

PGSE-NMR 法によって測定する自己拡散係数のデータ精度(第二版)

—イオン液体、特に EMImTFSA を例にして—

早水紀久子

はじめに

自己拡散係数は分子やイオンが位置を移動する速さを表す量で、動的な現象を解析、理解するうえで重要な物理定数である。その測定法については既に手引書をインターネットで公開している。

“PGSE-NMR 法による拡散現象測定の手引書 (第三版) “ 2013/11/30
電解液を中心に拡散係数の解析法を解説してある。

“PGSE-NMR 法による拡散測定の有機電解質への応用 (第二版) “ 2014/01/10
リチウム電解液の拡散係数のスウチデータの公開をしている。

“リチウム電池用電解液の自己拡散係数と関連するデータ集
(第1部) リチウム電池用有機電解液” 2012/09/20

以上は <http://diffusion-nmr.jp/> でアクセスできる。

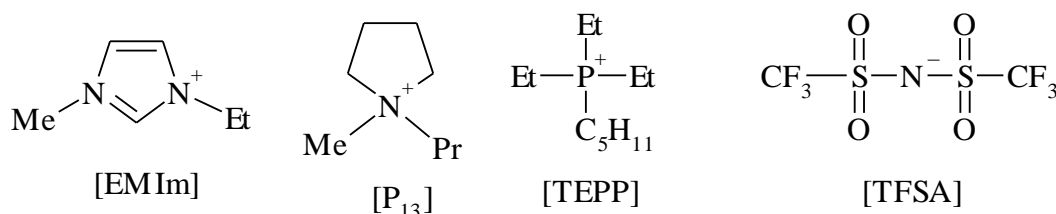
自己拡散係数は溶液の粘度、イオン伝導度、誘電率、密度などの物理定数と相関があり、最近ではコンピュータケミストリーの分野での分子動力学 (MD) でも研究対象にしている。自己拡散係数 (D) は測定サンプルの温度、濃度などによって変化する。NMR で測定する時、 D は観測周波数に依存しないことが知られているが、今回はその実証例が提供されたのでデータを追加することにした。ここではイオン液体を例にして、測定条件設定と自己拡散係数の精度との問題点を示す。精度よく信頼性の高い自己拡散係数測定の参考にしていただきたい。また、発表されている自己拡散係数の確かさを検証する時の目安となることを期待している。最近、University of South Wales (Canberra, Australia) の Prof. Harris から定常状態の磁場勾配法により 30MHz で測定した EMImTFSA の拡散係数のデータを提供された。鉄芯磁石を用いた自家製のプローブで温度と圧力が可変であり、温度を精度よくコントロールできる。PGSE-NMR 法ではフロー法で温度変化し、サンプル温度には不確かさが残る。全く異なった方法で独立に観測した温度依存の測定値が我々の測定した非常によく一致することが解ったので、Fig. 5 にその値を加えたプロットを示している。自己拡散係数が測定周波数に依存しないことが実証されたと同時に、我々が計測した値の確かさが実証されたことを筆者はとても喜んでいる。ここでは示さないが BMImPF₆ についても同様な良好な一致が得られている。

イオン液体を例にした拡散係数測定

イオン液体を例にして正確な自己拡散係数データとは何かという観点から具体的な測定データを示す。さらに温度によって変化するデータ値を示して、測定の信頼性向上に寄与することを目標にして

いる。イオン液体はイオンのみで形成される安定な液体で、粘性は有機溶媒より大きい、揮発性、引火性は小さくイオン伝導度が大きい。イオン液体は安定で、同一サンプルの自己拡散係数の測定値の再現性は良好である。またリチウム二次電池、キャパシタ、太陽電池などの電解液、クリーン溶媒としての応用への期待が大きく、既に一部は実用化されている。我々も多くのデータを発表してきているが、ここでは自己拡散係数の正確な測定法とデータ精度に焦点を合わせて我々の測定経験に基づいて記述しよう。

粘性の異なる3種類のイオン液体を採用した。bis(trifluoromethylsulfonyl)amide ([TFSA])を共通アニオンとして、カチオンが1-ethyl-3-methylimidazoliumのイオン液体 ([EMIm]⁺ [TFSA])を中心に記述し、粘性が大きくなるイオン液体、1-methyl-1-propylpyrrolidinium ([P₁₃]⁺ [TFSA])とtriethyl-n-pentyl-phosphonium ([TEPP]⁺ [TFSA])のデータを加えておく。各イオンの化学構造は次の通りである。



イオン液体の性質は粘度に依存するので、30 °Cにおける粘度を Table 1 に示す。

また拡散測定条件設定では T_1 と T_2 が重要なパラメータであるので、¹H が 270 MHz の磁場(6.4 T/m) において 30 °C で測定した値を同時に示しておく。一般に観測周波数が大きくなると緩和時間は長くなる。また多くの場合温度上昇とともに緩和時間は長くなる。ここでは ¹H、¹⁹F、³¹P 核で拡散測定を行っている。

Table 1. The viscosity(η) of the ILs and the T_1 and T_2 of the signals measured at 30 °C under 6.4 T/m SCM.

	[EMIm][TFSA]	[P ₁₃][TFSA]	[TEPP][TFSA]
η (m PAS)	27.7	49.8	68.2
¹⁹ F T_1 (s)	1.23	0.90	0.85
¹⁹ F T_2 (s)	0.39	0.25	0.19
¹ H T_1 (s)	1.60-1.88 (ring H) 0.73 (CH ₂) 0.80 (N-CH ₃) 1.23 (CH ₃ (Et))	0.51, 0.58 (pryCH ₂) 0.46 (N-CH ₃) 0.38,0.43 (CH ₂ 's) 0.61 (CH ₃ (Et))	0.39 (CH ₂ (Et)) 0.41-0.59 (CH ₂ 's) 0.67 (CH ₃ (Et)) 0.88 (t-CH ₃)
¹ H T_2 (s)	0.15 (N-CH ₃)	0.12 (N-CH ₃) 0.015 (pryCH ₂)	-
³¹ P T_1 (s)			1.85
³¹ P T_2 (s)			0.030

サンプルと測定法

イオン液体は高純度の市販品である。サンプル管はシグマ製の二重管 (BMS-0005J) を使い、液高を 5mm とし、接着剤でシールした。同じ液高の H₂O サンプルで線幅 5Hz 以下になるように分解能を調整した。一般にイオン液体の NMR はブロードである。線幅 (¹H に限らない) は室温付近が比較的シャープであり、低温であっても高温であっても線幅はブロードになる。一般の有機溶媒において高温になると線幅が広がる現象を私は経験したことがない。

