

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 12 月 2 日 (02.12.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/105168 A1

(51) 国際特許分類: H01M 8/02, 8/10, 4/88

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/007149

(22) 国際出願日: 2004 年 5 月 19 日 (19.05.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-143126 2003 年 5 月 21 日 (21.05.2003) JP(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): アイシン
精機株式会社 (AISIN SEIKI KABUSHIKI KAISHA)
[JP/JP]: 〒4488650 愛知県刈谷市朝日町 2 丁目 1 番地
Aichi (JP).

(72) 発明者; および

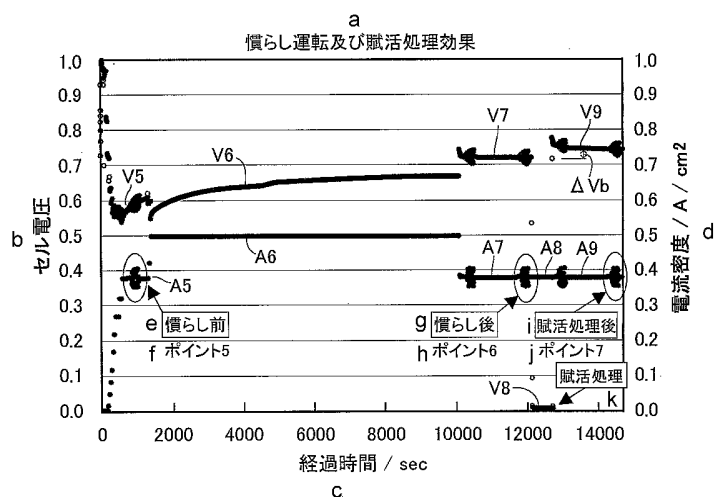
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 謝 剛 (XIE, Gang)

[CN/JP]: 〒4488650 愛知県刈谷市朝日町 2 丁目 1 番地
アイシン精機株式会社内 Aichi (JP).(74) 代理人: 大川 宏 (OHKAWA, Hiroshi); 〒4500002 愛知県
名古屋市中村区名駅 3 丁目 2 番 5 号 Aichi (JP).(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可
能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,

[続葉有])

(54) Title: METHOD FOR ACTIVATING SOLID POLYMER FUEL CELL

(54) 発明の名称: 固体高分子型燃料電池の賦活方法



a... RUNNING IN AND ACTIVATION PROCESSING EFFECT

b... CELL VOLTAGE

c... ELAPSED TIME/sec

d... CURRENT DENSITY/A/cm²

e... BEFORE RUNNING IN

f... POINT 5

g... AFTER RUNNING IN

h... POINT 6

i... AFTER ACTIVATION

j... POINT 7

k... ACTIVATION PROCESSING

(57) Abstract: A method for activating a solid polymer fuel cell advantageous for activation and capable of increasing the cell voltage in which activation processing for opening the active site of a catalytic metal in a cathode (102) is performed while connecting the cathode (102) electrically with an anode (101) using a fuel cell having an electrolytic film (100) composed of a solid polymer film and the anode (101) and cathode (102) carrying the catalytic metal while sandwiching the electrolytic film (100).

(57) 要約: 固体高分子膜からなる電解質膜 100 と電解質膜 100 を挟むと共に触媒金属を担持したアノード極 101 及びカソード極 102 とをもつ膜接合体を有する燃料電池を用いる。アノード極 101 及びカソード極 102 が電気的に結線された状態で、カソード極 102 の触媒金属の活性サイトを開放する賦活処理を行う。活性化に有利でセル電圧を高くできる固体高分子型燃料電池の賦活方法を提供する。



SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— 補正書・説明書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明細書

固体高分子型燃料電池の賦活方法

技術分野

本発明は燃料電池を活性化させてセル電圧の向上を図る固体高分子型燃料電池の賦活方法に関する。

背景技術

従来、燃料電池を通常運転させる前に、所定電流密度より大きな電流密度をもつ電流を流し、燃料電池の出力を向上させる方法、つまり、所謂慣らし運転が行われている。また、カソード極に供給する酸化剤として純酸素ガスを用い、電流密度をできるだけ大きく、時間も出来るだけ長く、慣らし運転をした方が、セル電圧を向上させる効果は顕著に現れる。

しかし、上記した慣らし方法によれば、手順が煩雑で、時間がかかるだけではなく、大電流で運転するため、大電流運転によって引き起こされるフラッディング（flooding）及び大量な発熱によって、電解質膜へのダメージも懸念される。フラッディング（flooding）とは、カソード極に生成された水によってカソード極の流路が詰まることをいう。このような不具合を有するため、上記した方法によれば、燃料電池が有する固有能力を効果的に引き出せるかは必ずしも明確ではない。

また、特許文献 1 には、固体高分子膜で形成されたイオン交換膜と、イオン交換膜を挟むように設けられた正極及び負極からなる単位セルと、セパレータとを有する燃料電池において、イオン交換膜の含水量を増加させれば、活性化できることに着目し、セルに加湿ガスを供給した状態でセルに 1.3 ボルト以上の電解電圧を印加し、水を電気分解する活性化技術が知られている。この特許文献 1 によれば、電解質膜中の水が電気分解により強制的に水素及び酸素に分解され、それに伴って、電解質膜中の水分子の濃度勾配が増加し、これにより電解質膜中の水の拡散速度が増加し、その結果、加湿ガスの水が電解質膜中に移行して迅速な含水量の増加が可能となると記載されている。

また特許文献2には、鉄やニッケル等の金属イオンが高分子膜にトラップされると、高分子膜のイオン導電性が低下し、発電性能が劣化することに着目し、燃料電池が劣化したら、水素ガスよりも還元力が強い劣化回復用還元剤（ヒドラジン又はヒドラジン塩）を含む劣化回復用流体を高分子膜に接触させることにより、高分子膜に付着した金属イオンに起因する発電性能の劣化を回復させる燃料電池の劣化回復技術が開示されている。この特許文献2によれば、高分子膜にトラップされている鉄やニッケル等の金属イオンが、還元力が強い劣化回復用還元剤により還元されて金属として析出し、金属イオンが取り除かれ、発電性能が向上すると記載されている。

また特許文献3には、高分子電解質膜型の燃料電池のモジュールを脱イオン水または弱酸性水（例えば過酸化水素水）中で煮沸する高分子電解質膜型の燃料電池の活性化技術が開示されている。更に特許文献3には、高分子電解質膜型の燃料電池のガス供給路にアルコールを供給して電極の拡散層をアルコールになじませる高分子電解質膜型の燃料電池の活性化技術が開示されている。更にまた特許文献3には、50%以上の酸素利用率で高分子電解質膜型の燃料電池のモジュールの発電を行い、平均電池電圧が0.3ボルト以下となるように電圧を保持する高分子電解質膜型の燃料電池の活性化技術が開示されている。

特許文献1：特開平6-196187号公報

特許文献2：特開2000-260453号公報

特許文献3：特開2000-3718号公報

しかしながら、上記した特許文献1～3によれば、手順が煩雑で、時間がかかるだけではなく、大電流運転によって引き起こされるフラッディング（flooding）及び大量な発熱によって、電解質膜へのダメージも心配される。このような不具合を有するため、上記した方法によれば、燃料電池が有する固有能力を効果的に引き出せるかは必ずしも明確ではない。

本発明は上記した実情に鑑みてなされたものであり、活性化に有利でセル電圧を高くできる固体高分子型燃料電池の賦活方法を提供することを課題とする。

発明の開示

(1) 本発明者は、固体高分子膜で形成された電解質膜と、電解質膜を挟むと共に触媒金属を担持したアノード極及びカソード極とをもつ膜電極接合体を複数積層した固体高分子型の燃料電池と、周波数応答解析器とも呼ばれるインピーダンスアナライザーとを用い、電気化学的な交流インピーダンス法により燃料電池の活性化についての解析を進めている。電気化学的な交流インピーダンス法は、電気化学反応系を電気回路に置き換えた等価回路で行ったモデル試験である。

以下に、モデル試験における交流インピーダンス法による解析の代表例を示す。この場合、アノード極には純水素ガス（圧力：常圧）を供給し、カソード極には空気（常圧）を供給した。まず、図1は、燃料電池の発電運転を立ち上げて、本発明者らが従来行っている慣らし運転をしたときにおいて、経過時間とセル電圧と電流密度との関係を示す。図1において特性線V1、V2、V3はセル電圧を示し、特性線A1、A2、A3は電流密度を示す。特性線V1は燃料電池の発電運転の立ち上がりから慣らし運転開始までの電圧特性を示し、特性線A1は燃料電池の発電運転の立ち上がりから慣らし運転開始までの電流特性を示す。特性線V2は慣らし運転中における電圧特性を示し、特性線A2は慣らし運転中における電流特性を示す。この慣らし運転によれば、特性線A2に示すように電流密度を0.5アンペア/cm²とし大電流を流している。特性線V3は慣らし運転後における電圧特性を示し、特性線A3は慣らし運転後における電流特性を示す。

図1の特性線V1に示すように、燃料電池の発電運転の立ち上がりに伴い、セル電圧は次第に増加していく。セル電圧がある程度飽和状態となったとき（ポイント2）、従来の慣らし運転を開始した。この慣らし運転によれば、特性線A2に示すように電流密度を大電流化（0.5アンペア/cm²）する。このとき特性線V2に示すようにセル電圧は0.60ボルト近くまで低下した。

この慣らし運転が進行するにつれて、特性線V2に示すようにセル電圧は0.60ボルト付近から次第に増加し始める。この従来の慣らし運転が終了したところ、特性線V3に示すようにセル電圧は回復し、慣らし運転直前のセル電圧よりも増加しており、活性化効果が認められた。このようにセル電圧を一時的に低下させることは、燃料電池を活性化させるのに有効であることがわかる。

図1において、ポイント1は燃料電池の発電運転の立ち上がり運転後を示し、

ポイント2は燃料電池の慣らし運転の直前を示し、ポイント3は慣らし運転の直後を示す。これらのポイント1、ポイント2、ポイント3について、電気化学な交流インピーダンス法により解析を行った。図2は交流インピーダンス法による解析結果 (Cole-Cole Plot) を示し、複素平面として表示している。電気化学におけるインピーダンス Z は次の(1)式のように、実数成分 R_e と虚数成分 I_m とを有する複素量として表される。

$$\text{インピーダンス } Z = R + j I_m \cdots (1)$$

図2の横軸はインピーダンスの実数成分を意味し、図2の縦軸はインピーダンスの虚数成分を意味する。図2の横軸に示されている『 $5.00E-03$ 』は、 5.00×10^{-3} を意味する。図2の縦軸に示されている『 $-5.00E-03$ 』は、 -5.00×10^{-3} を意味する。図2に示すように、燃料電池の立ち上がり運転直後であるポイント1においては、電解質膜の膜抵抗を含むセル抵抗は $R_{11} - R_0$ に相当し、電極反応の反応抵抗は $R_{21} - R_{11}$ に相当し、電極反応の反応抵抗は相対的に大きかった。図2に示すように、燃料電池の慣らし運転の直前であるポイント2においては、セル抵抗は $R_{12} - R_0$ に相当し、電極反応の反応抵抗は $R_{22} - R_{12}$ に相当し、電極反応の反応抵抗は立ち上がり運転直後であるポイント1の場合よりも小さくなっていた。これは立ち上がり運転の直後のときよりも、膜の含水量が次第に増加したためと推察される。更に図2に示すように、燃料電池の慣らし運転の直後であるポイント3においては、セル抵抗は $R_{13} - R_0$ に相当し、電極反応の反応抵抗は $R_{23} - R_{13}$ に相当し、ポイント2の場合に比較してセル抵抗はほとんど変わらないのに対し、電極反応の反応抵抗は慣らし運転の直前であるポイント2の場合よりも ΔR 相当ぶん更に小さくなっており、燃料電池の出力向上に更に大きく寄与する。

