

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-208299

(P2017-208299A)

(43) 公開日 平成29年11月24日(2017.11.24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 8/04 (2016.01)	HO 1 M 8/04 Z	5 H O 2 6
HO 1 M 8/10 (2016.01)	HO 1 M 8/10	5 H 1 2 6
HO 1 M 8/04701 (2016.01)	HO 1 M 8/04 T	5 H 1 2 7
HO 1 M 8/04858 (2016.01)	HO 1 M 8/04 J	
HO 1 M 8/04746 (2016.01)	HO 1 M 8/04 P	

審査請求 有 請求項の数 10 O L (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-101777 (P2016-101777)
 (22) 出願日 平成28年5月20日 (2016.5.20)

(71) 出願人 000003609
 株式会社豊田中央研究所
 愛知県長久手市横道41番地の1
 (71) 出願人 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 100110227
 弁理士 島山 文夫
 (72) 発明者 村田 元
 愛知県長久手市横道41番地の1 株式会
 社豊田中央研究所内
 (72) 発明者 兒玉 健作
 愛知県長久手市横道41番地の1 株式会
 社豊田中央研究所内

最終頁に続く

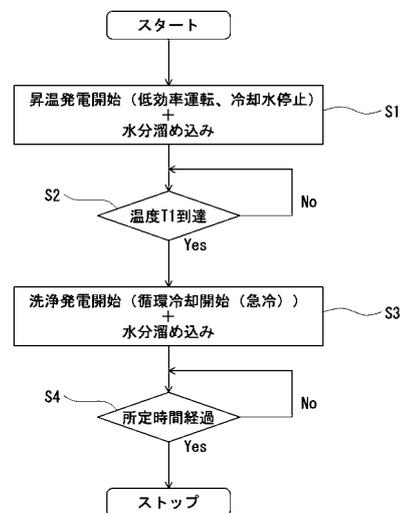
(54) 【発明の名称】 燃料電池の慣らし運転方法

(57) 【要約】

【課題】製造直後の固体高分子型燃料電池のエージング時間を短縮し、燃料電池スタックの生産速度を向上させること。

【解決手段】まず、固体高分子型燃料電池の積層体からなる燃料電池スタックに反応ガスを供給し、前記燃料電池スタックの温度が65以上となるように発電を行う(昇温発電工程)。次に、前記燃料電池スタックに前記反応ガスを供給し、相対湿度:100%以上の条件下で発電を行う(洗浄発電工程)。昇温発電が終了した後、洗浄発電を行う前に、又は、洗浄発電が終了した後に、外部から常温の冷却水を前記燃料電池スタックに供給しても良い(急冷工程)。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

固体高分子型燃料電池の積層体からなる燃料電池スタックに反応ガスを供給し、前記燃料電池スタックの温度が 65 以上となるように発電を行う昇温発電工程と、

前記燃料電池スタックに前記反応ガスを供給し、相対湿度：100%以上の条件下で発電を行う洗浄発電工程と

を備えた燃料電池の慣らし運転方法。

【請求項 2】

前記昇温発電工程は、前記燃料電池スタックの温度が 80 以上となるように発電を行うものからなる請求項 1 に記載の燃料電池の慣らし運転方法。

10

【請求項 3】

(a) 前記昇温発電工程が終了した後、前記洗浄発電工程を行う前に、又は、

(b) 前記洗浄発電工程が終了した後に、

外部から常温の冷却水を前記燃料電池スタックに供給する急冷工程をさらに備えた請求項 1 又は 2 に記載の燃料電池の慣らし運転方法。

【請求項 4】

前記昇温発電工程は、

(a) 定常運転時よりも空気ストイキ比が低くなる条件下で発電を行う工程、

(b) 定常運転時よりも空気利用率が高くなる条件下で発電を行う工程、及び、

(c) セル電圧が被毒物の脱離電位となる条件下で発電を行う工程

20

からなる群から選ばれるいずれか 1 以上の工程を含む

請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の燃料電池の慣らし運転方法。

【請求項 5】

前記昇温発電工程及び前記洗浄発電工程は、それぞれ、前記燃料電池スタックと熱交換器との間で冷却水を循環させながら発電を行う工程を含み、

前記昇温発電工程における前記冷却水の循環水量は、前記洗浄発電工程における前記冷却水の循環水量より少ない

請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の燃料電池の慣らし運転方法。

【請求項 6】

前記昇温発電工程は、前記燃料電池スタックに冷却水を流すことなく発電を行う工程を含む請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の燃料電池の慣らし運転方法。

30

【請求項 7】

前記昇温発電工程は、前記燃料電池スタックと熱交換器との間で冷却水を一方向に循環させる正循環と、前記冷却水の流れの方向を反転させる逆循環とを交互に繰り返す冷却水反転工程を含む請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の燃料電池の慣らし運転方法。

【請求項 8】

前記洗浄発電工程は、電流密度が $1 \text{ A} / \text{cm}^2$ 以上となる条件下で発電を行う工程を含む請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載の燃料電池の慣らし運転方法。

【請求項 9】

前記洗浄発電工程は、前記燃料電池スタックに供給される酸化剤ガスを一方向に流す正供給と、前記酸化剤ガスの流れの方向を反転させる逆供給とを交互に繰り返す酸化剤ガス反転工程を含む請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載の燃料電池の慣らし運転方法。

40

【請求項 10】

前記洗浄発電工程は、カソードガス流路の背圧が定常運転時よりも高くなる条件下で発電を行う工程を含む請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項に記載の燃料電池の慣らし運転方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、燃料電池の慣らし運転方法に関し、さらに詳しくは、製造直後の固体高分子

50

型燃料電池のエイジング、又は使用中に性能が低下した固体高分子型燃料電池の再生に適用可能な燃料電池の慣らし運転方法に関する。

【背景技術】

【0002】

固体高分子型燃料電池は、電解質膜の両面に触媒を含む電極（触媒層）及びガス拡散層が接合された膜 - 電極 - ガス拡散層接合体（Membrane-Electrode-Gas Diffusion Layer Assembly, MEGA）を備えている。MEGAの両面には、さらに、ガス流路を備えた集電体（セパレータ）が配置される。固体高分子型燃料電池は、通常、このようなMEGAと集電体からなる単セルが複数個積層された構造（燃料電池スタック）を備えている。

【0003】

製造直後の固体高分子型燃料電池は、電解質膜や触媒層内電解質の含水率不足、触媒表面への被毒物の吸着などの製造不良以外の原因により、設計通りの性能が得られないことが知られている。そのため、製造直後の固体高分子型燃料電池に対して、出荷検査を行う前に、慣らし運転（「エイジング」、「コンディショニング」、「活性化」などとも呼ばれている）が行われている。しかしながら、慣らし運転には長時間を要するため、燃料電池の生産速度を上げる上でボトルネックとなっている。

【0004】

そこでこの問題を解決するために、従来から種々の提案がなされている。

例えば、特許文献1には、

- (a) 燃料電池を、直流電源及び電子負荷が直列に接続された外部回路に接続し、
 - (b) 温水を循環させることにより測定セルの温度を80℃まで升温し、
 - (c) 測定セルの温度を80℃に保持しつつ、外部回路に流す電流の電流密度を1.5 A/cm²まで徐々に増加させ、
 - (d) 電流密度を1.5 A/cm²に保持したまま4時間コンディショニングを行う
- 固体高分子型燃料電池の起動方法が開示されている。

同文献には、通常運転時の電流密度（例えば、燃料電池を移動車両用電源として用いるときには、0.1～1.0 A/cm²）より高い電流密度（例えば、1.5 A/cm²）でコンディショニングを施すと、触媒層中のイオン交換樹脂が短時間で含水状態となるので、発電時には高い出力電圧が得られる点が記載されている。

【0005】

また、特許文献2には、

- (a) 開放電圧（OCV）状態で燃料電池スタックを運転し、スタックの内部に活性化のための液滴を導入する高加湿開放電圧運転段階と、
- (b) 水素と空気を遮断した状態でスタックに電流を流してスタック内部の残余ガスを消耗させ、これによりスタック内部を真空にして高分子電解質膜の表面を湿潤させる真空湿潤段階と

を交互に繰り返す燃料電池スタックの活性化方法が開示されている。

同文献には、このような方法により、

- (a) 従来に必須であった高電流密度運転区間をなくすることができる点、
 - (b) 水素を消費させることなく、短時間で活性化を行うことができる点、及び、
 - (c) 3分間の高加湿開放電圧運転段階と3分間の真空湿潤段階をそれぞれ9回繰り返すことによりスタックの活性化が可能となる点
- が記載されている。

