



제2도는 그 연료 전지를 사용한 시스템의 전체적인 구조를 도시한 블록도.

제3도는 그 시스템으로 실행되는 제어 루틴을 설명하기 위한 플로우차트의 일부를 도시한 도면.

제4도는 제3도의 플로우차트의 다른 부분을 도시한 도면.

제5도는 그 제어 방법에 의해 연속 운전되는 연료 전기 시스템의 전압 거동을 도시한 선도.

제6도는 플러딩(flooding)에 의해 발생하는 수소 가스의 급증점을 조절하기 위해서 행한 전류 가변 성능 시험의 결과를 도시한 선도.

제7도는 플러딩에 의해 발생하는 수소 가스의 급증점을 조절하기 위해서 행한 일정 전류 연속 시험의 결과를 도시한 선도.

제8도는 본 발명의 다른 실시예의 연료 전지의 일부(단전지)를 도시한 단면도.

제9도는 그 연료 전지를 도시한 단면 측면도.

제10도는 본 발명의 또다른 실시예의 연료 전지를 도시한 단면 평면도.

제11도는 제10도에 도시된 연료 전지를 도시한 단면 측면도.

제12도는 종래 연료 전지의 산소극으로의 수소 가스의 혼입 메카니즘의 설명도.

제13도는 종래 연료 전지에 있어서 수소 가스의 체류 위치 및 발화 위치를 도시한 연료 전지의 단면 측면도.

제14도는 종래 연료 전지에 있어서 수소 가스의 발생으로부터 발화되기까지의 프로세스를 도시한 블록도.

\* 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명

11 : 연료 전지 스택	11a : 단전지
12 : 고분자 전해질막	13 : 연료 가스 유로
14 : 산화 가스 유로	16 : 산화 가스 공급 매니폴드
17 : 산화 가스 배출 매니폴드	18 : 챔버
19 : 이그니터(점화기)	20 : 릴레이 접점
21, 22 : 출력 단자	23 : 컴퓨터 제어 장치
24 : 교류 전원	25 : 산화 가스 공급계 배관
26 : 연료 가스 공급계 배관	27 : 공기 공급기
28 : 수소 가스 공급기	29, 29a : 압력 조정 밸브
31, 31a : 가습기	32, 32a : 개폐 밸브
33, 33a : 온습도계	

[발명의 상세한 설명]

[산업상 이용분야]

본 발명은 고분자 전해질막을 거쳐서 연료 가스의 산화 가스를 반응시키는 것에 의해 기전력을 얻는 고분자 전해질형 연료 전지 및 그 운전 제어 방법에 관한 것이다.

[종래 기술 및 기술적 과제]

고분자 전해질형 연료 전지는 양이온 교환 수지막을 전해질로 사용하고 있다. 이 양이온 교환 수지막은 분자중에 프로톤(proton; 수소 이온) 교환기를 갖고 있는 도전성을 구비하며, 거의 포화 상태로 흡수시킨 것에 의해 상온에서  $20\Omega \cdot \text{cm}$  이하의 비저항을 나타내고, 프로톤 도전성 전해질로서 기능한다.

그리고, 상기 고분자 전해질막의 포화 함수량은 온도에 따라 가변적으로 변화하지만, 고분자 전해질막의 건조를 방지하기 위해서 연료gas와 산화 가스를 가습하여 공급하고 있다. 가습시킨 연료 가스 및 산화 가스중의 수분의 일부는 가습 유로내에서 응축하여 액체 방울로 되는 것도 있지만, 그 물방울은 연료전지의 통상의 운전시에는 산소 전극측에 있어서 전기 화학 반응에 따라 발생하는 생성수와 함께 외부로 배출시킨다. 그런데, 산소 전극측에 있어서 발생하는 생성수의 양이 산화 가스에 의해 운반되어 제거되는 양보다도 증가한 경우에는 산화 가스 유로내에 잔류하여 액체 방울로 되고, 이것이 산소 전극에 부착하면 소위 플러딩(flooding)이 발생한다.

이 플러딩은 전극 표면(특히 확산층)에 부착된 물방울이 전극 표면에 대한 가스의 확산을 방지하는 상태이다. 수분량이 비교적 적은 정도의 플러딩 상태에 있어서는 액체 방울 부착에 의한 전극면적 감소분에 대응하여 출력 전압이 저하되지만, 산화 가스 유로를 유동하는 에어(공기)에 의해 수분이 운송되는 것에 따라서 플러딩이 해소되고, 출력 전압이 자연히 회복하는 가능성이 높다. 그러나, 산소 전극 표면에 대량의 액체 방출이 부착하기도 하고, 또는 산소 가스 유로에 생성수등이 체류하는 무거운 정도의 플러딩 상태로 되면 전극 가스 접촉 면적이 대폭적으로 감소한다. 그 때문에, 플러딩이 발생한 단전지(셀)에 있어서는 산소 전극으로의 산소 가스의 공급이 방해되어 전압이 대폭적으로 저하하고, 연료 전지 전체의 출력이 불충분하게 된다는 문제가 있다.

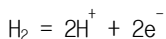
또한, 플러딩이 진행된 상태에서는 상술한 바와 같이 산소 전극으로의 산소 가스의 공급이 방해되어 전압이 저하하는 일이 없이 산소 전극에 도달하는 산소량이 감소하기 때문에, 고분자 전해질 막을 투과한 프

로돈( $H^+$ )이 산소 전극측에 있어서 산소와 반응하지 않고 전자( $e^-$ )와 재결합하여 다시 수소 가스( $H_2$ )로 된다. 그 결과, 수소 가스량이 급격히 증가하며, 이 수소 가스가 산화 가스 유로를 흐르는 산화 가스중에 혼합하기 때문에 이 혼합한 수소 가스의 농도가 상승하여 폭발기등의 발화하기 쉬운 농도로 되고, 이 혼합기가 산소 전극의 표면에 형성된 반응 촉매층에 접촉하여 발화 즉, 급격히 연소한다.

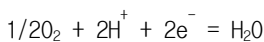
이 연료 전지내에서의 발화 메카니즘을 제12도 내지 제14도를 참조하여 설명한다. 또한, 제12도는 캐소드 측으로의 수소 가스의 혼합 메카니즘을 도시한 설명도, 제13도는 각 단전지를 수직하게 배치하여 복수 적층한 종래 연료 전지의 단면측면도, 제14도는 수소 가스의 발생에서 발화까지의 프로세스 블록도이다.

제12도 및 제13도에 도시한 바와 같이 고분자 전해질형 연료 전지(1)의 단전지(1a)는 도면에 있어서 전해질막(2)의 좌측에는 반응 촉매층(3a)과 가스 확산층(3b)으로 구성되는 애노이드(3)를, 또한 우측에는 반응 촉매층(4a)과 가스 확산층(4b)으로 구성되는 캐소드(4)를 갖고 있다. 또한, 상기 애노이드(3)의 외측에는 가스 세퍼레이터를 겸하는 카본 집전체(5)가 설치됨과 동시에, 이 카본 집전체(5)의 상기 가스 확산층(3b)에 면하는 측면에는 연료가스 유로(5a)가 거의 수평 방향으로 복수 형성되고, 각 연료 가스 유로(5a)에는 연료 가스인 수소 가스가 유동하고 있다. 또한, 상기 캐소드(4)의 외측에는 가스 세퍼레이터를 겸하는 카본 집전체(6)가 설치됨과 동시에, 이 카본 집전체(6)의 상기 가스 확산층(4b)에 면하는 측면에는 산화 가스 유로(6a)가 거의 수직 방향으로 복수(도면에서는 가장 앞쪽 유로(6a)만 도시되어 있다) 형성되어 있다.

그리고, 이 연료 전지(1)의 운전시에는 캐소드(4)측의 산화 가스 유로(6a)에는 산소( $O_2$ )를 함유하는 공기가 공급되면 애노이드(3)측에는



의 반응이 일어나고, 또한 캐소드(4)측에는



의 반응이 일어난다.

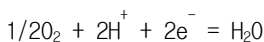
즉, 애노이드(3)에 있어서는 연료가스 유로(5a)로 유동하는 수소 가스( $H_2$ )가 프로톤( $2H^+$ )과 전자( $2e^-$ )를 생성한다. 생성된 프로톤은 이온 교환막인 전해질막(2)중을 캐소드(4)로 향해서 이동하고, 전자는 애노이드측의 카본 집전체(5)로부터 외부 회로(도시생략)를 통해서 캐소드(4)측의 카본 집전체(6)로 이동한다.

그리고, 캐소드(4)에 있어서는 산화 가스 유로(6a)를 흐르는 공기중의 산소와, 전해질막(2)중을 애노이드(3)로부터 이동할 수 있는 프로톤과, 외부 회로를 거쳐서 이동할 수 있는 전자가 반응하여 물( $H_2O$ )이 생성된다.

그러나, 각 단전지(1a)의 산화 가스 유로(6a)내에서 생성된 물(W)은 중력 작용에 의해 하류로 흐르고, 적층된 각 단전지(1a)의 산화 가스 유로(6a)의 하단에 접속된 배출측 매니폴드(7)로부터 잉여 산화 가스와 함께 외부로 배출된다.

적층된 각 단전지(1a)내에서 이와 같이하여 생성된 물(W)은 산화 가스 유로(6a)를 하류로 흐르게 하여 배출측 매니폴드(7)에 함유하기 때문에 배출측 매니폴드(7)의 출구(제13도에서 우측 하부)측에서 생성수(W)가 증가하여 출구 부근에 체류가 생기기 쉽다. 그리고, 배출측 매니폴드(7)의 출구부근에 생성수(W)가 체류하면, 이 체류하고 있는 부분에 산화 가스 유로(6a)의 하단을 개방한 단전지(1a)에 있어서는 배출 불량이 생겨서 산화 가스 유로(6a)내에서도 생성수(W)가 체류하는 결과, 캐소드(4)가 수침하게 되게 가스 확산층(4b) 및 반응 촉매층(4a)의 플러딩이 발생하여 이 반응 촉매층(4b)으로부터 산소 가스의 확산이 방해된다.

그러나, 산소 가스 유로(6a)내의 생성수(W)가 유연하게 배출되는 단전지(1a)에 있어서는 캐소드(4)로의 산소 가스의 공급이 충분히 행해지고 있기 때문에,



의 반응이 일어나고, 산화 가스 유로(6a)내에서 수소 가스( $H_2$ )는 발생하지 않는다(제12도의 산화 가스 유로(6a)의 상반부를 참조).

그런데, 산화 가스 유로(6a)내에 생성수(W)가 체류한 상태로 전류를 계속 흐르게 하면, 캐소드(4)로의 산소 가스의 공급이 불충분하게 되므로 연료 전지(1)의 전체로부터 얻어지는 전압이 저하함과 동시에, 그 단전지(1a)에 있어서는  $H_2O$  를 생성하는 반응은 일어나지 않고, 전해질막(2)을 투과할 수 있는 프로톤( $2H^+$ )과 전자( $2e^-$ )가 재결합하며, 그 결과 이 산화 가스 유로(6a)내에서 수소 가스( $H_2$ )가 발생한다(제12도의 산화 가스 유로(6a)의 하반부를 참조).

