

1A04 イミダゾリウム系常温溶融塩薄膜被覆電極を用いる常温溶融塩|水界面における電荷移動過程

(京大院工) た な か かずゆき 田中寿幸・つじおかのりひろ 辻岡典洋・にし 西 直哉・な お や 山本雅博・やまもとまさひろ 垣内 隆

【緒言】 常温溶融塩 (room-temperature molten-salt ;RTMS)は不揮発性であり、イオン伝導性があり、物質をよく溶解するため水と互いに混じり合わない RTMS を用いると、油水界面における安定な油相薄膜として利用できる。本研究では水と互いに混じり合わない疎水性のイミダゾリウム系 RTMS 薄膜を積層させた 2-Aminoethanethiol (AET) 修飾金電極を用いて薄膜|水界面での電子移動とイオン移動のカップリングについて調べ、液液界面を横切る電子移動速度の定量的な解析を目指す。そのために今回は、金電極|RTMS 薄膜界面での酸化還元反応が RTMS 薄膜|水界面の分極性に及ぼす影響と薄膜|水界面の相間電位差のネルンスト応答性について Cyclic voltammetry (CV)を用いて調べた。

【実験】 マイカ上に金を真空蒸着してAu(111)電極を作製した。電気炉で 800 Kで 8 時間アニールした後、金電極をAETの 1 mMエタノール溶液に 24 時間浸漬させて単分子膜を形成させた。スピンコータを用いて、この金基板上に 1-methyl-3-octyl-imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ($[C_8mim][C_1C_1N]$)または 1-methyl-3-octyl-imidazolium bis(pentafluoroethylsulfonyl)imide ($[C_8mim][C_2C_2N]$)の μm オーダーの薄膜を積層させた。酸化還元種としてそれぞれ、1.3 mmol / kg、 2.1 mmol / kgのDecamethylferrocene (DMFc)を $[C_8mim][C_1C_1N]$ 、 $[C_8mim][C_2C_2N]$ に溶解させた。水相には 100 mM NaClと LiC_1C_1N 、 LiC_2C_2N または C_8mimCl を加えた。参照電極にAg/AgCl電極、対極に白金電極を用いた。

【結果】 水相に C_8mimCl を添加し、その濃度を变化させてRTMS中のDMFcの酸化還元CVを行った。 C_8mimCl の活量の対数に対して中点電位をプロットしたところ傾きが 66 mVの直線となった。また、 LiC_2C_2N の濃度を变化させた時は、中点電位は LiC_2C_2N の活量の対数に対して傾きが-58 mVの直線的に変化した。これは、RTMS|水界面の相間電位差が水相中の C_8mim^+ 及び $C_2C_2N^-$ の活量にネルンスト応答していることを示している。水相に 5 mM LiC_2C_2N 及び 5 mM C_8mimCl を加えた CVのピーク電位幅(E_p)は、掃引速度 10 mV/sで、それぞれ 79 mV、65 mVであった。水相に 100 mM NaClのみを加えたときの E_p は 91 mVであるので、共通イオンを水相に加えることで E_p が狭まった。これはRTMSを構成するイオンを含む LiC_2C_2N 及び C_8mimCl を水相に加えることで、RTMS|水界面の分極性が低下することを示す。しかし、 E_p が理論値 60 mVより大きく、RTMS|水界面の分極性と溶液抵抗による電位降下は無視できないと考えられる。