

令和 6 年 6 月 10 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01695

研究課題名(和文) 電位印可による新たな多孔質構造形成プロセスの創成

研究課題名(英文) Creation of innovative process of porous structure by applying electric potential

研究代表者

井上 元 (Inoue, Gen)

九州大学・工学研究院・教授

研究者番号：40336003

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 11,900,000円

研究成果の概要(和文)：各種電池デバイスにおいて多孔質層が用いられているが、その湿式製造プロセスにおいて、多くの外的要因に左右されるため、その緻密な構造制御に未だ至っていない。この解決のために本研究者は電位印可による気泡発生を考え、気泡発生および輸送挙動と多孔質構造の相関を実験により明らかにし、また固体高分子形燃料電池を対象に、その有効性を検証した。さらにモデル構造を用いた数値計算による検証も行った。その結果、気泡鑄型を用いた多孔構造制御は電池デバイスにおける物質輸送性向上に有効であることが示唆された。これまで均一多孔質体が有効と論じられてきた本分野で重要な知見を与えるものである。

研究成果の学術的意義や社会的意義

連続生産中の電位印加の方法や、発生ガスの回収などを克服する必要があるが、本研究成果は従来の湿式プロセスの改善に貢献できると期待できる。つまり、均質な多孔構造の形成を狙いとするのではなく、その後の操作環境における、イオンやガスの輸送特性を考慮すると、意図的に不均一な構造が望ましいことを示唆している。これまでの経験に基づき条件選定がなされてきたプロセスにおいて、新たな能動的な制御法を提案するものである。

研究成果の概要(英文)：Porous electrode layer is often used in various kinds of electrochemical devices. However, it is difficult to control its porous structure in wet fabrication process because of disturbance. In order to solve this problem, the bubble template method by applying potential in this wet process was examined. And we tried to understand the relationship between bubble behavior and porous structure, to evaluate this efficiency by polymer electrolyte fuel cell test. Moreover, we considered effect of this heterogeneous structure on cell performance by numerical simulation. From this result, it was found that this template method was effective for improvement of mass transport performance. This knowledge is unique by comparing conventional homogeneous porous electrode layer.

研究分野：化学工学

キーワード：混相流 多孔質構造 電気化学 粒子制御 直接計測

1. 研究開始当初の背景

リチウムイオン電池や固体高分子形燃料電池などの各種電池デバイス、ガス分離膜や二次元型の触媒担体膜などの各種化学プロセスにおいて多孔質層が用いられている。これらの多くが粒子堆積型の多孔質層であり、電極触媒、電極活物質、物質吸着能を有する固体粒子と、反応ガスやイオン、電子が輸送できる多相の連結ネットワークを有する。この多孔質層は湿式法により作製される。研究現場でも製造現場でも粒子材料を溶媒中に分散させて、塗布、乾燥させて成膜するのは同じプロセスであるが、その分散強度や塗布方法、また乾燥速度によってその作製される構造が異なる。図1に概要を示す。近年この作製プロセス内の現象解明が重要視されている。固体高分子形燃料電池にて同じ材料を用いても、その作製プロセスが統一されていないことで、触媒表面活性が異なることが報告されている (S. Takahashi et al., *ChemElectroChem*, 2, (2015), 1560-1567)。

