

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5504615号
(P5504615)

(45) 発行日 平成26年5月28日(2014.5.28)

(24) 登録日 平成26年3月28日(2014.3.28)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 4/86 (2006.01)	HO 1 M 4/86 B
HO 1 M 8/02 (2006.01)	HO 1 M 4/86 M
HO 1 M 8/10 (2006.01)	HO 1 M 8/02 R
HO 1 M 8/00 (2006.01)	HO 1 M 8/02 Y
	HO 1 M 8/10

請求項の数 9 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2008-304977 (P2008-304977)	(73) 特許権者	000003997
(22) 出願日	平成20年11月28日(2008.11.28)		日産自動車株式会社
(65) 公開番号	特開2010-129461 (P2010-129461A)		神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地
(43) 公開日	平成22年6月10日(2010.6.10)	(74) 代理人	110000671
審査請求日	平成23年10月28日(2011.10.28)		八田国際特許業務法人
		(72) 発明者	田中 詩郎
			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	小森 重樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体高分子形燃料電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

高分子電解質膜と、
前記高分子電解質膜の一の面に接触して設けられる電極触媒層と、
導電性を備えガスを遮断するためのセパレータと、
前記電極触媒層と前記セパレータとの間に配置されて前記電極触媒層とともに電極を形成する電極部材と、
前記電極触媒層と前記電極部材との間に配置される導電性の保護層と、を有し、
前記電極部材は、前記電極触媒層に対し前記保護層を介して接触する第1の接触部と、前記セパレータに対して接触する第2の接触部と、前記ガスが流れるガス流路とを、を備え、線材をコイル形状に巻回した導電性のコイル部材から構成され、
前記保護層は、撥水性を備えるポリテトラフルオロエチレン(P T F E)の多孔体を含んでいる固体高分子形燃料電池。

【請求項2】

前記電極部材の前記ガス流路は、前記コイル部材内に軸線方向に形成される第1の流路と、前記コイル部材と前記電極触媒層および前記セパレータとの間に形成される第2の流路と、巻回された前記線材同士の間隙間によって形成される第3の流路と、を含んでいる請求項1に記載の固体高分子形燃料電池。

【請求項3】

前記電極部材は、前記電極触媒層と前記セパレータとの間の空間における前記ガスの流

下方向に前記第 1 の流路を沿わせて配置されている請求項 2 に記載の固体高分子形燃料電池。

【請求項 4】

前記セパレータは、前記電極部材の前記第 2 の接触部が接触する側の面が平面である請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれか 1 つに記載の固体高分子形燃料電池。

【請求項 5】

前記電極部材の表面は、導電性防食処理がされている請求項 1 ~ 請求項 4 のいずれか 1 つに記載の固体高分子形燃料電池。

【請求項 6】

前記導電性防食処理は、金または導電性炭素のコーティングである請求項 5 に記載の固体高分子形燃料電池。

10

【請求項 7】

前記コイル部材は、軸直交断面が円形、楕円形、長円形、多角形である請求項 1 ~ 請求項 6 のいずれか 1 つに記載の固体高分子形燃料電池。

【請求項 8】

前記コイル部材は、その線径とピッチとの比が $1/2$ を超えて 1 未満である請求項 1 ~ 請求項 7 のいずれか 1 つに記載の固体高分子形燃料電池。

【請求項 9】

前記コイル部材は、その線径が $50 \mu\text{m}$ 、ピッチが $90 \mu\text{m}$ である請求項 1 ~ 請求項 8 のいずれか 1 つに記載の固体高分子形燃料電池。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、固体高分子形燃料電池に関する。

【背景技術】

【0002】

固体高分子形燃料電池 (PEFC) は、発電機能を発揮する複数の単セルが積層された構造を有する。当該単セルはそれぞれ、(1) 高分子電解質膜 (例えば、Nafion (登録商標) 膜)、(2) これを挟持する一対 (アノード、カソード) の触媒層 (「電極触媒層」とも称される)、(3) さらにこれらを挟持する、供給ガスを分散させるための一対 (アノード、カソード) のガス拡散層 (GDL)、を含む膜電極接合体 (MEA) を有する。そして、個々の単セルが有する MEA は、セパレータを介して隣接する単セルの MEA と電氣的に接続される。このようにして単セルが積層・接続されることにより、燃料電池スタックが構成される。そして、この燃料電池スタックは、種々の用途に使用可能な発電手段として機能しうる。かような燃料電池スタックにおいて、セパレータは、上述したように、隣接する単セルどうしを電氣的に接続する機能を発揮する。これに加えて、セパレータの MEA と対向する表面にはガス流路が設けられるのが通常である。当該ガス流路は、アノードおよびカソードに燃料ガスおよび酸化剤ガスをそれぞれ供給するためのガス供給手段として機能する。

30

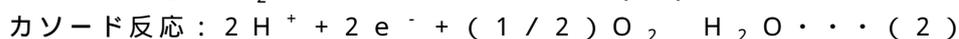
【0003】

PEFC の発電メカニズムを簡単に説明すると、PEFC の運転時には、単セルのアノード側に燃料ガス (例えば水素ガス) が供給され、カソード側に酸化剤ガス (例えば大気、酸素) が供給される。その結果、アノードおよびカソードのそれぞれにおいて、下記反応式で表される電気化学反応が進行し、電気が生み出される。

40

【0004】

すなわち、



である。

【0005】

50

上記の電気化学反応を進行させるために、GDLは、燃料ガスや酸化剤ガスを効率的に拡散して触媒層に供給するガス供給機能が必要である。

【0006】

特許文献1は、GDLとして発泡金属多孔体を用いる構造を提案している。

【特許文献1】特表2002-542591号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、発泡金属多孔体は、形成される細孔がランダムであるので、圧力損失が比較的大きい。このため、ガス流速が遅くなって、十分なガス供給機能を得ることができず、電気化学的反応が妨げられ、結果として電池出力が低下する。

10

【0008】

本発明の目的は、ガス流路の圧力損失を少なくすることによって十分なガス供給機能を確保して、高出力化を図り得る固体高分子形燃料電池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】

