

固体高分子型燃料電池カソード触媒 高活性化に向けたイオン液体機能層の開発

奈良工業高等専門学校 物質化学工学科
准教授 山田 裕久

2024年10月8日

固体高分子型燃料電池 (PEFC)

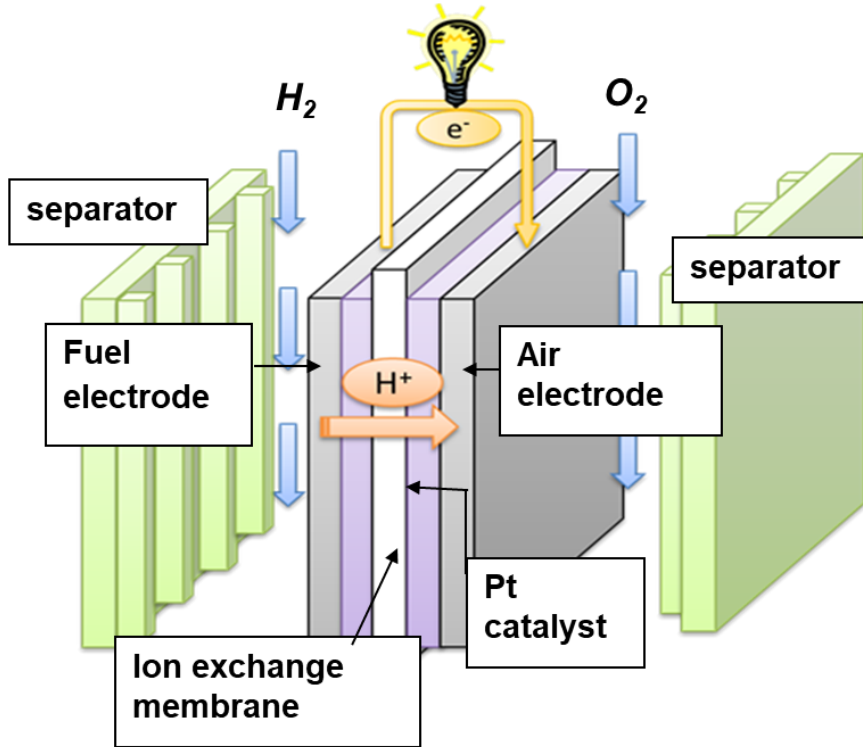
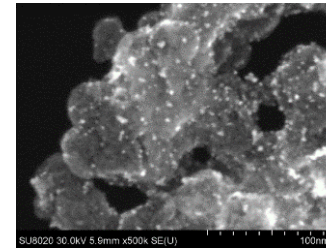
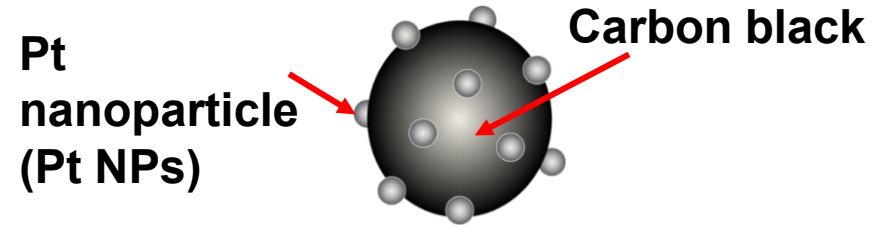
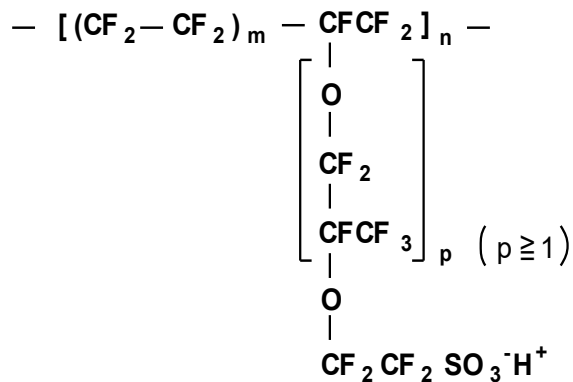
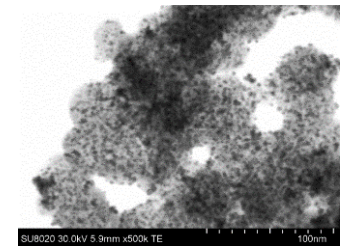


Fig. 1 Schematic illustration of PEFC.



FE-SEM像



STEM像

Fig. Schematic illustration and images for Pt/C catalyst.

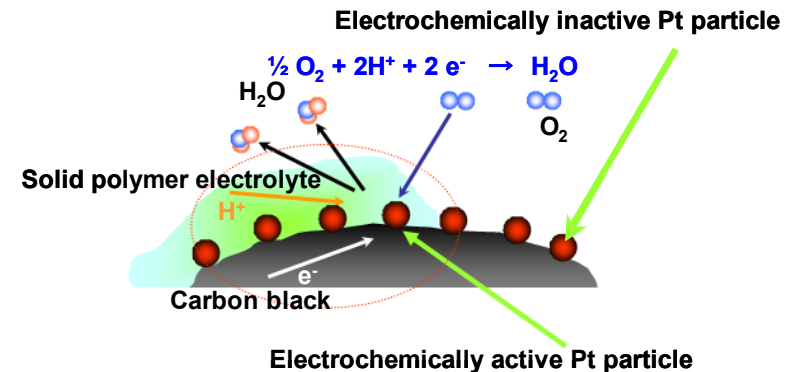
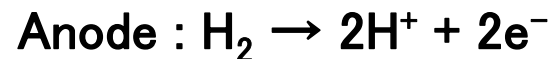


Fig. Schematic illustration of Triple phase boundary.

Fuel cell reaction



固体高分子型燃料電池 (PEFC)

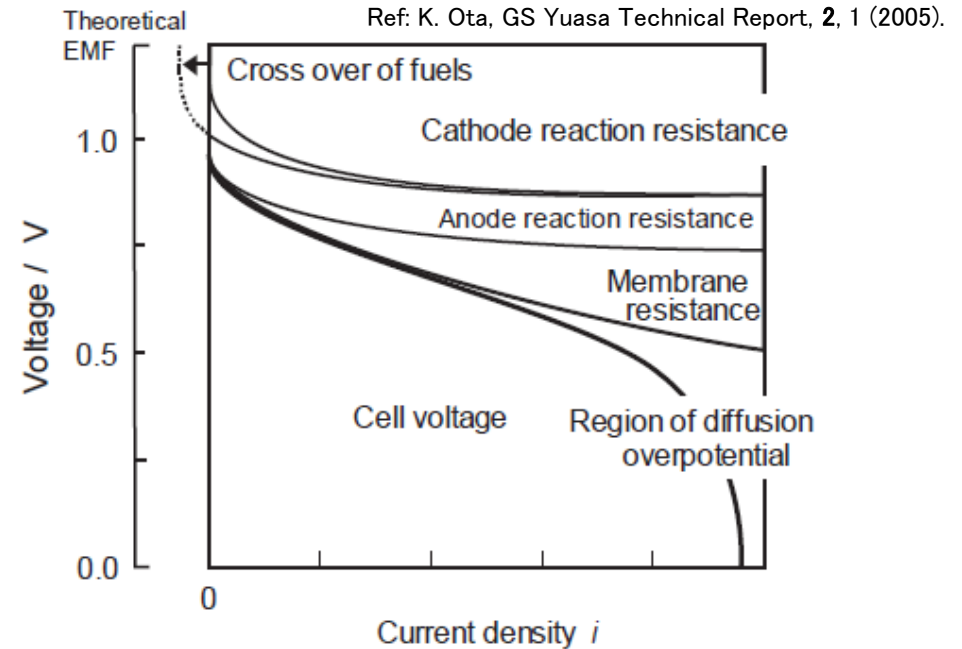
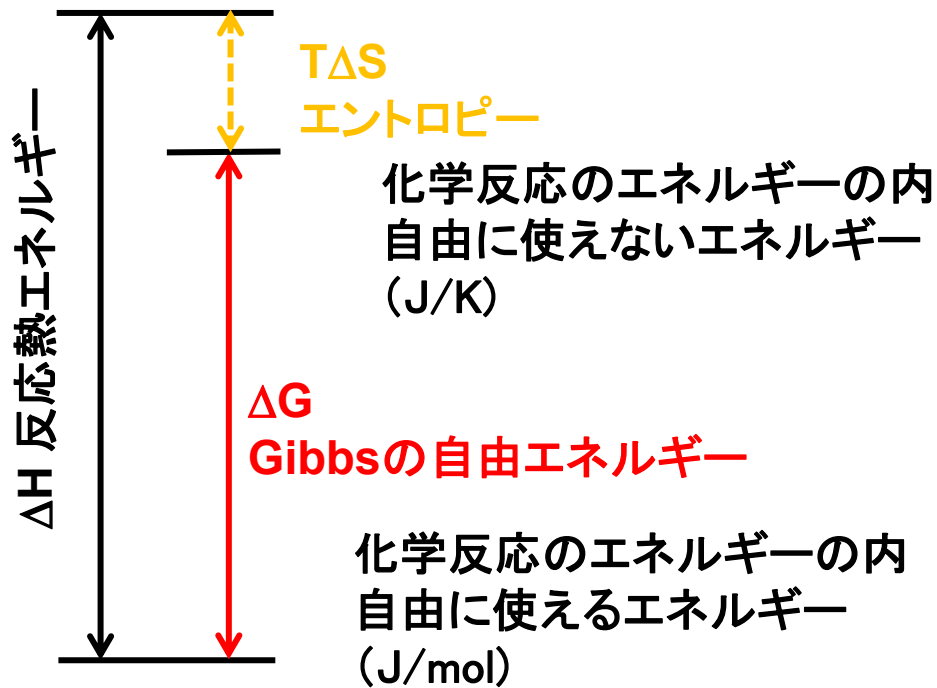


Fig. 3 Current-voltage characteristics of fuel cell.

