

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5086601号
(P5086601)

(45) 発行日 平成24年11月28日 (2012.11.28)

(24) 登録日 平成24年9月14日 (2012.9.14)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 4/86 (2006.01)	HO 1 M 4/86 H
HO 1 M 4/96 (2006.01)	HO 1 M 4/96 H
HO 1 M 8/02 (2006.01)	HO 1 M 8/02 R
HO 1 M 8/10 (2006.01)	HO 1 M 8/10

請求項の数 5 外国語出願 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2006-281178 (P2006-281178)	(73) 特許権者	505212049
(22) 出願日	平成18年10月16日 (2006.10.16)		ジーエム・グローバル・テクノロジー・オペレーションズ・インコーポレーテッド
(65) 公開番号	特開2007-109664 (P2007-109664A)		アメリカ合衆国ミシガン州48265-3000, デトロイト, ルネッサンス・センター 300
(43) 公開日	平成19年4月26日 (2007.4.26)		
審査請求日	平成18年10月16日 (2006.10.16)	(74) 代理人	100140109
(31) 優先権主張番号	11/250,197		弁理士 小野 新次郎
(32) 優先日	平成17年10月14日 (2005.10.14)	(74) 代理人	100075270
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 小林 泰
		(74) 代理人	100080137
			弁理士 千葉 昭男
		(74) 代理人	100096013
			弁理士 富田 博行

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 疎水性の拡散媒体を備えた燃料電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

P E M燃料電池で使用するためのガス拡散媒体であって、
多孔性電気伝導性基板に付着した第 1 のコーティング及び第 2 のコーティングからなる層と、

多孔性電気伝導性基板と、
多孔性電気伝導性基板に付着した微細多孔性層と、
をこの順に備えており、

前記第 1 のコーティングは疎水性フルオロカーボンポリマーを含み、
前記第 2 のコーティングはシリコンポリマーを含み、
前記第 2 のコーティングは、前記第 1 のコーティングにより覆われていない前記基板の領域に付着されており、そして

該微細多孔性層は、炭素と、フルオロカーボンポリマー粒子の焼結塊とを含んでいる、
ガス拡散媒体。

【請求項 2】

前記基板は、カーボンファイバーペーパーを備える、請求項 1 に記載のガス拡散媒体。

【請求項 3】

前記疎水性フルオロカーボンポリマーは P T F E を含む、請求項 1 に記載のガス拡散媒体。

【請求項 4】

前記第2のコーティングは、湿気硬化性シリコンを含む、請求項1に記載のガス拡散媒体。

【請求項5】

複数の燃料電池を備える燃料電池スタックであって、

前記燃料電池の少なくとも1つは、請求項1に記載されたガス拡散媒体を備える、燃料電池スタック。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、疎水性の拡散媒体を備えた燃料電池に関する。特に、本発明は、疎水性シリコンコーティングを有する燃料電池拡散媒体に関する。

10

【背景技術】

【0002】

燃料電池は、電気自動車及び他の用途のための電源として益々使用されている。一例としての燃料電池は、触媒電極を備えた膜電極アッセンブリ(MEA)と、電極の間に形成された陽子交換膜(PEM)とを有する。ガス拡散媒体は、PEM燃料電池において重要な役割を演じる。燃料電池において触媒電極と流れ場チャンネルとの間に配置されるとき、ガス拡散媒体は、反応物及び生成物の透過性、電気伝導性、熱伝導性、並びに、燃料電池の適切な機能のため必要とされる機械的強度を提供する。

20

【0003】

燃料電池の作動の間に、膜電極アッセンブリ内に生じる水素及び酸素を含む電気化学反応に基づき、カソードで水が生成される。燃料電池の効率的な作動は、システム内の有効な水管理を提供する能力に依存する。例えば、拡散媒体は、二極式プレートから触媒層への触媒層を通した反応ガスの流れを維持しつつ触媒層から離れる方に生成水を触媒層から取り除くことによって、電極が水で溢れること(即ち、水で一杯になってO₂のアクセスを厳しく拘束する)を防止する。

【0004】

ガス拡散媒体は、一般にカーボンファイバー含有材料から構成される。カーボンファイバーは、それ自体で比較的疎水性であるが、疎水性を増大させるか又は少なくともより安定した疎水性コーティングでカーボンファイバーを処理することが通常では望ましい。例えば、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)等の疎水性剤をカーボンファイバー拡散媒体に添加することは、疎水性を増大させるための共通のプロセスである。このプロセスは、通常、PTFE粒子及び例えば非イオン性界面活性剤等の他の湿潤剤を含む溶液へとカーボンファイバーペーパーを浸漬することによって、なされる。

30

【0005】

燃料電池スタックは、用途のパワー要求に応じて多数の燃料電池を含むことができる。例えば、典型的な燃料電池スタックは、200個以上の個々の燃料電池を有する。スタック中の燃料電池が直列に動作しているので、一つの電池の弱化又は性能低下がスタック全体の性能低下へと移行し得る。この理由のため、スタック中のあらゆる電池が高い効率で作動することが望ましい。

40

【0006】

典型的な燃料電池が非常に多くの個々の燃料電池を含んでいるので、拡散媒体製造の非常に高い度合いの信頼性をもってしても、個々の又は幾つかの拡散媒体は、特に高い相対湿度において、最適な性能を下回っていることが時折観察されている。この場合、そのような燃料電池を含む燃料電池スタックは、一般に、最適な性能を下回った性能しか示さない。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

以上によって、疎水性特性を向上させた拡散媒体、並びに、単一の燃料電池スタック内の

50

数百もの燃料電池の間で首尾一貫した結果へと導く拡散媒体を製造するための方法が当該技術分野における一つの前進技術となる。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の一つの実施態様では、シリコンコーティングが、例えばPEM燃料電池等の燃料電池で使用するため拡散媒体上で提供される。拡散媒体は、多孔性伝導性基板と、該基板に付着された第1の疎水性フルオロカーボンポリマーコーティングと、該基板に付着された疎水性シリコンポリマーを含む第2のコーティングとから作られる。様々な実施態様では、多孔性伝導性基板は、カーボンファイバーペーパー又はPEM燃料電池で一般に使用されている他の伝導性基板であり、疎水性フルオロカーボンポリマーは、多孔性ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等の疎水性ポリマーである。

