

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 18 日現在

機関番号：13903

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2016

課題番号：25810044

研究課題名(和文) 反応場としてのイオン液体 電極界面の構造とダイナミクスの直接観測

研究課題名(英文) in-situ observation of restructuring dynamics of ionic liquids on electrodes

研究代表者

本林 健太 (Motobayashi, Kenta)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：60609600

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、新しい電気化学反応の反応場であるイオン液体と電極の界面の化学的環境に関して、表面増強赤外分光法を用いた直接観測による解明を試みた。イオン液体に特有な現象として、電極表面第1層目における陽イオンと陰イオンの交換が起きる電極の電位が、電位の走査方向により異なる「ヒステリシス」挙動を観測した。この挙動はイオンの大きさに依存する。イオンが入替わる際に一種の摩擦的な抵抗がかかり、電極近傍に電気化学反応を阻害するような強固なイオン膜を形成することがわかった。他に、水、Li⁺の界面における溶存状態と界面構造への影響を解明した。

研究成果の概要(英文)：Structures and dynamics of ionic liquid/electrode interfaces, where electrochemical reactions occur, have been investigated by using surface-enhanced infrared absorption spectroscopy. As a result, "hysteresis behavior" was found, which means that the exchange between cations and anions at the first ionic layer on the electrode surface occurs at different electrode potential depending on the direction of the potential scan. This behavior is affected by the size of constituent ions of the ionic liquid. A kind of resistive interaction between ions for exchange of ions results in the formation of ionic layer on the surface which can interfere electrochemical reactions. We also investigated the dissolution states of water and Li⁺ and their effect on the interfacial structures.

研究分野：表面界面科学

キーワード：表面界面科学 イオン液体 電気化学 表面増強赤外分光法

1. 研究開始当初の背景

常温で液体となるイオン性化合物、イオン液体は、1992年に大気中でも安定な[BMIM][BF₄]が報告されて以来、その優れた熱力学特性及び電気化学特性から注目が集まっていた。それらの特性を生かした、各種二次電池や電気二重層キャパシタをはじめとした電気化学デバイスへの応用展開も始まっていた。一方で、それら応用展開を支える基盤となるような知見、電極表面におけるイオン液体の構造の研究は、始まったばかりであった。X線反射率測定や原子間力顕微鏡によるフォースカーブ測定などにより、電極表面にイオンが交互積層した構造が示されたり、界面分光法を用いて電極電位に依存したイオンの吸着・脱離や配向変化が報告されたりと、単発の研究報告はいくつかなされていた。しかし、体系だった研究がなされていたとは言えず、全体的な描像は不明なままであった。また、より発展的な研究、例えば各種電極反応の分光学的な解析なども、まだ手をつけられていない状況であった。

2. 研究の目的

本研究の目的は、電気化学反応の反応場として機能するイオン液体／電極界面の構造とその電位応答ダイナミクスを、分子スケールで理解することである。電極電位に応じたイオンの吸着挙動や配向変化など、反応場の化学的環境を解明し、電気化学反応の機構解明に必要な基礎的知見を積み上げる。

3. 研究の方法

実験には、界面敏感な振動分光法である、表面増強赤外吸収分光法(Surface-enhanced infrared absorption spectroscopy: SEIRAS)を電気化学的手法と組み合わせて用いた。SEIRASは、ラフネスを持った金属電極表面のアンテナ効果を利用して、表面近傍数 nm 程度の領域に存在する分子やイオンに関して、分子振動の周波数を選択的に検出する手法である。この手法を用いれば、イオンや分子の表面濃度や配向を決定できる。イオン液体は水分を吸いやすいが、イオン液体自体の基本的な性質を調べるため、事前の真空加熱乾燥を徹底するとともに、SEIRAS測定も独自設計の真空溶液セルを用いて真空中で行った。3電極系・ポテンシostatを用いて電極電位を走査・ステップさせながらSEIRAS測定を行うことで、種々のイオン液体の電極界面近傍における電位応答挙動のその場観測を行った。

