

令和元年5月27日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15H03932

研究課題名(和文) マイクロプリンティングと断面分析の深化による次世代燃料電池電極創製基盤の確立

研究課題名(英文) Development of micro-printing synthesis and cross-sectional analysis for next-generation PEMFC electrode

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) 12,300,000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の多孔質電極について、マイクロプリンティング技術を用いた構造制御とイオンビーム二段階加工による構造解析を提案し、実証のための研究を行った。燃料電池電極創製のためのマイクロプリンティング技術を開発し、マイクロ溝構造を構築することで燃料電池性能が向上することを明らかにした。さらに、多孔質電極内のイオン、反応ガス、電子の輸送経路の把握を目的として、イオンミリング法と集束イオンビーム(FIB)加工法を用いた二段階加工法により、電極内断面分析を実現した。これにより、次世代高性能燃料電池電極の開発において基盤となる構造制御技術と構造解析手法を確立した。

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において、マイクロ溝構造を多孔質電極に構築することで電池性能を向上できることを明らかにした。このことは、マイクロプリンティング技術を駆使した燃料電池多孔質電極の能動的構造制御への道を拓くものである。さらに、マイクロ溝構造とガス流路の空間配置が重要であることを示し、反応生成物の選択的輸送経路の構築につながる学術的な知見を得た。加えて、イオンビーム二段階加工により、多孔質電極内高分子アイオノマーの可視化手法を確立したことは、今後の燃料電池の研究開発における電極構造と電池性能の関係を基礎的に解明するための基盤技術となるものである。

研究成果の概要(英文)：Micro-printing synthesis and cross-sectional analysis for development of next-generation porous electrode in polymer electrolyte fuel cells (PEFCs) was developed. Micro-grooved porous electrodes were fabricated by tuning micro-inkjet printing conditions. It was revealed that porous electrodes with micro-grooves showed better performance in PEFC operation, indicating an enhancement of liquid water transport in the electrode. Two-stage ion-beam processing was developed to perform cross-sectional analysis of ionomer distribution in the porous electrodes. A combination of a broad ion-beam and a focused ion-beam was applied for selective removal of ionomer in the electrodes, resulting in a successful visualization of carbon, ionomer and pore in the PEFC electrodes.

研究分野：熱工学

キーワード：燃料電池 物質輸送 マイクロプリンティング 断面分析 ナノマイクロ構造制御

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

固体高分子形燃料電池は、電解質膜の両側に触媒層、微細孔層、拡散層が積層された構造を有している。電極触媒層への十分な反応ガスの供給と生成水の速やかな排出に加えて、炭素材料による電子輸送、さらに触媒層内では高分子アイオノマー内のプロトン (H^+) 輸送、が同時に高い流速で達成される必要がある。特に、空気（酸素）極においては、反応ガス（酸素）と生成水が対向した輸送であるにもかかわらず、電極構造について十分に設計、作製されてきたとは言い難い。加えて、白金使用量の削減が次世代燃料電池では必須であり、電極触媒層内における反応分布の形成が数値シミュレーションなどで指摘されているが、触媒層内で白金分布ならびに高分子アイオノマー分布を積極的に制御するにも至っていない。従来、触媒層、微細孔層、拡散層は個別に材料構造設計がなされ、積層化（塗工および熱圧着）されて用いられるのが一般的であり、積層化された燃料電池電極の断面分析の困難さにより、特に電極触媒層内の空隙及び高分子アイオノマーの空間分布は十分に解明されていない。そのため、物質輸送学に立脚した多孔質電極の設計指針が十分に確立しておらず、固体高分子形燃料電池の高性能化を実現するためには、新たな電極触媒層の解析技術と作製技術が求められる。

2. 研究の目的

本研究課題では、固体高分子形燃料電池における、反応ガス、生成水、プロトン、電子、の輸送促進を実現するために、3次元構造構築された膜電極複合体をマイクロプリンティング技術により実現することを目的とする。さらに、反応ガス、生成水、プロトン、電子、の輸送経路について基礎的に明らかにするために、電子線照射を用いて多孔質電極内の空隙ならびに高分子アイオノマーの空間分布を抽出する手法を確立し、次世代燃料電池電極創製のための基盤技術として確立する。

