

令和 6 年 6 月 4 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05136

研究課題名(和文)可視光と量子ビームを利用したイオン液体中での電析反応の精密解析

研究課題名(英文) Analysis of electrodeposition reaction in ionic liquids using visible light and quantum beam

研究代表者

田村 和久 (Tamura, Kazuhisa)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力科学研究所 物質科学研究センター・研究主幹

研究者番号：10360405

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：イオン液体中での電析反応の反応過程を明らかにするため、電析反応の初期過程であるアンダーポテンシャル電析(UPD)反応がイオン液体中でのどのように進むのかを、可視光や量子ビームといった光プローブを用いて明らかにした。本研究では、具体的に1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルボレート([BMIM]BF<sub>4</sub>)中でのAu(111)電極上へのBiのUPD反応を可視光反射率測定および放射光を用いた表面X線散乱測定により検討し、[BMIM]BF<sub>4</sub>中では、水溶液中と全く異なる反応過程でUPD反応が進むことを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

イオン液体は、水・有機溶媒に続く第3の溶媒と呼ばれており、これまでにない性質を持つ溶媒である。イオン液体自体に電気伝導性があることから、電解液として利用可能であり、イオン液体は蒸発も燃焼もしない電解液として期待できる。

一方で、イオン液体中での電気化学反応は、これまでに多く研究されている水溶液中の電気化学反応と異なっていることがわかってきたが、その詳細についてはまだよく明らかにされていないことが多い。本研究は、イオン液体中での電析反応におけるアンダーポテンシャル電析反応に着目し、その反応過程を明らかにした。これらのことは、イオン液体中での電気化学反応を制御して利用するための重要な知見となる。

研究成果の概要(英文)：The underpotential deposition (UPD) reaction in an ionic liquid was investigated using visible light and quantum beam techniques. UPD reaction is the initial process of electrodeposition; therefore, for the understanding of the electrodeposition reaction, revealing the processes in UPD reaction is important. In this study, the UPD reaction of Bi on Au(111) electrode in 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([BMIM]BF<sub>4</sub>) was investigated using visible-light reflectometry measurements and surface X-ray scattering techniques. It was found that the process of the UPD of Bi in [BMIM]BF<sub>4</sub> is different from that in perchloric acid.

研究分野：電気化学

キーワード：イオン液体 電析反応 量子ビーム 構造解析

### 1. 研究開始当初の背景

イオン液体は、水や有機溶媒にはない、不揮発性かつ不燃性といった性質を持っていることから、様々な分野において、新しい溶媒として注目されている。また、イオン液体は電気伝導性を持っていることから、水や有機溶媒のように電解質を必要とせずに電解液として使用することが可能である。そこで、イオン液体を、燃料電池やリチウムイオン電池の電解液や、メッキ液として利用するための研究が進められている。しかしながら、イオン液体中での電気化学反応を調べてみると、同じ電気化学反応でも、イオン液体と水溶液中では異なる結果が得られることが分かってきた。特にメッキ反応については、イオン液体中でメッキ反応を行うと、平滑な表面を得ることが難しいことが分かっている。これはまさに電析反応のプロセスが、イオン液体と水溶液中で大きく異なることを示している。そこで本研究では、イオン液体中での電析反応に着目し、光プローブを用いる測定法を用いて、イオン液体中での電析反応がどのように進むのかを明らかにすることを試みた。

### 2. 研究の目的

メッキ反応は、装飾品や電子部品など様々な用途に用いられている、工業的に重要な化学反応の1つである。メッキ可能な金属は、電解液自体が電気化学的に分解されない電位の範囲(電位窓)で決まり、例えば水の電位窓は 1.2 V 程度であり、Li など卑な金属のメッキは不可能である。一方でイオン液体の電位窓は 3~4.5 V 程度と広く Li のメッキも可能であり、水溶液より多くの金属のメッキが可能である。したがって、イオン液体をメッキ液の電解液として利用することは工業的に非常に有効である。しかしながら、イオン液体中では平滑なメッキをすることが難しいことが分かっている。これはまさにイオン液体中の電気化学反応が水溶液中と異なっていることを意味しており、イオン液体/電極界面の構造が異なっていることを反映している。具体的にどのようにメッキ反応が進んでいるのかの詳細は、不明な点が多く残されている。そこで本研究では、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート([BMIM]BF<sub>4</sub>)中での Bi のアンダーポテンシャル電析(UPD)反応を対象にして、イオン液体中でのメッキ反応がどのように進むのかを、可視光や量子ビームといった光プローブを用いて解析することを試みた。光は波長により物質との相互作用が異なるので、異なる波長の光をプローブとすることで、相補的な情報を得ることができ、反応過程の全体像を明らかにすることが可能となる。

