

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200610009026.8

[51] Int. Cl.

H01M 8/00 (2006.01)

H01M 8/04 (2006.01)

H01M 8/10 (2006.01)

B01J 23/96 (2006.01)

B01J 38/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 5 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 100388546C

[22] 申请日 2006.2.16

[21] 申请号 200610009026.8

[30] 优先权

[32] 2005.2.17 [33] JP [31] 2005-040492

[73] 专利权人 三菱电机株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 福本久敏 栗木宏德 西村隆

松本秀一

[56] 参考文献

JP2003-115318 A 2003.4.18

CN 1432203 A 2003.7.23

审查员 黄宇晴

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 王永刚

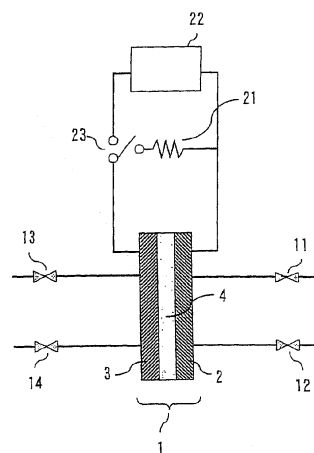
权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图 1 页

[54] 发明名称

燃料电池的运转方法

[57] 摘要

目的在于用不需要在燃料电池发电系统中的设备的大容量化的容易并且便宜的方法，有效地再生处理氧化剂极。燃料电池具备燃料极、氧化剂极、被燃料极以及氧化剂极夹持的具有氢离子传导性的电解质、向燃料极供给燃料、向氧化剂极供给氧化剂、使燃料和氧化剂发生电化学反应而发电，在从运转停止状态进入稳定运转前，在使燃料极和氧化剂极电气导通的状态下，在燃料极和氧化剂极中在把能够发生以下(式 A)以及以下(式 B)的电化学反应的流量的燃料供给给燃料极，对氧化剂极进行还原处理后，向氧化剂极供给氧化剂进入稳定运转，其中燃料极： $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^- \dots$ (式 A)，氧化剂极： $H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \dots$ (式 B)。



1. 一种运转燃料电池的燃料电池的运转方法，上述燃料电池具备：供给有燃料的燃料极；供给有氧化剂的氧化剂极；被上述燃料极以及氧化剂极夹持着的具有氢离子传导性的电解质；向上述燃料极供给上述燃料的燃料流路；以及向上述氧化剂极供给上述氧化剂的氧化剂流路，上述燃料电池通过使上述燃料和上述氧化剂发生电化学反应来进行发电，其特征在于：

在从运转停止状态进入稳定运转之前，通过以下2个化学式表示的电化学反应在氧化剂极上产生氢，在使上述燃料极和上述氧化剂极之间的电位差小于等于0.1V而将两极电气导通的状态下向燃料极供给燃料，在用已产生的氢还原处理上述氧化剂极后，向上述氧化剂极供给上述氧化剂而进入上述稳定运转，

燃料极： $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

氧化剂极： $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ 。

2. 如权利要求1所述的燃料电池的运转方法，其特征在于：把上述氧化剂极的还原处理的处理时间设置为大于等于1秒。

3. 如权利要求1所述的燃料电池的运转方法，其特征在于：在进行上述氧化剂极的还原处理前，预先用惰性流体净化上述燃料流路。

4. 如权利要求1所述的燃料电池的运转方法，其特征在于：在还原处理了上述氧化剂极后，在进入上述稳定运转前，用惰性流体净化上述氧化剂流路。

5. 如权利要求1所述的燃料电池的运转方法，其特征在于：在电气导通上述燃料极和上述氧化剂极的状态下，向上述氧化剂极供给上述氧化剂。

燃料电池的运转方法

技术领域

本发明涉及例如在电动汽车或者固定发电系统中使用的燃料电池的运转方法。

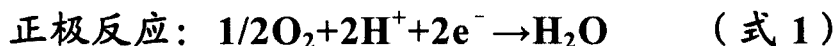
背景技术

燃料电池是使一对电极间夹着电解质，向一个电极供给燃料，向另一个电极供给氧化剂，通过使燃料和氧化剂发生电化学反应而把化学能量直接变换为电能的装置。在燃料电池中根据电解质的不同而分为几种类型，但作为近年来能得到高输出的燃料电池，在电解质中使用了质子传导性的固体高分子电解质膜的固体高分子型燃料电池受到关注。

