

平成 22 年 6 月 11 日現在

研究種目：特定領域研究

研究期間：2005～2009

課題番号：17073004

研究課題名（和文） 常温イオン液体のガラス転移と低振動数ダイナミクス

研究課題名（英文） Glass transitions and low-frequency dynamics of room-temperature ionic liquids

研究代表者

山室 修 (YAMAMURO OSAMU)

東京大学・物性研究所・准教授

研究者番号：20200777

研究成果の概要（和文）：最も代表的なアルキルイミダゾリウム系のイオン液体について、熱容量測定から、アルキル炭素が 2 以上の陽イオンの場合にイオン液体になること、200K 付近にガラス転移が存在することを見いだした。また、中性子回折、中性子準弾性散乱測定から、イオン液体には nm オーダーのドメインが存在し、その運動は 100ns 以上の遅い時間領域にあること、さらにガラス転移に関するイオン全体の運動および ps オーダーのアルキル鎖の運動が存在することを見いだした。イオン液体は空間的にも時間的にも階層構造を有する液体である。

研究成果の概要（英文）：For the most typical ionic liquids, alkylimidazolium ionic liquids, we have found from the heat capacity measurements that the ionic liquids are realized for the cations with the alkyl-carbon number larger than 2 and exhibit glass transitions around 200K. From the neutron diffraction and quasielastic neutron scattering measurements, it was revealed that ionic liquids have domains and their motions are slower than 100ns. It is also shown that ionic liquids exhibit the ionic motions related to the glass transitions and the alkyl-chain motion with ps-order. It is summarized that ionic liquids have spatially and dynamically hierarchical structures.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2005 年度	8,300,000	0	8,300,000
2006 年度	8,300,000	0	8,300,000
2007 年度	8,300,000	0	8,300,000
2008 年度	8,300,000	0	8,300,000
2009 年度	8,300,000	0	8,300,000
総計	41,500,000	0	41,500,000

研究分野：物性物理化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：イオン液体、ガラス転移、ボゾンピーク、熱容量、中性子散乱、階層構造

1. 研究開始当初の背景

イオン液体はその熱力学的安定性（蒸発しない、燃えない、分解しない）、両親媒性（イオンの種類を変えれば水にも油にも溶ける）

を利用したグリーン溶媒として大いに注目されていた。また、イオンであることを活かして、イオン液体をキャリアーに用いた電気化学材料やアクチュエーターなどがすでに

製作されていた。そのように、応用研究については既に成果が出始めていたが、基礎物性に関しては、いくつかのイオン液体の構造が知られていただけで、まだほとんど研究されていなかった。特に、ガラス転移やガラス状態での振動状態密度など、低温での研究はほとんど行われていなかった。

2. 研究の目的

本研究の第1の目的は、様々なイオン液体の熱容量と中性子準弾性散乱を測定することにより、イオン液体のガラス転移の特徴を明らかにすることである。本研究の第2の目的は、中性子非弾性散乱測定および低温熱容量を測定することにより、イオン液体の低振動数励起（特にボゾンピーク）について明らかにすることである。本研究の主題であるガラス転移とボゾンピークは現代の不規則系科学の大問題であり、我々はこれまで、理論や計算機シミュレーションで用いる理想系に最も近い分子液体において、系統的研究を行ってきた。イオン液体は、分子液体と対照的に、構成粒子が電荷をもち、その粒子間の強い長距離相互作用が重要な系である。このイオン液体とこれまでの分子液体の結果を比較検討することにより、ガラス転移とボゾンピークの機構解明が大きく前進すると期待される。また、イオン液体のどのような特徴がガラス転移やボゾンピークに反映されているのかを明らかにすることにより、なぜイオン性物質が室温付近において液体として存在するかという、イオン液体自身の一番大きな問題について答えを出したい。

バルクのイオン液体とともに興味をもっている関連物質は、イオン液体を溶媒とする高分子ゲル（イオンゲル）である。イオンゲルは柔軟、透明、丈夫な固体薄膜であり、従来の高分子固体電解質に比べて非常に高いイオン伝導性を示すことから、電気化学材料以外にもアクチュエータなどの応用も考えられている。基礎科学面では束縛空間でのイオン液体の運動やイオン液体と高分子のカップリングが興味深い。これまでのゲルの研究のほとんどはハイドロゲル（水を溶媒としたゲル）において行われてきたが、溶媒分子に電荷があり、長距離の相互作用が働く場合に何が起こるかは、基礎科学的な見地からも非常に興味深い。

