

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 4 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2014

課題番号：23350005

研究課題名(和文) イオン液体界面の電気二重層形成機構の解明と機能化への指針

研究課題名(英文) Study on the mechanism and functionality of the electric double layer of ionic liquid interfaces

研究代表者

大内 幸雄 (Ouchi, Yukio)

東京工業大学・理工学研究科・教授

研究者番号：60194081

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、古典的な希薄電解質溶液で定義される界面電気二重層が、無溶媒電解質液体であるイオン液体に暗黙の内に適用される誤った現状に鑑み、これを物理化学の基礎的問題として再構築し当該分野の誤謬の解決を図る。

我々はPt, Au基板上における超高純度イオン液体のアニオンならびにカチオンの吸着・脱着の電位依存性を、それぞれの電気化学窓内において赤外・可視和周波発生振動分光法(IV-SFG法)を用いて計測することに成功した。イオン液体の吸脱着の電位依存性は熱平衡状態にありながら電位ヒステリシスを伴い、その幅は1V程度にも達すること、またヒステリシスの形状が基板金属によっても異なることが分かった。

研究成果の概要(英文)：Potential dependent electric double layer (EDL) structure of ionic liquids ($[Cnmim]X$ ($X=OTf, TFSA, PF6$)) on a polycrystalline Pt, Au electrode has been studied by in-situ IR-visible sum frequency generation (SFG) spectroscopy and differential capacitance measurements. Within the electrochemical window (EW), potential dependent adsorption/desorption processes of the ions have been monitored. Both SFG and capacitance results indicate that significant hysteresis occurs during the adsorption/desorption processes on the Pt surface, while the EDL structure is highly reversible at the potential close to the limit of the EW. The unique hysteresis effect for ionic liquids on electrode surface should be seriously considered in electrochemical applications of ionic liquids.

研究分野：物理化学

キーワード：イオン液体 界面 電気二重層

1. 研究開始当初の背景

1992年に米国のWilksらによってイオン液体[EMIM]BF₄が発表されて以降、その特異な熱力学物性や電気化学物性、また多様な構造形成性により、様々な分野で活発な研究が続けられている。イオン液体の発表当初、欧米を中心として二次電池(1994)、電気二重層キャパシター(1996)、湿式太陽電池(1996)等が報告されたが、日本では若干の研究開始の遅れがあったものの、現在では電気二重層キャパシターが市場に出回り、イオン液体の実用性が裏付けられている。一方、1995年ごろから有機電子デバイス研究が目覚ましい進展をみせ、それらがイオン液体の物理化学と融合し、イオン液体の電気化学特性の一段高度な利用法に至っている。例えば、ゲート電極にイオン液体を用いて高特性の有機電界効果型トランジスタ - 開発に成功した例、イオン液体のゲート電極特性を超電導転移温度の上昇に援用した例が知られている。これらはイオン液体/電極界面に構成される電気二重層を利用した局所高電界印加と、それに伴うキャリア集積能を利用したものであり、さらなる特性向上を目指して多方面での研究が進められていた。

一方、学理の面からイオン液体を俯瞰すると、特に上記の機能を引き出す電極界面での知見に不備がある事が、ここ数年の間に学会等で指摘されていた。すなわち、イオン液体は無溶媒電解質液体であるため、希薄電解質溶液を仮定する古典的Gouy-Chapman-Stern(GCS)モデルは明らかに適用限界を超えている。また、イオン結晶では当然のパラメーターであるが、正負電荷の集合体に特有のマードルングポテンシャルの取り扱いが露わに考慮されておらず、特に物質移動を伴う際の系の安定化機構に関して明らかに問題となっていた。一連の問題を解決するため、欧米では、理論的な取り扱い(Kornyshev,2007)、非線形振動分光による Stern 層解析(Baldelli,2008)、電子分光計測による電子状態解析(Wasserscheid,2009)などが行われたが、各個研究の域を出ず、解決には程遠い状況であった。

