

令和 2 年 6 月 12 日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05022

研究課題名（和文）一体成形シリコン電極薄型燃料電池 - 異形電解質膜および耐CO触媒の開発 -

研究課題名（英文）Miniature Fuel Cell with Monolithically Fabricated Si Electrodes - Adapted Shape Electrolyte Membrane and CO Tolerant Catalyst -

研究代表者

早瀬 仁則 (Hayase, Masanori)

東京理科大学・理工学部機械工学科・教授

研究者番号：70293058

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,700,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、筆者等が開発を進めてきたシリコン電極薄型燃料電池に残ったいくつかの問題点を解決し、新たにサステナブルなバイオマス由来の水素に対応することで、小型燃料電池の実用性・訴求力を高めるために、「電極板に密着する異形電解質膜」と「多層構造による高CO耐性触媒層」を提案し研究を進めた。

その結果、多孔質ポリマー基材の段階で異形加工を施すことにより、異形電解質膜の試作に成功した。目標とした100mWには届かなかったが、大幅な性能向上を実証している。一方、電気化学的原子層堆積により多層構造による高CO耐性触媒層の試作にも成功し、期待できる触媒性能を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

提案した「電極板に密着する異形電解質膜」と「多層構造による高CO耐性触媒層」をともに実現することができた。共に独創的な成果と考えている。異形電解質膜は、他グループのMEMS型燃料電池研究においても活用可能と考えられる。また、今回実現したAu-Pd-Pt多層触媒は、大きな燃料電池を含めて、PdおよびPtの使用量を抑えつつ高CO耐性を持った触媒として、有望な成果と考えている。

研究成果の概要（英文）：We have studied miniature fuel cells with monolithically fabricated Si electrodes. In this study, we aimed to solve several problems and enable use of biomass derived hydrogen in our fuel cells. Then, we proposed “polymer electrolyte membrane with adapted shape to the electrode” and “high CO tolerant multi layered catalyst layer”.

In this study, the adapted shape membrane was realized by employing plasma etching in a preparation step of a porous polymer base membrane. Power generation was demonstrated with the novel membrane and significant improvement was obtained. High CO tolerant catalyst was also realized by electrochemical atomic layer deposition on a porous Au, and promising results were observed.

研究分野：マイクロナノシステム

キーワード：燃料電池 高分子電解質膜 MEMS ALD CO耐性 コアシェル触媒

1. 研究開始当初の背景

家庭用燃料電池が国内で 10 万台以上販売され、燃料電池自動車も発売された。燃料電池の普及が進みはじめている。燃料電池はカルノーサイクルの制約にとらわれないため、低温・小型でも高い発電効率が期待できる。そこで、スマートフォン等の情報端末向けに、高容量、かつ、充電不要な小型燃料電池の実用化が望まれていた。実際に、2009 年には東芝からモバイル燃料電池が試験的に限定販売され、米国では Lilliputian Systems 社が携帯型の燃料電池を 2013 年中に発売予定と話題になった。しかし、同社は既に解散し、携帯できるような小型燃料電池は、現在販売されていない。こうした小型燃料電池は、研究者から見れば小さく思えるものの、一般消費者から見れば大きく重かった。現在では、2 次電池の改良、電子デバイスの省電力化により、小型燃料電池への期待は以前ほど高くはない。一方、今後、大きく発展が見込まれるドローンの産業利用や家庭用ロボットでは、電源容量が大きな制約である。したがって、体積当たりの容量が大きく充電が不要、静穏な電源となり得る小型燃料電池は、社会を豊かにするキーデバイスと考えている。本研究では、申請者らが開発を進めてきたシリコン電極薄型燃料電池に残ったいくつかの問題点を解決し、新たにサステナブルなバイオマス由来の水素に対応することで、小型燃料電池の実用性・訴求力を高めたい。

