

(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2006-107799

(P2006-107799A)

(43) 公開日 平成18年4月20日(2006.4.20)

(51) Int. Cl.	F I			テーマコード (参考)
HO 1 M 8/02 (2006.01)	HO 1 M	8/02	M	5G301
HO 1 B 1/06 (2006.01)	HO 1 B	1/06	A	5H026
HO 1 B 13/00 (2006.01)	HO 1 B	13/00	Z	
HO 1 M 8/10 (2006.01)	HO 1 M	8/10		

審査請求 未請求 請求項の数 19 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2004-289688 (P2004-289688)	(71) 出願人	800000080 タマティーエルオー株式会社 東京都八王子市旭町9番1号 八王子スクエアビル11階
(22) 出願日	平成16年10月1日(2004.10.1)	(74) 代理人	100094053 弁理士 佐藤 隆久
		(72) 発明者	大友 順一郎 東京都八王子市中野町2665-1 工学院大学内
		(72) 発明者	王 樹強 東京都八王子市中野町2665-1 工学院大学内
		(72) 発明者	高橋 宏 東京都八王子市中野町2665-1 工学院大学内

最終頁に続く

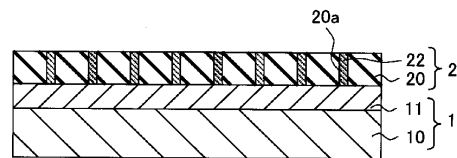
(54) 【発明の名称】 プロトン伝導性固体電解質膜とその製造方法、電解質膜と電極の接合体、並びに燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 耐久温度が高く、良好なプロトン伝導性を示し、燃料電池の電解質膜として好適に使用できるプロトン伝導性固体電解質膜とその製造方法、それを含む電解質膜と電極の接合体、並びにそれを用いた燃料電池を提供する。

【解決手段】 基板1に、膜厚が数 $\mu\text{m}$ ~数100 $\mu\text{m}$ の範囲内であり、基板1の主面に対して略垂直に配向した複数の開口部20aが形成された多孔質シリカ薄膜20が形成されており、開口部20a内に、少なくとも硫酸水素セシウムまたはリン酸二水素セシウムを含有する固体電解質層22が埋め込まれて形成されている構成とする。まず、金属酸化物などとシリカの混合物をターゲットとするスパッタリングにより、基板の主面に対して略垂直に配向した柱状の金属含有層を内蔵するシリカ薄膜を形成し、金属含有層を除去し、得られた開口部に固体電解質層を埋め込んで形成する。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

基板に形成されたプロトン伝導性固体電解質膜であって、  
前記基板に形成され、膜厚が数  $\mu\text{m}$  ~ 数  $100\ \mu\text{m}$  の範囲内であり、前記基板の主面に対して略垂直に配向した複数の開口部が形成された多孔質シリカ薄膜と、  
前記開口部内に埋め込まれて形成され、少なくとも硫酸水素セシウムまたはリン酸二水素セシウムを含有する固体電解質層と  
を有するプロトン伝導性固体電解質膜。

## 【請求項 2】

前記開口部が前記多孔質シリカ薄膜を貫通して形成されている  
請求項 1 に記載のプロトン伝導性固体電解質膜。

10

## 【請求項 3】

前記開口部の径が  $1\ \text{nm}$  ~  $30\ \text{nm}$  の範囲内である  
請求項 1 または 2 に記載のプロトン伝導性固体電解質膜。

## 【請求項 4】

前記固体電解質層がアモルファス状態である  
請求項 3 に記載のプロトン伝導性固体電解質膜。

## 【請求項 5】

前記基板が導電性基板である  
請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のプロトン伝導性固体電解質膜。

20

## 【請求項 6】

前記基板が多孔質カーボン基板である  
請求項 5 に記載のプロトン伝導性固体電解質膜。

## 【請求項 7】

前記基板が前記プロトン伝導性固体電解質膜側の表面に触媒層を有する  
請求項 5 または 6 に記載のプロトン伝導性固体電解質膜。

## 【請求項 8】

基板にプロトン伝導性固体電解質膜を製造する方法であって、  
金属および/または金属酸化物とシリカの混合物をターゲットとするスパッタリングにより、前記基板に、前記基板の主面に対して略垂直に配向した柱状の金属含有層を内蔵するシリカ薄膜を形成する工程と、  
前記シリカ薄膜中の前記金属含有層を除去して、前記基板の主面に対して略垂直に配向した複数の開口部を形成して前記シリカ薄膜を多孔質シリカ薄膜とする工程と、  
前記開口部に、少なくとも硫酸水素セシウムまたはリン酸二水素セシウムを含有する固体電解質層を埋め込んで形成する工程と  
を有するプロトン伝導性固体電解質膜の製造方法。

30

## 【請求項 9】

前記シリカ薄膜を形成する工程において、膜厚が数  $\mu\text{m}$  ~ 数  $100\ \mu\text{m}$  の範囲内となるように形成する  
請求項 8 に記載のプロトン伝導性固体電解質膜の製造方法。

