

(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2012-15089
(P2012-15089A)

(43) 公開日 平成24年1月19日(2012.1.19)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/86 (2006.01)	HO 1 M 4/86 M	4 G 1 6 9
HO 1 M 4/90 (2006.01)	HO 1 M 4/86 B	5 HO 1 8
BO 1 J 23/89 (2006.01)	HO 1 M 4/90 M	
BO 1 J 37/02 (2006.01)	BO 1 J 23/89 M	
	BO 1 J 37/02 3 O 1 M	
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 11 頁)		

(21) 出願番号	特願2010-291728 (P2010-291728)	(71) 出願人	591261509
(22) 出願日	平成22年12月28日 (2010.12.28)		株式会社エクス・リサーチ
(31) 優先権主張番号	特願2010-125404 (P2010-125404)		東京都千代田区外神田2丁目19番12号
(32) 優先日	平成22年5月31日 (2010.5.31)	(74) 代理人	110001117
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		特許業務法人ばてな
		(72) 発明者	山本 泰三
			東京都千代田区外神田2丁目19番12号
			株式会社エクス・リサーチ内

最終頁に続く

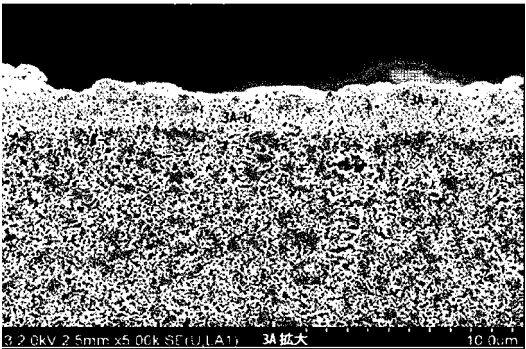
(54) 【発明の名称】 燃料電池用触媒層

(57) 【要約】

【課題】軽加湿又は無加湿の下でより高い出力を安定的に発揮可能な燃料電池を提供する。

【解決手段】本発明の燃料電池用触媒層は、電解質層の一面に接合され、カーボンブラックからなる担体1aに白金からなる触媒金属微粒子1bが担持されてなる無数の触媒1と、高分子電解質2とを含有する。この燃料電池用触媒層は、触媒1上に親水層3が形成されるように、高分子電解質2の側鎖101の親水性官能基を触媒1に配向させた構造となっている。また、この燃料電池用触媒層は、幅が1μmを超える細孔を有さない。

【選択図】図6



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

電解質層の一面に接合され、担体に触媒金属微粒子が担持されてなる無数の触媒と、高分子電解質とを含有する燃料電池用触媒層において、

前記触媒上に親水層が形成されるように、前記高分子電解質の側鎖の親水性官能基を前記触媒に配向させた構造であり、

かつ幅が 1 μ m 以内の細孔のみを有することを特徴とする燃料電池用触媒層。

【請求項 2】

前記触媒金属微粒子は、親水性を有する修飾基で修飾されている請求項 1 記載の燃料電池用触媒層。

10

【請求項 3】

前記修飾基は、硝酸基、アミノ基、スルホン酸基、水酸基及びハロゲン基から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 2 記載の燃料電池用触媒層。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は燃料電池用触媒層に関する。

【背景技術】**【0002】**

燃料電池のセルは、電解質層と、電解質層の一面に接合されて空気が供給されるカソード極と、電解質層の他面に接合されて燃料が供給されるアノード極とからなる。カソード極やアノード極は触媒層を有している。触媒層は、カーボンブラック等の導電性のある担体に白金等の触媒金属微粒子が担持されてなる無数の触媒と、高分子電解質とを含有している。

20

【0003】

従来の触媒層の製造方法としては、例えば特許文献 1 に本発明の発明者等による製造方法の発明が開示されている。この製造方法では、まず粉碎後の無数の触媒を水とともに混合してプレペーストとする。この間、水を多く用いた遠心攪拌法を採用することにより、各触媒間に存在し得る気泡が好適に除去される。次いで、プレペーストを高分子電解質の溶液とともに混合して触媒ペーストとする。そして、触媒ペーストにより触媒層を得る。例えば、カーボクロス等のガス透過性を有する基材に触媒ペーストを印刷し、基材とともに触媒ペーストを乾燥する。これにより、基材上に触媒層が形成されたカソード極やアノード極となる電極が得られる。

30

【0004】

こうして得られる触媒層では、高分子電解質の親水性官能基が各触媒側に配向し、各触媒と高分子電解質との間に互いに連続する親水層が形成されている。この触媒層は P F F (Proton Film Flow) 構造を有していると称される。この P F F 構造の触媒層をもつ電極をカソード極及びアノード極とし、電解質層の両面にこれらを設ければ、膜電極接合体 (M E A : Membrane Electrode Assembly) が得られる。発明者の試験結果によれば、この膜電極接合体をセルとした燃料電池では、プロトンが好適に移動し、軽加湿又は無加湿でありながら高出力が得られる。