我々がこれまで開発を進めてきたシリコン電極薄型燃料電池では、量産性に優れる微細加工技術を活かすために、粉体を用いずに多孔質シリコンを湿式めっきにより多孔質貴金属層に改質することで、触媒層を形成する。これにより、シリコン基板と一体の触媒層を形成し、触媒層と燃料流路を一体とした燃料電池電極構造を実現した。電極板が一体であるために、電気的導通のための強い締め付けを必要とせず、薄い構造が可能となる。2 枚の電極板の間に電解質膜を挟み燃料電池とし、厚さ約 230 μm のセルにより 2012 年には 500mW/cm² (水素-酸素供給、40) の通常型の大きなセルと同等の出力密度を達成した。MEMS 型の PEFC(高分子電解質形燃料電池)としては、申請者が知りうる限り、世界最高の出力密度である。

【課題 1】電極板と電解質膜の密着不良

高い出力密度を実現したものの、現状では、試作したセルごとのバラツキが大きく、また、反応面積を広げると、出力密度が低下してしまう。これは、触媒層を形成する浸漬めっき時に、多孔質層が基板表面から約 7 μm 窪んでしまうために、電極板と電解質膜の間に空隙が生じやすいためと考えている。

【課題 2】Pd-Pt 触媒 (バイオマス由来の水素への対応)

現状では、水素は主に化石燃料から精製されており、サステナブルとは言えない。バイオマスからの水素製造は理想的ではあるが、熱分解ガス化の際に、燃料電池性能を著しく低下させる一酸化炭素 (CO) を多く含んでしまう。一方、昨年度まで基盤研究(C)に採択され、白金使用量削減のために、単原子層以下の Pt を多孔質 Pd 上に堆積させた Pd-Pt 触媒を開発した。この Pd-Pt 触媒が高い CO 耐性を持つことが最近示唆された。本研究では、この Pd-Pt 触媒を進展させ、バイオマス由来の高 CO 濃度の水素への対応を試みる。

2. 研究の目的

上に挙げた 2 つの課題に対処するために、本研究では主として下記の課題に取り組む。

電極板に密着する異形電解質膜：

空隙を防ぐために、窪みにフィットする形状をもった異形電解質膜製作を試みる。MEMS 型燃料電池開発では、電解質膜の水吸収による膨潤が鬼門であった。我々は、企業が試作した膨潤が小さい細孔フィリング膜を使用することで、この膨潤問題を回避してきた。本研究では、異形膜を実現するために、細孔フィリング膜の発明者である東京工業大学山口猛教授から指導を受け、多孔質ポリマー膜に電解質モノマーを充填重合する膜製法を習得し、自製出来るようにする。その上で、電解質充填前の多孔質ポリマー膜を電極板の窪みにフィットするようにプラズマエッチング加工し、その後に電解質を充填重合することで、電極板と密着する異形電解質膜の開発を進める。

多層構造による高 CO 耐性触媒層：

Pd-Pt 触媒が高い CO 耐性を示唆したものの、中長期的耐性など性能評価は不十分である。UPD (Under Potential Deposition) と SLRR (Surface Limited Redox Replacement) による電気化学的原子層堆積を行っているが、Pt 堆積量の最適化もほとんどなされていない。発電試験を繰り返し性能評価を進め、好条件を探る。さらに、Pd も Pt 同様、希少金属であるため、本研究では、耐食性・導電性が高く Pd よりも資源量が豊富な Au をコアにした Au-Pd-Pt 触媒を新たに提案し、100ppm 程度の CO 耐性を持つ触媒層形成を目指す。

3. 研究の方法

異形電解質膜：

異形電解質膜の作製プロセスを述べる。図1に異形電解質膜の作製工程のフローチャートを示す。

1. 多孔質基材を、カッタを用い16mm × 16mmの正方形に切り出す。
2. 銅円板をマスクとして多孔質基材の上に乗せ、プラズマエッチングにより周囲をエッチングする。
3. 背面に対しても同様にエッチングを行う。
4. 電解質モノマを含む溶液を多孔質基材の細孔内へ充填する。
5. 電解質モノマを細孔内で加熱重合させ、電解質ポリマを形成する。
6. イオン電導度を高めるための酸洗浄を含む異形電解質膜の洗浄を行う。

