

イオン液体のドメイン構造が電極近傍の金属イオン拡散挙動へ与える影響

小山翔大¹, 吉本 浩正¹, 福井賢一^{1,2}, ○今西哲士^{1*}¹大阪大学大学院基礎工学研究科, ²分子科学研究所

Influence of domain structure of ionic liquid on diffusion behavior of metal ions close to electrode

Shodai Koyama¹, Kosei Yoshimoto¹, Ken-ichi Fukui^{1,2} and ○Akihito Imanishi^{1*}¹Osaka University, ²Institute of Molecular Science

1. 背景

イオン液体は、近年その特異な性質から電気化学デバイスの新たな電解質として注目を集めているが、デバイスの性能向上のために不可欠である電気二重層、拡散層における溶質金属イオンの拡散挙動には未解明な点も多い。我々は、独自開発した走査型電気化学 X 線光電子分光装置(Scanning EC-XPS)¹⁾とクロノアンペロメトリー法を用いて溶質金属イオンの拡散過程について検討を行い、イオン液体中では Stokes-Einstein の式に従う通常の拡散メカニズムと通常と異なる特徴的な Hopping 様の拡散が共存していることを示してきた。今回は、金属イオンのこうした拡散挙動が、イオン液体の分子密度やドメイン構造²⁾からどのような影響を受けるか詳しく調べた。

2. 実験

イオン液体 BMI-TFSA に Ag-TFSI を 200 mM となるように溶かした溶液を電解液とした。また、これらに添加物として種々の濃度の Li⁺イオン(Li-TFSI)を加えたものを調製し、それらの影響を調べた。作用極、対極、参照極にはそれぞれ Pt を用いた。電析中の金属イオン濃度分布を EC-XPS によって観察し、クロノアンペロメトリー測定と我々の拡散モデルに基づく解析により、拡散係数を見積もった。

3. 結果および考察

カソード印加電位下(拡散律速条件下)において 200 mM Ag⁺/BMI-TFSA 電解液中の Ag⁺イオンの拡散挙動を観察したところ、拡散律速によって濃度が薄くなった電極近辺で、Hopping 様の非常に早い拡散挙動が観察された。同じ溶液に 100 mM Li⁺を添加した電解液を用いて実験を行ったところ、Li⁺イオンがホッピングサイトであるホールを占有することによって、Ag⁺イオンの Hopping 拡散が抑制されることがわかった。次に、200 mM Ag⁺/BMI-TFSA 電解液に大過剰の 500 mM Li⁺を加えた溶液を用いて、同様の実験を行ったところ、100 mM Li⁺を加えた 200 mM Ag⁺/BMI-TFSA 溶液中よりも Ag⁺イオンの Hopping 拡散が促進されることがわかった。これまでの我々の研究では、添加した Li⁺は、ホッピングサイトであるホールを占有することによって、ホー

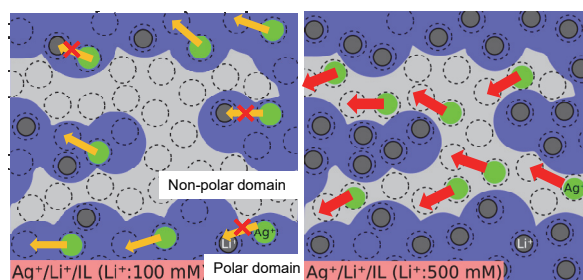


Fig.1 Li⁺を 100 mM (左) および 500 mM (右) 添加したイオン液体中における Ag⁺イオンの拡散の様子。

ル濃度を下げ、速い Hopping 拡散を抑制する効果を持つとしていたが、この結果はこれまでのモデルと矛盾することになる。そこで、500 mM Li⁺添加溶液のホール濃度を観察したところ、100 mM Li⁺添加溶液よりも少し少ないか、ほとんど同じであることが分かった。このことは、500 mM Li⁺添加溶液での Hopping 拡散の促進は、そもそもホール濃度の変化によるものではないことを示している。次に、温度依存性の実験を行い、Hopping 拡散の障壁エネルギーを見積もったところ、100 mM Li⁺添加液と比較して、500 mM Li⁺添加液では、障壁が小さくなっていることが分かり、これが Hopping 拡散促進の主要原因であることが分かった。更なる詳しい実験によって、この障壁の変化は、過剰に添加した Li⁺イオンによって、Ag⁺イオンの拡散パスが、極性ドメインから非極性ドメインに移ったことによるものであることが分かった(Fig. 1)。一方、異なるドメイン構造を持つ複数種のイオン液体を用いて実験を行い、イオン液体特有のドメイン構造と金属イオンの拡散挙動との関連性を調べたところ、極性ドメイン/非極性ドメインの体積比と Li⁺イオンを添加した溶液中における Ag⁺イオンの拡散挙動に強い相関があることが分かった。

- 1) 今西哲士, 2019 年度日本表面真空学会学術講演会招待講演
- 2) J. N. A. C. Lopes et. al., *J. Phys. Chem. B* **110**, 3330 (2006).

*E-mail: imanishi@chem.es.osaka-u.ac.jp