

小角X線散乱法による イミダゾリウム系イオン液体-水混合系のゆらぎ

(千葉大学) 二田郁子, 森田剛, 西川恵子

Fluctuation of imidazolium-based ionic liquid–water mixtures studied by small-angle X-ray scattering method

(Chiba Univ.) Ayako Nitta, Takeshi Morita, Keiko Nishikawa

【序】

イオン液体(ionic liquid, IL)は常温において液体であり、低い蒸気圧・高イオン伝導度といった様々な性質を持つ、アニオンとカチオンからなる物質である。ILの性質はそのイオンの組み合わせによって大きく異なり、目的に合わせてデザインできる。近年様々な分野で注目され、IL単一成分のみならず分子性液体との混合系も反応・抽出溶媒などの応用が期待されている。その中でも特にH₂Oとの混合状態について詳細な情報を知ることは重要である。二成分混合系では、混ざり具合の不均一さを表す濃度ゆらぎと分子分布の不均一さを表す密度ゆらぎの概念が有効である¹⁾。

本実験では代表的なイミダゾリウム系ILである1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (C₄mimBF₄)を選択し、水溶液の濃度ゆらぎについての知見を得ることを目的とした。このIL-H₂O系はILの質量分率(w_{IL})で0.49(モル分率(x_{IL})で0.07)、277.6 Kに上部臨界点を持つことが明らかにされている²⁾。

【実験】

C₄mimBF₄の水溶液を $x_{IL}=0.0-1.0$ で調製し、高エネルギー加速器研究機構のPhoton FactoryにあるBL-6Aにて室温で小角X線散乱測定を行った。サンプルセルはステンレス製で、X線窓にはダイヤモンドを使用した。検出器はPIRATUSを用いた。また、本研究室にある小角X線装置SAXSessにより、臨界組成で温度を5~25℃の範囲で測定を行った。サンプルセルはキャピラリーセル、検出器はイメージングプレートである。得られた散乱強度のデータから、関数フィッティングにより散乱角0°における散乱強度 $I(0)$ の濃度の依存性および温度依存性を得た。Fig. 1に本系の相図中における測定点を示す。

【結果と考察】

Fig. 2に測定した散乱強度のプロファイルを示す。外挿値 $I(0)$ は濃度ゆらぎの情報を含み、

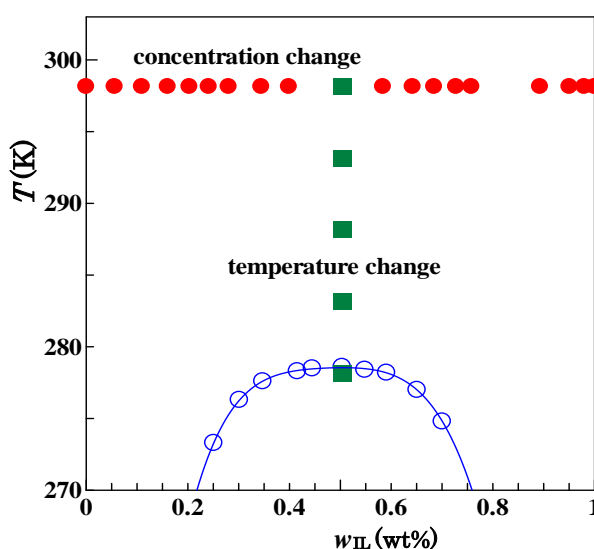


Fig. 1 C₄mimBF₄-H₂O の相図、測定点

ゆらぎが増加するほど値が大きくなる。室温における $I(0)$ の濃度依存性を Fig.3 に示す。濃度依存性の特徴として、IL の希薄領域でゆらぎが特異的に大きく、不均一に混合していると考えられる。Liu らによって測定された密度³⁾を微分することによって求めた IL の部分モル体積は希薄領域においてバルクよりも大きくなる結果となった。これと併せて、希薄領域では IL 分子を H_2O 分子が取り囲む相互作用をしていると予想される。 $I(0)$ が最も大きな値をとる濃度 $x_{IL}=0.75$ はこの系の臨界組成と一致している。このことは Almsy らによる中性子散乱測定の結果とも対応する⁴⁾。一方 $x_{IL} > 0.4$ では 0.75 付近の値と比較して $I(0)$ は小さく一定の値を示した。この領域では IL と H_2O はほぼ均一に混合していると考えられる。

