

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4691914号
(P4691914)

(45) 発行日 平成23年6月1日(2011.6.1)

(24) 登録日 平成23年3月4日(2011.3.4)

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

請求項の数 8 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2004-182784 (P2004-182784)	(73) 特許権者	000003997
(22) 出願日	平成16年6月21日(2004.6.21)		日産自動車株式会社
(65) 公開番号	特開2006-4879 (P2006-4879A)		神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地
(43) 公開日	平成18年1月5日(2006.1.5)	(74) 代理人	100083806
審査請求日	平成19年5月28日(2007.5.28)		弁理士 三好 秀和
		(74) 代理人	100100712
			弁理士 岩▲崎▼ 幸邦
		(74) 代理人	100100929
			弁理士 川又 澄雄
		(74) 代理人	100095500
			弁理士 伊藤 正和
		(74) 代理人	100101247
			弁理士 高橋 俊一
		(74) 代理人	100098327
			弁理士 高松 俊雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガス拡散電極及び固体高分子電解質型燃料電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

固体高分子電解質型燃料電池に適用されるカソード側のガス拡散電極であって、
電極触媒層と、

前記電極触媒層上に配置され、撥水性の異なる材料から形成された第1の微多孔質層及び第2の微多孔質層からなり、前記電極触媒層側に配置された第2の微多孔質層を前記第1の微多孔質層よりも撥水性を高めた構成とした微多孔質層と、

前記微多孔質層上に配置され、カーボン繊維から形成された酸化剤ガス拡散基材と、
を備え、

前記微多孔質層に存在する空孔の空孔径は、20nm～200nmであり、かつ、前記酸化剤ガス拡散基材の空孔径よりも小さいことを特徴とするガス拡散電極。

10

【請求項 2】

前記微多孔質層は、カーボン粒子と撥水性樹脂とを含む材料から形成され、前記第2の微多孔質層に含まれる撥水性樹脂の含有率は、20重量%～50重量%であり、前記第1の微多孔質層に含まれる撥水性樹脂の含有率は、5重量%～20重量%であることを特徴とする請求項1に記載のガス拡散電極。

【請求項 3】

前記微多孔質層は、カーボン粒子と撥水性樹脂とを含む材料から形成され、前記第2の微多孔質層は疎水性カーボン粒子を含む材料から形成されると共に、前記第1の微多孔質層は親水性カーボン粒子を含む材料から形成されることを特徴とする請求項1に記載のガ

20

ス拡散電極。

【請求項 4】

前記疎水性カーボン粒子の比表面積は、 $200\text{m}^2/\text{g}$ 以下であり、親水性カーボン粒子の比表面積は、 $200\text{m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とする請求項 3 に記載のガス拡散電極。

【請求項 5】

前記撥水性樹脂は、ポリテトラフルオロエチレン又はテトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体のフッ素系樹脂であることを特徴とする請求項 2 又は 3 に記載のガス拡散電極。

【請求項 6】

固体高分子電解質型燃料電池に適用されるカソード側のガス拡散電極であって、
電極触媒層と、

前記電極触媒層上に配置され、撥水性の異なる材料から形成された第 1 の微多孔質層及び第 2 の微多孔質層からなり、前記電極触媒層側に配置された第 2 の微多孔質層を前記第 1 の微多孔質層よりも撥水性を高めた構成とした微多孔質層と、

前記微多孔質層上に配置され、カーボン繊維から形成された酸化剤ガス拡散基材と、
を備え、

前記微多孔質層は、カーボン粒子と撥水性樹脂とを含む材料から形成され、前記第 2 の微多孔質層に含まれる撥水性樹脂の含有率は、20重量%～50重量%であり、前記第 1 の微多孔質層に含まれる撥水性樹脂の含有率は、5重量%～20重量%であることを特徴とする
ガス拡散電極。

【請求項 7】

固体高分子電解質型燃料電池に適用されるカソード側のガス拡散電極であって、
電極触媒層と、

前記電極触媒層上に配置され、撥水性の異なる材料から形成された第 1 の微多孔質層及び第 2 の微多孔質層からなり、前記電極触媒層側に配置された第 2 の微多孔質層を前記第 1 の微多孔質層よりも撥水性を高めた構成とした微多孔質層と、

前記微多孔質層上に配置され、カーボン繊維から形成された酸化剤ガス拡散基材と、
を備え、

前記微多孔質層は、カーボン粒子と撥水性樹脂とを含む材料から形成され、前記第 2 の微多孔質層は疎水性カーボン粒子を含む材料から形成されると共に、前記第 1 の微多孔質層は親水性カーボン粒子を含む材料から形成されることを特徴とするガス拡散電極。

【請求項 8】

固体高分子電解質膜と、

前記固体高分子電解質膜上に配置される、請求項 1 乃至 7 のいずれか一項に記載のガス拡散電極と、

を備えることを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、例えば、自動車搭載用の燃料電池として適用される固体高分子電解質型燃料電池及び固体高分子電解質型燃料電池のカソード側に適用されるガス拡散電極に関する。

