

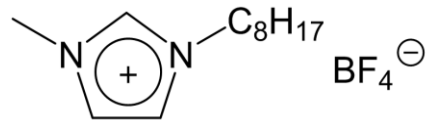
イオン液体(C₈mim)BF₄の熱履歴に伴う秩序化挙動

(福岡大院・理) ○高松卓矢・渡辺啓介・祢宜田啓史

The ordering of ionic liquid (C₈mim)BF₄
with change of the thermal history

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

【序論】イオン液体は、嵩高いカチオンとアニオンからなる室温で液体の電解質である。イオン液体には、不揮発性、不燃性、高電気伝導性などの特有の性質があり、有機溶媒に代わる新しい反応溶媒や二次電池の電解質などへの応用が期待されている。しかし、液体中の構造などの基礎的性質は、いまだ明らかではないことが多い。これまで Holbrey ら[1]は、イオン液体 1-octyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate; (C₈mim)BF₄ (図 1) を、5 K min⁻¹ の冷却速度で冷却すると結晶化することなく、190 K でガラス転移のみが観測されることを報告している。一方、当研究室では、(C₈mim)BF₄ (和光純薬工業社製、純度 >99.8%) をガラス転移温度以下に冷却した後約 0.02 K min⁻¹ でゆっくり昇温すると、223 K 付近で中間相への相転移が始まることを明らかにしている[2]。さらに、昇温過程ではガラス転移温度 $T_g = 193$ K と相転移温度 223 K 付近で周期的な発熱と誘電率の変化が生じることも報告している。この周期的変化はガラス転移温度付近での熱履歴に依存すると考えられるが、その発生条件の詳細は明らかではない。本研究では、過冷却状態で等温保持する温度（以後、アニール温度と呼ぶ）に依存して(C₈mim)BF₄ の秩序化挙動がどのように変化するか、そして秩序化に伴う周期的変化が現れるか否かについて調べた。

図 1: (C₈mim)BF₄ の分子構造。

【実験】試料には、(C₈mim)BF₄ (IOLITEC 社製、純度 >99.9%) を精製せずに使用した。水分を除去するために、室温で約 50 時間の真空乾燥 (1.3×10^{-3} torr) を行い、含水量が 434 ppm であることをカールフィッシャー法で確認した。その後試料を、二重円筒型電極を組み込んだセルに He ガス (4.0×10^2 torr) とともに封入した。誘電率の温度依存性は、インピーダンスアナライザー (HP 社製、4284A) と温度コントローラー (OMRON 社製、E5CN-HT) をそれぞれ GPIB と RS-232C で PC と接続し、HP-

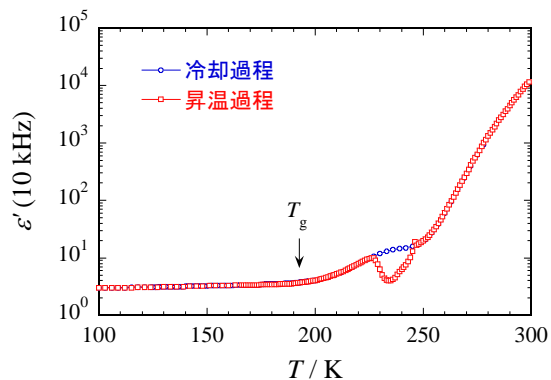


図 2: 冷却および昇温過程における誘電率の温度依存性。昇温過程では、秩序化による誘電率の減少が観測される。

BASIC プログラムを用いて自動で測定した。

【結果と考察】図 2 は，冷却および昇温過程での誘電率を 10 kHz で測定した結果である。これらは，試料温度を変化させて 3000 秒後に，誘電率の値を決定したものである。冷却過程での誘電率は温度とともに徐々に減少するが，ガラス転移温度 193 K 以下では，ほとんど変化しない結果となった。一方，昇温過程の 227 K 以下では，誘電率は冷却過程のものと同様値となるが，それより高い温度では，中間相の形成に伴い急激に減少する。さらに温度を上げると，240 K あたりで再び増加し始め，246 K で融解すると冷却過程の値と一致する。図 3 は，そのときの誘電率の時間依存性を測定したものである。226 K 以下では，誘電率は約 600 秒で平衡に達するが，227 K 以上では，誘電率は 3000 秒を越えても平衡には達せず，減少し続けた。このような誘電率の減少は，過冷却状態から秩序相への変化が非常にゆるやかに進行することを示している。なおこの条件では，以前観測された周期的な発熱および誘電率の変化は観測されなかった。

