

(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2006-164902

(P2006-164902A)

(43) 公開日 平成18年6月22日(2006.6.22)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 8/02 (2006.01)	HO 1 M 8/02 E	5HO 1 8
HO 1 M 4/86 (2006.01)	HO 1 M 4/86 B	5HO 2 6
HO 1 M 8/04 (2006.01)	HO 1 M 4/86 M	5HO 2 7
HO 1 M 8/24 (2006.01)	HO 1 M 8/04 K	
HO 1 M 8/10 (2006.01)	HO 1 M 8/04 X	
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 11 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2004-358414 (P2004-358414)

(22) 出願日 平成16年12月10日(2004.12.10)

(71) 出願人 000003997

日産自動車株式会社

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

(74) 代理人 100075513

弁理士 後藤 政喜

(74) 代理人 100084537

弁理士 松田 嘉夫

(74) 代理人 100120178

弁理士 三田 康成

(74) 代理人 100120260

弁理士 飯田 雅昭

(72) 発明者 松岡 直哉

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池システム

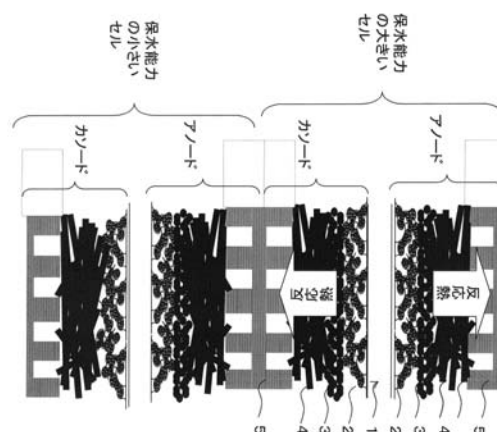
(57) 【要約】

【課題】 保水能力の高い単位セルの発熱を利用し、燃料電池スタックの暖気を行うことで、低温環境下における燃料電池システムの起動を目的とする。

【解決手段】

電解質膜と、前記電解質膜を触媒層、カーボン層およびガス拡散層により挟持した単位セルからなる燃料電池スタックにおいて、保水能力の高い第1のセルと、保水能力の低い第2のセルを備え、前記第1のセルと第2のセルをそれぞれ少なくとも1つ以上組み合わせ燃料電池スタックを構成し、前記スタックの積層方向中央部付近に前記第1のセルを挿入した燃料電池システム。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

電解質膜と、
前記電解質膜を触媒層、カーボン層およびガス拡散層により挟持した単位セルを積層してなる燃料電池スタックを備える燃料電池システムにおいて、

保水能力の高い第 1 のセルと、

保水能力の低い第 2 のセルと、

を備え、

前記第 1 のセルと第 2 のセルを組み合わせる積層して燃料電池スタックを構成し、前記スタックの積層方向中央部付近に前記第 1 のセルを少なくとも 1 つ以上配置したことを特徴とする燃料電池システム。 10

【請求項 2】

前記スタック積層方向中央部付近から端部に向かい前記第 1 のセルの割合を増やしたことを特徴とする請求項 1 に記載の燃料電池システム。

【請求項 3】

前記第 2 のセルと、前記第 1 のセルを周期的に積層し構成した請求項 1 に記載の燃料電池システム。

【請求項 4】

前記第 2 のセルに対し前記第 1 のセルを前記スタックの積層方向中央部付近から端部へ向かって段階的に多くしたことを特徴とする請求項 1 に記載の燃料電池システム。 20

【請求項 5】

前記第 1 のセルの保水能力を高くするため前記第 2 のセルよりも前記電解質膜の厚さを大きくすることを特徴とする請求項 1 から請求項 4 のいずれかに記載の燃料電池システム。

【請求項 6】

前記第 1 のセルの保水能力を高くするため前記第 2 のセルよりも触媒層の厚さを大きくすることを特徴とする請求項 1 から請求項 4 のいずれかに記載の燃料電池システム。