図1及び図2に示す上記解析結果等を進めた結果、本発明者は、電解質膜を濡らす濡らし効果も賦活処理には有効であるものの、それだけでは充分ではなく、賦活処理の際にカソード極の電位をできる限り低くすること、つまり、水素の酸化・還元系の標準電極電位である0ボルト近傍に近づけることが燃料電池の活性化のために有効であり、賦活処理前に比較してカソード極の電位が回復し易いことを見いだした。賦活処理の際にカソード極の電位をできる限り低くすれば、賦

活処理前に比較してカソード極の電位が回復し易い理由としては、必ずしも明確ではないものの、次のように推察される。即ち、賦活処理前に比較し、カソード極における活物質である酸素の電気化学的な還元反応が制約され、カソード極の電位が低下することにより、カソード極において他の電気化学的な還元反応（触媒金属酸化物及び触媒表面の吸着種等の還元反応）が進行し易くなるためと推察される。

（２）第１様相の発明に係る固体高分子型燃料電池の賦活方法は、固体高分子膜で形成された電解質膜と電解質膜を挟むと共に触媒金属を担持したアノード極及びカソード極とをもつ膜電極接合体を有する燃料電池を活性化させる固体高分子型燃料電池の賦活方法において、アノード極及びカソード極が電氣的に結線された状態で、カソード極の触媒金属の活性サイトを開放する賦活処理を行うことを特徴とするものである。賦活処理によりカソード極において他の電気化学的な還元反応（触媒金属酸化物及び触媒表面の吸着種等の還元反応）が進行し易くなり、これによりカソード極の触媒金属の活性サイトが開放され、カソード極の触媒金属が活性化し、カソード極の反応抵抗が低減されるものと推察される。

（３）第２様相の発明に係る固体高分子型燃料電池の賦活方法は、固体高分子膜で形成された電解質膜と電解質膜を挟むと共に触媒金属を担持したアノード極及びカソード極とをもつ膜電極接合体を有する燃料電池を活性化させる固体高分子型燃料電池の賦活方法において、アノード極及びカソード極が電氣的に結線された状態で、アノード極に水素含有ガスを供給すると共にカソード極に酸素含有ガスを供給しつつ、カソード極の電位を０．５ボルト以下に維持して電極反応の反応抵抗を低下させる賦活処理を行うことを特徴とするものである。

アノード極は電気化学的な酸化反応が生じる電極をいう。カソード極は電気化学的な還元反応が生じる電極をいう。カソード極の電位を０．５ボルト以下に維持するとは、水素の酸化・還元系の標準電極電位を０ボルトとしたときを基準とする電位をいう。賦活処理時におけるカソード極の電位については、上限値としては０．４ボルト、０．３ボルト、０．２ボルト、０．１ボルト等が例示される。賦活処理時におけるカソード極の電位の下限值としては、－１．０ボルト、－０．５ボルト、－０．１ボルト、－０．０５ボルト、－０．００５ボルト、＋０．０

0.2ボルト等が挙げられる。カソード極の電位を上記した低電位領域に維持するには、ポテンショスタット装置を用いて行うことができる。ポテンショスタット装置は、2つの電極の間を一定に電位に保つように電流を流す装置である。

第2様相の発明に係る固体高分子型燃料電池の賦活方法によれば、交流インピーダンス法による解析結果により、電極反応の反応抵抗が低減されていた。従って、後述する実施例1においても示すように、賦活処理（活性化処理）を実施した後においては、カソード極の触媒金属の活性サイトが開放され、触媒金属が活性化し、発電したとき賦活処理前よりも燃料電池の発電電圧が高くなる。

第2様相の発明に係る固体高分子型燃料電池の賦活方法としては、燃料電池の通常の発電運転を立ち上げる直前に行うことにしても良いし、あるいは、燃料電池のセル電圧の低下が認められたときには、通常の発電運転を中断して行っても良いし、発電運転中に行っても良い。なお、発電運転中に行うとは、燃料電池の出力電流を止めない状態で行うことをいう。発電運転を中断して行うとは、燃料電池の出力電流を止めた状態で行うことをいう。

第2様相の発明に係る固体高分子型燃料電池の賦活方法によれば、通常の発電運転時の第1導電経路よりも電気抵抗が相対的に小さい電気抵抗をもつと共にアノード極とカソード極とを電氣的に繋ぐ第2導電経路が設けられている形態を例示できる。この場合、賦活処理時には、通常の発電運転時で使用される第1導電経路ではなく、電気抵抗が相対的に小さい第2導電経路を介してアノード極とカソード極とを電氣的に繋ぐことができる。この場合、賦活処理時には、アノード極の電気化学的な酸化反応にて生成した電子（ e^- ）は、電気抵抗が相対的に大きい導電経路ではなく、電気抵抗が相対的に小さい第2導電経路を介してカソード極に移るため、カソード極における賦活処理速度を速めるのに有利となる。

（4）第3様相の発明に係る固体高分子型燃料電池の賦活方法は、固体高分子膜で形成された電解質膜と電解質膜を挟むと共に触媒金属を担持したアノード極及びカソード極とをもつ膜電極接合体を有する燃料電池を活性化させる固体高分子型燃料電池の賦活方法において、アノード極及びカソード極が電氣的に結線された状態で、アノード極に水素含有ガスを供給しつつカソード極に非酸化性ガスを供給することにより賦活処理を行うことを特徴とするものである。

非酸化性ガスとしては、窒素ガス、アルゴンガス等の不活性ガス、水素ガス等、あるいは、これらのガスの混合ガスを例示できる。第3様相の発明に係る固体高分子型燃料電池の賦活方法によれば、次のように推察される。即ち、アノード極及びカソード極が電氣的に結線された状態で、アノード極に水素含有ガスが供給されるため、アノード極の電気化学的な酸化反応により水素からプロトン (H^+) と電子 (e^-) とが生成し、電子 (e^-) が結線を通じてカソード極に移り、カソード極において電気化学的な還元反応に使用される。

更に、賦活処理時には、賦活ガスとして機能できる窒素ガス、アルゴンガス等の不活性ガス、水素ガス等、あるいは、これらのガスの混合ガス等の非酸化性ガス（パージガス）がカソード極に供給されるため、賦活処理の際にカソード極において酸素欠乏状態が積極的に生じる。これによりカソード極において、酸素分子に関係する電気化学的な還元反応よりも、他の物質に関係する電気化学的な還元反応が積極的に生じるものと推察される。即ち、燃料電池の製造段階、放置段階、発電過程等において、カソード極の触媒金属の表面において、酸化物等の生成物の発生、または、物質の吸着が考えられる。上記賦活処理において、触媒金属に関係する電気化学的な還元反応が生じ、触媒金属上の酸化物、触媒金属上の吸着種が取り除かれ、これによりカソード極の触媒金属の活性サイトが開放して触媒金属が活性化し、ひいてはカソード極における電極反応の反応抵抗が低減するものと推察される。

上記した賦活方法によれば、窒素ガス等の非酸化性ガス（パージガス）をカソード極に供給するため、燃料電池を構成するセルの数が多数である場合においても、賦活ガスとして機能できる窒素ガス等の非酸化性ガスを各セルのカソード極にできるだけ均一に分配することができ、セルごとの賦活処理のばらつきを低減し易い利点が得られる。

第3様相の発明に係る固体高分子型燃料電池の賦活方法によれば、後述する実施例2においても示すように、賦活処理（活性化処理）を実施した後においては、賦活処理前よりも燃料電池の発電電圧が高くなる。第3様相の発明に係る固体高分子型燃料電池の賦活方法によれば、カソード極の電位を0.5ボルト以下にすることができる。これによりカソード極の賦活効果を更に高め得る効果が期待さ

れる。なお、第3様相の発明に係る固体高分子型燃料電池の賦活方法によれば、カソード極の電位の上限値としては0.4ボルト、0.3ボルト、0.2ボルト、0.1ボルト等が例示される。賦活処理時におけるカソード極の電位の下限値としては、条件によっては、-1.0ボルト、-0.5ボルト、-0.1ボルト、-0.05ボルト、-0.005ボルト、+0.002ボルト等が挙げられる。第3様相の発明に係る固体高分子型燃料電池の賦活方法としては、燃料電池の通常の発電運転を立ち上げる直前に行うことにしても良いし、あるいは、燃料電池のセル電圧の低下が認められたときには、通常の発電運転を中断して行っても良い。なお第2様相の発明に係る賦活方法は、燃料電池を製造後出荷するまでの間に行っても良いし、発電中に行っても良い。

(5) 第4様相の発明に係る固体高分子型燃料電池の賦活方法は、固体高分子膜で形成された電解質膜と電解質膜を挟むと共に触媒金属を担持したアノード極及びカソード極とをもつ膜電極接合体を有する燃料電池を活性化させる固体高分子型燃料電池の賦活方法において、アノード極及びカソード極が電氣的に結線された状態で、アノード極に水素含有ガスを供給しつつカソード極を酸素欠乏状態にすることにより賦活処理を行うことを特徴とするものである。

第4様相の発明に係る固体高分子型燃料電池の賦活方法によれば、次のように推察される。即ち、アノード極及びカソード極が電氣的に結線された状態で、アノード極に水素含有ガスを供給する。このためアノード極の電気化学的な酸化反応により水素からプロトン (H^+) と電子 (e^-) とが生成し、電子 (e^-) が結線を通じてカソード極に移り、カソード極における電気化学的な還元反応に使用される。賦活処理によれば、カソード極が強制的に酸素欠乏状態に維持されるため、カソード極において、酸素に関する電気化学的な還元反応と同時に、他の物質に関する電気化学的な還元反応が積極的に生じるものと推察される。即ち、燃料電池の製造段階、放置段階、または発電過程等で、カソード極の触媒金属においても酸化物等の生成物の発生、または物質の吸着が考えられる。賦活処理時において触媒金属に関係する電気化学的な還元反応が生じ、これにより触媒金属上の酸化物、触媒金属上の吸着種が取り除かれ、カソード極の触媒金属の活性サイトが開放されて触媒金属が活性化し、ひいてはカソード極における電極反応の反

