

PEFC等触媒層製造への マルチノズル静電スプレー法の応用 (研究開発用触媒ES塗工装置MES-Lab.のご紹介)

第6回FC-Cubicオープンシンポジウム 2021.12.10

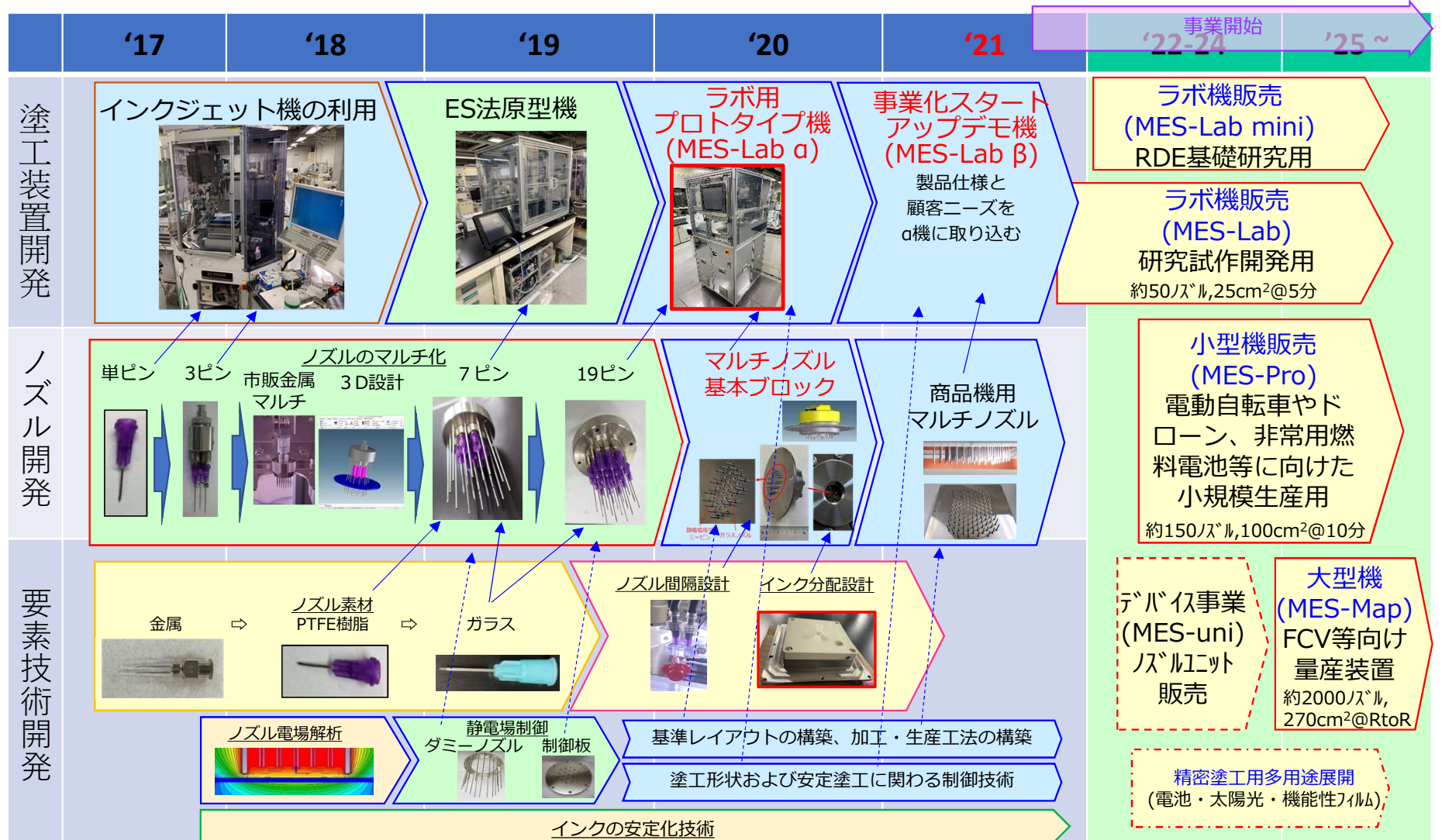
山梨大学、燃料電池ナノ材料研究センター
教授 内田誠
E-mail: uchidam@yamanashi.ac.jp



