

令和元年6月3日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04096

研究課題名(和文) イオン液体の粘性による制限を超えた溶質金属イオンの高効率拡散機構の検証と解明

研究課題名(英文) Diffusion Behavior of Metal Ion Solute in Ionic Liquid Solution -Beyond the Viscosity Limit-

研究代表者

福井 賢一 (Fukui, Ken-ichi)

大阪大学・基礎工学研究科・教授

研究者番号：60262143

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,100,000円

研究成果の概要(和文)：二次電池のエネルギーキャリアとして期待される Li^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} などの金属イオンが、強い溶媒和やイオン液体がつくる特殊な界面での構造化とどのように整合しながら拡散を起こすのか解析を行った。特に、本研究で初めて作製された「金属イオンの濃度が異なる層をくみ上げたtailored IL薄膜」を用いることで、基板電極近傍での金属イオンの拡散が極めて抑制されることが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

不揮発・難燃性でかつ広い電位窓をもつため、二次電池等の電気化学デバイスの電解質として期待されているイオン液体の溶液中で、溶液の粘性から予想される以上に溶質金属イオンの速い拡散が起こり得ることが示唆されていた。液体バルク中や界面それぞれで特殊な場を形成するイオン液体内での金属イオンの拡散についてミクロな物理化学的理解を進めた本研究の成果は、粘性というバルク液体の物性だけに囚われず、効率的な金属イオンの拡散を可能とするイオン液体の化学設計、電極材料・構造の設計に新たな指針を与え、高効率二次電池の構築に大きく寄与できる。

研究成果の概要(英文)：Diffusion behavior of metal ions as energy carrier (e.g. Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+}) in the secondary battery in ionic liquids particularly close to the electrode were analyzed. Major question is how the metal ions with rather high solvation affinity behave in the rather complicated electric double layer of the ionic liquid. By using the newly prepared "tailored IL films, which consists of layers with different concentration of the metal ions, it was concluded that the mobility of the metal ions is greatly reduced at the interface region less than 3 nm.

研究分野：表面物理化学

キーワード：拡散機構 イオン液体 光電子分光 原子間力顕微鏡 分子動力学計算 界面分光 金属イオン

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

不揮発・難燃性でかつ広い電位窓をもつため、二次電池等の電気化学デバイスの溶媒かつ電解質として期待されているイオン液体(IL)の溶液中で、溶液の粘性から予想される以上に溶質金属イオンの速い拡散が起こり得ることが示唆されていた。IL は比較的サイズの大きな分子から構成されているため、バルク液体中でも極性部位同士と非極性部位同士でドメイン分離した構造をもつこと、固体との界面でイオンペアからなる層が数層程度まで重なる液体として極めて特殊な構造を形成することなどが報告されているが、その特殊性が溶質の空間的分布や拡散にどう関わるのかを実証した例はほとんどなかった。IL 中では、TFSI や FSI アニオンが強く配位すると言われる Li^+ イオンでさえ、「通常の拡散解析」で実効的な大きさに相当する Stokes 半径は LiTFSI 錯体よりは小さく、 Li^+ イオンより大きいなど、アニオンを引き連れて拡散しているのか実験的に確定されていない状態であった。

2. 研究の目的

本研究では、開発した新たな界面分析手法を駆使して、イオン液体中での金属イオン、特に二次電池などの電気化学デバイスのエネルギーキャリアとして期待され、アニオンとの配位が比較的強い Li^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} に注目して、粘性の制限を超えたイオン液体バルク中での拡散の機構、界面偏析、電極近傍での振る舞いを明らかにし、効率的な金属イオンの拡散を可能とするイオン液体の化学設計や高い密度でのエネルギー貯蔵を実現できる界面構築につなげて行くことを目的とした。

3. 研究の方法

本研究は、電極から少し離れた沖合での金属イオンの時空間分布を計測する新規手法（電気化学光電子分光装置(EC-XPS)）、電極のごく近くで電気二重層を形成する溶液構造の解析を可能とするべく開発した顕微手法（電気化学周波数変調原子間力顕微鏡(EC-FM-AFM)）に加え、それらの分子スケール描像とダイナミクスを抽出する分子動力学(MD) 計算により、液体バルク中や界面それぞれで特殊な場を形成するイオン液体内の金属イオンの拡散についてミクロな物理化学的理解を目指した。