### 3. 研究の方法

作用極には Au(111)単結晶を、参照極、対極には Pt 線を用いた。いずれの電極も実験直前にフレイムアニールを行った。電解液は、10 mM BiCl<sub>3</sub>を含む [BMIM]BF<sub>4</sub>を用いた。使用前に真空中 80 °C で 24 時間脱水してから使用した。電極、電解液、電気化学セルはグローブボックスに導入し、電気化学セルの組立もグローブボックス内で行った。可視光反射率実験は、光源には He-Ne レーザー、光検出器には PIN フォトダイオードを用いた。X 線回折実験は、SPring-8 BL22XU で行い、X 線エネルギーは 30 keV とした。いずれの測定でも測定中は、電気化学セルに超高純度の N<sub>2</sub> ガスを導入して、セル内の雰囲気制御した。

### 4. 研究成果

図 1 に、10 mM BiCl<sub>3</sub>を含む[BMIM]BF<sub>4</sub>中で得られた電流電位曲線(CV)と可視光反射強度の電極電位依存性を示す。電流電位曲線には、4 組の酸化還元電流ピークが観測された(c<sub>1</sub>~c<sub>4</sub>, a<sub>1</sub>~a<sub>4</sub>)。c<sub>1</sub> および a<sub>1</sub> は、Au 表面の酸化物形成とその還元によるものである。残りの c<sub>2</sub>~c<sub>4</sub>は Bi の UPD 反応、a<sub>2</sub>~a<sub>4</sub> は UPD 反応により形成された Bi 層の溶解反応に対応する。UPD 反応とは、金属/金属イオンの酸化還元電位よりも正電位側で起こる電析反応を指し、被覆率が 1 モノレイヤ (ML)以下であり、電析反応の初期過程であると共に、究極のメッキ反応である。本研究では、UPD 反応にのみ注目することとした。還元反応のピークが 3 つ観測されたことから、UPD 反応には 3 つの過程があることがわかった。反射光強度は、電極電位を 0.2 V から負側に掃引していくと、まずは電気二重層の構造変化に反応して増加するが、UPD 反応が始まると減少していくことがわかった。反射

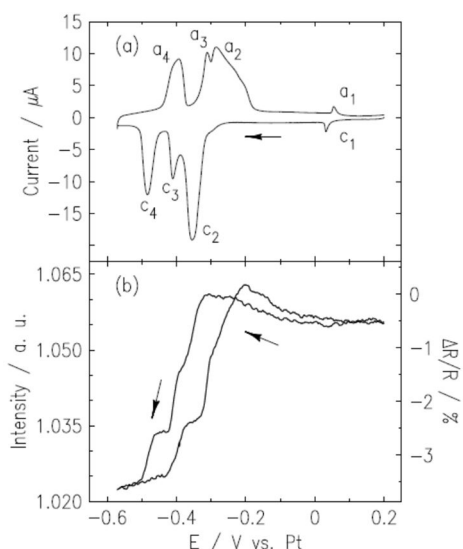


図 1 10mM BiCl<sub>3</sub>を含む[BMIM]BF<sub>4</sub>中で得られた(a)電流電位曲線および(b)反射率強度の電極電位依存性

