

イオン液体中の動的秩序構造とそのダイナミクス

九州大学先導物質化学研究所・准教授 高橋 良彰
九州大学先導物質化学研究所・助教 高田 晃彦

代表的なイオン液体である 1-butyl-3-methylimidazolium chloride (BmimCl) と水ならびに種々の液体有機化合物の混合系を試料として、広い組成範囲にわたって粘度と密度を測定した。BmimCl の部分モル体積の変化はそのモル分率の低下にともなう、はじめはごく緩やかに減少し、BmimCl のモル分率が 0.4 以下では急激に減少する。そして 0.1 以下では水との混合系ではほぼ一定、その他の液体との混合系では減少し続けることが見出された。希薄な BmimCl の水溶液ならびに有機溶媒溶液の誘電緩和測定から、0.1 以下では BmimCl に水が比例的に配位することが見出された。

1. bmimCl と水および有機物混合系の粘度と密度

BmimCl に水(H₂O)、重水(D₂O)、エタノール(EtOH)、ジメチルアセトアミド(DMAc)、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)を混合し、粘度と密度を主に 25°C で測定した。Fig.1 に BmimCl と水および各有機物の混合溶液の粘度変化を示した。溶媒を加えるに伴い粘度は減少し、BmimCl と水の系においては BmimCl 低濃度領域で粘度の変化率が他の系と比べ大きいことが見出された。ハロゲンが対アニオンであるイミダゾリウム型のイオン液体中には長距離秩序構造が存在することが提唱されている。BmimCl 中にこの秩序構造が存在し、これが系の粘弾性に寄与していると考え、BmimCl 低濃度領域の粘度の変化率の違いは秩序構造に違いがあることを示唆している。

BmimCl 高濃度領域で H₂O および H₂O/LiCl 溶液の粘度の温度依存性を測定した。Vogel-Fulcher タイプの温度依存性が見られたので、現在急冷試料の DSC 測定を行っている。今のところ粘度の温度依存性から求めたガラス転移温度と関連する基準温度と、DSC の結果に大きな矛盾は無く、LiCl の添加でガラス転移温度が上昇することが確認できている。

密度測定の結果から切片法により各混合試料中の BmimCl の部分モル体積を求めた。Fig.2 にその結果を、また Fig.3 に水の部分モル体積を示した。Fig.2 から、BmimCl の部分モル体積は、溶媒を加えることにより緩やかに減少し、各溶媒のモル分率が 0.6 付近で急激に減少しはじめることがわかる。また、水との混合系では 0.9 以降で一定になるという結果が得られ、有機溶媒と水とでは混合液体中の構造が異なることが明らかとなった。

これらの混合溶液に対するセルロースの溶解試験を行ったところ、下限濃度は明確ではないが、BmimCl の部分モル体積がほぼ一定の領域でどの系にも可溶であった。

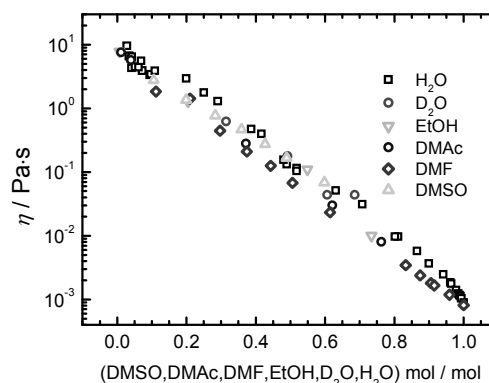


Fig.1 Plots of viscosity vs mol fraction for BmimCl mixed solutions with DMSO, DMAc, DMF, EtOH, D₂O, and H₂O at 298.15K.

