



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200310103747.1

[43] 公开日 2004年6月30日

[11] 公开号 CN 1508897A

[22] 申请日 2003.10.31

[21] 申请号 200310103747.1

[30] 优先权

[32] 2002.10.31 [33] JP [31] 317794/2002

[71] 申请人 松下电器产业株式会社

地址 日本大阪府门真市

[72] 发明人 武部安男 羽藤一仁 日下部弘树

神原辉寿 内田诚 右佐小慎也

辻庸一郎 菅原靖 森田纯司

有坂伸一 浦田隆行 梅田孝裕

柴田础一

[74] 专利代理机构 上海新天专利代理有限公司

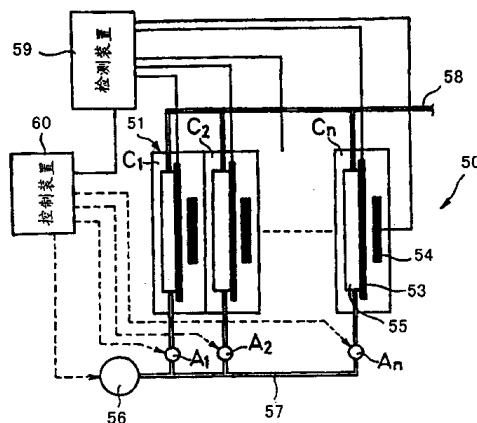
代理人 衷诚宣

权利要求书6页 说明书38页 附图29页

[54] 发明名称 燃料电池和燃料电池系统的工作方法及燃料电池系统

[57] 摘要

一种燃料电池的工作方法，所述燃料电池的工作方法在燃料电池的发电电压降低时，进行使发电电压恢复的恢复操作，以长时间地维持高的发电电压。用所述燃料电池的工作方法工作的燃料电池具有电解质、夹持所述电解质的一对电极和一对隔离板，所述隔离板设有将燃料气体供给、排出至所述电极的一方、将含氧气体供给、排出至所述电极的另一方的气体通道，其特点在于，当燃料电池的电压低于临界电压值以下时，或者，在经由前次的电压恢复操作之后一定的时间，进行降低氧电极一侧的电位的恢复操作。



1. 一种燃料电池的工作方法，所述燃料电池具有电解质、夹持所述电解质的一对电极和一对隔离板，所述隔离板设有将燃料气体供给、排出至所述电极的一方、将含氧气体供给、排出至所述电极的另一方的气体通道，其特征在于，当燃料电池的电压低于临界电压值以下时，或者，在经由前次的电压恢复操作之后一定的时间，进行降低氧电极一侧的电位的恢复操作。

2. 一种燃料电池的工作方法，所述燃料电池包括数个单体电池，所述单体电池每个均具有电解质、夹持所述电解质的一对电极和一对隔离板，所述隔离板设有将燃料气体供给、排出至所述电极的一方、将含氧气体供给、排出至所述电极的另一方的气体通道，其特征在于，进行降低特定的一个或多个单体电池的氧电极一侧电位的恢复操作，在所述单体电池的电压恢复之后，顺次进行其他单体电池的恢复操作。

3. 如权利要求1或2所述的燃料电池的工作方法，其特征在于，所述恢复操作系减少氧电极侧的含氧气体供给量，继续进行发电，在单体电池电压下降至氧电极的恢复电位（对燃料电极）之后，再增加含氧气体的供给量。

4. 如权利要求1或2所述的燃料电池的工作方法，其特征在于，所述恢复操作系停止含氧气体的供给，继续进行发电，在单体电池电压下降至氧电极的恢复电位（对燃料电极）之后，再开始含氧气体的供给。

5. 如权利要求1或2所述的燃料电池的工作方法，其特征在于，所述恢复操作系对氧电极侧供给不活泼气体或烃类气体，在单体电池电压下降至氧电极的恢复电位（对燃料电极）之后，再开始含氧气体的供给。

6. 如权利要求1或2所述的燃料电池的工作方法，其特征在于，所述恢复操作对氧电极侧不供给含氧气体，而是供给水，在单体电池电压下降至氧电极的恢复电位（对燃料电极）之后，再开始含氧气体的供给。

7. 如权利要求1或2所述的燃料电池的工作方法，其特征在于，所述恢复操作系对氧电极侧供给还原剂，在单体电池电压下降至氧电极的恢复电位（对燃料电极）之后，再开始含氧气体的供给。

8. 如权利要求1或2所述的燃料电池的工作方法，其特征在于，所述恢复操作系增加燃料电池的负载，在单体电池电压下降至氧电极的恢复电位（对燃料电极）之后，再减小该负载。

9. 一种燃料电池的工作方法，所述燃料电池具有电解质、夹持所述电解质的一对电极和一对隔离板，所述隔离板设有将燃料气体供给、排出至所述电极的一方、将含氧气体供给、排出至所述电极的另一方的气体通道，其特征在于，使燃料电池停止工作之后，进行降低氧电极一侧的电位的恢复操作。

10. 一种燃料电池系统，其具有单体电池的层叠体，所述单体电池均具有电解质、夹持所述电解质的一对电极和一对隔离板，所述隔离板设有将燃料气体供给、排出至所述电极的一方、将含氧气体供给、排出至所述电极的另一方的气体通道，其特征在于，所述系统还设有用于检测单体电池或单体电池的层叠体的电压的电压检测装置，及基于所述由电压检测装置检测的电压，对所述单体电池或单体电池层叠体的含氧气体的供给进行控制的控制装置。

11. 一种燃料电池系统，其具有单体电池的层叠体，所述单体电池均具有电解质、夹持所述电解质的一对电极和一对隔离板，所述隔离板设有将燃料气体供给、排出至所述电极的一方、将含氧气体供给、排出至所述电极的另一方的气体通道，其特征在于，所述系统还设有用于检测单体电池或单体电池的层叠体的电压的电压检测装置，对所述单体电池或单体电池层叠体供给水的供给装置，及基于所述由电压检测装置检测的电压，来控制所述供给装置的控制装置。

12. 一种燃料电池系统，其具有单体电池的层叠体，所述单体电池均具有电解质、夹持所述电解质的一对电极和一对隔离板，所述隔离板设有将燃料气体供给、排出至所述电极的一方、将含氧气体供给、排出至所述电极的另一方的气体通道，其特征在于，所述系统还设有用于检测单体电池或单体电池的层叠体的电压的电压检测装置，对所述单体电池或单体电池层叠体不供给含氧气体，而是供给不活泼气体、烃类气体或还原剂的供给装置，及基于所述由电压检测装置检测的电压，来控制所述供给装置的控制装置。

13. 一种燃料电池系统，其具有单体电池的层叠体，所述单体电池均具有电解质、夹持所述电解质的一对电极和一对隔离板，所述隔离板设有将燃料气体供给、排出至所述电极的一方、将含氧气体供给、排出至所述电极的另一方的气体通道，其特征在于，所述系统还设有用于检测单体电池或单体电池的层叠体的电压的电压检测装置，对所述单体电池或单体电池层叠体的电流进行增减的电流增减装置，及基于所述由电压检测装置检测的电压，来控制所述电流增减装置的控制装置。

14. 一种燃料电池系统的工作方法，所述工作方法系包括具有至少一个单体电池的燃料电池的燃料电池系统的工作方法，所述单体电池具有电解质、夹持所述电解质、具有铂系金属催化剂的阳极及阴极、形成有对所述阳极供给燃料气体、对所述阴极供给氧化剂气体的气体通道的一对隔离板，所述燃料电池系统的工作方法对所述燃料电池和所述负载之间的连接/断开进行切换，其特征在于，

在所述燃料电池和所述负载之间的连接被断开后经过的所定时间内，继续对所述阴极的氧化剂气体的供给和对所述阳极的燃料气体的供给，其后，停止所述氧化剂气体及燃料气体的供给，由此，将所述燃料电池的单体电池的电压在 0.9V 以上的时间控制在一个预先设定的时间以内。

15. 如权利要求 14 所述的燃料电池系统的工作方法，其特征在于，所述预先设定的

时间为 10 分钟。

16. 如权利要求 14 所述的燃料电池系统的工作方法，其特征在于，在所述燃料电池和所述负载之间的连接被断开后经过的所定时间内，继续对所述阴极的氧化剂气体的供给和对所述阳极的燃料气体的供给，其后，大致同时地停止所述氧化剂气体的供给和燃料气体的供给。

17. 如权利要求 14 所述的燃料电池系统的工作方法，其特征在于，在所述燃料电池和所述负载之间的连接被断开后经过的所定时间内，继续对所述阴极的氧化剂气体的供给和对所述阳极的燃料气体的供给，其后，在停止所述氧化剂气体的供给之后，再停止燃料气体的供给。

18. 如权利要求 14 所述的燃料电池系统的工作方法，其特征在于，在所述燃料电池和所述负载之间的连接被断开后经过的所定时间内，继续对所述阴极的氧化剂气体的供给和对所述阳极的燃料气体的供给，其后，在停止所述燃料气体的供给之后，再停止氧化剂气体的供给。

19. 一种燃料电池系统的工作方法，所述工作方法系包括具有至少一个单体电池的燃料电池的燃料电池系统的工作方法，所述单体电池具有电解质、夹持所述电解质、具有铂系金属催化剂的阳极及阴极、形成有对所述阳极供给燃料气体、对所述阴极供给氧化剂气体的气体通道的一对隔离板，所述燃料电池系统的工作方法对所述燃料电池和所述负载之间的连接/断开进行切换，

其特征在于，在所述燃料电池和所述负载之间的连接被断开之前，至少停止对所述阴极的氧化剂气体的供给和对所述阳极的燃料气体的供给中之任一个供给，其后断开所述燃料电池和所述负载之间的连接。

20. 如权利要求 19 所述的燃料电池系统的工作方法，其特征在于，在所述燃料电池和所述负载之间的连接被断开之前，停止对所述阴极的氧化剂气体的供给及对所述阳极的燃料气体的供给，其后，断开所述燃料电池和所述负载之间的连接。

21. 如权利要求 19 所述的燃料电池系统的工作方法，其特征在于，在所述燃料电池和所述负载之间的连接被断开之前，停止对所述阴极的氧化剂气体的供给，其后，断开所述燃料电池和所述负载之间的连接，再停止对所述阳极的燃料气体的供给。

22. 如权利要求 19 所述的燃料电池系统的工作方法，其特征在于，在所述燃料电池和所述负载之间的连接被断开之前，停止对所述阳极的燃料气体的供给，其后，断开所述燃料电池和所述负载之间的连接，再停止对所述阴极的氧化剂气体的供给。

23. 如权利要求 19 所述的燃料电池系统的工作方法，其特征在于，所述方法系在所述燃料电池和所述负载之间被断开之前，至少停止对所述阴极的氧化剂气体的供给及对所述阳极的燃料气体的供给中之任一方的供给，其后，在所述燃料电池的单体电池的电压下降至所定的下限电压之时，断开所述燃料电池和负载之间的连接，其后，在所述燃

料电池的单体电池的电压上升至所定的上限电压之时，连接燃料电池和负载之间的连接，其后，反复进行下述步骤：

在所述燃料电池的单体电池的电压再下降至所定的下限电压之时，断开燃料电池和负载之间的步骤；和

5 在所述燃料电池的单体电池的电压上升至所定的上限电压之时，连接所述燃料电池和所述负载之间的步骤，

直至使所述燃料电池的单体电池的电压达不到所定的上限电压。

24. 一种燃料电池系统，所述燃料电池系统系包括具有至少一个单体电池的燃料电池的燃料电池和控制装置，所述单体电池具有电解质、夹持所述电解质、具有铂系金属催
10 化剂的阳极及阴极、形成有对所述阳极供给燃料气体、对所述阴极供给氧化剂气体的气体通道的一对隔离板；所述控制装置对所述阴极的氧化剂气的供给和对所述阳极的燃料气体的供给，及对所述燃料电池和所述负载之间的连接/断开的切换进行控制，其特征在于，

所述控制装置被构造为，在所述燃料电池和所述负载之间的连接被断开后经过的所
15 定时间内，继续对所述阴极的氧化剂气体的供给和对所述阳极的燃料气体的供给，其后，停止所述氧化剂气体及燃料气体的供给，由此，将所述燃料电池的单体电池的电压在0.9V 以上的时间控制在一个预先设定的时间以内。

25. 如权利要求 24 所述的燃料电池系统，其特征在于，所述预先设定的时间为 10 分钟。

20 26. 一种燃料电池系统，所述燃料电池系统系包括具有至少一个单体电池的燃料电池的燃料电池和控制装置，所述单体电池具有电解质、夹持所述电解质、具有铂系金属催化剂的阳极及阴极、形成有对所述阳极供给燃料气体、对所述阴极供给氧化剂气体的气体通道的一对隔离板；所述控制装置对所述阴极的氧化剂气的供给和对所述阳极的燃料气体的供给，及对所述燃料电池和所述负载之间的连接/断开的切换进行控制，其特征
25 在于，

所述控制装置被构造为，在所述燃料电池和所述负载之间的连接被断开之前，停止对所述阴极的氧化剂气体的供给和对所述阳极的燃料气体的供给中之至少一方的供给，其后，断开所述燃料电池和所述负载之间的连接。

27. 一种燃料电池系统的工作方法，所述工作方法系包括具有至少一个单体电池的
30 燃料电池的燃料电池系统的工作方法，所述单体电池具有电解质、夹持所述电解质、具有铂系金属催化剂的阳极及阴极、形成有对所述阳极供给燃料气体、对所述阴极供给氧化剂气体的气体通道的一对隔离板，其特征在于，在所述燃料电池停止发电时，将所述阴极的电位控制在相对于标准氢电极的一个预先设定的范围之内。

28. 如权利要求 27 所述的燃料电池系统的工作方法，其特征在于，所述预先设定的

范围为 0.6V 以上、0.8V 以下。

29. 如权利要求 27 所述的燃料电池系统的工作方法, 其特征在于, 在所述阳极暴露于燃料气体的状态下, 停止对于所述阴极的氧化剂气体的供给, 使用外部电源, 对所述阴极和阳极之间施加所定电压, 藉此, 将所述阴极的电位控制在相对于标准氢电极的
5 0.6V 以上、0.8V 以下的范围。

30. 如权利要求 27 所述的燃料电池系统的工作方法, 其特征在于, 所述燃料电池为层叠多个单体电池形成的燃料电池层叠体, 各个单体电池在所述阳极暴露于燃料气体的状态下, 停止对于所述阴极的氧化剂气体的供给, 使用外部电源, 对所述各个单体电池的阴极和阳极之间施加所定电压, 藉此, 将所述各个单体电池的阴极的电位控制在相对于标准氢电极的 0.6V 以上、0.8V 以下的范围。
10

31. 如权利要求 27-30 中之任一项所述的燃料电池系统的工作方法, 其特征在于, 在使所述燃料电池停止发电后, 至所述燃料电池的电池温度降低至 50 度以下时, 将所述阴极的电位控制在相对于标准氢电极的 0.6V 以上、0.8V 以下的范围。

32. 如权利要求 31 所述的燃料电池系统的工作方法, 其特征在于, 在使所述燃料电池停止发电时, 在所述燃料电池的电池温度降低至 50 度以下时, 对所述阴极及阳极用空气进行净化。
15

33. 如权利要求 32 所述的燃料电池系统的工作方法, 其特征在于, 对所述阴极及阳极进行的净化由干燥空气进行。

34. 一种燃料电池系统, 所述燃料电池系统包括: 具有至少一个单体电池的燃料电池和对所述阳极的燃料气体的供给及所述阴极的氧化剂气体的供给进行控制的控制装置, 所述单体电池各具有电解质、夹持所述电解质、具有铂系金属催化剂的阳极及阴极, 形成有对所述阳极供给燃料气体、对所述阴极供给氧化剂气体的气体通道的一对隔离板, 其特征在于,
20

在所述燃料电池系统中, 设有对上述阳极和上述阴极之间施以所定电压的外部电源; 所述控制装置在所述燃料电池停止发电的场合, 将所述燃料电池在上述阳极暴露于燃料气体的状态下, 停止对上述阴极的氧化剂气体的供给; 同时, 对上述外部电源进行控制, 以在上述阳极和上述阴极之间施以所定电压, 由此, 将所述阴极的电位控制在相对于标准氢电极的一个预先设定的范围之内。
25

35. 如权利要求 34 所述的燃料电池系统, 其特征在于, 所述预先设定的范围为 0.6V 以上、0.8V 以下。
30

36. 如权利要求 34 所述的燃料电池系统, 其特征在于, 所述燃料电池为层叠多个单体电池形成的燃料电池层叠体, 所述控制装置在所述燃料电池的层叠体停止发电的场合, 将各个单体电池在所述阳极暴露于燃料气体的状态下, 停止对于各个单体电池的所述阴极的氧化剂气体的供给; 同时, 对上述外部电源进行控制, 以在各个单体电池的

上述阳极和上述阴极之间施以所定电压；由此，将各个单体电池的所述阴极的电位控制在相对于标准氢电极的一个预先设定的范围之内。

37. 如权利要求 36 所述的燃料电池系统，其特征在于，所述预先设定的范围为 0.6V 以上、0.8V 以下。

5 38. 如权利要求 34-36 中任一项所述的燃料电池系统，其特征在于，在上述燃料电池系统中，再设有用于测定所述燃料电池的电池温度的温度传感器，所述控制装置判断由所述温度传感器所测定的所述燃料电池的温度是否降低至 50℃ 以下，如所述控制装置判断由所述温度传感器所测定的所述燃料电池的温度降低至 50℃ 以下，则对上述外部电源进行控制，以在各个单体电池的上述阳极和上述阴极之间停止施加电压。

10 39. 如权利要求 38 所述的燃料电池系统，其特征在于，所述控制装置判断由所述温度传感器所测定的所述燃料电池的温度是否降低至 50℃ 以下，如所述控制装置判断由所述温度传感器所测定的所述燃料电池的温度降低至 50℃ 以下，则对上述阳极和上述阴极用空气进行净化。

15 40. 如权利要求 39 所述的燃料电池系统，其特征在于，对上述阴极及阳极进行的净化由干燥空气进行。

燃料电池和燃料电池系统的工作方法及燃料电池系统

技术领域

5 本发明涉及一种燃料电池的工作方法，特别是，本发明涉及一种使燃料电池的输出电压特性恢复的工作方法及其系统。本发明还涉及一种具有使用高分子电解质的燃料电池的燃料电池系统的工作方法，特别是，本发明涉及这样一种燃料电池系统的工作方法及用于实施该工作方法的燃料电池系统，所述燃料电池系统可以抑制伴随燃料电池的启动和停止而发生的燃料电池的劣化。

10

背景技术

燃料电池是通过使供给燃料电极的燃料气体和供给氧电极的含氧气体发生反应而发电。燃料气体使用从氢气瓶供给的氢或对城市煤气进行改性后含有较多氢的改性气体。含氧气体通常为用压缩机和鼓风机供给的空气。燃料电池的电极通常是将贵金属催化剂担载到具有导电性的碳表面形成。

15

用于燃料电池的电极的催化剂暴露于氧化气氛中，其表面慢慢被氧化。又，伴随电池的工作，空气中的污染物质及从装置中漏出的污染物质吸附于催化剂表面。藉此，使催化剂的反应效率低下，发电电压经时降低。为解决该问题，已有人提出这样的方案：在燃料电池停止工作时，充入氮气等不活泼气体，以防止电极氧化，或者，通过过滤器供给供给气体，藉此，减少气体中的污染物质。

20

然而，上述方法即使能够延迟发电电压的降低，却无法使一旦降低的电压恢复。另外，虽然可延迟电压的降低，但电压仍或迟或早下降。

通过过滤器供给气体时，必须定期地更换过滤器，这就存在为替换过滤器而花费时间和花费成本的问题。再有，相应于在过滤器上的压力损失，须增加压缩机或鼓风机的能量。

25

使用高分子电解质的燃料电池藉由使含氢的燃料气体和含氧的空气等的氧化剂气体进行电化学反应而同时发电和发热。图1所示为具有固体高分子电解质型燃料电池的单体电池（单体电池）的MEA（电解质膜电极接合体）的结构模式剖视图。如图1所示，在选择性输送氢离子的高分子电解质膜11的两面，配置有由在炭粉末上担载有铂系的金属催化剂而得到的催化剂体和氢离子传导性高分子电解质的混合物构成的催化剂层12。

30

现在，作为高分子电解质膜11，通常是使用由全氟磺酸组成的高分子电解质膜（如

美国杜邦公司制的 Nafion 膜等)。

在催化剂层 12 的外面, 形成有同时具有透气性及电子传导性, 例如, 由施以憎水处理的碳纸构成的气体扩散层 13。该催化剂层 12 和气体扩散层 13 合并称为电极 14。

5 以下, 方便起见, 将被供给燃料气体的电极 14 称为阳极, 将被供给氧化剂气体的电极 14 称为阴极。

为防止对高分子电解质膜 11 供给的燃料气体及氧化剂气体泄漏至外部, 并为防止上述二种气体混合, 在夹持高分子电解质膜 11 的电极 14 的周围设置气密材料及气密垫圈。该气密材料和气密垫圈与电极 14 及高分子电解质膜 11 一体化, 其组合称为 MEA15。

10 图 2 所示为具有图 1 的 MEA 的单体电池结构的模式剖视图。如图 2 所示, 在 MEA15 的外侧, 配置有用于机械固定 MEA15 的导电的隔板 16。这些隔板 16 与 MEA15 的接触侧的一面上形成有供给电极 14 以反应气体、排出生成气体及剩余气体用的气体通道 17。又, 气体通道也可独立于隔板另外设置, 但通常采用在隔板表面设置沟槽来形成气体通道。

15 如此, 用一对隔板 16 固定 MEA15, 将燃料气体供给一侧的气体通道 17, 将氧化剂气体供给另一侧的气体通道 17。藉此, 在通以数十至数百 mA/cm^2 的有效电流密度的电流时, 可以在单个单体电池上生成约 0.7-0.8V 的发电力。然而, 通常, 由于以燃料电池为电源使用时, 需要数伏至数百伏的电压, 因此, 实际上, 需要串联多个所需个数的单体电池。

20 为供给气体通道以气体, 有必要使从外部供给的气体所流通的管路分为与隔板 16 的数目所对应的数量、并配备使其分支歧管前端通入隔板 16 的沟槽的配管用夹具。该夹具称为歧管, 特别是, 将从如上所述的将气体供给用的配管直接通入隔板 16 沟槽型的歧管称为外部歧管。又, 该歧管有结构更为简单的形式, 称为内部歧管。所谓内部歧管, 是在形成有气体通道的隔板上设置贯通孔, 使气体通道的出入口直通至上述孔, 从该孔直接将气体供给至气体通道。

25 以下, 就上述的气体扩散层 13 及催化剂层 12 的功能作一说明。气体扩散层 13 主要具有下述三个功能。第一, 为将燃料气体或氧化剂气体等的反应气体从位于气体扩散层 13 外面的气体通道均匀地供给至催化剂层 12 中的催化剂, 而使反应气体扩散的功能。第二, 将在催化剂层 12 反应生成的水迅速排出至形成于隔板 16 上的气体通道的功能。第三, 传导反应所需的电子或生成的电子的功能。因此, 气体扩散层 13 须有高的反应
30 气体透过性、排水性及电子传导性。

另一方面, 催化剂层 12 主要具有下述四个功能。第一, 将从气体扩散层 13 供给的燃料气体或氧化剂气体等的反应气体供给至催化剂层 12 中的反应部位的功能。第二, 传导催化剂上的反应所需的氢离子或生成的氢离子的功能。第三, 传导催化剂上的反应所需的电子或生成的电子的功能。第四, 藉由所具有的高的催化剂性能, 促进电极反应

的功能。因此，催化剂层 12 须有高的反应气体透过性、氢离子的传导性、电子传导性及催化剂性能。

图 3 所示为 MEA 的具体结构的模式剖视图。气体扩散层 13 通常是使用具有发达结构的炭粉末、造孔材料、碳纸及碳织物等的导电性多孔基体材料构成。由此，气体扩散层 13 成为多孔结构，其结果，可获得高的反应气体透过性。

又，在气体扩散层 13 中，通常是使以含氟树脂为代表的憎水性高分子等分散。其结果，可获得高的排水性。

再者，气体扩散层 13 通常是使用碳纤维 105、金属纤维及炭粉末等的电子传导性材料构成。由此，可得到电子传导性。

另一方面，在催化剂层 12 中的催化剂载体 104 上，通常使用具有发达结构的炭粉末和造孔材料。由此，使催化剂层 12 成为多孔结构，形成气体通道 107，所以，可获得高的反应气体透过性。

另外，通常使催化剂层 12 中的催化剂 103 的近旁分散高分子电解质 102，藉此，形成氢离子网络 108。由此，可获得高的氢离子传导性。

又，催化剂层 12 中的催化剂载体 104 上，通常使用炭粉末或碳纤维等的电子传导性材料。由此，形成电子通道 106，由此，可获得高的电子传导性。

再者，作为催化剂 103，使用以 Pt 为代表的反应活性高的金属催化剂，将该金属催化剂作为粒径数纳米的极细微粒子载持于炭粉末上，使所得到的催化剂体高度分散于催化层 12 上。由此，可提高催化剂层 12 的催化剂性能。

在如上所述构成的燃料电池中，为使发电反应长期、稳定地进行，有必要将高分子电解质膜 11 和电极 14 的界面长期保持稳定。又，高分子电解质膜 11 在含水状态下形成氢离子导电性，有必要长期维持高分子电解质膜的保水状态。又，近年来，在燃料电池中，在较低湿度的状态下利用反应气体时，产生高分子电解质膜分解的现象。为此，为抑制所述高分子电解质膜的分解，也有必要将高分子电解质膜维持在保水状态。

为解决上述的问题，有人提出这样的燃料电池系统的工作方法：例如，用水或加湿的不活泼气体置换残留于燃料电池内的燃料气体及氧化剂气体，在封闭的状态下使装置停止工作（参见专利文献 1）。藉由如此的燃料电池系统的工作，由于维持了高分子电解质膜的保水状态，可在系统再次启动时迅速开始发电，稳定地进行燃料电池中的发电反应，

又，有人提出这样的燃料电池系统的工作方法：在停止供给氧化剂气体的状态下使单体电池发电，消耗阴极的氧后，用氮气等不活泼气体置换残留于阳极的燃料气体，使燃料电池停止发电（参见专利文献 2）。由此，不仅可以抑制阴极的氧化，且通过高分子电解质，从阳极扩散的氢可还原去除附着于阴极的杂质。

可是，伴随燃料电池保持接近于超过 0.9V 的开路状态的非常高的电压，阴极成为

高电位状态。此时，发生阴极的 Pt 催化剂的溶出，及由烧结（Pt 的粒子可扩大）导致的 Pt 催化剂反应面积减小的问题。

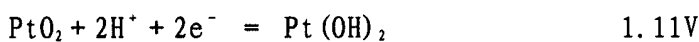
又，同样在保持燃料电池与开路状态接近的非常高电压时，有高分子电解质分解的问题。其理由可认为如下。

- 5 使氢和氧反应的燃料电池的开路电压，理论上为 1.23V。然而，实际上的开路电压有赖于阳极及阴极各自极上的杂质及吸附物的混合电位，约为 0.93-1.1V。又，高分子电解质膜中氢及氧多少有扩散，由此，也导致开路电压低于理论值。阳极电位如无极端的金属物等的杂质的溶解的话，则受阴极吸附物很大的影响。如非专利文献 1 所记载，可认为所述开路电压成为从反应式 1 至反应式 5 所示的化学反应的混合电位。又，与反
- 10 应式对应显示的电压显示了发生该反应式所示反应时的标准电极电位。如此，在阳极电位高时，成为氢氧游离基（OH）、过氧化物（O₂⁻）及氢游离基（H）高浓度发生的状态。这些游离基类攻击高分子电解质中高反应性的部分，使高分子电解质分解。

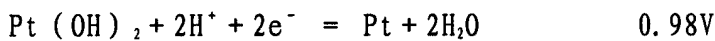
化学式 1



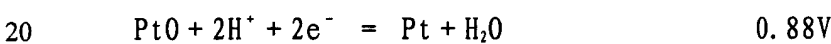
15 化学式 2



化学式 3



化学式 4



化学式 5



为了避免如上所述燃料电池在成为开路电压时发生的问题，以往有人提出若干个燃料电池系统的工作方法。

- 25 例如，有人提出这样的燃料电池系统的工作方法。在燃料电池内部设置独立于外部负载、消耗电力的电力消耗设备。燃料电池开始发电以后，直到在连接燃料电池和外部负载之前，连接燃料电池和上述电力消耗设备，由此，在燃料电池生成的电力由上述电力消耗设备所消耗，其结果，避免了燃料电池处于开路电压的状态（参照专利文献 3）。

