

令和 3 年 5 月 21 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2019～2020

課題番号：19K21933

研究課題名（和文）液体表面上での電解質ナノ薄膜創製手法の確立と電池デバイス応用開拓

研究課題名（英文）Fabrication of a thin solid electrolyte membrane on a liquid substrate for electrochemical applications

研究代表者

津島 将司 (Tsushima, Shohji)

大阪大学・工学研究科・教授

研究者番号：30323794

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,800,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、固体高分子形燃料電池などに用いられる電解質膜について、従来とは異なり、液体表面上で作製することで薄膜化を実現する研究を行った。電解質を含有した液体と基面となる液体の組み合わせについて、相互の濡れ広がり考慮したシミュレーションならびに実験を行った。成膜時の液体濃度ならびに周囲環境条件を検討することで膜厚が約5ミクロンの電解質薄膜の作製に成功した。作製した電解質膜について、固体高分子形燃料電池の単セルに組み込み、イオン伝導特性の評価を行った。市販の電解質膜と比較して、イオン伝導抵抗が小さくなり、今後の電気化学エネルギー変換デバイスの性能向上につながる成果を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、固体高分子形燃料電池などに用いられる電解質膜の薄膜化がエネルギーの高効率利用に不可欠であることに着目し、従来とは異なる手法により、電解質膜の薄膜化を実現する研究を行った。液体表面を用いた電解質膜の作製は、非混和性2流体と周囲気体の3相から構成され、溶媒の蒸発を伴う複雑な系であるが、相間の界面エネルギー差と環境条件などを制御することで電解質膜の薄膜化が可能であることで明らかにした。さらに本手法により作製された電解質膜について高分子構造の変化が示唆され、さらなるイオン伝導抵抗の低減につながる知見を得た。

研究成果の概要（英文）：In this research, we conducted research to realize thinning of electrolyte membranes used for polymer electrolyte fuel cells and other electrochemical energy conversion devices by forming them on the liquid surface, unlike the conventional ones. For clarifying the combination of the liquid containing the solid electrolyte and the liquid that serves as the base surface, simulations and experiments were carried out. We succeeded in fabricating an electrolyte thin film with a film thickness of approximately 5 micron-meter. The prepared electrolyte membrane was incorporated into a single cell of a polymer electrolyte fuel cell, and the ionic conduction characteristics were evaluated. Compared with commercially available electrolyte membranes, the ionic conduction resistance is smaller, which will lead to improved performance of electrochemical energy conversion devices in the future.

研究分野：熱流体工学

キーワード：電解質膜 熱物質輸送 ナノマイクロ熱工学 固体高分子形燃料電池 レドックスフロー電池

1. 研究開始当初の背景

従来、電気化学エネルギー変換デバイスに用いられる電解質膜の膜厚は数十~数百マイクロン程度であり、アイオノマー分散液の塗工・乾燥(キャスト法)による成膜,または、アイオノマー含有スラリーの混練・射出による成膜,などにより製造されている。これらの手法はいずれも、基材面となる固体表面上に分散液またはスラリーを塗工し、乾燥させるもの(図1)であり、その後の剥離工程が必要となり、機械的強度の制約から、電解質膜の一層の薄膜化を進めるのは困難である。加えて、電解質膜としてデバイスに実装するためには、剥離後の電解質膜を多孔質電極に積層する工程が必要となり、やはり機械的強度が求められ、電解質膜を薄くするには限界があると受け止められている。しかしながら、電解質膜の機能を高めるために、例えば、電池デバイスにおいてはイオン輸送抵抗の低減が求められるが、これは、高イオン伝導性の実現と薄膜化により達成できる。高イオン伝導性の実現は電解質膜の化学構造の設計と制御による化学的アプローチであり、研究開発が広く進められている。一方、薄膜化は物理的アプローチであり、前述のように、薄膜化に伴い電解質膜の機械的強度が低下することから、さらなる薄膜化の検討は十分になされていない。

2. 研究の目的

本研究では、電解質膜の作製を液体表面上で行う手法(図2)について検討を行う。アイオノマー含有溶液と基材面となる液体の相互作用の基礎的解明、アイオノマー含有溶液の液面上での成膜過程における熱物質輸送現象の基礎的解明、電解質薄膜の電気化学エネルギー変換デバイス実装時における特性評価、を目的として研究を実施する。

