

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月31日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22510126

研究課題名（和文）

一体成形シリコン電極薄型燃料電池における生成水管理

研究課題名（英文） Observation of produced water

on monolithically fabricated miniature fuel cell

研究代表者

早瀬 仁則（HAYASE MASANORI）

東京理科大学・理工学部・准教授

研究者番号：70293058

研究成果の概要（和文）：本研究により、燃料流路凹部における成生水を、ある程度観察できるようになった。この観察から、性能が低い燃料電池では、成生水発生が不均一である傾向が見られた。特に、反応面積を大きくした場合には、一つのセル内部に大きな反応のバラツキが生じていることが明らかとなった。こうした観察から、触媒層と燃料流路の間に残留した多孔質シリコンが、水の発生により燃料供給を阻害することが予想され、残留多孔質シリコンを除去することにより性能向上を達成した。

研究成果の概要（英文）：Observation of produced water on a fuel channel bottom was demonstrated. It was found that poor performance cell showed significant variation of water production inside the fuel cell chip. Some observations suggested that the residual porous Si between the channel bottom and the catalyst layer had bad impact on the cell performance by blocking fuel supply. Removal of the residual porous Si was attempted and higher performance was demonstrated by the elimination of the residual porous Si.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2011年度	600,000	180,000	780,000
2012年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学，マイクロ・ナノデバイス

キーワード：マイクロ化学システム、燃料電池、MEMS、微細加工、多孔質シリコン

1. 研究開始当初の背景

カルノーサイクルの制約にとらわれず、低温・小型でも高い発電効率が期待できる小型燃料電池に注目が集まっている。今年に入り、都市ガスを用いた家庭用燃料電池が市販され、先日、(株)東芝から携帯機器用の燃料電池が市販された。このように、燃料電池の普及に大きな前進が見られている。実際に理容され始めると、さらなる小型化・高出力化お

よび低価格化が要求され、家庭用ロボット等、新たな機器の電源としての期待も高まるであろう。一方、太陽電池や風力発電に対する期待は大きいですが、電力は貯蔵および運搬が難しいことから、エネルギーを水素として貯蔵し、燃料電池により電力に変換する水素循環型社会が検討されている。このように、燃料電池は次世代、次々世代のキーデバイスと考えられ、技術革新が必要な研究対象である。

こうした中、MEMS・半導体微細加工技術を利用して燃料電池を小型化する研究が盛んに行われている。燃料電池にはいくつか種類があるが、小型化には低温で動作するPEFC(高分子電解質型燃料電池)が有利と考えられている。PEFCは燃料を供給するための流路板の間に、両側に触媒が塗布された高分子電解質膜が挟まれた構造を基本とする。燃料流路構造をのみをMEMS技術により製作した小型化研究は多くなされたが、一体構造を得意とするMEMSバッチプロセスの利点を活かしてはいない。一体構造を目指して、新しい触媒層形成技術を試みた研究例は我々の例を含めいくつか見られるが、出力が乏しく実用には遠い状況であった。

量産性に優れるMEMS・微細加工技術を活かすためには、粉体を用いずに触媒を保持できる基板一体の多孔質層が有用である。我々は、触媒支持材として、シリコン基板上に陽極酸化により得られる多孔質シリコンに注目し、最近、高空孔率の多孔質シリコンを、ふっ酸を添加した白金めっき液に浸漬することで多孔質白金層に改質できることを見出した。これを利用して、シリコン基板と一体の多孔質白金層を形成しMEMS・微細加工を施すことにより、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。この電極板を用いて、2006年に厚さ約230 μm のセルにより34mW/cm²の発電を実証して以来、最近では、種々の改善により、480mW/cm²(水素-酸素供給、40℃)と従来