40

【先行技術文献】**【特許文献】****【0005】**

【特許文献 1】特開 2006 - 140062 号公報

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0006】**

しかし、軽加湿又は無加湿の下でより高い出力を安定的に発揮可能な燃料電池が求められている。

50

【 0 0 0 7 】

すなわち、「Carbon」(Kim Kinoshita; John Wiley & Sons 1988)の199頁や特開平7-134995号公報には、担体や触媒を硝酸水溶液等の酸の水溶液で煮沸して処理済み触媒を得ることが開示されている。この処理済み触媒は、表面に水酸基を有するものとなり、親水性が向上すると考えられる。このため、この処理済み触媒により触媒層を製造すれば、得られた触媒層は、プロトンが移動し易く、高出力が得られると考えられる。

【 0 0 0 8 】

しかしながら、発明者の試験によれば、担体や触媒を酸の水溶液で煮沸すれば、触媒や担体が酸化され、劣化を生じてしまう。このため、この処理済み触媒では高い活性を安定的に望めない。

10

【 0 0 0 9 】

一方、既存の触媒の中には硝酸基等を含むものが存在している。発明者の試験によれば、触媒が硝酸基等を含む場合、硝酸基等が触媒層のPFF構造の形成に重要な役割を担う。

【 0 0 1 0 】

さらに、従来の燃料電池の触媒層では、生成水を逃がすため、ある程度の大きさ以上の細孔が点在している方が出力が高くなる。しかし、細孔が大きいと電気抵抗が大きくなってしまふことから、触媒層には、直径が1 μm を超える大きな細孔はできるだけ存在しない方が好ましい。

【 0 0 1 1 】

本発明は、上記従来の実情に鑑みてなされたものであって、軽加湿又は無加湿の下でより高い出力を安定的に発揮可能な燃料電池を提供することを解決すべき課題としている。

20

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 2 】

本発明の燃料電池用触媒層は、電解質層の一面に接合され、担体に触媒金属微粒子が担持されてなる無数の触媒と、高分子電解質とを含有する燃料電池用触媒層において、

前記触媒上に親水層が形成されるように、前記高分子電解質の側鎖の親水性官能基を前記触媒に配向させた構造であり、

かつ幅が1 μm 以内の細孔のみを有することを特徴とする(請求項1)。

【 0 0 1 3 】

本発明の燃料電池用触媒層は、各触媒と高分子電解質との間に親水層が形成されており、この触媒層は、触媒上に親水層が形成されるように、高分子電解質の側鎖の親水性官能基を触媒に配向させている(PFF構造)。また、本発明の触媒層は、発明者の試験結果によれば、幅が1 μm を超える細孔を有さない。このような細孔を有さない触媒層は、電子やプロトンの移動を遮る無駄な空間がなく、触媒層の抵抗値が小さくなるため、燃料電池が高出力を発揮する。

30

【 0 0 1 4 】

したがって、本発明の触媒層を燃料電池に採用すれば、燃料電池が軽加湿又は無加湿の下でより高い出力を安定的に発揮可能である。

【 0 0 1 5 】

触媒金属微粒子は、親水性を有する修飾基で修飾されていることが好ましい(請求項2)。発明者らの知見によれば、修飾基は、硝酸基、アミノ基、スルホン酸基、水酸基及びハロゲン基から選ばれる少なくとも1種であり得る(請求項3)。親水層は、高分子電解質のイオン交換基によって形成される他、各触媒の表面に生成された親水基によっても形成されることが考えられる。

40

【 0 0 1 6 】

本発明の触媒層は、修飾工程、水浸漬工程、湿式粉碎処理工程、触媒ペースト調製工程及び最終工程を備えた製造方法によって得られる。

【 0 0 1 7 】

つまり、本発明の触媒層は、修飾基を含有する貴金属錯体溶液を用意し、貴金属錯体溶

50

液に触媒を接触させることにより、修飾基で修飾された触媒である処理済み触媒を得る修飾工程と、

処理済み触媒を水に浸漬する水浸漬工程と、

水中の処理済み触媒に対して湿式粉碎処理を行い、プレペーストとするプレペースト調製工程と、

プレペーストを高分子電解質の溶液とともに混合して触媒ペーストとする触媒ペースト調製工程と、

触媒ペーストにより燃料電池用触媒層を得る最終工程とにより製造されていることも特徴とする。

【0018】

10

修飾工程では、修飾基を含有する貴金属錯体溶液を用意し、貴金属錯体溶液に触媒を接触させることにより、修飾基で修飾された触媒である処理済み触媒を得る。この際、触媒が既に担持された触媒金属微粒子を有していることから、貴金属錯体溶液の修飾基が触媒を修飾する。

