

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 4 月 7 日現在

機関番号：32665

研究種目：基盤研究（C）（一般）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560786

研究課題名（和文）

イオン液体を環境負荷低減物質として応用するための粘度および密度測定に関する研究

研究課題名（英文）

Study on the Measurement of Viscosity and Density of Ionic Liquid for Applying It as Low Environmental-Burden Product

研究代表者

栗原 清文（KURIHARA KIYOFUMI）

日本大学・理工学部・教授

研究者番号：50186508

研究成果の概要（和文）：

イオン液体は難燃性・低蒸気圧・高導電性などの特徴により、グリーンケミストリーの観点から、将来の低環境負荷物質として注目されている。このイオン液体の応用を検討する際には基礎物性としてイオン液体の化学工学物性が必要となり、その一つに粘度がある。

本研究は広い温度範囲における正確なイオン液体の粘度測定とその温度依存性を検討することを目的として、まず、Marsh らがイオン液体の粘度測定の基準物質として推奨している[HMIM][TFSI]の粘度測定 293.15～353.15 K において測定し、測定装置および、測定方法の検証を行った。次に、[BMIM][BF₄]、[BMIM][PF₆]、[EMIM][BF₄]、[MPI][TFSI]、[PP₁₃][TFSI]、[PMIM][BF₄]、[THTDP][Cl]、[BMP][TFSI]、[BMIM][I] および [BMIM][I] のイオン液体を対象に、293.15～353.15 K における粘度測定を行い、得られた実測値を Vogel-Fulcher-Tammann 式により相関をしたものである。

研究成果の概要（英文）：

The viscosities of ten ionic liquids, [HMIM][TFSI], [BMIM][BF₄], [BMIM][PF₆], [EMIM][BF₄], [MPI][TFSI], [PP₁₃][TFSI], [PMIM][BF₄], [THTDP][Cl], [BMP][TFSI], [BMIM][I], and [BMIM][I] were measured with a falling ball viscometer at 293.15 to 353.15 K and atmospheric pressure. Marsh et al. have recommended [HMIM][TFSI] as the reference ionic liquid, and determined its viscosities as recommended values for measuring viscosities. The experimental viscosities of this ionic liquid agreed with those values with a relative deviation of ± 0.4 %. The Vogel-Tammann-Fulcher equation was also used to correlate the experimental viscosity data of the ten ionic liquids. The experimental viscosity data were in agreement with those calculated using the Vogel-Tammann-Fulcher equation.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	3,000,000 円	900,000 円	3,900,000 円
2010 年度	500,000 円	150,000 円	650,000 円
2011 年度	500,000 円	150,000 円	650,000 円
年度			
年度			
総計	4,000,000 円	1,200,000 円	5,200,000 円

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学，化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：環境材料，物性実験，化学工学

1. 研究開始当初の背景

イオン液体は室温で液体になるイオン性の

物質を指し、近年注目されている新規物質の一つである。このイオン液体は、液体でありな

がら不揮発性であり不燃性を示し、また熱安定性や化学的安定性に優れ、加えて導電性が高く、電気分解にも耐性を持つなど極めて特異な性質を示す。そこで、このような特徴を生かした次のような多岐に渡る用途が考えられており、その研究が現在、世界各国で積極的に進められている。

- (1) 電気二重層キャパシタ、燃料電池、リチウム電池あるいは湿式太陽電池の電解質
- (2) 高真空下での水銀の代替物質、高温での熱媒体、潤滑剤

またグリーンケミストリーの観点から、従来の有機溶媒に代わる将来の環境負荷低減物質としてもその応用が期待されている。

- (3) 合成や触媒反応に用いるリサイクル可能な反応溶媒
- (4) 水と混合することにより二液相を形成することを利用した廃水中の不純物や汚泥物を抽出・分離するための抽出溶媒

