

減衰全反射遠紫外 (ATR-FUV) 分光法と量子化学計算を用いた 電極界面イオン液体の電子状態解析

今井 雅也

大阪大学 大学院基礎工学研究科 物質創成専攻

1. はじめに

Li-ion 電池 (LIB) は様々な電子デバイス機器のバッテリーとして、現代社会で幅広く用いられている。実用上は電池性能と安全性の両立が求められるが、汎用電解液である有機溶媒を用いた LIB は、製品劣化や外部衝撃による発火事故が後を絶たず、安全面の問題が山積している。

この問題を解決するために、イオン液体を用いた LIB が考案されている。イオン液体はカチオン・アニオン性の分子 (図 1) から構成され、高い電気伝導性・不揮発性・難燃性といった有機溶媒にはない特性を示すため、高性能で安全な LIB 電解液としての応用が期待されている^[1,2]。イオン液体系 LIB の高性能化に向けては、エネルギーキャリアである Li^+ を含むイオン液体が電極界面で起こす反応 (電気化学反応) のメカニズム解明が必要不可欠である。その反応メカニズムは、イオン液体分子が金属イオン周りで構築する溶媒和構造やその HOMO/LUMO 準位付近の電子状態に支配されるため、これらの解明がとりわけ重要である (図 1)。

本研究では、減衰全反射遠紫外 (ATR-FUV) 分光法と分子シミュレーションを用い、金属イオン (Li^+ , Ag^+) を含むバルクイオン液体電解液の溶媒和構造とその電子状態の解明に取り組んだ。

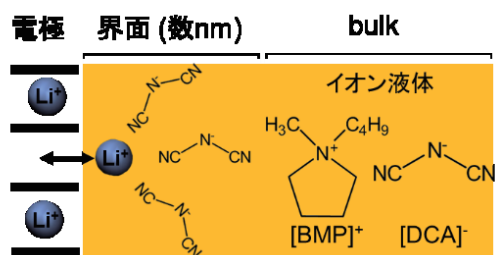


図 1: 電極界面でイオン液体が構築する溶媒和構造モデルと、イオン液体[BMP][DCA]の分子構造。

2. 研究手法

2.1 減衰全反射遠紫外 (ATR-FUV) 分光法^[3]

図 2 に本分光装置全体の光学系を示す。測定サンプルをサファイアプリズムの上に乗せ、全反射条件のもとで測定する。スペクトルの検出領域はエバネッセント波の染み出し領域 (d_p) に制限されるため、光路長は数 10 nm にまで短くなる。また光路全体は N_2 でパージされており、光源として D_2 ランプを採用している。本分光法ではこれらの工夫を施すことにより、従来の電子遷移吸収分光法 (紫外可視分光: UV-Vis 法) では得られなかった 150 - 200 nm の吸収スペクトルを測定することができる。当研究室では、種々のイオン液体を対象に遠紫外領域の吸収スペクトルを測定し、その遷移中心となる分子軌道を報告している^[4,5]。本研究では、イオン液体として 1-butyl-1-methyl pyrrolidinium dicyanamide : [BMP][DCA] (図 1) を、添加する金属塩として Li^+ , Ag^+ の Bis (tetrafluoromethanesulfonyl) imide 塩 ($\text{Li}[\text{TFSI}]$, $\text{Ag}[\text{TFSI}]$) を採用した。それぞれの金属イオンを混ぜたイオン液体電解液を対象とし、そのイオン濃度に依存した吸収スペクトルを 180 - 300 nm の波長範囲で測定した。

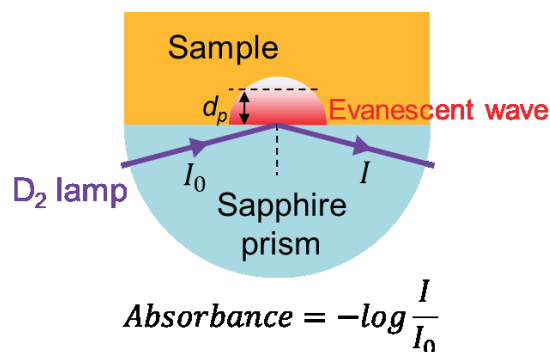


図 2: ATR-FUV 分光法での光学系。

2.2 励起状態計算 (時間依存密度汎関数法:TD-DFT)

