

イオン液体構造の柔軟性に基づく相挙動の解明

(千葉大院・融合¹, 千葉大・共用機器センター²)

○清水雄一¹, 藤井幸造¹, 今成司², 森田剛¹, 西川恵子¹

Phase behaviors based on conformational flexibilities of ionic liquids

Graduate School of Advanced Integration Science, Chiba University¹

Center for Analytical Instrumentation, Chiba University²

○Yuichi Shimizu¹, Kozo Fujii¹, Mamoru Imanari², Takeshi Morita¹, Keiko Nishikawa¹

【緒言】

イオン液体とは常温付近で液体の塩であり、蒸気圧を無視することができる点や電気化学的安定性、高いイオン伝導性などの特徴から電気化学デバイスへの応用が期待されている¹。特に固体電解質としての応用も視野に入れると、液相のみならず固相も含めた物性の統一的な理解は電解質の選択に有用である。イオン液体ならではのユニークさを創出している特質の一つとして構成イオンの柔軟性が重要であることが明らかにされた^{2,3}。代表的なイオン液体であるイミダゾリウム系のような、剛直な環構造を有する芳香族系イオン液体の熱物性については側鎖のコンフォメーション変化による影響を考慮した報告が数多くなされている^{4,5}。本研究では、サンプルとして1-butyl-1-methylpiperidinium bis(fluorosulfonyl)amide ([Pip_{1,4}]FSA) を選択し、イオン液体構造の柔軟性に着目した。特にカチオンについてはイミダゾリウム系との比較に基づいて環構造の変化による相挙動の解明を試みた。

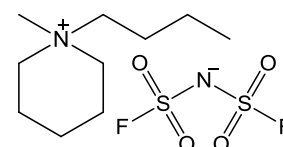


Fig.1. Chemical structure of [Pip_{1,4}]FSA

【実験】

[Pip_{1,4}]FSAは塩交換により調製後、洗浄・再結晶を行い、純度の確認として元素分析を行った。相変化は当研究室製作の高感度熱量計⁶、ならびにSou製作の超高感度熱量計⁷を用いた熱量測定により観測した。測定は掃引速度依存性を考慮し、種々の速度で行った。カチオン全体の運動性についてはJEOL製JNM-Mu25を用いてNMR分光法によりプロトンの緩和時間 (¹H- T_1 , T_2) を測定した。

【結果と考察】

[Pip_{1,4}]FSAの各掃引速度における熱量測定の昇温過程のトレースをFig.2に示した。なお0.5 mK/sおよび1 mK/sに関しては矢印の位置にピークが存在する。掃引速度によって熱挙動に大きな差異が見られ、発熱・吸熱ピークのシフトから本試料は非常に遅速な相変化を呈す

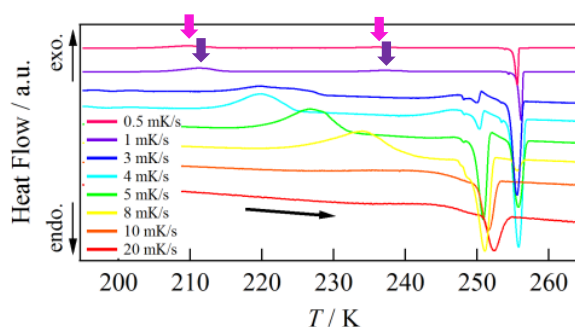


Fig.2. Scan rate dependence on calorimetry of [Pip_{1,4}]FSA

ることが示された。Fig.2から0.5 mK/sの掃引速度で測定した昇温過程の熱量トレースの拡大図をFig.3に示した。降温過程では結晶化せず、約203 Kから開始する冷結晶化ピーク後、約231 Kにおける発熱ピークおよびピーク間にノイズとは明らかに異なる微小な熱の出入りの繰り返しが観測された。また、約231 Kのピークが発熱であることから相転移ではなく構造緩和であると考えられる。同様の挙動は[C₄mim]Brの融解過程でも確認されている⁸⁾。本試料も、流動性を失うことで結晶や液体とは異なる、熱量測定で観測されない

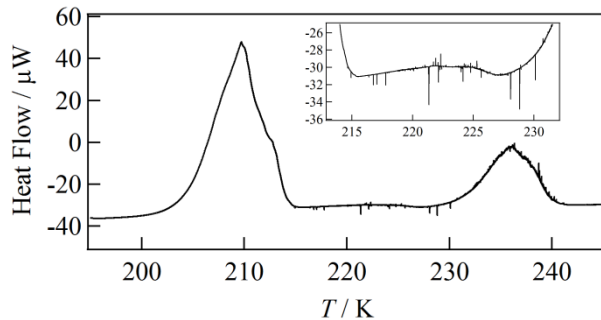


Fig.3. Calorimetric curve of the scan rate of 0.5 mK/s of [Pip_{1,4}]FSA

coagulated state⁹⁾を示した。Fig.3に示された約231 Kにおける構造緩和と思われる発熱ピークは本試料独特の熱挙動である。約203 Kで冷結晶化が始まり、disorderの存在する結晶相を経た後、発熱ピークにおいて結晶から構造緩和して新たな結晶相に安定化したことが示唆された。

[Pip_{1,4}]FSAのNMRの¹H- T_1 , T_2 温度依存性をFig.4に示した。 T_1 crystal, T_2 crystalは液体窒素で急冷後、昇温して測定したものを表す。結晶化条件の僅かな差異が相挙動に大きく影響を及ぼすものと思われる。また、冷結晶化する昇温過程での223 KにおけるFree Induction Decay (FID) のフィッティングから固体中にも硬さの異なる成分が複数存在することが観測され、時間経過によりその割合が変化することから、相変化が非常に遅いという熱量測定の結果を支持している。その際、FIDに見られる硬い成分(結晶)が増加する前に一度 T_2 の値が増加した。これはcoagulated stateから配向が緩和し(softening)、運動の自由度を獲得したことを意味しており、結晶構造にイオンが整列可能になったために結晶化が引き起こされた。以上から本試料のイオン液体構造の変化は徐々に、また間歇的に進行している。

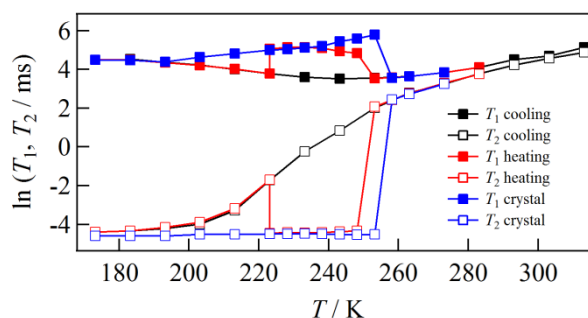


Fig.4. Temperature dependence on ¹H- T_1 , T_2 of NMR of [Pip_{1,4}]FSA

【参考文献】

- 1) M. Ishikawa, *et al.*, *J. Power.*, **162**, 658 (2006).
- 2) S. Hayashi, *et al.*, *Chem. Lett.*, **32**, 498 (2003).
- 3) S. Saha, *et al.*, *Chem. Lett.*, **32**, 740 (2003).
- 4) T. Endo, K. Nishikawa, *Chem. Phys. Lett.*, **584**, 79 (2013).
- 5) K. Nishikawa, *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 4894 (2007).
- 6) T. Endo, *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47**, 1775 (2008).
- 7) K. Sou, Doctor thesis, Chiba University (2011).
- 8) M. Imanari, *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **116**, 3991 (2012).
- 9) M. Imanari, *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **459**, 89 (2008).