10

【0009】

様々な実施態様では、第2のコーティングが、第1のコーティングが既に適用された伝導性基板に適用される。第1のコーティングは、基板の表面積の主要部分に亘って該基板に接着し、第2のコーティング（シリコンポリマー）は第1のコーティングによっては完全に覆われていない基板の1つ又は複数の領域に接着している。第2のコーティングは、第1のコーティングを備える基板をシリコン組成物に接触させることにより適用されるのが好ましい。シリコン組成物は、基板に接着している疎水性シリコンポリマーを形成するように硬化する成分を含んでいるのが好ましい。好ましい実施態様では、シリコンポリマーシステムは、典型的には室温で、湿気的作用により硬化可能である。

20

【0010】

上記のような拡散媒体を備える200個以上もの燃料電池を含むPEM燃料電池スタックの性能は、スタック中の個々の拡散媒体の疎水特性を改善したおかげで、改善され、信頼性がより高くなったことが見出された。従って、拡散媒体を作り、該媒体を含む個々の燃料電池を備える燃料電池スタックの性能を改善するための方法が提供された。本方法は、疎水性フルオロカーボンポリマーが付着している伝導性多孔性基板に、好ましい実施態様では湿気硬化性シリコン樹脂を含むシリコン組成物と接触させる工程を備えている。

【0011】

様々な実施態様では、スタックの各燃料電池が上記したような疎水性シリコンで被覆された拡散媒体を備えるように燃料電池スタックが組み立てられる。幾つかの実施態様では、非常に親水性である拡散媒体を持っているが故に低い性能で動作している任意の燃料電池を最初に同定し、上記したようなシリコン組成物で当該燃料電池の拡散媒体を処理する、各工程により、燃料電池スタックの作動が改善される。

30

【実施例】

【0012】

一実施例では、PEM燃料電池で使用するため適した拡散媒体は、基板に付着された疎水性フルオロカーボンポリマーを備える第1のコーティングを持つ多孔性伝導性（即ち、導電性）基板から作られる。疎水性シリコンポリマーを含む第2のコーティングも基板に付着される。様々な実施例では、基板は、例えば、カーボンファイバーペーパー等のカーボンファイバーを基にした拡散媒体を備えている。典型的な実施例では、疎水性フルオロカーボンポリマーは、例えばポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等の疎水性材料である。

40

【0013】

別の実施例では、PEM燃料電池で使用するための燃料電池拡散媒体を作る方法は、最初に、多孔性伝導性基板を疎水性フルオロカーボンポリマーで被覆する工程を備えている。基板が疎水性フルオロカーボンポリマーで被覆された後、フルオロカーボンポリマー被覆基板は、湿気硬化性のシリコン樹脂を含むシリコン組成物と接触される。様々な実施例では、疎水性フルオロカーボンポリマーは、基板の総重量に基づき重量にして1乃至20%の付加物へと適用される。シリコンは、被覆された基板の総重量に基づき重量にして、約0.01乃至約5%、好ましくは、約0.1乃至2%ほど適用される。更に本方法は、伝

50

導性基板の一方の側に微細多孔性層コーティングを含む拡散媒体に適用することができる。微細多孔性層は、フルオロカーボンポリマー及び伝導性粒子を含み、一般に、微細多孔性層では被覆されていない基板の側の孔サイズより遥かに小さい孔サイズを持っている。

【0014】

別の実施例では、燃料電池は、本明細書で説明されたような疎水性拡散媒体を含む燃料電池が提供される。更なる実施例では、複数の燃料電池を含む燃料電池スタックが提供される。

【0015】

別の実施例では、PEM燃料電池スタックの高い湿度の性能を改善するための方法が提供される。スタックは、複数のPEM燃料電池を含み、該燃料電池の各々は、カソード、アノード、及び、該カソード及び該アノードの間に配置された高分子電解質膜とを備え、更には電極（即ち、アノード及びカソード）に隣接した流れ場を備える。フルオロポリマー被覆拡散媒体は、電極のうち少なくとも1つとその流れ場との間、即ち、カソードとカソード流れ場との間、及び、アノードとアノード流れ場との間の少なくとも1つに配置されている。即ち、個々の燃料電池は、カソード側部及び／又はアノード側部に拡散媒体を備えている。本方法は、湿気硬化性のシリコン樹脂を含むシリコン組成物とフルオロポリマー被覆拡散媒体とを接触させる工程を備える。様々な実施例では、本方法は、フルオロカーボンポリマー被覆拡散媒体の領域に疎水性シリコンコーティングを塗布する工程をもたらし、該拡散媒体は、一つの理由又は別の理由のため、フルオロカーボンコーティングプロセスにおいてランダム又は予測不可能なばらつきを含み、フルオロカーボンポリマーで完全には被覆されていない領域を含み、該領域は、従って、拡散媒体の残りの部分よりも親水性である。

【0016】

様々な実施例では、本方法は、燃料電池スタックを作動させ、期待されているようには実施されていないスタック中の個々の電池を同定することによって実行される。幾つかの実施例では、低性能で動作している燃料電池はスタックから取り除かれ、拡散媒体は、説明したようにシリコンコーティングで処理される。その後、燃料電池スタックは、再構成される。

【0017】

燃料電池スタックは、複数の燃料電池を備え、個々の電池の数は、用途のパワー及び電圧の要求に依存している。自動車用途において、典型的な燃料電池スタックは、50個以上の個々の燃料電池を備え、400、500又はそれ以上までの燃料電池を備えることができる。様々な用途におけるパワー要求は、個々の燃料電池スタックを備える多数のモジュールを提供することによって合致させることができる。これらのモジュールは、適切なパワーを提供するため直列に作動するように設計され、利用可能なパッケージング内で適合するようにサイズが定められる。