在固体高分子型燃料电池中的主要构成要素是对置的阳极以及阴极的两电极；形成燃料气体以及氧化剂气体流路的分离器；插入到两电极之间的高分子电解质膜。特别是把阳极以及阴极两电极和高分子电解质膜接合而一体化的组件称为 MEA（膜电极接合体）。电极用由碳纤维等的导电性多孔质材料组成的电极基材（也称为气体扩散层）和由对触媒和电解质膜之间进行离子传导接合的固体电解质成分组成的触媒层构成。两电极和高分子电解质膜用热压等的方法接合而一体化。在电极的外周部分上设置气体密封层，用于使供给给电极面的气体不泄漏到外部。在气体密封层上一般使用具有 PTFE（聚四氟乙烯）那样的耐热性的树脂材料。

以下，说明上述燃料电池的起动动作。从分离器的氧化剂供给口供给含氧气体（例如空气）等的氧化剂，氧化剂通过氧化剂流路供给给氧化剂极，另一方面，从分离器的燃料供给口供给作为燃料的含氢气体，燃料从燃料流路供给给燃料电极。使电池温度上升到规定温度，

如果在外部电气连接氧化剂电极和燃料电极，则在氧化剂极一侧发生下述（式 1）的反应，通过流体流路未反应气体和水在空气排出口排出。



另外，这时在燃料极一侧发生下述（式 2）的反应，未反应气体同样通过另一流体流路从燃料排出口排出。



在上述反应中的电子通过分离器从燃料电极流向外部电路。

在把空气（氧）作为氧化剂使用的情况下，氧化剂极（正极）的电极电位在无负荷时是 1.23V（理论值），在额定运转时因内部电阻的极化作用下降到 0.7~0.8V。

在上述那样的燃料电池中，当在大于等于 0.7V 的高电位下连续运转的情况下，观测到随着时间触媒活性下降的现象。推测为在氧化剂极上使用的 Pt 表面上生成氧化物，由于该氧化物的被覆率的增加，活性 Pt 表面缩小致使电池性能降低。作为除去该氧化物的方法，研究了在运转中使大电流脉冲式地流过，使氧化剂极的电位降低到 0.2V 左右，还原除去 Pt 表面的氧化物的方法，有报告说该方法有效果（例如，非专利文献 1）。

另外，同样把除去氧化物作为目的，提出与额定运转相比用大电流进行发电，把氧化剂极的电位降低到 0.3~0.6V 的方法，把该处理命名为“阴极再生处理”，提出了在燃料电池的起动时、运转中、停止时进行该处理的方案（例如，专利文献 1）。

[非专利文献 1] 与 Francisco A. Uribe 合著的“A Study of polymer electrolyte fuel cell performance at high voltages. Dependence on cathode catalyst layer composition and on voltage condition.”, *Electrochimica Acta* 47 (2002) p. 3799-3806.