3. 研究の方法

(1) マイクロプリンティング技術を用いた電極触媒層の構造制御

電極触媒層の3次元構造構築のために、マイクロプリンティング技術を適用する。最初に、電極触媒層をマイクロプリンティング技術により形成するための条件についての検討を行い、その上で、固体高分子形燃料電池における、反応ガス、生成水、プロトン、電子、の輸送を促進する電極触媒層の3次元構造制御についての検討を行う。

マイクロプリンティング技術については、電極触媒層の構成成分を含有した懸濁液（スラリー）をガラス製ノズルより吐出・乾燥させることで電極触媒層を作製する。電極スラリーは、従来手法であるドクターブレード法と同様に、白金担持カーボン、蒸留水、1-プロパノール、Nafion 溶液から構成する。本研究では、マイクロプリンティングを実現するためにこれらの配合割合と吐出条件などを検討する。

電極触媒層の3次元構造制御については、高電流密度発電時の液体水排出促進を目的として、電極触媒層にマイクロ溝構造を導入し、電池性能に及ぼす効果について検討を行う。

(2) イオンビーム二段階加工による電極触媒層の構造解析

本研究で提案するイオンビーム二段階加工とは、アイオノマーと白金担持カーボンからなる電極触媒層付電解質膜（Catalyst-Coated Membrane, CCM）断面を可視化し、その後、アイオノマーのみを選択的に除去することで空隙とアイオノマー分布の算出を行うものである。CCMの断面作成技術にはイオンミリング法を導入し、加工条件の検討を行う。その上で、電極触媒層内のアイオノマーを選択的に除去することを目的として集束イオンビーム加工（Focused Ion Beam, FIB）を適用し、加工条件の検討を行う。

4. 研究成果

(1) マイクロプリンティング技術を用いた電極触媒層の構造制御

電極触媒層をマイクロプリンティング技術により塗工するための吐出条件の検討を実施した。アイオノマー（高分子樹脂材料、Nafion）とカーボンの質量比（I/C）を1.0として、インク中の固相成分割合（NV値）を4.5%とすることで図1に示すように安定して吐出できることを見出した。

電極触媒層の構造制御については、白金担持量を合わせた3種類のマイクロ溝付触媒層を作製した。それぞれ、塗工間隔 $500\ \mu\text{m}$ （塗り重ね4回）、塗工間隔 $250\ \mu\text{m}$ （塗り重ね2回）、塗工間隔 $125\ \mu\text{m}$ （塗り重ね1回）とした。加えて、比較として従来手法であるドクターブレード（DB）法により作製したマイクロ溝の無い均一な触媒層を作製した。図2に作製した触媒層表面の走査型電子顕微鏡（SEM）観察画像を示す。断面観察により、作製した触媒層厚さを計測したところ、塗工間隔 $500\ \mu\text{m}$ が約 $7.5\ \mu\text{m}$ 、塗工間隔 $250\ \mu\text{m}$ が約 $4\ \mu\text{m}$ 、塗工間隔 $125\ \mu\text{m}$ が約 $2\ \mu\text{m}$ 、DBで作製した触媒層は約 $2\ \mu\text{m}$ で

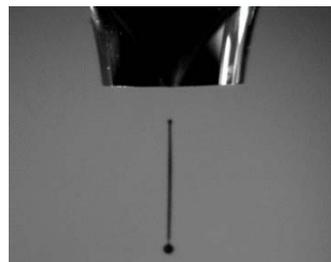


図1 マイクロプリンティングによる電極スラリーの安定吐出

あった。

作製した触媒層に対して熱圧着により、触媒層付電解質膜(CCM)を作製した。生成水が発生するカソード側の触媒層構造の影響のみを抽出するためアノード側は DB法で作製した触媒層を用いた。触媒層の幾何面積は 1cm^2 とし、試験用燃料電池セルを用いて発電実験を行った。アノード側に 0.2 L/min の水素を供給し、カソード側に 0.5 L/min の空気または酸素を供給した。加湿条件は、高加湿条件(80°C , $100\%\text{RH}$)または低加湿条件(80°C , $65\%\text{RH}$)とした。燃料電池セルには抵抗測定器を接続し、高周波数領域におけるオーム抵抗値と電流値から抵抗過電圧を求めた。

