

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 9 日現在

機関番号：10103

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2020

課題番号：18K14039

研究課題名(和文) 相分離を起こす新規イオン液体+イオン液体混合物の探索とナノ相分離構造の観測

研究課題名(英文) Phase separation microscopic structures of ionic liquid+ionic liquid mixtures

研究代表者

下村 拓也 (Shimomura, Takuya)

室蘭工業大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：90639478

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：共通アニオンを有するイオン液体+イオン液体混合物の相分離挙動におよぼすイオン液体のカチオンおよび共通アニオンの効果について研究を行った。イオン液体+イオン液体混合物は冷却すると相分離を起こすが、混合するイオン液体を構成するカチオンの疎水性の差が大きいほど相分離温度が高くなることがわかった。一方、共通アニオンの親水性を大きくしても混合物の相分離温度が高くなったが、その効果はカチオンを変化させたときよりも大きいことがわかった。以上のことから、共通アニオンの方がカチオンの構造よりもイオン液体+イオン液体混合物の相分離挙動に大きな影響を与えることが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

分子性液体+分子性液体混合物や、分子性液体+イオン液体混合物の相分離挙動については数多くの報告例があるが、イオン液体+イオン液体混合物の相分離挙動についてはほとんど報告例がなかった。本研究課題で得られた成果から、ほとんど基礎的知見がなかったイオン液体+イオン液体混合物の相分離挙動に関する貴重な情報を得ることができた。

研究成果の概要(英文)：Effects of cation structure and common anion on phase separation of ionic liquid + ionic liquid (IL+IL) mixtures with a common anion were investigated. All of the IL+IL mixtures with a common anion investigated cause phase separation by cooling. The phase separation temperatures of IL+IL mixtures were higher as the difference of hydrophobicity of two cations are larger. On the other hand, the phase separation temperatures of the mixtures drastically increased with increasing the hydrophilicity of a common anion.

研究分野：化工物性 溶液化学

キーワード：イオン液体+イオン液体混合物 相分離挙動

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

物質の分離や精製を行う上で、液-液相分離といった相平衡に関する知見は非常に重要である。そのため、種々の分子性液体と分子性液体の混合物の相分離挙動だけでなく、近年ではイオン液体+分子性液体混合物の相分離挙動についても数多くの報告がなされている。また、あるイオン液体に異なるイオン液体(アニオンは同じ)を混合しても相分離を起こすことがあるが、これは非常に珍しい現象であり(NaCl-KCl 熔融塩のようにアニオンを固定すると完全に均一に混合し、相分離を起こさないとされていた)、報告例が極めて少ない。イオン液体+イオン液体混合物を相分離させると、イオンのみで構成された極めて珍しい液液界面が形成される。このような液液界面は、分子のみでできた液液界面(例えば水+有機溶媒溶液など)にはない特異的な性質を有している可能性が高い。このことは、イオンのみで構成された液液界面を用いることで、全く新しい液液界面反応を開発・発展できる可能性が高いことを示唆している。イオン液体+イオン液体混合物によって形成された液液界面の性質(例えば親水性・疎水性や相分離のしやすさなど)を制御するためには、イオン液体+イオン液体混合物を構成するイオンの構造を変更する必要がある。しかしながら、イオン液体+イオン液体混合物の相分離挙動(どのような温度・組成であれば相分離するか)におよぼすイオンの構造の影響は全く明らかにされていなかった。

2. 研究の目的

共通のアニオンを有するイオン液体+イオン液体混合物の相分離挙動に関する知見を得るために、まず初めに、イオン液体+イオン液体混合物の相分離挙動にイオン液体のカチオンがどのような効果を与えているかを明らかにすることとした。次に、イオン液体+イオン液体混合物の相分離挙動に共通アニオンがどのような影響を与えているかを明らかにする。得られた結果から、どのようなイオンの組み合わせであれば相分離を起こしやすいのかを整理し、議論する。