自己拡散係数の測定は PGSE-NMR (Pulse Gradient Spin-Echo NMR) 法で行っている。我々は最大のパルス磁場勾配 (Pulse field gradient, PFG) 約 24 T/m の多核用の JEOL 製プローブを使い、PFG の大きさはマニュアルで設定している (2004 年購入)。矩形の PFG の形は良好であり、付加的なバックグラウンドの DC 磁場はない。これば PFG 電源を ON にした時にシグナル位置が動かないことで確かめられる。従って Bipolar-PFG を組み込んだパルス系列は必要としない。自己拡散係数は温度には鋭敏であるために、サンプル温度とサンプル内の温度均一性は重要なキーポイントである。温度可変制御等も JEOL のシステムを用いた。6.4 T/m のワイドボア SCM をもちい、NMR 測定には Tecmag の Apollo と NTNMR を用いた。¹H、¹⁹F、³¹P の観測周波数は 270.2、254.2、109.4 MHz である。温度変化をした時には probe-tuning を変えることによって各々の核種を同一温度で測定している。

パルス系列

拡散測定の原理とパルス系列については上述の“PFG-NMR 法による拡散現象測定の手引書”に詳しく説明してある。ここでは測定精度に関するパラメータについて述べておく。

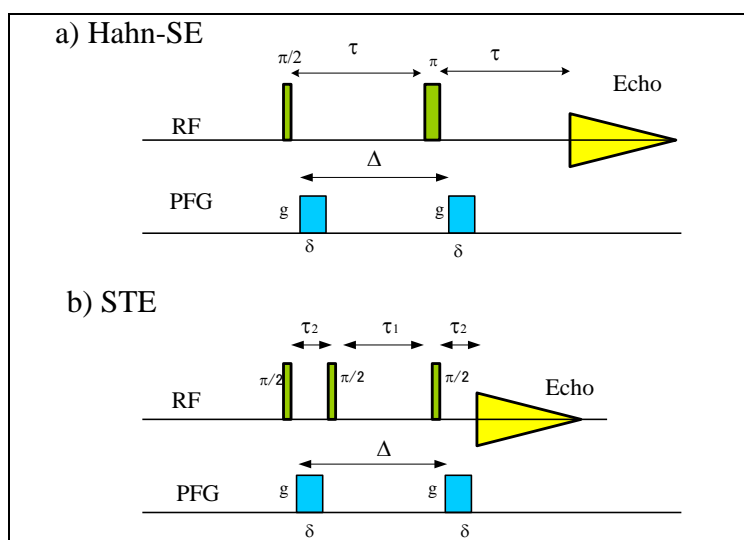


Figure 1. 拡散測定用のパルス系列 (a) Hahn-SE は標準的な Hahn のパルス系列に 2つの PFG を挿入、(b) STE (Stimulated Echo) は T_2 が短いサンプルの測定に用いる。

Fig.1 (a) Hahn-SE で示したように、一般的な測定では Hahn のエコーパルス系列に 2つの PFG を挿入し、PFG の大きさ ($g \times \delta$) を変えてエコーシグナルの減衰を測定する。第 1 の PFG で測定対象イオンの NMR 核の位置情報に印をつけておいて、時間 Δ 後の第 2 の PFG によって移動後の位置を検

出する。Hahn のエコーパルス系列で、横平面 (xy-平面)でのシグナルの緩和過程 (T_2 のプロセス) の上に位置情報を載せる測定であり、 T_2 が長いことが必要である。最初の $\pi/2$ パルスの後 xy-平面上でシグナルが減衰してしまう (T_2 プロセス) 前に第二の π パルスを照射しなければならない。 T_2 が短いサンプルでは Fig.1 (b) の STE (Stimulated Echo) パルス系列をもちいる。SE パルス系列の二番目の π パルスを分割して2つの $\pi/2$ パルスにしたと考えればよく、Fig.1(b)で示した τ_2 は T_2 プロセス、 τ_1 は T_1 プロセスである。測定上、 T_1 は十分に長いことが必要であり、 T_1, T_2 がともに短いサンプルに対しては PGSE-NMR による拡散測定は困難である。原理的には Hahn 系列による測定の方が S/N は良好である。STE パルス系列では位相回しの関係で積算は $8 \times n$ 回とされているが1回で感度が得られる場合には積算は必要としない。

余談であるが、Hahn のエコーの説明は難しい。たまたま磁化の動きのアニメーションを見つけたので url を記しておく (2015 年 1 月 15 日現在)。 [http://en.wikipedia.org/wiki/Relaxation_\(NMR\)](http://en.wikipedia.org/wiki/Relaxation_(NMR)) この他にも Hahn echo NMR で検索すると沢山の画像を見ることができる。

自己拡散係数 D を求める Stejskal-Tanner 式は

$$E = \frac{S}{S_0} = \exp(-\gamma^2 g^2 \delta^2 D (\Delta - \frac{\delta}{3})) = \exp(-bD)$$

$$b = \gamma^2 g^2 \delta^2 (\Delta - \frac{\delta}{3})$$

で与えられている。ここで γ は測定核の磁気回転比、 g は PFG の高さ、 δ は PFG の幅、 Δ は PFG の間隔、 S はエコーシグナルの大きさ、 S_0 は $g = 0$ (PFG が小さい)の時のエコーシグナルの大きさである。この式を導出するための基本原理は (1) 全ての測定対象種は均一な外部磁場内に置かれている。バックグラウンドに磁場勾配があってはいけない。(2) 全サンプルは均一な磁場勾配が印加できる領域におかれている。(3) 正確な $\pi/2$ と π パルス RF 波が全サンプルに対して照射される。

測定時の可変パラメータは g, δ, Δ であり、 δ と Δ は時間の長さであるために精度に問題はない。 g は calibration が必要であり、PFG の形がきれいな矩形であるか、あるいは半 sine 型 (式が異なる) であるかなど測定の精度に影響を与える。PFG の形は個々の PFG プローブに依存し、精度よく測定できる δ と Δ の範囲に制約があるので、実測定する前に確かめておく必要がある。Stejskal-Tanner 式でプロットするためには、 Δ を一定にして $g \times \delta$ を系統的に変えて 10 点から 20 点のエコーシグナルを観測する。この時 g を固定して δ を可変パラメータにしても、 δ を一定にして g を可変パラメータにしても、同じ D の値になる筈であり、事実、我々のプローブでは同じ値が得られている。PFG の良好の矩形が保障されているので g を一定にして δ を可変して我々は観測している。但し、PFG が正しい矩形でない場合には g を一定にして δ を変えると正しい拡散係数は得られない。

