

イオン液体中の電子の溶媒和過程と ジェミネートイオン再結合

大阪大学産業科学研究所

近藤 孝文*, 楊 金峰, 吉田 陽一

The behavior of radiation-induced active species in ionic liquids attract much attention from view point of radiation induced decomposition and reaction in ionic liquids. The formation process, lifetime, yield and reactivity of solvated electrons were studied in alkyl ammonium ionic liquid by electron beam pulse radiolysis method. As a result, the G-value of the solvated electron is about 1, the lifetime is about 300 ns, the high efficiency reaction between the dry electron and solute were clarified. Most of the ionized electron would recombine with parent radical cation geminately. Pre-solvated electron reaction and geminate ion recombination were investigated using the femtosecond pulse radiolysis system.

Keywords: Ionic liquid, solvated electron, pre-solvated electron, dry electron, pulse radiolysis

1 はじめに

近年急速に発展しているイオン液体 (Ionic Liquids: ILs) とは 100 °C 以下でも液体の状態が存在する塩のことであり, 非極性分子液体, 極性分子液体と比較して, 第 3 の液体などと呼ばれ, 溶媒や化学反応媒体としての応用が期待され, 精力的に研究されている。イオン液体は, 図 1 に一部を示したように様々な種類のカチオンとアニオンで構成され, その分子構造や分子の組み合わせを設計し変化させる事により, 不燃性, 不揮発性, 水や

有機物との相分離特性, 広い電位窓, 高電気伝導性など, 溶媒として優れた機能や特性を持たせることができる。このため, 機能性材料創成や有害物分解, 電解質コンデンサーなどの新しい溶媒として, 応用面を含めて多くの注目を集めている。

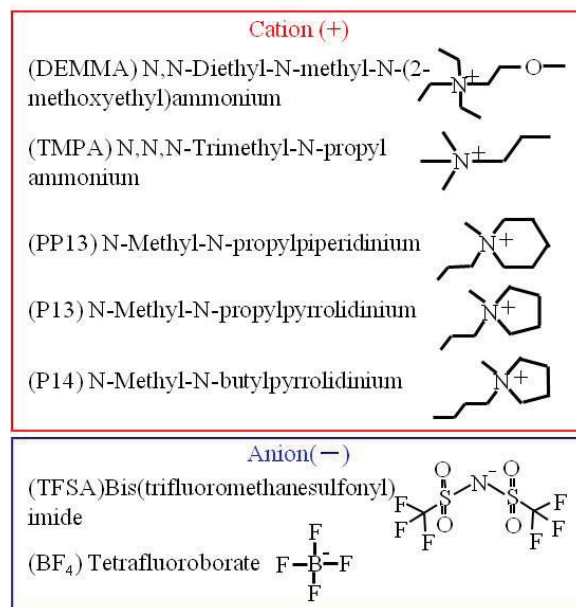


図 1 アルキルアンモニウム系イオン液体

特に我々放射線化学の立場から見たイオン液体は, 水や有機溶媒との相分離特性や難燃性, 不揮発性を生かし, 現在の核燃料再処理のピューレックス法における TBP-ドデカン抽出溶液のより安全で低拡散性の代替溶媒として期待されている¹⁾。また, 金属微粒子などの機能性材料創成²⁾ や, 有害有機物分解^{3,4)} の放射線化学反応プロセス媒質としてイオン液体を利用することに着目した研究がなされている。イオン液体を用いた放射線化学反応プロセスにおいて重要なのは, 反応場であるイオン液体中に放射線照射によって生成する強い還元作用を持った溶媒和電子 (e_{sol}^-) などの活性種の特性と挙動である。

Electron solvation and geminate ion recombination in ionic liquids

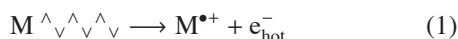
Takafumi KONDOH*, Jinfeng YANG and Yoichi YOSHIDA (*The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University*)
〒567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘 8-1 大阪大学産業科学研究所,

