

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

H01M 8/10

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99107155.7

[43]公开日 1999 年 12 月 8 日

[11]公开号 CN 1237804A

[22]申请日 99.6.1 [21]申请号 99107155.7

[30]优先权

[32]98.6.1 [33]JP [31]150988/98

[32]98.6.15 [33]JP [31]166637/98

[71]申请人 松下电器产业株式会社

地址 日本国大阪府

[72]发明人 安本荣一 行天久朗 羽藤一仁

西田和史 神原辉寿

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

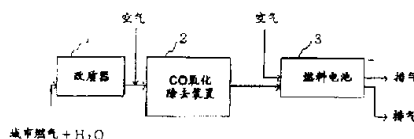
代理人 章鸣玉

权利要求书 1 页 说明书 12 页 附图页数 4 页

[54]发明名称 燃料电池的活化方法

[57]摘要

本说明书揭示了包括提高前述催化剂反应层的催化剂活性的步骤(a)及/或赋予前述电解质膜润湿性的步骤(b)在内的固体高分子燃料电池的活化方法。该电池是由具有氢离子传导性高分子电解质膜,设置于前述高分子电解质膜的两面、且具有催化剂反应层的电极层,以及气体供给通道的单位电池构成的固体高分子燃料电池。利用本发明的方法能够使燃料电池活化,有效发挥其电池性能。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种固体高分子燃料电池的活化方法, 该电池是由具有氢离子传导性高分子电解质膜, 设置于前述高分子电解质膜的两面、且具有催化剂反应部分的电极层, 以及气体供给通道的单位电池构成的固体高分子燃料电池, 其特征在于, 包括提高前述催化剂反应部分的催化剂活性的步骤(a)及/或赋予前述电解质膜润湿性的步骤(b).
2. 如权利要求 1 所述的固体高分子燃料电池的活化方法, 其特征还在于, 前述步骤(a)是通过强制性降低前述固体高分子燃料电池的输出电压来提高前述催化剂反应部分的催化剂活性的步骤.
3. 如权利要求 2 所述的固体高分子燃料电池的活化方法, 其特征还在于, 单位电池的输出电压降至 $0 \sim 0.3V$.
4. 如权利要求 2 或 3 所述的固体高分子燃料电池的活化方法, 其特征还在于, 连续地分段降低输出电压.
5. 如权利要求 1 所述的固体高分子燃料电池的活化方法, 其特征还在于, 前述步骤(b)是将前述固体高分子燃料电池浸泡在去离子水或弱酸性水中煮沸的步骤.
6. 如权利要求 1 所述的固体高分子燃料电池的活化方法, 其特征还在于, 前述步骤(b)是在前述气体供给通道内注入温度高于前述固体高分子燃料电池的工作温度的去离子水或弱酸性水的步骤.
7. 如权利要求 6 所述的固体高分子燃料电池的活化方法, 其特征还在于, 被注入前述气体供给通道内的去离子水或弱酸性水的压力在 0.1kgf/cm^2 以上.
8. 如权利要求 1 所述的固体高分子燃料电池的活化方法, 其特征还在于, 前述步骤(b)是在前述气体供给通道中注入乙醇后, 用水蒸汽、去离子水或弱酸性水洗净前述气体供给通道的步骤.
9. 如权利要求 1、5、6 或 8 中的任一项所述的固体高分子燃料电池的活化方法, 其特征还在于, 前述弱酸性水为过氧化氢水溶液.
10. 如权利要求 1、5、6 或 8 中的任一项所述的固体高分子燃料电池的活化方法, 其特征还在于, 前述电解质膜所具有的离子交换基团为 SO_3H , 前述弱酸性水为稀硫酸水溶液.
11. 如权利要求 1 所述的固体高分子燃料电池的活化方法, 其特征还在于, 前述步骤(a)是以 50 % 以上的氧气利用率进行发电, 并对前述燃料电池加电压将前述单位电池的平均电压调整到 $0.3V$ 以下的步骤.



说明书

燃料电池的活化方法

5 本发明涉及燃料电池，特别是固体高分子电解质燃料电池的活化方法。

近年，人们的环境意识日趋提高，其中，在电池领域，固体高分子电解质燃料电池(以下称为“PEFC”)的开发正日益盛行。这种燃料电池的现状是，虽然大体上已经进入实用阶段，但由于各种原因，其作为电池的性能并未充分发挥。

10 传统的 PEFC 由质子传导性高分子电解质薄膜、正极及负极的电极、位于电极周围部分的垫圈、炭黑或金属制双极性板及冷却板构成。有利于电池反应的电极催化剂层的构成材料是载有贵金属催化剂的炭黑粉末及与电解质的材料相同的材料的混合物，根据需要，在其中添加碳氟化合物系防水材料等而形成的混合物为常用的构成材料。电极由前述电极催化剂层和气体扩散层粘结构成。上述构成的电极与作为电解质的高分子膜组合就构成了电池。以纯氢气为燃料时，负极
15 及正极的构成材料可使用同样的材料。

(1)由燃料引发的问题

通常，使用城市燃气或将甲醇经过改质的燃气作为燃料电池的燃料。但是，为 PEFC 时，由于燃料极一般使用铂催化剂，而燃气中含有微量的一氧化碳，因此，导致铂催化剂中毒，其催化活性降低，出现电池性能大幅度下降等问题。

