

整理番号	2020-J-071	報告者氏名	西直哉
------	------------	-------	-----

研究課題名

イオン液体と油との間の新奇な電気化学ソフト界面を反応場とする
アルミニウムナノ構造の創製とその蓄電材料への応用

<代表研究者> 機関名：京都大学 職名：准教授 氏名：西直哉

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

本研究では、アルミニウムのナノ構造を、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反応場として、創製することに成功した。アルミニウムナノ構造のモルフォロジーや組成を種々の解析により確認した。反応中に生成する気体の解析や、アルミの析出反応と共に進行する界面イオン移動反応の解析から、アルミが析出する反応プロセスの詳細を明らかにした。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

【口頭発表】

1. N. Nishi,
“Structure of the electrochemical interfaces of ionic liquids”,
Pacificchem2021, Dec. 16, 2021, Honolulu, USA (招待講演).
2. N. Nishi, Y. Kuroyama, T. Sakka,
“A water-free ITIES: ionic liquid/oil interface for base metal nanostructure formation”,
72nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Aug. 31, 2021, Jeju, Korea (一般講演).
3. N. Nishi,
“Base metal nanostructure formation via reductive deposition at the non-aqueous liquid/liquid interface between ionic liquid and oil”,
6th Ertl Symposium on Electrochemistry and Catalysis, Nov. 26, 2020, Gwangju, Korea (招待講演).

【ポスター発表】

1. ○吉田尚弘, 黒山遥平, 横山悠子, 作花哲夫, 西直哉,
「イオン液体と油との非水溶液界面におけるアルミニウムの還元析出」、
第67回ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会、2021年11月19日～20日、オンライン開催
(ポスター発表賞受賞)
2. ○吉田尚弘, 黒山遥平, 横山悠子, 作花哲夫, 西直哉,
「イオン液体と油との間の非水液液界面におけるアルミニウムの還元析出」、
2021年度第3回関西電気化学研究会、2021年12月4日、オンライン開催

【学術雑誌】（責任著者に*印）

1. Naoya Nishi,* Junya Uchiyashiki, Tatsuro Oda, Masahiro Hino, Norifumi L. Yamada,
“Overscreening Induced by Ionic Adsorption at the Ionic Liquid/Electrode Interface Detected Using Neutron Reflectometry with Rational Material Design,”
Bull. Chem. Soc. Jpn., in press.
(selected as "Selected Paper")
2. Kosuke Ishii, Tetsuo Sakka, Naoya Nishi,*
“Potential dependence of the ionic structure at the ionic liquid/water interface studied using MD simulation,”
Phys. Chem. Chem. Phys., 23, 22367-22374 (2021).
(selected as "2021 Hot PCCP Article")
3. Ippei Koya, Tetsuo Sakka, Naoya Nishi,*
“Au nanofiber/CNT 1D/1D composites Formed via Redox Reaction at the Ionic Liquid/Water Interface,”
Langmuir, 37, 9553-9559 (2021).
4. Naoya Nishi,* Kenta Ezawa, Tetsuo Sakka,
“In-situ surface roughness analysis of electrodeposited Co films in an ionic liquid using electrochemical surface plasmon resonance,”
J. Electrochem. Soc., 168, 072505(1-7) (2021).
5. Shiwei Zhang, Naoya Nishi,* Seiji Katakura, Tetsuo Sakka,
“Evaluation of Static Differential Capacitance at the [C4mim+][TFSA-]/Electrode Interface Using Molecular Dynamics Simulation Combined with Electrochemical Surface Plasmon Resonance Measurements,”
Phys. Chem. Chem. Phys., 23, 13905-13917 (2021).