【請求項 7】

前記第 1 のセルの保水能力を高くするため前記第 2 のセルよりも触媒層の空孔率を大きくすることを特徴とする請求項 1 から請求項 4 のいずれかに記載の燃料電池システム。 30

【請求項 8】

前記第 1 のセルの保水能力を高くするため電解質膜、触媒層、またはガス拡散層に水の吸収剤を混入することを特徴とする請求項 1 から請求項 4 のいずれかに記載の燃料電池システム。

【請求項 9】

前記第 1 のセルの保水能力を高くするため前記第 2 のセルよりもアイオノマーの量を多くすることを特徴とする請求項 1 から請求項 4 のいずれかに記載の燃料電池システム。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、燃料電池スタックの保水能力の高い単位セルと保水能力が低い単位セルとを組み合わせた燃料電池システムに関するものである。 40

【背景技術】**【0002】**

従来の燃料電池システムにおいては、燃料電池スタックの冷却系の冷媒である不凍液を、低温環境における発電始動において、一旦タンクへ回収して燃料電池スタックの熱容量を減少させた後、発電始動を開始することで低温起動運転を達成している。（例えば、特許文献 1、参照。）

【特許文献 1】特開 2003 - 257460 号公報**【発明の開示】**

【発明が解決しようとする課題】**【0003】**

低温環境下において燃料電池システムを停止した際の燃料電池スタック内部における水の残留や、電解質膜の乾燥度合いによって、低温起動時に電力が十分発生しないという問題があった。

【0004】

そこで本発明では、速やかな低温起動を可能とする燃料電池システムを目的とする。

【課題を解決するための手段】**【0005】**

本発明では、電解質膜と、前記電解質膜を触媒層、カーボン層およびガス拡散層により挟持した単位セルからなる燃料電池スタックにおいて、保水能力の高い第1のセルと、保水能力の低い第2のセルを備え、前記第1のセルと第2のセルをそれぞれ少なくとも1つ以上組み合わせ燃料電池スタックを構成し、前記スタックの積層方向中央部付近に前記第1のセルを挿入する。 10

【発明の効果】**【0006】**

本発明によると、低温環境下において燃料電池スタックの起動をする際に、保水能力の高い第1のセルの発熱により、保水能力の低い第2のセルを保温しスタック内部に溜まった水を解凍する。これによって、燃料電池システムの低温起動性が円滑に行える。

【発明を実施するための最良の形態】**【0007】****(第1実施形態)**

第1の実施形態に用いる燃料電池システムにおける燃料電池スタックの単位セルの概略構成図を図1に示す。

【0008】

電解質膜1を挟んで、その両側に電極触媒層2が配置されている。さらに、この電極触媒層2の両外側にカーボン層3、ガス拡散層4の順で配置する。さらにその外側に燃料ガスまたは酸化剤ガスが流通するガス流路を形成したセパレータ5を配置し、単位セルを構成する。ここで、燃料ガスとして水素含有ガスを用い、酸化剤ガスとして酸素含有ガス(空気)を用いる。 30

【0009】

電解質膜1にはプロトン伝導性に優れた材料で、本実施形態ではパーフルオロスルホン酸系イオン交換膜を用いる。

【0010】

また、電極触媒層2は、触媒からガス拡散層への電子の伝導、膜へのプロトンの伝導、ガスを供給する空孔を形成する構成とする。カーボン担持白金触媒と高分子電解質と撥水材から構成され厚さは10～数 μm 程度である。カーボン担持触媒としては主に白金系の触媒が用いられ、本実施形態においては、平均粒径が3nm程度となるように白金触媒をカーボンに担持し、アイオノマー(電解質溶液)としてNafion溶液と混ぜ、攪拌することによりペースト状にした後にPTFE基材にスクリーン印刷し、その後電解質膜にホットプレスにより転写して作成した。 40

【0011】

ガス拡散層4は、ガス透過性と導電性に優れた厚さ100～300 μm 程度のカーボンペーパーやカーボンクロスをいい、燃料ガスや酸化剤ガスを触媒層に拡散させるのみならず、生成した水をセパレータ5の流路に排出する。