【背景技術】

【0002】

燃料電池は、熱エネルギーや機械エネルギーを経由することなく燃料の有する化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換する装置であるため、燃料電池の発電効率は高く、次世代の発電装置として燃料電池の開発及び実用化に大きな期待が寄せられている。例えば、自動車搭載用の燃料電池として、イオン交換膜を用いた固体高分子電解質型燃料電池が注目されている。以下、固体高分子電解質型燃料電池の基本的な構成及び動作を説明する。

【0003】

固体高分子電解質型燃料電池は、発電の基本単位である単位セル（単セル）を複数個積

10

20

30

40

50

層して構成される。単位セルは、固体高分子電解質膜の両面側にアノード側ガス拡散電極及びカソード側ガス拡散電極を挟持した膜電極接合体（MEA）を有しており、アノード側及びカソード側の各電極の外側に、ガス流路と冷却水流路とを備えたアノード側セパレータ及びカソード側セパレータを配置している。アノード側ガス拡散電極は、固体高分子電解質膜から外側に向かい電極触媒層と燃料ガス拡散層とを形成し、カソード側ガス拡散電極も同様に、固体高分子電解質膜から外側に向かい電極触媒層と酸化剤ガス拡散層とを形成している。

【 0 0 0 4 】

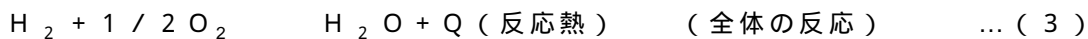
上記構成の固体高分子電解質型燃料電池では、まず、アノードに水素を含む燃料ガスを供給し、カソードに酸素を含む酸化ガスを各々供給すると、アノード側ガス拡散電極及びカソード側ガス拡散電極において、以下に示す式（１）及び式（２）の反応が起こる。

【 0 0 0 5 】



燃料電池全体として、式（３）に示す反応により起電力が生じ、外部負荷に対して電気的工作がなされる。

【 0 0 0 6 】



式（１）に示すように、アノード側ガス拡散電極ではプロトン（水素イオン）が発生し、発生したプロトン（水素イオン）は、固体高分子電解質膜中のプロトン交換基を伝導してカソード側ガス拡散電極に移動する。固体高分子電解質膜中のプロトン交換基は、飽和に含水させると比抵抗が小さくなり、プロトン導電性電解質として機能する。このため、固体高分子電解質膜を含水した状態に維持するため、通常、加湿装置等を用いて加湿した反応ガスを単位セルに供給している。予め加湿した反応ガスを単位セルに供給することにより、固体高分子電解質膜からの水の蒸発を抑制し、固体高分子電解質膜の乾燥を防止している。

【 0 0 0 7 】

また、式（２）に示すように、固体高分子電解質型燃料電池では、発電に際してカソード側ガス拡散電極中の電極触媒層において酸化反応と同時に水が生成する。生成した水（生成水）は、酸化剤ガスの流れとともに単位セル内で下流側に送られる。この結果、固体高分子電解質膜を加湿するため、酸化剤ガス中に含まれる水だけでなく発電反応に伴い生成した水も加わり、単位セル内下流部に滞留する水分が多くなる傾向があり、過飽和となり液滴が生じ、酸化剤ガスの流通（拡散）が妨げられる恐れを有していた。このため、供給する酸化剤ガスの加湿量を減らし、単位セル内下流に滞留する水分量を減らす方法もあるが、発電効率を高めて酸化剤ガスの利用率を高くすると電極触媒層での生成水が多量に生じ、過飽和となり液滴が生じる恐れがあった。そこで、カソードガス拡散電極では、発電反応で生成した生成水を速やかに電極触媒層から排水する機能が必要であり、また、ガス拡散層においても、生成水を速やかにガス流路に排出する機能（排水性）が要求される。

【 0 0 0 8 】

上記単セルを構成する各電極は、ガス拡散性と伝導性とを備えた多孔質の炭素材料、具体的には、炭素繊維から構成したカーボנקロス、カーボンフェルト又はカーボンペーパー等によりガス拡散層を形成し、集電体として使用している。このような材料からガス拡散層を形成することにより、各電極に継続して燃料ガス及び酸化ガスが供給され、電池反応が連続して進行して発電が安定化する。

【 0 0 0 9 】

また、水の滞留（フラッディング）を抑制するため、例えば、ガス拡散層として、多孔質基材であるカーボンペーパーやカーボנקロスを、ポリテトラフルオロエチレン（以下、「PTFE」と略す）又はテトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体（以下、「FEP」と略す。）の分散液に含浸した後、乾燥して製造したものが開示されて

