

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 8 日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25390045

研究課題名(和文) シリコン電極薄型燃料電池 - 触媒層の改善 -

研究課題名(英文) Miniature fuel cell with monolithically fabricated Si electrodes - Improvement of Catalyst Layer -

研究代表者

早瀬 仁則 (Hayase, Masanori)

東京理科大学・理工学部・教授

研究者番号：70293058

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：開発を進めている小型燃料電池の触媒層におけるPt使用量を削減するために、従来使用していた多孔質Pt触媒に変えて、多孔質Pd層のPd表面上にわずかにPtを析出させた触媒構造の検討を進めた。計画通り、UPD (Underpotential Deposition) により原子層レベルのCuを堆積させたのちに、このCuとPtを置換させる SLRR (Surface Limited Redox Replacement) によりわずかなPt堆積を実現した。これにより、10 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ のごくわずかなPtで、高い触媒性能を得た。さらに、この触媒が高いCO耐性を有することが分かった。

研究成果の概要(英文)：In order to reduce Pt amount of a catalyst layer in our miniature fuel cells, novel Pd-Pt catalyst formation technique was developed. Slight Pt deposition was realized by following procedure. At first, atomic layer of Cu was deposited on Pd surface by UPD (underpotential deposition). Then, the Cu was replaced to Pt by SLRR (Surface Limited Redox Replacement). Pt amount was measured by ICP-AES. Though the estimated Pt amount was less than 0.01mg/cm² in the Pd-Pt catalyst, competitive fuel cell performance to conventional pure Pt catalyst was obtained. Furthermore, the Pd-Pt catalyst showed high CO tolerance.

研究分野：マイクロナノシステム

キーワード：燃料電池 MEMS UPD SLRR 多孔質シリコン 触媒 一酸化炭素耐性 原子層堆積

1. 研究開始当初の背景

燃料電池は、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。近年、都市ガスを用いた家庭用燃料電池が市販され、新型の燃料電池自動車の発表も相次いでおり、燃料電池の普及に大きな前進が見られている。一方、スマートフォン等の情報端末の普及により、高容量、かつ、充電が不要な小型燃料電池の実用化が強く望まれていた。また、家庭用ロボットや災害時の電源としての期待も高い。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。

筆者は、微細加工技術を用いて燃料電池の小型化に取り組んでおり、こうした超小型燃料電池の中では、世界最高水準の $500\text{mW}/\text{cm}^2$ の発電を実証し、従来大型燃料電池に匹敵する出力密度が得られていた。しかしながら、使用している触媒は多孔質白金であり、希少な白金の使用量を削減する必要があった。

2. 研究の目的

本燃料電池では、特色でもある多孔質白金層を触媒層としているため、従来型の固体高分子形燃料電池 (PEFC: Polymer Electrolyte Fuel Cell) が $0.1\text{mg}/\text{cm}^2$ 程度に対し、 $3.6\text{mg}/\text{cm}^2$ もの白金を使用していた。多孔質白金と同様な手法で形成できる多孔質パラジウム層上に、イオン化傾向の違いから白金を堆積させることにより、以前、白金 $0.4\text{mg}/\text{cm}^2$ 、パラジウム $1.37\text{mg}/\text{cm}^2$ の使用で、多孔質白金とほぼ同等の発電性能を得ていた。パラジウムは白金の $1/4$ 程度の価格であり、密度も小さいことから、コストは大幅に削減することができた。しかし、パラジウムの表面積から、白金原子一層分の堆積量を見積もると $0.08\text{mg}/\text{cm}^2$ であり、過剰あるいは非効率的な白金析出になっていることが予想された。

電解めっきとアノード溶解の中間電位で原子層レベルの堆積を起こす Underpotential deposition と Surface limited redox replacement (以降 UPD-SLRR) を利用することで、原子層レベルでの金属堆積を制御する基礎研究がいくつか知られている。本研究では、この研究を発展させて、図1に示すような Pd-Pt 触媒層構造を実現し、白金使用量を削減した触媒層の実現を試みる。

