

発表No. A-20

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

イオン液体構造を有するアイオノマーによる革新的低白金技術の研究開発

森永 隆志

鶴岡工業高等専門学校

2022年7月28日

連絡先：

鶴岡工業高等専門学校

E-mail：morinaga@tsuruoka-nct.ac.jp

TEL：0235-25-9121

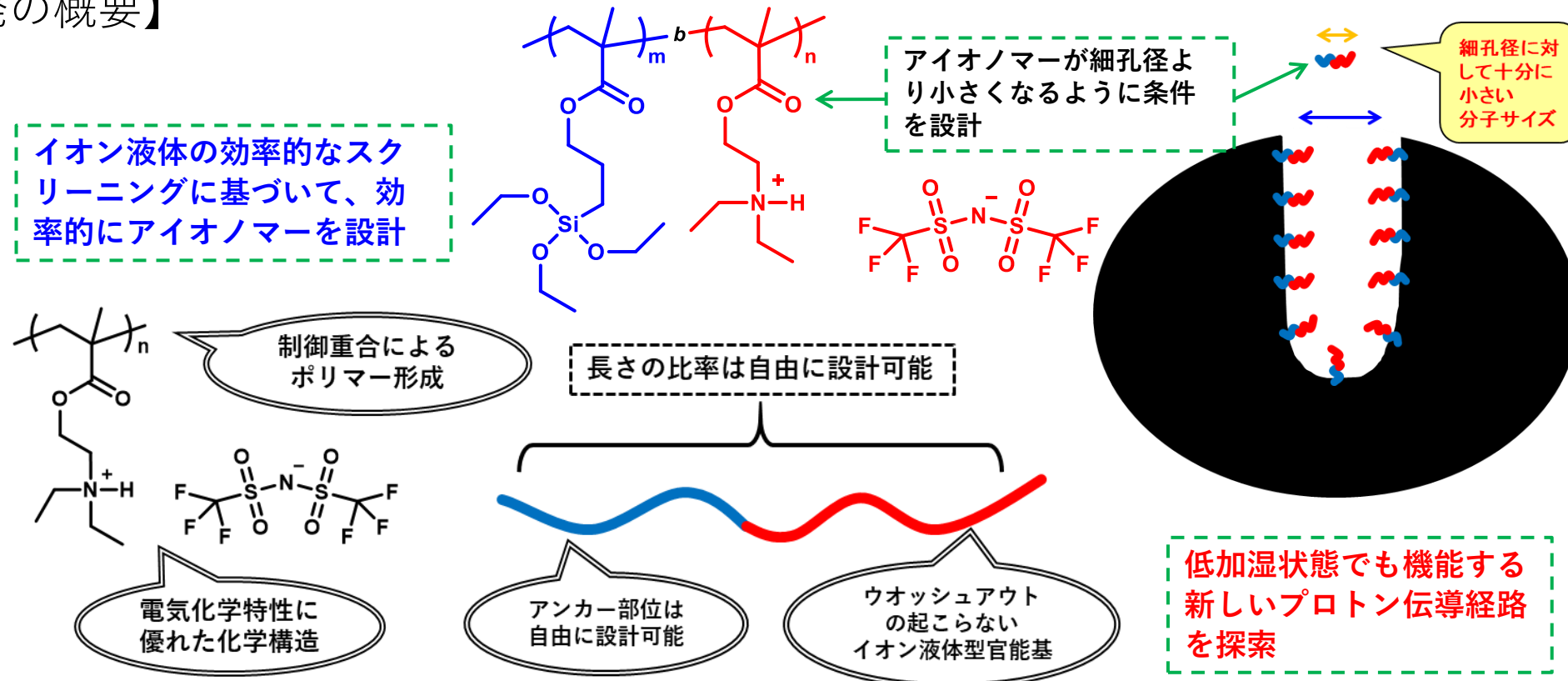
事業概要

【研究開発の期間】 開始：2020年7月 終了（予定）：2024年3月

【研究開発の目標】

- ・低加湿状態（20%Rh）においても性能低下の起きないメソポーラスカーボン触媒を実現するためのアイオノマー材料を開発します
- ・100°C以上の高温条件下において、加湿が十分に出来ない状況でも高い活性を発現する電極設計が可能となり、加湿器やラジエーターを必要としない、小型の燃料電池駆動モビリティの実現に貢献します

