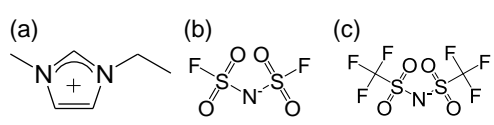
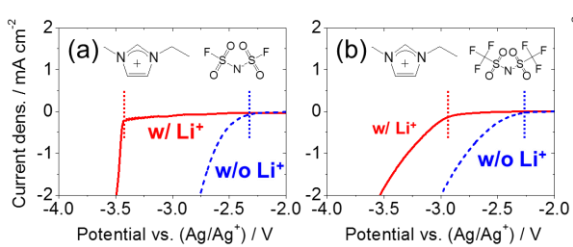
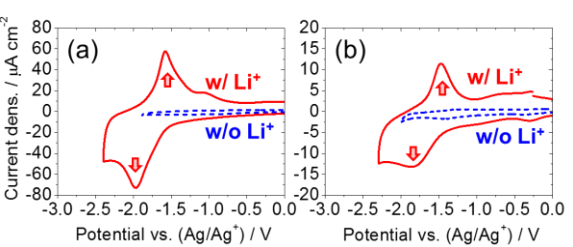


平成 27 年度工学系共通経費による顕彰と研究助成 成果報告書

所 属	理工学研究科 有機・高分子物質専攻
研究者 (ふりがな)	岩橋 崇 (いわはし たかし)
タイトル	添加塩によるイオン液体の電気化学窓拡張効果の解明と設計指針の確立
助 成 名	新任助教研究助成
採択金額	700,000 円
<p>研究の背景</p> <p>イオン液体は常温で液体の塩であり、電気化学では無溶媒・超高濃度イオン雰囲気を実現可能とする新奇電解液として注目を集めている。近年イオン液体に各種添加塩を加えると電池性能が大きく改善することが報告され、これは電極表面の特異な電気二重層構造形成に起因することが示唆された。当該表面構造における添加塩効果の解明は最適な電池材料・構造を設計する上で重要な指針を与える。本研究は電気化学測定と表面敏感な非線形振動分光法を相補的に用い、電極表面構造の各種添加塩効果の解明を目指した。</p>	
<p>結果と考察</p> <p>リチウムイオン電池の新奇電解液として注目を集めているイオン液体種 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(fluorosulfonyl)amide ([C₂mim][FSA]; 図 1a,b) 及び [C₂mim]⁺ bis(trifluoromethanesulfonyl)amide ([C₂mim][TFSA]; 図 1c) はグラッシーカーボン (GC) 電極系において[FSA]⁻塩でのみ Li 塩添加による負電位側の電気化学窓拡張が見出され、これは負極表面の Li⁺/[FSA]⁻二層構造形成に起因すると予測された。一方、Pt 電極系では[TFSA]⁻塩でも Li 塩添加による電気化学窓拡張効果が見られ、これは Li⁺と [TFSA]⁻の還元分解物からなる固体電解質被膜に起因すると結論付けられており、Li 塩添加による電気化学窓拡張要因の統一的な見解が得られていない。そこで、本研究では電気化学測定と表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 (Infrared-Visible Sum Frequency Generation Vibrational Spectroscopy; SFG) を併用することでイオン液体/電極界面における電流・微視的構造双方の電位応答を追跡し、Li 塩添加による電気化学窓拡張メカニズム解明を図った。</p> <p>①電気化学測定による電流・電位応答の評価：</p> <p>図 2 に各種イオン液体/Pt 電極系の Li 塩添加有無における Linear Sweep Voltammetry (LSV) 測定の結果を示す。Pt 電極系において[C₂mim][FSA]・[C₂mim][TFSA]双方で Li 塩添加による負電位側での電気化学窓拡張が観測された。続いて、電気化学窓内における Cyclic Voltammetry (CV) 測定を行うことでイオン液体/Pt 電極系のより精密な電流・電位応答を評価した。図 3 に示す通り、Li 塩添加の場合のみ [C₂mim][FSA]・[C₂mim][TFSA]双方に明確な酸化・還元ピーク対が観測された。これは不可逆な固体電解質被膜形成ではなく、可逆な Li 金属析出 (Under Potential Deposition; UPD) を示唆する。</p>	
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>図 1: (a) [C₂mim]⁺, (b) [FSA]⁻, (c) [TFSA]⁻ の分子構造。</p> </div> </div>	
<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;">  <p>図 2: (a) [C₂mim][FSA] と (b) [C₂mim][TFSA] の LSV。</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>図 3: (a) [C₂mim][FSA] と (b) [C₂mim][TFSA] の CV。</p> </div> </div>	