電気化学デバイス

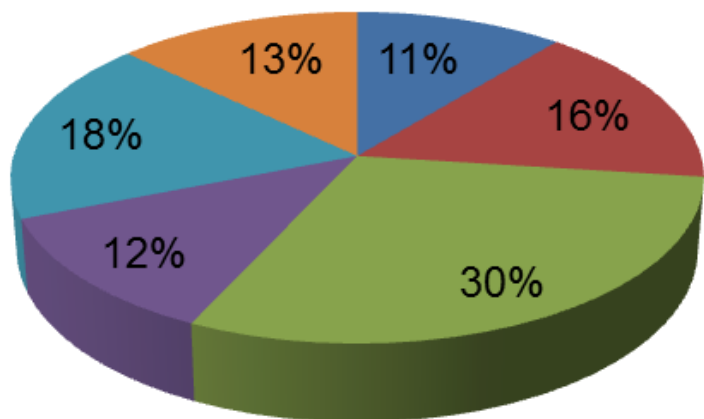
→ 化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換

技術課題

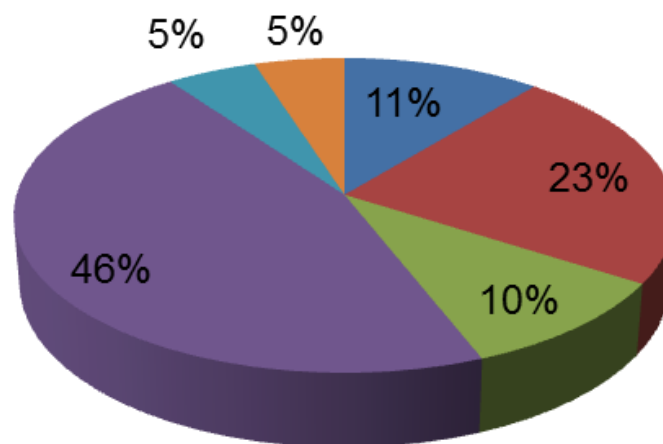
- ・活性化過電圧 (特にカソード)
- ・物質輸送 (膜・ガス拡散 etc.)

燃料電池車 触媒コスト

1,000 ユニット/年



500,000 ユニット/年

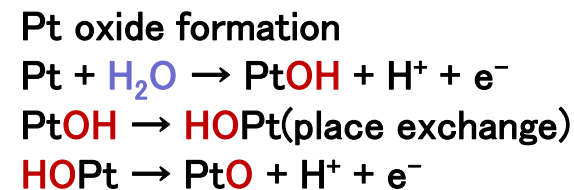


- その他構成部材
- セパレーター
- 電解質膜
- 触媒
- ガス拡散層
-

Ref: 2013 年Annual Merit Review Meeting 報告(米DOE)

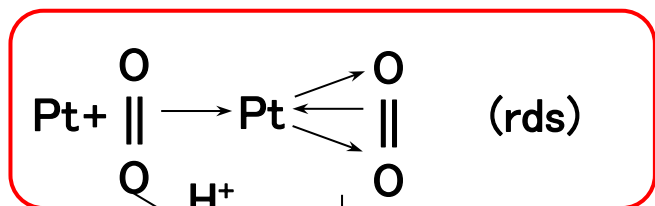
自動車用燃料電池では製造数が増えるほど触媒のコスト割合が高くなる。

⇒Pt使用量の低減が必要である。 ⇔ より高いPt質量活性



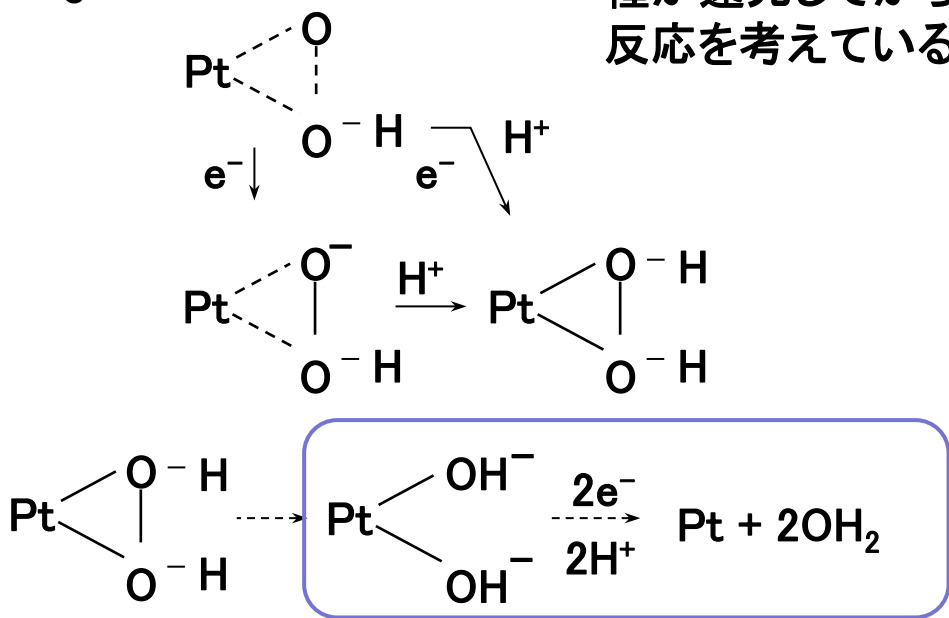
酸素還元反応(ORR) : Yeager

Scheme 1: Griffis model

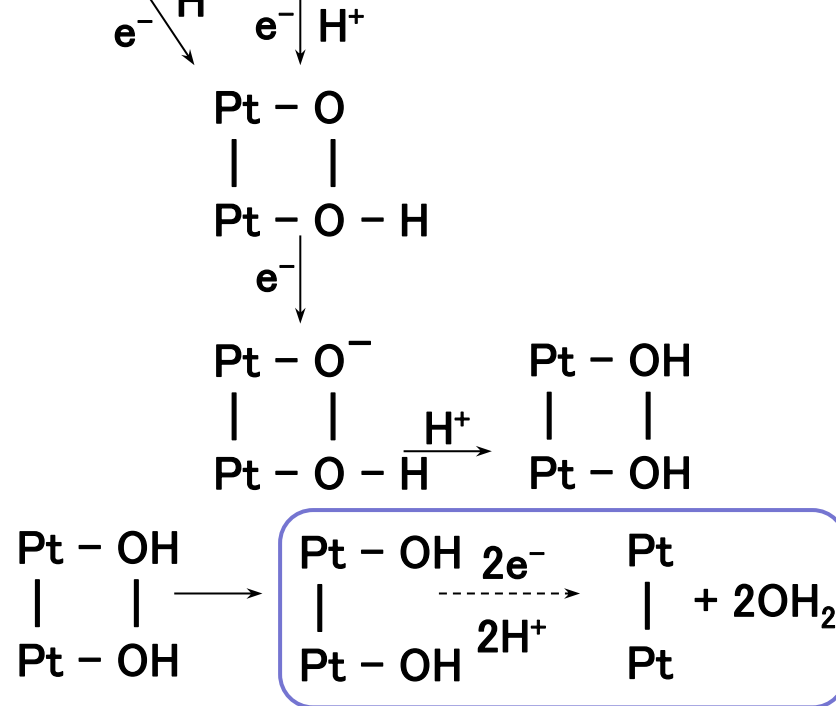
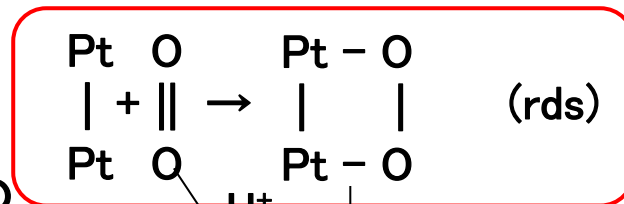


Pt表面に酸素種がないとき

⇔水由来の酸化物種が還元してからの反応を考えている。



Scheme 2: Bridge model



酸素分子のサイトへの吸着が律速。

E. Yeager et al., *Proceedings of the workshop on structural effects in electrocatalysis and oxygen electrochemistry*, PV 92-11, 440 (1992).

