

イオン液体( $C_8mim$ ) $BF_4$ における液相と液晶相の共存

(福岡大理) ○渡辺 啓介, 駒井 友美, 祢宜田 啓史

Coexistence of a liquid and a mesophase in ionic liquid ( $C_8mim$ ) $BF_4$ 

(Fukuoka Univ.) ○K. Watanabe, T. Komai, and K. Negita

【序】イオン液体は、嵩高いカチオンとアニオンからなる常温で液体の電解質である。代表的なイオン液体( $C_4mim$ )Brは、熱測定によってリズミカルに発熱と吸熱を繰り返す融解現象が報告されているが[1]、詳しいメカニズムは明らかではない。X線散乱やMDシミュレーションから、イオン液体には数nmのドメイン構造が存在すると指摘されており[2]、イオン液体の相転移挙動を特徴づける要因の一つであると考えられる。これまで、当研究室ではイオン液体の誘電緩和や熱測定から、過冷却状態での大きな緩和時間や、ガラス状態での発熱とひび割れ現象を見出してきた。イオン液体の相挙動の解明には、長時間にわたる測定によって平衡状態に至る過程を詳しく追跡する必要がある。その観点から、本研究では、X線回折によりイオン液体1-octyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ( $C_8mim$ ) $BF_4$ の相挙動を調べた。

【実験】測定に用いた( $C_8mim$ ) $BF_4$ には、IOLITEC社製(純度99.9%)のものを精製せずに用いた。水分を除去するため、室温で約47時間真空乾燥を行い、カール・フィッシャー法により水分量を190.1 ppmと決定した。X線回折測定にはRigaku社製の全自動水平型X線回折装置を、温度制御にはAnton Parr社製低温チャンバーTTK450および温度コントローラTCU110を用いた。白金抵抗温度計で試料温度をモニターし、183 Kから室温における回折パターンを測定した。

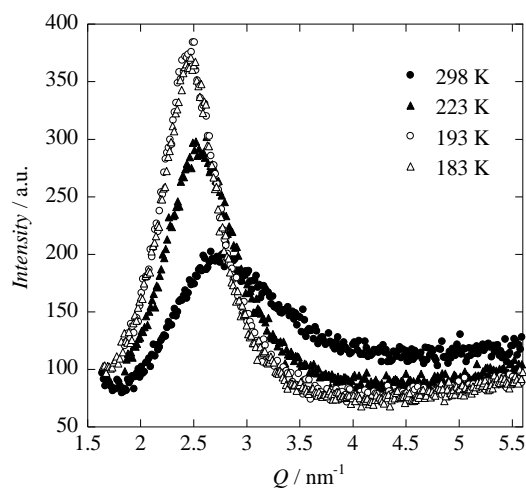


図1 液体、過冷却およびガラス状態における( $C_8mim$ ) $BF_4$ のX線回折パターンの温度依存性。

表1 各温度におけるメゾ構造の相関長

温度 $T$ / K	相関長 $\xi$ / nm
298	22.6
223	24.0
193	25.1
183	25.0

【結果と考察】図1は、液体、過冷却およびガラス状態におけるX線回折パターンの温度依存性を示す。室温では $Q = 2.8 \text{ nm}^{-1}$ 付近にブロードなピークが観測された。温度の低下とともに、ピーク位置 $Q_{\text{peak}}$ は低角側へシフトし、強度は増大して、線幅は減少した。各温度での相関長 $\xi (=2\pi/Q_{\text{peak}})$ は、表1のように決定され、Trioloらの結果とよく一致しており[3]、液体のメゾ構造によるものと帰属した。低温でのピークの線幅の減少は、高い秩序を持ったドメイン構造の形成を示唆している。

図2は、試料を183 Kまで冷却して、4時間アニールし、その後223 Kへ昇温した際のX線回折パターンの時間依存性を示す。7時間後に、 $Q = 2 \text{ nm}^{-1}$ 付近で鋭いピークが観測され、その強度は時間とともに増大した。ブラッグの式から面間隔を求めると3.1 nmとなり、これはイミダゾリウムカチオン2本分の長さに相当する。時間の経過と共に、広角側にもピークが出現し、観測されたピークは低角側から順に(001)、(002)、(004)、(005)、(006)と帰属される。(003)のピークが観測されないが、秩序相としては図3に示す液晶モデルを考えることで説明できる。

