

令和 3 年 5 月 24 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2020

課題番号：18K13702

研究課題名（和文）スラリー乾燥過程その場計測と物質輸送解析に基づく電極構造の推定手法確立

研究課題名（英文）Development of in-situ measurements and mass transfer analysis of electrode slurries during drying

研究代表者

鈴木 崇弘（Suzuki, Takahiro）

大阪大学・工学研究科・助教

研究者番号：90711630

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）：スラリー乾燥過程のその場計測と物質輸送シミュレーションから形成される多孔質電極構造を推定するための手法確立を進めた。マイクロ電極とレーザーを用いた粒子凝集と液面変位の同時その場計測結果から、スラリー乾燥過程における厚さ方向の材料分布形成が示唆され、同条件を模擬した物質輸送シミュレーションにおいても定性的に一致した材料分布形成の傾向が示された。更に、材料そのものの評価にとどまらず実材料系におけるスラリー場の輸送にかかわる特徴量を実験的に求める手法の確立を進め、材料輸送を伴う構造形成に影響を及ぼす因子を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、従来ブラックボックスとして扱われてきた電極スラリーの乾燥過程における材料輸送挙動を実験と数値解析から評価することで、形成される電極の多孔質構造を推定するための技術開発を進めた。開発した方法論に基づき多孔質電極の形成プロセスの解析を進めることで、形成過程の材料輸送現象と形成される多孔質構造の関係を解明し、高性能な多孔質電極の作製条件について科学的知見に基づいて設定して形成することが可能になると期待される。

研究成果の概要（英文）：In-situ measurement techniques have been developed and investigated mass transfer of materials in an electrode slurry during drying by a combination with a numerical simulation. The in-situ measurements using both a microelectrode chip and a laser measurement to find particle agglomeration and surface displacement during drying of the electrode slurry found the formation of material distribution in thickness direction during the process. Also, the numerical simulation showed the formation of material distribution which contained a high concentration of the material on the drying surface induced by solvent evaporation and a high concentration of the material on a substrate at the same time. This material distribution was strongly affected by the effective density of the material.

研究分野：熱工学

キーワード：固体高分子形燃料電池 電極スラリー 乾燥過程 物質輸送 その場計測 多孔質

1. 研究開始当初の背景

固体高分子形燃料電池 (PEFC) をはじめとする各種の電気化学デバイスに用いられる多孔質電極は、電気化学反応が進行する場であると共に、内部で反応・生成物質の輸送を担う輸送場でもあり、デバイスの性能を左右する極めて重要な部材である。特に、PEFC の電極においては、水素イオン (プロトン)、電子、反応ガス (酸素) 及び生成水の輸送促進が、システム全体の性能向上に寄与する課題である。この電極は材料である触媒担持カーボンと高分子電解質 (アイオノマー) を溶媒中に分散させた懸濁液 (スラリー) を塗布、乾燥させることにより形成される (図 1 左)。形成された電極内において、カーボン、高分子電解質、細孔がそれぞれ電子、プロトン及び酸素の輸送パスとなり、すべての反応物質が触媒へと輸送されることによって電気化学反応が進行し、細孔を介して生成水が排出される (図 1 右)。このため、電極空間に材料を適切に配置することが、反応・生成物質の輸送促進に向けて重要となる。

しかし、電極の作製については、いまだに十分な科学的取り組みがなされておらず、経験に依存した試行錯誤により開発が進められている。これは用いられる材料がナノ・マイクロスケールの構造を有し、スラリーの状態では高粘度・不透明であるため、定量的な評価手法が非常に限定されており、内部状態の理解が不足していることが大きな要因である。電極スラリーの乾燥過程においては、溶媒の蒸発により膜厚が塗布時から電極が形成されるまでに 10 分の 1 程度になる大きな体積変化を伴う中で粒子と高分子の輸送によって構造が決定されるが、このような輸送現象としての認識も非常に希薄であり、現状では最適な電極構造形成のための方法論が欠けていることが課題である。

