

イオン液体/電解質水溶液界面の電気二重層構造の直接観察と評価

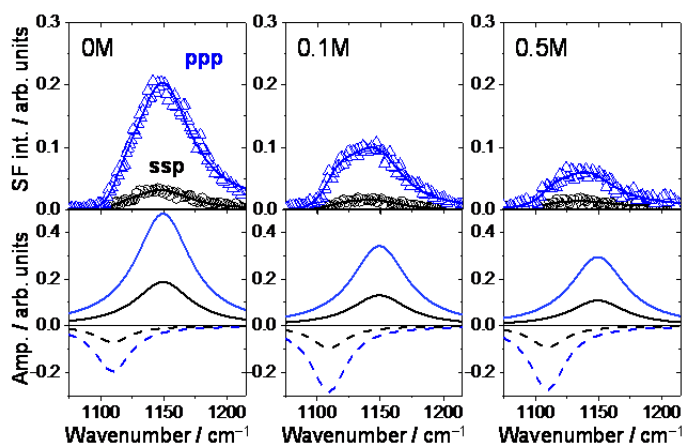
(東工大・物質理工学院¹、京大院・工²、ソガン大・物理³)大橋光浩¹、岩橋崇¹、西直哉²、KIM Doseok³、○大内幸雄¹Direct observation on the electric double layer structure of ionic liquid/electrolyte solution interfaces (Tokyo Tech.¹・Kyoto Univ.²・Sogang Univ.³) M. Ohashi¹, T. Iwahashi¹, N. Nishi², D. Kim³, and Y. Ouchi¹

【緒言】イオン液体は有機カチオンおよびアニオンからなる常温・液体相の「塩」の総称である。液体であるにも拘らず蒸気圧が極端に低いこと、カチオン・アニオンの適切な分子設計により水・アルコールなどの極性溶媒に対して相溶性・非相溶性を示すことなど、既知の分子液体とは著しく異なる物性を有するため、基礎・応用の両面から活発な研究が行われている。本講演ではイオン液体の電解質水溶液に対する非相溶性に着目し、当該界面における電気二重層構造の直接観察と、その熱力学的評価を試みたので報告する。

【実験】イオン液体には高い疎水性を有する 1-methyl-3-octylimidazolium bis (pentafluoroethanesulfonyl)amide ([C₈mim][PFSA])¹⁾を、電解質水溶液には 1-methyl-3-octylimidazolium chloride ([C₈mim]Cl)水溶液を用いた。界面の直接観測には赤外-可視和周波発生振動分光法 (IV-SFG 法)を用いた²⁾。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。

$$I_{\text{sf}}(\omega_{\text{IR}}) \propto \left| \chi_{\text{NR}} + \sum_q \frac{A_q}{\omega_{\text{IR}} - \omega_q + i\Gamma_q} \right|^2, \quad A_q \propto N_s \langle \beta_q \rangle \quad (1)$$

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。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と変化した際のIV-SFGスペクトル変化を評価した。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。

図1 IV-SFG スペクトル : [C₈mim][PFSA]濃度依存性

【結果】図1に得られたスペクトルを、表1に(1)式によるフィッティング結果を示す。基準振動計算およびIR、Ramanスペクトルとの比較から、1149cm⁻¹のピークをSO₂対称伸縮振動(SO₂ss)、1109cm⁻¹をSNS伸縮振動と帰属した。SO₂ssピークはIR、Ramanに比して幅広であることから、H₂O分子との水素結合による不均広がりと判断した。

【考察】 [C₈mim]Cl 水溶液が高濃度になるに従い SO₂SS ピーク強度は減少するが、振幅強度比 A_{qssp}/A_{qppp} は濃度によらず概ね一定であった。これは電解質水溶液濃度が希薄であれば、界面遷移層での [PFSA]⁻ の配向分布関数は概ね同一とみなせることを意味する。そこで(1)式から界面遷移層における [PFSA]⁻ の界面数密度 N_{[PFSA]⁻} を評価し、ref.(1)から算出した電解質水溶液側の Cl⁻ の界面過剰量 Γ_{Cl⁻} との相関を求めたところ、図 2 に示す通り、傾きがおおよそ -0.77 となる直線関係を得た。この結果は

