

赤外-可視和周波発生振動分光法を用いた イオン液体/電解質水溶液界面における電気二重層構造の研究

(東工大院・理工¹、京大院・工²) ○岩橋崇¹、大橋光浩¹、酒井康成¹、西直哉²、大内幸雄¹

Sum Frequency Generation Vibrational Spectroscopic Study on Electric Double Layer Structure at Ionic Liquid/Electrolyte Aqueous Solution Interface

(Tokyo Tech.¹, Kyoto Univ.²) ○T. Iwahashi¹, M. Ohashi¹, Y. Sakai¹, N. Nishi² and Y. Ouchi¹

【序】 常温で液体状態の塩であるイオン液体 (IL) は低い蒸気圧やイオン伝導性など通常の分子液体が持ち得ない特異な性質を有し、新規液体材料群として注目を集めている。IL の中には水/油双方ともに界面を形成し得るイオン種が存在し、液/液二相系反応場の多様性向上に加え、水/油/IL 三相系という新たな反応場の設計を可能とした。現在その特異な液/液界面の研究が基礎・応用の両面から精力的に進められている。エレクトロキャピラリー法を用いた垣内らの先駆的な研究によれば⁽¹⁾、1-methyl-3-octylimidazolium bis(pentafluoroethanesulfonyl)amide ([C₈mim][PFSA]; Fig. 1) /電解質水溶液界面に形成される電気二重層構造において、界面張力と界面電位差の増減に熱力学的な関係式が成立することが分かっている。しかし、実際の二重層界面構造の微視的な詳細は不明であり、本系をはじめ IL の液/液界面構造の理解は不十分であるといっている⁽²⁾。そこで、我々はイオン液体/電解質水溶液界面における電気二重層構造の直接的な評価と理解を目的として、表面・界面敏感な振動分光法である赤外-可視和周波発生振動分光法 (SFG) を用いた界面構造の電解質濃度依存性の観測を試みた。

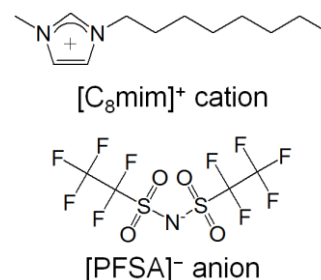


Fig. 1: [C₈mim][PFSA]のイオン構造。

【赤外-可視和周波発生振動分光法】 SFG は二次の非線形光学効果を用いた振動分光法であり、可視光 (ω_{vis}) と赤外光 (ω_{ir}) を入射したときに発生する和周波光 ($\omega_{\text{sf}} = \omega_{\text{vis}} + \omega_{\text{ir}}$; Fig. 2) を観測する。和周波光は反転対称性を持たない系からのみ発生するが、液体のような等方性媒質では反転対称中心を欠く表面・界面でのみ発生し、従って表面・界面選択性の高い測定手法とされる。発生する和周波光の強度 $I_{\text{sf}}(\omega_{\text{ir}})$ は非共鳴項 χ_{NR} と共鳴項 χ_{R} から以下で表される。

$$I_{\text{sf}}(\omega_{\text{ir}}) \propto |\chi_{\text{NR}} + \chi_{\text{R}}|^2 = \left| \chi_{\text{NR}} + \sum_q \frac{A_q}{\omega_{\text{ir}} - \omega_q + i\Gamma_q} \right|^2$$

ここで、 A_q 、 ω_q および Γ_q はそれぞれ q 番目の基準振動モードにおける振幅強度、共鳴周波数および減衰係数である。得られた SFG スペクトルを上式でフィッティングすることで、表面・界面分子の配向状態や数密度などを検討できる。

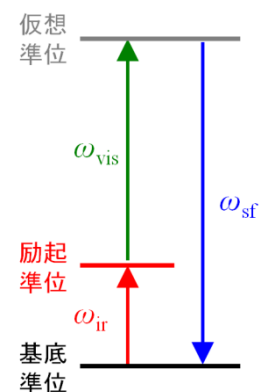


Fig. 2: SFG のエネルギーダイアグラム。

【実験】 SFG 測定システムはピコ秒 Nd:YAG レーザー (パルス幅~21ps、10Hz、1064nm) を基本とし、第三次高調波のパラメトリック発振により近赤外光を発生させ、さらに基本波との差周波として波長可変赤外光を得た。可視光には第二次高調波 (532nm) を用いた。SFG 測定は IL 薄膜を目的の濃度の電解質水溶液に接触させ、形成された界面に可視光と赤外光をそれぞれ入射角 70°、50° で集光した⁽²⁾。なお、電解質は文献(1)で評価された Li[PFSA] と [C₈mim]Cl を使い、濃度は 0、0.01、0.1、0.5M とした。反射方向に発生する和周波光 (SF 光) はモノクロメータや各種フィルターにて迷光を除去した後、光電子増倍管にて検出した。