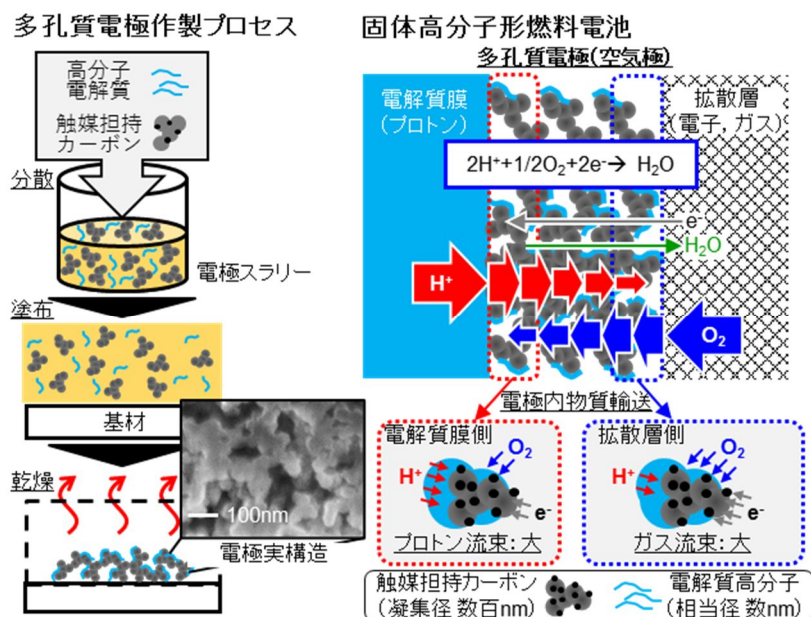


図 1. 固体高分子形燃料電池電極の作製プロセス、構造および物質輸送現象。

2. 研究の目的

上記の背景を踏まえ、本研究では、スラリーから電極が形成されるまでの材料挙動を広義の輸送現象としてとらえる。プロセスの条件を決定し、内部の状態が分かれば、輸送挙動が決まり、構造が決定されるはずである。そこで、固体高分子形燃料電池の電極作製に用いる材料分散液 (電極スラリー) の乾燥過程における輸送現象と電極構造を決定する因子を明らかにするための研究を行った。本研究では、独自のその場計測手法で電極スラリー乾燥過程の溶媒蒸発と粒子移動をモニタリングし、輸送現象に基づく構造形成過程をモデル化することで、形成される電極の構造を推定する手法を開発することを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、電極スラリーの乾燥過程において、溶媒の蒸発挙動と粒子の凝集・堆積挙動の同時その場計測手法を開発した (図 2)。独自に作製したマイクロ電極チップを用いた電極スラリー乾燥過程の抵抗計測手法により電気抵抗の変化から粒子凝集挙動を捉えた。導電薄膜作製用スパッタ装置を導入し、電極端子の形状及び端子間距離の検討を行うことで、詳細な乾燥中の電気抵抗値の変化を計測した。また、レーザー変位計測により液面高さの時系列変化を把握し、乾燥速度を求めた。電気抵抗の変化と液面変位を同時に計測することで、電極スラリー厚さ方向の粒子濃度分布形成の推定を行った。

実験結果に基づき粒子輸送挙動をモデル化し、数値解析により高分子電解質の多孔質内分布形成を評価した。移流拡散方程式に基づきスラリー乾燥過程の粒子分布形成挙動をモデル化した。実験結果との比較から妥当性の検証を行った。