【0009】

上記目的を達成するための本発明の固体高分子形燃料電池は、高分子電解質膜と、高分子電解質膜の一の面に接触して設けられる電極触媒層と、導電性を備えガスを遮断するためのセパレータと、電極触媒層とセパレータとの間に配置されて電極触媒層とともに電極を形成する電極部材と、前記電極触媒層と前記電極部材との間に配置される導電性の保護層と、を有している。電極部材は、電極触媒層に対し前記保護層を介して接触する第1の接触部と、セパレータに対して接触する第2の接触部と、ガスが流れるガス流路と、を備えている。電極部材は、線材をコイル形状に巻回した導電性のコイル部材から構成する。前記保護層は、撥水性を備えるポリテトラフルオロエチレン(PTFE)の多孔体を含んでいる。

20

【発明の効果】

【0010】

電極部材は、線材をコイル形状に巻回した導電性のコイル部材から構成してあるので、ガス流路が均等ないし規則的な流路となり、ガス流路の圧力損失が少なくなる。このため、ガスを効率的に拡散して、十分なガス供給機能を確保することができる。電気化学的反応の進行が促進される結果、高出力化を図ることができる。また、電極部材を介して電極触媒層とセパレータとの間の導電性が確保されるので、セル抵抗が低くなる。さらに、巻回された線材同士の間から、電極触媒層にガスを直接供給することができる。このため、電極触媒層の利用面積を拡大することができ、セル電圧を高めることが可能となる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下、図面を参照して、本発明の実施の形態を説明する。

【0012】

図1(A)は、本発明の実施形態に係る固体高分子形燃料電池10(PEFC)の基本構成を示す概略断面図、図1(B)は、図1(A)に破線によって囲んだ領域1Bを拡大して示す断面図、図2(A)(B)は、図1(A)に示される電極部材50cを構成するコイル部材100の一部を示す側面図および斜視図である。図3(A)~(E)は、コイル部材100の断面形状の例を示す図であり、図3(A)は、軸直交断面が円形であるコイル部材100を示す図、図3(B)は、軸直交断面が楕円形であるコイル部材100を示す図、図3(C)は、軸直交断面が長円形であるコイル部材100を示す図、図3(D)(E)は、軸直交断面が多角形であるコイル部材100を示す図である。なお、理解の容易のために、図面上における各部材の寸法比率は誇張して示してあり、実際の比率とは異なる場合がある。

40

【0013】

図1(A)を参照して、実施形態に係るPEFC10は、概説すれば、高分子電解質膜

50

20と、高分子電解質膜20の一の面に接触して設けられる電極触媒層30cと、導電性を備えガスを遮断するためのセパレータ80cと、電極触媒層30cとセパレータ80cとの間に配置されて電極触媒層30cとともにカソード60c（電極に相当する）を形成する電極部材50cと、を有している。電極部材50cは、酸化剤ガス（ガスに相当する）を電極触媒層30cに供給するガス供給機能と、集電機能とを備えている。電極部材50cは、電極触媒層30cに対して接触する第1の接触部111と、セパレータ80cに対して接触する第2の接触部112と、酸化剤ガスが流れるガス流路121と、を備えている。電極部材50cは、線材102をコイル形状に巻回した導電性のコイル部材100から構成してある。PEFC10はさらに、電極触媒層30cと電極部材50cとの間に配置される導電性の保護層150をさらに有している。この保護層150は、電極触媒層30cに対して接触する第1の面151と、電極部材50cの第1の接触部111に接触する第2の面152とを有している。電極部材50cの適用は、アノード60aおよびカソード60cのいずれか一方の電極、または両方の電極にできる。図示する実施形態では、カソード60cにのみ電極部材50cを適用し、アノード60aには一般的なガス拡散層40aを適用している。このため、以下の説明においては、カソード60cの「電極部材50c」を「カソード電極部材50c」と称し、アノード60aの「ガス拡散層40a」を「アノードガス拡散層40a」と称する。また、アノード60aの「電極部材」を指すときには「アノード電極部材」と称し、符号として「50a」を用いることとする。以下、詳述する。

10

【0014】

20

PEFC10は、高分子電解質膜20と、これを挟持する一对の電極触媒層30a、30cとを有する。一对の電極触媒層30a、30cは、アノード触媒層30aおよびカソード触媒層30cである。高分子電解質膜20と電極触媒層30a、30cとの積層体はさらに、アノードガス拡散層40aと、カソード電極部材50cとによって挟持してある。アノード触媒層30aおよびアノードガス拡散層40aによってアノード60aを形成し、カソード触媒層30cおよびカソード電極部材50cによってカソード60cを形成する。このように、高分子電解質膜20、一对の電極触媒層30a、30c、アノードガス拡散層40a、カソード電極部材50cは、積層された状態で膜電極接合体70（MEA）を構成する。MEA70は、一对のセパレータ80a、80c（アノードセパレータ80aおよびカソードセパレータ80c）によって挟持してある。複数のMEA70をセパレータ80a、80cを介して順次積層することによって、燃料電池スタックを構成する。燃料電池スタックにおいては、セパレータ80a、80cと高分子電解質膜20との間などにガスシール部を配置している。図1（A）には、燃料電池スタックおよびガスシール部の図示を省略してある。

30

【0015】

[カソード電極部材50c]

図2（A）（B）をも参照して、カソード電極部材50cは、線材102をコイル形状に巻回した導電性のコイル部材100を複数本配列することによって形成してある。複数本のコイル部材100を配列する形態は特に限定されないが、通気抵抗を低減するためには、同じ方向に並べるのが好ましい。また、セル抵抗を低減するためには、コイル部材100同士が接触するように並べ、カソード触媒層30cおよびカソードセパレータ80cとの接触面積を増やすことが好ましい（図1（A）を参照）。但し、本発明は、コイル部材100同士を隙間を隔てて配置して電極部材50a、50cを構成することを除外するものではない。

40

【0016】

カソード電極部材50cは、第1の接触部111においてカソード触媒層30cに対して接触することによって、カソード触媒層30cとの間の導電性を確保する。カソード電極部材50cは、第2の接触部112においてカソードセパレータ80cに対して接触することによって、カソードセパレータ80cとの間の導電性を確保する。

【0017】

50

カソード電極部材 50c のガス流路 121 は、線材 102 をコイル形状に巻回することによって、軸に直交する端面（図 1（A）に示される端面）で見て均等ないし規則的な流路と、径方向で見て均等ないし規則的な流路とを得ることができる。径方向の流路は、巻回された線材 102 同士の間隙 S（図 2（A）（B）を参照）によって形成する。

