遠紫外分光法によるイオン液体の電極界面における電子状態研究
Electronic states of interfacial ionic liquids on electrodes by far-ultraviolet spectroscopy

研究代表者　大阪大学大学院基礎工学研究科　助教　田邉一郎
Ichiro Tanabe

Ionic liquids (ILs) have been used in various fields, and their physical characteristics, molecular structures, and electronic states have been widely investigated. In particular, the electronic states of ILs located close to an electrode surface should provide important information not only for basic physical properties of the ILs but also for material designs of electrochemical devices such as batteries and solar cells. 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 (EC-FUV-DUV), 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. In order to interpret the obtained spectra, quantum chemical calculations were performed. 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.

要旨

アニオンとカチオンのみから構成される塩であり、常温常圧で液体であるイオン液体は、その極めて低い蒸気圧や広い電位窓といった特徴から、リチウムイオン電池をはじめとした電気化学デバイスの新たな電解質としても注目を集めている、新規材料である。本研究では、電気化学デバイスにおいて機能発現の場となる電極界面に着目し、イオン液体の電子状態を明らかにすることを目的とした。そのために、物質の電子励起に伴う光吸収を反映する紫外域：特に波長 300 nm 以下の深紫外域から遠紫外域：におけるスペクトルを測定するために、独自の減衰全反射型分光法を採用した。電圧印可時のイオン液体のスペクトル変化を明らかにするため、電気化学環境下で測定可能な実験システムを構築した。これにより、ヨウ化物イオンをアニオンとしてもつイミダゾリウム系イオン液体において、電位に応じた大きなスペクトル変化がみられた。量子科学計算から、アニオンとカチオンの相対位置によって、スペクトルが大きく変化することも明らかとなった。すなわち、構築した電気化学環境下で測定可能な分光システムにより、イオン液体の電位に応じた電子状態の変化を測定することに成功した。

1．緒言

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。実際の電解液としての性能を考える場合、機能を発現している電圧印加時の、イオン液体の挙動と電子状態を知ることは非常に重要となる。特に、実際に反応が起こるのは電極表面から数 nm に形成される電気二重層内部であり、この界面極表面領域の電子状態を明らかにする必要がある。

そこで本研究では、電気化学環境下における電極界面でのイオン液体（アニオンとカチオン）の挙動と電子状態を明らかにすることを目的とする。そのために、申請者らが独自に開発した減衰全反射型遠紫外分光装置(ATR-FUV 装置)をベースに、電気化学環境下における測定を可能にするセットアップを構築し、物質の電子状態を直接反映する遠紫外から紫外域(波長 150-300 nm)における電圧印加下での電極界面の吸収スペクトル測定を実現する。電圧印加によるスペクトル変化の解釈には、分子動力学計算と量子化学計算によるシミュレーションを利用する。

２．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薄膜の上にまで浸み出すため、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。

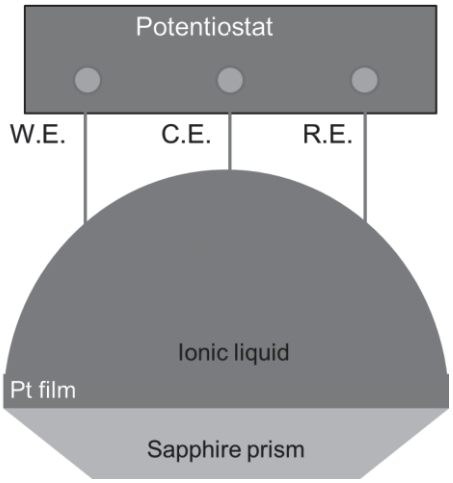

Figure 1. A schematic diagram of the newly developed electrochemical UV spectroscopy.

３．各種イオン液体のＡＴＲスペクトル[1]

電気化学環境下での検討に先立って、種々のイオン液体のＡＴＲスペクトルを測定した。測定されたスペクトルは、量子化学計算（ＴＤ－ＤＦＴ計算）による帰属もおこなった。

測定したイオン液体を構成するカチオンとアニオンを、Table 1にまとめた。構造式について、各スペクトルのinsetに記載した。

Table 1. Names and abbreviations of (a) cations and (b) anions used in the present study.

(a) Cation

Name	Abbreviation
1-butyl-3-methylpyrrolidinium	$[BMPY]^+$
N,N,N-trioctyl-*N*-methylammonium	$[TOMA]^+$
N,N,N-trimethy-*N*-propylammonium	$[TMPA]^+$
1-ethyl-3-methylimidazolium	$[EMIM]^+$
1-bytyl-3-methylimidazolium	$[BMIM]^+$
1-hexyl-3-methylimidazolium	$[HMIM]^+$
1-octyl-3-metylimidazolium	$[OMIM]^+$

(b) Anion

Name	Abbreviation
Bis(trifluoromethylsulfonyl)amide	$[TFSA]^-$
Tetrafluoroborate	$[BF_4]^-$
Chloride	Cl^-
Bromide	Br^-
Iodide	I^-