그리고 생성수(W)의 배출 불량에 의한 산소 공급 부족이 원인으로 발생한 수소 가스( $H_2$ )는 각 단전지(1a)의 산화 가스 유로(6a)내를 상승하고, 횡방향으로 적층된 각 단전지(1a)의 산화 가스 유로(6a) 각각의 상단에 산화 가스 공급가능하게 접속된 공급측 매니폴드(8)내에 모인다. 특히, 생성수(W)의 체류를 발생시키기 쉬운 배출측 매니폴드(7) 출구측에 산화 가스 유로(6a)의 하단을 접속한 단전지(1a)의 상방으로 되어 공급측 매니폴드(8)의 최하부 유동부 부근(제13도에서 우측 상부)으로 많이 모인다. 그결과, 공급측 매니폴드(8)내에 체류하고 있는 수소 가스가 서서히 증가하며 그 농도가 4%를 초과하면 캐소드(4)의 반응 촉매층(4a)이 착화원으로 되어 발화한다.

이와 같은 연료 전지(1)의 반응 가스의 유동 통로 직경내에서 수소 가스가 발화하면 유로 내압력이 상승하고, 반응 가스의 공급량이 변동하는 등에 의해 발생 전압이 불안정하게 되는 염려가 있다. 특히, 상온

하에서 운전되는 고분자 전해질형 연료 전지등에 있어서는 발화에 따라서 발생하는 열이나 압력 상승에 의해 발생 전압이 변동하기도 하고 적층된 단전지(1a)간의 시일부등에 악영향이 미칠 염려가 있다.

거기서, 이 수소 가스가 급격한 연소를 일으키지 않도록 그 농도 상승을 억제할 필요가 있고, 그 때문에 플래딩을 초기 상태로 해소시켜서 대량으로 발생하는 상태로 진행하는 것을 극력 억제할 필요가 있다.

상술한 바와 같이 연료 가스로서 수소 가스를 사용하는 연료 전지에 있어서는 산소 전극측에서의 생성수에 의한 플래딩이 산소 유로내에서의 수소 가스의 농도 상승의 원인으로 되고 있다. 거기서, 예를 들면 특개소 54-144934 호 공보에 기재된 발명에선 공급하는 반응 가스의 유속을 순차적으로 증가시켜서 반응 가스 유로내의 반응 가스의 압력차를 증대시키는 것에 의해 반응 가스 유로등에 부착한 액체 방울을 제거하는 것이다. 이와 같은 수단을 채용하면 액체 방울에 의한 가스 유로의 폐색 즉, 플래딩을 방지하고, 유로 폐색에 의해 산소 전극측에 발생하는 수소 가스의 농도 상승 및 농도 상승에 의한 수소 가스의 발화를 방지하는 것이 가능하다.

그러나, 상술한 종래의 연료 전지에 있어서는 가스 유로중의 물방울을 밀어내기 때문에 정기적으로 반응 가스의 유량을 증대시키는 것이지만 필요없는 상태에서도 유량을 증대시키는 것으로 된다. 그 때문에 액체 방울 제거에 충분한 압력차를 발생시키기 위해서 반응 가스의 유량 증대량이 많게 되는 것과 함께 반응 가스의 소비량이 증대하고, 또한 반응 가스의 유량 변화에 따라서 연료 전지의 출력 전압이 복잡하게 변화한다는 문제가 있다. 또한, 연료 전지내에서 생성되는 물의 양이 돌발적으로 증대한 경우에는 배출되지 않고, 그 때문에 유로내에 체류한 생성수에 의해 플래딩이 발생 또는 진행하여 산소 전극측에서의 수소 가스의 생성량이 급증하는 것을 방지할 수 없는 염려가 다분히 있다.

또한, 상술한 고분자 전해질형 연료 전지에서는 그 내부에서의 발화 방지 즉, 연료 전지의 연료 가스 유로내로의 산화 가스의 혼입 및 산화 가스 유로내로의 연료 가스의 혼입을 방지하던가 또는 혼입한 가스를 조기에 제거하여 발화를 방지할 필요가 있다.

거기서 종래에 있어서는 예를 들면 연료 전지의 산화 가스 유로에서의 수소 가스의 발생 혼입을 방지하기 위해서 생성수를 효율 좋게 배출하여 체류를 방지하는 연구가 중요하게 되고 있다(예를 들면 특개평 5-251097 호 공보 참조). 그러나, 연료 전지의 내부에서 가스의 발생 혼입에 의한 발화의 방지는 종래에선 행해지지 않았다.

또한, 특개평 4-167236 호 공보에는 셀 적층체와, 이것에 반응 가스를 공급 배출하는 반응 가스 배관과, 전지 수납 용기와, 분위기 가스 계통으로 구성되는 연료 전지 설비에 대해서 기재되어 있다. 이것은 셀(단전지) 적층체를 분위기 가스가 충만된 전지 수납 용기 내부에 수납되고, 이 셀 적층체에 반응가스 배관을 접속하며, 또한 상기 전지 수납 용기에 분위기 가스 계통을 접속한 것이다. 그러나, 이 연료 전지 설비에 있어서는 상기 셀 적층체로부터 누설하여 분위기 가스중에 혼입된 반응 가스(가연성분)를 분위기 가스와 함께 배출하기 전에 전지 수납 용기내에서 연소시키는 것등에 의해 제거한다. 따라서, 이 공보에 기재된 기술에 의해서는 연료 전지의 내부에 있어서 예를 들면, 산화 가스 유로 내부에 혼입된 연료 가스를 제거할 수 없다.

본 발명은 상기 사정을 감안한 것으로, 그 주된 목적은 고분자 전해질형 연료 전지의 플래딩에 의한 출력 전압의 저하를 방지할 수 있다.

또한, 본 발명의 다른 목적은 연료 가스가 고분자 전해질형 연료 전지의 내부에서 폭발적으로 연소하는 것을 방지하는 것이다

더욱이, 본 발명의 또다른 목적은 고분자 전해질형 연료전지내에서의 산화 가스중에 연료 가스 농도의 상승을 억제하여 연료 가스의 발화를 방지하는 것이다.

그리고 본 발명의 또다른 목적은 고분자 전해질형 연료 전지로부터의 출력 전압을 안정시키는 것이다.

[과제를 해결하기 위한 수단]

따라서, 본 발명의 고분자 전해질형 연료 전지는 복수 적층한 단전지에서의 출력 전압과 내부 저항과 산화 가스의 배출 가스 습도중 적어도 어느 하나가 허용 범위를 벗어난 경우에 산화 가스의 공급 상태를 변경하는 수단을 구비하고 있다.

구체적으로 출력 전압이 저하한 경우 또는, 내부 저항이 증대한 경우 또는 배출 가스와 습도가 증대한 경우에 산화 가스의 유량이 증대되고 또는, 그 압력이 높게 되고 또는, 산화 가스의 습도가 저하된다. 그 결과, 전지 내부의 수분이 제거되기 때문에 플래딩 및 그것에 기인하는 출력 전압의 저하가 방지된다. 더욱이, 산화 가스 유로에서의 수소 가스의 발생이 억제된다.

또한, 본 발명에선 산화 가스 유로에 연통한 챔버와, 그 내부의 가연성 가스로 정화하여 연소시키는 이그니터를 갖는 것으로, 산화 가스에 혼입한 연료 가스의 농도가 증대한 경우에는 챔버에 수집하고 여기서 연소시킬 수 있으므로 전지 내부에서의 발화를 방지하여 전지의 파손을 방지할 수 있다.

또한, 본 발명의 고분자 전해질형 연료 전지는 산화 가스의 유통하는 부분중 어느 것에 연소촉매를 배치하고 있으므로 산화 가스에 혼입한 연료 가스가 그 촉매에 의해 산화되고, 그 결과 산화 가스중의 연료 가스의 농도를 저 농도로 유지할 수 있다.

[실시에]

먼저, 본 발명에서 대상으로 하는 고분자 전해질형 연료 전지의 구조에 대해서 설명하면, 제1도에서 연료 전지 스택(11)은 복수의 단전지(11a)를 각각 수직하게 세운 상태로 횡방향으로 적층하여 구성하고 있다. 각각 단전지(11a)는 일측면(제1도에서 좌측면)에 연료 전극이 형성되고 또한, 타측면에 산소 전극이 형성된 고분자 전해질 막(12)과, 한쪽 측면에 연료 가스 유로(13)가 수평 방향으로 다른쪽 측면에 산화 가스 유로(14)가 수직 방향으로 형성된 가스 세퍼레이터를 겸하는 카본 집전체(15)로 구성되며, 연료 가스 유로(13)와 산화 가스 유로(14)는 각각 길이 및 폭이 서로 1mm 정도이고, 약 1mm 간극으로 복수개 형성되어 있다. 그리고, 각 단전지(11a)는 이 연료 가스 유로(13)와 산화 가스 유로(14)와의 사이에 고분자 전

해질막(12)을 끼우도록하여 횡방향으로 복수 적층되어 있다.

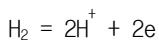
더욱이, 복수 적층된 각 단전지(11a)의 연료 가스 유로(13)중 일단측은 연료 가스 공급 매니폴드(도시생략)에 접속되고, 타단측은 연료 가스 배출 매니폴드(도시생략)에 접속되어 있다. 또한, 각 단전지(11a)의 산화 가스 유로(14)의 상단측은 산화 가스 공급 매니폴드(16)에 접속되고, 하단측은 산화 가스 배출 매니폴드(17)에 접속되어 있다. 그리고, 산화 가스 공급 매니폴드(16)를 경유하여 각 산화 가스 유로(14)에 산화 가스로 공급되는 공기중의 산소 gas와, 연료 가스 배출 매니폴드를 경유하여 각 연료 가스 유로(13)에 연료 가스로 공급되는 수소 gas가 고분자 전해질막(12)을 거쳐서 전기 화학적으로 산화 반응을 일으키도록 구성되어 있다.

또한, 고분자 전해질막(12)으로서는 두께 130 μm의 불소계 양이온 교환막의 표면에 전극을 고온 프레스에 의해 형성한 것이 사용되고 있다. 그 전극은 카본 크로스(두께 0.3mm)를 전극 기재로 하고, 이것에 촉매 반응층과 가스 확산층을 에워싸는 것이고, 이 전극이 상기 불소계 양이온 교환막의 표면에 120℃ × 980.7 × 10<sup>4</sup> Pa(파스칼)의 조건으로 고온 프레스되고 있다. 또한, 그 촉매 반응층은 P<sub>1</sub>20% 유지 카본 0.4mg/cm<sup>2</sup>과 양이온 교환 수지를 유지 카본이 비율이 50%로 되도록 혼합한 재료로 되고, 또한 가스 확산층은 테트라플루오르에틸렌을 50% 함유하며, 이 테트라플루오르에틸렌으로 발수 처리한 카본을 소재로 하는 것이다.

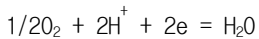
또한, 상기 산화 가스 공급 매니폴드(16)는 그 천장 부분이 중앙으로 높게 되어 경사면으로 형성되고, 가장 높게 된 중앙부에는 챔버(18)가 설치되어 있다. 즉, 산화 가스 유로(14)내의 수소 gas가 이 챔버(18)내에 자동적으로 보집되도록 되고, 보집된 수소 gas에서 착탄하기 위해 이그니터(19)가 챔버(18)에 설치되어 있다. 이 이그니터(19)로서는 불꽃 방전에 의해 수소 gas도 정화하는 형식의 것이 채용된다.

