

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 4 月 27 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550019

研究課題名(和文) 周波数軸から見たイオン液体のワルデン積の研究

研究課題名(英文) Study on Walden product of ionic liquids from the view of frequency axis

研究代表者

山口 毅 (Yamaguchi, Tsuyoshi)

名古屋大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：80345917

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：イオン液体の当量伝導度と粘度の積であるワルデン積の微視的起源を明らかにするために、各種イオン液体の交流電気伝導度と粘性緩和スペクトルを実験的に測定し、両者の緩和時間の比較を行った。カチオンのアルキル鎖長の増大に伴うワルデン積の減少は、高周波ずり弾性率の低下で説明された。アルキル鎖長が同程度の場合には、粘度の増加と共に、伝導度の緩和が粘度の緩和より速くなりワルデン積が増加した。中性子準弾性散乱で報告された微視的構造緩和と比較すると、高粘度域では両緩和共に構造緩和より遅くなるが、粘度のほうがデカップリングの大きさが大きく、そのために粘度と伝導度の間のデカップリングが起こることが示された。

研究成果の概要(英文)：The microscopic mechanisms determining the Walden product of ionic liquids were investigated by measuring the frequency-dependent conductivity and viscosity experimentally. With lengthening the alkyl chain of the cation, the high-frequency limiting shear modulus decreases, thereby the Walden product decreases. Comparing the ionic liquids with similar alkyl chain lengths, the relaxation of conductivity becomes faster than that of viscosity with an increase in viscosity, which leads to the increase in the Walden product. Both relaxation times becomes faster than that of the microscopic structure determined by the inelastic neutron scattering. The decoupling from the structural relaxation is larger for viscosity than for conductivity, which leads to the decoupling between the relaxations of viscosity and conductivity.

研究分野：溶液物理化学

キーワード：イオン液体 伝導度 粘度 緩和 輸送物性 中性子準弾性散乱

1. 研究開始当初の背景

イオン液体はイオンのみからなるにもかかわらず室温付近で液体状態を取る物質であり、その高イオン伝導性、熱安定性、電気化学的安定性などの特異な性質から、反応・分離媒体や電気化学デバイスの電解液等への応用が期待されている。

イオン伝導度と粘度は、イオン液体の実用上重要な物性であり、両者の関係はしばしば、ワルデンプロットという形で整理されてきた。ワルデンプロットは、当量電気伝導度と粘度の積で定義されるワルデン積が一定という経験則であるワルデン則に基づき、当量伝導度と粘度の逆数を両対数グラフ上で相関をとったプロットである。ワルデンプロット上で適当に決定した傾き1の「理想線」からのずれを元に、イオン液体の分類がなされてきたが、イオン液体のワルデン積の変化を決定する微視的機構が明らかではないために、ワルデン積に基づくイオン液体の分類の分子論的な意味もまた不明瞭であった。

2. 研究の目的

粘度や伝導度などの輸送係数は、液体のダイナミクスを反映した動的な物理量である。粘度は高周波より弾性率と粘弾性緩和時間の積であたえられ、イオン伝導度はイオンの並進運動に結合した液体の構造緩和時間に反比例する。輸送物性を決定する微視的ダイナミクスの時間スケールは、輸送係数の周波数依存性を測定することによって実験的に決定することが可能である。本研究の目的は、イオン液体の粘度・電気伝導度の周波数依存性から、両者を決定する微視的ダイナミクスの時間スケールの指標である緩和時間を決定し、粘度と当量電気伝導度の関係を、両輸送物性の緩和時間の関係と比較することによって、ワルデン積の変化を決定する微視的機構を明らかにすることである。

3. 研究の方法

粘度の周波数依存性は、横波水晶振動子を用いたズリインピーダンス法によって測定した。ズリインピーダンス法の実験装置は、申請者らによる自作のものを用いた。測定周波数は5~205 MHzである。定常粘度の測定には、本研究費で購入したコーンプレート型粘度計を用いた。

