

イオン液体 $C_n\text{mimBF}_4$ の誘電的性質: ガラスおよび液体状態での異常

(福岡大・理)○柁宜田 啓史, 渡辺 啓介, 馬原 幸

【序】イオン液体は、室温でも液体として存在する有機塩である。通常の無機塩と比べ、非常に低い融点を持ち、通常の液体に比べ、結晶化しにくく、容易にガラス状態となる。このような性質は、イオン液体がカチオン-アニオン間のクーロン力によって、独自の構造を形成しているためと考えられる。代表的なイオン液体である、1-alkyl-3-methylimidazolium-tetrafluoroborate ($[C_n\text{mim}][\text{BF}_4]$, アルキル鎖長 $n=2, 4, 6, 8$) について行われた熱測定により、冷却時に鋭いピークを伴う発熱が、ガラス転移温度 T_g 以下において観測された。この結果は、低密度-高密度ガラス間の構造転移の存在を示唆する[1]。一方、昇温方向の測定では、構造転移に対応した熱異常は観測されなかった。この T_g 以下の特異的な振る舞いは、イオン液体の集合状態に原因があると考えられる。そこで、本研究では、液体、過冷却、およびガラス状態におけるイオン液体の振る舞いを理解するために、 $n = 8$ であるイオン液体 $[C_8\text{mim}][\text{BF}_4]$ の誘電緩和測定を行い、ダイナミクスを明らかにすることを試みた。

【実験】真空脱気した $[C_8\text{mim}][\text{BF}_4]$ (Merck Co., Ltd., 純度 99% 以上) を誘電測定用試料セル(電極面積 227 mm^2 , 極板感覚 0.3 mm) に封入し、インピーダンスアナライザ(HP 4284A)を用いて、80 K から 400 K の温度で、20 Hz から 10^6 Hz の周波数でインピーダンスを測定し、誘電率 $\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega)$ を求めた。

【結果と考察】図 1 は、 $[C_8\text{mim}][\text{BF}_4]$ の誘電率の実部 $\epsilon'(\omega)$ の温度依存性(80 K - 380 K, $f = 1 \text{ kHz}$) を表す。306 K から 365 K で、誘電率の急激な変化が観測され、高温側で誘電率 ϵ' の低い領域が見出された。この転移点は、昇温 (○) と降温 (●) 方向でそれぞれ、329 K と 362 K を示し、双安定状態をとっているものと考えられる。室温から温度を下げると、誘電率 ϵ' は二つの温度域で、二段階に減少する。320 K から 240 K 付近までは大きく減少し、230 K から 190 K (ガラス転移温度) 付近にかけてはわずかに減少する。このことから、 $[C_8\text{mim}][\text{BF}_4]$ の過冷却状態は、タイムスケールの異なる緩和過程が、少なくとも二種類存在していると考えられ、高温側を緩和 I、低温側を緩和 II と呼ぶことにする。また、降温時の測定で誘電率 ϵ' の飛びが 177 K で観測された (図 1 の挿入図)。昇温時の測定では異常が見られないことから、熱測定で観測された発熱と対応付け

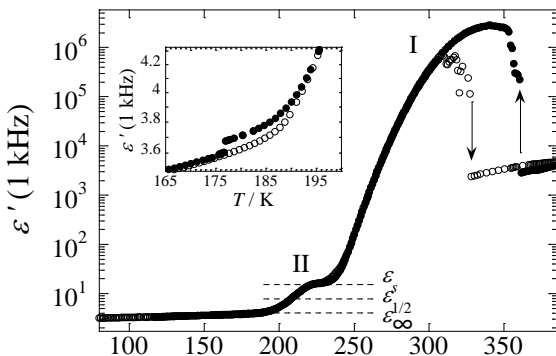


図 1 $[C_8\text{mim}][\text{BF}_4]$ の誘電率 ϵ' (1 kHz) の温度依存性: ○, 昇温時の測定; ●, 降温時の測定。

られる。ガラス状態における $[C_8\text{mim}][\text{BF}_4]$ は、発熱とともに誘電率が減少すると考えられる。この温度以上で、昇温時と降温時の誘電率の差は、177 K でもっとも大きい。昇温時の誘電率 ϵ' は、180 K から 200 K に向かって、徐々に近づいていく。177 K で、構造転移したガラス状態は、 T_g 以上に加熱されると、連続的に冷却前と同じ過冷却状態に戻ると考えられる。

図 2 は、 $[C_8\text{mim}][\text{BF}_4]$ の誘電損失 ϵ'' の周波数依存性を表す。325 K から 280 K における誘電損失 ϵ''

はピークを示し、観測された温度域から、緩和 I によるものと帰属した。なお、温度を下げると、緩和強度は一定のままで、ピーク周波数 f_{\max} は低周波側へシフトする。挿入図に示す Cole-Cole プロット ($\epsilon'' - \epsilon'$) は半円を描き、デバイ型の単一緩和過程を示唆する。しかし、280 K 以下の温度で、半円はわずかに歪むことから、低温では緩和時間分布が広がるのが推測される。その他、 T_g 以下にも、 ϵ'' の非常にブロードなピークが観測され、(緩和 III) また、340 K 以上の低誘電率状態においても、ブロードなピークが観測された。(緩和 IV)

