

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 5 月 17 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04734

研究課題名(和文) 周波数変調型原子間力顕微鏡を用いたアルミニウムイオン還元時の界面構造解析

研究課題名(英文) Analysis of interface structure during aluminum ion reduction using atomic force microscopy

研究代表者

上田 幹人 (Ueda, Mikito)

北海道大学・工学研究院・教授

研究者番号：00292053

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：1ethyl-3methylimidazolium chloride-AlCl₃イオン液体においてアルミニウム電析のメカニズムはAl錯イオンがカソードで電子を受け取ることによってアルミニウムに還元される。このAl錯イオンの電極近傍における分布を原子間力顕微鏡(AFM)のフォースカーブ測定から解析した。電位を印加したフォースカーブ測定では、バルクから電極界面に向かう際にイオン層と考えられる段差が測定された。なお開回路電位より低い電位になるのに従い、そのイオン層の厚さの減少が認められた。この結果から、Al錯イオンの還元の際に各イオンで構成されるイオン層が圧縮されて、界面との距離が近くなると考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまでAl錯イオンが還元されるメカニズムについては不明な部分が多いと考えられてきた。AFMのフォースカーブを測定してイオンの配列を測定する研究報告があったが、Al錯イオンを対象とするものは本研究が初めてであり、学術的に大きな意味がある研究であると考えられる。本研究における知見は、Al錯イオンに限るものではなく、アニオンから還元されるイオン種に関する有益な情報になるものである。

研究成果の概要(英文)：In 1ethyl-3methylimidazolium chloride (EmImCl)-AlCl₃ ionic liquid, the mechanism of aluminum deposition is reduced to aluminum when the Al complex ion receives an electron at the cathode. The distribution of Al complex ions in the neighborhood of the electrode was analyzed by force curve measurements using an atomic force microscope (AFM). In the force curve measurement with potential applied, several steps were measured from the bulk to the electrode interface, which were considered to be ionic layers. The thickness of the ionic layer decreased as the potential became lower than the open circuit potential. This result suggests that the ionic layer composed of each ion is compressed during the reduction of Al complex ions, and the distance between the ionic layer and the interface becomes closer.

研究分野：電気化学

キーワード：イオン液体 アルミニウム錯イオン AFM測定

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

水溶液においては、電極間に電場を印加することで電極と溶液との界面で電気二重層が形成されることがよく知られているが、水の存在しないイオン液体では、電気二重層は存在しないとされていた。しかし、最近になり、プローブ顕微鏡や分光測定を用いて電場下で界面におけるイオンの偏りが生じるとの報告があった。しかしその構造についてはまだ明らかにされていない。

研究代表者は、これまでにアルミニウムの電析について多くの報告をしており、特に電解液中のアルミニウム錯イオンの電極界面での挙動について深い興味があった。最近、原子間力顕微鏡 (AFM) でのフォースカーブ測定によってイオンの配列を報告する例があり、アルミニウムの電解液においても調べることを考えた。

2. 研究の目的

アルミニウム電解めっきは最近になって注目を浴びているが、その電析機構についてはアルミニウム錯イオンがカソードに拡散して還元されるとの 60 年前から提唱されている機構のみで、電極界面におけるイオンの配置構造については調べられていない。これに対して本研究では、原子間力顕微鏡 (AFM) でのフォースカーブ測定によってイオン配列を解析する。さらに電場の有無によってイオン層が変化するのも調べ、その電極と電解液との界面構造からアルミニウム錯イオンの還元過程を考察する。

3. 研究の方法

本研究で使用するイオン液体は、EMIC と AlCl_3 を mol 比 1 : 2 で混合したものを用いる。この液体の中に含まれるイオンは、 EMI^+ 、 AlCl_4^- 、 Al_2Cl_7^- の 3 種類であるが、 AlCl_4^- は極めて少ない量しか存在しないため、この系では EMI^+ と Al_2Cl_7^- の 2 種類のイオンのみが存在するとして扱う。この中にカソードとなる平面性の高い高配向性熱分解グラファイト (HOPG) 板をイオン液体の中に配置し、その周辺にはアノードになるアルミニウム線を配置する。この HOPG 基板上に AFM の探針 (カンチレバー) を近づけて HOPG とイオン液体界面のイオンの配置構造を調べる。そして電位を印加しない状態から徐々に印加した場合の界面におけるイオンの配置構造を調べていく。