【0006】

また、特許文献3には、

- (a) アノード及びカソードにそれぞれ燃料及び酸化剤を供給し、燃料電池の発電を開始する工程と、
 - (b) 電流密度を0.3 mA/cm²から0.2 mA/cm²の範囲（セル電圧を0.75 Vから0.9 Vの範囲）で周期的に変動させる工程と
- を備えた燃料電池のエイジング方法が開示されている。

同文献には、

(a) 一定の負荷（電流密度： 0.2 mA/cm^2 ）を8時間印加するエージング処理を行った場合、定常発電状態におけるセル電圧の低下度は -5.3 mV/h であるのに対し、方形波状の負荷を15分間（1サイクルを1分として、15サイクル）印加するエージング処理を行った場合、定常発電状態におけるセル電圧の低下度は $-0.7 \text{ mV/h} \sim -1.3 \text{ mV/h}$ となる点、及び、

(b) 周期的な負荷を印加してエージングを行う際には、フラッディングを起こさない条件で行うのが好ましい点が記載されている。

【0007】

また、特許文献4には、燃料電池の慣らし運転方法ではないが、周囲の温度が0より低い状態から燃料電池スタックを始動（低温始動）させる場合において、冷却剤の流れる方向を反転させる方法が開示されている。

同文献には、

(a) 低温始動時において冷却剤の流れの方向を反転させると、冷却剤の反転によってホットスポット（燃料電池スタックの中で、他の領域より温度が高い領域）の温度分布が平坦化され、かつ、ホットスポットの周囲に熱が放散される点、及び、

(b) これによって、ホットスポットが過度に加熱されることに起因する膜の破損を抑制することができる点が記載されている。

【0008】

さらに、特許文献5には、燃料電池の慣らし運転方法ではないが、燃料電池に供給される冷却水の循環方向を逆転させる流路切替手段を備えた燃料電池の冷却システムが開示されている。

同文献には、燃料電池の冷却水の温度が上昇した時に、冷却水の循環方向を逆転させることで、冷却水による冷却性能を高めることができる点が記載されている。

【0009】

特許文献1～3に記載の方法を用いると、エージング時間をある程度短縮することができる。しかし、エージングに長時間を要する正確な原因は、必ずしも明らかにされていない。そのため、従来から種々のエージング方法が提案されているにもかかわらず、従来の方法ではその効果が十分ではない。

また、燃料電池を長期間使用すると、やがて性能が低下する。しかしながら、製造直後の燃料電池のエージングだけでなく、経年劣化した燃料電池の再生にも適用可能であり、しかも短時間で再生可能な慣らし運転方法が提案された例は、従来にはない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特開2002-319421号公報

【特許文献2】特開2013-026209号公報

【特許文献3】特開2005-340022号公報

【特許文献4】特表2015-511058号公報

【特許文献5】特開2001-229947号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明が解決しようとする課題は、製造直後の固体高分子型燃料電池のエージング時間を短縮し、燃料電池スタックの生産速度を向上させることにある。

また、本発明が解決しようとする他の課題は、経年劣化した固体高分子型燃料電池の再生にも適用可能な慣らし運転方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

10

20

30

40

50

【 0 0 1 2 】

上記課題を解決するために本発明に係る固体高分子型燃料電池の慣らし運転方法は、
 固体高分子型燃料電池の積層体からなる燃料電池スタックに反応ガスを供給し、前記燃料電池スタックの温度が65以上となるように発電を行う昇温発電工程と、
 前記燃料電池スタックに前記反応ガスを供給し、相対湿度：100%以上の条件下で発電を行う洗浄発電工程と
 を備えている。

【 0 0 1 3 】

前記燃料電池の慣らし運転方法は、
 (a) 前記昇温発電工程が終了した後、前記洗浄発電工程を行う前に、又は、
 (b) 前記洗浄発電工程が終了した後に、
 外部から常温の冷却水を前記燃料電池スタックに供給する急冷工程をさらに備えているのが好ましい。

10

【 発明の効果 】

【 0 0 1 4 】

所定の条件下で昇温発電を行い、燃料電池スタックの温度を定常運転温度域を超える温度に昇温すると、触媒に吸着した被毒物の脱離が促進される。次いで、相対湿度：100%以上の条件下で洗浄発電を行うと、触媒から脱離した被毒物は、触媒に再吸着する前に生成水により洗い流される。その結果、従来に比べて、慣らし運転の時間を大幅に短縮することができる。

20

【 0 0 1 5 】

特に、外部から常温の水を燃料電池スタックに供給する急冷工程を備えている場合には、ガス流路中において生成水が結露し、相対湿度：100%の状態を容易に作り出すことができる。また、短時間で検査温度まで冷却することができるので、慣らし運転が完了した後、速やかに出荷検査を行うことができる。さらに、本発明に係る方法は、必ずしも熱源や加湿器を必要としないため、製造直後の固体高分子型燃料電池のエージングだけでなく、各種機器に搭載された固体高分子型燃料電池の再生にも適用できる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 6 】

【 図 1 】 冷却水量制御を用いた燃料電池の慣らし運転方法のフローチャートである。

30

【 図 2 】 昇温発電時及び洗浄発電時の温度変化の模式図である。

【 図 3 】 燃料電池の冷却流路に常温の水を流す急冷ラインを備えた燃料電池システムの模式図である。

【 図 4 】 図 3 に示す燃料電池システムを用いた燃料電池の慣らし運転方法のフローチャートである。

【 0 0 1 7 】

【 図 5 】 冷却水の流れの方向を反転させる冷却水反転手段を備えた燃料電池システムの模式図である。

【 図 6 】 図 5 に示す燃料電池システムを用いた燃料電池の慣らし運転方法のフローチャートである。

40

【 図 7 】 酸化剤ガスの流れの方向を反転させる酸化剤ガス反転手段を備えた燃料電池システムの模式図である。

【 図 8 】 図 7 に示す燃料電池システムを用いた燃料電池の慣らし運転方法のフローチャートである。

【 図 9 】 空気極入り口からの距離とO₂濃度との関係を示す図である。

【 0 0 1 8 】

【 図 1 0 】 熱伝導の計算に用いた燃料電池スタックのモデル図である。

【 図 1 1 】 連続注水及び1回注水時のM E G A及び冷却水の中心温度の推移を示す図である。

【 図 1 2 】 間欠注水時のM E G A及び冷却水の中心温度の推移を示す図である。

50

【図13】5分間のエージング後のセル電圧 (@ 1 A / c m²) のエージング温度依存性を示す図である。

【図14】5分間のエージング後のセル電圧 (@ 1 A / c m²) のエージング時の電流密度依存性を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下、本発明の一実施の形態について詳細に説明する。

[1 . 燃料電池の慣らし運転方法]

本発明に係る燃料電池の慣らし運転方法は、

固体高分子型燃料電池の積層体からなる燃料電池スタックに反応ガスを供給し、前記燃料電池スタックの温度が65 以上となるように発電を行う昇温発電工程と、

前記燃料電池スタックに前記反応ガスを供給し、相対湿度：100%以上の条件下で発電を行う洗浄発電工程と

を備えている。

燃料電池の慣らし運転方法は、(a) 昇温発電終了後、洗浄発電を行う前に、又は、(b) 洗浄発電終了後に、外部から常温の冷却水を前記燃料電池スタックに供給する急冷工程をさらに備えていても良い。

【0020】

[1 . 1 . 昇温発電工程]

まず、固体高分子型燃料電池の積層体からなる燃料電池スタックに反応ガスを供給し、前記燃料電池スタックの到達温度が65 以上となるように発電を行う(昇温発電工程)

。

【0021】

[1 . 1 . 1 . 到達温度]

製造直後の固体高分子型燃料電池は、触媒表面に被毒物が吸着しているために、設計通りの性能が得られないことが知られている。また、固体高分子型燃料電池を長期間使用すると、やがて触媒表面に被毒物が吸着し、性能が劣化する。本発明において、昇温発電は、発電時の発熱によって固体高分子型燃料電池の温度を速やかに被毒物の脱離が開始する温度以上の温度まで上昇させ、触媒表面からの被毒物の脱離を促すために行われる。

【0022】

触媒表面に吸着している被毒物は、一般に、温度が高くなるほど、脱離しやすくなる。昇温時の到達温度は、燃料電池スタックが破損しない限りにおいて、高いほど良い。短時間で被毒物の脱離を完了させるためには、昇温発電時の到達温度は、65 以上である必要がある。昇温発電時の到達温度は、好ましくは、80 以上である。

【0023】

[1 . 1 . 2 . 相対湿度]

固体高分子型燃料電池システムにおいて、定常運転温度は、一般に50 ~ 60 である。そのため、特に加湿器を備えたシステムにおいては、定常運転温度域において高加湿状態を作り出すことは比較的容易である。

