

常温溶融塩を用いた燃料電池

笹谷悠子・石原顕光*・光島重徳・神谷信行・太田健一郎

横浜国立大学大学院工学研究院

240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台79-5

* 独立行政法人 科学技術振興機構

Application of room temperature molten salts for fuel cell.

Yuko SASAYA, Akimitsu ISHIHARA, Shigenori MITSUSHIMA, Nobuyuki KAMIYA, Ken-ichiro
OTA

Department of Energy and Safety Engineering, Yokohama National University

79-5 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama 240-8501

* Japan Science and Technology Agency (JST)

The Teflon® composite membranes were fabricated with the room temperature molten salt (RTMS) in order to operate a fuel cell over 100°C without humidification. The cell performance was evaluated with hydrogen and oxygen. It was improved by the addition of 2EtHImBF₄ to the catalyst layer. This might be due to the formation of the proton channels in the electrode by 2EtHImBF₄. When the quantity of 2EtHImBF₄ in the catalyst layer was about 5 vol.%, the cell had the maximum current density. The internal resistances of the cell with the RTMS were analyzed by the AC impedance method. The resistance of electrolyte is small, but the resistance of oxygen reduction reaction is large. The large cathode resistance would be the major reason for the low cell performance. It is also found that water content is important for oxygen reduction reaction.

Key words: fuel cell, RTMS, ionic liquid, impedance

1. 緒言

固体高分子形燃料電池（PEFC, Polymer Electrolyte Fuel Cell）は電解質として固体高分子膜を用いており、コンパクトで低温作動が可能のため、移動用・小型定置用電源として期待されている。電解質膜は高いプロトン伝導性とガス分離能を備えた、厚さ数十 μm 程度の薄い高分子膜である。高分子電解質材料として種々のイオン交換膜が検討されてきたが[1]、現在では主にスルホン酸基をイオン交換基とするパーフルオロスルホン酸（PFSA）膜が使用されている。PFSA膜の電荷担体は水合したプロトンであり、湿潤状態では良好なプロトン伝導性を示すが、含水率が低下すると抵抗が高くなり

電解質として機能しなくなる。このため電解質膜の水管理が重要であり、通常は供給ガスの加湿により水を供給している。

また低温作動であるため、起動停止が容易で、材料面の制約が少ないが、一方で電極反応速度は遅く、速度を上げるためには貴金属触媒が必要である。さらに排熱温度が低いため排熱利用が制約される。したがってセルのエネルギー効率向上させるためには作動温度の上昇が望まれるが、膜中の水分保持のために常圧では作動温度は80°C程度に限られている。

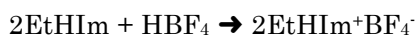
そこで筆者らはPEFCの中温（100~150°C）、無加湿運転を目標とし、Nafion®に代わる新しいプロトン伝導電解質として常温溶融塩（Room

Temperature Molten Salt, RTMS) に着目し研究を行ってきた[2-5]。常温溶融塩はイオン性液体ともよばれ、常温で液体であり、イオン伝導度が高く、熱的安定性、化学的安定性に優れている。本研究においてはこの常温溶融塩を用いた燃料電池を試作し、発電特性とともに、主な内部抵抗要因を定量的に把握することを目的とした。

2. 実験

2. 1. 常温溶融塩 (2EtHImBF₄) の作製

本研究で用いる常温溶融塩として酸添加系常温溶融塩 (EMITf、EMITFSI など) や中和塩系常温溶融塩 (イミダゾール系) の中で熱安定性とイオン伝導度に優れている 2-ethyl imidazolium tetrafluoroborate (2EtHImBF₄) とした[2-4]。2EtHImBF₄ は次式の中和反応により合成した。



2-エチルイミダゾール (東京化成工業株式会社、98%) を昇華精製し、HBF₄ (和光純薬工業株式会社、42wt.%aq.) を等モル量加えて反応させた。反応生成物を100℃で24時間予備乾燥した後、120℃で24時間真空乾燥して2EtHImBF₄を得た。

