

## 1P052

### イオン液体中におけるジヨウ化物イオンの反応拡散ダイナミクスの解明

(京大院理) 西山嘉男 寺嶋正秀 木村佳文

**【序論】** 「常温イオン液体」と呼ばれるある種の有機塩は融点が非常に低く、イオン性を持つ液体として存在する。この液体中には多くの電荷が存在していることから、溶媒イオンはもとより、溶質のイオンに関してもそのダイナミクスに関して興味を持たれている。中でも、I<sup>-</sup>や I<sub>3</sub><sup>-</sup>に代表されるヨウ素で構成されたイオンは、イオン液体の太陽電池の電解液としての応用と密接に関連しており、その研究例も多い。例えば、イオン液体中での I<sup>-</sup>や I<sub>3</sub><sup>-</sup>の電気化学的性質に関しては、渡邊らによって溶媒イオンの遮蔽効果が大きく関与することが示唆されている[1]が、詳細な評価に関しては手つかずの状態であり、分光的手法による分子レベルでの知見が待たれるところである。

高橋らは光反応中間体であるジヨウ化物イオン I<sub>2</sub>の二分子反応からイオン液体の遮蔽効果を検討している[2]が、I<sub>2</sub>の拡散係数が測定されていないためにその議論は十分ではない。本研究では、I<sup>-</sup>の光反応(図1)に関して過渡回折格子法(TG法)を用いた測定を行い、I<sub>2</sub>の反応・拡散過程におけるイオン液体のもたらす溶媒効果について考察を行った。

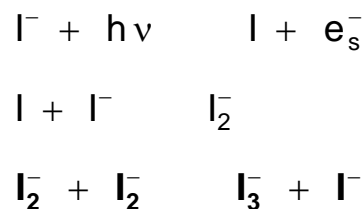


図1 . I<sup>-</sup>の光反応機構

**【実験】** 実験手法であるTG法の概略を以下に示す。2本のポンプ光(240nm)を溶液内で交差させることで光の強度分布を形成し、空間選択的に光反応を起こす。その結果、生じた反応・生成分子の濃度勾配は空間的な屈折率や吸収係数の変化を通して、回折格子の役割を果たす。そこへ別のプローブ光(365nm)をブラッグ角で入射すると、一部がTG信号と呼ばれる回折光として得られる(図2)。分子の濃度勾配は消失反応だけでなく、格子間の拡散によっても減少するため、TG信号の強度の時間変化からこれらのダイナミクスに関する情報を得ることができる。

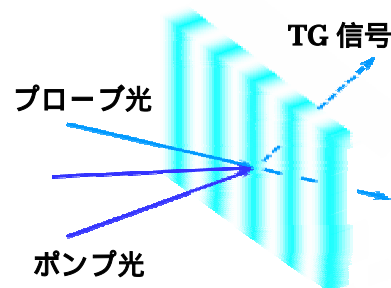


図2 . TG法の概念図

溶媒は分子性液体としてメタノールとエタノールを、イオン液体として[N<sub>1,1,1,3</sub>][NTf<sub>2</sub>]<sup>+</sup>及び[Pp<sub>1,3</sub>][NTf<sub>2</sub>]<sup>+</sup>(図3)を用いた。溶質はヨウ化カリウムを用いた。

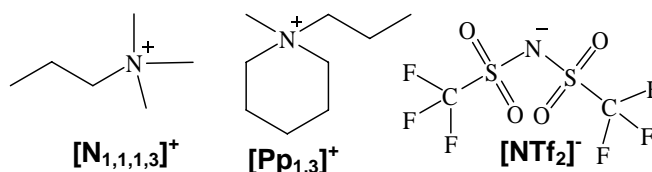


図3 . 用いたイオン液体の構成イオン

**【結果・考察】** [Pp<sub>1,3</sub>][NTf<sub>2</sub>]<sup>+</sup>中のTG信号を図4に示す。数マイクロ秒でI<sub>2</sub>の生成を表わす信号の立ち上がりが見えた後、熱拡散過程(数十マイクロ秒)、副生成物の消失反応(数ミリ秒)、I<sub>2</sub>の拡散過程(数十ミリ秒)が観測された。拡散による信号変化は、ポンプ光の交差角で決まる格子間隔に依存するため、様々な交差角で実験を行うことにより精度良くI<sub>2</sub>の拡散係数を測定できた。他の溶媒に対しても同様の実験を行うことで拡散係数を得た。(表)