いる。しかし、本方法で製造したガス拡散層は、その内部において液滴を排水する効果が得られるが、電極触媒層において生成した生成水を完全に排水することは難しかった。

【0010】

また、アノード側電極触媒層及びカソード側電極触媒層と、燃料ガス拡散層及び酸化剤ガス拡散層との各層の間に、燃料ガス微多孔質層及び酸化剤ガス微多孔質層を形成した固体高分子電解質型燃料電池も開示されている（例えば、特許文献1参照）。この固体高分子電解質型燃料電池では、燃料ガス拡散層及び酸化剤ガス拡散層とは気孔率の異なる少なくとも一層からなる微多孔質層を形成し、燃料ガス及び酸化剤ガスをアノード側ガス拡散電極及びカソード側ガス拡散電極に移動し易くし、あるいは電極反応の際にカソード側ガス拡散電極で生成する水を酸化剤ガス流通溝に排出し易くし、高電流密度域における起電力を向上させたものである。しかし、このような構成の固体高分子電解質型燃料電池では、各電極触媒層において保湿性を確保することができなかった。

10

【0011】

そこで、保湿性を確保して低加湿条件下においても運転可能な燃料電池として、例えば、酸化剤ガス拡散層の多孔質基材上にイオン交換樹脂を備える被覆層（親水層）を形成した燃料電池が開示されている（例えば、特許文献2参照）しかし、本燃料電池では、高電流密度下において排水性が低下してしまう恐れがあった。

【0012】

また、カーボン繊維等の基材に親水性処理を施して得られた親水性基材の両面側に、撥水カーボン層を形成した燃料電池が開示されている（例えば、特許文献3参照）。この燃料電池によれば、排水性と電解質層及び電極触媒層への給水性とを両立させて、ガス透過性（拡散性）を向上することができる。しかし、この燃料電池では、親水性基材の両面側にカーボン層を形成したため、親水性基材の片側のみにカーボン層を形成した場合に比べ、ガス流路からガス拡散層の多孔質基材へのガス拡散性が悪化する恐れを有していた。

20

【0013】

そこで、ガス拡散層を多層化して、ガス拡散層の性質を連続的又は段階的に傾斜させて排水性を高めた各燃料電池が開示されている。

【0014】

例えば、触媒担持カーボン粉末及び高分子電解質を含む触媒層と、触媒層を支持して炭素材料から成る多孔質基材と、多孔質基材に付与される撥水剤と、を含むガス拡散電極を構成し、触媒層と接する側から逆側に向かい多孔質基材中の撥水剤の量を連続的に変化させた燃料電池が開示されている（例えば、特許文献4参照）。本燃料電池では、ガス拡散電極内のフラッディング及びフラッディングに起因するガス透過性（ガス拡散性）の低下を抑制することができる。

30

【0015】

また、カソード電極において、電解質膜側から電極触媒層とガス拡散層とを有し、ガス拡散層の電極触媒層側の表面に撥水材料を含んだ生成水調整層（撥水層）を有する構造とした燃料電池も開示されている（例えば、特許文献5参照）。そして、生成水調整層の電極触媒層側表面における水膜の形成を防止するため、生成水調整層と電極触媒層との間に、撥水性材料及び親水性材料から形成される中間層を形成し、生成水調整層から電極触媒層に向かって中間層の撥水性材料の濃度を低くして傾斜をつけた燃料電池も開示されている。

40

【特許文献1】米国特許5620807号公報

【特許文献2】特開2001-93533号公報

【特許文献3】特開平9-245800号公報

【特許文献4】特開2003-109604号公報

【特許文献5】特開2003-59498号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

50

しかしながら、特許文献4に記載の技術では、微多孔質を有するものより生成水の排水性が悪いため、低加湿条件下での保湿性が十分ではなかった。

【0017】

また、特許文献5に記載の技術では、電極触媒層に近接する中間層が、生成水調整層よりも撥水性が低いため、撥水性により電極触媒層からガス拡散層に向けて生成水が排出される機能が十分に働かなかった。このため、自動車用燃料電池のように、高加湿条件かつ高電流密度（例えば、電流密度 1 A/cm^2 以上）条件下で発電を行う場合には、生成水の排出性が十分ではないという恐れがあった。

【0018】

特に、自動車のような移動体用の動力源に燃料電池を用いる場合には、アノードとカソードの各ガス拡散電極に供給する燃料ガスおよび酸化ガスの加湿用にオンボード加湿装置を設置する必要があり、加湿用電力消費を抑制して燃費向上を図るために、低加湿で運転することが求められている。

【0019】

そこで、低加湿で運転するために供給する酸化剤ガスの加湿量を減らす方法もあるが、酸化剤ガスの加湿量を減らしすぎた場合には、固体高分子電解質膜が乾燥気味となり、発電性能が低下し、固体高分子電解質膜が劣化する恐れがある。このため、低加湿条件下においても固体高分子電解質膜の乾燥を防止するため、固体高分子電解質膜部分の保湿性を高めることが要求されている。

