

学位論文 博士（工学）

水晶振動子電極による局所物性のその場測定
を組み合わせたイオン液体中における金属の
電気化学的析出・溶解に関する研究

2014 年度

慶應義塾大学大学院理工学研究科

芹澤 信幸

目次

第 1 章 序論	1
1.1 イオン液体	1
1.1.1 クロロアルミネート系イオン液体	1
1.1.2 非クロロアルミネート系イオン液体	2
1.1.3 溶媒和イオン液体	3
1.1.4 中低温溶融塩	5
1.2 電析	5
1.3 イオン液体からの電析	6
1.4 水晶振動子電極法	7
1.4.1 水晶振動子電極の原理と歴史	8
1.4.2 水晶振動子電極法の解析式	10
1.5 リチウム二次電池	13
1.5.1 イオン液体電解質	14
1.5.2 リチウム硫黄電池	14
1.5.3 チタン酸リチウム負極	15
1.6 本研究の目的	16
1.7 本論文の構成	17
第 2 章 Ag(I)/Ag 電極反応の解析	19
2.1 緒言	19
2.1.1 水溶液からの電析	19
2.1.2 イオン液体からの電析	20
2.1.3 第 2 章の目的	21
2.2 実験方法	22
2.2.1 試薬	22
2.2.2 機器	22
2.2.3 試料の合成・調製	22
2.2.4 電気化学測定	28
2.2.5 析出物のキャラクタリゼーション	31
2.3 結果・考察	32

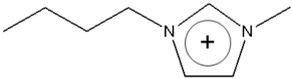
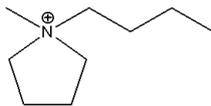
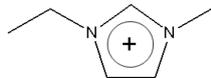
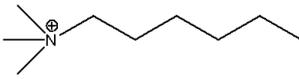
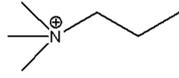
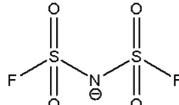
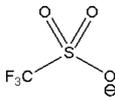
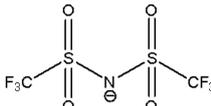
2.3.1	BMPTFSA および AgTFSA の評価	32
2.3.2	BMPTFSA 中での Ag(I)の電気化学挙動	34
2.3.3	BMPTFSA 中での Ag の核生成機構	37
2.3.4	オストワルド成長の観察による水溶液中との交換電流密度の比較	39
2.3.4.1	水溶液中でのオストワルド成長	41
2.3.4.2	BMPTFSA 中でのオストワルド成長	41
2.3.4.3	無電解めっき粒子のオストワルド成長	42
2.3.5	TFSA ⁻ 系イオン液体中での Ag(I)の電気化学挙動	43
2.3.6	拡散係数の見積りによる溶存状態の推定	45
2.3.7	水溶液中および TFSA ⁻ イオン液体中での析出形態の比較	50
2.3.7.1	基板の前処理	50
2.3.7.2	水溶液とイオン液体中で得られた電析物の比較	53
2.3.7.3	イオン液体構成カチオン種が析出形態に与える影響	54
2.3.8	水溶液中での TFSA ⁻ の影響	58
2.3.8.1	TFSA ⁻ 存在下での Ag(I)の電気化学挙動	58
2.3.8.2	析出形態	59
2.3.8.3	ノンシアンめっき浴の検討	60
2.4	第2章のまとめ	62
第3章 イオン液体中における水晶振動子電極法の適用		64
3.1	緒言	64
3.1.1	イオン液体中での水晶振動子電極の利用	64
3.1.2	第3章の目的	64
3.2	実験方法	65
3.2.1	試薬	65
3.2.2	機器	65
3.2.3	試料の合成・調製	66
3.2.4	水晶振動子電極による電気化学測定	67
3.2.5	電極のキャラクタリゼーション	69
3.3	結果・考察	69
3.3.1	電気機械結合定数 k の見積り	69
3.3.2	neat BMPTFSA 中での水晶振動子の応答	70
3.3.2.1	セル時定数の見積り	70
3.3.2.2	電位走査および定電位ステップに伴う水晶振動子の応答	71

3.3.2.3	分解電流に伴う水晶振動子の応答	71
3.3.3	Ag(I)/Ag 電極反応	73
3.3.3.1	電位走査に伴う水晶振動子電極の応答	73
3.3.3.2	η_{LRL} 値変化と電極近傍での Ag(I)濃度の見積もり	76
3.3.3.3	電極質量変化の見積もり	81
3.3.4	Fc ⁺ /Fc 電極反応	84
3.3.5	Sn(II)/Sn 電極反応	85
3.3.5.1	電位走査に伴う水晶振動子電極の応答	85
3.3.5.2	η_{LRL} 値変化の見積もり	86
3.3.5.3	電極質量変化の見積もり	89
3.3.5.4	核生成機構の解析	90
3.4	第3章のまとめ	92
第4章 リチウム二次電池電極反応への水晶振動子電極法の適用		94
4.1	緒言	94
4.1.1	リチウム二次電池充放電時の Li ⁺ 濃度分布	94
4.1.2	第4章の目的	95
4.2	実験方法	95
4.2.1	試薬	95
4.2.2	機器	95
4.2.3	電解液の調製	95
4.2.4	電気化学測定	97
4.2.5	電極のキャラクタリゼーション	99
4.3	結果・考察	100
4.3.1	Li析出・溶解反応	100
4.3.1.1	溶媒和イオン液体中での Li析出・溶解反応に伴う水晶振動子電極の 応答	100
4.3.1.2	有機電解液中での Li析出・溶解反応に伴う水晶振動子電極の応答	112
4.3.1.3	HFE 希釈溶媒和イオン液体中での Li析出・溶解反応	116
4.3.2	LiAl 合金化反応	120
4.3.2.1	溶媒和イオン液体中での LiAl 合金化反応	120
4.3.2.2	溶媒和イオン液体中での LiAl 合金化反応に伴う水晶振動子電極の応 答	124
4.3.2.3	有機電解液中での LiAl 合金化反応に伴う水晶振動子電極の応答	127

4.3.2.4 水晶振動子の応答への合金化深度の影響	128
4.3.3 有機電解液中でのチタン酸リチウムへの Li^+ 挿入・脱離反応に伴う水晶振動子電極の応答	131
4.4 第4章のまとめ	137
第5章 結論	138
5.1 本研究の成果	138
5.1.1 イオン液体中での Ag 電析反応とイオン液体の電極表面吸着	138
5.1.2 水晶振動子電極法による電解液局所物性変化の測定	138
5.2 今後の課題および展望	139
5.2.1 イオン液体中での電析反応の解析と代替めっき液としての可能性	139
5.2.2 水晶振動子電極法による電極反応解析	140
参考文献	142
本論文に関する研究発表	155
謝辞	158

本論文中での略称

本論文でイオン液体構成イオンの略称として以下を用いた.

BMI ⁺	1-butyl-3-methylimidazolium	
BMP ⁺	1-butyl-1-methylpyrrolidinium	
EMI ⁺	1-ethyl-3-methylimidazolium	
TMHA ⁺	trimethylhexylammonium	
TMPA ⁺	trimethylpropylammonium	
FSA ⁻	bis(trifluorosulfonyl)amide	
OTf ⁻	trifluoromethylsulfonate	
TFSA ⁻	bis(trifluoromethylsulfonyl)amide	

本論文で分析手法の略称として以下を用いた.

EQCM	Electrochemical Quartz Crystal Microbalance	水晶振動子マイクロバランス測定
NMR	Nuclear Magnetic Resonance	核磁気共鳴法
QCE	Quartz Crystal Electrode	水晶振動子電極法
SEM	Scanning Electron Microscopy	走査型電子顕微鏡法
TEM	Transmission Electron Microscopy	透過型電子顕微鏡法
XEDS	X-ray Energy Dispersive Spectrometry	エネルギー分散型 X 線分光法
XPS	X-ray Photoelectron Spectrometry	X 線光電子分光法
XRD	X-ray Diffractometry	X 線回折法

第1章 序論

1.1 イオン液体

塩化ナトリウムに代表される無機塩類は常温で固体であるが、数百度以上の高温領域（例えば塩化ナトリウムであれば約800°C）では融解して液体の溶融塩となる。溶融塩は分子性溶媒を含まずイオンのみからなり、高い電気化学的安定性や高イオン伝導率などの特徴を有し、非水系における金属電析・製錬、二次電池や原子力金属燃料の乾式再処理への応用を目的として古くから研究されてきた[1, 2]。溶融塩の工業利用の代表例としてAl製錬のHall-Heroult法が挙げられる[3]。これは Al_2O_3 と NaAlF_6 の共晶塩を約980°Cで融解し、液体Alカソード上でAlを還元析出させ、消耗性炭素アノードでは CO_2 を発生する。溶融塩の温度保持および大電流通電に起因した大電力消費プロセスであり、水力発電の豊富な北欧やカナダで盛んに行われている。これら工業的液体材料としての重要な性質を有しているが、塩化物浴などでは金属容器や電極との反応性が高く取り扱いが難しい。

無機高温溶融塩に対して有機カチオンからなる溶融体として、1914年Waldenによってethylamineと濃硝酸から合成される $[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3]\text{NO}_3$ が融点12°Cを示すことが報告された[4]。常温でも液体である塩はionic liquid（イオン液体）と称され、近年ではさらに室温（概ね25°C）以下でも液体であるような塩も多数発見されている。これらはまた無機塩の高温溶融塩に対し常温または室温溶融塩、分子性溶媒に対しイオン性液体とも称されてきた。本論文では室温イオン液体または単にイオン液体として呼称を統一する。

Fig. 1.1にイオン液体を構成するカチオンおよびアニオンの代表例を示す。融点（ T_{mp} ）をはじめ、イオン液体の性質は構成するカチオン種とアニオン種との組み合わせおよびカチオン種に付加しているアルキル鎖長によって変化する。これはカチオン-アニオン間距離、大きさ、形状、対称性および構造柔軟性によって結晶構造の安定性が変わることと起因すると考えられている[5]。また、水分を含む大気中での安定性はアニオン種に大きく左右される。このためアプリケーションから要求される物性を有する“Designer Solvent”，“Task-specific Ionic Liquids”という機能設計の考えの元でイオン液体の選択が行われようとしており、複数のイオン液体を混合して目的の物性を得る取り組みもある[6-8]。イオン液体はアニオン種によってクロロアルミネート系と非クロロアルミネート系の二種に大別される。また、金属イオンに有機物が配位した溶媒和カチオンから構成される系や、アルカリ金属塩の共晶混合物で100°C以下の融点をもつ組み合わせも近年報告されている。

1.1.1 クロロアルミネート系イオン液体

1948年Hurleyらによって1-ethylpyridiniumと AlCl_3 の混合塩が常温で液体であることが報告された[9]。1970, 80年代にはOsteryoungらやHusseyらによって有機塩化物と AlCl_3 とを混合した系が多く研究され、特にEMIClと AlCl_3 の混合塩は室温以下でも液体である[10]。このEMICl- AlCl_3 系イオン液体ではEMIClは完全に解離して、生じた塩化物イオンは AlCl_3 と結合して AlCl_4^- 錯イオンを形成し、

これがクロロアルミネート系と呼ばれる所以である。AlCl₃ 分率が低いとルイス塩基が過剰になり、逆に AlCl₃ 分率が高いと塩化物イオンは全て AlCl₄⁻ となり、さらにそれらが過剰な AlCl₃ と結合して多量体を形成することでルイス酸性を示す[11]。このようなルイス酸塩基平衡を利用して金属塩化物を容易に溶解させることができる。しかし一方でクロロアルミネート系イオン液体は容易に水と反応し加水分解して有毒性・腐食性の塩化水素ガスを生じるため大気中での取り扱いが困難である。

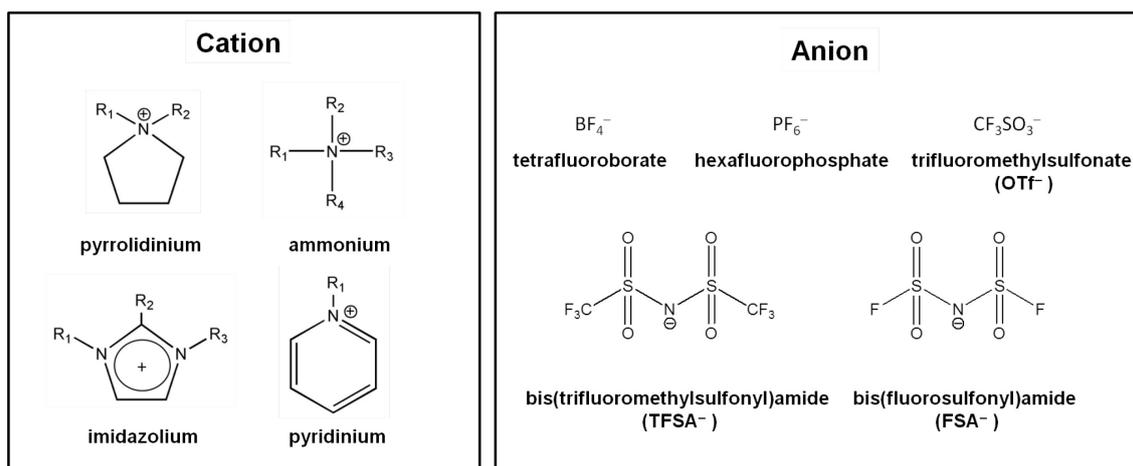


Fig. 1.1 Variety of cations and anions composing ionic liquids.

1.1.2 非クロロアルミネート系イオン液体

非クロロアルミネート系イオン液体では1992年のWilkesらによるEMIBF₄およびCopperらによるEMITfの報告以来[12, 13], 空気や水分に対して比較的安定なフルオロアニオンを用いる系がトレンドとなった。第一世代のクロロアルミネート系に対して第二世代のイオン液体とも称される。

アニオン種の中ではTFSA⁻ (*)がイオン液体を構成するカチオン種との組み合わせが多く、イミダゾリウムカチオンに種々のアニオンを組み合わせ得られたイオン液体との比較から疎水性が特に高いことが判っている[14]。また近年では比較的低い粘性率 (η) および高いイオン伝導率 (κ) からFSA⁻ (*)をアニオンとするイオン液体も積極的に研究されている[15]。また、F⁻にHFが配位したfluorohydrogenate アニオン (HF)₂F⁻からなるイオン液体は粘性率が低く、伝導率が高いことが特徴で、イミダゾリウム系のカチオンとの組み合わせでは 0.1 S cm⁻¹ を超える伝導率を発現するものもある[16]。

カチオンにはイミダゾリウム系や脂肪族四級アンモニウム系、ピロリジニウム系およびピペリジニウム系が広く研究され、定性的にはカチオンの構造がより非対称、構成イオン種がある程度大きく電荷密度が小さいほど融点が低下すると考えられている。Table 1.1 にピロリジニウム系、イミダゾリウム系および脂肪族四級アンモニウム系カチオンとTFSA⁻とで構成されるイオン液体の物性を示す。イミダゾリウム系であるEMITFSAは融点、粘性率、イオン伝導率において優れていることからキャパシター、燃料電池、リチウム二次電池、太陽電池、アクチュエーターや有機合成溶媒への応用に向けて検討されてきた[25, 26]。環構造の四級アンモニウムであるピロリジニウム系のイオン液体は1999

年 MacFarlane らが報告し[17], 脂肪族四級アンモニウム系に匹敵する電気化学的安定性を有しながらも融点が低く, 分子量が同じ脂肪族四級アンモニウム系に比べて粘性率が低く, イオン伝導率が高い.

電気化学デバイス以外の用途展開に向けて特筆するイオン液体の性質として CO₂ とセルロースの溶解性についても述べておく. イオン液体は CO₂ の溶解度が高く, かつ吸収の選択性が高いことから CO₂ の吸収液および CO₂ 変換反応の反応媒体として注目されている[27-29]. また CO₂ の溶解度が高いアセトニトリルなどの分子性溶媒では CO₂ 吸収により体積膨張するが, イオン液体では CO₂ の溶解による体積変化は極めて小さいとの報告がある[30]. 近年では tetracyanoborate (TCB⁻) をアニオンとする系で優れた CO₂ 吸収能が報告されている[31]. また, ハロゲン化物などのルイス塩基性の強いアニオンからなるイオン液体を用いると, アニオンがヒドロキシル基間の水素結合を切断することでセルロースを始めとした難溶性の生体材料を溶解することが報告され, バイオマス材料の抽出・反応媒体として注目されている[32].

Table 1.1 Properties of TFSA⁻-based ionic liquids.

Ionic liquid	T_{mp}	ρ	η	κ	Electrochemical potential window / V	Ref.
	/ °C	/ g cm ⁻³	/ mPa s	/ mS cm ⁻¹		
BMPTFSA	-18	1.41	85	2.2	5.0	17
BMITFSA	-4	1.43	52	3.9	4.6	18, 19
EMITFSA	-15	1.52	28	8.4	4.7	20
TMHATFSA	-	1.33	153	0.43	5.6	21, 22
TMPATFSA	17	1.44	72	3.3	5.6	23, 24

* TFSA⁻は TFSI⁻との呼称が混在している. これは imide アニオンとして TFSI⁻とする表記が慣用的に使用されてきたことによる. また IUPAC 命名法によると azanide が相応しいとの考え方もある[33]. 日本国内では文部科学省特定領域研究「イオン液体の科学」における「amide アニオンであり TFSA⁻」との統一見解に従い本論文では TFSA⁻と表記した. 同様に FSA⁻についても FSI⁻との呼称が混在している.

1.1.3 溶媒和イオン液体

ここまでは有機カチオンからなるイオン液体について述べてきたが, 次に金属イオンがカチオンの一部となる系について述べる. 低分子エーテルの一種である glyme (CH₃-O-(CH₂-CH₂-O)_{*n*}-CH₃) はリチウム二次電池の電解液溶媒として検討されてきたが[34-36], ある種の Li 塩との等モル混合物が室温付近で液体状態を呈し, 高い熱的安定性や酸化安定性などイオン液体に類似した性質を示すことが明らかになった[37-41]. この系では Li⁺が glyme に溶媒和されることで [Li(glyme)_{*n*}]⁺ として振る舞っていることが磁場勾配 NMR による自己拡散係数の比較から分っており,



と記述することができる。ここで、 x は一つの Li^+ に溶媒和する glyme の個数で glyme の鎖長さによって変わり、triglyme (以後、本論文では G3 と表記) や tetraglyme (同 G4) では $x=1$ となり、1:1 の $[\text{Li}(\text{G3})]^+$ 、 $[\text{Li}(\text{G4})]^+$ を形成する。このため Li 塩と glyme を 1: x で混合すると、glyme に溶媒和された Li^+ と X^- からなるイオン液体とみなすことができ、溶媒和イオン液体 (solvate ionic liquid) と分類される[42]。混合物がイオン液体として振る舞うリチウム塩の種類はアニオン X^- のルイス塩基性の尺度であるドナー数で整理されている[41]。また、リチウム塩の他にもナトリウム塩などが glyme と溶媒和イオン液体を形成することが知られている[43]。

LiTFSA を Li 塩とした場合を例にして、溶媒和イオン液体の概念図を Fig. 1.2 に示す。glyme に LiTFSA を溶解すると、(b)のように glyme が Li^+ に溶媒和した錯カチオン $[\text{Li}(\text{glyme})]^+$ を形成する。LiTFSA を glyme に対して等モル量まで溶解すると、(c)のように概念的には錯カチオンと TFSA^- だけが系内に存在して、イオン液体的に振る舞う。さらに LiTFSA を溶解すると、(d)のように Li^+ は TFSA^- と相互作用すると考えられる。TFSA⁻をアニオンとするイオン液体中で金属イオンは TFSA⁻に配位されて溶存していると考えられており、 Li^+ の場合は $[\text{Li}(\text{TFSA})_2]^-$ を形成していることが分光学的に調べられている[44, 45]。Fig. 1.2 は溶媒和イオン液体の概念を示したが、実際には Li^+ の配位子として glyme と TFSA^- の平衡反応



が存在し、(c)の等モル混合物中でも一部遊離した glyme 分子が存在していると考えられる。

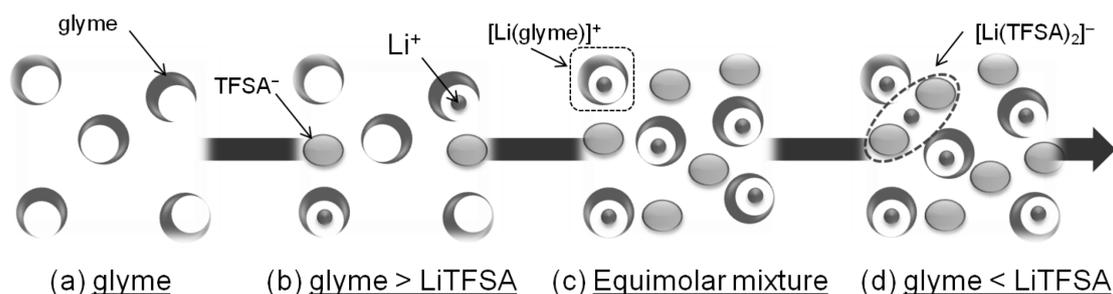


Fig. 1.2 Schematic image of LiTFSA-glyme solvate ionic liquid.

同様の考えで有機溶媒に高濃度の Li 塩を溶解することで、有機電解液本来の安定性を向上させる取り組みがある[46]。アセトニトリル (AN) は耐酸化性には優れるが、還元安定性は高くなく Li 金属と反応する。AN に高濃度の Li 塩を溶解させると、AN が Li^+ に溶媒和することで



で表される溶媒和が起こる。(1.2)式と類似の配位子交換の平衡定数で決まる量しか遊離のANは存在しないために、Li箔の浸漬実験でも変色は認められていない。また、ANの還元分解電位は炭素層間にLi⁺が挿入したLiC₆の生成電位よりも高いが、この高濃度電解液系では天然グラファイトを負極とした充放電に成功している[46]。高濃度リチウム塩溶液ではLiの樹枝状成長が抑制できる他[47]、propylene carbonate (PC)およびdimethyl sulfoxide (DMSO)中でethylene carbonate (EC)の添加なしにグラファイト電極が作動することも報告されている[48, 49]。

各種電気化学プロセスでは反応種濃度は高い方が好ましい場合が多い。このため、有機カチオンからなるイオン液体に金属塩を溶解するのではなく、着目する金属イオンがカチオンの一部を構成する系が研究されている。IidaはalkylethylenediamineのTFSA⁻塩とAgTFSAの混合系ではAg⁺に2つのalkylethylenediamineがN原子の非共有電子対によってキレート的に二座配位することを報告している[50]。配位の際に、alkylethylenediaminiumカチオンからH⁺が脱離するため、プロトン性のイオン液体となる。Cu(TFSA)₂やNi(TFSA)₂とalkylethylenediamineのTFSA⁻塩の混合系でも同様の配位環境によりイオン液体として振る舞うことが判っている[51, 52]。また、SchaltinはalkylimidazolがAg⁺にbidentateで配位したカチオンと硝酸アニオンからなるイオン液体を報告している[53]。

1.1.4 中低温溶融塩

共晶を形成するような種類、組成比の無機塩の組み合わせでは、単独の融点よりも低い共晶温度で融解するため高温の溶融塩では複数の塩を混合して用いることが多い。例えば、三成分系の塩化物溶融塩LiCl-KCl-CsCl (57.5:13.3:29.2 mol%)は265°Cで融解する。アルカリ金属のFSA⁻塩は単独の融点も90-130°C程度と低いが[54]、これらを共晶組成で混合することで100°C以下でも融解することが報告され、熱分析による状態図が作成されている[55]。例えば、LiFSA-KFSA-CsFSA (30:35:35 mol%)では39°Cの融点を示し、従来的高温溶融塩よりも低い温度域での使用が可能である中低温の溶融塩と言える。京都大学と住友電工は融点61°CのNaFSA-KFSA (56:44 mol%)を電解液として、正極にNaCrO₂、負極にNa金属またはZnNa合金を用いたナトリウム二次電池を開発し、実証運転が行われている[54]。

1.2 電析[3, 11, 56-58]

電析は電解析出を意味し、金属電析反応は金属イオンの単体金属への電気化学的な還元反応



で表される。実用的皮膜作成法はめっきと呼ばれ、古くから装飾や防錆の観点から発展してきた。電析には

- 1 常温で行える金属相形成法である

- 2 装置コストが安価である
- 3 大量生産が可能である
- 4 析出速度が速く厚膜形成が可能である
- 5 種々の合金めっきが可能で、その膜組成は電流密度や過電圧で制御できるものがあり、他のプロセスでは得られない非平衡相の析出も可能となる

などの利点がある。一方でつきまわり性や膜厚分布が電流密度に依存することや廃液排水処理の欠点もあり、古くから電流密度や添加物などを変えて所望の被膜性質に適した電析条件が探索されてきた。また機械加工では到達できない微細加工が可能なることから、近年ではLSI（大規模集積回路）などの電子産業やロケットエンジン燃焼室の冷却孔など航空宇宙産業に至るまでその貢献は大きい。さらに機能性化学種を基板表面に薄膜として析出させることが可能であり、磁性薄膜などの機能めっきが飛躍的に発展してきた。Table 1.2にめっき皮膜に要求される特性の例を示す。

しかしながら、水溶液電析浴では溶媒である水の電位窓が狭いことから析出可能な金属種は限られ、また析出電位が卑な金属では水素発生が競争し内部応力の増加、脆化、ピットの発生や電流効率の低下が起こる場合がある。そこで、単体Na製造プロセスであるDowns法 (NaCl-CaCl_2 ; 590°C) やAl製造プロセスであるHall-Heroult法 ($\text{NaF-AlF}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$; 980°C) を始めとして、水よりも電位窓の広い高温熔融塩や非プロトン性有機溶媒を用いる浴が研究されてきた[3]。しかし、高温熔融塩はその温度保持にエネルギーが必要で、装置部材の耐腐食性が課題となる。また有機溶媒の多くは揮発性かつ可燃性であるため安全性が課題で、廃液処理の問題もある。

Table 1.2 Demands for electrodeposits.[56]

Mechanical	Abrasion resistance, Hardness, Lubricity, Dimension accuracy, Weld overlay, Demold property, Low wear coefficient, Secondary workability
Electrical	Electron conductivity, High frequency characteristic, Magnetic property, Electromagnetic shielding property
Physical	Soldering property, bonding nature, Porosity, Adhesion
Chemical	Chemical resistance, Corrosion resistance, Antipollution, Antibacterial
Optical	Selective light absorption, Reflectivity, Antireflection

1.3 イオン液体からの電析[11, 25, 59-61]

イオン液体からの電析は1950年代のクロロアルミネート系イオン液体からのAl電析に端を発する。常温において液体で電位窓が広く、さらに難揮発性、難燃性を発現するイオン液体は次世代電析浴として注目を集め、特に1990年代以降の疎水性イオン液体の発見に

よりイオン液体からの電析が多く報告されている。

クロロアルミネート系では AlCl_3 の組成を変化させルイス酸・塩基性を調整することで多くの金属塩を溶解させることが可能である。Table 1.3 にクロロアルミネート系イオン液体からの単体または合金電析が報告されている元素を示す。

Table 1.3 Elements can be deposited from chloroaluminate ionic liquids.[25]

Acidic	Pure metal	Al, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ag, Sn, Sb, Pt, Hg, Pb, Bi
	Only alloy	Mg, Ca, Ti, Cr, Sr, Nb, La
Basic	Pure metal	Cu, Pd, Cd, In, Sn, Sb, Te, Au, Hg, Tl

非クロロアルミネート系イオン液体では BF_4^- や PF_6^- をアニオンとする系で検討がされてきた。 BF_4^- や PF_6^- はクロロアルミネート系と比較すると水分に対して安定であることからより実用的と考えられたが BF_4^- は疎水性とは言えず、また PF_6^- も酸性水溶液と接すると加水分解して HF を生じることから近年では TFSA⁻系イオン液体で多くの研究がなされている。TFSA⁻系イオン液体からの単体金属電析が報告されている金属種を Table 1.4 に示す。TMHATFSA 中での Cu は二価および一価が共に安定に存在すること[63]をはじめ、水溶液とは金属イオンの安定価数が異なることもあり低価数イオンからの電析も期待される。一方でイオン液体は水溶液に比べ高価であるため、鋼板の表面処理などの大規模プロセスには不向きで MEMS 技術などの高付加価値プロセスへの応用が想定される。しかしながらイオン液体はその電気化学および化学的安定性から浴の再利用が可能であり、大規模プロセスでも浴再生技術が確立すれば実現は可能である。またイオン液体は金属微粒子の安定化剤として作用し、電気化学的還元、還元剤による還元、電子線照射による還元および真空製膜などの方法で金属ナノ粒子の反応場としても期待されている[62, 64-71]。

Table 1.4 Elements can be deposited from ionic liquids composed by TFSA⁻[62].

Group I, II	Li, Na, K, Rb, Cs, Mg
Group III-XII	Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pd, Ag, Ta, Pt, Au
Group XIII-XVI	Al, Si, Ga, Ge, Se, In, Sn, Pb
Lanthanoid	La, Nd, Sm, Eu

1.4 水晶振動子電極法

水晶振動子電極の圧電効果を利用して共振周波数変化から電極の微小質量変化をその場観測できる電気化学水晶振動子マイクロバランス (Electrochemical Quartz Crystal Microbalance, EQCM) 法は金属の電析をはじめ、金属の溶解・腐食、電極表面へのアニオン

吸着，金属薄膜への水素吸着，気泡形成（ガス発生）および電子伝導性高分子膜の成長とレドックス機構の解析等に広く用いられてきた．水晶振動子の厚さを薄くすることで感度 ($\Delta m/\Delta f$) が向上してナノグラムオーダーの変化も観測できることから EQCN (Electrochemical Quartz Crystal Nanobalance) と呼ばれることもある[72]．一方で，水晶振動子の共振周波数は電極質量変化に加えて，電極表面のラフネス，水晶振動子にかかる応力や接触する電解液の物性も反映する．また，近年では共振周波数に加えて水晶の発振のしやすさを表す Q 値または発振のエネルギー損失を表す D 値，共振抵抗値 R_{res} の同時モニタリングにより，電解液の物性変化や電極上の皮膜の粘弾性を調べることも可能である．このように，水晶振動子電極から得られる情報は質量変化に留まらず，その用途は **micro balance** に限定されない．本論文第3 および 4 章でも主に電気化学反応に伴う電解液の局所物性変化について取り上げることから，特に質量変化のモニターに限定した用途での記述部分を除いて EQCM の呼称に代わり水晶振動子電極 (QCE) 法と表記することとする．

1.4.1 水晶振動子電極の原理と歴史[73]

水晶は三方晶系に属し結晶構造に点対称がなく圧電性を持つ．圧電性とはある決まった方向に切り出した水晶を 2 枚の電極ではさんで応力を加えると結晶中の電荷のバランスがくずれ電場を生じ (正効果)，またその逆に電場をかけると機械的な応力を生じる (逆効果)．この時の電場の強さと機械的な応力は比例関係にある．水晶振動子電極法では逆効果を利用し，発振器を用いて 2 枚の電極に交流電圧を印加して連続的に水晶を発振させる．水晶振動子電極の模式図を Fig. 1.3 に示す．水晶の厚さに依存した共振周波数で振動するため，周波数フィルターとして無線通信をはじめ多くの電子機器に使用されている．

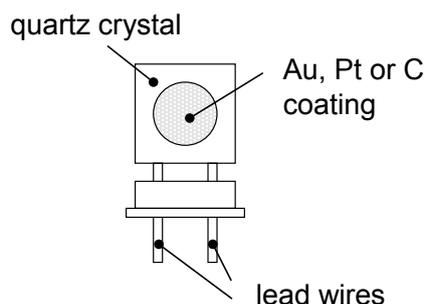


Fig. 1.3 Schematic illustration of a quartz crystal electrode.

水晶振動子の中では Z 軸から $35^{\circ}15'$ の角度で切り出した AT-cut が東工大の古賀博士によって室温付近において発振の温度依存性が小さいカット角として発明された．また，At-cut の水晶は，ずり振動時に水晶板の厚み方向に定常波が伝搬するが，振動子上に物質層が形成されるとその厚み分だけ波長が伸びて周波数が低下する．この水晶振動子の共振周波数変化が振動子上の質量変化に比例することが Saurbrey により報告されたことから，水

水晶振動子の質量モニター (QCM; Quartz Crystal Microbalance) としての歴史が始まる。この比例関係には水晶板と物質層の接合面で滑りが生じないように剛着な薄膜である必要があり、膜質量が増えると直線関係から外れることが判っているが、その補正法も提案されている[74]。AT-cut 面は電極として適した数百 μm 厚さの共振周波数が1~10 MHzであり、マイクログラムからナノグラムオーダーの質量変化の検出に適している。QCM用の電極はこの水晶の両面に蒸着もしくはスパッタにより金属を0.2~0.3 μm の厚さにコーティングする。コーティングする金属はAuが一般的であるがPt, Ni, Al, Ti, Si, Nb, Taなど評価する測定系にあわせて選択することもできる。コーティングの密着性を挙げるために水晶にCr等の下地を施す場合も多い。また水晶振動子に生じる面方向のストレスも周波数変化に起因し、切り出し角 -45° のBT-cutの振動子を併用することで定量的に評価できる[3]。また周波数の温度依存性が大きい切り出し角の水晶を使った水素センサーの例もある[75]。白金触媒をコートした振動子上で水素が燃焼した際の温度変化を周波数変化として観測している。

QCMの初期の利用法は真空蒸着による薄膜作製時の膜厚センサーである。また、ガスセンサーとしては水晶振動子上に検出ガスが特異的に吸着するような膜を製膜する。水溶液中での利用には空気中に比べて粘性抵抗が高く水晶の振動が減衰して安定な共振が得難いことや両面の電極が短絡することで困難とされた。発振回路の改良や振動子片面の効果的な被覆によって水溶液中での発振が可能となり、Okahataにより水溶液中での質量変化も気相中と同じ比例定数で周波数変化と比例することが確認された。振動子上に抗体を担持することでバイオセンサーとして利用されている。水溶液系での発振により、水晶振動子電極の片面を作用極として電気化学測定と組み合わせることが可能となり、特にElectrochemicalの接頭語を付けてEQCMと呼ばれて単体金属や合金の電析反応や腐食反応の解析で広く用いられてきた。

水晶振動子を用いると電極の質量変化に加えて、電極表面のラフネスも評価することができ、原子間力顕微鏡法と組み合わせた水溶液中でのめっき皮膜の平滑性や有機電解液中でのLi金属の樹枝状成長などの検討に適用されている[76, 77]。また、KanazawaとGordonにより水晶振動子に接触する流体の粘性率 η_L と密度 ρ_L の積 $\eta_L\rho_L$ の変化による周波数変化が定式化された[78]。これにより、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ の電極反応や金属の腐食に伴う電解液の粘性変化を検討した例もある[79, 80]。

水晶振動子は発振方法の違いにより大きく発振法（自励式, active method）とインピーダンス法（他励式, passive method, EQCM-Admittance）の二つに分けられる[3, 81]。帰還増幅回路を用いる発振法では水晶振動子を透過した特定の周波数の波を増幅して再び振動子に出力することにより振り子を押し概念でエネルギーを供給しながら振動子を定常的に発振させている。但し、溶液中などのように粘性抵抗が大きい系では、エネルギー損失が生じて振動子への入力と出力の差が大きくなり帰還増幅回路が働かなくなる。これに対して、インピーダンス法では交流電場の周波数掃引を行い、水晶固有の振動数と一致した振動数で発振させる方法で強制振動法とも称され、アドミッタンスの周波数特性を測定する。水

晶振動子の等価回路は Fig. 1.4 で表される． R_{res} は振動エネルギーのエネルギー損失， L_1 は振動体の質量， C_1 は振動体の弾性および C_0 は振動子自体の静電容量に対応する[3, 82]．インピーダンスは共振周波数付近で大きく変化し， R_{res} が最小になる周波数が共振周波数でその時の R_{res} が共振抵抗である．厳密な意味で発振法とインピーダンス法とで得られる共振周波数は異なるが[81]，インピーダンス法による値の方がより正確と考えられている[3]．

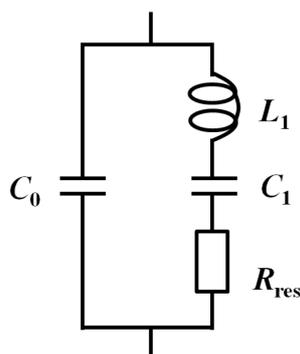


Fig. 1.4 The equivalent circuit of a quartz crystal.

Muramatsu は種々の濃度のグリセリン溶液中での共振抵抗値を測定し，インピーダンス法で得られる共振抵抗値が水晶振動子に接触する流体の $\eta_L \rho_L$ 値の平方根と比例関係にあることを見いだした[82]．ネットワークアナライザにより共振数周波数前後でのコンダクタンスの半値幅から水晶のエネルギー損失 D （水晶の発振のし易さを表す Q 値の逆数）を求めることでも，電極に付着した膜の粘弾性や水晶振動子に接触する流体の $\eta_L \rho_L$ 値を見積もることができる．また，振動子が振動している状態で交流印加を遮断して発振の減衰挙動を見ることでも D 値を見積もることができ，減衰法（EQCM-Dissipation）と呼ばれる．液体の粘性測定や膜の粘弾性測定に用いられる[83]．

二次電池分野では水晶振動子上に活物質を担持した報告例が増えてきた．Aurbach のグループはグラファイトやリン酸鉄リチウム (LiFePO_4)，Yagi らのグループはプルシアンブルーのコンポジットを塗布している[84-86]．リチウム複合酸化物の良好な作動には高温でのアニーリングが必要であることが多いが，水晶の α - β 相転位が 573°C で生じるため，アニーリング条件はこの温度以下である必要がある．マンガン酸リチウム (LiMnO_4) については通常 800°C 以上の温度で合成するが，Uchiyama らは静電噴霧法を用いて 400°C で水晶振動子上に製膜し， Li^+ の挿入・脱離反応について理論変化と概ね一致した周波数変化を得ている[87]．また，リチウム空気電池の正極生成物の同定にも EQCM 法が使用されている[88]．

1.4.2 水晶振動子電極法の解析式[3, 81, 89-92]

次に本論文第3および4章で使用した解析式について述べる．共振状態にある AT-cut 水晶振動子内部には膜厚を半波長分とする定常波が生じ，電極表面は腹に対応する．この電

極表面に皮膜が形成されると定常波長は見かけ上増加し共振周波数が低下する。周波数変化と質量変化の関係は Sauerbrey によって提唱され、

$$\Delta f_m = -\frac{2f_0^2 \Delta m}{A(\mu_q \rho_q)^{1/2}} \quad (1.5)$$

なる Sauerbrey 式で表される[93]。ここで、 f_0 は基準周波数、 A は電極面積、 μ_q は水晶振動子の弾性係数 ($2.95 \times 10^{10} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$) および ρ_q は水晶の密度 ($2.65 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$) を表す。Sauerbrey 式は析出した膜が水晶と同じ密度の剛体で電極表面に極薄膜で存在している場合に適用される。直線性は水晶の質量に対して 2%までとされ[81, 91]、厚膜では Z-match 法なる補正法が提唱されている[74]。実際には周波数は質量変化の他にも膜の粘弾性、表面ラフネス、表面の応力および表面のすべり・ずれによっても変わるため現象は複雑であり、また質量変化に対する感度は電極中心からの距離と共にガウス関数で減衰するため質量分布が不均一な場合は直線性が成立しない[81, 92]。

流れた電気量のうち着目する電極反応に消費された割合を示す電流効率 ϕ_j を 100%と仮定すると Faraday 式より、(1.5)式から求まる Δm 、測定時間内の通電電気量 Q 、反応電子数 n および Faraday 定数を用いて

$$M = \Delta m \frac{nF}{Q} = m.p.e. \quad (1.6)$$

が成立し、この値から反応物質の式量 M の特定が可能である。特に、電子 1 mol あたりの質量変化を表す指標として $m.p.e.$ (Mass Per 1 mol Electron) と表記されることも多い。また、逆に反応種が既知の場合は通電電気量から求まる理論質量変化 Δm_{theo} と(1.5)式から求まる実測値を比較して電流効率 ϕ_j を

$$\phi_j = \frac{\Delta m}{\Delta m_{\text{theo}}} \quad (1.7)$$

なる式で求めることができる。金属電析では電気化学的に還元された金属の一部が電解液中に脱落または微粒子として分散する可能性もあり、電着率の見積もりにも適用できる。

QCM はそもそも気相中での金属蒸着に端を発する。これを溶液中での測定に適用するにあたり、溶液中では電極界面の溶液層が水晶板と一緒に振動することから、その質量負荷分を考慮する必要があった。電極近傍の溶液の粘性率 η_L や密度 ρ_L が変化するような場合は

$$\Delta f_{\eta\rho} = -f_0^{3/2} \sqrt{\frac{\eta_L \rho_L}{\pi \mu_q \rho_q}} \quad (1.8)$$

で表される周波数変化 $\Delta f_{\eta\rho}$ が観測される[78]. 発振法で測定される見かけの周波数 Δf はこの $\Delta f_{\eta\rho}$ を含んでいるので, 測定中に電極近傍で電解液の粘性率 η_L や密度 ρ_L が大きく変化するような場合は(1.5)式で表される質量変化寄与分の周波数変化 Δf_m を正しく見積もることができない. 水溶液中における外圏型電子反応である $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ は電極反応に伴う質量変化がないため, みかけの周波数変化は電極近傍の $\eta_L \rho_L$ 値変化を反映し, (1.8)式からの $\eta_L \rho_L$ 値変化の見積もりおよび濃度シミュレーションとの比較が報告されている[79]. 種々の無機塩の水溶液中で $\eta_L \rho_L$ 値変化を調べた結果, $\eta_L \rho_L$ 値に対する周波数変化は塩濃度および水溶液中への水晶振動子の浸漬角度によって異なるとの報告もある[94].

一方でインピーダンス法では共振周波数と同時に共振抵抗値 R_{res} を測定できる. 共振抵抗値は電極近傍の溶液の粘性率 η_L や密度 ρ_L に依存して $(\eta_L \rho_L)^{0.5}$ に比例し

$$R_{\text{res}} = \frac{A(2\pi f_0 \eta_L \rho_L)^{0.5}}{k^2} \quad (1.9)$$

の関係式が成り立つ[82]. ここで k は電気機械結合定数であり, 熱電変換素子で用いられるものと同一のパラメーターである. この式は広範囲の $\eta_L \rho_L$ 値で成立し, $1 \times 10^{-3} \text{ Pa kg m}^{-3}$ までの範囲でも直線性が確認されている. このため実測した共振抵抗値から(1.9)式で電極反応に伴う $\eta_L \rho_L$ 値変化を, それに伴う周波数変化 $\Delta f_{\eta\rho}$ を(1.8)式から見積もることで, 見かけの周波数変化 Δf を質量変化寄与分 Δf_m と粘性率・密度寄与分の $\Delta f_{\eta\rho}$ に分離することが可能である. 第3章に示す質量変化 Δm は全てこの補正を行った値で示した. また, **damping**と称されるコンダクタンスの周波数特性の半値幅変化からも $\eta_L \rho_L$ 値を見積もることが可能で, イオン液体の $\eta_L \rho_L$ 値の温度依存性が見積もられている[95, 96]. また, Itohらはリソグラフィーでパターンを形成した振動子を用いて, パターン中にトラップされる溶液に起因する周波数応答から密度と粘性率を分離して計測している[97].

$\eta_L \rho_L$ 値変化に対する感度は電極からの距離に伴い指数関数的に減衰し, 減衰長さ δ は溶液の粘性率と密度に依存し

$$\delta = \sqrt{\frac{\eta_L}{\pi \rho_L f_0}} \quad (1.10)$$

で表され[78], 9 MHzの水晶振動子の場合, 水溶液では0.2 μm 程度である. 第3章で検討したBMPTFSAの場合は(1.10)式から減衰長さは約1.3 μm と見積もられた. また, (1.8)式で表される $\Delta f_{\eta\rho}$ は電極面から $1/2\delta$ までの距離の電解液の質量と等価である[73].

水晶振動子に生じる面方向のストレスにも起因して周波数は変化する．質量変化が既知または質量変化を伴わない場合は、

$$\Delta f_s = K f_0 \Delta S d^{-1} \quad (1.11)$$

の関係から表面ストレスを見積もることができる[98]．ここで、 K は At-cut では $-2.75 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ N}^{-1}$ の定数、 d は水晶の厚さである．一方で、未知の質量変化を伴う場合は BT-cut の振動子を併用する必要がある[3]．

1.5 リチウム二次電池

可逆的に充電・放電が可能な電池は二次電池と称され、代表的なものでは鉛蓄電池、ニッケル水素化物 (Ni-MH) 電池、ナトリウム硫黄 (NaS) 電池、レドックスフロー電池およびリチウム二次電池が挙げられる．電池の出力は電圧と電流の積で表されるため、高作動電圧化および高容量化によって、エネルギー密度を上げる研究・開発が歴史的になされてきた．

Li は酸化還元電位が卑な金属であるため、Li 金属を負極にすることで正極との電位差、すなわち電池電圧を大きくすることができる．初期のリチウム二次電池には Li 金属が使用されていたが[99]、充電時に Li が樹枝状に析出して先端が正極まで達すると内部短絡が起こる危険性があり本格的な普及には至らなかった．このため、金属 Li の析出に代わりグラファイト層間への Li^+ 挿入・脱離反応が負極反応として着目され[100]、1991年にソニーより「リチウムイオン電池」として商品化された．正極には Li^+ を可逆的に挿入・脱離することが可能な LiCoO_2 をはじめとするリチウム酸化物[101]や LiFePO_4 などリン酸系化合物が使用される[102]．一般に、リチウム二次電池の中で Li 金属負極を用いず、Fig. 1.5 のように正極-負極間で Li^+ がロッキングチェアのように移動する電池系をリチウムイオン電池と称する．

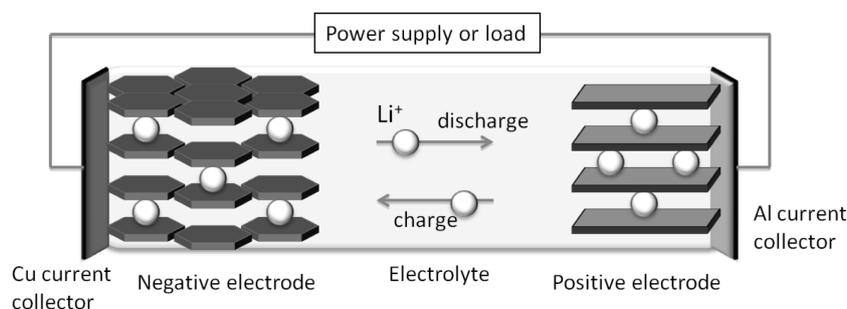


Fig. 1.5 Schematic illustration of Li-ion battery.

負極の可逆電位は水の還元分解電位よりも低いため、水系電解液は使用できない。耐還元性が高いあるいは一部が分解して負極上に安定皮膜を形成する有機電解液が使用されるが、一般にこれらの電解液は可燃性である。リチウムイオン電池は家庭用ビデオカメラ、携帯型端末やノートパソコンなどのモバイル機器用途で普及したが、近年ではハイブリット自動車、燃料電池自動車や電気自動車の車載電池や電力貯蔵・負荷平準化用の大型電池への適用が進んでいる。電池の高エネルギー密度化や大型化と並んで安全性の確保が強く求められている。

1.5.1 イオン液体電解質

前述のようにリチウム二次電池では電解液に水溶液を用いることができないため、一般に可燃性の有機電解液を使用している。フッ素系不燃化剤の添加やセパレーターの溶融によるシャットダウン機構によって過充電による熱暴走時の発火を抑える取り組みがなされているが、単セルの大容量化、高エネルギー密度化によって安全性、とりわけ難燃化への取り組みが重要である。

1.1 で述べたようにイオン液体は一般に難燃性および難揮発性を発現し、還元安定性も比較的高いことからリチウム二次電池の不燃性電解液としての検討がなされてきた[103-109]。一方で、一般にイオン液体を電解液に用いたリチウム二次電池は充放電速度（レート特性）が遅いことが課題であった。これは、イオン液体の粘性率が高く伝導率が低いため、主に物質輸送が影響していると考えられている。近年ではカチオンの側鎖にエーテル酸素を導入して粘性率の低下を図ることや[67]、アニオンに FSA^- を用いたイオン液体やアルギン酸バインダーを用いたコンポジット電極では有機溶媒と同等以上の性能も得られている[108, 110, 111]。また、イオン液体電解液ではグラファイト層間にカチオンが共挿入するためグラファイト電極の使用ができないが、 FSA^- 系イオン液体では Li^+ の可逆的な挿入・脱離が確認されている[112]。

イオン液体単独での熱安定性は一般に高いとされるが、電極材料との組み合わせで熱挙動が異なることも報告がある[113, 114]。また、還元分解電位は残存水分や酸素の混入により影響を受けるとされている[115]。長期の運用時には分解生成物の揮発性や燃焼性も考慮する必要があると言える。

イオン液体中に methyl methacrylate (MMA) と架橋剤を加えて重合反応を行うと poly methyl methacrylate (PMMA) の網目構造中にイオン液体が相溶したイオンゲルが得られる[116]。また、diethylmethylpropylammonium カチオンと CF_3BF_3^- からなるイオン液体は室温で柔粘性結晶相となり柔軟性のある自立膜として振る舞い、リチウム塩を加えることで伝導率が上昇することが報告されている[117]。これらは固体電解質としての応用が期待される。

1.5.2 リチウム硫黄電池

イオン液体のリチウム二次電池電解液の展開先として注目される電池系がリチウム硫黄

電池である。1.1.3 で述べた LiTFSA-glyme 溶媒和イオン液体は酸化安定性の向上によって高電位正極が利用できる他にも、リチウム硫黄電池の電解液として注目されており、科学技術振興機構 (JST) 先端的低炭素技術開発特別重点技術領域「次世代蓄電池」(ALCA-SPRING) の中で実用化を目指した研究・開発が行われている。硫黄正極の Li^+ 挿入・脱離反応は



で与えられる。可逆電位が低い一方で、硫黄単位質量当りの理論容量は 1672 mAh g^{-1} と実用のリチウム複合酸化物正極に比べて約 10 倍であり、毒性も低く資源的制約も少ない [118-120]。リチウム硫黄電池の開発課題は放電生成物である多硫化リチウム Li_2S_x の電解液中への溶解であり、溶解した多硫化リチウムが電解液中を拡散して負極で酸化されるシャトル機構によってクーロン効率の低下と急激な容量減少を引き起こす [121-123]。

LiTFSA-glyme 溶媒和イオン液体および一部のイオン液体では、ドナー性が低く多硫化リチウムの溶解を抑制することで 400 サイクルの充放電に成功している [124]。シャトル機構の抑制策としてはイオン液体を電解液に用いる以外にも炭素/硫黄複合化の最適化により物理的に溶解を抑制する手法 [125-129]、予め電解液中に多硫化リチウムを溶解させることで溶解時の化学ポテンシャル差を小さくして負極側への拡散の駆動力を下げる手法 [130, 131]、 LiNO_3 を添加して Li 負極上に皮膜を形成する手法などが複合的に取られている [132]。

硫黄正極の容量が 1672 mAh g^{-1} と大きいと、大容量負極の実現もリチウム硫黄電池の開発課題である。また、リチウム複合酸化物正極材料と異なり硫黄正極はリチウムを含まないため、セル組立時にリチウム化した負極が好ましい。大容量負極としては金属 Li に加えて Al, Sn や Si などのリチウム合金負極が長年にわたり検討されている [133, 134]。ALCA-SPRING では Si 負極を中心として、体積変化を抑制したサイクル特性向上の検討が進んでいる。合金負極は二相共存領域では平坦な電位挙動をとり、電池の電圧は正極の電位変化を主に反映するため電池制御が容易になる利点もある。

1.5.3 チタン酸リチウム負極

前述のように初期のリチウム二次電池は Li 金属負極を使用していたが、Li の樹枝状成長による内部短絡の危険性がある。一方で、セパレーターの孔径制御、HF の添加やイオン液体中での高電流密度の析出では樹枝状析出が抑えられることも判ってきており、析出過程の観察技術も発展して Li 金属負極が再度注目されている [135-138]。また、Li 金属負極よりも可逆電位の高いグラファイトなどの炭素負極やリチウム合金系負極でも、高速充電による過電圧増大時や過充電時には Li が析出する可能性もある。このような背景で、安全性の高い負極材料としてチタン酸リチウム $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) が注目されている。LTO への Li^+ 挿入脱離反応は



で与えられ理論容量は 170 mAh g^{-1} であり, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ と $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の二相共存でコアシェル的に反応が進行するため充放電の初期および末期を除くほぼ全域にわたって可逆電位 1.55 V vs Li の単一プラトーを持った充放電カーブとなる[139, 140]. 充放電における体積変化が極めて小さい LTO は “zero-strain material” と称されており長期のサイクル安定性が期待される[141]. グラファイトなどの従来の負極に比べて可逆電位が高く正極との電位差で決まる作動電圧が低いためにエネルギー密度は低くなるが, 電位が平坦であるために電池電圧は主に正極の電位変化を反映するため残容量の把握および充放電制御が容易であるという利点がある. また, LTO 中の Li^+ の固体内拡散は $2 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ と炭素負極に比べて一桁速く, 高レートでの充放電が可能である[142, 143]. 理論容量は従来の炭素負極に比べて小さいことから, より高容量のチタン酸系材料の探索もなされている[144].

可逆電位が高いことで, 通常の電池運用では Li 金属析出が競争する可能性は低い. また, 電解液との反応性も低いと言える. これに加えて, 異物挿入等に起因する内部短絡時は自己放電によって短絡箇所では $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ が生成するが, この相の電子伝導性が低いために短絡電流がすぐに減衰して熱暴走には至りにくいことが釘刺しなどの強制破壊試験の結果からも示されている[143].

LTO を負極に用い, 安全性, 10,000 サイクル以上の長寿命, 急速充電性能, レート特性の充電深度依存性が小さいことを特徴としたリチウムイオン電池は SCiB の商品名で東芝が実用化し, 電気自動車駆動用 (容量 20 Ah) および回生用 (同 3 Ah) として車載電池に採用されている. また, 負荷平準化用に定置型の展開も進み, 東北電力西仙台変電所に容量 20 MWh, 2014 年時点で世界最大の最大出力 40 MW の大型蓄電システムが設置予定である.

1.6 本研究の目的

イオン液体は還元安定性が高いために水溶液からの電析が不可能な金属や合金の析出が期待され, また蒸気圧が低いために浴管理が容易であるとも考えられることから電析浴として適用可能性がある. めっき技術では Table 1.2 に挙げたような目的の皮膜形状や外観 (光沢性) などへの制御が極めて重要であり, めっき条件 (金属塩濃度, 錯イオン形成, 添加剤, 温度, 電流・電圧, 電解槽構造など) の最適化が必要である. 一方で, 平衡電位では説明ができない合金めっきの異常共析や, 2 種類以上の添加剤の作用など理論的には理解できていないことも多く, めっき条件の探索は経験則に依るところも大きい. 水溶液からの析出が可能である酸化還元電位の貴な金属種についても, ほぼ無数のカチオン-アニオンの組み合わせがあるイオン液体の多様性はめっき条件選定の自由度が増え, 利点になる可能性がある. また, 近年急速に適用先の拡大が進むリチウム二次電池でも難燃性を示すイオ

ン液体が高安全の電解液として注目されている。高容量負極として金属負極も再度脚光を浴びており、特に樹枝状析出を抑制するような析出形態制御について検討がされている。

これらの研究推進、実用化に向けためっき条件の効果的かつ効率的な検討にはイオン液体中での金属の電気化学的析出・溶解反応に関する多面的な知見が不可欠である。一方で、イオン液体からの電析に関する報文の多くは析出の確認、溶存状態や核生成機構の各論的な検討が主であり総合的な電析メカニズムの検討は少ない。そこで、本研究では、水溶液中からも電析が可能で、イオン液体中での参照電極にも使用されており比較的電荷移動速度が速いと考えられる Ag(I)/Ag 電極反応をモデルケースとしてイオン液体中での金属電析メカニズムを明らかにすることを目的とした。特に、析出形態に影響する電極表面へのイオン吸着と結晶化過程の関係を調べることを主眼とした。

また、金属の析出・溶解反応の解析には歴史的に水晶振動子による電極質量のその場測定 (EQCM 法) が行われてきたが、イオン液体中での適用例は限られている。また、水晶振動子の応答は電極質量変化の他に、電極近傍の電解液の局所物性を反映する。イオン液体の粘性率は溶解する金属イオン濃度に大きく依存することが知られている。これから、水晶振動子電極を用いて、電極質量変化に加えて、析出・溶解反応に伴って電極近傍に形成される金属イオン濃度分布に起因する局所粘性変化を測定することで電極/電解液界面近傍での拡散現象について知見を得ることを目的とした。また、軽元素である Li については析出・溶解以外の電極系も検討し、水晶振動子応答の定量的な取り扱い条件を考察することも目的とした。

1.7 本論文の構成

本論文では第2章において、一電子反応の Ag 析出・溶解反応をモデルケースとして、BMPTFSA 中と水溶液中での析出形態および交換電流密度を比較した。また、イオン液体中での Ag^+ の溶存状態や電極表面へのイオン吸着の影響を調べるために、Fig. 1.6 に示す三種の異なるカチオンから構成されるイオン液体中での拡散係数および析出形態について比較した。これらよりイオン液体中での金属析出機構について考察した。

第3章では、電極質量変化のその場測定に用いられてきた水晶振動子電極がインピーダンス法の発振回路を用いることで、電極近傍での電解液の局所物性変化を観測できることに着目し、第2章で検討した BMPTFSA 中での Ag 析出・溶解反応に適用して電極反応に伴う反応種濃度分布に起因した局所物性変化を調べた。また、イオン液体中での適用例が少ない水晶振動子電極の応答について知見を得るために、BMPTFSA 中での Sn 析出・溶解反応および $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ の外圏型電子移動反応についても水晶振動子電極法を適用した。

第4章では、第3章で確立した水晶振動子電極による電極近傍における電解液の局所物性測定手法をリチウム二次電池の電極反応に適用して、充放電中に形成される Li^+ の濃度分

布について考察した。また、軽元素である Li を対象として、析出・溶解反応，合金化反応および Li^+ 挿入・脱離反応について水晶振動子の応答を比較することで，水晶振動子電極法の定量的な取り扱い条件について考察した。

第5章では，以上の結果を基に本研究で得られた知見を総括し，今後の課題についても述べた。

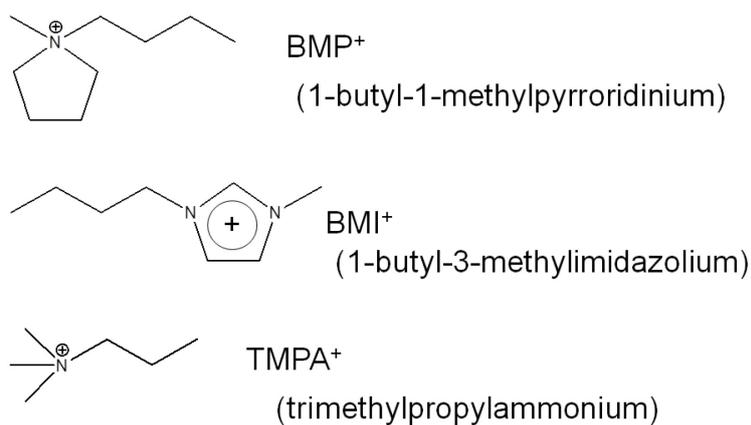


Fig. 1.6 Structures of BMP⁺, BMI⁺, and TMPA⁺.

第2章 Ag(I)/Ag 電極反応の解析

2.1 緒言

銀は貴金属の中でも比較的安価で古くから使われており、工業的な銀めっきは1840年にElkington兄弟がシアン化アルカリ浴で特許を取得して以来、装飾品や食器産業で広く用いられてきた。また、銀は金属中で最も優れた電気伝導性および熱伝導率を示すことから電子機器部品への利用が著しく進んだ上、潤滑性が良いためにベアリングやメタル軸受けにも活用されている。さらに、可視光領域での100%近い反射率からLED照明の反射板への用途展開も進む。めっきに用いられる量は貴金属中で最も多く年間約700トンに達する[56, 145]。

2.1.1 水溶液からの電析[56, 145]

(1) シアン化物浴

Elkington兄弟による基本浴組成は現在でも殆ど変わることなく、工業的にはシアン化物浴が使用されている。銀析出反応は交換電流密度が大きいため物質移動が律速となって針状または樹枝状結晶（デンドライト）になりやすい。そのためシアンを添加し錯形成させることで電荷移動を遅くし微細な結晶を得ている。シアン化物浴は遊離シアン化物イオンを含む高シアン化物浴と遊離シアン化物イオンが存在しない低シアン化物浴に大別される。

高シアン化物浴では銀化学種としてシアン化銀 AgCN を過剰のシアン化カリウムまたはシアン化ナトリウム水溶液に溶解する。 AgCN は水に不溶であるが、遊離シアン化物イオン CN^- と錯形成して $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ として溶解する。また、 CN^- の存在下では銀アノードが容易に溶解し、アノードには鑄造、圧延で製造された高純度の銀が用いられる。これは浴中に銅、鉄、ビスマス、鉛、アンチモン、硫黄、セレン、テルルおよび白金族金属が含まれているとアノード皮膜が生成し銀の溶解が妨げられるためである。また銀アノード板の結晶粒径が小さ過ぎるまたは歪みが多い場合、溶解の際に銀の微粉が脱落し浴中を浮遊して銀めっきに入り込み析出物を粗くする。このためアノード製造後に熱処理を施すことで歪みを除き、適切な粒径に成長させている。アノードの面積は基板の二倍程度が最適である。一方で、 CN^- は溶存酸素またはアノードで CNO^- 、 CO_3^{2-} に酸化されて消耗する。 CN^- 濃度が低下するとアノードで微粉の脱落や溶解不良による浴電圧の増大、溶存 $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ 濃度の低下が起こるため、 KCN または NaCN の補給が必要になる。 NaCN 浴では Na_2CO_3 の溶解度が低いために浴の冷却による晶析により副生 CO_3^{2-} の分離除去が可能である。 KCN 浴では K_2CO_3 の晶析による分離除去は難しいが、高電流密度でのめっきが可能である。高シアン化物浴では添加物を使用しないことが多い。この系から得られる析出物は比較的結晶粒径が大きく柔らかい。浴温が低い場合には半光沢、高温では無光沢白色である。

低シアン化物浴では銀化学種として $KAg(CN)_2$ を溶解し、遊離の CN^- は存在しない。支持塩と pH 緩衝剤の役割を兼ねて $K_4P_2O_7$, 不純物金属イオンのマスキング剤としてエチレンジアミンテトラアセテート (EDTA), 平滑化剤を添加する。対極には Ti/Pt や酸化物電極などの不溶性アノードを使用する。高電流密度でのめっきが可能で、結晶粒径が小さく緻密な析出物が得られる。

(2) ノーシアン化物浴

毒性やレジストの侵食などの問題があるシアン化物からの脱却を目指し、1930年代以降多くのノーシアン電析浴が研究されてきた。しかしながらシアン化物は安価で錯生成定数が大きく、浴の安定性、析出物の粒径、外観や物性の点で工業的には代替には至っていない。一部、電子部品の高速めっき用途で高濃度リン酸浴から柔軟性のある平滑膜が得られ実用化されている。用いる銀化学種により硝酸塩、ほうふつ化物およびけいふつ化物などの単純塩系、よう化物、臭化物、アミン錯体、チオシアン化物およびチオ硫酸塩などの無機錯体系およびスクシンイミド、乳酸塩および尿素などの有機錯体系に大別される。

チオ硫酸塩を用いる浴は無機錯体系の中でも良い結果が得られている。この系では錯体が酸化され不溶性銀化学種が沈殿し浴が不安定になるが、二亜硫酸ナトリウムを添加することでこの傾向はごく小さくできる。

チオシアン酸塩を用いる浴では複雑な形状の基板上でも厚さ分布が良い一方で密着性が悪いことからストライクめっきによる前処理が必要である。ストライクめっきとは銀濃度が低く遊離 CN^- 濃度が高い浴中で短時間の高電流めっきを行い、密着性の良い皮膜で均一に基板を覆う技術である。また得られるめっき皮膜は空気中での変色が早く、めっき後に不活性化処理が必要である。

メタンスルホン酸塩 ($AgCH_3SO_3$) 溶液に KI とスルファニル酸誘導体を添加した浴は安定性に優れ、緻密な銀皮膜が得られる。また、 $AgCH_3SO_3$ に H_3BO_3 とコハク酸イミド ($C_4H_5O_2N$) を添加した浴でも平滑で緻密なめっき膜が得られる。

2.1.2 イオン液体からの電析

銀電析反応は水溶液や非水溶液中で数多くの研究がなされ、シンプルな一電子反応であることからイオン液体中でも検討がなされてきた。クロロアルミネート系では $AgCl$ を溶解した酸性浴からの電析が報告され、核生成機構や $AlAg$ 合金について調べられている [146-150]。非クロロアルミネート系では $BMIBF_4$ 中で拡散係数、核生成機構および析出形態の電流密度依存性 [151, 152], $BMIPF_6$ 中で拡散係数、核生成機構、スパッタ法による $AuAg$ 合金ナノ粒子の作成およびポリカーボネートテンプレートを用いた銀ナノワイヤーの析出 [65, 151, 153], $EMIBF_4$ 中で拡散係数および Under Potential Deposition (UPD) [154-156], $EMITFSA$ 中では拡散係数、析出形態および UPD [155-158] について調べられている。Abedin らは $EMITf$ 中で金またはグラッシーカーボン電極上での析出形態およびポリカーボネー

トテンプレートを用いたナノワイヤー作製を報告している[159].

BMITFSA 中では拡散係数、析出形態が調べられている[160-162]. BMITFSA 中の Ag^+ の拡散現象は粘性率に支配される Walden 則的な拡散のみでは解釈できず、ランダムウォークを考慮する必要があると提案されている[163]. Kuwabata と Tsuda のグループは蒸気圧が低いイオン液体の特徴を活かして電気化学反応の *in-situ* SEM 観察を行っており[161, 164], BMITFSA 中での銀デンドライト析出の観察およびエネルギー分散型 X 線分光法 (XEDS) によって Ag の酸化溶解時の電極近傍の濃度分布を測定している他[162], X 線光電子分光法 (XPS) を用いた測定にも取り組んでいる[165]. Ispas は水晶振動子電極を用いて AgOTf/BMITFSA の粘性率と密度の濃度および温度依存性、電着量の電位依存性を報告している[166].

本研究で主な検討対象とした BMPTFSA 中では, Compton のグループが微小電極を用いた電位走査測定の溶解電流から拡散係数と標準速度定数を, 定電位ステップ法から拡散係数をそれぞれ見積もっている[167]. 本章 2.3.7 で TFSA⁻をアニオンとするイオン液体中で, 定電流条件で得られた銀析出物の構成カチオン種依存性について検討しているが, これに引き続いて Fukui によって定電位条件で得られた析出物のイオン液体構成イオン種の影響が調べられた[62, 66]. Fukui は Ag の電解ナノ粒子作製についても報告している. Yamato は平衡電位の温度依存性を求め, EMITFSA を始めとした他のイオン液体中と値を比較している[168]. Tsai らはポリスチレンテンプレートを用いて BMPTFSA および BMPDCA (DCA⁻; decyanoamide)中でマクロポーラスな銀フィルムを作製している[169].