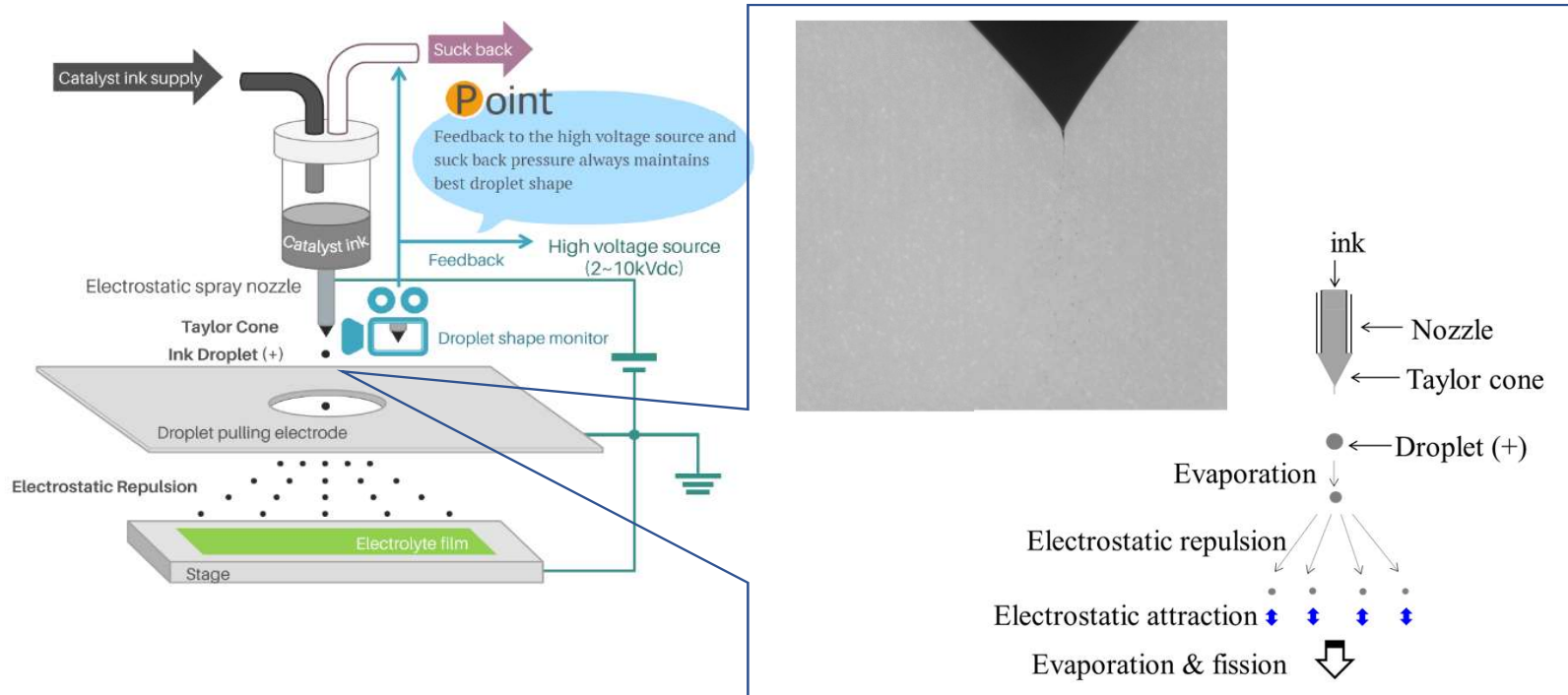
発表内容

1. 開発経緯と今後の展開
2. ES基本原理
3. シーズ技術1：Pt担持グラファイト化カーボン触媒層への応用①アイオノマー分布
シーズ技術2：Pt担持グラファイト化カーボン触媒層への応用②電荷制御
シーズ技術3：Pt担持セラミックス触媒(Pt/Ta-SnO₂)触媒層への応用
4. 研究開発用触媒ES塗工装置（MES-Lab）開発
製品化キー技術1：マルチノズルの精密なピン配置と特殊素材
製品化キー技術2：サックバックシステム
製品化キー技術3：電解シミュレーション解析技術の適応
5. 開発実績 1：PEFC用触媒層塗工(Pt/C, TEC10E50E)の様子
開発実績 1：ホットプレス前後の触媒層断面
開発実績 1：PEFC用触媒層(Pt/C, TEC10E50E)のセル性能
開発実績 2：水電解用触媒層（IrO_x系）塗工への応用
開発実績 3：各種炭化水素系電解質膜への触媒層塗工
開発実績 4：触媒RDE研究への応用
6. まとめ

開発経緯と今後の展開



ES基本原理



- 静電スプレー法は、直流高電圧の印加によりフェムトリットルサイズの微細液滴を形成することで、液滴が飛翔中に急速乾燥する為、乾燥工程を省略でき、電極製造ラインの低コスト化、省スペース化、省エネ化が実現される。
- 更に、燃料電池触媒インクに応用した場合、少量の触媒インクでも触媒がアイオノマー層により均一に被覆され、触媒の利用率が向上し、燃料電池の出力と効率が大幅に向上する。

シース技術1：Pt担持グラファイト化カーボン触媒層への応用①

F1182

Journal of The Electrochemical Society, 163 (10) F1182-F1188 (2016)



Improvement of Cell Performance in Low-Pt-Loading PEFC Cathode Catalyst Layers Prepared by the Electro spray Method

Kento Takahashi,^a Katsuyoshi Kakinuma,^{b,*} and Makoto Uchida^{b,*z}

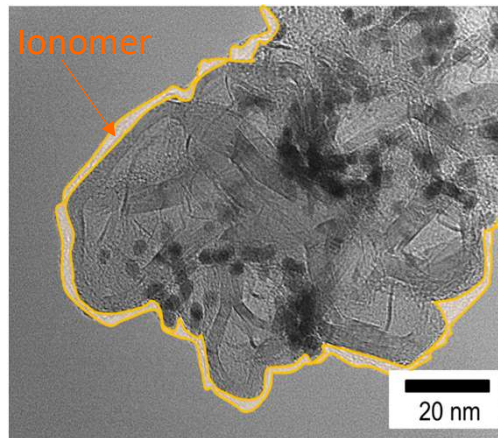
^aInterdisciplinary Graduate School of Medicine Engineering, and Agricultural Sciences, University of Yamanashi,

4 Takeda, Kofu 400-8510, Japan

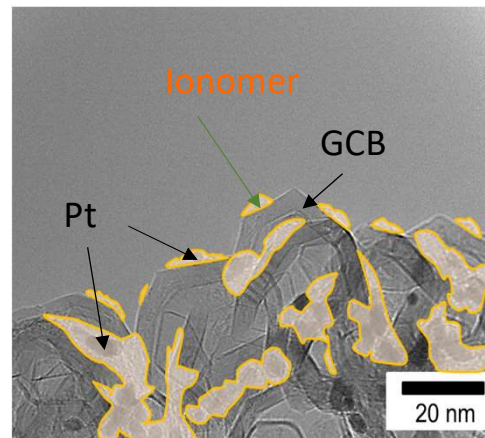
^bFuel Cell Nanomaterials Center, University of Yamanashi, 6-43 Miyamae, Kofu 400-0021, Japan