4. 研究成果

H28 年度は、「(1) 分子動力学(MD)計算によるイオン液体/電極界面での構成イオン、溶質イオンの動的挙動解析」、「(2) 電気化学(EC)XPS による金属イオン時空間分布測定によるバルク拡散機構の解明_1」、「(3) イオン液体/電極界面近傍での金属イオンの垂直方向の動きと溶媒状態の解析～“tailored IL 薄膜”の利用」の3項目に主に取り組んだ。

(1) については、イオン液体の構造化が起こる、イオン液体/グラファイト電極界面およびイオン液体/真空界面での上記金属イオンの偏析挙動やバルクとの拡散挙動の違いについて MD 計算によって解析した。特にグラファイト電極に電荷があるときのイオン液体の構造化との関係に注目した。

(2) については、金属イオンの電析反応中の空間分布を EC-XPS で測定・解析を行った。

(3) については、spin coating 法と Pulse-deposition 法を組み合わせ、tailored IL 薄膜を作製し、薄膜厚みに応じて変わる室温 + 100 K の温度範囲での上記金属イオンの拡散の解析を行った。

H29 年度は、申請者らが開発した EC-XPS、電気化学周波数変調 AFM(EC-FM-AFM)および角度分解 XPS、分子動力学(MD)計算を用いて、「(4) tailored IL 薄膜を利用したイオン液体/電極界面近傍での金属イオンの垂直方向の動きの解析」、「(5) 高表面積電極での溶質金属イオンの濃縮現象の解析」、「(6) 溶質金属イオンが与えるイオン液体界面電気二重層の構造化と応答の直接評価」の3項目の研究を実施した。

(4) については、上記金属イオンの濃度が異なる層を重ね合わせた tailored IL 薄膜を金基板上に作製し、薄膜内での垂直熱拡散の挙動を角度分解 XPS で解析した。基板近傍での IL の構造化に伴い、基板近傍での金属イオンの拡散が極めて抑制されることが分かった。

(5) については、nm の細孔をもつメソポーラス材の中で、イオン液体に溶解した金属イオンが濃縮される現象についての解析とそれに基づく機構モデルの構築を行った。

(6) については、MD 計算により、電荷をもたせたグラファイト基板近傍での金属イオンの拡散能の変化を確認した。その一部は論文 および として発表した。また、EC-FM-AFM を用いた実験的取り組みの一部は論文 および として発表した。

最終年度である H30 年度は、申請者らが開発した EC-XPS、電気化学周波数変調

AFM(EC-FM-AFM)および角度分解 XPS, 分子動力学(MD)計算を用いて, 「(7) 電気化学 XPS による金属イオン時空間分布測定による拡散機構の解明」, 「(8) 高表面積電極での溶質イオンの濃縮と高速拡散機構の解明」, 「(9) イオン液体中での溶質金属イオン動的挙動の計算科学的解析」の3項目の研究を主に実施した。

特に(7)は, 前年度までの tailored IL 薄膜と EC-XPS を用いた bulk 領域の時空間分布測定を併せもつような新規解析法として, 電極を挿入したイオン液体溶液の微小液滴周辺の薄膜領域を, 電極電位を変えながら深さ毎に解析することに成功した。濃度勾配をもつ薄膜構造で得られた金属イオンの拡散挙動と比較を行い, 理解を深めることができた。さらに, 界面近傍での金属イオンおよびその配位イオンの新しい電子状態解析手法として, 深紫外域の全反射吸収分光手法を開発し, その成果を論文 および として発表した。

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 16 件)

Ichiro Tanabe, Aki Suyama, Taiki Sato, Ken-ichi Fukui: “Potential Dependence of Electronic Transition Spectra of Interfacial Ionic Liquids Studied by Newly Developed Electrochemical Attenuated Total Reflectance Spectroscopy”, *Anal. Chem.* **91**, 3436–3442 (2019). 査読有

