様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９－１、Ｚ－１９　（共通）

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

令和　７ 年　 ６ 月 １２ 日現在

機関番号：１７１０２
研究種目：挑戦的研究（萌芽）
研究期間：2023～2024
課題番号：２３Ｋ１７８４８

研究課題名（和文）新たな反応場創製に繋がる動的構造制御技術の確立

研究課題名（英文）Development of dynamic structure control technology for innovative reaction field

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）　　4,800,000円

研究成果の概要（和文）：燃料電池やエネルギー変換反応デバイスの高効率反応場の形成が重要である。そこで電解液や反応種の流通反応系において，固体電極粒子も混合させたスラリー状態で流動させ，その動的な流動過程の中で境界壁からの連続した粒子連結を形成する技術構築を目指し、電位印加流動場における粒子分散制御の技術立証を進めた。流通セル内に電極混合スラリーを供給し、電位印加時の抵抗計測から、凝集粒子形成や接点形成の可能性を見出した。また粒子凝集シミュレーションのモデル構築を行い、その妥当性を粒子径分布計測との比較検証により確認した。そしてそのモデルを用い、溶媒条件や電解質濃度による凝集粒子径制御が可能であることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義
各種エネルギーデバイスにおいて、高電流化による反応速度向上は、通常物質輸送抵抗の増大を招き、その結果エネルギー損失が大きくなる。特に二次電池の充放電速度向上や、燃料電池の出力向上の場合に、この点が大きな課題である。この問題解決に本研究は貢献できると考えている。流動型のシステムで従来の電池やエネルギーデバイスを実現することにより、省エネルギー化や、電気自動車・燃料電池自動車の普及拡大を進めることができる。それによる地球温暖化抑制や環境汚染の低減も期待できると考えている。

研究成果の概要（英文）：The formation of high-efficiency reaction fields in fuel cells and energy conversion reaction devices is of critical importance. To this end, we aimed to develop a technique that enables the continuous connection of particles along boundary walls during dynamic flow by introducing a slurry system into an electrolyte and reactant flow system. We advanced the proof of concept for particle dispersion control in a flow field under applied potential. By supplying an electrode-particle slurry into a flow cell and measuring resistance under potential application, we identified the potential for particle aggregation and contact formation. Furthermore, we constructed a particle aggregation simulation model and validated its accuracy through comparison with measured particle size distributions. Using this model, we demonstrated that the aggregated particle size can be controlled by solvent conditions and electrolyte concentration.

研究分野：化学工学

キーワード：電池　エネルギー技術　粒子　電位制御　多孔構造　フローシステム　シミュレーション

１．研究開始当初の背景

燃料電池をはじめとするエネルギー変換反応デバイスや，電気化学反応を活用した電解合成装置のほぼ全てにおいて，多孔質電極が用いられている。イオン輸送と固体伝導相の電子移動を両立させ，そして反応界面となる電極表面で良好に反応を行うために，多孔構造が一般的に用いられている。この多孔質電極は外部からの電子移動経路を保持するために，境界壁面から連結する自立構造を有する。したがって固体部の体積割合は 30%～40%程度となる（G. Inoue *et al., J. Power Sources* 327, 610-621 (2016)）。電気化学反応はその反応におけるエネルギー損失の低減が必要であるが，その損失は電極表面での反応抵抗のみならず，物質拡散抵抗や伝導抵抗に依存する。固体高分子形燃料電池の場合，反応抵抗が半分を占め，さらに高電流密度化阻害要因として酸素拡散抵抗が極めて大きい（G. Inoue *et al., Int. J. Hydrogen Energy*, 47(25), 12665 - 12683 (2022)）。一方，電子伝導抵抗はその 1/50 程度であり十分無視でき，その他の電気化学反応においても電子伝導を律速とする報告は例がない。

