

2P061

紫外光電子分光法・逆光電子分光法を用いた イオン液体の電子構造の研究

(名大院・理¹ 名大・VBL² 東京理科大・理工³) ○佐藤 貴史¹、坂井 健太郎¹、
岩橋 崇^{1,2}、金井 要³、大内 幸雄¹

【序】イオン液体とは常温で液体相をとる塩であり、通常の分子性液体では見られない特異な性質をもつことから、様々な分野においてその応用に関する研究がすすめられている。合成や触媒の領域では化学的安定性、広い温度範囲を持つ液相などの性質をグリーン溶媒として、また電解液への応用への研究がおこなわれている。しかしながら物理化学に立脚した研究は未だ途上であり、特に電子構造については不明な点が多い。本研究ではカチオン7種類、アニオン5種類の組み合わせにおけるイオン液体の電子構造を紫外光電子分光法(UPS)、逆光電子分光法(IPES)を用いて調べ、HOMO及びLUMO付近の電子構造を明らかにし、カチオン・アニオンの効果を検討した。

【実験】試料には関東化学製高純度イオン液体 ($\text{H}_2\text{O}<15\text{ppm}$ 、 $\text{Cl}^-<5\text{ppm}$) を用いた。イオン液体の占有準位は He I 共鳴線(21.22eV)を用いた UPS 測定により決定した。IPES は外部光電効果の逆過程を利用して非占有状態を観測する手法である。IPES には検出するエネルギーを一定にし、入射するエネルギーを掃引する様式(isochromat mode)と、入射するエネルギーを一定にし、放出される光のスペクトルを測定する様式(constant initial state mode)があるが、本研究では前者の様式を用いた。電子銃には傍熱型の BaO を使用している。Figure 1 に IPES の原理図を示した。

基板にはアセトン、イソプロパノールで洗浄した金基板を用いた。サンプルホルダーにカーボンテープで基板を固定し、イオン液体を 60 μm の厚さになるように塗布した後、超高真空槽に導入した。イオン液体内部に存在する溶存気体を放出させるため、UPS では4時間以上、IPES では約1日超高真空下に放置してから測定を行った。UPS、IPES のベースプレッシャーは各々 $2\times 10^{-8}\text{Pa}$ 、 $2\times 10^{-7}\text{Pa}$ である。

【結果・考察】今回測定したイオン液体の UPS、IPES スペクトルの結果と分子構造式を Figure 2 に示した。この実験結果から、カチオンがイミダゾリウムから4級アンモニウムになると HOMO が高束縛エネルギー側にずれ込むという結果になった。さらに HOMO だけでなく、LUMO や HOMO-LUMO ギャップ(E_g)もイミダゾリウムカチオンと4級アンモニウムとの間で差が生じている。このことを MO 計算結果(Table 1)と比較するとイミダゾリウムカチオンはアンモ

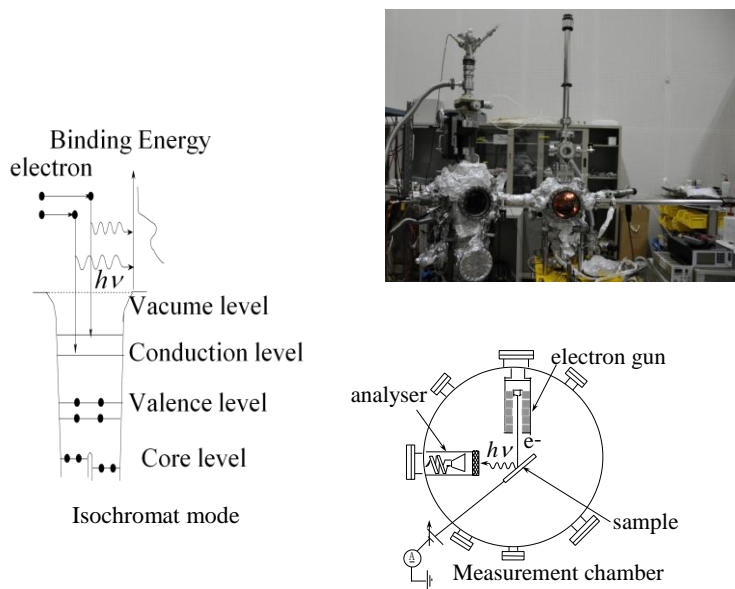


Figure 1 IPES の原理図、全体図、概略図

ニウムカチオンより E_g が狭いが、一方で[TFSA]アニオンはイミダゾリウムカチオンや[DEME]⁺より広く、他のアンモニウムカチオンよりは狭い。Figure 2 で見られるように HOMO と LUMO の実験結果は計算結果とは異なっており、カチオン、アニオンそれぞれが低エネルギー側、もしくは高エネルギー側にシフトしている。このエネルギー変化はカチオンとアニオンの軌道エネルギーを安定化、不安定化させるマードルングエネルギーの寄与及び分極エネルギーの寄与によるものだと考えられる。MO 計算結果と実験結果との比較、及び類似の塩である[DEME][BF₄]との比較から、[イミダゾリウムカチオン][TFSA]は HOMO、LUMO 共にカチオン、[DEME][TFSA]は HOMO はカチオン、LUMO はアニオン由来、[4級アンモニウムカチオン][TFSA]は HOMO、LUMO 共にアニオン由来と考えられる。この結果から推測されるエネルギーダイアグラムを Figure 4 に示した。詳細は当日報告する。