TEL: 06-6879-4285, FAX: 06-6879-4287,

E-mail: t-kondo@sanken.osaka-u.ac.jp

2 放射線化学初期過程

溶液に放射線を照射すると溶媒分子が主に電離され、溶媒中にラジカルカチオン ($M^{\bullet+}$) と電子 (e_{hot}^-) が放出される。放出された電子は、周囲の溶媒分子との非弾性散乱により系の熱エネルギー ($k_B T$) までエネルギーを失って熱平衡化し、熱化電子 (e_{th}^-) となる。



生成した熱化電子と親ラジカルカチオンは初期ジェミニネートペアと呼ばれ、これらがクーロン引力場中の拡散でジェミニネートイオン再結合するか、親ラジカルカチオンを離れバルク中に拡散し、溶媒和電子 (e_{sol}^-) 生成や溶質への電荷移動反応を引き起こすかは、熱化距離と次式で表されるオンサガー距離の関係に依存する。

$$r_c = \frac{e^2}{\epsilon_r \epsilon_0 k_B T} \quad (5)$$

ここで r_c はオンサガー距離、 ϵ_r は比誘電率、 ϵ_0 は真空の誘電率、 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度をそれぞれ表す。以上の事は、応用の観点からも非常に重要である。放射線分解や耐性の観点からは、再結合によって生成した励起状態から、脱励起するのか、分解するのか、初期過程と分解過程の関係とその収量を解明することが重要である。放射線化学の反応プロセスへの応用という観点からは、放射線が与えたエネルギーが、再結合して熱となるのか、電荷移動を経て溶質の酸化還元反応に至るのか、そしてエネルギーの利用効率が、低いのか高いのかに関係している。このため、放射線照射によるエネルギー付与と生成した活性種の挙動を最初から最後まで解明する必要がある。

3 イオン液体中の溶媒和電子

最初イミダゾリウム系のイオン液体の放射線化学の研究が、Behar^{5,6)} や Marcinek⁷⁾, Allen⁸⁾ によって行われ、放射線照射により生成された電子はすぐにイオン液体のカチオンに捕捉されることがわかった。その後イオン液体中の溶媒和電子の還元反応についての研究が進み、更にアルキルアンモニウムをカチオンに持つイオン液体の研究が行われ、いくつかのラジカル (CF_3^{\bullet} , $Br_2^{\bullet-}$, R^{\bullet} ,

H^{\bullet}) 反応の研究が行われた⁹⁻¹²⁾。

2003 年 Wishart と Neta¹³⁾ らは、イミダゾリウム基のような電子捕捉性の官能基が無いイオン液体 Methyltributhylammonium-bis (trifluoromethylsulfonyl) imide (TBMA-TFSA) 中の溶媒和電子を初めて直接観測し報告した。TBMA-TFSA 中の溶媒和電子の吸収スペクトルは、波長 1410 nm にピークを持ち、寿命は約 300 ns, G 値 (生成収率) は 0.7×10^{-7} mol/J だった¹³⁾。

日本の研究グループでは、高橋¹⁴⁾, 加藤¹⁵⁾ らはヨウ素イオンの CTTS 励起によるフラッシュフォトリス、阪大産研のグループがナノ秒電子線パルスラジオリシス¹⁶⁻¹⁸⁾ により、イミダゾリウム系イオン液体や、アルキルアンモニウム系イオン液体において、溶媒和電子の研究を行った。その結果、イミダゾリウムの電子捕捉の反応速度定数が求められた^{14,15)}。多数のアルキルアンモニウム系イオン液体において、電子線照射により波長 1100 nm にピークを持つブロードな光吸収帯を測定した¹⁴⁻¹⁸⁾。図 2 に示したように、この吸収ピークは電子捕捉剤としてピレン (Py) を添加することにより減少し、同時に波長 480 nm においてピレンアニオンラジカル ($Py^{\bullet-}$) の光吸収が増大する。