40

## 【請求項 10】

前記開口部が前記多孔質シリカ薄膜を貫通するように、前記シリカ薄膜を形成する工程において、前記金属含有層が前記シリカ薄膜を貫通するように形成する  
請求項 8 または 9 に記載のプロトン伝導性固体電解質膜の製造方法。

## 【請求項 11】

前記開口部の径が  $1\ \text{nm}$  ~  $30\ \text{nm}$  の範囲内となるように、前記シリカ薄膜を形成する工程において、前記金属含有層の径が  $1\ \text{nm}$  ~  $30\ \text{nm}$  の範囲内となるように形成する  
請求項 8 ~ 10 のいずれかに記載のプロトン伝導性固体電解質膜の製造方法。

## 【請求項 12】

前記固体電解質層を形成する工程において、アモルファス状態として形成する

50

請求項 1 1 に記載のプロトン伝導性固体電解質膜の製造方法。

【請求項 1 3】

前記基板として導電性基板を用いる

請求項 8 ~ 1 2 のいずれかに記載のプロトン伝導性固体電解質膜の製造方法。

【請求項 1 4】

前記基板として多孔質カーボン基板を用いる

請求項 1 3 に記載のプロトン伝導性固体電解質膜の製造方法。

【請求項 1 5】

前記基板として前記プロトン伝導性固体電解質膜側の表面に触媒層を有する基板を用いる

10

請求項 1 3 または 1 4 に記載のプロトン伝導性固体電解質膜の製造方法。

【請求項 1 6】

主面に対して略垂直に配向した複数の開口部が形成されたシリカ膜を形成する工程と、前記開口部に、少なくとも硫酸水素セシウムまたはリン酸二水素セシウムを含有する固体電解質層を埋め込んで形成する工程と、

前記開口部内に前記固体電解質層が埋め込まれた多孔質シリカ膜を薄膜化する工程とを有するプロトン伝導性固体電解質膜の製造方法。

【請求項 1 7】

前記多孔質シリカ膜を薄膜化する工程において、膜厚が数  $\mu\text{m}$  ~ 数  $100 \mu\text{m}$  の範囲内となるように薄膜化する

20

請求項 1 6 に記載のプロトン伝導性固体電解質膜の製造方法。

【請求項 1 8】

第 1 電極と第 2 電極の間にプロトン伝導性固体電解質膜が挟まれてなる電解質膜と電極の接合体であって、

前記プロトン伝導性固体電解質膜は、

膜厚が数  $\mu\text{m}$  ~ 数  $100 \mu\text{m}$  の範囲内であり、前記基板の主面に対して略垂直に配向した複数の開口部が形成された多孔質シリカ薄膜と、

前記開口部内に埋め込まれて形成され、少なくとも硫酸水素セシウムまたはリン酸二水素セシウムを含有する固体電解質層と

を有する

30

電解質膜と電極の接合体。

【請求項 1 9】

第 1 電極と第 2 電極の間にプロトン伝導性固体電解質膜が挟まれてなる電解質膜と電極の接合体と、前記第 1 電極と前記第 2 電極に燃料ガスを供給する供給源とを有する燃料電池であって、

前記プロトン伝導性固体電解質膜は、

膜厚が数  $\mu\text{m}$  ~ 数  $100 \mu\text{m}$  の範囲内であり、前記基板の主面に対して略垂直に配向した複数の開口部が形成された多孔質シリカ薄膜と、

前記開口部内に埋め込まれて形成され、少なくとも硫酸水素セシウムまたはリン酸二水素セシウムを含有する固体電解質層と

40

を有する

燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はプロトン伝導性固体電解質膜とその製造方法、電解質膜と電極の接合体、並びに燃料電池に関し、特に、電解質として硫酸水素セシウムまたはリン酸二水素セシウムを用いたプロトン伝導性固体電解質膜とその製造方法、電解質膜と電極の接合体、並びに燃料電池に関する。

【背景技術】

50

## 【0002】

現在の代表的な燃料電池として、プロトン導電性の固体高分子膜を用いた固体高分子形燃料電池（PEFC）が知られている。PEFCは、プロトン導電性の固体高分子膜を加湿条件下で100程度に加熱して動作させる。

しかし、動作温度が100を超えてくると、動作環境における相対湿度の低下や固体高分子膜自体の劣化によって、動作することが困難となってくる。

## 【0003】

PEFCは、燃料電池として有望視されている一方で、上記のように動作温度が約100と低いことから、触媒活性が低く、さらに廃熱などの有効利用ができないという問題がある。さらにPEFCにおいては前述のように動作温度が低いことに起因して、白金などの高価な触媒を用いなければならないという問題もある。また、実際の動作においては、PEFCを加湿環境下に配置しなければならないと、随時加湿操作を行うことが要求され、その結果PEFCの動作が複雑化するという問題もある。

10

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

本発明の目的は、耐久温度が高く、良好なプロトン伝導性を示し、燃料電池の電解質膜として好適に使用できるプロトン伝導性固体電解質膜とその製造方法、それを含む電解質膜と電極の接合体、並びにそれを用いた燃料電池を提供することである。

