

令和元年6月3日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K13932

研究課題名(和文)イオン液体電気二重層界面でのエネルギーキャリア挙動の局所解析

研究課題名(英文)Local Analysis of Energy Career at Electric Double Layer of Ionic Liquid Solution

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) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：申請者が開発した電気化学界面の局所構造化を評価する顕微解析手法(EC-FM-AFM)と、金属イオンの溶媒和状態を検出する界面分光、界面の分子スケール描像を得る分子動力学計算(MD)を併用し、イオン液体がつくる特殊な界面電気二重層において、二次電池のエネルギーキャリアとして期待されるLi⁺、Na⁺、Mg²⁺、Al³⁺などの金属イオンが、強い溶媒和といかに調和しながら拡散するのか総合的に解析する方法論を検証することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は電極近傍の複合解析手法の確立をめざしたものである。二次電池としての応用上も重要な金属イオンを含むイオン液体溶液と電極界面を取り上げ、申請者が開発した電極電位に応じた電極近傍の液体の局所構造化を評価する顕微手法と金属イオンの溶媒和状態を検出する界面分光を併用した解析手法の確立にある程度のもどが立った。併用する分光法は、真の界面選択性や時間分解能、探針での電場増強を利用した局所分光との組み合わせに検討範囲を広げる必要がある。

研究成果の概要(英文)：We have tried to establish a methodology to analyze the solid-liquid interface of a graphite electrode and ionic liquid solutions containing metal ions as energy career (e.g. Li⁺, Na⁺, Mg²⁺, Al³⁺) in the secondary battery. By combining a novel interfacial microscopy of EC-FM-AFM for the local structuring of interfacial liquid, a novel interfacial spectroscopy using far UV light to identify the solvation to the metal ions, and molecular dynamic calculation for the molecular scale view of the electrified interface, we have analyzed how metal ions with rather high solvation affinity behave in the rather complicated electric double layer of the ionic liquid.

研究分野：表面物理化学

キーワード：界面電気二重層 原子間力顕微鏡 イオン液体 界面赤外分光

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

1. 研究開始当初の背景

イオン液体(IL)は、不揮発・難燃性でかつ広い電位窓をもつため、安全で安定な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用いられようとしている。現在そして近い将来の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+} などの分極率の小さいイオンは、イオン液体中でアニオンと強い配位構造(溶媒和構造)をとる傾向にある。ところが、IL は固体との界面で特殊な構造、例えばイオンペアからなる層が4層程度まで重なる構造をとることがX線散乱の実験や分子動力学シミュレーションから提案されている。我々は、試料電極の電位を電気化学的に制御しながら、界面の【固体側】の原子分解能構造ばかりでなく【液体側】の構造を極微弱な力の検出によって解析が可能な装置(電気化学周波数変調AFM(EC-FM-AFM))を開発し、分子吸着能の低く、表面電荷をもたない電位に設定したグラファイトのBasal面に於いても、接するIL(BMI-TFSI)が数層にわたって(破壊に数100 pNを要する)固体的になり、その外側に流動性のある液体的な層状溶媒和構造が存在することを報告している。二次電池の充電過程において、 Li^+ イオンはこのような層を通過しながら負極に近づき電子受容・脱溶媒和しながら負極材料に取り込まれることになる。こうした電極近傍の電気二重層内での Li^+ イオンの拡散や溶媒和構造は、バルクのそれとは異なるはずであるが、現在までにそれを直接的に明らかにした研究例はない。

2. 研究の目的

本研究は、申請者が開発した電気化学界面の局所構造化を評価する顕微解析手法(EC-FM-AFM)と金属イオンの溶媒和状態を検出する界面分光、界面の分子スケール描像を得る分子動力学計算(MD)を併用し、イオン液体を用いた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+} について、界面電気二重層の局所構造が溶媒和の強い金属イオンの進入といかに調和しながら拡散する場を形成するのかを明らかにするための方法論の開発を目的とした。

3. 研究の方法

Li^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} のIL溶液について、申請者らが開発した界面ILの局所構造化を評価するEC-FM-AFMと金属イオンの溶媒和状態を検出する界面分光、界面の分子スケール描像を得る分子動力学計算(MD)を併用して研究に取り組む。