DOI: 10.1021/acs.analchem.8b04931

Hiroo Miyamoto, Yasuyuki Yokota, Akihito Imanishi, Kouji Inagaki, Yoshitada Morikawa, Ken-ichi Fukui: “Potential dependent changes of structural and dynamical properties of 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide on graphite electrode revealed by molecular dynamics simulation”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 19408–19415 (2018). 査読有

DOI: 10.1039/C8CP02733A

福井賢一: “電気化学界面のその場観測技術”, *Denki Kagaku* 87, 3436–3442 (2018). 査読有

DOI:10.5796/denkikagaku.19-TE0002

Ichiro Tanabe, Aki Suyama, Taiki Sato, Ken-ichi Fukui: “Analysis of ionic liquids by attenuated total reflectance spectroscopy (140–450 nm) and quantum chemical calculations”, *Analyst* **143**, 2539–2545 (2018). 査読有 DOI: 10.1039/C8AN00563J

Yasuyuki Yokota, Hiroo Miyamoto, Akihito Imanishi, Jun Takeya, Kouji Inagaki, Yoshitada Morikawa, Ken-ichi Fukui: “Microscopic properties of ionic liquid / organic semiconductor interfaces revealed by molecular dynamics simulations”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 13075–13083 (2018). 査読有 DOI: 10.1039/C8CP01043A

Ken-ichi Fukui: “Development of Local Analysis Technique of Electric Double Layer at Electrode Interfaces and its Application to Ionic Liquid Interfaces”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **91**, 1210–1219 (2018). 査読有 DOI: 10.1246/bcsj.20180086

Yasuyuki Yokota, Hiroo Miyamoto, Akihito Imanishi, Kouji Inagaki, Yoshitada Morikawa, Ken-ichi Fukui: “Structural and dynamic properties of 1-butyl-3-methyl-imidazolium bis(trifluoromethane sulfonyl)imide / mica and graphite interfaces revealed by molecular dynamics simulation”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 6668–6676 (2018). 査読有 DOI: 10.1039/C7CP07313E

Yasuyuki Yokota, Sumito Akiyama, Yukio Kaneda, Akihito Imanishi, Kouji Inagaki, Yoshitada Morikawa, Ken-ichi Fukui: “Computational investigations of electronic structure modifications of ferrocene-terminated self-assembled monolayers: Effects of electron donating/withdrawing functional groups attached on ferrocene moiety”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 32715–32722 (2017). 査読有 DOI: 10.1039/C7CP07279A

福井賢一: “電気二重層の分子スケールでの実像に迫る”, *Accounts of Materials & Surface Research* 2, 110–117 (2017). 査読有 <https://www.hyomen.org/vol2no5>

Ken-ichi Fukui, Toru Utsunomiya, Yasuyuki Yokota: “Potential Dependent Structure of Electric Double Layer Faced to Solid Electrode Surfaces Analyzed by Electrochemical Frequency Modulation Atomic Force Microscopy”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **56**, 08LA03 (2017). 査読有

DOI: 10.7567/JJAP.56.08LA03

Yasuyuki Yokota, Sumito Akiyama, Yukio Kaneda, Akihito Imanishi, Kouji Inagaki, Yoshitada Morikawa, Ken-ichi Fukui: “Density Functional Theory Investigations of Ferrocene-Terminated Self-Assembled Monolayers: Electronic State Changes Induced by Electric Dipole Field of Coadsorbed Species”, *J. Phys. Chem. C* **120**, 8684–8692 (2016). 査読有

その他 5 件

〔学会発表〕(計 82 件)

片山千滉, 高橋堯広, 田邊一郎, 今西哲士, 福井賢一: “X 線光電子分の深さ方向解析によるイオン液体薄膜中での Mg²⁺ の拡散挙動”, 日本化学会第 99 回春季年会 (2018).

Ken-ichi Fukui: “Structuring of interfacial liquid relevant for electrochemical devices”, International Joint Symposium: “Interfacial Science for Green Innovation” (2018).

Akihiro Takahashi, Chiaki Katayama, Taiki Sato, Saeyun Kim, Akihito Imanishi, Ken-ichi Fukui: “Diffusion of Mg²⁺ Ions at Interfacial Ionic Liquid on Au Electrode Analyzed by AR-XPS and EC-XPS”, 69th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE 2018) (2018).

