

1P075

ジカチオン型イオン液体( $[C_n(\text{MIm})_2][\text{TFSA}]_2$ )における  
表面構造の長時間緩和過程の研究

(名大・VBL<sup>1</sup>, 名大院・理<sup>2</sup>, 千葉大院・融合科学<sup>3</sup>, Sogang大<sup>4</sup>, 東工大院・理工<sup>5</sup>)  
○酒井 康成<sup>1</sup>, 飛田 夏子<sup>2</sup>, 万代 俊彦<sup>3</sup>, 西川 恵子<sup>3</sup>, Kim Doseok<sup>4</sup>, 大内 幸雄<sup>5</sup>

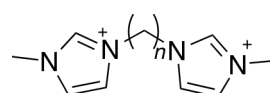
IV-SFG study on the ultra-slow relaxation process of the surface structure of  
dicationic ionic liquids ( $[C_n(\text{MIm})_2][\text{TFSA}]_2$ )

(Nagoya Univ.<sup>1</sup>, Chiba Univ.<sup>2</sup>, Sogang Univ.<sup>3</sup>, Tokyo Institute of Technology<sup>4</sup>)

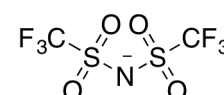
○Yasunari Sakai<sup>1</sup>, Natsuko Tobita<sup>1</sup>, Toshihiko Mandai<sup>2</sup>, Keiko Nishikawa<sup>2</sup>, Doseok Kim<sup>3</sup>,  
Yukio Ouchi<sup>4</sup>

【序】

イオン液体は常温付近で液体相を示す塩であり、現在、注目を集めている機能性化合物の一つである。非常に低い蒸気圧、難燃性、様々な物質を溶解する高い溶媒能、高いイオン伝導性などを有しており、合成溶媒、太陽電池などの各種応用が期待されている。



$[C_n(\text{MIm})_2]^{2+}$



$[\text{TFSA}]^-$

図 1.  $[C_n(\text{MIm})_2]^{2+}$  および  $[\text{TFSA}]^-$  の構造式

イオン液体ではカチオン・アニオンの組み合わせによりその物性が大きく変わることが知られている。中でも、2つのカチオンをアルキレン鎖やポリエーテル鎖等のスペーサーで繋いだジカチオンを有するイオン液体は、モノカチオン型イオン液体と比較し、粘度や密度、熱安定性が高いことが報告されている<sup>1,2</sup>。また、モノカチオン型イオン液体を含む熔融塩に関して、表面張力とモル体積の間に一定の相関があることが報告されているが<sup>3</sup>、ジカチオン型イオン液体(DIL)は異なる相関を示すため<sup>4</sup>、その表面構造等もモノカチオン型イオン液体と大きく異なる可能性がある。

そこで本研究では、2個のイミダゾリウム環をアルキレン鎖で繋いだジカチオンを有するイオン液体 $[C_n(\text{MIm})_2][\text{TFSA}]_2$ の表面構造を、表面選択性の高い赤外-可視和周波発生振動分光(IV-SFG)法を用いて調べたところ、非常に遅い緩和現象を観測したので報告する。

【理論】

本研究で用いた、IV-SFG法は二次の非線形光学効果を利用した振動分光法であり、試料表面に可視光( $\omega_{\text{vis}}$ )と赤外光( $\omega_{\text{IR}}$ )を同時に照射したとき発生する和周波光( $\omega_{\text{sf}} = \omega_{\text{vis}} + \omega_{\text{IR}}$ )を観測する。二次の非線形光学効果を利用していることから反転対称性を有する系からの和周波光の発生は禁制となるが、液体のような等方性媒質では表面においてのみバルクの反転対称性の破れが期待され(したがって和周波光が発生するため)、IV-SFGは表面選択性の高い分析手法であるとされている。発生する和周波光の強度 $I_{\text{sf}}(\omega_{\text{IR}})$ は二次の非線形感受率の非共鳴成分 $\chi_{\text{NR}}$ と共鳴成分 $\chi_{\text{R}}$ からなり、以下のように表される。

$$I_{\text{sf}}(\omega_{\text{IR}}) \propto |x_{\text{NR}} + x_{\text{R}}|^2 = \left| x_{\text{NR}} + \sum_q \frac{A_{q,\text{eff}}}{\omega_{\text{IR}} - \omega_q + i\Gamma_q} \right|^2 \quad (1)$$

ここで $\omega_q$ ,  $\Gamma_q$ はそれぞれ共鳴周波数、減衰定数である。 $A_{q,\text{eff}}$ は $q$ 番目の基準振動モードの実効強度で、その基準振動を有する分子種の、表面における数密度や基準振動モードベクトルの配向などに依存する。