Ionomer distribution by

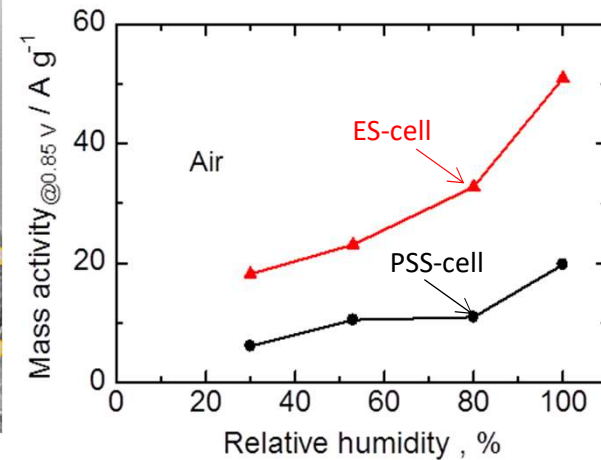
electrospray (ES)



pulse-swirl-spray coating (PSS)



Mass activity at 0.85 V ($MA_{0.85V}$)



- 更に少量の触媒インクでも触媒がアイオノマー層により均一に被覆され、触媒の利用率が向上し、燃料電池の質量活性が大幅に向上する。

シース技術2：Pt担持グラファイト化カーボン触媒層への応用②

This is an open access article published under a Creative Commons Non-Commercial No Derivative Works (CC-BY-NC-ND) Attribution License, which permits copying and redistribution of the article, and creation of adaptations, all for non-commercial purposes.



energy&fuels

pubs.acs.org/EF

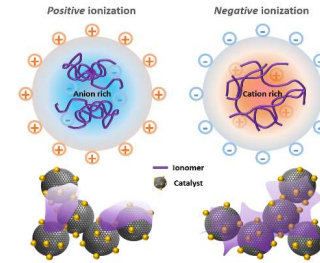
Article

Effect of an Electrospray-Generated Ionomer Morphology on Polymer Electrolyte Fuel Cell Performance

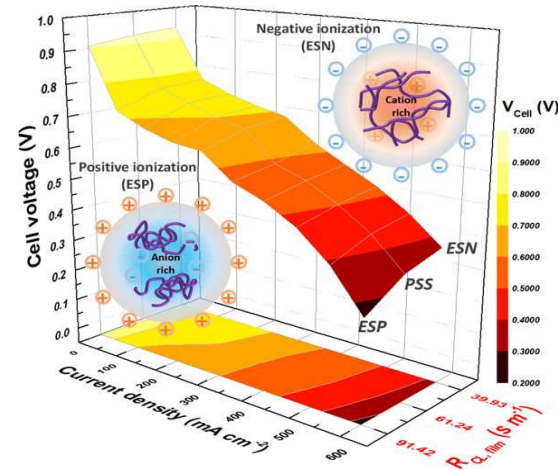
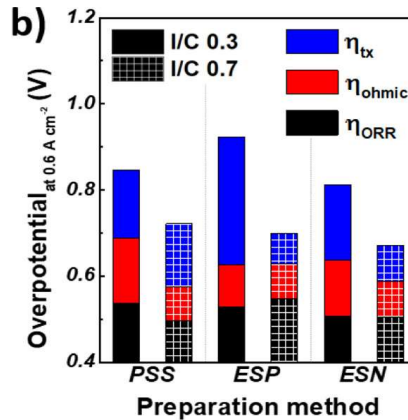
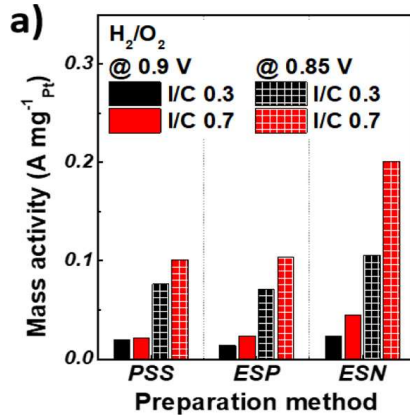
Seonghun Cho, Kayoko Tamoto, and Makoto Uchida*

Cite This: *Energy Fuels* 2020, 34, 14853–14863

Read Online



I/C = ionomer/carbon mass ratio



➤ 電荷制御により、高分子アイオノマーの吸着状態を制御。負イオン化モード (ESN) によって酸素透過抵抗を低減、高性能化に寄与。

シース技術3 : Pt担持セラミックス触媒(Pt/Ta-SnO₂)触媒層への応用

Journal of The Electrochemical Society, 164 (4) F235-F242 (2017)

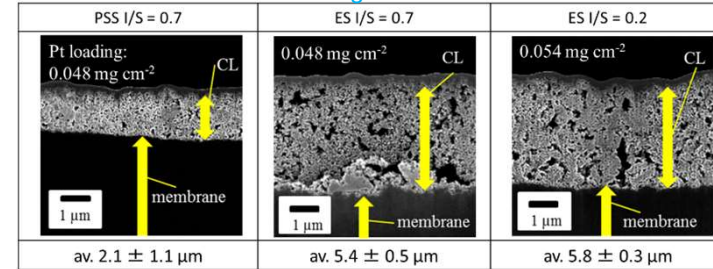


Improvement of Cell Performance in Low-Pt-Loading PEFC Cathode Catalyst Layers with Pt/Ta-SnO₂ Prepared by the Electropray Method

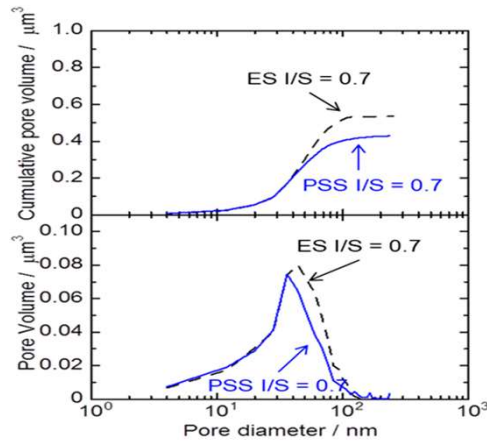
Kento Takahashi,^a Ryo Koda,^b Katsuyoshi Kakinuma,^{c,*} and Makoto Uchida^{c,*}