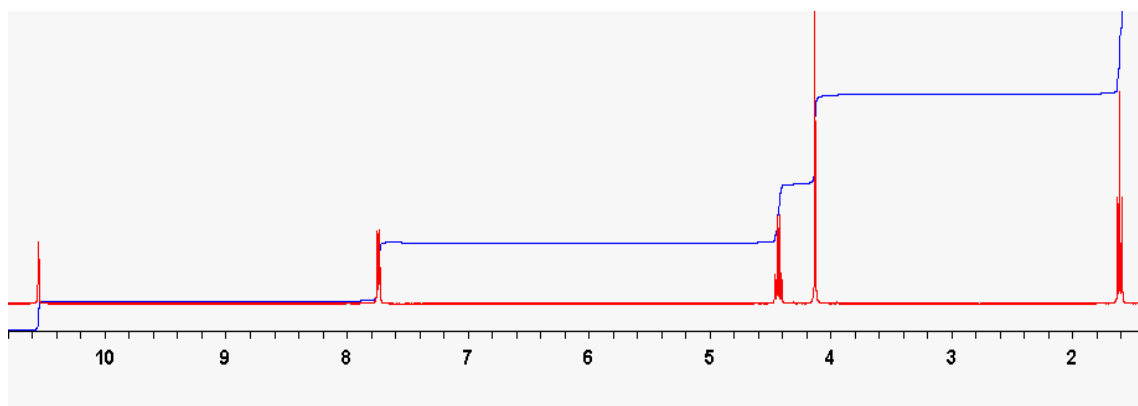
PFG の間隔 Δ は単なる観測パラメータだけではなく物理的な意味がある。サンプルが完全に均一系で温度擾乱などの外場がないときには、 D は原理的には Δ に依存しない。但し、実験的に Δ を極端に短くすると種々の要因で D の信頼性は減少する (後述)。逆に Δ を長くすると液体サンプルの場合は対流効果をうけやすくなる。 Δ を短くすると、Stejskal-Tanner 式が十分に減衰するためには g を大きく設定することになる。私が使っている現在のプローブでは 多くの場合 $\Delta = 10 \text{ ms}$ が

短い方の限界としているが、粘度の小さい液体を高温で測定する時(自己拡散係数は大きくなるので、小さな g でも観測可能)、 $\Delta = 10 \text{ ms}$ でもよさそうな D が求められる。対流効果によって Δ が長くなると見かけの D が大きくなる場合の話である。この対策については、“PFG-NMR 法による拡散現象測定の手引書” に述べてある。 g 、 δ 、 Δ の限界条件はメーカーの仕様によって大きく変動し、さらに個々の PFG プロブで異なる。サンプルが均一でない場合、例えば高分子系では見かけの D が Δ に依存することはよく知られている。本稿のイオン液体でも、粘度と温度の影響を受けてみかけの D が Δ に依存するので実例を後述する。少し横道にそれるが、高粘度の液体や固体中のイオン拡散では見かけの D は Δ に依存して変化し、 Δ が短くなると見かけの D は速くなる。この場合にはサンプルは均一系ではない。 Δ 依存性が大きい場合、見かけの D が g に依存することがあり、 g が大きくなると見かけの D は小さくなる(非均一系)。このようなサンプルに対しては g を一定にして δ を可変パラメータとして測定し g 依存性を明らかにする必要がある。

実験的なコメントを記しておく。一般に磁場勾配が均一なサンプルの高さは PFG コイルの大きさによるのでプロブの仕様で決まっている。JEOL の場合は高さ 10 mm である。仕様以上の液量の場合、パルス系列から解るように、第 1 の PFG で位置情報を獲得しなかった粒子が移動して観測にかかる。これは精度に大きく影響する。液高の高いサンプルを用いて、新たな現象が見つかったなどという“おぼけ(artifact)”を論文にはしてはいけない！また液高が大きくなると対流効果を受けやすくなる。感度の問題がないならば、液高は 5mm 以下でよいと考えている。RF パルス ($\pi/2$ と π パルス) の精度のうえでも、サンプル高は小さい方が望ましい。

[EMIm][TfSA]

[EMIm][TfSA] は最もポピュラーなイオン液体で -15°C 付近で溶解(温度降下過程では過冷却する)、 400°C 以上で分解する安定な液体として存在する。イオン液体の中で粘性は比較的小さいので、イオン液体を用いた実験では標準的に使われている。試薬の入手もデータの入手も容易である。参考までに CDCl_3 溶液で測定した [EMIm][Cl] の 400 MHz スペクトルを示す。イミダゾリウム環プロトン間のスピン結合定数 $J \sim 1.6 \text{ Hz}$ 、 $^3J(\text{CH}_2, \text{CH}_3) = 7.4 \text{ Hz}$ である。



拡散測定に関わる種々のモードで測定した 1-エチル-3-メチルイミダゾリウム[EMIm]の ^1H スペクトルを Fig. 2 に示す。Fig. 2(a) は所謂高分解能 NMR の概念からいけば決してシャープなスペクトルと

はいえませんが、PFG プローブをもちいていることと、有機溶媒のないイオン液体であるために美しいスペクトル測定は難しい。スペクトルにはスピン結合による分裂がみられる。エコーシグナルではスピン結合の効果をあらわに受ける。例えば $J=7\text{ Hz}$ の場合には $\tau = 23\text{ ms}$ ($= 1/2\pi J$) , 45 ms ($= 2/2\pi J$) , 68 ms ($= 3/2\pi J$) の時に位相が大きく乱れる。Fig. 2 (b) からわかるように、[EMIm]では $\tau=20\text{ ms}$ と 50 ms ではエコーシグナルのパターンが大きく変動する。ここで NCH_3 シグナルはシングレットであり、 J による効果を受けないので、拡散測定では便利に利用できる。但し、パターンのは乱れは τ 値によるものであり、PFG を印加してもパターンに変化はない。全てのピークから求めた D の値は同一になる。しかしながら、強度が小さい時には (S/N が悪いと) 誤差が大きくなる恐れがある。Fig. 2(c) に STE エコーシグナルにおいて τ_2 と τ_1 を変えたときのスペクトルパターンの変化を示した。この場合にも NCH_3 シグナルのパターン変化は小さかった。ここで注意しておきたいことは Fig. 2(c) は小さな PFG を短時間印加した条件下で測定したものである。PFG = 0 の時には STE のスペクトルパターンの位相は崩れて、全てのピークに対して位相を合わせることができなかった。一方 SE のパルス系列では PFG の有無にかかわらず同じパターンを示している。STE では PFG によってコヒーレントの選択がおこる効果として、位相があうのであろう。Hahn パルス系列で観測可能な場合に、感度の落ちる STE を選択する必要はない。