## 【課題を解決するための手段】

20

## 【0005】

本発明のプロトン伝導性固体電解質膜は、基板に形成されたプロトン伝導性固体電解質膜であって、前記基板に形成され、膜厚が数 $\mu\text{m}$ ～数100 $\mu\text{m}$ の範囲内であり、前記基板の主面に対して略垂直に配向した複数の開口部が形成された多孔質シリカ薄膜と、前記開口部内に埋め込まれて形成され、少なくとも硫酸水素セシウムまたはリン酸二水素セシウムを含有する固体電解質層とを有する。

## 【0006】

上記の本発明のプロトン伝導性固体電解質膜は、基板に、膜厚が数 $\mu\text{m}$ ～数100 $\mu\text{m}$ の範囲内であり、基板の主面に対して略垂直に配向した複数の開口部が形成された多孔質シリカ薄膜が形成されており、開口部内に、少なくとも硫酸水素セシウムまたはリン酸二水素セシウムを含有する固体電解質層が埋め込まれて形成されている。

30

## 【0007】

上記の本発明のプロトン伝導性固体電解質膜は、好適には、前記開口部が前記多孔質シリカ薄膜を貫通して形成されている。

また好適には、前記開口部の径が1nm～30nmの範囲内であり、さらに好適には前記固体電解質層がアモルファス状態である。

## 【0008】

上記の本発明のプロトン伝導性固体電解質膜は、好適には、前記基板が導電性基板であり、さらに好適には前記基板が多孔質カーボン基板である。

また好適には、前記基板が前記プロトン伝導性固体電解質膜側の表面に触媒層を有する。

40

## 【0009】

また、本発明のプロトン伝導性固体電解質膜の製造方法は、基板にプロトン伝導性固体電解質膜を製造する方法であって、金属および/または金属酸化物とシリカの混合物をターゲットとするスパッタリングにより、前記基板に、前記基板の主面に対して略垂直に配向した柱状の金属含有層を内蔵するシリカ薄膜を形成する工程と、前記シリカ薄膜中の前記金属含有層を除去して、前記基板の主面に対して略垂直に配向した複数の開口部を形成して前記シリカ薄膜を多孔質シリカ薄膜とする工程と、前記開口部に、少なくとも硫酸水素セシウムまたはリン酸二水素セシウムを含有する固体電解質層を埋め込んで形成する工程とを有する。

50

## 【0010】

上記の本発明のプロトン伝導性固体電解質膜の製造方法は、まず、金属および/または金属酸化物とシリカの混合物をターゲットとするスパッタリングにより、基板に、基板の主面に対して略垂直に配向した柱状の金属含有層を内蔵するシリカ薄膜を形成する。

次に、シリカ薄膜中の金属含有層を除去して、基板の主面に対して略垂直に配向した複数の開口部を形成してシリカ薄膜を多孔質シリカ薄膜とする。

次に、上記で得られた開口部に、少なくとも硫酸水素セシウムまたはリン酸二水素セシウムを含有する固体電解質層を埋め込んで形成する。

## 【0011】

上記の本発明のプロトン伝導性固体電解質膜の製造方法は、好適には、前記シリカ薄膜を形成する工程において、膜厚が数 $\mu\text{m}$ ～数 $100\mu\text{m}$ の範囲内となるように形成する。

10

## 【0012】

上記の本発明のプロトン伝導性固体電解質膜の製造方法は、好適には、前記開口部が前記多孔質シリカ薄膜を貫通するように、前記シリカ薄膜を形成する工程において、前記金属含有層が前記シリカ薄膜を貫通するように形成する。

また、好適には、前記開口部の径が $1\text{nm}$ ～ $30\text{nm}$ の範囲内となるように、前記シリカ薄膜を形成する工程において、前記金属含有層の径が $1\text{nm}$ ～ $30\text{nm}$ の範囲内となるように形成し、さらに好適には、前記固体電解質層を形成する工程において、アモルファス状態として形成する。

## 【0013】

上記の本発明のプロトン伝導性固体電解質膜の製造方法は、好適には、前記基板として導電性基板を用い、さらに好適には、前記基板として多孔質カーボン基板を用いる。

20

また好適には、前記基板として前記プロトン伝導性固体電解質膜側の表面に触媒層を有する基板を用いる。

## 【0014】

また、本発明のプロトン伝導性固体電解質膜の製造方法は、主面に対して略垂直に配向した複数の開口部が形成されたシリカ膜を形成する工程と、前記開口部に、少なくとも硫酸水素セシウムまたはリン酸二水素セシウムを含有する固体電解質層を埋め込んで形成する工程と、前記開口部に前記固体電解質層が埋め込まれた多孔質シリカ膜を薄膜化する工程とを有する。

30

## 【0015】

上記の本発明のプロトン伝導性固体電解質膜の製造方法は、主面に対して略垂直に配向した複数の開口部が形成されたシリカ膜を形成し、上記の開口部に、少なくとも硫酸水素セシウムまたはリン酸二水素セシウムを含有する固体電解質層を埋め込んで形成する。

次に、開口部に固体電解質層が埋め込まれた多孔質シリカ膜を薄膜化する。

## 【0016】

上記の本発明のプロトン伝導性固体電解質膜の製造方法は、好適には、前記多孔質シリカ膜を薄膜化する工程において、膜厚が数 $\mu\text{m}$ ～数 $100\mu\text{m}$ の範囲内となるように薄膜化する。

