

3P022

粘性緩和法による側鎖にエーテル基を含むアンモニウムおよびホスホニウム系イオン液体の研究

(名大院工*, 千葉大院融合科学**) ○三河 健一*, 山口 毅*, 香田 忍*, 深澤 宏紀**, 城田 秀明**

【序】

イオン液体とは、構成イオンに有機イオンを含む常温付近で液体状態を示す熔融塩である。イオン液体は不揮発性、不燃性、高イオン伝導性などの特異な性質を有し、それらの物性がカチオンとアニオンの組み合わせを変えることにより制御可能であることから、反応媒体、分離媒体、電気化学デバイス等への応用が期待されている。

イオン液体の将来的な工業用途として、主にリチウムイオン二次電池の電解液が挙げられる。イオン液体の導電率は、イオンの移動度と関係することからイオン液体の粘性に大きく依存し、実用化には低粘度であることが求められる。しかしイオン液体は高粘度であり、その粘性を決める機構は未解明というのが現状である。

カチオンがアンモニウムおよびホスホニウム系のイオン液体は電気化学的および熱的な安定性が高いことから、電気化学デバイスの電解液としての利用が期待されている。またカチオンの側鎖にエーテル基を加えると、アルキル鎖の場合と比較し、粘度が低下するという研究結果が報告がされている[1]。

本研究ではずりインピーダンス法を用い、その粘性緩和現象を解析することで、カチオンの中心原子の違いや側鎖のエーテル基の有無がゼロ周波数粘性係数に影響を与える因子の解明を目的とする。

【実験】

測定試料には、triethyloctylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (N₂₂₂₈ NTf₂)、triethyloctylphosphonium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (P₂₂₂₈ NTf₂)、(2-ethoxyethoxy) - ethyltriethylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (N_{222(2O2O2)} NTf₂)、(2-ethoxyethoxy) - ethyltriethylphosphonium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (P_{222(2O2O2)} NTf₂)の4種類のイオン液体を用いた。試料は既往の手法[1]で合成したものをを用いた。

測定方法にはずりインピーダンス法を用いた。ずりインピーダンス法とは水晶振動子を粘性測定に応用した方法である。水晶振動子上に液体試料を接触させ、液体からの摩擦による振動子の共振周波数、線幅の変化から以下の式を用い、その振動数での複素粘性係数を求める方法である。

$$\eta(\nu) = \frac{\pi Z_q^2}{2\rho\nu\nu_0^2} \{2\nu'\nu'' - (\nu'^2 - \nu''^2)j\}$$

$\eta(\nu)$ は複素粘性係数、 ρ は液体密度、 ν' は線幅の変化、 ν'' は周波数変化、 Z_q は水晶のずりインピーダンス、 ν は周波数、 ν_0 は基本周波数を表す。複素粘性係数とはニュートンの粘性法則を周波数依存の形に拡張したもので、異なる振動モードで測定することにより、複素粘性スペクトルを得ることが出来る。本研究では周波数域 5~205 MHz で測定を行った。また測定温度は全ての試料において 25°Cである。

ゼロ周波数粘性係数は「緩和強度」と「緩和時間」により決められる。ずりインピーダンス法により得られた複素粘性スペクトルを用い、カチオンの中心原子の違いや側鎖のエーテル基の有

無によりゼロ周波数粘性係数が異なる要因としてどちらが影響するか解析する。解析方法として、複素粘性スペクトルを規格化した $\eta(\nu)/\eta(0)$ を、 ν または $\nu\eta(0)$ に対してプロットする。前者でプロットが一致すれば「緩和強度」が、後方で一致すれば「緩和時間」がゼロ周波数粘性係数の違いに影響を与えることが分かる。

【結果と考察】

まずエーテル基の有無により粘性が異なる要因について解析を行った。Fig.1 にアンモニウム系イオン液体 N₂₂₂₈ NTf₂ および N₂₂₂(2O₂O₂) NTf₂ の複素粘性スペクトルの測定結果を示す。アンモニウムカチオンの側鎖にエーテル基が加わると、ゼロ周波数粘性係数は 217 から 70.4 mPa·s に低下する。また N₂₂₂₈ NTf₂ において、低い周波数で緩和が観測される。すなわち緩和時間が大きくなる。これらの傾向はホスホニウム系イオン液体の測定結果においても同様に見られた。

