

**電解質溶液/電極界面への
ヘテロダイン検出振動和周波発生分光法の応用**

¹理研田原分子分光, ²東工大理学院, ³理研光量子工学領域

○佐山篤^{1,2}, 二本柳聡史^{1,3}, 大島康裕², 田原太平^{1,3}

Application of heterodyne-detected vibrational sum frequency generation spectroscopy to electrolyte solution/electrolyte interface

○Atsushi Sayama^{1,2}, Satoshi Nihonyanagi^{2,3}, Yasuhiro Ohshima¹ and Tahei Tahara^{2,3}

¹ *Molecular Spectroscopy Laboratory, RIKEN, Japan*

² *Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology, Japan*

³ *Ultrafast Spectroscopy Research Team, RIKEN Center for Advanced Photonics (RAP), Japan*

【Abstract】 Heterodyne-detected vibrational sum frequency generation (HD-VSFG) spectroscopy at electrolyte solution/electrode interfaces is realized for the first time. The study of electrolyte solution/electrode interface is important to consider the working mechanism of energy device such as Li-ion battery. However, the molecular-level picture of electrolyte solution/electrode interfaces is still unknown because methods to measure molecules only at those interfaces are limited. HD-VSFG spectroscopy, which is one of the interface-selective measurements, has been used for air/liquid interfaces, but not for electrolyte solution/electrode interfaces due to IR absorption by the solvent. In this work, we overcome that problem and applied HD-VSFG to electrolyte solution/electrode interfaces.

【序】 凝縮相同士の界面は埋もれた界面とよばれ、その分子論的な知見を得ることは、分子科学分野だけではなく材料科学、生命科学などの分野においても大きな課題となっている。特に、リチウムイオン電池などに代表されるエネルギーデバイスの性能向上を考える上で、その反応場である電解質溶液/電極界面の分子論的な振る舞いを理解することは極めて重要である。しかしながら、電解質溶液/電極界面はその限られた領域を選択的に測定しなければならないという困難さがあり、未だに多くの知見は得られていない。このため、界面選択的な測定手法の一つである振動和周波発生(VSFG)分光法をさらに発展させた、ヘテロダイン検出振動和周波発生(HD-VSFG)分光法の適用が期待されている。HD-VSFG 分光法は従来の VSFG 分光法とは異なり、和周波信号光の位相と電場振幅を決定し、分子の二次非線形感受率($\chi^{(2)}$)そのものを得ることが可能である[1]。これまでに HD-VSFG 分光法は気体/液体、透明固体/液体界面などに適用されており、多くの知見を与えてきた[2,3]。しかし、電解質溶液/電極界面には電解質溶媒による赤外光の吸収や位相基準が不明であるといった問題があり、これまでは適用できなかった。本研究ではこれらの問題を解決するため、その場参照法を考案し、それを利用することで世界で初めて電解質溶液/電極界面の HD-VSFG 分光測定に成功した。

【方法 (実験・理論)】 HD-VSFG 分光法の光学系は既報の通りである。レーザー光源として、チタンサファイア再生増幅器(Spectra Physics, Solstice : 1 kHz, 3.2 mJ, ~100 fs)を用いた。出力光の約 2/3 を光パラメトリック増幅器および差周波発生(Spectra Physics, TOPAS-Prime & DFG I)へ入力し、中赤外光パルスを得た。残りの約 1/3 は基本波のま

ま 4f グレーティングフィルターにより線幅約 5 cm^{-1} に狭帯域化し、可視光パルスとして用いた。可視光および赤外光は最初に y-cut 水晶に集光し、水晶由来の和周波を発生させ、それを局所発信(LO)光とした。LO 光、可視光、赤外光はさらに試料へと集光させ、試料由来の和周波信号光を発生させた。試料から発生した和周波信号光と試料で反射した LO 光による干渉パターンをポリクロメータおよび CCD(Andor, Newton)を用いてマルチチャンネル検出した。可視光、赤外光の偏光はいずれも p 偏光とし、和周波信号光については p 偏光成分のみを検出した。作用電極は、z-cut 水晶上に蒸着させた膜厚約 100 nm の白金電極を用いた。対極には白金線、参照極には銀線を用いた。電解質溶液は 0.1 M LiCF_3SO_3 アセトニトリル溶液を用いた。厚さ 2 mm の CaF_2 窓を光学窓として用いた。