3. 研究の方法

我々のグループの主たる研究手段は断熱法による熱容量測定と中性子散乱測定である。この2つの方法は一見全く別種の研究手段に見えるが、以下に述べるように、それぞれの実験結果は互いに関連しており、両者を相補的に用いることにより、非常に強力な手段となる。

断熱法による熱容量測定は、熱容量の絶対値を得るための最良の方法である。これは、温度分解能 $10\ \mu\text{K}$ 、断熱下での熱流束 10mJ/h という高い性能に基づくもので、熱容量精度 0.01% を実現している。この精度で測定にかからない現象は皆無であり、微少な相変化やガラス転移などに力を発揮する。また、熱容量絶対値が得られる方法なので、これを元に対象物質のエントロピーを得ることができ、統計力学的な考察ができる。さらに、一次転移やガラス転移など時間に依存する現象に対して圧倒的な優位性をもつ。

実際の測定では、 $0.5\text{--}1\text{g}$ 程度のイオン液体をヘリウム気体とともに試料容器に封入し、 $5\text{--}370\text{K}$ の温度範囲で測定を行った。

中性子散乱法には様々な手法があるが、この研究では、中性子回折法、中性子非弾性散乱法、中性子準弾性散乱法、中性子スピネコー法というほとんど全ての手法を用いた。中性子回折法からは物質の構造が、非弾性散乱法からは物質の振動励起が、準弾性散乱法では物質の緩和・拡散過程が、スピネコー法では特に遅い 100ns オーダーの緩和・拡散過程が観測できる。非・準弾性散乱実験では、中性子が水素原子に対して圧倒的に大きな非干渉性散乱断面積をもつことを利用して、水素原子が付いている部分（例えばアルキル基）を選択的に測定できる。この手法はイオンゲルに対して特に有効であった。

我々のグループは AGNES と呼ばれる非・準弾性散乱装置を日本原子力研究開発機構

(JAEA) の研究用原子炉 JRR-3 に保有しているが、この装置だけではなく、東北大金研の HERMES (JRR-3 に設置)、英国 Rutherford Appleton 研究所 (RAL) の IRIS、米国標準技術研究所 (NIST) の HFBS と NSE を利用した。これらの分光器により、運動遷移（散乱ベクトル）については $0.1\text{--}7\ \text{\AA}^{-1}$ 、エネルギー遷移については、 10meV から $0.1\ \mu\text{eV}$ （時間にして 1ps から 100ns ）の広い範囲で測定が可能である。特に、中性子散乱において5桁の時間領域でデータを得た実験はほとんど無く、我々の研究の特筆すべき点である。

実際の測定では $1\text{--}3\text{g}$ 程度の試料を用い、 $4\text{--}470\text{K}$ の広い範囲で測定を行った。回折実験と NSE 実験では干渉性散乱を測定するので、水素原子を重水素置換した試料を準備した。非・準弾性散乱実験では、重水素置換を部分的に行った。

4. 研究成果

研究成果は多岐にわたるので、以下に7つのテーマに分けて記述する。

(1) イオン液体のガラス転移

低温での大きな興味の一つはガラス転移である。ガラス転移は不規則系物理学の大きな未解決問題の一つである。イオン液体のガ

ラス転移の研究は、新種の液体のガラス転移研究として重要であるだけでなく、低融点の起源などイオン液体固有の問題の解決にも有意義であると考えられる。

10 種類以上のアルキルメチルイミダゾリウム塩について熱容量を測定した結果、多くの物質で 180-220K の温度範囲にガラス転移が存在することが分かった。これらのガラス転移では、分子液体と同様にガラス転移温度で大きな熱容量ジャンプを起こした。構造エントロピーの解析から、イオン液体がフラジル液体であることが分かった。また、陽イオンのアルキル鎖長依存性を詳しく調べたところ、アルキル炭素の数が 2 以下の陽イオンではガラス転移は起こさず、融点も高温に大きくシフトした。3 以上では、不思議なことに、融点もガラス転移温度もほとんど変化しない。アルキル炭素数が 2 と 3 の間に通常のイオン性結晶からイオン液体へのクロスオーバーがあると考えられる。

