

平成 30 年 5 月 30 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05402

研究課題名(和文)量子ビームを利用したイオン液体が作る電気二重層の振る舞いの解明

研究課題名(英文) Study of the electrical double layer structure formed in ionic liquids using quantum beam scattering techniques

研究代表者

田村 和久 (Tamura, Kazuhisa)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 物質科学研究センター・研究副主幹

研究者番号：10360405

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：電気化学反応の反応場は電解液/電極界面であり、電極表面および電気二重層の構造は反応速度に大きく影響を与える。このことは、電解液の種類にはよらず、イオン液体を電解液とする場合も同様である。しかしながら、イオン液体/電極界面の構造やその振る舞いは未だ理解が進んでない。そこで本研究では、電気化学測定、量子ビーム(X線、中性子線)を利用したその場構造解析法を用いて、イオン液体/電極界面の構造解析を行った。その結果、イオン液体は電極表面に吸着し層構造を形成していること、相転移過程では、イオン液体分子の配向が変化することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Ionic liquids (ILs) have conductivity without adding any electrolyte salts, a quite low vapor pressure, and wide electrochemical windows. These properties allow ILs to be used as smart electrolytes. However, the IL/electrode interface, where electrochemical reactions exactly occur, has not been still fully understood. To fully understand and control the electrochemical reactions, the behavior of the reaction field, i.e., the electrolyte/electrode interface, must be well understood. In this study, structures of electrode surface and EDL were studied using in situ quantum beam scattering techniques, i.e., surface x-ray scattering (SXS) and Neutron reflectivity (NR) measurements. NR measurements reveal that adsorbed IL molecules form layered structure. Further, in the phase transition state, orientation of IL molecules drastically changes depending on electrode potential.

研究分野：電気化学

キーワード：イオン液体 量子ビーム 散乱 電気化学 電気二重層

1. 研究開始当初の背景

”常温で液体の塩”であるイオン液体は、電気化学的に分解されにくく、かつ不揮発性であるので、電池などの電気化学デバイスへの応用が期待されている。一方で、電気化学反応の反応場であるイオン液体/電極界面の振る舞いについては不明な点が多く、特に電気二重層の振る舞いを明らかにすることが、デバイスの高性能化を進める上でも急務となっている。これまで、放射光を用いた電極/溶液界面の構造解析を行い、イオン液体中での Au(111)電極表面構造の振る舞いを、X線構造解析法で調べた結果、イオン液体中での Au(111)表面は、水溶液中とは異なる構造を取ることがわかった。表面構造の振る舞いの相違は、電極/溶液界面を構成する電気二重層の構造が水とイオン液体とで全く異なることを反映していると考えられる。これを明らかにするためには、非破壊的かつ理想的な電気化学条件下で構造解析を行う必要がある。そこで本研究では、量子ビーム(X線および中性子線)を利用して直接的にその場測定手法を行い、イオン液体中の電気二重層の構造解析を行うこととした。

2. 研究の目的

電気化学反応が起きていない電極/電解液界面はコンデンサーと等価であり、電極表面の電荷を相殺するように溶液中のイオンが電極表面に移動する。このようにして形成された溶液側のイオン層が電気二重層である。界面が持つ静電容量は、電極電位や溶液の組成および電気二重層の構造に依存する。水溶液中で静電容量は、ゼロ電荷点(電極表面および溶液側の電荷密度が共にゼロである電極電位, PZC)で極小をとり、ゼロ電荷点より正側ではアニオンが、負側ではカチオンが電極表面に吸着している。一方で、イオン液体中では、ゼロ電荷点に近づくにつれ増加することが分かっている。この現象は、最も特徴的な振る舞いであるが、電気二重層の構造との関係は分かっていない。そこで、この特徴的な振る舞いが、イオン液体が作る電気二重層のどのような振る舞いに起因しているのかを詳細に調べるのが本研究の目的である。

3. 研究の方法

(1) Si(100)電極の調製

鏡面研磨した Si(100)単結晶ウエハを電極とした。アセトンおよびエタノールで超音波洗浄機を用いて洗浄した後、超純水で洗浄した。導通は電極の裏側に InGa を半田ゴテで塗布したのち導線を貼り付けて取った。

(2) イオン液体の調製

電気化学インピーダンススペクトルスコピー測定法、X線反射率測定法では、関東化学社製 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)アミド ([BMIM]TFSA)を用い、実験前に、24時間真空

中で脱水した。

中性子反射率測定法では、重水素化した [BMIM]TFSA(*d*-[BMIM]TFSA)を用いた。*d*-[BMIM]TFSA は、Australian Nuclear Science and Technology Organization (ANSTO)にて合成し、実験前に精製・脱水を行った。

(3) 電気化学インピーダンススペクトルスコピー(EIS)測定

作用極には Si(100)ウエハ単結晶電極、参照極・対極には、白金線を用いた。白金線は実験前にパーナーでアニールして用いた。電気化学セルはアルゴン雰囲気グローブボックス中で組み立てた。測定は大気中で行い、測定中は超高純度窒素ガスをセルに導入し続け、セル内の雰囲気が保たれるようにした。測定は IviumStat を用い、電極電位を変えながら、インピーダンス測定を行った。電極に加える AC 信号の振幅は 20mV とした。周波数掃引は、 $10^5 \sim 10^{-1}$ Hz の間で行った。