応抵抗が低減するものと推察される。

第4様相によれば、酸素利用率が100%を超える酸素欠乏状態で賦活処理することができる。酸素利用率としては120%超え、150%超え、200%超えとすることができる。酸素欠乏状態は、カソード極に供給するガス中の酸素濃度を低下させることにより上昇させることができ、その極限においては酸素を全く含まない非酸化性ガスとすることができる。この状態においては酸素利用率は無窮大となり、従って酸素利用率の上限はない。

第4様相の発明に係る固体高分子型燃料電池の賦活方法によれば、後述する実施例3においても示すように、賦活処理（活性化処理）を実施した後においては、賦活処理前に比較して燃料電池の発電電圧が高くなる。賦活処理は、燃料電池の通常発電運転を立ち上げる直前に行うことにしても良いし、あるいは、燃料電池のセル電圧の低下が認められたときには、通常発電運転を中断して行っても良い。また賦活処理は、燃料電池を製造後出荷するまでの間に行っても良いし、発電中に行っても良い。第4様相の発明に係る固体高分子型燃料電池の賦活方法によれば、カソード極の電位を0.5ボルト以下にすることができる。これにより賦活効果を更に高め得る効果が期待される。なお、第4様相の発明に係る固体高分子型燃料電池の賦活方法によれば、賦活処理時におけるカソード極の電位の上限値としては0.4ボルト、0.3ボルト、0.2ボルト、0.1ボルト等が例示される。賦活処理時におけるカソード極の電位の下限値としては、-1.0ボルト、-0.5ボルト、-0.1ボルト、-0.05ボルト、-0.005ボルト、+0.002ボルト等が挙げられる。

(6) 第1様相～第4様相の発明に係る固体高分子型燃料電池の賦活方法によれば、賦活処理時にアノード極の電位よりもカソード極の電位が低くなったときには、アノード極からカソード極へ向かう電子の供給が制限されるため、外部よりカソード極に強制的に電子を供給し、賦活処理することにしても良い。この場合、カソード極に強制的に供給された電子により、カソード極における電気化学的な還元反応（触媒酸化物や吸着種等の還元反応）が確保され、カソード極の触媒金属の活性サイトが開放され、触媒金属が活性化する。外部としては燃料電池等の電池、キャパシタ等が挙げられる。

発明の効果

本発明によれば、活性化に有利でセル電圧を高くできる固体高分子型燃料電池の賦活方法を提供することができる。賦活処理によりカソード極の触媒金属の活性サイトを開放することができるためと推察される。

図面の簡単な説明

図1は、慣らし運転前、慣らし運転中、慣らし運転後におけるセル電圧及び電流密度の変化を示すグラフである。

図2は、交流インピーダンス法により解析した結果を示し、慣らし運転前、慣らし運転中、慣らし運転後における電解質膜の膜抵抗と電極反応の反応抵抗との変化を示すグラフである。

図3は、第3様相に係り、慣らし運転前、慣らし運転中、賦活処理中、賦活処理後におけるセル電圧及び電流密度の変化を示すグラフである。

図4は、第3様相に係り、交流インピーダンス法により解析した結果を示し、慣らし運転前、慣らし運転後、賦活処理後における電解質膜の膜抵抗と電極反応の反応抵抗との変化を示すグラフである。

図5は、第4様相に係り、賦活処理前、賦活処理中、賦活処理後におけるセル電圧及び電流密度の変化を示すグラフである。

図6は、第4様相に係り、交流インピーダンス法により解析した結果を示し、運転中における電解質膜の膜抵抗と電極反応の反応抵抗との変化を示すグラフである。

図7は、実施例1に係るセルの構成図である。

図8は、実施例2に係るセルの構成図である。

図9は、実施例1、実施例2、実施例3に係る別の形態に係り、セルの構成図である。

図10は、実施例1、実施例2、実施例3に係る更に別の形態に係り、セルの構成図である。

図11は、適用例に係り、燃料電池発電システムの構成図である。

発明を実施するための最良の形態

(実施形態A)

実施形態Aによれば、従来技術に相当する慣らし運転と第3様相の発明（賦活時に非酸化性ガスをカソード極に導入）に相当する賦活処理とを一連の発電運転において行った。これを図3に示す。従来技術に相当する慣らし運転では、純水素ガス（圧力：常圧）をアノード極に供給すると共に空気（圧力：常圧）をカソード極に供給し、電流密度を $0.5 \text{ アンペア} / \text{cm}^2$ と大電流化（特性線A6）させた。この実施形態Aによれば、第3様相の発明に相当する賦活処理では、アノード極及びカソード極が電氣的に結線された状態で、純水素ガス（圧力：常圧）をアノード極に供給すると共に、非酸化性ガスとして窒素ガス（圧力：常圧）をカソード極に供給し、電流密度を $0.38 \text{ アンペア} / \text{cm}^2$ （特性線A8）として行った。

図3において特性線V5～V9は電圧を示し、特性線A5～A9は電流を示す。図3の特性線A5、特性線V5は燃料電池の発電を立ち上げたときの状態を示す。図3の特性線A6、特性線V6は立ち上げ後に従来技術に相当する慣らし運転をしている状態を示す。図3に示す○のプロットはCole-Cole Plotを作製するときに表示されるマークである。図3の特性線A7、特性線V7は、実施形態Aにおいて、従来の慣らし運転後に発電運転をしている状態を示す。図3の特性線A8、特性線V8は、実施形態Aにおいて、第3様相の発明に相当する賦活処理をしている状態を示す。第3様相の発明に相当する賦活処理を実行しているときには、特性線A8に示すように電流密度が $0.38 \text{ アンペア} / \text{cm}^2$ とされていると共に、特性線V8に示すようにセル電圧がプラス領域で0ボルト近傍（約0.005ボルト）とされている。このセル電圧はカソード極とアノード極との差の電位であり、アノード極を0ボルトと見なすため、実質的にカソード極の電位となる。

図3の特性線A9、特性線V9は、実施形態Aにおいて、第3様相の発明に相当する賦活処理の後に通常の発電運転をしている状態を示す。図3の特性線V7と特性線V9との比較から理解できるように、第3様相の発明に相当する賦活処理（賦活処理時に非酸化性ガスをカソード極に導入する）を行なったときには、従来技術の慣らし運転を行ったときよりも、 ΔV_b 高くなることが確認され、活

性化効果が認められた。なお、図3に示す試験によれば、電流密度は 0.38 A/cm^2 と高めであるため、セル電圧は本来的には高くでにくい特性を有する。

図3において、ポイント5は、従来技術に相当する慣らし運転前を示す。ポイント6は、従来技術に相当する慣らし運転後で、第3様相の発明に相当する賦活処理を行う前を示す。ポイント7は、第3様相の発明に相当する賦活処理を行った後を示す。ポイント5、ポイント6、ポイント7について、前述同様に、電気化学インピーダンス法により解析を行った。図4は実施形態Aについての電気化学インピーダンス法による解析結果 (Cole-Cole Plot) を示す。図4の横軸はインピーダンスの実数成分を意味し、図4の縦軸はインピーダンスの虚数成分を意味する。図4に示すように、従来技術に相当する慣らし運転前 (ポイント5) においては、セル抵抗は $S_{11} - S_0$ に相当し、カソード極における電極反応の反応抵抗は $S_{21} - S_{11}$ に相当し、カソード極における電極反応の反応抵抗は相対的に大きかった。また図4に示すように、燃料電池に対して従来技術に相当する慣らし運転 (電流密度: 0.5 A/cm^2 にすること) を実施した後 (ポイント6) においては、セル抵抗は $S_{12} - S_0$ に相当し、その電極反応の反応抵抗は $S_{22} - S_{12}$ に相当し、セル抵抗及び電極反応の反応抵抗は小さくなっていた。これは、燃料電池の従来技術に相当する慣らし運転により電解質膜の含水量が次第に増加したためと推察される。

更に図4に示すように、第3様相の発明に相当する賦活処理 (非酸化性ガスとしての窒素ガスをカソード極に供給する処理) を燃料電池に対して実施した後 (ポイント7) においては、セル抵抗は $S_{13} - S_0$ に相当し、電極反応の反応抵抗は $S_{23} - S_{13}$ に相当し、セル抵抗がほとんど変わらないのに対し、その電極反応の反応抵抗は ΔS 相当ぶん更に小さくなっていたことが解析された。上記した解析結果を考慮すれば、第3様相の発明に相当する賦活処理 (窒素ガスをカソード極に供給する処理) は、電極反応の反応抵抗を低下させるのに有効であり、燃料電池の出力電圧の向上に大きく寄与するものである。

(実施形態B)

実施形態Bは第4様相の発明に相当する賦活処理 (賦活時にカソード極を酸素

欠乏状態とする)を行なうものである。実施形態Bでは酸素利用率が100%を超える酸素欠乏状態で賦活処理される。実施形態Bによれば、燃料電池の立ち上がり時には、純水素ガス(圧力:常圧)をアノード極に供給すると共に空気(圧力:常圧)をカソード極に供給し、発電を行った。図5において特性線V10, V11, V12は電圧を示し、特性線A10~A11, A12は電流を示す。図5の特性線A10、特性線V10は燃料電池の発電を立ち上げた直後の状態を示す。図5の特性線A11、特性線V11は、第4様相の発明に相当する賦活処理を行っている状態を示す。図5の特性線A12、特性線V12は、賦活処理後に発電運転をしている状態を示す。図5に示す○のプロットはCole-Cole Plotを作製するときに表示されるマークである。

前述したように、特性線A11、特性線V11は、実施形態Bにおいて、第4様相の発明に相当する賦活処理をしている状態を示す。第4様相の発明に相当する賦活処理によれば、純水素ガス(圧力:常圧)をアノード極に供給すると共に、空気(圧力:常圧)をカソード極に供給して行った。この賦活処理時には、特性線A11に示すように電流密度を $0.38 \text{ アンペア} / \text{cm}^2$ に維持しつつ、特性線V11に示すようにセル電圧を0ボルト近傍(約0.01ボルト)に低下させている。セル電圧はカソード極とアノード極との電位差を意味し、アノード極が0ボルトであるため、カソード極の電位に相当する。

第4様相の発明に相当する賦活処理を行う前(ポイント10)と後(ポイント11)とについて、前述同様に、電気化学インピーダンス法により解析を行った。賦活処理終了後からポイント11までの時間が長いのは、賦活効果の持続効果を確認するためである。図6はその解析結果(Cole-Cole Plot)を示す。図6の横軸はインピーダンスの実数成分を意味し、図6の縦軸はインピーダンスの虚数成分を意味する。

図6に示すように、第4様相の発明に相当する賦活処理を燃料電池に対して実施する前(ポイント10)においては、セル抵抗は $U_{12} - U_0$ に相当し、電極反応の反応抵抗は $U_{22} - U_{12}$ に相当する。また、第4様相の発明に相当する賦活処理を実施した後(ポイント11)においては、セル抵抗は $U_{13} - U_0$ に相当し、電極反応の反応抵抗は $U_{23} - U_{13}$ に相当し、その電極反応の反応抵

抗は ΔU 相当ぶん小さくなっていたことが解析された。上記した解析結果を考慮すれば、第4様相の発明に相当する賦活処理（カソード極を酸素欠乏状態とする処理）は、電極反応の反応抵抗を低下させるのに有効であり、燃料電池の出力電圧の向上に大きく寄与するものである。

