

ゆらぎから見た[C₄mim]BF₄-水系の混合状態

(千葉大・融合) ○二田郁子, 森田剛, 西川恵子

Structure of [C₄mim]BF₄-water mixture expressed by fluctuation

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

【序】

イオン液体(ionic liquid, IL)は室温付近で液体状態を保つ塩である。難揮発性・難燃性といった多くのユニークな性質を持ち、広い分野で注目される物質である。近年、IL 単一成分のみならず分子性液体との混合系も新規反応・抽出溶媒などへの応用が期待されている。その中でも、最も身近でありながらユニークな液体である 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。

2成分混合系の状態の評価には、混ざり具合の不均一性を表す濃度ゆらぎ S_{cc} と分子分布の不均一性を表す密度ゆらぎ S_{NN} の概念が有効である¹⁾。 S_{cc} は小角 X 線散乱法により、次の式で表現できる²⁾。

$$\frac{I(0)}{N} = \bar{Z}^2 \left(\frac{\bar{N}}{V} \right) k_B T \kappa_T + \left\{ \bar{Z} \frac{\bar{N}}{V} (v_\alpha - v_\beta) - (Z_\alpha - Z_\beta) \right\}^2 S_{cc}$$

$I(0)$ は X 線散乱強度の散乱パラメータ $s=0$ の外挿値、 Z は電子数、 κ_T は等温圧縮率、および v_i は成分 i の部分モル体積である。すなわち、 $I(0)$, κ_T , v_i を測定値の組み合わせからゆらぎを求めることが可能である。

本研究は、試料に代表的なイミダゾリウム系 IL である 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([C₄mim]BF₄)と H₂O の混合系を選択し、溶液のゆらぎについての知見を得ることを目的とした。本系は IL のモル分率(x_{IL})で 0.07(質量分率で 0.49 wt%)、277.6 K に上部臨界点(UCST)を持つことが明らかにされており³⁾、特にその付近に注目した。Fig. 1 に本系の相図中における測定点を示す。

【実験】

X 線小角散乱実験は、高エネルギー加速器研究機構の Photon Factory にある BL-6A にて 298.15 K における濃度依存性の測定を行った。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。検出器は半導体型二次元検出器を用いた。また、本研究室にある小角 X 線装置 SAXSess(Anton Paar)により、臨界組成における温度依存性の測定を行った。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

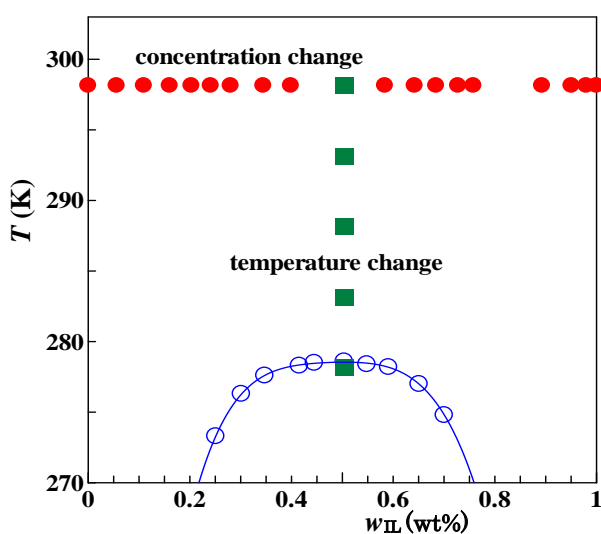


Fig. 1 C₄mimBF₄-H₂O の相図, 測定点(●, ■)

ングにより $I(0)$ を得た。

v_i は既に報告された密度の測定値⁴⁾を濃度で微分することによって算出した。

【結果と考察】

Fig. 2(a) に 298.15 K における $I(0)$ の濃度依存性を示す。臨界組成で値が特異的に大きくなり、2つの液体は不均一に混合していることがわかる。一方、IL の割合が大きい組成領域では $I(0)$ の値は小さく、2つの液体はほぼ均一に混合していると考えられる。この結果は Almasy らによる中性子散乱測定の結果とも対応する⁵⁾。また、Fig. 2(b) に示す臨界組成における $I(0)$ の温度依存性から、臨界温度に近づくにつれてさらに不均一性が增大していることが分かる。IL-H₂O 系においても、西川らにより明らかにされた⁶⁾分子性液体の水溶液系の臨界点付近に大きなゆらぎがあることが分かる。

