

赤外-可視和周波発生分光法を用いたイオン液体の Pt 電極界面構造の研究

(名大院・理¹, 名大・VBL², 産総研³, 慶大・理工⁴, Sogang大⁵)岩橋崇¹, 井上聡也¹, Zhou Wei², 宮前孝行³, 金井要¹, 関一彦¹, 片山靖⁴, Kim Doseok⁵,
○大内幸雄¹

【序論】

イオン液体は常温で液体相をとる塩であり、その特異な物性に様々な分野からの注目を集めている。特に電気化学に関連する分野では、環境汚染に直結する有害な有機溶媒に代わる新規電解液として日々応用研究が進められているが、表面科学の観点においてもイオン液体/電極界面はまさに電気化学の反応場であるため、これらが重要な研究対象であることは言を待たない。加えて、イオン液体が溶媒を含まない電解液であることを想起すると、溶媒希釈された電解液を説明する Gouy-Chapman-Stern モデルがイオン液体/電極界面近傍の構造モデルとして適用可能か否かといった根本的な問題も存在し、物理化学的にも非常に興味深い。しかしながら、その微視的構造・環境に関する基礎研究例は限られており、未だ不明な点が多いのが現状である。

本研究では典型的なイオン液体である 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate ([bmim]OTf; Fig.1)を対象に Pt 電極界面構造の電位依存性を赤外-可視和周波発生分光法 (IVSFG)を用いて評価した。IVSFG は界面敏感な振動分光法であり、電解液/電極界面といったヘテロ界面の微視的構造研究に特に有効な測定手法である。

【赤外-可視和周波発生振動分光法】

赤外-可視和周波発生振動分光法 (IVSFG) は二次の非線形光学効果を用いた振動分光法であり、可視光 (ω_{vis}) と波長可変の赤外光 (ω_{ir}) を入射したとき発生する和周波光 ($\omega_{\text{sf}} = \omega_{\text{vis}} + \omega_{\text{ir}}$) を観測する。発生する和周波光の強度 $I_{\text{sf}}(\omega_{\text{ir}})$ は非共鳴項 χ_{NR} と共鳴項 χ_{R} を用いて以下のように表される。

$$I_{\text{sf}}(\omega_{\text{ir}}) \propto |\chi_{\text{NR}} + \chi_{\text{R}}|^2 = \left| \chi_{\text{NR}} + \sum_q \frac{A_q}{\omega_{\text{ir}} - \omega_q + i\Gamma_q} \right|^2 \quad (1)$$

ここで、 A_q 、 ω_q および Γ_q はそれぞれ q 番目の振動共鳴モードにおける強度、共鳴周波数および減衰係数である。得られた SFG スペクトルを上記の式を用いてフィッティングすることで、表面分子の配向状態や分子間相互作用状態などを検討することができる。

【実験】

IVSFG 測定は研究室自作の光学測定用電気化学セルを用いて行った。参照電極は銀線を用いた Ag/AgOTf 対を利用し、対極には白金線を用いた。作用極には白金線でセル外との導通を確保してある白金ディスク(厚さ 5mm, 直径 10mm)を用いた。IVSFG 測定の際は作用極表面を BaF₂ 窓に押し付けることで作用極-窓材間にイオン液体薄膜を形成し、電極表面に入射光を照射することでイオン液体による赤外光の吸収を最小限に抑えると同時に作用極-対極間の導通を保った。

IVSFG 測定システムは Nd:YAG レーザー (EKSPLA 製 PL2143B、パルス幅 ~21ps、10Hz、1064nm) を基本とし、出力の第三次高調波のパラメトリック発振により近赤外光を発生し、それと基本波との差周波混合により波長可変赤外光パルスを得た。可視光パルスとしては第二次高調波 (532nm) を用いた。赤外光の測定範囲は 1000~1120cm⁻¹ に設定することで OTf アニオンの SO₃ 対称伸縮振動モード (SO₃-ss) を観測した。印加電位の掃引範囲は [bmim]OTf の電位窓内である -2500mV ~ +1400mV に設定した。

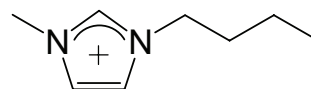
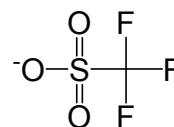
[bmim]⁺ カチオンOTf⁻ アニオン

Fig.1: [bmim]OTf の分子構造

【結果と考察】

Fig.2 に[bmim]OTf の CV スペクトルと各電位 (+1400mV, -1000mV および -2500mV) における電極界面における SFG スペクトルを示す。なお、-1000mV の SFG スペクトルは電位を正から負へ掃引する過程でのスペクトルと負から正へ掃引する過程でのスペクトルの二通り示した。まず、+1400mV の SFG スペクトルには $\sim 1050\text{cm}^{-1}$ と $\sim 1100\text{cm}^{-1}$ に二つのピークが存在することが分かる。文献によれば OTf アニオンの $\text{SO}_3\text{-ss}$ ピークは $1030\sim 1060\text{cm}^{-1}$ に現れることが知られており、^(1,2) [bmim]OTf の IR 吸収スペクトルにおいても 1034cm^{-1} に $\text{SO}_3\text{-ss}$ ピークが観測され、 $\sim 1100\text{cm}^{-1}$ には明確なピークが現れていない。一方、OTf アニオンの $\text{SO}_3\text{-ss}$ ピークはカチオンと相互作用することにより高波数シフトすることが知られており、^(1,2) $\sim 1100\text{cm}^{-1}$ の $\text{SO}_3\text{-ss}$ ピークは正に帯電した電極界面に強く吸着している OTf アニオン種由来であることが予想される。また、 $\sim 1050\text{cm}^{-1}$ の $\text{SO}_3\text{-ss}$ ピークもカチオンと相互作用していない状態の OTf アニオンのピーク位置 ($\sim 1032\text{cm}^{-1}$) に比べ高波数シフトしていることから、こちらは電極界面に弱く吸着しているアニオン種由来であると考えられる。

