

令和 3 年 6 月 14 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15631

研究課題名（和文）X線散乱法による固体高分子形燃料電池用スラリー液/電極触媒層の解析

研究課題名（英文）Analysis of Slurry/Catalyst Layer for Polymer Electrolyte Fuel Cell by X-ray Scattering

研究代表者

古賀 舞都（Koga, Maito）

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・研究員

研究者番号：80733477

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）：燃料電池やリチウムイオン電池の電極作製に利用されるようなスラリー液や多孔質体構造について、X線散乱から得られる凝集体フラクタル構造情報をどのように活用できるか検討した。カーボンブラックまたはシリカナノ粒子を用いた分散液においては、ポリマー添加量に関連したフラクタル次元の変化を見出せなかったが、固体膜においては微小変化を確認できた。また、当初の予定外で行った実験において、スピんキャストによりシリカナノ粒子が精緻に並んだ膜を作製することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

スラリー塗工による電極層形成は、固体高分子形燃料電池やリチウムイオン電池で共通の技術である。高分子やカーボンブラック粒子等の固体成分を含むスラリー液を塗工・乾燥し、粒子同士がバインダー高分子により結着された多孔質な電極層が形成される。スラリー液と電極層の相関が明らかになれば、電極開発や材料設計等に有用である。可視光を透過できないカーボンブラック等を含む材料では計測方法に制限があるが、本研究で利用したX線散乱法は黒色であっても計測が可能である。今後、表面状態や多孔性の評価が可能になれば材料設計指針を得るために有用な手法となると期待できる。

研究成果の概要（英文）：We investigated how the fractal dimension of aggregate structure obtained from x-ray scattering can be utilized for slurry and porous structures, such as those used in the fabrication of electrodes for polymer electrolyte fuel cells and lithium-ion batteries. We could not find any change in fractal dimension related to the amount of polymer added in the dispersions with carbon black or silica nanoparticles, but we could confirm small changes in the solid films. In addition, although it was not expected, in the preparation of thin films of silica nanoparticles, we were able to fabricate films with precisely aligned silica nanoparticles by spin casting.

研究分野：高分子物理

キーワード：X線散乱 微粒子 カーボンブラック 高分子

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

スラリー塗工による電極層形成は、固体高分子形燃料電池やリチウムイオン電池で共通の技術である。高分子やカーボンブラック粒子等の固体成分を含むスラリー液を塗工・乾燥し、粒子同士がバインダー高分子により結着された多孔質な電極層が形成される。スラリー液と電極層の相関が明らかになれば、電極開発に大きく貢献できるが、可視光を透過できないカーボンブラック等により計測方法が制限されている。

クライオ電子顕微鏡法やエッチング技術の発達により、スラリー液や電極層の構造解析には電子顕微鏡の利用が主流を占めている。詳細な構造解析(粒径分布、空隙率、粒子/高分子分布状態)が報告されているが、局所領域での観察、エッチング等の前処理による試料損傷、二値化処理による観察画像解析の不確かさ、という点からスラリー液や電極層中の三次元凝集構造が適切に評価されているのか疑問が残る。

X線小角散乱法は、電子顕微鏡と並ぶ強力な構造解析ツールである。試料の前処理なく測定可能であり、平均的な構造情報を得られるという利点がある。電子顕微鏡観察の定性的な結果を定量的に補強するためにも利用される。最近では、固体高分子形燃料電池用スラリー液/電極層について、広角・小角・極小角領域のX線散乱測定を組み合わせ利用し、触媒粒子サイズや凝集体フラクタル構造を評価した報告がある。しかしながら、X線散乱測定から得られる平均構造情報と電子顕微鏡による微細構造解析とが互いに補完し合うまでに至っておらず、全体像が明らかになっていない。X線散乱法から評価可能な凝集体フラクタル構造と相関する構造特性を明らかにし、その活用方法を理解することが重要である。

2. 研究の目的

本研究では、スラリー液と電極層の相関を明らかにするために、X線散乱法から得られる凝集体フラクタル構造情報をどのように活用できるか調べることを目的とする。X線散乱法から解析できるフラクタル次元は、ある体積中に物質が詰まっている程度を表す「質量フラクタル次元」と、物質の表面粗さを示す「表面フラクタル次元」である。質量/表面フラクタル次元と、電子顕微鏡観察やその他の手法から計測した、多孔構造の空隙率、粒子表面への高分子被覆率や吸着層厚み、といった構造特性との関連性について検討する。これまで、表面フラクタル次元に対する粒子表面の高分子束縛層の影響を指摘する報告はあるものの、フラクタル次元を他の構造パラメータと関連付ける検討はなく、他の構造物性とフラクタル次元の関連付けに着目した。スラリー液と電極層を相関付ける測定方法としてX線散乱法が確立されれば、スラリー塗工による工業的な電池用電極開発への貢献につながるものと考えられる。X線散乱法単独では、不均一構造の全体像把握は非常に困難であるため、構造評価因子が増えれば解析方法の提案にもつながると期待できる。粒子分散系の評価技術の発展にも貢献するものと考えている。固体高分子形燃料電池用スラリー液/電極層の相関の有無を調査し、X線散乱法により評価可能なフラクタル次元の具体的な活用法をモデル系スラリー液/電極層の解析から探索する。