(2) イオン液体ガラスの低エネルギー励起

ガラスの低エネルギー励起はしばしばボゾンピークと呼ばれ、ガラス転移とともにガラス研究の中心テーマの一つである。イオン液体のガラスでは、強い電荷間相互作用のイオニックな部分とアルキル鎖の分子液体的な部分が共存しており、低エネルギー励起研究の対象として非常に興味深い。

前述した物性研の AGNES 分光器で中性子非弾性散乱を測定した結果、いずれの試料でも、1-3 meV 付近にピークをもつブロードな励起が見いだされた。このピークエネルギーはイオン半径の増大とともに減少する傾向が見いだされた。陽イオンのアルキル鎖長を変化させた試料も測定したが、ピークエネルギーの変化はほとんど見られなかった。このことは、イオン液体のボゾンピークは、柔らかいアルキル鎖の局所振動ではなく、陽イオンと陰イオンが相対的に動く振動に深く関わることを示唆している。ボゾンピーク一般の起源解明にもつながる重要な結果である。

(3) イオン液体のドメイン構造

イオン液体の構造には様々な特徴があるが、その代表的なものは、2007 年に Toriolo らが X 線小角散乱で発見したドメイン構造である。このドメイン構造は、正電荷が局在したイミダゾール環などと陰イオンからなる“イオンドメイン”とアルキル鎖が集まった“中性ドメイン”からできており、一種のミクロ相分離構造ともとらえることができる。最近では、このドメイン構造が粘度などの物性を支配していると考えられている。

ドメイン構造が低温でどのように変化するかを明らかにするため、比較的大きなドメ

インをもつことが知られている C8mimCl について、低温での中性子回折実験を行った。イミダゾール環と Cl⁻ イオンから成るイオンドメインとアルキル鎖から成る中性ドメインに対応する回折ピークが現れた。低温になるほどこのピークは大きくシャープになり、ピーク位置は低 Q 側にシフトした。このことは、ドメインが低温になるほど明確になり、かつサイズが大きくなることを示している。

ガラス転移で大きな熱容量ジャンプが見られ、ガラス転移温度の高温側に大きな過剰熱容量が存在することを(1)で指摘したが、これは冷却とともに大きなエントロピー減少(秩序化)が起こることに対応しており、低温でのドメイン構造の成長と良く対応している。

(4) イオン液体のアルキル鎖ダイナミクス

イオン液体の一番の構造的特徴は陽イオンが比較的長いアルキル鎖をもつことである。このアルキル鎖の運動状態を詳しく調べることは、低融点の起源などイオン液体の本質を知る上で重要である。アルキル鎖には多くの水素原子が含まれるので、水素原子に対する大きな非干渉性散乱断面積をもつ中性子を用いれば、アルキル鎖の運動を選択的に観測できる。

約 10 種類のアルキルメチルイミダゾリウム塩について AGNES 分光器により中性子準弾性散乱を測定し、ピークの半値半幅の散乱ベクトル依存性から拡散係数を求めた。拡散係数のアレニウスプロットをした結果、いずれの物質の温度変化もほぼ直線(アレニウス式)で表され、その傾きから求めた活性化エネルギーは、あまり物質に依らず 13-17 kJmol⁻¹ になった。この値はアルカン液体の分子内回転の活性化エネルギー 13-15 kJmol⁻¹ と同程度であり、イオン液体の陽イオンのアルキル鎖はアルカン並みにフレキシブルであることが分かった。熱容量測定からも予想されたことであるが、イオン液体の低融点の起源の一つはアルキル鎖の乱れ(高エントロピー)であることが強く示唆される。

(5) イオン液体のスローダイナミクス

一般にイオン液体の物性で最も興味をもたれているのは粘度・拡散係数である。これはイオン液体を実用するとき重要であるためであるが、イオン液体の粘性が通常のストークス・アインシュタイン則で表されないことは、液体物理の観点からも極めて興味深い。この原因については、イオン液体特有の局所構造、中距離構造が重要であると考えられている。

