

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5040138号
(P5040138)

(45) 発行日 平成24年10月3日 (2012. 10. 3)

(24) 登録日 平成24年7月20日 (2012. 7. 20)

(51) Int. Cl.

F I

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

H O 1 M 8/04 K

H O 1 M 8/02 (2006. 01)

H O 1 M 8/02 E

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

H O 1 M 8/10

H O 1 M 4/92 (2006. 01)

H O 1 M 8/04 Z

H O 1 M 4/92

請求項の数 14 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2006-92576 (P2006-92576)
 (22) 出願日 平成18年3月29日 (2006. 3. 29)
 (65) 公開番号 特開2007-265921 (P2007-265921A)
 (43) 公開日 平成19年10月11日 (2007. 10. 11)
 審査請求日 平成21年3月26日 (2009. 3. 26)

(73) 特許権者 000003207
 トヨタ自動車株式会社
 愛知県豊田市トヨタ町1番地
 (74) 代理人 100087480
 弁理士 片山 修平
 (74) 代理人 100134511
 弁理士 八田 俊之
 (74) 代理人 100128565
 弁理士 ▲高▼林 芳孝
 (72) 発明者 森田 亮
 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

審査官 貞光 大樹

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セルの運転方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

固体高分子電解質膜と水電解触媒を備えるアノード触媒層とを含む燃料電池セルと、
発電によって生成された前記燃料電池セルの酸素極の水を燃料極側に移動する移動手段
 と、

前記固体高分子電解質膜の含水量を検出する含水量検出手段と、

前記含水量検出手段の検出結果に基づいて前記移動手段を制御する制御手段と、

前記固体高分子電解質膜の含水量が低下するか否かを判定する第1の判定手段と、

前記燃料電池セルが燃料欠乏状態にあるか否かを判定する第2の判定手段と、
前記燃料電池セルの温度を検出する温度検出手段と、を備え、

前記制御手段は、前記燃料電池セルの温度が氷点下であり、前記燃料電池セルが燃料欠乏状態にあると前記第2の判定手段によって判定されかつ前記固体高分子電解質膜の含水量が低下すると前記第1の判定手段によって判定された場合に、前記酸素極の水を前記燃料極に移動するように前記移動手段を制御することを特徴とする燃料電池システム。

【請求項 2】

前記移動手段は、前記燃料電池セルに供給される酸化剤ガスの背圧を調整する背圧調整手段を含む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】

前記制御手段は、前記固体高分子電解質膜の含水量が低下すると前記第1の判定手段によって判定された場合に、前記酸化剤ガスの背圧が増加するように前記背圧調整手段を制

10

20

御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】

前記移動手段は、前記燃料電池セルを加熱するヒータを含むことを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の燃料電池システム。

【請求項 5】

前記制御手段は、前記固体高分子電解質膜の含水量が低下すると前記第 1 の判定手段によって判定された場合に、前記燃料電池セルの温度が上昇するように前記ヒータを制御することを特徴とする請求項 4 記載の燃料電池システム。

【請求項 6】

前記含水量検出手段は、前記固体高分子電解質膜の電気抵抗を検出する抵抗検出手段を含み、

10

前記第 1 の判定手段は、前記固体高分子電解質膜の電気抵抗が増加する場合に前記固体高分子電解質膜の含水量が低下すると判定することを特徴とする請求項 2 ~ 5 のいずれかに記載の燃料電池システム。

【請求項 7】

前記燃料電池セルを複数積層させた燃料電池スタックをさらに備え、

前記含水量検出手段は、前記燃料電池スタックの締結荷重を検出する荷重検出手段を含み、

前記第 1 の判定手段は、前記燃料電池スタックの締結荷重が低下する場合に前記固体高分子電解質膜の含水量が低下すると判定することを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の燃料電池システム。

20

【請求項 8】

前記燃料電池セルの発電電圧を検出する発電電圧検出手段をさらに備え、

前記第 2 の判定手段は、前記燃料電池セルの発電電圧が所定値以下である場合に、前記燃料電池セルが燃料欠乏状態にあると判定す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 9】

固体高分子電解質膜と水電解触媒を備えるアノード触媒層とを含む燃料電池セルの前記固体高分子電解質膜の含水量を、前記燃料電池セルの温度が氷点下である場合に検出する含水量検出ステップと、

30

前記固体高分子電解質膜の含水量が低下するか否かを判定し、前記燃料電池セルが燃料欠乏状態にあるか否かを判定する判定ステップと、

前記判定ステップにおいて、前記燃料電池セルが燃料欠乏状態にあると判定されかつ前記固体高分子電解質膜の含水量が低下すると判定された場合に、発電によって生成された前記燃料電池セルの酸素極の水を燃料極側に移動する移動ステップとを含むことを特徴とする燃料電池セルの運転方法。

【請求項 10】

前記移動ステップは、前記燃料電池セルに供給される酸化剤ガスの背圧を調整する背圧調整手段によって前記酸化剤ガスの背圧を増加させるステップを含むことを特徴とする請求項 9 記載の燃料電池セルの運転方法。

40

【請求項 11】

前記移動ステップは、ヒータによって前記燃料電池セルの温度を上昇させるステップを含むことを特徴とする請求項 9 または 10 記載の燃料電池セルの運転方法。

【請求項 12】

前記判定ステップは、前記固体高分子電解質膜の電気抵抗が増加する場合に前記固体高分子電解質膜の含水量が低下すると判定するステップを含むことを特徴とする請求項 9 ~ 11 のいずれかに記載の燃料電池セルの運転方法。