室温で液体となる BMIBr と AgBr の二元系では伝導率や酸化還元挙動が調べられている[170, 171]. 電解析出以外では, 塩化コリン系イオン液体中での無電解銀めっき[172], 1.1.3 で述べた alkylethylenediamine に配位された Ag^+ からなる溶媒和イオン液体中で NaBH_4 を還元剤として用いた銀微粒子作製の報告がある[50]. 硝酸銀水溶液中でエチレングリコールによる無電解めっきではイオン液体の添加時にアニオン種によって粒状またはワイヤー状の析出物が得られている[173]. また, Ag(I)/Ag 電極反応が Nernst 応答をすることから非水溶媒中で参照極として用いられており, イオン液体系での参照極としての検討も行われた[174, 175]. イオン液体が難揮発性であることから銀をコーティングした液体レンズを宇宙空間で使用する構想もある[176].

2.1.3 第2章の目的

イオン液体中からの電析反応は 1.3 に示したように種々の金属で行われているが, その内容は析出の確認, 溶存状態や核生成機構の各論的な検討が主であり総合的な電析メカニズムの検討は少ない. またイオン液体中での鉄化学種の外圏型電子移動反応やリチウム二次電池分野では電極反応速度論的な観点から各種検討が行われているが[177, 178], Li 金属を除いた電析反応での検討は少ない.

イオン液体はカチオンとアニオンのみからなり, 水溶液のような溶媒分子が存在しない系である. 磁場勾配 NMR による自己拡散係数の測定などから一部が解離せずにイオンクラ

スターとして存在していることが示唆されているが[179], 電極表面にはアニオンまたはカチオンが吸着していると考えられ, 近年では分光学的手法や原子間力顕微鏡法を中心にイオン液体/電極界面の様相が調べられている[180, 181]. 電極表面への吸着化学種は一般に電析過程, とりわけ結晶成長に影響を与え実用めっきでは平滑剤, 光沢剤の観点からイオン性, 非イオン性の添加剤が利用されている[56, 57]. イオン液体中での Co および Al 電析では析出形態のカチオン種依存性が報告されておりカチオンの電極表面吸着に由来すると考えられている[62, 182, 183]. イオン液体を電析浴として実用化していくためには, イオン液体構成イオンの電極表面吸着が電析物の形態に及ぼす影響や金属イオンの溶存状態を調べた上で, 各種めっき条件 (金属塩濃度, 錯イオン形成, 添加剤, 温度, 電流・電圧, 電解槽構造など) の検討が必要である.

そこで本章ではシンプルな一電子反応であり, 水溶液中でも析出が可能で比較検討ができる Ag(I)/Ag 電極反応をイオン液体中での金属電析反応のモデル反応とした. 始めに BMPTFSA 中で, 電位走査測定および定電位陰極還元で得られた析出物の機器分析結果から Ag 析出反応を確認し, 平衡電位測定による反応電子数の見積もりおよび溶存状態の推定を行った. また, 定電位ステップ測定から析出初期の核生成機構についても調べた. 平衡状態の交換電流密度を反映する Ag 粒子のオストワルド成長の観察によって, イオン液体および水溶液中での電荷移動速度を比較した. 次に, イオン液体としてカチオンを BMP^+ , BMI^+ および TMPA^+ とする三種の TFSA^- 系イオン液体を用いて析出形態および溶存状態のカチオン種依存性を調べた. またイオン液体中と水溶液中から得られる析出物の形態比較, 水溶液中への TFSA^- の添加が Ag^+ の溶存状態および Ag の析出形態に及ぼす影響を通じて, 電極表面へのイオン吸着と結晶化過程の関係について明らかにすることを目的とした.

2.2 実験方法

2.2.1 試薬

本章で使用した薬品および電極部材を Table 2.1 に挙げる.

2.2.2 機器

本章で使用した機器を Table 2.2 に挙げる.

2.2.3 試料の合成・調製

(1) イオン液体の合成

MacFarlane らは 1-methylpyrrolidine とヨウ化アルキルを出発物質としたピロリジニウム系室温イオン液体の合成法を報告している[17]. 本研究では再結晶時の溶解度を考慮して臭化アルキルを出発物質とする合成法をとり, 下記の反応にて BMPBr の合成を行った.

Table 2.1 List of chemical reagents.

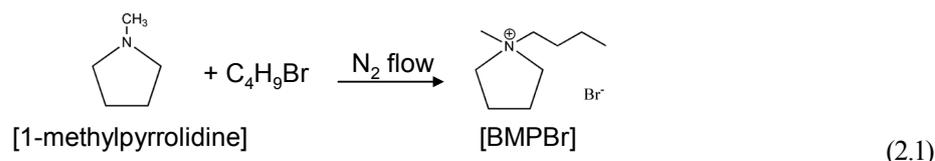
Name Cas No.	Company	Purity
1-Methylpyrrolidine 120-94-5	Tokyo Chemical Industry	98%
Butyl bromide 26602-89-1	Tokyo Chemical Industry	98%
Ethyl acetate 141-78-6	Junsei Chemical	Special, 99.5%
Acetonitrile 2206-26-0	Junsei Chemical	Special, 99.5%
Dichloromethane 75-09-2	Junsei Chemical	Special, 99.5%
Bis(trifluoromethylsulfonyl)amine 82113-65-3	Morita Chemical Industries	99.9%
Lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide 90076-65-6	Kanto Denka Kogyo	No data
Silver trifluoromethylsulfonate 2923-28-6	Sigma-Aldrich	> 99%
1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide 223437-11-4	Kanto Chemical	No data
1-Butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide 174899-83-3	Kanto Chemical	No data
Trimethylpropylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide 268536-05-6	Kanto Chemical	No data
Silver nitrate 7761-88-8	Wako Pure Chemical Industries	Special, 99.8%
Silver oxide (I) 20667-12-3	Wako Pure Chemical Industries	> 99.0%
Silver perchlorate 7783-93-9	Junsei Chemical	Special, 98.0%
Lithium nitrate 7790-69-4	Kanto Chemical	Special

Continued

Name Cas No.	Company	Purity
Sodium perchlorate 7601-89-0	Wako Pure Chemical Industries	> 95.0%
Sodium nitrate 7631-99-4	Wako Pure Chemical Industries	Special, 99.0%
Potassium nitrate 7757-79-1	Junsei Chemical	Special, 99.0%
Cleaner 160 NA	Meltex	No data
Platinum wire 7440-06-4	Tokuyama Corporation	99.9%
Platinum rod 7440-06-4	Kojima Chemicals	No data
Silver wire 7440-22-4	Sanwa Kinzoku	> 99.5%
Silver rod 7440-22-4	The Nilaco Corporation	99.99%
Silver plate 7440-22-4	The Nilaco Corporation	99.98%
Copper rod 7440-50-8	The Nilaco Corporation	99.9%
PVC covered copper wire 7440-50-8	Sakamoto Densen	No data
Vycor® glass NA	Corning	—
FEP heat shrink tube NA	Junkosha	—
TFE/FEP heat shrink tube NA	Saint-Gobain	—
TYGON® tube NA	Saint-Gobain	—
Epoxy resin, Araldite® NA	Nichiban	—

Table 2.2 List of equipments.

Name	Model	Manufacturer
Potentiostat / galvanostat	HABF-501	Hokuto Denko
Potentiostat / galvanostat	HABF-1501m	Hokuto Denko
Potentiostat / galvanostat	HABF-501A	Hokuto Denko
Computerized electrochemical measurement system	PARSTAT 2263	Princeton Applied Research
Digital multimeter	R6551	Advantec
Digital oscillographic recorder	OR100E	Yokogawa Electric Corporation
Glove box	DB0-1K-SH	Miwa MFG
Glove box	DB0-1KP-K01	Miwa MFG
Oscillating viscometer	VM-1G-L	Yamaichi Electronics
Karl fisher coulometer	831	Metrohm
Scanning electron microscope	VE-9800	Keyence Corporation
Field emission scanning electron microscope	S-4700	Hitachi High-Technologies Corporation
X-ray diffractometer	RAD-3C	Rigaku
Chemical balance	AB204-S	Mettler Toledo
Chemical balance	PB303	Mettler Toledo
Thermostatic water bath	T22L	Thomas Kagaku
Thermostatic oil bath	OS-180	Advantec
Magnetic stirrer	RSH-1D	As One
Digital hot plate / stirrer	PMC-720	Iuchi
Digital thermometer	CT-450WR	As One
Micro pipette	Nichipet EX	Nichiryo
Rotary vacuum pump	SW-50	Sato Vac
Pirani gauge	PT-3P	Diavac
Rotary evaporator	N-N	Tokyo Rikakikai
Buffing machine	Doctor-Lap	Maruto Instrument
Electric furnace	FO300	Yamato Scientific
Ag / AgCl reference electrode	HS-205C	Dkk-Toa



80 mL の 1-methylpyrrolidine と体積比で約四倍量の acetonitrile を三口フラスコに入れ, N₂ ガスフローの不活性ガス雰囲気下で 1-methylpyrrolidine と等モル量の butyl bromide を平衡型分液ロートから約 3 時間かけて滴下しながら加えていき, 滴下終了後さらに約 3 時間攪拌した. この反応は発熱反応であり局所的な液温の上昇による副生成物の生成を防ぐために三口フラスコを氷水浴につけて冷却した. また温度計で液温をモニターし, 液温が上がるようであれば butyl bromide の滴下速度を調整した.

得られた BMPBr を精製するために acetonitrile に溶解した BMPBr を三分し ethyl acetate を用いて再結晶操作をそれぞれにつき三回行った. 得られた無色固体の BMPBr をセパラブルフラスコに入れ, 120°C で 24 時間加熱減圧乾燥した後, Ar 雰囲気グローブボックス中で保管した.

得られた BMPBr から BMPTFSA を合成するために,



なる複分解反応にて Br⁻ を TFSA⁻ に交換した. 前述の BMPBr をグローブボックス中で秤量し, 予め 120°C で 24 時間加熱減圧乾燥した LiTFSA を等モル量より若干過剰となるよう秤量して BMPBr と共にビーカーへ移した. これら一連の操作は Ar 雰囲気グローブボックス内で行った. 大気下でこのビーカーに蒸留水を加えることで BMPBr と LiTFSA を混合し, 24 時間以上攪拌した. これを静置すると水層と BMPTFSA 層に分離するため, 水層をデカンテーションによって除去し BMPTFSA を得た. 未反応の LiTFSA と複分解反応の際に生成する LiBr はその殆どが水層に存在し, デカンテーションによって大部分が除去できるが, 分配平衡に基づき一部は BMPTFSA 中に残存する. そこで BMPTFSA が溶解する dichloromethane および蒸留水による抽出操作を三回行い微量の LiTFSA および LiBr を除去した. 得られた dichloromethane 相から dichloromethane をロータリーエバポレーターで蒸発させ, BMPTFSA を分離した. この後, 残存する dichloromethane および水分を除去するため 120°C で 24 時間加熱減圧乾燥を行い, 目的の BMPTFSA を得た. 得られた BMPTFSA は Ar 雰囲気グローブボックス内で保管した. 後述する AgTFSA を溶解していない BMPTFSA を以後 neat BMPTFSA と表記する.

同様の方法で合成した BMPTFSA について, ¹H 核の NMR 測定から全てのシグナルは BMPTFSA 中の H 原子に帰属でき, ¹H-NMR 検出限界以上の不純物は確認されていない. 残存 Br⁻ 量は紫外可視吸収スペクトルにより標準添加法から 0.5 mmol dm⁻³ 以下と評価している[62]. また, 同様の方法で合成した BMPTFSA に LiTFSA を溶解し, イオンクロマトグラムを用いて標準添加法により求めた BMPTFSA 中の残存 Li⁺ 濃度は最大でも 6 mmol dm⁻³ と

見積もられている[62]. 示差走査熱量計測定 (DSC: Differential Scanning Calorimetry) においても -100°C まで $-15^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 以上で急冷した場合では既存の報告[17]と同様の熱挙動が見られた. しかしながら冷却速度を変えると熱挙動が異なったことから BMP^+ の非対称性に由来してエントロピー的に不利な配置で凍結されていることが考えられる. 近年では 0.01 mK s^{-1} の温度変化で測定する超精密 DSC 測定を用いてイオン液体の立体配座の変化やその履歴現象が調べられている[184]. 本論文では BMPTFSA の評価のうち, 関東化学から購入した BMPTFSA と合成品の純度を電位走査測定 (サイクリックボルタンメトリー) で比較した.

TMPATFSA および BMITFSA は購入した試料を 1 日以上加熱減圧乾燥した後に用いた. また, 金属塩を溶解して各種測定に供したイオン液体は再生が可能である. 溶解した金属イオンを除去するため, 合成と同様の手順で dichloromethane および蒸留水による溶媒抽出を行った. この工程により金属イオンは水層へ移動する. その後 dichloromethane の蒸発除去および加熱減圧乾燥を前述と同様に行い再生品を得た. 再生した BMPTFSA に関してサイクリックボルタンメトリーにて金属イオンの除去を評価した. 本研究においては TMPATFSA および BMITFSA については再生品を使用していない. 実験に使用したイオン液体の水分量はカールフィッシャー水分量計から 25 ppm 以下であることを確認した.

イオン液体の粘性率は振動式粘度計を用いてグローブボックス内で測定した. イオン液体の密度はグローブボックス中で保存容器からマイクロピペットで規定量を採取し, 前後の質量差から見積もった.

(2) AgTFSA の合成・評価・調製

金属の TFSA 塩は LiTFSA をカチオン交換カラムに通してイオン交換することで得られる HTFSA 水溶液中に酸化物または炭酸塩を加え加熱攪拌すること得られる[158, 185, 186]. 本研究では Ag_2O と市販の粉末 HTFSA を用いることで



なる反応で AgTFSA を合成した.

Ar 雰囲気グローブボックス内で秤量した HTFSA を大気下で蒸留水に溶解し, 化学量論比よりも過剰な Ag_2O を加え, 室温において遮光環境で約 2 時間攪拌した. 万能 pH 試験紙により pH が 4 から 5 であることを確認し, 液温が 60°C を超えないように加熱して大部分の水分を蒸発させた. この一部分を採取し熱重量測定 (TG-DTA; Thermogravimetry-Differential Thermal Analysis) を行うと (昇温速度: $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$), 約 $45\text{-}60^{\circ}\text{C}$ において脱水に帰属できる質量減少および吸熱が観測された. これより, 残りの AgTFSA をセパラブルフラスコに移し, 90°C で 36 時間加熱減圧乾燥した. 得られた無色の AgTFSA 粉末は遮光したサンプル管に入れ Ar 雰囲気グローブボックス内で保管した. 合成した AgTFSA の評価には KCl 水溶液を用いた電位差滴定を行った.

合成した AgTFSA を各イオン液体に溶解し電解液とした。Ar 雰囲気グローブボックス内で必要量の AgTFSA を秤量し、目的よりもやや少量のイオン液体に加えて室温で攪拌し溶解した。AgTFSA を溶解した後に再度 90°C で 24 時間加熱減圧乾燥した。これは粉末状態で減圧乾燥した際に取り除けなかった水分を比較的脱水が容易な溶存状態にしてから取り除くことを目的としている。減圧乾燥品を再度 Ar 雰囲気グローブボックス内に移し、メスフラスコを用いて目的濃度に調製した。

2.2.4 電気化学測定

(1) 平衡電位測定

指示電極に Ag 線を用いた。約 3 cm に切断した 1 mmφ の Ag 線を、1 mm φ の Cu 線に溶接した後 Ag 部のみが露出するよう TFE/FEP 熱収縮チューブで被覆し (330°C で 3 分間加熱)、らせん形状に巻いた。電極の構造を Fig. 2.1 に示す。参照極には Ag 線を 0.10 M AgCF₃SO₃ / BMPTFSA または EMITFSA に浸漬した Ag 線を使用し、本論文の中ではこの参照極基準の電位を “vs. Ag/Ag(I)” と表記する [25, 187]。Ag(I)/Ag の平衡反応は EMITFSA 中で Nernst 応答することが確認されている [156, 158]。電極の構造を Fig. 2.2 に示す。バイコールガラスを約 3 mm に切断しペレット状とし、これをアセトンに浸漬し約 30 分超音波洗浄後、熱硝酸および蒸留水でそれぞれ 1 時間煮沸して洗浄した。約 3 cm に切断した 3 mmφ ガラス管の一端を FEP 熱収縮チューブでバイコールガラスと接合し、約 1 日 60°C で乾燥した。これを Ar 雰囲気グローブボックス内で EMITFSA に一日以上浸漬後、ガラス管部に 0.10 M AgCF₃SO₃ / EMITFSA 溶液を注入した。Ag 線を約 2 cm に切断し、3 mmφ の Cu 棒にハンダを用いて接合した。これを耐薬品性 Tygon チューブを用いてバイコールガラスと接合していない側のガラス棒に連結し、Ag 線をガラス管中の AgCF₃SO₃ 溶液に浸漬し Ag/Ag(I) の参照極とした。電解液を注入した試験管 (12 mmφ) にこれらの電極を挿入した二電極式セルを構築し、デジタルマルチメーターで Ag 電極の自然浸漬電位を測定した。

水と相分離する疎水性のイオン液体でも数%の H₂O を溶解すると考えられており、粘性率をはじめとしてイオン液体の物性は含水率によって大きく変化する [188]。また、溶存酸素の影響を除去する目的もあり、イオン液体系の測定は内部温度が 25°C に制御された Ar 雰囲気下グローブボックス中で行った。以下の電気化学測定方法についても記述のない限り同様である。

(2) 電位走査測定

試験管 (12 mmφ) を用い三電極式セルとした。セルの構造を Fig. 2.3 に示す。電極の固定にはシリコンゴムまたは試験管径に切削したテフロンロッドを用いた。

作用極には 1 mmφ の Au または Pt disk 電極を使用した。1 mmφ の Pt または Au 線を 1 mmφ の Cu 線に溶接し約 3 mm に切断した。これを TFE/FEP 熱収縮チューブで被覆し (330°C で 3 分間加熱) 端面のみを露出させた。電極の構造を Fig. 2.4 に示す。対極には 1 mmφ の Pt ま

たは Ag 線を用いた。作製方法は(1)と同様である。AgTFSA を溶解したイオン液体中での測定には Ag 線を参照極として用い、本論文中ではこの参照極基準の電位を“Ag wire”と表記する。Ag(I)を含まない neat の BMPTFSA の測定には(1)と同様に作製した Ag 線を 0.10 M AgCF_3SO_3 / EMITFSA または BMPTFSA に浸漬して参照極として使用した。内部液に BMPTFSA を使用した参照極の電位は EMITFSA を使用した場合に比べ約+4 mV シフトした。水溶液中での参照極には銀塩化銀電極 ($\text{Ag}/\text{AgCl sat. KCl}$)を用い、塩橋には飽和 KNO_3 溶液を用いた。

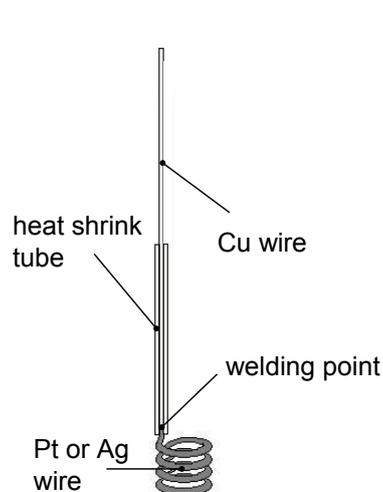


Fig. 2.1 Schematic illustration of a spiral shape electrode.

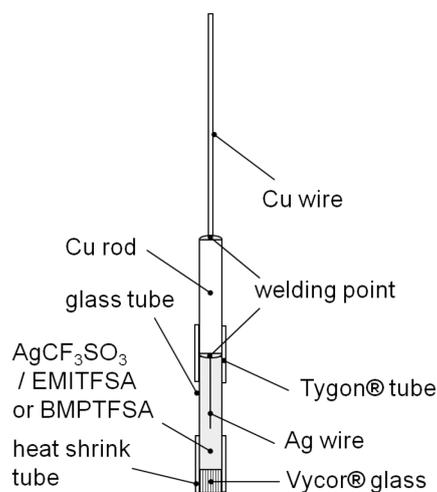


Fig. 2.2 Schematic illustration of a 0.10 M AgCF_3SO_3 / EMITFSA or BMPTFSA reference electrode.

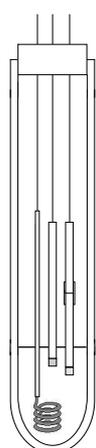


Fig. 2.3 Schematic illustration of a three-electrode cell for electrochemical working electrode measurements.

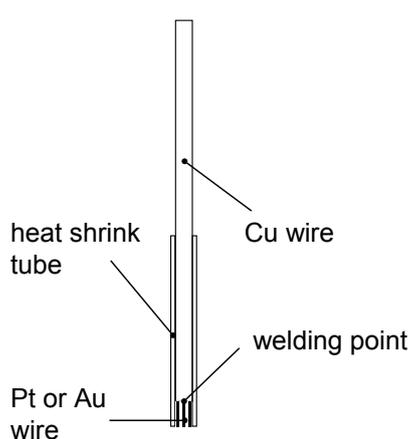


Fig. 2.4 Schematic illustration of a 1 mmφ electrode.

(3) 定電位ステップ測定, 定電流ステップ測定

拡散係数の評価および核生成機構の調査を目的に定電位ステップ測定 (クロノアンペロメトリー), 定電流ステップ測定 (クロノポテンシオメトリー) を行った. 電位走査測定と同様に試験管型三電極式セルを用いた.

作用極には 3 mmφ の Pt disk 電極を用いた. 3 mmφ の Pt 棒を厚さ 3 mm 程度のペレット状にカットし 3 mmφ の Cu 棒にハンダによって接合した. これを FEP 熱収縮チューブで二重に被覆し端面のみを露出させた. Cu 棒の Pt ペレットを接合していない側の端に 1 mmφ の Cu 線をハンダによって接合し, ポテンシオスタットとの接点とした. 電極の構造を Fig. 2.5 に示す. 対極および参照極にはらせん形状にした Ag 線をそれぞれ用いた. 作製方法は(1)の Ag 線と同様である. 拡散係数および核生成機構の温度依存性はアルミニウムブロックに試験管型セルを挿入できる穴をあけ, 温調付きホットプレートを用いて加熱して検討した. この構成で温調表示値とセル内の温度差は±1°C 以内であった.

(4) 定電位および定電流陰極還元

析出物の同定, 形態観察を目的とし, 定電位および定電流陰極還元によりバルク電析を行った. セルには試験管型三電極式セルを用いた.

作用極として, 定電位陰極還元では 5 mm 角の Ni 平板電極を, 定電流陰極還元では 1 mmφ の Pt disk 電極を用いた. Ni 平板電極は電析後の分析時の解体を考慮して, 二枚の Ni 板を重ねて導電性ペーストを用いて接合した. これを 1 mmφ の Cu 線に導電性ペーストを用いて接合した. 接合部分をシリコンボンドで被覆した. 1 mmφ の Pt disk 電極の作製方法は(2)と同様である. 対極には 4 または 7 mm 角に切断した Ag 板を 1 mmφ の Cu 線にはんだまたは導電性ペーストを用いて接合した. 接合部分をエポキシ系樹脂 (アラルダイト) で被覆して用いた. 電極の構造を Fig. 2.6 に示す. 参照極には前述の Ag 線または 0.10 M AgCF₃SO₃ / EMITFSA に浸漬した Ag 線を用いた.

電析前の作用極前処理としてバフ研磨を行い, Pt disk 電極についてはバフ研磨後に以下の条件でアルカリ電解洗浄も行った. 市販の電解洗浄液であるクリーナー-160 を 45 g L⁻¹ に調製した. これを約 40°C に加熱し, Pt 電極に対して -5.0 V を 1 分間印加して電解洗浄を行った. その後蒸留水で洗浄, 乾燥後に測定に供した. 個々の電析条件は 2.3 結果・考察で述べる.

(5) オストワルド成長粒子の観察

銀析出物のオストワルド成長速度を調べるために以下の浸漬実験を行った.

1 mmφ の Pt disk 電極に 50 mM の AgTFSA を含む BMPTFSA 中で $-30 \mu\text{A cm}^{-2}$ の定電流条件で電析を行った. この電極を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した後に蒸留水または AgTFSA を含まない naet の BMPTFSA 中に 5 日間浸漬し, 再度 SEM 観察を行った. これを 2 wt% 硝酸銀水溶液または 50 mM の AgTFSA を含む BMPTFSA 中に再度 7 日間浸漬させ,

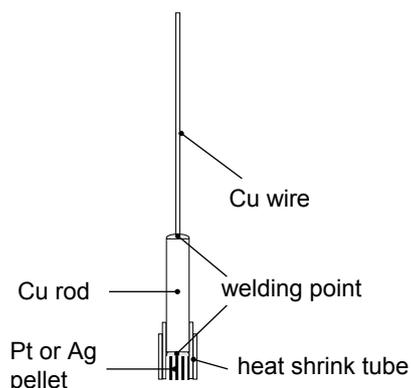


Fig. 2.5 Schematic illustration of a 3 mm ϕ working electrode.

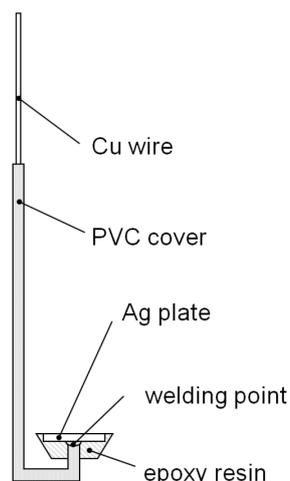


Fig. 2.6 Schematic illustration of a plate type electrode.

浸漬後に SEM 観察を行った。

また無電解銀めっきで得られた析出物についても浸漬実験を行った。基板にはスライドガラスを用い超音波洗浄の前処理を行った。これをアンモニア性硝酸銀溶液 (2 wt% AgNO_3 aq. + 1.5 wt% NH_3 aq.) 中に浸漬し、還元剤として 1 mM のグルコース水溶液を滴下し銀めっき皮膜を得た。これを蒸留水または硝酸銀水溶液中に浸漬し SEM 観察を行った。

2.2.5 析出物のキャラクタリゼーション

析出物の形態観察には熱電子型または電界放出型走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いた。1 mm ϕ の disk 電極はエタノールで洗浄後、SEM の試料ホルダーの形状に合わせてテフロンロッドを切削した治具を使って解体せずにチャンバー内に固定し、リード線によって導通を確保して観察した。また、定電位陰極還元で得られた析出物について、大気下でエタノールおよびアセトンで洗浄し、二枚の Ni 板のうち電解液に接触していた上板を解体して X 線回折測定 (XRD) を Table. 2.3 の条件で行った。

Table 2.3 Experiment conditions of XRD measurement.

Target	Cu $K\alpha$
Monochromater	HOPG
Tube voltage / keV	40
Tube current / mA	20
2θ / degree	35 ~ 80
Sampling rate / degree	0.01
Scan rate / degree min^{-1}	3

2.3 結果・考察

2.3.1 BMPTFSA および AgTFSA の評価

合成した BMPTFSA を評価するため、関東化学から購入した BMPTFSA とサイクリックボルタモグラムの比較を行った。比較実験において参照極のみは同一のものを使用し、作用極および対極は同一種類の別の電極を用いた。+1.2~−2.5 V の電位範囲を走査したサイクリックボルタモグラムの Fig. 2.7 に示す。イオン液体中に水分が混入している場合−1.5 V vs. Ag/Ag(I) 付近に還元電流が、Br[−]が残存している場合は 0.0 および 0.5 V vs. Ag/Ag(I) 付近に二段階の酸化電流がそれぞれ観測されるが[187, 189]、合成または購入した BMPTFSA 共に電気二重層充電に起因する電流以外に不純物に由来する有意な残余電流は観測されなかった。参照極と作用極の幾何学的配置や液絡部の構造に起因して参照極の内部インピーダンスが大きく、ポテンショスタットの入力インピーダンスに近い場合には、作用極電位の走査速度が非線形になり二重層領域でサイクリックボルタモグラム形状が斜めになることがある。

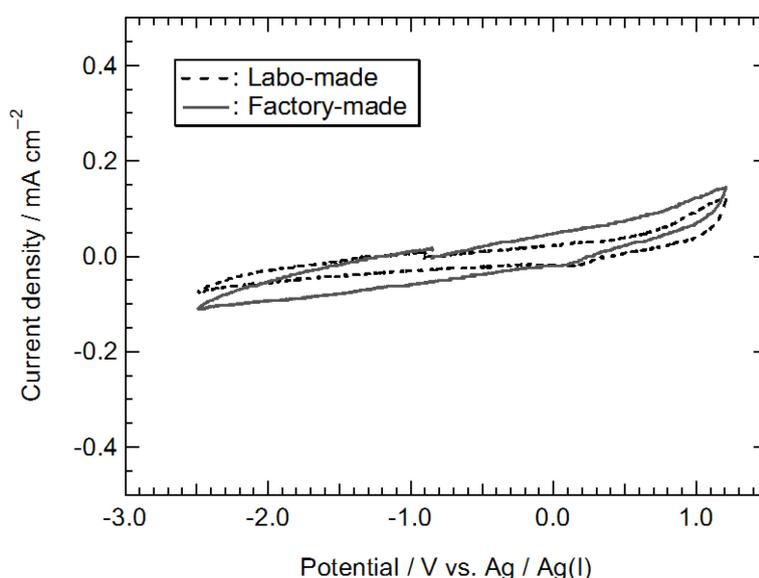


Fig. 2.7 Cyclic voltammograms of a Pt electrode in neat BMPTFSA (purchased from Kanto Kagaku and synthesized in our laboratory) at 25 °C. Scan rate: 25 mV s^{−1}.

分解電位を調べるために広い電位範囲で走査したサイクリックボルタモグラムの Fig. 2.8 に示す。酸化側は合成または購入した BMPTFSA とともに 1.3 V 付近から電流が増加し、約 1.9 V から電流が急激に立ち上がった。還元側は約−2.8 V から還元電流が増加し、その後約−3.8 V から急激な立ち上がりが観測された。購入した BMPTFSA では−2.8 と−3.8 V の二段階で電流が増加した。合成した BMPTFSA でも二段階の傾向はあるものの、その傾向は購入した BMPTFSA に比べて明瞭ではなかった。これらから 2.2.3 の方法で合成した BMPTFSA の純度は購入した BMPTSA と同程度であり、Pt 電極上の電位窓は+1.3~−2.8 V の約 4.1 V

と見積もられた。BMPTFSA の電位窓は 5 V と報告もあるが[17], 走査速度等の測定条件や分解電流値の判断基準等により文献によって電位窓の値が異なることもある。

AgTFSA を溶解し電気化学測定に供した後, 蒸留水を用いた溶媒抽出により AgTFSA を除去した再生 BMPTFSA 中で Pt 電極を用いたサイクリックボルタモグラムを Fig. 2.9 に示す。後述する銀析出・溶解に帰属される電流が 0 V 付近に観測されなかったことから, 2.2.3(1) に記載の方法によって AgTFSA が除去できていることが確認された。

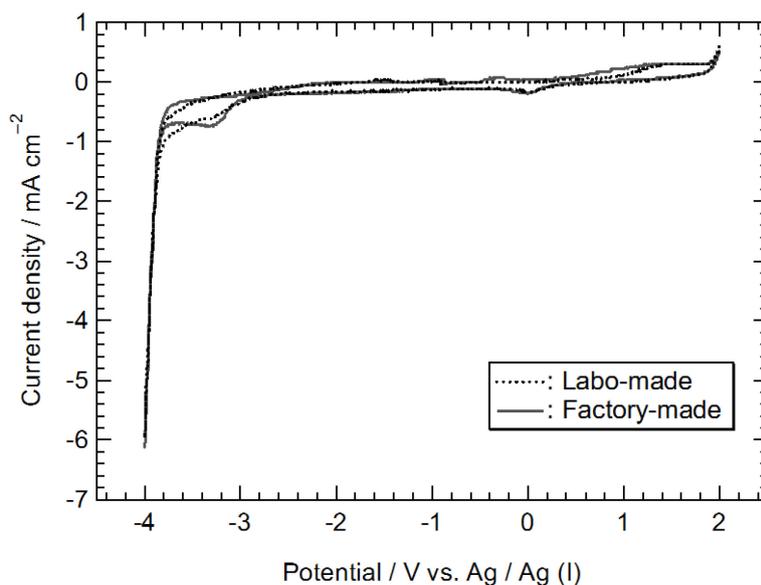


Fig. 2.8 Cyclic voltammograms of a Pt electrode in neat BMPTFSA (purchased from Kanto Kagaku and synthesized in our laboratory) at 25 °C. Scan rate: 100 mV s⁻¹.

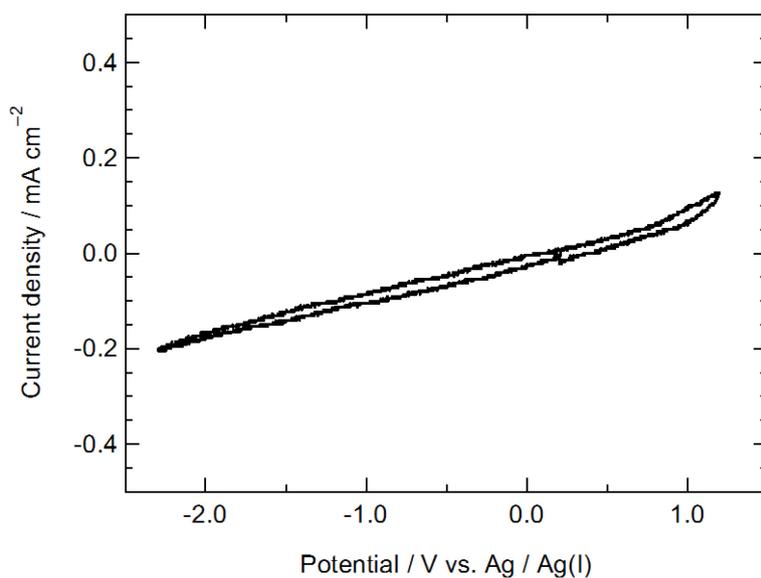


Fig. 2.9 Cyclic voltammogram of a Pt electrode in recycled neat BMPTFSA at 25 °C. Scan rate: 20 mV s⁻¹.

AgTFSA の評価には KCl 水溶液による電位差滴定を行った。大気中での潮解の影響を排除するためにグローブボックス中で所定量秤量した AgTFSA を蒸留水に溶解して AgTFSA 水溶液を得た。これに 50 mM の KCl 水溶液をビュレットから滴下し、Ag 電極の電位変化を銀塩化銀電極 (Ag/AgCl sat. KCl) 基準で測定した。滴定曲線を Fig. 2.10 に示す。AgTFSA 秤量から推定される予想滴下量 5.2 mL に対して、滴定曲線を二回微分した変曲点から見積もった当量点は 5.3 mL となった。各実験操作での誤差を考慮すると、目的の反応(2.3)が進行し AgTFSA が合成できたと考えられる。

2.3.2 BMPTFSA 中での Ag(I)の電気化学挙動

金属析出反応では還元体である単体金属の活量を 1 と見なせるため Nernst 式は

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{O}} = E^{\circ'} + \frac{RT}{nF} \ln C_{\text{O}}^* \quad (2.4)$$

と記述できる。ここで E° は標準電極電位、 $E^{\circ'}$ は式量電位、 R は気体定数、 T は測定温度、 n は反応電子数、 F は Faraday 定数、 a_{O} は酸化体である金属イオンの活量、 C_{O}^* は金属イオンの濃度である。イオン液体中には約 3 M のカチオンおよびアニオンが存在するため、溶解する金属イオンの濃度を変えてもイオン強度は変化せず、活量係数を一定と見なすことができる。このため、金属イオン濃度の常用対数に対して平衡電位をプロットした Nernst プロットの切片から式量電位 $E^{\circ'}$ が求まり、勾配は 59/n mV (25°C) となるから反応電子数 n を見積もることができる。種々の濃度の AgTFSA を溶解した BMPTFSA 中での Ag 電極の浸漬電位を測定し、Nernst プロットを作成した。Fig. 2.11 に示すように勾配 59 mV decade⁻¹ の Nernst プロットが得られたことから、BMPTFSA 中で一電子反応の



の平衡が成立していることが判った。ここで、2.3.6 で述べるように TFSA⁻系イオン液体中では Ag⁺は TFSA⁻によって配位された溶存状態であると考えられるので、一価の銀化学種という意味で Ag(I)と表記した。Nernst プロットの切片より式量電位 $E^{\circ'}$ を求めると 63 mV となり、EMITFSA 中での 64 mV とほぼ一致した[158]。このため、本研究では 2.4 で述べたように内部液に AgCF₃SO₃ / BMPTFSA を用いた参照極も併用した。参照極の内部液 AgCF₃SO₃ / EMITFSA 濃度と同じ 0.10 M の平衡電位は 5 mV であり、液間電位に起因する可能性もあるが、実験誤差の範囲内で一致した。

金属の析出には配位子の脱溶媒和過程を含むため、標準電極電位は溶媒和エネルギーと直接関係しており、溶媒の Lewis 塩基性の尺度であるドナー性が高いほどより卑 (negative) な電位になる傾向にある[190]。BMPTFSA のドナー数は 7 ± 2 と見積もられており[191]、金

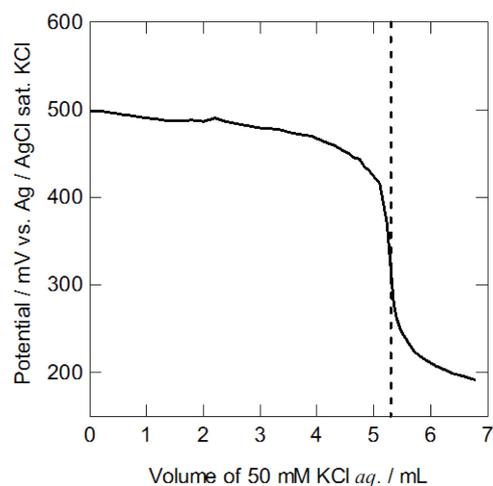


Fig. 2.10 Potentiostatic titration curve of a Ag electrode with adding KCl aqueous solution into AgTFSA aqueous solution.

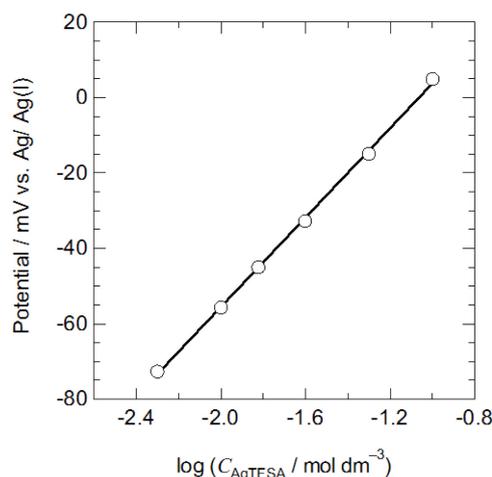


Fig. 2.11 Nernst plots of a Ag electrode in AgTFSA / BMPTFSA.

属イオンへの配位能は比較的弱いと考えられる。TFSA⁻系イオン液体中での Ag(I)/Ag の平衡電位はカチオン種に依存しないことが報告されている[19, 156]。この傾向は Ln(III)/Ln(II) でも見られている[185]。TFSA⁻系イオン液体中で Ag⁺はカチオンの種類によらず、TFSA⁻に配位された同じような溶存状態で存在していると考えられる。

次に 25 mM の AgTFSA / BMPTFSA 中の Pt 電極のサイクリックボルタモグラムおよびその電位走査速度依存性を Fig. 2.12 に示す。Ag 線参照極基準で 0 V 付近に還元電流と逆走査時にはシャープな酸化電流が観測された。また、15 mM の AgTFSA / BMPTFSA 中で Ni 基板上に定電位陰極還元で得られた析出物の X 線回折図形を Fig. 2.13 に示す。基板の Ni の回折線に加えて、38.2, 64.5 および 77.5° にそれぞれ銀の 111, 220 および 311 面に帰属できる回折線が確認された。Fig. 2.12 で観測された還元および酸化電流は Fig. 2.7 のように AgTFSA を溶解していない neat の BMPTFSA 中では観測されていないこと、図示はしていないが還元電流値は AgTFSA の添加量に依存すること、Fig. 2.11 の Nernst plot より一電子の平衡反応であることより、還元電流は Ag(I)の一電子還元による Ag の析出反応、酸化電流は電極上に析出した Ag の酸化溶解反応にそれぞれ帰属された。なお、析出物の形態観察については 2.3.7 で述べるため、ここでは省略する。

BMPTFSA 中では Sn(II)/Sn と Pb(II)/Pb を除いた多くの二価金属 Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pd, および Au の析出・溶解反応についてサイクリックボルタモグラムの還元波と酸化波とに大きな電位差が見られている[186, 192-197]。Fig. 2.12 で Ag(I)/Ag は還元電位と酸化電位の差が比較的小さく、また Fig. 2.11 のように Nernst 応答していることから、これら金属と比較して電荷移動が速いと推測される。一方で Fig. 2.12 のように還元電流ピーク電位は走査速度が速くなると卑な電位にシフトしており、非可逆的な振る舞いをしている。サ

イクリックボルタモグラムを解析すると拡散係数, 標準速度定数 k^0 および電荷移動係数 α などの見積もりができ, Compton のグループは溶解電流から Ag(I) の拡散係数および標準速度定数をそれぞれ $5.6 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $1.5 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$ と見積もっているが[167], 一般に電位走査法は定量性で他の測定法に劣り, また水溶液系に比べて伝導率が低いイオン液体中では IR 降下による電位のシフトも考えられる. このため本研究においては定量的な解析は行わなかった.

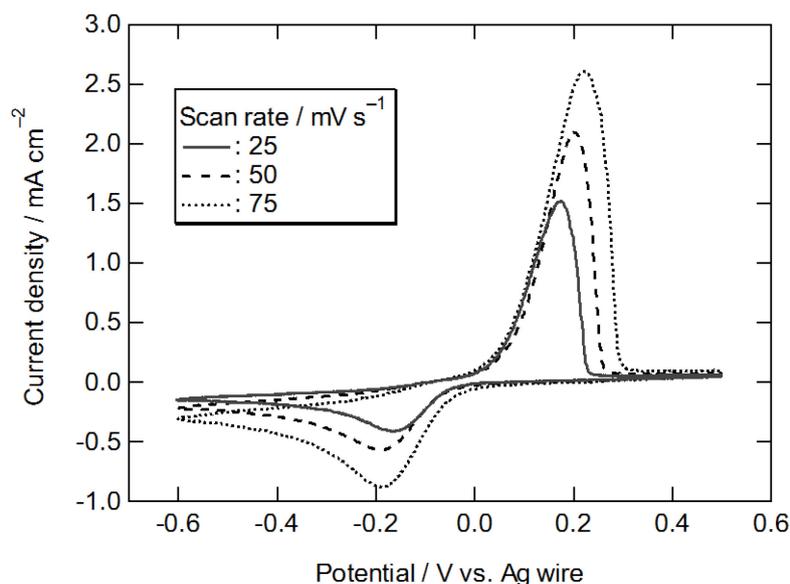


Fig. 2.12 Cyclic voltammograms of a Pt electrode in 25 mM AgTFSA / BMPTFSA at different potential scan rates.

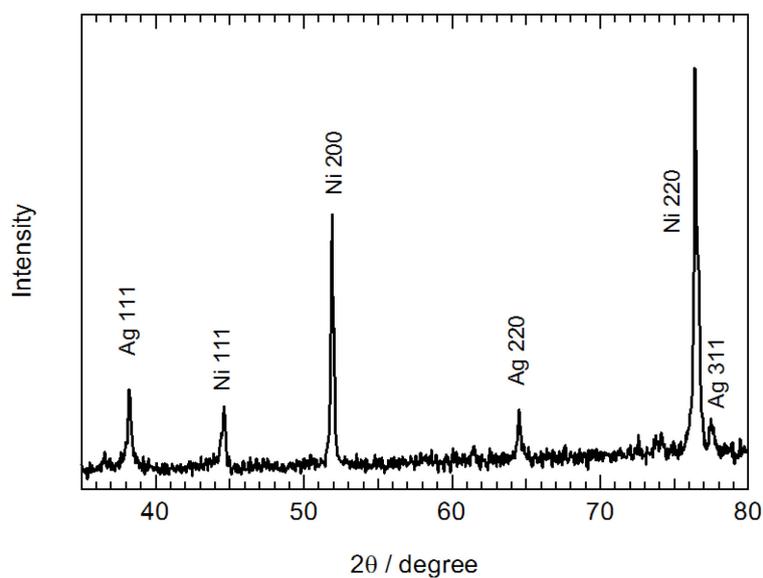


Fig. 2.13 XRD pattern of a Ni substrate after potentiostatic electrolysis at -0.30 V in 15 mM AgTFSA / BMPTFSA.

2.3.3 BMPTFSA 中での Ag の核生成機構

異種金属上への電析初期過程では核生成が起こり、これに起因するピークがクロノアンペログラムに観測される[198]. 核生成は基板との密着性や最終的なめっき皮膜の形態に大きく影響する. 25 および 50°C における BMPTFSA 中の Ag 析出反応のクロノアンペログラムを Fig. 2.14 に示す. 25°C では電気二重層充電直後の非常に早い時間帯で核生成に起因すると考えられる電流ピークが見られた. 昇温により 45°C 以上では, このピークが現れる時間帯が遅くなり, 50°C では明瞭なピークが観測された. 測定の合間に析出物を酸化溶解せずに続けて測定を行うとピークは観測されなかったことから, このピークは初期核生成に起因する電流挙動であると考えられた. 大きい過電圧での電析時には初期核の数が増えてピークが早い時間帯に現れることがある. 25°C では 50°C に比べて相対的に過電圧が大きい条件となり, 粒子の成長速度よりも核生成速度の方が早くなることで電流ピークが早まったと考えられる.

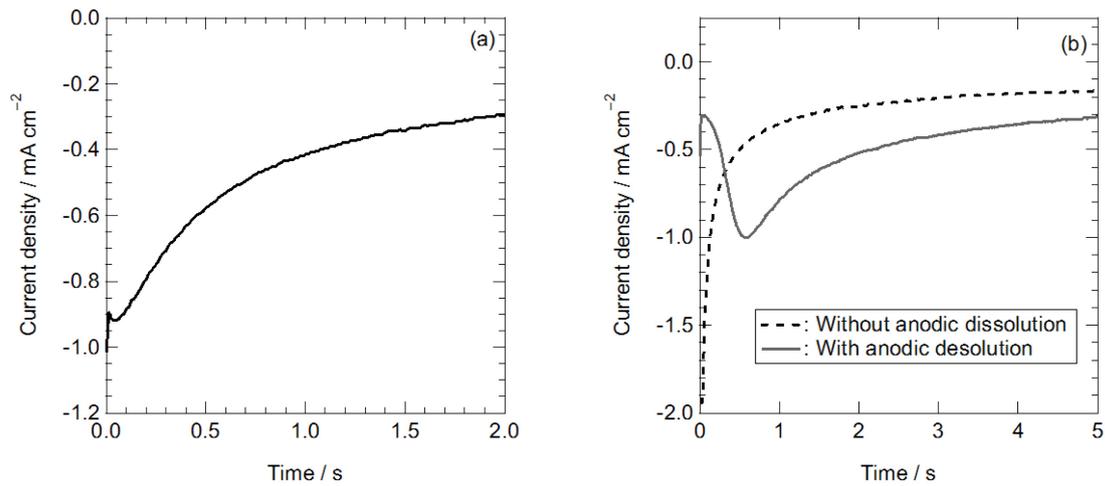


Fig. 2.14 Chronoamperograms of a Pt electrode in 25 mM AgTFSA / BMPTFSA at (a) 25 and (b) 50°C with and without anodic dissolution of Ag deposits before the measurement.

核生成機構は核生成速度が遅く, 時間の経過と共に逐次的に結晶核が生成する *progressive* と核生成速度が速く一時に結晶核が生成する *instantaneous* に大別される. 2つの核生成様式はそれぞれ

$$\frac{I^2}{I_m^2} = \frac{1.2254}{t/t_m} \left[1 - \exp\left\{-2.3367(t/t_m)^2\right\} \right]^2 \quad (\text{progressive}) \quad (2.6)$$

$$\frac{I^2}{I_m^2} = \frac{1.9542}{t/t_m} \left[1 - \exp\left\{-1.2564(t/t_m)\right\} \right]^2 \quad (\text{instantaneous}) \quad (2.7)$$

で記述される(I^2 / I_m^2) vs. (t / t_m)の無次元化プロットで表すことができる[198]. ここで I_m はピーク電流値, t_m はそれを与える時間である. 50°C における電流挙動を上式と比較した結果を Fig. 2.15 に示す. progressive 様式と実験値が比較的良好に一致することから, 50°C の BMPTFSA 中での Ag の核生成は結晶核が逐次的に生成する progressive 的であると考えられる. 45°C でも同様に progressive となっていることがわかった. 一方で, 25°C では一部, instantaneous 的な結果も得られており, 結晶成長速度が 45 および 50°C に比べて遅く, 通電初期は主に核生成が優先しているためと考えられる. イオン液体中での Ag 核生成に関してはグラッシーカーボン電極上で BMIPF₆ 中では progressive, BMIBF₄ 中では中間的挙動がそれぞれ報告されている[151]. また BMPTFSA 中においては Pt 電極上の Sn, Pd および Fe で progressive が Co および Ni 電析で instantaneous がそれぞれ報告されている[192, 194, 196, 197, 199]. グラッシーカーボン上の Pb 析出では核生成様式に析出電位依存性が見られ, 過電圧が大きくなるより卑な電位では instantaneous 的とされる[193].

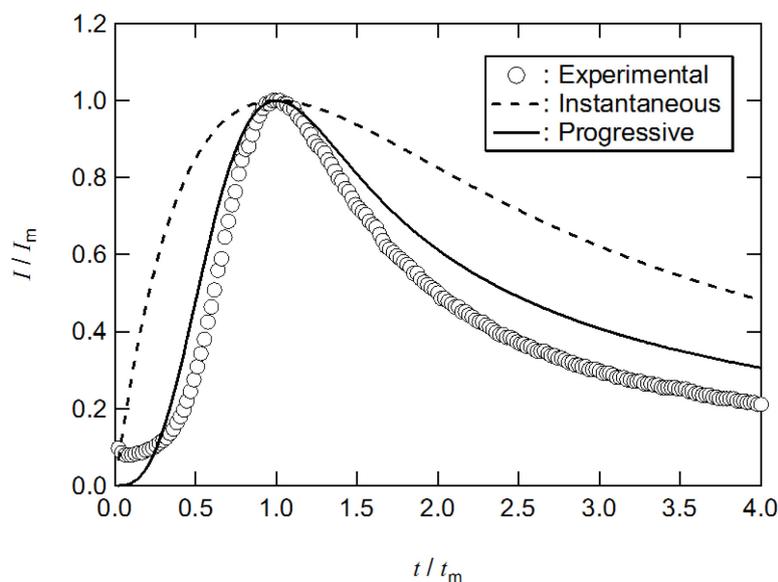


Fig. 2.15 Non-dimensional plots of a chronoamperogram on a Pt electrode in 25 mM AgTFSA / BMPTFSA at 50°C with simulation curves for progressive and instantaneous nucleation mechanisms.

また定電流ステップ法においても 45 および 50°C では Fig. 2.16 に示すような通電初期に核生成に伴う過電圧の増加が見られた. 測定温度によって核生成の挙動が異なることから, 40-45°C の温度領域で核生成機構が変化している可能性がある. 昇温に伴い吸着 Ag 原子の表面拡散の活性化や電極表面へのイオン液体構成イオン種の吸着状態の変化が要因として考えられる. 核生成機構は電極の種類や電極表面状態, ステップ電位など種々の要因によって変化すると考えられており[200], 詳細な検討には単結晶電極を用いた検討が必要である. また,

$$I_m^2 t_m = 0.2598(nFAC)^2 D \text{ (progressive)} \quad (2.8)$$

$$I_m^2 t_m = 0.1629(nFAC)^2 D \text{ (instantaneous)} \quad (2.9)$$

の関係から拡散係数 D の見積もりができる。ここで、 A は作用極の面積である。50°C で(2.8)式から拡散係数を見積もると $3.8 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ となり、これは2.3.6で後述する定電流ステップ法から見積もった値の2倍程度になった。

核生成ピークの有無によりクロノアンペログラムの形状が変化するものの、ピーク後の電流挙動は Cottrell 式で解析が可能とされている[201]。一方で、ピークまでの時間が長い場合には、自然対流の影響が含まれてしまう。Fig. 2.14 のように析出物を酸化溶解せずに測定を繰り返すことでピーク形状は見られないが、析出形態によっては拡散表面積が変化して Cottrell 式による解析に影響を及ぼす可能性がある。本研究では、2.3.6で後述する拡散係数の温度依存性に関しては、作図法による遷移時間 τ の見積もりに核生成の影響が比較的小さいと考えられるクロノポテンシオメトリーによる見積もりを行った。

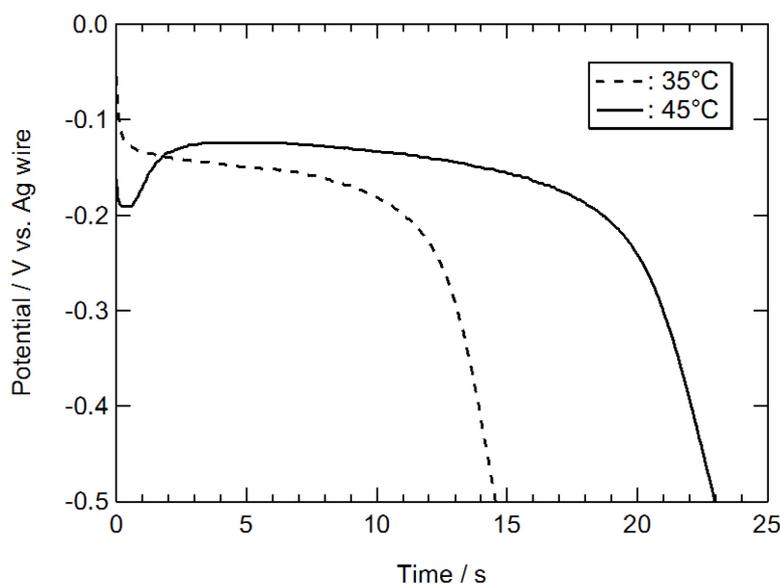


Fig. 2.16 Chronopotentiograms on a Pt electrode in 25 mM AgTFSA / BMPTFSA at 35 and 45°C.

2.3.4 オストワルド成長の観察による水溶液中との交換電流密度の比較

イオン液体中では水溶液や有機溶媒中に比べて種々の電極反応が遅いとされ、この原因としてイオン液体の高い粘性率が挙げられている[177]. TFSA⁻系イオン液体中で金属イオンは TFSA⁻に溶媒和された配位構造を取ることが知られており[202-205], 金属析出反応の素過程には脱溶媒和過程が含まれる。脱溶媒和過程はイオン液体の再配向を伴い粘性率が影響する可能性がある。また、電極反応速度は電極からの距離に依存するが[190], イオン液体構成イオン種の電極表面への吸着によって金属イオンと電極界面との距離が水溶液に比

べて長くなっていることも一因として考えられる。前述のように Compton らのグループは Ag の酸化溶解電流のフィッティングから BMPTFSA 中の Ag(I)/Ag 電極反応の標準速度定数 k^0 を $1.5 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$ と見積もっており [167]、これは水溶液中に比べて三桁程小さい [206]。

電荷移動速度の見積もりには一般的に交流インピーダンス測定が用いられる [89, 207]。本研究の対象である AgTFSA / BMPTFSA の系では、Nyquist プロットは典型的な電極反応にみられる半円部と勾配 1 の直線からなる Randles 型類似の応答が観測された。しかしながら半円部は低周波側では比較的歪みのない円弧であるのに対し、高周波側ではその形が歪んでおり、半円部は少なくとも二つ以上の半円の重ね合わせであると考えられた。水溶液系での報告 [208-211] や電析反応の素過程を考慮すると高周波域の半円は電荷移動抵抗 R_{ct} 、低周波域の半円は吸着原子の表面拡散および結晶化過程に伴う表面反応抵抗 R_{sr} にそれぞれ帰属できる。一方で低周波域において観測される表面反応抵抗 R_{sr} は再現性が得がたく、同一の電極では回を重ねるごとに大きくなった。水溶液系の測定でも前処理方法や測定履歴によって半円弧の大きさは変化し、その原因として電極表面状態の変化が挙げられている [212]。このことから低周波域の成分が吸着原子の表面拡散過程であることが示唆される。インピーダンス測定後の作用極には Fig. 2.17 のような結晶面が明瞭な析出粒子が観察され、特に低周波数域では分極時間が長くなり電極の表面状態が時々刻々と変化していると考えられる。このため、本研究では交流インピーダンス法による定量的な速度定数の解析は断念し、以下に示すオストワルド成長速度により定性的に水溶液中との交換電流密度を比較した。

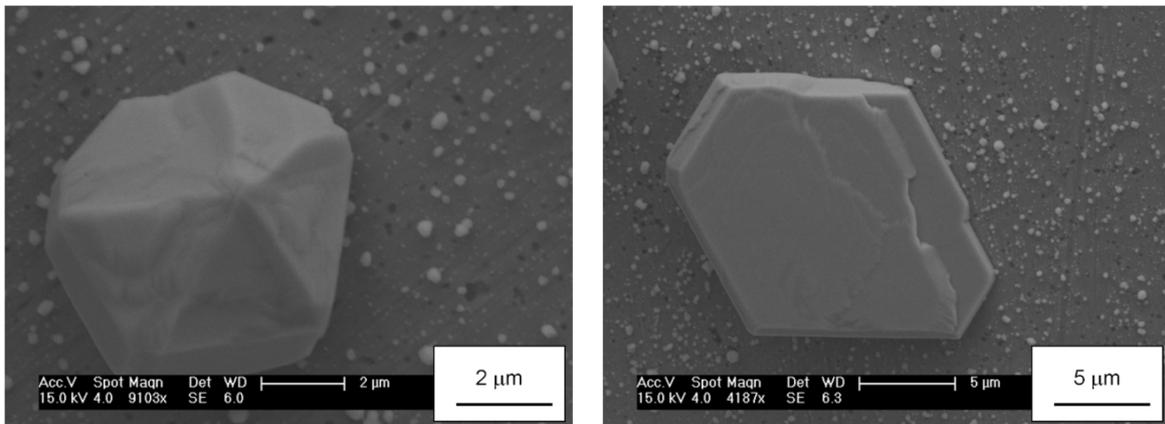


Fig. 2.17 SEM images of a Ag working electrode after AC impedance measurements at 25°C.

球面には曲率に依存した過剰圧力がかかり、曲率半径が大きい粒子ほどより安定である [213, 214]。曲率半径がそれぞれ r_1 と r_2 の球のエネルギー差は

$$\mu_1 - \mu_2 = 4\gamma V \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \quad (2.10)$$

で記述される。このため、電析物のうち大きい粒子は成長し逆に小さい粒子は溶解する傾向にある。同種の金属イオンを含む溶液中でのオストワルド成長に関しては、粒子の表面や粒界での移動による物理的オストワルド成長に加え局部電池機構による溶解・再析出によって粒子が成長する電気化学的オストワルド成長が報告されている[215]。概念図を Fig. 2.18 に示す。本研究では銀析出粒子に関して Ag(I)を含む溶液と含まない溶液それぞれへの浸漬実験によって物理的と電気化学的オストワルド成長の速度を比較し、また水溶液中と BMPTFSA 中での比較を行った。比較的粒径が小さく揃った析出物を得るために電析は 50 mM AgTFSA / BMPTFSA 中で $-30 \mu\text{A cm}^{-2}$ の定電流で行った。また、ガラス基板上への無電解めっき膜も比較検討することで電気化学的オストワルド成長に関して調べた。

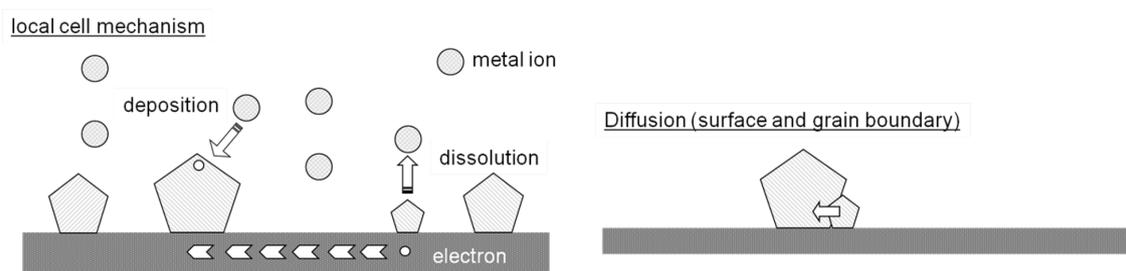


Fig. 2.18 Schematic illustrations of the mechanism of the Ostwald ripening.

2.3.4.1 水溶液中でのオストワルド成長

蒸留水に浸漬前後の銀析出物の SEM 像を Fig. 2.19 に示す。同一視野の比較において、粒子径および相対位置とも変化が見られなかった。Ag(I)を含まない液への浸漬でも銀粒子の溶解、電子移動により銀粒子が成長した報告はあるが[215]、本研究の結果から水溶液中において 5 日間の時間スケールでは物理的オストワルド成長は遅いと考えられる。Ag(I)を含まない液中では溶解の駆動力は結晶径によるエネルギー差のみで、また溶解した Ag(I)自体が析出サイトまで物質移動する必要がある。一方でこの析出物を 7 日間硝酸銀水溶液中に浸漬すると Fig. 2.20 のような巨大な成長粒子が見られた。この成長粒子の生成はその形状も含めて再現性があり、硝酸銀濃度が 1/4 の溶液への浸漬でも同様に巨大な成長粒子が見られた。ファセットが明瞭であることから銀粒子の溶解・再析出による電気化学的オストワルド成長が進行したと考えられ、水溶液中では局部電池機構によるオストワルド成長が優勢と示唆された。過去になされた活性化エネルギーの見積もりでも物理的オストワルド成長の表面および粒界での移動がそれぞれ 0.5, 21.9 eV であるのに対し、局部電池機構では 0.013 eV と優勢であることが示唆されている[216]。

2.3.4.2 BMPTFSA 中でのオストワルド成長

Ag(I)を含まない neat の BMPTFSA への浸漬前後では 2.3.4.1 の蒸留水と同様に有意な形態の変化は見られなかった。50 mM AgTFSA / BMPTFSA 中への浸漬前後の SEM 像を Fig. 2.21

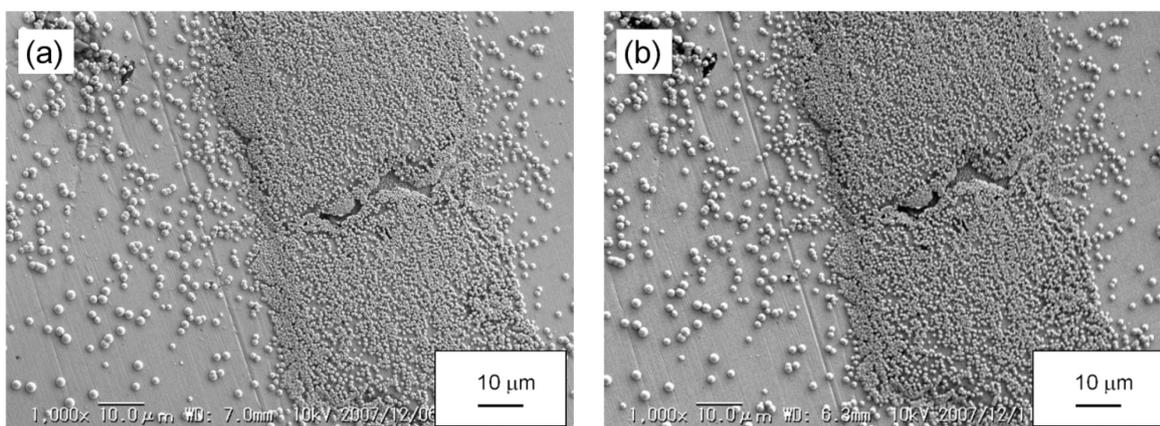


Fig. 2.19 SEM images of the Ag deposits on a Pt substrate by galvanostatic deposition (a) before and (b) after immersing in distilled water for 5 days.

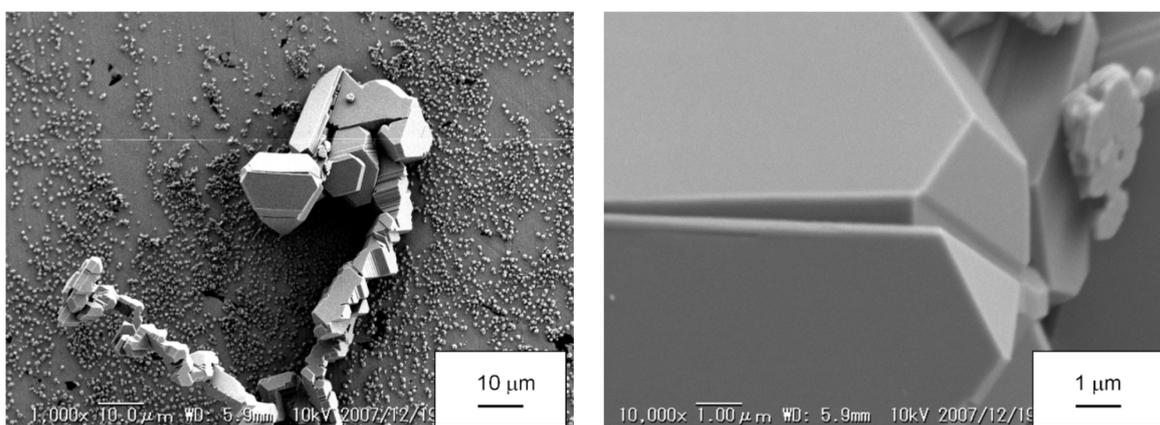


Fig. 2.20 SEM images of the Ag deposits on a Pt substrate by galvanostatic deposition after immersing in 2 wt % AgNO₃ solution for 7 days.

