

イオン液体中のクラスター構造とその温度依存性

(佐賀大理工*, 九大院理**, 山形大理***)

藤井 健太*, 福田 周平**, 亀田 恭男***, 梅林 泰宏**, 石黒 慎一**

【序論】

室温付近で液体状態にある電解質・イオン液体は、有機・無機反応の反応場、Liイオン 2 次電池等の電気化学デバイス材料や新規の分離分析場としての期待が大きい。しかしながら、イオン液体中の化学反応や電気化学的特性の制御を実現するためには、その溶液内構造を分子レベルで解明する必要がある。イオン液体は、その分子骨格、対イオン、アルキル鎖長等を変化させることで溶媒特性を制御することができる。典型的なイオン液体カチオンである 1-Alkyl-3-methylimidazolium ($C_n\text{mim}^+$)のアルキル鎖長を変化させたMDシミュレーションでは[1]、 $C_n\text{mim}^+$ のアルキル鎖長が増加するとアルキル基が凝集し、疎水部（アルキル基）およびイオン部（イミダゾリウム環 + 対アニオン）ドメインからなるミクロ相分離が起こることが報告されている。このことは、小角X線散乱実験でも確認されており[2]、nmスケールでのドメイン形成が示唆されている。そこで、イオン液体のミクロおよびメソスケール構造におけるアルキル鎖長依存性を分子レベルで明らかにするため、鎖長の異なるイオン液体に対して高エネルギーX線回折実験(HEXRS)およびMDシミュレーションを行った。

【実験】

$C_n\text{mim}^+$ カチオンとbis(trifluoromethanesulfonyl)amide (TFSA^-)からなるイオン液体を対象とし、アルキル鎖長は $n=2, 4, 6, 8, 10$ および 12 の $C_n\text{mim}^+\text{TFSA}^-$ に対して実験・計算を行った。HEXRS実験（室温，298 K）は、シンクロトロン放射光施設SPring-8 (Beamline: BL04B2)において行われた。HEXRSの温度変化実験は、 $n = 4, 8, 12$ を対象として、測定温度 298, 373 および 453 Kで行った。MDシミュレーションは、分子動力学プログラムMaterials Explorer 4.0(Fujitsu)を用いて 256 イオンペアにて実行した(298 K, 1 atm)。分子内および分子間相互作用（Lennard-Jones項 + Coulomb項）はLopesらにより報告されたパラメータを用いて表し、部分電荷は分子軌道計算で得た値を用いた。計算で得られる二体相関関数は、原子散乱因子による重み付けを行い、構造因子、 $i(s)$ および動径分布関数, RDF ($D(r)-4\pi r^2\rho_0$)を算出した。

【結果と考察】

HEXRS実験（298 K）により得られた構造因子は、 $n > 6$ で $Q = 0.15 - 0.3 \text{ \AA}^{-1}$ 付近に小角ピークを示し、そのピーク強度は n の増加とともに高まり、ピーク位置は低 s 側にシフトした。このことは、 n 増加に伴いナノスケールでの構造的が高まることを示唆している。これら $i(s)_{\text{obs}}$ をフーリエ変換して得られる動径分布関数(RDF $_{\text{obs}}$)は、 $r < 3 \text{ \AA}$ に分子内相互作用に由来するシャープなピークを、 $r > 7 \text{ \AA}$ に分子間相互作用に由来す

