

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5862780号  
(P5862780)

(45) 発行日 平成28年2月16日(2016.2.16)

(24) 登録日 平成28年1月8日(2016.1.8)

(51) Int.Cl.

F 1

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	4/88	(2006.01)	HO 1 M	4/86	B
HO 1 M	8/02	(2016.01)	HO 1 M	4/88	C
HO 1 M	8/10	(2016.01)	HO 1 M	4/88	K

請求項の数 13 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-527827 (P2014-527827)  
 (86) (22) 出願日 平成24年8月2日(2012.8.2)  
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2012/004911  
 (87) 国際公開番号 WO2014/020650  
 (87) 国際公開日 平成26年2月6日(2014.2.6)  
 審査請求日 平成26年9月29日(2014.9.29)

(73) 特許権者 000003207  
 トヨタ自動車株式会社  
 愛知県豊田市トヨタ町1番地  
 (74) 代理人 110000028  
 特許業務法人明成国際特許事務所  
 (72) 発明者 長谷川 茂樹  
 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内  
 (72) 発明者 村田 成亮  
 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内  
 (72) 発明者 今西 雅弘  
 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】燃料電池用電極並びに燃料電池用電極、膜電極接合体及び燃料電池の製造方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

燃料電池用電極であって、  
 カーボンナノチューブと、  
 前記カーボンナノチューブに担持される燃料電池用触媒と、  
 前記カーボンナノチューブと前記燃料電池用触媒とを被覆するアイオノマと、  
 を備え、  
 前記カーボンナノチューブの長さを  $L_a$  [ $\mu m$ ]、前記カーボンナノチューブの芯間ピッチを  $P_a$  [ $nm$ ] とするとき、長さ  $L_a$  と芯間ピッチ  $P_a$  が、以下の2つの式：

$$30 \leq L_a \leq 240$$

$$0.351 \times L_a + 75 \leq P_a \leq 250$$

をいずれも満たし、

前記カーボンナノチューブを含む燃料電池用電極は、7.5 [ $\mu m$ ] 以上 17.5 [ $\mu m$ ] 以下の厚さに圧縮されており、燃料電池から  $2.0 [A/cm^2]$  の電流を引き出したときの電圧が  $0 [V]$  超である、燃料電池用電極。

## 【請求項2】

燃料電池用電極であって、  
 カーボンナノチューブと、  
 前記カーボンナノチューブに担持される燃料電池用触媒と、  
 前記カーボンナノチューブと前記燃料電池用触媒とを被覆するアイオノマと、

10

20

を備え、

前記カーボンナノチューブの長さを  $L_a$  [  $\mu m$  ]、前記カーボンナノチューブの芯間ピッチを  $P_a$  [  $nm$  ] とするとき、長さ  $L_a$  と芯間ピッチ  $P_a$  が、以下の 2 つの式：

$$30 \quad L_a \quad 240$$

$$0.351 \times L_a + 75 \quad P_a \quad 250$$

をいずれも満たし、

前記アイオノマの質量と前記カーボンナノチューブの質量との比である（アイオノマの質量）/（カーボンナノチューブの質量）は、1.0 以上 2.5 以下である、燃料電池用電極。

【請求項 3】

10

請求項 1 または 2 に記載の燃料電池用電極において、

前記長さ  $L_a$  と前記芯間ピッチ  $P_a$  が、さらに、以下の式：

$$0.708 \times L_a + 59.3 \quad P_a \quad 250$$

を満たす、燃料電池用電極。

【請求項 4】

20

請求項 3 に記載の燃料電池用電極において、

前記長さ  $L_a$  と前記芯間ピッチ  $P_a$  が、さらに、以下の式：

$$30 \quad L_a \quad 210$$

$$0.611 \times L_a + 82.5 \quad P_a \quad 1.333 \times L_a + 190$$

を満たす、燃料電池用電極。

【請求項 5】

30

請求項 4 に記載の燃料電池用電極において、

前記長さ  $L_a$  と前記芯間ピッチ  $P_a$  が、さらに、以下の式：

$$0.78 \times L_a + 78 \quad P_a \quad 1.333 \times L_a + 150$$

を満たす、燃料電池用電極。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の燃料電池用電極において、

前記アイオノマは、2.5 [  $nm$  ] 以上 15 [  $nm$  ] 以下の厚さで前記カーボンナノチューブを覆っている、燃料電池用電極。

【請求項 7】

30

請求項 6 に記載の燃料電池用電極において、

前記アイオノマは、5 [  $nm$  ] 以上 12.5 [  $nm$  ] 以下の厚さで前記カーボンナノチューブを覆っている、燃料電池用電極。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の燃料電池用電極において、

前記アイオノマの酸素溶解度は、10.9 mol / (  $dm^3$  ) よりも大きい、燃料電池用電極。

【請求項 9】

40

請求項 8 に記載の燃料電池用電極において、

前記アイオノマの酸素溶解度は、20 mol / (  $dm^3$  ) 以上である、燃料電池用電極。

【請求項 10】

燃料電池用電極の製造方法であって、

基板の上に、カーボンナノチューブの長さを  $L_a$  [  $\mu m$  ]、前記カーボンナノチューブの芯間ピッチを  $P_a$  [  $nm$  ] とするとき、長さ  $L_a$  と芯間ピッチ  $P_a$  が、以下の 2 つの式：

$$30 \quad L_a \quad 240$$

$$0.351 \times L_a + 75 \quad P_a \quad 250$$

をいずれも満たしているようにカーボンナノチューブを成長させる工程と、

前記カーボンナノチューブ上に燃料電池用触媒を担持させる工程と、

50

前記カーボンナノチューブをアイオノマで被覆させる工程と、  
熱圧を掛けて前記カーボンナノチューブを電解質膜に接合させて第1の触媒層を形成する工程と、

燃料電池から  $2.0 [A/cm^2]$  の電流を引き出したときの電圧が  $0 [V]$  超となるように、前記熱圧により前記電解質膜に接合した後、 $7.5 [\mu m]$  以上  $17.5 [\mu m]$  以下の厚さに圧縮する工程と、

を備える、燃料電池用電極の製造方法。

【請求項11】

燃料電池用電極の製造方法であって、

基板の上に、カーボンナノチューブの長さを  $L_a [\mu m]$  、前記カーボンナノチューブの芯間ピッチを  $P_a [nm]$  とするとき、長さ  $L_a$  と芯間ピッチ  $P_a$  が、以下の2つの式：

$$30 \leq L_a \leq 240$$

$$0.351 \times L_a + 75 \leq P_a \leq 250$$

をいずれも満たしているようにカーボンナノチューブを成長させる工程と、

前記カーボンナノチューブ上に燃料電池用触媒を担持させる工程と、

前記カーボンナノチューブをアイオノマで被覆させる工程と、

熱圧を掛けて前記カーボンナノチューブを電解質膜に接合させて第1の触媒層を形成する工程と、

を備え、

前記アイオノマの質量と前記カーボンナノチューブの質量との比である（アイオノマの質量）/（カーボンナノチューブの質量）は、 $1.0$  以上  $2.5$  以下である、燃料電池用電極の製造方法。

【請求項12】

膜電極接合体の製造方法であって、

請求項10または11に記載の方法により燃料電池用電極を製造する工程と、

前記電解質膜の前記カーボンナノチューブを接合させた面と反対側の面に触媒インクを塗布・乾燥させて第2の触媒層を形成する工程と、

を備える、膜電極接合体の製造方法。

【請求項13】

燃料電池の製造方法であって、

請求項12に記載の方法により膜電極接合体を形成する工程と、

前記膜電極接合体の外縁にフレームを形成する工程と、

前記膜電極接合体の両面の前記フレームより内側にガス拡散層を配置する工程と、

前記ガス拡散層の外面にセパレータプレートを配置して単セルを製造する工程と、

前記燃料電池から  $2.0 [A/cm^2]$  の電流を引き出したときの電圧が  $0 [V]$  超となるように、前記単セルを積層し、前記第1の触媒層の厚さが  $7.5 [\mu m]$  以上  $17.5 [\mu m]$  以下の厚さに圧縮されるように荷重をかける工程と、

を備える、燃料電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、燃料電池に用いられる電極に関する。

【背景技術】

【0002】

カーボンナノチューブ（CNT）を電極として用いる燃料電池が知られている（例えば特許文献1）。特許文献1では、纖維状導電性担体と、前記纖維状導電性担体表面に担持された触媒と、前記触媒表面を被覆する固体高分子電解質と、を備える燃料電池が開示されている。ここで、燃料電池用の電極は、 $R (nm)$  を前記纖維状導電性担体の纖維半径、 $A (本/nm^2)$  を前記纖維状導電性担体の単位電極面積当たりの纖維本数密度、 $L ($

