

平成 22 年 5 月 1 日現在

研究種目： 特定領域研究
 研究期間： 2005 ～ 2009
 課題番号： 17073011
 研究課題名（和文） 非線形分光および電子分光によるイオン液体表面・界面の構造と電子構造の研究
 研究課題名（英文） STRUCTURAL AND ELECTRONIC STRUCTURAL STUDIES ON SURFACES AND INTERFACES OF IONIC LIQUIDS BY NONLINEAR OPTICAL AND ELECTRONIC SPECTROSCOPIES
 研究代表者
 大内 幸雄 (OUCHI YUKIO)
 名古屋大学・大学院理学研究科・准教授
 研究者番号： 60194081

研究成果の概要（和文）：特定領域「イオン液体の科学」において、我々の研究グループではイオン液体の表面・界面現象に着目し以下の手法を駆使しながら構造と電子構造の観点から研究を進めた。用いた手法は i) IV-SFG ii) ラマン分光や赤外分光 iii) X 線反射率測定 iv) UPS, IPES, MAES などの各種電子分光 v) 軟 X 線発光分光 vi) 電気化学 SFG vii) 液/液界面 SFG などである。カチオンおよびアニオンの表面・界面での極性配向を明らかにし、特にアルキル鎖の凝集状態が表面・界面の物性を決定することを見出した。また、イオン液体のマードルグポテンシャルを求める事に成功し、イオン結晶のそれよりも小さく、4～5 eV 程度であることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）： For five years of the MEXT project of “Science of Ionic Liquids”, our group has started and carried out a couple of subjects related to the surfaces and interfaces of room temperature ionic liquids (RTIL); i) IR-Vis sum-frequency generation (IV-SFG) study on the air/liq interface of RTILs and their aqueous solutions, ii) Vibrational spectroscopic study (IR, Raman) on RTILs and their aqueous solutions, iii) X-ray reflectivity study on the air/liq interface of RTILs, iv) UPS, IPES and MAES studies of RTILs for their electronic structure, v) Soft X-ray emission spectroscopy of RTILs, vi) Electrochemical IV-SFG study on the metal/liq interface of RTILs vii) IV-SFG study on the liq/liq interface of RTILs. We have found that the interfaces are made of polar-oriented cations and anions to reduce surface and interface tensions. We have observed Madelung-potential to be 4-5 eV, which is much smaller than those of conventional ionic crystals.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2005 年度	13,000,000	0	13,000,000
2006 年度	73,900,000	0	73,900,000
2007 年度	13,000,000	0	13,000,000
2008 年度	21,500,000	0	21,500,000
2009 年度	13,000,000	0	13,000,000
総計	134,400,000	0	134,400,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：表面・界面、電気化学、電子状態、溶液・コロイド

1. 研究開始当初の背景

1990年代の初頭に報告されたイオン液体 [Emim]BF₄ の出現以来、その特異な物性によりグリーンケミストリーや電気化学の分野においてイオン液体は高い関心を集めている。研究開始当初の状況を見ると、当該分野全体が応用研究・開発研究を指向する傾向が強く、基礎科学的見地からの研究は大変少なかった。また、特に、表面・界面に関する報告は皆無に近かった。

2. 研究の目的

上記の点に鑑み、我々は未踏とされる表面・界面の構造及び電子構造を物理化学の立場から探究し、イオン液体の新奇性に迫るとともに、「イオン液体とは何か」という液体論における位置づけの明確化に貢献することを目的とする。具体的には以下の4項目を目的として立てた。

- (1) イオン液体の電子構造解明、
- (2) イオン液体の表面最外層の構造解明とマイクロドメイン構造の発現機構
- (3) イオン液体/分子液体界面の分子科学的構造の解明とその特異性
- (4) イオン液体/白金電極界面の電気二重層の構造解明

3. 研究の方法

(1) については主として紫外光電子分光 (UPS)、X線光電子分光 (XPS)、逆光電子分光 (IPES)、また放射光を利用した軟X線発光分光 (SXES) を用いてイオン液体の占有準位および非占有準位を調べた。(2) については準安定励起原子電子分光 (MAES) と赤外可視和周波発生振動分光 (IV-SFG) を併用した。(3) および(4) については IV-SFG 法に独自の試料チャンバーを作成し、界面構造の微視的検討をおこなった。

