

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月31日現在

機関番号：17401

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2009～2011

課題番号：21681012

研究課題名（和文）イオン液体電気化学界面を反応場としたナノ構造形成の探索

研究課題名（英文）Formation of Nanostructures at Ionic Liquid Electrochemical Interfaces

研究代表者

吉本 惣一郎（YOSHIMOTO SOICHIRO）

熊本大学・大学院先端機構・特任助教

研究者番号：30323067

研究成果の概要（和文）：単結晶電気化学をベースとしたイオン液体の電気化学挙動を理解するために、イオンの特異吸着挙動、機能性有機分子の分子膜作製と電子移動反応に関する基礎知見を得た。徹底した脱水・脱酸素環境の整備により、イオン液体の電位窓、特に電気二重層領域が約2V近く得られること、Au単結晶の原子配列の違いに大きく依存することを明らかにした。また、電気化学走査型トンネル顕微鏡を用い、有機単分子膜のナノレベル解明を進めた。

研究成果の概要（英文）：In the present study, we focused on electrochemistry of ionic liquids to understand adsorption of anions and cations on Au electrode surface at nano-scale level. The influence of the alkyl chain length of the bis(trifluoromethylsulfonyl)imide-based ionic liquids alkyl-methylimidazolium, cation on the potential window was investigated with low-index Au single crystal electrodes by cyclic voltammetry. The potential window of the electrical double-layer region was found to depend on the crystallographic orientation of Au, which indicated a difference in the strength of cation adsorption on the Au substrate. EC-STM revealed that molecular adlayers of phthalocyanine and polycyclic aromatic hydrocarbons on Au(111) with clear molecular resolutions.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	15,300,000	4,590,000	19,890,000
2010年度	3,400,000	1,020,000	4,420,000
2011年度	1,700,000	510,000	2,210,000
年度			
年度			
総計	20,400,000	6,120,000	26,520,000

研究分野：新複合領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ構造科学

キーワード：表面・界面ナノ構造・電気化学・走査型プローブ顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

(1) 表面科学的背景

走査型プローブ顕微鏡、とりわけ走査型トンネル顕微鏡（STM）を用いた研究は、1982年に開発されて以来、主に超高真空中で真空蒸着あるいは分子ビームエピタキシーといった手法によるナノ構造体や分子膜形

成、またその形成メカニズムの解明について研究が進められている。特に Ertl 博士による「固体表面の化学反応過程」の研究は、2007年のノーベル化学賞を受賞した固気界面が評価された研究として記憶に新しい。最近の真空中でのSTM観測は、装置自体の完成度と測定者の技術レベルの高さにより、特

有の官能基を持つ化合物の非共有結合の分子間相互作用（例えば水素結合や双極子モーメント，ドナーアクセプター相互作用，金属配位結合など）を利用したナノ構造体の形成の研究が多く報告されるに至っている。特に分子アSEMBリー制御・2次元組織化膜でのホスト・ゲストケミストリーという観点から，フェニルオクタンなどの溶媒中において水素結合や金属配位結合を利用した超分子膜の形成に関する研究が多く，これらの研究は分子間の水素結合や双極子モーメントなどの弱い相互作用を利用した，いわゆる超分子化学の2次元表面への展開である (De Feyter & De Schryver, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, 32, 139; Yoshimoto & Itaya, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2007**, 11, 313.)。この種の研究は理想的な真空中で行われることが多い (Barth *et al.*, *Nature* **2005**, 437, 671) が，元々の概念は化学であり最近はより現実的な系である固液界面研究の展開が著しい。代表者らはこれまでに水溶液中におけるポルフィリン・フラーレン超分子ヘテロ界面の形成にアプローチし，その配向制御の重要性を見いだした。さらにポルフィリンとフタロシアニンの規則配列した混合膜（ナノチェス盤）を作製し，フラーレン分子が規則的に配列することを示した。