②SFGによるイオン液体/Pt電極界面構造の評価：

図4は電気化学窓内の正・負電位側におけるアニオンのSO₂対称伸縮振動モード領域のSFGスペクトルを示す。正電位側ではLi塩添加の有無にかかわらず[C₂mim][FSA]・[C₂mim][TFSA]双方でPt電極へのアニオン吸着に起因する強いSFシグナルが観測された。一方、負電位側においてLi塩無添加の系ではPt電極からのアニオン脱離に起因したSFシグナル強度の大幅な減衰が見られたが、Li塩添加の系ではSFシグナル強度の減衰が見られなかった。また、Li⁺との相互作用に敏感なSO₂対称伸縮振動モードの精密なピーク位置解析から、負電位印可時のPt電極表面においてアニオン-Li⁺間の強い相互作用の存在が示された。これらは負電位印可時のPt電極表面におけるアニオン/Li⁺二層構造形成(図5)を強く示唆する。一方、CVにおけるLi金属のUPD由来の還元ピークより更に負電位側ではSO₂対称伸縮振動モードピークが消失した。これはLi金属析出による上記二層構造の崩壊に起因すると考えられる。

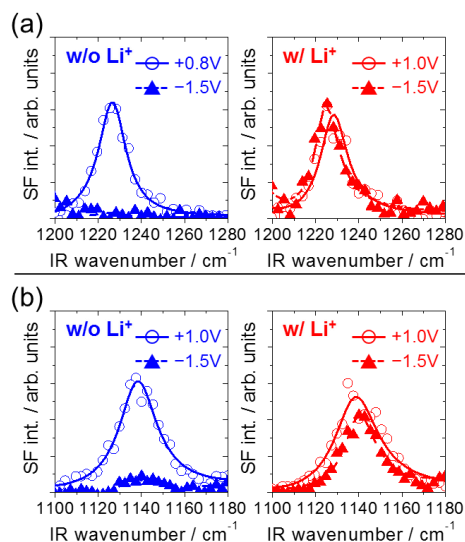


図4: (a) [C₂mim][FSA]と(b) [C₂mim][TFSA]のSFGスペクトル。

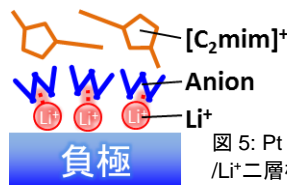


図5: Pt電極表面のアニオン/Li⁺二層構造の模式図。

結論と今後の課題

本研究からイオン液体[C₂mim][FSA]・[C₂mim][TFSA]/Pt電極界面におけるLi塩添加効果として、負電位印可時の「アニオン/Li⁺二層構造形成」と「Li金属析出(UPD)」が見出された。Pt電極系のLi塩添加による負電位側の電気化学窓拡張効果は上記2種の微視的構造形成に関連すると考えられる。一方、LiのUPDが生じないGC電極系にて[C₂mim][FSA]でのみLi塩添加による電気化学窓拡張効果が発現することは、電極表面におけるイオン種の微視的挙動の電位応答に強い電極種依存性が存在することを予見させる。今後はGC電極系やその他実用電極系への電気化学SFGを適用し、様々な電極表面におけるイオン種吸着状態の各種塩添加効果を精査することで、より明確なイオン液体電解液の設計指針の確立を目指す。

使用内訳書

費目	内訳	金額
備品1	電極研磨機	339,120
備品2		
消耗品	研磨機用消耗品、光学部品、試薬、実験器具等	360,880
旅費		
その他		
合計		700,000

記入上の注意：

備品は、品名ごとに記入。
 差額が生じた場合は、消耗品で調整。
 消耗品を購入しなかった場合は、経費の差額と補填した予算科目名を合計額の内訳欄に記入。