[专利文献 1] 特开 2003-115318 号公报（第 3-4 页，图 1-图 3）

在上述非专利文献 1 以及专利文献 1 中记载的处理方法作为使氧

化剂极的性能恢复的方法是有效的，但需要在电池上流过比额定运转电流大的大电流。为了流过大电流，例如需要使配线、AC-DC 变换器、开闭器等设备大容量化，存在与额定运转对应的情况相比大型、成本高的问题。

发明内容

本发明就是为了解决上述的问题而提出的，其目的在于：用不需要在燃料电池发电系统中的设备的大容量化的容易并且便宜的方法，还原氧化剂极并再生。

本发明提供了一种运转燃料电池的燃料电池的运转方法，上述燃料电池具备：供给有燃料的燃料极；供给有氧化剂的氧化剂极；被上述燃料极以及氧化剂极夹持着的具有氢离子传导性的电解质；向上述燃料极供给上述燃料的燃料流路；以及向上述氧化剂极供给上述氧化剂的氧化剂流路，上述燃料电池通过使上述燃料和上述氧化剂发生电化学反应来进行发电，其特征在于：在从运转停止状态进入稳定运转之前，通过以下 2 个化学式表示的电化学反应在氧化剂极上产生氢，在使上述燃料极和上述氧化剂极之间的电位差小于等于 0.1V 而将两极电气导通的状态下向燃料极供给燃料，在用已产生的氢还原处理上述氧化剂极后，向上述氧化剂极供给上述氧化剂而进入上述稳定运转，

燃料极： $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

氧化剂极： $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ 。

如果采用本发明的燃料电池的运转方法，则可以用不需要使燃料电池发电系统中的设备的大容量化的容易并且便宜的方法，还原处理氧化剂极并使之再生。

附图说明

图 1 是在本发明的燃料电池的运转方法中使用的燃料电池发电系统的方框图。

具体实施方式

以下说明本发明的实施方式。

实施方式 1.

图1是表示用本发明的燃料电池的运转方法运转的固体高分子型燃料电池发电系统的方框图，摘出电池主体和电池外围的气体以及电气系统展示。固体高分子型燃料电池系统具备：具有对置的燃料极2和氧化剂极3以及夹持在燃料极2和氧化剂极3之间的电解质4的燃料电池单元1；或者叠层多个燃料电池单元1的燃料电池堆。另外，具备具有燃料入口阀11、燃料出口阀12、氧化剂入口阀13以及氧化剂出口阀14的气体系统、以及具有阻抗负荷21、切换阻抗负荷21和外部负荷22之间的切换开关23的电气系统。

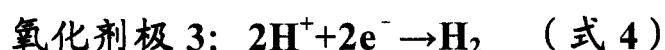
作为电解质4可以使用如作为全氟磺酸已知的电解质膜等那样具有氢离子导电性且具有截断在两电极2、3的反应中生成的反应流体（ H_2O ）的能力的电解质。各极2、3虽然未详细图示，但从靠近电解质4一方开始具备混合了贵金属粒子或者附着有贵金属粒子的碳粒子等的触媒和电解质的触媒层、由称为气体扩散层的碳纤维等的导电性材料构成的导电性多孔质层、施予用于供给进行反应的气体流体（燃料以及氧化剂）的流路的称为分离器的集电板。作为贵金属触媒主要使用铂及其合金。作为分离器使用在具有耐腐蚀性的碳板上加工反应流体的供给流路的分离器较为理想。

作为燃料使用氢或者改制碳氢化合物等得到的含氢气体、醇等在内部具有氢原子的物质。作为氧化剂使用空气或者氧等能够氧化燃料的物质。在稳定运转时，在燃料极2上发生的电子通过用切换开关23选择出的外部负荷22或者阻抗负荷21流向氧化剂极3。

以下说明运转动作。首先，在停止中的燃料电池1中，因停止方法的不同，在燃料极2以及氧化剂极3上可能会造成如氢等的燃料和空气等的氧化剂、氮等的惰性气体那样的各种气体流体的滞留。当长时期停止运转时，因为空气从外部进入，所以有可能主要处于空气氛围中。在这样的状态下，在进入稳定运转前，首先打开燃料入口阀11

以及燃料出口阀 12 来供给燃料。当在燃料电池单元 1 内部滞留有空气的情况下，存在燃料和空气中的氧直接反应的可能性，或者存在因局部电池反应引起的腐蚀的危险，而通过在燃料投入前用氮等的惰性流体对燃料极并用净化处理，能够防止燃料和氧的反应和局部电池反应引起的腐蚀。