実施例

以下、実施例1～実施例3について具体的に説明する。

（実施例1）実施例1は第1様相及び第2様相の発明に相当する。まず、1000gの水に、300gのカーボンブラックを混入し、混入水を形成した。その混入水を攪拌機により所定時間（10分間）攪拌し、攪拌水を形成した。更に、テトラフルオロエチレン（以下PTFEという、ダイキン工業株式会社製）の含有濃度が60重量%のディスパージョン原液（商品名：POLYFLON D1グレード）を250g、攪拌水に添加し、更に所定時間（10分間）攪拌し、カーボンインクを形成した。

このカーボンインクにカーボンペーパー（東レ株式会社製、トレカTGP-060、厚さ180 μ m）を投入して、充分に前記PTFEをカーボンペーパーに含浸させ、素材を形成した。

次に、80℃の温度に保った乾燥炉で、素材に含まれている余分な水分を蒸発させた。その後、焼結温度390℃で60分間、素材を保持し、素材中のPTFEを焼結し、撥水性をもつカーボンペーパーを作製した。次に、白金担持濃度が46重量%の白金担持カーボン触媒（田中貴金属工業株式会社製、TEC10E60E）12gと、5wt%濃度のイオン交換樹脂溶液（旭化成工業株式会社製、SS-1080）106gと、水23gと、成形助剤としてのイソプロピルアルコール23gとを充分に混合し、触媒ペーストを形成した。

そして、この触媒ペーストをドクターブレード法により、白金担持量が0.6mmg/cm²になるように、四フッ化エチレンシートに塗布して触媒層を形成し、その後、乾燥を行った。これにより四フッ化エチレンシートをもつカソード極シートを形成した。なお、白金はカソード極の触媒金属として機能する。

また、上記した白金担持カーボンの代わりに白金（担持濃度30重量%）・ル

テニウム（担持濃度 2 3 重量%）の合金を担持した合金担持カーボン触媒（田中貴金属工業株式会社製、T E C 6 1 E 5 4）を用い、前述と同様な方法によって、四フッ化エチレンシートをもつアノード極シートを形成した。

本実施例によれば、厚みが 25μ のイオン交換膜（デュポン社製、N a f i o n 1 1 1）を電解質膜として用いた。この電解質膜を上記のカソード極シート及びアノード極シートで挟んだ。ここで、電解質膜とカソード極シートとの間には、触媒金属としての白金を主要成分とする触媒層が介在している。電解質膜とアノード極シートとの間には、触媒金属としての白金及びルテニウムを主要成分とする触媒層が介在している。そして、温度が 150°C 、圧力が 10MPa の条件で、所定時間（1 分間）ホットプレスして電解質膜の 2 つの表面に触媒層をそれぞれ転写した。転写後に、前記した四フッ化エチレンシートを剥がした。

このカソード極用の触媒層の外側にカソード極用のガス拡散層を配置すると共に、アノード極用の触媒層の外側にアノード極用のガス拡散層を配置した。その状態で、温度が 140°C 、圧力が 8MPa の条件で、所定時間（3 分間）、ホットプレスして、膜電極接合体（M E A）を作成した。この膜電極接合体（M E A）で単セルの電池を構成した。

図 7 は電池の概念図を示す。図 7 に示すように、このセルは、固体高分子膜で形成された電解質膜 1 0 0 と、電解質膜 1 0 0 を挟むアノード極 1 0 1 及びカソード極 1 0 2 とをもつ。アノード極 1 0 1 には、流路 1 0 4 を経てガス配流板 1 0 3 から水素含有ガスが供給される。カソード極 1 0 2 には、流路 1 0 6 を経てガス配流板 1 0 5 から空気が供給される。ここで、空気は酸素含有ガスに相当し、酸化剤ガスである。水素含有ガスは、実際に使用される頻度が高い組成をもつ燃料ガスに模した天然ガス改質模擬ガスである。

そして賦活処理時には、アノード極 1 0 1 及びカソード極 1 0 2 が導線 2 0 0 で負荷 2 0 1 を介して電氣的に結線された状態で、セル温度 75°C の条件で、カソード極 1 0 2 に空気（酸素利用率：4 0 %）を、アノード極 1 0 1 に、 10ppmCO を含む天然ガス改質模擬ガス（水素利用率：9 0 %）をそれぞれ常圧で供給し、カソード電極 1 0 2 の電位を 0. 0 5 ボルト（0 ボルト近傍）に設定し定電位で 5 分間維持し、賦活処理を行った。賦活処理では、アノード極 1 0 1 が

負極、及びカソード極 102 が正極とされている。なお、実施例 1 に係る賦活処理時には、カソード極 102 における酸素利用率は 50%未満とすることができる。これはフラッティングの抑制を図るためである。本実施例においては、0.05 ボルトに設定して定電位に維持することは、ポテンショスタット装置を用いて行った。上記のように賦活処理を行った後、0.38 アンペア/cm² で通常発電の運転を行ったところ、表 1 に示されたように 0.725 ボルトの高いセル電圧が得られ、賦活処理前よりもセル電圧が改善されていた。

実施例 1 に係る賦活処理によりセル電圧の出力が改善された理由としては、賦活処理時においてセル電圧を 0 ボルト近傍 (0.05 ボルト) に設定して発電する賦活処理を行うため、カソード極 102 において、酸素に関する電気化学的な還元反応と同時に、他の物質に関する電気化学的な還元反応が生じたものと推察される。即ち、カソード極 102 における触媒を構成する白金表面における白金酸化物または吸着種 (不純物も含まれる) 等の還元反応が生じ、これによりカソード極 102 において白金の活性サイトが開放し、白金が活性化し、ひいては電極反応の反応抵抗が低減し、賦活処理前よりも、セル電圧の出力が改善されたものと、本発明者は推察している。

(実施例 2) 実施例 2 は第 1 様相及び第 3 様相の発明 (賦活時に非酸化性ガスをカソード極に導入) に相当する。実施例 1 で作製した膜電極接合体 (MEA) で単セルの電池を構成した。このセルは、図 8 に示すように、固体高分子膜で形成された電解質膜 100 と電解質膜 100 を挟むアノード極 101 及びカソード極 102 とをもつ。アノード極 101 には、流路 104 を経てガス配流板 103 から水素含有ガスが供給される。カソード極 102 には、流路 106 を経てガス配流板 105 から空気が供給される。更にカソード極 102 は、これに窒素ガス (非酸化性ガス) を供給する流路 150 が接続されている。

そして、賦活処理時には、アノード極 101 及びカソード極 102 が導線 200 で負荷 201 を介して電氣的に結線された状態で、セル温度 75℃の条件で、流路 150 からカソード極 102 に、空気供給を停止した状態で窒素ガス (パージガス) を供給すると共に、アノード極 101 に、10 ppm CO を含む天然ガス改質模擬ガス (水素利用率: 90%) をそれぞれ常圧で供給して電子負荷に繋

いだ状態で、電流密度が 0.38 A/cm^2 保持しつつ、カソード極 102 の電位を 0.01 ボルト近傍とし、5 分間、賦活処理を行った。前記した天然ガス改質模擬ガスは水素含有ガスに相当する。なお本実施例では、定電流運転のため、ポテンショスタット装置は使用されていない。

上記したように賦活処理を行った後、カソード極 102 に流路 106 から空気（酸素利用率：40%）を供給し、且つ、天然ガス改質模擬ガスをアノード極 101 に供給し、 0.38 A/cm^2 で通常の発電運転を行ったところ、表 1 に示されたように、 0.724 ボルトの高いセル電圧が得られ、セル電圧が改善されていた。なお、酸素利用率（%）は、（実際に発電に使用された酸素量／燃料電池に供給された酸素量） $\times 100\%$ を意味する。水素利用率（%）は、（実際に発電に使用された水素量／燃料電池に供給された水素量） $\times 100\%$ を意味する。

モデル試験では、具体的に酸素利用率（%）は次のように求めた。電極面積= $S \text{ (cm}^2\text{)}$ 、電流密度= $i \text{ (A/cm}^2\text{)}$ 、セル枚数= n とする。燃料電池発電に単位時間あたり必要とされる酸素供給量 $N \text{ (mol/sec)}$ は次のようである。

$$N = (S \times i \times n) / 4F$$

本モデル試験例では、 $S = 59 \text{ cm}^2$ 、 $i = 0.38 \text{ A/cm}^2$ 、 $n = 15$ 枚

従って、必要とされる酸素供給量 $N \text{ (mol/sec)}$ としては

$$N = (S \times i \times n) / 4F = (59 \times 0.38 \times 15) / (4 \times 96500) \\ = 0.000871 \text{ (mol/sec)}$$

空気の場合には、 $N / 0.21 = 0.00415 \text{ (mol/sec)}$

空気体積に変換すると、 $0.00415 \times 22.4 = 0.0929 \text{ リットル/sec} = 5.57 \text{ リットル/分}$

故に、モデル試験では、 5.57 リットル/分 の空気をカソード極に供給すれば、酸素利用率は 100% となる。 13.9 リットル/分 の空気をカソード極に供給すれば、酸素利用率は 40% となる。 $(5.57 / 13.9) \times 100\% = 40\%$

実施例 2 に係る賦活処理によりセル電圧の出力が改善された理由としては、次のように推察される。即ち、賦活処理時において、空気ではなく、窒素ガス（パ

ージガス) をカソード極 102 に供給するため、カソード極 102 において酸素欠乏状態が積極的に生じ、カソード極 102 において酸素の電気化学的な還元反応よりも、他の物質の電気化学的な還元反応が積極的に生じたものと推察される。即ち、カソード極 102 における触媒を構成する白金においても白金酸化物等の生成物、または、触媒金属上に吸着種が発生し得ると考えられる。このため白金酸化物等の生成物の還元反応、または、吸着種の還元反応が賦活処理により生じ、これによりカソード極 102 において触媒としての白金の活性サイトが開放し、白金が活性化し、ひいては電極反応の反応抵抗が低減し、セル電圧の出力が改善されたものと、本発明者は推察している。上記したように賦活処理として窒素ガスをカソード極 102 に供給すると共に水素含有ガスをアノード極 101 に供給する方式によれば、セルの数が多数である場合においても、各セルのカソード極 102 に窒素ガスを分配むらを抑えつつ分配できるため、燃料電池を構成するセルごとの賦活処理のばらつきを低減し易い利点が得られる。

(実施例 3) 実施例 3 は第 1 様相及び第 4 様相の発明 (カソード極を強制的に酸素欠乏状態とすること) に相当する。実施例 1 で作製した膜電極接合体 (MEA) で単セルの電池を構成した。実施例 3 は図 7 を準用する。このセルは、図 7 に示すように、固体高分子膜で形成された電解質膜 100 と電解質膜 100 を挟むアノード極 101 及びカソード極 102 とをもつ。アノード極 101 には、流路 104 を経てガス配流板 103 から水素含有ガスが供給される。カソード極 102 には、流路 106 を経てガス配流板 105 から空気が供給される。

