

3P093

赤外可視和周波発生分光法(IVSFG)を用いた イオン液体／電極界面における電気二重層の構造研究

(名古屋大院理¹、名古屋大 VBL²、AIST³、Sogang 大⁴、慶應大理工⁵)○井上 聡也¹、Zhou Wei²、岩橋 崇¹、
宮前 孝行³、金井 要¹、関 一彦¹、Kim Doseok⁴、片山 靖⁵、大内 幸雄¹

【序】

イオン液体は室温で液体相を示す塩であり、電気伝導性が高い・広い電位窓を持つ・蒸気圧が極めて低い等の性質を持つ。このためイオン液体は様々な分野で応用が期待されており、特に金属の電析やコンデンサー・リチウムイオンバッテリーの電解質を始め、電気化学的な応用研究が近年盛んに行われている[1]。

上記の様なイオン液体の電気化学的な応用の為には、酸化還元反応や電気二重層の形成の場である溶液／電極界面の微視的構造の解明が必要である。しかし、今までに界面における分子の挙動を直接得る有力な手段が存在しなかったため、研究例は非常に少ない[2]。

我々は二次的非線形光学効果を利用した、赤外可視和周波発生分光法(IVSFG)をこの問題に適用する。IVSFG は、反転対称性が存在しない系にある分子の信号を観測するため、従来の FTIR やラマン分光法とは異なり、バルクの影響を受けずに界面の振動分光を行うことが可能である。我々はこの方法を用いて、イオン液体／白金電極の界面におけるイオン液体の振動分光計測を行った。

【実験】

本研究で用いた試料は 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoromethanesulfonate ([bmim]OTf)であり、室温で液体相を示す。この試料が酸化還元反応を起こさない電位範囲(電位窓)の様々な電位において、白金電極／イオン液体の界面における SFG スペクトルを測定した。Nd:YAG レーザー(Ekspla, PL-2143B, 25ps pulse width, 10 Hz)および差周波発生(DFG)装置を用いて可視光および可変赤外光を発生させ、界面において空間的・時間的に二つの光をオーバーラップさせることで和周波(Sum Frequency, SF)光が生じる。可変赤外光の波数が、界面に存在する分子の基準振動モード波数に共鳴すると大きな SF 光のシグナルが観測される。界面において発生した SF 光のシグナルはモノクロメーターと光電子増倍管を用いて取り込んだ。

図 1 に本研究に用いた三電極式電気化学セルを示す。作用電極は多結晶白金円板であり、SFG スペクトルの測定の際にはイオン液体を赤外光透過窓(BaF₂)との間に挟み込むようにして押し付けながら測定した。対電極および参照電極はそれぞれ白金線と Ag/Ag(I)電極である。

【結果と考察】

図 2 に[bmim]OTf の CV を示す。[bmim]OTf の電位窓は 4 V 程度あり、電位窓内では酸化還元反応やその他大きな電流の変化が見られなかった。OTf アニオンの官能基の伸縮振動モードの波数領域(1000 ~ 1150 cm⁻¹)における IVSFG 測定の結果を図 3 に示す。+1400 mV におけるスペクトルでは 1045 cm⁻¹ のピークとそのショルダーのピークとして 1038 cm⁻¹ および 1100 cm⁻¹ にピークを観測した。これらのピークは周囲の環境が異な

るアニオンの SO_3 対称伸縮振動モードに帰属される。一方、 -2500 mV におけるスペクトルでは 1038 cm^{-1} のピークのみ観測された。 SO_3 対称伸縮振動モードはアニオンがカチオンと相互作用すると高波数シフトすることが分かっている[3]。このため $+1400 \text{ mV}$ ではアニオンが電極近傍に多く集まり、 -2500 mV ではアニオンが電極から離れるということが推測される。

