

令和 6 年 6 月 17 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04992

研究課題名（和文）イオン液体中の電気化学反応に伴う溶媒再配置プロセスの解明

研究課題名（英文）Elucidation of solvent reorganization process during electrochemical reactions in ionic liquids

研究代表者

本林 健太 (Motobayashi, Kenta)

名古屋工業大学・工学（系）研究科（研究院）・准教授

研究者番号：60609600

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、イオン液体中における電気化学反応における、溶媒再配置過程の寄与の理解を目的とした。金属電析反応について、温度、金属種、イオン液体構成力チオンなど条件を変えながら、反応進行下における電極界面の溶媒再配置過程の直接観測を行った。結果、いずれの条件でも、電極に対する溶媒再配置が始まる電位で、金属イオンに対する溶媒再配置および電気化学反応が始まることがわかった。この原因は、反応に伴う脱溶媒和で生じる過剰な溶媒アニオンが、界面近傍の電荷秩序構造により再配置が制限されることにあると考えられる。イオン液体中においては、マーカス理論で扱う溶媒再配置を、電極に対しても考慮する必要があることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

電子移動反応を取り扱う上で一番の基礎となる理論、マーカス理論について、イオン液体中の電気化学反応を取り扱うにあたっての適用方法を開拓することができた。一般的な電気化学が前提とする希薄電解質溶液とは異なる環境への適用方法を見出したことに大きな学術的意義がある。またこの結果は、イオン液体中の金属電析反応において、エネルギー効率低下の原因となる特有の過電圧の発生原因をも示唆している。様々な化学種のめっきに使えるイオン液体に対して、エネルギー効率向上に向けて有益な基礎情報が得られたことに、社会的意義がある。

研究成果の概要（英文）：The aim of this study was to understand the contribution of solvent rearrangement processes to electrochemical reactions in ionic liquids. Direct observation of the solvent rearrangement processes at the electrode interface during the metal electrodeposition reactions were performed under different conditions of temperature, metal species, and ionic liquid cations. The results showed that under all conditions, the solvent rearrangement on the electrode and metal electrodeposition started at identical potentials. This can be ascribed to the hindrance of the rearrangement of the excess solvent anions which are detached from metal cations due to electrodeposition in the periodic ordered charge arrangement at the interface. It is shown that the solvent rearrangement treated in Marcus theory should include the rearrangement toward the electrode surface.

研究分野：表面界面科学

キーワード：イオン液体 電極界面構造 電気化学 金属電析 マーカス理論 表面増強赤外吸収分光法

## 1. 研究開始当初の背景

リチウムイオン電池や  $\text{CO}_2$  の電解還元分解など、環境問題に資する電気化学反応は、水分解が起こるような大きな電圧を要するものが多い。大電圧に耐えられる有機電解液は、その揮発性・可燃性により安全面に問題がある。代替材料として、イオンのみで構成された室温で液体となる物質、イオン液体が期待されている。構成イオンの化学的安定性による十分な耐電圧特性、イオン同士の強い静電相互作用に由来する不揮発性・難燃性を兼ね備えた次世代材料である。

イオン液体中では、金属電析反応や  $\text{CO}_2$  還元反応など、エネルギー効率が水溶液中などに比べて予想外に高い/低い反応が報告されている。しかし、その原因については解明が進んでいなかった。その理由の一つは、イオン濃度が 100% であるイオン液体には、希薄なイオン濃度を想定して発展してきた従来型の電気化学がそのまま適用できないことにある。申請者らは、この違いが、電気化学反応の基本的な律速過程である「反応物周りの溶媒再配置」の適用の可否にも影響する可能性を見出した。「マーカス理論」によれば、電気化学反応が起こるには、反応種の周囲の溶媒種が、反応後における安定配置をとる必要がある。この溶媒の再配置過程が反応の活性化エネルギーを決める。希薄溶液では溶媒と反応物の関係を考えればよいが、イオン液体中では、溶媒イオンが界面の電荷秩序構造に組み込まれていることを考慮して、再配置を考える必要があることが予想された(図 1a)。