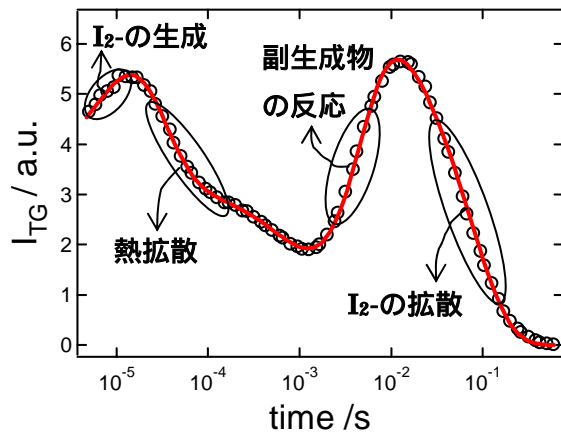


図4 . [Pp1.3][NTf2]中での I-の TG 信号

溶媒	拡散係数(m <sup>2</sup> /s)	粘度(cP)
メタノール	1.8×10 <sup>-9</sup> [1.3×10 <sup>-9</sup> ]	0.45
エタノール	8.1×10 <sup>-10</sup> [6.9×10 <sup>-10</sup> ]	1
[N1.1,1.3][NTf2]	2.5×10 <sup>-11</sup> [9.9×10 <sup>-12</sup> ]	70
[Pp1.3][NTf2]	1.2×10 <sup>-11</sup> [4.5×10 <sup>-12</sup> ]	150

表 . 各溶媒での I<sub>2</sub>-の拡散係数  
[]は SE 式による予測値

得られた I<sub>2</sub> の拡散係数は分子性液体では Stokes-Einstein (SE) 式からの予測とほとんど同じ値であるのに対してイオン液体中では 2 倍ほど早くなった。同様の結果は O<sub>2</sub>-イオンについても報告されている[3]。一方で、O<sub>2</sub> や CO<sub>2</sub> のような中性分子と比較した場合、その拡散係数には大きな違いが見られ、I<sub>2</sub> や O<sub>2</sub>-といったイオンの拡散は非常に遅くなっている。これらの結果は、イオン液体中ではかさ高い溶媒イオンの間に隙間が存在すること、溶質イオンと溶媒イオンの強いクーロン相互作用が存在することを考慮すれば説明づけられる。

また、得られた拡散係数から拡散律速反応速度を見積もり、高橋らによって得られた実際の反応速度と比較を行った。(図5) その結果、分子性液体中では実際の反応速度は拡散律速に比べて 10 倍近く遅く、これは誘電体中のイオン間の電荷反発を考慮したデバイ補正を行うことで説明づけられた。一方で、イオン液体については誘電体として考えた場合、その電荷反発は分子性液体と同程度と予想されるが、実際の反応速度はむしろ拡散律速に近い。これは数モルという非常に多くのイオンが I<sub>2</sub> の電荷を遮蔽することで、電荷の反発は小さく、中性分子とほぼ同じ反応を示すものと考えられる。

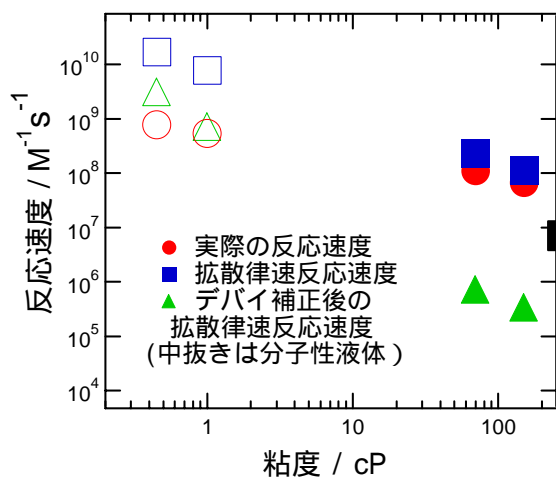
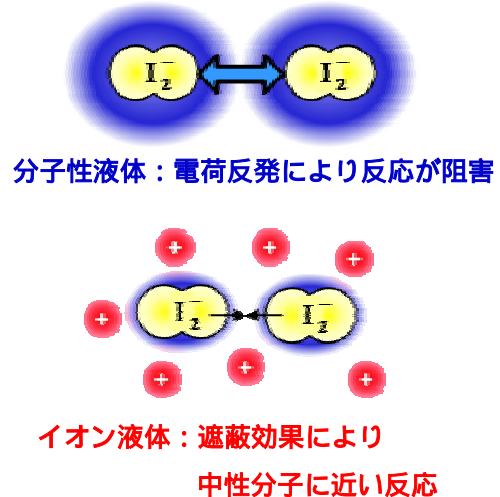


図5 . I<sub>2</sub>-の反応速度



[1] R. Kawano and M. Watanabe, Chem. Commu, 2107 (2005)  
 [2] K. Takahashi, S. Sakai, et. al., J. Phys. Chem. A, 111, 4807, (2007)  
 [3] Y. Katayama, K. Sekiguchi, et. al., J. Electrochem. Soc. 152 E247 (2005)