

Title	イオン液体／電極界面近傍の局所構造を探る
Author(s)	福井, 賢一
Citation	大阪大学低温センターだより. 2014, 161, p. 5-11
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/27392
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

イオン液体／電極界面近傍の局所構造を探る

基礎工学研究科 福井 賢一 (内線6235)

E-mail: kfukui@chem.es.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

イオン液体 (IL) は、正および負の分子性イオンのみから構成される常温で液体である物質系で、有機溶媒や水溶液とは異なる様々な特性をもつ溶媒として、有機合成の反応場、相分離を利用して副反応を効果的に抑制した触媒系の構築などに利用されている。さらにイオン液体は、化学的安定性やイオン伝導性に優れた溶媒かつ電解質として電気化学デバイスへの応用例も多い。特に、揮発性が低いために難燃性であり、有機電解液を用いた際に起こる発火・延焼等の恐れのない安全な電池の構成要素として期待されている。また、イオン液体を用いた電気二重層キャパシタはハイブリッド自動車にも搭載されているし、水溶液系では不可能なアルミニウムの電析も安定性の高い (電位窓が広い) イオン液体を用いることで可能となる。

このようにいくつかの例を見るだけで、イオン液体は多くの電気化学デバイスに極めて有用に思えるが、実はその核心部分を担う電極近くでのイオン液体の振る舞いは良く分かっていない。電気化学デバイスでは、電極との電子移動によって溶液中の分子やイオンの電荷を変えたり (酸化・還元)、反応を誘起することでエネルギーを蓄積・放出する。そのポテンシャル場を形成するのが、正の電荷の層と負の電荷の層が相対した電気二重層*である (図 1 (a))¹⁾。イオン液体と固体の界面についての最近の実験的、計算科学的な研究の成果から、物理化学の教科書に書かれている電解質の電極界面での振る舞いと大きく異なりそうだという認識はもたれ始めているものの、説明が不十分なため往々にして間違ったモデルを元に議論がなされているのが現状である。この解説では、イオン液体と固体電極とのいくつかの界面について、我々のグループの新しい計測手法によって分かってきた結果を紹介したい。

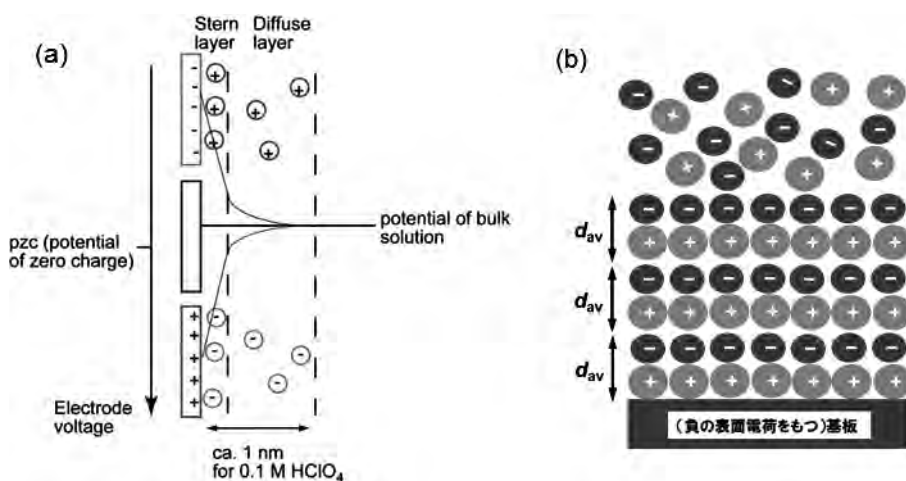


図 1 (a) 電解質水溶液／電極界面に生じる教科書的な電気二重層. (b) イオン液体と固体との界面で提案されている構造モデル.

2. イオン液体と固体との界面のこれまでの描像

イオン液体は、構成するカチオン（正イオン）、アニオン（負イオン）の組み合わせによってその物性が大きく異なる。イオン液体は比較的粘度の高い液体であるが、例えば、イミダゾリウム環にメチル、ブチルのアルキル鎖をもつBMIMカチオンとBF₄アニオンからなるイオン液体 (BMIM-BF₄) と比べ、アニオンがPF₆であるイオン液体 (BMIM-PF₆) は、粘度が倍になり、融点も80 K近く上がる²⁾。イオン種同士の相互作用が物性を決定するが、イオンの大きさ、形、向き、イオン分子の内部自由度など力を決定する要素の数も多い。従って、例えばカチオンのアルキル鎖が長くなると、液体といえども構造的な分離（疎水性部分とイオン部分の相分離）が起こる³⁾。