【0012】

電解質膜1の厚みが大きいものは保水能力が高く、電解質膜1の厚みが小さいものは保水能力が低い。たとえば、発電前に乾燥させた電解質膜1において、厚さ25 μm では単位電極面当たり約0.5 mg/cm^2 の保水が可能であり、一方、厚さ50 μm では単位電極面当たり1.0 mg/cm^2 の保水が可能である。ここで、保水能力の高い単位セルのア 50

イオノマーの量を多くしてもよい。アイオノマーの量を多くすることによって、より多くの水を電解質膜 1 に吸収させることが可能となる。

【0013】

また、保水能力の高い単位セルは、保水能力の低い単位セルと比較すると、同一の電流値で両単位セルの発電を行った場合、保水能力の高い単位セルを用いた単位セルのほうが長時間の発電が可能である。したがって、保水能力の高い単位セルを用いた単位セルは保水能力の低い単位セルを用いた単位セルより発熱性が高い。たとえば、電解質膜 1 のみに保水能力のあり、電流 100 mA/cm^2 で発電させた場合、厚さ $25\text{ }\mu\text{m}$ の電解質膜 1 においては約 1 分間、厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ の電解質膜 1 においては約 2 分間の発電が可能である。したがって、発電不能になるまでの発熱量は保水能力の低い単位セルでは、約 5 J/cm^2 であり、一方、保水能力の高い単位セルは、約 10 J/cm^2 である。したがって、保水能力の高い単位セルは保水能力の低い単位セルより発熱性が高い。

10

【0014】

本実施形態においては、厚さの異なる 2 種類の電解質膜 1 を用いることにより、保水能力の高い単位セルと保水能力の低い単位セルとを組み合わせ構成する燃料電池スタックについて図 2 を参照しながら説明する。

【0015】

A 領域 12 は保水能力の高い単位セルが保水能力の低い単位セルの 20% を占めるように組み合わせ構成され、B 領域 13 は保水能力の高い単位セルが保水能力の低い単位セルの 50% を占めるように組み合わせ構成され、C 領域 14 は 100% の保水能力の高い単位セルから構成される。この A 領域 12 を B 領域 13、C 領域 14 の順で挟持し燃料電池スタック 15 を構成する。

20

【0016】

エンドプレート 8 への放熱を防ぐため、この燃料電池スタック 15 を両側から断熱材 7 で挟持し、さらにエンドプレート 8 とボルト 9 で燃料電池スタック 15 と断熱材 7 を固定し挟持する。たとえばエンドプレート 8 にはボルト 9 で締め付けた圧力を電解質膜 1 の面内に均等に分配するようにたわみの小さいステンレス材料を用いた。

【0017】

燃料電池スタック 15 の入り口配管から供給された燃料ガスまたは酸化剤ガスを単位セル 11 に分配し、それぞれの燃料極、酸化剤極へ導入するマニホールド 10a、10b を備える。

30

【0018】

次に、燃料電池スタック 15 に燃料ガスおよび酸化剤ガスを供給して電力を供給する燃料電池システムについて図 3 を参照し説明する。

【0019】

燃料電池スタック 15 の発電反応を生じさせるため、燃料電池スタック 15 に燃料ガスを供給する燃料ガス供給通路 25 と酸化剤ガスを供給する酸化剤ガス供給通路 26 とを備え、燃料ガス供給通路 25 の上流に燃料ガスタンク 16 を設置し、圧力調整弁 18 を介し燃料電池スタック 15 に燃料ガスを供給する。そして、燃料電池スタック 15 へ供給された余剰な燃料ガスは燃料ガス排出通路 27 より排出される。一方、酸化剤ガス供給通路 26 の上流にコンプレッサ 17 を設置し、空気を圧縮し圧力調整弁 19 を介して燃料電池スタック 15 へ酸化剤ガスは供給される。そして、燃料電池スタック 15 において発電反応後、余剰な酸化剤ガスは酸化剤ガス排出通路 28 より排出される。

