

イオン液体のトライボロジーへの展開

Application of Ionic Liquids to Tribology

上村秀人^{*1} 南 一郎^{*2} 森 誠之^{*3}

トライボロジーは摩擦や摩耗など、潤滑にかかわる技術と科学を扱う分野である。トライボロジーを取り巻く環境は、近年の機械技術の進歩、社会環境の変化とともに大きく変わろうとしている。新しい機構、過酷な使用環境、多様化する要求特性——これらに応えるには、従来技術の延長上にある潤滑システムだけでは限界がある。将来的な選択肢の一つとして、まったく新しい物質をトライボシステムに適用することも必要である。今回、その試みの一つとして、液状の塩であるイオン液体を潤滑に適用した例を、最近の研究成果を交えながら紹介する。

1. はじめに

トライボロジーは摩擦、摩耗あるいは潤滑に関する技術と科学を扱う分野である。自動車や電気製品をはじめ、われわれの身のまわりには必ずといっていいほどトライボロジーがかかっている。潤滑を適正に行うことで、これら機械が円滑かつ効率的に動き、初めて真の能力を発揮する。これまでトライボロジーはあらゆる技術の信頼性を高め、今世紀に至る技術文明をその底辺から支えてきた。一方、これからの技術のためにトライボロジーが果たす役割も大きい。たとえば、省燃費、省エネルギーに対応した高効率システムの構築、宇宙空間や高温、高圧下の特殊環境のトライボロジー、さらにはハードディスクやマイクロマシンなどの極小領域におけるトライボロジーなど、今日ではこれら新技術に適合した新しいトライボシステム、さらには新しい潤滑油の開発が強く望ま

れている。

このような新しい機構、過酷な使用環境に応えていくためには、従来技術の延長だけでは限界がある。潤滑技術の進展のためにも、新しい物質を積極的にトライボシステムに適用するといった試みが必要とされる。その選択肢の一つとして、われわれが注目しているのがイオン液体である。イオン液体はイオンのみからなる液状の塩であり、不揮発、難燃といった特徴だけでも、従来の潤滑油にはない魅力を有している¹⁾。

本稿では、近年新しい液体として脚光を浴びているイオン液体を、トライボロジーの分野に展開した場合について、最近の研究例を交えながら紹介する。

2. 潤滑油とイオン液体

一般に潤滑油は、ベースとなる基油と添加剤の混合物からなり、そのほとんどが炭化水素などに

^{*1}Hideto Kamimura 出光興産(株) 営業研究所 設備油グループ 主任

^{*2}Ichiro Minami ^{*3}Shigeyuki Mori 岩手大学 工学部 応用化学科 ^{*2}助教授/^{*3}教授

代表される分子性液体から構成されている(図1)。そのため、従来の潤滑油は高温、高真空下において蒸発および引火の危険性があり、使用できる範囲に制限があった。さらに、そのような特殊環境でなくとも、粘性ロスを低減するために分子量を小さくすると、蒸発量が増加し、必要な油量を確保できなくなるという問題があった。

これに対し、分子性液体のもつ分子間相互作用よりも数倍から数十倍にも及ぶ強い静電相互作用をもつイオン液体は、不揮発、難燃、耐熱性に優れ、それ以外にも図2に示すような潤滑油としてふさわしい特性を有しており、今までの潤滑油では限界とされていた領域を超える能力を秘めている。

3. 潤滑油としてのイオン液体

一般に潤滑機構は、図3に示すような「流体潤滑」と「境界潤滑」に大別される。流体潤滑では、滑り合う二面間に挟まれた潤滑油の粘度特性が、トライボロジー特性を左右している。一方、境界潤滑の場合は、接触する固体表面上に形成される吸着膜や反応膜の構造が、トライボロジー特性に大きな影響を及ぼしている。