【研究開発の概要】



1. 事業の位置付け・必要性

＜メソポーラスカーボン改良技術に対する優位性について＞

細孔	アイオノマー被毒	Pt accesivility
中実	×	○
メソポーラスカーボン	○	×

低加湿状態や水分が液水で存在できないような高温状態において高電流密度 ($2.5\text{mA}/\text{cm}^2$) での特性が改善できる可能性

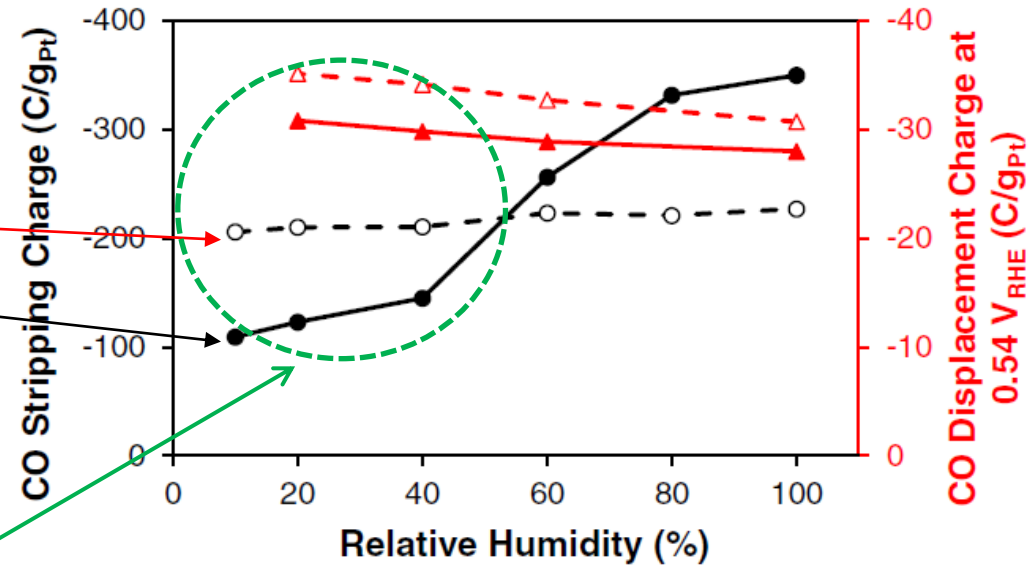


Figure 7. Effects of relative humidity on the CO stripping charges (black, left axis) and the CO displacement charges at 0.54 V (red, right axis) for Pt/HSC (solid lines) and Pt/Vu (dashed lines) catalysts.

Journal of The Electrochemical Society, 164 (2) F60-F64(2017)

メソポーラスカーボンを担体とした白金触媒は細孔内に白金粒子が存在することでアイオノマー被毒を抑制する効果があるが、白金へのプロトンや酸素輸送抵抗が高くなり、特に低加湿条件では顕著に性能の低下を引き起こす。賦活処理によって細孔を広げ、連通孔とすることでアクセスを改良するような研究も報告されているが、細孔を広げることでアイオノマーは細孔に入りやすくなり、Pt accesivilityとアイオノマー被毒のトレードオフの根本的な解決はできていない。

2. 研究開発マネジメントについて

研究開発項目	中間目標（2022年度6月）	最終目標（2024年度）
イオン液体構造を有するアイオノマーによる革新的低白金技術の研究開発	白金担持メソポーラスカーボン触媒の回転電極（RRDE）評価において、質量活性を2倍に向上可能なイオン液体構造を有するアイオノマーを開発する。	MEAの単セル試験において初期性能0.05g-Pt/kW、RH20%とRH100%の白金利用率の差を15%以内に抑制可能なメソポーラスカーボン及びイオン液体を用いた革新的な触媒層構造を開発する。

・開発目標が設定された背景

<中間目標>

最終目標値達成には触媒の活性を向上させるイオン液体を模索し、ポリマー化することでその基本構造を有するアイオノマーを開発しなければならない。触媒の活性向上に寄与するイオン液体型ポリマーの評価に関してはRRDEでの評価が最適であり当該目標設定の目安とした。

<最終目標>

RRDEでは無視できるような、物質輸送特性がMEAでは大きく性能に寄与し、生成水によるウォッシュアウト等の新たな課題も見出されると予想される。RRDEで確認した酸素還元活性を促進するポリマー構造とウォッシュアウトや物質輸送特性を改善する構造をもつポリマー構造を複合化することでMEA条件における最適なアイオノマーの合成が可能であると考えられる。従って、ポリマー構造の最適化を行いMEAでの評価を目標設定の目安とした。

