

研究成果報告書

所属機関
大阪大学 大学院工学研究科

職名
助教

氏名
鈴木 崇弘

研究テーマ

蒸発誘導パターンニングによる固体高分子形燃料電池電極の微細構造形成

研究報告

1. 研究の背景と目的

本研究で対象とする固体高分子形燃料電池の電極は、触媒（白金）が担持されたカーボンと高分子電解質（アイオノマー）からなるナノスケールの多孔質構造であり、各材料と空隙が電子、イオン及び反応ガスと生成水の輸送をそれぞれ担う輸送反応場である。これら反応物質の輸送抵抗は電池性能に直結するため、適切な材料配置により輸送抵抗を低減することが求められる。また生成水が凝縮し多孔質電極内に滞留することで反応ガスの輸送が阻害されるため、凝縮水の効果的な排出も非常に重要な課題である。ここで、電極へは外部から流路を通じて反応ガスが供給されるため、流路直下と流路と流路の間（リブ）下では各物質の濃度分布が生じ、反応分布が異なる（図1左）。近年、物質輸送抵抗低減の観点から電極の薄膜化が進められており、この影響が今後ますます顕著に表れることが予想される。このため、電極の面方向において構成要素割合の分布をつけることによって反応分布を均一化することで電池性能の向上が期待できる。しかし、現状では多孔質電極は材料を分散させた懸濁液（スラリー）から塗布・乾燥の既存技術に依存した一様な構造が形成されるにとどまっており、積極的かつ十分な構造制御はなされていない。

構造形成の具体的な指針としては、

<材料配置>

- ・プロトンと酸素の輸送をそれぞれ担うカーボン粒子と電解質高分子の割合に空間的な分布をつけること

<空隙配置>

- ・凝縮水を排出するために多孔質内のナノ細孔より比較的大きなマイクロ空隙を配置することが求められる。

本研究では、スリット付薄板を用いて蒸発を制限した環境下でスラリーを乾燥させ、蒸発速度分布に誘導される溶媒・粒子輸送によって多孔質電極内に構成要素（粒子、高分子、空隙）体積割合の面方向分布を付与する蒸発誘導パターンニング技術（図1右）に着目する。電極スラリーは複数の材料が分散された多分散系であり、比較的濃厚なスラリーが用いられることから、現象は複雑になる。科学的知見に基づく積極的な電極構造制御のためには、形成プロセスにおける材料の輸送現象と形成される

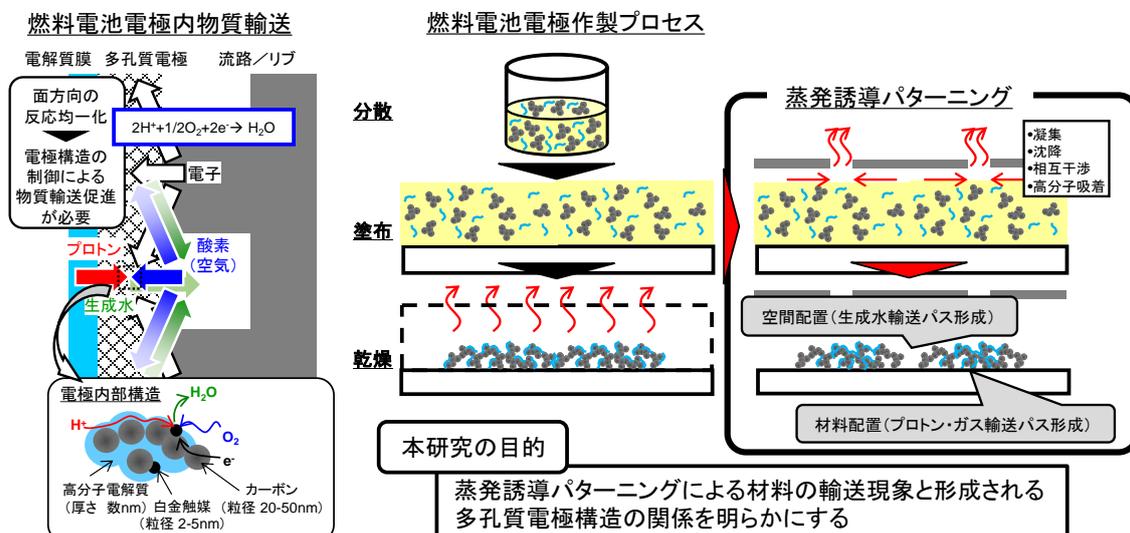


図 1. 固体高分子形燃料電池内部における物質輸送（左）及び電極の構造形成（右）。

多孔質構造の関係を体系的に明らかにすることが重要である。そこで、本研究ではまず電極スラリーの蒸発誘導パターンニングによる材料と空隙の分布形成の実証試験を行う。そして、プロセスのモニタリングと形成される多孔質構造の解析によりスラリー内の粒子、高分子の輸送現象を明らかにし、蒸発誘導パターンニングにおける多孔質構造形成の支配因子を明らかにすることを目的とする。

