

572,23  
M1

プロトン伝導イオン性液体の電極界面挙動の解明

16550165

平成 16 年度～平成 18 年度科学技術研究費補助金  
(基盤研究(C) ) 研究成果報告書

横浜国立大学附属図書館



11928574

平成 19 年 3 月

研究代表者 光島 重徳  
横浜国立大学大学院工学研究院 助教授

<はしがき>

イオン液体は、常温溶融塩とも呼ばれ、広い温度範囲で化学的、電気化学的に安定なイオン性の液体であり、環境負荷の低い有機合成用の溶媒や、電気化学デバイスへの応用などが検討されている。電気化学デバイスとしては、リチウム二次電池、湿式太陽電池、電解コンデンサ、センサー、燃料電池などの電解質への応用が試みられている。しかしながら、電解質としての検討は熱安定性、粘度、イオン伝導性を中心とした電解質自体の研究が主であり、電極反応に関する研究は少ない。本研究では、電解質としての評価のみならず、燃料電池の電極反応のひとつであり、各種センサーの電極反応に適用可能な酸素還元反応を中心に電極反応について検討した。本研究がイオン液体の応用研究が発展するための一助となれば幸いである。

研究組織

研究代表者：光島重徳（横浜国立大学 大学院 工学研究院 助教授）

交付決定額（配分額）

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
平成 16 年度	2,300,000	0	2,300,000
平成 17 年度	700,000	0	700,000
平成 18 年度	700,000	0	700,000
総 計	3,700,000	0	3,700,000

研究発表

(1) 学会誌等

- S. Mitsushima, R. Sakamoto, Y. Takeoka, N. Kamiya, K.-I. Ota, "Ionic Conductivity and Thermal Stability of Room Temperature Molten Salts / Perfluorosulfonic Acid Membranes for Fuel Cell Application", *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, **8**(1), 77-84(2005).
- K. Kudo, S. Mitsushima, N. Kamiya, K. Ota, "Oxygen Reduction Reaction on Pt in Proton Conductive Room Temperature Molten Salts at Intermediate Temperature", *Electrochemistry*, **73**(4), 272-274 (2005).
- K. Kudo, S. Mitsushima, N. Kamiya, K. Ota, "Ionic conductivity and Oxygen Reduction Reaction on Pt in Proton Conductive Room Temperature Molten Salts for 2-Alkylimidazolium and Brønsted-Acid Added Systems", *Electrochemistry*, **73**(8), 668-674 (2005).

- S. Mitsushima, Y. Hata, K. Muneyasu, N. Kamiya, and K.
- -I. Ota, "Oxygen Reduction Reaction at the Interface of Noble Metals and Protonic Room Temperature Molten Salts", *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, **10**(2), 61-65 (2007).

(2) 口頭発表

- 畑善晴, 光島重徳, 竹岡敬和, 神谷信行, 太田健一郎, "TFESI 系常温溶融塩の酸塩基特性とイオン伝導度", 電気化学会第 71 回大会講演要旨集, p 58 (2004).
- 工藤憲治, 笹谷悠子, 鈴木陽介, 光島重徳, 神谷信行, 太田健一郎, "PEFC 用プロトン伝導性常温溶融塩の特性", 第 11 回燃料電池シンポジウム要旨集, p. 223 (2004).
- Kenji KUDO, Yuko SASAYA, Yosuke SUZUKI, Shigenori MITSUSHIMA, Nobuyuki KAMIYA, and \*Ken-ichiro OTA, "Application of room temperature molten salts for high temperature operation PEFCs", 15th World Hydrogen Energy Conference, 30K-08, p.1 (2004).
- K. Kudo, S. Mitsushima, N. Kamiya, and K-I. Ota, "Oxygen reduction reaction on Pt electrode in mixture of Brønsted acid and room temperature molten salts at medium temperature", Abstracts of 206th ECS Meeting of The Electrochemical Society, #2331 (2004).
- 鈴木陽介, 廣瀬航, 工藤憲治, 光島重徳, 大山俊幸, 神谷信行, 友井正男, 太田健一郎, "中和塩系常温溶融塩を用いた PEFC 用電解質膜" 第 45 回電池討論会講演要旨集, p. 660 (2004).
- 畑善晴, 工藤憲治, 光島重徳, 神谷信行, 太田健一郎, "HTFESI-EMITFESI 系常温溶融塩における貴金属電極上での酸素還元反応", 第 36 回溶融塩化学討論会講演要旨集, p. 97 (2004)
- 畑善晴, 光島重徳, 神谷信行, 太田健一郎, "HTFESI/EMITFESI 系常温溶融塩における白金族及びその合金電極上での酸素還元反応", 第 46 回電池討論会講演要旨集, p. 782 (2005).
- 宗安康太, 光島重徳, 神谷信行, 太田健一郎, "酸性イオンゲル膜上での酸素還元反応", 第 37 回溶融塩化学討論会講演要旨集, p. 21 (2005).
- 宗安康太, 光島重徳, 神谷信行, 太田健一郎, "酸性常温溶融塩を用いた燃料電池用電解質の検討", 2006 年電気化学会秋季大会講演要旨集, p. 78 (2006).
- 三好康太, 宗安康太, 中本博文, 光島重徳, 渡邊正義, 神谷信行, 太田健一郎, "常温溶融塩中における酸素還元反応 —各種カチオンの比較", 第 38 回溶融塩化学

討論会講演要旨集, p.67 (2006).

- 宗安康太, 三好康太, 光島重徳, 中本博文, 渡邊正義, 神谷信行, 太田健一郎, “燃料電池用イオンゲル膜の作製と酸素還元反応の評価”, 電気化学会第74回大会講演要旨集, p. 318 (2007).

(3) 出版物

なし

研究成果による工業所有権の出願・取得状況

なし

## 目次

1. 緒言 .....	1
2. イオン液体/パーフルオロスルホン酸膜のイオン伝導性と熱安定性.....	2
2.1. はじめに.....	2
2.2 実験方法.....	2
2.2.1 膜の調製方法 .....	2
2.2.2 膜の評価 .....	3
2.3. 結果および考察.....	6
3. 酸過剰 2-アルキルイミダゾリウム系イオン液体のイオン伝導度と Pt 上での酸素還元反応	20
3.1. はじめに.....	20
3.2 実験.....	20
3.2.1 試料調製 .....	20
3.2.2 評価法 .....	20
3.3 結果および考察.....	25
3.3.1 融点.....	25
3.3.2 熱安定性 .....	25
3.3.3 イオン伝導性 .....	25
3.3.4 Pt 上での酸素還元反応 .....	26
4. プロトン性イオン液体間での酸素還元反応 .....	35
4.1 はじめに.....	35
4.2 実験.....	35
4.2 結果及び考察 .....	40
4.2.1 HTFSI + EMITFSI 中での酸素還元反応 .....	40
4.2.2. プロトン性イオン液体およびイオンゲルでの酸素還元反応 .....	41
5. 結 言.....	50
6. 参考文献.....	51

## 1. 緒言

常温熔融塩は塩化アルミニウムと塩化 1-(1-ブチル)-ピリジニウムと混合系に代表される塩化アルミニウム系が 1979 年に報告されて以来、卑金属の電析や電池用の電解質としての研究がすすめられてきた[1]。さらに 1992 年にフッ素系のアニオンを有し、大気中で安定なテトラフルオロホウ酸 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムが報告されて以来、主にフッ素系アニオンを有する非クロロアルミナート系常温熔融塩がイオン液体と呼ばれ[2]、蒸気圧が非常に低いなど熱安定性が優れていること、電位窓が広いなど電気化学的安定性が優れていること、イオン性で非水系では非常にイオン伝導率が高いことなどの物性から有機合成溶媒、分離抽出溶媒(グリーンソルベント)、各種電気化学デバイスの電解質材料としての応用が検討されている。有機合成溶媒や分離抽出溶媒としては、非常に蒸気圧が低いこと、水相とも油相とも分離した 3 相目の液相を形成することなどが分離過程で便利であることが利用されている。リチウム電池を初めとする二次電池の用途では分解電圧が高く、蒸気圧が低いことに注目されている。実用化のためには、特に Li 伝導度が高く、還元耐性に優れたイオン液体の開発が期待されている。また、分解電圧が高く、イオン性の液体であることから電気二重相の容量が大きい性質に注目して電気二重層コンデンサー用の材料としても注目されている。湿式太陽電池では直射日光下でヨウ素等のレドックス反応を行うための支持電解質としては蒸気圧の低い点が長寿命化の観点から注目されている。また、100°C以上でも安定であることから、燃料電池を初めとするプロトン伝導体としての研究もすすめられている[3-16]。

イオン液体は電荷密度が低く、イオン結合性が弱いため室温でもイオン性の融体として存在できる。イオン液体中に Li 塩やブレンステッド酸を添加すると、Li イオンやプロトンはイオン半径が小さいため、解離できずアニオンと会合した状態で存在する。このため粘度が高くなり、イオン伝導度が低下する。Li 電池や燃料電池では高いイオン伝導性が要求されるため、イオン伝導度の向上に関する研究は欠かせない。電気化学デバイスとして応用するためにはイオン伝導性以外に電極反応の媒体としての性質も重要である。しかしながら、イオン液体中での電極反応に関する研究は限られている。

そこで、本研究では燃料電池やセンサーへの応用が期待されているプロトン伝導性イオン液体に注目し、液体および高分子膜との複合膜について、熱安定性、イオン伝導性、貴金属上での酸素還元反応活性、および貴金属上でのイオン液体の吸着性について評価して電極反応場としてのイオン液体設計の指針を得ることを目的とした。

## 2. イオン液体/パーフルオロスルホン酸膜のイオン伝導性と熱安定性

### 2.1. はじめに

1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド(EMITFSI)に代表される非クロロアルミナート系のイオン液体は解離するプロトンをも有さないため、プロトン伝導体として使用するためにはプロトン供与体としてブレンステッド酸を加えなければならない。カチオンの基本構造であるイミダゾールの1位および3位のNサイトのHはプロトン供与体となる可能性がある。そこで、プロトン供与体を持たないイオン液体としてEMITFSI および 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート(EMITfO)、自己プロトン解離能を有するイオン液体として2-エチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート(2EtHImTfO)及び 2-エチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート(2EtHImBF<sub>4</sub>)を選択し、イオン液体自身ならびにパーフルオロスルホン酸系膜との複合膜の熱安定性およびイオン伝導度について評価した。

### 2.2 実験方法

#### 2.2.1 膜の調製方法

EMITFSI、EMITfO、2EtHImTfO 及び 2EtHImBF<sub>4</sub> をイオン液体として使用した。Fig. 2-1 にイオン液体の構造を示す。イオン液体の膜化にはパーフルオロエチレンスルホン酸(PFSA)膜である Nafion 及び Aciplex 並びにポリテトラフルオロエチレン(PTFE)多孔質膜を用いた。

EMITFSI の調製法を以下に示す。等モルの 1-メチルイミダゾール (99%, Aldrich) 及びエチルブロマイド (98%, 純正)をシクロヘキサン(99%, 和光)中、80 °C で 12 時間還流した後、溶媒を蒸発させて 1-メチル 3-エチルイミダゾリウムブロマイド(EMIBr)を得た。さらにエチルアセテート(99.5%, 純正)及び 2-プロパノール(99.5%, 純正)の 1:1 混合液中で再析出して EMIBr を精製した。精製水中で EMIBr とリチウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミドを等モル反応させ、EMITFSI を水相から分離させた。水洗浄及び 80°C、24 時間の真空乾燥を数回繰り返して EMITFSI を洗浄した。

EMIBr、酸化銀(Ag<sub>2</sub>O, 99%,和光)、及びトリフルオロメタンスルホン酸(TfOH, 98%, 和光)より EMITfO を調製した。Ag<sub>2</sub>O を TfOH 水溶液に溶解させ、更に EMIBr を添加した。室温で 24 時間攪拌後、濾過、80°C で 24 時間真空乾燥して EMITfO を得た。

2EtHImBF<sub>4</sub> 及び 2EtHImTfO は中和法により調製した。昇華精製した 2-エチルイミダゾール (98%, 東京化成)と等モルのテトラフルオロホウ酸(43%, 和光)或いは TfOH を水中で中和し、80°C で 24 時間真空乾燥して 2EtHImBF<sub>4</sub> 及び 2EtHImTfO を得た。

5 wt.% PFSA(Nafion (Aldrich), Aciplex(旭化成))溶液とイオン液体を混合し、リキャスト法に

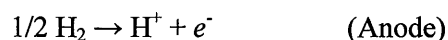
てイオン液体 PFSA 複合膜を調整した。また、PTFE フィルターにイオン液体を含浸させてイオン液体含浸 PTFE 膜を調製した。Table 2-1 にイオン液体 PFSA 複合膜の材料を示す。PFSA 及びイオン液体を一時間攪拌した後、フラットシャーレで 50°C、5 時間、80°C、3 時間、さらに 150°C で 1 時間乾燥、熱処理した。その後、PFSA とイオン液体の組成を重量法にて確認した。

イオン液体含浸 PTFE 膜は以下の手順で調製した。まず、多孔質 PTFE フィルター(Flon Chemical Inc.)をエタノール(99.5%, 純正)処理して親水化した。親水化処理後、フラットシャーレ中で PTFE フィルターにイオン液体を含浸させた。24 時間含浸後、50°C で 5 時間、80°C で 1 時間、さらに 150°C で 1 時間乾燥、熱処理した。その後、PTFE とイオン液体の組成を重量法にて確認した。Table 2-2 に調製した含浸膜の組成を示す。

### 2.2.2 膜の評価

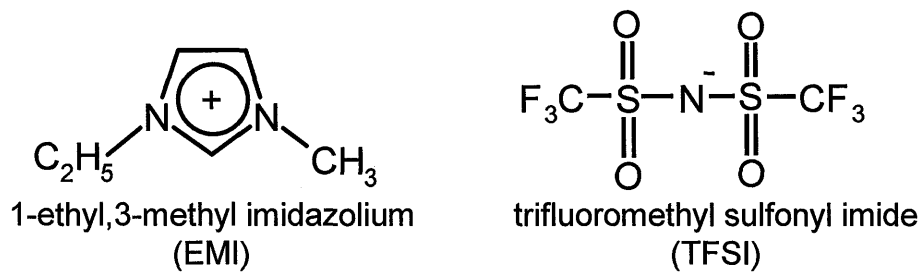
熱重量法によりイオン液体 PFSA 複合膜の熱安定性を評価した。真空理工製 TGD9600 を用いて空气中、5°C min<sup>-1</sup>で 400°C まで昇温した。水和 PFSA 膜の評価では室温、水蒸気飽和条件で 24 時間含水させた膜を評価した。イオン液体を含む膜では調整法で示した乾燥プロセス後に評価した。

イオン伝導度は直流 4 端子法で評価した。Fig. 2-2 に膜の抵抗評価セルを示す。電極は Pt であり、水素雰囲気中での電極反応は以下の通りと考えられる。

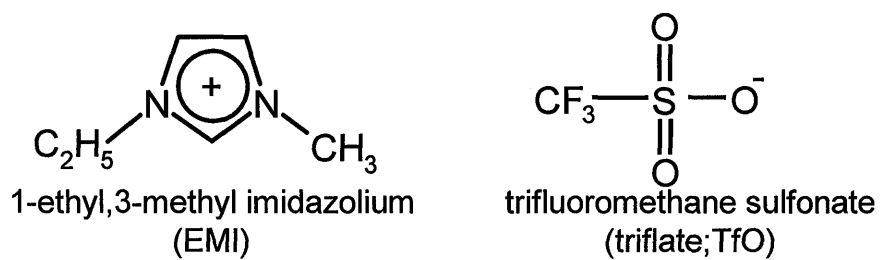


本セルの Pt ワイヤ間の電圧損失より膜のイオン伝導度を評価した。測定温度範囲は 30°C から 160°C、乾燥水素中で評価した。湿度の影響を評価するために 120°C で水蒸気分圧 0~0.7 atm の条件で Aciplex/EMITFSI 及び Aciplex/EMITf 複合膜のイオン伝導度を評価した。

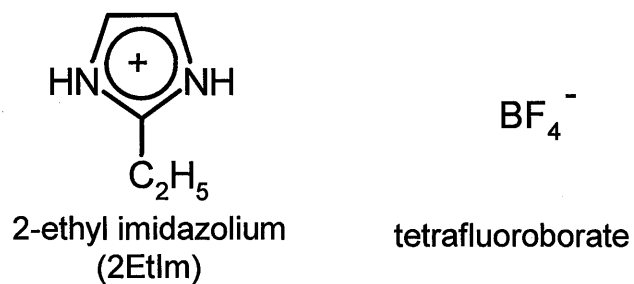




a) EMITFSI



b) EMITfO



c) 2EtHImBF<sub>4</sub>

Fig. 2-1 Chemical Structures of room temperature molten salts.