まず、単結合のみを有するカチオンと、代表的なアニオンであるＴＦＳＡアニオンから構成されるイオン液体のスペクトルをFigure 2に示す。

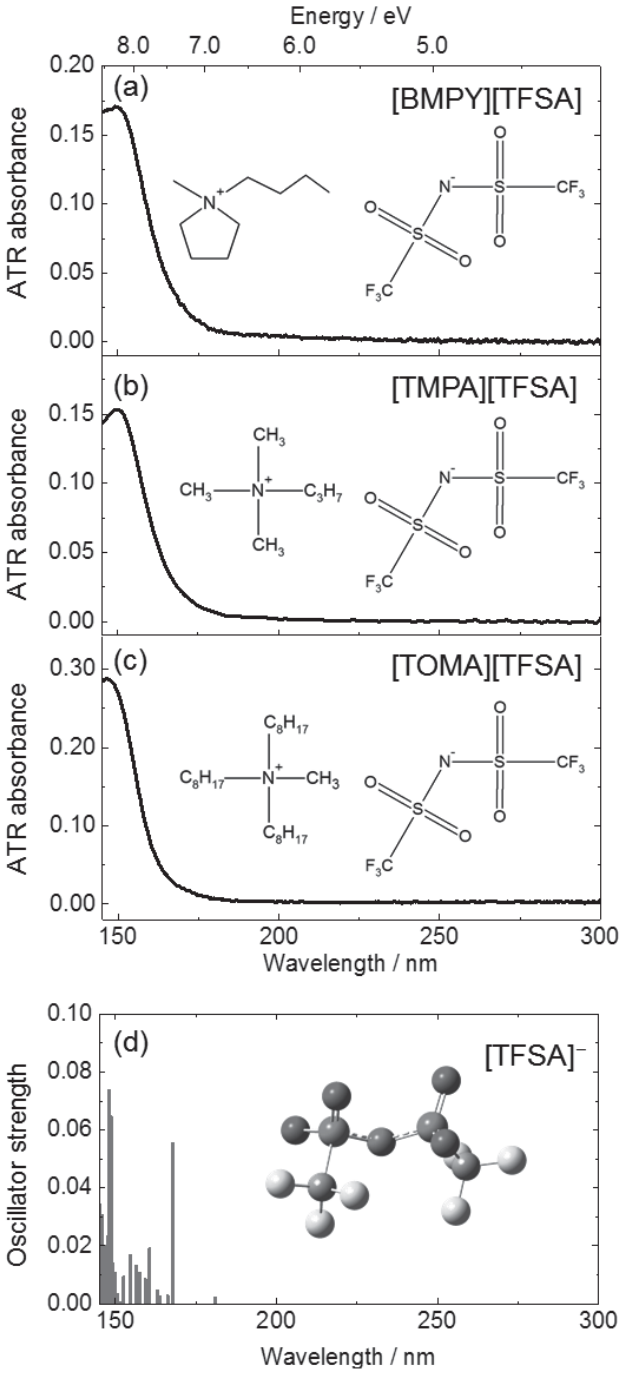

Figure 2. (a-c) Experimental ATR spectra of (a) [BMPY][TFSA], (b) [TMPA][TFSA] and (c) [TOMA][TFSA] and (d) calculated vertical transitions of $[TFSA]^-$.

波長200 nm以下の遠紫外域にのみ吸収をもっているが、この波長域のスペクトルは市販の紫外可視分光装置では測定することができない。これは、空気中の酸素や水蒸気が、遠紫外域の光を強く吸収してしまうためである。本研究で採用したＡＴＲ分光システムでは、光路部部分は遠紫外光を吸収しない乾燥窒素で充填しているため、このようなスペクトル測定が可能となった。また、ＴＤ－ＤＦＴ計算から、これらの吸収は主にＴＦＳＡアニオンに由来するものであることがわかった。