2. 研究成果および考察

蒸発誘導パターンニングにおける多孔質構造形成過程観察を図 2左に示す実験系を構築し実施した。微細加工性に優れるシリコン薄板にマイクロスリット（幅200 μm 、長さ1.8 mm、ピッチ1.6 mm）を形成し、スラリー上に設置することで蒸発を部分的に制限するマスクとして用いた。そして、シリコン薄板上方から赤外顕微鏡により薄板を透過して基材上に塗布された電極スラリーの乾燥過程を観察した。基材にはスラリー塗布領域以外に疎水コーティングを施すことで、一定形状のスラリーを塗布できるようにした。塗布領域の周辺はポリイミドテープで囲い、マスクの土台とした。厚さ50 μm のテープを重ねて用いることで、塗布直後のスラリーとマスクの隙間が50 μm 以下となるように調整した。アイオノマー・カーボン比 (I/C) 1.0、固相割合1%の電極スラリーを1 μL 滴下して観察を行うと、マイクロスリット下部において蒸発が優先的に進行し粒子が移動の様子が確認された。固相割合を5%に変更して同様の実験を行った結果を図 2右に示す。この固相濃度では内部の粒子の移動の様子を直接観察することは困難であるが、乾燥の進行に伴い、マイクロスリット近傍でマイクロクラックが発生する様子が観察された。

走査電子顕微鏡 (SEM) ・エネルギー分散型X線分析 (EDX) を用いて形成された多孔質構造の面方向の元素分析を行った結果を図 3に示す。図 3(a)の白金分布は触媒担持カーボンの分布、図 3(b)のフッ素分布はアイオノマーの分布にそれぞれ対応する。これらの結果より、触媒担持カーボンが塗布領域全域に分布しているのに対し、アイオノマーは塗布領域の縁に集合していることが分かる。図 3(c)のマイクロスリットに対して直交及び並行方向のフッ素分布の定量分析から、特にマイクロスリット近傍により多くのアイオノマーが集まっていることが分かる。

マイクロクラックの発生について、蒸発制限用のマスクを用いずに乾燥させた場合と用いて乾燥させた場合の電極構造を図 4に並べて比較する。マスクなし (図 4(a)) においてクラックがほぼランダムに発生しているのに対し、マスクあり (図 4(b)) ではクラックの発生がマイクロスリット近傍に集中している。また、アイオノマーの分布と重ねると、クラックの発生箇所はアイオノマー含有量が少なくなっている箇所であることが分かる。

これらの結果について考察するため、粒径分布計測やレオロジー (粘度) 計測及びインピーダンス計測などを実施した。紙面の制約により結果の掲載は割愛するが、触媒担持カーボンの凝集粒子径は数百nm程度であり、アイオノマーに対して極めて大きい。また、アイオノマー含有量が低い場合には触媒担持カーボンの粒子間相互作用が強くなり、粘度が著しく上昇する。すなわち、粒径の小さいアイオノマーは蒸発誘導パターンニングに対する追従性が高く、スリット近傍に分布が形成されたのに対して、触媒担持カーボンは粒径が比較的大きく、またアイオノマーが移動することで流動性が著しく低下したことにより、蒸発に伴う流れに追従できず面方向に比較的均一な分布となったと考えられる。また、この流動性の低下に伴いクラック形成が誘発されたものと考えられる。このとき、アイオノマーは結着剤として機能したため、アイオノマー量が低下する領域で多くのクラック発生ポイントが生じたものと考えられる。