- 30 又，有人提出了藉由在燃料电池系统内设置用于抑制开路电压的放电装置，避免燃料电池处于开路电压状态的燃料电池系统的工作方法（参照专利文献 4）。

根据这些燃料电池系统的工作方法，在如前所述的阴极上的 Pt 的溶出及烧结导致

的催化剂的反应面积的减少得到避免。又，由于游离基类的生成而使高分子电解质分解的事态得以避免。

专利文献 1 为特开平 6-251788 号公报。

专利文献 2 为特开 2002-93448 号公报。

5 专利文献 3 为特开平 5-251101 号公报。

专利文献 4 为特开平 8-222258 号公报。

非专利文献 1 为 H. Wroblow, et al., J. Electroanal. Chem., 15, p139-150 (1967), "Adsorption and Kinetics at Platinum Electrodes in The Presence of Oxygen at Zero Net Current"

10 然而，在用上述氮等不活泼气体净化的燃料电池系统的工作方法中，由于需要不活泼气体的气瓶，因此，这不仅导致燃料电池系统的体积大型化，且使更换气瓶等所需费用增加，成本上升。

又，在用如上所述的水或加湿的不活泼气体洗净的燃料电池系统的工作方法中，由于在燃料电池停止发电时燃料电池的温度降低，在燃料电池内部发生结露，体积减小。因此，燃料电池内部成为负压，氧从外部流入，或者，高分子电解质膜破损，可能导致电极短路。

又，如前所述，在停止供给氧化剂气体的状态下使单体电池发电，消耗阴极的氧之后，由不活泼气体清洗阳极。此时，未在阴极消耗尽的残留氧及由于扩散及泄漏等混入的气体，使阴极的 Pt 催化剂被氧化。由此，有阴极劣化的问题。而且，发电强制性消耗氧，也使阴极电位不一。每次停止燃料电池发电时，阴极的活性状况也不同，所以，存在启动时电池电压不匀的问题。

再有，在用于避免如上所述的燃料电池处于开路电压状态的燃料电池系统的场合，燃料电池一直处于发电的状态。然而，在使用以甲烷为主要成分的城市煤气等原料气体的家庭用燃料电池系统的场合，为抑制取暖光照费，人们希望控制燃料电池的工作，使其在用电量小的时间段停止发电，在用电量大的时间段进行发电。例如，白昼发电，深夜停止发电的 DSS 运转 (Daily Start-up & Shut-down) 可避免取暖光照费的增大。因此，较好的是，控制燃料电池系统的工作，使其反复进行发电状态和非发电状态的循环，并希望获得在上述工作状态下燃料电池也可避免处于开路电压状态的燃料电池系统。

30

发明内容

本发明系为解决现有技术中的上述问题而作。本发明的目的在于：提供一种燃料电池的工作方法，所述燃料电池的工作方法在燃料电池的发电电压降低时，进行使发电电压恢复的恢复操作，以长时间地维持高的发电电压。

本发明的目的又在于:提供一种可用于实施上述燃料电池工作方法的燃料电池系统。

本发明系这样一种燃料电池的工作方法,所述燃料电池具有电解质、夹持所述电解质的一对电极和一对隔离板,所述隔离板设有将燃料气体供给、排出至所述电极的一方、将含氧气体供给、排出至所述电极的另一方的气体通道,其特点在于,当燃料电池的电压低于临界电压值以下时,或者,在经由前次的电压恢复操作之后一定的时间,进行降低氧电极一侧的电位的恢复操作。

本发明系这样一种燃料电池的工作方法,所述燃料电池包括数个单体电池,所述单体电池每个均具有电解质、夹持所述电解质的一对电极和一对隔离板,所述隔离板设有将燃料气体供给、排出至所述电极的一方、将含氧气体供给、排出至所述电极的另一方的气体通道,其特点在于,进行降低特定的一个或多个单体电池的氧电极一侧电位的恢复操作,在所述单体电池的电压恢复之后,顺次进行其他单体电池的恢复操作。

本发明系这样一种燃料电池的工作方法,所述燃料电池具有电解质、夹持所述电解质的一对电极和一对隔离板,所述隔离板设有将燃料气体供给、排出至所述电极的一方、将含氧气体供给、排出至所述电极的另一方的气体通道,其特点在于,使燃料电池停止工作之后,进行降低氧电极一侧的电位的恢复操作。

本发明系这样一种燃料电池系统,其具有单体电池的层叠体,所述单体电池每个均具有电解质、夹持所述电解质的一对电极和一对隔离板,所述隔离板设有将燃料气体供给、排出至所述电极的一方、将含氧气体供给、排出至所述电极的另一方的气体通道,其特点在于,所述系统设有用于检测单体电池或单体电池的层叠体的电压的电压检测装置,及基于所述由电压检测装置检测的电压,对所述单体电池或单体电池层叠体的含氧气体的供给进行控制的控制装置。

根据本发明,在燃料电池的发电电压降低时,进行降低氧电极侧电位的恢复操作,藉此,可恢复发电电压,长时间维持高的发电效率。

本发明为解决上述问题而作。本发明的目的在于:提供一种燃料电池系统的工作方法,及一种可用于实施上述工作方法而构成的燃料电池系统,上述燃料电池系统在燃料电池停止发电时,也可藉由对燃料电池的电位的控制,提高燃料电池的耐久性。

为解决上述课题,本发明的燃料电池系统的工作方法系这样一种工作方法,所述工作方法系包括具有至少一个单体电池的燃料电池的燃料电池系统的工作方法,所述单体电池具有电解质、夹持所述电解质、具有铂系金属催化剂的阳极及阴极、形成有对所述阳极供给燃料气体、对所述阴极供给氧化剂气体的气体通道的一对隔离板,所述燃料电池系统的工作方法对所述燃料电池和所述负载之间的连接/断开进行切换,其特点在于,在所述燃料电池和所述负载之间的连接被断开后经过的所定时间内,继续对所述阴极的氧化剂气体的供给和对所述阳极的燃料气体的供给,其后,停止所述氧化剂气体及燃料

气体的供给，由此，将所述燃料电池的单体电池电压在 0.9V 以上的时间控制在 10 分钟以内。

又，较好的是，在上述本发明的燃料电池系统的工作方法中，在所述燃料电池和所述负载之间的连接被断开后经过的所定时间内，继续对所述阴极的氧化剂气的供给和对所述阳极的燃料气体的供给，其后，大致同时地停止所述氧化剂气的供给和燃料气体的供给。

又，较好的是，在上述本发明的燃料电池系统的工作方法中，在所述燃料电池和所述负载之间的连接被断开后经过的所定时间内，继续对所述阴极的氧化剂气的供给和对所述阳极的燃料气体的供给，其后，在停止所述氧化剂气的供给之后，再停止燃料气体的供给。

又，较好的是，在上述本发明的燃料电池系统的工作方法中，在所述燃料电池和所述负载之间的连接被断开后经过的所定时间内，继续对所述阴极的氧化剂气的供给和对所述阳极的燃料气体的供给，其后，在停止所述燃料气体的供给之后，再停止氧化剂气的供给。

又，本发明的燃料电池系统的工作方法系这样一种工作方法，所述工作方法系包括具有至少一个单体电池的燃料电池的燃料电池系统的工作方法，所述单体电池具有电解质、夹持所述电解质、具有铂系金属催化剂的阳极及阴极、形成有对所述阳极供给燃料气体、对所述阴极供给氧化剂气体的气体通道的一对隔离板，所述燃料电池系统的工作方法对所述燃料电池和所述负载之间的连接/断开进行切换，其特点在于，在所述燃料电池和所述负载之间的连接被断开之前，至少停止对所述阴极的氧化剂气的供给和对所述阳极的燃料气体的供给中之任一个供给，其后，断开所述燃料电池和所述负载之间的连接。

又，较好的是，在上述本发明的燃料电池系统的工作方法中，在所述燃料电池和所述负载之间的连接被断开之前，停止对所述阴极的氧化剂气的供给及对所述阳极的燃料气体的供给，其后，断开所述燃料电池和所述负载之间的连接。

又，较好的是，在上述本发明的燃料电池系统的工作方法中，在所述燃料电池和所述负载之间的连接被断开之前，停止对所述阴极的氧化剂气的供给，其后，断开所述燃料电池和所述负载之间的连接，再停止对所述阳极的燃料气体的供给。

又，较好的是，在上述本发明的燃料电池系统的工作方法中，在所述燃料电池和所述负载之间的连接被断开之前，停止对所述阳极的燃料气体的供给，其后，断开所述燃料电池和所述负载之间的连接，再停止对所述阴极的氧化剂气的供给。

又，较好的是，在上述本发明的燃料电池系统的工作方法中，所述方法系在所述燃料电池和所述负载之间的连接被断开之前，至少停止对所述阴极的氧化剂气的供给及对所述阳极的燃料气体的供给中之任一方的供给，其后，在所述燃料电池的单体电池的电

压下降至所定的下限电压之时，断开燃料电池和负载之间的连接，其后，在所述燃料电池的单体电池的电压上升至所定的上限电压之时，连接燃料电池和负载之间，其后，反复进行下述步骤：在所述燃料电池的单体电池的电压再下降至所定的下限电压之时，断开燃料电池和负载之间的步骤，和在所述燃料电池的单体电池的电压上升至所定的上限电压之时，连接所述燃料电池和所述负载之间的步骤，直至所述燃料电池的单体电池的电压达不到所定的上限电压。

又，本发明的燃料电池系统系这样一种燃料电池系统，所述燃料电池系统系包括具有至少一个单体电池的燃料电池的燃料电池和控制装置，所述单体电池具有电解质、夹持所述电解质、具有铂系金属催化剂的阳极及阴极、形成有对所述阳极供给燃料气体、对所述阴极供给氧化剂气体的气体通道的一对隔离板；所述控制装置对所述阴极的氧化剂气体的供给和对所述阳极的燃料气体的供给，及对所述燃料电池和所述负载之间的连接/断开的切换进行控制，其特点在于，所述控制装置被构造为，在所述燃料电池和所述负载之间的连接被断开后经过的所定时间内，继续对所述阴极的氧化剂气的供给和对所述阳极的燃料气体的供给，其后停止所述氧化剂气体及燃料气体的供给，由此，将所述燃料电池的单体电池的电压在 0.9V 以上的时间控制在 10 分钟以内。

又，本发明的燃料电池系统系这样一种燃料电池系统，所述燃料电池系统系包括具有至少一个单体电池的燃料电池的燃料电池和控制装置，所述单体电池具有电解质、夹持所述电解质、具有铂系金属催化剂的阳极及阴极、形成有对所述阳极供给燃料气体、对所述阴极供给氧化剂气体的气体通道的一对隔离板；所述控制装置对所述阴极的氧化剂气体的供给和对所述阳极的燃料气体的供给，及对所述燃料电池和所述负载之间的连接/断开的切换进行控制，其特点在于，所述控制装置被构造为，在所述燃料电池和所述负载之间的连接被断开之前，至少停止对所述阴极的氧化剂气的供给和对所述阳极的燃料气体的供给中之任一个供给，其后，断开所述燃料电池和所述负载之间的连接。

本发明的燃料电池系统的工作方法及用于实施该工作方法的燃料电池系统，在所述燃料电池反复处于发电状态或不发电状态时，也可避免燃料电池的劣化。

本发明为解决上述问题而作。本发明的目的在于：提供一种燃料电池系统的工作方法，及一种可用于实施上述工作方法而构成的燃料电池系统，上述燃料电池系统在燃料电池停止发电时，也可藉由对阴极电位控制在一定范围，抑制阴极的氧化、还原产生的劣化，提高耐久性。

图 28 为 Pt 的循环伏安图表。在图 28 中，纵轴表示电流值，横轴表示对于标准氢电极 (SHE) 的电位。如图 28 所示，Pt 的氧化从对于 SHE 为 0.7V 附近电位开始，在 0.8V 附近达到峰值。这里，再提高电位时，则在 Pt 氧化的同时，也进行从 2 价至 4 价的氧化。

另一方面，氧化了的 Pt 的还原在对于 SHE 为 0.7V 附近电位成为峰值，并进行至同样的 0.5V 附近。

在通常的定位型的场合，燃料电池的工作电压在 0.7-0.75V 附近。这里，燃料电池发电时的阳极电位近于 SHE 的值。因此，阴极电位与燃料电池的工作电压大致相同。因此，参照图 28 所示的循环伏安图表可以明白，燃料电池发电时，阴极的 Pt 表面可认为被氧化。

对燃料电池供给燃料气体和氧化剂气体，停止电流，则阴极电位上升至约 1V 附近氧化再进行至 Pt 内部，催化剂活性低下。另一方面，为使氧化的 Pt 催化剂的活性恢复，将阴极电位保持在低电位，则 Pt 表面被还原，催化剂活性恢复。

然而，如上所述，Pt 表面反复进行氧化还原，则在 Pt 表面形成起伏，发生表面的膨胀/收缩、原子的再配置等，其结果，催化剂活性缓慢降低。

因此，即使燃料电池反复处于发电状态和非发电状态，还是需要防止阴极的 Pt 表面反复的氧化和还原。

本发明的燃料电池系统的工作方法系这样一种工作方法，所述工作方法系包括具有至少一个单体电池的燃料电池的燃料电池系统的工作方法，所述单体电池具有电解质、夹持所述电解质、具有铂系金属催化剂的阳极及阴极、形成有对所述阳极供给燃料气体、对所述阴极供给氧化剂气体的气体通道的一对隔离板，其特点在于，在所述燃料电池停止发电时，将所述阴极的电位控制在相对于标准氢电极而言 0.6V 以上、0.8V 以下的范围。

据此，即使燃料电池反复处于发电状态和非发电状态，也可避免阴极 Pt 的反复氧化还原，从而可以防止燃料电池的劣化。

又，较好的是，在上述本发明的燃料电池系统的工作方法中，在所述阳极暴露于燃料气体的状态下，停止对于所述阴极的氧化剂气体的供给，并使用外部电源，对所述阴极和阳极之间施加设定电压，藉此，将所述阴极的电位控制在相对于标准氢电极而言 0.6V 以上、0.8V 以下的范围。

在所述阳极暴露于燃料气体的状态下，通过利用外部电源可以容易的控制阴极的电位。

又，较好的是，在上述本发明的燃料电池系统的工作方法中，所述燃料电池为层叠多个单体电池形成的燃料电池层叠体，各个单体电池在所述阳极暴露于燃料气体的状态下，停止对于所述阴极的氧化剂气体的供给，使用外部电源，对所述各个单体电池的阴极和阳极之间施加设定电压，藉此，将所述各个单体电池的阴极的电位控制在相对于标准氢电极而言 0.6V 以上、0.8V 以下的范围。

又，较好的是，在上述本发明的燃料电池系统的工作方法中，在使所述燃料电池停止发电后，至所述燃料电池的电池温度降低至 50 摄氏度以下时，将所述阴极的电位控

制在相对于标准氢电极而言 0.6V 以上、0.8V 以下的范围。

又,较好的是,在上述本发明的燃料电池系统的工作方法中,在使所述燃料电池停止发电时,在所述燃料电池的电池温度降低至 50 度以下时,对所述阴极及阳极用空气进行净化。

5 又,较好的是,在上述本发明的燃料电池系统的工作方法中,对所述阴极及阳极进行的净化由干燥空气进行。

又,本发明的燃料电池系统系这样一种燃料电池系统,所述燃料电池系统包括:具有至少一个单体电池的燃料电池和对所述阳极的燃料气体的供给及所述阴极的氧化剂气体的供给进行控制的控制装置,所述单体电池各具有电解质、夹持所述电解质、具有
10 铂系金属催化剂的阳极及阴极、形成有对所述阳极供给燃料气体、对所述阴极供给氧化剂气体的气体通道的一对隔离板,其特点在于,在所述燃料电池系统中,设有对上述阳极和上述阴极之间施以所定电压的外部电源;所述控制装置在所述燃料电池停止发电的场合,将所述燃料电池在上述阳极暴露于燃料气体的状态下,停止对上述阴极的氧化剂气体的供给;同时,对上述外部电源进行控制,以在上述阳极和上述阴极之间施以所定
15 电压,由此,将所述阴极的电位控制在相对于标准氢电极而言 0.6V 以上、0.8V 以下的范围。

又,较好的是,在上述本发明的燃料电池系统中,所述燃料电池为层叠多个单体电池形成的燃料电池层叠体,所述控制装置在所述燃料电池的层叠体停止发电的场合,将各个单体电池在上述阳极暴露于燃料气体的状态下,停止对于各个单体电池的所述阴极
20 的氧化剂气体的供给;同时,对上述外部电源进行控制,以在各个单体电池的上述阳极和上述阴极之间施以所定电压;由此,将各个单体电池的所述阴极的电位控制在相对于标准氢电极而言 0.6V 以上、0.8V 以下的范围。

又,较好的是,在上述本发明的燃料电池系统中,再设有用于测定所述燃料电池的电池温度的温度传感器,所述控制装置判断由所述温度传感器所测定的所述燃料电池
25 的温度是否降低至 50℃ 以下,如所述控制装置判断由所述温度传感器所测定的所述燃料电池的温度降低至 50℃ 以下,则对上述外部电源进行控制,以在各个单体电池的上述阳极和上述阴极之间停止施加电压。

又,较好的是,在上述本发明的燃料电池系统中,所述控制装置判断由所述温度传感器所测定的所述燃料电池的温度是否降低至 50℃ 以下,如所述控制装置判断由所述温
30 度传感器所测定的所述燃料电池的温度降低至 50℃ 以下,则对上述阳极和上述阴极用空气进行净化。

又,较好的是,在上述本发明的燃料电池系统中,对所述阴极及阳极进行的净化由干燥空气进行。

本发明的燃料电池系统的工作方法及用于实施该工作方法的燃料电池系统,在所述

燃料电池反复处于发电状态或不发电状态时，也可避免燃料电池的劣化。

附图说明

- 图 1 为本发明的一个实施形态中的单体电池层叠体除去部分后的主视图。
- 5 图 2 为图 1 中的 V-V' 线剖视图。
- 图 3 为本发明的又一实施形态中的燃料电池系统的示意结构图。
- 图 4 为本发明的又一实施形态中的燃料电池系统的示意结构图。
- 图 5 为本发明的实施例 1 及比较例的单体电池电压的经时变化图。
- 图 6 为本发明的实施例 1 的恢复操作中单体电池电压变化图。
- 10 图 7 为本发明的实施例 2 的单体电池电压的经时变化图。
- 图 8 为本发明的实施例 3 的单体电池层叠体电压的经时变化图。
- 图 9 为本发明的实施例 4 的单体电池电压的经时变化图。
- 图 10 为本发明的实施例 5 的单体电池电压的经时变化图。
- 图 11 为本发明的实施例 6 的单体电池层叠体电压的经时变化图。
- 15 图 12 为本发明的实施例 7 的单体电池电压的经时变化图。
- 图 13 为本发明的实施例 8 的单体电池电压的经时变化图。
- 图 14 为本发明的实施例 9 的单体电池电压的经时变化图。
- 图 15 为具有固体高分子电解质膜型燃料电池的单体电池的 MEA (电解质膜电极接合体) 结果的模式剖视图。
- 20 图 16 为具有图 15 所示的 MEA 的单体电池的结构的模式剖视图。
- 图 17 为 MEA 的具体结构的模式剖视图。
- 图 18 为本发明的实施形态 1 的燃料电池系统结构的一例的方框图。
- 图 19 为燃料电池电池组停止发电时、本发明实施形态 1 的燃料电池系统工作的定时图表。
- 25 图 20 为燃料电池电池组停止发电时、本发明实施形态 2 的燃料电池系统工作的定时图表。
- 图 21 为燃料电池电池组停止发电时、本发明实施形态 3 的燃料电池系统工作的定时图表。
- 图 22 为燃料电池电池组停止发电时、本发明实施形态 4 的燃料电池系统工作的定时
- 30 图表。
- 图 23 为燃料电池电池组停止发电时、本发明实施形态 5 的燃料电池系统工作的定时图表。
- 图 24 为燃料电池电池组停止发电时、本发明实施形态 6 的燃料电池系统工作的定时图表。

图 25 为评价试验中的单体电池的电压变化的图表。

图 26 为评价试验中的单体电池的电压变化的图表。

图 27 为单体电池成为开路电压的时间和电压下降的关系的图表。

图 28 为 Pt 的循环伏安图表。

5 图 29 为本发明的实施形态 7 的燃料电池系统结构的一例的方框图。

图 30 为本发明的实施形态 7 的燃料电池系统结构的另一例的方框图。

图 31 为具有本发明的实施形态 7 的燃料电池系统的控制装置在燃料电池电池组停止发电时的处理顺序流程图。

图 32 为实施例 10 的评价试验中的燃料电池系统的运转流程图

10 图 33 为单体电池电压测定时的说明图表。

图 34 为本发明的实施形态 8 的燃料电池系统结构的一例的方框图。

图 35 为具有本发明的实施形态 8 的燃料电池系统的控制装置在燃料电池电池组停止发电时的处理顺序流程图。

图 36 为实施例 11 的评价试验中的燃料电池系统的运转流程图

15 图中, 40 为燃料电池装置, 41 为 MEA, 42 为隔离板, 43 为含氧气体的歧管孔, 44 为燃料气体的歧管孔, 45 为冷却水的歧管孔, 46 为气体通道, 47 为螺钉, 48 为螺栓, 49 为供水管路, 50 为燃料电池系统, 51 为单体电池层叠体(电池组), 53 为氧电极, 54 为燃料电极, 55 为气体通道, 56 为鼓风机, 57 为入口侧歧管, 58 为出口侧歧管, 59 为检测装置, 60、71 为控制装置, 70 为燃料电池系统, $A_1A_2A_n$ 为开闭栓, $C_1C_2C_n$ 为单体电
20 池, $R_1R_2R_n$ 为电阻器。图中, 11 为高分子电解质膜, 12 为催化剂层, 13 为气体扩散层, 14 为电极, 15 为 MEA, 16 为隔离板, 17 为气体通道, 18 为冷却水通道, 31 为单体电池, 32 为阳极, 33 为阴极, 301 为燃料电池电池组, 302 为燃料气体控制装置, 303 为氧化剂气体控制装置, 304 为单体电池电压检测装置, 305 为控制装置, 306 为负载, 307 为外部电源, 401 为温度传感器。

25

具体实施方式

燃料电池基本上由电解质膜和配置其二侧的电极所构成。该燃料电池用电极由供给反应气体的气体扩散层和实际上引起化学反应的催化剂层构成。催化剂层使用在碳上担载有贵金属催化剂的催化剂层。

30 燃料电池系使供给燃料电极的燃料气体和供给氧电极的含氧气体反应而进行发电。通常, 空气作为含氧气体由压缩机或鼓风机供给。可是, 空气中含有使发电反应劣化的氮氧化物及硫氧化物。另外, 从构成装置的部件中有溶剂等有机物的泄漏。

这些污染物在燃料电池工作中慢慢积蓄于催化剂表面, 导致发电电压劣化。这些污染物的大部分可由改变催化剂表面的电位而得到分解或去除。

污染物的积蓄可在燃料电池、氧电极的任一方发生。但由于燃料电池的过电压小，燃料电池的电位受到污染物积蓄的影响较小。因此，燃料电池工作中的发电电压的劣化，主要可归因于氧电极上污染物的积蓄。

又，催化剂使用如铂等的贵金属，通常不容易氧化。但高分子电解质型燃料电池因强酸性气氛，当置于燃料电池内的氧电极电位高的状态下时，催化剂表面被氧化。对于铂，当燃料电池的电位为 0.7V 或更高时，且对于标准氢电极的电位在 pH 值在 1-2 时，则铂发生表面的氧化。催化剂表面一旦被氧化，则氧的还原反应速度减小，发电电压降低。再有，由于氧化物对污染物的吸附力大，这也促进污染物的积蓄，促使发电电压的降低。

10 为消去如上所述的污染物的积蓄及催化剂表面的氧化，以恢复发电电压，进行使氧电极的电位降低的恢复操作是有效的。

在高分子电解质型燃料电池中，在通常工作时，不设置负载时的单体电池的电压约为 0.95V，而设置负载时的单体电池的电压下降至约为 0.8-0.6V。燃料电池的电位在使用含氢气体作燃料气体时，其电位几近等同于标准氢电极的电位。再者，由于燃料电池的过电压低下，氧电极的电位（对燃料电池）几近等同于单体电池电压。由此，如检测单体电池电压，则可把握氧电极电压，知道恢复操作的完成与否。作为本发明的电压恢复操作指标的单体电池电压的临界值，较好的是，作成如上所述的初始电压的 95%。如临界电压值过高，则由于必须频繁进行恢复操作而造成麻烦。又，如临界电压值过低，则可能使发电效率低下而无法充分恢复电压。

20 在通过还原因催化剂氧化而劣化的部分而进行电压恢复操作时，电位置于小于 0.7V（对燃料电池）即可。特别是，也可有效地作数十秒的电气短路。又，在使吸附污染物而劣化的部分还原脱离时，较好的是，上述电位设定在 0.4V 以下（对燃料电池）。恢复电位设定在 0.4V（对燃料电池）时，可以消去由催化剂的氧化及污染物的吸附任一种现象所导致的劣化。

25 恢复操作既可针对构成层叠体的所有单体电池同时进行，也可针对每一个单体电池或一部分单体电池进行，而后顺次对其它单体电池进行。在针对所有单体电池同时进行恢复操作时，单体电池电压的检测可由对层叠体整体的电压进行的检测所替代。在针对每一个单体电池进行恢复操作时，有必要检测各个单体电池的电压，虽然这样层叠体的结构复杂，但其优点是可以进行更为可靠的恢复操作。

30 恢复操作可采用下述方法：（1）在减少供氧的状态下发电以消耗氧气，（2）供给烃类气体、不活泼气体或水，以置换氧气，（3）供给还原剂和（4）增加燃料电池的负载等。这些方法以下详述。

在较好的实施形态中，恢复操作包括这样的操作：在减少对氧电极侧的含氧气体的供给量的同时持续发电，待单体电池电压降至氧电极的恢复电位（对燃料电池）之后，

再增加含氧气体的供给量。

在另一个较好的实施形态中，恢复操作包括这样的操作：在停止含氧气体供给的同时持续发电，待单体电池电压降至氧电极的恢复电位（对燃料电极）之后，再开始含氧气体的供给。

- 5 在另一个较好的实施形态中，恢复操作包括这样的操作：对氧电极侧供给不活泼气体或烃类气体，待单体电池电压降至氧电极的恢复电位（对燃料电极）之后，再开始含氧气体的供给。

- 10 在另一个较好的实施形态中，恢复操作包括这样的操作：对氧电极侧供给水，待单体电池电压降至氧电极的恢复电位（对燃料电极）之后，停止水的供给。在此恢复操作中，也可继续含氧气体的供给。

在另一个较好的实施形态中，恢复操作包括这样的操作：对氧电极侧不供给含氧气体，即，停止含氧气体的供给，取而代之，供给不活泼气体、烃类气体或还原剂，待单体电池电压降至氧电极的恢复电位（对燃料电极）之后，再开始含氧气体的供给。

- 15 在另一个较好的实施形态中，恢复操作包括这样的操作：增加燃料电池的负载，待单体电池电压降至氧电极的恢复电位（对燃料电极）之后，再减小负载。

- 20 在减少氧的供给的恢复操作方法中，理论上当氧的利用率，即，流过单体电池的电子数的4倍相对于供给单体电池的氧分子数超过100%时，会发生氧缺乏，从而导致氧电极电位降低。然而，在实践中，即使上述利用率不到100%，由于气体供给的不均匀性及气体扩散的阻碍等原因，会引起氧电极电位低下也可进行恢复操作。启动恢复操作的利用率因单体电池的气体通道结构及气体扩散层的结构而异，但典型地，在70%以上。为提高利用率，可籍由氧供给的减少而进行，但增加负载，以增加单体电池的电流也可得到同样的效果。在通过增加流经单体电池的电流来提高氧的利用率时，有必要仅增加与电流相应的氢的供给量，以使氢的利用率不上升。

