イオン液体のユニークな熱物性

西 川 恵 子^{*1}

Unique Thermal Behaviors of Ionic Liquids

Keiko NISHIKAWA^{*1}

^{*1}Graduate School of Advanced Integration Science, Chiba University, 1-33 Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba-shi, Chiba 263-8522, Japan

(Received May 22, 2012, Accepted August 6, 2012)

Room-temperature ionic liquids (RTILs) constitute a new class of liquids that attract much attention because of their characteristic properties and potential utilities as functional liquids. Unique properties are remarkably manifested in their thermal behaviors such as low melting point despite being salts, hardness in crystallization, premelting over a wide temperature range, excessive supercooling, and the existence of complex thermal histories. In addition, we found peculiar thermal behaviours at the phase changes of imidazolium-based RTILs, namely 'rhythmic melting and crystallization', 'intermittent crystallization' in the premelting regions and ultraslow phase changes. These unique thermal behaviours of imidazolium-based RTILs are attributed to conformational changes and flexibility of alkyl chains bonding to the imidazolium ring.

1. はじめに

イオン液体とは、イオンのみから構成されているにもかかわらず、室温付近で液体状態の物質群の総称である。高い熱安定性、難燃性、両親媒性、高いイオン伝導度、広い電気窓、極めて低い蒸気圧¹⁾等で特徴づけられる。構成イオンの多くは有機イオンや錯イオンであるため、イオンをデザインすることにより物性の調節や新規機能付与が可能であり、デザイナー液体ともよばれている。このように、イオン液体は、『新規な物質』と呼ぶにふさわしい様々な特異な性質を有している。その特異性は、熱物性のユニークさとして現れることが多い。本記事では、相挙動に焦点を当てた熱現象を中心にイオン液体の特異性のいくつかを紹介する。本記事で『イオン液体』と記した場合、液体状態を指すのではなく、前述した物質群を指し、結晶状態やガラス状態も包含させているとご了解いただきたい。

多くのイオン液体において、数10~100 Kにもわたる過冷却状態が存在し、10 K以上の温度領域にわたる前駆融解現象、非平衡状態を暗示するようなゆっくりとした構造緩和現象などが観測される。また、熱履歴によって熱挙動は様々なに変化する。このような特異的な現象が起こる原因の一つは、構成イオンの立体配座の多様性と複数の配座間を比較的容易に行き来できるフレキシビリティである。イオン液体の相変化は、立体配座の変化とリンクしている場合がほとんどである。これらが、複雑な相挙動を引き起こす。また、立体配座の変化に時間がかかる場合には、信じがたいような長い時間を要する相変化²⁾の一因となっている。

イオン液体の熱物性に関して、これまでも多くの研究結果が報告され、有用な情報が得られてきた。しかし、中には、研究者あるいは実験条件が異なると全く異なる結果が報告さ

れており、大きな混乱を招いていることも事実である。例えば、最も基本的な熱力学量である融点の報告が10 K以上違いがある例が多数存在する。これらの混乱の原因の一つは、試料の純度が問題である。いま一つは、相転移や構造緩和に非常に長い時間を要するイオン液体も存在するためである。相転移あるいは緩和の時間より速い速度で加熱や冷却を行った熱測定結果では、とんでもないデータとなる。

イオン液体の相挙動を示差熱分析(DSC)などで実験した報告では、熱の出入りのピークを不用意に『相転移』としているものもあるが、注意が必要である。相転移は、**Fig. 1 (a)**に示されるように、温度に対するGibbs energy変化曲線を二つの相(Ph_LとPh_H)について描いた場合、その交点で定義される相転移点(T_t)で、Gibbs energyの低い相間での乗り換え現象である。それに対して、『構造緩和』は、**Fig. 1 (b)**に示されるように、二つの状態間でGibbs energyの高い状態(Ph₁)から低い状態(Ph₂)への変化である。本記事では、明確に前者の場合は『相転移』と記すが、多くの場合、『構造緩和』を含めてより広い意味で『相変化』あるいは『相挙動』と記す。

複雑なイオン液体の相挙動を解明するためには、注意深い実験が必要である。相挙動の研究には、DSCが最も一般的な手法である。イオン液体の相挙動研究のためのDSCに必要な要件は、感度および精度が良いこと、降温・昇温の切り替えが自在にできること、非常にゆっくりした掃引速度での

Fig. 1 Gibbs energy vs. temperature. (a) Phase transition. (b) Structure relaxation.