상기와 같이 구성된 연료 전지 스택(11)에서는 각 단전지(11a)의 고분자 전해질막(12)을 포화 상태로 함수시켜서 비저항을 상온에서 20Ω·cm 이하의 프로톤 도전성 전해질로서 기능시키기 때문에 연료 가스 유로(13)를 거쳐서 공급하는 수소 gas 중 및, 산화 가스 유로(14)를 거쳐서 공급되는 공기중의 각각에 수증기가 혼합되고 고분자 전해질막(12)이 습윤 상태로 유지되고 있다

그리고, 산화 가스 유로(14)에 산소(O<sub>2</sub>)를 포함하는 공기가 공급되면, 연료 가스 유로(13)측의 연료 전극에서는



의 반응이 일어나고, 또한 산화 가스 유로(14)측의 산소 전극에서는



의 반응이 일어난다.

즉, 연료 전극측에 있어서는 연료 가스 유로(13)를 유동하는 수소 gas(H<sub>2</sub>)가 프로톤(H<sup>+</sup>)과 전자(e)로 전지한다. 전리한 프로톤은 이온 교환막인 고분자 전해질막(12)중을 산소 전극으로 향해서 이동하고, 전자는 연료 전극측의 카본 집전체(15)로부터 외부 회로(도시생략)를 통해서 산소 전극측의 카본 집전체(15)로 이동한다. 그리고, 산소 전극에 있어서는 산화 가스 유로(14)를 흐르는 공기중의 산소와, 고분자 전해질막(12)중을 연료 전극으로 이동할 수 있는 프로톤과, 외부 회로를 거쳐서 이동할 수 있는 전자가 반응하여 물(H<sub>2</sub>O)가 생성된다.

상기 연료 전지 스택(11)을 짜넣은 연료 전지 발전 시스템의 전체적인 구성을 제2도에 블록도로 도시하고 있다.

연료 전지 스택(11)의 출력 단자(21, 22) 사이에는 릴레이 접점(20)을 거쳐서 부하(L)가 접속됨과 동시에, 연료 전지의 운전 제어를 행하는 컴퓨터 제어 장치(23)가 상기 부하(L)와 병렬로 접속되어 있다. 이 컴퓨터 제어 장치(23)는 연료 전지 스택(11)의 출력 전압 및 출력 전류를 항상 모니터(감시)함과 동시에, 상기 양 출력 단자(21, 22)와의 사이에 교류 전류를 접속하여 연료 전지 스택(11)으로부터 출력되는 직류 전압에 교류 전압을 중첩하는 것에 의해 단전지를 흐르는 전류에 포함되는 교류 성분(i)을 검출하여 z = e/i 식으로부터 교류 저항(z)을 구하도록 구성되어 있다.

또한, 연료 전지 스택(11)에는 그 산화 가스 공급 매니폴드(16)의 도입 단부측(제2도에서 좌측 단부)에선 일단에 공기 공급기(27)가 설치된 산화 가스 공급계 배관(25)의 타단이 접속되고, 또한 연료 가스 공급 매니폴드의 도입측(도시생략)에선 일단에 수소 가스 공급기(28)가 설치된 연료 가스 공급계 배관(26)의 타단이 접속되어 있다. 이 산화 가스 공급계 배관(25)과 연료 가스 공급계 배관(26)에는 상기 공기 공급기(27)와 수소 가스 공급기(28)측으로부터 차례로 압력 조정 밸브(29, 29a), 매스플로우 컨트롤러(30, 30a), 가습기(31, 31a), 개폐 밸브(32, 32a) 및 온습도계(33, 33a)가 설치되어 있다.

또한, 연료 전지 스택(11)중 제2도에서 우측 단부에는 도시하지 않은 연료 가스 배출 매니폴드의 출구측에 접속된 연료 가스 배출계 배관(34)과, 산화 가스 배출 매니폴드(16)의 배출측에 접속된 산화 가스 배출계 배관(35)이 설치되어 있다.

이들 연료 가스 배출계 배관(34)과 산화 가스 배출계 배관(35)에는 매니폴드측으로부터 차례로 온습도계(36, 36a), 응축기(37, 37a) 및, 압력 조정 밸브(38, 38a)가 설치되어 있다. 그 산화 가스 공급계 배관(35) 및 연료 가스 공급계 배관(26)에 각각 설치된 온습도계(33, 33a)와, 산화 가스 배출계 배관(34) 및 연료 가스 배출계 배관(35)에 각각 설치된 온습도계(36, 36a)에 의해 측정된 각 부위에 있어서 온습도 정보가 컴퓨터 제어 장치(23)에 항상 입력된다.

그리고, 연료 전지 스택(11)의 출력 전압과 전류 및 내부 저항과, 온습도계(33, 36)의 정보로부터 연료 전지 스택(11)에서 플러딩이 발생하기 시작하는 것이 검출되면, 산화 가스 공급계 배관(25) 및 연료 가스

공급계 배관(26)의 가슴기(31, 31a) 등이나, 산화 가스 배출계 배관(34) 및 연료가스 배출계 배관(35)의 압력 조정 밸브(38, 38a) 등의 기기에 컴퓨터 제어장치(23)로부터 신호가 전송되고, 출력 전압의 저하나 플러딩의 발생을 억제하도록 제어된다.

그 제어 루틴에 대해서 설명하면, 제3도 및 제4도는 그 일례를 도시하는 플로우차트이다. 또한, 이들 도면은 도면작성의 형편을 고려하여 하나의 플로우차트를 분리하여 도시하고, 원으로 표시된 부호는 동일 부호의 선이 연결되고 있는 것을 도시한다.

초기 설정을 행한 후, 단계 1에서 공기량과 연료 가스량의 비(공연비 A/F)가 4로 되도록 공기 공급량(A)이 설정되고, 또한 단계 2에서 공기 공급 압력(PA)이  $14.7 \times 10^4$  Pa로 설정된다. 더욱이, 단계 3에서 가슴량이 미리 설정되어있는 소정값으로 설정한다. 이것은 산화 가스로서 공기를 사용하고 있으므로 공기중의 산소 분압이 낮은 것을 보충하기 위한 것이다.

이상의 조건으로 연료 전지 스택(11)이 운전되고, 단계 4에서 단전지(1a)의 출력 전압(Vc)을 판독한 후, 단계 5에서 출력 전압(Vc)과 정상 전압 하한값(Vmin)이 비교된다. 비교 결과,  $Vc = \leq Vmin$  이라면 산소가 부족하다고 판단되므로, 단계 6에서 공연비가  $8(=A/F)$ 로 되도록 증량시킨다. 또한, 단계 6에서 공기 공급 압력(PA)이  $19.2 \times 10^4$  Pa로 상승된다.

더욱이, 단계 8에서 가슴량이 저하(가슴량 -  $\Delta$ )된다. 따라서, 단계 5가 본 발명에 있어서, 검출 수단에 상당하고, 또한 단계 6 내지 단계 8이 본 발명에 있어서 산화 가스 공급 제어 수단에 상당한다.

그리고, 이 조건에서 연료 전지 스택(11)을 운전하고, 단계 9에서 산화 가스 배출 매니폴드(17)의 출구측 온습도계(36)가 도시하는 배출 가스 습도가 판독된다.

다음에, 단계 10에서 연료 전지 스택(11)으로부터 출력되는 전류(I)와 전압(V)이 판독되고, 또한 단계 11에서 내부 저항(Zin), 즉, [교류전압(e)/교류 전류(i)]의 값이 구해진다. 그리고 단계 12에서 배출 가스 습도(M)와 그 기준값(M0)이 비교됨과 동시에, 내부 저항(Zin)과 그 기준값(Z0)이 비교된다. 그 비교 결과, 배출 가스 습도(M)가 기준값(M0) 이하의 경우( $M \leq M0$ ) 또는 내부 저항(Zin)이 기준값(Z0) 이상의 경우( $Zin \geq Z0$ )에는 전해질막(12)의 함수율이 저하하여 저항이 증대한다고 판단되고, 단계 13에서 가슴량이 증가(가슴량 +  $\Delta$ )된다. 즉, 고분자전해질 막(12)의 과잉 건조를 방지하기 위해 가슴의 복귀 제어가 행해진다. 그후 단계 17로 진행한다.

한편, 상기 단계 5에서 출력 전압(Vc)이 정상 전압 하한값(Vmin)을 비교한 결과, 출력 전압쪽이 큰( $Vc > Vmin$ ) 경우에는 공기 공급량은 충분하다고 판단되고, 단계 14에서 공연비가 4로 유지되며, 또한 단계 15에서 공기 공급 압력(PA)이  $14.7 \times 10^4$  Pa로 유지되고, 더욱이 단계 16에서 가슴량을 소정값으로 유지하며 그 후에 단계 17로 진입한다.

또한, 상기 단계 12에서 배출 가스 습도(M) 및 내부 저항(Zin)을 각각 기준값(M0, Z0)과 비교한 결과, M < M0 또는 Zin > Z0 에 있는 경우에는 가슴량은 적정하다고 판단되어 단계 17로 진입한다.

그리고, 단계 17에서 컴퓨터 제어 장치(23)에서 매스플로우 콘트롤러(30, 30a)에 신호가 송신되고, 공기의 공급량이 새롭게 설정된 값으로 되도록 제어된다. 다음에, 단계 18에서 압력 조정 밸브(29, 38a)에 신호가 전송되고, 공기의 공급 압력이 새롭게 설정된 값으로 되도록 제어된다. 더욱이, 단계 19에서 가슴기(31)에 신호가 전송되고, 산화 가스중 가슴기(31) 통과분과 바이패스 관(31b) 통과분의 비율을 조정하며, 가슴량이 새롭게 설정된 값으로 되도록 제어된다.

그리고, 단계 20에서 출력 전압(Vc)과 운전한계 전압(Vlimit)이 비교되고, 출력 전압이 큰( $Vc > Vlimit$ ) 경우에는 적정하게 운전되고 있다고 판단하여 단계 14로 되돌아가서 상기 제어 단계가 반복하여 행해진다.

한편, 상기 단계 20에서 출력 전압(Vc)과 운전한계 전압(Vlimit; 약 0.12 볼트)의 비교 결과, 출력 전압(Vc)이 운전한계 전압(Vlimit) 이하의 경우 이상이 발생한다고 판단되고, 단계 20에서 수소 가스 공급계 배관(26)에 설치된 개폐 밸브(32a)에 신호가 전송되어 개폐 밸브(32a)가 폐쇄되며, 연료 가스의 공급이 정지됨과 동시에, 단계 22에서 릴레이 코일(20a)에 통전되어서 릴레이 스위치(20)가 개방되어 부하(L)로의 통전이 차단된다.

또한, 컴퓨터 제어 장치(23)에 의해서 이그니터(19)가 점화(단계 23)되고, 산소 가스 공급 매니폴드(16)의 챔버(18)내에서 스택이 발생되며, 이 챔버(18)내에 보집되는 수소 가스가 연소된다.