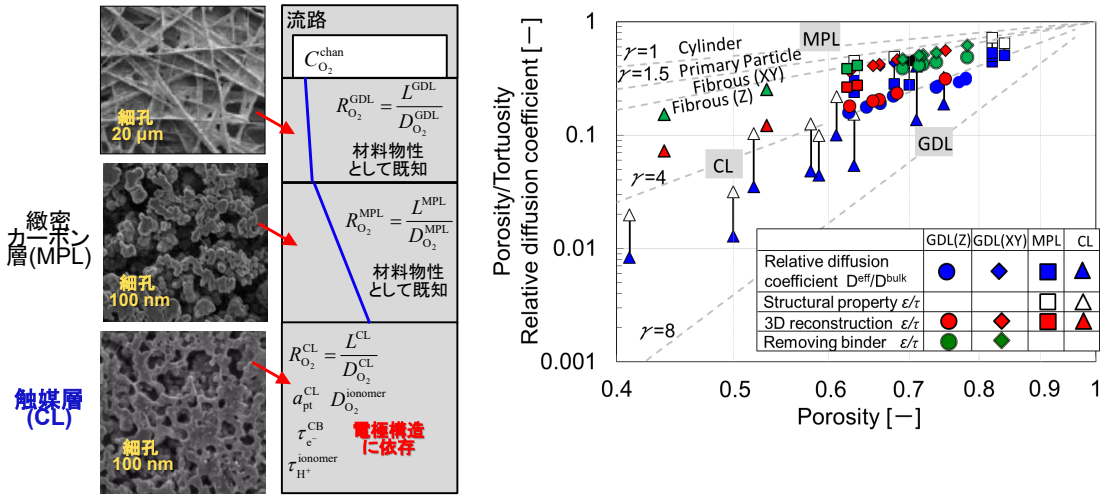


図 1 固体高分子形燃料電池における触媒層構造と物質輸送抵抗評価
G. Inoue *et al., J. Power Sources* 327, 610-621 (2016)
G. Inoue *et al., Int. J. Hydrogen Energy*, 47(25), 12665 - 12683 (2022)

この現状から，「静的な多孔電極」による反応場設計を再考する必要があると考えた。多孔電極は境界面から連結した自立構造である必要があるが，それが反応種やイオンの輸送を阻害し，また反応界面積も制限され，エネルギー損失の要因となっている。つまり「静的な多孔電極」を前提としない反応場の形成を検討する必要がある。そこで電解液や反応種の流通反応系において，固体電極粒子も混合させたスラリー状態で流動させ，その動的な流動過程の中で境界壁からの連続した粒子連結を形成できれば有効ではないかと考えた。概要を図２に示す。瞬間的にも粒子を連結できれば，従来の静的な多孔電極と同様電位場は維持でき，また電極粒子の混合スラリー液として反応器に供給されるので，　良好な混合が期待できる。流体中の粒子集積や制御は応力，粘度の経時変化の傾向としてチクソトロピー性やレオペクシー性として検証されているが，電位操作による技術立証はなされておらず，電気化学と混相流の新たな融合，そして新たな反応工学分野の理論構築につながると考える。本研究では「電位印加流動場における粒子分散制御の技術立証とそれを用いた電気化学反応場の最適化」を目的とする。