本研究

$$i = nFkC_{O_2}(1 - \theta_{ad})^x \exp\left(-\frac{\beta FE}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\gamma r \theta_{OHad}}{RT}\right)$$

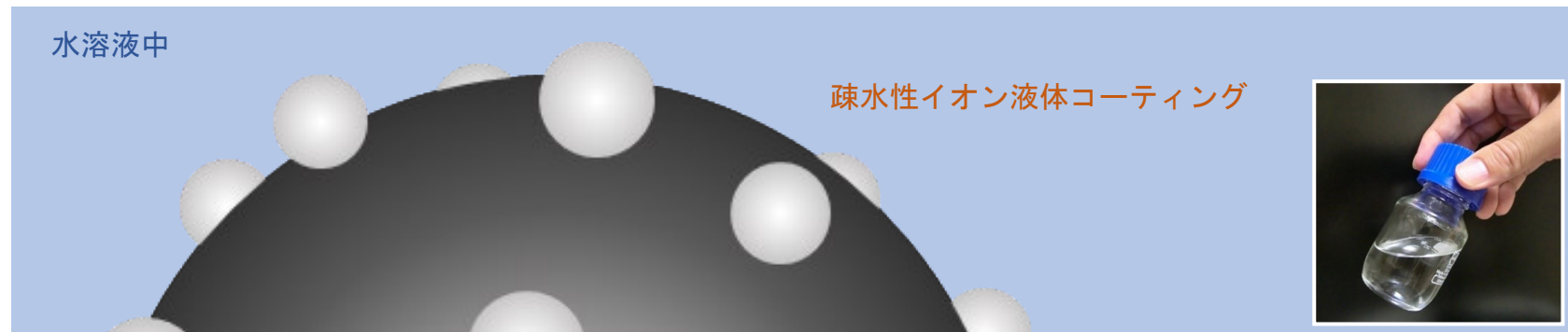
↑
表面酸素濃度

↑
空きサイトの数

N. M. Markovic and P. N. Ross, *Surf. Sci. Rep.*, 45, 117 (2002).

⇒ OH被毒を抑制し、高い表面酸素濃度環境を与える外部環境について検討。

⇔ 疎水性ホスホニウムイオン液体を表面に修飾



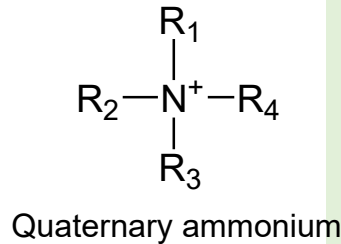
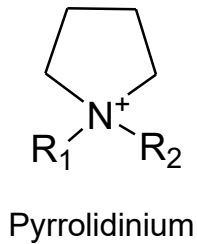
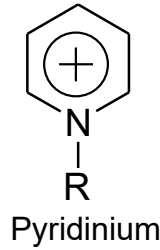
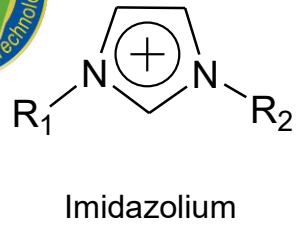
従来技術とその問題点

既に実用化されているものではなく、HMTBD-BETI
など市販イオン液体の検討にとどまっている。

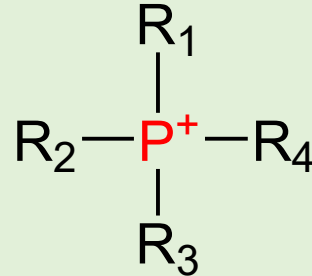
- ・酸素の物質輸送の影響
- ・OH被毒の軽減

などの複数の因子について現状では十分に明らかになっていない。

イオン液体(IL)で用いられる典型的なカチオン

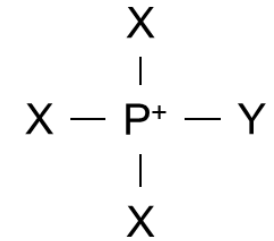


従来型ホスホニウムカチオン系



バルキーで粘性が高い
⇔ 電気化学分野への
応用例：極少

低粘性ホスホニウムイオン液体を開発



X: 対称アルキル基

X = Me, Et, Bu, Hex etc.

Y: 非対称アルキル基

Y = C_nH_{2n+1},

H (プロトン型), OH(OH型)

(CH₂)_n-Z (置換基導入型)

Z = OCH₃, CN, CH=CH₂,

Bz, etc.

種々のアニオンを選択可

N(SO₂CF₃)₂⁻ N(SO₂F)₂⁻
 BF₄⁻ CH₃COO⁻ CF₃COO⁻
 PF₆⁻ Otf⁻ NO₃⁻ Br⁻ Cl⁻
 N(CN)₂⁻ B(CN)₄⁻ etc.

同構造のアンモニウムイオン液体と比較して

低粘性、イオン伝導性、熱的安定性、難燃性が優れている。

⇒ P由来の特異な物理化学特性が発現



IL中の酸素の物質輸送パラメータを検討

白金使用量の低減に向けた課題

- ✓ 触媒活性の向上
- ✓ 物質輸送特性の改善



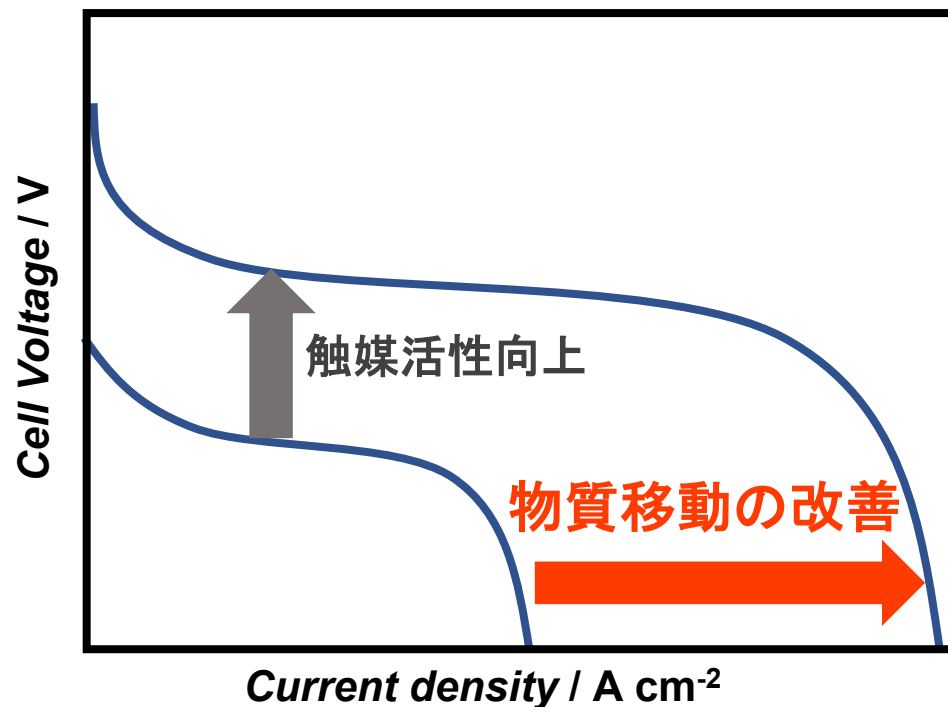
イオン液体を含浸させたPt/C-SCILL触媒に着目
⇒OH被毒の低減による触媒活性の向上を期待

⇔イオン液体(IL)中の酸素輸送機構は明らかではない

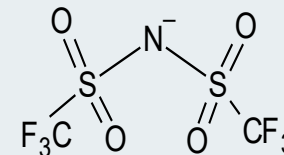
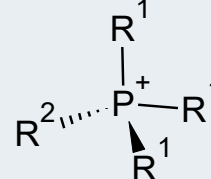


微小電極法を用いて酸素溶解度及び
拡散係数を算出

⇒イオン液体の構造と酸素輸送機構
の関係を解析



イオン液体: カチオンとアニオンから構成される液体の塩

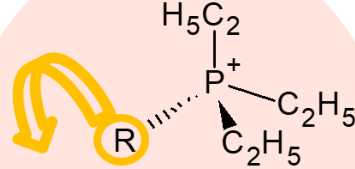


ホスホニウムイオン液体

P-ILs

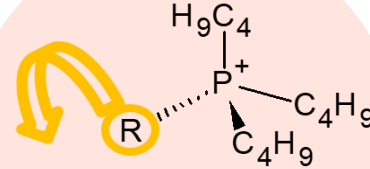
⇒同構造のアンモニウムイオン液体(N-ILs)と比較して
低粘性、イオン伝導性、
熱的安定性、難燃性が優れている。

P222R⁺



- C₅H₁₁ (P₂₂₂₅⁺)
- C₈H₁₇ (P₂₂₂₈⁺)
- C₆H₅ (P_{222Bz}⁺)

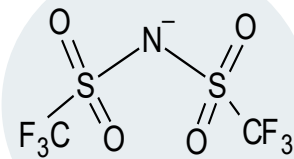
P444R⁺



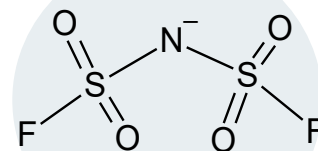
- CH₃ (P₄₄₄₁⁺)
- C₈H₁₇ (P₄₄₄₈⁺)