交流電気伝導度の測定は、誘電プローブまたは伝導度セルをベクトルネットワークアナライザ(VNA)に接続し、S-matrix法によってプローブまたはセルの交流インピーダンスを測定することで行った。高周波域(200 MHz ~ 3 GHz)の測定は市販の誘電プローブを用い、低周波域の測定には、平行平板型セル(300 kHz ~ 200 MHz)または同軸型セル(300 kHz ~ 700 MHz)を自作し、測定する試料の伝導度の大きさに応じて使い分けて実験した。

試料は全て、測定前に真空加熱下で乾燥し、

本研究費で購入したカールフィッシャー水分計を水分量の確認に用いた。

4. 研究成果

(1) 対称イオンからなるイオン液体の誘電緩和(論文)

電気伝導度の周波数依存性からイオン伝導に結合した微視的ダイナミクスの時間スケールを決定するためには、その前提条件として、イオンの並進運動が交流電気伝導度に支配的であることが求められる。この条件は低周波極限では厳密に成り立つが、イオンの分子内電荷分布の非対称性が大きい場合、イオンの回転相関時間の逆数と同程度の周波数域では、非対称イオンの回転運動もまた、交流電気伝導度に対する寄与を持つ可能性がある。これまでの誘電分光法によるイオン液体のダイナミクスの研究では、伝導度の周波数依存性から決定される誘電緩和スペクトルを、非対称イオンの回転緩和に帰属している例も多い。そこで本研究では、対称性の高いイオンのみからなるイオン液体である Tetraoctylphosphonium bromide (P8Br)の交流伝導度を測定し、非対称イオンを有する異性体である Tetradecyltrihexylphosphonium bromide (P14Br)の交流伝導度と比較することによって、交流伝導度に対する非対称イオンの回転緩和の寄与を見積もった。

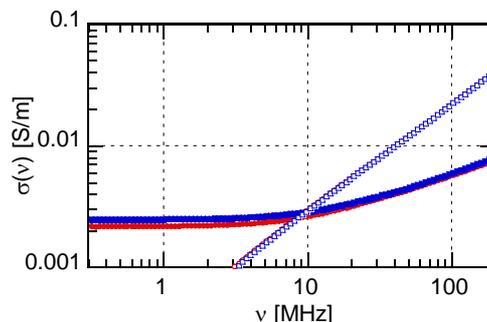


図1 P8Br(赤)とP14Br(青)の交流伝導度。塗り潰し、白抜き記号はそれぞれ実部、虚部を表す。

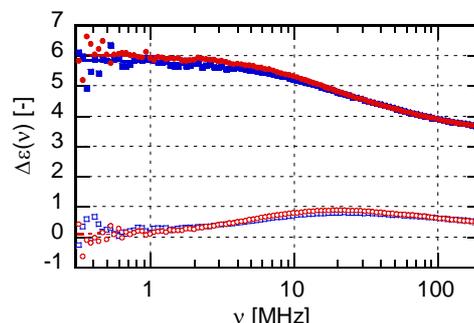


図2 P8BrとP14Brの見かけの誘電緩和とスペクトル。記号の意味は図1と同じ。

図1に50における両イオン液体の交流電気伝導度を示す。低周波極限に対応する直流伝導度 σ_0 はP14Brの方が若干大きい、両イオン液体共に、10~100 MHz領域で同程度の

周波数依存性を示している。

交流電気伝導度 $\sigma(\nu)$ から直流伝導度の寄与を差し引いて

$$\Delta\varepsilon(\nu) \equiv \frac{\sigma(\nu) - \sigma_0}{2\pi\nu\varepsilon_0} \quad (1)$$

(ε_0 は真空の誘電率)で定義される見かけの誘電緩和スペクトル $\Delta\varepsilon(\nu)$ を図 2 に示す。対称イオンからなる P8Br でも、非対称イオンを有する P14Br と誘電緩和の緩和強度は同程度であることが示された。

