

分子動力学を用いたイオン液体の熱特性の評価

¹福井大院工, ²福井大院工
○松本寛生¹, 福島啓悟²

Evaluation of Thermal Characteristics of Ionic Liquids Using Molecular Dynamics

○Hiroki Matsumoto¹, Akinori Fukushima²

¹ Graduate School of Engineering, University of Fukui, Japan

² Faculty of Engineering University of Fukui, Japan

【Abstract】 An ionic liquid is a salt having a liquid phase at room temperature and is attracted much attention as a functional liquid due to its adjustable properties by a combination of a cation and an anion. However, since the design guide for desirable ionic liquids are not clarified, it is difficult to design ionic liquids according to the intended use. Therefore, a purpose of this study is the accumulation of fundamental physical properties of ionic liquids and obtain a basic insight to design the intended ionic liquid. Especially, and studied on thermodynamic properties with few reports among fundamental physical properties. As a results of an analysis of thermodynamic properties of ionic liquids by molecular dynamics simulation, it is revealed that dependence of thermal conductivity on the length of the side chain of cations is low.

【序】 イオン液体は、常温常圧下で液体状態である塩の総称であり、構成する陽イオンと陰イオンの組み合わせを変えることにより、性質が異なるイオン液体が設計可能なことから、機能性液体として多方面の分野での利用が期待されている。しかし、イオン液体は精製にコストがかかることや、陽イオンと陰イオンの組み合わせによる特性の変化の規則性も解明には至っておらず利用目的に応じたイオン液体の設計を効率的に行うことが困難である。そこで本研究では、イオン液体の設計を最終目的としてイオン液体の基礎物性を集積し、イオンの組み合わせによる物性変化に関する基礎的な知見を得ることを目的とする。基礎物性の中でも特に、熱容量や熱伝導率といった熱物性に注目する。本研究では、分子動力学シミュレーションを用いて様々な陽イオンと陰イオンの組み合わせの熱物性値の評価を行い、解析から得られる結果により、イオン液体に用いられる陽イオンと陰イオンが熱物性値に関してもたらす影響の考察を行う。

【方法 (実験・理論)】

本研究では、陽イオンと陰イオンの組み合わせを変えて、熱伝導率を評価する。解析対象とするイオン液体の陽イオンは、1,3-Dimethylimidazonium ([DMIM]⁺), 1-Ethyl-3-methylimidazolium ([EMIM]⁺), 1-Butyl-3-methylimidazolium ([BMIM]⁺)の3種類とし、陰イオンはCl⁻, BF₄⁻及びPF₆⁻の3種類とする。計算系は1辺200Åの立方体内に陽イオン及び陰イオンをそれぞれ500個ランダムに配置して構成する。分子間相互

作用として、Lennard-Jones potential及びcoulomb potentialを用いる。[1] Coulombポテンシャルの計算にはEwald法を用い減衰係数は0.1とした。また、Lennard-Jones, coulomb力のカットオフはともに9.8Åとする。分子内相互作用として、Bond, Angle 及びtorsion potentialを用いる。[1] 境界条件には周期境界条件を採用する。最初に定常状態を作成するためにNPTアンサンブルを用いて体積を変化させる。この時圧力は0.1MPaとし、温度はCl⁻を用いた場合は400K, BF₄⁻, PF₆⁻を用いた場合は300K とする。体積が一定になったらNVTアンサンブルで1000ps計算を行い、その後NVEシミュレーションを100ps計算する。熱伝導率の計算にはGreen-Kuboの公式を用いた。

【結果・考察】

最初に BF₄⁻を用いて実験値との比較を行う。陰イオンに BF₄⁻を用いた場合の熱伝導率の実験値[2]を Fig.1(a)に示す。実験値との誤差は 3.8~6.8%であった。報告者によって誤差が出ている現状では妥当な結果であると判断できる。また、陽イオンの側鎖長に関わらず熱伝導率の値に変化が見られないという傾向も実験値と同様なものである。この傾向の原因として熱伝導率を全熱流に関する比例係数 L_{qq} と、全電荷流に関する比例係数 L_{zz} 及び全熱流及び全電荷流に関する比例係数 L_{qz} からなる2つに分けて考える。その結果を Fig.1(b)に示す。Fig.1(b)から、イオン液体における熱伝導率は側鎖長に対する依存性が低いのではなく、熱伝導率を決定する要素である熱流束、全電荷流による比例係数が、側鎖長に依存性を示しているが、計算による結果として数値の見かけ上一定となっていることが考えられる。

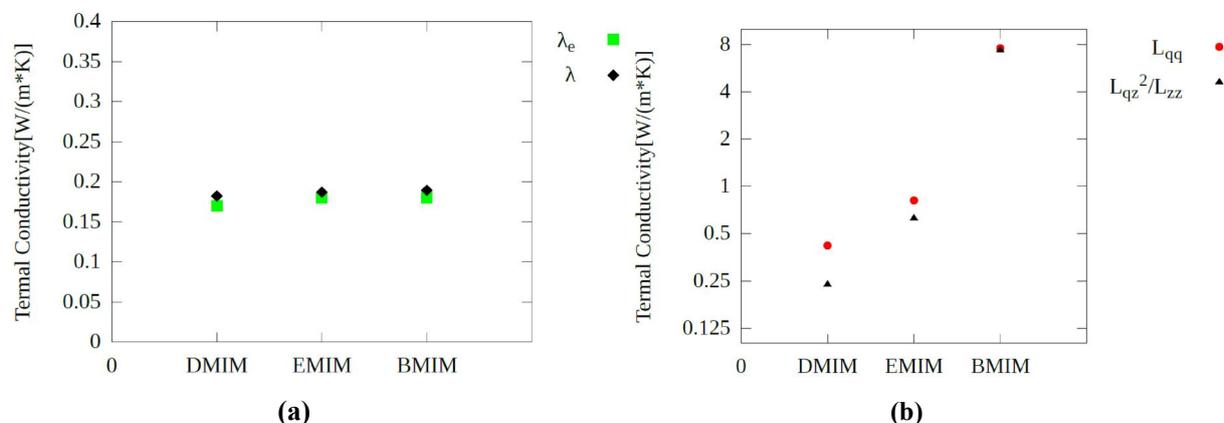


Fig. 1 Simulation results of thermal conductivity. (a) Experimental value and analysis result of thermal conductivity of BF₄⁻. (b) Analysis result of conditional thermal conductivity

【参考文献】

- [1] Cornell WD, Cieplak P, Bayly CI, Gould IR, Merz KM Jr, Ferguson DM, Spellmeyer DC, Fox T, Caldwell JW, Kollman, "A Second Generation Force Field for the Simulation of Proteins, Nucleic Acids, Organic Molecules". J. Am. Chem. Soc. 117: 5179-5197, (1995)
- [2] Van Valkenburg, M. E.; Vaughn, R. L.; Williams, M.; Wilkes, J. S. Thermochem. Acta 425(1-2), 181-188, (2005)