【0018】

上記構成のカソード電極部材 50c によれば、圧力損失を少なくし、セル抵抗を低くし、さらにセル電圧を高める効果を奏する。

【0019】

すなわち、カソード電極部材 50c のガス流路 121 は、発泡金属多孔体におけるランダムな流路に比べて格段に均等ないし規則的な流路であるので、ガス流路 121 の圧力損失が少なくなる。このため、ガス流速が低下しないので、酸化剤ガスを効率的に拡散して、十分なガス供給機能を確保することができる。電気化学的反応の進行が促進される結果、高出力化を図ることができる。ガス流速が低下しないことから、カソード 60c における生成水をガス流れ方向の下流側に押し出して排出し易く、生成水が滞留するフラディング現象を十分に抑制することができる。この観点からも、電気化学的反応の進行を促進し、高出力化を図ることができる。圧力損失が少なくなるので、流量分布が均一になり、電圧の安定化を図ることもできる。

【0020】

また、カソード電極部材 50c の第 1 の接触部 111 がカソード触媒層 30c に接触し、第 2 の接触部 112 がカソードセパレータ 80c に接触しているため、カソード電極部材 50c を介してカソード触媒層 30c とカソードセパレータ 80c との間の導電性が確保され、カーボンペーパーを設けなくてもセル抵抗が低くなる。このため、カソード触媒層 30c において発生した電流を容易にカソードセパレータ 80c 側に通電させることができる。セル抵抗が低いことから、セル電圧の低下を抑えて安定させることが可能となる。

【0021】

さらに、巻回された線材 102 同士の間隙 S から、カソード触媒層 30c に酸化剤ガスを直接供給する。このため、カソード触媒層 30c に酸化剤ガスを容易に供給でき、カソード触媒層 30c の利用面積を拡大することができる。これによって、セル電圧を高めることができる。

【0022】

ガス流路 121 は、具体的には、コイル部材 100 内に軸線方向に形成される第 1 の流路 122 と、コイル部材 100 とカソード触媒層 30c およびカソードセパレータ 80c との間に形成される第 2 の流路 123 と、巻回された線材同士の間隙 S によって形成される第 3 の流路 124 と、を含んでいる。第 1 と第 2 の流路 122、123 によって、同一断面積が連続する連通孔を形成することができる。これら第 1 と第 2 と第 3 の流路 122、123、124 を含むことによって、より一層均等ないし規則的な流路を形成することができ、ガスの対流が容易になり、ガス流路 121 の圧力損失をより少なくできる。

【0023】

第 1 と第 2 の流路 122、123 は、図 1（A）においては紙面に直交する方向、図 2（A）においては左右方向に伸び、図 2（B）においては右斜め方向に伸びている。第 3 の流路 124 は、コイル部材 100 の径方向に沿って開口している。なお、図 2（B）の矢印 125 は、カソード触媒層 30c とカソードセパレータ 80c との間の空間における酸化剤ガスの流下方向を示している。酸化剤ガスの流下方向は、ガス供給用マニホールド（図示せず）から、ガス排出用マニホールド（図示せず）に向かう方向である。

【0024】

カソード電極部材 50c は、カソード触媒層 30c とカソードセパレータ 80c との間の空間における酸化剤ガスの流下方向（図 2（B）の矢印 125）に第 1 の流路 122 を沿わせて配置することが好ましい。第 2 の流路 123 は第 1 の流路 122 と平行であるから、第 1 と第 2 の流路 122、123 は同じ方向に伸びることになる。このような配置形態によれば、第 1 と第 2 の流路 122、123 が伸びる方向と、酸化剤ガスの流下方向と

10

20

30

40

50

が平行となるので、ガス流路121の圧力損失をさらに少なくできる。その結果、酸化剤ガスを一層効率的に拡散して十分なガス供給機能を確保して、電気化学的反応の進行を促進し、高出力化を図ることができる。フラッディング現象をより一層抑制することもできる。

【0025】

ここにおいて、「ガスの流下方向に第1の流路122を沿わせる」とは、ガスの流下方向と、第1の流路122が伸びる方向とを平行にする場合に限定することを意図したものではない。発泡金属多孔体のランダムな流路との対比において、流路全体として圧力損失を少なくできる限りにおいて、ガスの流下方向と、第1の流路122が伸びる方向とが交差する部位が生じていても何ら支障はない。この文言は、ガスの主流方向に第1の流路122を沿わせて電極部材50a、50cを配置すれば足りることを意味している。

10

【0026】

カソード電極部材50cは、カソード触媒層30cに対して対峙する面(全面)に敷詰めることが好ましい。セル抵抗が低くなるため、カソード触媒層30cにおいて発生した電流を容易にカソードセパレータ80c側に通電させることができるからである。なお、本発明は、カソード電極部材50cを、カソード触媒層30cに対して対峙する面のうち一部に配置することを除外するものではない。

【0027】

コイル部材100を構成する導電性材料について特に制限はなく、金属セパレータの構成材料として用いられているものが適宜用いられ得る。コイル部材100の構成材料としては、例えば、鉄、チタン、およびアルミニウム並びにこれらの合金が挙げられる。これらの材料は、機械的強度、汎用性、コストパフォーマンスまたは加工容易性などの観点から好ましく用いられ得る。ここで、鉄合金にはステンレスが含まれる。なかでも、コイル部材100はステンレス、アルミニウムまたはアルミニウム合金から構成することが好ましい。

20

【0028】

コイル部材100は、図2(A)(B)に示されるマイクロコイルバネ101から形成することができる。使用するマイクロコイルバネ101の寸法は適宜選択できるが、例えば、外径Dが200~600 μm 、線径が50 μm 程度、ピッチpが90 μm 程度である。

30

【0029】

コイル部材100の軸方向に見た場合のカソード電極部材50cがカソード触媒層30cと接する接触間隔、つまり図1(A)において隣り合うコイル部材100の第1の接触部111同士の間隔(ピッチ)をP、カソード触媒層30cの厚みをtとすると、 $P < 50t$ を満たすことが好ましい。例えば、カソード触媒層30cの厚み $t = 10\mu\text{m}$ のときには、ピッチPは、 $P < 500\mu\text{m}$ であることが好ましい。発泡金属多孔体を用いた場合には、細孔径が比較的大きいのでカーボンペーパーを必要とするが、 $P < 50t$ を満たすことによって、カーボンペーパーを使わずとも集電することが可能となる。つまり、酸化剤ガスを流しつつカソード触媒層30cとの接触面積を確保できるほど小さなピッチとなるからである。また、カソード電極部材50cの上記ピッチPをやや大きくすることによってカソード触媒層30cとの接触面積が減少するような場合には、 $P < 50t$ を満たすようにカソード触媒層30cの厚みtを厚くすればよい。例えば、外径Dが600 μm のコイル部材100を接触させつつ配列する場合(第1の接触部111同士のピッチPが600 μm となる)には、カソード触媒層30cの厚みtを12 μm にすればよい。カソード触媒層30cの厚みtが厚くなるため、カソード触媒層30cの水平方向の電気抵抗が減少するためピッチPが大きくなっても集電が可能になる。また比較的高価で作製も煩雑なカーボンペーパーを用いなくてよいことから、カソード60cの作製コストを低減することができる。またカーボンペーパーを必要としないため厚み方向のサイズを低減することができる。