従来の研究で提案されてきたように、非対称イオンの回転緩和がイオン液体の誘電緩和の機構であるならば、実験結果とは異なり、非対称イオンを有する P14Br の誘電緩和強度は P8Br より大きくなることが予想される。このことから、イオン液体の交流伝導度を決定している主要な運動モードはイオンの並進運動であり、交流伝導度の周波数依存性から決定される緩和時間は、イオン伝導と結合した微視的ダイナミクスの時間スケールを表すものとみなすことができる。

(2) アルキル鎖長依存性 (論文)

アルキルイミダゾリウム系イオン液体は、アルキル鎖長の増大と共に、粘度は増加、当量伝導度は低下する。当量伝導度の減少量は粘度の増加量より大きく、その結果としてワルデン積は減少する。これまでの研究では、このワルデン積の減少に対して、イオンの解離度の減少という説明がなされてきた。本研究では、アルキル鎖長を 4 (butyl) から 8 (octyl) まで変化させた 1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ($[C_n\text{mim}][PF_6]$ 、 n はアルキル鎖長) を対象として、粘度、伝導度の周波数依存性を測定した。

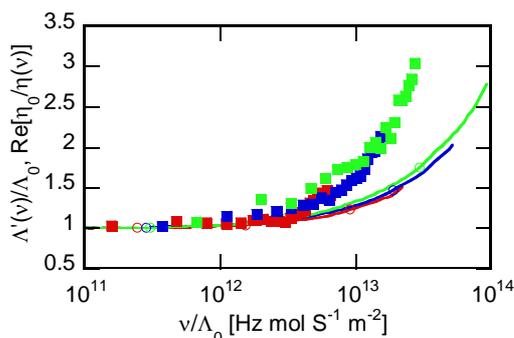


図 3 規格化された交流伝導度(実線) 粘度の逆数() の実部を直流当量電気伝導度 Λ_0 で規格化した周波数に対して図示。試料は $[C_4\text{mim}][PF_6]$ (赤)、 $[C_6\text{mim}][PF_6]$ (青) および $[C_8\text{mim}][PF_6]$ (緑)。

これまでの我々の研究により(引用文献) 粘度の緩和時間 τ_η のアルキル鎖長依存性は、定常粘度 η_0 の粘度依存性よりも大きいことが明らかとなっている。したがって、粘度と緩和時間の間の関係式

$$\eta_0 = G_\infty \tau_\eta \quad (2)$$

に基づいて考えると、高周波ずり弾性率 G_∞ がアルキル鎖長の増大に伴って減少してい

ることになる。 G_∞ は粘度に関係した分子間相互作用の強さを反映する物理量であり、アルキル鎖長の増大に伴って、荷電基密度が減少し、平均的な静電相互作用が弱まったことによって、 G_∞ の減少は説明される。

伝導度の緩和時間 τ_σ も、アルキル鎖長の増大に伴って増加する。しかし粘度の場合とは異なり、図 3 に示すように、直流伝導度で規格化した交流伝導度を、当量伝導度で規格化した周波数に対してプロットすると、アルキル鎖長の異なる試料のスペクトルはほぼ一本のマスターカーブに帰着される。このことは直流当量伝導度 Λ_0 が τ_σ に反比例していることを示している。さらに、同じ規格化された周波数軸に対して粘度の逆数をプロットすると、三試料の粘性緩和スペクトルは、交流伝導度とは異なる別のマスターカーブにほぼ帰着する。このことは即ち、 τ_η と τ_σ の間に比例関係が成り立つことを示している。以上の結果より、ワルデン積 $\eta_0\Lambda_0$ のアルキル鎖長増大に伴う減少は、高周波ずり弾性率 G_∞ の減少に起因していることが分かる。