一方、-2500mV では電気化学的には OTf アニオンは電極表面から脱離していることが予想されるが、SFG スペクトルに小さいながら $\text{SO}_3\text{-ss}$ ピークが残っていることが分かる。加えてピーク位置が $\sim 1040\text{cm}^{-1}$ と弱く吸着しているアニオン種に比べ更に低波数シフトしていることから、-2500mV で観測される $\text{SO}_3\text{-ss}$ ピークは電極表面ではなく二層目以降に存在するアニオン由来であると推定している。

また興味深いことに、-1000mV の SFG スペクトルには電位を掃引する方向によって大きく異なるヒステリシスが観測された。まず、正から負へ電位を掃引する過程のスペクトルでは強く吸着するアニオン種由来のピークが消失し、弱く吸着するアニオン種由来のピークが増大することが分かる。これは電位が負になるにつれて強く吸着するアニオン種の数が増え、弱く吸着するアニオン種に変化したと解釈できる。一方、負から正へ電位を掃引する過程のスペクトルには正から負へ電位を掃引する過程のスペクトルに比べ弱く吸着する種由来のシグナルが非常に弱いままであった。これはカチオンが吸着してアニオンが吸着することを妨げていると予想している。より詳細な議論は当日行う。

【参考文献】

(1) See for example, (a) W. Huang et al., *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 100. (b) D. H. Johnson et al., *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 1045. (c) W. Huang et al., *Spectrochim. Acta* **1994**, 50A, 98. (2) T. Iwahashi et al., *J. Phys. Chem. B*, in press

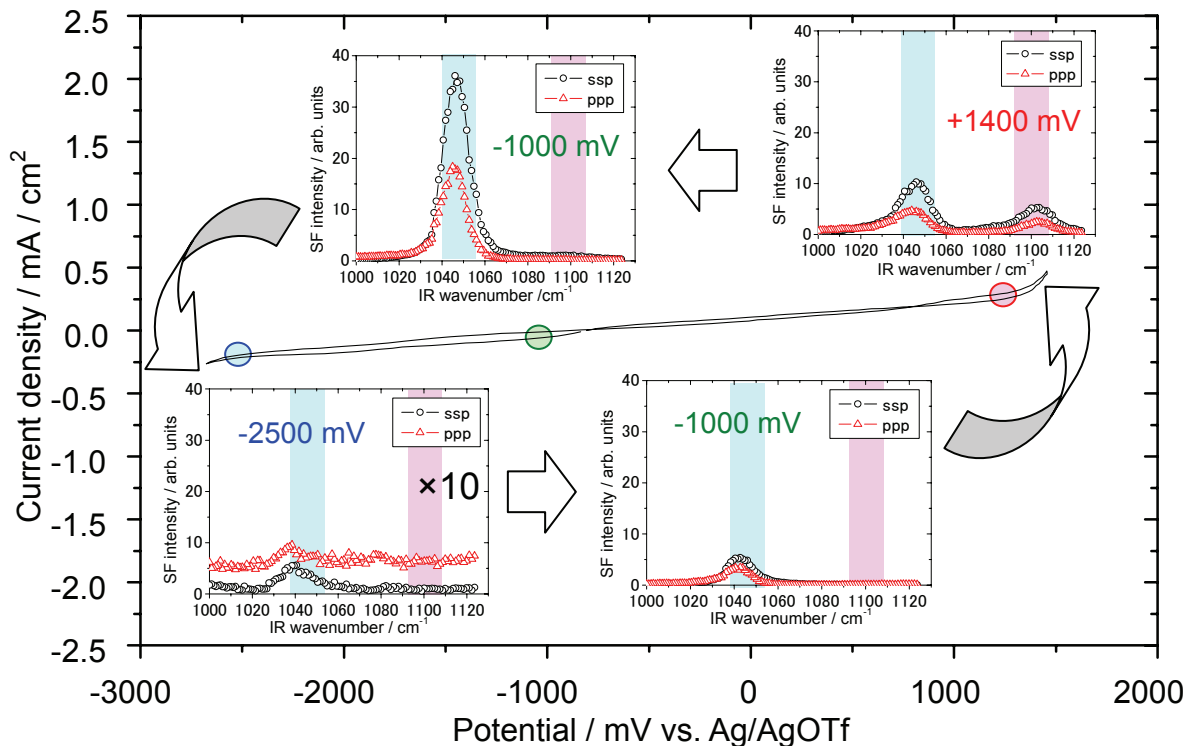


Fig.2: [bmim]OTf の CV スペクトルと[bmim]OTf/Pt 界面の SFG スペクトル