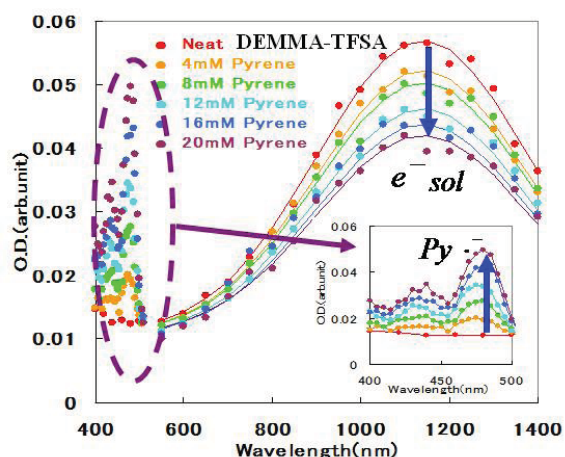
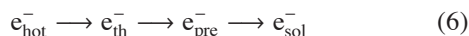


図 2 DEMMA-TFSA 中の溶媒和電子スペクトルとピレンアニオンラジカルへの電子移動

このことから波長 1100 nm にピークを持つ光吸収帯は、溶媒和電子によるものである。6 種類の異なるカチオンからなるアルキルアンモニウム系イオン液体中で溶媒和電子は 1100 nm に吸収ピークを持ちナノ秒領域ではピーク波長に変化が無かった。しかし Wishart らは、カチオンにアルキル基を持つアンモニウム系イオン液体では吸収スペクトルピークが波長 1000–1400 nm 付近に

現れるのに対して，アルコール基を含むカチオンを持つイオン液体では最初波長 800 nm に吸収ピークを持ち，その数ナノ秒後に 650 nm へピークシフトすることを報告した¹⁹⁾．さらにアルコール基，エーテル基，アルキル基などカチオンの官能基に依存して，溶媒和電子の吸収スペクトルと生成時間が変化する事を報告した¹⁹⁾．この過渡吸収スペクトルのピークシフトは，溶媒和電子の前段階の状態である溶媒和前電子 (e_{pre}^-) が存在することを示唆した．



イオン液体中の電子の反応性についても研究されており，2003 年の Skrzypczac²⁰⁾，Wishart²¹⁾ の論文によれば溶媒和電子と捕捉剤との反応は拡散律速反応より約一桁大きかった．同様にアルキルアンモニウム系イオン液体中の溶媒和電子 e_{sol}^- と Py の反応の速度定数も， $1.5\text{--}3.5 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ であり¹⁶⁻¹⁸⁾，Py と e_{sol}^- の反応は拡散律速反応であると考えられるが，マクロな粘度から計算される拡散律速反応速度定数の理論値 $k_{diff} = 8RT/3\eta$ よりも実験値は約 10 倍大きかった．高分子のイオン対から構成されるイオン液体においては，高分子構造変化，配向，イオンペアの位置交換など，構造および緩和機構に階層性がある．このため，マクロに測定される粘度は大きい，分子近傍のナノメートル領域での拡散定数は大きく，粘度から見積もった反応速度定数よりも大きくなると考えられている．

また図 3 に示したように，溶媒和電子の光吸収の初期値が Py 濃度に依存して減少することから，溶媒和する前の電子 (ドライ電子: e_{dry}^-) と Py の反応性を C_{37} とし表すことができる．

C_{37} 値とは次式 (7) に表したように，電子捕捉剤を添加した時， e_{dry}^- が捕捉され，溶媒和電子の生成量が 37% まで減少する時の捕捉剤の濃度のことであり，この値が小さい程溶質とドライ電子の反応性が高い．

$$\frac{[e_{sol}^-]_c}{[e_{sol}^-]_0} = \exp\left(-\frac{c}{C_{37}}\right) \quad (7)$$

アルキルアンモニウム系イオン液体中のドライ電子とピレンの反応での C_{37} は $0.065\text{--}0.076 \text{ M}$ と非常に小さく¹⁶⁻¹⁸⁾，Wishart¹³⁾ が報告した TBMA-TFSA 中のドライ電子とピレン，ベンゾフェノンとの反応での C_{37} 値 $0.062\text{--}0.063 \text{ M}$ とほぼ同じだった．水やアルコールなどの極性溶媒と比較して低い値を示し，イオン液体中のドライ電子と捕捉剤との反応性が非常に高いことが明らかとなった．イオン液体の粘度は一般的な溶媒に比べ高く，イオン液体中の溶媒和の完成は比較的遅いと考え