10

20

30

40

50

$n\text{m}$ )を前記纖維状導電性担体の纖維長さとしたとき、次の4つの式を満たすものとして定義されている。

$$R > 1\text{ nm}$$

$$L < 20000\text{ nm}$$

$$1 - A - R^2 > 0.5$$

$$2 - R L A > 200$$

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2009-140764号公報

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかし、従来の技術の場合、カーボンナノチューブ上の金属触媒を担持するサイトの量が少ないため、担持する金属触媒の量が少なくなり、十分な出力を得ることができないという問題があった。ここで、カーボンナノチューブ上の金属触媒を担持するサイトの量を増やすために、カーボンナノチューブの長さを長くし、あるいは、カーボンナノチューブの本数密度（単位面積当たりの本数）を高くすることが考えられる。しかし、カーボンナノチューブの長さを長くし過ぎたり、カーボンナノチューブの本数密度を高くし過ぎたりした場合には、燃料電池を積層したときにカーボンナノチューブがガス拡散層により押圧されて閉塞し易く、ガス拡散性や排水性の悪化により電圧低下が生じる場合があった。また、荷重を加えてもカーボンナノチューブが圧縮されず、電解質膜と、発電箇所である燃料電池用触媒との距離が長くなり、プロトン導電性の悪化により電圧が低下する場合もあった。本願の発明者は、様々な条件で検討を行ったところ、燃料電池の発電特性は、カーボンナノチューブの芯間ピッチ（あるいは単位面積当たりの密度）と長さとの間に一定の関係がある場合に良くなることを見出した。また、カーボンナノチューブを電極とする燃料電池については、アイオノマの酸素溶解度を高めたときの効果が、カーボン粒子電極を用いた場合の効果よりも大きいことを見出した。

20

【課題を解決するための手段】

【0005】

30

本発明は、上述の課題の少なくとも一部を解決するためになされたものであり、以下の形態として実現することが可能である。

本発明の一形態によれば、燃料電池用電極が提供される。この燃料電池用電極は、カーボンナノチューブと、前記カーボンナノチューブに担持される燃料電池用触媒と、前記カーボンナノチューブと前記燃料電池用触媒とを被覆するアイオノマと、を備え、前記カーボンナノチューブの長さを  $L_a$  [ $\mu\text{m}$ ]、前記カーボンナノチューブの芯間ピッチを  $P_a$  [ $\text{nm}$ ] とするとき、長さ  $L_a$  と芯間ピッチ  $P_a$  が、以下の2つの式： $30 \leq L_a \leq 240$ 、 $0.351 \times L_a + 75 \leq P_a \leq 250$  をいずれも満たし、前記カーボンナノチューブを含む燃料電池用電極は、 $7.5$  [ $\mu\text{m}$ ] 以上  $17.5$  [ $\mu\text{m}$ ] 以下の厚さに圧縮されており、燃料電池から  $2.0$  [ $\text{A}/\text{cm}^2$ ] の電流を引き出したときの電圧が  $0$  [ $\text{V}$ ] 超である。この形態によれば、この燃料電池用電極を有する燃料電池が用いられるときに、燃料電池が荷重をかけられて圧縮されても、カーボンナノチューブ間の細孔が閉塞し難いので、ガス拡散性や生成水の排水性の悪化を抑制し、発電特性を向上させることができる。また、電解質膜と、発電箇所である燃料電池用触媒との距離を十分小さく維持し、プロトン導電性を良好にすることができる。

40

【0006】

(1) 本発明の一形態によれば、燃料電池用電極が提供される。この燃料電池用電極は、カーボンナノチューブと、前記カーボンナノチューブに担持される燃料電池用触媒と、前記カーボンナノチューブと前記燃料電池用触媒とを被覆するアイオノマと、を備え、前記カーボンナノチューブの長さを  $L_a$  [ $\mu\text{m}$ ]、前記カーボンナノチューブの芯間ピッチを

50

$\text{Pa} [\text{nm}]$  とするとき、長さ  $L_a$  と芯間ピッチ  $\text{Pa}$  が、以下の 2 つの式 :  $30 L_a - 240, 0.351 \times L_a + 75 \text{ Pa} - 250$ 、をいずれも満たしている。この形態の燃料電池用電極によれば、この燃料電池用電極を有する燃料電池が用いられるときに、燃料電池が荷重をかけられて圧縮されても、カーボンナノチューブ間の細孔が閉塞し難いので、ガス拡散性や生成水の排水性の悪化を抑制し、発電特性を向上させることができる。また、電解質膜と、発電箇所である燃料電池用触媒との距離を十分小さく維持し、プロトン導電性を良好にすることができます。

## 【0007】

(2) 上記形態の燃料電池用電極において、前記長さ  $L_a$  と前記芯間ピッチ  $\text{Pa}$  が、さらに、以下の式 :  $0.708 \times L_a + 59.3 \text{ Pa} - 250$ 、を満たしても良い。この形態の燃料電池用電極によれば、燃料電池の発電特性をさらに良くすることができます。 10

## 【0008】

(3) 上記形態の燃料電池用電極において、前記長さ  $L_a$  と前記芯間ピッチ  $\text{Pa}$  が、さらに、以下の式 :  $30 L_a - 210, 0.611 \times L_a + 82.5 \text{ Pa} - 1.333 \times L_a + 190$ 、を満たしても良い。燃料電池用電極は、燃料電池に用いられるときに、燃料電池が積層され、荷重をかけられ、圧縮される。この形態の燃料電池用電極によれば、圧縮により電解質膜と、発電箇所である燃料電池用触媒との距離を短くできるため、電解質膜からの電極内のアイオノマを経由して燃料電池用触媒に至るプロトン導電性を良好に維持することで、燃料電池の発電特性を良くすることができます。 20

## 【0009】

(4) 上記形態の燃料電池用電極において、前記長さ  $L_a$  と前記芯間ピッチ  $\text{Pa}$  が、さらに、以下の式 :  $0.78 \times L_a + 78 \text{ Pa} - 1.333 \times L_a + 150$ 、を満たしても良い。この形態の燃料電池用電極によれば、燃料電池の発電特性をさらに良くすることができます。 20

## 【0010】

(5) 本発明の一形態によれば、燃料電池用電極が提供される。この燃料電池用電極は、カーボンナノチューブと、前記カーボンナノチューブに担持される燃料電池用触媒と、前記カーボンナノチューブと前記燃料電池用触媒とを被覆するアイオノマと、を備え、前記カーボンナノチューブの長さを  $L_a [\mu\text{m}]$ 、前記カーボンナノチューブの本数密度を  $N_d [\text{本}/\text{m}^2]$  とするとき、長さ  $L_a$  と本数密度  $N_d$  が、以下の 2 つの式 :  $30 L_a - 240, 1.7 \times 10^{13} N_d - 1 \times 10^{18} / (0.351 \times L_a + 75)^2$ 、をいずれも満たしている。この形態の燃料電池用電極によれば、この燃料電池用電極を有する燃料電池が用いられるときに、燃料電池が荷重をかけられて圧縮されても、カーボンナノチューブ間の細孔が閉塞し難いので、ガス拡散性や生成水の排水性の悪化を抑制し、発電特性を向上させることができます。 30

## 【0011】

(6) 上記形態の燃料電池用電極において、前記カーボンナノチューブを含む燃料電池用電極は、前記熱圧により前記電解質膜に接合された後、 $5 [\mu\text{m}]$  以上  $20 [\mu\text{m}]$  以下の厚さに圧縮されて燃料電池の触媒として用いられても良い。この形態の燃料電池用電極によれば、ガス拡散性とプロトン導電性の両方を良好な状態にできるため、燃料電池の発電特性を良くすることができます。 40

## 【0012】

(7) 上記形態の燃料電池用電極において、前記カーボンナノチューブを含む燃料電池用電極は、前記熱圧により前記電解質膜に接合された後、 $7.5 [\mu\text{m}]$  以上  $17.5 [\mu\text{m}]$  以下の厚さに圧縮されて燃料電池の触媒として用いられても良い。この形態の燃料電池用電極によれば、ガス拡散性とプロトン導電性の両方を良好な状態にできるため、燃料電池の発電特性をさらに良くすることができます。

## 【0013】

(8) 上記形態の燃料電池用電極において、前記アイオノマは、 $2.5 [\text{nm}]$  以上  $15 [\text{nm}]$  以下の厚さで前記カーボンナノチューブを覆っていても良い。この形態の燃料電 50

池用電極によれば、プロトン導電性を良好な状態に維持したまま、アイオノマを経由して燃料電池用触媒表面に至る酸素の輸送を阻害せず、触媒近傍の酸素濃度を高く維持するところから、燃料電池の発電特性を良くすることができる。

【0014】

(9) 上記形態の燃料電池用電極において、前記アイオノマは、5 [nm] 以上12.5 [nm] 以下の厚さで前記カーボンナノチューブを覆っていても良い。この形態の燃料電池用電極によれば、燃料電池の発電特性をさらに良くすることができる。

【0015】

(10) 上記形態の燃料電池用電極において、前記アイオノマの質量と前記カーボンナノチューブの質量との比である(アイオノマの質量)/(カーボンナノチューブの質量)は、0.5以上3.0以下であって良い。この形態の燃料電池用電極によれば、燃料電池の発電特性を良くすることができる。10

【0016】

(11) 上記形態の燃料電池用電極において、前記(アイオノマの質量)/(カーボンナノチューブの質量)は、1.0以上2.5以下であっても良い。この形態の燃料電池用電極によれば、燃料電池の発電特性をさらに良くすることができる。

【0017】

(12) 上記形態の燃料電池用電極において、前記アイオノマの酸素溶解度は、10.9 mol/(dm<sup>3</sup>)よりも大きくてよい。この形態の燃料電池用電極によれば、アイオノマ表面と燃料電池用触媒との間隔が短いので、アイオノマの酸素溶解度を高めることで、燃料電池用触媒への酸素供給を大きくし、燃料電池の発電特性を良くすることができる。20

【0018】

(13) 上記形態の燃料電池用電極において、前記アイオノマの酸素溶解度は、20 mol/(dm<sup>3</sup>)以上であってもよい。この形態の燃料電池用電極によれば、燃料電池の発電特性をさらに良くすることができる。