- 25 在供给烃类气体、不活泼气体或水，以置换氧的恢复方法中，降低氧的分压，以使氧电极电位降低。

作为烃类气体可以使用脱硫器脱硫后的城市煤气及丙烷气体、丁烷气体。

作为不活泼气体可以使用氮气、氩气、二氧化碳。

这里使用的水可以是水蒸汽状态，也可以是液体状态。

- 30 根据供给还原剂的恢复方法，使还原剂与氧反应以降低氧分压，使氧电极电位降低。又，由还原剂使劣化的催化剂被还原，以使污染物分解。作为还原剂，可以使用氢气、氢硼化钠水溶液、肼。

根据增加燃料电池的负载的恢复方法，可以籍由暂时增加流经单体电池的电流降低单体电池的电压，及降低氧电极电位。虽然也有赖于单体电池的结构及电极结构，但通常是，当电流增加至电极单位面积 1cm^2 0.4A时，单体电池的电压成为0.7V以下，可以

进行恢复操作。

如上所述的恢复操作是在连接了负载的状态下进行的。然而，其效率虽然有所降低，但也可采用这样的燃料电池的工作方法：在停止发电的状态下，即，在切断负载的状态下对氧电极侧供给不活泼气体、烃类气体、或还原剂，使氧电极侧电位下降，进行如此
5 的恢复操作之后，停止燃料电池的工作。

以下，参照图 1 及图 2，说明用于本发明的恢复操作的燃料电池的结构例。

燃料电池 40 由交替层叠 MEA41 和隔离板 42 构成。MEA41 由高分子电解质膜、夹持该电解质膜的燃料电极及氧电极、位于上述二电极的周缘部并夹持电解质膜的垫圈组成。在上述 MEA41 和隔离板 42 上，均设有含氧气体的歧管孔 43、燃料气体的歧管孔 44
10 及冷却水的歧管孔 45。在图 1 中，MEA41 仅显示了电极部。从中不难理解，从隔离板 42 一侧的歧管孔 43 供给的作为含氧气体的空气经过气体通道 46，供给至 MEA 的氧电极，从另一侧的歧管孔 43 排出至外部。在含氧气体入口侧的歧管孔 43，如图 2 所示，设有用于封闭气体通道 46 的入口的气体遮蔽装置。该气体遮蔽装置由 2 颗螺钉 47，螺合于该螺钉上的螺栓 48 及用于旋转螺钉的装置（图中未示）构成。旋转螺钉 47，藉此可使
15 螺栓 48 前后滑动，闭锁气体通道 46 的入口。藉由螺栓 48 的顺次滑动，可对每一个单体电池进行恢复操作。

以下，就适用于如上所述的恢复操作的燃料电池系统作一说明。

在一个较好的实施形态中，如上所述，具有单体电池层叠体（电池组）的燃料电池系统包括：用于检测单体电池或单体电池层叠体的电压的电压检测装置，及基于上述由
20 电压检测装置检测的电压，对供给上述单体电池或单体电池层叠体的含氧气体的供给进行控制的控制装置。

在另一个较好的实施形态中，燃料电池系统包括：用于检测单体电池或单体电池层叠体的电压的电压检测装置，对上述单体电池或单体电池层叠体不供给含氧气体，而是供给不活泼气体、烃类气体、还原剂或水的供给装置，及基于由上述电压检测装置所检测
25 的电压，对上述供给装置进行控制的控制装置。

在另一个较好的实施形态中，燃料电池系统包括：用于检测单体电池或单体电池层叠体的电压的电压检测装置，对上述单体电池或单体电池层叠体的电流进行增减的电流增减装置，及基于由上述电压检测装置所检测的电压，对上述电流增减装置进行控制的控制装置。

图 3 所示为具有电压检测装置、用于对单体电池或单体电池层叠体的含氧气体的供给进行控制的控制装置的燃料电池系统的结构示意图。燃料电池系统 50 包括：层叠单体
30 电池 C1、C2... ..Cn 的单体电池层叠体 51，与各个单体电池的氧电极 53 及末端的单体电池的燃料电极 54 用引线相连接、用于对各个单体电池及其层叠体的电压进行检测的检测装置 59，及基于来自检测装置的检测信号进行工作的控制装置 60。将含氧气体供给

至各个单体电池的氧电极 53 的气体通道 55, 其入口侧通过开闭栓 A1、A2...An 连接于入口侧歧管 57、其出口侧连接于出口侧歧管 58。鼓风机 56 将含氧气体供给歧管 57。当检测装置 59 检测出一个或多个单体电池的电压降低至临界值以下时, 控制装置 60 控制通往所述一个或多个单体电池的含氧气体供给通路的开闭栓, 减少含氧气体对氧电极的供给量, 进行恢复操作。而当所述单体电池的电压回复至所定值, 检测装置 59 进行确认后, 使开闭栓回复至原状态。图中, 省略了燃料气体的供给通路及负载。

这里, 是举例了对电阻器的电阻值进行控制的例子, 但也可以不使用电阻器, 而使用继电器或晶体管, 将欲恢复的单体电池的电压强制性地降低。

除了控制装置 71 用于对连接至各个单体电池之间的电阻器 R1、R2...Rn 的电阻值进行控制之外, 图 4 所示的燃料电池系统 70 其他的结构如同图 3 所示的系统。在该燃料电池系统中, 欲进行恢复操作的单体电池, 例如, 单体电池 C1 的氧电极电位被强制性地降低, 其实现通过由来自检测装置 59 的信号使电阻器 R1 短路, 由此来进行恢复操作。如此, 可顺次进行单体电池 R2...Rn 的恢复操作。

实施例

以下, 具体说明本发明的实施例。

实施例 1

由高分子电解质膜及一对夹持上述电解质膜的电极, 制作电解质膜电极接合体 (MEA)。另一方面, 对黑铅版进行气体通道的切削加工, 制得隔离板。一对隔离板夹持 MEA, 组成特性测定用单体电池, 进行试验。

单体电池的温度设定在 70°C, 分别将加湿后露点为 70°C 的氢气供给燃料电极侧, 及将加湿后露点为 70°C 的空气供给氧电极侧的。从而以燃料利用率 80%、氧利用率 40%、电流密度 200mA/cm², 进行发电。

当单体电池电压降低至临界电压值以下时, 作为恢复操作, 停止对氧电极侧供给空气, 并继续发电, 当单体电池电压下降至回复电压以下后, 重新供给空气。在本实施例中, 临界电压值设定 0.75V, 每一单体电池的氧电极回复电压设定 0.2V (对燃料电极)。遮断空气后至回复电压, 电压下降时间约为 10 秒。

图 5 中的实线显示本实施例的单体电池电压的经时变化。又, 图 6 显示恢复操作中的单体电池电压的变化。图 5 中, 作为比较例, 虚线显示不进行恢复操作、连续进行工作时的单体电池电压的经时变化。不难理解, 在本实施例中, 相对于比较例, 高的单体电池电压得以维持。

根据本实施例, 临界电压值作成 0.75V, 但也可设定高于该值的临界电压值。此时, 恢复操作的频率增加, 平均电压升高。反之, 在设定临界电压值较低时, 恢复操作的频率较低, 平均电压降低。上述场合, 皆可如同本实施例一样地进行恢复操作。

根据本实施例, 是将氧电极回复电压设定为 0.2V (对燃料电极), 但氧电极回复电

压设定在 0.1-0.4V (对燃料电极) 的范围内变化, 也可获得同样的效果。又, 在本实施例中, 是在单体电池电压降低至临界电压值以下时进行恢复操作, 但在自前次恢复操作经过一定时间之后, 例如, 每经 48 小时进行恢复操作, 也可获得同样的效果。

实施例 2

5 如同实施例 1, 构成单体电池, 如同实施例 1 一样, 进行发电。

当单体电池电压降低至临界电压值以下时, 作为恢复操作, 减少对氧电极侧供给的空气量, 继续发电, 当单体电池电压下降至回复电压后, 恢复原供给空气的供给量。在本实施例中, 临界电压值设定 0.75V, 每一单体电池的氧电极回复电压设定 0.2V (对燃料电极)。恢复操作时的空气供给量为: 氧利用率 100% 的量, 即空气供给量为 (单位时
10 间流经单体电池的电子数的 4 倍) / (单位时间供给该单体电池的氧分子数) 为 100% 的量。

从减少空气至回复电压, 电压下降时间约为 30 秒。图 7 所示为本实施例的单体电池电压的经时变化。如同实施例 1, 可维持高的单体电池电压。

15 根据本实施例, 氧利用率为 100%, 但其氧利用率在从 70% 至 120% 的范围内变化, 也可获得下降至恢复电位的时间变化同样的效果。

实施例 3

与实施例 1 中的结构相同的 60 个单体电池聚集组成单体电池层叠体。用该单体电池层叠体作成如图 1 和 2 所示的结构的燃料电池。如同实施例一样的情况下进行发电, 恢复操作每 48 小时进行一次。恢复操作以这样的方式进行: 用设置在单体电池层叠体的
20 空气供给歧管中的气体阻塞装置对该单体电池层叠体中的单体电池一个一个的停止供给空气, 此时发电继续进行, 当被停止供给空气的单体电池的电压下降至回复电压时, 停止对下一个单体电池的空气供给以恢复下一个单体电池, 从而这些单体电池被依次恢复。每一单体电池的氧电极回复电压设定 0.2V (对燃料电极)。

图 8 所示为整个单体电池层叠体的电压的经时变化。因为在本实施例中恢复操作是
25 对构成单体电池层叠体的各个单体电池进行的, 所有单体电池的恢复操作可确保完成, 且使用该燃料电池的系统可连续工作, 因为在恢复操作期间整个单体电池层叠体的电压没有大的下降。

虽然恢复操作通过对每一个单体电池停止供给空气来进行, 通过停止供给数个单体电池来进行恢复操作也可获得同样的效果。

30 实施例 4

如同实施例 1 构成单体电池, 如同实施例 1 一样, 进行发电。作为恢复操作, 遮断电流, 不是对氧电极侧供给空气, 而是供给氮气作为不活泼气体, 当单体电池电压下降至回复电压后, 恢复供给空气。在本实施例中, 临界电压值设定 0.75V, 每一单体电池的氧电极回复电压设定 0.2V (对燃料电极)。氮气的供给量如同空气的供给量。图 9 所

示为本实施例的单体电池电压的经时变化。如同实施例1，可维持高的单体电池电压。

根据本实施例，供给氮气作为不活泼气体，但也可取代之，供给脱硫后的城市煤气、水蒸汽，以获得同样效果。虽然在本实施例中在进行恢复操作时停止发电，但是在继续进行发电的情况下也可获得同样效果。

5 实施例5

如同实施例1构成单体电池，如同实施例1一样，进行发电。作为恢复操作，遮断电流，不是对氧电极侧供给空气，而是供给水，当单体电池电压下降至回复电压后，恢复供给空气。在本实施例中，临界电压值设定0.75V，每一单体电池的氧电极回复电压设定0.2V（对燃料电极）。水的供给量与单体电池的空气通道填满量相同。图10所示为
10 本实施例的单体电池电压的经时变化。如同实施例1，可维持高的单体电池电压。

实施例6

将如同实施例3的单体电池层叠60个，组成单体电池层叠体。在如同实施例1的条件下进行发电，每48小时进行一次恢复操作。恢复操作以这样的方式进行：设置于单体电池层叠体的空气供给歧管内的水供给装置对单体电池层叠体中的每2个单体电池
15 进行水的供给，当供给水的单体电池电压下降至氧电极的回复电压（对燃料电极）后，再对其他单体电池供给水，藉此，顺次恢复单体电池。氧电极的恢复电压值每单体电池设定为0.2V（对燃料电极）。

水的供给装置设有如图1中49所示的供水管路，该管路连接的2个单体电池构成为使水从歧管内流入气体通道46。图11所示为单体电池层叠体整体电压的经时变化。根据本实施例，如同实施例3，在进行恢复操作时，可不必大大降低单体电池层叠体整体
20 的电压

实施例7

如同实施例1，构成单体电池，如同实施例1一样，进行发电。作为恢复操作，遮断电流，不是对氧电极侧供给空气，而是供给1%的氢硼化钠水溶液，当单体电池电压
25 下降至回复电压后，恢复供给空气。在本实施例中，临界电压值设定0.75V，每一单体电池的氧电极回复电压设定0.2V（对燃料电极）。氢硼化钠水溶液的供给量与单体电池的空气通道填满量相同。

图12所示为本实施例的单体电池电压的经时变化。如同实施例1，可维持高的单体电池电压。在本实施例中，虽然是使用含氢硼化钠的水溶液，但取代之，使用含胂的水
30 溶液也可获得同样效果。

实施例8

如同实施例1，构成单体电池，在如同实施例1的条件下进行发电。作为恢复操作，每24小时进行一次，在增加氢供给量一倍并电流增加一倍时进行发电，30秒后，电流及氢的供给量复原。恢复操作时单体电池电压一度降低至0.6V。图13所示为本实施例

的单体电池电压的经时变化。如同实施例 1，可维持高的单体电池电压。

实施例 9

如同实施例 1 构成单体电池，如同实施例 1 一样，进行发电。作为恢复操作，每发电 12 小时遮断一次电流，不是对氧电极侧供给空气，而是供给作为不活泼气体的氮。当单体电池电压下降至氧电极的回复电位（对燃料电极）后，停止对氢极的氢的供给，对氢极侧也供给氮，进行净化。其后，遮断对二个电极的气体供给。强制性或放置后冷却至室温。如上所述地进行工作之后，经过 12 小时，再将单体电池保温在 70℃，重新供给氢和空气，再度发电。如此反复进行，可以维持高的单体电池的电压。图 14 所示为本实施例的单体电池电压的经时变化。

10 发明效果

如上所述，根据本发明，在燃料电池的发电电压降低时，进行降低氧电极侧电位的恢复操作，藉此，可恢复发电电压，长时间维持高的发电效率。

以下，参照附图，说明本发明的实施方式。

15 实施形态 1

根据本发明的实施形态 1 的燃料电池系统，在负载停止之后，可大致同时停止氧化剂气体及燃料气体的供给，由此可避免燃料电池的劣化。

图 18 所示为本发明的实施形态 1 的燃料电池系统的结构一例的方框图。在图 18 中，301 表示燃料电池的电池组。该燃料电池电池组 301 由层叠多个单体电池 31、31……构成。各个单体电池 31 具有作为一对电极的阳极 32 和阴极 33，串联连接。

燃料电池电池组 301 的结构如同通常的高分子电解质型的燃料电池组。因此，阳极 32 和阴极 33 之间配置有高分子电解质膜。又，阳极 32 和阴极 33 由气体扩散层及催化剂层构成，催化剂层包括 Pt 催化剂。

燃料电池电池组 301 与负载 306 及用于对各个单体电池 31 的电压进行检测的单体电池电压检测装置 304 连接。

各个单体电池 31 的阳极 32 与用于控制燃料气体供给的燃料气体控制装置 302 连接。另一方面，各个单体电池 31 的阴极 33 与用于控制氧化剂气体供给的氧化剂气体控制装置 303 连接。

又，各个单体电池 31 的阳极 32 与用于控制对氮等不活泼气体的不活泼气体控制装置 308 连接。如下所述，在本实施形态的燃料电池系统中，负载 306 停止后由不活泼气体对阳极 32 进行净化。

上述燃料气体控制装置 302、氧化剂气体控制装置 303、单体电池电压检测装置 304、负载 306、及不活泼气体控制装置 308 与控制装置 305 连接。

控制装置 305 为以适当的定时开始/停止燃料气体的供给，对燃料气体控制装置 302

的动作进行控制。同样，为以适当的定时开始/停止氧化剂气体的供给，控制装置 305 对氧化剂气体控制装置 303 的动作进行控制。

又，控制装置 305 切换所述燃料电池和所述负载之间的连接/断开。

5 以下，就上述结构的本实施形态的燃料电池系统的燃料电池电池组 301 停止发电时的，氧化剂气体和燃料气体的供给停止的定时作一说明。

图 19 所示为燃料电池电池组 301 停止发电时，本发明的实施形态 1 的燃料电池系统的定时图表。在图 19 中，(a) 表示氧化剂气体控制装置 303 停止对于阴极 33 的氧化剂气体的供给的定时；(b) 表示对于阴极 33 的氧化剂气体的供给量的变化。另一方面，在图 19 中，(c) 表示燃料气体控制装置 302 停止对于阳极 32 的燃料气体的供给的定时；
10 (d) 表示对于阳极 32 的燃料气体的供给量的变化。又，图 19 中，(e) 表示单体电池 31 的电压变化；(f) 表示阴极 33 的电位变化。这里，阴极 33 的电位使用相对于可逆氢电极 (RHF) 的值。

如图 19 (a) 所示，根据本实施形态，氧化剂气体控制装置 303 对于阴极 33 进行氧化剂气体的供给的控制，以使在燃料电池电池组 301 和负载 306 之间的连接断开后，即，
15 停止负载 306 后对阴极 33 供给氧化剂气体，直至经过了所定时间 T_a 。此时，如图 19 (b) 所示，在氧化剂气体供给停止后，对于阴极 33 的氧化剂气体的供给量渐渐减小。

另一方面，如图 19 (c) 所示，控制装置 305 控制燃料气体控制装置 302 的动作，以使在停止负载 306 后对阳极 32 供给燃料气体，直至经过了所定时间 T_c 。此时，如图 19 (d) 所示，在燃料气体供给停止后，对于阳极 32 的燃料气体的供给量渐渐减小。

20 在本实施形态的场合，时间 T_a 和时间 T_c 大致相同。为此，在负载 306 停止后，对于阴极 33 的氧化剂气体的供给和对于阳极 32 的燃料气体的供给所进行的时间大致相等。

在如上所述地进行氧化剂气体及燃料气体的供给的场合，如图 19 (e) 所示，单体电池 31 的电压在负载 306 停止时，从负载 306 启动时的电压 V_1 (0.7-0.75V) 瞬时上升
25 为开路电压 V_2 (超过 0.9V)。以后，单体电池 31 的电压在时间 T_v 期间，维持开路电压 V_2 的值。而在停止氧化剂和燃料气体的供给后，单体电池 31 的电压逐渐下降，最终成为 0-0.2V 左右的电压 V_3 。

此时阴极 33 的电位如图 19 (f) 所示，与单体电池 31 的电压同样变化。即，单体电池 31 的电压在负载 306 停止时，从负载 306 启动时的电位 V_{c1} (0.7-0.75V) 瞬时上升
30 为开路电位 V_{c2} (超过 0.9V)。以后，阴极 33 的电位在时间 T_{vc} 期间，维持开路电压 V_{c2} 的值。而在停止氧化剂和燃料气体的供给后，阴极 33 的电位逐渐下降，最终成为 0-0.2V 左右的电位 V_{c3} 。

藉由如上所述的定时，停止燃料气体和氧化剂气体的供给，可由透过高分子电解质膜的氢离子使各个单体电池 31 中的阴极 33 的电位降低。其结果，在阴极 33 进行氧化

了的Pt的还原及对吸附的氧化物的去除,从而恢复催化剂层的催化剂活性。

如图19(f)所示,在本实施形态中,阴极33的电位仅在时间 T_{vc} 内成为开路电位,因此,发生阴极33的Pt催化剂的溶出、由烧结而产生的催化剂反应面积的减少、Pt的氧化及因吸附氧化物而产生的反应面积的减少等的问题。又,如前所述,游离基类高浓度发生,燃料电池电池组301所具有的高分子电解质膜发生分解。

然而,藉由确定上述时间 T_c 及 T_a ,以使时间 T_{vc} 尽可能地短,由此,可使Pt催化剂的劣化、高分子电解质膜的分解得到抑制。依据Pt的溶出速度、阴极33的厚度等,时间 T_v 的长短不一,但 T_v 通常在10分钟以内的范围,较好的是1分钟以内。

在本实施形态中,控制装置305控制上述时间 T_c 及 T_a ,以使单体电池31的电压在0.9V以上的时间 T_v 在1分钟以内。这样,同样时间 T_{vc} 在10分钟以内。这样可以有效抑制Pt催化剂的劣化和高分子电解质的分解。

根据本实施形态,在经过时间 T_v 后,控制装置305控制不活泼气体控制装置308动作,用不活泼气体对各个单体电池31的阳极32进行净化。藉由如此的净化,可以防止Pt的氧化,且可使燃料电池电池组301安全地停止。

又,在本实施形态中,是使用氮等不活泼气体对阳极32进行净化(净洗)的,但不限于此,也可使用如烃类气体或还原剂进行净化。

实施形态2

本发明的实施形态2的燃料电池系统系在负载停止之后,燃料气体的供给时间大于氧化剂气体的供给时间,由此可避免燃料电池的劣化。

这里,本发明的实施形态的燃料电池系统的结构在如同实施形态1的场合,省略说明。以下,参照图18,就本发明的实施形态的燃料电池系统的燃料电池电池组301停止发电时,停止氧化剂气体和燃料气体的供给的定时作一说明。

图20为燃料电池电池组301停止发电时,本发明实施形态2的燃料电池系统的动作表示的定时图表。图20中的(a)-(f)如同图19中的(a)-(f)。

如图20(a)所示,根据本实施形态,控制装置305对氧化剂气体控制装置303的动作进行控制,以使在燃料电池电池组301与负载306之间的连接断开后,即,停止负载306后对阴极33供给氧化剂气体,直至经过了所定时间 T_c 。此时,如图20(b)所示,在氧化剂气体供给停止后,对于阴极33的氧化剂气体的供给量渐渐减小。

另一方面,如图20(c)所示,控制装置305控制燃料气体控制装置302的动作,以使在停止负载306后对阳极32供给燃料气体,直至经过了所定时间 T_a 。此时,如图20(d)所示,在燃料气体供给停止后,对于阳极32的燃料气体的供给量渐渐减小。

在本实施形态的场合,时间 T_a 比时间 T_c 长。即,在负载306停止后,可在经过时间 T_c 后,停止对于阴极33的氧化剂气体的供给,然后,在经过时间 T_a 后,停止对于

阳极 32 的燃料气体的供给。由此，在时间 T_a 减去时间 T_c 的期间 ($T_a - T_c$) 内，仅对阳极 32 进行气体的供给。

在如上所述进行氧化剂气体及燃料气体的供给的场合，如图 20 (e) 所示，单体电池 31 的电压在负载 306 停止时，从负载 306 启动时的电压 V_1 (0.7-0.75V) 瞬时上升为开路电压 V_2 (超过 0.9V)。以后，单体电池 31 的电压在时间 T_v 期间，维持开路电压 V_2 的值。而在停止氧化剂气体的供给后，单体电池 31 的电压逐渐下降，最终成为 0-0.2V 左右的电压 V_3 。

此时阴极 33 的电位如图 20 (f) 所示，与单体电池 31 的电压同样变化。即，阴极 33 的电压在负载 306 停止时，从负载 306 启动时的电位 V_{c1} (0.7-0.75V) 瞬时上升为开路电位 V_{c2} (超过 0.9V)。以后，阴极 33 的电位在时间 T_{vc} 期间，维持开路电压 V_{c2} 的值。而在停止氧化剂气体的供给后，阴极 33 的电位逐渐下降，最终成为 0-0.2V 左右的电位 V_{c3} 。

藉由如上所述的定时，停止燃料气体和氧化剂气体的供给，如同实施形态 1，可由透过高分子电解质膜的氢离子使各个单体电池 31 中的阴极 33 的电位降低。其结果，在阴极 33 进行氧化了的 Pt 的还原及对吸附的氧化物的去除，催化剂层的催化剂活性恢复。

根据本实施形态，在经过时间 T_v 后各个单体电池 31 电压的降低和在经过时间 T_v 后阴极 33 的电位的降低，比实施形态 1 中进行得更快。这是因为，在本实施形态的场合，氧化剂气体的供给停止后燃料气体的供给仍继续，燃料气体中的氢浓度得以保持。而氢离子通过高分子电解质膜的扩散、透过的速度较实施形态 1 中为高，其结果，阴极 33 的电位降低加快。

又，确定时间 T_v 和 T_a ，以使 T_v 尽可能短，具体地在 1 分钟以内，由此，可如同实施形态 1，抑制 Pt 催化剂的劣化和高分子电解质的分解。

又，对阳极 32 用不活泼气体进行净化，则如同实施形态 1。

25 实施形态 3

本发明的实施形态 3 的燃料电池系统，在负载停止之后，氧化剂气体的供给时间大于燃料气体的供给时间，由此可避免燃料电池的劣化。

这里，本发明的实施形态的燃料电池系统的结构如同实施形态 1，省略说明。以下，参照图 18，说明本发明的实施形态的燃料电池系统的燃料电池电池组 301 停止发电时，停止氧化剂气体和燃料气体的供给的定时作一说明。

图 21 为燃料电池电池组 301 停止发电时，本发明实施形态 3 的燃料电池系统的动作表示的定时图表。图 21 中的 (a) - (f) 如同图 19 中的 (a) - (f)。

如图 21 (a) 所示，根据本实施形态，控制装置 305 对氧化剂气体控制装置 303 的动作进行控制，以使在燃料电池电池组 301 和负载 306 之间的连接断开后，即，停止负

载 306 后对阴极 33 供给氧化剂气体，直至经过了所定时间 T_c 。此时，如图 21 (b) 所示，在氧化剂气体供给停止后，对于阴极 33 的氧化剂气体的供给量渐渐减小。

另一方面，如图 21 (c) 所示，控制装置 305 控制燃料气体控制装置 302 的动作，以使在停止负载 306 后对阳极 32 供给燃料气体，直至经过了所定时间 T_a 。此时，如图 21 (d) 所示，在燃料气体供给停止后，对于阳极 32 的燃料气体的供给量渐渐减小。

在本实施形态的场合，时间 T_c 比时间 T_a 长。即，在负载 306 停止后，可在经时间 T_a 后，停止对于阳极 32 的燃料气体的供给，然后，在经过时间 T_c 后，停止对于阴极 33 的氧化剂气体的供给。由此，仅在时间 T_c 减去时间 T_a 的期间 ($T_c - T_a$) 内，仅对阴极 33 进行气体的供给。

在如上所述地进行氧化剂气体及燃料气体的供给的场合，如图 21 (e) 所示，单体电池 31 的电压在负载 306 停止时，从负载 306 启动时的电压 V_1 (0.7-0.75V) 瞬时上升为开路电压 V_2 (超过 0.9V)。以后，单体电池 31 的电压在时间 T_v 期间，维持开路电压 V_2 的值。而在停止燃料气体的供给后，单体电池 31 的电压逐渐下降，最终成为 0-0.2V 左右的电压 V_3 。

此时阴极 33 的电位如图 21 (f) 所示，在负载 306 停止时，从负载 306 启动时的电位 V_{c1} (0.7-0.75V) 瞬时上升为开路电位 V_{c2} (超过 0.9V)。以后，由于继续对于阴极 33 的氧化剂气体的供给，阴极 33 的电位维持开路电压 V_{c2} 的值。

又，如图 21 (e) 所示，经过时间 T_v 后各个单体电池 31 电压的降低是因为伴随燃料气体的氢浓度的降低阳极 32 的电位上升所致。此时，单体电池 31 的电位的降低比较实施形态 1 和实施形态 2 进行得较为缓慢。

在本实施形态中，确定上述时间 T_v 和 T_a ，以使 T_v 尽可能短，具体地在 1 分钟以内，由此，可抑制 Pt 催化剂的劣化和高分子电解质膜的分解。

又，对阳极 32 用不活泼气体进行净化，则如同实施形态 1。

25 实施形态 4

本发明的实施形态 1-3 的燃料电池系统是在负载停止之后，停止燃料气体及氧化剂气体的供给。与此相对，本发明的实施形态 4 的燃料电池系统是在负载刚停止之前，停止氧化剂气体及燃料气体的供给，由此可避免燃料电池的劣化。

这里，本发明的实施形态的燃料电池系统的结构如同实施形态 1 的场合，省略说明。以下，参照图 18，就本发明的实施形态的燃料电池系统的燃料电池电池组 301 停止发电时，停止氧化剂气体和燃料气体的供给的定时作一说明。

图 22 为燃料电池电池组 301 停止发电时，本发明实施形态 4 的燃料电池系统的动作表示的定时图表。图 22 中的 (a) - (f) 如同图 19 中的 (a) - (f)。

如图 22 (a) 所示，根据本实施形态，控制装置 305 对氧化剂气体控制装置 303 的

动作进行控制,以使在燃料电池电池组 301 和负载 306 之间的连接刚被断开之前(较好的是 1 分钟以内),即,刚停止负载 306 之前,停止对阴极 33 供给氧化剂气体。此时,如图 22(b)所示,在氧化剂气体供给停止后,对于阴极 33 的氧化剂气体的供给量渐渐减小。