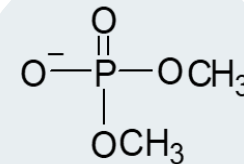
カチオン・アニオン種が物質輸送特性に及ぼす影響を解析



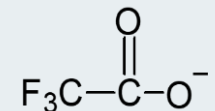
TFSA⁻



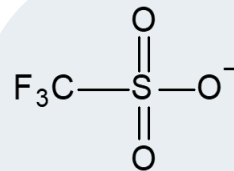
FSA⁻



DMP⁻



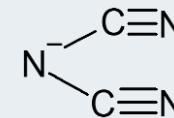
COOCF₃⁻



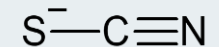
OTf⁻



BF₄⁻



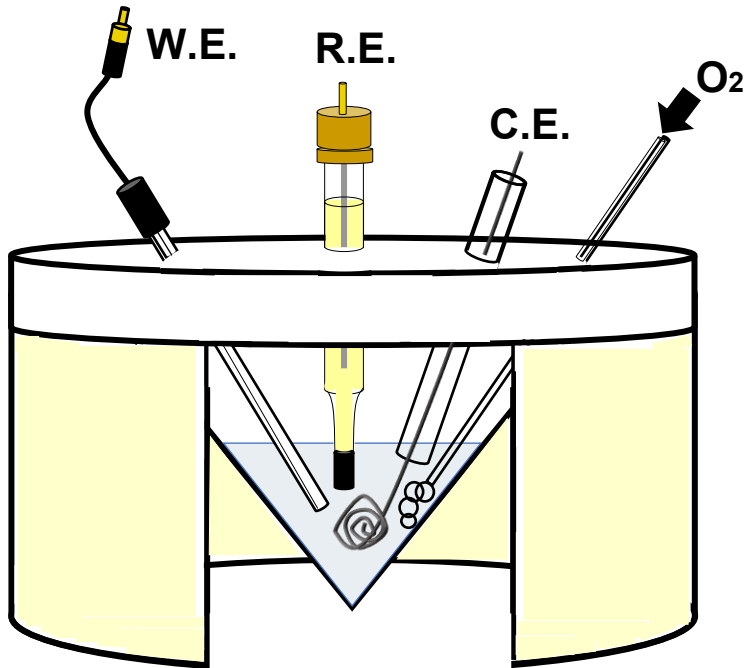
DCA⁻



SCN⁻

Experimental

電気化学測定セル (三電極式セル)



作用極 Working Electrode (W.E.):
グラッシーカーボン (GC) 電極 ($\phi = 1\text{mm}$)
微小カーボンファイバー (CF) 電極 ($\phi = 33\mu\text{m}$)

対極 Counter Electrode (C.E.): Pt線

参照極 Reference Electrode (R.E.):
Ag線/ 0.1M $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Ag}$ - EMI-TFSA

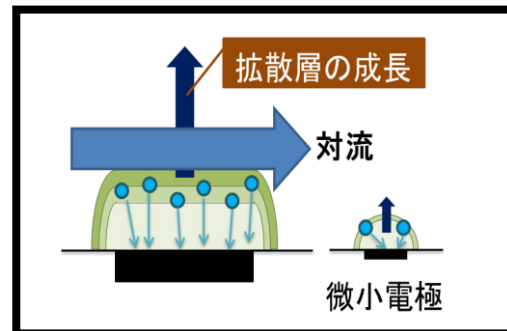
電気化学測定法

サイクリックボルタンメトリー (CV) , (Ar, O₂下)

- ◆ GC電極
⇒ 反応電位, 電位窓の確認
- ◆ CF電極
⇒ 反応電位の確認
ターフェルプロット
(反応電子数の検討)

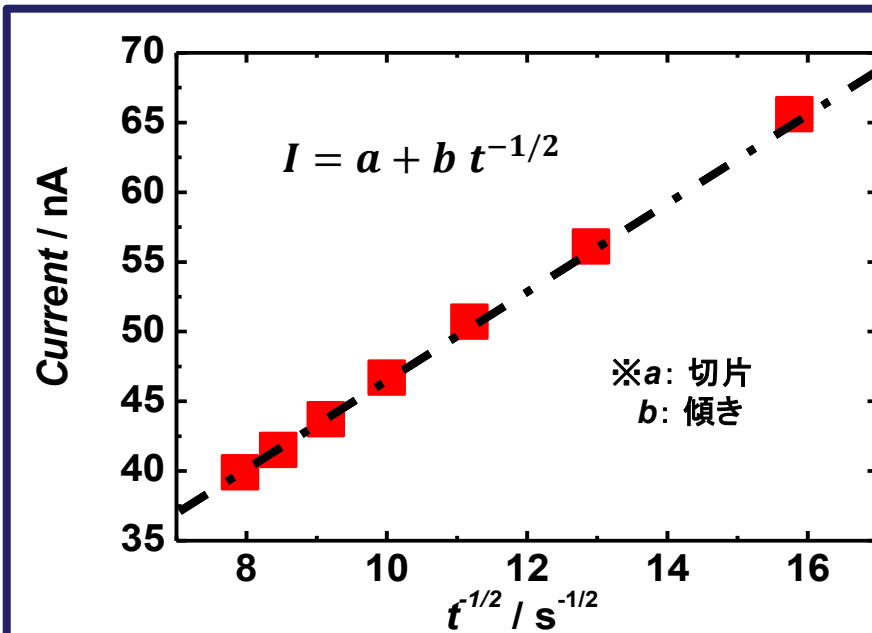
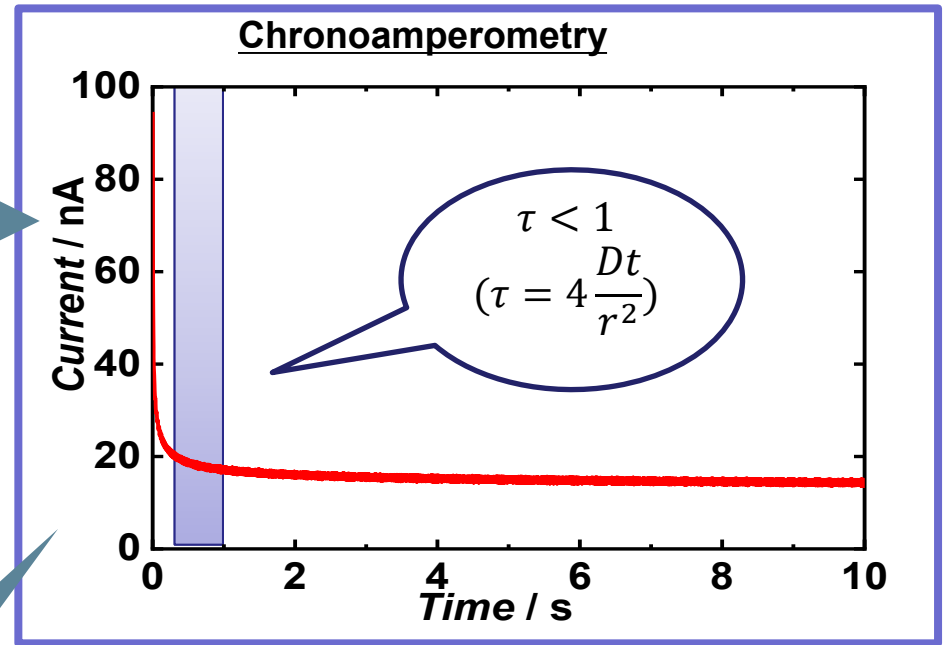
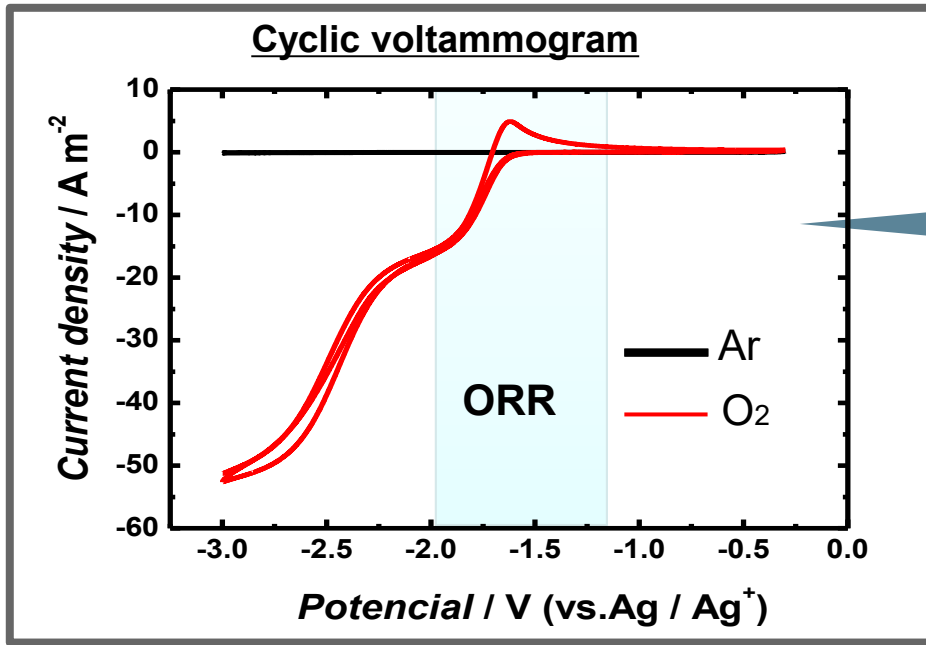
クロノアンペロメトリー (CA) , (O₂下)