【0019】

これにより、修飾基で修飾された触媒である処理済み触媒が得られる。この処理済み触媒は、担体や触媒を酸の水溶液で煮沸したものではないので、触媒や担体は酸化されておらず、劣化を生じていない。

【0020】

発明者の知見によれば、貴金属錯体溶液としては、ジニトロジアミン白金(II)硝酸溶液(cis-[Pt(NH₃)₂(NO₂)₂]/HNO₃ sol.)、ヘキサヒドロキソ白金(IV)酸硝酸溶液((H₂Pt(OH)₆)/HNO₃ sol.)等を採用することができる。

20

【0021】

水浸漬工程では、処理済み触媒を水に浸漬する。この時、処理済み触媒は修飾基で修飾されていることから、各処理済み触媒の表面はより確実に水で覆われた状態になっている。また、水を多く用いた遠心攪拌法を採用することにより、各触媒間に存在し得る気泡が好適に除去される。

【0022】

湿式粉碎処理工程では、水中の処理済み触媒に対して湿式粉碎処理、例えば超音波ホモジナイザや湿式ジェットミルによる粉碎を行い、プレペーストとする。これにより触媒粒子の次数若しくは大きさが低減するため、触媒層中に無駄な空間(細孔)ができず、触媒層の抵抗値が小さくなるため、燃料電池が高出力を発揮する。

30

【0023】

触媒ペースト調製工程では、プレペーストを高分子電解質の溶液とともに混合して触媒ペーストとする。この時、各処理済み触媒は水に対する濡れ性を有していることから、高分子電解質は各処理済み触媒側に高分子電解質が有する親水性官能基を配向させる。そして、互いに接触する各処理済み触媒と高分子電解質との間に水によって互いに連続する親水層が形成された触媒ペーストが得られる。

【0024】

40

最終工程では、触媒ペーストにより燃料電池用触媒層を得る。このため、この触媒ペーストを用いて触媒層を製造すれば、その触媒層はより確実にPFF構造を有するものとなる。

【0025】

このため、この触媒層を有する燃料電池では、親水層が触媒層中に連続的に形成されているので、これを伝ってプロトンが移動しやすい。また、高分子電解質がその親水層側に高分子電解質が有する親水性官能基を配向させているため、プロトンの移動に親水層が有効に活用される。このため、プロトンの移動に必要な量の水が水路内に保水されて水路内を良好に移動する。過剰な水は必要がない。

【図面の簡単な説明】

50

【 0 0 2 6 】

【 図 1 】 実施例の燃料電池用触媒層の製造方法を示す流れ図である。

【 図 2 】 試験 1 に係り、実施例 1 及び比較例 1、2 の燃料電池におけるセル温度と、電圧と、抵抗との関係を示すグラフである。

【 図 3 】 実施例の燃料電池用触媒層の一部を示す模式断面図である。

【 図 4 】 試験 2 に係り、実施例 2 及び比較例 1、2 の燃料電池におけるセル温度と、電圧と、抵抗との関係を示すグラフである。

【 図 5 】 試験 3 に係り、実施例 2 の処理済み触媒における X P S 分析結果を N 1 s の重ね合わせの下で示すグラフである。

【 図 6 】 試験 4 に係り、実施例 3 の電極の断面を示す 5 0 0 0 倍の顕微鏡写真である。

10

【 図 7 】 試験 4 に係り、比較例 3 の電極の断面を示す 5 0 0 0 倍の顕微鏡写真である。

【 図 8 】 試験 4 に係り、実施例 3 と触媒層と比較例 3 の触媒層との細孔分布を示すグラフである。

【 図 9 】 試験 5 に係り、実施例 4 及び比較例 4 の燃料電池における電流密度と電圧との関係を示すグラフである。

【 図 1 0 】 試験 5 に係り、実施例 5 - 1、5 - 2 及び比較例 5 の燃料電池における電流密度と電圧との関係を示すグラフである。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 7 】

(試験 1)

20

まず、無数の触媒からなる集合体を購入した。触媒の担体種はケッチェンブラック E C 6 0 0 J D であり、触媒種は P t / C o である。各触媒はカーボンブラックからなる担体に白金及びコバルトが 6 0 質量 % の担持量で担持されている。そして、図 1 に示すように、ステップ S 1 において、この集合体をブレードミルを用いて粉碎した。