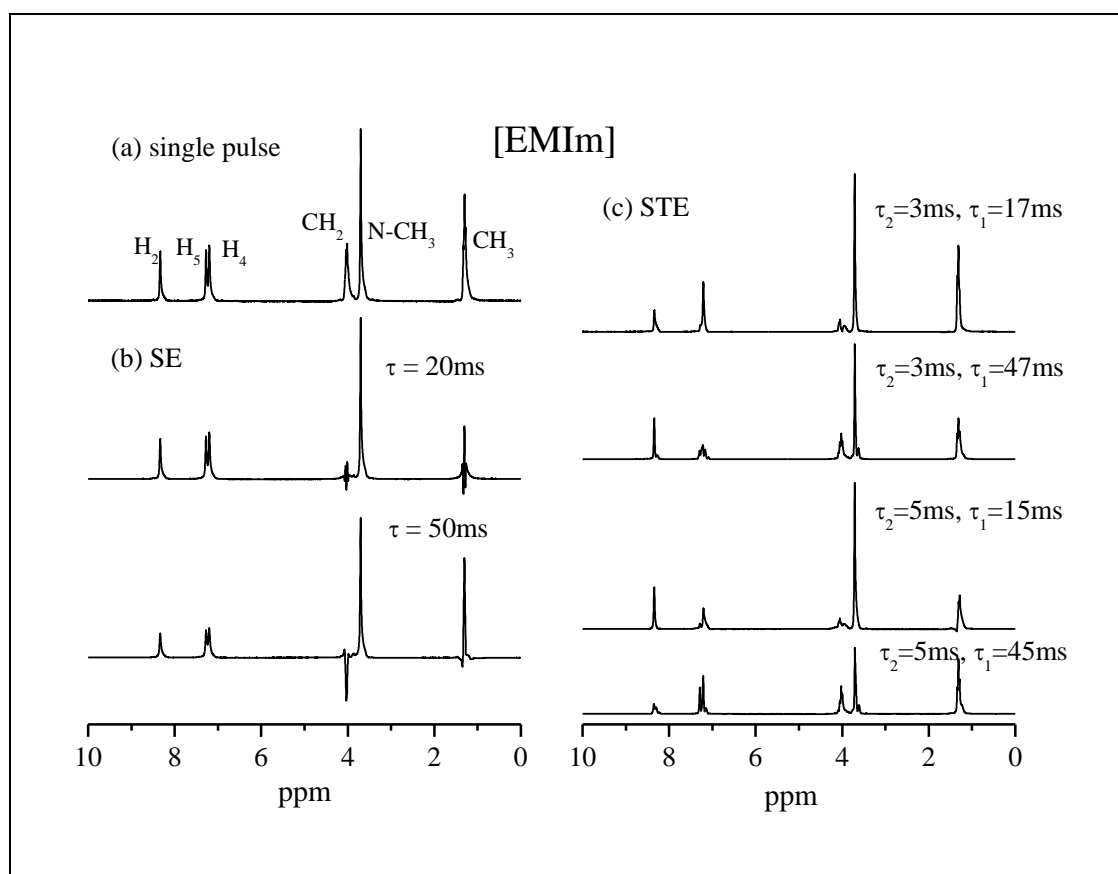


Figure 2. [EMIm]の 30°C における ^1H スペクトル。(a) 通常測定、(b) Hahn-SE モードによる測定、(c) STE モードによる測定。

実際に測定パラメータの設定と D 値の信頼性との関連を検討してみた。 $\Delta = 20\text{ ms}$ に固定して g と δ の値を変えて SE パルス系列で観測し Stejskal-Tanner 式でプロットした例を Fig. 3 (a) に示す。実

測定では g の値を固定し、 δ の値を 20 点取った。その最大値は 1, 2, 3, 4 ms であり、 g の値を 1.3 ~ 5.3 T/m まで変化させた。一連の測定で、最大の $g \times \delta$ の時のエコーシグナルの大きさを S_{\max} (実際の強度は最小値) として $E_{\max} = \ln(S_{\max}/S_0)$ を示した。作図は Origin ソフトを用い、Origin ソフトウェアの与える勾配 (D 値) の誤差をプロット毎に示した。 D の値は $6.14 \sim 6.41 \times 10^{-11} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ の間で変動し、変動幅はプロット計算が与える誤差より遥かに大きい。 E_{\max} の絶対値が小さい場合、例えば $E_{\max} = -0.6$ などの時エコーシグナルは十分に減衰していないので、他の成分が含まれていないことを実証できない。たとえ直線であったとしても、僅かな変化しか観測していないことになる。逆に機械的に計算した E_{\max} の絶対値が大きい場合にも注意が必要である。スペクトルのスタックプロットをみればすぐに解ることであるが、 E_{\max} を与えるシグナルは強度が小さくなるので、S/N が十分でなければ信頼性が悪くなる。またプロットした時に原点から遠くなるので勾配の値に大きく影響する。大きくはずれる時には小さなエコーシグナル由来のデータは削除しないといけない。 $g \times \delta$ の設定の選択は拡散係数の測定値の精度と深く関連する。

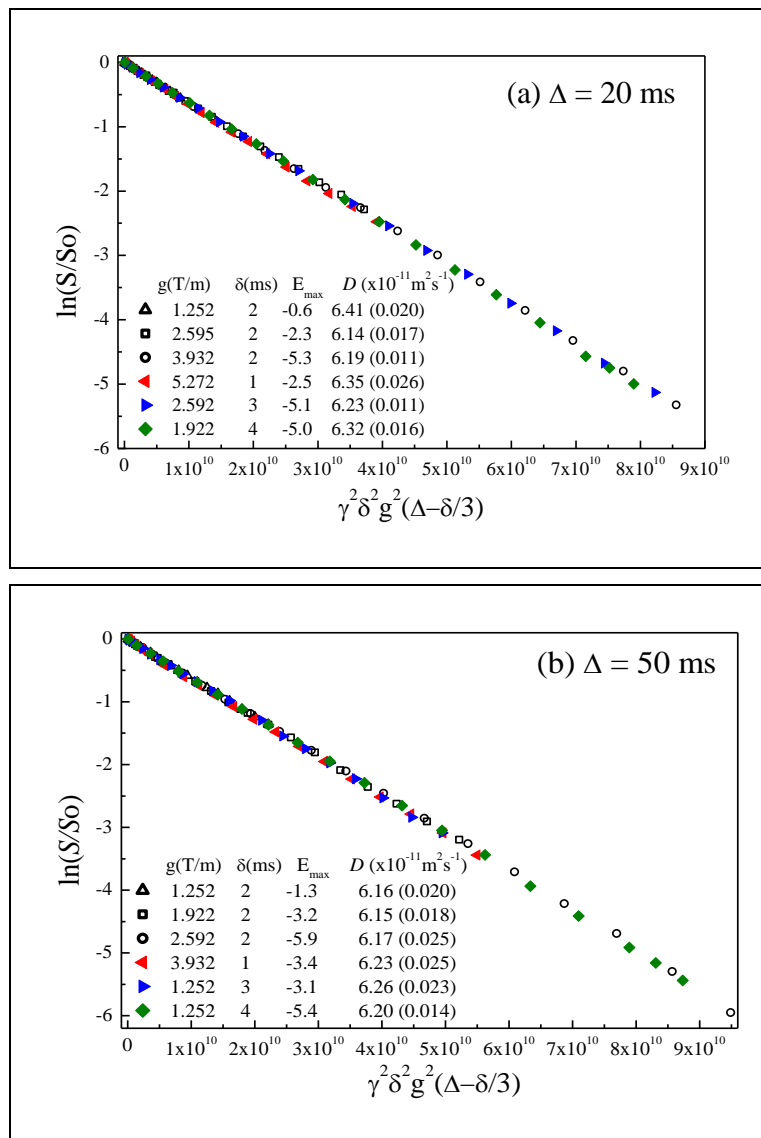


Figure 3. [EMIm] の NCH_3 エコーシグナルのプロット。(a) $\Delta = 20 \text{ ms}$ と (b) $\Delta = 50 \text{ ms}$ に固定して、種々の g 値 (固定) の下で δ 値を 20 点変えてプロットした。 δ 値の最大値とその時の $E_{\max} = \ln(S/S_0)$ を示した。 D 値の後の括弧内の数値はプロットの時の誤差である。

