

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5401867号
(P5401867)

(45) 発行日 平成26年1月29日 (2014. 1. 29)

(24) 登録日 平成25年11月8日 (2013. 11. 8)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 8/04 (2006. 01)

H O 1 M 8/04 Z

H O 1 M 8/10 (2006. 01)

H O 1 M 8/04 P

B 6 0 L 11/18 (2006. 01)

H O 1 M 8/04 T

H O 1 M 8/00 (2006. 01)

H O 1 M 8/04 K

H O 1 M 8/04 G

請求項の数 14 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-204390 (P2008-204390)
 (22) 出願日 平成20年8月7日 (2008. 8. 7)
 (65) 公開番号 特開2010-40426 (P2010-40426A)
 (43) 公開日 平成22年2月18日 (2010. 2. 18)
 審査請求日 平成23年7月25日 (2011. 7. 25)

(73) 特許権者 000003997
 日産自動車株式会社
 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地
 (74) 代理人 110000671
 八田国際特許業務法人
 (72) 発明者 永原 良樹
 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
 自動車株式会社内

審査官 清水 康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池システムおよび燃料電池の特性回復方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

燃料電池の酸化剤極に吸着した不純物を酸化することのできる酸化剤極電位と温度、およびその電位の保持時間を記憶した記憶手段と、

前記燃料電池内の温度を検出する温度検出手段と、

前記温度検出手段が検出した温度において前記不純物を酸化することのできる最低酸化剤極電位および保持時間を前記記憶手段を参照して決定し、当該決定された電位および保持時間で燃料電池を運転する制御手段と、
 を有する燃料電池システム。

【請求項 2】

前記制御手段は、前記温度検出手段が検出した温度が、前記記憶手段に記憶されている前記不純物を酸化することのできる最低電位に対応した温度に達していない場合に、当該最低電位で前記不純物を酸化することのできる温度になるまで前記燃料電池の温度を上昇させることを特徴とする請求項 1 記載の燃料電池システム。

【請求項 3】

前記燃料電池は冷媒を循環させることで前記燃料電池内を冷却する冷却手段を備え、
 前記燃料電池の温度を上昇させる際に前記制御手段は前記冷却手段による冷却力を低下させて、前記最低電位で前記不純物を酸化することのできる温度になるまで前記燃料電池を運転することを特徴とする請求項 2 記載の燃料電池システム。

【請求項 4】

10

20

前記制御手段は、前記決定された保持時間の間前記燃料電池にかかる負荷量を変更することで前記燃料電池の酸化剤極電位を前記決定された電位にすることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか一つに記載の燃料電池システム。

【請求項 5】

さらに、前記不純物を酸化した後の前記酸化剤極を水洗する水洗手段を有することを特徴とする請求項 1～4 のいずれか一つに記載の燃料電池システム。

【請求項 6】

前記水洗手段は、前記燃料電池の発電中に前記燃料電池の触媒層中の水量を増加させるものであることを特徴とする請求項 5 に記載の燃料電池システム。

【請求項 7】

前記水洗手段は、前記燃料電池の酸化剤極または燃料極の少なくとも一方の電極側に、高加湿ガスを供給するものであることを特徴とする請求項 5 に記載の燃料電池システム。

【請求項 8】

燃料電池内の温度を検出する段階と、

あらかじめ記憶されている燃料電池の酸化剤極に吸着した不純物を酸化することのできる酸化剤極電位と温度、およびその電位の保持時間を参照して、前記検出した前記燃料電池の温度において前記燃料電池の酸化剤極に吸着した不純物を酸化することのできる最低酸化剤極電位および保持時間を決定する段階と、

前記決定された電位および保持時間で燃料電池を運転する段階と、
を有する燃料電池の特性回復方法。

【請求項 9】

前記検出した前記燃料電池の温度が、前記不純物を酸化することのできる最低電位に対応した温度に達していない場合に、当該最低電位で前記不純物を酸化することのできる温度になるように前記燃料電池の温度を上昇させる段階を、さらに有することを特徴とする請求項 8 記載の燃料電池の特性回復方法。

【請求項 10】

前記燃料電池は冷媒を循環させることで前記燃料電池内を冷却する冷却手段を備えており、

前記燃料電池の温度を上昇させる段階は、前記冷却手段による冷却力を低下させて、前記最低電位で前記不純物を酸化することのできる温度になるまで前記燃料電池を運転することを特徴とする請求項 9 記載の燃料電池の特性回復方法。

【請求項 11】

前記決定された電位および保持時間で燃料電池を運転する段階は、決定された保持時間の間前記燃料電池にかかる負荷量を変更することで前記燃料電池の酸化剤極電位を前記決定された電位にすることを特徴とする請求項 8～10 のいずれか一つに記載の燃料電池の特性回復方法。

【請求項 12】

さらに、前記不純物を酸化した後の前記酸化剤極を水洗する段階を有することを特徴とする請求項 8～11 のいずれか一つに記載の燃料電池の特性回復方法。

【請求項 13】

前記不純物を酸化した後の前記酸化剤極を水洗する段階は、前記燃料電池の発電中に前記燃料電池の触媒層中の水量を増加させることを特徴とする請求項 12 に記載の燃料電池の特性回復方法。

【請求項 14】

前記不純物を酸化した後の前記酸化剤極を水洗する段階は、前記燃料電池の酸化剤極または燃料極の少なくとも一方の電極側に、高加湿ガスを供給することを特徴とする請求項 12 に記載の燃料電池の特性回復方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

20

30

40

50

本発明は、燃料電池システムおよび燃料電池の特性回復方法に関する。

【背景技術】

【0002】

燃料電池を長期間運転すると、種々の不純物が吸着して発電性能の低下が起こる。このような不純物が吸着した電極を回復させる方法として、従来、電極電位を上げて、電極に吸着した硫黄を酸化することで除去し、電極性能の回復を図る技術がある（非特許文献1）。

【特許文献1】特開2008-077884号公報の段落0003

【特許文献2】特開2005-100820号公報の段落0003

【非特許文献1】アール・モタディ（R. Mottadi）、ダブリュー・ケー・リー（W. K. Lee）、ジェー・ダブリュー・バンジー（J. W. Van Zee）「Assessing durability of cathodes exposed to common air impurities」ジャーナル オブ パワースource（Journal of Power Sources）138（2004）、216-225。

