

イオン液体と油との間の非水液液界面における金属ナノ構造の還元析出

西 直哉^{1,*}

¹ 京都大学大学院工学研究科物質エネルギー化学専攻

*本会委員

Reductive Deposition of Metal Nanostructures at the Water-Free Liquid/Liquid Interface between an Ionic Liquid and Oil

Naoya Nishi^{1,*}

¹ Department of Energy and Hydrocarbon Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University

*Member of committee

E-mail: nishi.naoya.7e@kyoto-u.ac.jp

Abstract

The interface between two immiscible electrolyte solutions, such as the oil/water interface, is the electrochemical interface where we can perform electrochemical measurements as at the electrode/electrolyte interface. The oil/water interface is an attractive reaction platform to prepare metal nanostructures via the electron transfer reaction across the interface between metal ions in one phase and reducing agents in the other phase. However, the metal nanostructures we can prepare using this method have been limited to those of noble metals, because of the presence of water. Recently, this limitation was found to be overcome by using a water-free liquid-liquid two-phase system composed of a hydrophilic ionic liquid and oil. This review outlines electrochemistry at the liquid/liquid interface and then introduces the reductive deposition of Au and Zn, noble and base metals, at the water-free ionic liquid/oil interface.

Keywords: electroless metal deposition, liquid/liquid interface, ionic liquid, gold, zinc

1. 緒言

一般的な電気化学では、電極と電解質が登場する。それぞれ、電子伝導体とイオン伝導体であり、文字通り、電子やイオンを運ぶ。電極 | 電解質界面では電極反応、すなわち、界面電子移動反応が起こる。電極が電子のソースもしくはドレインの役割を果たし、電解質中の酸化還元種と電子をやり取りする。界面電子移動反応が起こるのは、電極 | 電解質界面に限らない。二種の混じり合わない電解質溶液間の界面（以降、液液界面と呼ぶ）でも界面電子移動反応が可能である。液体 A と液体 B のあいだの液液界面において、A 中の還元体から B 中の酸化体へと、電子移動が起こり得る（熱力学的かつ速度論的に可能であれば）。このような液液界面における電子移動において、還元される化学種が金属イオンで、ゼロ価まで還元されれば、液液界面で金属を還元析出することができる。

液液界面と聞いて連想されるのは油水界面であろう。油水界面における金属還元析出（Fig. 1a に概念図）は古くは 19 世紀からおこなわれており、遡ると、かの有名な Michael Faraday が書いた論文が見つかる¹。金属箔や金属ナノ粒子分散液の光学的性質を調べた長い論文の中で、Faraday は、Au の塩化物錯体を含む水溶液と還元剤を含む油を接触させると、水溶液が Au ナノ粒子由来のスマイレ色に呈色することを報告している。もう少し最近であれば、Brust-Schiffrin 反応がある²⁻⁴。水中の Au イオンをまず相間移動触媒を使って油に移動させ、水中の NaBH₄ により還元する。このとき、油には疎水性のアルカンチオールをキャッピング剤（かつ還元剤）として添加しており、粒形分布の狭い Au ナノ粒子を調製できる手法である。油水界面で還元析出できる金属は Au に限らず、Pt, Pd, Ag, Cu での例も報告されている。

我々は、油を疎水性イオン液体に置換したイオン液体 | 水界面での金属還元析出に取り組んできた（Fig. 1b に概念図）。このイオン液体 | 水界面の場合では、析出する金属は、金属種によらず、一次元のナノファイバーの構造を取ることがわかった⁵⁻⁹。この理由として、イオン液体が高粘性で拡散律速に

なりやすいこと、イオン液体が金属表面で構造化して異方成長を促していること、が考えられる¹⁰。このイオン液体 | 水界面を反応場とする金属ナノファイバー作製法の拡張として、導電性ポリマー¹¹やナノカーボン¹²⁻¹⁴とのコンポジットも作製している。総説¹⁵も参照されたい。