しかしながら、発電に伴い燃料電池の温度は上昇する。そのため、特に加湿器を備えていないシステムにおいては、定常運転温度を超える温度域において、発電による生成水だけで相対湿度100%以上の状態を作り出すことは難しい。

【0024】

本発明においては、この問題を解決するために、昇温発電工程においては短時間での温度の上昇(被毒物の速やかな脱離)を優先させ、後述する洗浄発電工程において相対湿度100%以上の状態を作り出す。そのため、昇温発電時の相対湿度は、特に限定されない。すなわち、昇温発電時の相対湿度は、100%未満であっても良い。

【0025】

[1 . 1 . 3 . 発電時間]

一般に、昇温発電時の到達温度が高くなるほど、短時間で被毒物の脱離が完了する。一

10

20

30

40

50

方、必要以上の長時間発電は、効果に差が無く、実益がない。そのため、昇温発電の発電時間は、到達温度に応じて最適な時間を選択するのが好ましい。

例えば、昇温発電時の到達温度が80以上である場合、80に到達した時点で被毒物の脱離がほぼ完了しているので、直ちに洗浄発電に移行することができる。一方、到達温度が相対的に低い場合には、被毒物の脱離を完了させるために、最高到達温度において昇温発電を所定時間継続するのが好ましい。

【0026】

[1.1.4. 昇温方法]

昇温方法としては、例えば、

- (a) 燃料電池の発電条件を制御し、発電に伴う発熱量を増大させる方法、
- (b) 燃料電池の冷却条件を制御し、発電に伴う熱の燃料電池外への排出を抑制する方法などがある。

昇温発電工程においては、これらのいずれか1種の方法を用いても良く、あるいは、物理的に可能な限りにおいて、2種以上を組み合わせ用いても良い。以下、昇温方法の具体例について、詳細に説明する。

【0027】

[A. 空気ストイキ比の制御]

前記昇温発電工程は、定常運転時よりも空気ストイキ比が低くなる条件下で発電を行う工程を含んでも良い。定常発電時においては、通常、高い効率を得るために、相対的に高い空気ストイキ比（すなわち、高い空気流量）が用いられている。

これに対し、昇温発電時において、空気ストイキ比を絞る（すなわち、空気流量を下げる）と、燃料電池の出口酸素濃度が低下し、セル性能が低下する。具体的には、電流値が所定の値以上となる条件下で発電を行う場合において、空気ストイキ比を絞ると、セル電圧が低下する。その結果、燃料電池の効率が低下し、発熱量が増大する。

【0028】

但し、空気ストイキ比が小さくなりすぎると、燃料電池の出口酸素濃度が極端に低下し、カソードガス流路の下流域では発電できなくなる。その結果、カソードガス流路の下流域においては、熱も洗浄のための水も発生しなくなる。従って、空気ストイキ比は、1以上、あるいは、1より僅かに大きい値とするのが好ましい。

【0029】

[B. 空気利用率の制御]

前記昇温発電工程は、定常運転時よりも空気利用率が高くなる条件下で発電を行う工程を含んでも良い。空気利用率は、空気ストイキ比と逆数の関係にある。昇温発電時において、空気利用率を上げる（すなわち、空気ストイキ比を絞る）と、燃料電池の出口酸素濃度が低下し、セル電圧が低下する。その結果、燃料電池の効率が低下し、発熱量が増大する。

【0030】

但し、空気利用率が大きくなりすぎると、燃料電池の出口酸素濃度が極端に低下し、カソードガス流路の下流域では発電ができなくなる。従って、空気利用率は100%以下、あるいは、100%より僅かに小さい値とするのが好ましい。

【0031】

[C. セル電圧の制御]

前記昇温発電工程は、セル電圧が被毒物の脱離電位となる条件下で発電を行う工程を含んでも良い。例えば、Pt触媒の場合、セル電圧0.4V付近が、被毒物が脱離しやすい電位に相当する。そのため、セル電圧を所定の値まで下げた状態で昇温発電を行うと、被毒物の脱離が促進される。通常、セル電圧を低下させると、効率が低下するため、発熱量も増大する。

セル電圧を被毒物の脱離電位以下とする方法としては、例えば、空気ストイキ比を絞る方法、空気利用率を上げる方法などがある。

【0032】

10

20

30

40

50

[D . 冷却水量の制限]

前記昇温発電工程、及び後述する前記洗浄発電工程は、それぞれ、前記燃料電池スタックと熱交換器との間で冷却水を循環させながら発電を行う工程を含んでいても良い。この場合、前記昇温発電工程における前記冷却水の循環水量は、前記洗浄発電工程における前記冷却水の循環水量より少ないのが好ましい。

【 0 0 3 3 】

燃料電池システムは、通常、燃料電池スタックの過度の温度上昇を抑制するために、燃料電池スタックと熱交換器との間で冷却水を循環させながら発電を行っている。昇温発電時及び洗浄発電時においても、冷却水を循環させながら発電を行っても良い。この場合において、昇温発電時の循環水量を相対的に少なくすると、燃料電池からの熱の放出が抑制される。その結果、短時間で燃料電池スタックの温度を所定の温度以上に昇温させることができる。

10

【 0 0 3 4 】

[E . 冷却水の供給停止]

昇温発電工程は、燃料電池スタックに冷却水を流すことなく発電を行う工程を含んでいても良い。昇温発電時に燃料電池スタックへの冷却水の供給を停止させると、燃料電池からの熱の放出が抑制される。その結果、短時間で燃料電池スタックの温度を所定の温度以上に昇温させることができる。

【 0 0 3 5 】

なお、昇温発電時に燃料電池スタックに冷却水を流すことなく発電を行った後、洗浄発電時に燃料電池スタックと熱交換器との間で冷却水を循環させながら発電を行うと、洗浄発電時において容易に相対湿度 100% 以上の状態を作り出すことができる。しかし、他の方法により相対湿度 100% 以上の状態を作り出すことが可能である場合には、洗浄発電もまた、燃料電池スタックに冷却水を流すことなく発電を行っても良い。

20

【 0 0 3 6 】

[F . 冷却水の流れ方向の反転]

前記昇温発電工程は、前記燃料電池スタックと前記熱交換器との間で前記冷却水を一方に循環させる正循環と、前記冷却水の流れの方向を反転させる逆循環とを交互に繰り返す冷却水反転工程を含んでいても良い。

【 0 0 3 7 】

熱交換器で所定の温度まで冷却された冷却水を燃料電池スタックに供給すると、燃料電池からの熱により冷却水の温度が上昇する。そのため、冷却流路の入り口側近傍のセル温度は低くなり、出口側近傍のセル温度は高くなる。燃料電池スタック内において温度分布の不均一が生じると、低温部位での被毒物の脱離が不十分となり、これがエージングを長時間化させる原因の一つになっている。

30

これに対し、昇温発電時において冷却水の流れの方向を反転させると、燃料電池スタック内の温度が均一に上昇し、低温部（すなわち、被毒物の脱離が不十分となる領域）の発生を抑制することができる。その結果、従来に比べて短時間でエージングが完了する。

【 0 0 3 8 】

[1 . 2 . 急冷工程]

次に、必要に応じて、昇温発電終了後、又は、後述する洗浄発電終了後に、外部から常温の冷却水を前記燃料電池スタックに供給する（急冷工程）。

40

燃料電池スタックと熱交換器との間で冷却水を循環させる場合、時間の経過と共に冷却水の温度が上昇し、冷却効率が低下する。そのため、循環冷却水を用いて昇温発電を行った後、直ちに洗浄発電に移行すると、結露が不十分となる場合がある。また、洗浄発電終了時の温度が相対的に高い場合には、検査工程に移行する前に燃料電池を冷却する必要がある。

これに対し、昇温発電終了後に、燃料電池スタックに常温冷却水を供給すると、燃料電池スタックが急冷され、結露が促される。その結果、被毒物の排出が促進される。また、昇温発電終了後又は洗浄発電終了後に急冷工程を行う場合において、急冷時の冷却条件を

50

最適化すると、洗浄発電終了後、直ちに検査工程に移行できる。

【0039】

[1.3. 洗浄発電工程]

次に、必要に応じて急冷工程を行った後、前記燃料電池スタックに前記反応ガスを供給し、相対湿度：100%以上の条件下で発電を行う（洗浄発電工程）。

【0040】

[1.3.1. 到達温度]

洗浄発電は、相対湿度：100%以上の条件下（すなわち、ガス流路内に液体水が存在する条件下）において発電を行い、昇温発電時に触媒から脱離した被毒物が触媒表面に再吸着する前に、被毒物を液体水と共に燃料電池外に排出するために行われる。そのため、相対湿度：100%以上の条件を維持できる限りにおいて、洗浄発電時の到達温度は、特に限定されない。

