

2D07 イオン液体 (C_nmim)BF₄ (n = 4, 6)の秩序構造と誘電的性質

(福岡大院・理) 黒木 琢也, 渡辺 啓介, 祢宜田 啓史

Ordered structure and dielectric properties of ionic liquid (C_nmim)BF₄ (n = 4, 6)

(Fukuoka Univ. Science) Takuya Kuroki, Keisuke Watanabe, Keishi Negita

【序論】

イオン液体は、カチオンとアニオンからなる室温でも液体状態の塩である。イオン伝導度が高く熱安定性も高いことから電池などへの応用が期待されているが、基本的な物性はまだ明らかではないことが多い。イオン液体はファンデアワールスカとクーロン力を共に持つため、液体、過冷却、ガラス状態で通常の分子性液体とは異なる構造を持つと考えられる。当研究室で用いた、イオン液体 1-alkyl-3-methylimidazolium-tetrafluoroborate (C_nmim)BF₄は、DTA測定により、冷却方向でガラス転移点 T_g 以下にひび割れを伴う発熱現象が観測されていることから、より安定なガラスへの転移が示唆される[1]。また、イオン液体(C₈mim)BF₄では高温で誘電率の急激な減少が観測されており、イオン液体の構造が温度とともにどのように変化していくのかは興味深い[2]。Trioroらは、イオン液体(C₆mim)PF₆においてナノメートルサイズの構造体(クラスター)が存在することを指摘しており[3]、液体やガラスにおいて数nm~数百nmスケールの秩序が存在する可能性は高い。本研究では、イオン液体(C_nmim)BF₄ (n = 4, 6)の誘電緩和測定を行い、液体と過冷却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を調べた。

【実験】

(C_nmim)BF₄ (n = 4, 6)を室温で24時間真空脱気した後に、ヘリウムガスとともに誘電率測定用セルに封入した。カールフィッシャー法で水分量を測定したところ、(C₆mim)BF₄は288ppm、(C₄mim)BF₄は281ppmであった。LCRメータを用いて、80 K~380 Kの温度域で20 Hz~1 MHzの交流電場を印加し、誘電率の温度、周波数依存性を求めた。

【結果と考察】

図1は(C₆mim)BF₄において誘電率を T_g (186.7 K)付近で測定した結果である。冷却方向では175.5 K (T_{crack})において、誘電率の不連続な減少が観測され、イオン液体はより安定なガラス状態に変化したと考えられる。この結果はDTAの測定で発熱現象が観測される結果と関係があると考察する。図2は、173 Kまで冷却した試料を昇温した時の誘電率が、時間とともに平衡値へ近づく様子を測定した結果である。実線は以下に示すKWW式を用いてフィッティングしたものである。

$$\varepsilon(t) = \Delta\varepsilon_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + \Delta\varepsilon_2 \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau_2}\right)^\beta\right] + \varepsilon_\infty$$

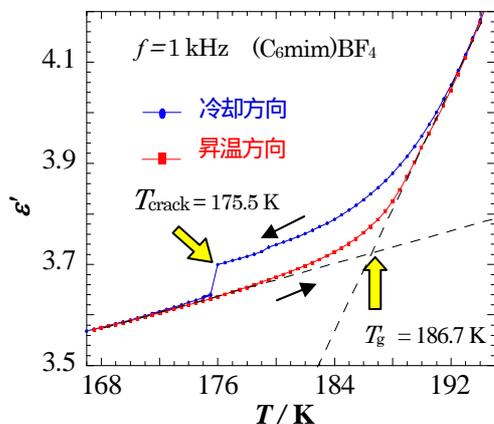


図1: T_g 付近の誘電率の温度依存性

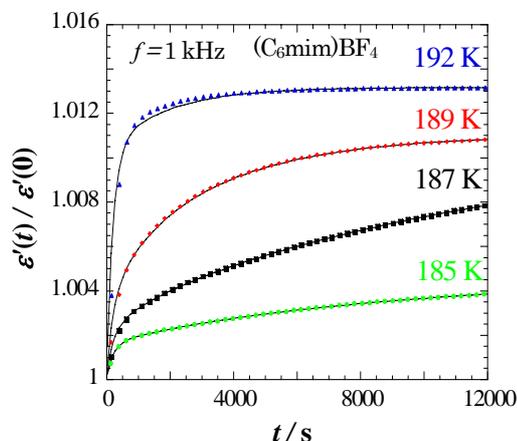


図2: T_g 付近の誘電率の時間依存性
(実線: KWW式のフィッティング結果)

$\varepsilon(t)$ は時間 t における誘電率、 τ_1 は装置の緩和時間 (~200 s)、 τ_2 は試料の緩和時間、 β は不均一さを表す。ここでは $\Delta\varepsilon_1$ 、 $\Delta\varepsilon_2$ 、 $\varepsilon(\infty)$ 、 τ_2 、 β をフィッティングパラメータとしてカーブフィッティングを行った。