## 【0017】

また、本発明の電解質膜と電極の接合体は、第1電極と第2電極の間にプロトン伝導性固体電解質膜が挟まれてなる電解質膜と電極の接合体であって、前記プロトン伝導性固体電解質膜は、膜厚が数 $\mu\text{m}$ ～数 $100\mu\text{m}$ の範囲内であり、前記基板の主面に対して略垂直に配向した複数の開口部が形成された多孔質シリカ薄膜と、前記開口部に埋め込まれて形成され、少なくとも硫酸水素セシウムまたはリン酸二水素セシウムを含有する固体電解質層とを有する。

40

## 【0018】

上記の本発明の電解質膜と電極の接合体は、第1電極と第2電極の間にプロトン伝導性固体電解質膜が挟まれてなる電解質膜と電極の接合体である。

ここで、上記のプロトン伝導性固体電解質膜は、膜厚が数 $\mu\text{m}$ ～数 $100\mu\text{m}$ の範囲内

50

であり、基板の主面に対して略垂直に配向した複数の開口部が形成された多孔質シリカ薄膜と、開口部内に埋め込まれて形成され、少なくとも硫酸水素セシウムまたはリン酸二水素セシウムを含有する固体電解質層とを有する構成である。

【0019】

また、本発明の燃料電池は、第1電極と第2電極の間にプロトン伝導性固体電解質膜が挟まれてなる電解質膜と電極の接合体と、前記第1電極と前記第2電極に燃料ガスを供給する供給源とを有する燃料電池であって、前記プロトン伝導性固体電解質膜は、膜厚が数 $\mu\text{m}$ ～数100 $\mu\text{m}$ の範囲内であり、前記基板の主面に対して略垂直に配向した複数の開口部が形成された多孔質シリカ薄膜と、前記開口部内に埋め込まれて形成され、少なくとも硫酸水素セシウムまたはリン酸二水素セシウムを含有する固体電解質層とを有する。

10

【0020】

上記の本発明の燃料電池は、第1電極と第2電極の間にプロトン伝導性固体電解質膜が挟まれてなる電解質膜と電極の接合体と、第1電極と第2電極に燃料ガスを供給する供給源とを有する燃料電池である。

ここで、上記のプロトン伝導性固体電解質膜は、膜厚が数 $\mu\text{m}$ ～数100 $\mu\text{m}$ の範囲内であり、基板の主面に対して略垂直に配向した複数の開口部が形成された多孔質シリカ薄膜と、開口部内に埋め込まれて形成され、少なくとも硫酸水素セシウムまたはリン酸二水素セシウムを含有する固体電解質層とを有する構成である。

【発明の効果】

【0021】

本発明のプロトン伝導性固体電解質膜は、耐久温度が高く、良好なプロトン伝導性を示し、燃料電池の電解質膜として好適に使用できる。

20

【0022】

本発明のプロトン伝導性固体電解質膜の製造方法は、耐久温度が高く、良好なプロトン伝導性を示し、燃料電池の電解質膜として好適に使用できるプロトン伝導性固体電解質膜を製造できる。

【0023】

また、本発明の電解質膜と電極の接合体は、耐久温度が高く、良好なプロトン伝導性を示すプロトン伝導性固体電解質膜を組み込んだ電解質膜と電極の接合体であり、PEFCより高温で動作可能な燃料電池を構成することができる。

30

【0024】

また、本発明の燃料電池は、耐久温度が高く、良好なプロトン伝導性を示すプロトン伝導性固体電解質膜を組み込んだ電解質膜と電極の接合体であり、PEFCより高温で動作可能な燃料電池である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0025】

以下に、本実施の形態に係るプロトン伝導性固体電解質膜とその製造方法、電解質膜と電極の接合体、並びに燃料電池について、図面を参照して説明する。

【0026】

第1実施形態

40

図1は本実施形態に係るプロトン伝導性固体電解質膜の模式断面図である。

例えば多孔質カーボンからなる気体透過性を有する導電性基板10の表面に、Pt/Cなどの触媒層11が形成されており、電極1が構成されている。この表面に、導電性基板10の主面に対して略垂直に配向した複数の開口部20aが形成された多孔質シリカ薄膜20が形成されている。

この開口部20a内に、少なくとも硫酸水素セシウムまたはリン酸二水素セシウムを含有する固体電解質層22が埋め込まれて形成されている。多孔質シリカ薄膜20と固体電解質層22から、プロトン伝導性固体電解質膜2が構成されている。

【0027】

上記の多孔質シリカ薄膜20の膜厚は、数 $\mu\text{m}$ ～数100 $\mu\text{m}$ の範囲内であり、例えば

50

数  $\mu\text{m}$  程度、あるいは  $10 \sim 20 \mu\text{m}$  程度である。

上記の開口部 20 a は、多孔質シリカ薄膜 20 を貫通して形成されており、開口部 20 a の径は  $1 \text{ nm} \sim 30 \text{ nm}$  の範囲内である。また、開口部 20 a 内に埋め込まれている固体電解質層 22 がアモルファス状態となっている。固体電解質膜 22 がアモルファス状態となっていることで、プロトン伝導性を高めることが可能となっている。

