

(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2020-155386

(P2020-155386A)

(43) 公開日 令和2年9月24日(2020.9.24)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/88 (2006.01)	HO 1 M 4/88	H 5 H O 1 8
HO 1 M 8/10 (2016.01)	HO 1 M 8/10	1 O 1 5 H 1 2 6
HO 1 M 8/1004 (2016.01)	HO 1 M 8/1004	
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

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2019-55550 (P2019-55550)	(71) 出願人	000003207 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地
(22) 出願日	平成31年3月22日 (2019.3.22)	(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤
		(74) 代理人	100123582 弁理士 三橋 真二
		(74) 代理人	100092624 弁理士 鶴田 準一
		(74) 代理人	100147555 弁理士 伊藤 公一
		(74) 代理人	100123593 弁理士 関根 宣夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】燃料電池セル

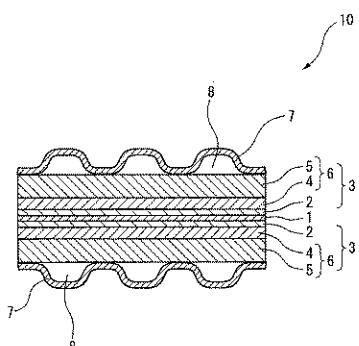
(57) 【要約】

【課題】耐フラッディング性とセパレータ / ガス拡散層間の接触抵抗低減を両立する燃料電池セルを提供する。

【解決手段】プロトン伝導性高分子電解質膜、前記高分子電解質膜を挟持する一対の電極、及び前記電極を挟持する一対のセパレータから構成される燃料電池セルであって、前記電極が、前記高分子電解質膜と接する側に触媒層を、前記セパレータと接する側にガス拡散層を具備し、前記ガス拡散層の、セパレータと接する側の表面におけるフッ素量に対する触媒層と接する側の表面におけるフッ素量の比が、1.5以上11以下である、燃料電池セル。

【選択図】図1

図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

プロトン伝導性高分子電解質膜、前記高分子電解質膜を挟持する一対の電極、及び前記電極を挟持する一対のセパレータから構成される燃料電池セルであって、前記電極が、前記高分子電解質膜と接する側に触媒層を、前記セパレータと接する側にガス拡散層を具備し、前記ガス拡散層の、セパレータと接する側の表面におけるフッ素量に対する触媒層と接する側の表面におけるフッ素量の比が、1.5以上1.1以下である、燃料電池セル。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

10

本発明は、燃料電池セルに関する。

【背景技術】**【0002】**

燃料電池は、電気的に接続された2つの電極に燃料ガス（水素ガス）と酸化剤ガス（酸素ガス）を供給し、電気化学的に燃料の酸化を起こさせることで、化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換する。この燃料電池は、通常、電解質膜を一対の電極で挟持した膜電極接合体を基本構造とする燃料電池セル（単セル）を複数積層して構成されている。中でも、電解質膜としてプロトン伝導性高分子電解質膜を用いた高分子電解質型燃料電池は、小型化が容易であること、低い温度で作動すること、などの利点があることから、特に携帯用、移動体用電源として注目されている。

20

【0003】

高分子電解質型燃料電池において、水素が供給されたアノード（燃料極）では下記（1）式の反応が進行する。

**【0004】**

上記（1）式で生じる電子は、外部回路を経由し、外部の負荷で仕事をした後、カソード（酸化剤極）に到達する。他方で、上記（1）式で生じたプロトンは、水と水和した状態で、電気浸透により高分子電解質膜内をアノード側からカソード側に移動する。

【0005】

一方、カソードでは下記（2）式の反応が進行する。



30

【0006】

従って、電池全体では下記（3）に示す化学反応が進行し、起電力が生じて外部負荷に対して電気的仕事がなされる。



40

【0007】

アノード及びカソードの各電極は、一般的に、電解質膜側から順に触媒層、ガス拡散層が積層した構造を有する。触媒層には、通常、上記電極反応を促進させるための白金や白金合金等の電極触媒、プロトン伝導性を確保するための高分子電解質、電子伝導性を確保するための導電性材料が含まれている。また、ガス拡散層は、通常、触媒層への反応ガスの供給、電極中の余剰の水分の排出等を可能とする導電性多孔質体を用いて形成される。