2. 2. 2EtHImBF₄複合膜の作製

2EtHImBF₄をNafion®およびTeflon®と複合し、熱安定性とイオン伝導度を評価した結果、Teflon®複合膜は熱安定性がNafion®複合膜に劣るものの、その分解温度は200℃以上であり目標とする作動温度100~150℃程度には十分であり、イオン伝導度がNafion®複合膜に比べて約3桁高かった[3-4]。そこで常温溶融塩の保持体として多孔質のTeflon® membrane filter (平均孔径0.10μm、厚さ60μm)を用いた。Teflon®膜はエタノールに浸漬させ、親水化処理を行った。次に2EtHImBF₄を室温、大気圧で24時間含浸させ、Teflon®複合膜を得た。Teflon®複合膜中の2EtHImBF₄含有量は約40wt.%であった。

2. 3. ガス拡散電極の作製

ガス拡散電極はガス拡散層と触媒層からなる。ガス拡散層にはPTFEを用いて撥水処理を行なったカーボンペーパー (東レ社製、TGP-H090) を用いた。

触媒層は触媒である50wt.%Pt/C (エヌ・イー ケムキャット社製)、電解質である5wt.%Nafion®溶液および2EtHImBF₄を用い作製した。50wt.%Pt/CとNafion®溶液の比は一定 (重量比Pt:Nafion®高分子 = 1:1) とし、2EtHImBF₄量は触媒層占有率0~22vol.%で調整した。触媒量2mgcm⁻²とした。

2. 4. 電流 - 電圧特性とインピーダンス測定

Teflon®複合膜とガス拡散電極を組み合わせてセルを作製した。以降この組み合わせのセルをT-セルと表記し、触媒層中の2EtHImBF₄量を () 内の数値vol.%で表す。セパレータはカーボン製で蛇行型1本流路、電極面積は4cm²とした。電池作動時の電流-電圧測定は100℃、大気圧下で乾燥水素、乾燥酸素を用いて行った。インピーダンス測定は振幅10mV、周波数範囲1MHz~10mHz、80℃~100℃、大気圧下で、必要に応じてガスを加湿し、セル電圧0.3Vで行った。

3. 結果および考察

3. 1. セルの電流 - 電圧特性評価

T-セル (0 vol.%) で電流 - 電圧測定を行なった結果をFig. 1. (a) に示す。セル電圧0.6Vにおける電流密度は0.2 mAcm⁻²であり、小さな値となった。この実測値を、2EtHImBF₄単体中のPtの酸素還元過電圧とTeflon®複合膜のイオン伝導度のデータ[3-5]から予想される値と比較した。

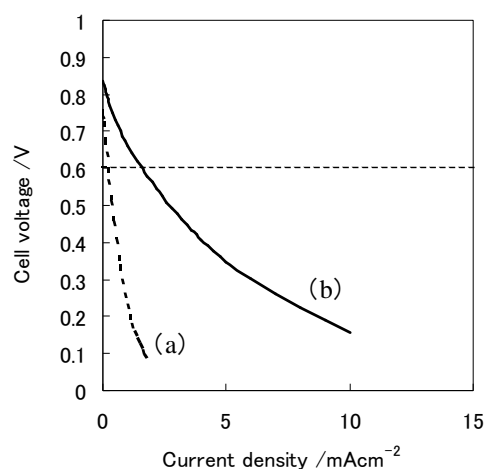


Fig. 1. Cell performance of T-cell at 100℃, dry H₂/O₂. (a) 2EtHImBF₄ in catalyst layer 0vol.%, (b) 5vol.%.

燃料電池の電圧は次の式で表される。

$$U = U^0 - \eta_a - \eta_c - iR$$

ここで U^0 、 η_a 、 η_c 、 i 、 R はそれぞれ理論起電力、アノード過電圧、カソード過電圧、負荷電流密度、電解質膜抵抗である。アノード過電圧 η_a はカソード過電圧 η_c に比べて十分小さく、無視できるとする。まずカソード過電圧 η_c の寄与を検討した。工藤らの報告によると100℃、酸素雰囲気において、2EtHImBF₄中にPt線を入れた定常分極では、0.622 V vs. RHEで0.19 mAcm⁻²の電流を得ている[5]。ガス拡散電極中のPtの有効面積を求めるために、Nafion®117膜とガス拡散電極(0 vol.%)を用いてセルを組み、窒素雰囲気下でサイクリックボルタモグラムを行った。セルのみかけの幾何面積あたりのPtの有効面積の比は300であった。2EtHImBF₄を含むガス拡散電極も同様の方法で作製したのでPtの有効面積は等しいと考えた。ガス拡散電極では0.622V (vs. RHE)における電流密度が56 mAcm⁻²程度と予想できる。