また、多孔質シリカ薄膜 20 の開口部の密度は、例えば 50 % 程度である。

#### 【0028】

本実施形態に係るプロトン伝導性固体電解質膜は、好ましくは、低伝導性から超プロトン伝導性への相転移現象を発現しない。

また、好ましくは、 $25 \sim 200$  の温度範囲において、 $10^{-4} \text{ S/cm}$  以上のプロトン伝導率を有する。 10

#### 【0029】

本実施形態のプロトン伝導性固体電解質膜は、好ましくは、耐久温度が  $150$  以上である。固体電解質層として硫酸水素セシウムまたはリン酸二水素セシウムを用いていることから、耐久温度が高く、例えば  $150 \sim 300$  程度で動作可能である。具体的には、硫酸水素セシウムの耐久温度は乾燥雰囲気では  $200$  程度であるので、硫酸水素セシウムの場合の動作温湿度は、乾燥雰囲気では  $200$  以下、例えば  $150$  とする。また、リン酸二水素セシウムの耐久温度は水蒸気分圧が  $0.3$  気圧の雰囲気では  $300$  程度であり、リン酸二水素セシウムの場合の動作温湿度は、水蒸気分圧が  $0.3$  気圧の雰囲気では  $300$  以下、例えば  $250$  とする。 20

#### 【0030】

さらに、本実施形態のプロトン伝導性固体電解質膜は、多孔質シリカ薄膜 20 の膜厚が数  $\mu\text{m}$  ~ 数  $100 \mu\text{m}$  の範囲内の薄膜であること、固体電解質膜がアモルファス状態となっていること、さらに高いプロトン伝導率が得られるシリカ粒子と固体電解質膜の界面の面積を広く取ることが可能であることなどから良好なプロトン伝導性を示し、上記の動作可能温度範囲においてプロトン伝導率の急激な低下は見られない。

このため、本実施形態のプロトン伝導性固体電解質膜は、上記の動作可能温度範囲である  $150 \sim 300$  の中温度領域の燃料電池の電解質膜として好適に使用できる。

#### 【0031】

次に、本実施形態に係るプロトン伝導性固体電解質膜の製造方法について説明する。 30

図 2 (a) および (b) と図 3 (c) および (d) は本実施形態に係るプロトン伝導性固体電解質膜の製造方法の製造工程を示す模式断面図である。

まず、図 2 (a) に示すように、多孔質カーボンなどの導電性基板 10 の表面に、Pt/C などの触媒層 11 を形成し、電極 1 とする。

#### 【0032】

次に、図 2 (b) に示すように、金属および/または金属酸化物とシリカの混合物として、例えば酸化鉄と粉末シリカの混合物をターゲットとするスパッタリングにより、上記の導電性基板 10 の表面の触媒層 11 上に、導電性基板 10 の主面に対して略垂直に配向した柱状の金属含有層 21 を内蔵するシリカ薄膜 20 を形成する。このとき、スパッタリングの条件を整えることで、シリカの層と金属含有層がミクロ相分離した状態となって体積 40

される。即ち、シリカ薄膜 20 は基板の主面に対して略垂直に配向した複数の開口部 20 a が形成されたシリカ薄膜を多孔質シリカ薄膜として成膜され、この開口部 20 a 内に金属含有層 21 が埋め込まれた状態となる。

このとき、シリカ薄膜 20 の膜厚としては数  $\mu\text{m}$  ~ 数  $100 \mu\text{m}$  の範囲内となるように成膜することが好ましい。

また、上記の開口部 20 a は、多孔質シリカ薄膜 20 を貫通し、開口部 20 a の径が  $1 \text{ nm} \sim 30 \text{ nm}$  の範囲内となるように形成する。

#### 【0033】

次に、図 3 (c) に示すように、例えば HCl などの酸化鉄を溶解するエッチング液によるウェットエッチングにより、シリカ薄膜 20 中の金属含有層 21 を除去する。これに 50

より、導電性基板 10 の主面に対して略垂直に配向した複数の開口部 20 a が形成され、シリカ薄膜 20 は多孔質シリカ薄膜となる。

#### 【0034】

次に、図 3 (d) に示すように、上記で得られた開口部 20 a に、少なくとも硫酸水素セシウムまたはリン酸二水素セシウムを含有する水溶液あるいは熔融液を減圧雰囲気下で浸透させ、蒸発による乾固あるいは固化により、少なくとも硫酸水素セシウムまたはリン酸二水素セシウムを含有する固体電解質層 22 を開口部 20 a 内に埋め込んで形成する。多孔質シリカ薄膜 20 と固体電解質層 22 から、プロトン伝導性固体電解質膜 2 とする。

このとき、上記のように開口部 20 a の径が 1 nm ~ 30 nm の範囲内となっていることで、硫酸水素セシウムまたはリン酸二水素セシウムは結晶化できず、アモルファス状態

10

#### 【0035】

上記のシリカ薄膜を形成する工程においては、金属含有層 21 がシリカ薄膜 20 を貫通するように形成することが好ましい。これにより、開口部が前記多孔質シリカ薄膜を貫通する構成とすることができる。

