

イオン液体中におけるイオンおよび不均一構造ダイナミクスの原子分解能解析

著者	宮田 智衆
学位授与年月日	2018-03-22
URL	http://doi.org/10.15083/00078084

博士論文（要約）

イオン液体中における
イオンおよび不均一構造ダイナミクスの原子分解能解析

宮田 智衆

正負のイオンのみから構成され、かつ室温付近で液体状態をとる物質を「イオン液体」と呼ぶ。イオン液体は、高いイオン密度およびイオン伝導性に加えて、不揮発性・不燃性を示し、さらに数百度の広い温度範囲で分解せずに液体状態を維持するという独特な性質を有する。また、水や油とは異なる極性および物質溶解性を示すことも知られており、イオン種やイオン液体の混合比を変えることでこれらの物性を幅広く制御することが可能である。このような特徴から、電気化学分野における電解質や、工業分野における潤滑剤や冷却材、さらには化学合成における反応・抽出溶媒や、ガスやバイオマスの吸収・分離溶媒などへの応用が急速に広がっている。

以上のように応用利用研究が盛んになされる一方で、現象を正確に把握し、さらに材料や系の設計指針を立てるためには基礎物性の正確な理解が不可欠である。これまでも熱・電気化学測定や各種分光法等によって多くの研究がなされており、各イオン分子の立体形状や電荷分布といった分子レベルの要素に加えて、各分子内のイオン性部位と非イオン性部位がそれぞれ凝集して形成される数ナノメートルサイズの極性・非極性ナノドメイン構造が、イオン液体のイオン電導性や物質溶解性といった巨視的な基礎物性に大きく寄与していることが示唆されている。

ここで、液体の構造や挙動は微視的に見ると時間的・空間的に不均一、つまり液体を構成する各イオンや分子の挙動は時間や場所によって異なっていると考えられるため、液体物性の根本的な起源を知るためには、最小構成単位である各原子や分子の分布および動的挙動を直接追跡することが必要であると言える。しかしながら、これまではこのような高い空間分解能を有する液体解析手法は存在しなかった。

本研究では、原子分解能を有する走査透過型電子顕微鏡法（STEM）をイオン液体観察に適用することで、イオン液体内部におけるイオンや液体構造の不均一な分布および挙動を解明することを目的とした。ここで、STEM の一種である環状暗視野 STEM（ADF-STEM）は重元素原子を選択的に明るく観察できるという特徴を有するため、本研究ではこの利点を生かして、構成原子もしくは溶質として重元素を含むイオン液体を用意し、その内部の重元素分布および動的挙動を ADF-STEM で直接観察することを基本の研究方針とした。

また、イオン液体の研究を行うにあたっては、溶質を加えていない純粋なイオン液体の解析が不可欠である一方で、応用においては溶質を溶解させた溶液としての利用が主であることから、本研究では純粋なイオン液体および溶質を加えたイオン液体溶液それぞれについて観察を行った。さらに、極性・非極性ナノドメイン構造もイオン液体物性にかかわる大きな要素であると考えられるため、ドメイン構造を形成するイオン液体と形成しないイオン液体についてもそれぞれ観察を行った。

本博士論文の章立ておよび研究内容は次のようになる。

第1章においては、本研究の研究背景、特にイオン液体および本研究で使用する主要

な観察手法である ADF-STEM について記述した。

第 2 章においては、イオン液体中の原子やナノ構造を直接観察する際の肝となる、イオン液体観察試料の作製方法について記述した。本手法ではイオン液体が真空中で蒸発しないという利点を生かして、固体薄膜に空いた穴に表面張力により液体膜を張ることで、厚さ約 10nm と非常に薄い液体層を作製した。これにより電子顕微鏡の分解能を損なうことなく原子を明瞭に観察することが可能となった。

第 3 章においては、イオン液体中に溶解させた溶質イオンの直接観察を行った。第 2 節においては、まず分子動力学法により作成したイオン液体構造の内部に重元素の溶質原子を添加した系について、組成や実験条件を変えて ADF-STEM 像シミュレーションを行うことで、イオン液体中の溶質原子がどのように観察されるのかを検証するとともに、適切な観察条件の検討を行った。次に、いくつかの溶媒イオン液体と重元素溶質の組み合わせについて ADF-STEM 観察を行い、金やヨウ素といった重元素であればイオン液体中で単原子として明瞭に観察できることを明らかにした。また、連続撮影することにより、ナノドメイン構造を形成しないイオン液体 $C_2mimTFSI$ 中における金イオンの運動を追跡し、その移動がケージ-ジャンプ機構によって起こっていること、そして移動が距離・方向・タイミングに関して不均一であることを明らかにした。さらに運動の軌跡から、この系における金イオンの拡散係数および活性化エネルギーを見積もった。ここで測定された金イオンの拡散係数は、 $C_2mimTFSI$ バルクにおけるイオン液体分子の拡散係数よりも 10^{-10} 倍だけ小さく見積もられており、 10^{-3} 倍までは拡散種が金イオンであることで説明が可能であり、残りは液体試料が非常に薄いことに起因している可能性が示唆された。第 3 節においては、イオン液体 C_8mimCl 中における金イオンの分布を観察することで、内部に極性・非極性ナノドメイン構造が存在し、かつそれらのサイズや形状が時間的空間的に不均一であることを初めて視覚的に明らかにした。さらに、金イオン分布について幾何学的分割法を使用することで、極性・非極性ドメイン構造の可視化を試みた。また、金イオンの時間平均分布を観察することで、イオン液体内部におけるイオンの自由エネルギーマッピングを行い、極性ドメインと非極性ドメインの間に急峻なエネルギー障壁が存在し、ドメイン形状が溶媒イオンの形状および溶質イオン濃度により決まることを明らかにした。

