

遠紫外-深紫外分光法による電極界面イオン液体の電子状態研究

阪大院基礎工

○田邊一郎, 寿山安紀, 佐藤大輝, 福井賢一

Far- and deep-ultraviolet spectroscopy applied for interfacial ionic liquids on electrodes

○Ichiro Tanabe, Aki Suyama, Taiki Sato, Ken-ichi Fukui

Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Japan

【Abstract】 Ionic liquids (ILs) have been expected as a new electrolyte solution, and the electronic states of ILs located close to an electrode surface should provide important information. Far-ultraviolet (FUV, <200 nm) and deep-ultraviolet (DUV, <300 nm) regions have substantial information about the electronic states of various materials. In this study, we developed a new electrochemical FUV-DUV spectroscopy system, which adopts attenuated total reflectance (ATR) method to restrict the information depth (~50 nm). Pt was evaporated on an ATR prism and was used as a working electrode. An imidazolium based ionic liquid with iodide (BMIM-I) was put on the Pt-evaporated prism. The spectral intensities in the 350-400 nm region increased or decreased by applying positive or negative potentials. By quantum chemical calculations, it was revealed that the corresponding absorbance mainly appeared in accordance to charge transfer from the anion (I⁻) to the cation (BMIM⁺), and this absorbance was strongly affected by the relative position of the anion and the cation.

【序】

アニオンとカチオンのみから構成された塩であり、かつ室温で液体であるイオン液体は、高い電気伝導度を持つため、優れた電解液として注目を集めている。また、その不揮発性と難燃性から、従来の電解液よりも高い耐久性と安全性が期待できる。電解液としてのイオン液体の利用を考えたとき、電極界面におけるイオン液体の物性を知ることは重要である。我々は最近、電気化学環境下で測定可能な減衰全反射型の紫外分光システムを構築した。本研究は、プリズム上に蒸着した白金電極から数十 nm の厚みの領域の電子励起スペクトルを測定できる本手法の特徴を活かし、量子化学計算による考察も踏まえて、電極界面におけるイオン液体の電子状態を明らかにすることを目的とする。

【実験システム】

本研究で構築したシステムの測定部分の概念図を Figure 1 に示す。紫外域に対応した独自の減衰全反射 (ATR)型分光装置[1]をベースに、ATR プリズム上に蒸着した白金電極(厚さ 4 nm)を作用極として、その上に滴下したイオン液体中に対極(Pt)と参照極(Pt)をセットすることで、三電極系を構築した。重水素ランプからの光をサファイヤプリズムに照射し、プリズム界面で全反射する際に生じるエバネッセント波をプローブ光として利用する。この時、プローブ光の一部は Pt 薄膜の上にもまで

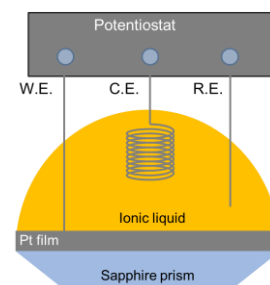


Figure 1. A schematic diagram of the newly developed electrochemical UV spectroscopy.

浸み出すため、イオン液体のスペクトルを測定することができる。本研究で測定する波長 150~450 nm の領域では、エバネッセント波の浸み出しが 50 nm 以下と短いため、測定されるスペクトルは、電極界面のイオン液体の電子状態を強く反映したものになると考えられる。

【結果・考察】

本研究では、各種イオン液体を測定した結果、測定領域に複数の特徴的な吸収がある、ヨウ化物イオンをアニオンにもつイミダゾリウム系イオン液体 (1-butyl-3-methylimidazolium iodide (BMIM-I)) を最初の測定対象とした。Figure 2 に、各電位で測定した BMIM-I のスペクトルと、波長 270-450 nm のスペクトル強度変化を示す。Pt 参照極に対して +200 mV から -200 mV に変化させた場合、約 300 nm と約 350 nm にみられる吸収の強度が小さくなり (Figure 2a)、再び電位を上げる

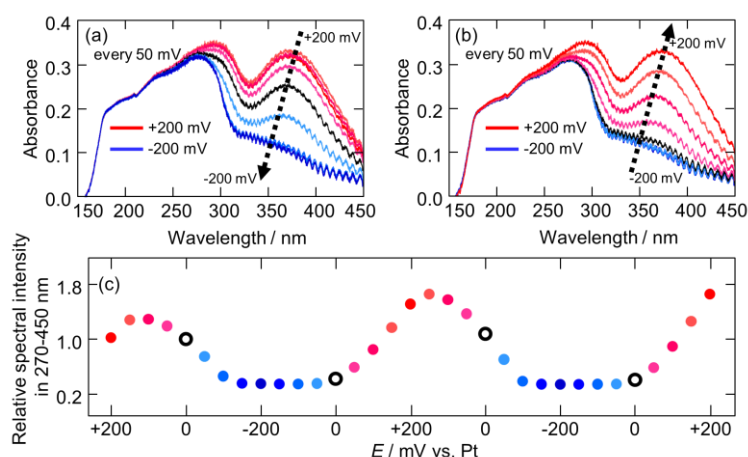


Figure 2. ATR absorbance spectra of BMIM-I at (a) from +200 mV to -200 mV and (b) from -200 mV to +200 mV vs. Pt. (c) Relative spectral intensity in 270~450 nm

につれて強くなる (Figure 2b)、という可逆な変化が観察された (Figure 2c)。一方、波長 250 nm 以下では、電位によるスペクトル変化は見られなかった。

量子化学計算 (TD-DFT 計算) により、電位に応じて大きく変化した 2 つの吸収ピークは、主にアニオン (Γ) からカチオン (BMIM^+) への電荷移動に由来することが明らかになった。また、スペクトル強度や形状は、アニオンとカチオンの相対位置に強く依存することが、TD-DFT 計算から分かった。すなわち、電位に応じた電極界面における BMIM-I の構造変化に伴う電子状態変化を、本測定手法を用いて検出できたと考えられる。

Tetrafluoroborate anion (BF_4^-) や Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide anion (TFSI^-) をもつイミダゾリウム系イオン液体 (BMIM- BF_4 , BMIM-TFSI) では、+200 mV から -200 mV の範囲では、電位に応じた顕著なスペクトルの変化は観察されなかった。これらのイオン液体は波長 300 nm 以上の長波長側では吸収をもたない。また、TD-DFT 計算から、BMIM- BF_4 の吸収スペクトルは主にカチオン内での電子遷移に由来することが分かっている [2]。

【参考文献】

- [1] Y. Ozaki and I. Tanabe, *Analyst*, 141, 3692-3981 (2016).
- [2] I. Tanabe, Y. Kurawaki, Y. Morisawa and Y. Ozaki, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18, 22526-22530 (2016).