高加湿、酸素供給条件における発電性能の比較を図 3(a)に示す。セル電圧は、発電時のセル電圧から抵抗過電圧分を補正して示している。DB法で作製した触媒層が高電流密度域で急激な電圧低下が見られるのに対し、塗工間隔 $250\ \mu\text{m}$, $125\ \mu\text{m}$ で作製したマイクロ溝付触媒層においては、同様の挙動が抑制されていることがわかる。すなわち、マイクロ溝を構築することにより濃度過電圧が低減できていることが示されている。一方で、低加湿、酸素供給条件の試験結果(図 3(b))については、マイクロ溝付触媒層より DB法で作製した触媒層において良好なセル性能を確認された。また、塗工間隔 $500\ \mu\text{m}$ で作製した触媒層については、高加湿、低加湿のいずれの条件においても、性能が劣っていた。このことは、塗工間隔 $500\ \mu\text{m}$ では塗工回数が多く、触媒層厚さが厚くなることに起因すると考えられる。すなわち、酸素とプロトンの輸送距離の増大が性能低下につながったものと考えられる。低加湿条件において DB法で作製した触媒層でセル性能が良いことについては、触媒層アイオノマー内の含水量に起因するものと考えられる。アイオノマーは含水状態について高いプロトン伝導性を示すことから、マイクロ溝付触媒層では触媒層の乾燥が進行したものと考えられる。

電極触媒層に導入したマイクロ溝とガス流路の空間配置の違いによる発電性能について比較を行った(図 4)。マイクロ溝が流路に対して直交する場合について、加湿条件に関わらず、良好な発電性能を示した。従来から燃料電池セルのリブ下において生成水が滞留しやすいことが指摘されている。マイクロ溝を流路に直交に配置した場合には、リブ下で発生した液体水をマイクロ溝を経由して流路下に輸送することが出来る。これによりリブ下のフラッドングを抑制できるものと考えられる。一方で、マイクロ溝を流路に平行に配置した場合にはリブ下の生成水を流路下に輸送できずリブ下でフラッドングが発生していると考えられる。一方で低加湿条件の場合には、流路下の触媒層は乾きやすくアイオノマーの含水状態を保ちにくい。このとき、流路に直交に配置されたマイクロ溝は水蒸気の輸送経路として機能し、直交に配置した場合に比べて、触媒層の乾燥を抑制できたものと考えられる。

以上のことより、3次元構造構築された膜電極複合体をマイクロプリンティング技術により実現できることを示した。その上で、マイクロ溝付電極触媒層を形成し、生成水の排出を促進することで、固体高分子形燃料電池の電池性能が向上できることを明らかにした。

(2)イオンビーム二段階加工による電極触媒層の構造解析

イオンミリング法で CCM 断面形成後、FIB 装置でガリウムイオン照射を行った。イオン照射に伴う触媒層構造の変化を図 4, 触媒層内空隙率の変化を図 5 に示す。空隙率は照射後の断面画像に二値化処理を施すことにより算出した。照射時間が増加するにつれて、アイオノマーが次第に消失し、空隙率が増加するが、照射時間を長くしても空隙率は一定値に漸近する結果を得た。これより、エネルギー照射量を適切に調整することで、触媒層中のアイオノマーのみを選択的に除去できることを明らかにした。

触媒層を三種類(I/C 0.5, 1.0, 2.0)作製し、開発した断面分析手法を適用した。加工前、加

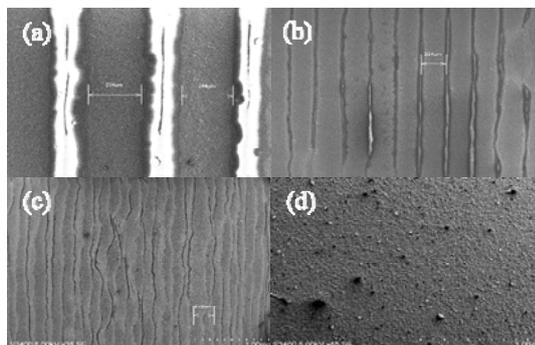


図 2 電極触媒層表面の SEM 像, (a) 塗工間隔 $500\ \mu\text{m}$, (b) 塗工間隔 $250\ \mu\text{m}$, (c) 塗工間隔 $125\ \mu\text{m}$, (d) ドクターブレード (DB) 法。