40

【0030】

50

コイル部材 100 の外径 D 、線径、ピッチ p は均一に形成されている。これによって、カソード電極部材 50c の第 1 の接触部 111 をカソード触媒層 30c に対して均等に接触させることができ、第 2 の接触部 112 をカソードセパレータ 80c に対して均等に接触させることができる。また、ガス流路 121 における第 1 の流路 122 を、コイル部材 100 内に均等に形成することができ、第 2 の流路 123 を、コイル部材 100 とカソード触媒層 30c との間、およびコイル部材 100 とカソードセパレータ 80c との間に均等に形成することができ、第 3 の流路 124 を隙間 S によって均等に形成することができる。

【0031】

電極部材 50a、50c を構成するコイル部材 100 の軸直交断面は、特に限定されるものではなく、圧力損失を少なくし、セル抵抗を低くし、さらにセル電圧を高める効果を奏する限りにおいて、適宜の形状を採用することができる。例えば、コイル部材 100 の軸直交断面として、図 3 (A) に示される円形、図 3 (B) に示される楕円形、図 3 (C) に示される長円形、図 3 (D) (E) に示される多角形 (例えば、長方形や三角形) などを挙げることができる。軸直交断面が円形の場合には、コイル部材 100 の製造が容易になる。楕円形、長円形の場合には、幅が広いと、使用するコイル部材 100 の本数を低減することができる。また、長方形の場合には、コイル部材 100 の配置が簡単になり、三角形の場合には、燃料電池スタックを構成する際に付加される面圧に対してコイル部材 100 の変形量を少なくすることができる。

【0032】

コイル部材 100 は、その線径とピッチ p との比が 1 未満であることが好ましい。線材 102 同士の間隙 S が線径よりも小さくなるので、組み立て時に隣り合うコイル部材 100 同士が絡み合わず、セルの組み立てを容易にできるからである。さらに、振動が作用する状況下で P E F C 10 を稼働させても、一のコイル部材 100 の線材 102 が、隣接する他のコイル部材 100 の内部に入り込まない。ガス流路 121 が乱される虞がない。このため、振動が作用する状況下で安定して稼働する P E F C 10 を得ることができる。

【0033】

コイル部材 100 は、コイルバネ形状を有しているため、軸線方向および径方向のそれぞれの方向に若干量伸縮自在である。また、径方向に押圧されることによって、軸直交断面が円形から楕円形にも変形自在である。このため、高分子電解質膜 20 の膨潤、燃料電池スタックを構成する際に付加される面圧の変化、入力される振動の変化などに追従して、ガス流路 121 を乱さない程度に伸縮変形することによって、ガス供給機能と集電機能とを維持することができる。

【0034】

図 1 (B) を参照して、カソード電極部材 50c の表面は、導電性防食処理がされていることが好ましい。カソード電極部材 50c に導電性防食処理を施すことによって、カソード電極部材 50c が腐食せず、セルの耐久性を高めることができるからである。

【0035】

導電性防食処理は、金または導電性炭素のコーティングである。導電性防食処理が金メッキ、金クラッド、導電性炭素層 140 であるため、燃料電池内の環境下で腐食することがなく、セルの耐久性を高めることができるからである。

【0036】

導電性炭素を含む導電性炭素層 140 についてさらに説明する。導電性炭素層 140 が有する結晶構造は様々であるが、炭素層の結晶構造が異なると、これに起因して耐食性や導電性も変動し得る。導電性炭素層 140 の優れた導電性を十分に確保しつつ耐食性を向上させるためには、導電性炭素層 140 に含まれる炭素の結晶構造を制御することが重要である。そこで、導電性炭素層 140 は、ラマン散乱分光分析により測定される、Dバンドピーク強度 (I_D) と Gバンドピーク強度 (I_G) との強度比 $R (I_D / I_G)$ により規定される。具体的には、強度比 $R (I_D / I_G)$ が 1.3 以上である。

10

20

30

40

50

【0037】

炭素材料をラマン分光法により分析すると、通常 1350 cm^{-1} 付近および 1584 cm^{-1} 付近にピークが生じる。結晶性の高いグラファイトは、 1584 cm^{-1} 付近にシングルピークを有し、このピークは通常、「Gバンド」と称される。一方、結晶性が低くなる（結晶構造欠陥が増す）につれて、 1350 cm^{-1} 付近のピークが現れてくる。このピークは通常、「Dバンド」と称される（なお、ダイヤモンドのピークは厳密には 1333 cm^{-1} であり、上記Dバンドとは区別される）。Dバンドピーク強度（ I_D ）とGバンドピーク強度（ I_G ）との強度比 $R(I_D/I_G)$ は、炭素材料のグラファイトクラスターサイズやグラファイト構造の乱れ具合（結晶構造欠陥性）、sp²結合比率などの指標として用いられる。すなわち、本発明においては、導電性炭素層140の接触抵抗の指標とすることができ、導電性炭素層140の導電性を制御する膜質パラメータとして用いることができる。

10

【0038】

$R(I_D/I_G)$ 値は、顕微ラマン分光器を用いて、炭素材料のラマンスペクトルを計測することにより算出される。具体的には、Dバンドと呼ばれる $1300\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ のピーク強度（ I_D ）と、Gバンドと呼ばれる $1500\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ のピーク強度（ I_G ）との相対的強度比（ピーク面積比（ I_D/I_G ））を算出することにより求められる。

【0039】

上述したように、R値は1.3以上である。また、好ましい実施形態において、当該Rは、好ましくは1.4~2.0であり、より好ましくは1.4~1.9であり、さらに好ましくは1.5~1.8である。このR値が1.3以上であれば、積層方向の導電性が十分に確保された導電性炭素層140が得られる。また、R値が2.0以下であれば、グラファイト成分の減少を抑制することができる。さらに、導電性炭素層140自体の内部応力の増大をも抑制でき、下地であるコイル部材100との密着性を一層向上させることができる。