(2) 電気化学的背景

一方，溶液中でのSTM研究は，主に電気化学界面の原子レベルで理解するために，1980年代初頭から世界的に進められてきた金属単結晶電気化学とともに1980年代後半から日本，ドイツを中心にアメリカやヨーロッパの研究者の間で競合しながら研究が進展してきた。特に水溶液中におけるメッキなど電析過程や半導体のエッチングメカニズム，アニオンの特異吸着，自己組織化単分子膜，有機分子薄膜等の原子分子レベル構造評価と合わせて，電極表面（固液界面）科学を担ってきた(例えばK. Itaya, *Prog. Surf. Sci.* **1998**, 58, 121.)。単結晶電気化学としての基礎が確立された現在は，燃料電池研究の基盤研究として，例えば白金やパラジウムといった高指数面を用い，テラスとステップの原子レベルでの精密制御により一酸化炭素等の被毒メカニズムの詳細が赤外分光，表面X線散乱，電気化学STM等を用いて原子・分子レベルの調査が進められている。一方，イオン液体の電気化学はイオン液体の合成が進み，2000年初頭から研究対象分野が拡大し，その種類や純度など飛躍的に増加，向上してきた。

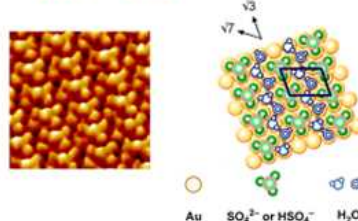
2. 研究の目的

単結晶電気化学の原点に戻れば，まず解明すべき点はアニオンあるいはカチオンの特

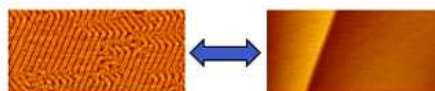
異吸着現象の有無である。水溶液中ではハロゲンやシアン、硫酸イオンといった無機アニオンが電極表面に吸着することが知られており，同様な吸着挙動が電位によって規定されると考えられる。さらにアニオンだけではなく，水素発生の起こらない電位窓の広いイオン液体の特性を利用すればカチオン吸着現象も捕らえられる可能性も考えられる。また電位とともに単結晶電極表面原子構造の変化（相転移）も生じるのかどうか，興味を持たれる。とりわけ金電極では表面構造の再配列現象が報告されているが，白金やその他の金属での再配列現象は水溶液中では確認されて居らず，イオン液体の広い電位窓が引き出す諸現象に注目される（図1）。

1. アニオンの特異吸着現象の確認

テンプレート構造として利用の可能性



2. 電位による再配列構造の相転移現象



3. 特徴的な酸化還元反応が期待される化合物の電気化学測定とその構造変化

フラーレンアニオンラジカル種の同定の可能性

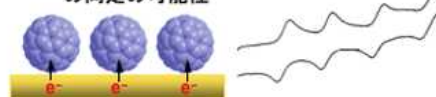


図1. 解明すべき測定系.

イオン液体電気化学界面を反応場とする精密構造制御ナノ材料の創製の足掛りを得るために原子レベルで電極表面が規定された単結晶電極を用い，種々のイオン液体の電位窓や電気二重層領域など電気化学的挙動の解析を行う事で，電位に依存したカチオンやアニオンの特異吸着現象の理解を深めることを第一の目標にした。また種々のイオン液体の組み合わせを探索しながら，有機化合物の吸着，重合，錯体化反応などへ展開するべく，イオン液体の特性を生かした新しいナノ材料創製の反応場としての電気化学界面を切り開くことを目指した。

3. 研究の方法

金単結晶電極を研究室にて高純度金線から作製し，原子配列の異なる3つの結晶面，Au(111), Au(100), Au(110)電極を準備した。

イオン液体中での理想的な測定を可能にするため、真空対応のバキューム型グローブボックスおよびガス循環精製装置を導入、電気化学測定を可能とする端子の増設、改良を施すことで種々の電気化学測定、およびその制御を実行した。一方、イオン液体中での電気化学走査型トンネル顕微鏡 (EC-STM) 測定を可能とするため、電気化学測定と同じく雰囲気制御されたグローブボックス中への導入を進めた。

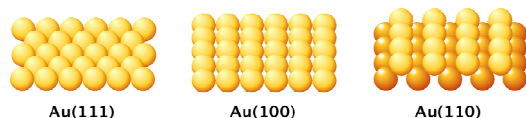


図2. 3つの原子配列を有する金単結晶面。

4. 研究成果

(1) 電気化学測定環境の準備

イオン液体の特徴である広い電位窓は、水などの溶媒が存在しない状況で達成される。イオン液体の種類、組み合わせにも寄るが、一般にイオン液体は残存水分量に電位窓が影響される場合が多く、究極的な脱水環境の整備が重要であった。初年度の平成21年度には、アクリル板タイプの簡易型のグローブボックスを設計・試作したが、不活性ガスとして用いたアルゴンガスの純度、またその脱水・脱酸素の問題は深刻であり、電気化学測定に顕著に反映された。それを踏まえ、翌22年度には真空対応型のステンレス製グローブボックスを導入し、さらにガス循環精製装置を接続することでこれらの問題を解決した。これにより、酸素濃度、水分濃度共に10 ppm 未満の測定環境を確立し、極限まで水分濃度を低減したことにより各イオン液体のボルタモグラムが劇的に変化することが明らかとなった。このように、徹底した設備の導入と計測のための改良の結果、極めて質の高いイオン液体の計測環境の整備が出来た。