【 0 0 2 8 】

次いで、ステップ S 2 において、貴金属錯体溶液による修飾工程を行った。すなわち、白金錯体溶液を用意し、白金錯体溶液に粉碎後の触媒を添加した。

【 0 0 2 9 】

具体的には、ジニトロジアミン白金 (I I) 硝酸溶液 (c i s - [P t (N H ₃) ₂ (N O ₂) ₂] / H N O ₃ s o l .) (P t 0 . 0 5 g / 1 5 0 m L 、硝酸濃度 0 . 0 7 % (0 . 0 1 M)) を白金錯体溶液とした。

30

【 0 0 3 0 】

この白金錯体溶液中に触媒を添加し、スターラで 5 時間攪拌した。これにより、ジニトロジアミン白金の回りに存在する修飾基が触媒の白金を修飾すると考えられる。処理後の白金錯体溶液をろ過し、残留物を 6 0 ° C で 2 時間乾燥し、窒素ガス中において、1 5 0 ° C で 2 時間熱処理を行った。処理済み触媒を熱処理するのは、各処理済み触媒の表面の不純物を可及的に除去するためである。こうして、1 g の触媒から 1 . 0 1 2 g (P t 収率 8 4 . 3 %) の処理済み触媒を得た。処理済み触媒は修飾基で修飾された触媒である。

【 0 0 3 1 】

この後、ステップ S 3 において、処理済み触媒をプレペースト調製工程に供した。まず、ステップ S 3 1 において、処理済み触媒 1 g に対して水を 1 0 0 m L 加え、水浸漬を行った。

40

【 0 0 3 2 】

次いで、ステップ S 3 2 において、処理済み触媒を浸漬させた水中に超音波ホモジナイザを差し込んで振動数が 2 0 k H z の超音波を 1 0 分間加え、湿式粉碎処理を行った。

【 0 0 3 3 】

さらに、ステップ S 3 3 において、自転 / 公転式遠心攪拌機 (キーエンス社製、商品名「ハイブリッドミキサー H M - 5 0 0 」) を用意し、遠心攪拌法を実行した。この際、攪拌機のチャンバーに処理済み触媒と、処理済み触媒の 8 倍量まで減じた水とを収容した。この後、チャンバーを公転させることによって混合物に遠心力を付与しつつ、チャンバー

50

を自転させることによって混合物を自身の自重で攪拌し、プレペーストを得た。この間、処理済み触媒を修飾基が修飾していることから、各処理済み触媒の表面はより確実に水で覆われた状態になっている。

【0034】

次いで、ステップS4において、触媒ペースト調製工程を行った。この際、同種の攪拌機のチャンバー内にプレペースト、高分子電解質溶液を収容し、遠心攪拌法を実行した。この間、各処理済み触媒は水に対する濡れ性を有していることから、高分子電解質は各処理済み触媒側に高分子電解質が有するスルホン基を配向させる。そして、互いに接触する各処理済み触媒と高分子電解質との間に水によって互いに連続する親水層が形成される。

【0035】

この後、ステップS5の最終工程として、触媒ペーストにより触媒層を得る。まず、ガス透過性を有する基材として、カーボクロスを用意した。カーボクロスを基材とし、両面にカーボンブラックとPTFEとの混合物からなる撥水層を付与した拡散層を作製した。この後、ステップS51において、上記触媒ペーストを用いてカソード触媒層及びアノード触媒層のスクリーン印刷を行なった。

【0036】

そして、ステップS52において、印刷後の基材を急速乾燥させ、カソード極及びアノード極を得た。電解質層の両面にこれらを設け、膜電極接合体を得た。この膜電極接合体をセルとし、実施例1の燃料電池を組付けた。実施例1の燃料電池の触媒層はPtが0.1 mg/cm²である。

【0037】

比較例1として、修飾工程S2及び湿式粉碎処理S32を行わない従来の製造方法で触媒ペーストを得、この触媒ペーストで同様の燃料電池を組付けた。比較例1の燃料電池の触媒層はPtが0.1 mg/cm²である。

【0038】

また、比較例1と同様、比較例2の燃料電池を組付けた。比較例2の燃料電池の触媒層はPtが0.4 mg/cm²である。

【0039】

これらの燃料電池において、加湿温度を60℃、H₂の供給量を0.8 L/分(0.1 MPa-G)、空気の供給量を3.0 L/分(0.1 MPa-G)、電極面積が45 mm×45 mm(20.25 cm²)の条件下、セル温度(℃)と、電圧(V)と、抵抗(Ω・cm²)との関係を求めた。結果を図2に示す。

