

減衰全反射遠紫外分光法を利用したイオン液体の 電子励起スペクトル測定と電位依存性

Electronic transition spectra and their potential dependence of ionic liquids investigated
by attenuated total reflectance far-ultraviolet spectroscopy

阪大院基礎工 ○田邊一郎, 寿山安紀, 佐藤大輝, 福井賢一

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

E-mail: itanabe@chem.es.osaka-u.ac.jp

アニオンとカチオンのみから構成されるイオン液体は、難燃性や極端に低い蒸気圧などの特徴から新奇電解液としても注目されており、その電極界面における物性を知ることは重要である。

我々は最近、減衰全反射(ATR)型の分光装置を利用することで、従来は測定が困難であった遠紫外(FUV, <200 nm)から深紫外(DUV, <300 nm)領域における、イオン液体の電子励起スペクトルの測定に成功した[1]。Figure 1a-c に測定した ATR スペクトルと、Figure 1d-f に対応する量子化学計算(TD-DFT)結果の例を示す。[BMPY][TFSA]の場合には、市販の紫外可視分光装置では測定できない波長 200 nm 以下の FUV 領域にのみ吸収をもち、その吸収は主に TFSA アニオンに由来する(Figure 1a and d)。[BMIM][TFSA]の場合には、FUV 領域(~170 nm)と DUV 領域(~210 nm)に特徴的な大きな吸収をもち、これらは主に BMIM カチオンに由来する(Figure 1b and e)。一方、[BMIM]I の場合には、アニオンあるいはカチオンの分子内励起のみでは帰属ができず、アニオンからカチオンへの電荷移動(CT)遷移に基づく強い吸収の寄与がみられた(Figure 1c and f)。

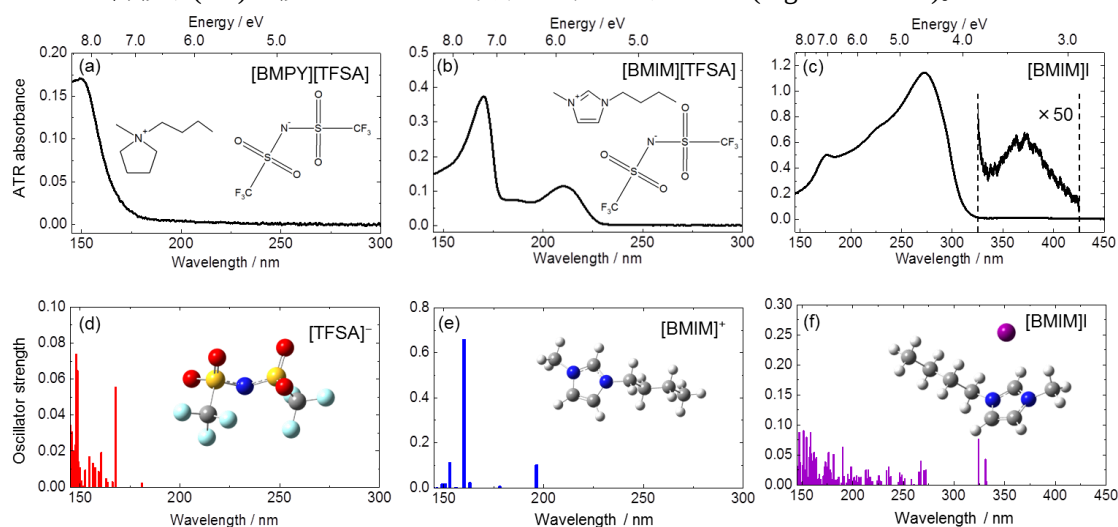


Figure 1. (a-c) Experimental ATR spectra of (a) [BMPY][TFSA], (b) [BMIM][TFSA] and (c) [BMIM]I and (d) calculated vertical transitions of [TFSA]⁻, [BMIM]⁺, and [BMIM]I.

さらに本研究では、白金電極を蒸着した ATR プリズムを利用することで、電気化学環境下で測定可能な独自の ATR-FUV-DUV 測定システムを構築し、電極界面におけるイオン液体の電子励起スペクトルの電位依存性を測定した。その結果、[BMIM]I において、CT 遷移に基づく吸収スペクトル強度が、印可電圧(-200 mV~+200 mV vs Pt 参照極)に応じて大きく増減することを見出した。このような変化は、[BMIM][TFSA]では観察されなかった。[BMIM]I では、アニオンとカチオンの相対位置に依存して計算されるスペクトルが大きく変化したことから、本手法によって電位に応じたイオン液体の電子状態変化を明らかにすることができると期待される。

[1] I. Tanabe, Y. Kurawaki, Y. Morisawa and Y. Ozaki, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18, 22526 (2016).