イオン液体の階層的構造およびダイナミクス

古府 麻衣子
(東京大学 物性研究所)

Hierarchical Structure and Dynamics in Ionic Liquids

Maiko Kofu

Institute for Solid State Physics, University of Tokyo

ABSTRACT

In the past decade, ionic liquids (ILs) have gained increasing attention in many fields, since they possess several unique properties, such as negligible vapor pressure, high ionic conductivity, and wide range of solubility. One of the most interesting features in imidazolium-based ILs is a higher order structure reflecting the nanoscale segregation of polar and nonpolar domains. The structure and dynamics of the ILs were investigated by means of neutron diffraction and quasielastic scattering techniques. It was found that the nanostructure drastically grows upon cooling. Furthermore, we have successfully observed the relaxation of nanostructure, ionic diffusion, imidazolium relaxation, and alkyl reorientation separately. From the anion/cation dependence of the relaxation processes, it is concluded that the hierarchical dynamics in the ILs is predominantly governed by the Coulombic interaction between the polar parts of cations and anions.

Keywords: ionic liquid, quasielastic neutron scattering, nanostructure

1. はじめに

近年、「イオン液体」とよばれる多機能液体が注目を集めている。イオン液体は水や通常の有機液体と異なり、イオンのみからなる新しい液体である。単一のイオン性物質であるにもかかわらず、室温付近で液体状態をとるのは特異である（例えば NaCl の融点は約 800°C）。多くのイオン液体の陽イオンは、正電荷を有するコア部分（イミダゾリウム環やピリジニウム環）に疎水的なアルキル鎖が結合した構造をもつ（Fig. 1）。一方、陰イオンはハロゲンイオン（ Cl^- , Br^- , I^- ）や様々な多原子イオン（ NO_3^- , BF_4^- , PF_6^- , $[\text{CF}_3\text{SO}_2]_2\text{N}^-$ など）が成りうる。イオン液体の多くは両親媒性を有し、様々な有用な特性を示す。例えば、低蒸気圧、難燃性、難分解性などの熱力学的安定性、高イオン伝導性、広電位窓などの電気化学特性、広範囲の物質の可溶性などである。これらの特性は、陰陽両イオンを変えることにより制御可能であり、イオン液体はデザイナー溶媒とも呼ばれている。

イミダゾリウム系イオン液体の一番の特徴は、

Fig. 1. Molecular structure of C8mimPF₆.

その階層的な構造である。陽イオンのアルキル鎖からなる非極性ドメインと、陽イオンの極性部分および陰イオンからなる極性ドメインが高次構造（ナノ構造）を形成する[1-4]。各々のドメイン内にも特徴的な構造が存在するので、イオン液体は階層構造を有する液体とも捉えることができる。水・油・界面活性剤系などで階層構造が見られることはしばしばあるが、単一成分の液体でこのような構造が現れることは非常に興味深い。

通常の液体の概念を破るような多様でユニークなイオン液体を理解するため、我々は中性子散乱法や他の手法を用いてイオン液体および関連物質の研究を行ってきた[5-10]。本稿では、イミダゾリウム系イオン液体の階層構造とそれに起因する種々のダイナミクスについて紹介する。紙面の都合上、全ての結果を示すことはできないが、我々が行ってきたイオン液体研究について概観して頂ければ幸いである。

2. 中性子散乱実験

まず非干渉性・干渉性準弾性散乱について簡単に述べておく。軽水素の非干渉性散乱断面積は 80 barn と他の原子の散乱断面積（数 barn 程度）よりも圧倒的に大きい。従って、軽水素を含む試料を測定すると、軽水素（およびそれと強く結合した原子や原子団）の単独運動（自己拡散）を観測することができる。一方、軽水素を重水素に置き換

Fig. 2. (a) Temperature dependence of neutron diffraction patterns of d-C8mimPF₆. (b) Schematic drawing of the correlations between the imidazolium rings.

