

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7013306号
(P7013306)

(45)発行日 令和4年1月31日(2022.1.31)

(24)登録日 令和4年1月21日(2022.1.21)

(51)国際特許分類		F I	
B 0 1 J	23/42 (2006.01)	B 0 1 J	23/42 M
B 0 1 J	35/02 (2006.01)	B 0 1 J	35/02 H
H 0 1 M	4/86 (2006.01)	H 0 1 M	4/86 B
H 0 1 M	8/10 (2016.01)	H 0 1 M	8/10 1 0 1
H 0 1 M	4/92 (2006.01)	H 0 1 M	4/92
請求項の数 16 外国語出願 (全24頁)			
(21)出願番号	特願2018-68327(P2018-68327)	(73)特許権者	508108718
(22)出願日	平成30年3月30日(2018.3.30)		トヨタ モーター エンジニアリング ア
(65)公開番号	特開2018-187618(P2018-187618		ンド マニファクチャリング ノース
	A)		アメリカ, インコーポレイテッド
(43)公開日	平成30年11月29日(2018.11.29)		アメリカ合衆国, テキサス州 7 5 0 2
審査請求日	令和3年3月26日(2021.3.26)		4, プレイノ ダブリュー1 - 3 シー,
(31)優先権主張番号	15/477,967		ヘッドクウォーターズドライブ 6 5 6 5
(32)優先日	平成29年4月3日(2017.4.3)	(73)特許権者	513073407
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)		ザ ユニバーシティ オブ ノートルダム
早期審査対象出願			THE UNIVERSITY OF N
			OTRE DAME
			アメリカ合衆国 インディアナ州 4 6 5
			5 6, ノートルダム, グレイスホール
			9 4 0
		(73)特許権者	000003207
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 燃料電池に用いられる酸素還元触媒の性能を向上させるプロモーターとしてのイオン液体

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属触媒と、
前記金属触媒に接触しており、[M T B D] [C 4 F 9 S O 3] からなる補助アイオノマ
ーと、
を含み、

前記 [M T B D] [C 4 F 9 S O 3] は、1 - メチル - 2 , 3 , 4 , 6 , 7 , 8 - ヘキ
サヒドロ - 1 H - ピリミド [1 , 2 - a] ピリミジン - 9 - イウム 1 , 1 , 2 , 2 , 3
, 3 , 4 , 4 , 4 - ノナフルオロブタン - 1 - スルホネートを意味し、

前記 [M T B D] [C 4 F 9 S O 3] の前記金属触媒に対する重量比が 1 , 2 5 : 1 以
上 3 , 8 5 : 1 以下である、酸素還元反応触媒。

【請求項2】

前記金属触媒が白金ナノ粒子を含む、請求項1に記載の酸素還元反応触媒。

【請求項3】

前記金属触媒が、炭素に担持された白金粒子、又は、炭素粒子と混合された白金粒子を含
む、請求項1に記載の酸素還元反応触媒。

【請求項4】

前記 [M T B D] [C 4 F 9 S O 3] の前記金属触媒に対する重量比が 2 : 1 以上 3 : 1
以下である、請求項1に記載の酸素還元反応触媒。

【請求項5】

前記 [MTBD] [C₄F₉SO₃] の前記金属触媒に対する重量比が 2 . 5 : 1 以上 2 . 6 : 1 以下である、請求項 1 に記載の酸素還元反応触媒。

【請求項 6】

前記金属触媒に物理的に接触している高分子アイオノマーを含む、請求項 1 に記載の酸素還元反応触媒。

【請求項 7】

前記補助アイオノマーが前記金属触媒の全体を被覆している、請求項 1 に記載の酸素還元反応触媒。

【請求項 8】

前記補助アイオノマーが前記金属触媒を部分的に被覆している、請求項 1 に記載の酸素還元反応触媒。

10

【請求項 9】

前記補助アイオノマーが多孔質粒子を含み、少なくとも部分的に前記多孔質粒子に含浸している、請求項 1 に記載の酸素還元反応触媒。

【請求項 10】

酸素還元用のカソードであって、

カソード集電体と、

金属触媒と、

前記金属触媒に接触しており、[MTBD] [C₄F₉SO₃] からなる補助アイオノマーと、

20

を備え、

前記 [MTBD] [C₄F₉SO₃] は、1 - メチル - 2 , 3 , 4 , 6 , 7 , 8 - ヘキサヒドロ - 1 H - プリミド [1 , 2 - a] ピリミジン - 9 - イウム 1 , 1 , 2 , 2 , 3 , 3 , 4 , 4 , 4 - ノナフルオロブタン - 1 - スルホネートを意味し、

前記 [MTBD] [C₄F₉SO₃] 前記金属触媒に対する重量比が 1 . 2 5 : 1 以上 3 . 8 5 : 1 以下である、カソード。

【請求項 11】

前記金属触媒が白金ナノ粒子を含む、請求項 10 に記載のカソード。

【請求項 12】

前記金属触媒が、炭素に担持された白金粒子、又は、炭素粒子と混合された白金粒子を含む、請求項 10 に記載のカソード。

30

【請求項 13】

前記 [MTBD] [C₄F₉SO₃] の前記金属触媒に対する重量比が 2 : 1 以上 3 : 1 以下である、請求項 10 に記載のカソード。

【請求項 14】

前記 [MTBD] [C₄F₉SO₃] の前記金属触媒に対する重量比が 2 . 5 : 1 以上 2 . 6 : 1 以下である、請求項 10 に記載のカソード。

【請求項 15】

前記金属触媒に物理的に接触している高分子アイオノマーを備える、請求項 10 に記載のカソード。

40

【請求項 16】

請求項 10 に記載のカソードを備える高分子電解質型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、一般的には燃料電池に関し、特に高分子電解質膜燃料電池に用いられる補助アイオノマーに関する。

【背景技術】

【0002】

ここに設けられた背景技術の記載は本開示の背景を概略的に示すためのものである。現在

50

記載されている発明者の研究は、出願時に別の形で先行技術としての資格を有しない明細書の態様と同様に、背景技術に記載される範囲で、明示または黙示を問わず本技術に対する先行技術として認めるものではない。

【 0 0 0 3 】

燃料電池車両は、エネルギー効率がよく、排出物ゼロのパワートレーンプラットフォームを含むことから、有望な未来のモビリティの代表的な選択肢である。現在の市販の燃料電池車両はすべて高分子電解質膜燃料電池（PEMFC）を使用している。PEMFCの技術は商業化されてから何十年も経過しているが、依然として主に材料が高価であることや性能ギャップが大きいという問題に直面している。

【 0 0 0 4 】

PEMFCのカソードで起こる酸素還元反応（ORR）は化学反応速度が遅く、電池性能に障害を来す。白金触媒を使用しても、概してPEMFCは著しい過電圧による損失や耐久性が悪いという問題がある。性能の問題を克服するために大量の触媒が用いられるが、これによりコストが大幅に増加する。

【 0 0 0 5 】

いわゆる補助アイオノマー、触媒に直接接触しているアイオノマー組成物は、コストを抑えつつ触媒の機能や耐性を向上させるために用いられる。こうした目的を達成するためには、補助アイオノマーの改善が望ましい。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 6 】

この節は本開示の概略的な発明の要旨を示すものであり、発明の全範囲や特徴を包括的に開示しているものではない。

【 0 0 0 7 】

様々な態様において、本教示は酸素還元反応（ORR）触媒を提供する。本教示のORR触媒は固体触媒と、該固体触媒に接触している補助アイオノマーとを含む。本教示の補助アイオノマーは1 - メチル - 2,3,4,6,7,8 - ヘキサヒドロ - 1H - ピリミド [1,2 - a] ピリミジン - 9 - イウム 1,1,2,2,3,3,4,4,4 - ノナフルオロブタン - 1 - スルホネート（[MTBD][C₄F₉SO₃]）を含む。

【 0 0 0 8 】

他の態様において、本教示は酸素還元用のカソードを含む高分子電解質膜燃料電池（PEMFC）を提供する。本教示のカソードは固体触媒と、該固体触媒に接触している補助アイオノマーとを含む。本教示の補助アイオノマーは1 - メチル - 2,3,4,6,7,8 - ヘキサヒドロ - 1H - ピリミド [1,2 - a] ピリミジン - 9 - イウム 1,1,2,2,3,3,4,4,4 - ノナフルオロブタン - 1 - スルホネート（[MTBD][C₄F₉SO₃]）を含む。

【 0 0 0 9 】

適用可能な更なる分野と上記の組み合わせの技術を向上させる様々な方法が本明細書で明らかになる。本発明の概要内の説明と特定の実施例は説明のために用いられており、本開示の範囲を限定するものではない。

【 0 0 1 0 】

以下、本教示は以下の詳細な説明と添付の図面からより深く理解される。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 1 】

【図 1】本明細書内に示されている様々なイオンの化学構造式である。

【図 2 A】[MTBD][TFSI]のNMRスペクトルである。

【図 2 B】[MTBD][Bet i]のNMRスペクトルである。

【図 2 C】[MTBD][C₄F₉SO₃]のNMRスペクトルである。

【図 2 D】[MTBD][C₂F₅OC₂F₄SO₃]のNMRスペクトルである。

【図 2 E】[MTBD][C₆F₁₃SO₃]のNMRスペクトルである。

【図 3 A】[M T B D] [T F S I] の室温での O_2 のモル分率を圧力関数で示したグラフである。

【図 3 B】[M T B D] [T F S I] の O_2 経時吸収率のグラフである。

【図 4 A】 N_2 飽和した 0.1 M HClO_4 中における、異なる補助アイオノマーを有する P E M F C のサイクリックボルタンメトリー曲線である。

【図 4 B】 O_2 飽和した 0.1 M HClO_4 中の回転率 1600 rpm における P E M F C の分極曲線である。

【図 4 C】異なる補助アイオノマーを有する酸素還元反応触媒の電気化学的に活性な表面積 (E C A) を示すグラフである。

【図 4 D】図 4 C の酸素還元反応触媒の比活性 (S A) と質量活性 (M A) のグラフである。

10

【図 5】図 4 C および図 4 D の触媒の比活性度を無酸素 P t サイトの関数で示したグラフである。

【図 6 A】I L / C 比を変更した P t / C - [M T B D] [C 4 F 9 S O 4] のサイクリックボルタンメトリー曲線である。

【図 6 B】 0.6 V 以上 1.2 V 以下の電位範囲における E C A と P t 酸化物の電荷を示すグラフである。

【図 7 A】 N_2 飽和した 0.1 M HClO_4 における $K [C 4 F 9 S O 4]$ 濃度を変更した P t / C 触媒のサイクリックボルタンメトリー曲線である。