5 同样,如图 22(c)所示,控制装置 305 控制燃料气体控制装置 302 的动作,以在刚停止负载 306 之前,停止对阳极 32 供给燃料气体。此时,如图 22(d)所示,在燃料气体供给停止后,对于阳极 32 的燃料气体的供给量渐渐减小。

在氧化剂气体和燃料气体的供给停止后,控制装置 305 断开燃料电池电池组 301 和负载 306 之间的连接。

10 在如上所述地进行氧化剂气体及燃料气体的供给的场合,如图 22(e)所示,单体电池 31 的电压在负载 306 停止时,从负载 306 启动时的电压 V_1 (0.7-0.75V) 瞬时上升为电压 V_4 (低于开路电压 V_2 (超过 0.9V))。以后,单体电池 31 的电压逐渐下降,最终成为 0-0.2V 左右的电压 V_3 。

此时阴极 33 的电位如图 22(f)所示,与单体电池 31 的电压同样变化。即,在负载 15 306 停止时,从负载 306 启动时的电位 V_{c1} (0.7-0.75V) 瞬时上升为电位 V_{c4} (低于开路电位 V_{c2} (超过 0.9V))。以后,阴极 33 的电位逐渐降低,最终成为 0-0.2V 左右的电压 V_{c3} 。

如同实施形态 1,藉由上述的定时停止燃料气体及氧化剂气体的供给,可以由透过高分子电解质膜的氢离子,降低每个单体电池 31 中的阴极 33 的电位。其结果,在阴极 33 20 中进行氧化了的 Pt 的还原及吸附的氧化物的去除,催化剂层的催化剂特性恢复。

又,对阳极 32 由不活泼气体进行的净化与实施形态 1 相同。

本实施形态的燃料电池系统在负载 306 停止时,较好的是进行下述动作。在图 22 中,显示了图 22(e)的负载 306 停止时单体电池 31 的电压变化部分的放大图。如该放大图所示,单体电池 31 的电压在停止对于阴极 33 的氧化剂气体的供给之后,从电压 V_1 25 降低。在此状态下,负载仍在继续,则超越电极的极限电流,单体电池 31 因流出的电流而遭破坏。因此,在单体电池 31 电压达到所定电压 V_5 时,控制装置 305 断开负载 306 和燃料电池电池组 301 之间的连接。其后,单体电池 31 的电压立即恢复,但达到 0.9V 以上时,则又发生前面所述的问题。所以,单体电池 31 的电压达到电压 V_4 时,控制装置 305 连接负载 306 和燃料电池电池组 301。

30 其结果,单体电池 31 电压下降。再度达到电压 V_5 时,控制装置 305 断开负载 306 和燃料电池电池组 301 的之间的连接。

当反复进行上述动作数次后,单体电池 31 的电压达不到 V_4 ,负载 306 和燃料电池电池组 301 之间就一直断开状态。

藉由上述动作,可以防止刚成为开路后的单体电池 31 的电压大于电压 V_4 ,可以抑

制由阴极 33 的电位上升而导致的 Pt 的溶出。

实施形态 5

本发明的实施形态 5 的燃料电池系统是在刚停止负载之前（较好的是停止负载之前
5 1 分钟内以内），停止氧化剂气体的供给，由此可避免燃料电池的劣化。

这里，本发明的实施形态的燃料电池系统的结构如同实施形态 1 的场合，省略说明。
以下，参照图 18，就本发明的实施形态的燃料电池系统的燃料电池电池组 301 停止发电
时，停止氧化剂气体和燃料气体的供给的定时作一说明。

图 23 为燃料电池电池组 301 停止发电时，本发明实施形态 5 的燃料电池系统的动作
10 表示的定时图表。图 23 中的 (a) - (f) 如同图 19 中的 (a) - (f)。

如图 23 (a) 所示，根据本实施形态，控制装置 305 对氧化剂气体控制装置 303 的
动作进行控制，以使在燃料电池电池组 301 和负载 306 之间的连接刚断开之前，即，刚
停止负载 306 之前，停止对阴极 33 供给氧化剂气体。此时，如图 23 (b) 所示，在氧化
剂气体供给停止后，对于阴极 33 的氧化剂气体的供给量渐渐减小。

另一方面，如图 23 (c) 所示，控制装置 305 控制燃料气体控制装置 302 的动作，
15 以在停止负载 306 之后，停止对阳极 32 供给燃料气体。此时，如图 23 (d) 所示，在燃
料气体供给停止后，对于阳极 32 的燃料气体的供给量渐渐减小。

在如上所述地进行氧化剂气体及燃料气体的供给的场合，如图 23 (e) 所示，单体
电池 31 的电压在负载 306 停止时，从负载 306 启动时的电压 V_1 (0.7-0.75V) 瞬时上升
20 为电压 V_4 (低于开路电压 V_2 (超过 0.9V))。以后，单体电池 31 的电压逐渐下降，最终
成为 0-0.2V 左右的电压 V_3 。

此时阴极 33 的电位如图 23 (f) 所示，与单体电池 31 的电压同样变化。即，在负
载 306 停止时，从负载 306 启动时的电位 V_{c1} (0.7-0.75V) 瞬时上升为电位 V_{c4} (低于
开路电位 V_{c2} (超过 0.9V))。以后，阴极 33 的电位逐渐下降，最终成为 0-0.2V 左右
25 的电压 V_{c3} 。

如同实施形态 1，藉由上述的定时停止燃料气体及氧化剂气体的供给，可以由透过高
分子电解质膜的氢离子，降低每个单体电池 31 中的阴极 33 的电位。其结果，在阴极 33
中进行氧化了的 Pt 的还原及吸附的氧化物的去除，恢复催化剂层的催化剂特性。

根据本实施形态，单体电池 31 电压的降低和阴极 33 的电位的降低，比实施形态 4
30 中进行得更快。这是因为，在本实施形态的场合，氧化剂气体的供给停止后燃料气体的
供给仍继续，燃料气体中的氢浓度得以保持。所以，而氢离子通过高分子电解质膜的扩
散、透过的速度较实施形态 4 中为高，其结果，阴极 33 的电位降低加快。

又，为防止刚成为开路后的单体电池 31 电压大于电压 V_4 ，反复进行负载 306 和燃
料电池电池组 301 之间的连接/断开，这也和实施形态 4 的场合相同。

又，对阳极 32 用不活泼气体进行的净化，则如同实施形态 1。

实施形态 6

本发明的实施形态 6 的燃料电池系统是在刚停止负载之前，停止燃料气体的供给，
5 由此可避免燃料电池的劣化。

这里，本发明的实施形态的燃料电池系统的结构如同实施形态 1 的场合，省略说明。
以下，参照图 18，就本发明的实施形态的燃料电池系统的燃料电池电池组 301 停止发电
时，停止氧化剂气体和燃料气体的供给的定时作一说明。

图 24 为燃料电池电池组 301 停止发电时，本发明实施形态 6 的燃料电池系统的动作
10 表示的定时图表。图 24 中的 (a) - (f) 如同图 19 中的 (a) - (f)。

如图 24 (a) 所示，根据本实施形态，控制装置 305 对氧化剂气体控制装置 303 的
动作进行控制，以使在燃料电池电池组 301 和负载 306 之间断开后，即，停止负载 306
后，在所定时间内继续对阴极 33 供给氧化剂气体。此时，如图 24 (b) 所示，在氧化剂
15 气体供给停止后，对于阴极 33 的氧化剂气体的供给量渐渐减小。

另一方面，如图 24 (c) 所示，控制装置 305 控制燃料气体控制装置 302 的动作，
以使在燃料电池电池组 301 和负载 306 之间的连接刚断开之前，即，刚停止负载 306 之
前，停止对阳极 32 供给燃料气体。此时，如图 24 (d) 所示，在燃料气体供给停止后，
对于阳极 32 的燃料气体的供给量渐渐减小。

在如上所述地进行氧化剂气体及燃料气体的供给的场合，如图 24 (e) 所示，单体
20 电池 31 的电压在负载 306 停止时，从负载 306 启动时的电压 $V1$ ($0.7-0.75V$) 瞬时上升
为电压 $V4$ (低于开路电压 $V2$ (超过 $0.9V$))。以后，单体电池 31 的电压逐渐下降，最终
成为 $0-0.2V$ 左右的电压 $V3$ 。

此时阴极 33 的电位如图 24 (f) 所示，在负载 306 停止时，从负载 306 启动时的电
25 位 $Vc1$ ($0.7-0.75V$) 瞬时上升为电位 $Vc4$ (低于开路电位 $Vc2$ (超过 $0.9V$))。以后，由
于继续对阴极 33 供给氧化剂气体，阴极 33 的电位维持 $Vc4$ 的值。

又如图 24 (e) 所示，负载 306 停止之后单体电池 31 的电压降低是因为，伴随燃料
气体的氢浓度的降低，阳极 32 的电位上升的缘故。此时，单体电池 31 电压的降低，比
实施形态 4 及实施形态 5 中进行得更缓慢。

又，为防止刚成为开路后的单体电池 31 电压大于电压 $V4$ ，反复进行负载 306 和燃
30 料电池电池组 301 之间的连接/断开，这也和实施形态 4 的场合相同。

又，对阳极 32 用不活泼气体进行的净化，则如同实施形态 1。

评价试验

为对上述各个实施形态的燃料电池系统的工作方法进行评价，如下所述制得燃料电

池电池组，使用该燃料电池电池组进行试验。以下，参照附图 19，进行说明。

首先，将作为炭粉末的乙炔炭黑（电气化学工业株式会社制的电化炭黑，粒径 35nm）与聚四氟乙烯（PTFE）的水性分散液（大金工业株式会社制的 D1）混合，配制含有 PTFE 的干燥重量为 20% 重量的憎水油墨。将该油墨涂布于成为气体扩散层的基体材料的碳纸（东来株式会社制的 TGPH060H）上，浸渍，使用热风干燥机进行 300℃ 的热处理，藉此形成厚约 200 μm 的气体扩散层。

另一方面，将在作为炭粉末的 Ketjenblack（Ketjen Black 国际株式会社制的 Ketjen 炭黑 EC，粒径 30nm）上载持 Pt 催化剂得到的催化剂体（重量 50%Pt）66 重量份，与作为氢离子传导材料和粘结材料的全氟磺酸离聚物（美国 Aldrich 化学公司制重量 5% 的 Nafion 分散液）33 重量份（高分子干燥重量）混合，所得到的混合物成形，藉此形成厚约 10-20 μm 的催化剂层。

将上述得到的气体扩散层和催化剂层接合于高分子电解质膜（美国杜邦公司制的 Mafion112 膜）的二面，作成如图 15 所示的相同结构的 MEA。这里，配置于高分子电解质膜一侧的气体扩散层及催化剂层构成的电极成为阳极 32，配置于高分子电解质膜另一侧的气体扩散层及催化剂层构成的电极成为阴极 33。

其次，在如上所述制得的 MEA 的高分子电解质膜外周部接合橡胶制的气密垫板，形成用于流通冷却水、燃料气体及氧化剂气体的歧管孔。

又，导电性隔离板由浸渍苯酚树脂得到的黑铅版作成，其具有 20cm × 32cm × 1.3mm 的外形尺寸，且在其上形成深为 0.5mm 的气体通道及冷却水通道。使用二块所述隔离板，在 MEA 的一面上重合形成有氧化剂气体通道的隔离板，在另一面上重合形成燃料气体通道的隔离板，得到单体电池。

在隔离板的 MEA 侧相反的一侧面上形成作为冷却水通道的沟槽。层叠 2 个单体电池，藉此，得到结构为冷却水流经 MEA 间的结构的 2 个单体电池组成的单体电池层叠体。反复进行该模式，得到层叠有 50 个单体电池的单体电池层叠体 301。此时，在单体电池层叠体 301 的二端部配置不锈钢制的集电板、电绝缘材料制的绝缘板及端板，其整体由紧固杆固定。此时的紧固压为单位面积的隔离板为 10kgf/cm²。

使用如上制得的燃料电池电池组 301，进行如下所述的评价试验。

首先，燃料气体控制装置 302 将藉由改性器对原料气体的 13A 气体进行改性后得到的燃料气体供给阳极 32，氧化剂气体控制装置 303 将作为氧化剂气体的空气供给阴极 33。燃料电池的电池组 301 的电池温度设定在 70℃，燃料气体利用率（Uf）设定在 75%，空气利用率（Uo）设定在 40% 的条件下，进行放电试验。又，燃料气体及空气分别加湿至具有 65℃ 及 70℃ 的露点。

图 25 及图 26 所示为评价试验中的单体电池 31 的电压变化图表。在图 25 的期间 A，在分别连续供给燃料气体至阳极 32，供给空气至阴极 33 的状态下，以连续负载的电流

密度 $200\text{mA}/\text{cm}^2$ ，使燃料电池电池组 301 进行发电。在负载 306 和燃料电池电池组 301 之间连接的状态下的单体电池 31 的电压约为 0.76V 。在期间 A 中，对燃料电池电池组 301 生成的水及排出水进行离子分析。氟离子在 $0.2\ \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{日}$ 以下。由此，可以明白，未发生高分子电解质的分解。

5 在图 25 的期间 B，实施本发明的实施形态 3 的工作方法。通电时间为 30 分钟，单体电池 31 的电压成为开路电压的时间 T_v 设定为 2 分钟，经过时间 T_v 后用与燃料气体同样进行加湿的氮净化约 10 分钟，其后再度通电。同时，对阴极 33 连续的供给空气。反复进行上述一系列动作，结果，单体电池 31 的电压缓慢下降。在从期间 B 开始约 120 小时之后的期间 B 的终了时，单体电池 31 的电压降低至 0.735V 。每进行上述一次的系列动作，单体电池 31 的电压下降率为 $50 - 100\ \mu\text{V}/\text{次}$ 。

如上所述，在期间 B，单体电池 31 的电压之所以下降，可以认为是，由于阴极 33 的 Pt 的氧化及氧化吸附物的蓄积导致反应面积减少等，使燃料电池电池组 301 的性能劣化的缘故。

15 又，在期间 B，对燃料电池电池组 301 生成的水及排出水进行离子分析。氟离子约为 $1\ \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{日}$ 。由此，可以明白，发生了高分子电解质的分解。

然而，实施将实施一系列动作中的时间 T_v 定为 0.5 分钟的另一试验，则每进行上述一次的系列动作，单体电池 31 的电压下降率为 $15\ \mu\text{V}/\text{次}$ ，检测到的氟离子量为 $0.5\ \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{日}$ 以下。由此，藉由将时间 T_v 缩短为 1 分钟以内，可获得抑制 Pt 的氧化、氧化物的吸附及高分子电解质的分解的效果。

20 又，在另一试验中，检测单体电池 31 电压成为开路电压的时间和电压下降的关系，则得到如图 27 所示的结果。在图 27 中，P 及 R 分别表示以连续负载的电流密度 $200\text{mA}/\text{cm}^2$ ，进行燃料电池组 301 的发电期间，Q 表示单体电池 31 电压成为开路电压的期间。

25 又，在期间 P 及期间 R，单体电池 31 电压降低至所定值时，藉由下述实施形态 7 中的说明的恢复操作，反复进行使单体电池 31 电压恢复的循环。在图 27 中，作为单体电池 31 恢复后下降至所定值的期间，将紧挨期间 Q 开始之前的期间作为期间 Pa，将同样紧挨期间 Q 结束之后的期间作为期间 Ra。又，在图 27 中，符号 a 表示期间 Pa 中的单体电池 31 的电压平均值和期间 Ra 中的单体电池 31 的电压平均值之差。

如图 27 所示，所示差 a 约为 8.5mV 。期间 Q 约为 71 小时。结果，可以确认，相当于成为开路电压的时间每 1 分钟，单体电池 31 的电压下降 $2\ \mu\text{V}$ 。

30 站在实现具有实用性的燃料电池系统的观点，在燃料电池系统可工作十年左右时，单体电池 31 电压的下降较好的是，控制在相对单体电池 31 的初始电压的 10% 以下程度。因此，较好的是，在单体电池 31 的初始电压在例如 750mV 的场合，可以抑制单体电池 31 的电压下降在 10% 以下程度，即，可以抑制在 75mV 以内。

可是，十年间，须每日启动一次燃料电池系统的场合，燃料电池的启动、停止约为

3650次。为此,例如,单体电池31的电压成为开路电压的时间作为10分钟,则有 $2(\mu\text{V}/\text{分}) \times 10(\text{分}) \times 3650(\text{次}) = 73\text{mV}$ 的单体电池31的电压下降。因此,如前所述,将单体电池31的初始电压设定750mV的场合,为抑制单体电池31电压下降的在10%以下程度,即,抑制在75mV以内,单体电池31电压成为开路电压的时间应在10分钟之内。

图25中的期间C,实行如图期间A的工作方法。其结果,可以维持期间B终了时的单体电池31的电压。

在图25中的期间D,实行本发明的实施形态5的工作方法。如图22(e)所示的电压V4和V5分别设定为0.9V和0.5V。通电时间持续进行30分钟,在负载306刚停止之前,停止对阴极33的空气的供给。其后,在单体电池31电压达到电压V3(0.2V)时,用与燃料气体同样加湿的氮净化约10分钟之后,开始燃料气体和空气的供给,在单体电池31电压达到V4(0.9V)时,再度通电。作为重复进行所述一系列动作约80小时的结果,单体电池31的电压维持在0.77V。

如此,在期间D,之所以可以维持单体电池31的电压在较高值,可以认为是,不仅由于可以防止单体电池31的电压大于0.9V,从而Pt的氧化及氧化物的吸附被抑制,而且由于阴极33电位降低至0.2V附近,从而即便是吸附的少量的氧化物可被还原除去的缘故。

又,在期间D中,对燃料电池电池组301生成的水及排出水进行离子分析。氟离子约为 $0.2\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{日}$ 以下。由此,可以明白,高分子电解质的分解受到抑制。

在图25中的期间E,实行如同期间A的工作方法。其结果,在期间E,单体电池31的电压缓慢下降。这可以认为是因为以下原因,第一,在进行反复通电和净化的场合和连续通电的场合,因高分子电解质膜的含水率发生差别,电极的湿润状态降低,由此,使单体电池31的电压下降。另外,第二,即使在连续通电的场合,由于发生氧化物对于Pt催化剂的吸附,缓缓过渡至连续通电场合时的平衡的吸附状态,由此,使单体电池31的电压下降。

如上所述的单体电池31的电压下降继续一会儿,单体电池31电压在从箭头F所示的地方约0.74V稳定。

又,在图25所示期间G,实施本发明实施形态5的工作方法,并使如图22(e)所示电压V4在0.85-0.92V范围内变化。其结果,如同期间D的场合,单体电池31的电压维持在0.77V。其后,期间H实施如同期间E的工作,其结果,单体电池31的电压缓慢降低。如同箭头符号F的场合,单体电池31电压在从箭头I所示的地方约0.74V稳定。

又,在期间G,对燃料电池电池组301生成的水及排出水进行离子分析。氟离子约为 $0.2\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{日}$ 以下。由此,可以明白,高分子电解质的分解受到抑制。

如此，反复进行燃料电池电池组 301 的启动停止，实施本发明的实施形态 5 的工作方法，可以防止燃料电池电池组 301 的劣化。

又，分别在图 26 所示期间 J，实行如同图 25 中的期间 D 的工作方法，及在图 26 所示期间 K，实行如同图 25 中的期间 E 的工作方法。其结果，在期间 J 的场合，单体电池 31 的电压维持在 0.77V。其后，在期间 K，单体电池 31 的电压缓慢降低，单体电池 31 电压在从箭头 L 所示的地方约 0.74V 稳定。

又，在图 26 所示期间 M，除把如图 22 (e) 所示电压 V4 设定在 0.95V 之外，其它如同期间 D 的工作方法，在图 26 所示期间 N，实施如图 25 中的期间 E 的工作方法。其结果，在期间 M 的场合，单体电池 31 的电压约维持在约 0.76V。其后，在期间 N，单体电池 31 的电压缓慢降低。单体电池 31 电压在从箭头 O 所示的地方约 0.73V 稳定。

如此，与期间 J 相比，期间 M 时的单体电池 31 的电压要低 0.01V。同样，与箭头 L 相比，箭头 O 的单体电池 31 的电压要低 0.01V。其试验结果表明，在将图 23 (e) 所示电压 V4 设定在开路电压附近的值 0.95V 时，燃料电池电池组 301 有劣化的倾向。

发明效果

根据本发明的燃料电池系统的工作方法及燃料电池系统，所述燃料电池系统可以在燃料电池反复处于发电状态和非发电状态时避免燃料电池劣化，特别适用于启动频繁的汽车用燃料电池系统，及需每日启动的燃料电池系统等。

以下，参照附图，说明本发明的实施方式。

实施形态 7

图 29 所示为本发明的实施形态 7 的燃料电池系统的结构一例的方框图。在图 29 中，301 表示燃料电池的电池组。该燃料电池电池组 301 由层叠多个单体电池 31、31……构成。各个单体电池 31 具有一对电极，阳极 32 和阴极 33，串联连接。

燃料电池电池组 301 的结构如同通常的高分子电解质型的燃料电池组。因此，阳极 32 和阴极 33 之间配置有高分子电解质膜。又，阳极 32 和阴极 33 均由气体扩散层及催化剂层构成，催化剂层包括 Pt 催化剂。

燃料电池电池组 301 与负载 306 及用于对各个单体电池 31 的电压进行检测的单体电池电压检测装置 304 连接。又，燃料电池电池组 301 与如下所述用于控制阴极 33 的电位的外部电源 307 连接。

各个单体电池 31 的阳极 32 与用于控制燃料气体供给的燃料气体控制装置 302 连接。另一方面，各个单体电池 31 的阴极 33 与用于控制氧化剂气体供给的氧化剂气体控制装置 303 连接。

上述燃料气体控制装置 302、氧化剂气体控制装置 303、单体电池电压检测装置 304、负载 306、及外部电源 307 与控制装置 305 连接。

控制装置 305 为以适当的定时开始/停止燃料气体的供给,对燃料气体控制装置 302 的动作进行控制。同样,为以适当的定时开始/停止氧化剂气体的供给,控制装置 305 对氧化剂气体控制装置 303 的动作进行控制。

又,控制装置 305 从单体电池电压检测装置 304 接受显示由单体电池电压检测装置 304 检测的各单体电池 31 的电压信号,并基于该接受的信号所显示的各个单体电池 31 的电压,如下所述地对外部电源 307 的动作进行控制。

再者,控制装置 305 监视负载 306 的状态,与其状态相应地,控制燃料气体控制装置 302 及氧化剂气体控制装置 303 等装置的动作。

上述的系统结构如下所述,系在控制阴极 33 的电位时,对燃料电池的电池组 301 的整体进行控制的举例。但也可如下所述地,形成对各个单体电池电压可进行控制的结构。

图 30 所示为本发明的实施形态 7 的燃料电池系统的结构其他例的方框图。如图 30 所示,单体电池电压检测装置 304 与构成燃料电池电池组 301 的各个单体电池 31 连接。外部电源 307 设置与各个单体电池 31 相应的数目,各个外部电源 307 分别和各个单体 15 电池 31 连接。

如图 29 所示,在构成对燃料电池电池组 301 整体电压进行控制的系统的场合,其优点是,不必将单体电池电压检测装置 304 和各个单体电池 31 连接,且外部电源 307 使用一个即够,系统的结构可以简单。然而,缺点是,在各个单体电池 31 之间的电阻值不均一的场合,无法正确地控制各单体电池 31 的电压。

另一方面,如图 30 所示,在可以控制各个单体电池 31 的电压的系统结构的场合,单体电池电压检测装置 304 必须连接于各个单体电池 31,而且,外部电源 307 须设置多个等等,具有系统结构复杂的缺点。然而,由于可以更高精度地控制各个单体电池 31 的电压,因此,可以如下所述地,期待提高各个单体电池的耐久性。

上述系统结构可以根据所要求的耐久性及其成本等要求作相应的选择。

以下,就上述结构的本实施形态的燃料电池系统中,使燃料电池电池组 301 停止发电时的顺序作一说明。

如前所述,本实施形态的燃料电池系统所具备的控制装置 305 监视负载 306 的状态。而在检测出负载 306 停止时,为使燃料电池电池组 301 停止发电,进行如下的处理。

图 31 所示为燃料电池电池组 301 停止发电时,本发明实施形态的燃料电池系统的控制装置 305 的处理顺序的流程图。首先,控制装置 305 对氧化剂气体控制装置 303 的工作进行控制(S101),以停止氧化剂气体对阴极 33 的供给。其结果,氧化剂气体无法供给至每个单体电池 31 的阴极 33。

在此状态下,控制装置 305 与燃料电池电池组 301 发电时一样,对燃料气体控制装置 302 进行控制,对阳极 32 进行燃料气体的供给。由此,可保持燃料电池电池组 301

发电时的阳极 32 的电位。

如上所述，燃料电池发电时，阳极电位成为近于 SHE 的值。具体地说，例如，在燃料电池中流经 $0.2\text{A}/\text{cm}^2$ 的电流时，阳极相对 SHE 成为约为 10-20mV 极化的状态。从而，如上所述地，在燃料电池电池组 301 停止发电时，也可藉由对阳极 32 供给燃料气体，
5 将阳极 32 的电位保持在近于 SHE 的值。

作为阳极 32 中的催化剂使用 Pt-Ru (钌) 合金时，若阳极 32 的电位上升，从 Pt-Ru (钌) 合金氧化溶出 Ru，发生燃料电池电池组 301 的劣化。但根据本实施形态，由于保持阳极 32 在低电位，所以，可以避免这种劣化。

又，根据本实施形态，控制装置 305 控制燃料气体控制装置 302 的工作，以对阳极
10 32 进行持续的燃料气体的供给。但是，由于只要维持阳极 32 对燃料气体的暴露状态即可，因此，可以在连接阳极 32 和燃料气体控制装置 302 的配管上设置可开闭控制控制装置 305 的阀，由控制装置 305 适当定时关闭该阀，藉此，实现对燃料气体的封闭。

为防止由于阳极 32 内的气体组成变化而导致阳极 32 的电位变化，较好的是，对阳极 32 持续供给燃料气体。但在燃料电池电池组 301 不发电的状态下，对阳极 32 供给燃料气体，将无谓消耗燃料气体。在如前所述进行燃料气体的封闭的场合，泄漏至阴极 33
15 一侧的氢由于外部电源施加的电压返回至阳极侧，因此，阳极 32 内的气体组成变化较小。

其次，控制装置 305 控制外部电源 307，使在阳极 32 和阴极 33 之间施加 0.6V 以上、0.8V 以下的电压 (S102)。其结果，各个单体电池的阴极 33 的电位相对 SHE 成为约 0.6V
20 以上、0.8V 以下。此时，由于氧化剂气体对阴极 33 的供给停止，阴极 33 内的氧被消耗后，用以保持阴极 33 电位的流过的电流小。

控制装置 305 在燃料电池电池组 301 开始发电之前，基于输出自单体电池电压检测装置 304 的信号，控制外部电源 307，以使各个单体电池的阴极 33 的电位相对 SHE 成为约 0.6V 以上、0.8V 以下。

藉由对控制装置 305 进行如上所述的处理，在燃料电池电池组 301 停止发电期间，
25 可以保持各个单体电池的阴极 33 的电位相对 SHE 成为约 0.6V 以上、0.8V 以下。其结果，因为可以避免阴极 33 的 Pt 的反复氧化还原，可以防止 Pt 催化剂的劣化。

实施例 10

以下，参照附图 29 及附图 30，说明实施例 10。

30 作为实施例 10，如下所述地制作燃料电池电池组 301。

将作为炭粉末的乙炔炭黑 (电气化学工业株式会社制的电化炭黑，粒径 35nm) 与聚四氟乙烯 (PTFE) 的水性分散液 (大金工业株式会社制的 D1) 混合，配制含有 PTFE 的干燥重量为 20% 重量的憎水油墨。将该油墨涂布于成为气体扩散层的基体材料的碳纸 (东来株式会社制的 TGPH060H) 上，浸渍，使用热风干燥机进行 300℃ 的热处理，藉此

形成厚约 200 μm 的气体扩散层。

另一方面,将在作为炭粉末的 Ketjenblack(Ketjen Black 国际株式会社制的 Ketjen 炭黑 EC, 粒径 30nm) 上载持 Pt 催化剂得到的催化剂体 (重量 50%Pt) 66 重量份, 与作为氢离子传导材料和粘结材料的全氟磺酸离聚物 (美国 Aldrich 化学公司制重量 5% 的 Nafion 分散液) 33 重量份 (高分子干燥重量) 混合, 所得到的混合物成形, 藉此形成厚约 10-20 μm 的催化剂层。