20

【0040】

カソード電極部材50cは、撥水処理がされていることが好ましい。カソード電極部材50cに撥水処理を施すことによって、コイル部材100内、線材102同士の間隙間S、コイル部材100同士の間、あるいはカソード電極部材50cとカソードセパレータ80cとの間における水の滞留がなくなり、水によるガス供給の阻害がなくなり、カソード触媒層30cへ酸化剤ガスが滞りなく供給される。これにより、セル電圧の急激な低下を抑えて、セル電圧を安定させることができるからである。

30

【0041】

撥水剤としては、特に限定されないが、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ポリヘキサフルオロプロピレン、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）などのフッ素系の高分子材料、ポリプロピレン、ポリエチレンなどが挙げられる。PTFEやPVdFなどにあっては、燃料電池内の環境下で劣化することがなく、カソード電極部材50cの撥水性を保持して、セルの耐久性を高めることができる。

40

【0042】

カソード電極部材50cは、親水処理がされていることが好ましい。カソード電極部材50cに親水処理を施すことによって、カソード触媒層30cからの液水を流路側に引き寄せるため、カソード触媒層30c内の水詰まりを低減できる。この結果、セル電圧の急激な低下を抑えて、セル電圧を安定させることができるからである。

【0043】

親水剤としては、特に限定されないが、シランカップリング、ポリビニルピロリドン（PVP）などが挙げられる。

【0044】

カソード触媒層30cとともにカソード60cを形成するために上記構成のカソード電

50

極部材 50c を用いることによって、上述したように、圧力損失を少なくし、セル抵抗を低くし、さらにセル電圧を高めた P E F C 10 を得ることができる。アノード電極部材 50a についても同様のことが言える。

【0045】

[保護層 150]

図 1 (A) を参照して、カソード触媒層 30c とカソード電極部材 50c との間には導電性の保護層 150 を配置することが好ましい。カソード触媒層 30c とカソード電極部材 50c との間は導電性を高めて集電性能を向上させることができ、さらにはカソード触媒層 30c の破損を防止することができるからである。

【0046】

導電性の保護層 150 は、カソード触媒層 30c とカソード電極部材 50c との間に介在し、第 1 の面 151 がカソード触媒層 30c に対して接触し、第 2 の面 152 がカソード電極部材 50c の第 1 の接触部 111 に対して接触することによって、導電性の確保、およびカソード触媒層 30c の破損防止に寄与する。

【0047】

保護層 150 を構成する材料は、カソード触媒層 30c とカソード電極部材 50c との間は導電性を確保でき、かつ、金属製のカソード電極部材 50c が圧接することによってカソード触媒層 30c が破損することを防止し得る限りにおいて適宜の材料を選択することができる。例えば、保護層 150 として、ポリテトラフルオロエチレン (P T F E) の多孔体にカーボン粒子を含浸させて焼結させたシート体を用いることができる。シート体とすることによって、製造工程が簡易なものとなり、また、P E F C 10 の各部材を積層する際の取り扱い、および組み立てが容易なものとなる。

【0048】

保護層 150 を有する場合には、カソード電極部材 50c において隣り合うコイル部材 100 の第 1 の接触部 111 同士の間隔 (ピッチ) を P 、保護層 150 およびカソード触媒層 30c の合計の厚みを t' とすると、 $P < 10 t'$ を満たすことが好ましい。例えば、カソード触媒層 30c の厚み $10 \mu\text{m}$ 、保護層 150 の厚み $20 \mu\text{m}$ のときには、合計の厚み $t' = 30$ であり、ピッチ P は、 $P < 300 \mu\text{m}$ であることが好ましい。 $P < 10 t'$ を満たすことによって、カーボンペーパーを使わずとも集電することが可能となる。つまり、酸化剤ガスを流しつつカソード触媒層 30c との接触面積を確保できるほど小さなピッチとなるからである。また、カソード電極部材 50c の上記ピッチ P をやや大きくすることによってカソード触媒層 30c との接触面積が減少するような場合には、 $P < 10 t'$ を満たすようにカソード触媒層 30c の厚み t を厚くすればよい。カソード触媒層 30c の厚み t が厚くなるため、カソード触媒層 30c の水平方向の電気抵抗が減少するためピッチ P が大きくなっても集電が可能になる。また比較的高価で作製も煩雑なカーボンペーパーを用いなくてよいことから、カソード 60c の作製コストを低減することができる。またカーボンペーパーを必要としないため厚み方向のサイズを低減することができる。

【0049】

[カーボン粒子層 160]

図 1 (A) を参照して、アノード触媒層 30a とアノードガス拡散層 40a との間にはカーボン粒子層 160 を配置してある。カーボン粒子層 (マイクロポーラス層 ; M P L) は、集電性向上のため、アノード触媒層 30a 上に圧着によって設けている。

【0050】

M P L は、P T F E 多孔体に、アセチレンブラックと、P T F E 微粒子と、増粘剤とからなる水分散液を含浸し、焼成処理を行って作製する。

【0051】

[セパレータ 80a、80c]

セパレータ 80a、80c は、単セルを複数個直列に接続して燃料電池スタックを構成する際に、各セルを電氣的に直列接続する機能を有する。また、セパレータ 80a、80c は、燃料ガス、酸化剤ガス、および冷却剤を互いに遮断する隔壁としての機能も有する

10

20

30

40

50

【 0 0 5 2 】

セパレータ 8 0 a、8 0 c を構成する材料としては、緻密カーボングラファイト、炭素板などのカーボンや、ステンレスなどの金属など、従来公知の材料が適宜制限なく用いられる。図示例にあっては、アノードセパレータ 8 0 a およびカソードセパレータ 8 0 c は、ともにカーボン製である。

【 0 0 5 3 】

アノードセパレータ 8 0 a は、燃料ガスが流れる流路となる溝形状のリブ 8 1 を備えている。

【 0 0 5 4 】

カソードセパレータ 8 0 c は、カソード電極部材 5 0 c の第 2 の接触部 1 1 2 が接触する側の面 8 2 を平面に形成してある。カソード電極部材 5 0 c によって十分なガス供給機能を得ることができるので、カソードセパレータ 8 0 c にリブを形成する必要がない。このため、カソードセパレータ 8 0 c を簡単かつ安価に製造することができる。つまり、実施形態のようにカーボン製セパレータの場合にはリブを切削加工によって形成する必要がなく、金属製セパレータの場合にはリブをプレス加工によって形成する必要がなくなるからである。さらに、リブを形成する必要がないため、カソードセパレータ 8 0 c の高さ方向のサイズ、ひいては P E F C 1 0 の高さ方向のサイズを小さくすることができる。

