解 説

熱履歴に依存するイオン液体の相挙動

中村 天彦^a,渡辺 啓介^b

^a福岡大学大学院理学研究科化学専攻 ^b福岡大学理学部化学科

(受取日: 2020年10月29日, 受理日: 2020年12月18日)

The Thermal History Dependent Phase Behavior of the Ionic Liquids

Takahiko Nakamura^a and Keisuke Watanabe^b

 ^a Department of Chemistry, Graduate School of Science, Fukuoka University, Nanakuma, Johnan-ku, Fukuoka, 814-0180, JPN
^b Department of Chemistry, Faculty of Science, Fukuoka University, Nanakuma, Johnan-ku, Fukuoka, 814-0180, JPN

(Received Oct. 29, 2020; Accepted Dec. 18, 2020)

The phase behavior of the ionic liquid is supposed to depend on the thermal history. However, the details are not clear. The ionic liquid, 1-methyl-3-octylimidazolium tetrafluoroborate, abbreviated as $[C_8 mim]BF_4$, has been known as a good glass-former, which can be cooled or heated at normal scanning rates without any phase transition. By heating from 183 K just below the glass transition temperature to 223 K, $T_g + 33$ K, a phase transition from the supercooled liquid to a liquid crystalline phase was observed by X-ray diffractometry. The assignment of the Bragg peaks indicates that a smectic A phase with a bilayer structure as seen in typical lamellar phases. The dielectric measurement was also performed on this material to investigate heating process depending on the thermal history. As the parameters of the thermal history, the initial temperature, $T_{\rm ini}$, for heating measurement and the equilibration time, $t_{\rm eq}$, which means how long the sample is isothermally kept for recovery of the thermal homogeneity after heating, were chosen. The dielectric anomaly was observed when measured with in $t_{\rm eq}$ of 600 s and 900 s with $T_{\rm ini} = 180$ K, suggesting the emergence of a noble metastable state with a high dielectric permittivity. Keywords: ionic liquid, thermal history, phase diagram

1. はじめに

イオン液体は、多くの論争があるものの 1888 年に Gabriel と Weiner によって発見された硝酸ヒドロキシエチルアン モニウム ($T_{\rm m}=52\text{-}55\,^{\circ}\mathrm{C}$) の発見をきっかけに、 $^{1)}$ 研究が始まったといわれており、今なお注目の集まる物質である。これまで、本誌でも、2007 年と 2009 年に解説が掲載されている。 $^{2.3)}$ 西川らの言葉を借りれば、イオン液体は「記憶を持った物質」であり、 $^{2.3)}$ 基礎研究としていまだ興味深く、工学的にもその物性理解は重要である。

本稿では、イオン液体の熱的記憶である「熱履歴」が、 相挙動や電気的性質にどのような影響を与えるのかを紹介 オス

1991 年の SF 映画「ターミネーター2」で、液体金属 AI ロボット T-1000 が、アーノルド・シュワルツェネッガーに 銃で打たれるシーンがある。打たれた部位は、自発的に修復し、元通りになる。当時の CG であったこの現象は、20 年余りの時を経て、イオン液体で実現されようとしている。

2019年のNature Communication 誌で、炭素数8のアルキル基を有する1-オクチル-3-メチルイミダゾリウムカチオン (Csmim⁺)を有する2種類のイオン液体を混合すると自己修復性があらわれることが報告された。⁴⁾ロボットアームを模した腕は、ナイフで切りつけられても、加熱により損傷部位が再結合し修復する映像は、同誌webサイト上で閲覧できる。形状の復帰だけでなく、電気伝導度までも復活する。このようにイオン液体の加熱修復性は、化学工学とロボット工学にまたがる重要なブレイクスルーとなろうとしている。

加熱修復性とは、加熱と冷却による相変化を利用したものにほかならない。融点やガラス転移温度以下にある材料が損傷したときに、材料を昇温すると、分断された部位が再結合し、冷却後に形状と物性が復活する。