【図 7 B】 $K [C 4 F 9 S O 4]$ 濃度を 0 mM から 1 mM に増加させたときの、 O_2 飽和した 0.1 M HClO_4 中での回転率 1600 rpm における P t / C の分極曲線である。

20

【図 8 A】I L / C 比 2.56 で触媒層としてナフィオン (N a f i o n (登録商標)) のみを混合したもの、[M T B D] [C 4 F 9 S O 3] のみを混合したもの、ナフィオン (N a f i o n (登録商標)) と [M T B D] [C 4 F 9 S O 3] とを混合したもの、を N_2 飽和した 0.1 M HClO_4 下で測定したインピーダンススペクトルのナイキスト線図である。

【図 8 B】I L / C 比を変更した触媒層を N_2 飽和した 0.1 M HClO_4 下で測定したインピーダンススペクトルのナイキスト線図である。

【図 9 A】 N_2 飽和した 0.1 M HClO_4 および $0.5\text{ H}_2\text{SO}_4$ における P t / C 触媒のサイクリックボルタンメトリー曲線である。

30

【図 9 B】 N_2 飽和した 0.1 M HClO_4 および $0.5\text{ H}_2\text{SO}_4$ における、触媒に対するイオン液体の比 (I L / C 比) を 2.56 としたときの P t / C 触媒のサイクリックボルタンメトリー曲線である。

【図 9 C】 N_2 飽和した $0.5\text{ H}_2\text{SO}_4$ における I L / C 比を変化させた P t / C のサイクリックボルタンメトリー曲線である。

【図 9 D】 N_2 飽和した 0.1 M HClO_4 および $0.5\text{ H}_2\text{SO}_4$ において測定した P t / C - I L システムの電気化学的に活性な表面積を示す。

【図 9 E】 N_2 飽和した 0.1 M HClO_4 における $K [C 4 F 9 S O 4]$ 濃度が 0 mM 以上 1 mM 以下の P t / C のサイクリックボルタンメトリー曲線である。

40

【図 10 A】 O_2 飽和した 0.1 M HClO_4 における、I L / C 比を変更した P t / C 触媒の回転数 1600 rpm における酸素還元反応 (O R R) 分極曲線である。

【図 10 B】P t / C - I L システムの O R R ターフェルプロットである。

【図 10 C】様々なアイオノマー接触触媒の M A と S A を 0.9 V で計算したグラフである。

【図 10 D】比活性と無白金サイト ($1 - \theta_{OH}$) 間の相関図である。

【図 11 A】アイオノマーを含まない場合の P t / C 触媒の 5000 電位サイクル前後における O R R 分極曲線である。

【図 11 B】アイオノマーの量を変更した際の P t / C 触媒の 5000 電位サイクル前後における O R R 分極曲線である。

50

【図 1 1 C】アイオノマーの量を変更した際の Pt / C 触媒の 5 0 0 0 電位サイクル前後における ORR 分極曲線である。

【図 1 1 D】アイオノマーの量を変更した際の Pt / C 触媒の 5 0 0 0 電位サイクル前後における ORR 分極曲線である。

【 0 0 1 2 】

ここで説明する図はいくつかの態様の記述を目的として本技術の概略的特徴のうち方法、アルゴリズム、装置の概略的な特徴を例示することを意図している。これら図は態様の特徴を詳細に反映していない可能性があり、必ずしも本技術の範囲内における特定の実施形態を規定したり限定することを意図するものではない。さらに、いくつかの態様は図の組み合わせによる特徴を包含してもよい。

10

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 3 】

本教示は高分子電解質膜燃料電池 (P E M F C) の補助アイオノマーとして有用な新規のイオン液体を説明する。以下に説明する実験結果は、本教示のイオン液体に接触し P E M F C のカソードに含まれる酸素還元反応 (O R R) 触媒が、補助アイオノマーを含まない、もしくは他の補助アイオノマーを含む触媒に比べ優れた活性および安定性を有することを示す。

【 0 0 1 4 】

本教示の ORR 触媒は、白金等の触媒金属を有する粒子を含んでもよい。そのような粒子は新規なイオン液体を含む前述した補助アイオノマーに接触し、優れた活性および安定性をもたらす。

20

【 0 0 1 5 】

よって、P E M F C において ORR に触媒作用をもたらす触媒組成物 (O R R 触媒とも言う) を開示する。該触媒組成物は、粒子もしくは他の高表面積形態の触媒金属を典型的に含む固体触媒を含む。いくつかの実例においては、触媒金属は白金粒子または白金含有合金である。いくつかの実例においては、固体触媒は炭素等の他の材料の粒子との混合物において触媒金属粒子を含む。

【 0 0 1 6 】

いくつかの実例においては、触媒金属粒子は比表面積が少なくとも $10 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、あるいは $20 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、あるいは $30 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、あるいは $40 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、あるいは $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、あるいは $60 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、あるいは $70 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、あるいは $80 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、あるいは $90 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、あるいは $100 \text{ m}^2 / \text{g}$ である。いくつかの実例においては、触媒金属粒子は最大寸法の平均が 100 nm 未満、もしくは 90 nm 未満、もしくは 80 nm 未満、もしくは 70 nm 未満、もしくは 60 nm 未満、もしくは 50 nm 未満、もしくは 40 nm 未満、もしくは 30 nm 未満、もしくは 20 nm 未満、もしくは 10 nm 未満のナノ粒子である。いくつかの実例においては、触媒組成物は最大寸法の平均が 2 nm 以上 5 nm 以下の白金ナノ粒子を含む。いくつかの実例においては、触媒金属粒子は多孔質粒子を含む。

30

【 0 0 1 7 】

本開示の触媒組成物は触媒金属粒子に接触している補助アイオノマーを含む。補助アイオノマーはイオン液体である 1 - メチル - 2, 3, 4, 6, 7, 8 - ヘキサヒドロ - 1 H - ピリミド [1, 2 - a] ピリミジン - 9 - イウム 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4 - ノナフルオロブタン - 1 - スルホネート ([M T B D] [C 4 F 9 S O 3]) を含む。[M T B D] [C 4 F 9 S O 3] は、以下により詳しく述べるように、触媒金属粒子と接触すると ORR 効率と触媒安定性を向上させる。イオン液体と接触している触媒金属粒子を含む触媒を以下では補助アイオノマー触媒と言う。ここで述べる実施形態例のいくつかにおいては、固体触媒は白金粒子と炭素粒子との混合物を含む。そのような触媒の例は、[M T B D] [C 4 F 9 S O 3] と接触している場合は、Pt / C - [M T B D] [C 4 F 9 S O 3] とも言う。いくつかの実例においては、触媒組成物は固体触媒に接触しているナフィオン (N a f i o n (登録商標)) などの高分子アイオノマーを含んでもよい。

40

【 0 0 1 8 】

50

いくつかの実例においては、本開示の触媒組成物は固体触媒に対する重量比が 1 . 2 5 : 1 以上 3 . 8 5 : 1 以下である [M T B D] [C 4 F 9 S O 3] を有する。いくつかの実例においては、本開示の触媒組成物は固体触媒に対する重量比が 2 : 1 以上 3 : 1 以下である [M T B D] [C 4 F 9 S O 3] を有する。いくつかの実例においては、本開示の触媒組成物は固体触媒に対する重量比が 2 . 5 : 1 以上 2 . 6 : 1 以下である [M T B D] [C 4 F 9 S O 3] を有する。いくつかの実例においては、触媒金属粒子は全体が [M T B D] [C 4 F 9 S O 3] により被覆され、他の実例においては、触媒金属粒子は一部が [M T B D] [C 4 F 9 S O 3] により被覆される。いくつかの実例においては、触媒金属粒子は多孔質で [M T B D] [C 4 F 9 S O 3] が含浸される。

【 0 0 1 9 】

10

図 1 は本開示のイオン液体を構成する [M T B D] カチオンと [C 4 F 9 S O 3] アニオンを、比較となる他のアニオンとともに示す。図 2 A ~ 図 2 E は [M T B D] とそれぞれ図 1 の 5 種類のアニオンからなるイオン液体の N M R スペクトルを示し、その合成と純度を裏付けるものである。

【 0 0 2 0 】

図 3 (A) は室温、圧力 4 5 バール以下で測定した [M T B D] [T F S I] の O 2 溶解度を示す。図 3 (B) は [M T B D] [T F S I] の典型的な O 2 吸収の動的変化を示したものである。圧力とモル分率との間には完全な線形の関係があり、1 バールにおける O 2 モル分率 ([O 2]) はそのグラフから推定される。一次元の質量拡散を用いて下記 (1) 式により拡散係数 (D) を計算する。

20

【 0 0 2 1 】

【数 1】

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad \dots (1)$$

【 0 0 2 2 】

(1) 式において、初期条件は $t = 1$ 、 $0 < z < L$ の時 $C = C_0$ 、であり、境界条件は $t > 0$ 、 $z = 0$ 、 $\partial C / \partial z = 0$ の時 $C = C_s$ である。C は I L における O 2 の濃度、 C_0 は I L における O 2 の初期の均質濃度であり、初期数値は 0 である。 C_s は飽和濃度である。L は試料容器内のイオン液体の深さである。D は一定と仮定した拡散係数である。空間平均 O 2 濃度の解析解 ($\langle C \rangle$) は下記 (2) 式により決定され、[M T B D] [T F S I] 中の経時的な O 2 吸収を示すフィッティング結果を図 3 A に示す。

30

【 0 0 2 3 】

【数 2】

$$\langle C \rangle = C_s \left[1 - 2 \left(1 - \frac{C_0}{C_s} \right) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\exp(-\lambda_n^2 D t)}{L^2 \lambda_n^2} \right] \quad \dots (2)$$