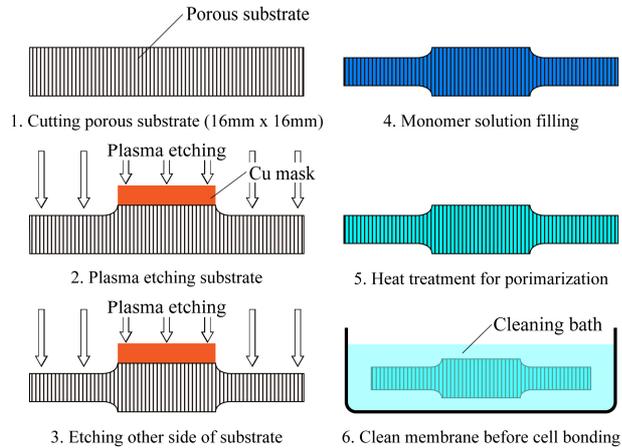


図1 異形電解質膜の製作プロセス

高CO 耐性触媒層：

多孔質Pd上に電気化学的原子層堆積(UPD-SLRR)により微量のPtを析出させたPd-Pt触媒が、短時間の試験では高いCO耐性を示した。長期的なCO耐性や適切なPt堆積量は不明であり、初年度は、Pt堆積量の調整、本格的なCO耐性試験を開始する。従来はCu-UPDによる単原子層析出を利用していたため、UPD後にSLRRを行う際に、試料をCu浴からPt浴に移す必要があった。この間に、銅の酸化等、好ましくない反応が進んでしまう。また、浴交換の煩わしさから、UPD-SLRRの繰り返しによる白金堆積量の調整が難しかった。最近、水素のUPDがSLRRに利用できることが報告されている。図2に示す水素を用いるH(ydrogen)-UPD-SLRRを、発案者であるN. Vasiljevic博士、N. Dimitrov教授から助言を受け、我々の多孔質に適用する。

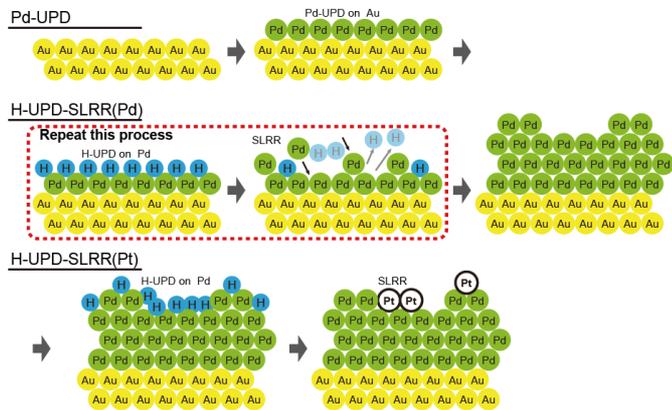
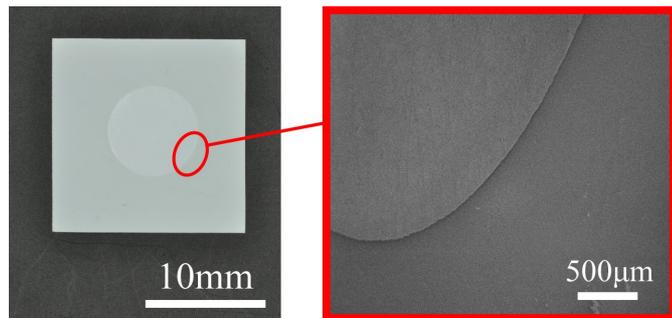


図2 電気化学的原子層堆積

実際にCO濃度100ppmの水素を用意して、純水素の場合との性能を比較・検討する。Pt堆積量の異なる試作セルに対して、種々の条件下で連続発電を行い、効果を検証する。

