

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4920945号
(P4920945)

(45) 発行日 平成24年4月18日(2012.4.18)

(24) 登録日 平成24年2月10日(2012.2.10)

(51) Int.Cl.	F 1
HO 1 M 4/86	(2006.01)
HO 1 M 4/88	(2006.01)
HO 1 M 8/02	(2006.01)
HO 1 M 8/10	(2006.01)
HO 1 M	4/86
HO 1 M	4/88
HO 1 M	8/02
HO 1 M	8/10

請求項の数 10 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2005-300496 (P2005-300496)
(22) 出願日	平成17年10月14日 (2005.10.14)
(65) 公開番号	特開2007-109559 (P2007-109559A)
(43) 公開日	平成19年4月26日 (2007.4.26)
審査請求日	平成20年10月9日 (2008.10.9)

(73) 特許権者	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(74) 代理人	100126240 弁理士 阿部 琢磨
(74) 代理人	100124442 弁理士 黒岩 創吾
(72) 発明者	大倉 央 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ ヤノン株式会社内
(72) 発明者	孝治 慎之助 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ ヤノン株式会社内

審査官 前田 寛之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】触媒層、膜電極接合体、それらの製造方法および燃料電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも、ワイヤ状の触媒と、該触媒の表面に存在し、膜厚が 5 nm 以上 50 nm 以下である導電性膜と、からなることを特徴とする触媒層。

【請求項 2】

前記導電性膜が、金、銀、銅、チタンまたは白金からなることを特徴とする請求項 1 に記載の触媒層。

【請求項 3】

2 つの触媒層と、該 2 つの触媒層に挟まれて存在する高分子電解質膜と、からなる膜電極接合体であって、前記 2 つの触媒層が請求項 1 または 2 に記載の触媒層であることを特徴とする膜電極接合体。

【請求項 4】

請求項 3 に記載の膜電極接合体を有することを特徴とする燃料電池。

【請求項 5】

基板上に、気相成長法もしくは液相成長法により膜厚が 5 nm 以上 50 nm 以下である導電性膜を形成する工程と、前記導電性膜の表面にワイヤ状の触媒を付与する工程と、を有することを特徴とする触媒層の製造方法。

【請求項 6】

前記導電性膜の表面にワイヤ状の触媒を形成する工程が、前記導電性膜の表面に孔を有する铸型を形成する段階と、前記孔にワイヤ状の触媒を付与する段階と、前記铸型を除去

する段階と、からなることを特徴とする請求項5に記載の触媒層の製造方法。

【請求項 7】

前記鋳型が、アルミナナノホール、シリコンナノホール、またはシリカナノホールからなることを特徴とする請求項6に記載の触媒層の製造方法。

【請求項 8】

基板上に、気相成長法もしくは液相成長法により膜厚が 5 nm 以上 50 nm 以下である導電性膜を形成する工程と、前記導電性膜の表面にワイヤ状の触媒を付与する工程と、前記ワイヤ状の触媒と固体高分子電解質膜とを接合する工程と、前記基板を除去する工程と、を有することを特徴とする膜電極接合体の製造方法。

【請求項 9】

前記導電性膜の表面にワイヤ状の触媒を付与する工程が、前記導電性膜の表面に孔を有する鋳型を形成する段階と、前記孔にワイヤ状の触媒を付与する段階と、前記鋳型を除去する段階と、からなることを特徴とする請求項8に記載の膜電極接合体の製造方法。

【請求項 10】

前記鋳型が、アルミナナノホール、シリコンナノホール、またはシリカナノホールからなることを特徴とする請求項9に記載の膜電極接合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、触媒層、膜電極接合体、それらの製造方法および前記膜電極接合体を用いた燃料電池に関する。

【背景技術】

【0002】

燃料電池はカソードに酸素または空気、アノードに水素、メタノール、炭化水素などを用いて電気エネルギーを得る装置であり、クリーンで高い発電効率を得ることができる。電解質の種類により、アルカリ水溶液型、リン酸水溶液型、溶融炭酸塩型などに分類できるが、近年、固体高分子型燃料電池が注目を浴びている。固体高分子型燃料電池は、低温作動のため扱いやすい、電池構造が簡単でメンテナンスが容易、膜が差圧に耐えるため電池の加圧制御が容易、高出力密度が得られるため小型軽量化が可能という利点を持つ。

【0003】

この固体高分子型燃料電池とは、一般にはフッ素樹脂系のイオン交換膜をプロトン伝導体の固体電解質として用い、水素酸化反応及び酸素還元反応を促進する触媒として活性化過電圧が低い白金微粒子が用いられる。電極反応はいわゆる三相界面（電解質 - 触媒電極 - 燃料）で起こるが、固体高分子型燃料電池では電解質が固体膜であるために、反応場所が触媒電極と電解質膜との接触界面に限定され、白金の利用率が低下する傾向がある。これを改善した例として、特許文献1などが挙げられる。

【特許文献1】特開平6-176765号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、従来の固体高分子型燃料電池は、表面積を大きくするために直径が数～数十nmという小さい、且つほぼ球形の微粒子を触媒として用いていた。そのため、微粒子間若しくは触媒担持カーボン間が非常に狭く、電解質が触媒電極間に浸透しない、反応ガスが触媒電極内部に進入できない等の理由により、触媒の利用率が非常に低かった。そして、従来の固体高分子型燃料電池の優位点を保持した新たな燃料電池用膜電極接合体の開発が強く求められていた。

【0005】

本発明は、この様な背景技術に鑑みてなされたものであり、三相界面を増大させ、ガス透過性を拡大すること、且つ電子移動経路を確保することが可能で、発電効率が向上した燃料電池用膜電極接合体、その製造方法および燃料電池を提供するものである。

10

20

30

40

50

【課題を解決するための手段】

【0006】

すなわち、上記の課題を解決する触媒層は、少なくとも、ワイヤ状の触媒と、該触媒の表面に存在し、膜厚が5nm以上50nm以下である導電性膜と、からなることを特徴とする。

前記導電性膜が、金、銀、銅、チタンまたは白金からなることが好ましい。

また、上記の課題を解決する膜電極接合体は、2つの触媒層と、該2つの触媒層に挟まれて存在する高分子電解質膜と、からなる膜電極接合体であって、前記2つの触媒層が上記の触媒層であることを特徴とする。

