

機関番号 : 12601

研究種目 : 研究活動スタート支援

研究期間 : 2010

課題番号 : 22850002

研究課題名 (和文) イオン液体の凝集構造と集団的ダイナミクス

研究課題名 (英文) Structure and Corrective Dynamics of Room-temperature Ionic Liquids

研究代表者

藤井 健太 (FUJII KENTA)

東京大学・物性研究所・特任研究員

研究者番号 : 20432883

研究成果の概要 (和文) : イオン液体中で構成カチオンおよびアニオンが集団化した”イオン集団”に焦点をあて、そのイオン集団の構造-ダイナミクス相関を明らかにすることを目的とした。X線・中性子による散乱実験を中心に、イオン液体のアルキル鎖長依存性について検討を行った。

研究成果の概要 (英文) : We carried out a systematic study on the static and dynamic structures of room-temperature ionic liquids by means of high-energy X-ray scattering, inelastic X-ray scattering and neutron spin echo, to clarify the structure and collective dynamics of aggregated ions in ionic liquids.

交付決定額

(金額単位 : 円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,160,000	348,000	1,508,000
総計	1,160,000	348,000	1,508,000

研究分野 : 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、集団的ダイナミクス、X線非弾性散乱実験、中性子スピンエコー実験

1. 研究開始当初の背景

イオン液体(IL)は、不燃性や不揮発性、高いイオン導電性等の従来溶媒にはない新規の特性を有する。これらの特性を生かして、化学合成やLiイオン電池等、多くの応用展開が行われている。一般的なIL構成カチオンはイオン部(親水部)とアルキル基(疎水部)で構成されており、この分子構造や対アニオンの選択により凝集構造・マクロ物性を制御することができる。中でも、構成カチオンのアルキル鎖長に着目した先行研究では、鎖長の増加とともに疎水部同士が凝集し、ナノ相分離構造を形成することを報告している。

一方、ILのダイナミクス研究は、主にパルス磁場勾配NMRやMDにより行われており、IL構成イオンの自己拡散係数、回転相関時間等についての報告は多数ある。しかしながら、これらの分子ダイナミクスだけでは粘度・電導度等のマクロな輸送量との相関を明確にすることはできない。ILの主要な相互作用は長距離まで到達するクーロン力であるため、構成イオンが集団化した”集団的ダイナミクス”を明らかにすることが不可欠である。どのサイズのイオン集団(ドメイン)がどの程度の時間スケールで運動するのか(構造-ダイナミクス相関)は世界的にも全く未知であり、本研究において分子レベルで解明することを計画した。

2. 研究の目的

本研究のポイントは、イオン液体(IL)中の溶液内イオン集団を静的・動的構造の観点から特徴づけ、マクロ輸送物性や合成・分離分析反応場としての特性を分子レベルで解明することにある。IL中で構成カチオンおよびアニオンが集団化した”ILイオン集団”の構造-ダイナミクス相関を分子論に立脚して明らかにすることを大きな目的とした。X線・中性子による散乱実験を基軸として、イオン液体のアルキル鎖長依存性(ナノ不均一構造形成の効果)の観点から研究を進めた。

3. 研究の方法

最も一般的なイオン液体である1-アルキル-3-メチルイミダゾリウム系イオン液体を

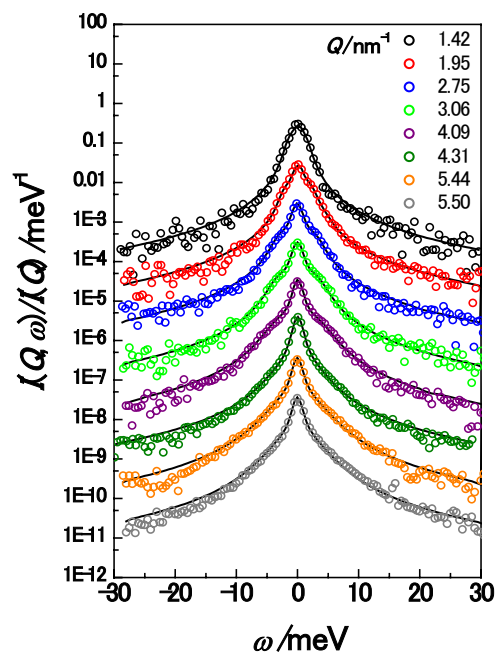
対象として、非弾性X線散乱により比較的早い集団運動を(ピコ秒)、中性子スピネコー実験により遅い集団運動(ナノ・サブマイクロ秒)を評価した。また、X線および中性子小角散乱実験を並行して行うことで、イオン集団の静的構造を決定した。これらを総合し、イオン液体中で形成するイオン集団の静的・動的構造の相関関係およびそのアルキル鎖長依存性を考察した。

中性子散乱実験では重水素化サンプルが必要となるため、重水素化イオン液体合成のための合成システムを研究室内に構築した。

4. 研究成果

本補助金交付の決定後、直ちに、本研究遂行に必須の「高純度イオン液体合成システム」を所属研究室内に構築した。水分量50ppm以下の高純度試料や中性子散乱実験に必須の重水素化イオン液体を大量に合成することが可能となった。

非弾性X線散乱実験では、アルキル鎖長数、 $n = 2 - 6$ で明瞭な非弾性スペクトルが観測された(下図)。解析で得られる動的構造因子や中間散乱関数のアルキル鎖長依存性を評価することで、ピコ秒スケールの集団運動に及ぼすバルク中でのナノ不均一構造形成の



効果を考察した。
Figure 1. 非弾性 X 線散乱実験により得られた、様々な Q における動的構造因子 (サン

ル：[C2mIm⁺][TFSA⁻]イオン液体)

