

平成 27 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 27 年 4 月～平成 28 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（当初の研究目的と得られた結果を記載してください。図表を含め 3 ページ程度）：

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における金属イオンの拡散挙動の制御とその応用

去年度は、イオン液体中に電気化学的に不活性な金属イオン (Li^+) イオンを添加することで、ホッピングサイトであるホール密度を制御し、溶質である Ag^+ イオンの拡散挙動をコントロールすることに成功した。今年度は、これをさらに拡充し、 Li^+ 添加濃度変化に対する拡散速度制御性の検証を行い、不活性イオンの添加効果が、反応溶質である金属イオンの制御に非常に有効であることを示した。一方、これらの速度制御を利用して、電析物の形状制御を試みた。図 1 (A) に、 Ag^+ を溶かしたイオン液体 (BMI-TFSA) 中での電析物、図 1 (B) にこれに少量の Li^+ イオンを添加し、拡散速度を少しだけ殺した（ホッピング拡散を抑制した）状況で作製した電析物の SEM 像を示す。 Li^+ 添加によって、拡散速度が抑えられ、速度論支配による

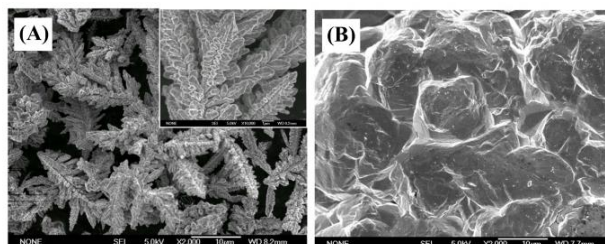


図 1 : (A) Ag^+ を溶かしたイオン液体 (BMI-TFSA) 中での電析物の SEM 写真 (B) 同じ系に、少量の Li^+ イオンを加えた場合。ダイナミクスの変化が、電析成長様式に大きな影響を与える。

による dendritic 成長 (図 1 (A)) が、熱力学支配による平滑面成長 (図 1 (B)) に変わったことを示している。図 1 (A) のような dendritic 電析物は、Li, Mn, Mg, Ca 電池などの 2 次電池で問

題となっており、(これが電極に出来る、ショートの原因となり、電池の寿命を大きく縮める) 今回の結果は、こうした問題点を克服する突破口を切り開いたものと見なすことが出来る。

一方で、反応物である金属イオンの種類を変えて、その挙動を In-situ XPS を用いて詳しく調べた。図2に、溶質が Ag^+ の場合と Cu^{2+} の場合の電極付近における濃度分布を示す。共に、我々が「欠乏領域」と名付けた、金属イオン濃度が極端に少ない領域が電極から広がっているのが分かる(この領域においては、まさにホッピングによる高速拡散が起きている)。 Ag^+ に比べて、 Cu^{2+} の方が明らかに欠乏領域が広い。これは、 Cu^{2+} の方が、ホッピングによる高速拡散が促進されていることを意味している。これまでの通説では、まわりのイオン液体分子とのクーロン相互作用の大きい Cu^{2+} の方が、拡散速度が遅いと予想されることになるが、この結果は全く逆の傾向を示している。現在、この原因を計算機シミュレーションや他の電気化学測定を用いて解析中であるが、非常にインパクトの大きな結果であり、現在提唱しているホッピング拡散モデルとあわせて興味深い発展が見込まれる。

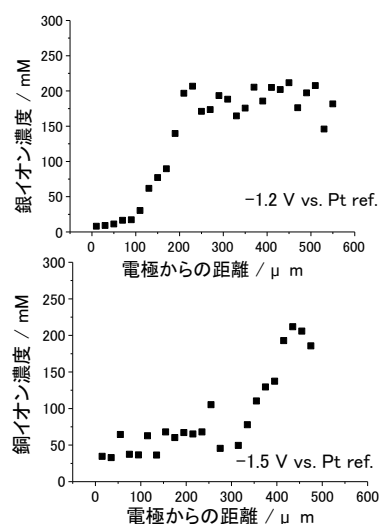


図2：上) イオン液体(BMI-TFSA)中に Ag^+ イオンを溶かし電位印加下における、 Ag^+ イオンの濃度空間分布。横軸は、電極表面を0として、そこからの距離を表す。下) 同じイオン液体に Cu^{2+} イオンを加えたものの結果。