^{*1} 千葉大学大学院融合科学研究科ナノサイエンス専攻 (〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町 1-33)

^{†1} 無視できる程度の非常に低い蒸気圧¹⁾であることは、イオン液体を試料とした『真空の液体科学』が展開できることを意味する。

実験が可能であること等が挙げられる。このような、イオン液体の相挙動観測に最適の超高感度 DSC 装置については、原著論文を参照願いたい³⁾。また、何らかの熱の出入りが有る場合、熱分析実験は、非常に感度良く熱現象の存在を教えてくれる。しかし、熱分析だけでは何が起きているかが分からない。熱現象の詳細を解明するためには、他手法との同時測定や、同じ条件下で他の測定を行い結果の突き合わせが必要となる。このために、Raman 散乱で構造の変化を同時に検知できる熱分析装置が開発された⁴⁾。また、イオン液体の相挙動の時間スケールが、NMR の得意とする時間領域となっているため、相変化に伴うダイナミクスの解明も注目されている^{2,5-8)}。

本記事では、最も信頼のおけるデータが多く、また相挙動の詳細が報告されているイミダゾリウムカチオン (1-Alkyl-3-methylimidazolium cation, 以下 $[\text{C}_n \text{mim}]^+$ と省略する) を含むイオン液体の相挙動について、我々の研究結果を中心に報告する。我々の用いている熱分析装置の一つである手作りの DSC 装置の感度は、3 nW であり、最も遅い掃引速度は 0.01 mK/s (1 K の温度変化に 28 時間) である³⁾。これに対して、市販されている通常の DSC 装置の感度は 3~5 μW 程度である。今回報告する結果のいくつかは、市販の装置より 10^3 倍の感度と非常にゆっくりした掃引速度で初めて可能になったと言える。また、本記事で紹介する試料の相挙動が、イオン液体の相挙動の特徴のほとんどを備えていることをお断りしておく。

2. 立体配座変化と連動した相変化

イオン液体の構成イオンには、複数個の安定立体配座が存在することが多くの実験で明らかにされている。著者の知る限りでは、イオン液体における多様な立体配座の重要性を最初に指摘したのは、Holbrey グループ⁹⁾と濱口グループ^{10,11)}である。それぞれ独立に $[\text{C}_4 \text{mim}] \text{Cl}$ に結晶多形が存在し、結晶構造解析の結果、イミダゾリウム環についたブチル基の立体配座の違いにより異なる結晶ができることを明らかにした。また、Holbrey 等は、立体配座の多様性がイオン液体の低融点の原因の一つであると指摘している⁹⁾。濱口等は Raman 散乱実験が、これら立体配座を手軽に調べるのに最適な方法であることを示した¹²⁾。 $[\text{C}_4 \text{mim}] \text{X}$ (X = Cl, Br, I, BF_4 , PF_6) に適用し、これらの液体状態では複数の回転異性体が実際に共存することを示した¹³⁾。これらの研究を端緒として、種々のイオン液体において立体配座に焦点を当てた研究が成されている。Berg 等は Raman 散乱の結果を中心に、液体および結晶の立体配座についての総説を発表している¹⁴⁾。また、西川グループは Raman 散乱と DSC の同時測定を行い、相変化時でのイミダゾリウム系カチオンの立体配座の変化を直接観測している^{4,15,16)}。

2.1 イミダゾリウムカチオンの回転異性体

代表的なイミダゾリウム系カチオンを 3 つ挙げる。 $[\text{C}_2 \text{mim}]^+$, $[\text{i-C}_3 \text{mim}]^+$ (1-isopropyl-3-methylimidazolium cation), $[\text{C}_4 \text{mim}]^+$ である。量子力学計算によると、それぞれ複数の回転異性体が存在する^{17,18)}。しかし、回転異性体のエネルギーダイアグラムや結晶中に存在する実際の立体配座を