Fig. 3 (b) に $\Delta = 50 \text{ ms}$ に固定して g と δ の値を変えて測定した例を示す。20 ms の時よりも長い時間にわたるイオンの移動を観測するので、小さな $g \times \delta$ の値であってもエコーシグナルの減衰は観測できる。 Δ が長くなればシグナル強度は T_2 による減衰で小さくなり、感度が落ちる。イオン液体では T_2 が十分に長いので、 $\Delta = 50 \text{ ms}$ の時に $\Delta = 20 \text{ ms}$ と差がでるようなことはない。 D 値は $6.15 \sim 6.26 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ の幅で変動し、変動幅は $\Delta = 20 \text{ ms}$ の時よりも小さい。Origin ソフトウェアの与える誤差よりも条件設定によって生じる誤差の方が大きく、しかもその変動はランダムであって、特異性や物理的な意味があるとは考えられない。逆にいえば観測された D 値の信頼性の範囲を反映していると考えられるべきであろう。 $\Delta = 15 \text{ ms}$ など短くすると変動が大きくなるので、私の装置では 特別な場合を除いて 20 ms を短いリミットとしている。標準の測定メニューには $\Delta = 50 \text{ ms}$ を設定してあり、不都合や疑問が生じた時には Δ の値を変えている。

リチウム塩をドープしたポリマー電解質では D の観測値が Δ に依存する。温度を下げるとその効果は増大する。また今までの研究からリチウム塩をドープしたイオン液体でも Δ -依存性があることを発表している。ここでは粘性が最も小さいイオン液体 [EMIm][TFSA] を用いて室温以下で Δ -依存性を調べてみた。

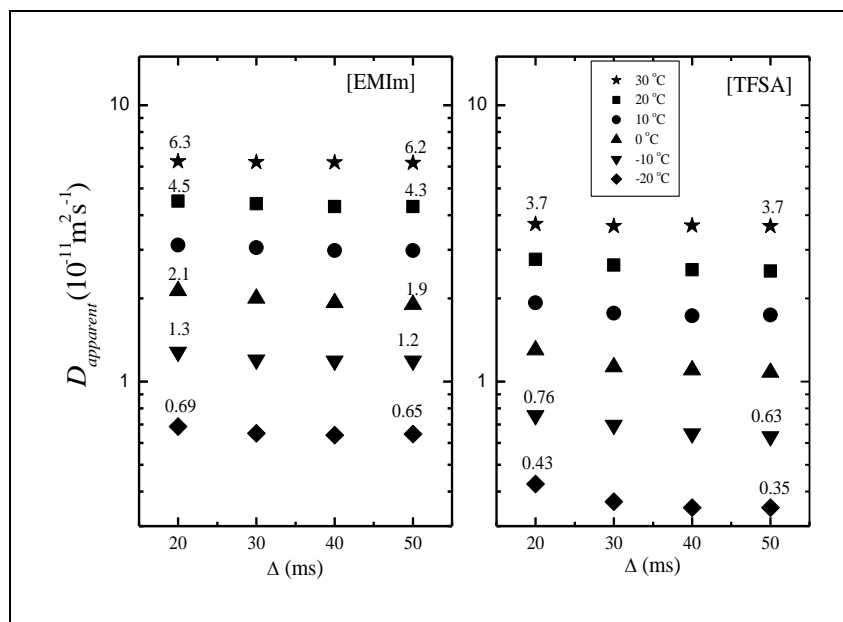


Figure 4. 30°C より低温における[EMIm][TFSA]の拡散係数測定値の Δ -依存性、(a) ^1H で測定した カチオン[EMIm]と (b) ^{19}F で測定したアニオン[TFSA]。

全温度領域でカチオン[EMIm]の拡散係数の方がアニオン[TFSA]よりも大きい値を持つ。 Δ -依存性は低温になると増大し、 Δ が短くなると見かけの D 値は大きくなる。この傾向はポリマー電解質と同じである。[EMIm][TFSA]では Δ -依存性は低温領域では存在するが、変動幅は小さい。 Δ -依存性の原因はイオン液体の場合はイオン間の相互作用が低温になると増大するためと考えているが、イオン液体そのものが非常に複雑であり、明快な理由は見つけるに到っていない。

共同研究者とともに測定した [EMIm][TFSA]の拡散係数の温度依存性の 5 件のデータを同時プロットして Fig. 5 に示した。異なった由来のサンプル、異なったプローブ、3人の測定者によって得られた測定データの整合性は優れていると私は考えている。イオン液体の研究が手探状態であった時

に測定した野田さんの論文(2001 年)は被引用数およそ 550、系統的に研究した徳田さんの論文(2004 年発表)は被引用数も総計 660 以上で関連論文も多く引用されている (2015 年 1 月現在)。これらの論文では拡散係数だけではなく、物理化学的に重要な定数を測定していること、イオン液体の本質に迫っていることで論文の質が高いだけではなく、研究が先駆的であったこと、そして何よりもイオン液体研究が増大したことが、大きな被引用数という幸運に繋がっていると私は考えている。横浜国大渡邊正義研究室を中心に行われた研究である。著者の論文(2004)はリチウム塩の添加効果を論じたもので 150 の被引用数である。2011 年 11 月にオーストラリアのシドニーにある University of Western Sydney の Prof. W. S. Price の NMR 室で、キャンベラにある University of New South Wales の Prof. K. R. Harris と拡散係数の測定精度についての話をした。鉄芯磁石の自作の装置を用いて温度と圧力を変えられるプローブで測定した[EMIm][TFSA] のデータをお持ちとのことで、数値データを提供して頂いて我々のデータに同時プロットした。測定は 30 MHz で定常的な傾斜磁場をつけてエコー法 NMR で測定した拡散係数である。この方式の測定では温度測定が確実にできるという大きな利点があるが、シグナルを分離できない。Fig. 5 に Harris 教授のデータを追記した。6 系列のデータセットの値は低温領域を除けば一致は良好である。とりわけ、全く別個の方式で独立に測定した Prof. Harris のデータとの一致は我々のデータの温度の確かさを示すものである。拡散係数は磁場強度や測定周波数に依存しないこと、その精度に疑問があるといわれている PGSE-NMR 法の測定は、測定条件の設定を十分に考慮すれば確かな値が測定できることが実証され、ハリス教授とともに著者も喜んでいる。