重水素化した長鎖イオン液体（アルキル鎖長数、 $n = 12$ ）に対して中性子スピンエコー実験を行い、得られた中間散乱関数を定量的に解析した。ナノ不均一構造に由来する小角散乱（プレピーク）が現れる Q 領域において数十ナノ秒オーダーの緩和が現れることが明らかになった。現在、MD シミュレーションを用いて中間散乱関数を理論的に見積もり、実測値との比較・検討および集団運動の成分帰属を行っている。

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) K. Fujii, T. Ueki, K. Niitsuma, T. Matsunaga, M. Watanabe and M. Shibayama
“Structural Aspects of the LCST Phase Behavior of Poly(benzyl methacrylate) in Room-temperature Ionic Liquid”, *Polymer*, 査読有, **52**, 2011, 1589.
- (2) K. Hayamizu, S. Tsuzuki, S. Seki, K. Fujii, M. Suenaga and Y. Umebayashi.
“Studies on the translational and rotational motions of ionic liquids composed of *N*-methyl-*N*-propyl-pyrrolidinium (P13) cation and bis(trifluoromethanesulfonyl)-amide and bis(fluorosulfonyl)amide anions and their binary systems including lithium salts”, *J. Chem. Phys.*, 査読有, **133**, 2010, 194505.
- (3) Y. Umebayashi, H. Hamano, S. Tsuzuki, J. N. C. Lopes, A. A. H. Pádua, Y. Kameda, S. Kohara, T. Yamaguchi, K. Fujii, and S. Ishiguro.
“Dependence of the Conformational Isomerism in 1-*N*-Butyl-3-methylimidazolium Ionic Liquids on the Nature of the Halide Anion”, *J. Phys. Chem. B*, 査読有, **114**, 2010, 11715.
- (4) T. Shimomura, K. Fujii, and T. Takamuku.
“Effects of Alkyl-chain Length on Mixing State of Imidazolium-based Ionic Liquid-Methanol Solutions”, *Chem. Phys. Phys. Chem.*, 査読有, **12**, 2010, 12316.
- (5) Y. Umebayashi, S. Tsuzuki, K. Fujii, S. Mori, S. Seki, K. Hayamizu and S. Ishiguro.
“Raman Spectroscopic Studies and ab initio Calculations on Conformational Isomerism of TFSA solvated to a Lithium Ion in Ionic Liquids: Effects of the Second Solvation Sphere of the Lithium Ion”, *J. Phys. Chem. B*, 査読有, **114**, 2010, 6513.

〔学会発表〕（計 9 件）

- (1) 藤井健太, 森 脩人, 関 志朗, 都築誠二, 梅林泰宏
“FSA および TFSA からなるイオン液体中のリチウムイオン溶媒和とその温度依存性”、電気化学会第 78 回大会, 横浜国立大学, **2011**, 3 月
- (2) 浜野洋志, 藤井健太, 亀田恭男, 梅林泰宏
“高エネルギー X 線回折実験と MD シミュレーションによるプロトン性 N-アルキルイミダゾリウム系イオン液体のイオン間相互作用に関する研究”、電気化学会第 78 回大会, 横浜国立大学, **2011**, 3 月
- (3) 宋 雪旦, 浜野洋志, 神崎 亮, 藤井健太, 亀田恭男, 小原真司, 梅林泰宏
“高エネルギー X 線回折実験および MD シミュレーションによるイオン液体 [C_nH_{2n+1}NH₃⁺][NO₃⁻](n=2,3,4) の液体構造に関する研究”、電気化学会第 78 回大会, 横浜国立大学, **2011**, 3 月、
- (4) 土井寛之, 宋 雪旦, 神崎 亮, 藤井健太, 梅林泰宏
“種々の陰イオンからなるプロトン性 (N-メチルイミダゾリウム系) イオン液体の自己解離反応”、電気化学会第 78 回大会, 横浜国立大学, **2011**, 3 月
- (5) 藤井健太, 梅林泰宏, 亀田恭男, 石黒慎一
“イオン液体中のナノ不均一構造とその温度依存性” (招待講演)、第 33 回溶液化学シンポジウム, 京都大学, **2010**, 11 月
- (6) 梅林泰宏, 吉井未生, 金久保光央, 亀田恭男, 藤井健太, 竹内宗孝, 狩野康, 松林伸幸
“1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム ビス-(トリフルオロスルホニル)アミドイオン液体への CO₂ の溶解 – 溶媒和と自由エ

エネルギー計算と溶媒和構造”、第 33 回
溶液化学シンポジウム, 京都大学, **2010**,
11 月

- (7) 森 脩人, 藤井健太, 関 志朗, 都築誠二,
梅林泰宏

“イオン液体[C₂mIm][FSA]中のリチウム
イオン溶媒和の温度依存性と脱溶媒和エン
タルピー”、日本分析化学会第 59 年会,
東北大学, **2010**, 9 月

- (8) 浜野洋志, 藤井健太, 亀田恭男, 梅林泰
宏

“高エネルギーX線回折実験と MD シミュ
レーションによる、プロトン性 N - アル
キルイミダゾリウム系イオン液体の液体
構造研究”、日本分析化学会第 59 年会,
東北大学, **2010**, 9 月

- (9) 吉井未生, 藤井健太, 亀田恭男, 金久保
光央, 梅林泰宏

“高エネルギーX線回折実験と MD シミュ
レーションによるイオン液体ナノ相分離
構造の陽イオン骨格構造依存性”、日本
分析化学会第 59 年会, 東北大学, **2010**, 9
月

6. 研究組織

- (1) 研究代表者

藤井 健太 (FUJII KENTA)
東京大学・物性研究所・特任研究員
研究者番号: 20432883