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

1. 研究の目的

金属ナノ構造は、バルクとは異なる光学的・機械的・電気的特性を持ち、例えば、バルクにはない触媒作用を発現することが知られている。また、金属ナノ構造は一般に大きな比表面積を持ち、また、複雑な構造の場合には、その内部に大きな空孔体積をも持つ。

我々の研究グループは、イオン液体 | 水界面における電気化学を駆使し、イオン液体 | 水界面を特異な反応場として金属イオンを還元剤により還元することにより、新規な金属ナノ構造である金属の樹枝状ナノファイバーの創製に成功している。この液液界面は二次元の電気化学反応場を提供するにもかかわらず、生成する金属ナノ構造は一次元のナノファイバーとなる、非常に特異な反応系である。このように表面積が非常に大きく、かつ、電子伝導パスの確立した一次元金属ナノ構造は、基礎科学的にも興味深いだけでなく、電極触媒や電極材料などの電気化学的応用が期待される。

本研究ではこれら上記の研究をさらに発展させる。これまでの水を油に置換し、イオン液体 | 油二相系を構築する。この置換により、非水系の液液界面電気化学反応場を構築できる。水の共存下では不可能であった卑金属の樹枝状ナノファイバーを創製する。類似の研究は全く見当たらない、独自性の高い研究である。将来的には、この研究の成果をベースに、Zn, Na, K など、次世代蓄電池の負極活物質として用いられる他の卑金属種のナノファイバー合成にも展開可能である。

本研究では、アルミニウムのナノ構造を、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反応場として、創製する。我々の研究グループはこれまでに、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、と発展させるものである。このイオン液体 | 油界面はソフト界面であり、析出したアルミニウムナノファイバーは容易に単離可能であり、不織布に最終成型できることも特徴のひとつである。

2. 経過

金属還元析出において、金属前駆体には AuCl_4^- や PtCl_4^{2-} などのように塩化物錯体を用いることが多い。そのような塩化物錯体をイオン液体中で容易に安定させるためには過剰の Cl^- を共存させる必要がある。したがってイオン液体構成アニオンには Cl^- を用いることが望ましい。また、イオン液体 | 油界面を電気化学的に制御するには、イオン液体は十分に親水性（疎油性）である必要もある。本研究では Cl^- をアニオンとする親水性イオン液体として、カチオンの親水性とイオン液体の融点を考慮した探索の結果、1-(3-hydroxypropyl)-3-methylimidazolium chloride ($\text{C}_{30\text{HmimCl}}$) を用いることとした。

$\text{C}_{30\text{HmimCl}}$ の合成は以下のように行った。3-クロロ-1-プロパノールと 1-メチルイミダゾールをモル比 1.1:1 の割合で混合し、酢酸エチルを溶媒として 70°C で 72 h 還流しながら攪拌した。その後、二相に分かれた上相の酢酸エチル（上相：酢酸エチル、下相： $\text{C}_{30\text{HmimCl}}$ ）を取り除き、再び新しい酢酸エチルを加えて二相系にし、界面を崩さないようにゆっくり攪拌し（1 h, $40\sim 50^\circ\text{C}$ ）、上相を取り除く、下相の $\text{C}_{30\text{HmimCl}}$ の洗浄操作を 5 度行った。最後の酢酸エチルを取り除いた後、 75°C , 6 h 以上の真空引きを行うことで無色液体の $\text{C}_{30\text{HmimCl}}$ を得た。

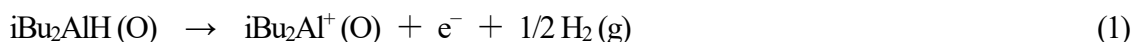
Al の前駆体として AlCl_3 を使用した。モル分率 $x(\text{AlCl}_3) = 0.67$ となるように $\text{C}_{3\text{OHmimCl}}$ に AlCl_3 を溶解させた。この際、溶解による発熱に起因するイオン液体の分解を防ぐために、 AlCl_3 は 6 h おきに 3~4 回に分けて添加し、時間をかけて溶解させた。溶液は、非常に粘性の高いゲル状となった。 AlCl_3 は Cl^- 系イオン液体中で、連結多核錯体 ($\text{Al}_n\text{Cl}_{3n-1}^-$) となることが知られている。一般的なイオン液体である C_2mimCl (C_2mim^+ : 1-ethyl-3-methylimidazolium) の 40°C での平衡定数を参考にすると、アニオン溶存種は Al_2Cl_7^- が主成分で、 AlCl_4^- と $\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$ が副成分であり、イオン液体中の割合 (%) はそれぞれ 80, 10, 10 と見積もることができる。