10

【0041】

但し、加湿器の能力が不足しているシステム、あるいは、加湿器の無いシステムにおいても相対湿度：100%以上の状態を作り出すことが可能な最も簡便な方法は、昇温発電終了後に燃料電池スタックの温度を下げ、ガス流路内において結露を促す方法である。

また、製造直後の燃料電池は、慣らし運転終了後に、出荷検査工程に送られる。出荷検査は、一般に、定常運転温度（50～60）で行われる。慣らし運転終了後、直ちに出荷検査を行うためには、洗浄発電終了時の到達温度が定常運転温度（50～60）となるように、燃料電池スタックを冷却しながら洗浄発電を行うか、あるいは、洗浄発電終了後に急冷工程を行うのが好ましい。

20

【0042】

[1.3.2. 相対湿度]

洗浄発電時の相対湿度は、100%以上である必要がある。相対湿度を100%以上とする方法は、特に限定されない。相対湿度を100%以上にする方法の詳細については、後述する。

【0043】

[1.3.3. 発電時間]

一般に、洗浄発電時の発電時間が長くなるほど、被毒物の排出が進行する。一方、必要以上の長時間発電は、効果に差が無く、実益がない。そのため、洗浄発電の発電時間は、発電条件に応じて最適な時間を選択するのが好ましい。

30

最適な発電時間は、発電条件にもよるが、通常、5～15分程度発電するだけで、十分な効果が得られる。

【0044】

[1.3.4. 洗浄方法]

洗浄方法としては、例えば、

(a) 燃料電池の発電条件を制御し、発電に伴う生成水量を増大させる方法、

(b) 燃料電池の冷却条件を制御し、ガス流路内において結露を促す方法、

などがある。

洗浄発電工程においては、これらのいずれか1種の方法を用いても良く、あるいは、物理的に可能な限りにおいて、2種以上を組み合わせ用いても良い。以下、洗浄方法の具体例について、詳細に説明する。

40

【0045】

[A. 電流密度の増大]

前記洗浄発電工程は、電流密度が1A/cm²以上となる条件下で発電を行う工程を含んでいても良い。

一般に、酸化剤ガス中に含まれる酸素濃度が高くなるほど、電流密度が増大し、生成水量が増大する。その結果、被毒物の排出が促進される。高い洗浄効果を得るためには、電流密度は、1A/cm²以上が好ましい。電流密度は、さらに好ましくは、1.5A/cm²以上である。

50

一方、必要以上に電流密度を高くしても、効果に差がなく、実益がない。従って、電流密度は、 $3 \text{ A} / \text{cm}^2$ 以下が好ましい。電流密度は、さらに好ましくは、 $2.5 \text{ A} / \text{cm}^2$ 以下である。

なお、ここで言う「電流密度」とは、セル面内の平均的な電流密度ではなく、局所的な電流密度を言う。局所的に電流密度が低いところがあると、スタック全体のエージングを遅延させる原因となるので、局所的に電流密度が低いところができないように、洗浄発電を行うのが好ましい。

【0046】

[B . 冷却水量の増大]

上述した前記昇温発電工程、及び前記洗浄発電工程は、それぞれ、前記燃料電池スタックと熱交換器との間で冷却水を循環させながら発電を行う工程を含んでいても良い。この場合、前記洗浄発電工程における前記冷却水の循環水量は、前記昇温発電工程における前記冷却水の循環水量より多いのが好ましい。

昇温発電時に相対的に少量の冷却水を循環させると、短時間で燃料電池スタックの温度を上昇させることができる。次いで、洗浄発電時に相対的に多量の冷却水を循環させると、ガス流路内において結露が促される。その結果、被毒物の排出が促進される。

【0047】

[C . 冷却水の供給再開]

昇温発電工程が燃料電池スタックに冷却水を流すことなく発電を行う工程を含む場合、前記洗浄発電工程は、燃料電池スタックと熱交換器との間で冷却水を循環させながら発電を行う工程を含んでいてもよい。昇温発電時に冷却水を停止し、洗浄発電時に冷却水の供給を再開すると、燃料電池スタックが急冷され、ガス流路内における結露が促進される。その結果、被毒物の排出が促進される。

【0048】

[D . 酸化剤ガスの流れの方向の反転]

前記洗浄発電工程は、前記燃料電池スタックに供給される酸化剤ガスを一方向に流す正供給と、前記酸化剤ガスの流れの方向を反転させる逆供給とを交互に繰り返す酸化剤ガス反転工程を含んでいても良い。

【0049】

一般に、酸化剤ガスに含まれる酸素濃度が高くなるほど、生成水量が増大する。しかし、燃料電池スタックに酸化剤ガスを供給すると、電極反応により酸素が消費され、次第に酸素濃度が低下する。そのため、カソードガス流路の入り口側近傍の生成水量は多くなり、出口側近傍の生成水量は少なくなる。燃料電池スタック内において酸素濃度の不均一が生じると、低酸素濃度部での被毒物の排出が不十分となり、これがエージングを長時間化させる原因の一つになっている。

これに対し、洗浄発電時において酸化剤ガスの流れの方向を反転させると、燃料電池スタック内の酸素ガス濃度が均一化し、低酸素濃度部（すなわち、被毒物の排出が不十分となる領域）の発生を抑制することができる。その結果、従来に比べて短時間でエージングが完了する。

【0050】

[E . 背圧の増加]

前記洗浄発電工程は、カソードガス流路の背圧が定常運転時よりも高くなる条件下で発電を行う工程を含んでいても良い。

一般に、定常運転時においては、通常、フラッディングが抑制されるような条件下で発電が行われる。例えば、カソードガス流路の背圧が過度に上昇すると、生成水がカソードガス流路内に滞留し、フラッディングが発生する。そのため、定常運転時には、カソードガス流路の背圧を適度に低下させ、生成水の排出を促すことが行われる。

【0051】

これに対し、洗浄発電時において、カソードガス流路の背圧が定常運転時よりも高くなる条件下で発電を行うと、カソードガス流路内において結露が促される。その結果、被毒

10

20

30

40

50

物の排出が促進される。

【 0 0 5 2 】

なお、背圧の増加は、洗浄発電工程だけでなく、昇温発電工程においても用いることができる。昇温発電工程は、燃料電池の温度上昇を主たる目的とする工程であり、昇温発電時における相対湿度は特に限定されない。しかしながら、昇温発電時に背圧を増加させると、ガス流路内には相対的に多量の水蒸気が溜め込まれる。この状態から洗浄発電に移行すると、ガス流路内に多量の液体水を生成させることができる。

【 0 0 5 3 】

[2 . 具体例]

以下に、本発明に係る燃料電池の慣らし運転方法の具体例について説明する。

10

【 0 0 5 4 】

[2 . 1 . 冷却水量の制御を用いた慣らし運転の短時間化]

図 1 に、冷却水量制御を用いた燃料電池の慣らし運転方法のフローチャートを示す。まず、ステップ 1 (以下、単に「S 1」という。以下、同じ。)において、昇温発電を開始する。この時、燃料電池の発熱量が増大するように、空気ストイキ比を絞った低効率運転を行うのが好ましい。また、冷却水を停止させ、あるいは、冷却水量を絞り込むことにより、燃料電池外部への熱の放出を抑制するのが好ましい。また、セル電圧が、被毒物が脱離する電位になるように、空気利用率を制御しても良い。さらに、背圧制御が可能である場合には、セルの背圧を上げ、ガス流路内に水分を溜め込むのが好ましい。

20

【 0 0 5 5 】

S 2 では、燃料電池の温度が予め設定された温度 T_1 (6 5) に到達したか否かが判断される。燃料電池の温度が T_1 未満である場合 (S 2 : N O) には、そのまま昇温発電を続行する。一方、燃料電池の温度が T_1 に到達した場合 (S 2 : Y E S) には、S 3 に進む。

なお、 T_1 を相対的に高く設定した場合、 T_1 に到達した時点で被毒物の脱離が十分に進行しているので、直ちに洗浄発電に移行することができる。一方、 T_1 を相対的に低く設定した場合には、 T_1 に到達した後、被毒物の脱離が十分に進行するまで、昇温発電を続行するのが好ましい。

【 0 0 5 6 】

次に、S 3 において、洗浄発電を開始する。洗浄発電は、水の生成が多くなるような条件 (例えば、高電流密度条件) で発電を実施する。すなわち、被毒物を排出するための液体水には、発電と同時に生成する水を利用する。これに加え、循環冷却水の循環量を適切なレベルに調整し、セル内の温度をできるだけ下げると、水分が結露し、液体水が効果的に発生する。さらに、より効果的に液体水を発生させるためには (水分の連通を促すためには)、セル内の背圧を上げるように圧力制御を行うと良い。背圧が上昇基調にある最中は、生成水は外部に排出されず、セル内に溜め込まれるので、結果として液体水の連通が進みやすくなる。