20 为了避免上述现象的发生，提出了各种方法。一种方法是，在送入 PEFC 前，利用 Pd 薄膜除去燃气中的 CO 的氢分离法。该方法是在氢分离膜的一侧施加一定的压力，有选择地仅使氢气透过的方法。由于使用该方法，使除氢气以外的气体未透过，所以，能够仅向 PEFC 提供纯氢气。该方法实际应用于半导体生产用设备等方面，作为 PEFC 还只开发了一部分。

25 作为其他降低燃气中 CO 浓度的方法，提出了所谓的 CO 转化法。就是对甲醇或城市燃气进行水蒸汽改质，利用 CO 转化催化剂从所得改质气体中除去 CO($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$)。通常利用该方法能将气体中的 CO 浓度降低至 0.4 ~ 1.5%。如果将 CO 降至上述程度，就能够作为同样使用了 Pt 电极催化剂的磷酸型燃料电池用燃料使用。但是，为了防止 PEFC 所用的燃料极的铂催化剂中毒，CO
30 浓度至少需降至数 ppm 的水平，但利用上述 CO 转化法是不够的。

因此，提出了在 CO 转化后的气体中再次引入氧气(空气)，于 200 ~ 300 °C 利用氧化催化剂进一步氧化除去 CO 的方法。这里所用的氧化催化剂为载有贵金



属的氧化铝催化剂等。但是，要有选择地、且完全氧化氢气中的微量 CO 是非常困难的。

另外，还提出了在燃气中直接混合入空气、用燃料极氧化除去 CO 的方法。该方法不需要复杂的燃气处理装置，所以，从小型化方面考虑较理想，但要完全
5 除去 CO 也是困难的。

此外，对改变电极催化剂、而使用抗 CO 中毒较强的合金催化剂的情况进行了各种探讨，但目前情况下其性能还不够充分，要开发出完全不吸附 CO 的电极用催化剂是很困难的。

再有，即使使用了 CO 转化法、CO 氧化法及在燃气中混合入空气的方法，
10 也难以将 CO 浓度充分降至可作为 PEFC 燃料使用的程度。特别是燃料电池启动时，存在大量 CO 包含在燃气中的危险性，必须以足够的时间使性能稳定后再引入燃料电池，或者需要另外设置启动用氢气瓶。此外，即使在通常运转时，由于 CO 慢慢在燃料极蓄积，也会使电池性能下降。一旦电池性能降低，电池性能就保持不变，不会恢复，必须暂时停止燃料电池的运转，引入大量空气，将 CO 氧
15 化除去，或连电极一起调换。

从以上情况可看出，由于以往的使用了 Pd 膜之类的金属氢化物膜的氢气分离法能够获得高纯度氢气，所以，作为 PEFC 燃料是最合适的。但是，Pd 膜的价格非常高，在生产成本上存在问题。而且，基本上是利用压力差来获得氢气，所以，还存在装置结构较复杂等问题。

20 (2)由高分子电解质膜的防水性引发的问题

另一方面，高分子电解质一般使用以 $-CF_2-$ 为主链，以磺酸基 ($-SO_3H$) 为末端官能团的带有侧链的材料，含水时具备质子传导性电解质的性能。因此，电池呈工作状态时，电解质一般需为含水状态，含水状态的电解质呈强酸性。所以，与电解质直接接触部分的材料要求具备耐酸性。

25 由于含水状态的电解质具有电解质性能，所以，在 PEFC 工作时，需要向电池提供被加湿至与电池运转温度相同程度的温度露点的燃料和空气。特别是电池运转温度越高，供给气体的加湿控制越重要。

形成 PEFC 后马上使其工作时，或使长时间放置未使用的电池再工作时，即使将电池温度维持在规定温度，将供给气体的温度和加湿量控制在一定程度，一
30 般也难以在瞬时获得高性能的电池输出。其原因是，由于对 PEFC 的电极扩散层进行了防水处理，因此要使完全未润湿的初期电极扩散层水合需要较长时间。

此外，还因为与包含在电极催化剂中的高分子电解质同样的材料的充分吸湿



也需要较长时间。而且，即使将电池温度维持在规定温度，并长时间提供温度和加湿量控制在规定程度的供给气体，但在无负载状态下要使电极扩散层水合也不容易。此外，与包含在电极催化剂中的高分子电解质同样的材料难以吸湿，若以高电流密度连续发电，勉强在数日后可能会使电池发出本来具备的高性能电池功率。

因此，以往为了尽快使电池发出高性能功率，进行了在纯氧中以更高的电流密度发电，或以充分供给大流量供给气体的状态进行电位限制以使电池电压维持在 0V 附近等的活化处理。即使使用上述方法，也存在为使电池发出本来具备的高性能电池功率而需要数小时以上时间的问题。

本发明的目的是提供为解决上述问题(1)及(2)的方法，具体来讲，提供可避免因 CO 而造成的电池性能降低或容易恢复功能的效果较好的燃料电池活化方法，以及可改进因高分子电解质膜的防水性而造成的电池性能发挥较迟的燃料电池的活化方法。

为了解决上述问题，本发明提供了在由具有氢离子传导性高分子电解质膜，设置于前述高分子电解质膜的两面、且具有催化剂反应层的电极层，以及气体供给通道的单位电池构成的固体高分子燃料电池中，包括提高前述催化剂反应层的催化剂活性的步骤(a)及/或赋予前述电解质膜润湿性的步骤(b)在内的固体高分子电解质燃料电池的活化方法。