## 2. 研究の目的

前項の背景に基づき、本研究では、溶媒の再配置ダイナミクスを直接分光観測を行うことにより、イオン液体中における電気化学反応のメカニズム解析を行うことを目的とした。これらを通じて、イオン液体中におけるマーカス理論の拡張を試みた。

## 3. 研究の方法

### (1) 表面増強 THz 吸収分光法の開発

溶媒とダイナミクスの観測にあたり、溶媒和のような弱い相互作用の強さを直接反映する、THz 帯の分子振動を固液界面において選択的に観測できる手法が有効である。これを実現するため、表面増強 THz 吸収分光法の開発を試みた。申請者が得意とする表面増強赤外吸収分光法を THz 帯に応用するものである。波数帯によらず表面増強効果を発揮する、金属周期ナノ構造を利用することにより、この手法の実現を試みた(図 2b)。

### (2) イオン液体中における電気化学反応のメカニズム解析

電気化学反応と溶媒とダイナミクスの関係性について、様々な条件において検証することで、マーカス理論のイオン液体中の反応に対する適用方法の検討を試みた。

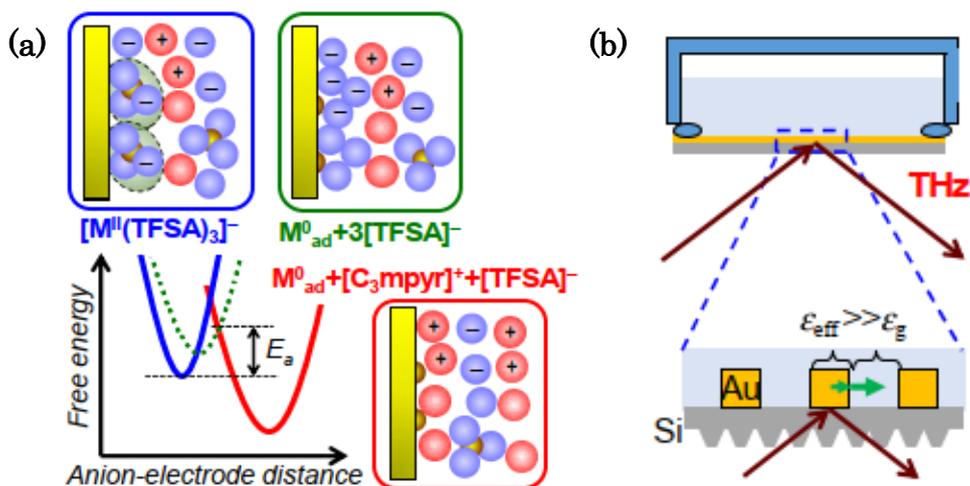


図 1. (a) イオン液体中における金属析出反応に伴う界面構造変化とエネルギーダイアグラムの模式図。マーカス理論によれば、反応の活性化障壁は「溶媒の再配置」により決まるが、界面に対する溶媒再配置も考慮の必要がある。(b) 表面増強 THz 吸収分光法の原理。金属の周期ナノ構造により、幅広い周波数帯で吸収増強効果を実現する。

#### 4. 研究成果

##### (1) 表面増強 THz 吸収分光法の開発

赤外線吸収に対する表面増強効果を持ち、かつ構造全体が電氣的に接続されて電極として利用可能な、「周期ナノ構造電極」について、電子線リソグラフィー技術を用いて作製することに成功した(図 2a)。実際に 10 倍程度の信号増強を確認でき、電気化学測定にも成功した(図 2b)。従来型のランダム構造に比べて、定量性・再現性の良い表面増強効果を実現できる、重要な成果と言える。波数依存性の小さい吸収増強原理を用いており、当初目的である THz 帯の高感度表面分光観測に使える技術である。実用にあたっては増強度の向上や増強原理の解明などの基礎研究がさらに必要で、研究期間内に新規分光法の確立を行うことはできなかったが、主要要素技術の開発に成功したことで、手法開発の見通しが立ったと言える。