【0007】

10

また、上記の課題を解決する触媒層の製造方法は、基板上に、気相成長法もしくは液相成長法により膜厚が5nm以上50nm以下である導電性膜を形成する工程と、前記導電性膜の表面にワイヤ状の触媒を付与する工程と、を有することを特徴とする。

前記導電性膜の表面にワイヤ状の触媒を形成する工程が、前記導電性膜の表面に孔を有する鋳型を形成する段階と、前記孔にワイヤ状の触媒を付与する段階と、前記鋳型を除去する段階と、からなることが好ましい。

【0008】

また、上記の課題を解決する膜電極接合体の製造方法は、基板上に、気相成長法もしくは液相成長法により膜厚が5nm以上50nm以下である導電性膜を形成する工程と、前記導電性膜の表面にワイヤ状の触媒を付与する工程と、前記ワイヤ状の触媒と固体高分子電解質膜とを接合する工程と、前記基板を除去する工程と、を有することを特徴とする。

20

前記導電性膜の表面にワイヤ状の触媒を付与する工程が、前記導電性膜の表面に孔を有する鋳型を形成する段階と、前記孔にワイヤ状の触媒を付与する段階と、前記鋳型を除去する段階と、からなることが好ましい。

【0009】

前記気相成長法若しくは液相成長法は、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着（EB蒸着）、イオンプレーティング法、電解めっきまたは無電解めっきであること が好ましい。

【0010】

前記鋳型は、アルミナナノホール、シリコンナノホールまたはシリカナノホールを有する鋳型であることが好ましい。

30

また、上記の課題を解決する燃料電池は、上記の燃料電池用膜電極接合体を用いた燃料電池であることを特徴とする。

【発明の効果】

【0011】

本発明により、三相界面を増大させ、ガス透過性を拡大すること、且つ電子移動経路を確保することが可能で、発電効率が向上した燃料電池用膜電極接合体、その製造方法および前記膜電極接合体を用いた燃料電池を提供することができる。

【0012】

40

さらに、本発明の燃料電池は、低温作動のため扱いやすい、電池構造が簡単でメンテナンスが容易、膜が差圧に耐えるため電池の加圧制御が容易、高出力密度が得られるため小型軽量化が可能などの利点を有する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下、さらに詳細に本発明を説明する。

本発明の燃料電池用膜電極接合体は、固体高分子電解質と、触媒層を有する構成からなり、前記触媒層は、少なくとも薄膜が設けられたワイヤ状物質からなる触媒を含むことを特徴とする。

【0014】

ここでは、薄膜が設けられたワイヤ状物質の定義と構成、液相及び気相中における薄膜

50

が設けられたワイヤ状物質の製造方法の例、固体高分子電解質膜、担体、供給燃料、燃料電池の構成及び製造方法を詳述する。

【0015】

(薄膜が設けられたワイヤ状物質について)

図1は、本発明の膜電極接合体の構成を示す模式図である。

本発明における固体高分子型燃料電池の触媒層に含まれる薄膜が設けられたワイヤ状物質とは、図1(a)の膜電極接合体11中に存在するワイヤ状物質12の上部に設置した薄膜17で示されるものである。13は固体高分子電解質、16は触媒層であり、該触媒層16に薄膜17と触媒であるワイヤ状物質12が含まれている。

【0016】

10

本発明における薄膜とは、ワイヤ状物質の上部に設けられた層であり、少なくとも1つ以上の隣接したワイヤ状物質を電気的に接合している層を指す。ここで、ワイヤ状物質の上部とは、図5に示した燃料拡散層側のワイヤ状物質の末端部分を指す。このとき、図6(a)に示したように完全にワイヤを覆っている状態よりも、図6(b)のように水素や酸素等の燃料、及び生成した水が触媒層内に出入りする通気孔18を有する薄膜を形成していることが好ましい。その空孔率は特に制限されるものではないが、5%以上95%以下、さらには、30%以下で95%以下であることが好ましい。

【0017】

薄膜の材料として、電子が移動できる導体、及び半導体なら全て適用されるが、この接合層自身が抵抗体とならない事が理想であることより、金属である金、銀、銅、チタン、白金などが好適に用いられ、その膜厚として、5nm以上50nm以下、好ましくは10nm以上30nm以下が望ましい。

20

【0018】

ここで、ワイヤ状物質とは、細線状に形成された1次元構造体であり、その構造体の長さ方向が構造体の横切断面の重心を通る最大長さよりも長い構造体である。さらに、図2(a)、(b)、(c)、(d)及び(e)に示したように、ワイヤ状物質はテトラポッド状を含む、1点より多数のワイヤ状物質が成長したもの(図2(a))や、樹枝状に形成されたもの(図2(b))や、折れ線状に成長したもの(図2(c))や、メッシュ状に成長したもの(図2(d))や、数珠状に成長したもの(図2(e))等を含み、それぞれのワイヤ状物質が中空状(チューブ状)や板状であるもの等も全てを含む。

30

【0019】

膜電極接合体中に含まれる触媒層は、図1(a)に示すように固体高分子電解質膜の側面に対して垂直方向に立っている状態のものが好適に用いられる。また、図1(b)に示すようなワイヤ状物質12が方向性を持たずに入分散している状態、また図1(c)に示すようなワイヤ状物質12と微粒子14の混合物からなる触媒で形成されても良い。勿論、図1(d)に示すように、担体15が含まれていても良い。

【0020】

また、ワイヤ状物質は円柱及び円錐、円錐で先端が平坦なものや先端が大きくなっているもの、円柱で先端が尖っているものや先端が平坦なものや先端が大きくなっているものなどすべて含む。さらに、三角錐、四角錐、六角錐、それ以外の多角錐状やその多角錐の先端が平坦なものや先端が大きくなっているものも含まれる。また三角柱、四角柱、六角柱、それ以外の多角柱状、あるいは先端が尖った若しくは先端が大きくなっている三角柱、四角柱、六角柱、それ以外の多角柱状やその先端が平坦なものや先端が大きくなっているものなども含まれる。さらに、これらの折れ線状構造も含まれる。