油水界面でも疎水性イオン液体 | 水界面でも、析出する金属種は貴金属に限られる。上記のように、Au, Pt, Pd, Ag, Cu の析出は可能だが、これらより卑な金属は析出できない。この原因は、水の存在である。水の還元が卑金属イオンの還元を優先して起これば、液液界面での卑金属還元析出は起こらない。水の存在が邪魔なわけである。卑金属ナノ構造も、貴金属ナノ構造と同様に、触媒・電気化学エネルギーデバイス・プラズモンセンシングの分野での応用が期待される。卑金属ナノ構造を作製できる反応場の開発は有意義と考えられる。そこで我々は、水の無い液液二相系の界面である、親水性イオン液体 | 油界面における卑金属析出の研究に着手した (Fig. 1c に概念図)。そのために、親水性イオン液体 | 油界面の電気化学を確立するところから始めた。本総説では、それらの内容を概説したい。

2. 液液界面の電気化学

液液界面の電気化学というものがある。油水界面の電気化学は 1970 年代の Koryta らによる研究を嚆矢として発展してきた¹⁶。油を疎水性イオン液体に置換したイオン液体 | 水界面の電気化学は、2000 年代から報告されている¹⁷⁻¹⁹。イオン液体 | 油界面の電気化学は、2013 年に先駆的な論文²⁰が出ているに留まっていたが、最近、我々が論文発表を始めている^{21,22}。

液液界面の電気化学の測定結果を学会発表しても、電流電位曲線が何を意味しているのかわからない、とよく言われる。この機会に本稿で説明してみよう。上述のとおりここで言う液液界面は電解質溶液間の界面であり、電子伝導体である電極は表立っては登場しない。電気化学測定をする以上、電極を用いるのだが、あくまで裏方である。2つの電解質溶液にそれぞれ電極を挿入する。ここでそれら2つの電極が、それぞれの電解質溶液中で参照電極の役割をする (Fig. 2)。つまり、2つの電極 | 電解質溶液界面は非分極性界面である。ではどこが分極性界面かというと、想像のとおり、液液界面である。セル式を書くと

電極 A | 電解質溶液 A || 電解質溶液 B | 電極 B

となる。真ん中の||が分極性界面を表している。電極 A に対する電極 B の電位を、ポテンシostat を用いて外部制御し変化させると、分極性液液界面の電位差 (Fig. 2 の IL|O 界面の例では $\phi^{\text{IL}} - \phi^{\text{O}}$) だけに変化する。

液液界面の分極電位幅は界面を横切る電荷移動により決まる。電荷移動には二種類あり、イオン移動と電子移動がある。液液界面の電気化学での界面電荷移動ではイオン移動が majority なので、まずはそれから説明しよう。電解質溶液 A・B は、イオン伝導体である必要があり、したがって、通常の電気化学と同じく支持電解質を溶解させている (イオン液体であれば、それ自体がイオン伝導性を持つので、支持電解質添加は必要ない。これもイオン液体 | 電極界面での電気化学と同じ)。一方の相の支持電解質イオン (もしくはイオン液体構成イオン) が、界面電位差に駆動されて他相に移動するイオン移動電流が、電位窓を決めている。通常の電気化学では、支持電解質はなるべく電位窓内で酸化還元反応しないものを選択するが、液液界面の電気化学では、なるべく他相に移動しないイオンの塩を選択する。油水界面の場合には、「水」には親水性イオンの塩 (例えば LiCl や MgSO₄) を、「油」にはバルキーな疎水性イオンの塩 (例えば、カチオン: テトラオクチルアンモニウム (TOA⁺)、アニオン: テトラフェニルボレート (TPB⁻)) を選択する。これら、油に行きたがらない親水性イオンも、水に行きたがらない疎水性イオンも、界面電位差を正負どちらかに大きくしていくと、ある電位を超えると他相に流れ始める。その電位が電位窓の端となる。以上の親水性・疎水性は定性的な話だが、定量的には、各イオンについてイオン移動のネルンスト式や標準イオン移動電位 (溶媒間移行の標準ギブズエネルギーに相当) がある。本稿ではそれらの説明を省略するが、通常の電気化学における電極反応のネルンスト式や標準電極電位と同じ概念である。

我々が油水界面の電気化学をイオン液体 | 水界面に拡張したときに行ったのは、このイオン移動電流が決める電位窓を広げることだった²³。イオン液体構成イオンがバルキーで疎水性であるほど電位窓が広がるが、そのような疎水性イオン液体は融点が高い傾向にある。融点が 100 °C よりも十分に低く (水と接するので)、かつ、疎水性のイオン液体を開発し、1 V 級のイオン液体 | 水界面の電位窓を達成して

きた^{24,25}.