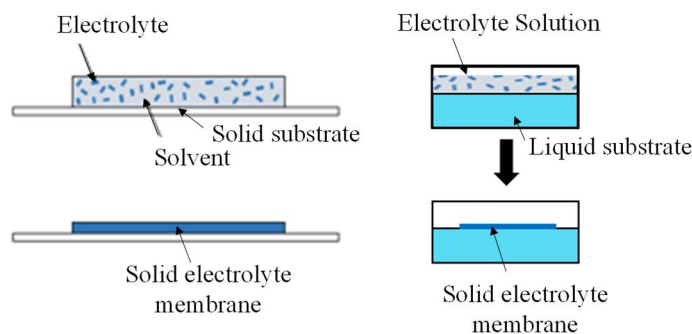


図1 固体基面上での成膜 図2 液体基面上での成膜

3. 研究の方法

電解質膜の材料としては、固体電解質であるパーフルオロスルホン酸(Perfluorosulfonic acid, PFSA)系高分子を含有する水溶液(以後、PFSA液体と称する)を用いた。最初に、PFSA水溶液に対して基材となる液体の選定を行った。その上で、希釈溶媒の選定、成膜手法ならびに成膜条件の検討を実施し、界面活性剤ならびに増粘剤の効果についての検討を行った。さらに、作製した固体高分子電解質薄膜について、電気化学セルに組み込んだ特性評価を行った。

4. 研究成果

PFSA液体に対して基材となる液体の選定については、二液体間での混和性や蒸気圧の違いなどが成膜過程に影響するため、これらについて検討を行った。図3は大気環境下における非混和性2液体の相互濡れ挙動について、気液3相系として扱い、フェーズフィールド法により数値解析を行ったものである。PFSA液体(図中、青色領域)と基材となる液体(図中、緑色領域)の表面エネルギー差、さらに、周囲気体(図中、赤色領域)とこれら2液体の表面エネルギー差の大小関係により、部分濡れ(図中、上部)または完全濡れ(図中、下部)となることが示された。これらの数値解析結果を踏まえ、本研究課題では、化学的に安定な不活性液体を選定したPFSA液体に対する

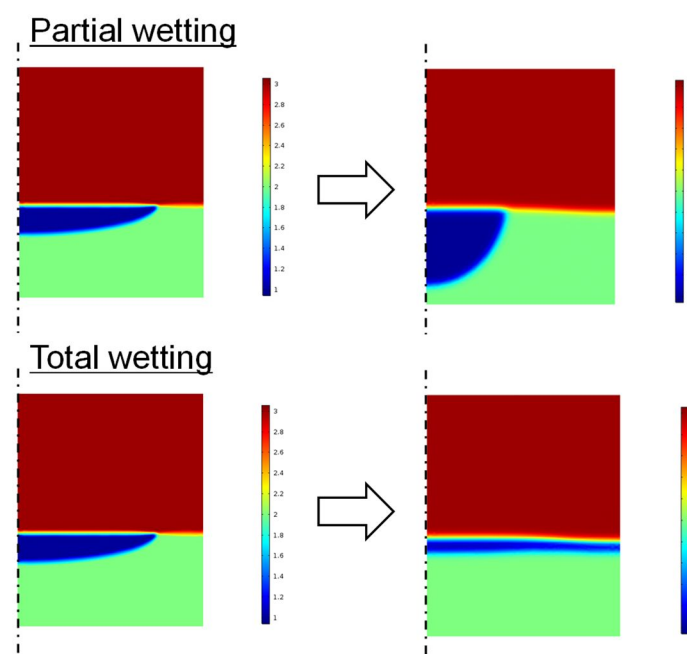


図3 非混和性2液体の相互濡れ挙動の数値解析結果(左:初期配置,右:安定化後)

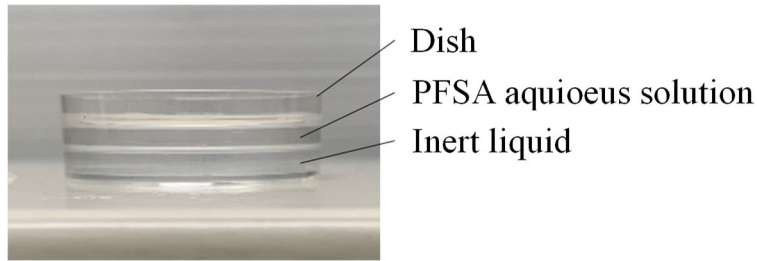
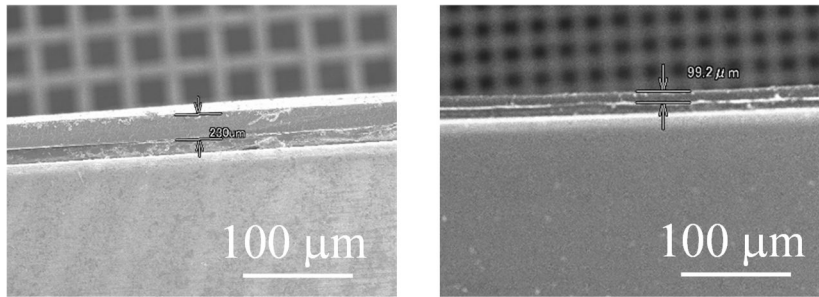


