

4B13 熱力学関数の測定による、イオン液体 - 水系の混合状態の解明

(千葉大 VBL¹・千葉大院自然科学²・日大生産工³・Roskilde 大⁴・British Columbia 大⁵)
片柳英樹¹，霜崎英紀²，三木久美子³，Peter Westh⁴，古賀精方⁵，西川恵子²

【序】 室温で液体の塩「イオン液体 (IL)」は、電解質として、あるいは、化学合成の溶媒として盛んに応用研究が行われている。IL は不揮発性、難燃性、両親媒性など、利用する上で好都合な性質を多く併せ持っていることがその理由である。しかし、一般に IL は極めて吸湿性が高く、水による性質の変化は実用面で大きな問題である。そこで、水と IL の混合について、代表的な系でその特徴を明らかにすれば、性質の変化を積極的に溶媒設計に利用する糸口となると考えた。また、共に“異常”な液体である水と IL の混合は、基礎科学的にも興味深い。例えば、1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ([bmim]PF₆) は水とほとんど混合せず、“疎水性”といわれているが、その飽和水分量までは極めて“吸湿性”である。この理由はよくわかっていない。本研究では、同じ[bmim]⁺を持つイオン液体で、室温で任意の割合で水と混合できる[bmim]BF₄および[bmim]Iの水溶液について、最も基本的な熱力学関数である過剰化学ポテンシャル (m^E : i は成分を表す)、過剰部分モルエンタルピー (H_i^E) を実験により求め、また、 $m^E = H_i^E - TS_i^E$ の関係より過剰部分モルエントロピー (S_i^E) を計算で求めた。これらの結果から、後述する“レベル[3]の量”を求め、各水溶液の“混ざり方”を明らかにすることを試みた。

【実験・解析】 測定に用いた[bmim]BF₄および[bmim]I は真空中で、蒸気圧が 0.001 Torr 以下になるまで充分乾燥させた。水の過剰部分モルエンタルピー (H_w^E) は市販の滴定熱量計を用いて測定した。滴定は、熱量計中の約 1 ml の試料に対し、数μl の試料を滴下して行った。蒸気圧は我々の製作した静的蒸気圧測定装置で求めた。この装置では、試料を気体状態で量り取ることにより、試料の組成を微小変化させながら蒸気圧を測定することができる。一部を除いて、測定は 25 °C で行った。比較のため、塩化ナトリウム (NaCl) の熱力学関数の文献値を用いた。¹

種々の熱力学関数は、Gibbs エネルギーの微分の次数に応じて分類することができる。過剰モルエンタルピー (H_m^E)、過剰モルエントロピー (S_m^E) は Gibbs エネルギーの温度についての 1 次微分量 (レベル[1]の量) である。 m^E 、 H_i^E および S_i^E は、温度 (T)、成分 i の濃度についての 2 次微分量 (レベル[2]の量) である。これらをさらに成分 i の濃度で微分すると、i についてのエンタルピー的相互作用 (H_{i-i}^E) 等を得ることができる (レベル[3]の量)。Gibbs エネルギーの微分の次数は、相転移の次数と関係していることから、微分の次数が高いほど、系の微細な変化をとらえることができると考えられる。レベル[3]の量は 11 個あり、そのうち 3 個は熱力学関数の揺らぎに関係している。特に、 H_{i-i}^E は、エントロピー - 体積交差揺らぎ (^{SV}D) と高い正の相関を持つ。 ^{SV}D は、水の異常性が顕著に現れ、水と溶質の“混ざり方”の詳細に敏感である。

【結果と考察】 実験結果として得られた m^E 、 H_i^E および TS_i^E を図 1 に示す (下付文字は BF: [bmim]BF₄、ID: [bmim]I、NC: NaCl、W: 水)。参考のため文献値を元に計算した NaCl の値をあわせて示す。この図から、[bmim]BF₄、[bmim]I は、いずれも塩の添加による水の構造変化が NaCl に比べて大きいことがわかる。また、いずれの IL もモル分率 $x_{IL} > 0.6$ で IL の過剰量がほぼ 0 になることから、これより高濃度では、IL はクラスターを形成していると考えられる。

図 1 の数値はレベル[2]の量なので、成分について合計すればレベル[1]の量、 G_m^E 、 H_m^E および TS_m^E が得られる。図は示さないが、IL では、NaCl の場合に比べ、 H_m^E 、 TS_m^E の変化が

10 倍程度大きいことがわかった。この原因は、IL の持つ疎水基により、水和が不完全であるためと考えられる。従来の熱力学量測定では、この段階で結論としていたが、我々の方法は、実験でレベル[2]の量をモル分率について細かく測定し、濃度について数値微分し、レベル[3]の量を調べることに特徴がある。

数値微分の結果得られた H_{i-i}^E を図 2 に示す。 H_{w-w}^E は [bmim]BF₄、[bmim]I いずれの場合も $x_{IL} \sim 0.6$ で変化が見られ、これは前述のクラスター形成に対応すると考えられる。一方、 H_{BF-BF}^E 、 H_{ID-ID}^E には $x_{IL} \sim 0.014$ に特異な振る舞いが見られる。これは、その濃度より希薄な領域では、IL は完全解離しており、濃厚な領域ではイオン対を形成していることによると考えている。以上の様に、熱力学関数の測定により、この系の全体像が明らかになったので、今後、分光学的な手法をあわせて用い、各濃度領域の溶液構造の詳細を明らかにする予定である。

