

1A01 イオン液体|金電極界面構造の緩慢緩和に自己組織化単分子膜が及ぼす影響

ひらの ゆうた きたずみ ゆう き に し なお や かきうち たかし
(京大院工) ○平野雄大・北隅優希・西 直哉・垣内 隆

【緒言】これまでにイオン液体|水界面の構造が界面電位差の変化に対して緩慢に緩和すること[1]、およびイオン液体|電極界面においても同様の緩慢な緩和が起こること[2, 3]が明らかになっている。これらの緩慢緩和は、界面のイオン液体側におけるイオン再配列に起因すると考えられるが、この現象の詳細は明らかになっていない。本研究では、表面プラズモン共鳴(SPR)によって界面の屈折率変化から界面構造の緩和を捉えた。金電極の帯電状態がイオン再配列に及ぼす影響を調べるため、末端に負電荷を持つアルカンチオール誘導体の自己組織化単分子膜(SAM)で被覆した金電極とイオン液体との間の界面において SPR 測定を行った。

【実験】イオン液体には1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide ($C_2mimC_1C_1N$)、tetrahexylammonium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide ($THAC_1C_1N$)、trioctylmethylammonium bis(nonafluorobutanesulfonyl)amide ($TOMAC_4C_4N$)を用いた。作電極にはSF15ガラス基板上に蒸着した膜厚50 nmの金(表面面積 0.080 cm^2)を用いた。2-mercaptoethanesulfonic acid (MESA)を溶解させたエタノール溶液に金基板を浸漬させてMESA-SAM被覆金電極を作製した。対極に白金線、参照電極にAg/AgCl線を用いて電気化学測定を行った。SPR測定にはSPRINGLE (Autolab)を用い、波長670 nmの単色光で表面プラズモンを励起した。

【結果】Fig. 1 に3種類のイオン液体で記録した電位ステップに対する共鳴角 $\Delta\theta$ の時間変化を示した。MESA-SAM被覆金電極(実線)は未被覆金電極(点線)よりも、電位ステップ後300 s間での $\Delta\theta$ の変化量が小さい。これは金を被覆しているSAMの屈折率が電位変化に対して変化しないためである。緩和過程を定量的に評価するために2つの指数項を持つ式 $\Delta\theta(t) = \Delta\theta_1 \exp(-t/\tau_{\Delta\theta,1}) + \Delta\theta_2 \exp(-t/\tau_{\Delta\theta,2}) + \Delta\theta_3$ によってフィッティングを行った。 $THAC_1C_1N$ および $TOMAC_4C_4N$ ではSAMの有無によらず緩和の時定数 $\tau_{\Delta\theta,1}$ 、 $\tau_{\Delta\theta,2}$ がそれぞれ $\sim 2\text{ s}$ 、 $\sim 20\text{ s}$ であった。一方 $C_2mimC_1C_1N$ ではMESA-SAM被覆金電極での時定数の値の方が小さくなった。浸漬法による電荷密度測定の結果から、金電極をMESA-SAMで被覆することによりキャパシタンスは減少する。MESA-SAM被覆金電極での $\Delta\theta$ の緩和が速い原因として、キャパシタンスの減少による充電時間の短縮、およびSAM末端の負電荷と C_2mim^+ との間の相互作用によるイオン配列の促進が考えられる。

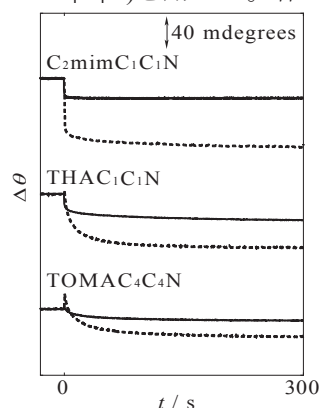


Fig. 1. 電位ステップに対する $\Delta\theta$ の経時変化. 点線はイオン液体|金電極界面、実線はイオン液体|MESA-SAM被覆金電極界面での測定結果. 電位は $t=0$ で $+0.7\text{ V}$ から -0.3 V にステップさせた。

[1] Y. Yasui, Y. Kitazumi, R. Ishimatsu, N. Nishi, T. Kakiuchi, *J. Phys. Chem. B*, 113 (2009) 3273.

[2] 本川俊行 平成21年度 京都大学大学院工学研究科修士論文.

[3] S. Makino, Y. Kitazumi, N. Nishi, T. Kakiuchi, *Electrochem. Commun.*, in press.