【課題を解決するための手段】

【0020】

本発明は、上記課題を解決するためになされたものであり、すなわち、本発明は、固体高分子電解質型燃料電池に適用されるカソード側のガス拡散電極であって、電極触媒層と、電極触媒層上に配置され、撥水性の異なる材料から形成された第1の微多孔質層及び第2の微多孔質層からなり、電極触媒層側に配置された第2の微多孔質層を第1の微多孔質層よりも撥水性を高めた構成とした微多孔質層と、微多孔質層上に配置され、カーボン繊維から形成された酸化剤ガス拡散基材と、を備え、微多孔質層に存在する空孔の空孔径は、20nm～200nmであり、かつ、酸化剤ガス拡散基材の空孔径よりも小さいことを要旨とする。

さらに、本発明のガス拡散電極は、上記電極触媒層と、上記微多孔質層と、上記酸化剤ガス拡散基材と、を備え、上記微多孔質層は、カーボン粒子と撥水性樹脂とを含む材料から形成され、上記第2の微多孔質層に含まれる撥水性樹脂の含有率は、20重量％～50重量％であり、上記第1の微多孔質層に含まれる撥水性樹脂の含有率は、5重量％～20重量％であることを要旨とする。

また、本発明のガス拡散電極は、上記電極触媒層と、上記微多孔質層と、上記酸化剤ガス拡散基材と、を備え、上記微多孔質層は、カーボン粒子と撥水性樹脂とを含む材料から形成され、上記第2の微多孔質層は疎水性カーボン粒子を含む材料から形成されると共に、上記第1の微多孔質層は親水性カーボン粒子を含む材料から形成されることを要旨とする。

【0021】

本発明の固体高分子電解質型燃料電池は、固体高分子電解質膜と、固体高分子電解質膜上に配置される上記ガス拡散電極と、を備えることを要旨とする。

【発明の効果】

【0022】

本発明のガス拡散電極によれば、電極触媒層からガス拡散層への生成水の排水性、電極触媒層の保湿性及びガス拡散性を向上させて、安定した発電特性を得ることができる。

【0023】

本発明の固体高分子電解質型燃料電池によれば、低加湿・高加湿及び低電流密度・高電流密度の運転条件下においても、生成水の排出性、電極触媒層の保湿性及びガス拡散性が良好であるため、広範囲の湿度領域及び電流密度領域の運転条件下においても安定した発

10

20

30

40

50

電特性を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0024】

以下、本発明の実施の形態に係る固体高分子電解質型燃料電池及び固体高分子電解質型燃料電池に適用されるカソード側のガス拡散電極について、図1から図6までを用いて説明する。

【0025】

図1は、本発明の実施の形態に係る固体高分子電解質型燃料電池の単セルの構成を示す断面図である。図1に示すように、単セル1は、固体高分子膜2の両面側に、アノード側ガス拡散電極3及びカソード側ガス拡散電極4を配置し、さらに、各ガス拡散電極3, 4

10

【0026】

アノード側ガス拡散電極3は、アノード側セパレータ5の側から、順次、燃料ガス拡散層基材7、微多孔質層8及び電極触媒層9を各々配置している。逆側のカソード側ガス拡散電極4も同様に、カソード側セパレータ6の側から、順次、酸化剤ガス拡散層基材10、第1の微多孔質層11、第2の微多孔質層12及び電極触媒層13を各々配置している。さらに、アノード側セパレータ5及びカソード側セパレータ6には、燃料ガス拡散層基材7及び酸化剤ガス拡散層基材10の配置位置側に、燃料ガス流路14及び酸化剤ガス流路15を形成し、水素を含む燃料ガスをアノードに供給すると共に、酸素を含む酸化ガスをカソードに供給している。

20

【0027】

上記構成の単セル1において、カソード側ガス拡散電極4内の第1の微多孔質層11及び第2の微多孔質層12は、各々撥水性の異なる微多孔質カーボン層から構成されている。電極触媒層13側に配置した第2の微多孔質層12に撥水性を付与し、酸化剤ガス拡散層基材10側に配置した第1の微多孔質層11よりも電極触媒層13側における第2の微多孔質層12の撥水性を高くしている。このように電極触媒層13側に配置した第2の微多孔質層12の撥水性を高めることにより、電極触媒層に生じた生成水はセパレータ側に流出することなく押し戻されて、電極触媒層と固体高分子膜との乾燥を抑制することができる。一方、ガス拡散層側の微多孔質カーボン層は、電極触媒層側の微多孔質カーボン層よりも撥水性が低いため、微多孔質層内に入り込んだ生成水は、微多孔質層の撥水性により

30

【0028】

酸化剤ガス拡散層基材10は、例えば、カーボン繊維からなるクロス、カーボンペーパー、不織布等から形成された多孔質基材とすることが好ましい。

上記微多孔質層に存在する空孔の空孔径は、カーボン繊維から構成される多孔質基材よりも小さくすることが好ましい。微多孔質層の空孔径を変えることにより、多孔質基材を構成するカーボン繊維の処理が撥水处理又は親水处理であるか、又は使用したカーボン繊維が親水性又は撥水性であるかにかかわらず、容易に生成水を微多孔質層から多孔質基材に排出することができる。