そして、アノード極 101 及びカソード極 102 が導線 200 で負荷 201 を介して電氣的に結線された状態で、セル温度 75℃ の条件で、カソード極 102 に空気 (酸素利用率: 200%)、アノード極 101 に、10 ppm CO を含む天然ガス改質模擬ガス (水素利用率: 90%) をそれぞれ常圧で供給して、電流密度を 0.38 アンペア / cm^2 に保持しつつ、カソード極 102 の電位を 0.01 ボルト付近にし、5 分間、賦活処理を行った。なお本実施例では、定電流運転のため、ポテンショスタット装置は使用されていない。

本実施例によれば、前述したようにカソード極 102 における酸素利用率が 200% とされている。『酸素利用率が 200%』であるとは、カソード極 102

が酸素欠乏状態であり、カソード極 102 に供給された空気の酸素量に基づく電気化学的な還元反応よりも多くの電気化学的な還元反応がカソード極 102 において生じたことを意味する。

触媒金属を構成する白金における白金酸化物等の生成物や、触媒金属上の吸着種等の電気化学的な還元反応、あるいは、アノード極 101 から電解質膜 100 を介してカソード極 102 に透過したプロトン (H^+) の電気化学的な還元反応がカソード極 102 において生じ得ると推察される。上記のように賦活処理を行った後、酸素利用率を 40% に変更し、 $0.38 \text{ アンペア}/\text{cm}^2$ で通常の発電運転を行ったところ、表 1 に示されたように 0.725 ボルトの高いセル電圧が得られ、賦活処理前よりもセル電圧の改善された。

実施例 3 に係る賦活処理によりセル電圧の出力が改善された理由としては、次のように推察される。即ち、賦活処理時においてカソード極 102 を強制的に酸素欠乏状態に維持するため、カソード極 102 において酸素に関する電気化学的な還元反応と同時に、他の物質の電気化学的な還元反応が積極的に生じたものと推察される。即ち、カソード極 102 における触媒を構成する白金においても白金酸化物等の生成物、吸着種が発生し得ると考えられ、カソード極 102 における触媒金属を構成する白金における白金酸化物等の生成物の電気化学的な還元反応、または、触媒金属に吸着した吸着種の電気化学的な還元反応が生じ、これにより触媒としての白金の活性サイトが開放し、ひいては電極反応の反応抵抗が低減し、セル電圧の出力が改善されたものと、本発明者は推察している。

(比較例 1) 実施例 1 で作製した膜電極接合体 (MEA) で単セルの電池を構成した。そして、セル温度 75°C の条件で、カソード極 102 に空気 (酸素利用率: 40%)、アノード極 101 に、 10 ppm CO を含む天然ガス改質模擬ガス (水素利用率: 90%) をそれぞれ常圧で供給して、 $0.38 \text{ アンペア}/\text{cm}^2$ で通常発電実験を行った。この場合、表 1 に示されたように、実施例 1 ~ 実施例 3 よりも低い 0.670 ボルトのセル電圧の出力が得られた。

(比較例 2) 実施例 1 で作製した膜電極接合体 (MEA) で単セルの電池を構成した。そして、セル温度 75°C の条件で、カソード極 102 に空気 (酸素利用率: 40%)、アノード極 101 に、 10 ppm CO を含む天然ガス改質模擬ガ

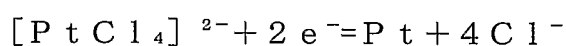
ス（水素利用率：90%）をそれぞれ常圧で供給して、0.50アンペア/cm²で2時間、慣らし運転を行った。これは従来の慣らし運転に相当する。比較例2の慣らし運転時のカソード極の電位は0.55～0.66Vであった。その後、0.38アンペア/cm²で通常発電の運転を行ったところ、表1に示されたように、実施例1～実施例3よりも低い0.685ボルトのセル電圧出力が得られた。上記した結果から理解できるように、実施例1～実施例3に係る賦活処理を実施した固体高分子電解質型燃料電池によれば、比較例1、比較例2の固体高分子電解質型燃料電池に比べて、セル電圧の出力特性に優れていることが分かった。

表 1

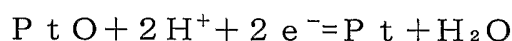
	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
セル電圧、V	0.725	0.724	0.725	0.670	0.685

（白金電極表面）

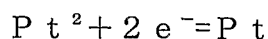
ちなみに文献等によれば、白金電極表面に下記の反応が起こり得る。



標準酸化還元電位=0.758V

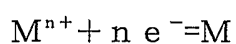


標準酸化還元電位=0.98V



標準酸化還元電位=1.188V

ここでは明確に酸化還元電位が判明しているものを示したが、他の物質との反応についても同様である。標準酸化還元電位は酸化極及び還元極の濃度（活量）が1とした場合の平衡電位である。またNernstの式によれば、酸化還元反応

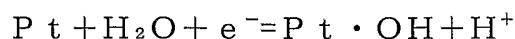


の平衡電位は各酸化種の濃度 $C_{\text{M}^{n+}}$ 及び還元種の濃度 C_{M} と下記のような関係に成り立つ：

$$E = E_0 + (RT/nF) \ln (C_{M^{n+}}/C_M)$$

ここで、 E_0 は標準酸化還元電位、 R は気体定数、 T は絶対温度、 F はファラデー一定数を示す。従って、酸化種の濃度が低ければ、平衡電位が標準酸化還元電位より低く（卑な方）なり、つまり、酸化還元反応がより低い電位で起こり得ることを意味している。燃料電池の表面については、実際には白金の酸化種濃度や他の物質濃度が1よりかなり低いことが推測されるので、これらの平衡電位は標準酸化還元電位より低いことが予想される。

一方、白金電極では、その表面に下記のような吸着も0.7-1.0Vの電極電位で起こっていることが文献等で報告されている：



また白金電極の表面に空気（酸素）が存在すると、



上記の酸素の酸化還元反応が起こり、白金の電極電位はそれによって規定される。従って、燃料電池は製造段階、未使用の放電段階あるいは、発電中の電極電位によっては、上記の白金電極表面における白金の酸化、あるいは物質吸着が起こり得る。これによって白金表面の活性サイトが低減される。これらの生成物を還元させ、あるいは、吸着種を白金から脱離させ、占領された活性サイトを開放するには、白金の電極電位をこれらの反応の平衡電位以下（例えば0ボルト付近）に一度引き下げる必要があるとあり、白金の電極電位が平衡電位より低ければ低いほど、還元あるいは脱着速度が加速され、白金表面の活性サイトが開放され、白金が活性化されると考えられる。白金電極電位を引き下げるには、酸素の還元反応速度（電極電流密度）を大きくして、分極を大きくすることによって実現する方法と、酸素を排除（除去）して白金電極電位をその他の酸化還元反応により規定させる方法との二つの方法が考えられる。

（他の実施例）

上記した実施例2によれば、賦活処理のとき、図8に示すように、アノード極101には流路104から水素含有ガスを供給すると共に、カソード極102に流路150から、非酸化性ガスとして窒素ガスを供給することになっているが、これに限らず、アノード極101に流路104から水素含有ガスを供給すると共に、

アノード極 101 に供給される水素よりも水素濃度を希釈させた混合ガス（非酸化性ガス）をカソード極 102 に供給することにしても良い。

この場合、図 8 に示すように、水素ガスが流れる流路 170 と、窒素ガスなどの希釈用ガスが流れる流路 171 とを、カソード極 102 の配流板 105 に連通させることができる。そして、流路 170 からの水素ガスと流路 171 からの希釈用ガスとを混合した混合ガスを、カソード極 102 に供給する。

図 9 は実施例 1、実施例 2、実施例 3 についての別の形態を示す。この形態によれば、図 9 に示すように、通常の発電反応で駆動される負荷 203 の電気抵抗よりも電気抵抗が相対的に小さい小負荷 205 が設けられている。小負荷 205 は、負荷 203 に対して電氣的に並列してアノード極 101 とカソード極 102 との間に設けられている。更にスイッチング素子 300 が設けられている。スイッチング素子 300 は、通常の発電反応で駆動される負荷 203 を流れる第 1 導電経路 202 と、電気抵抗が相対的に小さい小負荷 205 を流れる第 2 導電経路 206 とを切り替える機能をもつ。

通常の発電運転時には、通常の発電反応で駆動される負荷 203 を流れる第 1 導電経路 202 がスイッチング素子 300 によりオンとなると共に、小負荷 205 を流れる第 2 導電経路 206 がオフとなる。これに対して上記した賦活処理時には、負荷 203 を流れる第 1 導電経路 202 がスイッチング素子 300 によりオフとなると共に、小負荷 205 を流れる第 2 導電経路 206 がオンとなる。従って、上記した賦活処理時には、アノード極 101 の酸化反応により生成した電子 (e^-) は、電気抵抗が相対的に小さい小負荷 205 をもつ第 2 導電経路 206 を介して、カソード極 102 に移るため、賦活処理速度を速めるのに有利となり、カソード極 102 における賦活処理の時間を短縮化させるのに有利となる。

カソード極 102 に供給するガスが酸素を含む場合、カソード極 102 においては酸素の還元反応が優先的に起こるので、それ以上にカソード極 102 の還元反応を起こさせ、白金酸化物や触媒金属上の吸着種等の還元反応を起こすためには、小負荷 205 を介して電流を多く流すことは特に有利となる。小負荷 205 としては、電気抵抗が小さなものを設けても良いし、第 2 導電経路 206 を形成する導線それ自体が有する抵抗で代用しても良い。

図10は実施例1、実施例2、実施例3についての更に別の形態を示す。この形態によれば、図10に示すように、カソード極102に電子を供給する外部供給手段として電池207が導電経路208に設けられている。電池207の負極はカソード極102に接続されると共に、電池207の正極はアノード極101に接続可能である。この導電経路208は導電経路202、206と並列に設けられている。賦活処理時には、条件によっては、アノード極101の電位よりもカソード極102の電位が低くなることがある。この場合、アノード極101よりもカソード極102の電子エネルギーポテンシャルが高くなるため、アノード極101からカソード極102へ向かう電子の供給が制限され、カソード極102での賦活による還元反応が制約されるおそれがある。そこで、スイッチング素子300をオンし、外部の電池207から燃料電池のカソード極102に強制的に電子を供給し、賦活処理することにしても良い。この場合、カソード極102に強制的に供給された電子により、カソード極102における電気化学的な還元反応（触媒酸化物や吸着種等の還元反応）が確保され、カソード極102の触媒金属の活性サイトが開放される。電池207に代えてキャパシタとしても良い。

（適用例）

図11は適用例を示す。図11に示すように、この燃料電池発電システムは、セルを多数積層させたスタックで形成された固体高分子型の燃料電池301と、燃料電池301の発電反応で駆動される負荷203をもつ第1導電経路202と、負荷203よりも電気抵抗が相対的に小さい小負荷205を流れる第2導電経路206と、第2導電経路206をオンオフするスイッチング素子300と、補助電源として機能する第2電源302と、負荷203を駆動させる電源を切り替えるスイッチング素子303とを有する。