加熱修復において、無視できないのが履歴現象である。 損傷前後で物性が完全に戻るのは、そう簡単ではない。修 復前後で、物性がもとに戻るかどうかは、ミクロとマクロ の両面から、物性を捉える必要がある。 これまで、散乱実験や MD シミュレーションでは、5) イオン液体がどのような構造を持つか?に焦点があてられ、数~数十 nm 程度のメゾスコピックな秩序を持つらしいことがわかっている。しかし、そのような構造に対して、熱履歴がどのような影響を与えるか?については、より詳細な基礎研究が求められる。

イオン液体 $[C_4 mim]$ PF₆については、履歴に依存した相挙動が確認されている。 $1\,mK\,min^{-1}$ の低速 DSC によって、融解と凝固が交互に繰り返される興味深い熱的挙動が報告されている。6 このような相変化は、通常の DSC の走査速度(数 $K\,min^{-1}$)では確認されない。

走査速度 5 K min^{-1} で行われた DSC では,アルキルイミダゾリウム((C_{nmim})+,n はアルキル鎖長を示す)系イオン液体の相挙動は,アルキル鎖長に依存性し, 7 大きく 3 つに分類される。鎖長が短いとき(2 < n < 9),相変化はせず,ガラス転移のみが観測される。中程度の鎖長のとき(10 < n < 12),低温から結晶-液体という相挙動を示す。鎖長が長いとき(12 < n < 18),低温から,結晶-液晶-液体を示すことがわかっている。これらは,いずれも通常の DSC の走査速度で確認される相挙動である。

ところが、最近、昇温速度を遅くすると、n=8において も、液晶相が出現することを我々は確認してきた。4)

本稿では、この $[C_8mim]BF_4$ について、XRDや誘電緩和測定のよって、熱履歴をパラメータとして実験を行い、構造や相挙動の熱履歴依存性を捉える試みを紹介する。

2. XRD による, 低温秩序化の観測

イオン液体 [C₈mim]BF₄ は、球状のアニオンである BF₄と正に帯電したイミダゾリウム環に炭素数 8 の直鎖状アルカンを有する(C₈mim)⁺カチオンからなる (Fig.1)。

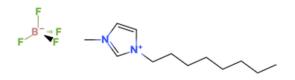


Fig.1 The molecular structure of 1-octyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, abbreviated as [C₈mim]BF₄.

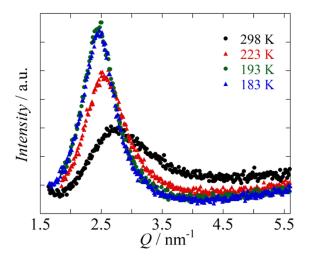


Fig.2 Temperature dependence of the [C₈mim]BF₄ in the liquid, supercooled and glassy states.

5 K min⁻¹ の DSC の結果からは、ガラス転移のみがあると報告されている。しかし、熱履歴をコントロールして、ある程度低い温度への冷却と、より遅い走査速度での温度変化を与えることで、過冷却状態から秩序化するがわかった。

Fig.2 は、冷却過程における XRD 回折プロファイルを示す。298 K から 183 K への冷却過程では、ハローピークのみが観測される。ハローピークは、液体構造によるものと思われ、秩序化しない。温度の低下とともに、ピークシフトと先鋭化が観測され、液体におけるメゾスコピックな秩序構造が発達すると示唆される。散乱実験や MD シミュレーションによると、極性を持つ部位と非極性のアルキル部位のミクロ相分離が示唆される。6

Fig.3 は、183 K へ冷却した後、223 K へ昇温し、等温保持して、繰り返し測定した XRD 回折プロファイルを示す。 $Q=2.0~\rm nm^{-1}$ 付近に、時間とともに強度が増大する Bragg ピークが観測された。広角側には、小さなピークが複数観測され、それぞれ(00n) (n は整数)と指数付けされたことから、223 K では、一軸方向に秩序を持つスメクチック-A(SmA)相へ秩序化するものと思われる。

91 時間後の XRD 回折プロファイルには、特筆すべき 2 つの特徴がある。 1 つ目はハローピークの強度がほとんど変化しないことと、 2 つ目は(003)ピークが観測されないことである。いずれもイオン液体[Csmim]BF4の秩序化に関する重要な性質を示唆する。