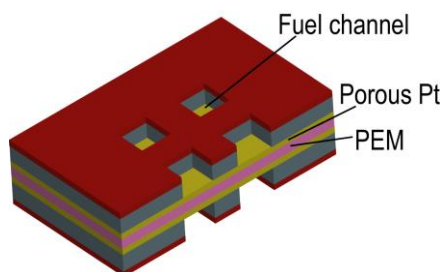


Fig.1 シリコン電極薄型燃料電池

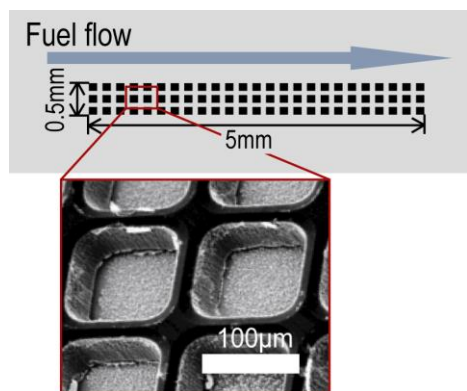


Fig.2 反応領域と燃料供給方向

型と同等の出力密度を達成した。

2. 研究の目的

現状の発電実験では、反応部が1x1mmと小さく、必要以上の酸素を供給しているため、反応生成水は無視してきた。最近、高出力密度が得られるようになったため、反応生成水による燃料流路閉塞、いわゆる **Flooding** が生じる可能性が出てきた。本研究では、反応生成水の観察を行い、開発を進めている小型燃料電池の性能向上へ向けた検討を行うことにした。

3. 研究の方法

(1) 成生水観察

①燃料電池セルの製作： 燃料電池製作には、n型、抵抗率0.001-0.003 Ωcm 、厚さ110 \pm 10 μm 、(100)面を両面鏡面加工したシリコン基板を使用した。はじめに、酸化膜を除去したシリコン基板上に銅を成膜した。次に、成膜した銅膜にフォトリソグラフィにより燃料流路形状をパターンニングした後、反対側の面をふっ酸溶液(水:ふっ酸:エタノール=5:3:2)中で陽極酸化により多孔質シリコン層を形成した。さらに、形成された多孔質シリコンをふっ酸を含む白金めっき液(硫酸1.0M+ヘキサクロロ白金(IV)酸20mM+ふっ酸400mM)に浸漬させ、白金多孔質触媒層を形成した。湿式プロセスは全て283Kで行った。試料を空气中で乾燥させた後、多孔質白金層背面から銅をマスクとして、多孔質白金層に至るまでプラズマエッチングを行い、燃料流路を形成した。このシリコン電極板を2枚用意し、間にナフィオン溶液に浸漬させたPEM(東亜合成社製TSF-1301)を挟み、373K、0.28MPaで40分間ホットプレスにより貼り合わせることでセルを製作した。燃料電池の反応領域は100x100 μm^2 の正方形のピットを100 μm 間隔で配置した。今回の実験では、0.5mmx5mmの長形状とした。今回の実験では、乾燥した酸素を供給する。したがって、燃料流路下流側になるほど、生成水の蒸気を含み湿度が上昇する。したがって、上流部よ

