

# 3P026 イオン液体[C<sub>6</sub>mim][BF<sub>4</sub>]における誘電緩和過程と誘電異常

(福岡大院・理) ○黒木 琢也, 渡辺 啓介, 柘宜田 啓史

## 【序論】

イオン液体はカチオンとアニオンからなる常温で液体の塩である。通常の有機溶媒に代わる環境に優しい溶媒として用いられてきているが、基本的な構造、物性については明らかにされていないことが多い。イオン液体1-alkyl-3-methylimidazolium-tetrafluoroborate ([C<sub>n</sub>mim][BF<sub>4</sub>], n = 4, 6, 8)は、冷却すると、結晶化せずにガラス状態となることが報告されている。また、DTA測定では、冷却方向でガラス転移温度 $T_g$ 以下でひび割れを伴う発熱現象が観測されており、より安定なガラスへの転移が示唆されている[1]。また、[C<sub>8</sub>mim][BF<sub>4</sub>]では高温側で誘電率の急激な減少が観測されることから、この温度域にも液体の構造転移があることが考えられる。本研究ではイオン液体[C<sub>6</sub>mim][BF<sub>4</sub>]の誘電緩和測定を行い、液体、過冷却液体、およびガラス状態における構造とダイナミクスが温度とともにどのように変化するかについて調べた。

## 【実験】

試料には[C<sub>6</sub>mim][BF<sub>4</sub>] (Merck社製、純度98%)を3.3 ml用い、誘電率測定用セル(電極面積: 1021 mm<sup>2</sup>、極板間距離: 2 mm) に封入した後、インジウムで密閉した。その後真空ラインに接続して、室温で24時間乾燥し、ヘリウムガスを封入した。誘電率 $\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega)$ は、LCRメータ(4284A, HP)を用いて、インピーダンスを測定することで求め、試料温度の制御はセルサポーターに取り付けた熱伝対(クロメル-コンスタンタン)と温度コントローラ(DB1000, CHINO)で行った。それぞれの装置とコンピュータを、RS-232CまたはGPIBインターフェースで結び、HP-BASICでコントロールして、誘電率の周波数依存性(20 Hz~1 MHz)と温度依存性(80 K~380 K)を求めた。

## 【結果と考察】

図1は、[C<sub>6</sub>mim][BF<sub>4</sub>] の誘電率 $\epsilon'$ を1 kHzの周波数で300 Kから80 Kの温度範囲で冷却しながら測定したものである。三つの温度域で誘電緩和が観測され、それぞれ高温から緩和①、緩和②、緩和③と呼ぶことにする。ガラス転移点( $T_g = 195.2$  K)以上の緩和①と②は液体状態、それ以下の緩和③はガラス状態で観測されたものである。また、挿入図には200 K以下での冷却方向と昇温方向の $\epsilon'$ をプロットした。冷却方向の $\epsilon'$ は、177 Kで不連続に変化し、昇温方向では連続的に変化した。この異常は、DTA測定で観測された発熱に対応し、より安定なガラスへの転移によるものと考えられる。

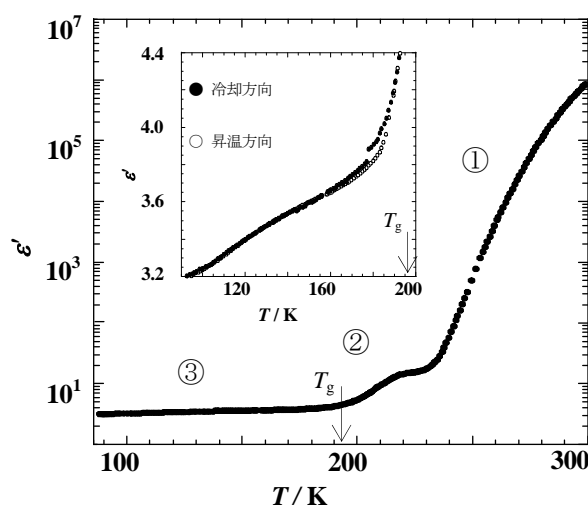


図1 [C<sub>6</sub>mim][BF<sub>4</sub>]の誘電率 $\epsilon'$  (1 kHz)の温度依存性

図2は、いくつかの周波数で損失角  $\tan\delta$  ( $= \epsilon''/\epsilon'$ ) の温度依存性を求めたものである。周波数を低くすると、ピークを示す温度は低下し、ピーク強度は減少した。 $T_g$  以上で観測されるピークは主に緩和①によるものと考えられるが、ピークの低温側の裾は緩和②の温度域と重なっているため、それぞれの緩和過程を含んでいると思われる。一方、 $T_g$  以下では緩和③によるものと考えられる小さなピークが観測された(図2、挿入図)。

