

# 3P025 イオン液体(C<sub>n</sub>mim)BF<sub>4</sub> (n = 4, 6, 8)におけるガラス状態 および液体状態での熱異常

(福岡大院・理) ○日下部 宏明, 祢宜田 啓史

## 【序論】

イオン液体は室温でイオンに解離している液体であり、不揮発性、不燃性、高電気伝導性などの優れた性質を持つため、多方面で実用的な応用が期待されている。このイオン液体の物性に関しては、多くの研究が行われているが、熱的性質については、ガラス化しやすい[1]、多くの準安定結晶相が存在する[2]、間欠的な発熱現象が出現する[3]、などの報告がある。本研究では、アルキル鎖長が異なるイオン液体 1-Alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate:(C<sub>n</sub>mim)BF<sub>4</sub> (n = 2, 4, 6, 8)において DTA(示差熱分析)測定を行った。また、(C<sub>4</sub>mim)BF<sub>4</sub>については断熱法による熱測定を行った。その結果、イオン液体を冷却すると、ガラス転移後に鋭い発熱ピークが出現すること、および、(C<sub>8</sub>mim)BF<sub>4</sub> では液体状態で間欠的な発熱が観測されることが分かった。これらの熱異常を、ガラスおよび液体の不均一構造から考察する。

## 【実験】

試料の(C<sub>n</sub>mim)BF<sub>4</sub> (n = 4, 6, 8)には、Merck 社製のもの(純度 99%以上)を使用した。試料をセルに入れ、真空脱水(1.0×10<sup>-2</sup> torr, 約 1 日間)を行った後、熱伝導を良くするために He ガス(1.0×10<sup>-2</sup> torr)を入れて封じ切った。DTA 測定は 100~400 K の温度範囲で行った。また、(C<sub>4</sub>mim)BF<sub>4</sub>については、120~360 K で断熱法による熱測定を行った。

## 【結果と考察】

図 1 は(C<sub>4</sub>mim)BF<sub>4</sub> の DTA を 3 K/min の冷却・昇温速度で測定した結果である。冷却過程では、190K 付近からガラス転移によるベースラインのシフトが出現し、それより低温の 158 K あたりで鋭い発熱ピークが観測された。なお、この発熱ピークが出現する温度(T<sub>c</sub>)は決まっておらず、測定毎に異なった。一方、昇温過程では、発熱ピークは出現せず、ガラス転移のみが観測された。(C<sub>2</sub>mim)BF<sub>4</sub>, (C<sub>6</sub>mim)BF<sub>4</sub>, (C<sub>8</sub>mim)BF<sub>4</sub> についても、T<sub>g</sub> および T<sub>c</sub> は異なるものの、(C<sub>4</sub>mim)BF<sub>4</sub> と同様な結果が得ら