(4) X線反射率測定

X線反射率(XR)測定は大型放射光施設 SPring-8 BL14B1 にて行った。電気化学セルは EIS 測定と同じ方法で組み立てた。X線のエネルギーは 20 keV とした。測定は、回折計に電気化学セルを取り付けて行った。反射 X線の強度は NaI シンチレーションカウンタを用いて測定した。

(5) 中性子反射率測定

中性子反射率(NR)測定は、大強度陽子加速器施設 物質・生命化学実験施設 J-PARC MLF BL17 に設置されている偏極中性子反射率計写楽を用いて行った。電気化学セルは中性子反射率実験用にデザインした専用のものを用いた。他の実験同様、セルの組立はグローブボックス内で行った。測定に用いた中性子はパルス中性子であり、反射中性子線の強度は Time-Of-Flight(TOF)法で測定した。

4. 研究成果

(1) EIS 測定による電極/[BMIM]TFSA 界面構造の評価

EIS 測定では、電極/電解液界面を、電気素子(抵抗、コンデンサー等)の等価回路として評価・解析できる。電気二重層領域(電気化学反応が起きていない電位領域)における EIS 測定結果は主として電気二重層の構造を反映する。そこで、電気二重層領域における EIS 測定を行った。ボード線図の電極電位依存性を解析したところ、電極電位を正方向に掃引した場合、 $E < -0.5$ V(相 1), $-0.5 < E < 0.5$ V(相 2), $E > 0.5$ V(相 3)の3つの領域で異なるプロファイルを示すことがわかった。一方で、負方向に掃引した場合、 $E > 0.3$ V(相 2), $E < 0.3$ V(相 3)の2つであった。尚、相 2 は、相 1 と相 3 の間の相転移過程である(図 1)。また、電極は半

導体電極であることから、フラットバンド電位(E_{fb})を求めた。その結果 E_{fb} は-0.78Vであった。この結果は、相1と相3においては、安定な構造の電気二重層が形成されていること、相1から相3への変化は、フラットバンド電位より正側で始まることを示している。

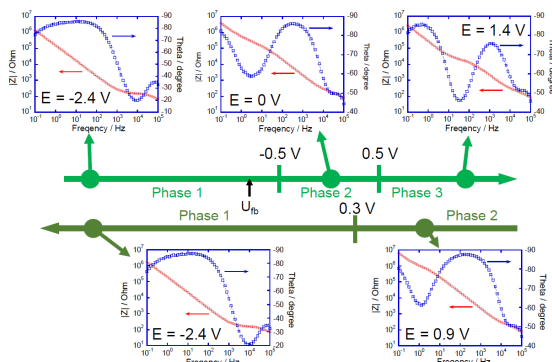


図1 Si(100)/[BMIM]TFSA 中で測定したボード線図の電極電位依存性

(2)XR 測定による電極/[BMIM]TFSA 界面構造の評価

XR 測定はX線を用いた薄膜の構造解析手法であり、X線はイオン液体を透過することができることから、電気化学条件下でその場測定が可能である。そこで、本研究では、電気二重層の構造変化の様子をXR測定により、追跡した。図2に検出器角 2θ を 0.1° から 1.5° まで掃引しながら測定したX線反射率プロファイルを示す。

イオン液体中で得られたX線反射率プロファイルには振動成分が見られないが、これはイオン液体分子が軽元素で構成されており、かつX線のエネルギーが高いため、原子散乱因子が小さく、さらに互いの値の差が小さいためである。ここで、電極電位依存性を調べるために、 $2\theta = 1.0^\circ$ に固定して、電極電位を走査しながら、X線反射率強度の変化を追跡した。