【0019】

(14) 本発明の一形態によれば、燃料電池用電極の製造方法が提供される。この燃料電池用電極の製造方法は、基板の上に、カーボンナノチューブの長さをL<sub>a</sub> [μm]、前記カーボンナノチューブの芯間ピッチをP<sub>a</sub> [nm]とするとき、長さL<sub>a</sub>と芯間ピッチP<sub>a</sub>が、以下の2つの式: 30 L<sub>a</sub> 240, 0.351 × L<sub>a</sub> + 75 P<sub>a</sub> 250、をいずれも満たしているようにカーボンナノチューブを成長させる工程と、前記カーボンナノチューブ上に燃料電池用触媒を担持させる工程と、前記カーボンナノチューブをアイオノマで被覆する工程と、熱圧を掛けて前記カーボンナノチューブを電解質膜に接合させて第1の触媒層を形成する工程と、を備える。この形態の燃料電池用電極の製造方法によれば、この燃料電池用電極の製造方法により製造された燃料電池用電極を有する燃料電池が用いられるときに、カーボンナノチューブにアイオノマが薄く均一に被覆された構造となり、燃料電池が荷重をかけられて圧縮されても、第1の触媒層中のカーボンナノチューブ間の細孔が閉塞し難いので、ガス拡散性や生成水の排水性の悪化を抑制し、発電特性を向上させることができる。30

【0020】

(15) 本発明の一形態によれば、燃料電池用電極の製造方法が提供される。この燃料電池用電極の製造方法は、基板の上に、前記カーボンナノチューブの長さをL<sub>a</sub> [μm]、前記カーボンナノチューブの本数密度をN<sub>d</sub> [本/m<sup>2</sup>]とするとき、長さL<sub>a</sub>と本数密度N<sub>d</sub>が、以下の2つの式: 30 L<sub>a</sub> 240, 1.7 × 10<sup>13</sup> N<sub>d</sub> 1 × 10<sup>18</sup> / (0.351 × L<sub>a</sub> + 75)<sup>2</sup>、をいずれも満たしているようにカーボンナノチューブを成長させる工程と、前記カーボンナノチューブ上に燃料電池用触媒を担持させる工程と、前記カーボンナノチューブをアイオノマで被覆する工程と、熱圧を掛けて前記カーボンナノチューブを電解質膜に接合させて第1の触媒層を形成する工程と、を備える。この形態の燃料電池用電極の製造方法によれば、この燃料電池用電極の製造方法により製造された40

燃料電池用電極を有する燃料電池が用いられるときに、カーボンナノチューブにアイオノマが薄く均一に被覆された構造となり、燃料電池が荷重をかけられて圧縮されても、第1の触媒層中のカーボンナノチューブ間の細孔が閉塞し難いので、ガス拡散性や生成水の排水性の悪化を抑制し、発電特性を向上させることができる。

【0021】

(16) 本発明の一形態によれば、膜電極接合体の製造方法が提供される。この膜電極接合体の製造方法は、上記形態の方法により燃料電池用電極を製造する工程と、前記電解質膜の前記カーボンナノチューブを接合させた面と反対側の面に触媒インクを塗布・乾燥させて第2の触媒層を形成する工程と、を備える。この形態の膜電極接合体の製造方法によれば、この製造方法により製造された膜電極接合体を有する燃料電池が用いられるときに、燃料電池が荷重をかけられて圧縮されても、第1の触媒層中のカーボンナノチューブ間の細孔が閉塞し難いので、ガス拡散性や生成水の排水性の悪化を抑制し、発電特性を向上させることができる。10

【0022】

(17) 本発明の一形態によれば、燃料電池の製造方法が提供される。この燃料電池の製造方法は、上記形態の方法により膜電極接合体を形成する工程と、前記膜電極接合体の外縁にフレームを形成する工程と、前記膜電極接合体の両面の前記フレームより内側にガス拡散層を配置する工程と、前記ガス拡散層の外面にセパレータプレートを配置して単セルを製造する工程と、前記単セルを積層し、前記第1の触媒層の厚さが5 [ μm ] 以上20 [ μm ] 以下の厚さに圧縮されるように荷重をかける工程と、を備える。この形態の燃料電池の製造方法によれば、電解質膜と、発電箇所である燃料電池用触媒と、の距離が短くなるため、電解質膜からアイオノマを経由して燃料電池用触媒に至るプロトン導電性を良好な状態に維持できることから、燃料電池の発電特性を良くし、さらに、燃料電池を積層しても第1の触媒層中のカーボンナノチューブ間の細孔が閉塞し難いので、ガス拡散性や生成水の排水性の悪化を抑制し、発電特性を向上させることができる燃料電池用電極を製造することが出来る。20

【0023】

なお、本発明は、種々の態様で実現することが可能である。例えば、燃料電池用電極の他、膜電極接合体、燃料電池、燃料電池用電極の製造方法、膜電極接合体の製造方法、燃料電池の製造方法等の形態で実現することができる。30

【図面の簡単な説明】

【0024】

【図1】本発明の一実施形態における燃料電池の概略構成を示す説明図である。

【図2】膜電極接合体の製造工程を示す説明図である。

【図3】カーボンナノチューブが成長したシリコン基板を顕微鏡で上から見た様子を模式的に示す説明図である。

【図4】カーボンナノチューブが成長したシリコン基板を顕微鏡で横から見た様子を模式的に示す説明図である。

【図5】カーボンナノチューブの屈曲度の求め方を模式的に示す説明図である。

【図6】発電特性を測定するときの燃料電池を模式的に示す説明図である。40

【図7】カソード触媒層の厚さを20 [ μm ] に圧縮したときの燃料電池のカーボンナノチューブの芯間ピッチと圧縮前のカーボンナノチューブ層の厚さと発電特性評価結果との関係を示す説明図である。

【図8】カソード触媒層の厚さを15 [ μm ] に圧縮したときの燃料電池のカーボンナノチューブの芯間ピッチと圧縮前のカーボンナノチューブ層の厚さと発電特性評価結果との関係を示す説明図である。

【図9】カソード触媒層の厚さを10 [ μm ] に圧縮したときの燃料電池のカーボンナノチューブの芯間ピッチと圧縮前のカーボンナノチューブ層の厚さと発電特性評価結果との関係を示す説明図である。

【図10】カソード触媒層の厚さを5 [ μm ] に圧縮したときの燃料電池のカーボンナノ

50

チューブの芯間ピッチと圧縮前のカーボンナノチューブ層の厚さと発電特性評価結果との関係を示す説明図である。

【図11】カソード触媒層の圧縮後の触媒層の厚さと電流密度との関係を示す説明図である。

【図12】標準アイオノマを用いたときと高酸素溶解アイオノマと用いたときの電流密度を比較する説明図である。

【図13】電極材料にカーボンナノチューブを用いたときの電極構造とアイオノマ中の酸素濃度を示す説明図である。

【図14】電極材料にカーボン粒子を用いたときの電極構造とアイオノマ中の酸素濃度を示す説明図である。

【図15】アイオノマの酸素溶解度を測定する装置の一例を示す説明図である。

【図16】アイオノマ/カーボン質量比と電流密度の関係を示す説明図である。

【図17】カーボンナノチューブのアイオノマ被覆厚さと電流密度の関係を示す説明図である。

【発明を実施するための形態】

【0025】

次に、本発明の実施の形態について、以下の順序で説明する。

A. 燃料電池の構成：

B. 触媒電極の形成：

C. 評価：

【0026】

A. 燃料電池の構成：

図1は、本発明の一実施形態における燃料電池の概略構成を示す説明図である。なお、図1では、燃料電池10の断面構造を模式的に示している。燃料電池10は、膜電極接合体100と、ガス拡散層140、150と、カソードセパレータプレート160と、アノードセパレータプレート170と、フレーム180と、を備える。膜電極接合体100は、電解質膜110と、カソード触媒層120と、アノード触媒層130と、を備える。

【0027】

電解質膜110としては、例えば、パーフルオロカーボンスルホン酸ポリマなどのフッ素系樹脂や炭化水素系樹脂からなるプロトン伝導性のイオン交換膜を用いることが可能である。本実施形態では、デュポン社のナフィオン（登録商標）を電解質膜110として用いている。

【0028】

本実施形態では、カソード触媒層120として、白金を担持したカーボンナノチューブ（CNT）と、アイオノマとを含む層を用いている。一方、アノード触媒層130としては、白金を担持したカーボン粒子と、アイオノマと、を含む層を用いている。アノード触媒層130は、カーボンナノチューブを含んでいない。本実施形態では、白金を担持したカーボンナノチューブ（CNT）と、アイオノマとを含む触媒層からなる電極を「CNT電極」と呼び、この白金を担持したカーボン粒子と、アイオノマと、を含む触媒層からなる電極を「カーボン粒子電極」と呼ぶ。なお、本実施形態では、アノード触媒層130は、カーボン粒子電極であるが、CNT電極であってもよい。なお、本実施例では、カーボン粒子あるいはカーボンナノチューブに白金を担持させているが、白金に代わりに白金合金、例えば、白金コバルト、白金ルテニウム、白金鉄、白金ニッケル、白金銅を採用してもよい。

【0029】

膜電極接合体100は、その外縁にフレーム180を備える。フレーム180は、樹脂で形成されており、樹脂の射出成形により、膜電極接合体100と一体となるように形成される。フレーム180は、膜電極接合体を支持するとともに、ガスケットとしても機能し、燃料ガスや酸化ガスのリークを抑制する。