アルキル鎖長の長いイオン液体は、極性領域と無極性領域がマイクロに分離したドメイン構造を有することが知られている。 G_∞ は極性領域と無極性領域の平均的な分子間相互作用の強さを反映しているため、アルキル鎖長の増大によって無極性領域の体積分率が増加すると、 G_∞ は減少する。一方イオン伝導は、極性領域の分子間相互作用を主に反映しているため、 Λ_0 と $1/\tau_\sigma$ の比例係数は、無極性領域の体積分率の増加の影響をあまり受けない。このように、イオン液体に特徴的なドメイン構造と、各ドメインの体積分率の変化を考えることによって、アルキル鎖長の増加に伴うワルデン積の減少を説明することができる。

(3) 同程度のアルキル鎖長を持つイオン液体のワルデン積 (論文)

イオン液体を構成するカチオン、アニオンの化学種を変化させた場合のワルデン積の変化についても、緩和測定法によって同様の解析を行った。その際に、(2)の研究成果を踏まえ、カチオンに関してはすべてブチル鎖を持つもので統一することで、アルキル鎖長の変化の影響を排除した。試料はアニオンを bis(trifluoromethylsulfonyl)amide ([TFSA]) に統一して、カチオンをそれぞれ 1-butyl-3-methylimidazolium ([bmim])、1-butyl-3-methylpyridinium ([bmpyr])、N-butyl-N-methylpyrrolidinium ([bmpro])、butyltrimethylammonium ([btma]) と変化させた系列と、カチオンを [bmim] で統一してアニオンを [TFSA]、 $[PF_6]$ 、tetrafluoroborate ($[BF_4]$)、trifluoroacetate ([TFA]) と変化させた系列の二系列について 25 で実験を行った。

図 4 に典型例として [bmpyr][TFSA] の交流伝導度・粘性緩和スペクトルを示す。両スペ

クトル共に 100MHz 領域に緩和が見られ、粘度の緩和は伝導度の緩和より若干遅い。緩和時間の定量的解析のため、実測のスペクトルを Cole-Davidson 関数と Debye 関数の和で近似した。図 4 に示されるとおり、モデル関数は実測スペクトルを良好に再現している。

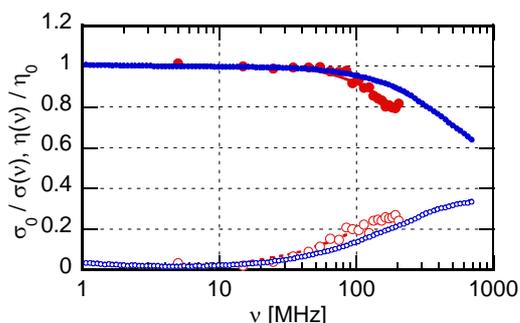


図 4 [bmpyr][TfSA]の粘度(赤)、伝導度の逆数(青)の周波数依存性。丸印、線はそれぞれ実測、モデル関数を示す。

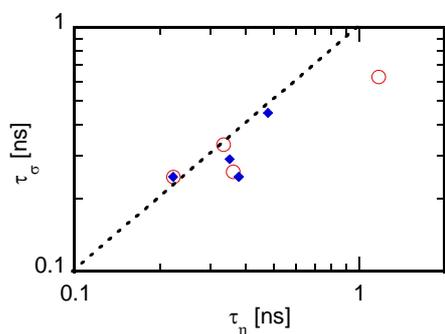


図 5 粘度と伝導度の緩和時間の相関。カチオン、アニオンを変化させた系列をそれぞれ青、赤で示す。

モデル関数のパラメータから決定された、粘度、伝導度の緩和時間 τ_η 、 τ_σ の間の相関を図 5 に示す。全てのイオン液体について、 τ_η は τ_σ と比べて同程度が長い。また、緩和時間が長い試料で、 τ_η と τ_σ の違いが大きくなる傾向も見て取れる。

