

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560918

研究課題名(和文) シリコンイオン液体中での過渡回折格子法による短寿命ラジカル種の拡散係数の測定

研究課題名(英文) Measurement of diffusion coefficients of radical in silicon ionic liquids by transient grating method

研究代表者

高橋 憲司 (Takahashi, Kenji)

金沢大学・自然システム学系・教授

研究者番号：00216714

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：イオン液体は、実質上ゼロの蒸気圧、イオン伝導性、高い溶解力などユニークな性質を持っている。しかしながら、イオン液体は一般に高粘性流体である。この高い粘度は、拡散に支配されるようなプロセスには大きな欠点である。我々はシリコンオイル中での拡散係数は、分子性混合溶媒やイオン液体中での拡散係数に比較して、約10倍程速い速度定数であることを見出した。この結果から、シリコンオイルを構成しているポリシロキサン構造をもつ溶媒中では、反応分子が速く拡散できることが示唆された。そこで、ポリシロキサン構造を持つイオン液体を合成し、拡散係数を測定した。

研究成果の概要(英文)：Ionic liquids (ILs) have various interesting properties, for example, low vapor pressure, high electrical conductivity, chemical stability. Due to these unique properties, ILs can overcome the drawback of organic solvents such as high vapor pressure and flammability. Therefore it is attracted much attention as an electrolysis solution in Li ion battery. However it is known that molecular diffusion in IL is generally slow, because viscosities of ILs are higher than that of organic solvent. On the other hand, it has been reported that molecular diffusion in silicone oil is higher than that in organic solvents with the same viscosity. Therefore we expected that siloxane functional group may improve the rate of molecular diffusion. Our present purpose is analysis of transport property in silicone ionic liquids (SILs) which is applicable to electrochemical devices. We applied the transient grating (TG) method in order to determine diffusion coefficients in SILs.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・反応工学・プロセスシステム

キーワード：イオン液体 拡散 粘度 シリコン シロキサン 過渡回折

### 1. 研究開始当初の背景

イオン液体は、「塩(えん)」であるにもかかわらず常温でも液体状態の物質群である。その低い融点のみならず、実質上ゼロの蒸気圧、イオン伝導性、高い溶解力など通常の液体の概念を破る多様でユニークな性質を持っている。また、イオン液体を構成するカチオンとアニオンの組み合わせを変えることにより、数限りない様々な機能を有する液体を創成できるという特徴があり、有機合成の溶媒のみならず、酵素反応やリグノセルロースのプロセッシング、電気化学デバイスの電解液など広く応用が進められつつある。

しかしながら、イオン液体は一般に高粘性流体である。最も粘度の低いイオン液体でも約 20mMPas 程度である。この高い粘度は、拡散に支配されるようなプロセスには大きな欠点である。

最近、申請者らはシリコンオイル中での拡散律速反応速度定数を測定した。比較のために同一粘度のグリセリン/エタノール混合溶媒およびアンモニウム系イオン液体中でも測定した。その結果、シリコンオイル中での拡散係数は、分子性混合溶媒やイオン液体中での拡散係数に比較して、約 10 倍程速い速度定数であることが分かった。これらの結果から、シリコンオイルを構成しているポリシロキサン構造をもつ溶媒中では、反応分子が速く拡散できることが示唆された。そこで、ポリシロキサン構造を持つイオン液体を合成し、実際に拡散係数を測定する着想に至った。

### 2. 研究の目的

そこで、側鎖にシリコンオイル状のポリシロキサンを持つ新規イオン液体を合成し、その中での分子拡散係数を測定し、ポリシロキサンの効果を検討する。また、構造の異なるポリシロキサンを用いて新規イオン液体を合成し、高粘度であるにもかかわらず分子拡散の速いイオン液体の設計指針を見出す。

### 3. 研究の方法

分子拡散測定には、コヒーレントなレーザーパルスによって過渡的に形成される回折格子を利用した過渡回折格子法を用いる。この手法では、通常の方法では測定不可能な反応性の高いラジカル種の拡散係数を求めることができる。