次に、イミダゾリウムカチオンと、フッ素系アニオンから構成されるイオン液体のスペクトルをFigure 3に示す。

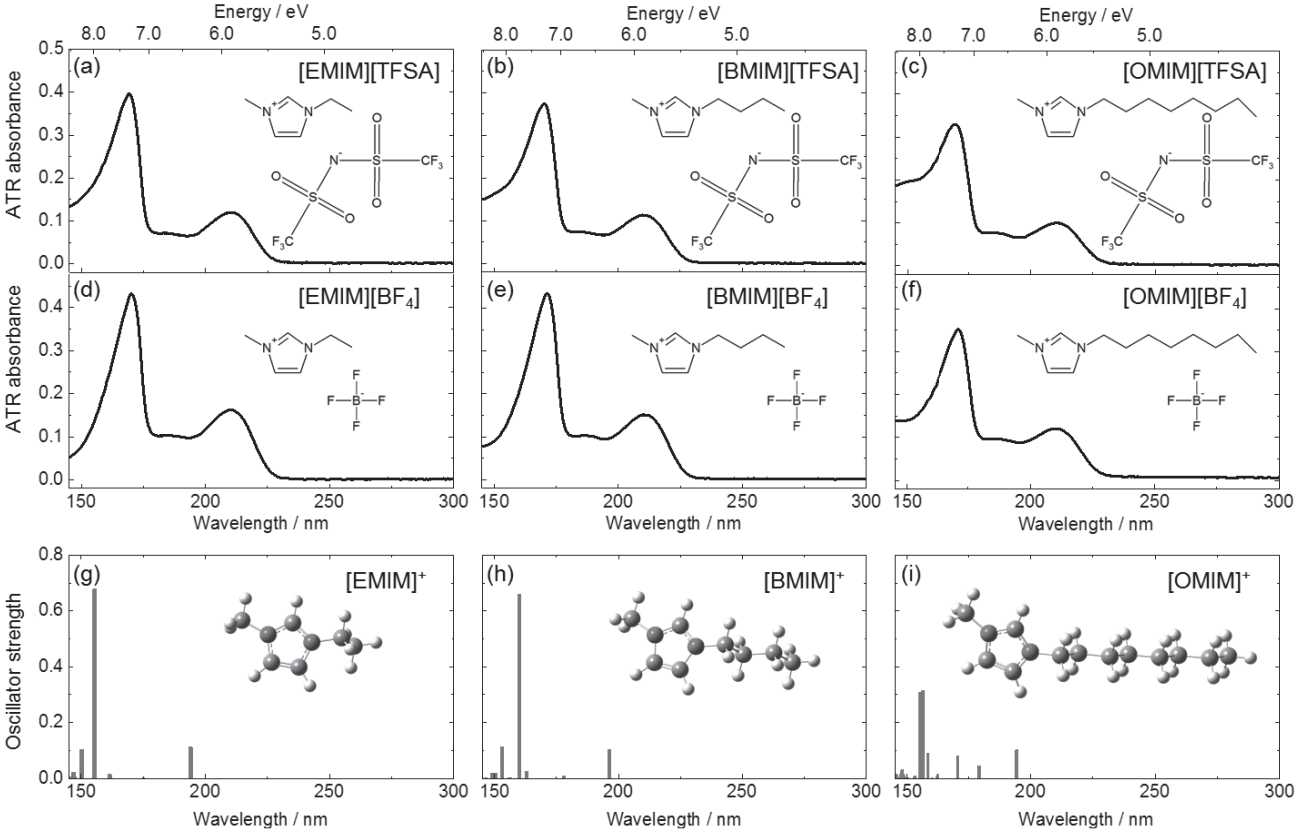

Figure 3. (a-f) Experimental ATR spectra of (a) [EMIM][TFSA], (b) [BMIM][TFSA], (c) [OMIM][TFSA], (d) [EMIM][BF_4], (e) [BMIM][BF_4] and (f) [OMIM][BF_4] and (g-i) calculated vertical transitions of (g) $[EMIM]^+$, (h) $[BMIM]^+$ and (i) $[OMIM]^+$.

カチオンの側鎖の炭素数が異なるものや、アニオンの異なるものを測定したが、基本的なスペクトル形状に差異は見られなかった。すなわち、波長約170 nmと210 nmに、特徴的な吸収ピークが観察された。各イオン液体のピーク波長は、Table 2にまとめた。

Table 2. Peak wavelengths in the shorter wavelength region (~170 nm) and in the longer wavelength region (~210 nm) of imidazolium cation-fluorine anion ionic liquids. Average ± standard deviation, sample number = 3.

Ionic liquid	Shorter wavelength	Longer wavelength
[EMIM][TFSA]	169.10 ± 0.16 nm	210.10 ± 0.28 nm
[BMIM][TFSA]	170.23 ± 0.17 nm	210.33 ± 0.37 nm
[OMIM][TFSA]	169.70 ± 0.08 nm	210.30 ± 0.16 nm
[EMIM][BF_4]	170.23 ± 0.05 nm	210.23 ± 0.09 nm
[BMIM][BF_4]	171.27 ± 0.21 nm	210.57 ± 0.41 nm
[OMIM][BF_4]	171.07 ± 0.41 nm	209.77 ± 0.39 nm

これらの吸収は、主にイミダゾリウムカチオン内の電子励起によるものであることが、ＴＤ－ＤＦＴ計算から明らかとなった。

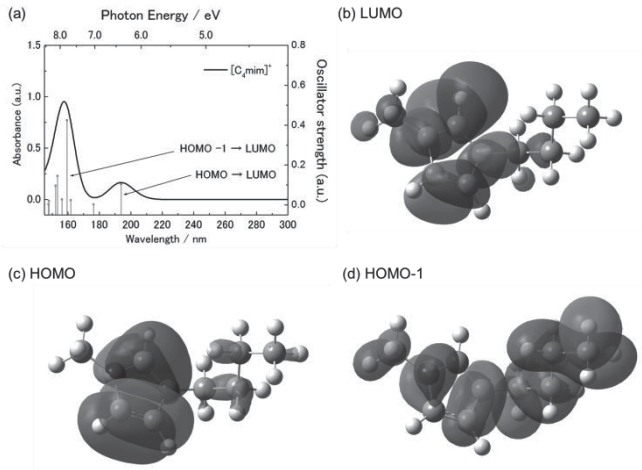

Figure 4. (a) A calculated spectrum of $[C_4mim]^+$ and (b-d) molecular orbitals of (b) LUMO, (c) HOMO, and (d) HOMO-1.