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

上記従来の方法は、燃料電池を高電位状態に維持することで、触媒表面に吸着した硫黄吸着種を酸化している。しかし、燃料電池は、電極電位が無付加状態またはそれに近い高電位に維持された場合、電解質膜劣化や触媒金属の溶出などの問題が起こる可能性があることが知られている（たとえば特許文献1および2）。

20

【0004】

そこで、本発明の目的は、できるだけ低い電位で電極吸着物を酸化して電極の特性回復を図ることができる燃料電池システムおよび燃料電池の特性回復方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

上記目的を解決するための本発明の燃料電池システムは、燃料電池の酸化剤極に吸着した不純物を酸化することのできる酸化剤極電位と温度、およびその電位の保持時間を記憶した記憶手段と、前記燃料電池内の温度を検出する温度検出手段と、前記温度検出手段が検出した温度において前記不純物を酸化することのできる最低酸化剤極電位および保持時間を前記記憶手段を参照して決定し、当該決定された電位および保持時間で燃料電池を運転する制御手段と、を有する。

30

【0006】

上記目的を解決するための本発明の燃料電池の特性回復方法は、燃料電池内の温度を検出する段階と、あらかじめ記憶されている燃料電池の酸化剤極に吸着した不純物を酸化することのできる酸化剤極電位と温度、およびその電位の保持時間を参照して、前記検出した前記燃料電池の温度において前記燃料電池の酸化剤極に吸着した不純物を酸化することのできる最低酸化剤極電位および保持時間を決定する段階と、前記決定された電位および保持時間で燃料電池を運転する段階と、を有する燃料電池の特性回復方法。

40

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、燃料電池の酸化剤極を高電位で長時間維持することなく、酸化剤極に吸着した不純物を酸化して燃料電池内部に蓄積した不純物を除去し、特性回復を図ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

以下、本発明の実施の形態について図を参照して説明する。

【0009】

50

図１は本発明を適用した実施形態における燃料電池システムの構成を示す説明図である。図２は燃料電池内部の発電セルの構造を示す断面図である。

【００１０】

この燃料電池システム１は、固体高分子電解質膜を挟んで酸化剤極と燃料極とを対設した燃料電池構造体（燃料電池セル）をセパレータで挟持して、これを複数積層して構成される燃料電池スタック２を備える。燃料電池スタック２の内部構造については後述する。

【００１１】

燃料電池スタック２には、燃料極３ａに燃料ガスが供給する燃料ガス供給管７が接続されており、酸化剤極３ｂに酸化剤ガスが供給する酸化剤ガス供給管１２が接続されている。燃料ガス供給管７は通常水素ガスを供給するために燃料タンク４（たとえば高圧水素タンク）に接続されており、燃料ガス供給管７とともに燃料ガス供給手段となる。

10

【００１２】

一方、酸化剤ガス供給管１２には、コンプレッサ１０が接続されていて、酸化剤ガス供給管１２とともに酸化剤ガス供給手段となる。図１においては便宜上、燃料極を符号３ａ、酸化剤極を符号３ｂとして示したが、実際の燃料極３ａおよび酸化剤極３ｂは、燃料電池スタック２内部に発電セルが複数積層させていて、それぞれの発電セルに存在する。

【００１３】

燃料電池スタック２の燃料極３ａには、燃料ガスである水素が燃料タンク４から燃料ガス供給管７を介して供給される。具体的には、燃料タンク４の下流の燃料ガス供給管７に燃料供給弁５が設けられており、この燃料供給弁５が開状態となると、燃料タンク４からの高圧水素ガスが燃料調圧弁６によって減圧された後に、燃料電池スタック２に供給される。供給された水素ガスは、燃料電池スタック２内において各発電セルのガス流路（溝）４００ａに供給される。なお、燃料ガス供給管７には必要によりさらに減圧弁（図示せず）が設けられている場合もある。

20

【００１４】

燃料調圧弁６は後述するＥＣＵ５０（電子制御装置（制御手段））によって、その開閉状態が制御される。したがって、燃料電池スタック２へ供給される水素圧力が所望の値となるように、ＥＣＵ５０によってその開度が制御される。燃料電池スタック２の燃料極３ａ側から排出されるガス（未使用の水素を含む排出ガス）は、水素排出配管９へと排出される。

30

【００１５】

燃料電池スタック２の酸化剤極３ｂには、酸化剤ガスである空気（たとえば大気）が、コンプレッサ１０によって取り込まれて加圧され、酸化剤ガス供給管１２を通して供給される。供給された空気は、燃料電池スタック２内において各発電セルのガス流路（溝）４００ｂに供給される。燃料電池スタック２の酸化剤極３ｂ側からは、酸素の一部が消費された空気が、空気排出配管１４を介して外部（大気）に排出される。この空気排出配管１４には、空気調圧弁１５が設けられている。空気調圧弁１５は、燃料電池スタック２に供給される空気圧力と空気流量とが所望の値となるように、その開度が、コンプレッサ１０の駆動量（回転数）とともにＥＣＵ５０によって制御される。

【００１６】

また、燃料電池スタック２の周囲には、燃料電池スタック２を冷却するための冷却装置（冷却手段）が設けられている。冷媒循環装置は、燃料電池スタック２を取り巻いている冷媒管２０、冷媒を蓄えている冷媒タンク２１、冷媒を循環するためのポンプ２２よりなる。ここで冷媒は、たとえば、水や不凍液（いわゆるクーラント）などである。したがって、この冷却装置は水冷装置である。

40

【００１７】

燃料電池スタック２の内部構造は、たとえば図２に示すとおり、複数の発電セルからなる。一つの発電セルは、少なくとも燃料ガスが供給される燃料極、酸化剤ガスが供給される酸化剤極、燃料極と酸化剤極の間に配置された電解質および触媒層を備える。具体的構造としては、中心に高分子電解質膜１００が配置されている。この高分子電解質膜１００

50

の片面に燃料極側触媒層 200 a、燃料極側ガス拡散層 300 a、燃料ガス供給溝 400 aを備えた燃料極側セパレータ 500 aが配置されている。高分子電解質膜 100の他方の面に酸化剤極側触媒層 200 b、酸化剤極側ガス拡散層 300 b、酸化剤ガス供給溝 400 bを備えた酸化剤極側セパレータ 500 bが配置されている。そして燃料電池スタック 2は、このような発電セルが複数積層されて構成されている。