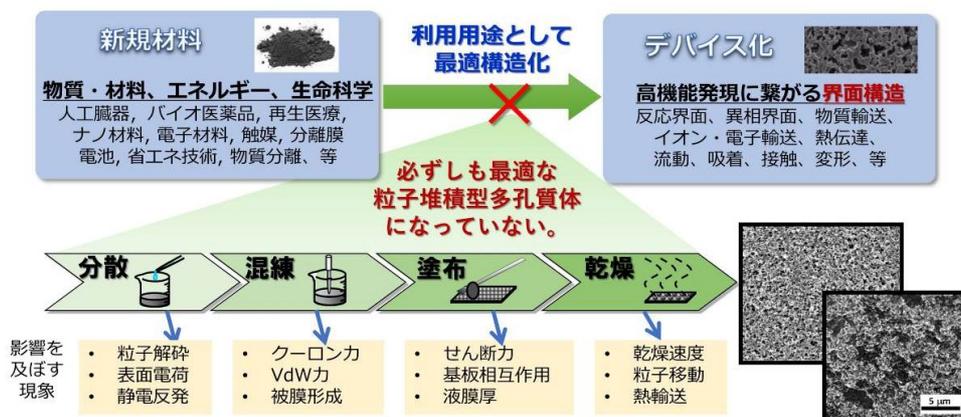


図1 湿式プロセスによる粒子堆積型多孔質体の作製

この差異が生じる要因は粒子堆積の成膜体自体が持つ構造特性（物質移動特性や反応界面積など）がそれら特性に影響しており、その構造が成膜プロセスに強く依存していることに他ならない。粒子含有スラリーから多孔質層に至るまでの現象は非常に複雑であり、基礎的機構解明は行われている一方、多くの外的要因に左右されるため、その緻密な構造制御に未だ至っていない。現状では勘と経験に頼っている状況である。この解決のために各現象が複雑に影響を及ぼし合う系から脱却させて、新たな支配要因となる現象を発現させることが有効であると考えられ、本研究者は図2に示す電位印可を考えた。



図2 電位印可を含めた新たな湿式プロセスの提案

まず溶媒の電気分解電位を超える電位印可により気泡が発生する。水溶媒系の場合は水素もしくは酸素が発生する。一般的に多孔質体内に留まる気泡は、圧力差、浮力、流体抗力による駆動力が無い限り自発的には系外に排出されない。したがって本粒子含有スラリー内も気泡が留まる条件を見出し、その気泡を鑄型にして粒子集積させることができれば、多孔質構造を能動的に制御可能であると考えられる。なお粒子含有スラリーは流動場ではないため、気泡に働くせん断力や抗力による流体力学的なアプローチによる制御は直接適用できない。ここで細孔径数 μm において、毛管力と粘性力の比であるキャピラリー数を概算すると十分小さく、これは毛管力支配の系であると言え、つまり気泡の排出性はその細孔構造および表面の濡れ性で大きく変化すると言える。このように気泡の生成、排出特性を制御することで、能動的に制御した多孔質構造を作製できると考えた。さらにそのような構造により、各種電池デバイスの性能が向上すると、現状経験的に成形されている湿式プロセスによる電極層成型プロセスを大きく改革することに繋がる。

2. 研究の目的

本研究では粒子含有スラリーに電位印可した際の気泡挙動を対象に、以下の研究を行う。

- (1) 気泡発生および輸送挙動と多孔質構造の相関を、可視化用セルによる観察技術により明らかにする。また固体高分子形燃料電池を対象に、その有効性を検証する。
- (2) モデル構造を用いた評価により理論構築を進め、電気化学反応と連成させた複雑多孔質体内の電位印可計算を行う。また固体高分子形燃料電池において、その有効性を計算により検証する。

3. 研究の方法

(1) 粒子含有スラリーを用いた気泡発生と制御実験、発電特性実験

固体高分子形燃料電池の触媒層(CL)や緻密カーボン層(MPL)の材料となるカーボンブラックを用い、その混合スラリー液を、プレート電極とニッケルメッシュ電極の間に流しこみ、下部面から加熱し乾燥させて堆積層を製膜した。その際に電位印加時の気泡発生もマイクロスコープにより同時観察できる治具を作製した。印加電位、スラリー中のpH調整、水アルコール比の最適化により気泡発生を制御し、粒子集積構造中の細孔径をマイクロ、マクロに制御できるかを確認した。カーボンブラックには Vulcan XC72 を用い、その 1000 mg 粉末に、蒸留水 5 ml、1-プロパノール 5 ml を混ぜたスラリーを作製し、強固な凝集体を形成するカーボンブラックの解砕を目的としてホーン型の超音波ミキサーで 40 分間分散させ、そして気泡の安定制御を目的とした調整剤として 0.1 M の HClO_4 10 ml を加えた。その後超音波洗浄機による攪拌を 20 分間行い、スラリーを調整した。これを Si 製の高さ 0.5 mm の枠で覆われたカーボン繊維不織布(固体高分子形燃料電池用のガス拡散層:GDL)の上に流しこみ、電位印加させるサンプルについては、スラリー塗布面を覆うように Pt メッシュを配置し、上下面の電極間に 3 V 30 秒で電位印加した。電位印加有無に関わらず、全てのサンプルは 24 時間で乾燥させた。なお基材に用いたガス拡散層は多孔体であるが、撥水性を有するので、本スラリーを塗工しても下部からの漏出は確認されなかった。そのサンプルを対象に、マイクロスコープで表面観察と高さ測定を行った。