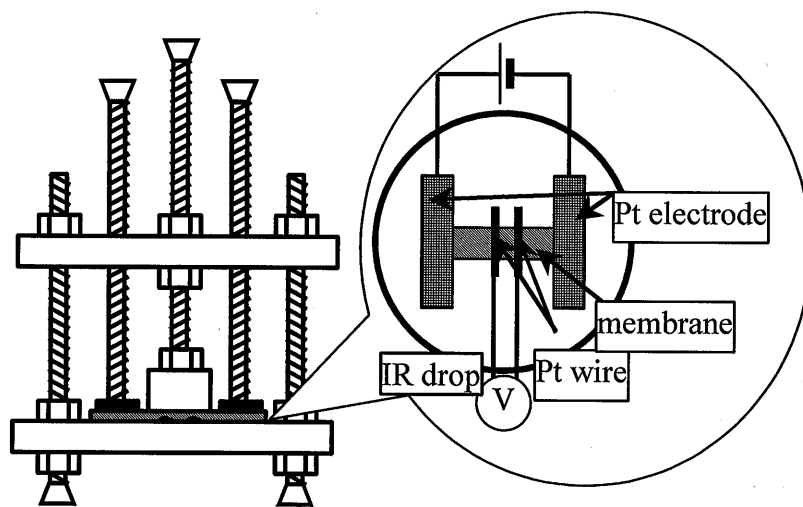


Fig. 2-2 Conductivity measurement cell.

### 2.3. 結果および考察

イオン液体を含有する膜の熱重量測定結果を水和した PFSA 膜の結果と共に Fig. 2-3 及び Fig. 2-4 に示す。Fig. 2-3 は EMITFSI または EMITfO 含有膜の安定性を示す。イオン液体 PFSA 複合膜は 300°C まで重量減少しないのに対して、水和 PFSA 膜は 100°C までに自由水を失い、280°C までに拘束水を失った。PTFE は重量的には 400°C 以上まで安定であったが、TfOH 添加 EMITFSI 含浸 PTFE 膜は 150 から 200°C の間で重量減少した。この重量減少は TfOH 或いは HTFSI の蒸発によると考えられる。水和 PFSA は 280°C 以上では不安定であった。イオン液体 PFSA 複合膜の熱安定性は水和 PFSA よりも高かった。EMITFSI または EMITfO が PFSA とイオン交換すると HTFSI 或いは TfOH が生成するはずであるが、300°C までは安定であった。したがって、イオン液体 PFSA 複合膜の熱安定性は TfOH 含有イオン液体及び PFSA より高かった。この安定化はイオン液体と PFSA 間のクーロン力が影響していると考えられる。

Fig. 2-4 に 2EtHImBF<sub>4</sub> 含有膜及び 2EtHImBF<sub>4</sub> の熱安定性を示す。2EtHImBF<sub>4</sub>/Nafion 複合膜の安定性は Fig. 2-3 に示した他のイオン液体 PFSA 複合膜とほぼ同等であった。しかし、2EtHImBF<sub>4</sub> 含浸 PTFE 膜は約 120°C から重量減少し、約 220°C から重量減少速度が顕著になった。この挙動は液体の 2EtHImBF<sub>4</sub> と同じであった。よって極性の無い PTFE はイオン液体との相互作用が無いと考えられる。

Fig. 2-5 に水素雰囲気及び窒素雰囲気中での 9%EMITFSI/Nafion 複合膜セルの電流-電圧曲線を示す。水素雰囲気での電流は電圧と比例した。これに対して、窒素中ではほとんど電流が流れなかった。したがって、水素が反応種であり、アノードで水素が酸化したと考えられる。このとき、水素雰囲気では直流で 10 時間以上安定に通電できた。したがって、カソードでの反応は水素への還元反応と考えられる。本報告でのイオン伝導度は水素雰囲気での直流加印時の検出電極の電位差より求めた。

Fig. 2-6 にはイオン液体 Nafion 複合膜、水和 Nafion、及びイオン液体のイオン伝導度の温度依存性を示す。90°C までは水蒸気飽和条件の水和 Nafion 膜のイオン伝導度が最も高かった。しかし、乾燥水素中では、温度が高くなると水分の蒸発により水和 Nafion のイオン伝導度は低下し、乾燥水素中での Nafion の伝導度は  $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$  以下であった。一方、イオン液体 Nafion 複合膜及びイオン液体の伝導度はイオン液体の熱安定性のため、アレニウス則に従った。イオン液体の伝導度は  $0.1 \text{ S cm}^{-1}$  程度であり、これに対して複合膜の伝導度は  $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  以下であった。すなわち、複合膜との差は 1/10 以下であった。イオン液体中で 2EtHImBF<sub>4</sub> が最も高い伝導度を示したが複合膜では最も低い伝導度であった。膜中のイオン液体の含有量は重量基準でほぼ同じであった。よって、イオン液体 Nafion 複合膜の伝導度の差はモル体積の差では説明できない。したがって、Nafion とイオン液体間の相互作用が伝導度に影響したと考えられる。水素雰囲気での電流-電圧の関係からこれらの膜はプロトン性であった。

Fig. 2-7 に 2EtHImTfO/Nafion 複合膜の煮沸前後のイオン伝導度を示す。ここで、2EtHImTfO は水溶性のイオン液体である。イオン伝導度は Nafion/2EtHImBF<sub>4</sub> とほぼ等しく、煮沸前後での伝導度の差は小さかった。また、温度が高くなると伝導度は大きくなった。したがって煮沸によって複合膜から 2EtHImTfO が溶出しなかったと考えられる。煮沸後の膜の赤外分光スペクトルからも 2EtHImTfO の存在を確認した。よって、イオン液体-水間よりもイオン液体-Nafion 間の相互作用の方が強いことを示唆すると考えられる。

Fig 2-8 及び Fig. 2-9 に EMITfO/Aciplex 及び EMITFSI/Aciplex 複合膜のイオン伝導度の温度依存性を示す。Aciplex のイオン交換容量は 0.91 から 1.10 meq g<sup>-1</sup> とした。両者とも Nafion 複合膜とほぼ同じ伝導度で温度と共に伝導度が大きくなった。EMITfO/Aciplex 複合膜の伝導度はほとんどイオン交換容量に依存しなかったのに対して EMITFSI/Aciplex はイオン交換容量が増加すると伝導度が低くなった。Fig. 2-10 に Fig 2-8 及び Fig. 2-9 の EMITfO/Aciplex 及び EMITFSI/Aciplex 複合膜の伝導度をイオン交換容量の関数として示す。EMITfO/Aciplex 複合膜の伝導度はイオン交換容量と共に若干上昇したのに対して EMITFSI/Aciplex はイオン交換容量が高くなると伝導度は低下した。この傾向は Table 2-1 の膜内のイオン液体含有量と相関が認められる。EMITfO の含有量はイオン交換容量に関わらずほぼ同じだったのに対して、イオン交換容量の減少に伴い EMITFSI の含有量は多くなった。ここで、EMITfO は親水性で EMITFSI は疎水性である。また、Aciplex の親水性はイオン交換容量と共に増加する。よって、イオン交換容量が低いほうが疎水性の EMITFSI の含有量は増加し、これに伴い伝導度も増加すると考えられる。この説明では EMITfO/Aciplex 複合膜の挙動を説明するのには不十分であるが、濡れ性は複合膜の伝導度を決定する重要因子の一つと考えられる。

Fig. 2-11 に 120°Cにおけるイオン液体 Aciplex 複合膜及び Aciplex 膜のイオン伝導度の水蒸気分圧依存性を示す。水蒸気分圧 0.2 atm まではイオン液体 Aciplex 複合膜の方がイオン伝導度は大きかった。Aciplex 膜のプロトン伝導媒体は水であるため、イオン伝導度は水蒸気分圧と共に急激に上昇する。イオン液体 Aciplex 複合膜ではイオン液体がプロトン伝導媒体として機能するため、低い水蒸気分圧でも高いイオン伝導度を示した。しかし、イオン液体は水よりもプロトン伝導媒体としての活性は低いと考えられる。このため、水蒸気分圧が高い領域では Aciplex の方がイオン液体 Aciplex 複合膜よりもイオン伝導度が高く、イオン液体中に水が溶解するため、イオン液体 Aciplex 複合膜のイオン伝導度も上昇すると考えられる。しかし、イオン液体複合膜のイオン伝導度の水蒸気分圧に対する感度は水和膜と比較して非常に小さかった。電気化学デバイスへの応用を考える場合、環境に対して鈍感であるということは制御の点から利点と考えることができる。

Fig. 2-12 にはイオン液体含浸 PTFE 膜及び 2EtHImBF<sub>4</sub> のイオン伝導度を示す。0.1 μm PTFE/EMITFSI + HTf (9:1)及び 0.1 μm PTFE/2EtHImBF<sub>4</sub> の伝導度はほぼ等しかった。また、

PTFE フィルターの気孔率は細孔径とともに大きくなっていったため、細孔径とともにイオン液体含有量が大きくなり、伝導度も大きくなった。また、イオン液体含浸 PTFE 膜の伝導度はイオン液体 PFSA 複合膜の 10 倍程度であった。これは膜内のイオン液体含有量の差によるところが大きいと考えられる。また、PTFE とイオン液体の相互作用は弱いため水中ではイオン液体を保持することはできなかった。

Table 2-1 Composition of PFSA-based composite membranes.

Membrane	Exchange capacity / meq g <sup>-1</sup>	Absorbed	Weight ratio / wt. %
Nafion*	0.91	EMITfO	9
Nafion*	0.91	EMITFSI	9
Nafion*	0.91	2EtHImBF <sub>4</sub>	11
Nafion*	0.91	2EtHImTfO	10
Aciplex ss-910**	1.10	EMITfO	9
Aciplex ss-910**	1.10	EMITFSI	7
Aciplex ss-950**	1.05	EMITfO	9
Aciplex ss-950**	1.05	EMITFSI	18
Aciplex ss-1080**	0.91	EMITfO	9
Aciplex ss-1080**	0.91	EMITFSI	27

\*: 5 wt. % Nafion alcohol water solution, Aldrich;

\*\* : 5wt. % Aciplex ss alcohol water solution, Asahi Chemical Industry

Table 2-2 Composition of PTFE-based absorbed membranes.

Average pore size / μm	Absorbed	Weight ratio / wt. %
0.1	2EtHImBF <sub>4</sub>	40
0.1	10wt. %TfOH+EMITFSI	42
0.45	2EtHImBF <sub>4</sub>	61
2.0	2EtHImBF <sub>4</sub>	66

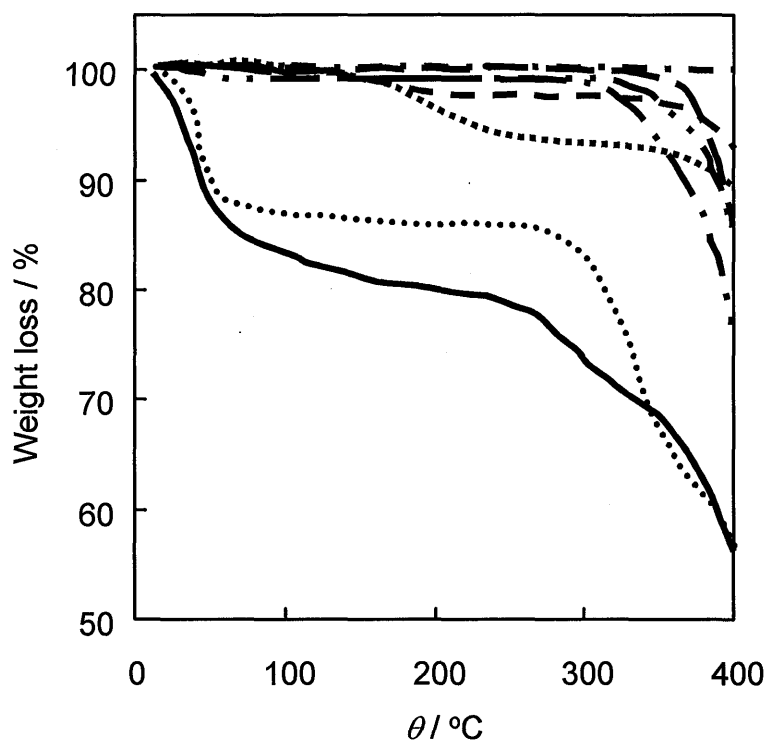


Fig. 2-3 Thermogravimetry curves of 5 °C min<sup>-1</sup> heating rate for EMITFSI or EMITfO composite membranes; hydrous Nafion(—), hydrous Aciplex(.....), Teflon(— · —), Aciplex ss-1080/EMITFSI(— —), Teflon/ EMITFSI + TfOH(9:1)(— —), EMITFSI + TfOH (9:1)(.....), Nafion/EMITFSI(— —), Nafion/EMITfO(— —).