【0018】

燃料ガスおよび酸化剤ガスは、セパレータ 500 aおよび 500 bの内部に設けられたガス流路（溝） 400 aおよび 400 bを通じて、燃料極側および酸素極側の触媒層 200 aおよび 200 bに供給される。

【0019】

なお、図示しないが、燃料電池スタック 2はガスが外部へ漏洩することを防止するために、電解質膜とセパレータとの間の外周部に、エッジシール部材としてガスケット、ガスシールなどが配置されている。

【0020】

このように構成された燃料電池システム 1は、燃料電池スタック 2内に水素ガスと空気が供給されることで、各発電セル内において発電が行われ、酸化剤極 3 b側には発電の際の反応生成物である水が発生する。発生した反応生成水は、酸化剤極側触媒層 200 bから湿潤状態にされている高分子電解質膜 100を通り燃料極側触媒層 200 aにも至る。

【0021】

E C U 50は、システム全体を統合的に制御する機能を担っていると共に、電極に吸着した不純物を除去するための特性回復処理の制御も行っている。これらの制御は後述する制御手順に沿って作成された制御プログラムを E C U 50が実行することによりシステムの各部を制御することにより行われる。なお、図示する場合には、E C U 50から制御対象となっている各部への信号線は図示省略した。

【0022】

また、この E C U 50は、特性回復動作のために、後述するように、不純物を酸化するために必要な温度、電位、および保持時間の関係を記憶した記憶手段としてのメモリ 51を持っている。

【0023】

また、本実施形態では、酸化させた不純物を洗い流すための処理（水洗処理）も行っている。水洗処理の制御も E C U 50によって行っており、本実施形態では、コンプレッサ 10の回転数と空気調圧弁 15によって燃料電池に供給する空気流量を制御し、燃料ガスと酸化剤ガスとの反応生成水の触媒層内液水量を制御することにより行う。

【0024】

これら処理のために E C U 50には、燃料電池システム 1の運転状態を検出するための各種センサからの信号が入力されている。各種センサとしては、たとえば空気流量センサ 11、電圧センサ 16、温度センサ 17（温度検出手段）である。

【0025】

空気流量センサ 11は、酸化剤ガス供給管 12を流れる空気の流量を検出するセンサである。

【0026】

電圧センサ 16は、燃料電池スタック 2の電圧を検出するセンサである。電圧センサ 16は、燃料電池スタック 2を構成する個々の発電セルの電圧（燃料極と酸化剤極と電位差）をそれぞれ検出する。なお、電圧センサ 16は、複数の発電セルからなるセルユニットを検出単位として、それぞれのセルユニット単位での電圧を検出するようにしてもよいし、さらには、燃料電池スタック 2全体としての出力電圧を検出するものであってもよい。

【0027】

温度センサ 17は、燃料電池スタック 2の温度を検出するセンサである。温度センサ 17は、燃料電池スタック 2を構成する個々の発電セル、あるいは複数の発電セルからなるセルユニットを検出単位として、その温度を検出する。したがって、個々の発電セルに一

10

20

30

40

50

つずつ温度センサを取り付けて、その最高温度を燃料電池スタック2の温度としてもよいし、燃料電池スタック2内の代表的な発電セルに一つ温度センサを取り付けてもよい。一つ温度センサを一つとする場合は、最も高温度になりやすい（冷えにくい）燃料電池スタック2の中央部付近に設けるとよい。

【0028】

なお、本実施形態では、燃料ガスとして水素を、酸化剤ガスとして酸素を含む空気を用いるケースについて説明する。この燃料電池システム1は、たとえば、車両を駆動する電動モータの電源として車両に搭載して使用される。

【0029】

次にこの燃料電池システムにおける燃料電池スタックの特性回復処理について説明する。

10

【0030】

図3は特性回復処理の制御手順を示すフローチャートである。

【0031】

ここではまず、制御手順全体の流れを説明し、その後、各ステップ（処理）の詳細について説明する。

【0032】

まず、ECU50は、特性回復処理の必要性の判断を行い（S1）、続いて、回復作業実施可能か否かを判断する（S2）。これらの判断の結果、回復操作可能であれば、続いて、ECU50は燃料電池スタック2の温度を測定し（S3）、所定温度以上であれば（S4：Yes）回復動作として、電位およびその電位の保持時間を決定する（S5）。続いてECU50は決定された電位と保持時間、および現在温度での運転を開始して回復動作を実行する（S6）。その後ECU50は保持時間が経過した段階（S7：Yes）で、酸化した不純物を洗い流すための水洗処理を実行する（S8）。以上の処理により、回復動作が完了する。

20

【0033】

以下各ステップの詳細について説明する。

【0034】

ステップS1の特性回復処理の必要性の判断は、たとえば以下の基準に基づき行われる。

30

【0035】

（1）燃料電池システムの積算運転時間が所定時間を上回った場合

この判断基準の場合、ECU50は、その内部に設けられたタイマ（図示せず）を用いて燃料電池の積算運転時間を算出し、その時間経過により回復処理を実施する（この場合タイマーとECU50が運転時間積算手段となる）。

【0036】

燃料電池は、その運転時間の経過とともに不純物が蓄積されていく傾向がある。運転時間を、回復処理を実施するための判断基準とすることで、ある程度運転時間が経過した段階で回復処理を行えば、不純物による性能低下を可能な範囲で回復することができる。

【0037】

40

なお、特性回復処理を行うときの燃料電池の積算運転時間は、燃料電池システムの使用環境にもよるが、たとえば車両に搭載された際の年間運転時間に基づいて50時間程度に設定することができる。これにより運転時間により定期的に回復処理が行われるようになる。なお、所定時間はこれに限定される必要はない。たとえば、大気中の汚染物質が多いような地域や道路を多く走る場合ではこの時間を短くし、一方、大気がきれいな地域では長くしても良い。