2. ナノ空間中におけるイオン液体の状態解析とダイナミクスとの相関

昨年度の研究において、ナノサイズのポーラスシリカにイオン液体を充填させると、CO ガス等が効率よく高速拡散する様子が明らかになった。今年度は、これを受けて、ナノ空間に閉じ込められたイオン液体の特異性について集中的に調べ、バルク中のそれとどのような違いがあるのか、また、それによってどのような性質を引き出せるのかについて検証を行った。その結果、ナノ空間においては、イオン液体のカチオンとアニオンが円筒状に配向した特殊な構造をとっていることが明らかになった(図3)。こうした構造が内部における高速拡散機構に強く関係していると考えられる。さらに、溶質金属イオンの濃度が、バルクのそれに比べて数十倍と非常に高く濃縮されていることが分かった。この濃縮度は、イオン液体種や金属イオン種によっても異なることも分かった。こうした性質は、電気化学デバイスはもちろんのこと、触媒や電析業界などへのインパクトも非常に強いことが予想され、現在、これらのメカニズムと制御の可能性についてシミュレーションも交えて研究を進めているところである。

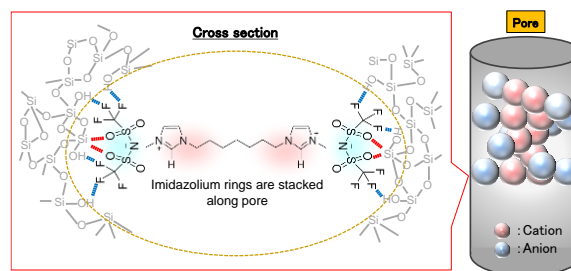


図3：直径 1.8nm のポーラスシリカ内におけるイオン液体の配向の様子。中心側にアニオン、外側にカチオンが並び、それぞれがきれいに配向している。こうした構造が拡散チャンネルとなり、特異的な拡散様式を発現しているものと思われる。

3. ナノ構造化電極界面におけるイオン液体の挙動解析

ナノ構造をもつ電極のモデルとして、数十 nm～数百 nm 直径の半球状のくぼみが規則的に並んだ Au 電極を用い（ナノビーズを鋳型として作製）、ナノ構造化によって、電極近傍のイオン液体がどのように変化するかを電気化学インピーダンス法や non-contactAFM を用いて調べた。その結果、フラットな基板界面に比べ、数十 nm 程度の曲率半径を持つくぼみの内部では、イオン液体の局所粘度（密度）が増加し、また、カチオン層とアニオン層からなる配向した溶媒層の厚みが増加することによって、キャパシタンスが大幅に増加することが分かった。イオン液体層のこうした変化は、電極付近における溶質拡散挙動にも大きな影響を与え、ナノ構造を制御することによって、2. で述べたナノ細孔内の溶質高速拡散のメカニズムを誘起出来る可能性を示すものである。ナノ構造化界面を用いた新しい反応ダイナミクス制御法が期待され、今後さらに研究を進めて行く予定である。

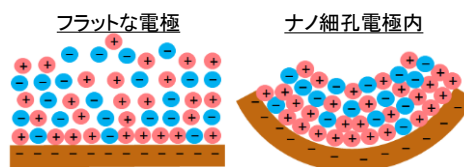
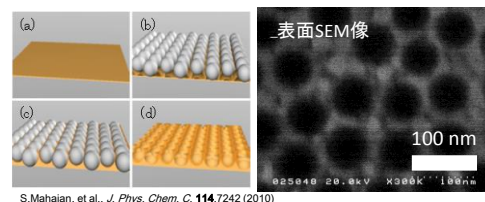