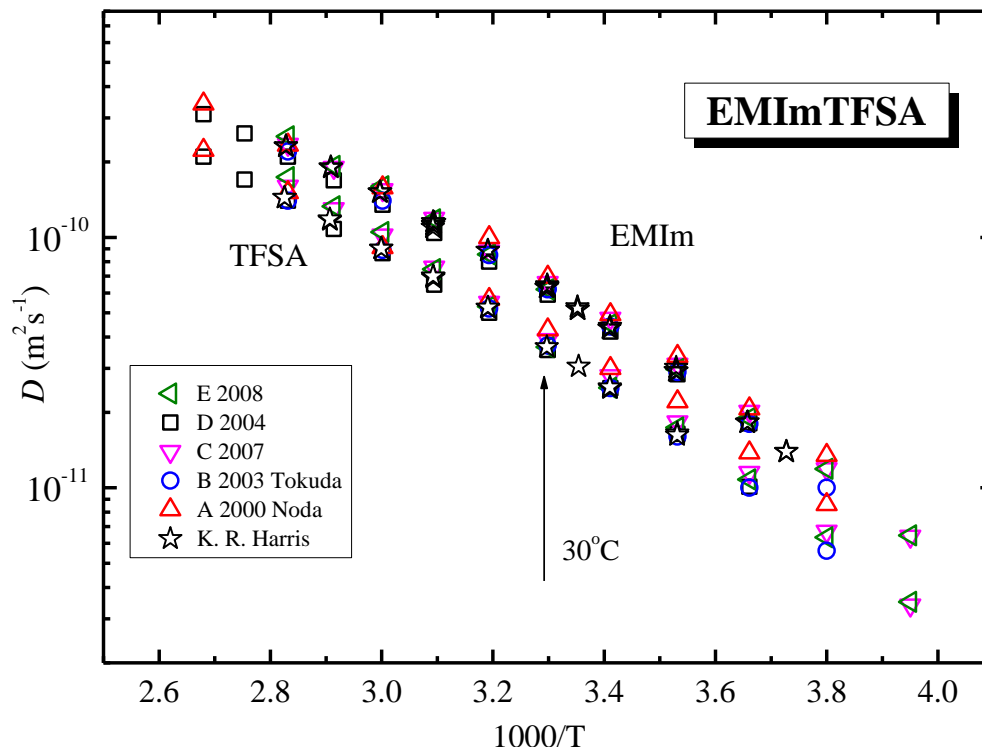


Figure 5. [EMIm][TFSA] の測定値の温度依存性。A: 2000 年の測定、イオン液体の世界最初の拡散測定 (^1H 観測周波数 $\nu_{\text{H}} = 200 \text{ MHz}$) (A. Noda, K. Hayamizu and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105,

4603.) B: 2003 年測定、一連のイオン液体のひとつとしての測定, $\nu_H = 400$ MHz (H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, M.A.B.H. Susan and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 16593.)、C: 2004 測定、他のイオン液体の拡散測定と関連して測定, $\nu_H = 200$ MHz (K. Hayamizu, Y. Aihara, H. Nakagawa, T. Nukuda and W. S. Price, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 19527.) D: 2007 測定, $\nu_H = 270$ MHz (S. Tsuzuki, K. Hayamizu and S. Seki, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 16329 and K. Hayamizu, S. Tsuzuki, S. Seki and Y. Umebayashi, *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 84505.)、E: 最近の測定, $\nu_H = 270$ MHz。サンプル A, B, C は独立に合成、D と E は異なった供給元からの市販品。A, B, C は $\Delta = 50$ ms の測定、D, E では Δ の値を変化して最も信頼できる値を採用している。低温部では長い Δ で観測した値を採用。C, D, E は著者が測定。F: Prof. K. R. Harris により steady-gradient spin-echo NMR 法により 30 MHz で測定 (M. Kanakubo, K. R. Harris, S. Tsuduki, T. Umech, T. Makino and A. Suzuki at 32nd International Conference on Solution Chemistry (2011)で発表)。

[P₁₃][TFSA]

P₁₃ (1-メチル-1-プロピル-ピロリジウム) 3つのモードで観測した ¹H スペクトルパターンを Fig. 6 に示す。Fig. 6 (b) に Hahn のエコーで測定 ($\pi/2 - \tau - \pi - \tau$ -echo) 時に τ の値を 20 ms ~ 100 ms にした時のスペクトルを示す。

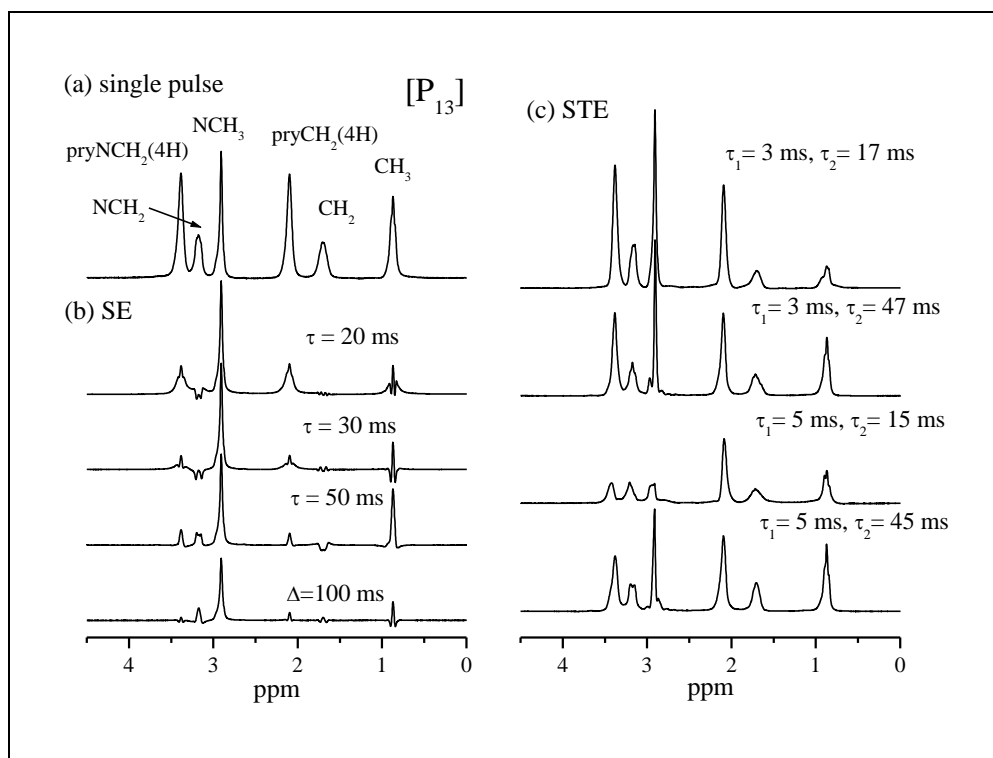


Figure 6. [P₁₃]の ¹H スペクトルパターン、(a)は通常の 1D 測定、(b)は Hahn のエコーにおいて τ を変えて測定、(c) STE モードでの測定 (小さな PFG を与えて位相を整えている)。