調べると、その数は限られる。それぞれ結晶中、あるいはガラスや液体中に実際に存在する回転異性体を図示すると、**Fig. 2(a), (b), (c)** となる。 $[\text{C}_2 \text{mim}]^+$ については、N1-C1' 軸周りの回転異性体で、エチル基がイミダゾリウム環と同一平面となる構造 (Planer) と、エチル基末端の炭素 (C2') がイミダゾリウム環に対して立つ構造 (Non-planer) である (Fig. 2(a))¹⁹⁾。 $[\text{i-C}_3 \text{mim}]^+$ では、Sym と Asym を採ることが多い (Fig. 2(b))¹⁵⁾。 $[\text{C}_4 \text{mim}]^+$ においては、ブチル基の炭素 C1'-C2' を軸とした回転異性体を考えればよい (Fig. 2(c))。 C1'-C2' に対して、C2'-C3' 軸およびイミダゾリウム環との結合軸 C1'-N1 がゴーシェ型かトランス型かによって、GT (あるいは G'T), TT となる^{12,13,17,18,20)}。

注目する軸周りの回転に対するエネルギー変化の一例として、 $[\text{C}_4 \text{mim}]^+$ の場合を **Fig. 3** に示す。このエネルギーダイアグラムは、カチオンが孤立した状態での密度汎関数法による計算結果である。結晶、液体、ガラスなどの凝集状態では、近傍のアニオン、カチオンとの相互作用が加わってくるので現実の系とは異なるが、回転異性体間の相対的な安定性や、回転する際のエネルギー障壁などについての準定量的な情報を与えてくれる。これらイミダゾリウム系カチオンに共通することは、それぞれの安定な回転異性体間のエネルギー

Fig. 2 Stable conformers for (a) $[\text{C}_2 \text{mim}]^+$, (b) $[\text{i-C}_3 \text{mim}]^+$ and (c) $[\text{C}_4 \text{mim}]^+$.

Fig. 3 Potential energy of $[\text{C}_4 \text{mim}]^+$ as a function of torsion angle. Start is defined as N1-C1'-C2'-C3' = 0.

差は比較的小さいこと, C1'-N1 軸を回転させた場合, 底の浅い安定構造が広い範囲にわたって続くこと¹⁵⁾である。

2.2 [C₂mim] Br, [C₃mim] Br, [*i*-C₃mim] Br, [C₄mim] Br の相挙動

カチオンの立体配座変化に注目するためにアニオンを Br⁻に固定した上記 4 種類のイミダゾリウム系イオン液体の DSC 実験結果を紹介する。

[C₂mim] Br を液体状態から冷却しその後昇温させると, 降温過程の 273 K 付近で結晶化が起こり, 昇温過程の 352 K で融解が起こる⁵⁾。過冷却状態が ~80 K 続くことを除いて, 常識的な熱挙動を示している。単結晶構造解析や Raman 散乱の結果から結晶状態ではカチオンの配座は Non-planer であり, 液体や過冷却液体では Non-planer と Planer が共存することが分かっている¹⁹⁾。[*i*-C₃mim] Br の DSC トレースを Fig. 4 に示す。[C₂mim] Br と同様に, [*i*-C₃mim] Br の場合も降温過程で結晶化が起こり, 昇温過程で融解が起こっている。20 K にわたる広い領域の前駆融解現象 (拡大図) が特徴的である。結晶での [*i*-C₃mim]⁺ イオンの立体配座は Asym であり, 液体では Asym と Sym が混在する¹⁵⁾。炭素数 3 の直鎖アルキルの [C₃mim] Br についても, ここで簡単に述べておく。[C₃mim] Br は, 数ヶ月にわたって冷蔵庫などに保存すると, たまたま結晶粒がわずかに析出してくることが有るが, 結晶化が難しい。DSC による研究報告は今のところ無く, 難結晶性の代表的なイオン液体と言える。