そのため潤滑油には、温度、圧力、せん断などの潤滑場における粘度特性や、固体表面に対する

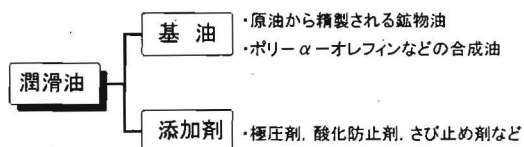


図1 潤滑油の構成成分

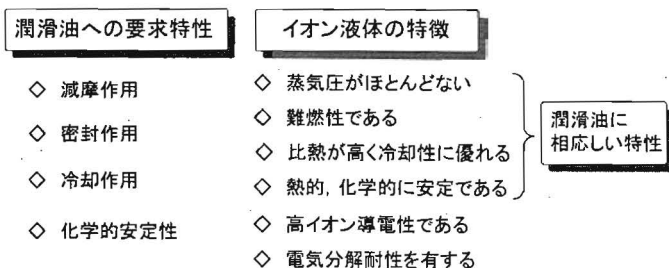


図2 潤滑油に求められる特性とイオン液体の特徴

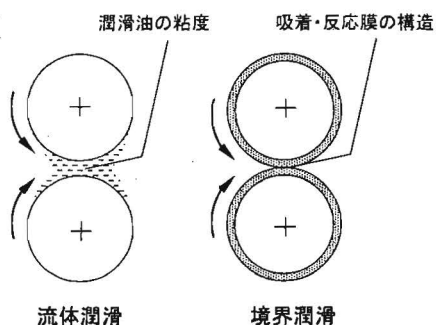


図3 潤滑機構²⁾

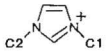
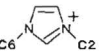
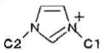
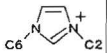
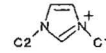
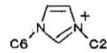
潤滑油成分の吸着性や反応性、さらにはこれら性能を長期間維持するための熱および酸化安定性が必要とされる。これら特性はいずれも潤滑油の分子構造と密接に関係しており、従来は分子の組成や構造を適切に選択、設計することで最適なトライボロジー特性を引き出してきた。一方、イオンのみから構成されるイオン液体の場合、これらトライボロジー特性はどのようになり、トライボロジー特性の最適化のためにどのようなイオン構造が望まれるのだろうか。

3.1 粘度特性

表1は、代表的なイオン液体について、構造と物性の関係をまとめたものである。表中の粘度指数は、温度と粘度の関係を示す指標の一つで、この値が高いほど温度による粘度変化が小さく潤滑油として優れている。また、圧力粘度係数は圧力変化に対する粘度変化の割合を表しており、この値が高いほど高圧時の増粘傾向が大きい。

表から、イオン液体は代表的な炭化水素系潤滑

表1 イミダゾリウム系イオン液体の構造と物性の関係

試料	比較油*	イオン液体					
		EMI-BF ₄	HEI-BF ₄	EMI-PF ₆	HEI-PF ₆	EMI-TFSI	HEI-TFSI
カチオン構造	—						
アニオン構造	—	BF ₄ ⁻	BF ₄ ⁻	PF ₆ ⁻	PF ₆ ⁻	TFSI	TFSI
動粘度 (mm ² /s)							
40°C	15.2	17.1	88.0	—	139.4	12.3	24.2
100°C	3.52	4.71	11.8	—	15.2	3.69	5.5
粘度指数	110	218	126	—	111	211	176
流動点 (融点) (°C)	-50>	(13)	-50>	(58~60)	-50>	(-16)	-50>
圧力粘度係数 (Pa ⁻¹)	1.2×10 ⁻⁸	—	—	—	—	7.0×10 ⁻⁹	—
文献	3)	筆者測定値	5)	1)	4)	3)	5)

*ポリ- α -オレフィン

油であるポリ- α -オレフィンよりも粘度指数が高く、圧力粘度係数が低いことがわかる。このことから、イオン液体は温度に対する粘度変化が小さく、温度粘度特性に優れた液体であるとともに、高圧下における粘性ロスが小さい液体といえることができる。

