

# ポリシロキサンを側鎖に持つイオン液体中での分子拡散の過渡回折レーザー分光法による測定

*The measurements of molecular diffusion coefficients by transient grating laser spectroscopy in polysiloxane functionalized ionic liquids*

金沢大学 理工研究域 自然システム学系 准教授 高橋 憲司  
KENJI TAKAHASHI Associate Professor

Kanazawa University, College of Science and Engineering, School of Natural System,

## 1. はじめに

イオン液体は、真空下でも揮発しにくく安定性に優れた溶媒であり、開発当初は有機溶媒の代替品として注目され、その後様々な分野への応用が展開されつつある。現在、最も活発にイオン液体の利用が展開されている応用分野として、リチウムイオン2次電池、色素増感太陽電池および電気二重層キャパシターなどイオニクスデバイスの電解質としての応用があげられる<sup>1)</sup>。イオン液体は、アニオンやカチオンの構造をデザインすることにより、低温でも流動性を失わず、しかも高温でも難燃性の性質を織り込む事が可能であり、上記応用には特に適している。国内においては、平成17年～22年の5年間、文部科学省科学研究費補助金特定領域研究「イオン液体の科学」(代表 西川恵子-千葉大学)として採択され、非常に活発な研究が集中的に実施され、日本におけるイオン液体の基礎科学や応用が飛躍的な進歩を遂げた<sup>2)</sup>。

電解質などイオンや分子の拡散が関与するデバイスなどへイオン液体を応用するとき問題となるのが、その粘度である。イオン液体は一般的に粘度が高く、分子あるいはイオンの拡散速度が遅いという欠点がある。例えば、一般的なイオン液体である1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンсульフォニル)アミド(Bmim-TFSA)の粘度は69 mPa s(25℃)であり、プロピレンカーボネートの粘度(2.76 mPa s)の25倍である。筆者らは以前、イオン液体中での分子間光誘起電子移動反応について研究を行い、イオン液体の比較として用いたシリコンオイル中での反応速度が、同じ粘度にも関わらず10倍ほど速いことを見出した。それらの結果の一例を表1に示した。

表1 各種溶媒の粘度と拡散律速反応速度定数の関係

	$\eta$ [mPa s]	$k_{diff}$ [ $M^{-1} s^{-1}$ ]
シリコンオイル	78	$4.2 \times 10^9$
グリセリン/エタノール	78	$6.1 \times 10^8$
イオン液体 TMPA-TFSA	78	$5.8 \times 10^8$

例えば、グリセリン/エタノール混合溶媒中とイオン液体であるトリメチルプロピルアンモニウムビス(トリフルオロメタンсульフォニル)アミド(TMPA-TFSA)中では、ほぼ同一の速度定数を示すが、これら溶媒と同じ粘度に調整したシリコンオイル中での速度定数は10倍ほど大きな値であった。従って、シリコンオイルを構成するポリシロキサン構造を含む溶媒中では、同一粘度のイオン液体と比較して速い分子拡散を与える可能性があると考えた。また、これまでにシリル基をイミダゾリウムのN位側鎖にもつイオン液体が合成された報告が一例あり、アルキル基をN位側鎖とするイミダゾリウム系イオン液体と比較して粘度が低いことが報告されている<sup>3)</sup>。さらに、リチウムイオン電池の電解質としてシロキサンを含むイオン液体に関する特許もいくつか報告されている<sup>4)</sup>。これらより、シランもしくはポリシロキサンを側鎖に持つイオン液体中では、反応分子の拡散速度が速いことが期待される。しかしながら、これらシロキサンの機能を取り込んだイオン液体の粘度と分子拡散係数との関係は、明らかにされていない。そこで、本研究ではシラン及びポリシロキサンを側鎖に持つイミダゾリウム系イオン液体(以下シリコンイオン液体と呼称する)を合成し、その「シリコンイオン液体」中での分子拡散係数を測定することを試みた。分子拡散の測定には過渡回折格子法を用い<sup>5)</sup>、ジフェニルシクロプロパン(DPCP)の光解離反応を利用して、一酸化炭素(CO)、ジフェニル