Fig. 5 (a) に [C₄mim] Br の DSC トレース²⁰⁾を示す。単結晶をスタート試料とし, 370 K まで昇温して液体状態にしてから, 1 mK/s (1 K の温度変化に約 17 分) で 225 K まで温度を下げて過冷却状態とし (破線), 1 mK/s で昇温させた (実線)。[C₄mim]⁺ カチオンは, 液体状態および過冷却液体では TT と GT 配座 (おそらく G'T も) が共存し^{4,13)}, 結晶では GT 配座をとる^{4,9,13)}。図で示すように, 降温過程 (破線) では何も起こらないが, 昇温過程 (実線) の約 250 K で凝固が起こり, 約 350 K で融解が起こる。降温過程では結晶化が起こらず, 昇温過程で結晶化が起こる現象は, イオン液体にしばしばみられる現象である²²⁾。すなわち, 降温方向では結晶化に必要な活性化エネルギーが得られないまま凍りついてしまうが^{2,5,23)}, 昇温プロセスでは試料の一部

に不均一な熱ゆらぎが生じ, これがトリガーとなり結晶化が起こるわけである。ガラス転移は 219 K 付近であることが報告されており^{2,24)}, この凍結状態はガラスでも結晶でもない。また, Fig. 5 (a) に示されるように, 10 K 程度にわたる前駆融解現象が観測されている。

結晶化のシグナルを拡大してみると, 発熱ピークは 2 つに割れている²⁰⁾。結晶化が起こる ~250 K より低温側は過冷却液体で, プチル基の立体配座において TT と GT の混合物である。結晶化後は GT のみになる。ピークの割れは, GT の立体配座を持っていた部分はすぐ結晶格子を形成できるが, TT の立体配座のものは一端 GT に立体配座を変えてから結晶化するもので, 遅れが生じるためである。1 イオンだけの立体配座の変化ではなく, 結晶格子を形成するために, 多くのイオンが協同的に起こる。このような多数の粒子に係わる構造変化は, 1 mK/s 程度の温度変化で検知できるようなスローダイナミクスである。ちなみに, この速度でのピークの分裂は, 時間に直すと約 5 分に相当する。

通常では, 一端融解が始まると後戻りさせることができないほど速やかな相転移が起きるが, 本試料の前駆融解過程では温度の上げ下げに伴い可逆的に融解・結晶化がゆっくり進行する²⁰⁾。前駆融解過程の昇温途中で降温に切り替える実験を紹介する。Fig. 5 (b) は, 降温への切り替えが融解の

Fig. 4 Overall DSC traces of [*i*-C₃mim] Br.

Fig. 5 (a) Overall DSC traces of [C₄mim] Br. (b) DSC curves for [C₄mim] Br around the melting point. The broken curve shows the trace where the sample is cooled on the way of the premelting process. The heating and cooling rate are 1 mK/s.

ピークにいたる直前の場合のトレース(破線)である。この場合も、ピークが2つに割れる。結晶ではGTの立体配座をとり、液体状態では、GTとTTの混合物である。すなわち、前駆融解領域で、温度上昇とともに butyl 基の一部がTTに変わり、一部分の融解(local melting)が起こっている。この状態で、温度を下げるとGTの立体配座のイオンはすぐに結晶格子を形成できるが(高温側のDSCピーク)、TTに変化したものはGTに変わってから結晶化するので(低温側のDSCピーク)、時間の遅れが生じる。[C₄mim]Brの前駆融解現象は、butyl 基の立体配座の協同的变化と融解が連動して起こっているためである。Raman 散乱とDSCの同時測定でもこのプロセスが直接観測されている⁴⁾。

2.3 [C₄mim]PF₆の相挙動¹⁶⁾

[C₄mim]PF₆は、代表的なイミダゾリウム系イオン液体の一つである。にもかかわらず、その相挙動については、多くの混乱した報告が成されている。非常に遅速の構造緩和と複雑な結晶-結晶相変化が存在するためである。我々によるRaman 散乱と熱量の同時測定実験で初めて可能となった[C₄mim]PF₆の相挙動についてまとめる。この研究では、3つの結晶相の存在が明らかにされ、低温から出現する順にCrystal α , Crystal β , Crystal γ と名付けられている。

