

2B03 イオン液体電気二重層の緩慢緩和が 電気化学計測に与える影響

(京大院工) ○垣内 ^{かきうち たかし} 隆

【緒言】イオン液体 (IL) の電気化学への利用が盛んで、近年の IL 関連論文の増加は著しい。その衝動力は人によってさまざまだが、その最大公約数は IL のユニークさ、つまり水でも有機溶媒でもない独特の性質の魅力であろう。たとえば、常温ならまず揮発することはない、などはひじょうに有用であり得る。しかし、独特の性質の中で、あまり歓迎されないものもある。粘度が高く電解質なのに電気化学で使うには溶液抵抗が高い、値段が高いのに一度使うと蒸留して再使用が難しい、などである。それに加えて厄介なのは、われわれが最近見いだした電気二重層 (EDL) の超緩慢緩和である [1]。IL | 溶液あるいは IL | 電極界面の電位変化に対して、IL 側 EDL は秒から分のオーダーの構造変化を示す。ところが不思議なことに、その界面で記録した電荷移動ボルタモグラムはしばしば可逆電荷移動の形に見えることが多い。しかし、妙な形になることもある。その理由を考察した。

【モデル】電気化学界面の応答を記述するモデルとして、Randles の等価回路がよく用いられる。その回路素子である溶液抵抗 R_s や EDL 容量 C_{dl} は時間に依存しないとされている。しかし、IL 側 EDL の C_{dl} は時間の関数である。それを適当な関数で表して、電圧入力ステップ関数の時に EDL を横切る電位差が時間と共にどう変化するかを調べてみた [2]。

【結果と考察】Trioctylmethylammonium bis(nonafluorobutanesulfonyl)amide と水との界面では、ポテンシャルステップ直後の C_{dl} は $25 \mu\text{F cm}^{-2}$ 程度であるが、時間と共に増加して $50 \mu\text{F cm}^{-2}$ 程度になる。EDL は最初の C_{dl} と溶液抵抗で定まる時定数 (iR 補償をしていれば数十 ms 以下) で充電されるので、外部から加えた電圧はそのまま EDL を横切る電圧として界面に加えられる。それに反応して電荷移動過程が生じる。反応面の位置は定かではないが、電気化学的に可逆な反応なら EDL 構造の詳細には関係なく反応は進行する。したがって、見かけ上、サイクリックボルタモグラム (CV) などは普通の可逆波に見える。しかし、充電電流は時間の関数なので普通とは確実に違うから、よくよく見ると CV も普通とは違っているはずである。さらに、その電極過程で反応物や生成物が吸着する場合には、CV は、はっきり変になる。

【文献】

1. Y. Yasui et al., *J. Phys. Chem. B*, **113** (2009) 3273; *ibid.* **114** (2010) 11141.
2. T. Kakiuchi et al., *ChemPhysChem*, **11** (2010) 2912.