

小角 X 線散乱法によるイオン液体の液体構造の解析

(千葉大院自然科学¹, 東大院理²)鮎澤(新井) 亜沙子¹, 三木 弘子², 西川 恵子¹, 濱口 宏夫²

Introduction

塩でありながら室温付近で液体として存在するイオン液体は、不揮発性・不燃性の高極性液体であり化学的にも安定に存在するため、グリーンケミストリーにおける新規溶媒や電解質として熱い注目を集めている。これらの応用では「イオンのみで構成される物質でありながら室温付近で液体として存在する」というイオン液体の性質が最も重要なものとして利用されている。この性質はもちろん、基礎科学の観点からも非常に興味深い。しかしながら、何故「液体」として存在するかについてはまだ明らかにされていない。

基礎研究が進むにつれて、イオン液体の性質は通常分子液体と大きく異なることがわかってきた。たとえばイオン液体は、固体-液体転移における極めて遅い緩和現象を示し¹、ミクロスコピックには分子液体と比べて周期性の高い構造を持つ²。このことからイオン液体は固体に近いミクロ構造を持ったメソスコピックな集合体が混在した液体構造(ドメイン構造)をとり、このような構造がイオン液体の「液体らしさ」や相転移に関する特異な挙動の支配因子になっていると考えられている。しかしながら、そのような液体構造を持つという直接的な証拠はまだ得られていない。

本研究では、イオン液体のメソスコピックスな構造を明らかにするために、小角 X 線散乱 (SAXS) 実験を行った。サンプルには、基礎的な研究がよくなされており、物性などのデータも比較的揃っている 1-butyl-3-methylimidazolium (bmim)系のイオン液体 (Fig. 1)、bmimCl および bmimBr を用いた。また、bmimBr + H₂O (モル分率 $x_{\text{bmimBr}} = 0.5$) と、比較のため分子液体として H₂O、C₆H₁₂ の SAXS 測定も行った。

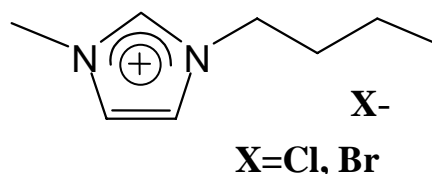


Fig. 1

1-butyl-3-methylimidazolium 塩

Experimental

SAXS 実験は、高エネルギー加速器研究機構放射光科学研究施設の BL-15A にて行った。X 線の波長は 1.50 であった。測定は bmimCl、bmimBr は 70 °C で、bmimBr + H₂O、H₂O と C₆H₁₂ については室温で行った。測定時間はひとつのサンプルに対して 3600s であった。

bmimCl、bmimBr は吸湿性が高いため、サンプルは窒素雰囲気下のグローブボックス内で扱い、また、SAXS 測定にはステンレス製の密閉型セル (Fig. 2) およびアルミ合金製のセルの加熱ホルダーを設計・製作し用いた。

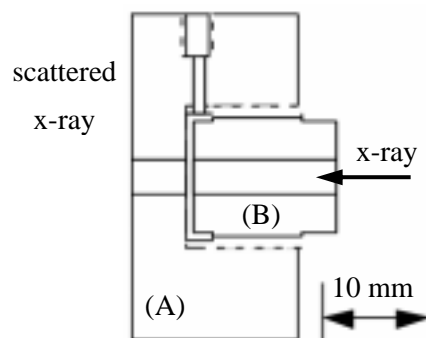


Fig. 2 SAXS 用サンプルセル

セルは管用平行ねじのめねじが切つてある本体(A)と、おねじ(B)の二つのパーツから成る(Fig. 2)。窓材を本体とおねじの双方に接着剤で固定し、テフロンテープを巻いたおねじを本体にねじ込むことで密閉した。窓材には 100 μm のカプトンフィルムを用いた。また、窓と窓の間にワッシャー状のスペーサー（ステンレス製）を入れ、それぞれのサンプルに最適なサンプル長を保持した。bmimCl と bmimBr は X 線の吸収が大きいので、サンプル長はそれぞれ 300 μm 、200 μm とした。セルの加熱には加熱ホルダーにシリコンラバーヒーターを巻いて用い、セル本体の温度を熱電対で測定しながら温度制御を行った。

