

NEDO水素・燃料電池成果報告会2022

発表No.A-19

大項目／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
中項目／水素利用等高度化先端技術開発
小項目／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

発表者名 山田 裕久、綱島 克彦、井上 陽太郎

団体名

国立高等専門学校機構 奈良工業高等専門学校
和歌山工業高等専門学校

再委託

地方独立行政法人大阪産業技術研究所 和泉センター

発表日 7月28日

連絡先：奈良高専
総務課企画・研究協力係
Email
sangaku@jimu.nara-k.ac.jp
URL
<https://www.nara-k.ac.jp/contribution/sangaku/top/>

事業概要

1. 期間

開始 : (西暦) 2020年7月
終了 (予定) : (西暦) 2025年3月

2. 最終目標

- ・ カソード触媒(Pt/MPC-SCILL) の質量活性4倍
- ・ 耐久性試験においてPtの維持率80%程度
上記を達成するイオン液体を開発する

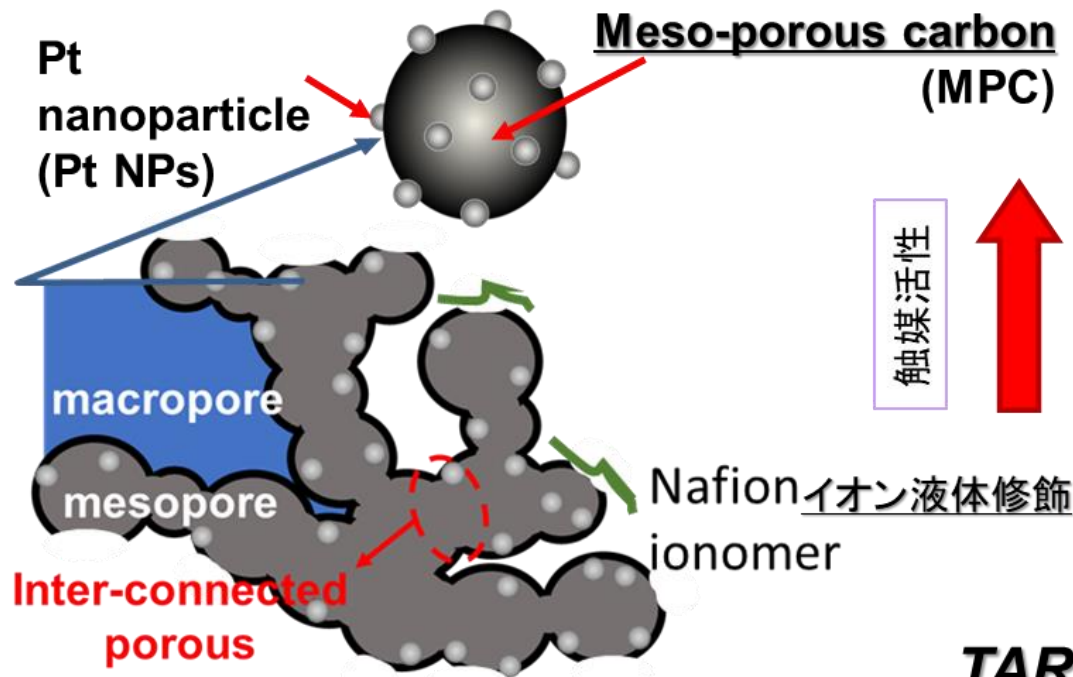
3. 成果・進捗概要

21年度での継続可否審査

- ・ 新規構造を持つイオン液体の開発数種に成功
- ・ カソード触媒(Pt/C-SCILL) の質量活性2倍達成
- ・ 耐久性試験においてPtの維持率50%達成

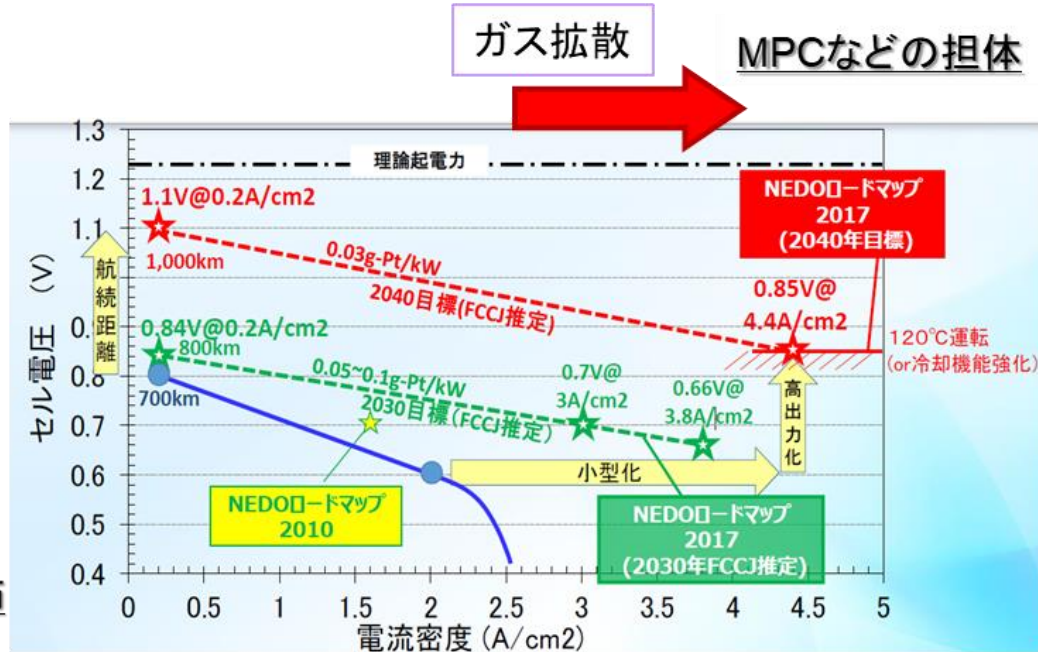
1. 事業の位置付け・必要性

Pt/MPC-SCILL触媒の開発



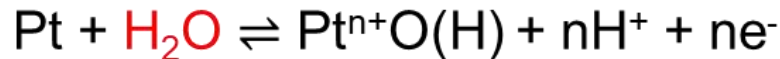
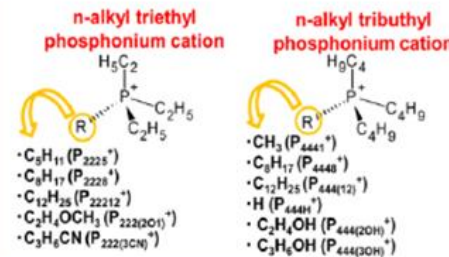
TARGET ①: Ptの高活性化

- ✓ Pt触媒とのマッチング
- ⇒ OH被毒の抑制 (a_{H_2O} の制御)
- ⇒ 触媒利用率の向上
- ✓ 物質輸送 (D_{O_2} , C_{O_2}) の最適化

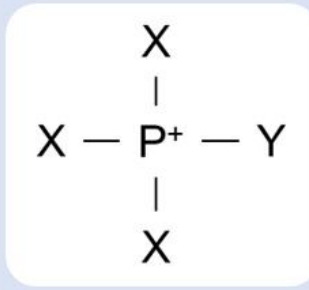
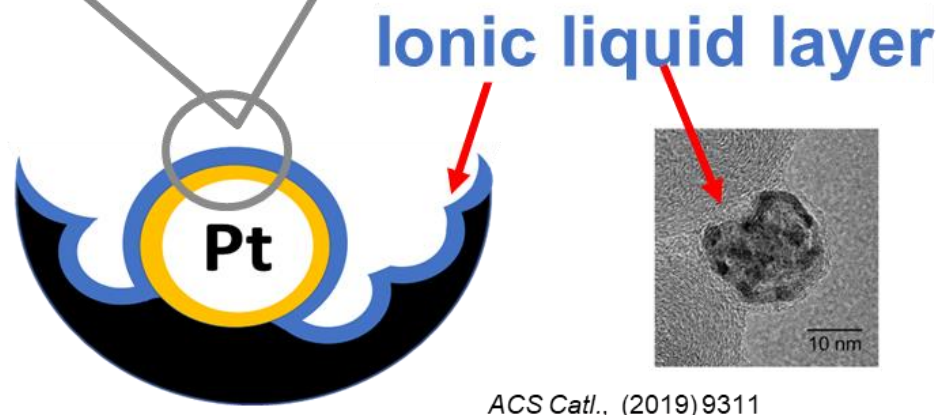
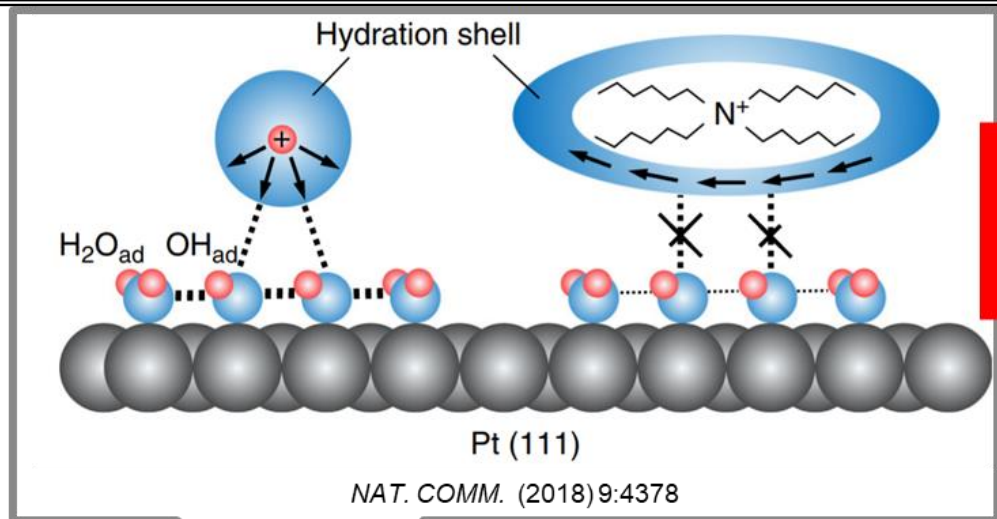


TARGET ②: Ptの耐久性向上

- ✓ MPC担体とのマッチング
- ⇒ Pt溶解の抑制
- ⇔ 電気二重層効果
- ⇔ Ptイオンの輸率制御
- ✓ MPC担体の効果 ⇒ 飽和溶解度制御



1. 事業の位置付け・必要性



- $N(SO_2CF_3)_2^-$ $N(SO_2F)_2^-$
- BF_4^- CH_3COO^- CF_3COO^-
- PF_6^- Otf^- NO_3^- Br^- Cl^-
- $N(CN)_2^-$ $B(CN)_4^-$ etc.