40

【0021】

また、本発明の膜電極接合体に用いられるワイヤ状物質のアスペクト比は5以上、特に10以上が好ましく、ワイヤ状物質の横切断面の重心を通る最大長さも50nm以下が好ましく、さらに20nm以下が好ましい。ここでアスペクト比とは図3に示したように、ワイヤ状物質31の横切断面33が円形又は円形に近い状態の形状の場合は径に対する長さ32の比率をいう。ワイヤ状物質31の横切断面33が六角形や図3(b)のように歪

50

んだ図形等の場合は横切断面 3 3 の重心 3 4 を通る最大長さ 3 5 に対する長さの比率をいう。また図 3 (c) のようにワイヤ状物質 3 1 の横切断面 3 3 が輪状の場合は、横切断面 3 3 の最外輪 3 6 で形成される構造体と仮定し、その重心 3 4 を通る最大長さ 3 5 に対する長さ 3 2 の比率を言うものとする。

【0022】

ここで、ワイヤ状物質は、燃料電池の触媒電極となりうる物質なら何でも良く、特に白金、白金を含む合金若しくは白金を含む混合物を用いることが好ましい。白金の合金、若しくは白金を含む混合物として白金と共に含まれる材料は、金、銀、パラジウム、イリジウム、ロジウム、ルテニウム、鉄、コバルト、ニッケル、クロム、タンゲステン、マンガン、バナジウム、レニウム、コバルト、リチウム、ランタン、ストロンチウム、イットリウム、およびオスミウムなどが例示できる。なお、触媒電極に使用される触媒としては、水素等アノード側燃料の酸化反応および酸素等カソード側燃料の還元反応を促進する材料であればこれらに限られるものではない。

【0023】

(薄膜が被覆されたワイヤ状物質の製造方法について)

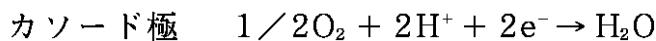
膜電極接合体の基本構成を図 4 に示す。触媒 4 1 と担体 4 2 と固体高分子電解質 4 3 から成り立っている構成が一般的である。

【0024】

この膜電極接合体を用い、燃料として例えばアノード側に水素、カソード側に酸素を用いた場合、以下のような反応が進行する。

【0025】

【化 1】



【0026】

この反応式からわかるように、アノード側では供給された燃料が電子とカチオンを発生させ、発生したカチオンのみがカソード側に移動することにより酸素と反応して電子を消費することにより、発電するシステムとなっている。つまり、カソードとアノードは同じ膜電極接合体中に設置されながら、固体高分子電解質で完全に分離されていることが重要である。さらに、上記反応は触媒電極と固体高分子電解質と燃料の 3 種類の物質における界面で行われるため、より固体高分子電解質が触媒電極上に広範囲に設置されていることが重要であり、且つ燃料が膜電極接合体の深部にまで効率良く供給されることが重要である。そのため、触媒電極材料と固体高分子電解質の混合比も燃料電池の性能向上における重要なパラメーターとなり得る。

【0027】

ここで、本発明の薄膜が被覆されたワイヤ状物質の製造方法について図 7 を用いて説明する。

a. 薄膜となり得る材料を基板上に設置する工程

図 7 A、B は、本発明の膜電極接合体の製造方法を示す工程図である。

【0028】

先ず、図 7 (a) に示すように、薄膜 1 7 となり得る材料を基板 1 9 上に設置する工程であるが、ここで使用する基板とは、薄膜が設置できる材料ならば、特に制限は無い。ここでは、シリコンウエハーを基板として用いて Cu を薄膜を設置した例を述べる。

【0029】

10

20

30

40

50

準備したシリコンウェハー上にスパッタリング法を用いて銅を 20 nm 設置した。成膜条件として、RF 電源を用いて、Ar 流量：50 sccm、投入電力：300 W の条件で行った。成膜方法はスパッタリング法に限らず、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着（EB 蒸着）、イオンプレーティング法、電解めっき、無電解めっきなどの気相成長法若しくは液相成長法を挙げることが出来るが、本発明の条件を満たすことが可能な製法なら、これらに限られるものでは無い。また、少なくとも 1 種の材料の層が薄膜として必要であるが、2 種以上の薄膜を形成しても良い。

【0030】

b. 薄膜上にワイヤ状物質を形成する工程

次に、前記薄膜上にワイヤ状物質を形成する工程について図 7 (b) を用いて説明する。ワイヤ状物質の設置方法として、作製されたワイヤ状物質を固体高分子電解質と混合した後に設置する方法と、薄膜上に鋳型を設置した後にワイヤ状物質を設置する方法があるが、ここでは、後者について詳述する。

【0031】

先ず、ワイヤ状物質を作製するための鋳型を準備する。ワイヤ状物質の鋳型として、ここではアルミニウムの陽極酸化により作製されたアルミナナノホールを例にあげる。また、アルミニウムとシリコンを同時にスパッタすることによって作製されるシリコンナノホール、シリカの原料と界面活性剤等を用いることによって作製されるシリカナノホールも用いられる。また、分子の自己組織化によって形成されるポリメタクリル酸メチル等の高分子鋳型などワイヤ状物質の形成が可能な鋳型ならば、どのようなものを用いても良い。

【0032】

鋳型の前駆体 20 としてアルミニウムを前記薄膜上にスパッタリング法で成膜した、図 7 (b) 1 を作用極として準備し、その作用極と対極となるアルミニウム電極を、恒温水槽により 3 に保持した 0.3 M の硫酸水溶液中に設置する。ここで陽極酸化電圧は DC 25 V であり、電流値をモニターに表示し、電流値が小さくなつた時点で下地層に貫通することを確認した。

【0033】

陽極酸化処理後、純水及びイソプロピルアルコールによる洗浄を行つた。

その後、5 wt % リン酸溶液中に浸すポアワイド処理を 20 分行うことにより、図 7 (b) 2 に示したように、孔 21 を有する鋳型 22 が形成される。作製されたアルミナナノホールは、平均孔径 20 nm の薄膜まで貫通した鋳型であることを確認した。このアルミナナノホールを作製する方法は、例えば特開 2000-31462 号公報に記載されている方法を用いることができる。