【0040】

図2より、実施例1の燃料電池は、比較例1の燃料電池よりも、軽加湿の下でより高い出力を安定的に発揮できることがわかる。また、実施例1の燃料電池の性能は白金量が4倍の比較例2と同様である。このため、実施例1の燃料電池では、白金量を減らしても、軽加湿の下で高い出力を安定的に発揮できることがわかる。実施例1の燃料電池の触媒層は、図3に示すように、担体1aに触媒金属微粒子1bが担持されてなる無数の触媒1と、高分子電解質2とを含有し、この触媒層では、触媒1上に親水層3が形成されるように、高分子電解質2の側鎖101の親水性官能基を触媒1に配向させている(PFF構造)。これにより、各触媒1と高分子電解質2との間に互いに連続する親水層3が確実に形成されている。

【0041】

(試験2)

白金錯体溶液をヘキサヒドロキソ白金(IV)酸硝酸溶液((H₂Pt(OH)₆)/HNO₃ sol.)とし、実施例2の燃料電池を組付けた。他の条件は実施例1と同様である。実施例2の燃料電池の触媒層はPtが0.1 mg/cm²である。

【0042】

実施例2及び比較例1、2の燃料電池において、試験1と同一の条件下、セル温度(℃)と、電圧(V)と、抵抗(Ω・cm²)との関係を求めた。結果を図4に示す。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 3 】

図 4 より、実施例 2 の燃料電池も、実施例 1 と同様、軽加湿の下で高い出力を安定的に発揮できることがわかる。

【 0 0 4 4 】

(試験 3)

実施例 2 の処理済み触媒の X P S 分析を行った。N 1 s の重ね合わせを行った結果を図 5 に示す。

【 0 0 4 5 】

図 5 より、実施例 2 の処理済み触媒は触媒が N O 成分を有する。このため、触媒が N O₃⁻ に修飾されていることがわかる。

10

【 0 0 4 6 】

(試験 4)

実施例 1 と同様に製造した実施例 3 の電極の断面を図 6 に示し、比較例 1 と同様に製造した比較例 3 の電極の断面を図 7 に示す。実施例 3 及び比較例 3 の電極の触媒層は同一の条件でスクリーン印刷されたものである。実施例 3 及び比較例 3 の触媒層は P t が 0 . 1 1 m g / c m²である。図 6 及び図 7 は各電極を 5 0 0 0 倍に拡大した顕微鏡写真である。

【 0 0 4 7 】

また、実施例 3 の触媒層と比較例 3 の触媒層との細孔分布を求めた。結果を図 8 に示す。図 8 に示すように、0 . 0 4 ~ 0 . 1 μ m 程度の細孔は、実施例 3 の触媒層と比較例 3 の触媒層とでさほどの相違がない。このため、湿式粉碎処理は触媒層の細孔分布には影響しないことがわかる。

20

【 0 0 4 8 】

しかしながら、図 6 及び図 7 に示すように、実施例 3 の電極は触媒層の厚さが約 2 μ m であり、触媒層が緻密であり、触媒層中に細孔が存在しないのに対し、比較例 3 の電極は触媒層の厚さが約 5 μ m であり、触媒層中に細孔が目立つ。この差は、プレペースト調製工程において、水中の処理済み触媒に対して超音波により湿式粉碎処理を行うか否かによって生じる。

【 0 0 4 9 】

実施例 3 の電極のように、触媒層が薄ければ、高温低加湿条件下において、電解質層に近い位置で生成水が生じて、その生成水を好適に排除し易いことから好ましい。また、実施例 3 の電極のように、触媒層中に細孔が存在しないことは、抵抗値が低いことを示し、やはり好ましい。

30

【 0 0 5 0 】

したがって、本発明においては、プレペースト調製工程において、水中の処理済み触媒に対して超音波により湿式粉碎処理を行うことが好ましい。

【 0 0 5 1 】

(試験 5)

実施例 1 と同様に製造し、修飾基を 2 μ g / g しか含まない処理済み触媒を用いた実施例 4 の燃料電池と、比較例 1 と同様に製造し、修飾基を 2 μ g / g しか含まない触媒を用いた比較例 4 の燃料電池とについて、5 0 ° C、常圧、フル加湿の条件下における電流密度 (A / c m²) と電圧 (V) との関係を求めた。結果を図 9 に示す。

40

【 0 0 5 2 】

一方、実施例 1 と同様に製造し、修飾基を 4 7 0 0 μ g / g 含む処理済み触媒を用いた実施例 5 の燃料電池と、比較例 1 と同様に製造し、修飾基を 4 7 0 0 μ g / g 含む触媒を用いた比較例 5 の燃料電池とについて、同一の条件下における電流密度 (A / c m²) と電圧 (V) との関係を求めた。実施例 5 の処理済み触媒は 2 種類で結果を求めた (実施例 5 - 1、実施例 5 - 2)。結果を図 1 0 に示す。