種々のアニオンを選択可

- 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)
- $(CH_2)_n-Z$ (置換基導入型)
- Z = OCH_3 , CN, $CH=CH_2$, Bz, etc.

Pt/C-SCILL

- 金属表面に疎水性イオン液体の層を被覆
⇒水の活量を低下、OH被毒を低減
- イオン液体のカチオンと水の相互作用
⇒Pt表面の酸素還元活性向上

- カチオン、アニオンの構造、組み合わせにより、高いデザイン性
⇒Pt/C-SCILLに適したイオン液体の探索と創成

2. 研究開発マネジメントについて

研究開発目標

カソード触媒(Pt/MPC-SCILL) の質量活性4倍
耐久性試験においてPtの維持率80%程度

目標設定の考え方

カーボンニュートラル社会への転換のためには水素エネルギー社会の構築が不可欠である。このため、PEFCの様々な車両での活用が求められており、乗用車よりもPEFCの仕様要求が高くなっている。特に、ヘビーデューティでは入口から出口までの温度分布が実に**105°C~120°C(内部150°C)までの高温域**まで広がっているが、イオノマーや電解質として有力な物がないのが現状であり、技術革新が求められている。

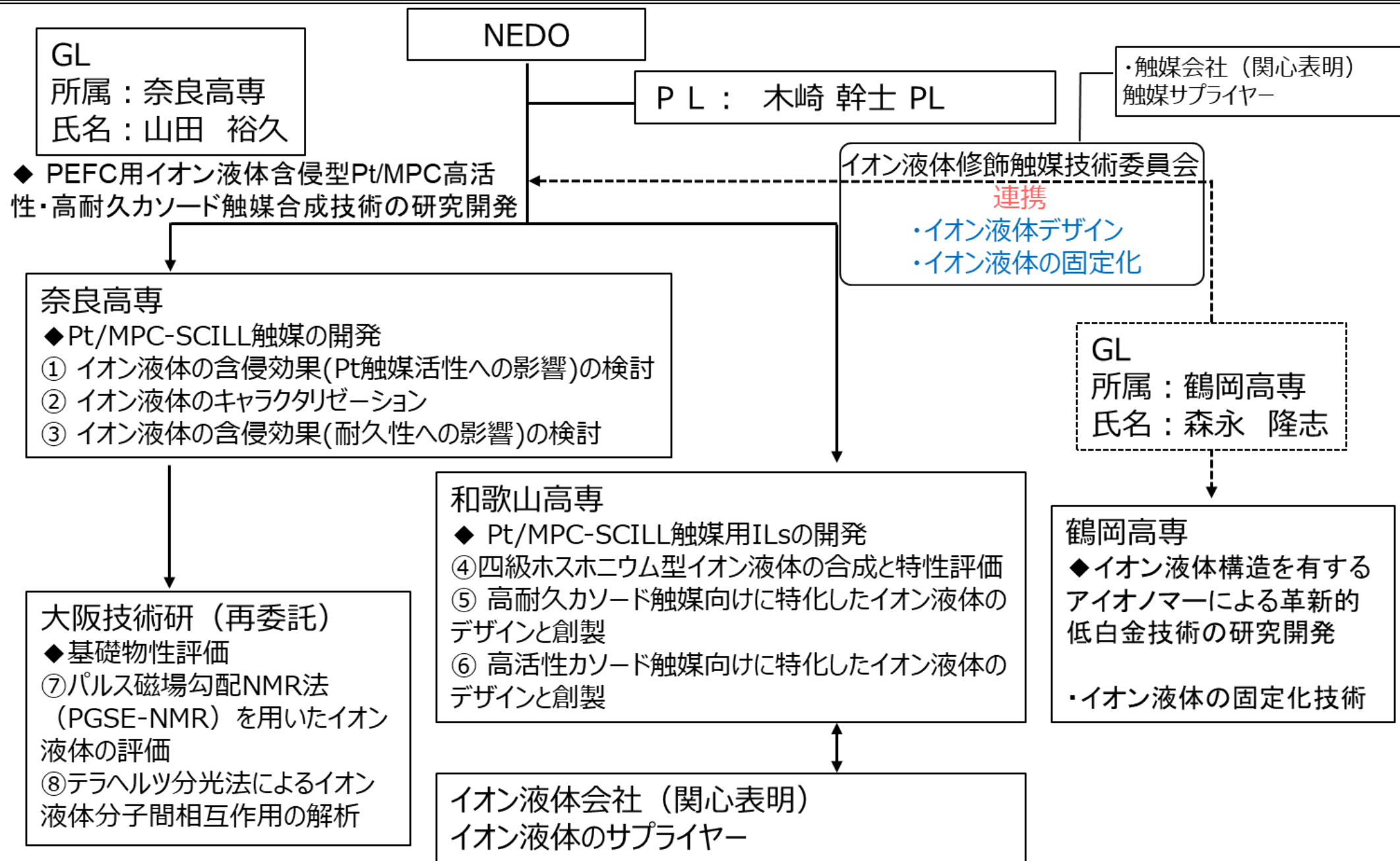
そこで我々のグループでは、触媒活性を向上させながらもイオン伝導性を担保するイオノマーとしてイオン液体に注目し、高温域でも作動可能なイオン液体修飾Pt/MPC (Pt/MPC-SCILL) 触媒を開発している。

また、他グループとの連携も進んでおり、鶴岡高専のグループが持つイオン液体固定化技術を取り入れることで安定性に優れ高活性なPt/MPC-SCILL触媒を開発する。

2. 研究開発マネジメントについて (スケジュール)

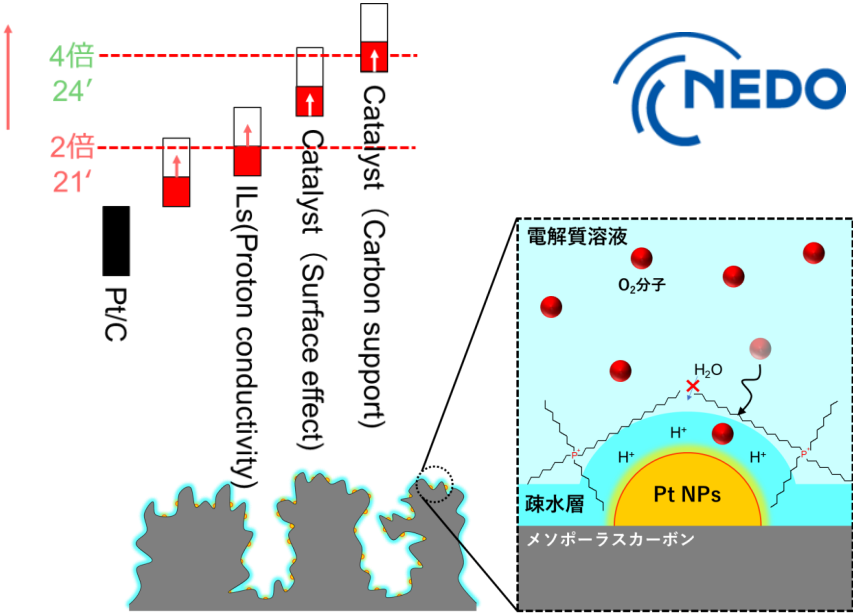


2. 研究開発マネジメントについて（研究開発の実施体制）



2. 研究開発マネジメントについて (研究開発の実施体制)

イオン液体修飾技術委員会(高専チーム)



国と設定したステージゲートを目標

出典：HINO ニュース「トヨタと日野、燃料電池大型トラックを共同開発」

Vision F-CELL



画像出典：三菱ふそうHP

日野の大型トラック (車両イメージ)



画像出典：日野自動車HP

大型モビリティ用燃料電池への採用を目指す

・FC-Cubic
・FC-Platform
との連携



奈良：山田

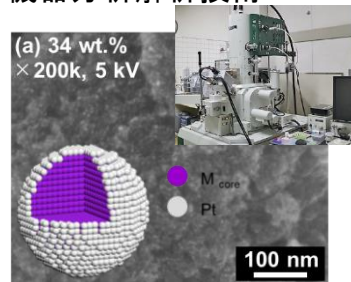


和歌山：網島

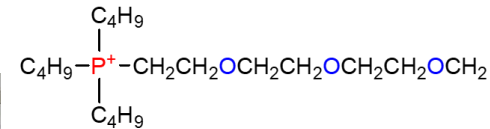


マテリアルユニット
鶴岡：森永

- ・ナノ粒子触媒合成技術
- ・電気化学評価技術
- ・機器分析解析技術



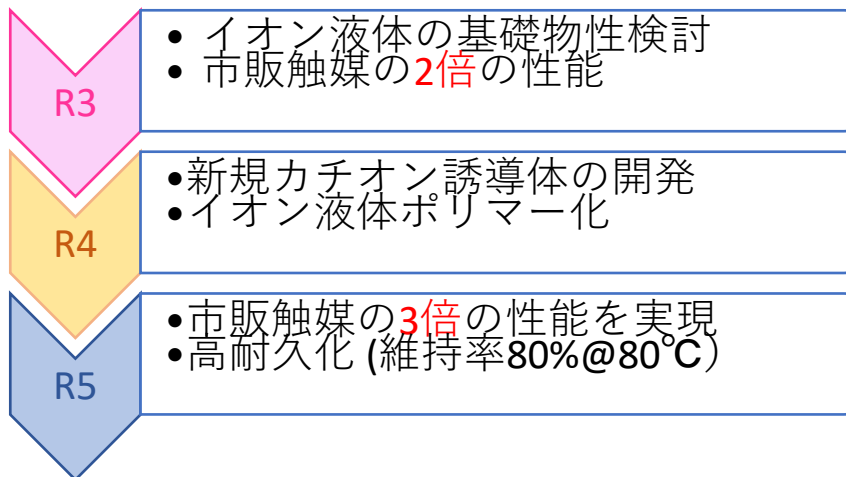
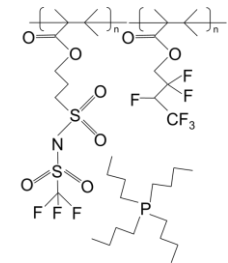
- ・機能性イオン液体合成技術