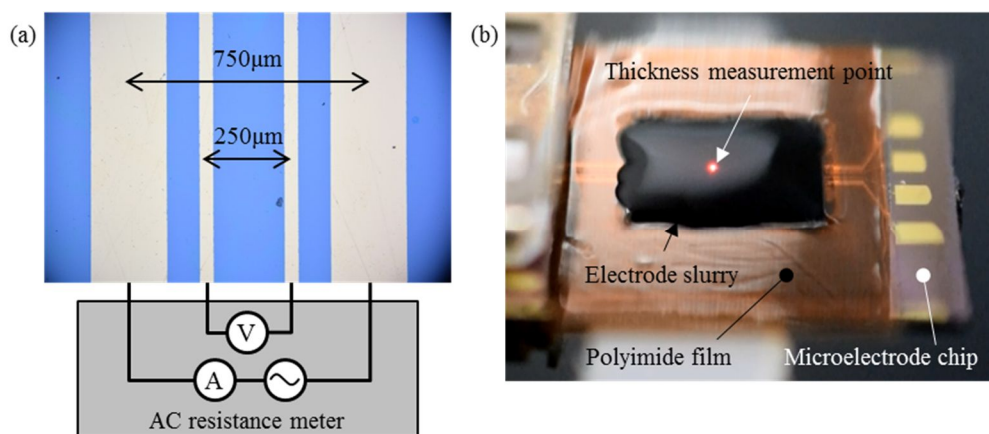


図 2. 電極スラリー乾燥過程のその場計測。

4. 研究成果

本研究で開発した電極スラリー乾燥過程のその場同時計測を実施した結果を図 3 に示す。ここでは、電極スラリーの材料に白金担持カーボン (Pt/CB) とそれにカーボンナノチューブを添加した条件 (Pt/CB+CNT) および比較材料としての白金非担持カーボン (CB) をそれぞれ用いて計測を行った。アイオノマー対カーボン比は全ての条件で 1.0 とし、約 25°C、相対湿度 80% で乾燥させた。乾燥過程の中盤 (400 から 800 秒辺り) における乾燥速度を液面変位計測に基づき求めた結果、全ての条件において乾燥初期に比べて乾燥速度が低下しており、更に、Pt/CB を用いた条件と比較して CB 条件において乾燥速度が著しく低下していることが示された。一方、同状態における粒子凝集状態を抵抗計測に基づき評価した結果、CB 条件に比べて Pt/CB を用いた条件において凝集 (沈降) が進行していることが示された。以上の結果より、電極スラリー乾燥過程において粒子が乾燥表面側に集積する一方、一部の粒子は沈降により堆積層を形成すること、そしてこれらの挙動に粒子の実効密度が影響することが示唆された。

