

研究種目： 新領域開拓 研究期間：平成 28 年 4 月～平成 29 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

我々の提唱している拡散モデルにおいては、ホッピングサイトであるホール濃度を制御することによって、拡散速度をコントロール出来る。昨年まで、ホールを埋めるために Li^+ などのサイズの小さな不活性金属イオンを添加し、その濃度を調整することによって、 Ag^+ イオンの速度制御を試みた。今年、さらに踏み込み、ホッピングサイト間におけるポテンシャルとその制御法を探るための研究に着手した。図 1 に、 Ag^+ イオンを溶かした BMI-TFSA

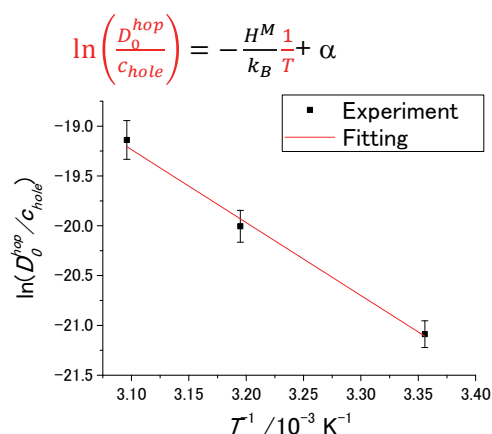


図 1：100 mM Ag^+ /BMI-TFSA 溶液中の Ag^+ イオンのホッピング拡散係数/ホール濃度を溶液温度の逆数に対してプロットしたもの。この傾きから、ホッピングエンタルピーを算出できる。

溶液のホッピング拡散係数/ホール濃度を温度の逆数に対してプロットしたものを示す。これまでの議論から、ホッピング拡散係数は図 1 上部の式のような関係で表されることが分かっ

ている。よって、この傾きからホッピングエンタルピー、すなわちホッピングサイト間のポテンシ

ャル障壁を見積もることが出来る。この系においては、0.65 eV という値が見積もられたが、通常のイオン性固体内のポテンシャルよりも一桁近く（例えば NaCl では、1.97 eV）小さいことが分かった。このことが、ホッピング拡散が非常に高速であることと強く関連していると思われる。さらに詳しい解析の結果、イオン液体の構成イオン間距離が、このホッピングエンタルピーと強く相関があることが分かり、新たな拡散速度制御パラメータを得ることが出来た。

また、昨年引き続き、Li⁺イオン添加によってホール濃度調整を行い、Au や他の金属種においても、その効果を調べた。その結果、他金属種においても同様の効果が見られたが、その影響は、金属種に依存することも明らかになった。

2. ナノ構造化電極界面におけるイオン液体の挙動解析

昨年引き続き、数十から数百 nm の直径を持つくぼみを周期的に並べた Au 電極を用いて、電位掃引時において、イオン液体の溶媒和層の構造がどのように変化するかを調べた。その結果、BMI-TFSA イオン液体の場合、160 nm 直径近傍のくぼみを持つ電極においてのみ、非常に大きなキャパシタンスを示すことが分かった（図2）。交流インピーダンス測定法を用いて、さらに詳しい挙動を調べた結果、負から正に電位を掃引する途中に電極界面においてカチオン層(BMI⁺層)とアニオン層(TFSA⁻層)の交代が起きるが、カチオンとアニオンのモビリティの違いから、特定の電圧で溶媒和層（電気二重層）が大きく圧縮された状態が形成されることが分かった。また、興味深いことにこの現象は、特定のくぼみ直径を持つ電極でのみ起きるが、ここで使用している