プロトン伝導サイト導入

疑似ポリマー化 など

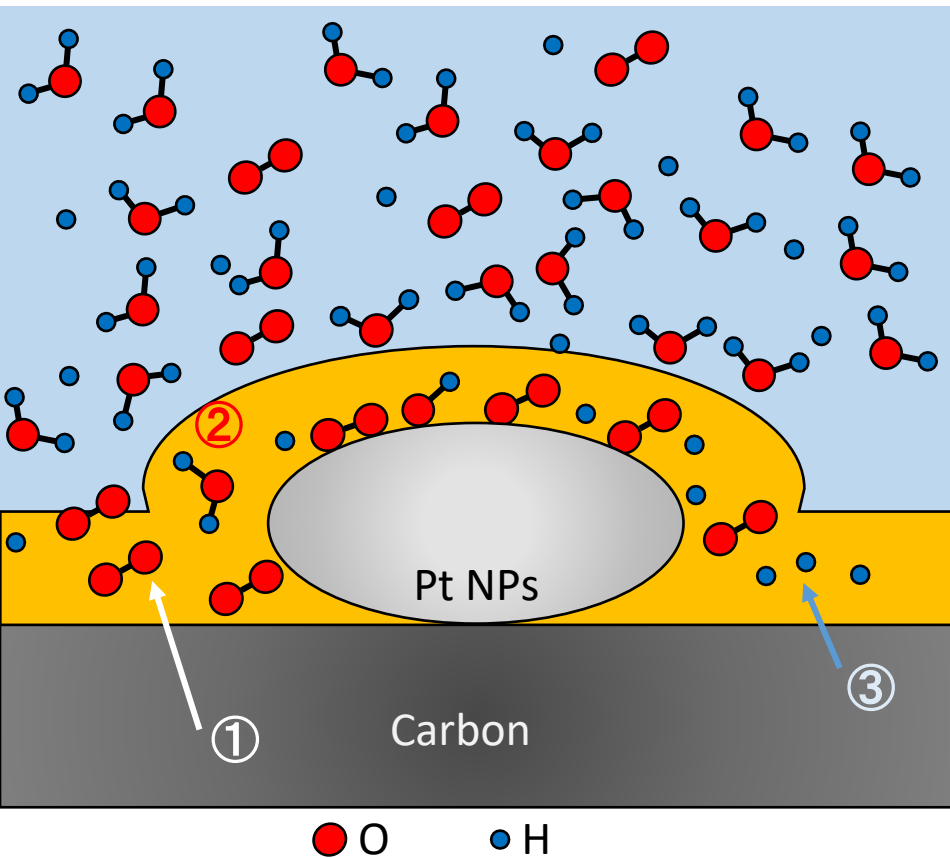
- ・イオン液体ポリマーによる固定化技術 (ウォッシュアウト耐性)



⇒ 新しい環境制御型触媒の開発

関心表明企業からの市販化
 ・日本化学工業 (イオン液体) (サプライヤー)
 ・貴金属会社 (触媒) (オブザーバー)
 ・自動車会社 (オブザーバー)

3. 研究開発成果について



ORR活性の検討に必要な特性

① H_2O の活量(PtOxの酸化還元、配向水の構造)

② 物質輸送(酸素溶解度、拡散係数)

③ プロトン輸送

検討法

① H_2O の活量の影響

- ・電気化学測定(CV, RDE)
- ORR活性評価

② 物質輸送(酸素溶解度、拡散係数)

- ・微小電極法
- ・密度 } 基礎物理化学特性
- ・粘度 }

③ プロトン輸送

- ・PGSE-NMR(イオンの輸率)
- ・テラヘルツ分光(イオン間相互作用)
- ・低波数ラマン分光(イオン間相互作用)
- ・高周波インピーダンス(配向分極)

ホスホニウムイオン液体

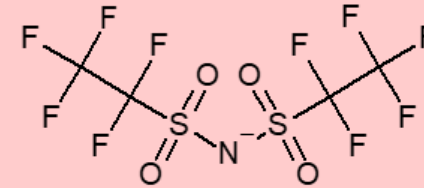
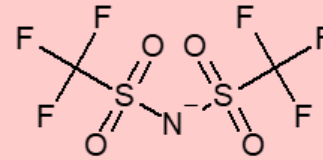
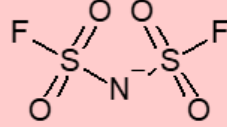
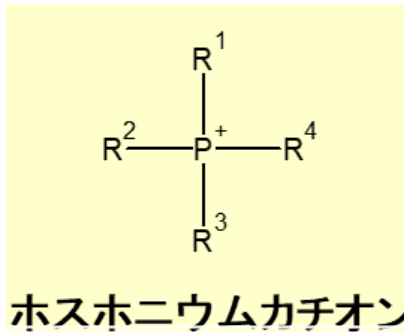


Table. Physical properties of ionic liquids based on TFSA or BETI at 25 °C.

Ionic Liquid	Mass density $\rho / (\text{g cm}^{-3})$	Molar volume $V_m / (\text{cm}^3 \text{mol}^{-1})$	Viscosity $\eta / (\text{mPa s})$	Molar conductivity $\Lambda / (\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1})$
HMTBD-TFSA	1.5120	287	140	0.480
HMTBD-BETI	1.5813	338	412	0.163
P444(12)-TFSA	1.1160	584	302	0.0982
P444(12)-BETI	1.1799	637	471	0.0509
P444(16)-TFSA	1.0925	648	409	0.0715
P444(16)-BETI	1.1440	706	501	0.0404

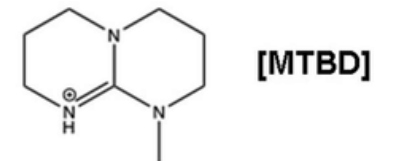
イオン液体基本物性の傾向

○**密度** カチオン・アニオン共に**かさ高いほど密度は低下**

⇒ カチオンの設計

嵩高いほど V_m が増大 ⇔ 自由体積が大きい ⇔ ORR活性も増加?

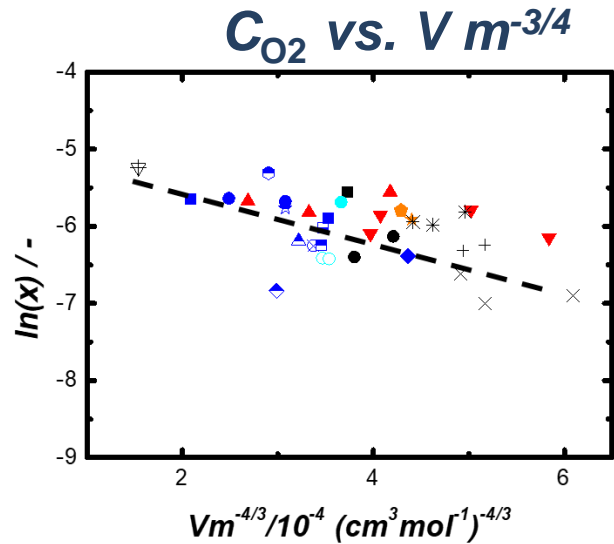
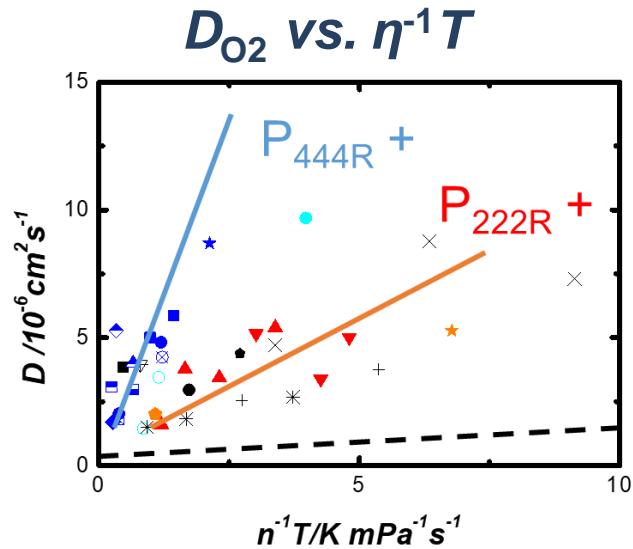
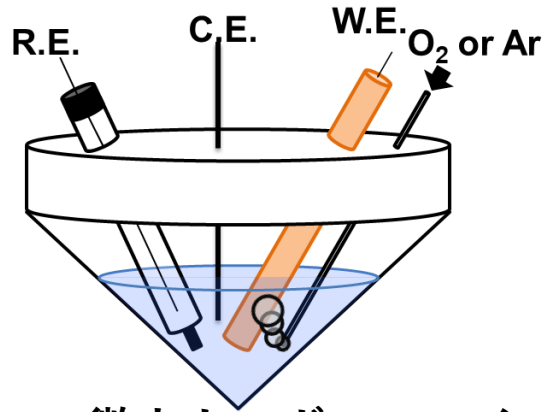
○**輸送特性** 嵩高いほど粘度 η が増大。⇔ モル伝導率 Λ が低下。



