

2S01 イオン液体界面の特異的構造の 界面分光学的研究

(京大院工) にし なおや
西 直哉

イオンのみからなるイオン液体は、水とも有機溶媒とも異なる「第三の溶媒」として、様々な分野への応用が期待されている。そのひとつとしておそらく最も盛んな応用分野は、電池、キャパシタ等の電気化学分野である。その理由として、イオン液体が塩の添加なしにイオン伝導性を有すること、イオン濃度が高濃度 (mol dm^{-3} レベル) であること、また、無視できる揮発性や難燃性により系の安定性・安全性が期待できること、が挙げられる。イオン液体の電気化学界面における界面構造の理解は、物理化学的・基礎電気化学的見地からだけでなく、イオン液体の電気化学的応用に際しても重要である。

演者は、イオン液体の界面構造を界面選択的な分光法により調べることを研究課題の一つとしてきた。本講演ではそのうち、X線反射率測定によるイオン液体界面の構造解析について、報告する。イオン液体がその自由表面（気液界面）に、特異なイオン多層構造を形成することをX線反射率測定により見出した[1]。疎水性イオン液体、トリオクチルメチルアンモニウムビスノナフルオロオクタンスルホンアミドの場合、界面からバルク方向に4層程度、イオン多層構造が形成されている。液体自由表面における多層構造形成は、正に帯電した原子核と自由電子からなる液体金属では一般的な現象であるが、電気的に中性な分子性溶媒では例外（極低温におけるいくつかの有機シリコン）を除いて発見されていない。したがって、イオン液体界面においてイオン間の静電相互作用が構造決定に重要な働きをしていることを示唆する。実験結果は、カチオンとアニオンが同数存在するモデルで説明でき、どちらかが表面に偏析するモデルでは説明できなかった。つまり、イオン液体の自由表面は帯電していないことを示唆する。界面を帯電させうる電気化学界面では、帯電によりイオン多層構造が変化することが当然期待される。電気化学界面であるイオン液体 | 水界面、イオン液体 | 固体電極界面におけるX線反射率測定を現在進めている。このイオン液体界面における特異なイオン多層構造が、なんらかの特異なダイナミクスをもたらすだろうか。最近、イオン液体の電気化学界面において、電位変化に対する界面構造の緩和過程が異常に遅いことが見出ししており[2]、構造とダイナミクスとの関係を現在追跡している。

[1] N. Nishi, Y. Yasui, T. Uruga, H. Tanida, T. Yamada, S. Nakayama, H. Matsuoka, and T. Kakiuchi, *J. Chem. Phys.*, 132(2010)164705.

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