30

【 0 0 5 7 】

次に、S 4 において、所定時間が経過したか否かが判断される。S 4 での「所定時間」とは、生成水による被毒物の排出が完了する時間をいう。被毒物の排出が完了する時間は、洗浄発電条件に応じて最適な時間を選択するのが好ましい。洗浄発電の時間が所定時間に満たない場合 (S 4 : N O) には、そのまま洗浄発電を続行する。一方、洗浄発電の時間が所定時間に達した場合 (S 4 : Y E S) には、洗浄発電を終了させる。

40

【 0 0 5 8 】

図 2 に、冷却水の流量制御を用いた燃料電池の慣らし運転方法を用いた場合の、昇温発電時及び洗浄発電時の温度変化の模式図を示す。冷却水を停止させた状態、あるいは、冷却水量を絞り込んだ状態で昇温発電を行うと、セル温度は急速に上昇する。その結果、触媒表面からの被毒物の脱離が促進される。

次いで、セル温度が T_1 に到達した後、冷却水を流した状態、あるいは、冷却水の水量を増加させた状態で洗浄発電を行うと、燃料電池の温度が低下する。その結果、ガス流路

50

内において結露が促され、被毒物が触媒表面に再吸着する前に燃料電池外に排出される。

【 0 0 5 9 】

低温では、高温に比べて慣らし運転に時間がかかることがわかっている。従って、慣らし運転の短時間化のためには、高温にすると良い。他方、慣らし運転の短時間化には、液体水で被毒物を洗い流す洗浄が必須ともいえる要素である。例えば、出荷工程向けの装置（いわゆる燃料電池評価ベンチ）を使用できる環境では、同装置に高温源を用意してスタックの温度を上げたり、加湿器を用意して水分を供給することで、慣らし運転の短時間化を実現することもできる。しかし、車両上（オンボード）で実施しようとする、傍らに熱源や水源（加湿器）が無いことが問題となる。

これに対し、本発明に係る方法を用いると、熱源や水源を用いること無く、燃料電池の慣らし運転を行うことができ、しかも慣らし運転時間を短縮することができる。

10

【 0 0 6 0 】

[2 . 2 . 常温冷却水を用いた燃料電池の慣らし運転の短時間化]

図 3 に、燃料電池の冷却流路に常温の水を流す急冷ラインを備えた燃料電池システムの模式図を示す。図 3 において、燃料電池システム 1 0 a は、燃料電池スタック 1 2 と、熱交換器（又はヒーター）1 4 と、ポンプ 1 6 a と、冷却水貯蔵タンク 1 8 と、三方コック 2 0、2 2 とを備えている。

【 0 0 6 1 】

燃料電池スタック 1 2 の冷却流路（図示せず）の出口は、熱交換器 1 4 の入り口に接続されている。熱交換器の出口 1 4 は、ポンプ 1 6 a の入り口に接続されている。さらに、ポンプ 1 6 a の出口は、燃料電池スタック 1 2 の冷却流路の入り口に接続されている。すなわち、燃料電池システム 1 0 a は、熱交換器 1 4 - 燃料電池スタック 1 2 からなる循環冷却系を備えている。

20

【 0 0 6 2 】

ポンプ 1 6 a と燃料電池スタック 1 2 の間には、三方コック 2 0 が設けられている。冷却水貯蔵タンク 1 8 は、三方コック 2 0 の入り口の一つに接続されており、その内部には常温の冷却水（イオン交換水）が貯蔵されている。すなわち、燃料電池システム 1 0 a は、冷却水貯蔵タンク 1 8 - 燃料電池スタック 1 2 からなる急冷ラインを備えている。三方コック 2 0 は、急冷ラインと循環冷却系とを切り換えるためのものである。

さらに、燃料電池スタック 1 2 と熱交換器 1 4 の間には、三方コック 2 2 が設けられている。三方コック 2 2 は、急冷時に冷却水貯蔵タンク 1 8 から供給される常温の冷却水を循環冷却系から排出するためのものである。

30

【 0 0 6 3 】

図 4 に、急冷ラインを備えた燃料電池システム（図 3）を用いた燃料電池の慣らし運転方法のフローチャートを示す。

まず、S 1 1 において、冷却水を流すことなく、昇温発電を開始する。次に、S 1 2 では、燃料電池の温度が予め設定された温度 T_1 （65）に到達したか否かが判断される。燃料電池の温度が T_1 未満である場合（S 1 2 : NO）には、そのまま昇温発電を続行する。一方、燃料電池の温度が T_1 に到達した場合（S 1 2 : YES）には、S 1 3 に進む。

40

【 0 0 6 4 】

S 1 3 において、洗浄発電及び循環冷却を開始する。次に、S 1 4 において、所定時間が経過したか否かが判断される。S 1 4 での「所定時間」とは、生成水による被毒物の排出が完了する時間をいう。洗浄発電の時間が所定時間に満たない場合（S 1 4 : NO）には、そのまま洗浄発電を続行する。一方、洗浄発電の時間が所定時間に達した場合（S 1 4 : YES）には、洗浄発電を終了させる。

【 0 0 6 5 】

S 1 5 では、三方コック 2 0、2 2 を急冷ラインに切り換え、冷却水貯蔵タンク 1 8 から燃料電池スタック 1 2 への常温冷却水の供給を開始する。S 1 6 では、所定の時間が経過したか否かが判断される。S 1 6 での「所定時間」とは、生産工程上許容される最長の

50

冷却時間をいう。燃料電池スタック12の温度が目的とする温度となるまで冷却を継続することは、生産工程上、好ましくない場合もあるので、冷却時間は、要求される生産効率が得られるように、任意に設定することができる。急冷を開始した直後は、所定時間が経過していない(S16:NO)ので、S17に進む。

【0066】

S17では、燃料電池の温度が予め設定された温度 T_2 ($< T_1$)以下であるか否かが判断される。S17での「温度 T_2 」とは、検査が行われる温度をいう。通常、急冷を開始した直後は、燃料電池スタック12の温度が高い(S17:NO)ので、S16に戻る。そして、所定時間が経過する(S16:YES)か、あるいは、温度が T_2 以下となるまで(S17:YES)、急冷が継続される。

10

所定時間が経過した時、又は、燃料電池スタック12の温度が十分に下がった時(S16:YES、又は、S17:YES)には、三方コック20、22を循環冷却系に切り換え、常温冷却水を用いた急冷を停止する。その後、検査工程に移行する。

【0067】

生産のタクトタイムを短くするためには、慣らし運転を高温で行い、慣らし運転時間を短縮する必要がある。一方、出荷検査は低温で実施されている。そのため、慣らし運転後の高温状態から出荷検査工程に移行するためには、燃料電池を冷却する必要があり、燃料電池の冷却に時間を要しているという問題があった。

【0068】

これに対し、慣らし運転を昇温発電と洗浄発電の2段階に分けて行き、洗浄発電後に急冷ラインを用いて燃料電池スタックに常温の水を供給すると、燃料電池スタックの温度を出荷検査工程向けの温度まで速やかに冷却することができる。

20

あるいは、昇温発電後に急冷ラインを用いて燃料電池スタックに常温の冷却水を供給すると、燃料電池スタックの温度を出荷検査工程向けの温度まで速やかに冷却することができることに加えて、この急冷により昇温発電の間に生じた水分がガス流路中で結露し、液体水となる。この状態から洗浄発電を行うと、液体水が被毒物を洗い流し、被毒物を含んだ液体水がガス流路から排出される。その結果、慣らし運転時間が短縮され、かつ、出荷検査工程に速やかに移行することができる。

【0069】

[2.3. 冷却水の反転を用いた燃料電池の慣らし運転の短時間化]

30

図5に、冷却水の流れの方向を反転させる冷却水反転手段を備えた固体高分子型燃料電池システムの模式図を示す。図5において、燃料電池システム10bは、燃料電池スタック12と、熱交換器(又はヒーター)14と、ポンプ16bとを備えている。

【0070】

燃料電池スタック12の冷却流路(図示せず)の出口は、熱交換器14の入り口に接続されている。熱交換器の出口14は、ポンプ16bの入り口に接続されている。さらに、ポンプ16bの出口は、燃料電池スタック12の冷却流路の入り口に接続されている。すなわち、燃料電池システム10bは、熱交換器14-燃料電池スタック12からなる循環冷却系を備えている。