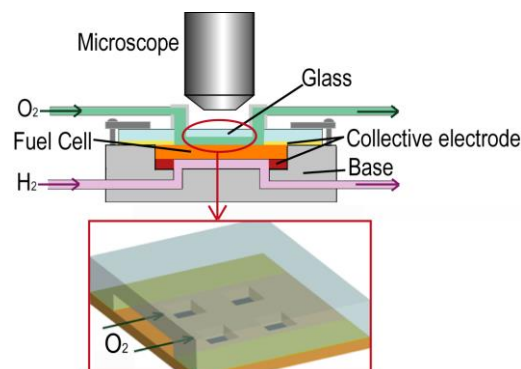


Fig.3 生成水観察テストベンチ

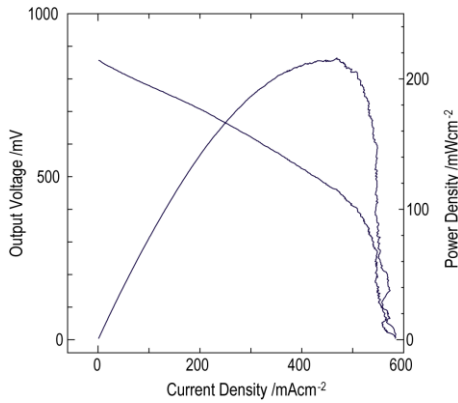


Fig.4 発電実験結果

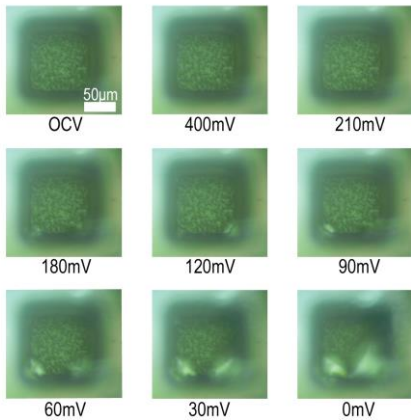


Fig.5 各電圧値における反応領域

り下流部において生成水の発生が顕著になることが予想される。こうした現象を確認するため、長形状の反応領域とした。

② 生成水観察テストベンチ： 発電時の燃料電池反応領域の様子を、その場で光学顕微鏡観察を行うため、生成水観察テストベンチを新たに製作した。観察は光学顕微鏡を用いるため、反応領域の上部は可視光を透過する必要がある。そこで、ガラス基板に燃料供給流路溝を形成し、集電用に反応領域観察の妨げにならないようにパターニングされた金薄膜をガラス流路上に形成することにした。流路溝形成には、耐ふっ酸性を考え、金薄膜をマスク材として使用した。ガラスに金を成膜し、フォトリソグラフィにより燃料流路形状をパターニングし、ふっ酸溶液を用いたエッチングにより流路溝を形成した。この際に用いた金薄膜は除去せず、そのまま集電体として利用した。このガラス流路基板により、発電中の光学顕微鏡観察が可能となった。テストベンチの基部には、水素極側への燃料供給孔を設けた。基部の上に燃料流路部分に孔を開けた銅の集電板を乗せ、この集電板上にセルを置き、ガラス流路基板を最上層に被せた。これらをステンレス製のフレームにより固定し生成水観察テストベンチとし

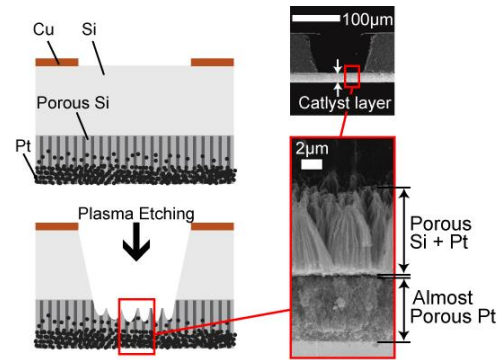


Fig.6 燃料電池触媒層断面の模式図

た。

③ 観察実験： テストベンチに、マスフローコントローラを介して燃料を供給し、上部から顕微鏡観察を行った。PEMを加湿するため、水素ガスは水中バブリングによる加湿を行った後、テストベンチに供給した。水素および酸素の流量はそれぞれ 6sccm、3sccm として、313K にまで昇温して供給した。ポテンシヨ／ガルバノスタットを用いて、発電状態の制御および観測を行った。光学顕微鏡に取り付けられたビデオカメラにより、陰極側反応領域の動画撮影を行い、様々な発電状態における反応領域の観察を行った。

セルの分極曲線を図 4 に示す。OCV (Open Circuit Voltage) から電圧を 2mV/s で下げていった。図 5 に図 4 に示した発電中における各電圧値における下流部の反応領域の様子を示す。180mV 程度から反応領域の角部から水滴の発生が確認された。その後、水滴が徐々に大きくなっていった。図 4 の分極曲線からは電圧値 350mV 以下では、電流密度がほとんど変化していない。これは、水滴がピット内部に出現する前に、すでに触媒層内部で生成水が間隙を見たとし、燃料供給が阻止されるフラッディングに近い状態が発生したと考えられる。水滴が角部からみられる点は明らかではないが、ピット底部が触媒層に達していないシリコン支持部の下における生成水との合流により、角部から優先的に発生したと考えられる。一方、上流部において同様の実験を行ったが、水滴の発生は観察されず、わずか 5mm の短い流路内部であるが、水滴の発生は下流部において顕著になることが示された。なお、水滴発生が観察された電流密度 550mA/cm² における水の生成量は 1.3 × 10⁻⁶g/s である。ガラス流路基板の流路幅 2mm 中の 1/4 (0.5mm) が反応領域幅であり、3sccm で供給した酸素ガスの概ね 1/4 に生成水が蒸発すると見積もられる。したがって、水の生成量が 6.4 × 10⁻⁷g/s を超えると反応領域上部のガスが相対湿度 100% を超えると考えられる。550mA/cm² において水滴発生が観察され

