

イオン液体/Pt電極系へのLi⁺添加による電位窓拡張効果と電極界面構造の相間

¹東工大物質理工, ²関西大生命化学工, ³上海大化学系
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
Yujiro Miwa¹, Takashi Iwahashi¹, Yasunari Sakai¹, Yamagata Masaki², Ishikawa Masashi²,
Zhou Wei³, ○Yukio Ouchi¹

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

² Department of Chemistry and Materials Engineering, Kansai University, Japan

³ Department of Chemistry, Shanghai University, China

【Abstract】 The effect of Li⁺ addition at the interfaces of a Pt electrode and two room temperature ionic liquids (1-ethyl-3-methylimidazolium ([C₂mim]⁺ X (X=bis(fluorosulfonyl) amide ([FSA]⁻), and bis(trifluoromethanesulfonyl)amide ([TFSA]⁻)) is investigated by using infrared-visible sum-frequency generation (IV-SFG) vibrational spectroscopy. Addition of Li⁺ to the Pt[C₂mim][FSA] system results in the extension of the electrochemical window (EW) by > 1.0 V at its negative edge. The potential dependence of the SF signal reveals that the [FSA]⁻ anion of neat [C₂mim][FSA] is desorbed at -1.5 V while it remains in place even at -2.0 V when Li⁺ is added. The SFG spectra indicate that the [FSA]⁻ anion at the Pt[C₂mim][FSA] interface interacts with Li⁺ at the interface with the negatively-charged Pt electrode. This [FSA]⁻ anion layer anchored through Li⁺ suppresses [C₂mim]⁺ cation adsorption on the negatively-charged Pt electrode, resulting in a wider electrochemical window. [TFSA]⁻ anion shows a similar behavior as [FSA]⁻ anion on Pt electrode, while it is reported to show different adsorption/desorption process on GC electrodes.

【序】 イオン液体は常温で液体相を示す塩であり、広い電位窓、難燃性、難揮発性など従来の分子液体にはない数多くの特徴を有していることから、リチウムイオン電池などの電気化学デバイスへの応用が期待されている。イオン液体への Li⁺添加効果に関する研究は、デバイスの成否を決める実装技術から構造化学に至るまで各方面で盛んに行われているが、興味深い特性の一つとして Li⁺がイオン液体の還元側の電位窓を広げるという現象[1]が報告されている。CV や微分容量測定により巨視的な説明がなされているものの、その分子科学的メカニズムについては十分な知見が得られていない。そこで本研究では表面・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電極界面構造の Li⁺添加効果について検討した。

【実験】 実験に用いたイオン液体を Fig. 1 に示す。Li⁺の濃度は先行研究[1]に従い 0.45M とした。作用電極・対電極には多結晶 Pt を、参照電極は Ag/AgCF₃SO₃ を用い、リニアスイ

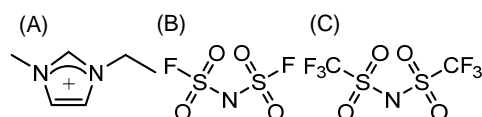


Fig. 1(A) [C₂mim]⁺ (1-ethyl-3-methylimidazolium), (B) [FSA]⁻ (bis(fluorosulfonyl)amide), (C) [TFSA]⁻ (bis(trifluoromethanesulfonyl)amide)

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)を行って電位窓の還元側への広がりを確認した。IV-SFG 測定には既報[2,3]の三電極式セルを用いた。BaF₂ 窓材と Pt 電極との間に挟まれたイオン液体層を 10 μ m 以下にして赤外光の吸収を抑えた。測定時は電極電位を一定に保ち、マーカerbandsの SF 光強度が一定になったことを確認した後、赤外光を波長掃引した。

【結果・考察】

まず[[C₂mim][FSA]の結果を纏める。LSV (Fig. 2A)から明らかな通り、Li⁺添加により還元電流の閾値電位が負電位側にシフトした。これはイオン液体の還元分解反応が抑制されていることを示す。一方、電位窓内の CV (Fig.