【0008】

パーカーフルオロカーボンスルホン酸樹脂膜に代表される高分子電解質膜を備えた燃料電池では、イオン伝導性を確保するために、電解質膜や触媒層の湿潤状態を維持することが重要である。そのため、一般的に、反応ガスを予め加湿した状態で電極に供給することが行われている。

【0009】

一方で、燃料電池では、上記したように、発電に伴って水が生成する。生成した水の多くは、電極から排出される未反応ガス（電極反応に寄与しなかった反応ガス）や水蒸気として供給される加湿水と共に、セル外へと排出される。しかしながら、生成水や、反応ガ

50

スと共に電極に水蒸気として供給された加湿水の一部は、燃料電池内の環境によっては凝縮し、電極内に液体の状態で存在することになる。このとき、凝縮した水（液水）が電極内に滞留すると液水がつまり、いわゆるフラッディングが起きて、反応ガスの供給が妨げられ、発電性能が低下してしまう。特に、燃料電池を高加湿条件下で運転する場合には、液水が多く発生するため、電極の液水の排出性を確保する必要がある。

【0010】

従って、電極内の液水を、速やかにセル外へと排出し、電極内での滞留を防止することが望まれている。

【0011】

このフラッディングを抑制するためのガス拡散層として、多孔質構造を有する多孔質基材層に、多孔質基材層よりも小さな細孔径を有するマイクロポーラス層（以後MPLと呼ぶ）が積層された構造を有するものが知られている。このMPLを設けることにより、MPLの極微細な多孔質構造が液水膜の形成を阻害し、ガス拡散層の排水性を向上させるとされている。また、MPLを形成する前に多孔質基材層に撥水性の物質を浸み込ませ、撥水加工を施すこともある（特許文献1～3参照）。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】特開2001-085019号公報

【特許文献2】国際公開第2015/125750号

20

【特許文献3】国際公開第03/034519号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

このようなMPLは、炭素系フィラーとフッ素樹脂等の撥水材を含むMPL形成用塗工液を多孔質基材層に塗布し、焼成することによって形成されるが、この塗布の際にMPL形成用塗工液中の撥水材が多孔質基材層中に浸透し、多孔質基材層を貫通する裏抜けという現象が発生することがある。この撥水材の多孔質基材層への浸み込み及び裏抜けが発生すると、ガス拡散層のMPLを形成した面とは反対側の面も撥水性となるが、燃料電池セルを組み立てた際に、セパレータとの界面の電気抵抗、熱抵抗が増加してしまい、結果として燃料電池セルの電圧が低下し、出力が低下してしまう。また、MPLを形成する前に多孔質基材層に撥水性の物質を浸み込ませた場合においても、同様の問題が生ずる。

30

【0014】

本発明は、上記実情を鑑みてなされたものであり、MPLを形成したガス拡散層の、セパレータとの界面における接触抵抗を低減し、耐フラッディング性とセパレータ／ガス拡散層間の接触抵抗低減を両立する燃料電池セルを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明は、以下の手段により上記目的を達成するものである。

【0016】

40

プロトン伝導性高分子電解質膜、前記高分子電解質膜を挟持する一対の電極、及び前記電極を挟持する一対のセパレータから構成される燃料電池セルであって、前記電極が、前記高分子電解質膜と接する側に触媒層を、前記セパレータと接する側にガス拡散層を具備し、前記ガス拡散層の、セパレータと接する側の表面におけるフッ素量に対する触媒層と接する側の表面におけるフッ素量の比が、1.5以上1.1以下である、燃料電池セル。

【発明の効果】

【0017】

本発明の燃料電池セルによれば、ガス拡散層の、セパレータと接する側の表面におけるフッ素量に対する触媒層と接する側の表面におけるフッ素量の比を1.5以上1.1以下とすることにより、触媒層と接する表面はフッ素の割合が高いため撥水性が高く、一方、セ

50

パレーテと接する表面はフッ素の割合が低く、すなわち炭素の割合が高いため電子抵抗が低くなる。そのため、このガス拡散層を用いた燃料電池セルにおいては、耐フラッディング性とセパレータ／ガス拡散層間の接触抵抗低減を両立することができる。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】燃料電池セルの構成を示す断面図である。