- ◆ CF電極
⇒ 酸素拡散係数, 酸素溶解度, 拡散限界電流の算出



微小電極法: 拡散層に対流が影響しない
⇒ CV: 拡散限界電流が得られる
CA: 拡散層の成長過程を計測

拡散係数 D および酸素溶解度 C の算出



青木モデルの式 ($\tau < 1, \tau = 4 \frac{Dt}{r^2}$)

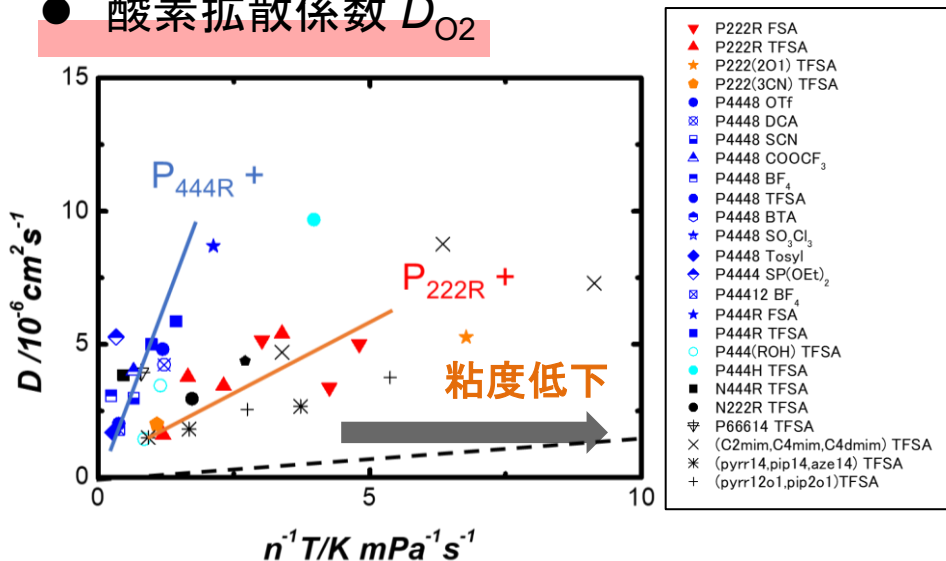
$$I = \frac{nFAD^{1/2}C}{\pi^{1/2}t^{1/2}} + \pi nFD Cr$$

拡散係数 $D = \frac{r^2 a^2}{\pi b^2}$

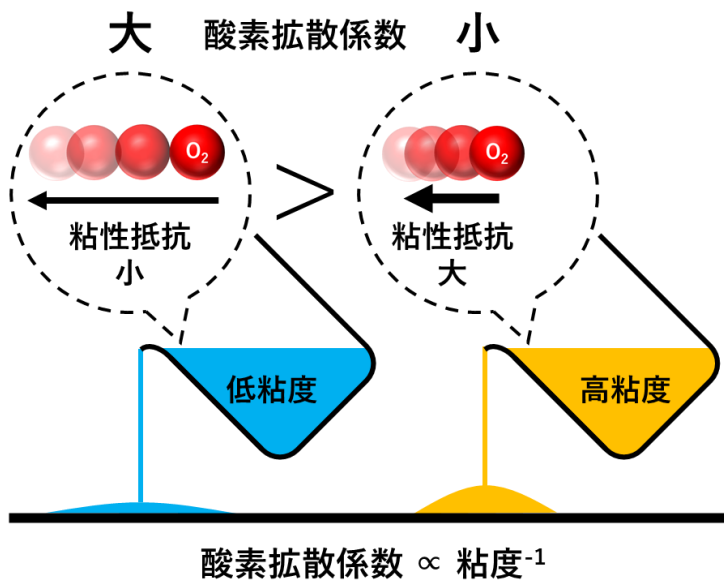
酸素溶解度 $C = \frac{b^2}{nFr^3 a}$

【考察】拡散係数 D および酸素溶解度 C

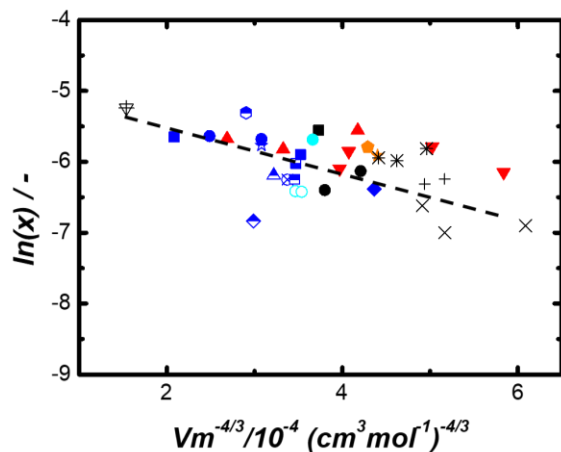
● 酸素拡散係数 D_{O_2}



⇒ Einstein-Stokes式に従うような挙動
⇔ 局所構造に依存している可能性がある。



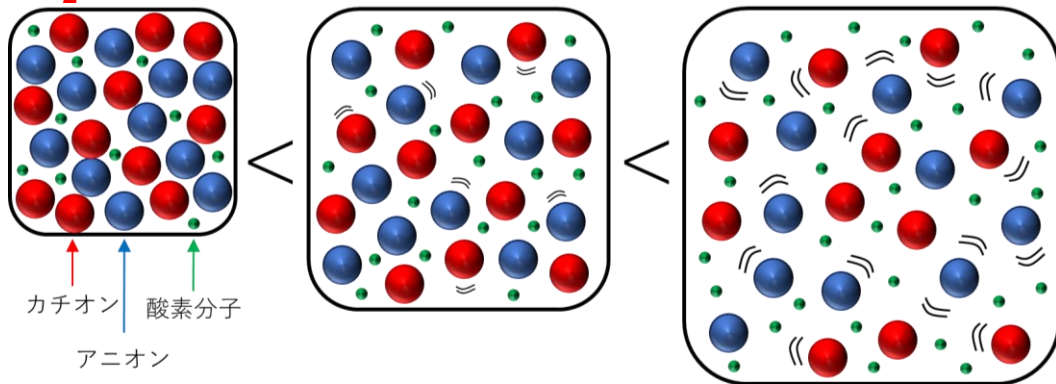
● モル体積と酸素溶解度 C_{O_2} の関係



モル分率とモル体積の関係式

C 大 $\Leftrightarrow V_m$ 大 $\Leftrightarrow \eta$ 大 $\Leftrightarrow D$ 小
(トレードオフの関係)
最適なイオン液体を調査

⇒ モル体積が大きいほど酸素のモル分子率 x が高い。
⇔ O_2 は IL に物理溶解している。



酸素が溶解できる空間が大きくなる

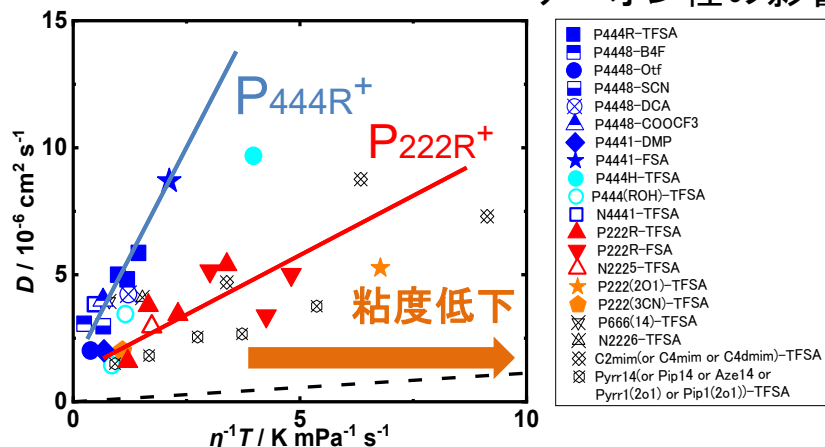
$$\ln(x) = \ln(a) - \frac{WV_{m(gas)} \sqrt[3]{2N_A}}{RT} \frac{1}{V_m^{4/3}}$$