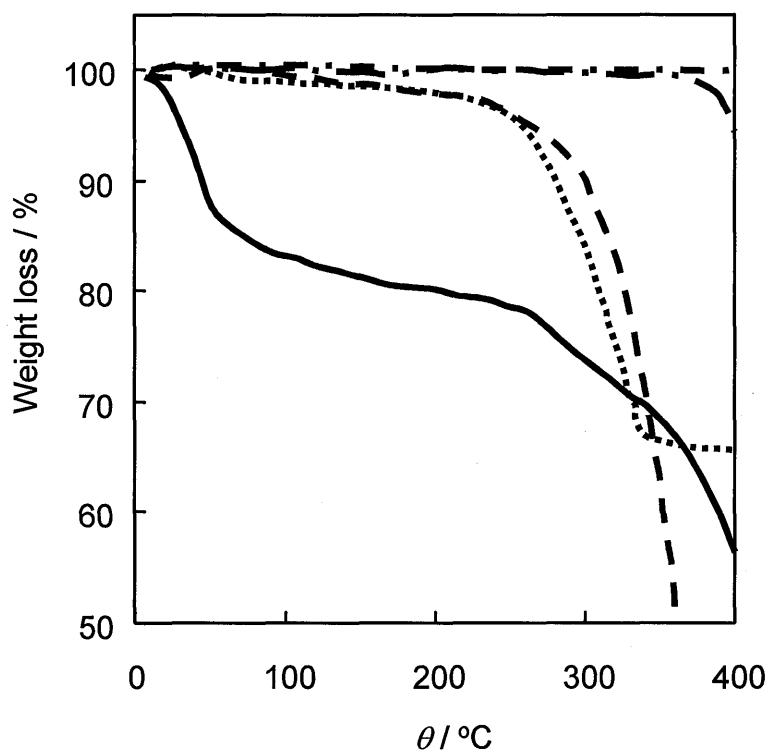


Fig. 2-4 Thermogravimetry curves of 5 °C min<sup>-1</sup> heating rate for 2EtHImBF<sub>4</sub> composite membranes; hydrous Nafion( — ), Teflon( — · — ), neat 2EtHImBF<sub>4</sub>( - - - ), Teflon/2EtHImBF<sub>4</sub>( ····· ), Nafion/2EtHImBF<sub>4</sub>( — · — ).



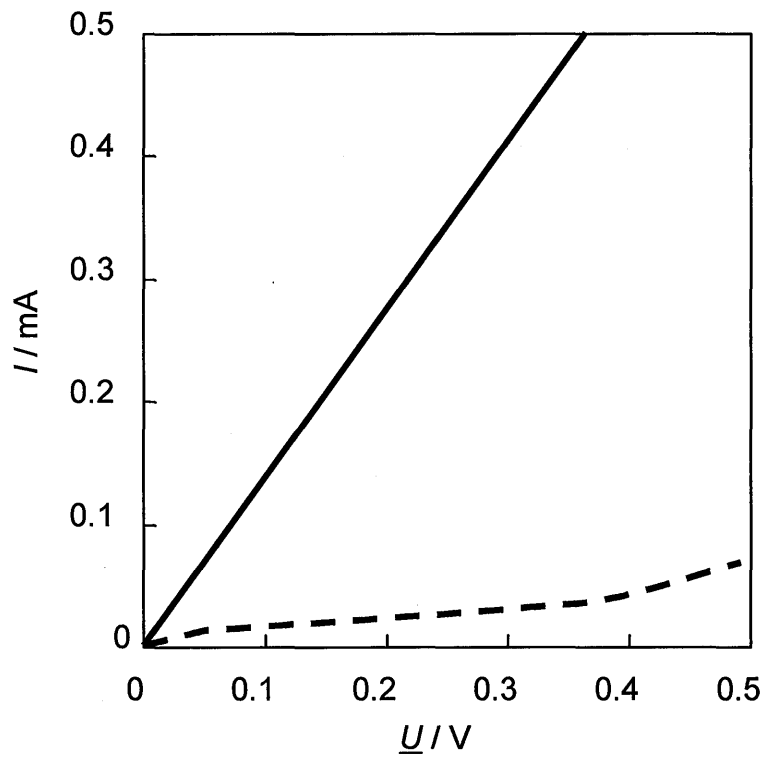


Fig. 2-5 Relationship between current and cell voltage of current electrodes for Nafion / 9 wt. % EMITFSI under  $H_2$  (—) and  $N_2$  (---) atmosphere at 150 °C

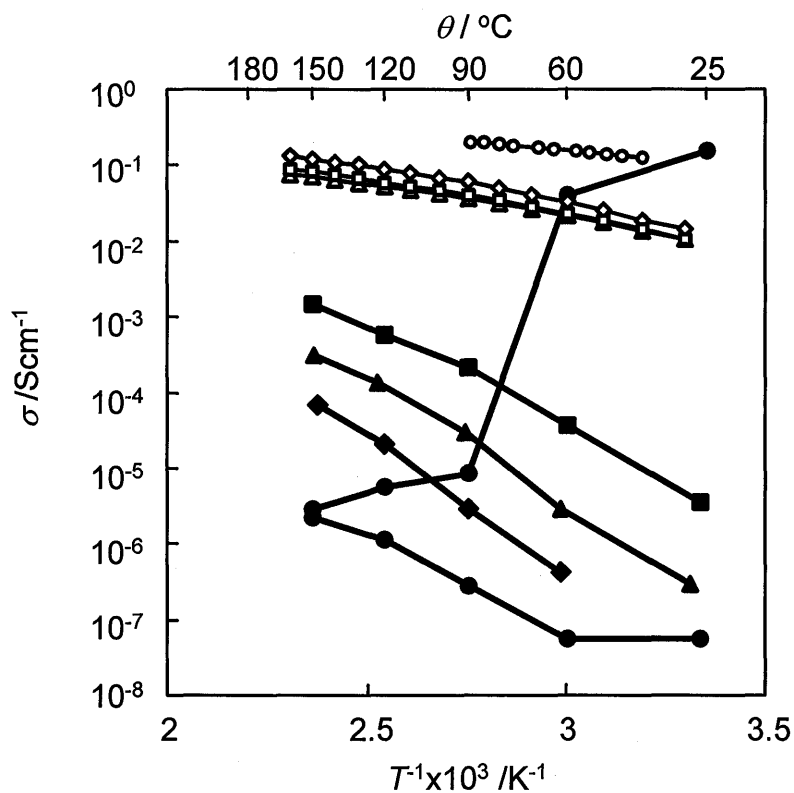


Fig.2- 6 Ionic conductivity as a function of inverse temperature for Nafion composite membranes, neat room temperature molten salts and Nafion under dry hydrogen atmosphere; Nafion/water(●), Nafion / 10 wt.% EMITfO (■), Nafion / 9 wt. % EMITFSI(▲), Nafion / 11 wt. % 2EtHImBF<sub>4</sub>(◆), Nafion in 100% R. H.(○), neat EMITFSI(△), neat 2EtHImBF<sub>4</sub>(□), neat EMITfO(◇).

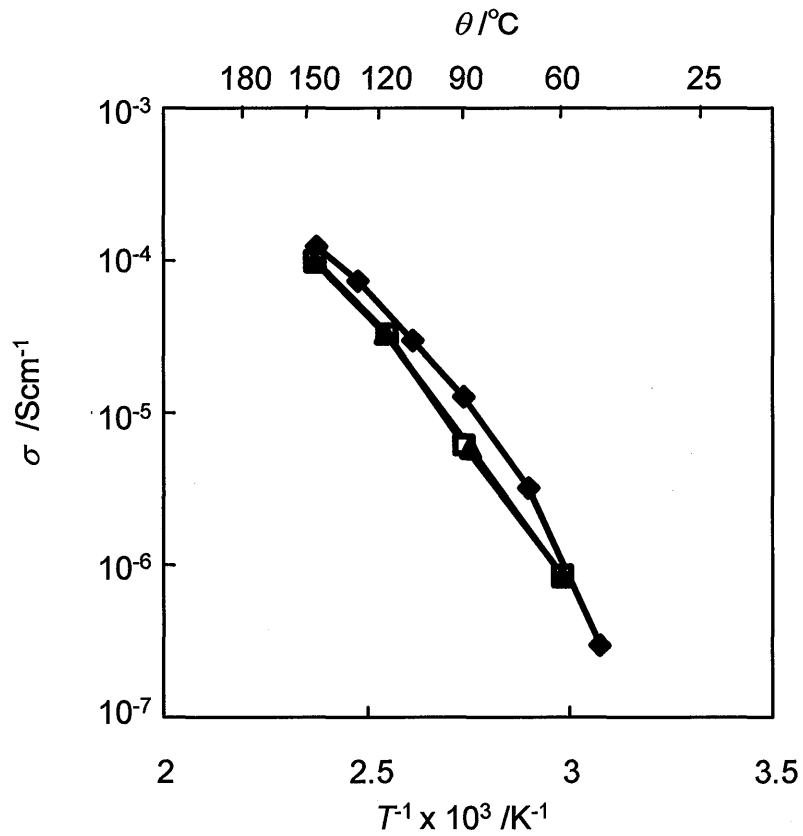


Fig. 2-7 Ionic conductivity of Nafion/2EtHImTfO composite membranes in dry hydrogen atmosphere before and after boiling at 90 °C; before(◆), boiling for 24h(□), boiling for 48h (▲).

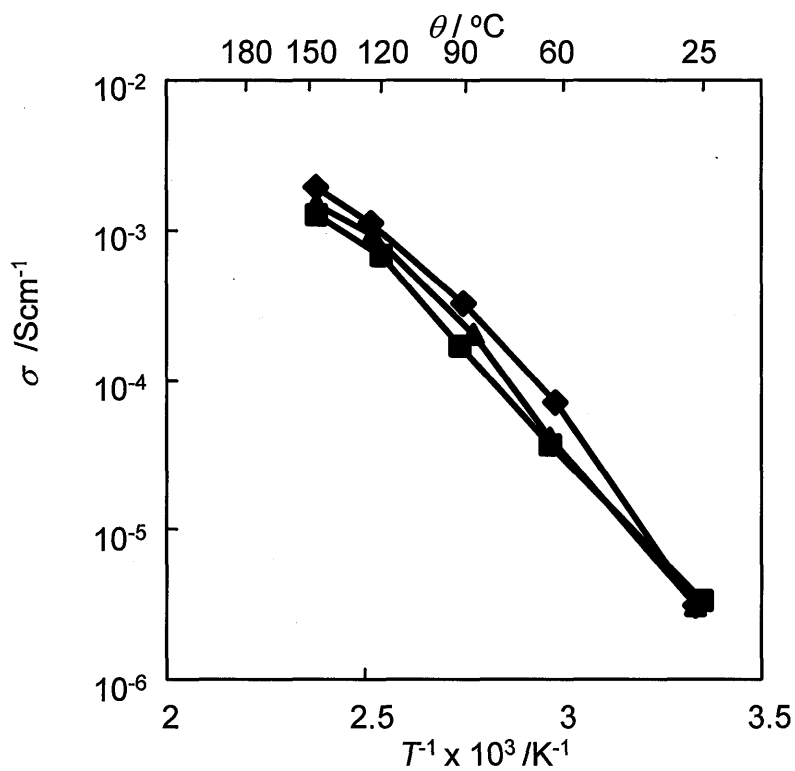


Fig. 2-8 Ionic conductivity as a function of inverse temperature for Aciplex/EMITfO composite membranes under dry hydrogen atmosphere; Aciplex ss-910 / 10 wt% EMITfO(◆), Aciplex ss-950 / 10 wt% EMITfO(■), Aciplex ss-1080 / 10 wt% EMITfO(▲).

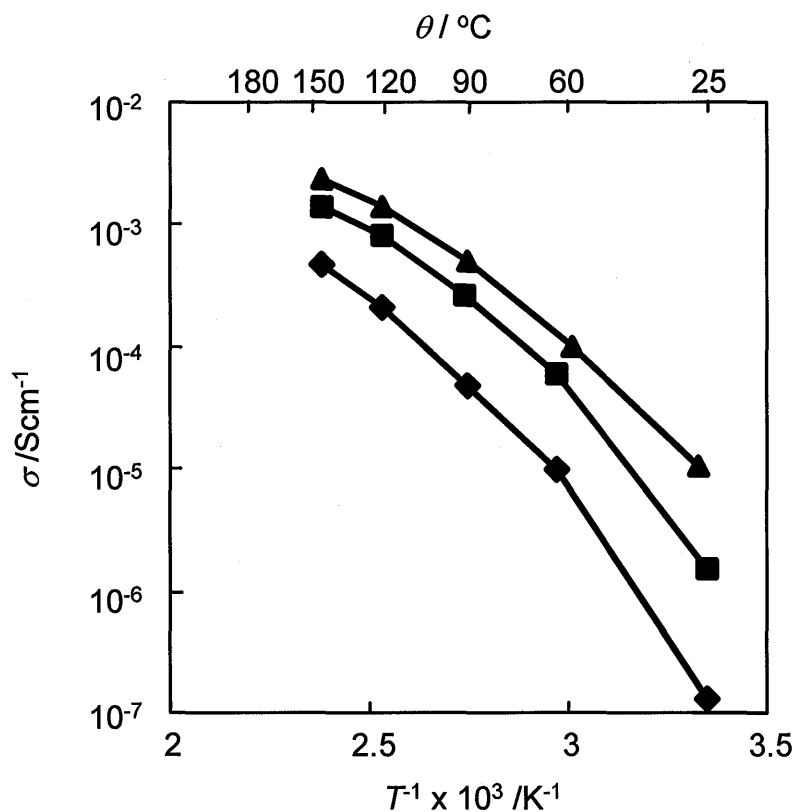


Fig. 2-9 Ionic conductivity as a function of inverse temperature for Aciplex/EMITFSI composite membranes under dry hydrogen atmosphere; Aciplex ss-910 / 10 wt% EMITFSI(◆), Aciplex ss-950 / 10 wt% EMITFSI(■), Aciplex ss-1080 / 10 wt% EMITFSI(▲).