【請求項 13】

前記判定ステップは、前記燃料電池セルを複数積層させた燃料電池スタックの締結荷重が低下する場合に前記固体高分子電解質膜の含水量が低下すると判定するステップを含む

50

ことを特徴とする請求項 9 ～ 12 のいずれかに記載の燃料電池セルの運転方法。

【請求項 14】

前記含水量検出ステップは、前記燃料電池セルの発電電圧が所定値以下である場合になされるステップであることを特徴とする請求項 9 ～ 13 のいずれかに記載の燃料電池セルの運転方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、燃料電池システムおよび燃料電池セルの運転方法に関する。

【背景技術】

10

【0002】

燃料電池は、一般的には水素及び酸素を燃料として電気エネルギーを得る装置である。この燃料電池は、環境面において優れかつ高いエネルギー効率を実現できることから、今後のエネルギー供給システムとして広く開発が進められてきている。

【0003】

例えば、固体高分子型燃料電池は、プロトン伝導性を備える固体高分子電解質膜の両面に触媒層およびガス拡散層が順に積層された構造を有する。このような固体高分子型燃料電池においては、燃料欠乏時にはアノード側においてプロトン生成のために発電生成水の電気分解反応が起こる。この電気分解反応によって電解質膜にプロトンを供給することができる。しかしながら、水の電気分解反応が進行なくなると燃料極が酸化によって劣化するおそれがある。そこで、燃料極に水電解触媒を混合する技術が開示されている（例えば、特許文献 1 参照）。この技術によれば、水電解触媒を介して発電生成水の電気分解反応を促進することができる。

20

【0004】

【特許文献 1】特表 2003 - 508877 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、氷点下においては水が凍結している。したがって、氷点下で燃料が欠乏した場合には、電気分解するための水が存在しない。この場合、固体高分子電解質膜に含まれる水分が燃料極に引き抜かれて電気分解される。その結果、固体高分子電解質膜が劣化するおそれがある。

30

【0006】

本発明は、燃料欠乏時において固体高分子電解質膜を劣化させずに水の電気分解を行うことができる燃料電池システムおよび燃料電池の運転方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明に係る燃料電池システムは、固体高分子電解質膜と水電解触媒を備えるアノード触媒層とを含む燃料電池セルと、発電によって生成された燃料電池セルの酸素極の水を燃料極側に移動する移動手段と、固体高分子電解質膜の含水量を検出する含水量検出手段と、含水量検出手段の検出結果に基づいて移動手段を制御する制御手段と、固体高分子電解質膜の含水量が低下するか否かを判定する第 1 の判定手段と、燃料電池セルが燃料欠乏状態にあるか否かを判定する第 2 の判定手段と、燃料電池セルの温度を検出する温度検出手段と、を備え、制御手段は、燃料電池セルの温度が氷点下であり、燃料電池セルが燃料欠乏状態にあると第 2 の判定手段によって判定されかつ固体高分子電解質膜の含水量が低下すると第 1 の判定手段によって判定された場合に、酸素極の水を燃料極に移動するように移動手段を制御することを特徴とするものである。

40

【0008】

本発明に係る燃料電池システムにおいては、アノード触媒層に水電解触媒が含まれることから、アノード触媒層に保持された水の電気分解が促進される。したがって、燃料欠乏

50

時においても、アノード触媒層の不可逆な劣化を抑制することができる。また、固体高分子電解質膜の含水量に基づいて、移動手段によって酸素極の水が燃料極側に移動する。この場合、燃料極側において水が不足する場合においても、酸素極側の水が固体高分子電解質膜および燃料極に供給される。したがって、固体高分子電解質膜中の水分量の低下を抑制することができる。その結果、固体高分子電解質膜の劣化を抑制することができる。

【0010】

移動手段は、燃料電池セルに供給される酸化剤ガスの背圧を調整する背圧調整手段を含んでいてもよい。この場合、移動手段は、酸化剤ガスの背圧を増加させることによって、酸素極の水を燃料極側に移動することができる。また、制御手段は、固体高分子電解質膜の含水量が低下すると第1の判定手段によって判定された場合に、酸化剤ガスの背圧が増加するように背圧調整手段を制御してもよい。この場合、固体高分子電解質膜の含水量が低下する場合に、酸素極側から燃料極側に水が移動する。それにより、固体高分子電解質膜中の水分量の低下を抑制することができる。また、背圧調整手段の不必要な動作を省略することができる。

10

【0011】

移動手段は、燃料電池セルを加熱するヒータを含んでいてもよい。この場合、ヒータによって燃料電池セルを加熱することによって、固体高分子電解質膜の水透過速度が増加する。それにより、固体高分子電解質膜中を水が移動しやすくなる。その結果、移動手段は、酸素極の水を燃料極側に移動することができる。また、制御手段は、固体高分子電解質膜の含水量が低下すると第1の判定手段によって判定された場合に、燃料電池セルの温度が上昇するようにヒータを制御してもよい。この場合、固体高分子電解質膜の含水量が低下する場合に、酸素極側から燃料極側に水が移動する。それにより、固体高分子電解質膜中の水分量の低下を抑制することができる。また、ヒータの不必要な動作を省略することができる。

20

【0012】

含水量検出手段は、固体高分子電解質膜の電気抵抗を検出する抵抗検出手段を含み、第1の判定手段は、固体高分子電解質膜の電気抵抗が増加する場合に固体高分子電解質膜の含水量が低下すると判定してもよい。また、燃料電池セルを複数積層させた燃料電池スタックをさらに備え、含水量検出手段は燃料電池スタックの締結荷重を検出する荷重検出手段を含み、第1の判定手段は燃料電池スタックの締結荷重が低下する場合に固体高分子電解質膜の含水量が低下すると判定してもよい。

30

【0014】

燃料電池セルの発電電圧を検出する発電電圧検出手段をさらに備え、第2の判定手段は、燃料電池セルの発電電圧が所定値以下である場合に、燃料電池セルが燃料欠乏状態にあると判定してもよい。