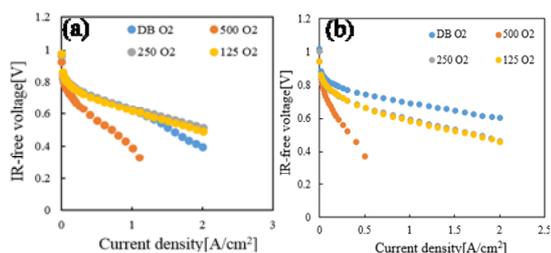


図 3 固体高分子形燃料電池の発電特性, (a) 高加湿条件, (b) 低加湿条件

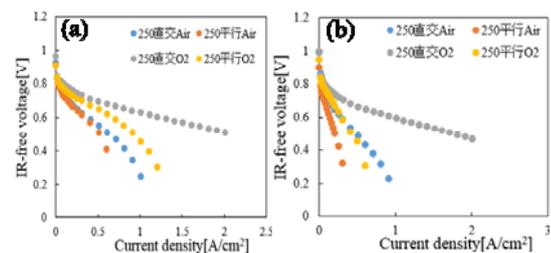


図 4 固体高分子形燃料電池の発電特性に及ぼすマイクロ溝方向の影響, (a) 高加湿条件, (b) 低加湿条件

工後の二値画像より算出した触媒層中のアイオノマー、Pt/C、空隙分布の可視化画像と触媒層厚さ方向の空間分布を図7に示す。可視化画像において、黒色は空隙、白色はカーボン、赤色はアイオノマーである。

触媒層厚さ方向分布を見ると、アイオノマーはI/C1.0では厚さ方向にほぼ均等に分布していることが明らかになった。一方I/C0.5, 2.0では、厚さ方向でアイオノマーに分布が生じていることが明らかになった。I/C0.5では、触媒インク中のアイオノマー濃度は低く、溶媒蒸発の初期の段階では析出されにくく溶媒の動きに従ってアイオノマーは移動していると考えられる。一方、I/C2.0では、アイオノマーはインク中に十分含まれており溶媒の蒸発が進むと、蒸発面近傍では固体成分割合の高い領域が形成され、アイオノマーの凝集体が形成されたと考えられる。触媒層内可視化画像からは、I/C0.5, 1.0では、局所的にみるとアイオノマーがカーボン粒子を均等に被覆していないことが明らかになった。

以上のことより、電子線照射を用いて従来、抽出が困難であった固体高分子形燃料電池の多孔質電極触媒層内の空隙ならびに高分子アイオノマーの空間分布を抽出する断面分析技術を確認することができた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

1. T. Suzuki, T. Koyama, S. Tsushima, Analysis of Ionomer Distribution in Catalyst Layers by Two-Stage Ion-Beam Processing, *ECS Transactions*, Vol.80, No.8, (2017), 419-423.

〔学会発表〕(計13件)

1. S. Tsushima, T. Suzuki, Active and Passive Approaches for Fabricating Engineered Electrodes to Enhance Mass Transport in Polymer Electrolyte Fuel Cells, *Korea-Japan Joint Seminar on Heat Transfer VII* (2018).

2. S. Tsushima, Minimizing Energy Losses in Fuel Cells and Batteries by Improving Transport Processes, *China-Japan Heat Transfer Symposium* (2018). (招待講演)

3. 鈴木崇弘, 津島将司, 電極スラリー乾燥過程の評価と多孔質構造形成, 平成29年度一般社団法人先端膜工学研究推進機構春季講演会・膜工学サロン, (2018). (招待講演)

4. S. Tsushima, M. Ikawa, T. Koyama, T. Suzuki, Fabrication of Micro-Grooved Catalyst Layers in Polymer Electrolyte Fuel Cells by Inkjet Printing, *The Ninth JSME-KSME Thermal and Fluids Engineering Conference*, (2017), TFEC9-1678.

5. 鈴木崇弘, 小山貴正, 津島将司, イオンビーム二段階加工法を用いたPEFC触媒層内アイオノマー分布解析, 第54回伝熱シンポジウム, (2017), B213

6. 鈴木崇弘, 津島将司, 固体高分子形燃料電池の電極構造制御による高性能化, 経済産業省近畿経済産業局 水素・燃料電池革新技術セミナー～大阪大学ナノテク拠点と施設活用企業の事例紹介～, (2017)