ORR活性への影響を検討

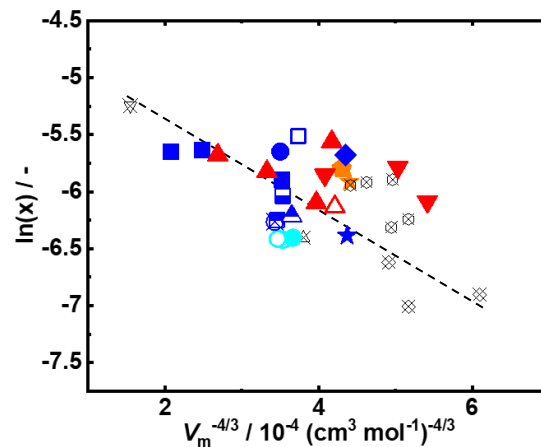
● 酸素拡散係数 D_{O_2}

● モル体積と酸素溶解度 C_{O_2} の関係

アニオン種の影響



⇒ 粘性が低いほど拡散係数は増大



モル分率とモル体積の関係式

$$\ln(x) = \ln(a) - \frac{WV_{m(gas)} \sqrt[3]{2N_A}}{RT} \frac{1}{V_m^{4/3}}$$

C 大 $\Leftrightarrow V_m$ 大 $\Leftrightarrow \eta$ 大 $\Leftrightarrow D$ 小
(トレードオフの関係)
最適なイオン液体を調査する

大きなモル体積 \Leftrightarrow 溶解度増加

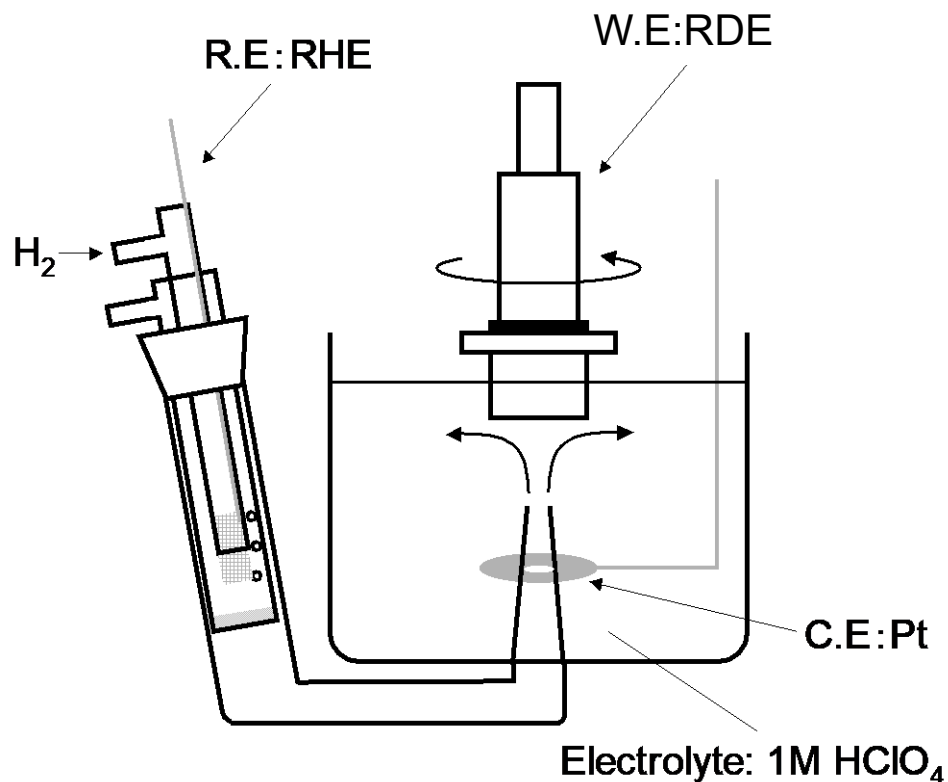
アニオン種、カチオン種を変えながら O_2 の拡散係数および溶解度について検討した。

⇒ D_{O_2} , C_{O_2} が Pt/C-SCILL の ORR 活性に及ぼす影響について検討。

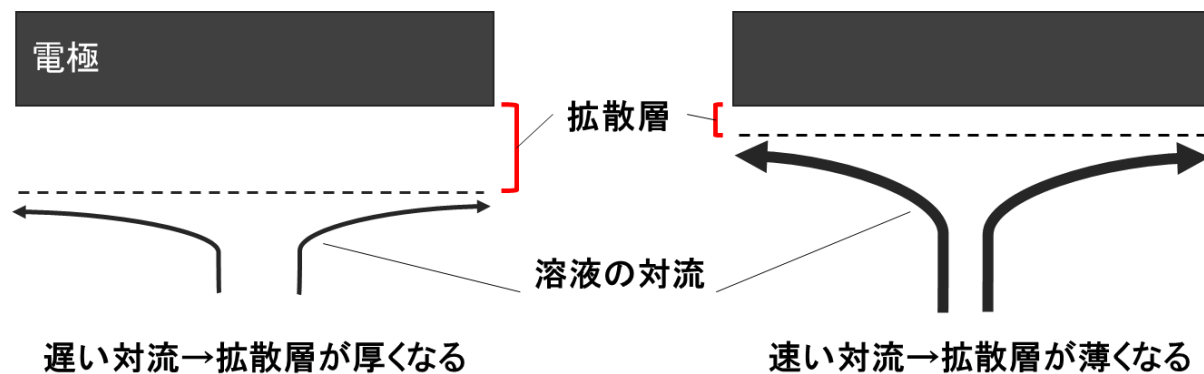
$$1/i = 1/i_k + 1/i_{SCILL} + 1/i_L$$

i_{SCILL} : イオン液体の物質輸送に起因する電流

回転ディスク電極(RDE)法



回転ディスク電極法



- Electrolyte : 0.1 M HClO₄
- Counter electrode : Pt wire

- Temperature : 25 °C
- Reference electrode : RHE

Cyclic Voltammetry

- Ar atmosphere
- Potential range: 0.05 -1.2 V
- Sweep rate : 50 mV/s

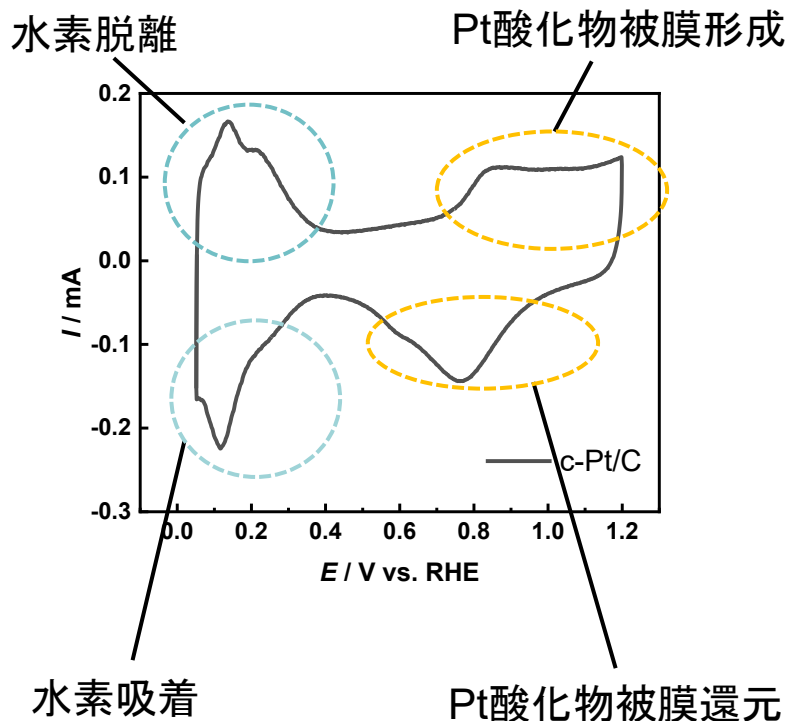
Linear sweep voltammetry

- O₂ saturated
- Rotating rate : 1600 rpm

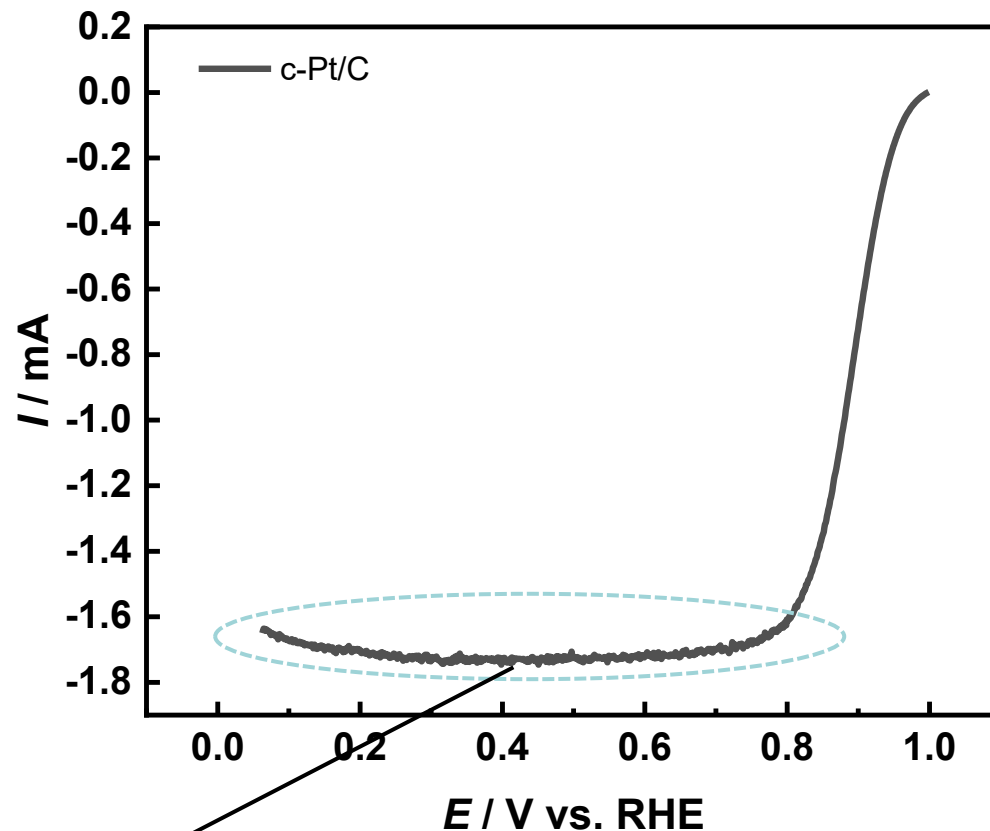
強制対流下で物質移動の影響を無くすことができる。
⇒ 活性支配電流(I_k)ををることができる。

