

イオン液体表面における分子レベルの構造

Molecular-level Structure at the Surface of Ionic Liquids



西 直哉

京都大学大学院 工学研究科
物質エネルギー化学専攻

〒615-8510
京都市西京区京都大学桂

Naoya NISHI
Department of Energy and Hydrocarbon Chemistry,
Graduate School of Engineering, Kyoto University
KyotoDaigakuKatsura Nishikyo-ku Kyoto,
615-8510, Japan

論文要旨：イオン液体は分子性溶媒の代替材料としてさまざまな分野で期待されており、イオン液体界面の構造解明および機能設計は重要である。また、基礎科学的な見地から、中性分子を含まないこの新奇な液体は、特異な界面構造を形成することがわかってきている。本稿では、界面構造に関する情報を選択的に抽出することのできるX線反射率法と分子動力学シミュレーションを相補的に用いてイオン液体界面の構造を調べた研究成果を紹介する。

Abstract: Ionic liquids (ILs) are expected to be promising alternatives for molecular organic solvents in various fields. It is of crucial importance to clarify the structures at IL interfaces and furthermore to design the functions of IL interfaces. This novel liquids that do not contain neutral molecules have been found to have specific structures at their interfaces. In the present paper, a series of studies on the structure at IL interfaces by the author will be introduced. Two methods that can selectively and sensitively extract the information of interfacial structure, X-ray reflectometry (XR) and molecular dynamics simulation (MD), are complementarily used to reveal the structure at IL interfaces.

Key words: ionic multilayers, layering, nano-segregation, density profile, surface structure factor

1 はじめに

イオン液体とは、常温付近で液体となる低融点の塩(えん)を指す。同数のカチオンとアニオンのみから構成され、中性溶媒分子を含まない液体である。最も有名な塩である塩化ナトリウムの融点は800℃と極めて高温だが、イオンの構造設計により、融点を常温以下にまで低下させることができる。その戦略としては、

- 1) イオンサイズを大きくすることによりイオンが持つ電荷を非局在化させ、カチオン・アニオン間に働く静電引力を低下させる
- 2) 結晶中においてイオンの高密度充填を妨げる官能基をイオンに付与する(イオンを対称的でない形にする)
- 3) アルキル鎖などの構造がフレキシブルな官能基をイオンに付与して、液体状態のエントロピー利得

を上昇させる

がある。このような観点から設計されたイオンとして、アルキル基を持つ有機カチオンとフッ素系の無機または有機アニオンがイオン液体構成イオンとしてよく用いられる。その例も兼ねて、本稿で紹介するイオン液体の構成イオンをFig. 1に示す。

2 イオン液体の特長

イオン液体の特長を、例外を特記せずに、以下に挙げる。

- 1) 広い温度範囲で液体である。例えば-100℃近くのガラス転移温度から300℃近くの分解温度までの広い温度範囲で液体状態となるイオン液体がある。
- 2) 揮発性が無視できるほど低い。イオン液体の飽和蒸気圧は、その測定が困難なほど非常に低い¹⁾。その理由として、分子性溶媒と異なり、イオン液体は単独イオンではなくイオン対やクラスターと