【0038】

（2）電圧センサ16で検出される各発電セルあるいは各発電セルユニットの電圧降下量が所定値を上回った場合

ここで各単位発電セルまたは各セルユニットの電圧降下量とは、たとえばある一定の負

50

荷で燃料電池を駆動した場合の単位発電セル1つ当たりの電圧降下幅または発電セルユニット1つ当たりの電圧降下幅である。ここで、発電セルユニットとは、複数の発電セルをひとまとめにして1ユニットとしたものである。なお、特性回復処理を行うときの単位発電セルの電圧降下量は、たとえば燃料電池の特性に基づいて設定することができる。具体的には、たとえば、燃料電池の出力が100%のときの単位セル電圧が、運転前（あるいは前回の回復操作実施後）に比べ5%低下したときを操作要否判断基準として設定することができる。ただし、これに限定する必要はないが、安定した運転を継続できる範囲であることが望ましい。

【0039】

このように電圧の低下によって回復処理の実施必要性を判断することで、容易かつ確実に不純物による性能低下を回復することができる。

10

【0040】

(3) 燃料電池システムの所定の運転モードの積算時間が所定値を上回った場合

この場合は、特に運転モードとして燃料電池の電解質として高分子電解質を用いる場合には、劣化が起こりやすい状態の運転モードでの積算時間を、ECU50がタイマー経時すればよい。この場合タイマーとECU50がモード別運転時間積算手段となる。

【0041】

高分子電解質の劣化が起こりやすい状態は、たとえば、燃料電池が高電圧状態となるモードである。高電圧とは、たとえば単位発電セルあたりの電圧が0.80V以上となるような場合である。もちろんこのほかにも燃料電池の劣化による不純物が生成しやすいような電圧となる運転モードがあれば、それらを別々に積算するようにしてもよい。

20

【0042】

このように燃料電池の運転モードにより劣化が異なるため、運転履歴により不純物の蓄積量は変化する。したがって、劣化が起こりやすい運転モード（特にアイドル運転）の頻度が所定値に達したときに回復処理を実施することで、不純物による性能低下を可能な範囲で回復することができる。

【0043】

上記(1)～(3)の判断基準は、いずれか一つを採用することもできるが、複数の条件が満たされた場合にのみ特性回復処理を実施するようにしてもよい。

【0044】

30

このように、回復処理の必要性を判断する基準として、時間や電圧などを使用することでシステム全体を煩雑化することなく容易に回復処理の実施必要性を判断できる。なお、本実施形態では上記判断基準により特性回復操作が必要とされたときに回復操作を実施する制御について記述するが、このほか、燃料電池の起動、または停止時において所定の時期に定期的実施しても良い。

【0045】

ちなみに、燃料電池の発電性能を低下させる不純物の発生原因は、大別して二つある。

【0046】

一つは、燃料電池内部で発生するものである。

【0047】

40

燃料電池が発電するためには高分子電解質膜に水を含有させておく必要がある。このため電池内部は常に湿潤な環境となる。その結果、長期間燃料電池を運転することにより、電池内の水を介して、シール材料や樹脂材料、金属材料などの燃料電池構成材料由来のイオン性不純物や無機不純物の溶出が起こる。また、燃料電池を車両に搭載して使用する場合には複数の異なる運転モードが複雑に組み合わせられるため、長期間の運転により高分子電解質の劣化が進行し、これにより生じる分解生成物などが不純物となり得る。

【0048】

もう一つは、燃料電池外部から供給されるものである。

【0049】

燃料電池の酸化剤ガスは、通常、外部の空気を利用する。外部から供給される空気中に

50

は、硫黄酸化物、硫化水素、窒素酸化物などの大気汚染物質が含まれている。たとえば、硫黄化合物の濃度は、日本における環境基準値が0.04ppmであるが、燃料電池を車両に搭載した場合、交通量の多い道路を長時間走行することで、より高濃度の硫黄酸化物が酸化剤極に混入することも想定される。また、燃料ガスとして使用するガスの種類によっても、一酸化炭素や硫黄化合物等の不純物が燃料電池に混入する可能性がある。

【0050】

これらの不純物は、触媒層や電解質膜に移動し、以下のような機構で燃料電池発電性能の低下を引き起こす。

【0051】

(1) 触媒被毒

硫黄化合物は白金表面に強く吸着することが知られている。触媒金属表面への硫黄の吸着による触媒の活性点の減少は、触媒金属表面で進行する反応を阻害し、ひいては燃料電池発電性能の低下を引き起こす。吸着した硫黄種を脱離させるためには電極電位を高める必要がある。

【0052】

(2) 電解質のイオン伝導性低下

金属イオンなどの不純物カチオンは、電解質膜中のイオン交換基と結合し、電解質のイオン伝導性の低下を引き起こす。これにより電解質の抵抗が増大し、発電性能の低下につながる。

【0053】

(3) 電解質中の物質移動特性低下

不純物が電解質内部に蓄積することにより電解質における反応ガス、水などの物質移動特性を低下させる。このため、過電圧が増大し発電性能の低下につながる。

【0054】

上述したステップS1における判断は、このような不純物の蓄積を運転時間や電圧によって予測し、回復動作が必要か否かを判断しているのである。

【0055】

ステップS1において特性回復処理が必要でないとECU50が判断した場合は特性回復処理を終了する。

【0056】

ECU50がステップS1において上述した(1)～(3)の判断基準の1つまたは複数により特性回復処理が必要であると判断した場合、ステップS2へ進む。

【0057】

ステップS2では、ECU50が、燃料電池スタック2の特性回復処理が実施可能な状態にあるか否かを判定する。ここでは、たとえば車両の場合には、アイドリング状態など、車両が停止して燃料電池への負荷がほとんどない状態であることが好ましい。これは回復動作中、燃料電池を負荷状態にかかわらずにその運転状態を変更する必要があるためである。

【0058】

ステップS2において、燃料電池スタック2が特性回復処理の実施可能な状態にあると判断された場合には、第一の特性回復操作として、燃料電池スタック2の酸化剤極の電位を高電位に保持する処理を行う。この酸化剤極の電位を高電位に保持する処理は触媒表面の不純物を酸化させることを目的とするものである。なお、ステップS2において、燃料電池スタック2の特性回復処理を実施可能な状態でないと判断された場合には、特性回復処理の実施可能な状態となるまでステップS2を繰り返し待機することになる。

【0059】

特性回復処理の実施可能な状態となればステップS3に移る。ステップS3では不純物の酸化が促進されるような温度条件になっているかどうかを判断するために燃料電池スタック2の温度を測定する(S3)。そして検出された燃料電池スタック2の温度が、不純物を酸化することのできる所定温度以上であるかどうか判断する(S4)。燃料電池スタ