イオン液体として上記の $\text{C}_{3\text{OHmimCl}}$ ($x(\text{AlCl}_3) = 0.67$)、油として還元剤である diisobutylaluminum hydride (iBu_2AlH) を 1 M の濃度で溶解させたトルエンを用いた。Al の還元析出反応はすべて N_2 雰囲気下・24 h で行った。得られた析出物を遠沈管に移した後、遠心分離機で遠沈させ、上澄み液を除去した。その後、溶媒への分散と遠沈を繰り返すことで洗浄した。析出物は SEM、EDX、XRD で分析した。

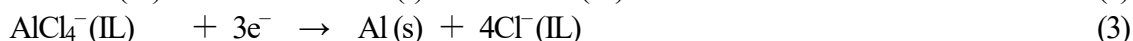
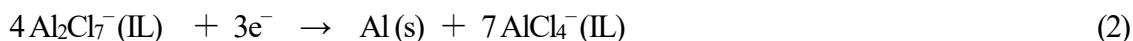
3. 結果と考察

イオン液体の上に油を置いて液液二相系を形成すると、すぐに反応が開始した。二相系の形成直後から、イオン液体 | 油界面から気体の発生が確認された。この気体を同定するために、24h 反応後のフラスコ内の気体をシリンジで抜き取り、気体検知管 (水素・イソブタン・塩化水素) で測定した。その結果、フラスコ内の気体は、水素が 50%、イソブタンが 10%、含まれていることがわかった。塩化水素は検出されなかった。

水素は、以下の式(1)の iBu_2AlH の酸化反応により発生したと考えられる。



ここで、O は油、g は気体を表す。この酸化反応と、何らかの還元反応が対となって、イオン液体 | 油界面で電子移動反応が起きている。Al の還元反応については、次の二式が考えられる。



ここで、IL はイオン液体、s は固体を表す。先行研究によると C_2mimCl ($x(\text{AlCl}_3) = 0.67$) 中における Al_2Cl_7^- あるいは AlCl_4^- の還元電位はそれぞれ 1.3 V, 0 V (vs. Al) であり、 AlCl_4^- は熱力学的に還元反応が起こりにくい。実際に、 Al_2Cl_7^- が溶存アニオン種として存在しない $x(\text{AlCl}_3) = 0.25$ の場合には、析出物は得られず、電子移動反応が熱力学的に進行しないことが示唆された。したがって、還元反応としては式(2)が起こっていると考えられる。式(1)の酸化反応と式(2)の還元反応を組み合わせることで、電子移動反応は式(4)のように書ける。