BETIの原料は現状高価。
⇒ TFSAを中心に検討して
いく。

3. 研究開発成果について

微小電極法による酸素溶解度・拡散係数の計測



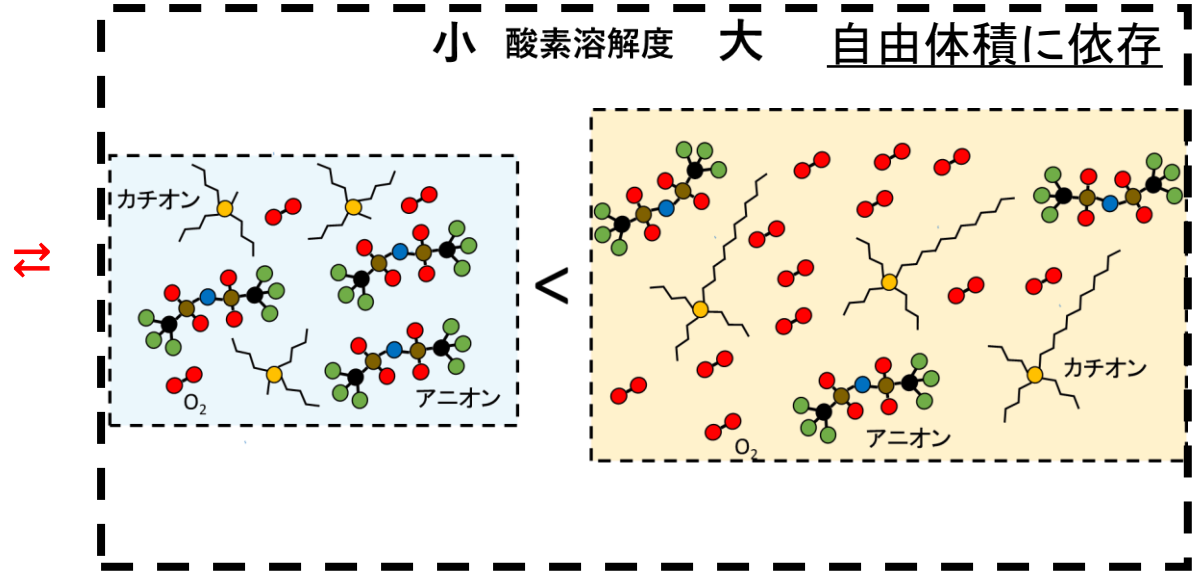
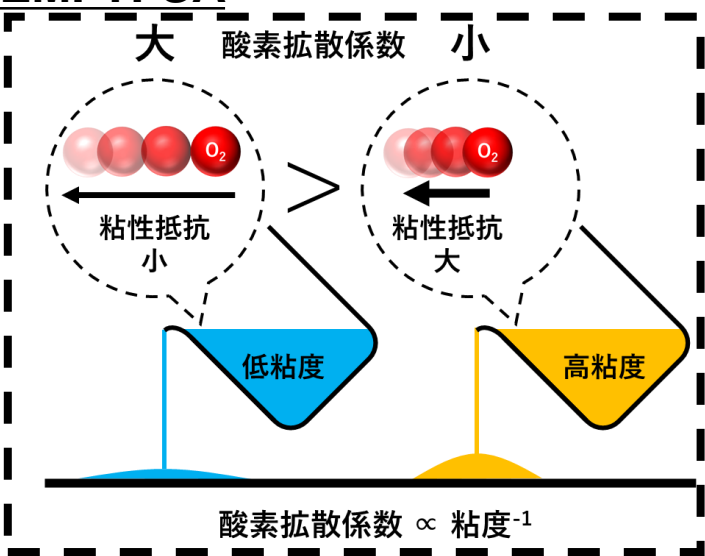
▼ P222R FSA	★ P444R FSA
▲ P222R TFSA	■ P444R TFSA
★ P222(2O1) TFSA	● P444(ROH) TFSA
★ P222(3CN) TFSA	● P444H TFSA
● P4448 OTf	■ N444R TFSA
⊗ P4448 DCA	● N222R TFSA
■ P4448 SCN	⊕ P66614 TFSA
▲ P4448 COOCF ₃	⊗ (C2mim,C4mim,C4dmim) TFSA
■ P4448 BF ₄	* (pyrr14,pip14,aze14) TFSA
	+ (pyrr12o1,pip2o1)TFSA

酸素が溶解できる空間が大きくなる

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

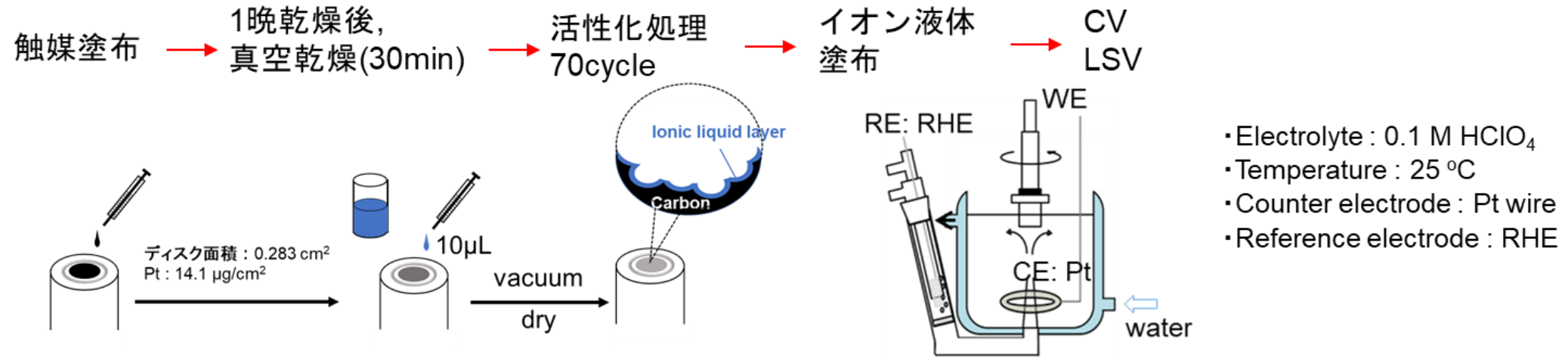
⇒粘性が低いほど拡散係数は増大 (V_mは低下)

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

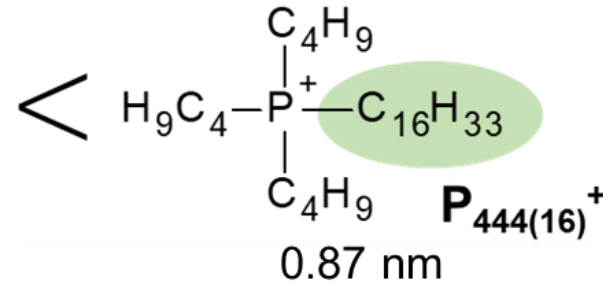
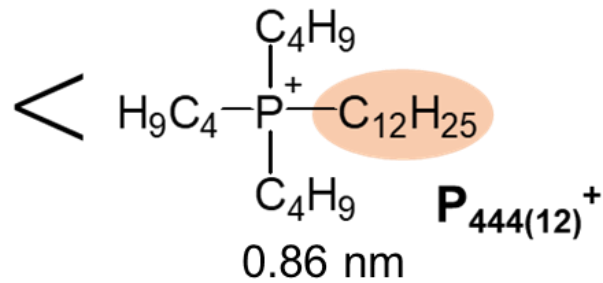
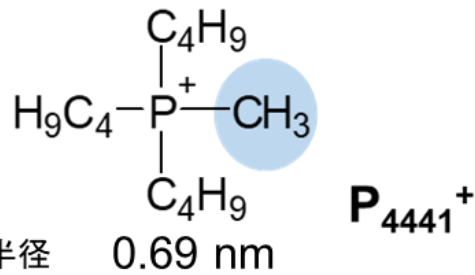
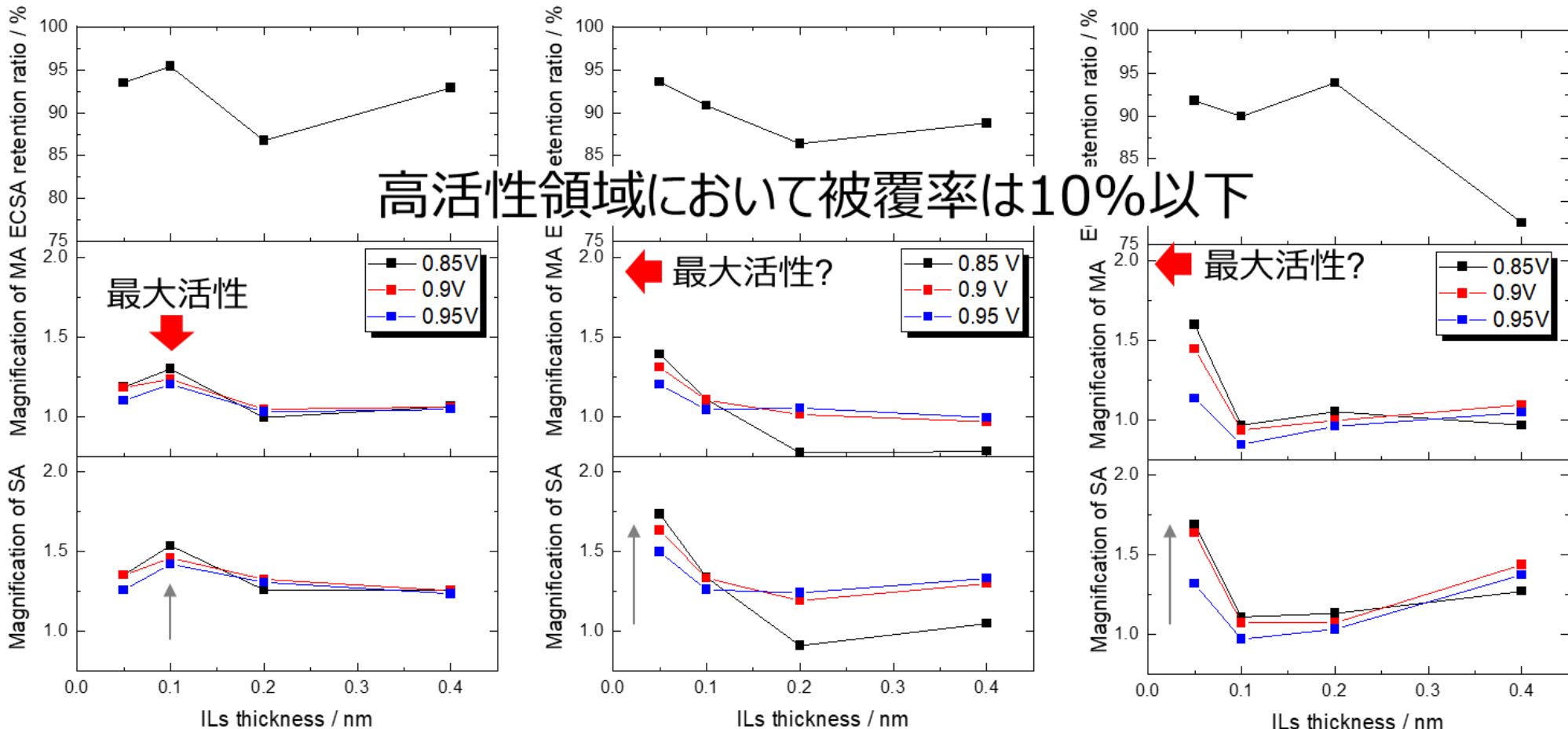