3. 研究の方法

(1) 共通アニオンを有するイオン液体+イオン液体混合物の相分離挙動におよぼすカチオン構造の効果

共通アニオンと片方のイオン液体のカチオンをそれぞれ bis(trifluoromethanesulfonyl)amide ([TFSA]<sup>-</sup>)と trihexyltetradecylphosphonium ([P<sub>66614</sub>]<sup>+</sup>)に固定したうえで、もう片方のカチオンを変化させたイオン液体+イオン液体混合物を調製する。調製した混合物の相分離温度を測定し、相図を作成する。用いたカチオンを Fig.1 に示す。

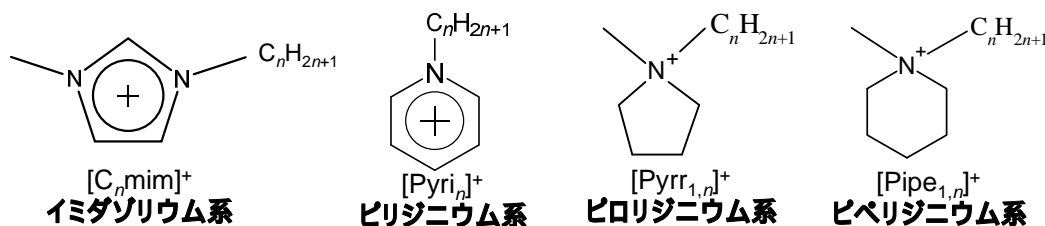


Fig. 1 Structures of  $[C_n \text{mim}]^+$ ,  $[Pyrin]^+$ ,  $[Pyr_{1,n}]^+$ , and  $[Pipe_{1,n}]^+$  ( $n = 1-3$ ) used in this study.

(2) イオン液体+イオン液体混合物の相分離挙動におよぼす共通アニオンの効果

混合するイオン液体のカチオンを  $[C_3 \text{mim}]^+$  と tetraalkylphosphonium ( $[P_{nml}]^+$ ) ( $n, l$  はアルキル鎖

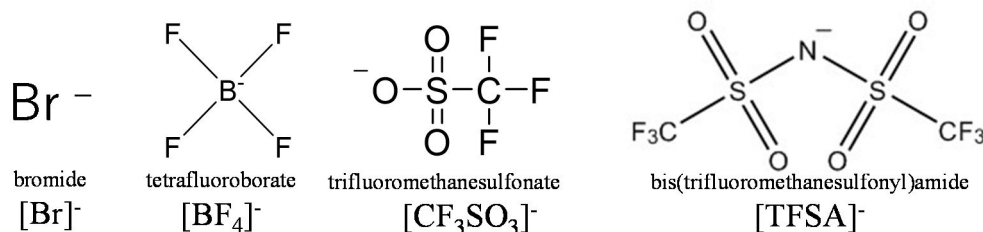


Fig. 2 Structures of  $[Br]^-$ ,  $[BF_4]^-$ ,  $[CF_3SO_3]^-$ , and  $[TFSA]^-$  used in this study.

の長さ)に固定し、共通アニオン[X]を変えた混合物を調製して相図を作成する。用いた共通アニオン[X]の構造を Fig. 2 に示す。

#### 4. 研究成果

(1) 共通アニオンを有するイオン液体+イオン液体混合物の相分離挙動におよぼすカチオン構造の効果

Fig. 3 に調製したイオン液体+イオン液体混合物の相図を示す。相図から、今回相分離を起こしたイオン液体+イオン液体混合物は冷却すると相分離を起こす上部臨界溶液温度(Upper Critical Solution Temperature, UCST)を示すことがわかった。カチオン構造についてまずカチオンの骨格に注目すると、イオン液体+イオン液体混合物の相分離温度は $[\text{Pyri}_n]^+ > [\text{C}_n\text{mim}]^+ > [\text{Pyrr}_{1,n}]^+ > [\text{Pipe}_{1,n}]^+$ の順に高くなることがわかった。脂肪族系のカチオンよりも疎水性が低い芳香族系カチオンの方が相分離温度が高いことから、もう片方のカチオンである $[\text{P}_{66614}]^+$ とこれらのカチオンとの間の疎水性の差がイオン液体+イオン液体混合物の相分離挙動に大きな影響を与えていることが示された。実際に、カチオンのアルキル鎖長  $n$  が増加すると混合物の相分離温度が低下することが明らかになった。これは、カチオンのアルキル鎖が長くなるとカチオンの疎水性が大きくなり、非常に大きな疎水性を持つもう片方のカチオンである $[\text{P}_{66614}]^+$ と混ざりやすくなるためだと考えられる。さらに、イオン液体+イオン液体混合物の最も高い相分離温度  $T_c$  をフィッティングによって求めたところ、求めた  $T_c$  とアルキル鎖長  $n$  との間には直線関係があることがわかった。