え、干渉性散乱の寄与を大きくすると、特定の距離相関の運動を観測することができる。

本研究では、イオン液体の階層構造・ダイナミクスを調べるために中性子回折および準弾性散乱測定を行った。試料は、最も広く研究されているアルキルイミダゾリウム系イオン液体 (C_nmimX: *n* はアルキル鎖の炭素数, X は陰イオン) を選択した。重水素試料を用いた中性子回折および干渉性準弾性散乱測定は、米国標準技術研究所 (NIST) に設置された中性子スピンエコー装置 NSE を用いて行った。中性子スピンエコー法では、得られるデータは $S(Q, \omega)$ ではなくその時間フーリエ変換に対応する中間散乱関数 $I(Q, t)$ であるため、緩和測定に非常に適している。また、中性子分光装置のなかでも最もエネルギー分解能が高く、遅い緩和を調べることができる。

軽水素試料を用いた非干渉性準弾性散乱測定には、日本原子力研究開発機構の JRR-3 原子炉に設置された東大物性研の高分解能パルス冷中性子分光器 AGNES および NIST に設置された後方散乱装置 HFBS の 2 つを用いた。2 つの装置を用いたのは、広い時間領域をカバーするためである。非干渉性準弾性散乱測定では、運動を Q によって分離するのではなく、緩和時間によって分離する。また、緩和時間や緩和強度の Q 依存性を調べることで、運動の空間情報を得ることができる。NSE と異なり、AGNES や HFBS では同時に複数の Q 位置で準弾性散乱を測定することができ、非干渉性散乱測定に適している。また、H 原子からの散乱が大きいので、短時間でデータを取得可能である。本研究では運動のアルキル鎖長・陰イオン種依存性を調べるため、合計 10 試料を測定した。

Fig. 3. Intermediate scattering functions of d-C8mimPF₆ taken at $Q = 0.3 \text{ \AA}^{-1}$.

3. イオン液体のナノ構造

NSE 分光器で測定した重水素化 C8mimPF₆ (d-C8mimPF₆) の中性子回折パターンの温度変化を Fig. 2(a) に示す。 $Q = 1.0 \text{ \AA}^{-1}$ ($= Q_{\text{ion}}$) 付近のピークは隣り合ったイミダゾリウム環あるいは陰イオン同士の 2 体相関 (イオン相関) に対応する。このピークは陰イオンが大きいほど低 Q にシフトする。一方、 $Q = 0.3 \text{ \AA}^{-1}$ ($= Q_{\text{low}}$) 付近のピークはアルキル鎖によって隔てられたイミダゾリウム環間距離に対応する (Fig. 2(b) 参照)。距離 $2\pi/Q_{\text{low}}$ は大まかにアルキル鎖 2 本分にイオン部分の大きさを足したものとなっており、少なくとも室温付近の液体状態では、アルキル鎖はあまり相互貫入していない。結晶ではアルキル鎖は相互貫入しており、液体の構造との違いの一つである。冷却すると、イオン相関ピーク位置 (Q_{ion}) は高 Q 側に少しシフトする。これは、密度の増大 (イオンのパッキングが良くなること) によるものである。興味深いのは、低 Q ピークの温度変化である。冷却に伴い、ピーク強度が劇的に増大する。これはナノ構造が低温で急激に成長していることを示唆する。低 Q ピークの起源については現在も議論があるが、長いアルキル鎖長をもつ C_nmimX ($n > 12$) では液晶相 (smectic A: SmA) が発現すること、また SmA 相の層間距離に対応するブラッグピークと低 Q ピークがほぼ同位置に現れること [11] から、イオン液体のナノ構造は液晶相の層構造のゆらぎであると我々は考えている。

4. イオン液体の微視的ダイナミクス

4.1. 干渉性準弾性散乱

ナノ構造およびイオン相関のダイナミクスを調べるために、中性子スピンエコー測定を行った。イオン相関のダイナミクスについては、後述する非干渉性準弾性散乱でも測定しているので、ここでは割愛する。Fig. 3 は $Q = Q_{\text{low}}$ での d-C8mimPF₆ の中間散乱関数 $I(Q, t)/I(Q, 0)$ である。このデータは

$$\frac{I(Q,t)}{I(Q,0)} = f_1 \exp(-t/\tau_1) + f_2 \exp(-t/\tau_2) + f_3 \exp(-t/\tau_3) \quad (1)$$