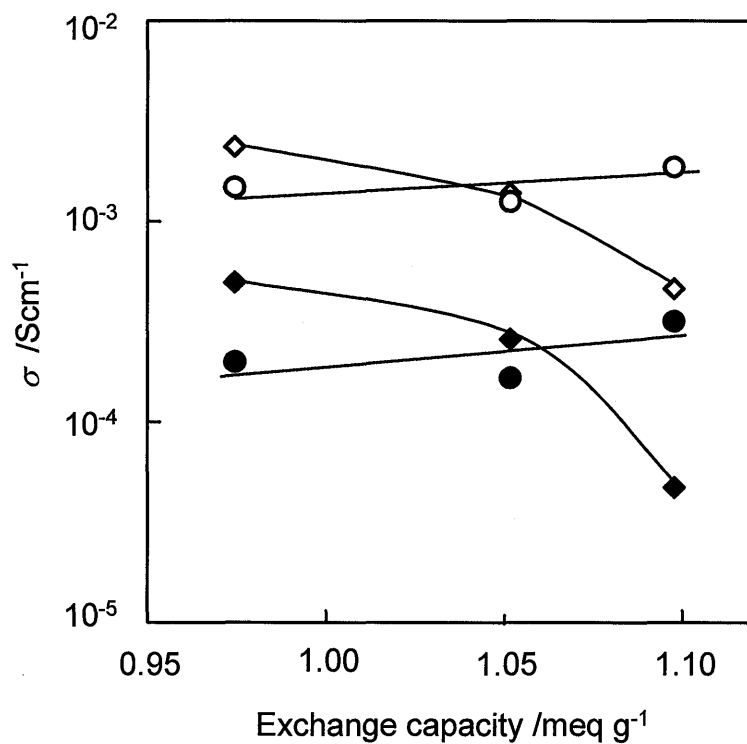


Fig. 2-10 Ionic conductivity as a function of the exchange capacity for Aciplex / EMITFSI and Aciplex / EMITfO; EMITFSI: 150 °C (◇), 90 °C (◆); EMITfO: 150 °C (O), 90 °C (●) in dry hydrogen atmosphere.

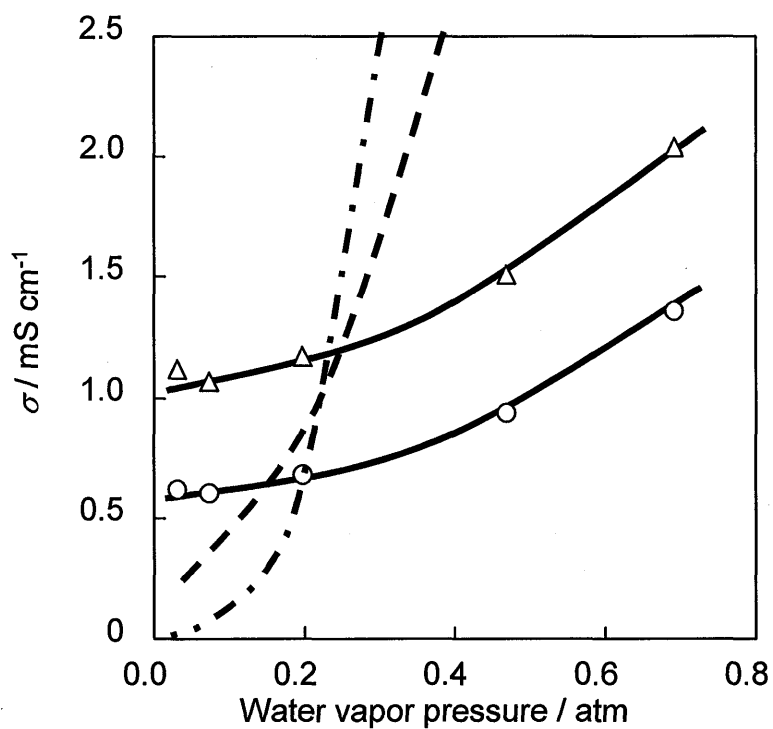


Fig. 2-11 Ionic conductivity of Aciplex ss910/ 10 wt.% EMITfO (O), Aciplex ss1080/ 10 wt.% EMITFSI ( $\Delta$ ) composite membrane, Aciplex ss910 membrane ( - - - ), and Aciplex ss1080 membrane ( - · - · - ) at 120 °C in  $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2$ .

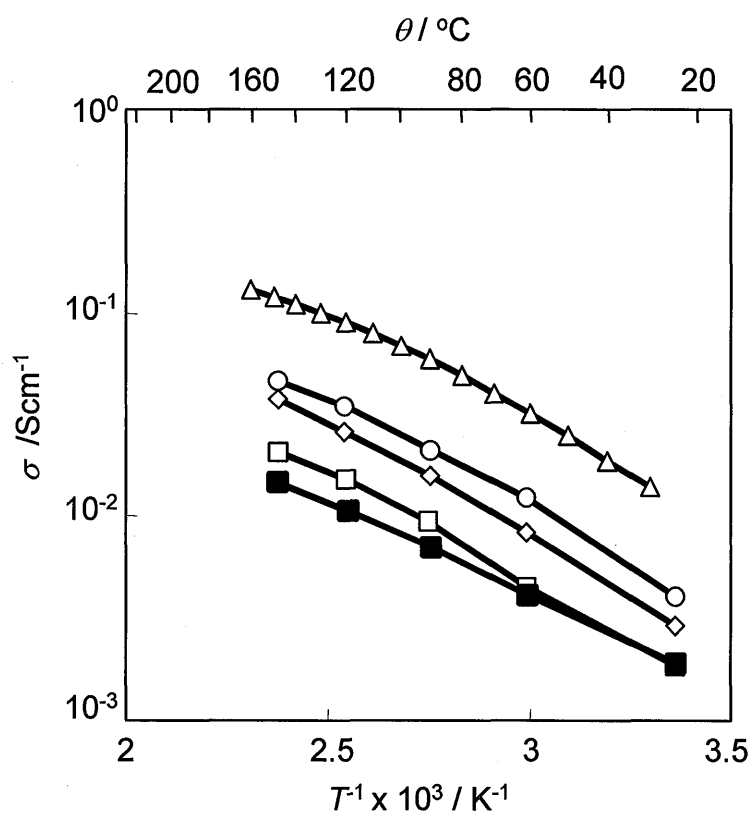


Fig. 2-12 Ionic conductivity as a function of inverse temperature for 0.1 $\mu$ m Teflon/EMITFSI+TfOH (9:1) (■), 0.1 $\mu$ m Teflon/2EtHImBF<sub>4</sub> (□), 0.45 $\mu$ m Teflon/2EtHImBF<sub>4</sub> (◇), 2.0 $\mu$ m Teflon/2EtHImBF<sub>4</sub> (○) and neat 2EtHImBF<sub>4</sub> (△) in dry hydrogen atmosphere.



### 3. 酸過剰 2-アルキルイミダゾリウム系イオン液体のイオン伝導度と Pt 上での酸素還元反応

#### 3.1. はじめに

2-アルキルイミダゾリウム系カチオンを有するイオン液体はプロトンの自己解離能を有するため、中性でもプロトン伝導性を示す。また、酸素還元反応能を議論する上で、酸性度は重要な因子となると考えられる。そこで、カチオンに 2 位をプロトン、メチル基、エチル基、プロピル基としたイミダゾリウム、アニオンにトリフレートあるいはテトラフルオロボレートとした塩について、中性およびブレンステッド酸過剰の組成での融点、イオン伝導度、熱安定性、Pt 上での酸素還元活性を評価してプロトン伝導体電解質としての可能性について検討した。

#### 3.2 実験

##### 3.2.1 試料調製

使用したプロトン伝導性イオン液体の構造を Fig. 3-1 に示す。2-アルキルイミダゾリウムトリフレート (2RHImTfO: R=H, methyl(Me), ethyl(Et), propyl(Pr))及び 2-アルキルイミダゾリウムテトラフルオロボレート(2RHImBF<sub>4</sub>)は 2-アルキルイミダゾール (イミダゾール: 99% Aldrich, 2-メチルイミダゾール: 99% Aldrich, 2-エチルイミダゾール: 98% 東京化成, 2-プロピルイミダゾール: 92% Aldrich)とトリフルオロメタンスルホン酸 (TfOH: 98%, 和光)またはテトラフルオロホウ酸 (HBF<sub>4</sub>, 42% aq., 和光)を水中で等モル混合して中和した後、80 °C で 24 時間真空乾燥して調製した。2-エチル-4-メチルイミダゾリウムトリフレート (2Et4MeHImTfO)及び 2-エチル-4-メチルテトラフルオロボレート(2Et4MeHImBF<sub>4</sub>)も同様に 2-エチル-4-メチルイミダゾール (92%, Aldrich)から中和法で調製した。1-エチル-3-メチルイミダゾリウムトリフレート (1Et3MeImTfO)と TfOH の混合物は次のプロセスで調製した。1-メチルイミダゾール (99.5% Aldrich)とエチルプロマイド(98%, 純正)シクロヘキサン中で還流して 4 級化、再結晶により生成して 1Et3MeImBr を得た。1Et3MeImBr に対して TfOH を 1.2(モル比)添加し、150°C に加熱して HBr を蒸発させ、さらに 180°C で 24 時間真空乾燥した。真空乾燥後、中和滴定にて組成を確認し 11 mol%TfOH-1Et3MeImTfO を得た。1Et3MeImTfO(97%, Aldrich)及び 1Et3MeImBF<sub>4</sub>(97%, Solvent Innovation)は市販品を用いた。

##### 3.2.2 評価法

直流または交流 4 端子法にてイオン伝導度を評価した。Fig. 3-2 にイオン液体の伝導度評価セルを示す。H 字型のパイレックス製セルであり、電極には直径 0.3 mm の白金黒付き白金線を用いた。プロトン伝導性イオン液体のイオン伝導度は直流 4 端子法にて評価した。図中、

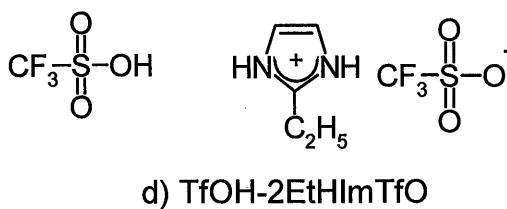
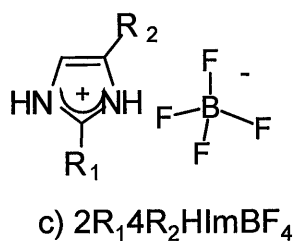
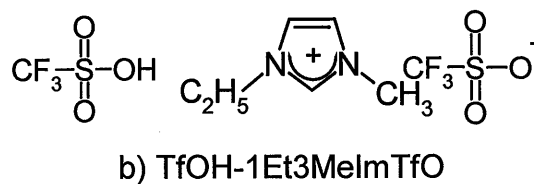
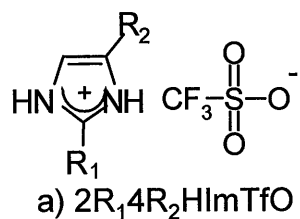
上の2つの電極は電流、下の2つの電極は電圧検出用である。水素雰囲気中で電圧を  $10 \text{ mV s}^{-1}$  で操作し電圧検出極の電位差を測定し、電流-電圧曲線から抵抗を求めた。なお、セル定数は  $25^\circ\text{C}$ 、 $0.10 \text{ mol dm}^{-3}$  KCl 水溶液の測定により校正した。1Et3MeImTfO 及び 1Et3MeImBF<sub>4</sub> の抵抗測定には交流4端子法を用いた。セルは直流4端子法の場合と同じもの(Fig. 3-2)を用い、窒素雰囲気中で測定した。伝導度の測定温度範囲は  $30\sim 160^\circ\text{C}$  とした。直流4端子法の測定には北斗電工製 HSV-100 ポテンショスタット、交流4端子法の測定には Solartron 1260 インピーダンスアナライザーを用いた。交流法の周波数範囲は 1 Hz から 1 MHz として電流-電圧の位相差が無い点での抵抗を評価した。

イオン液体の融点は示差走査熱分析(DSC)で評価した。セイコーインスツルメンツ製 DSC 220C または真空理工製 DSC 9400 を用い  $5^\circ\text{C min}^{-1}$  で昇温して評価した。

熱安定性は熱重量法(真空理工 TGD 9600)で室温から  $450^\circ\text{C}$  まで、 $5^\circ\text{C min}^{-1}$  で昇温したときの重量変化で評価した。

酸素還元反応(ORR)の評価には3電極法によるサイクリックボルタモグラム(CV)およびスロースキャンボルタモグラム(SSV)を用いた。Fig. 3-3 にセルの構造を示す。セルは5室からなりそれぞれの部分は  $0.5 \text{ mm}$  のキャピラリーで接続している。ガラス封入電極およびテフロンチューブは Swagelok でセルに取り付けた。このセルに必要な試料は約  $1 \text{ cm}^3$  である。対極および参照極は水素雰囲気中の直径  $0.3 \text{ mm}$ 、長さ  $10 \text{ mm}$  の Pt 線とし、セルの両端の部屋に納めた。参照極は可逆水素電極(RHE)として作用する。作用極は中央の部屋に配置し、窒素雰囲気あるいは酸素雰囲気とした。作用極はガラス封入した直径  $0.3 \text{ mm}$  の Pt ディスク電極とした。前処理として #2000 の耐水研磨紙および #6000 のラッピングテープ(富士フィルム)で研磨した。2番目と4番目の部屋は作用極室に参照極、対極室の水素が混入しないために窒素を流通した。

CV および SSV の走査範囲を  $0.05\sim 1.2 \text{ V vs. RHE}$  とし操作速度および雰囲気はそれぞれ  $100 \text{ mV s}^{-1}$  および  $1 \text{ mV s}^{-1}$ 、ならびに窒素および酸素とし、北斗電工 HSV-100 を用いて測定した。また、作用極のラフネスファクターは予め  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  硫酸中で測定した CV の水素吸脱着波の電気量から求めた実面積で規格化した。実験前には 30 分以上ガスバブリングしたのち、大気圧で  $10 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  のガス流通下で測定した。実験は強制対流式乾燥器内で行い、温度計測は K 型熱電対で行った。



$R_1 = H, CH_3(Me), C_2H_5(Et), C_3H_7(Pr)$   
 $R_2 = H, CH_3(Me)$

Fig. 3-1 Chemical structures of proton conductive RTMSs;  $2R_14R_2HImTfO$ ,  $2R_14R_2HImBF_4$ ,  $HTf-2EtHImTfO$  and  $TfOH-1Et3MelmTfO$ .

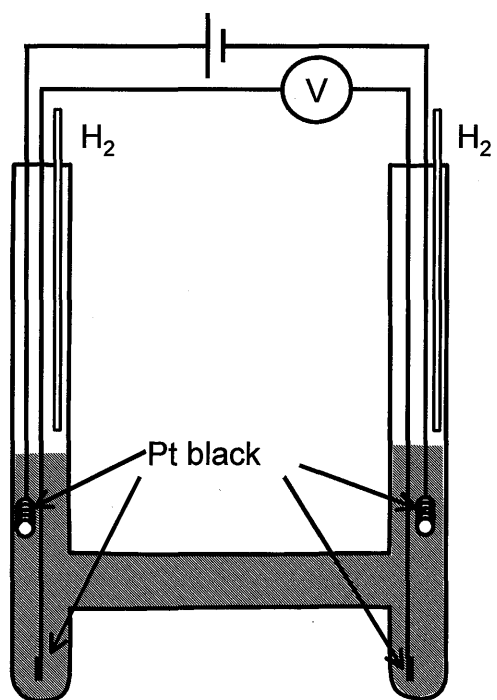


Fig. 3-2 Schematic illustration of experimental setup for ionic conductivity measurements.