【0018】

図1は、図を明瞭にするため2つの電池を示した、典型的な多電池スタックの詳細構成を示す拡大図である。二極式燃料電池スタック2は、導電性燃料分配要素8、即ち後述する二極式プレート8により互いに分離された一对の膜電極アッセンブリ(MEA)4及び6を有する。膜電極アッセンブリ4及び6並びに二極式プレート8は、ステンレス鋼クランププレート即ち端部プレート10及び12と、端部接触要素14及び16との間で一緒に積み重ねられている。端部接触要素14及び16、並びに、二極式プレート8の両作業面は、膜電極アッセンブリ4及び6に、燃料及び酸化剤ガス（即ち、水素と酸素）を分配するため、複数の溝又はチャンネル18、20、22及び24の流れ場を備えている。非導電性ガスケット26、28、30及び32は、燃料電池スタックの幾つかの構成要素の間でシール部及び電氣的絶縁を提供する。ガス拡散媒体として使用されるガス透過性伝導性材料は、典型的には、膜電極アッセンブリ4及び6の電極面に対して押圧されるカーボン／グラファイト拡散ペーパー34、36、38及び40である。端部接触要素14及び16は、カーボングラファイト拡散媒体34及び40に対して各々押圧し、二極式プレート

8は、膜電極アッセンブリ4のアノード面上の拡散媒体36に対して押圧し、膜電極アッセンブリ6のカソード面上のカーボングラファイト拡散媒体38に対して押圧する。酸素が適切な供給配管42により貯蔵タンク46から燃料電池スタックのカソード側へと供給され、水素が適切な供給配管44により貯蔵タンク48から燃料電池のアノード側部へと供給される。代替例として、周囲の空気が酸素源としてカソード側部へと供給されてもよく、水素がメタノール又はガソリンの改質器からアノードへと供給されてもよい。膜電極アッセンブリ4及び6の水素側及び酸素側の両方のための排気配管（図示せず）も提供される。追加の配管50、52及び54が、二極式プレート8、端部プレート14及び16に液体冷却剤を供給するため設けられている。冷却剤二極式プレート8、端部プレート14及び16から冷却剤を排出するための適切な配管も設けられているが、図示されていない。

10

【0019】

個々の燃料電池は、電極の間に配置された陽子交換膜を備えている。電極は、水素を含む燃料及び酸素を含む酸化剤ガスから水の全体的な生成を実行するためのアノード及びカソードである。様々な実施例では、電極は、より小さい触媒粒子（例えば、プラチナ）が配置されているカーボン支持粒子、例えばカーボクロス又はカーボンペーパー等の多孔性導電性材料上に支持されたカーボン及び触媒を含んでいる。適切な電極は、市販されており、幾つかの実施例では、アノード及びカソードが同じ材料から構成されている。

【0020】

20

本発明において拡散媒体として使用するための導電性多孔性材料若しくは基板は、一般に、水又は後述されるようなポリマー溶液に伴う他の溶媒により湿らせることができる多孔性平板状可撓性材料である。様々な実施例では、多孔性材料（シート材料とも称される）は、織られた若しくは織られていないファブリック若しくはペーパーから構成されている。

【0021】

好ましい実施例では、シート材料は、例えばカーボンファイバーペーパー等のカーボンファイバー基板から作られる。カーボンファイバーを基にしたペーパーは、適切な有機ポリマーの連続的なフィラメントファイバーで開始するプロセスにより作られてもよい。一定期間の安定化の後、連続的なフィラメントは、約1200℃～1350℃の温度で炭化される。連続的に延びたフィラメントは、カーボンファイバーペーパーを作るためのより短い繊維のカーボンファイバーを提供するため、カーボクロスへと織り込まれ又は切り刻まれてもよい。これらの切り刻まれたカーボンペーパーは、様々なペーパー製造プロセスを経て、カーボンファイバーペーパーシート又は連続的な巻物へと作られる。その後、図示の実施例では、カーボンファイバーペーパーは、有機樹脂が染み込まされ、シート又は巻物へと成形される。織られたカーボクロス及び成形されたカーボンペーパーシート若しくはロールは、1700℃を超える温度で炭化又はグラファイト化されている。適切なカーボンファイバーベースの基板が、例えば、ジョン・ウィリー&サンズの燃料電池技術及び用途の第3巻の第46章において（2003）、説明されている。その開示内容は背景技術として有用であり、参照により本願に組み込まれる。様々な実施例では、基板は、カーボンファイバーペーパー、湿ったリード含浸ペーパー、カーボクロス、及び、乾燥リード含浸ペーパーの形態を取り得る。

30

40

【0022】

カーボンファイバーペーパーは、カーボンファイバーから作られる、不織りファブリックと考えることができる。カーボンファイバーペーパーは、様々な形態で市販されている。様々な実施例では、例えば、ペーパーの密度は、約0.3から約0.8 g/cm³又は約0.4から約0.6 g/cm³であり、ペーパーの厚さは約100 µmから約1000 µmであり、好ましくは、約100 µmから約500 µmである。市販されているペーパーの典型的な多孔度は、約60%から約80%である。本明細書で説明されるような燃料電池用途で使用するための適切なカーボンファイバーペーパーは、例えば、トーレ工業US

50

Aから入手可能である。トーレから市販されているカーボンファイバーペーパーの一例がT G P H-0 6 0であり、これは $0.45 \text{ g m} / \text{c m}^3$ のバルク密度を持ち、約1 8 0ミクロン（マイクロメートル）厚である。

【0 0 2 3】

一態様では、疎水性フルオロカーボンポリマーは、エマルジョンから沈殿するか又は後述される蒸発条件の下で溶液から凝結するものである。好ましくは、シート材料上に沈着されるポリマーは、例えば、燃料電池の拡散媒体等の結果としての最終用途におけるその使用の条件の間に、シートの一部と安定的に接触したままであるものである。基板と接触するポリマーの互換性若しくは安定性は、幾つかの後硬化工程により強化することができる。該工程では、被覆シート材料が、シート材料にポリマーの構造体を固定するため高温（例えば、P T F Eでは3 8 0℃）まで加熱される。