4. 研究成果

H28年度は、「(1)イオン液体/電極界面での構成イオンの動的挙動、電気二重層形成のMDシミュレーション」および「(2)EC-FM-AFMによる界面イオン液体の構造化の変化とその応答時間の評価」の2点について主に取り組んだ。

(1)については、グラファイト電極や有機半導体 C_{60} 単結晶電極について、イオン液体と接する電極最表層に電荷を振り分けることにより界面に実効的な電位を印加する方法論を確立し、電極と接する界面イオン液体の分子配向や運動性を評価することで、印加する電位の大きさと極性によって異なる起源により秩序構造化が進行することを見出した。また、その構造化が及ぶ電極からの距離の違いが生まれる要因も検討した。これらの解析結果により、並行して実施してきたEC-FM-AFMによる界面イオン液体の構造化の強さに関する電位依存性を定性的に説明することができた。

(2)については、グラファイト電極、 C_{60} 単結晶電極で同じ軌道が張りだした炭素電極であっても界面イオン液体の構造化の度合いが異なること、界面に平面が露出しないルブレン、ペンタセンなどの有機半導体結晶では界面イオン液体がほとんど構造化しないことが明らかとなった。さらに、電極電位を印加するといずれの界面でもイオン液体の構造化は進行するが、その電位印加の履歴(ヒステリシス)や応答速度に大きな依存性があることが分かった。

H29年度は、「(3)イオン液体電気二重層界面近傍に接近した金属イオンのアニオン配位状況の評価」および「(4)電極表面形状が与える電気二重層の構造化と電位応答の評価」の2点について主に取り組んだ。

(3)については界面MD計算による解析を進め、イオン液体と接するグラファイト電極最表層炭素原子に電荷を振り分けることで界面に実効的な電位を印加し、上記金属イオン種の滞在位置や配位数の電極電位依存性の検討を進めた。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。さらに実験的は、角度分解X線光電子分光を用いてバルクのイオン液体から接続した薄膜領域の評価を、また、遠紫外分光による界面化学種による電子遷移の電位依存性を評価する方法論を段階的に確立した。

(4)については、グラファイト基板の不活性ガス中での熱処理によって、ある程度直径および深さを制御して穴を開ける条件を確立し、界面イオン液体のECFM-AFMによる観測を行っ

た。しかし、装置の故障のため、電位依存性の測定は課題として残された。実験との対応させて解析するため、穴があいたグラファイト基板セルを用いた MD 計算も開始した。

H30 年度は、延長の主要因となった、主要解析装置として使用している EC-FM-AFM 装置の複数箇所故障・不具合を解決し、(4) に引き続き取り組んだ。グラファイト基板の不活性ガス中での熱処理によってある程度直径および深さを制御した穴を開け、界面イオン液体の ECFM-AFM による観測を行った。その結果、予想された数原子層の穴の中の縁付近でのイオン液体の構造化だけでなく、穴の外側でも数十 nm にわたり構造化の程度が弱くなることがわかり、これらの電位依存性も測定された。金属イオンの脱挿入が起こる場であるこれらの局所構造を理解するため、穴があいたグラファイト基板セルを用いた界面 MD 計算を行い、穴の縁を基点とした構造の伝搬について解釈するモデルを提示した。

加えて「(5) イオン液体電気二重層界面近傍に接近した金属イオンのアニオン配位状況の評価」についても実験を進め、界面遠紫外分光によって界面近傍の上記金属イオンへの配位によってアニオンの吸収波長が変化することがわかり、その電子遷移の量子力学計算による帰属も行うことができた。その成果の一部を論文 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-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)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

DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b00812

福井賢一: “電気二重層を形成する界面の高分解能画像化と電位に応じて変化する溶液側構造の解析”, *表面科学* 37, 488-493 (2016). 査読有 DOI: 10.1380/jsssj.37.488

その他 4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 Mg^{2+} 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 Mg^{2+} 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 Mg^{2+} 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 Mg^{2+} 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).

Toru Mine, Noriki Osaka, Yasuyuki Yokota, Ken-ichi Fukui: “Effect of Li Ion Addition on the Local Structure of Interfacial Ionic Liquid by Combined AFM Measurement”, Japan-Finland Research Exchange Meeting (2016)

その他 70 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/>

6 . 研究組織

(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：三根 亨

ローマ字氏名：(Toru Mine)

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：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：難波 亮太郎

ローマ字氏名：(Ryotaro Namba)

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：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。