第 4 章においては、溶質を溶解させていない純粋なイオン液体の直接観察を行った。第 2 節においては、重元素である臭化物イオン (Br^-) を構成元素として有し、かつ極性・非極性ナノドメイン構造を形成するイオン液体 C_8mimBr を観察し、純粋なイオン液体におけるイオン分布およびドメイン構造の直接観察を行った。まず静的な観察から、 Br^- イオンが単原子として明るく観察されること、さらにそれらが極性ドメインを構成していることを確認した。また、極性ドメインの幅は約 1nm 以下と小さく、イオン液体内部で曲面と線が連続したネットワーク的な構造を形成していることを明らかにした。さらに連続撮影することで構造が連続的に変化していく様子を観察し、極性・非極

性ドメイン構造が時間的空間的に不均一であることを明らかにした。また、ここで観察した動的な挙動から、この薄膜試料中においてはドメイン構造の骨格はカチオン C_8mim^+ が形成しており、 Br^- イオンはその極性ドメインの内部をケージ-ジャンプ機構によりドメイン変形よりも早い時間スケールで運動していることを明らかにした。第3節においては、軽元素からなるイオン液体 $C_2mimTFSI$ を構成するアニオン分子 $TFSI^-$ ($C_2N_1O_4F_6S_2$) とカチオン分子 C_2mim^+ ($H_{11}C_6N_2$) の平均原子番号に差があることを利用して、比較的重い元素を含む $TFSI^-$ の分子マッピングを行った。まず分子動力学法により作成した $C_2mimTFSI$ の液体構造の ADF-STEM 像シミュレーションを行い、シミュレーション像と計算構造の原子位置を対応させることで、強度の大きい輝点が主に電子線焦点面に近い S 原子に対応していることや、 C_2mim^+ の像強度への寄与が非常に小さいこと、さらに ADF-STEM 像を平均強度で二値化した場合に、多くの $TFSI^-$ が輝度の大きい方の領域に含まれること、すなわち ADF-STEM 像の強度が主に $TFSI^-$ に由来していることを明らかにした。これに加えて、実験的にも $C_2mimTFSI$ の ADF-STEM 観察を行い、シミュレーション像と類似の強度分布が得られていることを確認し、この像を平均強度で二値化することで、 $TFSI^-$ 分子マッピングが行えることを示した。

第5章においては、溶質分布と溶媒分布の関係性について解析を行った。ここでは、第4章第2節で観察した、ナノドメイン構造を形成するイオン液体 C_8mimBr に、イオン性溶質である金イオンを溶解させて、その溶質イオン分布と極性・非極性ドメイン構造分布の同時観察を行った。その結果、金イオンは全て極性ドメインに溶解していることがわかった。すなわち、イオン液体においてイオン性溶質が極性ドメインに溶解することを初めて視覚的に明らかにした。

第6章においては、本博士論文全体の総括を行った。

以上、本博士論文研究では、非常に薄いフリースタンディングなイオン液体膜試料を作製し、それに ADF-STEM を適用することで、イオン液体中に存在する重元素原子、軽元素分子分布、極性・非極性ナノドメイン構造の時間分解実空間直接観察を達成した。これによって、イオンやナノドメイン構造の分布・形状および挙動が時間的空間的に不均一であることを明らかにした。さらに、イオンがケージ-ジャンプ機構によって移動していることや、極性ドメインが約 1nm 以下と狭くイオン液体中でネットワーク的な構造をとっていること、イオン性の溶質が極性ドメインに溶解すること、およびそれらの時空間的な不均一性を視覚的に初めて明らかにした。本研究手法は、イオン液体中におけるイオン分布やナノドメイン構造およびそれらの挙動の観察にとどまらず、界面吸着脱離やナノ粒子成長、液相化学反応といった動的現象の解析などへの応用が期待できるものであり、本論文はその基礎として位置付けることができる。