

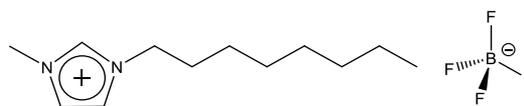
誘電緩和測定によるイオン液体 (C₈mim)BF₄ の相挙動の観測

(福岡大院・理) ○高松卓矢・二文字亮彦・渡辺啓介・祢宜田啓史

Observation of phase behavior of ionic liquid (C₈mim)BF₄ by dielectric spectroscopy

(Fukuoka Univ.) ○T. Takamatsu, A. Nimonji, 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。イオン液体のイオン間または分子間には、通常分子性液体が持つファンデルワールス力に加え、クーロン力が働くため、不揮発性や不燃性などの特徴があらわれる。このような特徴を活かして、最近では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始めている[1]。これまでに当研究室では、図1に示すイオン液体 (C₈mim)BF₄ が、昇温過程で過冷却状態から中間相へ相転移することを示してきた。その秩序化挙動は、試料の熱履歴に強く影響されることが分かっているが、その詳細は明らかではない。本研究では、イオン液体 (C₈mim)BF₄ の秩序化挙動がアニール温度およびアニール時間にどのように依存するのかを誘電緩和測定から調べた。

図1. (C₈mim)BF₄ の分子構造。

【実験】試料の (C₈mim)BF₄ (IOLITEC 社製、純度：99.9%) には、 2.0×10^{-3} torr で約 50 時間脱水処理したものをを用いた。含水量をカールフィッシャー法で 434 ppm であることを確認し、He ガス (6.0×10^2 torr) とともに、金メッキした二重円筒型のセルに封入した。そして、インピーダンスアナライザ (HP 4284A) を GPIB でコンピュータと接続し、HP-BASIC プログラムによって誘電率の温度および周波数依存性の自動測定を行った。また、ある温度での誘電率は、試料温度が一定になるまで 3000 秒または 10000 秒間 (平衡時間) 待って、測定した。

【結果と考察】図2は、冷却および昇温方向での誘電率を、測定周波数 10 kHz、温度 100 K–380 K で測定した結果である。冷却方向での誘電率は、温度の低下とともに、連続的に減少しており、2つの誘電緩和が観測された。

図3は、冷却方向、および 195 K 付近で異なるアニール時間で処理した試料の昇温方向での誘電率の温度依存性である。冷却および昇温方向での誘電率がわずかに異なることは、これらの過程で微視的な構造が異なるこ

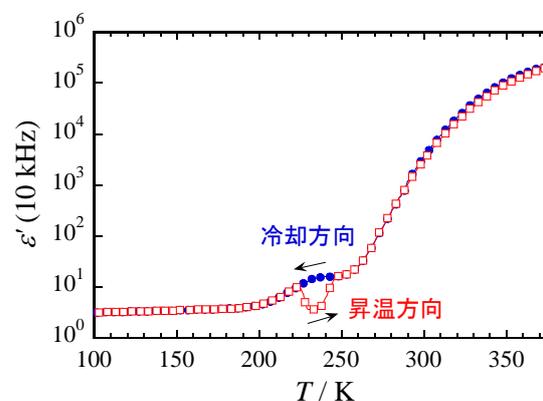


図2. 冷却および昇温方向における誘電率の温度依存性。平衡時間：3000 秒

とをしていると思われる。アニール時間が 33 時間より短い場合には、誘電率は温度とともになめらかに増大するが、33 時間アニールを行った場合には、231 K で秩序化に伴う急激な誘電率の減少が観測された。このことから、中間相の核形成には、12 時間以上のアニール時間を要すると考えられる。

図 4 は、異なる温度で 30 時間アニールした試料の昇温方向における誘電率の温度依存性測定した結果である。アニール温度が 220 K 以上では、秩序化は生じなかったが、アニール温度が 210 K 以下では、中間相への転移が観測され、秩序化開始温度はアニール温度とともに低下した。この秩序化温度の低下は、液体中のメゾ構造の秩序度が高くなることで生じたと考えられる。