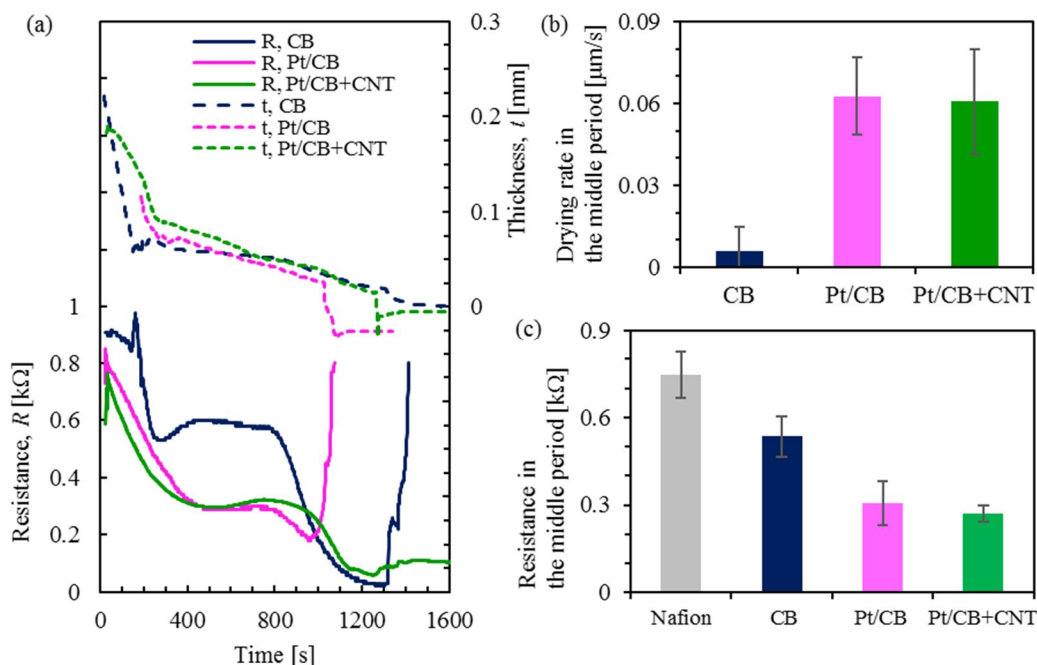


図 3. 電極スラリー乾燥過程のその場同時計測結果。

実験結果との比較検討のため、移流拡散方程式に基づく粒子移動の数値解析を行った結果を図 4 に示す。粒子径などの諸特性は電極スラリーの特性評価計測に基づき得られた実測値を用いた。また、粒子間の相互干渉をモデル化し、乾燥挙動については移動境界として扱った。CB 条件と Pt/CB 条件を粒子の実効密度の違いとしてモデルに反映させ、計算を行った。いずれの条件においても、実験と同様に乾燥表面において粒子濃度が著しく上昇する結果が示された。ま

た、底面側における粒子濃度を比較した結果、Pt/C 条件において CB 条件よりも粒子濃度が上昇しており、実験で示唆された結果を裏付ける結果となった。乾燥速度の解析を行った結果、CB 条件において Pt/C 条件よりも乾燥速度が低下する結果が実験及び数値解析の両方で示された。なお、CB 条件における乾燥速度は、実験結果が数値解析に比べて著しく小さくなっているが、これは CB 条件における乾燥表面における粒子濃度上昇が顕著なため、表層に多孔質層が形成され内部の二相流輸送が乾燥の律速になっていることを示唆しているものと考えられる。数値解析においてはこの現象が未考慮であるため、今後の検討課題である。

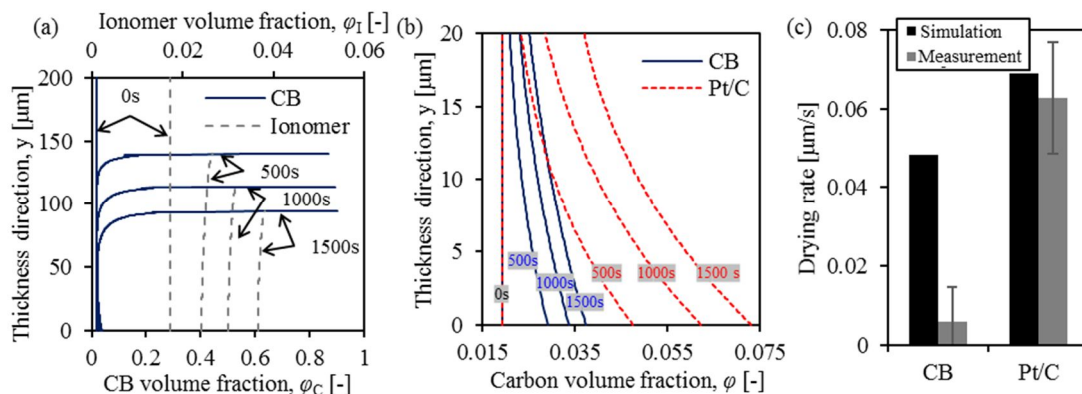


図 4．電極スラリー乾燥過程における粒子輸送現象の数値解析。

粒子挙動の更なる検討のため、X 線ラジオグラフィによる電極スラリー乾燥過程の可視化を行った。十分な透過 X 線量を得るため、計測対象となるスラリーの光路長が 200 μm となるように、計測容器を独自に作製した。図 5 に乾燥途中における可視化結果と X 線吸収コントラストから換算した厚さ方向の粒子濃度分布を示す。初期状態において厚さ方向に一様であった粒子濃度が、乾燥過程において分布を形成し、乾燥表面側の粒子濃度が上昇するという、これまでに実験と数値解析から示されてきた結果を裏付ける結果が示された。また、本技術を用いることで、電極スラリー内の凝集粒子を直接可視化し、凝集粒子の実効密度や沈降過程が評価可能となることが示唆され、今後更なる検討を行っていく。