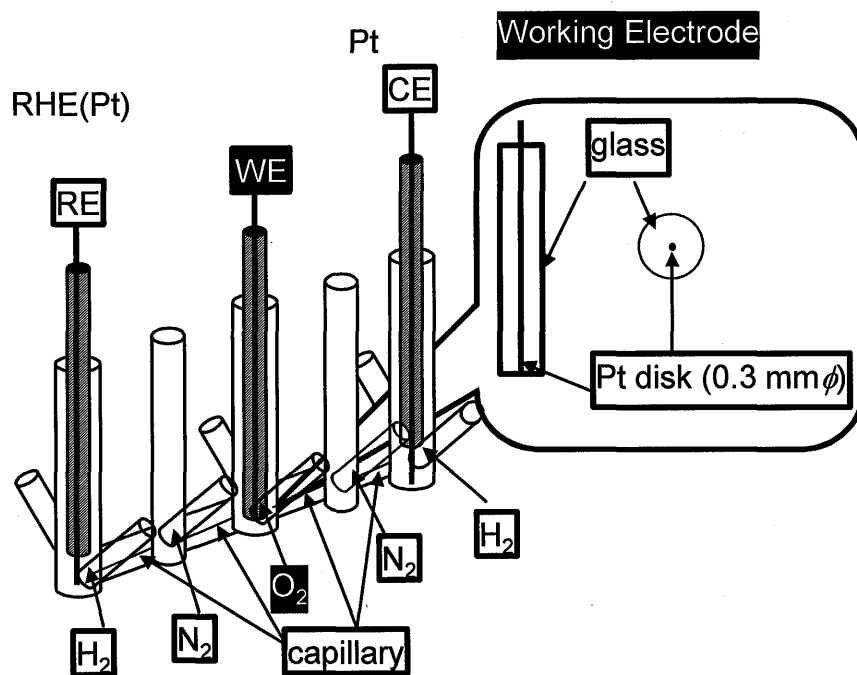


Fig. 3-3 Schematic illustration of three-electrode cell.

### 3.3 結果および考察

#### 3.3.1 融点

Table 3-1 に 2RHIm、2Et4MeHIm、1Et3MeIm、および 1Et3MeIm の TfO ならびに BF<sub>4</sub> 塩の融点を示す。[2, 9, 17, 18] 2RHImTfO および 2RHImBF<sub>4</sub> の融点はイミダゾリウムの 2 位のアルキル基が長くなると融点が低下した。この傾向は他のカチオンでも類似であり、例えば 1-アルキル-3-メチルイミダゾリウムや N-アルキル-N-トリメチルアンモニウムでも報告されている。[19-21] 2-アルキルイミダゾリウムテトラフルオロボレートは TfO 塩より融点が低かった。しかし、2Et4MeHImBF<sub>4</sub> および 1Et3MeImBF<sub>4</sub> は TfO 塩より融点が高かった。よって、融点は単純にアニオンやカチオンの性質では説明できず、アニオンとカチオンの組み合わせで考えなければならない。

2 位にアルキル基を持たない 2HImBF<sub>4</sub> の融点は 197°C であったのに対して、1MeHImBF<sub>4</sub> [10] および 2MeHImBF<sub>4</sub> は約 50°C であった。したがって、1 位および 2 位のアルキル基は水素結合を弱めることから融点を低下させると考えられ、1 位と 2 位の効果はほぼ等しいと考えられる。

#### 3.3.2 熱安定性

Fig. 3-4 には熱重量法で 450°C まで 5°C min<sup>-1</sup> で昇温したときの 2EtHImBF<sub>4</sub>、2EtHImTfO および 11 mol% TfOH-1Et3MeImTfO の重量減少率を示す。2EtHImBF<sub>4</sub> および 2EtHImTfO ではそれぞれ 250°C および 390°C 付近で重量減少が認められた。これらの塩の熱安定性は原料である 2-エチルイミダゾール及び HBF<sub>4</sub> または TfOH より高かった。よって、2-エチルイミダゾールと Brønsted 酸は酸塩基反応で塩を形成したと考えられる。

11 mol % TfOH-1Et3MeImTfO は 2 段階の重量減少、280~340°C と 380°C 以上を示した。350°C 付近の一定値は TfOH の重量分率 7% とほぼ等しいことから、前者は TfOH の蒸発が主であると考えられる。TfOH の沸点は約 160°C であることから、TfOH-1Et3MeImTfO 中の TfOH は TfOH-1Et3MeImTfO 中で活量が低下し、蒸気圧が下がったと考えられる。熱重量法で評価したこれらのイオン液体の熱安定性は中温作動の燃料電池には適用可能と考えられる。

#### 3.3.3 イオン伝導性

Fig. 3-5 に直流 4 端子法で測定した 2 アルキルイミダゾリウムトリフレート及び 2 アルキルイミダゾリウムテトラフルオロボレートのイオン伝導度の温度依存性を示す。伝導度は温度と共に上昇した。イミダゾリウムの 2 位のアルキル基が長くなるとイオン伝導度は低下した。BF<sub>4</sub> 塩の伝導度は TfO 塩よりも高かった。また、60°C での 1MeHImBF<sub>4</sub> は  $4.6 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$

であるのに対して、2MeHImBF<sub>4</sub>の伝導度は  $3.5 \times 10^2 \text{ S cm}^{-1}$  であった。よって、2位のアルキル基の方が1位と比較して伝導度の向上に効果的であると考えられる。

Fig. 3-6に2アルキルイミダゾリウム、1Et3MeIm、及び2Et4MeImのTfO及びBF<sub>4</sub>塩の160℃での伝導度を示す。アルキル基の炭素数が3のものの伝導度は1Et3MeIm、2Et4MeHIm、及び2PrHImの順であった。2Et4MeHImカチオンの構造は1Et3MeImと似ているにもかかわらず、2Et4MeHIm塩は1Et3MeImよりも低い。この伝導度の低さは2Et4MeHImカチオンのNサイトとアニオンの間の水素結合によるものと考えられる。2Et4MeHImカチオンの4位のメチル基は立体効果により3位の水素結合を低下させる効果があると考えられる。2MeHImBF<sub>4</sub>の伝導度は1Et3MeImBF<sub>4</sub>よりも高かった。2MeHImBF<sub>4</sub>及び2EtHImBF<sub>4</sub>の伝導度は水和Nafionとほぼ同じ約  $10^1 \text{ S cm}^{-1}$  であった。

### 3.3.4 Pt上での酸素還元反応

Fig. 3-7に140℃、窒素雰囲気及び酸素雰囲気における2EtHImBF<sub>4</sub>、2EtHImTfO及び11 mol % TfOH-EMITfO中でのPtのサイクリックボルタモグラムを示す。温度は140℃、走査速度は  $0.1 \text{ V s}^{-1}$  とした。窒素雰囲気では0.1V vs. RHE付近でアノード及びカソード電流、及び0.8V vs. RHE付近でアノード電流が認められた。しかし、電解や電析のような大きな電流は認められなかった。一方、酸素雰囲気では2EtHImBF<sub>4</sub>、2EtHImTfO、及びTfOH-1Et3MeImTfOでそれぞれ開回路電位が0.7、0.95、及び1.09 V vs. RHEであった。TfOH-1Et3MeImTfO中での開回路電位が140℃における理論酸素還元電位、1.16V vs. RHEに最も近かった。開回路電位以下では還元電流が認められた。よって、これらの電流は酸素還元電流と考えられる。0.5V vs. RHE以下での還元電流は2EtHImTfOが最も大きかった。

Fig. 3-8に140℃、酸素雰囲気における2EtHImBF<sub>4</sub>、2EtHImTfO及び11 mol % TfOH-EMITfO中でのPtのスロースキャンボルタモグラムを示す。2EtHImBF<sub>4</sub>は過電圧、ヒステリシスともに最も大きかった。2EtHImTfO及びTfOH-2EtHImTfOは以下の様に似た挙動を示した。開回路電位は約1V vs. RHEで、開回路電位以下で還元電流が観測され、0.8から0.5V vs. RHEではほとんど還元電流が増加せず、0.5V vs. RHE以下で急激に還元電流が増加した。TfOH-2EtHImTfOの還元電流は2EtHImTfOよりも大きかった。これは添加したブレンステッド酸がイオン液体中での酸素還元反応を促進したためと考えられる。

どのイオン液体でも0.5V vs. RHE以下で還元電流の変極点が認められ、0.5V vs. RHE以下で急激に還元電流が増加した。したがって、0.5V vs. RHE以下では反応機構が変化していると考えられる。

Fig. 3-9にFig.3-8の結果の高電位領域をターフェルプロットにして示す。136℃での85%リン酸中のPtの結果[22]も併せて示す。対象因子 $\alpha$ と律速段階での反応電子数の積を1及び

0.5とするとターフェルスロープはそれぞれ-82及び-164mVとなる。対象因子 $\alpha=0.5$ とすると、2EtHImBF<sub>4</sub>は過電圧が大きいものの律速段階での反応電子数は2となる。2EtHImBF<sub>4</sub>以外のイオン液体では律速段階での反応電子数が2から徐々に1に低下した。4つの分極曲線の特徴が似ていることから、これらの酸素還元反応機構も類似と考えられる。

TfOH-1Et3MeImTfO中、0.9V vs. RHEでの還元電流密度は85 wt.% phosphoric acid中の約10倍の大きな値であり、中温型燃料電池の電解質としての応用が期待できると考えられる。



Table 3-1 Melting points of 2-alkylimidazolium, 2-ethyl-4-methylimidazolium and 1-ethyl-3-methylimidazolium triflate and tetrafluoroborate / °C

anion	2-H	2-Me	2-Et	2-Pr	2-Et-4-Me	1-Et-3-Me
Tf	197	54	42	5	12	-9 <sup>10)</sup>
BF <sub>4</sub>	176	50	12	— <sup>*)</sup>	29	6-15 <sup>26-28)</sup>

\*) Did not crystallize at -70 °C

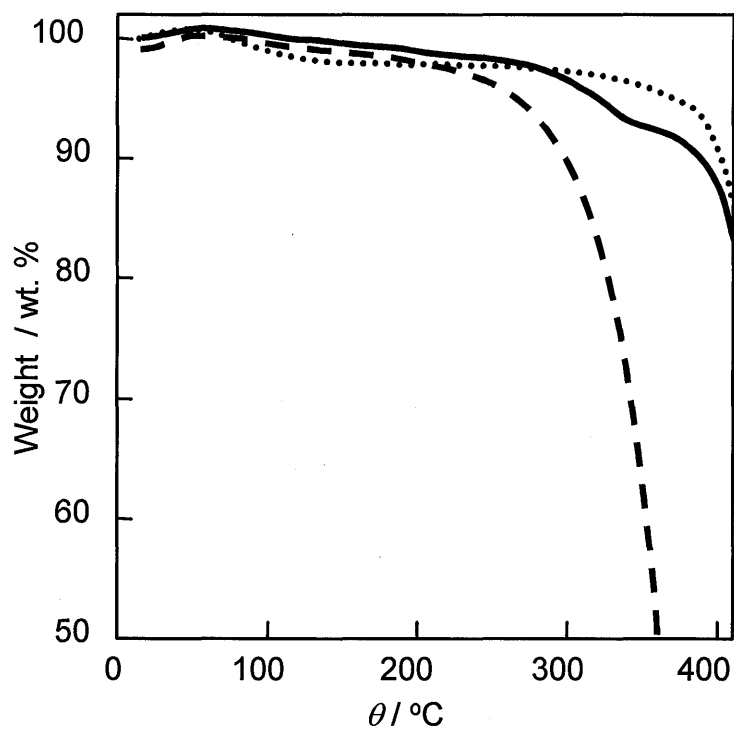


Fig. 3-4 Thermogravimetry curves at a heating rate of  $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  for 11 mol% TfOH-1Et3MelmTfO (solid line; —), 2EtHlmTf (dotted line; ...) and 2EtHlmBF<sub>4</sub> (broken line; ---).

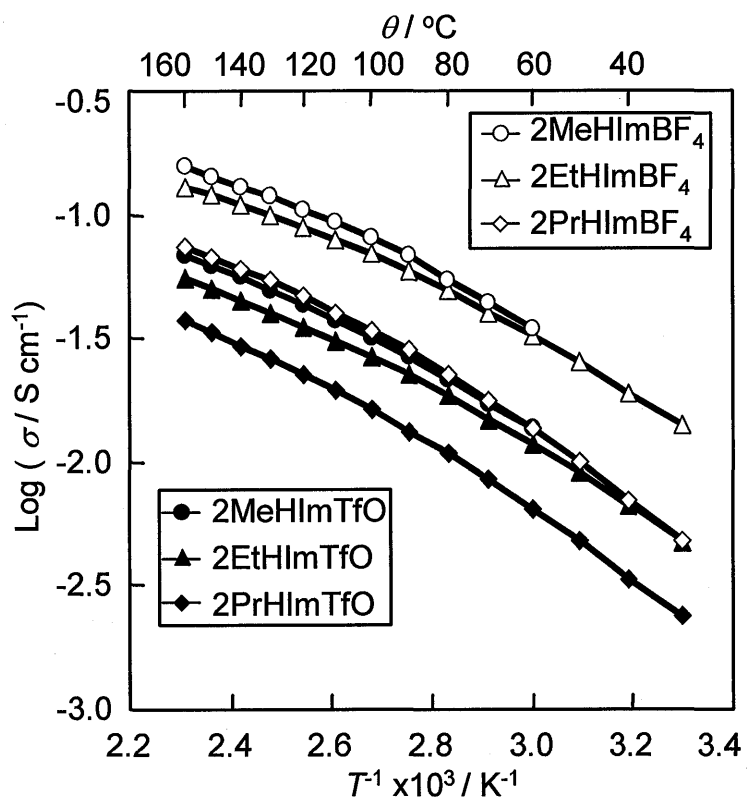


Fig. 3-5 Ionic conductivity vs. temperature for 2-alkylimidazolium salts.