【0015】

本発明に係る燃料電池セルの運転方法は、固体高分子電解質膜と水電解触媒を備えるアノード触媒層とを含む燃料電池セルの固体高分子電解質膜の含水量を、燃料電池セルの温度が氷点下である場合に検出する含水量検出ステップと、固体高分子電解質膜の含水量が低下するか否かを判定し、燃料電池セルが燃料欠乏状態にあるか否かを判定する判定ステップと、判定ステップにおいて、燃料電池セルが燃料欠乏状態にあると判定されかつ固体高分子電解質膜の含水量が低下すると判定された場合に、発電によって生成された燃料電池セルの酸素極の水を燃料極側に移動する移動ステップとを含むことを特徴とするものである。

40

【0016】

本発明に係る燃料電池セルの運転方法においては、アノード触媒層に水電解触媒が含まれることから、アノード触媒層に保持された水の電気分解が促進される。したがって、燃料欠乏時においても、アノード触媒層の不可逆な劣化を抑制することができる。また、固体高分子電解質膜の含水量が低下する場合に、酸素極の水が燃料極側に移動する。この場合、燃料極側において水が不足する場合においても酸素極側の水を電気分解することがで

50

きる。したがって、固体高分子電解質膜中の水分量の低下を抑制することができる。その結果、固体高分子電解質膜の劣化を抑制することができる。

【 0 0 1 7 】

移動ステップは、燃料電池セルに供給される酸化剤ガスの背圧を調整する背圧調整手段によって酸化剤ガスの背圧を増加させるステップを含んでいてもよい。この場合、酸化剤ガスの背圧を増加させることによって、酸素極側の水を燃料極側に移動することができる。それにより、固体高分子電解質膜の含水量低下を抑制できるとともに、燃料極における水の電気分解反応を継続させることができる。

【 0 0 1 8 】

移動ステップは、ヒータによって燃料電池セルの温度を上昇させるステップを含んでいてもよい。この場合、ヒータによって燃料電池セルの温度を上昇させることによって、固体高分子電解質膜の水透過速度が増加する。それにより、固体高分子電解質膜中を水が移動しやすくなる。その結果、固体高分子電解質膜の含水量低下を抑制できるとともに、燃料極における水の電気分解反応を継続させることができる。

10

【 0 0 1 9 】

判定ステップは、固体高分子電解質膜の電気抵抗が増加する場合に固体高分子電解質膜の含水量が低下すると判定するステップを含んでいてもよい。また、判定ステップは、燃料電池セルを複数積層させた燃料電池スタックの締結荷重が低下する場合に固体高分子電解質膜の含水量が低下すると判定するステップを含んでいてもよい。

【 0 0 2 0 】

含水量検出ステップは、燃料電池セルの発電電圧が所定値以下である場合になされるステップであってもよい。

20

【 発明の効果 】

【 0 0 2 1 】

本発明によれば、燃料極側において水が不足する場合においても酸素極側の水を電気分解することができる。したがって、固体高分子電解質膜中の水分量の低下を抑制することができる。その結果、固体高分子電解質膜の劣化を抑制することができる。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 2 2 】

以下、本発明を実施するための最良の形態を説明する。

30

【 実施例 1 】

【 0 0 2 3 】

以下、本発明の第 1 実施例に係る燃料電池システム 1 0 0 の説明を行う。まず、燃料電池システム 1 0 0 に含まれる燃料電池スタック 3 1 を構成する燃料電池セル 1 0 について説明する。図 1 は、燃料電池セル 1 0 の模式的断面図である。図 1 に示すように、燃料電池セル 1 0 は、セパレータ 1、燃料極 2、電解質膜 3、酸素極 4 およびセパレータ 5 が順に積層された構造を有する。燃料極 2 は、セパレータ 1 側からガス拡散層 2 1 および触媒層 2 2 が順に積層された構造を有する。酸素極 4 は、セパレータ 5 側からガス拡散層 4 1 および触媒層 4 2 が順に積層された構造を有する。

【 0 0 2 4 】

セパレータ 1、5 は、ステンレス等の導電性材料から構成される。セパレータ 1 の燃料極 2 側の面には、燃料ガスが流動するための燃料ガス流路が形成されている。セパレータ 5 の酸素極 4 側の面には、酸化剤ガスが流動するための酸化剤ガス流路が形成されている。

40

【 0 0 2 5 】

ガス拡散層 2 1 は、燃料ガスを拡散させるための層であり、カーボンペーパー等の導電性材料から構成される。触媒層 2 2 は、水素のプロトン化を促進するための Pt (白金)、Pt 合金等の触媒を含有する。また、触媒層 2 2 は、水の電気分解を促進するための水電解触媒を含有する。水電解触媒としては、Pt、Ru (ルテニウム)、Ir (イリジウム)、Au (金)、Ni (ニッケル)、Ag 等の金属、Pt - Ru、Pt - Ir 等の合金、

50

RuO_2 , IrO_2 等の金属酸化物等を用いることができる。触媒層 22 は、例えば、Pt 担持カーボン、Pt 合金担持カーボン、白金ブラック等上記水電解触媒が添加された構造を有する。なお、担持カーボンは、高結晶化カーボンであることが好ましい。触媒層 22 の耐酸化性が向上するからである。

【0026】

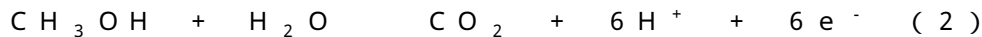
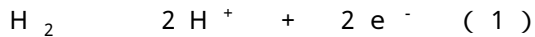
電解質膜 3 は、プロトン伝導性を有するパーフルオロスルホン酸型ポリマーである nafion (登録商標) 等の固体高分子電解質からなる。含水状態で、 -30°C における電解質膜 3 の水透過速度は、 $5 \times 10^{-4} \text{ mmol} / \text{cm}^2 / \text{sec}$ 以上であることが好ましい。