このような特殊な液体であるイオン液体が固体と界面を形成するときには、通常と異なる構造となるであろうことは容易に想像できる。2008年に報告されたX線散乱によるイオン液体/Al₂O₃ (0001) 界面の解析では、図1 (b) に示すようにカチオンとアニオンが交互に積層した構造モデルが提案された⁴⁾。X線散乱の起源となる電子密度はこの交互積層モデルが最も良くフィットし、指数関数的に周期の明瞭さが薄れながらランダムなバルクの値に収束する。アルミナ表面が負に帯電していることが、カチオンが優先して配位する理由とされた。

このような固体との界面における層状構造形成は、分子動力学計算からも示唆されている⁵⁻⁷⁾。特にアルミナのように表面電荷をもっていないグラファイトとの界面でも、BMIMカチオンのイミダゾリウム環やブチル基が優先的に相互作用することによりカチオンリッチな界面が形成されることが示されている⁵⁾。つまり、イオンの電荷だけでなくイオン分子の構成要素との相互作用を考えないと界面構造の理解は十分ではない。

イオン液体が固体との界面で、イオンペアの平均サイズに相当する層状構造を取り得ることは、表面力測定装置 (Surface Force Apparatus)⁸⁾ や原子間力顕微鏡 (AFM) のフォースカーブ測定⁹⁻¹¹⁾ によっても報告されている。これらの測定は、力を検出するプローブサイズや力の測定方法は異なるものの、固体との界面近くで距離に対して働く力を記録する点で共通である。ある値以上の斥力を受けるとイオン液体の層が1層ずつ壊れるため、層の厚み（例えば図1 (b) のd_{av}の周期）に0対応した力変化が検出される。一方、走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いたイオン液体/固体界面の測定もいくつか報告例があるが、固体側の構造以上の情報はほとんど得られていない。

以上のように、実験や計算科学的研究で得られてきたイオン液体と固体の界面の描像は電解質水溶液が作る界面とは大きく異なることが分かる。このことから必然的に、界面近傍に形成され電気化学反応のdriving forceを生み出す電気二重層の構造も全く違うものと考えられる。

3. 微小な力測定が示すイオン液体/固体界面の真の描像

これまで述べたように、力測定によって液体/固体界面において液体側の情報も得られることに注目すると、より高感度な力測定や、より精度の高い力の空間的マッピングができれば、界面近傍の液体についての有益な情報の取得が期待できる。近年になってこれを可能とするAFMの技術革新がなされた。周波数変調検出AFM (FM-AFM)* と呼ばれる手法である (図2)^{12,13)}。変位検出系の改善により、2005年に水溶液中の固体表面の原子分解能観察が可能となることが示された^{14,15)}。

さらに、界面の3次元の力分布を描く事で、マイカ表面にできる水和構造の原子スケール像（水分子の確率密度分布に対応）が得られている¹⁶⁾。我々は、この顕微手法を電気化学系に適用可能な電気化学FM-AFM (EC-FM-AFM) を世界に先駆けて開発し（図2）、これを用いて、酸化・還元過程に伴う局所電荷の変化に応じた局所構造を報告してきた¹⁷⁾。

イオン液体は粘性が高く、カンチレバーのQ値が2以下と水溶液よりさらに低くなるため測定は困難となるが、本装置で画像化に成功している。平坦で化学的にも均質であるへき開したグラファイト (HOPG) 電極との界面を、イオン液体BMIM-TFSI中で観察したときの典型的なFM-AFM像を図3に示す¹⁸⁾。HOPG基板のステップ（層間距離0.33 nm）とは異なる高さのステップ（ 0.81 ± 0.23 nm）で隔てられた固体的な層状構造ができています。カチオンは共通でアニオンが異なるBMIM-BF₄中で観察すると、類似の層状構造をもつがステップの高さは 0.68 ± 0.12 nmとなる。これらのステップの高さはイオン液体を構成するカチオンとアニオンのイオンペアの平均サイズに良く一致することから、層がカチオン-アニオンのペアからできていることが分かる¹⁸⁾。弱い力を検出・制御するためのFM-AFMの条件ではこのイオンペアからなる層を壊すことはできず、ここで観察された構造は、コンタクトモードAFMでのフォースカーブ測定で振動力が得られる領域よりも液体側の構造であると考えられる。図3で見られるようなステップ付近の構造はAFM観察中に変動せず、長時間観察を行っても、この層構造は成長したり溶出したりしない。つまり、液体が共存することによって界面には固体的な層構造が形成されることは間違いがないが、一旦安定な構造ができあがってしまうと変化は起こらない。先に述べたように、固体とイオン液体との界面でイオ