따라서, 상술한 제어 루틴으로 도시한 운전 방법에 있어서는 출력 전압(Vc)이 기준 전압(Vmin) 이하로 되는 것에 의해 산화 가스에 있는 공기의 공급량, 압력, 습도가 변경되므로, 출력 전압의 그 이상의 저하가 방지된다. 즉, 공기의 공급량이 증대되는 것에 의해 전극 표면에서의 산소의 확산이 촉진되므로 산소와 수소의 반응 증대에 의해 기전력이 증가한다. 또한 공기에 의해서 이동 제거되는 수분량이 많게 되므로 전극 표면에서의 과잉 수분이 감소되고, 그것에 따라 수소와 산소의 반응이 촉진되어 기전력이 증가한다. 또한, 공기의 압력을 높게 하는 것에 의해 전극 표면에서의 산소 분압이 높게 되므로, 상기의 경우와 동일하게 전극 표면에서의 확산이 촉진되어 산소와 수소의 반응 증대에 의해 기전력이 증가한다.

또한, 이들 제어와 병행해서 산화 가스의 습도를 저하시키므로 출력 전압의 저하 원인으로 된다고 생각되는 전지내의 과잉 수분이 점점 저하된다. 그 결과, 출력 전압이 즉시 또는 차츰 회복되고, 전압 전하에 의한 수소 가스의 급격한 발생을 미연에 방지할 수 있다.

제5도는 상기와 같이 프로그램된 컴퓨터 제어장치(23)에 의해 운전 제어하여 연료 전지 스택(11)을 전류 밀도  $0.7A/cm^2$  으로 연속 발전한때의 전압 거동을 도시한 선도이다.

산소 전극의 가스 확산층으로의 액체 방울 부착등에 의해서 단전지(11a)의 출력 전압(V)의 정상 전압 하한값인 0.4 볼트 부근까지 저하하면, 공기 공급량을  $A/F = 4$ 에서  $A/F = 8$  로 증량하고, 또는 공기 공급 압력  $PA = 14.7 \times 10^4$  Pa에서  $PA = 19.2 \times 10^4$  Pa로 상승함과 동시에, 공급하는 공기의 가슴량이 적정값

범위내에서 벗어나지 않는 범위로 드라이측으로 조정된다. 그 때문에, 산소 전극으로의 산소의 공급량이 증가함과 동시에 산소 가스 유로(14)내의 수분의 반출 능력이 향상하므로, 출력 전압이 운전 한계 전압(0.12 볼트)으로 저하하기 전에 플러딩 상태가 해소되고 출력 전압이 회복하여 정상 전압 범위내로 유지되어 안정한 출력을 얻는 것이 이해된다.

이상과 같이, 본 실시예의 운전 제어 방법에 의하면, 플러딩을 발생 초기 상태로 검출하여 플러딩 해소책을 구비하는 것으로 되므로, 연료 전지 운전시의 전압 안정성이 향상됨과 동시에, 수소 가스의 급격한 증가를 방지할 수 있고, 그 결과, 연료 전지내에서 수소 가스의 급격한 연소에 의한 열 및 압력 상승에 의한 열 및 압력 상승에 의한 단전지 성능의 열화를 방지할 수 있다.

또한, 여기서 정상 전압 하한값( $V_{min}$ )을 0.4 볼트, 운전한계 전압( $V_{limit}$ )을 약 0.12 볼트로 설정한 것은 이하의 이유에 의한다. 즉, 생성수나 응결수등이 산화 가스 유로(14) 내에서 증가하고, 산소 전극의 가스 확산층등에 부착하면 산소 전극으로의 산소의 공급이 방해되어, 소위 플러딩이 일어난다. 가벼운 정도의 플러딩 상태에 의하면 산소 전극으로의 산소의 공급량이 감소하여 출력 전압이 약간 저하하는 정도이지만 플러딩이 진척되면 가스 확산층이 수침하게 되어 산소 전극의 반응층에 산소가 거의 공급되지 않게 되기 때문에, 산소 전극층으로 이동한 프로톤이 다시 전자와 결합하는 것에 의해서 수소 가스가 발생하는 것으로 된다. 이와 같이해서 생기는 수소 가스의 발생량은 플러딩 상태가 일정 단계까지 진행하여 출력 전압이 저하한 상태로 급격히 증가하는 것이 이해된다.

발생하는 수소 가스량이 급격히 증가하는 플러딩 상태를 단전지의 출력 전압으로 특정하기 위해서 단전지(1a)의 전류 가변 성능 시험과 일정 전류 연속 시험을 행한 것으로, 제6도 및 제7도에 도시한 바와 같이 플러딩 상태가 진행하여 출력 저하한 단전지의 전압이 약 0.12 볼트 이하로 떨어지면 수소 가스가 급증하여 발화하기 쉬운 혼합비로 되고, 전극의 반응 층에 접촉하여 발화하는 것이 이해된다. 거기서, 상기 실시예에선 운전한계 전압을 단전지로서의 출력 전압으로서 0.12 볼트로 설정한다.

한편, 플러딩이 원인으로 되는 출력 전압의 저하는 운전의 단속에 따라서 출력 전압이 어느 정도 저하하기 시작하면, 그 이후에 급격히 저하하는 경향을 나타내고, 상기 운전 한계 전압에 도달하지 않도록 제어하는 것은 급격한 전압 저하를 초래하지 않는 시점에서 행할 필요가 있다. 이와 같이 급격한 전압 저하의 한계값은 실험에 의하면 단전지의 출력 전압으로서 약 0.4 볼트이다. 제7도에 도시한 바와 같이 이 한계 전압으로 산화 가스를 상기와 같이 제어하는 것에 의해 전압이 회복하고 전압의 저하에 기인하는 급격한 수소 가스의 발생을 미연에 방지할 수 있다.

또한, 상기 실시예에 있어서는 산화 가스의 공급량의 증가 또는 압력의 증대 또는 습도의 저감 제어를 개시하는 조건으로서 출력 전압( $V_C$ )이 미리 설정된 소정 전압( $V_{min}$ ) 이하로 되는 것을 채용했지만, 이것은 출력 전압( $V_C$ )이 플러딩 상태를 반영하고 있는 것에 의거하고 있다. 그러나, 플러딩 상태를 반영하는 파라미터는 다른 것에서도 존재하는 것으로 예를 들면, 내부 저항의 증대나 산화 가스의 배출 가스의 습도 증대로서도 플러딩을 파악할 수 있고, 따라서 본 발명에선 단전지의 출력 전압의 저하로 대체하여 이들 내부 저항의 증대나 배출 가스 습도의 상승에 의거하여 산화 가스의 유량이나 압력을 상기와 같이 제어해도 좋다.

또한 상기 실시예에서는 산화 가스의 유량과 압력 습도와 세가지를 제어하는 것으로 했지만, 본 발명에서는 유량 또는 압력을 단독으로 제어하거나 또는 이들 어느 것과 습도를 병용해서 제어하는 것으로 해도 좋다.

산화 가스 유로내에서의 수소가스의 폭발적 연소를 방지하기 위해서는 상술한 수단 이외에 저농도의 수소 가스를 산화 가스 유로내에서 산화시켜서 제거하고, 그 농도의 상승을 억제하는 것이 바람직하다. 그 예를 이하에 도시한다.

제8도 및 제9도에 있어서 연료 전지(40)는 복수의 단전지(41)를 각각 수직하게 설치하여 횡방향으로 적층하여 구성하고, 이 각 단전지(41)는 고분자 전해질막(42)의 일측면(제8도에서 상면)에는 촉매 반응층(43)과 그 외측의 가스 확산층(44)으로 구성되는 애노이드(연료 전지; 45)가 형성되며, 이 애노이드(45) 외측의 가스 불투과성판에 의해 형성된 가스 세퍼레이터를 겸용하는 카본 집전체(46)가 밀착 설치되어 있다. 그리고, 카본 집전체(46)의 애노이드(45)에 밀착된 면에는 연료 가스로 되는 수소 가스( $H_2$ )를 유동시키는 연료 가스 연료(47)가 깊이 1mm, 폭 1mm로 1mm 간극으로 복수개 형성되어 있다.

또한, 상기 고분자 전해질막(42)의 타단면(제8도에서 하면)에는 촉매 반응층(48)과 그 외측의 가스 확산층(49)으로 되는 캐소드(산소 전극; 50)이 형성되고, 이 캐소드(50)의 외측에는 가스 세퍼레이터를 겸하는 판형상으로 형성된 카본 집전체(46)가 밀착하게 설치되어 있다. 그리고 카본 집전체(46)의 캐소드(50)에 밀착된 면에는 산화 가스로 되는 공기를 유동시키는 산화 가스 유로(52)가 상기 연료 가스 유로(47)의 형성 방향과 직교하는 방향으로 복수개 형성되어 단전지(41)가 구성된다.

그리고, 이 단전지(41)는 상기 산소 가스 유로(52)가 수직하게 되도록 횡 방향으로 복수 적층하여 스택화됨과 동시에, 적층된 각 단전지(41)의 산화 가스 유로(52)의 상단이 산화 가스의 공급측 매니폴드(53)에 각각 접속되고, 또한 각 산화 가스 유로(52)의 하단이 배출측 매니폴드(54)에 각각 접속되며, 또한 도시하지 않았지만 각 연료 가스 유로(47)의 상류측 및 하류측에 연료가스의 공급측 매니폴드와 배출측 매니폴드가 접속되고 있다.

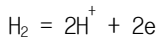
또한, 상기 고분자 전해질 막(42)은 제1도 및 제2도에 도시한 실시예의 고분자 전해질 막(42)과 동일하게 구성되어 있다.

그리고, 카본 집전체(46)에 형성된 각 산화 가스 유로(52)에 내면에는  $P_t$  촉매 유지액(예를 들면, 디니트로 디아민 백금, 헨산아민백금 염화물, 염화백금산옥수화물등의 용액)을 도포 침지시켜서 유지처리를 행하여 연소 촉매층(55)이 형성되고 있다.

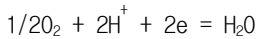
다음에, 상기 연료 전지(40)의 작용을 설명하면 애노이드(45)측의 연료 가스 유로(47)에 수소 가스( $H_2$ )가 공급된다. 또한, 고분자 전해질막(42)은 포화 상태로 함수시켜서 비저항을 상온에서  $20\Omega \cdot cm$  이하의 프

로돈 도전성 전해질로서 기능시키기 때문에, 연료 가스 유로(47)를 거쳐서 공급하는 수소 가스중 및 산화 가스 유로(52)를 거쳐서 공급되는 공기중에 각각 수증기를 혼합하여 고분자 전해질막(42)을 습윤상태로 유지하고 있다.

그리고, 캐소드(50)측의 산화 가스 유로(52)에는 산소(O<sub>2</sub>)를 포함하는 공기가 공급되면 애노이드(45)측에는,



의 반응이 일어나고, 또한 캐소드(50)측에는



의 반응이 일어난다.

즉, 애노이드(45)에 있어서는 연료 가스 유로(47)로 유동하는 수소 가스(H<sub>2</sub>)가 프로톤(2H<sup>+</sup>)과 전자(2e)를 생성한다. 생성된 프로톤은 이온 교환막인 고분자 전해질막(42)중을 캐소드(50)로 향해서 이동하고, 전자는 애노이드 측의 카본 집전체(46)로부터 외부 회로(도시 생략)를 통해서 캐소드(50)측의 카본 집전체(46)로 이동한다.

그리고, 캐소드(50)에 있어서는 산화 가스(52)를 흐르는 공기중의 산소와, 고분자 전해질막(42)중을 애노이드(45)로부터 이동할 수 있는 프로톤과, 외부 회로를 거쳐서 이동할 수 있는 전자가 반응하여 물(H<sub>2</sub>O)를 생성한다.