得られた緩和時間のアレニウスプロットが図 3 である。挿入図は電気係数の虚部 M'' の温度依存性を表す。 M'' から求めたイオン伝導による緩和時間を τ_M 、図 2 から求めた構造緩和時間を τ_{kww} (ひび割れ後)、ひび割れを起こさないように 183 K まで冷却後、図 2 と同様の実験を行い求めた緩和時間を τ_{kww} (ひび割れ前) としてプロットし、VFT 式 ($\tau = \tau_0 \exp [A / (T - T_0)]$) でカーブフィッティングした (τ_M が実線、 τ_{kww} が点線)。 τ_{kww} と τ_M は共に VFT 型の温度依存性を示すが、補外値は一致しない。また、ひび割れ後の緩和時間はひび割れ前と異なる。これがひび割れによる影響か、より低温まで冷却したことによる影響かは今後の検討課題である。

室温以上では $(C_6mim)BF_4$ の高周波における誘電率は負の値を示す (図 4)。誘電率が負になるということは、見かけ上、正極に陽イオン、負極に陰イオンが集まることを示し、通常の熱平衡状態には起こりえない。カチオンのアルキル鎖の炭素数が 2 つ多い $(C_8mim)BF_4$ においては、負の誘電率は観測されないが、320K 付近で誘電率が急激に変化することを考慮すると、高温でイオン液体が持つ不均一な構造は、アルキル鎖長に強く依存すると考えられる。

図 5 は $(C_6mim)BF_4$ の 320 K、70 kHz の冷却方向における誘電率の時間依存性を示す。誘電率は温度が一定になっているのにも関わらず平衡値を示さず、逐次的に平衡近傍の値をとることから、イオン液体は複数の準安定状態をもつことが考えられる。

当日は、 $(C_4mim)BF_4$ の結果を合わせて、液体・ガラス状態における誘電的性質を基にイオン液体の秩序構造について議論し、高温における誘電率の飛びと負の誘電率のメカニズムについて考察する。

【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] 渡辺 啓介、祢宜田 啓史、馬原 幸：分子科学討論会 (2010) .
- [3] A.Triolo et.al, Chem. Phys. Letter 457 262-265 (2008)

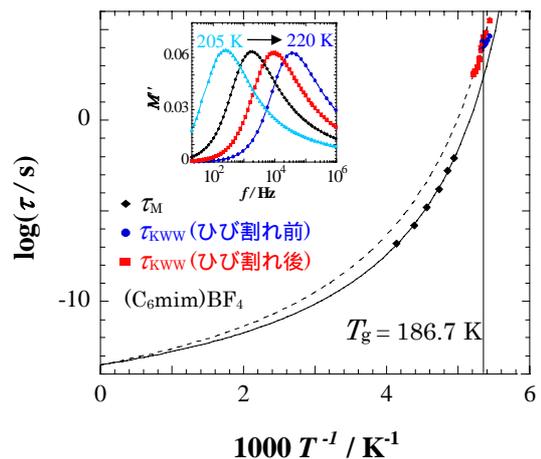


図3：緩和時間の温度依存性
(挿入図： M'' の周波数依存性)

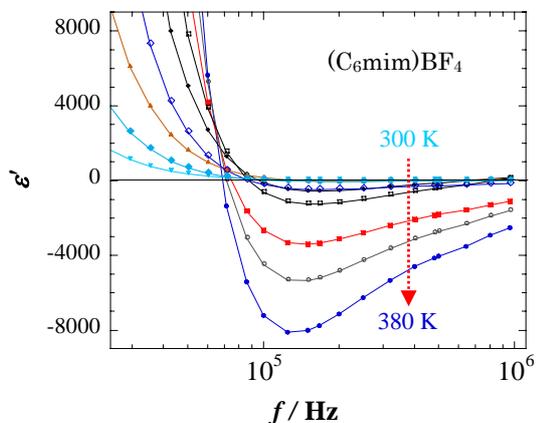


図4：負の誘電率

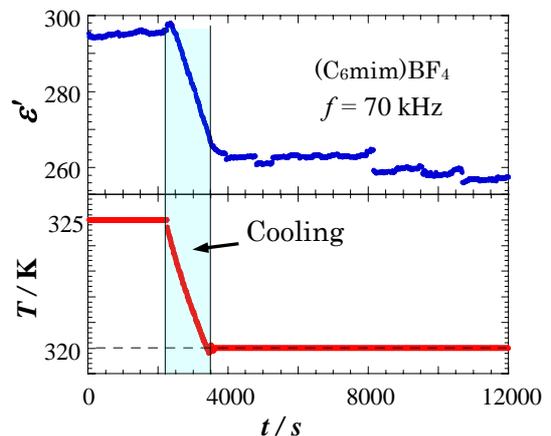


図5：誘電率および温度の時間依存性
上図：誘電率
下図：温度