連絡者：西 直哉
E-mail : nishi.naoya.7e@kyoto-u.ac.jp

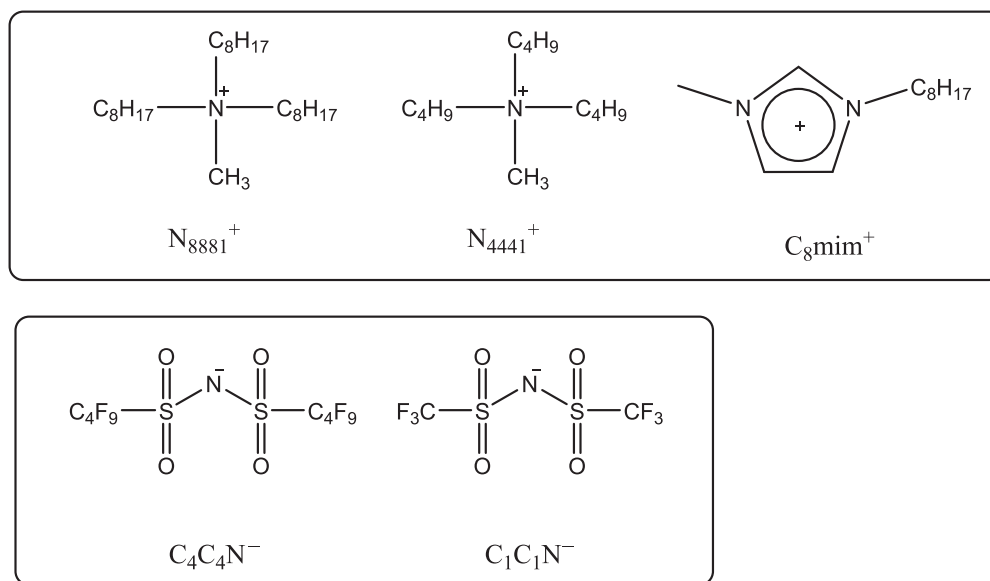


Fig. 1 本稿で紹介するイオン液体を構成するカチオン・アニオンおよびそれらの略称

して揮発するためと考えられている。この性質を利用して、宇宙空間²⁾や超高真空装置内³⁾で利用できる液体としてイオン液体は注目されている。

- 3) 無視できるほど低い揮発性のために、難燃性である。この性質はエネルギーデバイスの分野で魅力的であり、現在電解質溶液に用いられている可燃性の有機溶媒に代わる液体として研究されている^{4, 5)}。
- 4) 熱的、化学的、電気化学的に安定であることが多い。とくに電気化学的安定性は、高容量・高出力な電気2重層キャパシタやリチウムイオン電池の開発に欠かせない。
- 5) イオン液体はイオンから構成されるので、それ自体がイオン伝導性を持つ。これも電気化学分野での応用には欠かせない性質である。
- 6) 置換基の導入や最適化により、密度・粘度・表面張力などの物理化学的性質をチューニングできる。また、機能性置換基をイオンに導入させて特異な物性をデザインできる。

このイオンのみからなり中性溶媒分子を含まない新奇な液体は、水とも有機溶媒とも異なる「第3の溶媒」として前節のような特徴があり、様々な分野への応用が期待されている⁶⁾。イオン液体の様々な応用において、物質をイオン液体から異なる相へ、もしくは逆方向に、移動させる過程、つまり、界面近傍における物質輸送や界面を横切る物質移動反応が、系の全反応速度を支配する因子になりうる。従って、イオン液体の界面における構造やそのダイナミクス、界面における反応を調べることは重要である。本稿では、著者がこれまでに行ってきた

イオン液体界面の構造の研究の一部を紹介する。なお、コロイド分野におけるイオン液体の研究については、最近の本紙に総説が掲載されているので合わせてご覧いただきたい⁷⁾。

3 界面構造を調べるには

光などの電磁波の反射は界面で起きる現象であり、界面における屈折率変化がその原因である。入射光に対する反射光の強度変化や偏光変化には、界面近傍における屈折率分布の情報が含まれる。光の波長がその構造スケール以下であれば、反射率（入射光強度に対する反射光強度の比）により構造が解析できる。波長がÅレベルの電磁波であるX線の反射率を測定する、X線反射率法(XR)により、界面における分子レベルでの構造計測が可能になる。また、波長が構造スケールよりも大きい場合でも、二次的非線形効果を利用した第2高調波発生法^{8, 9)}、偏光を利用した分光エリプソメトリー(SE)^{10, 11)}、表面プラズモン共鳴を利用した表面プラズモン共鳴法¹²⁾、表面増強場を利用した表面増強赤外分光法(SEIRAS)¹³⁾などを用いてもイオン液体の界面構造に迫ることができる。以降の節では、著者らが行ったXRと古典分子動力学シミュレーション(MD)を相補的に用いるイオン液体表面(気液界面)の研究結果を紹介する。なお、XR¹⁴⁾、MD¹⁵⁾ともに最近の本紙に総説が掲載されているので合わせてご覧いただきたい。