Nd-YAG レーザーからの 3 倍波のパルス光をハーフミラーにより 2 つのパルスビームに分けて、それらをサンプルで交差させて光の干渉縞を作る。光が強い部分では分子が励起されて、濃度の濃淡の縞が出来る。この濃度の濃淡の変化をプローブ光(ヘリウムネオンレーザー)により検出する。

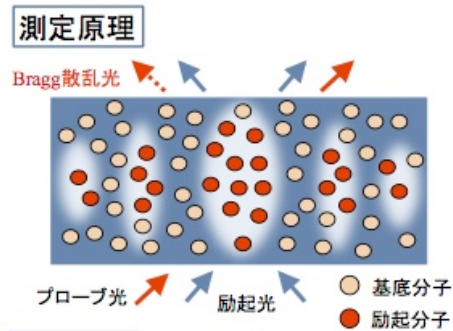


Fig.1. Principal of TG method.

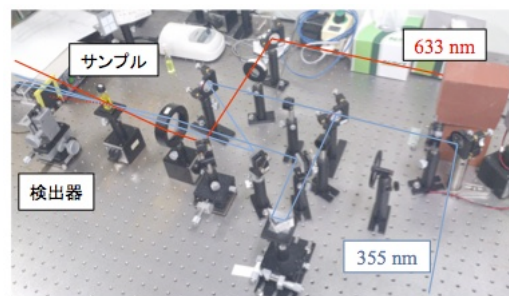


Fig.2. Experimental apparatus.

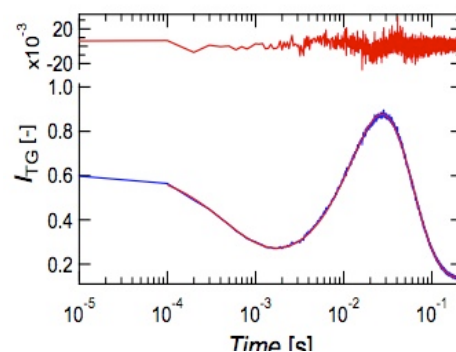


Fig.3. An example TG signal.

#### 4. 研究成果

イミダゾリウム系のイオン液体およびピロリジニウム系のシリコンイオン液体を合成した。いずれも、アニオン交換法により疎水性のシリコンイオン液体の合成を行った。初めに、Acetonitrile を溶媒に用いて、n-methylpyrrolidine とシリル基を持つハロゲン化物を等モルで反応 (80°C で 48 時間) させて、Cl<sup>-</sup> をアニオンとするイオン液体を合成した。得られた褐色のイオン液体を活性炭洗浄した後、dichloromethane を溶媒として、室温で 24 時間攪拌しながらアニオン交換を行い、目的のシリコンイオン液体を合成した。その後、水洗浄を数回行い、24 時間真空乾燥を行った。n-methylpyrrolidine をベースとするシリコンイオン液体も同様の手順により合成した。アニオンには TFSA, FSA, PF<sub>6</sub> を用いて、分子構造は NMR によって確認した。

過渡回折格子法 (TG 法) には励起光として 355nm の Nd:YAG レーザー、プローブ光として 633nm の He-Ne レーザーを用いた。Diphenylcyclopropanone (DPCP) の光解離反応を利用し、CO, diphenylacetylene (DPA) 及び DPCP のシリコンイオン液体中での拡散係数を測定した。

合成したイオン液体の構造を Fig. 4 に示した。propylSiIm カチオン以外では、アニオンに FSA, PF<sub>6</sub> を組み合わせると固体になった。

TG 法により求めた拡散係数の値<sup>2)</sup>を粘度の逆数に対してプロットしたものを Fig. 5 に示す。DPCP, DPA の拡散係数は Stokes-Einstein (SE) 式から得られる計算値より大きい値となり、CO の拡散係数は計算値よりも遥かに大きい結果となった。このことから、CO は高粘度のイオン液体中でも素早く拡散できることがわかった。また、シリコンイオン液体中での CO の拡散係数は、他のイオン液体中よりもわずかに大きい値となった。この結果の原因としてイオン液体の

