

有機溶媒で希釈されたイオン液体/Pt電極界面における 電位応答ヒステリシスの研究

¹東工大物質理工, ²上海大化学系, ³Sogang大

○岩橋崇¹, 周尉², Kim Doseok³, 大内幸雄¹

Ion Adsorption/Desorption Hysteresis at Interfaces of Pt Electrode and Diluted Ionic Liquids

○Takashi Iwahashi¹, Wei Zhou², Doseok Kim³, Yukio Ouchi¹

¹ Department of Materials Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, Japan

² Department of Chemistry, Shanghai University, China

³ Sogang University, Korea

【Abstract】 Electrochemical behavior of ions at electrolyte/electrode interfaces is a fundamental issue in electrochemistry due to its pivotal role in the electrochemical reactions. The applied potential dependence on the conventional diluted-electrolyte/electrode interface structure has been well-understood with theoretical models, such as Gouy-Chapman-Stern model. On the other hand, room temperature ionic liquids (RTILs), which are salts in a liquid phase at room temperature, exhibit unique ion adsorption/desorption hysteresis at the electrode interface, which is not understood by conventional models. It has been considered that extremely high ion concentration of RTIL causes such hysteresis behavior, but the reason is still unclear. In this study, we examined the diluted RTIL/Pt electrode interface structures by infrared-visible sum-frequency generation (IV-SFG) vibrational spectroscopy to know whether high ion concentration is requisite for hysteresis or not. We found as a result that the hysteresis can be detected even with diluted RTIL, indicating that the hysteresis is rather universal at the electrochemical interfaces.

【序】 イオン液体とは常温で液体状態を呈する塩であり、電気化学の分野では溶媒を含まない新奇電解液として注目を集めている。電気化学反応場として重要な役割を担う電解液/電極界面における電気二重層形成は Gouy-Chapman-Stern (GCS) モデル (Fig. 1) に代表される希釈電解液を仮定した古典的な理論モデルを基に検討されてきた。一方、無溶媒のイオン液体/電極界面は従来モデルの適用範囲から大きく逸脱しており、全く新しい電気化学的挙動の発現が予見されてきた。実際に当該界面におけるイオン吸着・脱離の電位応答に前例のない特異なヒステリシス挙動が実験的に見出され[1,2]、イオン液体特有の高濃度イオン雰囲気が高濃度イオン雰囲気がヒステリシス挙動の要因と予測されている[2]。しかし、ヒステリシス挙動に関する実験的・理論的検証の不足から、実際の要因は未だ明らかでない。そこで、本研究では表面・界面敏感な振動分光法である赤外-可視和周波発生振動分光法 (IV-SFG) を用いて有機溶媒で希釈されたイオン液体/電極界面構造における電位応答のイオン濃度依存性を評価し、イオン液体/電極界面におけるイオン吸着・脱離ヒステリシスとイオン濃度との相関性を解明することを目指した。

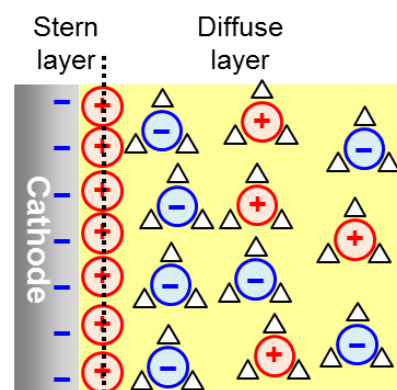


Fig. 1. Typical GCS model structure.

【赤外-可視和周波発生振動分光法】 IV-SFG は二次の非線形光学効果を用いた振動分光法であり、可視光 (ω_{vis}) と赤外光 (ω_{ir}) を入射したときに発生する和周波光 ($\omega_{\text{sf}} = \omega_{\text{vis}} + \omega_{\text{ir}}$, Fig. 2) を観測する。和周波光は反転対称性を持たない系からのみ発生するが、液体のような等方性媒質では反転対称中心を欠く表面・界面でのみ発生し、従って表面・界面選択性の高い測定手法とされる。発生する和周波光の強度 $I_{\text{sf}}(\omega_{\text{ir}})$ は非共鳴項 χ_{NR} と共鳴項 χ_{R} から次式で表される。

$$I_{\text{sf}}(\omega_{\text{ir}}) \propto |\chi_{\text{NR}} + \chi_{\text{R}}|^2 = \left| \chi_{\text{NR}} + \sum_q \frac{A_q}{\omega_{\text{r}} - \omega_q + i\Gamma_q} \right|^2$$