ORR活性の検討

CV



LSV



簡略 Koutecký-Levich 式

$$I_k = \frac{I_{0.4V} I_D}{I_{0.4V} - I_D}$$

I_k : 活性支配電流
 $I_{0.4V}$: 拡散限界電流
 I_D : ディスク電流

質量比活性(MA)

$$MA = \frac{I_k}{m_{Pt}}$$

m_{Pt} : 電極上のPt質量

表面積比活性(SA)

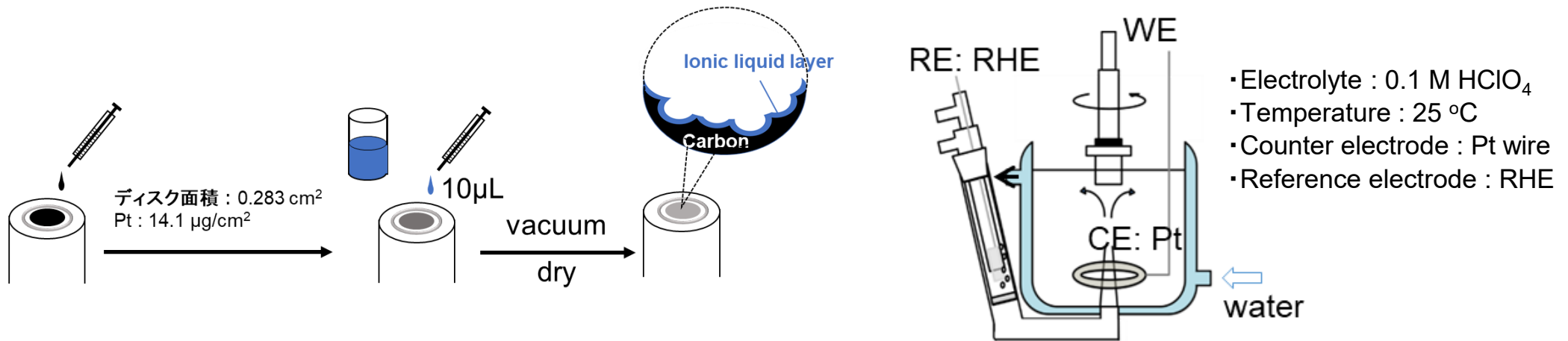
$$SA = \frac{I_k}{ECSA}$$

ECSA : 電気化学的表面積

イオン液体の含浸効果(Pt触媒活性への影響)の検討

イオン液体構造の最適化

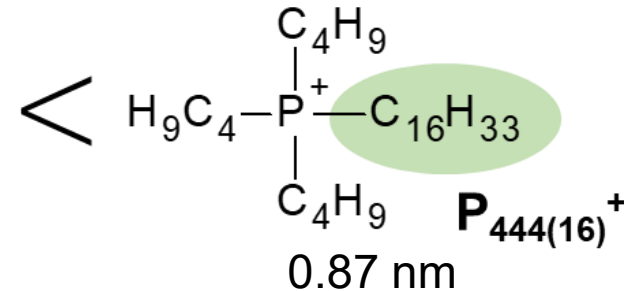
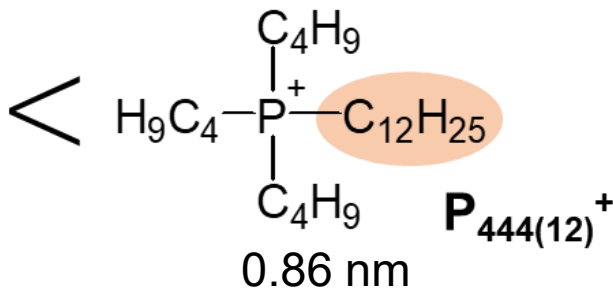
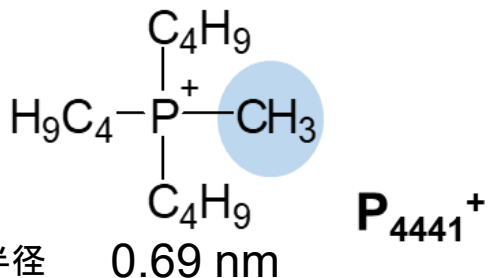
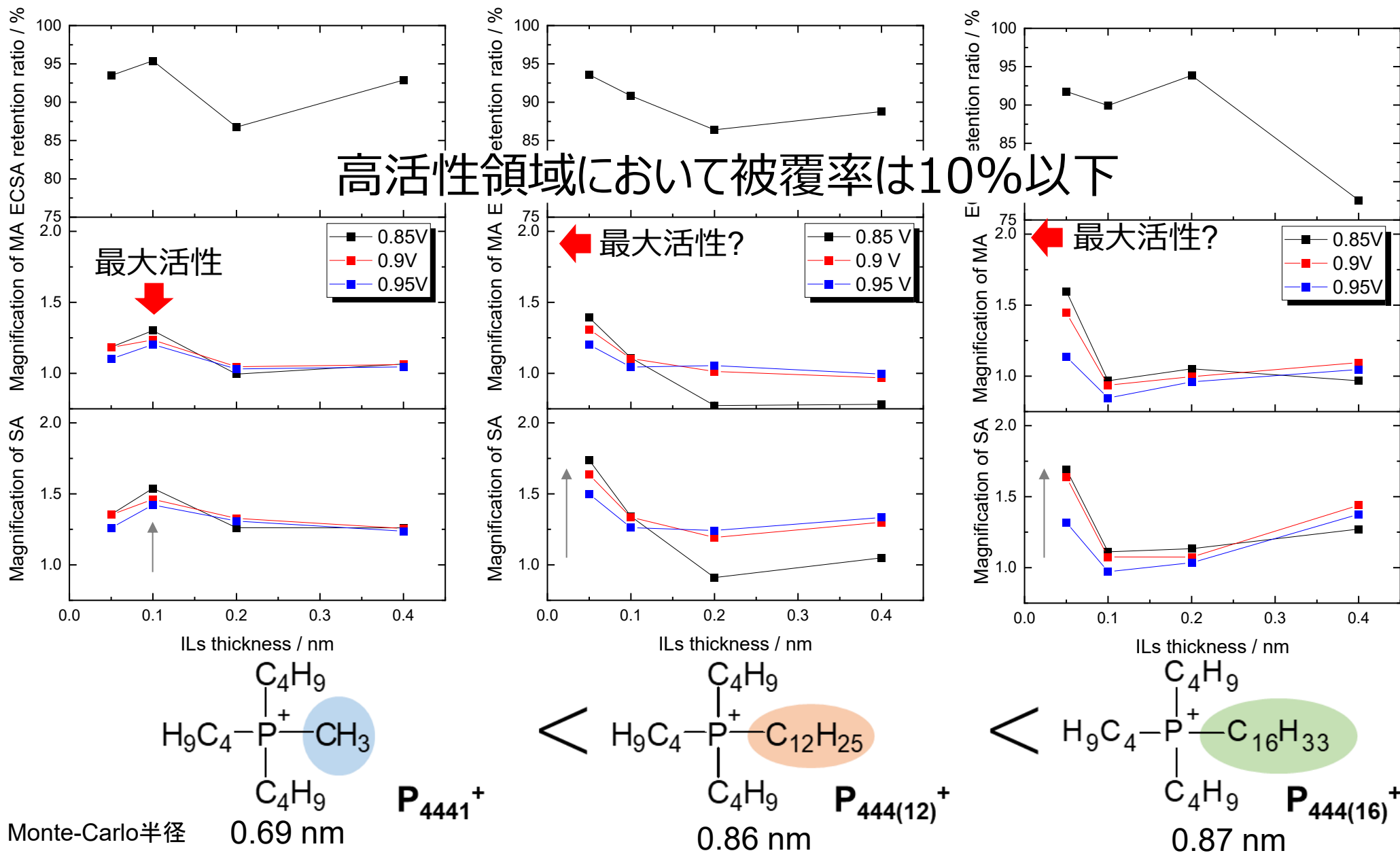
触媒塗布 → 1晩乾燥後 真空乾燥(30min) → 活性化処理 CV cycle → イオン液体塗布 → CV LSV