図3は  $\epsilon''$ 、 $\tan\delta$ 、 $M''$  のピークから求めた緩和時間をアレニウスプロットしたものである。緩和①、②はVFT型、緩和③はアレニウス型の温度依存性を示した。Kremerらは、緩和②は陰イオンの種類を変えることで、温度依存性は系統的に変化し、緩和③は陰イオンの種類によらずほぼ同じ位置に観測されると報告している[2]。また、Sangoroらは緩和②のVFT型はDyreの提案したランダム障壁モデルに従いホッピング伝導であり、その温度依存性は数密度に依存していると報告している[3]。また、緩和①は電極分極、すなわちイオンの拡散(併進)運動によるものであると考えられる。

図4は室温より高い温度域で測定した誘電率の温度依存性の結果で、昇温方向で測定したものである。通常物質では、誘電率は正の値となるが、この物質では、周波数を高くすると減少し、高温では負の値を示した。この特異な誘電的性質は、 $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BF}_4]$  で観測された誘電率の急激な減少と関係するものと考えられる。

当日は、それぞれの緩和過程の温度依存性から、ガラス状態と液体状態における  $[\text{C}_6\text{mim}][\text{BF}_4]$  の集合状態とダイナミクスが、 $T_g$  以下の転移や高温での誘電率の異常とどのように関連するかについて議論する。

#### 【参考文献】

- [1] 日下部 宏明、祢宜田 啓史、吉田 統：分子科学討論会 (2010).
- [2] F. Kremer et al., J. Phys. Chem. B 114, 382-386 (2010).
- [3] J. R. Sangoro et al., Phys. Rev. E 77, 051202 (2008).

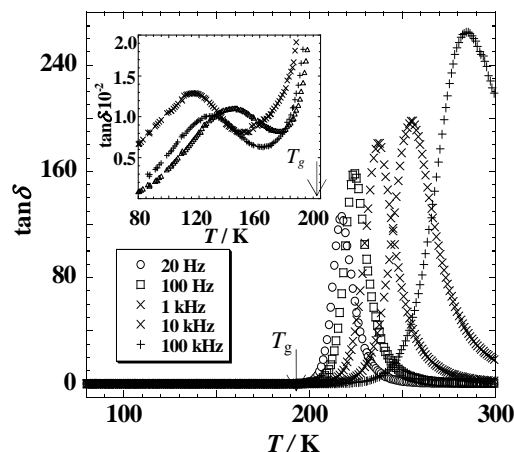


図2  $[\text{C}_6\text{mim}][\text{BF}_4]$  の  $\tan\delta$  の温度依存性

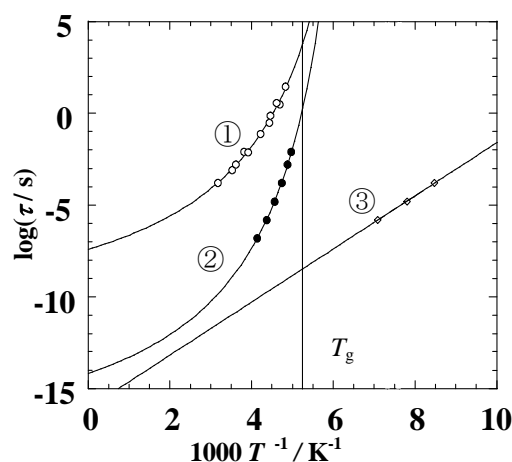


図3 緩和時間のアレニウスプロット

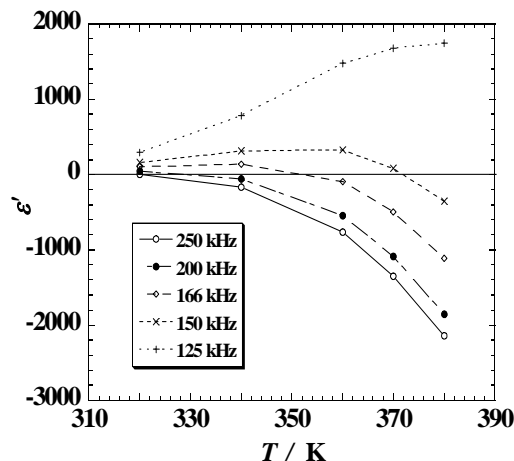


図4 室温より高温で観測される負の誘電率