

## 1P042

### イオン液体[P<sub>4444</sub>][CF<sub>3</sub>COO]の水溶液中における分子のゆらぎから見た凝集

(千葉大院・融合<sup>1</sup>, 農工大・生命工学<sup>2</sup>, Univ. of Colorado, Boulder<sup>3</sup>)

○二田郁子<sup>1</sup>, 税田祥平<sup>2</sup>, 河野雄樹<sup>2,3</sup>, 西川恵子<sup>1</sup>, 大野弘幸<sup>2</sup>, 森田剛<sup>1</sup>

### Phase behaviour of Ionic Liquid; [P<sub>4444</sub>][CF<sub>3</sub>COO]/water mixture from the Viewpoint of Fluctuation

(Chiba univ.<sup>1</sup>, Tokyo Univ. of Agriculture and Technology<sup>2</sup>, Univ. of Colorado, Boulder<sup>3</sup>)

○Ayako Nitta<sup>1</sup>, Shohei Saita<sup>2</sup>, Yuki Kohno<sup>2,3</sup>, Keiko Nishikawa<sup>1</sup>, Hiroyuki Ohno<sup>2</sup>, Takeshi Morita<sup>1</sup>

#### 【序】

イオン液体(IL)はイオンのみからなるにもかかわらず、室温付近で液体状態を保つ物質群で、多くの特異な性質を示す。広い分野での応用が期待されており[1], 近年、水との混合系において下部臨界点(LCST)を示すILが注目を集めている[2]。この混合系は温度により可逆的に混合・分離することから、系の容易な機能コントロールが期待できる。そのため、混合状態や、相転移の過程を解明することが求められる。

本研究では、ILのモル分率  $x_{IL} = 0.025$  のときに  $T = 29.2$  °CでLCST型の相転移を示す、tetrabutylphosphonium trifluoroacetate, [P<sub>4444</sub>][CF<sub>3</sub>COO]と水との混合系[3]の混合状態をゆらぎの概念を用いて解明することを目的とした。

ゆらぎは系の不均一性を定量的に評価し、小角X線散乱強度の散乱角  $0^\circ$ における外挿値  $I(0)$ , 部分モル体積および等温圧縮率の3つのパラメータを組み合わせることで得られる[4-6]。特に臨界点近傍に生じるミセル様の凝集状態に注目し、ゆらぎの濃度および温度依存性を測定した。

#### 【実験】

ILは中和反応[3]により合成したもの、純水は伝導度  $18.2$  M $\Omega$ cmのものを用いた。ILと水の混合溶液は、 $x_{IL} = 0.16 - 0.79$ の濃度範囲で10点調製した。この濃度領域ではILのアニオンとカチオンが対になっていることが確認されている。

小角X線散乱測定は高エネルギー加速器研究機構のPhoton FactoryにあるBL-6Aで行った。サンプルセルはステンレス製で、X線の散乱用窓には単結晶ダイヤモンドを用いた。散乱X線は半導体型2次元検出器で検出し、測定された散乱強度から、関数フィッティングにより外挿値  $I(0)$ を得た。絶対強度の算出に重要な吸収係数はフォトダイオードを用いた同時測定により得た[7]。部分モル体積および等温圧縮率は、密度の濃度および圧力依存性(0.1 - 14 MPa)をそれぞれ微分することによって得た。密度測定には振動管密度計DMA 4500およびHP(Anton Paar)を用いた。これらの測定は全て20 °Cと28 °Cで行った。Fig. 1に[P<sub>4444</sub>][CF<sub>3</sub>COO]/水混合系の相図[3]および本研究における測定点を示す。

#### 【結果と考察】

Fig. 2にILと水の部分モル体積の濃度依存性を示す。[P<sub>4444</sub>][CF<sub>3</sub>COO]は水分子の約15倍の式量

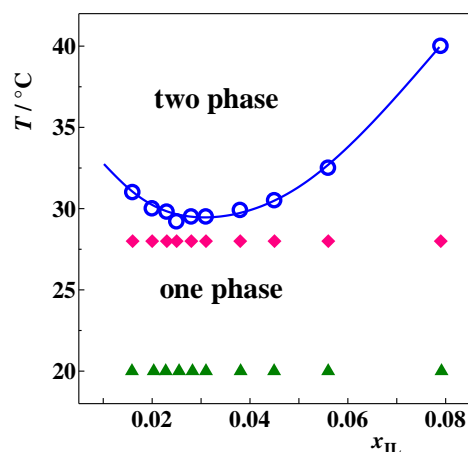


Fig. 1 Phase diagram of [P<sub>4444</sub>][CF<sub>3</sub>COO]/water mixture[3] (○) and measured points at 20 (▲) and 28 (◆) °C.