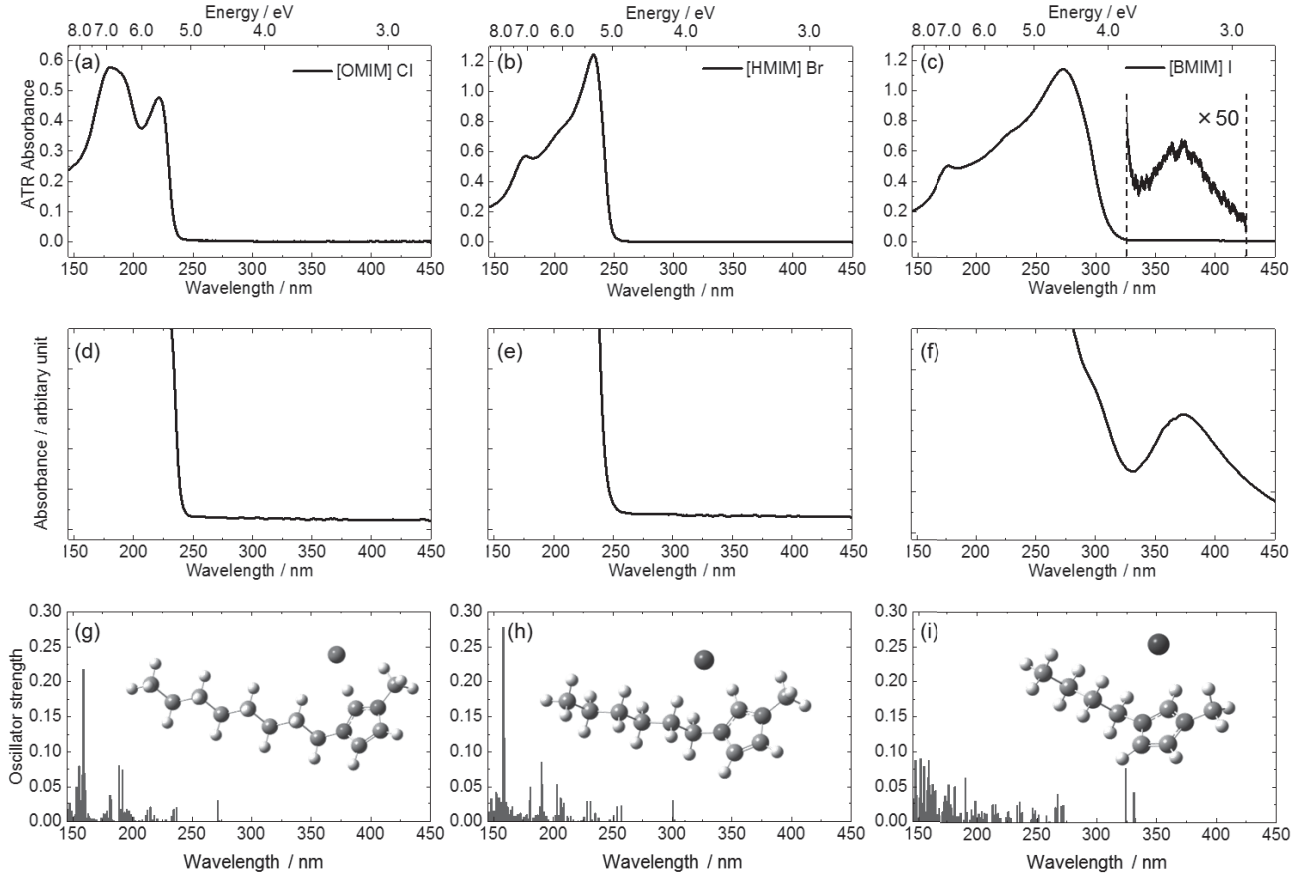

Figure 5. (a-c) Experimental ATR spectra, (d-f) transmission spectra and (g-i) calculated vertical transitions of (a, d, g) [OMIM]Cl, (b, e, h) [HMIM]Br and (c, f, i) [BMIM]I.

計算された電子励起に強くかかわる分子軌道をFigure 4に示した。これを見ると、波長170 nm付近で見られる短波長側の吸収には、炭素鎖が強く関わっているのに対して、長波長側は主にイミダゾリウム環に強く局在化した分子軌道のみが寄与していることがわかる。Table 2から、短波長側は炭素鎖の長さに依存して数nmのピーク波長の変化がみられるのに対して、長波長側はほとんど変化見られないが、これはFigure 4に示したような分子軌道の広がりが影響していると考えられる。

次に、アニオンにハロゲン化物イオンを有する、イミダゾリウム系イオン液体の測定を行った(Figure 5)。その結果、Figure 3に示したフッ素系アニオンをもつイミダゾリウム系イオン液体とはことなり、長波長側に強い吸収が測定された。この吸収はカチオン内の電子励起のみでは帰属ができないため、アニオンとカチオンの両方を含むモデルで計算を行った。その結果、長波長側の吸収は、主にカチオンからアニオンへの電荷移動(Charge Transfer: CT)遷移に伴う吸収であることがわかった(Figure 6)。それに対し、短波長側は、Figure 3に示したものと同じく、主にはカチオン内の電子励起に伴う吸収であることも明らかとなった。

