

2P059

IV-SFG 法を用いたイオン液体/Pt 電極界面構造の Li⁺添加効果に関する研究(II)

(東工大・物質理工¹, 関西大・生命化学工², 上海大学・化学系³)

○三輪 祐次郎¹, 岩橋 崇¹, 酒井 康成¹, 山縣 雅紀², 石川 正司², 周 尉³, 大内 幸雄¹

Li⁺ Addition Effect on Ionic Liquid/Pt Electrode Interfacial Structure (II)

(Tokyo Tech.¹, Kansai Univ.², Shanghai Univ.³)

○Yujiro Miwa¹, Takashi Iwahashi¹, Yasunari Sakai¹, Masaki Yamagata², Masashi Ishikawa²,

Wei Zhou³, Yukio Ouchi¹

[序]

イオン液体は常温で液体相を示す塩であり、広い電気化学窓、難燃性、難揮発性など従来の分子液体にはない特徴を数多く有していることから、リチウムイオン電池等への応用が期待されて

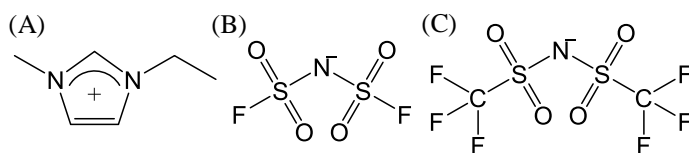


Fig.1 (A)[C₂mim]⁺, (B)[FSA]⁻, (C)[TFSA]⁻の構造式

ている¹⁾。電気化学反応は電解液/電極界面で起こるため、界面構造の理解は更なるデバイス開発のために不可欠であるといえる。そのため我々は表面・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/Pt 電極界面の Li⁺添加効果について検討してきた。前回²⁾はリチウムイオン電池の電解液として特に期待されている 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(fluorosulfonyl)amide([C₂mim][FSA];Fig.1)を用い、[FSA]⁻の電極表面からの脱離が Li⁺との相互作用によって抑制されることを報告した。今回は[C₂mim][FSA]とは異なる電気化学的挙動が報告されているイオン液体 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide ([C₂mim][TFSA];Fig.1)を用いて³⁾IV-SFG 測定を行った。

[理論]

IV-SFG 法は、赤外光(ω_{IR})と可視光(ω_{vis})を照射して発生する和周波光($\omega_{\text{sf}} = \omega_{\text{vis}} + \omega_{\text{IR}}$)を測定する手法である。この現象は二次の非線形光学過程であるため、和周波光は反転対称性を欠く表面・界面からのみ生じる。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。

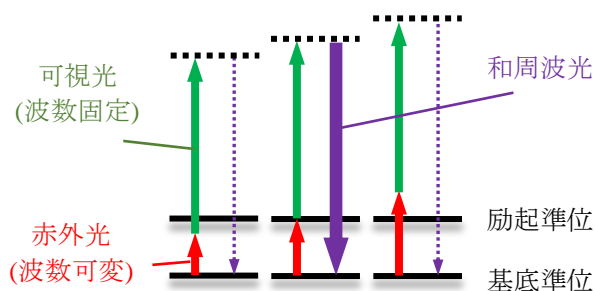


Fig. 2 IV-SFG 法のエネルギーダイアグラム

したがって入射赤外光の波数を掃引しながら和周波光を測定することで、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得ることができる。和周波光の強度は二次の非線形感受率の非共鳴項 χ_{NR} と共鳴項 χ_{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 χ_q 、 ω_q 、 Γ_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]

電解液には[C₂mim][TFSA]単体と、[C₂mim][TFSA]に Li[TFSA]を濃度 0.45 M 添加した電解液を用意した。作用電極・対電極は Pt、参照電極は Ag/AgCF₃SO₃を用いた。IV-SFG 測定は電極電位を一定に保ち、定常状態になったことを確認した後に行った。

[結果と考察]

Fig.3 に[C₂mim][TFSA]/Pt における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)の結果を示す。LSV (Fig.3A)から Li⁺塩添加により還元電流の立ち上がる電