40

【0020】

燃料電池スタック 15 に接続している燃料ガス供給通路 25 と酸化剤ガス供給通路 26 に備えた圧力調整弁 18 と圧力調整弁 19 の下流で燃料電池スタック 15 の上流に圧力計 29 と圧力計 30 を備え、燃料電池スタック 15 へ供給する燃料ガスおよび酸化剤ガスの圧力を監視する。

【0021】

また、燃料電池スタック 15 の状態を常に監視するため燃料電池スタック 15 の電圧を

50

検出する電圧計 2 2 と燃料電池スタック 1 5 の保水能力の高い単位セルの温度と保水能力の低い単位セルの温度とを検出する温度センサ 2 3 を備える。また、外気の温度を測定するため温度計 2 4 を燃料電池スタック 1 5 の外部に備える。

【 0 0 2 2 】

また、発電反応時に燃料電池スタック 1 5 において、生成水は水蒸気として、燃料電池スタック 1 5 で消費されなかったガスとともに大気中へ排出されるが、燃料極側の燃料ガスは燃焼器において反応させ水蒸気になった後大気中に排出される。

【 0 0 2 3 】

上述した燃料電池システムを用いて電圧計 2 2 、温度センサ 2 3 より得られた検出結果を保水能力の低い電解質膜 1 を有するセルのみから構成された燃料電池スタック 1 5 を用いて発電を行ったときの結果を図 4 に、上述した保水能力の高い電解質膜 1 を有するセルと保水能力の低い電解質膜 1 を有するセルを組み合わせで構成した燃料電池スタック 1 5 を用いて発電を行ったときの結果を図 5 に示し以下説明する。

10

【 0 0 2 4 】

保水能力の低い単位セルのみから構成された燃料電池スタック 1 5 は、氷点下からの発電開始後所定の時間発電を行うが、単位セルの温度が氷点に達する前に、吸収しきれなくなった生成水が溜まり、凍結するので電圧が低下し発電が中止される。

【 0 0 2 5 】

一方、保水能力の高い単位セルと保水能力の低い単位セルから構成された燃料電池スタック 1 5 は、発電開始後、生成水の保水能力の高い単位セルは発電機能が維持され、温度が上昇し、単位セルの温度が氷点を越えたときから、単位セルの電圧も上昇する。それと同時に保水能力の低い単位セルにおいては、発電開始後単位セルの電圧は急激に低下するが、単位セルの温度は保水能力の高い単位セルの発熱により上昇する。そして、単位セルの温度が氷点を越えた点から保水能力の低い単位セルの電圧も上昇を開始しその後発電の継続が可能となる。

20

【 0 0 2 6 】

保水能力の低い単位セルのみから構成される単位セルでは、氷点下において発電を開始した際、発電により生成した水を保水するため、その生成水が凍結し触媒層が氷で覆われ触媒への燃料ガスおよび酸化剤ガスの供給が妨げられることによって、電圧の低下を招く。しかし、保水能力の高い単位セルから構成される単位セルは、吸収できる生成水の保水量が多いため発電できなくなるまでの時間が長い。したがって、発電による発熱時間が長くなり電圧が低下する前に、単位セルとその周りのセルを氷点以上に暖めることが可能となる。

30

【 0 0 2 7 】

本実施形態における効果について以下述べる。

【 0 0 2 8 】

保水能力の高い単位セルを積層方向に対し中央部付近に少なくとも 1 つ以上挿入することにより、氷点下における起動時に発電の開始を容易にし、燃料電池スタック 1 5 の全体を暖め、保水能力の高い単位セルの発熱によって保水能力の低い単位セルを暖めることによって、保水能力の低い単位セルが氷点下であったとしても解凍し発電を維持することが可能となる。

40

【 0 0 2 9 】

燃料電池スタック 1 5 の発電開始後、電圧計 2 2 と温度センサ 2 3 から検出した値から、燃料電池スタック 1 5 の両端に設置しているエンドプレート 8 より、燃料電池スタック 1 5 の発電反応により生成した熱が放出される。したがって、燃料電池スタック 1 5 の中央部では発電反応によって生成した熱の放熱量が比較的少ないため、エンドプレート 8 近辺の端セルより単位セルの温度が上昇しやすい。ゆえに、燃料電池スタック 1 5 を構成する単位セルを暖めるため、熱量がより多く必要な燃料電池スタック 1 5 の端部に保水能力の高い単位セルを構成することによって、氷点以上により少ない熱量であげることが可能である。