しかしイオン液体は新規物質であるだけに、基本的な物性値が不足しているのが現状である。特にイオン液体を上記の用途に応用する場合には、高粘度物質であるイオン液体の粘度を下げるのが技術的な課題である。したがって、イオン液体の粘度はその応用を検討する上で非常に重要な基礎物性と位置づけられるが、粘度データの報告は近年増加しているものの十分とはいえない。またデータが入手できる場合でも、その値は、多くの場合、298.15K (25℃)のみであることから、イオン液体の粘度の温度依存性を検討する上でも、広い温度範囲で正確な粘度測定を行うことが急務であると考えられる。

2. 研究の目的

本研究の目的は、次の通りである。

- (1) 粘度データが不足しているイオン液体を対象に、293.15K から 353.15K に渡る広範囲の温度における常圧下の粘度測定。
- (2) 粘度測定に必要な常圧下のイオン液体の密度測定。
- (3) イオン液体の粘度データの相関。

3. 研究の方法

本研究では上記の目的を達成するため、次の方法で研究を遂行した。

- (1) イオン液体の粘度および密度の既往の文献値を収集し、本研究の実測値と合わせてデータベースを作成した。また、文献値は本研究の実測値の妥当性の比較にも使用した。
- (2) Anton Paar 社製振動式密度計 DMA5000 を用いて、次の 10 種のイオン液体の大気圧

下の密度測定を、温度範囲 293.15 ~ 353.15K (20~80℃)で行った。

- ① 1-hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethyl sulfonyl)imide [HMIM][TFSI]
- ② 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate [BMIM][BF₄]
- ③ 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate [BMIM][PF₆]
- ④ 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate [EMIM][BF₄]
- ⑤ 1-methyl-1-propylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide [MPI][TFSI]
- ⑥ 1-methyl-1-propylpiperidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide [PP₁₃][TFSI]
- ⑦ 1-propyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate [PMIM][BF₄]
- ⑧ trihexyltetradecylphosphonium chloride [THTDP][Cl]
- ⑨ 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide [BMP][TFSI]
- ⑩ 1-butyl-3-methylimidazolium iodide [BMIM][I]

- (3) Anton Paar 社製落球式自動マイクロ粘度計 AMVn を用いて、先に測定した密度データに基づき、10 種のイオン液体の大気圧下の粘度を 293.15~353.15K において測定した。
- (4) 測定した粘度データの相関を、Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) 式を用いて行った

4. 研究成果

(1) イオン液体の粘度に関する文献調査

本研究では、粘度測定に先立ち、既往のイオン液体の粘度データについて文献調査を行い、収集したデータを、イオン液体粘度データベースに入力した。収集した文献数はイオン液体 119 種に関する 84 件であった。これにより、現状で論文として公表されているイオン液体の粘度に関する情報を把握するとともに、その問題点の整理および今後の実験計画の作成のための指針を得た。またイオン液体を含むイオン液体混合系についても文献調査も行い、99 系 47 件の文献中から 390 データセットの粘度データを収集した。この結果、混合系の粘度測定の動向を把握することができた。

(2) 粘度計の校正

本研究ではイオン液体の粘度測定に、Anton Paar 社粘度計 AMVn を用いた。AMVn は、大気圧下で温度範囲 278.15~408.15 [K] (精度 ± 0.05 [K]) において、試料を充填するキャピラリーを交換することにより、0.3 から 20000 [mPa·s] に渡る広範囲の粘度測定が可能な落球式であり、その測定原理はストークスの法則に基づく。

すなわち本粘度計では、測定温度に保持されている試料を充填したホウ珪酸ガラス製キャピラリー中を、適切な角度で金属球を落下させたとき

の落下時間 t を測定することにより、次式を用いて試料粘度 η [mPa·s] を求めることができる。

$$\eta = K(\rho_k - \rho_m)t \quad (1)$$

ここで K は装置定数(mPa·m³/kg), ρ_k は金属球の密度(kg/m³), ρ_m は試料の測定温度における密度(kg/m³)である。そのため、本装置を粘度測定に用いる場合、まず装置の校正として、測定条件ごとにあらかじめ試料密度 ρ_m を既知として、装置定数 K を決定しなければならない。

そこで本研究では、粘度および密度データが与えられている粘度計校正用標準液として、Cannon社製 N75 および S600 を用いて K の決定を行った。なお二つの標準液は、測定対象とするイオン液体の予想される粘度範囲に合わせて次のように使い分けた。