図3 多孔質高分子基材のプラズマエッチング加工



4. 研究成果

異形電解質膜：

反応性イオンエッチングにより内部の多孔質構造を維持したまま多孔質高分子基材に加工を施し、多孔質内へ電解質を導入することにより異形電解質膜の試作を進めた。実際に図3に、図1の工程3まで進めた際の、多孔質高分子基材の様子を示す。多孔質高分子基材は、高温によりダメージを受け収縮してしまうため、さまざまな冷却条件を試行したにもかかわらず、期待したような数µmの円形状の凸部をもった形状を作成することに成功した。

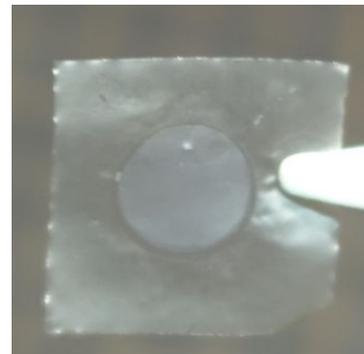


図4 異形電解質膜

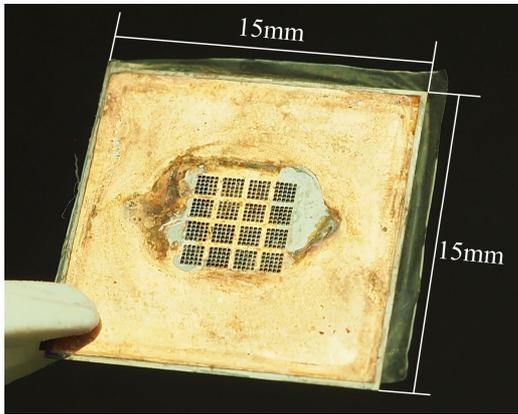


図5 異形電解質膜を用いた試作セル

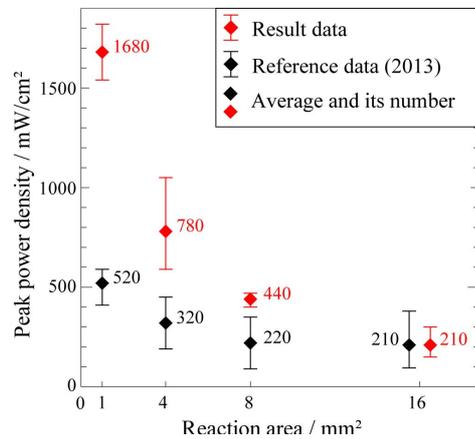


図6 発電試験結果

次に、細孔フィリング重合により、多孔質高分子基材の細孔内への電解質を充填する条件を模索した。電解質として2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 (AMPS : 2-Acrylamido-2-methylpropan Sulfonic Acid) を使用した。AMPS はスルホン酸基をもつ機能性ビニルモノマの一種である。AMPS の持つエチレン性二重結合のビニル基は、重合性が高く、エネルギーを加えることでアクリロニトリル、アクリル酸、アクリル酸エステル、アクリルアミドなどと容易に共重合させることが出来る。またアミド結合により凝集力、接着性が高く、本研究においては多孔質高分子基材の細孔内に長期留まることが期待された。AMPS を多孔質高分子基材に浸透させたのちに、加熱して重合させた。その後、プロトン交換型の電解質膜として機能させるために、硫酸水溶液に浸した。最終的に期待通りに試作に成功した異形電解質膜の様子を図4に示す。この電解質膜を用いて試作したセルの一例を図5に示す。また、図6に発電試験の結果を示す。赤が異形電解質膜を用いた結果を示している。反応面積が小さい場合には、顕著な出力密度向上が見られたが、反応面積を最も広げた 16mm² では出力向上はみられなかった。これは、出力自体が増加したことにより生成水によるフラッディングが原因と考えている。我々の今後の燃料電池開発においてフラッディングが重要課題になったことを示しており、異形電解質膜自体は出力向上に大きく寄与した。