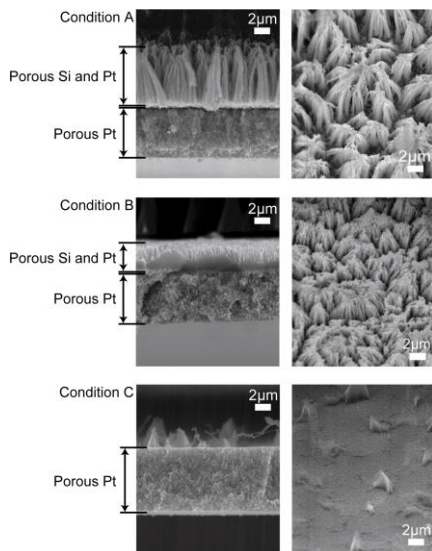


Fig.7 陽極酸化条件別に作製した触媒層

左：断面 右：表面

た結果は妥当であると言える。

(2) 残留多孔質層の影響

上記の成生水観察から、明らかなフラッディングが生じる前に、発電性能が低下する様子が観察された。このことから、触媒層と燃料流路の間に存在する白金への改質が不十分な多孔質シリコンが性能劣化に大きく影響することが予想された。この残留した多孔質シリコンは、図6に示すように、凝縮して密になり、触媒への燃料供給を阻害している可能性が高い。多孔質シリコンの残留が無いことが望ましいが、多孔質シリコンは一部白金に改質されており、プラズマエッチングによる完全な除去は難しい。そこで、本研究では形成する多孔質シリコンの厚さを変えて、残留する多孔質シリコンの影響を検討した。

①多孔質シリコン形成条件： ふっ酸溶液(水:ふっ酸:エタノール=5:3:2)に浸し、陽極酸化することにより、多孔質シリコン層を形成した。陽極酸化では、従来、 $60\text{mA}/\text{cm}^2$ から $0\text{mA}/\text{cm}^2$ へ 1380sec かけて直線的に減少する電流を印加していた。この条件で形成される多孔質 Si 層は概ね $30\mu\text{m}$ ある。白金への改質は、大体 $10\mu\text{m}$ 厚になるように調整しているため、白金への改質が不十分である多孔質シリコンが残留する。本研究では、従来の電流印加パターンを A とし、電流を低下させる勾配は変えず、時間を 600 s、500 s とした条件をそれぞれ条件 B、条件 C とした。以上の条件で多孔質シリコンを形成した後、ふっ酸を添加した白金めっき液(硫酸 1.0M+ヘキサクロロ白金(IV)酸 20mM+ふっ酸 400mM)に 15min 浸漬させ、多孔質白金触媒層を形成した。湿式プロセスは全て 283K で行う。白金

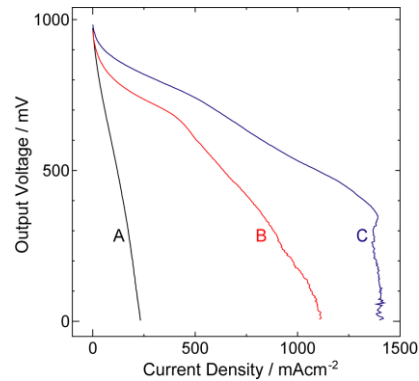


Fig.8 陽極酸化条件別の分極挙動

多孔質触媒層を形成したシリコンチップは、空气中で十分乾燥させた。その後、先に形成した銅薄膜パターンをマスクとして、多孔質白金層に至るまでプラズマエッチングを行った。

図7に、3つの条件で形成した触媒層断面および表面の電子顕微鏡画像を示す。陽極酸化時間を短縮することで、残留した多孔質シリコンが減少することが観察され、条件Cでは残留多孔質シリコンがほぼ無くなった。

②発電性能への影響： 残留した多孔質シリコンの発電性能への影響を調べるために、実際に燃料電池を組み立てた。電極板を2枚製作し、間にナフィオン溶液に浸漬させた高分子電解質膜(東亜合成社製 TSF-1301)を挟み、373K、0.28MPa で 40 分間ホットプレスし、貼り合わせることで燃料電池を製作した。

