

平成 30 年 6 月 11 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26248004

研究課題名(和文) イオン液体/分子液体界面の構造とダイナミクス：電位制御液体界面の機能化への学理

研究課題名(英文) Structure and dynamics of ionic liquid/molecular liquid interfaces :
functionality of interfaces under the application of potentials

研究代表者

大内 幸雄 (Ouchi, Yukio)

東京工業大学・物質理工学院・教授

研究者番号：60194081

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 31,900,000円

研究成果の概要(和文)：イオン液体は常温で液体状態を示す塩の総称であり特異な熱力学物性や電気化学特性を有している。本研究は、古典的な界面電気化学がイオン液体の研究に暗黙の内に適用される誤った現状を改め、物理化学・分子科学の立場からイオン液体の界面現象に関する基礎的問題解決を試みた。非線形振動分光(IV-SFG)法など最先端の表面選択性に優れた手法を用いて、イオン液体/電解質水溶液界面におけるStern層の有無やイオン液体/電極界面におけるLi⁺添加による電気化学窓拡張効果の原因を明らかにし、一連の問題に有意の成果を得た。

研究成果の概要(英文)：Room-temperature ionic liquids (RTILs), which are salts in a liquid phase at room temperature, have attracted much interest as totally new fluids due to their unique nature, such as nonvolatility, nonflammability, high ion transportation, and wide electrochemical window. In this study, we have carried out a series of experiments, by using nonlinear vibrational spectroscopy, to elucidate interfacial structure and related functionality of RTILs from physico-chemical and/or molecular scientific view-points. We have successfully demonstrated that Stern layer may not exist at RTIL/electrolyte interfaces. We have also found the effect of the extension of electrochemistry window of ionic liquids by an addition of Li⁺ cations.

研究分野：物理化学

キーワード：表面・界面物性 イオン液体 電気二重層

1. 研究開始当初の背景

1992年に米国のWilksらによってイオン液体[emim]BF₄が発表されて以降、その特異な熱力学物性や電気化学特性、多様な構造形成性により、様々な分野で活発な研究が続けられていた。イオン液体の発表当初、欧米を中心として電気二重層キャパシター、湿式太陽電池等が報告されたが、日本ではイオン液体に有機電子デバイスを組み合わせた応用研究が発展し、高特性の有機電界効果型トランジスター、超電導転移温度の上昇、界面電気二重層を用いたキャリア集積能の向上が界面物理化学の新しいキーワードになっていた。一方、イオン液体/分子液体界面に関しては、環境問題に直結する金属リサイクルや原子力発電に絡むフィッシュプロダクト精製に注目が集まっており、水中の金属イオンのイオン液体への溶媒抽出、バイオマスの溶解、二酸化炭素の選択的吸蔵などの研究が目覚ましい展開を見せている。

ここにあって、これまでの研究動向を学理の面から俯瞰すると、今後更なる発展を期すには、イオン液体界面での微視的知見：電子構造を加味した界面電気二重層の構造ダイナミクスと物質輸送の観点が必要であることは言うまでもない。とりわけ、イオン液体/分子液体界面に構成される界面電気二重層は“イオン液体ならではの”秀でた機能の源泉でありながら、微視的理解が欠如している。欧米ではLattice-Gasモデルを用いた理論、非線形振動分光解析、X線反射率計測、電子分光計測による電子状態解析などの研究例が知られているが、各個研究の域を出ず、問題となっていた。例えば、イオン液体界面にしばしば観測される遅延効果やヒステリシスの解明には至っておらず、また正負電荷集合体の安定化の指標であるマーデルングエネルギーやイオン液体特有の層形成能(layering)が全く考慮されていないため、学理展開には程遠い状況にある。

2. 研究の目的

イオン液体/分子液体界面は、対向する液相の構成・組成により界面電位差が異なり、界面機能の有無を支配している。このため、前述の問題の解決にはイオン液体/分子液体界面での電位制御を的確に施した上で、i) 構造ダイナミクス、ii) 界面での物質輸送、iii) 電子構造研究の三本の柱を念頭においた融合研究が展開される必要がある。我々がこれまでに培った研究実績を有機的に組み合わせれば、その成果は微視的な視点を加味した学理構築の観点で、学術及び実学に大きく貢献できるだろう。電位制御したイオン液体/分子液体界面での新たな機能化への学理構築を目指して本課題を申請した。