4. 研究成果

この電解セルにおいて、開回路状態における試験極の電位は約 +620 mV であった。ボルタモグラム測定ではアルミニウム電析は -100 mV から開始したため、フォースカーブ測定における印加電位は 0 V 以上の条件とした。開回路状態における押し込み時のフォースカーブでは、数個のステップが見られた。このステップはカンチレバーがイオン層から反発力を受けて発生したものと考えられる。この結果をもとに、カンチレバーの先端の最終的に到達した位置を 0 として変換したものが図 1 である。この結果より、最終到達点よりも約 0.5 nm 離れたところに段差が見られ、1.5 nm および 3 nm の位置でも見られた。それぞれの幅が各イオン層の厚さに対応するものと考えられ、3 つの段差をイオン層厚さに変換すると、界面側から順に 0.3 nm、0.4 nm および 0.5 nm となった。イオン層の配列は、アニオンとカチオンの層が交互に配列するものと考えられているが、バルクに近くなるに伴い、アニオン主体でカ

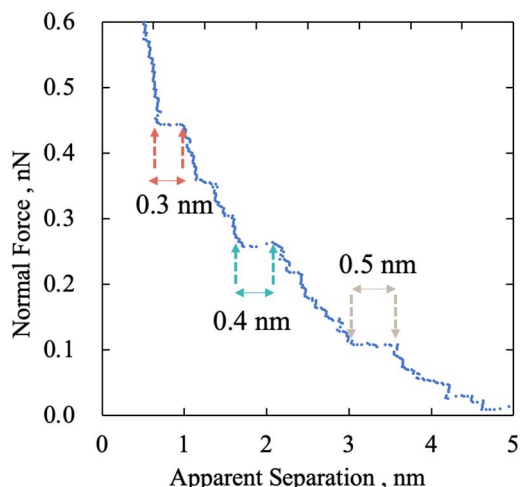


図 1 フォースカーブ測定結果

チオンが僅かに混合する層、またはカチオンを主体としてアニオンが僅かに混合する層の存在が考えられている。本測定で得られたイオン層の値は、イオンが混合した層の厚さと考えられる。

次に電位を印加したフォースカーブ測定実験を行い、最終到達点により近いイオン層の幅の平均を比較すると+200 mV ~ +450 mV の範囲ではそのイオン層の厚さの減少が認められた。この結果を基にアルミニウム錯イオンの還元過程を総合的に考慮すると、Al 錯イオンの還元の際に各イオン種から構成されるイオン層が界面により近くなるものと予想される。電極に一番近い層は EmIm^+ カチオンと考えられ、その間に Al_2Cl_7^- アニオンが存在するような界面が考えられた。電位の印加前では、 EmIm^+ イオン層の次に存在する Al_2Cl_7^- が、電位の印加によってさらに電極に近づき還元されるメカニズムが考えられた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Atsuki TABO, Hisayoshi MATSUSHIMA, Takahiro OHKUBO, Kei NISHIKAWA, and Mikito UEDA	4. 巻 92
2. 論文標題 Arrangement of Al ions between ionic liquid and graphite electrode interface by AFM force curve measurement	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Electrochemistry	6. 最初と最後の頁 43011
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.5796/electrochemistry.23-69151	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Atsuki Tabo, Takahiro Ohkubo, Kei Nishikawa, Hisayoshi Matsushima, and Mikito Ueda
2. 発表標題 AFM observation of ions near the EmImCl-AICl3 ionic liquid-HOPG electrode interface
3. 学会等名 2023 Joint Symposium on Molten Salts（国際学会）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 田保篤輝、大窪 貴洋、西川慶、松島永佳、上田幹人
2. 発表標題 EmImCl-AICl3イオン液体-HOPG電極界面近傍におけるイオンのAFM観察
3. 学会等名 日本金属学会、日本鉄鋼協会両北海道支部合同2023年サマーセッション
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 （ローマ字氏名） （研究者番号）	所属研究機関・部局・職 （機関番号）	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------