光強度を  $I$ 、UPD 反応が始まる直前の反射光強度を  $I_0$  として、反射光強度の変化率  $\Delta R/R$  を次の様に定義する。

$$\Delta R/R = (I - I_0)/I_0 \quad (1)$$

この定義に基づいて計算した  $\Delta R/R$  の値を図 1(b)の右側の軸に示した。 $\Delta R/R$  の値は被覆率および膜厚に比例することが分かっているので、 $\Delta R/R$  の値を被覆率に変換することが可能である。しかし、界面近傍における溶媒やモノレーヤの金属の光学定数は、バルクの値とは異なっていることがわかっており、バルクの値を用いて被覆率を計算することは難しい。そこで、放射光を用いた Crystal Truncation Rod (CTR) 測定により、 $E = -0.57$  V における Bi 層の被覆率を求めた。図 2 に(00)ロッドを測定した結果を示す。この結果を解析した結果、Bi 層はモノレーヤであり、被覆率は 0.75 ML と求めた。ここから、1 ML 当たりの  $\Delta R/R$  変化量が求まる。次に  $\Delta R/R$  の値を Bi の被覆率に換算し、続いて Bi の UPD 反応が 1 電子反応であるとした場合の電気量を求める。この値を横軸として、縦軸に電流電位曲線から求まる電気量をプロットする(図 3(a))。図 3(a)におけるプロットの傾きは、Bi UPD 反応の反応電子数 ( $\gamma$ ) を表す。また、この時の電流値を図 3(b)に示す。図 3 は、 $c_2 \sim c_4$  ピークでそれぞれ傾きが異なっており、反応電子数が異なっていることを表している。細かく分析すると、 $c_3$  と  $c_4$  ピークの間にもう一つステージがあり、全体では 4 つのステージ(I~IV)が存在することがわかった。UPD 反応全体の  $\gamma$  の平均値は 2.6 であり、Bi イオンの価数である 3 より小さい。これは 1 M HClO<sub>4</sub> 中での平均値である結果と近い。このことは、UPD 反応全体としてみると、Au(111)電極上では、Bi は 0 価まで還元されないことを意味する。[BMIM]BF<sub>4</sub> 中で得られた I~IV ステージでの  $\gamma$  値は、3.7, 1.1, 5.3, 2.3 であった。図 1(a)の CV を見ると、 $c_2$  (ステージ I) と  $c_3$  (ステージ II) は一連の電流ピークに見え、かつステージ I および II それぞれの  $\gamma$  値は平均値より大きく異なるが、ステージ I, II 全体でみると平均値に近い。つまり、ステージ I, II で 1 つの反応であると考えられる。具体的には、UPD 反応に平行して電解液中のイオン液体などが、ステージ I で吸着し、ステージ II で脱離していると考えられた。具体的な吸着種については不明である。ステージ IV の  $\gamma$  値は平均値に近いことから、吸脱着を伴わない UPD 反応であると考えられる。

本研究では、イオン液体に [BMIM]BF<sub>4</sub> を用いたが、全てのイオン液体で UPD 反応が進む訳ではないことが分かっている。例えば、アニオンが異なる 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)アミド ([BMIM]TFSA) 中では Bi の UPD 反応は起こらない。また、これまでの研究から、イオン液体と Au 原子との相互作用は、イオン液体の組成によって異なることが分かっている。そこで、[BMIM]BF<sub>4</sub> と [BMIM]TFSA 中での Au 電極表面の構造の違いを調べた。Au(111)電極の表面構造は、真空中や水溶液中で  $(1 \times 1)$  と  $(p \times \sqrt{3})$  構造をとり、2 つの構造の間で相転移することが分かっている。また、表面吸着種があつて、Au 原子と化学結合を作る場合は、 $(1 \times 1)$  構造のみをとり、物理吸着するだけの場合は、 $(p \times \sqrt{3})$  をとる。そこで、[BMIM]BF<sub>4</sub> 中での Au(111)電極表面構造を表面 X 線回折実験で調べた。図 4 に  $E = +0.5$  V および  $-1.5$  V での回折パターンを示す。この結果は、[BMIM]BF<sub>4</sub>

