

高感度 DSC による [emim]X の凝固・融解過程の解析

(千葉大院自然¹・千葉大教育²)高田 典子¹、王 紹蘭¹、東崎 健一²、鮎澤 亜沙子¹、西川 恵子¹

【序】イオン液体は常温で液体相を示す塩であり、不揮発性、非引火性、高イオン導電性等の性質を併せ持つ物質である。既知の物質に見られない特異な化学的、物理的性質を持つため、新たな溶媒、電気化学的素材といった応用面から、極性、粘度といった極めて基礎的な性質にいたるまで幅広く研究が進められている。特に、イオン液体は塩であるにもかかわらず、何故常温で液体であるかという謎を解く為に、液体構造・固液相分離の解明等、様々な研究がなされている。

我々は低融点の原因解明の手段のひとつとして、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。[bmim]Br(1-butyl-3-methylimidazolium Br)と[bmim]Clについて超高感度 DSC(示差走査熱量測定)装置を用いて凝固・融解過程を解明してきたが、その研究の過程で固液相分離の様子が、soft melting 現象、広域な過冷却状態、という点において通常の分子性液体と大きく異なることがわかった。¹⁾ また、その原因は butyl 基のコンフォメーション変化が凝固・融解過程と共同的に起こっているためと考えている。

そこで今回、アルキル基のコンフォメーション変化と凝固・融解過程の関係を明らかにするために、アルキル基の自由度のより低い[emim]Br(1-ethyl-3-methylimidazolium Br)(図 1)を試料とし、超高感度 DSC 装置を用いて、凝固・融解過程を調べた。以下の議論の便宜のため、[emim]⁺の各原子に図 1 に示すような番号付けを行う。

【実験】本研究で用いた超高感度 DSC は、共著者(東崎)のアイデアによって設計・製作された装置である。本装置はサーモジュールという素子を用いることで Peltier 効果を利用して Heatpump とし、Seebeck 効果を利用して温度差を検知し、熱量に変換する仕組みになっている。ナノ W の感度と安定性を実現し、昇温・降温速度を市販の装置の数百分の 1 まで制御することを可能にした。

試料の[emim]Br は、79 付近に融点を持つため室温で結晶で存在する。イオン液体の性質を大きく左右する要因の一つに試料に含まれる水が挙げられる。[emim]Br は非常に強い潮解性・吸湿性があるため、真空ライン中で蒸気圧が 0.005 Torr 以下になるまで充分乾燥させた。さらに、不活性ガス置換した glove box 中で多結晶および単結晶 1 個を、アルミ製の試料セルに封入した。DSC 測定は -30 ~ 100 の温度範囲で行うため、装置を約 -50

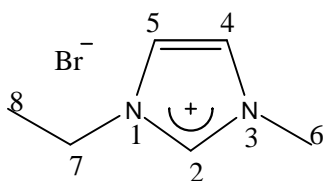


図 1 [emim]Br の構造式

の冷凍庫内に置いた。また、測定は主に 6mK/s の昇温・降温速度で行った。

【結果と考察】図 2 に、[emim]Br の多結晶を測定した時の DSC カーブを示す。-30 から出発し温度を上げてゆくと、約 79 で結晶は融解した。融解後温度を下げるとしばらく過冷却のまま存在し、-5 付近で結晶化が起こった。この DSC カーブはほぼ再現性が確認された。[bmim]Br の場合は降温時には結晶化が起こらず、そのままガラス状態になるが、[emim]Br の場合は結晶化が見られた。[emim]Br は [bmim]Br よりも結晶化しやすいものの、凝固点と融点の差が 80 K もあり、結晶化し難い物質であることがわかった。また、5 ~ 10 K にも亘る soft melting 現象が特徴的である。融解時の吸熱曲線を拡大すると、図 3 に示すようにピークが 2 つ見られた。[emim]⁺ は液体状態で主に図 4 のような 2 つのコンフォメーションをとることが、ラマン散乱実験および分子の形による内部エネルギーの計算により明らかにされている。²⁾ 図 3 の 2 つのピークは、図 4 に示した 2 つのコンフォメーションを持つ分子の融解に対応すると考えられる。現在、DSC とラマン散乱の同時測定を計画中である。当日は、ラマン散乱測定の結果と併せて発表する予定である。

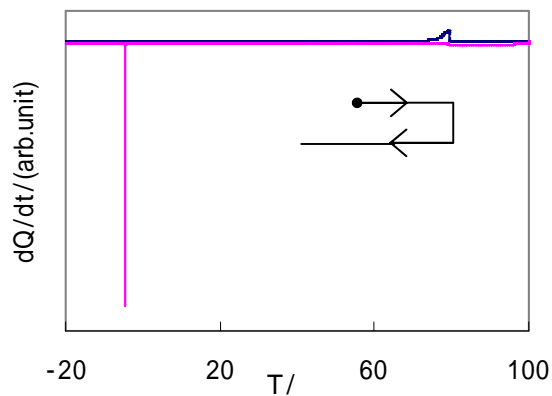


図 2

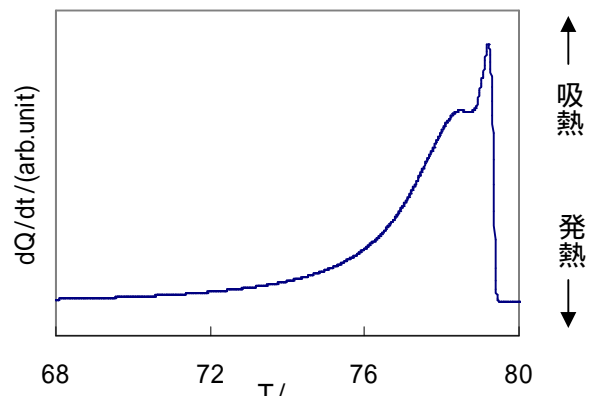


図 3

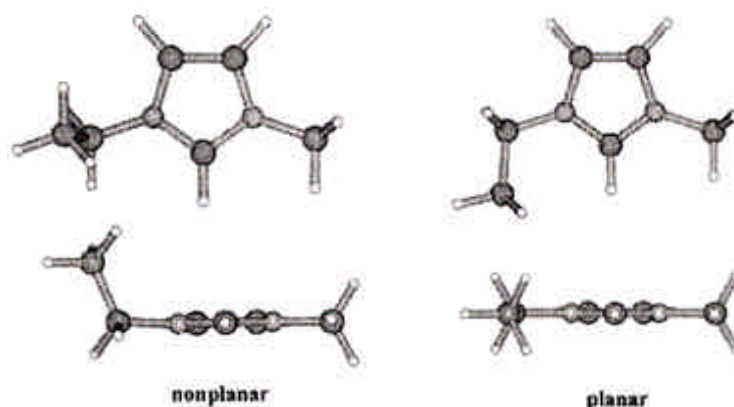


図 4

【参考文献】

- 1) 西川恵子等 分子構造総合討論会 2004
- 2) Y.Umebayashi, T.Fujimori, T.Sukizaki, M.Asada, K.Fujii, R.Kanzaki and S.Ishiguro
J.Phys.Chem.A, 109, 8976 (2005)