10

【0 0 2 4】

フルオロカーボンポリマーは、一般に、ポリマーが沈着される基板シート材料に疎水性特性を分与している。通例では、ポリマー材料の表面自由エネルギーがシート材料それ自身の表面自由エネルギーよりも小さい場合に、ポリマーは、基板の表面を疎水性にすると考えられる。ポリマー及びシート材料の表面自由エネルギーは、ポリマー又はシート材料と接触する水の接触角度により測定でき、該接触角度に関連している。例えば、ポリマー上の水の接触角度がシート材料上の水の接触角度より大きい場合、ポリマーは疎水性材料であるとみなすことができる。ポリマー上の水の接触角度がシート材料上の水の接触角度より小さい場合、ポリマーは疎水性ポリマーとみなすことができる。

20

【0 0 2 5】

適切なフルオロカーボンポリマーは、少なくとも1つのフッ素原子を含む1つ以上のモノマーを重合化又は共重合化することにより作られるフッ素含有ポリマーを含む。適切なフルオロカーボンポリマーを与えるため重合化することができるフッ素含有モノマーのこれに限定されない例には、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロポリブレン、フッ化ビニリデン、ペルフルオロメチルビニルエーテル、ペルフルオロプロピルビニルエーテル等が含まれている。フッ素-炭素結合の存在は、これらのポリマーの疎水特性の原因となっていると考えられる。

【0 0 2 6】

好ましいフルオロカーボンポリマーは、ポリテトラフルオロエチレン（P T F E）である。P T F Eは、その幅広い有用性及び比較的低いコストの故に、幾つかの実施例で好ましい。他のフッ素含有ポリマーも使用することができる。適切なフルオロカーボンポリマーには、P T F E、F E P（ヘキサフルオロプロピレン及びテトラフルオロエチレンのコポリマー）、P F A（テトラフルオロエチレン及びペルフルオロプロピルビニルエーテルのコポリマー）、M F A（テトラフルオロエチレン及びペルフルオロメチルビニルエーテルのコポリマー）、P C T F E（クロロトリフルオロエチレンのホモポリマー）、P V D F（フッ化ビニリデンのホモポリマー）、P V F（ビニルフルオライドのポリマー）、F T F E（エチレン及びテトラフルオロエチレンのコポリマー）、及び、T H V（フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン及びテトラフルオロエチレンのコポリマー）が含まれているが、これらの例に限定されない。上記及び他のフルオロカーボンの水性分散液は、例えば、デュポンから市販されている。これらの分散液は、ポリマーを形成するためフッ素含有モノマー及び他のモノマーの乳化重合によって便利に準備することができる。代替例として、分散液は、ポリマー粉末、溶媒及び界面活性剤を組み合わせることによって作ることができる。ポリマー分散液は、水及び界面活性剤を含むバランス剤を備えるフルオロカーボンポリマーの1から9 0重量%を占める。例えば、デュポンT 3 0 P T F Eは、P T F E粒子の6 0重量%を含んで利用可能となっている。

30

40

【0 0 2 7】

これに限定されない処置では、フルオロカーボンポリマーは、ポリマー及び液体を含む湿った組成物において基板を湿らせることにより多孔性基板に塗布される。当該液体は、「溶媒」とも称される。幾つかの実施例では、湿った組成物は、エマルジョンの形態で提供

50

される。溶液も使用することができる。幾つかの実施例では、湿った組成物は、溶液又はサスペンション中にポリマーを保持するため、及び／又は、基板を湿らせることを援助するため表面活性材料又は他の薬剤を含んでいる。例えば、シート材料を湿らせるため使用されるエマルジョンは、例えばポリテトラフルオロエチレン等の疎水性ポリマーのうち約1から約70重量%の粒子を含むことができる。様々な実施例では、1%から20%の範囲が好ましい。好ましい実施例では、ポリマー組成物は、ポリマー固体の2重量%から15重量%を含んでいる。

【0028】

液体は、水性（水又は水混合物）であるのが好ましく、更には、有機液体を含んでいてもよい。一般には、非イオン性界面活性剤は、湿潤剤として使用され、その結果、湿潤剤が高温処理の間に分解された後、カーボンファイバー拡散媒体中に残ることになる。界面活性剤の例には、例えばローム及びハースのトリトンシリーズ等のノニルフェノール・エソキシレート及びペルフルオロ系界面活性剤が含まれるが、これらに限定されるものではない。

【0029】

好ましい実施例では、基板が、該基板の少なくとも1つの表面にフルオロカーボンポリマー組成物を塗布することにより準備される。ポリマー組成物は、多孔性基板（例えば、カーボンファイバーペーパー又は布）をフルオロカーボン分散液中に浸漬することによってシート状基板の両側を噴霧することにより、又は、他の適切な手段によって、基板の両側に塗布することができる。典型的な処置では、基板は、フルオロカーボン分散液中に浸され、染み込み時間経過後に除去される。他の実施例では、ポリマー組成物は、噴霧、蒸着等により、基板の一つの表面だけに塗布してもよい。基板をフルオロカーボンポリマー分散液にさらすことは、適切な量のフルオロポリマーを基板に提供するのに十分な時間を生じさせる。PTFE又は他のフルオロカーボンの幅広い範囲の付加をカーボンファイバー基板に適用することができる。幾つかの実施例では、乾燥工程及び後述される他の工程の後に測定される、拡散媒体の約2重量%から約30重量%のフルオロカーボンポリマーを組み込むことが望ましい。他の実施例では、少なくとも約5重量%のポリマーが拡散媒体内に組み込まれる。典型的には、基板は、基板上に適切なフルオロカーボンの付加物を得るため数分に亘ってフルオロカーボンの分散液中に浸すか又は浸漬されてもよい。様々な実施例では、分散液は、フルオロカーボン粒子の1重量%から約50重量%を含んでいる。好ましい範囲内で粒子の濃度を有する分散液は、所望の濃度を達成するため必要時に分散液の市販源を希釈することにより作ることができる。これに限定されない例では、60重量%のPTFEを含む分散液は、3重量%のPTFE粒子を含む分散液を生成するため脱イオン化水で20倍に希釈することができる。

