

2P058

イオン液体/電解質水溶液界面構造の電解質濃度依存性に関する研究

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

Electrolyte concentration dependence of the interface structure of ionic liquid/electrolyte aqueous solution.

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

[研究背景]

イオン液体とは、嵩高い有機カチオンとアニオンから成り、常温で液体相を示す塩の総称である。イオン間の静電相互作用が働き、水や有機溶媒などの分子液体とは異なる性質：低い蒸気圧、熱安定性、イオン伝導度などを示す。さらに、カチオンとアニオンの組み合わせにより、極性差の大小によらず様々な分子液体と液体/液体界面を形成することが知られている。こうした特異な界面は 2 相系触媒やナノ粒子の反応場に新たな可能性を提供しており、関連する応用研究が精力的に進められている。

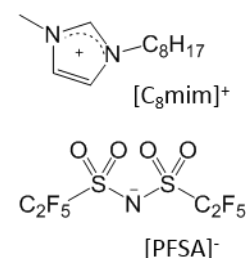


図 1 イオン液体の構造

この界面の基礎物性に関する先駆的な研究例としては、垣内らによるイオン液体/水溶液界面の熱力学研究をあげることができる¹⁾。彼らは 1-methyl-3-octylimidazolium bis(pentafluoroethanesulfonyl)amide / 1-methyl-3-octylimidazolium chloride 水溶液 ([C₈mim][PFSA]/[C₈mim]Cl 水溶液) 界面において、水溶液中の電解質濃度を変化させることで相間電位差を制御し、Cl⁻の界面過剰量の濃度依存性が界面張力という巨視的熱力学量の変化として現れる事を示した。系に存在する他の化学種 ([C₈mim]⁺、[PFSA]⁻) の界面過剰量の変化は不明であり、界面構造全体の微視的变化を議論するには至っていない。相間電位差に応じて変化する界面構造を分子レベルで知ることは、液体/液体界面の物理化学的理解を深化させるのに加え、当該界面の応用を検討する上でも特に重要である。そこで本研究では表面・界面選択的な振動分光法である赤外-可視和周波発生振動分光法(IV-SFG 法)を用いて、[C₈mim][PFSA]/[C₈mim]Cl 水溶液界面構造の[C₈mim]Cl 濃度依存性を評価した。

[実験方法]

IV-SFG 法は可視光(ω_{vis})と赤外光(ω_{IR})を界面に入射した際に発生する和周波光($\omega_{\text{sf}} = \omega_{\text{vis}} + \omega_{\text{IR}}$)を観測する手法であり、観測される和周波光の強度は以下の式で表される。

$$I_{\text{sf}}(\omega_{\text{IR}}) \propto \left| \chi_{\text{NR}} + \sum_q \frac{A_q}{\omega_{\text{IR}} - \omega_q + i\Gamma_q} \right|^2, \quad A_q \propto N_s \langle \beta_q \rangle$$

ここで χ_{NR} 、 ω_q 、 Γ_q はそれぞれ非線形感受率の非共鳴項、 q 番目の基準振動数、減衰定数であり、 A_q 、 N_s 、 $\langle \beta_q \rangle$ は振幅強度、界面数密度、超分極率の配向平均を表す。イオン液体/水溶液界面の SFG 測定用光学系セットアップは文献 2 と同様である。本研究では予め調整した [C₈mim]Cl 水溶液を外部から注入し、液体セル内の水溶液濃度を 0、0.01、0.1、0.5 M と変化させた際の IV-SFG スペクトル変化を評価した。

[結果と考察]