50

【 0 0 3 0 】

保水能力の高い単位セルを燃料電池スタック 1 5 に周期的に積層することによって、氷点下で発電をおこなったとき、保水能力の高い単位セルは保水能力の低い単位セルより長時間発電可能である。したがって、時間が経過するにつれて均等に燃料電池スタック 1 5 を暖めることが可能であり、燃料電池スタック 1 5 から安定した出力を維持し燃料電池スタック 1 5 の発電を継続することが可能となる。

【 0 0 3 1 】

単位セルの電解質膜 1 の厚さを大きくすることによって、氷点下起動時に生成した水が触媒層における凍結前に電解質膜 1 に生成水を吸収する容量が増すため、生成水の凍結を抑制することが可能となり、発電を維持することが可能となる。

10

【 0 0 3 2 】

電解質膜 1 のアイオノマー量が多いと、氷点下発電時に生成した水を吸収することが可能となるので触媒層 2 において水の凍結を抑制可能となり、燃料電池スタック 1 5 の発電継続が可能となる。

(第 2 実施形態)

第 1 実施形態と異なる点について以下に述べる。第 1 実施形態においては、保水能力を変化させるために、電解質膜 1 の厚さを変化させたが、本実施形態においては、要求される保水能力に応じて触媒層 2 の厚さを変化させる。

【 0 0 3 3 】

電解質膜 1 に塗布した触媒層の厚さはカーボン層 3 への白金担持率を低くし、白金の量を維持しつつカーボンの量を増やすことによって、触媒層 2 のカーボンと白金、アイオノマーと空孔との総体積が増加するため、触媒層 2 の厚さが増える。ここで、空孔率を上げるとき電解質膜 1 に触媒層 2 をホットプレスするときの圧力を変化させてもよいし、カーボン繊維を添加してもよい。

20

【 0 0 3 4 】

また、計算値より発電前に空孔から水を除去した厚さ 1 0 μ m の触媒層 2 では、厚さ 1 5 μ m の触媒層の 1 . 5 倍水を吸収可能であり、さらに触媒層 2 の厚さを 1 . 5 倍にすることによって、発電時間も 1 . 5 倍となる。したがって、本実施形態では、保水能力の高低に変化応じて、単位セルの触媒層 2 の厚さを変化させる。

【 0 0 3 5 】

次に、本実施形態における燃料電池システムの作用および効果について述べる。

30

【 0 0 3 6 】

第 1 実施形態における保水能力の高い単位セルは触媒層の厚さが大きい単位セルとする。

【 0 0 3 7 】

燃料電池スタック 1 5 の積層方向中央部における、全セルに対して 1 0 % のみ保水能力の高い単位セルとし他の単位セルは保水能力の低い単位セルから構成した。

【 0 0 3 8 】

したがって、A 領域の中央部で発電時間が長くなるため、中央部で発電し続けて生じた熱が燃料電池スタック 1 5 全体に伝わり発電反応の維持を可能とする。

40

【 0 0 3 9 】

触媒層 2 を厚くすることによって氷点下で燃料電池スタック 1 5 を発電させたとき、触媒層 2 の厚さが大きい単位セルにおいて生成水が保水できる空孔の相対的な体積が多くなる。したがって、発電までの時間を長く維持できるため、氷点下の燃料電池スタック 1 5 の発電が可能となる。

【 0 0 4 0 】

触媒層 2 の空孔率が大きいと、氷点下の発電において、生成した水が触媒層 2 にたまって凍結する際、水が保水できる空孔の体積が多くなるので、氷点下での燃料電池スタック 1 5 の発電が可能となる。

(第 3 実施形態)