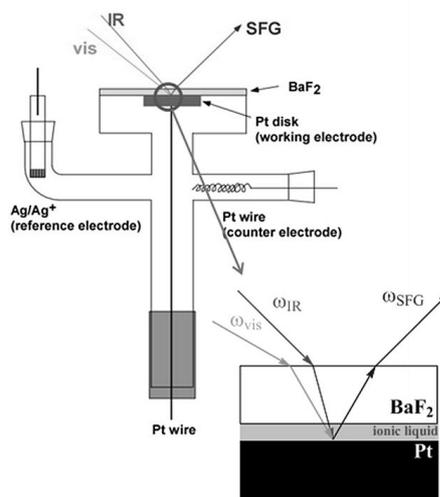
2. 研究の目的

背景でも述べたが、イオン液体は 1992年[EMIM]BF₄の合成以来、特異な熱力学物性と電気化学特性により高い感心を集め、幅広い分野で研究が続けられている。特に、ここ数年有機電子デバイスやエネルギーデバイスに関連して、電極界面における界面電気二重層の構造と制御が喫緊の課題として重視されている。本研究は、古典的な希薄電解質溶液で定義される GCS モデル(+界面電気二重層)が、無溶媒電解質液体であるイオン液体に暗黙の内に適用される誤った現状に鑑み、これを物理化学の基礎的

問題として再構築し、当該分野の誤謬の解決を図ることを目的とする。我々は非線形振動分光・光電子分光・理論計算の3手法を有機的に組み合わせ、電極上の Stern 層の構造評価、イオン液体/電極間の電子準位接続の解明など、種々の未解明問題の解決にあたる。本研究は、物理化学・電気化学・物質科学に跨る化学の基礎的課題であり、産業に直接波及する重要課題である。

3. 研究の方法

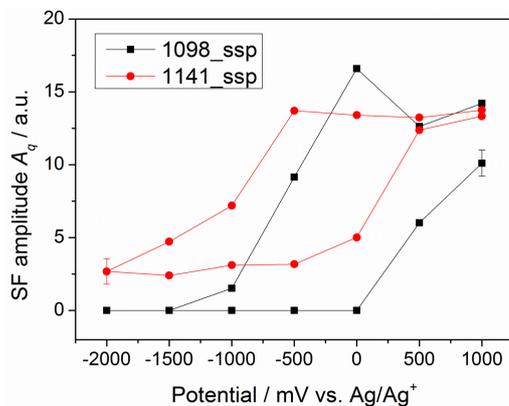
研究目的に提示した具体的問題設定は、その動作環境における in-situ 測定が要点となる。IV-SFG 法は二次の非線形振動分光法であり、表面・界面選択性に優れ、実験条件を適切に整えれば、先に述べた具体的課題における「埋もれた界面」についても対応可能である。代表者の研究グループは IV-SFG について十分な研究実績を有しており独自の成果を挙げてきた。特に下図に示す IV-SFG 用電気化学ホルダーを作成し、予備的ではあるが、イオン液体([bmim]OTf)/白金電極界面の IV-SFG スペクトル取得に成功した。本課題においては図中の白金電極基板に改良を加え、以下のプロジェクトを実行したい。i) 吸脱着過程におけるイオン液体ならびに電極依存性 ii) 有機電界効果トランジスタ(OFET)の作り込みを経て、イオン液体/有機半導体/電極界面に形成される電気二重層をイオン液体のカチオン・アニオンならびに用いる有機半導体(サルフラワー、ペンタセン等)の IV-SFG スペクトルの取得を通じて、その構造モデル作成を目指す。iii) イオン液体/リチウム電極界面におけるイオン液体の微視的構造を電位依存性の観点から定量的に評価する。特に実用化が期待される脂肪族四級アンモニウム塩の TFSA 系イオン液体を中心に電池特性との比較検討を加える。