液体状態から出発し、5 mK/sで180 Kまで冷却し、同じ速度で313 Kまで昇温した熱量曲線をFig. 6に示す。降温過程では結晶化は起こらず、190付近にガラス転移が観測される。昇温過程では、192 K付近で「ガラス→過冷却液体」、226 Kで「過冷却液体→Crystal α 」、250 Kで「Crystal α →Crystal β 」、276 Kで「Crystal β →Crystal γ 」が起こり、285 Kで融解する(それぞれのピーク値で温度を指定)。Crystal γ の存在は本実験で初めて報告された。非常に小さな吸熱ピークであること、融解のピークに近いこと、Crystal γ への変化が非常にゆっくりした変化であるため、通常の市販のDSC装置の掃引速度では検知できなかったためである。

Crystal α , β , γ 相のRaman スペクトルと密度汎関数法で計算した[C₄mim]⁺のGT, TT, G'Tの振動バンドを比べると、Crystal α , β , γ 相の[C₄mim]⁺がそれぞれGT, TT, G'Tを採っていることがわかった。すなわち、これらの結晶-結晶相変化は、[C₄mim]⁺のブチル基の立体配座の変化により引き起こされている。

報告されている結晶構造解析では、[C₄mim]⁺はG'T

Fig. 6 Calorimetric curves of [C₄mim]PF₆ at a scanning rate of 5 mK/s for the whole temperature range.

(Crystal γ)である²⁵⁾。液体、過冷却液体、ガラスではGT, TT, G'Tが共存する。前駆融解領域から融解を経て液体に至る過程の熱量分析とRaman 散乱の同時測定より、スタート時点ではCrystal γ のG'Tであり、前駆融解が進むにつれGT, TT配座の成分がわずかずつ生じ、融解ピーク(285 K)を超えると、急激に配座の変化が進行することが明らかになった¹⁶⁾。また、¹³C-NMR測定より、イミダゾリウム環および側鎖のブチル基の各炭素の運動性の違いが、複雑な相挙動の一因であることが明らかになった⁸⁾。

3. イオン液体に特有な新奇な相挙動

3.1 融解・結晶化のモデル

これまでの結果を総合して、我々は、Fig. 7に示すようなイオン液体の融解・結晶化のモデルを立てている。結晶状態では、イオンは規則正しく並んでいる(Fig. 7(a))。昇温過程で、結晶中に、構成イオンの立体配座の変化を伴いながら部分的な融解(local melting)が起こる(Fig. 7(b))。これが前駆融解過程のスタートに相当する。local meltingの起こりやすい領域は、結晶の表面・界面や結晶欠陥などである。温度の上昇と共に融けた領域は広がり、液体を連ねた領域が端から端まで連なる状態(Fig. 7(c))を経て、結晶領域が端から端まで連なる状態(Fig. 7(d))となる。Fig. 7(d)の状態が、DSCトレースのピークと思われる。ここを境にして、3.4で述べるように、可逆的に結晶化が起こるか否かが決まる。さらに、温度を上げていくと液体となるが、この状態でも結晶の粒は残っていると思われる(Fig. 7(e))。さらに温度を上げていくと完全に液体となる(Fig. 7(f))。以上は、融解過程のモデルであるが、結晶化ではこの逆のプロセスが進行する。

もちろん、上記のようなプロセスはほとんどの物質で起こっていると思われるが、高分子試料などを除いて、変化が高速のため実験的に捉えられることはほとんど無い。イオン液体の場合、変化のプロセスが非常に緩慢なため、これらのプロセスが以下のような現象として実験的に捉えることが出来る。

3.2 リズム的な融解・凝固過程²⁶⁾

[C₄mim]Brの前駆融解現象で見出された興味深い現象を紹介する。Fig. 5(a)の融点近傍を、非常にゆっくりした昇

Fig. 7 A schematic model for melting and crystallization.