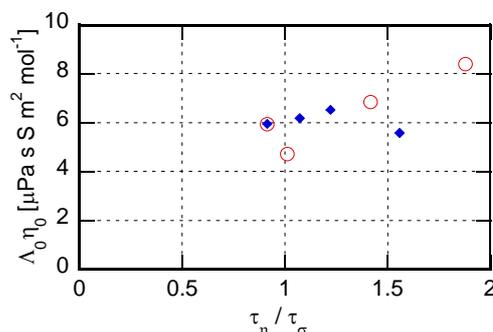


図 6 粘度と伝導度の緩和時間の比 τ_η/τ_σ とワルデン積 $\Lambda_0\eta_0$ との相関。記号の意味は図 5 と同じ。

図 6 に粘度と伝導度の緩和時間の間のデカップリングの大きさとワルデン積の相関を示す。もしワルデン積の変化が粘度とイオン伝導の間のデカップリングのみで決定されているのであれば、両者の間には比例関係が

予想される。図 6 に示されるように、緩和時間の比が増大するとワルデン積も増加するという傾向が見られるが、予想される比例関係よりは相関が小さく、また試料ごとの偏差も大きい。したがって、イオン伝導と粘性に關与する分子運動のダイナミクス間のデカップリングは、ワルデン積を変化させる一因とはなっているが、デカップリングのみではワルデン積の変化は説明できず、分子間相互作用の詳細を考慮する必要があると考えられる。

(4) 微視的構造緩和との関係(論文、論文投稿中)

以上の研究では、巨視的物理量である粘度と電気伝導度の周波数依存性の比較により、両者を決定する微視的ダイナミクスの関連からワルデン積を決定する機構の考察を行った。しかし、両物性を決定する微視的ダイナミクス自体の解明のためには、微視的ダイナミクス自体を何らかの手法で測定し、巨視的物性のダイナミクスと比較する必要がある。本研究では比較対象として、中性子準弾性散乱で決定された構造緩和を選択した。

中性子準弾性散乱で測定される微視的構造緩和は、波数 q と時間 t の関数である中間散乱関数 $I(q, t)$ によって表される。ここで波数 q は観測された構造の長さスケールの逆数である。したがって、液体が異なる特徴的長さスケールを持つ複数の構造を有する場合、異なる波数での中間散乱関数を測定することで、長さスケールごとの構造緩和を分離して決定することが可能である。アルキル鎖長の長いイオン液体は、通常の液体にも見られる分子スケールの高波数構造に加えて、極性部と無極性部からなるドメイン構造に由来する低波数構造を有している。山室らは中性子スピンエコー(NSE)法によって両波数における中間散乱関数を測定し、低波数構造の緩和は高波数構造のものより数倍遅いことを示している(引用文献)。

構造緩和と周波数依存の輸送物性の比較は、モード結合理論(MCT)に基づいて行った。交流イオン伝導度の逆数および複素粘性スペクトルは、それぞれに対応した物理量の時間発展に対する記憶関数で与えられる。一方MCTでは、記憶関数は中間散乱関数の二次形式の線形結合で記述される。したがって、NSE法で測定された各波数の中間散乱関数から、以下で定義される関数

$$S_2(q, \nu) \equiv \int_0^\infty dt e^{-2\pi i \nu t} [I(q, t)]^2 \quad (3)$$

を計算し、 $\eta(\nu)$ 、 $1/\sigma(\nu)$ と比較したときに、両者が一致していれば、波数 q の構造緩和が対応する輸送物性に支配的な役割を果たしていることが分かる。

[omim][PF₆]の 50 における比較を図 7 に示す。中性子中間散乱関数は引用文献 のものを用いた。イオン液体に特徴的なドメイン構造の緩和は、粘度、伝導度の緩和より一

桁近く遅く、ドメイン構造のダイナミクスは粘度、イオン伝導に直接は結合していないことが分かる。一方、イオン基間の相関を反映した 10 nm^{-1} の液体構造の緩和は、交流イオン伝導度の逆数と良好に一致しており、イオン伝導は高波数の液体構造のダイナミクスに支配されている。粘弾性緩和は両波数の構造緩和の中間の緩和時間を有しており、両構造のダイナミクス共に単独では粘度を説明できない。

