

## 静電噴霧法により触媒溶液を微細化した際の 速度と放電電流の計測

日大生産工 ○江頭 雅之, 矢澤翔大, 工藤祐輔, 新妻清純

### 1. はじめに

近年、燃料電池の1種である直接メタノール形燃料電池(DMFC)に注目が集まっている。DMFCは他の燃料電池と異なり水素貯蔵技術が必要ではないため、小型化しやすく次世代のポータブル電源として期待されている<sup>(1)</sup>。

しかしDMFCの課題として他の燃料電池よりも運転温度が低いため性能が低い。そして、低い性能を補うために電極に白金を用いなければならずDMFCの作製コストが増大してしまうという課題がある。これらの課題を解決する方法として表面積の大きい触媒層を作製する手法が取られている。

作製方法として性能が良いのがプラズマプロセスを用いたスパッタリング法による作製だが、この手法は真空装置を必要とするため触媒層の作製コストが増大してしまう。

近年、高電圧を用いた静電噴霧法による触媒層作製が注目されている。静電噴霧法とは液体の通る金属製の細管と接地電極の間に数kVの電圧を印加することによりノズル近傍のメニスカスがTaylorコーンと呼ばれる三角錐に変形し、その三角錐の頂点より微細な帯電液滴を放出する現象である<sup>(2)</sup>。

先行研究では従来の作製手法と比較したときに性能が高く、電極の電解質材料であるNafionを大幅に減少しコスト削減と性能向上において有効性を示しているが焦点を当てているのが燃料電池の性能のみであり、生成される帯電液滴に焦点が当てられていないため、噴霧時の基本的な特性が明らかになっていない<sup>(3)(4)</sup>。これらの特性の要因を明らかにすることで触媒層の更なる表面積の増加と白金や作製コストの低減に寄与できると考える。

本研究では位相ドップラー法による液滴の速度および粒径と溶液の物性値が与える放電電流に関する基礎特性に関して調査したのでそれを報告する。

### 2. 実験方法

#### 2.1 溶液の作製

噴霧に用いた溶液は以下の通りに混合した。は炭素単体に触媒が担持されている Pt-R/C 粉末 (20% on Vulcan XC-72)と Nafion 溶液(Aldrich, 10 wt.%)の固形分の重量比率がそれぞれ 1:0.5, 1:0.8, 1:1, 1:1.5 になるようそれぞれ混合した。さらに固形分の重量が全体の 1%になるよう 70%エタノールで希釈した。混合したものを超音波により 3 時間攪拌し、触媒溶液を得た。

#### 2.2 溶液の物性値の計測

作製した溶液を用いて表面張力  $\gamma$  と導電率  $K$ 、密度  $\rho$  の計測を行った。密度  $\rho$  は電子天秤とメスシリンダーを用いて質量と体積を計測することにより算出し、導電率  $K$  は導電率計( )を用いることにより計測した。表面張力はペンダントドロップ法により計測した。ペンダントドロップ法とは液体が通る細管から液体を滴下したときの形状を読み取りそこから表面張力を算出する方法であり、以下の式で算出される。

$$\gamma = \rho g D^2 \frac{1}{H} \quad (1)$$

ここで  $\rho$  は密度(g/mL)であり  $g$  は重力加速度  $9.8(\text{m/s}^2)$ である。 $H^{-1}$  は補正係数であり、液滴の横幅で最大の長さである  $D$  と以下に記載する箇所の横幅  $d$  と用いて  $dD^{-1}$  によって計算される。図1はペンダントドロップ法による表面張力計測の概略図であり、液滴の最下部から距離  $D$  離れたところの横幅の長さを  $d$  とした。さらに  $\rho$  は液体の密度であるため、計測した密度を用いた。

#### 2.3 静電噴霧法の基礎特性の計測

図2に位相ドップラー流速計(PDA, ダンテック社)による粒径および速度の計測系の概略図を示す。PDAには2本のレーザー送信ユニットとそれを受光するユニットに分かれており、2本のレーザーは噴霧液滴が衝突する点で交差させた。受光ユニットは噴霧装置に対して70度の角度に配置した。噴霧時の条件としてノズルは内径と外径はそれぞれ0.8mm, 1.4mmとした。ノズルに供給する溶液の流量は0.5mL/hとし、電極間距離は40mm一定とした。印加電圧はコーンジェットモードが安定する印加電圧に設定し、それぞれ 1:0.5, -8.5kV, 1:0.8, 1:1は-9.0 kV, 1:1.5は-10kVとした。得られた液滴径と速度は1 $\mu\text{m}$ , 1m/sに分割し粒度分布および速度分布を得た。

さらに静電噴霧装置の接地電極に電流計を挿入し静電噴霧によって生じる放電電流の計測を行った。

### 3. 実験結果

#### 3.1 溶液の物性値の評価

計測した溶液の物性値を表1に示す。表1より表面張力と密度はNafion量を増加させてもあまり差異はないが、導電率はNafion量を増加させると増加する傾向にある。これはNafionは水を含むと導電性を示すが、今回用いた溶液全て固形分濃度が一定であるためNafion量が多くなると溶液中の水の量もそれに伴い増加するためであると考えられる。

#### 3.2 PDAによる液滴径および速度の計測結果

図3に得られた粒度分布を示し、図4に速度分布を示す。粒度分布を比較しても、粒度分布にそこまで違いはなく、実際に平均粒径で比較してもそこまで差異はないことがわかった。これについてNafion量を増加させると溶液の粘度が変化し