Fig. 3 は(a)IL および(b)H₂O の部分モル体積を示す。IL 希薄領域において IL の部分モル体積はバルクよりも大きく、H₂O の部分モル体積は小さくなる結果となった。希薄領域では IL 分子と H₂O 分子の間に大きな相互作用があると予想される。さらに密度の圧力変化から κ_T を算出し、ゆらぎを議論する予定である。

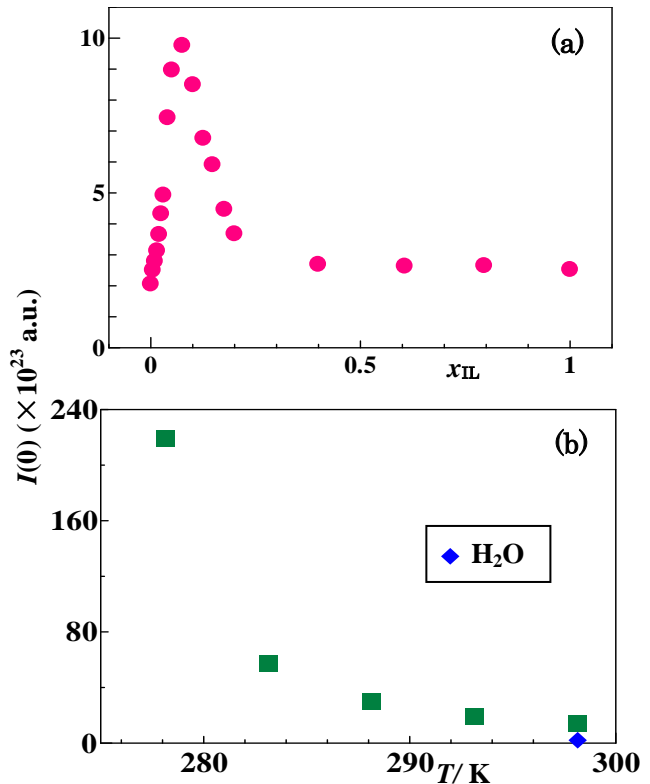


Fig. 2 C₄mimBF₄-H₂O の $I(0)$, (a)濃度依存性, (b)温度依存性

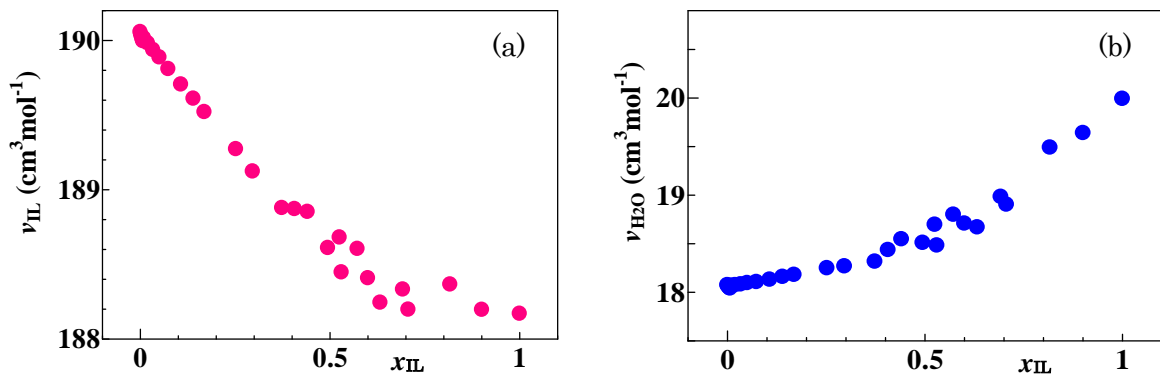


Fig. 3 C₄mimBF₄-H₂O の部分モル体積, (a)[C₄mim]BF₄, (b)H₂O

【参考文献】

- 1) A. B. Bhatia, D. E. Thornton, *Phys. Rev. B*, **2**, 3004 (1970).
- 2) H. Hayashi, K. Nishikawa, T. Iijima, *J. Appl. Cryst.*, **23**, 134 (1990).
- 3) L. P. N. Rebelo, V. Najdanovic-Visak, Z. P. Visak, M. Nunes da Ponte, J. Szydłowski, 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).
- 4) W. Liu, T. Zhao, Y. Zhang, H. Wang, M. Yu, *J. Solution Chem.*, **35**, 1337 (2006)
- 5) L. Almasy, M. Turmine, A. Perera, *J. Phys. Chem. B*, **112**, 2382 (2008).
- 6) K. Nishikawa, Y. Kasahara, T. Ichioka, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 693 (2002).