に示す。BMPTFSA 中では浸漬前後で巨大成長粒子の生成は見られず、Ag(I)を含む系でも電気化学的オストワルド成長が遅いと考えられる。平衡状態における局部電池反応による溶解・再析出の速度は交換電流密度を反映する。電気化学的オストワルド成長が遅いことから BMPTFSA 中では水溶液中に比べて電荷移動速度が遅いことが示唆された。

2.3.4.3 無電解めっき粒子のオストワルド成長

無電解めっきで得られた銀析出物の SEM 像を Fig. 2.22 に示す。粒径が約 0.2 μm で比較的均一な粒子が観察された。Fig. 2.23 に硝酸銀水溶液中に浸漬しためっき膜の SEM 像を示す。2.3.4.1 と同様に溶解・再析出を伴ったようなファセットが明瞭な成長粒子が観察されたがそのサイズは小さかった。2.3.4.1 の Pt 電極上では溶解によって生じた電子が電極全体に非局在化しているのに対し、絶縁体であるガラス基板上に点在した無電解めっき粒子では電子の移動範囲が限られ 2.3.4.1 で見られたような巨大粒子が生成しなかったと考えられる。

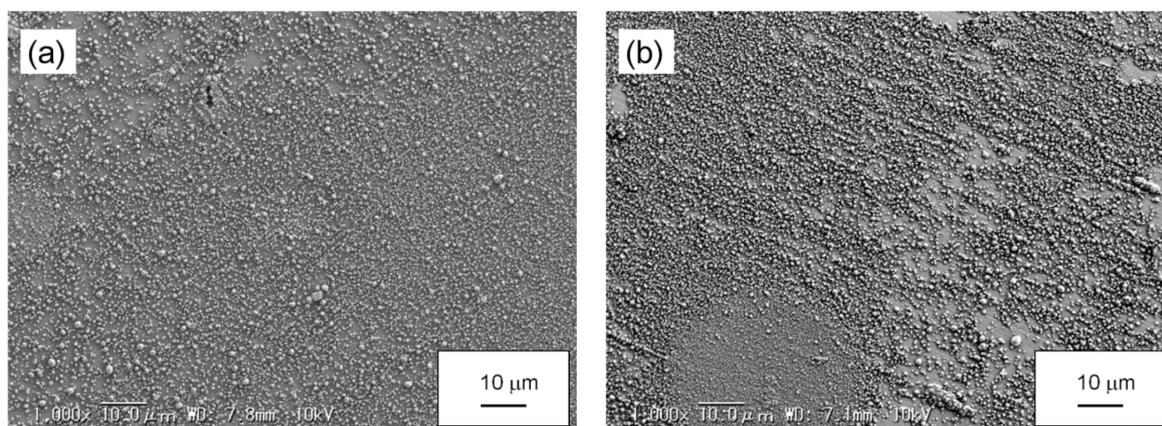


Fig. 2.21 SEM images of the Ag deposits on a Pt substrate by galvanostatic deposition (a) before and (b) after immersing in 50 mM AgTFSA / BMPTFSA for 7 days.

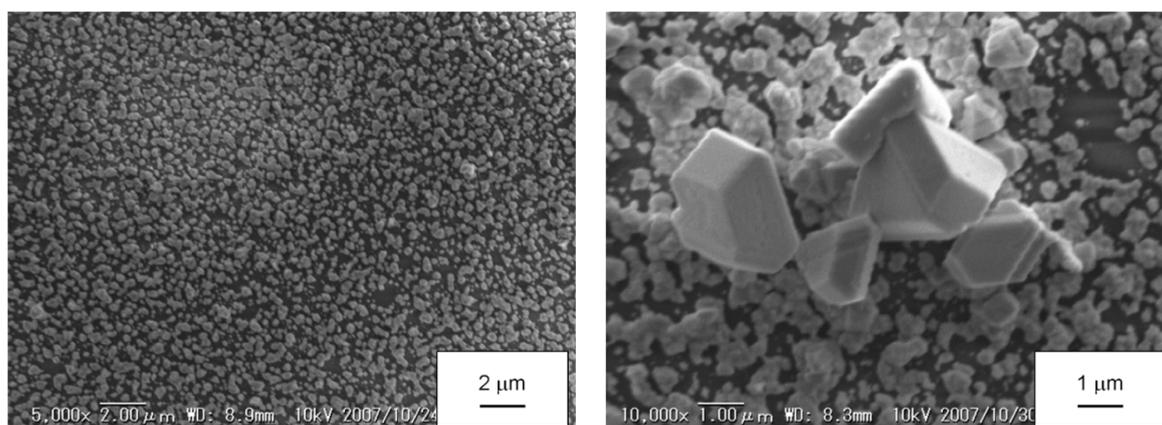


Fig. 2.22 SEM image of the Ag deposits on a glass by electroless deposition.

Fig. 2.23 SEM image of the Ag deposits on a glass by electroless deposition after immersing in 2 wt % AgNO₃ solution for 5 days.

2.3.5 TFSA⁻系イオン液体中での Ag(I)の電気化学挙動

水溶液中の Cu 電析に関しては triethylbenzylammonium の存在が交換電流を小さくすることが報告されており[217], 他にも非水電解液中に支持電解質として溶解させた四級アルキルアンモニウムカチオンが電極反応を阻害することは electrochemical masking として知られている[89, 190]. また, BMPTFSA 中での Ln(III)/Ln(II)電極反応は Eu, Yb, Sm と電極電位が卑になるに従い非可逆性が増しており, 電極上への BMP⁺の吸着が影響していると考えられている[185, 191].

2.1.2 で述べたように TFSA⁻イオン液体では EMITFSA, BMITFSA および BMPTFSA 中での Ag(I)/Ag 電極反応が報告されている. 本節以降では Ag(I)/Ag 電極反応に及ぼすイオン液体構成カチオン種の影響を調べるため, BMPTFSA, BMITFSA および TMPATFSA を用いて比較した.

Fig. 2.24 に各イオン液体中での Pt 電極上でのサイクリックボルタモグラムを示す。三種のイオン液体中ともに 0 V 付近に還元電流と鋭い酸化電流が見られ、形状はほぼ同じであった。Ag(I)/Ag の式量電位はカチオン種に依存しないことが報告されている[19, 156]。還元電流の立ち上がり電位およびピーク電位はサイクルを重ねるに従い貴にシフトした。酸化電流の立ち上がり電流はサイクルを重ねても変化しないことから、析出溶解を繰り返すことで電極表面状態が変化し析出過電圧が変化したと考えられる。還元ピーク電流値は BMITFSA > BMPTFSA > TMPATFSA の順に大きかった。サイクリックボルタモグラムにおける電流密度 j は

$$j = nFD \left(\frac{dC}{dx} \right)_{x=0} \quad (2.11)$$

で与えられ拡散係数 D に依存し、粘性率が高いほど拡散係数は小さい傾向にある。ここで C および x はそれぞれ反応種濃度および電極からの距離である。各イオン液体の粘性率および密度を Table 2.4 に示す。粘性率は TMPATFSA > BMPTFSA > BMITFSA の順で大きいことから電流値の序列を説明できる。各イオン液体中での Ag(I) の拡散係数の見積もりは 2.3.6 で述べる。

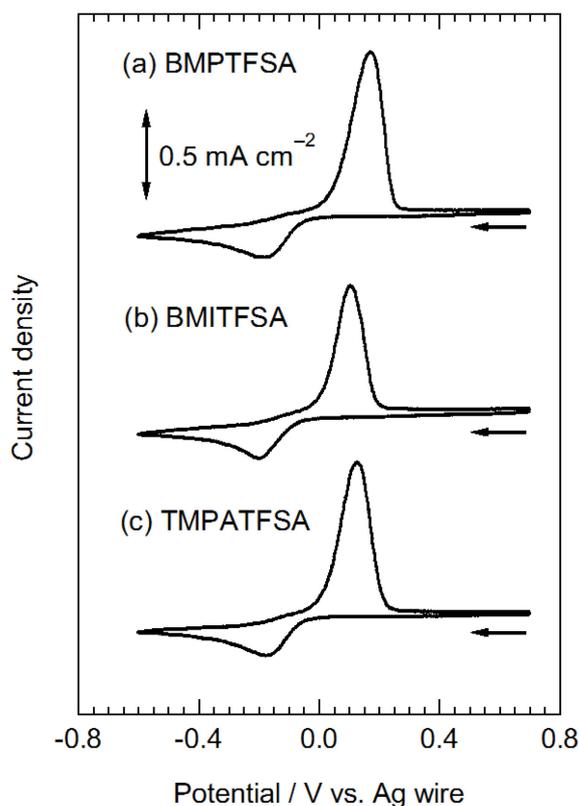
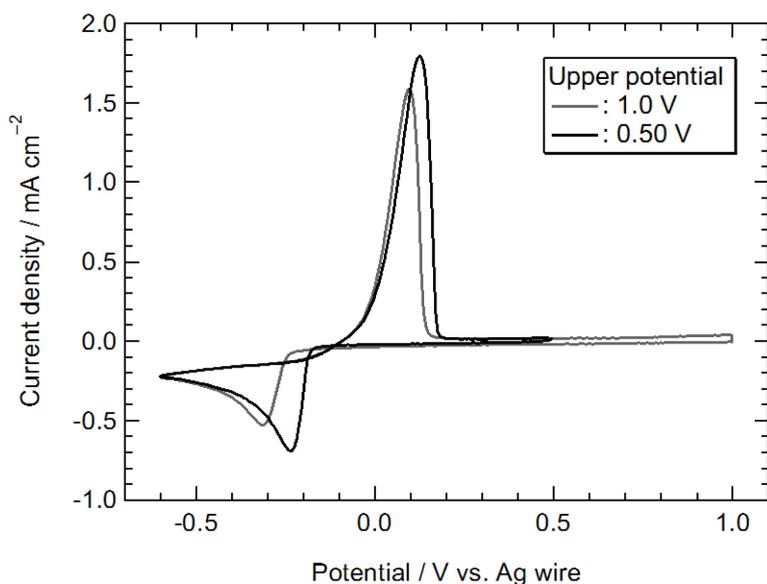


Fig.2.24 Cyclic voltammograms of a Pt electrode (a) BMPTFSA, (b) BMITFSA, and (c) TMPATFSA containing 25 mM AgTFSA at 25°C. Scan rate : 25 mV s⁻¹.

Table 2.4 Viscosities and densities of BMPTFSA, BMITFSA, and TMPATFSA containing 25 mM AgTFSA at 25°C.

Ionic liquid	Viscosity / mPa s	Density / g cm ⁻³
BMPTFSA	68	1.47
BMITFSA	54	1.48
TMPATFSA	76	1.48

金属析出反応は基板の種類や状態に大きく影響される。BMITFSA 中で測定前の保持電位および走査開始電位を 0.50 および 1.0 V vs. Ag wire としたサイクリックボルタモグラムの比較を Fig. 2.25 に示す。1.0 V に設定した測定では還元電流と酸化電流が大きく交差しており、この形状は三次元核生成に起因すると考えられている。また、析出電位も 0.50 V 設定の結果に比べて 0.1 V 程度卑にシフトしており、析出初期の核生成過程で大きな過電圧を必要としていることが推測される。これより、サイクリックボルタモグラムで酸化電流は 0.3 V ではほぼ減衰しているが、0.50 V でも一部の析出粒子が電極上に残存している可能性がある。一方で、TMPATFSA 中では同様の電位設定でも析出電位の卑シフトや酸化電流との交差は見られなかった。

**Fig. 2.25** Cyclic voltammograms of a Pt electrode in 25 mM AgTFSA / BMITFSA with different upper potentials. Scan rate: 50 mV s⁻¹.

2.3.6 拡散係数の見積もりによる溶存状態の推定

前述のように TFSA⁻系イオン液体中での Ag(I)/Ag の平衡電位はカチオン種に依存しないことから [19, 156], TFSA⁻系イオン液体中では Ag⁺は TFSA⁻に溶媒和されて存在していると推定されるが、TFSA⁻系イオン液体中での Ag(I)の拡散係数および溶存状態を評価するため

BMPTFSA, BMITFSA および TMPATFSA 中で定電位ステップ測定による解析を行った. Fig. 2.26 に各イオン液体中で種々の電位にステップした際のクロノアンペログラムを示す. 各イオン液体中とも -0.25 V より卑なステップ電位ではクロノアンペログラムの形状が一致していることから, 析出反応速度が反応界面への Ag(I) の物質輸送で支配されている, すなわち電極/電解液界面での Ag(I) 濃度がゼロになっており, Cottrell 式

$$j(t) = \frac{nFD^{0.5}C^*}{\pi^{0.5}t^{0.5}} \quad (2.12)$$

が適用できる条件であると考えられる. ここで C^* はバルク濃度である. 電流値を $t^{-0.5}$ に對しプロットした Cottrell プロットの傾きから拡散係数の評価が可能である. Fig. 2.27 に各イオン液体中での Cottrell プロットを示す. 電位ステップ直後の電気二重層充電および自然対流による影響を考慮し解析時間を 1~4 秒とした. 拡散係数は Stokes-Einstein 式

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta a} \quad (2.13)$$

から温度 T および粘性率 η に依存する. a および k はそれぞれ Stokes 半径およびボルツマン定数である. 本研究で用いた三種のイオン液体はカチオンの違いから Table 2.4 に示したように粘性率が異なる. このため粘性率および測定温度を考慮した Stokes-Einstein 積 (ηDT^{-1})で比較した. 各イオン液中での拡散係数および Stokes-Einstein 積を他の溶媒中での報告例と併せて Table 2.5 に示す. カチオンが異なる BMPTFSA, BMITFSA および TMPATFSA 中において Stokes-Einstein 積は同程度となった. Compton のグループは 102 mM の AgTFSA を溶解した BMPTFSA 中の拡散係数を $10\ \mu\text{m}$ の微小電極を用いたクロノアンペログラムから $1.17 \times 10^{-7}\text{ cm}^2\text{ s}^{-1}$ と求めており[167], これと比較して Table 2.5 に示した拡散係数の見積もりも妥当と考えられる. 一方でこれらのイオン液体中では, 測定法による差はあるものの他の溶媒中に比べて Stokes-Einstein 積が小さい. また 2.13 式から Stokes 半径を見積もると 0.3 nm と Ag^+ の結晶学的イオン半径 ($0.116\sim 0.129\text{ nm}$)[5]と比較して大きい. これらから TFSA⁻系イオン液体中ではアニオンである TFSA⁻との錯形成または静電的相互作用によって, Ag(I) は嵩高い化学種として溶存していると推測された. TFSA⁻は一価のアニオンであるが電荷は非局在化して酸素原子および窒素原子は負に帯電しており[221], 金属イオンとの結合にはこれらの原子が関与し多座配位していると考えられている[222]. BMPTFSA 中での種々の金属イオンの Stokes 半径と結晶学的イオン半径の比較を Table 2.6 に示す. 各金属イオンとも Stokes 半径の方が大きく TFSA⁻と相互作用していると考えられる. Co(II)に関しては紫外・可視吸収スペクトルから 3 個の TFSA⁻によって 6 配位していると考えられている他[202], アルカリ金属では Li(I)で 2 個, Na(I)および K(I)で 3 個, Cs(I)で 4 個, 遷移金属では Mn(II),

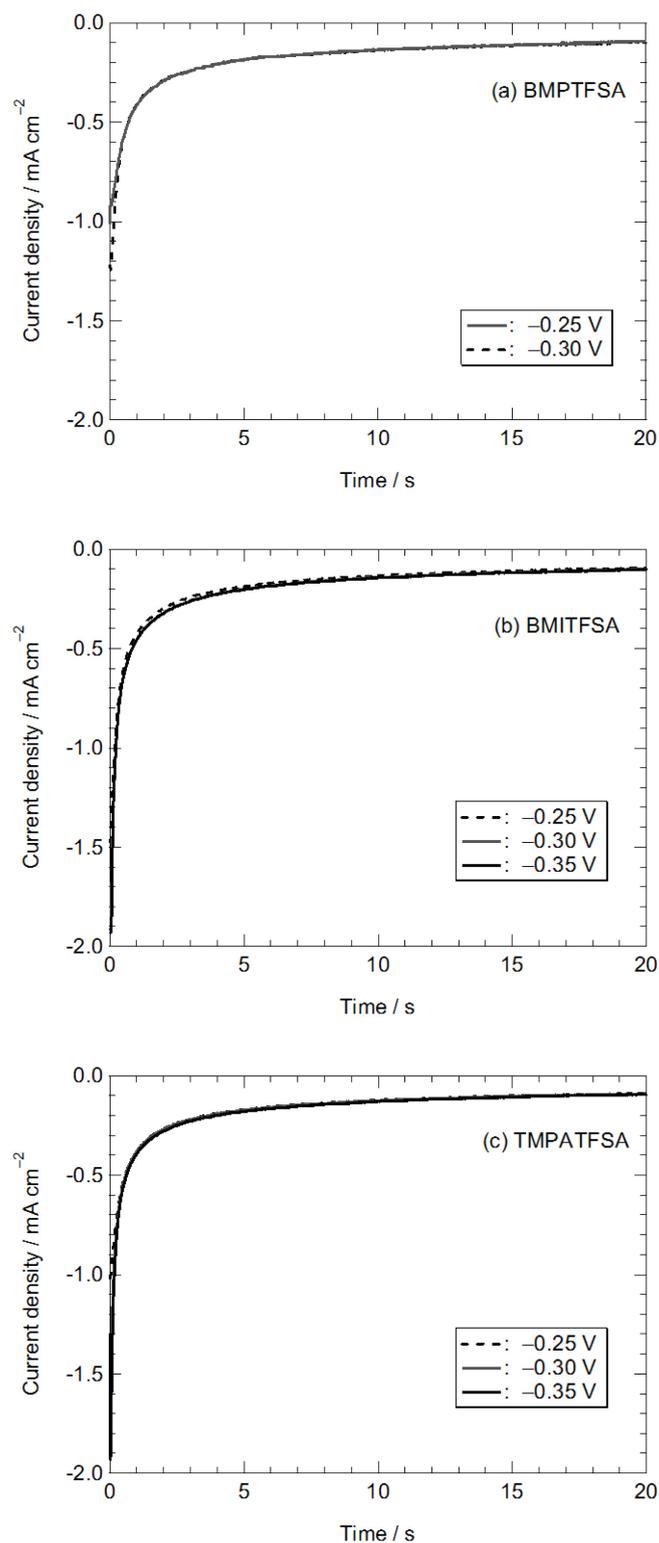


Fig. 2.26 Chronoamperograms of a Pt electrode at various step potentials in (a) BMPTFSA, (b) BMITFSA, and (c) TMPATFSA containing 25 mM AgTFSA at 25°C.

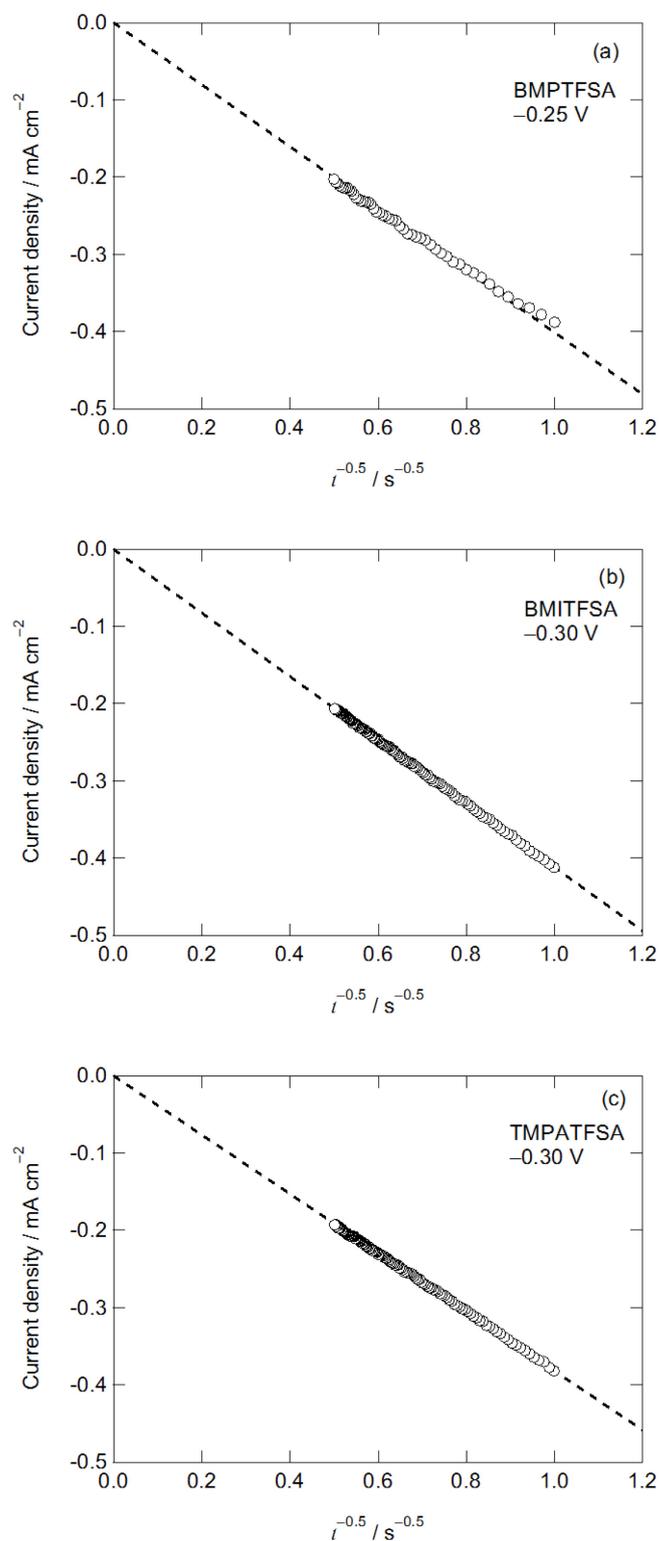


Fig. 2.27 Cottrell plots of a Pt electrode in (a) BMPTFSA, (b) BMITFSA, and (c) TMPATFSA containing 25 mM AgTFSA at 25°C.

Zn(II)および Ni(II)で3個の TFSA⁻がそれぞれ配位していると報告されている[203-205]. また配位数は金属イオンの価数によっても変化する.

BMPTFSA 中での金属電析について添加剤の効果が調べられており, Co ではアセトンおよびチオ尿素, Fe および Ni ではアセトニトリルの添加によって金属イオンの溶存状態が変化することが報告されている[197, 202, 225, 226]. TFSA⁻のドナー数は 7 ± 2 と見積もられており[191], これよりもドナー数の大きな分子を添加することで配位子交換が期待できる. より安定な溶存状態となることで熱力学的には析出電位が卑にシフトすることが予想されるが, これら金属の析出過電圧は小さくなっている. 電極表面のイオン吸着については2.3.7. で述べるが, これら金属の析出電位ではカチオンの電極表面吸着が優勢と考えられる. アニオンである TFSA⁻に代わり中性分子が溶媒和することで金属イオンを含む化学種全体の電荷が正となり, 電極表面まで近づけるため過電圧が低下したと解釈されている.

第3章で述べるように電極反応の進行に伴い電極近傍で濃度勾配が形成されることで, 電位ステップ測定で見積もられる拡散係数に影響する粘性率は電極/電解液界面近傍での局所粘性率でありバルク値とは異なる. Umematsu らは BMITFSA 中での Ag(I)の拡散係数について, 電位印加中に電極近傍で局所粘性率が変化することで拡散係数が測定時間中に一定でなく, 高濃度のサンプルでは Cottrell 式による解析が難しいとしている[162]. このため, Stokes-Einstein 積の見積もりに関しても Table 2.4 に示したバルクの粘性率を用いたことは厳密には正しくないと考えられる.

Table 2.5 Diffusion coefficients (D), viscosities (η), and Stokes-Einstein products ($D\eta T^{-1}$) of Ag(I) in various media.

System	Method	$10^7 D$ / $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	η / $\text{g cm}^{-1} \text{s}^{-1}$	$10^{10} D\eta T^{-1}$ / $\text{g cm s}^{-2} \text{K}^{-1}$	Ref.
AgTFSA / BMPTFSA	CA	0.93	0.68	2.1	This work
AgTFSA / BMITFSA	CA	1.1	0.54	2.0	This work
AgTFSA / TMPATFSA	CA	0.82	0.76	2.1	This work
AgBF ₄ / EMIBF ₄	LSV	6.0	0.31	6.2	158, 218
AgBF ₄ / BMIBF ₄	CA	9.9	1.0	33	151, 219
	CV	4.2		14	
AgBF ₄ / BMIPF ₆	CA	0.3	2.6	3	151, 219
	CV	0.1		0.9	
Ag(I) / EMI(AICl ₃) ₂ Cl	RDE	1.2×10	9.8×10^{-2}	3.8	10, 220
AgClO ₄ / NaClO ₄ aq.	CP	1.6×10^2	1×10^{-2}	5	This work
AgClO ₄ / LiTFSA aq.	CP	1.5×10^2	1×10^{-2}	5	This work

CA; Chronoamperometry, LSV; Linear Sweep Voltammetry, CV; Cyclic Voltammetry

RDE; Rotating Disk Electrode, CP; Chronopotentiometry

Table 2.6 Stokes radius and crystal radius of some metal ions in BMPTFSA.

Metal ion	Stokes radius nm	Ion radius nm	Ref.
Ag(I)	0.35	0.116~0.129	This work, 5
Sn(II)	ca. 0.4 ^a	0.069~0.083 ^b	5, 192
Co(II)	0.20	0.079~0.089	5, 223
Fe(II)	0.2~0.3	0.061~0.063	5, 224
Yb(II)	0.60	ca. 0.1	185
Sm(II)	0.52	ca. 0.1	185
Eu(II)	0.56	ca. 0.1	185

a : viscosity of neat BMPTFSA was used for the estimation

b : Sn(IV)

BMPTFSA 中での拡散係数の温度依存性は定電流ステップ測定により調べた。遷移時間 τ は非可逆系の作図法で見積もった。定電流ステップ測定では作用極-対極間の電流を一定に規定することで、それを満たす電極近傍濃度となるように時々刻々と電極電位が変化する。そのために電気二重層充電に伴う非ファラデー電流が流れ、特に電位の変化が激しい遷移時間近傍ではこの影響が大きい。特にイオン液体系は電気二重層容量が大きいため充電電流の影響は大きくなる。この寄与を補正する方法は多数提案されているが、今回はその中でも単純で広く用いられている充電電流 i_c を $0 < t < \tau$ で一定とする方法で補正した[89]。また、活性化エネルギーを比較するため、粘性率の温度依存性も調べた。振動式粘度計の指示値は粘性率に密度を乗じた値であるが、密度の温度依存性は実験的に難しかったため、温度によって大きく変化しないと仮定して 25°C での 1.47 g cm^{-3} を用いた。Table 2.7 に各温度における拡散係数、粘性率および Stokes-Einstein 積を示す。冷却側での測定値を加えた Arrhenius プロットを粘性率の逆数である流動率 $\Phi(\eta^{-1})$ のそれと併せて Fig. 2.28 に示す。Arrhenius プロットの勾配は活性化エネルギーを表し、拡散係数、流動率共に 25 kJ mol^{-1} であった。これより拡散係数は流動率、即ち粘性率の影響を大きく受けていることが示唆された。この現象は BMPTFSA 中での鉄化学種でも報告されている[177, 227]。温度変化によって Ag(I) の溶存状態が変化する可能性もあるが Table 2.7 に示したように Stokes-Einstein 積の温度依存性が小さいことからこの温度域での明らかな溶存状態の変化はないと考えられる。

2.3.7 水溶液中および TFSA⁻イオン液体中での析出形態の比較

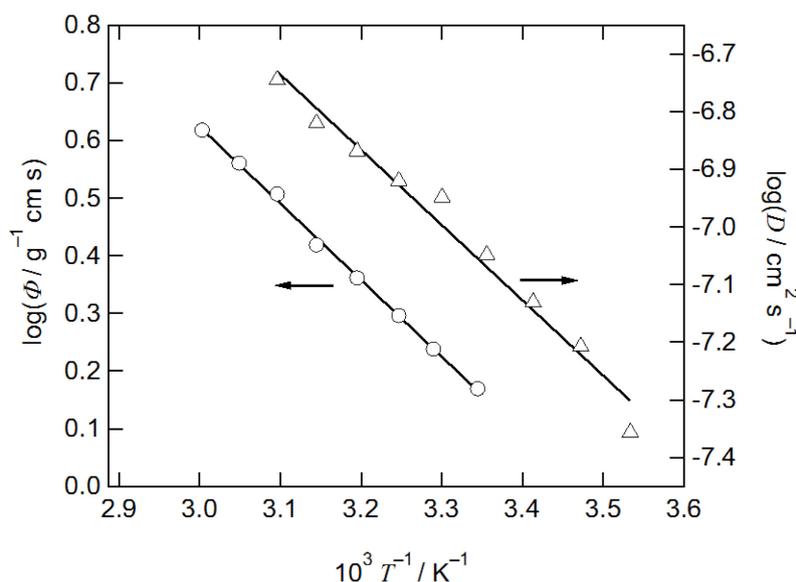
2.3.7.1 基板の前処理

電析において基板の前処理は析出物の形態や外観、密着性などを左右する重要な要素である。工業プロセスにおいては目的に合わせ研磨および洗浄が行われている[56]。本研究においては前処理としてバフ研磨を行い、その後アルカリ電解洗浄を施した。

Table 2.7 Diffusion coefficients, viscosities, and Stokes-Einstein products of Ag(I) in BMPTFSA at various temperatures.

Temperature °C	$10^7 D$ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	η $\text{g cm}^{-1} \text{s}^{-1}$	$10^{10} D\eta/T$ $\text{g cm s}^{-2} \text{K}^{-1}$
25	0.89	0.68	1.9
30	1.1	0.58 ^a	2.0
35	1.2	0.51	1.8
40	1.4	0.43	1.7
45	1.5	0.38	1.7
50	1.8	0.31	1.6

a : measured at 31 °C

**Fig. 2.28** Arrhenius plots for the fluidity of BMPTFSA containing 25 mM AgTFSA and the diffusion coefficient of Ag(I).

アルカリ電解洗浄の有無による析出形態の違いを走査電子顕微鏡 (SEM) で観察した。二次電子像を Fig. 2.29 に示す。電解液は共に 25 mM AgNO₃ / 0.20 M LiNO₃ 水溶液を用いた。基板は 1 mmφ の Pt 電極を用い一方はバフ研磨のみを行い、他方はバフ研磨後に約 40°C に熱したアルカリ電解洗浄液 (45 g L⁻¹ クリーナー-160) 中で対極の Pt 電極に対して 60 秒間-5.0 V の電圧を印加した後、蒸留水で水洗した。電析実験の対極には 4 mm 角の Ag 板を、参照極には Ag 線をそれぞれ用いた。電析は-0.89 mA cm⁻² の定電流で行い、平均膜厚 1.89 μm に相当する 177 mC cm⁻² を通電した。なお、アルカリ電解洗浄を行わない条件では電析中に攪拌を行った。Fig. 2.29 に示したように電解洗浄を行わなかった場合には粒状の析出物が得ら

れているのに対し、電解洗浄を行った場合には板状の析出物が得られた。これから電解洗浄の有無によって析出形態に大きな差が生じることが判った。

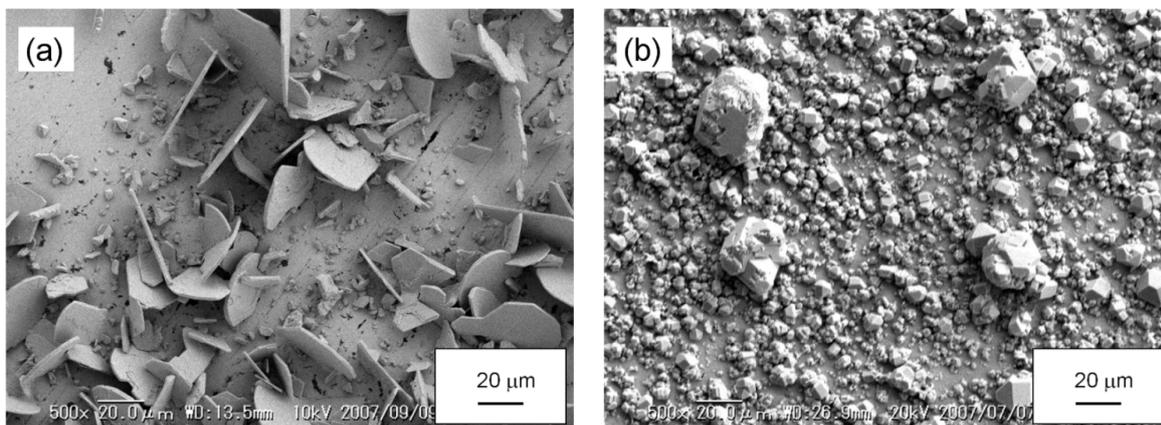


Fig. 2.29 SEM images of the Ag deposits on a Pt substrate (a) with and (b) without the electrolytic degreasing at -0.89 mA cm^{-2} at 25°C . Total electric charges were 177 mC cm^{-2} .

アルカリ電解洗浄液にはアルカリ成分としての NaOH の他に界面活性剤が添加されている。界面活性剤は基板への吸着によって析出物の形態に影響を与える可能性があり、前述の電解洗浄の有無による析出形態の違いが界面活性剤由来であるかを調べた。クリーナー160には20 wt%のNaOHを含むことから電解洗浄液と同じ濃度となる 9.0 g L^{-1} のNaOH水溶液を調製し、同様の手順で基板前処理と定電流電析を行った。得られた析出物の二次電子像を Fig. 2.30 に示す。析出形態は Fig. 2.29(a)のクリーナー160で電解洗浄を行った場合と似た板状であった。これより Fig. 2.29における析出形態の変化は、共存する界面活性剤に依るものではなくアルカリ電解洗浄の有無に起因すると考えられる。また、 9.0 g L^{-1} のNaOH水溶液を用いた場合は洗浄工程中に発生した水素気泡が基板に付着し、すぐに電流が減衰した。基板を振動することで気泡は離脱することから超音波振動を併用すれば解決できるが、以後の電析実験ではクリーナー160を用いて電解洗浄前処理を行った。

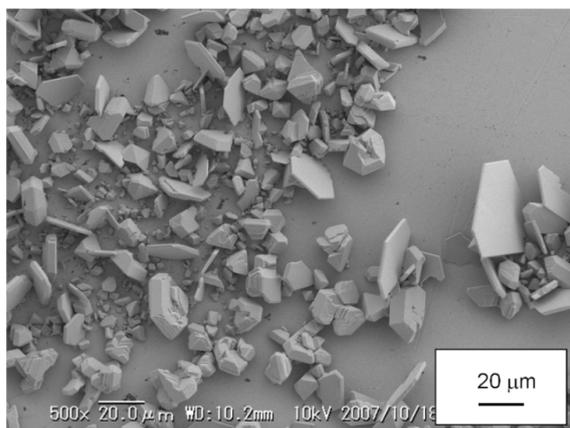


Fig. 2.30 SEM image of the Ag deposits on a Pt substrate with the electrolytic degreasing using 9.0 g L^{-1} NaOH solution at -0.89 mA cm^{-2} at 25°C . Total electric charges were 177 mC cm^{-2} .

2.3.7.2 水溶液とイオン液体中で得られた電析物の比較

25 mM の硝酸銀水溶液（支持電解質 LiNO_3 ）と 25 mM の AgTFSA を溶解した BMPTFSA 中で $-15 \mu\text{A cm}^{-2}$ の同じ電流密度で 17.7 mC cm^{-2} （平均膜厚 $0.189 \mu\text{m}$ に相当）通電して得られた析出物の二次電子像を Fig. 2.31 および 2.32 に示す。硝酸銀水溶液中ではステップが明瞭な 0.1 mm 以上の板状成長粒子が見られたのに対し、 BMPTFSA 中では粒径が $0.2 \sim 2 \mu\text{m}$ の粒状析出物が観察され、水溶液中とイオン液体中では析出形態に大きな差が見られた。電析反応は全体では溶液中の金属イオンが還元され金属格子に取り込まれる反応であるが、Fig. 2.33 に概念図を示すような複数の素過程を含む多段反応である[56, 57, 228, 229]。濃度勾配によって電極界面へ供給された金属イオンは電極近傍の強い電界によって脱溶媒和し、電極から電子を受け取ることによって電極表面上に吸着原子（ad-atom）となる。吸着原子は金属格子中の金属原子に比べ配位数が低く反応性に富むため、アニオンや溶媒分子に取り囲まれた吸着イオン（ad-ion）として存在しているとも考えられている。反応サイトとしては TSK モデルにおけるキンク、ステップ、格子欠陥、ホールおよびテラスであり、それぞれのサイトでの電荷移動の活性化エネルギーが見積もられている[229]。一般に低過電圧ではキンク、ステップでの直接還元が優勢で、高過電圧ではテラスへの還元も起こる。テラス上に生じた吸着原子は配位数が低いいため、より安定なステップやキンクへ向けて表面拡散する。電流密度が等しければ単位時間に電極上に生成する吸着原子数は同じと見なせる。 BMPTFSA 中では電極上に TFSA^- が吸着することで表面拡散が阻害され、吸着原子の平均自由行程が短くなることで層状の二次元結晶成長よりも核生成および三次元結晶成長が優先し粒径の小さい粒状析出物が得られたと考えられる。また、2.3.4 で述べたように交換電流密度の大きさに起因して水溶液中では BMPTFSA 中に比べて電気化学的オストワルド成長速度が大きい。今回の条件で析出時間は 3.3 時間であり、Fig. 2.20 の浸漬時間に比べて短い水溶液中では電析中にも電気化学的オストワルド成長が進行し、板状の大きな粒子が観察された可能性もある。

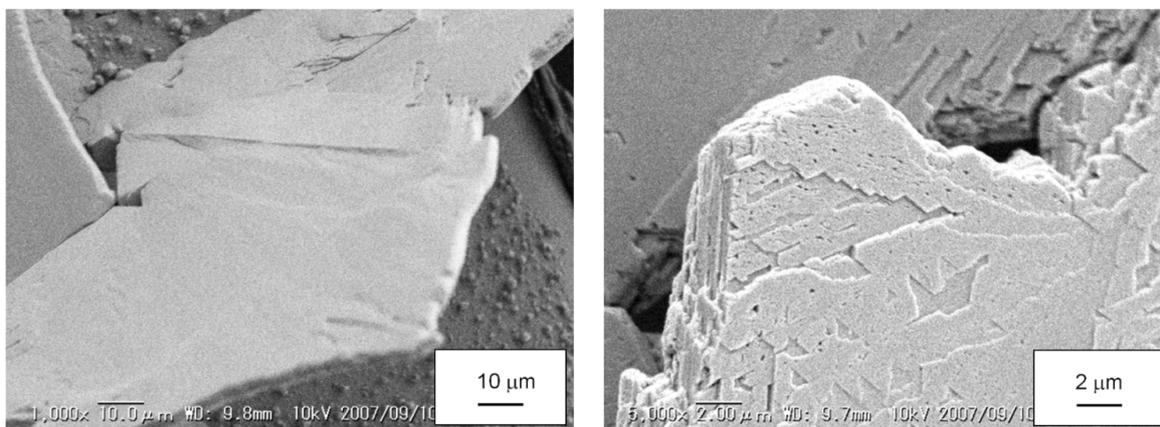


Fig. 2.31 SEM images of the Ag deposit on a Pt substrate by galvanostatic electrolysis at $-15 \mu\text{A cm}^{-2}$ from 25 mM $\text{AgNO}_3 / 0.20 \text{ M LiNO}_3$ solution at 25°C . Total electric charge was 17.7 mC cm^{-2} .

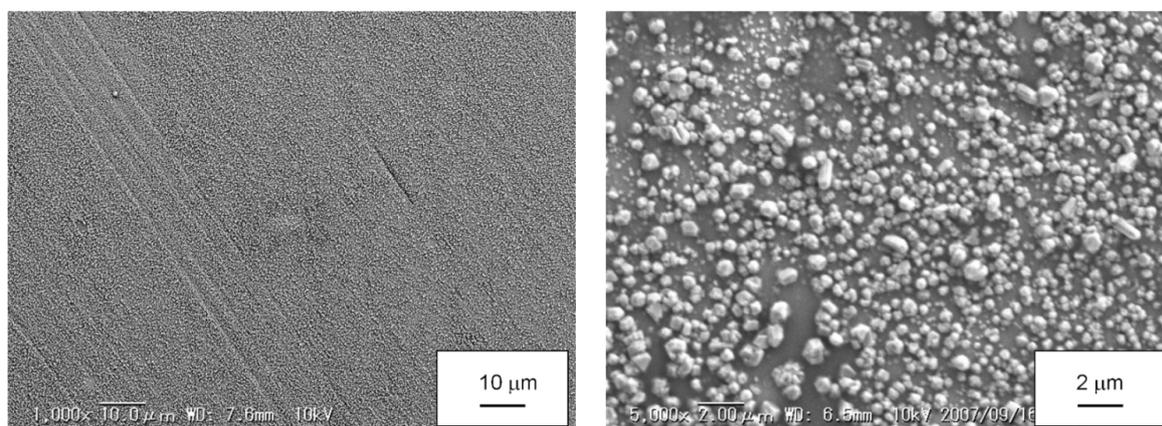


Fig. 2.32 SEM images of the Ag deposit on a Pt substrate by galvanostatic electrolysis at $-15 \mu\text{A cm}^{-2}$ from 25 mM AgTFSA / BMPTFSA at 25°C . Total charge was 17.7 mC cm^{-2} .

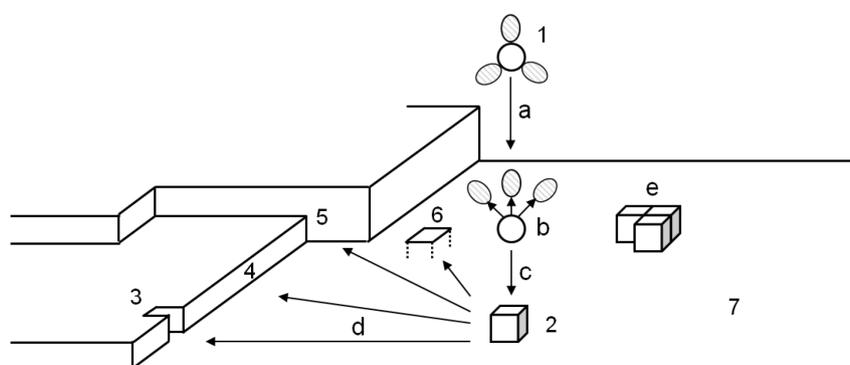


Fig. 2.33 Schematic illustration of the mechanism of metal deposition. 1 : hydrated metal ion, 2 : ad-atom, 3 : edge district, 4 : step, 5 : kink, 6 : hole, 7 : terrace, a : diffusion, b : dehydration, c : charge transfer, d : surface diffusion and crystallization, and e : nucleation.

2.3.7.3 イオン液体構成カチオン種が析出形態に与える影響

前述のように非水電解液中に支持電解質として溶解させた四級アルキルアンモニウムカチオンが電極反応を阻害することは *electrochemical masking* として知られている[89, 190]. アニオンを TFSA^- に固定し、カチオンを BMP^+ , EMI^+ , TMPA^+ , TMHA^+ または *trihexyltetradecylphosphonium* に変えた系での Al 電析では析出形態の違いが観察されている[182, 183]. また、カチオンが BMP^+ , BMI^+ , DEME^+ (DEME^+ ; *diethylmethyl(2-methoxyethyl) ammonium*) または *pyrrolidinium* の側鎖にエーテル酸素を導入した C13^+ (C13^+ ; *1-methoxymethyl-1-methylpyrrolidinium*) の TFSA^- 系イオン液体中での Co 電析についても析出形態のカチオン依存性が報告されている[62]. イオン液体中で得られるナノ粒子は、イオン液体の種類によって異方性の異なる形態となっており、イオン種が特定の結晶面に特異吸着することで結晶成長が妨げられているためと考えられている[67]. そこで Ag の析出形態に対するカチオンの表面吸着の影響を調べるためにアニオンを TFSA^- に固定し、カチオン

を BMI^+ および TMPA^+ に変えて比較した. Fig. 2.34 および 2.35 にこれらのイオン液体中で Fig. 2.32 と同条件の $-15 \mu\text{A cm}^{-2}$, 17.7 mC cm^{-2} で得られた析出物の二次電子像を示す. それぞれ粒状析出物が観測され, Fig. 2.32 と比較してカチオンの違いにより析出形態に大きな差は認められなかった. 硝酸銀水溶液中での析出物と比較すると, いずれのイオン液体中でも沿面成長が抑制されており, 結晶成長よりも核生成が優先して電析のサイトが多くなっていることが分かる. 水分子が存在する水溶液中と, カチオンおよびアニオンのみからなるイオン液体中では電極/電解液界面の様相が大きく異なると考えられるが, 2.3.8 で後述する水溶液中への TFSA^- 添加効果も含めて考えると, ステップやキンク等の活性サイトに TFSA^- が表面吸着することで, 沿面結晶成長よりも核生成が優先して微粒子化している可能性がある. このことは, 電析中の過電圧がイオン液体中では水溶液中に比べて大きいことから推測できる. 一般に, 過電圧が大きくなると, テラス上で放電が起こり核生成が優先すると考えられている.

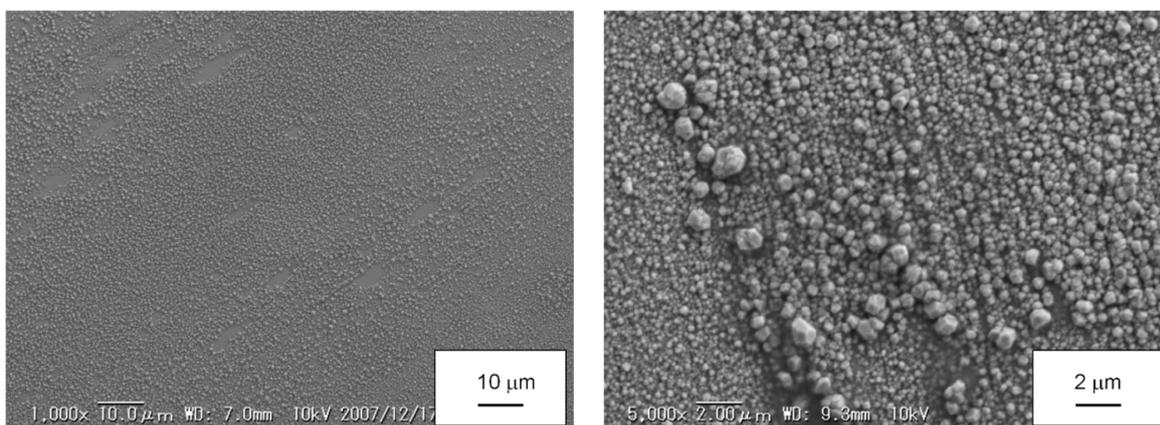


Fig. 2.34 SEM images of the Ag deposit on a Pt substrate by galvanostatic electrolysis at $-15 \mu\text{A cm}^{-2}$ from 25 mM AgTFSA / BMITFSA at 25°C . Total electric charge was 17.7 mC cm^{-2} .

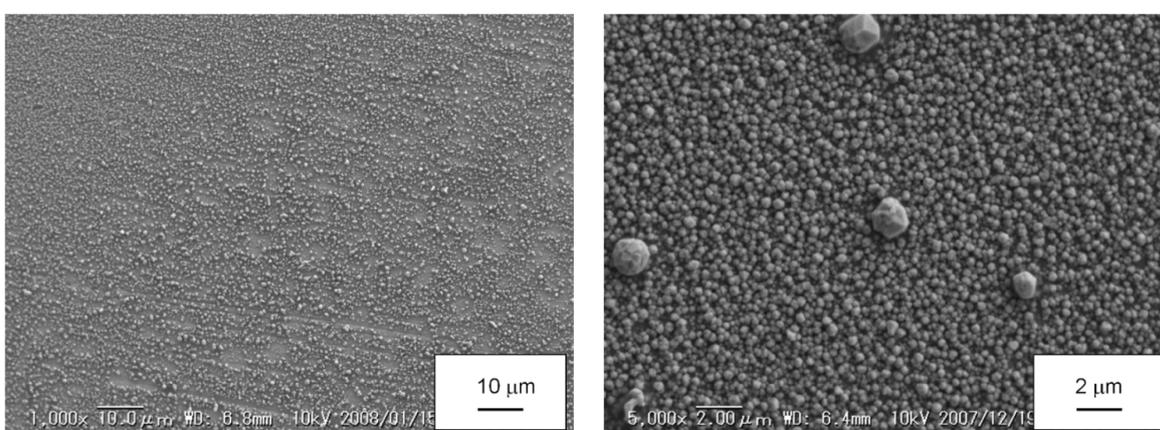


Fig. 2.35 SEM images of the Ag deposit on a Pt substrate by galvanostatic electrolysis at $-15 \mu\text{A cm}^{-2}$ from 25 mM AgTFSA / TMPATFSA at 25°C . Total electric charge was 17.7 mC cm^{-2} .

イオン液体系では溶媒分子が存在しないため電極表面にはカチオンまたはアニオンが吸着していると考えられる。近年、和周波発生分光法 (SFG; Sum Frequency Generation Vibrational Spectroscopy) による分光学的観点や原子間力顕微鏡によってイオン液体界面の検討がなされている[180, 181, 230]. 本研究で用いた TFSA⁻系とは異なるが, SFG により OTf⁻系イオン液体中で電極表面におけるカチオンとアニオンの比率には電位依存性がありヒステリシスも観測されている。表面張力の電位依存性を表す電気毛管曲線の極大となるゼロ電荷電位 (PZC; Potential of Zero Charge または Point of Zero Charge) では, 電極上の表面電荷密度がゼロとなる。今回用いたイオン液体は一価のカチオンと TFSA⁻から構成されるため, 電極上に吸着するカチオンとアニオンの比率が 1 となる電位と言い換えることができる。EMI⁺をカチオンとする種々のイオン液体で滴下水銀電極の電気毛管曲線から求めた PZC と浸漬電位はほぼ一致することから[231], BMPTFSA の白金電極に対する PZC は neat BMPTFSA 中の浸漬電位である -0.3 V vs. Ag / Ag(I) 付近と考えられる。電気二重層容量の電位依存性からも PZC が見積もられているが, 電気毛管曲線から求めた値とは異なっている[231]. イオン液体はモル濃度にするると 3.3 M 程度の濃厚溶液であることから電極界面の過剰電荷が Helmholtz 面内側の compact layer に収まり拡散二重層が存在しない, あるいは極めて薄いことに起因して電気二重層容量に電位依存性が小さいと考えられる[89].

表面吸着と析出電位の概念図を Fig. 2.36 に示す。貴金属である Ag の析出電位は PZC よりも 0.3 V 程度貴である。このため, 構成イオンの電極表面吸着はアニオンの寄与が大きく, カチオン種による析出形態の差が小さかったと考えられる。一方で, アニオン種が BF₄⁻ と TFSA⁻ とで Au 電極上の UPD 挙動の違いが報告されている[155]. 異種金属上での UPD は平衡電位よりも貴な電位で起こるため, バルク析出に比べてよりアニオン吸着の影響が大きいと考えられる。

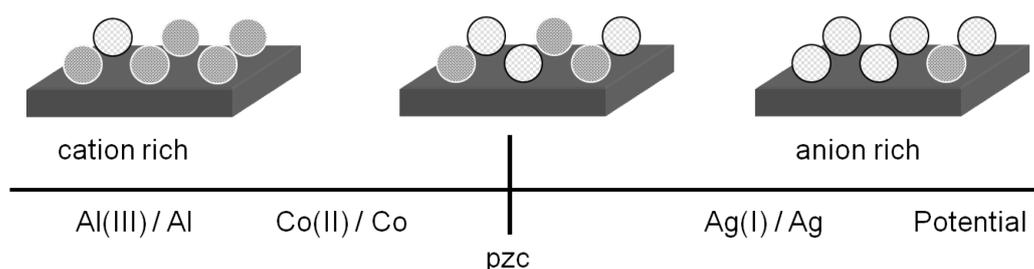


Fig. 2.36 Schematic illustration of the adsorption of cation and anion on the electrode in TFSA⁻-based ionic liquids.

イオン液体中での Co および Al 電析では析出形態のカチオン依存性が報告されておりカチオンの電極表面吸着に由来すると考えられている[62, 182, 183]. PZC は金属の仕事関数と相関があり, 金属種や結晶方位によっても異なる[3]. BMPTFSA 中の Ln(III)/Ln(II) 電極反応は Pt 電極とグラッシーカーボン電極上で異なり, これは Pt とグラッシーカーボンの PZC が異なる

ることによる電極上の BMP^+ の吸着量の違いを示していると考えられている[185]. Coの析出電位は約 -2 V vs. Ag/Ag(I) である. Alの析出電位は参照極が本研究と異なり電位の比較ができないが, Coよりも卑な電位と考えられる. CoおよびAl析出の検討はPt電極上ではなく, PZCは本研究とは異なる可能性があるが, いずれの析出電位も低くPZCよりも卑と推測され, 析出形態のカチオン依存性が顕著に現れたと考えられる. また前述のように, BMPTFSA中でのLn(III)/Ln(II)電極反応はEu, Yb, Smと電極電位が卑になるに従い非可逆性が増しており, PZCよりもより卑になるに従い BMP^+ の割合が増加することで外圏型電荷移動も阻害されていると考えられている[185].

本研究では前述の通り, 定電流電解法により析出形態の構成カチオン依存性を検討した. 定電流条件では電流値, すなわち単位時間当たりの析出量を規定でき電極表面でのAg析出粒子の過飽和度が一定の条件での比較が可能となる. 使用した三種のイオン液体中では粘性率と相関した過電圧の差は認められたが, いずれのイオン液体中でも電析中の電極電位は -0.1 V 程度で, Fig. 2.26に示したCottrell条件よりも十分に貴であるために電極反応速度に対して物質輸送速度の寄与が小さい電位領域で析出反応が進行していたと考えられる. 本研究に引き続き, Fukuiらはイオン液体中でのAg析出形態の構成カチオンまたはアニオン依存性について, 定電位電解法により調べている[62, 66]. これは, 電位を規制することで電気二重層構造を制御して電極表面吸着の影響を検討することを狙いとしている. また, 比較的小さい過電圧域では電位が卑になるほど電流は増大するが, 同じ系の間で電流値による析出形態への影響を排除するため拡散限界電流に達する過電圧範囲で電位依存性も検討している. すなわち, 本論文での析出電位に比べて電極電位は卑であり, 電流値も大きい条件での比較となっている. 構成カチオンを BMP^+ , BMI^+ および TMHA^+ とし, グラッシーカーボン基板上に得られた析出物は比較的貴な電位では粒状であるのに対して, -1.2 V よりも卑な電位域ではデンドライトとなり, Ag(I)の物質輸送が律速して拡散限界電流が観測される電極電位にも関わらず表面積の増大に伴って電流値も経時的に増加している. Fig. 2.36に示したように, より卑な電位域ではカチオンの吸着量が増えてくるが, Fukuiの結果ではいずれのイオン液体中でもデンドライト状の析出物が得られており, CoやAlの電析のような有意なカチオン依存性は観察されていない. 一方で, アニオンを TFSA^- から OTf^- に置き換えた AgOTf/BMIOTf 中では, 比較的過電圧の小さい -0.25 V においても TFSA^- 系と異なる析出物が得られている. この電位域では電極上でのアニオンの存在確率が大きいために結晶成長過程に差が生じたものと考えられる.

2.3.6では添加剤による金属イオンの溶存状態の変化について述べた. Co電析のクマリン, Ni電析のチオ尿素, クマリンおよびサッカリンの添加では分光学的に溶存状態の変化が認められないが, 析出形態や核生成が変化している[225, 226, 232]. これらは添加剤の電極表面への吸着による二重層構造の変化に起因すると考えられている.

イオン液体中では金属微粒子の安定性が高い. Fukuiは定電位電解後のイオン液体を透過型電子顕微鏡(TEM)で観察し, Agナノ粒子の生成について調べている[66]. -0.25 から -1.6

V vs. Ag wire の電位範囲で生成するナノ粒子径は 5-10 nm で電位依存性は見られないが、より卑な電位ほどナノ粒子数が多い。電析前後の基板の重量差と通電電気量との比較から電極上に密着せず脱落した Ag 析出物の量を見積もっており、卑な電位ほど脱落量が多い結果となっている。この一部がナノ粒子としてイオン液体中に分散している寄与としている。 -0.25 V vs. Ag wire での電解後のイオン液体中にもナノ粒子が観察されていることから、本論文の実験条件においてもナノ粒子が生成している可能性がある。これについては第 3 章で、水晶振動子電極法で見積もった電流効率と合わせて考察する。

2.3.8 水溶液中での TFSA⁻の影響

2.3.8.1 TFSA⁻存在下での Ag(I)の電気化学挙動

TFSA⁻を水溶液中へ導入することによる Ag 析出反応への影響を検討した。本研究では銀化学種も含め水溶液中のアニオンを NO₃⁻から全て TFSA⁻に置換して比較した。AgNO₃ / LiNO₃ および AgTFSA / LiTFSA 水溶液中における Pt 電極上のサイクリックボルタモグラムの Fig. 2.38 に示す。還元ピーク電流値は似通っているものの TFSA⁻の存在によって析出電流が卑にシフトしており、過電圧の増大が確認された。

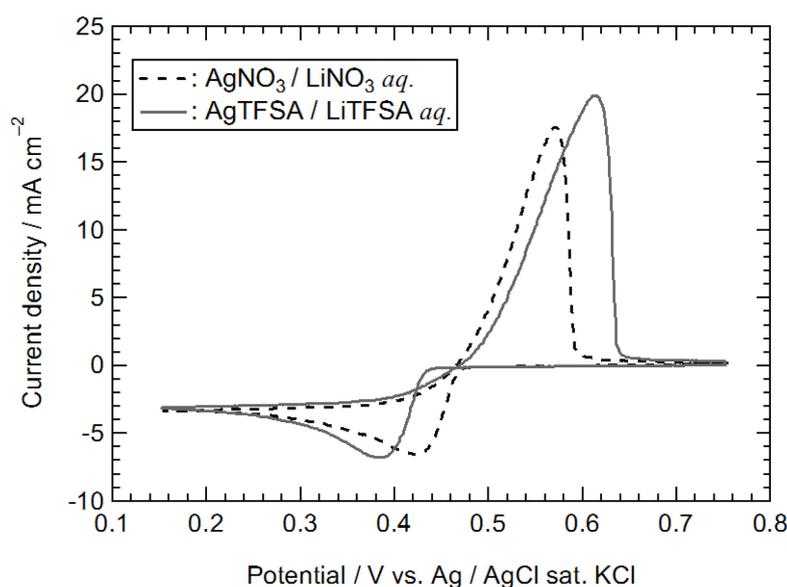


Fig. 2.37 Cyclic voltammograms of a Pt electrode in 25 mM AgNO₃ / 0.20 M LiNO₃ and 25 mM AgTFSA / 0.20 M LiTFSA aqueous solutions at 25°C. Scan rate: 25 mV s⁻¹.

また、支持塩として TFSA⁻を添加した系で定電流ステップ測定による拡散係数を見積もった。5.0 mM AgClO₄ / 0.10 M NaClO₄ および 5.0 mM AgClO₄ / 0.10 M LiTFSA 中での拡散係数の値は Table 2.5 に示したようにそれぞれ 1.6 および 1.5×10^{-5} cm² s⁻¹ と同程度であり、TFSA⁻を添加しても Ag(I)の溶存状態は変化していないと考えられる。このため濃度過電圧や脱溶媒和過程の過電圧は TFSA⁻の影響を受けないと考えられ、過電圧の増大は TFSA⁻の電極上

への吸着に起因している可能性が示唆された。しかしながら交換電流が大きい Ag 析出において一般に添加物の吸着の影響は小さいとも考えられている[3, 56].

2.3.8.2 析出形態

AgNO₃ / LiNO₃ および AgTFSA / LiTFSA 水溶液中における -0.89 mA cm^{-2} , 177 mC cm^{-2} の定電流陰極還元によって得られた析出物の SEM 像を Fig. 2.38 に示す。TFSA⁻ の存在下では粒状析出物が観測され、硝酸銀水溶液中のような板状析出物は見られなかった。電流密度および電気量の条件は異なるが、TFSA⁻ 存在下での析出形態はイオン液体中でのそれと似通っている。また、電析中の過電圧も TFSA⁻ の存在によって数十 mV 増大したことから、水溶液中でも TFSA⁻ の存在が Ag 析出反応に影響を及ぼしていることが示唆された。2.3.7 の考察と同様に TFSA⁻ の吸着により電極表面に生成した吸着原子の表面拡散が阻害されて沿面結晶成長に比べて核生成が優先していると考えられる。

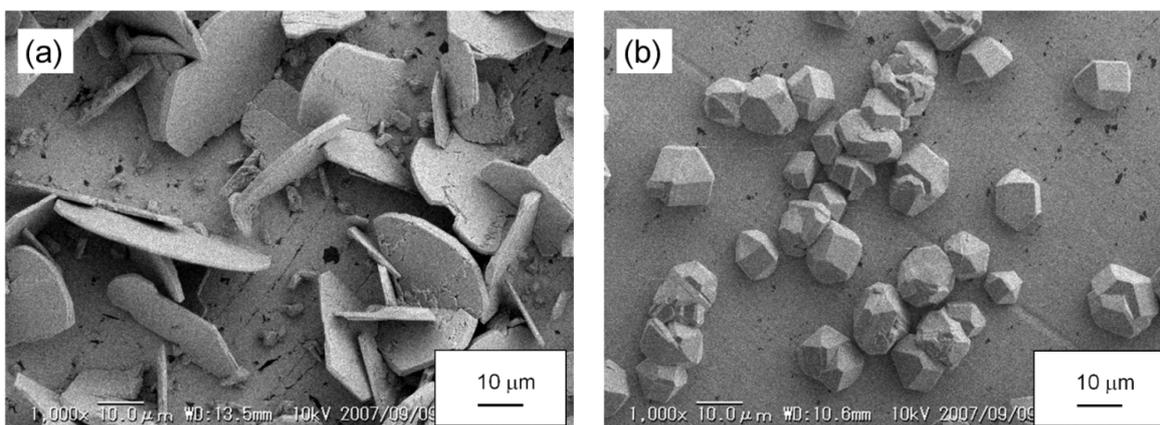


Fig. 2.38 SEM images of the Ag deposits on a Pt substrate by galvanostatic electrolysis at -0.89 mA cm^{-2} from (a) 25 mM AgNO₃ / 0.20 M LiNO₃ and (b) 25 mM AgTFSA / 0.20 M LiTFSA aqueous solutions at 25°C. Total electric charges were 177 mC cm^{-2} .

TFSA⁻ の添加量と析出形態の関係を調べるために 25 mM AgNO₃ / 0.20 M LiNO₃ に 5.0 mM または 0.20 M の LiTFSA を添加した系でも電析実験を行った。得られた析出物の SEM 像を Fig. 2.39 に示す。添加量が 0.20 M のものは全アニオンを TFSA⁻ とした Fig. 2.38 と同様に粒状の析出物が得られた。一方で添加量が 5 mM では無添加条件と同様に板状の析出物が見られ、TFSA⁻ の影響が小さいことが判った。これら析出物について XRD による結晶方位の検討は行っていないが板状析出物には六回対称性が見られ、Ag は立方晶系であるから(111)面方向の結晶成長が抑制されていると考えることができる。一般に、添加剤などの不純物原子の結晶表面への吸着によって、結晶成長に異方性が生じて晶相および晶癖が変わることが知られており、添加剤の濃度にも依存する[233, 234]。NO₃⁻ も電極上に吸着することが知られており、析出形態に及ぼす TFSA⁻ の影響は電極上に吸着した TFSA⁻ と NO₃⁻ の割合に依

存することが示唆された。NO₃⁻または少量の TFSA⁻存在下ではこれらが(111)面に特異的に吸着して結晶成長を抑制したため板状の析出物が得られ、TFSAの量が増加すると吸着面がランダムとなり等方的な析出物が得られた可能性も考えられるが、本研究の結果のみでは電極表面吸着の濃度依存性までは議論できない。

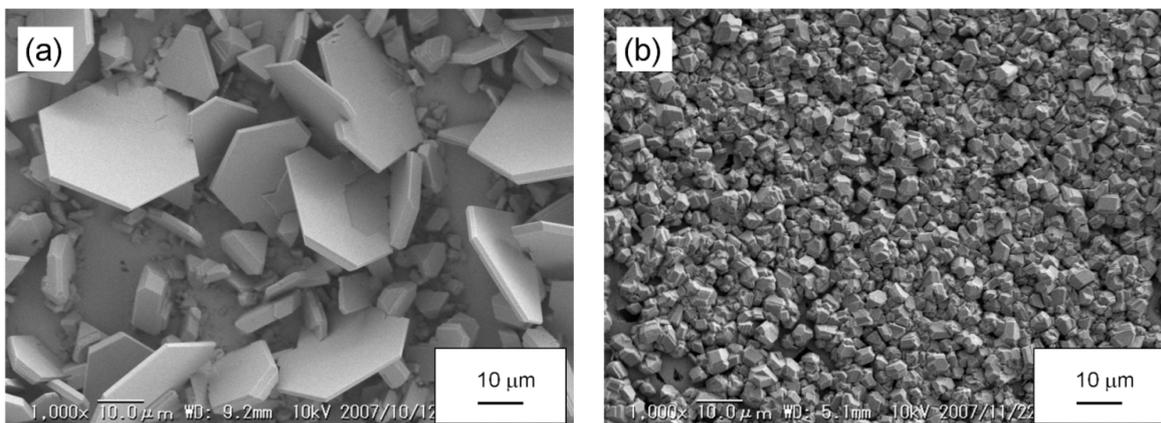


Fig. 2.39 SEM images of the Ag deposits on a Pt substrate by galvanostatic electrolysis at -0.89 mA cm^{-2} from $25 \text{ mM AgNO}_3 / 0.20 \text{ M LiNO}_3$ aqueous solution with (a) 5 mM and (b) 0.20 M LiTFSA as additive at 25°C . Total electric charges were 177 mC cm^{-2} .