【 0 0 5 5 】

図 1 に示される P E F C 1 0 の他の構成要素、すなわち電解質層、電極触媒層 3 0 a、3 0 c、アノードガス拡散層 4 0 a について概説する。

【 0 0 5 6 】

[電解質層]

電解質層は、固体高分子電解質膜 2 0 から構成される。この高分子電解質膜 2 0 は、P E F C 1 0 の運転時にアノード触媒層 3 0 a で生成したプロトンを選択的に透過させる機能を有する。また、高分子電解質膜 2 0 は、アノード 6 0 a 側に供給される燃料ガスとカソード 6 0 c 側に供給される酸化剤ガスを混合させないための隔壁としての機能をも有する。

【 0 0 5 7 】

高分子電解質膜 2 0 の具体的な構成は特に制限されず、燃料電池の技術分野において従来公知の高分子電解質からなる膜が適宜採用できる。高分子電解質膜 2 0 として、例えば、ナフィオン（登録商標、デュポン社製）、アシプレックス（登録商標、旭化成株式会社製）、フレミオン（登録商標、旭硝子株式会社製）等のパーフルオロカーボンスルホン酸系ポリマーから構成されるフッ素系高分子電解質膜を用いることができる。

【 0 0 5 8 】

[電極触媒層 3 0 a、3 0 c]

電極触媒層（アノード触媒層 3 0 a、カソード触媒層 3 0 c）は、実際に電池反応が進行する層である。具体的には、アノード触媒層 3 0 a では水素の酸化反応が進行し、カソード触媒層 3 0 c では酸素の還元反応が進行する。触媒層は、触媒成分、触媒成分を担持する導電性の触媒担体、および高分子電解質を含む。

【 0 0 5 9 】

アノード触媒層 3 0 a に用いられる触媒成分は、水素の酸化反応に触媒作用を有するものであれば特に制限はなく公知の触媒が同様にして使用できる。また、カソード触媒層 3 0 c に用いられる触媒成分もまた、酸素の還元反応に触媒作用を有するものであれば特に制限はなく公知の触媒が同様にして使用できる。具体的には、白金、ルテニウム、イリジウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、タングステン、鉛、鉄、クロム、コバルト、ニッケル、マンガン、バナジウム、モリブデン、ガリウム、アルミニウム等の金属およびこれらの合金などから選択される。これらのうち、触媒活性、一酸化炭素等に対する耐被毒性、耐熱性などを向上させるために、少なくとも白金を含むものが好ましく用いられる。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 0 】

触媒担体は、上述した触媒成分を担持するための担体、および触媒成分と他の部材との間での電子の授受に關与する電子伝導パスとして機能する。触媒担体としては、触媒成分を所望の分散状態で担持させるための比表面積を有し、十分な電子伝導性を有しているものであればよく、主成分がカーボンであることが好ましい。具体的には、カーボンブラック、活性炭、コークス、天然黒鉛、人造黒鉛などからなるカーボン粒子が挙げられる。

【 0 0 6 1 】

高分子電解質は、特に限定されないが、例えば、上述した電解質層を構成するイオン交換樹脂が、高分子電解質として触媒層に添加され得る。

【 0 0 6 2 】

[アノードガス拡散層 4 0 a]

アノードガス拡散層 4 0 a は、アノードセパレータ 8 0 a のリブ 8 1 を介して供給された燃料ガスのアノード触媒層 3 0 a への拡散を促進する機能、および電子伝導パスとしての機能を有する。

【 0 0 6 3 】

アノードガス拡散層 4 0 a の基材を構成する材料は特に限定されず、従来公知の知見が適宜参照されうる。例えば、炭素製の織物、紙状抄紙体、フェルト、不織布といった導電性および多孔質性を有するシート状材料が挙げられる。基材の厚さは、得られるアノードガス拡散層 4 0 a の特性を考慮して適宜決定すればよいが、3 0 ~ 5 0 0 μ m 程度とすればよい。基材の厚さがかような範囲内の値であれば、機械的強度とガスおよび水などの拡散性とのバランスが適切に制御され得る。

【 0 0 6 4 】

アノードガス拡散層 4 0 a は、撥水性をより高めてフラッディング現象などを防止することを目的として、撥水剤を含むことが好ましい。撥水剤としては、特に限定されないが、上述したようにポリテトラフルオロエチレン (P T F E) などを挙げるができる。

【 0 0 6 5 】

撥水性をより向上させるために、アノードガス拡散層 4 0 a は、撥水剤を含むカーボン粒子の集合体からなるカーボン粒子層 (マイクロポーラス層 ; M P L) を基材の触媒層側に有するものであってもよい。

【 0 0 6 6 】

燃料電池の製造方法は、特に制限されることなく、燃料電池の分野において従来公知の知見が適宜参照され得る。

【 0 0 6 7 】

燃料電池を運転する際に用いられる燃料は特に限定されない。例えば、水素、メタノール、エタノール、1 - プロパノール、2 - プロパノール、1 - ブタノール、第 2 級ブタノール、第 3 級ブタノール、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、エチレングリコール、ジエチレングリコールなどが用いられうる。なかでも、高出力化が可能である点で、水素やメタノールが好ましく用いられる。

【 0 0 6 8 】

さらに、燃料電池が所望する電圧を發揮できるように、セパレータ 8 0 a 、 8 0 c を介して膜電極接合体 7 0 を複数積層して直列に繋いだ構造の燃料電池スタックを形成してもよい。燃料電池の形状などは、特に限定されず、所望する電圧などの電池特性が得られるように適宜決定すればよい。

【 0 0 6 9 】

本実施形態の P E F C 1 0 やこれを用いた燃料電池スタックは、例えば、車両に駆動用電源として搭載されうる。

【 0 0 7 0 】

図 4 は、上述した実施形態の燃料電池スタックを搭載した車両を示す概念図である。

【 0 0 7 1 】

図 4 に示すように、燃料電池スタック 9 1 を燃料電池車 9 0 のような車両に搭載するに

10

20

30

40

50

は、例えば、燃料電池車 90 の車体中央部の座席下に搭載すればよい。座席下に搭載すれば、車内空間およびトランクルームを広く取ることができる。場合によっては、燃料電池スタック 91 を搭載する場所は、座席下に限らず、後部トランクルームの下部でもよいし、車両前方のエンジンルームであってもよい。このように、上述した形態の P E F C 10 や燃料電池スタック 91 を搭載した車両もまた、本発明の技術的範囲に包含される。上述した P E F C 10 や燃料電池スタック 91 は出力特性・耐久性に優れる。したがって、長期間にわたって信頼性の高い燃料電池搭載車両が提供され得る。