①イオン液体の含浸効果(Pt触媒活性への影響)の検討

イオン液体構造の最適化



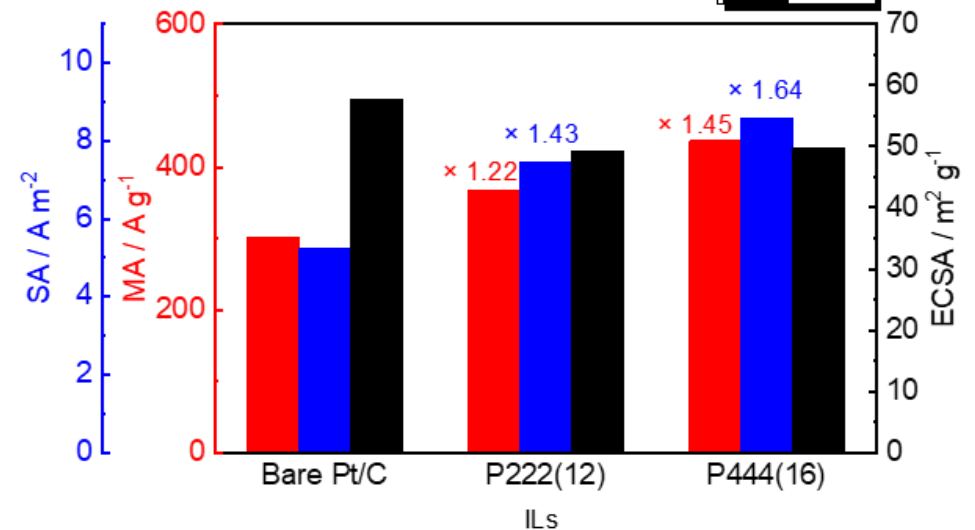
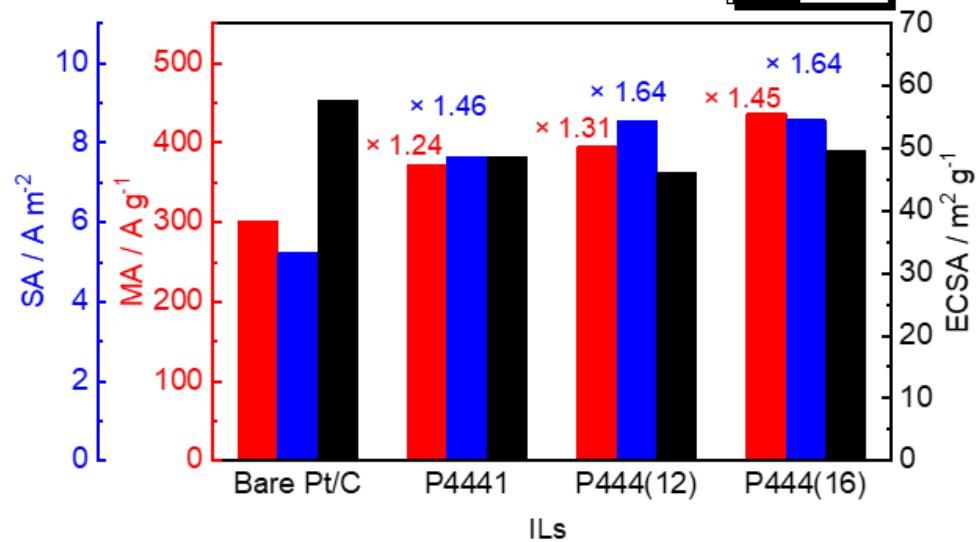
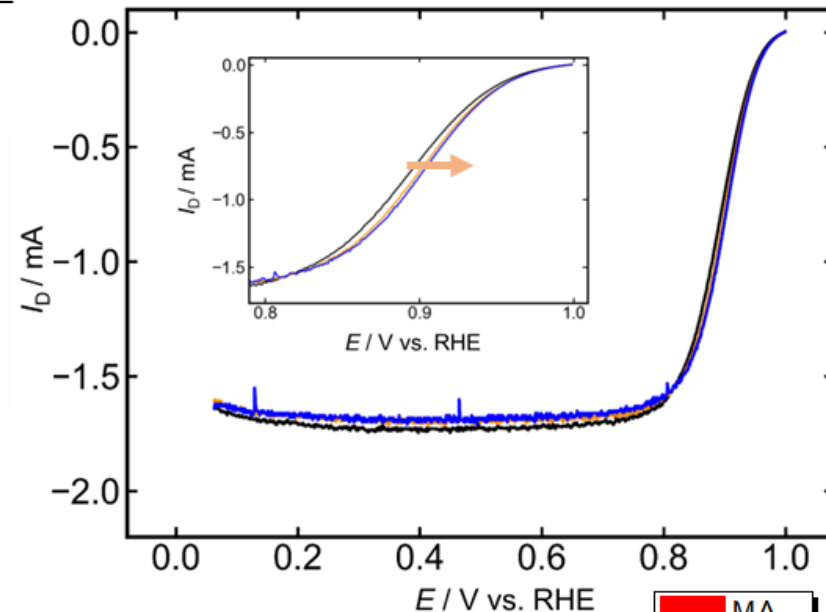
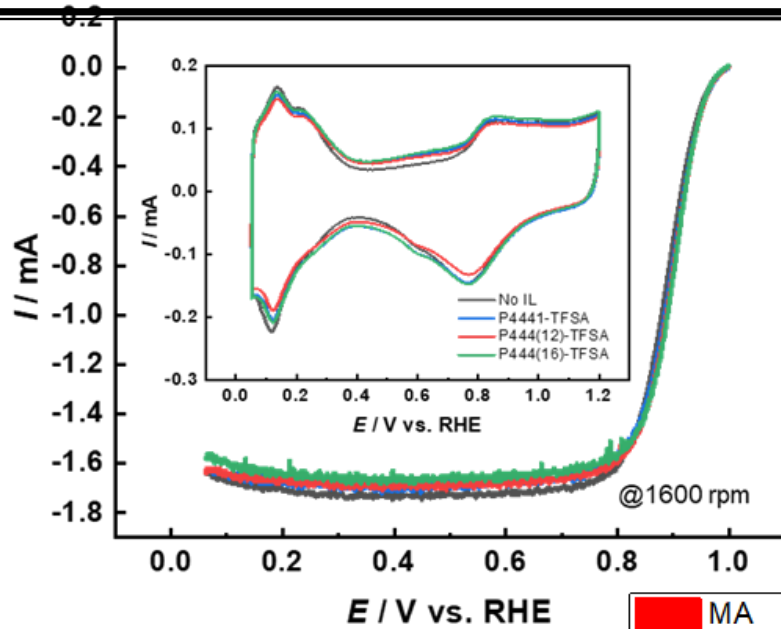
回転電極のディスク部分にPt/VulcanXC72R[®]を塗布し、乾燥後イオン液体を被覆させて電極を作製
⇒CV, LSV測定により、Pt/C-SCILL触媒の活性を評価