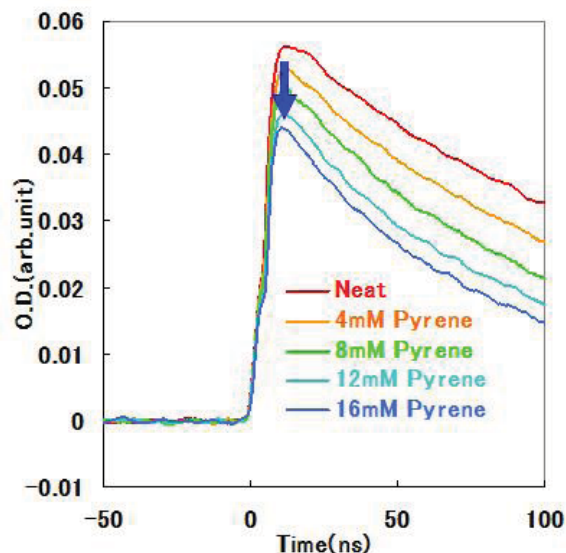


図 3 DEMMA-TFSA 中の溶媒和電子収量の減少

られている．それゆえにドライ電子，溶媒和前電子の反応が，溶媒和電子の収量に大きく影響すると考えられている．

溶媒和電子と $Py^{\bullet-}$ の吸収係数変化の関係から $Py^{\bullet-}$ の既知のモル吸光係数 $\epsilon = 50000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ を用いて， e_{sol}^- の ϵ を求めることができる．さらに ϵ が求まることで吸収線量から e_{sol}^- の G 値を求めた．各アルキルアンモニウム系イオン液体中の溶媒和電子のモル吸光係数と生成 G 値を表 1 に示した¹⁶⁻¹⁸⁾．

表 1 アルキルアンモニウム系イオン液体中の溶媒和電子のモル吸光係数と生成 G 値

Ionic Liquids	$\epsilon(\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$ at 1100 nm	G-value of e_{sol}^- (/100 eV) at 15 ns
DEMMA-TFSA	2.3×10^4	0.8
PP13-TFSA	1.6×10^4	1.7
P13-TFSA	1.6×10^4	1.4
P14-TFSA	1.5×10^4	1.6

溶媒和電子の生成 G 値は， $0.8\text{--}1.7$ (/100 eV) であり，Wishart らが報告した TBMA-TFSA の 0.7 (/100 eV) と良い一致を示す．これらの値は，代表的な極性溶媒である水中での水和電子生成収量と比較すると，著しく小さく，放射線によってイオン液体中に誘起されたイオン化のほとんどはジェミネートイオン再結合すると考えられる．また，アルキルアンモニウム系イオン液体では，大雑把に言って溶媒和電子の生成 G 値が 0.8 程度のイオン

液体群と 1.6 程度のイオン液体群に分けられるが、G 値が低いイオン液体では不純物を多く含んでいるために、溶媒和電子が指数関数的減衰を示すとともに、生成収量が低く見積もられているという指摘がある。より高純度のイオン液体の合成や精製度の高い精製方法の確立が強く望まれている。しかしながら、今回の特集記事で別途紹介されるが、アニオン種を変化させることにより、イオン化収率が異なることも最近報告されており、イオン液体中の放射線化学初期過程や機構と関係して、非常に興味深い話題となっている。

4 イオン液体中の溶媒和前電子

阪大産研では、イオン液体中でのジェミネートイオン再結合やドライ電子反応を解明するために、フェムト秒パルスラジオリシスを可視から近赤外領域に拡張し、溶媒和電子生成過程とジェミネートイオン再結合を研究している。イオン液体は粘度が高く、反応がゆっくりと起きるため電子の溶媒和過程や e_{dry}^- の反応性の研究等、放射線化学反応の極めて早い時間領域の現象の解明にも適している。