2. 研究開発マネジメントについて

実施項目	R2年度	R3年度	R4年度	R5年度	R6年度
プロトン性イオン液体の合成	● →		●		
イオン液体型ポリマーの合成		● →			
ブロックコポリマーの設計と合成			● →		
新規アイオノマーの電気化学的評価				● →	

白金担持メソポーラスカーボン触媒の回転電極 (RRDE) 評価において、質量活性を向上するイオン液体構造を有するアイオノマーを開発する。

MEAの単セル試験においてRH20%とRH100%の白金利用率の差を大幅に抑制可能なイオン液体を用いた革新的な触媒層構造を開発する。

<現在の進捗状況>

プロトン性イオン液体型モノマーの制御ラジカル重合に成功し、メソポーラスカーボンの細孔内部に侵入可能なサイズの分子量 (20量体以下) の制御も達成した。
 ブロックポリマーの構造制御手法も確立済みであり、電気化学評価のためのRRDEを本研究室にて立ち上げを完了している。

3. 研究開発成果について

研究開発テーマ	中間目標	達成度	成果・状況
プロトン性イオン液体の合成	プロトン性イオン液体 (PIL) を担持し、ラジカル重合性を有するイオン液体をの合成 (アニオン性・カチオン性の2種類)	○	<ul style="list-style-type: none"> ・プロトン性イオン液体 (PIL) を担持し、ラジカル重合性を有するイオン液体をの合成 (アニオン性) に成功 ・ホスホニウムカチオンを担持したイオン液体型モノマー合成に成功 (奈良高専/和歌山高専)
イオン液体型ポリマーの合成	リビングラジカル重合によるプロトン性イオン液体型ポリマーの合成条件を確立 (PDI < 1.2)	○	<ul style="list-style-type: none"> ・PILならびにホスホニウムカチオンを担持したイオン液体型モノマーの精密重合に成功 (PDI < 1.2)
ブロックコポリマーの設計と合成	ブロック共重合によるプロトン性イオン液体型ポリマーを含有するブロックポリマーの合成 (DP < 20かつPDI < 1.2)	○	<ul style="list-style-type: none"> ・パーフルオロ構造メタクリレートポリマーとイオン液体型ポリマー (PIL担持ポリアニオン型) のブロック共重合体の試作品を評価解析PFに提供完了 (3種類、各100mg)
新規アイオノマーの電気化学的評価	ブロックポリマーを担持したメソポーラスカーボン触媒のRRDEによる質量活性評価技術の確立	○	<ul style="list-style-type: none"> ・RRDEによる触媒活性評価のための設備導入と装置校正を完了 ・関心表明企業と連携して、メソポーラスカーボン触媒における活性向上を確認

3. 研究開発成果について

・ブロックコポリマーの合成と設計

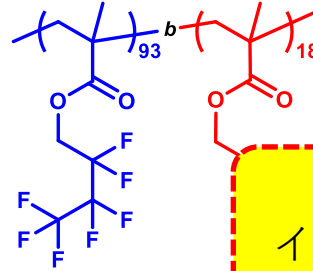
20 : 50 (1 : 2.5) 狙い

MN1P112

poly(PIL) : poly(HFBMA) = 18 : 93 (1 : 5.2)

Mn 6330 Mw 6820 Mw/Mn 1.08

10wt% in イソプロパノール/水 (6/4 by wt)



プロトン性
イオン液体型構造

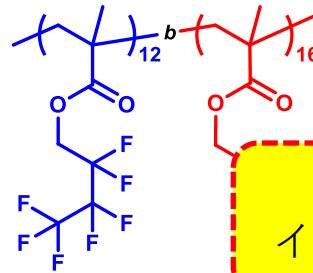
20 : 20 (1 : 1) 狙い

MN1P98

poly(PIL) : poly(HFBMA) = 16 : 12 (1 : 0.75)

Mn 4550 Mw 5620 Mw/Mn 1.24

10wt% in イソプロパノール/水 (6/4 by wt)