N75 : [HMIM][TFSI], [BMIM][BF₄],
[BMIM][PF₆], [EMIM][BF₄],
[MPI][TFSI], [PP₁₃][TFSI],
[PMIM][BF₄], [BMP][TFSI]
S600 : [THTDP][Cl], [BMIM][I]

またいずれの標準液についても、温度ごとに落下角度を 20°~40°に変化させて K を測定し、 K 値のバラツキが少ない角度を最適角度として採用した。その結果、いずれもわずかながら、 K に温度依存性を確認したため、本研究では K を温度 T [K] の一次関数として取り扱うこととした。なお、温度の一次式から算出した K を用いて求めた粘度の測定精度は、その再現性等も総合的に判断して、4%以内と見積もった。

(3) 装置および方法の検証

本研究では 10 種のイオン液体を測定したが、その中でまず、Dr. Kenneth N. Marshらによるイオン液体の物性測定に関するプロジェクト、IUPAC Project 2002-005-1-100 において(2009年にその報告書が発表された)、イオン液体の密度および粘度測定に対する基準物質として推奨された [HMIM][TFSI] を測定対象として、その粘度を 293.15~353.15K において測定し、装置ならびに測定方法の検証を行った。図 1 には粘度の測定結果を Marsh らの推奨値および文献値とともに示す。[HMIM][TFSI]については 17 件の文献値が入手できたが(図にはデータ間の差異が大きい 7 件の文献値を示す)、図のように既往の文献値の間には差異が認められ、黒線で示す本イオン液体の粘度の推奨値とも一致していないデータも見て取れる。

図 2 には、本研究で測定した粘度データならびに文献値と、Marsh らの推奨値との相対偏差を示すが、文献値に対して本実測値は、推奨値と 0.8%以内で一致しており、推奨値の精度が±2%(図中の黒線)であることを考慮すると、本研究で用いた装置および方法により、イオン液体の粘度を高精度で測定できることを確認した。

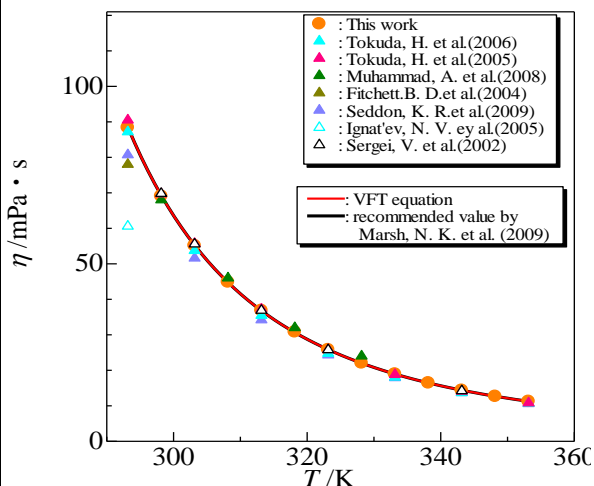


図 1 [HMIM][TFSI]の粘度の測定結果

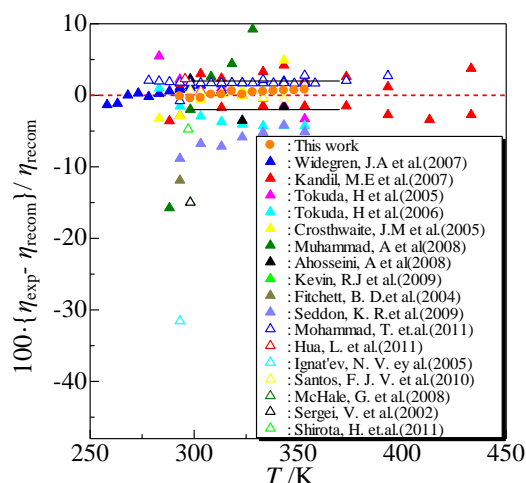


図 2 [HMIM][TFSI]の粘度の実測値と推奨値との比較

(4) 粘度の測定結果

本研究では測定装置ならびに実験方法の検証に引き続き、前述の9種のイオン液体の粘度測定を293.15~353.15Kにおいて行った。次の図3~11に、それらの結果を文献値とともに示す。