図 5 は、アニール処理をせずに 193 K から昇温した試料と、3 日間 208 K あるいは 213 K でアニール処理した試料を 1 K/mim で昇温した試料の、223 K での誘電率の時間依存性を測定したものである。213 K から昇温した試料の誘電率には時間変化は見られなかったが、208 K および 193 K でアニールした試料では、秩序化による誘電率の連続的な減少が観測されるが、アニール温度が異なると、長時間保持した試料の誘電率は異なる結果となった。また、図 5 の挿入図に示すように、208 K でアニールした試料では誘電率が低下し続けることも分かった。このように、相転移後の状態はアニール温度に依存して異なる。また、X 線回折の測定から、液晶相と液相が共存状態にあることも分かっており、この挙動も誘電率の振る舞いに関係すると思われる。

【参考文献】

[1] M. J. Earle and K. R. Seddon, *Pure Appl. Chem.*, **72**, 1391 (2000).

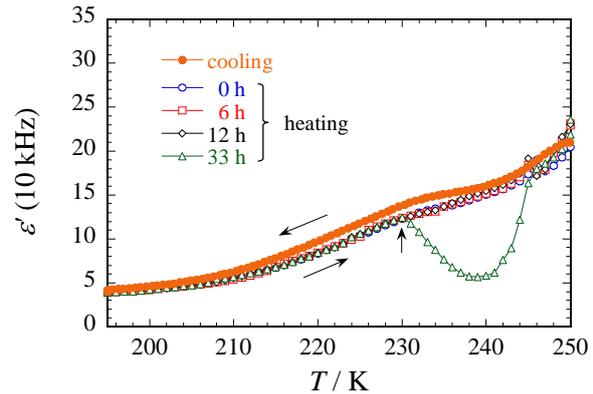


図 3. 195 K 付近で、異なるアニール時間で処理をした試料の昇温方向における誘電率の温度依存性。アニール時間：0 時間 (○), 6 時間 (□), 12 時間 (◇), 33 時間 (△)。●は冷却過程。平衡時間：3000 秒。

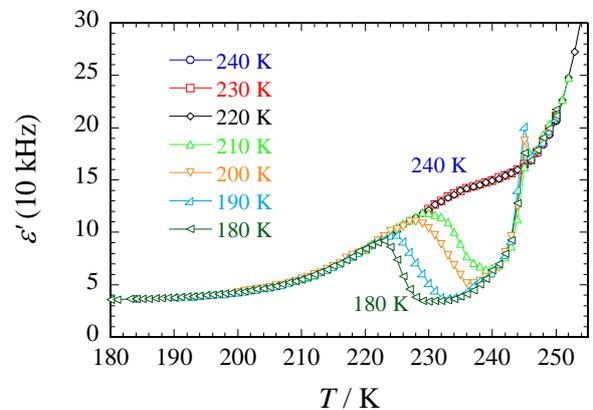


図 4. 異なる温度で 30 時間アニール処理をした試料の昇温方向における誘電率の温度依存性。アニール温度：(○) 240 K, (□) 230 K, (◇) 220 K, (△) 210 K, (▽) 200 K, (△) 190 K, (◁) 180 K。平衡時間：10000 秒。

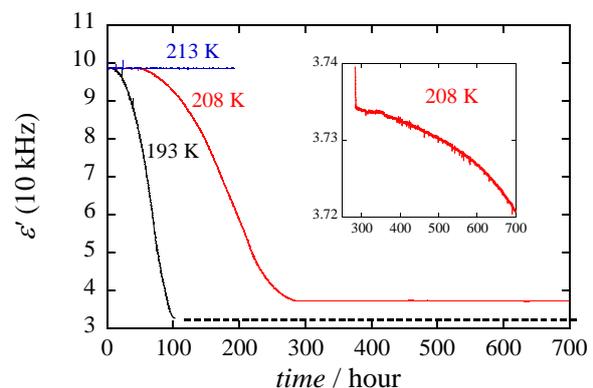


図 5. 異なるアニール処理をした試料の 223 K における誘電率の時間依存性。