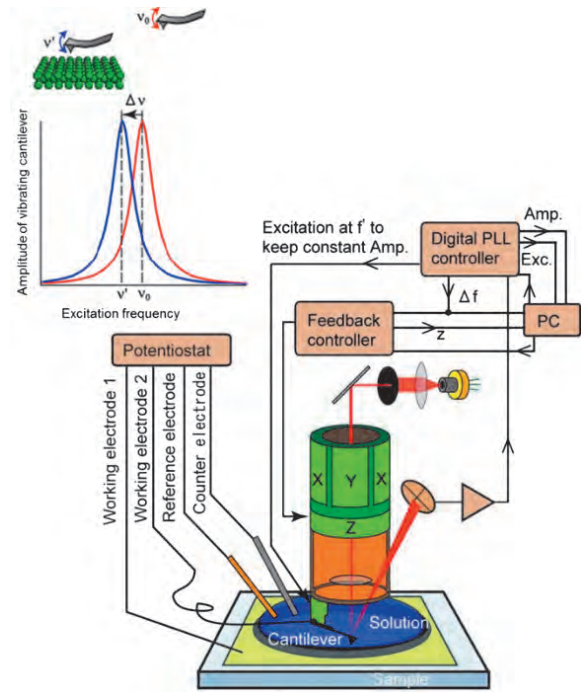


図2 開発した電気化学周波数変調AFM (EC-FM-AFM)の概略図とFM-AFMの検出手法の概念図。

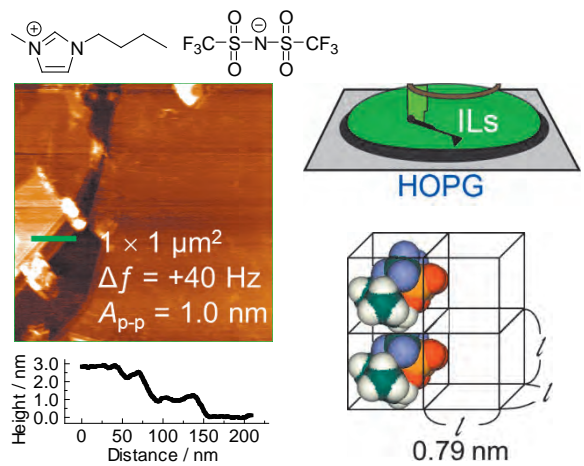


図3 EC-FM-AFMによるイオン液体(BMIM-TFSI)とグラファイト(HOPG)の界面近傍の構造観察。数mmの液体状のイオン液体の下に、イオン液体を構成するイオンペアからなる層(厚み0.8 nm)からなるテラスとステップが観察される。

ン液体分子が層状の配列をとることは、他の実験手法や理論計算により示唆されてきたが⁴⁻¹¹⁾、同種の分子が液体として共存する中で、場所により不均一な厚みの層が時間的に変動することなく形成されることは全く予想外であった。イオン液体は二次電池を始めとした様々な電気化学系への利用が進められようとしているが、観察された固体的な構造は電極との電子移動の妨げとなる可能性があり、大きな問題である。

4. イオン液体が造る電気二重層を利用した電子デバイスの界面構造

有機電界効果トランジスタ (OFET) は、絶縁体で隔てられたゲート電極の電位を変えることで有機半導体との界面にキャリアを誘起しトランジスタ動作を行う。このゲート絶縁体の代わりに、イオン液体との界面に生じる電気二重層 (EDL) を使うことにより、極めて低電力で効率的に有機半導体の表面にホールを誘起できる EDL-OFET が注目を集めている (図 4 (a))¹⁹⁾。また、同じ原理による高密度のキャリア注入が無機半導体との界面でも実現されている²⁰⁾。ただし、上述のように、イオン液体が図 4 (a) のような理想的な電気二重層を形成するとは考えられない。我々は、東大院新領域の竹谷研と共同で、有機半導体としては極めて高いホール移動度をもつルブレン単結晶とイオン液体との界面の解析を進めている。

図 4 (b) はこの界面の FM-AFM 像で、個々のルブレン分子の構造を反映した分子分解能像が得られている²¹⁾。拡大像の破線楕円で示した位置はルブレンのテトラセン骨格から張り出したフェニル基の位置に相当する。このように界面において固体側の微細構造が明瞭に観察されるのは、イオン液体からなる固体的な層状構造が観察されるマイカや HOPG など無機固体の場合とは対照的である。この界面でフォースカーブ測定を行うと、BMIM-TFSI の層の厚みに相当するごく弱い振動力 (20 pN 以下) が観察された。無機固体との界面に現れる層と同じ厚みであるが、ルブレン上ではイオン液体の層構造が極めてソフト化されていることになる。電極電位を変化させて電気二重層を形成したときの界面構造の変化については現在測定を続けており、機能と局所構造との対応については別の機会に紹介したい。

