

令和 5 年 6 月 5 日現在

機関番号：22604

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K21094

研究課題名(和文)水酸化物イオン伝導性イオン液体の創製に基づく新しい電気化学の開拓

研究課題名(英文)Development of new electrochemistry based on synthesis of hydroxide ion conductive ionic liquids

研究代表者

棟方 裕一(Munakata, Hirokazu)

東京都立大学・都市環境科学研究科・助教

研究者番号：00457821

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：新規な電解液系として水を含有しない「水酸化物イオン伝導性イオン液体」を創製し、水が介在しない環境下での水酸化物イオンの電気化学を明らかにすることを目的とした。燃料電池や電気化学センサーの基幹反応の一つである「酸素還元反応」を主な研究対象として検討を進め、イオン液体を構成するアニオン種やカチオン種の設計を行い、カーボン電極を用いて白金電極を凌駕する活性を実現した。これまでに報告されている水溶液系とは全く異なる機構で反応が進行することを明らかにした。また、これらの検討から、目的とする電気化学反応を制御するための水酸化物イオン伝導性イオン液体の設計指針を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水酸化物イオン伝導性イオン液体の創製を通し、水が介在しない環境下での水酸化物イオンの電気化学を開拓した。従来の水溶液系とは全く異なる機構で酸素還元反応が進行し、特にイオン液体のカチオン種の設計によりその反応活性を制御できることを明らかにした。本結果はイオン液体のテラーメイド性を駆使して電気化学反応の活性を制御、設計できることを示唆しており、水酸化物イオン伝導性イオン液体中の様々な電気化学反応へ広範に展開できるものと期待される。

研究成果の概要(英文)：A novel electrolyte system based on hydroxide-ion conducting ionic liquids was developed to open new aspects of hydroxide-ion relating electrochemical reactions in an environment without water. "Oxygen reduction reaction (ORR)", one of the basic reactions of fuel cells and electrochemical sensors, was mainly focused and evaluated in this novel electrolyte system, in which it was found that ORR proceeds in a different reaction mechanism from that in conventional aqueous solution systems reported so far. A higher ORR activity was successfully achieved on a carbon electrode than an expensive platinum electrode by designing the anion and cation species of hydroxide-ion conducting ionic liquid based on their electrode adsorption behavior.

研究分野：電気化学

キーワード：イオン液体 水酸化物イオン 酸素還元

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

水酸化物イオンを伝導するアルカリ電解液は、燃料電池や水電解、メッキや蓄電池などの幅広い分野で利用されている。これらに限らず、現在までに見出されているアルカリ電解液中の電気化学反応には、水酸化物イオンだけでなく、必ず「水」が関係している。水の介在は目的とする電気化学反応を円滑に進行させる場合もあれば、逆に妨害する場合もある。しかし、現在のところ、水の影響を排除あるいは低減してそれらの反応を行える電解液系は存在しない。一方で、水が介在しない新たな電解液系としてイオン液体が注目されている。イオン液体は熱的安定性が高く、不揮発性であることに加え、アニオンとカチオンの組み合わせを変えることでその物性を様々に設計できる特徴がある。この特徴に注目して既にリチウムイオン電池のためのリチウムイオン伝導性イオン液体や燃料電池のためのプロトン伝導性イオン液体に関する検討が進められている。しかし、水酸化物イオン伝導性のイオン液体に関してはほぼ未踏である。

### 2. 研究の目的

本研究では、新規な電解液系として水を含有しない「水酸化物イオン伝導性イオン液体」を創製し、水が介在しない環境下での水酸化物イオンの電気化学を明らかにすることを目的とした。多くの反応が従来とは全く異なる機構で進行し、これまでの電気化学の体系に大きな変革をもたらすと考えられる。ここでは燃料電池や電気化学センサーの基幹反応の一つである「酸素還元反応」を主な研究対象とし、高効率な電気化学的エネルギー変換の可能性を追求しながら、水酸化物イオンの電気化学を拓く新たな学理を探求した。