4 XRとMDによるイオン液体の表面構造研究

4・1 4級アンモニウム系イオン液体の表面

著者らは、イオン液体がその表面(気液界面)にイオ

ン多層構造を形成することを X 線反射率測定により見出した^{16, 17)}。Fig. 2a は $[\text{N}_{8881}^+][\text{C}_4\text{C}_4\text{N}^-]$ 表面における XR 測定結果である。図の横軸は移行運動量 q ($=4\pi\sin\theta/\lambda$, θ は X 線の入射角, λ は X 線の波長) であり, q を 0 から大きく (図中で右にいく) していくことは, X 線の入射角を水平入射から徐々に大きくしていくことを意味する。 q が 0 から臨界面に相当する $0.0227 \text{ \AA}^{-1}$ までは全反射条件であり, $\log R$ (R は反射率) がほぼ 0 になっていることがわかる (実際には界面におけるスポットサイズは q が 0 に近いほど大きくなり, 界面で X 線を取りこぼすため, みかけの $\log R$ は 0 より小さい値となる)。臨界面を超えて q を大きくすると反射率が急激に低下する。この急激な低下はイオン液体の X 線領域における屈折率が 1 に非常に近い ($[\text{N}_{8881}^+][\text{C}_4\text{C}_4\text{N}^-]$ では $1-4.49 \times 10^{-7}$ @ 25 keV) ために起こる。実際に, 古典電磁気学的に 2 相の屈折率から求めた反射率 (= フレネル反射率) を実線で示しているが, 実験結果と同様の傾向を示していることがわかる。このフレネル反射率は, 界面を完全に無構造で平らな板とみなした理想的な (非現実的な) 反射率である。さらに q を大きくしていくと, 実験結果はフレネル反射率よりも低くなる傾向が見える。この低下の主な原因は, 一見平らに見える液表面においても界面ラフネスが無視できないためである。ソフト界面には熱揺らぎにより発生し界面張力を復元力とする界面張力波が存在し, 界面ラフネスの源となる。その寄与は界面張力波理論^{18, 19)} から見積もることができる。その寄与を考慮した反射率の理論線が Fig. 2a の点線である。この点線は, 無構造で平らな界面を界面ラフネス分 “くしゃくしゃ” にしたときの反射率に相当する。実験結果はこの点線からもずれている。このずれが界面における構造に由来する。実験結果をこの点線の反射率で除すと $\log |\phi|^2$ (ϕ は表面構造因子) となる。Fig. 2b に示すのがその q 依存性である。 $q^2 \sim 0.14 \text{ \AA}^{-2}$ 付近に見られるブロードなピーク (擬ブラッグピーク) は表面に形成されたイオン多層構造に由来する。Fig. 2b から構造を議論するには, モデルフィッティングを用いる (構造の逆計算はできない)。複数のモデルをフィッティングし, それぞれのモデルの尤度を見積もる (著者らは AIC²⁰⁾ を採用している)。Fig. 2c に, 最も尤度の高いモデルから求めた電子密度プロファイルを示す。界面 ($z \sim 0 \text{ \AA}$) からバルク方向 (z 正方向) に 4 層程度, イオン多層構造が形成されている。液体自由表面における多層構造形成は, 正に帯電した原子核と自由電子からなる液体金属および液体合金では一般的な現象である²¹⁾ が, 電気的に中性な分子性溶媒では一般的に見られない。したがって, イオン液体界面においてイオン間の静