本稿では, minority の電子移動も説明しておかなければならない. なぜなら, 本稿の主題である, 液液界面における金属還元析出, は電子移動により起こるからである. 液液界面において電子移動がなぜ minority なのかということ, 液液界面を挟む 2 液の片方に酸化体, もう片方に還元体が存在する必要があるからである. 上述のイオン移動は, 電気化学測定で両液相中にイオンが存在する必要があるので, 必然的に起こらざるを得ないのだが, 液液界面での電子移動は, 極論を言えば「わざわざ」起こすものである. 液液界面で金属を還元析出させたい場合, 一方の相に金属イオンを, 他方の相に還元剤を添加する. 油水界面であれば, 金属イオンを水相に, 疎水性の還元剤を油相に, 溶解させることが多い. 逆のケース, つまり, 疎水性金属錯体を油相に, 親水性の還元剤を水相に溶解させている研究もある.

さて, イオン液体 | 油界面の電気化学に移ろう. 上述のイオン液体 | 水界面の場合とは逆に, 今度は, イオン液体構成イオンが親水性であればあるほど, イオン液体 | 油界面の電位窓が広がって良い. しかし, イオン液体を構成するイオンの少なくとも片方は有機イオンなので, LiCl のような大きな親水性は期待できない. 検討の結果, 行きついたイオン液体は, 1-(3-hydroxypropyl)-3-methylimidazolium chloride ($C_{3OH}mimCl$) であった²¹. 融点が低く室温でも液体である (まれに固化するので室温で過冷却状態にある). プロピル基末端の OH 基がカチオンに親水性を付与している. アニオンが Cl^- であることは, 親水性 (液液界面の電位窓) の観点だけでなく, 別の意味でも重要である. Cl^- 系イオン液体は, さまざまな金属イオンの Cl^- 塩を, クロロ錯体 MCl_x^{q-x} イオンを溶存種として, 高濃度で溶解させることができる²⁶. 他に親水性イオン液体として検討したものの一つとして ethylammonium nitrate (EAN) がある. EAN は我々が研究を始めるより前に IL|O 界面の電気化学を報告した唯一の論文²⁰ で用いられている親水性 IL である. EAN の親水性は $C_{3OH}mimCl$ に匹敵して良いが, 問題があった. カチオンがプロトン性で還元反応に弱いこと, アニオン NO_3^- が酸化能を持つこと, である. これらより, EAN は金属還元析出には適さないと判断した. しかし, 逆に, $C_{3OH}mimCl$ とは異なり酸化反応に強いので, 非水液液界面における酸化反応のための材料として研究を進めている.

この $C_{3OH}mimCl$ を用いることで, イオン液体 | 油界面の電気化学測定を行うことができた. Fig. 3 に電位窓を示す. 電位窓の正端・負端は, それぞれ, $C_{3OH}mim^+ \cdot Cl^-$ の IL から O へのイオン移動により決まっている. 油中の支持電解質イオン (TOA^+ や TPB^-) は十分に疎水性 (親油性) であり電位窓に影響しない. 電位窓は 150 mV で, 上述の EAN の先行研究²⁰ と同程度であった. 今後, イオン液体 | 水界面の電気化学研究で行ってきたように, イオン液体を開発して電位窓を広げていきたい.

3. イオン液体 | 油界面における金属析出

3. 1 Au 析出²¹

さて, イオン液体 | 油界面の電気化学を行うことができたので, 目的の金属還元析出にとりかかった. まずは Au の還元析出を行った. Au は目標である卑金属ではなく貴金属であるが, 油水界面やイオン液体 | 水界面で最も還元析出させやすい, 「実績のある」金属であり, 最初の挑戦の対象とした. $C_{3OH}mimCl$ に $AuCl_3$ を仕込んで溶存種を $AuCl_4^-$ とし, マイルドな還元剤であるデカメチルフェロセン (DMFc) を油 (ジクロロメタン) に仕込んだ. この液液二相系を放置すると, 液液界面に黒色の析出物が得られた. 析出物を SEM/EDX や XRD で解析し, 金属 Au であることを確かめた. 実験成功である. ちなみに, 金属 Au が金色ではなく黒色になるのは, ナノサイズの金属がバルクと異なる光学的性質を持つためである. Fig. 3 に析出 Au の SEM 画像を示す. 一次元的なナノ構造であった. だがその異方性は, イオン液体 | 水界面における析出により得られた金属ナノ構造に比べると弱かった. 二相の粘度比がイオン液体-水系よりも大きくないことが一因と考えられる. イオン液体構成イオンの”キャッピング能”の違いかもしれない.