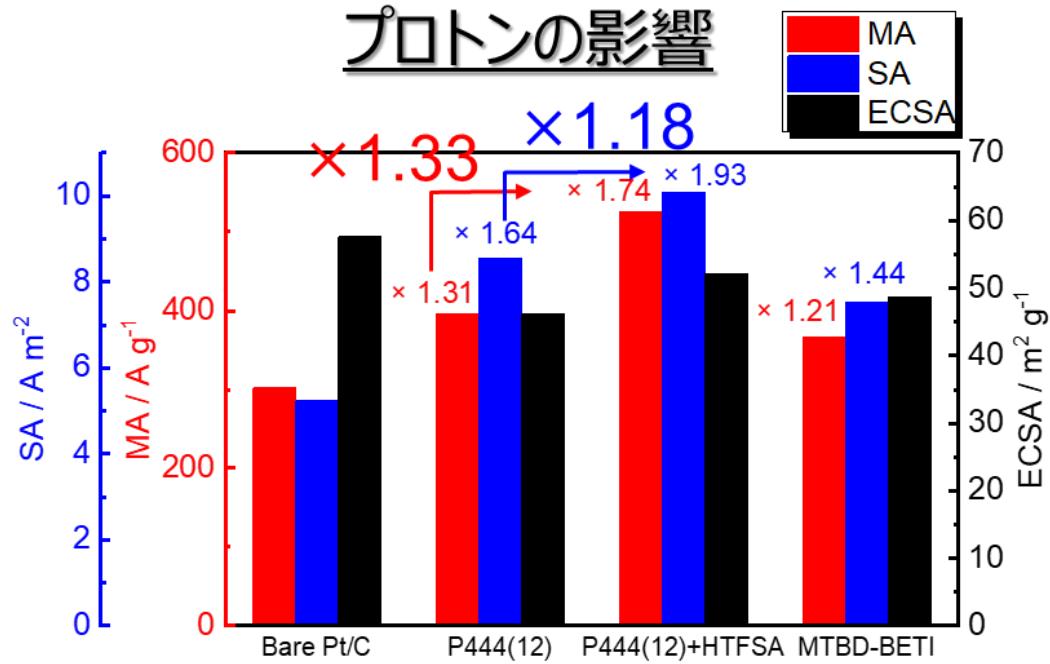
非対称部位が対称部位よりも長鎖な構造が有利？

3. 研究開発成果について

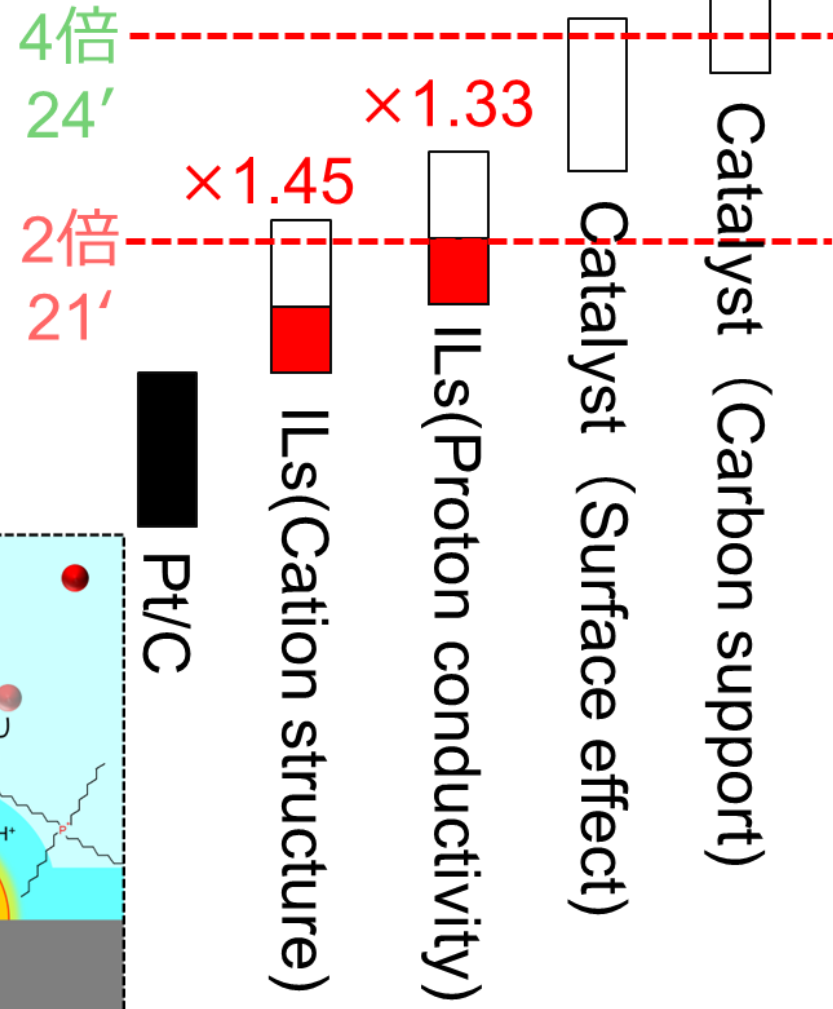
イオン液体の構造と活性の関係



○非対称部位・対称部位どちらも長いものほどORR活性が増大 (C_{O2}が影響)



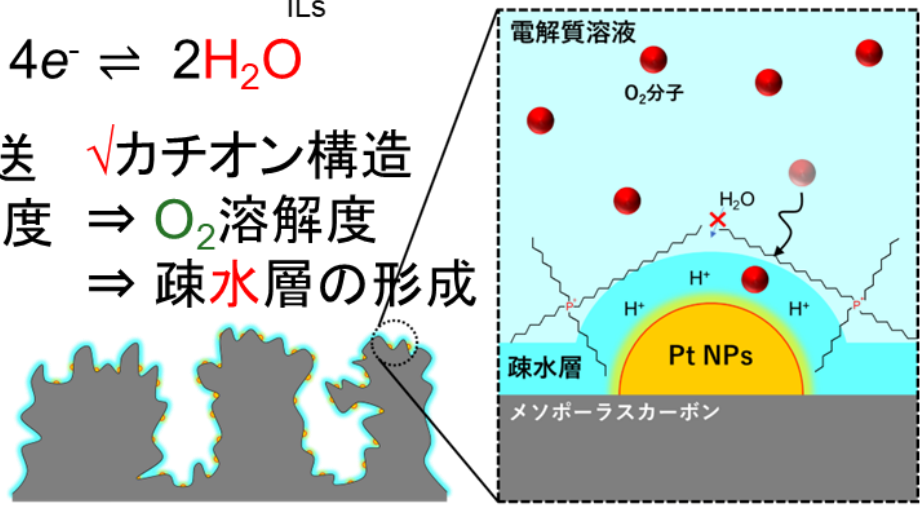
高活性触媒の適用で更なる高活性化を目指す!!



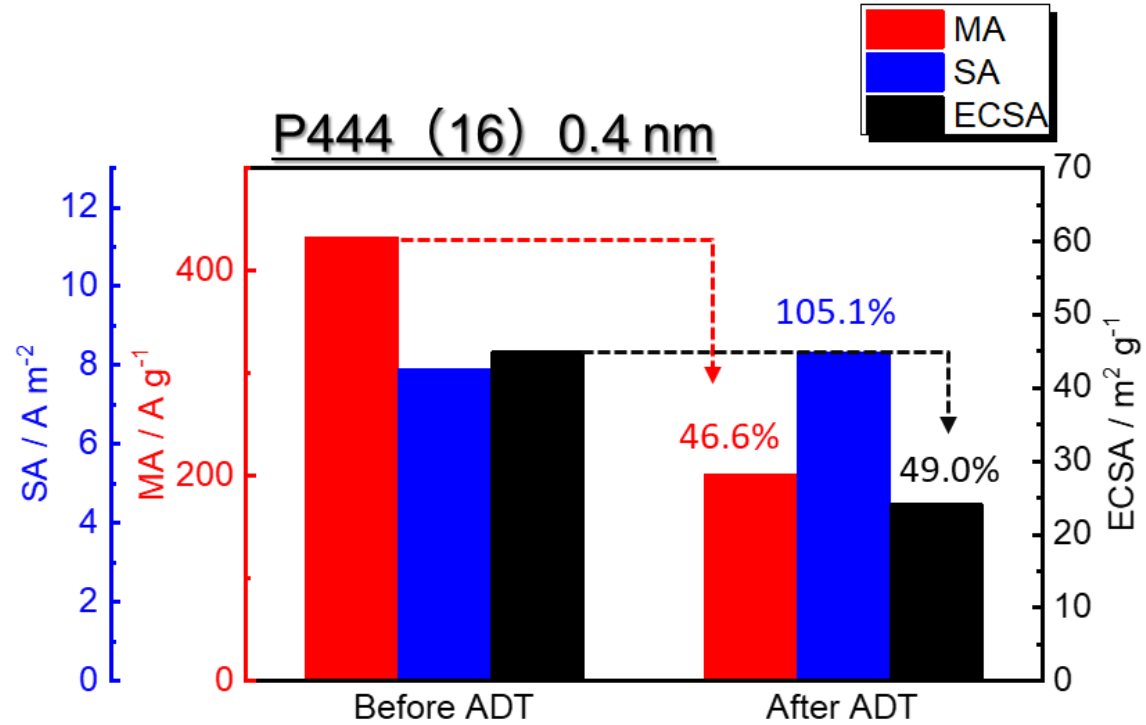
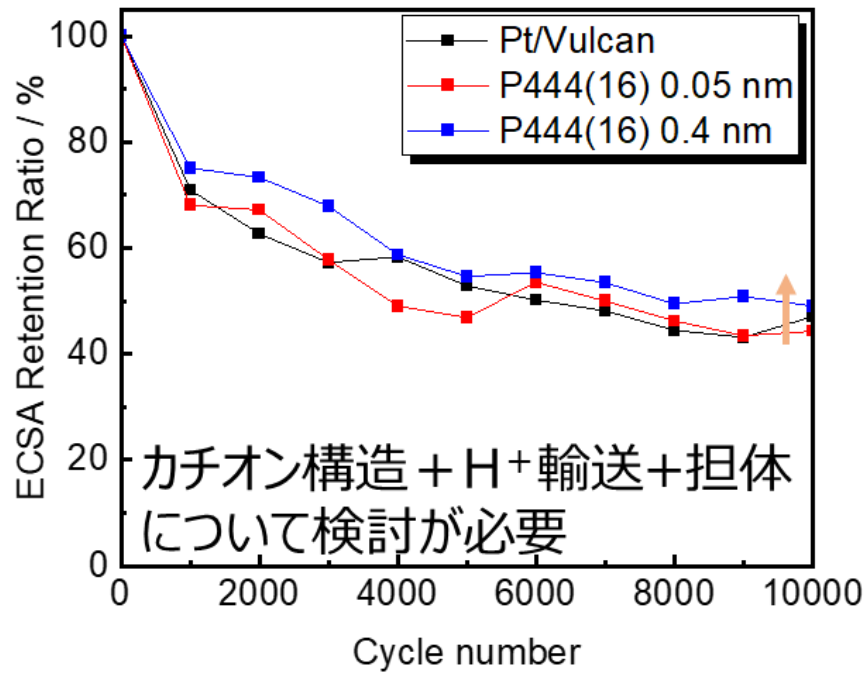
ILs