我々は、まず波長 1047 nm のピコ秒パルスラジオリシスにより、DEMMA-TFSA 中の e_{sol}^- の生成過程を観測した。溶媒和電子は 26 ps と高速に生成された¹⁷⁾。さらにピレンやピフェニルのドライ電子との反応速度定数を求めたところ、それぞれ $7.9 \times 10^{11} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、 $3.8 \times 10^{11} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ だった¹⁷⁾。また、15 ps における e_{sol}^- の G 値は 1.2 (/100 eV) だった¹⁷⁾。DEMMA-TFSA 中の溶媒和電子の生成 G 値が水の 3 分の 1 程度しかないことから、ジェミネートイオン再結合が e_{dry}^- の状態で効率的に起きていることがわかった。

更に、最近では阪大産研で開発したフェムト秒パルスラジオリシス測定システム²¹⁾を用いて、近赤外から可視領域でのパルスラジオリシス実験を開始した。イオン液体 DEMMA-TFSA を用いて 800 nm でのフェムト秒パルスラジオリシスの結果を図 4 に示した。800 nm 過渡吸収は、10 ps 程度の時間分解能で立ち上がり、わずかに減少した後に比較的ゆっくりとした生成挙動を示した。ピコ秒パルスラジオリシスから得られた 26 ps での溶媒和電子生成挙動を実線で示した。ピーク直後に速い減衰が見られたが、減衰を指数関数と仮定すると、11 ps の減衰時定数が得られた。これは、溶媒和電子の 26 ps の生成時間と一致せず、ジェミネートイオン再結合などの他の活性種が観測された可能性がある。

溶媒和電子の生成過程と溶媒前電子を直接観測するために、赤外領域の 2 波長で測定した。近赤外フェムト秒

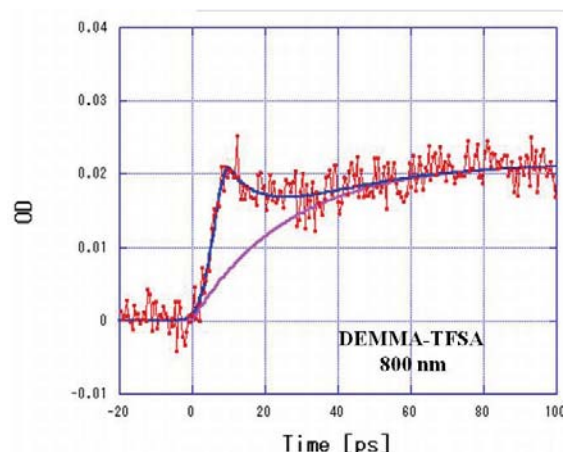


図 4 DEMMA-TFSA の 800 nm 過渡吸収時間挙動。実線は 26 ps での溶媒和電子生成シミュレーション

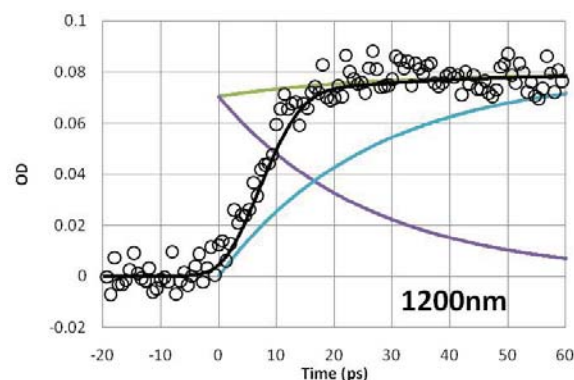


図 5 近赤外フェムト秒パルスラジオリシスによる DEMMA-TFSA の 1200 nm 過渡吸収時間挙動。実線は、26 ps での溶媒和前電子から溶媒和電子生成と、両者の吸収帯の重なりを考慮した解析。

パルスラジオリシスを用いて、DEMMA-TFSA の溶媒和電子の吸収が主要である 1200 nm で測定した結果を図 5 に示した。1200 nm では、過渡光吸収は 15 ps まで急激に立ち上がり 15 ps 以後も緩やかな過渡光吸収の更なる増大が見られた。水やアルコール等の従来の極性溶媒では、溶媒和電子が生成する前に前駆体として溶媒和前電子が存在し、赤外領域に観測されることが報告されており、イオン液体中でも早い時間領域で溶媒和電子の前駆体として溶媒和前電子の存在が示唆される。