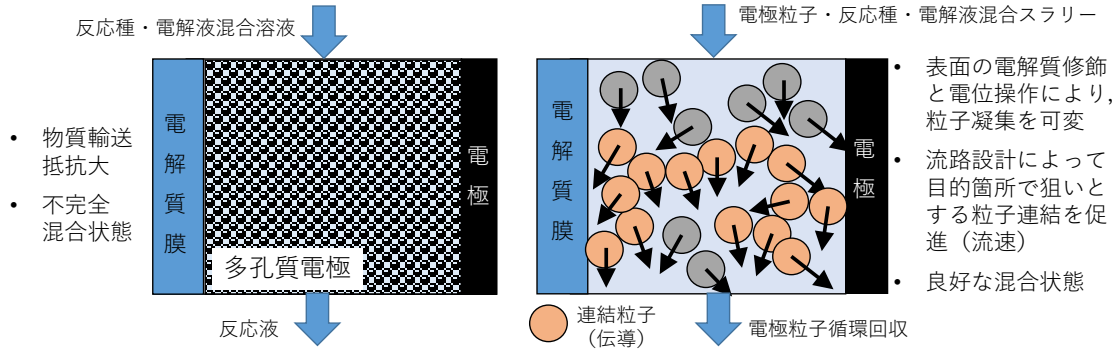


図２　従来の「静的な多孔電極」（左）の課題と「動的な多孔電極」（右）の狙い

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凝集挙動を対象に、以下の研究を行う。

（１）粒子分散インク中の電解質量と粒子凝集の相関評価

カーボンブラック粒子の混合インクの粒径分布に，pH 依存性があることを事前に確認している。吸着電解質の親水基が電気的相互作用として凝集に関わっていると考えているが，その電解質濃度を変えることで粒子凝集を可変できる条件を探索する。

（２）動的粒子連結の計測手法の確立

無反応系にて，動的粒子連結を計測・観察する方法を確立する。電位印加可能な計測セルを作製し，内部抵抗計測を行う。周波数応答解析により粒子連結による抵抗成分を分離し，内部状態を推定する。

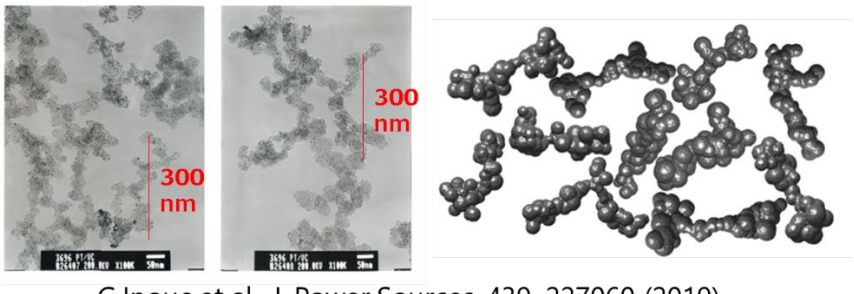
（３）粒子連結を促進させるインク条件の推定モデル開発

インク中の粒子分散挙動に関する物理モデルを構築し、各種溶媒条件や材料条件における粒子分散特性の予測を行う。また本モデルの妥当性を実験計測の粒子径分布から検証する。

３．研究の方法と成果

（１）粒子分散インク中の電解質量と粒子凝集の相関評価

燃料電池の触媒層担体や二次電池の導電助剤として用いられるカーボンブラックを用いて粒子分散インクを調整した。カーボンブラックには二次凝集体（アグリゲート）粒子径約 300 nm の Vulcan XC-72 (Cabot 社)を用いた。なおカーボンブラックは炭化焼結の形成過程で一次粒子同士が焼結したアグリゲート構造を有するため、各種分散方法や解砕方法を用いてもこのアグリゲート径以下に小さくできない。これを固形分比率５％となるように純水と 1-プロパノール混合溶媒に分散させた。その際の混合比を２：８、５：５、８：２と変えて調整した。なお純水のみではカーボンブラックを分散させることは困難であった。その後電解質ポリマー（アイオノマー）として燃料電池で用いられる Nafion 分散液を加えた。その際のアイオノマーとカーボンブラックの重量比率を 0.5、1.0、1.5 と変えて調整した。これらを超音波ホモジナイザーで分散した。なお分散エネルギーにより加熱されるため、冷却しながら分散させて、溶媒の散逸を抑えた。この粒子分散液をレーザー回折式の粒子径分布計測装置で計測した。その結果を図３に示す。水アルコール比を変えた場合に（図３左図）、水が多いほど平均粒子径が小さくなることを確認した。カーボンブラックの二次粒子径が 0.3μm であるので、水アルコール比 8:2 の条件では、単分散に近いことがわかる。このように水アルコール比によって凝集粒子径が異なるのは、アイオノマーの吸着による差異と予想される。水が多いほどアイオノマーとカーボンブラックの疎水性相互作用により、多く吸着し、またそれが界面活性剤の役割を果たし、分散性が向上したと言える。一方アイオノマー量を変えた場合（図３右図）、アイオノマー量の増加により凝集径が増加した。これは過剰なアイオノマーが結着剤として粒子凝集を促進した可能性が考えられる。以上の検証により、電位印加による粒子分散制御に最適なインク状態の探索を行った。