50

本実施形態では、保水能力の高い単位セルにおいて、電解質膜 1、触媒層 2、またはガス拡散層 4 に吸収剤を混入する。したがって、電解質膜 1 の劣化を引き起こすことなく吸水機能を高める。たとえば、吸収剤としては、シリカゲル、合成ゼオライト、アルミナゲル、ジコニアゲル、イットリアゲル、酸化スズ、酸化タングステンからなる群から選択される吸湿性無機多孔質性樹脂、あるいは、架橋ポリクリロニトリル系、デンブナーアクリル酸塩グラフト重合架橋物、ポパール系、ポリアクリロニトリル系、カルボキシメチルセルロース系の高分子樹脂のうち少なくとも一つを使用する。

【0041】

また、吸収剤は電解質膜 1 の重量に対し 0.01 ~ 30 % であることが好ましい。0.01 % より小さいと吸収剤を添加する効果が期待できず、30 % を超えると、電解質膜 1 の導電率の低下が顕著となる。

【0042】

本実施形態における効果を以下に述べる。

【0043】

吸収剤を触媒層 2 に混入することにより、氷点下の発電時において生成した水を吸収する能力が上がるので触媒層に水がたまり凍結することを抑制できる。そして、氷点下での燃料電池スタック 15 の発電が可能となる。

【0044】

本実施形態では、保水能力の高い単位セルと保水能力の低い単位セルを交互に組み合わせて積層する。ただし、A領域、B領域、C領域における保水能力の高い単位セルの保水力を順に上げていく。たとえば、A領域については、電解質膜 1 の厚さ 50 μm 、触媒層 2 の厚さ 10 μm 、触媒層 2 の空孔率 50 % と構成して単位電極面積あたり約 1.5 mg / cm^2 、B領域については、電解質膜 1 の厚さ 50 μm 、触媒層 2 の厚さ 15 μm 、触媒層 2 の空孔率 50 % と構成して単位電極面積あたり約 1.75 mg / cm^2 、C領域については、電解質膜 1 の厚さ 50 μm 、触媒層 2 の厚さ 15 μm 、触媒層 2 の空孔率 75 % と構成して単位電極面積あたり約 2.0 mg / cm^2 である。ここで、電解質膜 1 の厚さのみ変化させてもよいし、触媒層 2 の厚さを変化させてもよい。

【0045】

本実施形態の効果について以下に述べる。

【0046】

燃料電池スタック 15 の発電を行うとすべての単位セルが同様の発電を行ったとき、エンドプレート 8 からの放熱の影響によってスタック積層方向の温度分布として、燃料電池スタック 15 の中央部の温度が端部の温度よりも高くなる。したがって、エンドプレートに近いほど温度が氷点以上に上昇する時間が長くなるので、保水能力の高い単位セルをより多くの発熱量を必要とする燃料電池スタック 15 の端部に設置することによって、氷点下での燃料電池スタック 15 の発電が可能となる。

【0047】

本発明は、上記した実施形態に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載した発明の技術的思想の範囲内で当業者がなしうるさまざまな改良、変更が含まれることは明白である。

