

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 5月22日現在

機関番号：22604

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2012

課題番号：23750243

研究課題名（和文） 界面挙動の動的観察に基づく燃料電池用イオン液体の設計

研究課題名（英文） Design of ionic liquids for fuel cells based on the observation of dynamic interfacial behavior

研究代表者

棟方 裕一 (MUNAKATA HIROKAZU)

首都大学東京・都市環境科学研究科・助教

研究者番号：00457821

研究成果の概要（和文）：

100 °C 以上の中温域で測定が可能な電解液/電極界面分析システムを開発し、イオン液体中の燃料電池反応を解析した。また、耐熱性の対流セルを開発し、イオン液体中の燃料電池反応に関係する各電気化学パラメータを導出した。これらの検討に基づき、中温無加湿燃料電池の高性能化へ資する燃料電池用イオン液体の設計指針を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

A high temperature measurement system for electrolyte-electrode interfacial analysis was developed to investigate fuel cell reactions in ionic liquids at intermediate temperatures above 100 °C. In addition, an electrochemical flow cell system was developed to analyze their kinetic parameters. On the basis of those measurements, the effective design concept on ionic liquids for non-humidified intermediate temperature fuel cells was established.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：電気化学・燃料電池・イオン液体・界面挙動・その場赤外分光測定

1. 研究開始当初の背景

燃料電池は、化学エネルギーを直接電気エネルギーへ変換することが可能であり、内燃機関を主体とした現在のエネルギー変換に比べてエネルギー変換効率が格段に高く、大気汚染の原因となる窒素酸化物や硫酸酸化物の排出もないため、地球環境に調和したエネルギー変換デバイスとして注目されている。我が国では世界に先駆けて、エネファームという名称で家庭用燃料電池が販売され、その普及が進められている。しかし、現在の燃料電池システムは水が介在しなければ作動せず、加湿設備を必要とするため、どうしても大型になるという問題を抱えている。また、水の蒸発が起こらない 100 °C 未満の温

度で運転しなければならないという制約がある。そのため、燃料電池触媒の被毒が起こりやすく、触媒反応の過電圧も大きい。このような背景から 100 °C 以上の中温無加湿環境下で作動可能な燃料電池への関心が高まり、その実現へ向けた取り組みが進められている。常温溶融塩はイオン液体とよばれ、高いイオン伝導性、熱的安定性、不揮発性を有することから、燃料電池の中温無加湿作動を実現できる電解質材料として期待されている。アニオンとカチオンの組み合わせを変えることで容易に物性を制御できる点が特徴であり、これまでに様々なイオン液体が提案され合成されてきた。しかし、プロトン伝導性の高分子電解質膜を含めた水系電解質と

比較して、イオン液体中では酸素還元反応 (oxygen reduction reaction, ORR) が進行し難いことが問題となっている。ORR 活性の向上を目的に多くの研究がなされてきたが、それらは新規イオン液体の合成を中心に展開されており、酸素還元をスムーズに進行させるためにはどのようなイオン液体が必要で、それをどのように用いれば良いかという基礎的な検討はほとんどなされていない。すなわち、明確な設計指針がない状況にある。このような背景のもと、我々は電気化学測定と赤外分光測定を複合化させたその場測定に早くから取り組み、ORR 過程におけるイオン液体/白金触媒界面の動的な挙動解析に着手してきた。その結果として、イオン液体を構成するアニオン種が白金表面に特異的に吸着し、酸素還元反応を阻害していることを明らかにした。また、得られた知見から、白金への吸着能が低い、あるいは電位を印加することで白金表面から容易に脱離するアニオンを含むイオン液体が ORR に適していると考え、実際にそのようなイオン液体を設計して合成し、従来のイオン液体に比べ格段に高い ORR 活性 (研究開始時点で最高の活性) を実現することに成功した。しかしながら、開発したその場測定システムは、室温での分析にしか適用できず、燃料電池の実作動温度域に対応した分析を行えないものであった。

