

## IV-SFG 法を用いたイオン液体／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・物質理工<sup>1</sup>・京大院・工<sup>2</sup>) ○大橋光浩<sup>1</sup>、岩橋崇<sup>1</sup>、西直哉<sup>2</sup>、大内幸雄<sup>1</sup>

IV-SFG studies on electrolyte concentration dependence of the interface structure of ionic liquid/electrolyte aqueous solution

(Tokyo Tech.<sup>1</sup>・Kyoto Univ.<sup>2</sup>)○M. Ohashi<sup>1</sup>, T. Iwahashi<sup>1</sup>, N. Nish<sup>2</sup>, Y. Ouchi<sup>1</sup>

### 【研究背景】

イオン液体は常温で液体相を示す塩の総称であり、従来の分子液体には見られない興味深い性質を示す。例えばカチオン・アニオンを適切に選択することにより、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おり、液液抽出や二相系触媒、ナノ粒子合成の反応場構築に向けた活発な応用研究が進められている。垣内らはこれらイオン液体の液体／液体界面研究に関連して早くからイオン液体／電解質水溶液界面の電気二重層の熱力学手考察に取り組み<sup>1)</sup>、1-methyl-3-methylimidazolium bis(pentafluoroethanesulfonyl)amide([C<sub>8</sub>mim][PFSA])

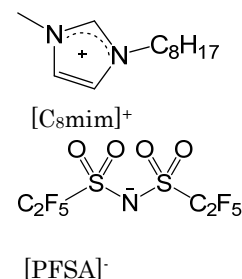


図 1 [C<sub>8</sub>mim] [PFSA] の構造

(図 1)と[C<sub>8</sub>mim]Cl 電解質水溶液との界面において、Cl<sup>-</sup>の界面過剰量の電解質濃度依存性が界面張力の変化として現れることを示した。この結果は当該界面での電気二重層構造の変化を示唆しているが、この系に存在するほかの化学種の変化については不明のままであり、微視的な構造を考察するまでには至っていない。

本研究では赤外可視和周波発生振動分光法(IV-SFG)を用いて[C<sub>8</sub>mim][PFSA]／[C<sub>8</sub>mim]Cl 電解質水溶液の界面構造の[C<sub>8</sub>mim]Cl 電解質濃度依存性を調べた。また Gouy-Chapman-Stern(GCS)モデルを当該界面に援用して計算を行い、実験結果との比較を行った。

### 【実験】

IV-SFG 法は可視光( $\omega_{\text{vis}}$ )と赤外光( $\omega_{\text{IR}}$ )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次式で表される。

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

ここで $\chi_{\text{NR}}$ 、 $\omega_q$ 、 $\Gamma_q$ 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 IV-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[C<sub>8</sub>mim]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、0.001、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】

前回<sup>3)</sup>の発表では、IV-SFGの実験結果から求めた電解質濃度増加に伴う[PFSA]<sup>-</sup>の界面数密度 $N_{\text{PFSA}}$ 減少と、垣内らが求めた $\text{Cl}^-$ の界面過剰量 $\Gamma_{\text{Cl}}^{\text{W}}$ 増加の電解質濃度依存性の間に以下の関係を見出した。

$$dN_{\text{PFSA}} = k_{\text{exp}} d\Gamma_{\text{Cl}}^{\text{W}} \quad (1)$$

ここで $k_{\text{exp}}$ は概ね一定であり値は-0.77と求まるが、これは水溶液側の $\text{Cl}^-$ の界面過剰量の単位量の増加に対して[PFSA]<sup>-</sup>が0.77減少するという描像に対応する。

続いて界面構造への理解を深めるため、水溶液側にGCS電気二重層モデル、イオン液体側にOldhamモデル<sup>4)</sup>を用いた理論解析を行った。結果を図2に示す。まず、 $\text{Cl}^-$ の界面への特異吸着を考慮しない条件では、文献1に比べて $\text{Cl}^-$ 界面過剰量が非常に小さく見積もられた。実験結果と理論計算の差を補正するため、図2に示すとおり、 $\text{Cl}^-$ の特異吸着を導入した。イオン液体のバルク中においてイミダゾリウム系カチオンと $\text{Cl}^-$ が特異的な配置関係を好んでとるという第一原理計算結果を考えると(図3)<sup>5)</sup>、 $[\text{C}_8\text{mim}]^+$ と $\text{Cl}^-$ 間の相互作用によって $\text{Cl}^-$ が界面に特異的に吸着している可能性も十分考えられる。

次に計算で求めた $\text{Cl}^-$ 界面過剰量と[PFSA]<sup>-</sup>界面数密度の増減の比 $dN_{\text{PFSA}}/d\Gamma_{\text{Cl}}^{\text{W}} = k_{\text{calc}}$ を実験結果と比較した(図4)。測定濃度範囲すべてにおいて $|k_{\text{calc}}| < |k_{\text{exp}}|$ となった。すなわち今回の計算に用いたモデルでは界面特異吸着を導入しても界面における[PFSA]<sup>-</sup>の減少を上手く記述できないことが示された。

一連の実験結果と計算結果の差異は今回用いたOldhamモデルにおけるイオン液体の非圧縮性という仮定に起因すると考えられ、イオン液体/電解質水溶液界面を記述するためにはイオン液体の圧縮性を考慮してモデル立てを行う必要があることが示唆された。

## 【参考文献】

1. T. Kakiuchi *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**(2004)4445
2. T. Iwahashi *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**(2010)12943
3. M. Ohashi *et al.* 2015年分子科学討論会 2P058
4. K.B. Oldham *et al.*, *J. Electroanal. Chem.*, **613**(2008), 131
5. Mario G. Del Popolo *et al.* *J. Phys. Chem. B*, **109**(2005), 5895

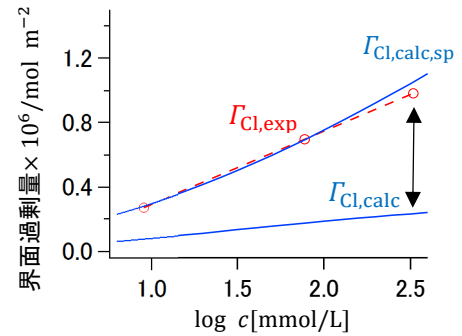


図2 界面過剰量の実験値と計算値の比較

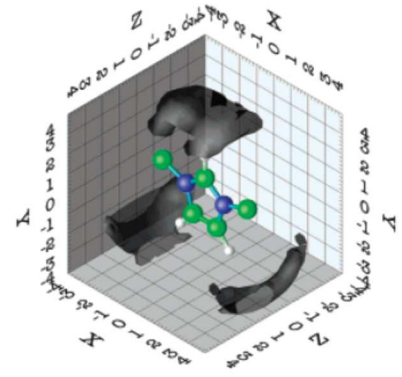


図3 イミダゾール環-Cl間の特異的な空間分布<sup>5)</sup>

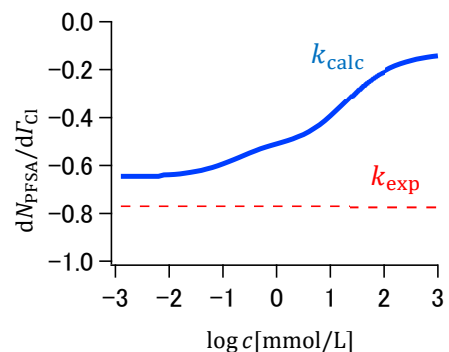


図4 界面におけるイオン種の増減の実験および計算による比較