残発電実験は 318K で行った。PEMを加湿するため、水素ガスは 318K の温度の水にバブリング後供給した。水素および酸素の流量はそれぞれ 10sccm、5sccm とした。発電実験における電圧値の制御、電流値の測定はポテンシヨ/ガルバノスタットを用いて行った。まず、接続されたポテンシヨスタットにより開回路電圧を測定する。その後、コンピュータを用いたプログラムに従い電位制御により $2\text{mV}/\text{sec}$ で電位を開回路電圧から 0V まで変化させ電圧値に対する電流値を記録した。本構造の燃料電池は、出力のばらつきが大きいので、それぞれの条件で、3つの燃料電池を用意した。

典型的な分極曲線を図8に示す。電圧が高い発電初期においては、3つの条件での差はあまり見られない。電流密度の上昇に伴い、残留多孔質シリコンが厚い場合に大きく出力が低下していることがわかる。残留する多孔質シリコンが発電性能に悪い影響を与えていることが明らかとなった。しかし、残留する多孔質シリコンが薄い場合には、触媒層が製造時に壊れやすい傾向がある。この点については、今後の課題としたい。

4. 研究成果

本研究により、燃料流路凹部における成生水を、ある程度観察できるようになった。高分子電解質膜から、15 μ m程度の位置における成生水の観察は、世界的にも例がない研究である。この観察から、性能が低い燃料電池では、成生水発生が不均一である傾向が見られた。特に、反応面積を大きくした場合には、成生水が観察されない領域が見られる一方、激しく水が生成される領域が観察された。すなわち、一つのセル内部に大きな反応のバラツキが生じていることが明らかとなった。

反応面積を拡大して、出力を増大させることが実用に向けての大きな課題であり、また、成生水観察を確実にするためにも均一な反応が必要である。そこで、セル内での反応のバラツキを低減させることを検討した。従来の研究から、本小型燃料電池では、触媒層となる多孔質白金層と燃料流路底部との間に、多孔質白金層に改質しきれしていない多孔質シリコン層が残留することが分かっていた。この残留多孔質シリコンが触媒部への燃料供給を阻害している可能性が高い。そこで、この残留多孔質層を極力取り除くことを検討した。試行錯誤の結果、残留多孔質シリコン層が生じにくい触媒層形成条件を見出すことができた。この形成条件により燃料電池を試作したところ、反応部が1平方mmの場合は、バラツキが低減し、高い出力密度が観察された。反応面積を16平方mmに上げた場合でも、現在までの最大出力密度を達成した。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計1件)

1. M. Hayase, T. Fujii, J. G. A. Brito-Neto, A Miniature Fuel Cell with Porous Pt Layer Formed on a Si Substrate, Journal of the Electrochemical Society, 158, B355-B339 (2011) 査読有

[学会発表] (計13件)

1. R. Ogawa, M. Hayase, Fully Monolithically Fabricated Si One-chip Miniature Fuel Cell - Chemical Modification of Porous Si for Proton Conductivity -, Intl. workshop on PowerMEMS 2011, 2012.12.3, Atlanta, 米国
2. M. Kobayashi, M. Hayase, Miniature Fuel Cell with Monolithically Fabricated Si Electrodes - Removal of Residual Porous Si on a Catalyst Layer -, Intl. workshop on PowerMEMS 2011, 2012.12.3, Atlanta, 米国
3. 早瀬仁則, 小型化へ向けた燃料電池の一

体構造, 高分子学会 燃料電池材料研究会, 2012.2 (招待講演)

4. M. Hayase, Fully Monolithically Fabricated Si One-Chip Miniature Fuel Cell, Intl. workshop on PowerMEMS 2011, 2011.12.18, Seoul, 大韓民国
5. T. Honjo, M. Hayase, Miniature Fuel Cell with Monolithically Fabricated Si Electrodes-Reduction of Pt Usage by Pd-Pt Catalyst-, Intl. workshop on PowerMEMS 2010, 2010.12.1, Leuven, ベルギー

他8件

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称: 燃料電池及びその製造方法

発明者: 早瀬仁則、田中達也

権利者: 東京理科大学

種類: 特許出願

番号: 2011-016664

出願年月日: 2011.1.28

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 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・准教授)

研究者番号: 70293058