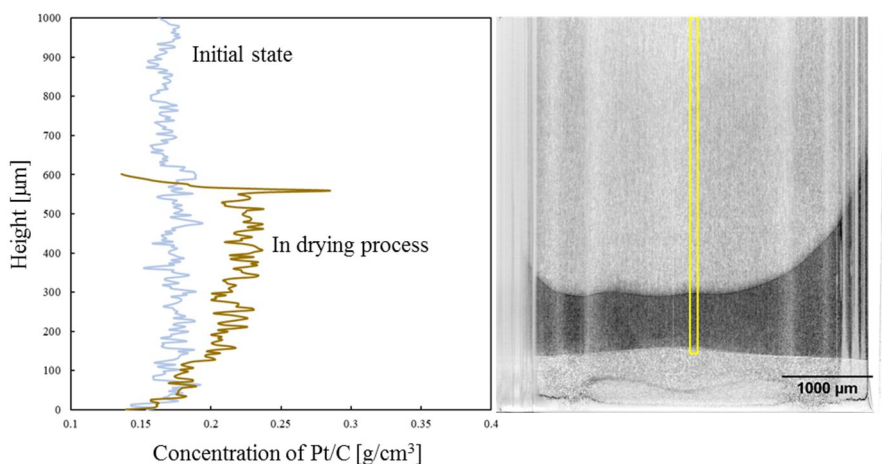


図 5．電極スラリー乾燥過程の X 線ラジオグラフィ。

本研究で開発した電気抵抗計測技術の更なる展開として、電極スラリーのインピーダンス計測についての基礎的検討を行った。ここでは比較検討のため、CB と Pt/CB を用いたスラリーについてそれぞれ分散条件として、超音波処理を施したものと施していないものを用意して計測を行った。周波数範囲は 4Hz から 8MHz までとし、密閉容器系における非乾燥条件での計測とした。得られたインピーダンス計測結果から誘電緩和解析を実施した結果を図 6 に示す。各条件において、特に高周波数側での誘電率の変化に違いがみられる。これは、内部の材料やその凝集状態について、単なる抵抗としてではなく、誘電率の変化として評価できることを示唆する結果である。抵抗計測をインピーダンス計測へと拡張することにより、電極スラリーの状態を評価する上での情報を大幅に増やすことが可能となり、また誘電挙動の評価を組み込むことが出来れば導電率の低い材料系においても適用可能となるため、応用展開可能な計測対象を拡張することが出来ると期待される。本技術については、今後更なる検討を進めていく。

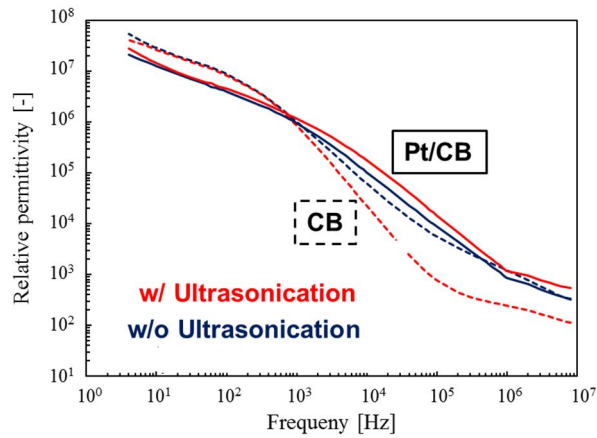


図 6 . 電極スラリーのインピーダンス計測に基づく誘電緩和解析 .

