

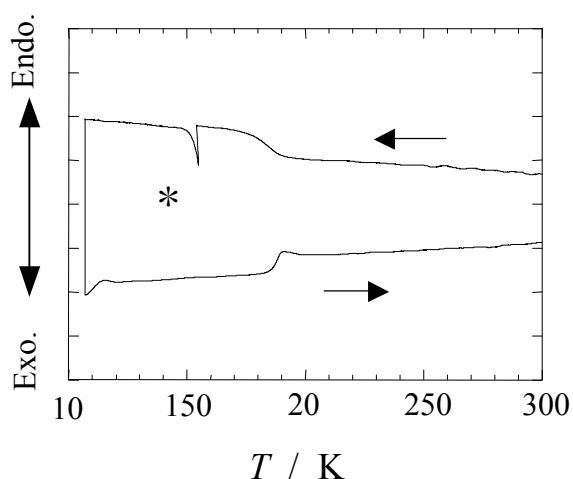
イオン液体 (bmim)BF₄ の熱的および誘電的性質

(福岡大理) ○芝田 佳代、丸山 恵梨子、御園 康仁、祢宜田啓史

【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]、ポリアモルフィズムが存在し[2]、多くの準安定結晶相が存在する[2]、などの報告がされている。また、液体状態の誘電率は、低周波数領域では電極分極によって非常に大きな値となると報告されている[3]。しかし、これらの熱的および誘電的性質の詳細については解明されていないことが多い。本研究では、代表的なイオン性液体である水溶性の 1-butyl-3-methylimidazolium-tetrafluoroborate[(bmim)BF₄]の熱的性質を DTA (示差熱分析)から、また、誘電的性質を誘電率の温度依存性や周波数依存性の測定から把握し、イオン液体における静的および動的な存在状態を明らかにすることを試みた。

【実験】試料には、Merck 社製の純度が 99 %以上の(bmim)BF₄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】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(190.6 K)によるベースラインのシフトが観測された後、150 K あたりでスパイク状の発熱現象が観測された。昇温方向でもガラス転移が観測されることから、この発熱は、準安定な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)。イオン液体には、冷却過程でガラス状態に転移し、昇温方向で結晶化するものが多い。しかし、この物質は、昇温速度の変化させたりアニーリングを行っても結晶化は起らず、安定なガラスとなる。

図 1: (bmim)BF₄ の DTA

ガラス転移点 : 190.6 K

* : 発熱によるピーク (~150 K)

図2は、300 Kで誘電率の実部と虚部の周波数依存性を測定した結果である。低周波数領域での ϵ' は 10^6 以上と非常に大きなものとなる。この大きな誘電率は、陽イオンおよび陰イオンがそれぞれ電極近傍に偏在することによって生じる電極分極によるものと考えられる。また、この図から明らかなように、周波数を変化させると、明瞭な誘電分散が ϵ' および ϵ'' に観測される。このような誘電分散は、冷却していくと次第に低周波数にシフトしていき測定が困難になるが、225 K付近まで、その存在が確認できた。

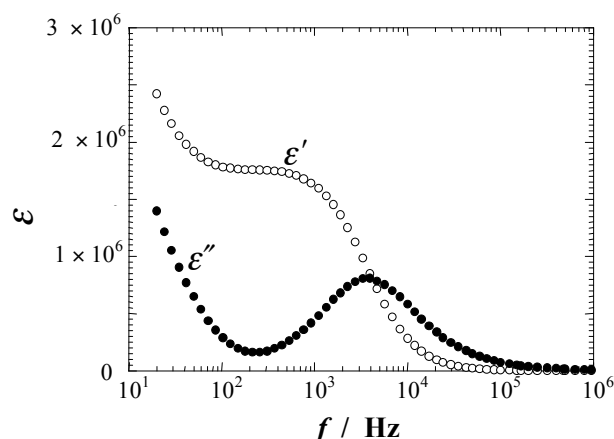


図2 : (bmim)BF₄ の誘電率の周波数依存性 (300 K)

誘電率の虚部 ϵ'' から分極の緩和時間を求め、その温度依存性を調べた結果、Arrhenius型の温度依存性、 $\tau = \tau_0 \exp(A/T)$ 、ではなく、図3のように、ガラス形成の際によくみられる、特性温度 T_0 が関係するVFT (Vogel-Fulcher-Tammann)型の温度依存性、 $\tau = \tau_0 \exp [A/(T - T_0)]$ 、を示すことが分った。なお、 T_0 はガラス転移点より約30 K低い160 Kであった。

その他、誘電率の温度変化を測定する際、過冷却状態またはガラス状態で発熱現象が観測され、誘電率の実験からも、液体またはガラス状態で、準安定な状態と安定な状態が存在することが分った。これらの結果を基に、イオン液体(bmim)BF₄の静的および動的な存在状態を考察する。

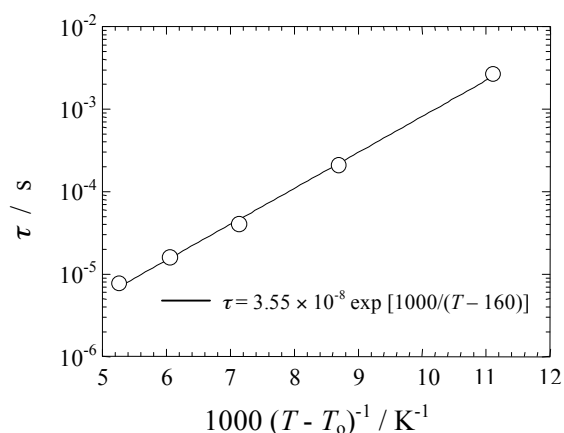


図3 緩和時間 τ の温度依存性 ($T_0 = 160$ K)
[$\log \tau$ vs. $1000/(T - T_0)$ plot]

【参考文献】

1. W. Xu, E. L. Cooper, and C. A. Angell, J. Phys. Chem. B 107, 6170 (2003).
2. 柁宜田啓史・白川寛・関根慶、日本化学会第88回春季年会予稿集 3PC-052 (2008).
3. J. Leys et al., J. Chem. Phys. 128, 064509 (2008)