7. T. Suzuki, H. Tanaka, M. Hayase, S. Tsushima, S. Hirai, Investigation of Porous Structure Formation

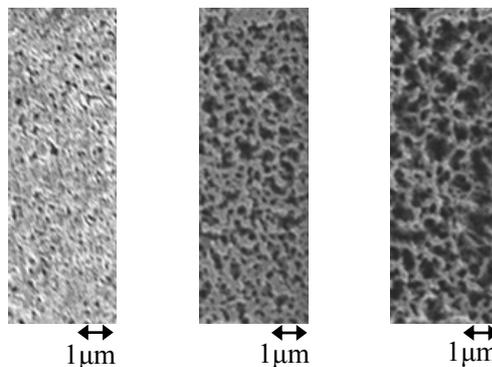


図5 イオン照射に伴う触媒層構造の変化

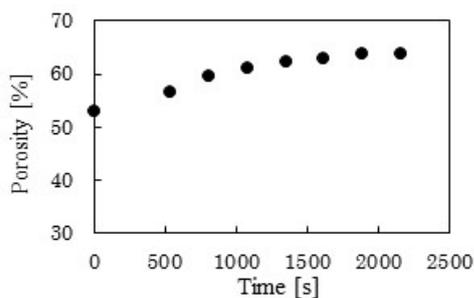


図6 イオン照射に伴う触媒層空隙率の変化

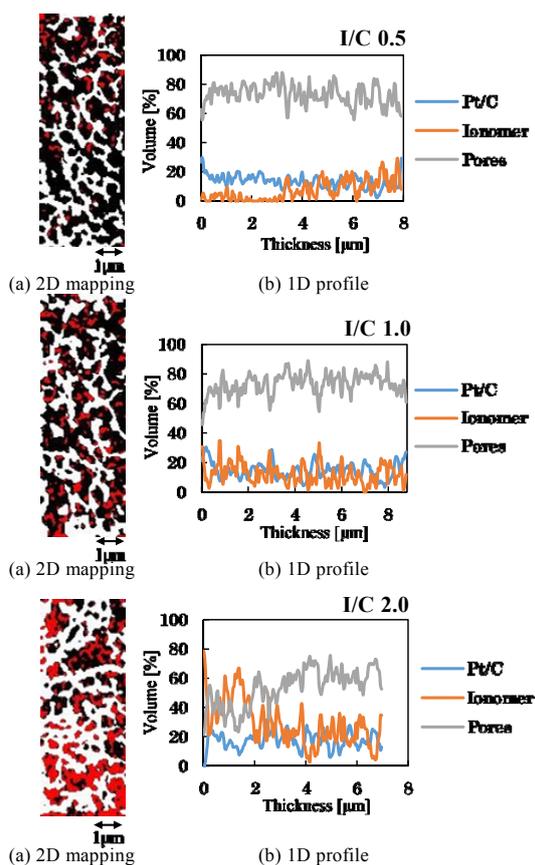


図7 イオンビーム二段階加工による白金担持カーボン、アイオノマー、空隙の算出

of Catalyst Layers for Proton Exchange Membrane Fuel Cells and Its Effect on the Performance, *8th International Conference on Porous Media & Annual Meeting*, (2016), 1255.

8. 小山貴正, 鈴木崇弘, 津島将司, イオンビーム二段階加工による PEFC 触媒層内アイオノマー分布解析, 熱工学コンファレンス 2016 講演論文集, (2016), B122.
9. S. Tsushima, T. Suzuki, Understanding, Designing and Fabricating Fuel Cells and Batteries: Coupled Processes of Transport Phenomena and Electrochemical Reaction, *The Fourth International Forum on Heat Transfer* (2016), IFHT2016-KN02. (Keynote Speaker)
10. 鈴木崇弘, スラリー乾燥による燃料電池電極作製プロセスの評価と多孔質構造形成, 化学工学会関西支部 環境&資源エネルギー研究会, (2016).
11. 鈴木崇弘, 固体高分子形燃料電池電極の構造形成と性能に関わる物質輸送現象, 日本伝熱学会関西支部第 22 期第 3 回公演討論会, (2016).
12. T. Suzuki, T. Miyauchi, M. Hayase, S. Tsushima, Composition and Evaluation of Single-Layer Electrode PEMFCs for Mass Transfer Analysis, *The First Pacific-Rim Thermal Engineering Conference*, (2016), PRTEC-14796.
13. 鈴木崇弘, 宮内俊光, 早瀬仁則, 津島将司, 単一電極 PEFC の物質輸送評価セル開発, 熱工学コンファレンス 2015 講演論文集, (2015), D215.

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：鈴木 崇弘

ローマ字氏名：(TAKAHIRO SUZUKI)

所属研究機関名：大阪大学

部局名：大学院工学研究科

職名：助教

研究者番号 (8 桁)：90711630

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。