反応メカニズムを議論するために電子移動・イオン移動の CV を測定した. 電子移動測定では, 液液界面を金属が完全に覆うクロードバイポーラ状態にし, イオン移動をブロックして電子移動のみを測定できるようにした. Fig. 3 に電子移動の CV を示す. 電位 $E (= \phi^IL - \phi^O + const.)$ を正電位にしていくと, O から IL への電子移動に伴う正電流が観測された. $AuCl_4^-$ が DMFc により還元されることに伴う電子移動を観測できている. 一方, イオン移動測定では, DMFc を O に添加せず, 電子移動を起こすことなしに, 測定を行った. Fig. 3 に示す CV には, 電位窓の正端から負電位にかけて, イオン移動に伴う負電流が観測された. $AuCl_4^-$ が IL から O に移動する電流を観測できている. 上述の析出実験では電位は外部規制しておらず, イオン液体 | 油界面電位差は電子移動とイオン移動で決まる混成電位に位置していると考えられる. また, 電子移動により油中に生成したカチオン $DMFc^+$ の O から IL へのイオン

移動も起こっていることを確認している．詳細は論文²¹を参照されたい．

3. 2 Zn 析出²²

イオン液体 | 油界面における金属還元析出が可能であることを Au で実証できたので，目標である卑金属にとりかかった．卑金属といってもたくさんの種類があるが，手始めに，標準電位がそれほど卑ではなく，かつ，油水界面では試みても還元析出できなかったと報告されている²⁷，Zn をターゲットとした．IL|O 界面で Zn を還元析出できれば，この非水液液界面の拡張性を示すことができると考えた．C₃₀H₆₀mimCl に ZnCl₂ を仕込んで溶存種を ZnCl₄²⁻とした．還元剤として，DMFc よりも強い疎水性還元剤である diisobutylaluminium hydride（ここでは iBu₂AlH と略すが，一般的に DIBAL として知られる）を選び，そのトルエン溶液を O 相とした．これらの溶液を接触させると，液液界面からガスの発生が確認され，ガス検知管により H₂ 発生を確認した．また，液液界面に濃灰色の析出物が得られた．析出物を SEM/EDX や XRD で解析し，金属 Zn であることを確かめた (Fig. 4 に SEM 画像)．実験成功である．電子移動の電気化学測定はまだ行えていないが，Fig. 4 に示す電子移動が進行したと考えられる．電子移動による電荷の偏りを補償するイオン移動としては，ZnCl₄²⁻と Cl⁻のイオン移動が考えられる (Fig. 4)．IL|O 界面の CV 測定を行ったところ，IL への ZnCl₂ 添加量を変えても電位窓の幅に変化がなかったことから，ZnCl₄²⁻よりも Cl⁻のほうが IL から O への移動が熱力学的に有利と考えられ，Cl⁻のイオン移動が優先的に起こっていると考えられる．ただし，ZnCl₄²⁻が O にイオン移動した結果，O パルクでの Zn 析出も起こることを確認している．こちらも，詳細は論文²²を参照されたい．

4. 結言

本稿では，イオン液体 | 油界面における卑金属還元析出に関する我々の研究グループの研究結果を，その基礎となる液液界面における電気化学と共に概説した．最近では Zn よりも卑な金属である Al や Mg の還元にも着手している．次の機会ではこれらの例も紹介したい．

本解説で紹介した内容は，黒山遥平・吉田尚弘・宮里航司の学生諸氏による実験の成果である．また，所属している研究室の作花哲夫教授・横山悠子助教からは日々のディスカッションで有意義な助言をいただいている．以上の方々にお礼申し上げる．