【0029】

40

上記微多孔質層11, 12の空孔径は、20nm~200nmの範囲とすることが好ましく、30nm~150nmの範囲とすることがより好ましい。微多孔質層11, 12の空孔径が、20nm未満になると電極触媒層で生成した生成水の排水性が全体にさがってしまうために、第1の微多孔質層の排水性と第2の微多孔質層の排水性との差が小さくなり、微多孔質層11, 12の空孔径が、200nmを超えると微多孔質層による電極触媒層の保湿性維持の効果が低くなるからである。従って、微多孔質層11, 12の空孔径を本範囲に規定することにより、電極触媒層13で発生して微多孔質層11, 12の空孔に入り込んだ余剰の生成水を、毛細管現象により速やかに電極触媒層13から排出することができ、固体高分子電解質膜の乾燥を抑制することができる。

【0030】

50

上記微多孔質層 1 1, 1 2 は、カーボンブラックからなる親水性のカーボン粒子と撥水性樹脂材料とを含む材料から構成され、第 1 の微多孔質層 1 1 に含まれる撥水性樹脂材料の含有率を 5 重量% ~ 20 重量% とし、第 2 の微多孔質層 1 2 に含まれる撥水性樹脂材料の含有率を 20 重量% ~ 50 重量% とすることが好ましい。このように第 1 の微多孔質層 1 1 及び第 2 の微多孔質層 1 2 における撥水性樹脂材料の含有率を変えることにより、各微多孔質層 1 1, 1 2 の撥水性を制御することができる。また、同一種類のカーボン粒子を用いて撥水性を制御したため、各微多孔質層 1 1, 1 2 に用いられているカーボン粒子のどちらかが選択的に腐食することは無くなり、耐久性を高めることができる。

【0031】

上記微多孔質層 1 1, 1 2 に含まれる撥水性樹脂材料は、例えば、フッ素系樹脂材料とすることが好ましく、さらに具体的には、ポリテトラフルオロエチレン又はテトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体とすることが好ましい。このようなフッ素系樹脂を使用することにより、微多孔質層 1 1, 1 2 の耐久性を高めることができる。

【0032】

また、上記微多孔質層 1 1, 1 2 は、比表面積の異なるカーボンブラックからなるカーボン粒子とフッ素系樹脂等の撥水性樹脂材料とを含む材料から構成し、電極触媒層 1 3 側の第 2 の微多孔質層 1 2 は、比表面積の小さい疎水性カーボン粒子を含む材料から形成し、酸化剤ガス拡散層基材 1 0 側の第 1 の微多孔質層 1 1 は、比表面積の大きい親水性カーボン粒子を含む材料から形成することもできる。このように疎水性カーボン粒子を含む材料から電極触媒層 1 3 側の第 2 の微多孔質層 1 2 を形成したため、第 2 の微多孔質層 1 2 中における撥水性樹脂組成物の含有量を極力減らし、微多孔質層 1 1, 1 2 のクリープ及び機械的変形等の耐久性に与える影響をも減らすことができる。また、親水性カーボン粒子を含む材料から酸化剤ガス拡散層基材 1 0 側に第 1 の微多孔質層 1 1 を形成したため、親水性カーボン粒子表面に水分を保持することができ、この結果、低加湿及び低電流密度の運転条件下であっても、電極触媒層及び固体高分子膜の湿度を高く維持して、乾燥を防ぐことができる。

【0033】

さらに、上記微多孔質層を形成するカーボン粒子としては、例えば、疎水性のカーボン粒子の比表面積が $200\text{m}^2/\text{g}$ 以下、親水性のカーボン粒子の比表面積が $200\text{m}^2/\text{g}$ 以上とすることが好ましい。

【0034】

固体高分子電解質膜の片側のカソード側にのみ第 1 の微多孔質層と第 2 の微多孔質層との微多孔質層を形成した上記構成のガス拡散電極の構成とすることにより、微多孔質層に撥水性と保水性を付与することができ、広範囲の湿度領域及び電流密度領域の運転条件においてもフラッドイングや固体高分子膜のドライアウトを防止できるため、安定した発電性能を得ることができる。

【0035】

以下、実施例及び比較例を用いて、具体的に説明する。

【0036】

実施例 1 (図 2)

[CCMの作製]

高分子電解質膜として米国デュボン社製 Nafion111 膜を用いて、高分子電解質膜の両面側に各触媒層を形成した。触媒層を形成する触媒としては、担持量 50% の Pt 担持カーボン触媒 (TEC10E50E) を用いた。

【0037】

Aldrich 社製の 5% Nafion 溶液、超純水、IPA および Pt 担持カーボン触媒を所定量混合した後、回転式ホモジナイザを用いて攪拌混合し、触媒インクを調整した。なお、触媒インクは、アイオノマー/カーボンの重量比が、1.1 : 1.0 となるように秤量して混合した。