Results and discussion

bmimCl、bmimBr、 H_2O 、 C_6H_{12} の散乱強度を Fig. 3 に示す。横軸は散乱パラメータ s ($s = 4\pi\sin\theta / \lambda$, 2θ : 散乱角)である。bmimCl と bmimBr の散乱強度は非常に弱いものの、 $s = 0.05^{-1}$ 付近にブロードなピークが観測された。次に、bmimBr + H_2O の散乱強度を Fig. 4 に示す。bmimCl や bmimBr の一成分系の散乱強度と比べると、 $s = 0.05^{-1}$ のピークがなくなっている。また、分子液体である H_2O や C_6H_{12} にはこの領域で散乱強度の大きな変化は見られないことから、このピークは一成分系のイオン液体の構造に由来するものであり、何らかのメソスコピックな構造が存在することを示している。つまり、この結果はドメイン構造説を支持するものと考えられる。bmimBr + H_2O の散乱強度にピークが見られなかったことについては、bmimCl、bmimBr は吸湿性が高く水分子との相互作用が強いため、水を加えることで一成分系イオン液体に特徴的であった構造が破壊されたと考えられる。

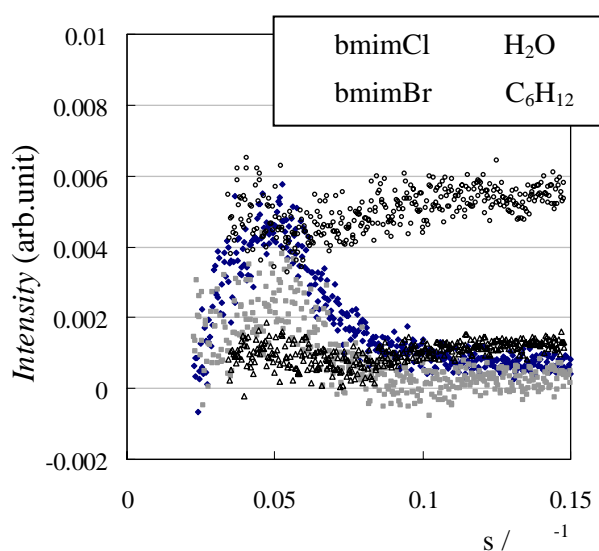


Fig. 3 イオン液体と分子液体の比較

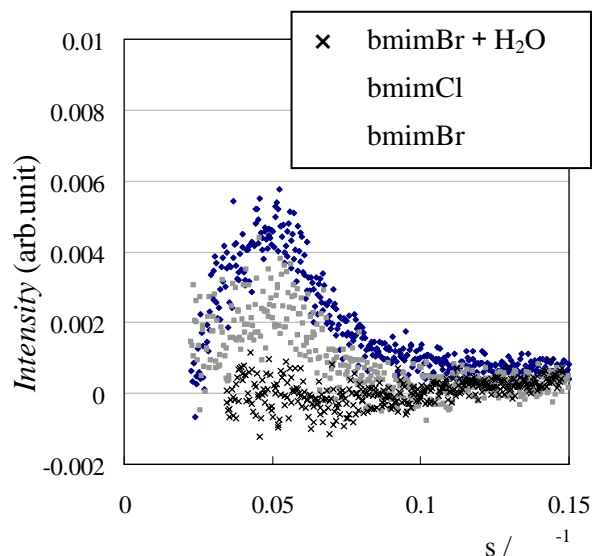


Fig. 4 bmimBr + H_2O と一成分イオン液体の比較

References

- 林賢, "Study on liquid structure of butylmethylimidazolium-based ionic liquids (博士論文、2005年12月)。
- H. Katayanagi, S. Hayashi, H. Hamaguchi and K. Nishikawa: Chem. Phys. Lett. 392, 460 (2004).