

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 13 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K15343

研究課題名（和文）スラリーの乾燥により得られる多孔質膜構造の形成過程に関する研究

研究課題名（英文）Study on the formation process of structures in porous film manufactured by slurry drying

研究代表者

弘中 秀至（Hironaka, Shuji）

九州大学・工学研究院・助教

研究者番号：90804659

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、湿式プロセスで作製される機能性多孔質膜における不均質な構造を実験的に再現するために、成膜条件を変更することで多孔質構造を制御する実験を実施した。変更すべき条件は、分散質の比表面積、スラリー中の粒径分布およびブレードと基板の間のギャップとした。得られた多孔質膜に対して膜厚、表面粗さおよび透過率を評価した。膜厚はスラリー中の粒径分布に影響されなかった。表面粗さは分散質の種類よりもスラリー中の分散質の凝集状態に影響されることがわかった。透過率は、比表面積の大きな分散質で小さくなった。これは、比表面積の大きな分散質は緻密に堆積するためであると考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で得られた知見は、今後の環境・エネルギーに関連した機器の部材を高性能化するために重要な示唆を与えるものである。既存の材料で作製される多孔質膜の性能を最大限活用するための成膜プロセスおよび材料の選定について、重要な知見を示した。すなわち、湿式プロセスで作製される多孔質膜の透過率や表面粗さなどの物性と成膜条件の関係に関する実例を示すとともに、ウェット膜から乾燥後の多孔質構造が形成される過程の示唆を与えた。本研究は、燃料電池の触媒層等、既に使用されている多孔質膜の性能を向上させるために、新たに材料を開発する際の方針および既存の材料を用いた場合の性能向上に関する指針になりうると考える。

研究成果の概要（英文）：The experiment in this study was intended to control experimentally the porous structure of membrane manufactured by wetting process, in order to replicate the non-uniform structure in membrane. Specific surface area of dispersoid used as material of membrane, distribution of its diameter in slurry and gap between coating blade and substrate were coating conditions to be changed. Thickness, roughness on surface and permeability were measured to obtained porous membrane. Roughness was more affected by the particle distribution of dispersoid in slurry than its product type. Permeability became smaller in membrane manufactured with dispersoid of small specific surface area. It can be due to the deposition in more dense when dispersoid of small specific surface area is used.

研究分野：化学工学

キーワード：多孔質膜 湿式プロセス 塗布 エネルギー関連機器 透過率 細孔径分布 物性評価

1. 研究開始当初の背景

エネルギー・環境関連機器の構成部材として、機能性多孔質膜が利用されている。これらの多孔質膜は材料となるサブミクロンスケールの粒子、バインダーおよび溶媒からなるスラリーを基板に塗布する湿式プロセスにより作製される。スラリーの物性や乾燥条件によっては Fig. 1 に示すように多孔質構造が不均質になることで膜性能の低下を招くことがあるため、多孔質構造の制御は重要である¹⁾。乾燥後の多孔質構造は乾燥中のスラリーにおける粒子運動に依存することは明らかであるが、その形成メカニズムは十分に明らかにはされていない。その理由としては、近年まで膜の断面構造の詳細な知見が得られていなかったことに加え、既往研究は高機能な製品を得るためのみに着目しており、多孔質構造と作製条件の関係までは十分検討されていないためと考えられる。本研究は湿式プロセスによる成膜を前提として、スラリーの乾燥による多孔質構造の形成過程の解明を目的に実施するものである。