【図面の簡単な説明】

【0048】

【図 1】燃料電池スタックの構成を示した図である。

【図 2】燃料電池スタック内の領域を示した図である。

【図 3】燃料電池システムの構成を示した図である。

【図 4】保水能力の低い単位セルにおける電流、電圧、スタック温度と時間との関係を示す特性図である。

【図 5】保水能力の高い単位セルと保水能力の低い単位セルのそれぞれにおける電流、電圧、スタック温度と時間との関係を示す特性図である。

【符号の説明】

10

20

30

40

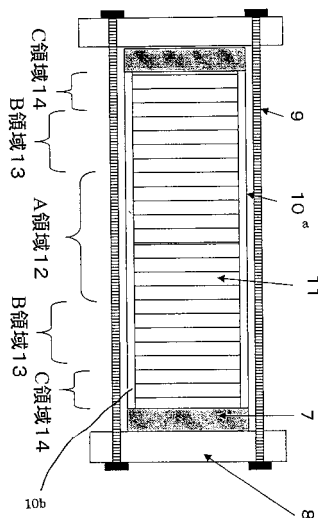
50

【 0 0 4 9 】

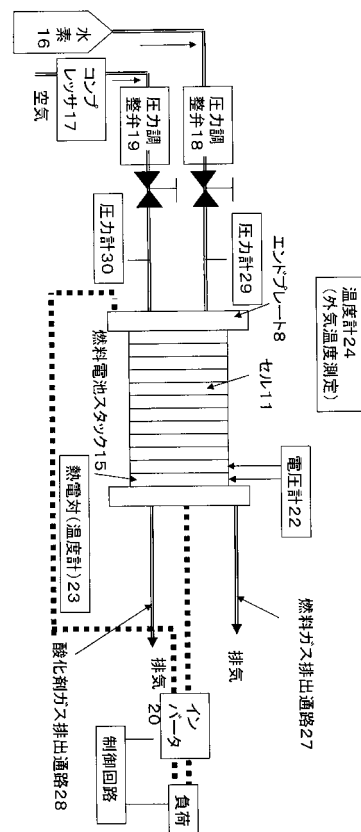
- 1 電解質膜
- 2 反応触媒層
- 3 カーボン層
- 4 ガス拡散層
- 7 断熱材
- 8 エンドプレート
- 1 2 A領域
- 1 3 B領域
- 1 4 C領域
- 1 5 燃料電池スタック

10

【 図 2 】

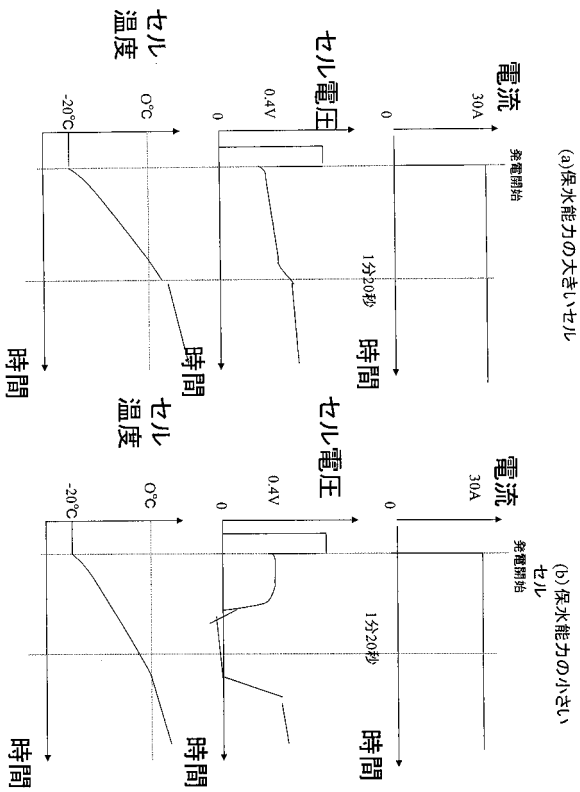


【 図 3 】



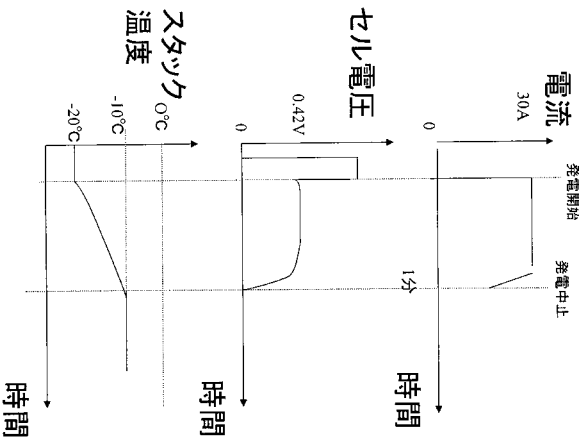
(9)