4. 研究成果

4.1. イミダゾリウム系イオン液体/金電極界面：電位応答ヒステリシス

イミダゾリウム系イオン液体[C4mim][TFSA]中で電位を制御した金電極に対して

SEIRAS測定を行った。SEIRAスペクトルから、負電位ではカチオンが、正電位ではアニオンが電極に近づくことがわかった。また各イオンに対応するSEIRAS信号強度を電位に対してプロットしたところ、同じ電位でも電位走査の方向によって強度が異なる、ヒステリシス挙動が観測された。この特異な電位応答挙動は、表面選択性の異なる振動分光手法である和周波発生分光法(Sum frequency generation: SFG)を用いた研究結果(W. Zhou et al., 2013)と比較検討することにより以下のように理解された。負電位においては、電極第1層をカチオンが電極に対して寝そべるような配向で覆う(図1①)。正方向の電位走査に対して、まず1層目のカチオンが立ち上がると同時に2層目以降のアニオン濃度の増加が起こる(図1②)。そして特定の閾値電圧を超えたところで1層目のカチオンが脱離してアニオンの吸着が起こる(図1③)。負方向の電位走査も同様で、先に2層目以降のイオン濃度の変化が起こり(図1④)、閾値電圧(電位走査方向によって異なる)を超えると1層目のイオンの交換が起こる(図1①)。

水溶液など希薄系の溶液には見られないこの特異な挙動の原因の一つとして、界面でイオンが積層した長距離の周期構造をとっており、この秩序構造を崩す1層目のイオンの交換に活性化障壁を伴うことが挙げられる。この活性化障壁は、理論的に頭計算した例は無いが、その存在を示唆するような二重井戸型のポテンシャルエネルギー表面のMD計算(V. Ivaništšev et al., 2014)が報告されている。またこの秩序構造では電極に近いほど強く束縛されているので、電位走査の際に1層目ではなく2層目以降が先に動いて電極表面電荷を補償することも容易に説明がつく。以上の2点の現象の発見とその解釈が、界面の描像を語る上での最大の成果である。

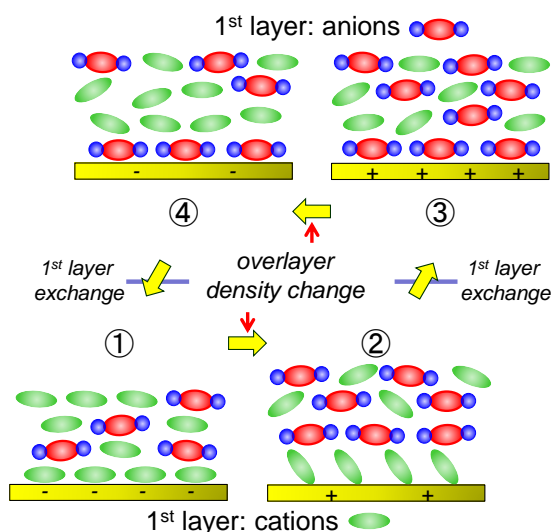


図1. [BMIM][TFSA]/金電極界面の構造の電位応答の模式図。正方向の電位走査に従って①→②→③、負方向に③→④→①、のように構造変化が起こる。

この活性化障壁を形成する要因を追究するため、カチオンのアルキル鎖及びアニオンのフッ化アルキル鎖の長さを変えたイオン液体で同様の測定を行った。その結果、活性化障壁高さの指標である「閾値電圧の差」が、イオン液体の構成イオンのサイズが大きくなるほど広がることわかった。また、より小さいBF₄⁻アニオンを用いた場合、ヒステリシスがみられなかった。以上の結果から、長距離秩序構造による安定化に加えて、1層目のイオンが入り替わる際にイオンが感じる立体障害が、活性化障壁に寄与していることがわかった。1層目のイオンの強い束縛は電気化学反応を阻害しかねないが、イオンの選択によりこの束縛を制御できる可能性を見出した。