2. 研究の目的

白金電極上におけるイオン液体の挙動についてはまだ仮定の域もあり、より詳細な解析が必要である。また、中温域における電気化学反応の解析は、技術面でも理論面でも未熟な部分が多く、基礎学理の確立が急がれる領域である。そのため、本研究では、これまでに培った知見を基に、燃料電池の実作動温度域に対応したその場測定システムを構築し、中温無加湿条件下のイオン液体中における ORR 過程を解明して、燃料電池の高性能化へ向けてどのようにイオン液体あるいは触媒を設計しなければならないのかを明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

N,N-ジエチルメチルアミン (dema) をイオン液体のカチオン源として用い、等モル量の種々のアニオン源と混合し、中和法でイオン液体を合成した。直鎖タイプのアニオン源として、トリフルオロメタンスルホン酸 (TfO)、ペンタフルオロスルホン酸 (PfO)、ヘプタフルオロスルホン酸 (HfO) を用いた。いずれのイオン液体も使用前に真空乾燥を行い、十分に水分を除去した。

合成した各イオン液体の電極近傍における動的挙動を燃料電池の実作動温度域で捉えるため、その場測定システムへ加熱機構の

導入を図った。具体的には、測定に用いるセルへ温度制御機構を付与し、目的とする温度で界面分析を行うことを目的とした。セルの内部を均一に加熱することに加えて、設定温度に対する応答性を高めるための仕組みも検討した。また、測定セルから赤外分光装置本体への熱伝播は好ましくないため、測定セルを固定するジグを熱伝導性の低い部材で構成した。

イオン液体中の ORR に関する電気化学パラメータの導出も行った。加熱機構を備えた回転リングディスク電極装置を設計し測定に用いた。燃料電池反応における反応電子数や交換電流密度といったパラメータを導出し、それらのパラメータの温度依存性を調べた。ただし、回転リングディスク電極を用いた測定については電極部材の都合上、測定温度の上限が 120°C 程度に制限された。そこで本研究では、より高い温度での分析を目的にフローセルを用いた測定系を構築した。図 1 に示すように、チャンネル構造の流路 (サイズ: $10 \times 25 \times 0.5 \text{ mm}$) 内に二つの電極を埋め込み、流量を制御してイオン液体を流すことで回転リングディスク電極と同様の解析機構を実現した。フローセルの構成部材に機械的強度の高いフッ素系樹脂であるダイフロンを用い、 $0.5 \times 5 \text{ mm}$ の大きさで作用電極と検出電極を配置した。また、それらの電極間距離を 0.5 mm とした。セル全体を加熱すると共に、チャンネル内へ導入するイオン液体を別途加熱する方式で中温域での測定を可能とした。参照電極に可逆水素電極、検出電極と対極に白金を用いた。作用電極としては白金に加えて他の金属電極も用い、その ORR 活性を評価した。検出電極の補足率は、 0.5 mol dm^{-3} 硫酸水溶液に 0.1 mmol dm^{-3} フェロセンカル

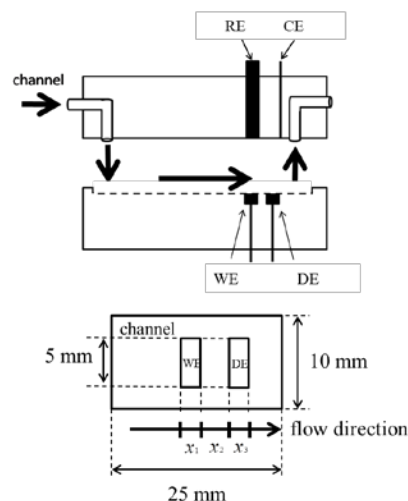


図 1、本研究で設計した中温域対応フローセルの構成 (WE: 作用電極, DE: 検出電極, CE: 対極, RE: 参照電極, X1, X2, X3 はともに 0.5 mm)。

ボン酸を加えたものを用いて測定した結果、約 0.16 であった。

4. 研究成果

その場測定システムのセルに加熱機構を導入し、室温から中温域までの温度範囲でイオン液体の動的挙動を捉えることが可能となった。温度の上昇に伴って測定時のシグナル/ノイズ比が低下する傾向が認められたが、界面挙動を捉える上で問題のない範囲であった。ORR 活性の低下を招く白金電極上へのアニオン種の吸着は、温度の上昇と共に減少傾向を示した。この傾向は、室温でアニオン吸着が顕著に認められた各イオン液体について確認された。イオン液体内の対流が温度の上昇に伴って促進され、アニオン吸着の影響が減少したものと示唆される。