在供给燃料时，使燃料极 2 和氧化剂极 3 两电极电气导通。在本实施方式 1 中，通过把切换开关 23 连接在阻抗负荷 21 上，使两电极 2、3 导通。在燃料电池单元 1 的情况下只要只使两电极 2、3 导通即可。在叠层了燃料电池单元 1 的燃料电池堆的情况下，也可以连接各燃料电池单元 1 的两电极 2、3，或者把燃料电池堆的两端连接在阻抗负荷 21 上，把燃料电池单元 1 的多个单元设置成组，每一组与阻抗负荷 21 连接等各种连接。以下，把采用这些连接方法全部的导通称为“使两极导通”。如果使两极导通则因燃料极 2 和氧化剂极 3 的氢浓度的差而形成浓差电池，通过下述（式 3）以及（式 4）的反应，氢从燃料极 2 移动到氧化剂极 3。电子也经由阻抗负荷 21 从燃料极 2 移动到氧化剂极 3。



当在氧化剂极 3 上滞留有空气的情况下，在上述氧化剂 3 的反应之前，先行发生上述（式 1）的氧化还原反应（ $1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ ），其后发生（式 4）的反应。在以上的操作中，燃料极 2 以及氧化剂极 3 两极都处于氢氛围气体中。这时的两极间的电位差大致保持在小于等于 0.1V。该电位差越小，还原能力越强，能够有效地还原处理经过氧化的触媒。而且，燃料极 2 的绝对电位（定义为把氢的氧化还原电位设置成 0V 时的电极电位）因为大致是 0V，所以把氧化剂极 3 的绝对电位大致保持在小于等于 0.1V。在上述非专利文献 1 以及专利文献 1 等所示的燃料极上流过燃料，在氧化剂极上流过空气，当进行触媒的还原处理的情况下，必须流过大于等于额定运转电流的电流，另外，如果燃料流量不充足则处于燃料缺乏状态。当充分供给燃料的情况下，

氧化剂从燃料中夺取电子，而在燃料缺乏的状态下，因为仅靠燃料电子不足，所以还从燃料极的触媒中夺取电子（燃料极触媒的氧化）。

这样在上述文献的还原处理中，对于燃料极的触媒受到氧化腐蚀等缺点多来说，在本实施方式1中，可以在比额定电流小得多的电流下，使氧化剂极处于氢氛围气体中。另外，即使万一燃料流量不足，因为在成对的氧化剂极3上没有氧化剂，所以具有不会产生燃料极2的异常腐蚀等的优点。

还原处理需要的燃料流量根据上述（式3）以及（式4）和流过两极间的电流值，按照法拉第定律确定，电流值根据两极间的电压和阻抗负荷21的阻抗值，按照欧姆定律变化。

连接两极2、3，把氧化剂极保持在小于等于0.1V的时间（还原氧化剂极的时间）越长还原效果越高，但长时间的还原处理因为无谓地消耗燃料，所以希望以尽可能短的时间进行处理。有关保持时间的效果以后在实施例中说明。

在使两极导通，还原处理氧化剂极3后，打开氧化剂入口阀13以及氧化剂出口阀14，向氧化剂极3供给氧化剂。

在氧化剂中使用空气等能够氧化燃料的流体。可以在两极导通的状态下导入氧化剂，也可以解除导通而供给氧化剂。如果使两极导通，则所供给的氧化剂进行电化学反应。反应的能量大半变换为电能，因为在外电路的负荷下作为热和功释放出，所以认为触媒表面上的发热减少。另一方面，当未使两极导通的情况下，所供给的氧化剂因为在氧化剂极3的触媒表面上进行化学反应，所以该能量在触媒表面上作为热释放。在触媒表面上的发热有可能引起触媒和附近的电解质4的热劣化。因此，当不使两极导通而供给氧化剂的情况下，如果并用用氮等的惰性气体预先净化氧化剂极3的燃料的方法，则劣化的危险减少。当然，即使在两极导通的情况下，也可以适用采用惰性气体的净化。但是，当不在燃料电池单元1中而在燃料电池堆中一边使两极导通一边导入氧化剂的情况下，当在各单元中在燃料流量中有不平衡的情况下，因为在燃料流路少的单元中有因燃料缺乏而产生的转换极