^aInterdisciplinary Graduate School of Medicine and Engineering, University of Yamanashi, Kofu 400-8510, Japan
^bAdvanced Research Division, Panasonic Corporation, Moriguchi 570-8501, Japan
^cFuel Cell Nanomaterials Center, University of Yamanashi, Kofu 400-0021, Japan

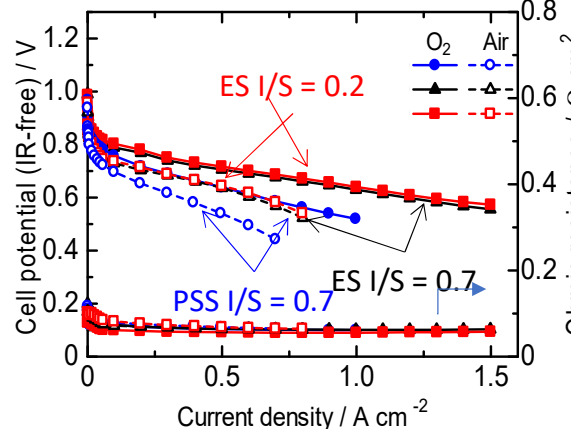
SEM cross-sectional images of CLs with Pt/Ta-SnO₂ and the average thickness



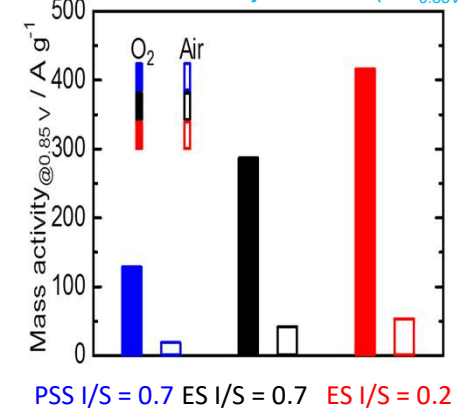
Cumulative pore volumes and pore size distributions calculated from the binarization data from FIB-SEM



IR-free polarization curves (IR-free) and ohmic resistance



Mass activity at 0.85 V (MA_{0.85V})