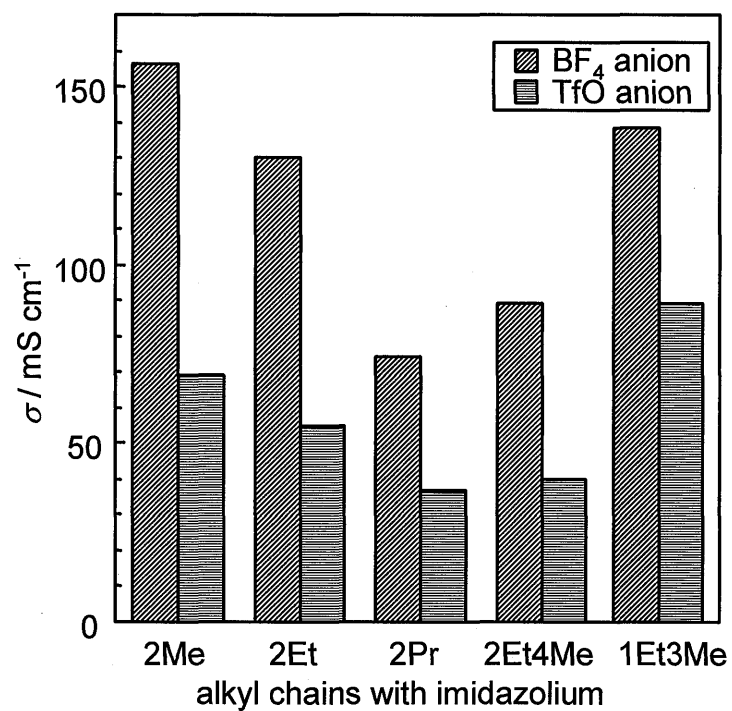


Fig. 3-6 Ionic conductivity of 2-alkylimidazolium and 1-ethyl-3-methylimidazolium salts of triflate and tetrafluoroborate at 160 °C .

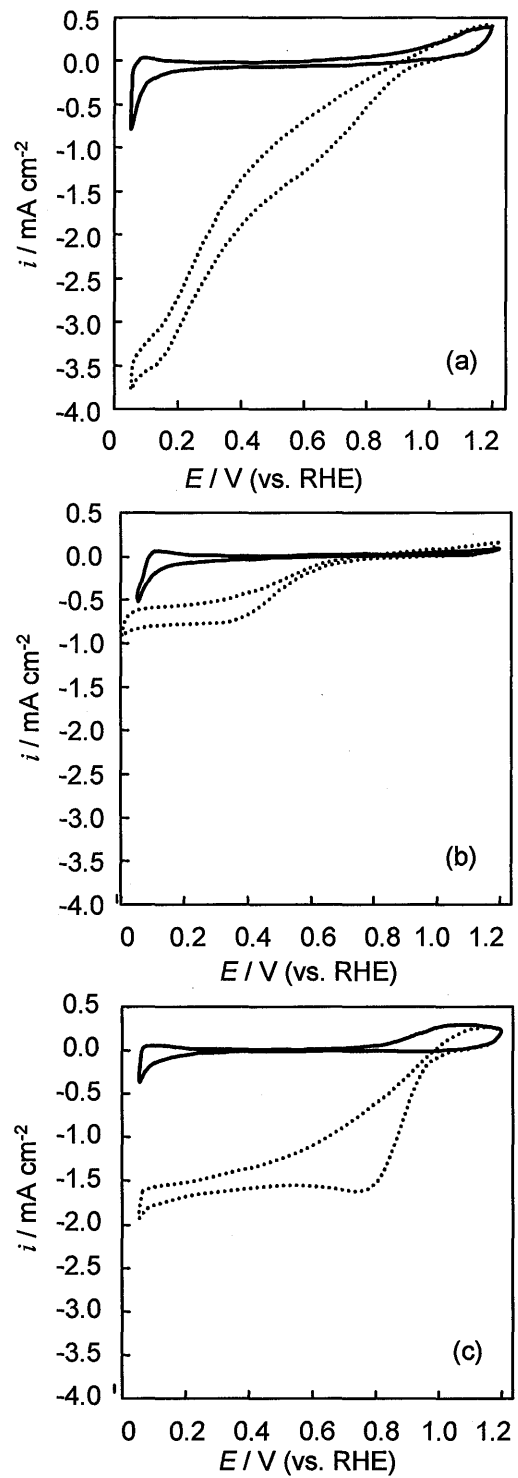


Fig. 3-7 Cyclic voltammograms on Pt in 2EtHImTfO; (a), 2EtHImBF<sub>4</sub>; (b), and 11 mol % TfOH-1Et3MeImTfO; (c) under a nitrogen (solid line; —) and oxygen (dotted line; ···) atmosphere at 140 °C. (Scan rate = 100 mV s<sup>-1</sup>)

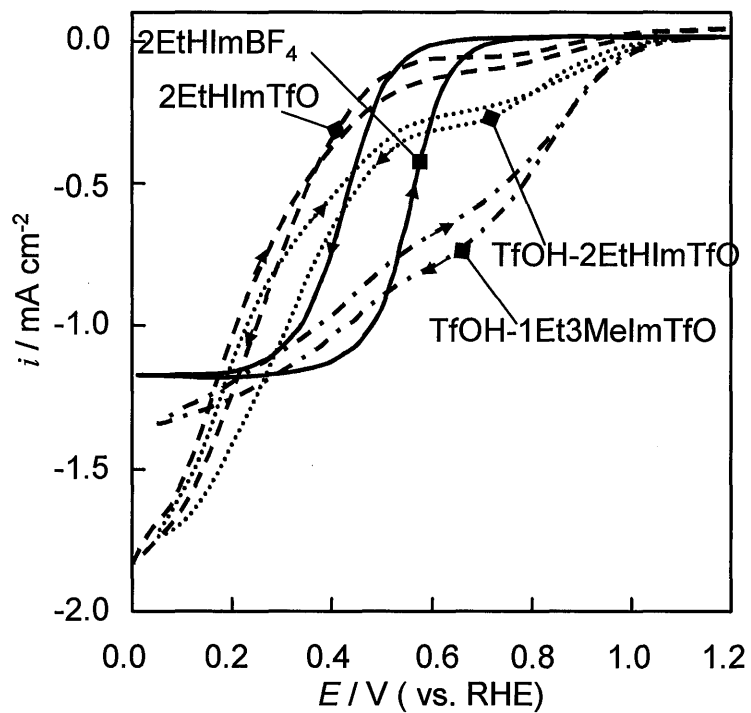


Fig. 3-8 Slow scan voltammograms on Pt in 2EtHImBF<sub>4</sub> (solid line —), 2EtHImTfO (broken line ---), 11 mol% HTf-2EtHImTfO (dotted line ..... ) and 11 mol% HTf-1Et3MeImTfO (dash-dotted line — - ) under oxygen atmosphere at 140 °C.

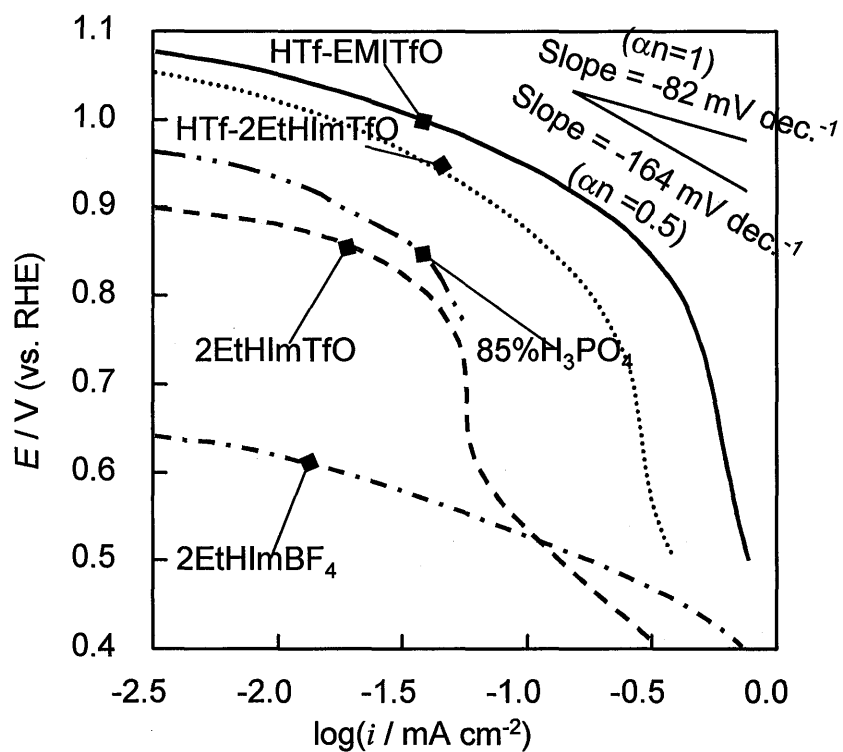


Fig. 3-9 Tafel plots for ORR on Pt in 2EtHImBF<sub>4</sub> (dash-dotted line - · - ·), 2EtHImTfO (broken line ---), 11mol% TfOH-2EtHImTfO (dotted line ···) and 11mol% TfOH-1Et3MeImTfO (solid line —) under oxygen atmosphere at 140 °C, and oxide-free Pt in 85 wt. % phosphoric acid (dash-dotted-dotted line - · - ·) at 136 °C<sup>32</sup>.

## 4. プロトン性イオン液体間での酸素還元反応

### 4.1 はじめに

電気化学反応を評価する上で、電解質と触媒の組み合わせ、イオン液体の電極表面での挙動、電解質の酸性度などの因子を評価することは重要である。また、イオン液体を電気化学デバイスに応用するためには膜化技術も重要である。

本章ではトリフルオロメタンスルホンイミド(HTFSI)を添加した 1-エチル-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホン)イミド(EMITFSI)を電解質とし、貴金属触媒として Pt、Pd、Rh、Au および Pt-Rh の酸素還元能の比較、in-situ IR 測定による Pt 上での HTFSI+EMITFSI の挙動の観察、ブレンステッド酸添加の各種イミダゾリウム系イオン液体、ジメチルエチルアミントリフレート(EMITFSI)を電解質とした Pt 上での酸素還元反応の比較、ならびにこれらのイオン液体をポリマーで膜化した電解質-Pt 界面での酸素還元反応の比較を行い、酸素還元反応に適したイオン液体-電極触媒の関係について検討した。

### 4.2 実験

1-エチル-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホン)イミド(EMITFSI)を 4 級化して調製した臭化 1-メチル-3-メチルイミダゾリウムトリチウムトリフルオロメタンスルホンイミドのイオン交換により調製した。2-エチルイミダゾリウムトリフレート(2EtHImTfO)は 2-エチルイミダゾール(99%, Aldrich)とトリフルオロメタンスルホン酸(TfOH, 99%, Aldrich)との中和により調製した。ジエチルメチルアミントリフレート(DEMATfOH)は市販品を用いた。また、これらのイオン液体にアニオンが共通のブレンステッド酸を中性イオンゲル膜は上記の中性のイオン液体中で *N*-フェニルマレイミド-スチレン/ジビニルベンゼン交互重合体(PMSD)を重合して調製した。ポリマーとイオン液体の重量比は 1 対 1 とした。酸性イオンゲル膜は中性イオンゲル膜を 11mol% TfOH 添加イオン液体中に浸漬して調製した。

酸素還元反応は 3 電極法により評価した。Fig. 4-1 にイオン液体用の電気化学セルの概略を示す。セルは 3 室からなり 0.5mm のキャピラリーで接続されている。作用極は中央に配置し、酸素雰囲気とした。作用極には Pt、Pd、Rh、Au、および Pt-Rh 合金線をテフロン熱収縮チューブで面積規制して使用した。参照極および対極は Pt 線の水素電極としてセルの左右に配置した。したがって、参照極は可逆水素電極(RHE)である。

Fig. 4-2 には in-situ 赤外分光用電気化学セルの構造を示す。参照極はバイコールガラスで仕切った RHE、対極は Pt 線とした。作用極には 90° シリコン単結晶プリズム上に Pt をスパッタした電極を用いた。プリズム電極はセルの底面に位置し、作用極の後方を赤外線が通る構造である。赤外分光光度計としてパーキンスエルマー Spectrum 2000 に MCT (HgCdTe) 検出器を取り付けて使用した。作用極および対極は酸素雰囲気とした。



Fig. 4-3 には膜上での評価用の電気化学セルを示す。参照極は RHE で膜とはキャピラリーで接続した。対極にはカーボンペーパー上に Pt/C 触媒を塗工したものをを用いた。作用極はガラス封入した直径 0.3mm の Pt 円板電極とした。作用極と対極は酸素雰囲気とした。

スルースキャンボルタモグラム(SSV)の条件は 1.1~0.05 V vs. RHE、走査速度は  $1\text{mVs}^{-1}$  とした。SSV 測定の前処理として硫酸中、 $1\text{Vs}^{-1}$  で 0.05~1.5 V の高速走査し、純水で洗浄して用いた。120°Cでの HTFSI+EMITFSI 中での各種貴金属の活性評価では SSV の前に窒素雰囲気および酸素雰囲気、CV、Pt、Rh、及び Pt-Rh 合金の比較では酸素雰囲気では  $0.1\text{Vs}^{-1}$  で 5 周の CV を SSV の前に測定した。In-situ 赤外分光分析では酸素雰囲気 100°Cで開回路電位の経時変化を測定した。

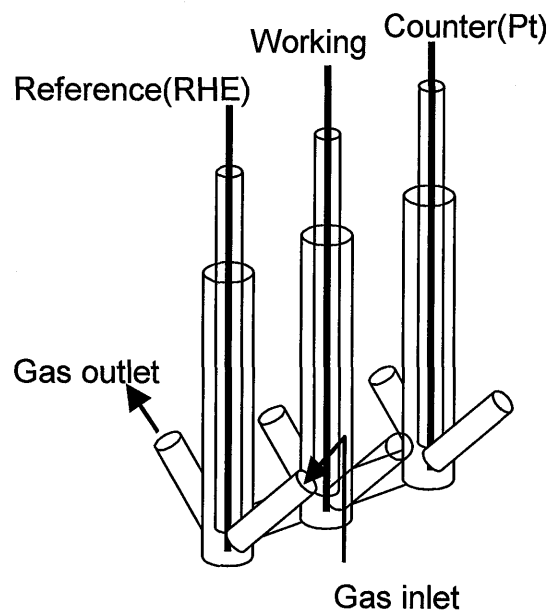


Fig. 4-1 Schematic drawing of 3-electrode electrochemical cell for room temperature molten salts.

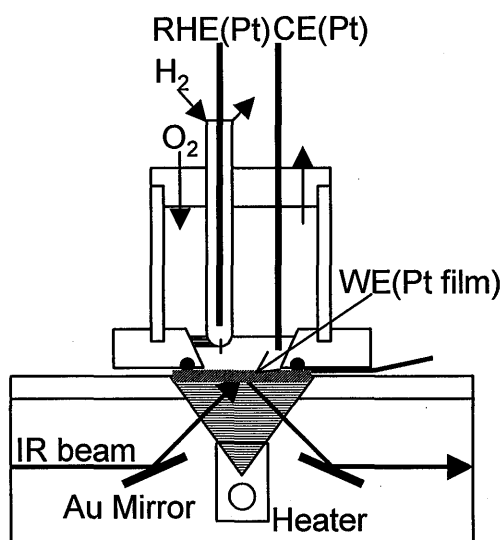


Fig. 4-2 Schematic drawing of 3-electrode electrochemical cell for in-situ infrared measurement by attenuated total reflection.