溶媒和前電子の存在を確認し、時間挙動を観測する

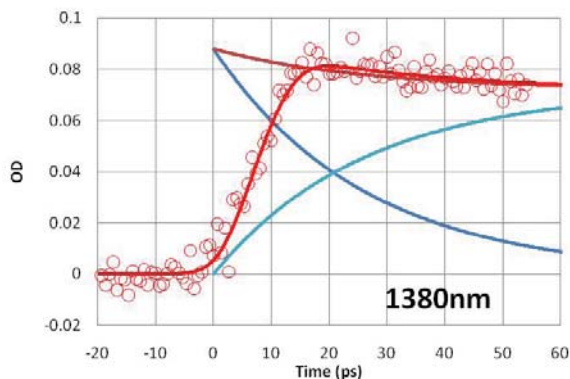


図6 DEMMA-TFSA の 1380 nm 過渡吸収時間挙動

ために、1380 nm に波長変換しフェムト秒パルスラジオリシスにより測定した。その結果を図 6 に示した。1380 nm における過渡吸収時間挙動は、1200 nm の場合と顕著に異なり、15 ps 程度で光吸収は立ち上がり、その後減衰した。測定装置の時間分解能で光吸収は生成しており、溶媒和前電子は非常に高速に生成することがわかった。

1048 nm で測定したピコ秒パルスラジオリシスと、1200 nm, 1380 nm でのフェムト秒パルスラジオリシスの結果を同時に説明するために、非常に高速な溶媒和前電子の生成と、26 ps で減衰して溶媒和電子へ転換するモデルを考えている。溶媒和電子と同様に溶媒和前電子も幅広い吸収帯を持ち、アルコール等の極性溶媒と同様に溶媒和電子よりも赤外領域に吸収ピークを持つとすると、実験結果をよく説明することができた。

5 イオン液体中の放射線化学初期過程

代表的な極性溶媒である水と、イオン液体の放射線化学初期過程の模式図を図 7 に示した。2 節で、イオン化後ジェミネートイオン再結合が主要であるか、電子の溶媒和が主要となるかは、オンサガー距離と電子の熱化分布平均距離に依存すると述べた。代表的な極性溶媒である水は、比誘電率が 80.7 なので、オンサガー距離は 0.7 nm であり、約 10 nm の平均熱化距離は、オンサガー距離と比較して十分大きく、高収量で水和電子が生成する。代表的な非極性溶媒であるアルカンは、比誘電率が 2 程度であり、オンサガー距離は 30 nm となる。平均熱化距離はドデカンで 6.6 nm でありオンサガー距離と比較して十分に小さくジェミネートイオン再結合が主要な過程である。そしてイオン液体は、比誘電率は 10 程度であり、オンサガー距離は、中間的な 6 nm 程度と見積

ることができる。電子の平均熱化距離についての知見は得られていないが、ピコ秒パルスラジオリシスの実験から求めた溶媒和電子の生成 G 値は 1.2 と少なく、ジェミネートイオン再結合過程の割合が大きいと推察される。しかし、イオンのみで構成されるイオン液体では、電荷の遮蔽効果や、イオン結晶中でのマードルングポテンシャルを考慮する必要があるのかもしれない。

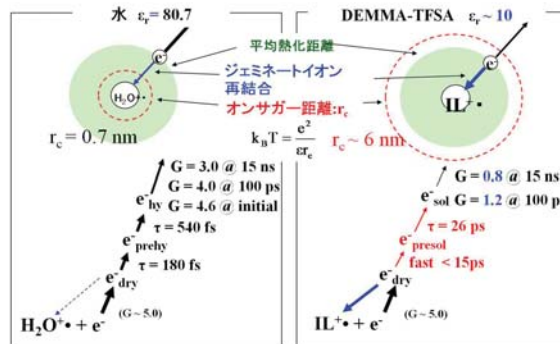


図7 イオン液体(右)と水(左)の放射線化学初期過程

今後、イオン液体中の溶媒和前電子の反応性を解明するとともにイオン化後の主要な反応経路と考えられるジェミネートイオン再結合過程を観測し、電子の平均熱化距離やホール挙動などイオン液体中の放射線化学初期過程を解明していく。