さらに上記の電極層(MPL/GDL)の上に Pt カーボン触媒層を塗工し、燃料電池を製作した。田中貴金属工業社製の TEC10V50E 触媒 1000mg に蒸留水 7.6 mL、Nafion20wt%溶液 2.65 mL、1-プロパノール 5 ml を混ぜた触媒インクを調整する。このインクを超音波ホモジナイザーで冷却しながら 40 分間 (20W, 20kHz) で分散させ、自転公転ミキサーによる攪拌、脱泡を経て、触媒層を MPL/GDL 上に形成させた。担持目付は 0.30 mg/cm² である。これにナフィオン膜を 1MPa で 4min 間ホットプレスし、膜電極接合体を作製した。これをセルに組み、出力性能、インピーダンス計測、酸素濃度 1% にした限界電流密度試験を行った。

(2) 構造制御された触媒層を対象にした固体高分子形燃料電池の反応輸送計算

気泡を鋳型にした多孔構造形成を数値計算により予測するモデルの検討を行った。印加電位における電流量から気泡発生量を推定し、また形成された多孔構造から鋳型となる気泡径を推定し、それら情報より、起点となる基板や粒子堆積層内の C B を通じた通電経路より、気泡発生点をランダムに与え、疑似的な気泡分布を求めた。それら形状を対象にスラリーの堆積と気泡発生を連続的に求め、厚さ方向への堆積構造を推定した。その計算方法を図 3 に示す。自由界面を有する気泡周りを厳密に解き、時間的に追従していくのは困難なので、本研究では気泡は静的に保持されると仮定し、瞬時に多孔構造が形成されていくとみなし、多孔構造の形成、内部の物質輸送性推定を図 3 の方法で行った。

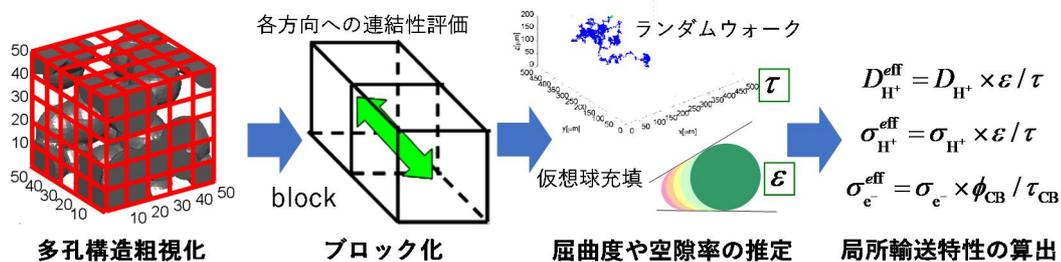


図3 マルチブロック法を用いた気泡鋳型形状の推定

また、本鋳型形成による細孔構造制御を、燃料電池触媒層に適用した場合の有効性を検証した。既往の計算方法 (G. Inoue et al., *Int. J. Hydrogen Energy*, 47(25), 12665-12683 (2022)) を用いて模擬触媒層内に意図的に二次細孔の連結性を反映させて計算を行った。カソード側酸素還元反応を対象に、触媒層内の酸素拡散、プロトン伝導、電子伝導、水蒸気拡散を解き、反応はバトラーボルマー型の反応式をターフェル近似して、これらの式を連立させて解いた。計算から求まる電流密度-電圧特性から、その影響を検証した。

4. 研究成果

(1) 粒子含有スラリーを用いた気泡発生と制御実験

基材に予め MPL 層がついている場合とない場合で、それぞれ電位印加の影響を検証した。図4にその表面観察像を示す。

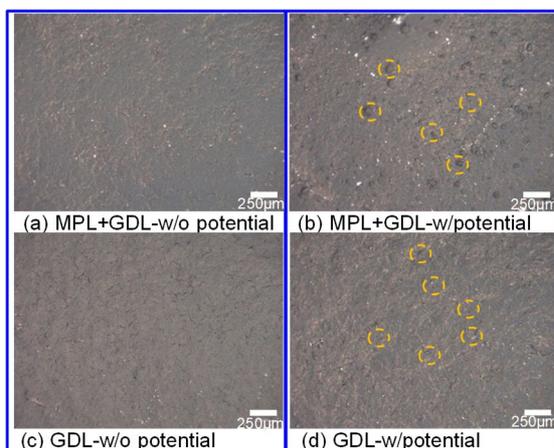


図4 電位印加による細孔形成有無の確認

電位印加により、気泡を鋳型にした大細孔部の点在が確認できる。ここで気泡の有無に関わらず、厚さはほぼ同じであることから、大細孔部が広く分布した場合、相対的に緻密部分の空隙率はより減少していることが推察される。次に各条件における電流密度-電圧特性を図5に示す。図より、基材にGDLを用いた場合も、MPL付きGDLを用いた場合も、どちらも電位印加により性能が向上していることが確認できる。また高湿度、低湿度のどちらにも効果的であると言える。インピーダンス計測においても、電位印加により抵抗値が低下することを確認した。さらに図6に示す限界電流密度試験により、酸素濃度過電圧に対して、この気泡鋳型の電極層は有効であり、効果的な酸素拡散経路が形成されていると言える。