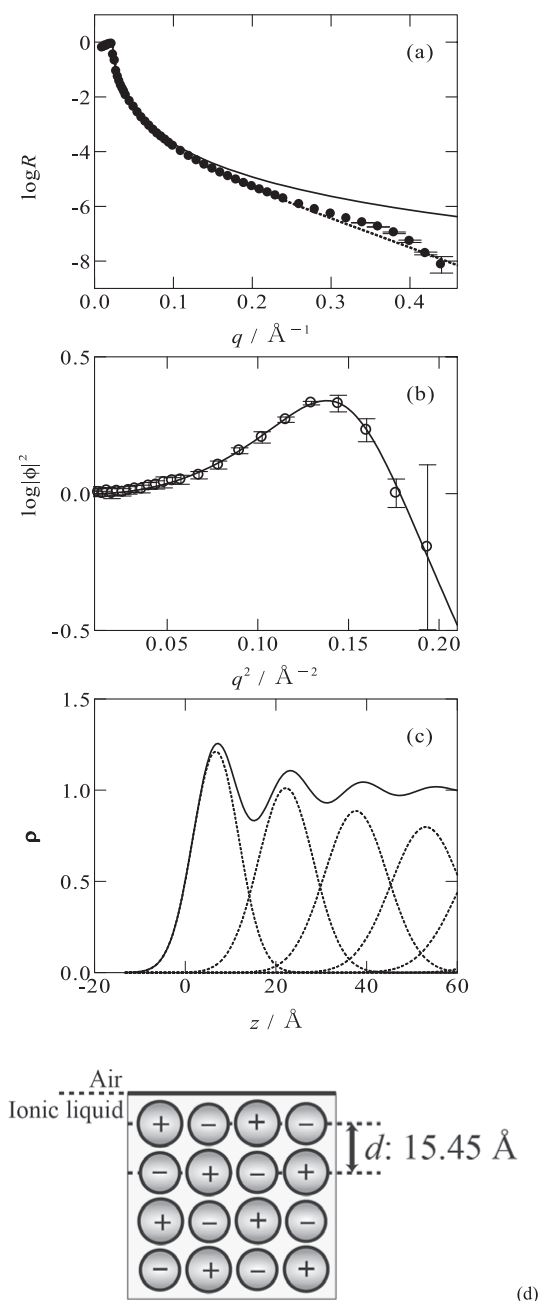


Fig. 2 (a) $[\text{N}_{8881}^+][\text{C}_4\text{C}_4\text{N}^-]$ 表面における X 線反射率測定結果。反射率の常用対数 $\log R$ の移行運動量 q に対するプロット。図中の点は実験データ, 実線はフレネル反射率, 点線はフレネル反射率に界面張力波による反射率減少の寄与を加えたもの。実験データの $q \sim 0.4 \text{ \AA}^{-1}$ 付近に見られるブロードなピークは擬ブラッグピークであり, イオン液体表面に形成されたイオン多層構造に由来する。(b) 実験データを (a) の点線で除することにより得られた表面構造因子の q^2 依存性。擬ブラッグピークがより明瞭になっている。実線はフィッティング結果。(c) フィッティングにより得られた intrinsic な電子密度プロファイル (バルク電子密度で規格化してある)。気液界面 $z=0$ から $z>0$ のイオン液体バルク方向に行くにつれて層構造ははやけていく。(d) $[\text{TOMA}^+][\text{C}_4\text{C}_4\text{N}^-]$ 表面におけるイオン多層構造の概略図。イオン層間距離 d は $15.45 \text{ \AA}$ 。文献 16) より許可を得て改変して転載。

電相互作用が構造決定に重要な働きをしていることを示唆する。実験結果は、カチオンとアニオンが層内に同数存在するモデル (Fig. 2d) で説明でき、どちらかが表面に偏析するモデルでは説明できなかった。つまり、イオン液体の自由表面は電荷を分離させるほどは帯電していないことを示唆する。

このようなイオン液体の表面構造はMDにより再現することができる。Fig. 3に $[N_{4441}^+][C_1C_1N^-]$ 表面における原子数密度プロファイルを示す²²⁾。MDでは、計算コスト (計算時間) を現実的なものに抑えるためにイオンを構成する原子数が少ないイオン液体を選択している ($[N_{8881}^+][C_4C_4N^-] \rightarrow [N_{4441}^+][C_1C_1N^-]$, Fig. 1参照)。Fig. 3aにカチオン, Fig. 3bにアニオンの原子数密度プロファイルを示している。どちらにも、気液界面 ($z \sim 0 \text{ \AA}$) よりバルク側でイオン多層構造に由来する密度の振動が見られる。興味深いのは Fig. 3aにおいて、カチオンの帯電部位であるN原子やその隣のメチル基 (C_M) の密度が大きく振動しているのに対し、非帯電部位であるブチル基末端 (C_{B3} , C_{B4}) はほとんど振動していないことである。このことからイオン多層構造形成にイオン間静電相互作用が決定的な役割を果たしていることがわかる。また、最表面のイオン層でのみ、カチオンやアニオンは異方的な配向をとっており、それぞれの非帯電部位 (ブチル基やトリフルオロメチル基) を気相側に向けていることも Fig. 3bや Fig. 3c (カチオンの原子数密度プロファイルの拡大図) から読み取れる (詳細な配向解析は原著論文²²⁾を参照)。このようにMDにより、XRで見出された挙動の確認だけでなく、XRからは見えてこない分子レベルでの描像をも得ることが可能である。もちろんMDだけでは現実をどの程度反映しているか不安が残る。例えば、密度の振動はMDでは現実よりも誇張して現れる (Fig. 2cと Fig. 3ab)。両手法を相補的に用いるのが良さそうである。

4・2 イミダゾリウム系イオン液体の表面

イオン液体の構成イオンにより、イオン液体界面におけるイオン多層構造の秩序性は異なる。イオン多層構造の層数はイオン液体に依存するし、温度を上げるとイオン多層構造が崩れるイオン液体も崩れないイオン液体もある¹⁷⁾。表面1層目のイオン層の密度がバルクと異なる場合もある²³⁾。また、界面を帯電させる電気化学界面であるイオン液体 | 電極界面では、界面電位差に応じてイオン多層構造が変化する^{11, 24)}。