本研究では、従来ブラックボックスとして扱われてきた電極スラリーの乾燥過程における材料輸送挙動を実験と数値解析から評価することで、形成される電極の多孔質構造を推定するための技術開発を進めた。電極スラリーのような多分散系スラリーの評価に対しては、従来光学的な計測が中心であったが、高濃度スラリーへの対応などに課題があった。それに対して、本研究では、電極スラリー内粒子の導電性に着目し、電気的計測を用いることで、高濃度なスラリーの乾燥による非定常状態を十分な時間分解能で評価可能なことを示した。また、本技術をインピーダンス計測へと拡張することで、電極スラリーの状態について、更なる情報を取得できる可能性を示した。

電極スラリーの乾燥過程においては、厚さ方向に対して粒子の分布は一樣ではなく、分布の形成は材料種や乾燥条件の影響を受けることが明らかになった。このような材料分布の形成は、分散系における乾燥速度と粒子の移流・拡散のバランスから理論的に示唆されるものであるが、電極スラリーの実材料系においては、スラリー内の粒子状態（実効密度、凝集径）や粒子間相互干渉の影響など不明な点が多く、十分に理解されていなかった。本研究では、特に、乾燥の過程で乾燥表面側に粒子集積が進行することが、その場計測、数値解析及び X 線ラジオグラフィーから示された。形成された多孔質電極の構造解析との比較から、このような乾燥過程における材料分布の形成が最終的な多孔質の構造に影響を及ぼすことが示唆される結果が得られている（図 7）。ここでは、電極の微小な割れ（マイクロクラック）に違いが見られており、このようなマイクロクラックの形成の差異が多孔質の空隙率など更に微視的な構造因子にも影響を及ぼすことが示唆されている。



図 7 . 形成された多孔質構造におけるマイクロクラック .

今後は、種々の材料や分散・乾燥のプロセス条件を設定し、本解析技術を応用展開し、電極スラリー内の材料輸送挙動と構造形成の関係解明に資する研究を進めていくことで、経験的な電極形成技術を、現象理解に基づく積極的な構造制御が可能な技術へと転換していくことが期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Takahiro Suzuki, Tatsuaki Nagai, Shohji Tsushima	4. 巻 16
2. 論文標題 Simultaneous in situ measurements and numerical analysis of mass transfer in polymer electrolyte fuel cell electrode slurries during drying	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Thermal Science and Technology	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1299/jtst.2021jtst0012	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 -
1. 著者名 Takahiro Suzuki, Yasuhiro Nakata, Fumiaki Tsutsui, Shohji Tsushima	4. 巻 167
2. 論文標題 Investigation of Gas Transport Properties of PEMFC Catalyst Layers Using a Microfluidic Device	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of The Electrochemical Society	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1149/1945-7111/abaf28	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 -
1. 著者名 Fumiaki Tsutsui, Takahiro Suzuki, Shohji Tsushima	4. 巻 98
2. 論文標題 Measurement and Analysis of Gas Transport Properties in Catalyst Layers of Polymer Electrolyte Fuel Cells with Different Ionomer to Carbon Ratio	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ECS Transactions	6. 最初と最後の頁 49-54
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1149/09809.0049ecst	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 津島将司, 鈴木崇弘	4. 巻 59
2. 論文標題 電池デバイスにおける究極の電極構造を目指して：固体高分子形燃料電池とレドックスフロー電池への取り組み	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 伝熱	6. 最初と最後の頁 33-39
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 鈴木崇弘, 土井瑞樹, 清水祐樹, 蓼沼知秀, 津島将司	4. 巻 86
2. 論文標題 フィルム積層型マイクロ流体デバイスを用いた固体高分子形燃料電池電極スラリーの凝集・沈降評価	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 日本機械学会論文集	6. 最初と最後の頁 19-00364
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1299/transjsme.19-00364	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16件(うち招待講演 2件/うち国際学会 6件)