G.Inoue et al., J. Power Sources, 439, 227060 (2019)

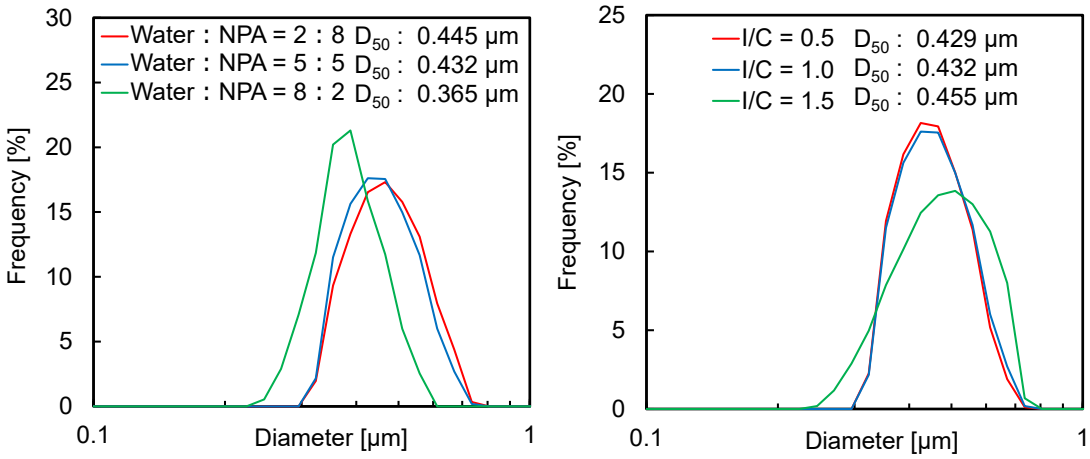


図３　各インク条件における粒子径分布（右：電解質量の影響、左：水アルコール比の影響）

（２）動的粒子連結の計測手法の確立

テクノシグマ製のフローセルを用い１室型の流動場を構築した。ガスケットを複数枚重ねて、分散液を流動させながらインピーダンス計測が可能な最適な流路深さ(電極間距離)を探索した。なお燃料電池における触媒層形成のための固形分濃度では流動抵抗が大きく、十分な流動状態を維持できなかったので、５倍に希釈した条件で流動させた。交流インピーダンス計測は電圧 0.1 V，振幅 0.05 V，周波数 10 kHz から 1 Hz で測定した。測定系を図４に示す。
図５に各インク条件における流動セル流通時の抵抗計測（上：水アルコール比の影響、下：電解質量の影響）を示す。水の増加によって線形抵抗成分（横軸の切片）が減少していくことがわかる。これは図３に示されるように、水の増加によって単分散状態となるため、流通時に微小粒子同士が接点を形成しやすいためと言える。反対にアルコールが多い条件では凝集が進み、粗大粒子が密になりやすいため、うまく接点形成できなかったと言える。またアイオノマーが少ない条件では、うまく抵抗計測ができなかったが、アイオノマーの増加により同じく線形抵抗成分が減少することが確認でき、アイオノマーによる分散性向上による微小粒子同士の接点形成効果であると言える。このように粒子径分布と流動抵抗計測の相関を見出した。