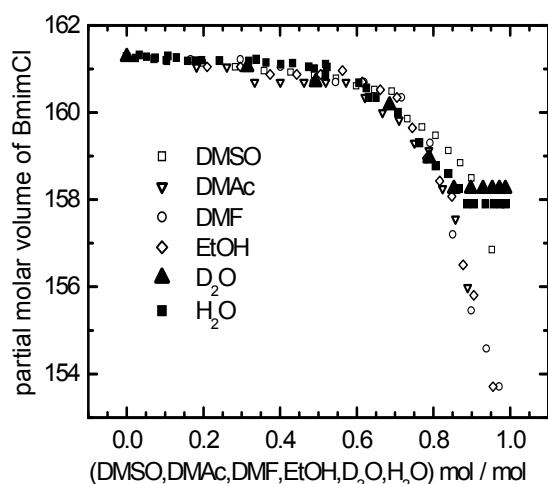


Fig.2 Plots of partial molar volume of BmimCl vs mol fraction for DMSO, DMAc, DMF, EtOH, D₂O, H₂O at 298.15K.

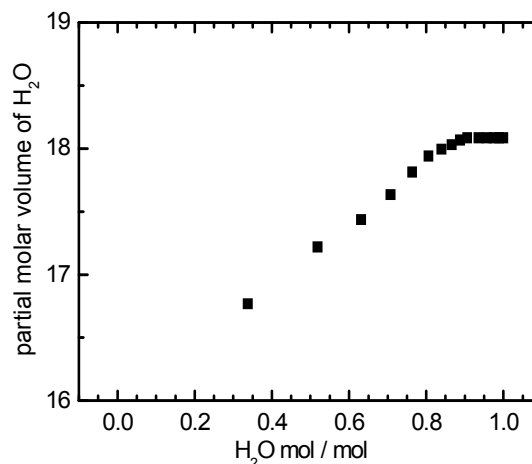


Fig.3 Plots of partial molar volume of H₂O vs mol fraction for H₂O at 298.15K.

2. BmimCl 希薄溶液の誘電緩和測定

BmimCl の低濃度領域における水の特異な挙動の起源を調べるため、A01 班渡辺グループ (京都大学化学研究所) との共同研究で誘電測定を行った。Fig.4 に BmimCl と水および DMF の混合溶液の誘電率の測定結果を示す。水の系の誘電率は水のモル分率 1- 0.89 の間では誘電率が BmimCl の濃度増加に伴い直線的に減少し高濃度側では緩やかな依存性を示した。一方 DMF の系では依存性は緩やかである。

水との混合系で、水のモル分率 1-0.89 の濃度領域では、BmimCl と水の部分モル体積が一定であることから、BmimCl が構造を保ったまま (あるいは分子) 分散し、水のクラスターをまわりに配位することで水の実効的な双極子モーメントを減少させると考えれば理解できる。これは、BmimCl の濃度増加とともに水溶液の粘度が急上昇することとも矛盾しない。また、溶媒の誘電率の減少が、水と DMF とでは異なることから、プロトン性極性液体と非プロトン性極性液体とでは BmimCl との相互作用が異なると考えられる。これは、水の粘度が BmimCl を加えると大きく上昇するのに対し、DMF では粘度の上昇率が小さいことと矛盾しない。

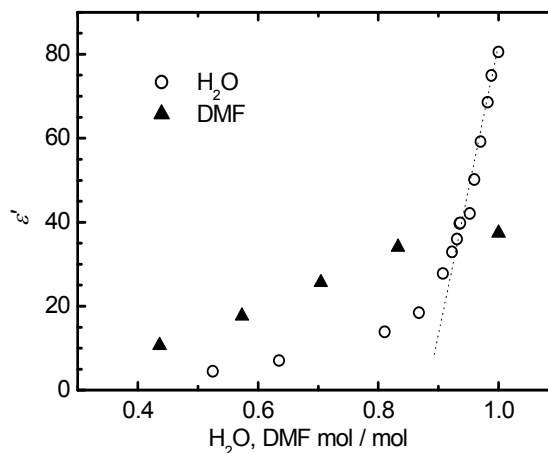


Fig.4 Dielectric constant plot of mol fraction for H₂O, DMF.