参考文献

1. M. Faraday, *Philos. Trans. R. Soc. London*, **147**, 145 (1857).
2. M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, and R. Whyman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, No. 7 801 (1994).
3. Y. Cheng and D. J. Schiffrin, *J. Chem. Soc. - Faraday Trans.*, **92**, 3865 (1996).
4. A. Uehara, S. G. Booth, S. Y. Chang, S. L. M. Schroeder, T. Imai, T. Hashimoto, J. F. W. Mosselmans, and R. A. W. Dryfe, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 15135 (2015).
5. N. Nishi, T. Kakinami, and T. Sakka, *Chem. Commun.*, **51**, 13638 (2015).
6. Y. Zhang, N. Nishi, K.-I. Amano, and T. Sakka, *Electrochim. Acta*, **282**, 886 (2018).
7. Y. Zhang, N. Nishi, and T. Sakka, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 23731 (2019).
8. Y. Zhang, N. Nishi, and T. Sakka, *Electrochim. Acta*, **325**, 134919 (2019).
9. Y. Zhang, N. Nishi, and T. Sakka, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, **597**, 124747 (2020).
10. T. Kakinami, N. Nishi, K.-I. Amano, and T. Sakka, *Bunseki Kagaku*, **65**, 157 (2016).
11. N. Nishi, I. Yajima, K.-I. Amano, and T. Sakka, *Langmuir*, **34**, 2441 (2018).
12. Y. Zhang, N. Nishi, I. Koya, and T. Sakka, *Chem. Mater.*, **32**, 6374 (2020).
13. I. Koya, T. Sakka, and N. Nishi, *Langmuir*, **37**, 9553 (2021).
14. I. Koya, Y. Yokoyama, T. Sakka, and N. Nishi, *Chem. Lett.*, **51**, 643 (2022).
15. N. Nishi, *科学と工業*, **92**, 91 (2018).
16. J. Koryta, P. Vanýsek, and M. Březina, *J. Electroanal. Chem.*, **67**, 263 (1976).
17. B. M. Quinn, Z. Ding, R. Moulton, and A. J. Bard, *Langmuir*, **18**, 1734 (2002).
18. T. Kakiuchi, N. Tsujioka, S. Kurita, and Y. Iwami, *Electrochem. Commun.*, **5**, 159 (2003).
19. H. Katano and H. Tatsumi, *Anal. Sci.*, **19**, 651 (2003).
20. N. E. A. Cousens and A. R. Kucernak, *Electrochem. Commun.*, **31**, 63 (2013).
21. Y. Kuroyama, N. Nishi, and T. Sakka, *J. Electroanal. Chem.*, **881**, 114959 (2021).
22. N. Nishi, Y. Kuroyama, N. Yoshida, Y. Yokoyama, and T. Sakka, *ChemElectroChem*, in press (2023).
23. T. Kakiuchi and N. Nishi, *Electrochemistry*, **74**, 942 (2006).
24. N. Nishi, S. Imakura, and T. Kakiuchi, *Anal. Chem.*, **78**, 2726 (2006).

25. R. Ishimatsu, N. Nishi, and T. Kakiuchi, *Chem. Lett.*, **36**, 1166 (2007).
26. J. Estager, J. D. Holbrey, and M. Swadźba-Kwaśny, *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 847 (2014).
27. V. Mirceski, A. Aleksovska, B. Pejova, V. Ivanovski, B. Mitrova, N. Mitreska, and R. Gulaboski, *Electrochem. Commun.*, **39**, 5 (2014).

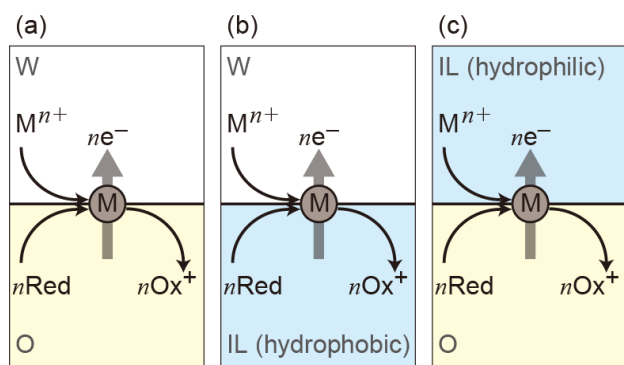


Fig. 1 Reductive deposition of metal at the liquid/liquid interfaces: (a) oil/water interface, (b) hydrophobic ionic liquid/water interface, and (c) hydrophilic ionic liquid/oil interface. Only at the water-free liquid/liquid interface in (c), base metal can be reductively deposited.