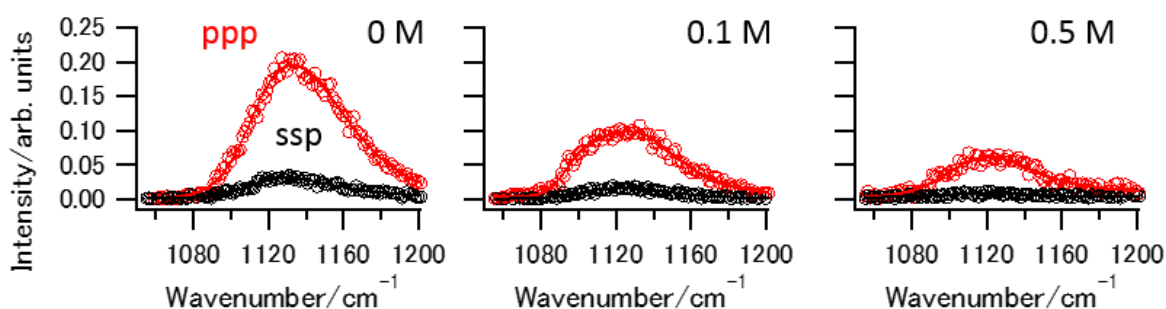


図 2 IV-SFG スペクトルの[C8mim]Cl 濃度依存性

図 2 に[C8mim][PFSA]/[C8mim]Cl 水溶液界面の IV-SFG スペクトルを示す。測定時の偏光組み合わせは ppp(sf: p 偏光、vis: p 偏光、IR: p 偏光)および ssp を用いた。1130 cm⁻¹ 付近に観測される幅広のピークは IR、Raman スペクトル測定および量子化学計算から [PFSA]⁻ の SO₂ 対称伸縮振動と帰属した。

[C8mim]Cl 水溶液が高濃度になるに従いピーク強度が減少した一方で、偏光組み合わせ ppp,ssp における振幅強度 A_q の強度比は濃度によらず概ね一定であった。ここで得られたブロードなピークは SO₂ と水の水素結合に起因すること、2 相間の界面層の厚さは 1 分子程度と見積もられること、更に希薄な濃度範囲では界面[PFSA]⁻ の配向分布関数は同一とみなせることを考え合わせると、振幅強度 A_s の変化から[PFSA]⁻ の界面密度 N_s を見積もる事ができる。

垣内らの Cl⁻ 界面過剰量に関する先行研究と界面での電気的中性条件を考慮すると、Cl⁻ 増加に対して[PFSA]⁻ が界面から離脱する、あるいは[C8mim]⁺ が界面に接近するというモデルを描くことが出来る。IV-SFG 測定結果から見積もった[PFSA]⁻ の界面密度 N_s を用いることで、Cl⁻ 1 個の増加に対する[PFSA]⁻ の減少 : [C8mim]⁺ の増加の比は

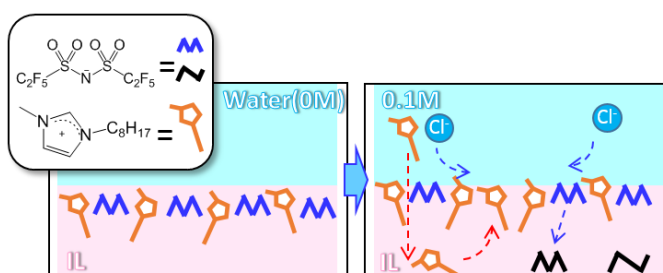


図 3 水溶液界面構造の変化

0.77:0.23 と求めることができ、[PFSA]⁻ が界面から離脱しやすいことが示唆された。図 3 はその界面構造の変化を示す。イオン液体に対する親和性の違いから[C8mim]⁺ はイオン液体相に進入できるものの Cl⁻ は進入できず、その結果として起こる Cl⁻ の界面過剰量の増加が界面での[PFSA]⁻ の減少や[C8mim]⁺ の増加を引き起こす様子を表している。

なお Li[PFSA]水溶液界面についても同様な実験を行っており、当日はこの系についても発表する。

[参考文献]

1. T. Kakiuchi, F. Shigematsu, T. Kasahara, N. Nishi, M. Yamamoto, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6** (2004) 4445-4449.
2. T. Iwahashi, Y. Sakai, K. Kanai, D. Kim, and Y. Ouchi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12** (2010) 12943-12946,.