

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6月13日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22750174

研究課題名（和文）ナノテクノロジーを用いた燃料電池の電極微細構造の精密制御と電極配置の最適化

研究課題名（英文）Optimization of Fuel Cell Electrodes Using Nanotechnology: Microstructure Designing and Advanced Arrangements

研究代表者

富中 悟史（TOMINAKA SATOSHI）

独立行政法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・独立研究者

研究者番号：90468869

研究成果の概要（和文）：

本研究課題はナノテクノロジーを駆使し、電極の微細構造や配置を精緻に制御することで既存の燃料電池を超える性能を有するデバイスの開発を目指し、実験（微細加工および電気化学）およびシミュレーションを行った。それにより、ナノ細孔を有する機能デバイス構築技術の基礎の開発に成功し、分子のサイズと同等であるナノレベルの二次元構造のデバイスの構築が可能となった。

研究成果の概要（英文）：

This work aimed designing and arrangements of fuel cell electrodes through nanotechnology in order to develop advanced fuel cell systems. Experiments using microfabrication technique and electrochemistry as well as simulation using a multiphysics software were performed. Finally, fundamental technique for fabricating devices based on nanoporous materials was successfully developed, which enable developments of two-dimensional nano-devices.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2011年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2012年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料・デバイス

キーワード：燃料電池、微細加工、電気化学、ナノ材料

1. 研究開始当初の背景

本研究を開始するに当たり、2つの重要な背景があった。

1つ目は、持続可能な社会を構築するため、化石燃料に頼らずに発電が可能な燃料電池の本格的な普及が必要とされていることである。技術的な観点からは、電極触媒として使用される貴金属使用量の削減が最も必要であり、その為には電極触媒材料の検討ならびに多孔体電極の構造最適化が重要なアプローチである。本研究はこの後者に属する。

2つ目は、ナノテクノロジーという技術革新が起こったことである。既存の燃料電池の構造はナノテクノロジー開発以前に一般化したものであり、以前には不可能と考えられた構造の実現も可能と考えられた。本研究代表者は、その先駆けとなる研究を2008年にアメリカ化学会誌で発表し (J. Am. Chem. Soc. 130 (2008) 10456)、その研究は多数の雑誌などでハイライトされ注目を集めた。

2. 研究の目的

本研究は燃料電池に関して、反応物質やイオンの輸送の観点から理想的な電極微細構造や電極配置を追及し、これまでほとんど行われてこなかった構造の再考から性能の飛躍的向上を図ることを目的とした。ナノテクノロジーが可能にする革新的な構造を設計し、原子スケールからミクロンスケールまでの幅広い範囲の電極構造の精密制御とその電極配置の最適化を試みた。それにより、従来の燃料電池では不明瞭かつ制御が困難であった電極の微細構造に関して精密な制御が期待でき、さらに電極配置の最適化により燃料電池研究のブレークスルーとなることを目指した。

3. 研究の方法

本研究は大きく分けて2つの実験および1つのシミュレーションにより進めた。

(1)実験A: ナノ構造を有する電極触媒層の位置選択的な形成技術の開発。

精緻に制御したナノ構造体を所望の位置へ選択的に、デザインした通りに形成する汎用技術は無かった為、リソグラフィ技術と薄膜形成技術と脱合金化反応を組み合わせ、新規技術の開発を行った。

リソグラフィによりパターンニングした電極の形成および電気化学合成により、位置選択的な多孔体電極の形成を検討した。次に、さらに精緻な構造の形成や絶縁体へも適用できる技術の開発を目的とし、多元スパッタリングによる合金薄膜の形成とリソグラフィを組み合わせた技術の開発を行った。

(2)実験B: 新材料の探索。

実験Aで開発した技術により、燃料電池構

築に必要な複数の材料のアッセンブリを試みたが、安定な界面の構築が困難であった。そこで、本コンセプトの要求を満たす材料の探索ならびに新材料の合成を試みた。具体的には電子伝導性の酸化物ナノ構造体の合成や有機・無機ハイブリッド材料の合成を試みた。

(3)シミュレーション: 物理化学シミュレーションによるデバイス内の反応解析と構造最適化。

シミュレーションソフト (Comsol Multiphysics) を用いて微小な燃料電池内部での現象の解析を行った。具体的には実デバイスや材料から必要なパラメータを測定し、デバイスの性能支配因子の理解を深めるための模擬実験を行った。

4. 研究成果

以下にそれぞれの具体的な成果と成果発表との関連を述べる。

(1)実験A: ナノ構造を有する電極触媒層の位置選択的な形成技術の開発。

まず、電気化学的にナノ構造を有するスポンジ状のPtを合成する技術の開発を行った (発表論文5)。電気化学合成を用いたのは、リソグラフィなどの微細加工技術を用いることで、所望の電極パターンを形成することが可能であり、その電極上への選択的合成が行える電気化学合成はそのままナノ構造体の配置制御へと繋がるためである。