アセチレン(DPA)などの各拡散係数をシリコンイオン液体中で測定した。

## 2. シリコンイオン液体の合成

図1に示すようなシランあるいはシロキサン構造をもつイオン液体を合成した。合成は、アニオン交換反応を基本とし図2に合成スキームを示す。はじめに末端に塩素あるいは臭素原子を持つシランハライド分子あるいはシロキサンハライド分子をN-メチルイミダゾールと反応させる。シロキサンを原料とする場合は、アセトニトリルあるいはブタノールを加えて、90-120℃で還流する。この反応により、シランあるいはシロキサンをもつイミダゾリウムカチオンとハライドアニオンから成る中間体としてのイオン液体が合成される。その後、その中間体とリチウムビス(トリフルオロメチル)スルホンイミド{LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}を反応させ、アニオン交換後抽出し24時間真空乾燥させて目的とするイオン液体1, 2, 3(図1)を得た。

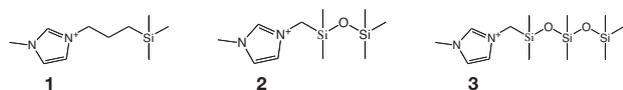


図1 シリル基およびシロキサン基を側鎖に持つイオン液体

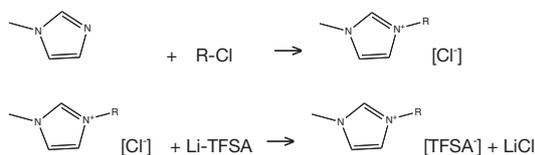


図2 シロキサンを側鎖に持つイオン液体の合成スキーム

アニオンがハライドである中間体としてのイオン液体は、一般に融点が高く室温では固体であることが多い。しかし、アニオン交換反応によって、ハライドアニオンより嵩高いアニオンに変えてやることで、カチオンとの静電気相互作用を小さくさせ融点を下げることが可能となる。

新規に合成したイオン液体の粘度を表2に示す。比較のために、他のイオン液体についても示す。アルキル基をN位側鎖に持つイミダゾリウム系イオン液体では、一般にアルキル鎖長が長くなるにつれ粘度は増大する。しかし、シロキサンを側鎖に持つイオン液体は、側鎖が長くなると粘度は減少することが分かった。また、トリシロキサンをN位側鎖とするイミダゾリウムイオン液体では、

比較的粘度で側鎖の短いN-ブチル-N'-メチルイミダゾリウムイオン液体よりも粘度が低いことがわかり、シロキサンの導入が低粘度化に有効であることが示唆された。一方、シロキサン基が2個のイミダゾリウムイオン液体では粘度が高く、短い側鎖では粘度低下の効果は小さいことが示された。

表2 合成したイオン液体の粘度と密度など

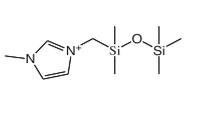
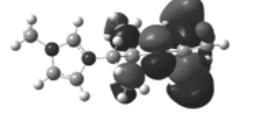
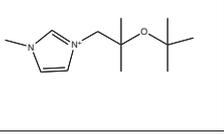
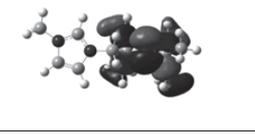
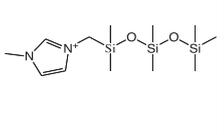
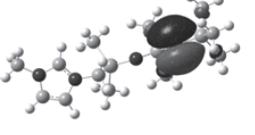
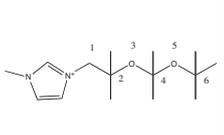
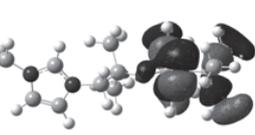
	粘度 (mPa s)	密度 (g/ml)	融点 (°C)
 [TFSA]	162 (25°C)	1.3	-
 [TFSA]	183 (22°C)	1.3	-
 [TFSA]	47 (25°C)	1.5	-
 [TFSA]	21.4 (25°C)	1.52	-16
 [TFSA]	69 (25°C)	1.44	-4
 [TFSA]	78 (25°C)	1.31	-12