#### 【0036】

本実施形態に係るプロトン伝導性固体電解質膜の製造方法は、好ましくは、低伝導性から超プロトン伝導性への相転移現象を発現しない膜を形成する。

また、好ましくは、25 ~ 200 の温度範囲において、 $10^{-4}$  S / cm 以上のプロトン伝導率を有する膜を形成する。

20

また、好ましくは、耐久温度が 150 以上である膜を形成する。

#### 【0037】

本実施形態のプロトン伝導性固体電解質膜の製造方法は、固体電解質層として硫酸水素セシウムまたはリン酸二水素セシウムを用いているので、得られるプロトン伝導性固体電解質膜の耐久温度が高い。

さらに多孔質シリカ薄膜 20 の膜厚を数  $\mu$ m ~ 数 100  $\mu$ m の範囲内の薄膜に形成することが容易であること、固体電解質膜がアモルファス状態となっていること、さらに高いプロトン伝導率が得られるシリカ粒子と固体電解質膜の界面の面積を広く取る構造を形成できることなどから、良好なプロトン伝導性を示し、特に 150 ~ 300 の中温度領域の燃料電池の電解質膜として好適に使用できる膜を形成することができる。

30

#### 【0038】

##### 第 2 実施形態

図 4 は本実施形態に係る電解質膜と電極の接合体 (Membrane-Electrode-Assembly: MEA) の模式断面図である。

第 1 実施形態のプロトン伝導性固体電解質膜、即ち、導電性基板 10 の表面に触媒層 11 が形成され、その表面に導電性基板 10 の主面に対して略垂直に配向した複数の開口部 20 a が形成された多孔質シリカ薄膜 20 が形成され、開口部 20 a 内に固体電解質層 22 が形成されている構成に対して、さらに多孔質シリカ薄膜 20 上に、表面に Pt / C などの触媒層 31 が形成された多孔質カーボンなどの導電性基板 30 が設けられている。

導電性基板 10 および触媒層 11 が第 1 電極 1 となり、導電性基板 30 および触媒層 31 が第 2 電極 3 となり、第 1 電極 1 と第 2 電極 3 の間に多孔質シリカ薄膜 20 と固体電解質層 22 からなるプロトン伝導性固体電解質膜 2 が挟まれている構成である。

40

#### 【0039】

本実施形態に係る電解質膜と電極の接合体は、第 1 実施形態のプロトン伝導性固体電解質膜の多孔質シリカ薄膜 20 上に、例えば、界面を水分で湿らせて張り合わせる方法あるいはホットプレスにより張り合わせる方法などにより、導電性基板 30 および触媒層 31 を設けることで形成することができる。

また、触媒層 31 として Pt / C 層を塗布して第 2 電極とすることもできる。

#### 【0040】

本実施形態の電解質膜と電極の接合体は、耐久温度が高く、良好なプロトン伝導性を示

50



すプロトン伝導性固体電解質膜を組み込んだ電解質膜と電極の接合体であり、PEFCより高温で動作可能な燃料電池を構成することができる。

【0041】

### 第3実施形態

図5は本実施形態に係る燃料電池の模式構成図である。

第2実施形態の電解質膜と電極の接合体に対して、第1電極(導電性基板10と触媒層11)に酸素を供給する酸素供給源40が設けられ、第2電極(導電性基板30と触媒層31)に水素を供給する水素供給源41が設けられている構成である。これらの燃料ガス供給源から水素を酸素を供給することで、各触媒層での酸化還元反応と、固体電解質膜22におけるプロトン伝導により、第1電極側を正極、第2電極側を負極とする燃料電池として機能する。

10

【0042】

また、本実施形態の燃料電池は、耐久温度が高く、良好なプロトン伝導性を示すプロトン伝導性固体電解質膜を組み込んだ電解質膜と電極の接合体である。

従来の燃料電池であるPEFCの発電効率は31%程度にとどまっており、発電効率の改善は燃料電池の発展のために非常に重要である。本実施形態の燃料電池では、動作温度が150~300程度であって、PEFCの動作温度である100よりも大幅に高くできることから、発電効率を従来のPEFCより高めることが可能である。

【0043】

### 第4実施形態

20

本実施形態に係るプロトン伝導性固体電解質膜の製造方法であり、第1実施形態の製造方法とは別の形態である。

図6(a)~(c)は本実施形態に係るプロトン伝導性固体電解質膜の製造方法の製造工程を示す模式断面図である。

まず、図6(a)に示すように、主面に対して略垂直に配向した複数の開口部23aが形成された、厚みが1mm程度の多孔質シリカ膜23(多孔質ガラス板)を形成または準備する。

次に、上記の開口部23aに、少なくとも硫酸水素セシウムまたはリン酸二水素セシウムを含有する固体電解質層22を埋め込んで形成する。

開口部23a内に固体電解質層22を形成するには、第1実施形態と同様に、少なくとも硫酸水素セシウムまたはリン酸二水素セシウムを含有する水溶液あるいは熔融液を減圧雰囲気下で浸透させ、蒸発による乾固あるいは固化させることにより形成可能である。