【0071】

40

さらに、ポンプ16bは、循環冷却水の流れの向きを正循環方向(反時計回り方向)と逆循環方向(時計回り方向)に反転可能になっている。燃料電池スタック12の右側は、正循環時に循環冷却水の流れの下流側となる。そのため、燃料電池スタック12の右側には、正循環時において燃料電池スタック12から排出される循環冷却水の温度(第1下流温度)を計測するための第1温度計24が設けられている。燃料電池スタック12の各部の熱容量は既知であるため、循環冷却水の下流域の温度から、スタック内部(中心温度)を推測し、ポンプ16bの制御に活用することができる。

一方、燃料電池スタック12の左側は、逆循環時に循環冷却水の流れの下流側となる。そのため、燃料電池スタック12の左側には、逆循環時において燃料電池スタック12から排出される循環冷却水の温度(第2下流温度)を計測するための第2温度計26が設け

50

られている。

【0072】

図6に、冷却水反転手段を備えた燃料電池システム(図5)を用いた燃料電池の慣らし運転方法のフローチャートを示す。

まず、S21において、昇温発電を開始する。次に、S22において、ポンプ16bを用いて循環冷却水の流れの方向を正循環方向に設定する。次に、S23において、所定時間が経過したか否かが判断される。S23での「所定時間」とは、生産工程上許容される最長の昇温発電時間であって、少なくとも循環冷却水の下流域において被毒物の脱離が十分に進行していると推察できる時間をいう。正循環の開始直後は、所定時間が経過していない(S23:NO)ので、S24に進む。

10

【0073】

S24では、正循環時における第1下流温度が所定の温度 T_1 以上であるか否かが判断される。S24での「温度 T_1 」とは、燃料電池スタック12の中心温度が被毒物の脱離が十分に進行していると推察できる温度をいう。正循環での昇温発電の開始直後は、第1下流温度が T_1 より低い(S24:NO)ので、S23に戻る。そして、所定時間が経過する(S23:YES)か、あるいは、第1下流温度が T_1 に達するまで(S24:YES)、正循環状態での昇温発電が継続される。

【0074】

所定時間が経過した時、又は、第1下流温度が T_1 に達した時(S23:YES、又は、S24:YES)には、S25に進む。S25では、ポンプ16bを用いて循環冷却水の流れの方向を逆循環方向に切り換える。次に、S26において、所定時間が経過したか否かが判断される。S26での「所定時間」とは、S23での「所定時間」と同義である。S26での「所定時間」は、S23での「所定時間」と同一であっても良く、あるいは、異なっても良い。逆循環の開始直後は、所定時間が経過していない(S26:NO)ので、S27に進む。

20

【0075】

S27では、逆循環時における第2下流温度が所定の温度 T_2 以上であるか否かが判断される。S27での「温度 T_2 」とは、S24での「温度 T_1 」と同義である。温度 T_2 は、温度 T_1 と同一であっても良く、あるいは、異なっても良い。逆循環での昇温発電の開始直後は、第2下流温度が T_2 より低い(S27:NO)ので、S26に戻る。そして、所定時間が経過する(S26:YES)か、あるいは、第2下流温度が T_2 に達するまで(S27:YES)、逆循環状態での昇温発電が継続される。

30

【0076】

所定時間が経過した時、又は、第2下流温度が T_2 に達した時(S26:YES、又は、S27:YES)には、昇温発電を終了させる。さらに、昇温発電終了後、洗浄発電に移行する。

なお、図6に示す例では、正循環及び逆循環を各1回ずつ行っているが、正循環と逆循環を交互に複数回繰り返しても良い。

【0077】

冷却水を一方向に流しながら燃料電池で発電を行う場合、冷却水の下流域では、そこで発生した熱に上流域から輸送されてきた熱が加算されるので、冷却水の上流域よりも温度が高くなる。被毒物の脱離は、低温になるほど進み難くなるため、冷却水の上流域においても被毒物の脱離を完了させるためには、長時間のエージングが必要となる。

40

これに対し、昇温発電時に冷却水の流れの方向を反転させると、セル内における温度不均一が解消される。その結果、慣らし運転時間を短縮することができる。

【0078】

[2.4. 酸化剤ガスの反転を用いた燃料電池の慣らし運転の短時間化]

図7に、酸化剤ガスの流れの方向を反転させる酸化剤ガス反転手段を備えた燃料電池システムの模式図を示す。図7において、燃料電池システム10cは、燃料電池スタック12と、酸化剤ガス(空気)を加湿するための加湿器28とを備えている。

50

【 0 0 7 9 】

加湿器 28 の入り口側は、酸化剤ガス供給源（図示せず）に接続され、加湿器 28 の出口側は、切り換えバルブ 30 の入り口側に接続されている。さらに、切り換えバルブ 30 の 2 つの出口は、それぞれ、燃料電池スタック 12 のカソードガス流路の両端に接続されている。切り換えバルブ 30 は、酸化剤ガスの流れの方向を、

- (a) 燃料電池スタック 12 の左側から右側への供給（正供給）、又は、
 - (b) 燃料電池スタック 12 の右側から左側への供給（逆供給）、
- のいずれか一方に切り換えるためのもの（酸化剤ガス反転手段）である。

【 0 0 8 0 】

図 8 に、酸化剤ガス反転手段を備えた燃料電池システム（図 7）を用いた燃料電池の慣らし運転方法のフローチャートを示す。

昇温発電が終了した後、S 3 1 において、洗浄発電を開始する。次に、S 3 2 において、切り換えバルブ 30 を用いて酸化剤ガスの流れの方向を正供給方向に設定する。次に、S 3 3 において、所定時間が経過したか否かが判断される。S 3 3 での「所定時間」とは、カソードガス流路の上流側半分以上の領域で生成水による被毒物の排出が完了する時間をいう。所定時間が経過していない場合（S 3 3 : N O）には、所定時間が経過するまで正供給での洗浄発電を継続する。一方、所定時間が経過した場合（S 3 3 : Y E S）には、S 3 4 に進む。

【 0 0 8 1 】

S 3 4 では、切り換えバルブ 30 を用いて酸化剤ガスの流れの方向を逆供給方向に切り換える。次に、S 3 5 において、所定時間が経過したか否かが判断される。S 3 5 での「所定時間」とは、S 3 3 での「所定時間」と同義である。S 3 5 での「所定時間」は、S 3 3 での「所定時間」と同一であっても良く、あるいは、異なっても良い。所定時間が経過していない場合（S 3 5 : N O）には、所定時間が経過するまで逆供給での洗浄発電を継続する。一方、所定時間が経過した場合（S 3 5 : Y E S）には、洗浄発電を終了する。さらに、洗浄発電終了後、出荷検査工程に移行する。

なお、図 8 に示す例では、正供給及び逆供給を各 1 回づつ行っているが、正供給と逆供給を交互に複数回繰り返しても良い。

【 0 0 8 2 】

図 9 に、空気極入り口からの距離と O_2 濃度との関係を示す。酸化剤ガスを一方向から供給した場合、酸化剤ガス中の酸素は、逐次、電極反応に消費される。そのため、図 9 の太い破線で示したように、酸化剤ガス中の酸素濃度は、入り口側が高くなり、出口側に近づくほど低くなる。

脱離した被毒物を燃料電池外に排出するためには、ある一定量以上の生成水が必要であり、そのためには、最低の O_2 濃度が存在する。しかし、空気極の出口側では酸素濃度が低下するため、電流が十分に引けなくなり、発電生成水による洗浄が進み難い。この低酸素濃度領域が、慣らし運転に時間がかかる一因となっている。

【 0 0 8 3 】

これに対し、洗浄発電時において、酸化剤ガスの流れの方向を反転させると、それまで酸化剤ガスの下流側（低酸素濃度領域）であった部分を高酸素濃度にすることができる。その結果、図 9 の実線に示すように、洗浄発電時において低酸素濃度領域を解消することができる。また、これによって、慣らし運転時間が長くなりかけた領域の慣らしを加速することができる。

【 0 0 8 4 】

[3 . 作用]

固体高分子型燃料電池のエイジングを短時間で完了させるためには、高温・高加湿条件下で発電させるのが好ましい。これは、

- (a) 温度が高くなるほど、触媒に吸着した被毒物が脱離しやすくなるため、及び
 - (b) 脱離した被毒物が、触媒に再吸着する前に生成水によって洗い流されるため
- と考えられる。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 5 】

しかしながら、固体高分子型燃料電池は、一般に、50～60 で定常運転され、出荷検査もこの温度域で行われる。そのため、被毒物の脱離に適した高温・高加湿条件下で慣らし運転を行うことが難しい場合が多い。特に、燃料電池自動車のような燃料電池を搭載した機器の状態では、通常、高温・高加湿条件下での慣らし運転は困難である。また、仮に可能であったとしても、多大な労力や時間を要する。