P₁₃ は側鎖のプロピル基やピロリジウム環プロトンにスピ結合による分裂があるために EMI の時に説明したように τ の値によってシグナルパターンは崩れてしまう。NCH₃ はシングレットである

ために、スピン結合による擾乱を受けずに、 τ 値に依存しない。 NCH_3 は拡散測定には好都合なピークである。Fig. 6 (c) に STE モードで観測した ^1H スペクトルパターンを示す。この時にも位相のあったスペクトルを観測するためには、PFG の印加が必要であった。 τ_1 と τ_2 に依存して ^1H スペクトルパターンは変化する。

30 °C において $g = 3.93 \text{ T/m}$, $\Delta = 20 \text{ ms}$ で $\delta = 0.1 \sim 2 \text{ ms}$ で 20 点測定したときに $D = 2.90 \pm 0.06 \times 10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ であった。 $\Delta = 50 \text{ ms}$ では $D = 2.82 \pm 0.02 \times 10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ であり、測定値の精度を示唆している。繰り返しになるが、プロットした時の誤差が大きいのとは別の問題が存在する可能性があるが、プロット時の誤差が拡散係数の精度を表すと考えてはいけない。 ^{19}F で測定した TFSA では $D = 2.19 \times 10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ($\Delta = 20 \text{ ms}$) と $D = 2.13 \times 10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ($\Delta = 50 \text{ ms}$) で P_{13} より拡散は遅い。 P_{13} -TFSA と P_{13} -FSA およびリチウム塩をドーブした P_{13} -TFSA-Li と P_{13} -FSA-Li の詳しい拡散係数、 T_1 、粘性、密度、イオン伝導度は K. Hayamizu, S. Tsuzuki, S. Seki, K. Fujii, M. Suenaga and Y. Umebayashi, *J. Chem. Phys.***133**, 194505 (2010)に掲載。

[TEPP][TFSA]

トリエチル-n-ペンチルホスフォニウム (TEPP) の ^1H スペクトルパターンを Fig. 7 に示す。[TEPP][TFSA] は Table 1 に示したように粘性が大きく、通常測定のシグナルから解るように線幅が広がっている。ペンチル基の $\alpha\text{-CH}_2$ と $\beta\text{-CH}_2$ は ^{31}P とのスピン結合によって分裂するが線幅が広がっているために明瞭ではない。一般にエチル基では $^3J(\text{P-C-H})$ 、約 13Hz) < $^4J(\text{P-C-C-H})$ 、約 18Hz) であり、 CH_3 方が ^{31}P による分裂は大きい。

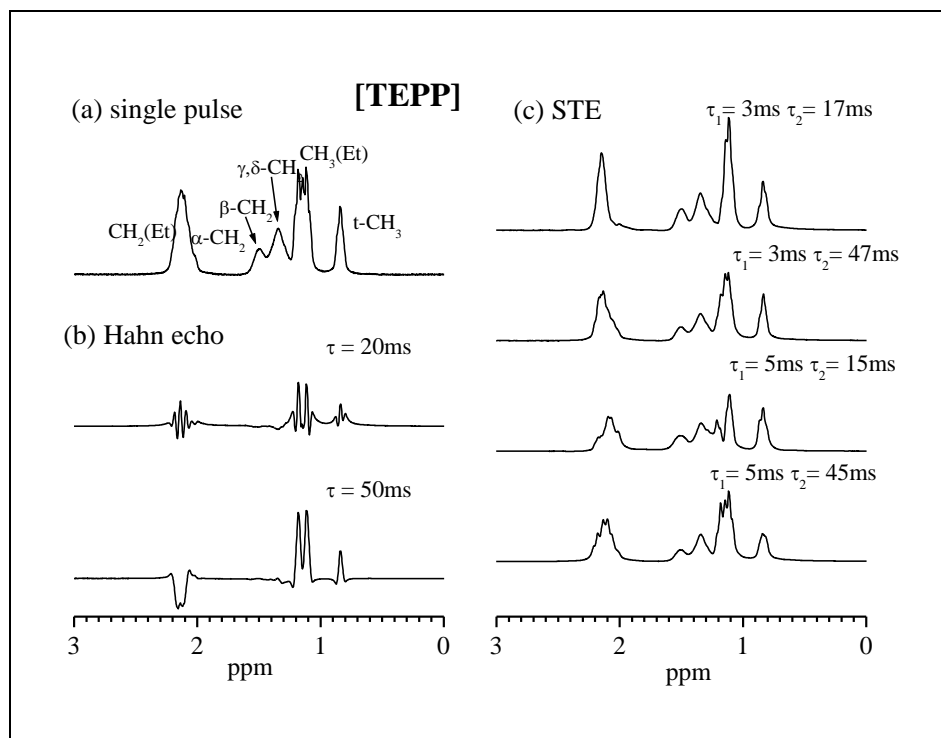


Figure 7. TEPP の 30°C における ^1H スペクトルパターン (a) 通常測定、(b) Hahn パルス系列によって $\tau = 20 \text{ ms}$ と $\tau = 50 \text{ ms}$ のおけるスペクトルパターン、(c) STE パルス系列による測定、Fig.1 (b) における PFG を短時間 (0.1 ms 程度) 印加して位相を合わせている。

Fig. 7(b) の Hahn のエコーシグナルはスピン結合のためにシグナル強度は小さくなっている。 ^{31}P とのスピン結合はエコーシグナルでは直接には影響を受けないことがわかる。 T_2 は短くそのうえ J によるシグナルの乱れのために、Table 1 に確かな値を示すことができなかつた。一方 Fig. 7 (c) の STE では τ_1 と τ_2 に依存してスペクトルパターンは変化する。シグナル強度は得られているので、STE モードで拡散測定をする方が有利である。また任意の長さ $\Delta = \tau_1 + \tau_2$ の選択が可能であるので、STE モードで拡散係数の Δ 依存性を観測して Fig. 8 に示した。TEPP は中心に ^{31}P があるので、 ^{31}P での拡散測定も行った。Table 1 に示したように、 ^{31}P の T_2 は 30 ms であったために STE モードで測定している。話はそれるが今まで測定した非常に短い T_2 (10 ms 以下) に対する測定では ($\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ のプロピレンカーボネート溶液) $\tau_2 = 2$ ms (^{19}F) にして D 値を求めることができた (K. Hayamizu, A. Matsuo and J. Arai, *J. Electrochem. Soc.* **156**, A744 (2009))。リチウム伝導体固体中のリチウム拡散では $T_2 = 2$ ms であっても測定可能であったが、 ^7Li の感度が良好であるためと考えている。(K. Hayamizu and Y. Aihara, *Solid State Ionics* **238**, 7-14 (2013))。

