

高感度 DSC による [emim]⁺ を含むイオン液体の凝固・融解過程の解析(千葉大学院融合科学¹・千葉大学教育学部²)○高田 典子¹、鮎澤 亜沙子¹、東崎 健一²、西川 恵子¹

【序】イオン液体は常温で液体相を示す塩であり、難揮発性、難燃性、高イオン導電性等の性質を併せ持つ物質である。既知の物質に見られない特異な性質を持つため、応用面から極めて基礎的な性質にいたるまで幅広く研究が進められている。特に、イオン液体は塩であるにもかかわらず、何故常温で液体であるかという謎を解く為に、液体構造・固液相分離の解明等、様々な研究がなされている。

我々は低融点の原因解明の手段のひとつとして、代表的なイオン液体であるイミダゾリウム塩の凝固・融解過程を熱力学的手法を用いて研究を進めている。以前に、[bmim]Br (1-butyl-3-methylimidazolium bromide) と [bmim]Cl について超高感度 DSC (示差走査熱量測定) 装置を用いて凝固・融解過程を解明し、通常の分子性液体と大きく異なる特徴を捕らえた。また、その原因は butyl 基のコンフォメーション変化が凝固・融解過程と共同的に起こっていることを明らかにした。¹⁾ アルキル基のコンフォメーション変化と凝固・融解過程の関係をより 詳細に検討するために、本研究では、アルキル基の自由度のより低い [emim]Br (1-ethyl-3-methylimidazolium Br) (図 1) の凝固・融解過程を観測することで、エチル基のコンフォメーション変化と熱物性との密接な関係に着目した。[emim]塩では結晶状態においてアニオンに依って異なるエチル基のコンフォメーションが存在することが報告されている事から、[emim]Br を中心として、より詳しく [emim]塩のコンフォメーション変化と熱物性との関係を解明することを目的とした。[emim]Br の結晶状態での立体構造²⁾ を図 2 に示す。

【実験】本研究で用いた超高感度 DSC は、共著者(東崎)のアイデアによって設計・製作された装置である。本装置はサーモモジュールという素子を用いること、ナノ W の感度と安定性を実現し、市販の数百倍の感度である。また、昇温・降温速度を市販の装置の数百分の 1 まで制御することを可能にした。

試料の [emim]Br は、79 °C 付近に融点を持つため室温で結晶で存在する。[emim]Br はイオン液体の特徴でもある、非常に強い潮解性・吸湿性を持つため、充分乾燥させた上で、不活性ガス置換した glove box 中で、単結晶 1 個をアルミ製の試料セルに封入した。

融解過程をより厳密に解明するために、測定の方法として、融解途中の 0.5K おきに昇降温の折り返し点を設定・測定し、融解の可逆・不可逆とその詳細を観測した。またその境目付近では 0.05K おきに折り返し点を設定した。昇温過程では 2mK/sec、降温過程においては、0.1mK/sec で測定を行った。DSC 測定は -30 °C ~ 100 °C の温度範囲で行うため、装置を

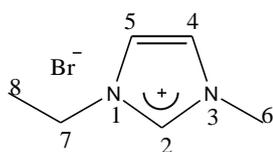
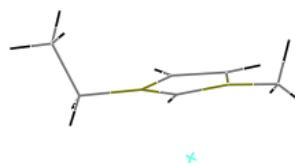


図 1 [emim]Br の構造式

図 2 [emim]Br の結晶状態での立体構造²⁾

約 $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ の冷凍庫内に置いた。

【結果と考察】図3に、[emim]BrのDSCカーブを示す。 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ から出発し温度を上げてゆくと、約 $79\text{ }^{\circ}\text{C}$ で結晶は融解した(process(i))。融解後温度を下げるとしばらく過冷却のまま存在し、 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 付近で結晶化が起こった(process(ii))。[bmim]Brの場合は降温時には結晶化が起こらず、そのまま運動が凍結した状態(ガラス状態ではない)になる。[bmim]Brに比べて、[emim]Brは結晶化しやすいものの、凝固点と融点の差が 80 K もあり、結晶化し難い物質であることがわかった。また、soft melting現象、広域な過冷却状態は、通常イオン液体で観測されるのと同様に観測された。ここから、通常の分子性液体に比べ、非常に結晶化し難い物質であることがわかる。それは、[emim]⁺は液体状態で、2つのコンフォメーション(図4)をとり、安定した状態で存在していることがラマン散乱実験およびab initio計算によりわかっており、³⁾ それに反映している。