という3つの指数関数 ($\tau_1 < \tau_2 < \tau_3$) の和でフィットした。ここで $f_1 + f_2 + f_3 = 1$ である。温度低下に伴い、速い緩和の分率 $f_1 + f_2$ は減少し、一方遅い緩和の分率 f_3 は増大する。 f_3 の温度変化は低 Q ピークの強度変化とほぼ対応する。このことから、速い緩和 (τ_1, τ_2) と遅い緩和 (τ_3) は、それぞれナノ構造が壊れた部分の緩和とナノ構造の緩和であると推測される。イオン液体におけるナノ構造の緩和が観測されたのは、この実験が初めてである。イオン液体にはナノ構造が秩序化した領域と無秩序な領域が混在しており、昇温によりナノ構造はぼやけ、無秩序領域は増大する。室温付近のイオン液体は非常に不均一な状態にあり、ナノ構造の起源について決着を付けるためには低温でのより精密な実験・シミュレーションが必要であろう。

4.2. 非干渉性準弾性散乱

ナノ構造緩和より速い緩和を詳細に調べるため、非干渉性準弾性散乱測定を行った。陰イオンやアルキル鎖長を変化させた際に、微視的ダイナミクスがどのように変化するか調べるため、アルキル鎖長・陰イオン種を変え測定を行った。AGNES と HFBS ではエネルギー分解能・エネルギー領域が異なっており、それぞれ 0.1 ps ~ 50 ps, 0.1 ns ~ 10 ns の時間領域の緩和挙動を調べることができる。測定には軽水素試料を用いており、H 原子を含む陽イオンの自己拡散を主に観測していることになる。

まず、C8mimTFSI (TFSI: $[\text{CF}_3\text{SO}_2]_2\text{N}$) について AGNES と HFBS で得られた準弾性散乱スペクトルを Fig. 4 に示す。両装置で、 $\hbar\omega = 0$ を中心にブロードなピーク (準弾性散乱) が観測された。AGNES のデータは以下のような δ 関数 (弾性成分) と2つのローレンツ関数 (準弾性成分) の和で解析した。

$$S(Q, \omega) = R(Q, \omega) \otimes \left\{ A_E \delta(\omega) + \sum_{i=1}^2 A_i L_i(\omega) \right\} + \text{BG} \quad (2)$$

$$L_i(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta\omega_i}{\omega^2 + \Delta\omega_i^2}$$

ここで、 $R(Q, \omega)$ は分解能関数、 $\otimes$ は畳み込み演算子、BG はバックグラウンドである。図中のカーブは、それぞれの関数の分率 (A_E, A_i) と半値半幅 $\Delta\omega_i$ および BG を可変パラメータにしてフィッティングした結果である。Fig. 4 には、各関数の寄与も合わせて示してある。ローレンツ関数は指数関数 $\exp(-t/\tau)$ のフーリエ変換であり、緩和時間 τ は $\tau = 1/\Delta\omega$ から見積もることができる。一方、HFBS で得られた準弾性スペクトルは伸長指数関数のフーリエ変換

Fig. 4. Dynamic structure factors of C8mimTFSI taken on (a) AGNES and (b) HFBS.

$$S(Q, \omega) = R(Q, \omega) \otimes FT \left[B \exp \left\{ -(t/\tau_3)^\beta \right\} \right] + \text{BG} \quad (3)$$

でよくフィットできた。この緩和は AGNES では弾性散乱として観測された成分である。つまり、AGNES の時間領域 (0.1 ps ~ 50 ps) では“静止している”ように見えたものが、HFBS の時間領域 (0.1 ns ~ 10 ns) では“動いている”ものとして検知できたことになる。ここで、指数 β ($0 < \beta \leq 1$) は非指数性パラメータと呼ばれ、緩和時間の分布の度合いを表している ($\beta = 1$ では単一の緩和時間をもつ)。また、平均緩和時間 $\langle \tau \rangle$ は $\langle \tau \rangle = \tau/\beta \cdot \Gamma(1/\beta)$ から見積もられる。ここで Γ はガンマ関数である。フィッティングから見積もられた β はおよそ 0.5 であった。

AGNES で観測された2つの速い緩和 τ_1, τ_2 (式(1)の τ_1, τ_2 と異なることに注意) はほぼ Q に依存せず、局所運動であることがわかった。一番速い緩和 (τ_1) の緩和強度の分率は 0.8 程度で、これは陽イオンに含まれる H 原子 (23 個) のうちアルキル鎖とメチル基中の H 原子の数 (20 個) の割合にほぼ対応する。従って、この緩和はアルキル鎖の局所回転運動であると結論付けられる。一方、次に速い緩和 (τ_2) の緩和強度は残りの H 原子からの寄与であり、この緩和はイミダゾリウム環の運動と考えられる。緩和強度の分率の Q 依存性を解析すると、H 原子は半径 1.7 Å 程度の空間を動いていること

Fig. 5. Activation energies against (a) anion radius and (b) alkyl carbon number.