##### (2) イオン液体中における電気化学反応のメカニズム解析

イオン液体中における種々の金属電析の反応メカニズムに対し、溶媒再配置ダイナミクスの寄与の検証を進めた。具体的には、温度、金属種、イオン液体構成イオンを変えた場合の、電極界面における溶媒再配置過程の直接分光観測を行った。Co 電析、Zn 電析、Sn 電析、CO<sub>2</sub>還元反応に関する研究により、電極に対する溶媒再配置が始まる電位で、金属イオンに対する溶媒再配置および電気化学反応が始まることがわかってきた。これは、反応に伴う脱溶媒和により生じる過剰な溶媒アニオンが、界面近傍の電荷秩序構造に再配置が制限され、これが許されるようになるのが、電極に対する溶媒イオンの再配置が始まる電位である、ということによって説明できる。

この反応メカニズムの一般性について検証するため、温度を室温から 100°C まで変化 (Co 電析)、イオン液体カチオンを変化 (Zn 電析、CO<sub>2</sub>還元) させた場合について、反応進行下における電極界面近傍のイオン液体溶媒和構造の直接観測を行った。その結果、いずれの場合にも電極に対する溶媒再配置が始まる電位で、電析反応が開始することがわかった。いずれの実験でも、電極近傍・反応種まわりの溶媒イオンの再配置が、相互に関係しながら反応メカニズムに寄与することを示している。イオン液体中での電気化学反応についてマーカス理論を適用するにあたっては、界面近傍の溶媒和構造である交互イオン積層構造のダイナミクスについても考慮する必要があることを見出した。一般的な電気化学が前提とする希薄電解質溶液とは異なる環境であるイオン液体に対し、電荷移動反応の基礎理論であるマーカス理論の適用方法を見出したことに、大きな学術的意義がある。また、イオン液体中の電気化学反応の過電圧の発生原因についても示され、種々の反応のエネルギー効率向上に向けた有益な基礎情報が得られた。