実験結果からだけでは、なぜシロキサンを側鎖に導入すると粘度が低下するか不明なため、分子軌道計算を行い、その効果について検討した。Gaussian 03を用いてDFT計算をB3LYP(3-21G)レベルで行った。表3には、ジシロキサンおよびトリシロキサンを側鎖に持つイミダゾリウムの最高被占軌道(HOMO)を示した。比較のために、それぞれのシロキサン基のケイ素を炭素に置き換えた場合の同様の結果をまとめた。ジシロキサンを側鎖に持つイミダゾリウムとそれに対応する炭素を骨格とするイオン液体では、HOMOの分布には大きな差はない。しかし、トリシロキサンを側鎖に持つイミダゾリウムとそれに対応する炭素を骨格とするイオン液体では、HOMOの分布には極めて大きな差異があることが判明した。トリシロキサンを側鎖に持つ場合、HOMOはイミダゾリウム環から離れたSi-Oに局在化しているのに対し、炭素を骨格とするイオン液体では比較的広範囲に分子軌道が広がっているのが分かる。

また、部分電荷に着目すると、トリシロキサンの場合、Mulliken 電荷はケイ素Si(2)およびSi(4)では1.57程度、ケイ素に結合しているメチル基の炭素は-1.07、そして酸素O(3)およびO(5)では-0.78程度である。一方、炭素を骨格とする場合は、電荷の分布は全く異なり、酸素に結合している炭素上のMulliken電荷はC(2)で

0.16、C(4)で0.46であり、メチル基の炭素は-0.55そして酸素O(3)およびO(5)では-0.5程度である。つまり、ケイ素を導入したことによる大きな変化は、ケイ素上の部分電荷がプラスに増大することと、その反動でケイ素に結合しているメチル基の炭素の部分電荷がマイナスに大きく偏ることである。一般的な考えでは、部分電荷が大きいほど分子間のクーロン相互作用が大きくなるので、ケイ素を含むイオン液体では、分子間の相互作用が増えて粘度も増大することが考えられる。しかし、実測データではシロキサンの導入は、粘度の低下に効果を発揮している。この違いは明確ではないが、最近の報告では、シロキサン側鎖が回転するための障壁が、炭素を骨格とする場合に比較して小さなエネルギーで回転できることが示されており、そのような側鎖の特異的機能が低粘度に寄与しているのかもしれない<sup>6)</sup>。

表3 ジシロキサンおよびトリシロキサンを側鎖に持つイミダゾリウムのHOMOおよび部分電荷

		C(1) = -0.59 Si(2) = 1.58 O(3) = -0.77 Si(4) = 1.56
		C(1) = -0.18 C(2) = 0.16 O(3) = -0.52 C(4) = 0.11
		C(1) = -0.56 Si(2) = 1.57 O(3) = -0.78 Si(4) = 1.58 O(5) = -0.77 Si(6) = 1.54
		C(1) = -0.18 C(2) = 0.16 O(3) = -0.50 C(4) = 0.46 O(5) = -0.5 C(6) = 0.11

### 3. 過渡回折レーザー分光による拡散係数の測定

溶液中の分子の拡散係数を測定する方法はいくつかあるが、過渡回折レーザー分光による測定は、通常の方法では測定が不可能な短寿命のラジカル種や中間体などの測定も可能とする優れた測定方法である。

この測定方法は、国内では京都大学の寺嶋正秀により精力的に進められてきた<sup>7,8)</sup>。また、イオン液体中での分子の拡散については京都大学の木村桂文が過渡回折レーザー分光法により測定している<sup>5)</sup>。そこで彼らの指導を頂き、当研究室でも同様の過渡回折レーザー分光測定体系を構築した。