【 0 0 2 4 】

40

(2) 式において、 $\lambda_n = \{ n + (1 / 2) \} \pi / L$ である。

【 0 0 2 5 】

異なる試料イオン液体における O 2 拡散性を表 1 にまとめて示す。ここで、[M T B D] [C 2 F 5 O C 2 F 4 S O 3]、[M T B D] [C 6 F 1 3 S O 3]、および [M T B D] [C 4 F 9 S O 3] は室温では固体なので、室温での O 2 拡散性の測定はそのままでは不可能である。しかし、[M T B D] [C 2 F 5 O C 2 F 4 S O 3]、[M T B D] [C 6 F 1 3 S O 3]、および [M T B D] [C 4 F 9 S O 3] は [M T B D] [T F S I] に溶解するため、混合イオン液体における O 2 の溶解度と拡散性は測定可能である。下記 (3) 式に示すように、個々の O 2 溶解度はこの原理により計算される。

【 0 0 2 6 】

50

【数 3】

$$X_{O_2} = X_1 * X_{O_2, 1} + X_2 * X_{O_2, 2} \quad \dots (3)$$

【0027】

(3) 式において、 X_{O_2} はイオン液体混合物中の $[O_2]$ 、 X_1 および X_2 は無ガス混合物における個々の IL のモル分率、 $X_{O_2, 1}$ および $X_{O_2, 2}$ は純粋な個々の IL 中の $[O_2]$ を表す。それら固体の IL の拡散係数については、液相に達するために温度を上げる必要があり、拡散係数は 60 で出現した。

10

【0028】

図 4 A および図 4 B はそれぞれ本開示の例となる触媒を有する PEMFC のサイクリックボルタンメトリー曲線と分極曲線を示す。ここで述べる様々な触媒は開示されたイオン液体である $[MTBD][C_4F_9SO_3]$ に接触している、もしくは比較となるイオン液体に接触している、あるいはイオン液体と接触していない、白金粒子と炭素粒子の混合物 (Pt/C) を含む。図 4 C に示すように、イオン液体に接触している ORR 触媒の電気化学的活性表面積 (ECA) は補助アイオノマーを持たない ORR 触媒よりも小さい。しかし、図 4 D に示すように、補助アイオノマー触媒の比活性は補助アイオノマーを持たない触媒よりも優れている。特に、本開示の補助アイオノマー触媒の比活性が最も高い。図 4 C に示す ECA 損失は 10 ~ 13 % と抑えられているが、本開示の補助アイオノマー触媒 ($[MTBD][C_4F_9SO_3]$ に接している触媒) は 28 % の減少があった。 ECA の変化は Pt におけるイオン液体の吸着の変化によるものと考えられる。また、白金の酸化開始の電位はイオン液体に接触している触媒で正の方向に移動し、 $[MTBD][C_4F_9SO_3]$ において最も大きく移動している点も注目に値する。

20

【0029】

下記 (4) 式は ORR の割合を一般的に表すものと理解される。

【0030】

【数 4】

$$i = nFK[O_2](1 - \theta) \exp\left(\frac{-\beta FE}{RT}\right) \exp\left(\frac{-\omega\theta}{RT}\right) \quad \dots (4)$$

30

【0031】

(4) 式において、 n は移動した電子の数、 F はファラデー定数、 K は化学速度定数、 $(1 - \theta)$ は有効表面積、 β は対称性因子、 E は適用した電位、 ω はチョムキン等温式のエネルギーパラメーターである。つまり、(4) 式は電流密度が酸素濃度に比例していることを示す。

【0032】

イオン液体の存在により、触媒金属粒子に接触している補助アイオノマーの酸素濃度は最大 6 倍まで向上し、このことは電流密度の比例的な増加をもたらすと考えられる。しかし、図 4 B および図 4 D に示すように、イオン液体による触媒粒子の接触に起因する質量活性 (MA) の向上は限定的である。例えば、0.9 V における補助アイオノマー触媒の最高質量活性は最大で 250 mA/mg Pt であり、補助アイオノマーを持たない触媒と比べて最大 27 % 増加していることになる。ここで、電流密度は表面付近の反応物質の濃度 (C) だけではなく拡散層の厚さ (δ) と拡散係数 (D) によっても決定される。そのため、 C と D の積も固体電解質におけるガス拡散の効果を判定する上で重要なパラメーターであると考えられる。表 1 より、酸素の拡散係数 (D_{O_2}) が非常に低いため、 $C \times D$ の最終的な積は水性電解質 (ここでは 0.1 M $HClO_4$) よりも高い数値を示さなかったことがわかる。よって、同量の酸素モルフラックスが補助アイオノマーの存在による ORR 活性の劇的な上昇を限定する要素の一つであると推測できる。

40

50

【 0 0 3 3 】

【表 1】

表 1

(本実験で使用されたIL中の酸素溶解度と酸素拡散係数)

試料	形態	室温における $[O_2]$ (mM)	30バールにおける D_{O_2} ($10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$)	室温における $[O_2] \times D_{O_2}$ ($10^{-6} \text{ mol cm}^{-1}/\text{s}$)
MTBD[<i>beti</i>]	液体	5.9	1.76 (室温)	10.21
MTBD[TFSI]	液体	5.5	3.04 (室温)	16.72
[MTBD][$C_2F_5OC_2F_4SO_3$]	固体	8.1	—*	—
[MTBD][$C_6F_{13}SO_3$]	固体	10.9	22 (60°C)	—
[MTBD][$C_4F_9SO_3$]	固体	8.4	16 (60°C)	—
0.1 M $HClO_4$	液体	1.18	19 (室温)	22.42

* [MTBD][$C_2F_5OC_2F_4SO_3$]の融点は59°C以下。完全に溶かすためには70°C以上が必要。

【 0 0 3 4 】

もしくは、様々な触媒（例えば、開示したイオン液体に接触している触媒粒子、比較となるイオン液体に接触しているイオン粒子、もしくは補助アイオノマーを持たない触媒粒子など）は比活性（ $SA, \text{mA cm p t}^{-2}$ ）により比較することができ、利用できる（無酸化物）Ptサイト（ $1 - \theta_{OH}$ ）の関数で表された比活性のグラフである図 4 E に示すように、比活性は無酸化物Ptサイトあたりの活性を示している。とりわけ、比較となるイオン液体を持つ補助アイオノマー触媒はおよそ 0.4 以上 0.5 以下の範囲において特定の酸化物被覆（ θ_{OH} ）がある。しかし、[MTBD][$C_4F_9SO_3$]に接触し

10

20

30

40

50

ており炭素に担持された白金ナノ粒子である本開示の実施例の触媒は、酸化物被覆率が最も低い。この観察は、上述した結果と合わせて、本開示の補助アイオノマー触媒がイオン液体への酸素溶解度ではなく無反応物質（例えば白金酸化物）の抑制に基づいていることを示している。本開示の結果が示すのは、開示された補助アイオノマー触媒の優れた性能における支配的なファクターはイオン液体が触媒粒子にもたらす疎水性のコーティングに起因するものである可能性があるということである。別の言い方をすれば、イオン液体が酸素種の横方向反発を強いて - O H の吸着を弱め、比活性を向上させているということである。さらにこの見方を強調するのは、比活性と、利用できる白金の表面との間にある明確な直線の関係である。

【 0 0 3 5 】

図 6 A はイオン液体（[M T B D] [C 4 F 9 S O 3]）の、触媒粒子に対する重量比（I L / C 比とも言う）を変更した、開示された補助アイオノマー触媒を持つ異なる P E M F C のサイクリックボルタンメトリーを示す。水素の吸着 / 脱着の部分において、I L / C 比の増加に伴い E C A が直ちに減少し、I L / C = 3 . 8 4 で 4 0 % 減少していることが容易にわかる。同時に、図 6 B はさらに、P t 酸化物の形成が始まる電位が正の方向に移動し、結果として生じる酸化物形成がその分抑制されていることを示している。この結果は補助アイオノマーとしての [M T B D] [C 4 F 9 S O 3] が触媒金属粒子の表面における無反応酸化物の生成を妨げる疎水性の層の形成により触媒の性能を向上させるという説と一致している。

【 0 0 3 6 】

アニオンの機能がそのような効果に大きく寄与している可能性を調べるため、アニオンの前駆体である、開示されたイオン液体の K [C 4 F 9 S O 3] が P t / C への [C 4 F 9 S O 3]⁻ 吸着を模すると見なす。図 7 A および図 7 B に示すように、[C 4 F 9 S O 3]⁻ の濃度は 0 . 1 M H C l O 4 内で 0 m M から 1 m M まで幅があった。電解質中における利用可能な [C 4 F 9 S O 3]⁻ のモル含有量の合計は触媒層中よりもずっと多く、吸着過程で確実に十分なアニオンを供給していると考えられる。サイクリックボルタンメトリーの変動は 0 M から 1 m M [C 4 F 9 S O 3]⁻ の間、特に H u p d と P t の酸化還元部分ではわずかなものであることがわかる。1 m M では、0 m M より少し E C A が減少し（～ 8 %）、ボルタンメトリーの線形掃引が少しだけマイナス方向に移動した。C V と O R R の変動が小さいことは P t 表面での [C 4 F 9 S O 3]⁻ 結合が弱く、P t の電気化学的挙動にそれほど影響しないことを示す。E C A のわずかな損失は触媒層を占有する気泡のためである可能性があり、O R R の性能が運動拡散混合部においてわずかに落ちたのは回転するディスク付近での局所的なガス輸送が途絶したことによるものである可能性がある。まとめると、図 7 A および図 7 B に示すアニオン吸着は、E C A の損失と P t 酸化物形成の減少がアニオンの占有によるものではないことを示している。

【 0 0 3 7 】

上記の実験では、ガラス状炭素ディスク上の金属触媒粒子層は、0 . 1 M H C l O 4 に浸された、ナフィオン（N a f i o n（登録商標））とイオン液体の混合被膜を含んでいた。触媒層が薄く、電解質が多量であるため、関連するプロトン抵抗を調べるのは難しい。図 8 A および図 8 B を参照して、触媒層内のプロトン拡散を明らかにするために、実施例に記載された回転ディスク電極の作成に従ってガラス状炭素上にナフィオン（N a f i o n（登録商標））と組み合わせた P t / C を持つ触媒層、[M T B D] [C 4 F 9 S O 3] と組み合わせた P t / C を持つ触媒層、およびナフィオン（N a f i o n（登録商標））と [M T B D] [C 4 F 9 S O 3] を組み合わせた P t / C を持つ触媒層、の 3 つの P t / C 触媒層を作成した。図 8 A に示すナイキスト線図は、X 軸切片に効果的な触媒層プロトン抵抗である R H + を示す。算出された数値はそれぞれ 1 . 6 5、5 . 1 4、および 0 . 1 7 Ω - c m 2 であり、補助アイオノマーにおいてナフィオン（N a f i o n（登録商標））に [M T B D] [C 4 F 9 S O 3] を組み合わせた場合にプロトン輸送の効率が大幅に向上することを示している。