10

20

30

40

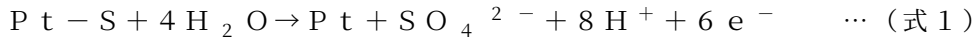
50

ック 2 の温度があらかじめ決められた不純物を酸化することのできる所定温度以上であれば、E C U 5 0 は、電位、保持時間の決定（S 5）を行う。一方、燃料電池スタック温度が所定温度未満の場合には、E C U 5 0 は燃料電池スタック 2 の温度を上げる処理を行う（S 9、詳細後述）。

【0060】

式 1 は、高電位保持処理における触媒表面の不純物の酸化反応を示す式である。この式 1 では、不純物の代表例である硫黄系化合物が触媒表面に存在する場合について示した。式 1 で表されるように、不純物の酸化は、電気化学的に酸化されるものである。

【0061】



10

このように酸化反応は電気化学反応であるため、電位に強く依存する。ここで、不純物の酸化と、温度および電位との関係を実験結果を交えて説明する。

【0062】

実験は、 SO_2 供給により酸化剤極触媒層の白金表面を被毒させた後、数種類の電位で電位保持を行った際の白金表面積を測定した。式 1 の反応に従い硫黄の酸化が起これば Pt-S の強い結合が切れ、白金表面上の反応サイトが増えるため、白金表面積の増加を不純物酸化の指標として考えることができる。なお、実験方法の詳細については後述する。

【0063】

図 4 は被毒後の数種類の電位で電位保持を行った際の白金表面積を測定した白金表面積の変化を示している。横軸は図示した電位の保持時間、縦軸は白金表面積の回復割合（0 ~ 1）である。図 4 から、電位が高ければ高いほど酸化反応が促進されることがわかる。

20

【0064】

しかし、すでに説明したように、高電位を維持することは電極の劣化を早めることが従来から知られている。

【0065】

そこで、酸化と温度の關係に着目し実験を行った。図 5 は被毒後の白金表面積回復の温度感度を示す。横軸は図示した電位の保持時間、縦軸は白金表面積の回復割合（0 ~ 1）である。

【0066】

図 5 から、温度が高いほど酸化反応が促進され、温度により同じ回復効果を得るために要する時間が異なることがわかる。しかも、約 40℃ 以下では酸化が起これにくくなっている。

30

【0067】

これら図 4 および図 5 の結果から、温度と電位およびそれらの保持時間との関係を適宜選択すれば、高電位を長時間にわたり維持しなくても電極特性を回復できることを見出した。

【0068】

図 6 は、温度と電位およびそれらの保持時間と白金表面積の關係を示すグラフである。

【0069】

図から、60℃ 以上であれば、いずれの温度、電位でもほぼ同じ保持時間で電極性能を回復させることができることがわかる。そして、80℃ では 0.9V、90℃ では 0.8V で電極性能を回復させることができることがわかる。したがって、温度が高ければより低い電圧でも同じ保持時間で不純物の酸化を行うことができる。

40

【0070】

このグラフの温度、電位、および保持時間の關係をあらかじめ E C U 5 0 に記憶しておくことで、そのデータに基づき、測定された温度のときに特性回復に必要な最低電位と保持時間を決定することができる。

【0071】

なお、ステップ S 4 における所定温度は、図 6 のグラフから決定すればよい。たとえば、図 6 に示したグラフでは、40℃ では 0.95V 程度に電位を上げて保持時間を長くし

50

ても特性回復はあまりない。そこで、これより温度の高い60℃では0.95Vにすることで特性回復できる。しかし、これでは高い電位を維持しなければならないためあまり好ましくない。80℃であれば、0.9Vでも、他の温度の時とほぼ同じ保持時間で8割以上の回復を行える。したがって、所定温度としては70～80℃程度が好ましい。なお、この所定温度は燃料電池スタックの構成や大きさ、電極の構造などにより異なるため、それらに合わせて適宜設定するものであって、本発明がこの温度に限定されるものではない。

【0072】

ここで、図4の実験方法について説明する。実験には、アクティブエリア25cm²の小型単セルを製作して実験した。触媒は、燃料極（アノード）側、酸化剤極（カソード）側ともにPt/C触媒を使用した。また、実験ではポテンシオスタットを用いて、電位制御を行った。

【0073】

実験ではまず、セル温度80℃、燃料極に100%RHの水素0.5NL/minを、酸化剤極に2ppmのSO₂を含む窒素ガス0.5NL/minを供給し、酸化剤極電位を0.5Vに2時間保持することで酸化剤極触媒のSO₂被毒処理を実施しました。この被毒処理を実施後、酸化剤極供給ガスを窒素のみに切り替え、酸化剤極電位を一定電位に保持した後、不純物酸化除去に伴う白金表面積の経時変化を見た。この実験の結果が上述した図4である。なお、図の縦軸は、初期（被毒処理前）の白金表面積を1としたときの面積比を、横軸は各電位での保持時間である。

【0074】

また、図5の実験は、図4の実験と同様の条件で酸化剤極被毒処理を実施後、図に示す各セル温度において、電極電位を0.95Vに保持した際の白金表面積の経時変化を見たものである。供給ガス種、流量、湿度とも図4に示した実験と同じにした。図において縦軸は、初期に対する白金表面積比を、横軸は電位保持時間である。

【0075】

図3のフローチャートに戻り説明する。

【0076】

ステップS5において、電位、保持時間を決定した後、ステップS6で決定された電位での運転を開始する。このとき温度についてもできるだけ測定された温度が保持されるようにする。通常、燃料電池が発電中は温度が上昇するが、温度が上がる分には特性回復において悪影響はないので、通常の冷却装置による冷却を継続していればよい。また、電位保持運転時において、高電位を維持するために負荷を少なくすると発電も非常に少なくなるため発熱量が低下することもある（たとえば環境温度が低い場合）。そのような場合は、時間とともに温度が少しずつ低下するので、冷却装置による冷却力を下げるようにすればよい（後述するステップS9の温度上昇運転と同様）。

【0077】

燃料電池の発電電圧を制御するためには、燃料電池にかかる負荷を制御すればよい。なお、発電電圧は、電圧センサ16により個々の発電セル（または発電ユニット）の電圧を測定することで得られる。