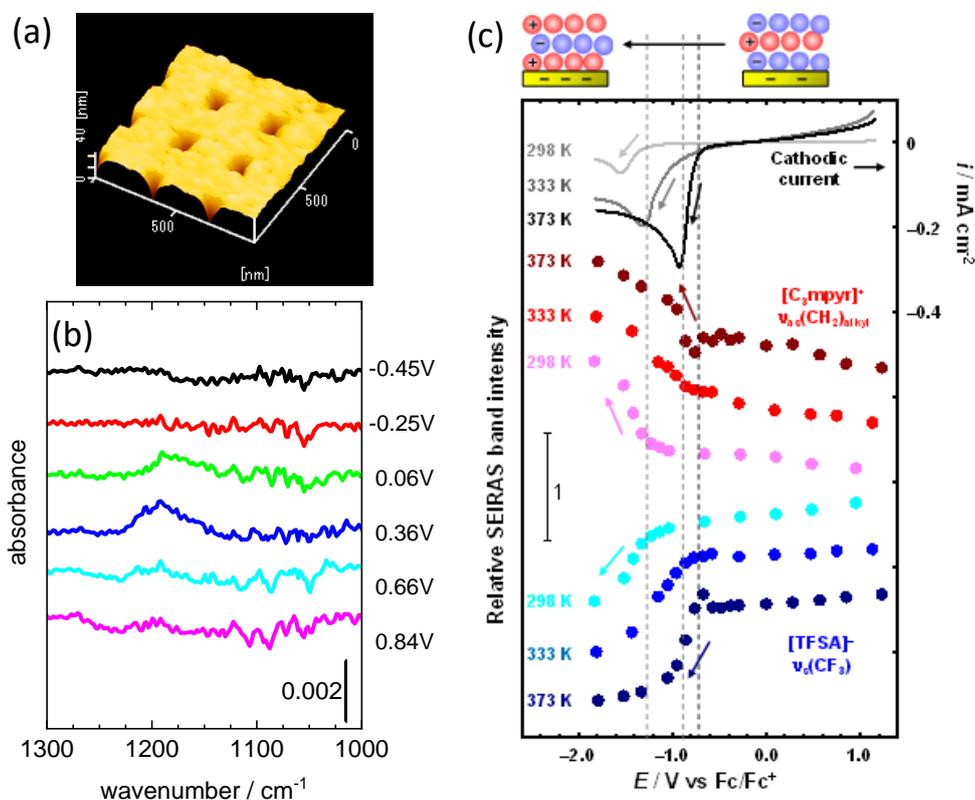


図 2. 電子線リソグラフィーにより Si 基板上に作製した金の周期ナノ構造の AFM 像 (a)、およびこれを用いて硫酸水溶液中で観測した表面増強赤外スペクトル (b)、電極電位に応じた硫酸イオンの吸脱着が観測された。イオン液体中での Co 電析進行下における表面増強赤外吸収信号と電気化学電流の同時観測結果 (c)。温度に応じて、分光観測されたイオン層の交代と電析反応の開始電位が正側にシフトしており、また両者は一致していることがわかる。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 4件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Kenta Motobayashi, Yoshiki Maeno, and Katsuyoshi Ikeda	4. 巻 126
2. 論文標題 In Situ Spectroscopic Characterization of an Intermediate of CO <sub>2</sub> Electroreduction on a Au Electrode in Room-Temperature Ionic Liquids	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. C	6. 最初と最後の頁 11981, 11986
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.2c03012	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kenta Motobayashi, Kosuke Matsumoto, Seiji Tsuzuki, Katsuyoshi Ikeda	4. 巻 -
2. 論文標題 Competing characters of Li <sup>+</sup> -Glyme complex in a solvate ionic liquid: High stability in the bulk and rapid desolvation on an electrode surface	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Electrochemical Science Advance	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/elsa.202100150	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 -
1. 著者名 Motobayashi Kenta, Nakagawa Hayato, Shibamura Yuhei, Ikeda Katsuyoshi	4. 巻 128
2. 論文標題 Origin of Temperature-Dependent Overpotential of Co Electrodeposition in an Ionic Liquid	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 819 ~ 826
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.3c07750	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 -
1. 著者名 本林健太	4. 巻 9
2. 論文標題 表面増強赤外吸収分光法を用いた溶媒和イオン液体/電極界面の直接観測	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 フォトニクスニュース	6. 最初と最後の頁 98 ~ 102
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 本林健太	4. 巻 3
2. 論文標題 次世代電解液の電極界面構造と電気化学反応	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 溶液化学研究会誌	6. 最初と最後の頁 12～19
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 本林健太	4. 巻 66
2. 論文標題 界面構造から考えるイオン液体中の電気化学反応	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 熔融塩および高温化学	6. 最初と最後の頁 12～19
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計24件 (うち招待講演 5件 / うち国際学会 5件)