## 【実験】

本研究では2つのメチルイミダゾリウム環を鎖長の異なるアルキレン鎖でつないだジカチオンを有するイオン液体 $[C_n(\text{MIm})_2][\text{TFSA}]_2$  ( $n = 4 \sim 10, 12$ )を使用した。

IV-SFG 測定には、ピコ秒アクティブパルスモードロック Nd:YAG レーザー (EKSPILA, 10Hz)を光源とするシステム<sup>5</sup>を用いた。IV-SFG 測定は図2のようなセットアップで行った。イオン液体は温調したガラス製容器にピペットを用いて注入した。液体表面に波長可変赤外光と第二次高調波(532nm)をそれぞれ50°、69°で入射した。反射方向に発生した和周波光(SF光)は各種フィルター、モノクロメーターを通した後、光電子増倍管で検出した。

## 【結果と考察】

アルキレン鎖長の長い( $n \geq 8$ )DILのカチオンCH伸縮振動の領域においてIV-SFGスペクトルの緩和が見られた。特にアルキレン鎖由来の $\text{CH}_2$ 反対称伸縮振動モードの振幅強度変化が大きく変化した。イオン液体をガラス容器に注入し新たな表面を形成した直後から測定を開始しているため、新たに形成された表面が安定な構造へと緩和する過程を観測していると考えられる。一方、アルキレン鎖長が短い( $n < 7$ )DILでは、測定開始後十時間以上経過しても、スペクトルの緩和は見られなかった。

図2に $n = 8$ における $\text{CH}_2$ 反対称伸縮振動モードの振幅強度 $A_{q,\text{eff}}$ の時間変化を示す。液体表面としては非常に遅い、十時間以上かかる緩和現象が起こっている。 $\text{CH}_2$ 対称伸縮振動モードの振幅強度はほぼ時間依存性がないことから、この緩和現象はアルキレン鎖の構造変化・配向変化を反映している事が判明した。また、特に低温において、一階の指数関数では再現できない時間依存性を示している。従って、この表面緩和においてイオン液体表面のカチオンが各々独立に構造変化を起こしている訳ではないと言える。

SF活性の低い状態Aから活性が高い状態Bへと緩和を起こすとしたとき、反応速度が $k[A][B]$  ( $k$ は反応速度定数)で表される自己触媒反応で知られるモデルを用いると、結果を良く再現することが判明した。また、Arrhenius解析によると緩和の活性化エネルギーは $\sim 17 \text{ kJ mol}^{-1}$ であり、trans-gaucheの回転障壁と比較的近い値を示した。この結果はイオン間の相互作用によりカチオン分子の構造変化が規制されていることを反映している可能性が高い。

## 【参考文献】

- [1] K. Ito, *et al.*, *Electrochimica Acta*, **2000**, 45, 1295.
- [2] J. L. Anderson, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 593.
- [3] H. Ji, *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **2008**, 112, 81.
- [4] H. Shirota, *et al.*, *J Chem. Eng. Data*, **2011**, 56, 2543.
- [5] T. Iwahashi *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **2008**, 112, 11936.

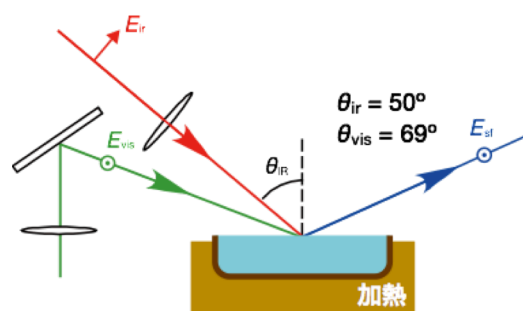


図2. IV-SFG 測定のサンプルセットアップ

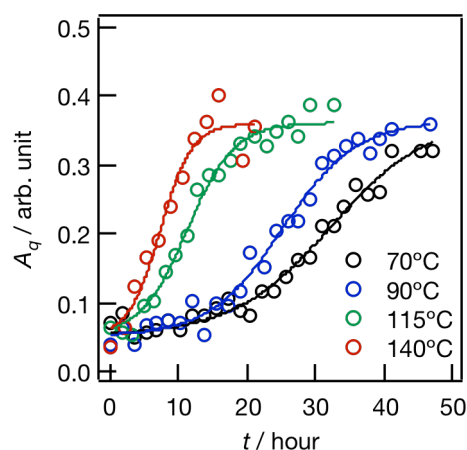


図3.  $[C_8(\text{MIm})_2][\text{TFSA}]_2$  の  $\text{CH}_2$  反対称伸縮振動の振幅強度 (ssp 偏光); ○は実験値, 実線はフィッティング結果