3. 研究の方法

埋没界面の評価を効率的に行うために、我々は表面・界面選択性に優れた赤外-可視

和周波発生振動分光法(IV-SFG)を用いた。この手法は2次非線形光学効果を利用したもので、赤外光と可視光を同時に試料に照射し、和周波光成分を入射・出射光の偏光成分適宜調節することにより、反転対称性の破れた表面・界面における分子の振動スペクトルを得るものである。各種条件さえ整えられれば、界面の分子種の数密度ならびに配向方向も評価可能である。

4. 研究成果

(1) イオン液体/Pt 電極界面構造のLi⁺添加効果

イオン液体はリチウムイオン二次電池をはじめとした種々のデバイスの電解液としての応用が期待されている。イオン液体[C₂mim][FSA];1-ethyl-3-methylimidazolium bis(fluorosulfonyl)amideにLi⁺塩を添加すると電極表面に存在するLi⁺と[FSA]⁻が電気二重層構造を形成することで[C₂mim]⁺の分解が抑制され、電気化学窓が負電位側に広がる事が知られているが、その詳細は明らかになっていない。そこで界面選択的なIV-SFG法を用いて、イオン液体/電極界面構造の電極電位依存性におけるLi⁺添加効果を検討した。図1にLi⁺添加、未添加時におけるIV-SFGスペクトルを示す。

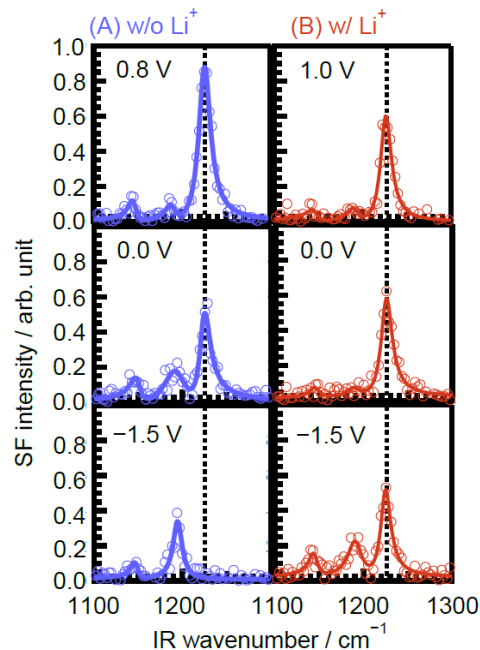


図1、Li⁺添加(A)、未添加(B)のIV-SFGスペクトル

本研究では[FSA]⁻の振動モードが存在する波長領域で測定を行い、3つのピークが観測された。イオン液体単体(図1(A))において1220 cm⁻¹のSO₂同位相対称伸縮振動(SO₂-ss-ip)のピークは正電位側で強く観測され、負電位側へ掃引するにつれて徐々に小さくなり、-1.5 Vで0になったことから、

このピークは界面1層目に存在する[FSA]⁻由来であると考えられる。そしてピーク強度の減少は[FSA]⁻の数密度の減少を意味している。一方 Li⁺添加系(図 1(B))では-1.5 V でも SO₂-ss-ip のピーク強度が維持されていた。これは Li⁺が[FSA]⁻の減少、即ち界面1層目からの脱離を抑制していることを示し、その結果[C₂mim]⁺の1層目への吸着が妨げられ、電気化学窓が広がったと考えられる。以下に模式図を示す。Li⁺添加系では負電位側において、イミダゾリウムカチオンよりも先に Li⁺が白金電極に吸着し、それがアニオンを誘引するため、カチオンが白金電極上で還元されることを阻害するのである。