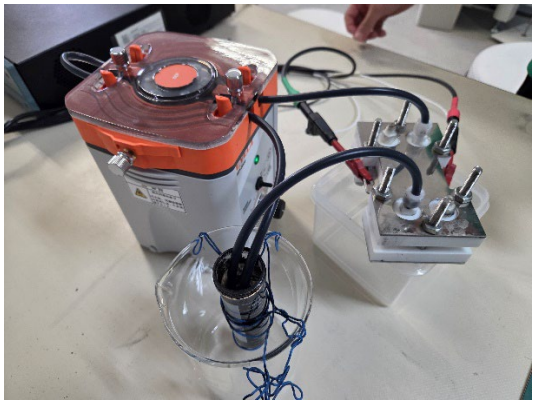


図４　粒子混合インク流動セルによる抵抗計測

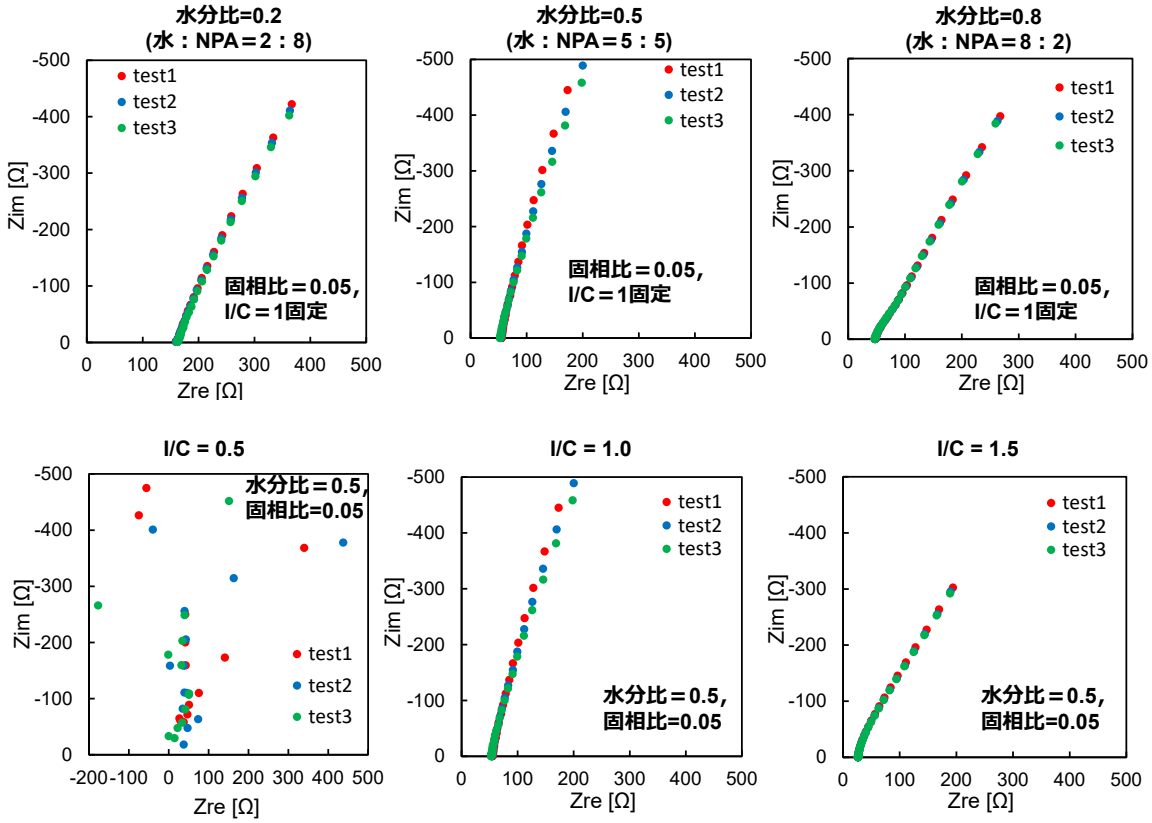


図５　各インク条件における流動セル流通時の抵抗計測
（上：水アルコール比の影響、下：電解質量の影響）

（３）粒子連結を促進させるインク条件の推定モデル開発

水アルコール比やアイオノマー量による粒子凝集挙動の要因をより詳細に明らかにするために、個別要素法を用いた粒子分散液中の凝集シミュレーションを行った。計算手法は当研究室でこれまで構築してきたものである。アイオノマーの吸着量は既報により報告されているハンセン溶解度パラメータを用いた相関モデルを用いることで再現した。図６に(a)計算モデル概要図、(b)粒子凝集計算と実験の比較、(c)粒子凝集に対する水アルコール比の影響、(d)粒子径分布を示す。計算条件は本研究の実験検証で行ってきた条件と同じである。図６(b)より凝集粒子径の計算値が実験値と一致することが確認できる。また図６(c)より、水が多いほど凝集が緩和されている様子が確認できる。また図６(d)より水が多いほど、平均粒子径が元のカーボンブラックのアグリゲート径に近いことが確認でき、以上の結果は本研究の実験結果を裏付けるものである。本研究により、粒子分散液の流通型セルにおいて、良好に接点を形成可能なインク条件を見出し、またその機構を数値シミュレーションによっても明らかにすることができた。