温速度 0.02 mK/s (1 K 温度上昇させるのに14時間)での実験結果を**Fig. 8(a)**に示す。Fig. 8(a)に示すように、細かい熱の出入りの多い鋸歯状 DSC トレースとなった。しかし、これはノイズではない。熱の出入りの最も激しい部分(前駆融解領域の中間部分, Fig. 8(a)の(3)付近)を拡大したのが**Fig. 8(b)**である。60~80 nW の熱の出入りを繰り返していることがわかる。これに対して、液体として定常状態になったと思われる領域(Fig. 8(a)の(5)付近)を拡大してみると、鋸歯状のシグナルは ± 3 nW である。これは、用いた超高感度装置のノイズレベルに対応している。領域(3)付近の鋸歯状のシグナルは、装置由来のノイズより20~30倍程度大きい。ちなみに、通常の市販装置のベースライン安定性は、 $\pm 3 \sim 5 \mu\text{W}$ で3桁程度落ちる。通常の DSC 装置では領域(3)のような現象を検知できない。

Fig. 8(b)で示される熱の出入りは、以下のように解釈される。すなわち、試料中の一部分に熱的に不均一な領域ができ、local melting が起こる。非常にゆっくりした昇温速度なので、外部からの熱の供給量は少ない。融解は吸熱現象であり、周辺から熱を奪う。熱を奪いすぎたことにより、融解しかけた一部が冷却し結晶化が起こる。結晶化により、また熱が発生し融解が進行する。この融解・凝固現象をリズム的に繰り返しながら全体として融けていく。すなわち、微小領域の一つの相変化に伴う熱の出入りが、次の相変化のトリ

ガーとなり、融解・凝固の相変化が繰り返されていく。Fig. 8(b)の細かい熱の出入りは、この繰り返しの観測しているものである。酸化還元反応が行きつ戻りつする化学反応として、Zhabotinsky 反応が有名である。イオン液体の融解過程で見出された本現象は相変化におけるリズム的現象であり、西川等はこれを『リズム的融解・凝固過程』と名付けた。このような現象が見出されたのは、 $[\text{C}_4 \text{mim}] \text{Br}$ の融解過程が数十秒オーダーのスローダイナミクスに支配されており、使用した DSC 装置の緩和時間より十分長いためと言える。

熱の出入りの量から見積もると、 1.8×10^{13} 個程度のイオンペアが融解・結晶化を繰り返していることになる。この領域を相転移のドメイン (Fig. 7(b)の融けた領域) と表現すると、ドメインが結晶化あるいは融解するタイムスケールは12~20秒である。

また、Fig. 8(a)の領域(4)は融解直後である。この領域でも DSC トレースは安定せず、リズム的な発熱・吸熱を繰り返している。結晶格子は融解しているが、結晶的な粒(ドメイン)が存在し、これが融解・結晶化を繰り返していると思われる (Fig. 7(e)に対応)。このドメインの中のイオンペアの数は、 2×10^{12} 個程度で、(3)の領域に比べ、1桁ほど少ない。また、前駆融解現象が始まる領域(2)においては、リズム的融解・結晶化をスタートさせるドメインに、(4)と同じ 2×10^{12} 個程度のイオンペアが含まれている。

3.3 間歇的結晶化^{21,27)}

$[\text{i-C}_3 \text{mim}] \text{Br}$ を試料として、前駆融解領域の融解ピーク直前で2 mK/s の昇温から0.05 mK/s の降温に切り替えた実験結果を示す。**Fig. 9(a)**は前駆融解領域 (Fig. 4の融解部分) の全体、Fig. 9(b)は降温過程の334 K 付近の拡大図である。昇温過程と降温過程で、温度変化の速度が異なるので、昇温(降温)速度 β で規格化している。鋸歯状のピークが観測され、これらすべて発熱ピークであることに注目いただきたい。鋸歯状のこの発熱ピークは、一つ一つのドメインが間歇的に結晶化している現象であり、我々はこれを『間歇的結晶化』と名付けた。昇温から降温への切り替えで、local melting していたうちで Asym の配座を持っていた部分は速やかに結晶化する。しかし、Sym に構造変化し Asym と混ざり合った部分は、結晶化しにくく取り残される (Fig. 7(b)の模式図に対応)。local melting したドメインがあちこちに取り残され、温度の降下とともに、これらのドメインが個々に結晶化する現象と説明することができる。