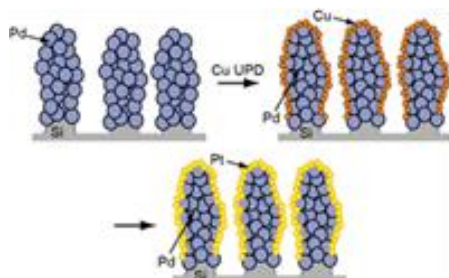


図1 UPD-SLRR による Pd-Pt 触媒形成

3. 研究の方法

シリコン基板は、n型の低抵抗率、厚さ $110 \pm 10\mu\text{m}$ (100) を両面鏡面加工したものを $15 \times 15\text{mm}$ に切り出して使用した。多孔質パラジウム層は、シリコンをふっ酸溶液中で陽極酸化により形成した多孔質シリコンを、ふっ酸をわずかに含むパラジウムめっき液に浸漬させることにより形成した。

銅の UPD には、酸性硫酸銅溶液 ($0.1\text{M H}_2\text{SO}_4 + 0.1\text{M CuSO}_4$) を用いた。作用電極に多孔質パラジウム層が形成されたチップ、参照電極に銅線、対極に白金線を用いた。酸性硫酸銅溶液に、試料を浸漬させ、UPD を起こす電位に試料を保った。UPD を行う電極電位は、図2に示すサイクリックボルタメトリにより決定した。

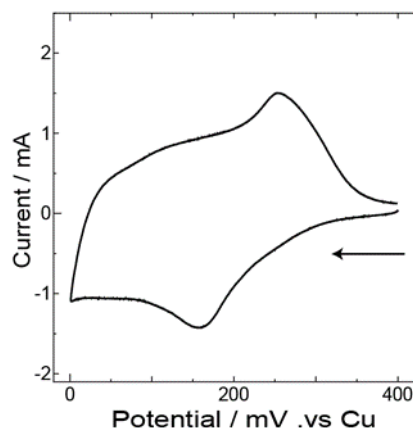


図2 銅の UPD 領域の探索。+160mV を印加することにした。

銅の UPD 後、試料チップを洗浄して速やかに白金溶液に浸せきさせた。この際、単純に試料チップを白金溶液に浸せきさせると、表面の銅だけでなく、内部のパラジウムが白金と置換してしまう。そこで、銅だけが溶け出し、パラジウムは溶解しない電位に試料チップを調整した。具体的には、参照電極を白金線に変更して、試料チップを負電位側 -273mV (vs. 白金電極) にシフトさせた。この電位調整をした状態で白金溶液に浸せきさせ、銅と白金が置換するのを待った。

4. 研究成果

図3は多孔質パラジウム-白金層の断面図である。図中の赤い点周辺において、EDS (Energy Dispersive X ray Spectroscopy) による元素分析を行った結果を図4に示す。