次に、臨界組成において温度を室温から臨界温度(277.6 K)に近付けたときの $I(0)$ の変化を検討した。分子性液体であるアセトニトリル-水系の臨界点とゆらぎの関係性は西川らにより既に明らかにされている⁵⁾。Fig. 4 は温度を臨界温度 T_c で規格化し、 $I(0)$ の変化を表したものである。臨界点に近づくに従って $I(0)$ は大きくなり、アセトニトリルと同様な傾向が得られたことから臨界点の大きなゆらぎが広い温度範囲において影響を及ぼしていると考えられる。

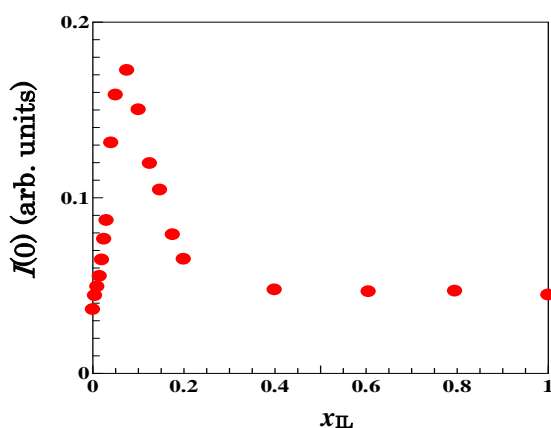


Fig. 3 $I(0)$ の濃度依存性 (25 °C)

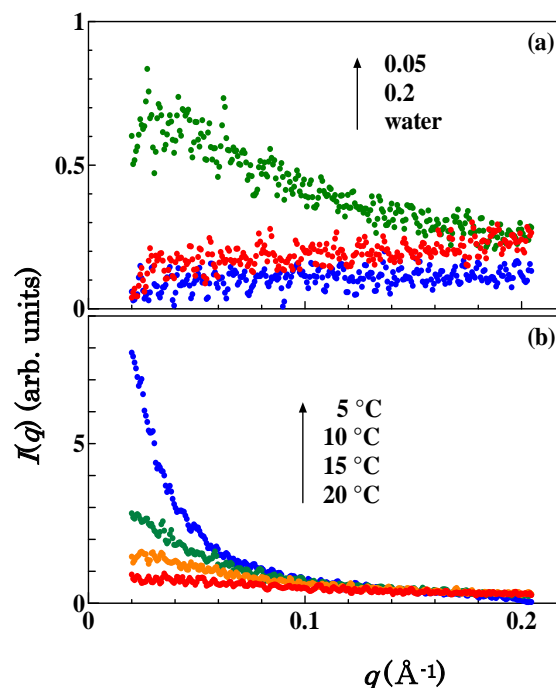


Fig. 2 小角散乱プロファイル:(a) 散乱強度の濃度依存性, (b) 散乱強度の温度依存性

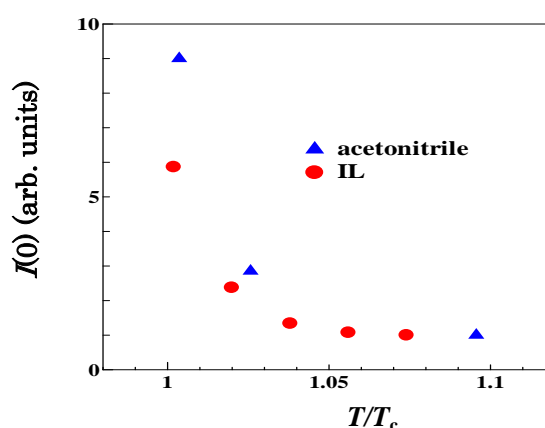


Fig. 4 臨界組成における $I(0)$ の温度依存性

【参考文献】

- 1) A.B. Bhatia, D.E. Thornton, *Phys. Rev. B*, **2**, 3004 (1970).
- 2) L.P. N.Rebello, V. Najdanovic-Visak, Z.P. Visak, M. Nunes da Ponte, J. Szydowski, C.A. Cerdeirina, J. Troncoso, L. Romani, J.M.S.S. Esperanca, H.J.R. Guedes, H.C. de Sousa, *Green Chem.*, **6**, 369 (2004).
- 3) W. Liu, T. Zhao, Y. Zhang, H. Wang, M. Yu, *J. Solution Chem.*, **35**, 1337 (2006)
- 4) L. Almsy, M. Turmine, A. Perera, *J. Phys. Chem. B*, **112**, 2382 (2008).
- 5) K. Nishikawa, Y. Kasahara, T. Ichioka, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 693 (2002).