【0030】

10

20

30

40

50

ガス拡散層 140、150 としては、カーボン不織布を用いたカーボンクロスやカーボンペーパーを用いることが可能であり、本実施例ではカーボンペーパーを用いたカーボンクロスを用いている。なお、ガス拡散層 140、150 としては、カーボンクロスやカーボンペーパーの他、金属製や樹脂製の多孔体を用いることも可能である。

#### 【0031】

カソードセパレータプレート 160 と、アノードセパレータプレート 170 とは、膜電極接合体 100 を挟むように配置される。カソードセパレータプレート 160 の膜電極接合体 100 側には、溝 165 が形成されており、この溝 165 は、酸化ガス（空気）を流すために用いられる。同様に、アノードセパレータプレート 170 の膜電極接合体 100 側には、溝 175 が形成されており、この溝 175 は、燃料ガス（水素）を流すために用いられる。カソードセパレータプレート 160 の溝 165 が形成された面と反対側の面を「面 168」と呼び、アノードセパレータプレート 170 の溝 175 が形成された面と反対側の面を「面 168」と呼ぶ。燃料電池 10 が積層された場合には、面 168 と、面 178 とは、互いに対向し、接触する。面 168 と面 178 との間に冷媒流路が形成されよう、面 168 と面 178 のうちの少なくとも一方の面は、冷媒流路を形成するための溝を備えていても良い。

#### 【0032】

##### B. 触媒電極の形成：

図 2 は、膜電極接合体の製造工程を示す説明図である。ステップ S100 では、シリコン基板 200 上にカーボンナノチューブ 210 を成長させる。まず、シリコン基板 200 上に、カーボンナノチューブ 210 の成長核となる鉄触媒を、スパッタリング等によってほぼ均一に付着させる。この鉄触媒の厚さは、50 ~ 200 nm 程度とすることが好ましい。なお、この鉄触媒の厚さは、カーボンナノチューブ 210 の芯間ピッチ、あるいはカーボンナノチューブ 210 の本数密度（単位面積当たりのカーボンナノチューブ 210 の本数）に影響を与える。例えば、鉄触媒の厚さが厚いほど、カーボンナノチューブ 210 の芯間ピッチを短く、あるいは、カーボンナノチューブ 210 の本数密度を大きくすることができる。なお、鉄触媒の厚さは、所望するカーボンナノチューブ 210 の芯間ピッチや本数密度との関係で実験的に決定することが好ましい。鉄触媒のスパッタリングの後、シリコン基板 200 を約 700 に加熱してアニール処理を行う。アニール処理は、シリコン基板 200 上の鉄触媒の状態を、均一に付着された状態から点状の成長核の状態に変化させる。

#### 【0033】

次に、シリコン基板 200 上の鉄触媒を成長核として、カーボンナノチューブ 210 を成長させる。本実施例では、CVD (Chemical Vapor Deposition) 法により、カーボンナノチューブ 210 を成長させる。まず、アニール処理が行われたシリコン基板 200 を石英管内に配置し、減圧下、ヘリウムガスを流しながら、石英管内の温度を約 700 まで上昇させる。その後、ヘリウムガスの一部をアセチレンガスに置換して、ヘリウムガスとアセチレンガスの混合ガスを流し、カーボンナノチューブ 210 を成長させる。一般に、ヘリウムガスとアセチレンガスの混合ガスを流す時間を長くすれば、カーボンナノチューブ 210 の長さを長くすることができる。なお、芯間ピッチが短い（本数密度が大きい）場合には、ヘリウムガスとアセチレンガスを流す時間が同じ長さでも、カーボンナノチューブ 210 の長さは短くなる。したがって、ヘリウムとアセチレンガスの混合ガスを流す時間は、カーボンナノチューブ 210 の長さと芯間ピッチの大きさを考慮して、実験的に求めることが好ましい。その後、混合ガスをヘリウムガスのみに切り替えて流し、カーボンナノチューブの成長を停止させ、自然冷却を行う。

#### 【0034】

CVD 法でシリコン基板上にカーボンナノチューブ 210 を成長させる場合、隣接するカーボンナノチューブ 210 によりシリコン基板 200 の表面に沿った方向の成長が制限される。そのため、カーボンナノチューブ 210 は、シリコン基板 200 の法線に沿った方向に成長する。すなわち、カーボンナノチューブ 210 は、シリコン基板 200 に対し

10

20

30

40

50

て垂直成長し易い。

【0035】

ステップS110では、カーボンナノチューブ210に白金220を担持させる。例えば、ジニトロジアミン白金酸溶液をエタノールで希釈し、希釈した白金塩溶液をカーボンナノチューブ210に滴下する。その後、乾燥・焼成還元することによって、カーボンナノチューブ210に白金220を担持させる。なお、白金220の担持量が電極1平方センチメートル当たり0.1[mg]となるように、白金塩溶液の白金濃度を調製し、また、滴下回数を調整することが好ましい。

【0036】

ステップS120では、カーボンナノチューブ210の表面にアイオノマ230を被覆させる。具体的には、アイオノマ230の分散溶液をカーボンナノチューブ210に滴下して乾燥させることにより、カーボンナノチューブ210の表面を、アイオノマ230により被覆させる。なお、アイオノマ230の分散溶液は、分散溶液中含まれるアイオノマ230の質量(I)と、被覆対象であるカーボンナノチューブ210の炭素の質量(C)との比であるアイオノマ/カーボン質量比(I/C)が1.5となるように調製する。I/Cの値を大きくすると、アイオノマ230の被覆厚さが厚くなり、I/Cの値を小さくすると、アイオノマ230の被覆厚さが薄くなる。

【0037】

ステップS130では、カーボンナノチューブ210を電解質膜110に接合させて、カソード触媒層120を形成する。具体的には、カーボンナノチューブ210の先端側に電解質膜110を配置し、温度140[°]で、5[MPa]の圧力を掛けて、カーボンナノチューブ210を電解質膜110に接合(熱転写)させる。これらの工程により、カソード触媒層120を形成する。

【0038】

ステップS140では、電解質膜110の他方の面に触媒インクを塗布・乾燥させて、アノード触媒層130を形成する。まず、カーボン粒子(例えばカーボンブラック)にエタノールを加え、さらに、塩化白金酸水溶液を加えて攪拌する。その後、カーボン粒子を含む溶液を濾過することにより、カーボン粒子に白金を担持させて、白金担持カーボン粒子を得る。次に、白金担持カーボン粒子にエタノールと水とアイオノマを加えて、攪拌し、さらに超音波分散を行うことで、触媒インクを作成する。次に、触媒インクを電解質膜110の他方の面に塗布し、乾燥させることにより、アノード触媒層130を形成する。なお、図2において、ステップS140の膜電極接合体100は、ステップS130と、上下をひっくり返して表示している。以上の工程により、膜電極接合体100を作成する。

【0039】

C.評価:

C-1.カーボンナノチューブの芯間ピッチと長さの測定:

図3は、カーボンナノチューブ210が成長したシリコン基板200を顕微鏡で上から見た様子を模式的に示す説明図である。カーボンナノチューブ210の芯間ピッチPaは、図3に示すように、ミクロメーター付の顕微鏡を用いて測定することができる。例えば、カーボンナノチューブ210が成長した基板を顕微鏡で上から見た場合には、図3に示すように、カーボンナノチューブ210が成長している場所が点として表される。したがって、隣接する2本のカーボンナノチューブ210の間隔を、ミクロメーターを用いて測定することにより、カーボンナノチューブ210の芯間ピッチPaを測定することができる。

【0040】

なお、図3では、カーボンナノチューブ210は、便宜上、正方格子に配列しているとして模式的に表現しているが、実際のシリコン基板200上のカーボンナノチューブ210の位置は、ランダムに配置している。かかる場合、芯間ピッチPaを測定するカーボンナノチューブ210の選び方によっては、カーボンナノチューブ210の芯間ピッチPa

10

20

30

40

50

の大きさが異なってくる。かかる場合には、一定の面積  $S_a$  中のカーボンナノチューブ 210 の数を数えることにより単位面積当たりのカーボンナノチューブ 210 の本数（本数密度）を数えて、芯間ピッチ  $P_a$  を算出しても良い。

【0041】

カーボンナノチューブ 210 の芯間ピッチを  $P_a$  [m]、1 平方メートル当たりのカーボンナノチューブの本数（以下「本数密度」とも呼ぶ。）を  $N_d$  [本 /  $m^2$ ] とすると、以下の式（1）あるいは式（2）の関係がある。

$$N_d = 1 / (P_a)^2 \dots (1)$$

$$P_a = (1 / (N_d)) \dots (2)$$

したがって、面積  $S_a$  中のカーボンナノチューブ 210 の本数を数え、本数密度を算出し、式（2）を用いることにより、カーボンナノチューブ 210 の芯間ピッチ  $P_a$  を算出することができる。