另外，对前述燃料电池的构成没有特别的限定。

前述步骤(a)较理想的是通过强制性地降低前述固体高分子燃料电池的输出电压，提高前述催化剂反应层的催化剂活性。

此时，最好是使单位电池的输出电压降至 0 ~ 0.3V。此外，也可连续地分段降低输出电压。

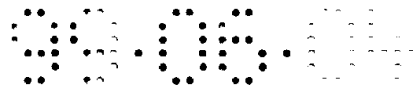
前述步骤(b)较理想的是使前述固体高分子燃料电池浸泡在去离子水或弱酸性水中，然后煮沸。

此外，前述步骤(b)较理想的是向前述气体供给通道内注入温度高于前述固体高分子燃料电池工作温度的去离子水或弱酸性水。

此时，被注入前述气体供给通道内的去离子水或弱酸性水的压力最好在 0.1kgf/cm² 以上。

前述步骤(b)较理想的是在向前述气体供给通道注入乙醇后，用水蒸汽、去离子水或弱酸性水洗净前述气体供给通道。

前述弱酸性水最好为过氧化氢水溶液。



另外，最好前述电解质膜所具备的离子交换基团为 SO_3H ，前述弱酸性水为稀硫酸水溶液。

前述步骤(a)最好是以 50 % 以上的氧利用率进行发电，然后，对前述燃料电池施加电压，使前述单位电池的平均电压保持在 0.3V 以下。

5 图 1 为本发明的实施例 1 所用的燃料电池系统的构成图。

图 2 表示本发明实施例 1 所用的燃料电池的电流-电压特性。

图 3 表示本发明实施例 1 所用的燃料电池的电流-电压特性。

图 4 表示本发明实施例 2 所用的燃料电池的运转时间和电压的关系。

10 本发明的 PEFC 的活化方法的特征是包括提高构成 PEFC 的前述催化剂反应层的催化剂活性的步骤(a)及赋予前述电解质膜润湿性的步骤(b)。

前述步骤(a)可解决前述问题(1)，前述步骤(b)可解决前述问题(2)。

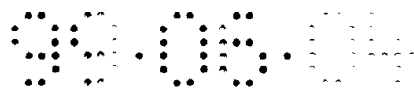
15 前述步骤(a)中，在 PEFC 中引入对烃系原料气体进行改质而获得的燃气及氧化剂气体，产生直流电时，通过适时强制性地降低电池的输出电压，除去吸附在催化剂反应部分的一氧化碳，使催化剂活性恢复，以维持电池的输出特性。利用该步骤，能够省略目前为止起动时所必须的起动用氢处理。此外，即使一旦因 CO 中毒使燃料电池性能降低，也能够容易地除去催化剂吸附的 CO，使电池性能恢复。

20 前述步骤(b)中，通过使 PEFC 在去离子水或弱酸性水中煮沸，能够简单地在短时间内使电池发出本来具有的高性能电池功率。此时，通过在弱酸性水中煮沸，能够使与包含在电解质膜和电极催化剂层中的高分子电解质同样的材料所含有的杂质离子与质子交换，显现出更高的性能。

25 但是，从容器容量和处理难易等方面考虑，要在水中煮沸大面积且多层叠的 PEFC 是较困难的。因此，通过向 PEFC 的气体供给通道注入温度高于规定的电池工作温度的去离子水或弱酸性水，能够简单地在短时间内使电池发出本来具有的高性能电池功率。更好的是将此时的水压增加到 0.1kgf/cm^2 以上，这样就能够更快地发出高性能电池功率。

另外，通过在 PEFC 的气体供给通道中注入乙醇，能够使电极的扩散层立即与乙醇融合。然后，用水蒸汽或去离子水或弱酸性水洗净，就能够简单地在短时间内使电极扩散层水合，使电池发出本来具有的高性能电池功率。

30 此时，如果在燃料极侧残存乙醇，则电极催化剂会使醇类氧化，生成电极中毒物质。为使电池发出本来具有的高性能电池功率，使正极侧的电极扩散层水合比燃料极侧更为重要。因此，即使只在空气侧注入乙醇，也能够获得充分的效果。



实施例 1 - 3

首先, 通过以下方法构成 PEFC。在乙炔黑系炭黑粉末上负载 25 重量% 的平均粒径约为 30 埃的铂粒子, 作为反应电极的催化剂。在分散有上述催化剂粉末的异丙醇溶液中混合入分散有全氟化碳磺酸粉末的乙醇悬浮液, 形成糊状。以该糊状物为原料, 利用丝网印刷法在厚度为 250 μm 的非织造布的一面形成电极催化剂层。形成后的反应电极中所含的铂量为 0.5mg/cm², 全氟化碳磺酸的量为 1.2mg/cm²。

这些极板中, 正极和负极都是同一构成, 形成的面积比电极大一圈。然后, 作为质子传导性高分子电解质, 使用厚度为 25 μm 的全氟化碳磺酸薄膜, 通过热压使电解质膜中心部分两面印刷的催化剂层与电解质膜侧接合, 制得电极/电解质接合体(MEA)。