がわかった。この値はイミダゾリウム環の半径 (2.25 Å) よりも小さく、この運動はイミダゾリウム環の全体回転ではなく稜動運動のような小規模の運動 (局所運動) であると考えられる。

一方、HFBS で観測した遅い緩和 $\langle\tau_3\rangle$ は Q_2 に依存し、ジャンプ拡散モデル $\langle\tau\rangle = DQ^2/(1+DQ^2\tau_1)$ で大まかに記述できた。ジャンプ拡散モデルとは、粒子 (分子) がある位置に時間 τ_1 滞在した後、別の位置にジャンプするというモデルであり、液体の並進拡散運動はこのモデルに従うことが多い (ここで D は拡散係数)。従って、この緩和は陽イオンの並進拡散 (イオン拡散) であると考えられる。

Fig. 5 に 3 つの緩和の活性化エネルギー E_a の陰イオンおよびアルキル鎖長に対する依存性を示す。 E_a はアレニウス式 $\tau = \tau_0 \exp(E_a/RT)$ から求めた。一番速い緩和 (τ_1) の E_a は陰イオン種に依らないが、遅い 2 つの緩和 ($\tau_2, \langle\tau_3\rangle$) の E_a は陰イオンを大きくすると減少する。このことは、これら 2 つの緩和が、陰イオンとイミダゾリウム環の間に働くクーロン相互作用によって支配されていることを示している。一方、どの緩和もアルキル鎖長を変えてもほとんど変わらない (Fig. 5(b))。これはイオン液体のナノ構造を考えると理解できる。冒頭で述べたように、イオン液体では極性部分と無極性部分はそれぞれ集合し、マイクロ相分離している (Fig. 6 参照)。陰イオンを変えると、クーロン相互作用の大きさが変化するため、イオン拡散 ($\langle\tau_3\rangle$) とイミダゾリウム環の運動 (τ_2) は影響を受けるが、別の領域にあるアルキル鎖の回転運動 (τ_1) は鈍感である。同様に、アルキル鎖の回転運動 (τ_1) は陰イオンを変えても影響をあまり受けない。また、アルキル鎖長にも依らない。これは、アルキル鎖の運動が局所運動であり、周囲の CH_2 基が作るポテンシャルによって支配されるためである。

4.3. 階層的ダイナミクスの全体像

中性子準弾性散乱により観測された緩和の温度依存性の全体像 (緩和マップ) を Fig. 6 に示す。4 つの運動の模式図も合わせて示した。室温付近で、アルキル鎖は 1 ps 程度の時間スケールで動いており、あまり温度依存しない ($E_a \sim 5$ kJ/mol)。イミ

Fig. 6. Overall relaxation map of C8mimTFSI obtained by quasielastic neutron scattering and schematic drawing of each relaxation.

ダゾリウム環の局所緩和は 1 ~ 10 ps 領域で起こり、その活性化エネルギーは $E_a = 15 \sim 25$ kJ/mol である。イオン拡散は 0.1 ~ 10 ns の時間領域にあり、活性化エネルギーは陰イオン種によって大きく異なる ($E_a = 30 \sim 50$ kJ/mol)。興味深いことに、ナノ構造緩和の活性化エネルギーはイオン拡散のものとあまり変わらず、陰イオン依存性も類似している。つまり、ナノ構造のエネルギー的安定性を主に支配しているのはイオン部分のクーロン相互作用である。イオン液体の層構造はそれほど強固なものではなく、ナノ構造とその壊れた構造の自由エネルギーに大きな差はないことを示唆している。

最後に、ガラス特性との関係について触れておく。我々は、低温の粘弾性測定も行い、イオン拡散 ($\langle\tau_3\rangle$) との比較を行った。 $T = 1.4T_g$ (T_g : ガラス転移温度) 付近で $\langle\tau_3\rangle$ と粘度の温度依存性はほぼ同じであり、また測定した全試料で $\langle\tau_3\rangle$ と粘度の比例関係 (ストークス・アインシュタイン性) が確認できた。この結果は、アルキル鎖の運動ではなく、イオン拡散が粘度およびガラス転移と直接関係していることを示唆している。実際、ガラス転移温度やイオン拡散の活性化エネルギーはクーロン相互作用により決定されているように思える。