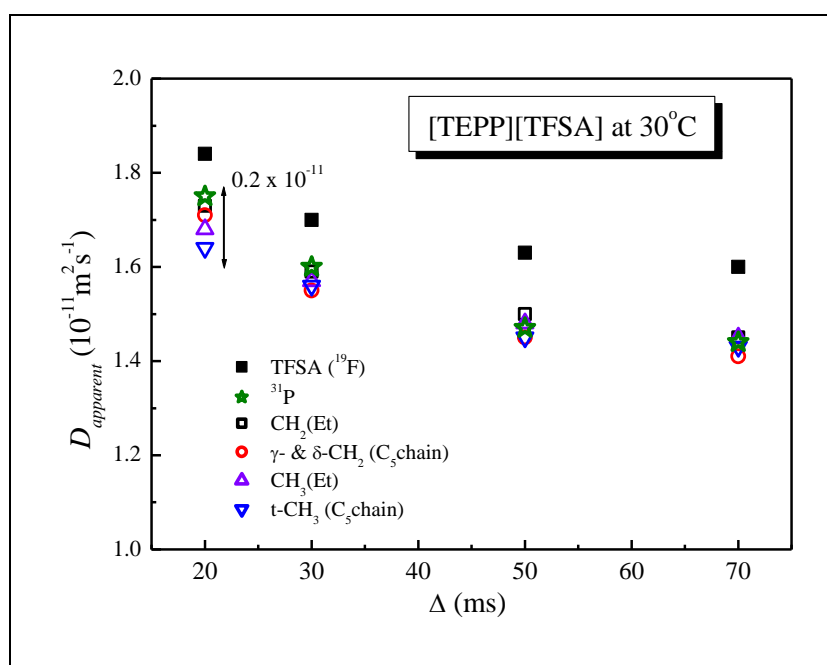


Figure 8. [TEPP] [TFSA]の 30°C における拡散係数の Δ 依存性。カチオン[TEPP]でもアニオン[TFSA]でも同様な傾向を示す。 ^1H では観測できるシグナルに対して個別に D を計算。

粘性の大きな[TEPP][TFSA]のアニオン TFSA の T_2 は他の 2 つのイオン液体と比べれば短くなっているが、拡散測定において STE パルス系列を用いることなしに、Hahn-SE パルス系列で D を求めることが可能でその時の D 値は一致していた。即ち適切な測定条件設定下では Hahn-SE と STE パルス系列の測定は同じ D 値を与える。Fig. 8に見られる明らかな Δ 依存性が見られるのは [TEPP] [TFSA] がもつ大きな粘性に起因していると考えられる。今までに測定したイオン液体では低温になると Δ 依存性が大きくなる傾向があり、これは低温で粘性が大きくなる現象に対応している。粘性と他の物理パラメータとの相関や分子運動との関わりについてはここでは論じない。実際、上述の $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ 溶液でも低温になると Δ 依存性がみられる。

PGSE-NMR では測定原理からいっても、粒子が位置を動かす運動を測定している。従って通常

の場合に一つの分子の中のどの核を測定しても同じ値になる。例えば電解液中の BF_4 イオンであれば ^{11}B で測定しても ^{19}F で測定しても同じ D の値が得られる。Fig. 8 において $\Delta = 70 \text{ ms}$ の時には、明らかに ^1H の全シグナルと ^{31}P の拡散係数が実験誤差以内で一致している。ところが Δ が短くなるにつれて、 D の値は短くなると同時に、観測値にはバラツキが見られるようになり、 $\Delta = 20 \text{ ms}$ の時にはおよそ $0.2 \times 10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ の広がりが見られている。一般に Δ が短くなると測定値の誤差が大きくなる要因が増えるが、イオン液体で同一分子内のシグナルで変動することに対しては簡単に説明できない。電荷をもつイオン間の相互作用によって決まる現象と考えられるが、イオンのみから構成される液体が安定の存在することへの解析が進む必要がある。

まとめ

拡散測定はパラメータ設定の自由度が大きい。このために自己拡散係数の測定値の信頼性について疑念が生じることがある。その疑念が単純な設定ミスなのか、物理化学的に本質的な問題を含むのかを見届けることが重要である。条件設定は個々の PFG プローブの特性とも関連するので、単純でない面がある。事実、私は沢山の“おぼけ”データ(Artifact を含んだ拡散係数)を測定し、発表できないデータの山がある。特に高分子電解質では時間経過(1 ヶ月とか4 年とか)によるサンプルの平衡状態への変化もあり、確信がもてないデータを廃棄している。イオン液体は物性がよくわからないこともあり、疑念を感じて繰り返し測定をしている。

ここで示したイオン液体 [EMIm][TFSA] の拡散係数は他の物性すなわち 粘度、イオン伝導度、密度などとの相関を含めて議論されるので、拡散係数の信頼性は高いと考えている。特に Fig. 5 に示したように異なったオリジンのサンプルを種々の NMR プローブで PGSE-NMR 法で測定し、実験誤差以内で一致した値 (30°C) が得られていることは温度の再現性も含めて特筆すべきことであろう。さらに鉄芯磁石、定常磁場勾配法で測定した値とも一致することが実証されたことにより、拡散係数の測定値の重要性が強調できると考える。

謝 辞

Fig. 5 の作成にご協力いただいた、野田明宏、徳田浩之、相原雄一、関 志朗博士ならびに渡邊正義教授に深く感謝いたします。また 30 MHz で観測した EMImTFSA の拡散係数のデータを提供して下さいました Prof. K. R. Harris に感謝します。

備 考

今回、[EMIm][TFSA] のサンプルを作成することにした。東京化成のサンプルをシゲミ製の二重管 (BMS-0005J、内管と外管が同じ素材) に入れて熔封した。個々のサンプルの ^1H と ^{19}F NMR スペクトルおよび自己拡散係数のテストを行い、測定条件と温度依存性の拡散係数の数値データをセットにした。また資料集「PGSE-NMR による拡散測定例—電解液を中心に—」では ^1H 、 ^{19}F 、 ^7Li 、 ^{11}B 、 ^{31}P および ^2H NMR で測定した時の測定条件と拡散係数の精度についての 45 の実例を収録した。また固体伝導体中の Li 拡散測定のノウハウを付録している。<http://diffusion-nmr.jp/> から申し込んでほしい。