秩序化が進行すれば、液体構造によるハローピークの強度減少が予想されるが、Fig.3 はこの限りではない。これは、SmA 相の形成が不完全なままであることが原因の一つとして考えられる。もとより、SmA 相は、面内で配置のディスオーダーが残存する。しかし、強度の減少度合いがあまりに少ないことは、面内だけでなく、面間の秩序も十分ではないことが示唆される。SmA相と共存して液相がかなりの割合で存在することが示唆される。したがって、[Csmim]BF4は、91時間かけてもなお、完全に秩序化しておらず、液晶—液体の共存状態であると考えられる。

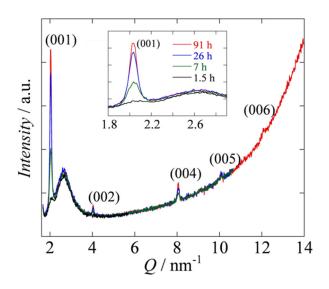


Fig.3~ Time dependence of the XRD pattern of [C8mim]BF4 at 223 K, indicating an ordering process from the supercooled state to a smectic phase.

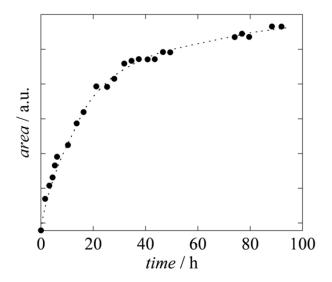


Fig.4 Time dependence of the peak area of the (001) reflection of [C₈mim]BF₄ at 223 K, indicating an ordering processing from the supercooled state to a smectic phase. The dotted line is just a guide to the eye, as drawn without any fitting function.

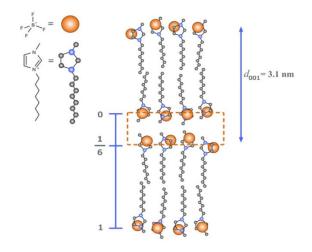


Fig.5 A schematic structural model of the mesophase for [C₈mim]BF₄, which has a bilayer structure as seen in a lamellar phase observed in surfactant solutions or lipid membranes.

Fig.4 は、Fig.3 で得られた(001)ピークの強度の時間変化を示す。91 時間を経ても、ピーク強度のサチュレーションは見られない。秩序化の進行は、緩やかにはなるが、着実に進行し続けることから、液晶一液相共存状態は持続的に存在することを支持する。

(003)ピークが観測されなかったことから, SmA 相は, Fig.5 のような二重層構造を持つラメラ層様の秩序構造を形成していると考えられる。4) この構造は,極性部位と非極性部位の相分離構造を内包しているので,既報の散乱実験やMDシミュレーションからの予想との整合性もよいモデルといえる。

3. 熱履歴に依存する誘電挙動

Fig.6 は、 $380 \, \mathrm{K}$ から $100 \, \mathrm{K}$ への冷却過程および昇温過程で測定した誘電率の実部の温度依存性を示す。各温度で平衡時間 $t_{\mathrm{eq}} = 10000 \, \mathrm{s}$ の平衡時間をとり、周波数は $10 \, \mathrm{kHz}$ で誘電率の値を決定した結果である(平衡時間とは、各温度へ冷却あるいは昇温した後に、等温保持し続けた時間を表

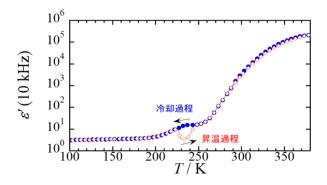


Fig.6 Temperature dependence of the dielectric permittivity of [C₈mim]BF₄: The equilibration time $t_{eq} = 10000$ s was taken for each temperature.

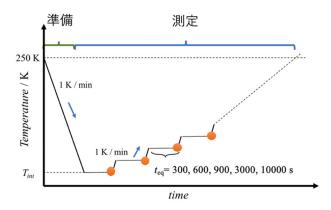


Fig.7 Temperature profile of the measurement to observed the phase behavior depending on the thermal history: The equilibration time is in the range of 300 s and 10000 s.