【0078】

決定された電位（図6から0.85～0.9V程度）は、負荷を、たとえば0%（完全無負荷状態）にならない程度から20%程度の負荷状態とすることで得ることができる。このような負荷状態は、たとえば車両の場合にはアイドリング時（車両が移動しない状態）に負荷であるモータへの電力供給量を変えることであることができる。また、車両以外に用いられる場合、たとえば家庭用電源などに使用している場合には、深夜など電力使用量が最も少なくなったときなどにこのような低負荷運転となる。また、これら車両や家庭用電源などにおいて電力補助用に二次電池を設置している場合には、その二次電池への充電量を制御することで、低負荷状態でありながらある程度の負荷をかけることができ、決定された電位に維持することができる。そのほか、ある程度の負荷をかけるためには、車

両などに搭載されている電装品の電源を入れたり、低負荷を作り出すための専用の抵抗器などをあらかじめ用意しておくなどさまざまな方法が利用可能であり、特に限定されない。

【0079】

電位保持運転を開始した後、保持時間が終了したか否かを判断し（S7）、終了していれば、続いて水洗処理（S8）を行う。本実施形態では水洗処理は触媒層中の水量を増加することにより行っている。

【0080】

図7は、触媒層中の水量増加処理の手順を示すフローチャート（水洗処理のサブルーチン）である。

10

【0081】

ここでは、水量を増加させる方法として空気流量を通常運転時よりも減少させる方法により行う。

【0082】

ECU50は触媒液水量増加処理開始（S11）として、空気流量センサ11のセンシング値をモニタし、コンプレッサ10の回転数および空気調圧弁15の開度を制御して空気流量を通常運転時よりも少なく、かつ所定値以上に制御する。これにより触媒水を増加させる。

【0083】

空気流量を減少させることにより、空気流による水分の持ち去り量が減るため触媒層中の水量を増加させることができる。しかし、酸化剤である空気を減らしすぎると発電に必要な酸素が不足するため、安定した発電を維持することができない。そこで、本実施形態では空気流量を減少させるものの所定値以上は保つようにしている。空気流量の所定値（回復処理における空気流量の下限値となる）は、たとえば回復処理を実施する際の発電状態を保つことのできる最低流量とすることが好ましい。このような値は、配管形状や配置、燃料電池スタック2内における発電セルの積層数（すなわち燃料電池スタック2内部における空気流通性能）などにより異なる。したがって、空気流量の所定値は、触媒層中の不純物を除去するために必要な水分の増加が見込める発電性能を維持できる空気流量となるように、実験により決定することが好ましい。

20

【0084】

その後、ECU50は、所定時間が経過したかを判断し（S12）、空気流量を減少させてから所定時間が経過した場合には、触媒層水量増加処理を終了させる（S13）。ステップS12において空気流量を減少させて発電を開始してから所定時間が経過していない場合には、所定時間が経過するまでそのままの状態での運転を継続する。

30

【0085】

このようにして、触媒層の水量が不純物の除去に十分となるような所定の空気流量を確保しつつ、所定時間の間運転を継続する。これにより触媒層の水量が増加し、触媒層中に蓄積した不純物が除去される。所定の流量は前述のとおりであるが、保持時間についても、触媒層の材料、触媒層の含水状態等によって異なるため、実験結果に基づき決定された値であることが好ましい。

40

【0086】

次に、所定の保持時間経過後、ECU50は、触媒層の水量を、増加させる前の水量になるよう減少させる操作を行う（S14）。これは、ステップS13で単に触媒層水量増加処理を終了させた状態では、触媒層の水量は通常時に比べ多くなっているため、このまま高負荷運転に移行すると余剰水分によってガスの閉塞を起こして触媒層の劣化を引き起こす可能性が考えられるため、触媒層の水量を通常運転時と同程度に戻すのである。触媒層の余剰水分を減少させる操作としては、たとえば空気流量を通常運転時に戻す、あるいは所定時間空気流量を増加させることにより、触媒層の余剰水分を除去することができる。このように、余剰水分を除去することで再起動時のフラッシングを防ぐことができる。

50

【0087】

以上により、特性回復のための手順は終了するので、元の通常運転となる。

【0088】

なお、この回復処理中において、たとえばアクセルなどの負荷取り出しトリガーがかかった場合など、低負荷運転状態から別の状態に移行する指令が入った場合は本制御とは関係なく指令に従うようにするとよい。これによりたとえば自動車の運行に差し支えることなく、電極の回復動作を行うことができる。

【0089】

前述のステップS9における温度上昇運転について説明する。

【0090】

温度上昇運転は、非常に単純であり、冷却装置による冷却力を低下させればよい。通常、燃料電池は、発電時には反応熱が出て、また電圧ロスにより発熱する。したがって、冷却装置の冷却媒体の流量を下げたり、循環を停止したりすれば、発電を継続することで温度が上昇する。

【0091】

そこで、ステップS4において所定温度に達していなければ、ステップS9の制御として所定温度に達するまでポンプ22の回転数を減らして冷却媒体の流量を減少させることで燃料電池スタック2の温度を上昇させることができる。また、図示していないが、冷媒を冷やすためのラジエーターが設置されている場合には、このラジエーター冷却ファンの回転数を減らして冷媒の温度低下を抑制するようにしてもよい。

【0092】

以上説明した本実施形態によれば、電極に吸着、蓄積した不純物を酸化させることで、電極特に白金表面から不純物を除去し、酸化した不純物を洗い流すこととしたので、不純物を効果的に除去することができる。これにより不純物の蓄積により低下した燃料電池スタック2の発電特性を回復することができる。

【0093】

また、本実施形態によれば、燃料電池スタック2の温度が不純物を酸化することのできる電位に適した所定温度となっていない場合には、この温度を上昇させることとしたので、低い温度において無負荷状態に近いような高電位で不純物を酸化しなくてもよい。しかも、温度上昇には、通常燃料電池に用いられている冷却装置の冷却力を下げるだけである

【0094】

また、本実施形態によれば、決められた電位にするために負荷量を制御することとしたので、これも通常の燃料電池システムの運転と同様の制御で簡単に必要な電極電位を得ることができる。