図4 成膜実験時における PFSA 液体と不活性液体

希釈溶媒としては、水および低級アルコールについて検討を行い、ノルマルプロピルアルコール (NPA) を選定した。

電解質膜の成膜については、不活性液体表面に PFSA 液体を静置することで PFSA 液膜を形成した (図4)。その後、PFSA 液体中の溶媒を蒸発させることにより、電解質膜を得た。溶媒蒸発時の周囲環境状態について、実験室環境ならびに環境制御試験器内での成膜を実施した。図5は、実験室環境において成膜した電解質膜断面の走査型電子顕微鏡(SEM)画像である。PFSA 液体を基準濃度から変化させた実験を行い、2倍希釈および4倍希釈において得られた結果を示している。2倍希釈において約230 μm 、4倍希釈において約100 μm 程度の膜厚を有する電解質膜が得られ、PFSA 液体の希釈が電解質膜の薄膜化に有効であることが確かめられた。



(a) 2倍希釈 (b) 4倍希釈

図5 PFSA 液体の希釈と成膜後の電解質膜

図6は環境制御試験器内での成膜実験において得られた電解質膜の断面SEM像である。環境制御試験機内において成膜することにより、周囲流体の流動や温度変動などの擾乱が抑制することが可能となる。温度はPFSA液体の蒸発速度や界面張力に影響を及ぼすため、PFSA濃度とともに成膜結果を左右する重要な因子である。ここでは、PFSA液体を6倍希釈して得られた結果を示す。電解質膜厚は70 μm 程度であり、PFSA液体濃度がより低い条件において、環境制御を行うことで成膜できることが示された。

これらの実験により、電解質膜の液体面上での成膜においては、PFSA液膜の収縮と破断を制御することが重要であることが明らかとなった。そこで、PFSA濃度と環境制御に加えて、物質添加による界面張力および流体粘性の制御について検討を加えた。これにより、膜厚約5 μm の電解質膜を得ることができた (図7)。比較のために固体基面(ガラス)上で電解質膜を成膜する実験を実施したところ、膜厚30 μm 程度よりも薄いものは固体基面からの剥離が困難であったが、本研究で作製した膜厚約5の電解質膜においては、液体基面から剥離できることが確かめられた。

作製した電解質膜に対して、電気化学セルに組み込み、実使用環境を想定した高湿度環境下におけるイオン伝導抵抗の計測した。図8は、これを市販の固体電解質膜(膜厚約50 μm)のイオ

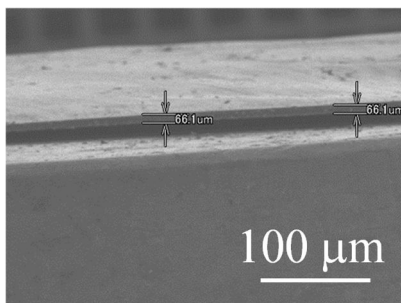


図6 PFSA 液体 6倍希釈時の電解質膜

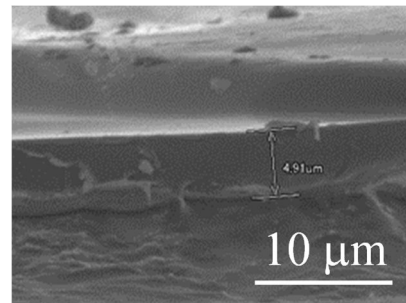


図7 電解質膜(膜厚約5 μm)の断面SEM画像

ン伝導抵抗で正規化して表したものである。本研究で得られた電解質膜のイオン伝導抵抗は、市販の電解質膜と比較して小さい値となっている。本研究課題で目指した電解質膜の薄膜化の効果が大きいことがわかる。さらに、市販の電解質膜の物性を保ったまま薄膜化した場合（図中の破線）よりも、本研究課題において作製した電解質膜はイオン伝導抵抗が低くなっている。液体基面上での成膜された電解質膜においては、ミクロ構造が異なる可能性が示唆され、今後、本研究課題で得られた知見を基盤として、さらなる展開が期待できる。

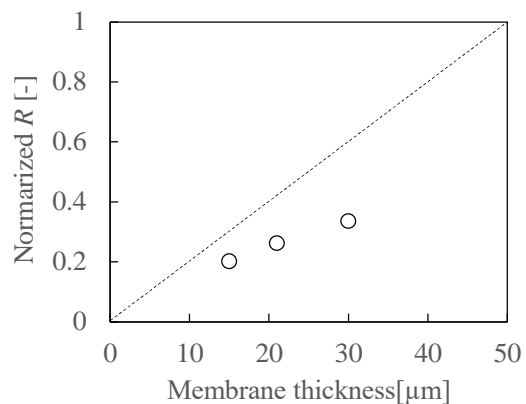


図8 電解質膜のイオン伝導抵抗の計測結果
(市販の電解質膜の抵抗で正規化している)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
研究分担者	鈴木 崇弘 (Suzuki Takahiro) (90711630)	大阪大学・工学研究科・助教 (14401)	

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