1. 発表者名 本林 健太、前野 義貴、池田 勝佳
2. 発表標題 イオン液体 / 金電極界面におけるCO <sub>2</sub> 電解還元反応の表面増強赤外分光観測
3. 学会等名 電気化学会第90回大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 本林健太
2. 発表標題 界面構造から考えるイオン液体中の電気化学反応
3. 学会等名 電気化学会熔融塩委員会第210回定例委員会 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 本林健太、長坂昌憲、小林明斗、湊丈俊、池田勝佳
2. 発表標題 リチウム塩濃厚電解液/電極界面のin situ構造観測
3. 学会等名 表面・界面スペクトロスコピー2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中川 隼人, 池田 勝佳, 本林 健太
2. 発表標題 Origin of Temperature-Dependent Onset Potentials of Co Electrodeposition in an Ionic Liquid Proved by Interfacial Vibrational Spectroscopy
3. 学会等名 第12回イオン液体討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小林 明斗, 湊 丈俊, 池田 勝佳, 本林 健太
2. 発表標題 In-situ Evaluation of Mechanical Properties of a Solid Layer Formed at Superconcentrated Electrolyte/Electrode Interface
3. 学会等名 第12回イオン液体討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 本林 健太, 前野 義貴, 池田 勝佳
2. 発表標題 イオン液体中におけるCO <sub>2</sub> 電解還元反応の表面増強赤外観測
3. 学会等名 2022 年電気化学会 東北支部・東海支部合同シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松本 晃輔, 池田 勝佳, 本林 健太
2. 発表標題 溶媒とイオン液体 / 電極界面で起こる脱溶媒和現象のその場観測
3. 学会等名 第 54 回溶融塩化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中川 隼人, 池田 勝佳, 本林 健太
2. 発表標題 電位により誘起されるイオン液体 / 電極二重層界面の構造変化 : 温度による影響
3. 学会等名 2022年電気化学秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 本林健太
2. 発表標題 次世代電解液の電極界面構造と電気化学反応のin situ観測
3. 学会等名 第2回 溶液化学夏季講演会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中川 隼人, 池田 勝佳, 本林 健太
2. 発表標題 Temperature dependence of potential-induced restructuring of an ionic liquid/Au electrode interface
3. 学会等名 第11回イオン液体討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 本林健太
2. 発表標題 次世代電解液 / 電極界面における構造・反応の表面増強赤外観測
3. 学会等名 日本物理学会 2024年春季大会 (招待講演)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 本林健太
2. 発表標題 次世代電解液の電極界面構造と電気化学反応機構
3. 学会等名 電気化学会第91回大会 (招待講演)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Akito Kobayashi, Masanori Nagasaka, Taketoshi Minato, Katsuyoshi Ikeda, and Kenta Motobayashi
2. 発表標題 In-situ Evaluation of Solid Layer Formation at Superconcentrated Electrolyte/Electrode Interface
3. 学会等名 NanospecFY2023 (国際学会)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 武内幹生、池田勝佳、本林健太
2. 発表標題 イオン液体のカチオン種に依存したZn電析過電圧: 表面増強赤外分光による検討
3. 学会等名 第23回 日本表面真空学会中部支部学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Kenta Motobayashi, Masanori Nagasaka, Katsuyoshi Ikeda
2. 発表標題 In-Situ Vibrational Spectroscopic Analysis of Solid Layer Formation at a Superconcentrated Electrolyte/Electrode Interface
3. 学会等名 2023 Materials Research Society Fall Meeting & Exhibit (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Akito Kobayashi, Taketoshi Minato, Katsuyoshi Ikeda, Kenta Motobayashi
2. 発表標題 In-Situ AFM Observation of Solid Layer Formation at a Superconcentrated Electrolyte/Electrode Interface
3. 学会等名 2023 Materials Research Society Fall Meeting & Exhibit (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 本林健太, 中川隼人, 武内幹生, 芝村悠平, 池田勝佳
2. 発表標題 イオン液体中の金属電析における過電圧の起源: 界面構造のin situ 観測に基づく考察
3. 学会等名 第13回イオン液体討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 間瀬智也, 池田勝佳, 本林健太
2. 発表標題 Sn 電析進行下におけるイオン液体/電極界面の in-situ 構造観測
3. 学会等名 第13回イオン液体討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Kenta Motobayashi, Hyato Nakagawa, Yuhei Shibamura, Katsuyoshi Ikeda
2. 発表標題 Overpotential of Co Electrodeposition in an Ionic Liquid Originated from Interfacial Restructuring
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 Akito Kobayashi, Taketoshi Minato, Katsuyoshi Ikeda, Kenta Motobayashi
2. 発表標題 In-situ AFM Observation of the Formation of Solid Layers at the Interface between Superconcentrated Electrolyte and Electrode
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 間瀬智也, 池田勝佳, 本林健太
2. 発表標題 Sn電析進行下におけるイオン液体 / 電極界面構造のその場振動分光観測
3. 学会等名 第54回中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Kenta Motobayashi, Hyato Nakagawa, Yuhei Shibamura, Katsuyoshi Ikeda
2. 発表標題 Overpotential of Co electrodeposition in an ionic liquid: mechanistic study using surface enhanced infrared absorption spectroscopy
3. 学会等名 Annual Meeting of the Japan Society of Vacuum and Surface Science 2023
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 本林健太
2. 発表標題 In situ観測に立脚した次世代電解液の電極界面科学
3. 学会等名 第6回日本表面真空学会若手部会研究会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 小林明斗，湊丈俊，池田勝佳，本林健太
2. 発表標題 濃厚電解液中で形成される電極表面被膜のin situ機械特性評価
3. 学会等名 2023年電気化学秋季大会
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
---------	---------