【 0 0 3 8 】

この実験は図 8 B に示すようにイオン液体の触媒に対する割合を変更してさらに行われた。調べた IL/C の範囲においては、イオン液体による触媒層中におけるプロトン抵抗は無視できるほどのものである。これらの結果はまた、イオン液体に接触しているときの触媒粒子における非酸化表面積の損失は水素吸着プロセスを完了するためのプロトン供給が不十分であることに起因しているわけではなさそうであることを示している。

【 0 0 3 9 】

アイオノマーの厚さが酸素種やプロトンの輸送に影響することから、多くの系では PEMFC の性能は補助アイオノマーの分布により大きく決定付けられることが理解できる。これを証明するために、図 9 A ~ 図 9 D に示すように、いくつかの重硫酸イオンの脱着 / 吸着の動きを観察するサイクリックボルタンメトリーの実験を行い、白金触媒粒子におけるイオン液体の被覆率を定性的に決定した。触媒粒子にイオン液体が接触していない場合 (図 9 A)、 H_2SO_4 の Pt / C は Hup d において鋭いピークが 2 か所あり、そこではそれぞれ Pt (1 0 0) および Pt (1 1 0) において著しい水素吸着がみられる。対照的に、 $HClO_4$ での測定では、Pt (1 1 0) の吸着ピークはそれほど鋭くなく、Pt (1 0 0) には広がりがある。この水素吸着における違いは Pt における重硫酸イオンの強い吸着 / 脱着によるものと考えられる。一方で、 H_2SO_4 では、 $HClO_4$ と比べて Pt 酸化開始の電位が正の方向に移動しており、このことは含酸素種の吸着と重硫酸イオンの吸着が競争関係にあることを示している。図 9 B に示すように、触媒との比が 2 . 5 6 の状態で本開示のイオン液体が存在するとき、これらの効果は大部分では見られない。このことはイオン液体が Pt の重硫酸イオンへの直接的な接触を妨害している可能性があることを示している。図 9 C は開示されたイオン液体が触媒との比を変更して存在している場合の H_2SO_4 におけるサイクリックボルタンメトリーの結果を示す。 IL/C 比が 1 . 2 8 の時、ECA 損失はあるものの、Pt (1 1 0) および Pt (1 0 0) における目立った水素吸着のピークは依然として明確であり、このことは Pt と重硫酸イオンの接触が依然として可能であるということを示している。 IL/C が 2 . 5 6 および 3 . 8 4 に増加すると、特徴的な水素吸着のピークは消滅し、 $HClO_4$ の場合と同様の動きを示す。より重要なこととして、 $IL/C = 2 . 5 6$ と $IL/C = 3 . 8 4$ の CV グラフは電位全体にわたりほとんど重なっており、ECA 値と Pt 酸化物形成の量が同等であることを示している。図 9 D に 0 . 1 M $HClO_4$ 中と 0 . 5 M H_2SO_4 中で測定した Pt / C - [MTBD] [$C_4F_9SO_3$] の ECA を示す。どちらの電解質においても Pt / C の ECA に大きな変化は見られず、このことは重硫酸イオンが Hup d 部内における利用できる Pt サイトに影響を及ぼさないことを示している。しかし、 $IL/C = 1 . 2 8$ から $IL/C = 2 . 5 6$ の間では、0 . 1 M $HClO_4$ 中での ECA は 0 . 5 M H_2SO_4 中よりも大きい。

【 0 0 4 0 】

H_2SO_4 中の Pt / C - [MTBD] [$C_4F_9SO_3$] の ECA の更なる損失を確かめるため、図 7 A および図 7 B に関連して述べたものと同様のアニオン吸着の観察について図 9 E に示す。K [$C_4F_9SO_3$] の濃度に変化がある場合、0 . 5 M H_2SO_4 におけるサイクリックボルタンメトリー曲線の変化は 0 . 1 M $HClO_4$ で観察されるものとは異なる。ECA 損失もさらに大きく (1 mM において、 H_2SO_4 においては 2 1 % であるのに対し、 $HClO_4$ では 8 %)、Pt 酸化 / Pt 酸化物還元部の減少もさらに顕著である。これらの発見はすべて [$C_4F_9SO_3$] - と重硫酸イオンが両方存在することにより、Pt における水素吸着プロセスと Pt 酸化物形成プロセスが影響を受けるということを示している。

【 0 0 4 1 】

この原則のもと、[MTBD] [$C_4F_9SO_3$] の触媒に対する割合を 1 . 2 8 : 1 から 2 . 5 6 : 1 の範囲内にすることで、イオン液体に部分的に被覆されており、依然として重硫酸イオンと接触できる Pt を得ることができると結論づけることができる。[MTBD] [$C_4F_9SO_3$] の触媒に対する割合を 3 . 8 4 : 1 に増加させると、両方の電解質において ECA が一致し、Pt が重硫酸イオンと全く接触できないようになる、つま

10

20

30

40

50

リイオン液体に完全に被覆されていることを示している。I L / C 比が小さい場合は、イオン液体が部分的に P t を被覆していることを確認できる。I L / C 比をさらに増加させ 3 . 8 4 以上とすると P t の表面全体がイオン液体に被覆されることになる。

【 0 0 4 2 】

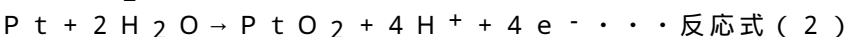
アニオン吸着とイオン液体による被覆とがさらに示すのは、E C A の減少は、イオン液体が P t 相（主に P t (1 1 0) および P t (1 0 0) ）を選択して占有することに大いに起因するものであるということである。イオン液体による触媒粒子の被覆の程度による O R R 活性への影響について以下にさらに述べる。図 1 0 A に、P t / C に接触している [M T B D] [C 4 F 9 S O 3] を有する触媒の、異なる I L / C 比における分極曲線を示す。P t / C - [M T B D] [C 4 F 9 S O 3] の半波電位は、初期の P t / C と比べ I L / C = 1 . 2 8 では正の方向に最大 1 1 m V 移動し、I L / C = 2 . 5 6 では正の方向に最大 2 0 m V 移動しているのがわかる。このことは開示したイオン液体が触媒粒子に接触すると O R R 性能が向上することを示している。しかし、イオン液体の含有量が過剰であると半波電位が負の方向に移動する。これに対応して、図 1 0 C に示すように、O R R 活性の I L / C に対する火山型の依存性が表れていることがわかる。具体的には、M A と S A は初めイオン液体の含有量の増加に応じて増加し、その後イオン液体の量が増えると減少している。図 4 を参照しながら上述したように、(1 - θ) が比活性に与える影響は大きい。そのため、図 1 0 D に示すように (1 - θ) に対する S A のグラフを作成する。(1 - θ) における S A の火山型の依存性が観察され、[M T B D] [C 4 F 9 S O 3] の触媒に対する比が約 1 . 2 5 より大きく約 3 . 8 5 未満の場合に比活性が最大となっている。

【 0 0 4 3 】

I L / C = 0 から I L / C = 2 . 5 6 の間では、S A は θ O H a d の減少に伴い増加する。このイオン液体被覆についての観察により、P t は I L に部分的に被覆されており、固体 / 液体 / ガス (P t / 電解質 / O 2) の三相の反応相が維持されていることがわかる。P t / C - [M T B D] [C 4 F 9 S O 3] の活性表面積に損失があっても (図 9 D) 、イオン液体による無反応種の分離効果により S A は増加する。質量活性は E C A と S A の積であり、S A が都合よく増加しても E C A の減少により損なわれる。結果的に、質量活性の上昇は 5 0 m A m g - 1 P t 以下に限定される。ターフェルプロット (図 1 0 B) も、0 . 9 V 以上の運動部分においては、I L / C = 0 ~ 2 . 5 6 における内活性 (j k) の差が小さいことを示している。P t 表面全体がイオン液体に被覆されているとき (I L / C = 3 . 5 6 以上) 、O 2 拡散効果が無反応種の抑制効果をしのぎ、支配的なファクターとなる。フィックの法則によると、イオン液体中の O 2 拡散係数が低く拡散経路が長いと有効な O 2 流束が制限され、O R R 活性が劇的に減少する。

【 0 0 4 4 】

図 1 1 A ~ 図 1 1 D はイオン液体の触媒に対する割合を変化させた、5 0 0 0 電位サイクルの前後における P t / C - [M T B D] [C 4 F 9 S O 3] の分極曲線およびサイクリックボルタンメトリーである。0 . 9 V における E C A 損失および活性低下を表 2 にまとめる。1 7 . 4 % の E C A 損失、3 0 . 3 % の比活性損失、4 2 . 4 % の質量活性損失に伴い、目立った C V および O R R の動きの変化が P t / C について見られた。対照的に、P t / C - [M T B D] [C 4 F 9 S O 3] についてはそれほど顕著な劣化は見られず、損失は軽減されており、イオン液体の保護作用が表れている。アノードックスキャン中、P t 酸化物は下記反応式 (1) および反応式 (2) により形成されることが理解される。



水の存在が P t 酸化物を生成し分解を開始するのに重要なファクターの一つであることがわかる。疎水性領域を持つナフィオン (N a f i o n (登録商標)) などの高分子アイオノマーとは異なり、本開示のイオン液体は水への溶解度がとても低いのと同時に疎水性が高く、水に対し横方向への反発力をもたらすことができる。そのため、P t に吸着した水量の減少が見込まれる。従って、イオン液体の被覆率から P t 溶解度を決定することがで

きる。部分的に被覆されている Pt の表面には、三相が残り、水は依然として Pt に結合することができる。しかし、Pt の表面全体が被覆されていると、水は触媒金属の表面から実質的には除かれてしまう。従って、Pt 溶解の軽減は主に IL の表面被覆に起因するものと考えられる。つまり、カソードの安定性は触媒金属の全体が開示されたイオン液体に被覆された場合に最大化する。