接着, 设置反应电极用和气体集合用孔, 制得呈板状的衬垫板。用 2 块衬垫板夹住 MEA 电极周围部分的电解质膜部分, 使其中心部分的反应电极用孔中嵌入前述 MEA 的反应电极部分。然后, 用 2 块以非多孔质炭黑板为基材的双极性板夹住 MEA 和衬垫板, 该双极性板的气体流通路径是相对的, 这样就构成了高分子电解质燃料电池。以上的板状成型体衬垫板可使用根据需要在厚度为 250 μm 的丁基橡胶上打了孔的板。

PEFC 的两个外侧设置了带有气体集合用孔的加热板、集电板、绝缘板和底板, 利用螺栓、弹簧和螺母, 在最外侧的两个底板间施加相对于电极面积为 20kg/cm² 的压力将它们拧紧, 构成 PEFC 的单位电池(单电池)。将 50 个上述单电池层叠就构成了 PEFC 组件。

将制得的组件的温度保持在 75 $^{\circ}\text{C}$, 向一侧电极提供加湿·加温使露点为 73 $^{\circ}\text{C}$ 的氢气, 向另一侧提供加湿·加温使露点为 68 $^{\circ}\text{C}$ 的空气。其结果是, 在外部无电流输出的无负载状态, 获得了 0.98V 的电池开路电压。

本实施例所用的燃料电池系统的构成如图 1 所示。图 1 中, 将脱硫后的城市燃气以 S/C(水蒸汽炭黑比) = 3 引入改质器 1 中, 进行水蒸汽改质和 CO 转化。从改质器 1 中出来的改质气体被引入填充了 Pt 催化剂的 CO 氧化除去装置 2 中, 使 O₂/CO 比为 1, 最后被引入组件 3 中。

正常状态下, 被引入组件的燃气中的 CO 浓度在 100ppm 以下。但是, 启动时燃气中的 CO 浓度在 1% 以上。PEFC 的工作温度为 80 $^{\circ}\text{C}$, 气体加湿温度将燃气设定在 75 $^{\circ}\text{C}$, 氧化剂气体(空气)设定在 65 $^{\circ}\text{C}$ 。

首先, 对 PEFC 启动后, 不进行任何处理而引入燃气时的燃料电池特性进行



评估。图 2 表示此时的电流-电压特性与引入纯氢气时的情况进行比较的结果。从图 2 可看出，PEFC 起动后，如果不进行处理，电池特性将显著下降。

5 然后，对本发明的活化方法进行评估(实施例 1)。即，PEFC 起动时，电池输出端子间连接了适当的电阻，在 2 秒钟内将电池的闭路电压降至 0.2V 后，对电池性能进行评估。图 3 表示此时的电流-电压特性和未进行处理时的情况进行比较的结果。从图 3 可看出，暂时降低电压(短路)，可使电池性能有所提高。

其原因是，通过强制性降低 PEFC 的输出电压，将上述 MEA 中的电极电位降至 CO 的氧化电位，使吸附在 Pt 催化剂上的 CO 氧化。

10 接着，对强制性降低 PEFC 的输出电压的时间发生变化时的电池性能进行评估(实施例 2)。燃料电池起动时的输出电压被强制性降至 10V，即单电池被降至 0.2V 时，将电池电压维持在 10V 的时间，以及实施该步骤后，燃料电池的输出电流为 500mA/cm² 时的电池闭路电压如表 1 所示。从表 1 可知，电池电压被强制性降低的时间在 10 秒钟以下时，电池性能较好，如果时间长于 10 秒，则电池性能变差。

表 1

电压降低时间(秒)	电池电压(V)
纯氢气	33
0.01	29
0.5	30
1	31
5	32
10	33
15	31
20	29

15 然后，对强制性降低电池输出电压的电压发生变化时的电池性能进行评估(实施例 3)。表 2 表示将强制性降低电池电压的时间定为 5 秒钟，改变所降低的电压时，以及经过该步骤后，电池输出功率为 200mA/cm² 时的电池的闭路电压。
20 从表 2 可看出，如果单位电池所降电压在 0 ~ 0.3V 的范围内，则显现出与使用了纯氢气的情况几乎同等的性能，除此之外，电池电压的恢复率较小，比纯氢气的情况低 5V 以上。

表 2

强制性降低时的电压(V)	电池电压(V)
纯氢气	36
40	2.5
30	10
20	30
15	34
10	34
5	35
2.5	35
0	35

从上述评估可看出，强制性降低 PEFC 的输出电压的时间和电压根据电池构成存在有效范围。如果强制性降低电池电压的时间在必要范围以上，则串联连接的 50 个单电池中出现闭路电压降至 0V 以下成为负的状态、即达到极性反转状态的电池。避免出现这种情况的比较有效的方法是一边监控各单电池电压，一边在不出现极性反转单位电池的范围内强制性降低全部输出电压的方法。

实施例 4

10 本发明的实施例 4 采用了实施例 1 制得的 PEFC。在起动 1 小时以上的时间内，在将 CO 浓度控制在 100ppm 以下后，在燃料电池中引入燃气。然后，以 $500\text{mA}/\text{cm}^2$ 连续发电 1000 小时，此时的电压和时间的关系如图 4 所示。

15 从图 4 可看出，电压比初期降低 10 %。因此，此时曾尝试暂时降低电池的电动势。在 5 秒钟内将电池的输出电压从 47V 降至 5V 后，再次以 $500\text{mA}/\text{cm}^2$ 进行发电。此时的电池电压比处理前有大幅度提高。