#### 3.1 測定原理と測定装置

過渡回折レーザー分光法の簡単な原理を説明する。2つのコヒーレントな光パルスを交差させると図3に示すように光強度の強弱の干渉縞を瞬間的に作る事ができる。この光の縞の明るいところ(光強度の強いところ)では、その光を吸収する分子を励起することができるので、光化学反応を起こして反応中間体やラジカル種を生成することができる。一方、縞の暗いところ(光強度の弱いところ)では、そのような反応は生じない。従って、2つのコヒーレントな光パルスが作る瞬間的な光の干渉縞(過渡回折格子)は、空間的な濃度の濃淡を作り出すことになる。このようにしてできた干渉縞の領域へプローブ光(図3)を入射するとブラッグ回折が生じる。濃度の濃淡は拡散により次第に消滅するため、そのブラッグ回折散乱光の信号強度も次第に減少する。従って、そのブラッグ回折散乱光の信号強度の時間変化には物質が拡散していく情報が含まれており、それらを解析することにより拡散係数を求めることができる。

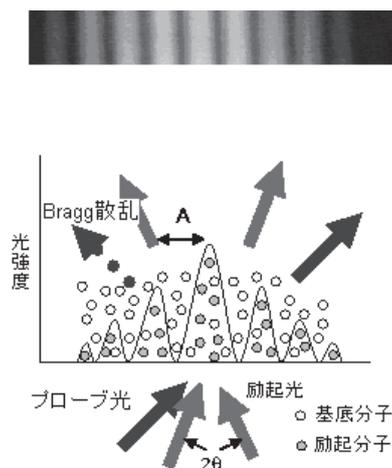


図3 過渡回折レーザー分光法の測定原理

測定原理の詳細は参考文献<sup>7, 8)</sup>に詳しく紹介されているので、ここでは過渡回折レーザー分光法の一般的な特徴を示すことにしたい。

(1) 過渡回折レーザー分光法は、バックグラウンドのない

高感度分光法であるため、1 $\mu$ M程度の希薄溶液でも測定可能である。

(2) 干渉縞の間隔はマイクロメートルのオーダーであるため、拡散の影響は速やかに現れ、測定は短時間で終了する。そのため、拡散係数の小さい分子や大きい分子まで、そして短時間でしか存在しないような反応中間体についても測定可能である。

(3) 試料の量としては、1mL程度しか必要でなく、生体分子などの貴重な資料の測定にも適している。

図4に、過渡回折レーザー分光法の測定装置の概略を示した。Nd:YAGレーザー (LOTIS TII, LS-2144DC) からの355nm、10ナノ秒のレーザーパルス光をビームスプリッターで2つに分ける。その一方はプリズムを通過した後、試料へ照射する。このプリズムをXY方向へ微動させることにより、試料上に作られる光の干渉縞の間隔を変化させる。一方、プローブ光としてHe-Neレーザーからの定常光(633nm)を用い、試料上にできた干渉縞へ入射させ、そのブラッグ散乱光を光電子増倍管で検出し、オシロスコープにて信号を測定する。

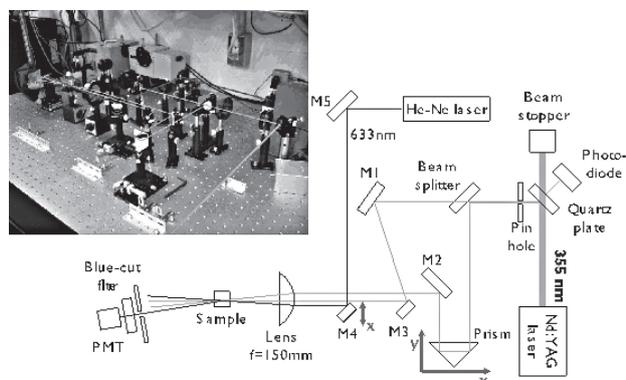


図4 過渡回折レーザー分光装置の概略図

### 3.2 拡散係数の測定結果

図5に、今回用いたジフェニルシクロプロペノン (DPCP) の光開裂反応を示した。光開裂によりジフェニルアセチレン (DPA) と一酸化炭素 (CO) が生成される。従って、上述した光の干渉縞の光が強いところでは DPCP の開裂反応が生じて、瞬間的に DPA と CO が高濃度な空間領域が形成され、時間とともに分子拡散していく。そのような分子拡散の情報が含まれた過渡回折信号の一例を図6示した。このような信号を、励起レーザーパルスの交差角度  $2\theta$  (図3) を変えて測定し、DPA や CO などの分子拡散係数を求める。