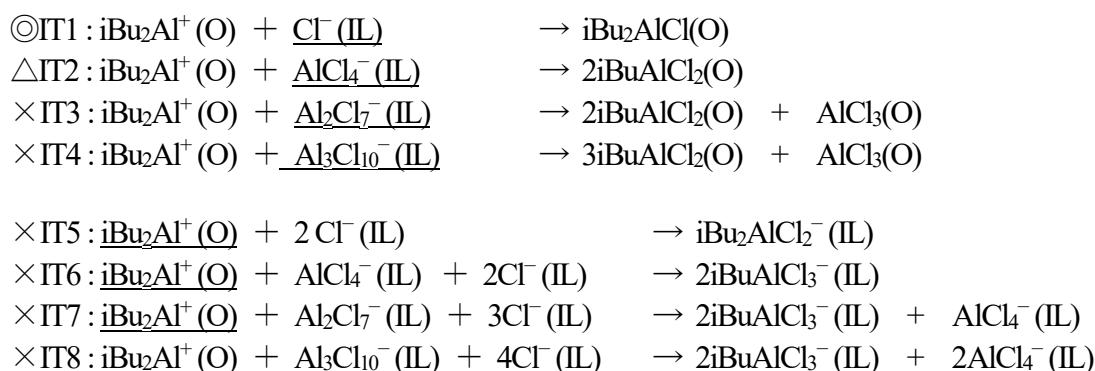


上述のように、発生した気体には水素だけでなくイソブタンが含まれていた。一般的に、 iBu_2AlH を用いた有機化学反応後に未反応の iBu_2AlH を水処理する際にはイソブタンが発生することが知られている。イオン液体中の微量の水と油中の iBu_2AlH が反応することによってイソブタンが発生したと考えられる。一方で、塩化水素は検出されなかった。塩化水素は、 AlCl_3 含有の Cl^- 系イオン液体が水と反応することにより発生することが知られている。微量にしか存在しない水では塩化水素は発生しないようだ。

得られた固体の分析結果を以下に記す。反応開始後すぐにイオン液体 | 油界面に灰色の析出物が見られ、24h 後には取り出して分析できる量の固体が得られた。SEM 画像より、得られた析出物はマイクロサイズの短い一次元構造であった。EDX 分析より、析出物は主に Al 元素からなることがわかった。Al 以外の元素 (C, O, Cl) も確認されたが、それらの存在割合は、対照実験として測定した Al 線の表面の EDX 分析結果と同程度であり、析出物が Al であることが示唆された。

析出物を洗浄し十分に乾燥させた後、乳鉢を用いて成型し、XRD 測定した。XRD パターンには、金属 Al の(111), (200), (220)面からの回折に帰属できるピークが見られた。このことから、析出物が Al であることが確かめられた。

イオン液体 | 油界面で式(4)のような電子移動反応が進行するためには、電子移動反応による電荷の不均衡を相殺するイオン移動反応 (IT) が同時に進行する必要がある。イオン移動反応としては、電子移動反応により生成した $i\text{Bu}_2\text{Al}^+$ が非常に強いルイス酸であることから、 $i\text{Bu}_2\text{Al}^+$ へのルイス塩基付加を伴う促進 IT がいくつか考えられる。溶存種からすべての可能性を列挙すると以下の 8 つの IT が考えられる。



それぞれの式の左辺で下線を引いた化学種がイオン移動している。

これらのうちどの IT が支配的かを調べた。まず、反応前後の油 (トルエン溶液) の ^{27}Al NMR を測定したところ、反応前に見られたブロードな $i\text{Bu}_2\text{AlH}$ 由来のシングルピークは、反応後にはブロードなまま若干高磁場シフトし、その高磁場側の肩に小さいなショルダーピークが見られた。また、ピーク総面積は倍以上に増大した。ピーク面積の増大により、Al 関連種は正味でイオン液体から油に移動していることが示唆され、逆の方向となる IT5-8 は否定された。

残る IT1-4 のうち、IT3 と IT4 では、 AlCl_3 が油中に生成している。しかし、追加実験として AlCl_3 の油 (トルエン) への溶解度を調べたところ、ほとんど溶解しなかった。文献値では AlCl_3 のトルエンの溶解度は 25 mM (17 °C), 88 mM (73 °C) であり、極めて低い。したがって、IT3 と IT4 も否定された。

IT1 で生成される $i\text{Bu}_2\text{AlCl}$ のトルエンへの溶解度は非常に高く、1.5 M でも容易に溶解した (Al 析出反応で用いた $i\text{Bu}_2\text{AlH}$ の濃度 1M よりも高い)。IT2 で生成する $i\text{BuAlCl}_2$ の溶解度は 30 mM であり、相対的に低かったが、 ^{27}Al NMR に見られた小さなショルダーピークは $i\text{BuAlCl}_2$ の生成を示唆している。以上をまとめると、電子移動反応とカップリングして同時進行したイオン移動反応は、主に IT1 であり、IT2 も寄与している、とわかった。