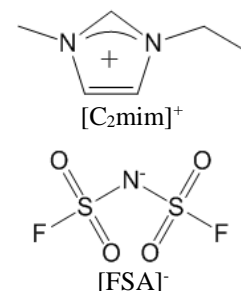


イオン液体/Pt 電極界面構造の Li<sup>+</sup>添加効果に関する研究(東工大 理工<sup>1</sup>, 関西大院 理工<sup>2</sup>, 上海大学 化学系<sup>3</sup>) ○三輪 祐次郎<sup>1</sup>, 岩橋 崇<sup>1</sup>,  
酒井 康成<sup>1</sup>, 山縣 雅紀<sup>2</sup>, 石川 正司<sup>2</sup>, 周 尉<sup>3</sup>, 大内 幸雄<sup>1</sup>Li<sup>+</sup> Addition Effect on Ionic Liquid/Pt Electrode Interfacial Structure(Tokyo Tech.<sup>1</sup>, Kansai Univ.<sup>2</sup>, Shanghai Univ.<sup>3</sup>)○Yujiro Miwa<sup>1</sup>, Takashi Iwahashi<sup>1</sup>, Yasunari Sakai<sup>1</sup>, Masaki Yamagata<sup>2</sup>, Masashi Ishikawa<sup>2</sup>,  
Wei Zhou<sup>3</sup>, Yukio Ouchi<sup>1</sup>

## [序]

常温で液体相を示す塩であるイオン液体はイオン伝導性、難燃性、難揮発性、広い電気化学窓といった従来の分子液体とは異なった性質を数多く有している。これらの特徴を利用して、電気化学の分野ではリチウムイオン二次電池をはじめとした種々のデバイスの電解液としての応用が期待されている<sup>1)</sup>。先行研究において、Fig. 1 に示すイオン液体[C<sub>2</sub>mim][FSA]; 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(fluorosulfonyl)amide に Li<sup>+</sup>塩を添加すると電気化学窓が負電位側に広がることが報告された<sup>2)</sup>。電極表面に存在する Li<sup>+</sup>と[FSA]が電気二重層構造を形成することで[C<sub>2</sub>mim]<sup>+</sup>の分解が抑制されていると予想されたが、その詳細は明らかになっていない。そこで本研究では界面選択的な赤外-可視和周波発生振動分光法(IV-SFG 法)を用いて、イオン液体/電極界面構造の電極電位依存性における Li<sup>+</sup>添加効果を検討した。

Fig. 1 [C<sub>2</sub>mim][FSA]の構造式

## [理論]

IV-SFG 法は二次の非線形光学効果を用いた振動分光法である。試料表面に赤外光( $\omega_{\text{IR}}$ )と可視光( $\omega_{\text{vis}}$ )を照射すると和周波光( $\omega_{\text{sf}} = \omega_{\text{vis}} + \omega_{\text{IR}}$ )が発生する。その際、Fig. 2 に示すように赤外光のエネルギーが分子の振動励起のエネルギーと一致したときのみ、和周波光の共鳴増大がみられる。和周波光は反

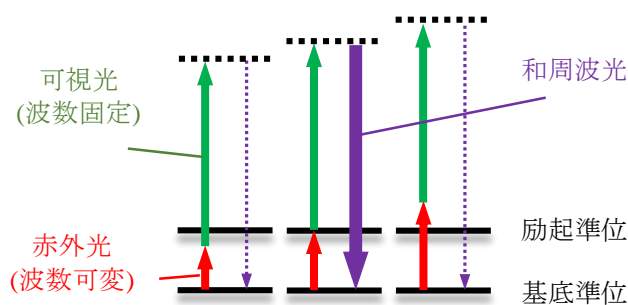


Fig. 2 IV-SFG 法のエネルギーダイアグラム

転対称性を欠く表面・界面からのみ発生するので、バルク相に左右されない界面選択的な振動スペクトルを観測することができる。発生する和周波光の強度は二次の非線形感受率の非共鳴項 $\chi_{\text{NR}}$ と共鳴項 $\chi_{\text{R}}$ からなる以下の式で表される。

$$I_{\text{sf}}(\omega_{\text{IR}}) \propto |\chi_{\text{NR}}e^{i\Delta\theta} + \chi_{\text{R}}|^2 = \left| \chi_{\text{NR}}e^{i\Delta\theta} + \sum_q \frac{\chi_q}{\omega_{\text{IR}} - \omega_q + i\Gamma_q} \right|^2$$

ここで $\chi_q$ 、 $\omega_q$ 、 $\Gamma_q$ 、は $q$ 番目の基準振動モードの実効非線形感受率、共鳴周波数、減衰定数、 $\Delta\theta$ は非共鳴項と共鳴項との位相差である。

## [実験]

電解液として  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{FSA}]$  単体、及び濃度  $0.45 \text{ M Li}[\text{FSA}]$  の  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{FSA}]$  溶液を用いた。作用電極・対電極に Pt、参照電極に  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  を用いて、リニアスイープボルタンメトリー(LSV) とサイクリックボルタンメトリー(CV)を測定した。IV-SFG 測定は電極電位を一定に保ち、平衡状態にさせた後、赤外光の波長を変化させながら和周波光のシグナル強度を測定した。