次に電解質膜抵抗の寄与を検討した。電解質膜(Teflon®膜)のイオン伝導度は100℃で $\sigma = 1.1 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ より[3]、電解質膜抵抗 R を算出した。0.622V vs. RHE、56 mAcm⁻²における電解質膜の iR 損失は0.022Vと算出される。ここで $\eta_a \approx 0$ と仮定したので、このときのセル電圧は $U^0 - \eta_a - \eta_c - iR = 0.622 - 0.022 = 0.6\text{V}$ となる。すなわちセル電圧0.6Vで56 mAcm⁻²が予想される。

しかし、セル電圧0.6Vにおける実測の電流密度は0.2 mAcm⁻²であり、予想される性能56 mAcm⁻²よりも非常に低い値となった。この原因として電極と電解質膜の接触抵抗等の直列抵抗成分が大きいことや膜上の電極反応が液中より進行しにくいことなどが考えられる。

交流インピーダンス法によりオーミックな直列抵抗成分 R を測定した。直列抵抗成分は0.5Ω以下と非常に小さく、セル電圧0.6Vにおける iR 損失は1mV以下と小さなものになる。このため性能低下の原因としては直列抵抗成分よりも電極反応の寄与の方が大きいと考えられる。

燃料電池の電極反応は反応ガス、電子、プロトンの共存下で起こる。触媒層内ではガスは空隙を、電子はカーボンを経由し、プロトンは電解質中を移動

し、触媒表面で反応する。しかしT-セル(0vol.%)の場合、触媒層中のNafion®は無加湿の条件ではほぼ絶縁体であり、プロトンチャンネルが形成されない。このため電極反応が進行せずセル性能が低かったと考えられる。

次に電極触媒層内のプロトンチャンネル形成のために、触媒層内に常温溶融塩を添加することを検討した。

3. 2. 触媒層への2EtHImBF₄添加効果

触媒層に2EtHImBF₄を添加したT-セル(5vol.%)で電流-電圧測定を行なった結果をFig. 1. (b)に示す。Fig. 1.に示すように触媒層中への2EtHImBF₄の添加により、セル性能が大きく向上した。セル電圧0.6Vにおいて16 mAcm⁻²であった。

T-セル(0vol.%)および5vol.%)のインピーダンス測定を行った結果をそれぞれFig. 2.(a), (b)に示す。いずれのセルも10kHz付近で実軸と交差した。この点の抵抗値から電解質のイオン伝導度を求めると10⁻²程度となり、直流4端子法で測定したイオン伝導度 $1.1 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ [3]とほぼ一致した。この実軸との交点が電解質膜抵抗であると考えられる。10kHz以下の低周波においてはT-セル(0vol.%)では電位依存性のない小さな円弧と電位依存性のある円弧が見られた。Tセル(5vol.%)では電位依存性のある円弧が見られた。電位に依存する円弧は反応に関するインピーダンスであろう。T-セル(0vol.%)のみで見られた小さな円弧は電位に依存性しないため反応

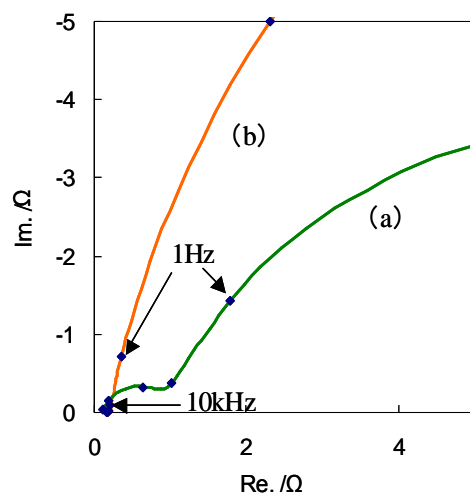


Fig. 2. Cole-cole plots of T-cell at 100°C, 0.3V, dry H₂/O₂. (a) 2EtHImBF₄ in catalyst layer 0vol.%, (b) 5vol.%.