将上述得到的气体扩散层和催化剂层接合于高分子电解质膜 (美国杜邦公司制的 Mafion112 膜) 的二面, 作成如图 1 所示的相同结构的 MEA。这里, 配置于高分子电解质膜一侧的气体扩散层及催化剂层构成的电极成为阳极 32, 配置于高分子电解质膜另一侧的气体扩散层及催化剂层构成的电极成为阴极 33。

其次, 在如上所述制得的 MEA 的高分子电解质膜外周部接合橡胶制的气密垫板, 形成用于流通冷却水、燃料气体及氧化剂气体的歧管孔。

又, 导电性隔板由浸渍苯酚树脂得到的黑铅版作成, 其具有 20cm \times 32cm \times 1.3mm 的外形尺寸, 且在其上形成深为 0.5mm 的气体通道及冷却水通道。使用二块所述隔板, 在 MEA 的一面上重合形成有氧化剂气体通道的隔板, 在另一面上重合形成燃料气体通道的隔板, 得到单体电池。

在隔板的 MEA 侧相反的一侧面上形成作为冷却水通道的沟槽。层叠 2 个单体电池, 藉此, 得到结构为冷却水流经 MEA 间的结构的 2 个单体电池组成的单体电池层叠体。反复进行该模式, 得到层叠有 50 个单体电池的单体电池层叠体 301。此时, 在单体电池层叠体 301 的二端部配置不锈钢制的集电板、电绝缘材料制的绝缘板及端板, 其整体由紧固杆固定。此时的紧固压为单位面积的隔板为 10kgf/cm²。

使用如上制得的燃料电池电池组 301, 进行如下所述的评价试验。

首先, 燃料气体控制装置 302 将藉由改性器对原料气体的 13A 气体进行改性后得到的燃料气体供给阳极 32, 氧化剂气体控制装置 303 将作为氧化剂气体的空气供给阴极 33。燃料电池的电池组 301 的电池温度设定在 70 $^{\circ}\text{C}$, 燃料气体利用率 (U_f) 设定在 75%, 空气利用率 (U_o) 设定在 40%的条件下, 进行放电试验。又, 燃料气体及空气分别加湿至具有 65 $^{\circ}\text{C}$ 及 70 $^{\circ}\text{C}$ 的露点。

在连续供给空气及燃料气体的状态下, 以连续负载的电流密度 200mA/cm², 反复进行燃料电池组 301 的发电状态和非发电状态, 测得发电开始及停止前后的燃料电池电池组 301 的各个单体电池 31 的电压。

图 32 所示为本发明实施例 10 的评价试验中的燃料电池系统工作流程的流程图。首先, 是燃料电池电池组 301 发电, 对用电负载 306 供给 1 小时的电流。其后, 停止负载 306 (S201)。其次, 控制装置 305 对氧化剂气体控制装置 303 的工作进行控制, 以停止对各个单体电池 31 阴极 33 的空气供给 (S202)。此时, 燃料气体对阳极 32 的供给继续。

下一步，用外部电源 307，对阳极 32 和阴极 33 之间施以所定电压，以使阳极 32 和阴极 33 之间的电位差成为所定值 (S203)。

使如前所述的阳极 32 和阴极 33 之间的所定电压维持 1 小时。其结果，燃料电池电池组 301 的温度下降至 40℃。

- 5 其后，使燃料电池电池组 301 的电池温度上升 (S204)，在其电池温度上升至 65℃ 时，控制装置 305 控制氧化剂气体控制装置 303 的工作，使对阴极 33 供给空气 (S205)，开始燃料电池电池组 301 的发电 (S206)。

藉由上述步骤 S201 - S206 的反复进行，使燃料电池电池组反复启动、停止。

- 10 图 33 所示为用于说明单体电池 31 的电压测定时的图表。在图 33 中，纵轴表示单体电池 31 的电压，横轴表示经过时间。如前所述，在燃料电池电池组 301 发电 1 小时后停止发电，其后，在燃料电池电池组 301 的电池温度达到 65℃ 时，开始发电。且如图 33 所示，在其发电开始 30 分钟后测定单体电池 31 的电压。

在图 33 中，A 表示上次测定时和本次测定时的单体电池 31 的电压差的电压下降量。这里，燃料电池电池组 301 每启动、停止一次的电压下降量作为电压劣化率。

- 15 在上述步骤 S203 中，外加于阳极 32 和阴极 33 之间的电压，换言之，单体电池 31 保持的电压设为 0.2V、0.4V、0.6V、0.7V、0.8V、0.9V，反复进行步骤 201 - 206 操作 200 次。其结果得到的单体电池 31 的保持电压和电压劣化率的关系示于表 1。

表 1

保持电压 (V)	0.2	0.4	0.6	0.7	0.8	0.9
电压劣化率 ($\mu\text{V}/\text{次}$)	28	26	9	4	10	150

- 20 从表 1 可明白，单体电池 31 的保持电压大于 0.8V，则在燃料电池电池组 301 的启动、停止前后有大的电压降低。又，此时，由于在阴极 33 上不发生 Pt 的还原，不发生催化剂活性的恢复。因此，由于燃料电池电池组 301 的反复启动、停止，使单体电池 31 的劣化进行下去。

- 25 另一方面，单体电池 31 的保持电压如小于 0.7V，则在燃料电池电池组 301 的启动、停止前后，由于在阴极 33 上发生的 Pt 的还原导致催化剂活性的恢复，因此，燃料电池电池组 301 开始发电后的单体电池 31 的电压立即上升。又，单体电池 31 的保持电压如在 0.6V 以下，则同样的导致催化剂活性的恢复更显著。

- 30 然而，在燃料电池电池组 301 的启动、停止反复进行时，则可确认，其恢复程度慢慢降低。这可以认为是，由于 Pt 的氧化还原反复进行，而导致 Pt 催化剂劣化引起的。为此，在单体电池 31 的保持电压小于 0.6V 时，发生单体电池 31 电压的劣化。

在本实施形态的场合，如前所述，在燃料电池电池组 301 的停止发电时，使用外部电源 307，对阳极 32 和阴极 33 之间施以 0.6V - 0.8V 电压。此时，如上所述的催化剂活

性的恢复比较单体电池 31 的保持电压小于 0.6V 的场合为小,但由于电压劣化率降低至 $10\mu\text{V}/\text{次}$ 以下,可以认为,从长期观点来说,燃料电池电池组 301 的劣化小。

实施形态 8

实施形态 8 的燃料电池发电系统,在燃料电池停止发电的场合,仅在所定时间对阴极电位进行控制,其后,对阳极及阴极用空气进行净化。又,如同以往,在用氮等的不活泼气体进行净化时,需要不活泼气体的气瓶,其问题是,燃料电池系统大型化。但根据本发明的实施形态,用空气进行净化不会发生上述问题。

图 34 所示为本发明的实施形态 8 的燃料电池系统的结构一例的方框图。在图 34 中,401 表示对燃料电池的电池组 301 的电池温度进行检测的温度传感器。温度传感器 401 与控制装置 305 连接。控制装置 305 接受由温度传感器 401 输出的显示燃料电池电池组 301 的电池温度的信号,根据该信号,如下所述,停止对阴极的电位控制的处理,同时,对阳极 32 及阴极 33 用空气进行净化。

图 34 所示的系统结构系在对阴极 33 电位进行控制的场合,对燃料电池电池组 301 整体电压进行控制的举例,但不言而喻,也可如同实施形态 7,作成可对各个单体电池 31 进行控制的系统结构。

又,关于本实施形态的燃料电池系统的其他结构,因与实施形态 7 的情况相同,故在此省略。

在本实施形态的燃料电池系统中,在燃料电池电池组 301 停止发电之后,如同实施形态 7,在对阳极 32 供给燃料气体的同时,使用外部电源 307 对阳极 32 和阴极 33 之间施加所定电压。其后,在本实施形态的燃料电池系统中,在燃料电池电池组 301 的电池温度下降至所定温度之时,对单体电池 31 的阳极 32 和阴极 33 用空气进行净化。

图 35 所示为燃料电池电池组停止发电时,本发明实施形态 8 的燃料电池系统具有的控制装置 305 的处理顺序的流程图。首先,控制装置 305 如同实施形态 7 的场合,控制氧化剂气体控制装置 303 的动作,以使对于阴极 33 的氧化剂气体的供给停止, (S301)。然后,控制装置 305 控制外部电源 307,使在阳极 32 和阴极 33 之间施加 0.6V 以上、0.8V 以下的电压 (S302)。其结果,各个单体电池 31 的阴极 33 的电位相对 SHE 成为约 0.6V 以上、0.8V 以下。

下一步,控制装置 305 基于来自温度传感器 401 的适当定时输出的信号,测定燃料电池电池组 301 的电池温度,判断该电池温度是否达到所定临界值以下 (S303)。

在步骤 303 中,判断燃料电池电池组 301 的电池温度大于所定临界值以上时 (S303 中为 NO),控制装置 305 再次基于来自温度传感器 401 的适当定时输出的信号,实行步骤 S303。另一方面,判断燃料电池电池组 301 的电池温度小于所定临界值以上时 (S303 中为 YES),控制装置 305 控制燃料气体控制装置 302 的动作,停止对于阳极 32 的燃料气体的供给 (S304),并控制外部电源 307 的动作,使对在阳极 32 和阴极 33 之间停止

施加电压 (S305)。

下一步, 控制装置 305 对阳极 32 和阴极 33 进行干燥空气净化 (S306)。藉由上述控制装置 305 对阳极 32 和阴极 33 进行的空气净化, 可使氧和氢反应, 避免燃料电池电池组内部成为负压的事态发生。

5 以下, 就上述临界值应设于何种程度作一说明。如前所述, 藉由将阴极 33 的电位相控制在对 SHE 成为约 0.6V 以上、0.8V 以下的范围, 可以避免阴极 33 的 Pt 的劣化。因此, 对阴极 33 进行电位控制的时间越长越好。

但是, 因为阴极 33 的电位是通过外部电源 307 来进行控制的, 所以控制阴极 33 的电位的时间越长, 能量的损失就越大。

10 又, 在相应于对阴极 33 电位进行控制的期间, 燃料电池电池组 301 的电池温度降低, 但燃料电池电池组 301 的电池温度降低越低, 阳极 31 越容易被含于燃料气体中的微量的一氧化碳毒化。

因此, 在本实施形态的燃料电池系统的场合, 临界值设定在 50℃ 时, 燃料电池电池组 301 从停止发电开始, 至其电池温度下降至 50℃ 时, 阴极 33 的电位控制在一定范围。

15 其后, 停止该控制, 同时, 对阳极 32 和阴极 33 用空气进行净化。由此, 可在对外部电 307 的能量损耗进行抑制的同时, 避免燃料电池电池组 301 的劣化。

实施例 11

使用如同实施例 10 制作的燃料电池电池组 301, 进行下述评价试验。

20 首先, 燃料气体控制装置 302 将藉由改性器对原料气体的 13A 气体进行改性后得到的燃料气体供给阳极 32, 氧化剂气体控制装置 303 将作为氧化剂气体的空气供给阴极 33。燃料电池的电池组 301 的电池温度设定在 70℃, 燃料气体利用率 (U_f) 设定在 75%, 空气利用率 (U_o) 设定在 40% 的条件下, 进行放电试验。又, 燃料气体及空气分别加湿至具有 65℃ 及 70℃ 的露点。

25 在连续供给空气及燃料气体的状态下, 以连续负载的电流密度 $200\text{mA}/\text{cm}^2$, 反复进行燃料电池组 301 的发电状态和非发电状态。测得发电开始及停止前后的燃料电池电池组 301 的各个单体电池 31 的电压。

30 图 36 所示为本发明实施例 11 的评价试验中的燃料电池系统工作流程的流程图。首先, 使燃料电池电池组 301 发电, 对用电负载 306 供给 1 小时的电流。其后, 停止负载 306 (S401)。接下来, 控制装置 305 对氧化剂气体控制装置 303 的工作进行控制, 以停止对各个单体电池 31 阴极 33 的空气供给 (S402)。此时, 燃料气体对阳极 32 的供给继续。

然后, 用外部电源 307, 对阳极 32 和阴极 33 之间施以所定电压, 以使阳极 32 和阴极 33 之间的电位差成为所定值 (S403)。由此, 维持使阳极 32 和阴极 33 之间的电位差成为所定值的状态。

然后,基于输出自温度传感器 401 的信号,控制装置 305 判断燃料电池电池组 301 的电池温度是否在所定临界值以下 (S404),反复进行步骤 S404,直至控制装置 305 判断燃料电池电池组 301 的电池温度在所定临界值以下 (S404 中的 YES)。

如控制装置 305 判断燃料电池电池组 301 的电池温度在所定临界值以下 (S404 中为 YES),则控制装置 305 控制燃料气体控制装置 302 的动作,停止对阳极 32 的燃料气体的供给 (S405),并控制外部电源 307 的动作,以停止对阳极 32 和阴极 33 之间施加电压 (S406)。然后,对阳极 32 和阴极 33 用干燥空气进行净化 30 分钟 (S407)。

其后,控制装置 305 控制燃料气体控制装置 302 和氧化剂气体控制装置 303 的工作,分别对阳极 32 供给燃料气体,对阴极 33 供给空气 (S408),开始燃料电池电池组 301 的发电 (S409)。

在上述步骤 S404 中,临界值设在 30℃、40℃、50℃、60℃、70℃,反复进行步骤 401 - 408 操作 200 次。如同实施例 10,测定燃料电池电池组 301 开始发电 30 分钟后单体电池 31 的电压,其结果,得到的临界值和电压劣化率的关系示于表 2。

表 2

临界值 (℃)	30	40	50	60	70
电压劣化率 (μV/次)	8	13	20	63	140

15

如表 2 所示,临界值越低,电压劣化率越低。然而,如前所述,临界值越低,外部电源 307 的能量损耗越大。因此,根据本实施形态,将临界值设为 50℃,可以在抑制外部电源 307 的能量损耗的同时,避免燃料电池电池组 301 的劣化。

实施例 12

20 在实施例 11 中,对阳极 32 和阴极 33 用干燥空气进行净化。在实施例 12 中,为比较用加湿空气和干燥空气进行的对阳极 32 和阴极 33 进行的空气净化,对阳极 32 和阴极 33 用空气进行的净化进行下述评价试验。

如同实施例 11,停止负载 306,在停止对各个单体电池 31 阴极 33 的空气供给之后,用外部电源 307 对阳极 32 和阴极 33 之间施以所定电压,以使阳极 32 和阴极 33 之间的电位差成为所定值。由此,维持使阳极 32 和阴极 33 之间的电位差成为所定值的状态。

25 然后,在燃料电池电池组 301 的电池温度降低至 40℃以下时,停止对阳极 32 的燃料气体的供给及停止对阳极 32 和阴极 33 之间施加电压。然后,对阳极 32 和阴极 33 用潮湿空气和干燥空气进行净化 120 分钟后,放置。再次启动燃料电池电池组 301,开始发电,测定单体电池 31 的电压,重复十次。

30 以上评价试验结果示于表 3。

表 3

	干燥空气	加湿空气
电压劣化率 ($\mu\text{V}/\text{次}$)	7	23

5 如表 3 所示, 在用干燥空气进行空气净化时, 比较加湿空气进行空气净化, 其空气劣化率低。这可以认为, 在用干燥空气进行空气净化时, 阳极 32 和阴极 33 中的水分减少, Pt 的氧化反应受到抑制的缘故。

由上述可以明白, 在本发明的实施形态中, 用空气对阳极 32 和阴极 33 进行空气净化时, 用干燥空气进行空气净化优于用加湿空气的净化。

发明效果

10 根据本发明的燃料电池系统的工作方法及燃料电池系统, 所述燃料电池系统可以在燃料电池反复处于发电状态和非发电状态时避免燃料电池劣化, 特别适用于启动频繁的汽车用燃料电池系统, 及需每日启动的燃料电池系统等。