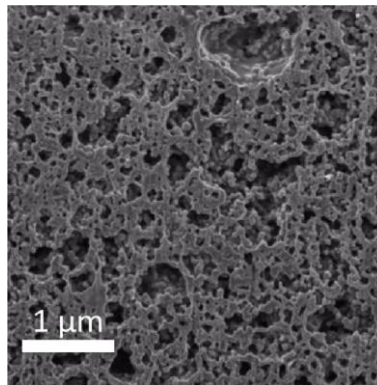


Fig. 1 Example of non-uniform structure in the catalyst layer of PEFC

2. 研究の目的

エネルギー関連分野において、機能性多孔質膜に関する研究は作製後の膜性能に主眼を置いたものが多いため、粒子が形成する不均質構造の検討は不十分である^{2,3)}。本研究はこれまで十分検討されてこなかった三次元的な多孔質構造の形成プロセスの解明を目的に実施した。本研究では、不均質構造の形成プロセスの検討に先立ち、成膜条件による多孔質構造の制御を実験的に試みた。

3. 研究の方法

比表面積が異なる分散質として、カーボンブラック (CB) である Vulcan XC-72r (XC-72r) および Denka Black Li-100 (Li-100) を用いた。基板は、多孔質基板である Sigracet GDL 28BC を用いた。Table 1 に各分散質の二次粒子径および比表面積を示す(Maeno, S., 2006; Liu et al., 2010)。

Table 1 Aggregate diameter and specific surface area

	Aggregate diameter [nm]	Specific surface area [m ² /g]
XC-72r	500	201
Li-100	300	62

Fig. 2 に実験手順を示す。バインダーと分散質を超音波攪拌で混合した後、さらに分散媒を加えることで CB を含むスラリーを調製した。このとき、分散質およびバインダーの濃度はそれぞれ 5 wt.%、10 wt.% となるように調整した。レーザー回折式粒度分布測定装置 (島津製作所製 SALD 2000) を用いてスラリーの粒径分布を測定した後、Fig. 3 に示すようにドクターブレードを 50 mm/s で移動させることでスラリーを基板上に塗布した。膜厚を変更するために基板とブレードの間隔 H を 365 μm から 665 μm まで 150 μm 間隔で調節した。成膜後のウェット膜は基板側から温度 T_h で加熱した。乾燥させて得られた多孔質膜に対して、膜厚、表面粗さおよび透過率を測定した。膜厚は得られた CB 膜の一部を削り取った付近の高低差として測定した。表面粗さは大学所有のレーザー顕微鏡 (OLYMPUS 製 OLS 4500) による表面形状の測定結果から、透過率はポアサイズメータ (Topas 製 PSM-PSM-165) を用いたガスフロー法による圧力と流量の測定結果からそれぞれ求めた。

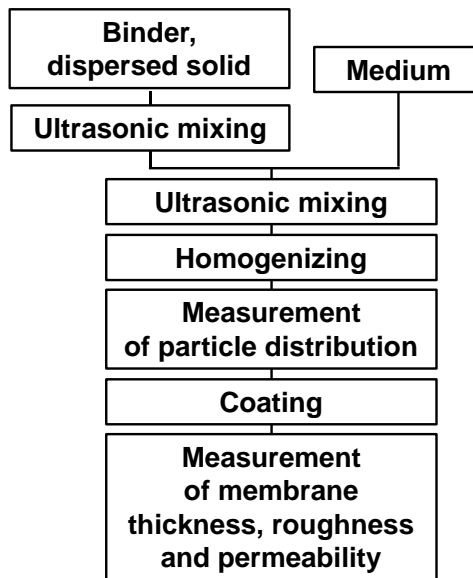


Fig. 2 Flow of experiment

4. 研究成果

分散質として XC-72r, 分散媒としてエタノール (Ethanol 沸点 $T_b = 80^\circ\text{C}$), ノルマルプロパノール (n -PA $T_b = 97^\circ\text{C}$) およびノルマルブタノール (n -BA $T_b = 120^\circ\text{C}$) を用いて、クラックフリーの成膜条件を検討した。クラックの成因は宍戸らの研究成果等によって明らかにされているが、クラックフリーで成膜可能な条件は具体的な成膜条件で検討する必要がある⁴⁾。