に関するインピーダンスではない。T-セル (0vol.%) では触媒層中にプロトンチャンネルが形成されず、電解質膜中を移動してきたプロトンは電解質膜/触媒層界面に蓄積される。電位に依存しない円弧はこの界面に起因するインピーダンス成分であると考えられる。

以上より、電解質に2EtHImBF₄を用いたPEFCの中温、無加湿運転においてはプロトン伝導体の触媒層への添加が有効であることがわかった。また電解質膜抵抗に比べて電極反応インピーダンスが非常に大きい。このことは後で詳細に検討する。

次に触媒層中の2EtHImBF₄添加量について検討した。セル電圧0.6Vおよび0.3Vにおける電流密度を触媒層中の2EtHImBF₄占有率(vol.%)に対してプロットした (Fig. 3.)。5vol.%以下では添加量の増加とともにセル性能が向上したが、5vol.%以上では性能が低下した。5vol.%以下では2EtHImBF₄の添加により触媒層中のプロトンチャンネルが形成されたため、性能が向上したと考えられる。一方、5vol.%以上では、2EtHImBF₄により触媒表面が厚く被覆され、空隙が減少しガス拡散の障害がおこるため性能が低下したと考えられる。したがって触媒層への2EtHImBF₄添加量には最適値が存在し、本研究においては5vol.%前後となった。しかしこの値は触媒層の空隙率(約80vol.%)に対して非常に小さい。2EtHImBF₄は親水性であり、本研究で用いたPt/Cは疎水性であるのでPt/Cを2EtHImBF₄が均一に被覆していない可能性がある。Pt/Cの濡れ性や触媒層の空隙率を考慮すれば一段と性能が向上することも考えられる。

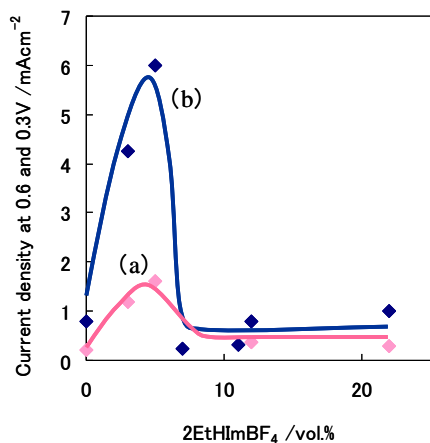


Fig. 3. 2EtHImBF₄ ratio in catalyst layer vs. current density at 100°C, dry H₂/O₂. (a) 0.6V, (b) 0.3V.

3. 3. 電極反応のインピーダンスの分離

これまでの結果から触媒層内で進行する電極反応がセル性能を制限していると考えられる。触媒層に2EtHImBF₄を含むガス拡散電極の電極反応を定量的に評価するためにはインピーダンス解析が有効である[6-7]。しかしアノード・カソードともに2EtHImBF₄を含む電極を用いた通常のセルにてインピーダンス測定を行なうと水素酸化反応と酸素還元反応が合わさったインピーダンスしか得られず、それを分離し評価することは困難である。そこで、両極の反応のインピーダンスを分離するために、Fig. 4.に示す方法でインピーダンス測定を行なった。まず触媒層に2EtHImBF₄を含まない電極 (N電極) とそれに2EtHImBF₄を添加した電極 (R電極) を作製し、N電極とR電極を組み合わせたインピーダンス分離用セルと、両極ともN電極の基準セルを作製した。両セルとも電解質膜にはNafion®117を用いた。

基準セルの両極に加湿水素を供給し、インピーダンス測定を行なった。両極の反応に関するインピーダンスはほぼ等しいとして、N電極の水素反応のインピーダンスR_H' を算出した。

次にインピーダンス分離用セルを用いて、R電極における水素反応および酸素反応のインピーダンス (R_HおよびR_O) を次のように求めた。N電極に加湿水素、R電極に乾燥水素を供給し、インピーダン

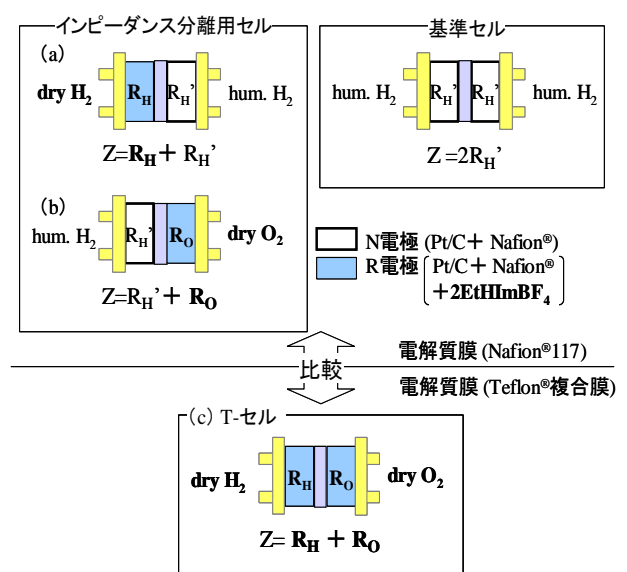


Fig. 4. Procedure of AC impedance measurement.