プロトン性
イオン液体型構造

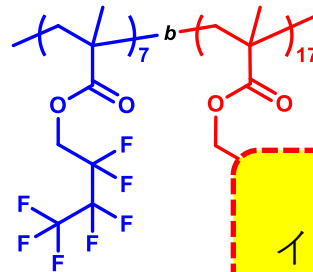
20 : 10 (1 : 0.5) 狙い

MN1P106

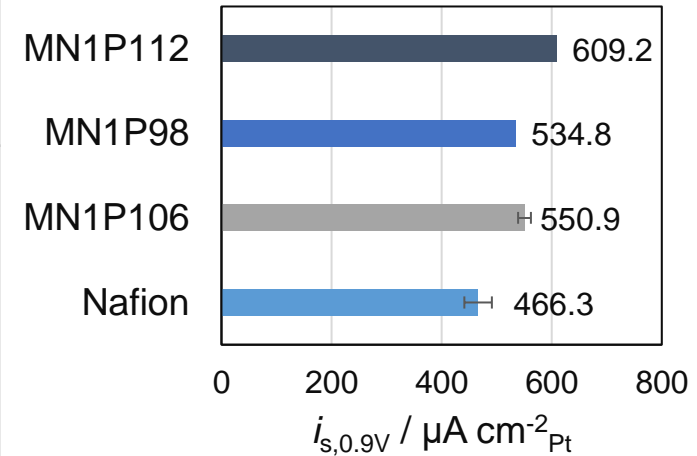
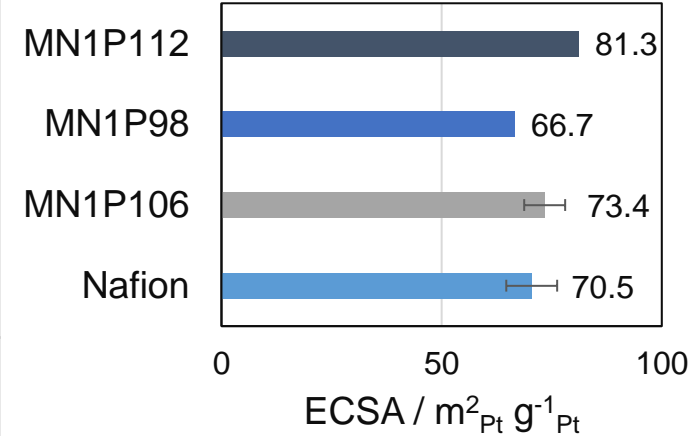
poly(PIL) : poly(HFBMA) = 17 : 7 (1 : 0.4)

Mn 4490 Mw 5570 Mw/Mn 1.24

10wt% in イソプロパノール/水 (6/4 by wt)