【 0 0 8 6 】

これに対し、所定の条件下で昇温発電を行い、燃料電池スタックの温度を定常運転温度域を超える温度に昇温すると、触媒に吸着した被毒物の脱離が促進される。次いで、相対湿度：100%以上の条件下で洗浄発電を行うと、触媒から脱離した被毒物は、触媒に再吸着する前に生成水により洗い流される。その結果、従来に比べて、慣らし運転の時間を大幅に短縮することができる。

10

【 0 0 8 7 】

特に、外部から常温の水を燃料電池スタックに供給する急冷工程を備えている場合には、ガス流路中において生成水が結露し、相対湿度：100%の状態を容易に作り出すことができる。また、短時間で検査温度まで冷却することができるので、慣らし運転が完了した後、速やかに出荷検査を行うことができる。

【 0 0 8 8 】

本発明に係る方法は、被毒物の脱離に適した高温・高加湿状態を容易に作り出すことが可能であり、しかも、そのために必ずしも熱源や加湿器を用いる必要がない。そのため、本発明に係る方法は、製造直後の固体高分子型燃料電池のエージングだけでなく、各種機器に搭載された固体高分子型燃料電池の再生にも適用できる。

20

【 実施例 】

【 0 0 8 9 】

(実施例 1)

[1 . 試験方法]

昇温発電終了後の燃料電池スタックの冷却流路に常温冷却水を供給した時のセル温度の変化をシミュレーションにより求めた。図10に、熱伝導の計算に用いた燃料電池スタックのモデル図を示す。冷却水の注水前のセル温度は、80 とした。

30

また、冷却水の注水方法は、

(a) 常温 (20) の冷却水をポンプ能力が無限大に相当する供給速度で供給し続ける方法 (連続注水) 、

(b) 冷却流路の体積に相当する量の常温 (20) の冷却水を冷却流路に供給する方法 (1回注水) 、又は

(c) 5秒ごとに、「1回注水」を繰り返す方法 (間欠注水) 、とした。

【 0 0 9 0 】

[2 . 結果]

図11に、連続注水及び1回注水時のMEGA及び冷却水の中心温度の推移を示す。図12に、間欠注水時のMEGA及び冷却水の中心温度の推移を示す。なお、「MEGAの中心温度」とは、燃料電池スタック内の中央のセルのMEGAの中心温度をいう。また、「冷却水の中心温度」とは、燃料電池スタック内の中央のセルの冷却流路の中心温度をいう。図11及び図12より、以下のことがわかる。

40

【 0 0 9 1 】

1回注水の場合であっても、MEGAの中心温度は、18.5秒で55 に到達した。また、間欠注水の場合、MEGAの中心温度は、9秒で55 に到達した。さらに、連続注水の場合、MEGAの中心温度は、僅か3秒で55 に到達した。

【 0 0 9 2 】

(参考例 1)

[1 . 試験方法]

50

単セルの温度を一定に保った状態で、5分間のエージングを行った。エージング時のセル温度は、55 ~ 80 とした。また、エージング時の電圧は0.1 V、電流密度は1 A / cm²とした。酸素濃度を5 ~ 10 %で調整し、前記の電圧・電流条件となるようにした。空気ストイキ比は10倍以上とした。

【0093】

[2 . 結果]

図13に、5分間のエージング後のセル電圧 (@ 1 A / cm²) のエージング温度依存性を示す。図13より、エージング時の温度が55 ではエージングが進み難いこと、及び、エージング時の温度が高くなるほどエージング後のセル電圧が高くなること、がわかる。

10

【0094】

(参考例 2)

[1 . 試験方法]

単セルの電流密度を一定に保った状態で、5分間のエージングを行った。エージング時の電流密度は、0.1 ~ 3 A / cm²とした。また、エージング時のセル温度は65 、電圧は0.1 Vとし、酸化剤ガス中のO₂濃度を変えて電流密度を制御した。

【0095】

[2 . 結果]

図14に、5分間のエージング後のセル電圧 (@ 1 A / cm²) のエージング時の電流密度依存性を示す。図14中の数値は、エージング時の酸化剤ガス中の酸素濃度を表す。図14より、電流密度が1 A / cm²未満ではエージングが進み難いこと、及び、エージング時の酸化剤ガス中の酸素濃度は5 %以上が好ましいこと、がわかる。

20

【0096】

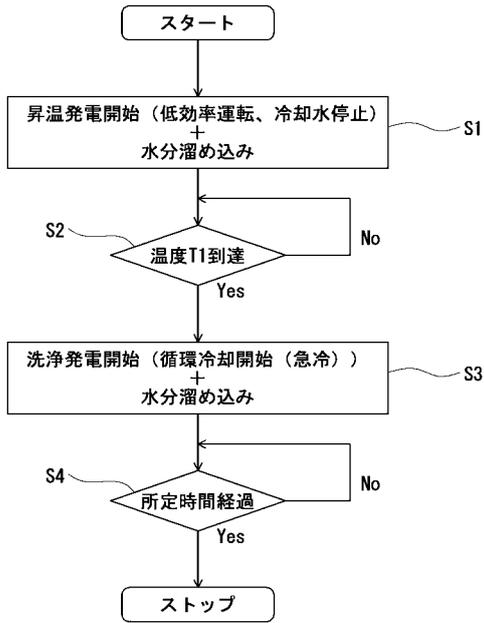
以上、本発明の実施の形態について詳細に説明したが、本発明は上記実施の形態に何ら限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内で種々の改変が可能である。