ATR-FUV 分光法で得られた吸収スペクトルを溶媒と構造 (イオンペア状態) とその分子軌道に帰属するために、TD-DFT 法による励起状態計算を実行した。本計算は大阪大学サイバーメディアセンターのスーパーコンピューターOCTOPUS を用い、その付属パッケージである Gaussian16.B.01 を採用した。[DCA]⁻の初期構造は DFT 計算による構造最適化に基づいて作成した。基底関数には Diffuse 関数を含む B3LYP-aug-cc-pVTZ を適用し、アニオンの電子の広がりを考慮した。金属イオンとイオン液体アニオンが形成するイオンペア (Li[DCA], Ag[DCA]) の初期構造は、文献で報告されている各塩の結晶構造^[6,7]をもとに作成した。全ての TD-DFT 計算に対しても基底関数には Diffuse 関数を用い、Ag 以外の原子には CAM-B3LYP-aug-cc-pVTZ を、Ag には CAM-B3LYP-aug-cc-pVTZ-PP を適用した。励起状態は遷移エネルギーの低い方から 150 の状態を対象に計算し、電子遷移の振動子強度 (Oscillation strength) を算出した。さらに半値幅 0.33 eV の Gauss 関数を用いて、吸収スペクトルの概形を記述した。また、全ての計算は SMD 法^[8]を用い、対象とするイオン液体分子やイオンペアの周囲に存在するイオン液体を連続的な誘電体として反映させた。

3. 結果と考察

3.1 [BMP][DCA]の吸収スペクトルとその分子軌道への帰属

金属イオンを含まない[BMP][DCA]の吸収スペクトルを図 3 の黒線に示す。このイオン液体は 220 - 240 nm のブロードな第 1 吸収バンドと 199.3 nm をピークとする第 2 吸収バンドから構成されることが分かった。TD-DFT 計算の結果、この範囲の吸収スペクトルにはカチオンである[BMP]⁺の分子内電子遷移は寄与せず、2 つの吸収バンドともアニオンである[DCA]⁻の分子内電子遷移 ($\pi \rightarrow$ Rydberg 状態) のみの寄与で構成されることが示唆された (図 4)。

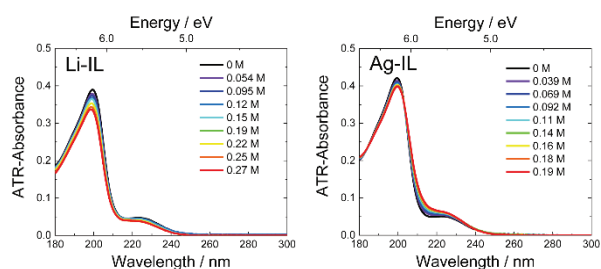


図 3 : [BMP][DCA]に Li[TFSI]を添加した場合 (Li-IL)と Ag[TFSI]を添加した場合 (Ag-IL) の吸収スペクトル。金属イオン濃度はそれぞれの凡例に示した通り。

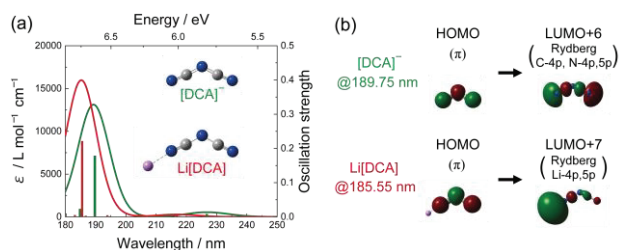


図 4 : (a) 構造最適化で得られた[DCA]⁻の分子構造、および励起状態計算で得られた[DCA]⁻の振動子強度と吸収スペクトル。(b) 2 つの吸収バンドを与える分子軌道。