Akihiro Takahashi, Chiaki Katayama, Taiki Sato, Saeyun Kim, Ichiro Tanabe, Akihito Imanishi, Ken-ichi Fukui: “Diffusion Behavior of Mg²⁺ Ions at Interfacial Ionic Liquid on Metal Electrode Analyzed by Electrochemical XPS”, 14th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-14) (2018).

片山千滉, 中条文哉, 田邊一郎, 今西哲士, 福井賢一: “角度分解 XPS 測定による Mg²⁺ の濃度勾配をもつ イオン液体薄膜中での拡散挙動評価”, 2018 年日本表面真空学会学術講演会 (2018)

Ken-ichi Fukui: “Local Structure and Dynamics of Electric Double Layer at Ionic Liquid / Electrode Interfaces Analyzed by Electrochemical FM-AFM and MD calculation”, 655. WE-Heraeus-Seminar on Surfaces and Interfaces of Ionic Liquids (2017).

Chiaki Katayama, Fumiya Chujo, Akihito Imanishi, Ken-ichi Fukui: “Diffusion of magnesium ion in ionic liquid thin film on Au(111) analyzed by angle resolved X-ray photoelectron spectroscopy”, The 8th International Symposium on Surface Science (ISSS-8) (2017).

Ken-ichi Fukui: “Local Structure and Dynamics of Electric Double Layer at Ionic Liquid / Electrode Interfaces Analyzed by Electrochemical FM-AFM and MD calculation”, International Functional Nanomaterials and Nanodevice Conference 2017 (Nanomat2017) (2017).

Ken-ichi Fukui: “Structuring, Dynamics, Electric Double Layer Formation at Ionic Liquid / Electrode Interfaces Analyzed by Electrochemical Frequency Modulation AFM and MD Calculation”, 20th International Vacuum Congress (IVC-20) (2016).

福井賢一: “電気化学 FM-AFM および分子動力学計算を用いた電気二重層を形成する液体の電位に依存した構造化の解析”, 日本顕微鏡学会走査型プローブ顕微鏡分科会「液中 SPM の新展開 - 広がる応用分野と新技術 - 」(2016).

福井賢一: “電気化学周波数変調 AFM および分子動力学計算による電気二重層を形成する液体側の局所構造解析”, 第 36 回表面科学学術講演会 (2016).

その他 71 件

〔図書〕(計 1 件)

Toru Utsunomiya, Yasuyuki Yokota, Ken-ichi Fukui: “Electrochemical Atomic Force Microscopy” in “Compendium of Surface and Interface Analysis”, The Surface Science Society of Japan (Ed.), Springer (Singapore), 853 (pp. 73-78) (2018).

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

Publication list of Fukui Lab.

http://www.chem.es.osaka-u.ac.jp/surf/fukui_pub.html#Review

Recent Achievements of Fukui Lab.

<https://www.facebook.com/Recent-Achievements-of-Fukui-Lab-SurfInterface-Chem-Group-in-Osaka-Univ-792442370830639/>

(1)研究分担者 該当なし

(2)研究協力者

研究協力者氏名：森川 良忠

ローマ字氏名：(Yoshitada Morikawa)

研究協力者氏名：今西 哲士

ローマ字氏名：(Akihito Imanishi)

研究協力者氏名：田邊 一郎

ローマ字氏名：(Ichiro Tanabe)

研究協力者氏名：片山 千滉

ローマ字氏名：(Chiaki Katayama)

研究協力者氏名：高橋 堯広

ローマ字氏名：(Akihiro Takahashi)

研究協力者氏名：寿山 安紀

ローマ字氏名：(Aki Suyama)

研究協力者氏名：佐藤 大輝

ローマ字氏名：(Taiki Sato)

研究協力者氏名：米川 昌輝

ローマ字氏名：(Masaki Yonekawa)

研究協力者氏名：三根 亨

ローマ字氏名：(Toru Mine)

研究協力者氏名：岡上 大二朗

ローマ字氏名：(Daijiro Okaue)

研究協力者氏名：今井 雅也

ローマ字氏名：(Masaya Imai)

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。