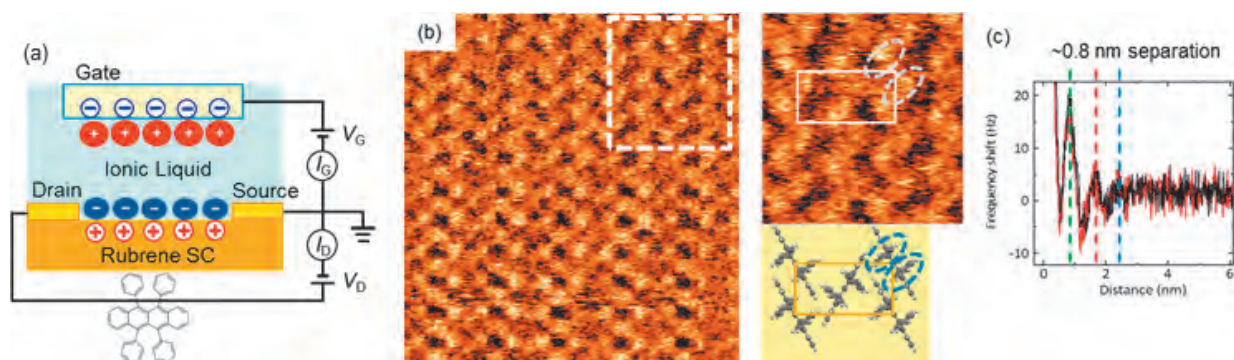


図 4 (a) イオン液体をゲート材料に用いた有機半導体 (ここではルブレン単結晶) の電気二重層電界効果トランジスタ (EDL-FET) の概念図。界面電気二重層が有機半導体への効率的なホール誘起を可能とする。(b) イオン液体 (BMIM-TFSI) との界面のルブレン表面の高分解能 FM-AFM 像 ($\Delta f = +500$ Hz)。(001) 面に露出するルブレン分子のフェニル基 2 つ (点線楕円) が解像されていることが分かる。(c) 界面における距離一周波数シフト曲線。(b) の分子像が観察される表面の液体側に、イオン液体の溶媒和層による振動力 (ピーク間隔はイオン液体の平均イオンペアサイズに相当) が現れる。

5. おわりに

以上述べてきたように、イオン液体と電極の界面は、局所構造や電位印可時の振る舞いが、『教科書的な』電解質水溶液とは大きく異なり、電気化学の常識が必ずしも成り立たないことが明らかになってきた。よって、イオン液体を用いた電気化学デバイスもこの点を十分考慮した上で開発する必要がある。応用上も有用なこの界面を制するには、界面基礎研究の果たすべき役割はまだまだ大きい。微力ながら、この界面の統合的理解に向けた研究を推進して行きたい。

謝辞

この解説で紹介した主要な結果は、日本学術振興会の最先端・次世代研究開発支援プログラム(NEXT)の助成を受けて行ったものである(GR071「エネルギー変換場としての界面電気二重層の分子論的描像の解明とその応用展開」)。深く感謝の意を表したい。

参考文献

- 1) 電子移動の化学、渡辺 正、中林誠一郎 著、朝倉書店 (1996).
- 2) イオン液体の科学—新世代液体への挑戦—、西川恵子、大内幸雄、伊藤敏幸、大野弘幸、渡邊正義 編、丸善 (2012).
- 3) J. N. A. Canongia Lopes and A. A. H. Pádua, *J. Phys. Chem. B* 110, 3330 (2006).
- 4) M. Mezger, H. Schröder, H. Reichert, S. Schramm, J. S. Okasinski, S. Schöder, V. Honkimäki, M. Deutsch, B. M. Ocko, J. Ralston, M. Rohwerder, M. Stratmann and H. Dosch, *Science* 322, 424 (2008).
- 5) S. Maolin, Z. Fuchun, W. Guozhong, F. Haiping, W. Chunlei, C. Shimou, Z. Yi and H. Jun, *J. Chem. Phys.* 128, 134504 (2008).
- 6) S. A. Kislenko, I. S. Samoylov, R. H. Amirov, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11, 5584 (2009).
- 7) S. A. Kislenko, R. H. Amirov, I. S. Samoylov, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12, 11245 (2010).
- 8) K. Ueno, M. Kasuya, M. Watanabe, M. Mizukami, K. Kurihara, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12, 4066 (2010).
- 9) R. Atkin and G. G. Warr, *J. Phys. Chem. C* 111, 5162 (2007).
- 10) R. Hayes, G. G. Warr and R. Atkin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12, 1709 (2010).
- 11) R. Hayes, N. Borisenko, M. K. Tam, P. C. Howlett, F. Endres, R. Atkin, *J. Phys. Chem. C* 115, 6855 (2011).
- 12) 福井賢一, 実験化学講座第5版 第24巻 表面・界面、日本化学会編, 丸善, pp. 301-311 (2007).
- 13) 実践ナノテクノロジー・走査プローブ顕微鏡と局所分光、重川秀美、吉村雅満、坂田 亮、河津璋編、裳華房 (2005).
- 14) T. Fukuma, M. Kimura, K. Kobayashi, K. Matsushige, H. Yamada, *Rev. Sci. Instrum.* 76, 053704 (2005).

