

戦略活用プログラム課題利用報告書

課題番号：2005B0860

実施課題名：高導電性・高耐電圧を有するイオン液体の構造解明

実験責任者所属機関・氏名：京都大学エネルギー科学研究科・萩原理加

共同研究者所属機関・氏名：高輝度光科学研究センター・小原真司

使用ビームライン：BL04B2

研究の背景と目的

本研究では高性能燃料電池及び電気二重層キャパシタなどのエネルギー変換デバイス用の新しい電解質として近年注目されているイオン液体について、その構造と物性の相関を明らかにすることを目的としている。

近年、著者らが開発してきたイオン液体、ジアルキルイミダゾリウムフルオロハイドロジェネートEMIIm(HF)_{2,3}Fは、室温で100 mS·cm⁻¹の高い導電率を有するが、耐電圧としてはイオン液体の中ではそれほど高くない3Vという値である。最近、これよりも遥かに高い5Vという耐電圧を有し、かつ導電率も75 mS·cm⁻¹と遜色のない、N-エチル-N-メチルピロリジニウムフルオロハイドロジェネートEMPyr(HF)_{2,3}Fの開発に成功した。本イオン液体は有機塩であり、その液体構造解析は一般の実験室レベルのX線回折装置では困難であり、SPring-8の高エネルギーX線を用いたX線回折測定を行い、これにコンピュータシミュレーションを組み合わせた解析を行うことが不可欠である。

実験結果及び考察

2001Bで測定を行ったEMIIm(HF)_{2,3}Fに関するデータは、現在このイオン液体の低粘性率や高イオン導電性の発現機構を解明するため、MDシミュレーションを用いた研究のために使用されているが、今回再測定を行い、データの精密化を行った。あわせてEMPyr(HF)_{2,3}Fについて測定を行った。回折実験は、試料を平板試料容器に封入し、60KeV程度の高エネルギーX線を用い、透過法で、 θ - 2θ のステップスキャン法により測定を行った。得られたデータは構造因子S(Q)に規格化し、実空間にフーリエ変換した。

図1にEMIIm(HF)_{2,3}F, EMPyr(HF)_{2,3}Fの構造因子S(Q)を示す。EMPyr(HF)_{2,3}Fは $Q=1.0 \text{ \AA}^{-1}$ に存在する第一ピークが液体としては非常に鋭く、またS(Q)が高いQまで強い振動を示しており、EMIIm(HF)_{2,3}Fよりも短範囲構造が発達していると考えられる。その様子は図2に示す実空間関数(全相関関数T(r))にも顕著に表れており、これらの構造の差が物性に少なからず影響を及ぼしていると考えられた。

今後の予定

今後、これらのデータをもとに、液体に存在するイオンを想定し、個々のイオン構造を ab initio 計算で求め、そこで得られたイオンの構造、電荷分布をもとに、EPSR法を用いたシミュレーションにより回折実験データを再現する液体の3次元構造を構築し、そのイオン間相互作用を解析し、物性との比較を行う予定である。

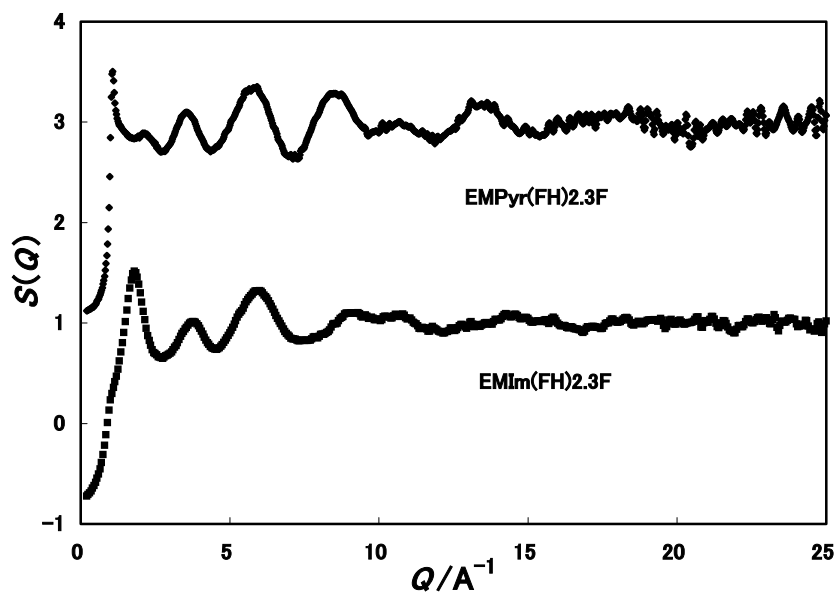


図1 EMIIm(FH)_{2.3}F 及び EMPyr(FH)_{2.3}F の構造因子 $S(Q)$.

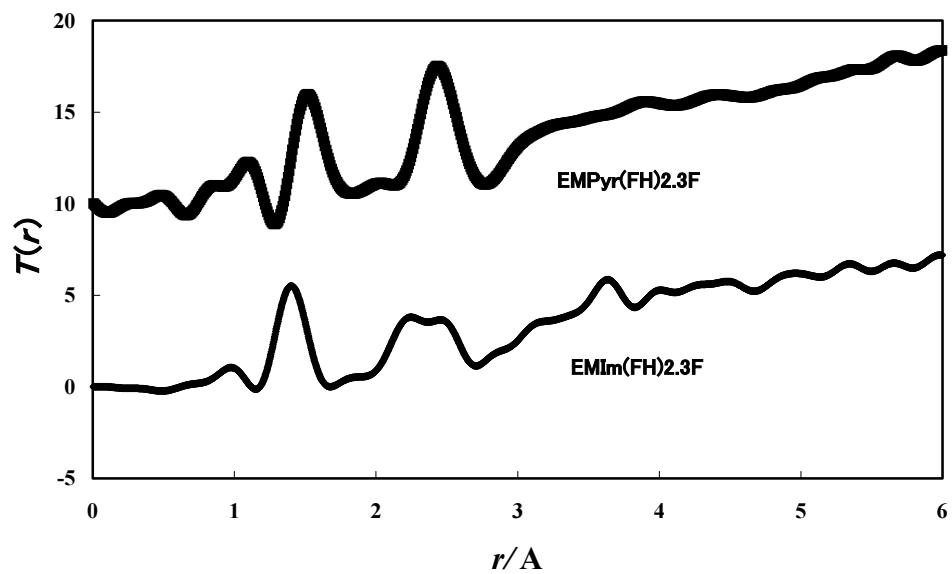


図2 EMIIm(FH)_{2.3}F 及び EMPyr(FH)_{2.3}F の全相関関数 $T(r)$.