【0038】

次に、スクリーン印刷法を用いて、2枚のシート状のPTFEの片面側に、調整した触媒インクをPt担持量 $0.4\text{mg}/\text{cm}^2$ となるように印刷し、ホットプレス操作（ 150°C 、 $20\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、5分間）によりNafion膜の両側に転写して、CCM（Catalyst coated membrane）を作製した。

【0039】

[カーボンペーパーの撥水处理]

純水で希釈して所定の濃度としたダイキン工業（株）社製のPTFE系分散液（ネオフロン）に、東レ（株）社製のカーボンペーパーTPG-H-090を浸漬し、その後、乾燥した。

【0040】

[微多孔質層の作製]

まず、PTFEの割合が20%となるように、ダイキン工業（株）社製のPTFE系分散液（ネオフロン）と、電気化学工業（株）社製のカーボンブラック（アセチレンブラック：デンカブラックAB-6（比表面積 $68\text{m}^2/\text{g}$ ））粒子とを、湿式で分散混合してスラリーを作製した。次に、PTFEの割合が20%となるように、ダイキン工業（株）社製のPTFE系分散液（ネオフロン）と、Cabot社製のカーボンブラック（Vulcan XC-72R（比表面積 $254\text{m}^2/\text{g}$ ））粒子とを、湿式で分散混合してスラリーを作製した。

【0041】

その後、表面が平滑な濾紙上に、デンカブラックOAB100 + PTFE 20%の溶液を塗布し、吸引脱水した後、その上にVulcan XC-72R + PTFE20%の溶液を塗布し、再度吸引脱水した。

【0042】

さらに、作製した撥水处理済カーボンペーパーの上にホットプレス操作により転写し、室温で乾燥させた後、 340°C で15分間熱処理してMEAを作製した。

【0043】

実施例2（図3）

実施例2では、微多孔質層の作製方法を変えた。具体的には、まず、PTFEの割合が20%となるように、ダイキン工業製PTFE系分散液を電気化学工業（株）社製カーボンブラック（アセチレンブラック：デンカブラックOAB100）粒子と分散混合したスラリーを作製した。次に、PTFEの割合が20%となるように、ダイキン工業（株）社製のPTFE系分散液をケッチェンブラックインターナショナル社製のカーボンブラック（ケッチェンブラックEC（比表面積 $800\text{m}^2/\text{g}$ ））粒子と分散混合したスラリーを作製した。

【0044】

その後、表面が平滑な濾紙上に、デンカブラックOAB100 + PTFE20%の溶液を塗布し、吸引脱水した後、その上に、ケッチェンブラックEC + PTFE20%の溶液を塗布し、再度吸引脱水した。

【0045】

さらに、実施例1と同様の方法を用いて作製した撥水处理済のカーボンペーパー上にホットプレス操作により転写し、室温で乾燥させた後、 340°C で15分間熱処理して、MEAを作製した。

【0046】

実施例3（図4）

実施例3では、微多孔質層の作製方法を変えた。具体的には、まず、PTFEの割合が20%となるように、ダイキン工業（株）社製のPTFE系分散液をCabot社製カーボンブラック（Vulcan XC-72R）粒子と湿式で分散混合したスラリーを作製した。次に、PTFEの割合が40%となるように、ダイキン工業（株）社製のPTFE系分散液をCabot社製カーボンブラック（Vulcan XC-72R）粒子と湿式で分散混合したスラリーを作製した。

【0047】

その後、表面が平滑な濾紙上に、PTFEの割合が40%の溶液を塗布し吸引脱水した後、その上に、PTFEの割合が20%の溶液を塗布し、再度吸引脱水した。その後、実施例1と同様の方法を用いて作製した撥水处理済のカーボンペーパーの上にホットプレス操作により転写

10

20

30

40

50

し、室温で乾燥させた後、340℃で15分間熱処理してMEAを作製した。

【0048】

実施例4（図5）

実施例4では、微多孔質層の作製方法を変えた。具体的には、まず、PTFEの割合が20%となるように、ダイキン工業（株）社製のPTFE系分散液をCabot社製カーボンブラック（Vulcan XC-72R）粒子と分散混合したスラリーを作製した。次に、PTFEの割合が20%となるように、ダイキン工業（株）社製のPTFE系分散液をケッチェンブラックインターナショナル社製のカーボンブラック（ケッチェンブラックEC）粒子と、湿式で分散混合したスラリーを作製した。

【0049】

その後、表面が平滑な濾紙上に、PTFEの割合が40%の溶液を塗布し吸引脱水した後、その上に、PTFEの割合が20%の溶液を塗布し、再度吸引脱水した。その後、実施例1と同様の方法を用いて作製した撥水处理済カーボンペーパーの上にホットプレス操作により転写し、室温で乾燥させた後、340℃で15分間熱処理して、MEAを作製した。