高 CO 耐性触媒層：

多孔質シリコン層をシリコン基板を陽極酸化することにより形成し、その後、Au めっき液に浸漬させて多孔質金属層を得る。金表面には水素原子 1 層のきれいな UPD(Underpotential Deposition) は生じないが、Pd が原子 1 層の UPD を生じることが報告されていた。そこで、多孔質金上に、Pd をはじめに UPD させた。その後、図2に示した H-UPD-SLRR を繰り返して Pd を多層化させた。すなわち、Pd 上に UPD により水素を析出させ、その後、開回路にして H と Pd を置換させる。同じ工程を繰り返すことで Pd 積層量を制御し、原子 5 から 10 層堆積させた。最後に、Pt を同様の方法で、原子 1 層に満たない程度堆積させることで、触媒層を形成した。この触媒層を観察した様子を図7に示す。図8に、この Au-Pd-Pt 多層触媒層を有した試作セルの発電結果を示す。CO を含む水素のほうが若干出力が大きくなっているが、これは、膜の湿潤の影響と考えられ、実際には同等の発電性能が得られたと考えている。

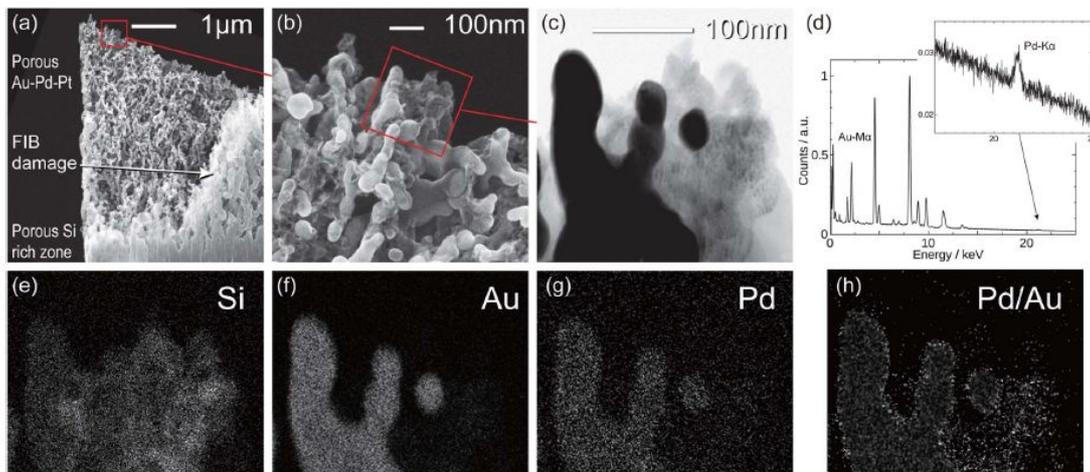


図7 提案する Au-Pd-Pt 触媒層の電子顕微鏡像および元素マッピング

5. まとめ

本研究では、主として「電極板に密着する異形電解質膜」および「多層構造による高CO耐性触媒層」の作製を課題とした。異形電解質膜については、多孔質高分子基材にプラズマエッチングを施して異形加工をしたのち、電解質モノマを充填・重合することで、異形膜作製を行い、小型燃料電池の性能向上を実現した。出力向上に伴う生成水増加によりフラッディングが発生するため、生成水排出を促す流路構造の検討を始めた。

多層構造触媒層については、多孔質Auをコア材とし、Pd、PtをAu上に電気化学的原子層堆積により精密に堆積させることを考案・試作に成功し、実際に燃料電池を形成した。CO耐性はみられたものの、出力密度自体は従来型に比べて小さかった。このために、基材となる多孔質シリコン形成条件を大幅に変更して、触媒層の最適化を始めた。