2.3.8.3 ノンシアンめっき浴の検討

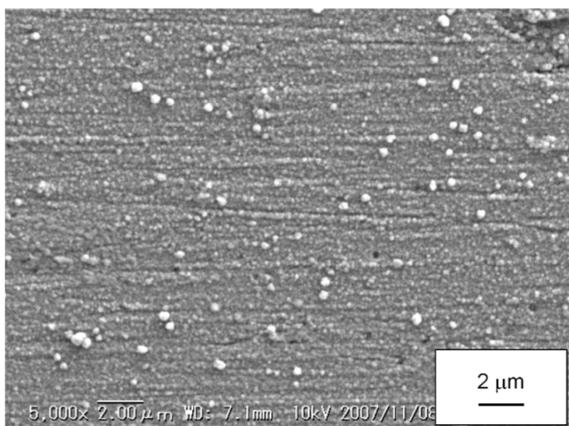
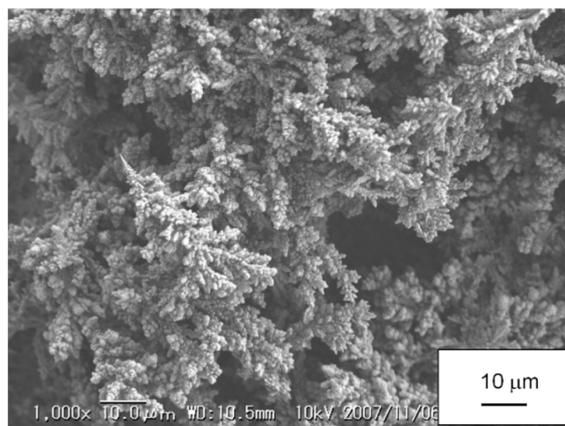
2.1.1 に示したように Ag めっき液には工業的にシアン浴が用いられており環境負荷の面で課題があることから種々のノンシアン浴が検討されてきた。前述のように水溶液中においても TFSA⁻の存在によって Pt 電極上への Ag 析出は影響を受けることが示唆され、TFSA⁻の添加によるノンシアン浴の検討を行った。実用めっきを想定し基板には Pt に代わり Cu を選択した。電析条件を Table 2.8 に示す。

基板である Cu の酸化還元電位は Ag のそれよりも卑なため、Cu 基板を電解液に浸漬すると置換めっきが起こり、電解析出をする前に表面は光沢のある銀色となった。置換めっき膜の二次電子像を Fig. 2.40 に示す。 -1.5 mA cm^{-2} の定電流で析出を行うと、TFSA⁻を添加しなかった場合は樹枝状結晶（デンドライト）成長が起こり、置換めっき膜と思われる場所から脱落しかけていた。この析出物は非常に脆く、回収が不可能であったため SEM 観察は断念した。TFSA⁻を添加した場合も無添加と同様にデンドライト成長が起こり、一部が脱落してセル底に堆積していたが、多くは電極に密着しており蒸留水での洗浄によっても脱落しなかった。析出物の二次電子像を Fig. 2.41 に示す。電極に密着した析出物も一部は粒状であるが、多くはデンドライト状であることが分かった。

これから Cu 基板上においても TFSA⁻の存在は Ag 電析に多少なりとも影響を及ぼしている可能性が示唆され、より詳細な検討のために TFSA⁻存在下で電流密度を半分の -0.75 mA cm^{-2} として電析を行った。この電流値においても粒状析出に加えてデンドライト成長が見

Table 2.8 Experimental conditions of galvanostatic electrolysis.

Parameter	Value
Electrolyte	25 mM AgNO ₃ / 0.20 M LiNO ₃ 25 mM AgTFSA / 0.20 M LiTFSA
Substrate	Cu rod (3 mm φ)
Counter electrode	Ag plate (4×4 mm)
Reference electrode	Ag wire
Current density / mA cm ⁻²	1.5, 0.75
Electric charge / mC (Average thickness / μm)	125 (1.9), 62.5 (0.94)
Temperature / °C	25
Electrolysis degreasing	1 min at -5 V vs. Pt wire (ca. 40°C)
Degassing	×
Agitation	○

**Fig. 2.40** SEM image of the displacement plating of Ag on a Cu substrate at 25°C.**Fig. 2.41** SEM image of the Ag deposits on a Cu substrate by galvanostatic electrolysis at -1.5 mA cm⁻² from 25 mM AgTFSA / 0.20 M LiTFSA aqueous solution at 25°C.

られ脱落も確認された。得られた析出物の二次電子像を Fig. 2.42 に示す。この電流密度は Fig. 2.31 に示した Pt 電極上での電析 (0.89 mA cm⁻²) に比べ小さいが、Pt 電極上の方が結晶性の高い板状粒子が得られている。一般に電流密度が大きいほど電流線が凸部に集中してデンドライト状の析出物が得られる傾向にあることから、TFSA⁻の存在による Ag 電析反応への影響の程度は Cu 基板上に比べ Pt 基板上の方が大きいことが示唆された。

このようにより実用的な Cu 基板上において TFSA⁻の存在によってデンドライト成長はす

るものの無添加に比べてその程度を小さくできた。TFSA⁻が析出物表面に吸着することで付着抑制機構[145]によってデンドライト成長の程度が抑制されていると考えられる。ノンシアンめっき浴としてのさらなる検討のためにはハルセルを用いた電流密度分布の検討やTFSA⁻濃度の最適化、光沢剤、平滑剤など種々の添加物の検討が必要である。

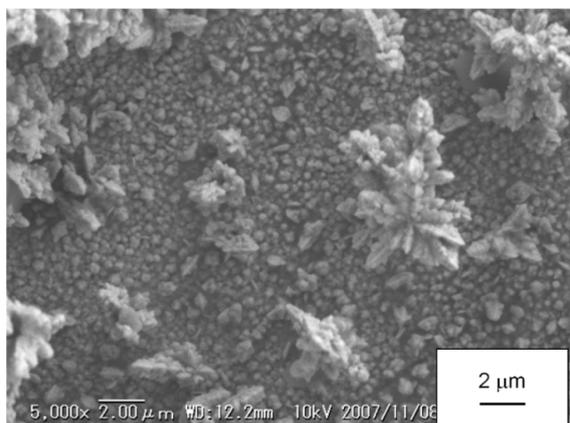


Fig. 2.42 SEM image of the Ag deposits on a Cu substrate by galvanostatic electrolysis at -0.75 mA cm^{-2} from 25 mM AgTFSA / 0.20 M LiTFSA aqueous solution at 25°C.

2.4 第2章のまとめ

第2章ではイオン液体中での金属析出反応のモデルケースとして、BMPTFSA, BMITFSA および TMPATFSA 中での Ag(I)/Ag 電極反応について調べ、水溶液中の結果と比較し、以下の知見を得た。

BMPTFSA 中において一電子反応の銀の析出・溶解反応が進行し、金属銀に帰属される粒状の析出物が得られた。Ag 粒子の核生成は結晶核が逐次的に生成する Progressive 的であるが、核生成挙動は温度によって変化した。Ag⁺を含む電解液への銀析出物の浸漬実験によるオストワルド成長粒子の比較から、水溶液中で見られた局部電池機構により成長したと考えられる結晶面が明瞭な結晶粒はイオン液体中では観察されなかった。Ag(I)/Ag の平衡電位は Nernst 応答するものの、交換電流密度の大きさを反映する電気化学的なオストワルド成長速度は硝酸銀水溶液中に比べて遅く、イオン液体中では水溶液中に比べて電極反応速度が小さいことが分かった。

同じ電流密度で得られた銀析出物は硝酸銀水溶液中では 100 μm 以上の板状成長粒子が得られたのに対して、BMPTFSA 中では粒径 0.2~2 μm 程度の粒子状であり、イオン液体中では結晶成長が遅く、核生成が優先していることが分かった。水溶液中から得られる析出物の形態も TFSA⁻の共存の有無によって差が見られ、析出過電圧も増大した。Ag(I)の拡散係数には差が見られないことから TFSA⁻の配位による溶存状態の変化に起因するものではなく、TFSA⁻の電極表面への吸着が結晶成長過程に影響している可能性が示唆された。

カチオンの異なる TFSA⁻系イオン液体 BMPTFSA, BMITFSA および TMPATFSA 中での

Ag(I)/Ag 電極反応を比較した。定電位ステップ法から拡散係数 D を求め、粘性率の影響を考慮して Stokes-Einstein 積 (ηDT^{-1}) を比較すると三種のイオン液体中では有意な差はなく、一方で水溶液や他のアニオンから構成されるイオン液体中と比べて小さい値となった。また TFSA⁻系イオン液体中での Stokes 半径は 0.3 nm で結晶学的イオン半径に比べて大きかった。これらから TFSA⁻系イオン液体中で Ag(I)は TFSA⁻との錯形成または静電的相互作用によって嵩高い化学種として溶存していると考えられる。三種のイオン液体中で得られた銀析出物はいずれも粒径 0.2~2 μm 程度の粒子状で、Al や Co 電析で報告されているような析出形態のカチオン依存性は見られなかった。溶媒分子が存在しないイオン液体系では電極表面にアニオンおよびカチオンが吸着していると考えられるが、銀の析出電位が貴であることから TFSA⁻の吸着による結晶成長過程への影響が優勢で、カチオン種の影響は小さいと考えられる。

第3章 イオン液体中における水晶振動子電極法の適用

3.1 緒言

3.1.1 イオン液体中での水晶振動子電極の利用

水晶振動子電極は EQCM 法として水溶液系や有機電解液系では金属析出、腐食や SEI (Solid-Electrolyte Interface) 膜の解析に多く用いられてきた。一方で、電解液の粘性率が高いとエネルギー損失が大きくなり帰還式増幅回路が働かなくなるため、イオン液体中での発振法による測定は困難とされる。Matsumoto らは粘性率を下げるためにプロピレンカーボネートを、Lee らはベンゼンを加えることでそれぞれ測定している[235, 236]。

著者もイオン液体の約十倍の粘性率である $1 \times 10^3 \text{ Pa s kg m}^{-3}$ 程度のグリセリン水溶液中においても発振が可能な発振法の装置を使用してイオン液体中での測定を検討してきたが成功に至らず、ネットワークアナライザーによるアドミッタンス解析の結果、イオン液体中ではアドミッタンスが負値になる領域がないことが判った。等価回路解析の結果からイオン液体では水晶振動子の静電容量が見かけ上増加しているようであるが、その原因も含めて詳細は判明しなかった。粘性率以外の要因もイオン液体中の共振を難しくしていると考えられた。

近年、ネットワークアナライザーを併用したインピーダンス法 EQCM を用いてイオン液体中での Ni, Al, Ti, Co, Ta および MnO_2 電析、無電解 Ag めっきおよびベンゼンの電解重合の EQCM 測定や化学センサーとしての利用が報告されている[95, 172, 237-243]。また、インピーダンス法では共振抵抗値または Q 値と等価の damping から電極表面のラフネス、膜の粘弾性や電解液の局所物性も評価することができる。Bund は塩化コリンと尿素の 1:2 混合物である deep eutectic solvent 中での Ni 電析について damping 変化から電極のラフネスを評価しているが、電析初期の damping の減少については拡散層の成長による電極近傍での粘性率低下の寄与であると推測している[244]。本章に関する学術論文発表の後、同型のインピーダンス法発振装置を用いたイオン液体中での報告が相次いだ。Li, Pb, Si の電析過程や電気二重層に関する報文がある[193, 245-246]。

3.1.2 第3章の目的

通電電気量のうち目的の電析反応に寄与する割合を示すものが電流効率 ϕ であり、電流効率が低いことは副反応の存在を意味し、工業的には電力の有効利用のために高い電流効率が求められる。また、電解析出反応では電流効率が 100%でも析出金属の一部が電解液中に脱落または微粒子として分散することがあり、基板上への電着率も重要である。これらは通電電気量に対し析出による質量変化を *ex-situ* で比較することで見積もることもできるが、水晶振動子電極を用いることで *in-situ* で電極質量変化を観測することができる。

第2章に示したように BMPTFSA 中での Ag(I)/Ag 電極反応は一電子反応であり、また、水溶液系からの Ag 電析に関しては多くの研究がなされており、電流効率はほぼ 100%であることが報告されている[247]。またクロロアルミネート系イオン液体中でスズおよびスズ合金析出の報告があり、Sn の酸化状態として Sn(II)および Sn(IV)が存在するとされる[248, 249]。BMPTFSA 中では Sn(II)に帰属される電流のみが観測され、また他の二電子反応で析出する Mn, Fe, Co, Zn などに比べ電荷移動が速いことが報告されている[186]。また Sn は低融点金属であることから合金形成しやすく、昇温した TMHATFSA および EMITFSA 中で銅基板との合金形成が報告されている[250-252]。Sn 電析に関しても水溶液中での EQCM 測定 の報告がある[253, 254]。

1.4 で述べたように水晶振動子電極の共振周波数および共振抵抗値は電極に接する電解液の物性を反映する。イオン液体は 1.1 で示したように粘性率が高く、また金属塩濃度にも依存することが知られており、電極反応の進行にあわせて電極近傍で物性値が大きく変化する可能性がある。そこで、本章では電析反応として Ag および Sn の析出・溶解反応を、外圏型電子移動反応として鉄の cyclopentadienyl 錯体である ferrocene (bis(cyclopentadienyl)iron, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, 以後 Fc と表記) の酸化還元反応をそれぞれモデル反応として取り上げ、共振抵抗値の測定が可能なインピーダンス法の水晶振動子電極 (QCE) 測定のイオン液体中における電極反応解析への適用を検討することを目的とした。

3.2 実験方法

3.2.1 試薬

本章で使用し、Table 2.1 に示した以外の薬品類および電極部材を Table 3.1 に挙げる。

Table 3.1 List of chemical reagents.

Name Cas No.	Company	Purity
Bis(cyclopentadienyl)iron (ferrocene) 102-54-5	Kanto Chemical	> 99.8%
Tin rod 7440-31-5	Nilaco	99.9%
Tin wire 7440-31-5	Nilaco	99.9%

3.2.2 機器

本章で使用し、Table 2.2 に示した以外の機器を Table 3.2 に挙げる。

Table 3.2 List of equipments.

Name	Model	Manufacturer
EQCM system	QCA922	SEIKO EG&G
Au-coated quartz crystal electrode (9.00 MHz)	QA-A9M-AU	SEIKO EG&G
Pt-coated quartz crystal electrode (9.00 MHz)	QA-A9M-PT	SEIKO EG&G
C-coated quartz crystal electrode (9.13 MHz)	QA-A9M-C	SEIKO EG&G
EQCM dip cell	QCA922-20	SEIKO EG&G
EQCM well-type cell kit	QCA917-30	SEIKO EG&G
Oscillating viscometer	VN-10A-L	SEKONIC
Digital oscillographic recorder	8808	Hioki E.E.
X-ray photoelectron spectrometer	JPS-9000MC	Jeol

3.2.3 試料の合成・調製

(1) イオン液体の合成

本章ではイオン液体として BMPTFSA を用いた。BMPTFSA の合成および評価に関しては 2.2.3 で述べた通りである。後述する AgTFSA, フェロセン粉末を溶解していない、あるいは電解酸化によって Sn(II)を溶解していない BMPTFSA を第 2 章と同様に以後 neat BMPTFSA と表記する。

(2) AgTFSA の合成・評価・調製

本章では Ag(I)を含むイオン液体として 25 および 50 mM の AgTFSA を溶解した BMPTFSA を用いた。AgTFSA の合成・評価および調製は 2.2.3 で述べた通りである。AgTFSA を溶解した BMPTFSA の粘性率および密度の測定には振動式粘性率計およびオストワルド密度計 (容量: 1 mL) をそれぞれ用いた。

(3) Fc / BMPTFSA の調製

BMPTFSA に市販の ferrocene を溶解することで 10 mM の Fc / BMPTFSA を調製した。

(4) Sn(II) / BMPTFSA の調製

Sn の TFSA⁻塩は



なる酸塩基反応で合成できることが報告されている[250]。本研究においても同様の手法にて合成を試みたが、目的の組成の塩は得られなかった。原因として反応中に溶存酸素によって Sn(IV)が生成したことなどが考えられる。一方で BMPTFSA 中で Sn の Sn(II)への溶解反

応の電流効率は概ね 100%と見積もられている[192]. このため $\text{Sn}(\text{TFSA})_2$ の溶解に代わり, BMPTFSA 中で Sn をアノード溶解することで Sn(II)を導入した.

溶解にはアノードおよびカソードに Sn 棒を用い, ガラスフィルター(G4)で仕切られた二室セルを使用した. アノードおよびカソードはグローブボックス中においてエメリー紙を用いて研磨し, 質量を測定後に電極として使用した. 参照極には 2.2.4 で述べた 0.10 M AgCF_3SO_3 / BMPTFSA を用いた. BMPTFSA 中における Sn 電極のサイクリックボルタモグラムを Fig. 3.1 に示す. 銀基準で -0.56 V 付近に Sn 電極のアノード溶解および Sn の析出ピークが確認された. また +1.0 から -1.5 V の範囲で Sn(IV)への酸化電流は観測されなかった. これから酸化溶解電位を 0.0 V に設定し, 攪拌を伴い 25 mM を目標に電気量規制でアノード溶解を行った.

溶解後にアノードを引き上げ, 付着したイオン液体を拭取った後に再度質量を測定した. 通電電気量との比較からアノード溶解の電流効率は 100%と見積もられた. 溶解後のアノードは表面が平滑化し金属光沢を有していた. 一方でカソードには多くの凹凸が見られ, また黒色の粉末が付着していた.

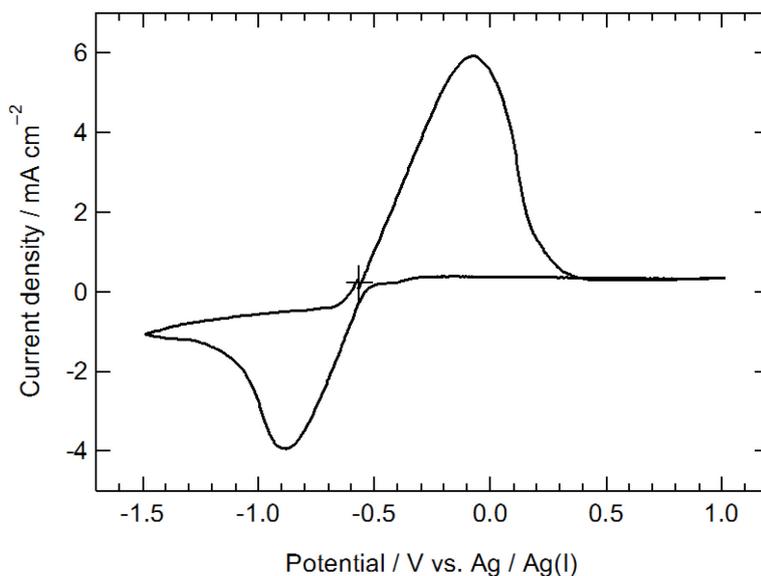


Fig. 3.1 Cyclic voltammogram of a Sn electrode in neat BMPTFSA at 25°C. Scan rate : 20 mV s⁻¹.

3.2.4 水晶振動子電極による電気化学測定

水晶振動子の発振には市販のインピーダンス法 EQCM 装置を用いた. 発振装置本体と振動子ホルダーは 4 本の BNC ケーブルで接続する必要があり, ノイズ等の観点からケーブルの延長および中継は好ましくない. 本研究においては測定をグローブボックス内で行うためグローブボックス端子を中継してケーブルを延長するか, 本体もグローブボックス内に設置する必要がある. 同じ電極を用いて中継の有無で共振周波数および抵抗値を比較した結果大きな差が認められた. このため, 本研究においては発振装置本体を内部温度を 25°C

にコントロールした Ar 雰囲気下グローブボックス中に設置して測定した。本体背面から出力される周波数および抵抗値はグローブボックス端子を中継し BNC ケーブルでグローブボックス外の 4ch レコーダーと接続した。この接続に関してケーブルの中継による出力値の変化は確認されていない。

電気化学測定は市販のディップ型およびウェル型セルを用いて Fig. 3.2 に概念図を示す三電極式セルで行った。電気化学測定として電位走査法（サイクリックボルタンメトリー）、定電位ステップ法（クロノアンペロメトリー）、定電流ステップ法（クロノポテンシヨメトリー）および交流インピーダンス法を行った。

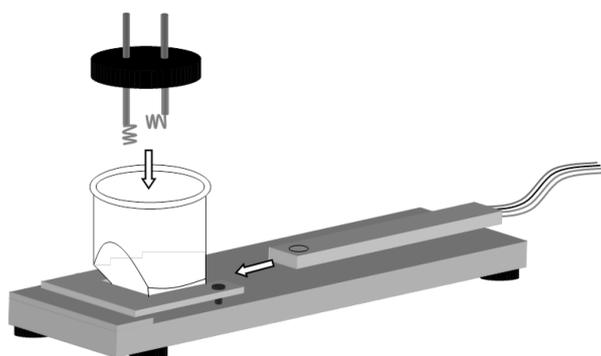


Fig.3.2 Schematic illustration of a cell with a quartz crystal electrode.

作用極には AT-cut 水晶振動子に Au, Pt または C を蒸着した市販の電極（約 9 MHz, Table 3.2 に記述）を用いた。前処理としてエタノール中で超音波洗浄する方法が紹介されているが[90], 別メーカーの振動子では蒸着した金属が剥離する現象も見られたため、本研究では蒸留水またはエタノールでの洗浄以外に特別な前処理は行っていない。この水晶振動子電極を振動子ホルダーにはめ込み、作用極として使用した。

AgTFSA または Sn(II)をアノード溶解した BMPTFSA 中での測定では対極として Ag 線または Sn 線をそれぞれ使用し, neat BMPTFSA および Fc を溶解した BMPTFSA 中での測定では Pt 線を使用した。電極の作製方法は 2.2.4 と同様である。Ag 線および Sn 線は測定前にグローブボックス外でエメリー紙を用いて研磨した。Pt 線は 0.10 M の硫酸中において白金基準で ± 3.0 V の電圧を印加して電解洗浄を行った。

AgTFSA または Sn(II)をアノード溶解した BMPTFSA 中での測定では参照極として Ag 線または Sn 線をそれぞれ使用し, 本論文ではそれぞれ “Ag wire” および “Sn wire” と表記した。BMPTFSA 中で Ag(I)/Ag および Sn(II)/Sn は Nernst 応答することが確認されており[192], 参照極として機能する。電極の前処理は対極と同様とした。neat BMPTFSA および Fc を溶解した BMPTFSA 中での測定および前述の Sn のアノード溶解では 2.2.4 で述べた 0.10 M AgCF₃SO₃/BMPTFSA（または EMITFSA）を参照極として使用し本論文では “Ag/Ag(I)” と表記した。参照極の内部液に BMPTFSA を使用した際の電位は EMITFSA を使用した際に

比べ約+4 mV シフトした。

電解液はマイクロピペットを用いてセル中に注入した。水晶振動子の応答は電極上の気泡の影響を大きく受けるため、作用極上に気泡が残らないようにする必要がある。液量は概ね 3.5 mL であった。

3.2.5 電極のキャラクタリゼーション

測定前後の水晶振動子電極は走査型電子顕微鏡 (SEM), X 線回折法 (XRD) および X 線光電子分光法 (XPS) を用いて分析した。測定後の電極はエタノールで洗浄・乾燥後、振動子ホルダーから外して分析に供した。SEM の加速電圧は 20 kV とし、二次電子検出器を用いた。XRD は Table 2.3 と同じ条件で測定した。XPS の測定条件を Table 3.3 に示す。

Table 3.3 Experimental conditions of XPS measurement.

Parameter	Value
X-ray source	Mg K α
Accelerating voltage / kV	10
Emission current / mA	10
Step voltage / eV	0.1

3.3 結果・考察

3.3.1 電気機械結合定数 k の見積もり

イオン液体をセルに注入し水晶振動子電極に接すると即座に共振周波数および共振抵抗値が変化した。電解液が 50 mM AgTFSA / BMPTFSA の場合は周波数変化、抵抗値変化はそれぞれ約-19 kHz, 約+2.6 k Ω であった。水溶液を注入した場合は周波数、抵抗値が共に安定したのに対し、イオン液体を注入した場合は周波数で ± 0.1 kHz, 抵抗値で ± 50 Ω 程度の振動が観測された。また、セルに挿入した対極または参照極にポテンショスタットのリード線を接続すると抵抗値に 0.1 k Ω 程度の変化が見られた他、グローブボックスの蛍光灯や真空ポンプによる影響もあった。測定は蛍光灯を消灯し、真空ポンプは停止した状態で行った。

種々のイオン液体を注入した際の周波数変化から(1.8)式で $\eta_L \rho_L$ 値を見積もり、この値と共振抵抗変化から(1.9)式を用いて電気機械結合定数 k を見積もった。Table 3.4 に Au, Pt および C 電極での k 値を示す。C 電極の場合は試行数の少なさから分散は見積もっていない。イオン液体の $\eta_L \rho_L$ 値は概ね 1×10^2 Pa s kg m $^{-3}$ 程度であり測定域が異なるが、グリセリン水溶液を用いたメーカー値と大きく変わらない値であり、Au および Pt 電極ともにはばらつきが少ないことから妥当であると考えられる。以下の解析には Table 3.4 の k 値を用いて $\eta_L \rho_L$ 値を見積もった。しかしながらサンプル滴下前後の周波数変化から(1.8)式より見積もられる

η_{ρ} 値は振動式粘度計による測定値よりも 20%程度大きい値となった。使用した振動式粘度計は検出端子を共振させて回転方向に振動させ、その振幅がサンプルの粘性率を反映することを原理としており、測定精度は±5%である。水晶振動子の共振抵抗値は電極を振動子ホルダーに取り付ける際の締め付け具合にも大きく依存した。

(1.8)式はニュートン流体に対し成立する式である。1-hexyl-3-methylimidazolium chloride (HMICl)は 400 K において非ニュートン流体との報告があり [255]，本研究で用いた BMPTFSA についても測定条件の 25°C では非ニュートン流体であるとの指摘もある。詳細な検討には回転式粘度計を用いてせん断応力に対する粘性率の依存性を調べる必要がある。

Table 3.4 The k values of Au, Pt or C-coated quartz crystal electrode.

Electrode	k / $\text{kg}^{0.5} \text{s}^{0.5} \Omega^{-0.5}$	RSD %
Au	0.025	1.1
Pt	0.026	1.8
C	0.027	---

3.3.2 neat BMPTFSA 中での水晶振動子の応答

3.3.2.1 セル時定数の見積もり

使用した電気化学セルにおけるセル時定数の測定を交流インピーダンス法を用いて行った。電解液には neat BMPTFSA および 10 mM Fc / BMPTFSA を用い、作用極には Au 電極を使用した。直流成分は neat BMPTFSA では浸漬電位，Fc / BMPTFSA ではファラデー反応が起こらない +1.0 V とした。neat BMPTFSA では 3 電極および、作用極-対極の 2 電極でも測定した。Nyquist プロットはそれぞれ多少は曲がるもののキャパシター由来の実軸と直行する直線形状の軌跡が得られた。Fig. 3.3 に示す等価回路での解析結果を Table 3.5 に示す。



Fig. 3.3 Equivalent circuit for an ideal polarized interface.

Table 3.5 The results of equivalent circuit analysis.

System	Electrode	Potential / V	R_{sol} / $\Omega \text{ cm}^2$	Q / $\mu\text{F s}^{n-1} \text{ cm}^{-2}$	n
neat BMPTFSA	2	OCV	2.1×10^2	8.8	0.95
neat BMPTFSA	3	OCV	1.2×10^2	8.9	0.95
Fc / BMPTFSA	3	+1.0	93	9.5	0.91

表面ラフネス等に由来するキャパシターからのズレを表す CPE 指数 n は 0.95 と完全なキャパシターを示す 1 に近い。これは電極が蒸着で作成した Au 電極でありラフネスが小さいことに起因していると推測できる。 $n=1$ の場合、CPE 定数 Q は電気二重層容量 C_{dl} に相当し[89, 207]、過去の Pt 電極の報告値と比較しても妥当と考えられる[186]。溶液抵抗値は電極の配置にも大きく依存するが既報と比べても妥当な範囲である。これらから EQCM 測定に使用した電気化学セルのセル時定数は三電極で 1 ms、二電極で 2 ms と見積もられた。また、Fc/BMPTFSA での溶液抵抗から後に Fig. 3.24 および 3.25 で示す 1 mV s^{-1} のサイクリックボルタモグラムでは酸化電流ピークが約 $40 \mu\text{A cm}^{-2}$ であるため IR 降下は約 4 mV と見積もられた。

3.3.2.2 電位走査および定電位ステップに伴う水晶振動子の応答

Fig. 3.4 および 3.5 に Au および Pt 電極上でのサイクリックボルタモグラムとそれに伴う質量変化および η_{DL} 値変化を示す。Au および Pt 電極とも有意な質量変化および η_{DL} 値変化とも観測されなかった。サイクリックボルタモグラムからこの電位走査範囲は電気二重層領域でありファラデー反応は進行していないことが判る。また浸漬電位から電気二重層領域への電位ステップに際しても電氣的ノイズの影響と思われる抵抗値変化以外には有意な変化は見られなかった。しかしながら 2.3.7 で述べたように電極表面のカチオンおよびアニオンの吸着には電位依存性があることが報告されており[180]、電極上でのカチオン/アニオン比に対応した質量変化が予測された。TFSA⁻および BMP⁺の相当半径はそれぞれ 3.3 および 3.4 Å と見積もられている[256, 257]。OTf⁻や BMI⁺ではその平面構造から吸着の向きが電位によって変化することが知られており[180, 258]、TFSA⁻の場合も吸着角度により占有面積が異なることが考えられるが、球体を仮定し電極上に隙間なく TFSA⁻が吸着しているとしてその全てが BMP⁺に交換されるとすると 71 ng cm^{-2} の質量変化が起こる。この質量変化は 0.196 cm^2 の電極では周波数変化では約 14 Hz に対応し、イオン液体を注入した際のノイズ幅である 0.1 kHz に隠れてしまっている可能性がある。一方で、発振法の EQCM を用いて BMIBF₄ の吸着を調べた例がある[259]。SFG の測定でも吸着現象にはヒステリシスが見られることから[180]、より詳細な検討には走査速度の最適化やノイズの低減が求められ今後の課題とされる。

3.3.2.3 分解電流に伴う水晶振動子の応答

Pt 電極上で BMPTFSA を電気化学的に酸化分解または還元分解した際の共振周波数変化 ($-\Delta f$) および共振抵抗値変化を Fig. 3.6 に示す。酸化分解、還元分解共に分解電位の印加によって周波数は減少、抵抗値は増加し、開回路にするとそれぞれ初期値に向けて減衰した。イオン液体の分解により電極上に皮膜が形成されることが報告されている[260]。測定中も分解を繰り返すごとに還元分解電位は卑に、酸化還元電位は貴にそれぞれシフトしたことから皮膜形成が疑われたが、測定後の XPS 測定では BMP⁺または TFSA⁻に帰属される N

および F のシグナルは観測されなかった。EQCM 測定で Sauerbrey 式が成立するのは、吸着物が剛体で密着性が良い場合である。電位印加後に周波数、抵抗値ともに初期値に向けて減衰していることから、分解生成物による皮膜形成があったとしても密着性が悪いことが考えられ XPS 測定前のエタノール洗浄によって除去してしまった可能性がある。周波数変化と電気量の関係から反応電子当りの質量変化 $m.p.e.$ が見積もられるが、分解の際の電気量

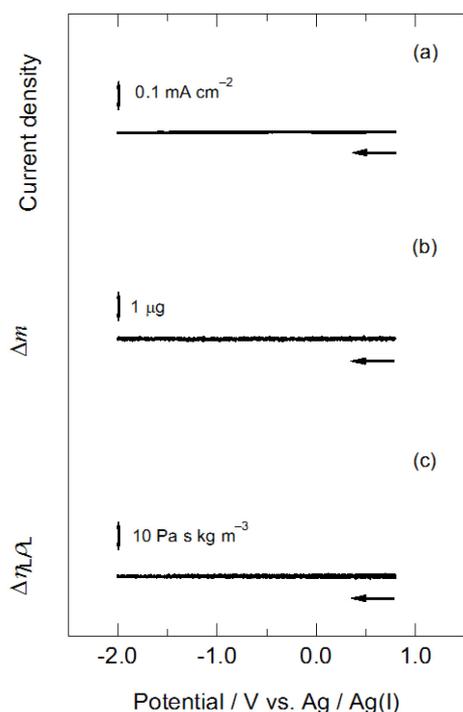


Fig. 3.4 (a) Cyclic voltammogram, (b) the mass change, and (c) the change in the $\eta_L\rho_L$ value in neat BMPTFSA on a Au electrode at 25°C. Scan rate : 2 mV s⁻¹.

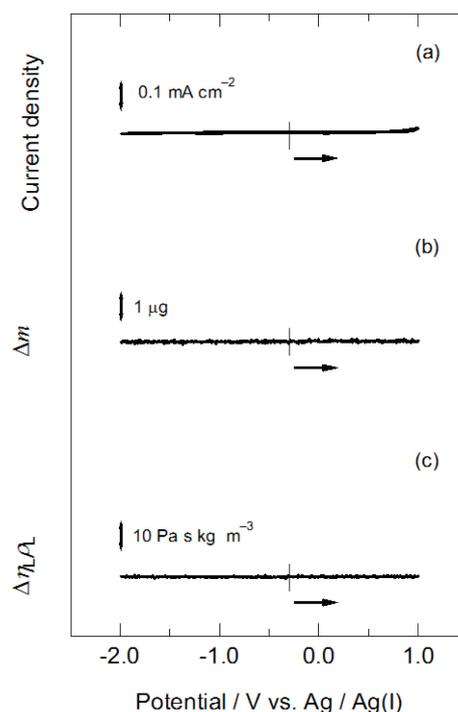


Fig. 3.5 (a) Cyclic voltammogram, (b) the mass change, and (c) the change in the $\eta_L\rho_L$ value in neat BMPTFSA on a Pt electrode at 25°C. Scan rate : 5 mV s⁻¹.

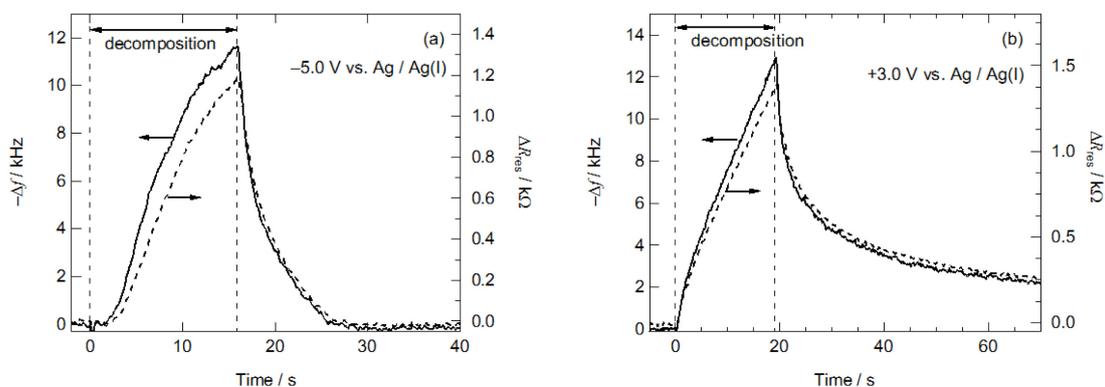


Fig. 3.6 The changes in resonance frequency and resistance during (a) cathodic and (b) anodic decomposition of BMPTFSA on a Pt electrode at 25°C. Step potentials were -5.0 and +3.0 V.

と周波数の関係は多段ステップになることもあり再現性がなかった。Fig. 3.6 に示す共振抵抗変化が電極近傍での局所粘性率変化を反映しているのか、皮膜生成に起因するのかは明らかでない。Fig. 3.6 で共振周波数と共振抵抗値は殆ど似た変化をしており、これら両方に影響する因子を反映している可能性がある。Moustafa らは BMPTFSA 中の Al 電析の EQCM 測定で、TFSA⁻の分解による粘性率の低下と関連付けて、Fig.3.6 とは逆の結果となる共振抵抗に対応する damping の減少を報告している[237].

3.3.3 Ag(I)/Ag 電極反応

3.3.3.1 電位走査に伴う水晶振動子電極の応答

50 mM の AgTFSA を溶解した BMPTFSA 中での Au 電極を用いた電位走査に伴う電極質量変化 Δm を Fig. 3.7(b)に示す。ここで、1.4.2 で述べたように共振抵抗変化から測定中の $\eta_L \rho_L$ 値変化を見積もり、実測されたみかけの周波数変化 Δf から Δf_{np} を差し引いた Δf_m を Saurbrey 式に適用して質量変化を見積もっている。Fig. 3.7(a)に示したサイクリックボルタモグラムとの対比から、還元電流に伴い周波数の低下（質量増加に対応）が、酸化電流に伴い周波数の上昇（質量減少に対応）が観測され、それぞれ Ag の還元析出および酸化溶解に帰属される。電気量と Δm の比較は 3.3.3.3 で後述する。

電位走査に伴う $\eta_L \rho_L$ 値変化を Fig. 3.7(c)に示す。 $\eta_L \rho_L$ 値は Ag 析出の開始と同期して減少し、その後定常値となった。測定開始時と定常値での $\eta_L \rho_L$ 値の差分は、測定に用いた 50 mM の AgTFSA を溶解した BMPTFSA と neat BMPTFSA の $\eta_L \rho_L$ 値の差と概ね一致した。電位折り返し後も定常値が続くが、 -0.2 V 付近から上昇し始めた。また、酸化溶解が始まると $\eta_L \rho_L$

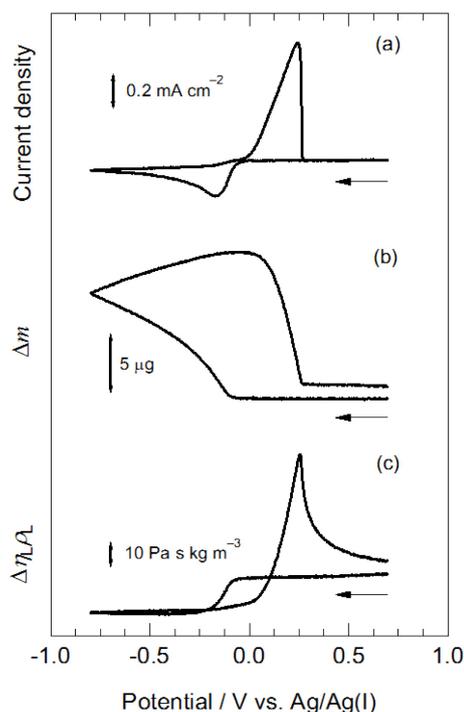


Fig. 3.7 (a) Cyclic voltammogram, (b) the mass change, and (c) the change in the $\eta_L \rho_L$ value in 0.050 M AgTFSA / BMPTFSA on a Au electrode at 25°C. Scan rate : 2 mV s⁻¹.

値は急激に増加し、酸化電流が流れなくなると測定前の初期値に向けて減衰した。

イオン液体の粘性率および密度は溶解する金属種の濃度によって大きく変化する。種々の濃度の AgTFSA を溶解した BMPTFSA について、振動式粘性率計および Ostwald 密度計で測定した粘性率 η_L および密度 ρ_L の濃度依存性を Fig. 3.8 に示す。密度 ρ_L の濃度依存性が比較的小さいのに対して、粘性率 η_L は溶解する AgTFSA 濃度によって大きく変化することがわかる。電気化学反応は電極/電解液界面で起こる不均一反応系であって、かつ電極近傍の電解液は自然対流が制限される。このため、電極反応の進行と共に電極近傍では電極反応速度と拡散速度に応じて溶存反応種および溶存反応生成種の濃度分布が生じ、このバルク濃度と異なる領域は拡散層と称される[89]。概念図を Fig. 3.9 に示す。測定対象である Ag(I)/Ag 電極反応系では第2章に示したように、溶存銀化学種である Ag(I)が電解還元されて金属銀皮膜を形成する。このため、析出反応の進行とともに反応界面で Ag(I)が消費されて Fig. 3.9(a)のような Ag(I)濃度が減少する分布が形成されて、Fig. 3.8 の結果から電極近傍での局所的な粘性率および密度が低下すると考えられる。逆に電極上の銀皮膜が電解酸化されて Ag(I)として溶解する過程では、Fig. 3.9(b)のような Ag(I)濃度が上昇する分布が形成されて、電極近傍の局所的な粘性率および密度が上昇すると考えられる。

この考えに基づき、Fig.3.7(c)の $\eta_L \rho_L$ 変化を考察する。析出反応が始まると反応界面で Ag(I)が消費され、過電圧の増大とともに電極近傍で Ag(I)濃度が減少することに起因して $\eta_L \rho_L$ 値が減少したと考えられる。第2章で示したように BMPTFSA 中の Ag/Ag(I)電極反応は Nernst 応答するため、電極電位に応じて酸化体である Ag(I)濃度は変化して、過電圧が十分に大きい卑な電位域では電極表面での Ag(I)濃度は限りなくゼロに近づく。サイクリックボルタモグラムの電流値は電極表面での反応種濃度とバルク濃度との差による濃度勾配の大きさで

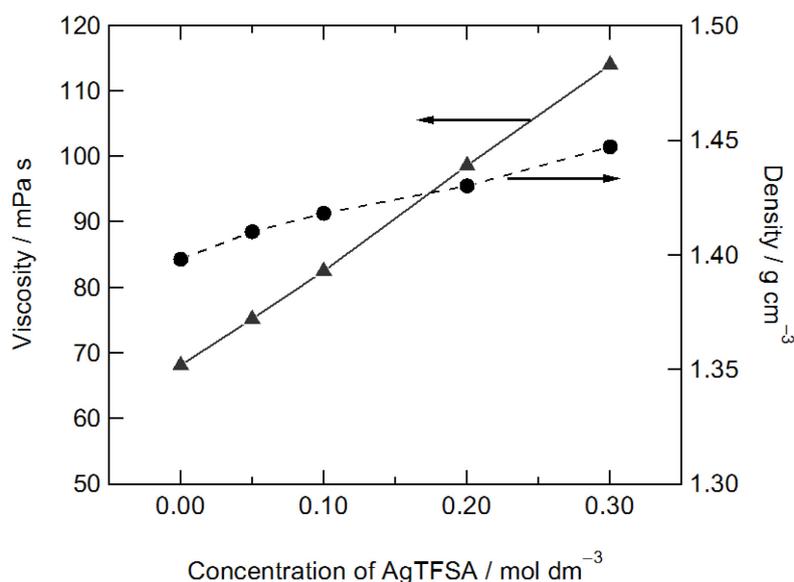


Fig. 3.8 Dependences of viscosity and density of AgTFSA/BMPTFSA system on AgTFSA concentration.

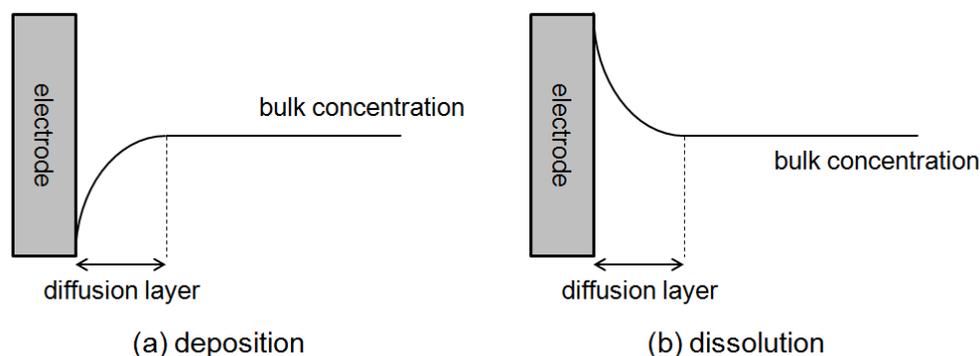


Fig. 3.9 Concentration profiles of metal species near the electrode during (a) deposition and (b) dissolution of metal.

決まるが、濃度勾配が形成される領域（拡散層厚み）が時間とともに厚くなるため（但し、対流によりある厚さ以上の拡散層の成長は制限される）、ピークを取る。このように、電位が十分に卑になると、水晶振動子の感度域である電極近傍での Ag(I) 濃度がほぼゼロとなるため、 $\eta_{\text{L}}\rho_{\text{L}}$ 値が AgTFSA を含まない neat BMPTFSA の $\eta_{\text{L}}\rho_{\text{L}}$ 値に近い定常値を取ることを説明できる。電位を折り返して過電圧が小さくなると電極反応速度が落ちて、電極近傍の濃度分布が元に戻り始め -0.2 V 付近から $\eta_{\text{L}}\rho_{\text{L}}$ 値は上昇に転じる。酸化溶解では析出した Ag がストリッピングすることにより電極近傍の Ag(I) 濃度は急激に増加する。析出した全ての Ag が酸化溶解すると、電極近傍で過剰となった Ag(I) が電解液バルクに向けて拡散していくことで電極近傍の Ag(I) 濃度は徐々に減少する。

Nafion 膜への Na^+ のドーパ/脱ドーパ反応に伴う共振抵抗変化が報告されており、Nafion 膜中の Na^+ 濃度の変化で説明がされている[261]。イオン液体は蒸気圧が低いことから真空環境での分析が可能であり、走査型電子顕微鏡を用いた *in-situ* の反応観察が行われている[162, 164]。また、二次電子像観察に加えてエネルギー分散型 X 線分光法 (XEDS) によって Ag の特性 X 線を検出することで、 BMITFSA 中での Ag 溶解反応について電極近傍の Ag(I) 濃度分布を調べており[162]、上記の濃度分布の考察と矛盾しない。また、前述の Moustafa らが TFSA^- の分解と推測した Al 析出時の damping 減少についても[237]、電極近傍で Al 化学種が減少する濃度分布を反映している可能性もある。

Pt 電極を用いたサイクリックボルタモグラム、質量変化および $\eta_{\text{L}}\rho_{\text{L}}$ 値変化を Fig. 3.10 に示す。 Ag の析出・溶解に伴い Fig. 3.7 に示した Au 電極と同様の質量変化および $\eta_{\text{L}}\rho_{\text{L}}$ 値変化が観測された。

異種金属上への析出では、平衡電位よりも貴な電位で数層の皮膜が析出することがあり Under Potential Deposition (UPD) と称される。 Au 上への銀析出では UPD が多数報告されており、イオン液体中でも報告がある[155]。本研究においても $+0.4 \text{ V}$ 付近で UPD と考えられる微小電流を観測したが有意な周波数変化は観測できなかった。銀一原子層は約 80 ng 、周

波数変化で約 80 Hz に相当することから[201], 本研究でのノイズレベルでは観測できなかったと考えられる.

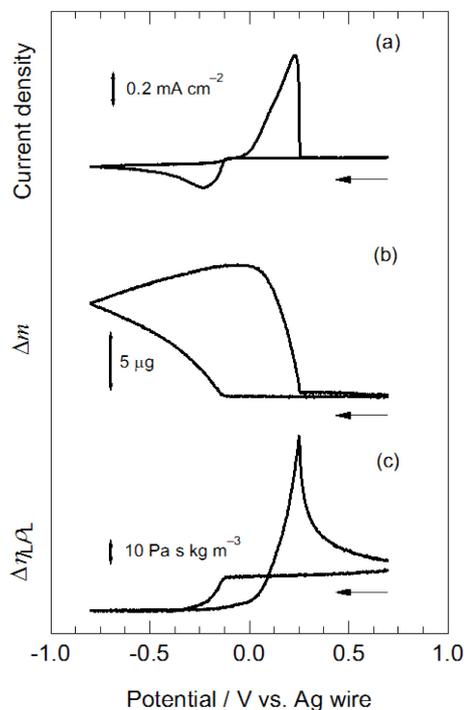


Fig. 3.10 (a) Cyclic voltammogram, (b) the mass change, and (c) the change in the $\eta_L\rho_L$ value in 0.050 M AgTFSA / BMPTFSA on a Pt electrode at 25°C. Scan rate : 2 mV s⁻¹.

3.3.3.2 $\eta_L\rho_L$ 値変化と電極近傍での Ag(I)濃度の見積もり

3.3.3.1 で述べたように電位走査測定に伴う $\eta_L\rho_L$ 値変化は電極近傍の Ag(I)濃度の変化で説明できた. 定電位ステップ測定と定電流ステップ測定ではそれぞれ電位走査測定とは異なる電極近傍の濃度変化が起こることから, これらの電気化学測定に伴う水晶振動子電極の応答を併せて調べた.

Fig. 3.7(a)のサイクリックボルタモグラムから判断して電極表面での Ag(I)濃度がゼロと見なせる -0.50 V および酸化溶解電位である +0.8 V への定電位ステップ法に伴う Au 電極上での $\eta_L\rho_L$ 値変化を電流値の時間変化と併せて Fig. 3.11 に示す. -0.50 V への電位ステップ後 $\eta_L\rho_L$ 値は急激に減衰し定常値に達した. この電位ステップによる $\eta_L\rho_L$ 値変化は約 12 Pa s kg m⁻³ と, Fig.3.7(c)の還元電位走査時に見られた $\eta_L\rho_L$ 値変化と同程度であり Fig. 3.12 に示すようにステップ電位に依らずほぼ同様の結果となった. 酸化溶解電位へのステップでは $\eta_L\rho_L$ 値が急激に増加し, 電流値の減少と共にステップ前の値に減衰した.

異なる電流密度に設定した定電流での析出に伴う $\eta_L\rho_L$ 値変化を Fig. 3.13 に示す. $\eta_L\rho_L$ 値は時間の経過と共に減少し, その減少速度は電流値が大きい程速かった.

電極反応の進行に伴い電極近傍では反応種濃度が変化し, 電極からの距離と時間の関数として表される. このため拡散層内の Ag(I)濃度を拡散方程式から計算し Fig 3.12 および 3.13 での $\eta_L\rho_L$ 値変化と比較した. 電極表面での反応種濃度がゼロと見なせて Cottrell 式が適用で

きるような電位へのステップでは、時刻 t での電極から距離 x における反応種濃度 c は、バルク濃度 c^* と拡散係数 D を用いて

$$c(x, t) = c^* \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2D^{0.5}t^{0.5}}\right) \quad (3.2)$$

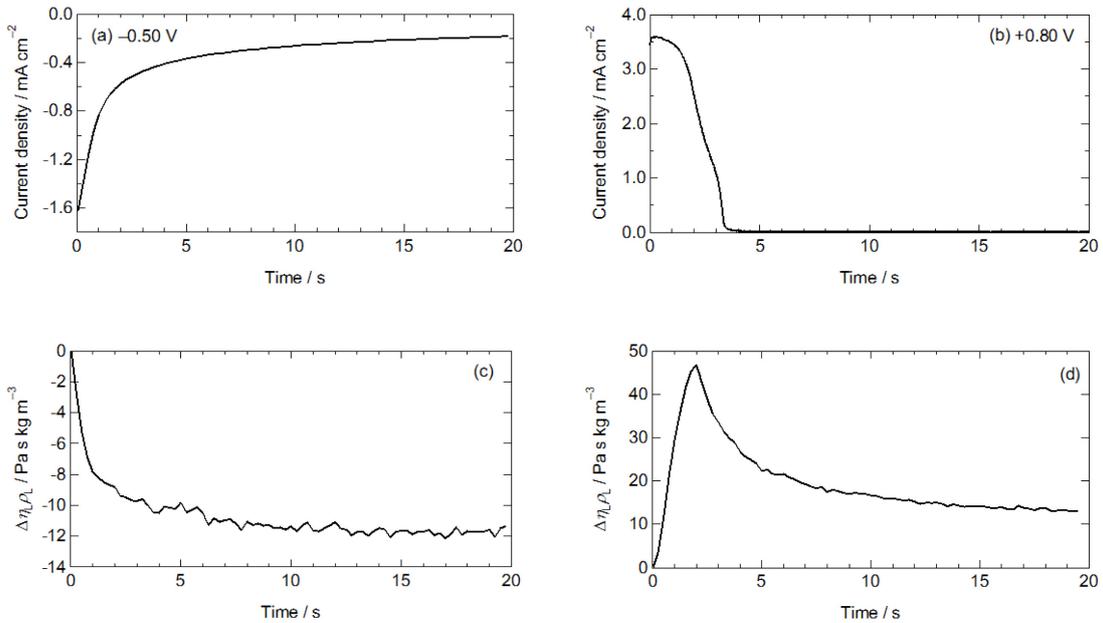


Fig. 3.11 Chronoamperograms and the changes in the $\eta_L\rho_L$ value on a Au electrode during constant potential step experiments in 0.050 M AgTFSA / BMPTFSA at 25°C; (a) and (c) for deposition at -0.50 V and (b) and (d) for dissolution at $+0.8$ V.

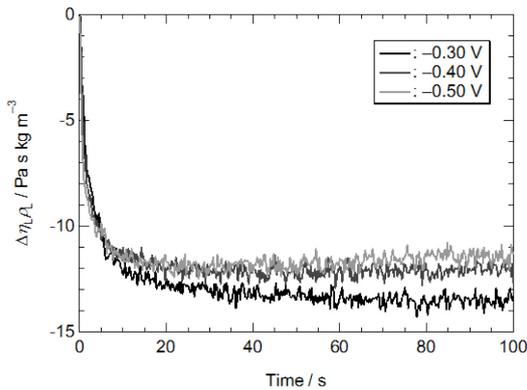


Fig. 3.12 The changes in the $\eta_L\rho_L$ value on a Au electrode during constant potential step experiments in 0.050 M AgTFSA / BMPTFSA at various potentials at 25°C.

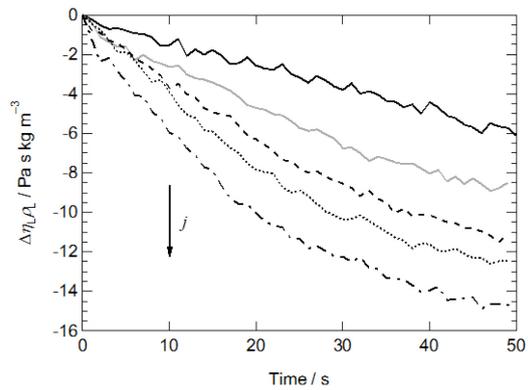


Fig. 3.13 The changes in the $\eta_L\rho_L$ value on a Au electrode during constant current step experiments in 0.050 M AgTFSA / BMPTFSA at 25°C. The current densities were -50 , -75 , -100 , -125 , and $-150 \mu\text{A cm}^{-2}$.

と記述される[89]. ここで, $\text{Ag(I)}/\text{Ag}$ 反応において還元体である銀金属は溶存種でないことから, 酸化体である Ag(I) 濃度のみを考慮している. 定電位ステップ法に伴う電極近傍の Ag(I) 濃度の経時変化を Fig. 3.14 に示す. 拡散係数 D は第2章の結果を参考に $9 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ とした. 1.4.2 で述べたように水晶振動子の液物性に対する感度は電極からの距離によって指数関数的に減衰し, BMPTFSA 中での減衰長さ δ は式(1.10)より約 $1.3 \mu\text{m}$ と見積もられた. これはクロノアンペログラムから見積もられたイオン液体中での拡散層厚みの $20 \sim 40 \mu\text{m}$ に比べ小さく, Fig. 3.14 からこの範囲では電極反応に伴い Ag(I) 濃度が大きく変化していることが判る. また, 定電流ステップでは電流密度 j の関数となり

$$c(x, t) = c^* + \frac{j}{nFD} \left\{ 2 \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{0.5} \exp\left(\frac{-x^2}{4Dt} \right) - \text{xerfc}\left(\frac{x}{2D^{0.5}t^{0.5}} \right) \right\} \quad (3.3)$$

で記述される. ここで, n は反応電子数, F はファラデー定数である. 減衰長さ δ の三倍となる $3.9 \mu\text{m}$ では感度が5%以下にまで落ちることから, 電極表面から $3.9 \mu\text{m}$ の範囲において $0.1 \mu\text{m}$ 毎に(3.2)および(3.3)式から Ag(I) 濃度を計算し, 感度を考慮して

$$\tilde{c} = \frac{\int c(x) \exp(-x/\delta) dx}{\int \exp(-x/\delta) dx} \quad (3.4)$$

なる式において平均濃度を見積もった. 前述のように析出過程では電極近傍で局所粘性率が低下するために, Ag(I) の拡散係数および減衰長さ δ は反応の進行に合わせて時々刻々と変化すると予想されるが, ここでは Ag(I) の拡散係数を $9 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, δ を $1.3 \mu\text{m}$ の一定値として計算した.

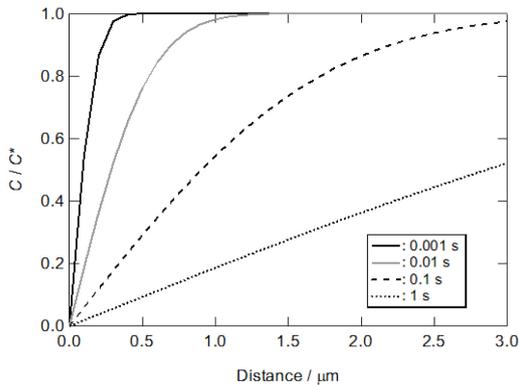


Fig. 3.14 Concentration profiles for several times after the start of a Cottrell experiment. $D = 9 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

定電位ステップ測定に伴う Ag(I) 濃度変化の計算結果を Fig. 3.15 に示す. 電位ステップ直後に急激に Ag(I) 濃度が減少しており, この変化は Fig. 3.12 に示した $\eta_L \rho_L$ 値変化をよく再現

している. なお Fig. 3.15 において Ag(I)濃度は減少を続けるが, 実際には自然対流の影響によって有限の定常値を取る. 定電流ステップ測定に伴う Ag(I)濃度変化の計算結果を Fig. 3.16 に示す. 通電時間と共に Ag(I)濃度が減少し, その速度は電流値が大きいほど速いことが判る. この変化は Fig. 3.13 に示した $\eta_L \rho_L$ 値変化と同様である. これらのことから $\eta_L \rho_L$ 値変化は電極反応に伴う電極近傍の Ag(I)濃度を反映していることが示唆された.

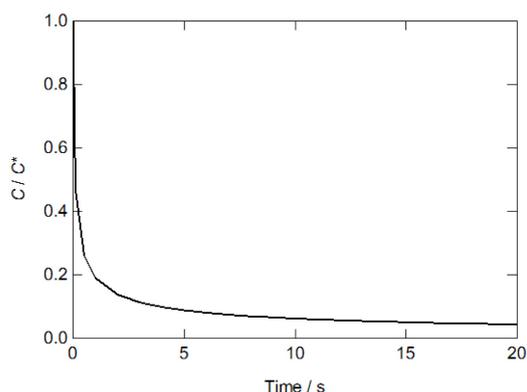


Fig. 3.15 The calculated average concentration during a constant potential step experiment. The step potential is negative enough to attain a diffusion limiting condition.

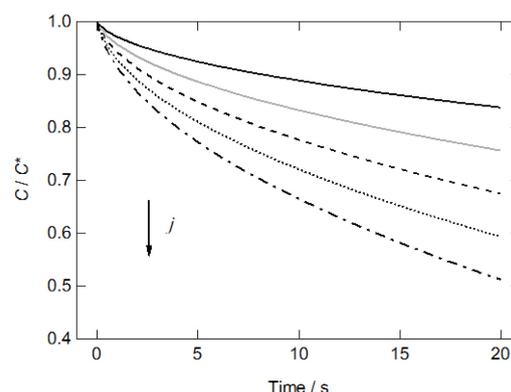


Fig. 3.16 The calculated average concentration during constant current step experiments. The current densities were -50 , -75 , -100 , -125 , and $-150 \mu\text{A cm}^{-2}$.

これまで述べてきた $\eta_L \rho_L$ 値は(1.9)式により共振抵抗変化と Table 3.4 に示した k 値から算出している. しかしながら, $\eta_L \rho_L$ 値は k 値の 4 乗に比例することから, 定量的な取り扱いには k 値が重要となる. Fig. 3.7 に示した電位走査測定時の $\eta_L \rho_L$ 変化について, 様々な k 値を用いて算出した結果を Fig. 3.17(a)に示す. k 値の差が解析結果に大きく影響することが分かる. 一方で同じ k 値を用いて Δf_{np} 寄与分を補正した質量変化を Fig. 3.17(b)に示す. 急激な $\eta_L \rho_L$ 変化, すなわち電極近傍で Ag(I)濃度が大きく変化する電位域では僅かに差が見られるものの, 全体の結果には大きく影響していないことがわかる. これは, Ag が質量数 107.9 の重金属であるため, この測定条件では Δf_m が Δf_{np} に対して十分に大きいためと考えられる. 一方で, 第 4 章で述べる Li などの軽元素では Δf_{np} の寄与が相対的に大きくなり, その見積もりには注意が必要である.

ここまで電極反応の進行による電極近傍での局所粘性変化を論じてきたが, 次に共振抵抗変化から電極近傍の濃度変化を定量的に見積もられるかを検討した. 種々の濃度の AgTFSA を溶解した BMPTFSA を Au 蒸着水晶振動子上に滴下した際の共振抵抗変化を Fig. 3.18 に示す. 共振抵抗値と AgTFSA 濃度との間に直線性を仮定して $\Delta R_{\text{res}} / C_{\text{AgTFSA}}$ を算出し, 電位走査測定中の共振抵抗変化から電極近傍の Ag(I)濃度を見積もった. Fig. 3.19 に AgTFSA 濃度が 25 および 50 mM のサンプルでの結果を示す. 25 および 50 mM の結果とも, -0.2 V

より卑な電位域ではAg(I)濃度がほぼゼロで定常となっており、前述のように $\eta_L \rho_L$ 変化が電極近傍のAg(I)濃度を反映していることが改めて示唆された。また、特に酸化溶解時には電極近傍でAg(I)濃度が上昇してイオン液体の物性が局所的に大きく変化していることが判った。イオン液体中での電極反応速度は粘性率の影響を受けるとされる[186]。電流値が大きく反応種または生成種の濃度分布が大きいような実験条件では、測定中の電極近傍における局所粘性率の変化も考慮する必要がある。

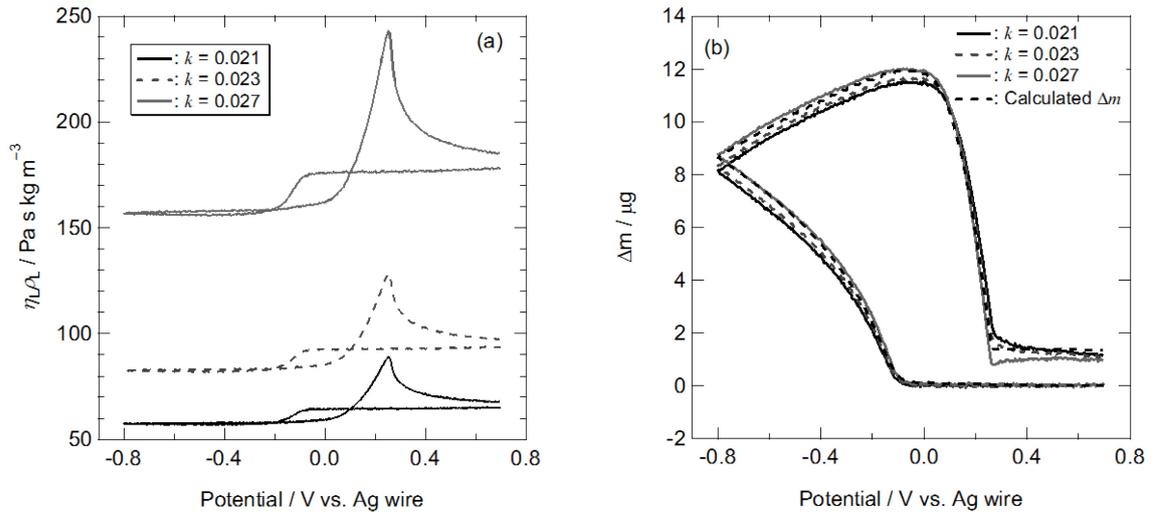


Fig. 3.17 The dependences of (a) $\eta_L \rho_L$ value and (b) mass change on k value.

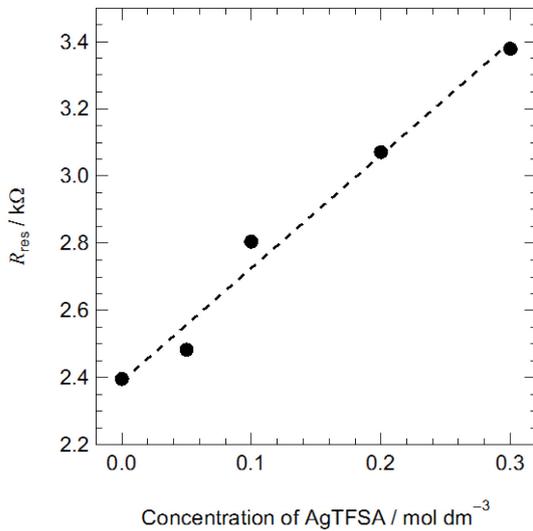


Fig. 3.18 The dependence of R_{res} value on the concentration of AgTFSA in BMPTFSA.

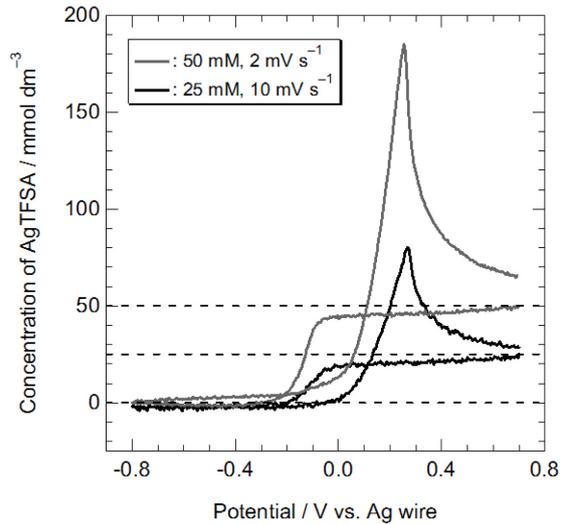


Fig. 3.19 The concentration changes of Ag(I) near a Au electrode during potential sweep experiments in 0.025 and 0.050 M AgTFSA / BMPTFSA at 25°C.

3.3.3.3 電極質量変化の見積もり

Au 電極上での電位走査測定, 定電位ステップ測定および定電流ステップ測定に伴って観測された質量変化と電気量から計算した理論質量変化の関係を Fig. 3.20 に示す. ここで, Fig. 3.7 と同様に電解液の局所物性変化に起因する Δf_{np} を実測されたみかけの周波数変化 Δf から差し引いた Δf_m を Saurbrey 式に適用して質量変化を見積もっている. 各測定法とも電気量との一致が見られた.

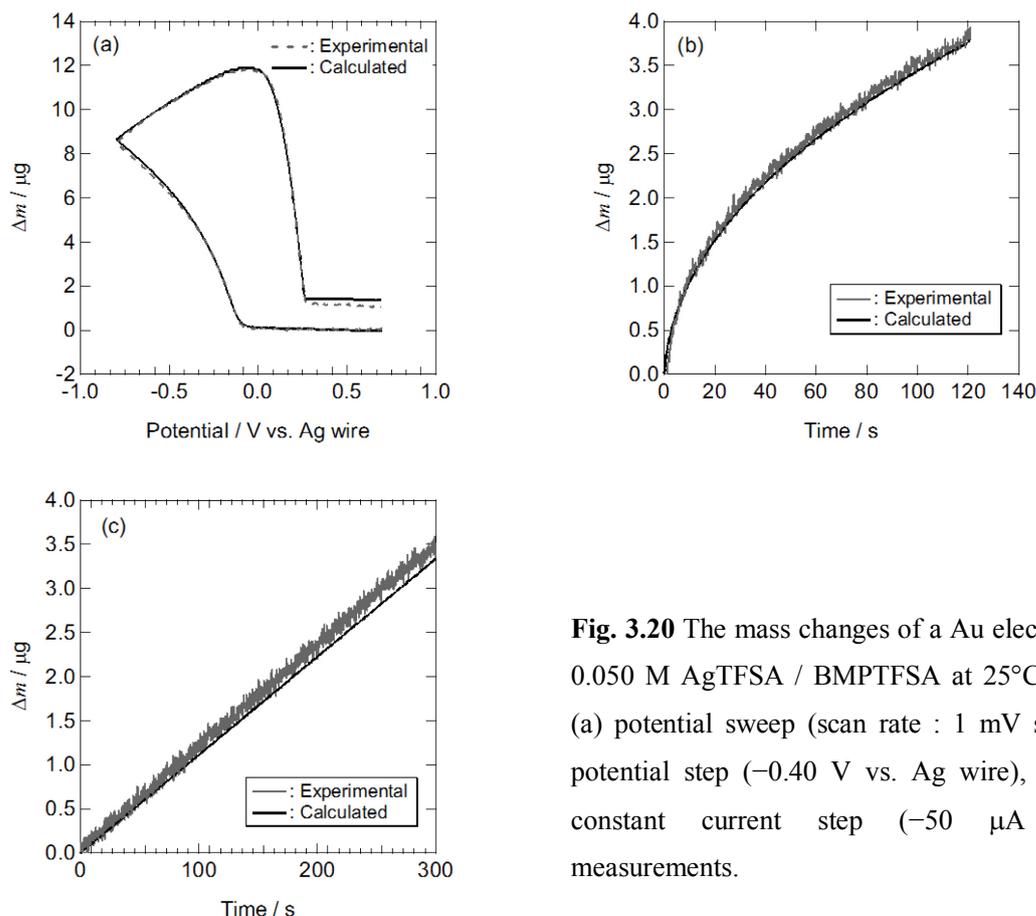


Fig. 3.20 The mass changes of a Au electrode in 0.050 M AgTFSA / BMPTFSA at 25°C during (a) potential sweep (scan rate : 1 mV s⁻¹), (b) potential step (-0.40 V vs. Ag wire), and (c) constant current step (-50 μA cm⁻²) measurements.