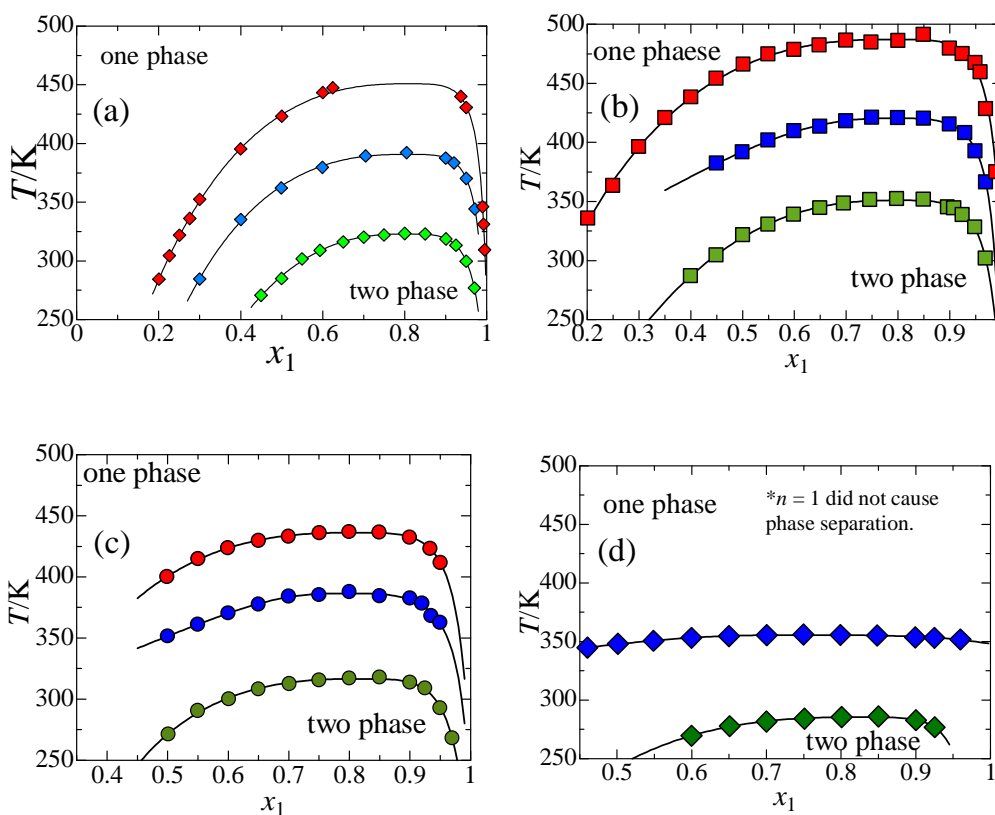


Fig. 3 Phase diagrams of (a)  $[\text{C}_n\text{mim}][\text{TFSA}](1)+[\text{P}_{66614}][\text{TFSA}](2)$ , (b)  $[\text{Pyri}_n][\text{TFSA}](1)+[\text{P}_{66614}][\text{TFSA}](2)$ , (c)  $[\text{Pyrr}_{1,n}][\text{TFSA}](1)+[\text{P}_{66614}][\text{TFSA}](2)$ , and (d)  $[\text{Pipe}_{1,n}][\text{TFSA}](1)+[\text{P}_{66614}][\text{TFSA}](2)$  mixtures:  $n = 1$  (red), 2 (blue), 3 (green).