다음에, 이 산화 가스 유로(52)의 내면에 연소 촉매층(55)을 형성한 것에 의한 효과를 조절하기 위해 수소가스(H<sub>2</sub>)를 1% 혼합한 산화 가스(공기, O<sub>2</sub>)를 공급측 매니폴드(53)로부터 공급하고, 배기측 매니폴드(54)의 출구 부근에서 회수한 배출 가스중의 H<sub>2</sub> 농도를 가스 크로마토그래프로 측정한 것으로, 100ppm(0.01%) 이하로 저감 가능한 것이 확인되었다.

따라서, 제8도 및 제9도에 도시한 연료 전지(40)에 있어서는 운전중에 생성수의 배출 불량등으로 인해서 산화 가스 유로(52)내에 수소 가스가 혼합하여도 산화 가스 유로(52)의 내면에 형성된 연소 촉매층(55)에 접촉하여 산화되고, H<sub>2</sub> 농도를 상시 폭발하한계의 4% 이하로 유지할 수 있기 때문에, H<sub>2</sub> 농도가 낮은 중에 따뜻한 정압 연소시키는 것에 의해 연소시의 연료 전지(40)에 대한 악영향을 없게 할 수 있다.

또한, 상기 실시예에 있어서는 연소 촉매층(55)을 산화 가스 유로(52) 내면에 형성한 경우에 대해서 설명했지만, 이 산화 가스 유로(52)로 연통하는 공급측 매니폴드(53)와 배기측 매니폴드(54)의 내면에 연소 촉매층(55)을 형성하여도 동일한 효과가 있다.

또한, 제10도는 연료 촉매층을 설치한 다른 실시예를 도시한다. 상기 실시예에 있어서는 산화 가스 유로의 내면에 연소 촉매층을 형성한 것에 대한 것이고, 본 실시예에 있어서는 산화 가스 유로에 면하는 캐소드의 표면에 연소촉매층이 형성되어 있다. 또한 상기 실시예의 동일한 구성부분에는 동일 부호를 부여하고, 그 상세한 설명을 생략한다.

제10도에 있어서, 연료 전지를 구성하고 있는 단전지(61)는 그 고분자 전해질 막(42)의 일측면(제10도에 좌측)에 촉매 반응층(43)과 가스 확산층(44)으로 되는 애노이드(45)가 형성되고, 이 애노이드(45)의 외측에 카본 집전체(46)가 밀접하도록 설치되고, 이 카본 집전체(46)의 애노이드(45)에 따르는 면에 연료 가스 유로(47)가 형성되어 있다. 또한, 상기 고분자 전해질막(42)의 다른 측면에는 촉매 반응층(48)과 가스 확산층(49)으로 구성되는 캐소드(50)가 형성되고, 이 캐소드(50)의 외면에는 연소 촉매층(7)이 형성된다. 또한 이 캐소드(50)의 외측에는 카본 집전체(46)가 설치되고, 이 카본 집전체(46)의 캐소드(50)에 따르는 면에 산화 가스 유로(52)가 형성되어 있다.

그리고, 상기 연소 촉매층(77)은 카본 플러그의 크로이드 분석법(Prototech 법)에 의해 핵사하이드록시백금 산으로 작성한 H<sub>3</sub>Pt(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OHSO<sub>3</sub>를 사용하여 유지한 카본의 표면에 발수성을 부여하기 위해서 테트라플루오르에틸렌을 일부 첨가한 것을 도포하여 형성하고 있다.

그리고, 상기와 같이 구성되는 단전지(61)를 상기 실시예의 경우와 동일하게 그 산화 가스 유로(52)가 수직하게 되도록 하여 횡방향으로 적층함과 동시에, 각 가스 유로에 매니폴드를 각각 접속하여 연료 전지를 구성하고, 상기 실시예의 경우와 거의 동일하게 운전하는 것에 의해서 소정의 기전력이 얻어진다.

다음에, 본 실시예의 발화 방지 효과를 시험하기 위해서 상기 단전지(61)를 적층한 연료 전지에 연료 가스와 산화 가스로서 H<sub>2</sub>/AIR 계(이론비 × 2)에서 양 가스와도 플라이로 풀가습한 가스를 도입하고, 생성수가 다량으로 발생하는 고전류 밀도 영역(0.7A/cm<sup>2</sup>)으로 유지하여 운전한다. 그 결과, 수십분 연속 운전한 것으로서 촉매 반응층(48)이 플래딩을 일으키고, 반응이 충분히 진행하지 않기 때문에 일단은 전압이 저하하여 산화가 유로(52)내에 H<sub>2</sub>가 발생하지만 산화 가스 유로(52)에 면하여 형성된 연소 촉매층(77)에 접촉하여 그 자리에서 산화하며, 산화 가스중에 다량의 H<sub>2</sub>가 혼합하는 것을 방지할 수 있는 것이 확인되었다.

따라서, 본 실시예에 의하면 연료 전지의 산화 가스 유로(52)내에 수소 가스가 혼합 체류하여도 캐소드(50)의 표면에 형성된 연소 촉매층(77)에 접해서 연소되고, H<sub>2</sub> 농도를 상시 폭발하한계의 4% 이하로 유지할 수 있기 때문에, H<sub>2</sub> 농도가 낮은 중에 따뜻하게 정압 연소시키는 것에 의해서 연소시의 연료 전지에 대한 악영향을 없게 할 수 있다. 본 실시예의 경우에는 캐소드(50)의 촉매 반응층(48)에 첨가하고 있는 양이온 교환 수지는 프로톤 전도성이 필요하지 않기 때문에 첨가하지 않아도 좋다.

또한, 상기 양 실시예에 있어서는 연소 촉매층(57, 77)을 산화 가스 유로(52)의 내면과 이 산화 가스 유



로(52)에 면한 캐소드(50)의 표면중 어느 한쪽에 형성한 경우에 대해서 설명했지만, 홈의 내면과 캐소드(50)의 표면 양쪽에 형성할 수도 있다.

더욱이, 제11도는 본 발명에 관한 연료 전지의 또다른 예를 도시한다. 상기 두가지 실시예에서는 연소 촉매층을 산화 가스 유로의 내면 또는 캐소드의 표면등에 도포함침 시켜서 형성한 것에 대한 것이기도, 본 실시예에서는 연소 촉매를 유지한 펠렛등이 산화 가스 유로계에 배치되어 있다. 또한 상기 실시예의 동일 구성 부품에는 동일 부호를 부여하고 그 상세한 설명을 생략한다.

연료 전지(80)를 구성하고 있는 복수의 단전지(81)는 그 고분자 전해질막(42)의 일측면에 촉매 반응층과 가스 확산층으로 구성되는 애노이드(도시 생략)가 형성되고, 이 애노이드의 외측에 카본 집전체(46)가 밀접하게 되도록 설치됨과 동시에, 이 카본 집전체(46)의 상기 애노이드에 따른 면에 연료 가스 유로(47)가 형성되어 있다. 또한, 상기 고분자 전해질 막(42)의 다른 측면에는 촉매 반응층과 가스 확산층으로 구성되는 캐소드(도시 생략)가 형성되고, 이 캐소드의 외측에는 카본 집전체(46)가 설치됨과 동시에, 이 카본 집전체(46)의 캐소드(50)에 따른 면에 산화 가스 유로(52)가 형성되어 있다.

또한, 상기와 같이 구성되는 단전지(81)는 그 산화 가스 유로(52)가 수직하게 되도록 하여 횡방향으로 복수 적층함과 동시에, 각 단전지(81)의 산화 가스 유로(52)의 상류측(제11도에서 상방측)은 산화 가스의 공급측 매니폴드(53)에, 하류측(제11도에서 하방측)은 배출측 매니폴드(54)에 각각 접속되어 있다. 또한, 도시하지 않았지만 상기 연료 가스 유로(47)의 상류측 및 하류측에는 각각 공급측 매니폴드와 배출측 매니폴드가 각각 접속되어 있다. 그리고, 연료 전지(80)의 상부에 설치된 상기 산화 가스의 공급측 매니폴드(53)내에는 다공질 담체(알루미늄, 카본등)에 백금등의 촉매를 유지한 촉매 유지 펠렛(87; 크기는 수 mm 각도 이하)이 공급측 매니폴드(53)내의 산화 가스의 유동을 방해하지 않도록 분산 배치되어 있다.

그리고, 상기와 같이 구성되는 연료 전지(80)는 연료 가스 유동 홈(47)에 수소 가스를 공급함과 동시에 산화 가스 유로(52)에 공기를 유동시켜서 상기 실시예의 경우와 동일하게 운전하는 것에 의해 소정의 기전력이 얻어진다.

다음에, 본 실시예의 발화 방지 효과를 시험하기 위해서 상기 실시예의 경우와 동일하게 연료 전지(80)에 연료 가스와 산화 가스로서  $H_2/AIR$  계(이론비  $\times 2$ )로 양 가스와도 버플러로 풀가습한 가스를 도입하고, 생성수가 다량으로 발생하는 고전류 밀도 영역( $0.7A/cm^2$ )에 유지하여 운전한다. 그 결과, 수십분 연속 운전한 것으로 촉매 반응층(48)이 플래딩을 일으키고, 반응이 충분히 진행되지 않으며, 이 때문에 일단은 전압이 저하하여 산화 가스 유로(52)내에  $H_2$ 가 발생하고, 이  $H_2$ 가 산화 가스 유로(52)내를 상방으로 이동하여 공급측 매니폴드(53)내에 모아서 체류하지만, 공급측 매니폴드(53)내에 배치된 촉매 유지 펠렛(87)과 접촉하여 즉시 산화되기 때문에, 공급측 매니폴드(53)내의 산화 가스중에 다량의  $H_2$ 가 혼입하는 것을 방지할 수 있는 것이 확인되었다.

그러나, 본 실시예에 의하면, 연료 전지(80)의 공급측 매니폴드(53)내의 산화 가스중에 수소 가스가 혼입 체류하여도 촉매 유지 펠렛(87)에 접촉하여 연소되고  $H_2$  농도를 항상 폭발 하한계의 4% 이하로 유지할 수 있으므로,  $H_2$  농도가 낮게 유지되어 따뜻한 정압 연소되는 것에 의해서 연소시의 연료 전지에 대한 악영향을 없게 할 수 있다.

또한, 본 실시예의 연료 전지(80)에 있어서는 촉매 유지 펠렛(87)을 공급측 매니폴드(53)내에 분산 배치한 경우에 대해서 설명했지만, 이 촉매 유지 펠렛(87)을 배출측 매니폴드(54)내나, 산화 가스 유로(52)내에서 가스의 유동을 방해하지 않도록 각각 배치하여도 동일한 효과가 얻어진다.

또한, 상기 각 실시예에 있어서는 산화 가스 유로내의 프로톤과 전자의 재결합에 의해 생긴 수소 가스가 산화 가스중에 혼입한 경우의 제거에 대해서 설명했지만 시일 불량등에 의한 산화 가스 배관계내에서의 수소 가스의 침입 또는, 연료 가스 배관계내에 산화 가스가 침입한 각각의 경우 가스 제거에도 연료 전지의 수와 접촉가능한 위치에 연소 촉매를 설치하는 것에 의해 동일하게 제거할 수 있다. 따라서, 연료 전지의 운전중의 이상에 의한 수소 가스 발생의 대응만이 아니고, 운전 정지시(가스가 흐르지 않는 상태)에 수소 가스가 얇은 전해질 막을 투과하여 산소 가스중에 혼입한 경우에도 유효하게 작용하여 수소 가스를 제거하고 다음 시동시의 전지내에서의 발화를 방지할 수 있다.