プロトン性
イオン液体型構造

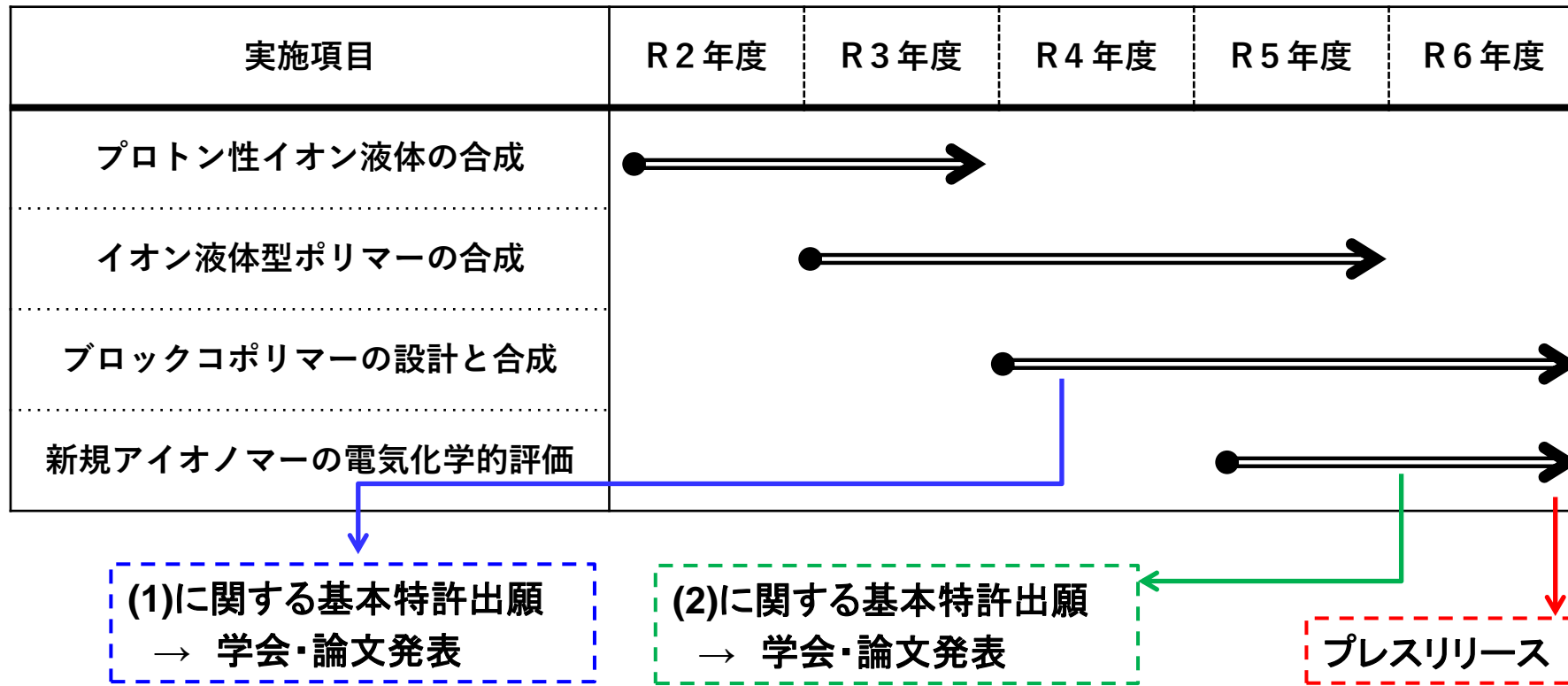


本研究プロジェクトで開発するアイオノマー材料を中実カーボン触媒 (TEC10V30E) ならびにメソポーラスカーボン触媒に導入することにより、**質量活性に関しては現時点で約50%の増大が確認**されている。

3. 研究開発成果について

○特許化する場合の出願方針（帰属先、権利移管、出願国等）や計画
 知的財産権は独立行政法人高等専門学校機構鶴岡工業高等専門学校に帰属することを希望する。以下の開発に関する知財は、協力企業への移転を想定している。

- (1) プロトン性イオン液体型ポリマーならびにその共重合体からなるアイオノマー材料
- (2) アイオノマー材料をメソポーラスカーボン電極に適用したMEAならびにPEFCセル



荘内日報 1面掲載
2020.12.17



4. 今後の見通しについて

○最終目標の達成に向けた考え方

・科学的根拠を含めた定量的説明

本研究プロジェクトで開発するアイオノマー材料をメソポーラスカーボン触媒に導入することにより、**質量活性に関しては現時点で約50%の増大が確認**されている。

そこで今後は、以下の3点に焦点を当てて更なる性能の向上を目指す。

- ①ポリマー末端に被毒要素になる可能性の高いチオカルバーネートが残存している状況であるため、これを除去したアイオノマー材料とすることで性能の向上を狙う。
- ②アイオノマー材料のブロック共重合比率は現状では1:1としているが、異なる比率での質量活性評価を行い、その結果を**評価解析PFのマテリアルズインフォマティクス (MI) 解析に供す**ことで、最適な組成が導かれると考えている。
- ③現状のポリマー設計におけるプロトン伝導部は、プロトン性カチオンを最有力候補として進めているが、**奈良高専／和歌山高専の研究成果も取り入れ、ホスホニウムカチオンの導入**も検討する。

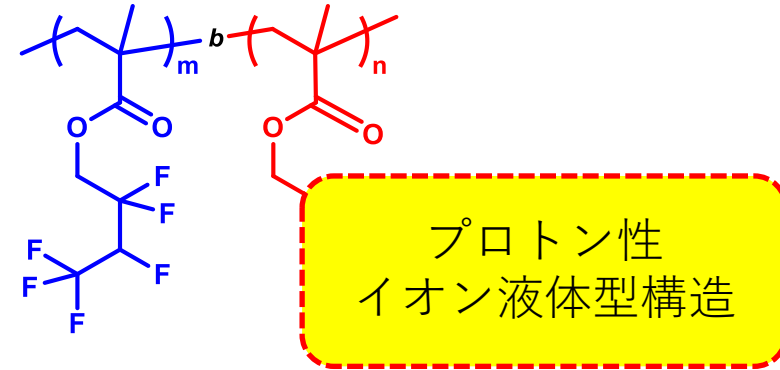
上記3点の改善を行うことで、質量活性を2倍（100%増）以上とすることが可能となり、最終目標を達成することができると考えている。

4. 今後の見通しについて

・MI解析によるイオン液体型ブロックポリマーの構造最適化

前述した研究計画において、特に重要となるものがMI解析によるアイオノマー構造の最適化である。現在、評価解析PFに提出しているアイオノマーは、poly(PIL) とpoly(HFBMA)のブロック共重合体であるが、制御可能な構造因子は以下の通りである。