➤ 親水性の高い触媒でも、塗工時に微細液滴を形成し、飛翔中に急速乾燥することで多孔度の高い触媒層を形成でき、ガス拡散性能が向上、燃料電池の出力向上を実現する。

研究開発用触媒ES塗工装置（MES-Lab）開発

静電スプレー塗工装置 （MES-Lab）

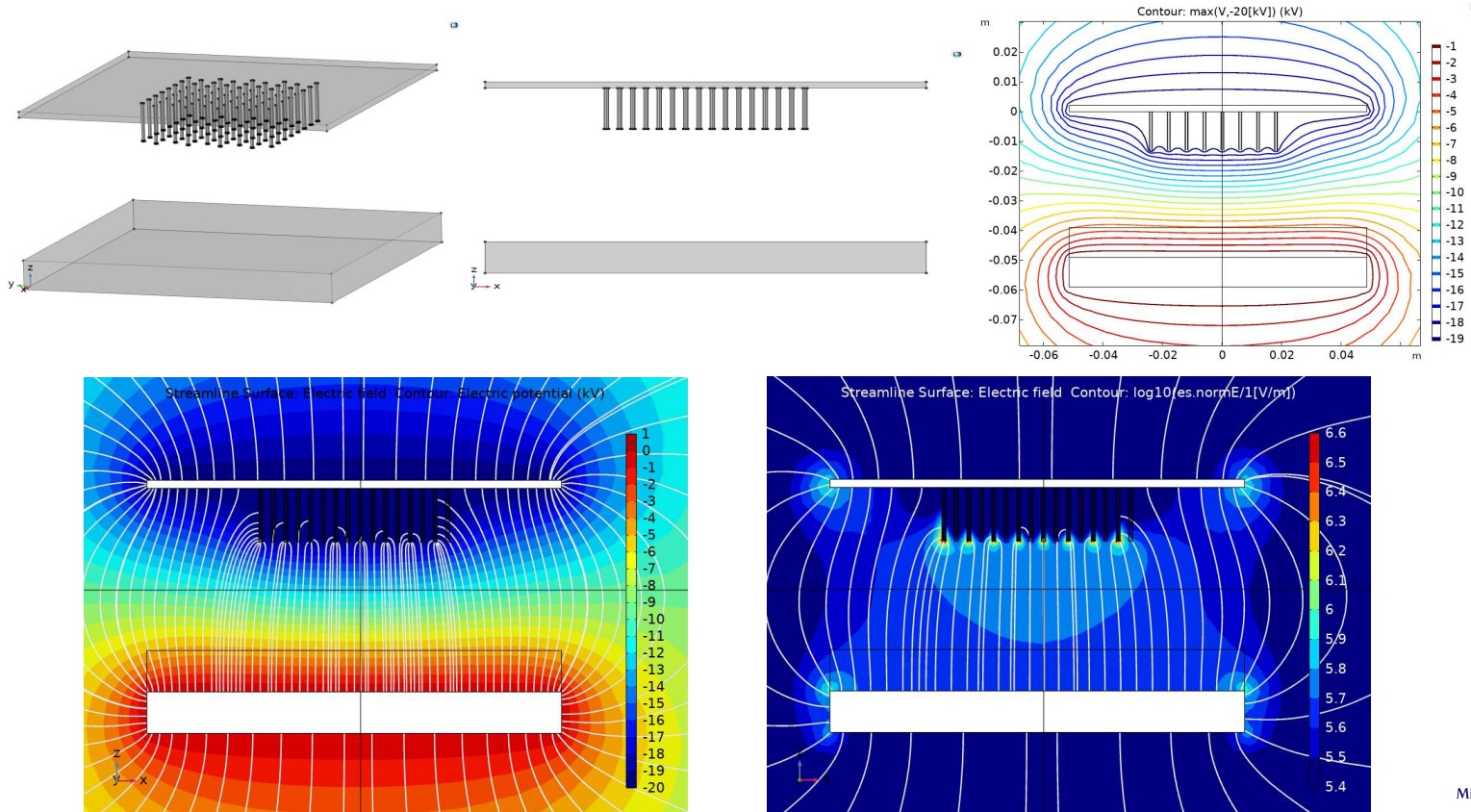


2021年3月

山梨大学様 燃料電池ナノ材料研究センター研究室 納入稼動開始

- 大学発シーズ技術と企業の精密加工技術の融合により、研究開発用静電スプレー塗工装置のプロトタイプが完成

製品化キー技術3：電解シミュレーション解析技術の適応



* Analyzed by COMSOL Multiphysics with the support of Mizuho Research & Technologies, Ltd.

MIZUHO

Mizuho Research & Technologies, Ltd.

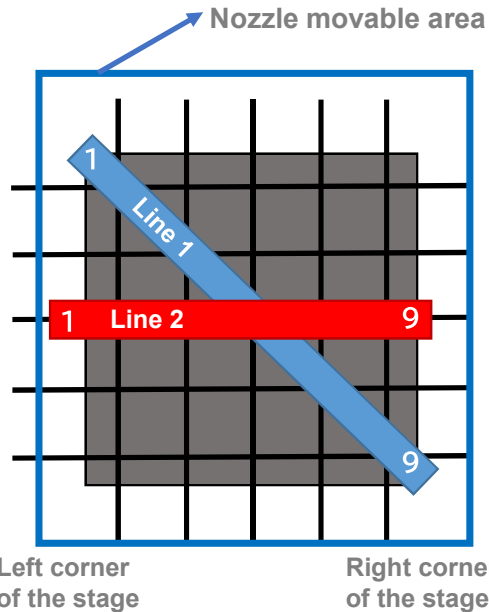
➤ 制御性、歩留まり、生産性等の顧客ニーズに応じた大面積化には、電解シミュレーション解析技術を用いたモジュール化設計による大型化で対応可能。

開発実績 1 : PEFC用触媒層塗工(Pt/C,TEC10E50E)の様子

ES塗工の様子(動画)