(2) イオン液体+イオン液体混合物の相分離挙動におよぼす共通アニオンの効果

Fig. 4 に、混合するイオン液体のカチオンを $[\text{C}_3\text{mim}]^+$ と tetraalkylphosphonium ( $[\text{P}_{nll}]^+$ ) ( $n, l$  はアルキル鎖の長さ)に固定し、共通アニオン[X]を変えた混合物の相図を示す。 $[\text{P}_{nll}]^+$ に $[\text{P}_{66614}]^+$ を用いた場合、 $[\text{X}]^- = [\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ と $[\text{TFSA}]^-$ 系の混合物の相図を作成することができた。また、 $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ と $[\text{TFSA}]^-$ 系の間には約 120 の相分離温度差があることがわかった。しかしながら、 $[\text{Br}]^-$ と $[\text{BF}_4]^-$ 系は相分離温度が非常に高く、きれいな相図を作成することができなかった。そこで、 $[\text{P}_{nll}]^+$ に $[\text{P}_{66614}]^+$ ではなく、より短いアルキル鎖を持つ $[\text{P}_{44412}]^+$ を用いることで、 $[\text{Br}]^-$ と $[\text{BF}_4]^-$ を共通アニオンとするイオン液体+イオン液体混合物の相分離温度を低下させ、相図を作成できると考えた。

実際に、Fig. 4 の相図のように[P<sub>44412</sub>]<sup>+</sup>を用いることで[Br]<sup>-</sup>と[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>を共通アニオンとする混合物の相図を作成できた。また、[Br]<sup>-</sup>と[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>系の間には約 60 の相分離温度差があることがわかった。一方で[P<sub>44412</sub>]<sup>+</sup>を用いた場合、[CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>と[TFSA]<sup>-</sup>を共通アニオンとする混合物は 250 K まで冷却しても相分離を起こさなかった。これらのことから、共通アニオンを有するイオン液体+イオン液体混合物の相分離温度は、[Br]<sup>-</sup> > [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> >> [CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup> > [TFSA]<sup>-</sup>の順に高くなることがわかった。この順はアニオンのサイズに反比例しており、サイズの小さいアニオンを有する混合物ほど相分離しやすいことが示唆された。また、用いるカチオンを変えた場合よりも用いる共通アニオンを変えたときの方が、混合物の相分離温度の変化が大きかった。以上のことから、共通アニオンの方がカチオンの構造よりもイオン液体+イオン液体混合物の相分離挙動に大きな影響を与えることが明らかになった。

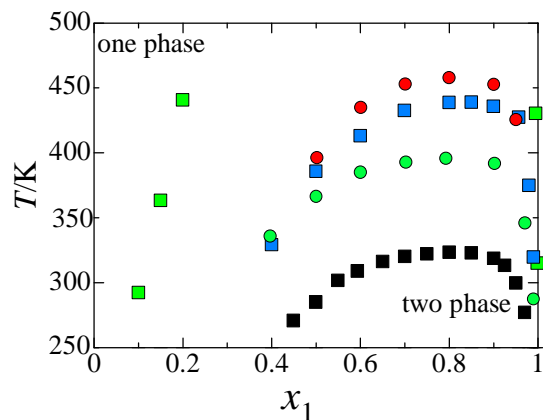


Fig. 4 Phase diagram of [C<sub>3</sub>mim][X]+[P<sub>mim</sub>][X] mixtures: [X]<sup>-</sup> = [Br]<sup>-</sup>(red), [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>(green), [CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>(blue), [TFSA]<sup>-</sup>(black), : [P<sub>mim</sub>]<sup>+</sup> = [P<sub>44412</sub>]<sup>+</sup> (circle), [P<sub>66614</sub>]<sup>+</sup> (square).