電析反応の工業的な利用法であるめっきでは, 支持塩や添加剤 (特に第二種光沢剤) が析出物中に取り込まれることが知られている[57]. これは皮膜の純度低下や内部応力の増加といったデメリットである一方で, Ni めっきにおける Ni-P のように第二成分として取り込み機能を発現させる他[58], ダイヤモンドスラリー中での電析によってダイヤモンド粒子を複合めっきした切削工具の作成など工業的に利用されている[3, 58]. BMPTFSA 中で得られた Pd および Co 電析物の XPS 測定では TFSA⁻ の取り込みを起因すると考えられる N, S および F が検出されている[194, 199]. 一方で, -0.50 V の定電位で Au 電極上に得られた Ag 析出物の XPS 測定では電極表面および Ar でスパッタした内部共に BMP⁺ および TFSA⁻ に起因する N, S および F は観測されなかった. XPS 測定に供した析出物は同一の水晶振動子を用

いた一連の測定で最後に行った定電位析出で得られたものであり、電位走査測定や定電流還元時の取り込みについては議論できない。取り込みは吸着物の吸脱着速度と析出速度の大小関係に依存すると考えられている[229]。このため、少なくとも $-0.50\text{ V vs. Ag wire}$ の定電位条件ではBMPTFSA中でのAg電析に関して BMP^+ および TFSA^- の取り込みはないと考えられ、Fig. 3.20の結果と合わせて、質量変化は全て銀析出に起因し電流効率は100%に近く、析出粒子の脱落もなく電着率もほぼ100%であることが示唆された。

2.3.7で述べたようにFukuiはBMPTFSA中でのAg析出で、 $-0.25\text{ V vs. Ag wire}$ の低過電圧条件でもイオン液体中に分散するAgナノ粒子の生成を報告している[62]。このため、本章の実験条件でも一部ナノ粒子が生成している可能性がある。イオン液体中に分散するナノ粒子は電極上に密着していないため、その質量を水晶振動子は感知しないが、周波数変化から見積もった質量変化と電気量が一致していることから本章の条件でナノ粒子が生成していたとしても、その割合は小さいと考えられる。

次に、核生成が水晶振動子応答に与える影響を考察する。Fig. 3.20(c)は直前の測定で析出したAgを酸化溶解せずに連続して測定した際の結果であり、質量変化は電気量とよく一致した。一方、直前の測定で析出したAgを酸化溶解によって除去した後に同じ電流値で析出した際の結果をFig. 3.21に電位変化とともに示す。通電初期に理論質量変化と合わず、約50秒後からは傾きがほぼ一致している。この理論質量変化と合致しない時間には再現性が得られ、電流値を2倍にすると約半分の時間となった。Fig. 3.21の条件では直前の酸化溶解により、通電初期にAu電極上にAgの核が生成する。Fig. 3.21(a)のクロノポテンショグラムと比較すると、通電初期の核生成に起因する過電圧の増加が見られる時間域で質量変化が理論変化よりも大きいことが分かる。3.3.5で述べるように使用した水晶振動子上のAu蒸着膜は(111)面に配向している。この間の析出量は $5\text{ }\mu\text{g cm}^{-2}$ であり、仮に析出物がAuの(111)面上にエピタキシャルに成長しているとすると十数原子層に相当する。また、電位がAg線参照極基準で負値であることから、UPDの影響とは考えがたい。水溶液系でも電析初期過程で理論質量変化との不一致が報告されている[262, 263]。イオン液体中においても核生成による電析初期過程が水晶振動子応答に影響を及ぼす可能性が示唆された。

このようにAu電極上でのAg析出溶解反応については初期の核生成を除いて電気量と良く一致した周波数応答が再現性良く観測された。一方で、Pt電極を用いた場合の電位走査時の質量変化は、Fig. 3.22に示すように溶解後に初期値に戻っているものの、電気量よりも10%以上大きくなることがあった。定電流析出でも同様に電気量からの予想よりも大きな周波数変化が観測された。Fig. 3.23にAuおよびPt電極上で -0.50 V の定電位析出で得られた析出物の二次電子像を示す。析出物のラフネスが周波数に影響することが知られているが[76]、析出物の形態やサイズに大きな差異は認められない。また、 Δf_m の補正にはTable 3.4に示した k 値を用いたが、Ag析出溶解反応の場合 k 値の差は質量変化の解析結果には大きく影響しないことがFig. 3.17(b)から分っている。実際にPt電極の結果についても k 値を変えて補正を行ったが電気量以上の質量変化に変わりはない。AuとPtではAgとの二元

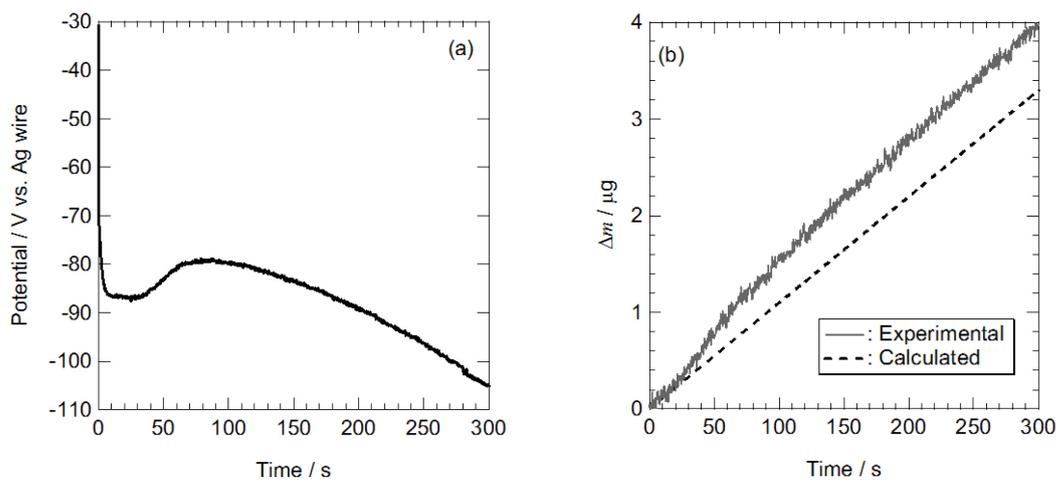


Fig. 3.21 (a) Chronopotentiogram and (b) the mass change during constant current step experiment on a Au electrode in 0.050 M AgTFSA / BMPTFSA at 25 °C after anodic dissolution of Ag deposit of the previous measurement.

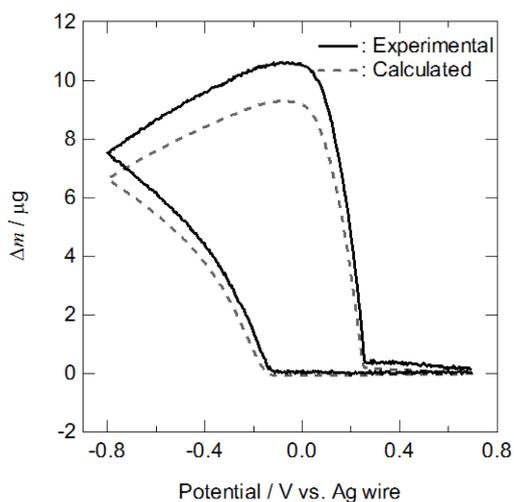


Fig. 3.22 The mass changes of a Pt electrode in 0.050 M AgTFSA / BMPTFSA at 25°C during potential sweep. Scan rate: 2 mV s⁻¹.

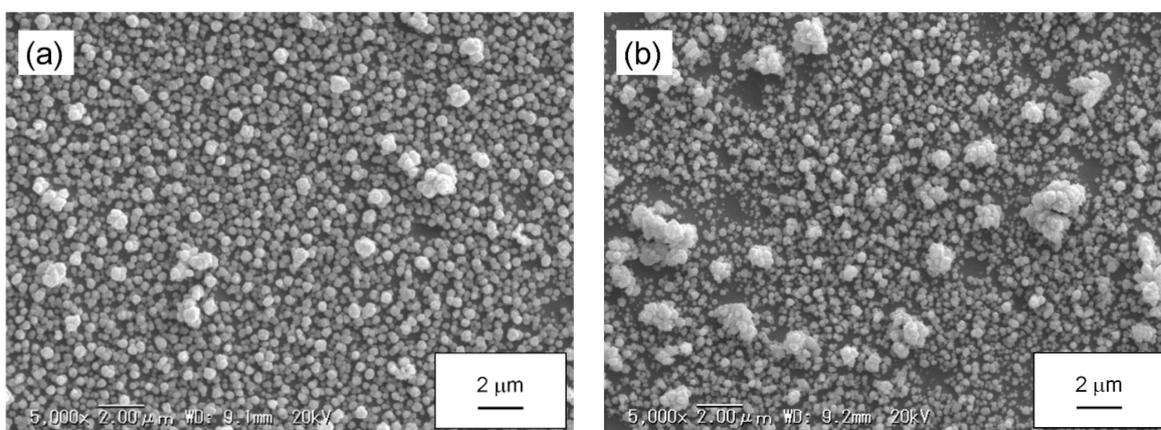


Fig. 3.23 SEM images of the Ag deposits on a (a) Au and (b) Pt electrode obtained by potentiostatic electrolysis at -0.50 V vs. Ag wire at 25°C.

系状態図が大きく異なる。Au と Ag は全率固溶であるのに対して、Pt とは複数の金属間化合物を形成する。析出量が多く、析出速度が合金化速度、すなわち Ag の固体内拡散よりも速い場合には析出物の多くは Ag 金属とみなすことができるが、水晶振動子電極の表層では Pt コート層と Ag が金属間化合物を形成して、水晶振動子応答に影響している可能性がある。合金化の影響については 3.3.5 のスズ電析および第 4 章で LiAl 合金についても述べる。Au 電極上の析出物と同様に Pt 電極上に -0.50 V の定電位電解で得られた析出物についても XPS 測定の結果から BMP^+ および TFSA^- の取り込みは確認されなかったが、より詳細な検討には電極やステップ電位、電流密度等を変えた検討が必要である。

3.3.4 Fc^+/Fc 電極反応

3.3.3 で述べた $\text{Ag(I)}/\text{Ag}$ は析出系の電極反応である。本研究では比較のために外圏型電子移動反応である Fc^+/Fc 電極反応の QCE 測定を併せて検討した。 Fc^+/Fc 電極反応は二つのシクロペンタジエニルアニオン(Cp)に挟まれた Fe(III) と Fe(II) の間の酸化還元反応である。 Fc^+ および Fc 共に溶存種であることから電極反応に伴う質量変化はない。

10 mM のフェロセンを溶解した BMPTFSA 中での Au および Pt 電極を用いた電位走査に伴う電極質量変化と $\eta_L \rho_L$ 値変化を Fig. 3.24 および 3.25 に示す。サイクリックボルタモグラ

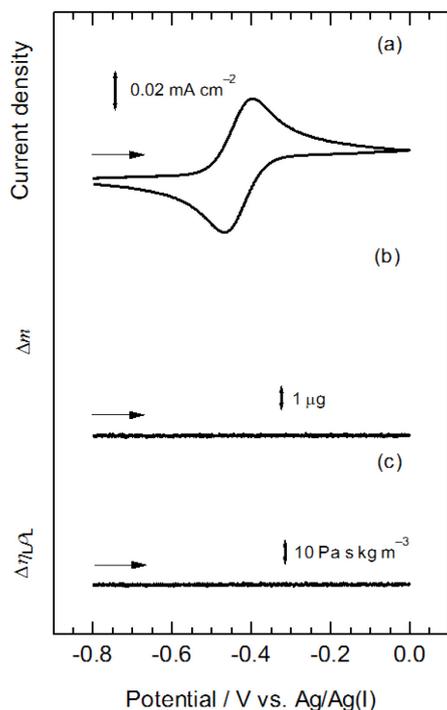


Fig. 3.24 (a) Cyclic voltammogram, (b) the mass change, and (c) the change in the $\eta_L \rho_L$ value in 0.010 M Fc / BMPTFSA on a Au electrode at 25°C. Scan rate : 1 mV s⁻¹.

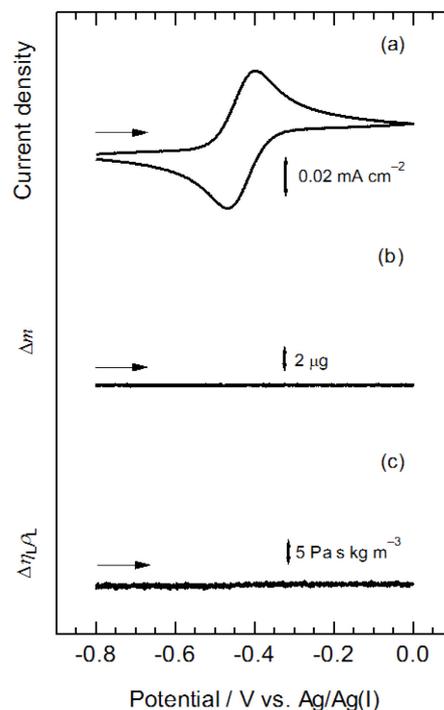


Fig. 3.25 (a) Cyclic voltammogram, (b) the mass change, and (c) the change in the $\eta_L \rho_L$ value in 0.010 M Fc / BMPTFSA on a Pt electrode at 25°C. Scan rate : 1 mV s⁻¹.

ムには -0.45 V 付近に酸化および還元電流が見られるが、外圏型電子移動反応であることから電位走査に伴う質量変化は見られない。また、有意な $\eta_{L\rho}$ 値変化も見られなかった。 Fc^+ および Fc は共に溶存種である。中性の錯体と電荷を持った錯体が溶解した場合に、同じ濃度であってもイオン液体の物性が変化する可能性はあるが、 Fc^+ とイオン液体、特にアニオンである TFSA^- との相互作用が弱く、 Fc が溶解した場合と物性に大きな差が生じなかったと考えることができる。また、 Fc の拡散係数は Fc^+ に比べて約1.6倍であるため[186]、電極近傍で Fc と Fc^+ の濃度分布は対称にはならないが、本研究の初期濃度、電流値では電極近傍での Fc^+ と Fc との合計濃度がほぼ一定と見なせるために、 Ag(I)/Ag のような $\eta_{L\rho}$ 値変化が観測されなかったと考えられる。定電位ステップおよび定電流ステップ測定に伴う有意な $\eta_{L\rho}$ 値変化も観測されなかった。一方、1.4.1で述べたように水溶液中での外圏型電子移動反応 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ では酸化体と還元体の濃度比による微小な $\eta_{L\rho}$ 値変化を観測している[79]。前述のように Fc^+/Fc でも濃度分布の非対称性に起因して微小な $\eta_{L\rho}$ 値変化の可能性はあるが、イオン液体中での抵抗値には $\pm 50\ \Omega$ 程度の振動があり観測はできなかった。これらのことから3.3.3に示した Ag(I)/Ag 電極反応に伴って観測された $\eta_{L\rho}$ 値変化は酸化体のみが溶存種である析出系に特有の現象であると考えられる。また、酸化体、還元体ともに溶存種であっても反応によってサイズや電荷が変わってイオン液体との相互作用が大きく変化するような電極反応系では物性変化が観測される可能性がある。

3.3.5 Sn(II)/Sn 電極反応

3.3.5.1 電位走査に伴う水晶振動子電極の応答

金属電析反応のもう一つの例として、 Sn の析出・溶解反応についてもQCE測定を行った。25 mMの Sn(II) をアノード溶解したBMPTFSA中でのPt電極を用いた電位走査に伴う水晶振動子応答をFig. 3.26に示す。 Δf_{np} の寄与を補正した電極質量変化 Δm をFig. 3.26(b)に示す。Fig. 3.26(a)に示したサイクリックボルタモグラムに対応して、 Sn 析出に伴い質量増加が、酸化溶解に伴い質量減少がそれぞれ観測された。この際の共振抵抗変化から見積もった $\eta_{L\rho}$ 値変化をFig. 3.26(c)に示す。3.3.3の Ag(I)/Ag 反応と同様に Sn 析出が始まると $\eta_{L\rho}$ 値は減少し、その後定常値となった。測定開始時と定常値での $\eta_{L\rho}$ 値の差分は、測定に用いた25 mMの Sn(II) を溶解したBMPTFSAとneat BMPTFSAの $\eta_{L\rho}$ 値の差と概ね一致した。また、酸化溶解が始まると $\eta_{L\rho}$ 値は急激に増加し、酸化電流が流れなくなると電位走査前の値に向けて減衰した。この変化は Ag(I)/Ag 反応と同様に電極近傍の Sn(II) 濃度の変化で説明できる。析出反応の進行に伴って電極近傍では拡散層が形成され、反応種である Sn(II) 濃度が減少する。電位が十分に卑になると、電極表面での Sn(II) 濃度がゼロとなる。一方、酸化溶解では析出した Sn がストリッピングすることにより電極近傍の Sn(II) 濃度は急激に増加する。析出した全ての Sn が酸化溶解し電流が流れなくなった後は、電極近傍で過剰となった Sn(II) が電解液バルクに向けて拡散していくことで電極近傍の Sn(II) 濃度は徐々に減少する。

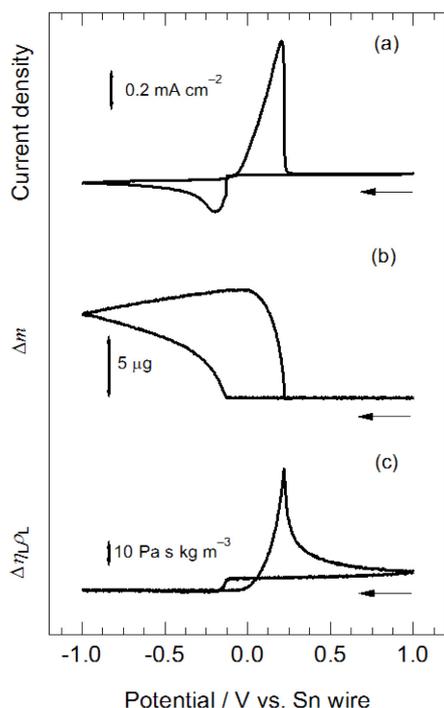


Fig. 3.26 (a) Cyclic voltammogram, (b) the mass change, and (c) the change in the $\eta_L\rho_L$ value in 0.025 M Sn(II) / BMPTFSA on a Pt electrode at 25°C. Scan rate : 2 mV s⁻¹.

Au 電極および C 電極でも同様の測定を行い,それぞれ Fig. 3.27 および 3.28 に示すように Sn の析出溶解に伴う質量変化と $\eta_L\rho_L$ 値変化が観測された. Au 電極では Pt および C 電極に比べて還元電位が貴であり,還元・酸化ピークとも二つに分裂している. これに併せて酸化溶解時の $\eta_L\rho_L$ 値も二段階で変化している. これらは Sn と Au 電極の合金化によるものと考えられる. 測定前後の電極の XRD パターンを Fig. 3.29 に示す. 測定前の Au 電極で見られた 111 に帰属される 38.2°の回折線に加え 40.6 および 41.8°に回折線が観測され,PDF カード (04-0784 ,08-0463) との比較から AuSn に帰属された. この二本以外に Au-Sn 合金に帰属される明瞭な回折線は確認できなかった. 一連の測定後にアノード溶解した電極の電子顕微鏡観察では,粒状の析出物に加えて Fig. 3.30 に示すような針状の析出物が観察された. Fig. 3.29 の XRD の結果と併せて一部の AuSn 合金が残存していたと考えられるが,元素マッピングを行っていないため,針状の析出物が AuSn 合金であるかは断定できない. C 電極ではサイクリックボルタモグラムに 3D 核生成に起因する明瞭な交差が見られた. また酸化電流の減衰の遅さに合わせて, $\eta_L\rho_L$ 値の減少が遅かった.

3.3.5.2 $\eta_L\rho_L$ 値変化の見積もり

銀電析と同様に電位走査測定に伴う $\eta_L\rho_L$ 値変化は電極近傍の Sn(II)濃度の変化で説明できた. 定電位ステップ測定と定電流ステップ測定ではそれぞれ電位走査測定とは異なる電極近傍の濃度変化が起こることから, Sn 電析においてもこれらの電気化学測定に伴う水晶振動子電極の応答を併せて調べた.

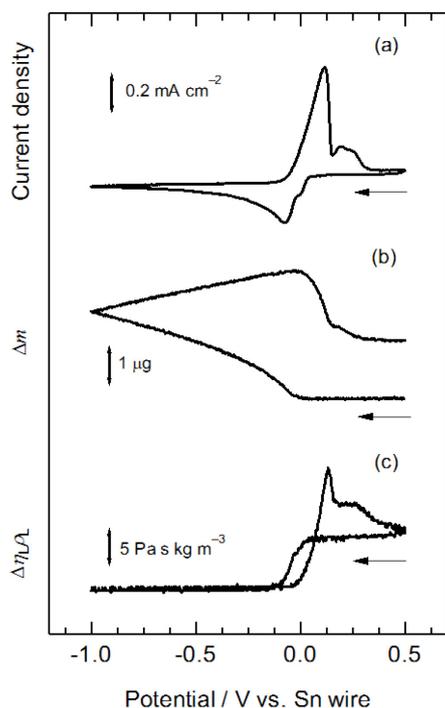


Fig. 3.27 (a) Cyclic voltammogram, (b) the mass change, and (c) the change in the $\eta_L\rho_L$ value in 0.025 M Sn(II) / BMPTFSA on a Au electrode at 25°C. Scan rate : 5 mV s^{-1} .

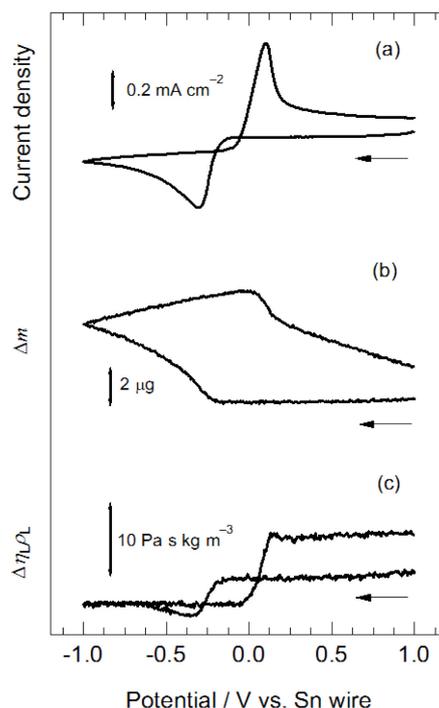


Fig. 3.28 (a) Cyclic voltammogram, (b) the mass change, and (c) the change in the $\eta_L\rho_L$ value in 0.025 M Sn(II) / BMPTFSA on a C electrode at 25°C. Scan rate : 5 mV s^{-1} .

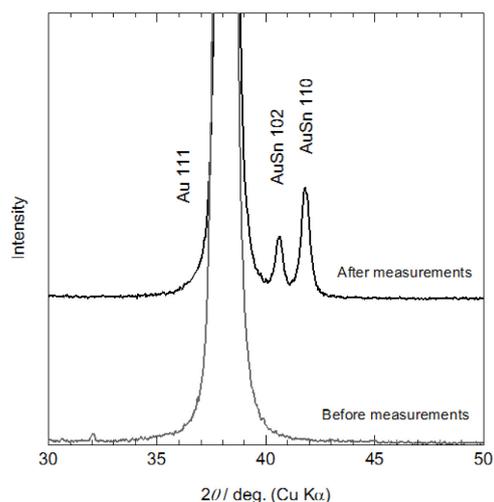


Fig. 3.29 XRD patterns of the Au electrode (a) after and (b) before QCE measurement in 0.025 M Sn(II) / BMPTFSA.

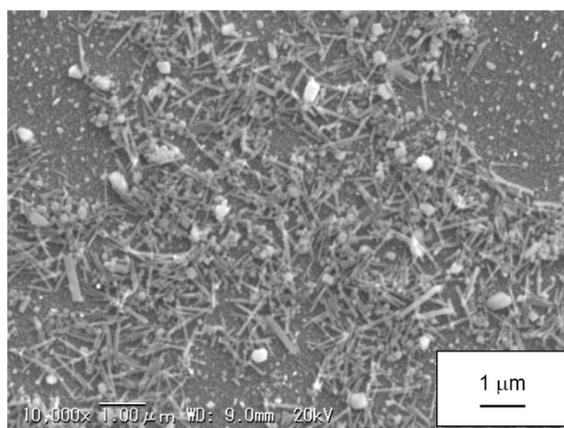


Fig. 3.30 SEM image of the Au electrode after QCE measurements in 0.025 M Sn(II) / BMPTFSA.

サイクリックボルタモグラムから判断して電極表面での Sn(II)濃度がゼロと見なせる -0.40 V および酸化溶解電位である $+1.0\text{ V}$ への定電位ステップ測定に伴う金電極上での $\eta_L\rho_L$ 値変化を Fig. 3.31 に示す. -0.40 V への電位ステップ後 $\eta_L\rho_L$ 値は急激に減衰し定常値に達した. この電位ステップによる $\eta_L\rho_L$ 値変化は約 6 Pa s kg m^{-3} と, Fig. 3.27(c)の還元電位走査時に見られた $\eta_L\rho_L$ 値変化とほぼ同程度であった. 酸化溶解電位へのステップでは $\eta_L\rho_L$ 値が急激に増加し, 酸化電流が流れなくなると時間の経過と共にステップ前の値に減衰した. また, 定電流の測定では Fig. 3.13 に示した Ag の場合と類似して $\eta_L\rho_L$ 値は時間の経過と共に減少し, その減少速度は電流値が大きい程速くなった. これらのことから $\eta_L\rho_L$ 値変化は電極反応に伴う電極近傍の Sn(II)濃度を反映していることが示唆された.

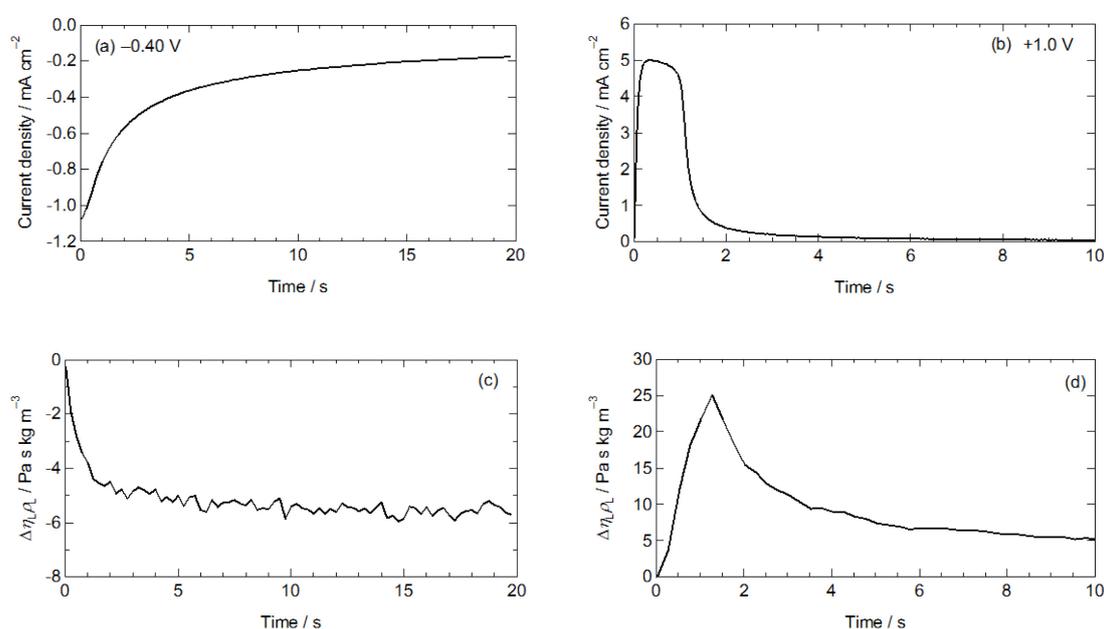


Fig. 3.31 Chronoamperograms and the changes in the $\eta_L\rho_L$ value on a Au electrode during constant potential step experiments in $0.025\text{ M Sn(II) / BMPTFSA}$ at 25°C ; (a) and (c) for deposition at -0.40 V and (b) and (d) for dissolution at $+1.0\text{ V}$.

Snのアノード溶解電流は溶解電位よりも電解液の攪拌状態に依存し, 溶解した Sn(II)が電極界面から離脱する過程が遅いことが報告されている[192]. また, 本検討では前述のように Sn 棒から Sn^{2+} をアノード溶解させて電解液を調製したが, アノード溶解後の Sn 棒電極の表面はイオン液体に浸漬した部分が金属光沢を有していた. 表面粗さが可視光線 ($400\text{--}600\text{ nm}$) の約 $1/10$ 程度以下になれば光沢を示すため[145], アノード溶解によって表面粗さが $40\text{--}60\text{ nm}$ 以下に平滑化されたと考えられる. 溶解時に電極近傍で粘性率が大きく増大し, 溶解した Sn(II)の反応界面からの拡散が律速することで拡散層の薄い凸部で溶解が促進, 凹部で抑制される電解研磨のような効果が得られたものと考えられる. 水晶振動子電極法の結果と合わせて, イオン液体中での金属溶解反応では電極近傍で金属イオン濃度が局所的

に増加して濃厚電解液となり、これに伴う粘性率の上昇が電極反応速度および溶解部位に影響していることが示唆された。

3.3.5.3 電極質量変化の見積もり

各電極上での電位走査測定、定電位ステップ測定および定電流ステップ測定に伴って観測された質量変化と通電電気量から計算した理論質量変化の関係を Fig. 3.32 に示す。各測定法とも周波数変化から見積もった質量変化は理論質量変化以上となった。

Fig. 3.32(a)の Pt 電極の電位走査測定の結果では、溶解後に電極質量が初期値に戻っており析出した全量が溶解していることが分かる。本検討では前述のように Sn 棒から Sn^{2+} をアノード溶解させて電解液を調製したが、この際に通電前後の Sn 電極の質量変化と電気量は一致し、溶解反応の電流効率は 100%であることが分かっている。これより Fig. 3.32(a)の電位走査測定時も Sn^{2+} の溶解以外の副反応は進行していないと考えられ、溶解時に Saubrey 式で算出される理論周波数以上の変化が観測されたことが示唆された。測定後の水晶振動子の XPS の結果から Pt および C 電極上に -0.40 V の定電位で析出させた Sn 析出物の表面に

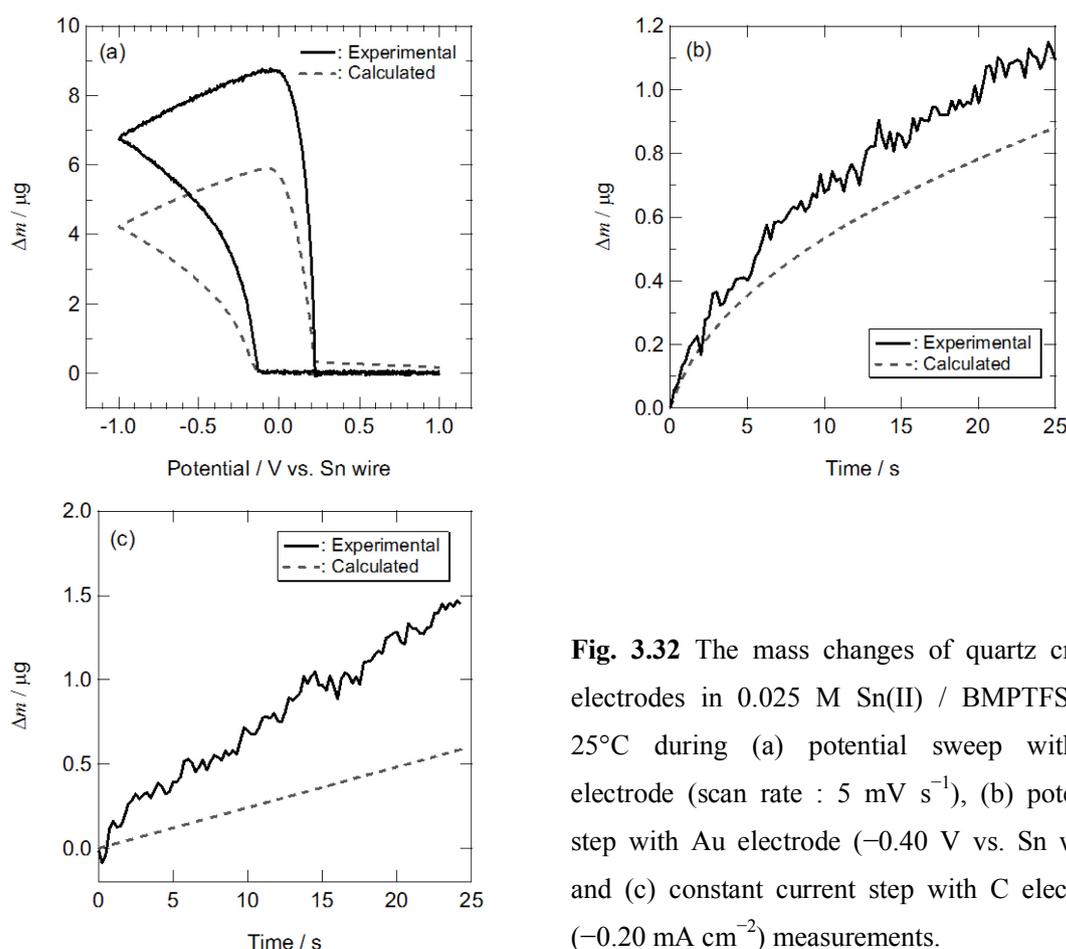


Fig. 3.32 The mass changes of quartz crystal electrodes in 0.025 M Sn(II) / BMPTFSA at 25°C during (a) potential sweep with Pt electrode (scan rate : 5 mV s^{-1}), (b) potential step with Au electrode (-0.40 V vs. Sn wire), and (c) constant current step with C electrode (-0.20 mA cm^{-2}) measurements.

BMP⁺およびTFSA⁻に起因するNおよびFのシグナルは観測されなかったが、この析出物についてはArエッチングによる深さ方向分析をしていないため、イオン液体構成イオンの巻き込みについては判断できない。これらの析出物の二次電子像をFig. 3.33に示す。析出形態に基板による大きな差は見られず、ラフネスも同程度である。また、電気量と一致した周波数変化が観測されたAu電極上のAg析出粒子(Fig. 3.23)と比べてもラフネスに大きな差があるとは考えられない。これより、Sn析出の場合に電気量以上の周波数変化が観測される原因は、析出に伴う電極のラフネス増加が主要因ではないと考えられる。金電極上ではAuSn合金が生成していることを既に述べたが、PtとSnも金属間化合物を形成する。Pt電極上でのAg電析でもFig. 3.22のように電気量以上の質量変化が観測されたが、Snの場合では電気量との差が大きい。同じく合金を形成するCu基板上への水溶液めっき浴からのSn電析でも電気量以上の質量変化を観測している。金属間化合物の形成が水晶振動子応答に与える影響について現状では言及できないが、析出金属、基板金属および電析条件等を変えて系統的に検討していく必要がある。

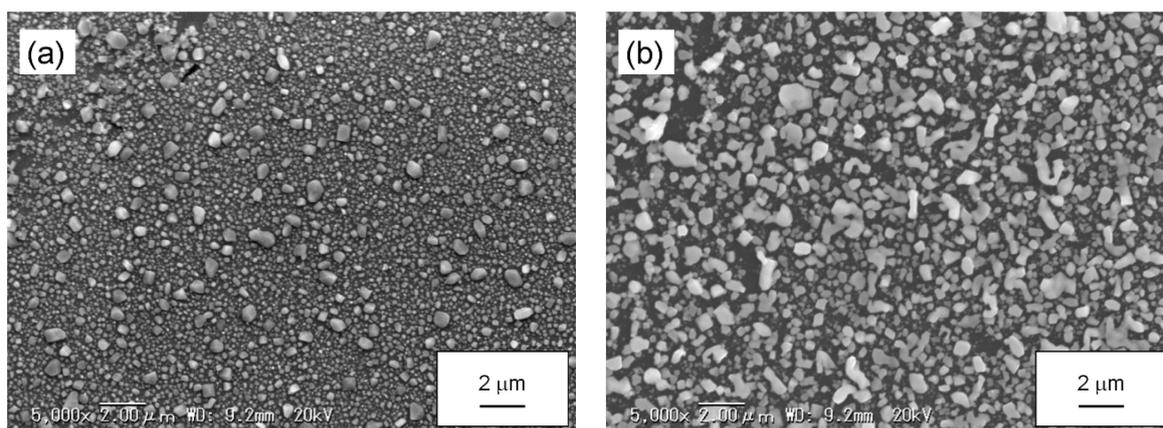


Fig. 3.33 SEM images of the Sn deposits on a (a) Pt and (b) C electrode obtained by potentiostatic electrolysis at -0.40 V vs. Sn wire at 25°C .

3.3.5.4 核生成機構の解析

Fig. 3.21 で示したように、電気量と一致した周波数変化が観測されたAu電極上のAg析出反応でも初期の核生成に対応する時間域では理論周波数以上の変化が観測されている。Fig. 3.26-28 で示したようにSn析出のサイクリックボルタモグラムは基板により大きく異なり、特にC電極の場合は三次元核生成に起因する電流の交差が見られる。このため、これらの電極上での核生成機構を比較した。2.3.3 で述べたように核生成機構は電極のマイクロ形状や結晶方位の影響を受けるため、詳細な解析には単結晶電極が必要である。Fig. 3.29 に示したようにX線回折からAuコートの水晶振動子電極は(111)面に優先配向していることが分かる。水晶上に蒸着によって金属膜を作製したことに起因して単結晶ライクな電極表面が得られており単結晶電極の代替として使用できる可能性がある。

Fig. 3.34 に各電極上でのクロノアンペログラムを示す。それぞれ電位印加後に核生成に由来すると考えられるピークが観測された。この電流について Fig. 2.15 と同様に Fig. 3.35 のように progressive および instantaneous の無次元化プロットと比較した。これから Au および Pt 電極上では progressive 的、炭素電極上では instantaneous 的な核生成であると示唆された。BMPTFSA 中での Sn 電析に関して多結晶 Pt 電極上では progressive 的な核生成であることが報告されている[192]。前述のようにいずれの電極でも電気量以上の周波数変化が観測されていることから、Sn 析出の場合に電気量以上の周波数変化が観測される原因は、核生成様式が主要因ではないと考えられる。また(2.8)および(2.9)式を用いて Sn(II)の拡散係数は Au, Pt および C 電極の実験値からそれぞれ $1.6, 1.4, 1.2 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ と見積もられ、定電位および定電流ステップ測定による $(9.3 \pm 0.7), (8.6 \pm 0.4) \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ の報告例[192]と比較的近い値となった。Au 電極では一部の条件で instantaneous 的な核生成にフィッティングできる結果も観測された。2.3.3 の銀析出と同様により詳細な検証には核生成機構の電位依存性を調べる必要がある。

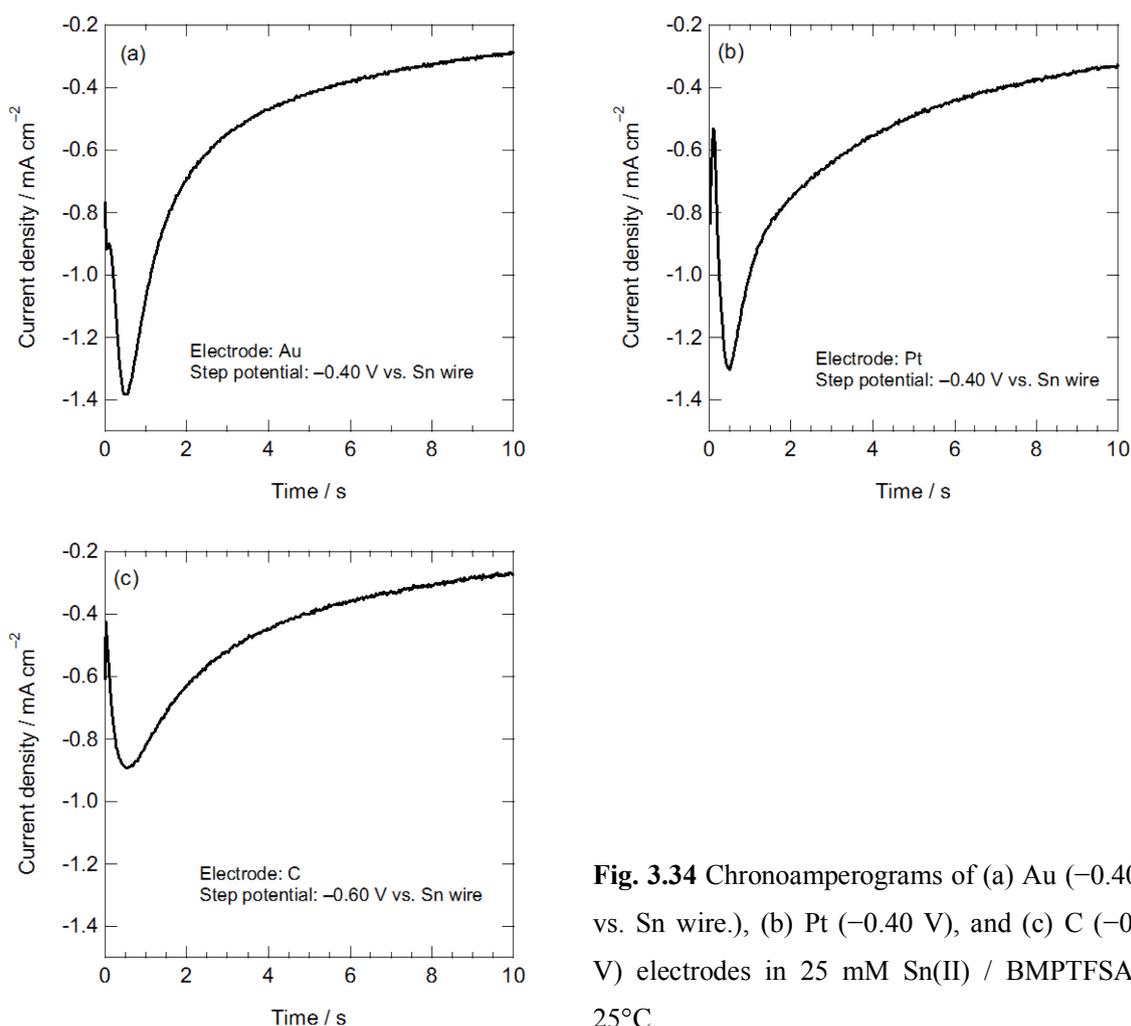


Fig. 3.34 Chronoamperograms of (a) Au (-0.40 V vs. Sn wire.), (b) Pt (-0.40 V), and (c) C (-0.60 V) electrodes in $25 \text{ mM Sn(II) / BMPTFSA}$ at 25°C .

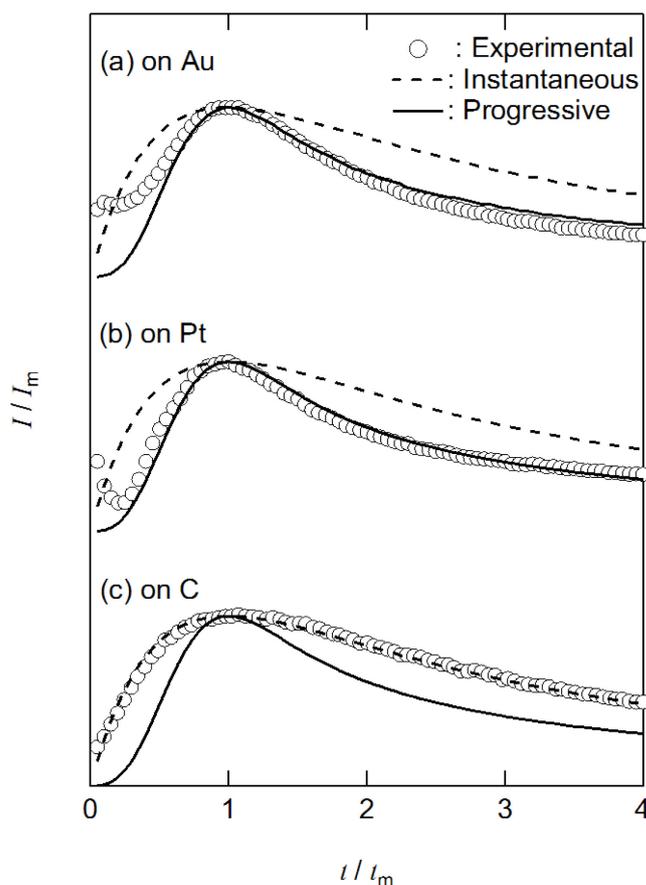


Fig. 3.35 Non-dimensional plots of chronoamperogram on a (a) Au, (b) Pt and (c) C electrode in 25 mM Sn(II) / BMPTFSA at 25°C with simulation curves for progressive and instantaneous nucleation mechanisms.

3.4 第3章のまとめ

第3章では水晶振動子電極とインピーダンス法発振装置を用いてイオン液体中での Ag および Sn 析出・溶解反応, ferrocene の外圏型電子移動反応を解析して以下の知見を得た。

BMPTFSA 中の Ag および Sn 析出・溶解電流に対応した共振周波数の *in-situ* 観測に成功した。また、電極近傍での電解液の粘性率および密度変化 ($\Delta\eta_L\rho_L$) を共振抵抗値の測定により見積もることができた。定電位ステップおよび定電流ステップ測定における $\eta_L\rho_L$ 値変化は、拡散方程式から見積もった電極近傍における金属イオン濃度の計算結果を定性的に再現した他、共振抵抗値の AgTFSA 濃度依存性から過電圧の大きい電位領域での共振抵抗変化は拡散層の成長で定量的に説明できた。これより、 $\eta_L\rho_L$ 値は電極近傍での金属イオン濃度を反映していると示唆された。

この $\eta_L\rho_L$ 値の寄与を補正した Au 電極上での Ag 電析に伴う質量変化は電気量から見積

もった質量変化と良く一致し, XPS 測定により銀析出物中への BMP^+ および TFSA^- の取り込みが見られなかったことから BMPTFSA 中での銀電析の電流効率および電着率は概ね 100% であることが示唆された. 一方で, 電析初期や, 基板と析出金属の組み合わせでは電気量からの予想以上の共振周波数変化が観測された.

外圏型電子移動反応である Fc^+/Fc では質量変化および $\eta_L\rho_L$ 値変化は観測されなかった. これは Fc^+ および Fc がともに溶存種であるため析出系と異なって質量変化がなく, また電極近傍における Fc^+ と Fc の合計濃度がほぼ一定と見なせるためと考えられる.

特定の結晶面に配向した水晶振動子電極は単結晶ライクな電極として, 核生成のように電極表面状態に大きく依存する機構の解析に有用である.

第4章 リチウム二次電池電極反応への水晶振動子電極法の適用

4.1 緒言

4.1.1 リチウム二次電池充放電時の Li^+ 濃度分布

第3章では、イオン液体中での電析反応に伴う電極近傍における電解液の局所物性変化を水晶振動子電極(QCE)法によって測定し、電極近傍に形成される金属イオンの濃度分布で説明した。電極反応に伴う拡散層の形成・成長は金属析出・溶解反応に限ったものではなく、活性種が電極表面に固定された修飾電極系を除いて電気化学反応全般に言える。

第1章で述べたように難燃性を示すイオン液体をリチウム二次電池用電解液に使用する検討がされている。しかしながら、イオン液体は粘性率の高さに起因して、従来の有機電解液中に比べて充放電速度が一般に遅い。一方で、粘性率の序列とレート特性の間に単純な相関は無く、カチオンの側鎖にエーテル酸素を導入してフレキシビリティを上げたイオン液体でも粘性率の低下から期待されるようなレート特性の向上は見られていない[67]。リチウム二次電池の一例としてリチウムイオン電池の概念図は Fig. 1.5 に示した。一般的な市販リチウムイオン電池ではリチウム酸化物を正極に、炭素電極を負極として用い、電極間の Li^+ の輸送によって電荷を運ぶ。充放電反応の素過程は Li^+ 挿入反応を例にとると、電解液から反応界面への Li(I) の輸送、脱溶媒和、電荷移動、活物質中の固体内拡散に大別することができる。セパレーター厚で電極間距離を規定した両極 Li 金属の対称セルを用いて、 Li 析出溶解の限界電流と Li^+ の濃度勾配の関係が議論されている[264]。固体内拡散の影響を除くために単粒子を用いた検討でも、有機溶媒に比べてイオン液体中でのレート特性が劣ることから、物質輸送過程が充放電速度を支配していることがわかる[265]。正極から Li^+ が脱離し、負極に Li^+ がインターカレートする充電反応では、バルクに比べて正極近傍で Li^+ が過剰に、負極近傍で Li^+ が不足する濃度勾配が形成される。 Li 塩を溶解したイオン液体の粘性率は Li 塩濃度依存性が大きく、これは Li^+ とアニオンが相互作用することで嵩高い化学種として溶存しているためと考えられている[205]。このため、充放電反応の進行で形成される電極/電解液界面での Li^+ 濃度分布に起因して反応界面での局所粘性率がバルクとは異なることで、レート特性とバルクの粘性率の間に単純な相関が見られないと考えられる。

このように、充放電中に形成される動的な Li^+ の濃度分布を調べることはレート特性の理解に重要と言える。イオン液体中における Ag の酸化溶解時の電極近傍の Ag^+ 濃度については *in-situ* SEM によるエネルギー分散型 X 線分光法 (XEDS) の報告があり、本論文第3章の結果と一致する[162]。また、X 線光電子分光法でも局所組成変化の報告例がある[165]。一方で、 Li^+ については XEDS による検出が不可能であり、カウンターアニオンの光吸収、ラマン分光やポリマー電解質融点の Li 塩濃度依存性を利用して電極間の Li^+ 濃度分布を可視化している例がある[266, 267]。 Li^+ の分布を直接観測した例としては ^7Li NMR を用いた検

討がある[268]. XEDS や NMR は一回の測定に時間がかかるため、過渡現象を捉えることができない. 本論文第3章で使用した発振装置では最短で0.1秒ごとに共振抵抗変化の情報が得られ、イオン液体中でのSNを考慮しても過渡的な物質輸送現象を議論することができる. 一方で空間分解能に関しては、1.4で述べたように水晶振動子電極の電解液物性に対する感度は電極からの距離で指数関数的に減衰し、この感度域の平均情報が得られるのに対して、XEDSでは電子線の照射範囲で規定することが可能であり、それぞれの測定法に一長一短がある.

4.1.2 第4章の目的

本章では第3章で確立した、水晶振動子を用いた電極近傍における電解液の局所物性測定手法をリチウム二次電池電極反応に適用し、充放電反応時の物質輸送現象を調べる. 電極近傍に形成される濃度分布は電流密度で決まるため、電極のモフォロジーが同一の場合は電極反応に依らない. そこで、モデルケースとして有機溶媒中での検討例も多いLi析出・溶解反応について溶媒和イオン液体および有機電解液中でQCE測定を行った. 次に、Li金属の樹枝状成長や電解液との反応で形成される表面皮膜の影響を除外する目的でリチウム合金化反応について、水晶振動子電極の応答を調べた. さらに、充放電中の電極の体積変化の影響を除外する目的で、チタン酸リチウム塗布電極を作製し、QCE測定を実施した. 以上の内容により水晶振動子電極を用いてリチウム二次電池電極反応の詳細解析を行うとともに、軽元素であるLiの反応を通じて水晶振動子電極法の定量的解析の適用条件について検討することを目的とした.

4.2 実験方法

4.2.1 試薬

本章で使用し、Table 2.1 または 3.1 に示した以外の薬品類および電極部材を Table 4.1 に挙げる.

4.2.2 機器

本章で使用し、Table 2.2 または 3.2 に示した以外の機器を Table 4.2 に挙げる.

4.2.3 電解液の調製

(1) 溶媒和イオン液体

溶媒和イオン液体はAr雰囲気グローブボックス中で50.0-50.0 mol%になるようにLiTFSAと triglyme (G3) または tetraglyme (G4) とを等モル量に混合して得た. また、混合比が44.4-55.6, 47.3-52.6, 52.6-47.3, または 55.6-44.4 mol%になるサンプルも調製した. LiTFSA が等モル量よ

Table 4.1 List of chemical reagents.

Name Cas No.	Company	Purity
Triethylene glycol dimethyl ether (triglyme) 112-49-2	Kishida Chemical Nippon Nyukazai	> 98% No data
Tetraethylene glycol dimethyl ether (tetraglyme) 143-24-8	Nippon Nyukazai	No data
Lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide 90076-65-6	Kishida Chemical Solvey	> 99% No data
1,1,2,2-Tetrafluoroethyl 2,2,3,3-tetrafluoropropyl ether 16627-68-2	Daikin Kogyo	No data
Propylene carbonate 108-32-7	Kishida Chemical	> 99.5%
Lithium titanium oxide 12031-82-2	Ishihara Sangyo	No data
Acetylene black 7440-44-0	Denki Kagaku Kogyo	100%
Vapor grown carbon fiber (VGCF) 7440-44-0	Showa Denko	> 99%
Polyvinylidene difluoride (PVdF) 24937-79-9	Kureha Corporation	No data
<i>n</i> -Methyl-2-pyrrolidone 872-50-4	Wako Chemical	> 99.5%
Dimethyl carbonate 616-38-6	Kishida Chemical	> 99.5%
Ethylene carbonate +dimethyl carbonate (1:1) containing 1 M lithium hexafluorophosphate NA	Kishida Chemical	No data
Lithium foil 7439-93-2	Honjyo Metal	> 99%
Nickel foil 7440-02-0	Nilaco	> 99%
Copper rod 7440-50-8	Nilaco	99.9%
Aluminum foil 7429-90-5	Eager Corporation	>99.3%

Table 4.2 List of equipments.

Name	Model	Manufacturer
Computerized electrochemical measurement system	HZ-3000	Hokuto Denko
Computerized electrochemical measurement system	HSV-100	Hokuto Denko
Computerized electrochemical measurement system	VMP3	Bio Logic
Battery charge/discharge system	HJ1005SM8A	Hokuto Denko
Ni-coated quartz crystal electrode (9.07 MHz)	QA-A9M-NI	SEIKO EG&G
Al-coated quartz crystal electrode (9.13 MHz)	QA-A9M-AL	SEIKO EG&G
Glove box	MDB-LB-T500	Miwa MFG
Glove box	GP-60-A	Mecaplex
Stabinger type viscometer	SVM3000G2	Anton Paar
Thermostatic chamber	PCI-101	As One
Thermostatic chamber	SU-261	ESPEC Corp.
Thermostatic chamber	SU-641	ESPEC Corp.
Digital oscillographic recorder	GL200A	Graphtec
Digital oscillographic recorder	CX2000	Yokogawa
Environmental scanning electron microscope	Quanta 250	FEI
X-ray diffractometer	Rint TTR III	Rigaku

りも多い組成では室温での混和が難しかったため、最高で 60°C まで加熱攪拌して調製した。また、ハイドロフルオロエーテルの一種である 1,1,2,2-tetrafluoroethyl 2,2,3,3-tetrafluoropropyl ether (HFE) 希釈の溶媒和イオン液体は LiTFSa に対して HFE をモル比で 4 倍量添加・攪拌して調製した。調製したサンプルの密度および粘性率は Stabinger 型粘性率計でそれぞれ測定し、これをバルク物性と見なした。

(2) 有機電解液

0.50 M の LiTFSa を溶解した propylene carbonate (PC) 溶液を調製、または 1.0 M LiPF₆ を溶解した市販の ethylene carbonate (EC) + dimethyl carbonate (DMC) の混合電解液（体積比 1:1）を使用した。電解液は Ar 雰囲気グローブボックス中に保管し、後者については脱水のため保存容器に Li 箔を浸漬した。

4.2.4 電気化学測定

(1) 水晶振動子電極を用いた電気化学測定

水晶振動子と市販のインピーダンス法 EQCM 装置を用いて電気化学測定を行った。第 3 章のイオン液体中での Ag および Sn の析出・溶解反応、また Fc⁺/Fc の外圏型電子移動反応の QCE 測定は Ar 雰囲気のグローブボックス内で測定を行っている。本章で検討する Li 金

属およびリチウム合金も空気中で不安定であるために不活性雰囲気での測定が必要である。一方で、グローブボックス中では温度依存性を調べるのが難しいことからグローブボックス中で気密セルを組み上げ、測定は一般室内に設置したペルチェ型恒温槽内で測定した。気密セルの模式図を Fig. 4.1 に示す。市販の EQCM ホルダー、テフロン樹脂のセル、パッキングラバー、対極および固定用の樹脂板をクランプで挟んでいる。対極は Ni の集電体に Li 箔を張り付けて使用した。また、テフロン樹脂セルの上部には気密性の高い Ultra-Torr 真空用継ぎ手をねじ込み、ここに Li 箔を張り付けた Cu 棒を挿入することで参照極とした。水晶振動子作用極と対極との距離は 18 mm で、電解液の液量は約 0.8 mL である。作用極には AT-cut 水晶振動子に Ni または Al を蒸着した市販電極（共振周波数：約 9 MHz, Table 4.2 に記述）を使用した。また、(4)で後述するチタン酸リチウム (LTO) を塗布した振動子も作製して作用極として使用した。気密セルは Fig. 4.1 に示したように水晶振動子が重力に対して平行になるように設置したが、一部の実験では重力による対流の影響を調べるために気密セルを 90°傾けて水晶振動子が重力と垂直になるように設置して結果を比較した。

(2) コインセルを用いた充放電試験

溶媒和イオン液体中での LiAl 合金化反応について調べるために作用極に Al 電極を用いたコインセル (CR2032) を作製した。Al 電極は集電体用途の 20 μm の Al 箔 (硬質 H 材) を用いた。16 mm ϕ に打ち抜いた Al 箔は大気中でアセトンで洗浄した後、Ar 雰囲気グローブボックス中に移して、一部の電極は合金化初期過程への Al 表面酸化皮膜の影響を調べるためにエメリー紙で表面を研磨した。この Al 電極を作用極とし、電解液を滴下したポリオレフィンセパレーター (19 mm ϕ) および Li 金属対極 (16 mm ϕ) と Ar 雰囲気グローブボックス中でかした。

各コインセルは組み上げ後、イオン液体をセパレーターに含浸させるため 60°C でエージングした後に測定に供した。充放電は 25°C の恒温槽内で行い、上下限電位規制の定電流モードで充放電を行った。

(3) 交流インピーダンス測定

50.0-50.0 mol% LiTFSA-G3 中での LiAl 界面の安定性を評価するため、交流インピーダンス測定による界面抵抗の見積もりを行った。Fig. 4.2 に模式図を示す密閉可能な電解セルを用いて、Al 箔に電気化学的に $-50 \mu\text{A cm}^{-2}$ でモル分率 20% ($\text{Li}_{0.25}\text{Al}$ 相当)まで合金化した。Al 箔は大気中でアセトンで洗浄した。インピーダンス測定には電極表面の凹凸が影響するため[207]、グローブボックス内での表面研磨は行っていない。対極および参照極には Li 箔を用いて、合金化は 25°C のグローブボックス中で行った。この密閉セルを大気下の 30°C に設定した恒温槽に移し、自然浸漬電位を基準に $\pm 5 \text{ mV}$ の交流振幅で 5 時間毎にインピーダンス測定を行った。また、25-50°C 範囲で 2.5°C 毎にインピーダンス測定の温度依存性も調べた。

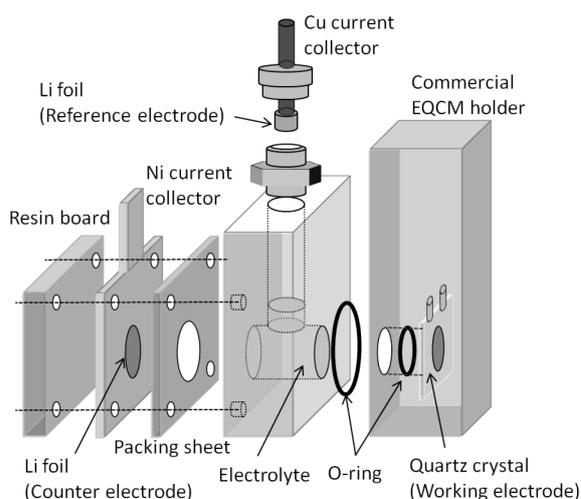


Fig. 4.1 Schematic illustration of the original air-tight cell for the QCE measurement.

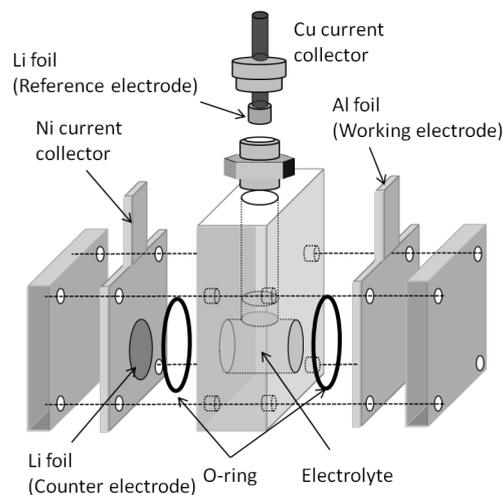


Fig. 4.2 Schematic illustration of the original air-tight three-electrode cell.

(4) チタン酸リチウム塗布水晶振動子電極の作製

LTOを含むスラリーを以下の手順でAl蒸着AT-cut水晶振動子上に塗布することで作製した。スラリーはLTO、導電助剤としてアセチレンブラックおよび気相成長炭素繊維(VGCF)、結着剤としてポリフッ化ビニリデン(PVdF)を85:3:3:9の割合で秤量し、N-メチルピロリドン(NMP)を溶媒として遊星式ボールミルで混合した。水晶振動子のうちAl蒸着面のみが露出するように50 μm厚のマスキングを行い、得られたスラリーを塗布した。NMPを蒸発させるため100°Cで乾燥した後、塗布面を一軸でプレスしてコート電極を得た。測定に供した電極の塗布厚みは16 μm、密度は0.87 g cm⁻³と見積もられた。

4.2.5 電極のキャラクタリゼーション

50.0-50.0 mol% LiTfSA-G3中で合金化したLi-Al合金について走査電子顕微鏡(SEM)およびX線回折測定(XRD)を用いてキャラクタリゼーションを行った。アセトンで洗浄、グローブボックス中で表面を研磨したAl箔をグローブボックス中で電気化学的に-50 μA cm⁻²でモル分率20%(Li_{0.25}Al相当)まで合金化した。合金化後の電極をジメチルカーボネートで洗浄・乾燥した後、一部を切り取りトランスファーベッセルを用いて大気非暴露で顕微鏡内に導入して観察した。検出器には二次電子検出器を用いた。残りの合金化した電極を気密試料台を用いてX線回折装置に導入し、Table 4.3の条件で測定した。

また、ラミネートセルを用いて合金化反応に伴う*in-situ*のX線回折測定も行った。アセトンで洗浄したAl箔、ポリエチレン製セパレーターおよびLi箔をアルミ製ラミネート部材に入れて封止した。電気化学的に-50 μA cm⁻²でモル分率20%(Li_{0.25}Al相当)まで合金化中に透過法で回折線の変化を調べた。

Table 4.3 Experiment conditions of XRD measurement.

target	Cu K α
tube voltage / keV	50
tube current / mA	300
2 θ / degree	20 ~ 80
sampling rate / degree	0.02
scan rate / degree min ⁻¹	1

4.3 結果・考察

4.3.1 Li析出・溶解反応

4.3.1.1 溶媒和イオン液体中でのLi析出・溶解反応に伴う水晶振動子電極の応答

作用極には室温でLiと合金形成をしないとされるNiを蒸着したAT-cut水晶振動子を使用した[269]。また、Ni板にLi箔を貼付けた対極、Cu棒にLi箔を貼付けた参照極をそれぞれ使用した。電解液にはLiTfSAとtriglymeとを等モルに混合した50.0-50.0 mol% LiTfSA-G3、またはLiTfSAとtetraglymeとを等モルに混合した50.0-50.0 mol% LiTfSA-G4を用いた。

(1) 50.0-50.0 mol% LiTfSA-G3

第3章では(1.9)式で機械結合定数 k を用いて水晶振動子の共振抵抗変化 R_{res} を $\eta_L\rho_L$ に変換、またはFig. 3.18のように R_{res} の金属イオン濃度依存性を調べて電極近傍の電解液濃度変化を議論した。一方で、前者の手法では k 値は $\eta_L\rho_L$ 値に4乗で影響するため、Fig. 3.17のように解析結果は k 値の見積もりに大きく依存する。また、後者の手法では予め複数のサンプルで R_{res} の金属イオン濃度依存性を調べておく必要がある。そこで、本章では測定に供するサンプル種類の R_{res} の温度依存性から測定中の $\eta_L\rho_L$ 変化を見積もる手法を検討した。組み上げ後にグローブボックスから取り出した気密セルを恒温槽に移し、開回路電圧(OCV)測定を行いながら温度を15, 20, 25, 30および35°Cに変化させ、共振周波数および共振抵抗の温度依存性を調べた。開回路状態であるため、Ni電極が50.0-50.0 mol% LiTfSA-G3に対して安定であれば(1.5)式で与えられる質量変化に起因する Δf_m はゼロであり周波数変化は $\eta_L\rho_L$ 値の温度依存性に起因する Δf_{np} とみなすことができる。(1.8)および(1.9)式のように Δf_{np} 、 ΔR_{res} ともに $(\eta_L\rho_L)^{0.5}$ と線形性がある。そこで、予めStabinger型粘度計で測定した50.0-50.0 mol% LiTfSA-G3のバルク密度および粘性率の温度依存性と比較した。Fig. 4.3にStabinger型粘度計で測定した $(\eta_L\rho_L)^{0.5}$ を横軸に、 Δf_{np} および ΔR_{res} の温度依存性を縦軸にプロットした。 Δf_{np} および ΔR_{res} ともに $(\eta_L\rho_L)^{0.5}$ との線形性が確認された。Li溶解反応では測定を繰り返すと不可逆な共振周波数の低下、共振抵抗の増大が見られ、Li金属と電解液との反応による皮膜形成や樹枝状成長によるラフネス変化で説明されている[77, 270]。そこで本研究では、直前の

測定から十分に時間が経っている場合、電極近傍の濃度変化は均一に戻りバルクと同じ物性であるとして、測定中の共振抵抗の差分 ΔR_{res} と Fig. 4.3 の勾配から電極反応に伴う $\eta_L \rho_L$ 変化を見積もった。また、同様にこの ΔR_{res} に対応する Δf_{np} を Fig. 4.3 から求めて、見かけの周波数変化から差し引くことで Δf_m を求めて(1.5) Saurbrey 式から電極質量変化 Δf_m を見積もった。なお、この手法には(1.9)式中の電気機械結合定数 k について測定温度域で一定であり、かつLiが析出した後も測定前のNi電極と変化しないと言う二つの仮定に基づいている。

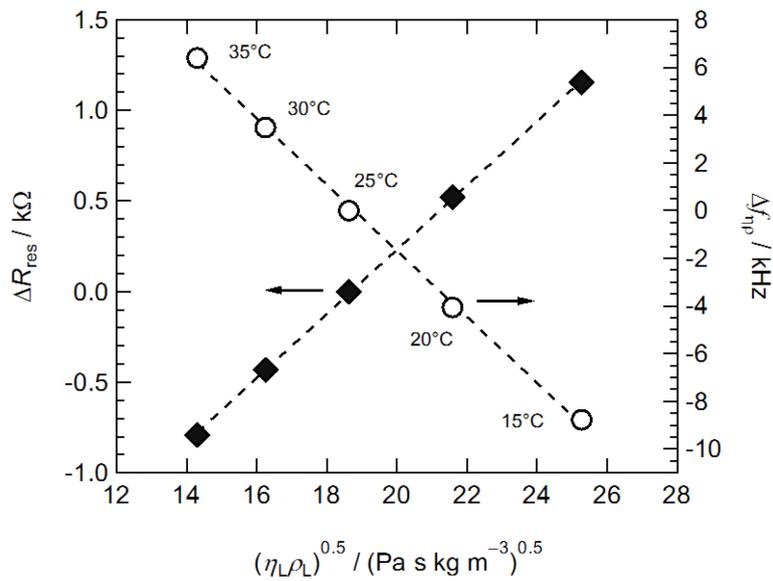


Fig. 4.3 Dependences of the resonance resistance, R_{res} , and the frequency change related to the $\eta_L \rho_L$ values, f_{np} , on the $\eta_L \rho_L$ values of 50.0-50.0 mol% LiTFSA-G3 at different temperatures.