イオン拡散は 10ps-100ns の長い時間領域にあるため、実験にはスピネコー装置 NSE

(NIST, USA) を用いた。スピネコー装置では主に干渉性散乱成分を観測するため、大きな非干渉性散乱断面積をもつ水素原子を全て重水素置換した d-C8mimCl を試料とした。実験は、回折実験よりイオン相関のピークが見られる 11nm^{-1} とドメイン相関が見られる 2.8nm^{-1} の 2 つの散乱ベクトル q において行った。 $q = 11\text{nm}^{-1}$ の測定からは 2 つの緩和成分が観測された。これを指数関数と伸張指数関数の組み合わせでフィットし、緩和時間および非指数関数パラメータ β を得た。遅い緩和はイオン相関に関する緩和、速い緩和はアルキル鎖などの局所モードの緩和と考えられる。イオン相関の緩和がこのように時間領域で直接観測されたのは初めてである。ドメイン相関に対応する $q = 11\text{nm}^{-1}$ の測定では緩和はほとんど観測されなかったが、このことはドメインが 100ns 以上の極めて遅い時間スケールで緩和することを示している。このことも全く新しい知見である。

(6) イオンゲルのガラス転移

高分子網目の隙間にイオン液体が溶媒として入り込んだゲルを“イオンゲル”と呼ぶ。新しい種類のゲルとして興味深いだけでなく、透明、柔軟、安定な導電性材料として、応用面でも大いに注目されている。我々の興味は、イオンゲルの基礎物性、特にゲルを構成する高分子とイオン液体の運動相関である。ガラス転移の側面からこの問題を調べるため、断熱法による熱容量測定を行った。

実験に使用したイオンゲルは、高分子が PMMA、イオン液体が EMITFSI で構成されている。イオン液体モル分率 $x(\text{IL})$ が 0.5、0.3、0.1 のイオンゲルで、 $x(\text{IL})$ により大きく変化するガラス転移が観測された。 $x(\text{IL})=0.3$ と 0.1 の試料では、ガラス転移が 2 段階で起こった。低温側のガラス転移はゲル中のイオン液体の運動の凍結、高温側のガラス転移は主に PMMA の運動の凍結によると考えられる。PMMA のガラス転移温度 T_g は $x(\text{IL})$ の増加に伴いほぼ直線的に低下しており、イオン液体によるゲルの可塑効果ははっきりと示された。 $x(\text{IL})=0.5$ では、ガラス転移はほぼ単一で、その T_g はバルクイオン液体の T_g とほぼ同じであった。以上の結果は、高分子とイオン液体はイオン液体が低濃度の領域ではほぼ独立に運動しており、濃度が濃くなると強い相関をもって運動することを示している。

(7) イオンゲルの高分子-イオン運動相関

イオンゲルの運動を詳細に調べるため、NIST(米国)の HFBS 分光器および RAL(英国)の IRIS 分光器を用いて中性子準弾性散乱測定を行った。ここで、高分子(PMMA)とイオン液体(EMITFSI)の運動を独立に観測するため、一方を重水素置換した試料を用いた。ス

ベクトルの解析は、弾性成分と準弾性成分の 2 成分の和を仮定し、準弾性成分として伸張指数関数(KWW 関数)と用いたところ、うまくフィットすることができた。イオン液体濃度が増加するにつれ、全体として緩和時間が短くなっていく傾向が見られた。これは高分子の可塑化、つまりガラス転移温度の低下に対応した振る舞いである。バルクの EMITFSI ($x=1$) では比較的大きい活性化エネルギー(アレニウスプロットの傾き)が得られたのに対し、 $x=0.10$ 試料では PMMA と同程度の低い活性化エネルギーが得られた。また、中間濃度である $x=0.27$ 試料では、アレニウスプロットに折れ曲がりが見られた。これらの結果から、我々は、 $x=0.10$ では全てのイオン液体は高分子の網目に束縛されているが、 $x=0.27$ では束縛された状態と自由な状態のイオン液体が共存していると考えている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

- ① 山室 修, 稲村 泰弘, 高分解能パルス冷中性子分光器 AGNES の改造、波紋、査読無、17 巻、2007、85-89
- ② 山室 修, 守屋 映祐, 稲村 泰弘, イオン液体のガラス転移と低エネルギー励起、熱測定、査読有、34 巻、2007、120-127
- ③ O. Yamamuro, Y. Minamimoto, Y. Inamura, S. Hayashi, and H. Hamaguchi, Heat capacity and glass transition of an ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium chloride, Chemical Physics Letters, 査読有、423 巻、2006、371-375
- ④ Y. Inamura, O. Yamamuro, S. Hayashi and H. Hamaguchi, Dynamics structure of a room-temperature ionic liquid bmimCl, Physica B, 査読有、385-386 巻、2006、732-734
- ⑤ O. Yamamuro, Y. Inamura, S. Hayashi and H. Hamaguchi, Glass Transitions and Low-frequency Dynamics of Room-temperature Ionic Liquids, Proceedings of the 2nd International Conference on Flow Dynamics, AIP Conference Proceedings, 査読有、832 巻、2006、73-80