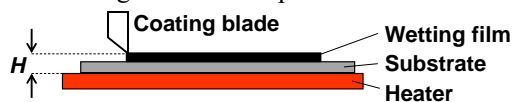


Fig. 3 Schematic of coating process

Table 2 にクラックフリーの成膜条件の検討結果を示す. 分散媒の種類に関わらず, $T_h = 80^\circ\text{C}$ で速やかに乾燥させる場合のみクラックフリーの膜が得られた. この結果は, 分散媒の蒸発速度が速いため, Osmotic suction pressure によって粒子同士の間隔が広がって亀裂が発生する前に粒子同士が固着したためと考えられる. 本検討の結果より, 以後の実験では $T_h = 80^\circ\text{C}$ とした.

Table 2 Summary of process conditions to manufacture the crack-free membrane

(a) Ethanol				(b) n -PA				(c) n -BA			
H	T_h			H	T_h			H	T_h		
(None)	365	515	665	(None)	365	515	665	(None)	365	515	665
	365	515	665		365	515	665		365	515	665
40	Crack	Crack	Crack	40	Crack	Crack	Crack	40	Crack	Crack	Crack
80	Crack	Crack-free	Crack	80	Crack-free	Crack-free	Crack-free	80	Crack-free	Crack	Crack

Fig. 4 に調製したスラリーの粒径分布を示す. 本研究では Fig. 2 に示した実験手順における超音波攪拌の時間によって, スラリー中の CB の粒径分布を Bimodal および Monomodal に制御した. Monomodal なスラリーでは, $10\text{-}1\ \mu\text{m}$ のオーダーのみのピークを持つのに対して, Bimodal なスラリーでは $100\ \mu\text{m}$ のオーダーの粒子も存在している.

Fig. 5 に膜表面の光学画像を示す. Monomodal な粒径分布のスラリーから得られた膜の表面は CB の種類によらず均質である. Bimodal なスラリーから得られた膜のうち, XC-72r による膜の表面には, 丸で囲んで示すような凝集体がみられたのに対して, Li-100 による膜のクラックは抑制できなかった.

Fig. 6 に基板とブレードの間隔 H と膜厚 δ_m との関係を示す. 同一の H に対しては δ_m にはばらつきが見られるが, 同一の H に対して Li-100 の膜の δ_m は XC-72r の膜より大きくなった. H が大きくなると, XC-72r の膜の δ_m はほぼ一定となるのに対して, Li-100 の膜の δ_m は H とともに増大した. スラリーの粒径分布が δ_m に与える影響は小さい. 本研究では, H を調節することで δ_m を制御した.

Fig. 7 に表面粗さ S_a およびガス透過率 k_m について, δ_m 依存性をそれぞれ示す. S_a は分散質の種類によらず, ほぼ $0.3 \pm 0.1\ \mu\text{m}$ 程度の範囲に集中した. Bimodal な粒径分布を示したスラリーから成膜した場合, 凝集体の影響によって S_a は大きくなった. Li-100 を用いた膜の k_m は δ_m とともに増加するのに対して, XC-72r を用いた膜の k_m は, Li-100 の場合ほど δ_m に対して明瞭に増加しなかった. すなわち, XC-72r を用いた膜では, k_m は H に影響されなかったのに対して, Li-100 を用いた膜では H とともに増加した. Li-100 の Bimodal な粒径分布を示すスラリーから得た膜にはき裂が存在するため, k_m が大きい.

分散質の種類で H に対する δ_m および k_m それぞれの傾向が異なる要因として, 分散質のアスペクト比が影響を及ぼしている可能性が挙げられる. 比表面積が異なる 2 種類の分散質のうち, 比表面積が小さな分散質の形状は相対的に球形に近い. Fig. 8 に凹凸のある基板上に堆積した分散質を模式的に示す. 本研究では多孔質基板を用いているため, Fig. 8 では多孔質基板の表面の凹凸を考慮した. 膜厚方向に堆積する分散質の粒子数の増加とともに, アスペクト比が大きな分散質 (XC-72r) は薄く堆積するのに対して, アスペクト比が小さな分散質 (Li-100) は厚く堆積する. また, 粒子層の空隙は, アスペクト比が小さな分