또한, 이상의 실시예에는 본 발명의 이해를 용이하게 하기 위해서 도시한 것이고, 본 발명을 한정하는 것은 아니며, 본 발명은 상기 실시예로 도시한 각 구성요소와 균등한 기술적 수단을 포함한다.

#### [발명의 효과]

이상 설명한 바와 같이 본 발명의 고분자 전해질형 연료 전지 및 그 운전 제어 방법에 의하면, 플래딩에 기인하는 출력 전압의 저하등의 현상이 생기는 것에 의해 산화 가스의 공급량이나 압력을 증대시키는 것으로 산소의 전극 표면으로의 공급을 촉진하여 출력 전압의 저하를 방지할 수 있고, 그 결과, 출력 전압의 대폭적인 저하에 따라 연료 가스의 급격한 발생을 미연에 방지할 수가 있다. 또한 산화 가스의 공급량을 증대시키는 경우에는 플래딩의 원인으로 되고 있는 전극 표면에서의 과잉 수분의 증발 및 배출을 촉진할 수 있으므로, 플래딩의 조기 해소를 도모할 수 있다. 이와 같은 효과는 산화 가스의 습도를 저하시키는 것에 의해 보다 현저하게 된다.

또한, 본 발명에서는 연료 가스가 급격하게 발생하는 사태에 도달한 경우에는 이것을 챔버에 보충하여 이그니터로 점화하므로 전지 내부에서의 연료 가스의 연료를 미연에 방지하여 전지의 손상을 방지할 수가 있다.

더욱이, 본 발명의 연료 전지는 반응 가스 유로의 내면에 형성된 연소 촉매층에 접촉하여 산화 가스중에 혼입한 수소 가스가 조기에 따뜻하게 연소되고, 혼입 수소 가스의 농도 상승을 억제하기 위해 연료 전지내에서의 발화를 방지할 수 있고 안정한 출력을 얻을 수가 있다.

또한, 반응 가스 유로에 따른 캐소드의 표면에 형성된 연소 촉매층과 접촉하고 혼입된 수소 가스가 조기에 따뜻하여 연소되며, 산화 가스중에 혼입 수소 가스 농도의 상승이 억제되므로, 연료 전지내에서의 발

화를 방지할 수 있어서 안정한 출력을 얻을 수 있다.

더욱이, 반응 가스 유로에 접촉된 반응 가스 공급측 매니폴드와 반응 가스 배출측 매니폴드중 적어도 어느 한쪽 내부에 연소 촉매가 설치되어 있으므로, 매니폴드내에 체류하는 수소 가스가 조기에 따뜻하게 연소되고, 혼합 수소 가스의 농도 상승을 억제하기 위해 연료 전지내에서의 발화를 방지할 수 있어서 안정한 출력을 얻을 수가 있다.

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1

연료 가스와 산화 가스를 고분자 전해질막을 거쳐서 전기화학적으로 반응시키는 것에 의해 기전력을 얻는 단전지를 복수 적층하여 구성된 고분자 전해질형 연료 전지에 있어서, 상기 단전지의 출력 전압과 내부 저항과 산화 가스의 배출 가스 습도중 적어도 어느 하나를 검출하는 검출 수단과, 그 검출 수단으로 얻어진 검출값이 예정한 허용 범위를 벗어난 경우에 산화 가스의 공급 상태를 변경하는 산화 가스 공급 제어 수단을 구비하는 것을 특징으로 하는 고분자 전해질형 연료 전지.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 산화 가스 공급 제어 수단은 산화 가스의 유량을 증대시키는 수단인 것을 특징으로 하는 고분자 전해질형 연료 전지.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 산화 가스 공급 제어 수단은 산화 가스의 압력을 증대시키는 수단인 것을 특징으로 하는 고분자 전해질형 연료 전지.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 산화 가스 공급 제어 수단은 산화 가스의 유량을 증대시키고 또한 산화 가스의 습도를 저하시키는 수단인 것을 특징으로 하는 고분자 전해질형 연료 전지.

#### 청구항 5

제1항에 있어서, 상기 산화 가스 공급 제어 수단은 산화 가스의 압력을 증대시키고 또한 산화 가스의 습도를 저하시키는 수단인 것을 특징으로 하는 고분자 전해질형 연료 전지.

#### 청구항 6

제1항에 있어서, 상기 산화 가스를 단전지에 대해서 공급하는 산화 가스 유로와, 이 산화 가스 유로와 연통하고 또한 가장 높은 위치에 배치된 챔버와, 그 챔버내의 가연성 가스로 정화하여 연소되는 이그니터를 추가로 구비한 것을 특징으로 하는 고분자 전해질형 연료 전지.

#### 청구항 7

연료가스와 산화 가스를 고분자 전해질막을 거쳐서 전기화학적으로 반응시키는 것에 의해 기전력을 얻는 단전지를 복수 적층하여 구성된 고분자 전해질형 연료 전지의 운전 제어 방법에 있어서, 상기 단전지의 출력 전압과 내부 저항과 산화 가스의 배출 가스 습도중 적어도 어느 하나를 검출하고, 그 검출값이 예정된 허용 범위를 벗어난 경우에 상기 산화 가스의 공급 상태를 변경하는 것을 특징으로 하는 고분자 전해질형 연료 전지의 운전 제어 방법.

#### 청구항 8

제7항에 있어서, 상기 산화 가스의 공급 상태의 변경은 산화 가스의 유량을 증대시키는 것으로 행한 것을 특징으로 하는 고분자 전해질형 연료 전지의 운전 제어 방법.

#### 청구항 9

제7항에 있어서, 상기 산화 가스의 공급 상태의 변경은 산화 가스의 압력을 증대시키는 것으로 행한 것을 특징으로 하는 고분자 전해질형 연료 전지의 운전 제어 방법.

#### 청구항 10

제7항에 있어서, 상기 산화 가스의 공급 상태의 변경은 산화 가스의 유량을 증대시키고 또한 산화 가스의 습도를 저하시키는 것으로 행한 것을 특징으로 하는 고분자 전해질형 연료 전지의 운전 제어 방법.

#### 청구항 11

제7항에 있어서, 상기 산화 가스의 공급 상태의 변경은 산화 가스의 압력을 증대시키고 또한 산화 가스의 습도를 저하시키는 것으로 행한 것을 특징으로 하는 고분자 전해질형 연료 전지의 운전 제어 방법.

#### 청구항 12

제7항에 있어서, 상기 산화 가스를 단전지에 대해서 공급하는 산화 가스 유로를 챔버에 연통시키고, 산화 가스에 혼합하고 있는 가연성 가스를 그 챔버에 수집하여 이그니터로 정화하여 연소시키는 것을 특징으로 하는 고분자 전해질형 연료 전지의 운전 제어 방법.

#### 청구항 13

고분자 전해질막 양면에 반응 촉매층과 가스 확산층이 차례로 적층되어 형성됨과 동시에 이 고분자 전해

질막을 끼운 양측에 산화 가스 유로와 연료가스 유로가 형성된 복수의 단전지를 적층하고, 더욱이 각 산화 가스 유로를 연통시킨 산화 가스용 공급 매니폴드와 산화 가스 배출용 매니폴드와, 각 연료 가스 통로를 연통시킨 연료 가스용 공급 매니폴드와 연료 가스 배출용 매니폴드를 갖는 고분자 전해질형 연료 전지에 있어서, 상기 산화 가스 유로의 내면과 산화 가스 유로로 향한 상기 산화 가스 확산층의 표면과 상기 산화 가스용 공급 매니폴드의 내부 및 상기 산화 가스용 배출 매니폴드의 내부중 적어도 어느 하나에 설치된 연소 촉매를 구비한 것을 특징으로 하는 고분자 전해질형 연료 전지.

#### 청구항 14

제13항에 있어서, 상기 연소 촉매는 상기 산화 가스 유로의 내면과 산화 가스 유로로 향한 상기 산화 가스 확산층의 표면중 적어도 어느 하나에 형성된 촉매층인 것을 특징으로 하는 고분자 전해질형 연료 전지.

#### 청구항 15

제14항에 있어서, 상기 촉매층은 촉매와 발수제를 표면에 유지시킨 미립자로 구성되는 층인 것을 특징으로 하는 고분자 전해질형 연료 전지.

#### 청구항 16

제15항에 있어서, 상기 미립자는 카본 미립자인 것을 특징으로 하는 고분자 전해질형 연료 전지.

#### 청구항 17

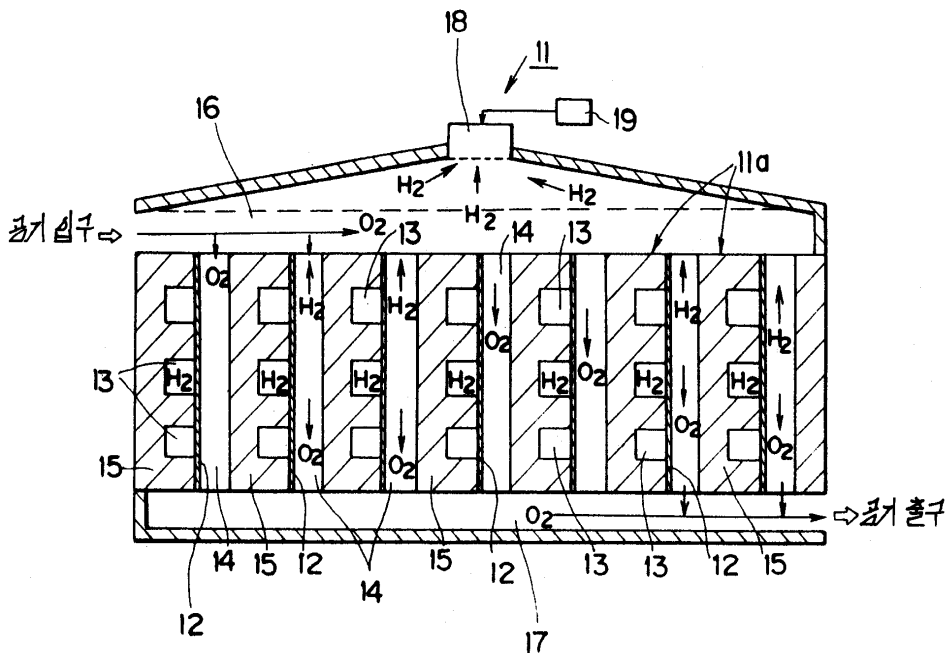
제13항에 있어서, 상기 연소 촉매는 다공질 담체의 표면에 촉매를 유지시킨 펠렛이고, 이들 펠렛은 상기 산화 가스용 공급 매니폴드의 내부와 상기 산화 가스용 배출 매니폴드의 내부중 적어도 어느 하나에 배치된 것을 특징으로 하는 고분자 전해질형 연료 전지.