さらに、合成したPtナノ構造体表面へ原子層レベルのRuを付与することにより、アルコール燃料の酸化が可能となった (発表論文5)。また同様のナノ構造体の形成がPdやAuでも行えるようにした (論文発表3、学会発表1, 3, 5)。このことは、リソグラフィ技術によって形成した2次元パターンを3次元ナノ構造体へ拡張し、かつ有効な触媒反応活性を示す重要な成果といえる。

この技術および既存の微細加工技術により、所望の位置へ金属多孔体の形成を行えるようになった (図1)。しかし、電気化学手法の場合、3次元へ構造体を伸長する場合には、物質拡散の影響で2次元電極のデザインを完全に保持することは容易ではなかった (発表論文3)。また絶縁体の付与が難しいという欠点もあった。複数の電極を配置し、かつ3次元へ構造を伸長させるには、絶縁体に関してナノ構造と配置の制御が必要と考えられる。

そこでスパッタリングを用いた合金化ならびに電気化学反応による脱合金化反応を検討した。その結果、ナノ構造とその構造体の配置をより精緻に制御できるようになった (論文発表5)。この技術により、厚みが数十ナノ程度でナノ構造を有するナノデバイスの構築が可能となった (図1)。このこ

とは、より高度なナノデバイス設計を可能にする重要な技術の開発と言える。

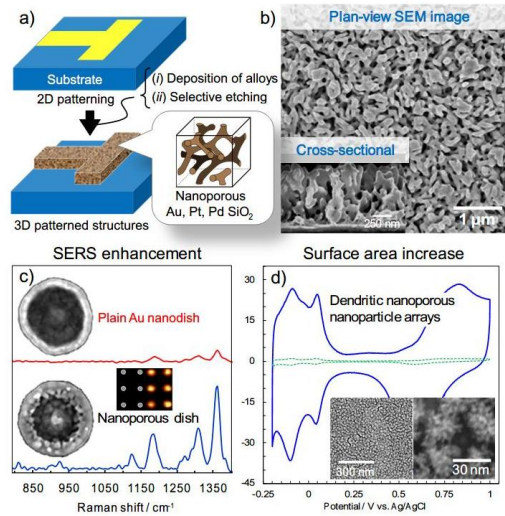


図1. (a) ナノ多孔体を所望の位置へ付与する手法の概略図。(b) 電気化学合成とリソグラフィを用いて、金のマイクロ電極上へ選択的に付与した金ナノ多孔体の電子顕微鏡写真。(c) スパッタリング合成と電気化学手法とリソグラフィを用いて合成した皿状の金ナノ構造体と、さらに金ナノ粒子を充てんした皿状金ナノ構造体の電子顕微鏡写真。そのナノ粒子により、表面増強ラマンのシグナル増強が見られた。(d) スパッタリング合成と電気化学手法を用いて合成した Pt ナノ多孔体粒子が整列した基板の電子顕微鏡写真。

(2) 実験 B：新材料の探索。

実験 A および既存の微細加工技術により、厚みがナノレベルの二次元構造のデバイスの構築は可能であり、ナノ細孔を有する機能デバイスの構築技術の開発に成功した。しかし高機能な燃料電池を作製するには三次元化が重要である。そこで種々の微細加工技術の適用可能性を検討したが、「微細加工の駆使による精密構造体の作製」と「実際の機能デバイスとしてのコスト」の間のジレンマに直面した。つまり、より加工性能優れた技術の場合、実デバイスへ発展しない可能性が高いことが懸念された。

そこで微細加工に適し、かつ高性能が得られる材料の探索が必須であるという指針を得るに至った。そこで新物質・材料の探索を行った。具体的な材料探索の指針は以下のようなものである。微細構造体を保持するための基板として、通常はシリコンや石英などの高強度かつ科学的な耐久性に優れた材料を用いる。燃料電池の電極としては、Pt や Pd などの金

属のナノ構造体を用いる。電極間の隔膜としては高分子電解質膜が一般的には用いられるが、湿度に応じて膨潤・収縮するため微細加工との相性が低い。本課題で想定した三次元構造を得るためには、材料間の界面の構築も必要であり、如何に適切な材料を探索するかが重要である。

まず既存の物質についてナノテクノロジーを用い加工し、金属ナノ構造体と酸化物ナノ構造体を用いたナノデバイスの構築を検討した。続いて固体材料かつ機能界面を形成しやすいと期待できる酸化物材料および有機・無機ハイブリッド材料の探索を開始した。図2に示すように、本研究課題の中では、電子伝導性を有する酸化物のナノ構造体の合成技術の開発に成功した（論文発表2）。この材料（チタン酸化物）は非常に汎用であり、かつ化学的な耐久性に優れるため、燃料電池の作動環境下においても Pt 同様に電極として使える可能性がある。触媒活性を有するものについては、合成できていないが更なる可能性を秘めた材料系と期待している。今後の更なる検討によりデバイス化を目指す。