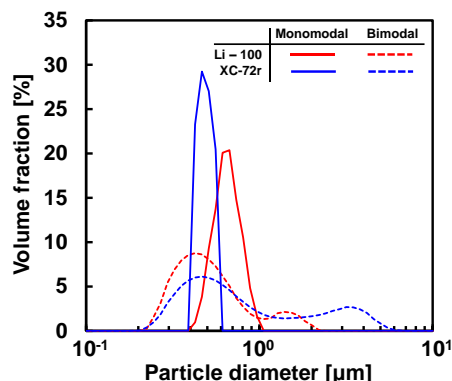


Fig. 4 Distribution of CB diameter in slurry

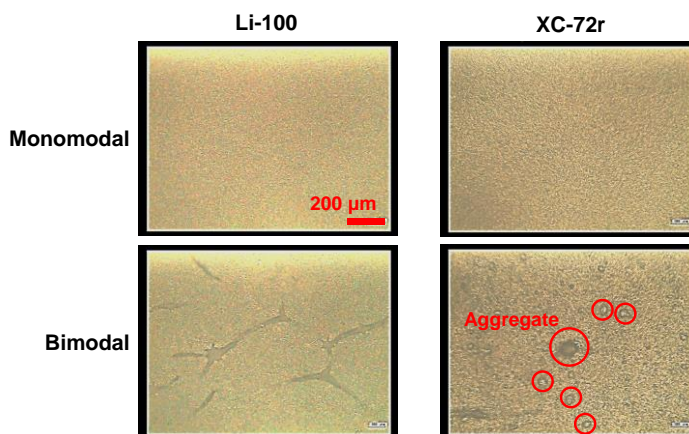


Fig. 5 Snapshots of surface for manufactured membrane

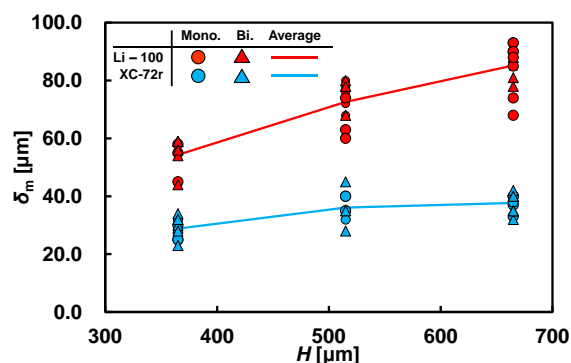
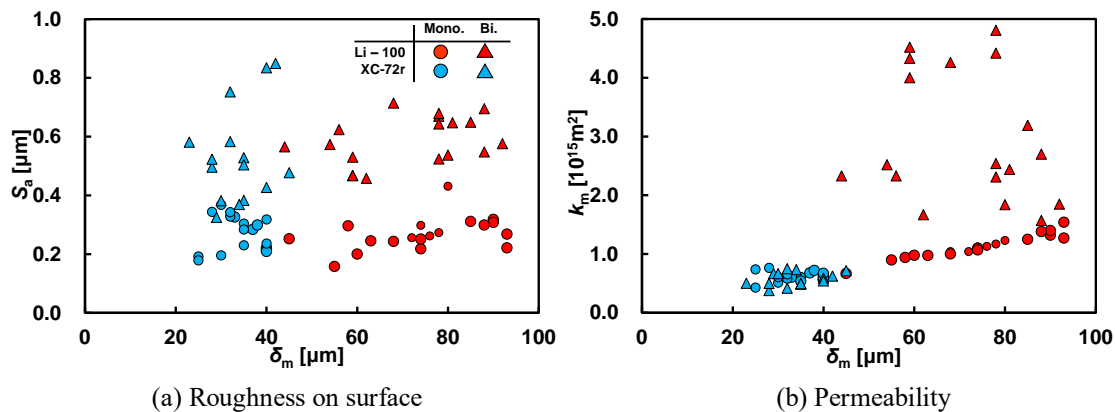


