

NMRを用いたイオン液体の動的挙動の観察

日大生産工(院) ○ 西村 大地郎
日大生産工 山根 庸平 山田 康治

【緒言】

イオン液体はイオンのみの組成で低温で融解する塩の総称である。一般に無機塩の融解には800 °C以上の高温が必要になるがFig. 1の1-Ethyl-3-methyl imidazolium bromide (EMIBr)のようにカチオン部をクーロン相互作用の小さい有機カチオンにすることで融点を100 °C以下に低減できることが分かっている。このようなイオン液体は低融点以外に不揮発性、難燃性、高イオン伝導率などの従来の液体(水、有機溶媒)とは異なる特殊な性質をもっている。近年、イオン液体は反応溶媒、電池電解質などの応用的視点で数多くの研究が報告されているが、純粋なイオン液体のイオンの動的挙動に関する報告は少ない。本研究で取り扱うEMIBrは、イオン液体のカチオンで一般的な2置換型のイミダゾールカチオンを有し、アニオンがシンプルな臭化物アニオンであるためイオン液体の物性に影響しているカチオン部の動的挙動の観察に適している。本研究では広幅NMR、DSC、導電率測定(複素インピーダンス法)を用いて100 Kから400 Kの温度範囲でのEMIBrの相転移(結晶化、融解、ガラス転移)、イオン伝導性、イオンの動的挙動を観察した。

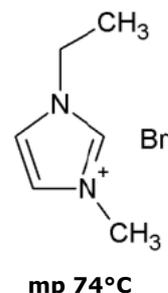


Fig. 1. Structure of 1-ethyl-3-methyl imidazolium bromide (EMIBr).

【実験】

試料は市販の純度98%のEMIBrを用いた。EMIBrは吸湿性があるため、導電率測定に用いるステンレス製セルはグローブボックス内(窒素雰囲気下)で試料を詰め準備した。測定環境にはモレキュラーシーブを用いた循環型脱水装置を導入することで試料の吸湿を考慮した。NMR、DSCのガラスセルも同様にグローブボックス内でそれぞれ試料を詰め、封管した。NMR、DSC、イオン伝導率測定は、試料が完全に融解した状態(360 K以上)からガラス転移温度以下(190 K)まで冷却し、再度360 Kまで加熱する過程で測定した。また、NMRではカチオンの挙動を¹H NMRでアニオンの挙動を⁸¹Br NMRでそれぞれ測定した。

Dynamical behavior of ionic liquid by means of NMR

Taichiro NISHIMURA, Yohei YAMANE, and Koji YAMADA

【結果・考察】

Fig. 2にDSCの昇温過程の結果を示す。DSC曲線ではガラス転移(230 K付近)による吸熱方向へのベースラインシフトと融解(350 K付近)による吸熱ピークを観測した。Fig. 3に導電率測定の結果を示す。低温(200 K)では $10^{-8} \sim 10^{-9} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ の導電率を観測し、ガラス転移温度付近(230 K)で約100倍($10^{-6} \sim 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)に増加した。また、常温付近(300 K)では $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ の高い導電率を示すことが分かった。これらの広い温度範囲での高い導電率はEMIBrの組成からイオン伝導の寄与が大きいことを示唆している。導電率測定、DSCで観測された挙動はFig. 4の ^1H NMRスペクトルでも同様に観測できた。Fig. 4の(a)と(b)に融点およびガラス転移温度近傍での ^1H NMRスペクトルの昇温過程の温度変化を示す。190 K以下の低温領域ではスペクトルは固定格子の状態をとり線幅の変化は確認できなかったが、ガラス転移温度近傍(200 K)でスペクトルの一部に尖鋭化が観測できた。ガラス転移温度近傍でスペクトル全体が尖鋭化することなく、広い温度領域(200 K \sim 340 K)でシャープなスペクトルとブロードなスペクトルが同時に存在し、融点でスペクトル全体が完全に尖鋭化することが分かった。これらのことから今回用いたEMIBrのガラス転移と融解の両方の存在は、冷却過程で完全にガラス化せず、系内に部分的な結晶が混在していることを示唆している。

【参考文献】

- 1) M.Imanari, M.Nakakoshi, H.Seki, K.Nishikawa, *Chem. Phys. Lett.* 459, 89 (2008).
- 2) Dilraj Preet Kaur, K. Yamada, Jin-Soo Park, and S. S. Sekhon, *J. Phys. Chem. B* 113, 5381(2009).

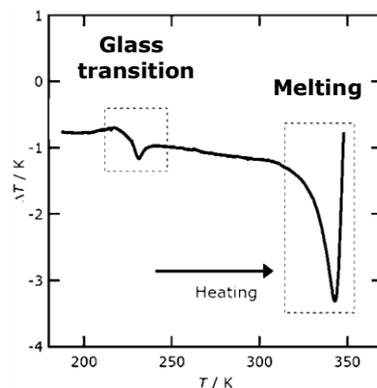


Fig. 2. DSC curve of EMIBr.

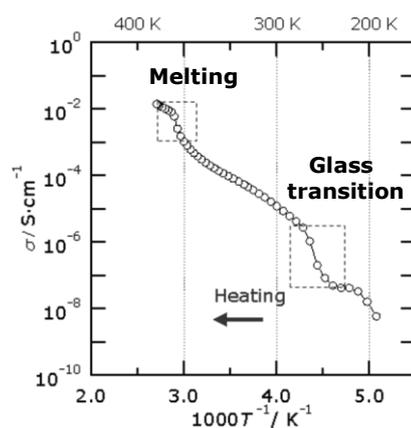


Fig. 3. Electric conductivity of EMIBr.

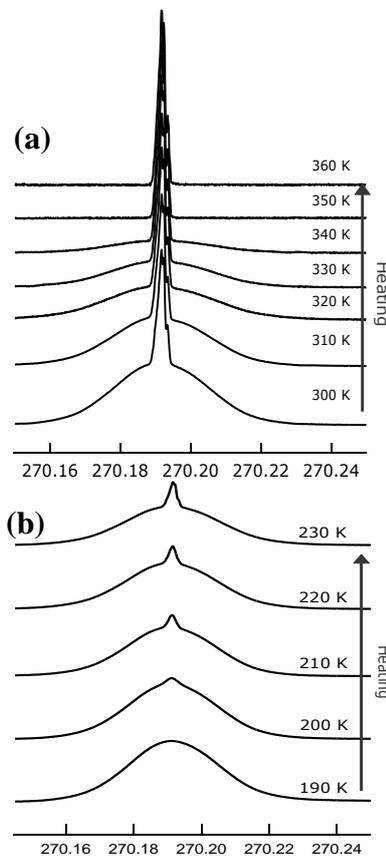


Fig. 4. ^1H NMR spectra of EMIBr.