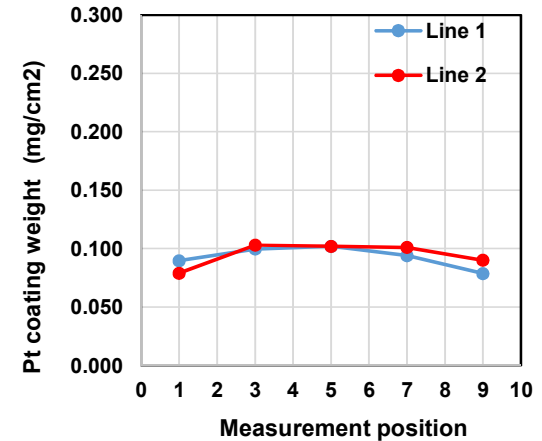


Pt coating weight in measurement line region



Processing time for 50 × 50mm size
(0.1 mg cm⁻²_{Pt}) : about 8 minutes

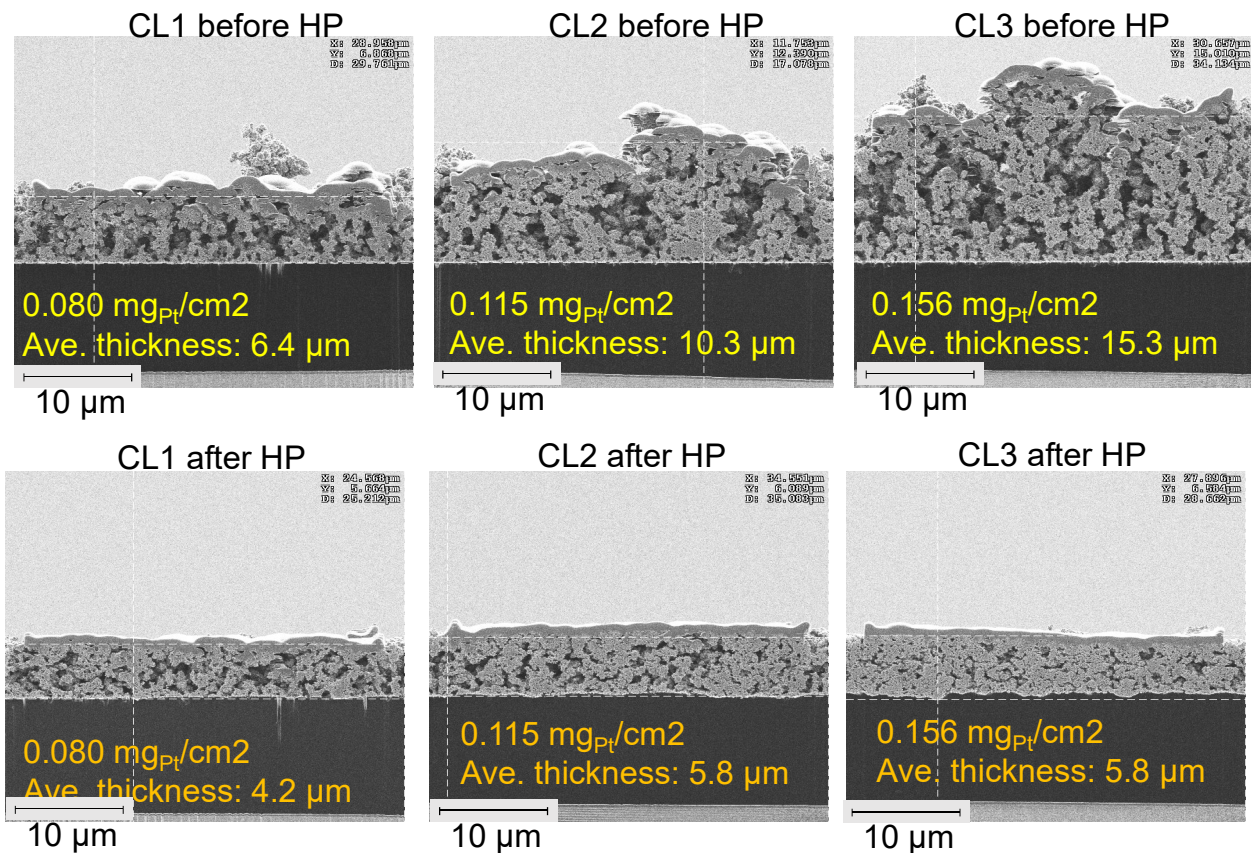
Distribution of Pt coating weight



Cell performance evaluation

- マルチノズル静電スプレー法によるJARIセルサイズ(5X5cm²)の触媒層を約8分で塗工。
- 均一な塗工量分布を確認。

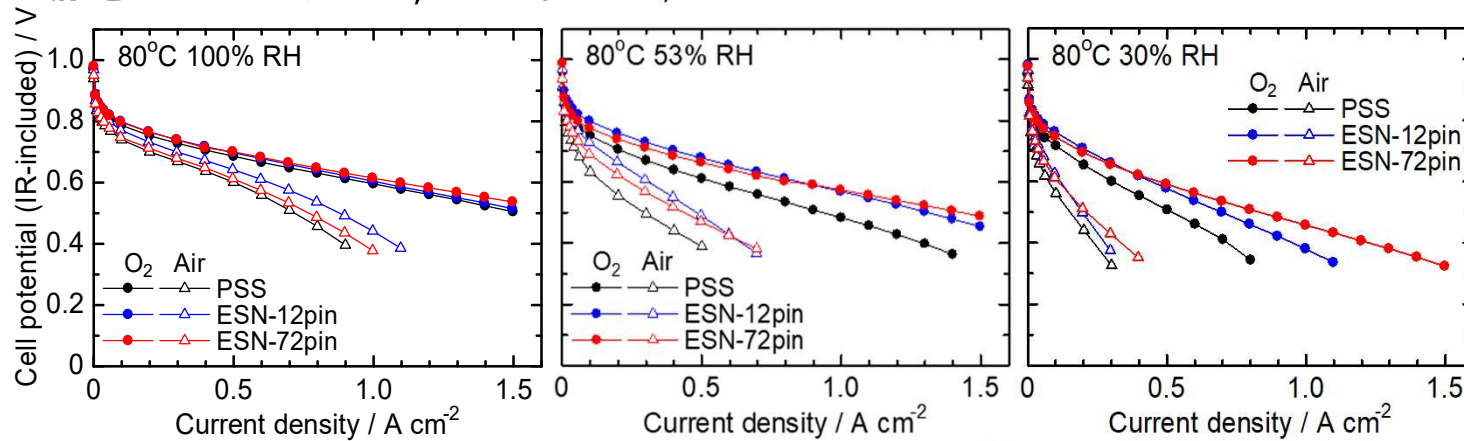
開発実績 1 : ホットプレス前後の触媒層断面



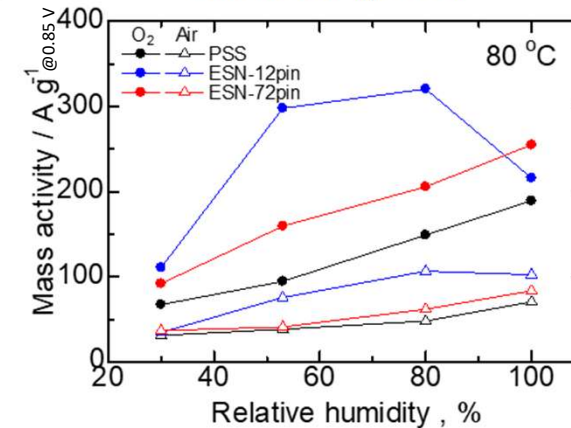
- ES法では、厚さはホットプレスによって平準化されます。（大きなボイドは圧縮）
- PSS法では、ホットプレス後も凹凸が残る傾向があります。ES法の優位性を確認。

開発実績 1 : PEFC用触媒層(Pt/C,TEC10E50E)のセル性能

静電スプレー法 : ESP, ESN (正電荷, 負電荷)、パルススワールスプレー法 : PSS



	Anode (GDE)	Cathode (CCM)
Catalyst	TEC10E50E	
Method	PSS / ESN-12pin / ESN-72pin	
Pt loading amount / mg cm ⁻²	0.30 ± 0.05	0.101 / 0.122 / 0.094
Geometric area / cm ²	25	
Electrolyte Membrane	NRE212	
GDL	22BB	
Gasket type / μm	Si/PEN/Si, 180	
Cell type	JARI cell	