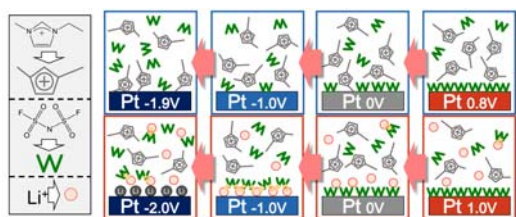


図2 白金電極上のイオンの吸着・脱着の模式図

(2) イオン液体/電解質水溶液界面構造の電解質濃度依存性

イオン液体はカチオン、アニオンを適切に選択することにより、様々な分子液体と液体/液体界面を形成することが知られており、その界面を利用した物質抽出や2相系触媒の開発、高精度なpH測定のための塩橋としての利用など、種々の応用研究が活発に進められている。これまでに、これらイオン液体の液体/液体界面の研究に関連して、イオン液体/電解質水溶液界面における電気毛管現象の考察に熱力学観点から取り組み、[C₈mim][PFSA] (図3)と[C₈mim]Cl電解質水溶液の2相系において、界面張力の電解質濃度依存性がCl⁻の界面過剰量の変化で記述できることが示されてきた。この結果は界面での電気二重層構造の変化を示唆しているが、系に存在する他の化学種の変化については不明のままであり、微視的構造を考察するまでには至っていない。

そこで、本研究では赤外可視和周波発生振動分光法(IV-SFG)を用いて[C₈mim][PFSA]/[C₈mim]Cl電解質水溶液系における界面電気二重層構造の[C₈mim]Cl電

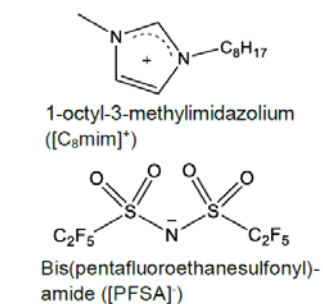


図3 試料

解質濃度依存性を調べた。その結果、図4に示すように電解質濃度増加に伴う[PFSA]⁻由来のSO₂対称伸縮振動ピーク強度の減少がみられ、電解質濃度の上昇に伴って界面における[PFSA]⁻濃度が減少することが示された。さらに、SFGから求めた[PFSA]⁻界面過剰量Γ_{[PFSA]⁻}と熱力学的に求まるCl⁻の界面過剰量Γ_{Cl⁻}の変化量の間にはdΓ_{[PFSA]⁻}/dΓ_{Cl⁻} = -0.76の関係が電解質濃度によらず成り立つことが分かった。このことはイオン液体/電解質水溶液界面において、電荷中性条件の下でCl⁻が電解質水溶液側で増加すると、カチオンの濃度増加とアニオンの濃度減少が1:1では無くアンバランスであることを意味している。(カチオン増加0.24に対しアニオン減少0.76)これはカチオン、アニオンの分子占有面積の大小が起因すると思われる、今後の重要な検討課題となった。

実験結果への理解を深めるため、水溶液側にGouy-Chapman-Sternモデル、イオン液体側に格子-ガスモデルを援用したKornyshevモデルを組み合わせた電気二重層モデルによるシミュレーションを行い、図5に示すような濃度分布計算から界面過剰量を算出した。その結果、i) Stern層、ii) イオン液体の圧縮性、iii) Cl⁻の界面への特異的な吸着の3要素を考慮することで実験結果を再現できることが分かった。電解質濃度の変化に対する界面張力の変化、すなわち電気毛管現象の裏で起きている界面電気二重層構造変化に関する直接的な知見が得られた。