【0034】

次に、少なくとも白金イオンが含有された電解液を準備する。この溶液中にアルミナナノホール基板を浸して電位を印加する事により、図 7 (b) 3 に示したように、白金ワイヤ状物質 17 を作製する事が出来る。ここで、白金を含有する塩として使用できる化合物としては、例えば塩化白金 (IV) 酸、ジニトロジアンミン白金 (II)、テトラアンミンジクロロ白金 (II)、ヘキサヒドロキソ白金 (IV) 酸カリウム等が挙げられる。また、白金合金を電着法で作製する場合、上記白金イオンを含む電解液中に所望の金属を含む塩を混入することにより作製できる。

【0035】

また、ワイヤ状物質を作製した後、薄膜上に設置したときには、図 7 (b) 4 に示したように、方向性を持たずに設置できる。

ここで、ワイヤ状物質の製造方法について詳述する。

【0036】

ワイヤ状物質の作製方法は、例えば溶液中にワイヤ状物質の原料となる金属イオンの存在下で電位を印加したり、還元を行うことによりワイヤ状物質を成長させる液相成長法が挙げられる。また、ワイヤ状物質の原料に外部エネルギーを与えることにより気相中でワイヤ状物質を作製する気相成長法等が挙げられるが、これらに限定されるものでは無い。

10

20

30

40

50

【0037】

ここで、気相成長法として、金属原料を蒸発、若しくは昇華させ、その温度よりも低い部位に凝集させてワイヤ状物質を作製する凝縮法や、金属のハロゲン化物を真空中、若しくは不活性ガス中で熱分解させることによりワイヤ状物質を作製する熱分解法が好適に用いられる。若しくは成長開始点となりうる触媒を用い、その触媒に所望の金属蒸気を反応させることによりワイヤ状物質が成長するVLS法が好適に用いられる。

【0038】

また、液相成長法として、ワイヤ状物質が形成される鋳型を利用し、所望の金属イオンを電解によって成長させるめっき法や、触媒若しくは光源を利用してワイヤ状物質を成長させる無電解めっき法が好適に用いられる。若しくは溶液中に還元剤とワイヤ状物質を形成するための界面活性剤等を混合して成長させる還元法が好適に用いられる。

10

【0039】

c. 固体高分子電解質膜上に接合する工程

bの工程で薄膜上にワイヤ状物質を固定したが、この試料を固体高分子電解質膜に接合する工程をここで詳述する。

【0040】

まず、ワイヤ状物質を固体高分子電解質膜と接合するために、ワイヤ状物質内に固体高分子電解質を設けることが好ましい。このとき、固体高分子電解質は、イソプロピルアルコールなどの溶媒中に溶解している溶液を用いることにより、ワイヤ状物質の深部まで固体高分子電解質を設けることが可能である。前記図7bの工程に記載したように、ワイヤ状物質を先に単離した状態で薄膜上に設けるときには、固体高分子電解質と混合して、図7(c)4に示したように設けることが好適に用いられる。鋳型を用いたときには鋳型内にワイヤ状物質を設置した後に鋳型の一部分、もしくは全部を溶解して固体高分子電解質を、図7(c)3に示したように設ける方法が好適に用いられる。

20

【0041】

ここでは、アルミナナノホールを鋳型として作製したワイヤ状物質の鋳型の一部分を溶解して固体高分子電解質を設置し、ホットプレス法によって固体高分子電解質膜上に転写した例を述べる。

【0042】

薄膜上に設置したアルミナナノホールを、5wt%リン酸水溶液に20分間浸すことにより、図7(c)1に示したように、ワイヤ状物質とアルミナナノホールの間に10nmの隙間23を形成させた。次に、この隙間に、図7(c)2に示したように、固体高分子電解質13である5wt%ナフィオン溶液を流しこみ、適度に乾燥させた。また、固体高分子電解質膜として、市販のNaftion膜を使用した。前処理として、過酸化水素水溶液を80に温め、所望の大きさにカッティングしたNaftion膜を60分間浸した。過酸化水素処理後に水で洗浄した後、80に加熱した硫酸水溶液中にNaftion膜を60分間浸した。その後、水で洗浄した後に、乾燥させたものを使用した。次に、処理後のナフィオン膜上に、先ほど作製したアルミナナノホールを鋳型としたワイヤ状物質と固体高分子電解質の混合体をホットプレスして、図7(c)3に示したように、ナフィオン含有白金ナノワイヤ状物質の膜電極接合体を作製した。

30

【0043】

d. 基板を除去する工程

上記工程まででは、基板が膜電極接合体に設置されたままである。そのため、基板を除去する必要がある。

【0044】

除去方法として、ホットプレス後に基板をそのまま剥がすことにより分離できる場合と、酸や塩基などの溶液に浸漬して、多少薄膜を溶解しながら剥がす方法等があるが、これらに限られるものでは無い。

【0045】

また、鋳型を用いている場合は、鋳型を溶解する必要もある。溶解方法として、基板を

40

50

剥がしたあとに溶解するか、若しくは鋳型を溶解して基板を剥がすか、若しくは同時に処理する方法がある。

【0046】

ここでは、アルミナナノホール内に作製したワイヤ状物質に固体高分子電解質を被覆、ホットプレスした後に硫酸溶液に浸し、鋳型の溶解と基板の分離を同時に行つた例を述べる。

【0047】

作製された基板含有膜電極接合体を0.1M硫酸水溶液に12時間浸漬することにより、図7(d)-1に示したように、基板と薄膜が分離でき、且つ鋳型であるアルミナナノホールを溶解することが出来た。このとき、溶液に浸漬する前に基板を剥がし、その後酸溶液中に浸漬しても良い。また、ワイヤ状微粒子と固体高分子電解質を溶解させた溶液中で混合した場合は、図7(d)-2に示したような、ワイヤ状物質に方向性のない膜電極接合体ができる。

【0048】

(固体高分子電解質について)

本発明の膜電極接合体の構成成分である固体高分子電解質は、アノード側で発生したカチオンを速やかにカソード側に移動させるために高いイオン伝導性の役割が求められる。固体高分子電解質としてはこうした要求を満たすために、水素イオン伝導性や、メタノール等の有機液体燃料透過性に優れる材料が好ましく用いられる。