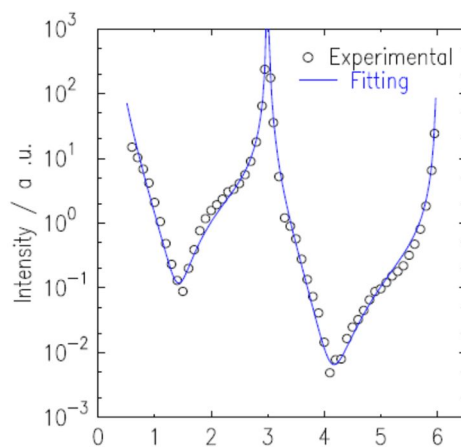


図 2  $E = -0.57$  V で測定した CTR プロファイル((00)ロッド)

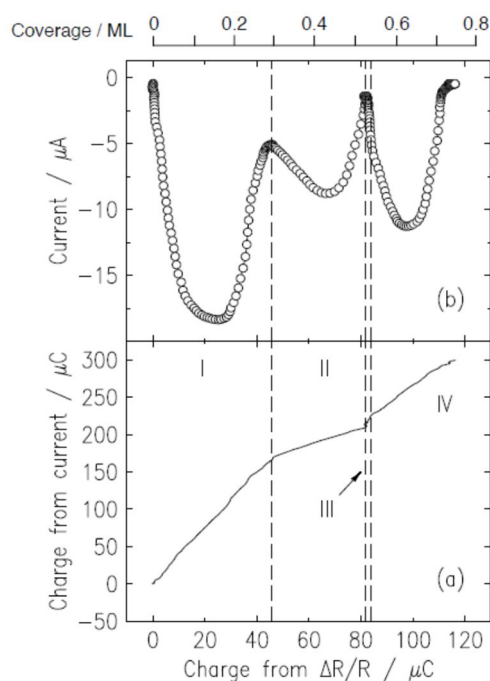


図 3 被覆率から求めた電気量に対する(a)電気化学測定から求めた電気量および(b)電流値の関係

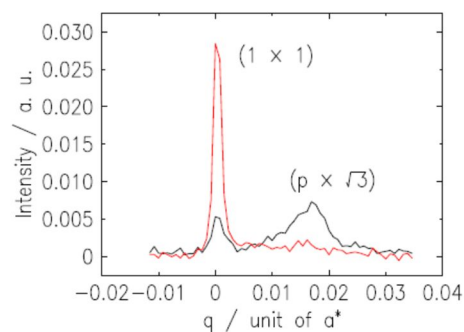


図 4 [BMIM]BF<sub>4</sub> 中で得られた各電極電位での表面 X 線回折パターン; 赤  $E = +0.5$  V, 黒  $E = -1.5$  V

中で Au(111)電極表面は、 $E = +0.5 \text{ V}$  では $(1 \times 1)$ 構造をとり、 $E = -1.5 \text{ V}$  では $(p \times \sqrt{3})$  構造をとっており、表面構造が相転移することを示している。つまり、[BMIM]BF<sub>4</sub> は Au(111)表面には強く吸着していないことを示している。一方で、これまでに、[BMIM]TFSA 中で Au(111)電極表面は $(1 \times 1)$ 構造のみをとることがわかっており、[BMIM]TFSA は Au(111)に強く吸着していることがわかっている。このことから、UPD 反応の有無は、Au(111)電極表面とイオン液体との相互作用の違いを大きく反映していると考えられた。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Tamura Kazuhisa	4. 巻 127
2. 論文標題 Comparative Study of the Underpotential Deposition of Bi in an Aqueous Electrolyte and an Ionic Liquid	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 22733 ~ 22739
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.3c05404	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 田村和久	4. 巻 66
2. 論文標題 量子ビームを用いたイオン液体/電極界面のその場構造解析	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 溶融塩および高温化学	6. 最初と最後の頁 102 ~ 107
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
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 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 田村和久
2. 発表標題 Analysis of the underpotential deposition reaction of Bi in [BMIM]BF <sub>4</sub> using light probes
3. 学会等名 第12回イオン液体討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 田村和久
2. 発表標題 可視光反射率測定による[BMIM]BF <sub>4</sub> 中でのAu(111)上へのBiのUPD反応の解析
3. 学会等名 電気化学会第90回大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 田村和久
2. 発表標題 可視光と放射光を用いた[BMIM]BF4中でのAu(111)上へのBiのUPD反応の解析
3. 学会等名 電気化学会第91回大会
4. 発表年 2024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

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