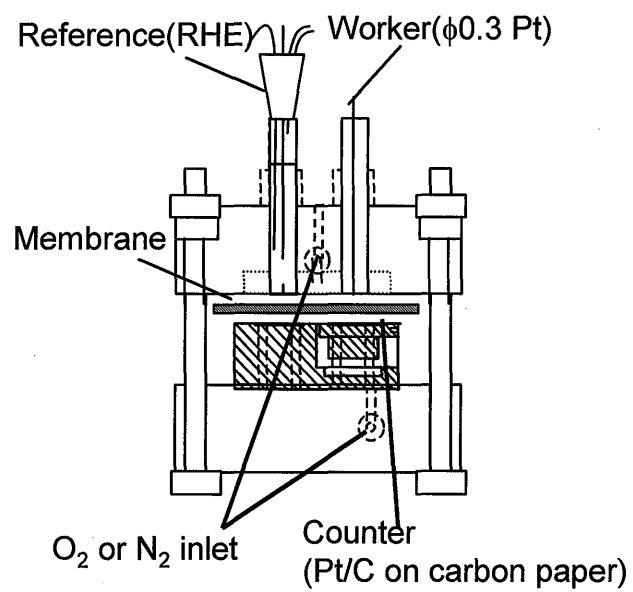


Fig. 4-3 Schematic drawing of 3-electrode electrochemical cell with membrane.

## 4.2 結果及び考察

### 4.2.1 HTFSI + EMITFSI 中での酸素還元反応

Fig. 4-4 に  $0.1\text{mol kg}^{-1}$  HTFSI – EMITFSI 中での Pt, Pd, Rh、及び Au の 1 回目の SSV 測定結果である。走査速度は  $1\text{ mVs}^{-1}$ 、温度は  $120^\circ\text{C}$  とした。開回路電位は Pt, Pd, Rh、及び Au でそれぞれ 1.02、0.96、0.87、及び  $0.44\text{ V vs. RHE}$  であった。この序列は硫酸水溶液中と同じである。 $0.8\text{ V vs. RHE}$  以上での還元電流は Pt が一番大きかったが、 $0.7\text{V vs. RHE}$  以下では Rh の還元電流が最も大きくなった。Pd 及び Au の還元電流は Pt や Rh と比較して小さかった。これらの SSV では、高電位での Rh を除きカソード走査の電流はその後のアノード走査の電流と比較して大きかった。また、定電位では Rh の還元電流が最も安定であった。Pt の還元反応速度の低下は被毒のような挙動であった。

Fig.4-5 は酸素雰囲気、HTFSI – EMITFSI 中の Pt, Rh、および Pt-Rh 合金の 1 回目の SSV 測定結果である。走査速度は  $1\text{ mVs}^{-1}$ 、温度は  $120^\circ\text{C}$  とした。Pt および Rh の還元電流が Fig. 4-4 より大きいのは前処理の CV の違いによると考えられる。

Pt、20wt% Rh – Pt、40wt% Rh – Pt、および Rh の開回路電位はそれぞれ 1.04、1.04、0.99、および  $0.87\text{ V vs. RHE}$  であった。Rh – Pt 合金の開回路電位は Pt に近かった。また、40wt%Rh – Pt 合金はカソード走査とアノード走査の差は Rh と同程度の小さい値であった。したがって、Rh の添加により活性の安定性が増すことがわかった。

Fig. 4-6 は  $120^\circ\text{C}$ 、酸素雰囲気、Pt、20 wt% Rh – Pt、40 wt% Rh – Pt の  $0.7\text{ V vs. RHE}$  での定電位測定結果である。還元電流は主に最初の 30 分間で低下し、30 分後の還元電流は Rh および 40 wt.%Rh-Pt は約  $0.2\text{ mAcm}^{-2}$ 、Pt および 20 wt.%Rh-Pt では約  $0.1\text{ mAcm}^{-2}$  であった。Fig. 4-5 で還元電流は  $1\text{ mAcm}^{-2}$  以上の値を示した。したがって、初期の電流低下は酸素の拡散過程によるものではなく、イオン液体の吸着等による電極活性の低下によると考えられる。

Fig. 4-7 に酸素雰囲気、 $100^\circ\text{C}$ での HTFSI-EMITFSI 中の白金の開回路電位の経時変化を示す。初期の開回路電位は  $1.04\text{V vs. RHE}$  であったが 120 分で  $0.95\text{ V}$  となった。Fig. 4-8 にこのときの赤外スペクトルを示す。横軸は波数、縦軸は初期スペクトルに対する相対反射スペクトルである。この図で、 $-\Delta R/R_0$  の減少は吸着の増加を意味する。 $1145$  および  $1196\text{cm}^{-1}$  のピークは  $\text{CF}_3$  の非対称および対象伸縮振動、 $1325\text{cm}^{-1}$  は  $\text{SO}_2$  の非対称伸縮に対応する。[21, 22] これらのピークは時間とともに鋭くなった。したがって、TFSI アニオンが吸着したと考えられる。約  $1400$  および  $1700\text{cm}^{-1}$  のブロードなピークはそれぞれイミダゾールと  $\text{C=O}$  に対応すると考えられるが、明確には同定できていない。

#### 4.2.2. プロトン性イオン液体およびイオンゲルでの酸素還元反応

Fig. 4-9 に酸素雰囲気中、140°Cでの HTFSI+EMITFSI 中および HTFSI+EMITFSI 含有酸性イオンゲル膜上での Pt の SSV を示す。開回路電位は HTFSI+EMITFSI 中、イオンゲル膜上でそれぞれ 1.04 および 1.07V と比較的高かったが、カソード走査後のアノード走査の電流低下は両者とも大きかった。Fig. 4-10 に酸素雰囲気、120°Cでの EMITfO+TfO、2EtHImTfO、TfOH+2EtHImTfO、および DEMATfOH 中の Pt の SSV を示す。いずれのイオン液体の場合も HTFSI+EMITFSI 中とは異なりカソード走査とアノード走査の差が小さかった。TFSI アニオンと比較して TfO アニオンの方が電極に吸着し難いため、アノード走査とカソード操作の差が小さかった可能性がある。EMITfO+TfOH および 2EtHImTfO の還元電流は非常に小さかったのに対して 2EtHImTfO+TfOH および DEMATfOH は約 1 V vs. RHE から還元電流が認められた。

Fig. 4-11 には酸素雰囲気 120°Cでの PMSD/2EtHImTfO、TfOH+2EtHImTfO、および DEMATfOH 膜上の Pt の SSV を示す。Fig. 4-10 のイオン液体単独の結果とほぼ同じで PMSD/2EtHImTfO 膜上での還元電流は非常に小さく、PMSD/TfOH+2EtHImTfO、および DEMATfOH 膜上ではイオン液体中の約半分程度の還元電流が得られた。ここで、PMSD/DEMATfOH 膜は比較的機械的強度に優れた自立膜だったのに対して PMSD/TfOH+2EtHImTfO は膨潤したゲル状の膜であった。電気化学的特性には大きな差が見られないことから、応用の観点からは機械的特性が良好な PMSD/DEMATfOH 膜の方が優れていると考えられる。

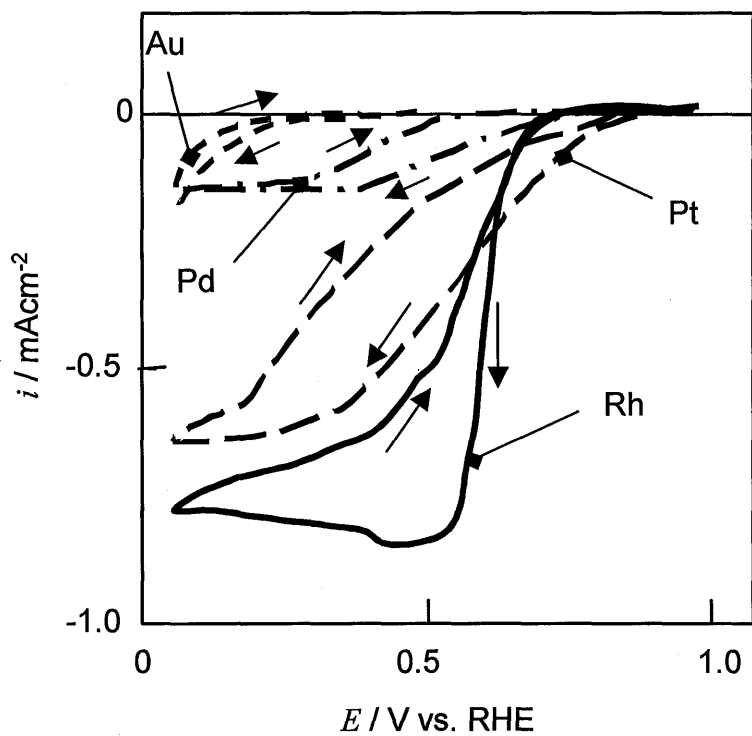


Fig. 4-4 ORR on Pt, Pd, Rh, and Au in  $0.1 \text{ mol kg}^{-1}$  HTFSI+EMITFSI at the 1<sup>st</sup> cycle of the SSV at  $120^\circ\text{C}$  under  $\text{O}_2$ . Scan rate= $1\text{mV s}^{-1}$

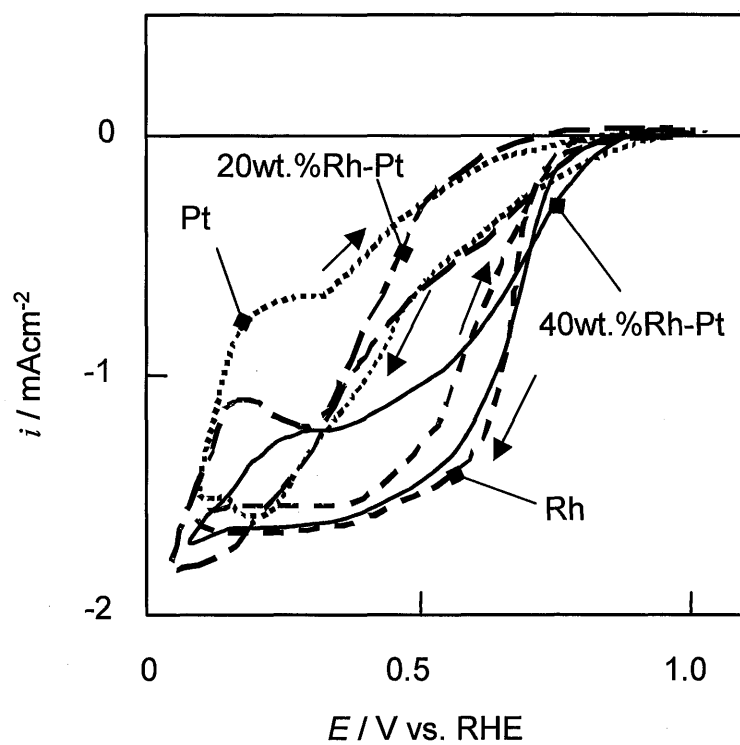


Fig. 4-5 ORR on Pt-Rh alloys, Pt and Rh in  $0.1 \text{ mol kg}^{-1}$  HTFSI +EMITFSI at the 1<sup>st</sup> cycle of the SSV at  $120^\circ\text{C}$  under  $\text{O}_2$ . Scan rate= $1\text{mV s}^{-1}$



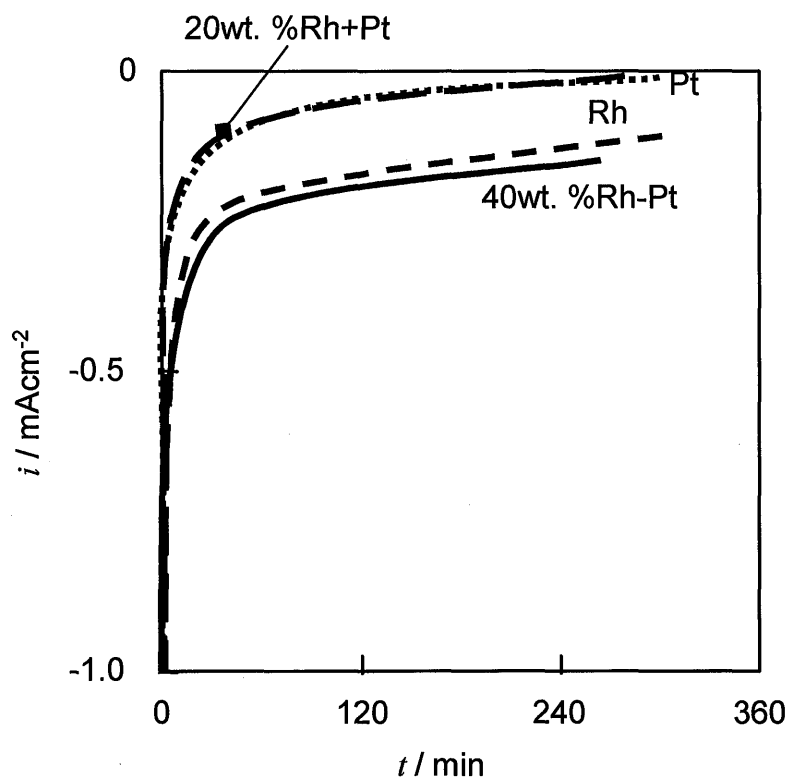


Fig. 4-6 ORR current as a function of time at 0.7V vs. RHE in HTFSI+EMITFSI under  $\text{O}_2$  at  $120^\circ\text{C}$ .

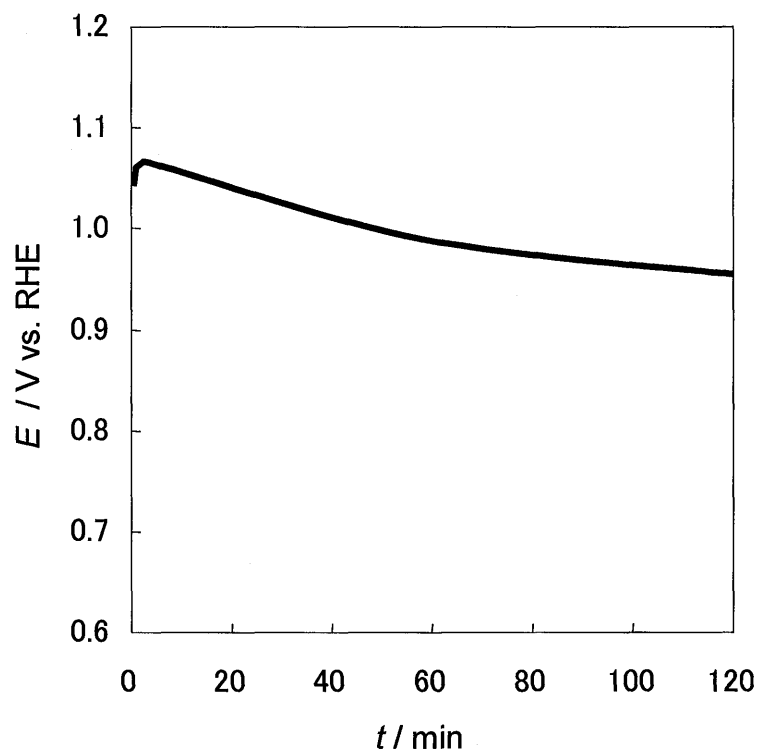


Fig. 4-7 Open circuit potential of Pt as a function of time in HTFSI-EMITFSI at 100°C under O<sub>2</sub>.

