



研究 経過 ・ **終了** 報告書

※ゴシック文字で記入下さい。

<p>研究テーマ</p>	<p>イオン液体／電極界面の構造制御を利用した金属めっき反応の高効率化</p>
<p>研究の結果</p>	<p>材料に耐食性・装飾性等の機能を付与できるめっき技術においては、硬さや耐食機能の向上が期待できる一方で水が分解する大電圧が必要となる金属(Mg, Al等)の、成膜方法の実現が求められる。最近、正負のイオンのみからなる液体、イオン液体を溶媒に用いることによるめっきの成功が報告された。一方、反応の進行に伴う大きなエネルギー損失などが課題である。申請者は、その原因が電極界面に形成される特有のイオン配列構造にあると予想した。本研究では、反応阻害メカニズムの解明、及び界面構造制御を通じた高効率なめっき反応の実現を目的とした。</p> <p>まず、界面構造の選択的な観測が可能な表面増強赤外吸収分光法を用いて、Coの電析反応が進行する電極界面のその場観測を行った。その結果、電極電位を負方向に走査した場合、共通のしきい値電位を境に、Coの析出、及び界面第一層のイオンの交代(アニオン→カチオン)が起こることがわかった。界面構造の反応への寄与を示す初めての証拠である。</p> <p>界面構造の制御を通じた反応の高効率化については、以下の3つの方法により、エネルギー損失につながる「過電圧」を半以下に低減できることを示した。</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>① カチオン種の変更：電荷の非局在性が高いイオンが有利</li> <li>② 有機分子の添加：イオン液体よりも金属イオンに優先的に結合する中性分子が有効</li> <li>③ 電位走査履歴の工夫：ある一定の電位を超えない範囲で電位制御を続ければ、界面第一層をカチオンが占める構造を保つことができ、それにより反応の高効率化を実現できる</li> </ol> <p>イオン液体界面の構造が反応を抑制する分子論的機構の解明にも成功した。イオン液体は、正負のイオンが交互に積層することで、固体塩と同じように安定化している。反応の進行にはイオン液体アニオンのコバルトからの脱離が必要だが、このアニオンが界面構造にトラップされて過剰・不安定となるため、アニオンが第一層を占める構造では反応が進行しない。一方、カチオンが第一層を占めると、トラップ効果が消え、反応が進行するようになる(右図参照)。電気化学を支配する重要な法則である「マーカス理論」の、イオン液体への適応方法につながる、基礎的で重要な知見が得られた。</p>
<p>研究発表 (実績)</p>	<p>論文発表：              1. K. Motobayashi, Y. Shibamura, K. Ikeda, "Origin of a High Overpotential of Co Electrodeposition in a Room Temperature Ionic Liquid", Journal of Physical Chemistry Letters, 11, 8697-8702 (2020).              2. K. Motobayashi, Y. Shibamura, K. Ikeda, "Potential-Induced Interfacial Restructuring of a Pyrrolidinium-Based Ionic Liquid on an Au Electrode: Effect of Polarization of Constituent Ions", Electrochemistry Communications, 100, 117-120 (2019).</p> <p>学会発表：              1. K. Motobayashi, Y. Shibamura, K. Ikeda, "Potential-induced Interfacial Restructuring of Ionic Liquids Triggering Electrochemical Reactions", Okinawa Colloids 2019, 2019.11.6              2. 本林健太, "イオン液体の界面科学: 界面構造と連動して進行する電気化学反応", 第42回溶液化学シンポジウム プレシンポジウム, 2019.10.29 (招待講演)              3. 松本 晃輔, 池田 勝佳, 本林 健太, "電極表面における溶媒和イオン液体の Li+脱離挙動: アニオン種の影響", 第10回イオン液体討論会, 2019/10/21              4. 松本 晃輔, 池田 勝佳, 本林 健太, "電極界面近傍における溶媒和イオン液体からのLi+脱離挙動の観測", 2019年度電気化学秋季大会, 2019/9/5              5. K. Motobayashi, "In-situ Spectroscopic Observation of Electrochemical Reactions Triggered by Interfacial Restructuring in Ionic Liquids", 日本化学会 第99春季年会 2019.3.16 (若い世代の特別講演証受賞)              6. 芝村悠平, 池田勝佳, 本林健太, "イオン液体／電極界面の構造が金属電析反応に与える影響の直接観測", 第9回イオン液体討論会, 2018.10.30 (優秀ポスター賞受賞)              7. 芝村悠平, 池田勝佳, 本林健太, "金属電析反応進行下におけるイオン液体の電極界面構造の直接観測", 2018年度電気化学秋季大会, 2018.9.25</p>

提出期限：研究期間終了後、すみやかに助成金の「必要経費使途明細書」「領収書(原本)」と合わせて提出下さい。年度をまたぐ場合は毎年3月末日までに、途中経過をご記入の上、報告願います。