## [結果と考察]

LSV (Fig. 3A) から  $\text{Li}^+$  塩添加により還元電流の立ち上がる電位が負電位側にシフトしており、イオン液体の還元分解反応が妨げられていることが

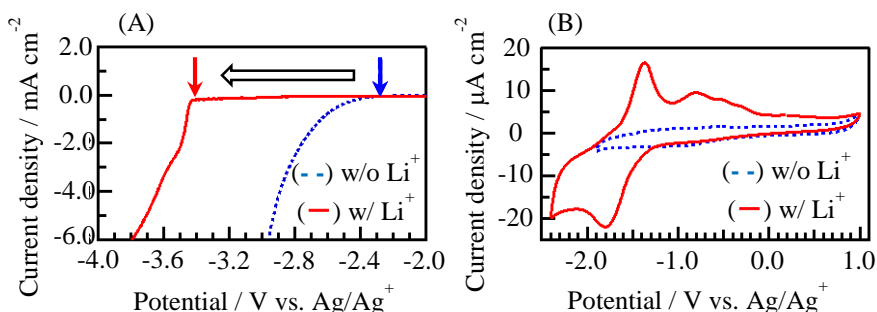


Fig. 3  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{FSA}]$  (---)  $\text{Li}[\text{FSA}] + [\text{C}_2\text{mim}][\text{FSA}]$  (—) の (A) LSV と (B) CV

確認された。一方、電気化学窓内の CV (Fig. 2B) において  $\text{Li}^+$  塩を添加した系では電位を負電位側に掃引したところ、 $-1.2 \text{ V}$  程度から UPD (under potential deposition) と考えられる還元ピークが立ち上がった<sup>3)</sup>。尚、UPD とは  $\text{Li}/\text{Li}^+$  の平衡電位よりも正電位側における Pt 電極表面上の Li 原子層の析出を指す。

Fig. 4 に各電位における IV-SFG スペクトルを示す。 $1225 \text{ cm}^{-1}$  のピークは  $[\text{FSA}]$  の  $\text{SO}_2$  対称伸縮振動に帰属される。 $+1000 \text{ mV}$  では  $\text{Li}^+$  塩の有無にかかわらず、 $[\text{FSA}]$  由来のピークが見られた。イオン液体のみの場合(A)、負電位側に掃引するとピーク強度が小さくなり、電極表面における  $[\text{FSA}]$  の数密度が減少していると考えられる。一方、 $\text{Li}^+$  塩を添加した系の場合(B)、 $-1000 \text{ mV}$  でもピーク強度は減少しない。ピーク位置の評価から、これは Pt 電極表面の近傍の  $\text{Li}^+$  が  $[\text{FSA}]$  と相互作用することで、 $[\text{FSA}]$  の脱離が抑制されることと示唆された。一方、 $-2000 \text{ mV}$  では Pt 電極表面に Li の UPD が生じ、同時に  $[\text{FSA}]$  が脱離するため、ピークが小さくなったと解釈できる。

## [参考文献]

1. H. Sakaebe *et al.*, *Electrochem. Comm.*, **5**, 594, (2003).
2. M. Yamagata *et al.*, *Electrochim. Acta*, **110**, 181, (2013).
3. R. Wibono *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **113**, 12293, (2009).

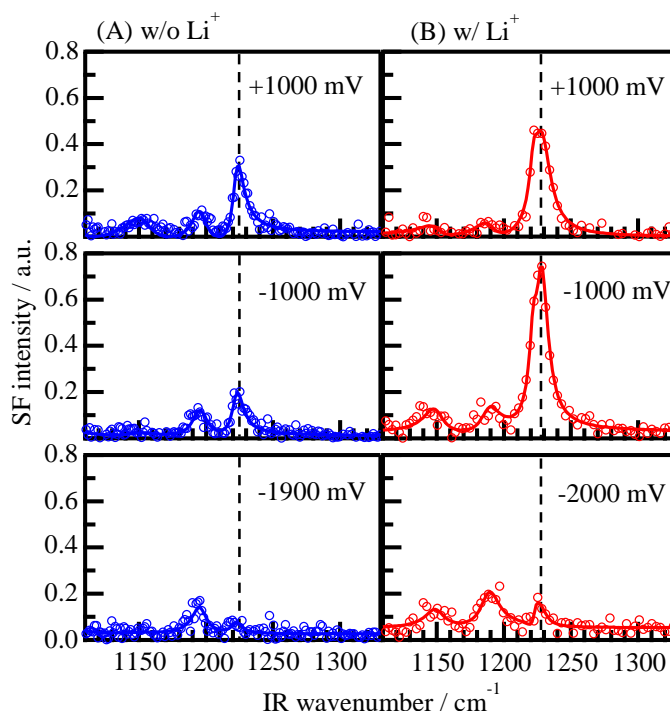


Fig. 4 イオン液体/Pt 電極の IV-SFG スペクトル (A)  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{FSA}]$ 、(B)  $\text{Li}[\text{FSA}] + [\text{C}_2\text{mim}][\text{FSA}]$