次に、融解途中に昇降温の折り返し点を設定した測定の結果を、図5に示す。①は完全な融解のピークを示している。ピークの中ごろまでは融解が可逆(③~⑤)であり、降温過程にすぐ発熱のピークがみられた。そして、中ごろを過ぎると不可逆(②)になり、降温過程は通常どおり過冷却状態を経て発熱ピークがみられた。また、不可逆に変わる直前(④)での降温ピークは、ピークが2つに割れるものが観測された。これらが、図4に示した2つのコンフォメーションを持つ分子の融解に対応すると考えられる。また、[bmim]⁺との違いも議論する。

なお、[emim]BrのNMRによる動的挙動の解明は内田ら(4P142)、ラマン散乱によるコンフォメーション変化の解析は正木ら(4P148)が、本討論会で発表している。

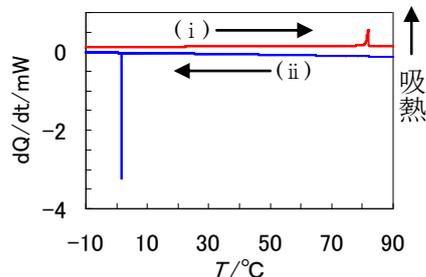


図3

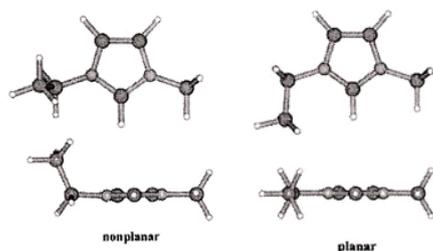


図4 ³⁾

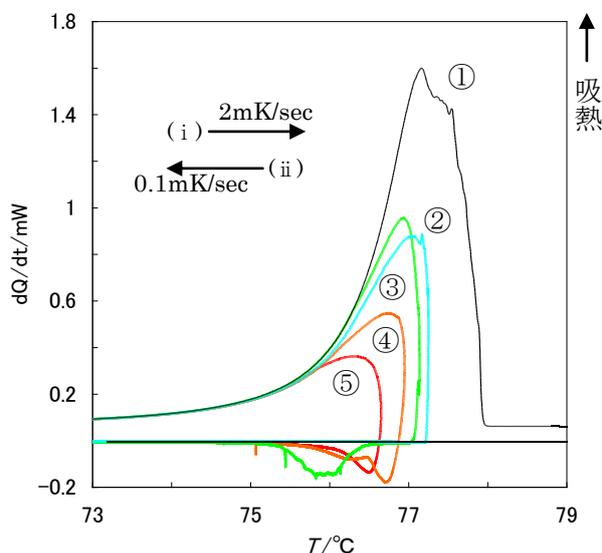


図5

【参考文献】

- 1) K.Nishikawa, S.Wang, H.Katayanagi, S.Hayashi, H.Hamaguchi, Y.Koga and K.Tozaki
J.Phys.Chem.B,**111**,4894(2007)
- 2) A.Elaiwi, P.B.Hitchcock, K.R.Seddon, N.Srinivasan, Y.Tan, T.Welton and J.A. Zora
J.Chem.Soc.,Dalton Trans., 3467(1995)
- 3) Y.Umebayashi, T.Fujimori, T.Sukizaki, M.Asada, K.Fujii, R.Kanzaki and S.Ishiguro
J.Phys.Chem.A,**109**,8976(2005)