間歇的結晶化を起こしているドメインに含まれるイオンペアの数は、本実験の条件で 3×10^{14} 個程度である。また、一つのドメインが結晶化するのに要する時間は100秒程度である。このような現象が観測されたのは本試料が初めてである。

3.4 DSC のピークを越える²¹⁾

やはり、試料は $[\text{i-C}_3 \text{mim}] \text{Br}$ である。DSC トレース (Fig. 4) のピークをわずかに越えてはいるが、まだ液体状態のベースラインに至っていない点を昇温-降温の切り替え点として、0.05 mK/s での降温実験の結果を**Fig. 10**に示す。切り替え温度が DSC のピークを越えない場合は、前述したように local melting した部分は可逆的に結晶に戻る。しかし、本実験のようにピークを越えてから戻すと、もはや

Fig. 8 (a) DSC trace of $[\text{C}_4 \text{mim}] \text{Br}$ near the melting point. The heating rate is 0.02 mK/s. Five divisions are selected and numbered as (1)–(5). (b) Expanded figure of the division (3). Dots in (b) refer to the measuring points of every 4 s.

(a)

(b)

Fig. 9 The DSC traces for $[i\text{-C}_3\text{mim}]\text{Br}$ around the melting point. The curve shows the trace wherein the sample was cooled down from 346.0 K. (a) Full scale drawing and (b) magnified drawing around 334 K in the cooling run.

Fig. 10 The DSC traces for $[i\text{-C}_3\text{mim}]\text{Br}$ around the melting point. The sample was cooled down with a cooling rate of 0.05 mK/s from the temperature of 0.2 K higher than the peak-top of the melting trace.

結晶化しない。この場合、過冷却液体となり、降温過程の 270 K 付近 (Fig. 4 参照) で初めて結晶化が起こる。すなわち、DSC の融解のピーク付近が可逆的に結晶化・融解が起こるかの境目である。構造的には、結晶部分のパーコレーションが寸断される温度 (Fig. 7 (d) と (e) の間に対応) と考えられる。

しかし、スムーズに過冷却液体になるのではなく、 $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Br}$ について 3.2 で述べたように、リズム的な融解・凝固現象が観測される。やはり、結晶部分の融解による吸熱がトリガーとなり、融解したドメインあるいはその周辺が結晶化し、今度はその際放出される熱でまた融けるという現象が繰り返されて、過冷却液体に至る。装置からのノイズ幅 ± 3 nW との比較から明らかなように、鋸歯状の熱の出入りはこれよりはるかに大きく、実際に熱が入り出していることを示している。

4. おわりに

相挙動におけるイオン液体に特徴的な現象 (安定な過冷却液体状態、前駆融解現象、長時間を要する相転移や構造緩和) や新奇な現象 (可逆的凝固・融解、リズム的な融解・凝固、間歇的結晶化) を紹介した。これらはすべて、構成イオンの立体配座が相変化と連動して起こっているためと考えられる。相変化するには、非常に多くのイオンペアが協同的に構造変化をし、大きな活性化エネルギーと時間を要する。このため、スローダイナミックス²⁾で起こる現象として捉えることが出来た。

これらの現象の見かけはそれぞれ異なるが、すべて上記した立体配座の多様性と相変化との連動にその原因が帰せられるであろう。これらの現象が観測されるか否か、あるいはどの現象が観測されるかは、相変化のエンタルピー、活性化エネルギー、立体配座間のエネルギー差、外部からの熱流量、熱伝導率、異なる立体配座の存在比とその混ざり具合等に依存していると言える。

イオン液体において、構成イオンが複数の立体配座を持つことが一般的である。立体配座の多様性が、(a) 結晶多系の存在、(b) 低融点、(c) 結晶化しにくいこと、(d) 物性において熱履歴を伴うこと等の一因となっている。これらは、イオン液体の本質と深く関わっていることであり、少々大まかな言い方が許されるとするなら、構成イオンの立体配座の多様性が原因であると結論される。