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$$

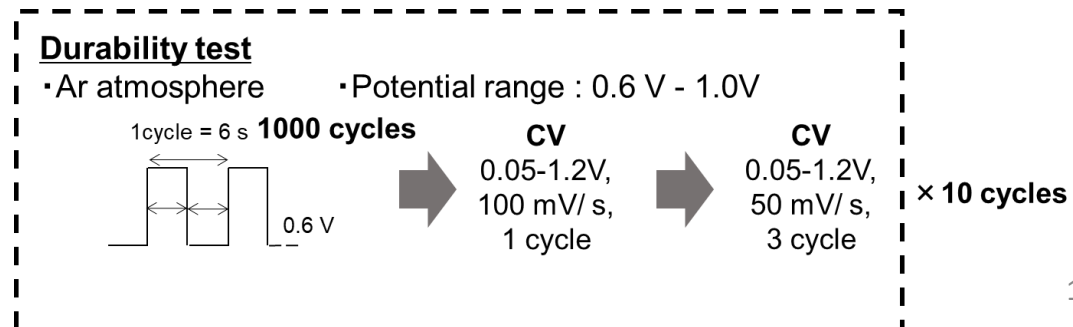
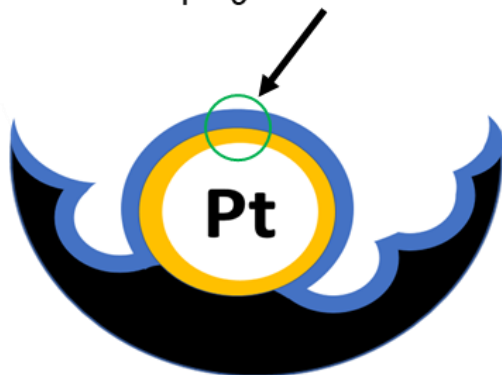
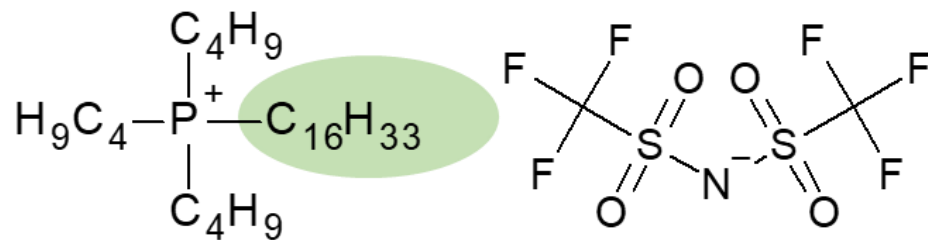
√プロトン輸送 ⇒ H⁺供給速度に影響
 √カチオン構造 ⇒ O₂溶解度 ⇒ 疎水層の形成



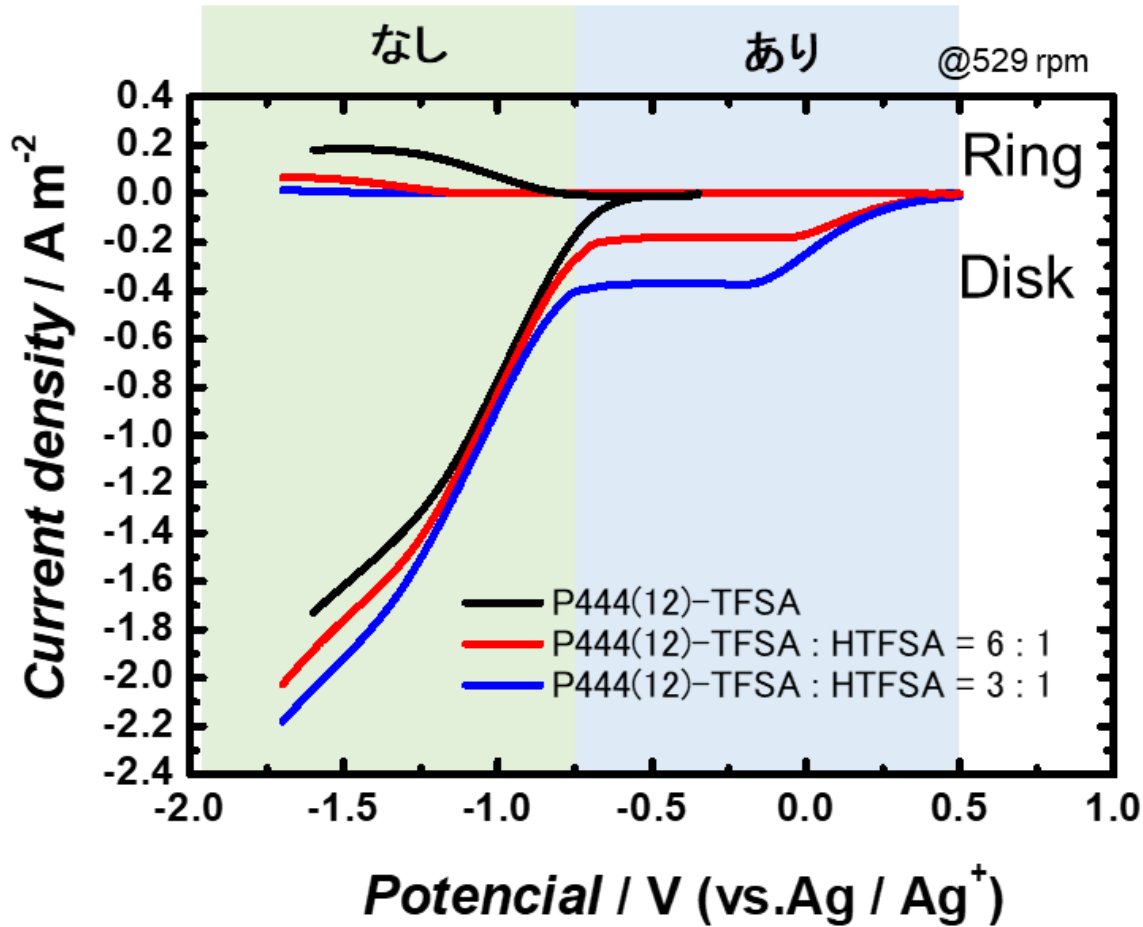
21'目標のMA2倍を達成!!



0.4 nm厚み相当のP444(16) TFSA
10kサイクル後のECSA維持率 ca. 50%
⇒ 厚みが増すほど耐久性が向上

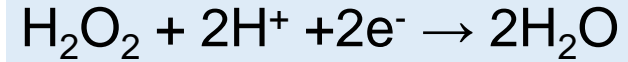
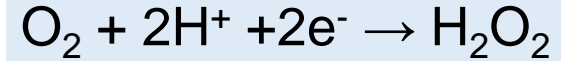
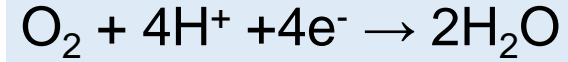


H⁺寄与

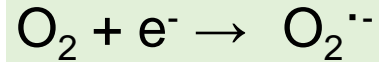


●ディスク電極

H⁺が寄与するORR



H⁺が寄与しないORR

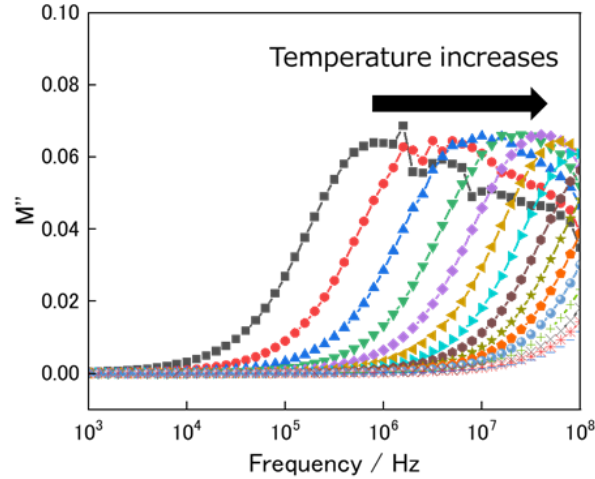


●リング電極

H⁺の導入によってリング電流値が減少。
 →プロトネーションによって
 反応電子数が**増加**している可能性。

疎水性による表面酸化物の抑制効果 + プロトン伝導
 ⇒ どちらも最大限に活かすイオン液体の開発が必要

● 100MHzインピーダンス測定 (配向分極の検討)

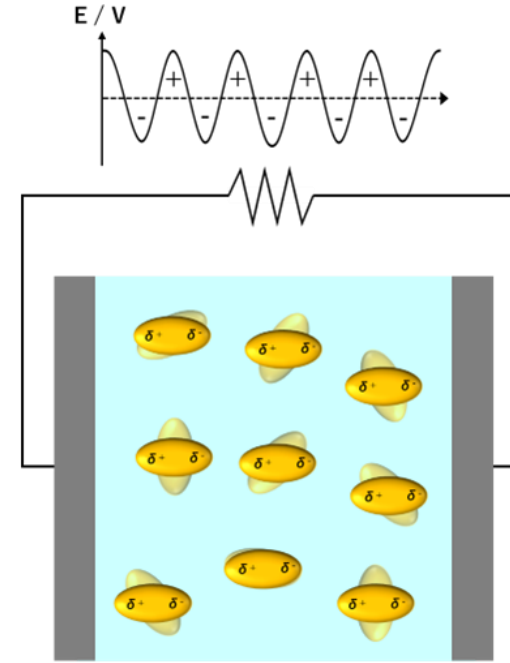


緩和時間 (τ_M)