【0049】

具体的には、水素イオン解離が可能な有機基としては、スルホン酸基、スルフィン酸基、カルボン酸基、ホスホン酸基、ホスフィン酸基、リン酸基、水酸基などを有する有機高分子が好ましく用いられる。こうした有機高分子として、パーフルオロカーボンスルホン酸樹脂、ポリスチレンスルホン酸樹脂、スルホン化ポリアミドイミド樹脂、スルホン化ポリスルホン酸樹脂、スルホン化ポリエーテルイミド半透膜、パーフルオロホスホン酸樹脂、パーフルオロスルホン酸樹脂等が例示できる。上記例示した固体高分子電解質が好適に用いられるが、これらに限定されるものでは無い。

【0050】

(微粒子について)

膜電極接合体は、図1に示す様に、触媒として微粒子を含有していてもよい。微粒子には、燃料電池の触媒、若しくは触媒能を向上させる助触媒として機能する物質ならどのような材料、形状でも用いることが出来る。特に、本発明のワイヤ状物質の反応場を増やすことを考慮したとき、ワイヤ状物質の径よりも小さいものが好適に用いられ、具体的には、粒径が20nm以下、好ましくは10nm以下の微粒子を用いることが出来る。また、触媒の材料として、特に白金、白金を含む合金若しくは白金を含む混合物を用いることが好ましい。白金の合金、若しくは白金を含む混合物として白金と共に含まれる材料は、金、銀、パラジウム、イリジウム、ロジウム、ルテニウム、鉄、コバルト、ニッケル、クロム、タンゲステン、マンガン、バナジウム、レニウム、コバルト、リチウム、ランタン、ストロンチウム、イットリウム、およびオスミウムなどが例示できる。

【0051】

(担体について)

膜電極接合体は、基本的にカチオンをアノード側に輸送できる固体高分子膜と、アノード及びカソードで発生した電子を取り出すことが出来る触媒電極が存在することにより発電が可能となるため、担体は必ずしも必要な材料ではない。しかし、主として白金の使用量を削減することを目的として、電子移動が可能な材料を膜電極接合体中に担持することが行われている。

【0052】

この担体は、カーボンを主として用いることが出来るが、電子移動材料ならばこれらに限られるものでは無い。カーボンの担体として、ファーネスブラック、チャンネルブラック、およびアセチレンブラック等のカーボンブラック、活性炭、黒鉛、フラーレン、カーボン

10

20

30

40

50

ポンナノチューブ、カーボンファイバー等が挙げられ、これらが単独あるいは混合して使用される。このとき、担体上にワイヤ状物質を形成していても良く、担体とワイヤ状物質が膜電極接合体中で分散していても良い。

【0053】

(供給燃料について)

固体高分子電解質 - 触媒複合型の燃料電池の燃料は、アノード側では水素、改質水素、メタノール、ジメチルエーテル等の触媒電極と固体高分子電解質の作用によって電子とカチオンが発生する燃料なら何でもよい。またカソード側では空気や酸素等のカチオンを受け取り電子を取り込む燃料なら何でもよいが、アノード側では水素若しくはメタノール、カソード側では空気を用いることが、反応効率的にも実用的にも適している。

10

【0054】

(燃料電池の構成、及び製造方法について)

上記燃料電池の構成の概略図を図5に示す。固体高分子電解質51、アノード触媒層52、カソード触媒層53、アノード側集電板54、カソード側集電板55、外部出力端子56、燃料導入ライン57、燃料排出ライン58、アノード側燃料拡散層59、カソード側燃料拡散層60から成り、触媒層表面の3相界面で化学反応が起こることで電力が発生する。ここで、セルの構成として、例えば図5に示す構成を複数層形成することで発生電圧値及び電流値を高めることができる。この場合、半導体プロセスを応用して上記セルを作製することで、燃料電池システムの小型化、高出力化が可能となる。

【0055】

20

また、例えば、燃料としてアノード側に水素、カソード側に空気を用いた場合、アノード側に供給された燃料がもれることのないようにパッキングをすることが重要であり、カソード側は燃料が注入されやすいように空気に対して開放されている事が重要である。また拡散層とは、燃料が容易にセル内に搬入され且つより多く3相界面を形成するために設置した高気孔率を有する導電性部材であり、炭素纖維織物やカーボンペーパー等を好適に用いることが出来る。

【0056】

ここで、カチオン交換を行う固体高分子電解質を用いた場合のみではなく、アノード側にカチオン交換膜、カソード側にアニオン交換膜を用いたバイポーラ電解質型燃料電池等の触媒電極にワイヤ状物質を利用したときも、勿論本発明の燃料電池用膜電極接合体が適用される。

30

【実施例】

【0057】

以下、実施例を挙げてさらに詳細に本発明を説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

実施例1

本実施例は、シリコン基板上に金を薄膜として成膜し、その上に設置したアルミニウム - シリコン混合膜を鋳型として白金めっきを施しワイヤ状物質を作製した後に、膜電極接合体を作製した例を述べる。

【0058】

40

まず、RFマグネットロンスパッタリング法によって、4インチ(101.6mm)のシリコンウエハー上に金を20nm設置し、続いて200nmのアルミニウム - シリコン混合膜を、金を成膜したSiウエハー上に成膜した。このとき、金を20nmの膜厚にしたことにより、通気孔が自然に形成されている薄膜が設置された。

【0059】

鋳型作製に使用したターゲットは、パッキングプレート上の4インチ(101.6mm)のアルミニウムターゲット上に15mm角のシリコンチップを6枚おいたものである。スパッタは、RF電源を用いて、Ar流量: 50sccm、放電圧力: 0.7Pa、投入電力: 90Wの条件で行った。また、基板温度は室温とした。このアルミニウム - シリコン構造体薄膜を5wt%りん酸水溶液にて10時間浸し、アルミニウム柱状構造部分のみ

50

を選択的にエッティングして細孔を形成した。エッティング後の膜を F E - S E M で観察した結果、平均孔径が約 5 nm の多孔質の膜になっていることが確認された。

【 0 0 6 0 】

次に、以上のようにして作製した多孔質膜の細孔中に、電着（電気メッキ）で白金の柱状構造体を作製した。上記の工程で作製した酸化ケイ素の多孔質薄膜を市販の電気メッキ液（高純度化学研究所製、金用電気メッキ液、商品コード P T - 1 0 0 E ）中に入れ、70 に保持した酸性浴（p H = 0 . 1 ）中において、1 . 5 A / d m² の電流密度で電着を行った。