【 0 0 5 3 】

図 9 に示すように、修飾基が少ない処理済み触媒では、湿式粉碎処理の効果が現れない

50

。しかし、図 10 に示すように、修飾基が多い処理済み触媒では、湿式粉碎処理の効果が顕著に現れている。

【 0 0 5 4 】

以上において、本発明を実施例 1 ～ 5 に即して説明したが、本発明は上記実施例 1 ～ 5 に制限されるものではなく、その趣旨を逸脱しない範囲で適宜変更して適用できることはいうまでもない。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 5 5 】

本発明は電気自動車等の移動用電源、あるいは据え置き用電源に利用可能である。

【 符号の説明 】

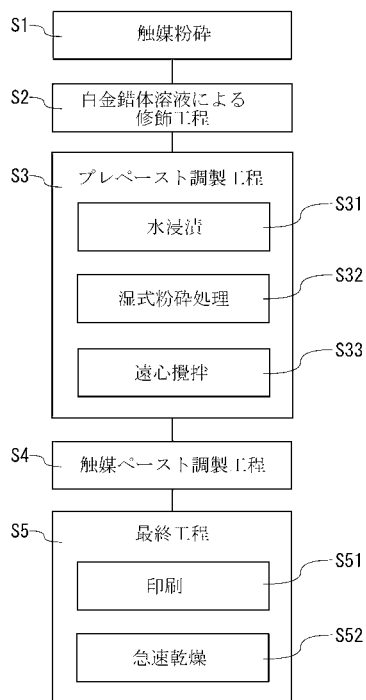
【 0 0 5 6 】

- 1 a ... 担体
- 1 b ... 白金（触媒金属微粒子）
- 1 ... 触媒
- 2 ... 高分子電解質
- 2 ... 親水層
- S 2 ... 修飾工程
- S 3 ... プレペースト工程
- S 4 ... 触媒ペースト調製工程
- S 5 ... 最終工程
- S 3 2 ... 湿式粉碎処理