イオン液体の構成イオンによるイオン多層構造の違いの1例として、 $[C_8mim^+][C_1C_1N^-]$ というイオン液体 (Fig. 1) を取り上げる。Fig. 2でXR結果を示した $[N_{8881}^+][C_4C_4N^-]$ の構成カチオン N_{8881}^+ は3本のオクチル鎖を

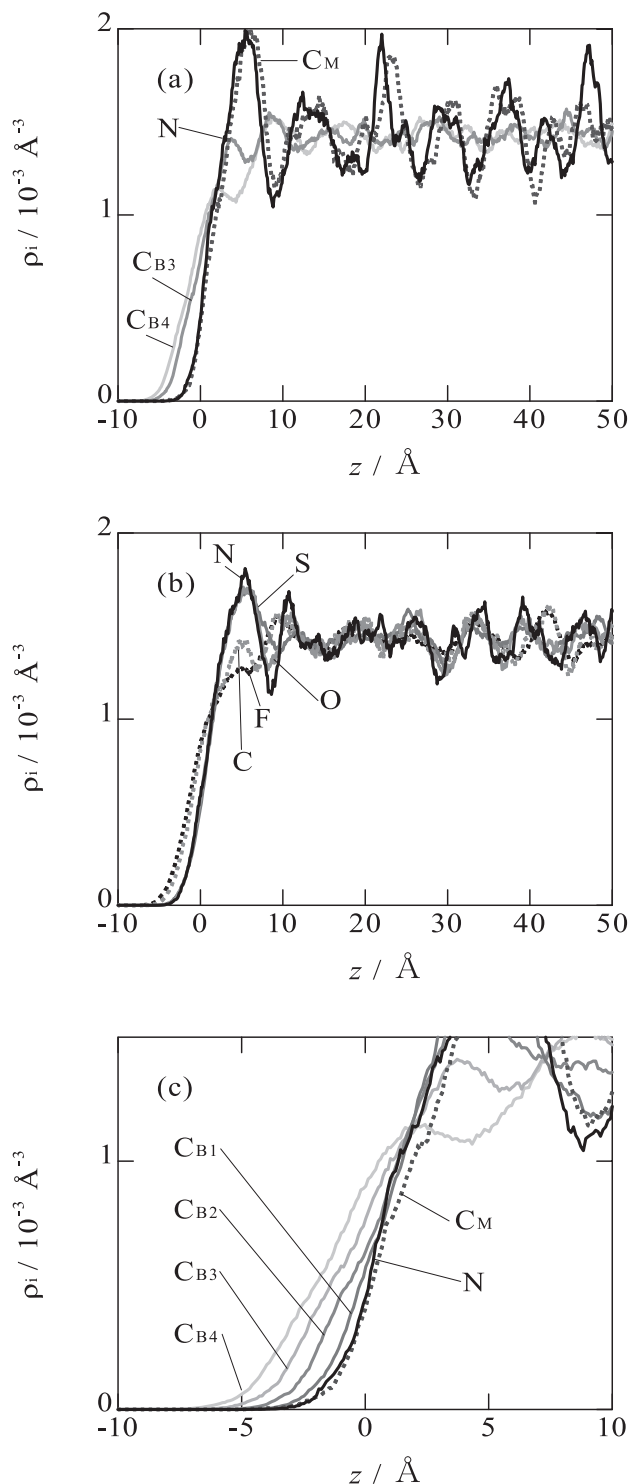


Fig. 3 $[N_{4441}^+][C_1C_1N^-]$ 表面のMDシミュレーション結果。(a) (c) カチオンの原子数密度プロファイル。カチオンの原子ラベル N, C_M はそれぞれ N_{4441}^+ の N 原子, N 原子となりのメチル C 原子, 原子ラベル C_{B1} , C_{B2} , C_{B3} , C_{B4} はブチル基の C 原子 (C_{B1} が N 原子となりのメチレン C 原子, C_{B4} が末端メチル C 原子)。(b) アニオンの原子数密度プロファイル。文献 22) より許可を得て改変して転載。