図4：(上段) ナノビーズを規則配列させ、そこに Au を電析させることにより、規則的なナノ構造化電極を作製する。(下段) フラットな基板に比べ、ナノ構造化によりイオン液体の密度や配列が大きく変化することが分かった。

4. イオン液体/電極界面におけるダイナミクスの解析

界面におけるイオン液体分子のダイナミクスの詳細を MD 計算を用いて調べた。基板には、グラファイトなどの基本的な不活性基板に加え、FET デバイスなどへの応用をにらみ、ルブレンなど有機半導体基板についての検討を行った。その結果、電位応答に対して、カチオンとアニオンの相対位置が変化している様子が観察された。今後、1～3の結果とあわせて検討することにより、より詳細なダイナミクスの解明を行っていく予定である。

キーワード：イオン液体、溶媒和層、ナノ構造、光電子分光、電極、拡散、電池

研究経費（H27 年度）の内訳

備品費	消耗品費	旅費	謝金	その他	合計
168,000 円	420,107 円	34,890 円	0 円	777,003 円	14,00,000 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））

平成 27 年度 未来研究ラボシステム 研究成果報告書

楠本 将平 大阪大学大学院基礎工学研究科・M2

発表論文等 (平成 28 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*, 31(2015)4281-4289.
- 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.*, 44(2015)312-314.
- 3) Yasuyuki Yokota, Hisaya Hara, Yusuke Morino, Ken-ichi Bando, Akihito Imanishi, Takafumi Uemura, Jun Takeya, Ken-ichi Fukui, "Molecularly Clean Ionic Liquid/Rubrene Single-Crystal Interfaces Revealed by Frequency Modulation Atomic Force Microscopy", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17(2015)6794-6800.
- 4) Tetsuya Tsuda, Yuichi Ikeda, Akihito Imanishi, Shohei Kusumoto, Susumu Kuwabata, Gery R. Stafford, Charles L. Hussey, "Electrodeposition of Al-W-Mn Ternary Alloys from the Lewis Acidic Aluminum Chloride-1-Ethyl-3-methylimidazolium Chloride Ionic Liquid", *J. Electrochem. Soc.* 162(2015)D1-D7.
- 5) Yasuyuki Yokota, Yoshitada Mino, Yuta Kanai, Toru Utsunomiya, Akihito Imanishi, Ken-ichi Fukui, "Electronic-State Changes of Ferrocene-Terminated Self-Assembled Monolayers Induced by Molecularly Thin Ionic Liquid Layers: A Combined Atomic Force Microscopy, X-ray Photoelectron Spectroscopy, and Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy Study", *J. Phys. Chem. C*, 119 (2015)18467-18480.
- 6) Yasuyuki Yokota, Hisaya Hara, Yusuke Morino, Ken-ichi Bando, Sakurako Ono, Akihito Imanishi, Yugo Okada, Hiroyuki Matsui, Takafumi Uemura, Jun Takeya and Ken-ichi Fukui, "Gradual improvements of charge carrier mobility at ionic liquid/rubrene single crystal interfaces", *Appl. Phys. Lett.*, 08(2016)083113.

[著書]

なし

[学会発表]

1. 古典分子動力学法によるイオン液体／基板界面における分子の秩序化と運動性の評価, 宮本 洋雄, 横田 泰之, 今西 哲士, 稲垣 耕司, 森川 良忠, 福井 賢一, 第 18 回理論化学討論会, 大阪, 2015 年 5 月
2. A Novel diffusion mechanism of metal ions at Ionic Liquid / Electrode Interface Studied by In-situ Electrochemical XPS, Akihito Imanishi, 227th ECS (The Electrochemical Society) Meeting & Electrochemistry Energy Summit, Chicago, May, 2015 【招待講演】
3. In-situ 型電気化学光電子分光装置を用いた電極界面における分子挙動観察, 今西 哲士, 界面分析研究会, 島津製作所 (秦野), 2015 年 6 月 【招待講演】
4. 古典分子動力学計算によるイオン液体/有機半導体単結晶界面の構造とダイナミクス, 横田 泰之, 宮本 洋雄, 今西 哲士, 竹谷 純一, 稲垣 耕司, 森川 良忠, 福井 賢一, 2015 年電気化学秋季大会, 埼玉, 2015 年 9 月

