

2P027

イオン液体 (C_nmim)BF₄ における熱的性質 (安定化による発熱現象)

(福岡大理) ○ 柘宜田啓史、日下部宏明、吉田 統

【序】イオン性液体の熱的性質についてはガラス化しやすい[1]、融解の際にスパイク状の発熱現象が出現する[2]、結晶には多くの準安定結晶相が存在する[3]、融点がわずかに異なる結晶相が存在する[4]、などの報告がされている。これまでに、イオン液体のガラス状態で状態の異なるアモルファスが存在すること(ポリアモルフィズム)を報告してきたが、ポリアモルフィズムが実際にガラス状態で存在するのか、また、液体状態でも存在するのかどうかを明らかにするために、アルキル鎖長を変化させた、1-alkyl-3-methylimidazolium-tetrafluoroborate[(C_nmim)BF₄](n = 2, 4, 6, 8)において、DTA および誘電測定を行った。その結果、ガラス状態および液体状態でポリアモルフィズムが存在することが分った。これらの結果を、これまでによく研究されてきている水のポリアモルフィズムの結果と比較しながら、考察する。

【実験】試料には、Merck 社製の純度が 99 %以上の(C_nmim)BF₄ (n = 2, 4, 6, 8)を用いた。ガラス製の DTA セルに試料を入れ、真空脱水後に熱伝導をよくするために He ガス(約 100 torr)を入れて封じ切り、100 K~300 K の温度範囲で DTA 測定を行った。また、誘電率は、電極面積が 227 mm² で電極間隔が約 0.3 mm のセルを用い、試料のインピーダンスをインピーダンスアナライザー(HP 4284A)で測定して求めた。

【結果】(C₄mim)BF₄ において、3 K/min の冷却・昇温速度で測定した DTA (100~300 K) の結果が図 1 である。冷却方向では、ガラス転移(191 K)によるベースラインのシフトが観測されるが、それより低温の 150 K あたりでスパイク状の発熱現象が観測された。昇温方向でガラス転移が観測されることから、この発熱はガラス状態で起っているものであり、あるガラス状態がより安定なガラス状態へ転移することで生じたと考えられる(ポリアモルフィズム)。その他のイオン液体(n = 2, 6, 8)においても同様なスパイク状の発熱現象

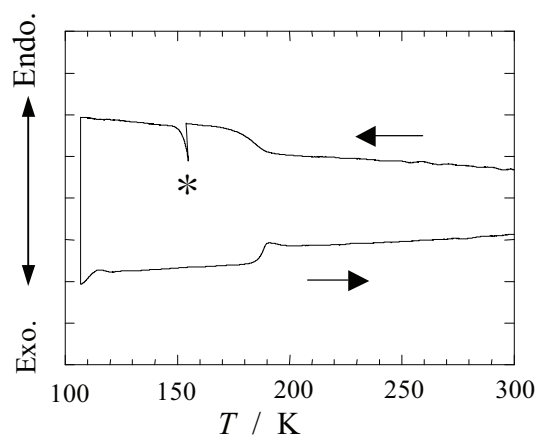


図 1: (bmim)BF₄ の DTA

[T_g = 190.6K、T_s = 150 K (発熱ピーク)]

象が観測され、ガラス転移温度 T_g およびスパイク状の発熱が起きる温度 T_s は以下の結果であった。 $(C_2\text{bmim})\text{BF}_4$ ($T_g = 179 \text{ K}$, $T_s = 165 \text{ K}$), $(C_6\text{bmim})\text{BF}_4$ ($T_g = 195 \text{ K}$, $T_s = 169 \text{ K}$), $(C_8\text{bmim})\text{BF}_4$ ($T_g = 198 \text{ K}$, $T_s = 183 \text{ K}$)。なお、スパイク状の発熱は必ず観測されるが、それが出現する温度 (T_s) は一定ではなく、測定毎に変化した。

図 2 は、 $(C_4\text{mim})\text{BF}_4$ において誘電率の実部と虚部の温度依存性 (ガラス転移近傍) を冷却方向で測定した結果である。室温では電極分極のため巨大な誘電率となるが、温度を下げていくと、緩和時間が VFT(Vogel-Fulcher-Tamman)型の温度依存性で変化するため、誘電率は急激に減少する。ガラス転移点(191 K)では、誘電率に異常は観測されないが、それより低温の 170 K あたりで ϵ' および ϵ'' に不連続な減少が観測された。この現象は転移によるものであり、DTA で観測されたポリアモルフィズム(図 1)に対応するものと考えられる。

図 3 は、 $(C_8\text{bmim})\text{BF}_4$ の DTA を 3 K/min の冷却・昇温速度で測定した結果である。ガラス転移およびスパイク状の発熱現象は $(C_4\text{mim})\text{BF}_4$ の結果(図 1)と同様であるが、ガラス転移点より高温の過冷却液体状態において、なだらかな発熱現象が観測され、液体状態においても状態変化が起ることが分かった。これらの結果を基に、イオン液体のポリアモルフィズムについて議論する。

【参考文献】

1. W. Xu et al., J. Phys. Chem. B 107, 6170 (2003).
2. K. Nishikawa et al., J. Phys. Chem. B 111, 4894 (2007).
3. 中島寛子・関根慶・柘宜田啓史、第二回分子科学討論会予稿集 1P068 (2008).
4. Y. Shimizu et al., J. Phys. Chem. B 110, 13970 (2006).

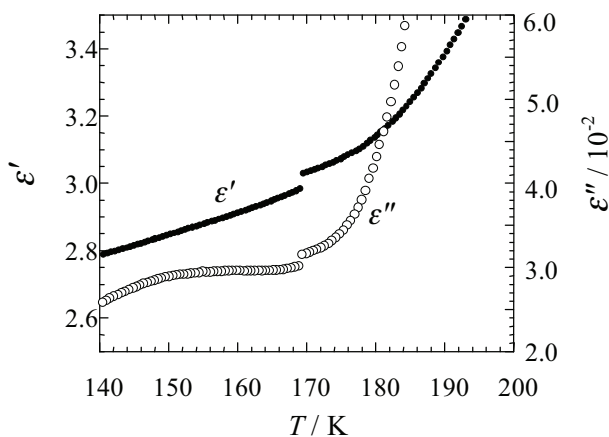


図 2 : $(C_4\text{mim})\text{BF}_4$ の誘電率の温度依存性.
(測定周波数 : 1 MHz)

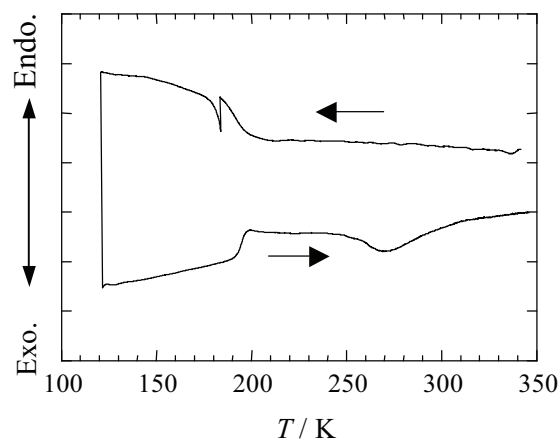


図 3 : $(C_8\text{mim})\text{BF}_4$ の DTA.
($T_g = 198 \text{ K}$, $T_s = 183 \text{ K}$)