然后，改变处理次数，同样对处理后的特性进行评估。表 3 表示按照各处理次数进行处理后的电池电压。从表 3 可看出，暂时降低电池电动势的次数越多效果越好。

表 3

处理次数(次)	电池电压(V)
1	32
2	32
5	33
7	33
10	33
15	34
20	34

从上述结果可看出，通过暂时强制性降低 PEFC 的电池输出电压，能够解决以往存在的 PEFC 启动时因 CO 而中毒的问题，从而可直接使用燃气。

5 此外还可以看出，即使在 PEFC 一般工作时因 CO 而造成性能降低的情况下，通过暂时强制性降低电池输出电压，也能够使其性能恢复至与初期大致同等的程度。

还可以知道，暂时降低电池电动势的时间在 10 秒钟以下，或者次数在 2 次以上，或者单电池的暂时降低的电压在 0V - 0.3V 时的效果较好。这里所用的燃气为经过改质的城市燃气，但对燃气的使用无特别限定。此外，用于燃料电池的电极催化剂也可使用本发明以外的合金催化剂等。

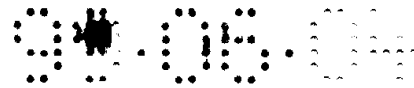
实施例 5 和比较例 1

与实施例 1 同样制得 PEFC 的单电池。

15 将该单电池在进行了离子交换的蒸馏水中煮沸 1 小时。

然后，将该单电池(PEFC)的温度保持在 75℃，向一侧电极提供加湿·加温使露点为 73℃的氢气，向另一侧提供加湿·加温使露点为 68℃的空气，在无负载情况下，可获得 0.98V 的电池电压。此外，在燃料利用率为 80%、氧气利用率为 40%、电流密度为 0.3A/cm²的条件下对该电池进行连续发电试验。在刚发电后可获得 0.7V 以上的电池电压。再将 0.7V 以上的电池电压保持 5000 小时以上，电池电压不会下降，能够进行发电。

为了进行比较，使用同样构成的单电池，但不将其放在经过离子交换的蒸馏水中煮沸，即制得未进行过活化处理的 PEFC，在同等条件下进行发电试验。其结果是，只能在无负载时获得 0.93V 的电池电压。此外，在燃料利用率为 80%、



氧气利用率为 40 %、电流密度为 $0.3\text{A}/\text{cm}^2$ 的条件下，该电池初期不能够进行工作，如果强制性加上负载，则起动电压降至 0V 以下。因此，在燃料利用率为 70 %、氧气利用率为 20 %、电流密度为 $0.1\text{A}/\text{cm}^2$ 的条件下进行发电试验，可确认性能慢慢有所提高，阶段性地使负载增大至 $0.7\text{A}/\text{cm}^2$ 。重复 3 次前述操作，然后，
5 将气体利用率等回复到先前的条件，在 $0.3\text{A}/\text{cm}^2$ 的负载下要获得 0.7V 以上的电池电压，约需 3 天的时间。

本实施例是将电池在经过离子交换的蒸馏水中煮沸的例子。如果将电池在 pH 为 5 的过氧化氢水溶液中保存 2 小时也能够获得同样的效果。

10 实施例 6

将与实施例 5 同样制得的 PEFC 的单电池连续层叠 100 段。在该层叠电池的两个外侧分别安装设置了必要的气体集合用及冷却水集合用孔的集电板、绝缘板和底板，利用螺栓、弹簧和螺母，在最外侧的两个底板间施加相对于电极面积为 $20\text{kg}/\text{cm}^2$ 的压力将它们拧紧，构成 PEFC 组件。

15 从该单电池正极侧及负极侧的两个气体注入口注入温度为 $95\text{ }^\circ\text{C}$ 的 0.01N 的硫酸水溶液，历时 30 分钟。此时，将出口侧排出口缩紧使注入的水溶液受到 $0.1\text{kgf}/\text{cm}^2$ 的压力。

然后，通过冷却水的循环将该 PEFC 组件的温度保持在 $75\text{ }^\circ\text{C}$ ，向一侧电极提供加湿·加温使露点为 $73\text{ }^\circ\text{C}$ 的氢气，向另一侧提供加湿·加温使露点为 $68\text{ }^\circ\text{C}$ 的
20 空气。无负载时，能够获得 0.98V 的电池电压。此外，在燃料利用率为 80 %、氧气利用率为 40 %、电流密度为 $0.3\text{A}/\text{cm}^2$ 的条件下对该电池进行连续发电试验。在刚发电后可获得 0.7V 以上的电池电压。再将 0.7V 以上的电池电压保持 5000 小时以上，电池电压不会下降，能够进行发电。

本实施例是在 30 分钟内，从单电池正极侧及负极侧的两个气体注入口注入
25 $95\text{ }^\circ\text{C}$ 的 0.01N 的硫酸水溶液，使其活化的例子。如果在 1 小时内注入温度为 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 、pH 为 5 的过氧化氢水溶液，使其活化，也能够获得同样的效果。同样在 3 小时内注入 $95\text{ }^\circ\text{C}$ 的去离子水，也能够获得同样的效果。

实施例 7

30 从与实施例 5 同样制得的单电池(PEFC)的气体供给口注入约 100cc 甲醇后，注入离子交换蒸馏水洗净。然后，将 PEFC 的温度保持在 $75\text{ }^\circ\text{C}$ ，在 1 小时内向两侧电极提供加湿·加温使露点为 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 的空气后，用氮气置换燃料极侧的气体。