【0050】

比較例1（図6）

[CCMの作製]

高分子電解質膜として米国デュポン社製Nafion111膜を用いて、高分子電解質膜の両面側に各触媒層を形成した。触媒層を形成する触媒としては、担持量50%のPt担持カーボン触媒（TEC10E50E）を用いた。

【0051】

Aldrich社製の5%Nafion溶液、超純水、IPAおよびPt担持カーボン触媒を所定量混合した後、回転式ホモジナイザを用いて攪拌混合し、触媒インクを調整した。なお、触媒インクは、アイオノマー/カーボンの重量比が、1.1:1.0となるように秤量して混合した。

【0052】

次に、スクリーン印刷法を用いて、シート状のPTFEの両面側に、調整した触媒インクをPt担持量0.4mg/cm²となるように印刷し、ホットプレス操作（150℃、20kgf/cm²、5分間）によりNafion膜に転写して、CCM（Catalyst coated membrane）を作製した。

【0053】

[カーボンペーパーの撥水处理]

純水で希釈して所定の濃度としたダイキン工業（株）社製のPTFE系分散液（ネオフロン）に、東レ（株）社製のカーボンペーパーTPG-H-090を浸漬し、その後、乾燥した。

【0054】

[微多孔質層の作製]

Cabot社製カーボンブラック（Vulcan XC-72R）粒子とダイキン工業（株）社製のPTFE系分散液（ネオフロン）とを、湿式で分散混合してスラリーを作製した。表面が平滑な濾紙上に作製したスラリーを塗布した後、吸引脱水し、その後、撥水处理したカーボンペーパー上にホットプレス操作により転写した。その後、室温で乾燥した後、340℃で15分間熱処理して、MEAを作製した。

【0055】

上記実施例1～実施例4及び比較例1を用いて、MEAの電流-電圧（I-V）特性を測定した。なお、MEAのI-V特性は、上記の製造方法を用いて作製したCCMとGDLとを用いて、セル電圧特性測定ジグにアッセンブリーし、アノード/カソード（=水素/空気）、セル温度70℃、アノード相対湿度100RH%、カソード相対湿度40RH%及び100RH%の条件として、電流-電圧特性を測定したものである。各実施例及び比較例における電流-電圧特性の測定結果を図2から図6までに示す。

【0056】

また、低加湿（カソード相対湿度40RH%）及び低電流密度（電流密度0.4A/cm²）下において測定したセル抵抗値を表1に示した。

10

20

30

40

【表 1】

	セル抵抗値 [mΩ・cm ²]
実施例1	131
実施例2	117
実施例3	121
実施例4	103
比較例	110

10

【0057】

各特性を評価した結果、図6に示すように、高加湿条件下では高電流域でのセル電圧が低下しており、カソードにおいて高電流密度運転での排水性とガス拡散性が悪化していることが判明した。これに対して、図2から図5までに示す各実施例では、高加湿条件下においても高電流域でのセル電圧の低下を抑制することができた。この結果、カソードにおける高電流密度運転での排水性とガスの拡散性が向上し、高加湿条件下においても高電流域でのフラッディングを防止できることが判明した。また、実施例1から実施例4までの各構成とすることにより、保湿性が向上し、低加湿運転した場合にも、膜の乾燥を抑制できることが判明した。