- 15) T. Fukuma, M. J. Higgins, S. P. Jarvis, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 106101 (2007).
- 16) T. Fukuma, Y. Ueda, S. Yoshioka, H. Asakawa, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 016101 (2010).
- 17) K. Umeda and K. Fukui, *Langmuir* **26**, 9104 (2010).
- 18) Y. Yokota, T. Harada, K. Fukui, *Chem. Commun.* **46**, 8627 (2010).
- 19) S. Ono, S. Seki, R. Hirahara, Y. Tominari, J. Takeya, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 103313 (2008).
- 20) H. Yuan, H. Shimotani, J. Ye, S. Yoon, H. Aliah, A. Tsukazaki, M. Kawasaki, Y. Iwasa, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 18402 (2010).
- 21) Y. Yokota, H. Hara, T. Harada, A. Imanishi, T. Uemura, J. Takeya, K. Fukui, *Chem. Commun.* **49**, 10596 (2013).

用語説明

電気二重層

表面に電荷をもった（帯電した）物質を電解質溶液の中に入れると、その電荷を打ち消すようなイオンが近くに分布しやすくなり、正の電荷の層と負の電荷の層が相對した電気二重層が生じる。電気二重層の厚みは溶媒中の電解質濃度に依存し、 10^{-3} Mの濃度の一価のイオンの水溶液で形成される電気二重層は10 nmであるが、0.1 Mになると1 nmまで薄くなる（厚みは溶液中のDebye長に相当）。よって、そこには大きな電場が集中し、電池やメッキに代表される電極表面での電気化学反応のdriving forceとなっている。図1 (a) に示すように、表面電荷ゼロ（point of zero charge）の電位を境にして、電極電位を正（負）にすれば電極表面は正（負）に帯電してStern層としてアニオン（カチオン）が電極に吸着するとともに、その外側の拡散層にはアニオン（カチオン）が過剰に存在しながらバルク溶液の組成へと連続的につながる。電位を変えても電気二重層の厚みは変わらない。

周波数変調検出AFM (Frequency modulation Atomic Force Microscopy; FM-AFM)

探針が先端についたカンチレバーを常に共振周波数に保って振動させながら試料表面に近づけたときに探針先端に働く力をカンチレバーの共振周波数の変化として計測し、表面を画像化する手法。PLL (phase locked loop) と呼ばれる復調機を用いて常にカンチレバーを共振周波数に保つ（共振振幅も一定に保つことが多い）ことが特徴である。この手法で高い空間分解能を得るための一つの指標は、カンチレバーの共振曲線がいかに鋭いかであり、ピークの半値幅の逆数に比例するQ値が大きいことが必要とされた。例えば真空中で300 kHz程度の周波数で共振するQ値 $\sim 10^4$ のカンチレバーは、水溶液中では共振周波数約150 kHz、Q値は約10と3桁小さくなる。1995年の発明当初は真空中での測定に限定されており、非接触原子間力顕微鏡 (NC-AFM) と呼ばれていた。FM-AFM手法を溶液中に適用することは難しいと考えられていたが、カンチレバーの変位検出系のノイズを大幅に低減し、さらに観察中のカンチレバーの振幅を（溶媒分子サイズと同程度の）1 nm以下で制御することで、2005年に水溶液中の固体表面の原子分解能観察が可能となることが示された。さらに、FM-AFMを用いて試料各点で構造を画像として取得しつつ、探針を界面から引き離すときのフォースカーブ（距離に対する周波数変化の曲線）を各点で所得して界面の3次元の力分布を描く事ができる。