測定を行なった (Fig. 4. (a))。N電極とR電極の水素反応のインピーダンスの和 ($R_H' + R_H$) が求まるので、 R_H' を用いて R_H を算出した。ついでN電極に加湿水素、R電極に乾燥酸素を供給し、同様の測定を行い (Fig. 4. (b))、 R_o を算出した。結果は $R_H = 9.4 \Omega$ 、 $R_o = 1.7 \times 10^3 \Omega$ であった。

これらの、インピーダンスを分離した結果と比較するために、両極ともに2EtHImBF₄を含むT-セルのインピーダンスを測定した (Fig. 4. (c))。その結果を Fig. 5. (c) に示す。T-セルでは2つの円弧が見られ、共に電極反応に関するインピーダンスであると考えられる。小さい円弧が 11Ω 、大きい円弧が $1.4 \times 10^3 \Omega$ であった。インピーダンスの分離により求めた値と比較して、それぞれ水素反応インピーダンス R_H 、酸素反応インピーダンス R_o に対応していることがわかる。すなわちT-セルで得られたインピーダンスはこれら2つのインピーダンスが重なったものであると推測される。 Fig. 5. (a), (b) にインピーダンスの分離により求めた R_H および R_o から推測される軌跡をプロットした。インピーダンスの分離により求めた軌跡とT-セルの実測の軌跡がよく一致した。したがってN電極とR電極を組み合わせてインピーダンス測定を行なう方法は燃料電池の電極反応を分離するのに有効であることがわかった。

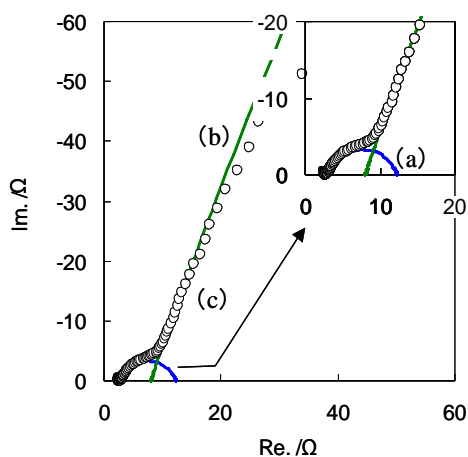


Fig. 5. Cole - cole plots at cell voltage 0.3V, 100°C, dry H₂/O₂. (a) R_H , (b) R_o ; calculated by impedance spectrum cell shown in Fig. 4. (a), (b). (c) impedance of T-cell shown in Fig. 4. (c) .

3. 4. 電極反応のインピーダンス解析

触媒層に2EtHImBF₄を含む電極の水素酸化反応および酸素還元反応の電荷移動過程に関するインピーダンスの過電圧依存性を Fig. 6. (a), (b) に示す。比較のために80°Cでの、2EtHImBF₄を添加していないNafion[®]加湿セルの結果も合わせて示した。

水素酸化反応のインピーダンスはいずれの場合も過電圧に対する依存性が見られなかった。水素酸化反応は十分に速く進行し、電極反応が拡散律速になっているためであると考えられる。またNafion[®]加湿セルに比べてT-セルは水素酸化反応インピーダンスが50倍以上となった。

酸素還元反応のインピーダンスはいずれの場合も過電圧に依存し、電荷移動律速であることを示している。 R_o は過電圧増加に伴い減少し、その変化は小さくなる。これは反応が電荷移動律速から物質拡散律速に移行していくためである。またNafion[®]加湿セルに比べて値が1000倍以上となった。