また、芳香環を持たないピロリジニウム系のイオン液体でも同様の測定を行った。その結果、イミダゾリウムカチオンとは逆に、負電位になるほどピロリジニウム環が電極に対して立ち上がることがわかった。立ち上がって表面密度を高めることで表面電荷を補償すると考えられる。イオンの選択による界面の被覆様式の制御の可能性が示された。

以上、イオン種を系統的に変えた実験により、界面構造の全体的な描像が見えてきた。

4.2. 4級アンモニウム系イオン液体/金電極界面：イオンの立体効果の影響

還元安定性に優れる、4級アンモニウム系イオン液体についても同様に界面構造とその電位応答の観測を行った。正電位では電極表面をアニオンが覆うが、立体的に大きなアニオン[NFSA]が電極をきれいに被覆する(図

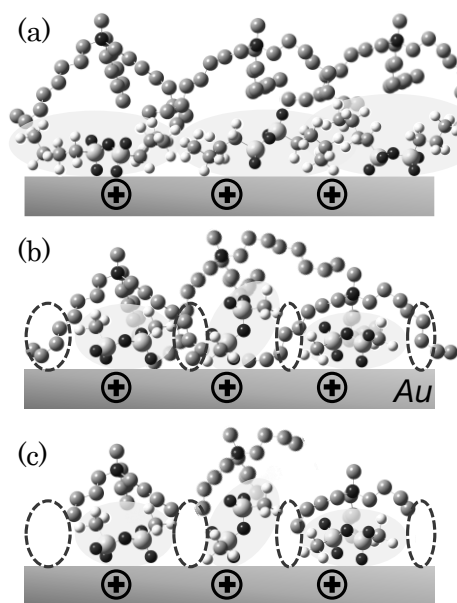


図 2. 4級アンモニウム系イオン液体の金電極界面(正電位)近傍の構造の模式図。(a) [TOMA][NFSA], (b) [TOMA][TFSA], (c) [TBMA][TFSA].

2a)のに対し、小さなアニオン[TFSA]の場合にはイオン間に隙間ができること(図 2b,c)がわかった。カチオンがオクチル鎖を持っている場合[TOMA]はこの隙間に入り込むことができる(図 2b)が、ブチル鎖を持っている場合[TBMA]は長さが足りず、電極近傍まで近づけないことがわかった(図 2c)。この結果は、イオンのサイズに応じて、電極界面近傍にイオンに占有されない微小な空隙を生成できることを示唆している。この微小空隙は、入り込む分子のサイズ選択性を持つため、新しい反応性を持った電気化学反応の反応場として活用できる可能性を秘めている。

4.3. イオン液体中の溶質の影響

イオン液体[C4mim][TFSA]中の溶質に対して、溶存状態の検討及び界面構造に与える影響の解析を行った。

イオン液体は吸湿性が高く、完全に水を取り除くことが困難なほどである。そこで、水分濃度を変えながら(1-700 ppm)SEIRAS測定を行い、水の溶存状態と界面構造への影響について検討した。バルク溶液中では水分子同士はばらばらに存在しているが、電極近傍では水素結合のネットワークを形成していることがわかった。界面近傍に水が濃縮されているためと考えられる。また水とアニオンの界面濃度が同様の電位依存性を示しており、両者が強く相互作用していること、また界面近傍の局所水分濃度が電位に依存していることを発見した(図 3)。また界面構造は、乾燥イオン液体と同様のヒステリシス挙動を示す一方、1層目のイオンが入替わる速度が促進されることがわかった。イオン間のクーロン相互作用が水に遮蔽されることで弱まったと考えられる。