Fig. 6 Dependence of membrane thickness on the gap between coating blade and substrate

散質からなる層の方が大きいため、Li-100 の膜の k_m は XC-72r の膜よりも大きくなった。Bimodal なスラリーから得られた膜では、凝集体によって表面の凹凸が大きくなったため、 S_a が大きくなった。



(a) Roughness on surface

(b) Permeability

Fig. 7 Dependence of roughness and permeability on membrane thickness

まとめ

本研究では、湿式プロセスで作製される機能性多孔質膜における不均質な構造を実験的に再現するために、成膜条件を変更することで多孔質構造を制御する実験を実施した。変更すべき条件は、膜の材料となる分散質の比表面積、スラリー中の粒径分布およびブレードと基板の間のギャップとした。得られた多孔質膜に対して膜厚を測定するとともに、多孔質構造を反映した膜の物性として表面粗さおよび透過率を評価した。膜厚はスラリー中の粒径分布に影響されなかった。表面粗さは分散質の種類よりも、スラリー中の分散質の粒径分布に影響された。すなわち、一部の分散質が凝集している Bimodal な粒径分布のスラリーから得られた膜では凝集した粒子の影響によって表面粗さが大きくなった。透過率は、比表面積の大きな分散質で小さくなった。これは、比表面積の大きな分散質は緻密に堆積するためであると考えられる。

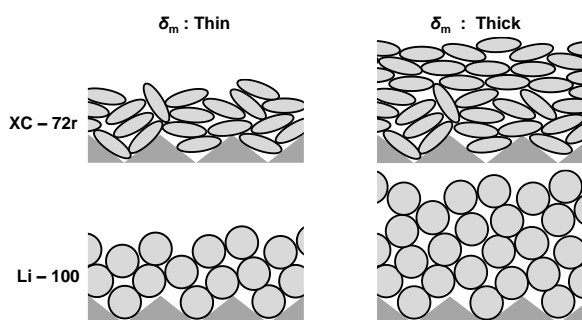


Fig. 8 Schematic of carbon black deposited on porous substrate

参考文献

- 1) Inoue, G. and Kawase, M., Understanding formation mechanism of heterogeneous porous structure of catalyst layer in polymer electrolyte fuel cell, *Journal of hydrogen energy*, 41-46, 2016, 21352-21365.
- 2) Maeno, S., The structure and characteristics of conductive carbon black “KETJENBLACK EC”, *TANSO* (in Japanese), 222, 2006, 140-146.
- 3) Liu, Z. Y., Zhang, J. L., Yu, P. T. and Zhang, J. X., Transmission Electron Microscopy Observation of Corrosion Behaviors of Platynized Carbon Blacks under Thermal and Electrochemical Conditions, *Journal of the electrochemical society*, 157-6, 2010, B906-B913.
- 4) Shishido, I., Maruyama T., Funaki M. and Ohtani, S., On the drying of shrinkage material, *Journal of chemical engineering of Japan* (in Japanese), 13-1, 1987, 78-85.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 弘中 秀至, 上野 陸太郎, 藤井 孝成, 井上 元, 深井 潤
2. 発表標題 乾燥過程における多孔質膜内不均質構造の形成過程に関する研究 -細孔径分布に基づく膜特性の評価-
3. 学会等名 第57回 日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 弘中 秀至, 永尾 幸子, 木村 洸輔, 藤井 孝成, 上野 陸太郎, 井上 元, 深井 潤
2. 発表標題 乾燥過程における多孔質膜内不均質構造の形成過程に関する研究-スラリーの物性と多孔質膜構造の関係-
3. 学会等名 第58回 日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

本研究の代表者は、Journal of chemical engineering of Japan に投稿するために、本報告書に示した成果の取りまとめを進めている。
--

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
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------