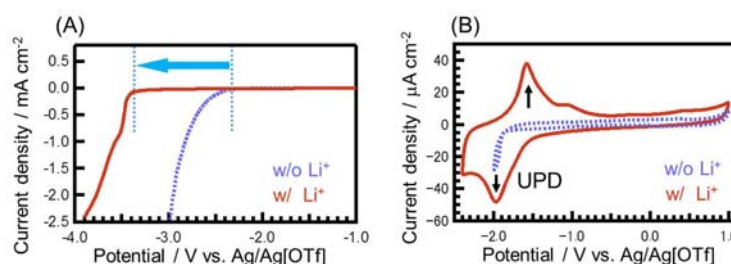


Fig. 3 (A)LSV and (B)CV of [C₂mim][FSA] w/ Li⁺(—) and w/o Li⁺(---).

2B)において Li⁺塩を添加した系では-1.8 V を中心に Li⁺の UPD (under potential deposition)と考えられる redox pair が観測された。[4]

Fig. 3 に各電位における Pt[[C₂mim][FSA]の IV-SFG スペクトルを示す。本研究では[FSA]⁻の振動モードが存在する 1100cm⁻¹~1300cm⁻¹ で測定を行い、3 本のバンドが観測された。イオン液体単体(Fig. 3 (A))では 1220 cm⁻¹の SO₂ 同位相対称伸縮振動(SO₂-ss-ip)のピークが正電位側で強く観測され、負電位側に移るにつれて徐々に小さくなり、-1.5 V で 0 になった。このピークが強いシュタルクシフトを示したことを考え合わせると、界面 1 層目に存在する[FSA]⁻由来であると帰属できる。一方、Li⁺添加系(Fig. 3(B))では-1.5 V でも SO₂-ss-ip のピーク強度が維持されていた。これは Li⁺が[FSA]⁻の減少、即ち界面 1 層目からの脱離を抑制していることを示し、その結果[C₂mim]⁺の 1 層目への吸着・還元が妨げられ、電位窓が広がったと説明できる。当日は Li⁺と[FSA]⁻の配位構造や、[C₂mim][TFSA]/Pt の系についても議論する。

【参考文献】

- [1] M. Yamagata, et. al., *Electrochim. Acta* **110**, 181, (2013)
- [2] T. Iwahashi, et al., *Electrochem. Commun* **72**, 54, (2016)
- [3] W. Zhou, et al., *Electrochem. Commun* **12**, 672, (2010)
- [4] C. A Paddon, et al., *J. Phys. Chem. C*, **111**, 9016, (2007)

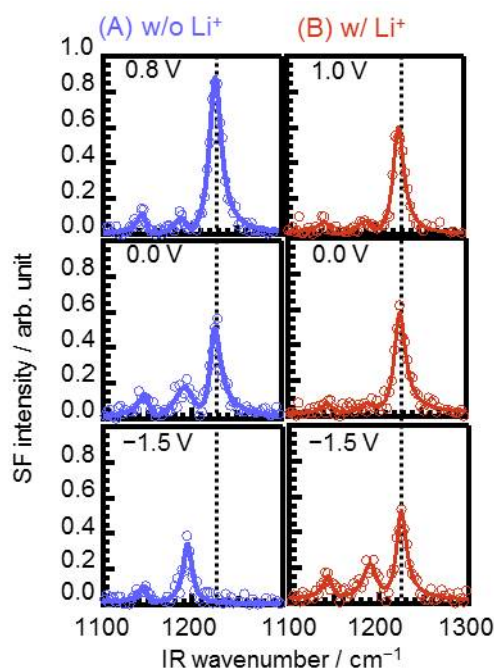


Fig. 3 IV-SFG spectra for [C₂mim][FSA]. (A) w/o Li⁺, (B) w/ Li⁺