【 0 0 6 1 】

次に、溶液から基板を取り出し、0 . 2 M の水酸化ナトリウム水溶液に 30 分浸漬させることにより鋳型を溶解させ、薄膜上から成長した白金ワイヤ状物質を作製した。エッティング後の膜を F E - S E M で観察した結果、鋳型を反映した長さ 200 nm 、平均径約 5 nm のワイヤ状物質の基板側に 20 nm の金の薄膜が設置されていることが確認された。

【 0 0 6 2 】

次にこの膜に、5 w t % のナフィオン溶液を浸漬させ、大気下で 30 分間乾燥させた。

ここで、固体高分子電解質膜を準備する工程を述べる。ここでは、市販の N a f i o n （デュポン社製、登録商標）膜を使用した。過酸化水素水溶液を 80 に温め、所望の大きさにカッティングした N a f i o n 膜を 60 分間浸した。過酸化水素処理後に水で洗浄した後、80 に加熱した硫酸水溶液中に N a f i o n 膜を 60 分間浸した。その後、水で洗浄した後に、乾燥させたものを使用した。

【 0 0 6 3 】

処理後のナフィオン膜上に、先ほど作製したワイヤ状物質内にナフィオン溶液を塗布した膜をホットプレス法で転写を行った。転写後、シリコンウェハーを膜電極接合体部分から剥ぎ取ることにより、金と基板を分離した。

【 0 0 6 4 】

この膜電極接合体をセルに組み込んだ構成の概略図を図 5 に示した。固体高分子電解質 51 、アノード触媒層 52 、カソード触媒層 53 、アノード側集電板 54 、カソード側集電板 55 、外部出力端子 56 、燃料導入ライン 57 、燃料排出ライン 58 、アノード側燃料拡散層 59 、カソード側燃料拡散層 60 で構成されている。

【 0 0 6 5 】

比較例として、平均粒径が 5 nm の白金微粒子を用いた。白金微粒子 1 g をるつぼに入れ、マイクロピペットで純水を 0 . 4 c c を滴下した。その後、るつぼ内に 5 % ナフィオン（ N a f i o n ）溶液をマイクロピペットを用いて 1 . 5 c c 加え、続いてイソプロピルアルコールを 0 . 2 c c 加えた。そして、そのるつぼを 5 分間超音波洗浄した。さらに、ルツボ内に攪拌子を入れ、マグネットスターラーで 200 r p m で攪拌した。このように作製された白金ナノワイヤ状物質分散溶液をドクターブレード法によって銅を 20 nm 設置した P T F E シート上に塗布した。作製した触媒シートは別に移動して大気下で乾燥させた。そして、処理後のナフィオン膜上に、先ほど作製したワイヤ状物質内にナフィオン溶液を塗布した膜をホットプレス法で転写を行い膜電極接合体を作製し、それを用いてセルを作製した。

【 0 0 6 6 】

これを用いて、燃料電池単セルの電流 - 電位特性評価をしたところ、実施例 1 は比較例の微粒子膜に比べて 10 % 程度出力が向上した。これは、本発明の白金ワイヤ状物質を膜電極接合体に組み込んだことにより、三相界面を増大、ガス透過性を拡大することが可能となり、発電効率が向上したものと考える。

【 0 0 6 7 】

電流 - 電位特性の評価方法

アノード側に 80 飽和水蒸気で加湿した水素を、カソード側に同様に加湿した空気を使用した。流量として、それぞれ 200 mL / 分、 600 mL / 分で供給し、作製した単セルを運転した。セル運転温度を 80 に設定し、発電評価及び交流インピーダンス測定

10

20

30

40

50

を行い、その測定方法は、負荷に流す電流を変化させた場合の電圧変化及びIR変化を測定した。

【0068】

実施例2

本実施例は、気相からの凝縮法を用いて作製した白金ワイヤ状物質を固体高分子電解質と混合させ、そのスラリーは銅を薄膜として成膜した基板上に設置し、それを用いて膜電極接合体を作製した例を述べる。

【0069】

まず、反応管中に白金を真空封入し、反応炉内に静置させた。そして、原料部位に1650の温度を与え白金を蒸発させ、反応管内の上部を750～950に設定することにより、白金ワイヤ状物質を得ることが出来た。生成した白金ワイヤ状物質を反応管内から削ぎ落とした。ワイヤ状物質は、長さ1000nm、径が50nmであった。

【0070】

この白金ナノワイヤ状物質を上記した膜電極接合体の作製方法と同様の手法により膜電極接合体を作製し、アノード側に水素、カソード側に空気を燃料として注入するセルを組み上げた。その方法は、作製した白金ナノワイヤ状物質1gをるつぼに入れ、マイクロピペットで純水を0.4ccを滴下した。その後、るつぼ内に5%ナフィオン(Nafion)溶液をマイクロピペットを用いて1.5cc加え、続いてイソプロピルアルコールを0.2cc加えた。そして、そのるつぼを5分間超音波洗浄した。さらに、ルツボ内に攪拌子を入れ、マグネチックスターラーで200rpmで攪拌した。このように作製された白金ナノワイヤ状物質分散溶液をドクターブレード法によって銅を20nm設置したPTFEシート上に塗布した。このとき、銅を20nmの膜厚にしたことにより、通気孔が自然に形成されている薄膜が設置された。作製した触媒シートは別に移動して大気下で乾燥させた。

【0071】

この触媒シートを用いて、実施例1と同様に膜電極接合体を作製し、さらにセルを作成した。

比較例として、平均粒径が5nmの白金微粒子を用いて、実施例1と同様に膜電極接合体を作製し、それを用いてセルを作成した。

【0072】

これを用いて、燃料電池の単セルの電流-電位特性の評価をしたところ、比較例の微粒子膜に比べて10%程度出力が向上した。これは、本発明の白金ワイヤ状物質を膜電極接合体に組み込んだことにより、三相界面を増大、ガス透過性を拡大することが可能となり、発電効率が向上したものと考える。

【0073】

実施例3

本実施例は、シリコン基板上に銅、続いて白金を成膜し、その膜上にシリカナノホールを作製し、めっき法により白金タングステン合金ワイヤ状物質を作製し、その鋳型上に固体高分子膜を固定した後に鋳型を溶解し、さらに樹枝状のワイヤ状物質に固体高分子膜を設けることで膜電極接合体を作製した例を述べる。