す)。 $380 \, \mathrm{K}$ 付近では,電極分極による影響があるため,誘電率 ε 'は 10^5 と非常に高い値を示す。冷却すると,誘電率は $380 \, \mathrm{K}$ から $250 \, \mathrm{K}$ にかけて,大きく減少する。 $250 \, \mathrm{K}$ で少し プラトーを示し,さらに冷却すると, $230 \, \mathrm{K}$ からガラス転移温度 $190 \, \mathrm{K}$ にかけて,ゆるやかに減少する。

昇温過程では、220 K 付近まで、冷却過程とほぼ同じ値をとるが、223 K 付近から急激に減少し、230 K 付近で増加に転じ、246 K 付近で冷却過程の値に一致する。XRD の結果を考慮すると、223 K と 246 K では、それぞれ過冷却液体一液晶および液晶一液体への相転移が示唆される。

223 K から 246 K 付近の相挙動の熱履歴依存性を調べるために、平衡時間 t_{eq} を熱履歴パラメータとして試料温度を変化させて誘電率測定を行った。その概要を Fig.7 に示す。測定前の準備として冷却開始の温度を 250 K に設定し、冷却を終了する温度を昇温開始温度 T_{ini} と定義した。冷却速度は 1 K min^{-1} とした。測定時は、 T_{ini} から 1 K ずつ段階的に昇温し、誘電率を測定した。各温度への昇温後の平衡時間 t_{eq} は 300 s から 10000 s までの範囲で変化させた。

Fig.7 の温度プロファイルと用いて得られた誘電率の測定結果を **Fig.8** に示す。 $T_{\rm ini}$ =180 K からの昇温過程における誘電率の温度依存性を示す。各プロットは,異なる平衡時間 $t_{\rm eq}$ =300 s,600 s,900 s,3000 s,10000 s で,周波数は 10 kHz で測定を行った。

昇温過程では平衡時間の変化によって誘電率の振る舞いは異なる。 $t_{eq}=300\,\mathrm{s}$ の高速昇温の場合,誘電率は冷却過程とほとんど変わらない挙動を示した。 $t_{eq}=600\,\mathrm{s}$, $900\,\mathrm{s}$ の中速昇温では $235\,\mathrm{K}$ 付近から誘電率が増加し, $244\,\mathrm{K}$ でピークが観測された。 $t_{eq}=3000\,\mathrm{s}$ の低速昇温では $223\,\mathrm{K}$ から誘電率の急激な減少,その後上昇する挙動を示した。

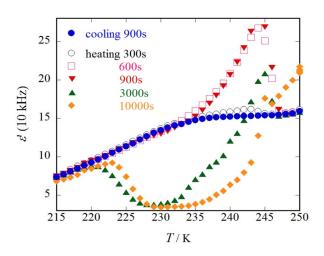


Fig.8 Temperature dependence of the dielectric permittivity of the [C₈mim]BF₄ with different t_{eq} in the heating process from T_{ini} = 180 K: The blue circle is the value on the cooling process as a reference.

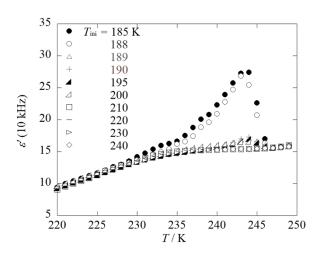


Fig.9 Temperature dependence of the dielectric permittivity of the [C₈mim]BF₄ from different T_{ini} in the heating process with $t_{\text{eq}} = 900 \text{ s.}$

teq ≥ 3000 s の低速昇温過程では、安定相である液晶相へと相転移する誘電率の低下が見られる。これより早い速度では、秩序化に関わる秩序核が安定的に存在できないものと考えられる。中速程度の昇温過程では、誘電率の低下は起きず、誘電率の急激な上昇が起きたことから、準安定な状態への移行が示唆される。