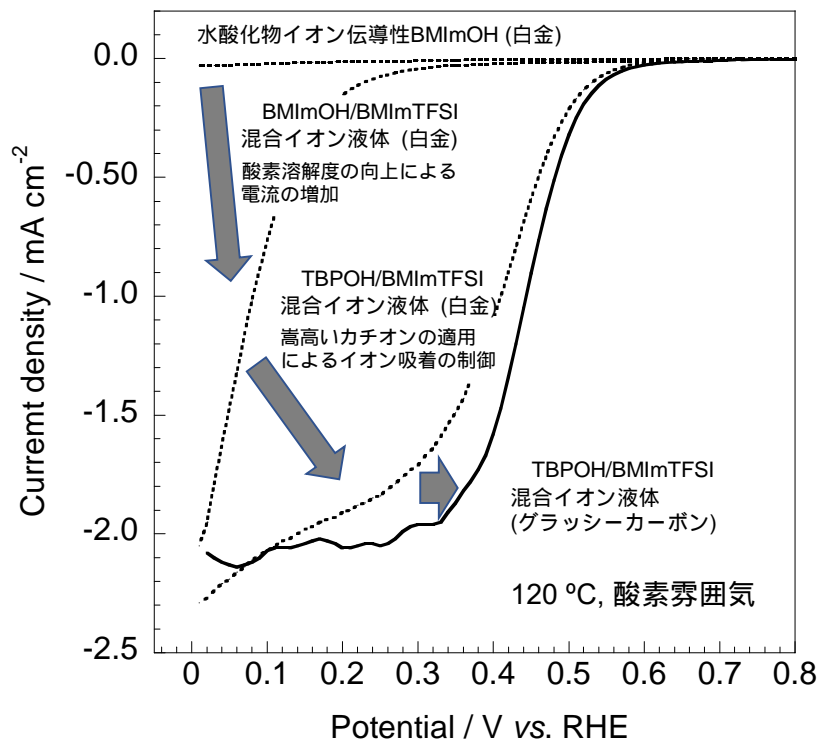
### 3. 研究の方法

有機カチオンと水酸化物イオンからなるイオン液体と無機カチオンがグライムで溶媒和された溶媒和イオン液体の 2 系統の水酸化物イオン伝導性イオン液体の合成を検討した。アニオン種が水酸化物イオンで固定されるため、カチオン種を変えて各系統のイオン液体を合成し、それらのイオン伝導性、水酸化物イオン輸率、粘度、気体溶解度等の基礎物性を系統的に調べた。合成方法についてはこれまでに検討してきたプロトン伝導性イオン液体の合成方法を応用し、不純物の少ない電気化学グレードのイオン液体を得た。参照極に可逆水素電極(RHE)、対極に白金メッシュ電極を備えた三極式の電気化学セルを用いて各水酸化物イオン伝導性イオン液体中で酸素還元反応を行った。作用極には標準材料として白金を用い、その他にニッケルやチタンなどの遷移金属やカーボン材料を用いた。30 °C ~ 120 °C の温度域で各評価を行った。