【0074】

シリカナノホール作製のための反応液を調製する原料として、テトラエチルオルトシリケート(TEOS)1モルに対して、硝酸0.7モル、水12モル、エタノール15モル、n-ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド0.2モルとした。この溶液をスパッタリング法で銅10nm、続いてめっき法で白金30nmを成膜したシリコンウエハ上に添加して、3000回転/分の条件でスピンドルコートした。このとき、銅を10nmの膜厚にしたことにより、通気孔が自然に形成されている薄膜が設置された。ここで用いためっき法の条件として、30g/Lのホウ酸水溶液を用いて0.03mol/L塩化白金とした電解液を用いた。作用極として銀/塩化銀、対極として白金メッシュを用いた。印加電位として、-0.7Vを1秒間印加した後、0.5秒間0Vを印加した。攪拌子の回

10

20

30

40

50

転速度を300 r p mとして攪拌しながら、この印加条件を5回繰り返すことによって、銅の薄膜上に白金を成膜できた。その後、大気中400℃で熱処理を行うことによりシリカナノホールを作製した。

【0075】

次に、塩化白金酸を白金濃度で1.5 g、タンゲステン酸ナトリウムをタンゲステン濃度で10 gを800 mlの水に溶解後、リン酸水素2ナトリウム1.0 g、リン酸2水素ナトリウム1.0 gを加え、更に水酸化ナトリウム、硫酸にて所定のpH値になる様、Pt-W合金めっき浴を調製した。この浴を用いて電解条件として電流密度5 mA/cm²、時間150秒、温度65℃でめっきを行った。

【0076】

次に、作製された膜を水酸化ナトリウム水溶液に浸漬させることにより鋳型を溶解させ、鋳型を反映して平均径が約5 nmの樹枝状構造のワイヤ状物質を作製した。

次に、5%Na₂SiO₃溶液をスピンドルコート法で塗布し、スピンドルコートした面でNa₂SiO₃膜を挟みこみ、そのままホットプレスを行った。

【0077】

ホットプレス後、硫酸溶液に浸漬させることにより、基板と薄膜を分離し、本発明の膜電極接合体を作製した。

比較例として、平均粒径が5 nmの白金-タンゲステン合金微粒子を用いて膜電極接合体を作製し、それを用いてセルとした。

【0078】

これを用いて、燃料電池の単セルの電流-電位特性の評価をしたところ、比較例の微粒子膜に比べて12%程度出力が向上した。これは、本発明のワイヤ状物質を膜電極接合体に組み込んだことにより、三相界面を増大、ガス透過性を拡大することが可能となり、発電効率が向上したものと考える。

【産業上の利用可能性】

【0079】

本発明の膜電極接合体は、三相界面を増大させ、ガス透過性を拡大することが可能で、発電効率が向上する。そのために、携帯電話、ノートパソコン、デジタルビデオカメラ、デジタルカメラ等の小型モバイル用燃料電池から家庭設置用、自動車等の大型燃料電池まで種々のエネルギー発電部に利用することができる。また、燃料電池以外の分野では、水の電気分解用電極としても利用できる。

【図面の簡単な説明】

【0080】

【図1】本発明の膜電極接合体の構成を示す模式図である。

【図2】本発明の膜電極接合体におけるワイヤ状物質の形状を示す模式図である。

【図3】本発明の膜電極接合体におけるワイヤ状物質の定義を説明する模式図である。

【図4】膜電極接合体の模式図である。

【図5】燃料電池の模式図である。

【図6】本発明の薄膜の構成を示す模式図である。

【図7A】本発明の膜電極接合体の製造方法を示す工程図である。

【図7B】本発明の膜電極接合体の製造方法を示す工程図である。

【符号の説明】

【0081】

1 1 膜電極接合体

1 2 ワイヤ状物質

1 3 固体高分子電解質

1 4 微粒子

1 5 担体

1 6 触媒層

1 7 薄膜

10

20

30

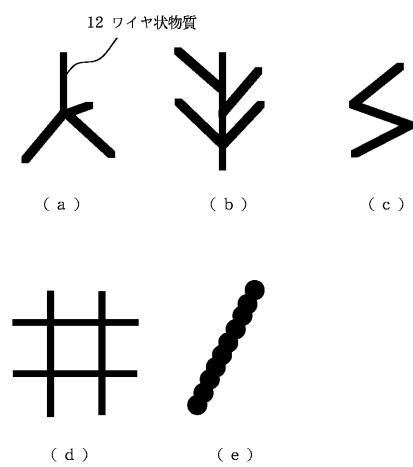
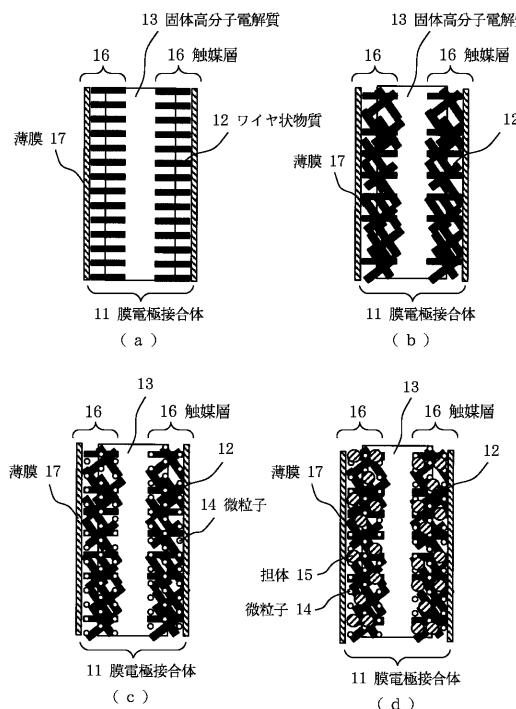
40