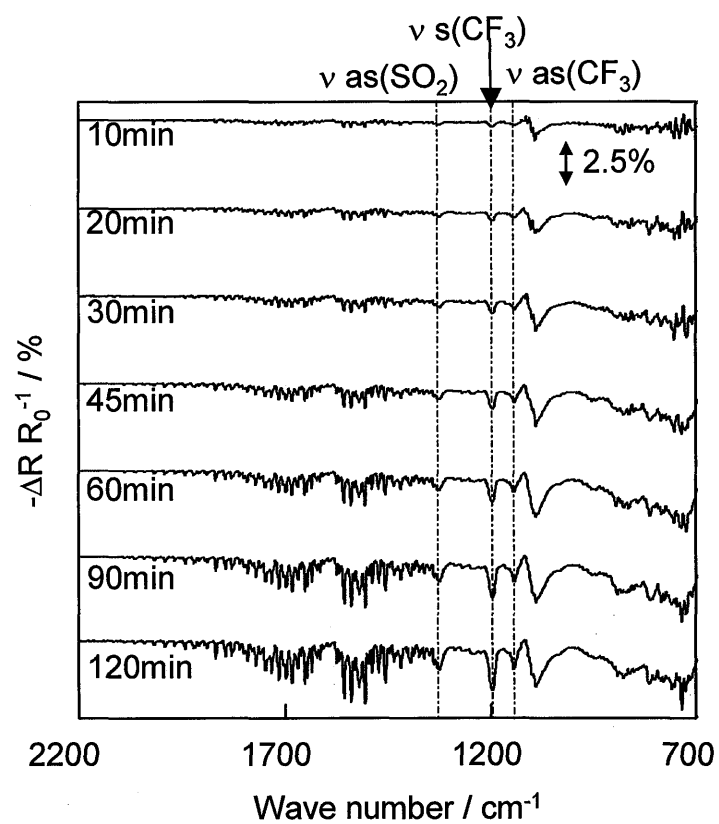


Fig. 4-8 In-situ infrared spectrum of Pt surface by attenuated total reflection in HTFSI-EMITFSI at 100°C under  $\text{O}_2$ .

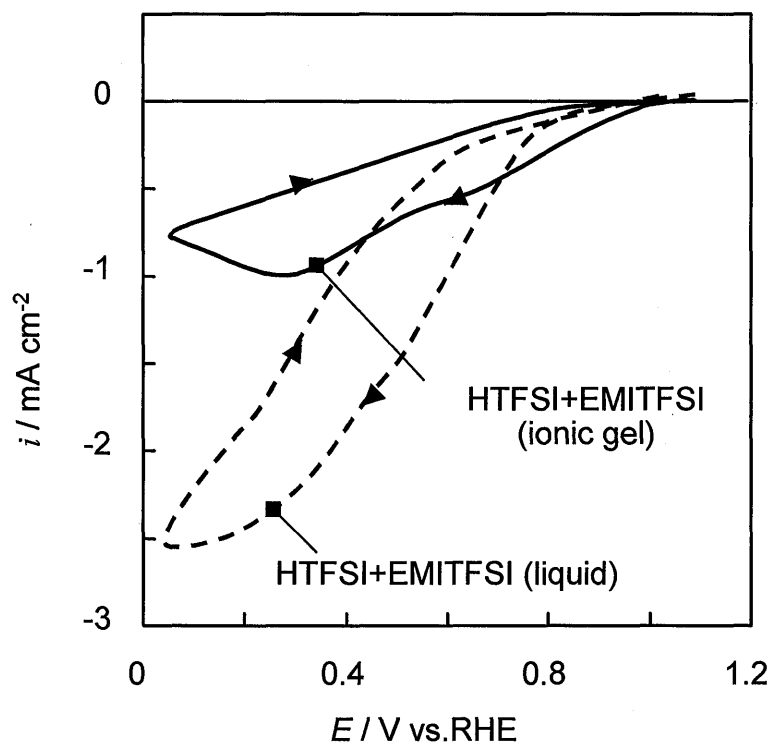


Fig. 4-9 Slow scan voltammogram of Pt in HTFSI + EMITFSI and its ionic gel under dry  $\text{O}_2$  at  $140^\circ\text{C}$  at a  $1\text{mV s}^{-1}$  of the scan rate.

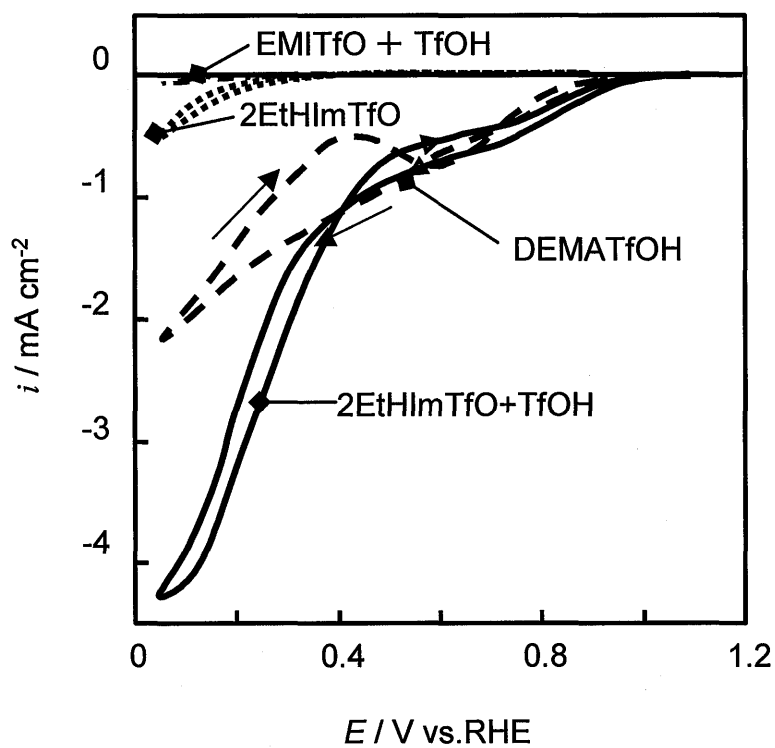


Fig. 4-10 Slow scan voltammogram of Pt in EMITfO + TfOH, 2EtHImTfO, TfOH+2EtHImTfO, and DEMATfOH under dry  $\text{O}_2$  at  $120^\circ\text{C}$  at a scan rate of  $1\text{mV s}^{-1}$ .

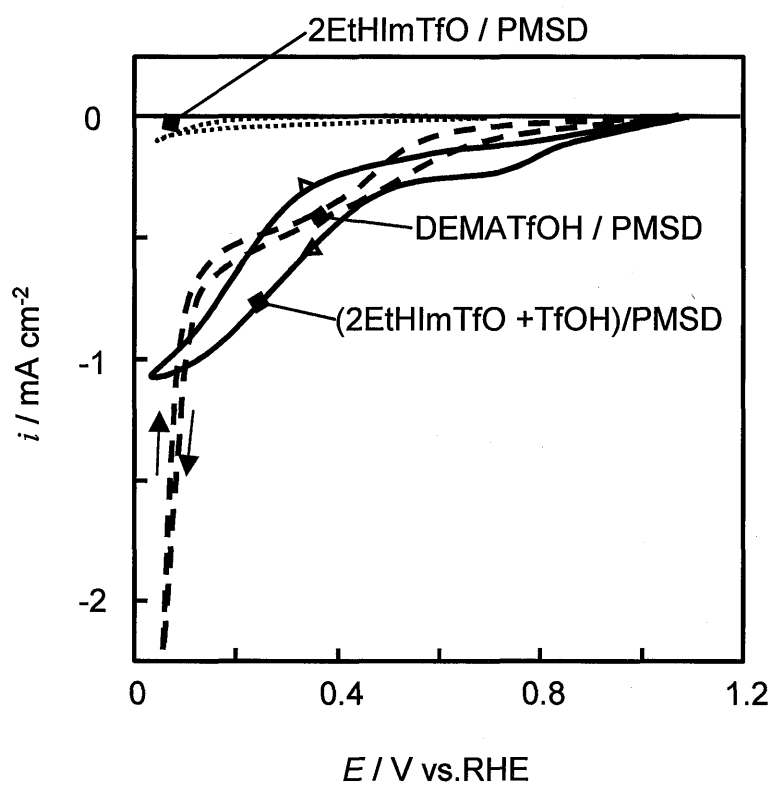


Fig. 4-11 Slow scan voltammogram of Pt on the ionic gels of 2EtHImTfO, 2EtHImBF<sub>4</sub>, TfOH+2EtHImTfO, and DEMATfOH under dry O<sub>2</sub> at 120°C at a scan rate of 1mV s<sup>-1</sup>.

## 5. 結 言

燃料電池やセンサーへの応用が期待されているプロトン伝導性イオン液体に注目し、液体および高分子膜との複合膜について、電極反応場としてのイオン液体設計の指針を得ることを目的とし、各種イオン液体の熱安定性、イオン伝導性、貴金属上での酸素還元反応活性、および貴金属上での吸着性について評価した。

1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド(EMITFSI)のように解離可能なプロトンをも有さないイオン液体でもブレンステッド酸を添加することにより、プロトン伝導体および酸素還元用の電解質として機能した。1位および3位のNサイトがHはプロトン供与体となる2アルキルイミダゾリウム系のようにプロトン自己解離能を有する系と比較して、非プロトン解離性のイオン液体は伝導度の観点からは差異を認められなかったが、プロトン自己解離能を有するイオン液体の方が酸素還元反応の媒体としては優れた性質を示した。また、プロトン自己解離能を有する2-エチルイミダゾリウムトリフレートの場合、ブロンステッド酸であるトリフルオロメタンスルホン酸を加えた方が酸素還元の媒体として優れた性質を示したのに対して、ジエチルメチルアミントリフレートは中性組成でも酸素還元媒体として優れた性質を示した。しかし、トリフルオロメタンスルホン酸を加えても明確な差異を示さなかったことから、イオン液体自体の酸性度の影響が大きく、酸素還元反応には酸性のイオン液体が適すると考えられる。

アニオンとしてはイミド酸であるビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミドよりもオキソ酸であるトリフルオロメタンスルホン酸の方が酸素還元反応媒体として優れた性質を示した。In-situ IR測定よりビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミドはPtに吸着し易い挙動がみられ、被毒種のような挙動が認められた。

酸素還元触媒として、貴金属の触媒能の序列はPt>Pd>Rh>Auで酸性水溶液中と同じであった。このとき、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド系のイオン液体の場合にはPtへの吸着と考えられる挙動により触媒活性の低下が認められ、表面が清浄で活性な状態での触媒能はやや劣るPt-Rh合金の方が安定な性質を示した。

これらのイオン液体を膜として使用する場合、Nafionに代表されるパーフルオロエチレンスルホン酸膜のようにポリマーにブレンステッド酸が固定された膜内に含浸させるとイオン液体単独よりも安定性が高くなったが、イオン伝導性の低下も大きかった。適度に極性を持ち、イオン液体と親和力が高く、化学的に安定なN-フェニルマレイミド・スチレン/ジビニルベンゼン交互重合体をマトリックスとした膜はイオン液体の性質を反映したプロトン伝導体として機能することがわかった。

以上、プロトン伝導性イオン液体の電解質として、プロトン自己解離能を有し酸性度の強いイオン液体が優れた性質を示し、酸素還元触媒としてはほぼ水溶液と同じ序列であり、現状ではPtが最も触媒活性が高かった。

## 6. 参考文献

- [1] J. Robinson and R. A. Osteryoung, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 328 (1979).
- [2] J. S. Wilkes and M. J. Zaworotko, *Chem. Commun.*, 1992, 965 (1992).
- [3] N. Papageorgiou, Y. Athanassov, M. Armand, P. Bonhôte, H. Pettersson, A. Azam, and M. Fratzel, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3099 (1996).
- [4] H. Matsumoto, T. Matsuda, T. Tsuda, R. Hagiwara, Y. Ito, and Y. Miyazaki, *Chem. Lett.*, **2001**, 26 (2006).
- [5] M. Doyle, S. K. Choi, and G. Proulx, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 34 (2000).
- [6] R. Hagiwara, T. Hirashige, T. Tsuda, Y. Ito, *J. Electrochem. Soc.* **149**, D1 (2002).
- [7] R. Hagiwara, K. Matsumoto, Y. Nakamori, T. Tsuda, Y. Ito, H. Matsumoto, and K. Momota, *J. Electrochem. Soc.* **150**, D195 (2003).
- [8] V. R. Koch, L. A. Dominey, and C. Nanjundiah, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 798 (1996).
- [9] P. Bonhôte, A-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, and M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **35**, 1168 (1996).
- [10] M. Hirao, H. Sugimoto, and H. Ohno, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 4168 (2000).
- [11] J. Fuller, A. C. Breda, and R. T. Carlin, *J. Electroanal. Chem.*, **459**, 29 (1998).
- [12] K. D. Kreuer, A. Fuchs, M. Ise, M. Spaeth, and Maier, *Electrochim. Acta*, **43**, 1281 (1998).
- [13] Noda and M. Watanabe, *Electrochim. Acta*, **45**, 1265 (2000).
- [14] M. Doyle, S. K. Choi, and G. Proulx, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 34 (2000).
- [15] J. Sun, L. R. Jordan, M. Forsyth, and D. R. MacFarlane, *Electrochim Acta*, **46**, 1703 (2001).
- [16] H. Ohno, *Electrochim Acta*, **46**, 1407 (2001).
- [17] J. Fuller, R. T. Carlin, and R. A. Osteryoung, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 3881 (1997).
- [18] A. B. McEwen, H. L. Ngo, K. LeCompte, and J. L. Goldman, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 1687 (1999).
- [19] K. Xu, M. S. Ding, and T. R. Jow, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A267 (2001).
- [20] J. D. Holbrey and K. R. Seddon, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 2133 (1999).
- [21] H. Matsumoto, H. Kageyama, and Y. Miyazaki, *Chem. Commun.*, **2001**, 1726 (2002).
- [22] A. J. Appleby, *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 641 (1970).