【0030】

フルオロカーボンポリマー分散液に基板をさらす時間は、カーボンファイバーペーパー又は布の孔内に樹脂粒子を吸い込むのに十分に長く、それでも経済的に実行可能なプロセスである上で十分に短い。一般に、染み込み時間、フルオロカーボンポリマー粒子の濃度、並びに、樹脂の性質は、所望の結果を達成するように変えられ、最適化することができる。

【0031】

基板の少なくとも1つの表面にフルオロカーボンポリマー組成物を塗布した後、更なる処理の前に過剰の溶液を除去することが好ましい。一つの実施例では、基板は、液体分散液から除去され、過剰溶液を滴下することを可能とする。過剰溶液を除去するため、例えばローリング、揺動及び他の物理的作業等の他のプロセスが可能となる。

【0032】

拡散媒体は、溶媒を除去することにより乾燥されるのが好ましい。溶媒の除去は、対流熱乾燥又は赤外線乾燥等、様々な方法により達成することができる。

上述された疎水性フルオロカーボンポリマーコーティングに加えて、本発明は、様々な実施例において、更なる1つ又は複数の表面層の塗布を提供する。最も一般的なものは、微

10

20

30

40

50

細多孔性層、ポリマー結合剤と混合された伝導性粒子と称される。様々な実施例において、微細多孔性層は、基板へのペーストとして適用され、疎水性フルオロカーボンポリマーコーティングの前後で塗布することができ、或いは、フルオロカーボンポリマーにより覆われていない媒体の表面又は側部へと適用することができる。上記したように、ペーストは、伝導性粒子を含み、好ましくはポリマー結合剤の粒子を含んでいる。伝導性粒子のこれに限定されない例には、カーボンブラック、グラファイト粒子、磨り潰しカーボンファイバー、及び、アセチレンブラック等のカーボン粒子が含まれているが、これらに限定されるものではない。ポリマー結合剤は、基板上の第1のコーティングに関して上述されたようなフルオロカーボンポリマー又はフルオロ樹脂から作られるのが好ましい。この点に関して、ペーストを作るための好ましいフルオロカーボンポリマーはPTFEである。様々な実施例では、例えばドクターブレード法、スクリーン印刷、噴霧、及び、ロッドコーティング等、従来技術によって、微細多孔性層を形成するため基板にペーストが塗布される。

10

【0033】

実際には、ペーストは、主要量の溶媒と比較的少ない量の固体とから作られている。ペーストの粘性率は、固体レベルを調整することにより変化させることができる。固体は、炭素粒子及びフルオロカーボン粒子の両方を、約9：1から約1：9の重量比率で含んでいる。好ましくは、フルオロカーボンポリマーに対する炭素粒子の重量比率は、約3：1から約1：3である。フルオロカーボン粒子は、水中で分散液として便利に供給される。一例としてのペースト組成物は、2.4グラムのアセチレンブラック、31.5mLのイソプロパノール、37mLの脱イオン水、及び、水中でPTFEの60%の分散物の1.33gと、を含んでいる。このペーストは、乾燥状態に基づきフルオロカーボンポリマーに対するアセチレンブラックの約3：1の重量比率を有する。

20

【0034】

ペーストは、表面からペーパーの内部に延在する微細多孔性層を提供するため、乾燥された多孔性基板に塗布される。様々な実施例では、微細多孔性層は、ペーパーの厚さの約5%から約20%である。例えば、典型的なペーパーが200ミクロンの厚さである状態で、微細多孔性層は、ペーパーの表面を超えて約10ミクロンから約30ミクロンの厚さである。微細多孔性層のペーパーバルク内への貫通は、約100μmまでの範囲に及び、ペーストの粘性率に依存している。ペーストをペーパーに塗布する量は、固体の密度、ペーパーの面積、所望の微細多孔性層の厚さから決定することができる。様々な実施例では、ペーストは、ペースト中の固体の重量に基づいて、約1.0から約2.5mg/cm²の面積付加量でペーパーに塗布される。

30

【0035】

微細加工層は、カーボンファイバーペーパー基板のための10乃至30ミクロンの孔サイズと比較したとき、炭素塊の孔サイズ、即ち約100乃至約500nmの間の孔サイズを有する。微細多孔性層は、カソード触媒層から拡散媒体アノードへの液体水の有効な除去を提供する。この理由のため、拡散媒体は、微細多孔性層がカソードに向う側にある燃料電池に設置されるのが好ましい。微細多孔性層は、隣接する触媒層との電氣的接触抵抗を減少させることも援助する。微細多孔性層の特性は、ポリマー結合剤、並びに、伝導性粒子の粒子及び塊構成の疎水性を調整することにより変えることができる。

40

【0036】

微細多孔性層のオプションの塗布の後、基板は、ポリマー結合剤の粒子を溶解し、微細多孔性層を融合させるのに十分に高い温度で加熱することにより、焼結されるのが好ましい。微細多孔性層を含むPTFEの場合には、380℃の温度が十分であることが発見された。

【0037】

疎水性ポリマーを含む第1のコーティングが基板に塗布され付着された後、疎水性シリコンポリマーを含む第2のコーティングが基板に付着する。任意の第1のコーティング及び／又は微細多孔性層は、第2の（シリコン）コーティングを適用する前に焼結されるべき