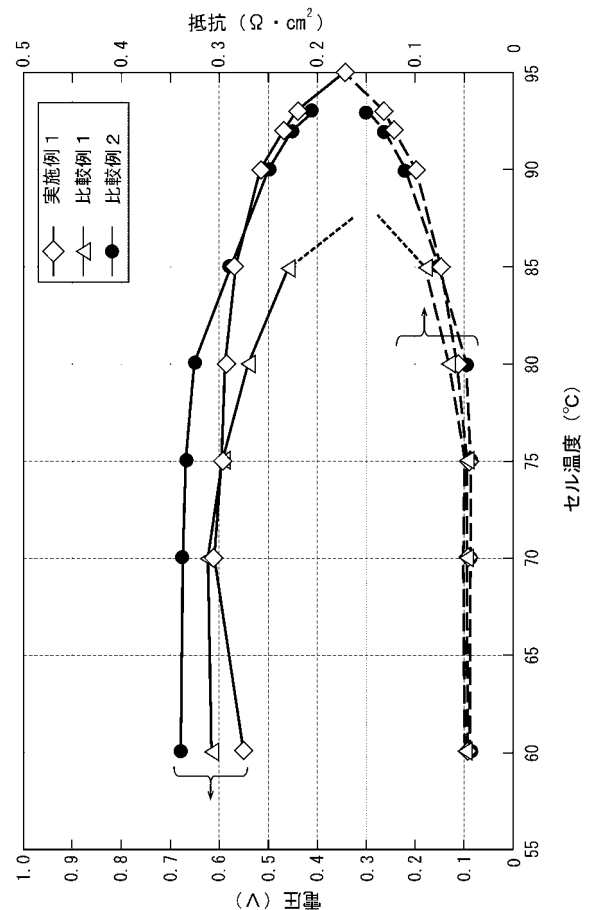
10

20

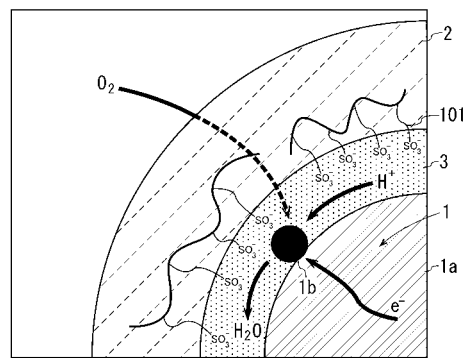
【 図 1 】



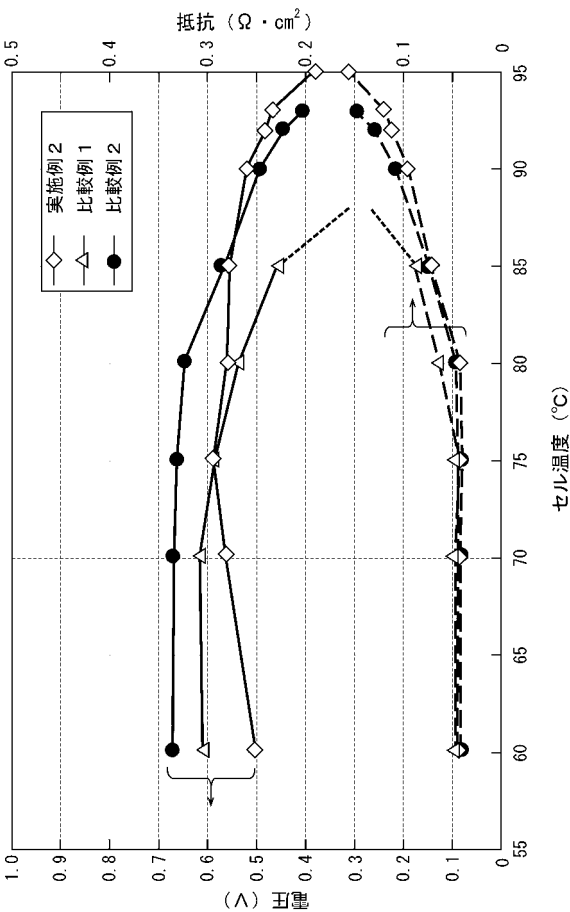
【 図 2 】



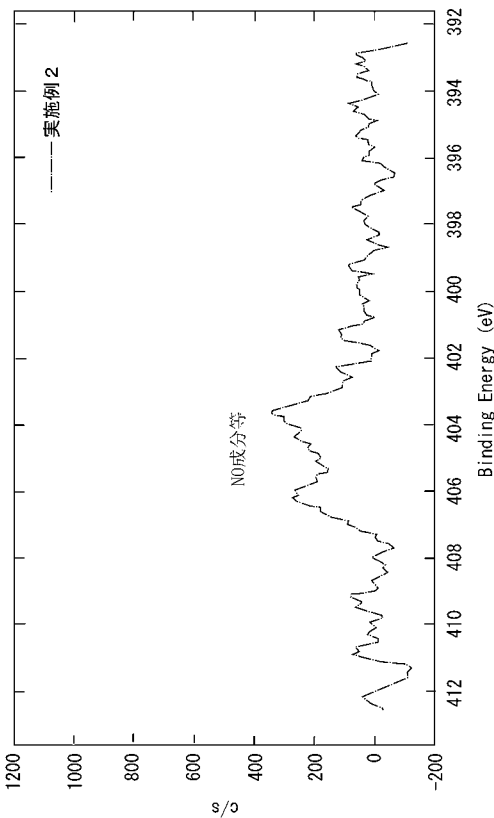
【 図 3 】



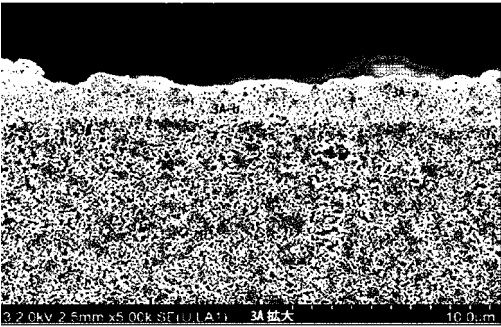
【 図 4 】



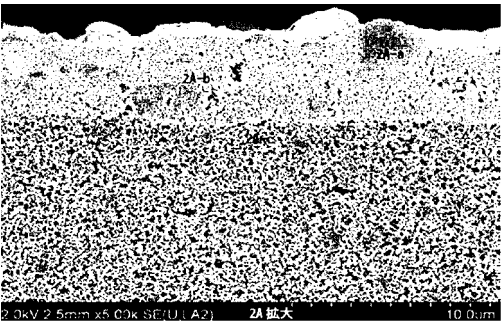
【 図 5 】



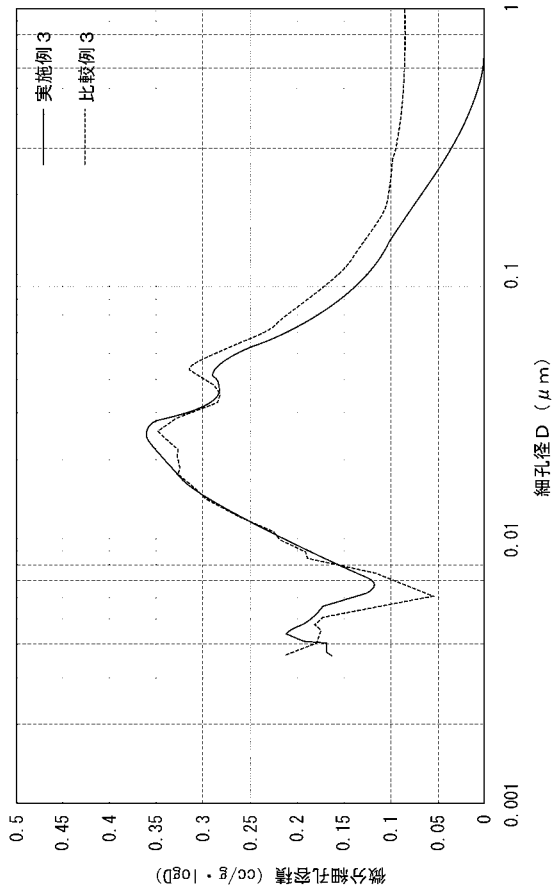
【 図 6 】



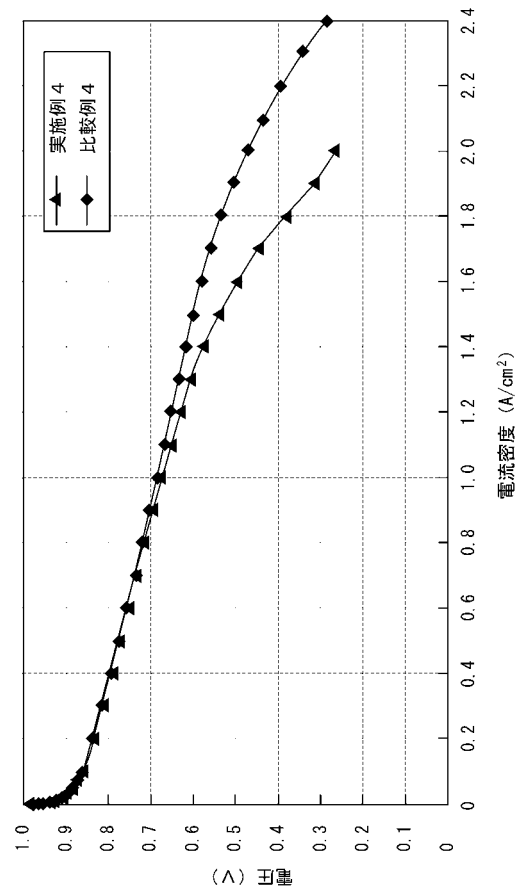