【0027】

ガス拡散層 41 は、酸化剤ガスを拡散させるための層であり、カーボンペーパー等の導電性材料から構成される。触媒層 42 は、触媒を担持する導電性材料等から構成される。触媒層 42 における触媒は、プロトンと酸素との反応を促進するための触媒である。本実施例においては、触媒層 42 は白金担持カーボンから構成される。

【0028】

続いて、燃料電池セル 10 の動作の概要について説明する。まず、水素ガス、メタノールガス等の水素を含有する燃料ガスは、セパレータ 1 の燃料ガス流路を流動しつつガス拡散層 21 に供給される。ガス拡散層 21 に供給された燃料ガスは、ガス拡散層 21 を透過して触媒層 22 に到達する。触媒層 22 に到達した燃料ガス中の水素は、プロトンと電子とに解離する。この場合の反応式としては、下記の式 (1)、(2) 等が考えられる。プロトンは、電解質膜 3 を伝導し、酸素極 4 に到達する。

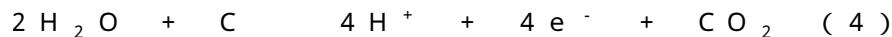


【0029】

一方、酸素を含有する酸化剤ガスは、セパレータ 5 の酸化剤ガス流路を流動しつつガス拡散層 41 に供給される。ガス拡散層 41 に供給された酸化剤ガスは、ガス拡散層 41 を透過して触媒層 42 に到達する。触媒層 42 に到達した酸化剤ガス中の酸素とプロトンとから水が発生するとともに電力が発生する。発生した電力は、セパレータ 1, 5 によって回収される。以上の動作によって、燃料電池セル 10 は発電を行う。

【0030】

続いて、配流不良時、起動時等の燃料欠乏時における燃料電池セル 10 の作用について説明する。燃料が欠乏すると、燃料極 2 においてプロトンに解離する水素が欠乏することになる。したがって、燃料電池セル 10 において発電を継続するためには水素以外の材料からプロトンが解離することになる。この場合、主として燃料極 2 に保持された水が解離する。反応式としては、下記式 (3)、(4) が考えられる。



【0031】

本実施例においては、触媒層 22 に水電解触媒が含有されていることから、水の電気分解が促進される。したがって、式 (3) の反応が優先して行われる。それにより、燃料極 2 に含まれるカーボン等の不可逆な酸化劣化を抑制することができる。

【0032】

続いて、本実施例に係る燃料電池システム 100 について説明する。図 2 は、本実施例に係る燃料電池システム 100 の全体構成を示す模式図である。図 2 に示すように、燃料電池システム 100 は、燃料電池 20、燃料ガス供給手段 30、酸化剤ガス供給手段 40、背圧制御弁 50 および制御部 60 を備える。

【0033】

燃料電池 20 は、燃料電池スタック 31、ヒータ 32、電圧センサ 33、温度センサ 34 および荷重センサ 35 を備える。燃料電池スタック 31 は、図 1 の燃料電池セル 10 が複数積層されて締結された構造を有する。ヒータ 32 は、燃料電池スタック 31 を覆って

10

20

30

40

50

いる。ヒータ 32 は、制御部 60 の指示に従って、燃料電池スタック 31 の温度を制御する。

【0034】

電圧センサ 33 は、各燃料電池セル 10 の発電電圧を検出し、その検出結果を制御部 60 に与える。温度センサ 34 は、各燃料電池セル 10 の温度を検出し、その検出結果を制御部 60 に与える。荷重センサ 35 は、燃料電池スタック 31 における締結荷重を検出し、その検出結果を制御部 60 に与える。荷重センサ 35 は、それぞれの燃料電池セル 10 に 1 つずつ設けられていてもよく、燃料電池スタック 31 に 1 つ設けられていてもよい。

【0035】

燃料ガス供給手段 30 および酸化剤ガス供給手段 40 は、ポンプ等から構成される。燃料ガス供給手段 30 は、燃料電池 20 の燃料ガス入口に接続されている。酸化剤ガス供給手段 40 は、燃料電池 20 の酸化剤ガス入口に接続されている。燃料ガス供給手段 30 は、制御部 60 の指示に従って、水素を含有する燃料ガスを燃料電池 20 の入口に供給する。燃料ガスとしては、水素ガス、メタノールガス等を用いることができる。酸化剤ガス供給手段 40 は、制御部 60 の指示に従って、酸化剤ガスを燃料電池 20 の酸化剤入口に供給する。酸化剤ガスとしては、エア等を用いることができる。

【0036】

背圧制御弁 50 は、燃料電池 20 の酸化剤ガス出口に設けられている。背圧制御弁 50 は、制御部 60 の指示に従って、燃料電池 20 内を流動する酸化剤ガスの背圧を制御する。制御部 60 は、CPU (中央演算処理装置)、ROM (リードオンリメモリ)、RAM (ランダムアクセスメモリ) 等から構成される。制御部 60 は、電圧センサ 33、温度センサ 34 および荷重センサ 35 の検出結果に基づいて、燃料電池システム 100 の各部を制御する。

【0037】

続いて、制御部 60 による燃料電池システム 100 の制御について図 3 ~ 図 7 を参照しつつ説明する。まず、制御部 60 は、燃料電池 20 に燃料ガスおよび酸化剤ガスが供給されるように燃料ガス供給手段 30 および酸化剤ガス供給手段 40 を制御する。それにより、燃料電池 20 において発電が行われる。次に、制御部 60 は、燃料電池 20 において燃料が欠乏していないか否かを判定する。ここで、燃料が欠乏している燃料電池セル 10 においては、発電電圧がマイナスになる。図 3 を参照して詳細を説明する。

