

## イミダゾリウム系イオン液体の気/液界面構造とその特異性

(名大院理<sup>1</sup>、名大高等研究院<sup>2</sup>、産総研<sup>3</sup>、北大電研<sup>4</sup>、東大院理<sup>5</sup>、ソガン大<sup>6</sup>)  
 ○大内幸雄<sup>1</sup>、香西直樹<sup>1</sup>、岩橋崇<sup>1</sup>、金井要<sup>1</sup>、関一彦<sup>1,2</sup>、宮前孝行<sup>3</sup>、飯森俊文<sup>4</sup>、  
 浜口宏夫<sup>5</sup>、KIM Doseok<sup>6</sup>

**【序】** 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様々な物質を溶かす優れた溶解性など、通常の分子液体には見られない興味深い性質を持つ。これらの長を生かして電池やキャパシターなどの電気化学的な応用研究や化学工学的な応用研究などが着々と進展しており、一部は既に実用化に至っている。一方基礎科学の点ではまだまだ遅れていると言っても過言ではなく、教科書的な項目でも意外に知られていない若しくは理解されていないことが多い。我々は表面物理化学の立場からイオン液体の新奇性に迫るべく、表面敏感性に優れた赤外-可視和周波発生振動分光法 (IV-SFG 法) を用いて検討を加えている。<sup>1,2)</sup> 本発表ではイオン液体の気/液界面構造について得られた特異な事例を中心に、イオン液体の特性を探ってみたい。

**【実験】** イオン液体[1-alkyl 3-methylimidazolium]X ( $[C_nMIM]X$ ,  $X=BF_4$ ,  $PF_6$ ,  $OTf$ ,  $TFSI$ ) (Fig. 1) は定法に従って合成した。生成物は無色透明であり、<sup>1</sup>H-NMR などの純度評価により>99wt%であることを確認している。実験に用いた IV-SFG システムは、ピコ秒モードロック Nd:YAG レーザー (EKSPLA、パルス幅~21ps、10Hz) をベースに構築している。赤外光 (3~10  $\mu$ m) と可視光 (532nm) を試料表面上で交差させ、発生する和周波光を計測した。

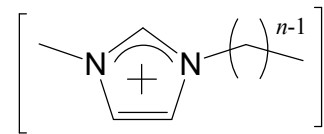


Fig.1:  $[C_nMIM]^+$ カチオン

### 【結果及び考察】

#### (1) 気/液界面構造のアルキル鎖長依存性<sup>3)</sup>:

これまでの検討から  $[C_4MIM]BF_4$  などのイオン液体の表面はカチオンとアニオンによって覆われており、拡散型の電気二重層は存在しないことが分かっている。またブチル鎖はゴーシュ構造を伴いつつ末端メチル基を気体側に向けて配列している。ここで順次アルキル鎖長を伸ばさせると、Fig. 2(a)に示すように d+モードに増加傾向が見られるが、C-C 結合当りのゴーシュ構造の頻度に換算するとその割合が減少する (Fig. 2(b)) : すなわちアルキル鎖の伸

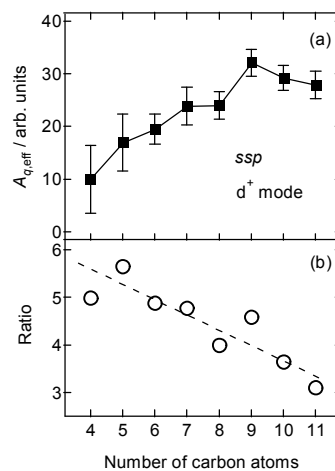


Fig.2 : d+モードのアルキル鎖長依存性 (a) および C-C 結合あたりのゴーシュ密度の鎖長依存性(b)。

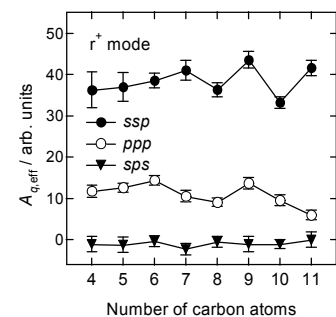


Fig. 3: r+モードの各偏光組み合わせにおける振幅強度  $A_q$  のアルキル鎖長依存性。ssp では  $n > 7$  において奇偶則が観測される。

長に伴いトランス構造に近づくことが分かった。一方、r+モードについて同様な解析を試みたところ、Fig. 3 に示す通り ssp (和周波: s, 可視: s, 赤外光: p) の場合において振幅強度  $A_q$  に奇偶性