50

である。

【0038】

第2のコーティングは、基板に適用された疎水性シリコン層を生じさせる。疎水性シリコン層は、90°より大きい水の接触角度を与える層である。本発明は理論によっては限定されないが、第2のコーティング及びその結果生じた疎水性シリコンコーティングは、P T F E又は他のフルオロカーボンポリマーにより適切には覆われていない基板の一部分にくっつくか又は付着すると考えられる。シリコンコーティング無しでは、基板のこれらの領域は、他の被覆された領域よりも大きい親水性の状態のままであり、燃料電池の作動の間に時間の経過と共により親水性となる。フルオロカーボンポリマーによる基板の不完全な覆い方から帰結するそのような親水性領域は、特に高い湿度で、拡散媒体としてそのような被覆基板を含む電池の性能の低下をもたらす。このための一つの理由は、不完全に覆われた基板の親水性領域は、水をはじくというよりは水を維持する傾向を持つということである。更に加えて、流れチャンネルに面するガス拡散媒体の異質の表面特性は、ガス流れチャンネル内で水のスラグを除去することをより困難にし、異なる電池の間で等しくないガス流れ分布をもたらし得る。その結果、水は蓄積しようとし、幾つかの電池の電気化学的反応を示し、いわゆる低性能電池をもたらす。例えば、第2の疎水性シリコンポリマーコーティング等の追加の疎水性ポリマーで、フルオロカーボン被覆基板上のそのような小さな親水性領域を覆うことによって、拡散媒体は、より均等に疎水性にされる。その結果、基板を含む燃料電池の性能は、特に高い相対湿度で、改善される。

10

【0039】

様々な実施例では、硬化性シリコン樹脂、好ましくは、湿気的作用により硬化可能な樹脂を含むシリコン組成物と拡散媒体とを接触させることにより、第2のコーティングは、基板に付着する。様々な実施例では、シリコン組成物は、浸し、噴霧するか又は他の手段により基板に塗布される。便利には、シリコン組成物は、シリコン樹脂組成物に加えて溶媒を含んでいる。シリコン樹脂が湿気硬化性である場合、水とは異なる溶媒を使用することが好ましい。好ましくは、溶媒は、シリコンの硬化又は基板へのシリコンコーティングの塗布に干渉しない溶媒である。メチレンジクロリドが、適切な溶媒であることが発見された。

20

【0040】

好ましい実施例では、硬化性シリコン樹脂は、湿気との接触により硬化作用が活性化される樹脂である。様々な実施例では、硬化性シリコン樹脂は、シリコンプリポリマー及び架橋剤を含んでいる。プリポリマー及び架橋剤は、架橋されるか又は硬化されたシリコンポリマーを形成するため、好ましくは水又は湿気存在により活性化される、お互いに反応し合う機能基を含んでいる。基板の表面上に形成され、好ましくは、フルオロカーボンポリマーにより適切には被覆されていない基板の領域上に形成された、結果としてのポリマーは、疎水性であり、水をはじき、燃料電池のカソード上の蓄積を防止するように機能する。その結果、燃料電池の性能は、特に高い相対湿度で、向上される。

30

【0041】

有利には、上述されたような湿気硬化性シリコン樹脂の塗布の後、空気中の湿気にさらされたとき、硬化が発生し、この硬化作用は、燃料電池及び燃料電池スタックへの組み立ての後に、水を生成する燃料電池スタックの作動の間にも更に持続し得る。

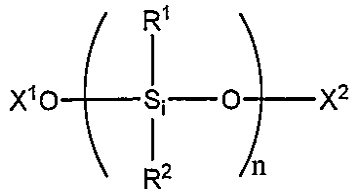
40

【0042】

図示のシリコンプリポリマーは、次の構造により表されるポリマーを含んでいる。

【0043】

【化 1】



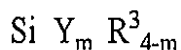
構造式において、 R^1 及び R^2 は、同じか又は異なり、各々独立に脂肪族基又は芳香族基を表している。様々な実施例では、脂肪族基又は芳香族基の R^1 及び R^2 は、好ましくは 1 乃至 20 の炭素を有する、アルキル、アリル、ペルフルオロアルキル及びペルフルオロアリルを含んでいる。一実施例では、 R^1 及び R^2 は、各々独立に 1 乃至 16 個の炭素を含んでいる。脂肪族基及び芳香族基の R^1 及び R^2 は、硬化時に生じたポリマーが、被覆された拡散媒体を含む燃料電池の性能を強化するのに十分に疎水性である限り、エーテル結合を含むことができる。例えば、 R^1 及び R^2 の基は、例えば酸化ポリプロピレン及びポリペルフルオロオレフィンエーテル等のポリエーテルを各々含み得る。 X^1 基及び X^2 基は、シリコンプリポリマーに、基板の表面上に硬化疎水性ポリマーを形成するため架橋剤上の相補機能基と反応する能力を提供する化学的な片割れ部分である。好ましい X^1 基及び X^2 基は、1 乃至 6 個の炭素を有する水素及び低級アルキル基を含んでいる。シリコンプリポリマーは、プリポリマー内のシロキサン単位を繰り返す平均数を表す n の値により決定された分子重量を持っている。一般に、 n は 2 よりも大きく、典型的には、室温加熱処理される材料に対して約 200 から約 1500 であり、加熱硬化材料に対しては約 3000 から約 11000 である。 n の典型的な値は約 10 から約 1000 の範囲に及んでいる。

【0044】

様々な実施例では、架橋剤は、次式により定義された構造を有する。

【0045】

【化 2】



ここで、 R^3 は独立に架橋結合に参加しない基である。これに限定されない例には、プリポリマーに対して上述されたような脂肪族基及び芳香族基が含まれている。好ましい実施例では、 R^3 は C_{6-10} アルキル基及び C_{6-10} アリル基の中から選択される。好ましい R^3 基はメチル及び水素を含んでいる。 Y は、樹脂と架橋して硬化させるため共有結合を形成するようにプリポリマーの X^1O 及び X^2O との反応性を有する機能基である。 Y に対する成分のための好ましい機能基は、ヒドロキシルと、アルコキシル、特に 1 乃至 6 個の炭素原子を持つアルコキシルとを含んでいる。好ましい実施例では、 Y 基は、メトキシ基又はエトキシ基である。架橋剤では、 m は 1 より大きく、好ましくは 2 以上である。好ましい実施例では、 m は 2 より大きく、好ましくは 4 より小さい。