イオン液体の構造と物性に着目してみると、アニオンおよびカチオン構造によって、粘度、粘度指数、流動点（融点）などの物性が大きく異なっていることがわかる。特にTFSI（ビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド）を組み合わせた場合、BF₄⁻、PF₆⁻と比較して、粘度、流動点（融点）が低くなり、粘度指数が高くなる傾向にある。TFSIは、すでに電気デバイスの分野で粘度と融点を同時に低下させる優れたアニオンとして知られているが、潤滑油として適用するうえでもきわめて好ましいアニオンとみることができる。

一方、カチオン構造にスポットを当ててみると、イミダゾリウムカチオンに付く側鎖がC₂、C₁（EMI）に比べ、C₆、C₂（HEI）のほうが流動点が低く、逆に粘度が高いことがわかる。これは側鎖が大きくなることで、正負イオン間の静電相互作用が弱まり融点が下がる一方、逆に側鎖の分子間相互作用が働き、粘度が増加するためと考えられている。実際にイオン液体が低粘度、低融点の

液状を保つためには、カチオンの分子量やサイズに適当な大きさが必要であることが示されている⁶⁾。

最近では、構成イオンの分子量やサイズ以外に、イオン構造の非対称性、電荷の非局在化などが粘度や融点に大きく影響することが報告されており⁷⁾、これらイオンのパラメーターを変化、組み合わせることで、将来的に潤滑油に適した物性を有するイオン液体が設計できるものと期待される。

3.2 耐熱性

潤滑油が使用される環境には、ガスタービンなど200°Cを超える高温環境や、宇宙における高真空などの極限環境がある。イオン液体がもつ最大の特長の一つに、不揮発性および耐熱性があるが、イオン液体はこのような過酷な条件でも使用可能な潤滑油として期待される。

図4は、JIS熱安定度試験によりイオン液体の耐熱性を評価した結果である⁸⁾。イオン液体は200°Cという高温条件下において、蒸発量や粘度の変化がきわめて少なく、耐熱型合成油として使用されているPFPE（Perfluoropolyether）やシリコンオイルをしのぐ性能を有していることがわかる。