持つのに対し、 C_8mim^+ はオクチル鎖をひとつしか持たない。粗く言うと、 N_{8881}^+ は球状構造、 C_8mim^+ は棒状

構造である。このような棒状構造のカチオンを構成イオンとするイオン液体表面では特異なイオン2層構造が現れる。

$[\text{C}_8\text{mim}^+][\text{C}_1\text{C}_1\text{N}^-]$ 表面のXR測定結果から Fig. 2の方法と同様に解析して得られた $\log|\phi|^2$ を Fig. 4aに示す。この $[\text{C}_8\text{mim}^+][\text{C}_1\text{C}_1\text{N}^-]$ の場合には、擬ブラッグピークは見られない。種々のモデルのフィッティングを試みたところ、バルクと電子密度の異なる層が表面に2層ある2ボックスモデルが最も尤度の高いモデルであることがわかった。2ボックスモデルのフィッティング結果を Fig. 4aの実線に、その結果得られた電子密度プロファイルを Fig. 4bに示す。最表面にバルクより高密度の層、それに続いて低密度の層がある。このような2層の界面構造モデルとして、Fig. 4cのような構造を考えた。部位ごとに考えると、カチオンの帯電部位やアニオンは高電子密度、逆にカチオンの非帯電部位（アルキル鎖）は低電子密度であり、高密度層はイオン層、そのバルク側の低密度層はアルキル層と考えられる。さらにイオン液体表面ではアルキル基が気相側に突き出ているという知見²⁵⁾と合わせて考えると、Fig. 4cの模式図のようなイオン2層構造が考えられる。

実際にこのような構造をとっているのか、MDにより検証を行った。 $[\text{C}_8\text{mim}^+][\text{C}_1\text{C}_1\text{N}^-]$ 表面における密度プロファイルの結果を Fig. 5に示す。最表面ではオクチル鎖の密度が優先的に高くなっており、オクチル鎖が気相側に突き出ていることを意味する。それより内側の表面イオン層では、カチオンの帯電部位の密度とアニオンの密度が高くなっている。そのさらにバルク側では逆にオクチル鎖の密度が上がっている。これらの挙動はXRの結果から考えたモデル (Fig. 4c) と一致している。このようにXRとMDを相補的に用いることにより、分子レベルの表面構造に迫ることができた。なお、このような帯電部位と非帯電部位の分離は、イオン液体バルクで知られている現象である²⁶⁾。 $[\text{C}_8\text{mim}^+][\text{C}_1\text{C}_1\text{N}^-]$ のようなイミダゾリウム系のイオン液体ではナノサイズのミセル状にこれらの部位が相分離する。一方で、表面では、面という幾何学的な制約によりシート状に相分離することがわかった。このようなラメラのような構造は3層目以降のイオン層を形成するほどの秩序性を持っておらず、よりバルクではミセル状の相分離構造になっているものと考えられる。