を有するため、 $[P_{4444}][CF_3COO]$ の部分モル体積は、IL濃度に依存して大きく変化した。一方で水の部分モル体積はILの濃度の増大とともに減少した。

各測定から得られたパラメータにより算出した密度ゆらぎをFig. 3に示す。密度ゆらぎはILと水を区別せずに観察したときの分子分布の平均からのズレを表し、 $S_{NN}(0) = \langle (\Delta N)^2 \rangle / \bar{N}$ で定義される。20から28℃へと臨界温度付近まで昇温すると、密度ゆらぎは増大し、28℃において臨界組成近傍に鋭いピークを示すことから、混合状態が大きく変化していることがわかる。 $[P_{4444}][CF_3COO]$ は臨界点近傍でマクロな相分離に向かって凝集し、系内には $[P_{4444}][CF_3COO]$ の分布に疎密ができる。部分モル体積測定で得られたように、 $[P_{4444}][CF_3COO]$ と水分子には大きな体積差があるため、密度ゆらぎが大きな値を持ったと考えられる。また、この体積差はILの濃度の上昇に伴い増大する。分子性液体と水の混合系では臨界組成とゆらぎの最大は一致することが報告がされている[8]。 $[P_{4444}][CF_3COO]$ /水混合系においてゆらぎの最大値が臨界組成よりもわずかに高濃度側に現れていることは、部分モル体積の寄与が大きいためであると考えられる。

当日は、さらにKirkwood-Buffのパラメータ[9]より求めた $[P_{4444}][CF_3COO]$ 、水分子個々に分離した密度ゆらぎを加え、より詳細な混合状態について議論する。

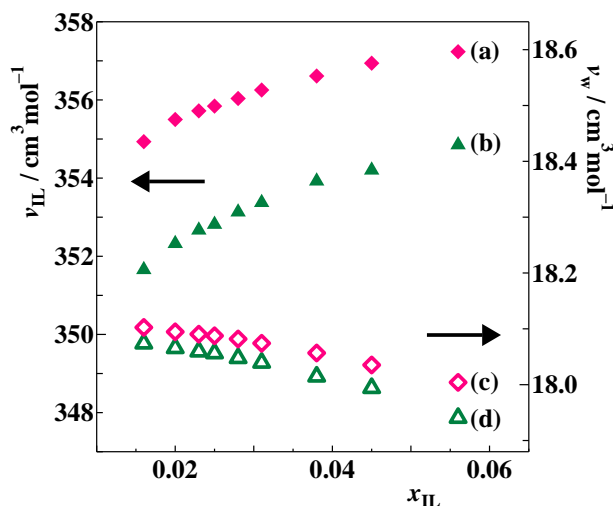


Fig. 2 Partial molar volume of  $[P_{4444}][CF_3COO]$ ,  $\nu_{IL}$ , and that of water,  $\nu_w$ . (a)  $\nu_{IL}$  at 28 °C, (b)  $\nu_{IL}$  at 20 °C, (c)  $\nu_w$  at 28 °C, (d)  $\nu_w$  at 20 °C.

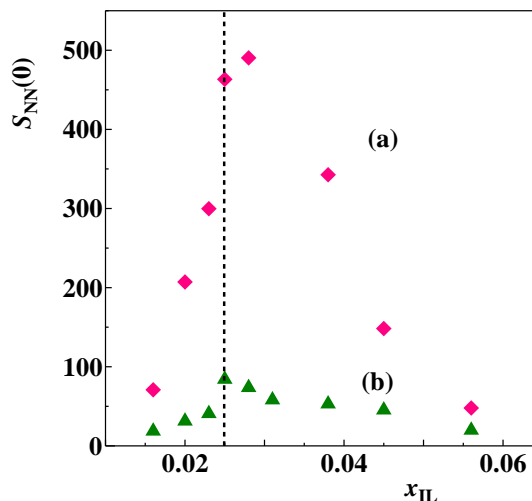


Fig. 3 Density fluctuation,  $S_{NN}(0)$ , of  $[P_{4444}][CF_3COO]$ /water mixture at (a)28 °C and (b)20 °C. Dotted line represents the critical concentration.

#### 【参考文献】

- [1] イオン液体研究会 監修, “イオン液体の科学 新世代液体への挑戦”, 丸善 (2012).
- [2] Y. Kohno and H. Ohno, *Chem. Commun.*, **48**, 7119 (2012).
- [3] Y. Kohno, H. Arai, S. Saita, H. Ohno, *Aust. J. Chem.*, **64**, 1560 (2011).
- [4] K. Nishikawa and T. Morita, *Mol. Sci.*, **6**, A0054 (2012).
- [5] A. B. Bhatia and D. E. Thornton, *Phys. Rev. B*, **2**, 3004 (1970).
- [6] H. Hayashi, K. Nishikawa, T. Iijima, *J. Appl. Cryst.*, **23**, 134 (1990).
- [7] T. Morita, Y. Tanaka, K. Ito, Y. Takahashi, K. Nishikawa, *J. Appl. Cryst.*, **40**, 791 (2007).
- [8] K. Nishikawa, Y. Kasahara, T. Ichioka, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 693 (2002).
- [9] J. G. Kirkwood and F. P. Buff, *J. Chem. Phys.*, **19**, 774 (1951).