5. 古典分子動力学計算によるイオン液体/有機半導体界面の構造解析, 横田 泰之, 宮本 洋雄, 今西 哲士, 竹谷 純一, 稲垣 耕司, 森川 良忠, 福井 賢一, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 愛知, 2015 年 9 月
6. 古典分子動力学法を用いた電極電位に依存した界面イオン液体の局所的構造と運動性の評価, 宮本 洋雄, 横田 泰之, 今西 哲士, 稲垣 耕司, 森川 良忠, 福井 賢一, 第 9 回分子科学討論会, 東京, 2015 年 9 月
7. イオン液体 / ルブレン単結晶界面の周波数変調 AFM による高分解能観察と電気二重層 FET 特性, 横田 泰之, 原 援又, 森野 裕介, 坂東 賢一, 大野 桜子, 今西 哲士, 岡田 悠悟, 松井 弘之, 植村 隆文, 竹谷 純一, 福井 賢一, 第 35 回表面科学学術講演会, 茨城, 2015 年 12 月
8. 電極界面に固定された酸化還元活性種の電子状態と電気化学特性との相関, 横田 泰之, 味野 純也, 金井 佑太, 宇都宮 徹, 今西 哲士, 福井 賢一, 第 35 回表面科学学術講演会, 茨城, 2015 年 12 月
9. In-situ 型電気化学光電子分光法を用いたイオン液体/電極界面における溶質金属イオンの拡散メカニズムの解明, 楠本将平, 廣垣匡紀, 津田哲哉, 桑畑進, 福井賢一, 今西哲士, 第 6 回イオン液体討論会, 京都, 2015 年 10 月
10. イオン液体/有機半導体界面におけるイオン液体のダイナミクス～古典分子動力学法による検討～, 宮本洋雄, 横田泰之, 今西哲士, 稲垣耕司, 森川良忠, 福井賢一, 第 35 回表面科学学術講演会, つくば, 2015 年 12 月
11. In situ 電気化学光電子分光法を用いたイオン液体/電極界面近傍での溶質金属イオン拡散メカニズムの解明, 楠本将平, 廣垣匡紀, 津田哲也, 桑畑進, 福井賢一, 今西哲士, 第 3 回関西電気化学研究会, 京都, 2015 年 12 月
12. 電気化学インピーダンス法を用いたナノ構造化 Au 電極表面におけるイオン液体の状態解析, 宮口奈穂, 高木康司, 福井賢一, 今西哲士, 第 3 回関西電気化学研究会, 京都, 2015 年 12 月
13. MD 計算による グラファイト電極と界面を形成するイオン液体の構造化・ダイナミクスと電気二重層形成の解析, 宮本 洋雄, 横田 泰之, 今西 哲士, 稲垣 耕司, 森川 良忠, 福井 賢一, 第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 東京, 2016 年 3 月
14. Structuring, Dynamics, Electric Double Layer Formation of Interfacial Ionic Liquid Faced to Various Electrode Surfaces Analyzed by Molecular Dynamics Calculation, H. Miyamoto, Y. Yokota, A. Imanishi, K. Inagaki, Y. Morikawa, K. Fukui, 日本化学会第 96 春季年会, 京都, 2016 年 3 月
15. Au 電極表面ナノスケール構造が界面イオン液体の電気二重層形成に及ぼす効果, 宮口奈穂, 高木康司, 福井賢一, 今西哲士, 電気化学会第 83 回大会, 2016 年 3 月

[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、奨学寄付金等を受給された場合、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/電極界面におけるホッピングによる新規拡散モデルの研究
科研費（基盤（B））酸化チタン電極表面の原子～ナノレベル構造精密制御による光ホール反応過程の追跡

科研費（新学術領域研究）イオン液体中のナノ構造化電極界面における溶質高速拡散機構の解明

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～H27)

参考となるHP等

なし