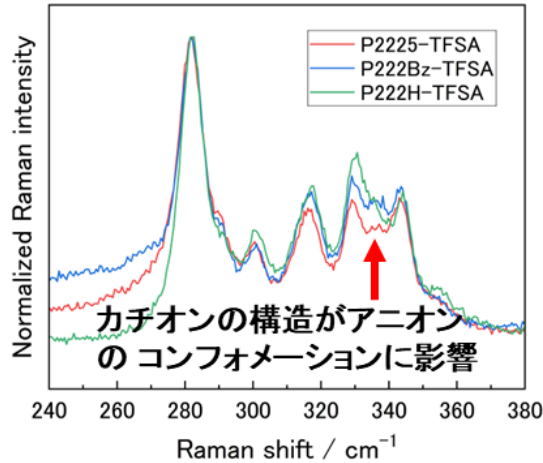
$$\tau_M = \frac{1}{\omega_{max,M}}$$

配向分極の緩和時間の解析に萌芽的に成功

* 配向分極
⇔ 回転運動などで生じる分極

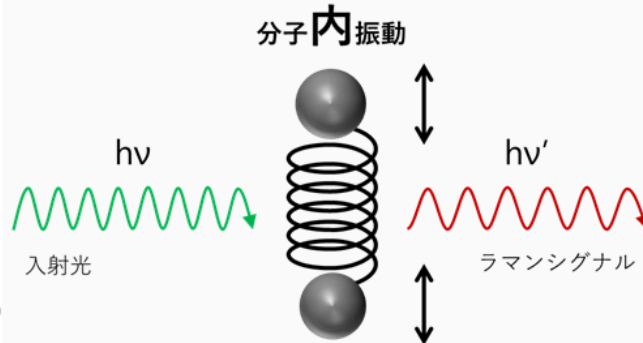


● 低波数ラマン測定 (イオン分極の検討)

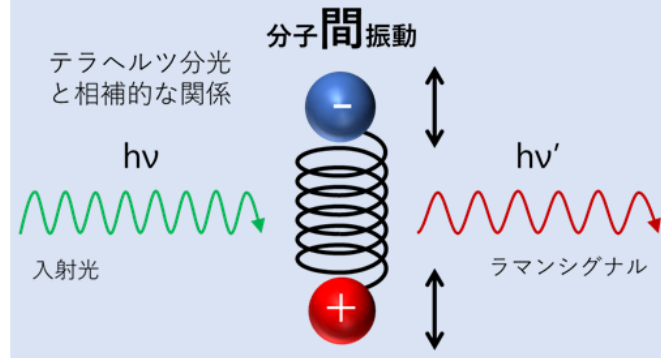


カチオンの構造がアニオンのコンフォメーションに影響

ラマン (400-4000 cm⁻¹) 測定 (イオン液体の分子構造解析)



低波数ラマン (0-400 cm⁻¹) 測定 ⇔ THz分光測定 (イオン分極の検討)



⇒ Cis-transの割合がPとNで変化 ⇒ Pのイオン間相互作用はNより弱い
⇒ イオン液体の物理化学特性を明らかにしORR活性向上指針を得る。

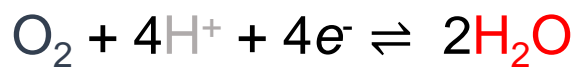
3. 研究開発成果について

ホスホニウムカチオン構造の設計

×
プロトン輸送
×
高活性触媒
×

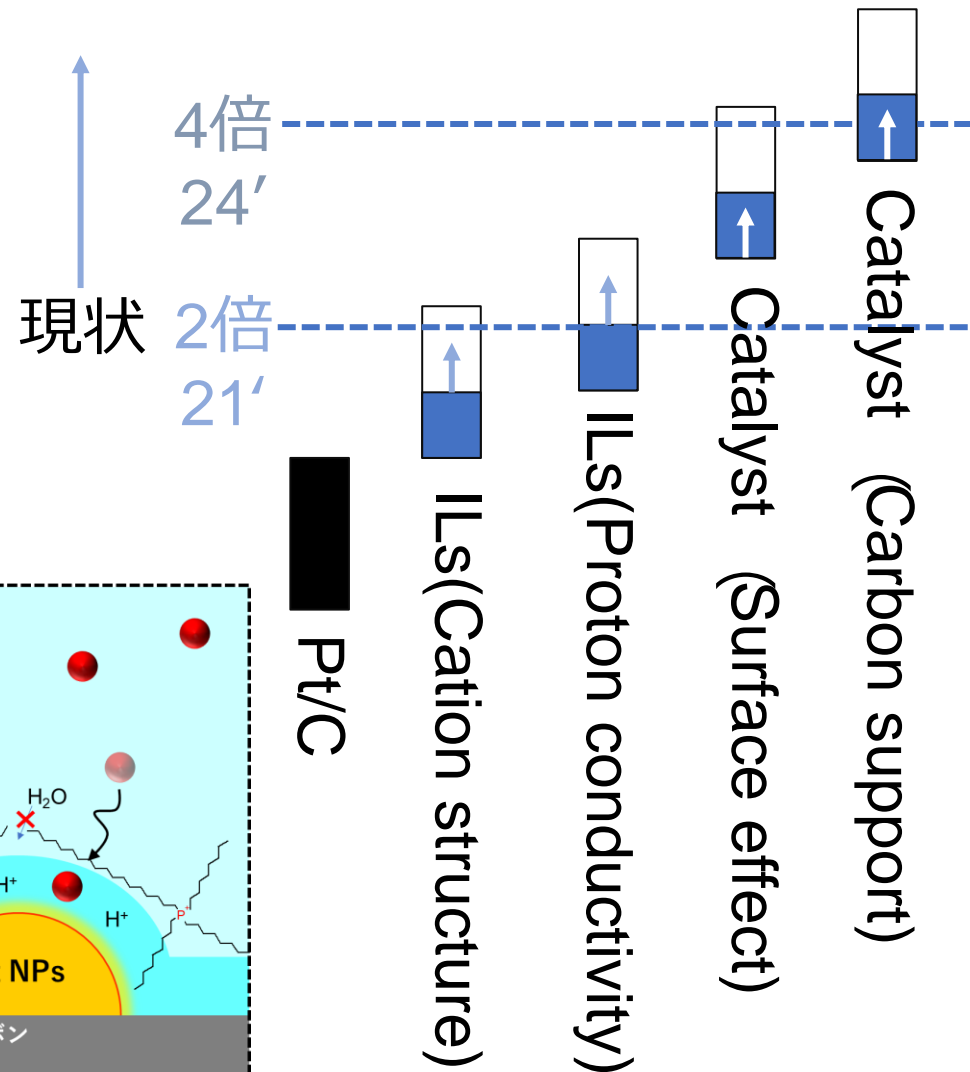
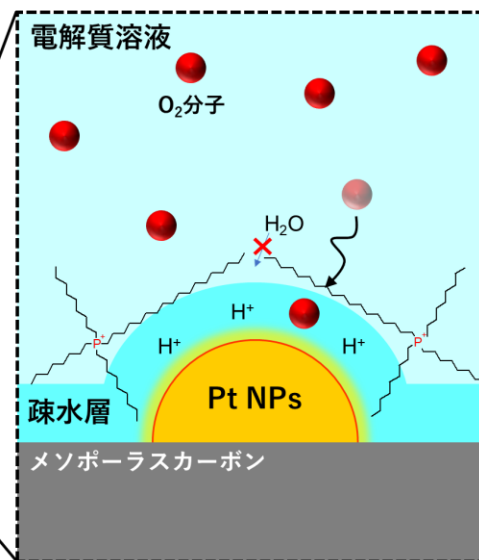
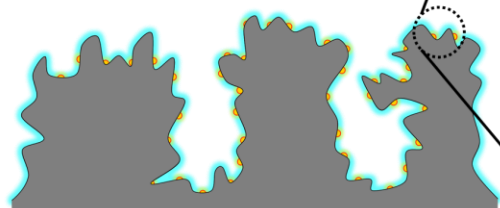
MPC担体

⇒ 更なる高活性化を目指す !!



√プロトン輸送
⇒ H⁺供給速度に影響

√カチオン構造
⇒ O₂溶解度
⇒ 疎水層の形成



24'目標のMA4倍を達成する。

4. 今後の見通しについて

○LOI（関心表明企業との調整状況）

イオン液体修飾技術委員会にて進捗状況を共有

成果物： イオン液体 （サプライヤー：関心表明企業）

量産化に向けて： 量産に適したイオン液体のデザイン

現状では、電池研究で一般的に用いられる低粘性イオン液体とは異なり、バルキーで合成が容易なカチオンの優位性が示されている。

⇔ 大量生産では望ましい傾向

その他、基礎物性を勘案しながらイオン液体をデザインし、性能向上を目指す。

4. 今後の見通しについて

○知財・標準化・成果の普及への取組み内容や考え方について

✓ 知財

本プロジェクトで得られた新規開発カチオンによりORR活性の向上がみられたものについては速やかに知財化する。

⇒ 活性増大が認められた材料をベースとして「用途特許」の取得を目指す。

⇒ 新規構造のイオン液体の開発に成功した場合は「物質特許」の取得を目指す。

✓ 標準化

既に商品化されている標準化基準に則り、「PEFCグレード四級ホスホニウム型イオン液体」として標準化し、関心表明企業が持つ商用ラインに乗せて成果を普及していく。