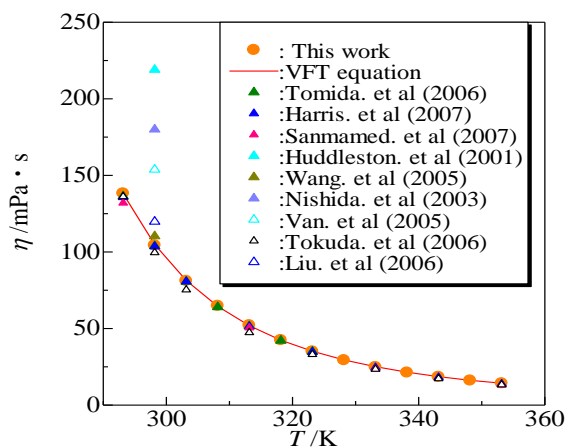


図 3 [BMIM][BF₄] の粘度の測定結果

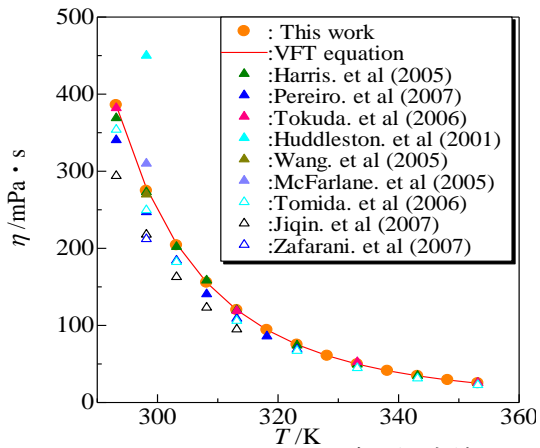


図4 [BMIM][PF₆] の粘度の測定結果

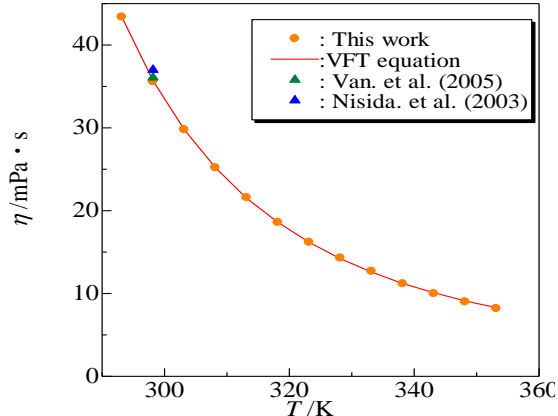


図5 [EMIM][BF₄] の粘度の測定結果

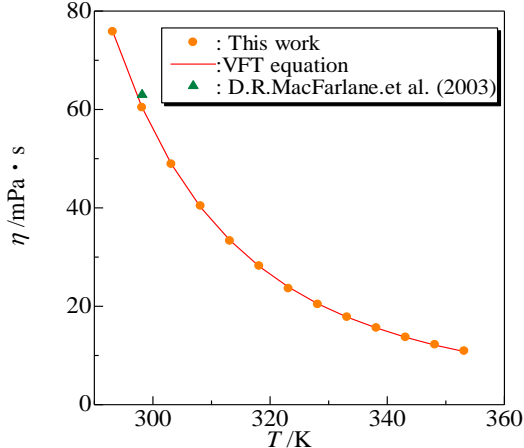


図6 [MPI][TFSI] の粘度の測定結果

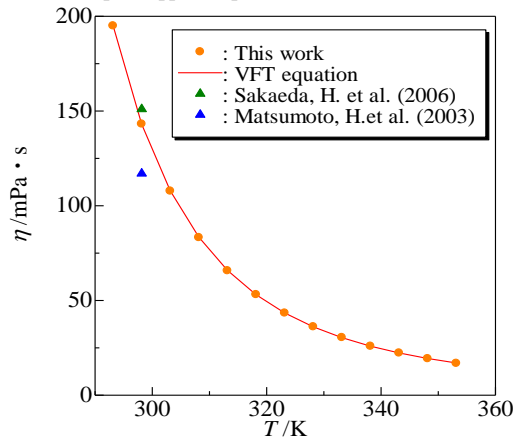


図7 [PP₁₃][TFSI] の粘度の測定結果

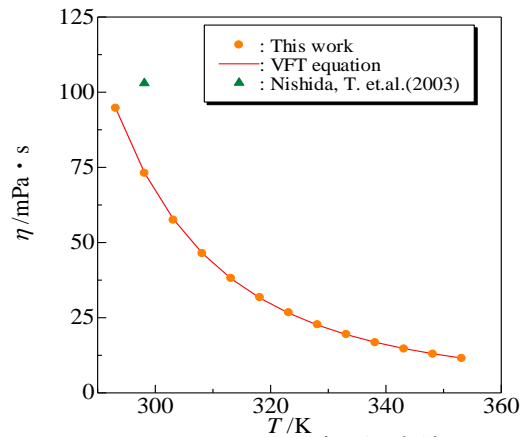


図8 [PMIM][BF₄] の粘度の測定結果

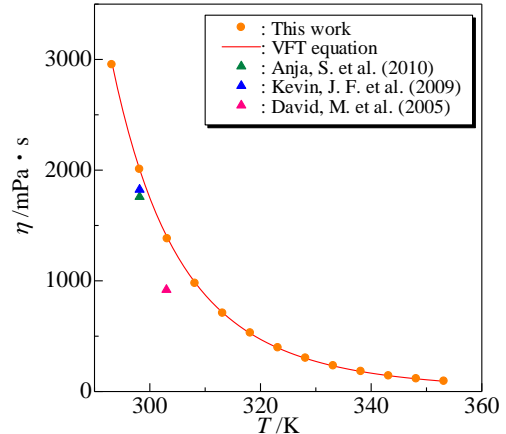


図9 [THTDP][Cl] の粘度の測定結果