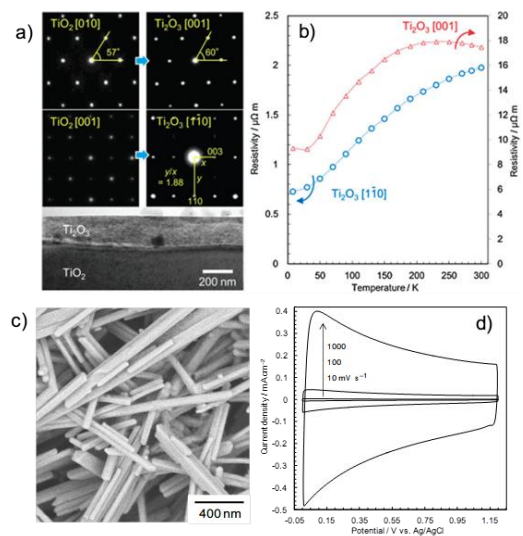


図2 (a) 電子伝導性酸化物（チタン酸化物 TiO_x ）の透過電子顕微鏡写真と電子線回折パターン。(b) 電気抵抗測定。良伝導体であることが分かる。(c) ナノロッド状に合成した材料の電子顕微鏡写真。(d) 強酸性溶液中での電気化学応答。燃料電池にも使える可能性を示す重要な結果である。

(3) シミュレーション：物理化学シミュレーションによるデバイス内の反応解析と構造最適化。

実際に作製した微小な燃料電池内の反応をシミュレートすることに成功した。そして、

実際の実験結果と比較することで、性能支配因子を定量的に議論した(発表論文4)。その結果に基づき、理想的な電極配置や微細構造について理解を深め、実験へとフィードバックさせた。この成果は、微細加工により作製した燃料電池の性能予測の観点から重要な指針を得るものである。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計5件)

- ① S. Tominaka and J.-S. Wi, “Rational designing of nanoporous nanopattern arrays of Au, Pt and SiO₂: synthesis using lithography, sputtering and selective dissolution”, *Journal of Materials Chemistry A*, 1, 330-336 (2013). DOI: 10.1039/c2ta00290f (査読有)
- ② S. Tominaka, “Facile synthesis of nanostructured reduced titanium oxides using borohydride toward the creation of oxide-based fuel cell electrodes”, *Chemical Communications*, 48, 7949-7951 (2012). DOI: 10.1039/c2cc33532h (査読有)
- ③ S. Tominaka, “Facile synthesis of nanostructured gold for microsystems by the combination of electrodeposition and dealloying”, *Journal of Materials Chemistry*, 21, 9725-9730 (2011). DOI: 10.1039/c1jm10435g (査読有)
- ④ S. Tominaka, S. Ohta, T. Osaka and R. Alkire, “Prospects of on-chip fuel cell performance: improvement based on numerical simulation”, *Energy & Environmental Science*, 4, 162-171 (2011). DOI: 10.1039/c0ee00179a (査読有)
- ⑤ S. Tominaka, M. Shigeto, H. Nishizeko and T. Osaka, “Synthesis of mesoporous PtCu film modified with Ru submonolayer as catalyst for methanol electrooxidation”, *Chemical Communications*, 46, 8989-8991 (2010). DOI: 10.1039/c0cc02611e (査読有)

[学会発表] (計5件)

- ① S. Tominaka, “Nanostructured materials for fuel cells: Synthesis based on nanoscale phenomena”, MANA International Symposium 2012, Tsukuba,

Mar. 1 2012.

- ② S. Tominaka, K. Uosaki, “Au(111) microelectrode prepared by lithography, evaporation and annealing”, The International Society of Electrochemistry, Niigata, Sep. 13 2011.
- ③ S. Tominaka, “Comparison of simulated data and experimental data of tiny fuel cells for microdevices”, COMSOL Conference, Tokyo, Dec. 2 2012. (招待講演)
- ④ S. Tominaka, “Selective deposition of Au nanostructures on a patterned substrate: Synthesis by one-step deposition-dealloying process and detail analyses”, 電気化学会第78回大会, 横浜, 2011年3月29日.
- ⑤ S. Tominaka, “Electrochemical Synthesis of Nanostructured Pd-based Catalyst and Its Application to On-Chip Fuel Cells”, 2nd WMRF Workshop for Young Scientists, Berlin, Germany, Sep. 2 2010.

[図書] (計1件)

- ① S. Tominaka, et al., “Materials Challenges and Testing for Supply of Energy and Resources”, pp. 143-152, Springer, 2012. (分担)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

富中 悟史 (TOMINAKA SATOSHI)
独立行政法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・MANA 独立研究者
研究者番号: 90468869

(2) 研究分担者

(なし)

(3) 連携研究者

(なし)