Fig.9 は、 $t_{eq} = 900$ s とし、 T_{ini} のみを $180 \sim 240$ K の範囲で、変化させて $t_{eq} = 900$ s の中速昇温で行った。 180 K \leq $T_{ini} \leq 188$ K の条件下で、 244 K に鋭いピークが観測された。これは、**Fig.8** の $t_{eq} = 600$ s, 900 s で見られたピークとほぼ同等の温度依存性を示すことから、高誘電率を生じる準安定な状態が示唆される。このように、イオン液体 [C8mim]BF4 は、熱履歴パラメータとして t_{eq} と T_{ini} を変化させることで、低誘電状態(液晶)と中程度の誘電状態(液体)および高誘電状態(準安定)を示すことがわかった。一方で、**Fig.8** の $t_{eq} \geq 3000$ s で見られたような誘電率の低下は見られなかった。液晶相への秩序化を導く核の生成を引き起こすには、より低温への冷却か、あるいはより遅い昇温速度が必要であると考えられる。

Fig.10 は、これまでの結果から予想される[C_8 mim] BF_4 の 平衡時間 t_{eq} と昇温開始温度 T_{ini} に依存して現れる 3 つの誘電率状態を表す動的相図である。 t_{eq} = $300 \, \mathrm{s}$ の高速昇温過程

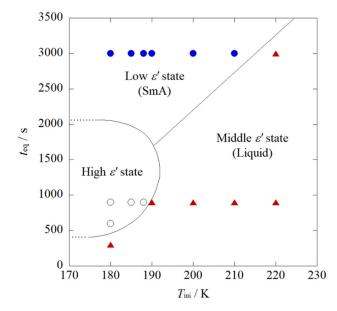


Fig.10 Dynamic phase diagram of [C_8 mim]BF₄ depending on the equilibration time t_{eq} and the initial temperature from heating.

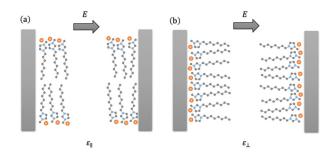


Fig.11 Schematic illustration of the liquid crystalline. (a) the ε_{\parallel} state in which the smectic layer plane parallel to the electric field. (b) the ε_{\perp} state in which the smectic layer plane perpendicular to the electric field.

では、 $T_{\rm ini}$ に依存せずに、過冷却状態のままであると考えられる。 $t_{\rm eq}=600\,{\rm s}$ の中速昇温過程では、 $T_{\rm ini}=180\,{\rm K}$ 付近の $T_{\rm g}$ 以下の温度からの昇温条件下で、準安定相の出現が示唆される。 $t_{\rm eq}=900\,{\rm s}$ では、 $188\,{\rm K}$ と $189\,{\rm K}$ の間に過冷却と準安定相の境界があると考えられる。 $T_{\rm ini} \le 210\,{\rm K}$ では、液晶相へ転移するが、 $T_{\rm ini} > 210\,{\rm K}$ では過冷却状態を取り続ける。したがって、図の破線で囲まれた領域に、準安定状態として高誘電状態が出現すると予想される。

特定の t_{eq} と T_{ini} の条件下で、現れる高誘電状態がどのよ うな構造に起因するのかは、今後の検討課題である。様々 な可能性が考えられるが,電極界面付近のミクロな構造変 化によるものか、あるいは液体でも液晶でもない全く別の 相が形成されている可能性もある。しかし、[Csmim]BF4が 液晶を示すことを考慮すると、電極近傍、あるいは、バル ク中で層構造が局所的に形成される可能性がある。炭素数 16 のイミダゾリウムカチオンを持つイオン液体について 行われた研究では、細孔内で液晶面の配向によって、誘電 率に異方性が現れるという報告がある。8) 十分に温度が高 い場合、電場に対して、層の配向はランダムと考えられる が、低温ではどちらかに配向が偏る可能性がある。層の配 向が, 垂直な場合と平行な場合では, 当然誘電率は異なる ため、Fig.8 および Fig.9 のような 3 種類の誘電挙動を示し た可能性がある。実際,シリカ細孔内の界面近傍で [Csmim]BF4は、電場と界面に依存して、Fig.11 に示すよう に、2種類の配向をとると言われている。8)層の配向が、

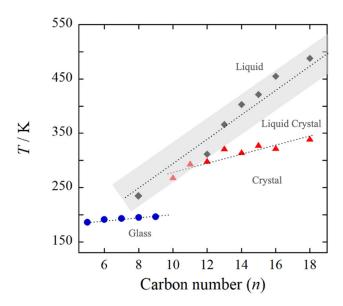


Fig.12 The phase diagram of [C_nmim]BF₄ when varying the cationic alkyl chain length reported by Holbrey *et al.* Black diamonds, black diamonds, red triangles and blue circles represent the phase 6) transition temperatures from liquid crystal to liquid, from crystal 7) to liquid crystal, and glass transition temperatures, respectively.