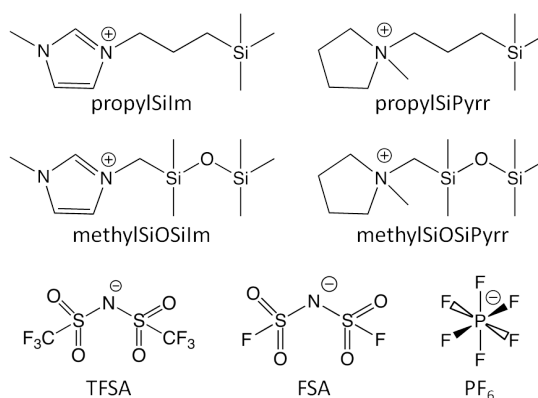


Fig. 4. Cation and anion of silicone ionic liquids.

複雑な構造が考えられる。長いアルキル鎖や大きなアニオンから生まれる空隙により、CO のような小さな分子の拡散を促進することが示唆された。

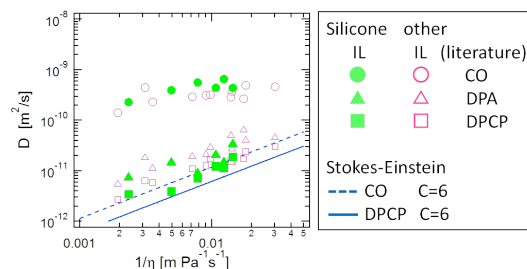


Fig. 5. The plot of the diffusion coefficient in various ILs against  $\eta^{-1}$ .

そこで Gaussian 03 を用いてイオン液体の体積の計算を行った。イオン液体と CO の体積比を考慮したプロットを Fig. 6 に示す。体積比を考慮することによって、比較的よく相関できることが分かった。これにより、イオン液体と拡散分子との体積比が拡散に影響を与えることが示唆された。

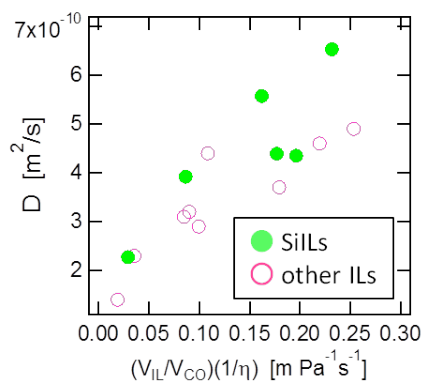


Fig. 6. The plot of the diffusion coefficient of CO against  $(V_{IL}/V_{CO})(1/\eta)$

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 1 件)

Raluca M. Musat, Takafumi Kondoh, Yoichi Yoshida, Kenji Takahashi, Twin-peaks Absorption Spectra of Excess Electron in Ionic Liquids, Radiation Physics and Chemistry, Volume 100, Pages 32-37 (2014)

<http://dx.doi.org/10.1016/j.radphyschem.2014.03.013>

013 (査読 有)

〔学会発表〕 (計 2 件)

1. 合歓垣慎也, 松下裕貴, 高橋憲司, 過渡回折格子法によるシリコンイオン液体中の拡散係数と粘度との関係, 第4回イオン液体討論会, 慶應義塾大学日吉キャンパス, (2013.11)

2. Shinya Nemgaki, Yukie Ohta, Yusuke Hiejima, Kenji Takahashi, The analysis of diffusion coefficient in silicone ionic liquid studied by transient grating method, 33rd International Conference on Solution Chemistry, Kyoto (2013.8)

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

高橋憲司 (TAKAHASHI, Kenji)

金沢大学・自然システム学系・教授

研究者番号: 00216714