【0042】

なお、図 3 からは、カーボンナノチューブ 210 の外径の半径  $r$  も測定することができる。本実施例で用いられるカーボンナノチューブ 210 の外径の半径  $r$  は、5 ~ 50 [nm] であることが好ましい。カーボンナノチューブ 210 の外径の半径  $r$  が 5 [nm] 未満の場合には、ジニトロジアミン白金酸溶液を滴下したとき、あるいは、アイオノマを滴下したときに、カーボンナノチューブ 210 が凝集するバンドル化が発生しやすくなる。カーボンナノチューブ 210 のバンドルの内部は、ガスが拡散する細孔が閉塞されるため、バンドル化は抑制することが好ましい。また、カーボンナノチューブ 210 の外径の半径  $r$  が 50 [nm] より大きい場合には、カーボンナノチューブ 210 の剛性が高くなる。そのため、燃料電池 10 を積層して締結加重を加えるときに、カーボンナノチューブ 210 が圧縮されずに電解質膜 110 に突き刺さり、電解質膜 110 突き抜けて短絡するという問題が起こる場合がある。上記観点から、より好ましいカーボンナノチューブ 210 の外径の半径  $r$  は、10 ~ 30 [nm] である。

【0043】

図 4 は、カーボンナノチューブ 210 が成長したシリコン基板 200 を顕微鏡で横から見た様子を模式的に示す説明図である。カーボンナノチューブ 210 の長さ  $L_a$  は、図 4 に示すように、ミクロメーター付の顕微鏡を用いて測定することができる。

【0044】

なお、カーボンナノチューブ 210 の本数密度  $N_d$  や芯間ピッチ  $P_a$  は、以下のようにして算出することもできる。カーボンナノチューブ 210 の外径の半径を  $r$  [m]、カーボンナノチューブ 210 の質量を  $W$  [kg]、カーボンナノチューブ 210 の屈曲度を、カーボンナノチューブ層の厚さを  $H$  [m]、カーボンナノチューブ 210 の密度を  $d$  [kg /  $m^3$ ] とすると、シリコン基板 200 上のカーボンナノチューブ 210 の本数は、以下の式（3）により表すことが出来る。

$$\text{本数 [本]} = (W / d) / (r^2 \times H \times \dots) \dots (3)$$

なお、カーボンナノチューブ層の厚さ  $H$  [m] は、カーボンナノチューブ 210 の長さ  $L_a$  に等しい。

【0045】

式（3）の右辺分子の  $(W / d)$  は、カーボンナノチューブ 210 の質量をカーボンナノチューブの密度で割ったものであり、シリコン基板 200 上のカーボンナノチューブ 210 の占める体積を表している。分母の  $r^2$  は、カーボンナノチューブ 210 の 1 本の断面積を示している。したがって、 $r^2 \times H$  は、カーボンナノチューブを真っ直ぐな円柱と仮定したときのカーボンナノチューブ 210 の 1 本の体積を表す。ここで、カーボンナノチューブ 210 は、必ずしも真っ直ぐではなく、例えば波形に屈曲している場合がある。屈曲の度合いは、屈曲度  $\theta$  で示される。屈曲度  $\theta$  は、円柱の体積から、カーボンナノチューブ 210 が屈曲している場合のカーボンナノチューブ 210 の 1 本当たりの体積を換算するための換算係数として用いることができる。すなわち、式（3）は、カーボンナノチューブ 210 の全体積を、カーボンナノチューブ 210 の 1 本当たりの体積で割るこ

10

20

30

40

50

とにより、本数を算出している。式(3)のカーボンナノチューブ210の質量W [kg]を、1平方メートル当たりの質量w [kg/m<sup>2</sup>]に置き換えれば、式(3)から本数密度が得られる。なお、カーボンナノチューブ210の外径の半径r及びカーボンナノチューブ210の長さは、図3、図4に示した方法により、ミクロメーター付の顕微鏡で測定することができる。また、カーボンナノチューブ210の密度は、1.33~1.40 [g/cm<sup>3</sup>] (1.33×10<sup>3</sup>~1.40×10<sup>3</sup> [kg/m<sup>3</sup>])である。

#### 【0046】

図5は、カーボンナノチューブ210の屈曲度の求め方を模式的に示す説明図である。カーボンナノチューブ210の両端の距離をL<sub>a</sub> [m]とする。この距離L<sub>a</sub>は、図4に示した方法により求めることができる。また、カーボンナノチューブ210の中心軸に沿った長さをL<sub>b</sub> [m]とする。このL<sub>b</sub>の長さは、例えば、カーボンナノチューブ210の顕微鏡写真から求めることができる。なお、カーボンナノチューブ210は、3次元的に屈曲しているので、例えば直交する2方向からそれぞれ写した2枚の顕微鏡写真を用いて、長さL<sub>b</sub>を求めることができ。屈曲度は、以下の式(4)で算出することができる。屈曲度は、無次元数であり、1以上の値である。

$$= L_b / L_a \dots (4)$$

#### 【0047】

##### C - 2. 発電特性の測定方法：

図6は、発電特性を測定するときの燃料電池を模式的に示す説明図である。図6に示す燃料電池の、図1に示す燃料電池との違いは、以下の点である。図1に示す燃料電池では、電解質膜110の外縁をフレーム180が支持しているが、図6に示す燃料電池では、カソードセパレータプレート160と電解質膜110との間、及びアノードセパレータプレート170と電解質膜110との間に、スペーサ190を備えている。スペーサ190は、カソードセパレータプレート160と、アノードセパレータプレート170との間をプレスして圧縮したときのカソード触媒層120とアノード触媒層130の厚さを決めるための部材である。すなわち、スペーサ190の厚さを変えることにより、カソード触媒層120とアノード触媒層130の圧縮後の厚さを変えることができる。

#### 【0048】

##### C - 3. カーボンナノチューブの各種パラメータと発電特性：

図7は、カソード触媒層の厚さを、20 [μm]に圧縮したときの、発電特性評価結果を示す説明図である。図7の横軸は、圧縮前のカーボンナノチューブ層の厚さL<sub>a</sub>であり、左側の縦軸は、カーボンナノチューブの芯間ピッチであり、右側の縦軸は、カーボンナノチューブの本数密度である。なお、圧縮前のカーボンナノチューブ層の厚さL<sub>a</sub>は、上述したように、図4で測定したカーボンナノチューブ210の長さL<sub>a</sub>に対応するものである。発電特性評価に用いた電極条件と、測定条件と、判定条件とは、以下の通りである。

###### (1) 電極条件

白金担持量：0.1 [mg/cm<sup>2</sup>]

アイオノマ：デュポン社製のDE2020CS

I/C質量比 = 1.5

###### (2) 測定条件

セル温度：70

アノードガス：ストイキ比1.2、圧力140 [kPa]、加湿無し

カソードガス：ストイキ比1.5、圧力140 [kPa]、加湿無し

###### (3) 判定条件

燃料電池から2.0 [A/cm<sup>2</sup>]の電流を引き出したときの電圧を測定した。電圧が0.6 [V]以上である場合を、優良とし、図7では、二重丸で示している。電圧が0 [V]超から0.6 [V]未満は良とし、図7では、白丸で示している。なお、発電出来なかったものは、発電不可とし、図7では、Xで示している。

#### 【0049】

10

20

30

40

50

図 7 から分かるように、発電特性が良以上の範囲は、以下の通りである。

【表 1】

芯間ピッチ Pa[nm]	圧縮前のCNT長さ La[μm]	本数密度 Nd[本/m <sup>2</sup> ]
30≤Pa≤60	90≤La≤250	$1.7 \times 10^{13} \leq Nd \leq 11 \times 10^{13}$
60<Pa≤180	130≤La≤250	$1.7 \times 10^{13} \leq Nd \leq 5.9 \times 10^{13}$
180<Pa≤240	170≤La≤250	$1.7 \times 10^{13} \leq Nd \leq 3.4 \times 10^{13}$

10

【0050】

また、図 7 の良以上の領域は、以下の式(5)、(6)の両方の式を満たす範囲として示すことが出来る。

$$30 \ La \ 240 \dots (5)$$

$$0.351 \times La + 75 \ Pa \ 250 \dots (6)$$

例えば、圧縮前のカーボンナノチューブ 210 の長さ  $La = 30$  [μm] のときは、式(6)から、芯間ピッチ  $Pa$  [nm] の範囲は、具体的には、以下の式(7)で示される。

$$0.351 \times 30 + 75 = 85.53 \ [nm] \ Pa \ 250 \ [nm] \dots (7)$$

20

長さ  $La$  の最大値 (240 [μm]) と芯間ピッチ  $Pa$  の最大値 (250 [nm]) は、評価で用いたこれらのパラメータの最大値であり、実用的には、これらの最大値以下の範囲で十分である。

【0051】

なお、図 7 の良以上の範囲は、圧縮前のカーボンナノチューブ 210 の長さ  $La$  [μm] と本数密度  $Nd$  [本/m<sup>2</sup>] を用いて、前記式(5)、(6)の代わりに、以下の式(8)、(9)を用いて示すことも可能である。

$$30 \ La \ 240 \dots (8)$$

$$1.7 \times 10^{13} \ Nd \ 1 \times 10^{18} / (0.351 \times La + 75)^2 \dots (9)$$

なお、式(9)では分母の  $(0.351 \times La + 75)$  は、式(7)で示すように、ナノメートル (nm) を単位とするものである。そのため、式(9)では、「平方メートル当たり」に換算するために、右辺の分子に  $(1 \times 10^{18})$  を掛けている。

30

【0052】

また、図 7 から、発電特性が優良の範囲は、以下の式(10)、(11)の両方の式を満たす範囲として示すことが出来る。

$$60 \ La \ 210 \dots (10)$$

$$0.666 \times La + 80 \ Pa \ 0.833 \times La + 132.5 \dots (11)$$

【0053】

図 8 から図 10 は、それぞれ、カソード触媒層 120 の厚さを、15 [μm]、10 [μm]、5 [μm] に圧縮したときの、発電特性評価結果を示す説明図である。図 8 ~ 10 と、図 7 とは、圧縮後のカソード触媒層 120 の厚さが異なっているが、他の条件は同じである。以下、それぞれのグラフについて、良以上の範囲、及び優良の範囲は、以下の通りである。