【0046】

好ましくは、 X^1 及び X^2 並びに Y は、架橋結合が水の作用により強化されるように選択される。例えば、 X^1 及び X^2 が水素又はアルコキシルであり、 Y がヒドロキシル又はアルコキシルであるとき、水の反応は、架橋結合反応を強化するように作用する。

【0047】

シリコン樹脂は、オブションで、例えば充填材、他の補助剤、重合化を制御するための連鎖移動剤等の適切な添加剤を更に含んでいる。適切なシリコン樹脂が市販されている。これに限定されない例には、ドウコーニング 3140 添加剤が含まれている。疎水性シリコンコーティングは、基板と上述されたようなシリコン組成物とを接触させることにより適用される。例えば浸漬、噴霧、圧延、ドクターブレード法等の当該接触を実行するため、様々な方法を使用することができる。これに限定されない例では、基板は、硬化性シリコン樹脂の希釈溶液中に浸漬される。樹脂の希釈及び塗布の方法は、特に高い相対湿度で、

拡散媒体を疎水性にし、電池性能を改善するため十分なシリコンポリマーを塗布するように選択される。拡散媒体の総重量に基づいて、約1%のシリコンポリマーを添加することが受け入れ可能であると見出された。

【0048】

様々な実施例では、上述された方法は、スタック内の幾つかの電池が高い相対湿度作動条件及び／又は低電流作動条件で低い性能を示している燃料電池スタック（例えば、遥かに低いガス流速で、よってガス流れチャンネルで水のスラグを除去することが困難である）に一種の回復を実行するため使用することができる。説明したように、そのような燃料電池スタックは、通常、要求されるパワーに応じて多数の個々の燃料電池を含んでいる。典型的には、燃料電池スタックは、20から500個の電池、50から500個の電池、1000から400個の電池、又は、200から400個の電池を含んでいる。これらの電池が直列に設置されているので、低い性能の個々の電池は、燃料電池スタックの性能に影響を及ぼす。一実施例では、上記方法は、そのような燃料電池スタック内で作動している個々の燃料電池を回復させ又は救済するために使用することができる。本方法では、スタック内の低い性能の電池が同定され、電池の拡散媒体が、硬化性シリコン樹脂と接触することにより処理される。燃料電池及び燃料電池スタックの再構成時には、電池の高湿度性能及び低電流安定性が改善されたことが観察された。

10

【0049】

上述されたような燃料電池救済法の代わりに又は該救済法に加えて、本発明の方法は、特に50個、100個、200個以上の個々の燃料電池を含む燃料電池スタックに組み合わされたとき、疎水性拡散媒体をより高い信頼度で働くようにするため、予防的に適用することができる。

20

【0050】

フルオロカーボンポリマーで被覆することにより準備された拡散媒体は、スタック作動の間に時間の経過と共に次第に疎水性を失う傾向を持っている。例えば、時間の経過と共に、そのようなカーボンファイバー拡散媒体上にダークラインが形成されたことを観察することができる。ダークラインは、新鮮に被覆されたサンプルよりも疎水性を少なくした領域を表している。従って、水は、拡散媒体の当該領域で蓄積する傾向を持っている。様々な実施例では、上述された疎水性シリコン樹脂で、フルオロカーボンポリマー被覆拡散媒体を処理することは、スタック作動の時間の経過と共に、この疎水性損失を緩和させる。そのような経年変化への耐性は、例えば研究所の移動処理経年変化テストにおいて観察することができる。そのような経年変化テストでは、被覆された拡散媒体は、例えば7日から10日の長期間に亘って、65℃で15%の過酸化水素溶液にさらされた。接触角度を前進させたり後退させたりするウィルヘルム測定は、経年変化に対する基板の応答性を示している。第2の疎水性シリコンコーティングを適用するためシリコン樹脂内に浸漬された基板の場合には、接触角度は一定のままであるか又は経年変化と共に僅かに上方向に移動する傾向があり、経年変化が加速されたときの疎水性の良好な保持力を反映している。

30

【0051】

本発明は、様々な実施例に関して上述された。次の続く作動例では、更なる説明が与えられるが、これに限定されるものではない。

40

例

例1—フルオロカーボンポリマー被覆拡散媒体の準備

フルオロカーボン溶液は、デュボンT30溶液の体積1に対して脱イオン水の体積19の比率で希釈することにより準備される。T30は、市販製品であり、PTFE、水及び界面活性剤の60重量%の分散液である。希釈溶液は、約5分間に亘って攪拌された。トーレ製カーボンペーパー（TGPH060又はTGPH090）は、約3分から約5分までの期間に亘ってフルオロポリマー溶液中に浸漬された。ペーパーは、溶液から取り出され、約1分間に亘って乾燥状態へと滴下することを可能にされた。滴下乾燥後には、90℃のオープン内に乾燥するまでペーパーを置くことにより、余剰の溶媒がペーパーから除去された。温度は、290℃及び380℃までオープンで勾配をもたされ、30分間に亘

50

て各々の温度で保持された。その結果生成された拡散媒体は、基板に付着された疎水性フルオロカーボンポリマーを含んでいる。基板上のポリマーコーティングは焼結された。

【0052】

多数のカーボンファイバー基板は、前述した段落に記載されたようにフルオロカーボンで被覆される。そのような態様で準備されたペーパーのほとんどが高い相対湿度で適切な性能を示しているが、低い性能を有する個々に被覆された基板が同定され、以下で更にテストされた。

例 2

例 1 で同定された低い性能（低い水管理能力）でガス拡散媒体は、2 g/l のドウコーニング 3140 接着剤を含むジクロロメタン溶液へと浸漬することによってシリコンコーティングで処理された。基板は、空気乾燥され、燃料電池内に設置された。