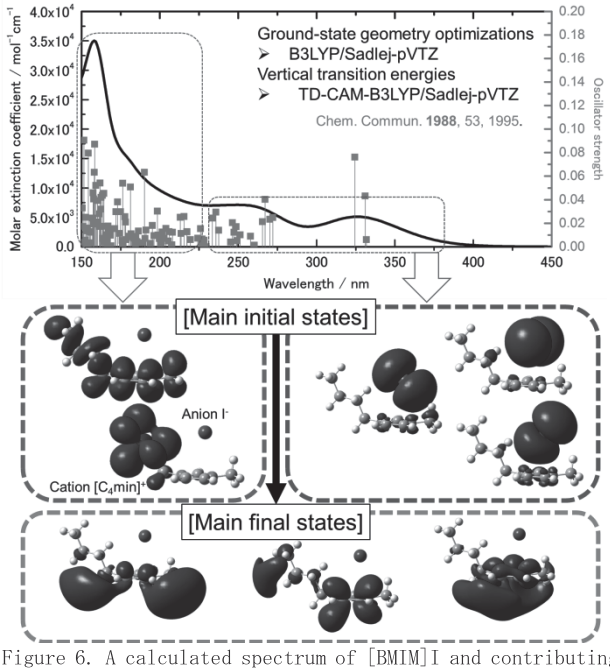

Figure 6. A calculated spectrum of [BMIM]I and contributing main molecular orbitals.

４．ＢＭＩＭ－Ｉの電位依存性

次に、Figure 1 に示すセットアップも用いて、BMIM-I の ATR スペクトルの電位依存性を測定した(Figure 7)。

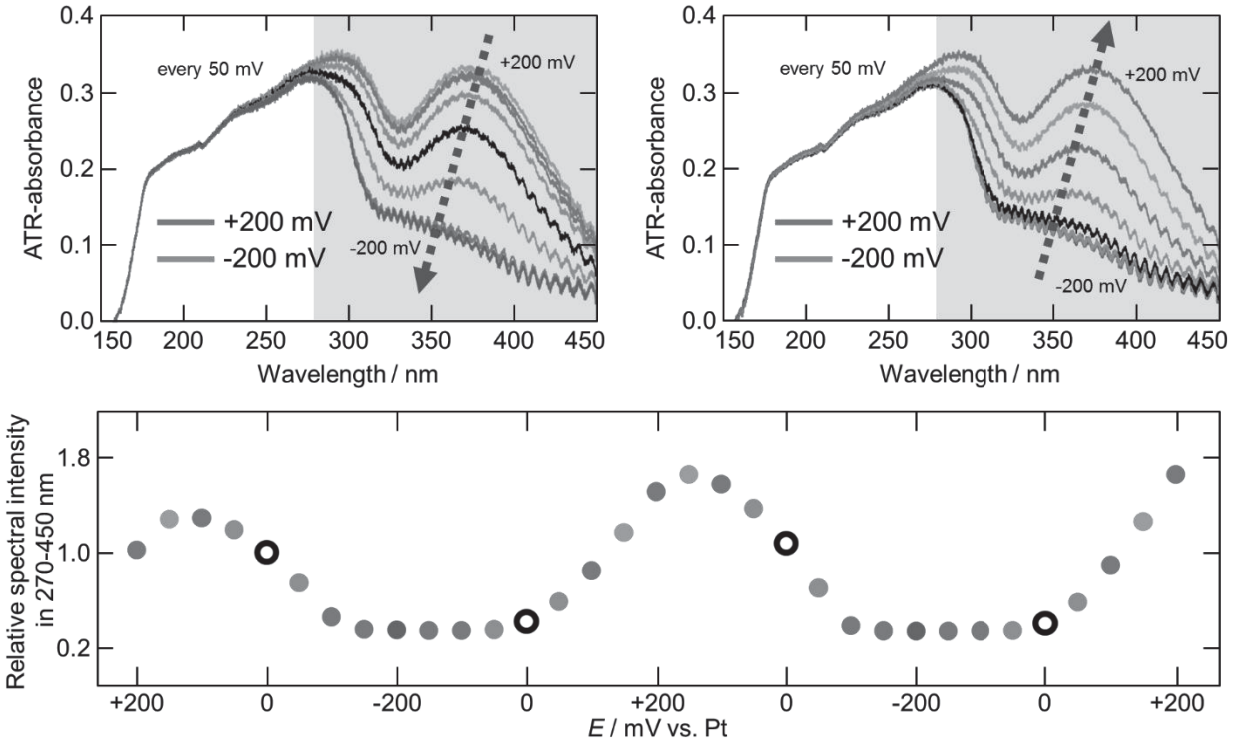

Figure 7. ATR absorbance spectra of BMIM-I at (a) from +200 mV to -200 mV and (b) from -200 mV to +200 mV vs. Pt. (c) Relative spectral intensity in 270~450 nm.

