

## 2P028

### イミダゾリウム系イオン液体の側鎖の違いによる融解・結晶化挙動の変化

(千葉大院・融合<sup>1</sup>, 千葉大・教育<sup>2</sup>) ○藤代 舞<sup>1</sup>, 遠藤 太佳嗣<sup>1</sup>, 東崎 健一<sup>2</sup>, 西川 恵子<sup>1</sup>

#### 【序論】

イオン液体は室温付近で液体の塩であり、通常のイオン結晶とも分子性液体とも違う特異な性質を持っている。熱物性について例を挙げると、低融点、熱履歴、広い温度範囲に渡る過冷却と前駆的融解現象などがある。

このようなイオン液体の熱物性のうち、特に融解・結晶化に関する特異な性質を解明するために当研究室では典型的なイミダゾリウム系イオン液体について研究を進めてきた。その結果、前駆融解領域における **Rhythmic Melting and Crystallization** や、前駆融解領域の昇温過程で降温過程に切り替えると結晶化のピークが分裂する事などが発見された<sup>1,2</sup>。これらの融解・結晶化挙動をより深く理解するため、本研究ではアルキル鎖に注目して実験を行った。サンプルには、1-alkyl-3-methylimidazolium bromide ( $[C_n\text{mim}]\text{Br}$ ,  $n=1, 2, 4$ )を用いた。カチオンによる違いをより良く観察するために、サンプルのアニオンは単純な  $\text{Br}^-$ を用いた。それぞれの構造図を図1に示す。これらを自作の熱量計<sup>3</sup>を用いて融解・結晶化に伴う熱流量を精査した。

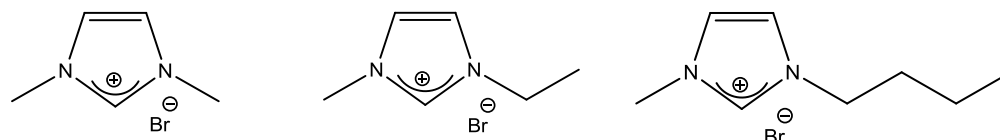


図1 (左)  $[C_1\text{mim}]\text{Br}$ 、(中)  $[C_2\text{mim}]\text{Br}$ 、(右)  $[C_4\text{mim}]\text{Br}$

#### 【実験】

残留水分はイオン液体の熱物性に大きな影響を与える可能性があるため、24時間以上真空加熱乾燥した後、カールフィッシャー水分計で水分量を測定した。サンプルの水分量は $[C_1\text{mim}]\text{Br}$ 、 $[C_2\text{mim}]\text{Br}$ 、 $[C_4\text{mim}]\text{Br}$ から順に109 ppm、55 ppm、118 ppmであった。次に自作の熱量計(熱安定性:  $\pm 1\text{mK}$ , ベースライン安定性:  $5 \mu\text{W}$ )を用いてそれぞれのサンプルの融点・結晶化点などの基礎物性を調べた。その後、前駆融解領域の昇温過程で試料が完全に融解する前に降温過程に切り替え、結晶化にともなる熱流量を測定した。この時、降温過程に切り替える温度を徐々に上げていき結晶化ピークの形状変化を調べた。

#### 【結果と考察】

結晶化ピークの形状変化を実験する前にそれぞれのサンプルの融点、結晶化点を求めた。結果を表1に示す。

	m.p.(°C)	f.p.(°C)
$[C_1\text{mim}]\text{Br}$	116.6	90.1
$[C_2\text{mim}]\text{Br}$	78.1	25.0
$[C_4\text{mim}]\text{Br}$	80.2	5.7

表1 各試料の融点、結晶化点

融解過程の途中で降温に切り替えた実験の結果を図 2~4 に示す。これらの測定は全て昇温・降温速度を 10 mK/sec で行った。図中に示してあるのはそれぞれの温度で切り替えた後の結晶化ピークである。[C<sub>1</sub>mim]Br の結晶化ピークは比較的単純な形状をしている。完全に結晶に戻るまでの温度幅は最大で約 6°C であった。[C<sub>2</sub>mim]Br