5 おわりに

イオン液体はイオンのみからなるため局所的な静電相互作用の非常に強い系であり、固体との界面や帯電界面のみならず、自由表面においても自発的に多層構造化する

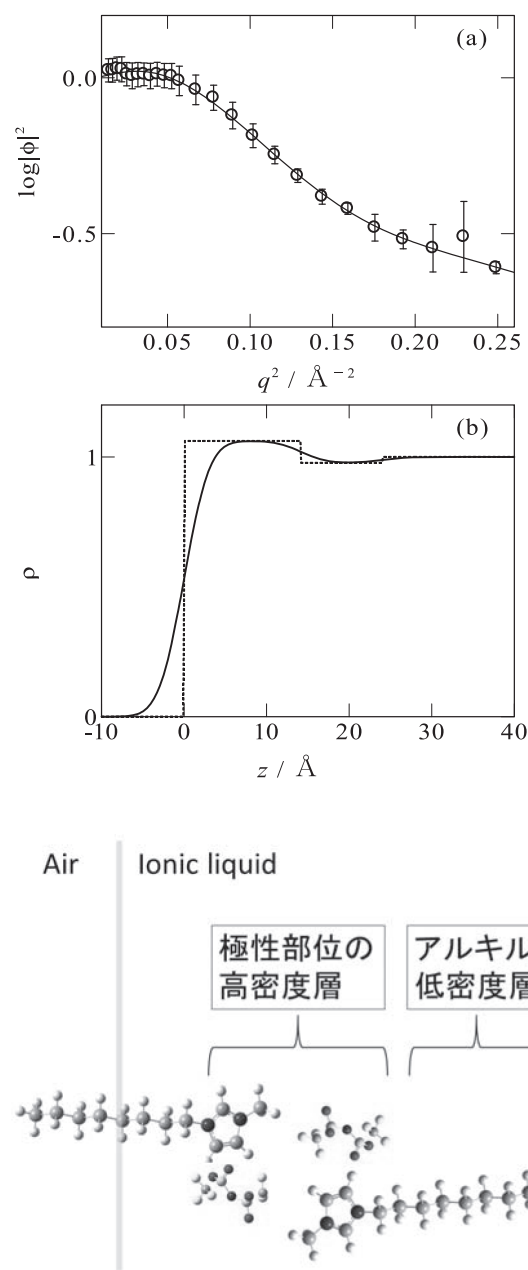


Fig. 4 (a) $[\text{C}_8\text{mim}^+][\text{C}_1\text{C}_1\text{N}^-]$ 表面におけるX線反射率測定による表面構造因子の q^2 依存性。実線は2ボックスモデルによるフィッティング結果。(b) フィッティングにより得られたintrinsicな規格化電子密度プロファイル (実線)。気液界面 $z=0$ から $z>0$ のイオン液体バルクに向かう前に高密度層と低密度層が現れる。点線は2層を明確に示すためのステップ関数。(c) $[\text{C}_8\text{mim}^+][\text{C}_1\text{C}_1\text{N}^-]$ 表面におけるイオン2層構造の概略図。

という特徴がある。本論文では述べなかったが、イオン液体界面において、イオンの並進ダイナミクスが異常に遅いことを著者および他研究者は見出している^{12, 27-30)}。この異常に遅いダイナミクスはイオン液体界面に形成されるイオン多層構造が原因と考えられる。このような構造化

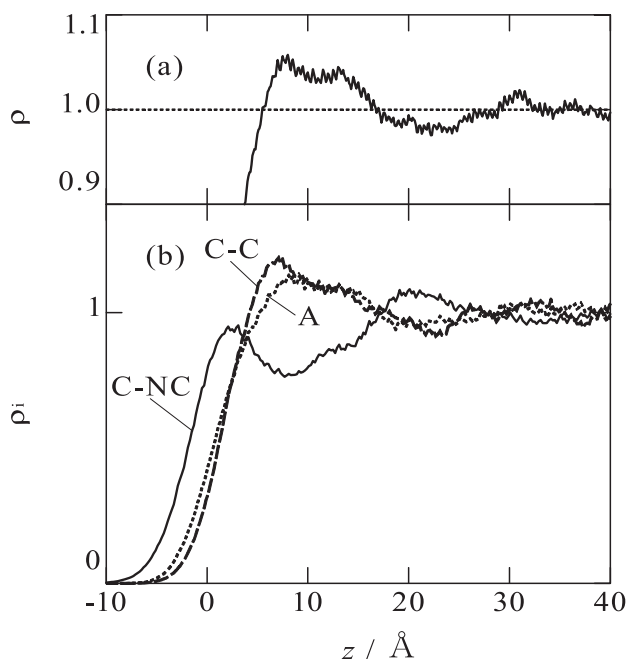


Fig. 5 $[\text{C}_8\text{mim}^+][\text{C}_1\text{C}_1\text{N}^-]$ 表面のMD結果。(a) 規格化電子密度プロファイル (実線)。(b) 部位ごとの規格化電子密度プロファイル。実線 (C-NC) は C_8mim^+ の非帯電部位 (オクチル基のうち根元のメチレンを除いた部分と定義), 破線 (C-C) は C_8mim^+ の帯電部位 (非帯電部位以外), 点線 (A) はアニオン。最表面 ($-10 \text{ \AA} \leq z \leq 3 \text{ \AA}$) は C-NC 優勢でオクチル基が気相側に突き出ていることを意味する。C-C および A が優勢な高密度層 ($6 \leq z \leq 17 \text{ \AA}$) はイオンの極性部位二層からなる (Fig. 4c)。その内側の C-NC が優勢な低密度層 ($18 \leq z \leq 27 \text{ \AA}$) は二層目のイオン層にある C_8mim^+ のオクチル基による。

およびスローダイナミクスは、イオン液体に分散させたコロイドの安定性に寄与する一方で、電気2重層キャパシタなどのエネルギーデバイスとしては不利な点である。層構造の形成しやすさやダイナミクスの遅さはイオン液体を構成するイオン種によって異なるため、この現象の更なる解明およびイオンの構造設計によるイオン液体のカスタマイズを今後行う必要がある。

謝辞

本稿に記した研究成果のうち未発表データのMDについては、共同研究者の片倉誠士氏と荒木佑大氏によるものであり、ここに感謝の意を表します。

文 献

- 1) M. J. Earle, J. M. S. S. Esperanc, M. A. Gilea, J. N. Canongia Lopes, L. P. N. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon, J. A. Widegren, *Nature* **439**, 831 (2006).
- 2) E. F. Borra, O. Seddiki, R. Angel, D. Eisenstein, P. Hickson, K. R. Seddon, S. P. Worden, *Nature* **447**, 979

(2007).