Figure 7a に示すように、電位を正から負に変化させていくと、波長 350-450 nm に見られた大きなピークの強度が減少した。Figure 7b に示すように、電位を負から正に変化させると、再びピーク強度が増加した。波長 270-450 nm のスペクトル強度を、印加電位に対してプロットすると、Figure 7c に示すような可逆な強度変化が見られた。Figure 5 と Figure 6 で議論したように、長波長側で大きく変化した吸収は、主にアニオンからカチオンへの CT 遷移に由来するものである。すなはち、Figure 7 の結果は、印加電圧に応じて BMIM カチオンと I アニオンとの間の CT 遷移が大きく変化したことを示している。これらの変化が、具体的にどのような変化に由来するものであるのかは現在、量子化学計算と分子動力学計算も利用して検討中である。

なお、CT 遷移の寄与がない[BMIM][TFSI]では同じ電位範囲（+200~-200 mV）ではスペクトル変化は見られなかったことから(Figure 8)、やはり Figure 7 で見られるスペクトル変化は CT 遷移が強く寄与したものであることがわかる。

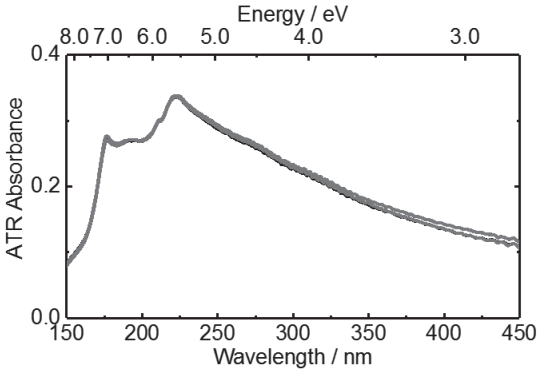

Figure 8. ATR absorbance spectra of BMIM-TFSA at (a) from +200 mV to -200 mV and (b) from -200 mV to +200 mV vs. Pt.

また、Figure7 で白抜きの黒丸で示した 0 mV に注目すると、「正から負」への電位変化と「負から正」への電位変化で、異なった強度を示しており、明らかなヒステリシスが見られる。さらに、一番濃い色で示した+200 mV で一番高いスペクトル強度を示すわけではなく、その直後の+150 mV で最大値を示した。この結果は、注目しているスペクトル変化が、スペクトル測定の時間よりも長いタイムスケールで起きていることを示している。そこで電位を-100 mV から +100 mV へと変えた後に同電位にとどめて 5 分毎に測定を行ったところ、およそ 20 分程度でスペク

トル変化が飽和した(Figure 9)。正から負へのスペクトル変化も、同様のタイムスケールでの変化であった(Figure 10)。一度のスペクトル測定にかかる時間は2分程度であることから、上記のヒステリシスと電位と変化量の大小関係のズレは、このような遅いタイムスケールの変化が影響していると考えられる。

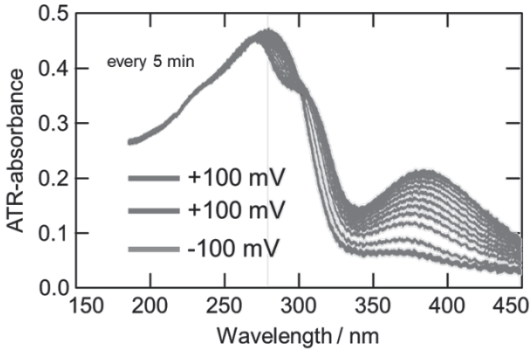

Figure 9. ATR spectral time dependence at +200 mV vs. Pt.

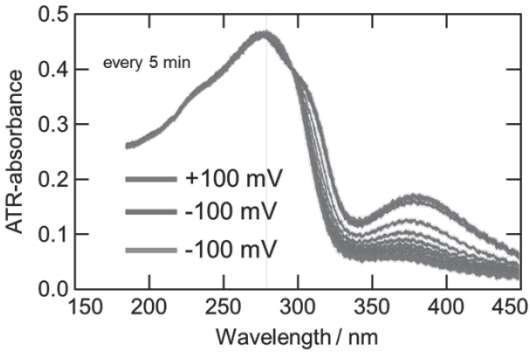

Figure 10. ATR spectral time dependence at -200 mV vs. Pt.

5．グレーティング電極による検討

Figure 7に示したスペクトルは、Pt上のイオン液体を測定しているため、Ptの影響もスペクトルに大きく反映され、Figure 5に示したスペクトルとは形状が異なっている。また、スペクトル変化の幅が非常に大きい。

そこで、Figure 11 に示すグレーティング電極を利用することで、スペクトルへのPtの影響を最小限に抑え、かつ電極とイオン液体が接する面積を、グレーティング本数を変えることで制御した。すなわち、ATR におけるエバネッセント波の測定深さよりも厚いグレーティング電極を成膜することで、蒸着した Pt の上のイオン液体は測定したスペクトルにのってこない状況を作った。さらに、電極側面と接したイオン液体が、電圧印加によって生じる電気二重層（Electronic double layer: EDL）の影響を受けるが、グレーティングの本数を変えることで、電極とイオン液体の接触面積を制御し、それがスペクトル変化量に与える影響を検討した。