【図2】ガス拡散層の構成を示す断面図である。

【図3】実施例及び比較例における、ガス拡散層の各部位におけるフッ素量（%）の測定結果を示すグラフである。

【図4】実施例及び比較例において製造したガス拡散層を組み込んだ燃料電池セルの発電性能の測定結果を示すグラフである。

10

【発明を実施するための形態】

【0019】

本発明の燃料電池セルは、プロトン伝導性高分子電解質膜、前記高分子電解質膜を挟持する一対の電極、及び前記電極を挟持する一対のセパレータから構成され、前記電極が、前記高分子電解質膜と接する側に触媒層を、前記セパレータと接する側にガス拡散層を具備し、前記ガス拡散層の、セパレータと接する側の表面におけるフッ素量に対する触媒層と接する側の表面におけるフッ素量の比が、1.5以上11以下である。

【0020】

上記したように従来のMPLを設けたガス拡散層においては、MPL形成用塗工液中の撥水材が多孔質基材層中に浸透する。この撥水材として一般に用いられているフッ素樹脂は絶縁性であり、撥水材が浸透することにより、ガス拡散層のセパレータと接する面が絶縁性となってしまい、セパレータとの界面における電気伝導性、熱伝導性が低下してしまう。

20

【0021】

これに対して本発明によると、MPLを形成したガス拡散層の、セパレータと接する側の表面におけるフッ素量に対する触媒層と接する側の表面におけるフッ素量の比が1.5以上11以下としており、ガス拡散層の触媒層と接する側の表面のフッ素量を高くすることにより耐フラッディング性を確立しつつ、ガス拡散層のセパレータと接する側の表面のフッ素量を低くすることにより、ガス拡散層とセパレータの界面における接触抵抗を低減し、電気伝導性の低下を抑制することができる。

30

【0022】

以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。なお、本発明は、以下の実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

【0023】

<燃料電池の構成>

図1は、本発明の実施形態としての燃料電池セルの概略構成を示す説明図である。図1において、燃料電池セル10は、プロトン伝導性高分子電解質膜1と、高分子電解質膜1を挟持する一対の電極3と、電極3を挟持する一対のセパレータ7から構成される。電極3は、高分子電解質膜1と接する側に触媒層2を、セパレータ7と接する側にガス拡散層6を具備している。

40

【0024】

高分子電解質膜1は、湿潤状態において良好なプロトン伝導性を示す固体高分子薄膜であり、例えば、ナフィオン（登録商標）などのフッ素系樹脂のイオン交換膜によって構成される。触媒層2のそれぞれは、水素と酸素との化学反応を促進する触媒（図示は省略）を有する。触媒層2のそれぞれは、触媒を持たず導電性粒子（例えば、白金担持カーボン）と、高分子電解質膜1と同種または類似の電解質樹脂と、分散溶液の乾燥塗膜として形成される。

【0025】

ガス拡散層6のそれぞれは、MPL4と多孔性基材層5を備えており、MPL4は触媒

50

層2と接しており、多孔性基材層5はセパレータ7と接している。燃料電池セル10が積層方向に圧縮されることで、ガス拡散層6のそれぞれは、各触媒層2に圧着されて電極3として一体化している。

【0026】

ガス拡散層6のそれぞれは、セパレータ7に形成されているガス流路溝8を介して供給された反応ガスを、触媒層2の全体に行き渡らせる。また、ガス拡散層6のそれぞれは、電極3とセパレータ7との間の導電経路として機能する。燃料電池の運転中には、ガス拡散層6に供給された反応ガスは、ガス拡散層6の内部の貫通細孔内を流通し、ガス拡散層6の積層方向に直交する面方向に沿って拡散されながら、触媒層2に到達する。

【0027】

ガス拡散層6の、触媒層2と接する面に設けられたMPL4は、極微細な多孔質構造が液水膜の形成を阻害することにより、反応ガスの化学反応によって生成された水が反応ガスの流路を閉塞してしまうことを抑制し、その結果、触媒層2と接する面におけるガス拡散性および排水性を確保する。セパレータ7と接する面に設けられた多孔性基材層5は、導電性多孔体から構成され、前記ガス流路溝8を通じて供給された反応ガスを分散させ、触媒層2に対して均一に供給し、触媒層2における酸化反応により生じた生成水を単セル外部に排出する役割を有する。