【産業上の利用可能性】

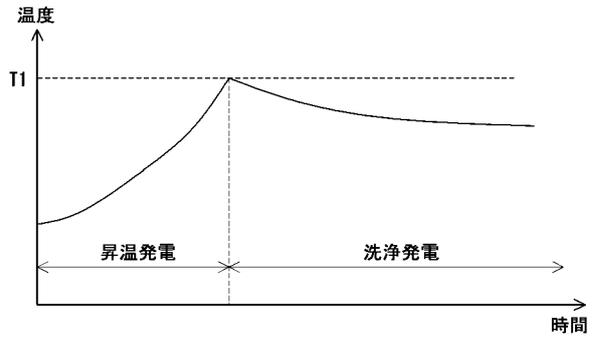
【0097】

本発明に係る燃料電池の慣らし運転方法は、製造直後の固体高分子型燃料電池のエージングや、使用中に性能が低下した固体高分子型燃料電池の再生に使用することができる。

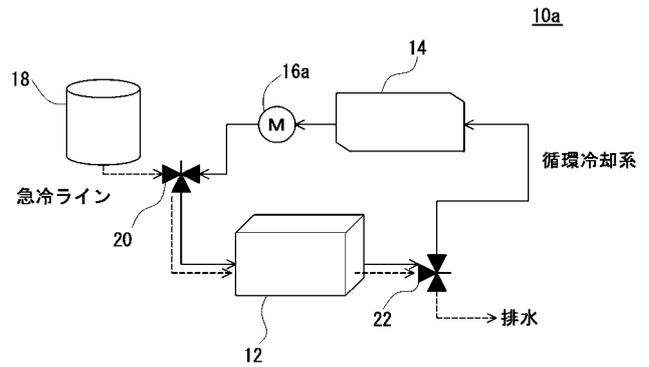
【 図 1 】



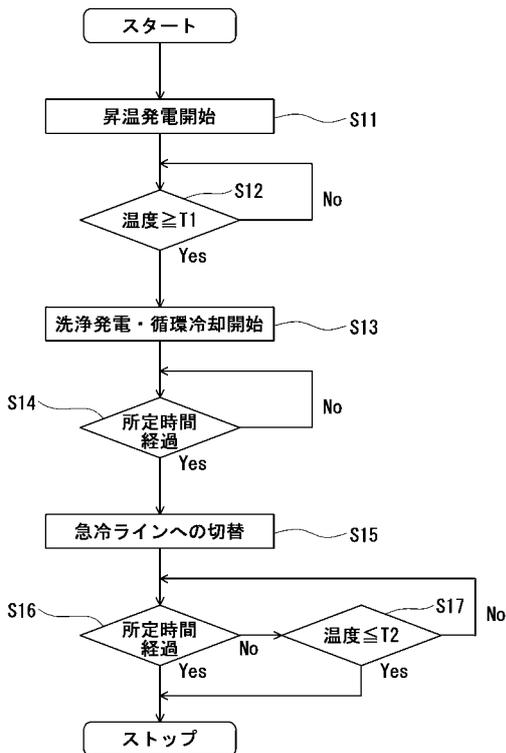
【 図 2 】



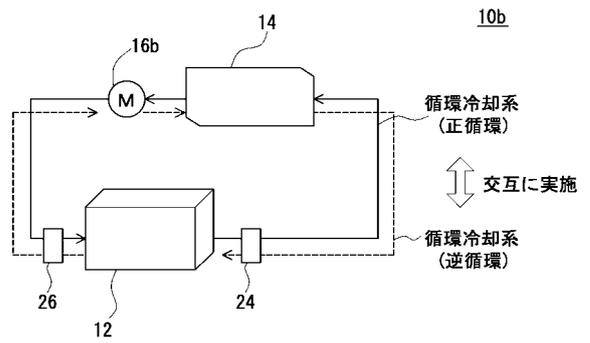
【 図 3 】



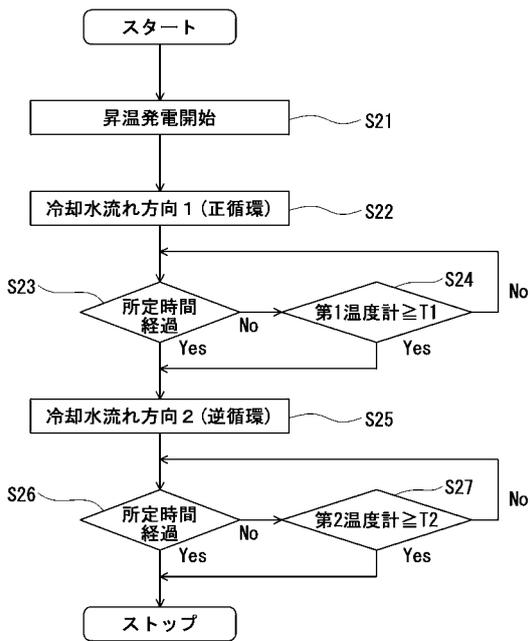
【 図 4 】



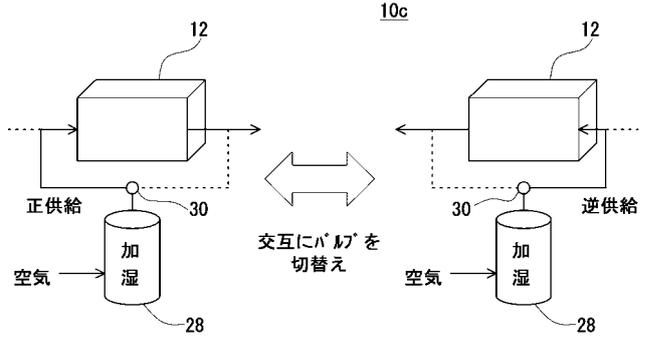
【 図 5 】



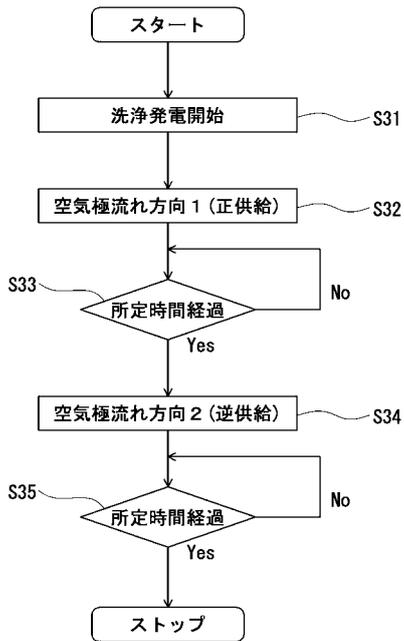
【 図 6 】



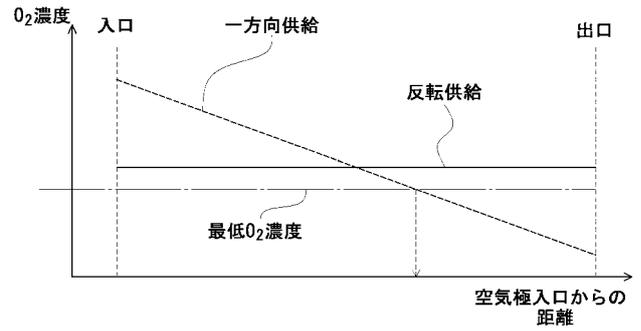
【 図 7 】



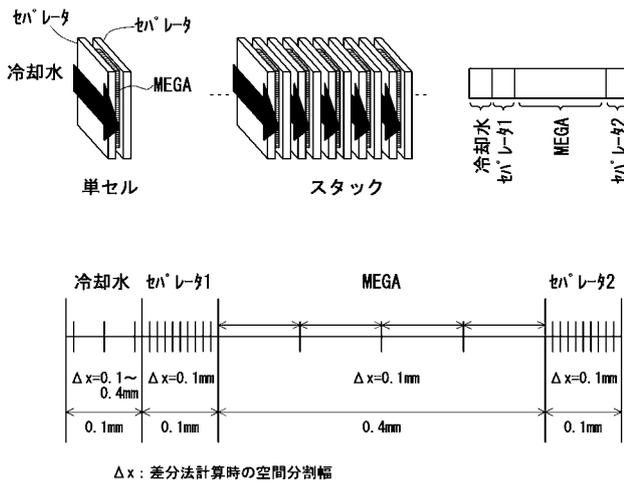
【 図 8 】



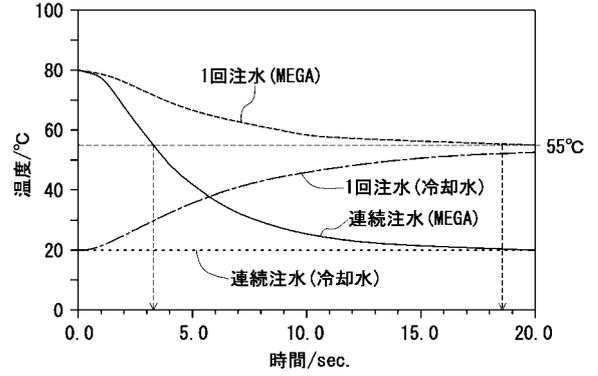
【 図 9 】



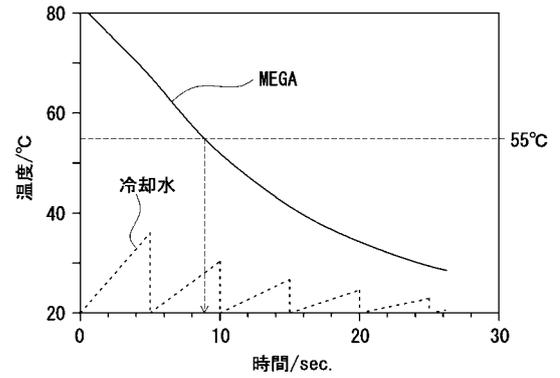
【 図 1 0 】



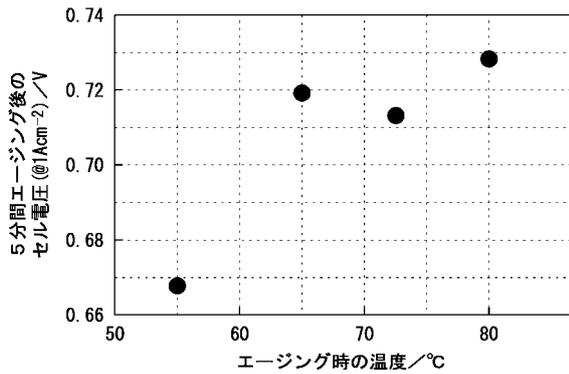
【 図 1 1 】



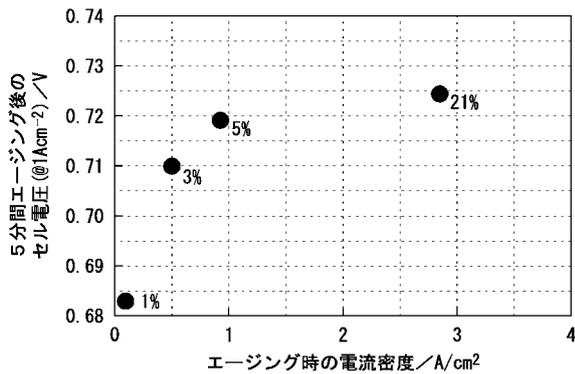
【 図 1 2 】



【 図 1 3 】



【 図 1 4 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
H 0 1 M 8/04 A

(72)発明者 加藤 学
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 草刈 俊明
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

Fターム(参考) 5H026 AA06
5H126 BB06
5H127 AB04 AC05 BB02 BB32 BB39 CC07 CC20 DA20 DC27 DC34
DC42 DC44 DC54 DC69 DC73 DC74 DC76