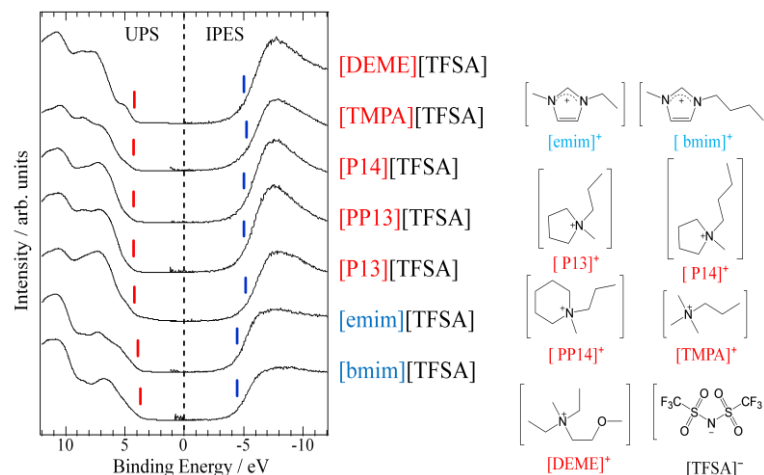


Figure 2 [TFSA]塩のUPS、IPES スペクトルとイオン液体の分子構造式

Ion	HOMO / eV	LUMO / eV	E_g / eV
[bmim] ⁺	-11.79	-5.13	6.66
[emim] ⁺	-11.91	-5.23	6.68
[P13] ⁺	-13.22	-3.84	9.38
[P14] ⁺	-12.59	-3.77	8.75
[PP13] ⁺	-12.99	-3.66	9.33
[TMPA] ⁺	-13.35	-4.00	9.35
[DEME] ⁺	-10.82	-3.70	7.12
[TFSA] ⁻	-4.36	+3.02	7.38

Table 1 Gaussian 03 を用いた B3LYP/6-311+G**における孤立イオンの分子軌道計算結果

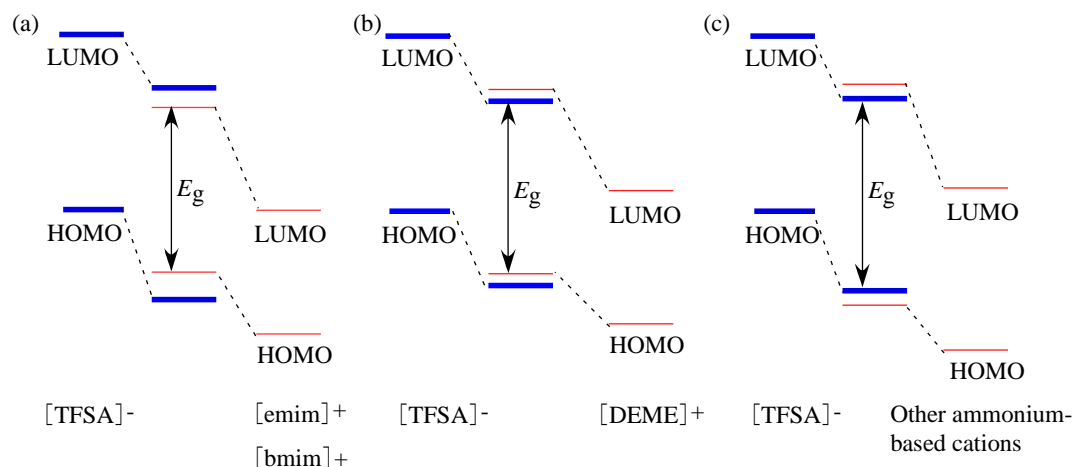


Figure 4 (a) [emim][TFSA]、[bmim][TFSA] (b) [DEME][TFSA] (c) [other ammoniumbased][TFSA]のエネルギーダイアグラム

【参考文献】

- K. Kanai *et al.*, J. Elect. Sp. and Relat. Phenom. **2009**, 174, 110
D. Yoshimura *et al.*, J. Elect. Sp. and Relat. Phenom. **2005**, 144-147, 319
K. Kanai *et al.*, J. Chem. Phys. **2008**, 129, 224507