【0028】

一対のセパレータ7は、導電性およびガス不透過性を有する板状部材であり、例えば、金属板によって構成される。セパレータ7のそれぞれは、ガス拡散層6のそれぞれの表面に積層して配置されている。セパレータ7のそれぞれには、反応ガスの水素または酸素が流れるガス流路溝8が形成されている。

【0029】

図示及び詳細な説明は省略するが、各燃料電池セル10の外側に、反応ガス等の流体の漏洩やセパレータ7同士の短絡を防止するための絶縁性シール部が設けられる。また、燃料電池セル10の外側には、燃料電池セル10に反応ガスを供給するためのマニホールドが設けられる。

【0030】

<ガス拡散層の構成>

図2に、本発明の燃料電池セル中のガス拡散層6の構成を示す。このガス拡散層6においては、多孔質基材層5の表面に導電性粒子から構成されるMPL4が形成され、多孔質基材層5内に浸透し、多孔質基材層5の表面から内部に分布する撥水材9が存在している。

【0031】

MPL4を構成する導電性粒子としては、カーボン粒子、特に平均粒径が20～150nmのカーボン粒子、例えば、導電性に優れ、比表面積が大きいカーボンブラックを用いることができ、特に、導電性が高いアセチレンブラックが好ましい。

【0032】

多孔質基材層5としては、燃料電池のガス拡散層の基材に一般的に用いられている導電性および多孔質性を有するシート状材料、例えば、カーボンペーパーやカーボンクロス、カーボン不織布等のカーボン纖維による多孔性シート材料を用いることができる。

【0033】

撥水材9としては、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、テトラフルオロエチレン-パラフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)等のフッ素樹脂が利用可能である。

【0034】

本発明においては、ガス拡散層の、セパレータと接する側、すなわちMPLが形成されている側とは反対側、の表面におけるフッ素量に対する、触媒層と接する側、すなわちMPL4が形成されている側の表面におけるフッ素量の比が、1.5以上1.1以下である。

【0035】

10

20

30

40

50

このようなフッ素量の比とするため、例えば、ガス拡散層のセパレータと接する側の面におけるフッ素量は、ガス拡散層の表面におけるガス拡散層の単位面積あたりのフッ素の量として、2%以下であり、またガス拡散層の触媒層と接する側の面におけるフッ素量は、2~13%である。なお、ここで、ガス拡散層の表面とは、最表面から深さ20μmまでの範囲の層を意味する。また、単位面積あたりのフッ素量は、例えば、エネルギー分散型X線分析(EDX)装置を用いて測定することができる。

【0036】

<燃料電池セルの製造方法>

本発明の燃料電池セルは、例えば以下の方法によって製造することができる。まず、多孔質基材層の一方の面に、MPL形成用塗工液を、例えばダイ方式のコーティング等の公知の方法により塗布する。このMPL形成用塗工液を塗布する前に、撥水材を含むスラリーをあらかじめ多孔質基材層に塗布しておいてもよい。

10

【0037】

ここで、撥水材を含むスラリーは、上記のフッ素樹脂を溶剤に分散させたものである。溶剤としては、特に制限されず、水、メタノール、エタノール等の種々の液剤を用いることができる。

【0038】

MPL形成用塗工液は、主に導電性粒子と撥水材と溶剤とを混合分散させたペースト状あるいはスラリー状のものであってよい。MPL形成用塗工液には、必要に応じて分散剤等の添加剤を加えることができるが、コンタミネーションを回避するために金属を含まないことが好ましい。

20

【0039】

導電性粒子としては、カーボン粒子、特に平均粒径が20~150nmのカーボン粒子、例えば、導電性に優れ、比表面積が大きいカーボンブラックを用いることができ、特に、導電性が高いアセチレンブラックが好ましい。撥水材としては、上記のフッ素樹脂を用いることができる。溶剤としては、特に制限されず、上記のメタノール、エタノール等の種々の液剤を用いることができる。分散剤である界面活性剤も、特に制限されず、エステル型やエーテル型、エステル・エーテル型等の種々の非イオン系界面活性剤等の種々の界面活性剤を用いることができる。