【 0 0 4 5 】

【表 2】

表2

5000電位サイクル後のECA、比活性及び質量活性の低下

	IL/C=0	IL/C=1.28	IL/C=2.56	IL/C=3.84
ECA減少、%	17.4	6.7	7.7	2.8
比活性低下、%	30.3	23.3	8.2	3.2
質量活性低下、%	42.4	28.5	15.3	5.9

10

【実施例】

【 0 0 4 6 】

以下の実施例に関し本発明をさらに説明する。これらの実施例は本発明の特定の実施形態を説明するためのものであり、本発明の範囲を限定するものと解釈されるべきではない。

20

【 0 0 4 7 】

(実施例 1 1 - メチル - 2,3,4,6,7,8 - ヘキサヒドロ - 1H - ピリミド [1,2 - a] ピリミジン - 9 - イウム 1,1,2,2,3,3,4,4,4 - ノナフルオロブタン - 1 - スルホネート ([MTBD] [C₄F₉SO₃]) の合成)

MTBD (3.00 g, 0.0196 mol) を水 (100 mL) に溶かした水溶液を 0℃ まで冷却し、それに硝酸 (1.76 g, 0.0196 mol) を滴下した。次いで、ノナフルオロブタンスルホン酸カリウム (8.58 g, 0.0196 mol) を水溶液に添加し、1 時間攪拌した。得られたイオン液体は水相の下に粘性液相となって分離した。それを超純水で 4 回洗浄した。洗浄後のイオン液体を減圧下、50℃ で 18 時間にわたり乾燥させ、融点が 45℃ 程度の白色物質を得た。

30

【 0 0 4 8 】

(実施例 2 1 - メチル - 2,3,4,6,7,8 - ヘキサヒドロ - 1H - ピリミド [1,2 - a] ピリミジン - 9 - イウム ビス((パーフルオロエチル)スルホニル)アミド ([MTBD] [Bet i]) の合成)

MTBD (2.51 g, 0.0164 mol) を水 (100 mL) に溶かした水溶液を 0℃ まで冷却し、それに硝酸 (1.47 g, 0.0164 mol) を滴下した。次いで、Bet i リチウム (6.34 g, 0.0164 mol) を添加し、1 時間攪拌した。得られたイオン液体は水相の下に粘性液相となって分離した。それを超純水で 4 回洗浄した。洗浄後のイオン液体を減圧下、50℃ で 18 時間にわたり乾燥させ、無色の液体を得た。

40

【 0 0 4 9 】

(実施例 3 1 - メチル - 2,3,4,6,7,8 - ヘキサヒドロ - 1H - ピリミド [1,2 - a] ピリミジン - 9 - イウム ビス((トリフルオロメチル)スルホニル)アミド ([MTBD] [TFSI]) の合成)

MTBD (2.25 g, 0.0146 mol) を水 (100 mL) に溶かした水溶液を 0℃ まで冷却し、それに硝酸 (1.32 g, 0.0146 mol) を滴下した。次いで、TFSI リチウム (4.22 g, 0.0146 mol) を添加し、1 時間攪拌した。得られたイオン液体は水相の下に粘性液相となって分離した。それを超純水で 4 回洗浄した。洗浄後のイオン液体を減圧下、50℃ で 18 時間にわたり乾燥させ、無色の液体を得た。

【 0 0 5 0 】

50

(実施例4 1 - メチル - 2,3,4,6,7,8 - ヘキサヒドロ - 1H - ピリミド [1,2 - a] ピリミジン - 9 - イウム 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6 - トリデカフルオロヘキサン - 1 - スルホネート ([MTBD] [C₆F₁₃SO₃]) の合成)

MTBD (2.51 g、0.0164 mol) を水 (100 mL) に溶かした水溶液を 0 まで冷却し、それに硝酸 (1.47 g、0.0164 mol) を滴下した。次いで、Betitリチウム (6.34 g、0.0164 mol) を添加し、1 時間攪拌した。得られたイオン液体は水相の下に粘性液相となって分離した。それを超純水で 4 回洗浄した。洗浄後のイオン液体を減圧下、50 で 18 時間にわたり乾燥させ、白色の固体を得た。

【0051】

10

(実施例5 1 - メチル - 2,3,4,6,7,8 - ヘキサヒドロ - 1H - ピリミド [1,2 - a] ピリミジン - 9 - イウム 1,1,2,2 - テトラフルオロ - 2 - (パーフルオロプロポキシ) エタンスルホネート ([MTBD] [C₂F₅OC₂F₄SO₃]) の合成)

MTBD (2.00 g、0.0131 mol) を水 (100 mL) に溶かした水溶液を 0 まで冷却し、それに硝酸 (1.17 g、0.0131 mol) を滴下した。次いで、Betitリチウム (4.62 g、0.0131 mol) を添加し、1 時間攪拌した。得られたイオン液体は水相の下に粘性液相となって分離した。それを超純水で 4 回洗浄した。洗浄後のイオン液体を減圧下、50 で 18 時間にわたり乾燥させ、白色の固体を得た。

【0052】

20

(実施例6 Pt / C - イオン液体触媒の生成)

修飾含浸法の手段を用いた。典型的には、1 mL のイソプロパノール中に 5 mg のイオン液体の濃度でイオン液体のストック溶液を調製した。小瓶に 9.5 mg の Pt / C 触媒を入れ、初めに 0.5 mL の脱イオン水で濡らし、次いで IL / C 重量比を 0、1.28、2.56、3.84 に変化させて所望のイオン液体ストック溶液を添加した。混合物に対し 20 分間超音波処理を行い、溶媒を 45 雰囲気下でゆっくり取り除いた。最後に、得られた粉末を高真空下 (-1 パール、室温) で一晩さらに乾燥させた。

【0053】

(実施例7 O₂ 溶解度と拡散係数の計測)

重量法を用いて IL における O₂ 溶解度を求めた。O₂ の吸着、脱着にともなう試料の重量変化を一定の温度、圧力で観察した。具体的には、磁気浮遊式天秤 (MSB) (Rubotherm GmbH 製) を用いた。初めに、約 1 g のイオン液体試料を試料バケツに入れ、およそ 10⁻⁵ パールに脱気した。水や他の揮発性不純物を蒸発させたのち、チャンバーを O₂ により一定の気圧になるよう加圧した。O₂ とイオン液体試料との気液平衡に達したことを少なくとも 20 分間続けて重量をはかることで確認した。吸着等温線を得たのち、チャンバー内の気圧を段階的に減少させ、脱着等温線を得た。吸着等温線および脱着等温線により完全な等温線が形成された。数値を浮力効果により修正した。O₂ 拡散係数は経時的吸着データにより取得し、O₂ 吸着は質量拡散過程を単純化することにより数学的に表した。

30

【0054】

40

(実施例8 電気化学的計測)

電気化学的測定はすべて EC - LAB SP - 300 (Biologic 社製) により行い、電解質は抵抗が 18.2 MΩ・cm より大きいミリポア (Milli-Q Synthesis) 水を用いて調製した。Pt 線 (Pine 社製) と水素参照電極 (Hydroflex, eDAQ 社製) をそれぞれ対電極と参照電極として使用した。実験中の電位は明記しない限りすべて可逆水素電極 (RHE) を基準に測定した。脱イオン水 8 mL、イソプロパノール 4.5 mL、および 5% ナフィオン分散液 (D520, Ion Power 社) 50 μL を、生成した Pt / C - IL の入った小瓶に添加した。得られた触媒インクに対し氷浴中で 15 分間の超音波処理を行った。ガラス状炭素 (GC) ディスク (直径 5 mm、パイン社製) に 1 ピペット 10 μL ずつ滴下し、空気中で回転乾燥させ、均一な触

50

媒層を形成した。比較参照データとして、Pt/Cを有しないこと以外はPt/C-Iと全く同じPt/C触媒層を生成した。計算された最終的なPtのディスク上の重量は180 µg/cm²ディスクであった。

【0055】

触媒に被覆されたGCをN₂飽和した0.1M HClO₄中で前処理した。典型的には、ワークディスクをサイクリックボルタンメトリー(CV)曲線が変化しなくなるまで100 mV s⁻¹のスキャンレートで0.05 Vから1.2 Vまでスキャンした。その後、50 mV s⁻¹のレートで0.05 Vから1.2 Vまで安定したCVが記録された。ECAは、210 µC cm Pt⁻²と仮定して水素吸着領域下(Hupd)における変化を積分して得た。電気化学的インピーダンス分光法(EIS)を用い、N₂飽和したHClO₄中、0.45 Vにてオーム抵抗とプロトン抵抗を計測した。0.9 VのPt表面におけるOH_{ad}の被覆率(θ_{OH_{ad}})を、Zhangらが示す等式を用いて計算した。ORR計測はO₂飽和した0.1M HClO₄中で行った。並列回転率を用い、Koutecky-Levich式を用いて反応電流(i_k)を求めた。計算はすべてIR補正とN₂バックグラウンド補正を行い、i_kを完全に明らかにした。独立データセットを少なくとも4つ収集し、再現性を確保した。最後に、Pt/C-Iを、アメリカ合衆国エネルギー省が推奨する手順である、N₂飽和した0.1M HClO₄中、0.6 V以上1.0 V以下の電位範囲、50 mV s⁻¹のスキャンレートで5000回転させ、Pt溶解能を調べた。初期のサイクル能とその後のサイクル能は上記したCVとORRの手順を繰り返して評価した。

【0056】

Pt/C-Iを0.5M H₂SO₄中でも測定し、Pt表面におけるイオン液体の被覆を調べた。重硫酸イオンの存在下におけるPt(110)およびPt(100)の特徴的な水素吸着ピークを、イオン液体の被覆を定性的に求めるための直接的な指標とした。[MTBD][C₄F₉SO₃]⁻のアニオン吸着効果を調べるために、KC₄F₉SO₃塩を用い遊離アニオン[C₄F₉SO₃]⁻をシミュレートした。0.1M HClO₄中および0.5M H₂SO₄中における濃度がそれぞれ0 mM, 0.001 mM, 0.01 mM, 0.1 mM, 1 mMであるKC₄F₉SO₃を準備し、KC₄F₉SO₃の各濃度にてCVとORRを調べた。