以上のことから、共通アニオンの方がカチオンの構造よりもイオン液体+イオン液体混合物の相分離挙動に大きな影響を与えることが明らかになった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計12件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 4件）

|                                                                                             |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>T. Shimomura, Y. Kohno, M. Kanakubo                                              |
| 2. 発表標題<br>Transport properties of imidazolium-based ionic liquid+2-propanol mixtures       |
| 3. 学会等名<br>Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering congress (APCChE2019) (国際学会) |
| 4. 発表年<br>2019年                                                                             |

|                                               |
|-----------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>村山大雅、下村拓也                          |
| 2. 発表標題<br>イオン液体+イオン液体混合物の相分離挙動におよぼすカチオン構造の効果 |
| 3. 学会等名<br>第42回溶液化学シンポジウム                     |
| 4. 発表年<br>2019年                               |

|                                                           |
|-----------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>三橋遼、下村拓也                                       |
| 2. 発表標題<br>イミダゾリウム系イオン液体 + アセトニトリル溶液中におけるカチオン - アニオン間相互作用 |
| 3. 学会等名<br>第42回溶液化学シンポジウム                                 |
| 4. 発表年<br>2019年                                           |

|                                                          |
|----------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>末木洸、下村拓也                                      |
| 2. 発表標題<br>相分離を起こすイミダゾリウム系イオン液体+ホスホニウム系イオン液体混合物のイオン間相互作用 |
| 3. 学会等名<br>第42回溶液化学シンポジウム                                |
| 4. 発表年<br>2019年                                          |

|                                                        |
|--------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>村山大雅、下村拓也                                   |
| 2. 発表標題<br>共通アニオンをもつイオン液体+イオン液体混合物の相分離挙動におよぼすカチオン構造の効果 |
| 3. 学会等名<br>第10回イオン液体討論会                                |
| 4. 発表年<br>2019年                                        |

|                                                         |
|---------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>三橋遼、下村拓也                                     |
| 2. 発表標題<br>イミダゾリウム系イオン液体のカチオン - アニオン相互作用におよぼすアセトニトリルの効果 |
| 3. 学会等名<br>第10回イオン液体討論会                                 |
| 4. 発表年<br>2019年                                         |

|                                           |
|-------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>末木洗、下村拓也                       |
| 2. 発表標題<br>相分離を起こすイオン液体+イオン液体混合物のイオン間相互作用 |
| 3. 学会等名<br>第10回イオン液体討論会                   |
| 4. 発表年<br>2019年                           |

|                                                                                                                                      |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>T. Shimomura, M. Sugiyama, M. Kurebayashi                                                                                 |
| 2. 発表標題<br>Effects of the alkyl-chain length of cation on phase behavior of ionic liquid + ionic liquid mixtures with a common anion |
| 3. 学会等名<br>35th International Conference on Solution Chemistry (国際学会)                                                                |
| 4. 発表年<br>2018年                                                                                                                      |

|                                                               |
|---------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>下村拓也、河野雄樹、金久保光央                                    |
| 2. 発表標題<br>臨界点近傍におけるイミダゾリウム系イオン液体+2-propanol溶液の物理化学的性質と自己拡散係数 |
| 3. 学会等名<br>化学工学会第50回秋季大会                                      |
| 4. 発表年<br>2018年                                               |

|                                                                                                                             |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>T. Shimomura, Y. Kohno, M. Kanakubo                                                                              |
| 2. 発表標題<br>Physicochemical properties and self-diffusion coefficients of imidazolium-based ionic liquid+2-propanol mixtures |
| 3. 学会等名<br>Joint Conference of EMLG/JMLG Meeting 2018 and 41st Symposium on Solution Chemistry of Japan (国際学会)              |
| 4. 発表年<br>2018年                                                                                                             |

|                                                                                                                                  |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>M. Usui, T. Shimomura                                                                                                 |
| 2. 発表標題<br>Effects of the alkyl chain lengths of alcohol on phase behavior of imidazolium-based ionic liquid + alcohol solutions |
| 3. 学会等名<br>Joint Conference of EMLG/JMLG Meeting 2018 and 41st Symposium on Solution Chemistry of Japan (国際学会)                   |
| 4. 発表年<br>2018年                                                                                                                  |

|                              |
|------------------------------|
| 1. 発表者名<br>下村拓也              |
| 2. 発表標題<br>イオン液体混合物の物理化学的性質  |
| 3. 学会等名<br>化学工学会第84年会 (招待講演) |
| 4. 発表年<br>2019年              |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

|  | 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号) | 所属研究機関・部局・職<br>(機関番号) | 備考 |
|--|---------------------------|-----------------------|----|
|--|---------------------------|-----------------------|----|

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
|---------|---------|