1. 発表者名 Takahiro Suzuki, Sakiko Kitamura, Shohji Tsushima
2. 発表標題 Rheological and impedance measurements and analysis of catalyst ink prepared by different mixing processes
3. 学会等名 PRiME2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Fumiaki Tsutsui, Takahiro Suzuki, Shohji Tsushima
2. 発表標題 Measurement and analysis of gas transport properties in catalyst layers of polymer electrolyte fuel cell with different ionomer to carbon ratio
3. 学会等名 PRiME2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 筒井史朗, 鈴木崇弘, 津島将司
2. 発表標題 アイオノマー対カーボン比の異なる固体高分子形燃料電池触媒層のガス輸送計測と解析
3. 学会等名 日本機械学会2020年度年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 宮澤直之, 鈴木崇弘, 津島将司
2. 発表標題 PEFC電極スラリー乾燥過程の軟X線顕微観察
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 筒井史朗, 鈴木崇弘, 津島将司
2. 発表標題 並行マイクロ流路間酸素透過測定と多孔質構造評価によるPEFC触媒層内ガス輸送解析
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 鈴木崇弘, 永井辰昌, 津島将司
2. 発表標題 異なる炭素材料を含むPEFC触媒インクの乾燥過程における多孔質構造形成挙動解析
3. 学会等名 第56回日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鈴木崇弘, 清水祐樹, 土井瑞樹, 津島将司
2. 発表標題 フィルム積層型マイクロ流体デバイスを用いたPEFC電極スラリーの凝集・沈降評価
3. 学会等名 第24回動力・エネルギー技術シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鈴木崇弘
2. 発表標題 燃料電池電極スラリー乾燥過程の計測と解析
3. 学会等名 混相流学会若手研究者夏季セミナー2019 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Sakiko Kitamura, Takahiro Suzuki, Shohji Tsushima
2. 発表標題 A study on rheological and dielectric properties of carbon/ionomer dispersions prepared by different mixing processes
3. 学会等名 The Fifth International Symposium on Innovative Materials and Processes in Energy Systems (IMPRES2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takahiro Suzuki, Tatsuaki Nagai, Shohji Tsushima
2. 発表標題 In-Situ Measurements and Analysis of Mass Transfer in Polymer Electrolyte Fuel Cell Electrode Slurries during Drying Process
3. 学会等名 The 2nd Pacific Rim Thermal Engineering Conference (PRTEC2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鈴木崇弘
2. 発表標題 微細加工技術を応用した燃料電池のシステムと材料に関する研究
3. 学会等名 微細加工とその応用研究シンポ (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 永井辰昌, 鈴木崇弘, 津島将司
2. 発表標題 電気抵抗と液面変位の計測によるPEFC触媒インク乾燥挙動解析
3. 学会等名 第55回日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takahiro Suzuki, Shohji Tsushima
2. 発表標題 Particle transfer and structure formation in catalyst ink during drying process
3. 学会等名 16th International Heat Transfer Conference (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takahiro Suzuki, Shinya Okada, Shohji Tsushima
2. 発表標題 Characterization of Catalyst Inks by Rheology and Microscopic Particle Properties
3. 学会等名 234th ECS Meeting (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 入川祥伍, 鈴木崇弘, 津島将司
2. 発表標題 パルスインジェクションと乾燥雰囲気制御によるPEFC触媒層内アイオノマー分布形成
3. 学会等名 熱工学コンファレンス2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 永井辰昌, 鈴木崇弘, 津島将司
2. 発表標題 電気抵抗と液面変位の計測によるナノ粒子混合電解液の乾燥過程内部状態モニタリング
3. 学会等名 熱工学コンファレンス2018
4. 発表年 2018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
---------	---------