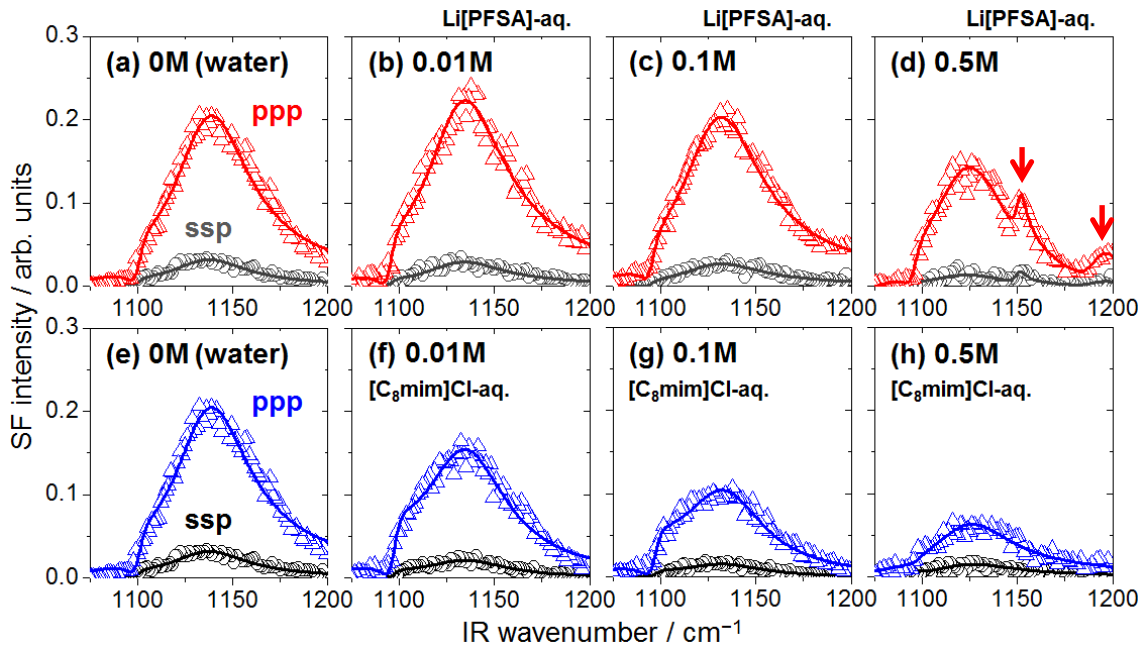


Fig. 3: 各濃度の Li[PFSA]水溶液 (a-d) 及び[C₈mim]Cl 水溶液 (e-h) 界面の SFG スペクトル。

【結果と考察】 Fig. 3 に各濃度の Li[PFSA]及び[C₈mim]Cl 水溶液界面における[PFSA]⁻アニオンの SO₂ 伸縮振動モード領域の SFG スペクトル(偏光組み合わせ:SF・可視・赤外 = s・s・p / p・p・p)を示す。全濃度で 1145cm⁻¹ 近傍を中心に幅広なピークが現れ、これは SO₂ 基と水の水素結合で広帯域化した SO₂ 対称伸縮振動モード由来と考えられる⁽³⁾。Li[PFSA]水溶液界面の SF シグナル強度は 0.01M で増加するが、0.1M 以上では逆に減少した。特に 0.5M では 1150cm⁻¹・1200cm⁻¹ 付近に CF 伸縮振動モードと考えられる新たなピークが観測され、[PFSA]⁻アニオンの配向変化が予見される。一方、[C₈mim]Cl 水溶液界面は濃度増加に伴いスペクトル形状は概ね維持したままシグナル強度のみ減少した。減少傾向が偏光組み合わせに依存性しないため、主に[PFSA]⁻アニオンの界面数密度の減少に起因すると考えられる。

Fig. 4 に文献(1)で得られた Cl⁻界面過剰量 (○) 及び[C₈mim]Cl 水溶液界面の SFG スペクトルから予測した[PFSA]⁻アニオン数密度 (▲) の [C₈mim]Cl 濃度依存性を示す。なお、横軸は文献(1)に基づき活量に変換した。電荷中性条件を元に Cl⁻界面過剰量から [PFSA]⁻アニオン数密度 (□) を見積もったところ、Cl⁻アニオン 1 個増加に対し[C₈mim]⁺カチオン 0.23 個増加、[PFSA]⁻アニオン 0.77 個減少を仮定すると SFG 及び Cl⁻界面過剰量各々から見積もった [PFSA]⁻アニオン数密度が概ね一致した。実際は[PFSA]⁻アニオンの配向分布等も考慮する必要があるため、上記解析結果はある程度の不確かさを含むが、本結果は [C₈mim]Cl 濃度増加に伴う水溶液相界面の Cl⁻界面過剰量の増加により IL 相界面のアニオン・カチオン双方の収支が生じ、界面に電気二重層が形成されることを示唆する。

【参考文献】

- (1) T. Kakiuchi et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2004**, *6*, 4445–4449.
- (2) T. Iwahashi et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, *12*, 12943–12946.
- (3) T. Iwahashi et al., *Faraday Discuss.*, **2012**, *154*, 289–301.

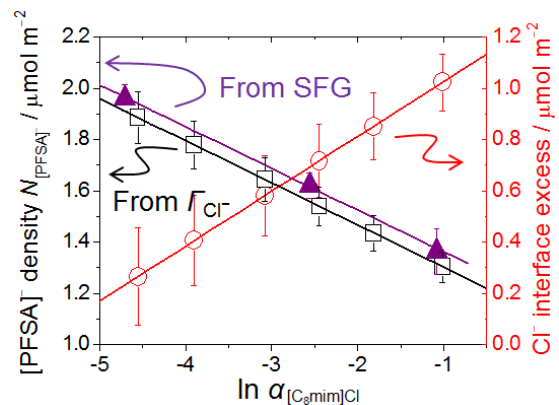


Fig. 4: [C₈mim][PFSA]/[C₈mim]Cl 水溶液界面の Cl⁻界面過剰量 Γ_{Cl^-} (○) と SFG スペクトル (▲) 及びより Γ_{Cl^-} (□) 得られた [PFSA]⁻アニオン数密度の [C₈mim]Cl 濃度依存性。