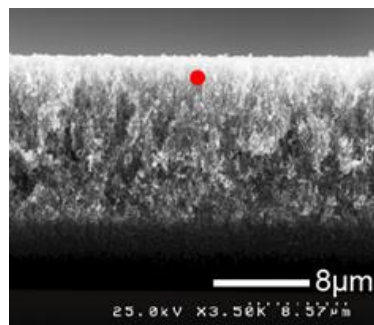


図3 形成した Pd-Pt 触媒層

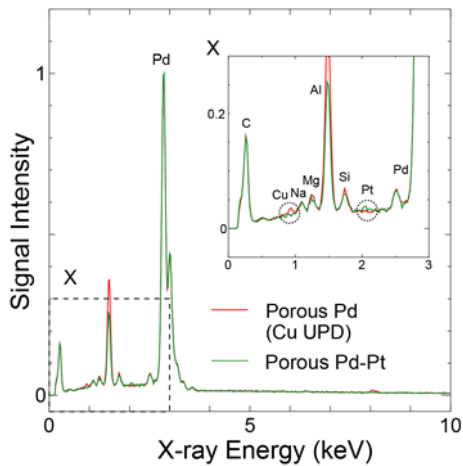


図4 EDSによる元素分析

赤線は、銅のUPDを行った後の試料のスペクトル、緑線はSLRR反応後の試料のスペクトルを示している。図中右上の拡大図を見ると、UPDを施した試料からは、微量の銅のピークが観察されている一方、SLRR後には銅のピークが消失して微量の白金のピークが観察された。このことから、期待したUPD-SLRR法により、微量の白金堆積が実現できたと考えられる。さらに、最終年度には、銅のUPDに代え、水素のUPDを試み、同様のUPD-SLRRが出来ることがほぼ確かめられた。ただし、UPD-SLRR以外の白金堆積が混在していることが最終的にわかり、さらなる検討が必要になっている。

上記の方法により得たPd-Pt触媒を用いて、実際に燃料電池を形成し発電試験を行った結果を図5に示す。カソード側に3種類の触媒Pt(緑線)、Pd-Pt(赤線)そしてPd(青線)を用いている。Pd-Pt触媒の白金使用量は、僅か $6\mu\text{g}/\text{cm}^2$ であった。さらに、このPd-Pt触媒をアノード側に使用し、COを100ppm含む水素を燃料として発電試験を行った結果を図6に示す。純水素を供給した場合と変わらない発電性能を示した。1000ppmのCOを含む水素に対しては出力低下を示したが、白金だけでは見られない高いCO耐性が観察された。UPD-SLRRを繰り返し、白金堆積を増やすと、むしろCO耐性は低下する傾向が得られた。

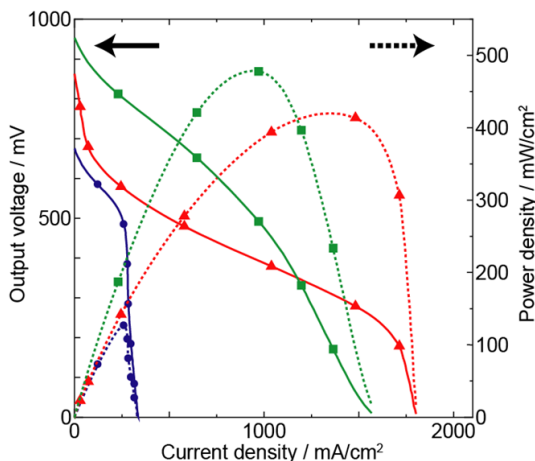


図5 発電実験 (Pd-Pt, Pt, Pd の比較)

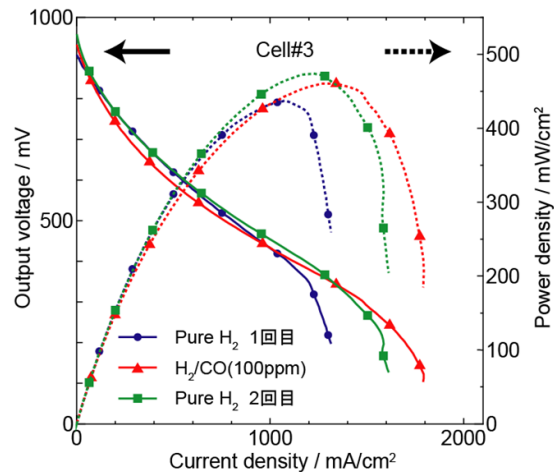


図6 COを含む水素を用いた発電結果

白金の周囲にパラジウムが存在することが重要であることを示唆しており、今後とも研究が必要と考えている。

当初は、白金使用量削減を目的としていたが、副次的に非常に高いCO耐性が得られた。CO耐性が高ければ、燃料精製コストを下げることに伴い、また、バイオマス由来の水素などに対応しやすくなるため、さらなる展開を図りたいと考えている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計4件)

