

P28 イオン液体|Pt 界面におけるフェロセン及びその誘導体の酸化還元ボルタモグラムの解析

(京大院工) ○^{まきのしんべい}牧野真平、^{きたすみゆうき}北隅優希、^{にし なおや}西直哉、^{かきうち たかし}垣内隆

【緒言】イオン液体(IL)|水界面[1]、IL|金属電極界面[2]における電気二重層構造が電位変化に対し緩慢緩和することがこれまでの研究により示されている。この遅い構造変化は、充電電流のサイクリックボルタモグラム(CV)の形状に影響を与える[2]。緩慢緩和の原因として電気二重層中のIL構成イオンの再配列に時間がかかることが考えられている。本研究では、IL中のフェロセン(Fc)、フェロセントリメチルアンモニウム(FTMA⁺)の酸化還元CVに、界面における遅い緩和がおよぼす影響を調べた。

【実験】ILは trioctylmethylammonium bis(nonafluorobutanesulfonyl)amide ([TOMA][C₄C₄N]) (粘度 (η): 2.0 Pa s) と 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide ([C₂mim][C₁C₁N]) (η : 32.5 mPa s) を用いた。CVは二電極式セルで測定を行い、作用電極としてPt(直径 100 μ m)、擬似参照電極としてAg/AgClを用いた。測定はすべて、アルゴン雰囲気下のグローブボックス中で行った。有限要素法によるデジタルシミュレーションにはCOMSOL Multiphysics 3.5 (COMSOL社製)を用いた。シミュレーションにはButler-Volmer型の電極反応を仮定し、物質輸送として拡散だけを考慮した。

【結果】酸化還元CVをデジタルシミュレーションでフィッティングし、還元体の拡散係数(D_R)、酸化体の拡散係数(D_O)を求めた。結果を表1に示した。[C₂mim][C₁C₁N]中のFcの D_R 、 D_O は[TOMA][C₄C₄N]中の D_R 、 D_O と比べ、粘度の差から予想されるほど小さくなく、Stokes-Einsteinの関係($D \propto \eta^{-1}$)が成り立たない。また[C₂mim][C₁C₁N]中のFcの D_R は、文献値 $6.3 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [3]、 $4.6 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [4] に比べて一桁以上小さくなった。[TOMA][C₄C₄N]中のFTMA⁺では、 D_O が D_R に比べて大きい結果となり、これまでのIL構成イオンとの相互作用によって、 D_O が D_R と比べ小さくなるという報告[4]と矛盾する。これらを説明するためには、遅い緩和などを考慮した新たな電極反応のモデルが必要であるといえる。

表1. ILの粘度と酸化還元種の拡散係数.

	η (mPa s)	Fc		FTMA ⁺	
		D_R ($10^9 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)	D_O ($10^9 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)	D_R ($10^9 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)	D_O ($10^9 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)
[TOMA][C ₄ C ₄ N]	2000	1.2	0.70	4.2	8.2
[C ₂ mim][C ₁ C ₁ N]	32.5	6.5	4.0	-	-

参考文献

- [1] Y. Yasui, Y. Kitazumi, R. Ishimatsu, N. Nishi, T. Kakiuchi, *J. Phys. Chem. B*, 113(2009)3273.
 [2] S. Makino, Y. Kitazumi, N. Nishi, T. Kakiuchi, *Electrochem. Commun.*, in press.
 [3] C. Lagrost, D. Carrie, M. Vaultier, P. Hapiot, *J. Phys. Chem. A*, 107 (2003) 745.
 [4] A. S. Barnes, E. I. Rogers, I. Streeter, L. Aldous, C. Hardacre, R. G. Compton, *J. Phys. Chem. B*, 112 (2008) 7560.