(2) イオン液体電気化学の原子配列依存性

(1) で整えられた測定環境下、原子配列の異なる3つの結晶面 Au(111), Au(100), Au(110) を用いて、種々の長さを持つアルキルイミダゾリウムカチオンを含むイオン液体の電気化学測定に取り組んだ。理想的な脱水環境 (10 ppm 未満) では、種々のアニオンとの組み合わせを試した結果、トリフルオロメチルスルホニルイミドアニオンとの組み合わせにおいて、4 V を超える電位窓を示した (図3)。また電流値が極小になる電気二重層領域の電位窓が結晶面に依存しており、Au(111) > Au(100) > Au(110) の順でその電位窓が広がった。このような結晶の原子配列の相違がイオン液体の電気化学挙動に明瞭に示された例はこれまで報告されておら

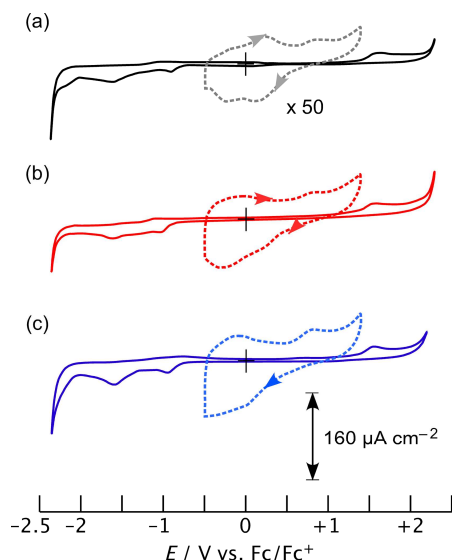


図3. プチルメチルイミダゾリウムカチオンとトリフルオロメチルスルホニルイミドイオン液体中で得られた3つの金単結晶電極のボルタモグラム。

(a) Au(111), (b) Au(100), (c) Au(110) 電極。

ず、結晶面、アルキル鎖長の系統的な実験によって世界で初めて見いだされた結果となった。さらに電気二重層領域は、カチオンのアルキル鎖長が短いほど広がった。これらの結果を表1にまとめた。これらの成果は、5の①に示されるように、すでに学術雑誌に掲載された。

表1. 各結晶面上での電気二重層領域の電位窓。

	Au(111)	Au(100)	Au(110)
EMIm	2.2 V	2.0 V	1.6 V
BMIm	2.2 V	2.0 V	1.6 V
HMIm	2.2 V	1.9 V	1.6 V
MOIm	2.2 V	1.6 V	1.3 V
DMIm	1.9 V	1.4 V	1.2 V

(3) フラーレン薄膜電極のイオン液体中での挙動 単結晶電極上へ吸着したフラーレン薄膜の電気化学反応を種々のカチオン種のイオン液体中にて電位窓、電子移動速度の観点から調査を進めた。その結果、サイクリックボルタモグラム、および微分パルスボルタモグラム中でフラーレン薄膜の4~6電子反応が観測された。室温でフラーレンの6電子移動反応が観測されたばかりではなく、その電子移動速度はイオン液体のカチオンの種類により異なることが明らかとなった。これらの結果は、電位窓よりもイオン液体のカチオンに起因した粘度あるいは導電性に

強く依存することを強く示唆している。一方、イオン液体の電気化学 STM 測定を達成するため、専用グローブボックスの試作、端子接続部位の増設等の準備を進めたが、東日本大震災の影響で増設予定の部品調達が大幅に遅れ、実際の測定には至らなかった。しかし、本課題で導入した装置のパフォーマンスを示す実験として、水溶液中でのフラーレンとフタロシアニンのハイブリッド分子の単分子膜の観察を進め、その分子レベル解像、孤立化1分子の可視化に成功した。さらに芳香族炭化水素単分子膜を利用した白金ナノクラスターの作製にも取り組み、芳香族炭化水素の分子量、あるいは化学構造によって白金錯体の電析量、クラスターサイズ、分散性の制御の可能性を見いだした(図4)。