- ① D. Ogura, T. Suzuki, K. Dowaki, M. Hayase, "Miniature fuel cell with monolithically fabricated Si electrodes -Alloy catalyst formation-", Journal of Physics: Conference Series, 査読有, 476, 2013, 12066
DOI:10.1088/1742-6596/476/1/012066
- ② M. Kobayashi, T. Suzuki, M. Hayase, "A miniature fuel cell with monolithically fabricated Si electrodes -Reduction of residual porous Si on catalyst layer-", Journal of Power Sources, 査読有, 267, 2014, 622-628
DOI:10.1016/j.jpowsour.2014.05.108
- ③ T. Suzuki, R. Hashizume, M. Hayase, "Effect of blending carbon nanoparticles and nanotubes on the formation of porous structure and the performance of proton exchange membrane fuel cell catalyst layers", Journal of Power Sources, 査読有, 286, 2015, 109-117
DOI:10.1016/j.jpowsour.2015.03.119
- ④ 早瀬 仁則、「シリコン微細加工プロセスを用いた超小型燃料電池」、機械の研究、査読無、67(12)、2015、1035-1040

〔学会発表〕(計9件)

- ① 早瀬 仁則、「マイクロ燃料電池 - バイオ水素の可能性 -」、日本機械学会年次大会、

2013年9月9日、岡山大学（岡山県・岡山市）

- ② 水野 弘俊、「シリコンワンチップ型燃料電池の開発」、2014年度精密工学会春季大会学術講演会、2014年3月18日、東京大学（東京都・文京区）
- ③ M. Hayase, “Miniature Fuel Cell with Monolithically Fabricated Si Electrode -Pd-Pt Catalyst by UPD-SLRR-”, The Electrochemical Society 226th Meeting, 2014年10月7日, カンクン（メキシコ）
- ④ 水野 弘俊, 「シリコンワンチップ型燃料電池の開発 - 多孔質シリコン層での電解質ポリマー重合 -」, 2014年度精密工学会秋季大会学術講演会, 2014年9月17日, 鳥取大学（鳥取県・鳥取市）
- ⑤ 森澤 生槻, 「一体成型したシリコン電極板を用いた薄型燃料電池 - 電極板と電解質膜の密着性向上 -」, 2014年度精密工学会秋季大会学術講演会, 2014年9月17日, 鳥取大学（鳥取県・鳥取市）
- ⑥ M. Hayase, “Pd-Pt Catalyst Layer Formation Based on Porous Si”, The Electrochemical Society 228th Meeting, 2015年10月13日, フェニックス（アメリカ）
- ⑦ 宮内 俊光, 「一体成型したシリコン電極板を用いた薄型燃料電池 - UPD-SLRR法によるPd-Pt触媒形成 -」, 2015年度精密工学会秋季大会学術講演会, 2015年9月5日, 東北大学（宮城県・仙台市）
- ⑧ 森澤 生槻, 「一体成型したシリコン電極板を用いた薄型燃料電池 - モノマー重合による触媒層電解質層間の密着性向上 -」, 2015年度精密工学会秋季大会学術講演会, 2015年9月5日, 東北大学（宮城県・仙台市）
- ⑨ 宮内 俊光, 「一体成型したシリコン電極板を用いた薄型燃料電池 - 耐一酸化炭素特性の向上 -」, 2016年度精密工学会春季大会学術講演会, 2016年3月16日, 東京理科大学（千葉県・野田市）

〔図書〕（計0件）

〔産業財産権〕

- 出願状況（計0件）
- 取得状況（計0件）

〔その他〕

ホームページ

<http://www.rs.noda.tus.ac.jp/mhayase>

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・教授
研究者番号：70293058

(2) 研究分担者

鈴木 崇弘 (SUZUKI, Takahiro)

大阪大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：90711630