【0040】

MPL形成用塗工液の組成は、例えば、導電性粒子とバインダーと分散剤の全固形分を100質量%として、導電性粒子が70~90質量%、バインダーが15~25質量%、分散剤が5~15質量%となるように調整する。また、MPL形成用塗工液の物性は、固形分の割合が15~25質量%で、粘度がずり速度 50 s^{-1} において $500\sim2500\text{ mPa}\cdot\text{s}$ ($50/\text{s}$)で、貯蔵弾性率が $500\sim5500\text{ Pa}$ となるように設定してよい。

30

【0041】

多孔質基材にMPL形成用塗工液を塗布した後、乾燥後、例えば加熱装置を用いて焼成される。この焼成は、一般的な加熱炉により行ってよい。この焼成により、MPL層形成用塗工液の塗膜が微細多孔質層として多孔性基材層上に定着され、多孔性基材層とMPLとが積層されたガス拡散層が形成される。

40

【0042】

本発明においては、上記のように、ガス拡散層の、セパレータと接する側の表面におけるフッ素量に対する触媒層と接する側の表面におけるフッ素量の比が1.5以上11以下であるが、上記MPL形成用塗工液を塗布する際に、多孔性基材層へのMPL形成用塗工液の浸み込みを抑制し、多孔性基材層のMPLを形成する面とは反対側の面への、MPL形成用塗工液中の撥水材の多孔性基材層への浸み込みを抑制することにより、ガス拡散層のセパレータと接する側の表面におけるフッ素量を低減し、この要件を達成することができる。又は、MPL形成用塗工液を塗布し、焼成後に、多孔性基材層のMPLを形成した面とは反対側の面からフッ素樹脂を除去するか、またはこの表面を研磨して多孔性基材層

50

を構成するカーボンを粉碎し、フッ素樹脂に対するカーボンの比率を高くすることにより、ガス拡散層の表面におけるフッ素樹脂目付／基材目付を低くし、この要件を達成することができる。

【0043】

こうして得られたガス拡散層を、高分子電解質膜に接合した触媒層に接合し、さらにセパレータを配置することによって、燃料電池セルが得られる。

【実施例】

【0044】

(実施例1)

カーボンペーパー(東レ製TGP-H060)を34cm×50cmにカットし、フッ素樹脂としてPTFEを含むスラリー中にこのカーボンペーパーを含侵させた。ここで、フッ素樹脂目付／カーボンペーパー目付=7%とした。含侵させたカーボンペーパーを330において15分間、乾燥炉で乾燥させた。10

【0045】

乾燥させたカーボンペーパーの片面にダイ塗工機を用いて、以下の組成を有するMPL形成用塗工液を塗工した(MPL目付:2.0mg/cm²)。

【0046】

【表1】

表1

炭素粉末 (アセチレンブラック)	フッ素樹脂 (PTFE)	溶媒 (水)	分散剤
7.2wt%	1.8wt%	90wt%	1wt%

【0047】

MPL形成用塗工液を塗工したカーボンペーパーを炉内に入れ、アルゴンガスを炉内に0.2L/minで流しながら、室温から350まで昇温させ、350に15分保持し、その後炉冷の熱履歴を加えた。炉内温度が室温になった後、カーボンペーパーを炉から取り出した。次いで、円形の耐水ペーパー(#1500)を用い、カーボンペーパーのMPLを設けた面とは反対の面を20秒間研磨し、ガス拡散層を得た。30

【0048】

(実施例2)

フッ素樹脂目付／カーボンペーパー目付を3%としたことを除き、実施例1と同様にしてガス拡散層を製造した。

【0049】

(比較例1)

耐水ペーパーにより研磨しないことを除き、実施例1と同様にしてガス拡散層を製造した。

【0050】

<評価>

(SEM-EDXによる、各部位におけるフッ素量の測定)

得られたガス拡散層について、デザインカッターを用いて、表面に対して斜めに厚さ方向にカットし、断面の厚さ方向に対して、触媒層側(MPLを形成した側)、中間点、セパレータ側の3点についてSEMで観察し、カーボンファイバーの交点におけるカーボンとフッ素の量をEDXにより定量した。40

【0051】

この結果を以下の表2及び図3に示す。

また、得られたガス拡散層における、触媒層側のF量(wt%)／セパレータ側のF量(wt%)を以下の表2に示す。

【0052】

【表2】

表2

	触媒層側	中間点	セパレータ側	触媒層側のF量／セパレータ側のF量
実施例1	11/89	10/90	1/99	1.1
実施例2	3/97	3/97	2/98	1.5
比較例1	9/91	8/92	9/91	1