【0057】

以上の説明は、本来単なる実例であり、本開示や本開示の適用、使用を限定することを意図したものではない。ここに用いられるように、A、B、およびCの少なくとも一つという記述は論理和(AまたはBまたはC)であり、包括的論理和“および/または”を用いる。方法中の様々な工程は、本開示の原理を変更することなく異なる順序で行われてもよい。範囲の開示はすべての範囲と範囲全体の中の細分された範囲の開示を含む。

【0058】

「背景技術」「発明の概要」等の見出しや副見出しは、ここでは本開示中の主題を概略的にまとめるためだけのものであり、技術の開示やその態様を限定するものではない。記述された特徴を備える複数の実施形態の列挙は追加的特徴を備える他の実施形態や、記述した特徴の様々な組み合わせを包含する他の実施形態を除外するものではない。

【0059】

ここで用いられているように、「備える」や「含む」という用語またそれらの異形は、連続する項目の記述やリストが本技術の装置や方法において有用であると考えられる他の項目を除外することのないように、限定しないことを意味する。同様に、「することができる」「してもよい」という用語またそれらの異形は、実施形態が特定の要素や特徴を備えることができる、または備えてもよいという記述がそれら要素や特徴を備えない本技術の他の実施形態を除外することのないように、限定しないことを意味する。

【0060】

本開示における広範な教示は様々な形態において実施することができる。そのため、本開示は特定の実施例を含むものの、本願の明細書とそれに続く請求の範囲を検討することに

より、他の実施形態も当業者に明らかになるため、本開示の実際の範囲は限定されるべきではない。ある態様、もしくは様々な態様についてのここでの言及は、ある実施形態や特定のシステムに関連して記載される特定の特征、構造、または特性が少なくとも一つの実施形態または態様に含まれていることを意味する。「一つの態様において」という表現（またはその変形）を用いた場合、必ずしも同じ態様または実施形態について述べているわけではない。また、ここで述べられている様々な方法の工程は必ずしも示されたものと同じ順番で行われなくてもよく、各態様または実施形態が各工程を含む必要もない。

【 0 0 6 1 】

上記した実施形態の記述は説明と記述のために用いられたものであり、本開示を包括するためもしくは限定するためのものではない。特定の実施形態の個々の要素や特徴は、通常はその特定の実施形態に限定されないが、適用可能な場合、本明細書に特に記載がなくても、交換可能であり選ばれた実施形態に用いることができ、様々な方法に変形してもよい。そうした変形は本開示から逸脱したものとみなされるべきではなく、そのような改良はすべて本開示の範囲に含まれることが意図されている。