【0072】

(変形例)

カソード電極部材 50c をカソード 60c にのみ適用した実施形態について説明したが、本発明はこの場合に限定されるものではない。例えば、アノードガス拡散層 40a に代えて、カソード電極部材 50c と同様に構成されるアノード電極部材 50a を用いることができる。また、図 1 に示した実施形態とは逆に、アノード 60a にのみ電極部材 50a を適用し、カソード 60c には一般的なガス拡散層を適用することもできる。

10

【0073】

外径 D、線径、ピッチ p が均一なコイル部材 100 からカソード電極部材 50c を構成した実施形態について説明したが、本発明はこの場合に限定されるものではない。例えば、線径を部分的に変えたり、ピッチ p を部分的に変えたりしたコイル部材 100 から電極部材 50a、50c を構成することもできる。線径やピッチ p が異なる複数種類のコイル部材 100 を並べて配置することによって、1つの電極部材 50a、50c を構成してもよい。このような形態の電極部材 50a、50c によれば、通気抵抗を部分的に変えたり、電極触媒層 30a、30c やセパレータ 80a、80c との接触面積を部分的に変えたりすることができる。燃料電池スタックを構成する場合に、セパレータ 80a、80c を介して積層した複数の M E A 70 を均等に押圧するために、外径 D (図 2 (A)) を部分的に変えたコイル部材 100 を組み合わせて電極部材 50a、50c を構成することもできる。

20

【0074】

アノード 60a、カソード 60c とともに電極部材 50a、50c を用いる場合、アノード電極部材 50a とカソード電極部材 50c とが同一構造である必要はない。線径やピッチ p などが異なるコイル部材を適宜用いることができる。

30

【0075】

カソード電極部材 50c の第 2 の接触部 112 が接触する側の面を平面に形成したカソードセパレータ 80c を図示したが、本発明は、リブを備えるセパレータを除外するものではない。リブを備えるセパレータに電極部材 50a、50c を接触させる形態としても、何ら支障はない。

【0076】

(実施例)

以下、本発明による効果を、実施例および比較例を用いて説明するが、本発明の技術的範囲はこれらの実施例に限定されない。

【0077】

[実施例 1]

固体高分子電解質膜として、ナフィオン CS (登録商標、デュポン社製) を用いた。この電解質膜に、白金担持カーボン (田中貴金属工業株式会社製 T E C 10 E 50 E、白金含量 50 質量%) を塗布したテフロン (登録商標) シートをホットプレス法にて転写し、電極触媒層を形成した。白金触媒使用量は、アノード、カソードともに、 0.4 mg/cm^2 とした。

40

【0078】

電極触媒層の保護および集電性向上のため、カーボン粒子層 (マイクロポーラス層; M P L) を電極触媒層上に圧着し、固体高分子電解質膜、電極触媒層、および M P L の接合体を作製した。M P L は、P T F E 多孔体ポアフロン (住友電工製) に、アセチレンブラ

50

ック（電気化学工業製）と、PTFE微粒子Polyflon（ダイキン工業製）と、適量の増粘剤とからなる水分散液を含浸し、350、30分焼成処理を行ったものである。

【0079】

電極部材を構成するコイル部材として、線径50 μ m、コイルピッチ90 μ m、外径200 μ mのコイル部材を用いた。

【0080】

MPL上に上記コイル部材を隙間なく並べて電極部材とし、一对のセパレータによって挟持し、評価用単セルとした。セパレータとして、切削カーボン（メカニカルカーボン製）を用いた。セパレータの形状はリブのない平面状とした。アノードおよびカソードをと
10
もに、電極触媒層と電極部材とから構成し、カーボンペーパー製、カーボン不織布製、あるいはカーボンファイバー製のガス拡散層は用いなかった。

【0081】

[実施例2]

コイル部材の外径を600 μ mとした以外は実施例1と同様の構成とした。

【0082】

[比較例]

実施例1と同様に、固体高分子電解質膜、電極触媒層、およびMPLの接合体を作製した。

【0083】

MPL上にカーボンファイバー製ガス拡散層（東レ製）を圧着し、一对のセパレータによって挟持し、比較例の評価用単セルとした。セパレータとして、切削カーボン（メカニカルカーボン製）を用いた。セパレータはリブを有する形状とし、ガス拡散路を形成した。
20
リブの幅は1mm、流路深さ1mmである。

【0084】

実施例1、2および比較例の各評価用単セルの発電試験を行った。アノードに水素、カソードに空気を供給し、相対湿度アノード100%RH、カソード100%RH、セル温度70、両ガスの供給圧力を大気圧とした。

【0085】

評価結果を図5に示す。図5に示すように、フラッディングが生じやすい高加湿条件において、実施例1、2の電極部材を用いたセルは、フラッディング現象が発生せず、セル抵抗が低いため、高電流密度においてもセル電圧が高く、良好な性能を示した。実施例2のコイル部材は、実施例1のコイル部材に比べて外径が大きいため、電極部材自体の抵抗が実施例1に比べると大きくなる。このため、実施例2は、実施例1と比べると、接触抵抗が大きく、セル電圧が若干低くなった。
30

【0086】

一方、対比例のガス拡散層を用いたセルは、リブ下で発生していると思われるフラッディング現象のために、電圧が大きく低下した。

【0087】

以上から、電極部材を用いた燃料電池セルは、従来のガス拡散層を用いたセルに比べて
40
、高電流密度においても、フラッディングを生じることなく、高い電圧を維持でき、良好な性能を示すことがわかった。

【図面の簡単な説明】

【0088】

【図1】図1(A)は、本発明の実施形態に係る固体高分子形燃料電池（PEFC）の基本構成を示す概略断面図、図1(B)は、図1(A)に破線によって囲んだ領域1Bを拡大して示す断面図である。