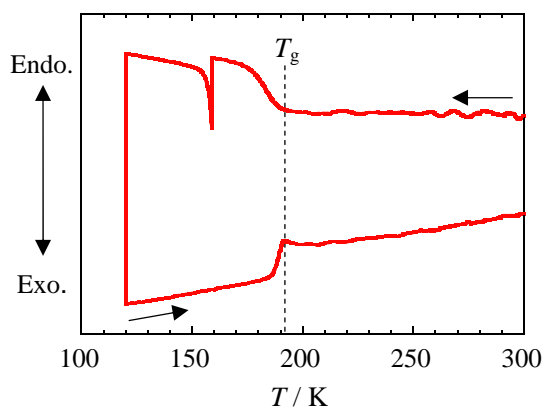


図 1 (C<sub>4</sub>mim)BF<sub>4</sub> の DTA

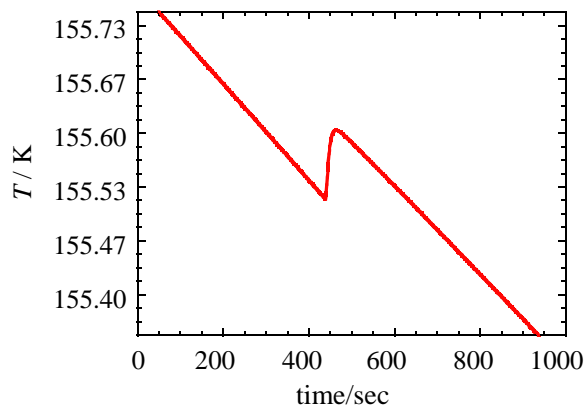


図 2 準断熱条件下で測定した (C<sub>4</sub>mim)BF<sub>4</sub> の発熱現象

れた。図2は、準断熱条件下で $(C_4mim)BF_4$ を、3.3 mK/minの冷却速度で冷却しながら試料温度を測定した結果で、 $T_g$ 以下で明瞭な温度上昇が観測された。この結果から、発熱エンタルピーを求めると、約100 J/molであった。図3は、試料を $T_c$ 以下に冷却した後異なる温度まで昇温し、その温度から冷却した際のDTAの結果である。(i)のように、 $T_g$ 以下から冷却すると発熱ピークは観測されなかったが、(ii)~(iv)のように $T_g$ 以上から冷却すると、発熱ピークが観測され、その大きさは、冷却開始温度が高いほど、大きなものとなった。これらの結果は、ガラス状態にはG1とG2の二つの状態が存在し、G2の方がより安定であるが、 $T_g$ 以上まで昇温して冷却すると、再びG1が出現することを示していると考えられる。なお、目視観察すると、 $T_c$ で急激にひび割れが出現することが観察される。この結果もガラス状態に二つの状態が存在することを示していると思われる。このようにガラス状態で熱異常が観測されるが、液体状態においても熱異常が出現する。図4は、 $(C_8mim)BF_4$ の液体状態において、1 K/minの冷却・昇温速度でDTAを測定した結果で、昇温過程の約360 K以上の温度で間欠的な発熱ピークが観測された。なお、3 K/minの冷却・昇温速度で測定した場合には、間欠的な発熱ピークは観測されなかった。この物質の誘電率の温度依存性を320 K以上の液体状態で測定すると、誘電率の高い状態と低い状態の間で転移が起こることが観測される[4]。図4の間欠的な発熱は、この転移に関係していると思われる。これらの結果を、液体状態およびガラス状態における構造の不均一性から考察する。

### 【参考文献】

- [1]. W. Xu et al., *J. Phys. Chem. B* **107**, 6170 (2003).
- [2]. 中島寛子・関根慶・柘宜田啓史, 第二回分子科学討論会予稿 1P068 (2008).
- [3]. 西川恵子・遠藤太佳嗣・東崎健一, 熱測定 **36**, 98 (2008).
- [4]. 柘宜田啓史・渡辺啓介・馬原幸, 第四回分子科学討論会予稿 3P026 (2010).

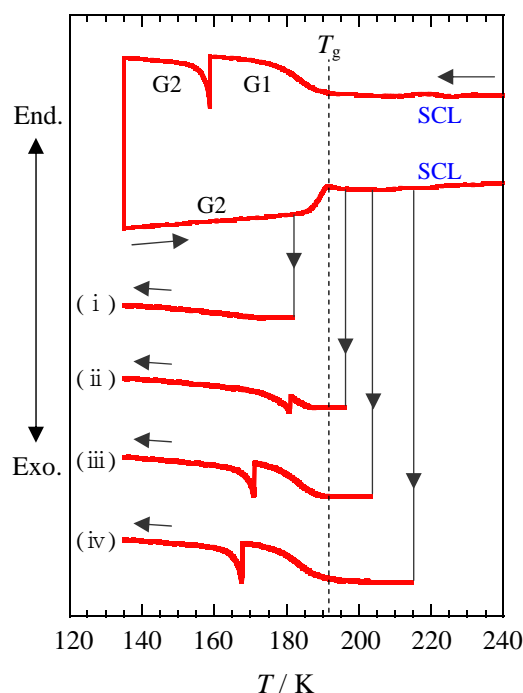


図3  $(C_4mim)BF_4$ を、ある温度から冷却した際のDTA

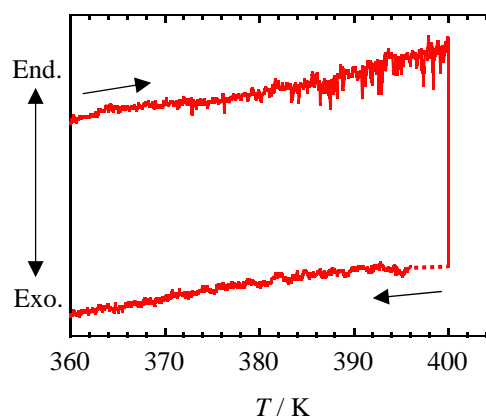


図4  $(C_8mim)BF_4$ の液体状態でのDTA