【0095】

また、本実施形態では、酸化した不純物を触媒層中の水量を増やすことで洗い流すこととしたので、燃料電池に特別な配管や装置を施すことなく実行することができる。しかも、空気量を制御するだけで、水洗処理が行えるため、不純物の酸化から水洗処理までを一連の流れとして実効することができ、不純物の除去をより効果的に行うことができる。

【0096】

また触媒層水量を増加させるための処理として酸化剤極3bの空気流量を減少させる操作だけで、酸化させた不純物を洗い流すことができる。したがって、不純物の酸化処理からその洗い流しまで、燃料電池に特別な配管や装置を施すことなく実行することができる。

【0097】

なお、水分を増加させる処理は酸化剤極3bの空気流量を減少される処理に限定されるものではない。たとえば、燃料極3aの水素流量について同様に、水素ガスの流量を減少させることで、燃料極側触媒層からの水分の持ち去りを抑制し、結果的に触媒層中の水量を増加させることもできる。

【0098】

また、空気流量と水素ガスの流量の両方を、低負荷での発電に必要な流量の範囲内であれば低下させてもよい。これは、発電が維持されることで生成水の発生は維持されており、その間、両方のガス流量を下げることで、生成水の取り去り量が減るため、結果的に触媒層中の水量を増加させることができるためである。

【0099】

以上本発明を適用した実施形態を説明したが、本発明は、像述した実施形態に限定されるものではない。

【0100】

たとえば、上述した実施形態では、不純物の酸化を行った後、水洗処理を行うこととしているが、この水洗処理については、必ずしも実行しなくてもよい。これは、酸化処理によって白金表面に吸着した不純物は、その酸化だけで白金などの電極物質から離れた状態となるため、それだけでも電極回復効果がある。また、その後の通常の燃料電池運転時の水の発生だけでもある程度は自然に流れ出るため水洗処理を実施しなくても、不純物除去効果がある。

10

【0101】

逆に、水洗処理は、外部から強制的に高加湿ガス、たとえば、相対湿度80%以上の水蒸気を入れるなどの処理を行ってもよい。このような高加湿ガスを強制的に入れることで、上述した燃料電池内部で発生する水を増やす場合より多い水分で、酸化された不純物を洗い流すことができる。なお、このように強制的に高加湿ガスを入れる場合には、燃料電池の発電は停止させることが好ましい。また、高加湿ガスによる洗浄後は、発電前に燃料電池内に十分に空気を送って、余分な水分を飛ばす必要がある。

20

【0102】

さらに、本発明においては、触媒層中の水量を増加させる処理を、水洗処理より前の段階、たとえば決定された電位による運転を開始する時点（S6）から実施するようにしてもよい。これは、通常不純物の酸化は水分があることで促進されるため、燃料電池スタック2内部を程度加湿された状態とすることで、不純物の酸化処理を促進させることができるためである。

【図面の簡単な説明】

【0103】

30

【図1】本発明を適用した実施形態における燃料電池システムの構成を示す説明図である。

【図2】燃料電池内部の発電セルの構造を示す断面図である。

【図3】特性回復処理の制御手順を示すフローチャートである。

【図4】被毒後の数種類の電位で電位保持を行った際の白金表面積を測定した白金表面積の変化を示すグラフである。

【図5】被毒後の白金表面積回復の温度感度を示すグラフである。

【図6】温度と電位およびそれらの保持時間と白金表面積の関係を示すグラフである。

【図7】触媒層中の水量増加処理の手順を示すフローチャートである。

【符号の説明】

40

【0104】

- 1 燃料電池システム、
- 2 燃料電池スタック、
- 3 a 燃料極、
- 3 b 酸化剤極、
- 4 高圧水素タンク、
- 5 燃料供給弁、
- 6 燃料調圧弁、
- 7 燃料ガス供給管、
- 9 水素排出配管、

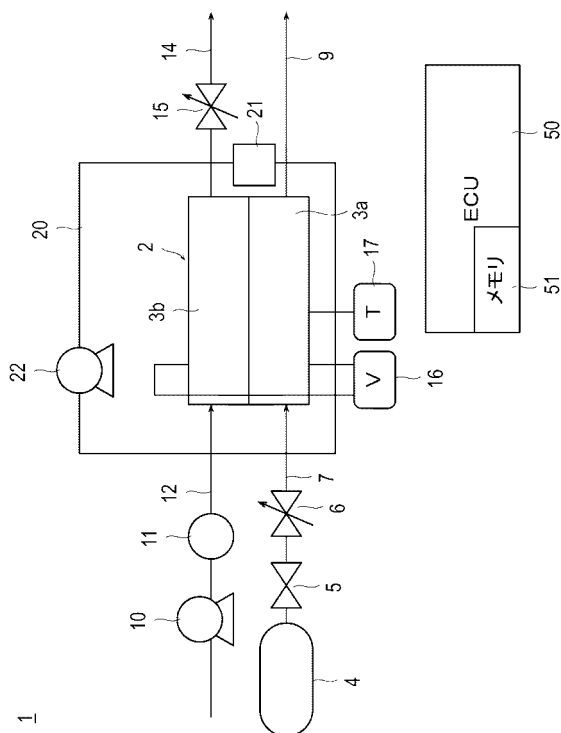
50

- 10 コンプレッサ、
- 11 空気流量センサ、
- 12 酸化剤ガス供給管、
- 14 空気排出配管、
- 15 空気調圧弁、
- 16 電圧センサ、
- 17 温度センサ、
- 20 冷媒管、
- 21 冷媒タンク、
- 22 ポンプ、
- 50 ECU、
- 51 メモリ、
- 100 高分子電解質膜、
- 200a 燃料極側触媒層、
- 300a 燃料極側ガス拡散層、
- 200b 酸化剤極側触媒層、
- 300b 酸化剤極側ガス拡散層、
- 400a 燃料ガス供給溝、
- 400b 酸化剤ガス供給溝、
- 500a 燃料極側セパレータ、
- 500b 酸化剤極側セパレータ。