図 2 に酸素で飽和された直鎖型のイオン液体 (dema-TfO, dema-PfO, dema-HfO) 中における白金電極の対流ボルタモグラムを示す。いずれのイオン液体中においても ORR に伴う還元電流が認められ、その値は温度の上昇と共に増加した。このことは、界面分析から明らかになった温度上昇に伴う白金上のアニオン吸着の減少に起因するものと考えられる。ORR 過程で過酸化水素が生成した場合 (2 電子反応過程) は、検出電極で酸化電流が認められるが、いずれのイオン液体中においても本電流は認められなかった。本結果は、中温域においてもイオン液体中の ORR が 4 電子過程で進行することを示唆している。0.6 V より卑な電極電位で認められる拡散限界電流に着目すると、90 °C における大きさの序列が dema-PfO > dema-TfO > dema-HfO であるのに対し、120 °C では dema-PfO > dema-HfO > dema-TfO と序列が異なった。これらのイオン液体はアニオン種のみが異なるものである。このことは、ORR 活性の温度依存性がアニオンの種類によって影響を受けることを示唆している。

アニオン種が異なるイオン液体中において、白金の ORR 活性が異なる温度依存性を示した点についてより詳しく解析するため、ORR に関係する各電気化学パラメータの温度依存性を評価した。ORR の電流値、すなわち反応速度は、電極界面での電荷移動過程あるいは電極界面への物質輸送過程のいずれかによって支配される。そのため、ORR を解析するためには、電荷移動過程と物質輸送過程を分離して考えることが求められる。電荷移動過程は活性化支配電流と呼ばれるパラメータによって支配され、物質輸送過程は反応電子数、イオン液体中の酸素の濃度および拡散係数、イオン液体の粘度といった多くのパラメータに支配される。本研究では、回転リングディスク電極およびフローセルを用いた対流ボルタンメトリー法に加えて、ハイド

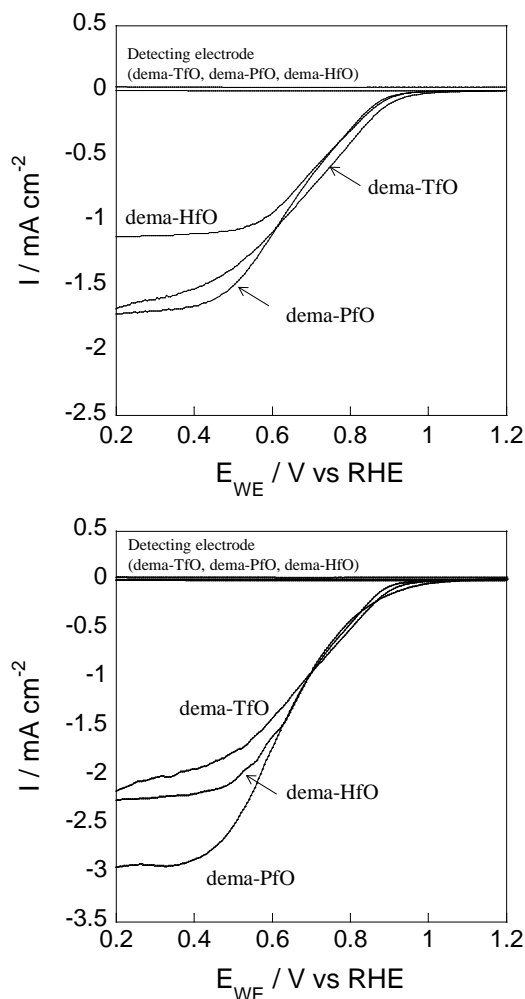


図 2、酸素で飽和された直鎖型イオン液体 (dema-TfO, dema-PfO, dema-HfO) 中における白金電極の対流ボルタモグラム (上図: 90 °C, 下図: 120 °C)。