3. 研究の方法

分散粒子にはモデル粒子としてカーボンブラック粒子およびシリカナノ粒子を利用した。カーボンブラック粒子としてはヨウ素吸着量から評価された基本粒子径が異なる粒子を利用した。シリカナノ粒子としては、粒径50nmおよび100nmの粒子を液相法により作製して用いた。こ

れら微粒子の分散溶媒には水およびエタノールの混合溶媒を使用した。分散剤には固体高分子形燃料電池にも利用されている Nafion を添加量を調節して用いた。超音波処理により微粒子分散液を作製し、溶媒を蒸発、乾燥させて固体膜を作製した。シリカナノ粒子分散液においては基板上にスピんキャストすることによっても薄膜を作製した。小角 X 線散乱(SAXS)測定により分散液および固体膜の評価を行った。基板上に作製したシリカナノ粒子を含む薄膜については、斜入射小角 X 線散乱(GISAXS)測定および SEM 観察により評価した。

4. 研究成果

(1) カーボンブラック/ポリマーの分散液およびその固体膜

カーボンブラック分散液の調製条件の検討から行った。Nafion 添加量が少ないときには、カーボンブラック粒子の分散状態を維持できずにすぐに沈殿した。また、分散溶媒中の水の比率が多いときには、乾燥中に相分離が起こり均一な膜を作製することができなかった。それらの分散液および固体膜について SAXS 測定を実施したが、散乱強度プロファイル中に明確な変化は確認できなかった。適切な溶媒比率の分散媒と Nafion 添加量に調節することによって、カーボンブラック粒子の分散状態を長時間保持する分散液を作製でき、また乾燥途中に相分離することなく固体膜を作製することができた。

SAXS 測定の結果、分散液においては Nafion 添加量によるフラクタル次元の変化は確認できなかったが、強度プロファイル上のピーク強度の違いが計測できた。今後、分散性の評価に適用できる可能性を見出せたと考えている。固体膜の凝集体表面フラクタル次元については、ポリマー添加量に応じて 0.01 ~ 0.03 程度のわずかな変化のみが確認できた。カーボンブラック粒子では粒子サイズが非常に不均一であることが評価を難しくしていると考え、粒径の均一なシリカナノ粒子を用いての評価も行うこととした。

(2) シリカナノ粒子/ポリマーの分散液、固体膜、薄膜

液相法により粒径 50 nm および 100 nm の均一なシリカナノ粒子を作製することができた。シリカナノ粒子の散乱強度プロファイルにおいて、粒径の均一性を示すような複数のフリンジが現れた。このシリカナノ粒子を用いて分散液を調製した。シリカ粒子は表面官能基の存在のため水/エタノール溶媒中での分散性が非常によく、Nafion を加えても分散性は良好なままであった。また、相分離が起こることなく固体膜を作製することができた。この分散液と固体膜について SAXS 測定を行ったところ、カーボンブラック粒子の場合と同様に、分散液では Nafion 添加量に対する散乱強度プロファイルから得られたフラクタル次元の値への影響を確認することができず、固体膜においてもわずかな変化しか確認することができなかった。

他方で、この粒径の均一なシリカナノ粒子を含む分散液を用いてスピんキャストにより基板上に薄膜を作製した。スピんコート条件(回転数、時間)を検討することで、基板上に均一に広がった薄膜を作製することができた。このスピんコート膜においては、シリカナノ粒子が規則正しく並んでいる様子が GISAXS 測定および SEM 観察により確認することができた。Nafion 添加量を増やしていくと、シリカナノ粒子の配列は乱れていった。この結果から、調製したシリカ粒子を用いることで、分散液の溶媒蒸発・乾燥工程の研究に展開できるのではないかと考えた。分散液の乾燥工程において粒子の凝集がどのように起こっているかという現象をサイズの議論を含めて精緻に解析できた研究は知る限りにおいてなく、固体膜構造の粒子サイズ分布効果の検討への展開が期待できる。乾燥工程の理解が進めば工業的に乾燥工程を経て製品製造を行う分野へも貢献できるものと考えている。

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

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