10

例 3

例 1 から同定された低性能拡散媒体及び例 2 で説明されたようにシリコンで更に処理された拡散媒体が、燃料電池内でテストされた。その結果が図 2 に示されている。図面は、電流対電圧曲線を示している。燃料電池は、 50 cm^2 の活性領域を備えた一對の蛇行グラフアイト流れ場から構成されている。テストで使用された膜電極アセンブリは、ゴア 5510（25 ミクロン厚さ）の膜電極アセンブリである。3 つの異なる作動条件がテストされた。即ち、（1）電池温度 70°C 、アノード反応物が純粋な H_2 であり、カソード反応物が空気であり、ガス出口が 100 kPa （絶対圧）の圧力であり、アノード及びカソードのための入口ガスが、作動の間に 84 % の出口相対湿度を生じさせる 40 % 相対湿度の条件下にある条件、（2）電池温度 80°C 、アノード反応物が純粋な H_2 であり、カソード反応物が空気であり、ガス出口が 150 kPa （絶対圧）の圧力であり、アノード及びカソードのための入口ガスが、作動の間に 110 % の出口相対湿度を生じさせる 66 % 相対湿度の条件下にある条件、並びに、（3）電池温度 60°C 、アノード反応物が純粋な H_2 であり、カソード反応物が空気であり、ガス出口が 270 kPa （絶対圧）の圧力であり、アノード及びカソードのための入口ガスが、作動の間に 300 % の出口相対湿度を生じさせる 100 % 相対湿度の条件下にある条件である。84 % の出口相対湿度では、例 1 及び 2 の拡散媒体のための電流対電圧の曲線は、ほぼ同一であった。

20

【0053】

図 2 a 及び図 2 b は、比較する燃料電池のための電圧曲線が、各々、110 % 及び 300 % の出口相対湿度で運転されたことを示している。これらの図は、シリコン被覆拡散媒体を含む燃料電池（例 2）の電池性能が、フルオロカーボンコーティングのみを有する燃料電池（例 1）の電池性能よりも優れていることを示している。

30

【0054】

本発明の説明は、その本質上、単なる例示にしか過ぎず、よって、本発明の要旨から逸脱しない変形は、本発明の範囲内にあることが意図されている。そのような変形は、本発明の精神及び範囲からの逸脱とはみなされるべきではない。

【図面の簡単な説明】

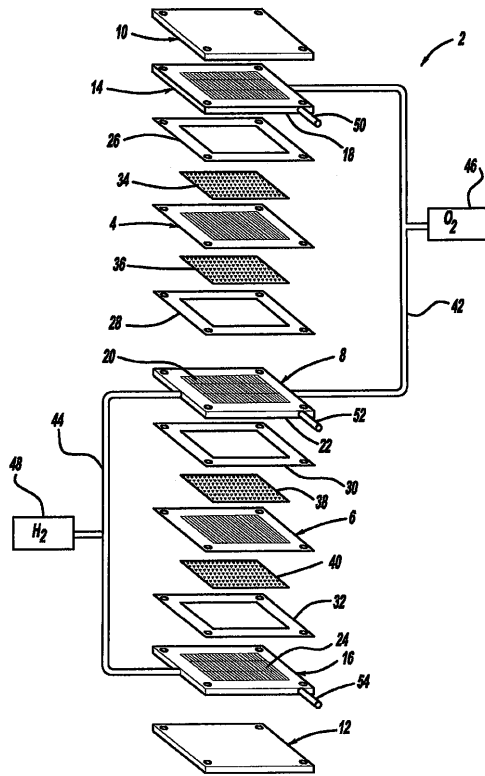
【0055】

【図 1】図 1 は、燃料電池スタックの概略図である。

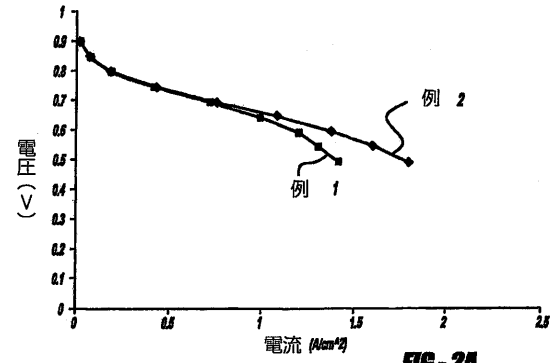
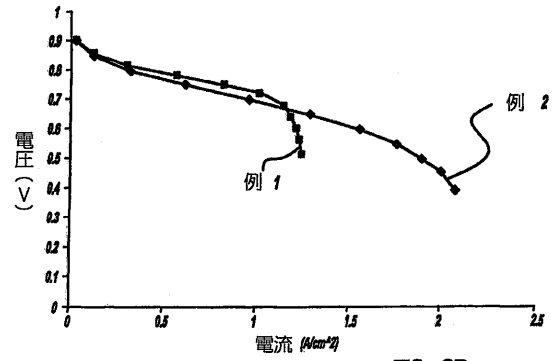
40

【図 2】図 2 は、処理された拡散媒体の電流対電圧の曲線を示す。

【図 1】



【図 2】

**FIG-2A****FIG-2B**

フロントページの続き

(74)代理人 100106208

弁理士 宮前 徹

(72)発明者 チュンシン・ジ

アメリカ合衆国ニューヨーク州14526, ペンフィールド, サムベリー・ドライブ 5

(72)発明者 ヴィノド・クマー

アメリカ合衆国ニューヨーク州14534, ピッツフォード, ウェンハム・レイン 55

審査官 山内 達人

(56)参考文献 特開平08-045517 (JP, A)

特開昭57-111957 (JP, A)

特開2001-283875 (JP, A)

特表2001-510932 (JP, A)

国際公開第2005/124903 (WO, A1)

米国特許第05523175 (US, A)

特表2005-525681 (JP, A)

欧州特許出願公開第00604683 (EP, A1)

特開2003-109604 (JP, A)

特開2006-202740 (JP, A)

特許第3702273 (JP, B2)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/86-4/96

H01M 8/02