フッ素樹脂wt%／カーボンwt%

【0053】

実施例1及び2のガス拡散層の最表面（セパレータ側）はフッ素の量が1wt%及び2wt%と少なく、一方、比較例1においては9wt%であった。カーボンペーパーは表面粗さが約20μm程度であることを考慮すると、実施例1及び2では、最表面から20μmまでの深さまではフッ素の量が2%以下であり、それ以外は3~11%程度であると考えられる。

【0054】

(発電性能評価)

実施例1及び2、並びに比較例1において製造したガス拡散層を行い、1cm²サイズの燃料電池セルを作製し、以下の表3に示す条件において発電性能を評価した。なお、カソード及びアノードの各々におけるガスは、露点を表3に設定したバブラーを通過した後、セルに流れることとした。

20

【0055】

【表3】

表3

測定項目	セル温度(°C)	アノードガス	カソードガス	アノード流量(L/min)	カソード流量(L/min)	アノードガス温度(°C)	カソードガス温度(°C)	アノード露点(°C)	カソード露点(°C)	アノード背圧(kPa)	カソード背圧(kPa)
45°C IV	45	水素100%	空気	0.50	1.00	100	100	55	55	150	150

【0056】

結果を図4に示す。本発明のガス拡散層（実施例1及び2）を用いた燃料電池セルにおいては、任意の電流値で従来技術（比較例1）のガス拡散層を用いた燃料電池セルよりも電圧が高く、発電面積を小さくしても同等の出力が得られると考えられる。これは、MP-Lとは反対側の表面層における撥水材を少なくすることにより、ガス拡散層とセパレータとの接触抵抗が小さく、かつ内部には撥水材が存在するため、発電により生成された水が排水できたためである。

【符号の説明】

【0057】

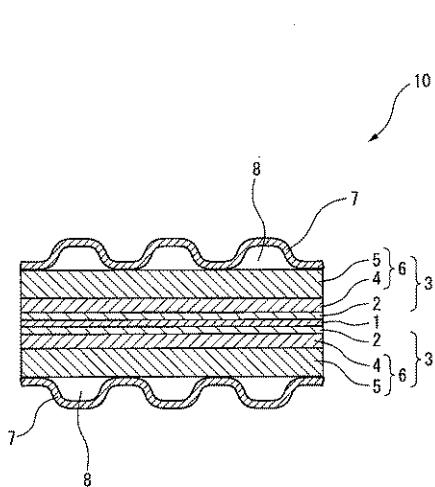
- 1 高分子電解質膜
- 2 触媒層
- 3 電極
- 4 微細多孔質層(MPL)
- 5 多孔質基材層
- 6 ガス拡散層
- 7 セパレータ
- 8 ガス流路溝
- 9 撥水材
- 10 燃料電池セル

40

50

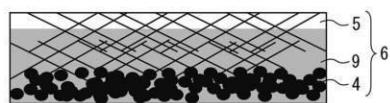
【図 1】

図1



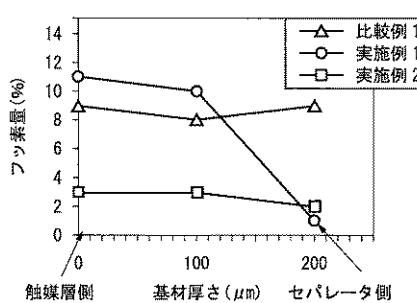
【図 2】

図2



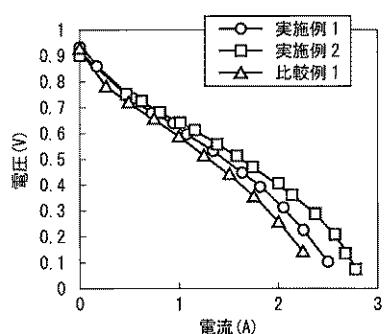
【図 3】

図3



【図 4】

図4



フロントページの続き

(72)発明者 山本 栄也

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

F ターム(参考) 5H018 AA06 BB01 BB05 BB06 BB08 DD06 EE05 EE08 EE18 EE19

HH05

5H126 AA02 BB06 DD05 EE03 EE05 JJ05