それでは、アルキル鎖の役割とは何であろうか？イオン液体が低融点である理由として、(i) イオンがアルキル鎖により隔てられ、結晶でのクーロン相互作用が弱くなること、(ii) 液体状態でアルキル鎖が非常に高い自由度をもつことによりエ

ントロピー的に安定化すること, (iii) 液体状態がミクロ相分離構造 (ナノ構造) の形成によりエンタルピー的に安定化すること, などが考えられる。アルキル鎖の存在は, イオン液体のダイナミクスよりも, “イオン液体” という状態の実現 (熱力学的安定性) に重要な役割を果たしているようである。

5. おわりに

7 年前, 山室研究室の助教として着任するまで, 私は超伝導や量子スピン系などの研究を行っていました。当時の私は, 液体研究や準弾性散乱について何も知らず, まず勉強することから始めました。7 年間こつこつと進めたイオン液体の研究が評価され, 日本中性子科学会奨励賞を受賞するに至ったことを非常に嬉しく感じています。

さまざまな物質系の研究を行ううえで, いろいろな中性子散乱装置や手法に触れてきました。その都度, それまで自分が知らなかったことに出会い, 小さな発見に心躍ることもありました。もちろん既に誰かが知っていることも多かったのですが, 何かを分かるということは嬉しいものです。このような経験は私の財産になっていると思います。最初に中性子散乱実験を行ったのは 15 年前になります。この 15 年間, 中性子散乱に関われたことを嬉しく思います。私を中性子散乱の道に導ってくれた故廣田和馬先生に感謝の誠を捧げます。

謝辞

このイオン液体の研究は, 多くの方々の協力なしには成し得ませんでした。研究を一緒に進めていただいた山室修教授, 稲村泰弘博士 (現 J-PARC センター), 議論に付き合っていた山室研究室のメンバー, 中性子散乱実験をサポートしていただいた NIST 長尾道弘博士, Madhusudan Tyagi 博士, 重水素試料を合成してくださった横国大の上木岳士博士 (現物材機構), 北沢侑造博士, 渡邊正義教授に心より感謝申し上げます。また, ご推薦いただいた方々, 選考委員会の皆様はじめ学会関係者の皆様に御礼申し上げます。

参考文献

- [1] J. N. C. Lopes, N. F. Costa Gomes, and A. A. H. Pádua, *J. Phys. Chem. B* **110**, 16816 (2006).
- [2] A. Triolo, O. Russina, H.-J. Bleif, and E. Di Cola, *J. Phys. Chem. B* **111**, 4641 (2007).
- [3] A. Triolo, O. Russina, B. Fazio, R. Triolo, and E. Di Cola, *Chem. Phys. Lett.* **457**, 362 (2008).
- [4] H. V. R. Annapureddy, H. K. Kashyap, P. M. De Biase, and C. J. Margulis, *J. Phys. Chem. B* **114**, 16838 (2010).
- [5] O. Yamamuro, T. Yamada, M. Kofu, M. Nakakoshi, and M. Nagao, *J. Chem. Phys.* **135**, 054508 (2011).
- [6] M. Kofu, T. Someya, S. Tatsumi, K. Ueno, T. Ueki, M. Watanabe, T. Matsunaga, M. Shibayama, V. Garcia Sakai, M. Tyagi, and O. Yamamuro, *Soft Matter* **8**, 7888 (2012).

- [7] M. Kofu, M. Nagao, T. Ueki, Y. Kitazawa, Y. Nakamura, S. Sawamura, M. Watanabe, and O. Yamamuro, *J. Phys. Chem. B* **117**, 2773 (2013).
- [8] 古府麻衣子, 山室修, 波紋 **24**, 126 (2014).
- [9] M. Kofu, Y. Inamura, Y. Moriya, A. Podlesnyak, G. Ehlers, and O. Yamamuro, *J. Mol. Liq.* **210**, 164 (2015).
- [10] M. Kofu, M. Tyagi, Y. Inamura, K. Miyazaki, and O. Yamamuro, *J. Chem. Phys.* **143**, 234502 (2015).
- [11] F. Nemoto, M. Kofu, and O. Yamamuro, *J. Phys. Chem. B* **119**, 5028 (2015).