図 3 に、観測された 4 つ緩和過程に対応する緩和時間 $\tau (= 1 / 2\pi f_{\max})$ を、温度の逆数に対してプロットした。ここで、緩和 I の 280 K 以下の値は、損失角 $\tan\delta$ 、あるいは、電気係数 M^* ($M^* = 1/\epsilon^*$) の虚部 M'' ピーク周波数 $2\pi f_{\delta, \max}$ と $2\pi f_{M'', \max}$ から緩和時間 ($\tau_{\delta} = (1/2\pi f_{\delta, \max}) \sqrt{\epsilon_s/\epsilon_{\infty}}$ と $\tau_{\delta} = (1/2\pi f_{M'', \max})^{2/3} \sqrt[3]{\epsilon_s^2/2\epsilon_{\infty}^2}$) をそれぞれ求めた。また、緩和 II に対応する ϵ'' のピークは観測されなかったため、図 1 における誘電率 ϵ' が半減する温度 $T(f_{1/2})$ に対する周波数より緩和時間 $\tau (= 1/2\pi f_{1/2})$ を算出した。緩和時間の温度依存性は、緩和 I と II では VFT 型の温度依存性を示し、緩和 III と IV では Arrhenius 型を示す。前者二つの緩和を VFT 式 ($\tau = \tau_0 \exp(A/[T-T_0])$, A と T_0 は定数) でフィッティングしたものを破線で示す。緩和 I と II のフィッティング曲線を低温へ外挿すると、 $\tau = 10^3$ s となる温度はそれぞれ 186 K と 193 K を与え、熱測定 of T_g に近い値を示す。このことから、緩和 I と II が $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BF}_4]$ の過冷却状態における構造形成を反映していると考えられる。緩和 II の高温側への外挿値は 340 K 付近で緩和 III の直線と交差する。このことから、緩和 III は多くのガラス形成物質で観測される速い β 緩和であると考えられ、緩和 II は典型的な構造緩和過程の振る舞いである。イオン液体は、クーロン力により、カチオンとアニオンがイオンペアを形成することが示唆され、緩和 II は、イオンペア形成過程によるものと考えられる。緩和 III は、カチオン-アニオンが一体となった、イオンペアそのものの緩和過程によるものと理解される。一方、緩和 I は Cole-Cole プロットがデバイ型緩和を示すことから、通常の構造緩和過程とは振る舞いが異なり、 $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BF}_4]$ のイオンの拡散に関連付けられるものと思われる。当日は、4 つの緩和過程と $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BF}_4]$ の構造形成、及び高温での双安定状態について議論をする。

[1] 日下部宏明, 柘宜田啓史, 第四回分子構造総合討論会予稿(2010).

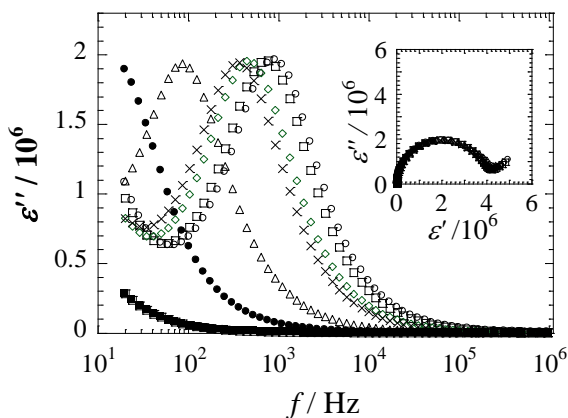


図 2 $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BF}_4]$ の誘電損失 ϵ'' の周波数依存性: ○, 325 K; □, 320 K; ◇, 310 K; ×, 305 K; △, 280 K; ●, 260 K; ■, 240 K. 挿入図は、同温度域で測定した誘電率の実部 ϵ' を用いた Cole-Cole プロット.

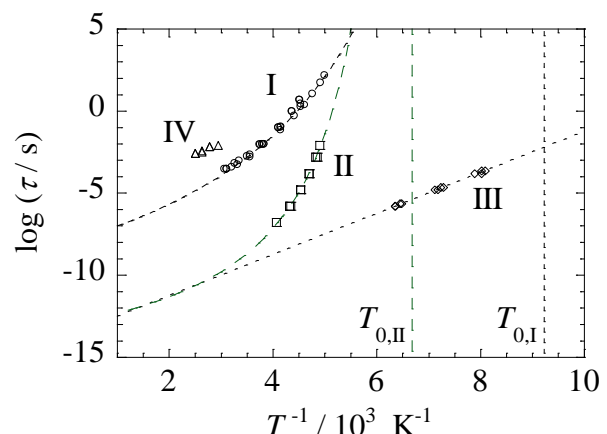


図 3 $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BF}_4]$ の緩和時間 τ の温度依存: ○, 緩和 I; □, 緩和 II; ◇, 緩和 III; △, 緩和 IV.