【 図 7 】



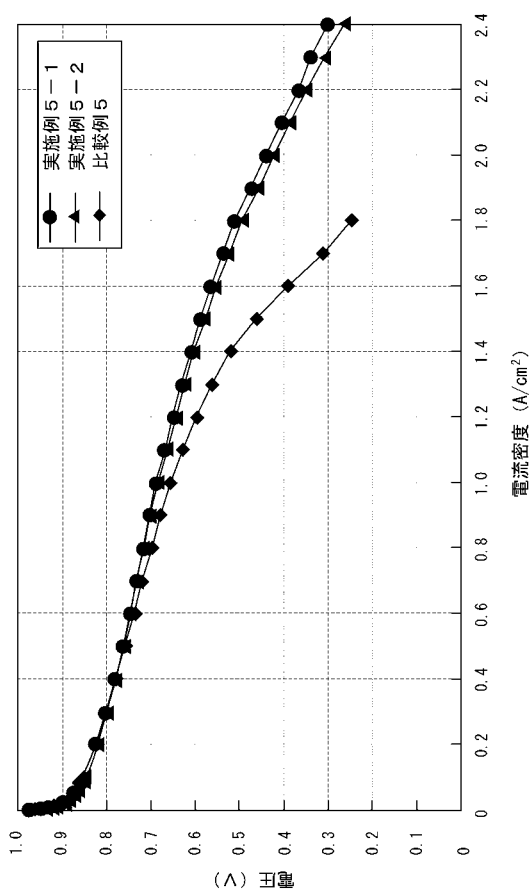
【図 8】



【図 9】



【図 10】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4G169 AA03 AA08 BA08B BA22A BA22B BA27B BB12B BC67B BC75B BE14A
BE14B BE20A BE20B BE22A BE33A BE47B BE48B CC32 CD10 EA01Y
EA07 EB15Y EC09X EC09Y EC28 ED02 EE01 FA01 FA02 FB06
FB14 FB20 FB23 FB57 FB58 FC02 FC08
5H018 AA06 DD10 EE02 EE03 EE08 EE17 HH04