SO_3 対称伸縮振動モードの SFG スペクトルのフィッティングを元に SFG 強度の電位依存性を調べた結果、ヒステリシスが観測された。すなわち、電位を $+1400 \text{ mV} \rightarrow -2500 \text{ mV}$ へ変化させる場合と $-2500 \text{ mV} \rightarrow +1400 \text{ mV}$ へ変化させる場合で、同じ電位であるにも関わらず SFG 強度が一致しない電位領域があることが分った。 $[\text{bmim}]^+$ カチオンの CH 伸縮振動モードの波長領域において測定した SFG スペクトルを図 4 に示す。 2850 cm^{-1} 付近のピークはカチオンのブチル基末端 CH_3 対称伸縮振動モードに帰属される。このピークは -2000 mV から $+1400 \text{ mV}$ へ電位を変化させる事で減少するため、この電位変化の過程でカチオンが電極から脱着していることが推測される。

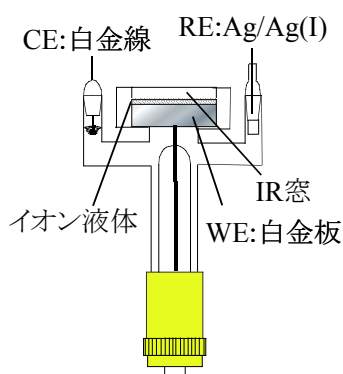


図 1, IVSFG 用電気化学セル。

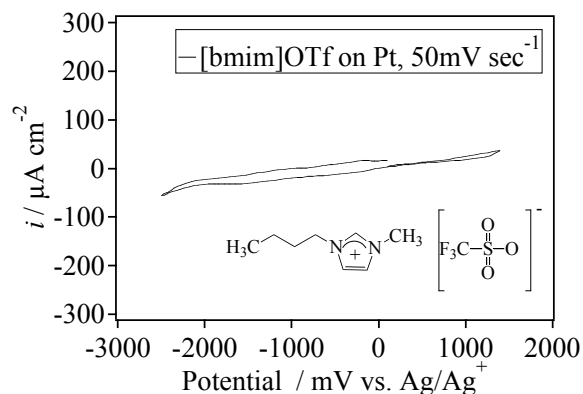


図 2, [bmim]OTf の構造と CV.

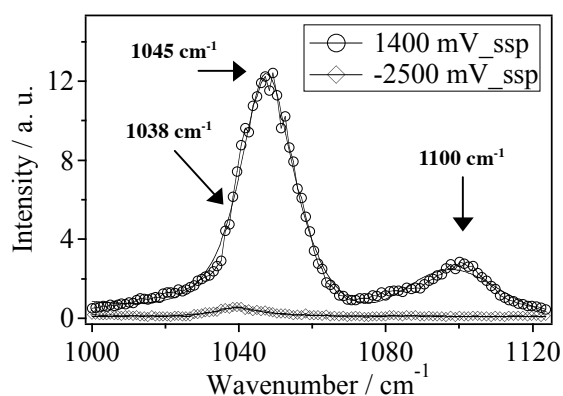


図 3, OTf⁻アニオンの SFG スペクトル。

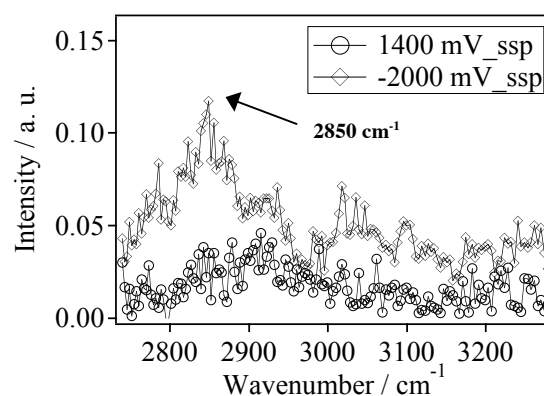


図 4, [bmim]⁺カチオンの SFG スペクトル。

【文献】

- [1] S. R. Sivakkumar, D. R. Macfarlane, M. Forsyth, and D. Kim, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, A834 (2007).
- [2] S. Rivera-Rubero and S. Baldelli, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 15133 (2004).
- [3] T. Iwahashi, T. Miyamae, K. Kanai, K. Seki, D. Kim, and Y. Ouchi, *J. Phys. Chem. B*, in press.