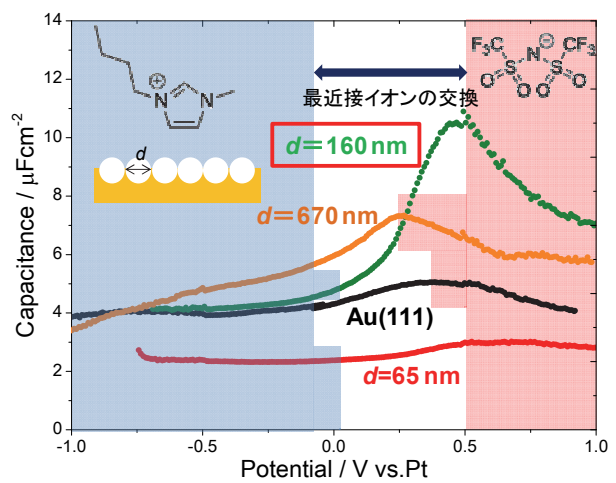
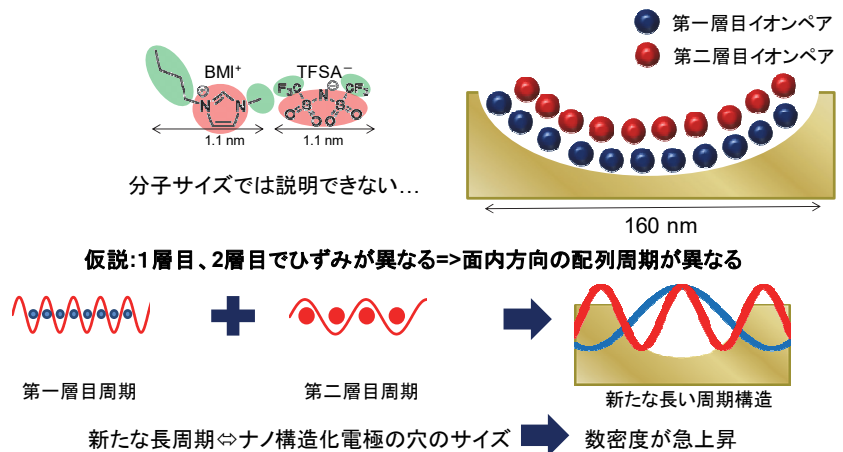


図2：BMI-TFSA 中におけるナノ構造化 Au 電極界面でのキャパシタンスの印加電圧依存性。0.0V 以下の青い領域ではカチオン層(BMI⁺)が最も電極に近く、ピンクの領域ではアニオン層(TFSA⁻)が最も近い。層の交代が起きる白い領域付近でキャパシタンスが大きく上昇するが、くぼみ径 160nm のものが、飛び抜けて大きく、これよりも径が大きくても小さくてもキャパシタンス値は小さくなる。

図3：くぼみの持つ曲率により、第一層目とだいたい2、3層目のイオンペアの面内方向への配列周期が異なる。このため、モアレパターンのように新たな長周期パターンが生まれ、これがくぼみ径と対応したときに、堅固で特異的な配向をもった溶媒和層が出来る。この特異的な配向や層の厚みが、誘電率の増大や電気二重層の層間距離の減少をもたらす、キャパシタンスを大きくするものと考えられる。



くぼみ直径とは、100 nm オーダーであり、1~2 nm のイオン液体のサイズとは全くオーダーが異なる。詳しく調べたところ、くぼみ内における曲率により、基板最近接の第一層目内におけるイオンペアの周期と第二、第三層目におけるイオンペアの周期がわずかに異なり、これがモアレのような干渉構造を形成することによって、100 nm オーダーという特定のサイズのくぼみに対して特異的な配向構造をとり、これが大きなキャパシタンスを生んでいることが分かった(図3)。

この現象を積極的に制御、利用できれば、巨大キャパシタンスの創成や、電極近傍における高速拡散(拡散挙動は、イオン液体の配向構造に大きく依存する)を引き出すことが出来ると期待され、研究を進めている。

3. 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

昨年度までの研究において、金属イオンを含むイオン液体溶液をナノ細孔電極などのナノ空間内に閉じ込めると、きれいな配向構造をとり、またイオン液体を含めたイオン比がバルク溶液中のそれとは大きく異なることを明らかにした

(図4)。特に、金属イオンの濃縮が見られたのは興味深い。本年度は、それをさらに詳しく調べるために、異なる金属イオンを含んだ

イオン液体を用いてナノ空間内における構造、イオン比、熱的性質などを調べた。その結果、 Au^{3+} イオンや Ag^+ イオンでは、バルクの数十倍の濃度に濃縮されているのに対し、 Mg^{2+} イオン等では、逆にバルクの約半分程度濃度になっていることが分かった。さらに、ナノ空間におけるガラス転位温度から溶液の局所粘度を調べたところ、 Au^{3+} を含む溶液が最も高く、堅固な配向構造をとっていることが分かった。これまでの研究で、 Au^{3+} を含むイオン液体溶液内では、CO ガスなどの触媒基質の拡散が異常に速いことが見つかったが、こうした、堅固な配向局所構造が、大きく寄与していることが分かってきた。