4. 研究成果

(1) イオン液体の電子構造解明

UPS、XPS、IPES、SXES を用いてイオン液体の占有準位および非占有準位を調べた。特に SXES を駆使して、アニオン・カチオンの寄与を明確に分離し、世界で初めてイオン液体のマデルングポテンシャルを決定することに成功した。一例として図1に [C₄mim]PF₆ の N 原子、F 原子の内殻 1s を励起した際の軟X線発光スペクトル (b) および (g) を UPS の結果 (a) と共に示す。UPS の結果のみでは、それぞれの構造がアニオン・カチオンの何れの MO に対応するか一意的に決定できない。軟X線発光スペクトルは励起原子を含む MO に関連した PDOS に対応するため、F 原子の SXES は PF₆⁻ 由来、N 原子の SXES はイミダゾリウム骨格由来であるとして、アニオンとカチオンの寄与を別々に議論することが出来る。UPS スペク

トル(a)における9.2 eVの特徴的なピークはF原子由来であることが分かり、またN原子SXESが4 eV付近まで伸びていることから、

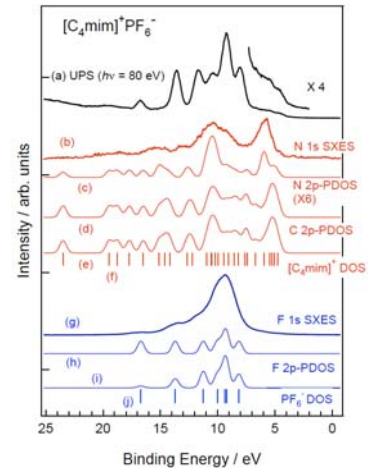


図1: [C₄mim]PF₆ の UPS スペクトル (a) と N および F の軟X線発光スペクトル (b) および (g)

一連のデータを DFT 計算と対応させ、この化合物のマデルングポテンシャルの値を $V_H=4.8$ eV と算出することが出来た。これは NaCl の値 7.9 eV に比べ遥かに低い値であって、イオン液体が分子的なイオン化合物であり、電荷の非局在化を反映しているものと考えられるだろう。

(2) イオン液体の表面最外層の構造解明とマイクロドメイン構造の発現機構

準安定励起原子電子分光 (MAES) を用いてイオン液体の表面最外層の構造を世界で初めて明らかにし、これまでX線反射率法や赤外可視和周波発生法などで議論されていた問題に明確に終止符を打った。本法の特徴は、準安定のヘリウム原子は測定対象物に潜らずに、表面最外層で電子放出に寄与する点にある。[C_nmim]BF₄ のアルキル鎖長を伸ばしていったところ、 $n=4$ ではアニオン・カチオンの両方の寄与が認められたが、 $n=8$ 以降ではカチオンのアルキル鎖由来のピークのみが観測されるに留まった。この事はイオン液体のアルキル鎖伸長に伴って、気/液界面に

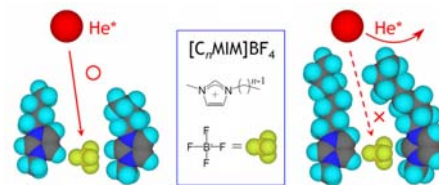


図2: MAES を用いた [C_nmim]BF₄ の表面最外層のモデル構造図

においてアルキル鎖層とカチオンコア・アニオン層が分離し、表面最外層はアルキル鎖のみで覆われていることに対応する。この事実は、イオン液体のバルク構造が有していると言われているマイクロドメイン構造の発現機構に手掛かりを与えてい

る。

(3)イオン液体/分子液体界面の分子科学的構造の解明とその特異性

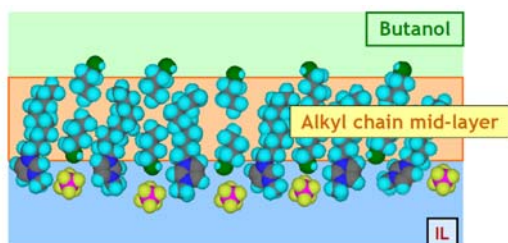


図3: [Csmim]PF₆/ブタノール界面のモデル構造図

イオン液体は巧みな分子設計により、容易に分子液体との相溶性を制御して液体/液体界面を形成させることが出来る。形成された界面はいわゆる埋もれた界面であり、この分子科学的研究は表面科学の残されたフロンティアの一つといっても過言ではない。我々はイオン液体/アルコール界面での赤外-可視和周波発生振動分光(IV-SFG)スペクトルの計測に世界で初めて成功し、そこでアルキル鎖層が特異的に形成されていることを明らかにした。図3にモデル構造を示す。ブタノールのOH基がアニオン及びカチオンコアから成る極性部分に捉えられ、界面においてアルキル鎖の密度が高くなる領域が形成されている。