【0038】

図 3 は、燃料が欠乏している燃料電池セル 10 の発電電圧を示す図である。図 3 の縦軸は燃料電池セル 10 の発電電圧を示し、図 3 の横軸は経過時間を示す。図 3 に示すように、燃料が欠乏すると急激に発電電圧が低下する。これは、燃料以外の材料からプロトンを解離させるためである。その後、発電電圧の低下幅は小さくなる。これは、水電解触媒を介して上記式 (3) の反応が起こり、プロトンが継続して電解質膜 3 に供給されるからである。さらに燃料欠乏状態が継続すると、発電電圧は急激に低下する。これは、水電解触媒の劣化によって上記式 (3) の反応の代わりに上記式 (4) の反応が行われるからである。以上のことから、制御部 60 は、いずれかの燃料電池セル 10 の発電電圧が 0 V 以下である場合に、その燃料電池セル 10 において燃料が欠乏していると判定することができる。

【0039】

燃料が欠乏していると判定された場合、制御部 60 は、その燃料電池セル 10 の温度が氷点下になっているか否かを判定する。制御部 60 は、温度センサ 34 の検出結果に基づいて判定する。氷点下においては水が凍結するため、触媒層 22 への水の供給がなされない。この場合、電解質膜 3 に保持される水が触媒層 22 へ移動して、水電解触媒を介して電気分解される。したがって、電解質膜 3 の膜厚が小さくなる。その結果、燃料電池スタック 31 の締結荷重が低下する。

【0040】

ここで、燃料が欠乏しかつ温度が氷点下である場合の燃料電池セル 10 の発電電圧と燃

10

20

30

40

50

料電池スタック 31 の締結荷重との関係について説明する。図 4 は、燃料電池セル 10 の発電電圧と燃料電池スタック 31 の締結荷重との関係を示す図である。この場合、燃料極 2 および酸素極 4 のいずれにも窒素ガスが供給され、燃料電池セル 10 の温度は -20 に設定してあり、燃料電池セル 10 の電流密度は 0.1 A/cm^2 に設定してある。図 4 の左側の縦軸は燃料電池セル 10 の発電電圧を示し、図 4 の右側の縦軸は燃料電池スタック 31 の締結荷重を示し、図 4 の横軸は経過時間を示す。

【0041】

図 4 に示すように、燃料欠乏状態が継続すると、燃料電池スタック 31 の締結荷重は徐々に低下する。したがって、荷重センサ 35 の検出荷重が低下すれば、燃料欠乏状態かつ氷点下の電解質膜 3 の水分量が低下していると判定することができる。そこで、制御部 60 は、荷重センサ 35 の検出荷重が低下するか否かを判定する。この場合、制御部 60 は、荷重センサ 35 の検出荷重が継続して低下するか否かを判定してもよく、所定の時間間隔を空けて荷重センサ 35 の検出荷重が低下するか否かを判定してもよい。

【0042】

荷重センサ 35 の検出荷重が低下すると判定された場合、制御部 60 は、背圧制御弁 50 を制御して、燃料電池 20 に供給される酸化剤ガスの背圧を増大させる。この場合、酸素極 4 において生成された発電生成水が電解質膜 3 および燃料極 2 側へ移動する。それにより、電解質膜 3 が十分に吸水することができるとともに、燃料極 2 における水の電気分解反応を継続させることができる。

【0043】

ここで、燃料が欠乏しかつ温度が氷点下である場合の酸化剤ガスの背圧と燃料電池セル 10 の発電電圧との関係について説明する。図 5 は、酸化剤ガスの背圧と燃料電池セル 10 の発電電圧との関係を示す図である。この場合、燃料極 2 には窒素ガスが供給され、酸素極 4 にはエアが供給され、燃料電池セル 10 の温度は -20 に設定され、燃料電池セル 10 の電流密度は 0.15 A/cm^2 に設定されている。図 5 の縦軸は燃料電池セル 10 の発電電圧を示し、図 5 の横軸は経過時間を示す。実線は酸化剤ガスの背圧が 0.2 MPa の場合を示し、破線は酸化剤ガスの背圧が 0.1 MPa の場合を示す。

【0044】

図 5 に示すように、背圧が 0.1 MPa の場合には、発電電圧が急激に低下する。これは、酸化剤ガスの背圧が小さいために酸素極 4 から燃料極 2 に水が供給されないからであると考えられる。一方、背圧が 0.2 MPa の場合には、発電電圧は一定の範囲内の値に長時間にわたって維持される。これは、酸素極 4 から燃料極 2 に水が供給されて水の電気分解反応が継続するからであると考えられる。

【0045】

なお、酸素極 4 から燃料極 2 に水が速やかに移動するためには、電解質膜 3 の水透過速度が所定の値よりも大きいことが必要である。ここで、燃料が欠乏しかつ温度が氷点下である場合における電解質膜 3 の水透過速度と燃料電池セル 10 の発電電圧との関係について説明する。

【0046】

図 6 は、電解質膜 3 の水透過速度と燃料電池セル 10 の発電電圧との関係を示す図である。この場合、燃料極 2 には窒素ガスが供給され、酸素極 4 にはエアが供給され、燃料電池セル 10 の温度は -30 に設定され、燃料電池セル 10 の電流密度は 0.1 A/cm^2 に設定されている。図 6 の縦軸は燃料電池セル 10 の発電電圧を示し、図 6 の横軸は経過時間を示す。実線は電解質膜 3 の水透過速度が $5 \times 10^{-4} \text{ mmol/cm}^2/\text{sec}$ の場合を示し、破線は電解質膜 3 の水透過速度が $1 \times 10^{-4} \text{ mmol/cm}^2/\text{sec}$ の場合を示す。

【0047】

図 6 に示すように、水透過速度が $1 \times 10^{-4} \text{ mmol/cm}^2/\text{sec}$ の場合には発電電圧が急激に低下する。これは、水透過速度が小さいために酸素極 4 から燃料極 2 への水の供給が十分になされないからであると考えられる。一方、水透過速度が 5×10^{-4}