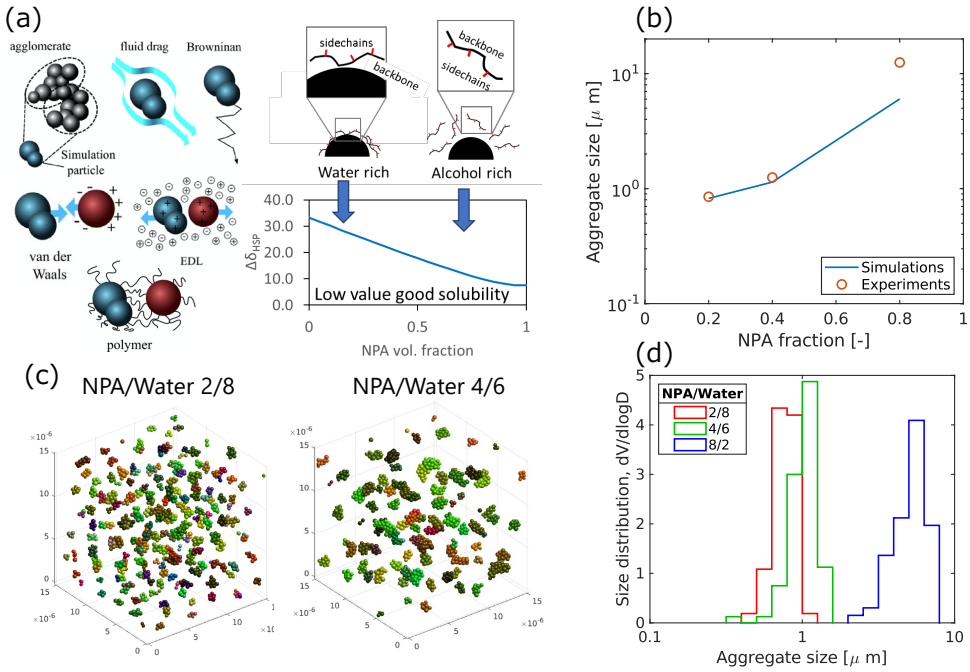


図６　個別要素法を用いた粒子分散液中の凝集シミュレーション
(a) 計算モデル概要図、(b)粒子凝集計算と実験の比較、
(c)粒子凝集に対する水アルコール比の影響、(d)粒子径分布

４．まとめ

混合スラリー中の粒子凝集や解砕は，その粘度や応力と関係づけられるチクソトロピーやレオペクシーとして，各種流動条件とともに整理されているが，あくまでスラリーの安定性制御やその後の塗布工程のためにまとめられたものが多い。新規電気化学反応場の形成を狙いとして、流体力学分野の基礎現象に立脚して、動的な粒子結合を能動的に行う本研究は、単に電気化学反応デバイスの性能向上のみならず、混相流場におけるイオン、電子、反応種の複合輸送、さらにはそれらの相互作用に関わる機構解明の深化として、新たな学理創出に繋がると考えている。電位や粒子分散液条件によって粒子凝集を制御できることを見出した本研究の成果を足掛かりに、動的な粒子輸送の中で良好な電気化学反応場を形成することに挑戦し、そしてその発展によって新たな学理創出に繋ぐことを今後も進めていく必要がある。

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

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