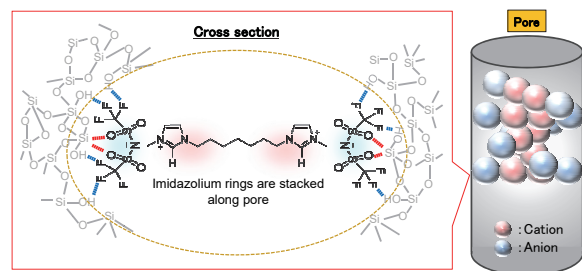


図4：直径1.8nmのポーラスシリカ内におけるイオン液体の配向の様子。中心側にアニオン、外側にカチオンが並び、それぞれがきれいに配向している。

4. イオン液体/電極界面におけるダイナミクスの解析

昨年に引き続き、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。特に、2. で報告した、電位掃引時における、カチオンとアニオンの挙動の違い(モビリティの違い)に焦点をおいて詳しく調べたところ、負から正への電位掃引時に、カチオンと基板表面との相互作用が、アニオンのそれと比較して強いために、モビリティが遅くなり、これをきっかけとして大きなキャパシタンスを誘発する堅固な構造が形成されていることが分かった。こうした知見をもとに、電位掃引から誘発される動的ダイナミクスを利用することで、電極界面におけるイオン液体の溶媒和構造を制御し、キャパシタンスなどの電極物性や溶質である金属イオンのダイナミクスの制御につなげていく予定である。

キーワード：イオン液体、溶媒和層、キャパシタンス、ナノ構造、光電子分光、電極、拡散

研究経費（H28年度）の内訳

備品費	消耗品費	旅費	謝金	その他	合計
346,728円	353,228円	510,600円	0円	389,444円	1,600,000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））

宮口 奈穂 大阪大学大学院基礎工学研究科・M2

発表論文等（平成29年3月31日現在）

[雑誌論文]

1) 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.*, 108(2016)083113.

2) Y. Yokota, S. Akiyama, Y. Kaneda, A. Imanishi, K. Inagaki, Y. Morikawa, and K. Fukui

"Density Functional Theory Investigations of Ferrocene-Terminated Self-Assembled Monolayers: Electronic State Changes Induced by Electric Dipole Field of Coadsorbed Species", *J. Phys. Chem. C*, 120(2016)8684-8692.

3) R. Ide, Y. Fujimori, Y. Tsuji, T. Higashino, H. Imahori, H. Ishikawa, A. Imanishi, K. Fukui, M. Nakamura, and N. Hoshi,

"Structural Effects on the Incident Photon-to-Current Conversion Efficiency of Zn Porphyrin Dyes on the Low-Index Planes of TiO₂", *ACS Omega*, 2 (2017)128-135.

[著書]

なし

[学会発表]

1. 規則的にナノ構造化された Au 電極との界面におけるイオン液体の分子挙動, 宮口 奈穂, 高木 康司, 福井 賢一, 今西 哲士, 第5回 JACI/GSC シンポジウム, 神戸, 2016年6月3日
2. Combined AFM and MD Simulation Studies of Electric Double Layer OFET Based on Ionic Liquid / Rubrene Single Crystal Interface, Yasuyuki Yokota, Hisaya Hara, Yusuke Morino, Ken-ichi Bando, Sakurako Ono, Hiroo Miyamoto, Akihito Imanishi, Kouji Inagaki, Yoshitada Morikawa, Yugo Okada, Hiroyuki Matsui, Takafumi Uemura, Jun Takeya, and Ken-ichi Fukui, KJF-ICOMEF 2016, Fukuoka, September 5, 2016