また、Li イオン電池への応用を想定して、Li イオンを溶存させたイオン液体について同様の検討を行った。Li イオンはアニオンに溶媒和されて安定されているが、界面近傍では溶媒和するアニオンの数が増えることがわかった。また、負電位ではフリーなアニオンが、正電位では溶媒和したアニオンの界面濃度が相対的に上昇することもわかった。当初の予測どおり、溶媒和されて全体として正電荷を帯びた Li イオンは、負電位で電極に近づきにくいことがわかった。溶媒和構造の変調により反応性を制御できる可能性が示唆された。

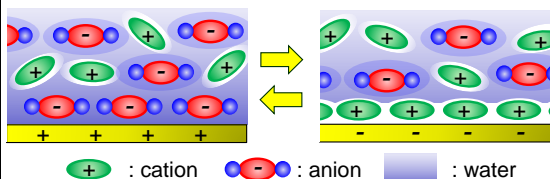


図 3. 水を含む[BMIM][TFSA]/金電極界面の構造の電位応答性(左:正電位, 右:負電位)の模式図。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 9 件)

- ① Kenta Motobayashi, Naoya Nishi, Yuki Inoue, Kazuya Minami, Tetsuo Sakka, and Masatoshi Osawa, “Potential-Induced Restructuring Dynamics of Ionic Liquids on a Gold Electrode: Steric Effect of Constituent Ions Studied by Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy”, *Electroanal. Chem.*, in press (2017) (査読あり, DOI: 10.1016/j.jelechem.2017.02.49)
- ② Naoya Nishi, Kazuya Minami, Kenta Motobayashi, Masatoshi Osawa, and Tetsuo Sakka, “Interfacial Structure at the Quaternary Ammonium-Based Ionic Liquids|Gold Electrode Interface Probed by Surface Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy: Anion Dependence of the Cationic Behavior”, *J. Phys. Chem. C*, 121 (2017) 1658-1666. (査読あり, DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b10826)
- ③ Momo Yaguchi, Taro Uchida, Kenta Motobayashi, and Masatoshi Osawa, “Speciation of Adsorbed Phosphate at Gold Electrodes: A Combined Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy and DFT Study”, *J. Phys. Chem. Lett.*, 7 (2016) 3097-3102. (査読あり, DOI: 10.1021/acs.jpcclett.6b01342)
- ④ Anna Wuttig, Can Liu, Qiling Peng, Momo Yaguchi, Christopher H. Hendon, Kenta Motobayashi, Shen Ye, Masatoshi Osawa, and Yogesh Surendranath, “Tracking a Common Surface-Bound Intermediate during CO₂-to-Fuels Catalysis”, *ACS Cent. Sci.*, 2 (2016) 522-528. (査読あり, DOI: 10.1021/acscentsci.6b00155)
- ⑤ Anna Wuttig, Momo Yaguchi, Kenta Motobayashi, Masatoshi Osawa, and Yogesh Surendranath, “Inhibited Proton Transfer Enhances Au-Catalyzed CO₂-to-Fuels Selectivity”, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 113 (2016) E4585-E4593. (査読あり, DOI: 10.1073/pnas.1602984113)
- ⑥ Kenta Motobayashi and Masatoshi Osawa, “Potential-dependent Condensation of Water at the Interface between Ionic Liquid

[BMIM][TFSA] and an Au Electrode”, *Electrochem. Commun.*, 65 (2016) 14-17. (査読あり, DOI: 10.1016/j.elecom.2016.01.018)