回転電極のディスク部分にPt/VulcanXC72R[®]を塗布し、乾燥後イオン液体を被覆させて電極を作製
⇒CV, LSV測定により、Pt/C-SCILL触媒の活性を評価

P444系 イオン液体の修飾量と活性の関係

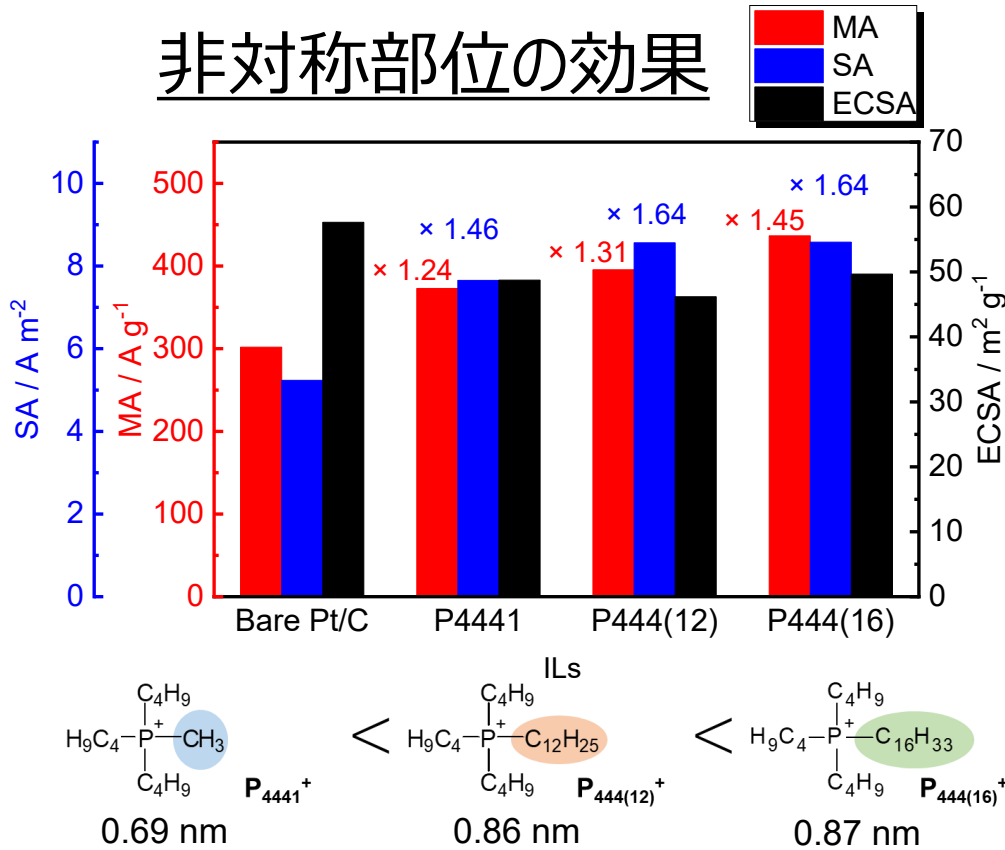
高活性領域において被覆率は10%以下



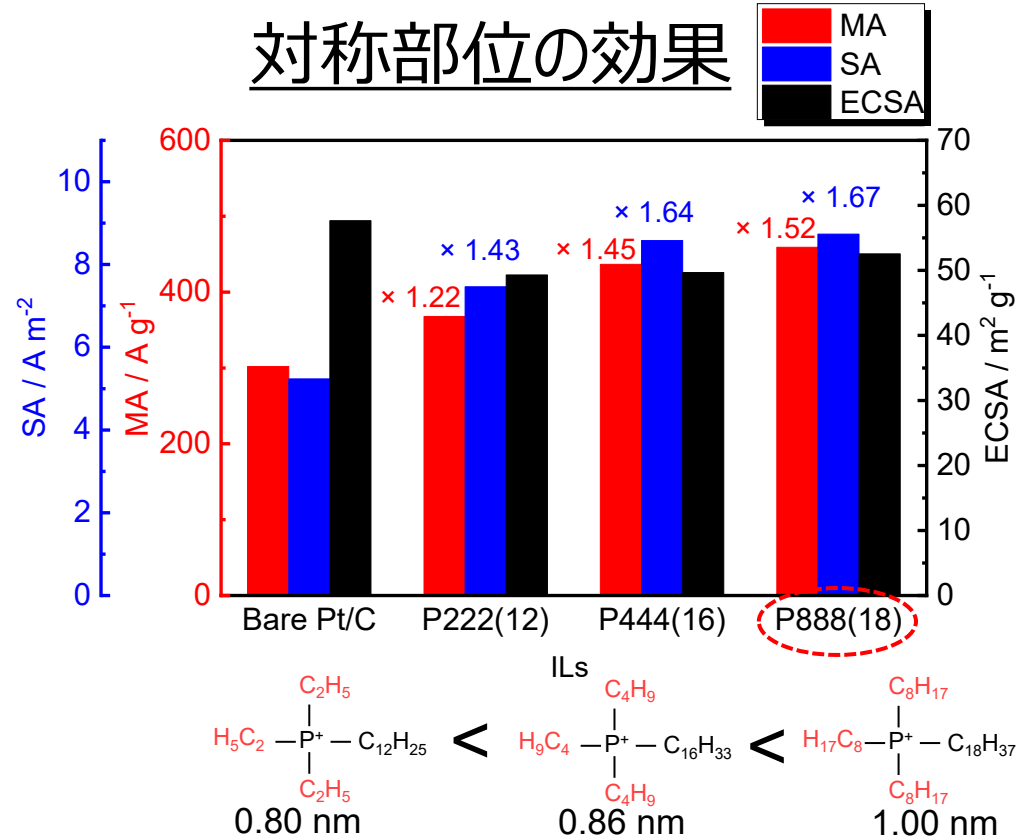
非対称部位が対称部位よりも長鎖な構造が有利?

トリオクチルホスホニウムイオン液体の ORR活性向上効果

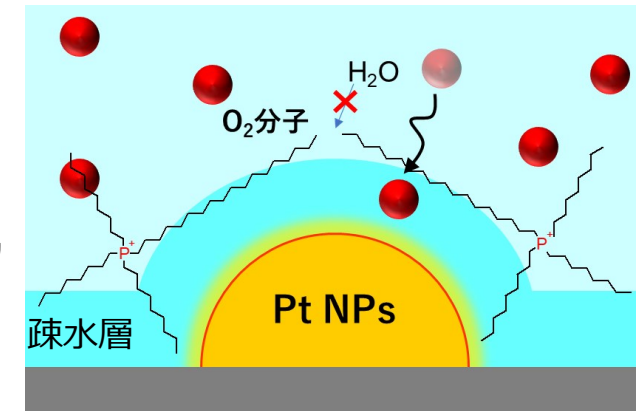
非対称部位の効果



対称部位の効果



- 非対称部位が長いものほどORR活性が増大
- 対称部位が長いものほどORR活性が増大
- ⇒ 対称部位が長いものは原料も安く、合成も容易
- ⇔ 工業的に有利



新技術の特徴・従来技術との比較

- 酸素溶解度が高い疎水性イオン液体を用いることによりPt/C触媒のORR活性が向上することを見出した。
- 本技術の適用により、Pt使用量の削減が期待できる。

想定される用途

- PEFC用カソード触媒のORR活性を向上させる表面修飾剤として用いることができる。
- また、達成された酸素還元触媒能に着目すると、その他触媒分野へ展開することも可能と思われる。

実用化に向けた課題

- 現在、極薄く修飾することでORR活性が可能のところまで開発済み。しかし、より耐久性を向上させるためにはIL層の厚膜化が必要である。
- 実用化に向けて、MEAでの単セル性能についてより検証していく必要がある。

企業への期待

- 未解決のILの厚膜化については、現在検討中である技術により克服できると考えている。
- IL合成用有機合成技術を持つ、企業との共同研究を希望。
- また、PEFCを開発中の企業、触媒分野への展開を考えている企業には、本技術の導入が有効と思われる。

企業への貢献、PRポイント

- 本技術について、実証試験をともに実施することで改善点を検討し、より高機能なIL層の開発が可能になり、共同開発により、企業に貢献できると考えている。
- 本技術の導入にあたり必要な追加実験を行うことで科学的な裏付けを行うことが可能。
- 本格導入にあたっての技術指導等

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : トリオクチルホスホニウムを基
礎骨格とするイオン液体を用いた燃料電池
- 出願番号 : 特願2023-139387
- 出願人 : 奈良高専、和歌山高専
- 発明者 : 山田 裕久、綱島 克彦

産学連携の経歴

- 2020年-2024年 NEDO燃料電池等利用の飛躍的拡大に向けた共通課題解決型産学官連携研究開発事業／水素利用等高度化先端技術開発／PEFC用イオン液体含浸型Pt/MPC高活性・高耐久カソード触媒合成技術の研究開発の研究開発事業に採択 事業成果として本技術を知財化

お問い合わせ先

奈良工業高等専門学校

総務課 企画・研究協力係

TEL 0743-55-6173

e-mail sangaku@jimu.nara-k.ac.jp