平成 26 年度　未来研究ラボシステム　研究成果報告書

研究種目：新領域開拓　　研究期間：平成２６年１０月～平成２７年３月
研究課題名：イオン液体の界面およびナノ空間内における溶質イオンの挙動解明と新規デバイス・材料開発への展開

ラボ長
所属：　大阪大学大学院基礎工学研究科　物質創成専攻　機能物質化学領域
氏名：　今西　哲士

研究成果：

研究目的：近年、塩でありながら常温で液体であるイオン性液体は、その特徴的な物理的・化学的性質から、電気化学エネルギーデバイスの電解質や、触媒反応の反応場、あるいは電析技術の電解質に用いられる等、様々な分野で注目を集めている。しかし、その一方で、イオン液体中に存在する溶質分子・原子の移動ダイナミクスや、反応ダイナミクスはまだかなりの部分が未解明のままである。特に、電極界面やナノ空間中におけるこうした溶質分子の挙動は、様々なデバイスの特性に大きな影響を与えるために、早急な解明が待たれている。さらに、こうしたダイナミクスをうまく利用することによって、これまでの液体溶媒では不可能だったデバイス・材料形成や触媒反応が可能になると期待される。本研究チームでは、界面測定、電気化学エネルギーデバイス、ナノ構造形成、界面化学・ナノ空間化学反応の専門家を集め、分子論的観点から、界面やナノ空間中におけるイオン液体溶媒の電離層、溶媒和層、拡散層などの形成メカニズムとその反応場における溶質分子の反応挙動を明らかにする。さらに、これによって、イオン液体を用いた材料形成やエネルギーデバイス開発、触媒開発など、新しい分野の創成を目指すものである。

得られた結果：

１．イオン液体の固液界面およびナノ空間中における金属イオンの拡散、反応メカニズムの解明（拡散係数の濃度、イオン種依存性）

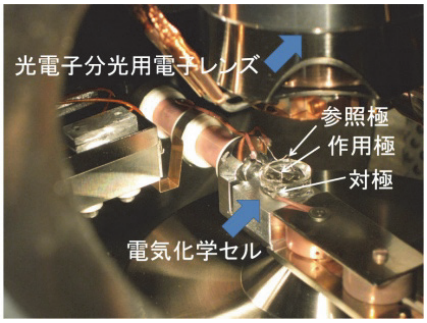

図１：独自に開発した In-situ 型の電気化学光電子分光装置

電位印可下の電極付近におけるイオン液体および溶質（主に金属イオン）の拡散、反応挙動について詳しく調べた。電極付近の拡散層領域（電極から数 nm～数百μm）の各イオンの濃度分布観察を、申請者が開発した In-situ 型の電気化学光電子分光装置(EC-PES)（図１）を用いて行った。また、イオン液体中の金属イオンの拡散係数を、クロノポテンシオメトリー法を用いて行った。

これまでの我々の研究において、拡散層内において非常に速い拡散を起こすこと、また金属種やイオン液体種によってもその依存性は大きく変化し、従来考えられてきたバルク中における通常の液体中拡散のモデルとは大きく異なることが分かっている。我々は、この現象をホール理論を元にした、新しい拡散モデルを構築し、この現象を解釈しようと試みている。申請書にも記載したように、我々のモデルでは、イオン液体中での溶質の拡散挙動は、ホール濃度や溶質に対する相対的なホールサイズに大きく依存する。ホール濃度を制御す

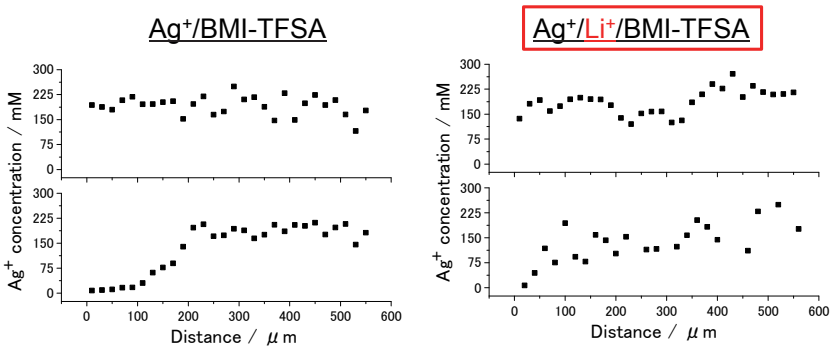

図２：左）イオン液体(BMI-TFSA)中に Ag+イオンを溶かし、0V(上段)および-1.2 V(下段)印加下における、Ag+イオンの濃度空間分布。横軸は、電極表面を０として、そこからの距離を表す。右）同じ系に Li イオンを加えたものの結果。

る方法は、いろいろ考えられるが、今回は、添加物としてリチウムイオンを入れて（注：リチウムイオンは、今回の条件では電極反応しない)、その時の拡散層形成の様子を観察した。結果を、図２に示す。左図は、リチウムを入れないもので、上段は電位をかけていないもの、下段は-1.2 V（$Ag^+ + e^- \Rightarrow Ag$ 反応が起こる電位）印加したものである。電位印可後、200μm にもわたる広い欠乏領域（Ag+の濃度が異常に低くなる領域）が広がっている。一方で、右図はリチウムイオンを加えたときのものであるが、そうした空乏層（広い拡散層）の形成が抑えられているのが分かる。これは、加えたリチウムイオンによって、Ag^+イオンのホッピング拡散サイトが占有され、ホッピング拡散による“早い拡散”が抑制された結果によるものであると考えられる。他にも、Ag^+とはサイズの異なる金属イオンを使って実験を行った結果、金属イオンのサイズが小さくなるにつれて、有効なホール濃度（ホッピングサイトして機能するホールの濃度）が増大し、ホッピング拡散過程が促進されることが分かってきた。