ロダイナミッククロノクーロメトリー法を用い、各パラメータの導出を試みた。イオン液体の粘度については、加熱機構を備えた粘度計を用いて測定した。図 3 に直鎖型のイオン液体 (dema-TfO, dema-PfO, dema-HfO) の粘度を示す。イオン液体の粘度は、温度の上昇と共に小さな値となり、120 °C を超えた温度域においてはほぼ同じ値に収束した。本結果は、中温無加湿燃料電池の実作動温度域において、粘度がイオン液体間の ORR 活性に差異を生み出す要因とならないことを示唆している。図 4 は 120 °C における各イオン液体中の白金電極の ORR に対する Koutecky-Levich プロットである。各プロットに対して直線をフィッティングすることで、切片から ORR における電荷移動速度の指標となる活性化支配電流を求めることができる。また、直線の傾きから物質輸送過程に関係する種々のパラメータを導出できる。表 1 に各イオン液体について求めたフィッティング直線の切片と傾きの温度依存性を示す。

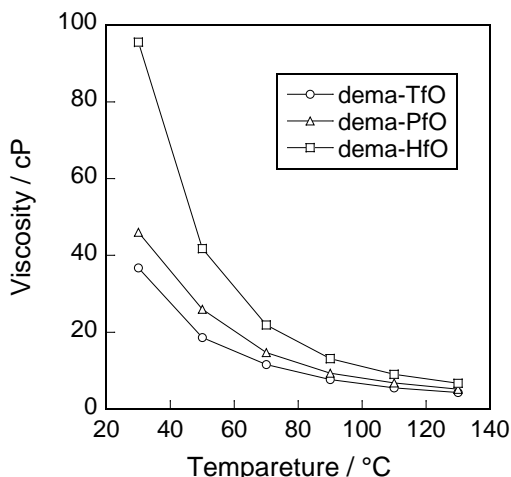


図3、直鎖型イオン液体 (dema-TfO, dema-PfO, dema-HfO) の粘度の温度依存性。

いずれのイオン液体においても、温度の上昇に伴い、切片の値が小さくなった。活性化支配電流は切片の逆数に相当することから、切片が小さなものほど ORR における電荷移動速度が速いことを意味する。120 °C における活性化支配電流は、dema-TfO 中で 3.03 mA cm^{-2} 、dema-PfO 中で 4.35 mA cm^{-2} 、dema-HfO 中で 3.33 mA cm^{-2} とそれぞれ求められ、アニオンのアルキル鎖長が中程度の dema-PfO 中で最も大きな活性化支配電流が得られた。しかし、90 °C における活性化支配電流は、dema-HfO 中が最も大きいことが分かった。また、dema-HfO 中の活性化支配電流は概して大きな値を取り、アニオンのアルキル鎖長が短い他のイオン液体中に比べて温度依存性が小さいことも分かった。このことは、白金上のアニオンの吸着特性に関係しているものと示唆される。

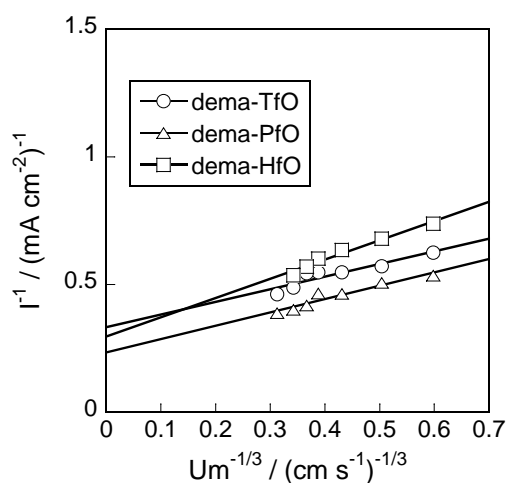


図4、120 °C における各イオン液体中の白金電極の ORR に対する Koutecky-Levich プロット。

表 1、Koutecky-Levich プロットのフィッティング直線における切片と傾き。

	Temperature (°C)	Slope (10^{-3} mA^{-1})	Intercept (mA cm^{-2}) ⁻¹
dema-TfO	90	0.49	0.63
	105	0.34	0.48
	120	0.49	0.33
dema-PfO	90	0.61	0.54
	105	0.34	0.39
	120	0.52	0.23
dema-HfO	90	1.10	0.42
	105	0.77	0.31
	120	0.75	0.30