接着, 向燃料极侧提供加湿·加温使露点为 73℃ 的氢气, 向空气极侧提供加湿·加温使露点为 68℃ 的空气。无负载时, 能够获得 0.98V 的电池电压。此外, 在燃料利用率为 80%、氧气利用率为 40%、电流密度为 0.3A/cm² 的条件下对该电池进行连续发电试验。在刚发电后能够获得 0.7V 以上的电池电压。再将 0.7V 以上的电池电压保持 5000 小时以上, 电池电压不会下降, 能够进行发电。

本实施例是注入甲醇后, 利用供给的离子交换蒸馏水活化的例子。但在 1 小时内注入 pH 为 5 的过氧化氢水溶液使其活化也能够获得同样的效果。此外, 利用 pH 为 5 的稀硫酸水溶液也能够获得同样的效果。

实施例 8

对于与实施例 5 同样制得的单电池(PEFC)不进行活化处理, 直接使其温度上升至 75℃。然后, 向燃料极侧提供加湿·加温使露点为 73℃ 的氢气, 向空气极侧提供加湿·加温使露点为 68℃ 的空气。无负载时, 能够获得 0.93V 的电池电压。接着, 调整气体流量使燃料利用率和氧气利用率分别改变为 90% 和 60%, 同时将电池电压降至 0.1V, 使电池进行 1 小时的低电位发电。

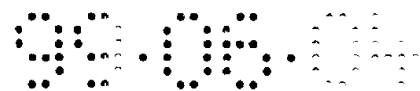
然后, 调整气体流量使燃料利用率和氧气利用率分别改变为 90% 和 60%, 在 0.3A/cm² 的恒定电流密度下进行连续发电试验。在刚发电后能够获得 0.7V 以上的电池电压。再将 0.7V 以上的电池电压保持 5000 小时以上, 电池电压不会下降, 能够进行发电。

本实施例中, 单电池的活化所加电压为 0.1V, 但电压高于 0.3V 时, 效果显现下降。此外, 如果单电池的所加电压低于 0V, 若长时间施加该电压, 则电池的输出特性下降。这是因为如果单电池的所加电压低于 0V, 则会引起电池的所谓极性反转现象, 使电池反应部分被部分破坏。

从上述实施例可明显看出, 本发明能够在启动时直接引入燃气。即使因 CO 使燃料电池的性能下降, 也能够通过暂时降低电池的电动势, 容易地除去吸附在燃料极上的 CO, 使电池性能得到恢复。

此外, 如上所述, 本发明通过将 PEFC 在去离子水或弱酸性水中煮沸, 能够简单地在短时间内使 PEFC 发出所具有的高性能电池功率。而且, 通过在 PEFC 气体供给通道中注入温度高于规定的电池工作温度的去离子水或弱酸性水, 能够简单地在短时间内使电池发出本来具有的高性能的电池功率。更理想的是通过使此时的水压上升至 0.1kgf/cm² 以上, 更快地发出高性能电池功率。

另外, 通过在 PEFC 气体供给通道中注入乙醇后, 用水蒸汽或去离子水或弱



酸性水洗净，能够简单地在短时间内使电池发出本来具有的高性能的电池功率。

另外，通过以 50 % 以上的氧气利用率使 PEFC 发电，将电池的平均电压降至 0.3V 以下的电位，并保持 10 秒钟以上，能够简单地在短时间内使电池发出本来具有的高性能的电池功率。