10

20

30

40

50

$\text{mmol} / \text{cm}^2 / \text{sec}$ の場合には、発電電圧は一定の範囲内の値を長時間にわたって維持する。これは、酸素極 4 から燃料極 2 に水が十分に供給されて水の電気分解反応が継続するからであると考えられる。したがって、電解質膜 3 の水透過速度は、 $5 \times 10^{-4} \text{mmol} / \text{cm}^2 / \text{sec}$ 以上であることが好ましい。

【0048】

制御部 60 は、酸化剤ガスの背圧を増加させた後に燃料電池スタック 31 の締結荷重が低下しているか否かを再度判定する。酸化剤ガスの背圧を増加させても燃料電池スタック 31 の締結荷重が低下する場合には、制御部 60 は、ヒータ 32 を制御して燃料電池スタック 31 を加熱する。この場合、電解質膜 3 における水透過速度が増大する。それにより、酸素極 4 側から燃料極 2 側に水が移動しやすくなる。その結果、燃料極 2 における水の電気分解反応が継続する。

【0049】

ここで、燃料が欠乏しかつ温度が氷点下である場合における燃料電池セル 10 の温度と燃料電池セル 10 の発電電圧との関係について説明する。図 7 は、燃料電池セル 10 の温度と燃料電池セル 10 の発電電圧との関係を示す図である。この場合、燃料極 2 には窒素ガスが供給され、酸素極 4 にはエアが供給され、燃料電池セル 10 の電流密度は $0.1 \text{A} / \text{cm}^2$ に設定されている。図 7 の縦軸は燃料電池セル 10 の発電電圧を示し、図 7 の横軸は経過時間を示す。実線は燃料電池セル 10 の温度が -20°C である場合を示し、破線は燃料電池セル 10 の温度が -26°C である場合を示し、点線は燃料電池セル 10 の温度が -30°C である場合を示す。

【0050】

図 7 に示すように、燃料電池セル 10 の温度が -30°C または -26°C である場合には、燃料電池セル 10 の発電電圧は急激に低下する。これは、電解質膜 3 の水透過速度が小さく、燃料極 2 に水が十分に供給されないからであると考えられる。一方、燃料電池セル 10 の温度が -20°C である場合には、燃料電池セル 10 の発電電圧は一定の範囲内の値に長時間にわたって維持される。これは、電解質膜 3 の水透過速度が増加し、燃料極 2 に水が十分に供給されるからであると考えられる。

【0051】

このように、燃料が欠乏しかつ温度が氷点下である場合であっても、電解質膜 3 の温度を増大させることによって酸素極 4 から燃料極 2 に水を十分に供給することができる。それにより、燃料極 2 の劣化を抑制することができるとともに、電解質膜 3 の劣化も抑制することができる。特に、nafion 等のフッ素系電解質膜は、 -26°C を境に水透過速度が急激に増加する。したがって、電解質膜 3 を -26°C 以上に加熱することが好ましい。

【0052】

図 8 は、燃料電池 20 の発電中における制御部 60 による燃料電池システム 100 の制御の一例を示すフローチャートである。制御部 60 は、所定の周期で図 8 のフローチャートを実行する。図 8 に示すように、まず制御部 60 は、いずれかの燃料電池セル 10 が燃料欠乏状態にあるか否かを判定する（ステップ S1）。この場合、制御部 60 は、電圧センサ 33 の検出結果に基づいて、いずれかの燃料電池セル 10 の発電電圧が 0V 以下であるか否かによって判定する。

【0053】

ステップ S1 においていずれかの燃料電池セル 10 において燃料欠乏状態にあると判定された場合、制御部 60 は、その燃料電池セル 10 の温度が氷点下であるか否かを判定する（ステップ S2）。この場合、制御部 60 は、温度センサ 34 の検出結果に基づいて判定する。ステップ S2 において燃料電池 20 の温度が氷点下であると判定された場合、制御部 60 は、燃料電池スタック 31 の締結荷重が低下傾向にあるか否かを判定する（ステップ S3）。この場合、制御部 60 は、荷重センサ 35 の検出結果に基づいて、所定の時間間隔で締結荷重が低下しているか否かによって判定する。

【0054】

10

20

30

40

50

ステップS3において燃料電池スタック31の締結荷重が低下傾向にあると判定された場合、制御部60は、背圧制御弁50を制御して酸化剤ガスの背圧を例えば0.2MPaまで増加させる(ステップS4)。次に、制御部60は、燃料電池スタック31の締結荷重が低下傾向にあるか否かを再度判定する(ステップS5)。ステップS5において燃料電池スタック31の締結荷重が低下傾向にあると判定された場合、制御部60は、ヒータ32を制御して燃料電池スタック31を加熱する(ステップS6)。この場合、制御部60は、燃料電池スタック31の温度が-26℃以上になるようにヒータ32による加熱を継続させる。その後、制御部60は、ステップS2の動作から繰り返す。

【0055】

なお、ステップS1においていずれかの燃料電池セル10が燃料欠乏状態にあると判定されなかった場合およびステップS2において燃料電池セル10の温度が氷点下であると判定されなかった場合、制御部60は、動作を終了する。それにより、燃料電池20は、発電を継続する。ステップS3およびステップS5において燃料電池スタック31の締結荷重が低下傾向にあると判定されなかった場合、制御部60は、ステップS2の動作から繰り返す。

【0056】

このように、図8のフローチャートに従った制御によって、いずれかの燃料電池セル10において燃料が欠乏しかつ温度が氷点下である場合であっても、電解質膜3に保持された水以外の水を用いて電気分解反応を継続させることができる。それにより、燃料極2の劣化を抑制することができるとともに、電解質膜3の劣化も抑制することができる。