25°Cにおける 50 mV min^{-1} のサイクリックボルタモグラムを Fig. 4.4(a)に示す。また、これに伴う上記の補正を行った Δf_m を Fig. 4.4(b)に示す。サイクリックボルタモグラムで -0.1 V 付近から流れ始める還元電流に同期して Δf_m は増加し始め、 -0.17 V より卑な電位域では顕著に増加した。また、酸化電流に合わせて Δf_m は微かに減少し、 0.3 V 以上で急激に減少した。サイクリックボルタモグラムとの比較からこれらの質量変化はLiの還元析出および酸化溶解に起因していると考えられる。一方で、Fig. 4.4(b)中に破線で示した電気量から見積もった質量変化に比べて二倍以上となり、析出したLi金属が電解液と反応して生じた皮膜の質量分も観測している可能性がある。TFSA⁻系イオン液体中ではX線光電子分光法(XPS)により、33.3-66.6 mol% LiTFSA-diglyme (G2)中ではオージェ電子分光法により、それぞれTFSA⁻の分解に起因するLi金属上の皮膜成分が検出されている[260, 271]。また、Saurbrey式は水晶振動子上の剛着な薄膜に適用できるため、Liの樹枝状成長も理論質量変化との差異の要因である可能性がある。カーボネート系の有機電解液中でも電気量以上の周波数変化が報告されており、皮膜形成や樹枝状成長が原因とされている[77, 270, 272-274]。過電圧

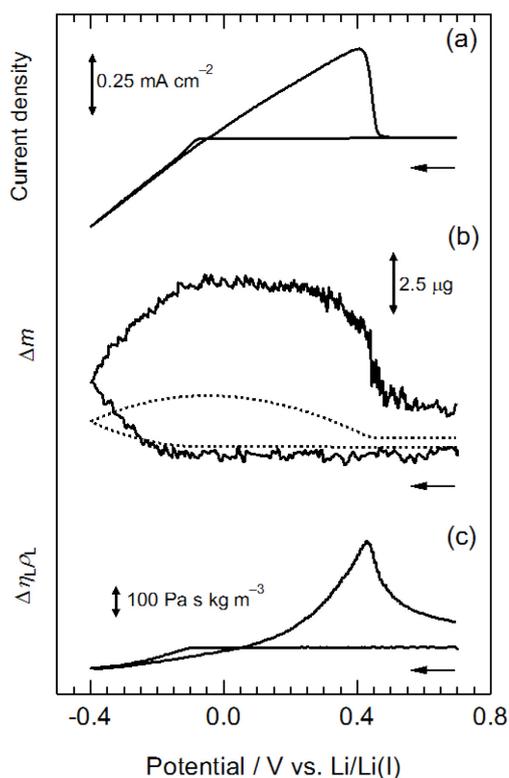


Fig. 4.4 The responses of a Ni-coated quartz crystal electrode during cyclic voltammetry in 50.0-50.0 mol% LiTfSA-G3 at 25°C; (a) cyclic voltammogram, (b) mass changes estimated from the frequency change and the electric charge (dotted line), and (c) the change in $\eta_L\rho_L$. Scan rate: 50 mV min⁻¹.

が大きくなると樹枝状成長により Li 析出物の表面積が増大して電解液との接触面積が増えるため皮膜形成が促進されて、-0.17 V より卑な電位域では Δf_m が顕著に増加したと考えられる。酸化反応では、溶解電流が流れているにも関わらず 0.3 V よりも卑な電位域では Δf_m が僅かにしか減少していない。樹枝状析出が抑制されているとされる HF を添加した LiClO₄/PC 系および LiPF₆/PC 系においては、溶解電流に伴い共振周波数が低下（質量増加に対応）しており、酸化溶解によりフレッシュな Li 金属面が露出することで皮膜が逐次形成され、これに起因した質量増分が Li 溶解の質量減少を打ち消しているためと説明されている[272, 275]。また、Fig. 4.4(b)において電位走査終了時も電極質量は初期値に完全に戻っていない。このことから、電極上に形成された皮膜の一部が酸化溶解過程で除去できず残存していると考えられた。

Fig. 4.4(b)では上記の方法で Δf_{np} の補正を行ったが、Fig. 4.5に補正の効果を示す。補正をせずに見かけの周波数変化に対して Sauerbrey 式を適用した Fig. 4.5(b)の場合、析出初期に質量が減少および酸化溶解時に質量があたかも増加しているように見えている。過電圧の小さい析出初期では樹枝状析出による表面積の増大の影響が小さく皮膜形成に起因する質量変化の寄与が小さいために、電極近傍の Li(I)濃度減少による Δf_{np} の上昇が Li 析出による Δf_m の低下を打ち消したためと考えられる。酸化溶解時には電極近傍の $\eta_L\rho_L$ 値が大幅に増加することで見かけの周波数変化の中で Δf_{np} の寄与が大きくなり、無補正では Δf_m が過小評価されたと考えられる。第3章の Ag 析出・溶解反応の場合は Ag の式量が大きいために Fig. 3.17

のように Δf_m 補正の効果は小さいが、Liのような軽元素の測定では Δf_{np} の見積もりが極めて重要であることが示唆された。これに加えて、酸化溶解時に周波数が減少して質量が増加しているように見える現象は前述のように樹枝状成長が抑制されている有機電解液中でも観測されており、4.3.1.2で後述するように本研究においても再現した。また、33.3-66.6 mol% LiTfSA-G2の系でも酸化溶解時に質量が増加する現象が報告されている[271]。Binnemansらはこの現象について解釈を示していないが、同じ系において定電位還元で得られたLi析出物の断面SEM像では樹枝状析出が抑制されている。ただし、見かけの周波数に対してSaubrey式を適用しているようであり、Fig. 4.5(b)に示した Δf_{np} の補正がない場合と同様に粘性変化に起因した周波数変化が重畳して、あたかも質量が増加しているように観測されている可能性が高い。本研究で用いた50.0-50.0 mol% LiTfSA-G3中でも樹枝状成長が抑えられている可能性もあり、今後Li析出物のその場形態観察を検討する必要がある。

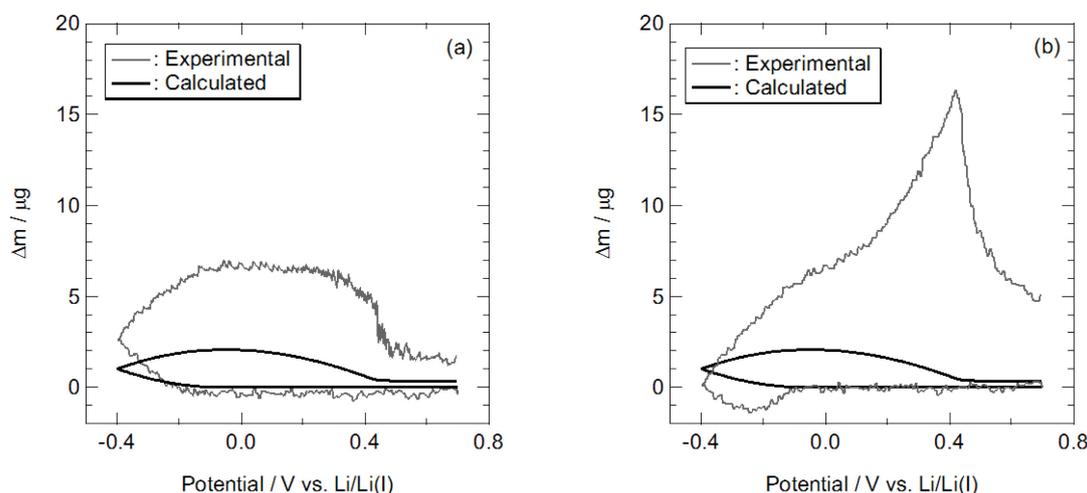


Fig. 4.5 The mass changes of a Ni-coated quartz crystal electrode during cyclic voltammetry in 50.0-50.0 mol% LiTfSA-G3 at 25°C; (a) with and (b) without the correction of Δf_{np} .

電位走査に伴う η_{Li} 値変化をFig. 4.4 (c)に示す。 η_{Li} 値はLi析出の開始と同期して減少したが、第3章のAgやSnの析出溶解反応の場合と異なり卑な電位域でも定常値とならず電位折り返し後すぐに上昇に転じた。これは、50.0-50.0 mol% LiTfSA-G3中のLi(I)濃度が3.1 Mと高く、この測定条件では-0.4 Vでも電極界面におけるLi(I)濃度がゼロになっていないためと考えられ、このことはサイクリックボルタモグラムで還元電流がピークをとっていないことから推定できる。また、酸化溶解が始まると η_{Li} 値は急激に増加し、酸化電流が流れなくなると電位走査前の値に向けて減衰した。これらの変化は第3章のAgやSnの析出・溶解反応と同様に電極近傍での金属イオンの濃度分布で説明することが可能である。Li析出時は Li^+ が消費されて電極近傍で Li^+ 濃度が減少、Li溶解時には電極から Li^+ が放出されて電極近傍で Li^+ 濃度が増加し、濃度分布がそれぞれ形成される。 Ag^+ や Sn^{2+} は

BMPTFSA 中で TFSA⁻に配位されていると考えられ、BMPTFSA のモル濃度に対して Ag⁺や Sn²⁺の濃度は低いので、電極反応が進行しても電極近傍での Ag⁺や Sn²⁺の溶存状態に大きな変化はないと考えられる。一方で LiTFSA-glyme 溶媒和イオン液体では Li⁺自体がカチオンを構成しており、50.0-50.0 mol% LiTFSA-G3 では電解液中の Li⁺, G3 および TFSA⁻の数が等しい。溶媒和イオン液体中の Li⁺の物質輸送は配位子交換を介した H⁺のホッピング伝導に類似したモデルが提唱されている[39]。このモデルでは[Li(G3)]⁺の配位環境は保たれるが、電極反応速度、すなわち電流値と、配位子交換速度および配位子の拡散速度の大小関係では過渡的に配位環境が変化する可能性がある[265]。すなわち、Li 析出時には Li⁺から脱溶媒和した G3 が遊離し、電極近傍では LiTFSA に対する G3 のモル比が 1 以上になる。Li 溶解時には逆に G3 に対する Li⁺のモル比が 1 よりも大きくなり過渡的に TFSA⁻が Li⁺に配位する可能性がある。Li⁺は TFSA⁻と[Li(TFSA)₂]⁻を形成することが知られている[44, 45]。電極近傍の溶媒和環境のモデルを Fig. 4.6 にまとめる。

この状況での物性値を模擬するために、LiTFSA と glyme の混合比率を変えた LiTFSA-G3 について Stabinger 型粘度計で測定した η_{sp}/c 値および密度を Fig. 4.7 に示す。図中右側で横軸の G3 に対する LiTFSA のモル比が 1 より大きい組成では、過剰な Li⁺は TFSA⁻に配位されていると言える。逆に、モル比が 1 よりも小さい組成では、遊離した G3 が存在している。Fig. 4.7 から LiTFSA-G3 混合系の粘性率は組成比に大きく依存することが分かる。このため、Li 析出時は過渡的に遊離した G3 により電極近傍で粘性率が低下し、Li 溶解時は Li⁺が過渡的に TFSA⁻に溶媒和されて[Li(TFSA)₂]⁻のような嵩高いイオンとなることで粘性率が大幅に上昇して Fig. 4.4(c)のような η_{sp}/c 値変化が観測されたと考えることができる。

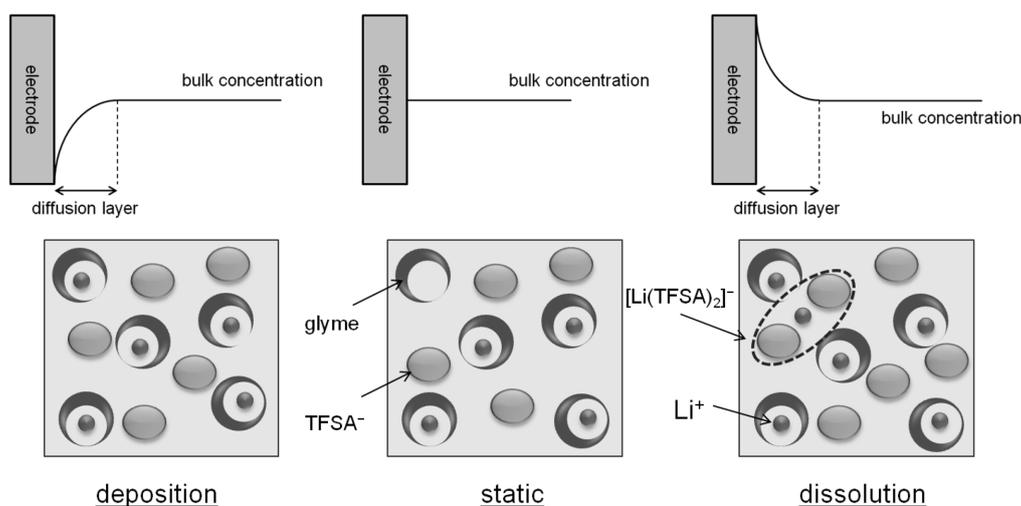


Fig. 4.6 Schematic illustration of the concentration distribution of Li⁺ at the interface between the electrode and the electrolyte.

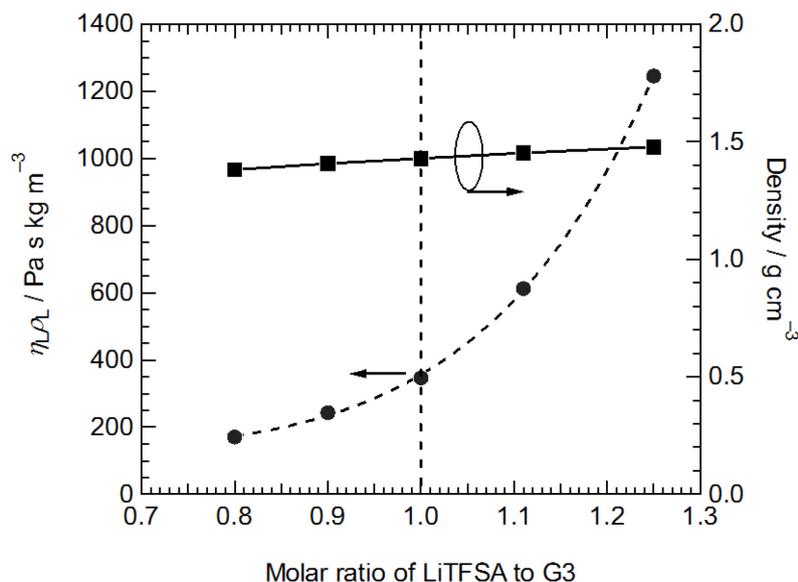


Fig. 4.7 Dependences of the $\eta_{L\rho_L}$ value and density of LiTFSA-G3 system on the molar ratio of LiTFSA to G3 at 25°C.

次に $\eta_{L\rho_L}$ 値変化の電流値依存性を定電流の析出・溶解によって調べた。第3章 Fig. 3.16に示したように定電流測定では電流値が大きいほど濃度勾配が急になり $\eta_{L\rho_L}$ 値変化は大きくなると推測される。また、溶媒和イオン液体では電流値が大きいほど配位子交換速度が電極反応速度に比べて相対的に小さくなり、上述の過渡的な配位環境の変化が生じて粘性率が大きく変化する可能性がある。10, 20, 30 および 50 μA に電流値を設定した際の $\eta_{L\rho_L}$ の経時変化を Fig. 4.8 に、また通電 300 秒後の $\eta_{L\rho_L}$ 変化の電流値依存性を Fig. 4.9 にそれぞれ示す。析出に伴い $\eta_{L\rho_L}$ 値は減少、溶解に伴い $\eta_{L\rho_L}$ 値は増加しそれぞれ電流値依存性が確認された。電位走査測定の結果と同様に Li^+ の濃度分布に起因した過渡的な配位環境の変化で説明することができる。

3.3.3.2 と同様に拡散方程式から計算した濃度分布と $\eta_{L\rho_L}$ 値変化を比較した。定電流条件で時刻 t での電極から距離 x における反応種濃度 c はバルク濃度 c^* と拡散係数 D を用いて

$$c(x, t) = c^* + \frac{j}{nFD} \left\{ 2 \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{0.5} \exp\left(\frac{-x^2}{4Dt} \right) - \text{xerfc}\left(\frac{x}{2D^{0.5}t^{0.5}} \right) \right\} \quad (4.1)$$

で記述できる。ここで、 n は反応電子数、 F はファラデー定数であり、 $\text{Li(I)}/\text{Li}$ 反応において還元体である Li 金属は溶存種でないことから、酸化体である Li(I) 濃度のみを考慮している。拡散係数 D は Watanabe らのグループが磁場勾配 NMR から求めた自己拡散係数 $0.63 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ を用いた。25°C における粘性率 243 mPa s と密度 1.43 g cm^{-3} から 50.0-50.0 mol%

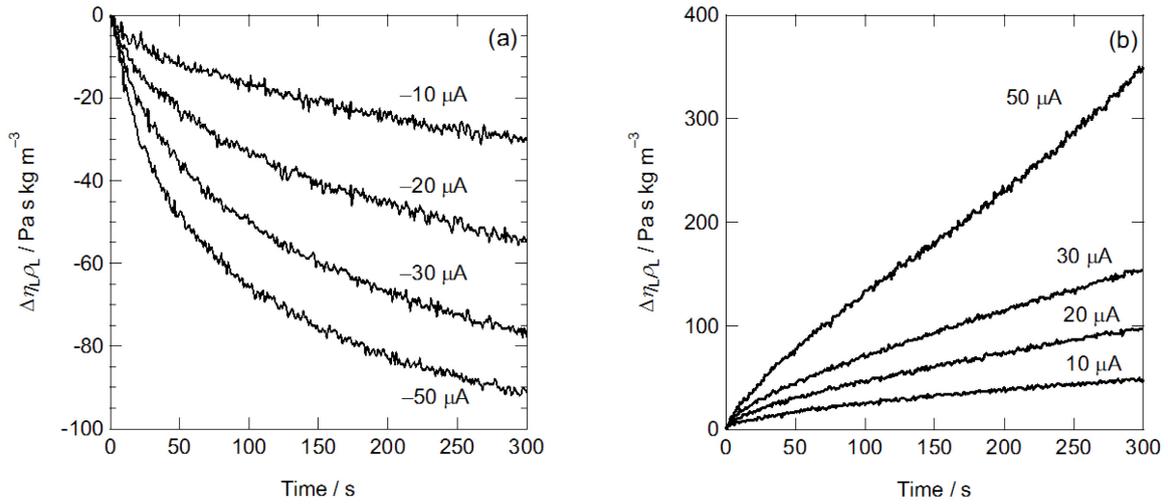


Fig. 4.8 The changes in $\eta_L\rho_L$ value during the galvanostatic (a) deposition and (b) dissolution of Li in 50.0-50.0 mol% LiTFSA-G3 with various currents at 25°C.

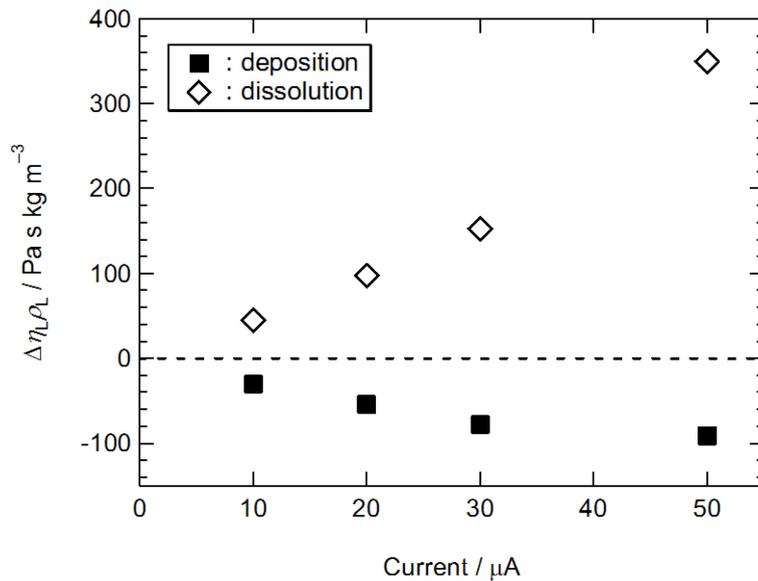


Fig. 4.9 The current dependence of the changes in $\eta_L\rho_L$ after 300 s galvanostatic deposition and dissolution measurements in 50.0-50.0 mol% LiTFSA-G3 at 25°C.

LiTFSA-G3 中での水晶振動子感度の減衰長さ δ は (1.10) 式から 2.4 μm と算出される。減衰長さの三倍となる 7.3 μm では感度が 5%以下にまで落ちることから、電極表面から 7.3 μm の範囲において 0.1 μm 毎に Li(I)濃度を計算し、感度を考慮して

$$\tilde{c} = \frac{\int c(x) \exp(-x/\delta) dx}{\int \exp(-x/\delta) dx} \quad (4.2)$$

なる式において平均濃度を見積もった。計算結果を Fig. 4.10 に示す。析出、溶解反応ともに 50 μA の条件では通電 300 s 後の濃度変化は約 6% であることが分かった。この濃度変化を Fig. 4.7 に当てはめて、横軸モル比が 0.94 または 1.06 の縦軸 $\eta_{L\rho}$ 値を読み取ると、析出時には $-70 \text{ Pa s kg m}^{-3}$ 、溶解時には $+130 \text{ Pa s kg m}^{-3}$ の $\eta_{L\rho}$ 値変化が見込まれる。Fig. 4.9 に示したように 300 s 後の $\eta_{L\rho}$ 値変化の実験値は析出時には $-90 \text{ Pa s kg m}^{-3}$ 、溶解時には $+350 \text{ Pa s kg m}^{-3}$ となり、特に析出反応時では計算結果とほぼ同じ結果となった。共振抵抗値は電極のラフネスによっても変化することが知られている[76, 275, 276]。計算濃度から予想される $\eta_{L\rho}$ 値変化と一致したことで、50.0-50.0 mol% LiTfSA-G3 中での Li 析出に伴う共振抵抗変化は電極近傍での $\eta_{L\rho}$ 値変化を主に反映していることが示唆された。なお、濃度計算で D および δ は一定としているが、反応に伴い粘性率および密度が変化するため、これらの値も時々刻々変化していると考えられる。

Li 析出後に $+0.40 \text{ V}$ の定電位で溶解した際の $\eta_{L\rho}$ 値変化を Fig. 4.11 に示す。電位走査測定および定電流溶解と同様に溶解反応に伴って $\eta_{L\rho}$ 値が大幅に増大している。電極上の Li 析出物の多くが溶解して電流が減少した後は初期値に向かって長い時間をかけて増加分が減衰した。この時間域で溶解反応はほぼ終了しているため、電極の表面状態が大きく変化するとは考え難く共振抵抗変化は $\eta_{L\rho}$ 値変化のみに起因すると考えられ、この減衰は溶解反応で電極近傍に生じた Li(I) の濃度分布が拡散によって解消していることを示している。減衰に長時間を要していることから 50.0-50.0 mol% LiTfSA-G3 中では化学種の拡散係数が小さく濃度分布の解消が遅いことが分かる。また、電位印加初期の時間域でも溶解電流は時間ともに減少している。析出形態の観察はしていないが、Li は平滑に析出させることが難

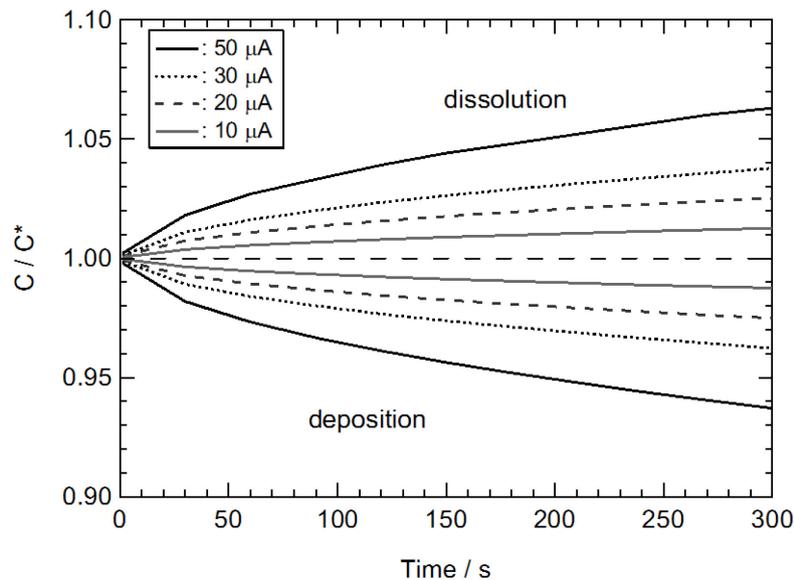


Fig. 4.10 The calculated average concentrations of Li^+ during constant current step experiments. The currents were 10, 20, 30, and 50 μA .

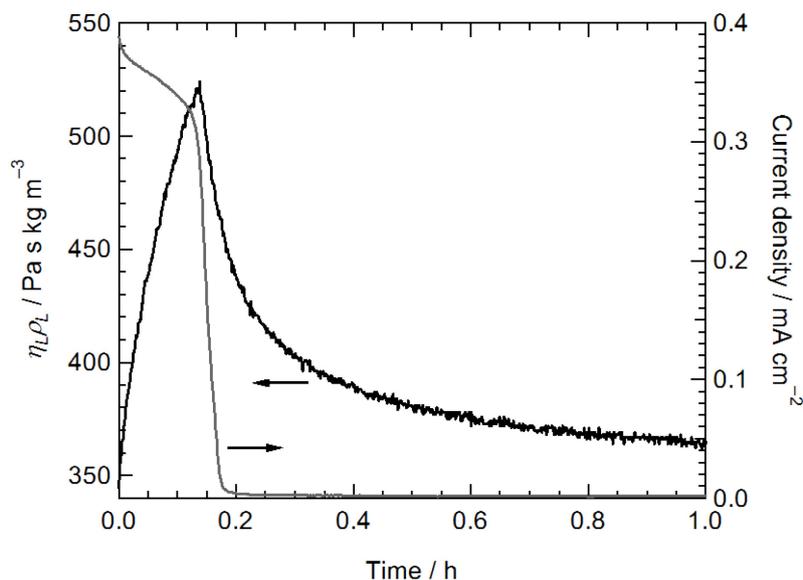


Fig. 4.11 Chronoamperogram and the change in $\eta_L\rho_L$ value during a potentiostatic dissolution of lithium in 50.0-50.0 mol% LiTFSA-G3 at +0.40 V vs. Li/Li(I) at 25°C.

しいことから、溶解反応が進み析出量が減るに従って実表面積が減少していることに対応していると考えられるとともに、 $\eta_L\rho_L$ 値の急激な増加が溶解の反応速度に影響している可能性もある。Watanabe らのグループは両極 Li 金属の対称セルで電流値の電位依存性を調べており、還元電流値は電位に対してほぼ直線的に増加しているのに対して、酸化電流は 0.5 V vs. Li 以上では定常値をとっている[265]. Li の溶解によって電極近傍の粘性率が上昇して、溶解した Li(I)の物質輸送に影響することで電流値が制限されたと考えられる。イオン液体中の粘性率は電気化学反応の標準速度定数 k^0 に影響することが知られている[177]. 第3章で述べたように BMPTFSA 中の Sn のアノード溶解でも攪拌による溶解電流の増大が観測されているが、電極近傍での粘性率の上昇は電荷移動速度、物質輸送速度の両方に作用して電極反応速度に影響する可能性がある。

このように水晶振動子電極法による電解液の局所物性変化の測定により、溶媒和イオン液体中では Li 溶解・析出反応によって電極近傍では Li^+ の溶存状態が変化していることが示唆された。溶媒和イオン液体は 1.1.3 で述べたように等モル量の Li^+ と glyme が溶媒和カチオンを形成することで、酸化分解電位の低い glyme を用いても高電位正極の充放電が可能であることが特徴である。一方で、等モル量の混合物でも (1.2) 式の平衡反応によって、静的にも一定量の glyme 分子は遊離していると考えられる。物性変化に加えて、正極の電位が高い状態での Li^+ 挿入反応、すなわち放電初期においては遊離した glyme が酸化分解して電池特性に影響する懸念がある。この考えにより Seki らは LiTFSA と G3 の混合比率を変えた電解液を用いて LiCoO_2 および $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 正極の充放電特性を調べ、LiTFSA が等モル量よりも多い電解液組成では放電容量劣化ならびに正極の界面抵抗の増大がそれぞ

れ抑制できることを報告している[277, 278]. 前述のように充放電反応に伴い電極近傍では Li^+ の濃度分布が生じて glyme が遊離しうが, 予め LiTFSa を過剰にしておくことで遊離した glyme が周囲の TFSa⁻ と相互作用している Li^+ に配位することで遊離 glyme の存在寿命が短くなり, 特に正極近傍での glyme の酸化分解を抑えられた結果として劣化率が小さくなったと考えられる.

(2) 50.0-50.0 mol% LiTFSa-G4

LiTFSa と tetraglyme (G4) を等モル比で混合した 50.0-50.0 mol% LiTFSa-G4 についても Li 析出・溶解時の水晶振動子電極の応答を調べた. $\eta_L \rho_L$ 値と共振周波数, 共振抵抗の関係は LiTFSa-G3 の場合と同様に, 密閉セルをグローボックス中で組上げた後, Li 析出を行う前の OCV 測定中に共振周波数, 共振抵抗の温度依存性 (15-35°C) から調べた. Fig. 4.12 に示すように共振周波数, 共振抵抗ともに Stabinger 型粘度計で測定した $(\eta_L \rho_L)^{0.5}$ 値と直線性が得られ, Li 析出・溶解に伴う $\eta_L \rho_L$ 値の見積もりおよび Δf_m の補正に利用した.

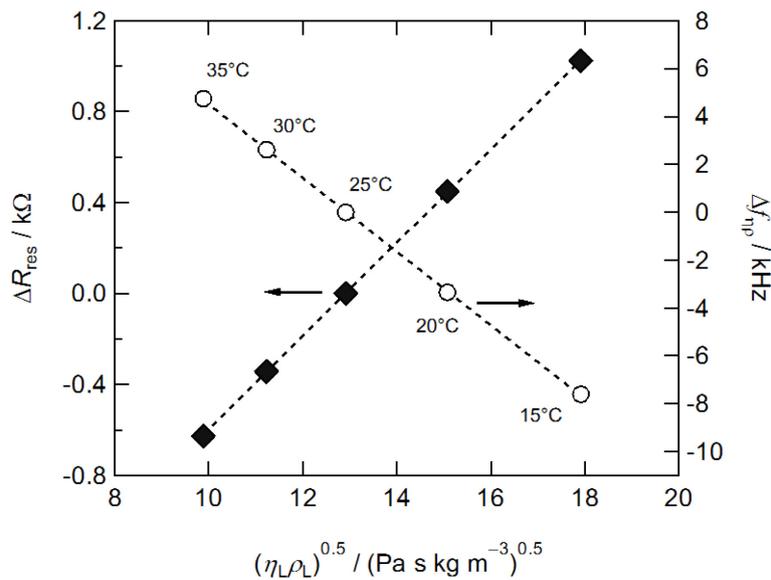


Fig. 4.12 Dependences of the resonance resistance, R_{res} , and the frequency change related to the $\eta_L \rho_L$ values, $f_{\eta p}$, on the $\eta_L \rho_L$ values of 50.0-50.0 mol% LiTFSa-G4 at different temperatures.

電位走査測定に伴う電極質量変化および $\eta_L \rho_L$ 値変化を Fig. 4.13 に示す. 質量変化および $\eta_L \rho_L$ 値変化ともに Fig. 4.4 に示した LiTFSa-G3 系中と類似した結果が得られた. 50.0-50.0 mol% LiTFSa-G4 中でも質量変化は電気量から求めた Li 析出・溶解の理論質量変化よりも大きく, 電解液との反応により形成する皮膜の質量変化分またはデンドライト析出の影響に起因した不一致と考えられる.

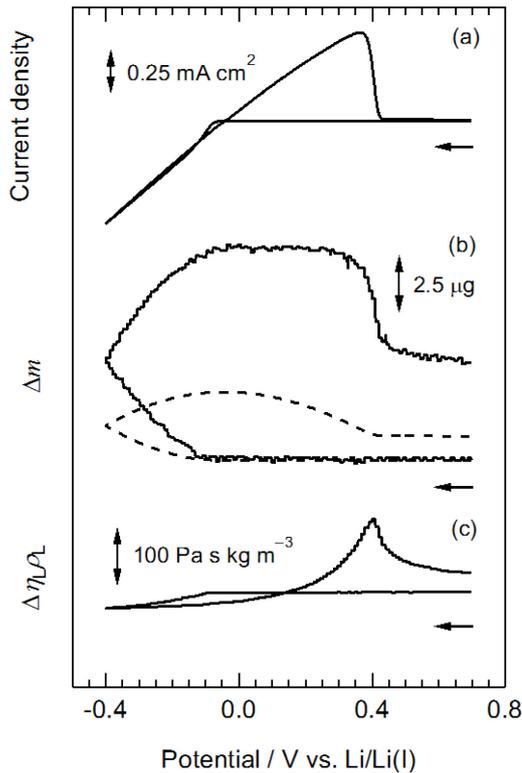


Fig. 4.13 The responses of a Ni-coated quartz crystal electrode during cyclic voltammetry in 50.0-50.0 mol% LiTFSA-G4 at 25°C; (a) cyclic voltammogram, (b) mass changes estimated from the frequency change and the electric charge (dotted line), and (c) the change in $\eta_L\rho_L$. Scan rate: 1 mV s⁻¹.

Fig. 4.13(b)に適用した $\Delta f_{\eta\rho}$ の補正方法は Fig. 4.12 の傾きを用いており、 $\eta_L\rho_L$ 変化に対応する R_{res} 変化が Li 析出前後の Ni 電極で変化していないという仮定に基づいている。そこで、電位走査測定中の R_{res} 変化から $\Delta f_{\eta\rho}$ を見積もる手法を新たに検証した。サイクリックボルタモグラムにおいて溶解電流が流れなくなった約 0.3 V 以降では、電極の表面状態が変化するとは考え難くこの電位域での共振抵抗変化は $\eta_L\rho_L$ 値変化のみに起因すると考えられる。また、同じ電位域で電極質量に変化は生じないはずであるが、見かけの周波数が上昇している。この変化は Li(I)の濃度分布が解消するに従い $\Delta f_{\eta\rho}$ が減少していることを反映していると考えられ、この電位域での共振抵抗との比から $\Delta f_{\eta\rho}/\Delta R_{res}$ を求めた。この $\Delta f_{\eta\rho}/\Delta R_{res}$ 値を析出・溶解反応中の R_{res} 変化に適用して $\Delta f_{\eta\rho}$ を見積もり、 Δf_m を補正した。Fig. 4.12 の傾きを用いた従来の方法では質量変化を定性的に説明できない測定回を例にとって補正の効果を検証する。Fig. 4.14(a)のように従来の補正方法では析出初期に質量が減少、溶解時にも質量が増加している。これに新たな補正法を適用すると(b)のように Li 析出・溶解反応で説明することができた。電極の表面状態は測定を繰り返すにつれて変化すると推測される。各測定の溶解電流減衰後の水晶振動子応答から、測定回毎に補正係数 $\Delta f_{\eta\rho}/\Delta R_{res}$ を求めることが効果的と示唆された。

Fig. 4.13(c)に示した電位走査測定に伴う $\eta_L\rho_L$ 値変化は、LiTFSA-G3 系中と同様に Fig. 4.6 のような Li(I)の濃度分布の形成による溶媒和構造の変化で説明できる。すなわち、Li 析出時は過渡的に遊離した G4 により電極近傍で粘性率が低下し、Li 溶解時は Li⁺が過渡的に

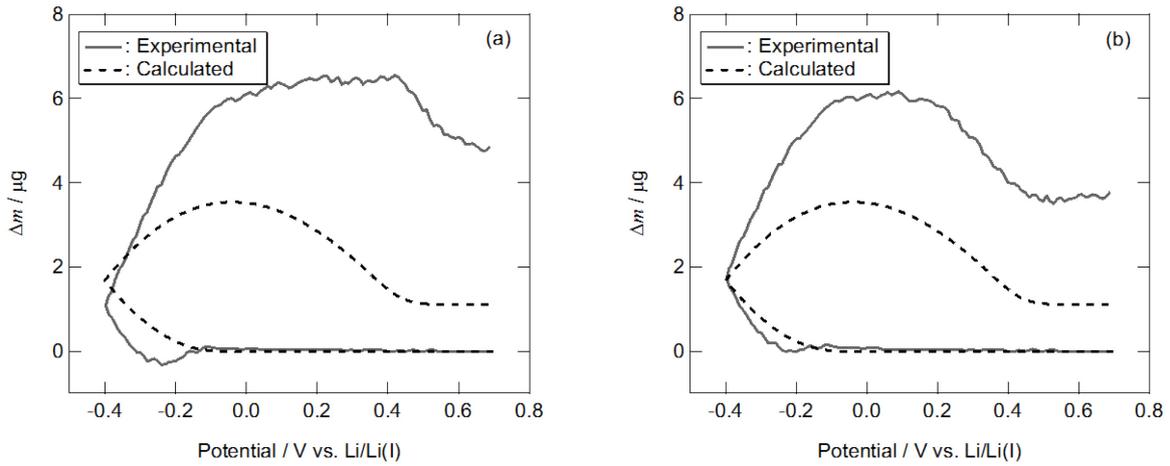


Fig. 4.14 The mass change of a Ni-coated quartz crystal electrode corrected by the relationships between f_{np} and R_{res} from (a) Fig. 4.12 and (b) the attenuation period after oxidative current decay.

TFSA⁻に溶媒和され、 $[\text{Li}(\text{TFSA}_2)]^-$ のような嵩高いイオンとなることで粘性率が大幅に上昇して Fig. 4.13(c)のような $\eta_L\rho_L$ 値変化が観測されたと考えることができる。

定電流による Li 析出・溶解時の $\eta_L\rho_L$ 値変化を Fig. 4.15 に、通電 250 秒後の $\eta_L\rho_L$ 値変化を LiTFSA-G3 系中の結果と合わせて Fig. 4.16 にそれぞれ示す。なお、50.0-50.0 mol% LiTFSA-G4 中での $50 \mu\text{A cm}^{-2}$ の測定では 0.7 V の上限電位規制により測定を中断している。どちらの系も $\eta_L\rho_L$ 値は析出に伴い減少、溶解に伴い上昇したが、LiTFSA-G3 系中に比べて 50.0-50.0 mol% LiTFSA-G4 中では小さい変化となった。Fig. 4.17 に示すように Stabinger 型粘度計で求めた $\eta_L\rho_L$ 値の組成依存性は LiTFSA-G3 中に比べて LiTFSA-G4 中では小さい。このため、電極近傍で同様の Li(I)濃度分布が生じても $\eta_L\rho_L$ 値変化は LiTFSA-G4 の方が小さく、Fig. 4.16

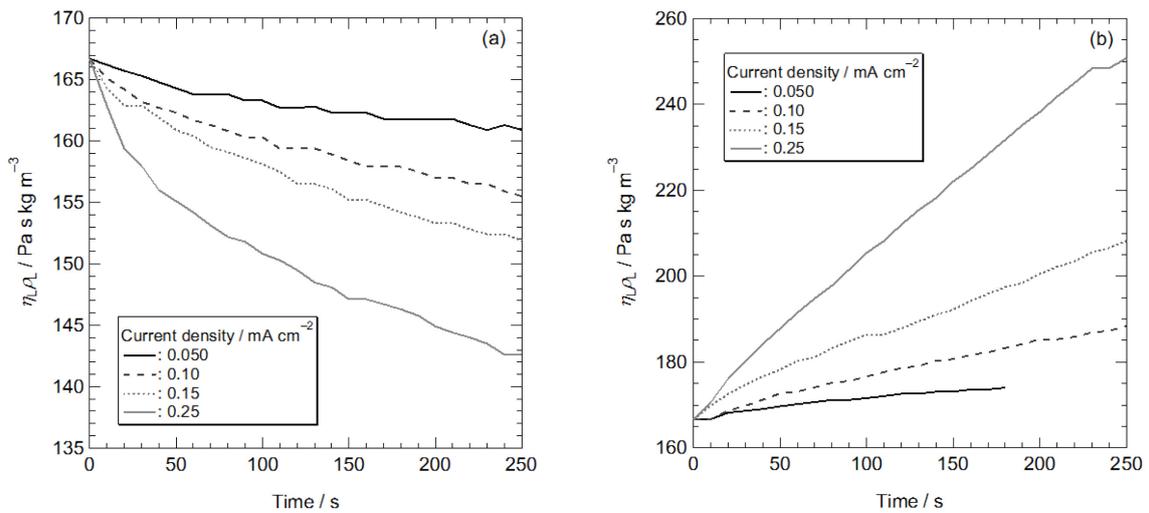


Fig. 4.15 The changes in $\eta_L\rho_L$ value during the galvanostatic (a) deposition and (b) dissolution of Li in 50.0-50.0 mol% LiTFSA-G4 with various currents at 25°C.

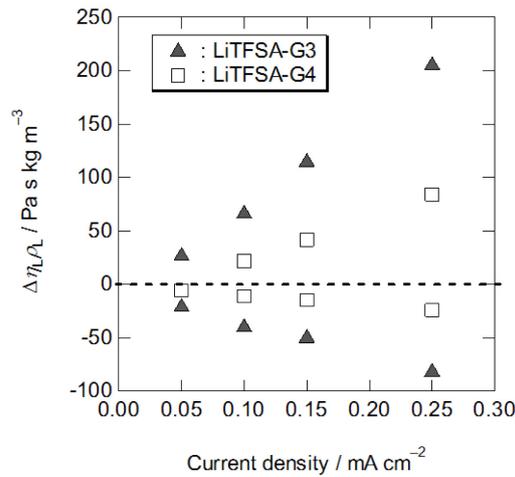


Fig. 4.16 The current dependences of the changes in $\eta_{L\rho}$ value after 250 s galvanostatic deposition and dissolution measurements in 50.0-50.0 mol% LiTFSA-G3 and 50.0-50.0 mol% LiTFSA-G4 at 25°C.

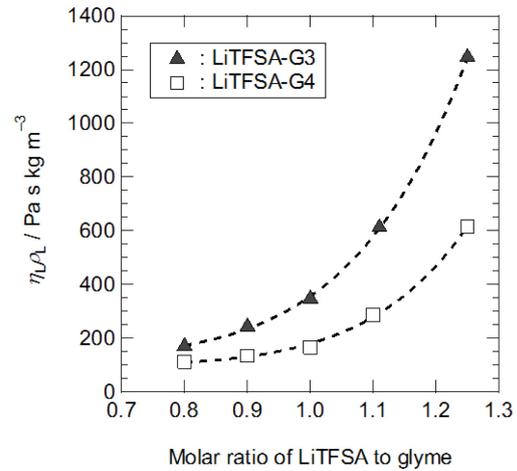


Fig. 4.17 Dependences of the $\eta_{L\rho}$ value of LiTFSA-G3 and LiTFSA-G4 system on the molar ratio of LiTFSA to G3 and G4 at 25°C.

のような通電中の $\eta_{L\rho}$ 値の大小関係が得られたと考えられる。また、測定した25°Cにおける50.0-50.0 mol%組成比のLiTFSA-G3およびLiTFSA-G4の粘性率はそれぞれ243, 119 mPa sであり、粘性率の低いLiTFSA-G4系中の方が各イオン種の拡散が速いと考えられる。Uenoは各イオン種の自己拡散係数を磁場勾配NMRから求めており、30°Cにおいて50.0-50.0 mol% LiTFSA-G3中に比べて粘性率が0.49倍の50.0-50.0 mol% LiTFSA-G4中ではLi⁺の自己拡散係数は1.5倍大きい[41]。定電流条件での反応種濃度は(4.1)式で与えられるが、拡散係数が大きい程、電極反応によって不足したLi⁺の供給や過剰なLi⁺の離脱速度が速いため、反応に伴う濃度分布が小さくなったと考えられる。

50.0-50.0 mol% LiTFSA-G4中において測定温度25と30°Cの比較も行った。30°Cでの通電250 s後の $\eta_{L\rho}$ 値変化を25°Cの結果と合わせてFig. 4.18に示す。25°Cに比べて30°Cでは $\eta_{L\rho}$ 値変化が小さいことが分かる。30°Cでは粘性率が90.1 mPa sであるため25°Cに比べてイオン種の拡散が速く、反応に伴う濃度分布が小さいことを反映していると考えられる。

4.3.1.2 有機電解液中でのLi析出・溶解反応に伴う水晶振動子電極の応答

前節で述べたように有機電解液中でのLi析出・溶解のEQCM測定の報告は多数あるが、析出したLi金属上の皮膜形成や樹枝状成長によるラフネス変化に起因して、その多くが定性的な取り扱いに留まっている。本節では2種の有機電解液中でLi析出・溶解反応に伴う水晶振動子電極の応答を4.3.1.1の溶媒和イオン液体中での結果と比較した。

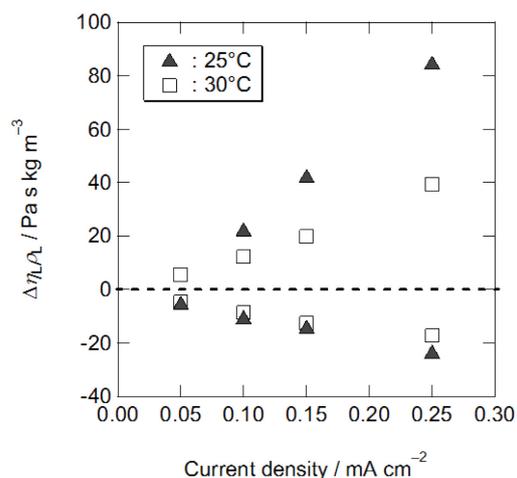


Fig. 4.18 The current dependences of the changes in $\eta_L\rho_L$ value after 250 s galvanostatic deposition and dissolution measurements in 50.0-50.0 mol% LiTfSA-G4 at 25 and 30°C.

(1) LiTfSA/PC

0.50 M の LiTfSA を溶解した PC 溶液中で Li 析出・溶解反応の QCE 測定を行った。作用極には溶媒和イオン液体中と同様に Ni コート水晶振動子を使用した。Fig. 4.19 に走査速度 1 mV s^{-1} の電位走査測定に伴う水晶振動子の応答を示す。ここで、周波数変化は質量増減に対応するように $-\Delta f$ で表した。還元電流に対応して $-\Delta f$ の増加、酸化電流に合わせて $-\Delta f$ の減少が観測され、溶媒和イオン液体中の結果と同様に定性的には Li の溶解・析出で説明できる。一方で、Fig. 4.19 中に破線で示した電気量から計算した理論変化に対しては数倍以上の変化となり、皮膜形成およびラフネス変化の影響と考えられる。Li 金属上では有機電解液が還元分解して皮膜を形成することが知られている[279]。Naoi は LiClO_4 を溶解した PC 中の EQCM 測定で、周波数変化に対する dendrite 成長の寄与はあるものの、見かけの周波数変化の 70% は質量変化に起因すると述べている[77]。

一方で、共振抵抗値は析出時に増大、溶解時に低下しており溶媒和イオン液体中での結果とは逆の変化が観測された。リチウム塩を溶解した有機電解液物性値の塩濃度依存性が報告されており[280, 281]、有機電解液中においても Li 析出溶解反応に伴う電極近傍での $\eta_L\rho_L$ 値変化が予想されるが、Fig. 4.19 の結果は溶媒和イオン液体の結果と異なり電解液の濃度分布では説明できない。Li 析出に伴う共振抵抗の増大は Kanamura および Naoi からも報告があり、樹枝状析出と電解液との反応による電極表面のラフネス変化が原因とされる[270, 272, 275]。樹枝状成長が比較的抑えられる HF を添加した系では析出時の共振抵抗増大が添加していない場合の 1/40 であるとの報告もある[275]。有機電解液中では粘性率のリチウム塩濃度依存性が溶媒和イオン液体中にくらべて小さいために、電極反応に伴う $\eta_L\rho_L$ 値変化よりも皮膜形成やラフネス変化の寄与が大きく、Fig. 4.4 および 13 とは逆の変化を示したと考えられる。このように有機電解液中では共振抵抗変化の主要因が $\eta_L\rho_L$ 値変化ではないと考えられるため、 ΔR_{res} に対応する Δf_{no} を見かけの周波数から差し引くことで Δf_m を見積もる補正方法を適用することは妥当ではない。4.3.1.1 で溶媒和イオン液体中では Li^+ の濃度分布で共

振抵抗変化を説明できたことは、Li の樹枝状成長や皮膜形成によるラフネス変化があったとしても、それ以上に電極反応に伴う局所 $\eta_L\rho_L$ 変化の寄与が大きいためであることが Fig. 4.19 との比較から改めて示唆された。

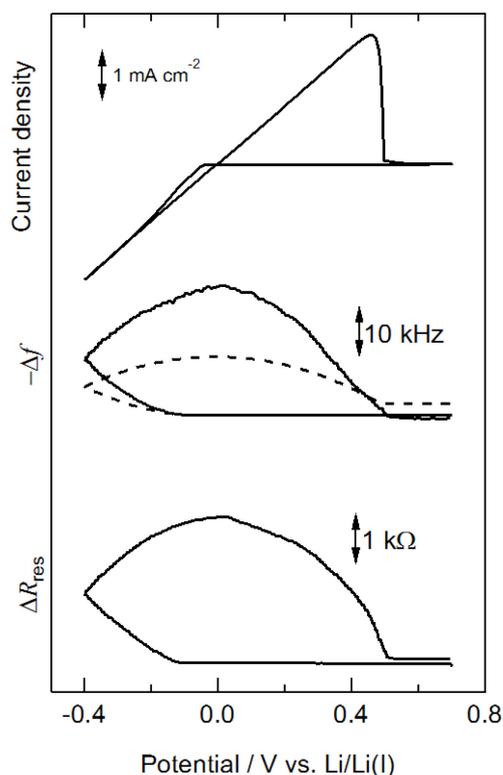


Fig. 4.19 The responses of a Ni-coated quartz crystal electrode during cyclic voltammetry in 0.50 M LiTFSA / PC at 25°C; (a) cyclic voltammogram, (b) frequency change, $-\Delta f$, and (c) the change in $\eta_L\rho_L$. Scan rate: 1 mV s^{-1} .

定電流条件でLiを析出し、OCV測定後に定電流で溶解した際の水晶振動子応答を Fig. 4.20 に示す。周波数は電気量に対して直線的に変化したが、電位走査測定の結果と同様にその傾きから計算される電気量当りの質量変化 *m.p.e.* (Mass Per 1 mol Electron) は析出時に 21.8, 溶解時に 15.5 といずれも Li の式量である 6.94 よりも大きくなった。また、OCV 測定中も周波数が変化し続けることから、析出した Li 金属が電解液と反応して通電後も皮膜が成長していることがわかる。同様の現象は PC+DME, EC+DME および PC 中でも報告例がある[273, 274]。通電中の Li 析出の電流効率が 100%, すなわち、流れた電気量は全て Li 析出に消費され Li と電解液との反応は電極との電子授受を伴わない非ファラデー反応であるとする、前述の *m.p.e.* の値から Li 金属上に生成した皮膜の質量を見積もることで皮膜組成を推定することが可能である。しかしながら、OCV 中も周波数が減少し続けていることから通電時間中に全ての Li 表面が反応していないと考えられるため、この解析法の適用は実際の皮膜組成を反映しない可能性が高い。また、溶解後も周波数が測定前の値に戻っていない。樹枝状の析出物が根元から溶解することで先端が溶解する前に脱落する、いわゆる「デッドリチウム」の現象が広く知られているが、この場合も脱落によって電極質量は

減少するため周波数は応答するはずである。電極上に形成された皮膜の一部が酸化溶解過程で除去できず残存しているため初期値に戻っていないと考えられる。有機溶媒中やイオン液体中のLi金属のEQCM測定では、サイクルに伴う周波数の不可逆な変化はしばしば見られ、電極上に蓄積した皮膜が原因と考えられている[77, 270].

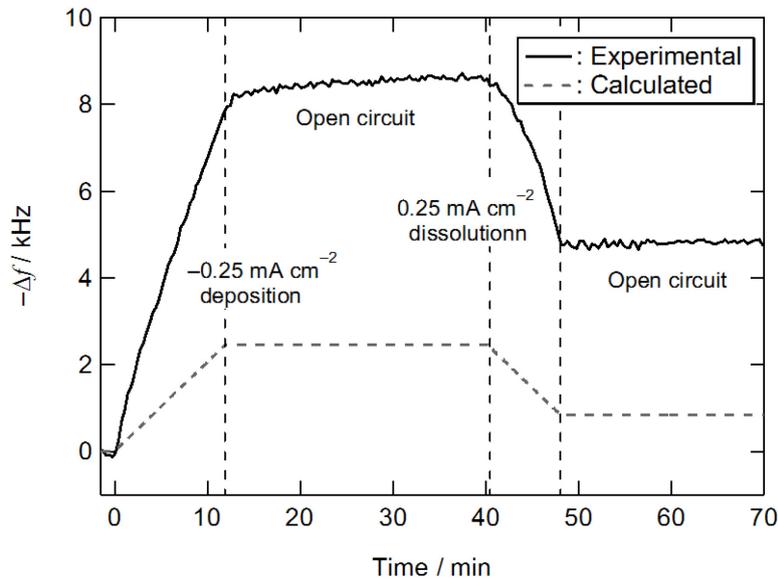


Fig. 4.20 The frequency change, $-\Delta f$, of a Ni-coated quartz crystal electrode during potentiostatic deposition and dissolution of Li in 0.50 M LiTfSA / PC at 25°C with 0.25 mA cm^{-2} .

(2) LiPF₆/EC+DMC

前述のLiTfSA/PCの系ではLi析出・溶解反応に伴う電極ラフネスの変化の寄与が大きく、電解液の濃度分布の情報を捉えることができなかった。LiPF₆をLi塩に用いた系では系内の微量水分による加水分解で生成するHFがLi金属と反応して、電極表面にLiFを主成分とする比較的平滑な皮膜を形成すると考えられている[77]。そこで、1.0 MのLiPF₆を溶解したEC+DMC(体積比1:1)混合溶媒中でNiコート水晶振動子を用いてLi析出・溶解反応のQCE測定を行った。Fig. 4.21に走査速度 1 mV s^{-1} のサイクリックボルタモグラムに伴う水晶振動子の応答を示す。ここで、周波数変化は質量増減に対応するように $-\Delta f$ で表した。Li析出に合わせて $-\Delta f$ は増加し、その変化量は破線で示した通電電量からの予想と概ね一致している。これはLiPF₆をLi塩に用いたことで電極表面が比較的平滑になっていることで見かけの周波数変化が主にLi析出の質量変化を反映しているためと考えることができる。一方で、Li塩としてLiClO₄を用いた系でもHFの添加によってLi析出物の平滑化が期待できるが、この系で定電流析出を行った際には析出初期に6.94よりも大きな*m.p.e.*が観測され、その後は電量と概ね一致した周波数変化が観測されており、初期に大きな周波数変化が見られた時間帯で電極上に皮膜を形成していると報告されている[275].

Fig. 4.21 で溶解反応に合わせて $-\Delta f$ が増加しており、これは定性的にも Li の酸化溶解では説明できない。同様の現象は HF を添加した LiClO_4 の系でも報告がある[275]。比較的平滑に析出した Li 金属が溶解する際に、露出した金属面が電解液と反応して皮膜を形成することで、溶解した Li の質量変化を打ち消して正味として電極質量が増加しているためと解釈されている。Naol は Li 溶解時に生成したラフネスを打ち消すような皮膜形成機構をヒーリング効果と称している[77]。

Fig. 4.21(c)で共振抵抗値は Li 析出時に低下、溶解時に増大し、酸化電流の減少に合わせて減衰した。この変化は溶媒和イオン液体中の結果と類似しており、 LiTFSA/PC 中の結果とは異なる。周波数応答からも推測されたように、この系では樹枝状成長が抑制されることで電極近傍における Li^+ 濃度分布に起因する $\eta_L \rho_L$ 変化を反映したと考えられる。一方で、 R_{res} は測定後十分な時間をおいても初期値には戻らなかった。これより R_{res} 変化の一部は電解液組成以外のラフネスや皮膜形成に起因している可能性がある。

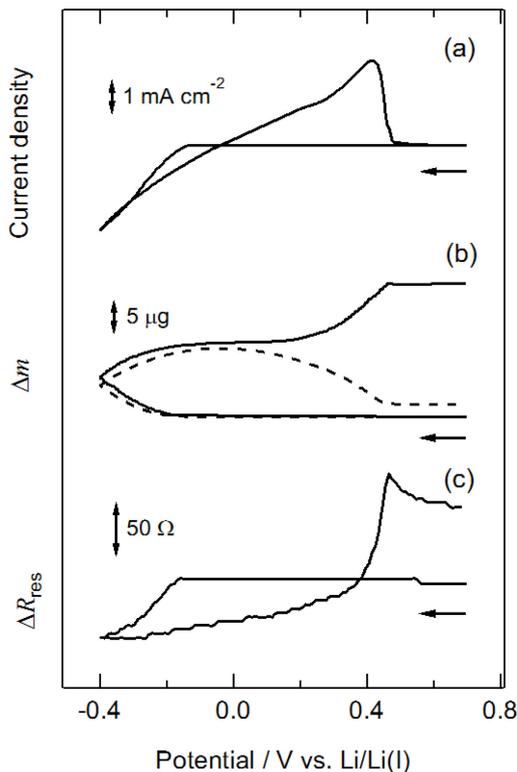


Fig. 4.21 The responses of a Ni-coated quartz crystal electrode during cyclic voltammetry in 1.0 M LiPF_6 / EC+DMC (1:1 in vol.) at 25°C; (a) cyclic voltammogram, (b) frequency change, $-\Delta f$, and (c) the change in $\eta_L \rho_L$. Scan rate: 1 mV s^{-1} .

4.3.1.3 HFE 希釈溶媒和イオン液体中での Li 析出・溶解反応

第1章で述べたように溶媒和イオン液体は有機溶媒である glyme を含みながらも Li^+ との溶媒和カチオンの形成によって耐酸化性が向上し、高電位作動の正極材料の使用にも耐える電解液である。一方で、溶媒和イオン液体はバルクの粘性率に起因して伝導率が低いことに加えて、4.3.1.1 で述べたように粘性率の Li 塩/glyme 組成依存性も大きく、反応に伴

動的な粘性変化も大きいために充放電レート特性が芳しくない。Li 塩に対して glyme の比率を増やすことで粘性率が低下してレート特性が上がるということが報告されているが[282]、前述のように耐酸化性のさらなる向上を目的として等モル量よりも Li 塩が多い電解液ではさらに粘性率は大きくなり、レート特性が低下すると考えられる。そこで、Li⁺と glyme の配位環境に影響しない溶媒分子で希釈して粘性率を下げる試みがなされ、ハイドロフルオロエーテルの一種である 1,1,2,2-tetrafluoroethyl 2,2,3,3-tetrafluoropropyl ether で希釈した 50.0-50.0 mol% LiTfSA-G4 中で硫黄電極のレート特性が大幅に改善することが Dokko らにより報告されている[124]。この効果は Li₂S 電極から Li⁺が脱離する充電過程で特に大きい。4.3.1.1 で示したように電極から電解液側に Li⁺が放出される反応では、電極近傍で粘性率が大幅に上昇することが電極反応速度に影響している可能性が高い。そこで、本節では 50.0-50.0 mol% LiTfSA-G4 に LiTfSA に対してモル比で 4 倍量の HFE を添加した Dokko らと同じ系で Li 析出溶解反応の QCE 測定を行った。

初回の電位走査測定に伴う水晶振動子電極の応答を Fig. 4.22 に示す。還元電流に伴い $-\Delta f$ は増加し Li 析出で定性的に説明することができるが、一方で酸化電流に伴って 4.3.1.2 の LiPF₆/EC+DMC 系と類似して $-\Delta f$ が増加している。この傾向は ΔR_{res} から Δf_{np} を見積もり Δf_m の補正を行っても変わらなかった。HFE 添加系での Li 析出物の形態観察は行っていないが、Li 金属と HFE が反応して皮膜を形成して正味の電極質量が増加している可能性も考えられ、HFE 存在下での Li 金属の安定性についてさらなる検討が必要である。また、 ΔR_{res} は Li 析出初期にいったん増大し、その後減少した。析出初期の増大は電極表面のラフネス増大に起因すると考えられる。酸化溶解時の ΔR_{res} は Fig. 4.13 の希釈していない場合と似た形状となった。

測定を繰り返すと、析出初期の共振抵抗増大は観測されなくなり Fig. 4.13 の希釈していない場合と同様に Li の析出に伴って抵抗値が減少した。ある程度析出・溶解を繰り返すことでラフネス変化が小さくなり、 ΔR_{res} の主要因が $\eta_L \rho_L$ 値変化に変わった可能性がある。 ΔR_{res} を HFE を添加していない場合の結果と重ねて Fig. 4.23 に示す。ここで、前述のように HFE 添加系では $\eta_L \rho_L$ 値変化以外にラフネス等も ΔR_{res} に寄与している可能性があるため、 $\eta_L \rho_L$ 値変化には変換せずに ΔR_{res} のまま図示した。還元および酸化電流ともに HFE 添加により増大しており、電極/電解液界面での Li⁺のフラックスは HFE 添加系の方が大きいにも関わらず、 ΔR_{res} は添加していない場合に比べて小さくなった。溶解過程に着目すると、HFE 添加系では溶解電流が減衰してから比較的短い時間で R_{res} は定常値に達し、初期値まで戻らなかった。この定常値と初期値との差分は皮膜形成やラフネス変化を反映していると考えられる。これより、溶解時の R_{res} の極大値と減衰後の定常値との差分が $\eta_L \rho_L$ 値変化を反映していると考えることができ、HFE 添加によって Li 溶解時の局所物性変化が大きく抑えられていることが判る。

Stabinger 型粘性率計で測ったバルクの粘性率と密度の積 $\eta_L \rho_L$ の LiTfSA/G4 組成依存性を HFE を添加していない系の結果と重ねて Fig. 4.24 に示す。HFE を添加することで $\eta_L \rho_L$ 値の

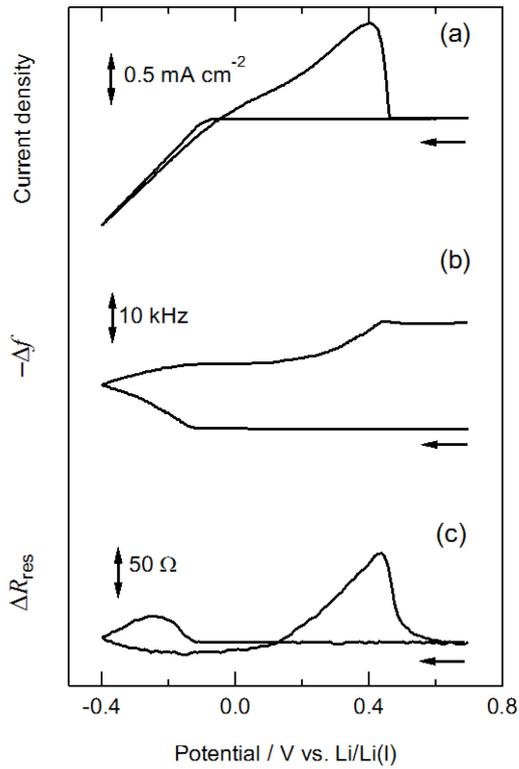


Fig. 4.22 Responses of a Ni quartz crystal electrode during cyclic voltammetry in 50.0-50.0 mol% LiTfSA-G4 with HFE (a) cyclic voltammogram, (b) frequency change, $-\Delta f$, and (c) resonance resistance, R_{res} .