40

【0054】

図 8 の良以上の領域は、以下の式(12)、(13)の両方の式を満たす範囲として示すことが出来る。

$$30 \ La \ 240 \dots (12)$$

$$0.381 \times La + 78.6 \ Pa \ 250 \dots (13)$$

また、図 8 の優良の領域は、以下の式(14)、(15)の両方の式を満たす範囲として示すことが出来る。

50

30 La 210 ... ( 14 )

$0.78 \times La + 78$  Pa  $1.333 \times La + 150$  ... ( 15 )

### 【 0 0 5 5 】

図 9 の良以上の領域は、以下の式 ( 16 )、( 17 ) の両方の式を満たす範囲として示すことが出来る。

30 La 240 ... ( 16 )

$0.705 \times La + 59.3$  Pa 250 ... ( 17 )

また、図 9 の優良の領域は、以下の式 ( 18 )、( 19 ) の両方の式を満たす範囲として示すことが出来る。

30 La 240 ... ( 18 )

$0.611 \times La + 82.5$  Pa  $1.333 \times La + 190$  ... ( 19 )

なお、式 ( 19 ) は、本数密度  $N_d$  で規定すれば、以下の式 ( 20 ) で示すことが出来る。

$1 \times 10^{18} / (1.333 \times La + 190)^2$   $N_d$   $1 \times 10^{18} / (0.611 \times La + 82.5)^2$  ... ( 20 )

### 【 0 0 5 6 】

図 10 の良以上の領域は、以下の式 ( 21 )、( 22 ) の両方の式を満たす範囲として示すことが出来る。

30 La 150 ... ( 21 )

$0.966 \times La + 95.5$  Pa 250 ... ( 22 )

また、図 9 の優良の領域は、以下の式 ( 23 )、( 24 ) の両方の式を満たす範囲として示すことが出来る。

30 La 1500 ... ( 23 )

$0.966 \times La + 95.5$  Pa  $1.333 \times La + 190$  ... ( 24 )

### 【 0 0 5 7 】

図 7 ~ 10 を比較すれば分かるように、カソード触媒層 120 の厚さがより薄くなっていくと、グラフの右下の発電不可の領域が大きくなっていく。この領域は、カーボンナノチューブ 210 の芯間ピッチ  $P_a$  が短く ( あるいは本数密度  $N_d$  が大きく ) 、圧縮前のカーボンナノチューブ 210 の長さ  $L_a$  が長い領域である。カソード触媒層 120 を圧縮した場合、この領域では、圧縮によりカーボンナノチューブ 210 間の細孔が閉塞し、ガス拡散性を悪化させ、あるいは、生成水の排水性を悪化させるためと考えられる。すなわち、カーボンナノチューブ 210 をより圧縮した方が、グラフの右下の発電不可の領域がより大きくなっていくと考えられる。また、このような領域では、ガス拡散性の悪化、排水性の悪化により、濃度過電圧が増加し、発電可能であっても、電圧低下が発生する虞もある。

### 【 0 0 5 8 】

また、カソード触媒層 120 を 5 [  $\mu m$  ] 以下に薄く圧縮する場合には、燃料電池 10 を積層する際に、高い締結加重が掛けられる。この場合、高い締結加重により、カソード触媒層 120 中のカーボンナノチューブ 210 や、ガス拡散層 140 中のカーボン繊維が、電解質膜 110 に突き刺さり、クロスリークが発生し易くなる。したがって、カソード触媒層 120 の厚さを 5 [  $\mu m$  ] 以下に薄く圧縮しないことが好ましい。

### 【 0 0 5 9 】

発電特性が優良の領域で比較すれば、カソード触媒層を 10 ~ 15 [  $\mu m$  ] に圧縮したとき ( 図 8、図 9 ) が最も広く、それよりも圧縮の大きさが、小さくても大きくても、優良の領域の大きさは小さくなる。圧縮すると、電解質膜 110 と、発電箇所であるカソード触媒層 120 との距離が短くなるため、電解質膜 110 からアイオノマ 230 を経由して燃料電池用触媒 ( 白金 220 ) に至るプロトン導電性を良好な状態に維持できるため、発電特性が向上する。但し、圧縮しすぎると、上述したように、カーボンナノチューブ 210 間の細孔がより閉塞し、ガス拡散性をより悪化させ、あるいは、生成水の排水性をより悪化させると考えられる。両者のバランスから、発電が優良の領域は、カソード触媒層 120 を 10 ~ 15 [  $\mu m$  ] に圧縮したときが最も広くなる。

10

20

30

40

50

## 【0060】

図11は、カソード触媒層の圧縮後の触媒層の厚さと電流密度との関係を示す説明図である。図11では、カーボンナノチューブ210の圧縮前の長さ $L_a$ を40[μm]、カーボンナノチューブ210の芯間ピッチ $P_a$ を170[nm]としたときのカソード触媒層120の厚さと、電圧0.6Vのときの電流密度との関係をプロットしている。図11より、カソード触媒層120の圧縮後の厚さの望ましい範囲は、5[μm]から20[μm]の範囲であり、さらに望ましい範囲は、7.5[μm]から17.5[μm]の範囲である。なお、さらに望ましい範囲の下限側については、図7～図10の結果を参考にして、5[μm]ではなく、7.5[μm]とした。

## 【0061】

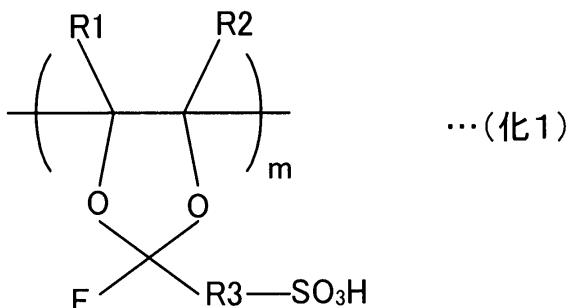
10

## C-4. アイオノマと発電特性：

図12は、標準アイオノマを用いたときと、高酸素溶解アイオノマと用いたときの電流密度を比較する説明図である。この比較において、標準アイオノマとして、デュポン社のDE2020CSを用いた。また、高酸素溶解アイオノマとしては、本願出願人が特願2010-229903(特開2012-84398)で開示した、次の化学式(化1)で示されるアイオノマを用いた。

## 【化1】

20



## 【0062】

上記化学式(化1)において、R1、R2は、それぞれ、フッ素原子又は炭素数が1～10のパーカルオロアルキル基である。なお、R1、R2を構成するパーカルオロアルキル基は、それぞれ、分子鎖に酸素原子を有していても良い。また、R3は、炭素数1～10のパーカルオロアルキレン基である。R3を構成するパーカルオロアルキレン基は、分子鎖に酸素原子を有していても良い。また、スルホ基(-SO<sub>3</sub>H)の代わりに、トリフルオロメチル基(-CF<sub>3</sub>)を用いるものであってもよい。なお、mは1以上の整数である。

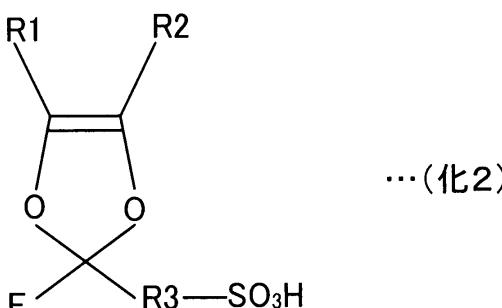
30

## 【0063】

なお、高酸素溶解アイオノマは、以下の化学式(化2)で示されるモノマーを重合することにより得ることが可能である。

## 【化2】

40



## 【0064】

図12から、カーボン粒子電極と、CNT電極の比較では、CNT電極の方が、電流密度が大きいことがわかる。さらに、カーボン粒子電極、CNT電極のいずれにおいても、

50

標準アイオノマを用いるよりも、高酸素溶解アイオノマを用いた方が、電流密度が大きいことがわかる。とくに、アイオノマを標準から高酸素溶解アイオノマに切り替えたとき、C N T 電極を用いた方が、カーボン粒子電極を用いたときよりも、電流密度の増加量が大きくなっている。

【 0 0 6 5 】

図 1 3 は、電極材料にカーボンナノチューブを用いたときの電極構造とアイオノマ中の酸素濃度を示す説明図である。電極材料にカーボンナノチューブ 2 1 0 を用いた場合、カーボンナノチューブ 2 1 0 は 電子を多数有しているため、電子は、カーボンナノチューブ 2 1 0 上を容易に移動することができる。また、アイオノマ 2 3 0 は、略円筒形のカーボンナノチューブ 2 1 0 の表面全体を薄く覆う。したがって、アイオノマ 2 3 0 の表面から白金 2 2 0 までの距離が約 1 0 nm 程度と短い。かかる場合、アイオノマ 2 3 0 の表面から白金 2 2 0 までの距離が短いので、アイオノマ 2 3 0 中の酸素拡散性は、発電特性に對してあまり問題とはならならない。かかる場合、アイオノマ 2 3 0 の酸素溶解度を高くすれば、白金 2 2 0 に高濃度の酸素を供給することができる。したがって、高酸素溶解アイオノマを用いると、白金への酸素供給量が多くなり、電流密度を大きくすることが出来る。

