

紫外光電子分光法を用いたイオン液体のマードルングエネルギーの評価

¹東工大物質理工, ²東理大理工
 ○野本紫織¹, 梁秀鎬¹, 岩橋崇¹, 金井要², 大内幸雄¹

Ultraviolet photoelectron spectroscopic studies on Madelung energy of ionic liquids

○Shiori Nomoto¹, Ryo Suho¹, Takashi Iwahashi¹, Kaname Kanai², Yukio Ouchi¹
¹ Department of Materials Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, Japan
² Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science, Japan

【Abstract】

Ionic liquids (ILs) are salts in a liquid phase at room temperature. ILs have attracted a wide range of scientific interests due to their unique physicochemical properties such as low vapor pressure, thermal stability, non-volatility and ionic conductivity. Such characteristics are known to depend on electrostatic interaction, hydrogen bonding, and entropy effect. In particular, Madelung energy, which is a sum of electrostatic interaction, is quite important for understanding their unique properties and how ILs possess a microscopic segregation structure different from typical inorganic salts. However, it has not been studied well and many unresolved problems still remain. In this study, we investigated the electronic structure of the valence band of ILs by ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS) to evaluate the correlation between anion/cation structure and Madelung energy of ILs.

【序】

イオン液体(IL)とは常温で液体状態を示す塩の総称であり、低い蒸気圧、難揮発性、熱安定性、イオン伝導性などの水や有機溶媒とは異なる性質を有する。このような特徴の要因の一つに静電相互作用が挙げられる。その総和であるマードルングエネルギーは、一般的な無機塩ではカチオン/アニオンのイオン半径とそのイオン半径比に依存する結晶構造によって決定される。また、ILは液体状態にも関わらずドメイン構造を持つという、一般的な無機塩とは大きく異なる構造的特徴がある。よって、マードルングエネルギーについても無機塩と異なった傾向を有する可能性がある。しかし、イオン液体のマードルングエネルギーについて詳細な報告はまだされていない。本研究では、紫外光電子分光法によって価電子帯の電子状態を調べ、イオン液体のアニオン・カチオン構造とマードルングエネルギーとの相関を評価した。特に、マードルングエネルギーがイオン間距離に強く依存することに着目し、イオン液体のカチオン炭素鎖やアニオンのイオン半径を変えることで、マードルングエネルギーのイオンサイズ依存性を検討した。

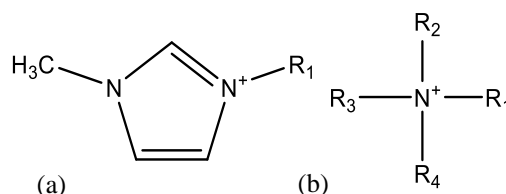


Fig.1. Structure of
 (a) 1-alkyl-3-methylimidazolium,
 (b) tetraalkylammonium.

【方法 (実験・理論)】

本実験では、カチオンに 1-alkyl-3-methyl-imidazolium ($[C_n\text{mim}]^+$) (Fig.1.(a)) と tetraalkylammonium ($[N_{nm}]^+$) (Fig.1.(b))、アニオンにハロゲン (Cl^- , Br^- , I^-) を有する IL を使用した。UPS 測定時における紫外光源には、HeI 共鳴線及び HeII 共鳴線を用いた。UPS 測定用の試料は、表面を傷つけた金基板上に IL を塗布して作成し、測定槽内において常温で固体の試料については、チャージアップを防ぐためにサンプルホルダーのヒーターで加熱して液体状態で測定した。カチオン・アニオン単体の分子軌道計算には、Gaussian16 プログラムを用い、密度汎関数法(B3LYP)にて、基底関数を 6-311+G** として計算を行った。

【結果・考察】

Fig.2.に $[C_4\text{mim}]\text{Br}$ の UPS(HeII)測定結果と、UPS スペクトル形状を再現するようにエネルギーシフトさせた各イオンの計算結果を示す。なお、カチオンの計算結果は高束縛エネルギー側に、アニオンの計算結果は低束縛エネルギー側にシフトされた。これはカチオンの電子は不安定化し、アニオンの電子は安定化したことを示唆する。このエネルギーシフト量がイオン間静電相互作用による安定化/不安定化エネルギーに対応し、得られた各イオンのエネルギーシフト量の絶対値の平均がマーデルングエネルギーに対応する。¹⁾続いて、通常は無機塩と IL のマーデルングエネルギーを比較するため、カチオンを球体と近似することで、通常は無機塩と同様に各イオン半径とそのイオン半径比に対応するマーデルング定数から、各 IL のマーデルングエネルギーを算出した。なお、 $[N_{nm}]\text{Br}$ ($n=2, 4, 8$) についても同様の計算を行った。Fig.3.に実験結果及び理論計算から得られたマーデルングエネルギーと球体近似から得られたマーデルングエネルギーの相関を示す。なお、横軸に実験結果から得られたマーデルングエネルギー、縦軸に球体近似から得られたマーデルングエネルギーに対応する。Fig.3.から球体近似と実験結果は良い相関を持っていることがわかる。

一般的な無機塩と同様に、イオン間距離が大きくなるにしたがって、マーデルングエネルギーは小さくなることを確認した。また、通常は無機塩を模した球体近似により算出されたマーデルングエネルギーは、実験から求められたマーデルングエネルギーの変化をよく説明できることを確認した。これは、IL が液体でありながら局所的には無機塩に類する結晶性を有することを示唆している。当日はカチオン、アニオンを変えたデータについても議論する。

【参考文献】

[1] D.Yoshimura, et al, *J.Elec.Spec.Rel.Phenom.* **144-147**, 319 (2005).

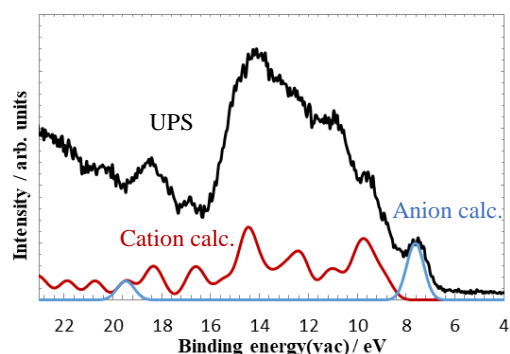


Fig. 2. UPS spectrum of $[C_4\text{mim}]\text{Br}$. Black, red, and blue lines show spectra of UPS(HeII), calculation results of cation ($[C_4\text{mim}]^+$), and anion (Br^-) respectively.

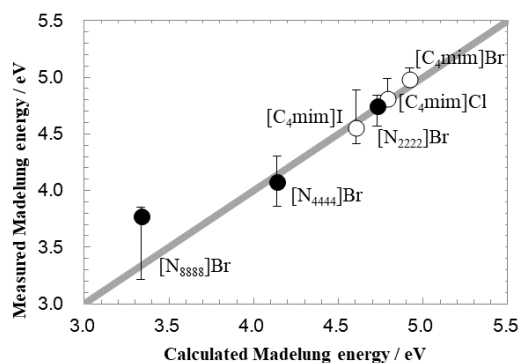


Fig.3. Correlation between calculated Madelung energy and measured Madelung energy. Open circle shows results of $[C_4\text{mim}]\text{X}$, and Filled circle shows results of $[N_{nm}]\text{Br}$.