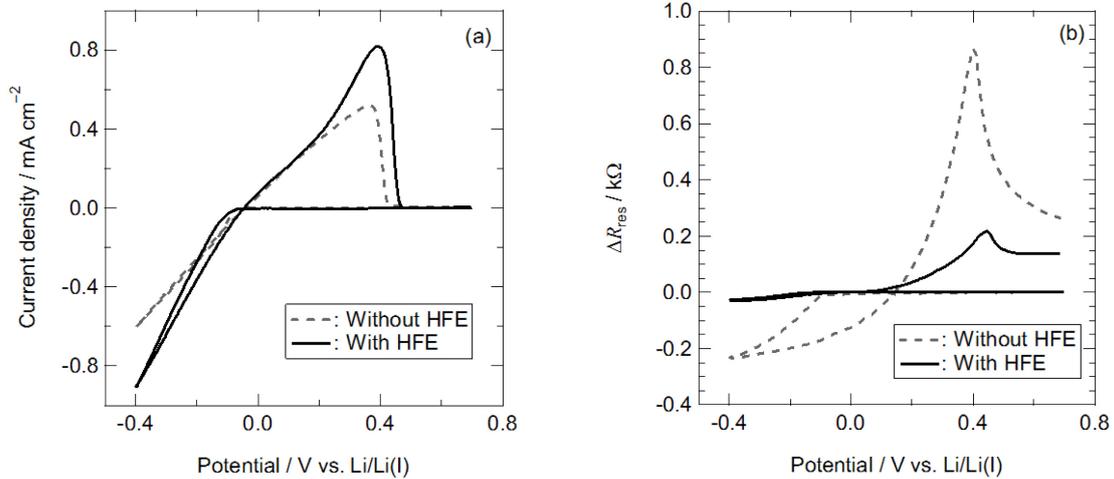


Fig. 4.23 (a) Cyclic voltammograms and (b) the changes in R_{res} of a Ni electrode in 50.0-50.0 mol% LiTfSA-G4 with and without HFE at 298 K. Scan rate: 1 mV s^{-1} .

組成依存性は殆どなくなり、これは溶媒である HFE 中に $[\text{Li}(\text{G4})]^+$ 、 TFSA^- 、遊離 G4、 $[\text{Li}(\text{TFSA})_2]^-$ のように TFSA^- と相互作用した Li^+ が少量溶解していることで HFE を添加していない溶媒和イオン液体中とは溶液構造が大きく異なるためと考えられる。密度と平均分子量から計算した Li^+ のモル濃度は LiTfSA/G4 が等モル比の場合で、HFE で希釈しない場合

が 2.75 M であるのに対して、HFE 添加系では 1.04 M である。HFE 添加系においても Li 析出・溶解に伴い電極近傍では G4 に対する Li^+ の存在比率が変化するが、Fig. 4.24 が示すように濃度分布を反映した電極近傍での局所物性変化が小さいために、 R_{res} 変化が小さくなったと考えられる。

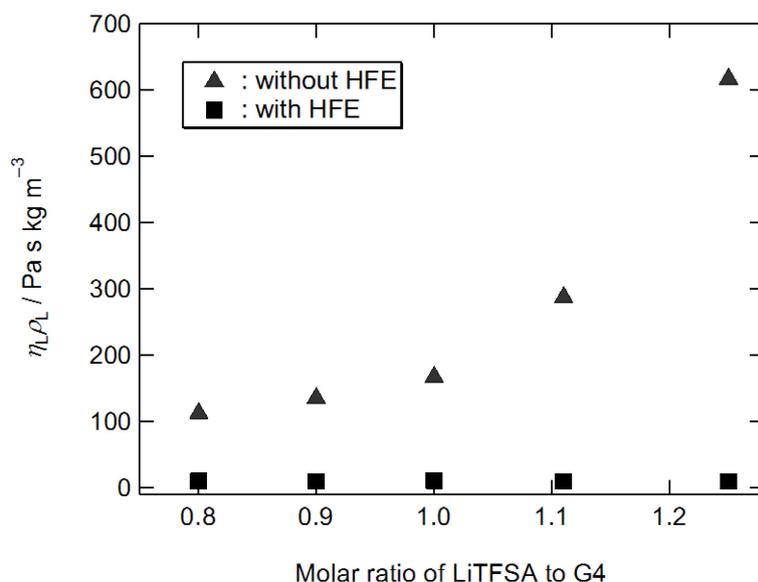


Fig. 4.24 Dependences of the $\eta_{L\rho}$ value of LiTfSA-G4 system on the molar ratio of LiTfSA to G4 with and without HFE at 25°C.

また、電解液の物性変化に対する水晶振動子電極の感度は電極面から指数関数的に減衰し、(1.10)式で記述される減衰長さ δ はHFE添加系では $0.4 \mu\text{m}$ と添加していない場合の $1.7 \mu\text{m}$ に比べて短い。また、本論文の検討とは異なり 30°C の結果であるが、磁場勾配NMRから求めた Li^+ の自己拡散係数の値は4倍量のHFE添加により約10倍となっている[124]。充放電反応で生じた遊離G4や $[\text{Li}(\text{TfSA})_2]^-$ のように TfSA^- と相互作用した Li^+ の拡散がHFE添加系では速く、水晶振動子の感度が高い領域から速やかにバルク側へ拡散していることも R_{res} 変化が小さい要因として考えることができる。

硫黄正極のレート特性は特に Li^+ が正極から脱離する充電過程でHFE添加の効果が大きい[124]。HFE添加により Li^+ 脱離時の電極近傍での局所的な粘性率の増大が抑えられることで、HFE添加によるバルク粘性率の低下に加えて動的な物性変化もレート特性に影響している可能性が示唆された。

FSA⁻系のイオン液体は有機電解液と同等程度のレート特性を発現する[110]。また、粘性率のリチウム塩濃度依存性が小さいことが知られている[83]。FSA⁻系はバルク粘性率も他のアニオン系イオン液体に比べて低いが、充放電中に電極近傍で形成される Li(I) 濃度分布に起因した局所粘性変化が小さいことも高速での Li^+ 脱離反応を可能としていると推測される。

これより、リチウム二次電池のレート特性向上には、粘性率のリチウム塩濃度依存性が小さい電解液系を採用して、充放電中の局所物性変化を抑えることが効果的と示唆された。

4.3.2 LiAl 合金化反応

4.3.2.1 溶媒和イオン液体中での LiAl 合金化反応

4.3.1 で述べたように Li 析出・溶解反応では Li 金属の樹枝状成長によるラフネス変化や電解液との反応による皮膜形成によって水晶振動子応答の定量的な取り扱いが難しい。一方で、合金化反応ではデンドライト析出が抑えられる上、Li 析出よりも貴な電位で進行するため電解液との反応性も低いと推定される。第1章にて溶媒和イオン液体がリチウム硫黄電池の電解液として注目されており、高容量のリチウム合金負極が検討されていることを述べた。合金化反応の QCE 測定を検討するにあたり、高温熔融塩や有機電解液中での先行例が豊富な LiAl 合金をモデルケースとして選択した[134, 283-289]。合金化反応初期は Al 中に Li は固溶し (α 相)、その後、約 5 から 45 at%の組成範囲で富 LiAl (β) 相と二相共存で合金化が進行し、電位は Li 基準で約 0.35 V の平坦となる[134, 284]。相境界は測定温度に依存することが報告されているが[283]、50 at%の LiAl では理論容量は 993 mAh g^{-1} となる。

QCE 測定に先立ち、溶媒和イオン液体中での LiAl 合金化反応について調べた。50.0-50.0 mol% LiTFSA-G3 中で、作用極に 20 μm 厚の Al 箔を用いたコインセルを使用して定電流条件で合金化初期過程を調べた。Fig. 4.25 に前処理方法の異なる二枚の Al 箔を用いた結果を示す。アセトンで脱脂したのみの Al 箔を用いた場合、 $-10 \mu\text{A cm}^{-2}$ の設定電流値でも電極電位は初期に -0.2 V まで低下し、その後徐々に上昇した。一方で、アセトンで脱脂した後にグローブボックス内で耐水研磨紙で表面に傷をつけた Al 箔を用いた場合は $-25 \mu\text{A cm}^{-2}$ の電流でも初期に 0.1 V 程度のピークを取った後に約 0.2 V で安定に推移した。このピークをもつ初期の過電圧はサイクルを重ねるに従い小さくなり、合金化初期の β 相の核生成に起因すると考えられる。カーボネート系有機電解液中でも Al 基板上の表面皮膜が合金化反応を阻害することが報告されている[285]。非研磨の電極でも、二サイクル目以降は電位が負値になることなく合金化が進行した。溶媒和イオン液体中でも Al 上の表面皮膜が合金化の活性化障壁を大きくしていることが分かった。

次に表面を研磨した Al 箔を用いた別のコインセルを使用して間欠充放電 (GITT) 法により OCV カーブを測定した。GITT 測定は $-50 \mu\text{A cm}^{-2}$ の電流値で 5 時間合金化した後、さらに 5 時間後の OCV を記録し、このシーケンスを Li のモル分率が 54% ($\text{Li}_{1.15}\text{Al}$ に相当) になるまで繰り返した。得られた OCV 曲線を Fig. 4.26 に示す。熔融塩中や有機電解液中と同様に 0.35 V 付近に α 相と β 相の二相共存に帰属される電位プラトーが観測された。 β 相は 47-56%の組成範囲を持つ不定比固溶相と考えられている[287]。

合金化初期過程での可逆性を確認するため、 $-50 \mu\text{A cm}^{-2}$ で 5 時間合金化した後に 0.80 V カットオフの終了条件で $50 \mu\text{A cm}^{-2}$ で脱合金化を行い、合金化と脱合金化の電気量比からクーロン効率を算出すると、初期サイクルでは約 80%となった。一方で 0.80 V カットオフ

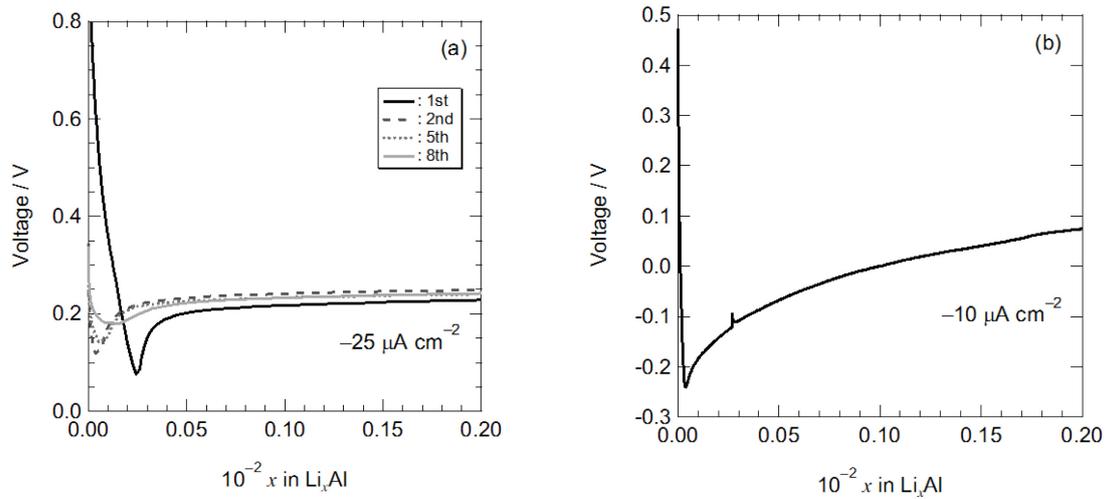


Fig. 4.25 The initial stages of alloying reaction of LiAl in 50.0-50.0 mol% LiTfSA-G3 at 25°C (a) with and (b) without scratching the Al substrate before the measurement.

後の OCV は時間の経過とともに二相共存電位である 0.35 V に近付いた。このことから Li が完全に脱合金化しているのではなく、富 Li 相と貧 Li 相間の遷移が遅いために電極電位が上昇し、脱合金化の電気量を規制したものと考えられる。

合金化および脱合金化後の OCV は Fig. 4.27 のように電流カット直後から約 2 時間に大きく変化し、その後 12 時間以上に亘り緩やかに変化した。電流カット直後には反応過電圧がなくなるが、それに引き続く前半の OCV 変化は通電によって電極近傍に生じた Li(I)濃度の分布が拡散により解消していくことで濃度過電圧が減少していると考えられる。この変化には約 2 時間を要しているが、4.3.1.1 の Fig. 4.4 および 11 で示したように、電位走査時および定電位の Li 溶解後の $\eta_{\text{Li}}\rho_{\text{L}}$ 値が長い時間をかけて変化していることと同じ現象を捉えていると考えられ、溶媒和イオン液体中では拡散により Li(I)の濃度分布が元に戻る過程が遅いことを示唆している。また、Fig. 4.27 の後半では緩やかな電位変化が続き、12 時間後の OCV は合金化後と脱合金化後でそれぞれ 351 と 374 mV で一点に収束していないことが分かる。この OCV の不一致は有機電解液中でも報告があり、この現象を合金化後は Li に富む β 相、脱合金化後は Li が不足した β 相が過渡的に生成することで説明されている[287, 288]。また、Ichitsubo は 800 時間以上わたる OCV 変化を報告しており、合金化による弾性歪みで説明している[289]。このように OCV は直前の測定の履歴を反映するが、合金化後の OCV 測定中にごく短時間の脱合金化を行うと、その後の OCV は脱合金化後の OCV を示し、その逆の現象も確認された。 α と β 層の二相共存領域では一定の OCV を示すはずであるが、電極表面の組成および状態の微妙な変化が OCV に影響している可能性がある。以上より、50.0-50.0 mol% LiTfSA-G3 中での $\alpha+\beta$ の二相共存電位は 351-374 mV vs. Li の間に存在していると考えられる。

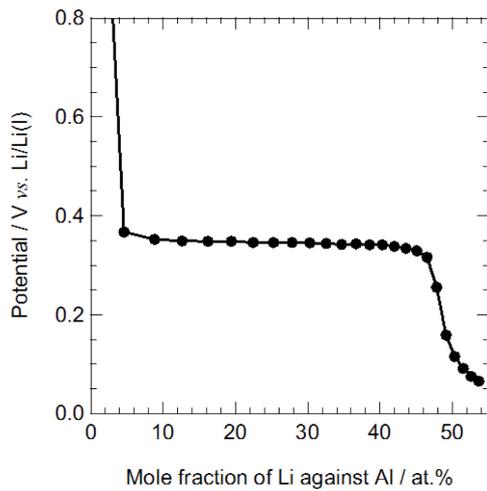


Fig.4.26 Coulometric titration curve for alloying reaction of LiAl in 50.0-50.0 mol% LiTFSA-G3 at 25°C.

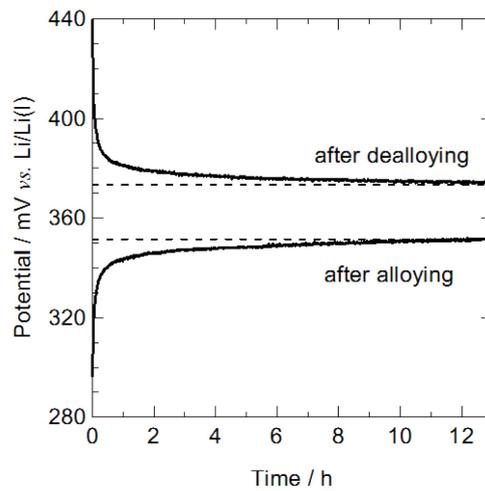


Fig. 4.27 Time dependence of OCVs after alloying and dealloying of LiAl in 50.0-50.0 mol% LiTFSA-G3 at 25°C.

研磨した Al 箔を作用極に, 対極および参照極に Li を用いた Fig. 4.2 の三電極式セルで $-50 \mu\text{A cm}^{-2}$ でモル分率 20% ($\text{Li}_{0.25}\text{Al}$ 相当)まで合金化した電極を大気非暴露条件で走査型電子顕微鏡で観察した. Fig. 4.28 のように研磨痕を起点とした比較的小さい構造と研磨傷に囲まれた領域で比較的大きな構造が観察された. Fig. 4.25 のように Al 表面の酸化皮膜は合金化の障壁となるため, 研磨痕を起点として合金化反応が開始することで多くの結晶粒が生成し, 酸化皮膜上では主に結晶成長が進行することで比較的大きな構造が観察されたと考えられる. 合金化初期も含めて電極電位は Li 金属析出よりも貴な正值をとったことで, Li の樹枝状析出物は観察されなかった. 一方で, 電極上には多数のクラックが観察された. β 相の生成による Al の体積変化は 96%とされている[134]. 合金化による体積膨張に起因した応力によってクラックが生じたものと考えられる.

同様に合金化した電極を気密試料台を用いて X 線回折装置に導入し測定した. 得られた回折線を Fig. 4.29 に示す. Al の回折線に加えて, PC 中での報告[290]や PDF カード (03-065-4905) と対比して β 相に帰属される回折線が観測された. PDF カード (03-065-7533) によれば貧 Li 相の $\text{Li}_{1.1}\text{Al}_{8.9}$ の回折角度は Al と殆ど変わらない. よって Fig. 4.29 において Al 基板に帰属した回折線は α 相の回折線と重なっている可能性がある. また, その他の回折線については真鍮に帰属された. 合金化に用いた Al 基板が $20 \mu\text{m}$ 厚と薄いために, サンプルを固定した真鍮製ベースプレートからの回折を捉えたものと考えられる.

X 線回折測定については実験方法に示したようなラミネートセルを用いて, 合金化中の回折線の変化を *in-situ* でも測定した. Fig. 4.30 に β 相の最強線である 111 回折線および回折強度の変化を示す. 通電初期は 111 の回折線が見られないが, 通電約 5 時間後 ($x = 0.05$ に相当) から 24.1° に回折が確認され, その強度は合金化に伴い増加し, 合金化後の OCV 測定

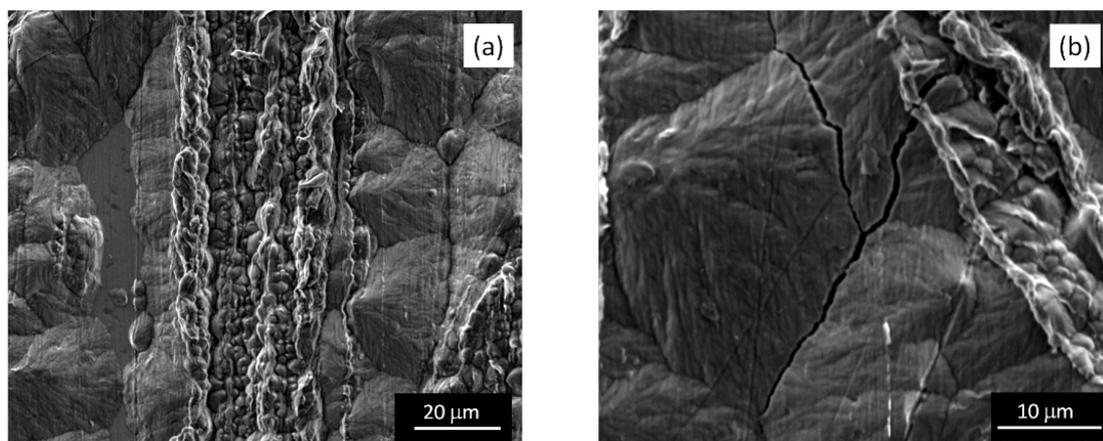


Fig. 4.28 SEM images of LiAl alloy (20 at.% of Li, $\text{Li}_{0.25}\text{Al}$) obtained by the galvanostatic alloying of Li into the Al foil substrate in 50.0-50.0 mol% LiTfSA-G3 with $-50 \mu\text{A cm}^{-2}$ at 25°C .

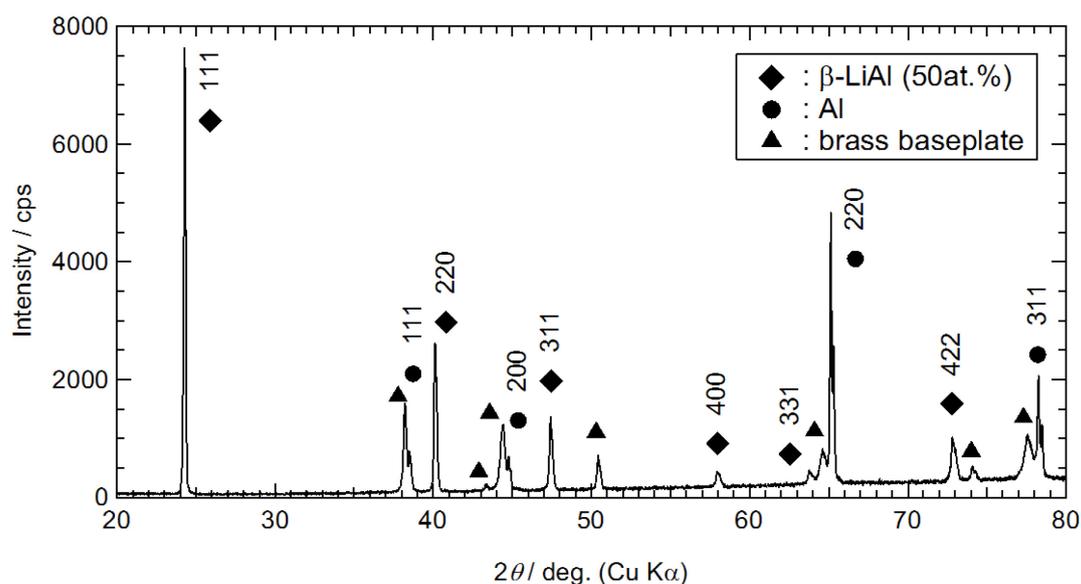


Fig. 4.29 XRD pattern of LiAl alloy (20 at.% of Li, $\text{Li}_{0.25}\text{Al}$) obtained by the galvanostatic alloying of Li into the Al foil substrate in 50.0-50.0 mol% LiTfSA-G3 with $-50 \mu\text{A cm}^{-2}$ at 25°C .

中は定常値を取った. 以上のように OCV 曲線, SEM 像, XRD パターンから 50.0-50.0 mol% LiTfSA-G3 中でも電気化学的にβ相 LiAl が合金形成されたことが分かった.

次に 50.0-50.0 mol% LiTfSA-G3 中での LiAl の安定性を評価するために交流インピーダンス測定により界面抵抗の経時変化を調べた. なお, 電解液との反応を加速して調べる目的で本測定は 30°C で行った. Nyquist プロットおよび Randles 型等価回路でフィッティングして求めた界面抵抗 R_{int} の経時変化を Fig. 4.31 に示す. 160 時間の測定中, OCV は 0.4 mV の変

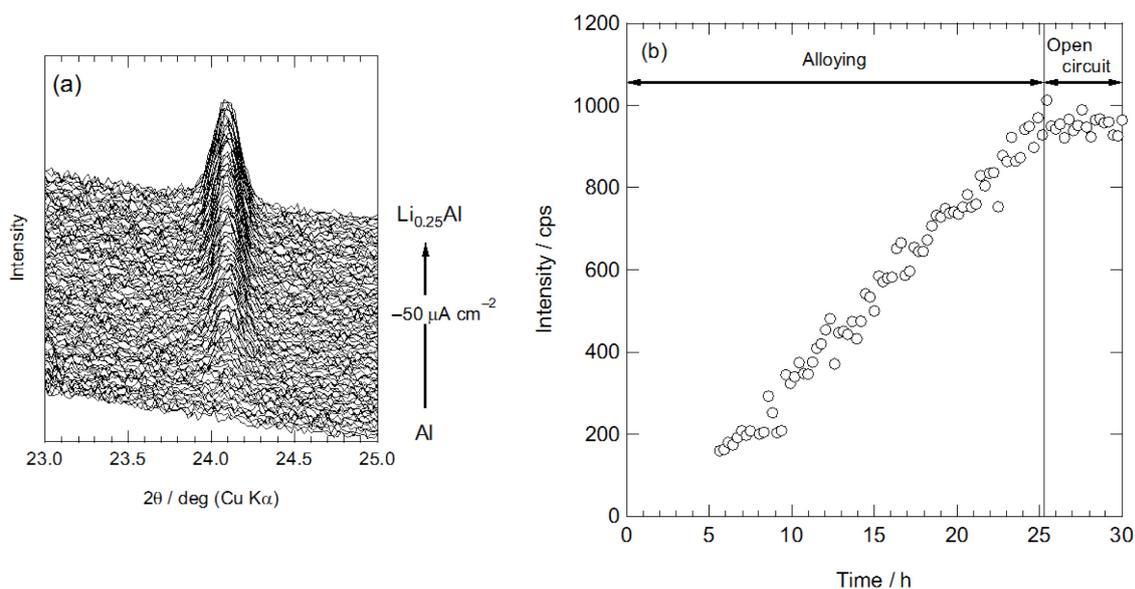


Fig. 4.30 (a) *in-situ* XRD pattern of galvanostatic alloying reaction of LiAl in 50.0-50.0 mol% LiTFSA-G3 with $-50 \mu\text{A cm}^{-2}$, and (b) the time dependence of the intensity of the diffraction from 111 face of β -LiAl.

動内で安定していた。空気中の水分により LiAl 作用極または Li 参照極が変質した場合は OCV が変化すると考えられるため、セルの密閉性に問題はないことが判る。 R_{int} は測定開始から約 40 時間にわたり徐々に増大したがその変化幅は小さく、その後は安定した。 40°C における両極 Li 金属の対称セルでは、界面のインピーダンスは初回の $0.25 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ から約 200 時間かけて $0.4 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ 程度まで徐々に増加しており[291]、測定温度は異なるものの Li 金属に比べて LiAl は比較的安定であると考えられる。一方で Fig. 4.31 のように測定前半で抵抗増大が確認されたことから LiAl 上での皮膜生成を否定することはできないが、継続的な皮膜形成はないと考えられる。また、 R_{int} の温度依存性から Fig. 4.32 のように Arrhenius プロットを作成し、その勾配から LiAl 合金化反応の活性化エネルギーは 69.7 kJ mol^{-1} と見積もられた。この値は Li 析出・溶解反応の活性化エネルギー 75.2 kJ mol^{-1} に比べて僅かに小さい[291]。

4.3.2.2 溶媒和イオン液体中での LiAl 合金化反応に伴う水晶振動子電極の応答

50.0-50.0 mol% LiTFSA-G3 中で、 $-10 \mu\text{A cm}^{-2}$ の電流密度で 60 分の合金化、90 分の開回路を挟んで $10 \mu\text{A cm}^{-2}$ の電流密度で 20 分脱合金化した際の水晶振動子電極の応答を Fig. 4.33 に示す。ここで、周波数変化は質量増減に対応するように $-\Delta f$ で表した。合金化、脱合金化に合わせて周波数がそれぞれ低下、上昇したがその変化量は電気量から見積もった変化に対して 10 倍以上大きかった。4.3.1.1 では Li 析出・溶解時に見られた電気量以上の質量変化について Li の樹枝状成長や電解液との反応による被膜形成に起因していると考えた。

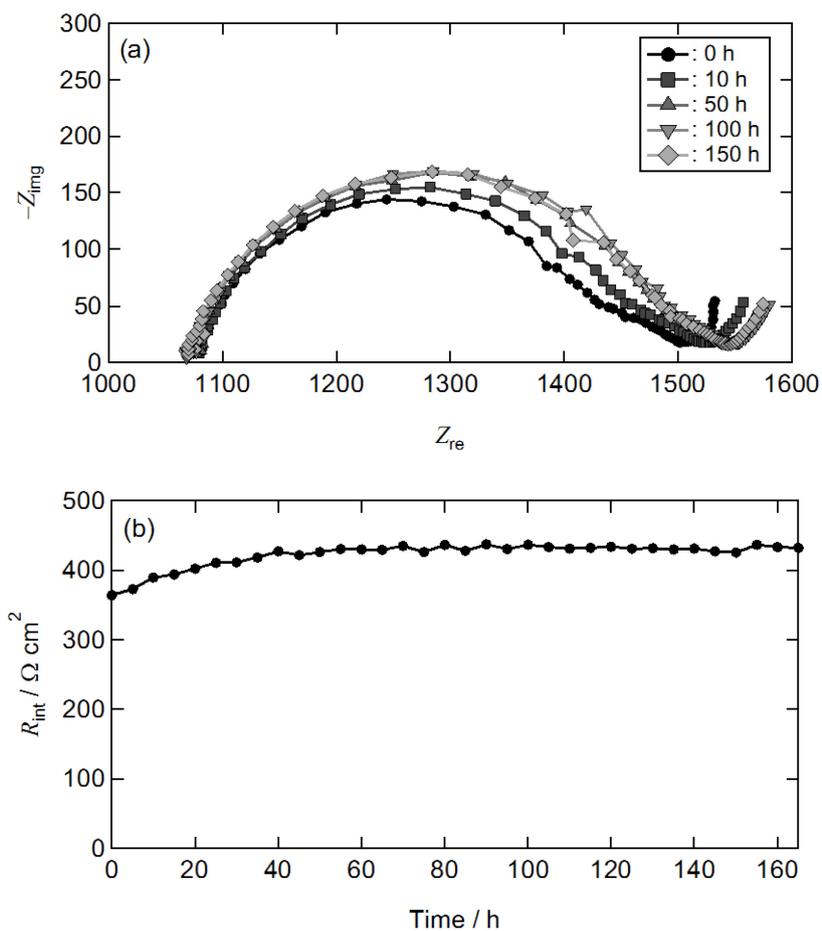


Fig. 4.31 Time dependences of (a) Nyquist plot and (b) interfacial resistance, R_{int} , of LiAl electrode in 50.0-50.0 mol% LiTFSA-G3 at 30°C.

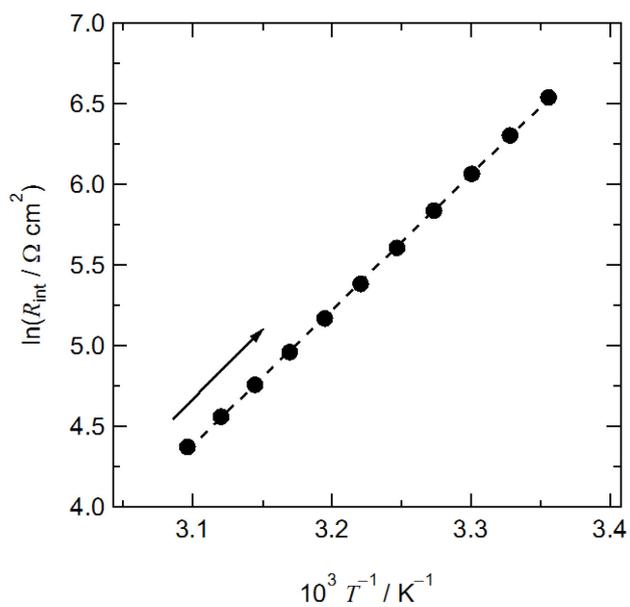


Fig. 4.32 Arrhenius plot for R_{int} of LiAl electrode in 50.0-50.0 mol% LiTFSA-G3.

一方で、測定中の電位はLi参照極に対して常に正値をとったことからLi金属の析出は競争していないと考えられ、Fig. 4.28の電子顕微鏡像にも樹枝状の析出物は観察されない。Fig. 4.33で合金化後の開回路中に共振周波数が殆ど変化していないことから、この間に電極質量が変化していないと考えられる。Fig. 4.31の交流インピーダンス測定の結果からも R_{int} の増加幅は小さく、LiAlは50.0-50.0 mol% LiTFSA-G3との反応性が低く、仮に皮膜が形成されていても成長速度は速くないと考えられる。これらより、Fig. 4.33で見られた電気量以上の周波数変化の要因はLi析出・溶解反応とは異なると考えられる。1.4で述べたように水晶振動子の共振周波数には電極面に水平方向の応力も影響する[98, 292]。Fig. 4.28のSEM像では多数のクラックが観察されている。合金化に伴う体積変化に起因して電極に応力がかかり、見かけの周波数が電気量に比べて大きく低下した可能性がある。

合金化反応では Li^+ が消費されるため、Li析出反応と同様に電極近傍での電解液中のLi(I)濃度が低下するような濃度分布が形成されて η_{Li} 値が減少し、共振抵抗値は低下すると予想された。これに対して、Fig. 4.33(c)に示すように共振抵抗値は合金化に伴い増大し、脱合金化に伴い低下した。これより、50.0-50.0 mol% LiTFSA-G3中でのLiAl合金化反応では電解液の局所物性変化が共振抵抗変化の主要因でないと考えられる。共振抵抗への応力の影響は共振周波数に比べて小さいとされるが[293]、合金化に伴う電極の物性変化が影響している可能性がある。また、Li(I)の濃度分布に起因した合金化反応時の η_{Li} 値低下は共振周波数を上昇させるため、質量が増加する反応に際しては $-\Delta f$ を小さくする方向に作用する。

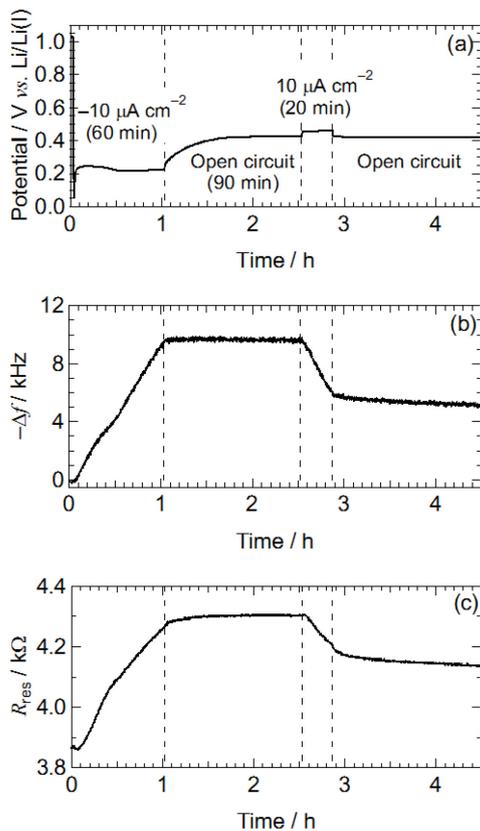


Fig. 4.33 Responses of an Al-coated quartz crystal electrode during galvanostatic alloying and dealloying of LiAl in 50.0-50.0 mol% LiTFSA-G3, (a) potential of the Al electrode, (b) frequency change, $-\Delta f$, and (c) resonance resistance, R_{res} .

このため、Fig. 4.33(b)で見られた電気量以上の周波数変化は電解液の局所物性変化に起因するものではない。

このように、体積変化が大きい合金反応系ではLiの樹枝状成長を抑制できているにも関わらず、水晶振動子を用いた電極質量変化および電解液の局所物性変化の定量的な取り扱いが難しいことが分かった。一方で、Fig. 4.33(b)および(c)で脱合金化後の開回路中の変化を見ると共振周波数が僅かに上昇し、共振抵抗が低下していることが判る。電流カット直後はFig. 4.27のOCV変化が示すように電極近傍でglymeに対してLi⁺過剰となった濃度分布が解消する。この間、ファラデー反応は進行しないため電極の質量、形態および応力は変化しないと考えられる。このため脱合金化後の開回路中の周波数および抵抗変化は電解液側の物性変化を反映している可能性がある。4.3.1.1のFig. 4.3と同様に合金化前のAlコート水晶振動子の共振周波数および抵抗値の温度依存性から見積もった $\Delta f_{\eta p} / \Delta R_{res}$ と、Fig. 4.33(c)開回路中の R_{res} 変化から $\Delta f_{\eta p}$ を見積もり、見かけの周波数変化 Δf から差し引いた結果をFig. 4.34に示す。脱合金化後の開回路中において、完全に平坦ではないものの $-\Delta f$ の低下幅が減少した。これより反応の進行で電極の物性が大きく変化する合金反応系でも、通電直後の電解液中の濃度分布の解消過程であればモニターできる可能性がある。Fig. 4.33(c)で合金化後の開回路でも共振抵抗値が僅かに増大しており、合金化反応により電極近傍でglymeに対してLi⁺が減少した濃度分布が解消する現象を反映していると思われる。Fig. 4.7のように η_{Li} 値の組成依存性はLiTfSA過剰側の方が大きいため、脱合金化後の方が大きな共振抵抗変化となって観測されたと考えられた。

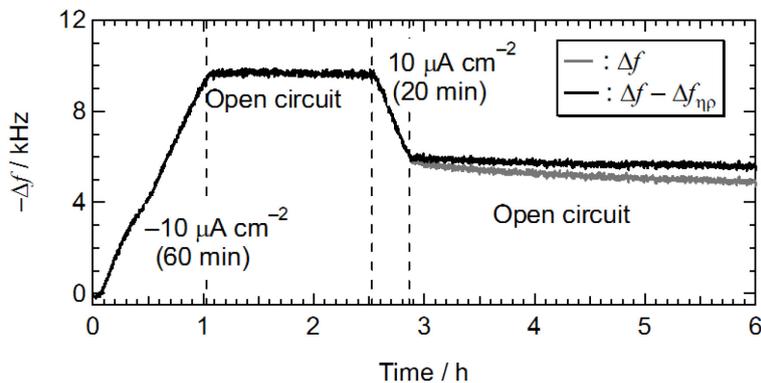


Fig.4.34 The contribution of $\Delta f_{\eta p}$ in the open circuit period after galvanostatic dealloying of LiAl in 50.0-50.0 mol% LiTfSA-G3.

4.3.2.3 有機電解液中でのLiAl合金化反応に伴う水晶振動子電極の応答

LiAl合金化反応では、合金形成時の体積変化による応力の寄与によって電気量以上の周波数変化および電解液の物性変化から予想される変化とは逆方向の抵抗変化が観測されたと考えられる。一方で、これらがLiAl合金電極に起因するのであれば、電解液の種類によ

らず同様の变化が観測されると考え、比較のために有機電解液として 0.50 M の LiTfSA を溶解した PC 中でも測定を行った。LiTfSA 塩存在下で Al は腐食することが知られているが [294]、本検討の電位域では腐食の影響は小さいとして LiTfSA 塩を使用した。

$-20 \mu\text{A cm}^{-2}$ の電流密度で 30 分の合金化、40 分の開回路を挟んで $20 \mu\text{A cm}^{-2}$ の電流密度で脱合金化した際の水晶振動子電極の応答を Fig. 4.35 に示す。ここで、周波数変化は質量増減に対応するように $-\Delta f$ で表した。合金化、脱合金化に合わせて周波数がそれぞれ減少、増加したが溶媒和イオン液体中と同様に、その変化量は電気量から見積もった変化に対して大きかった。開回路中は周波数が安定している。4.3.1.2 に示したように同じ電解液中での Li 析出時には開回路中に周波数が大きく低下したとと比較して、LiAl 合金表面は 0.50 M LiTfSA/PC 電解液との反応性が低く安定と考えられる。また、共振抵抗値は合金化に合わせて増大し、その変化幅は $0.3 \text{ k}\Omega$ と溶媒和イオン液体中と同程度であった。これより、LiAl 合金系では反応中の電極側の情報が水晶振動子の応答を大きく支配していることが示唆された。

4.3.2.4 水晶振動子の応答への合金化深度の影響

上述のように合金系では電極の体積膨張に起因して水晶振動子の応答の定量的な取り扱いが難しい。一方で、体積膨張による電極中の応力が原因であるならば、その影響が小さ

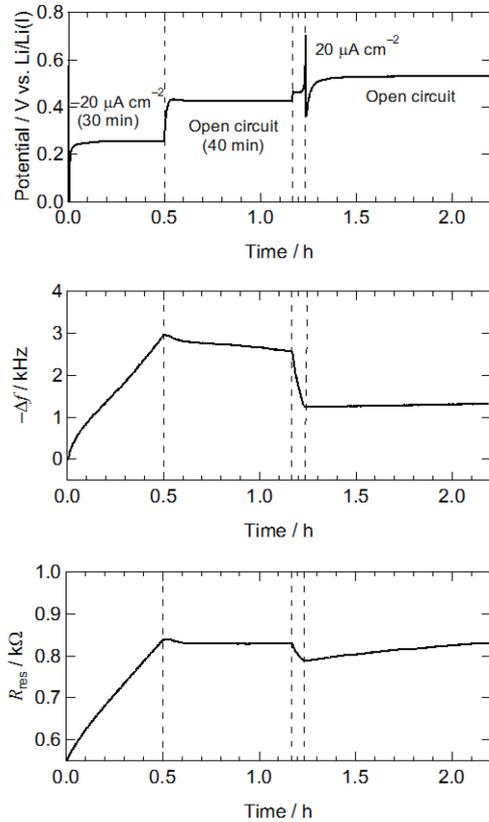


Fig. 4.35 Responses of an Al-coated quartz crystal electrode during galvanostatic alloying and dealloying of LiAl in 0.50 M LiTfSA / PC, (a) potential of the Al electrode, (b) frequency change, $-\Delta f$, and (c) resonance resistance, R_{res} .

いような条件で合金化することで定量的な解析が期待できる。Fig. 4.28 の電子顕微鏡像が示すように合金化によって電極は体積膨張する。一度合金化による体積膨張で膨らんだ Al の格子は脱合金化後も完全に元には戻らないと推測される。そこで、溶媒和イオン液体中および有機電解液中での合金化について、一度β単相領域まで合金化を行った後に脱合金化を行い、再度狭い範囲で合金化した際の水晶振動子電極の応答を調べた。

初めに有機電解液 0.50 M LiTFSA/PC 中での結果を Fig. 4.36 に示す。この測定はβ単相領域まで合金化、カットオフ電位 0.70 V で脱合金化した後に $-20 \mu\text{A cm}^{-2}$ で合金化をした際の結果である。合金化初期には Fig. 4.25(a)と類似した電位ピークが観測され、この時間域では周波数変化が電気量からの計算値とほぼ一致した。また、同じ時間帯で共振抵抗値も増大していないことが判る。Honbo らは有機電解液中で LiPb 合金の EQCM 測定を行い、合金化初期には電気量とよく一致した周波数変化を報告している。ドーパ量が増えるに従い電気量以上の周波数変化が観測され、合金電位との相関も見られるが、これを合金相による電解液との反応性の差による皮膜形成で説明している[273]。

次に 50.0-50.0 mol% LiTFSA-G3 溶媒和イオン液体中での結果を述べる。β単相領域まで合金化、カットオフ電位 0.70 V で脱合金化した。その後、 $-10 \mu\text{A cm}^{-2}$ での合金化を途中の開回路を挟んで二回行った結果を Fig. 4.37 に示す。一回目の合金化過程では Fig. 4.36 の PC 中の結果と同様に初期に大きな過電圧が観測され、この時間帯で共振抵抗値は増大していな

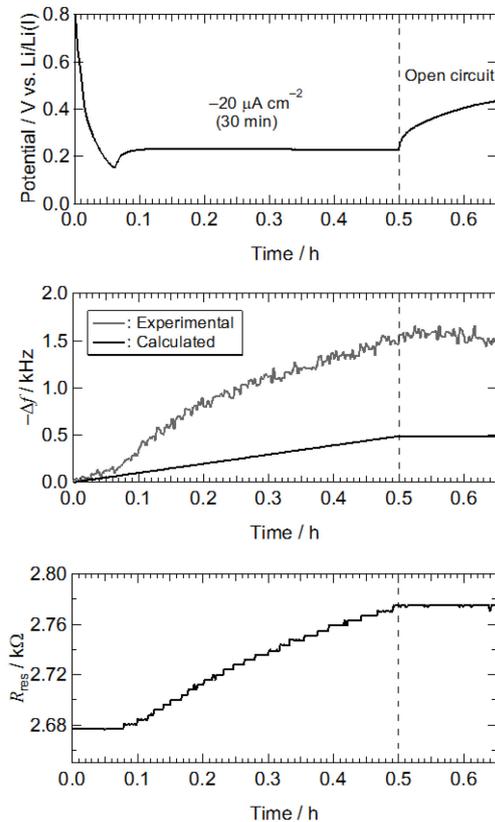


Fig. 4.36 Effect of depth of alloying on responses of an Al-coated quartz crystal electrode during galvanostatic alloying of LiAl in 0.50 M LiTFSA / PC, (a) potential of the Al electrode, (b) frequency change, $-\Delta f$, and (c) resonance resistance, R_{res} .

い. また, 周波数変化については図中破線で示した電気量からの計算値よりかはわずかに大きいものの, 通電初期と後期では勾配が異なることが判る. 一方で, 開回路を挟んだ二回目の合金化では周波数変化は単調かつ電気量からの計算値よりも大きく, また共振抵抗値も通電後すぐに増加し始めた. 一回目の測定では直前の 0.70 V カットオフの脱合金化により Li^+ が脱離した Al 電極への合金化過程であるために体積膨張が小さいが, 連続して合金化した二回目の測定では体積膨張の影響により Fig. 4.33 に類似した変化を示したと考えられる.

このように合金系電極であっても, 体積変化の影響が小さい条件で測定を行うことで電気量からの計算値と近い周波数変化を観測することができた. 電解液の局所物性変化については現状で捉えられていないが, 電極由来と考えられる合金化時の共振抵抗増加を抑えることができた. 今回は水晶振動子上に一様に Al が蒸着された電極を使用した, 例えば合金化による体積変化を抑制するような構造をもった電極を作製することで, Li 金属が析出しない合金系の特徴を活かして電解液の局所物性変化を定量的に調べられる可能性が示唆された.

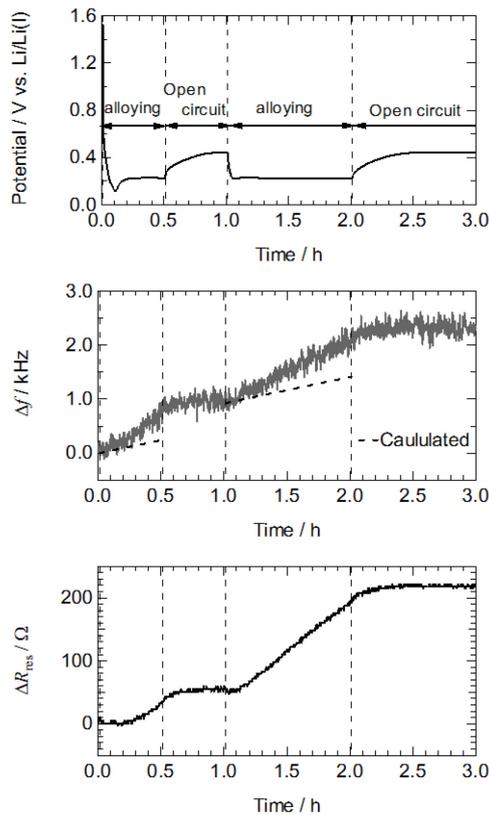


Fig. 4.37 Effect of depth of alloying on responses of an Al-coated quartz crystal electrode during galvanostatic alloying of LiAl in 50.0-50.0 mol% LiTFSA-G3, (a) potential of the Al electrode, (b) frequency change, $-\Delta f$, and (c) resonance resistance, R_{res} .

4.3.3 有機電解液中でのチタン酸リチウムへの Li^+ 挿入・脱離反応に伴う水晶振動子電極の応答

これまで述べたように Li 析出・溶解反応では樹枝状析出や皮膜形成によって、 Li 合金化反応では体積膨張によって水晶振動子応答の定量的な解釈は難しかった。一方で、樹枝状成長や皮膜形成が抑えられる合金系では、体積変化の影響が小さい合金領域を選択することで理論値とほぼ一致する周波数変化が観測された。そこで、本節では充放電中の体積変化が無視できると考えられているチタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LTO) を電極材料として検討した。

作用極には LTO, 導電助剤, 結着剤からなるスラリーを Al コート水晶振動子上に塗布したコンポジット電極を使用した。電極の作製手法は 4.2.4 に示した通りである。電解液には 1.0 M の LiPF_6 を溶解した EC+DMC の混合溶媒を使用した。対極および参照極にはそれぞれ Li 箔を用いた三電極式とし、グローブボックス内で組上げた気密セルを用いて測定は大気中で 25°C に制御した恒温槽中で行った。

作製した LTO コート電極の充放電電曲線 (電圧範囲 1.0-2.0 V vs. $\text{Li}/\text{Li(I)}$) を Fig. 4.38 に示す。既報と同様に $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ と $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の二相共存に帰属される電位平坦部が 1.55 V vs. $\text{Li}/\text{Li(I)}$ 付近に観測された[139, 140]。電流密度 40 mA g^{-1} での放電容量は 165 mAh g^{-1} と理論容量の 170 mAh g^{-1} に近い値となり、塗布電極中の殆どの活物質が充放電反応に寄与していることが判った。充電電気量と放電電気量の比で表されるクーロン効率もほぼ 100% であり、 Li^+ の挿入・脱離反応が可逆的に進行していることが判る。

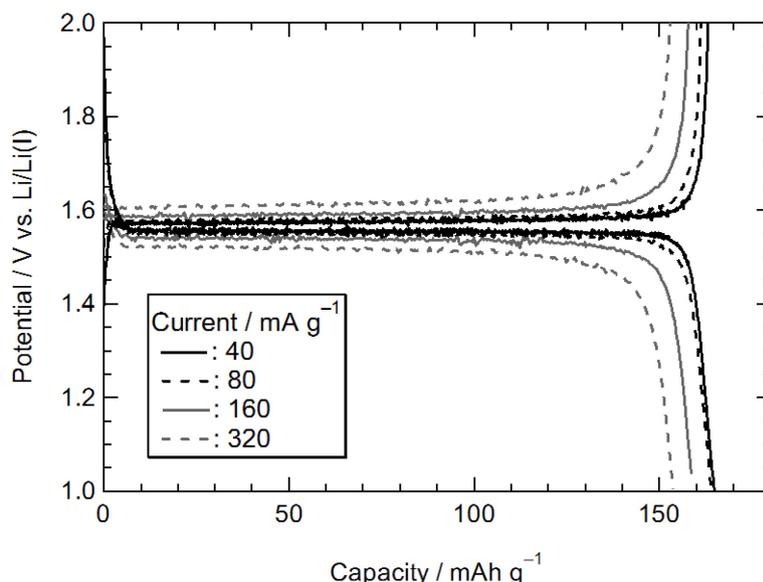


Fig. 4.38 Charge and discharge curves of a fabricated LTO-coated quartz crystal electrode in 1.0 M LiPF_6 / EC+DMC (1:1 in vol.) at 25°C .

また、この充放電の際に観測された周波数変化から Sauerbrey 式を用いて見積もった電極質量変化を Fig. 4.39 に示す。各図中に破線で示した電気量から見積もった理論質量変化と概ね一致した質量変化が得られ、挿入後の開回路状態での質量変化は理論変化に対して誤差 7%以内で一致した。また、脱離後には質量変化が初期値に戻っており、充放電のクーロン効率がほぼ 100%であることと矛盾しない。一方で、挿入末期と脱離末期には理論変化と僅かに差があり、また共振抵抗の変化もこの領域では中間域とは異なって電解液の組成変化では説明できない変化を示した。そこで、二相共存領域での Li^+ 挿入・脱離反応に着目するために $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($0.75 \leq x \leq 2.25$) の組成範囲での結果について以下では述べる。

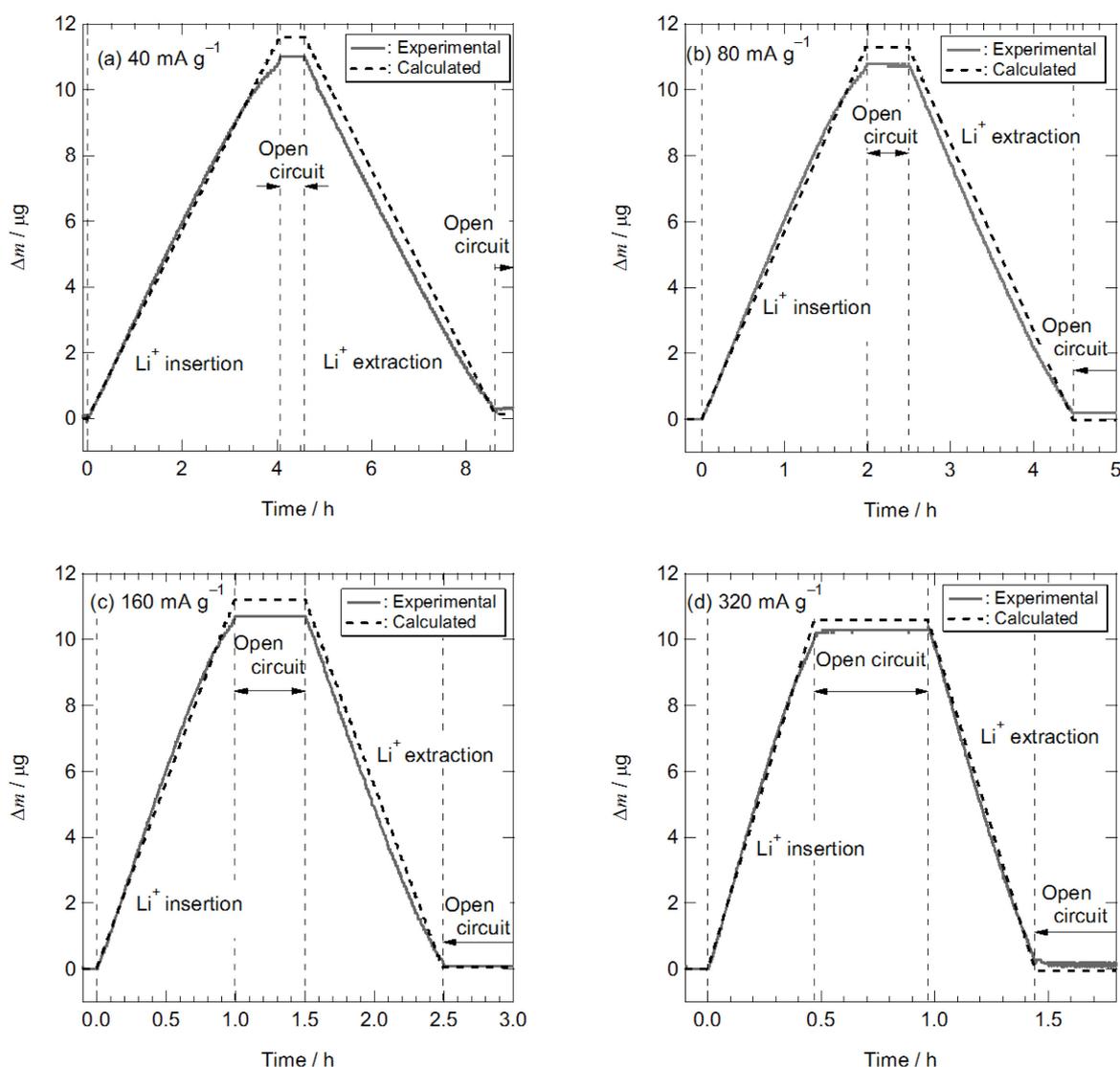


Fig. 4.39 Mass changes of a fabricated LTO-coated quartz crystal electrode in 1.0 M LiPF_6 / EC+DMC (1:1 in vol.) at 25°C. The dotted lines are the theoretical mass changes estimated from the electric charge.

$\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($0.75 \leq x \leq 1.5$) (理論容量の25%に相当) の範囲で 320 mAh g^{-1} で充放電した際の質量変化を Fig. 4.40 に示す. 測定前後の開回路状態での質量差は電気量から計算した理論質量変化と一致した. Li 金属や Li 合金系と比較して樹枝状成長, 表面被膜の形成や体積変化の影響がないために軽元素である Li^+ の挿入・脱離に起因する微小質量変化を精度よく観測できたと考えられる. また, 測定後の開回路状態で質量変化が見られないことも合わせて $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の二相共に今回の測定条件で被膜形成等の Li^+ 挿入・脱離以外の副反応が進行せず安定であると考えられる.

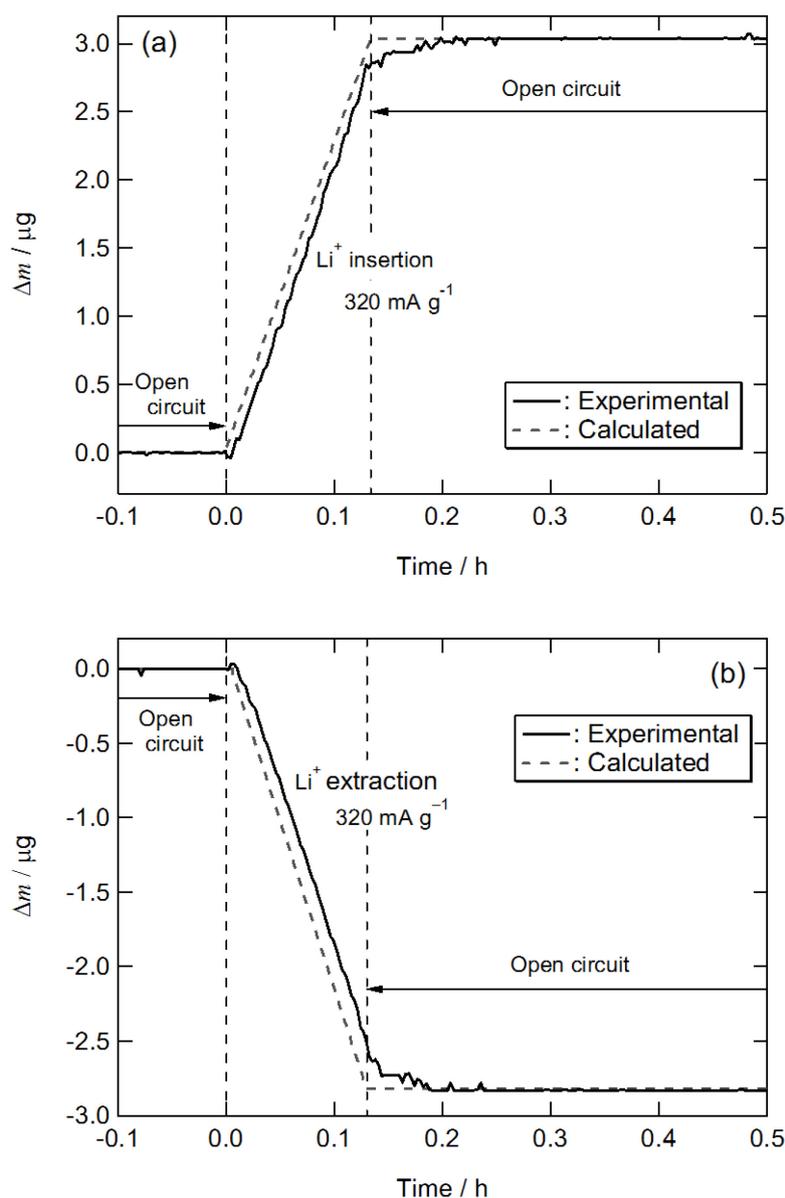


Fig. 4.40 Mass changes of a LTO-coated quartz crystal electrode during galvanostatic Li^+ insertion (a) and extraction (b) between $\text{Li}_{4.75}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Li}_{5.5}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ in 1.0 M $\text{LiPF}_6 / \text{EC}+\text{DMC}$ (1:1 in vol.) at 320 mA g^{-1} . The dotted lines are the theoretical mass changes estimated from the electric charge.

また、 $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($1.5 \leq x \leq 2.25$) (理論容量の25%に相当) の範囲で 320 mAh g^{-1} で充放電した際の共振抵抗変化を Fig. 4.41 に示す. 共振抵抗値は Li^+ 挿入に伴い低下, Li^+ 脱離に伴い増大し, 電流カット後は初期値に向かって減衰した. この変化は第3章や4.3.1の結果と同様に電極近傍のリチウム塩濃度変化で説明できる. 概念図を Fig. 4.42 に示す. Li^+ 挿入反応では電極反応の進行に伴い, 電極近傍で Li^+ が消費され, 電気的中性を保つために対アニオンである PF_6^- の局所濃度も低下する. このため, LTO 塗布電極近傍では電解液の密度および粘性率が低下して共振抵抗値が低下したと考えられる. Li^+ 脱離反応では電極反応の進行に伴い, 電極から Li^+ が放出され, 電気的中性を保つために対アニオンである PF_6^- の局所濃度も増加する. このため, LTO 塗布電極近傍では電解液の密度および粘性率が上昇して共振抵抗値が増大したと考えられる. 電流カット後は, それぞれ電極近傍で形成された濃度分布が拡散によって解消することで共振抵抗値が初期値に向かって減衰したと考えることができる. 4.3.1のPC中の結果および有機電解液の報文では, Li析出・溶解反応では共振抵抗に対する表面ラフネスの寄与が大きく, 電解液の組成変化を評価することができない. 一方で, LTO 塗布電極では充放電中に樹枝状成長, 表面被膜や体積変化が生じないために反応中に電極表面の変化がなく, 電解液の η, ρ_L 変化が共振抵抗変化の主要因になっていると考えられる.

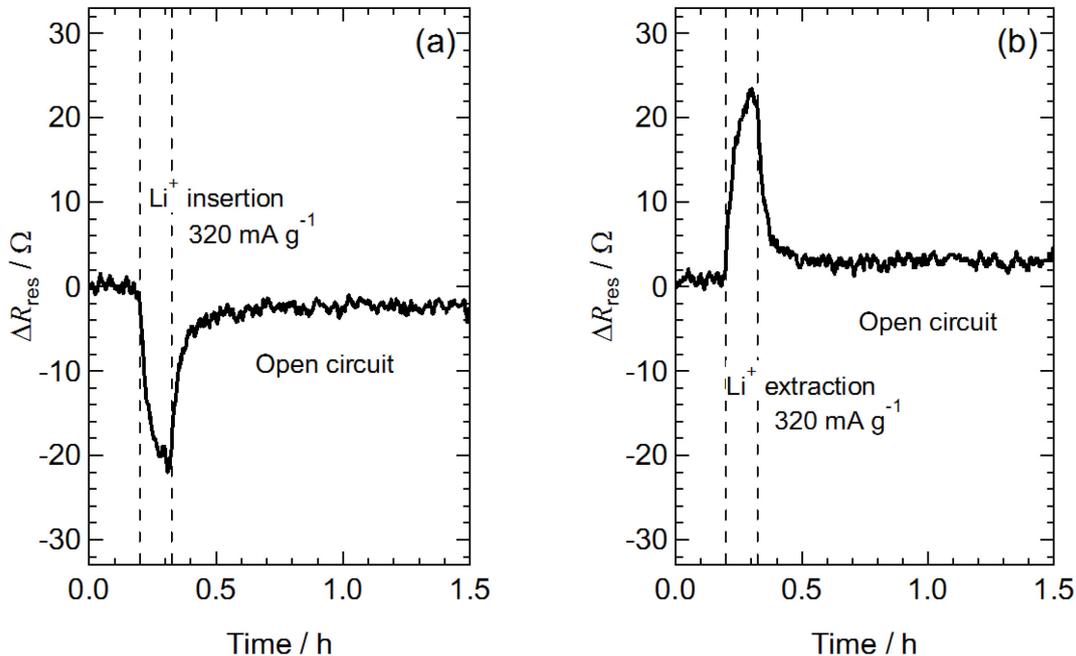


Fig. 4.41 The changes in R_{res} of a LTO-coated quartz crystal electrode during galvanostatic Li^+ insertion (a) and extraction (b) between $\text{Li}_{5.5}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Li}_{6.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ in 1.0 M $\text{LiPF}_6 / \text{EC}+\text{DMC}$ (1:1 in vol.) at 320 mA g^{-1} .

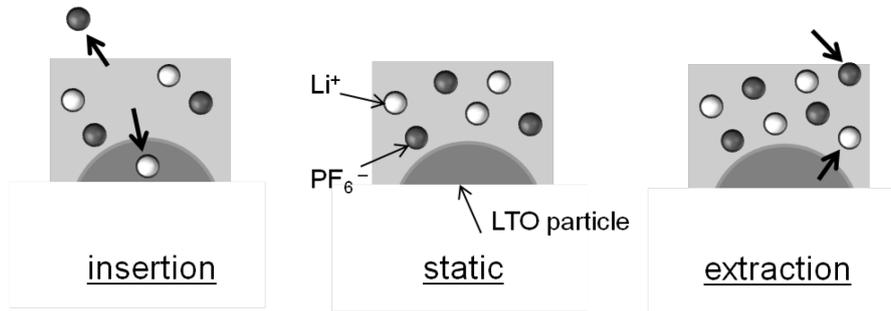


Fig. 4.42 Schematic illustrations of the concentration distribution of Li^+ and PF_6^- near the LTO particle.