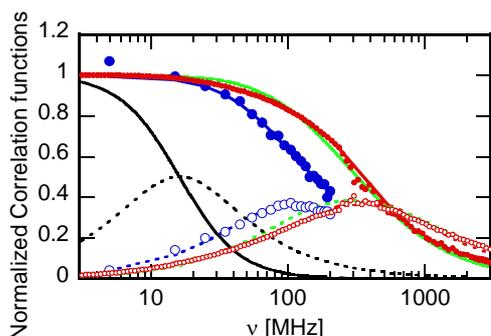


図7 [omim][PF₆]の50における $\eta(\nu)/\eta_0$ (青) $\sigma_0/\sigma(\nu)$ (赤) $q = 3 \text{ nm}^{-1}$ (黒)および 10 nm^{-1} (緑)の $S_2(q, \nu)/S_2(q, \nu)$ 。

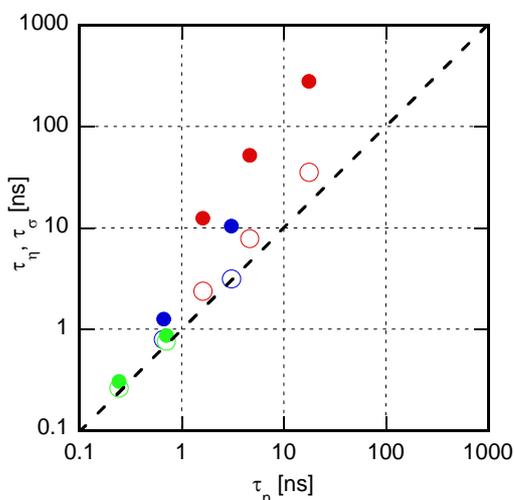


図8 [omim][Cl](赤) [omim][PF₆](青) [omim][TFSA](緑)の τ_n (塗り潰し) τ_σ (白抜き)と中性子中間散乱関数から決定した高波数構造の緩和時間 τ_n との相関

引用文献、で構造緩和が測定されている三種のイオン液体[omim][Cl]、[omim][PF₆]、[omim][TFSA]について、25~60の範囲で粘度、伝導度の周波数依存性を測定し、(3)で記述した手法によって両物性に関わる緩和時間を決定した。求めた緩和時間と中性子中間散乱関数から計算された $S_2(q, \nu)$ の緩和時間との相関を図8に示す。構造緩和時間が短い場合には、粘度・伝導度の緩和時間共に構造緩和時間と一致するが、緩和時間の増大と共に、両輸送物性に関わる緩和時間が構造緩和時間より大きくなるというデカップリングが見られる。デカップリングの強さは粘度より伝導度が大きく、このことは、粘度の温度依存性が伝導度のものより大きいことと

対応している。

過冷却液体の理論研究において、温度の低下と共に中間散乱関数から求められる緩和時間よりも粘弾性緩和時間が遅くなるというデカップリングが報告されており、過冷却液体特有の動的不均一性に起因すると考えられている。図8に見られる τ_n と τ_σ の間のデカップリングは、過冷却液体におけるデカップリングと類似しており、粘性の高いイオン液体のダイナミクスは、過冷却液体と共通の性質を有している。本研究で測定したイオン液体における粘度とモル伝導度の温度依存性の違いは、過冷却液体におけるストークスアインシュタイン則の破れと共通の原因によることが考えられる。