1. E. C. Clarke, D. N. Glew, *J. Phys. Chem. Ref. Data*. **14** (1985) 489.

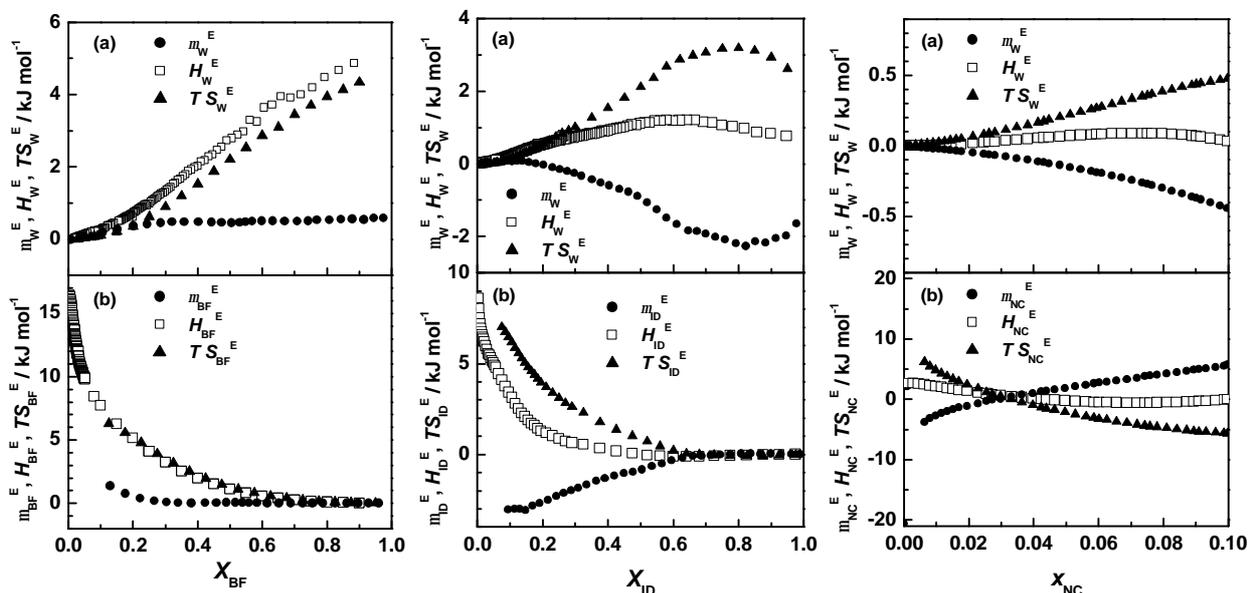


図 1 過剰部分モルエンタルピー

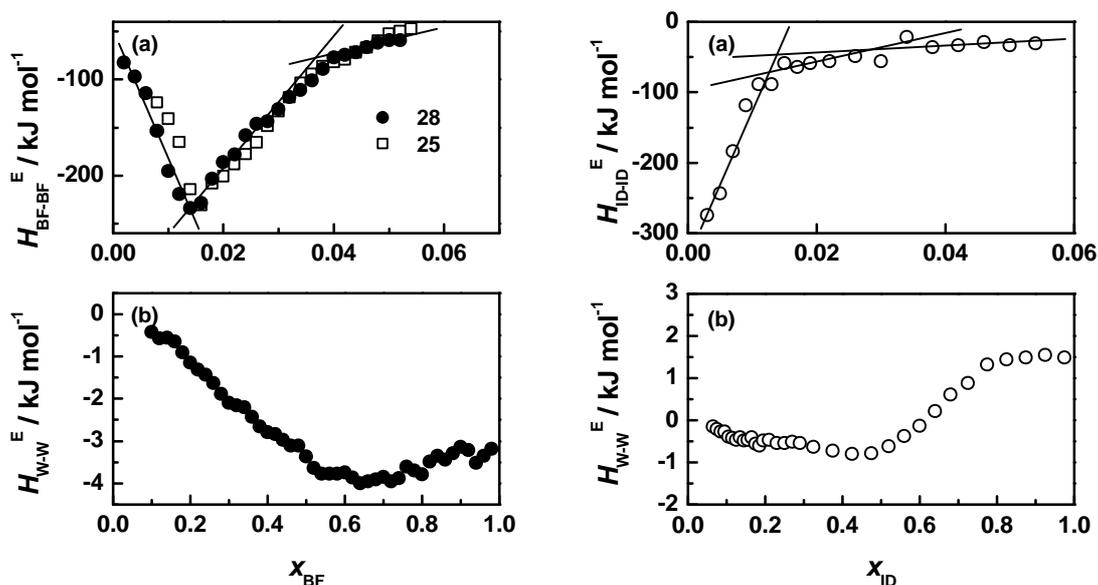


図 2 エンタルピー的相互作用