$$\frac{dN_{[PFSA]^-}}{d\Gamma_{Cl^-}} = -0.77 \quad (2)$$

を意味し、電解質水溶液側での濃度増加に伴い Γ_{Cl⁻} が単位量増加すると、[PFSA]⁻ がイオン液体側で -0.77 だけ減少することを表している。IV-SFG 法から算出される表面数密度 N_s と表面過剰量 Γ と対比については、気体/液体表面において盛んに議論されているところだが³⁾、本系のような液体/液体界面においても有意の対応関係が存在しうる事が分かった。

そこで更に議論を進めるため、界面数密度 N_{[PFSA]⁻} と、Γ_{Cl⁻} を介して熱力学モデルから算出される Γ_{[PFSA]⁻} との相関性を検討した。即ち、式(2)

に対応する $d\Gamma_{[PFSA]^-}/d\Gamma_{Cl^-}$ をモデル計算し、実

験結果との比較を試みた。熱力学モデルには電解質水溶液側に Gouy-Chapman モデルを、イオン液体側に Oldham モデル⁴⁾を採用し、イオン液体ならびに電解質水溶液には既知のパラメータを用いた。結果を図 3 に示す。界面における Cl⁻ の特異吸着を考慮しても

$d\Gamma_{[PFSA]^-}/d\Gamma_{Cl^-}$ の値は検討した濃度範囲で大きく変動しており、(2)式のような線形関係を得ていない。イオン液体の熱力学モデルには問題点も指摘されており、詳細については当日報告する。

Position /Width	1109.4cm ⁻¹ /16.86cm ⁻¹		1149.3cm ⁻¹ /26.6cm ⁻¹	
	Conc. / M	A _{ssp}	A _{ppp}	A _{ssp}
0.00	-1.19	-3.32	4.99	12.75
0.01	-2.04	-4.82	4.21	11.17
0.10	-1.60	-4.78	3.48	9.08
0.50	-1.55	-4.64	2.89	7.83

表 1 IV-SFG スペクトルのフィッティング結果

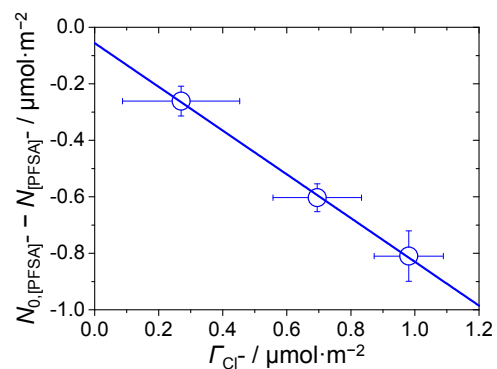


図 2 界面過剰量 Γ_{Cl⁻} と界面数密度 N_{[PFSA]⁻} の関係

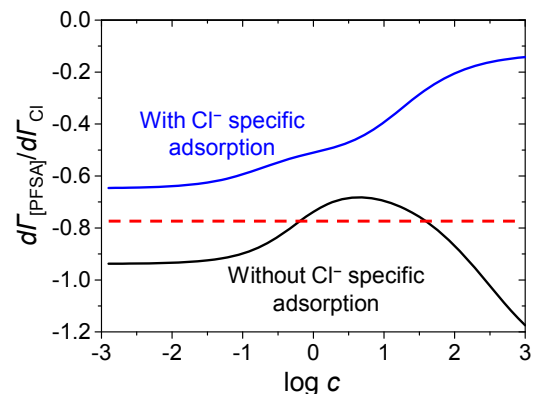


図 3 熱力学モデルから算出される $d\Gamma_{[PFSA]^-}/d\Gamma_{Cl^-}$

【参考文献】 1) T. Kakiuchi et al. *PCCP*, **6**(2004)4445. 2) T. Iwahashi et al. *PCCP*, **12**(2010)12943. 3) J. Sung et al. *JPCB*, **109**(2005)18507, T. Ishihara et al. *JPCC*, **119**(2015)9879. 4) K. Oldham, *J.Electroanal.Chem.*, **613**(2008)131.