- ⑦ 本林健太, 西直哉, 作花哲夫, 大澤雅俊, “電極との界面におけるイオン液体の構造と電位応答: 表面増強赤外分光法による研究”, *溶融塩および高温化学*, 58 (2015) 55-62. (査読なし)
- ⑧ Kenta Motobayashi, Ryota Tomioka, Taro Uchida, and Masatoshi Osawa, “Effect of Hydrogen on the Orientation of Cinchonidine Adsorbed on Platinum: An ATR-SEIRAS study”, *Chem. Lett.* 44 (2015) 770-772. (査読あり, DOI: 10.1246/cl.150158)
- ⑨ Kenta Motobayashi, Kazuya Minami, Naoya Nishi, Tetsuo Sakka, and Masatoshi Osawa, “Hysteresis of Potential-Dependent Changes in Ion Density and Structure of an Ionic Liquid on a Gold Electrode: In Situ Observation by Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy”, *J. Phys. Chem. Lett.* 4 (2013) 3110-3114. (査読あり, DOI: 10.1021/jz401645c)

[学会発表] (計 39 件)

- ① Kenta Motobayashi, “In-situ observation of potential-dependent restructuring behavior of ionic liquid/electrode interfaces: A surface-enhanced infrared study”, 日本化学会第97春季年会 2017.3.18, 慶応大学 (神奈川県横浜市) 招待講演
- ② Kenta Motobayashi, “Microscopic origin for hysteretic potential dependence of interfacial structure of ionic liquids near metal electrodes”, EMN Meeting on Ionic Liquids 2016.11.10, Bangkok (Thailand) invited talk
- ③ Kenta Motobayashi, “Interfacial structure of ionic liquids near metal electrodes: Hysteretic potential dependence studied by surface-sensitive spectroscopy”, International Symposium on Multi-scale Simulation of Condensed-phase Reacting Systems (MSCRS2016) 2016.10.11, 名古屋大学 (愛知県名古屋市) 招待講演
- ④ Kenta Motobayashi, Kenichi Uchida, Kazuya

Minami, Naoya Nishi, Tetsuo Sakka, and Masatoshi Osawa, "Potential- Dependent Structure of Ionic Liquids and Solvated Lithium Ions on a Gold Electrode: A Surface-Enhanced Infrared Study", 228th ECS meeting 2015.10.14, Phoenix (USA)

- ⑤ Kenta Motobayashi, Kazuya Minami, Kenichi Uchida, Naoya Nishi, Tetsuo Sakka, Masatoshi Osawa, "Potential-Dependent Behavior of Ionic Liquid [BMIM][TFSA] with Additives on a Gold Electrode Studied by Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy", 66th Annual ISE Meeting. 2015.10.5, Taipei (Taiwan)
- ⑥ 本林 健太, "電極界面におけるイオン液体の構造とその電位応答: 表面増強赤外分光法による研究", 第 187 回電気化学会溶融塩委員会, 2015.6.25, 北海道大学 (北海道札幌市) 招待講演
- ⑦ 本林 健太, 南 和也, 西 直哉, 作花 哲夫, 大澤 雅俊, "イオン液体 | 電極界面における Li イオンの挙動: 表面増強赤外分光法による検討", 第 5 回イオン液体討論会, 2014.10.28, 横浜シンポジア (神奈川県横浜市) 優秀ポスター賞受賞
- ⑧ Kenta Motobayashi and Masatoshi Osawa, "Interfacial structure of ionic liquids near a gold electrode and its potential dependence: a surface-enhanced infrared study", The 4th International Conference on MEXT Project of Integrated Research on Chemical Synthesis, 2014.6.10, 京都大学 (京都府京都市) 招待講演
- ⑨ Kenta Motobayashi, "Potential-dependent structure of Ionic liquid/metal electrode interface studied by SEIRAS", Joint Symposium of PCOSS, Xiamen Univ. and CRC, Hokkaido Univ., 2013.5.9, 北海道大学 (北海道札幌市) 招待講演
- ⑩ 本林 健太, "金属電極界面におけるイオン液体の電位応答挙動", 第 29 回ライラックセミナー・第 19 回若手研究者交流会, 2013.6.16, おこばち山荘 (北海道小樽市) 招待講演

その他 29 件

[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:

<http://kmotobayashi.web.nitech.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

本林 健太 (Motobayashi, Kenta)

名古屋工業大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号: 60609600

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

なし