Fig. 4.40 で測定前後の開回路中の質量変化が理論変化と一致していることは既に述べたが、反応中は理論質量変化に対して周波数変化から見積もった質量変化が僅かに小さく、また電流カット直後にその差分が変化していることが分かる。第 3 章でも述べたように電解液の $\eta_{\text{L}}\rho_{\text{L}}$ 値変化により(1.8)式で表される共振周波数変化 Δf_{np} が観測される。 Li^+ 挿入反応時には電極近傍で $\eta_{\text{L}}\rho_{\text{L}}$ 値が低下するため、 Δf_{np} は正值となり質量増分を過小評価してしまう。 Li^+ 脱離時には逆に Δf_{np} は負値となり質量減分を過小評価してしまう。第 3 章や 4.3.1 で行ったように $\Delta f_{\text{np}}/\Delta R_{\text{res}}$ が既知であれば Δf_{np} を差し引いて Δf_{m} を補正することが可能である。一方で、多孔質コンポジット電極について ΔR_{res} の定量的な取り扱いについては課題が多い。1.0 M $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}$ の 25°C における密度および粘性率はそれぞれ 1.30 g cm^{-3} 、 4.21 mPa s と報告されている[295]。これらの値からこの電解液中での水晶振動子感度の減衰長さ δ を(1.10)式から計算すると $0.34\text{ }\mu\text{m}$ と求まり、作製したコンポジット電極の塗布厚み $16\text{ }\mu\text{m}$ よりも短い。多孔質コンポジット電極では電解液の染み込みにより、平滑な金属コート水晶振動子に比べて水晶振動子感度の見積もりが難しい。多孔質コンポジット電極では高レートでの充放電時に電極内へのイオンの物質輸送が律速過程になりうる[296]。本実験条件では Fig. 4.38 で理論容量に近い容量が得られていることからコンポジット電極内部への Li^+ の物質移動は十分に速いと考えられるが、電極内では電流分布が不均一である可能性があり、形成される濃度分布も平滑な金属電極に比べて複雑であると推測される。このような理由から本研究では共振抵抗変化とその変化因子であるリチウム塩の濃度分布については定性的な取り扱いに留めた。

ここまで示した結果は水晶振動子電極を Fig. 4.1 のように縦置き（重力に対して水晶面が水平）に設置したものである。これに対して気密電解セルを 90° 傾けて、同じ LTO コート水晶振動子電極を横置き（重力に対して水晶面が鉛直）に設置した際の結果を比較する。Fig. 4.43 に $\text{Li}_{5.5}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ から $\text{Li}_{6.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (ΔSOC 25%に相当) の範囲で 320 mAh g^{-1} で充放電した際の共振抵抗変化を Fig. 4.41 に示した結果と重ねて示す。 Li^+ 挿入時の共振抵抗変化に設置方向の影響は殆ど見られないが、 Li^+ 脱離時には横置きの場合に電流カット後の減衰が縦

置きに比べて遅いことが分かった。Li⁺脱離反応では電極近傍でリチウム塩濃度が上昇するため、電解液の密度が増加する。重力によって密度の高い電解液が下向きに移動し、横置きに設置した電極上に留まることで電流カット後の濃度分布の解消に時間を要したと考えられる。一方で、縦置きでは重力によって密度の高い電解液が下向きに移動することで、電極近傍から速やかに離れたと考えられる。Nishikawa も Li 溶解時の電極近傍のリチウム塩の濃度について重力の影響を考慮して拡散方程式を解き、実験結果と比較している[297]。また、Klett は ⁷Li NMR を用いて両極 Li 金属の対称セル間の Li 濃度分布を計測しているが、重力の影響を考慮して Li 溶解極であるアノードが上側になるように NMR 管を設置している[268]。このように電流カット後の共振抵抗変化に電極の設置方向による影響が確認されたことで、共振抵抗が電極ではなく電解液の物性変化を反映していることが改めて示唆された。

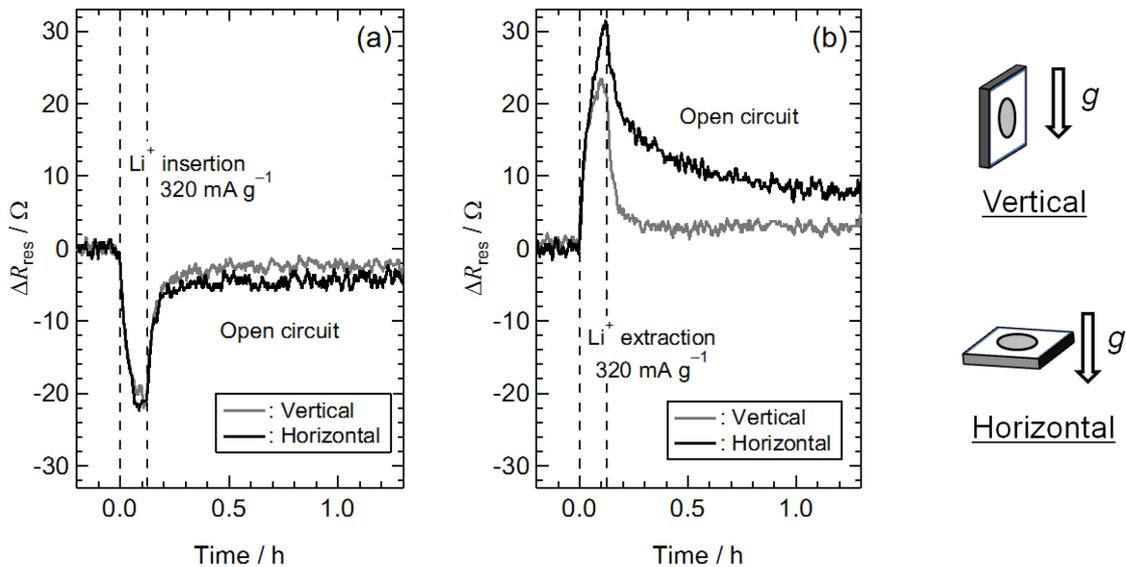


Fig. 4.42 The effect of the orientation of the LTO-coated quartz crystal electrode on the changes in R_{res} during galvanostatic Li⁺ insertion (a) and extraction (b) between $\text{Li}_{5.5}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Li}_{6.25}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ in 1.0 M $\text{LiPF}_6 / \text{EC} + \text{DMC}$ (1:1 in vol.) at 320 mA g⁻¹.

LTO 粒子の表面構造は初回の Li⁺挿入時のみ起こるとの報告がある[298]。充放電に伴う歪みが小さく[141]、電解液との反応性も低いと期待される LTO 電極を用いることで、共振抵抗が主に電解液の物性変化を反映し、有機電解液中においても充放電反応に伴う電解液中のリチウム塩濃度分布を議論することができた。実用電池では正極および負極シートをセパレーターを挟んで捲回してケースに詰めている。このため電極間距離はセパレーター厚みとほぼ等しく、電解液の対流が抑制されており、本研究で使用した気密セルとは物質輸送や重力の影響が大きく異なる可能性が高く、本研究の結果がそのまま実電池にも当ては

まるとは考えられない。しかしながら、反応中の電極の物性変化が小さい系を選択して、共振抵抗変化から電極近傍における電解液の物性変化を抽出することで、電解液中のリチウム塩濃度の分布を調べることは実電池でのレート特性や濃度過電圧などの動的な現象を解釈するにあたり有意義と考えられる。

4.4 第4章のまとめ

第4章では水晶振動子電極法をリチウム二次電池の電極反応に適用した。LiTFSA-glyme 溶媒和イオン液体および有機電解液中において、Li析出・溶解反応、LiAl合金化・脱合金化反応およびチタン酸リチウムのLi⁺挿入・脱離反応について水晶振動子電極法を適用し、以下の知見を得た。

LiTFSA-glyme 溶媒和イオン液体中でのLi析出・溶解反応に対応する周波数変化を *in-situ* で観測することができ、電流効率100%を仮定して電気量から計算される理論値との比較から、Liが樹枝状に析出していること、およびLi金属表面上に皮膜を形成している可能性が示された。LiTFSA-glyme 溶媒和イオン液体中では、粘性率に対するLiTFSA/glyme組成比率の影響が大きいいため、Li析出・溶解反応に伴う電極近傍でのLi⁺濃度分布に起因する局所 η, ρ 値変化を観測することができた。一方で、粘性率のリチウム塩濃度依存性がイオン液体に比べて小さい有機電解液中では電極ラフネス等の寄与が相対的に大きくなり、共振抵抗変化から電解液の組成分布について議論することは難しい。Li-S電池でレート特性の向上が認められるHFEで希釈した溶媒和イオン液体中では、Li析出・溶解時の共振抵抗変化が小さく、電極近傍での局所物性変化が小さいことが判った。これより、電池のレート特性の理解には電解液のバルクの粘性率のみならず、充放電反応時の動的な局所物性変化も考慮する必要があることが示唆された。

LiTFSA-glyme 溶媒和イオン液体中でのLiAl合金化反応の進行を確認した。LiAlの合金化・脱合金化に対応した周波数変化を定性的に観測できたが、合金系では反応に伴う体積変化が大きく、定量的な取り扱いが難しい。また、共振抵抗値も電極の物性変化に起因して変化することで、電解液の組成分布について議論することは難しい。一方で、合金化に伴う体積変化の影響が小さい合金組成範囲では、定量的な取り扱いができることが判った。

充放電反応中の体積変化が小さいとされるチタン酸リチウムでは、Li⁺の挿入・脱離反応に起因した質量変化を定量的に観測することに成功し、可逆電位が高いチタン酸リチウム電極は有機電解液との反応性が低く有意な皮膜形成が進行していないことも判った。また、電解セルの設置方向にも依存する充放電中の共振抵抗変化を観測し、イオン液体に比べて粘性率のリチウム塩濃度依存性が小さい有機電解液中においても、電極反応に伴うLi化学種の濃度分布に起因する局所物性変化を捉えることができた。

5. 結論

5.1 本研究の成果

第2章では三種のTFSA⁻系イオン液体中および水溶液中でのAg(I)/Ag電極反応を比較し、第3章ではAgおよびSn析出・溶解反応、Fe化学種の外圏型電子移動反応に、第4章ではLi析出・溶解反応、LiAl合金化反応およびチタン酸リチウムへのLi⁺挿入・脱離反応に水晶振動子電極法をそれぞれ適用し、以下の知見を得た。

5.1.1 イオン液体中でのAg電析反応とイオン液体の電極表面吸着

イオン液体中での電極反応は水溶液中に比べて一般的に遅いことが知られている。BMPTFSA中でAg(I)/Ag電極反応はNernst応答するものの、オストワルド成長速度の比較から速度定数を反映する交換電流密度が水溶液中に比べて小さいことが明らかになった。またTFSA⁻系イオン液体中でAg⁺はTFSA⁻と相互作用した嵩高い化学種として溶存していること、イオン液体の粘性率が高いことからAg化学種の拡散係数は水溶液中に比べて小さい。加えて、Agの析出電位では主にアニオンであるTFSA⁻の電極表面吸着によって結晶成長が抑制されている。これらの要因によって、イオン液体中では水溶液中に比べて実質的に高過電圧での析出となり、微細な析出形態になったと考えられる。

Ag析出物の形態に対するイオン液体構成カチオン種の影響は小さかった。イオン液体中でのCoやAl電析の報告や、本研究で水溶液中でのTFSA⁻添加の影響を含めて考えると、イオン液体からの金属の電気化学的析出においては析出電位域での電極表面のイオン吸着を考慮する必要性が示唆された。イオンの吸着は基板の種類、電極電位や浴温などに依存するため、目的の形態制御には金属毎に各論的な検討が必要であるが、カチオンとアニオンからなるイオン液体中の金属電析において貴な金属ではアニオン、卑な金属ではカチオンを主に変えたイオン液体の選択が効果的と考えられる。

5.1.2 水晶振動子電極法による電解液局所物性変化の測定

インピーダンス法の発振装置を用いて水晶振動子の共振抵抗値を計測することで、電極反応に伴い電極近傍で形成される濃度分布に起因した電解液の局所物性変化を観測できることが明らかになった。特に、金属の析出・溶解のように還元体または酸化体のいずれかが溶存種である電極反応では、共振抵抗値の測定から電極/電解液界面近傍での濃度分布の*in-situ*な見積もりが可能であることが示唆された。

イオン液体中の金属溶解過程では電極近傍で金属イオンが増加する濃度分布が形成されることに起因して、大幅に粘性率が上昇することが判った。Snのアノード溶解時に金属光沢面が観察された電解研磨の効果と合わせて、反応に伴う動的な電解液物性が電荷移動速

度および物質輸送速度に影響していると推測される。リチウム二次電池においても Li^+ 放出側の電極近傍では Li^+ の局所濃度が増加して粘性率が上昇し、充放電速度に影響する因子となりうる。電解液量が少ない実用電池系では、イオン液体に比べて粘性率のリチウム塩濃度依存性が小さい有機電解液中においても特に高レートでの運用時には局所粘性上昇の影響があると考えられる。電解液の選定に際してはバルク粘性率に加えて、動的な物性変化を考慮して、粘性率のリチウム塩濃度依存性が小さい組み合わせが高レート充放電には効果的と考えられる。

一方で、イオン液体に比べて粘性率のリチウム塩濃度依存性が小さい有機電解液中の Li 析出・溶解反応のように共振抵抗値に対して電解液の物性変化よりも電極ラフネス等の寄与が相対的に大きくなる系では、共振抵抗変化から電解液の濃度分布について議論することは難しい。充放電反応中の体積変化が小さいチタン酸リチウムでは、有機電解液中においても電解液の局所物性変化を反映する共振抵抗変化を観測できた。電極のモフォロジーが同一であれば電流値に対応した反応種のフラックスに依存して、電解液の物性変化は電極種には依らない。水晶振動子電極を用いた電解液局所物性の解析には、電極表面状態や体積変化等の寄与が小さいような電極反応系あるいは測定条件を選択する必要性が示された。

共振抵抗値を同時計測できるインピーダンス法の発振装置を用いることで、電解液の物性変化に起因する周波数変化 Δf_{fp} を補正した周波数変化 Δf_{m} から電極質量変化を見積もることができた。これは、イオン液体のように粘性率の金属塩濃度依存性が大きく電極反応に伴う電極近傍の電解液物性変化が大きい系では有効な解析法であり、特に Li のように軽元素で Δf_{m} が Δf_{fp} に比べて相対的に小さくなる系では効果的である。

5.2 今後の課題および展望

5.2.1 イオン液体中での電析反応の解析と代替めっき液としての可能性

イオン液体中での電極反応速度は遅いが、水溶液めっき浴においても物質輸送律速となる条件では樹枝状成長が進みやすく良好な皮膜が得られないことから Ag のように交換電流密度が大きい系では錯形成によって電荷移動速度を調整している。水溶液に比べて実質的に高過電圧での析出となり、サブマイクロオーダーの比較的均一な粒状析出物が添加剤なしで得られる点で、イオン液体は今後実用浴に向けた添加剤等の検討のための基礎浴として好ましいと言える。デメリットと考えられている高い粘性率についても、液体温度範囲が広いイオン液体では昇温により粘性率を低下させることが可能で、電析条件の選定幅は広い。

水溶液系の電析反応の実プロセスである、めっきでは、目的の形態を得るために添加物の効果がノウハウ的な側面も含めて歴史的に検討されてきた。イオン液体中でも Co , Ni お

よび Fe などの電析反応について添加物の効果が検討されている。TFSA⁻系イオン液体中で金属イオンは TFSA⁻と相互作用していることが示唆されており、TFSA⁻よりも配位能の強い添加剤を加えることで金属イオンの溶存状態を変化させることができ、化学種のサイズや電荷を制御することで拡散係数や電気二重層構造を変えることが可能と考えられる。また、構成イオン種よりも電極表面への吸着能が強い添加剤では結晶成長過程に作用して析出形態を制御できる可能性がある。イオン液体中の金属イオンの配位環境は溶液化学の視点から解明が進み、また電極の表面状態も分光学的手法や顕微鏡法によって明らかになりつつある。一方で、添加剤によってイオン液体の利点である高い還元安定性、難燃性や難揮発性などの性質が電解浴から失われないように注意する必要がある。

イオン液体のめっき浴としての利用は、水溶液からの電析が不可能な金属に限らず、水溶液からの析出が可能である金属種についても金属皮膜の形態、外観制御に関して、ほぼ無数のカチオン-アニオンの組み合わせがあるイオン液体の多様性は利点になる可能性がある。目的のめっき皮膜を得るための各種条件探索の効率化のためにも、イオン液体中での核生成、結晶成長機構、添加剤の効果、表面吸着、浴温の影響について学術的な整理をいっそう進める必要がある。また、浴の長期使用中にイオン液体の一部が変質や分解した場合に析出形態や電解電圧に与える影響や、浴管理についても調べる必要がある。イオン液体を電析浴として実用的に使用するにあたってはイオン液体のコスト削減に加えて、上記のメカニズム解明が求められると言える。

5.2.2 水晶振動子電極法による電極反応解析

インピーダンス法の発振装置により高粘性であるイオン液体中での水晶振動子電極法の適用に成功したが、定量性やノイズに関しては課題が残る。特に $m\omega$ 値の見積もりおよび質量変化の補正に必要な電気機械結合定数 k 値に関してはサンプルとなるイオン液体の数を増やし、その粘性率域での直線性および比例定数を詳細に再検討して測定精度を向上させる必要がある。質量変化に関しては Au 電極上での Ag 電析では電気量から見積もった質量変化と良く一致したが、Pt 電極上での Ag 析出および Sn 析出では理論変化よりも大きい周波数変化を観測し、合金形成が影響している可能性が推測される。今後種々の金属析出・溶解反応について水晶振動子電極の応答を定量的に取り扱うためには、解析式に影響するパラメーターおよび解析式の適用条件を明確に整理する必要がある。

イオン液体は粘性率の高さが二次電池を始めとしたデバイスに応用する際の一つの障害となる。電解液の物性変化は電極のモフォロジーが同一であれば電流値に対応した反応種のフラックスに依存して電極種には依らない。個々の電極種での質量変化の情報も皮膜形成などの副反応解析には有用であるが、充放電中の電極近傍の物質輸送を検討する目的においては、理想的な振る舞いをする電極種を用いた結果で代表することが可能である。電極反応に伴う電極の構造、形態変化が小さいチタン酸リチウム電極を用いることで、粘性率のリチウム塩濃度依存性が比較的小さい有機電解液中においても電極近傍の物性変化を

観測することができた。一方で、本研究では多孔性のコンポジット電極での検討であり電極内の電流分布が不均一であると考えられ、濃度分布は定性的な取り扱いに留めた。今後、スパッタ法などにより平滑なコート電極を作製することにより定量的な考察が期待される。

Sn の核生成機構について、配向性を有する平滑な蒸着金属膜である水晶振動子電極を擬似単結晶電極として検討した。電気化学反応では電極表面での結晶化過程が過電圧や析出形態に大きく影響する。特に核生成はその後の結晶成長や基板との密着性などの点で重要である。今後、水晶振動子電極から得られる共振周波数、共振抵抗値の情報と合わせて、析出物の結晶粒径や緻密性に関連する電析初期過程の解析が進むことを期待する。

参考文献

- 1 伊藤靖彦 編著, 熔融塩の応用, アイピーシー (2003).
- 2 伊藤靖彦 編著, 熔融塩の科学, アイピーシー (2005).
- 3 電気化学協会編, 電気化学便覧第 5 版, 丸善 (2000).
- 4 P. Walden, *Bull. Acad. Imp. Sci.*, 1800 (1914).
- 5 日本化学会編, 化学便覧, 基礎編, 第 5 版, 丸善 (2004).
- 6 P. Navia, J. Troncoso, and L. Romaní, *J. Solution Chem.* **37**, 677 (2008).
- 7 M. Kunze, S. Jeong, E. Paillard, M. Winter, and S. Passerini, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 12364 (2010).
- 8 J.N.C. Lopes, T.C. Cordeiro, J.M.S.S. Esperança, H.J.R. Guedes, S. Huq, L.P.N. Robelo, and K.R. Seddon, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 3519 (2005).
- 9 F. H. Hurey, *U.S. Patent*, **2446331**, (1948).
- 10 A.A. Fannin, D.A. Floreani, L.A. King, J.S. Landers, B.J. Piersma, D.J. Stech, R.L. Vaughn, J.S. Wilkes, and J.L. Williams, *J. Phys. Chem.*, **88**, 2614 (1984).
- 11 電気鍍金研究会編, 次世代めっき技術, 日刊工業新聞社 (2004).
- 12 J.S. Wilkes and M.J. Zaworotko, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **13**, 965 (1992).
- 13 E.I. Cooper and E.J.M. O'Sullivan, in: R.J. Gale, G. Blomgren, and H. Kojima (Eds.), *Proceedings of 8th International Symposium on Ionic Liquids*, 386, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, (1992).
- 14 久保木貴志, 高見則雄, 第 36 回熔融塩化学討論会講演要旨集, 27 (2004).
- 15 K. Fujii, S. Seki, S. Fukuda, R. Kanzaki, T. Takamuku, Y. Umebayashi, and S. Ishiguro, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 12829 (2007).
- 16 R. Hagiwara, K. Matsumoto, Y. Nakamori, T. Tsuda, Y. Ito, H. Matsumoto, and K. Momota, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, D195 (2003).
- 17 D.R. MacFarlane, P. Meakin, J. Sun, N. Amini, and M. Forsyth, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 4164 (1999).
- 18 P. Bonhôte, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, and M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, **35**, 1168 (1996).
- 19 Y. Katayama, M. Yukumoto, M. Yamagata, T. Miura, and T. Kishi, in: C. Nianyi, Q. Zhiyu (Eds.), *Proceedings of the 6th International Symposium on Molten Salt Chemistry and Technology*, 190, Shanghai University Press, Shanghai, China, (2001).
- 20 M. Ue and M. Takeda, *Electrochemistry*, **70**, 194 (2002).
- 21 D.R. MacFarlane, J. Sun, J. Golding, P. Meakin, and M. Forsyth, *Electrochim. Acta*, **45**, 1271 (2000).

-
- 22 K. Murase, K. Nitta, T. Hirato, and Y. Awakura, *J. Appl. Electrochem.*, **31** 1089 (2001).
- 23 H. Matsumoto, M. Yanagida, K. Tanimoto, M. Nomura, Y. Kitagawa, and Y. Miyazaki, *Chem. Lett.*, **8**, 922 (2000).
- 24 H. Matsumoto, M. Yanagida, K. Tanimoto, T. Kojima, Y. Tamiya, and Y. Miyazaki, in: P.C. Trulove, H.C. DeLong, G.R. Stafford, S. Deki (Eds.), *Proceedings of Molten Salts XIII*, vol. 99-41, p.186, Electrochemical Society, (2000).
- 25 H. Ohno (Ed.), *Electrochemical Aspects of Ionic liquids*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, (2005).
- 26 R. Hagiwara and J.S. Lee, *Electrochemistry*, **75**, 23 (2007).
- 27 L.A. Blanchard, D. Hancu, E.J. Beckman, and J.F. Brennecke, *Nature*, **399**, 28 (1999).
- 28 S.N.V.K. Aki, B.R. Mellein, E.M. Saurer, and J.F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 20355 (2004).
- 29 E.-H. Lee, J.-Y. Ahn, M. M. Dharman, D.-W. Park, S.-W. Park, and I. Kim, *Catalysis Today*, **131**, 130 (2008).
- 30 D. Kodama, M. Kanakubo, M. Kokubo, T. Ono, H. Kawanami, T. Yokoyama, H. Nanjo, and M. Kato, *J. Supercrit. Fluids*, **52**, 189 (2010).
- 31 R. Babarao, S. Dai, and D-E. Jianq, *J. Phys. Chem. B*, **115**, 9789 (2011).
- 32 R.P. Swatloski, S.K. Spear, J.D. Holbrey, and R.D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 4974 (2002).
- 33 G.J. Wilson, A.F. Hollenkamp, and A.G. Pandolfo, *Chem. Int.*, **29**, 16 (2007).
- 34 D. Aurbach and E. Granot, *Electrochim. Acta*, **42**, 697 (1997).
- 35 S. Tobishima, H. Morimoto, M. Aoki, Y. Saito, T. Inose, T. Fukumoto, and T. Kuryu, *Electrochim. Acta*, **49**, 979 (2004).
- 36 C.Ó. Laoire, S. Mukerjee, E.J. Plichta, M.A. Hendrickson, and K.M. Abraham, *J. Electrochem. Soc.*, **158**, A302 (2011).
- 37 W.A. Henderson, F. McKenna, M.A. Khan, N.R. Brooks, V.G. Young, and R. Frech, *Chem. Mater.*, **17**, 2284 (2005).
- 38 T. Tamura, K. Yoshida, T. Hachida, M. Tsuchiya, M. Nakamura, Y. Kazue, N. Tachikawa, K. Dokko, and M. Watanabe, *Chem. Lett.*, **39**, 753 (2010).
- 39 K. Yoshida, M. Nakamura, Y. Kazue, N. Tachikawa, S. Tsuzuki, S. Seki, K. Dokko, and M. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 13121 (2011).
- 40 K. Yoshida, M. Tsuchiya, N. Tachikawa, K. Dokko, and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 18384 (2011).
- 41 K. Ueno, K. Yoshida, M. Tsuchiya, N. Tachikawa, K. Dokko, and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, **116**, 11323 (2012).
- 42 C.A. Angell, Y. Ansari, and Z. Zhao, *Faraday Discuss.*, **154**, 9 (2011).
-

- 43 T. Mandai, R. Nozawa, S. Tsuzuki, K. Yoshida, K. Ueno, K. Dokko, and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, **117**, 15072 (2013).
- 44 J.-C. Lassègues, J. Grondin, and D. Talaga, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, 5629 (2006).
- 45 Y. Umabayashi, T. Mitsugi, S. Fukuda, T. Fujimori, K. Fujii, R. Kanzaki, M. Takeuchi, and S.-I. Ishiguro, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 13028, (2007).
- 46 Y. Yamada, K. Furukawa, K. Sodeyama, K. Kikuschi, M. Yaegashi, Y. Tateyama, and A. Yamada, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 5039 (2014).
- 47 S-K. Jeong, H-Y. Seo, D-H. Kim, H-H. Han, J-G. Kim, Y.B. Lee, Y. Iriyama, T. Abe, and Z. Ogumi, *Electrochem. commun.* **10**, 635 (2008).
- 48 S-K. Jeong, M. Inaba, Y. Iriyama, T. Abe, and Z. Ogumi, *Electrochem. Solid-State Lett.* **6**, A13 (2003).
- 49 Y. Yamada, Y. Takazawa, K. Miyazaki, T. Abe, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 11680 (2010).
- 50 M. Iida, S. Kawakami, E. Syono, H. Er, and E. Taguchi, *J. Colloid and Interface Science*, **356**, 630 (2011).
- 51 M. Watanabe, S. Takemura, S. Kawakami, E. Syouno, H. Kurosu, M. Harada, and M. Iida, *J. Molecular Liquids*, **183**, 50 (2013).
- 52 S. Takemura, S. Kawakami, M. Harada, and M. Iida, *Inorg. Chem.*, **53**, 9667 (2014).
- 53 S. Schaltin, N.R. Brooks, J. Sniekers, D. Depuydt, L.V. Meervelt, K. Binnemans, and J. Fransaer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 18934 (2013).
- 54 新田耕司, 稲澤信二, 酒井将一郎, 福永篤史, 井谷瑛子, 沼田昴真, 萩原理加, 野平俊之, *SEI テクニカルレビュー*, **182**, 27 (2013).
- 55 K. Kubota, T. Nohira, and R. Hagiwara, *J. Chem. Eng. Data*, **55**, 3142, (2010).
- 56 表面技術協会編, 表面技術便覧, 日刊技術新聞社 (1998).
- 57 春山志郎, 表面技術者のための電気化学, 丸善 (2001).
- 58 渡辺徹, ナノ・プレーティング, 日刊工業新聞社 (2004).
- 59 F. Endres, D.R. MacFarlane, and A.P. Abbott (Eds), *Electrodeposition from Ionic Liquids*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. kGaA, Weinheim, (2008).
- 60 S.Z.E. Abedin and F. Endres, *ChemPhysChem*, **7**, 58 (2006).
- 61 A.P. Abbott and K.J. McKenzie, *Phys. Chem. Phys. Chem.*, **8**, 4625 (2006).
- 62 福井隆太, 慶應義塾大学大学院理工学研究科博士論文 (2012).
- 63 T. Katase, K. Murase, T. Hirato, and Y. Awakura, *J. Appl. Electrochem.*, **37**, 339 (2007).
- 64 Y. Kimura, H. Takata, M. Terazima, T. Ogawa, and S. Isoda, *Chem. Lett.*, **36**, 1130 (2007).
- 65 K. Okazaki, T. Kiyama, K. Hirahara, N. Tanaka, and S. Kuwabata, *214th ECS Meeting Abstract, #2982*, Honolulu, October (2008).
- 66 R. Fukui, Y. Katayama, and T. Miura, *J. Electrochem. Soc.*, **158**, D567 (2011).

-
- 67 イオン液体研究会 監修, 西川恵子, 大内幸雄, 伊藤敏幸, 大野弘幸, 渡邊正義 編, イオン液体の科学, 丸善出版 (2012).
- 68 K. Yoshii, T. Tsuda, T. Arimoto, A. Imanishi, T. Torimoto, and S. Kuwabata, *RSC Adv.*, **2**, 8262, (2012).
- 69 S. Kuwabata, T. Tsuda, and T. Torimoto, *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**, 3177 (2010).
- 70 Y. Katayama, T. Endo, T. Miura, and K. Toshima, *J. Electrochem. Soc.*, **161**, D87 (2014).
- 71 A. Imanishi, S. Gonsui, T. Tsuda, S. Kuwabata, and K-I. Fukui, *Phys. Chem. Phys. Chem.*, **13**, 14823 (2011).
- 72 G. Vatankhah, J. Lessard, G. Jerkiewicz, A. Zolfaghari, and B.E. Conway, *Electrochim. Acta*, **48**, 1613 (2003).
- 73 岡畑恵雄 編著, バイオセンシングのための水晶振動子マイクロバランス法—原理から応用例まで, 講談社 (2013).
- 74 C-S. Lu and O. Lewis, *J. Appl. Phys.*, **43**, 4385 (1972).
- 75 H. Oigawa, D. Yamazaki, and T. Ueda, *IEEJ Trans. SM*, **131**, 117 (2011).
- 76 A. Bund, O. Schneider, and V. Dehnke, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 3552 (2002).
- 77 M. Mori and K. Naoi, *Electrochemistry*, **67**, 39 (1999).
- 78 K.K. Kanazawa and J.G. Gordon II, *Anal. Chem.*, **57**, 1770 (1985).
- 79 W.-W. Lee, H.S. White, and M.D. Ward, *Anal. Chem.* **65**, 3232 (1993).
- 80 M. Seo, *DENKIKAGAKU*, **66**, 504 (1998).
- 81 M. Thompson, A.L. Kipling, W.C. Duncan-Hewitt, L.V. Rajaković, and B.A. Čavić-Vlasak, *Analyst*, **116**, 881 (1991).
- 82 H. Muramatsu, E. Tamiya, and I. Karube, *Anal. Chem.*, **60**, 2142 (1988).
- 83 T. Yamaguchi, K. Mikawa, S. Koda, N. Serizawa, S. Seki, K. Fujii, and Y. Umebayashi, *J. Phys. Chem. B*, **116**, 7322 (2012).
- 84 M.D. Levi, S. Sigalov, G. Salitra, P. Nayak, D. Aurbach, L. Daikhin, E. Perre, and V. Presser, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 15505 (2013).
- 85 M.D. Levi, S. Sigalov, D. Aurbach, and L. Daikhin, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 14876 (2013).
- 86 S. Yagi, M. Fukuda, R. Makiura, T. Ichitubo, and E. Matsubara, *J. Mat. Chem. A*, **2**, 8041 (2014).
- 87 T. Uchiyama, M. Nishizawa, T. Itoh, and I. Uchida, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 2057 (2000).
- 88 X. Jie and K. Uosaki, *J. Electroanal. Chem.* **716**, 49 (2014).
- 89 A.J. Bard and L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications* –, 2nd ed., John Willy& Sons, Inc., New York, (2001).
- 90 M. Shibata, *Electrochemistry*, **69**, 59 (2001).
- 91 K. Naoi and Y. Igarashi, *Electrochemistry*, **74**, 976 (2006).
-

-
- 92 D.A. Buttry and M.D. Ward, *Chem. Rev.*, **92**, 1355 (1992).
- 93 G.Z. Sauerbrey, *Z. Phys.*, **155**, 206 (1959).
- 94 M. Yoshimoto, S. Tokimura, S. Kurosawa, *Analyst*, **131**, 1175 (2006).
- 95 A. Bund and E. Zschippang, *210th ECS Meeting Abstract*, #2042, Cancun, October 29 – November 3, (2006).
- 96 A. Bund and G. Schwitzgebel, *Electrochim. Acta*, **45**, 3703 (2000).
- 97 A. Itoh and M. Ishihashi, *Meas. Sci. Technol.*, **22**, 015402 (2011).
- 98 L. Gräsjo and M. Seo, *J. Electroanal. Chem.*, **296**, 233 (1990).
- 99 M.S. Whittingham, *Science*, **192**, 1126 (1976).
- 100 R. Yazami and Ph. Touzain, *J. Power Sources*, **9**, 365 (1983).
- 101 K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, and J.B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.*, **15**, 783 (1980).
- 102 A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, and J.B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 1188 (1997).
- 103 H. Sakaebe and H. Matsumoto, *Electrochem. Commun.*, **5**, 594 (2003).
- 104 P.C. Howlett, D.R. MacFarlane, and A.F. Hollenkamp, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **7**, A97 (2004).
- 105 B. Garcia, S. Lavallée, G. Perron, C. Michot, and M. Armand, *Electrochim. Acta*, **49**, 4583 (2004).
- 106 S. Seki, Y. Kobayashi, H. Miyashiro, Y. Ohno, Y. Mita, A. Usami, N. Terada, and M. Watanabe, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **8**, A577 (2005).
- 107 M. Ishikawa, T. Sugimoto, M. Kikuta, E. Ishiko, and M. Kono, *J. Power Sources*, **162**, 658 (2006).
- 108 H. Matsumoto, H. Sakaebe, K. Tatsumi, M. Kikuta, E. Ishiko, and M. Kono, *J. Power Sources* **160**, 1308 (2006).
- 109 A. Fernicola, F. Croce, B. Scrosati, T. Watanabe, and H. Ohno, *J. Power Sources*, **174**, 342 (2007).
- 110 Y. Matsui, S. Kawaguchi, T. Sugimoto, M. Kikuta, T. Higashizaki, M. Kono, M. Yamagata, and M. Ishikawa, *Electrochemistry*, **80**, 808 (2012).
- 111 K. Soeda, Y. Matsui, M. Yamagata, and M. Ishikawa, *ECS Trans.*, **53** (29), 93, (2013).
- 112 M. Yamagata, Y. Matsui, T. Sugimoto, M. Kikuta, T. Higashizaki, M. Kono, and M. Ishikawa, *J. Power Sources* **227**, 60 (2013).
- 113 M. Ue, H. Tokuda, T. Kawai, M. Yanagitate, and Y. Otake, *ECS Trans.*, **16** (35), 173 (2009).
- 114 Y. Wang, K. Zaghib, A. Guerfi, F.C. Fernanda, R. Bazito, M. Torresi, J.R. Dahn, *Electrochim. Acta*, **52**, 6346 (2007).
-

-
- 115 S. Randström, M. Montanino, G.B. Appetecchi, C. Lagergren, A. Moreno, and S. Passerini, *Electrochim. Acta*, **53**, 6397 (2008).
- 116 M.A.B.H. Susan, T. Kaneko, A. Noda, and M. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 4976 (2010).
- 117 Z. Zhou and H. Matsumoto, *Electrochem. Commun.*, **10**, 1886 (2007).
- 118 S.I. Zhdanov, in A.J. Bard (Ed), *Encyclopedia of electrochemistry of the elements*, Vol. 4, Marcel Dekker, New York, 1975, p.273-360.
- 119 X. Ji, K.T. Lee, and L.F. Nazar, *Nat. Mater.*, **8**, 500 (2009).
- 120 P.G. Bruce, S.A. Freunberger, L.J. Hardwick, and J.-M. Tarascon, *Nat. Mater.*, **11**, 19 (2012).
- 121 R.D. Rauh, F.S. Shuker, J.M. Marston, and S.B. Brummer, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **39**, 1761 (1977).
- 122 J. Shim, K. A. Striebel, and E. J. Cairns, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A1321 (2002).
- 123 Y.V. Mikhaylik and J.R. Akridge, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A1969 (2004).
- 124 K. Dokko, N. Tachikawa, K. Yamauchi, M. Tsuchiya, A. Yamazaki, E. Takashima, J.-W. Park, K. Ueno, S. Seki, N. Serizawa, and M. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.*, **160**, A1304 (2013).
- 125 J.-W. Choi, G. Cheruvally, D.-S. Kim, J.-H. Ahn, K.-W. Kim, and H.-J. Ahn, *J. Power Sources*, **183**, 441 (2008).
- 126 T. Takeuchi, H. Sakaebe, H. Kageyama, H. Senoh, T. Sakai, and K. Tasumi, *J. Power Sources*, **195**, 2928 (2010).
- 127 H. Wang, Y. Yang, Y. Liang, J.T. Robinson, Y. Li, A. Jackson, Y. Cui, and H. Dai, *Nano. Lett.*, **11**, 2644, (2011).
- 128 G. Zheng, Y. Ynag, J.J. Cha, S.S. Hong, and Y. Chi, *Nano. Lett.*, **11**, 4462 (2011).
- 129 Y.L. Cao, X.L. Li, I.A. Aksay, J. Lemmon, Z.M. Nie, Z.G. Yang, J. Liu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 7660 (2011).
- 130 S. Chen, F. Dai, M.L. Gordin, and D. Wang, *RSC Adv.*, **3**, 3540 (2013).
- 131 R. Xu, X. Zhang, C. Yu, Y. Ren, J.C.M. Li, I. Belharouak, *ChemSusChem*, **7**, 2457 (2014).
- 132 D. Aurbach, E. Pollak, R. Elazari, G. Salitra, C.S. Kelley, and J. Affinito, *J. Electrochem. Soc.*, **156**, A694 (2009).
- 133 R. A. Huggins, *J. Power Sources*, **81**, 13 (1999).
- 134 W.-J. Zhang, *J. Power Sources*, **196**, 13 (2011).
- 135 「次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発 次世代技術開発 構造規制型新規金属負極の研究開発」, NEDO, 2012, 20120000000683.
- 136 K. Kanamura, S. Shiraishi, and Z-I. Takehara, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2187 (1996).
-

-
- 137 H. Sano, H. Sakaebe, and H. Matsumoto, *Chem. Lett.*, **42**, 77 (2013).
- 138 H. Sano, H. Sakaebe, H. Senoh, and H. Matsumoto, *J. Electrochem. Soc.*, **161**, A1236 (2014).
- 139 K.M. Colbow, J.R. Dahn, and R.R. Haering, *J. Power Sources*, **26**, 397 (1989).
- 140 S. Scharner, W. Weppner, and P. Schmid-Beurmann, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 857 (1999).
- 141 T. Ohzuku, A. Ueda, and N. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1431 (2005).
- 142 K. Zaghbib, M. Simoneau, M. Armand, and M. Gauthier, *J. Power Sources*, **81**, 300 (1999).
- 143 N. Takami, H. Inagaki, T. Kishi, Y. Harada, Y. Fujita, and K. Hoshina, *J. Electrochem. Soc.*, **156**, A128 (2009).
- 144 X. Wu, J. Miao, W. Han, Y-S. Hu, D. Chen, J-S. Lee, J. Kim, and L. Chen, *Electrochem. Commun.* **25**, 3942 (2012).
- 145 電気鍍金研究会 編, 現代めっき技術, 日刊工業新聞社 (2011).
- 146 F. Endres, W. Freyland, and B. Bunsenges, *Phys. Chem.*, **101**, 1075 (1997).
- 147 F. Endres and W. Freyland, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 10229 (1998).
- 148 R.T. Carlin, H.C. Delong, J. Fuller, and P.C. Trulove, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 1598 (1998).
- 149 C.A. Zell, F. Endres, and W. Freyland, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 697 (1999).
- 150 Q. Zhu, C.L. Hussey, and G.R. Stafford, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, C88 (2001).
- 151 P. He, H. Liu, Z. Li, Y. Liu, X. Xu, and J. Li, *Langmuir*, **20**, 10260 (2004).
- 152 S. Cinotti, E. Banchelli, L. Becucci, I. Bencistà, M. Innocenti, A. Lavacchi, L. Luconi, and L.Q. Wanq, *ECS Trans.*, **58** (32), 43 (2014).
- 153 I. Kazeminezhad, A.C. Barnes, J.D. Holbrey, K.R. Seddon, and W. Schwarzacher, *Appl. Phys. A*, **86**, 373 (2007).
- 154 Y. Katayama, S. Dan, T. Miura, and T. Kishi, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, C102 (2001).
- 155 小谷松大祐, 藤田健, 桑畑進, 電気化学会第74会大会講演要旨集, 1D07 (2007).
- 156 片山靖, 美浦隆, 熔融塩および高温化学, **45**, 61 (2002).
- 157 Y. Katayama, T. Miura, and T. Kishi, *Hyomen Gijyutu*, **52**, 64 (2001).
- 158 檀聡美, 慶應義塾大学大学院理工学研究科修士論文 (2001).
- 159 S.Z.E Abedin and F. Endres, *Electrochim. Acta*, **54**, 5673 (2009).
- 160 T. Murakami, Y. Kogo, H. Hayashi, and A. Kishimoto, *The Proceedings of 2008 Joint Symposium on Molten Salt*, #1P064, Kobe, October, (2008).
- 161 S. Arimoto, M. Sugimura, H. Kageyama, T. Torimoto, and S. Kuwabata, *Electrochim. Acta*, **53**, 6228, (2008).
-

-
- 162 T. Umematsu, J-T. Han, T. Tsuda, and S. Kuwabata, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 20902, (2012).
- 163 廣垣匡紀, 津田哲哉, 桑畑進, 福井賢一, 今西哲士, 2013年電気化学会秋季大会, 1H24 (2013).
- 164 S. Arimoto, H. Kageyama, T. Torimoto, S. Kuwabata, *Electrochem. Commun.*, **10**, 1901 (2008).
- 165 廣垣匡紀, 津田哲哉, 桑畑進, 福井賢一, 今西哲士, 電気化学会第80回大会, 1L07 (2013).
- 166 A. Ispas, M. Pölleth, K.H.T. Ba, A. Bund, and J. Janek, *Electrochim. Acta*, **56**, 10332 (2011).
- 167 E.I. Rogers, D.S. Silvester, S.E.W. Jones, L. Aldous, C. Hardacre, A.J. Russell, S.G. Davies, and R.G. Compton, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 13957 (2007).
- 168 Y. Yamato, Y. Katayama, and T. Miura, *J. Electrochem. Soc.*, **160**, H309 (2013).
- 169 M-C. Tsai, D-X. Zhuang, and P-Y. Chen, *Electrochim. Acta*, **55**, 1019 (2010).
- 170 E.P. Grishina, A.M. Pimenova, and L.M. Ramenskaya, *Russ. J. Electrochem.*, **45**, 938 (2009).
- 171 E.P. Grishina, A.M. Pimenova, and L.M. Ramenskaya, *Russ. J. Electrochem.*, **45**, 1358 (2010).
- 172 A.P. Abbott, S. Nandhra, S. Postlethwaite, E.L. Smith, and K.S. Ryder, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9**, 3735 (2007).
- 173 T.Y. Kim, W.J. Kim, S.H. Hong, J.E. Kim, and K.S. Suh, *Angew. Chem.*, **121**, 3864 (2009).
- 174 G.A. Snook, A.S. Best, A.G. Pandolfo and A.F. Hollenkamp, *Electrochem. Commun.*, **8**, 1405 (2006).
- 175 A. Saheb, J. Janata, and M. Josowicz, *Electroanalysis*, **18**, 405 (2006).
- 176 E.F. Borra, O. Seddiki, R. Angel, D. Eisenstein, P. Hickson, K.R. Seddon, and S.P. Worden, *Nature*, **447**, 979 (2007).
- 177 N. Tachikawa, Y. Katayama, and T. Miura, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, F211 (2007).
- 178 三田裕一, 小林陽, 関志朗, 大野泰孝, 宮代一, 電力中央研究所報告, Q07023 (2008).
- 179 H. Tokuda, S. Tsuzuki, M.A.B.H. Susan, K. Hayamizu, and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 19593 (2006).
- 180 W. Zhou, S. Inoue, T. Iwahashi, K. Kanai, K. Seki, T. Miyamae, D. Kim, Y. Katayama, and Y. Ouchi, *Electrochem. Commun.*, **12**, 672 (2010).
- 181 T. Ichii, M. Fujimura, M. Negami, K. Murase, and H. Sugimura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51**, 08KB08 (2012).
-

-
- 182 Z.E. Abedin, S. Moustafa, E.M. Hempelmann, R. Natter, and F. Endres, *Chem. Phys. Chem.*, **7**, 1535 (2006).
- 183 K. Yoshimura, K. Miyahara, and M. Matsunaga, *214th ECS Meeting Abstract*, #3059, Honolulu, October (2008).
- 184 K. Nishikawa, S. Wang, H. Katayanagi, S. Hayashi, H. Hamaguchi, Y. Koga, and K. Tozaki, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 4894 (2007).
- 185 山縣雅紀, 慶應義塾大学大学院理工学研究科博士論文 (2006).
- 186 立川直樹, 慶應義塾大学大学院理工学研究科博士論文 (2009).
- 187 Y. Katayama, *Electrochemistry*, **75**, 839 (2007).
- 188 B.D. Fitchett, T.N. Knepp, and J.C. Conboy, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, E219 (2004).
- 189 M. Yamagata, N. Tachikawa, Y. Katayama, and T. Miura, *Electrochim. Acta*, **52**, 3317, (2007).
- 190 K. Izutsu, *Electrochemistry in Nonaqueous Solutions*, 2nd, Revised and Enlarged Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, (2009).
- 191 M. Yamagata, Y. Katayama, T. Miura, *J. Electrochem. Soc.* **153**, E5 (2006).
- 192 N. Tachikawa, N. Serizawa, Y. Katayama, and T. Miura, *Electrochim. Acta*, **53**, 6530 (2008).
- 193 Y. Katayama, R. Fukui, and T. Miura, *J. Electrochem. Soc.*, **160**, D251 (2013).
- 194 Y. Bando, Y. Katayama, and T. Miura, *Electrochim. Acta*, **53**, 87 (2007).
- 195 Y. Katayama, T. Endo, T. Miura, and K. Toshima, *J. Electrochem. Soc.*, **161**, D87 (2014).
- 196 Y.-I. Zhu, Y. Katayama, and T. Miura, *Electrochim. Acta*, **54**, 7502 (2009).
- 197 Y.-I. Zhu, Y. Katayama, and T. Miura, *J. Electrochem. Soc.*, **159**, D699 (2012).
- 198 B. Scharifker and G. Hills, *Electrochim. Acta*, **28**, 879 (1983).
- 199 R. Fukui, Y. Katayama, and T. Miura, *Electrochemistry*, **73**, 567 (2005).
- 200 M. M-Hernández and I. González, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, C220 (2004).
- 201 A.J. Bard and M. Stratmann (Eds.), *Encyclopedia of electrochemistry*, **2**, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, (2003).
- 202 Y. Katayama, R. Fukui, and T. Miura, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, D534 (2007).
- 203 Y. Umebayashi, T. Yamaguchi, S. Fukuda, T. Mitsugi, M. Takeuchi, K. Fujii, and S. Ishiguro, *Anal. Sci.*, **24**, 1297 (2008).
- 204 K. Fujii, T. Nonaka, Y. Akimoto, Y. Umebayashi, and S. Ishiguro, *Anal. Sci.*, **24**, 1377 (2008).
- 205 Y. Umebayashi, S. Mori, K. Fujii, S. Tsuzuki, S. Seki, K. Hayamizu, and S.-I. Ishiguro, *J. Phys. Chem. B*, **114**, 6513 (2010).
- 206 A.J. Bard, *Encyclopedia of electrochemistry of the elements*, **8**, Marcel Dekker (1978).
- 207 板垣昌幸, 電気化学インピーダンス法 第2版, 丸善出版 (2011).
-

-
- 208 S. Mizuno and A. Ichikawa, *Denki Kagaku (Electrochemistry)*, **28**, 318 (1960).
- 209 J. Hitzig, J. Titz, K. Jüttner, W.J. Lorenz, and E. Schmidt, *Electrochim. Acta*, **29**, 287 (1984).
- 210 E. Schmidt, J. Hitzig, J. Titz, K. Jüttner, and W.J. Lorenz, *Electrochim. Acta*, **31**, 1041 (1986).
- 211 K. Kvastek and V. Horvat, *Electrochim. Acta*, **33**, 675 (1988).
- 212 L. Pauwels, W. Simons, A. Hubin, J. Schoukens, and R. Pintelon, *Electrochim. Acta*, **47**, 2135 (2002).
- 213 D.T.J. Hurle (Ed), *Handbook of Crystal Growth*, **1a**, 270 (1993).
- 214 D.T.J. Hurle (Ed), *Handbook of Crystal Growth*, **2b**, 1246 (1994).
- 215 P.L. Redmond, A.J. Hallock, and L.E. Brus, *Nano Lett.*, **5**, 131 (2005).
- 216 A. Schröder, J. Fleig, J. Maier, and W. Sitte, *Electrochim. Acta*, **51**, 4196 (2006).
- 217 S. Varvara, L. Muresan, I.C. Popescu, and G. Maurin, *J. Appl. Electrochem.*, **33**, 685 (2003).
- 218 A. Noda, K. Hayamizu, and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 4603 (2001).
- 219 H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, M.A.B.H. Susan, and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 16593 (2004).
- 220 X.-H. Xu and C.L. Hussey, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 1295 (1992).
- 221 J. Golding, D.R. MacFarlane, L. Spoccia, M. Forsyth, B.W. Skelton, and A.H. White, *Chem. Commun.*, **15**, 1593 (1998).
- 222 A. Bakker, S. Gejji, J. Lindgren, and K. Hermansson, *Polymer*, **36**, 4371 (1995).
- 223 福井隆太, 慶應義塾大学大学院理工学研究科修士論文 (2006).
- 224 立川直樹, 慶應義塾大学大学院理工学研究科修士論文 (2006).
- 225 Y.-l. Zhu, Y. Katayama, and T. Miura, *Electrochim. Acta*, **55**, 9019 (2010).
- 226 R. Fukui, Y. Katayama, and T. Miura, *Electrochim. Acta.*, **56**, 1190 (2011).
- 227 Y. Toshimitsu, Y. Katayama, and T. Miura, *Electrochim. Acta*, **82**, 43 (2012).
- 228 J.O'M. Bockris and A.K.N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, **2**, Plenum Publishers, New York, (1970).
- 229 A.J. Bard and M. Stratmann (Eds.), *Encyclopedia of electrochemistry*, **5**, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. kGaA, Weinheim, (2007).
- 230 T. Iwahashi, T. Miyamae, K. Kanai, K. Seki, D. Kim, and Y. Ouchi, *J. Phys. Chem. B*, **112**, 11936 (2008).
- 231 C. Nanjundiah, S.F. McDevitt, and V.R. Koch, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 3392 (1997).
- 232 Y.-l. Zhu, Y. Katayama, and T. Miura, *Electrochim. Acta*, **123**, 303 (2014).
- 233 大川章哉, 結晶成長, 裳華房 (2007).
- 234 砂川一郎, 結晶, 共立出版 (2003).
-

-
- 235 H. Matsumoto, Z.-B. Zhou, H. Sakaebe, and K. Tatsumi, *Electrochemistry*, **73**, 633 (2005).
- 236 J.J. Lee, Y. Mo, D.A. Scherson, B. Miller, and K.A. Wheeler, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, C799 (2001).
- 237 E.M. Moustafa, S.Z.E. Abedin, A. Shkurankov, E. Zschippang, A.Y. Saad, A. Bund, and F. Endres, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 4693 (2007).
- 238 F. Endres, S.Z.E. Abedin, A.Y. Saad, E.M. Moustafa, N. Borissenko, W.E. Price, G.G. Wallace, D.R. MacFarlane, P.J. Newman, and A. Bund, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10**, 2189 (2008).
- 239 A. Ispas, A. Bund, F. Endres, *ECS Trans.*, **16** (49), 411 (2009).
- 240 N. Borisenko, A. Ispas, E. Zschippang, Q. Liu, S.Z.E. Abedin, A. Bund, and F. Endres, *Electrochim. Acta*, **54**, 1519 (2009).
- 241 T.M. Benedetti, F.F.C. Bazito, E.A. Ponzio, and R.M. Torresi, *Langmuir*, **24**, 3602 (2008).
- 242 O. Schneider, A. Bund, A. Ispas, N. Borissenko, S.Z.E. Abedin, and F. Endres, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 7159, (2005).
- 243 T. Schäfer, F.D. Francesco, and R. Fuoco, *Microchem. J.*, **85**, 52 (2007).
- 244 A. Bund and E. Aschippang, *ECS Trans.*, **3** (35), 253 (2007).
- 245 松本一, 窪田啓吾, 佐野光, 柴部比夏里, 2013 年電気化学会秋季大会, 2N23 (2013).
- 246 J. Komadina, T. Akiyoshi, Y. Ishibashi, Y. Fukunaka, and T. Homma, *Electrochim. Acta*, **100**, 236 (2013).
- 247 E. Gileadi and V. Tsionsky, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 567 (2000).
- 248 X.-H. Xu and C.L. Hussey, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 618 (1993).
- 249 W.R. Pitner and C.L. Hussey, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 3095 (1997).
- 250 T. Katase, R. Kurosaki, K. Murase, T. Hirato, and Y. Awakura, *Electrochem. Solid State Lett.*, **9**, C69 (2006).
- 251 K. Murase, R. Kurosaki, T. Katase, H. Sugimura, T. Hirato, and Y. Awakura, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, D612 (2007).
- 252 A. Ito, K. Murase, T. Ichii, and H. Sugimura, *The Proceedings of 2008 Joint Symposium on Molten Salt, #1P065*, Kobe, October, (2008).
- 253 M.C. Santos and L.O.S. Bulhões, *Electrochim. Acta*, **48**, 2607 (2003).
- 254 J.-Y. Lee, J.-W. Kim, B.-Y. Chang, H. T. Kim, and S.-M. Park, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, C333, (2004).
- 255 Z. Hu and C.J. Margulis, *Acc. Chem. Res.*, **40**, 1097 (2007).
- 256 M. Ue, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 3336 (1994).
-

-
- 257 H. Tokuda, S. Tsuzuki, M.A.B.H. Susan, K. Hayamizu, and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 2833 (2006).
- 258 S. Rivera-Rubero and S. Baldelli, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 15133 (2004).
- 259 白石壮志, 特定領域研究「イオン液体の科学」平成 20 年度第 1 回公開シンポジウムおよび全体会議資料集, 75 (2008).
- 260 P.C. Howlett, N. Brack, A.F. Hollenkamp, M. Forsyth, and D.R. MacFarlane, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, A595 (2006).
- 261 H. Muramatsu, X. Ye, and T. Ataka, *J. Electroanal. Chem.*, **347**, 247 (1993).
- 262 S. Bruckenstein and M. Shay, *Electrochim. Acta*, **30**, 1295 (1985).
- 263 E. Gileadi and V. Tsionsky, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 567 (2000).
- 264 J-W. Park, K. Yoshida, N. Tachikawa, K. Dokko, and M. Watanabe, *J. Power Sources*, **196**, 2264 (2011).
- 265 K. Yoshida, M. Tsuchiya, N. Tachikawa, K. Dokko, and M. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.*, **159**, A1005 (2012).
- 266 I. Ray, J-L. Bruneel, J. Grondin, L. Servant, and J-C. Lassegues, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 3034 (1998).
- 267 C. Brissot, M. Rosso, J.N. Chazalviel, and S. Lascaud, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 4393 (1999).
- 268 M. Klett, M. Giesecke, A. Nyman, F. Hallberg, R.W. Lindström, G. Lindbergh, and I. Furó, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 14654 (2012).
- 269 K. Wang and P. Ross, Jr., *J. Electrochem. Soc.*, **142**, L95 (1995).
- 270 K. Naoi, M. Mori, Y. Naruoka, W. Lamanna, and R. Atanasoski, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 462 (1999).
- 271 G. Vanhoutte, N.R. Brooks, S. Schaltin, B. Opperdoes, L.V. Meervelt, J-P. Locquet, P.M. Vereecken, J. Fransaer, and K. Binnemans, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 20152 (2014).
- 272 K. Naoi, M. Mori, and Y. Shinagawa, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2517 (1996).
- 273 H. Honbo and H. Momose, *J. Electroanal. Chem.*, **638**, 269 (2010).
- 274 S. Koike, T. Fujieda, N. Wakabayashi, and S. Higuchi, *J. Power Sources*, **68**, 480 (1997).
- 275 K. Kanamura, S. Shiraishi, and Z. Takehara, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 2070 (2000).
- 276 K. Naoi, Y. Oura, M. Maeda, and S. Nakamura, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 417 (1995).
- 277 関志朗, 芹澤信幸, 竹井勝仁, 都築誠二, 梅林泰宏, 片山 靖, 美浦 隆, 獨古 薫, 渡邊正義, 第 54 回電池討論会, 1F25 (2013).
- 278 S. Seki, N. Serizawa, K. Takei, K. Dokko, and M. Watanabe, 17th International Meeting on Lithium Batteries, 544 (2014).
- 279 A. Schechter, D. Aurbach, and H. Cohen, *Langmuir*, **15**, 3334 (1999).
-

-
- 280 K. Kondo, M. Sano, A. Hiwara, T. Omi, M. Fujita, A. Kuwae, M. Iida, K. Mogi, and H. Yokoyama, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 5040 (2000).
- 281 Y.R. Dougassa, J. Jacquemin, L. El Ouatani, C. Tessier, and M. Anouti, *J. Phys. Chem. B*, **118**, 3973–80 (2014).
- 282 A. Orita, K. Kamijima, M. Yoshida, K. Dokko, and M. Watanabe, *J. Power Sources*, **196**, 3874 (2011).
- 283 E.D. Levine and E.J. Papperport, *Trans. Metall. Soc. AIME*, **227**, 1204 (1963).
- 284 J.R. Owen, W.C. Maskell, and B.C.H. Steele, *Solid State Ionics*, **13**, 329 (1984).
- 285 S-T. Myung, H. Natsui, Y-K. Sun, and H. Yashiro, *J. Power Sources*, **195**, 8297 (2010).
- 286 N.P. Yao, L.A. Herédy, and R.C. Saunders, *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 1039 (1971).
- 287 A.S. Baranski and W.R. Fawcett, *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 901 (1982).
- 288 I. Epelboin, M. Froment, M. Garreau, J. Thevenin, and D. Warin, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 2100 (1980).
- 289 T. Ichitsubo, S. Yagi, T. Doi, S. Yukitani, K. Hirai, and E. Matsubara, *J. Electrochem. Soc.*, **159**, A4 (2012).
- 290 P. Suresh, A.K. Shukla, S.A. Shivashankar, and N. Munichandraiah, *J. Power Sources*, **110**, 11 (2002).
- 291 S. Seki, N. Serizawa, K. Takei, K. Dokko, and M. Watanabe, *J. Power Sources*, **243**, 323 (2013).
- 292 A. R. Hillman, *J. Solid State Electrochem.*, **15**, 1647 (2011).
- 293 D. Johannsmann, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10**, 4516 (2008).
- 294 L.J. Krause, W. Lamanna, J. Summerfield, M. Engle, G. korba, R. Loch, and R. Atanasoski, *J. Power Sources*, **68**, 320 (1997).
- 295 P. Porion, Y.R. Dougassa, C. Tessier, L.E. Ouatani, J. Jacquemin, M. Anouti, *Electrochim. Acta*, **114**, 95 (2013).
- 296 K. Dokko, N. Nakata, and K. Kanamura, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 8646 (2010).
- 297 K. Nishikawa, Y. Fukunaka, T. Sakka, Y.H. Ogata, and J.R. Selman, *J. Electroanal. Chem.*, **584**, 63 (2005).
- 298 M. Kitta, T. Akita, Y. Maeda, M. Kohyama, *Langmuir*, **28**, 12384 (2012).
-

本論文に関する研究発表

学術論文発表

1. N. Serizawa, Y. Katayama, and T. Miura, “EQCM Measurement of Ag(I)/Ag Reaction in an Amide-Type Room-Temperature Ionic Liquid”, *Journal of the Electrochemical Society*, **156**, No.11, D503- 507, (2009).
2. N. Serizawa, N. Tachikawa, Y. Katayama, and T. Miura, “EQCM Measurement of Sn(II)/Sn Reaction in 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide Room-temperature Ionic Liquid”, *Electrochemistry*, **77**, No.8, 630-632, (2009).
3. N. Serizawa, Y. Katayama, and T. Miura, “Ag(I)/Ag Electrode Reaction in Amide-type Room-temperature Ionic Liquids”, *Electrochimica Acta*, **56**, 346-351, (2010).
4. N. Serizawa, S. Seki, K. Takei, H. Miyashiro, K. Yoshida, K. Ueno, N. Tachikawa, K. Dokko, Y. Katayama, M. Watanabe, and T. Miura, “EQCM Measurement of Deposition and Dissolution of Lithium in Glyme-Li Salt Molten Complex”, *Journal of the Electrochemical Society*, **160**, No.9, A1529-1533, (2013).

国際会議論文 (査読付きの full-length papers)

1. N. Serizawa*, S. Seki, K. Takei, H. Miyashiro, Y. Katayama, and M. Watanabe, and T. Miura, “Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Measurements of Lithium-Aluminum Alloy in a Glyme-Lithium Salt Molten Complex”, 224th Electrochemical Society Meeting, San Francisco, USA, October 27-November 1, 2013, *ECS Transaction*, **58**, No.48, 37-45 (2014).

その他の国際会議発表

1. N. Serizawa*, Y. Katayama, and T. Miura, “Electrochemical Impedance Measurement for Ag(I) / Ag System in an Imide-type Room-Temperature Ionic Liquid”, 2nd International Congress on Ionic Liquids(COIL-2), Yokohama, Japan, August 5-10, 2007.
2. N. Serizawa*, Y. Katayama, and T. Miura, “EQCM Measurement of Ag Deposition in an Imide-type Room Temperature Ionic Liquid”, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science 2008 (PRiME2008), Honolulu, USA, October 12-17, 2008.

3. N. Serizawa*, Y. Katayama, N. Tachikawa and T. Miura, “EQCM Measurement of Sn(II) / Sn Reaction in Imide-type Room Temperature Ionic Liquid”, 2008 Joint Symposium on Molten Salts (MS8), Kobe, Japan, October 19-23, 2008.
4. N. Serizawa*, S. Seki, K. Takei, H. Miyashiro, N. Tachikawa, K. Dokko, Y. Katayama, and M. Watanabe, “Charge-Discharge Behavior and EQCM Measurements of Li-S Cell in Glyme-Lithium Salt Molten Complex”, 16th International Meeting on Lithium Batteries (IMLB2012), Jeju, Korea, June 17-22, 2012.
5. S. Seki*, N. Serizawa, K. Takei, K. Dokko, and M. Watanabe, “Investigation of Lithium Solvated Ionic Liquid for High Performance Li-S Batteries”, 17th International Meeting on Lithium Batteries (IMLB2014), Como, Italy, June 10-14, 2014.

国内会議発表

1. 芹澤信幸*, 片山靖, 美浦隆, 「室温イオン液体及び水溶液中における銀析出反応の比較」, 2007年電気化学秋季大会, 東京工業大学 (2007年9月19日～20日).
2. 芹澤信幸*, 片山靖, 美浦隆, 「イミド系室温イオン液体中における Ag(I)/Ag 電極反応」, 2008年電気化学会第75回大会, 山梨大学 (2008年3月29日～31日).
3. 芹澤信幸*, 片山靖, 美浦隆, 「イミド系室温イオン液体中における銀析出・溶解反応の EQCM 測定」, 2008年電気化学会第75回大会, 山梨大学 (2008年3月29日～31日).
4. 芹澤信幸*, 関志朗, 竹井勝仁, 宮代一, 立川直樹, 獨古薫, 片山靖, 渡邊正義, 美浦隆, 「熔融グライムーリチウム塩錯体中における Li 析出・溶解反応の EQCM 測定」, 第53回電池討論会, ヒルトン福岡シーホーク (2012年11月14日～16日).
5. 芹澤信幸*, 関志朗, 庄野久実, 小林陽, 竹井勝仁, 宮代一, 片山靖, 美浦隆, 「チタン酸リチウム塗布電極におけるリチウム挿入脱離反応の EQCM 測定」, 第80回電気化学会大会, 東北大学 (2013年3月29日～31日).
6. 関志朗*, 芹澤信幸, 竹井勝仁, 都築誠二, 梅林泰宏, 片山靖, 美浦隆, 獨古薫, 渡邊正義, 「溶媒和イオン液体を用いた界面劣化抑制効果」第54回電池討論会, 大阪国際会議場 (2013年10月7日～9日).

7. 芹澤信幸*, 関志朗, 竹井勝仁, 宮代一, 片山靖, 渡邊正義, 美浦隆, 「溶媒和イオン液体中での Li-Al 合金化反応過程の EQCM 測定」, 第 54 回電池討論会, 大阪国際会議場 (2013 年 10 月 7 日～9 日).
8. 芹澤信幸*, 関志朗, 山崎あずさ, 立川直樹, 吉井一記, 竹井勝仁, 獨古薫, 片山靖, 渡邊正義, 「溶媒和イオン液体中での電極/電解液界面における局所粘性変化と充放電レート特性の関係」, 第 55 回電池討論会, 京都国際会館 (2014 年 11 月 19 日～21 日).

その他論文発表

1. N. Tachikawa, N. Serizawa, Y. Katayama, and T. Miura, “Electrochemistry of Sn(II)/Sn in a Hydrophobic Room-temperature Ionic Liquid”, *Electrochimica. Acta*, **53**, 6530-6534 (2008).
2. N. Serizawa, S. Seki, S. Tsuzuki, K. Hayamizu, Y. Umebayashi, K. Takei, and H. Miyashiro, “Physicochemical Properties and Application of Ionic Liquids with N-P Bonds as Lithium Secondary Battery Electrolyte”, *Journal of the Electrochemical Society*, **158**, No. 9, A1023-1030, (2011).

表彰

1. 名称 ポスター賞
 授与団体 社団法人 電気化学会
 受賞年月日 2008 年 3 月 30 日
 学会 2008 年電気化学会第 75 回大会
 題目 イミド系室温イオン液体中における Ag(I)/Ag 電極反応
2. 名称 国際会議論文発表奨励賞
 授与団体 慶應義塾大学大学院理工学研究科
 受賞年月日 2008 年 12 月 1 日
 学会 Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science 2008.
 題目 EQCM measurement of Ag deposition in an imide-type room-temperature ionic liquid
3. 名称 TAKUMI 賞
 授与団体 一般財団法人 電力中央研究所 材料科学研究所
 受賞年月日 2013 年 11 月 6 日
 題目 水晶振動子の新たな利用法の開拓
 : 電極近傍の電解質イオン液体のダイナミクス解析手法の開発

謝辞

本研究は、著者が慶應義塾大学大学院理工学研究科後期博士課程在学中に、同大学理工学部 美浦隆名誉教授および片山靖教授の指導のもとに行ったものである。また、本研究第4章については本務先である一般財団法人 電力中央研究所と共同で得られた成果である。

本研究の一部は、先端的低炭素化技術開発特別重点技術領域「次世代蓄電池」(ALCA-SPRING)からの委託により実施した他、文部科学省科学研究費補助金特定領域研究「イオン液体の科学」(課題番号 1073016)、財団法人加藤科学振興会および慶應義塾大学先端科学研究センター(KLL)の助成を受けて行われた。関係各位に謝意を表す。

本論文の主査であり、学部・修士課程も通じての指導教員である片山靖教授には研究題目の選定、実験の進め方、論理的な考察や論文執筆の多岐にわたる研究面の多大なる御指導に厚く御礼申し上げます。また、修士課程修了後も公私ともに気にかけて下さり、電気化学研究室を心の拠り所とすることができました。

慶應義塾大学理工学部 化学科 近藤寛教授、栄長泰明教授、応用化学科 緒明佑哉専任講師には本論文の審査を通じての御指導、今後の展開に繋がる御示唆に心より感謝致します。

平成26年度まで電気化学研究室を主宰された美浦隆名誉教授には、時には疑いを持って現象を徹底的に見つめる力を御指導頂くとともに、学部・修士課程当時より自主性を重んじて頂くことで自由な発想で研究に取り組むことができました。また、私生活を含めて困った時には何度も温かく救って頂きました。厚く御礼申し上げますとともに、御在職中に学位論文を纏め切れなかった点が悔やまれてなりません。お詫び申し上げます。

また、在職での社会人博士課程への在籍については電力中央研究所の多くの方々の御理解と御支援により実現しました。特に、宮代一特別嘱託、竹井勝仁材料科学研究所副所長、小林陽上席研究員、関志朗主任研究員、小林剛主任研究員、庄野久実主任研究員には第4章の研究においてきめ細かい御指導を頂き論理構築をすることができました。今後の水晶振動子電極法のさらなる高度化をお約束して御礼申し上げます。

また、第4章で研究対象とした溶媒和イオン液体について、横浜国立大学 渡邊正義教授、獨古薫准教授、上野和英博士、吉田和生博士の御指導に感謝致します。

立川直樹博士、福井隆太博士、吉井一記助教には研究面はもとより博士課程生活について貴重なご意見を頂きました。また、高妻ゆかりさん、中野佑里さんには一部の実験を分担して頂いた他、OB/OGを含めた電気化学研究室の皆様方のサポートに感謝致します。

最後に、これまでの30年間、温かく見守り心身共に支えてくれた両親、兄不在の6年間一人家族を支えてくれた妹 由紀に謝意を述べて、本論文の締めくくりと致します。

平成27年1月23日

芹澤 信幸