

アルキルトリメチルアンモニウムカチオン系イオン液体における静的・動的物性の検討
 (電力中央研究所¹、産業技術総合研究所²、新潟大院自然³) ○関 志朗¹、芹澤 信幸¹、
 小野 新平¹、竹井 勝仁¹、都築 誠二²、早水 紀久子²、土井 寛之³、梅林 泰宏³

Static and Transport Properties of Alkyl-trimethylammonium Cation-based Room-temperature Ionic Liquids

(¹Central Research Institute of Electric Power Industry (CRIEPI), ²National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), ³Graduate School of Science and Technology, Niigata University) Shiro Seki,¹ Nobuyuki Serizawa,¹ Shimpei Ono,¹ Katsuhito Takei,¹ Seiji Tsuzuki,² Kikuko Hayamizu,² Hiroyuki Doi,³ Yasuhiro Umebayashi³

1. 緒言

室温においても液体状態を示す塩である、イオン液体 (Room Temperature Ionic Liquids: RTILs) は難燃性・難揮発性・高イオン導電率等の性質を示し、Li 二次電池¹⁾、有機電界効果トランジスタ²⁾用の電解質材料等、幅広い応用が期待されている。RTILs は陽イオンと陰イオンの液体構造組み合わせにより無数の液体種が考えられるため、分子構造と物性相関の明確な把握が今後の応用展開・発展に関しては非常に重要である。本発表では、分子構造と各種物性の相関を実験的・計算科学的に相互理解することを目的とし、動的特性・静的特性等を区別した考察結果について報告する。また、実験的手法と計算科学的手法での傾向・度合いの一致傾向について検証する。

2. 実験・計算

モデル物質として、トリメチルアンモニウムカチオンに結合するアルキル鎖長を変化させた RTILs 5 種 (n=3, 4, 5, 6, 8 : 図 1) を用い、実験的に密度・屈折率・粘度・イオン伝導度・自己拡散係数・高エネルギー X 線による液体構造をそれぞれ測定した。また計算科学的手法を用いて、分極率・自己拡散係数を算出した。

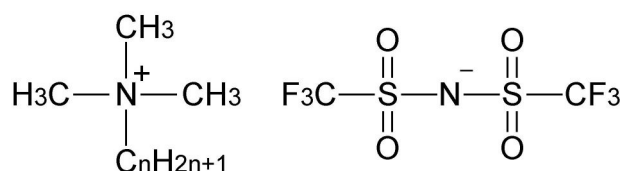


Fig. 1 Chemical structures of RTILs used in this study.

3. 結果と考察

得られた実験値、計算値をそれぞれ、(a) 静的な物性、(b) 動的な物性・輸送特性、(c) その他の物性の 3 つに分類して考察を行った。得られた物性の特徴を表 1、まとめを表 2 に示す。

(a) 【静的な物性】密度、屈折率、分極率

動きを伴わない、密度・屈折率は温度変化に対して直線的な変化を示し、測定温度に影響することなく屈折率は分極率/モル体積 (分子量・密度から算出) との間に正の相関を持つことがわかった。広範な分子構造が考えられる RTILs における物性の一般化可能例³⁾であり、静的物性に関しては実験と計算での相関高い一致が見出された。

(b) 【動的な物性・輸送特性】粘度、イオン伝導度、自己拡散係数

マクロな動きを伴う、粘度・イオン伝導度はアルキル鎖長の変化に対して、それぞれ増大・低下し、イオン径増大による運動性の低下を示す傾向が見られた。また、¹H（カチオン）、¹⁹F（アニオン）核に関してそれぞれ PGSE-NMR 法を用いて自己拡散係数（D）を其々測定し、カチオン・アニオン双方の動きを別個に測定した。アルキル鎖長の増大と共に運動性は低下し、D も其々減少する傾向を示した。実験値との完全な数値一致には至らないが、MD シミュレーションで得られた傾向⁴⁾もこれと一致した。

(c) 【その他の物性】Ionicity（イオン解離度）、高エネルギーX線解析

RTILs 中のイオン解離度を表す Ionicity⁵⁾は、アルキル鎖長の延伸に伴い減少する傾向が見られた。高エネルギーX線解析との相互検証により RTIL 分子内での相分離構造の変化等が示唆された。発表では、これらの物性相関を総合して詳細に報告する予定である。

参考文献 1) S. Seki et al, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 10228 (2006). 2) S. Ono et al, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 103313 (2008). 3) S. Seki et al, *J. Chem. Eng. Data*, **57**, 2211 (2012). 4) S. Tsuzuki et al, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 10641 (2009). 5) A. Noda et al, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 4603 (2001).

Table 1 Changes of various physicochemical properties of RTILs with alkyl chain length change

項目	実験 or 計算	結果	理由
1.密度	実験	低下	カチオン分子のパッキングの効果等
2.屈折率	実験	上昇	モル体積の変化等（分極率/モル体積に支配される）
3.分極率	計算	上昇	電子分極性の変化等
4.粘度	実験	上昇	分子径・相互作用の変化等
5.イオン伝導度	実験	低下	粘性・解離状態の変化等
6.自己拡散係数 (PGSE-NMR)	実験	低下	粘性・解離状態の変化等
7.自己拡散係数 (MD シミュレーション)	計算	低下	(分子径の変化) (分子量の変化)
8.Ionicity	実験	低下	相分離構造の変化等
9.高エネルギーX線回折	実験	低角変化	相分離構造の変化等

Table 2 Summaries of various categorized physicochemical properties of RTILs

項目	実験	計算	一致傾向・度合い
静的な物性	1,2	3	傾向の一致が見られ、概ね一般化が可能。
動的な物性・輸送 特性	4,5,6	7	計算科学的手法により、実験と同様の傾向を得られる。値の厳密な一致は難しい。
その他の物性	8,9	-	実験の結果を計算で考察可能。