

二元混合系中の選択的溶媒和効果を持つ塩で構成された電気二重層:局所電荷分離と表面相転移

(1 京都大学福井謙一記念研究センター、2 京都大学理学研究科)

¹藪中 俊介、²小貫 明

【はじめに】 電気二重層は、電気化学で非常に重要な構造であり、溶媒が一成分の場合には、これまで Poisson-Boltzmann 方程式に基づき、研究されている。しかし、溶媒が混合溶媒の場合にはイオンが、一般には、溶媒の各成分と異なった相互作用をする（選択的溶媒和効果）。この効果が非常に強く現れるのが、Antagonistic salt と呼ばれる Na^+ のような小さな親水的なイオンと、 BPh_4^- のような大きな疎水的なイオンから構成される塩の場合である（ BPh_4^- イオンは、その大きなサイズに起因して、水素結合のネットワークを変形させる）。これまで、選択的溶媒和効果に起因した様々な現象、水-ニトロベンゼン界面での電荷の局所的な分離(1)や、ミクロ相分離構造(2)が観測されている。本講演では、選択的溶媒和効果を持つ塩で構成された電気二重層の性質を、イオンの排除体積効果も取り込んだ上で議論する。

【結果と考察】

帯電した金属板の周りでの電気二重層の構造を考察する。Flory-Huggins 自由エネルギー、イオンの並進エントロピー及び、静電エネルギーの和を最小化することにより、平衡プロファイルを計算した。まず簡単のため、金属板に関して、垂直方向の変位のみ考慮に入れて、1次元的な計算を行い、表面電荷と、電極の周りでの電位降下との関係性を求めた。すると、図1のように、 χ パラメータが-1.24 より大きな場合に非単調な関数となり、ある表面電荷の平均値の範囲では、金属板垂直方向にのみ空間変化している状態は、熱力学的に不安定であることを示す。このことは、現実には、図2に示すように異なった構造の電気二重層の金属板上での共存が表面相転移を介して起こることを示している。

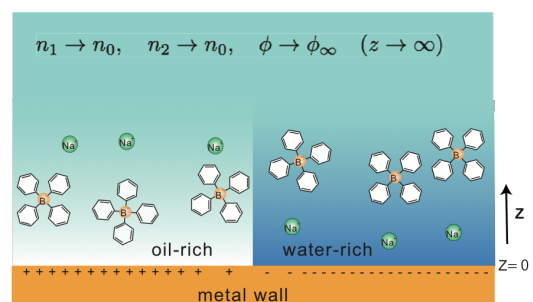
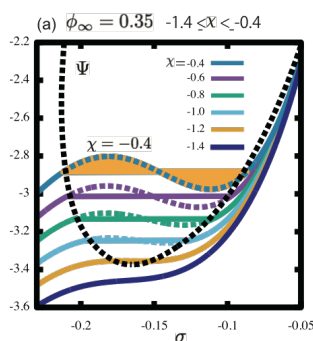


図1: 表面電荷の関数としての電極の周りの電位降下。黒点線は共存線を示し、表面電荷の値が、その内側に来た場合に、共存線上の状態が相共存する。

図2: 相共存状態の模式図。遠方の組成、イオン濃度は一定に保たれ、金属板の周りに二つの電気二重層が共存している。

【参考文献】

- (1) G. Luo et al, Science, 311, 216 (2006).
- (2) K. Sadakane, et al, J.Phys. Soc. Jpn. 76, 113602 (2007).
- (3) S. Yabunaka and A. Onuki, Physical Review letters, (2017).