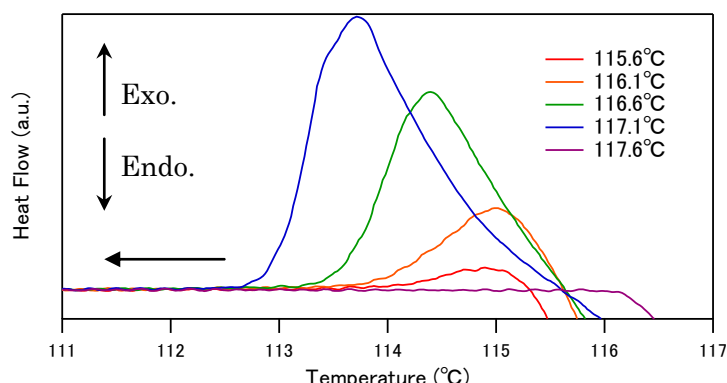


図 2 [C<sub>1</sub>mim]Br の結晶化ピーク

では、完全に結晶に戻るまでの温度幅は[C<sub>1</sub>mim]Br と大きな違いはないが、結晶化ピークが降温に切り替える温度によって複雑な形状に変化している。融解が始まった直後に降温に切り替えた時のピーク形状は、比較的単純な形状をしているが、切り替える温度が高温になるにつれ、結晶化ピークは複雑な形状へと変化する。そして、さらに切り替え温度を上げていくと結晶化ピークは再び単純な形状にもどるが、ピーク位置は大きく低温側にシフトする。[C<sub>4</sub>mim]Br は [C<sub>2</sub>mim]Br とほぼ同じようなピーク形状の変化をするが、さらに [C<sub>2</sub>mim]Br に比べ完全に結晶に戻るまでの温度幅が広がっている。

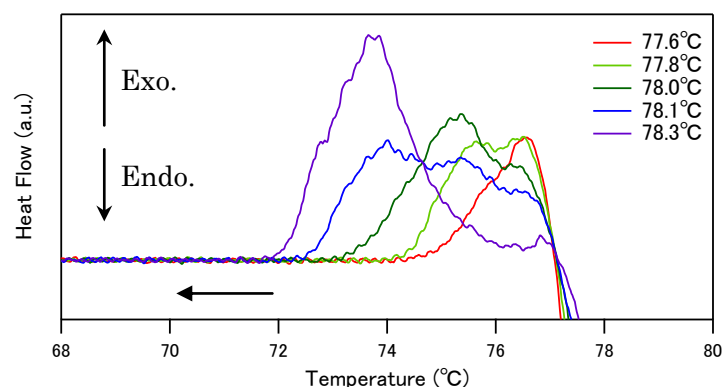


図 3 [C<sub>2</sub>mim]Br の結晶化ピーク

[C<sub>2</sub>mim]Br、[C<sub>4</sub>mim]Br に見られる複雑なピーク形状の変化が [C<sub>1</sub>mim]Br には見られないことから、この現象はアルキル鎖の回転異性体や対称性が原因ではないかと示唆される。当日は昇温・降温速度を変えた実験データなども加え議論する。

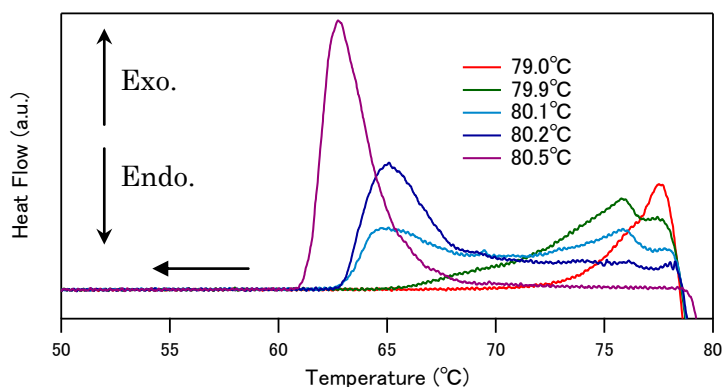


図 4 [C<sub>4</sub>mim]Br の結晶化ピーク

#### 【参考文献】

- 1 高田典子 千葉大学大学院融合科学研究科 修士論文, 2006
- 2 K. Nishikawa *et al. J. Phys. Chem. B* 2007, 111, 4894-4900
- 3 T. Endo *et al. Jpn. J. Appl. Phys.* 2008, 47, 1775-1779