(4)イオン液体/白金電極界面の電気二重層の構造解明

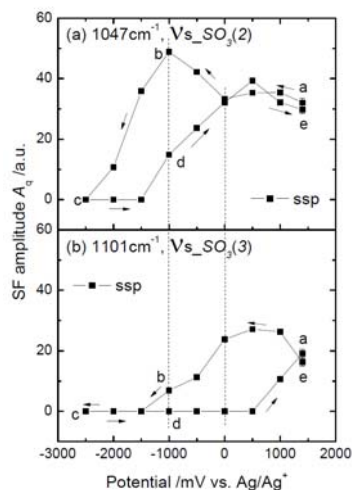


図4: [bmim]OTfのCVスペクトルと [bmim]OTf/Pt界面のSFGスペクトル

イオン液体はその電気化学的利用に際して、電極界面での振る舞いがkeypointとなりうるが、これまでアニオン・カチオン双方について電気二重層の構造解明にまで遡って検討されたことは無かった。我々は白金電極上のイオン液体の構造を電位依存性と関連させながらIV-SFGスペクトルの見地から検討を加え、電気二重層の構造と電位窓内での吸着・脱着ヒステリシス現象を世

界に先駆けて発見した。

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 22 件)

1. K. Akaike, K. Kanai, Y. Ouchi and K. Seki “Impact of Ground-State Charge Transfer and Polarization Energy Change on Energy band Offsets at Donor/Acceptor Interface in Organic Photovoltaics” *Advanced Functional Materials*, **20** (2010) 1-7. (査読有り)
2. K. Kanai, T. Miyazaki, H. Suzuki, M. Inaba, Y. Ouchi and K. Seki “Effect of Annealing on Electronic Structure of Poly(3-hexylthiophene) Thin Film”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12** (2009) 273-282. (査読有り)
3. K. Kanai, H. Yoshida, Y. Noda, A. Iwasaki, R. Suizu, J. Tsutumi, H. Imabayashi, Y. Ouchi, N. Sato, K. Seki and K. Awaga “Electronic structure of disjoint diradical 4,4'-bis(1,2,3,5-dithiadiazolyl) thin film”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11** (2009) 11432-11436. (査読有り)
4. T. Iwahashi, T. Nishi, H. Yamane, T. Miyamae, K. Kanai, K. Seki, D. Kim and Y. Ouchi “Surface Structural Study on Ionic Liquids Using Metastable Atom Electron Spectroscopy”, *J. Phys. Chem. C.*, **113**(44) (2009) 19237-19243. (査読有り)
5. K. Kanai, T. Nishi, T. Iwahashi, Y. Ouchi, Y. Harada, S. Shin and K. Seki “Electronic Structures of Imidazolium Based Ionic Liquids”, *J. Electron Spectros. Relat. Phenom.*, **174**(1-3) (2009) 110-115. (査読有り)
6. K. Iketaki, K. Kanai, A. Shimizu, T. Kubo, Z. Wang, Y. Ouchi, Y. Morita, K. Nakasuji, K. Seki “Scanning Tunneling Microscopy Study of a Phenalenyl-Based Singlet Biradical on Graphite.” *J. Phys. Chem. C.*, **113** (2009) 1515-1519. (査読有り)
7. K. Akaike, K. Kanai, Y. Ouchi and K. Seki “Influence of ionization energy change on valence band offset in organic p-n junction”, *Appl. Phys. Lett.*, **95**, (2009) 113306(1-3). (査読有り)
8. Y. Tanaka, K. Kanai, Y. Ouchi and K. Seki “Role of interfacial dipole layer for energy-level alignment at organic/metal interfaces”, *Org. Electron.*, **10**(5) (2009) 990-993. (査読有り)
9. A. Iwasaki, L. Hu, R. Suizu-Nomura, H. Yoshikawa, K. Awaga, Y. Noda, K. Kanai, Y.

- Ouchi, K. Seki, H. Ito “Interactive Radical Dimers in Photoconductive Organic Thin Films”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48** (2009) 4022-4024. (査読有り)
10. K. Kanai, T. Nishi, T. Iwahashi, Y. Ouchi, K. Seki, Y. Harada, and S. Shin “Anomalous electronic structure of ionic liquids determined by soft x-ray emission spectroscopy: Contributions from the cations and anions to the occupied electronic structure”, *J. Chem. Phys.*, **129**(22) (2008) 224507. (査読有り)
 11. Y. Jeon, J. Sung, W. Bu, D. Vaknin, Y. Ouchi, and D. Kim “Interfacial Restructuring of Ionic Liquids Determined by Sum-Frequency Generation Spectroscopy and X-ray Reflectivity”, *J. Phys. Chem. C*, **112**(49) (2008) 19649-19654. (査読有り)
 12. T. Iwahashi, T. Miyamae, K. Kanai, K. Seki, D. Kim, and Y. Ouchi “Anion Configuration at the Air/Liquid Interface of Ionic Liquid [bmim]OTf Studied by Sum-Frequency Generation Spectroscopy”, *J. Phys. Chem. B*, **112**(38) (2008) 11936-11941. (査読有り)
 13. Y. Jeon, J. Sung, C. Seo, H. Lim, H. Cheong, M. Kang, B. Moon, Y. Ouchi, and D. Kim “Structures of ionic liquids with different anions studied by infrared vibration spectroscopy”, *J. Phys. Chem. B*, **112**(15) (2008) 4735-4740. (査読有り)
 14. T. Nishi, T. Iwahashi, H. Yamane, Y. Ouchi, K. Kanai, and K. Seki “Electronic structures of ionic liquids $[C_n\text{mim}]^+\text{BF}_4^-$ and $[C_n\text{mim}]^+\text{PF}_6^-$ studied by ultraviolet photoemission, inverse-photoemission, and near-edge X-ray absorption fine structure spectroscopies”, *Chem. Phys. Lett.*, **455** (2008) 213-217. (査読有り)
 15. T. Iimori, T. Iwahashi, K. Kanai, K. Seki, J. Sung, D. Kim, H. Hamaguchi, and Y. Ouchi “Local structure at the air/liquid interface of room-temperature ionic liquids probed by infrared-visible sum frequency generation vibrational spectroscopy: 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborates” *J. Phys. Chem. B*, **111**(2007)4860-4866. (査読有り)
 16. M. Honda, K. Kanai, K. Komatsu, Y. Ouchi, H. Ishii, and K. Seki “Atmospheric effect of air, N₂, O₂, and water vapor on the ionization energy of titanyl phthalocyanine thin film studied by photoemission yield spectroscopy” *J. Appl. Phys.* **102** (2007)103704. (査読有り)
 17. J. Sung, Y. Jeon, D. Kim, T. Iwahashi, K. Seki, T. Iimori, and Y. Ouchi “Gibbs Monolayer of Ionic Liquid+H₂O Mixtures Studied by Surface Tension Measurement and Sum-frequency Generation Spectroscopy” *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **284** (2006) 84-88. (査読有り)
 18. T. Shim, J. Sung, D. Kim, H. Kim, Y. Yoon, Y. Ouchi, and H. Yoon “Photoluminescence characteristics of merocyanine dyes in ionic liquids” *J. Kor. Phys. Soc.* **48** (2006) 1476-1480. (査読有り)
 19. Y. Okabayashi, K. Kanai, Y. Ouchi, and K. Seki “Apparatus for Solution Jet Beam Deposition of Organic Thin Films and in situ Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy (UPS)” *Rev. Sci. Instrum.*, **77** (2006) 033905-1-5. (査読有り)
 20. M. Honda, K. Kanai, K. Komatsu, Y. Ouchi, H. Ishii, and K. Seki “Atmospheric Effect on the Ionization Energy of Titanyl Phthalocyanine Thin Film as Studied by Photoemission Yield Spectroscopy” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **455** (2006) 219-225. (査読有り)
 21. T. Nishi, K. Kanai, K. Komatsu, Y. Ouchi, M. R. Willis, and K. Seki “Atmospheric Doping Effect on the Interfacial Electronic Structure of Titanyl Phthalocyanine Film” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **455** (2006) 227-233. (査読有り)
 22. J. Sung, Y. Jeon, D. Kim, T. Iwahashi, T. Iimori, K. Seki, and Y. Ouchi, “Air-liquid interface of ionic liquid-H₂O binary system studied by surface tension measurement and sum-frequency generation spectroscopy”, *Chem. Phys. Lett.* **406** (2005)496-501. (査読有り)
- [学会発表] (計 14 件)
1. Y. Ouchi, “Interface Structure of Neat Ionic Liquids on Electrode Studied by in-situ IR-Vis SFG Spectroscopy”, The 5th international workshop on "Electronics Structure and Processes at Molecular-Based Interfaces" (ESPMI-V), Chiba University, Chiba, Japan, January 25-28 (2010).
 2. Y. Ouchi, “Interface structure of neat ionic liquids on metal electrode studied by in-situ IR-visible sum frequency generation spectroscopy”, The 5th Workshop on Advanced Spectroscopy of Organic Materials for Electronic Applications (ASOMEA-V), Krusenberglund, Sweden, September 30-October 2 (2009).
 3. Y. Ouchi, “Interface structure of neat ionic

- liquids on electrode studied by in-situ IR-visible sum frequency generation spectroscopy”, The 60th annual meeting of the international society of electrochemistry, Beijing, China, August 16-21 (2009)..
4. Y. Ouchi, T. Iwahashi, W. Zhou, K. Kanai, K. Seki, T. Miyamae, Y. Katayama and D. Kim, “Buried Interfaces of Ionic Liquids Studied by Nonlinear Vibrational Spectroscopy”, The 3rd Congress on Ionic Liquids (COIL-3), 266, Cairns, Australia, May 31-June 4 (2009).
 5. Y. Ouchi, "Buried Interfaces of Ionic Liquids at Pt Electrode Studied by Sum-Frequency Vibrational Spectroscopy", Friday International Workshop on Organic Electronics, Nagoya, Japan, Nov. 11st, (2008).
 6. W. Zhou, S. Inoue, T. Iwahashi, K. Kanai, T. Miyamae, D. Kim, Y. Katayama, and Y. Ouchi, "Electrochemical Double-layer Structure of Pt Electrode/Ionic Liquids Interface Studied by In Situ IR-visible Sum Frequency Generation", 214th Meeting of ECS-the Electrochemical Society; Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science, # 3067, Honolulu, USA, Oct. 12-17, (2008).
 7. Y. Ouchi, "IV-SFG Studies on the Liquid-liquid Interfaces of Room Temperature Ionic Liquids ([Cnmim]PF₆) Contacting Molecular Liquids", 236th. ACS National Meeting & Exposition, Philadelphia, USA, Aug. 17-21st, (2008).
 8. Y. Ouchi, “Surface Structure of Ionic Liquids Probed by Metastable Atom Electron Spectroscopy (MAES)”, The 4th Workshop on Advanced Spectroscopy of Organic Materials for Electronic Applications(ASOMEA-IV), Chiba, Japan, 8-12, Oct., (2007).
 9. Y. Ouchi, “Cation and Anion Configurations at the Air/Liquid Interface of Ionic Liquids Studied by MAES and IV-SFG”, 2nd International Congress on Ionic Liquids, Yokohama, Japan, 5-10, Aug., (2007).
 10. Y. Ouchi, "Nonlinear Vibrational Spectroscopic Studies on Ionic Liquids and Related Materials", The 2nd joint IRTG SYMPOSIUM, Westfälische Wilhelms-Universität Munster, Germany, 4-5 Sep., (2006).
 11. Y. Ouchi, D. Kim, and N. Torikai, "IV-SFG Studies on Amphiphilic Nature of Ionic Liquids at the Air/liquid Interface", 232nd ACS National Meeting, Moscone Center, San Francisco, U. S. A., 10-14 Sep., (2006).
 12. Y. Ouchi, D. Kim, K. Kanai, and K. Seki, “IR-Vis Sum-frequency Generation Studies on the Self-assemblies of Water-miscible Ionic Liquids at Air/liquid Interface”, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, USA, Dec.15-20 (2005).
 13. Y. Ouchi, D. Kim, K. Kanai, and K. Seki, “IR/Vis SFG Studies on the Surface Physical Chemistry of Ionic Liquids”, The Asian Conference on Recent Trends in Colloid and Surface Science, 3-2, Nagoya, Japan, Dec.7-9 (2005).
 14. Y. Ouchi, J. Sung, D. Kim, K. Kanai, and K. Seki, “Gibbs Monolayer of Ionic Liquid-H₂O Systems Studied by Surface Tension Measurement and IR-Vis Sum-Frequency Generation Spectroscopy”, LB11, Gateaux Kingdom SAPPORO, Sapporo, Japan, June 26-30 (2005).
- [図書] (計 0 件)
 [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
<http://mat.chem.nagoya-u.ac.jp>
6. 研究組織
 (1) 研究代表者
 大内 幸雄 (OUCHI YUKIO)
 名古屋大学・大学院理学研究科・准教授
 研究者番号：60194081
- (2) 研究分担者
 宮前 孝行 (MIYAMAE TAKAYUKI)
 独立行政法人産業技術総合研究所・ナノテクノロジー研究部門・研究員
 研究者番号：80358134
 金井 要 (KANAI KANAME)
 名古屋大学・大学院理学研究科・助教
 研究者番号：10345845
- (3) 連携研究者
 なし