を観測した。この傾向は  $n > 7$  で顕著であるが、アルキル鎖の配列が鎖長の伸びにともなって「良く」なっていることと矛盾しない。むしろ、気/液界面は液体状態にあるから、ここで観測される奇偶効果はオールドランス状態にある長鎖アルカンチオール SAM の末端メチル基の配向角に見られるような奇偶則ほど顕著なものではなく、配向分布の軽微な差異に依存すると考えるのが妥当である。しかしながら、このような現象は極性的にも良く似ていると言われる直鎖アルコールでは観測されておらず、軽微であっても結晶に見られる構造的特異性が残っている点でイオン液体独自のものである。アルキル鎖の伸長に伴ってカチオンの再配列と「アルキル鎖のバンドル化」が進行しているものと理解できる。

#### (2) 気/液界面構造のアニオン形状依存性<sup>4)</sup>:

アルキル鎖長にあわせて様々なサイズのアニオンを組み合わせたイオン液体の気/液界面構造を、同じく IV-SFG 法で検討した。Fig. 4 に IV-SFG スペクトルの一例 (ssp) を示す。定量的な解析を加えたところ、アルキル鎖が短い場合、アニオンサイズの増加に伴ってカチオンの表面数密度が減少するが、アルキル鎖が十分長い場合はカチオンの表面数密度は減少しないことが分かった。Fig.5 に気/液界面構造のモデル図を示すが、これは長鎖アルキル鎖の分子間相互作用がアニオンの再配向を促しているためだと解釈できる。

#### 【まとめ】

イオン液体の構造を支配する相互作用には、静電相互作用、水素結合、分子間力などがあり、それらの拮抗が重要な役割を果している。アルキルイミダゾール系イオン液体の気/液界面においてアルキル鎖の果す役割は大変大きく、バルク構造自体の構造的特異性とも絡んで今後の研究の進展に興味を持たれる。

【文献】 1) T. Iimori et al., *Chem. Phys. Lett.*, **389**(2004) 321. 2) J. Sung et al., *Chem. Phys. Lett.*, **406**(2005)496. 3) T. Iimori et al., *J. Phys. Chem. B*, submitted. 4) T. Iwahashi et al., *J. Phys. Chem. B.*, submitted.

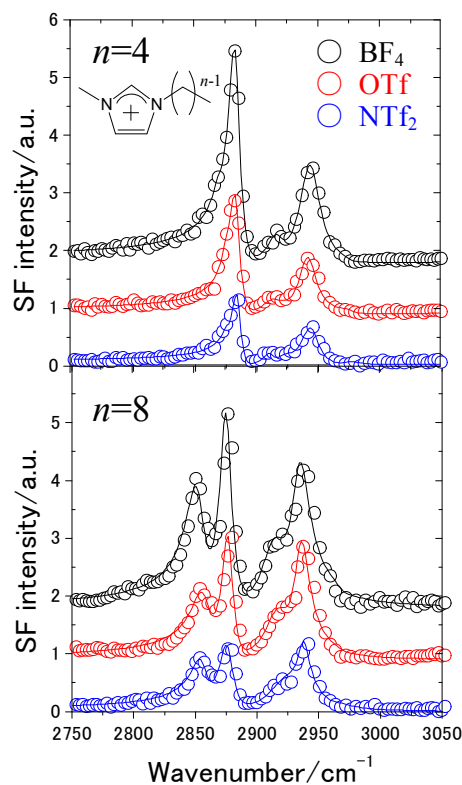


Fig.4: イオン液体の IV-SFG スペクトルのアニオン依存性。

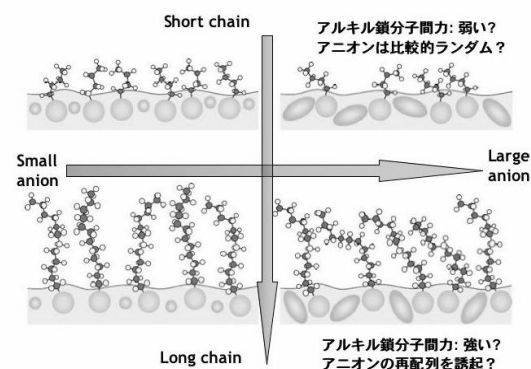


Fig.5: イオン液体の気/液界面構造のモデル構造図。