10

20

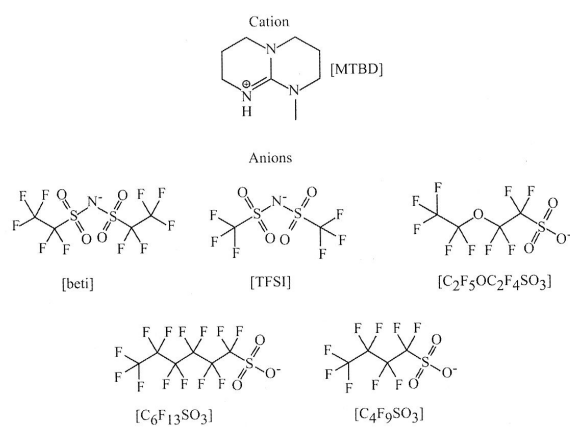
30

40

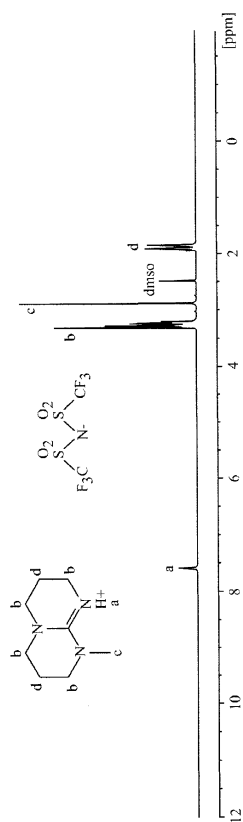
50

【図面】

【図 1】



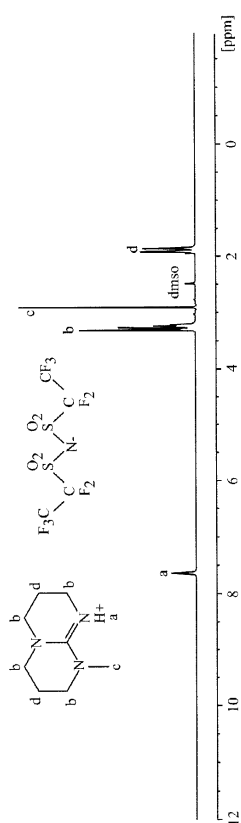
【図 2 A】



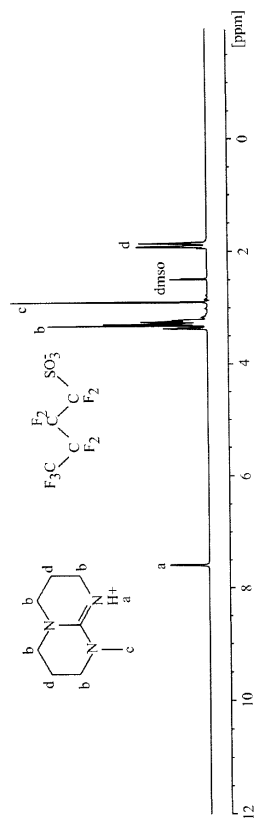
10

20

【図 2 B】



【図 2 C】

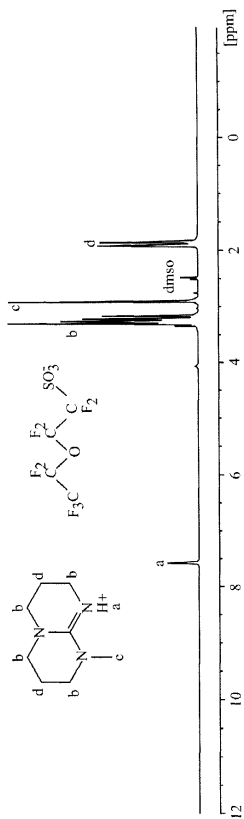


30

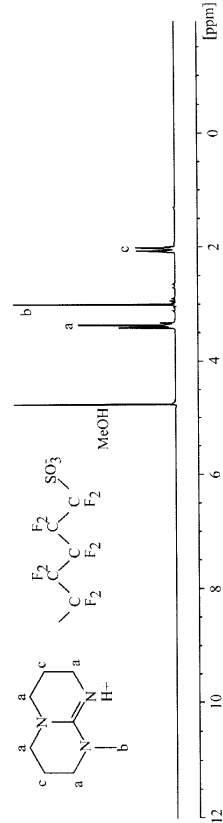
40

50

【 図 2 D 】



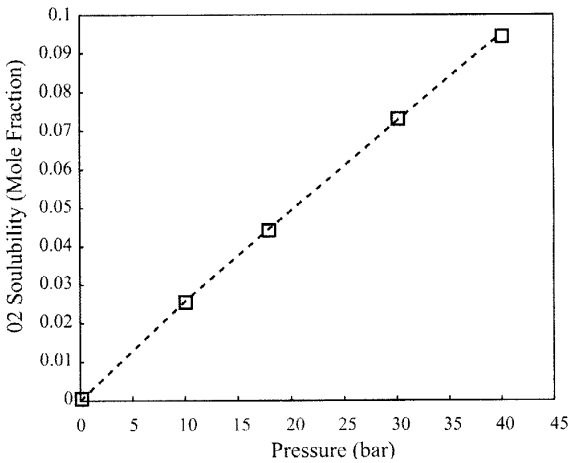
【 図 2 E 】



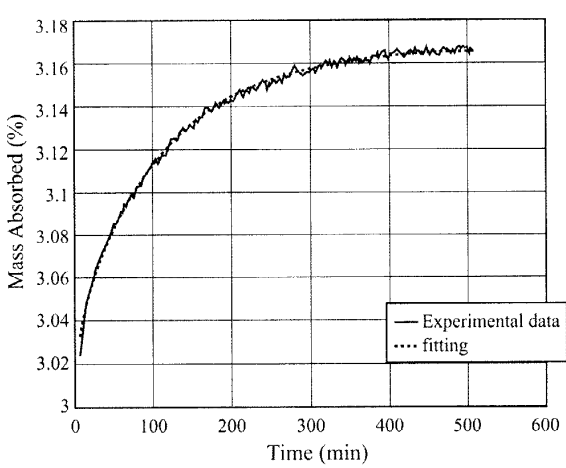
10

20

【 図 3 A 】



【 図 3 B 】

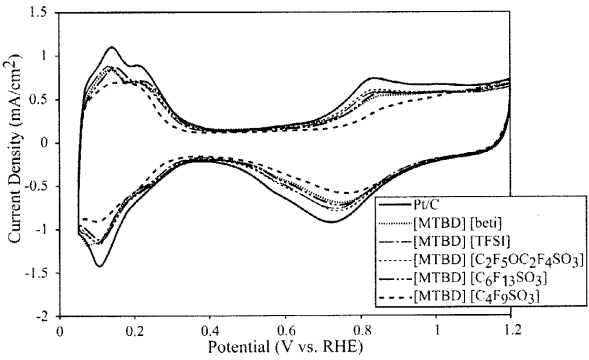


30

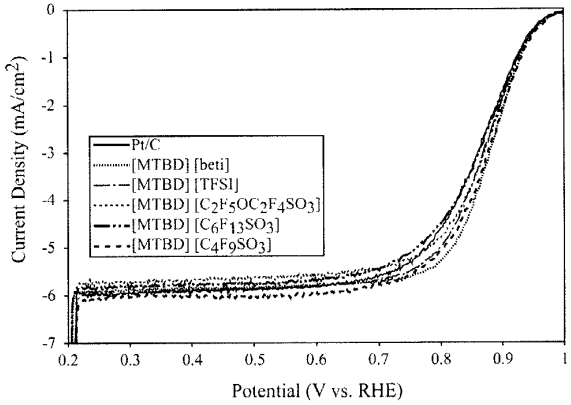
40

50

【 図 4 A 】

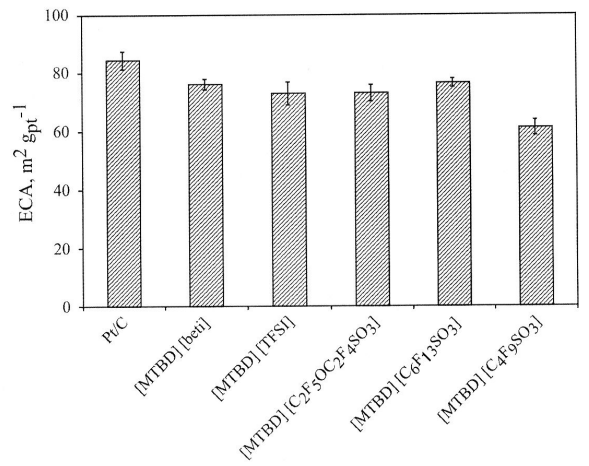


【 図 4 B 】

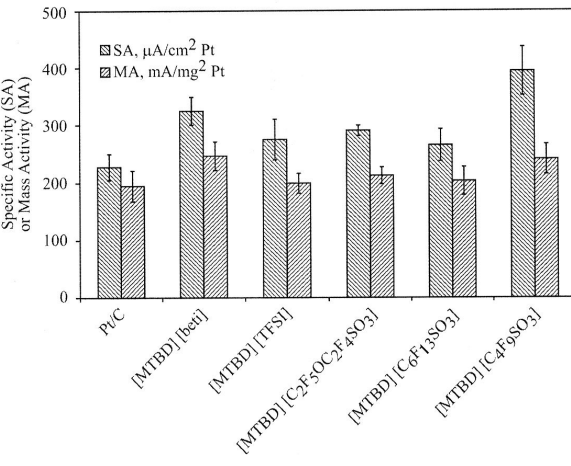


10

【 図 4 C 】



【 図 4 D 】



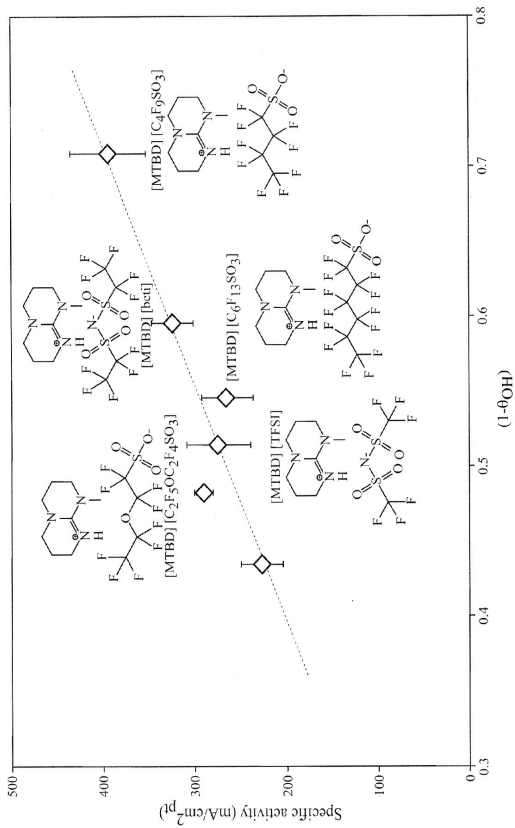
20

30

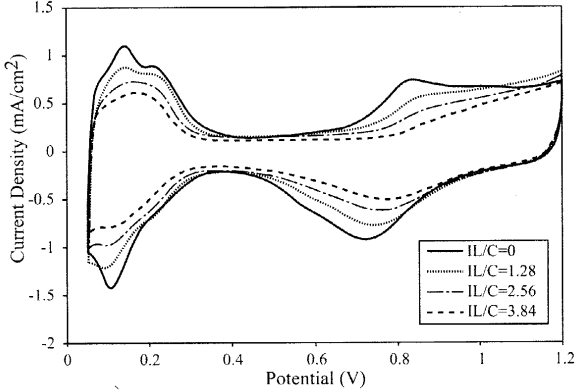
40

50

【図 5】



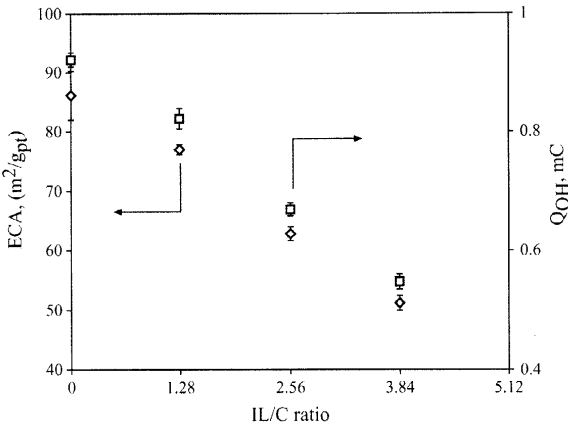
【図 6 A】



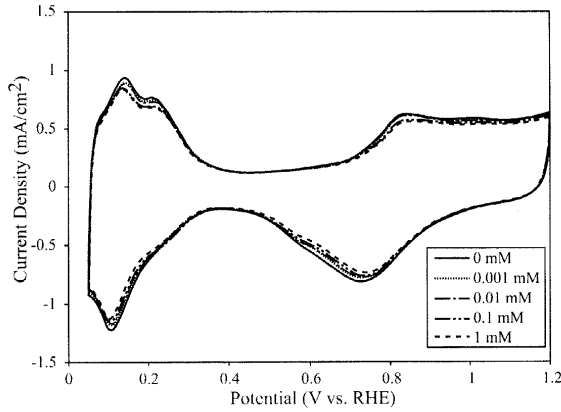
10

20

【図 6 B】



【図 7 A】

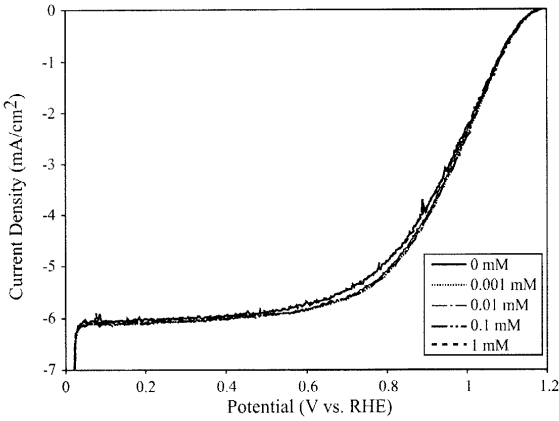


30

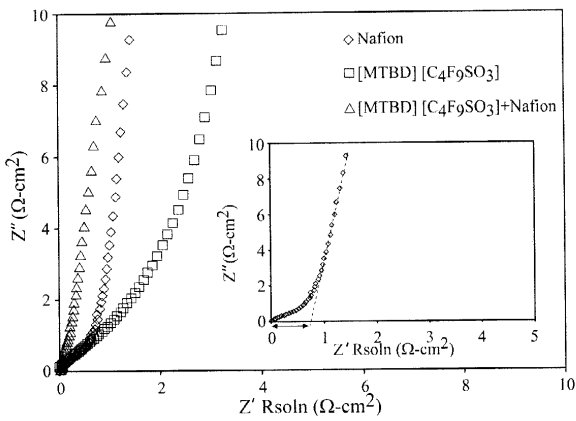
40

50

【図 7 B】

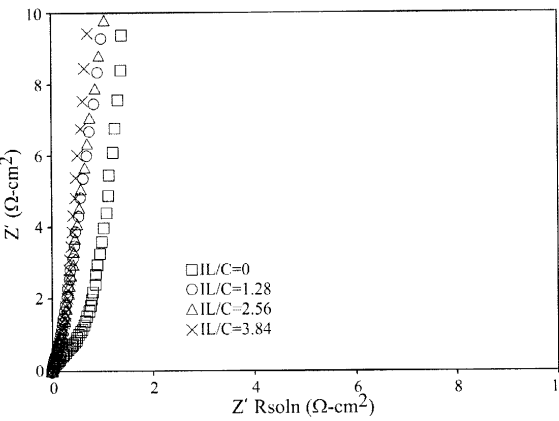


【図 8 A】

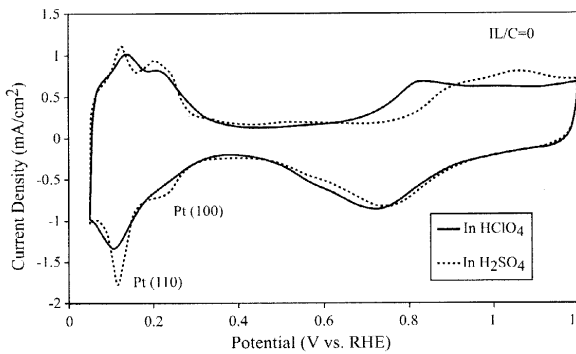


10

【図 8 B】



【図 9 A】



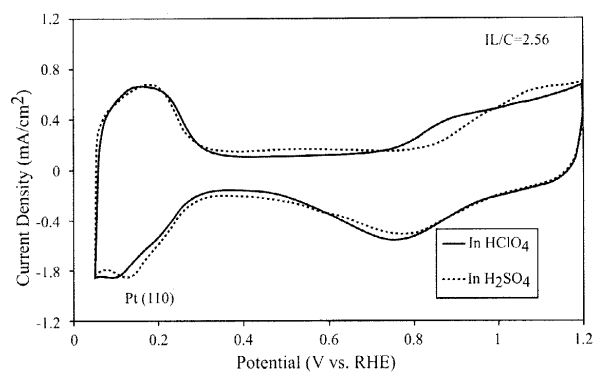
20

30

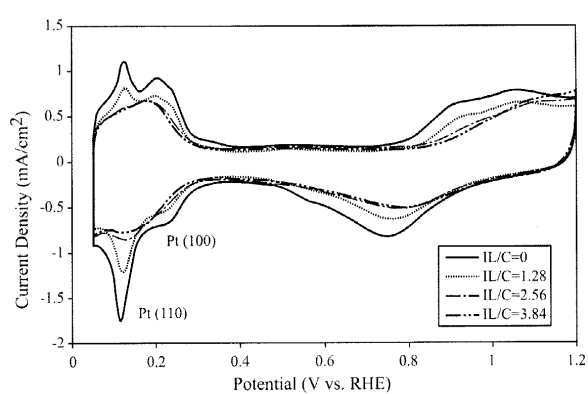
40

50

【図 9 B】

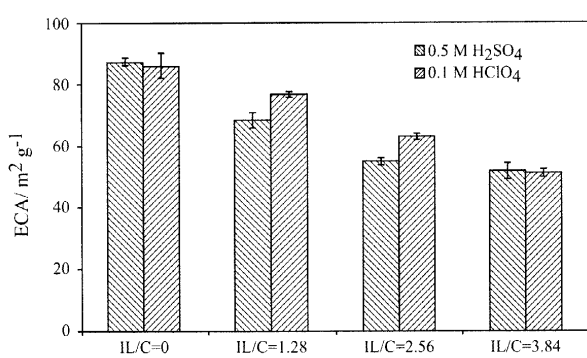


【図 9 C】

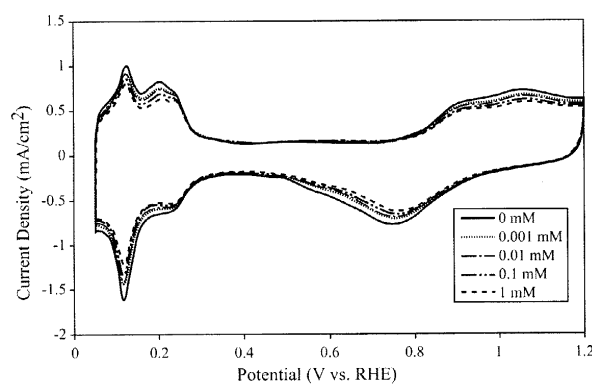


10

【図 9 D】

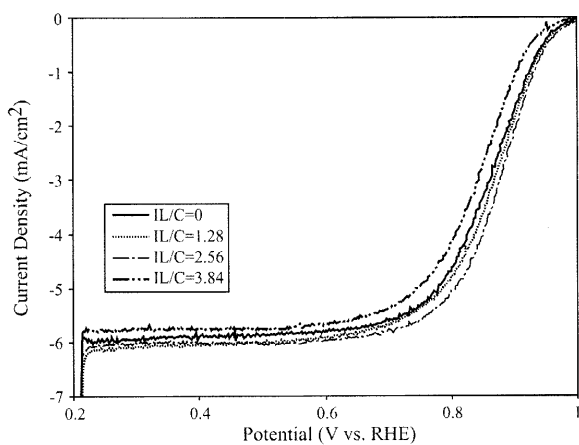