【図面の簡単な説明】

20

【0058】

【図1】本発明の実施の形態に係る固体高分子型燃料電池を形成する単セルの構成を示す断面図である。

【図2】実施例1におけるセル電圧の特性を示す図である。

【図3】実施例2におけるセル電圧の特性を示す図である。

【図4】実施例3におけるセル電圧の特性を示す図である。

【図5】実施例4におけるセル電圧の特性を示す図である。

【図6】比較例におけるセル電圧の特性を示す図である。

【符号の説明】

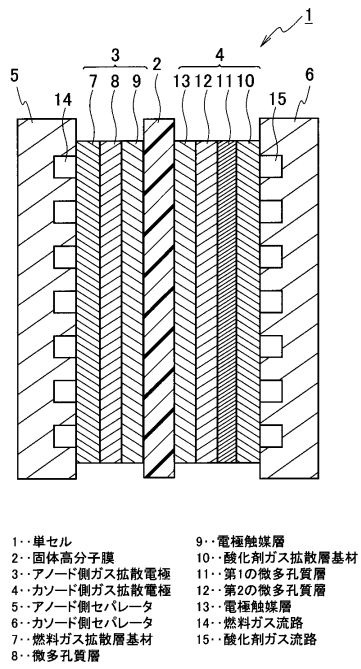
【0059】

30

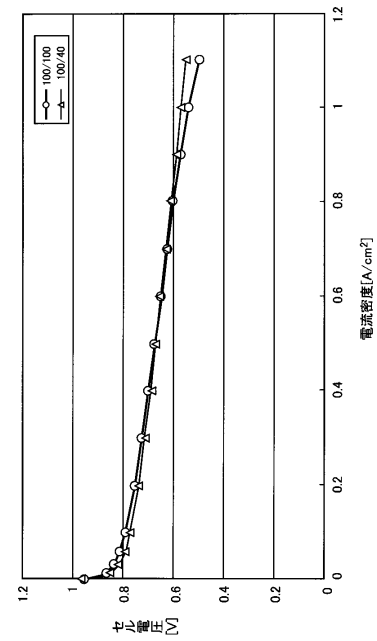
- 1 ... 単セル,
- 2 ... 固体高分子膜,
- 3 ... アノード側ガス拡散電極,
- 4 ... カソード側ガス拡散電極,
- 5 ... アノード側セパレータ,
- 6 ... カソード側セパレータ,
- 7 ... 燃料ガス拡散層基材,
- 8 ... 微多孔質層,
- 9 ... 電極触媒層,
- 10 ... 酸化剤ガス拡散層基材,
- 11 ... 第1の微多孔質層,
- 12 ... 第2の微多孔質層,
- 13 ... 電極触媒層,
- 14 ... 燃料ガス流路,
- 15 ... 酸化剤ガス流路,

40

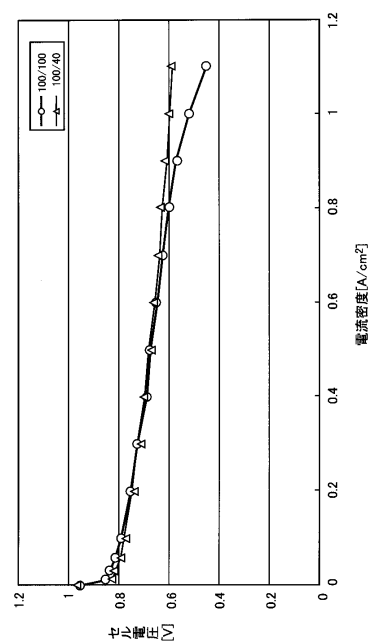
【図 1】



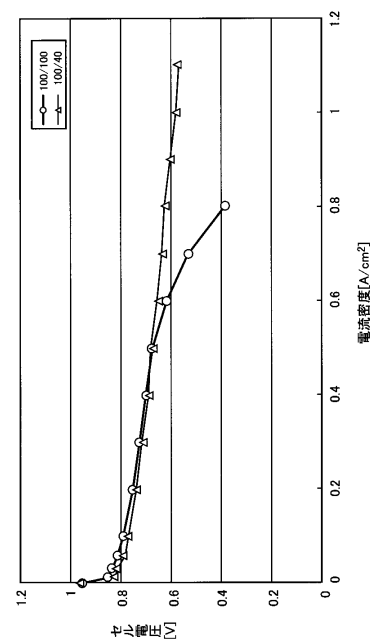
【図 2】



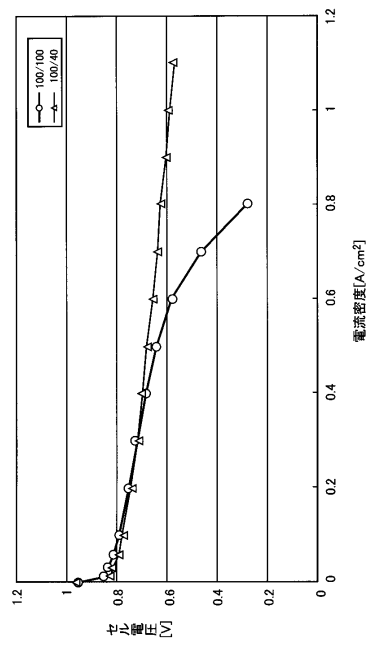
【図 3】



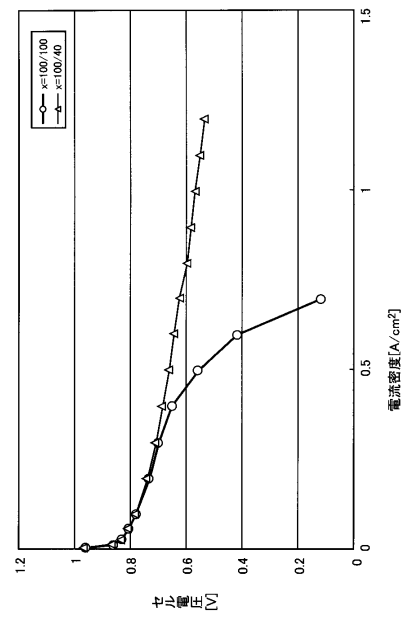
【図 4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

- (72)発明者 市川 聡
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
- (72)発明者 山本 真広
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
- (72)発明者 脇 憲尚
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

審査官 前田 寛之

- (56)参考文献 特開2003-059498(JP,A)
特開2003-109604(JP,A)
特開2001-216973(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|--------|
| H01M | 4 / 86 |
| H01M | 4 / 96 |
| H01M | 8 / 10 |