図 4 は，250 K から，210 K，200 K，190 K まで 1 K min⁻¹ の冷却速度で冷却し，それぞれの温度で 30 時間アニールした後に，誘電率の温度依存性を 10000 秒の平衡時間で測定した結果である。アニール温度の低下に伴い，秩序化の開始温度は，230 K，228 K，226 K と低下することが分かった。図 5 は，これらの秩序化開始温度における誘電率の時間依存性を測定したもので，10000 秒後も誘電率は平衡値に達することはなかった。また，周期的な誘電率の変化も認められなかった。周期的な誘電率の変化は，秩序化が開始する温度だけではなく，アニール時間にも関係すると考えられ，今後検討していく予定である。

【参考文献】

- [1] J. D. Holbrey et al., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **13**, 2133 (1999).
- [2] 高松卓矢等：第 8 回分子科学討論会 2014 (広島) 講演要旨 2P040.

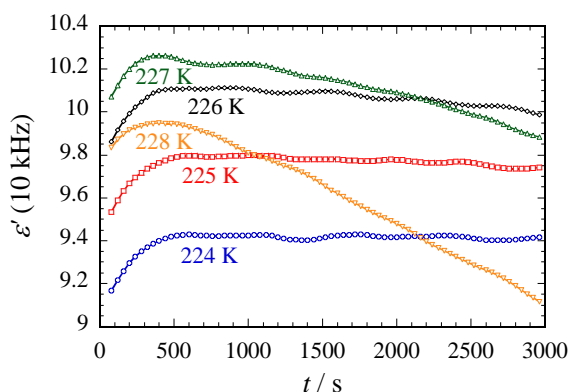


図 3：100 K まで冷却した後，図中で示した温度まで昇温した際の，誘電率の時間依存性。

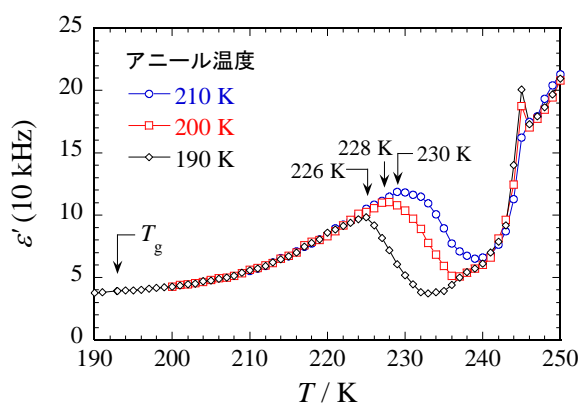


図 4：210 K，200 K，190 K で 30 時間アニールした試料の昇温過程における誘電率の温度依存性。

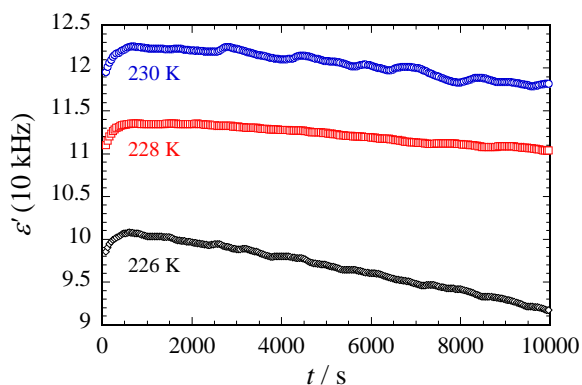


図 5：図 4 の秩序化開始温度 (210 K, 200 K, 190 K) の誘電率の時間依存性。