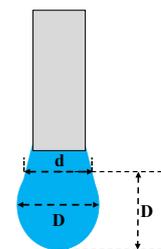


図1 ペンダントドロップ法の概略図

Measuring Velocity and Discharge Current of Atomization Droplets  
Generating by Electrostatic Spray Method from Catalyst Solution

Masayuki EGASHIRA, Shota YAZAWA, Yusuke KUDO and Kiyozumi NIIZUMA

コーンジェットモードの維持に必要な印加電圧が変化したためだと考える。

図5に液滴の速度分布を示す。速度分布を比較すると、速度の低い領域ではNafion量の低い方が頻度が高く、速度の速い領域ではNafionの量が多くなるほど速度の速い粒子が増えているのがわかる。しかしこれではNafion量の増加と速度の関係がわからない。そこで平均速度を図4に示す。平均速度を比較するとNafion量の増加により増加することがわかった。これはコーンジェットモードが安定する印加電圧がNafionの増加量によって多かったからだと考える。Nafion量が増加するほどコーンジェットモードが安定するために必要な印加電圧が高くなるからだと考える。

表1 計測した溶液の物性値

	1:0.5	1:0.8	1:1	1:1.5
Surface tension(mN/m <sup>2</sup> )	27.7	28.4	29.8	28.4
Conductivity(μS)	48.5	78.5	72.2	78.4
Density(mL/mg)	0.65	0.66	0.73	0.68

### 3.3 放電電流の計測

図6に各溶液中で安定したコーンジェットモードを得たときの電流値を示す。電流は噴霧時にぶれていたため最大値と最小値を記録し、その中央の値を電流値とした。電流値を比較するとNafion量を増加するほど放電電流の値が増加しているのがわかる。これはNafion量が増加するほど安定した印加電圧と溶液の導電率が増加しているためであると考えられる。Nafion量の増加により溶液の導電率が高くなることで、電源から供給される電流が流れやすくなったと考える。そして、印加電圧が高くなったため大気圧中での放電がしやすくなったと考える。

## 4. まとめ

本研究では、静電噴霧法により溶液中のNafion量を増加させ静電噴霧による微細化を行い基礎特性の計測を行った。その結果、コーンジェットモードが安定した場合の液滴径はNafion量に依

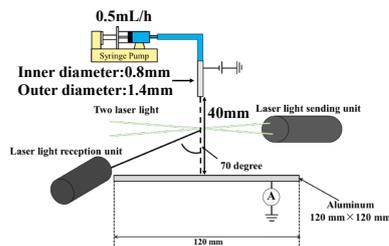


図2 実験装置概略図

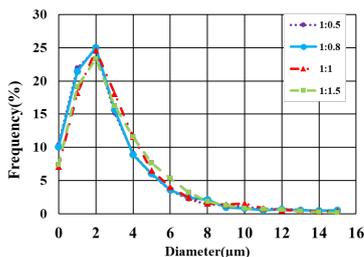


図3 粒度分布の計測結果

存せず同じであるが液滴の速度は印加電圧によって異なることがわかった。

加えてNafion量が増加するとコーンジェットを安定するのに必要な印加電圧が増加することがわかった。これは表面張力の他に溶液の粘度が増加したためだと考えられる。

溶液中のNafion量を増加した際の放電電流を計測した。その結果、溶液中のNafion量が増加するほど放電電流が増加することがわかった。これは溶液の導電率が高くなったため電源から供給される電流が増加し、かつ必要な印加電圧が増加したため放電電流が増加したと考えられる。

### 参考文献

- 1) Meital Goor, Svetlana Menkin, Emanuel Peled, High power direct methanol fuel cell for mobility and portable applications, International Journal of Hydrogen Energy, Vol.44(5), pp.3138-3143, 2019
- 2) M.Cloupeau, B.Prunet-Foch Electrostatic spraying of liquids: Main functioning modes Journal of Electrostatics (1990) Volume 25, Issue 2 pp.165-184
- 3) BENITEZ R., SOLER J., DAZA L.: Novel method for preparation of PEMFC electro-spray technique, Journal of Power Sources, Vol.151, pp.108-113, 2005
- 4) S. Martin, P.L. Garcia-Ybarra, J.L. Castillo, "High platinum utilization in ultra-low Pt loaded PEM fuel cell cathodes prepared by electro-spraying" International Journal of Hydrogen Energy Vol.35, No.19, pp.10446-10451(2010)

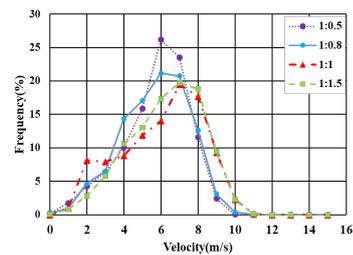


図4 計測した速度分布

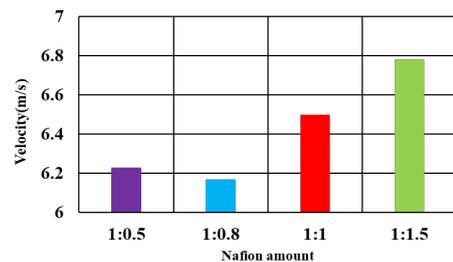


図5 算出した平均速度

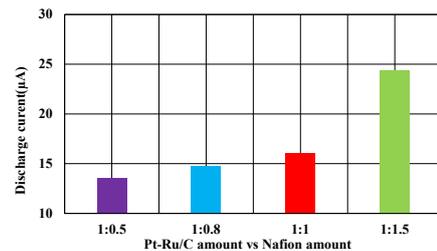


図6 計測した放電電流