【図 5】

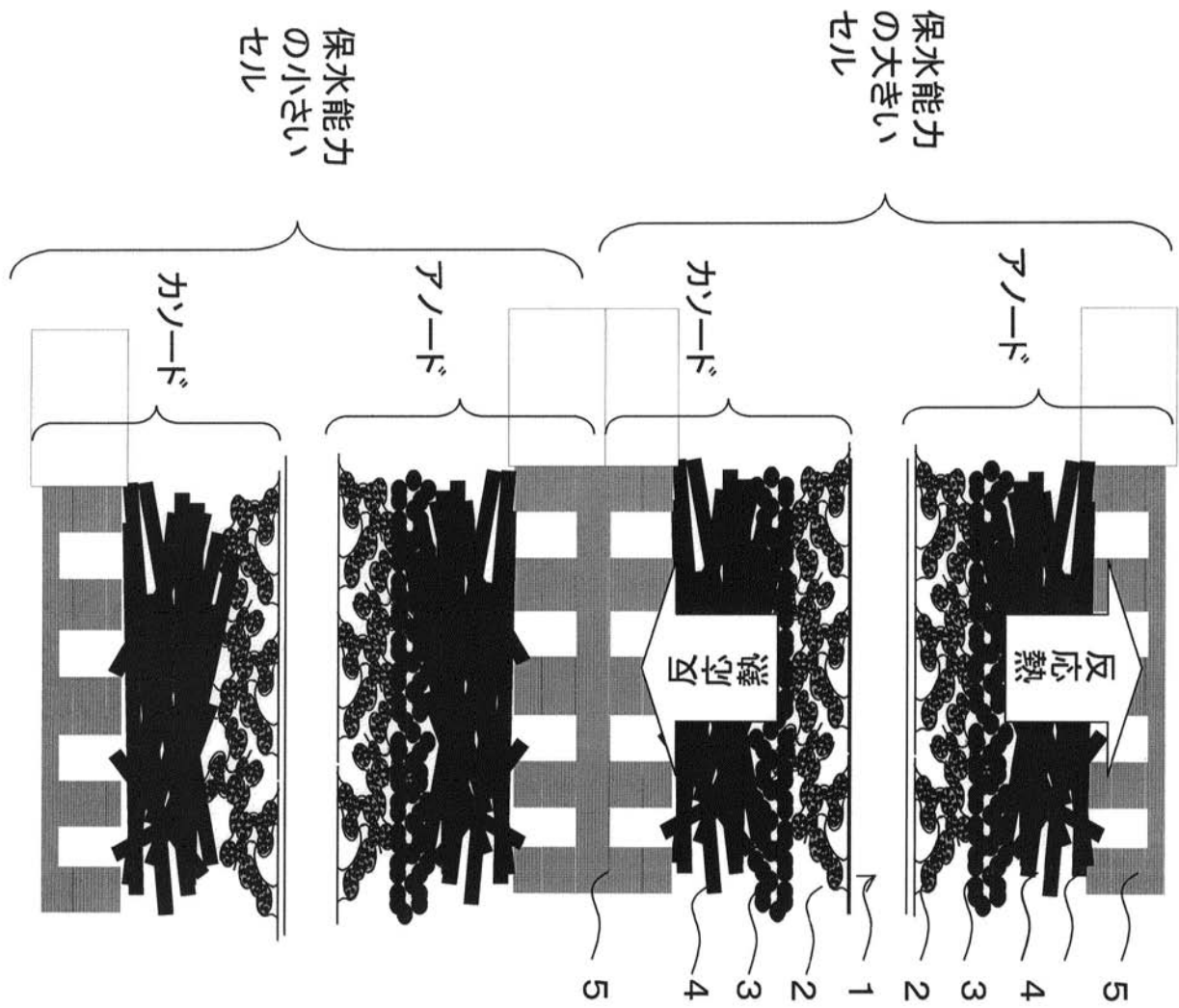


従来

【図 4】



【図 1】



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 8/24	E
	H 0 1 M 8/10	

(72)発明者 高橋 真一

神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社内

F ターム(参考) 5H018 AA06 AS01 BB01 BB03 DD08 EE03 EE05 EE11 EE12 EE17
HH03 HH04
5H026 AA06 BB08 CC03 CC10 CX04 EE11 EE18 HH03 HH04 HH05
5H027 AA06 KK31 MM02