

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 イオン種依存性の研究

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 species dependence of hysteresis behavior at the interfaces of Pt electrode and 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】 Ion adsorption/desorption at electrolyte/electrode interfaces is of fundamental importance in electrochemistry due to its critical role in the electrochemical reactions. The applied potential dependence on the typical electrolyte/electrode interface structure has been well-explained by theoretical models, such as Gouy-Chapman-Stern (GCS) 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 cannot be explained by conventional models including GCS model. Such hysteresis has been considered to be due to large potential barrier in the ion exchange between Stern layer and diffuse layer under high ionic concentration, but the reason is still unclear. In this study, we examined the ion species dependence of the hysteresis in the ion adsorption/desorption behavior at the RTIL/Pt electrode interfaces by infrared-visible sum-frequency generation (IV-SFG) vibrational spectroscopy. We found that the anion adsorption/desorption hysteresis strongly depends on both the anion and cation species, indicating that the ions in the diffusion layer, as well as that at Stern layer, highly contributes to the hysteresis behavior at the electrochemical interfaces of RTILs.

【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/電極界面におけるイオン吸着・脱離挙動は Gouy-Chapman-Stern (GCS) モデル (Fig. 1) に代表される古典的な理論モデルを基に検討されてきた。一方、イオン液体/電極界面のイオン吸着・脱離の電位応答に従来モデルで説明できない特異なヒステリシス挙動が実験的に見出された[1,2]。これは高イオン濃度の拡散層と電極表面一層目 (Stern 層) との間でのイオン交換にポテンシャル障壁が存在することに由来すると予測されているが[2]、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) を用いてイオン液体/電極界面構造における電位応答のイオン種依存性を評価し、電極表面一層目と拡散層に存在するイオン種とヒステリシスとの相関性を検討することを目的とした。

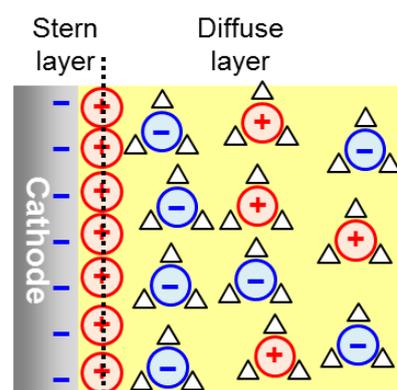


Fig. 1. Typical GCS model structure.

【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_{r}) を入射したときに発生する和周波光 ($\omega_{\text{sf}} = \omega_{\text{vis}} + \omega_{\text{r}}$, 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 $I_{\text{sf}}(\omega_{\text{r}})$ は非共鳴項 χ_{NR} と共鳴項 χ_{R} から次式で表される。

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

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。

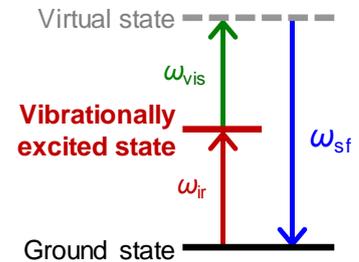


Fig. 2. Energy diagram of SFG.

【実験】電解液とするイオン液体 (Fig. 3) のカチオンには 1-butyl-3-methylimidazolium ($[\text{C}_4\text{mim}]^+$; Fig. 3a) と 1-butyl-1-methylpyrrolidinium ($[\text{P14}]^+$; Fig. 3b)、アニオンには bis(trifluoro-methanesulfonyl)amide ($[\text{TFSA}]^-$; Fig. 3c) を用いた。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 HZ-5000 (北斗電工) を用いた。SFG 測定は各イオン液体の電気化学窓内にて電位を正から負に掃引して 0.5V 毎に測定後、負から正に掃引して 0.5V 毎に測定した。

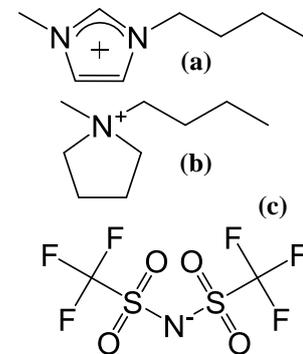


Fig. 3. (a) $[\text{C}_4\text{mim}]^+$, (b) $[\text{P14}]^+$ and (c) $[\text{TFSA}]^-$ structures.

【結果・考察】Fig. 4 に $[\text{C}_4\text{mim}][\text{TFSA}]$ 及び $[\text{P14}][\text{TFSA}]$ の Pt 電極界面における $[\text{TFSA}]^-$ アニオンの CF \cdot SO 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。+1.0V 印可時は双方ともアニオン由来の SF シグナルが明確に観測されており、Pt 電極表面にアニオンが吸着していることを示唆する。一方、電位を負に掃引すると $[\text{C}_4\text{mim}][\text{TFSA}]$ はアニオン由来のシグナルが -2.0V でほぼ消失したが、 $[\text{P14}][\text{TFSA}]$ は -1.0V でほぼ消失した。これは電極表面に吸着するアニオン種が同じであるにもかかわらず、その脱離挙動が拡散層に存在するカチオン種に影響されることを示しており、すなわち電極表面一層目のイオン吸着・脱離挙動が拡散層のイオン種にも依存することを示唆する。これは一層目と拡散層とのイオン交換のポテンシャル障壁が一層目・拡散層双方のイオン種に依存することを意味する。当日は他のカチオン・アニオンの組み合わせについても詳細に議論する。

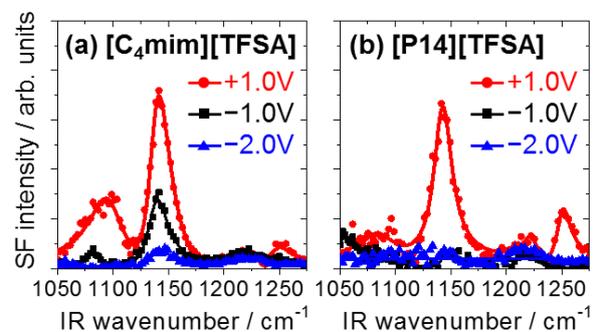


Fig. 4. SFG spectra of $[\text{TFSA}]^-$ anion at Pt interfaces of (a) $[\text{C}_4\text{mim}][\text{TFSA}]$ and (b) $[\text{P14}][\text{TFSA}]$.

【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).