参考文献

- 1) J. Wishart, J. Phys. Chem. Lett. 1, 3225–3231, (2010).
- 2) R. Nagaishi, M. Arisaka, T. Kimura, Y. Kitatsuji, J. Alloy. Comp. 431, 221–225, (2007).
- 3) A. Kimura, M. Taguchi, T. Kondoh, J. Yang, Y. Yoshida, K. Hirota, Radiat. Phys. Chem. 77, 1253–1257, (2008).
- 4) A. Kimura, M. Taguchi, T. Kondoh, J. Yang, R. Nagaishi, Y. Yoshida, K. Hirota, Radiat. Phys. Chem. 79, 1159–1164, (2010).
- 5) D. Behar, C. Gonzalez, P. Neta, J. Phys. Chem. A 105, 7607–7614, (2001).
- 6) D. Behar, P. Neta, C. Schultheisz J. Phys. Chem. A 106, 3139–3147, (2002).
- 7) A. Marcinek, J. Zielonka, J. G?ebicki, C. M. Gordon, I. R. Dunkin, J. Phys. Chem. A 105, 9305–9309, (2001).
- 8) D. Allen, G. Baston, A. E. Bradley, T. Gorman, A. Haile, I. Hamblett, J. E. Hatter, M. J. F. Healey, B.

- Hodgson, R. Lewin, K. V. Lovell, B. Newton, W. R. Pitner, D. W. Rooney, D. Sanders, K. R. Seddon, H. E. Sims, R. C. Thied, *Green Chem.* 4, 152–158, (2002).
- 9) J. Grodkowski, P. Neta, *J. Phys. Chem. A*, 106, 5468–5473, (2002).
- 10) J. Grodkowski, P. Neta, *J. Phys. Chem. A*, 106, 11130–11134, (2002).
- 11) J. Grodkowski, P. Neta, J. F. Wishart, *J. Phys. Chem. A* 107, 9794–9799, (2003).
- 12) J. Grodkowski, P. Neta, *J. Phys. Chem. A*, 106, 9030–9035, (2002).
- 13) J. F. Wishart, P. Neta, *J. Phys. Chem. B* 107, 7261–7267, (2003).
- 14) K. Takahashi, T. Sato, Y. Katsumura, J. Yang, T. Kondoh, Y. Yoshida, R. Katoh, *Radiat. Phys. Chem.* 77, 1239–1243, (2008).
- 15) R. Katoh, Y. Yoshida, Y. Katsumura, K. Takahashi, *J. Phys. Chem. B*, 111, 4770–4774, (2007).
- 16) A. Asano, J. Yang, T. Kondoh, K. Norizawa, R. Nagaishi, K. Takahashi, Y. Yoshida, *Radiat. Phys. Chem.* 77, 1244–1247, (2008).
- 17) J. Yang, T. Kondoh, K. Norizawa, R. Nagaishi, M. Taguchi, K. Takahashi, R. Katoh, S. V. Anishchik, Y. Yoshida, S. Tagawa, *Radiat. Phys. Chem.* 77, 1233–1238, (2008).
- 18) T. Kondoh, A. Asano, J. Yang, K. Norizawa, K. Takahashi, M. Taguchi, R. Nagaishi, R. Katoh, Y. Yoshida, *Radiat. Phys. Chem.* 78, 1157–1160, (2009).
- 19) J. F. Wishart, S. I. Lall-Ramnarine, R. Raju, A. Scumpia, S. Bellevue, R. Ragbir, R. Engel, *Coord. Chem. Rev.* 249, 507–516, (2005).
- 20) A. Skrzypczak, P. Neta, *J. Phys. Chem. A*, 107, 7800–7803, (2003).
- 21) J. Yang, T. Kondoh, K. Kan, Y. Yoshida, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. Sec. A*, 629, 6–10, (2011).