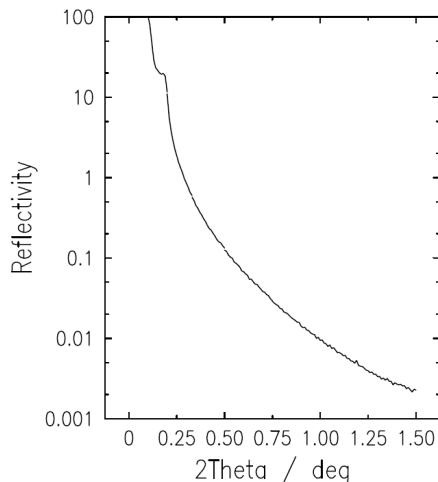


図2 Si(100)/[BMIM]TFSA 界面のX線反射率プロファイル

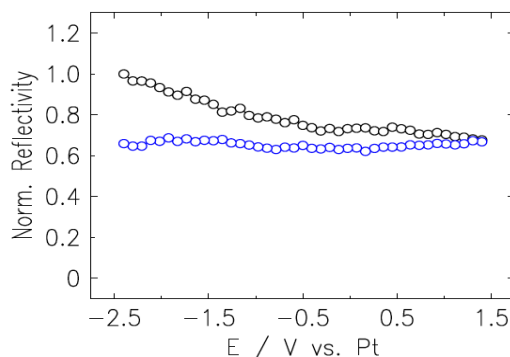


図3 $2\theta = 1^\circ$ でのX線反射率強度の電極電位依存性

得られた典型的な結果を図3に示す。正方向に掃引すると、X線反射率強度は減少するが、折り返して負方向に掃引しても、一定の値をとり、元の値に戻らないことがわかった。本実験では、X線はイオン液体側から入射配置で行っている。従って、X線反射率強度は、電気二重層にだけではなく、沖合に至るまでの溶液の構造情報を含んでいると考えられる。このことから、イオン液体/電極界面では、長距離的に渡って構造変化が起きており、かつEIS測定と同様に、構造変化は電極電位の掃引方向に大きく依存していることがわかった。EIS測定では電極電位が元に戻るとボード線図は元のプロファイルに戻った一方で、XR測定では、反射率強度は元に戻らないことから、電極近傍においては可逆に構造変化しているのに対して、電極表面から離れたところでは、不可逆的に構造変化していることがわかった。

(3) NR 測定による電極/[BMIM]TFSA 界面構造の評価

EIS, XR 測定の結果をより詳細に理解するために、NR測定を行った。NR測定で用いるイオン液体はカチオン分子が重水素化されており、アニオン分子とカチオン分子の散乱長密度(散乱因子)が異なることから、XR測定よりも電気二重層の構造変化に対して敏感であり、詳しい構造の解析が可能である。

図4に、 $q = 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ において測定された中性子反射率強度の電極電位依存性を示す。

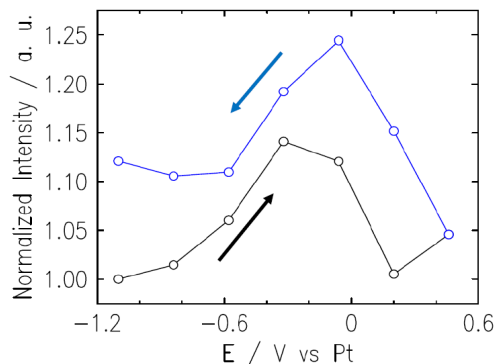


図4 $q = 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ における中性子反射率強度の電極電位依存性

NR 測定は $-1.1 < E < 0.5$ V の間で 0.26 V おきに行った。測定結果は、正側に電位走査において、電気二重層の構造は、電極電位が相 1 の電位にあるときは、電位の変化と共にゆっくりと変化するが、電位が相 2 に入ると大きく構造変化することを示している。また、負側の電位走査においては、同様に大きな構造変化あるのに加えて、ヒステリシスがあること、および、構造変化が不可逆であることがわかった。

得られた中性子反射率プロファイルモデルフィッティングすることで、より詳細な構造を得た。解析結果をまとめたものを図 5 に示す。解析の結果、相 1 では、イオン液体分子が層構造を形成し、電位の変化に伴い、2 層目であるアニオン層の乱れが大きくなり、相 2 に入ると、表面に吸着しているアニオン層の分子の配列に乱れがみられた。一方で、負方向に掃引すると、アニオン層の分子はすぐに層構造に戻ることがわかった。

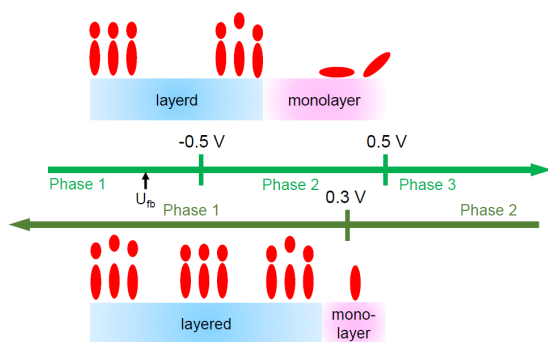


図 5 中性子反射率プロファイルの解析結果

5 . 主な発表論文等

[学会発表](計 5 件)

K. Tamura and K. Akutsu, Study on the Structure of the Electrical Double Layer Formed in Ionic Liquids Using Neutron Reflectivity, 232rd Electrochemical Society Meeting, 2018.

田村和久, 阿久津和宏, 量子ビームを利用したイオン液体/電極界面の構造解析, 第 8 回イオン液体討論会, 2017 年

K. Tamura and K. Akutsu, Study on the structure of ionic liquid/electrode interfaces using quantum beam scattering techniques, Faraday Discussion -Ionic Liquids: From Fundamental Properties to Practical Applications-, 2017.

田村和久, 西畑保雄, 表面 X 線散乱法を用いたハロゲン化物イオンを含むイオン液体中での Au(111) 電極表面のその場構造解析 -カチオン種依存性-, 電気化学会第 83 回大会, 2016 年 3 月

K. Tamura, Y. Nishihata, Study on the Behavior of Halide Ions Contained in Ionic Liquids on Au(111) Electrode Surface, 229th Electrochemical Society Meeting, 2016.

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

田村 和久 (Tamura Kazuhisa)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 物質科学研究センター・研究副主幹

研究者番号 : 1 0 3 6 0 4 0 5