#### 청구항 18

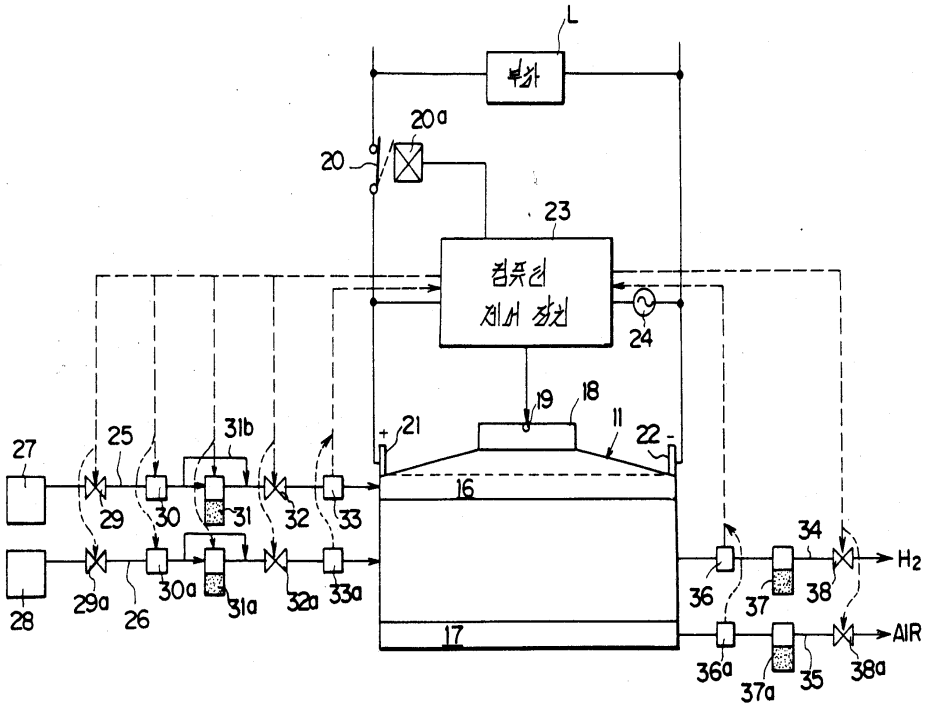
제17항에 있어서, 상기 펠렛은 알루미늄과 카본중 어느 것으로 구성되는 것을 특징으로 하는 고분자 전해질형 연료 전지.