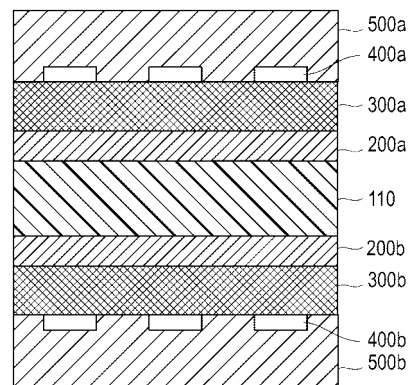
10

20

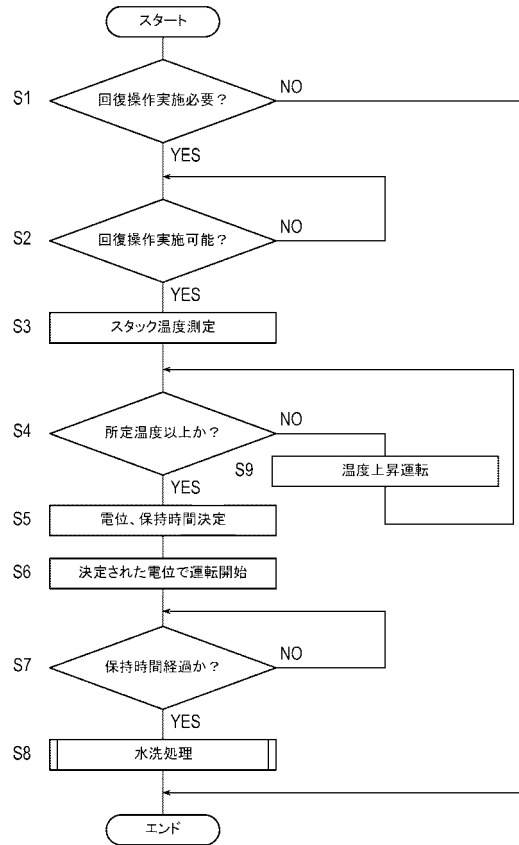
【図 1】



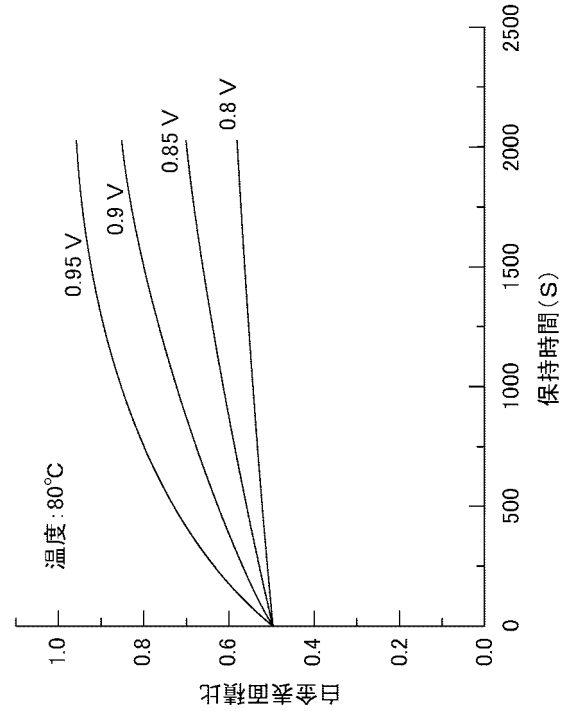
【図 2】



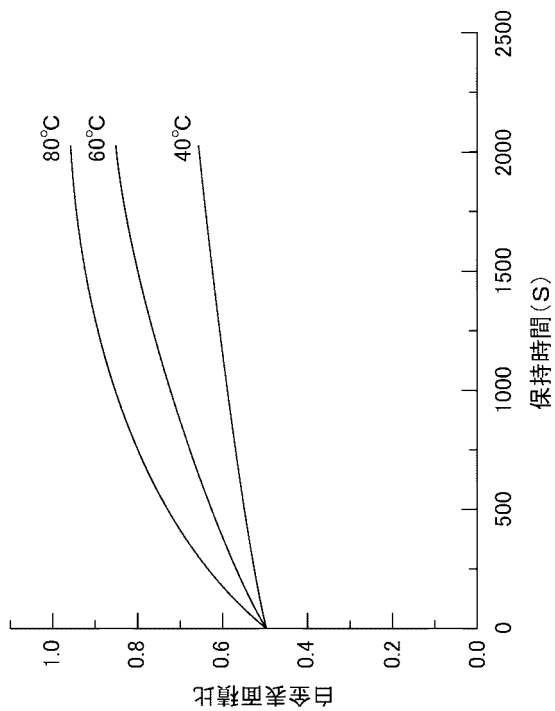
【図 3】



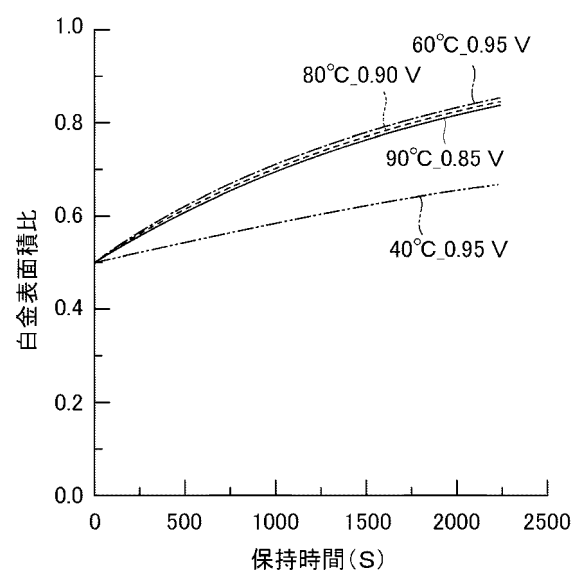
【図 4】



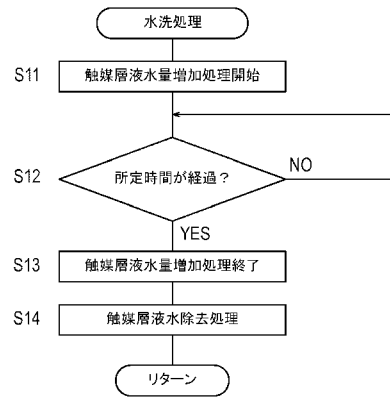
【図 5】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I		
	H 0 1 M	8/10	
	B 6 0 L	11/18	G
	H 0 1 M	8/00	Z

(56)参考文献 特開2007-207671 (JP, A)
特開2008-235093 (JP, A)
特開2007-207669 (JP, A)
特開2008-077884 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H 0 1 M 8/00 - 8/24
B 6 0 L 11/18