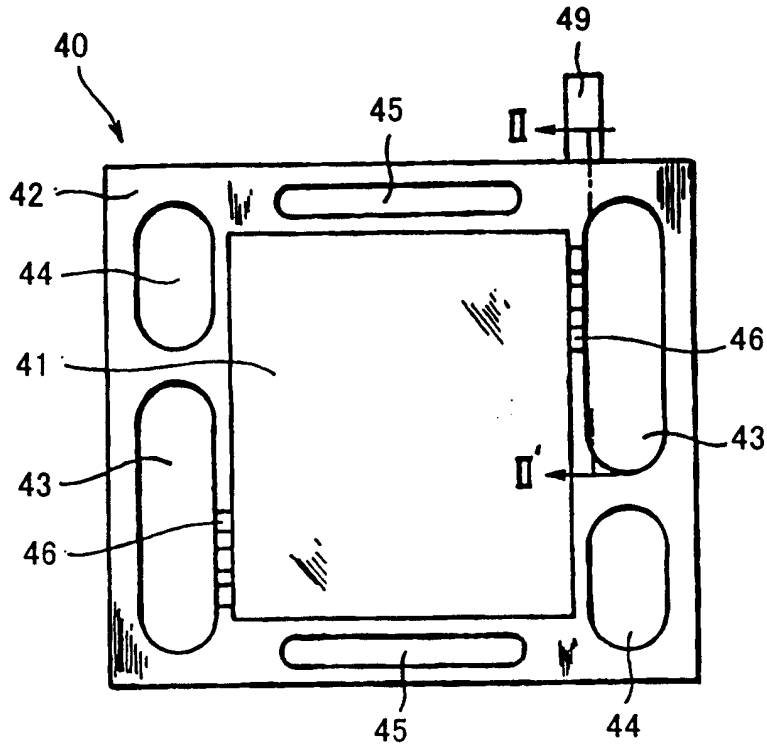


图 1

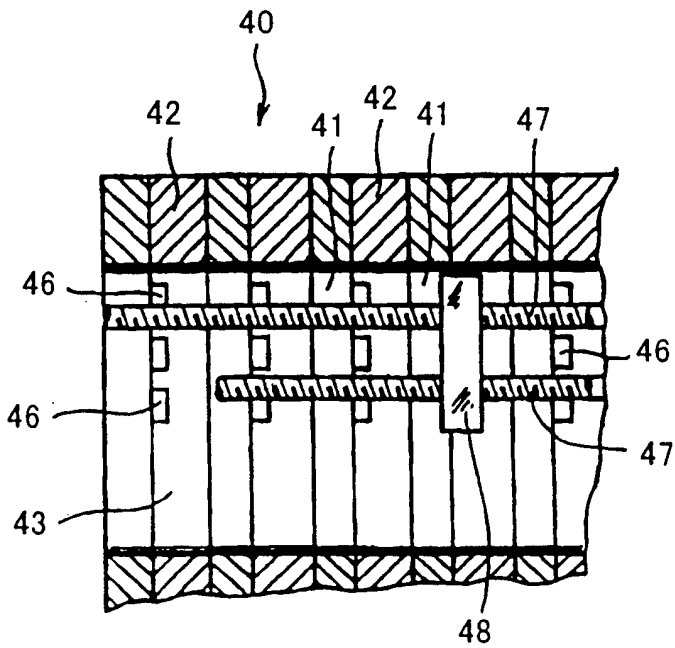


图 2

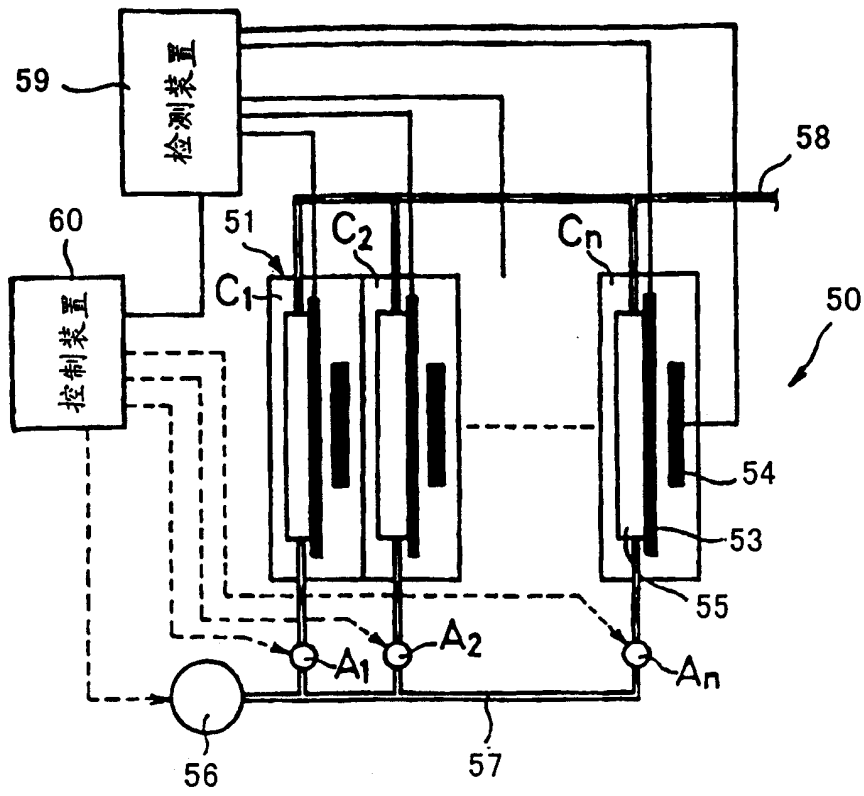


图 3

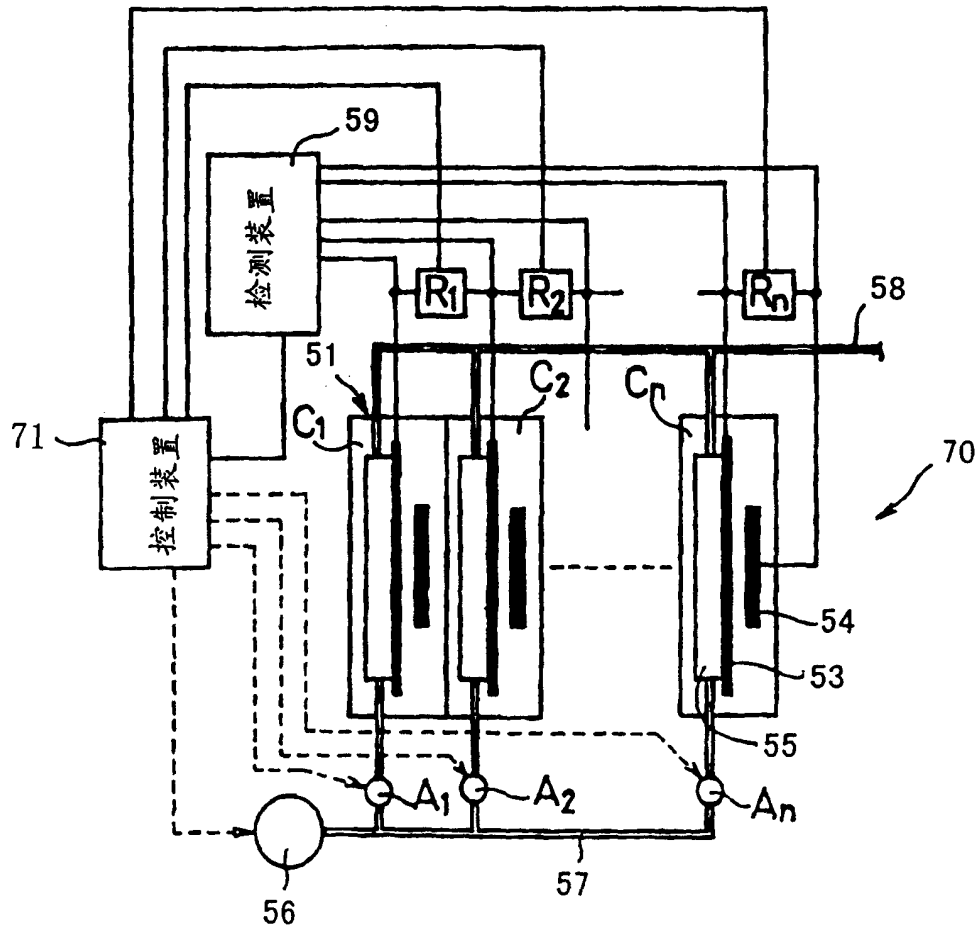


图 4

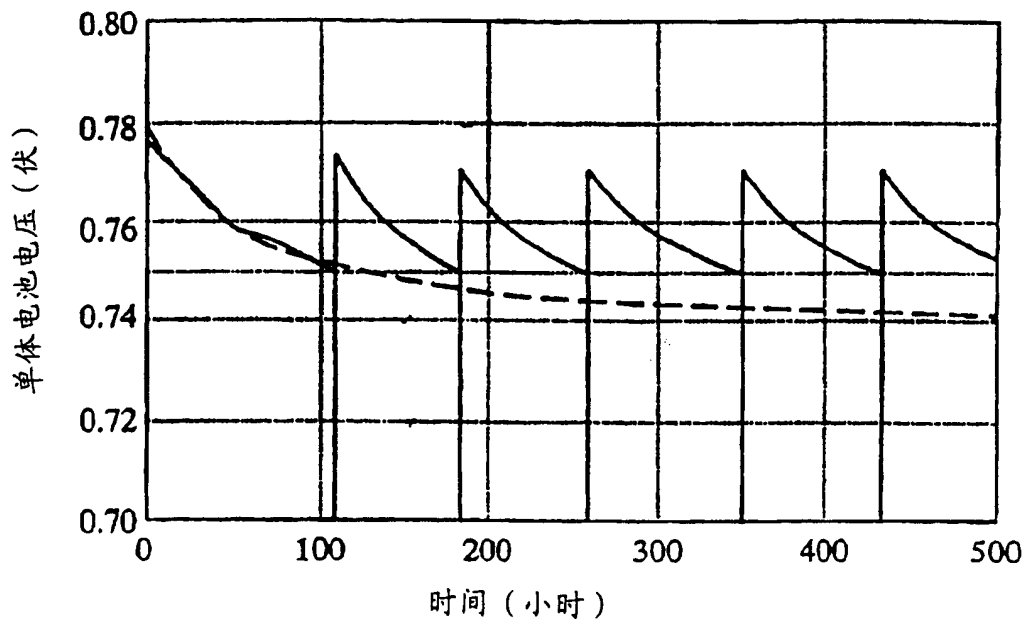


图 5

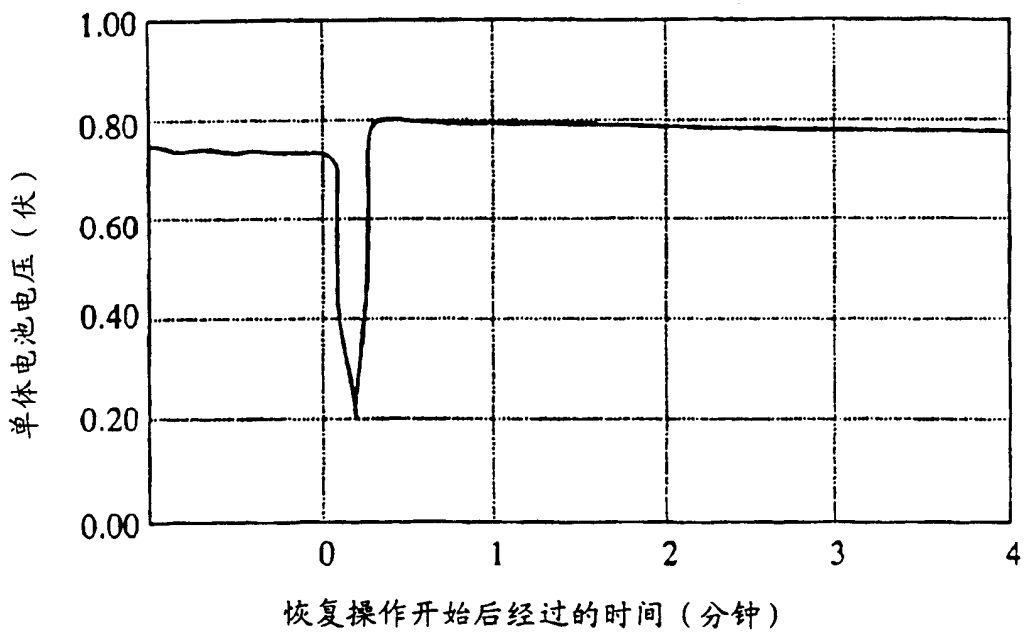


图 6

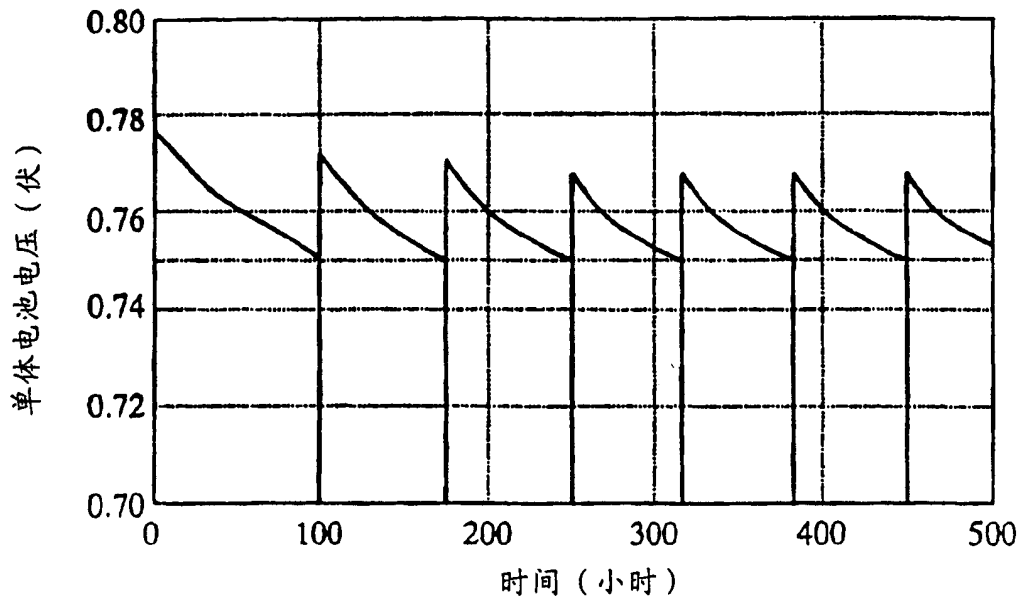


图 7

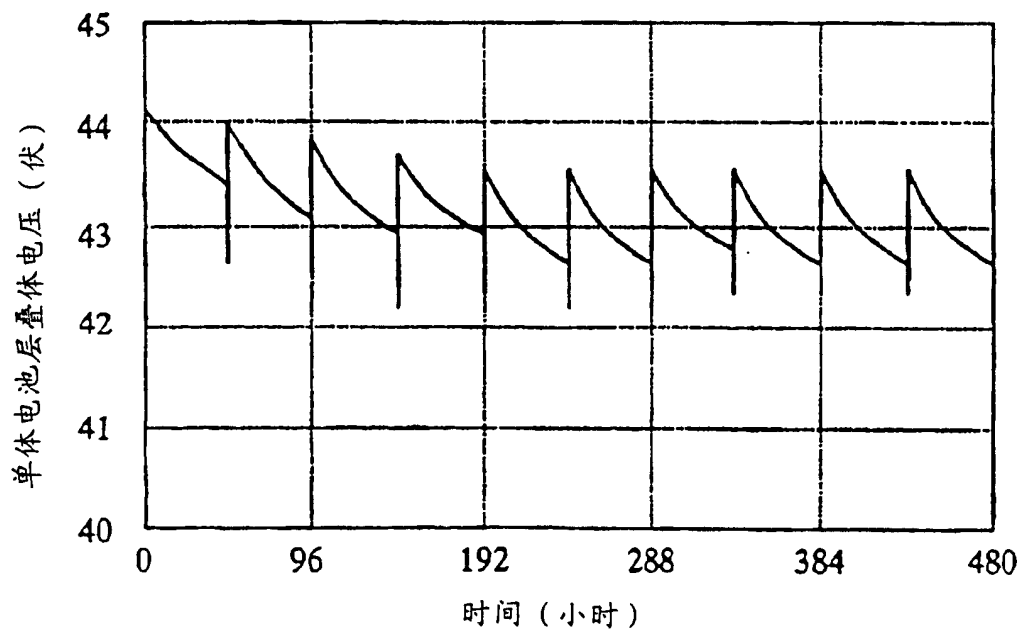


图 8

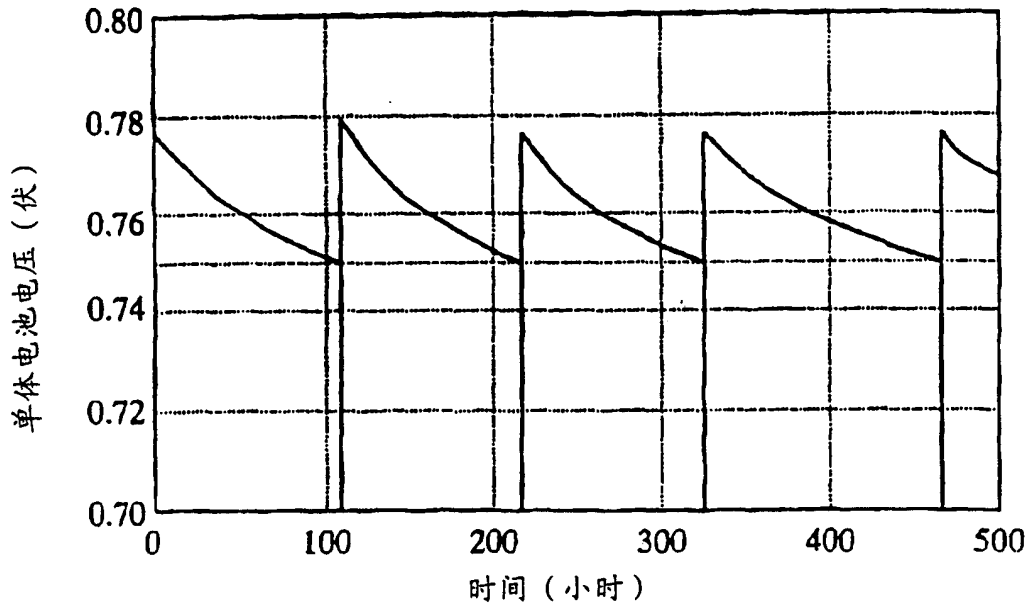


图 9

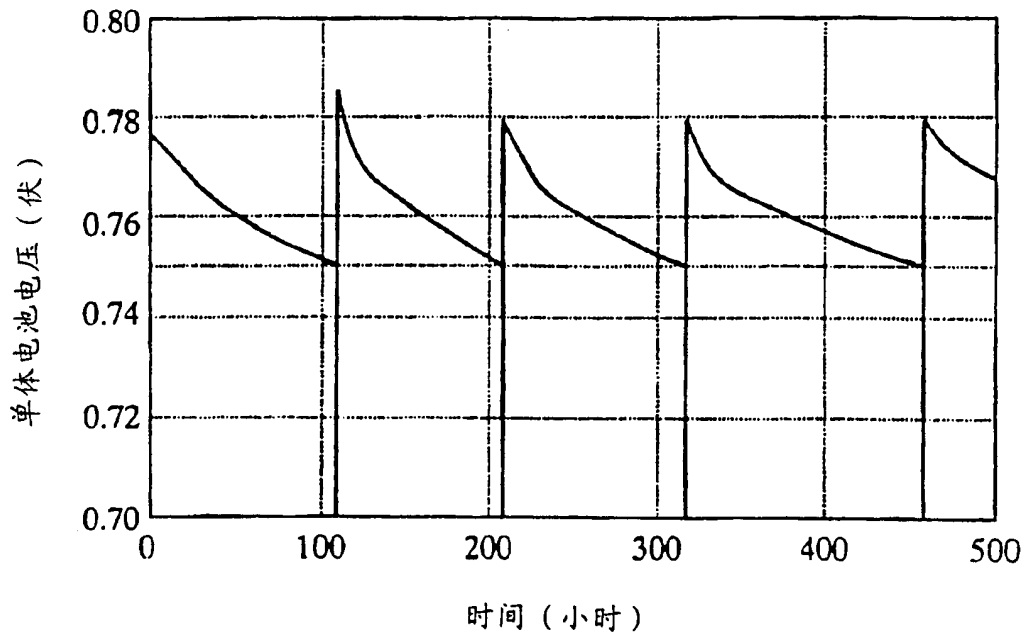


图 10

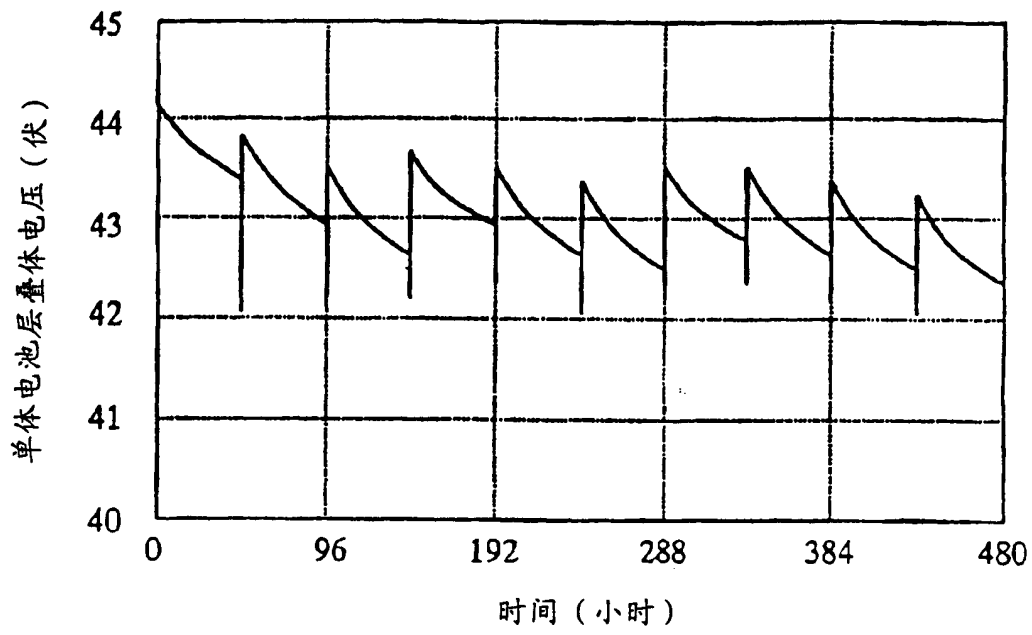


图 11

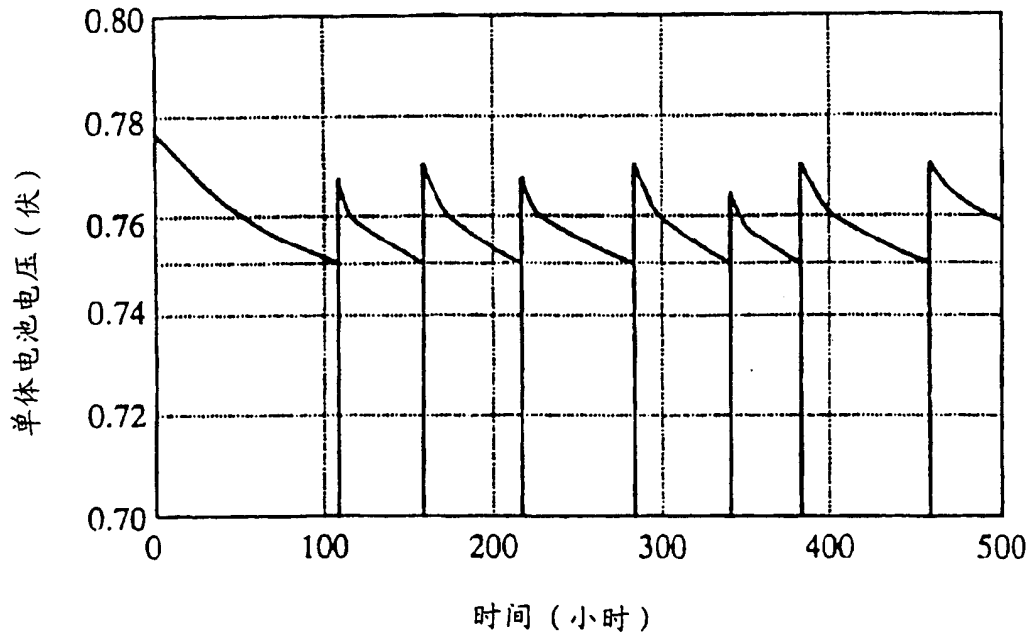


图 12