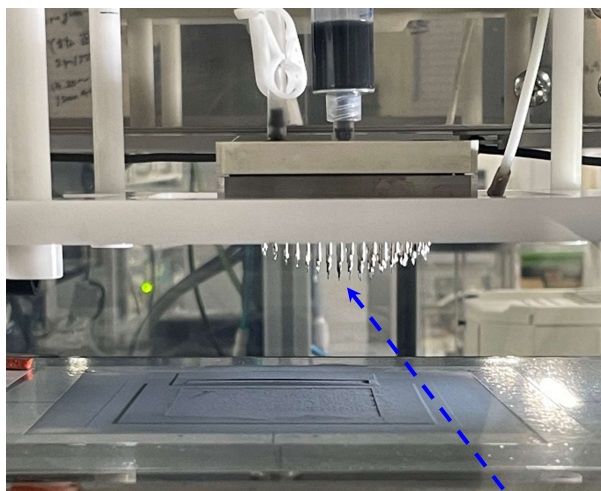


- すべての加湿条件下で、ES法は従来のスプレー塗工法よりも高い発電特性を実現。
- 72ピンノズルシステムは継続的に開発されており、将来の変更によりその性能がさらに向上します。

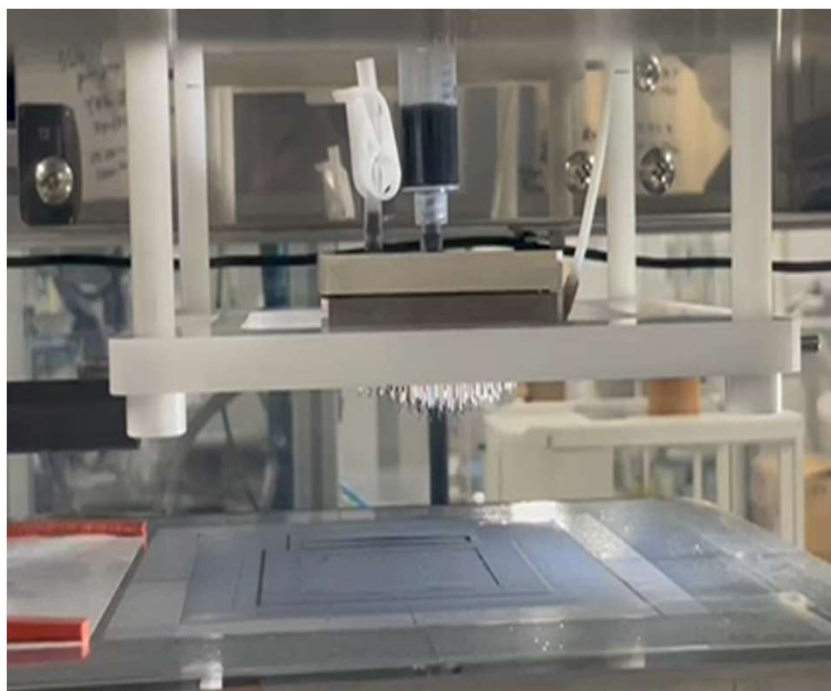
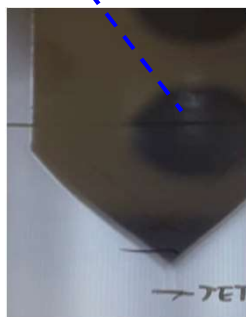
開発実績 2 : 水電解用触媒層 (IrOx系) 塗工への応用

* 燃料電池用触媒層インクと同様にES塗工が可能

ES塗工の様子(動画)



ノズル先端の様子(動画) :
触媒粒子は凝集せず
攪拌されている

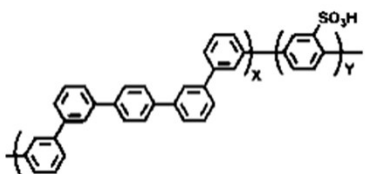


➤ 高価な水電解用触媒のロス低減と高性能化の実現にも有効。

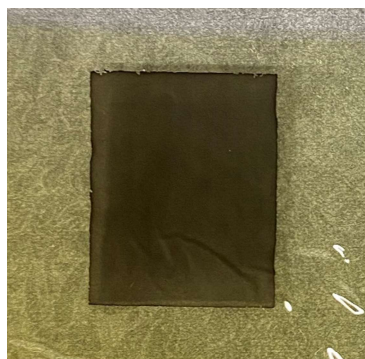
開発実績 3 : 各種炭化水素系電解質膜への触媒層塗工

炭化水素系高分子膜 : SPP-QP膜

スルホン酸化ポリフェニレンとベンゼン環が5つ繋がった構造がランダム共重合体となっている
膜厚 : 20 μm

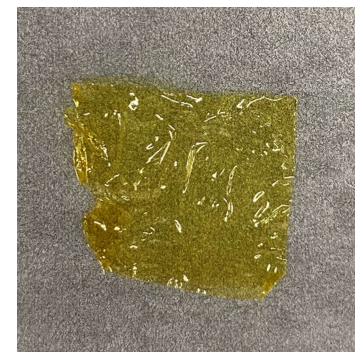
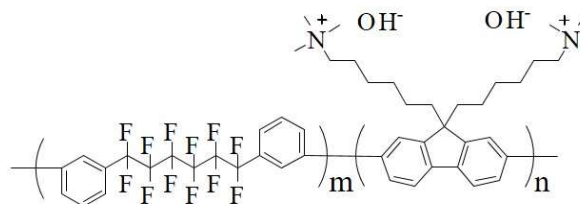


炭化水素系膜 : SPP-QP
(Pt担持量 : 0.011mgPt/cm²)



