

3P049 赤外 - 可視和周波混合分光法を用いたイオン液体[C_nMIM]BF₄の気/液界面構造におけるアルキル鎖長依存性

(名大院理¹・名大物質国際研²・北大院地環³・東大院理⁴・Sogang大⁵) 岩橋崇¹, 遠山達哉¹, 金井要¹, 関一彦², 大内幸雄¹, 飯森俊文³, 浜口宏夫⁴, Doseok KIM⁵

【序論】

イオン液体は、常温付近で液体状態をとる塩であり、非常に低い蒸気圧や無機・有機物質に対する優れた溶解性、高いイオン伝導性など、通常の分子液体では持ち得ない種々の特性を持つ。このような特性を生かして、現在グリーンケミストリーの分野では高効率な分離抽出溶媒として、電気化学の分野では電池やキャパシターの電解溶液としての応用が精力的に研究されている。しかしながら、いずれの場合もその界面構造が重要な役割を担っているものの、それらに関する研究はほとんど行われていない。

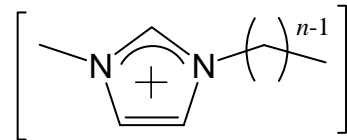


Fig.1:[C_n-MIM]⁺イオン

そこで本研究では、イオン液体の気/液界面構造とそれに関連する物理化学現象を赤外 - 可視和周波混合分光法 (IVSFG) を用いて検討した*。IVSFG は二次的非線形分光法であることから表面敏感な測定法であり、さらに入射光の一つとして赤外光を掃引することで界面構造における振動分光法の立場からの検討が可能である。サンプルとしては広くその応用や基礎物性が研究されている 1-alkyl-3-methylimidazolium イオン ([C_n-MIM]⁺; Fig.1) をカチオンとし、tetrafluoroborate (BF₄⁻) をアニオンとするイオン液体を対象とし、その界面構造におけるカチオンのアルキル鎖長依存性を検討した。さらに、1-hexadecanol L 膜の SFG スペクトルとの比較によりイオン液体の表面分子密度について検討した。

【実験】

イオン液体は、Fig.2 の反応経路により合成した。

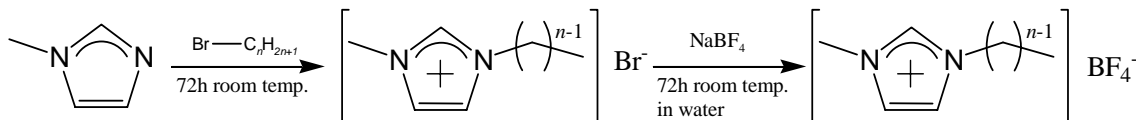


Fig.2: [C_n-MIM]BF₄の反応経路

生成物の純度評価は ¹H-NMR により行い、>99wt%であることを確認した。

IVSFG 測定は Fig.3 に示すような IVSFG システムにより行った。ピコ秒アクティブパッシブモードロック Nd:YAG レーザー (EKSPILA、パルス幅 ~ 21ps、10Hz) を基本とし、出力の第三高調波のパラメトリック発振により近赤外光を発生し、それと基本波との差周波混合により波長可変赤外光パルスを得た。可視光パルスとして第二次高調波を用い、ガラス製容器に入れた液体表面に可視光入射角 69°、赤外光 50° で集光した。反射方向に発生する和周波光 (SF 光) は、適当な光学フィルターを通した後、光電子増倍管で検出した。赤外光の波長は塩化水素の回転振動吸収線を用いて校正し、Z-cut quartz を参照試料として用いることで SFG スペクトルの規格化を行い、定量的な解析を行うことを可能とした。

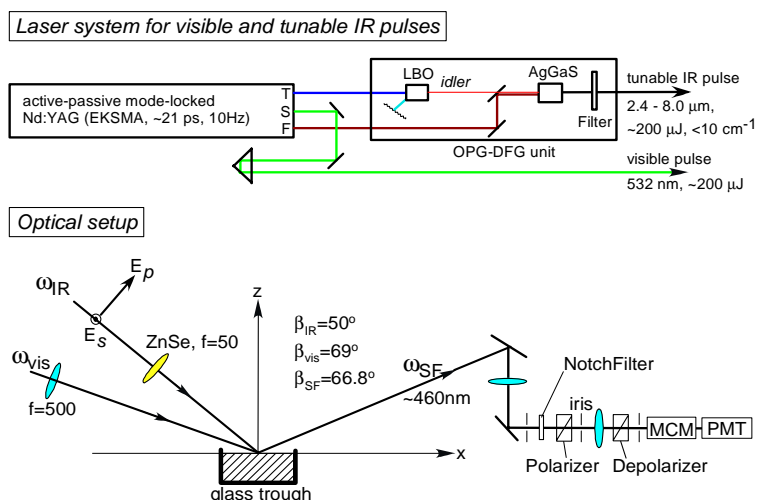


Fig.3:SFG レーザーシステム

【結果と考察】

Fig.4 に $[C_n\text{-MIM}]\text{BF}_4$ ($n=4\sim 8$) のSFG スペクトルを示す。偏光組み合わせはそれぞれSF光、可視光、赤外光の順に s-s-p、s-p-s の結果を示した。Fig.5 は hexadecanol L 膜と $[C_4\text{-MIM}]\text{BF}_4$ のSFG スペクトル (ssp) の比較を行ったものである。実線は理論フィッティングの結果であり、ピークの帰属は Table.1 にまとめた。これらのスペクトルを比較検討したところ、次の結論を得た。