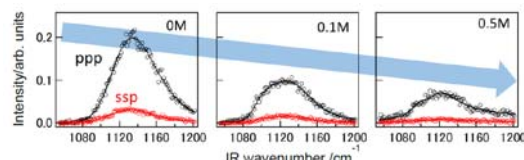


図4 電解質濃度増加に伴うSO₂対称伸縮振動ピーク強度の減少

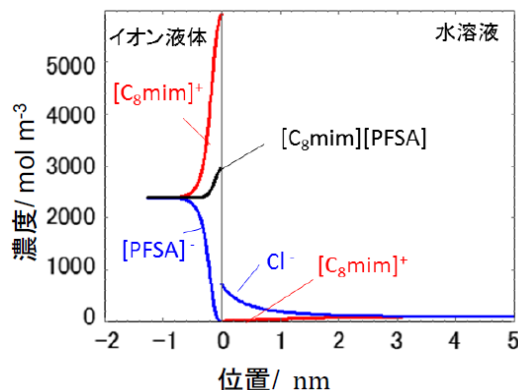


図5 電解質水溶液側にGouy-Chapman-Sternモデル、イオン液体側にKornyshevモデルを組み合わせた電気二重層モデルによる界面シミュレーション

(3) 総括

上記にまとめた液/固界面、液/液界面の成果は、これまで計測が困難とされていたイオン液体の埋没界面を直接プローブしたもので振動分光の観点からは前例を見ない。特に(2)液/液界面については、イオン液体の幾多ある理論計算の中でKornyshevモデルが妥当な計算結果を与える事を直接示しており、今後の研究動向・学理構築への強い指針を提示している。

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 18 件)

① X. Qiu, Y. Ouchi、他 3 名 “Oxygen Reduction and Evolution in an Ionic Liquid Electrolyzed by a Highly Active Au Nanoparticles/Graphene Hybrid”、ChemElectroChem. Vol. 4、992-996 (2017)、査読有

DOI: 10.1002/celec.201600876

② T. Yuuki, Y. Ouchi、他 7 名 “Ionic liquid-based electrolytes containing surface-functionalized inorganic nanofibers for quasi-solid lithium battery”、ACS Omega, Vol. 2、835-841 (2017)、査読有

DOI: 10.1021/acsomega.6b00480

③ N. Nishi、T. Sakka、他 3 名 “Interfacial structure at the quaternary ammonium-based ionic liquids/gold electrode interface probed by surface enhanced infrared absorption spectroscopy: anion dependence of the cationic behavior”、J. Phys. Chem. C、Vol. 121、1658-1666 (2017)、査読有

DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b1082

④ T. Iwahashi, Y. Ouchi、他 6 名 “IV-SFG studies on the effect of Li⁺ in extending the electrochemical window at the Pt | [C₂mim][FSA] interface”、Electrochem. Commun.、Vol. 72、54-58 (2016)、査読有

DOI: 10.1016/j.elecom.2016.09.003

⑤ T. Iwahashi、Y. Ouchi、他 4 名 “Sum-frequency Generation Vibrational Spectroscopy and Molecular Dynamics Simulation Studies on the Liquid/Liquid Interface of Two Polar Solvents: Butanol and [bmim]PF₆ Ionic Liquid”、Phys. Chem. Chem. Phys.、Vol. 17、24587-24597 (2015)、査読有

DOI: 10.1039/c5cp03307a

[学会発表] (計 74 件)

① Y. Ouchi、 “Concentration and potential dependence of electric double layer structure at ionic liquid/electrolyte solution buried interfaces”、The 8th International Symposium on Surface Science (ISSS-8)、2017

② Y. Ouchi、 “IV-SFG studies on ionic liquid/electrolyte solution interfaces”、7th SFG workshop、2016

③ Y. Ouchi、 “Peculiar properties of ionic liquid surfaces and interfaces”、6th International Congress on Ionic Liquids (COIL-6)、2015

④ Y. Ouchi、 “IV-SFG studies on the structure of liquid/liquid interface with a variation of boundary potential”、Pacifichem 2015、2015

⑤ Y. Ouchi、 “Hysteresis and Li⁺ effect in IR-vis sum-frequency generation vibrational spectroscopy on metal electrode/ionic liquid intercafe”、1st Korea-Japan Joint Symposium on Ionic Liquid、2015

[図書] (計 1 件)

大内幸雄 他、シーエムシー出版、“イオン液体研究最前線と社会実装”、2016、335

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大内 幸雄 (OUCHI, Yukio)
東京工業大学・物質理工学院・教授
研究者番号：60194081

(2) 研究分担者

西 直哉 (NISHI, Naoya)
京都大学・工学研究科・准教授
研究者番号：10372567

(3) 連携研究者

森田 明弘 (MORITA, Akihiro)
東北大学・理学研究科・教授
研究者番号：70252418

(4) 連携研究者

石山 達也 (ISHIYAMA, Tatsuya)
富山大学・工学研究科・准教授
研究者番号：10421364