50

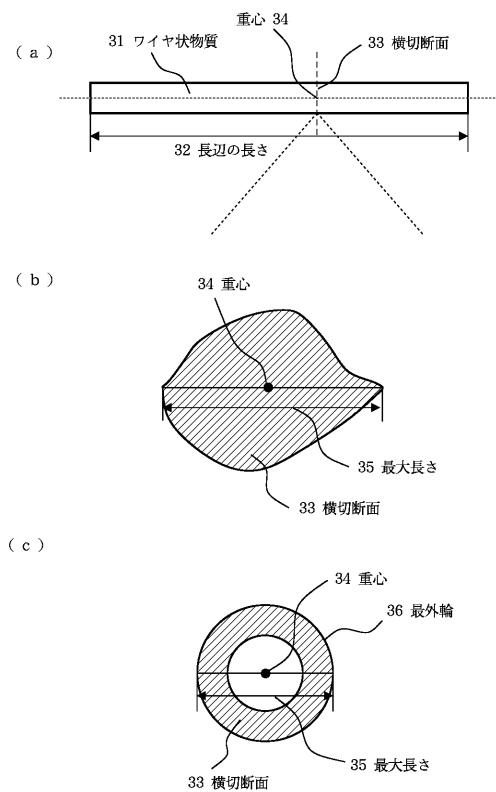
- 1 8 通気孔
 1 9 基板
 2 0 鑄型の前駆体
 2 1 孔
 2 2 鑄型
 2 3 隙間
 3 1 ワイヤ状物質
 3 2 長さ
 3 3 横切断面
 3 4 重心
 3 5 最大長さ
 3 6 最外輪
 4 1 触媒
 4 2 担体
 4 3 固体高分子電解質
 5 1 固体高分子電解質
 5 2 アノード触媒層
 5 3 カソード触媒層
 5 4 アノード側集電体
 5 5 カソード側集電体
 5 6 外部出力端子
 5 7 燃料導入ライン
 5 8 燃料排出ライン
 5 9 アノード側燃料拡散層
 6 0 カソード側燃料拡散層
- 10
20

【図1】

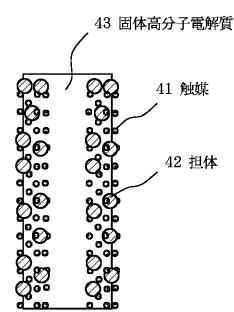
【図2】



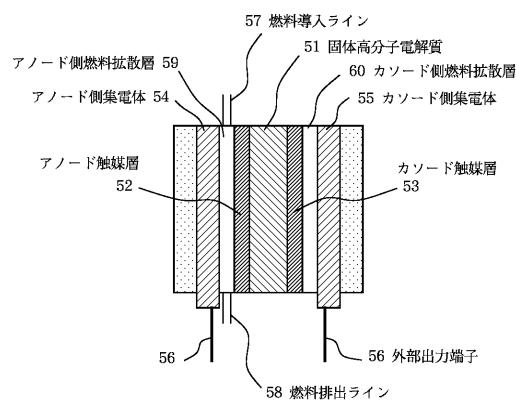
【図3】



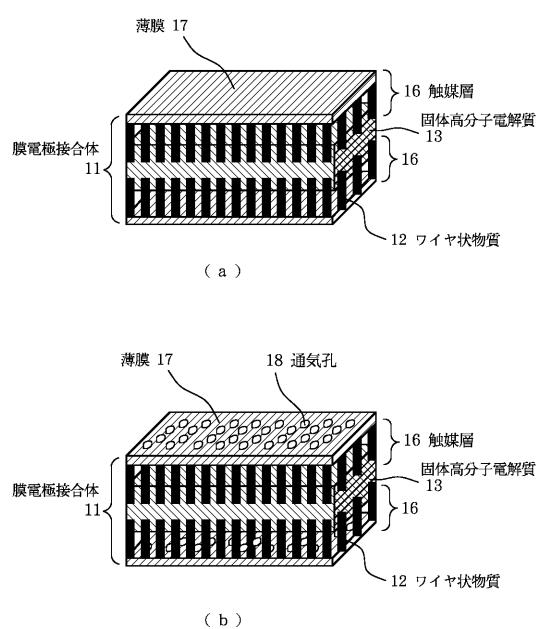
【図4】



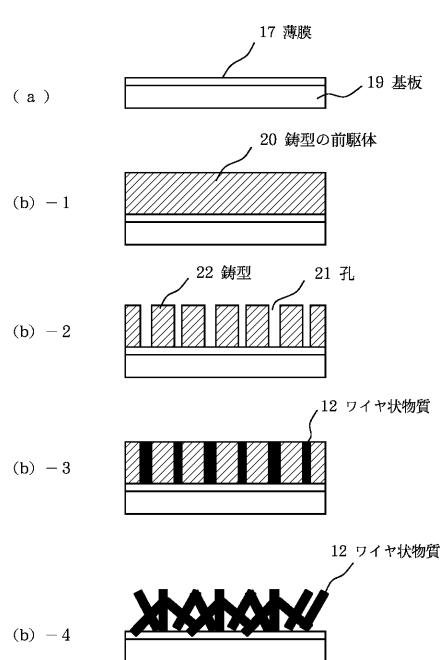
【図5】



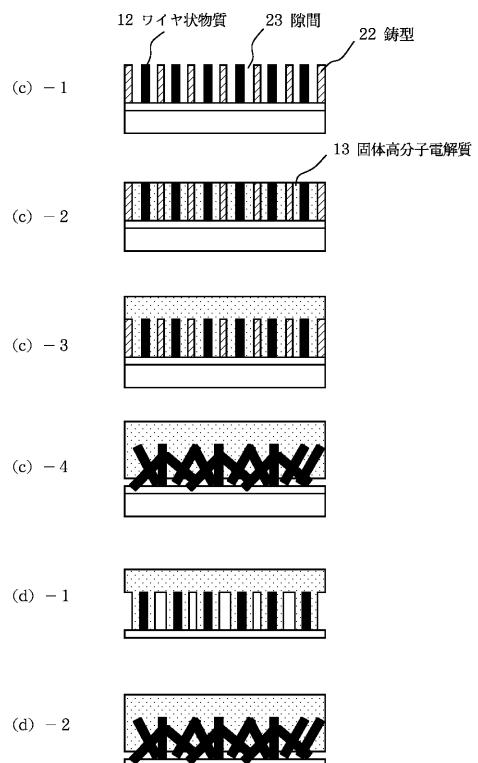
【図6】



【図 7 A】



【図 7 B】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2007-080609(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 01 M 4 / 8 6

H 01 M 4 / 8 8

H 01 M 8 / 0 2

H 01 M 8 / 1 0