これらイオン液体の耐熱性も、他の物性と同様、

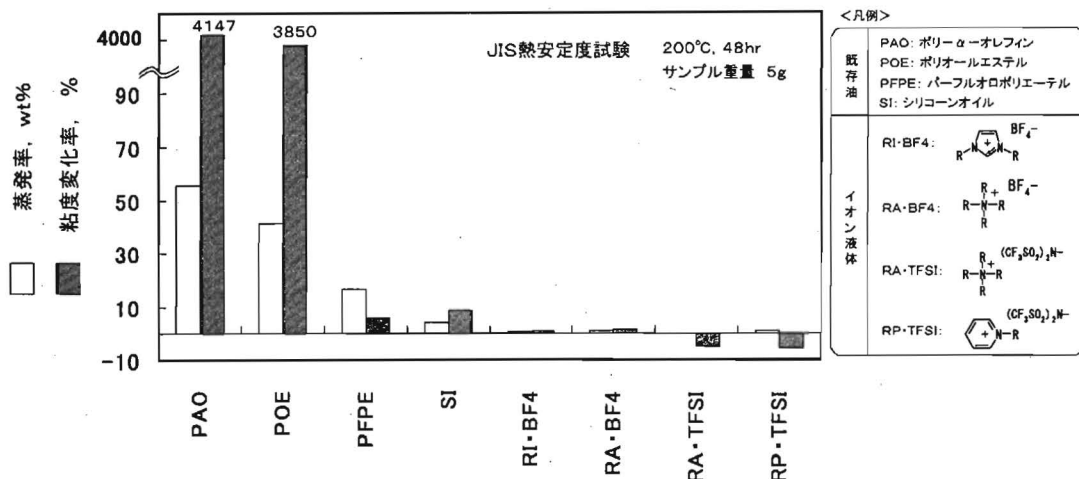


図4 各種イオン液体の熱安定性⁸⁾

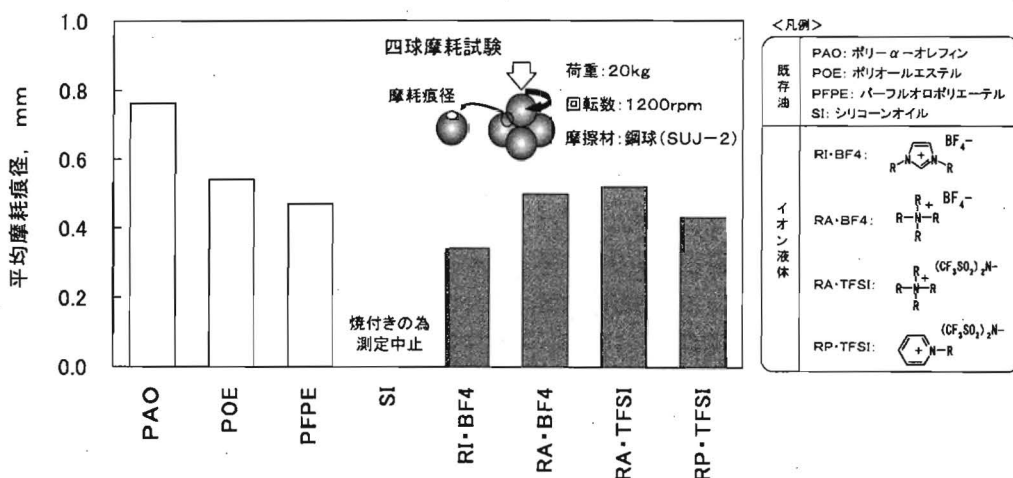


図5 各種イオン液体の耐摩耗性⁸⁾

構成イオンの種類や構造に依存することが確認されており⁹⁾、イオン液体を耐熱型潤滑油として展開する場合、耐熱性に着目した構成イオンの選択、設計が必要になると思われる。

3.3 摩擦特性

イオン液体を潤滑油として用いる場合、可動部分(摺動面、転がり軸受など)の潤滑という重要な役割を果たさなければならない。そのためには耐摩耗性、耐荷重性などの特性を満足する必要が

ある。

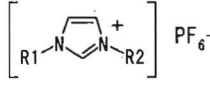
図5は、四球摩耗試験を用いて各種イオン液体の耐摩耗性を評価した結果である⁸⁾。イオン液体はカチオン、アニオンの構造にかかわらず、PAO (polyalphaolefin) よりも摩耗痕径が小さく、POE (polyolester) やPFPEと同等以上の耐摩耗性を有することがわかる。さらに、各種摩擦材に対するイオン液体の摩擦特性が評価されており、イオン液体は鉄系のみならず、銅やアルミ、さらにはセラミックスなど多くの摩擦材料に対し

表2 真空中におけるイオン液体の摩擦係数¹¹⁾

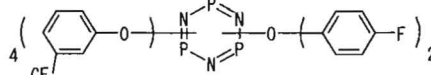
(圧力: 10^{-3} Pa, 荷重: 50N, 温度: RT)

試料	イオン液体			比較油	
	L-P106	L-P208	L-P308	X-1P	PFPE
摩擦係数	0.097	0.072	0.067	0.135	0.142

イオン液体: L-P106: R1=CH₃, R2=C₆H₁₃
 L-P208: R1=C₂H₅, R2=C₆H₁₇
 L-P308: R1=C₃H₇, R2=C₆H₁₇



比較油: X-1P



PFPE

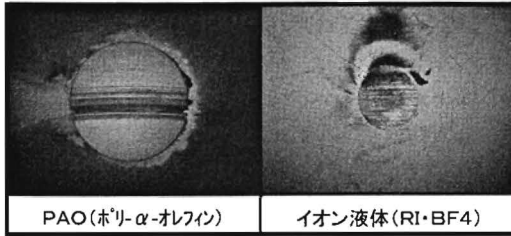
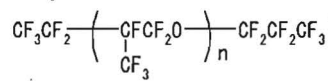