【0057】

本実施例においては、背圧制御弁50が移動手段および背圧調整手段に相当し、荷重センサ35が含水量検出手段および荷重検出手段に相当し、制御部60が第1の判定手段、第2の判定手段および制御手段に相当し、電圧センサ33が発電電圧検出手段に相当し、温度センサ34が温度検出手段に相当する。

【実施例2】

【0058】

続いて、本発明の第2実施例に係る燃料電池システム100aについて説明する。図9は、燃料電池システム100aの全体構成を示す模式図である。図9に示すように、燃料電池システム100aが図2の燃料電池システム100と異なる点は、荷重センサ35の代わりに抵抗センサ36が設けられている点である。抵抗センサ36は、各燃料電池セル10の電解質膜3の電気抵抗を検出し、その検出結果を制御部60に与える。

【0059】

ここで、燃料が欠乏しかつ温度が氷点下である場合の燃料電池セル10の発電電圧と電解質膜3の電気抵抗との関係について説明する。図10は、燃料電池セル10の発電電圧と電解質膜3の電気抵抗との関係を示す図である。この場合、燃料極2および酸素極4のいずれにも窒素ガスが供給され、燃料電池セル10の温度は-20℃に設定され、燃料電池セル10の電流密度は0.1A/cm²に設定されている。また、各電解質膜3の電気抵抗は、保持水量を変化させることによって変化させてある。なお、電解質膜3の電気抵抗は、保持水量が多ければ小さく、保持水量が少なければ大きい。

【0060】

図10の縦軸は燃料電池セル10の発電電圧を示し、図10の横軸は経過時間を示す。図10に示すように、電解質膜3の電気抵抗が大きくなるにしたがって、発電電圧の低下幅が小さくなる時間が短くなる。したがって、電解質膜3の電気抵抗が大きければ電解質膜3の劣化が進行するとともに、燃料極2の劣化も進行する。以上のことから、電解質膜3の電気抵抗が大きい場合には、電解質膜3および燃料極2に水分を供給する必要がある。

【0061】

本実施例においては、制御部60は、燃料が欠乏しかつ温度が氷点下である場合に、電解質膜3の電気抵抗に基づいて電解質膜3の保持水が減少しているか否かを判定する。こ

10

20

30

40

50

の場合、制御部 60 は、抵抗センサ 36 の検出抵抗が継続して増加するか否かに基づいて判定してもよく、所定の時間間隔を空けて抵抗センサ 36 の検出抵抗が低下するか否かに基づいて判定してもよい。

【0062】

電解質膜 3 の保持水が減少していると判定された場合、制御部 60 は、背圧制御弁 50 を制御して、燃料電池 20 に供給される酸化剤ガスの背圧を増大させる。この場合、酸素極 4 において生成された発電生成水が電解質膜 3 および燃料極 2 側へ移動する。それにより、電解質膜 3 が十分に吸水することができるとともに、燃料極 2 における水の電気分解反応が継続して行われる。

【0063】

10

図 11 は、燃料電池 20 の発電中における制御部 60 による燃料電池システム 100 a の制御の一例を示すフローチャートである。制御部 60 は、所定の周期で図 11 のフローチャートを実行する。図 11 に示すように、まず制御部 60 は、いずれかの燃料電池セル 10 が燃料欠乏状態にあるか否かを判定する（ステップ S11）。ステップ S11 においていずれかの燃料電池セル 10 が燃料欠乏状態にあると判定された場合、制御部 60 は、その燃料電池セル 10 の温度が氷点下であるか否かを判定する（ステップ S12）。

【0064】

ステップ S12 において燃料電池セル 10 の温度が氷点下であると判定された場合、制御部 60 は、その燃料電池セル 10 に含まれる電解質膜 3 の電気抵抗が増加傾向にあるか否かを判定する（ステップ S13）。この場合、制御部 60 は、抵抗センサ 36 の検出結果に基づいて、所定の時間間隔で電解質膜 3 の電気抵抗が増加しているか否かによって判定する。

20

【0065】

ステップ S13 において電解質膜 3 の電気抵抗が増加傾向にあると判定された場合、制御部 60 は、背圧制御弁 50 を制御して酸化剤ガスの背圧を増加させる（ステップ S14）。次に、制御部 60 は、ステップ S13 において電気抵抗が低下傾向にあると判定された電解質膜 3 の電気抵抗が、増加傾向にあるか否かを再度判定する（ステップ S15）。ステップ S15 においてその電解質膜 3 の電気抵抗が増加傾向にあると判定された場合、制御部 60 は、ヒータ 32 を制御して燃料電池スタック 31 を加熱する（ステップ S16）。その後、制御部 60 は、ステップ S12 の動作から繰り返す。

30

【0066】

なお、ステップ S11 においていずれかの燃料電池セル 10 が燃料欠乏状態にあると判定されなかった場合およびステップ S12 において燃料電池セル 10 の温度が氷点下であると判定されなかった場合、制御部 60 は、動作を終了する。それにより、燃料電池 20 は発電を継続させる。ステップ S13 およびステップ S15 において電解質膜 3 の電気抵抗が増加傾向にあると判定されなかった場合、制御部 60 は、ステップ S12 の動作から繰り返す。

【0067】

このように、図 11 のフローチャートに従った制御によって、燃料が欠乏しかつ燃料電池セル 10 の温度が氷点下である場合であっても、電解質膜 3 に保持された水以外の水を用いて電気分解反応を継続させることができる。それにより、燃料極 2 の劣化を抑制することができるとともに、電解質膜 3 の劣化も抑制することができる。

