

4B11 イオン液体の凝固 融解過程の解明 —[bmim]Br の soft melting—

(千葉大院自然¹・千葉大 VBL²・千葉大教育³・UBC⁴・東大院理⁵)

西川恵子¹, 片柳英樹², 東崎健一³, 王紹蘭¹, 稲場秀明³, 古賀精方⁴, 林賢⁵, 浜口宏夫⁵

【序】 塩であるにもかかわらず常温で液体として存在するイオン液体は、電気化学の媒体や新たな Green Chemistry の反応場として大きな注目を集めている。蒸気圧がゼロ、両親媒性、不燃性、比較的低粘性等々が実用的見地から注目され、現在その利用が爆発的な広がりを見せている。基礎科学的見地からも何故融点が高いのか？通常分子性液体と物性の点でどのように異なるのか？イオン液体の溶液化学は？等々、大きな興味もたれている。

我々は低融点の原因解明の一つと位置づけ、イオン液体の凝固・融解過程を熱力学的手法を用いて研究を進めている。当面の試料は、[bmim]X (X⁻:ハロゲンイオン)である。これらは、常温で結晶として存在する (X = Iの場合は液体) が、イオン液体の prototype と位置づけられる系列である。以下の議論の便宜のため、[bmim]⁺ (1-butyl-3-methylimidazolium ion) の各原子に図1に示すような番号付けを行う。また、これらの塩について、最近のX線構造解析や Raman 散乱の実験結果^{1,2,4)}を基に結晶構造と butyl 基のコンフォメーションを表1にまとめた。すなわち、[bmim]X 系では、butyl 基の C7-C8 のコンフォメーションが tans (T) が gauche (G) で結晶多型を与え、また現れる現象を複雑かつ興味深いものとしている。今回発表するのは[bmim]Br で、融点が 67.5 である。

【実験】 共著者(東崎)のアイデアによって設計・製作された DSC (示差熱分析) 装置を用いて、融解・凝固過程の熱の出入りを観測した。本装置は、サーモ・モジュールを多段に配置し、Peltier 効果を利用して Heat Pump とし、Seebeck 効果を利用して温度差を検知する仕組みになっている。本装置はナノWの感度と安定性を有し、市販の装置の数百倍の性能に相当する。また、昇温・降温速度は、市販の装置の数百分の1まで制御でき、準静的熱力学過程に近い温度変化を実現できる。

試料は、吸湿性であるため、真空 glove box 中で、約 0.1mm 角の単結晶 1 個を、Al 製の試料セルに封入し測定に供した。試料の重さは、2.09 mg である。また、昇温・降温速度は、多くの場合 1mK/s で、それぞれ目的によりこの速度を変えている。

【結果と考察】 図2に、DSCカーブを示す。結晶から出発すると、約 67.5 で融解し、融解後温度を下げても過冷却液体のまま存在する。温度を上昇させると約 -21.5? -22 で結晶化がおこる。Cl 塩の Cryst. I の場合、熱履歴により振る舞いが異なるが、Br 塩の場合大まかに再現性のある DSCカーブを与える。一端液体になると温度を下げても過冷却液体として存在し、結晶化し難いことが見て取れる。また、10Kにも亘る soft melting 現象が特

[bmim]X	[bmim]Cl	[bmim]Br	[bmim]I
Cryst. I C7-C8 m.p.	Monoclinic T 40 – 68	×	×
Cryst. II C7-C8 m.p.	Orthorhombic G	Orthorhombic G 67.5	×
Liquid C7-C8	mixture	mixture	mixture

表 1

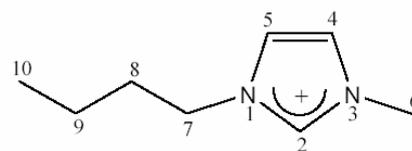


図 1

微的である。結晶化の発熱曲線を拡大すると、図3に示すように2つに割れている。また、soft melting がスタートした途中で温度を下げた場合のDSCチャートを図4に示す。たとえ、soft melting がスタートしても、ピーク以前で温度を下げた場合は、すべて再現性の有る熱挙動を示し、この soft melting は可逆的に起こっていることが確かめられた。また、soft melting の途中での冷却曲線は2つに割れ、過冷却液体の結晶化の時と非常によく似た振る舞いをする。[bmim]Br の場合、表1に示すように、G型で結晶化すること、液体では、G型とT型が混じっているという2つの事実より、soft melting に対し次のような構造変化のモデルをたてた。——すなわち、G型の一部（1個のイオンではなく複数個が協同的に）T型に異性化し、そこにT型とG型の混じった液体の微小領域が出来る。温度上昇とともに液体領域は成長していく。結晶領域のパーコレーションが切れる点が吸熱曲線のピークであり、これを超えると非可逆的に完全な液体へと向かう。ピーク以前で冷却すると、G体はそのコンフォメーションを保ったまま周りに残る結晶部分に付着する形で結晶化が進む。T体は、G体にコンフォメーションを変えなければならず、時間的遅れが生じる。これが、発熱曲線が2つに割れる原因である。——過冷却液体からの結晶化においても同様のことが起こっていると思われる。このように、イオン内の立体配座の変化が結晶化と連動して起ころうとしていることが、イオン液体を結晶化しにくくしている一因であると結論づけられる。

図5に soft melting の領域を 0.02 mK / s で掃引したDSCカーブを載せる。グラフに現れた脈動はノイズではなく、試料中に生じた極微少な温度ゆらぎのため、コンフォメーションを変えながら、液体微粒子 結晶の変化過程の熱の出入りである。このような、ダイナミックスを熱的にとらえたのは、初めてと思われる。当日は、このスローダイナミックスについても発表する。

【文献】1) S. Hayashi et al., Chem. Lett., **32**, 498 (2003), 2) J. D. Holbrey et al., Chem. Comm. 1636 (2003). 3) S. Saha et al., Chem. Lett., **32**, 740 (2003). 4) R. Ozawa et al., Chem Lett., **32**, 948 (2003).