3.2 金属塩を含む[BMP][DCA]の吸収スペクトルとその分子軌道への帰属

金属塩を添加した[BMP][DCA]の吸収スペクトルは図 3 の色線で示されている。まず、金属塩のアニオンである[TFSI]⁻の吸収スペクトルと溶媒と構造への寄与について述べておく。ATR-FUV 分光法と TD-DFT 計算を用いた過去の研究から、[TFSI]⁻は 180 nm 以下の領域に分子内電子遷移に由来する吸収バンドをもつことが報告されている^[4]。したがって、本研究の波長領域 (180 - 300 nm) には [TFSI]⁻の吸収スペクトルは寄与しないと見積もられる。また、金属イオンに対する相互作用の強さは[TFSI]⁻よりも[DCA]⁻の方が大きいため、同様の状況下ではほとんどの溶媒とアニオンが[DCA]⁻であることが報告されている^[9,10]。したがって、得られた吸収スペクトルは金属イオンと相互作用している[DCA]⁻と相互作用していない[DCA]⁻の 2 種類から構成されていると考えられる。

Li[TFSI]を添加した場合、イオン濃度が増加するにつれて第2吸収バンドの短波長（高エネルギー）シフト（199.3 → 198.6 nm）が観測された。一方で、Ag[TFSI]を添加した場合、第2吸収バンドよりも長波長側での吸光度の増大、つまり長波長（低エネルギー）シフトが観測された。両者の対照的なスペクトルシフトの挙動は、Li⁺, Ag⁺周りで[DCA]⁻が構築する溶媒和構造が異なる電子状態をもつこと示唆している。

それぞれの溶媒和構造がもつ電子状態と吸収スペクトルの関連性を解明するため、各イオンペア (Li[DCA], Ag[DCA]) の TD-DFT 計算を実行した。図5に示した極大吸収を与える振動子に着目すると、Li[DCA] (185.55 nm) の方が Ag[DCA] (192.22 nm) よりも短波長側（高エネルギー側）に存在し、分光測定の結果とよく一致している。

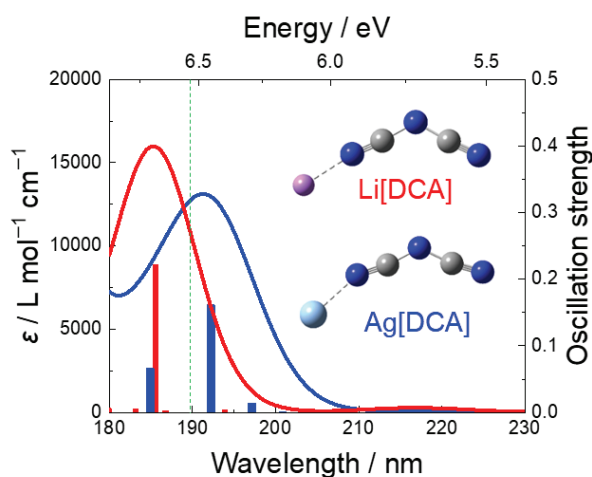


図 5 : Li[DCA], Ag[DCA]の初期分子構造とそれぞれの励起状態計算で得られた振動子強度と吸収スペクトル。緑点線は図 4(a)②に示した大きな振動子強度をもつ波長と同じである。

この電子遷移吸収を与える分子軌道とそのエネルギーダイアグラムを図6に示す。遷移前状態は双方とも[DCA]⁻のπ軌道に電子が局在したHOMOに由来し、ほぼ同じエネルギーをもっている。遷移後状態は双方とも金属イオンのRydberg状態 (Li: 4p_z, 5p_z, Ag: 6p_z) に電子が局在した分子軌道であるが、Li[DCA]よりAg[DCA]の方が0.405 eVだけ安定化し、エネルギーギャップが小さくなることが判明した。これはLi[DCA]がAg[DCA]より短波長（高エ

