

3P027 イオン液体(C₄mim)BF₄のガラス転移領域における熱的性質

(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。当研究室では、1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate: (C_nmim)BF₄ (n = 2, 4, 6, 8)を冷却すると、ガラス転移点(T_g)以下で発熱を伴うひび割れが起こることを DTA 測定から明らかにしてきた。このひび割れがガラス間の転移かどうかを明らかにするために、本研究では(C₄mim)BF₄に絞って断熱法による熱測定を行い、ガラスーガラス転移の可能性について考察した。なお、T_g以下に冷却するとひび割れが起こるが、そのひび割れが起こる温度より高い温度で保持したガラスを G1、それより温度を下げ、ひび割れが生じたガラスを G2 と呼ぶことにする。

【実験】

試料には Merck 社製の(C₄mim)BF₄ (純度 99%以上)を 4.8075 g 使用した。試料をセルに入れ、真空脱水(1.0×10⁻² torr, 約 1 日間)を行った後、熱伝導を良くするために He ガス(1.0×10⁻² torr)を入れて試料導入部を封じた。断熱法による熱測定は 130~360 K の温度範囲で行った。

【結果と考察】

断熱法による熱容量測定では、試料セルに取り付けたヒーターに電流をある一定時間流し、その際の温度上昇と試料セルに与えたジュール熱から熱容量を決定する。試料温度はヒーターoff後の時間依存性から求めるが、図 1-a および図 1-b は、G1 のガラスおよび液体領域で、ヒーターoff後の試料温度差がどのような時間依存性を示すかを測定したものである。ここで、試料温度差とは、ある時間での試料温度からヒーターoff時の試料温度を差し引いたものである。ガラス領域(図 1-a)では、温度とともに試料温度差は大きくなり、その時間依存性を表す緩和時間は次第に長くな

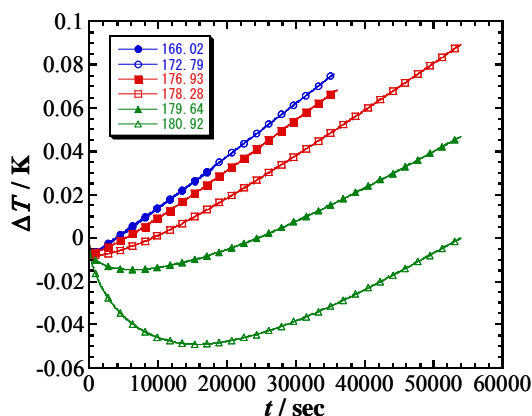


図1-a ヒーターoff後の試料温度差の時間依存性 (G1, ガラス領域)

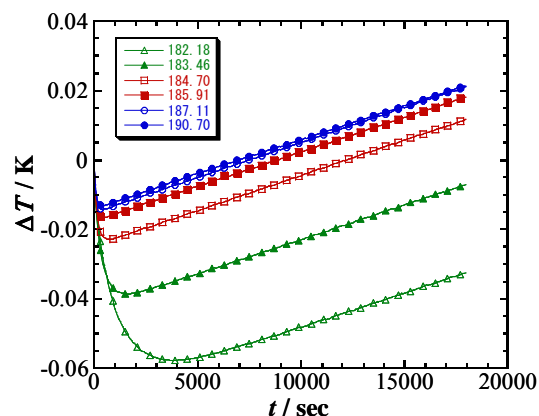


図1-b ヒーターoff後の試料温度差の時間依存性 (G1, 液体領域)

って、 T_g で最大となった。一方、液体領域(図 1-b)では、 T_g から温度を上げていくと、試料温度差は次第に小さくなり、緩和時間は短くなって約 190 K 以上ではほぼ一定となった。G2 のヒーター-off 後の試料温度差の時間依存性についても同様な結果となるが、その詳細を G1 の結果と比較してみると、図 2 および図 3 で示すように、G1 のものとは異なったものとなる。

図 2 は、G1 および G2 の緩和時間の温度依存性を求めた結果である。G1 の緩和時間は約 170 K から急激に長くなり T_g で約 1 万秒と長くなった。 T_g 以上では、緩和時間は急激に短くなり約 190 K 以上ではほぼ一定の値(数十秒)となった。一方、G2 の緩和時間は約 175 K で不連続に増大し、それより高温側では G1 と似た挙動を示しながら T_g より高温では G1 のものと同様な結果となった。G1 と G2 の緩和時間を比較すると、 T_g 以下で、G1 の緩和時間の方が G2 のものより長くなった。

図 1 の試料温度差の時間依存性は、正常部分と異常部分からなるが、時間の一次関数で近似できる正常部分 $\Delta T_e + bt$ を $t = 0$ (ヒーター-off 時) に外挿し、その切片 ΔT_e を求めた。この ΔT_e はヒーター-off 後の試料温度の低下量を表すものであり、その温度依存性を求めたものが図 3 である。G1 の ΔT_e は、温度を上げていくと 175 K あたりから小さくなり、 T_g で最小となった後に再び増大した。一方、G2 の ΔT_e は、175 K あたりまではわずかに増大するが、それ以上の温度で不連続に増大し、 T_g では G1 のものと同様に最小となった。これらの結果は、G1 および G2 の T_g でのガラス転移による吸熱現象、および、G2 の T_g 直下でのガラス-ガラス転移による発熱現象を示していると考えられる。

これらの結果を基に、 $(C_4mim)BF_4$ の T_g 以下でのひび割れが、ガラス状態間の転移かどうかについて考察する。

【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).

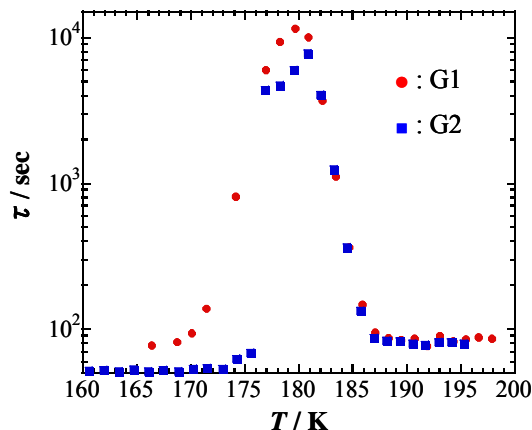


図2 $(C_4mim)BF_4$ の G1 と G2 における緩和時間の温度依存性

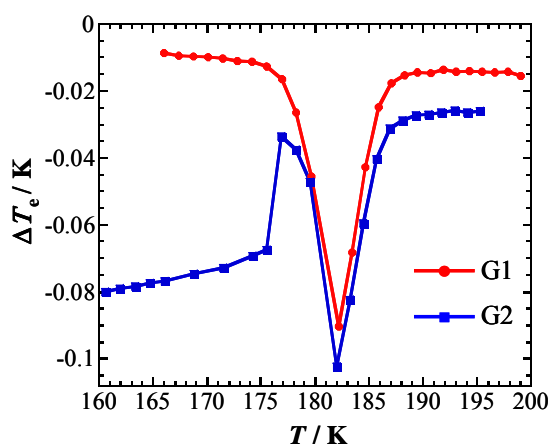


図3 $(C_4mim)BF_4$ の G1 と G2 における温度低下量 ΔT_e の温度依存性