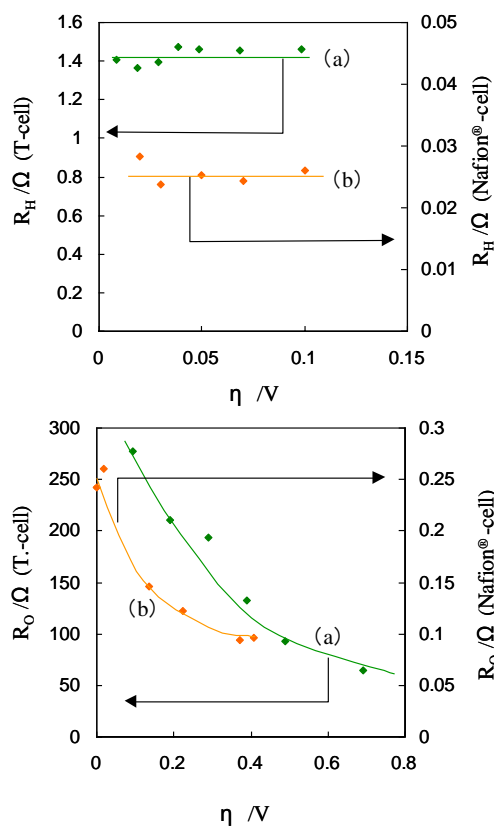


Fig. 6. Dependence of R_H and R_o on η . (a) T-cell, 100°C, dry H₂/O₂, (b) Nafion[®]-cell, 80°C, humid H₂/O₂ .

過電圧の大きい領域の反応に関するインピーダンスは電流に対して非線形に変化する。そこで酸素還元反応に関してButler-Volmer式を考え、T-セルとNafion®加湿セルの比較を行なった。Butler-Volmer式は電極反応が電荷移動律速で、活性サイト分率が変化しないときに成り立つ。そこで触媒の活性サイト分率を θ_a とし、単位 θ_a 当りの電流を i_a とすると活性サイト分率 θ_a を含んだButler-Volmer式は次式ようになる。

$$\eta_o = \frac{RT}{cnF} \ln i_{a0} - \frac{RT}{cnF} \ln i_a \quad (1)$$

η_o 、 α 、 n 、 F 、 i_{a0} はそれぞれ酸素還元過電圧、対称因子、反応電子数、ファラデー定数、単位 θ_a 当りの交換電流密度である。実測される電流 i は $\theta_a \times i_a$ なので、

$$\eta_o = \frac{RT}{cnF} \ln \left(\frac{i_0}{\theta_a} \right) - \frac{RT}{cnF} \ln \left(\frac{i}{\theta_a} \right) \quad (2)$$

となる。酸素還元反応のインピーダンス R_o は $R_o = \partial E / \partial i$ で与えられるので、

$$R_o = \frac{\partial E}{\partial i} = \frac{2.3RT}{cnF} \left(1 - \frac{1}{\theta_a} \frac{\partial \theta_a}{\partial i} \right) \frac{1}{i} \quad (3)$$

となる。ここで活性サイト分率 θ_a に関して、 θ_a は電流に依存しないと仮定すると酸素還元反応のインピーダンス R_o は

$$R_o = \frac{2.3RT}{cnF} \frac{1}{i} \quad (4)$$

となる。右辺の $2.3RT / \alpha nF$ は定数なので、 R_o を i^{-1} に対してプロットすれば直線が得られ、その傾きから α と n の積を求めることができる。

Fig. 7 (a), (b) にNafion®加湿セルおよびT-セルの酸素還元反応のインピーダンス R_o と電流密度の逆数 i^{-1} のプロットを示す。Nafion®加湿セルでは直線が得られたので、 θ_a は電流に依存していないと考えられる。またその傾きから $\alpha n=0.5$ という酸溶液中のPt上の酸素還元反応において妥当な値が得られた。それに対しT-セルでは直線が得られなかった。T-セルは θ_a が電流に依存していると考えられる。 $\alpha n=0.5$ で与えられる直線と比較して R_o の変化率が大きいことから、酸素還元反応が進むとともに活性サイト分率 θ_a が増大したと考えられる。従来、