- ・ poly(PIL)の長さ
- ・ poly(PIL) とpoly(HFBMA)の長さの比率



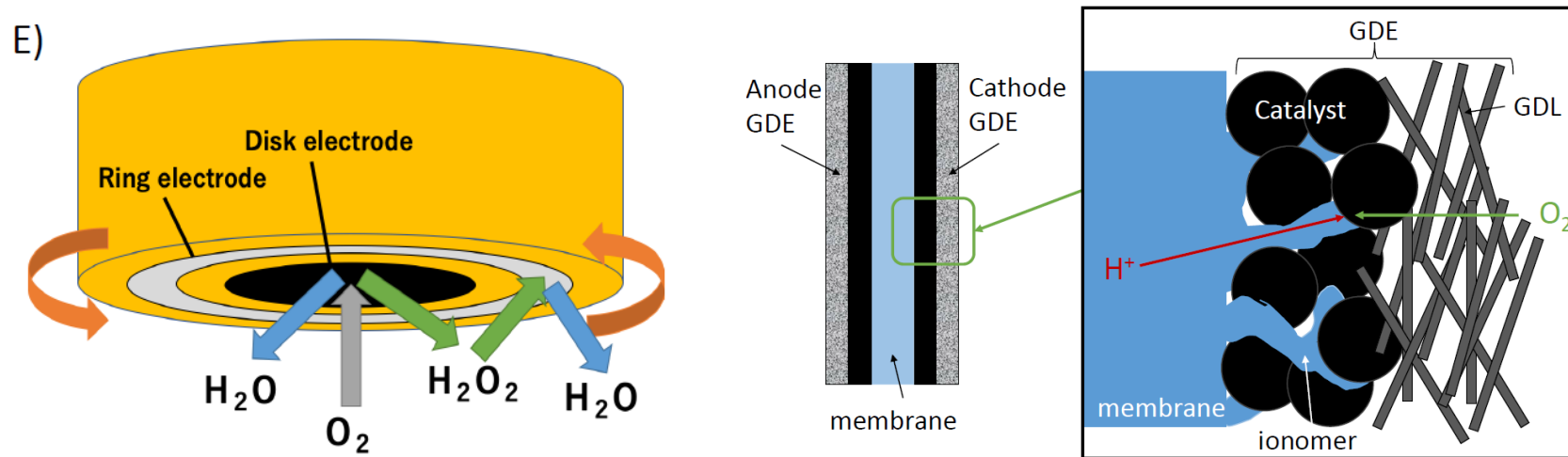
いずれの構造因子も、連続的に制御可能な変数パラメーターであるため、その組み合わせは無数に存在するが、一つの組成のサンプルを合成するには相応の手間と時間を要するため、研究期間内に目標とする質量活性（2倍以上）を達成するためには、より効率的な構造探索の手法が必要不可欠となっている。

準備状況としては、既に評価解析PF／MIグループとの打ち合わせを行っており、2成分の組成比と質量活性のデータを供することでさらに有効な設計指針が見出せる可能性が高いという見解で一致している。

4. 今後の見通しについて

・MEA単セル試験によるイオン液体型ブロックポリマーの性能評価

2024年度末の目標に掲げている、MEAの単セル試験において初期性能0.05g-Pt/kW、RH20%とRH100%の白金利用率の差を15%以内に抑制可能なメソポーラスカーボン及びイオン液体を用いた触媒層構造へのアプローチ状況の確認ために、MEA単セル試験によるブロックポリマーの性能評価を行う。



メソポーラスカーボン系の課題であるRh依存性がイオン液体添加で改善される可能性がRDE測定結果より示唆されるが、このメカニズムをMEAにおいても発現させるためには、イオノマーとイオン液体のイオン交換によるプロトン伝導性の低下を抑える必要がある。（添加物を伴うPEFC系の共通問題で、メソポーラス系だとさらに顕著になる。）ここで問題となるイオン交換を防ぐためにイオン液のポリマー化が有効であると考えており、その効果とメカニズムを単セル試験で検証し、**低Rh環境下においても高いPt活性を発現するメソポーラスカーボン系MEAを実現**する。

<水に依存しないプロトン伝導経路の構築がキーポイント>

4. 今後の見通しについて

○既に材料開発企業より関心表明の提出を頂いている。

本プロジェクトで開発したイオノマー材料に関する知財に関しては、同社と共同で出願することに関する持ち分移転の申請を行う方向で調整している。