【 0 0 6 6 】

図 1 4 は、電極材料にカーボン粒子を用いたときの電極構造とアイオノマ中の酸素濃度を示す説明図である。電極材料にカーボン粒子 2 5 0 を用いた場合、カーボン粒子 2 5 0 は凝集体を形成し、その周りをアイオノマ 2 3 0 が覆う状態となる。かかる場合、カーボン粒子 2 5 0 自体は導電性があっても、凝集体を形成するカーボン粒子 2 5 0 同士の間では、接触抵抗が大きいため、電流が流れにくい。さらに、アイオノマに被覆されていない白金 2 2 0 (触媒) が一部存在するため、全ての白金にプロトンを供給することができない。したがって、C N T 電極の方がカーボン粒子電極よりも、電流密度が大きくすることができる。また、カーボン粒子電極のカーボン粒子 2 5 0 の凝集体は大きなダマを形成している。このような場合、アイオノマ 2 3 0 の表面から白金までの平均的な距離は、1 0 0 nm 程度と比較的大きい。このような場合、アイオノマ 2 3 0 中の酸素の移動距離が大きいため、アイオノマ 2 3 0 の酸素溶解度だけでなく、アイオノマ 2 3 0 の酸素拡散性も、発電特性に影響を与える。したがって、アイオノマ 2 3 0 として、高酸素溶解アイオノマを用いた場合、電流密度を増加させることはできるが、C N T 電極を用いた程には効果的に増加させることができない。すなわち、アイオノマ 2 3 0 の被覆厚さが薄く、アイオノマ 2 3 0 の表面から白金までの距離が短いC N T 電極の方が、アイオノマ 2 3 0 の酸素拡散性の影響が少ないため、電流密度を向上させやすい。

【 0 0 6 7 】

図 1 5 は、アイオノマの酸素溶解度を測定する装置の一例を示す説明図である。アイオノマの酸素溶解度の測定は、参考文献「Z. Ogumi, Z. Takehara, and S. Yoshizawa, J. Electrochem. Soc., 131, 769(1984)」に記載の方法を用いて行った。アイオノマの酸素溶解度測定装置 3 0 0 は、測定対象である膜 3 1 0 と、作用電極 3 2 0 と、対電極 3 3 0 と、参照電極 3 4 0 と、ガス室 3 5 0 と、溶液室 3 6 0 と、を備える。膜 3 1 0 は、ガス室 3 5 0 と溶液室 3 6 0 とを仕切るように配置されている。溶液室 3 6 0 は、例えば 0 . 5 M の硫酸カリウム溶液で満たされている。膜 3 1 0 の溶液室 3 6 0 側表面には、作用電極 3 2 0 が配置される。作用電極 3 2 0 は、S P E 複合電極により形成されている。また、溶液室 3 6 0 には、対電極 3 3 0 と、参照電極 3 4 0 と、が配置される。参照電極 3 4 0 として、銀 / 塩化銀電極を用いている。なお、銀 / 塩化銀電極の代わりに標準水素電極 (S H E)、あるいは飽和カロメル電極 (飽和かんこう電極) を用いることができる。ただし、標準水素電極は水素分圧の調整が難しく、飽和カロメル電極では水銀を用いるため、銀 / 塩化銀電極が良く用いられる。

【 0 0 6 8 】

ガス室 3 5 0 をあらかじめ窒素で満たし、その後酸素をガス室に導入する。酸素は、膜 3 1 0 に溶解し、作用電極 3 2 0 側に移動する。作用電極 3 2 0 を用いて電位を測定する

10

20

30

40

50

ことにより、膜310の酸素溶解度を算出する。例えば、測定された電位からナルンストの式を用いて膜310中の酸素濃度を算出することにより、膜310の酸素溶解度を算出することが可能である。

#### 【0069】

「Zempachi Ogumi, Tohru Kuroe, and Zen-ichiro TakeharaZ., J. Electrochem. Soc. : ELECTROCHEMICAL SCIENCE AND TECHNOLOGY November 1985, Vol. 132, No. 11」のTable IIIの記載によれば、ナフィオンの酸素溶解度は、10.7~10.9 [mol/dm<sup>3</sup>]である。したがって、酸素溶解度がこの値よりも大きいアイオノマを用いることが好ましく、例えば酸素溶解度がナフィオンの酸素溶解度の約2倍の20mol/(dm<sup>3</sup>)以上であるアイオノマを用いることが好ましい。

10

#### 【0070】

図16は、アイオノマ/カーボン質量比と電流密度の関係を示す説明図である。図16では、カーボンナノチューブ210の圧縮前の長さL<sub>a</sub>を40[μm]、カーボンナノチューブ210の芯間ピッチP<sub>a</sub>を170[nm]としたときのカソード触媒層120のアイオノマ/カーボン質量比(I/C)と、電圧0.6Vのときの電流密度との関係をプロットしている。アイオノマ/カーボン質量比が0.5以上3.0以下であれば、電圧0.6[V]で2.0[A/cm<sup>2</sup>]以上の電流密度が得られた。アイオノマ/カーボン質量比が1.0以上2.5以下であれば、電圧0.6[V]で2.5[A/cm<sup>2</sup>]以上の電流密度が得られた。したがって、アイオノマ/カーボン質量比は、0.5以上3.0以下が好ましく、1.0以上2.5以下であればより好ましい。

20

#### 【0071】

図17は、カーボンナノチューブのアイオノマ被覆厚さと電流密度の関係を示す説明図である。図17では、カーボンナノチューブ210の圧縮前の長さL<sub>a</sub>を40[μm]、カーボンナノチューブ210の芯間ピッチP<sub>a</sub>を170[nm]としたときのカソード触媒層120のアイオノマ被覆厚さと、電圧0.6Vのときの電流密度との関係をプロットしている。アイオノマ被覆厚さが2.5[nm]以上15[nm]以下であれば、電圧0.6[V]で2.0[A/cm<sup>2</sup>]以上の電流密度が得られた。アイオノマ被覆厚さが5[nm]以上12.5[nm]以下であれば、電圧0.6[V]で2.5[A/cm<sup>2</sup>]以上の電流密度が得られた。したがって、アイオノマ被覆厚さは、2.5[nm]以上15[nm]以下が好ましく、5[nm]以上12.5[nm]以下であればより好ましい。

30

#### 【0072】

以上、いくつかの実施例に基づいて本発明の実施の形態について説明してきたが、上記した発明の実施の形態は、本発明の理解を容易にするためのものであり、本発明を限定するものではない。本発明は、その趣旨並びに特許請求の範囲を逸脱することなく、変更、改良され得るとともに、本発明にはその等価物が含まれることはもちろんである。

#### 【符号の説明】

#### 【0073】

10...燃料電池

20...カーボンナノチューブ

40

100...膜電極接合体

110...電解質膜

120...カソード触媒層

130...アノード触媒層

140...ガス拡散層

160...カソードセパレータプレート

165...溝

168...面

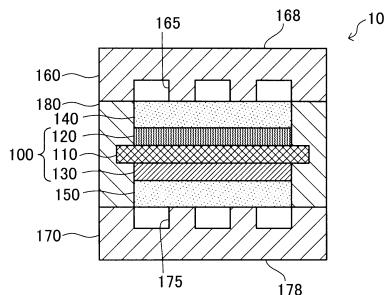
170...アノードセパレータプレート

175...溝

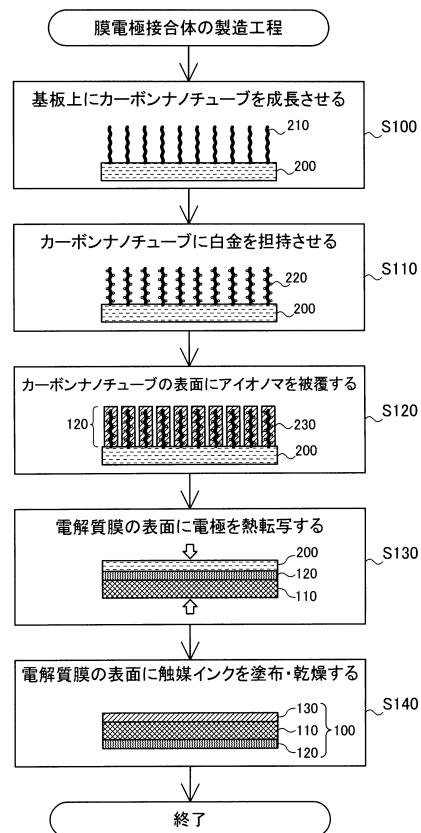
50

1 7 8 ... 面	
1 8 0 ... フレーム	
1 9 0 ... スペーサ	
2 0 0 ... シリコン基板	
2 1 0 ... カーボンナノチューブ	
2 2 0 ... 白金	
2 3 0 ... アイオノマ	
2 5 0 ... カーボン粒子	
3 0 0 ... 酸素溶解度測定装置	10
3 1 0 ... 膜	
3 2 0 ... 作用電極	
3 3 0 ... 対電極	
3 4 0 ... 参照電極	
3 5 0 ... ガス室	
3 6 0 ... 溶液室	
r ... 半径	
W ... 質量	
w ... 質量	
S A ... 面積	
P a ... 芯間ピッチ	20
S a ... 面積	
L a ... 長さ	
N d ... 本数密度	