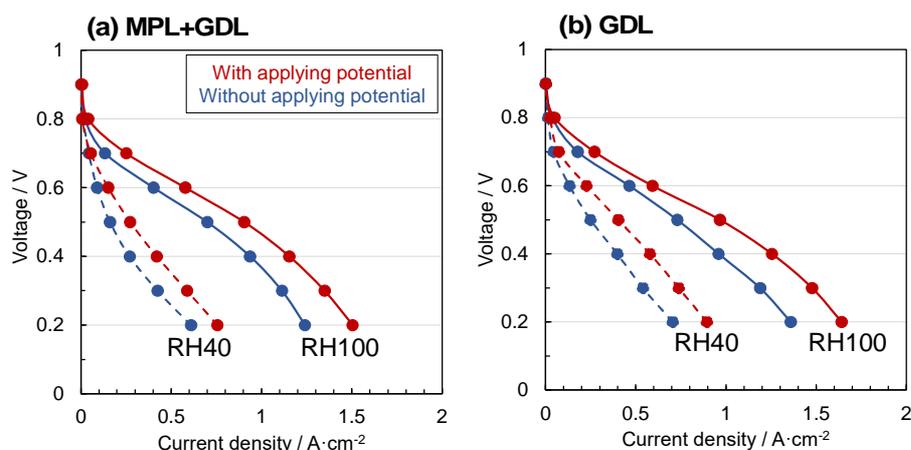


図5 各プロセス条件、湿度条件 (RH) による電流密度-電圧特性

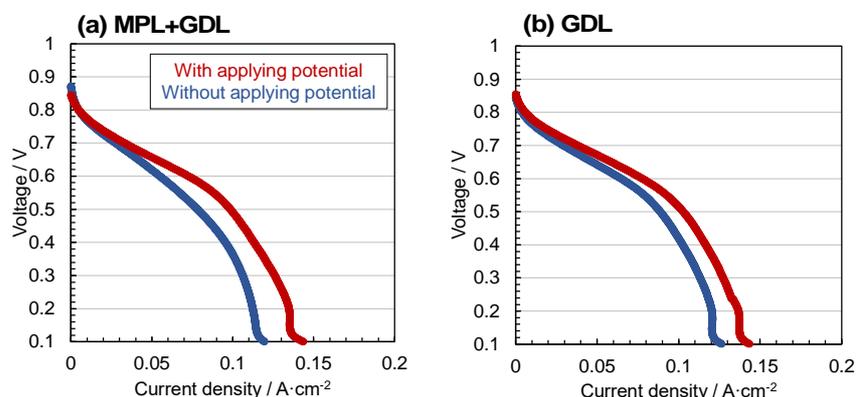


図6 各プロセス条件での酸素濃度1%限界電流密度試験

平均細孔径が 100 nm となる MPL や触媒層において、この二次細孔の僅かな差異が、クヌッセン拡散領域の酸素拡散性に極めて大きな影響を与える。したがって気泡鑄型による二次細孔の更なる拡大が必要となる。そこで本研究では二次凝集体を大きくすることで、気泡を鑄型にした大細孔部を拡大できると考えた。先ほどの MPL 作製手順は同様で、初期に PTFE 分散液を投入した。粒子径計測よりその妥当性は確認し、また同様に表面観察によりその大細孔の形成を確認した。図 7 に、各条件における電流密度-電圧特性を示す。図より意図的に凝集体を形成させた場合に、気泡鑄型の影響はより顕著になることを確認した。すなわち酸素拡散性向上のためには、均一な粒子充填構造が必ずしも有効ではなく、厚さ方向の正味の酸素輸送抵抗低減には、適度な二次細孔の分散化が有効であることが明らかとなった。

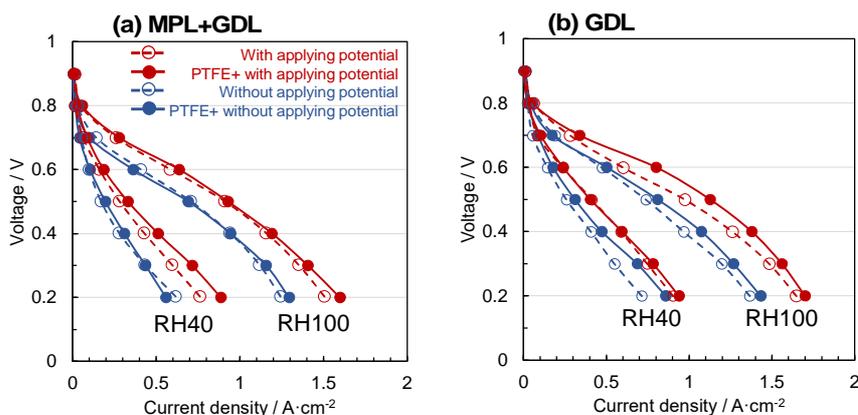


図 7 各プロセス条件、湿度条件 (RH) による電流密度-電圧特性 (PTFE 含有効果)