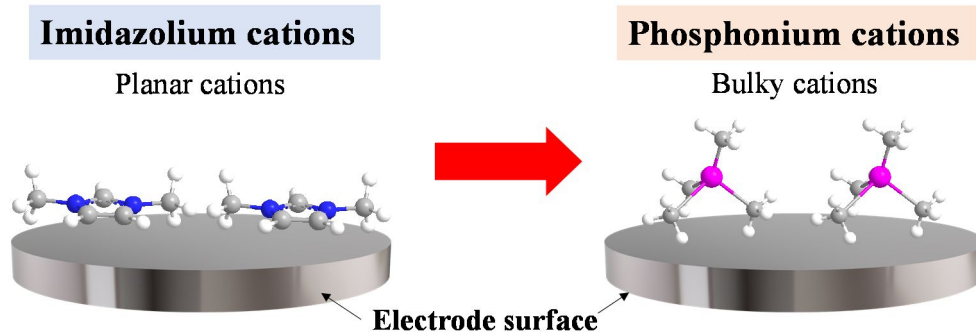
### 4. 研究成果

各種の水酸化物イオン伝導性イオン液体の合成に取り組み、大きなイミダゾリウムカチオンを含むイオン液体が低粘度でイオン伝導性が高いといった良好な特性を有することが分かった。本イオン液体中で各種電極材料を用いて酸素還元反応を行ったところ、ニッケルやチタンなどの遷移金属は低い活性しか示さなかったが、グラッシーカーボンが白金を凌駕する酸素還元活性を示した。また、その活性は温度の上昇に伴って向上し、100 °C を超える温度域でも酸素還元反応の進行が確認された。グラッシーカーボンは硫酸や過塩素酸などの酸性水溶液中ではほとんど酸素還元活性を示さない。また、水酸化カリウム水溶液などのアルカリ条件下ではある程度の酸素還元活性を示すものの白金電極には全く及ばない。したがって、本結果は水酸化物イオン伝導性イオン液体中の電気化学が水溶液系とは全く異なることを示唆している。イミダゾリウムカチオンベースの水酸化物イオン液体は酸素の溶解度が低い。そこで、酸素溶解度の高いフルオロアルキル鎖を有するイオン液体を添加し、より優れた酸素還元活性の実現を試みた。ピストリフルオロメタンスルホン酸アニオンを含むイミダゾリウムイオン液体を添加したところ、白金、グラッシーカーボンの両電極において酸素還元の電流増加と開始電位の貴な値へのシフトが認められた。この混合系イオン液体においてもグラッシーカーボンが白金に対して優位性を示したことから、安価なカーボン材料を用いて高効率に酸素還元反応を行える十分な可能性を見出した。しかし、この時点での酸素還元の開始電位は約 0.4 V vs. RHE であり、燃料電池応用を考えた場合はより貴な電位からの酸素還元の進行が求められる。水溶液系だけでなくイオン液体系も含めてこれまでに報告されている燃料電池用電解質においては、電極触媒へのアニオン吸着がその活性を支配する大きな要因となることが報告されている。この観点から、より燃料電池に適した酸素還元反応の進行を実現するため、水酸化物イオン伝導性イオン液体中の酸素還元反応に及ぼす共存アニオンの影響を評価した。しかしながら、共存するアニオン種を変えても酸素還元活性に大きな変化は認められなかった。本結果は水酸化物イオン伝導性イオン液体中の酸素還元活性の支配要因がプロトン伝導性イオン液体も含めてこれまでに報告されているものとは異なることを示唆している。次にカチオン種の影響を評価した。イミダゾリウムカチオンは平面構造を有することから触媒へ吸着すると酸素還元の活性サイトを妨害する可能性が高い。そこで、吸着が起こったとしても酸素還元の活性サイトを阻害しない嵩高い構造のカチオン種が好適と考え、四級ホスホニウムカチオンを含む水酸化物イオン伝導性イオン液体を設計し

て適用した。その結果、酸素還元を開始電位を大きく貴な値へとシフトさせることに成功した。これに伴い酸素還元電流密度も大幅に向上した。本設計の有効性については、白金、グラッシーカーボンの両電極で確認できている。本結果はイオン液体のテラーメイド性を駆使して電気化学反応の活性を制御、設計できることを示唆しており、水酸化物イオン伝導性イオン液体中の様々な電気化学反応へ広範に展開できるものと期待される。このことは新しい電気化学の開拓に大きく貢献するものといえる。実際、グラッシーカーボン電極で最も優れた酸素還元活性を実現できており、水酸化物イオン伝導性イオン液体という新しい電解液系を用いることで、低白金や非白金で高効率に酸素還元を行える可能性がある。酸素の拡散係数や反応電子数などの電気化学パラメータについても一部導出しており、今後さらに詳しい比較と解析を行うことで、より高効率な酸素還元反応を実現できると期待される。



水酸化物イオン伝導性イオン液体中における酸素還元反応(ORR)活性の向上: 1-butyl-3-methylimidazolium hydroxide (BMImOH)中の白金の ORR 活性、 BMImOH へ 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromrthanesulfonyl)imide (BMImTFSI)を添加して酸素溶解度を向上させた混合イオン液体中の白金の ORR 活性)、 , 嵩高いカチオンを含む tetrabutylphosphonium hydroxide (TBPOH)を適用した ORR 活性の向上.



嵩高い構造のカチオンを含む水酸化物イオン伝導性イオン液体の適用による酸素還元活性の向上モデル

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 若林 稜真, 棟方 裕一, 金村 聖志
2. 発表標題 混合系水酸化物イオン伝導性イオン液体中における 各触媒の酸素還元活性の評価
3. 学会等名 2022年電気化学会秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 若林 稜真, 棟方 裕一, 金村 聖志
2. 発表標題 水酸化物イオン伝導性混合イオン液体中における 種々の触媒の酸素還元活性評価
3. 学会等名 第63回電池討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 棟方 裕一, 若林 稜真, 金村 聖志
2. 発表標題 四級ホスホニウムカチオンを含む 水酸化物イオン伝導性混合イオン液体中における 各種触媒の酸素還元活性評価
3. 学会等名 電気化学会第90回大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 棟方 裕一
2. 発表標題 イオン液体を用いた中温作動燃料電池の開発
3. 学会等名 22-1 水素・燃料電池材料研究会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 若林 稜真, 棟方裕一, 金村聖志
2. 発表標題 水酸化物イオン伝導性イオン液体中における窒素ドーピンググラフェンの酸素還元活性評価
3. 学会等名 2021年電気化学会秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 若林 稜真, 棟方裕一, 金村聖志
2. 発表標題 水酸化物イオン伝導性イオン液体中における窒素ドーピンググラフェンの酸素還元活性および耐久性の評価
3. 学会等名 第62回電池討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 若林 稜真, 棟方裕一, 金村聖志
2. 発表標題 水酸化物イオン伝導性イオン液体中における各触媒の酸素還元活性と共存アニオンの影響
3. 学会等名 電気化学会第89回大会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------