[学会発表] (計 38 件)

- ① 山室 修, 中性子散乱で見たイオン液体の階層的構造とダイナミクス、日本中性子科学会第 9 回年会、2009 年 12 月 10 日、茨城県東海村
- ② O. Yamamuro, Glass Transitions and

Hierarchical Dynamics of Ionic Liquids, 6th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems (IDMRCS2009), August 30-September 5, 2009, Rome, Italy

- ③ O. Yamamuro, Quasielastic Neutron Scattering Study of Ion Gels PMMA/EMITFSI, 6th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems (IDMRCS2009), August 30-September 5, 2009, Rome, Italy
- ④ O. Yamamuro, Neutron Scattering Study on Hierarchical Structure and Dynamics of Ionic Liquids, Mejiro One-day Symposium on Ionic Liquids - Structure and Dynamics, 2009年6月30日、学習院大、東京
- ⑤ 山室 修, 中性子散乱で見るイオン液体の階層的ダイナミクス、分子科学シンポジウム「イオン液体の分光とダイナミクス」、2009年6月12日、東工大、東京
- ⑥ O. Yamamuro, Quasielastic Neutron Scattering Study of Ion Gels PMMA/EMITFSI, 3rd Congress on Ionic Liquids (COIL-3), May 31-June 4, 2009, Cairns, Australia
- ⑦ O. Yamamuro, Neutron Scattering Study on Hierarchical Dynamics of Imidazolium Ionic Liquids, Pre-symposium of COIL-3 "Science of Ionic Liquids", May 29-30, 2009, Cairns, Australia
- ⑧ O. Yamamuro, Glass Transitions and Related Slow Dynamics of Ionic Liquids, Unifying Concept for Glassy Physics 2008, 2008年11月27日、京都
- ⑨ O. Yamamuro, Glass Transitions and Low-frequency Dynamics of Ionic Liquids, 2nd Japan-Taiwan Workshop on Neutron Scattering of Bio-materials, Soft-matters and Nano-materials, December 7, 2007, Wulai, Taiwan
- ⑩ O. Yamamuro, Glass Transitions and Boson Peaks of Ionic Liquids, Unifying Concept of Glass Transition, November 24, 2007, Fukuoka, Japan
- ⑪ O. Yamamuro, Neutron Scattering and Calorimetric Studies of Ion Gels EMITFSI/PMMA, 2nd International Congress on Ionic Liquids, August 6, 2007, Yokohama, Japan
- ⑫ O. Yamamuro, Calorimetric and Neutron Scattering Studies of Glass-forming Ionic Liquids, International Symposium on Structure and Dynamics of Ionic Liquids, August 4, 2007, Chiba, Japan
- ⑬ O. Yamamuro, Inelastic and Quasielastic Neutron Scattering for Chemistry and

Soft-matter Science, Inelastic Neutron Scattering Workshop, July 13, 2007, Daejeon, Korea

- ⑭ O. Yamamuro, Glass Transitions and Related Dynamical Properties of Ionic Liquids, Ngai Fest (a satellite meeting of the IV Edition of the Workshop on Non-Equilibrium Phenomena in Supercooled Fluids, Glasses and Amorphous Materials), September 16, 2006, Pisa, Italy
- ⑮ O. Yamamuro, Glass Transitions and Boson Peaks of Molecular and Ionic Liquids, 3rd Workshop on Complex Systems, 2005年11月17日、Sendai
- ⑯ O. Yamamuro, Glass Transitions of Molecular Liquids and Room-temperature Ionic Liquids, Recent Progress in Glassy Physics, 2005年9月27日、Paris, France
- ⑰ O. Yamamuro, Y. Inamura, S. Hayashi and H. Hamaguchi, Glass Transitions of Room-temperature Ionic Liquids, 5th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems, 2005年7月10日、Lille, France

[その他]

ホームページ等

<http://yamamuro.issp.u-tokyo.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山室 修 (YAMAMURO OSAMU)

東京大学・物性研究所・准教授

研究者番号：20200777

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：