〔文 献〕

- 1) J. M. S. S. Esperança, J. N. C. Lopes, M. Tariq, L. M. N. B. F. Santos, J. W. Magee and L. P. N. Rebelo: *J. Chem. Eng. Data*, **55** (2010) 3.
- 2) M. Imanari, K. Fujii, T. Endo, H. Seki, K. Tozaki and K. Nishikawa: *J. Phys. Chem. B*, **116** (2012) 3991.
- 3) S. Wang, K. Tozaki, H. Hayashi and H. Inaba: *J. Therm. Anal. Calorim.*, **79** (2005) 605.
- 4) T. Endo, K. Tozaki, T. Masaki and K. Nishikawa: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47** (2008) 1775.
- 5) M. Imanari, K. Uchida, K. Miyano, H. Seki and K. Nishikawa: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12** (2010) 2959.
- 6) M. Imanari, H. Seki and K. Nishikawa: *Gendai-Kagaku*, No. 474 (2010) 30.
- 7) T. Endo, S. Widgeon, P. Yu, S. Sen and K. Nishikawa: *Phys. Rev. B*, **85** (2012) 054307.
- 8) T. Endo, H. Murata, M. Imanari, N. Mizushima, H. Seki and K. Nishikawa: *J. Phys. Chem. B*, **116** (2012) 3780.
- 9) J. D. Holbrey, W. M. Reichert, M. Nieuwenhuyzen, S. Johnson, K. R. Seddon and R. D. Rogers: *Chem. Commun.*, **14** (2003) 1636.
- 10) S. Hayashi, R. Ozawa and H. Hamaguchi: *Chem. Lett.*, **32**

- (2003) 498.
- 11) S. Saha, S. Hayashi, A. Kobayashi and H. Hamaguchi: Chem. Lett., **32** (2003) 740.
 - 12) R. Ozawa, S. Hayashi, S. Saha, A. Kobayashi and H. Hamaguchi: Chem. Lett., **32** (2003) 948.
 - 13) H. Hamaguchi and R. Ozawa: Adv. Chem. Phys., **131** (2005) 85.
 - 14) R. W. Berg: Monatsh. Chem., **138** (2007) 1045, and references cited therein.
 - 15) T. Endo and K. Nishikawa: J. Phys. Chem. A, **112** (2008) 7543.
 - 16) T. Endo, T. Kato, K. Tozaki and K. Nishikawa: J. Phys. Chem. B, **114** (2010) 407.
 - 17) E. A. Turner, C. C. Pye and R. D. Singer: J. Phys. Chem. A, **107** (2003) 2277.
 - 18) S. Tsuzuki, A. A. Ayusawa and K. Nishikawa: J. Phys. Chem. B, **112** (2008) 7739.
 - 19) Y. Umebayashi, T. Fujimori, T. Sukizaki, M. Asada, K. Fujii, R. Kanzaki and S. Ishiguro: J. Phys. Chem. A, **109** (2005) 8976.
 - 20) K. Nishikawa, S. Wang, H. Katayanagi, S. Hayashi, H. Hamaguchi, Y. Koga and K. Tozaki: J. Phys. Chem B, **111** (2007) 4894.
 - 21) K. Nishikawa, S. Wang, T. Endo and K. Tozaki: Bull. Chem. Soc. Jpn., **82** (2009) 806.
 - 22) C. P. Fredlake, J. M. Crosthwaite, D. G. Hert, S. N. V. K. Aki and J. F. Brennecke: J. Chem. Eng. Data, **49** (2004) 954.
 - 23) M. Imanari, M. Nakakoshi, H. Seki and K. Nishikawa: Chem. Phys. Lett., **459** (2008) 89.
 - 24) Y. U. Paulechka, G. J. Kabo, A. V. Blokhin, A. S. Shaplov, E. I. Lozinskaya and Y. S. Vygodskii: J. Chem. Thermodyn., **39** (2007) 158.
 - 25) A. R. Choudhury, N. Winterton, A. Steiner, A. I. Cooper and K. A. Johnson: J. Am. Chem. Soc., **127** (2005) 16792.
 - 26) K. Nishikawa, S. Wang and K. Tozaki: Chem. Phys. Lett., **458** (2008) 88.
 - 27) K. Nishikawa and K. Tozaki: Chem. Phys. Lett., **463** (2008) 369.