スイッチング素子303は、燃料電池301と負荷203とを接続または非接続とする第1スイッチング素子304と、第2電源302と負荷203とを接続または非接続とする第2スイッチング素子305とを有する。

通常の発電運転モード時には、スイッチング素子300がオフとされた状態で、第1スイッチング素子304がオンとなると共に、第2スイッチング素子305がオフとなる。従って、負荷203と燃料電池301とが電氣的に接続され、負

荷 2 0 3 と第 2 電 源 3 0 2 と が 電 気 的 に 非 接 続 と さ れ、こ れ に よ り 負 荷 2 0 3 が 燃 料 電 池 3 0 1 の 発 電 に よ り 駆 動 さ れ る。第 2 電 源 3 0 2 は 商 用 電 源 を 直 流 化 し て 使 用 し て も、第 2 の 燃 料 電 池 を 使 用 し て も 良 い。

また、燃 料 電 池 3 0 1 の 発 電 性 能 が 低 下 し た と き に は、上 記 し た 賦 活 処 理 を 行 う 賦 活 モ ー ド が 燃 料 電 池 3 0 1 に 対 し て 実 行 さ れ る。賦 活 モ ー ド が 燃 料 電 池 3 0 1 に 実 行 さ れ る と き、第 2 ス イ ッ チ ン グ 素 子 3 0 5 が オ ン と な る と 共 に、第 1 ス イ ッ チ ン グ 素 子 3 0 4 が オ フ と な り、従 っ て、負 荷 2 0 3 と 燃 料 電 池 3 0 1 と が 電 気 的 に 非 接 続 と さ れ る と 共 に、負 荷 2 0 3 と 第 2 電 源 3 0 2 と が 電 気 的 に 接 続 さ れ、こ れ に よ り 負 荷 2 0 3 が 燃 料 電 池 3 0 1 で は な く 第 2 電 源 3 0 2 に よ り 駆 動 さ れ る。上 記 し た 賦 活 処 理 時 に は、ス イ ッ チ ン グ 素 子 3 0 0 が オ ン さ れ、実 施 例 1 ～ 実 施 例 3 の 賦 活 処 理 が 実 行 さ れ、燃 料 電 池 3 0 1 の セ ル 電 圧 の 出 力 が 回 復 す る。セ ル 電 圧 の 出 力 が 回 復 し た ら、再 び、ス イ ッ チ ン グ 素 子 3 0 0 及 び 第 2 ス イ ッ チ ン グ 素 子 3 0 5 を オ フ と し、第 1 ス イ ッ チ ン グ 素 子 3 0 4 を オ ン と し、通 常 の 発 電 運 転 モ ー ド に 切 り 替 え る。そ の 他、本 発 明 は 上 記 し 且 つ 図 面 に 示 し た 実 施 例、適 用 例 の み に 限 定 さ れ る も の で は な く、要 旨 を 逸 脱 し な い 範 囲 内 で 適 宜 変 更 し て 実 施 で き る も の で あ る。

産業上の利用可能性

本 発 明 に 係 る 固 体 高 分 子 型 燃 料 電 池 は、車 両 用、定 置 用、電 気 機 器 用、電 子 機 器 用 等 の 燃 料 電 池 発 電 シ ス テ ム に 利 用 す る こ と が で き る。

請求の範囲

1. 固体高分子膜で形成された電解質膜と前記電解質膜を挟むと共に触媒金属を担持したアノード極及びカソード極とをもつ膜電極接合体を有する燃料電池を活性化させる固体高分子型燃料電池の賦活方法において、

前記アノード極及び前記カソード極が電氣的に結線された状態で、

前記カソード極の前記触媒金属の活性サイトを開放する賦活処理を行うことを特徴とする固体高分子型燃料電池の賦活方法。

2. 固体高分子膜で形成された電解質膜と前記電解質膜を挟むと共に触媒金属を担持したアノード極及びカソード極とをもつ膜電極接合体を有する燃料電池を活性化させる固体高分子型燃料電池の賦活方法において、

前記アノード極及び前記カソード極が電氣的に結線された状態で、

前記アノード極に水素含有ガスを供給すると共に前記カソード極に酸素含有ガスを供給しつつ、前記カソード極の電位を0.5ボルト以下に維持して前記電極反応の反応抵抗を低下させる賦活処理を行うことを特徴とする固体高分子型燃料電池の賦活方法。

3. 請求項2において、通常の発電運転時の第1導電経路よりも電気抵抗が相対的に小さく設定されていると共に前記アノード極と前記カソード極とを電氣的に繋ぐ第2導電経路が設けられており、

前記賦活処理は、電気抵抗が相対的に小さい第2導電経路を介して前記アノード極と前記カソード極とを電氣的に繋いだ状態で行われることを特徴とする固体高分子型燃料電池の賦活方法。

4. 固体高分子膜で形成された電解質膜と前記電解質膜を挟むと共に触媒金属を担持したアノード極及びカソード極とをもつ膜電極接合体を有する燃料電池を活性化させる固体高分子型燃料電池の賦活方法において、

前記アノード極及び前記カソード極が電氣的に結線された状態で、

前記アノード極に水素含有ガスを供給しつつ前記カソード極に非酸化性ガスを

供給することにより賦活処理を行うことを特徴とする固体高分子型燃料電池の賦活方法。

5. 請求項4において、前記賦活処理は、前記カソード極の電位を0.5ボルト以下に維持するように行われることを特徴とする固体高分子型燃料電池の賦活方法。

6. 固体高分子膜で形成された電解質膜と前記電解質膜を挟むと共に触媒金属を担持したアノード極及びカソード極とをもつ膜電極接合体を有する燃料電池を活性化させる固体高分子型燃料電池の賦活方法において、

前記アノード極及び前記カソード極が電氣的に結線された状態で、

前記アノード極に水素含有ガスを供給しつつ前記カソード極を酸素欠乏状態にすることにより賦活処理を行うことを特徴とする固体高分子型燃料電池の賦活方法。

7. 請求項6において、前記賦活処理は、前記カソード極の電位を0.5ボルト以下に維持するように行われることを特徴とする固体高分子型燃料電池の賦活方法。

8. 請求項1～請求項7のうちのいずれか一項において、外部より前記カソード極に強制的に電子を供給し、賦活処理することを特徴とする固体高分子型燃料電池の賦活方法。

補正書の請求の範囲

[2004年10月18日 (18. 10. 04) 国際事務局受理：出願当初の請求の範囲
6及び7は補正された；他の請求の範囲は変更なし。(1頁)]

供給することにより賦活処理を行うことを特徴とする固体高分子型燃料電池の賦活方法。

5. 請求項4において、前記賦活処理は、前記カソード極の電位を0.5ボルト以下に維持するように行われることを特徴とする固体高分子型燃料電池の賦活方法。

6. (補正後) 固体高分子膜で形成された電解質膜と前記電解質膜を挟むと共に触媒金属を担持したアノード極及びカソード極とをもつ膜電極接合体を有する燃料電池を活性化させる固体高分子型燃料電池の賦活方法において、

前記アノード極及び前記カソード極が電氣的に結線された状態で、

前記アノード極に水素含有ガスを供給しつつ前記カソード極を、酸素利用率が100%を越える酸素欠乏状態にすることにより賦活処理を行うことを特徴とする固体高分子型燃料電池の賦活方法。

7. (補正後) 固体高分子膜で形成された電解質膜と前記電解質膜を挟むと共に触媒金属を担持したアノード極及びカソード極とをもつ膜電極接合体を有する燃料電池を活性化させる固体高分子型燃料電池の賦活方法において、

前記アノード極及び前記カソード極が電氣的に結線された状態で、

前記アノード極に水素含有ガスを供給しつつ前記カソード極を酸素欠乏状態とし、前記カソード極の電位を0.5ボルト以下に維持することにより賦活処理を行うことを特徴とする固体高分子型燃料電池の賦活方法。

8. 請求項1～請求項7のうちのいずれか一項において、外部より前記カソード極に強制的に電子を供給し、賦活処理することを特徴とする固体高分子型燃料電池の賦活方法。

条約19条(1)に基づく説明書

請求の範囲第6項の補正は、明細書9頁、2行目の『第4様相によれば、酸素利用率が100%を越える酸素欠乏状態で賦活処理することができる。』の記載に基づくものである。請求の範囲第7項の補正は、第6項の補正に伴い元の第7項を独立形式に変更したものである。

文献1は、燃料電池システムの運転条件を切り替え、燃料電池の出力電圧を初期値に保つことを特徴とするものです。その目的は、MEAの経時的な乾きを回避することにあります。しかし文献1の請求項2、【0009】には、その運転条件の一つとして酸化ガスの流量の減少が記載されています。具体的には、文献1の【0019】には酸素利用率を30%から60%にすること、文献1の【0021】には70%に変更することが記載されています。これが国際調査報告では『酸素欠乏状態』にあたると判断されています。解釈上の争いを避けるため、『酸素欠乏状態』の定義を第6項に挿入しました。