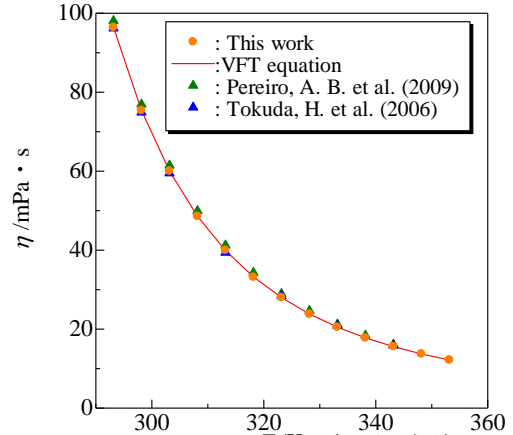


図10 [BMP][TFSI] の粘度の測定結果

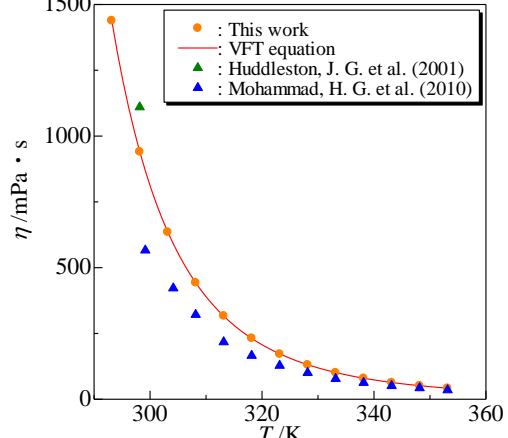


図11 [BMIM][I] の粘度の測定結果

図3に示すように，[BMIM][BF₄]は温度293.15～353.15 [K]において，9つの文献が入手可能であった．これらの中で，8つの文献が298.15 [K]における粘度データのみを報告しており，かつ図に示すように文献値間に大きな差異が認められたが，Harrisらの値とSanmamedらの値は約4[mPa・s]で一致している．これに対して，本実測値はHarrisらとSanmamedらの値と，2%以内で一致した．同様な文献の傾向は[BMIM][PF₆]についても認められ，入手した9つの文献の中で，298.15 [K]以外に複数の温度で粘度データを報告している文献は5文献であり，文献値間の差異も図4のように小さくない．その中でHarrisらの値とTomidaらの値は，約3 [mPa・s]で一致しており，本実測値もこれらの値と1%以内で一致した．