3. ナノ細孔内イオン液体を反応場とした X 線還元による金属ナノ粒子形成, 小田 奈緒子, 紀本 千智, 有村 孝, 津田 哲哉, 桑畑 進, 福井 賢一, 今西 哲士, 第10回分子科学討論会 2016, 神戸, 2016年9月13日
4. 電気二重層トランジスタの微視的理解に向けた周波数変調 AFM 及び古典 MD 計算によるイオン液体/有機半導体界面の構造評価, 横田 泰之, 原 援又, 森野 裕介, 坂東 賢一, 大野 桜子, 宮本 洋雄, 今西 哲士, 稲垣 耕司, 森川 良忠, 岡田 悠悟, 松井 弘之, 植村 隆文, 竹谷 純一, 福井 賢一, 第77回応用物理学会秋季学術講演会, 新潟, 2016年9月13日
5. グラファイト電極との界面でイオン液体が形成する電気二重層の構造およびダイナミクスの MD 計算による解析, 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118回触媒討論会, 岩手, 2016年9月21日
6. 単結晶 TiO₂ 電極表面のナノ周期構造化が水の光酸化反応に与える影響, 石川英樹, 門野 慎, 福井賢一, 今西哲士, 第118回触媒討論会, 岩手, 2016年9月21日
7. Behavior of Ionic Liquid and Solute Molecules at Electrode/Ionic Liquid Interface, Akihito Imanishi, Prime2016, Honolulu, Hawaii, October 4, 2016 (招待講演)
8. 規則的ナノ構造をもつ Au 電極と界面を造るイオン液体の電気化学挙動解析, 宮口奈穂, 高木康司, 福井賢一, 今西哲士, 第7回イオン液体討論会, 金沢, 2016年10月24日
9. 電極/溶液界面における分子挙動とオペランド観察, 今西哲士, 表面分析研究懇談会, 京都, 2016年11月11日 (招待講演)
10. Local Structure Analysis of Ionic Liquid / Organic Semiconductor interfaces by Electrochemical FM-AFM, Kota Sakamoto, Akihito Imanishi, Ichiro Tanabe, Jun Takeya, Ken-ichi Fukui, 4th Kansai Nanoscience and Nanotechnology and 12th Handai Nanoscience and nanotechnology International Symposium, Osaka, December12, 2016
11. Metal Nanoparticle Formation in Mesopore Material filled with Ionic Liquid by X-ray Induced Reduction, Naoko Oda, Chisato Kimoto, Takashi Arimura, Tetsuya Tsuda, Susumu Kuwabata, Ken-ichi Fukui, Akihito Imanishi, 4th Kansai Nanoscience and Nanotechnology and 12th Handai Nanoscience and nanotechnology International Symposium, Osaka, December12, 2016
12. Fabrication of Ionic Liquid Ultrathin Film by Sequential Deposition Method and Analyses of the Interfacial Structure, Akihiro Takahashi, Fumiya Chujo, Ichiro Tanabe, Akihito Imanishi and Ken-ichi Fukui, 4th Kansai Nanoscience and Nanotechnology and 12th Handai Nanoscience and nanotechnology International Symposium, Osaka, December12, 2016
13. Fabrication of Ionic Liquid Ultrathin Films and Their Interfacial Structure Analyses, Akihiro Takahashi, Fumiya Chujo, Ichiro Tanabe, Akihito Imanishi and Ken-ichi Fukui, Symposium on Surface Science & Nanotechnology -25th Anniversary of SSSJ Kansai- (SSSN-Kansai), Kyoto, January 24, 2017
14. Electrochemical FM-AFM Analysis of Local Structural Change of Ionic Liquid / Organic Semiconductor Interfaces, Sakamoto Kota, Imanishi Akihito, Tanabe Ichiro, Takeya Jun, Fukui Ken-ichi, Symposium on Surface Science & Nanotechnology -25th Anniversary of SSSJ Kansai- (SSSN-Kansai), Kyoto, January 24, 2017

15. イオン液体種に強く依存した界面構造形成と電気二重層FETのキャリア移動度の相関, 大野 桜子, 名藤 広晃, 阪本 康太, 今西 哲士, 田邊 一郎, 竹谷 純一, 福井 賢一, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 横浜, 2017 年 3 月 14 日
16. ナノ細孔内のイオン液体を反応場とした X 線還元金属微粒子形成の金属イオン種依存性, 小田 奈緒子, 紀本 千智, 有村 孝, 津田 哲哉, 桑畑 進, 福井 賢一, 今西 哲士, 日本化学会第 97 春季年会, 横浜, 2017 年 3 月 18 日
17. Au 電極表面上の規則的ナノ構造が界面イオン液体の分子挙動に与える影響, 宮口 奈穂, 高木 康司, 福井 賢一, 今西 哲士, 電気化学会第 84 回大会, 首都大学東京, 2017 年 3 月 25 日

[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) イオン液体とナノ構造を利用した金属イオンの異常高速拡散誘起

獲得済み:

科研費 (基盤研究 (B)) イオン液体/電極界面におけるホッピングによる溶質イオン新規拡散モデルの研究(H29~H31)

参考となるHP等

なし