図1

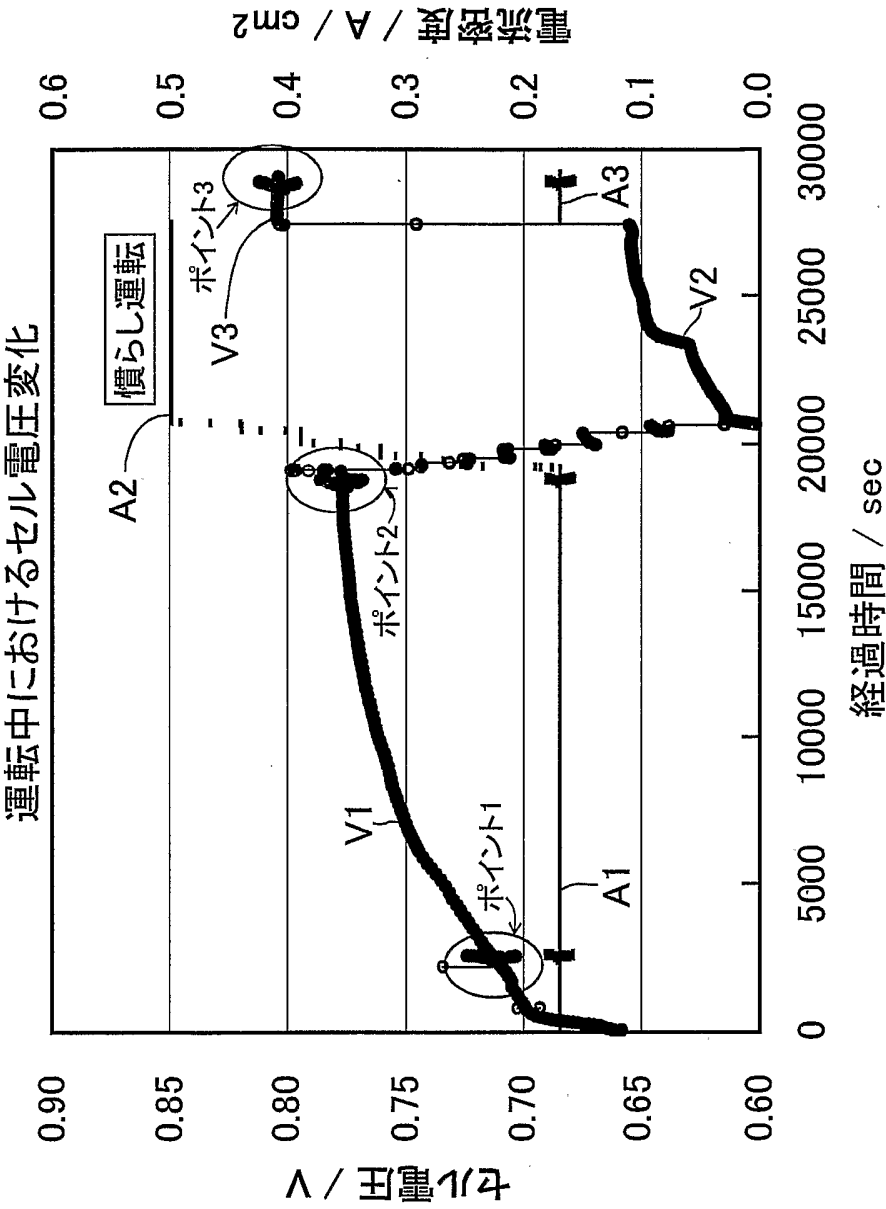


図2

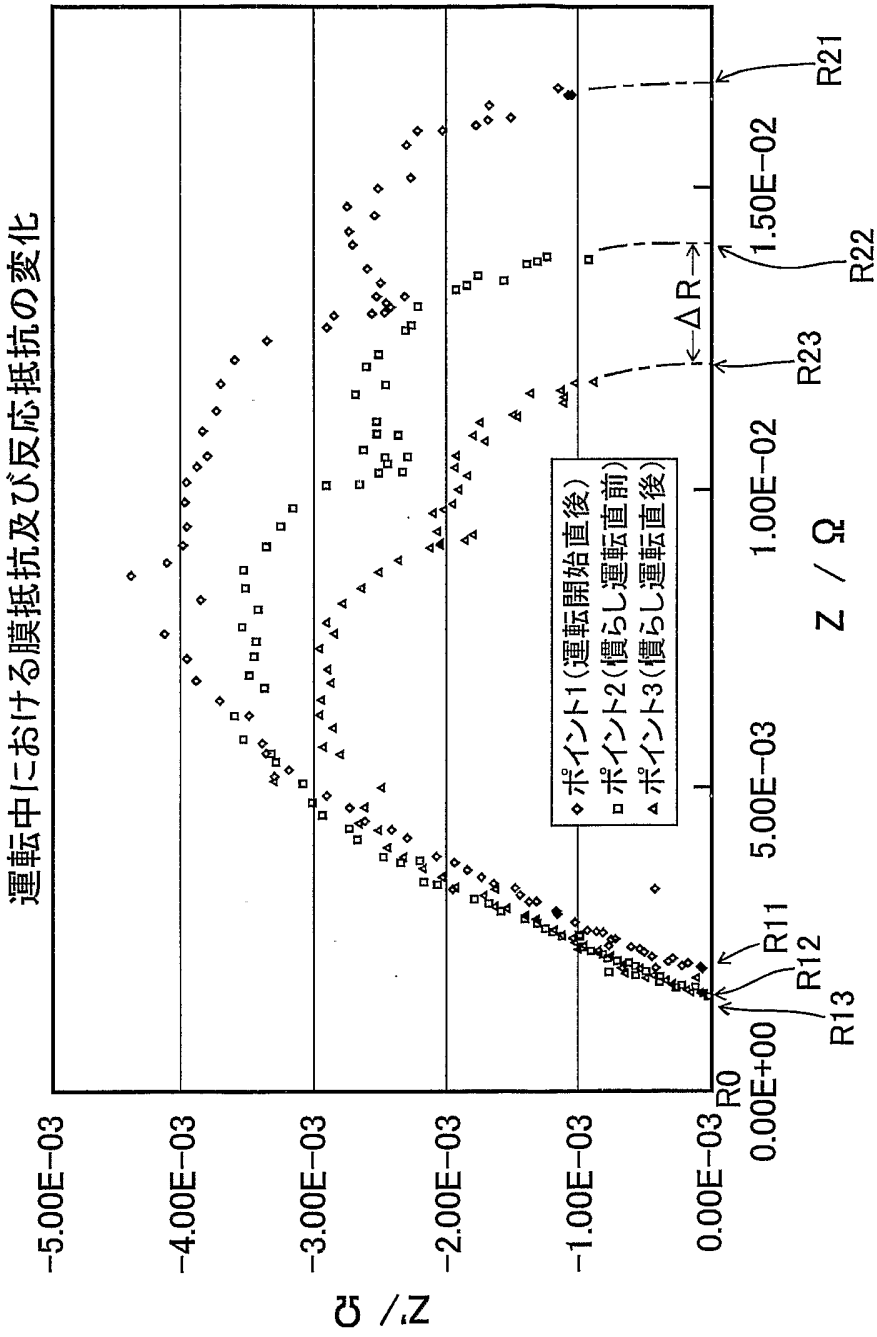


図3

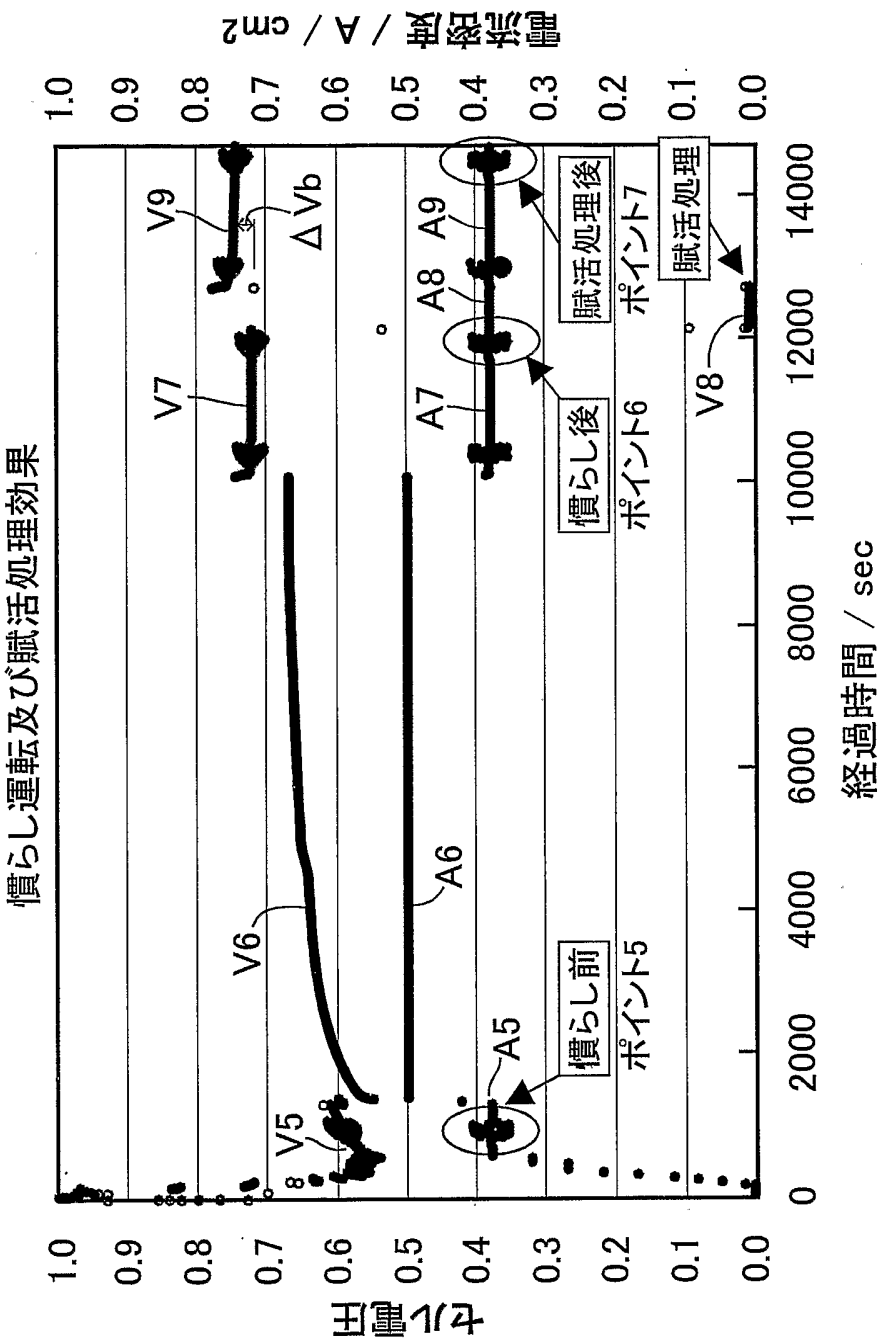


図4

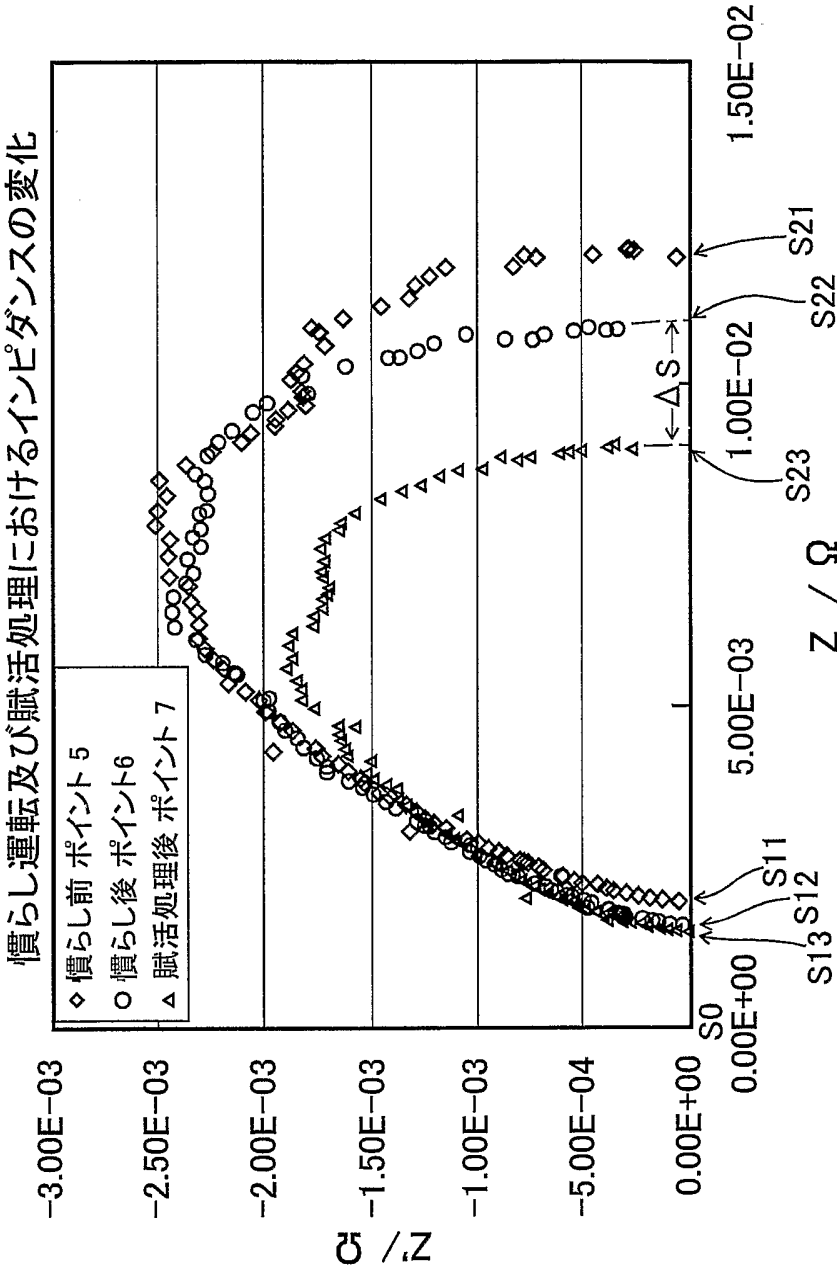


図6

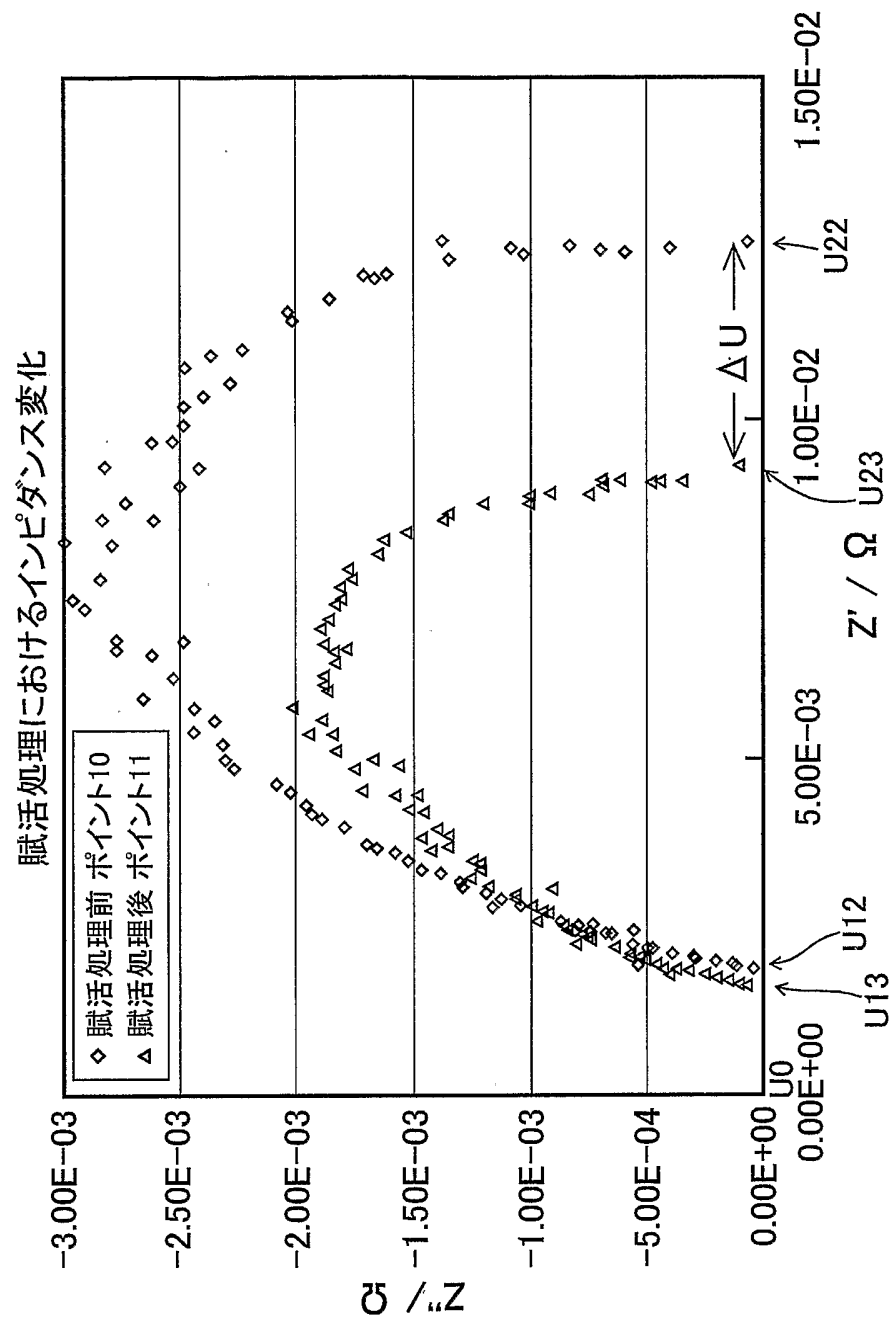


図7

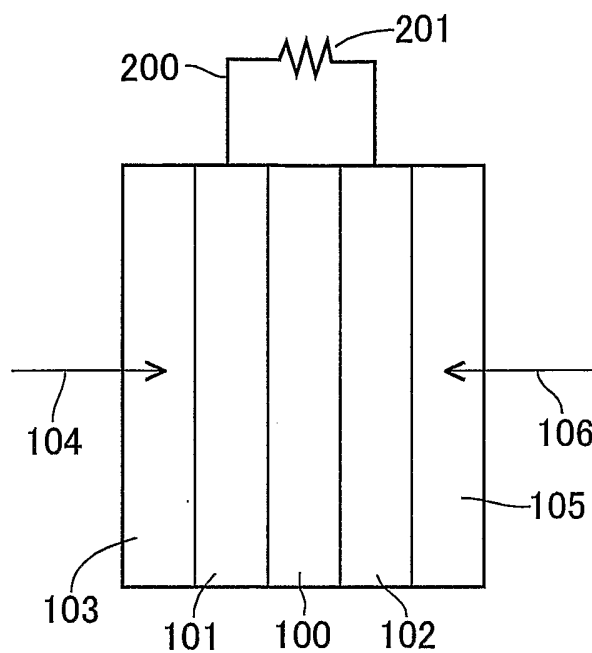


図8

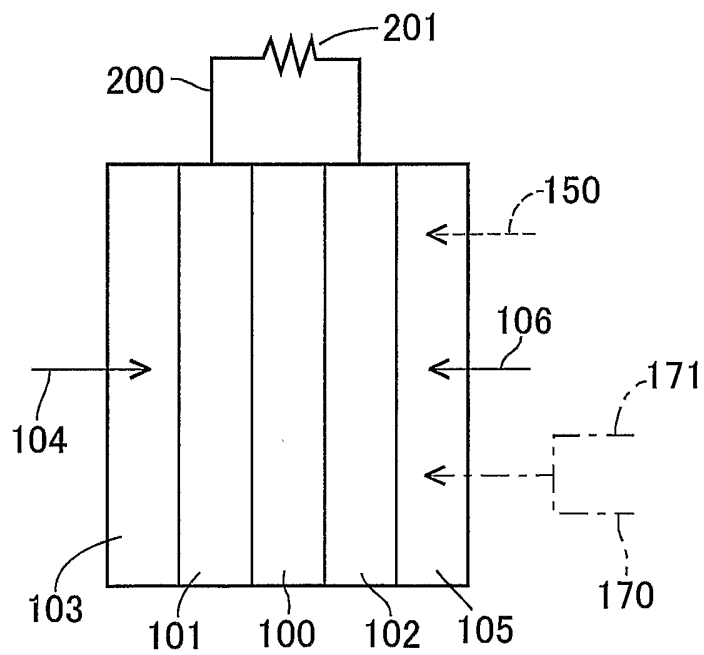
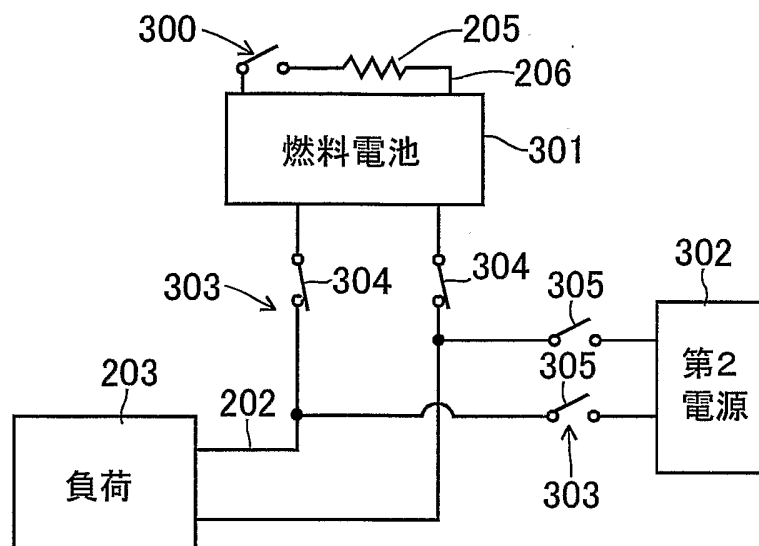


図11



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007149

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ H01M8/02, H01M8/10, H01M4/88

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ H01M8/00-8/24, H01M4/86-4/98

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2002-141090 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 17 May, 2002 (17.05.02), Claim 2; Par. Nos. [0009], [0019], [0021]; Figs. 1, 3 (Family: none)	1, 6 2-5, 7, 8
A	JP 11-219715 A (Toyota Central Research And Development Laboratories, Inc.), 10 August, 1999 (10.08.99), (Family: none)	1-8
A	JP 11-40178 A (Mitsubishi Electric Corp.), 12 February, 1999 (12.02.99), (Family: none)	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 August, 2004 (05.08.04)Date of mailing of the international search report
24 August, 2004 (24.08.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007149

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-79702 A (Toyota Central Research And Development Laboratories, Inc.), 23 March, 1999 (23.03.99), (Family: none)	1-8
A	JP 2000-285927 A (Osaka Gas Co., Ltd.), 13 October, 2000 (13.10.00), (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M8/02, H01M8/10, H01M4/88

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M8/00~8/24, H01M4/86~4/98

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 2002-141090 A (松下電器産業株式会社) 2002.05.17, 請求項 2, 【0009】、【0019】、【0021】、図1、図3 (ファミリーなし)	1,6 2-5,7,8
A	JP 11-219715 A (株式会社豊田中央研究所) 1999.08.10 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 11-40178 A (三菱電機株式会社) 1999.02.12 (ファミリーなし)	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05.08.2004

国際調査報告の発送日

24.8.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

高木 康晴

4X

9275

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 11-79702 A (株式会社豊田中央研究所) 1999. 03. 23 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2000-285927 A (大阪瓦斯株式会社) 2000. 10. 13 (ファミリーなし)	1-8