ネルギー）側に吸収ピークをもつことと一致し、分光測定と励起状態計算で整合性が得られた。

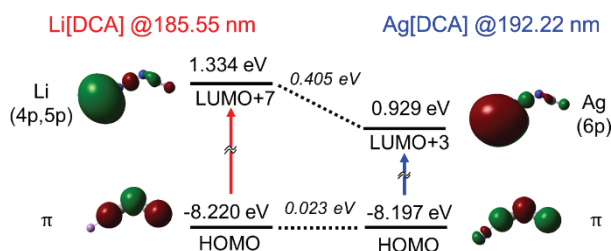


図 6 : Li[DCA], Ag[DCA]の極大吸収を与える分子軌道とそのエネルギーダイアグラム。

表 1 : Li[DCA], Ag[DCA]の極大吸収遷移を与える遷移後分子軌道を構成する軌道とその寄与度。寄与度の符号は位相差を示す。

Li[DCA]		Ag[DCA]	
Orbital	Coefficients	Orbital	Coefficients
4p _z	1.90294	6p _z	0.91774
5p _z	-1.30929	2p _z	-0.11864
5d _{xz}	-0.21924	5p _z	0.07255
5d _{yz}	-0.18245	4f _{xz} ²	-0.02599
2p _z	0.15269	4p _z	-0.02277

双方の遷移後分子軌道がもつエネルギー差は、それぞれの構成軌道 (表1) から説明できる。遷移後分子軌道の主量子数のみに着目するとLi[DCA]がAg[DCA]より小さいため、エネルギーも小さくなることが予想されるが、得られた結果とは相反している。Li[DCA]の遷移後分子軌道の方が高いエネルギーをもつのは、位相が反対の4p_z, 5p_zの2つの軌道から成り立つ混成軌道が6p_zよりも多くの節をもつことに由来すると考えられる。

4. おわりに

本研究では、金属イオンを含むイオン液体をATR-FUV分光法で測定し、溶媒和によってイオン液体アニオンに由来する吸収スペクトルが変化すること、またそのシフト方向が金属イオンの種類に依存することが示された。また、TD-DFT法に基づいた励起状態計算でも一貫した結果が得られ、溶媒和構造の電子状態に帰属できた。電子遷移中心となる分子軌道を解析すると、両者の吸収スペクトル差を遷移後

分子軌道のエネルギー差によって説明できることが示唆された。

今後はケモトリックス手法の1つである多変量スペクトル分解 (MCR-ALS 法) や分子動力学 (MD) 計算等の分子モデリングソフトを併用し、より詳細な金属イオン周りの溶媒和構造モデル構築に取り組む予定である。

参考文献

- [1] M. Armand, F. Endres, D. R. MacFarlane, H. Ohno and B. Scrosati, *Nat. Mater.*, **8**, 621 (2009).
- [2] D. R. MacFarlane, N. Tachikawa, M. Forsyth, J. M. Pringle, P. C. Howlett, G. D. Elliott, J. H. Davis Jr., M. Watanabe, P. Simon and C. A. Angell, *Energy Environ. Sci.*, **7**, 232 (2014).
- [3] N. Higashi, A. Ikehata and Y. Ozaki, *Rev. Sci. Instrum.*, **78**, 103107 (2007).
- [4] I. Tanabe, Y. Kurawaki, Y. Morisawa and Y. Ozaki, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**, 22526 (2016).
- [5] I. Tanabe, A. Suyama, T. Sato, K. Fukui, *Analyst*, **143**, 2539 (2018).
- [6] D. Britton, *Acta Cryst.*, **C46**, 2297 (1990).
- [7] O. Reckeweg, F. J. DiSalvo, A. Schulz, B. Blaschkowski, S. Jagiewlla and T. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **640**, 851 (2014).
- [8] A. V. Meranich, C. J. Cramer, F. D. J. Truhlar, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 6378 (2009).
- [9] Q. Huang, T. C. Lourenço, L. T. Costa, Y. Zhang, E. J. Maginn, B. Gurkan, *J. Phys. Chem. B*, **123**, 516 (2019).
- [10] P. Nürnberg, E. I. Lozinskaya, A. S. Shaplov, M. Schönhoff, *J. Phys. Chem. B*, **124**, 861 (2020).