【結果・考察】 Fig. 1 に本研究で得られた 0.1 M LiCF_3SO_3 アセトニトリル溶液/白金界面の $\chi^{(2)}$ スペクトルの (a) 虚数部 ($\text{Im} \chi^{(2)}$)、(b) 絶対値の二乗 ($|\chi^{(2)}|^2$) を示す。電極電位が 2.0 V の時、 2940 cm^{-1} 付近にアセトニトリルのメチル基の対称伸縮振動に帰属される上向きバンドが観測された。このバンドは電極電位を負側に走査するにつれて小さくなった。1-オクタデカンチオール(1-ODT)の自己組織単分子膜を用いた測定から、上向きバンドはメチル基が電極側を向いた分子配向であると帰属できている。この結果から正電位ではメチル基が電極側を向いており、負電位になるにつれてアセトニトリルの配向が変化していることが明らかとなった。正電位においてメチル基が電極側を向いているのは共存する陰イオンが電極表面に吸着しており、吸着した陰イオンとアセトニトリルが相互作用するためだと考えられる。負電位になると陰イオンが電極表面から脱離するため、アセトニトリルの配向が乱された結果、バンドの振幅が小さくなったと考えられる。過去の和周波発生分光を用いた研究[4]では正電位ではニトリル基が電極側を向くと推測されていたが、 $\text{Im} \chi^{(2)}$ を実験的に観測できたことで予想とはまったく逆の配向をとることが明らかとなった。

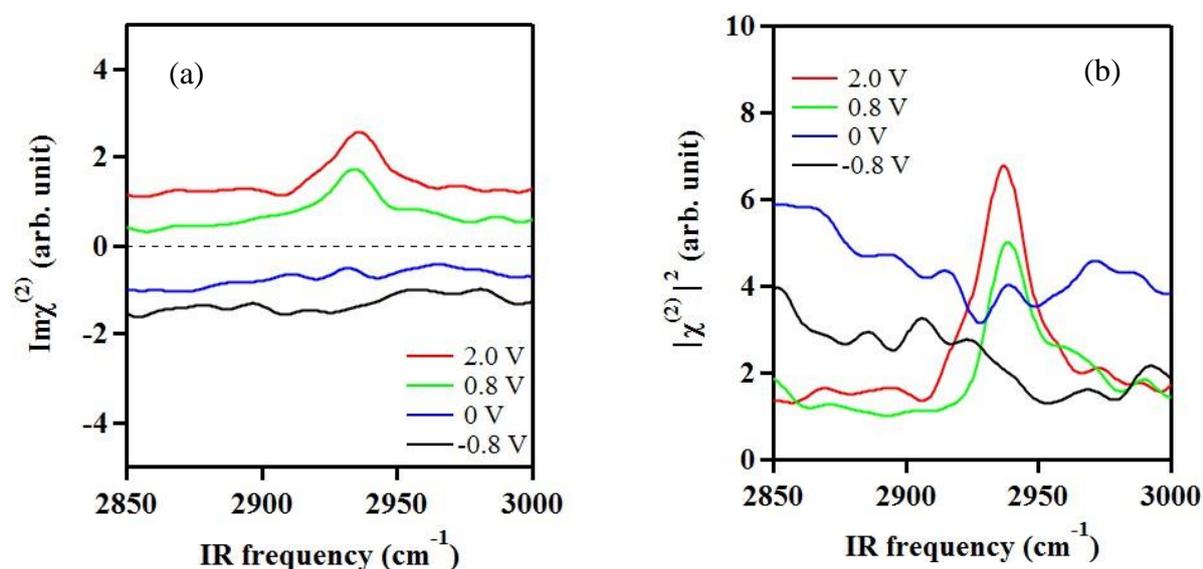


Fig. 1 (a) $\text{Im} \chi^{(2)}$ and (b) $|\chi^{(2)}|^2$ spectra of 0.1 M LiCF_3SO_3 acetonitrile solution / platinum interface at various electrode potential.

【参考文献】

- [1] S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi and T. Tahara, *J. Chem. Phys.* **130**, 204704 (2009).
- [2] S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi and T. Tahara, *Chem. Rev.*, **117**, 10665 (2017).
- [3] A. Myalitsin *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **120**, 9357 (2016).
- [4] S. Baldelli *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 654 (2001).