$$i^{-1} = I_k^{-1} + \{1.165nFwC_{O_2}(U_m x_1^2 D^2 / h)^{1/3}\}^{-1}$$

- I_k : Kinetic current
- n : Number of electrons
- F : Faraday constant
- w : Working electrode width
- D : Diffusion coefficient of O_2
- C_{O_2} : Bulk concentration of O_2
- U_m : Flow rate of ionic liquid
- x_1 : Working electrode length
- h : Half height of channel

燃料電池の出力を向上するためには、電極触媒の ORR 活性を高めることが必要であるが、その一方で、電極触媒への反応物の円滑な輸送も重要である。フィッティング直線の傾きの逆数は、物質輸送に関連する電流である。そのため、直線の傾きが小さいほど物質輸送が円滑であると判断される。温度が上昇するとイオン液体中の酸素の拡散係数は増加する。一方で、気体である酸素の溶解度は低下する。これらのパラメータのバランスによって総合的な物質拡散能が決定される。表 1 に記載の傾きから判断すると、物質拡散に関しては 100 °C 付近まではアルキル鎖長の短いアニオンを含むイオン液体中が有利と考えられるが、より高い温度域においては、アルキル鎖長が長いアニオンを含むイオン液体中が有利と考えられる。このような優位性の変化は前述の酸素の拡散係数と溶解度のバランスによるものと判断される。

イオン液体中の ORR を電極触媒の観点からも考察した。白金電極に加え、金電極やニッケル電極などの ORR 活性を評価した。ニッケル電極は、いずれのイオン液体中においても 0.6 V 以上の貴な電位で大きな酸化電流を示し、ニッケル電極自体が酸化溶解することが分かった。それに対して、金電極は白金電極と同様に ORR 活性を示した。しかし、単位面積当たりの ORR 電流は白金電極に比べて小さい値となった。これは酸性水溶液中での評価結果と同様である。他の電極系についての ORR 活性の評価を進めると共に、イオン液体の組成(カチオン源とアニオン源のバランス)を制御し、その影響を検証したところ、

電極の ORR 活性をイオン液体の組成によって制御できる可能性を見出した。これは電極触媒に対するイオン種の吸着特性を制御できる可能性を示唆している。

以上の検討を通じて、中温域におけるイオン液体の界面挙動や電気化学パラメータを導出する手法を確立した。イオン液体中における燃料電池反応をイオン液体だけでなく触媒の観点からも検証し、燃料電池用のプロトン伝導性イオン液体に関する設計指針を明らかにした。また、新しい展開として、アニオン伝導が主となるイオン液体の可能性を見出すことができた。

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 5 件)

- ①生原雅貴, 棟方裕一, 金村聖志, “フローセルを用いた中温イオン液体用酸素還元電極の探索”, 電気化学学会第 80 回大会(仙台), 2013 年 03 月 31 日.
- ②生原雅貴, 棟方裕一, 金村聖志, “フローセルを用いた高温下イオン液体中における酸素還元反応の解析”, 第 53 回電池討論会(福岡), 2012 年 11 月 16 日.
- ③生原雅貴, 棟方裕一, 金村聖志, “イオン液体中の酸素還元反応に及ぼす反応パラメータの温度依存性評価”, 電気化学学会第 79 回大会(浜松), 2012 年 3 月 31 日.
- ④ Masaki Haibara, Hirokazu Munakata, Kiyoshi Kanamura, “Effect of fluoroalkyl chain length of anion on oxygen reduction reaction in ionic liquids”, 220th ECS Meeting and Electrochemical Energy Summit (Boston, USA), October 12, 2011.
- ⑤生原雅貴, 棟方裕一, 金村聖志, “イオン液体中の酸素還元反応に及ぼすアニオンのフルオロアルキル鎖長と温度の影響”, 第 52 回電池討論会(東京), 2011 年 10 月 7 日.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

棟方 裕一 (MUNAKATA HIROKAZU)

首都大学東京・都市環境科学研究科・助教
研究者番号：00457821