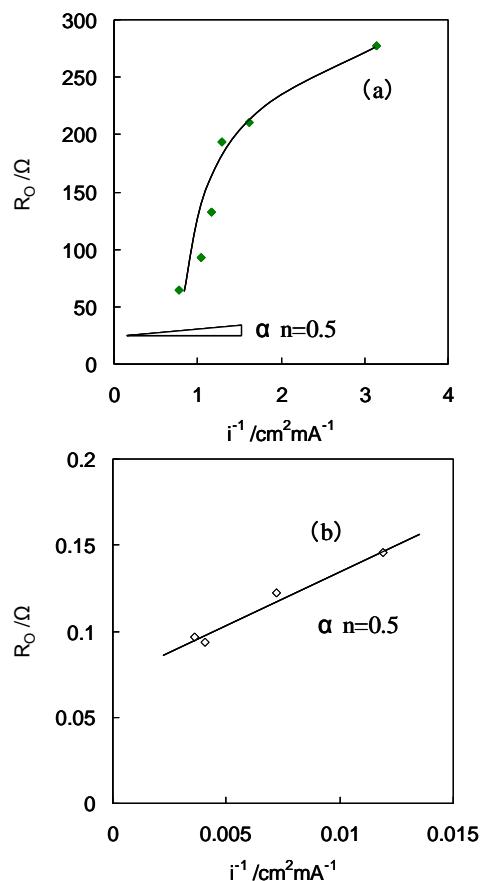


Fig. 7. Dependence of R_o on i^{-1} . (a) T-cell, 100°C, dry H_2/O_2 , (b) Nafion®-cell, 80°C, humid H_2/O_2 .

Pt上の酸素還元反応の反応経路では、Pt表面に吸着した水を介して反応が進行すると提案されている[8]。活性サイト分率 θ_a の増大は酸素還元反応により生成した水の影響であると考えられる。

低電流密度域では触媒表面に水が不足し、反応が進行しにくい、反応が進むにつれて生成水により活性サイトが拡大すると考えられる。高電流密度域ではこの生成水の影響により酸素還元反応のインピーダンス R_o が大きく減少する。水が反応に大きく関与していることから、このような活性サイト分率 θ_a の電流依存性は常温熔融塩系セルというよりも、無加湿系セルの特徴であると考えられる。

他の常温熔融塩複合膜上での酸素還元反応において、加湿を行なった場合に反応性が向上するという報告がある[4]。常温熔融塩のアニオンの解離によるプロトン供与はアニオンの塩基性の低さのために起こりにくく、水を経由したプロトン供与の方が起こりやすい。このため水の存在下において電極付

近のプロトン濃度が増大し、酸素還元反応が進行しやすくなっている可能性がある。

以上のことから、常温溶融塩系セルにおいても無加湿ではなく、適度な加湿を行なうことによりセル性能が向上すると考えられる。

4. 結 言

PEFCの中温（100～150℃）、無加湿での作動を目指し、常温溶融塩複合膜を用いてセルを作製し、電流-電圧曲線およびインピーダンスの測定を行なった。触媒層に2EtHImBF₄を添加すると触媒層中のプロトンチャンネル形成によりセル性能が向上した。またその添加量には最適値が存在し、本研究で用いたセルにおいては5vol.%程度であった。この最適値は非常に小さいため、今後Pt/Cの濡れ性や電極構造の検討が必要である。インピーダンス測定の結果、電解質膜抵抗は十分に小さいが、酸素還元反応に関するインピーダンスが大きく、それがセルの性能を制限していると考えられた。PEFCの中温作動化により電極反応性の向上を期待したが、T-セルはNafion[®]加湿セルよりも反応インピーダンスが大きい結果となった。

セル性能向上のためには、Pt/Cとの濡れ性や反応性の良い、新たな常温溶融塩の検討が必要である。また、適度な加湿によりセル性能が向上することが期待される。

謝辞

本研究は新エネルギー産業技術総合開発機構（NEDO）の固体高分子形燃料電池要素技術開発等を受けて実施した。関係各位に感謝する。

参考文献

1. Wolf Vielstich, Arnold Lamm, Hubert A. Gasteiger, Handbook of Fuel Cells, 3, p.538, WILEY (2003)
2. 坂本良悟ら, 第43回電池討論会予稿集, 2002, p.498.
3. 笹谷悠子ら, 2003年電気化学春季大会講演要旨集, 2003, p.318.

4. 光島重徳ら, 第10回燃料電池シンポジウム講演予稿集, 2003, p.45.
5. 工藤憲治ら, 2003年電気化学春季大会講演要旨集, 2003, p.248.
6. M. Ciureanu, S. D. Mikhailenko, S. Kaliabuine ; *Catalysis Today*, **23**, p.195 (2003).
7. V. A. Paganin, C. L. F. Oliveira, E. A. Ticianelli, T. E. Spinger, E. R. Gonzalez, *Electrochimica Acta*, **43**, p.3761 (1998).
8. Kim Kinoshita, ELECTROCHEMICAL OXYGEN TECHNOLOGY, p.24-25, JOHN WILEY & SONS, INC. (1992).