アニオン導電性高分子膜 : QPAF4膜

OH⁻イオンを伝導するアニオン交換膜
末端を重炭酸フォームに置換した後、乾燥し使用
膜厚 : 90 μm



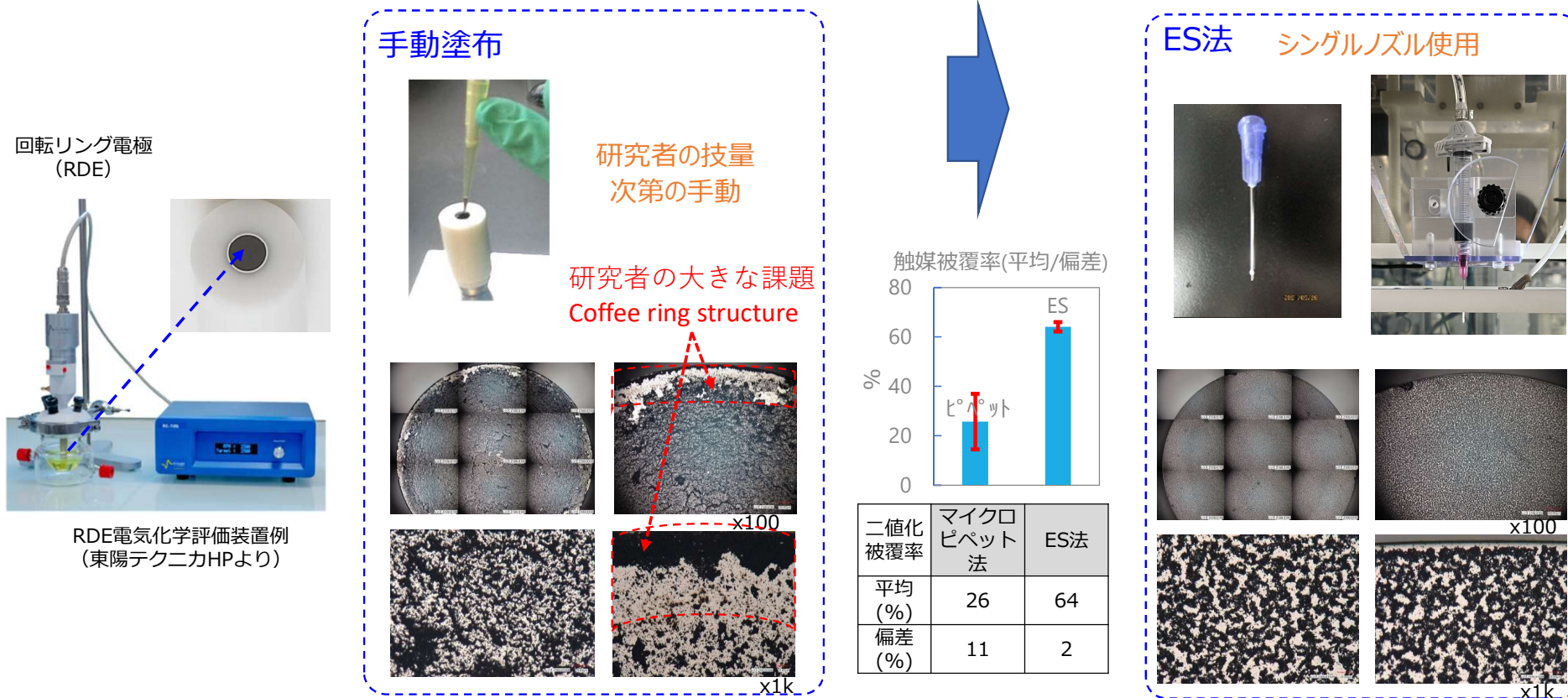
アニオン交換膜 : QPAF4
(Pt担持量 : 0.016mgPt/cm²)



- 各種炭化水素系電解質膜への触媒層塗工も可能。
- ⇒ 燃料電池 & 水電解 (PEM&AEM) への応用展開も可能

開発実績 4 : 触媒RDE研究への応用

触媒研究のための電気化学特性評価のための回転リング電極 (RDE:10mmφ) への塗工を実施。
(アイオノマーなしインク使用)



➤ ES法はエッチ部の塗工不備がなく、精密均一塗工が可能。
⇒ 基礎研究向けダウンサイジング設計品 (MES-Lab mini) 2022年下期販売を予定

まとめ

- 山梨大学と株式会社メイコの共同開発により、マルチノズル装置を搭載したES製造システム（MES-Lab.）を開発しました。
- ノズル材質、マルチノズル構造、ノズル先端コーティング処理、ノズル固定接着剤、サックバック方式、インク通電方式など、ESシステムの新技术を開発しました。
- これらの新しい材料と新しい構造のすべてを組み込んだ72ノズルブロックが開発されました。
- このESマルチノズルを使用して製造された業界標準の電極サイズ（5 cm x 5 cm）のカソード触媒層の厚さは非常に均一であり、PEFCセルの性能は従来のパルススワールスプレーを使用した場合よりも優れていました。
- 水電解用触媒層や各種炭化水素電解質膜への適応や、RDEへの触媒塗工への応用でも良好な結果が得られました。

Thank you for your kind attention

本研究の一部は、文部科学省地域イノベーションエコシステム形成プログラムFCyFINEプロジェクト、並びにNEDO Sper-FC, ECCEED'30-FC プロジェクトにおいて行われた。関係者各位に謝意を表する。

また、

研究開発用触媒ES塗工装置（MES-Lab）とそのマルチノズルの開発は、FCyFINEプロジェクトの参画企業メイコー社とともに実施した。

電解シミュレーション解析はみずほリサーチ&テクノロジーズ社とともに実施した。関係者各位に感謝する。



- * 製造・販売元 : 株式会社 メイコー
- * 住所 : 〒400-0105 山梨県甲斐市下今井732
- * 窓口担当者 : 斉木 光眞
- * 電話 : 0551-20-3691 (直通)
- * FAX : 0551-28-5121
- * E-mail : m-saiki@meiko-inc.co.jp

- * 技術相談窓口 : 山梨大学 燃料電池ナノ材料研究センター
- * 住所 : 〒400-0021 山梨県甲府市宮前町6-43
- * 窓口 : 内田 誠
- * 電話 : 0552-254-7095 (直通)
- * FAX : 0552-254-7095
- * E-mail : uchidam@yamanashi.ac.jp



**静電スプレー塗工装置
(MES-Lab)**