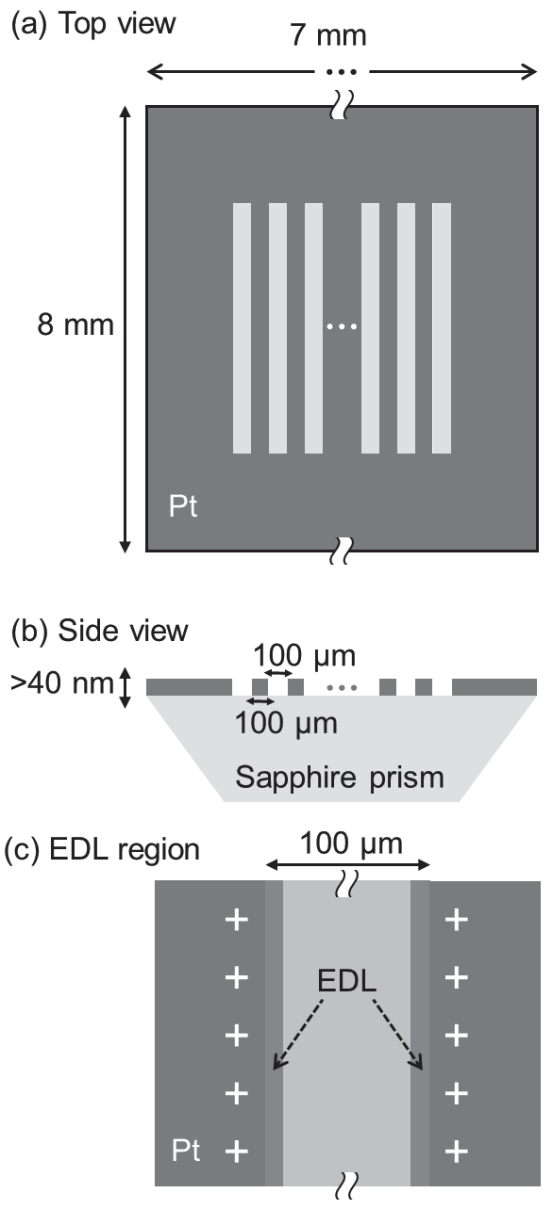

Figure 11. A schematic diagram of the newly developed electrochemical UV spectroscopy with grating electrodes. (a) Top view, (b) side view, and (c) enlarged EDL region.

Figure 11 には、グレーティング幅 100 μm の場合のモデルズを示したが、これによって測定されたBMIM-I のスペクトル電位依存性を Figure 12 に示した。

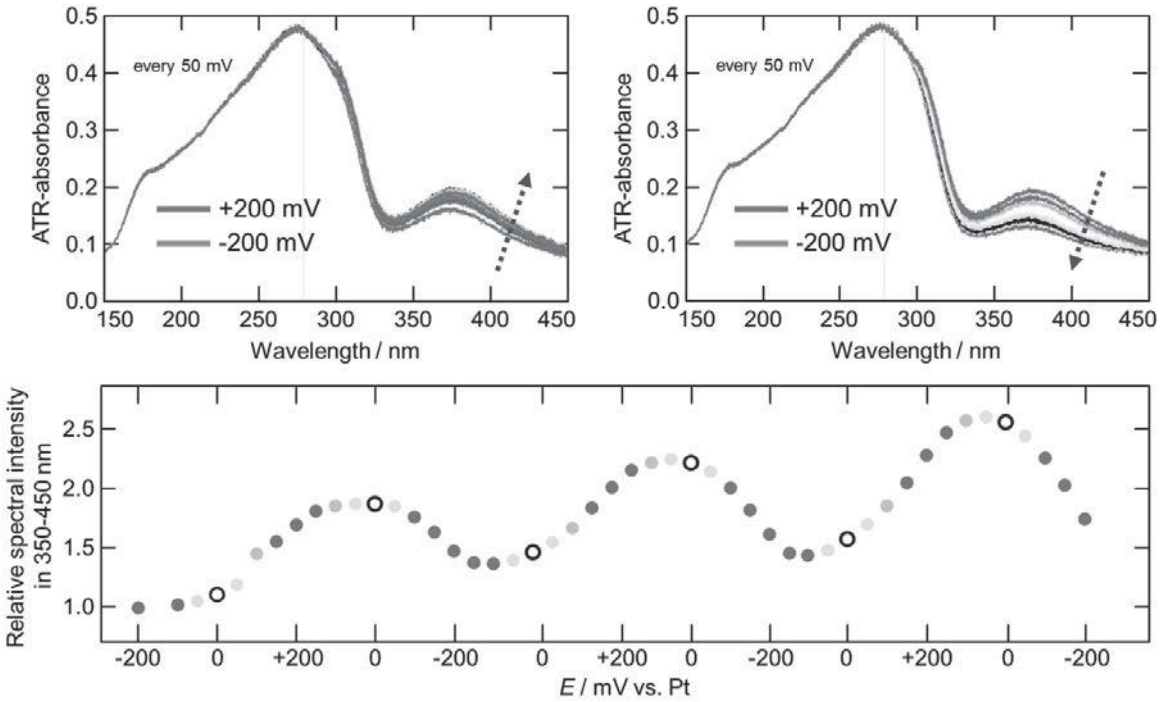

Figure 12. ATR absorbance spectra of BMIM-I measured with the grating electrodes at (a) from +200 mV to -200 mV and (b) from -200 mV to +200 mV vs. Pt. (c) Relative spectral intensity in 270~450 nm.