２．イオン液体を用いた材料形成プロセスの開発とその触媒や電池への応用

細孔径 1.8 nm 程度のポーラスシリカに、Au^{3+}イオンを溶かしたイオン液体を充填し、外部から電子線またはX線を照射することによって、Au 微粒子形成を行い、その形成プロセスを調べた。さらに、これに外部より CO ガスを流すことによって、Au 微粒子上に CO 分子が吸着する様子を In-situ 型赤外分光装置によって、調べた。その結果、ナノ細孔中でのイオン液体が固体様になっているにも関わらず、CO ガスが容易に拡散していく様子が確認された。こうしたプロセスには、イオン液体特有の拡散過程が絡んでいるものと考えられる。

３．電気化学デバイス電極としての特性向上

LiCoO2 電極型のリチウムイオン電池セル（電解液：イオン液体）を作成し、充放電下における、電極界面変化の様子を、電気化学 XPS 装置（図１）を用いて、その場観察した。図３に、その時の O-1s スペクトルを示す。チャージ中において、”SEI”と示された、特徴的なピークが現れている。これは、リチウムイオン電池がスムーズに動作するための SEI 層（一種の不活性層で、イオンは通すが、電極を劣化から守るための重要な界面形成層である）からくるものである。SEI 層は、リチウムに限らず、次世代の２

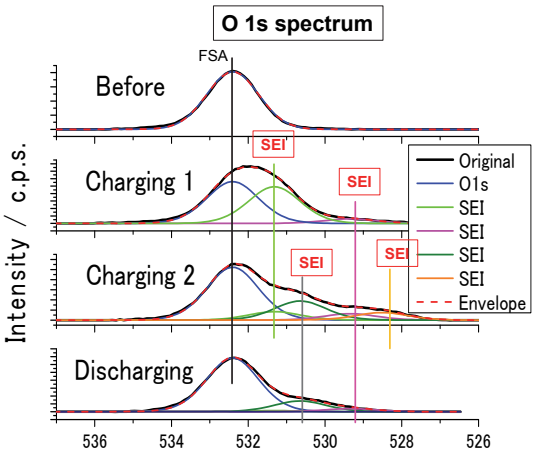

図３：充電前（Before）と充電中における Li イオン電池電極表面の様子を XPS で捉えたもの。

次電池設計の鍵を握ると言われているが、その実体が明らかではなく、多くの研究者が解析を試みてきた。しかし、電位印可中のみ現れることから、その場観察の必要があり、実体の解明が待たれていた。今回の実験で、SEI 層の形成を光電子分光法を用いて世界で初めてその場観察に成功したことになり、今後、大きな発展が見込まれる。

キーワード：イオン液体、電池、ナノ構造、光電子分光、電極、拡散

研究経費（H26 年度）の内訳

備品費	消耗品費	旅費	謝金	その他	合計
158,000 円	842,000 円	0 円	0 円	0 円	1,000,000 円

共同研究者等

(1)共同研究者（氏名・所属）

津田哲哉　大阪大学大学院工学研究科・准教授

深見一弘　京都大学大学院工学研究科・准教授

(2)研究協力者（氏名・所属・学年（学生の場合））

楠本 将平　大阪大学大学院基礎工学研究科・Ｍ１

発表論文等（平成 27 年 3 月 31 日現在）

〔雑誌論文〕

1) Hiro Minamimoto, Haruyasu Irie, Taro Uematsu, Tetsuya Tsuda, Akihito Imanishi, Shu Seki, Susumu Kuwabata, "Polymerization of Room-Temperature Ionic Liquid Monomers by Electron Beam Irradiation with the Aim of Fabricating Three-Dimensional Micropolymer/Nanopolymer Structures", Langmuir, in press, dx.doi.org/10.1021/la503252p

2) Hiro Minamimoto, Haruyasu Irie, Taro Uematsu, Tetsuya Tsuda, Akihito Imanishi, Shu Seki, Susumu Kuwabata, "Fine Patterning of Silver Metal by Electron Beam Irradiation onto Room-Temperature Ionic Liquid", Chem. Lett., in press, dx.doi.org/10.1246/cl.141037

〔著書〕

今西哲士“イオン液体特有の局所構造とその反応場を利用した量子線還元 Au 微粒子形成”、C & I Commun. Vol.40(2015), in press.

〔学会発表〕

楠本将平，廣垣匡紀，津田哲哉，桑畑進，福井賢一，今西哲士“カソード電位印加下におけるイオン液体拡散層内での Ag^{+}イオンの拡散機構と Li^{+}イオン添加効果”，電気化学会第８２回大会，2015 年 3 月 16 日（横浜国大）

〔その他〕

なし

外部資金獲得状況・申請状況（本研究課題に関連して、科研費、JST 等の競争的資金、受託研究、奨学寄付金を受給された場合、また、申請された場合はその状況を記入ください）

申請済み：科研費（挑戦的萌芽研究）イオン液体中の特異的ナノ反応場の解明とそれを利用した新たな反応プロセスの開拓

科研費（基盤（Ａ））電気化学界面を形成するイオン液体中での金属イオンの特異な拡散機構の分子科学的描像

獲得済み：科研費（挑戦的萌芽研究）電気化学光電子分光によるイオン液体/電極界面近傍の反応拡散層の In-situ 解析(H25～H26)

参考となるＨＰ等

なし