-

说明书附图

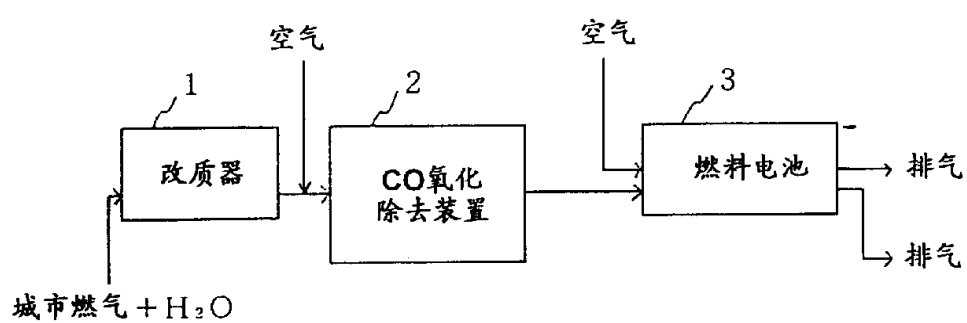


图 1

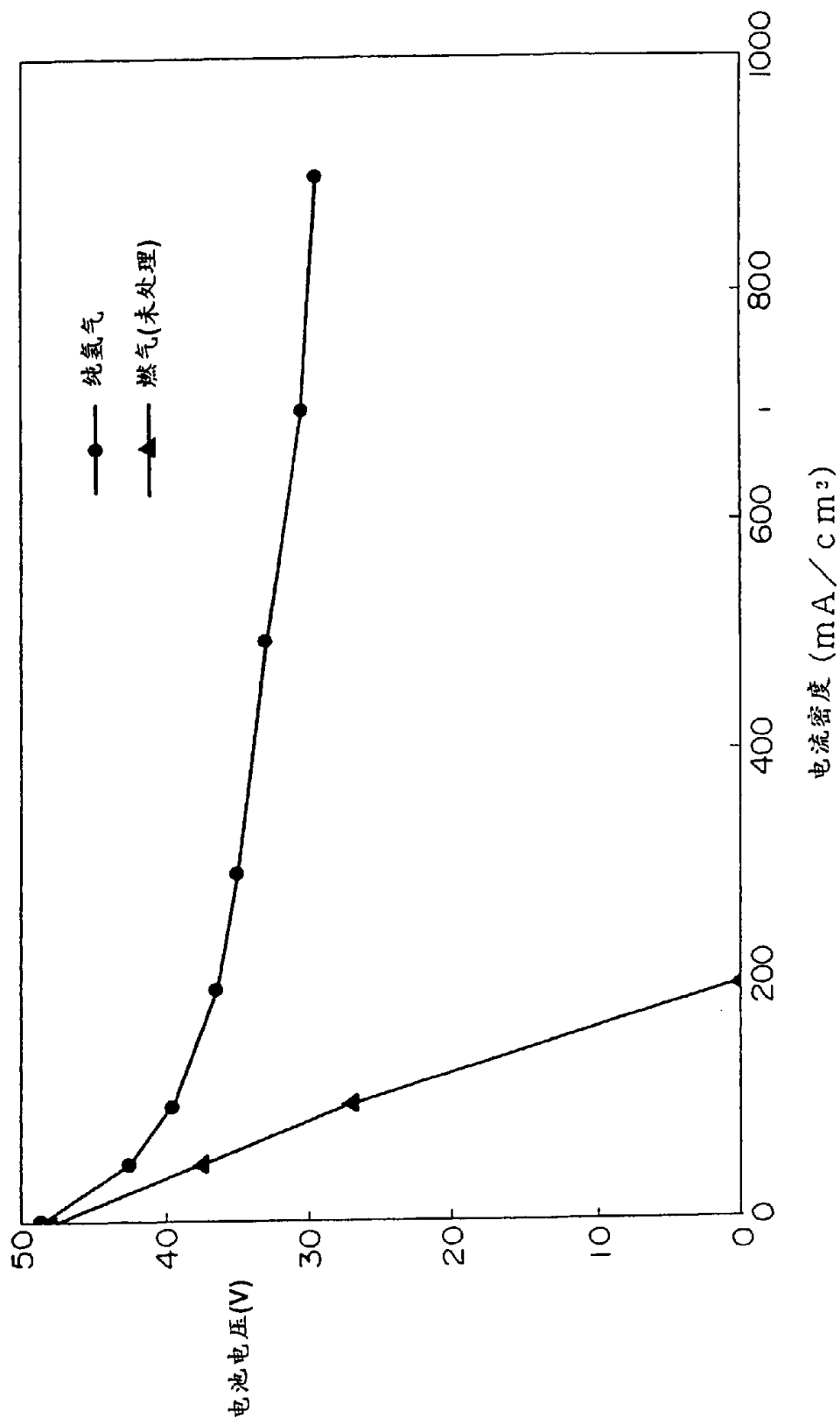