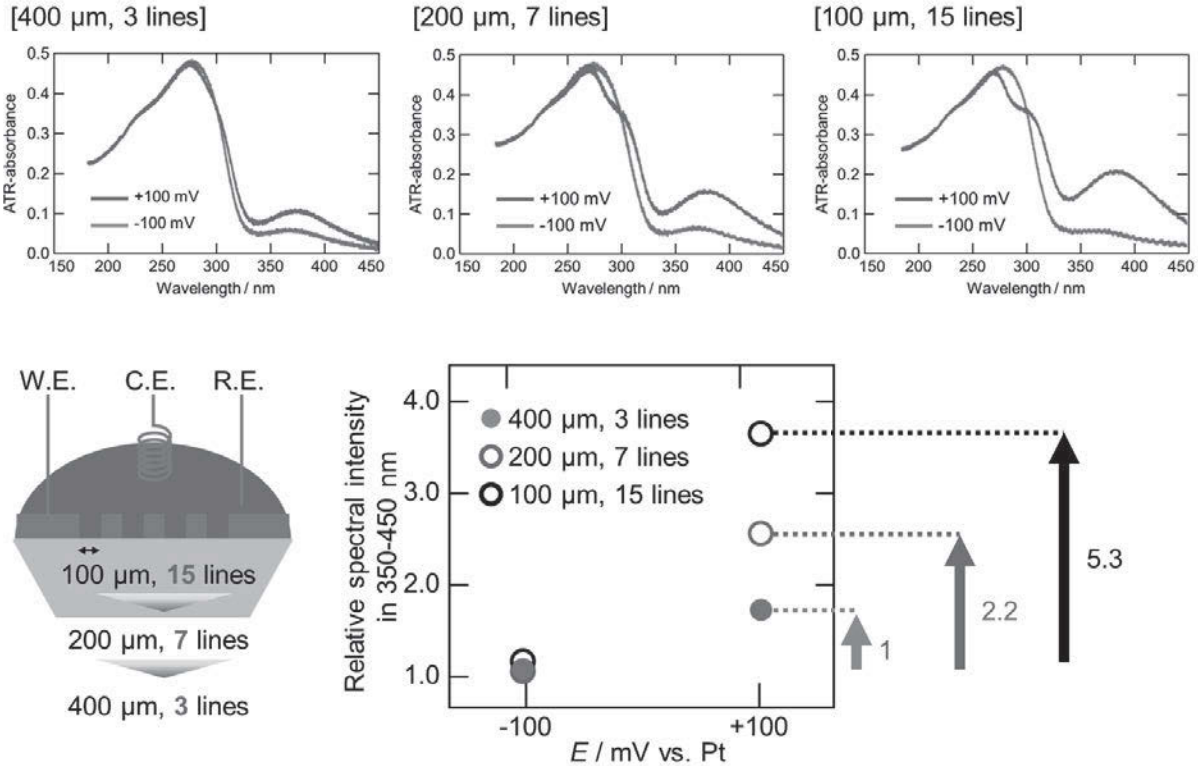

Figure 13. ATR absorbance spectra of BMIM-I measured with the grating electrodes with different number of the gratings and relative spectral intensity changes between -100 mV and +100 mV.

Figure 12 は基本的に Figure 7 と同一のスペクトル変化を示しており、正の電圧印加によって長波長側のスペクトル強度が上昇し(Figure 12a)、負の電圧印加によってスペクトル強度が減少した(Figure 12b)。これらの変化は可逆性が見られ、さらにヒステリシスや遅いタイムスケールの変化が見られているのも同様である(Figure 12c)。

さらに、グレーティングの数を 15 本、7 本、3 本と変えながら、同様の実験を行った結果を Figure 13 にまとめた。グレーティングの数とイオン液体/電極の接触面積は比例関係にあるが、スペクトル変化量もそれに応じて強い正の相関を示しており、これまで見てきたスペクトル変化が、確かに電極界面でのイオン液体に由来するものであることがわかった。

６．結論

以上のように、新規電解質としても期待されるイオン液体の電極界面におけるイオン液体の電子励起スペクトルを測定することを目的に、本助成金による研究を進めた。まず、ATR 分光装置を利用することで、従来の紫外開始分光装置では測定が困難な波長 200 nm 以下の短波長領域を含んだスペクトルを測定し、イオン液体を構成するアニオンとカチオンに依存した各種スペクトルを測定した。特に、アニオンとしてハロゲン化物アニオンを用いた場合、特徴的な CT 遷移由来する吸収が観察された。次に、三電極系を構築し、BMIM-I の CT 遷移に基づく吸収が大きく変化することを明らかにした。この変化はヒステリシスが見られ、また数十分スケールで起こる遅い変化である。また、確かに電極界面でのイオン液体に変化に由来することを確かめるために、電極形状をグレーティングに変えることで、電極とイオン液体の接触面積を制御し、それに依存したスペクトル変化量を確かめた。これらの結果から、電気化学デバイスにおいて機能発現の場となる、電圧印加下での電極界面でのイオン液体の電子励起スペクトル測定系を構築し、実際のスペクトル変化の測定を実現した。

発表論文

[1] Attenuated total reflectance spectroscopy and quantum chemical calculation in the 140-450 nm range of various ionic liquids, Ichiro Tanabe, Aki Suyama, Taiki Sato and Ken-ichi Fukui, to be submitted.