電極界面で局所的に、あるいは、バルク中にもある程度そろえた秩序が表れた結果、Fig.8 や Fig.9 に見られるような誘電率の熱履歴を導いた可能性がある。

Fig.12 は、Holbrey ら $^{\eta}$ によって、通常の DSC の走査速度で得られた相転移温度を今回得られた 246 K での [C8mim]BF4の液晶-液体相転移温度とともにプロットした。Holbrey らによって得られた $n \ge 12$ で得られた液体—液晶相転移温度を補外すると、n=8 で今回観測された 246 K という相転移温度がよく一致する。今後、熱履歴を制御することにより、n=9, 10 においても同様に液晶相への転移を観測できる可能性がある。

4. おわりに

イオン液体[Csmim]BF4 の新奇な相挙動とその熱履歴依存性を紹介した。熱履歴をコントロールすることで、非常に遅い相変化を観測することができた。これにより、[Csmim]BF4 は液晶相に秩序化することと秩序化は 91 時間を経てもなお完結しないことがわかった。さらに、平衡時間 $t_{\rm eq}$ と $T_{\rm mi}$ を系統的に変化させて、誘電率を測定することで、235 K から 244 K の温度域で、3 種類の誘電状態に分岐することがわかった。低い ε の状態は、液晶相に帰属され、中程度の ε 状態は液体に帰属されることがわかったが、高い ε の状態がどのような構造に帰属されるかはいまだ明らかではない。バルクそのものに関わるものか、あるいは電極界面での局所的な液晶構造の配向によるものかであるかもしれない、今後の検討課題である。

イオン液体において、熱履歴に依存する相挙動の理解は 今後ますます重要になると思われる。特に、同じ試料名で あっても、複数の論文で物性が一致しないことがよく議論 の的になる。その原因として、純度がしばしば問題だと指 摘されるが、純度だけでなく熱履歴が一致しているかどう かについての議論があまりに少ない。応用を考える上でも、 熱履歴をパラメータとして含む形で、現象を捉えていく必 要がある。

謝 辞

福岡大学理学部化学科 祢宜田啓史 教授は,誘電分光法の装置作成の技術とイオン液体の基本的な熱的挙動に関して,ご教授頂いた。福岡大学理学部化学科 勝本之晶 教授には,秩序化と熱履歴に関わる熱力学的な議論をして頂いた。

文 献

- S. Gabriel and J. Weiner, <u>Chemische Berichte</u> 21(2) 2669– 2679 (1888).
- 山室修, 守屋映祐 稲村泰弘, Netsu Sokutei 34(3), 120-127 (2007).
- 3) 西川恵子, 遠藤太佳嗣, 東崎健一 Netsu Sokutei **36(2)**, 98-104 (2009).
- 4) N. Gao, Y. He, X. Tao, X. Q. Xu, X. Wu, and Y. Wang, *Nat Commun* **10**(547) 1-11 (2019).
- J. N. A. Canongia Lopes and A. A. H. Pádua, *J. Phys. Chem. B*, 110(7), 3330 (2006); O. Yamamuro, T. Yamada, M. Kofu, M. Nakakoshi, and M. Nagao, *J. Chem. Phys.* 135(5), 054508 (2011).
- 6) T. Komai and K. Watanabe, BCSJ, (2020) accepted.
- J. D. Holbrey, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 4287-4540 (1999).
- 8) Y. Uchida, T. Matsumoto, T. Akita and N. Nishiyama J. *Mater. Chem. C* **3**, 6144-6147 (2015).



中村 天彦 Takahiko Nakamura E-mail: sd192012@cis.fukuoka-u.ac.jp



渡辺 啓介 Keisuke Watanabe E-mail: keisukew@fukuoka-u.ac.jp