图 2

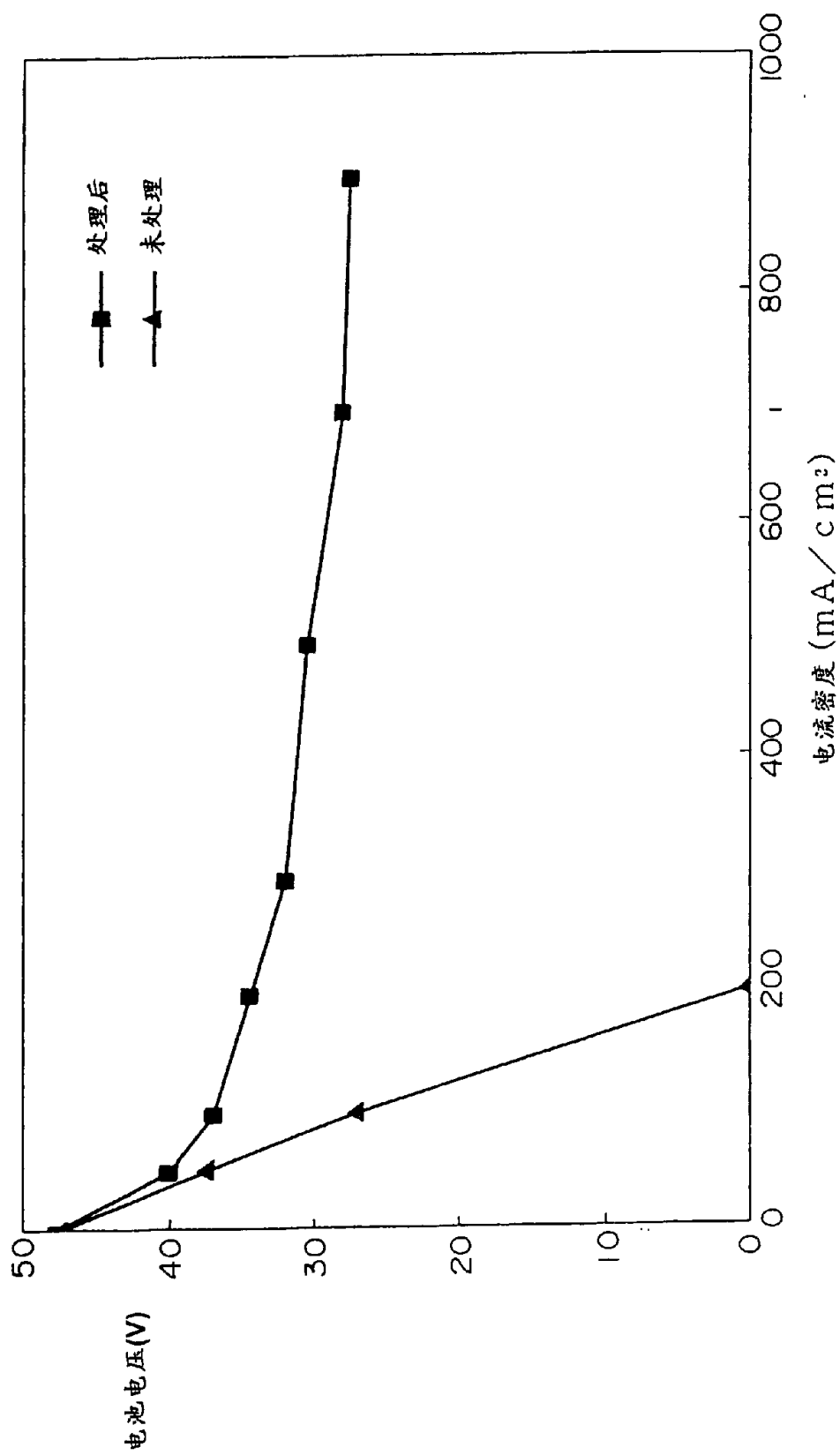


图 3

3-08

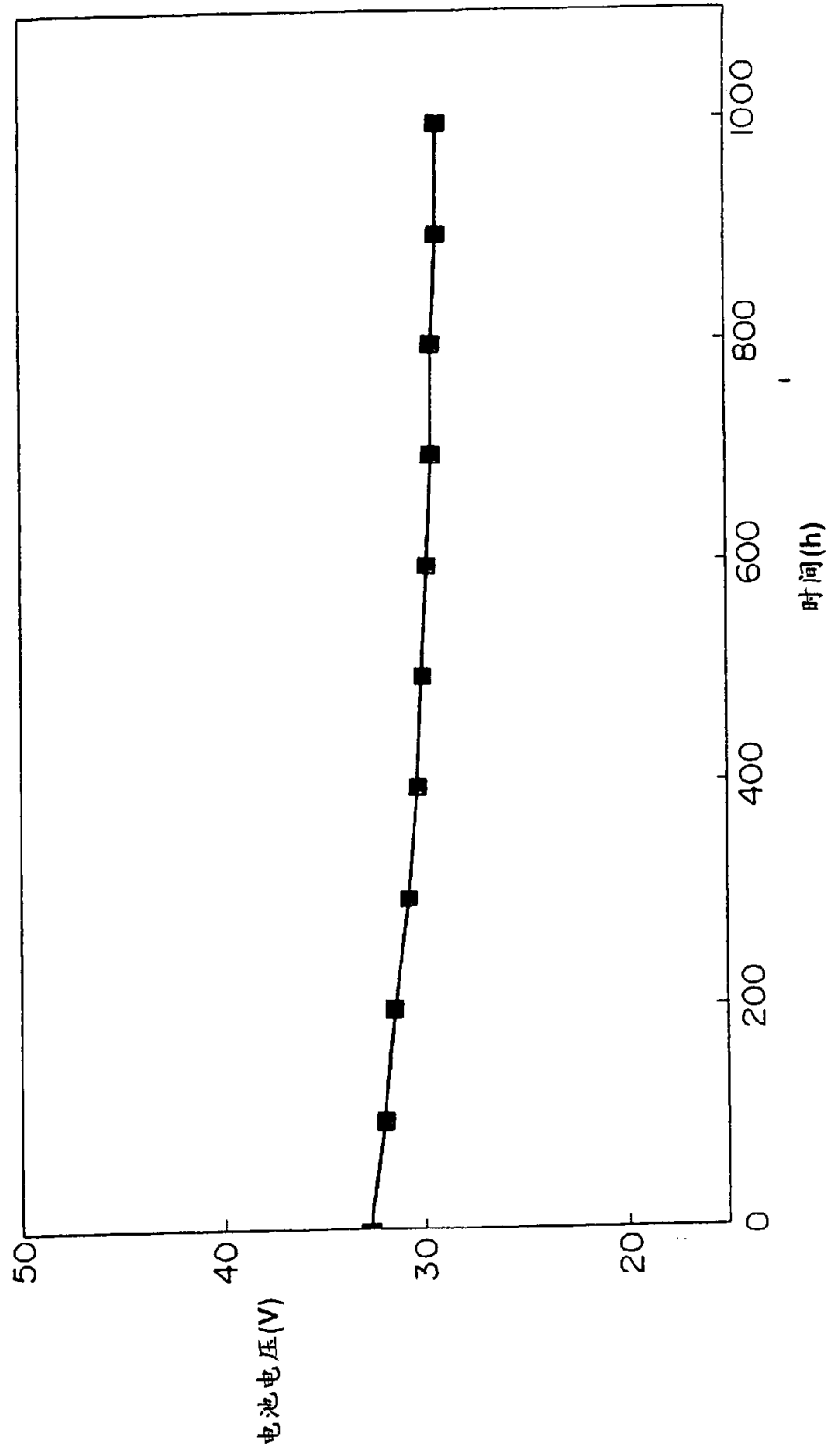


图 4