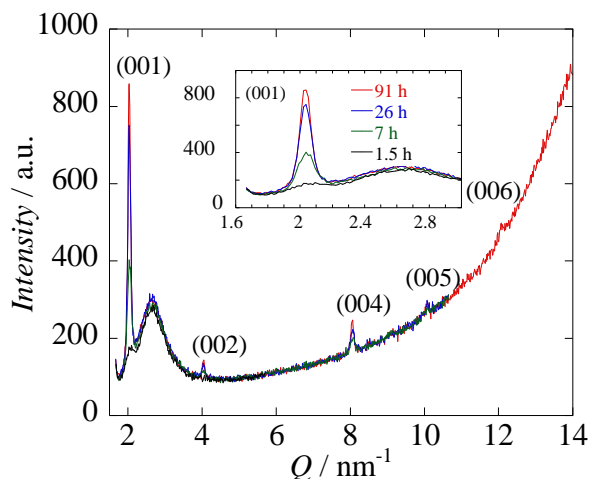


図2 183 K で 4 時間等温アニールした後に、223 K へ昇温した時の X 線回折パターンの時間変化。

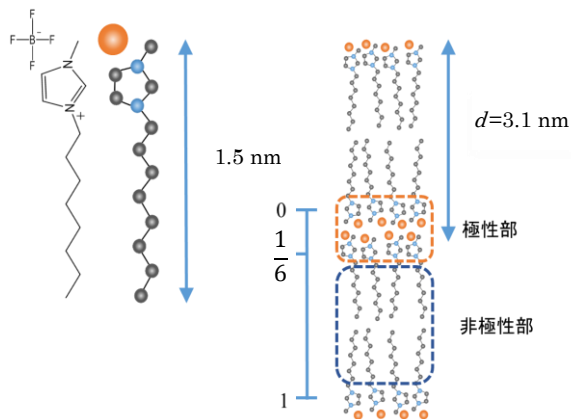


図3 (C<sub>8</sub>mim)BF<sub>4</sub> の液晶モデル。



図4 秩序化後の試料を 231 K に昇温して 6 時間経過後の液面の様子。

このモデルでは向かい合うカチオンのアルキル鎖は互いに貫入せず、また層間で隣接するイミダゾリウム環同士は、層の周期の 2/11 倍の距離だけ離れている。この中間相を一次元結晶とみなし、単位格子の  $(x, y, z)$  と  $(x, y, z + 2/11)$  の位置にイミダゾリウム環を置き、結晶構造因子を計算すると、

$$F(h, k, l) = \sum_{n=1}^2 f \exp\{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)\}$$

$$= f \exp\{2\pi i(hx + ky + lz)\} \left\{ 1 + \exp\left(\frac{1}{3}\pi i l\right) \right\}$$

となる。上式より、 $|F(0, 0, 3)|^2 = 0$  となり、(003)ピークが観測されないことになる。モデルの妥当性は保証される。なお、DSC 測定を行った Holbrey らは、(C<sub>8</sub>mim)BF<sub>4</sub> は低温でガラス状態をとると報告している [4]。これは秩序化の進行が非常に遅いため、速い走査速度の DSC では相転移が起こらなかったためと思われる。

この秩序相に特徴的なことは、秩序化が最終するまでの間、液体構造によるブロードなピークに変化が見られないことであり、(C<sub>8</sub>mim)BF<sub>4</sub> は液晶相と液相が共存状態にあると考えられる。液体のメゾ構造は液晶に比較しうるほどに安定であると考えられるが、実際に秩序化の進行が止まり平衡状態にあるのか、あるいは見かけ上秩序化の進行が凍結して準安定な状態にあるのかは今のところ明らかではなく、今後詳しく調べていく必要がある。

図4は、223 Kで91時間かけて秩序化させた試料を、231 Kへ昇温してから6時間後の試料液面の写真を示す。液面には波打つような縞模様が観測され、マクロな密度揺らぎの存在が認められた。この時、X線回折パターンに新たなピークは検出されなかったが、液晶と液体の共存状態に関わる構造変化が示唆される。

#### 参考文献

- [1] Nishikawa et al., *Chem. Phys. Lett.* **2008**, 458, 88-91.
- [2] Lopes et al., *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 3330-3335.
- [3] Triolo et al., *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 4641-4644.
- [4] Holbrey et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 2133-2139.