【図 9 E】

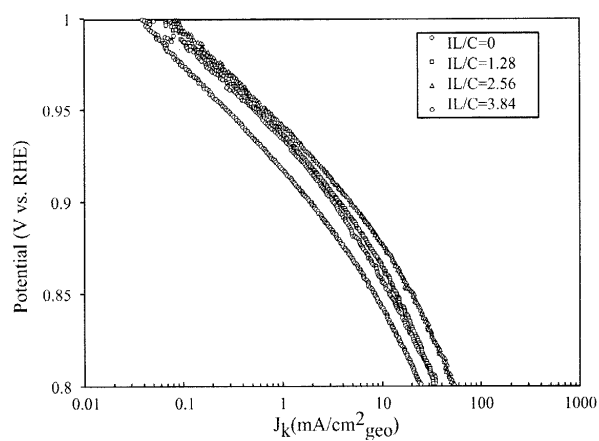


20

【図 10 A】



【図 10 B】

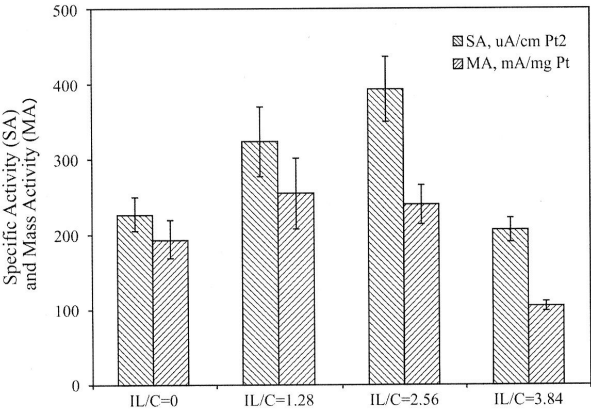


30

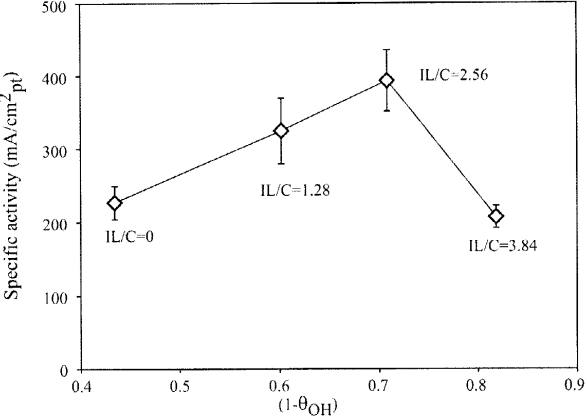
40

50

【図 10 C】

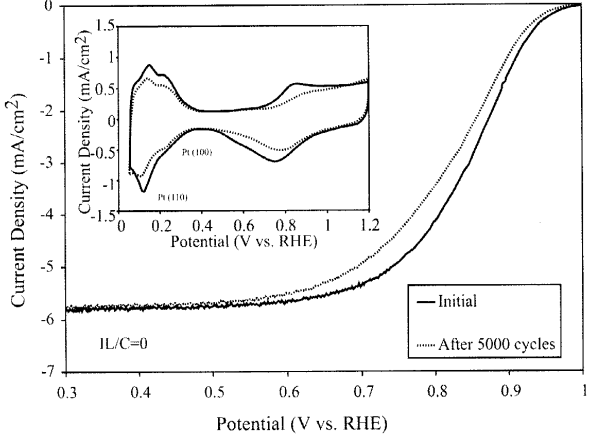


【図 10 D】

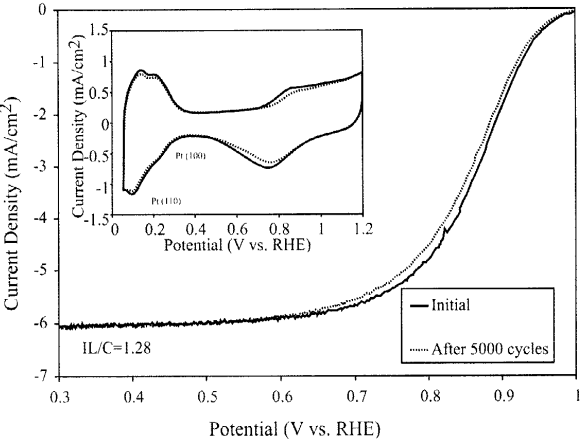


10

【図 11 A】



【図 11 B】



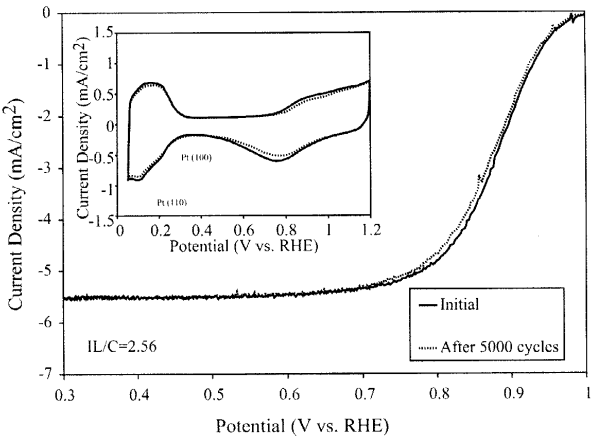
20

30

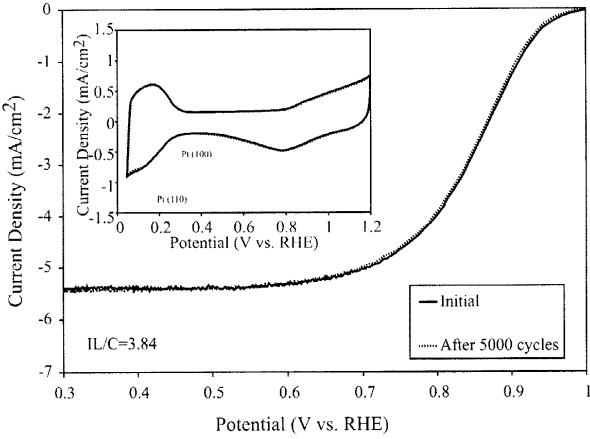
40

50

【 1 1 C】



【 1 1 D】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- トヨタ自動車株式会社
愛知県豊田市トヨタ町 1 番地
- (74)代理人 100129838
弁理士 山本 典輝
- (74)代理人 100101203
弁理士 山下 昭彦
- (74)代理人 100104499
弁理士 岸本 達人
- (72)発明者 フーアン カン
アメリカ合衆国, テキサス州 75024, プレイノ ダブリュー 1 - 3 シー, ヘッドクウォーターズドライブ 6565, トヨタ モーター エンジニアリング アンド マニュファクチャリング ノース アメリカ, インコーポレイテッド内
- (72)発明者 モラレスコラゾ オスカー
アメリカ合衆国, インディアナ州 46556, ノートルダム, グレイスホール 940, ザ ユニバーシティ オブ ノートルダム内
- (72)発明者 ブレンネッケ ジョアン
アメリカ合衆国, インディアナ州 46556, ノートルダム, グレイスホール 940, ザ ユニバーシティ オブ ノートルダム内
- (72)発明者 ジア ホンフェイ
アメリカ合衆国, テキサス州 75024, プレイノ ダブリュー 1 - 3 シー, ヘッドクウォーターズドライブ 6565, トヨタ モーター エンジニアリング アンド マニュファクチャリング ノース アメリカ, インコーポレイテッド内
- (72)発明者 加藤 久雄
愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内
- 審査官 佐藤 慶明
- (56)参考文献 特開 2016 - 154135 (JP, A)
米国特許出願公開第 2011 / 0177428 (US, A1)
米国特許出願公開第 2014 / 0113218 (US, A1)
米国特許出願公開第 2015 / 0236355 (US, A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB 名)
B01J 21 / 00 - 38 / 74
H01M 4 / 86 - 4 / 98
CAplus / REGISTRY (STN)