一方，図5の[EMIM][BF₄]と図6の[MPI][TFSI]については，298.15[K]における粘度を報告している文献以外([EMIM][BF₄]は2文献，[MPI][TFSI]は1文献)確認できなかったことから，本研究では得られた両イオン液体の293.15～353.15 [K]における粘度データは，工学的に貴重なデータであると考えられる．

また，図7の[PP₁₃][TFSI]，図8の[PMIM][BF₄]および図9の[THTDP][Cl]は，これまでに室温付近以外の粘度データは報告されておらず，本研究により，293.15～353.15 Kにおける粘度データが得られた．また，図10の[BMP][TFSI]および図11の[BMIM][I]については，既往の文献値と比較して，より高温側および低温側で粘度データを測定することができた．

なお本研究では，粘度測定に必要なイオン液体の密度 ρ_m を，10種のイオン液体すべてについて，Anton Paar社製振動式密度計DMA5000(精度±0.05 kg/m³)を用いて測定したが，本研究における密度の測定値は[HMIM][TFSI]のMarshらが示した密度の推奨値と0.06%以内で一致した．

(5) 粘度データの相関

本研究では，測定した粘度データを次式に示すVogel-Fulcher-Tammann (VFT)式を用いて相関した．

$$\eta = Ae^{\frac{B}{T-T_0}} \quad (2)$$

式中，A [mPa・s]，T₀ [K]およびB [K⁻¹]はVFT式のフィッティングパラメーターである．

相関結果を図1および図3～8中の赤線で，実測値と相関値の相対平均偏差 $|\Delta\eta/\eta|_{av.}$ を表1に示す．図のように，実験値と相関値の一致は良好であり，10種のイオン液体のオーバーオールでの相対平均偏差は約0.4%であった．

Table1 Deviations between the experimental and correlated viscosity of ten ionic liquids at 293.15–353.15 K

No.	Ionic liquid	$ \Delta\eta/\eta _{av.}[\%]^*$
①	[HMIM][TFSI]	0.2
②	[BMIM][BF ₄]	0.4
③	[BMIM][PF ₆]	0.2
④	[EMIM][BF ₄]	0.6
⑤	[MPI][TFSI]	0.3
⑥	[PP ₁₃][TFSI]	0.2
⑦	[PMIM][BF ₄]	0.5
⑧	[THTDP][Cl]	0.7
⑨	[BMP][TFSI]	0.1
⑩	[BMIM][I]	0.3

* $|\Delta\eta/\eta|_{av.} = 100(|\eta_{calct.} - \eta_{exptl.}| / \eta_{exptl.}) / NDP$
NDP=Number of data points

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0件)

[学会発表](計3件)

- ①伊藤浩太，牧野太郎，石井健太，平野倫子，栗原清文，松田弘幸，栃木勝己：落球式粘度計を用いた8種のイオン液体の293.15～353.15Kにおける粘度測定，化学工学会第43回秋季大会，名古屋工業大学，平成23(2011)年9月15日．
- ②栗原清文，伊藤浩太，牧野太郎，松田弘幸，栃木勝己：落球式粘度計を用いたイオン液体の粘度測定の検討，分離技術会年会2010，明治大学アカデミーコモン(東京・駿河台)，平成22(2010)年6月4日．
- ③牧野太郎，河内天平，松田弘幸，栗原清文，栃木勝己：落球式粘度計を用いたイオン液体[BMIM][PF₄]，[BMIM][PF₆]の温度293.15～353.15 Kにおける粘度測定，分離技術会年会2009，明治大学理工学部，平成21(2009)年6月13日．

6. 研究組織

(1)研究代表者

栗原清文(KURIHARA KIYOFUMI)
日本大学・理工学部・教授
研究者番号:50186508

(2)研究分担者

()

研究者番号:

(3)連携研究者

()

研究者番号: