

令和 6 年 6 月 21 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H02046

研究課題名（和文）イオン液体と油との間の非水液液界面の電気化学：学理構築とナノマテリアル創製

研究課題名（英文）Electrochemistry at the Non-aqueous Liquid-Liquid Interface between Ionic Liquids and Oils: Scientific Principle Construction and Nanomaterial Fabrication

研究代表者

西 直哉（Nishi, Naoya）

京都大学・工学研究科・准教授

研究者番号：10372567

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,700,000円

研究成果の概要（和文）：卑金属のナノ構造を、イオンのみからなるイオン液体と有機溶媒（油）との間の非水液液界面を新たな電気化学反応場として創製した。従来の水を含む液液界面で析出可能であったCuだけでなく、不可能であったZnとAlについても、本研究の非水液液界面では金属還元析出が可能であることを実証した。金属Al析出の反応メカニズムを、溶存種ならびに気体生成種の同定により明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

液液界面を利用する金属還元析出は反応速度や反応ジオメトリを制御できる方法として魅力的であるにもかかわらず、その利用は、従来型の液液界面では、水の存在により、貴金属に限られていた。本研究では、イオン液体と油との間の非水液液界面を新奇な電気化学反応場とすることにより、液液界面金属析出法の対象を、貴金属のみならず卑金属にまで拡張することに成功した。

研究成果の概要（英文）： Nanostructures of base metals have been fabricated at the water-free liquid-liquid interface between an ionic liquid consisting only of ions and an organic solvent (oil) as a new electrochemical reaction field. It has been demonstrated that not only Cu, which can be deposited at the conventional liquid-liquid interface, but also Zn and Al, which cannot be deposited, can be reductively deposited at the water-free liquid-liquid interface in the present study. The reaction mechanism of metallic Al deposition was clarified by identifying product species in the liquids and and in the gas.

研究分野：界面物理化学

キーワード：イオン液体 液液界面 金属ナノ構造 卑金属 界面電荷移動

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、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

金属ナノ構造は、バルクとは異なる化学的・光学的・機械的・電気的特性を持つ。例えば、バルクにはない触媒作用が金属ナノ構造では発現することが知られている。これら金属ナノ構造固有の特性は、実際にナノ構造のサイズや形状に依存して大きく変化する。このような空間構造を持つ金属体は、トップダウンの手法である粉砕や破砕では作成できないため、ボトムアップの手法、例えば金属イオンの還元で合成する。金属ナノ構造の特性を最大限に活用するために、その形状・サイズを制御可能な製造技術のさらなる開拓およびその学術基盤の構築が求められている。

金属ナノ構造を作製する化学的方法のうち、油水界面を利用する方法はよく知られており、粒形の揃った金属ナノ粒子を固体基板フリーに析出させ、容易に分離・精製することができる。代表者はこの液液二相系の油を、独自にカスタマイズした疎水性イオン液体に置換することにより、イオン液体 | 水界面において一次元の新奇な金属ナノファイバーを固体基板フリーかつ添加剤フリーに作成できることを見出している。析出した金属表面でイオン液体が構造化し異方成長を促すこと、イオン液体と水の大きな粘度比（数百~数千倍）が拡散律速によるデンドライト成長を誘起していること、が考えられ、イオン液体の機能が発現した反応系となっている。

しかし、これらの水を含む液液二相系を用いる金属ナノ構造の合成法には、ひとつの大きな限界がある。水を含むがゆえに、水と反応する卑金属には応用できないことである。卑金属ナノ構造の需要は高まっており、例えば、電気化学的な CO₂ 還元反応における Zn 電極触媒や、ポスト Li イオン電池として次世代二次電池の活物質として期待される Al, K, Na の金属負極が挙げられる。これらの卑金属のナノワイヤー、ナノファイバー、ナノポーラス構造を作製できれば、環境問題・エネルギー問題の解決に貢献できる。

上述の液液二相系を構成しうる 3 種の液体、つまり、水、油、イオン液体のうち、水以外の二つを選択することにより、非水のイオン液体-油二相系となる。このイオン液体 | 油界面において卑金属イオンを還元析出できれば、固体基板フリー・添加剤フリーな新たな卑金属ナノ構造の合成法を創製できる。

2. 研究の目的

本研究では、卑金属のナノ構造を、イオンのみからなるイオン液体と有機溶媒（油）との間の液液界面を電気化学反応場として、創製する。代表者はこれまでに、イオン液体 | 水界面において金属ナノファイバーを析出できることを見出し、そのサイエンスを様々な貴金属元素に展開してきた。本研究は、その代表者独自の研究を、水を油に置換することにより、反応場を非水系のイオン液体 | 油界面へ、金属種を卑金属元素へ、と発展させる。

3. 研究の方法

3.1. IL | O 界面での Cu, Zn, Al の還元析出

イオン液体 (IL) として、Zn と Cu 還元では 1-butyl-3-methylimidazolium chloride (C₄mimCl)、Al 還元では 1-(3-hydroxypropyl)-3-methylimidazolium chloride (C₃OHmimCl) を用いた。IL は使用前に 80°C で一日以上真空引きした。80°C での真空引き後、グローブボックス (GB) に移し、ナスフラスコに測り取った。金属前駆体として CuCl, ZnCl₂, AlCl₃ を溶液全体に対するモル分率が、それぞれ、 $x(\text{CuCl})=0.10$, $x(\text{ZnCl}_2)=0.20$, $x(\text{AlCl}_3)=0.67$ ($x(m)$: m のモル分率 $n_m/(n_m+n_{IL})$) になるように IL に加えた。その後、オイルバスに浸し、室温から 70°C まで数時間ごとに 10°C ずつ温度を上げ、金属前駆体を完全に溶解させた。

油 (O) として、還元剤である diisobutylaluminium hydride (iBu₂AlH) が 1 M で溶解したトルエン溶液を用いた。GB 内で iBu₂AlH のトルエン溶液を IL の上から加えることで IL-O の二相系を形成し反応を開始した。反応は Ar 雰囲気下、オイルバス中 75°C、24 時間行った。

反応後、GB 中で下相の IL と上相の O をパスツールピペットで析出物を抜き取らないよう取り除いた。そこに無水トルエンを加え、しばらく静置したのち上澄み液を取り除く操作を 2 回行った。さらに、無水アセトニトリルを加え IL を溶解させた後、得られた析出物を遠沈管に移し、遠心分離機を用いて 5000 rpm で遠沈させ、上澄み液を除去した。その後、無水アセトニトリル・無水テトラヒドロフラン (THF) を順に用いて、それぞれ析出物を溶媒に分散させ、再び遠沈させることで洗浄した。析出物は SEM、EDX、XRD で分析した。

3.2. ²⁷Al-NMR 測定と気体の同定 (Al 還元析出)

反応後の O を石英 NMR チューブに取り、²⁷Al-NMR 測定をした。外部標準サンプルとして 1.5 M Al(NO₃)₃ の D₂O 溶液を用いた。また、反応生成物の同定のため、iBu₂AlH (1 M トルエン溶液)、iBuAlCl₂, iBu₂AlCl も同様に測定した。ここで、iBuAlCl₂ と iBu₂AlCl は iBu₃Al (1 M トルエン溶

液)に AlCl_3 をそれぞれ、モル比 1 : 2, および 2 : 1 になるように加え、さらに無水トルエンで希釈して所望の濃度になるように調製した。

反応により発生した気体の同定には、ガス検知管による測定と GC-MS 測定とを併せて行った。反応後の容器内の気体をシリンジで抜き取って水素、ブタン、塩化水素のガス検知管、およびガス吸引器を用いて測定した。ガス吸引器で空気を 100 mL 吸引し、その際に、容器内から抜き取った気体を既定量数 mL (1~5 mL) 注入した。測定値を 100 mL に換算することで体積分率を算出した。また、GC-MS 測定では、容器内から抜き取った気体を空気の入ったバイアル瓶に取り出し、さらに、そこから装置注入用のシリンジに移した。いずれの場合においても、気体を抜き取る際に、容器内に空気が侵入すると $i\text{Bu}_2\text{AlH}$ が空気中の水分と反応するため、三方コックの上方からシリンジを挿入し、側方から窒素を挿入口へ流すことで窒素陽圧にし、外部からの空気の侵入を防いだ。

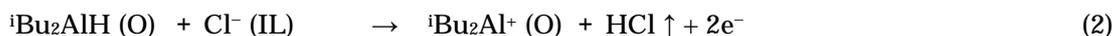
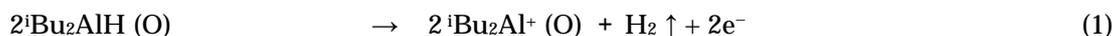
4. 研究成果

4.1. 金属還元析出

すべての金属還元析出において IL-O 二相系の形成直後、液液界面より気泡の発生が確認された。Cu 還元では、反応開始直後から析出物が液液界面に現れ、その O 方向への成長が見られた。一方で、Zn 還元と Al 還元では反応開始 2 時間後から液液界面に析出物が目視で確認できた。この反応速度の差は、還元剤と金属前駆体の標準酸化還元電位の差に由来すると考えられる。SEM・EDX により、析出物がそれぞれ金属 Cu, 金属 Zn, 金属 Al であることが確かめられた。XRD 測定は Al 還元の析出物のみを行った。析出物の XRD パターンは金属 Al の標準データと一致した。ピーク幅から Scherrer 式を用いて結晶子径を見積もったところ、40 nm であった。

4.2. IL|O 界面における Al 還元析出の反応機構

Al の還元反応過程を次のように考察した。まず、酸化反応として以下の式 1,2 が考えられる。



式 1 は H の酸化数が -1 から 0、式 2 は -1 から +1 への変化をそれぞれ表している。Al の標準電極電位は -1.68 V (vs. SHE) であり、Al が還元析出する系でヒドリドがプロトンまで酸化される式 2 は起こらないと考えられる ($\text{H}_2 + e^- \rightleftharpoons 2\text{H}^+$, $E^\circ = -2.25 \text{ V}$; $\text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons 1/2\text{H}_2$, $E^\circ = 0 \text{ V vs. SHE}$)。しかし、後の考察のためにここで示した。

Al 還元反応について次の式 3,4 が考えられる。

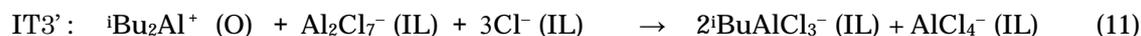
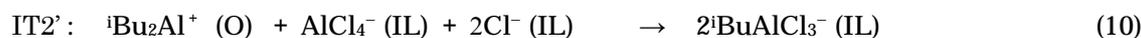


先行研究によると $\text{C}_2\text{mimCl-AlCl}_3$ ($x(\text{AlCl}_3) = 0.67$) 中における Al_2Cl_7^- あるいは AlCl_4^- の還元電位はそれぞれ 0 V, -1.3 V (vs. Al) であり、 AlCl_4^- は相対的に還元反応が起こりにくい。実際に、IL 溶存種として AlCl_4^- が主成分である系 ($x(\text{AlCl}_3) = 0.25$) においては析出が全く起こらなかった。したがって、還元反応としては式 3 が起こっていると考えられる。これらの酸化還元反応 (式 1,3) により、IL|O 界面において電子移動 (ET) が起こり IL-O の 2 相に電荷の偏りが生じる。

この ET と同時に、二相の電気的中性を保つためにイオン移動 (IT) が起こる必要がある。ここで、 $i\text{Bu}_2\text{AlH}$ が反応することで生成される $i\text{Bu}_2\text{Al}^+$ は非常に強いルイス酸であることからトルエン中に単独で安定して存在することは困難であると考えられる。したがって、 $i\text{Bu}_2\text{Al}^+$ へのルイス塩基付加を伴う促進 IT が起きたことが考えられる。



IT1, IT2, IT3, IT4 は、それぞれ Cl^- , AlCl_4^- , Al_2Cl_7^- , $\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$ の IL から O への IT である。また、以下に示すように $i\text{Bu}_2\text{Al}^+$ の O から IL への IT も考えられる。



上記の 8 種の IT のうち、どの反応が進行しているかを突き止めるために、 ^{27}Al -NMR で反応後の O 相を測定することで、反応後に O 相に溶存している Al 関連種を調べた。 ^{27}Al NMR のピーク位置により生成物が予想でき、例えば IT1 が進行している場合には $\text{}^i\text{Bu}_2\text{AlCl}$ のピークが 126 ppm 付近に、IT2 が進行している場合には $\text{}^i\text{BuAlCl}_2$ のピークが 94 ppm 付近に見られると考えられる。Figure 1, Table 1 に反応前後の O 相および、参照物質として $\text{}^i\text{Bu}_2\text{AlCl}$ および、 $\text{}^i\text{BuAlCl}_2$ の ^{27}Al NMR の結果を示す。

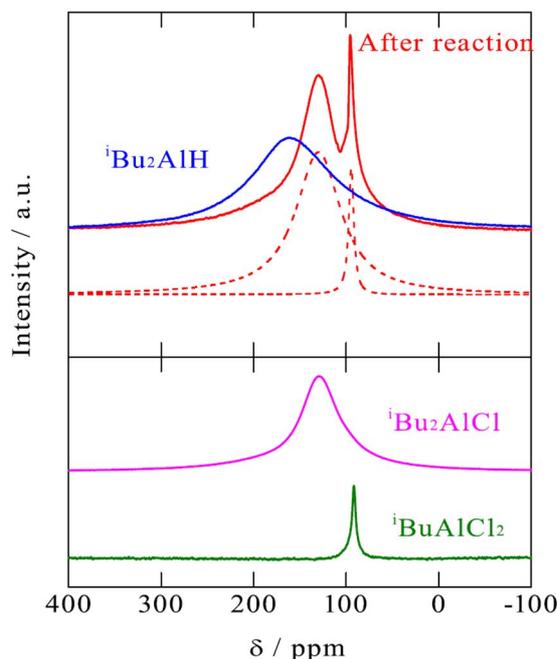


Fig. 1. ^{27}Al -NMR spectra for the O phase before (blue) and after (red) the Al reductive deposition at the IL/O interface and those for toluene solutions of $\text{}^i\text{Bu}_2\text{AlCl}$ (purple) and $\text{}^i\text{BuAlCl}_2$ (dark green). The red dashed lines show two peaks separated from the spectra after the deposition by the peak fitting.

Table 1. Parameters from the ^{27}Al -NMR measurements

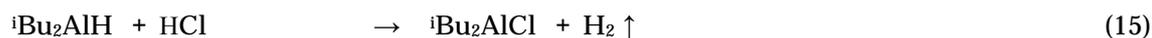
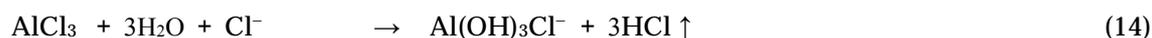
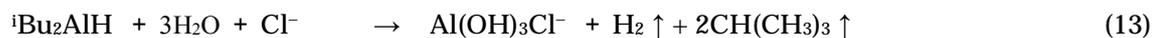
	δ (ppm)	Peak area ^{a)}	Peak width
$\text{}^i\text{Bu}_2\text{AlH}$ (1 M) ^{b)}	160	1	54 ppm / 5600Hz
O phase after the reaction	126	0.83	26 ppm / 2700Hz
	95	0.10	3.6 ppm / 380Hz
$\text{}^i\text{Bu}_2\text{AlCl}$	128	-	27 ppm / 2800Hz
$\text{}^i\text{BuAlCl}_2$	91.6	-	3.0 ppm / 310Hz

^{a)} Normalized by the $\text{}^i\text{Bu}_2\text{AlH}$ peak. ^{b)} O phase before the reaction.

得られたスペクトルはローレンツ関数を用いてピークフィッティングし、ピーク位置およびピーク面積を評価した。反応後の O 相のピークは $\text{}^i\text{Bu}_2\text{AlCl}$ と $\text{}^i\text{BuAlCl}_2$ に帰属できた。また、ピーク

ク面積から主溶存種は $i\text{Bu}_2\text{AlCl}$ であるとわかった。したがって、IT として IT1 と IT2 の両方が起こっていて、主反応が IT1 であることが示唆された。

反応開始直後から界面より気体の発生が確認された。気体の発生反応として、式 1,2 の他に以下に示す反応が考えられる。



式 13,14 はそれぞれ $i\text{Bu}_2\text{AlH}$ と AlCl_3 の加水分解反応、式 15-17 は O 相に溶存している Al 関連イオンと式 2 で発生する HCl との反応をそれぞれ表している。ここでガス検知管による測定結果を Table 2 に示す。

Table 2. Gas analysis results using gas detection tubes

Gas	Concentration (v/v%)
H_2	35-50
$\text{CH}(\text{CH}_3)_3$	30
HCl	0

H_2 検知管は色による変化で体積濃度を測定するため、色の細かな変化から正確な値を算出するのが困難である。そのため 35-50% と幅をもたせた数値を記載した。また、イソブタンの体積濃度はブタン検知管から読み取った値にイソブタンへの換算定数 2.2 をかけることによって算出した。ブタンの検知管は有機溶剤が干渉する。そこで 75°C のトルエン蒸気のみを採取し、ブタン検知管で測定したが検知しなかった。これより、ブタン検知管では、トルエンは干渉しないことが分かった。したがって、ブタンの検知管ではトルエンではなく、イソブタンだけを検知できたと言える。GCMS の結果からは、イソブタンとトルエンが検出された。以上のことから、水素の発生は式 1、イソブタンの発生は式 13 が可能性として考えられる。HCl の発生反応は式 2 のヒドリドの二電子酸化、または、式 14 の AlCl_3 の加水分解により与えられる。発生していた場合、IL への溶解や式 15-17 で消費された可能性が考えられるが、少なくとも気体としての発生は確認できなかった。以上の実験結果により、IL/O 界面における金属 Al の還元析出機構を明らかにすることができた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計20件（うち査読付論文 20件 / うち国際共著 4件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Zhang Shiwei, Yamazawa Takashi, Sakka Tetsuo, Nishi Naoya	4. 巻 126
2. 論文標題 In Situ Electrochemical Surface Plasmon Resonance Study on Lithium Underpotential Deposition and Stripping in Bis(fluorosulfonyl)amide-Based Ionic Liquids	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 9551 ~ 9558
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.2c02000	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 Koya Ippei, Yokoyama Yuko, Sakka Tetsuo, Nishi Naoya	4. 巻 51
2. 論文標題 Formation of Au Nanofiber/Fullerene Nanowhisker 1D/1D Composites via Reductive Deposition at the Interface between an Ionic Liquid and Water	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 643 ~ 645
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.220134	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 Zhang Shiwei, Baba Hiromasa, Sakka Tetsuo, Nishi Naoya	4. 巻 913
2. 論文標題 Interfacial viscosity and ionic reorientation probed using electrochemical surface plasmon resonance at the gold electrode interface of ionic liquids	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Electroanalytical Chemistry	6. 最初と最後の頁 116299 ~ 116299
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jelechem.2022.116299	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 Zhang Shiwei, Sakka Tetsuo, Nishi Naoya	4. 巻 169
2. 論文標題 Slow and Fast Dynamics at the Ionic Liquid/Gold Electrode Interface Separately Probed by Electrochemical Surface Plasmon Resonance Combined with Sequential Potential Pulse Techniques	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of The Electrochemical Society	6. 最初と最後の頁 066501 ~ 066501
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/1945-7111/ac58c4	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 Kitaoka Haru, Amano Ken-ichi, Nishi Naoya, Sakka Tetsuo	4. 巻 23
2. 論文標題 Improvement of the Nelder-Mead method using Direct Inversion in Iterative Subspace	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Optimization and Engineering	6. 最初と最後の頁 1033 ~ 1055
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s11081-021-09620-4	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 MATSUI Masaki, ORIKASA Yuki, UCHIYAMA Tomoki, NISHI Naoya, MIYAHARA Yuto, OTOYAMA Misae, TSUDA Tetsuya	4. 巻 90
2. 論文標題 Electrochemical In Situ/operando Spectroscopy and Microscopy Part 2: Battery Applications	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Electrochemistry	6. 最初と最後の頁 102010 ~ 102010
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5796/electrochemistry.22-66109	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 MATSUI Masaki, ORIKASA Yuki, UCHIYAMA Tomoki, NISHI Naoya, MIYAHARA Yuto, OTOYAMA Misae, TSUDA Tetsuya	4. 巻 90
2. 論文標題 Electrochemical In Situ/operando Spectroscopy and Microscopy Part 1: Fundamentals	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Electrochemistry	6. 最初と最後の頁 102009 ~ 102009
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5796/electrochemistry.22-66093	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 Nishi Naoya, Uchiyashiki Junya, Oda Tatsuro, Hino Masahiro, Yamada Norifumi L.	4. 巻 94
2. 論文標題 Overscreening Induced by Ionic Adsorption at the Ionic Liquid/Electrode Interface Detected Using Neutron Reflectometry with a Rational Material Design	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 2914 ~ 2918
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20210328	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 Ishii Kosuke, Sakka Tetsuo, Nishi Naoya	4. 巻 23
2. 論文標題 Potential dependence of the ionic structure at the ionic liquid/water interface studied using MD simulation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 22367 ~ 22374
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CP02484A	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 Yamaguchi Satoshi, Nishi Naoya, Sakka Tetsuo	4. 巻 183
2. 論文標題 Analysis of pulse-to-pulse fluctuation in underwater Laser-Induced Breakdown Spectroscopy on the basis of error propagation calculation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy	6. 最初と最後の頁 106271 ~ 106271
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.sab.2021.106271	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 Koya Ippei, Sakka Tetsuo, Nishi Naoya	4. 巻 37
2. 論文標題 Au Nanofiber/CNT 1D/1D Composites Formed Via Redox Reaction at the Ionic Liquid/Water Interface	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 9553 ~ 9559
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.1c01433	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 Li Nan, Tanabe Kota, Nishi Naoya, Zheng Ronger, Sakka Tetsuo	4. 巻 36
2. 論文標題 Simultaneous detection of a submerged Cu target and bulk water by long-pulse laser-induced breakdown spectroscopy	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Analytical Atomic Spectrometry	6. 最初と最後の頁 1960 ~ 1968
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1JA00151E	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 該当する