30

開口部23aの形状あるいは径、さらに開口部の密度などは、第1実施形態の多孔質シリカ薄膜と同様である。

このとき、第1実施形態同様に、開口部23aの径が1nm~30nmの範囲内となっていることで、硫酸水素セシウムまたはリン酸二水素セシウムは結晶化できず、アモルファス状態となって成膜される。

【0044】

次に、図6(b)に示すように、多孔質シリカ膜23に対して、表面にPt/Cなどの触媒層11が形成された多孔質カーボンなどの導電性基板10を張り合わせる。

40

【0045】

次に、図6(c)に示すように、開口部23a内に固体電解質層22が埋め込まれた多孔質シリカ膜23をCMP(化学機械研磨)法などにより、薄膜化して多孔質シリカ薄膜23bとする。

【0046】

ここで、多孔質シリカ膜23を薄膜化する工程において、膜厚が数 $\mu\text{m}$ ~数100 $\mu\text{m}$ の範囲内となるように薄膜化することが好ましい。例えば100 $\mu\text{m}$ 程度とする。

【0047】

上記の本実施形態のプロトン伝導性固体電解質膜の製造方法は、固体電解質層として硫酸水素セシウムまたはリン酸二水素セシウムを用いているので、得られるプロトン伝導性

50

固体電解質膜の耐久温度が高い。

さらに多孔質シリカ薄膜20の膜厚を数 $\mu\text{m}$ ~数100 $\mu\text{m}$ の範囲内の薄膜に形成することができること、固体電解質膜がアモルファス状態となっていること、さらに高いプロトン伝導率が得られるシリカ粒子と固体電解質膜の界面の面積を広く取る構造を形成することなどから、良好なプロトン伝導性を示し、特に150~300の中温度領域の燃料電池の電解質膜として好適に使用できる膜を形成することができる。

【0048】

(実施例)

酸化鉄粉末とシリカ粉末の混合物をターゲットとして、Ar雰囲気中で高周波(RF)マグネトロンスパッタリングにより、カーボン基板上に緻密なFe-Si-O薄膜を2~5 $\mu\text{m}$ の膜厚で成膜した。成膜条件は、電力出力:100W、雰囲気Ar:15mTorrとした。 10

得られたFe-Si-O薄膜に対して、HCl水溶液でウェットエッチングを施し、Fe成分を溶出させて、多孔質シリカ薄膜を形成した。

【0049】

得られた多孔質シリカ薄膜をFE-SEMで観察したところ、薄膜に形成された開口部は、分岐や蛇行があるものの、基板に対して略垂直に配向しており、開口径は約10nm程度であった。

グラッシーカーボン基板、シリカ基板、シリコン基板などに対して同様の多孔質シリカ薄膜を形成しても、同様な構造が得られ、基板によらずに配向性を有する開口部が形成できることが確認された。 20

【0050】

上記の多孔質シリカ薄膜の開口部に対して、硫酸水素セシウム水溶液を減圧下で浸透させ、蒸発乾固により、開口部中に硫酸水素セシウムの固体電解質膜を成膜し、プロトン伝導性固体電解質膜を得た。150で乾燥させた後、交流インピーダンス測定により、乾燥した空气中、60~180の温度領域におけるプロトン伝導率を算定した。

【0051】

図7は、基板としてグラッシーカーボンを用いた場合のプロトン伝導性固体電解質膜のプロトン伝導率の温度依存性を示すグラフである。

曲線bは硫酸水素セシウムの多結晶体に対する測定結果であり、140付近で伝導率が $10^{-6}\text{S/cm}$ から $10^{-2}\text{S/cm}$ まで急激に変化し、低伝導率の相から高伝導率の超プロトン伝導相に相変化が生じた。 30

一方、曲線aは多孔質シリカ薄膜の開口部中にアモルファス状態の硫酸水素セシウムの固体電解質膜を形成した複合膜に対する測定結果であり、上記のような相転移は発現せず、低伝導率における伝導率の上昇が大きいことが確認された。

【0052】

本発明は上記の説明に限定されない。

例えば、固体電解質膜としては、硫酸水素セシウムその他、リン酸二水素セシウムを用いてもよい。

その他、本発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々の変更が可能である。 40

【産業上の利用可能性】

【0053】

本発明のプロトン伝導性固体電解質膜は、燃料電池を構成することができる。

また、本発明のプロトン伝導性固体電解質膜の製造方法は、燃料電池を構成するプロトン伝導性固体電解質膜を製造することができる。

また、本発明の電解質膜と電極の接合体は、燃料電池を構成することができる。

また、本発明の燃料電池は、水素と酸素などを燃料とする電池として用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【0054】