40

【0068】

なお、本実施例においては、抵抗センサ 36 が抵抗検出手段に相当する。

【図面の簡単な説明】

【0069】

【図 1】燃料電池セルの模式的断面図である。

【図 2】本発明の第 1 実施例に係る燃料電池システムの全体構成を示す模式図である。

【図 3】燃料が欠乏している燃料電池セルの発電電圧を示す図である。

【図 4】燃料電池セルの発電電圧と燃料電池スタックの締結荷重との関係を示す図である

50

。

【図 5】酸化剤ガスの背圧と燃料電池セルの発電電圧との関係を示す図である。

【図 6】電解質膜の水透過速度と燃料電池セルの発電電圧との関係を示す図である。

【図 7】燃料電池セルの温度と燃料電池セルの発電電圧との関係を示す図である。

【図 8】燃料電池の発電中における制御部による燃料電池システムの制御の一例を示すフローチャートである。

【図 9】第 2 実施例に係る燃料電池システムの全体構成を示す模式図である。

【図 10】燃料電池セルの発電電圧と電解質膜の電気抵抗との関係を示す図である。

【図 11】燃料電池の発電中における制御部による燃料電池システムの制御の一例を示すフローチャートである。

10

【符号の説明】

【 0 0 7 0 】

2 燃料極

3 電解質膜

4 酸素極

1 0 燃料電池セル

2 0 燃料電池

2 2 アノード触媒層

3 0 燃料ガス供給手段

3 1 燃料電池スタック

3 2 ヒータ

3 3 電圧センサ

3 4 温度センサ

3 5 荷重センサ

3 6 抵抗センサ

4 0 酸化剤ガス供給手段

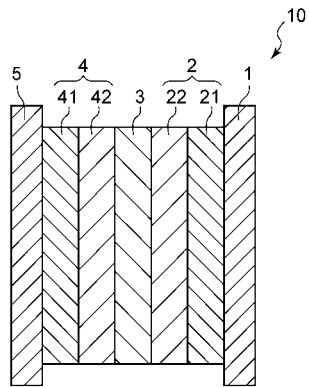
5 0 背圧調整手段

6 0 制御部

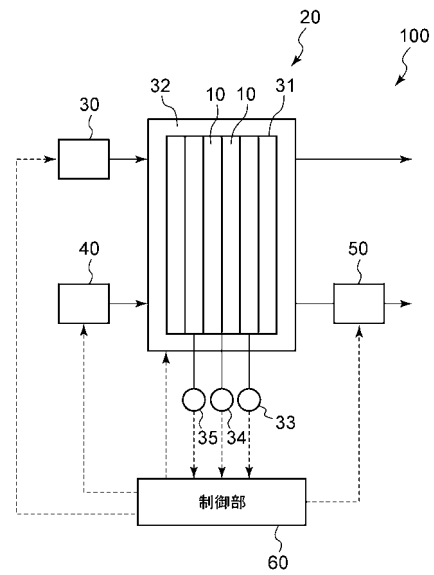
1 0 0 , 1 0 0 a 燃料電池システム

20

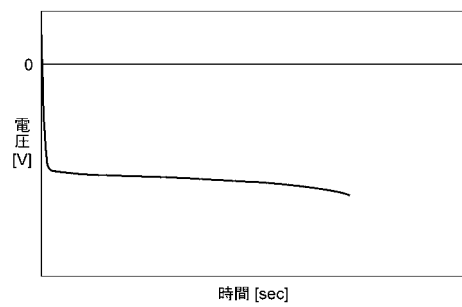
【図 1】



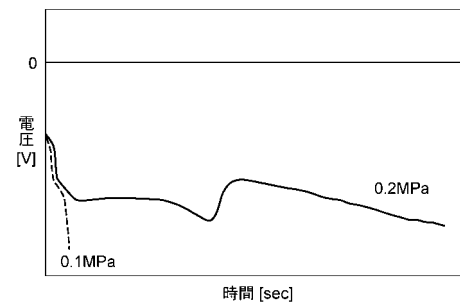
【図 2】



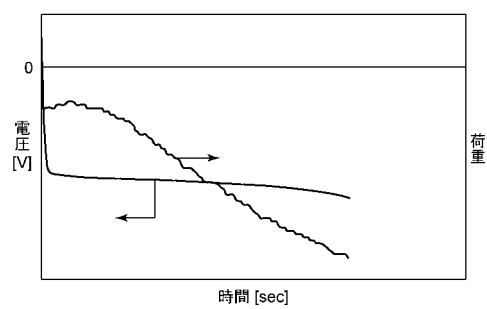
【図 3】



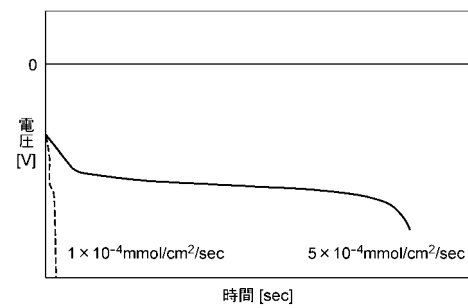
【図 5】



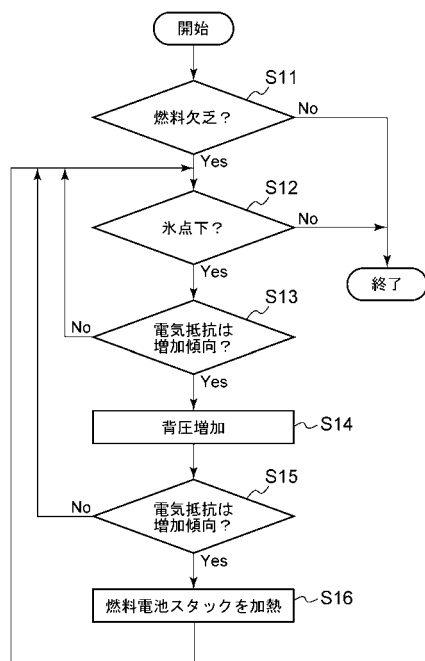
【図 4】



【図 6】



【図 11】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2004-127914(JP,A)

特表2003-508877(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 8/00 ~ 8/24

H01M 4/86 ~ 4/98