るブロードなピークを示した。非結合性の分子内相互作用と最近接の分子間相互作用が重なる 5-7 Å 付近では、顕著な鎖長依存性が見られた。そこで、種々の相互作用を成分別に区別するため MD シミュレーションを行い、その計算結果から $i(s)_{\text{MD}}$ および RDF_{MD} を算出した。例として、 $\text{C}_{10}\text{mim}^+\text{TFSA}^-$ に対して得られた $i(s)_{\text{MD}}$, $i(s)_{\text{obs}}$ および RDF_{MD} , RDF_{obs} を Figure 1(a) および 1(b) に示す。 $i(s)_{\text{MD}}$ は実測 $i(s)_{\text{obs}}$ をよく再現しており、実測で見られた小角ピークも実測と同じ位置に現れている。この小角ピークの帰属を行うため、 $i(s)_{\text{MD}}$ をカチオン-カチオン、アニオン-アニオンおよびカチオン-アニオン相互作用別に分離し、 $i(s)_{\text{MD}(\text{C-C})}$, $i(s)_{\text{MD}(\text{A-A})}$ および $i(s)_{\text{MD}(\text{C-A})}$ を算出した。結果として、観測された小角ピークは上記 3 種の相互作用の重ね合わせとして再現され、その寄与は $i(s)_{\text{MD}(\text{C-A})}$ が最も大きいことが分かった。 RDF_{MD} も同様に、 $0 < r < 25$ Å の広い領域に渡り、実測値と良く一致することが確認された。そこで、 RDF_{MD} を分子内 RDF_{MD} と分子間 RDF_{MD} に分離することで、分子レベルでのミクロ構造情報を抽出した。結果として、イミダゾリウム環まわりには 4 つの TFSA が配置すること、その配向はアルキル鎖長によらず同じであることが分かった。さらに、イミダゾリウム環のプロトンには TFSA の酸素原子が、メチル基のプロトンにはフッ素原子が最近接で相互作用することが分かった。このことは、比較的高い部分電荷を有するイミダゾリウム環プロトンは電荷-電荷相互作用が、メチルおよびエチル基ではファンデルワールス相互作用が支配的に働くことを示唆している。また、アルキル基部分はアルキル基同士で凝集しており、最近接 C...C 間距離は 4.2 Å であることが明らかになった。

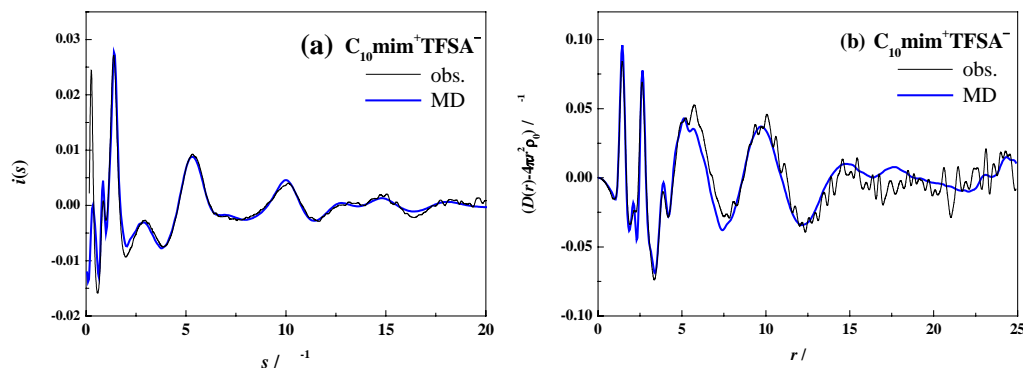


Fig. 1 Structure function, $i(s)$, and radial distribution function, $D(r)-4\pi r^2 \rho_0$ form, obtained from HEXRS experiments and MD simulations at 298 K ((a) and (b), respectively).

HEXRSの温度変化実験に研究を展開したところ、 $\text{C}_{12}\text{mim}^+\text{TFSA}^-$ では小角ピーク強度が減少し、ナノスケール構造が破壊されていることが示唆された。これに対し、 $\text{C}_8\text{mim}^+\text{TFSA}^-$ では小角ピーク強度が温度によらず一定で、 $\text{C}_4\text{mim}^+\text{TFSA}^-$ では僅かに強くなった。このことは、イオン液体中で形成するナノスケール液体構造の安定性に、アルキル鎖長依存性があることを示唆している。

Ref. [1] Lopes et al., *J. Phys. Chem. B* **110**, 3330 (2006)

Ref. [2] Toriolo et al., *J. Phys. Chem. B* **111**, 4641 (2007)