ここで、 A_q 、 ω_q および Γ_q はそれぞれ q 番目の基準振動モードの振幅強度、共鳴周波数および減衰係数である。得られた SFG スペクトルを上式でフィッティングすることで、表面・界面の分子配向や数密度を検討できる。

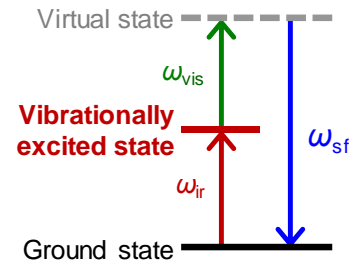


Fig. 2. Energy diagram of SFG.

【実験】 イオン液体には 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate ([C₄mim][OTf], Fig. 3)、希釈有機溶媒には dichloroethane (DCE) を用い、イオン液体濃度 0.05M・0.5M・2M の[C₄mim][OTf]-DCE 電解液を調製した。SFG 測定用電気化学セルは三電極系にて構成され、作用極・対極・参照電極にはそれぞれ多結晶 Pt 円板電極・Pt 線電極・Ag|Ag[OTf]参照電極を用いた。電気化学測定及び SFG 測定時の電位制御には電気化学測定システム HG-5000 (北斗電工) を用いた。SFG 測定は本系の電気化学窓内 (+0.2V ~ -1.0V) にて正から負に 0.2V 毎に測定した後、再び負から正に 0.2V 毎に測定を行った。

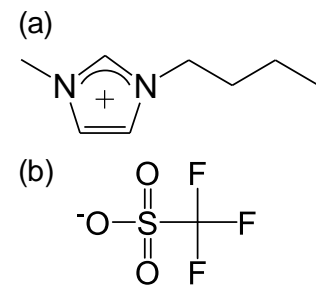


Fig. 3. (a) [C₄mim]⁺ and (b) [OTf]⁻ structures.

【結果・考察】 Fig. 4 に濃度 0.05M の[C₄mim][OTf]-DCE/Pt 電極界面における[OTf]⁻ アニオンの SO₃ 対称伸縮振動モード領域の SFG スペクトルの電位依存性を示す。なお、-0.4V では電位掃引方向が「正から負」(PtoN; ○) 及び「負から正」(NtoP; △) の 2 条件のスペクトルを示した。+0.2V では 1045cm⁻¹ に強いピークが見られるが、-1.0V では消失した。これは+0.2V で Pt 電極表面に吸着していた[OTf]⁻ アニオンが -1.0V では完全に脱離することに対応する。一方、-0.4V において電位掃引方向「正から負」では 1045cm⁻¹ のピークが観測されるが、掃引方向「負から正」では観測されない。これは[OTf]⁻ アニオンの吸着・脱離挙動がヒステリシスを呈することに対応し、すなわちイオン液体特有の高濃度イオン雰囲気がいオン吸着・脱離ヒステリシスの必要条件ではないことを示唆する。当日はヒステリシス挙動のイオン濃度依存性についても詳しく議論する。

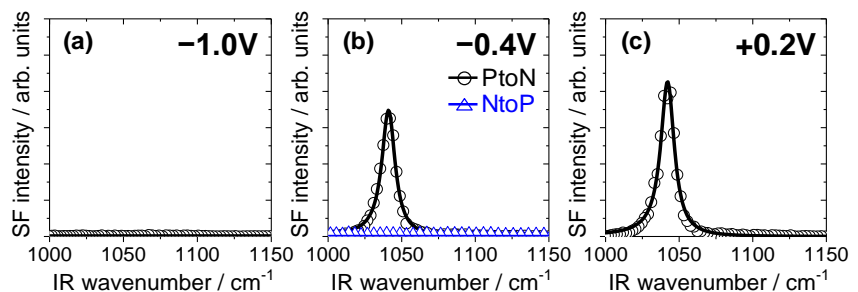


Fig. 4. SFG spectra at the interface of Pt and 0.05 M [C₄mim][OTf]-DCE taken at (a) -1.0 V, (b) -0.4 V and (c) +0.2 V.

【参考文献】

- [1] W. Zhou *et al.* *Electrochem. Commun.* **12**, 672 (2010).
- [2] K. Motobayashi *et al.* *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 3110 (2013).