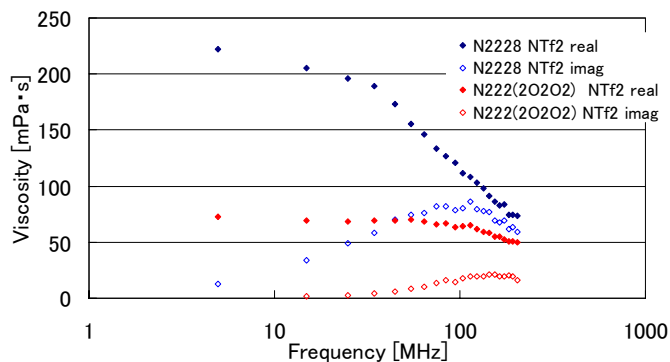


Fig.1 アンモニウム系イオン液体複素粘性スペクトル

Fig.2 および Fig.3 に複素粘性係数を規格化した $\eta(\nu)/\eta(0)$ を、横軸 ν または $\nu\eta(0)$ に対してプロットした結果を示す。

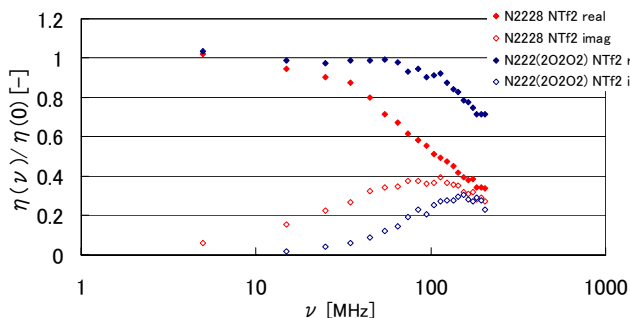


Fig.2 アンモニウム系イオン液体 $\eta(\nu)/\eta(0)$ vs. ν

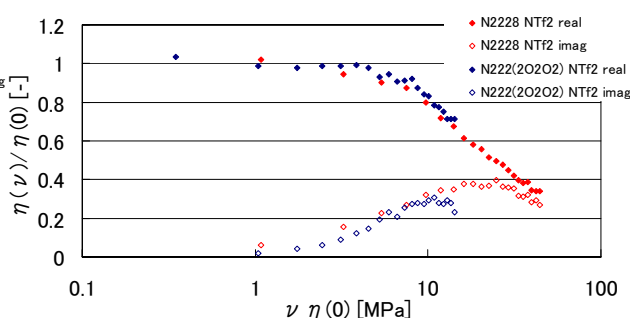


Fig.3 アンモニウム系イオン液体 $\eta(\nu)/\eta(0)$ vs. $\nu \eta(0)$

Fig.3 より $\eta(\nu)/\eta(0)$ を $\nu\eta(0)$ に対しプロットした場合において、側鎖がアルキル基、エーテル基の測定結果が共に一つのマスターカーブに帰着した。これより側鎖にエーテル基が加わることで粘度が低くなる要因として、緩和時間の影響が考えられる。ホスホニウム系イオン液体においても同様の結果が得られた。

続いてカチオンの中心原子の違いによりゼロ周波数粘性係数が異なる要因について解析を行った。アンモニウム系およびホスホニウム系イオン液体の複素粘性係数を規格化した $\eta(\nu)/\eta(0)$ を、横軸 ν または $\nu\eta(0)$ に対してプロットし比較した。その結果、 $\eta(\nu)/\eta(0)$ を $\nu\eta(0)$ に対してプロットした場合において、アンモニウム系、ホスホニウム系イオン液体の測定結果が共に一つのマスターカーブに帰着した。これよりカチオンの中心原子の違いにより粘性が異なる要因として、緩和時間の影響が考えられる。

[1] H. Shirota, H. Fukazawa, T. Fujisawa, and J. F. Wishart, J. Phys. Chem. B 2010, 14, 9400-9412.