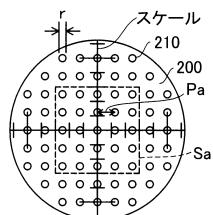
【図1】



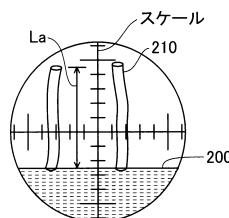
【図2】



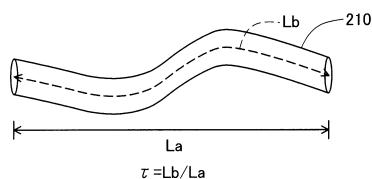
【図3】



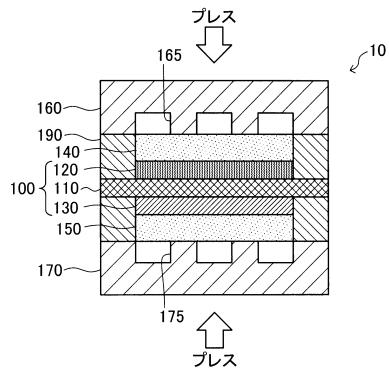
【図4】



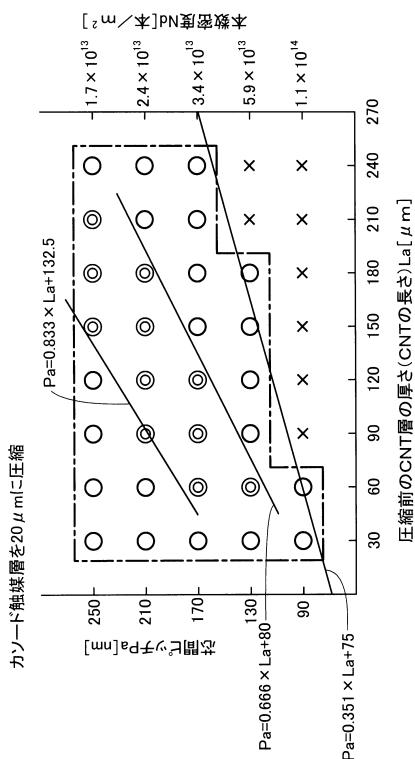
【図5】



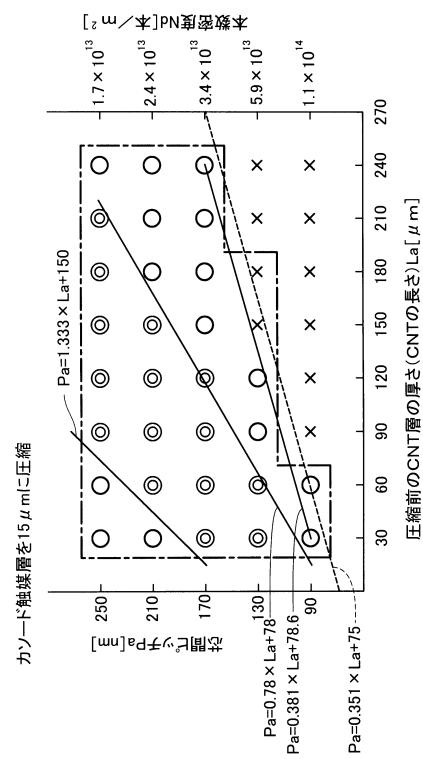
【図6】



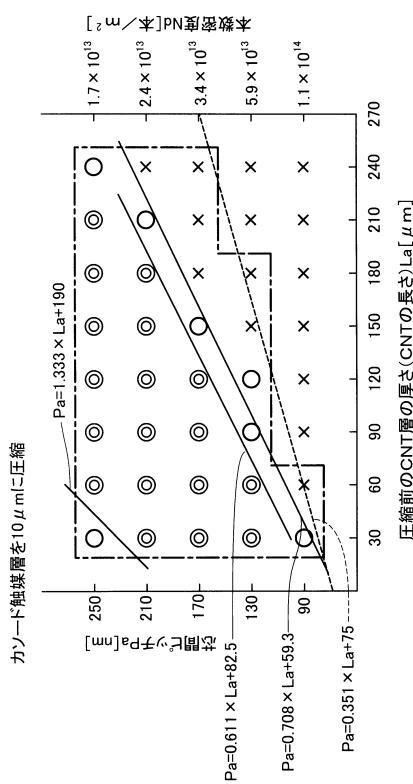
【図7】



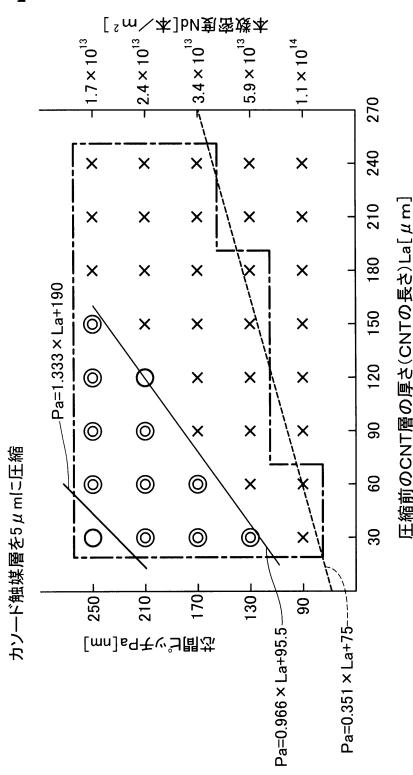
【図8】



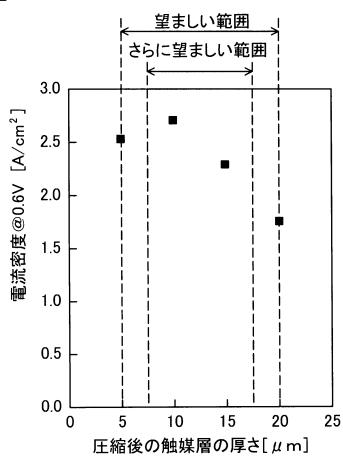
【図 9】



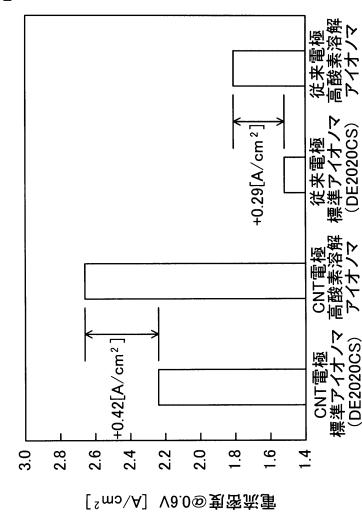
【図 10】



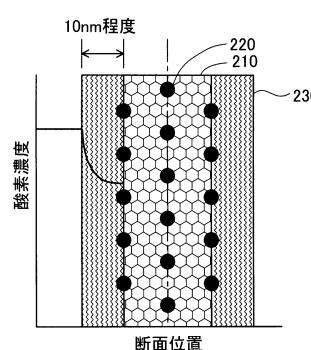
【図 11】



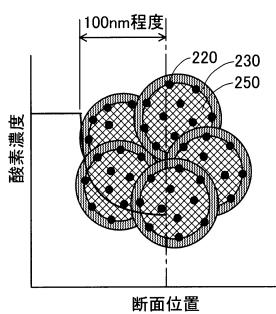
【図 12】



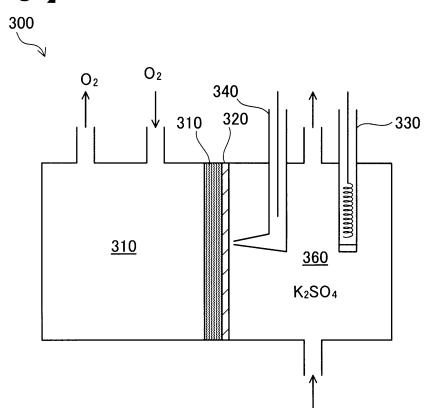
【図 13】



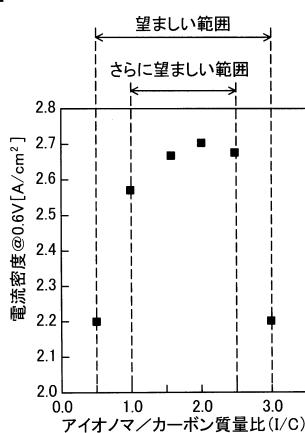
【図14】



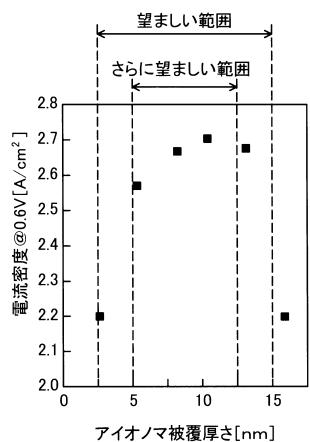
【図15】



【図16】



【図17】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

H 01M 8/02  
H 01M 8/10

E

(72)発明者 難波 良一

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

審査官 守安 太郎

(56)参考文献 特開2004-127737 (JP, A)

特開2010-027574 (JP, A)

特開2010-218820 (JP, A)

特開2007-257886 (JP, A)

特開2010-225433 (JP, A)

特開2012-133917 (JP, A)

国際公開第2012/098640 (WO, A1)

特開2012-089378 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 01M 4/86

H 01M 4/88

H 01M 4/96

H 01M 8/02

H 01M 8/10