性的危险，所以需要谨慎地控制燃料以及氧化剂的流量。

在氧化剂供给后，氧化物流量稳定后，把切换开关 23 从阻抗负荷 21 切换到外部负荷 22 转移到额定运转。以上完成起动动作。

如果采用本实施方式 1，则在电气导通燃料极 2 和氧化剂极 3 的同时，在通过向燃料极 2 供给燃料而对氧化剂极 3 进行还原处理后，通过向氧化剂极 3 供给氧化剂而进入稳定运转，不需要燃料电池发电系统中的设备的大容量化，能够容易并且便宜地进行氧化剂极 3 的还原处理并使之再生。

而且，在本实施方式 1 中，是使用阻抗负荷 21 使两极导通，但不使用阻抗负荷 21，而把在额定运转时连接的外部负荷 22（功率调节器等）和两极连接，也能够一边限制电流或者电压一边使其导通。

另外，在本实施方式 1 中，通过使两极 2、3 导通，对氧化剂极进行了还原处理，但为了降低到小于等于 0.1V 的绝对电位，还可以使用其他的办法。例如，虽然考虑向氧化剂极 3 直接供给氢等的燃料等的方法，但这种情况下，因为存在向氧化剂极供给燃料的配管和阀需要单独设置结构变得复杂，另外，由于有流体的控制（压力、流量的控制）和电信号（电压、电流）的控制相比正确地进行控制困难等几个难点，所以可以电气控制的实施方式 1 的一方有利。

另外，在本实施方式 1 中，在起动时实施了两极 2、3 的导通的氧化剂极的还原处理。该处理也可以在燃料电池停止时实施。但是，当长期使燃料电池停止时，燃料电池内从外部进入空气，由于其中氧的作用两极的触媒有可能氧化。当只在停止时进行了还原处理的情况下，因为无法对在停止期间中氧化的触媒进行还原处理，所以在再起后有可能发生单元电压不能充分恢复的现象。当在起动时进行了还原处理的情况下，因为能够对在停止前的运转中的触媒氧化和停止期间中触媒的氧化两者一起进行还原，所以能够以高的单元电压再起。

[实施例]

表 1 表示在实施了 100 次起动停止运转时的平均每一次电压降低率，是改变两极的导通保持时间（把电位差保持在小于等于 0.1V 的时

间) 来实施起动停止试验的结果。表 1 中, 实施例 1 是大于等于 1 分钟, 实施例 2 是大于等于 10 秒钟, 实施例 3 是大于等于 1 秒钟, 比较例 1 是不足 1 秒钟(约 0.5 秒左右), 比较例 2 是两极不导通。由起动停止引起的电压降低率在实施例 1 的情况下最小, 接着是实施方式 2、3 的下降率小。比较例 2 因为不进行两极导通处理所以电压降低率大。对于比较例 1, 虽然进行了导通处理但未发现如实施例 1~3 那样的效果。这种情况下推测为: 氧化剂极进一步设置在还原气体氛围中的时间短, 触媒表面未充分还原, 因为氧化状态并未完全消失, 所以电压也未完全恢复。

[表 1]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	比较例 1	比较例 2
电压降低率 mV/次	0.025	0.032	0.046	0.083	0.121

本发明的燃料电池的运转方法, 例如作为在电动汽车或者固定发电系统等中使用的燃料电池进行运转的燃料电池的运转方法可以有效利用。

图1