【図2】図2(A)(B)は、図1(A)に示される電極部材を構成するコイル部材の一部を示す側面図および斜視図である。

【図3】図3(A)～(E)は、コイル部材の断面形状の例を示す図であり、図3(A)
50

は、軸直交断面図が円形であるコイル部材を示す図、図3(B)は、軸直交断面図が楕円形であるコイル部材を示す図、図3(C)は、軸直交断面図が長円形であるコイル部材を示す図、図3(D)(E)は、軸直交断面図が多角形であるコイル部材を示す図である。

【図4】燃料電池スタックを搭載した車両を示す概念図である。

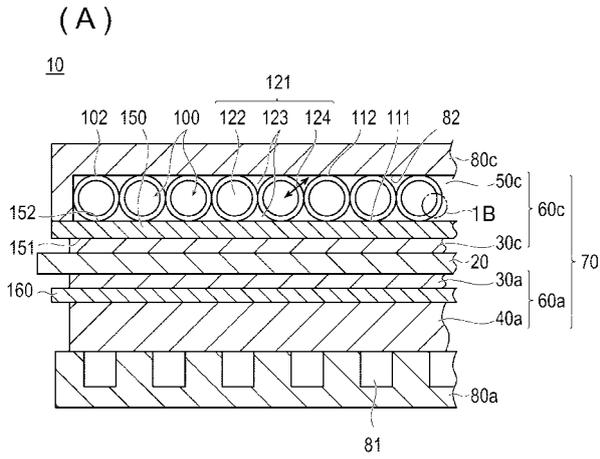
【図5】実施例1、2および比較例の各評価用単セルの発電試験を行った評価結果を示す図である。

【符号の説明】

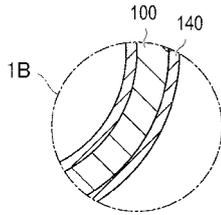
【0089】

10	固体高分子形燃料電池(PEFC)、	
20	高分子電解質膜、	10
30a	アノード触媒層(電極触媒層)、	
30c	カソード触媒層(電極触媒層)、	
40a	アノードガス拡散層、	
50a	アノード電極部材(電極部材)、	
50c	カソード電極部材(電極部材)、	
60a	アノード(電極)、	
60c	カソード(電極)、	
70	膜電極接合体(MEA)、	
80a	アノードセパレータ(セパレータ)、	
80c	カソードセパレータ(セパレータ)、	20
81	リブ、	
82	平面、	
90	燃料電池車(車両)、	
91	燃料電池スタック、	
100	コイル部材、	
101	マイクロコイルバネ(コイル部材)、	
102	線材、	
111	第1の接触部、	
112	第2の接触部、	
121	ガス流路、	30
122	第1の流路、	
123	第2の流路、	
125	電極触媒層とセパレータとの間の空間におけるガスの流下方向、	
140	導電性炭素層、	
150	保護層、	
151	第1の面、	
152	第2の面、	
160	カーボン粒子層、	
S	隙間。	

【 図 1 】

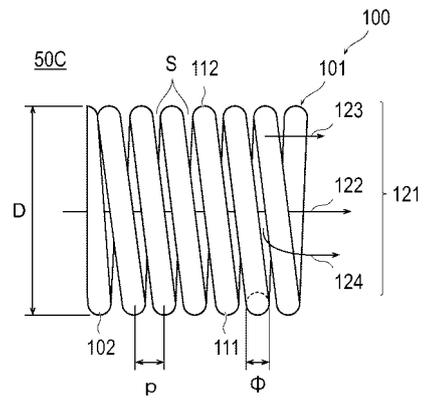


(B)

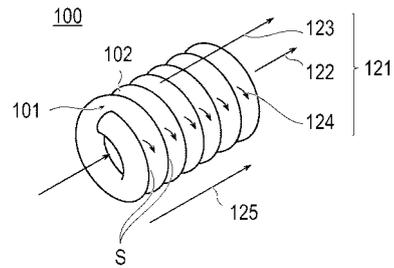


【 図 2 】

(A)

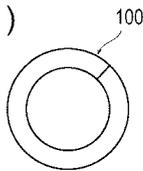


(B)

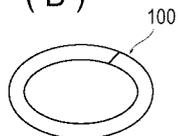


【 図 3 】

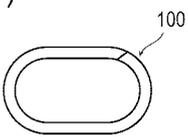
(A)



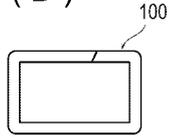
(B)



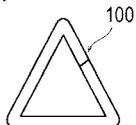
(C)



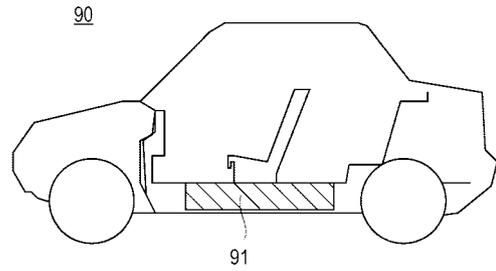
(D)



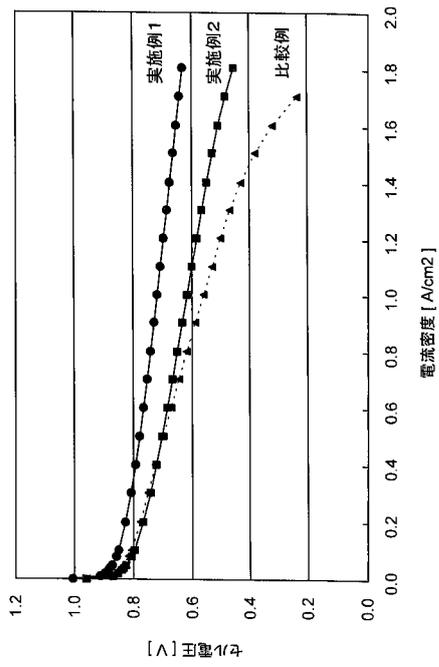
(E)



【 図 4 】



【図5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 8/00 Z

(56)参考文献 特開2008-243572(JP,A)
国際公開第2008/050640(WO,A1)
特開2005-166519(JP,A)
特開2007-087865(JP,A)
特開2007-095320(JP,A)
特開平03-184268(JP,A)
特開2008-147021(JP,A)
特開2007-141743(JP,A)
特開平05-101836(JP,A)
特開平03-155046(JP,A)
特開平03-149759(JP,A)
特開平11-090218(JP,A)
特開2000-326687(JP,A)
実開平06-069465(JP,U)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 M 4 / 8 6
H 0 1 M 8 / 0 0
H 0 1 M 8 / 0 2
H 0 1 M 8 / 1 0