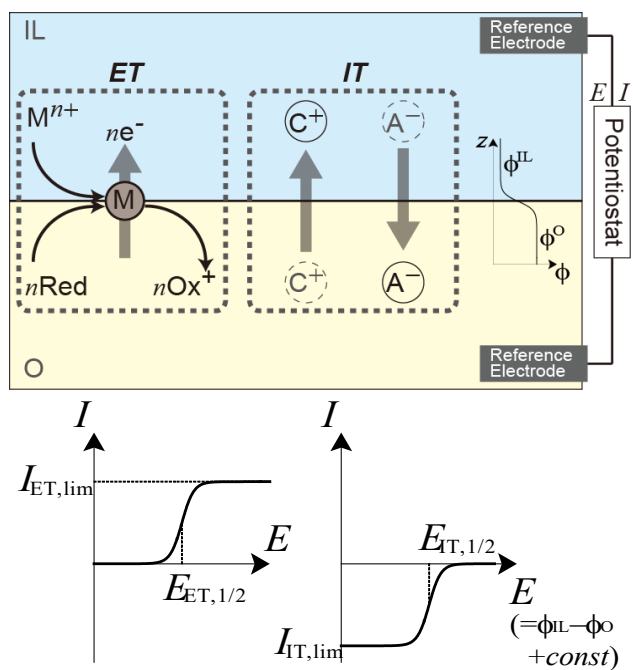


Fig. 2 (upper panel) Schematics for electron transfer (ET) and ion transfer (IT) across the IL/O interface. (lower panel) Potential (E) vs. current (I) curves for ET and IT, where I_{lim} is the limiting current, and $E_{1/2}$ is the half-wave potential. Note that the figure omits to show ET and IT whose current direction is opposite to those shown in the figure.

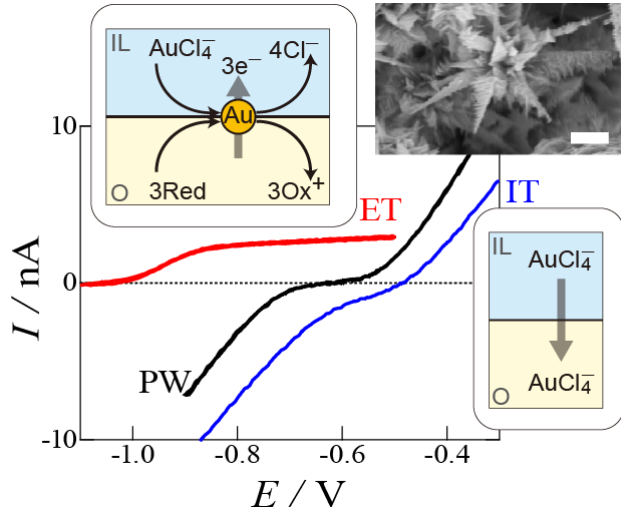


Fig. 3 E vs I curves measured at the IL/O interface for the reductive deposition of Au for ET, IT, and potential window (PW), with the schematics for the ET (upper left) and IT (lower right) processes, respectively, and with an SEM image (scale bar: 500 nm) for the deposited Au (upper right). Adapted with permission from Ref.²¹. Copyright 2021 Elsevier.

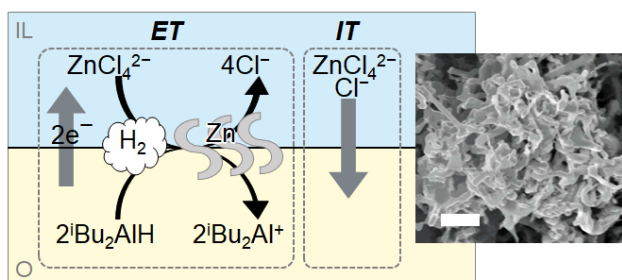


Fig. 4 Schematics for the ET and IT processes for the reductive deposition of Zn at the IL/O interface with an SEM image (scale bar: 1 μm) for the deposited Zn. Adapted with permission from Ref.²². Copyright 2023 Wiley.