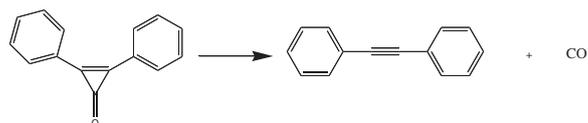


図5 ジフェニルシクロプロペノン(DPCP)の光開裂反応  
開裂によりジフェニルアセチレン(DPA)と一酸化炭素(CO)が生成される。

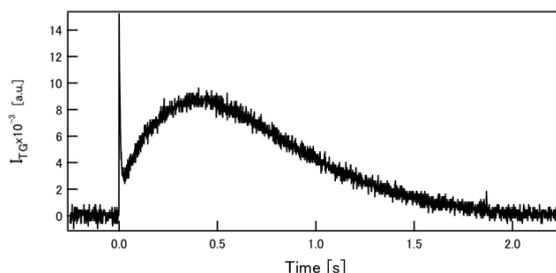


図6 過渡回折レーザー分光法により得られる信号の一例

このようにして求めたイオン液体中での分子拡散係数の結果を図7に示した。図中の番号は、イオン液体の種類の違いを示している。今回新たに合成したイオン液体であるジシロキサンおよびトリシロキサンは番号5および6である。また、●はCOの拡散係数、▲はDPCPの拡散係数、そして▼はDPAの拡散係数を示している。図中の実線は流体力学的近似であるストークス・アインシュタインの式(SE式)による計算値を示している。

$$D = \frac{k_B T}{C \pi \eta r} \quad (\text{SE式})$$

ここで  $k_B$  はボルツマン定数、 $T$  は絶対温度、 $C$  は滑り境界条件で決まる定数(4あるいは6)、 $\eta$  は粘度、 $r$  は分子半径である。図中に複数の線があるのは、滑り境界条件の違いを示している。まず、COの拡散係数は、あまり粘度に依存しないことが分かる。そして、いずれの粘度領域でもSE式による計算値よりは遥かに大きな拡散係数であることがわかる。一方、分子半径の大きなDPCPやDPAは、粘度が低い領域ではSE式の計算値に近いが、粘度が高い領域ではSE式の計算値から大幅にずれてきて、計算値よりも大きな拡散係数となる。分子半径の小さなCOと比較的分子半径の大きなDPCPやDPAでは、それらの拡散係数は100倍ほど違うことがわかった。

今回合成したイオン液体中での拡散を比較すると、トリシロキサンを側鎖に持つイオン液体中での拡散係数が一番大きな値であった。比較のために、グリセリン/エタノール混合溶媒中でのCOおよびDPCPの拡散係数を図

7に示したが(番号8○および△)、シリコンイオン液体よりは小さな拡散係数であった。従って、シロキサンを導入することにより分子拡散を促進することが確認された。一方、シリコンオイル中でのCOおよびDPCPの拡散係数も図7に示したが(番号7◎および▽)、最も大きな拡散係数であることが分かった。従って、イミダゾリウム側鎖にシロキサンを導入すると拡散係数は促進されるが、シロキサンのみから構成される溶媒よりはその効果は小さいといえる。

