

P19 吸着を伴う界面イオン透過における充電電流とファラデー電流の不可分性の新しいモデル

(京大院工) ○北隅優希、西 直哉、垣内 隆

【緒言】イオン性界面活性剤が共存する液液二相系において、界面活性イオンは二相間の電位差に応じて分配し界面に吸着する。液液界面における電荷の吸脱着は界面の容量を変化させるため、界面活性イオンの電位依存性の吸脱着は充電電流の変化を伴う。この現象を理解するため、液液二相系における電位依存性の吸着を伴うイオン移動のモデルを構築し解析を試みた。

【モデル】 100 mol m^{-3} の 1:1 電解質を支持電解質として含む水相と油相を考える。一価の界面活性カチオン(S)の吸着の電位依存性は文献[1]を参考とした。S の吸着は S の表面濃度に対し Langmuir 型の吸着等温式を仮定した。吸着したイオンは厚さ 0.4 nm の内部層内に位置すると考え、電荷分布および S の物質輸送を Poisson-Boltzmann 式と拡散方程式を数値的に解くことで求めた。界面における電荷密度の電位依存性に基づき充電電流を、界面を横切る物質移動からイオン移動電流を算出した。

【結果】図 1 は S の標準イオン移動電位を 0 V 、そのときの標準吸着 Gibbs エネルギーを 0 J mol^{-1} 、電位依存性の吸着における β パラメータを 0.9 、S の最大吸着量を $8.5 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$ として、掃引速度 0.2 V s^{-1} で計算されたボルタモグラムを示す。図 1 の A と B はそれぞれ S の仕込み濃度を 0.01 と 0.2 mol m^{-3} とした場合であり、点線は計算された充電電流、破線は、油相へのイオン移動電流であり、実線はそれらの和である。イオン移動電位付近において充電電流の減少が観察された。B の条件では -85 から 10 mV の領域(図中両矢印)において界面の電荷が負の電位依存性を示し、この電位領域は電気化学的に不安定であると考えられる。電位依存性の吸着と二重層構造を考慮したボルタモグラムを初めて提示した。

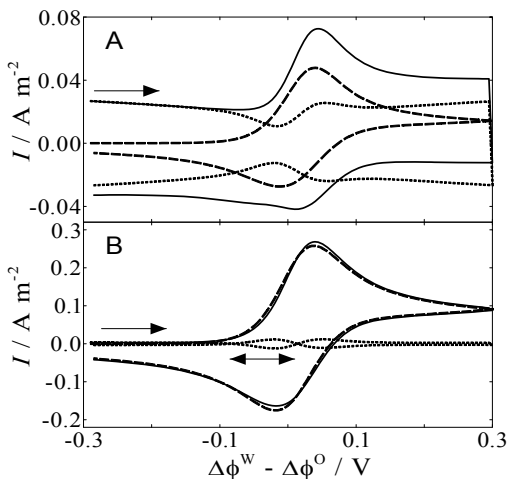


図 1 モデル計算から得られた吸着を伴う液液界面を横切るイオン移動ボルタモグラム。S の濃度は 0.2 (A)および 0.01 mol m^{-3} 。破線は油相へのイオン移動電流、点線は充電電流、実線はそれらの和を示す。片矢印は掃引方向を示す。

【文献】 [1] T. Kakiuchi, J. Electroanal. Chem. 496 (2001) 137.