<引用文献>

- "Shear Relaxation of Imidazolium-Based Room-Temperature Ionic Liquids", Tsuyoshi Yamaguchi, Sho Miyake and Shinobu Koda, *Journal of Physical Chemistry B*, 114, 8126-8133 (2010)
- "Hierarchical Structure and Dynamics of an Ionic Liquid 1-Octyl-3-methylimidazolium Chloride", O. Yamamuro, T. Yamada, M. Kofu, M. Nakakoshi, M. Nagao, *Journal of Chemical Physics*, 135, 054508 (2011)
- "Heterogeneous Slow Dynamics of Imidazolium-Based Ionic Liquids Studied by Neutron Spin Echo", M. Kofu, M. Nagao, T. Ueki, Y. Kitazawa, Y. Nakamura, S. Sawamura, M. Watanabe, O. Yamamuro, *Journal of Physical Chemistry B*, 117, 2773-2781 (2013)

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7件)

"Dielectric and shear relaxations of ionic liquid composed of symmetric ions", Tsuyoshi Yamaguchi and Shinobu Koda, *Journal of Chemical Physics* (査読有), 141(14), 144503 (2014). DOI: 10.1063/1.4897988

"Quantitative Analysis of Conductivity and Viscosity of Ionic Liquids in Terms of Their Relaxation Times", Tsuyoshi Yamaguchi, Eiichiro Nakahara, Shinobu Koda, *Journal of Physical Chemistry B* (査読有), 118(21), 5752-5759 (2014). DOI: 10.1021/jp502631q

"Interpretation of the Variation of Walden Product of Ionic Liquids with Different Alkyl Chain Lengths in Terms of Relaxation Spectra", Tsuyoshi Yamaguchi, Eiichiro Nakahara, Keitaro Sueda, Shinobu Koda,

Journal of Physical Chemistry B (査読有), 117(15), 4121-4126 (2013). DOI: 10.1021/jp401280a

"Relationship between mesoscale dynamics and shear relaxation of ionic liquids with long alkyl chain", Tsuyoshi Yamaguchi, Ken-ichi Mikawa, Shinobu Koda, Kenta Fujii, Hitoshi Endo, Mitsuhiko Shibayama, Hiroshi Hamano, and Yasuhiro Umebayashi, Journal of Chemical Physics (査読有), 137(10), 104511 (2012). DOI: 10.1063/1.4751547

[学会発表](計17件)

「アルキル鎖長の異なるイミダゾリウム系イオン液体の緩和スペクトルとワルデン則」, 第35回溶液化学シンポジウム、2012/11/13、山口 毅、末田 圭太郎、三河 健一、中原 栄一郎、香田 忍、早稲田大学(東京都)

「イオン液体の粘度・伝導度の周波数依存性と構造緩和との比較」, 第68回日本物理学会年次大会、2013/3/27、山口 毅、中原 栄一郎、香田 忍、広島大学(広島県)

「イオン液体の構造緩和と輸送物性」, 第36回溶液化学シンポジウム、2013/10/10、山口 毅、中原 栄一郎、米澤 拓也、香田 忍、北海道大学(北海道)

「緩和測定によるイオン液体の輸送物性の研究」, 第4回イオン液体討論会、2013/11/21、山口 毅、香田 忍、慶応大学(神奈川県)

"Study on Transport Properties of room-temperature ionic liquids using relaxation measurements", 9th Liquid Matter Conference, 2014/7/21, Tsuyoshi Yamaguchi, Shinobu Koda, Lisbon University (Portugal)

「イオン液体における粘度・伝導度の緩和と中性子中間散乱関数のデカップリング」, 日本物理学会秋季大会、2014/9/8、山口 毅、米澤 拓也、香田 忍、中部大学(愛知県)

「イオン液体・電解質溶液の輸送物性に関する研究」, 第37回溶液化学シンポジウム(招待講演)、2014/11/14、山口 毅、アバンセ(佐賀県)

「イオン伝導性液体の構造緩和と輸送物性」, 電気化学会第82回大会(招待講

演) 2015/3/15、山口 毅、横浜国立大学(横浜市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山口 毅 (Yamaguchi, Tsuyoshi)
名古屋大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号: 80345917