- 3) T. Torimoto, T. Tsuda, K. Okazaki, S. Kuwabata, *Adv. Mat.* **22**, 1196 (2010).
- 4) "Electrochemical Aspects of Ionic Liquids," H. Ohno ed., 2nd Edition, Wiley, Hoboken, (2011).
- 5) M. Armand, F. Endres, D. R. MacFarlane, H. Ohno, B. Scrosati, *Nat. Mater.* **8**, 621 (2009).
- 6) N. V. Plechkova and K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **37**, (2007).
- 7) 井上亨, オレオサイエンス **10**, 179 (2010).
- 8) 西直哉, 山本雅博, 垣内隆, 分析化学 **56**, 491 (2007).
- 9) N. Nishi, R. Ishimatsu, M. Yamamoto, T. Kakiuchi, *J. Phys. Chem. C* **111**, 12461 (2007).
- 10) N. Nishi, K. Kasuya, T. Kakiuchi, *J. Phys. Chem. C* **116**, 5097 (2012).
- 11) N. Nishi, J. Uchiyashiki, R. Oogami, T. Sakka, *Thin Solid Film* **571**, 735 (2014).
- 12) N. Nishi, Y. Hirano, T. Motokawa, T. Kakiuchi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 11615 (2013).
- 13) K. Motobayashi, K. Minami, N. Nishi, T. Sakka, M. Osawa, *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 3110 (2013).
- 14) 松岡秀樹, オレオサイエンス **12**, 17 (2012).
- 15) 篠田渉, オレオサイエンス **12**, 55 (2012).
- 16) N. Nishi, Y. Yasui, T. Uruga, H. Tanida, T. Yamada, S. Nakayama, H. Matsuoka, T. Kakiuchi, *J. Chem. Phys.* **132**, 164705 (2010).
- 17) N. Nishi, T. Uruga, H. Tanida, T. Kakiuchi, *Langmuir* **27**, 7531 (2011).
- 18) F. P. Buff, R. A. Lovett, F. H. Stillinger, Jr., *Phys. Rev. Lett.* **15**, 621 (1965).
- 19) A. Braslau, P. S. Pershan, G. Swislow, B. M. Ocko, J. Als-Nielsen, *Phys. Rev. A* **38**, 2457 (1988).
- 20) H. Akaike, *IEEE Trans. Autom. Control* **19**, 716 (1974).
- 21) O. M. Magnussen, B. M. Ocko, M. J. Regan, K. Penanen, P. S. Pershan, M. Deutsch, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4444 (1995).
- 22) 片倉誠士, 西直哉, 小林和弥, 天野健一, 作花哲夫, 分析化学 **64**, 219 (2015).
- 23) N. Nishi, T. Uruga, H. Tanida, to be submitted.
- 24) N. Nishi, A. Hashimoto, E. Minami, T. Sakka, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 5219 (2015).
- 25) Y. Jeon, J. Sung, W. Bu, D. Vaknin, Y. Ouchi, D. Kim, *J. Phys. Chem. C* **112**, 19649 (2008).
- 26) J. N. A. Canongia Lopes and A. A. H. Pádua, *J. Phys. Chem. B* **110**, 3330 (2006).
- 27) Y. Yasui, Y. Kitazumi, R. Ishimatsu, N. Nishi, T. Kakiuchi, *J. Phys. Chem. B* **113**, 3273 (2009).
- 28) Y. Yasui, Y. Kitazumi, N. Nishi, T. Kakiuchi, *J. Phys. Chem. B* **114**, 11141 (2010).
- 29) Y. Yasui, Y. Kitazumi, N. Nishi, T. Kakiuchi, *Electrochem. Commun.* **12**, 1479 (2010).
- 30) S. Makino, Y. Kitazumi, N. Nishi, T. Kakiuchi, *Electrochem. Commun.* **13**, 1365 (2011).