(2) 構造制御された触媒層を対象にした固体高分子形燃料電池の反応輸送計算

気泡を鑄型にした多孔構造形成を数値計算により予測するモデルの検討を行った。電位条件により気泡発生量が異なり、形成される面内空隙率分布と印加電位の相関を求めた。また本計算を、水素気泡を鑄型にした多孔質銅基板の形成計算に応用した。

さらに燃料電池触媒層のカソード酸素還元反応計算を行い、図 8 に示す各触媒層の構造を対象に計算を行った。気泡鑄型多孔構造形成により sample 1 から 3 までの順に、大細孔への発達予想されるが、この各構造を対象に計算すると必ずしも、この大細孔の発達が出力性能向上に繋がるわけではないことが明らかとなった。これらの構造では同じ空隙率と設定しているので、Sample 3 では緻密化された部分が相対的に現れ、結果としてその凝集体への酸素拡散が困難となり、出力性能が低下した。本結果は実測結果と相反するものであり、今後この計算仮定の検証が必要と言える。しかしながら二次細孔の過度な発達で、このような計算結果に近づくのは想定できるため、最適条件の選定が今後重要であると言える。

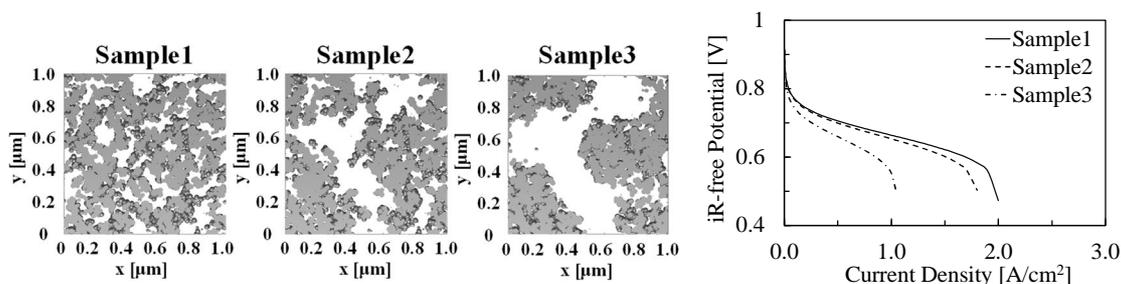


図 8 各触媒層構造と電流密度-電圧特性 計算結果

5. まとめ

本研究による湿式プロセスを対象にした気泡鑄型を用いた多孔構造制御は有効であることが示唆された。特に気泡を意図的に発生させて、また PTFE 添加によってさらに、その凝集体を制御することで、多孔構造を能動的に制御できるようになった。これまで均一多孔質体が有効と論じられてきた本分野で重要な知見を与えるものである。一方実際のプロセスに本技術を導入するには課題が多く、連続生産中の電位印加の方法や、発生ガスの回収などを克服する必要がある。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Inoue Gen, Abe Shinya, Gao Ruijing, Park Kayoung, So Magnus, Matsukuma Yosuke, Kimura Naoki, Tsuge Yoshifumi	4. 巻 10
2. 論文標題 Design of porous metal collector via bubble template-assisted electrochemical deposition using numerical simulation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Engineering Journal Advances	6. 最初と最後の頁 100266
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.cej.2022.100266	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 3件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Gen Inoue
2. 発表標題 Evaluation and optimization of heterogeneous electrode structure in secondary batteries and fuel cells by numerical analysis and direct observation
3. 学会等名 Asia Coating Workshop 2022（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 井上 元
2. 発表標題 電池分野における計算科学の貢献
3. 学会等名 第60回化学関連支部合同九州大会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Gen Inoue
2. 発表標題 Computer Simulation Technology for Design of Electrode Structure
3. 学会等名 The 2023 International Conference on Green Electrochemical Technologies & The 2023 Annual Meeting of Electrochemical Society of Taiwan（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2023年

〔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
--	---------------------------	-----------------------	----

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