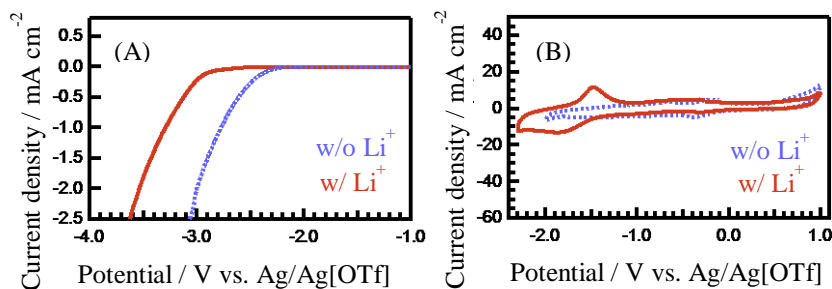


Fig.3 [C₂mim][FSA]/Pt の(A)LSV, (B)CV

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確認された。一方、Li⁺塩を添加した系では電気化学窓内の CV (Fig.3B)において、負電位側にリチウムによる UPD (under potential deposition)と考えられる酸化還元対が観測された⁴⁾。

Fig. 4 に[C₂mim][TFSA]/Pt 電極界面の IV-SFG スペクトルを示す。1140、1220、1250 cm⁻¹付近のピークはそれぞれ[TFSA]⁻の SO₂対称伸縮振動(SO₂-ss)、CF₃反対称伸縮振動(CF₃-as)、CF₃対称伸縮振動(CF₃-ss)に帰属された。Li⁺なしの場合(A)、電位を負に掃引するにつれて SO₂-ss のピーク強度が減少した。これは電極表面の[TFSA]⁻の数密度減少・配向変化が原因と考えられる。一方、CF₃-as のピーク強度は負電位側で増加し、電気化学窓を超えた -3.0 V でもピークが存在し続けた。これは拡散層に存在する[TFSA]⁻由来であると考えられる⁵⁾。Li⁺ありの場合(B)、-2.0 V でも SO₂-ss のピーク強度が減少しなかった。これは Li⁺との相互作用による[TFSA]⁻の電極表面からの脱離抑制を示唆する。この結果は[C₂mim][FSA]/Pt の場合と類似しており、Pt 電極表面において[FSA]⁻と[TFSA]⁻で同様の吸着構造をとると解釈される。一方、GC 電極において[FSA]⁻と[TFSA]⁻では異なる電極表面構造が指摘されており³⁾、Li⁺添加系での電極界面構造には電極依存性が強く存在することが分かった。

[参考文献]

1. H. Sakaebe, *et al.*, *Electrochem. Comm.*, **5**, 594, (2003).
2. Y. Miwa, *et al.*, 2015 年分子科学討論会 2P059
3. M. Yamagata, *et al.*, *Electrochim. Acta*, **110**, 181, (2013).
4. W. Rahmat *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **113**, 12293, (2009).
5. W. Zhou, *et al.*, *Electrochem. Comm.*, **12**, 672 (2010).

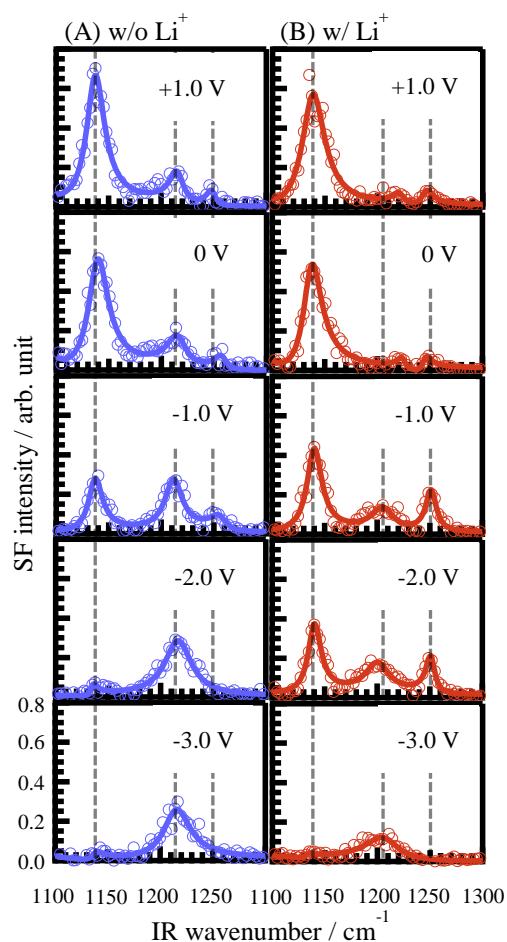


Fig.4 [C₂mim][TFSA]の IV-SFG スペクトル