このように、イオン液体の電気化学的な挙動の解析をはじめ、走査型トンネル顕微鏡による分子膜のナノスケール解像に成功した。今後、より多機能を有する化合物の表面集積、薄膜化することにより、イオン液体の持つ電気化学的な優位性がナノ材料創製へと繋がると期待される。

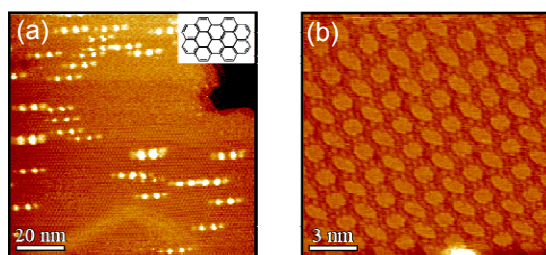


図4. (a) 多環系芳香族炭化水素単分子膜上で得られた白金クラスターのSTM像. (b) テラス上には、白金錯体が電析と共に遊離した Br⁻ イオンが表面に共吸着している様子が観察された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計4件)

① 吉本 惣一郎, 田口 諒, 辻 竜一, 上田 博幸, 西山 勝彦, Dependence on the crystallographic orientation of Au for the potential window of the electrical double-layer region in imidazolium-based ionic liquids, *Electrochemistry Communications*, 査読有, 20 巻, 2012, pp. 26-28.

② 吉本 惣一郎, 増田 聡, 福田 貴光, 小林 長夫, Molecular Assembly of Fullerene-Conjugated Phthalocyanine Derivative on Au(111) at single molecular level, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 査読有, 108 巻, 2012, pp. 178-181.

③ 吉本 惣一郎, 金 潤根, 佐藤 一宏, 犬飼潤治, 板谷 謹悟, Potential-induced

phase transition of low-index Au single crystal surfaces in propylene carbonate solution, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 査読有, 14 巻, 2012, pp. 2286-2291.

④ S. Yoshimoto, Y. Ono, K. Nishiyama, I. Taniguchi, Direct Formation of a 2D Redox active Adlayer Based on a Bisterpyridine derivative and Co²⁺ on Au(111) electrode, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 査読有, 12 巻, 2010, pp. 14441-14444. 熊本大学学術リポジトリ: <http://hdl.handle.net/2298/22761>

[学会発表] (計6件)

① 緒方 裕斗, 西山 勝彦, 吉本 惣一郎, 多環系芳香族炭化水素単分子膜を利用した白金ナノクラスターの作製, 電気化学会第79回大会, 2012年3月29日, アクティビティ浜松(静岡)

② 吉本 惣一郎, ナノレベルでの構造創製と評価, 第2回 PHENICS 国際シンポジウム(招待講演), 2012年3月5日, 熊本大学(熊本)

③ 緒方 裕斗, 吉本 惣一郎, 西山 勝彦, 多環系芳香族炭化水素単分子膜上へのフラーレンの選択的吸着条件の探索, 第53回日本顕微鏡学会九州支部・学術講演会, 2011年12月3日, 熊本大学(熊本)

④ 上田 博幸, 西山 勝彦, 吉本 惣一郎, TFSI アニオン系イオン液体中での金単結晶電極の電気化学挙動, 2011年電気化学秋季大会, 2011年9月9日, 朱鷺メッセ(新潟)

⑤ 吉本 惣一郎, 田口 諒, 西山 勝彦, アルキルイミダゾリウム型イオン液体の単結晶電気化学, 第48回化学関連支部合同九州大会, 2011年7月9日, 北九州国際会議場(福岡)

⑥ 辻 竜一・吉本 惣一郎・西山 勝彦, 金単結晶電極上での種々のイオン液体の電気化学挙動, 2010年日本化学会西日本大会, 2010年11月6日, 熊本大学(新潟)

[図書] (計1件)

① 吉本 惣一郎 (松尾 豊監修), シーエムシー出版, 第9章「表面における金属錯体の分子集合とその展開」, 金属と分子集合-最新技術と応用-, 2010年, pp. 131-142.

[その他]

ホームページ等

<http://sendou.kuma-u.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉本 惣一郎 (YOSHIMOTO SOICHIRO)
熊本大学・大学院先端機構・特任助教
研究者番号: 30323067