3 電極式 IV-SFG 用電気化学ホルダー

4. 研究成果

我々はモデル化合物として超高純度のイミダゾリウム系イオン液体 $[C_n\text{mim}]X$ ($X=\text{OTf}$, TFSA , PF_6)を調整し、Pt, Au基板上におけるアニオンならびにカチオンの吸着・脱着の電位依存性を、それぞれの電気化学窓内において赤外・可視和周波発生振動分光法(IV-SFG法)を用いて計測することに成功した。驚くべきことに、サイクリックボルタングラム(CV)に対応するイオン液体の吸着・脱着の電位依存性には熱平衡状態にありながら電位ヒステリシスを伴い、その幅は1V程度にも達すること、またヒステリシスの形状が基板金属によっても異なることが分かった。また、 Li^+ カチオンの添加効果により、ヒステリシスが還元側に大きくシフトする現象を発見し、これが Li のUPDとイオン液体のカチオン・アニオンとの協同現象であることを明らかにした。これは、古典的な希薄電解質溶液で定義された界面電気二重層には説明し得ない現象であり、イオン液体の構造的特異性が明確に反映されるものと期待される。



$[\text{C4mim}]\text{TFSA}$ /白金界面における 1098cm^{-1} (SNS-as), 1141cm^{-1} (S02-ss)ピークの電位依存性。ヒステリシスが観測された。

また、有機半導体サルフラワーを用いてイオン液体 + 有機半導体型電界効果トランジスタを作成して、動作時におけるイオン液体の配列を検討したところ、閾値の手前からイオン液体が界面で配列し始めていることが分かった。

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 11件)

S. Cha, M. Ao, W. Sung, B. Moon, B. Ahlstrom, P. Johansson, Y. Ouchi, and D. Kim, "Structures of ionic liquid-water mixtures investigated by IR and NMR spectroscopy," 査読有り, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 9591-9601(2014). DOI: 10.1039/c4cp00589a

K. Akaike, K. Kanai, Y. Ouchi, K. Seki, "Side chain effect on electronic structure of spin-coated films of [6,6]-phenyl-C-61-butyric acid methyl ester and its bis-adduct," 査読有り, *Chemical Physics*, **415**, 31-35(2013). DOI: 10.1016/j.chemphys.2013.02.011

H. Jun, Y. Ouchi, D. Kim, "Intermolecular dynamics of room temperature ionic liquids having imidazolium cations," 査読有り, *J. Mol. Liq.*, **179**, 54-59 (2013). DOI: 10.1016/j.molliq.2012.12.013

H. J. Kwon, J. A. Seo, T. Iwahashi, Y. Ouchi, D. Kim, H. K. Kim, Y. H. Hwang, "Study of alkyl chain length dependent characteristics of imidazolium based ionic liquids $[\text{C}_n\text{mim}]^+[\text{TFSA}]^-$ by Brillouin and dielectric loss spectroscopy," 査読有り, *Current Appl. Phys.* **13**, 271-279(2013). DOI:10.1016/j.cap.2012.07.023

Y. Ouchi, "Surface and Interface Structure of Ionic Liquids," 査読有り, *J. Vac. Soc. Jpn.*, **56**, 54-60 (2013). DOI: 10.3131/jvsj.2.56.54

大内幸雄,「和周波発生振動分光を用いたイオン液体の表面・界面分子配向」, 査読有り, *表面科学*, **34**, 173-178 (2013). DOI: 10.1380/jssj.34.173

K. Kanai, M. Honda, H. Ishii, Y. Ouchi, K. Seki, "Interface Electronic Structure between Organic Semiconductor Film and Electrode Metal Probed by Photoelectron Yield Spectroscopy," 査読有り, *Organic Electronics*, **13**, 309-391, (2012). DOI: 10.1016/j.orgel.2011.11.024

Y. Miyoshi, K. Takahashi, T. Fujimoto, H. Yoshikawa, M. M. Matsushita, Y. Ouchi, M. Kepenekian, V. Robert, M. P. Donzello, C. Ercolani, K. Awaga, "Crystal Structure, Spin Polarization, Solid-State Electrochemistry, and High n-Type Carrier Mobility of a Paramagnetic Semiconductor: Vanadyl Tetrakis(thiadiazole) porphyrazine," 査読有り, *Inorg. Chem.*, **51**, 456-462, (2012). DOI:10.1021/ic201880g