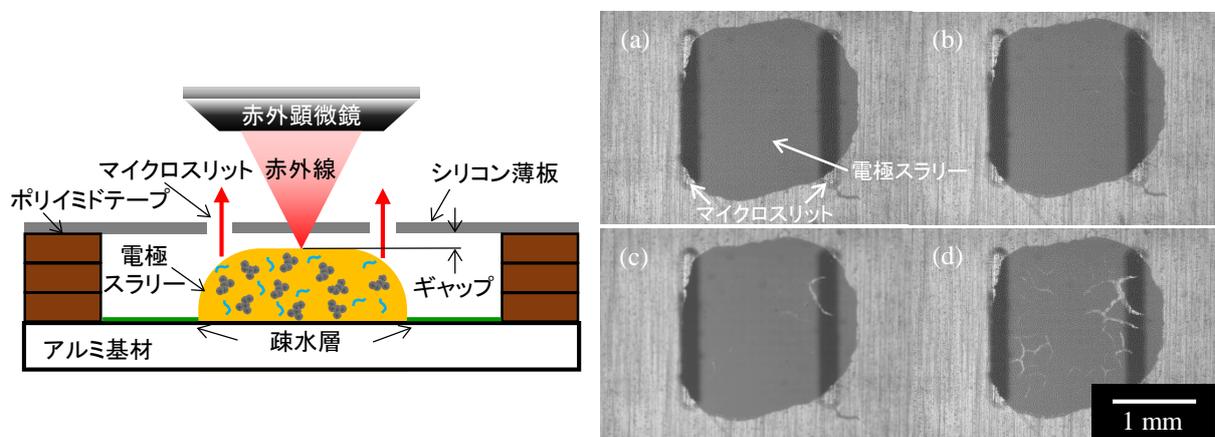


図 2. 蒸発誘導パターンニング観察実験の概要 (左) 及び電極スラリー乾燥の観察結果 (右). 画像は塗布直後(a)から乾燥終了時(d)までの時間変化を示す。

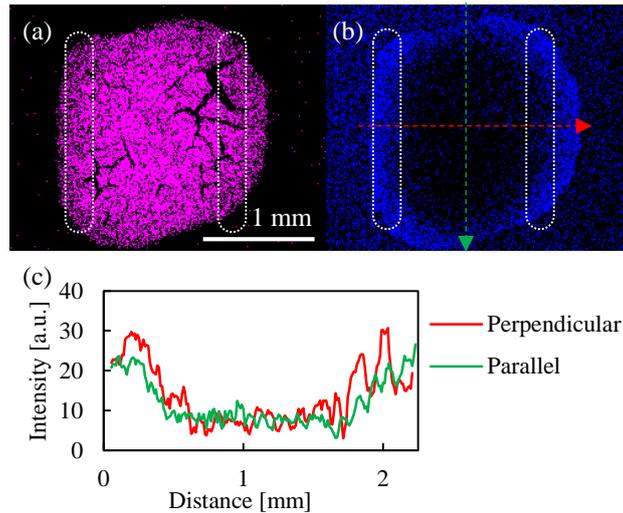


図 3. (a)白金及び(b)フッ素のEDX元素マップ. (c)マイクロスリット直交及び並行方向のフッ素元素ラインプロファイル.

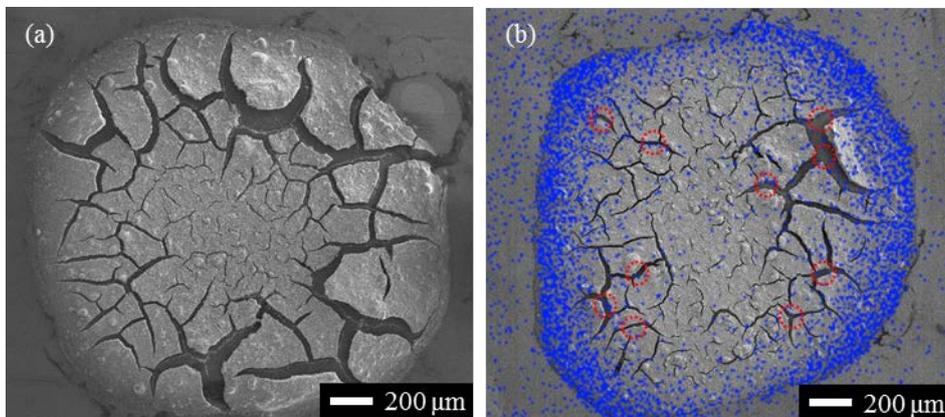


図 4. (a)蒸発制限マスクを用いずに乾燥させた場合及び(b)マスクを用いて乾燥させた場合の電極構造のSEM画像. (b)では二本のマイクロスリットそれぞれの近傍におけるクラック発生最初の5点を赤丸で示し、フッ素分布を青色で重ねて示している.

3. 将来展望

本研究では蒸発を部分的に制限する蒸発誘導パターンニングを実施することにより、固体高分子形燃料電池の電極形成において材料及び空隙の分布構造が形成可能であることを実証した。今後、スラリー、マスクパターン及び乾燥条件のパラメーターを設定し、材料の移動度や空隙形成パターンを体系的に整理することで、構造を積極的に制御した多孔質電極の形成が可能になると期待できる。また、このようにして形成した電極が発電性能に及ぼす影響を明らかにすることが求められる。

4. 研究発表

学会

- Takahiro Suzuki, Tomoya Watanabe, Shohji Tsushima, “Imaging of evaporation-induced particle patterning process by infrared microscopy”, Thermal and Fluid Engineering Conference 9, 2017/10/27-30.
- 鈴木崇弘, 横田晋治, 津島将司, “カーボン微粒子と高分子電解質を分散したスラリーの誘電緩和挙動”, 第55回日本伝熱シンポジウム, 2018/5/29 -31.
- Takahiro Suzuki, Shuta Hirosawa, Shohji Tsushima, “Evaporation-induced particle patterning of the PEFC catalyst ink”, Grand Renewable Energy 2018, 2018/6/17-22.

論文

- Takahiro Suzuki, Shuta Hirosawa, Shohji Tsushima, “Evaporation-induced particle patterning of the PEFC catalyst ink”, Full Paper of GRE2018 (J-Stage), In-press.