- ssp と sps スペクトルにおける CH_3 の対称伸縮ピークの強度比を考察する。全てのイオン液体においてこの比は同程度であることから、アルキル鎖末端メチルはアルキル鎖長に依存せず表面に対し垂直に近い状態で配向している。
- CH_2 の対称伸縮ピークはアルキル鎖長が伸長することにより大きくなっていることから、アルキル鎖中に存在するゴーシュ構造の割合はアルキル鎖長が長くなるにつれて多くなる。
- 表面分子密度はアルキル鎖長に依存せず、hexadecanol L 膜よりも小さい。

液体であるにも関わらず、表面においてアルキル鎖末端メチルが高い配向性を示す現象は、発達した水素結合ネットワークを介してアルキル鎖が空気中に突き出した構造をとる n-alcohol の表面構造に類似している。イオン液体にも水素結合が存在することを考えると、イオン液体の表面ではイオンコア同士が極性層を形成し、アルキル鎖は空気中に突き出した状態で配向しているというモデル構造を提案することができる (Fig.6)。表面分子密度がアルキル鎖長に依存しないという結果も、界面における分子占有面積がサイズの大きな正負のイオンコアにより決定されるということと説明できると考えられる。

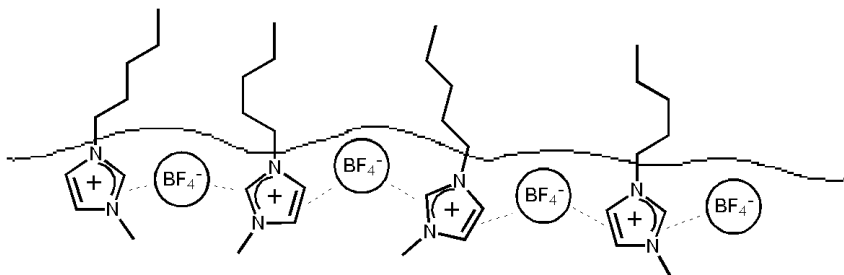


Fig.6:イオン液体表面構造のモデル構造

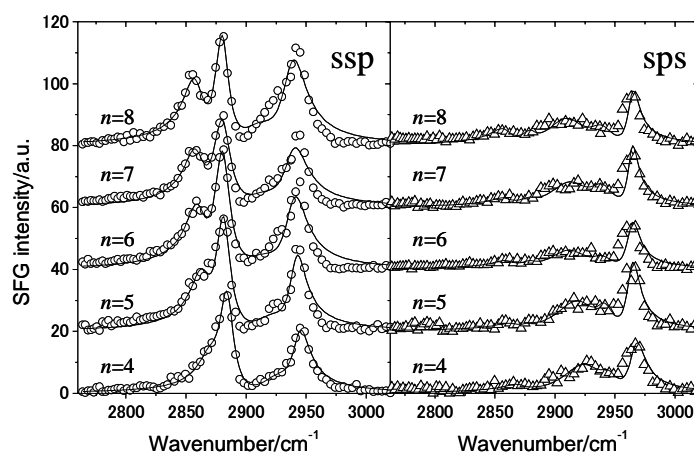


Fig.4:各アルキル鎖長における SFG スペクトル

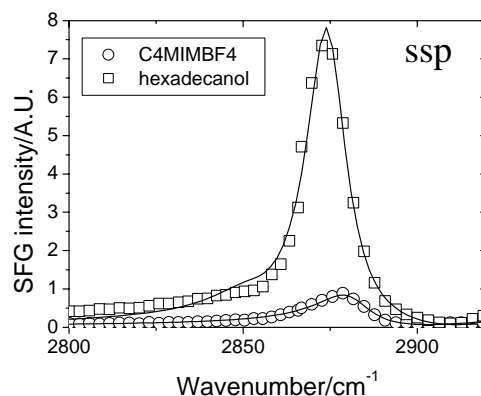


Fig.5: hexadecanol L 膜と $[C_4\text{-MIM}]\text{BF}_4$ の SFG スペクトル

sym- CH_3	$\sim 2882\text{cm}^{-1}$
sym- CH_3FR	$\sim 2943\text{cm}^{-1}$
asym- CH_3	$\sim 2970\text{cm}^{-1}$
sym- CH_2	$\sim 2846\text{cm}^{-1}$
asym- CH_2	$\sim 2915\text{cm}^{-1}$

Table.1:ピークの帰属