Y. Jeon, D. Vaknin, W. Bu, J. Sung, Y. Ouchi, W. Sung, and D. Kim, "Surface Nanocrystallization of an Ionic Liquid," 査読有り, *Phys. Rev. Lett.*, **108**, 055502, (2012). DOI: 10.1103/PhysRevLett.108.055502

T. Iwahashi, Y. Sakai, D. Kim, T. Ishiyama, A. Morita, and Y. Ouchi, "Nonlinear Vibrational Spectroscopic Studies on the

Water/Ionic Liquid([C_nmim]TFSA: n = 4, 8) Interfaces," 査読有り, *Faraday Disc.*, **154**, 289-301 (2012), DOI: 10.1039/c1fd00061f

W. Zhou, Y. Xu, Y. Ouchi, "Hysteresis Effects in the in-situ SFG and Differential Capacitance Measurements on Metal Electrode/Ionic Liquids Interface", 査読有り, *ECS Transactions*, **50**, 339-348 (2012). DOI: 10.1149/05011.0339ecst

〔学会発表〕(計 7件)

Y. Ouchi, "Nonlinear Vibrational Spectroscopic Studies on Liquid/Liquid Buried Interfaces of Ionic Liquids", India-Japan Joint Workshop on Frontiers in Molecular Spectroscopy: Fundamentals and Applications to Material and Biology, 2014. 11. 25-28, Todaiji Cultural Center, Nara, Japan.

Y. Ouchi, "Ultraslow relaxation process at surfaces of dicationic ionic liquids," 248th American Chemical Society National Meeting, 2014. 8. 10-14, Moscone convention center, San Francisco, USA.

Y. Ouchi, "How Mesoscopic Bulk Structures Affect Interfaces of Ionic Liquids?," 33rd International Conference on Solution Chemistry, 2013. 7. 7-12, Kyoto TERRSA, Kyoto, Japan.

Y. Ouchi, "Nonlinear Vibrational Spectroscopy and Molecular-Dynamics Simulations on Water/Ionic Liquid Interfaces," International workshop on Water at Interfaces: New developments in Physics, Chemistry and Biology, 2013. 4. 15-26, Ecole de Physique des Houches, France.

Y. Ouchi, "Nonlinear vibrational spectroscopic studies on liquid/liquid buried-interfaces of ionic liquids," 14th International Conference on Vibrations at Surfaces, 2012. 9. 24-28, Nichii-Gakkan Kobe Port Island Center, Kobe, Japan.

Y. Ouchi, "Nonlinear Vibrational and Molecular Dynamic Simulation Studies on Ionic Liquid/Molecular Liquid Interfaces," 244th ACS National Meeting and Exposition, Division of Computers in Chemistry, Recent Advances in Studies of Molecular Processes at Liquid Interfaces, 2012. 8. 19-23, Philadelphia, PA, USA.

Y. Ouchi, "Nonlinear Vibrational Spectroscopic Studies on Water/Ionic Liquid ([C_nmim]TFSA: n=4,8) Interfaces," *Faraday Discussions*, 2011.8.22-24, Belfast, UK.

〔図書〕(計 2件)

大内幸雄、"1-3-2 表面/界面の構造、" 374(47-58)、"1-3-3 電子構造、" 374(58-64)、*「イオン液体の科学 - 新世代液体への挑戦」*、西川、大内、伊藤、大野、渡邊編、丸善(2012)

大内幸雄、"和周波赤外分光法、"*現代界面コロイド科学の事典*、290(86-87)、日本化学会編(2011)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.op.titech.ac.jp/lab/ouchi/index.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

大内 幸雄 (OUCHI, Yukio)

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号：60194081

(2)連携研究者

森田 明弘 (MORITA, Akihiro)

東北大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号：70252418

石山 達也 (ISHIYAMA, Tatsuya)

富山大学・理工学研究部・講師
研究者番号：10421364