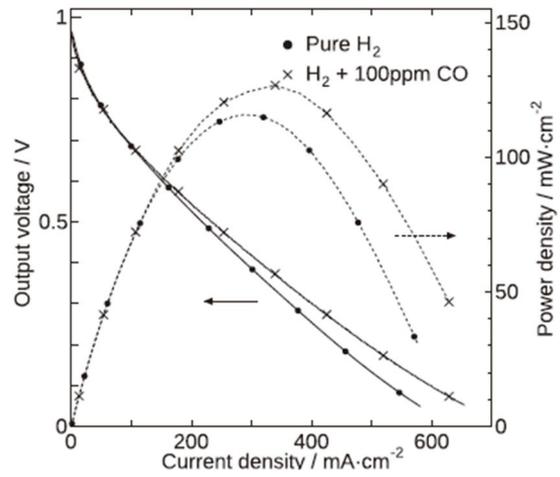


図8 COを含む水素による発電結果

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Shirai Ryo, Irita Masaru, Kurose Tomohiro, Vasiljevic Natasa, Hayase Masanori	4. 巻 166
2. 論文標題 A Miniature Fuel Cell with Monolithically Fabricated Si Electrodes: Application of Au-Pd-Pt Multilayer Catalyst	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of The Electrochemical Society	6. 最初と最後の頁 D834 ~ D842
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/2.0561915jes	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

1. 著者名 Kurose T., Shirai R., Vasiljevic N., Hayase M.	4. 巻 1407
2. 論文標題 Miniature Fuel cell with Monolithically Fabricated Si Electrode -First prototype with Au-Pd-Pt multilayer catalyst-	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Physics: Conference Series	6. 最初と最後の頁 012008 ~ 012008
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1742-6596/1407/1/012008	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 0件/うち国際学会 4件）

1. 発表者名 黒瀬智洋、白井領、Natasa Vasiljevic、早瀬仁則
2. 発表標題 シリコン電極薄型燃料電池の開発 - Au-Pd-Pt多層触媒による発電実証 -
3. 学会等名 2018年度精密工学会秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 T. Kurose, R. Shirai, N. Vasiljevic, M. Hayase
2. 発表標題 Miniature Fuel cell with Monolithically Fabricated Si Electrode -First prototype with Au-Pd-Pt multilayer catalyst-
3. 学会等名 PowerMEMS 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 M. Hayase, T. Miyauchi, R. Shirai, N. Vasiljevic
2. 発表標題 Au-Pd-Pt Catalyst for Miniature Fuel Cells with Monolithically Fabricated Si Electrodes
3. 学会等名 22nd Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Y. Kushida, A. Sawada, K. Kono, Y. Oshiba, T. Yamaguchi, M. Hayase
2. 発表標題 Miniature Fuel Cell with Monolithically Fabricated Si Electrodes - Application of a Polymer Electrolyte Membrane with Adapted Shape -
3. 学会等名 233rd Meeting of the Electrochemical Society (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 櫛田 優太、澤田 明日香、河野 公一、大柴 雄平、山口 猛央、早瀬 仁則
2. 発表標題 シリコン電極板を用いた薄型燃料電池の開発 -異形電 解質膜の適用-
3. 学会等名 電気化学会第85回大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 M. Hayase, T. Miyauchi, R. Shirai, N. Vasiljevic
2. 発表標題 Au-Pd-Pt Catalyst for Miniature Fuel Cells with Monolithically Fabricated Si Electrodes
3. 学会等名 22nd Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 入田 賢, 小船 想士朗, 黒瀬 智洋, Vasiljevic Natasa, 早瀬 仁則
2. 発表標題 シリコン電極薄型燃料電池の開発 電気化学原子層堆積法によるAu-Pd-Pt多層触媒の作製と評価
3. 学会等名 2019年度精密工学会秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高橋 啓太, 入田 賢, 早瀬 仁則
2. 発表標題 シリコン電極薄型燃料電池の開発 1価の金イオンによる多孔質シリコンへの金堆積
3. 学会等名 2019年度精密工学会秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小船 想士朗, 高橋 啓太, 黒瀬 智洋, 入田 賢, 早瀬 仁則
2. 発表標題 シリコン電極薄型燃料電池の開発 - Au-Pd-Pt多層触媒に向けた多孔質Siの形成 -
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 入田 賢, 小船 想士朗, 黒瀬 智洋, 早瀬 仁則, Vasiljevic Natasa
2. 発表標題 シリコン電極薄型燃料電池の開発 - 電気化学原子層堆積法によるPdとPtの原子層作製と評価 -
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 異形電解質膜	発明者 早瀬、櫛田、澤田、 河野、大柴、山口	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2017-165579	出願年 2017年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----