1. 著者名 Nishi Naoya, Ezawa Kenta, Sakka Tetsuo	4. 巻 168
2. 論文標題 In Situ Surface Roughness Analysis of Electrodeposited Co Films in an Ionic Liquid Using Electrochemical Surface Plasmon Resonance: Effect of Leveling Additives	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of The Electrochemical Society	6. 最初と最後の頁 072505 ~ 072505
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/1945-7111/ac13d1	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 Zhang Shiwei, Nishi Naoya, Katakura Seiji, Sakka Tetsuo	4. 巻 23
2. 論文標題 Evaluation of static differential capacitance at the [C4mim+][TFSA-]/electrode interface using molecular dynamics simulation combined with electrochemical surface plasmon resonance measurements	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 13905 ~ 13917
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CP01435H	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 Kitaoka Haru, Hashimoto Kota, Nishi Naoya, Sakka Tetsuo	4. 巻 50
2. 論文標題 Solid Surface Induced Anisotropic Clustering in Ethanol-Cyclohexane Binary Liquids Studied by Molecular Dynamics Simulations	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1662 ~ 1666
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.210292	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 NISHI Naoya, MINAMI Eiji, SAKKA Tetsuo	4. 巻 70
2. 論文標題 Adsorption Properties of Alkylsulfate Ions at the Ionic Liquid/Water Interfaces: Ionic Liquid Cation Dependence	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 BUNSEKI KAGAKU	6. 最初と最後の頁 521 ~ 527
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2116/bunseki.kagaku.70.521	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 Hashimoto Kota, Amano Ken-ichi, Nishi Naoya, Onishi Hiroshi, Sakka Tetsuo	4. 巻 154
2. 論文標題 Comparison of atomic force microscopy force curve and solvation structure studied by integral equation theory	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 164702 ~ 164702
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0046600	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 Li Nan, Nishi Naoya, Zheng Ronger, Sakka Tetsuo	4. 巻 36
2. 論文標題 Signal enhancement in underwater long-pulse laser-induced breakdown spectroscopy for the analysis of bulk water	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Analytical Atomic Spectrometry	6. 最初と最後の頁 1170 ~ 1179
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0JA00521E	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 該当する

1. 著者名 Li Nan, Nishi Naoya, Zheng Ronger, Sakka Tetsuo	4. 巻 36
2. 論文標題 Efficient detection of emission lines for H and O and the use as an internal standard for underwater LIBS	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Analytical Atomic Spectrometry	6. 最初と最後の頁 345 ~ 351
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0ja00433b	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 該当する

1. 著者名 Kuroyama Yohei, Nishi Naoya, Sakka Tetsuo	4. 巻 881
2. 論文標題 Electrochemical liquid-liquid interface between oil and ionic liquid for reductive deposition of metal nanostructures	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Electroanalytical Chemistry	6. 最初と最後の頁 114959 ~ 114959
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jelechem.2020.114959	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 該当する

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 4件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 ○N. Nishi
2. 発表標題 Base metal nanostructures formed via reductive deposition at the water-free liquid/liquid interface of ionic liquids
3. 学会等名 The 12th Toyota Riken International Workshop (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 ○西 直哉
2. 発表標題 液液界面における電気化学と電析
3. 学会等名 非鉄製錬学Web討論会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 ○西 直哉
2. 発表標題 イオン液体と誘電体との間のソフト界面を電気化学的に使って
3. 学会等名 イオン液体先端課題研究会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Naoya Nishi
2. 発表標題 Structure of the electrochemical interfaces of ionic liquids
3. 学会等名 Pacifichem2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 N. Nishi, Y. Kuroyama, T. Sakka
2. 発表標題 A water-free ITIES: ionic liquid/oil interface for base metal nanostructure formation
3. 学会等名 72nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 N. Nishi, S. Katakura, T. Sakka, W. Bu, B. Lin, M.L. Schlossman
2. 発表標題 Ionic distribution at the ionic liquid/water interface: an x-ray reflectometry study
3. 学会等名 239th ECS Meeting (国際学会)
4. 発表年 2021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
研究分担者	作花 哲夫 (Sakka Tetsuo) (10196206)	京都大学・工学研究科・教授 (14301)	

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
---------	---------