【図 1】図 1 は本発明の第 1 実施形態に係るプロトン伝導性固体電解質膜の模式断面図である。

【図 2】図 2 ( a ) および ( b ) は本発明の第 1 実施形態に係るプロトン伝導性固体電解質膜の製造方法の製造工程を示す模式断面図である。

【図 3】図 3 ( c ) および ( d ) は本発明の第 1 実施形態に係るプロトン伝導性固体電解質膜の製造方法の製造工程を示す模式断面図である。

【図 4】図 4 は本発明の第 2 実施形態に係る電解質膜と電極の接合体 ( M E A ) の模式断面図である。

【図 5】図 5 は本発明の第 3 実施形態に係る燃料電池の模式構成図である。

【図 6】図 6 は本発明の第 4 実施形態に係るプロトン伝導性固体電解質膜の製造方法の製造工程を示す模式断面図である。 10

【図 7】図 7 は実施例に係るプロトン伝導性固体電解質膜のプロトン伝導率の温度依存性を示すグラフである。

【符号の説明】

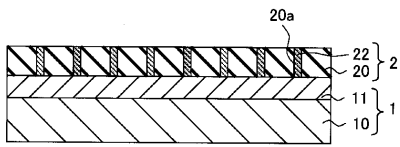
【 0 0 5 5 】

- 1 ... 電極または第 1 電極
- 2 ... プロトン伝導性固体電解質膜
- 3 ... 第 2 電極
- 1 0 ... 導電性基板
- 1 1 ... 触媒層
- 2 0 ... 多孔質シリカ薄膜
- 2 0 a ... 開口部
- 2 1 ... 金属含有層
- 2 2 ... 固体電解質膜
- 2 3 ... 多孔質シリカ膜 ( 多孔質ガラス板 )
- 2 3 a ... 開口部
- 2 3 b ... 多孔質シリカ薄膜
- 3 0 ... 導電性基板
- 3 1 ... 触媒層
- 4 0 ... 酸素供給源
- 4 1 ... 水素供給源

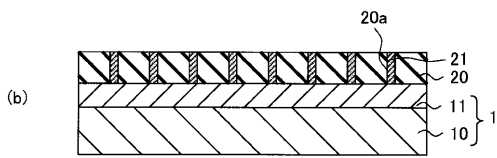
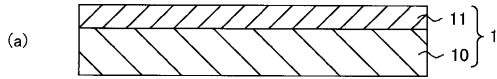
20

30

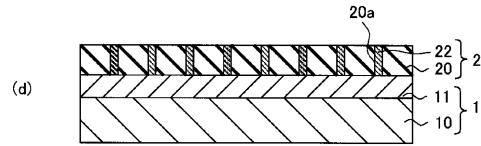
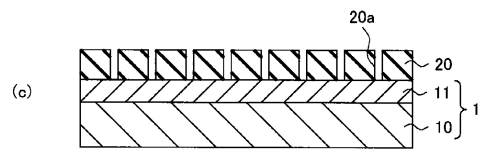
【 図 1 】



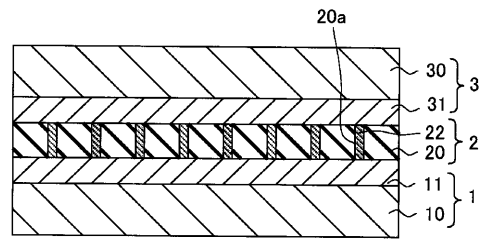
【 図 2 】



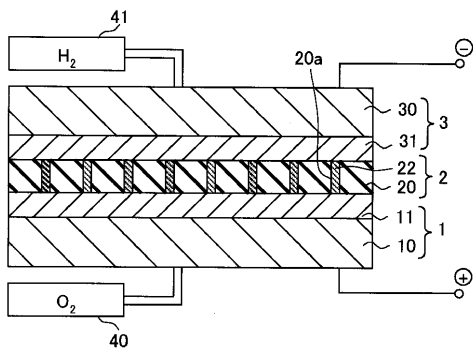
【 図 3 】



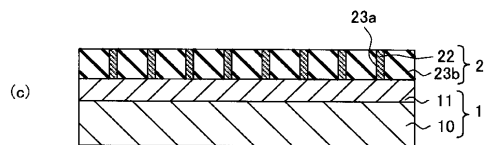
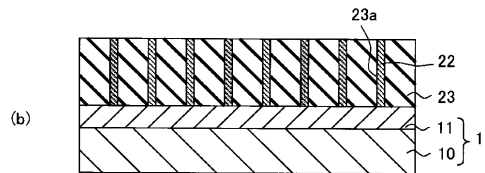
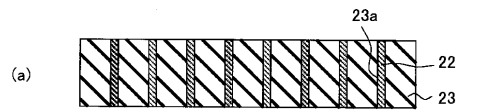
【 図 4 】



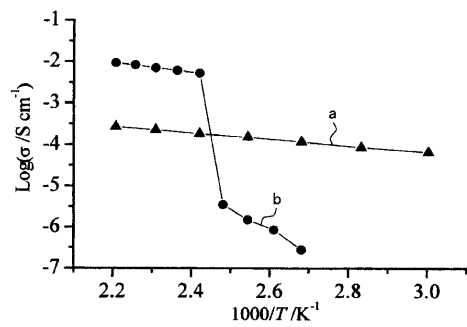
【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】



フロントページの続き

(72)発明者 長本 英俊

東京都八王子市中野町2 6 6 5 - 1 工学院大学内

Fターム(参考) 5G301 CA30 CD01 CE01

5H026 AA06 BB08 CX04 EE02 EE05 EE11 EE12 HH03 HH04