### 도면

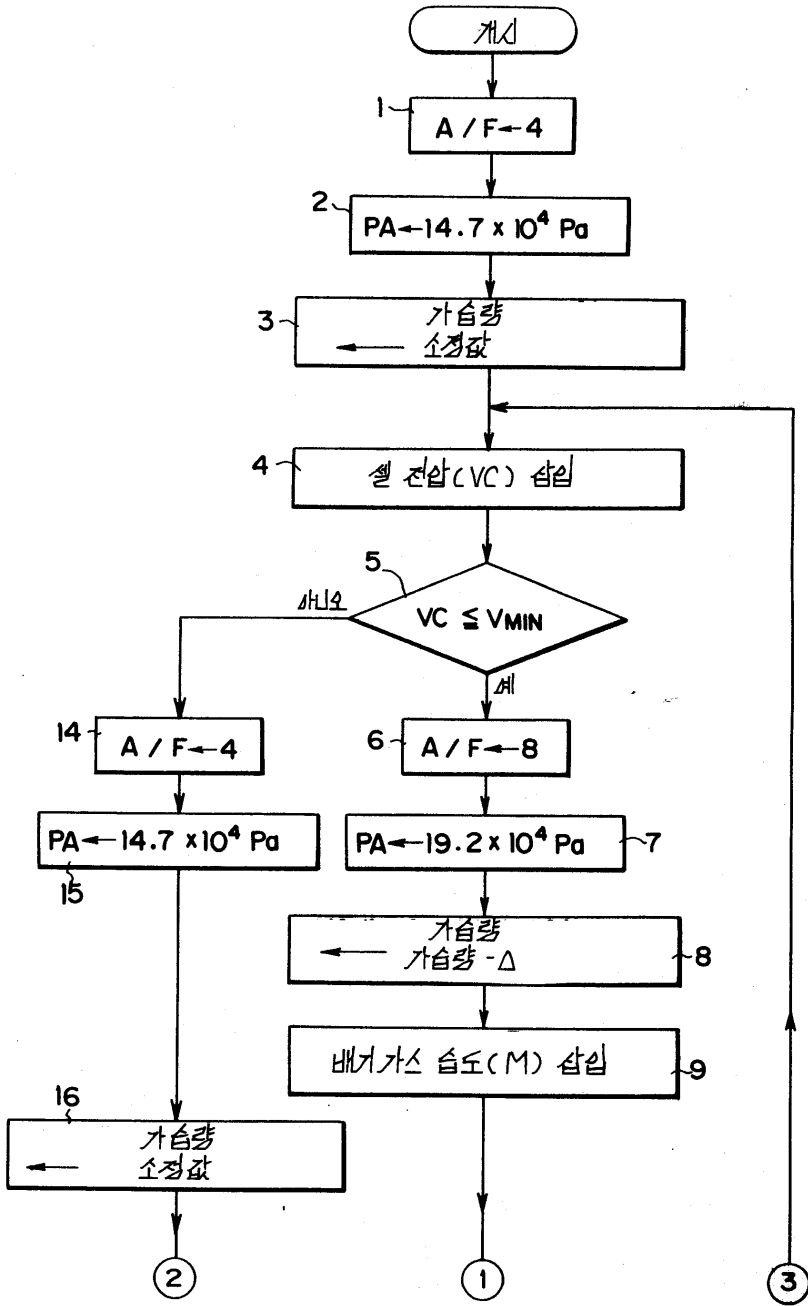
#### 도면1



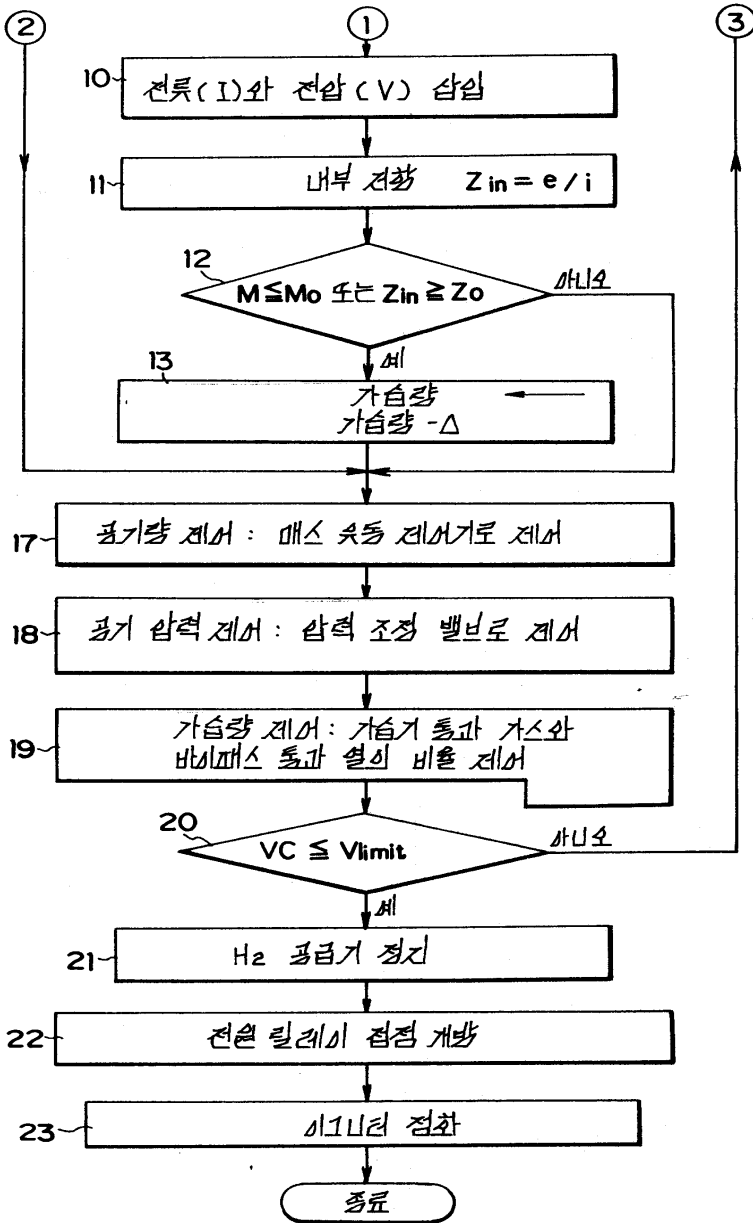
도면2



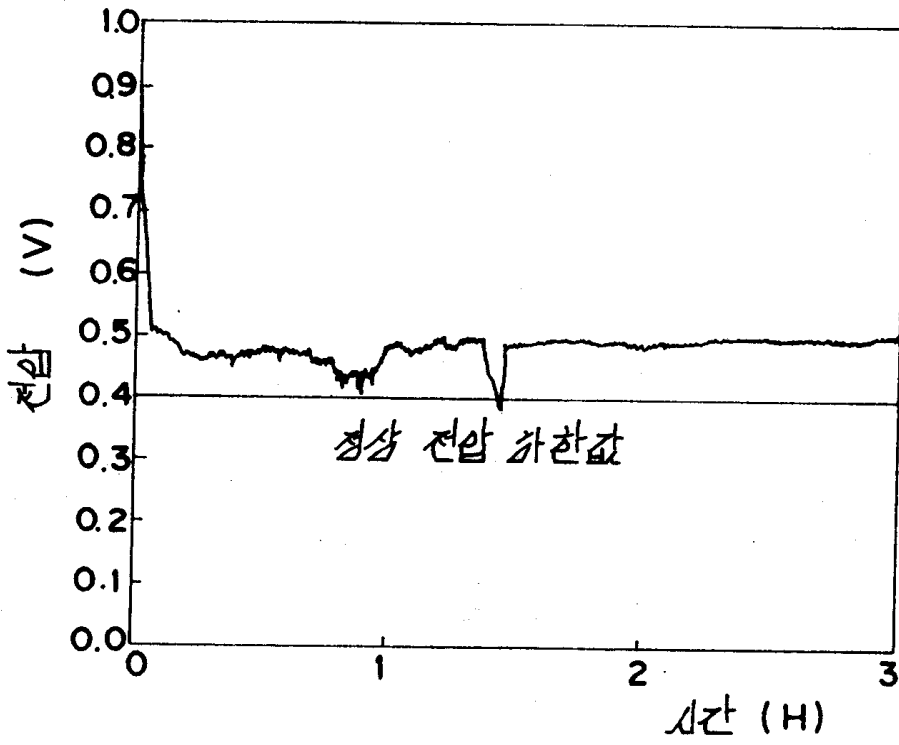
도면3



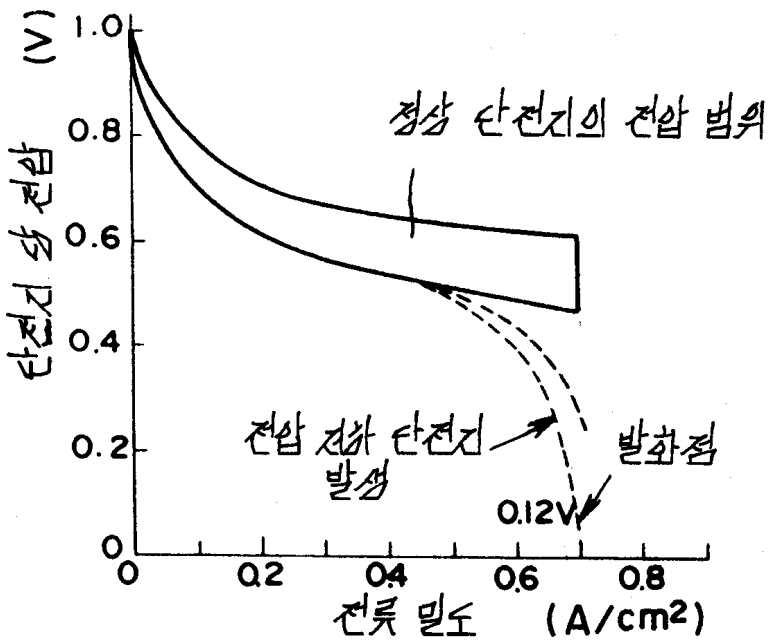
도면4



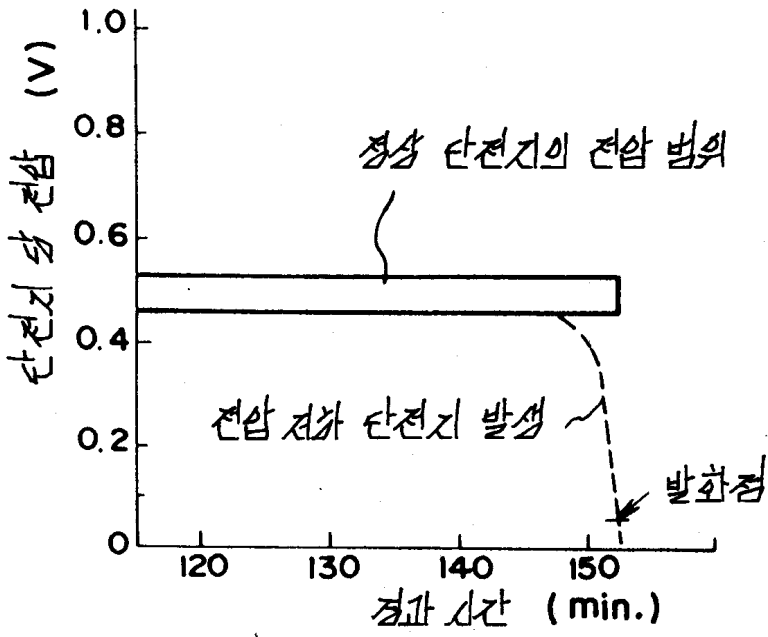
도면5



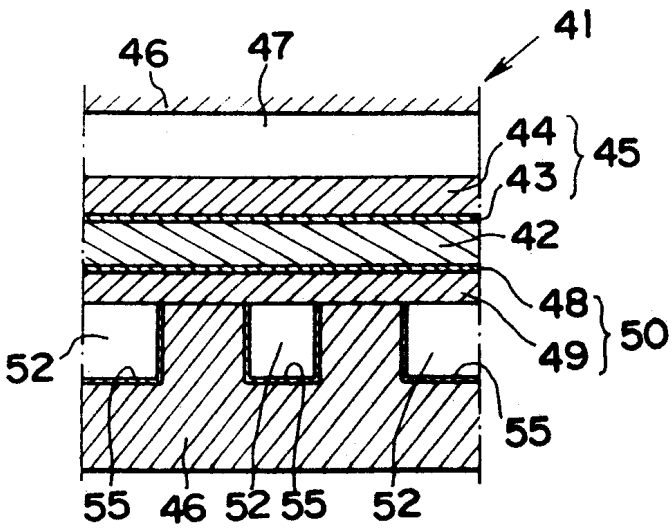
도면6



도면7

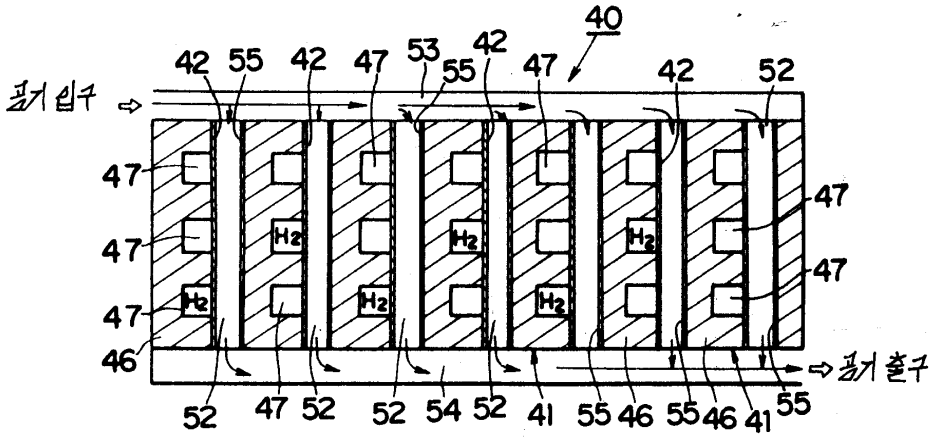


도면8

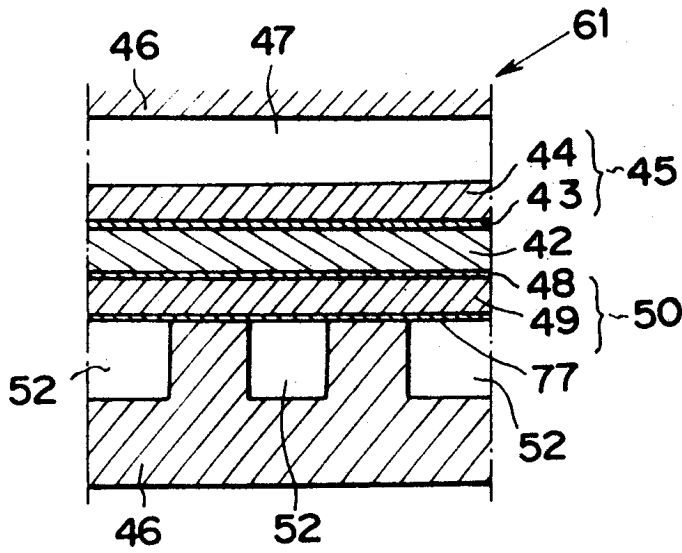




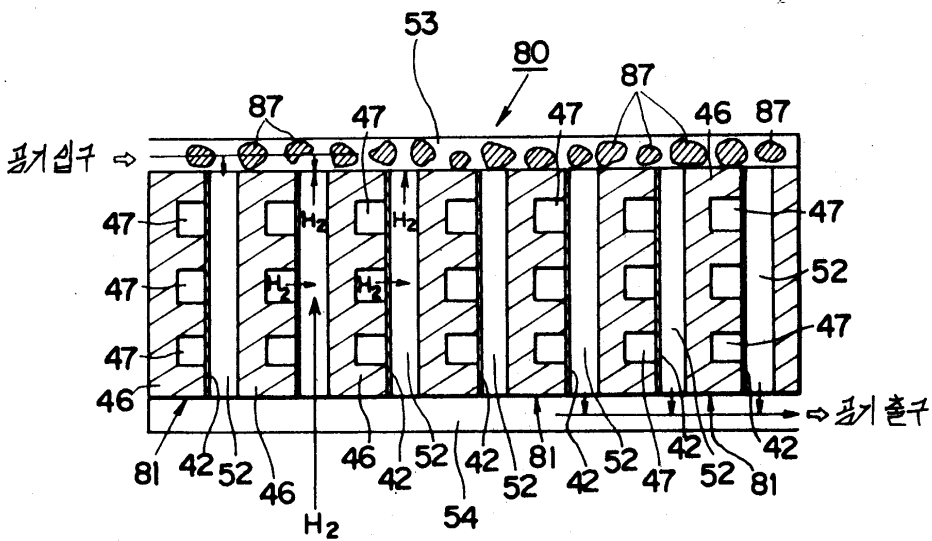
도면9



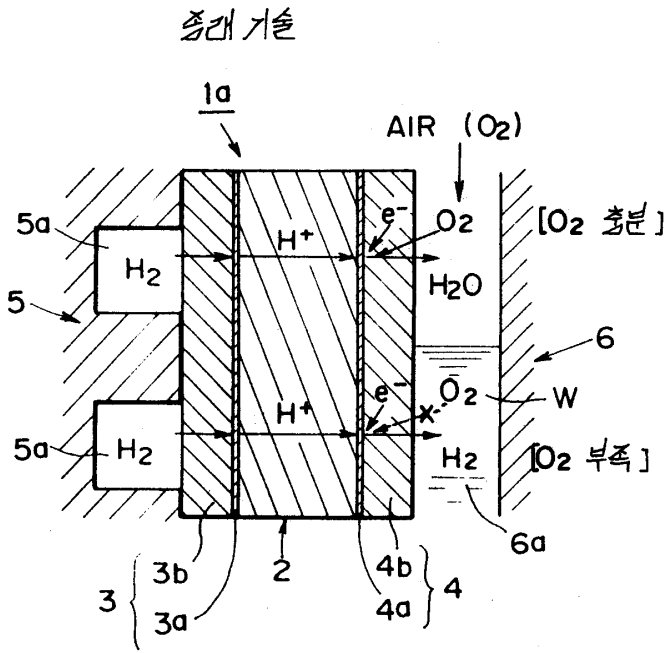
도면10



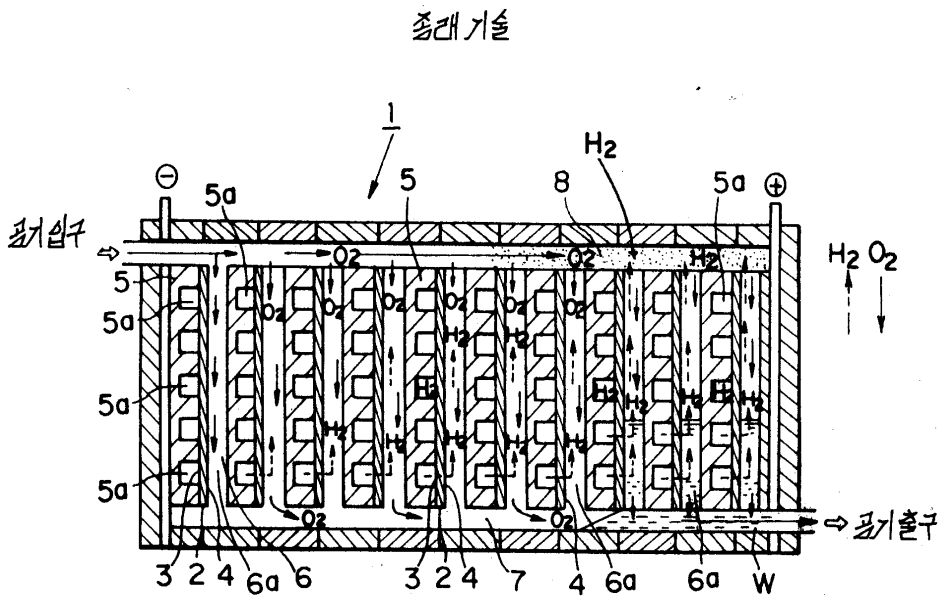
도면11



도면12



도면13



## 도면 14