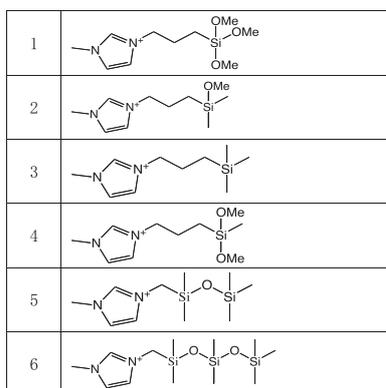
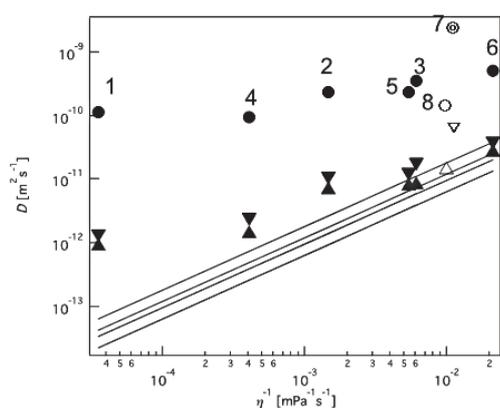


図7 シリコンイオン液体中での分子拡散係数  
図中の数字(1~6)は、イオン液体の種類の違いを示す。7は、シリコンオイル中の拡散係数。8は、グリセリン/エタノール混合溶媒中での拡散係数。●:COの拡散係数、▲:DPCPの拡散係数、▼:DPAの拡散係数。

#### 4. まとめ

分子拡散の速いイオン液体を目指して、イミダゾリウム側鎖にシロキサンを導入したイオン液体を合成した。ジシロキサンを側鎖に持つイオン液体では、高い粘度であったがトリシロキサンを導入したイオン液体では劇的に粘度が減少した。

過渡回折レーザー分光法により、新規に合成したイオン液体中での分子拡散を測定した。ジフェニルプロパンの光解離反応で生じる一酸化炭素およびジフェニルア

セチレンの拡散係数を測定した。一酸化炭素の拡散係数はジフェニルアセチレンのそれよりも100倍ほど速く、粘度への依存性も小さかった。また、流体力学的な近似であるストークス・アインシュタインの式では、拡散係数を予測することはできなかった。ほぼ同一の粘度の分子性溶媒(グリセリン/エタノール混合溶媒)に比較して、新規に合成したシリコンイオン液体中での分子拡散は速いことがわかった。しかしながら、シロキサンのみから構成されるシリコンオイル中での分子拡散が最も速かった。従って、今回合成したトリシロキサンを側鎖に持つイオン液体よりも、より長いシロキサンを導入したイオン液体では、より粘度が低下し、分子拡散が速いことが期待される。また、イミダゾリウム骨格だけでなく、アンモニウムやホスホニウム系のイオン液体にシロキサンを導入することを今後試みたいと考えている。

#### 謝辞

今回測定に用いた過渡回折レーザー分光装置の立ち上げには、京都大学の木村桂文准教授に多大なるご指導を頂きました。また、装置の組み立て及びシリコンイオン液体の合成と拡散係数の測定は、当研究室の比江嶋祐介助教、大学院生の尾崎弘晃君および坂井康弘君の協力なくしては実現できませんでした。また、本研究の一部は、文部科学省科学研究費補助金特定領域「イオン液体の科学」による支援を受けました。

#### 参考文献

- 「イオン液体(3)-ナノ・バイオサイエンスへの挑戦」大野弘幸監修,シーエムシー出版(2010)
- <http://ionliq.chem.nagoya-u.ac.jp/> (文部科学省 特定領域研究 イオン液体の科学)
- H. Shirota, J.F. Wishart, E. W. Castner Jr., *J. Phys. Chem. B*, **111**, 4819 (2007)
- 川田敦志, 熊谷逸裕, “アミノシロキサン系イオン液体”, 特開 2008-239514
- Y. Nishiyama, M. Terazima, Y. Kimura, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 5188 (2009)
- H. Niedermeyer, M. A. A. Rani, P.D. Lickiss, J. P. Hallett, T. Welton, A. J.P. White, P. A. Hunt, *Physical Chem. Chem. Phys.*, **12**, 2018(2010)
- 寺嶋正秀, 光化学, **20**, 18-25(1995)
- M. Terazima, H. Hirota, *J. Chem. Phys.*, **98**, 6257 (1993)