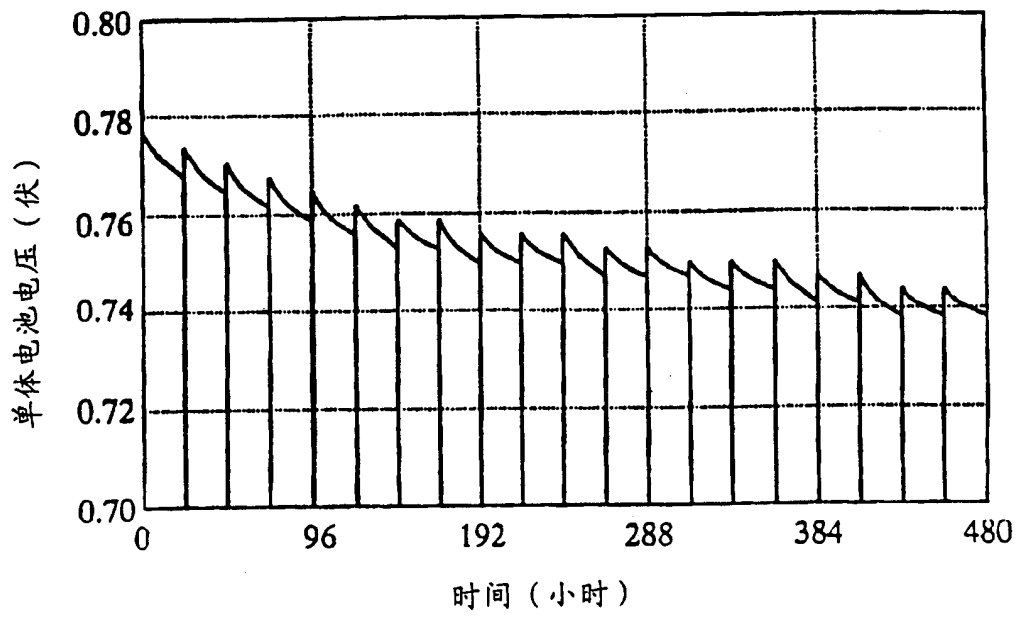


图 13

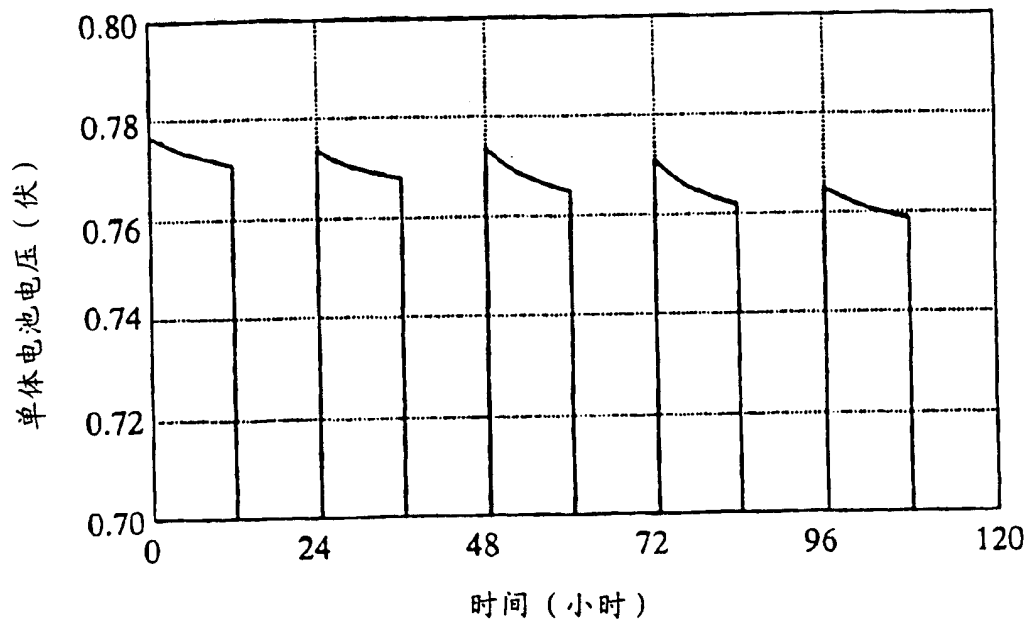


图 14

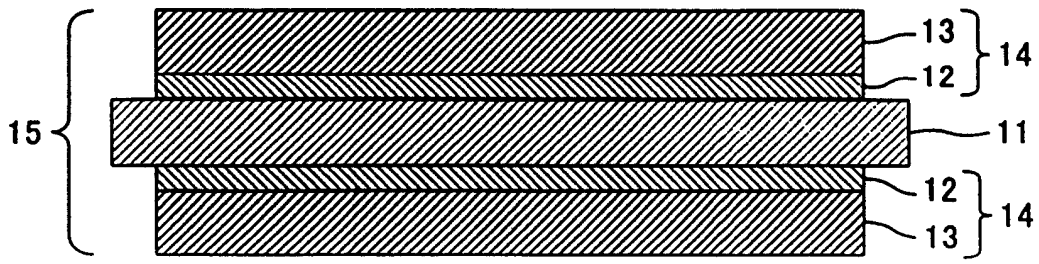


图 15

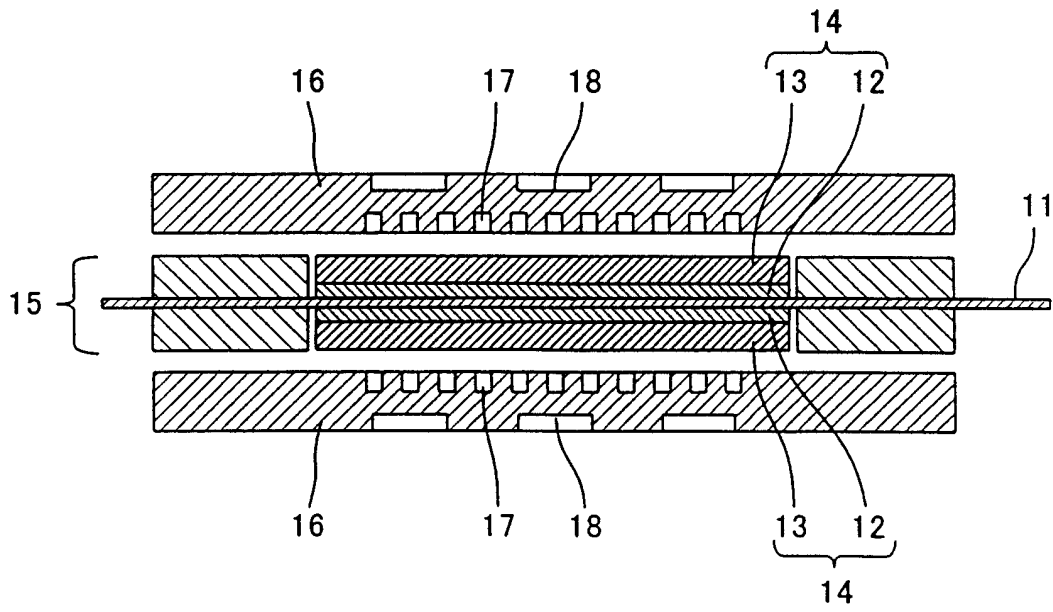


图 16

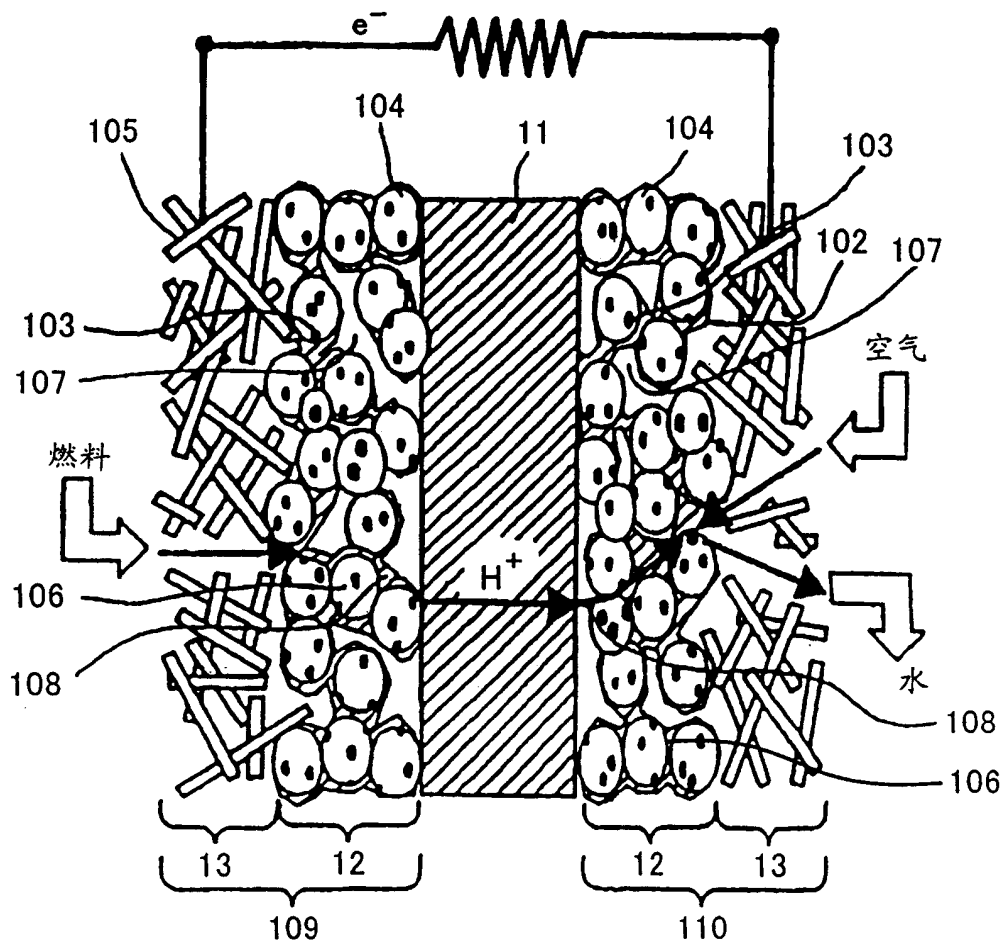


图 17

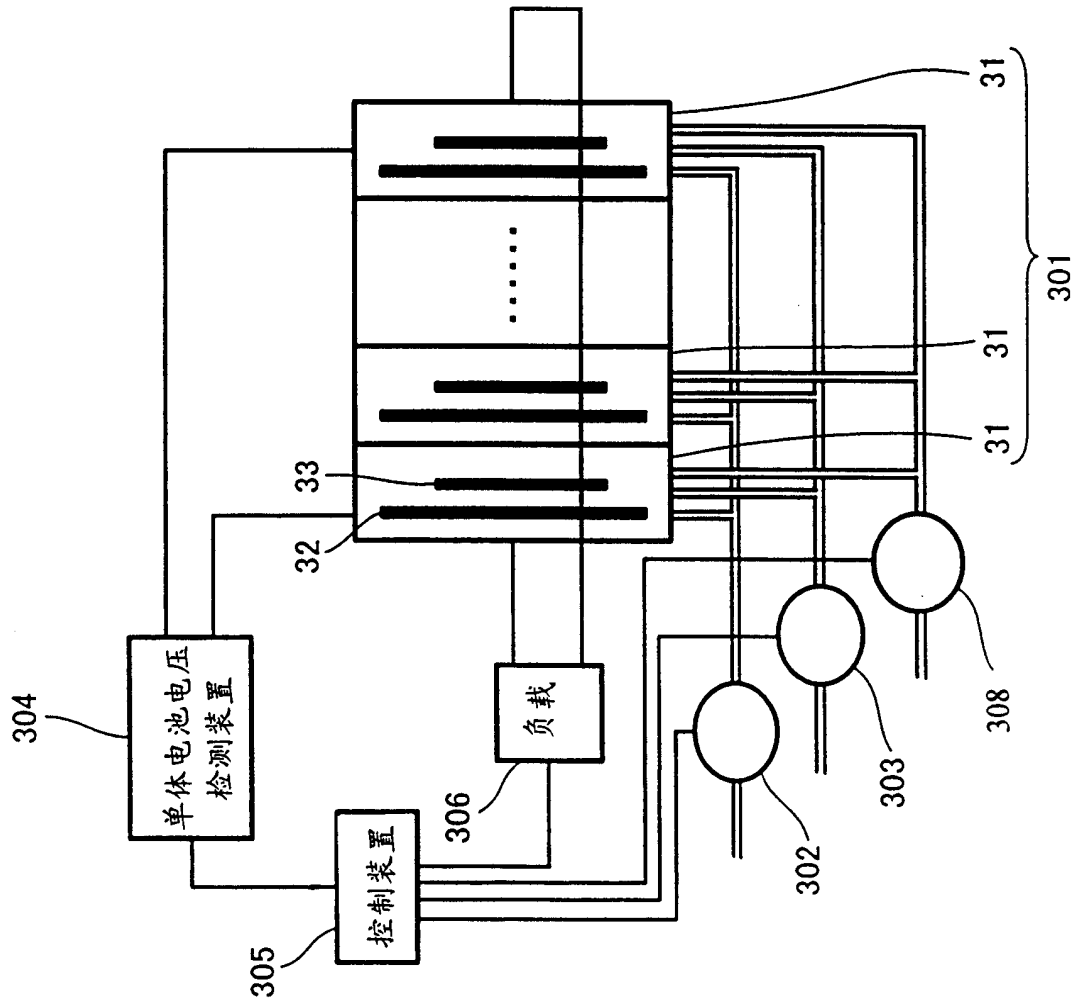


图 18

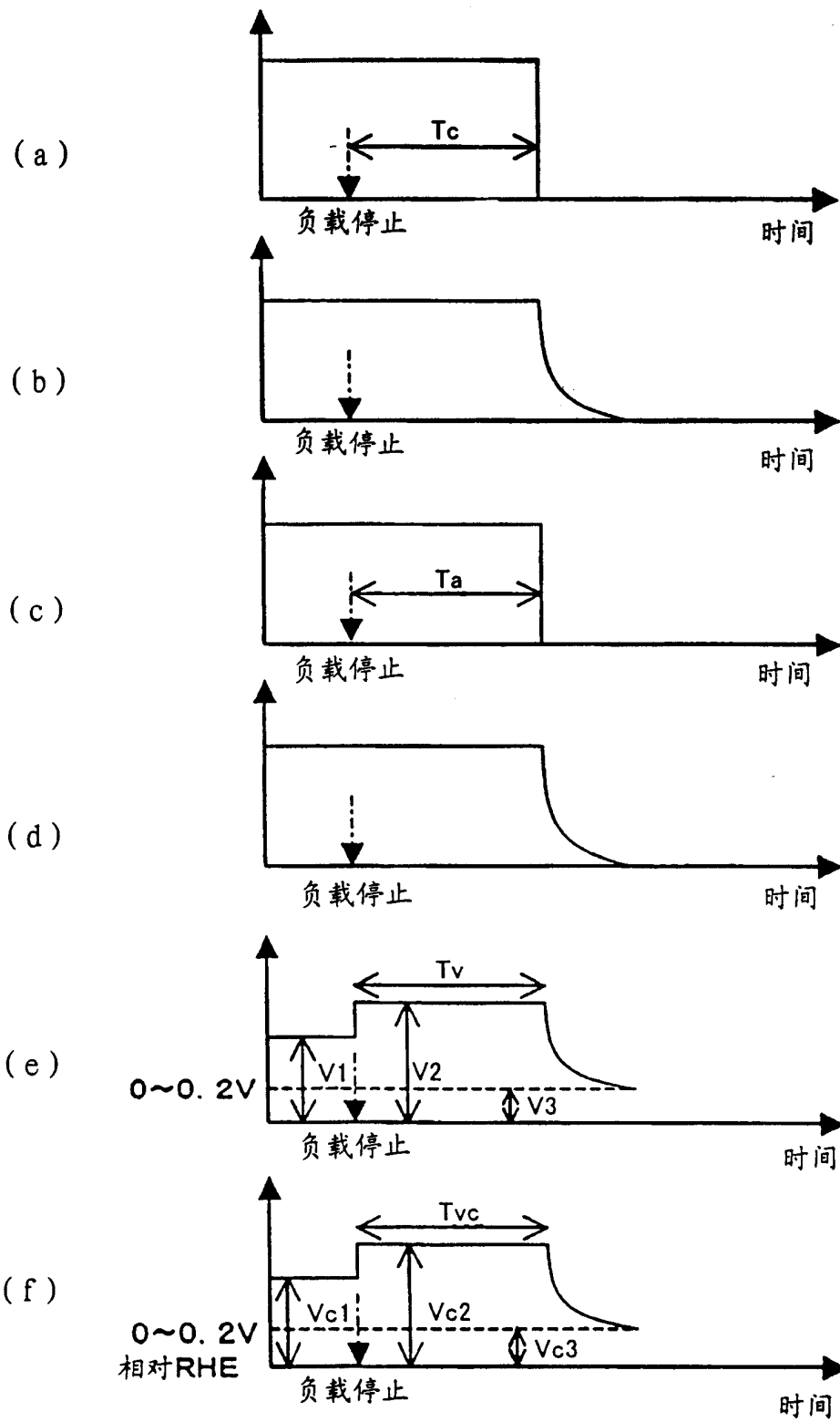


图 19

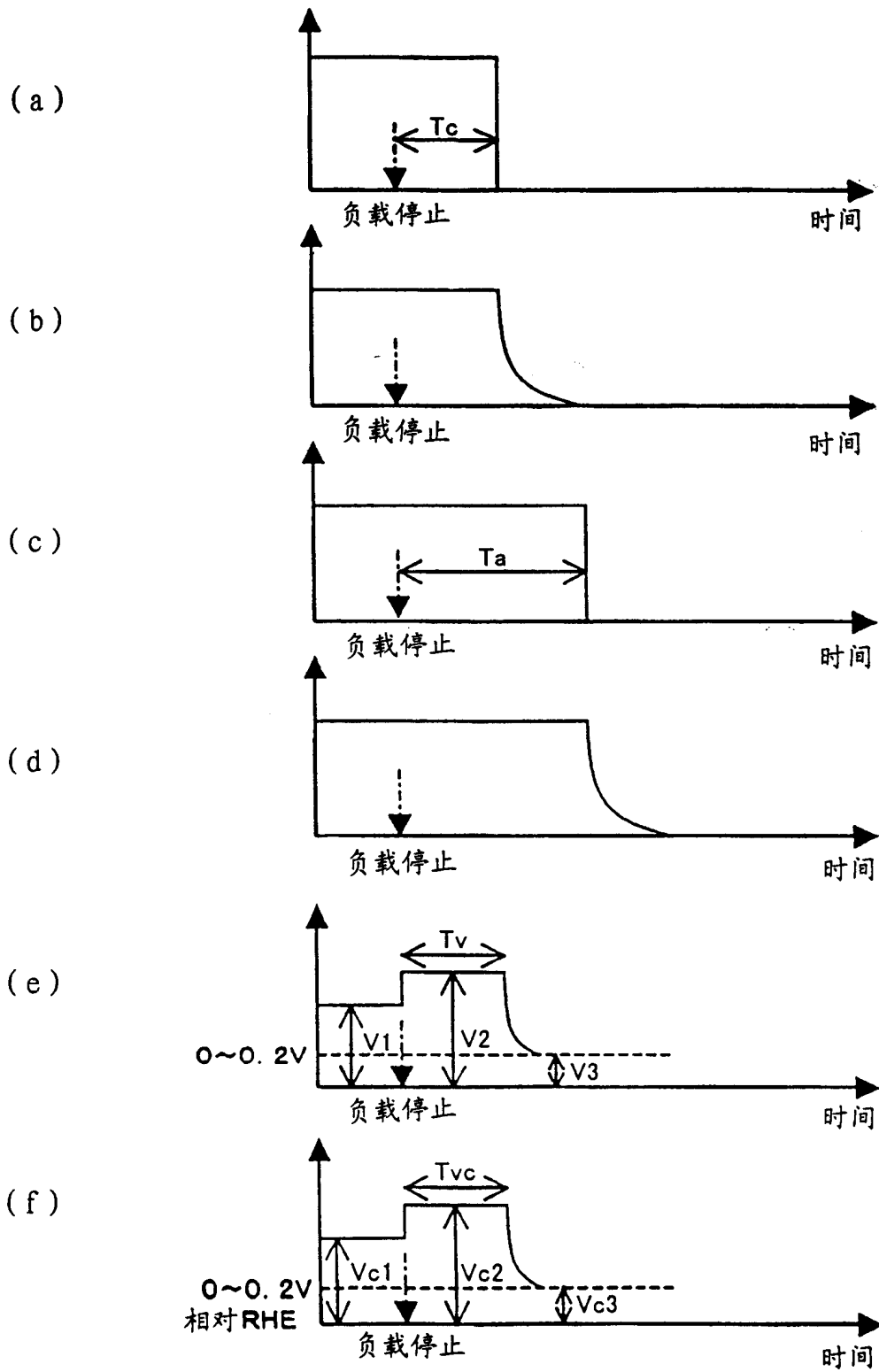


图 20

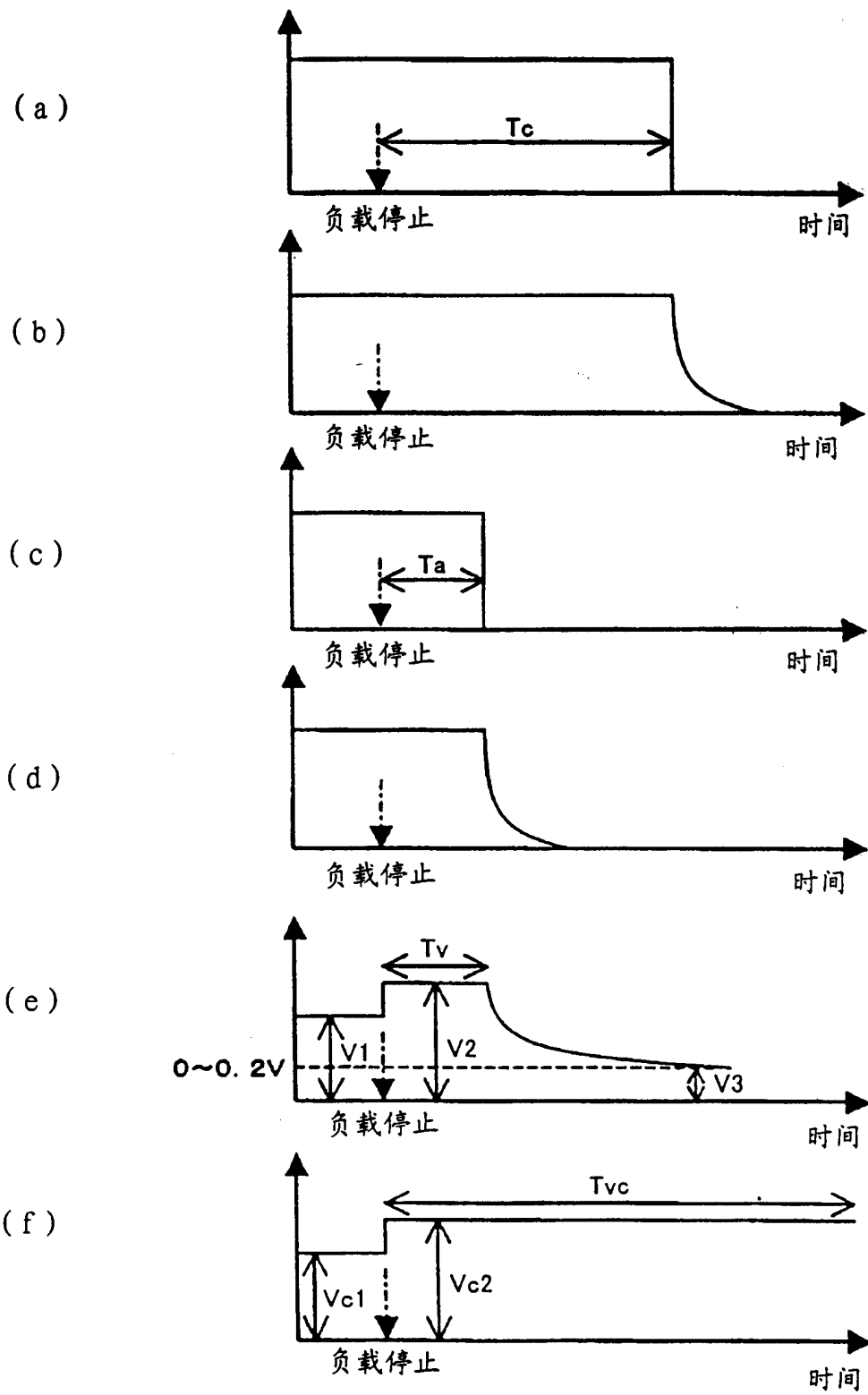


图 21

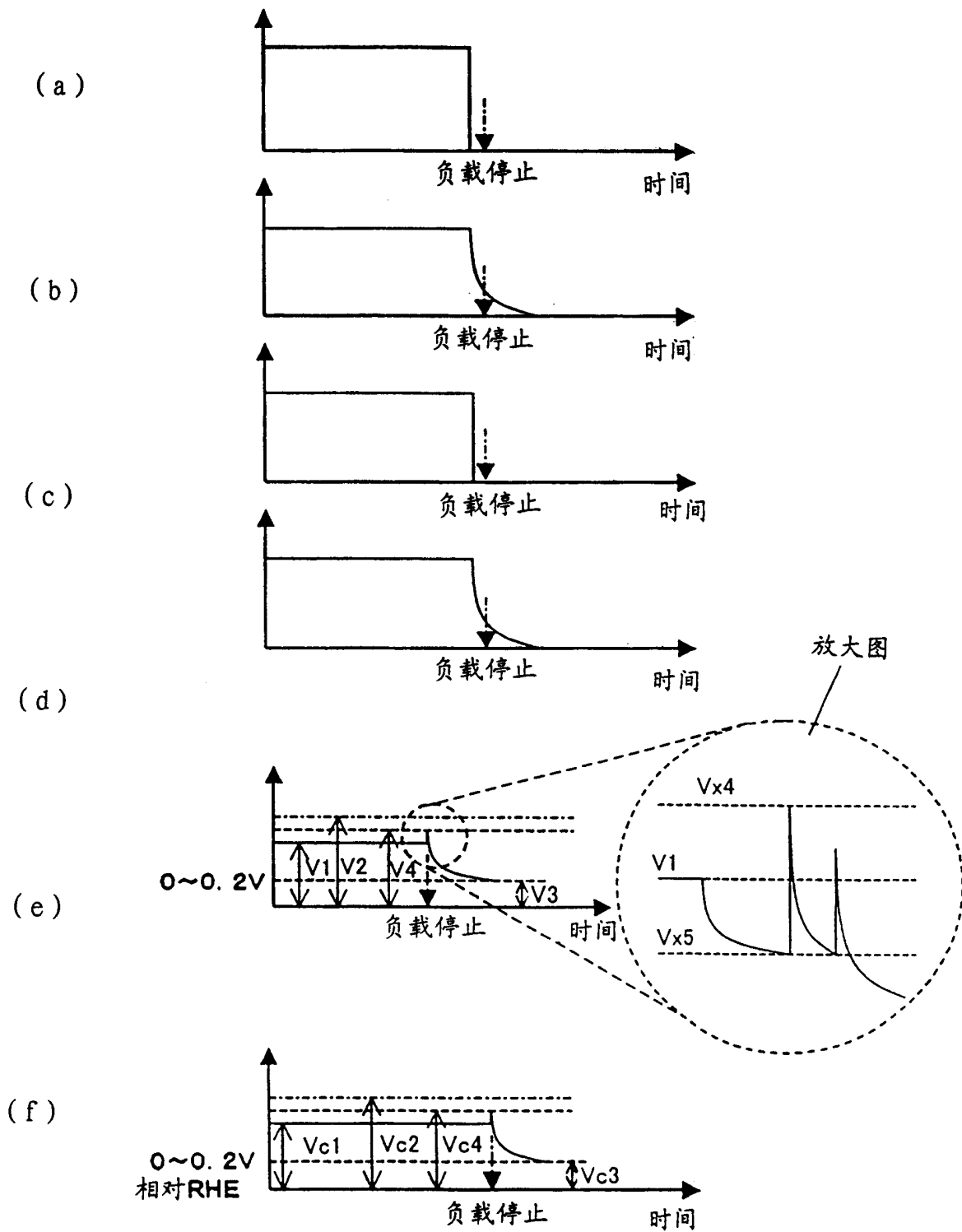


图 22

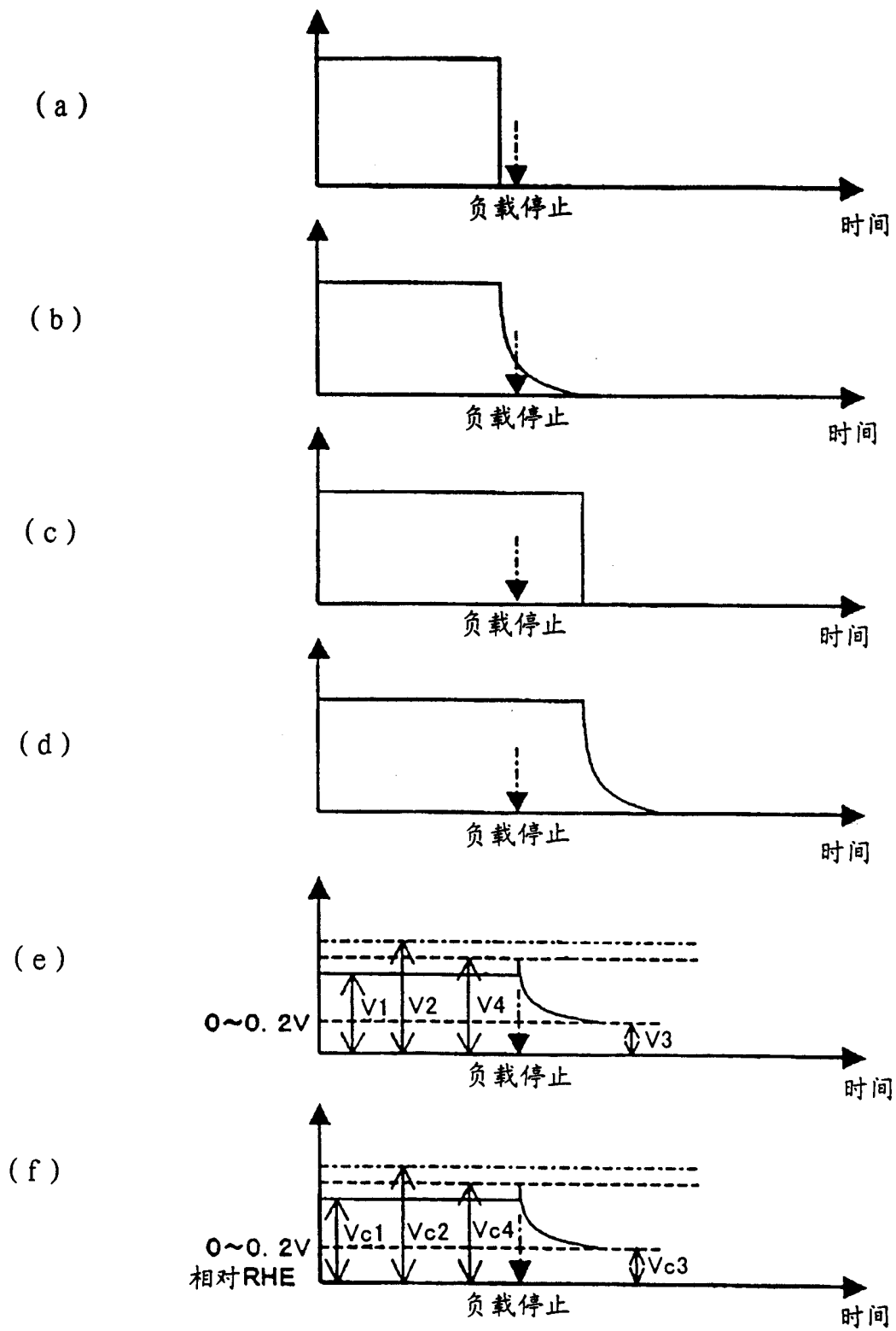


图 23

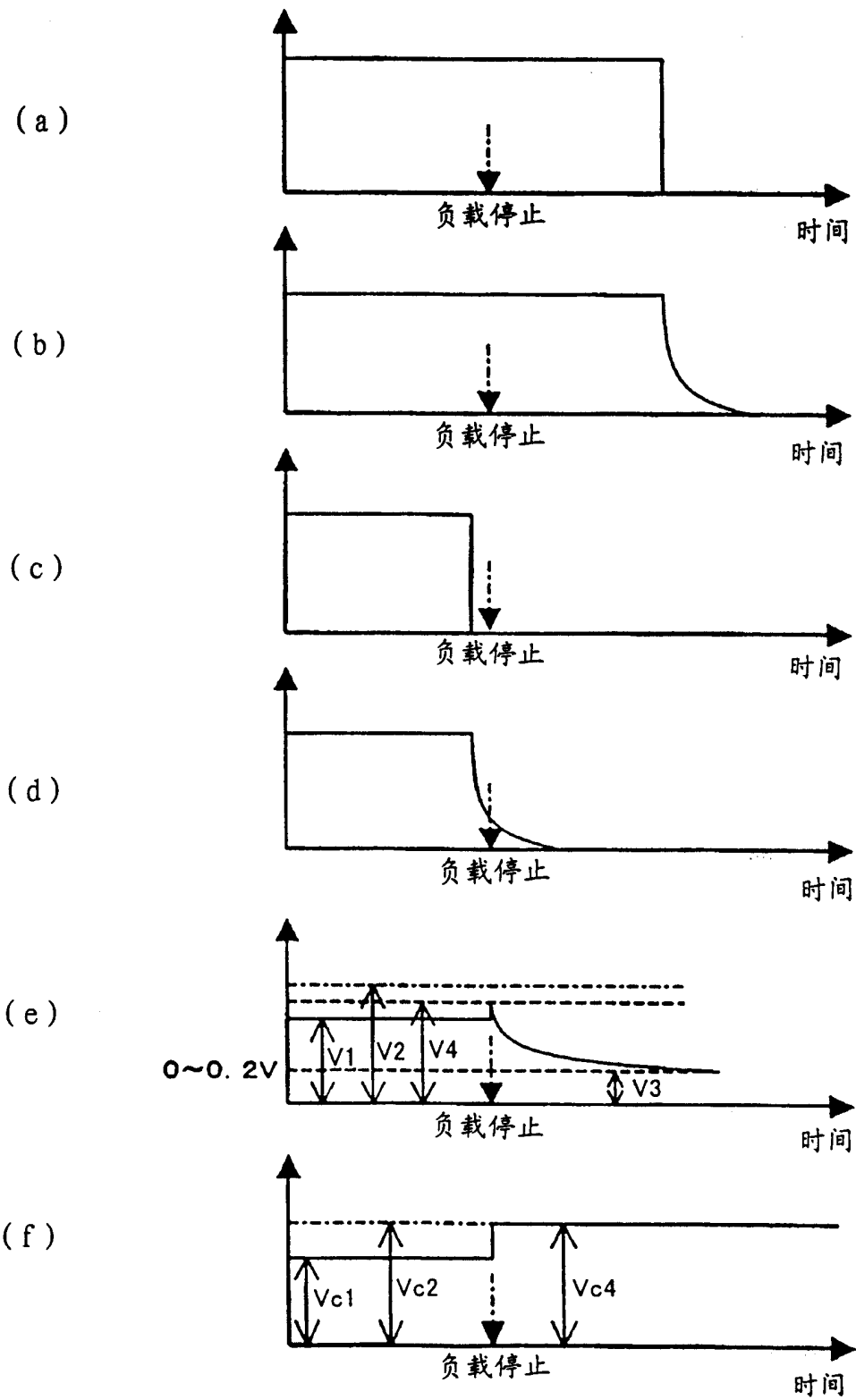


图 24

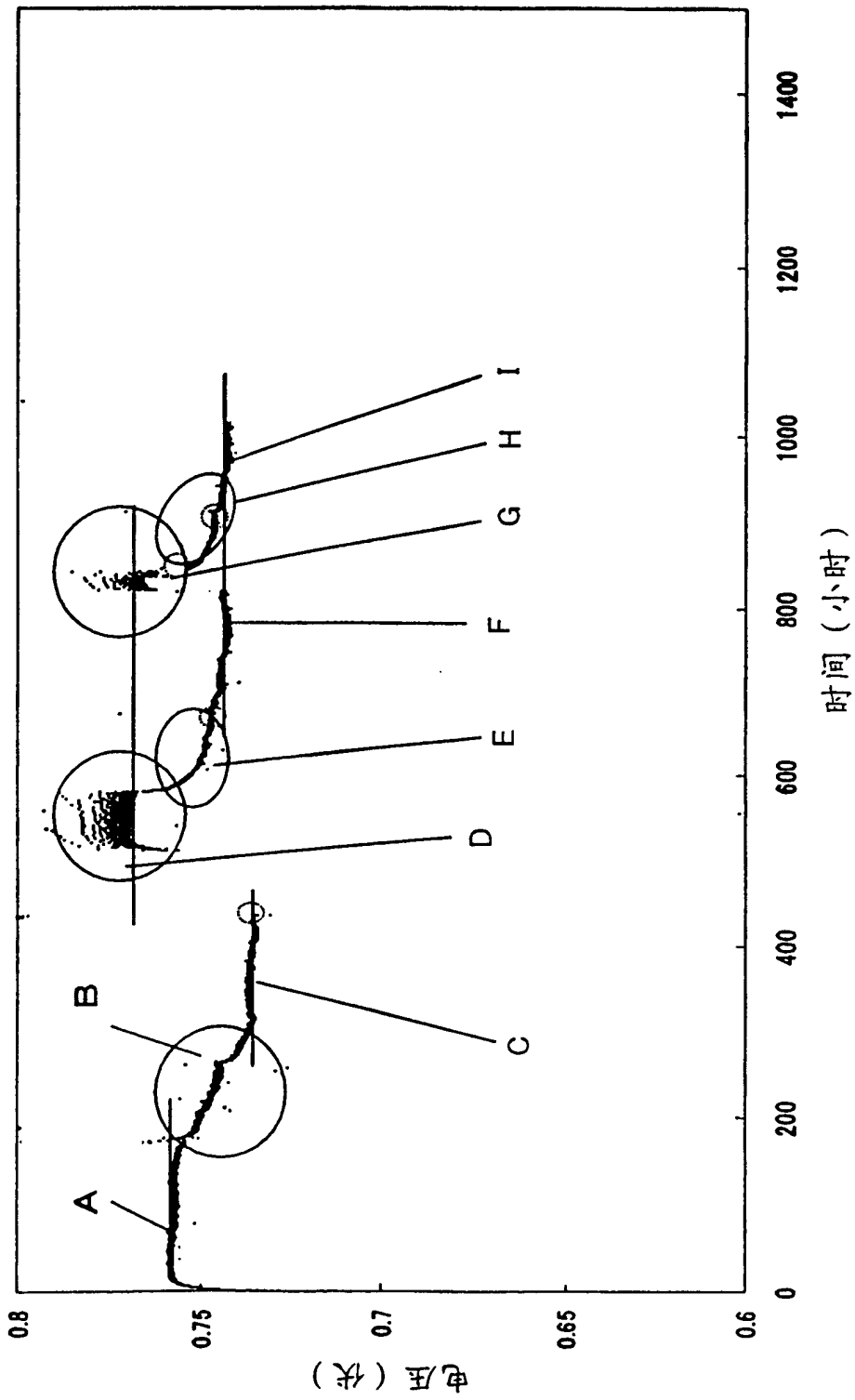


图 25

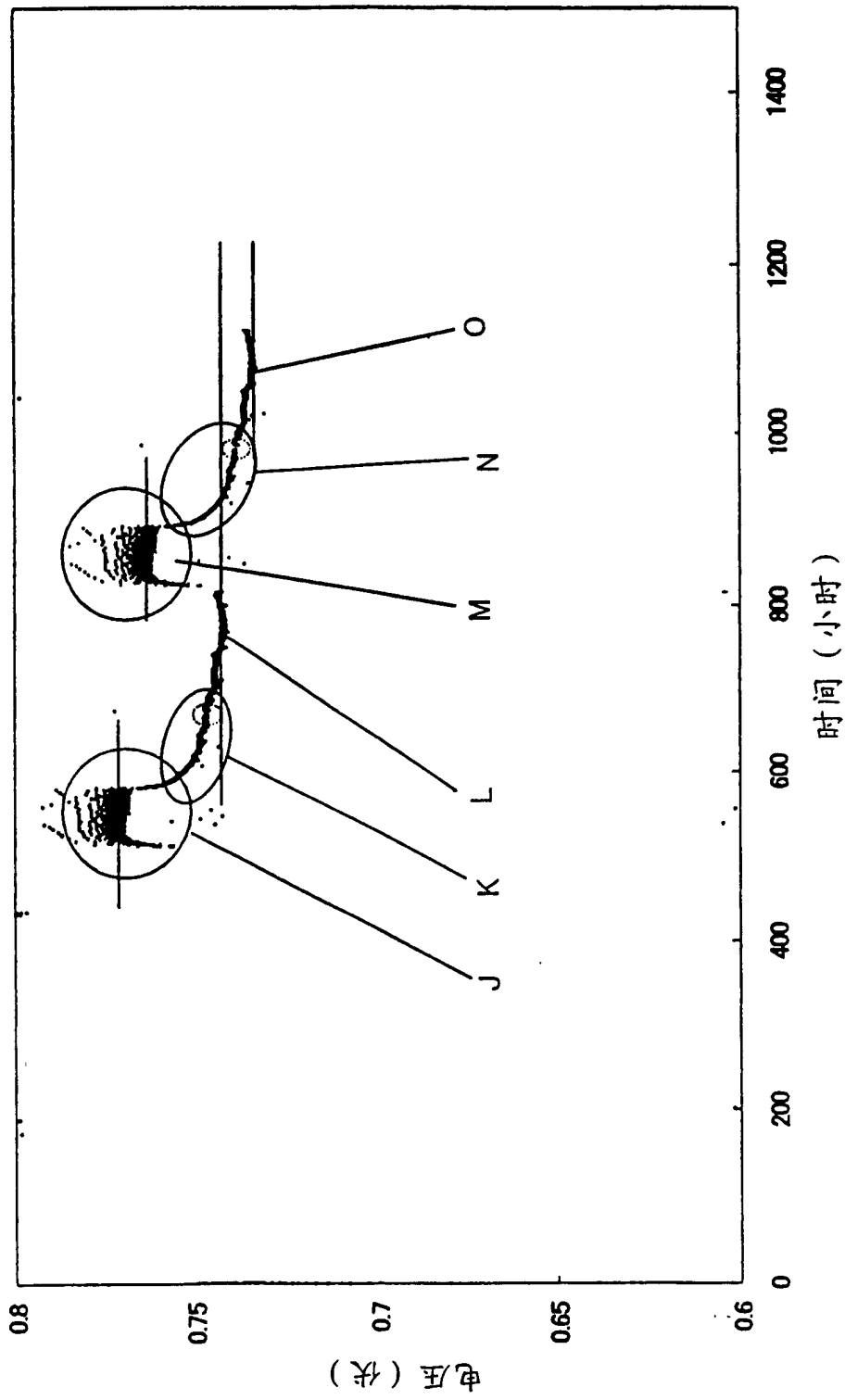


图 26

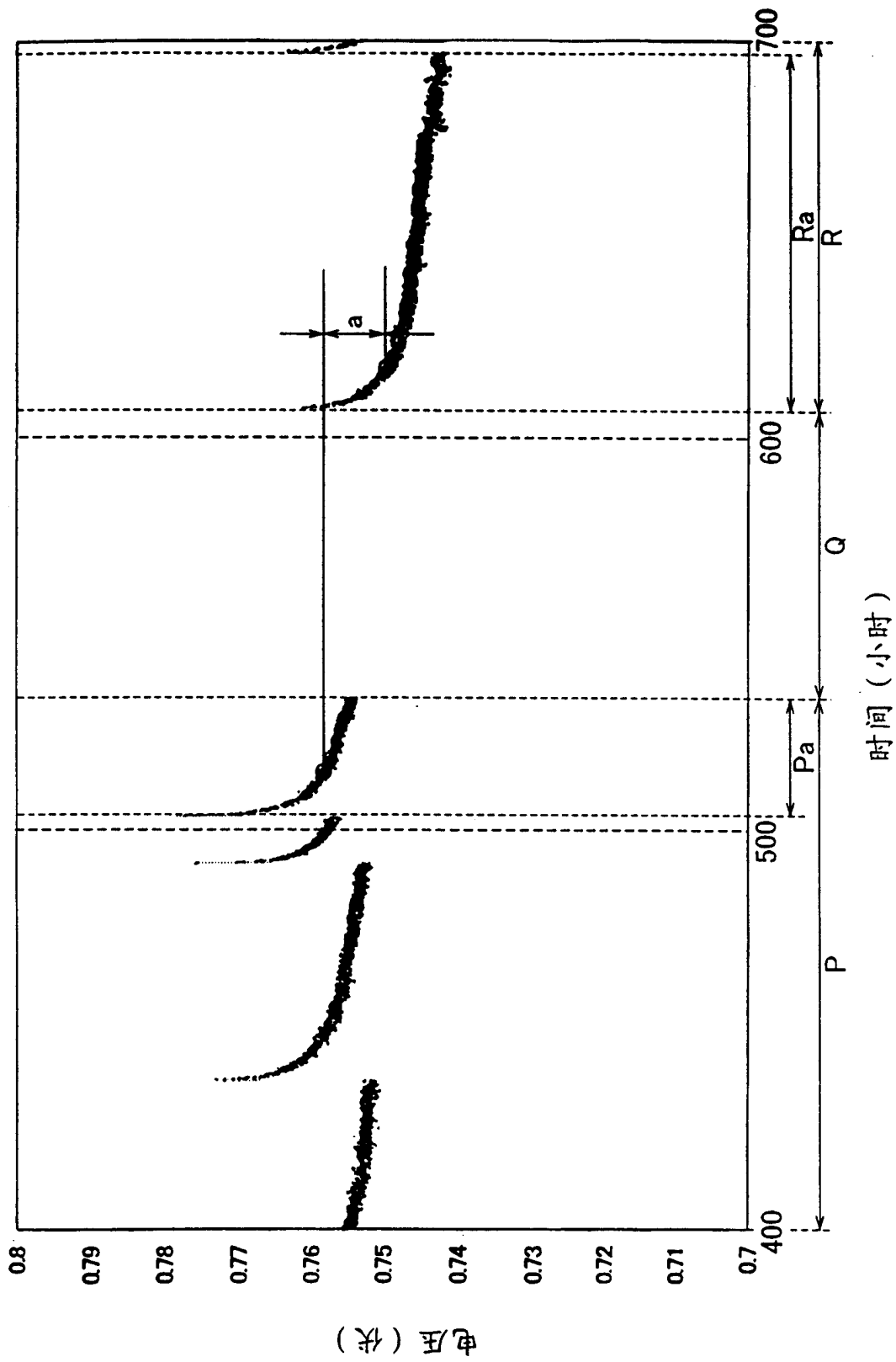


图 27

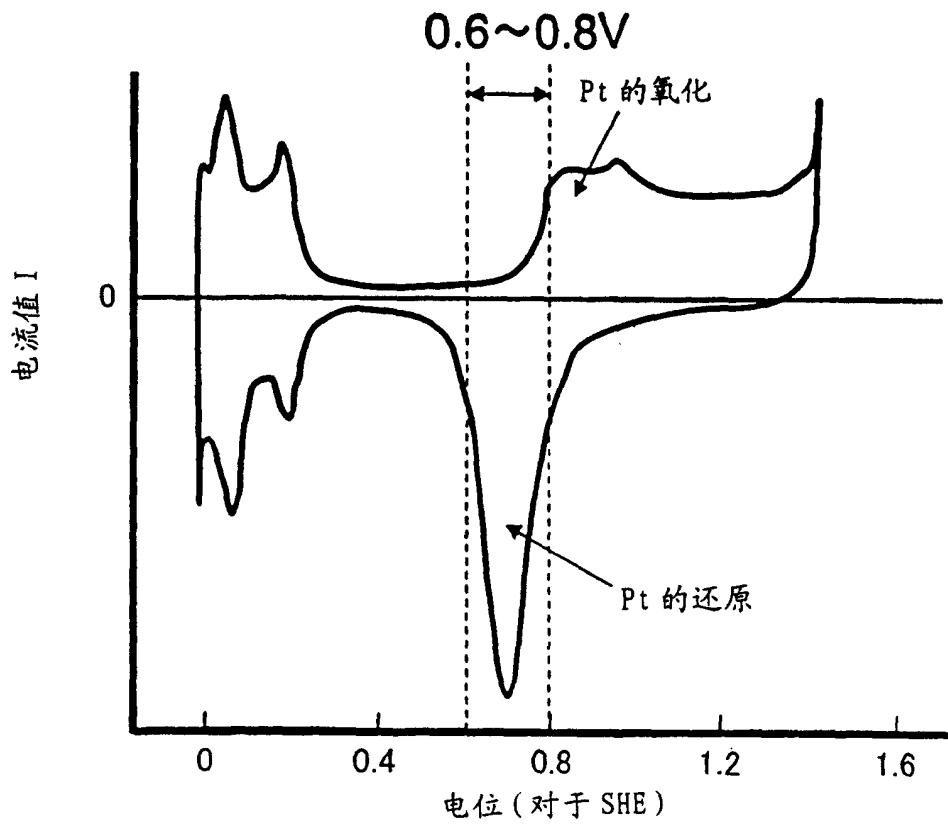


图 28

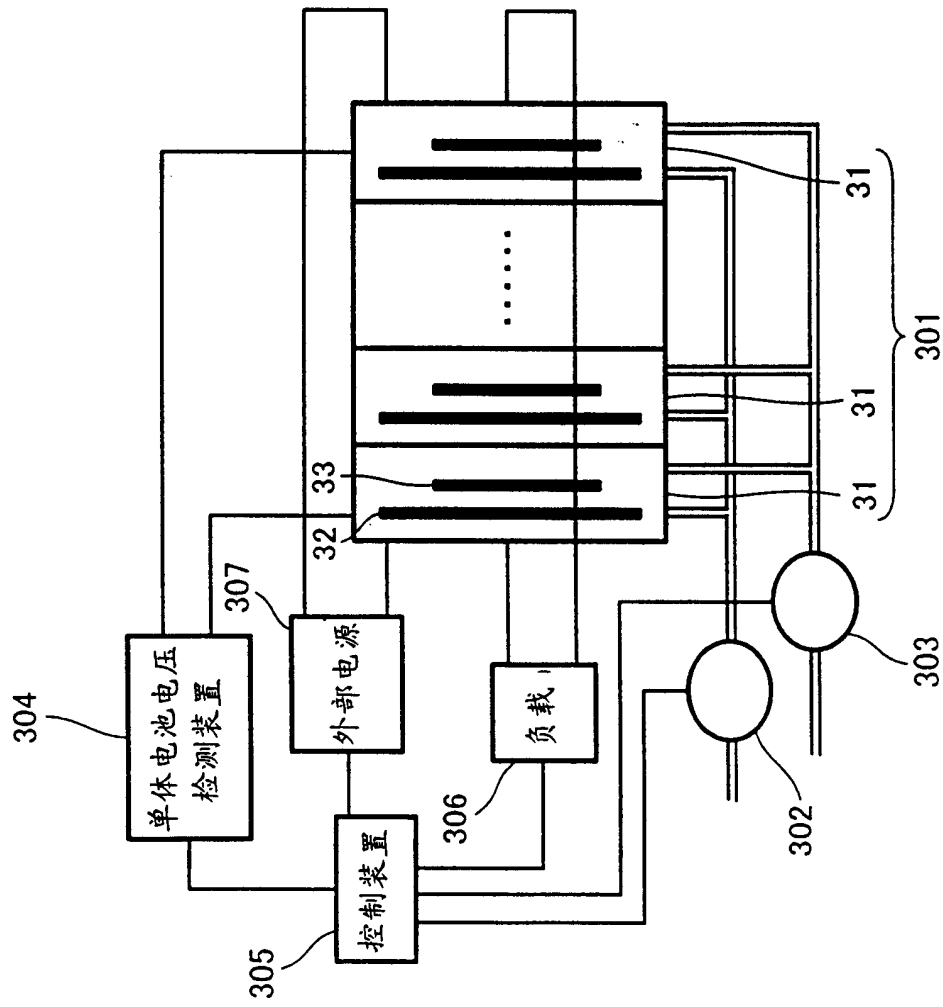


图 29

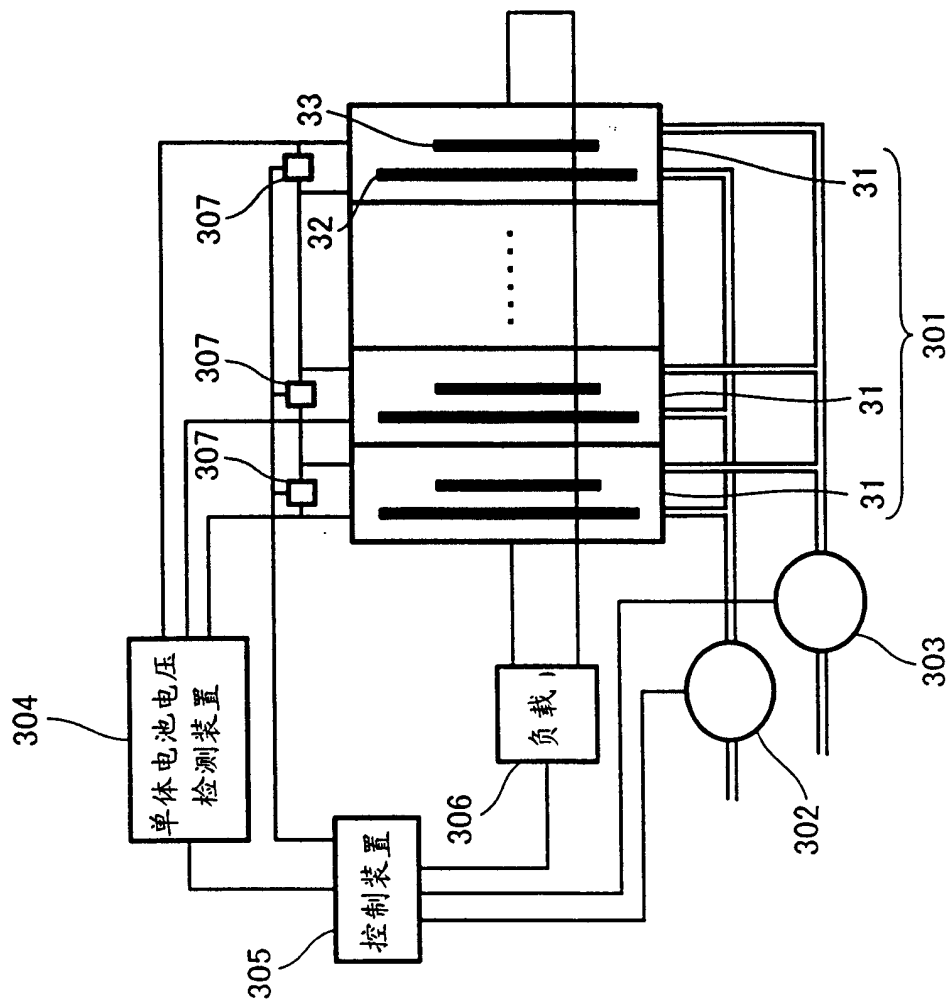


图 30

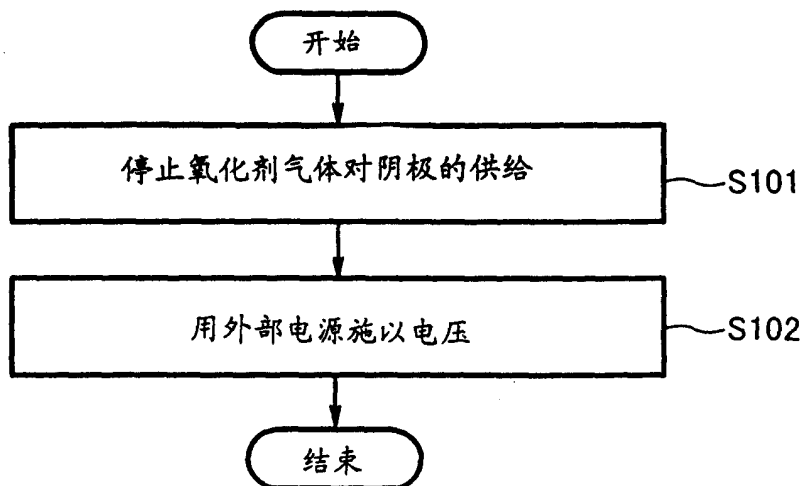


图 31

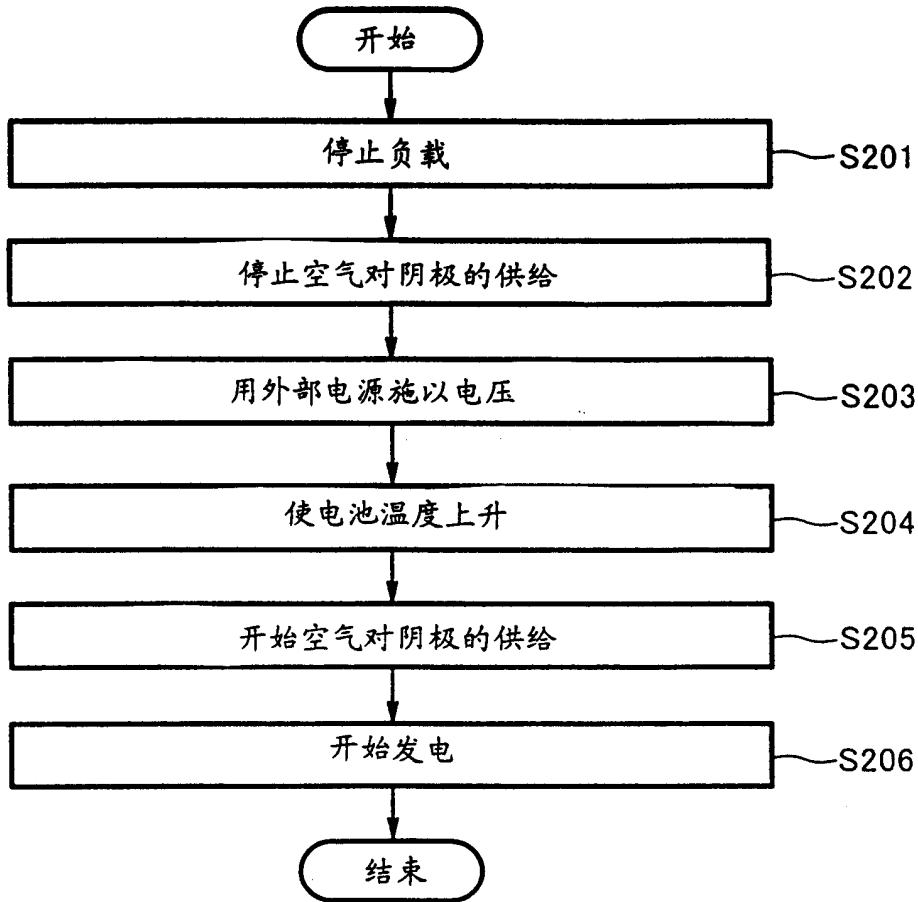


图 32

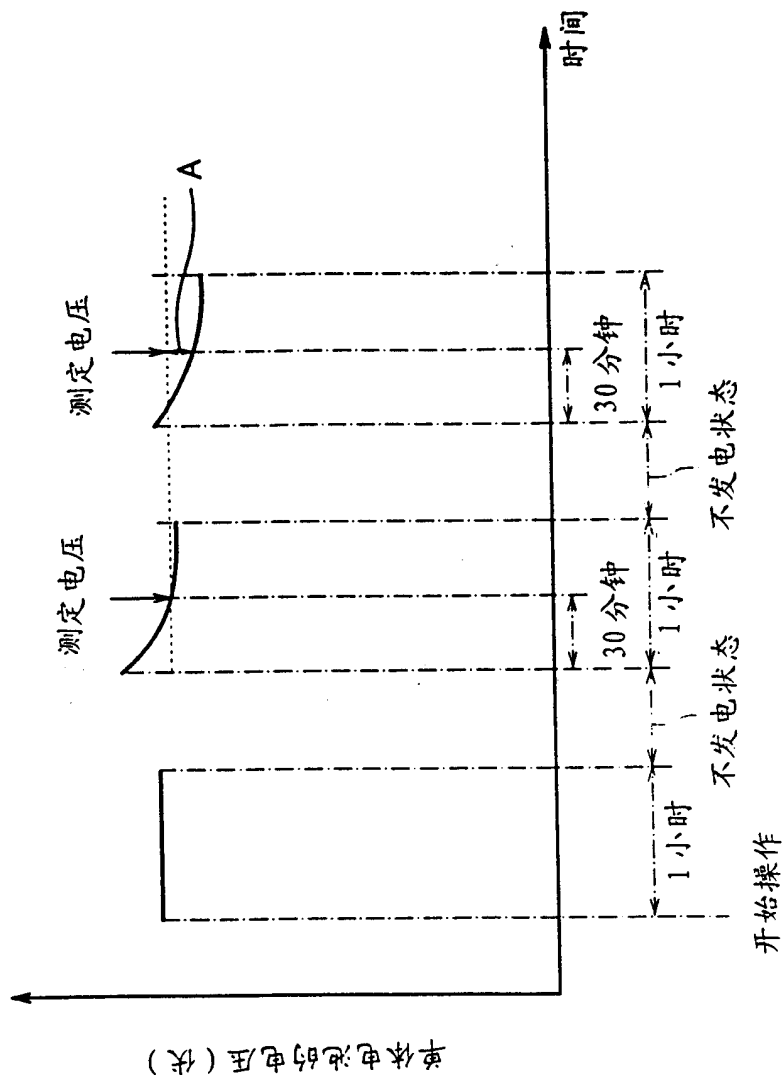


图 33

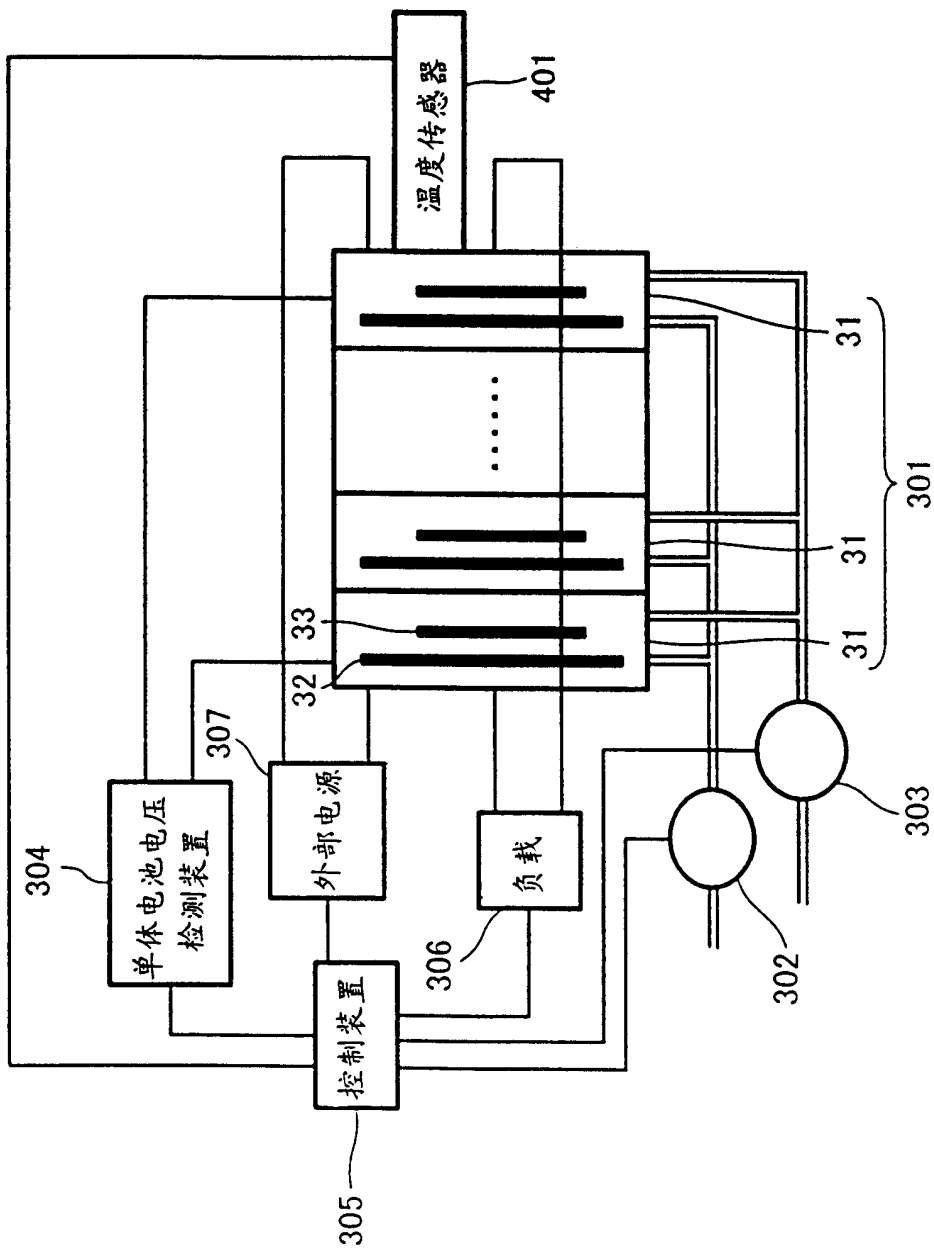


图 34

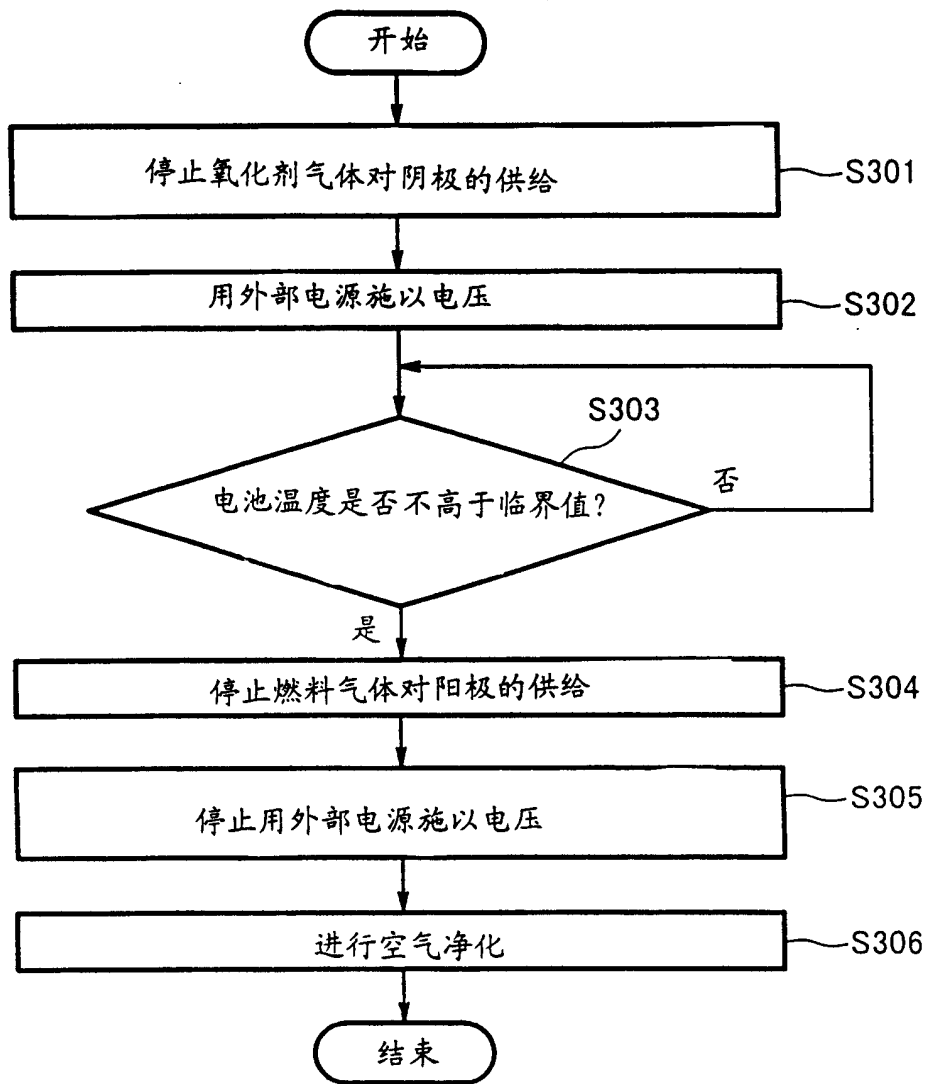


图 35

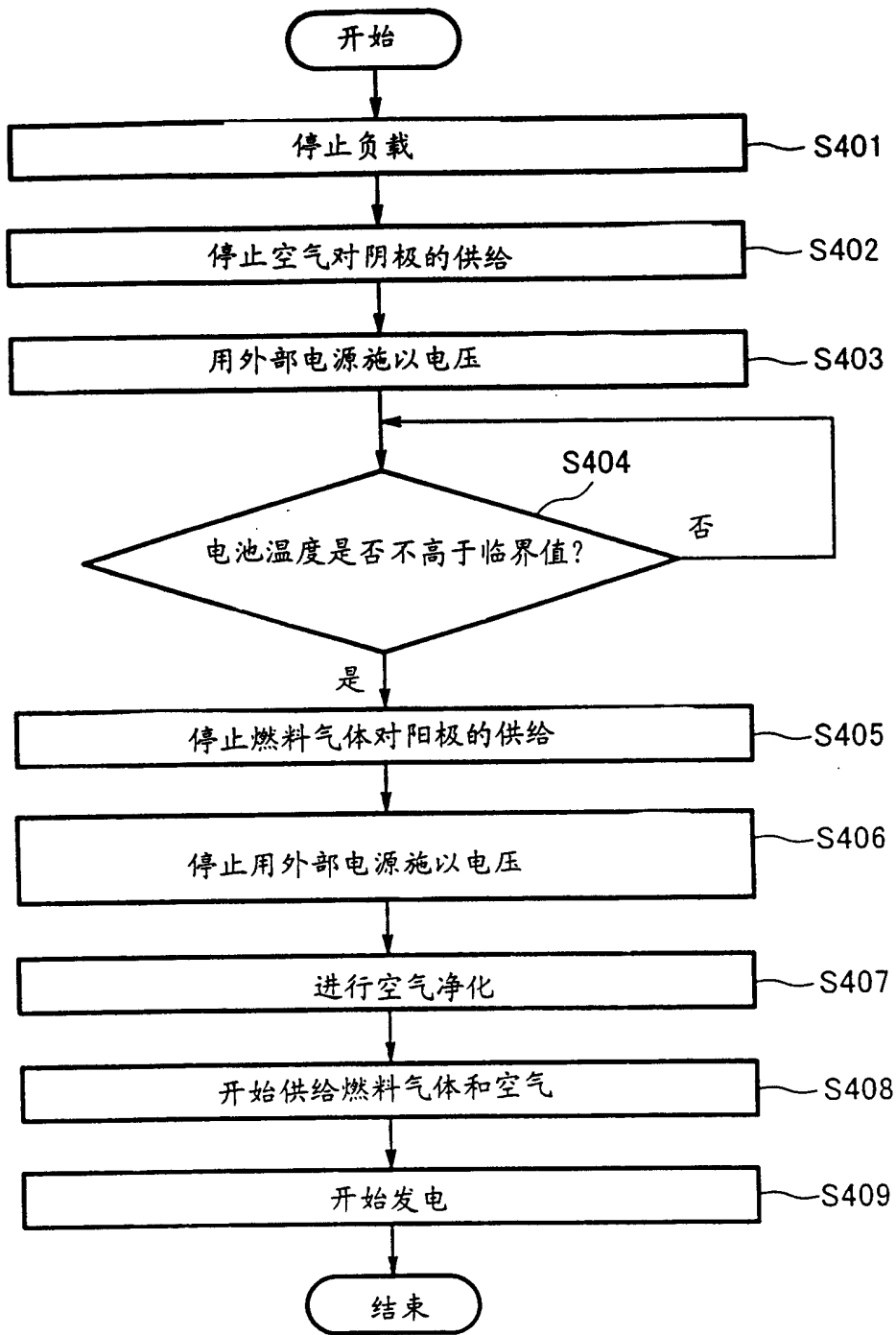


图 36