図6 四球摩耗試験後の摩耗痕外観写真

有効に作用し、優れた摩擦低減特性を示すことが報告されている¹⁰⁾。このことは、イオン液体が摩擦材を選ばず、さまざまな機械要素に適用可能であることを示している。

また表2は、真空中におけるイオン液体の摩擦係数を測定したものである¹¹⁾。イオン液体は真空中でも油の揮発がなく、これまで宇宙用の潤滑油として使用されてきたPFPEよりも低い摩擦係数を与えており、宇宙など高真空下での実用性も期待できる。

3.4 イオン液体の摩擦化学反応 (トライボ化学反応)

境界潤滑条件下での潤滑特性は、摩擦面の反応生成物が重要な役割を担っている。前述したイオン液体の摩擦特性に関与する成分について、表面分析からの解析も進められている。筆者らは、イ

オン構造の異なるイオン液体について摩擦試験を実施し、試験後の摩擦面について、XPS (X-ray photoelectron spectroscopy), TOF-SIMS (Time of flight secondary ion mass spectroscopy) による解析を試みている¹²⁾。その結果、摩擦面にはアニオンに由来する元素および化合物が検出され、アニオンの構造、構成元素によってそれら反応膜が異なることを確認している。

このことは、アニオンと摩擦材とのトライボ化学反応が摩擦特性に大きな影響を与えているということができ、耐熱性に優れるイオン液体であっても摩擦環境下では分解し、反応生成物を形成していると考えられる。すなわち、イオン液体はそれ自身を犠牲にして、良好な境界潤滑特性を示していると解釈できる。

このことから、イオン液体自身に潤滑性を付与するためには、将来的にアニオン構造の適切な選択、設計が必要となり、それによってイオン液体の境界潤滑膜生成、ひいては境界潤滑特性が制御できるものと考えられる。

4. その他の性能

潤滑油には前述した性能以外に、添加剤の溶解性、消泡性、金属に対する防錆・防食性、人体や環境に対する安全性などが求められる。しかし、イオン液体を潤滑油として適用する試みは始まったばかりであり、これらの項目についてはあまり

データがないのが実情である。

イオン液体は塩であることから、金属への腐食性が懸念されるが、これについては有機合成溶媒として適用した場合に金属触媒を被毒¹³⁾、あるいは安定化する¹⁴⁾といった事例が報告されている。これにはイオン液体中に残留するハロゲン化物(副生塩)および水分が影響していると考えられており、筆者らの検討でも、イオン液体の精製の違いによって腐食性が大きく異なることを確認している。またイオン液体は、PF₆⁻やTFSIなどの疎水性のアニオンを用いることで、塩でありながら水に不溶になることが知られており、これら疎水性を有するアニオンを用いることで吸湿性をある程度抑制でき、腐食性の改善につながるものと期待される。

また、人体や環境への安全性については、一部テトラフルオロボレート (BF₄⁻) をアニオンとする化合物が、劇物に該当すると報告されている¹⁾。さらに、イオン液体を形成するアニオンには含ハロゲン化合物が多いことから、焼却や廃棄の際に今後問題となる可能性もある。最近ではこれらの点を改善するために、硝酸アニオンや酢酸アニオンを用いた新しいイオン液体の合成が検討されており¹⁵⁾、将来このような非ハロゲン系イオン液体を潤滑油として適用できる日が待ち望まれる。

5. おわりに

21世紀は「効率化の時代」といわれている。摩擦、摩耗を制御するトライボロジーはまさに効率化の技術であり、今後はますます高効率と高信頼性を達成するトライボシステムが求められてくる。低粘度化しても蒸気圧が低いイオン液体は、粘性ロスを極限まで減らすことができ、しかも耐熱性に優れ長期間安定した性能を発揮する潤滑油として期待できる。しかしその一方で、物性や構造、防食性や安全性、さらには構造と機能の関係などが整理されておらず、潤滑油として実用化するには道のりはまだ険しい。

溶媒や電解質としてのイオン液体に関する研究は精力的に行われているが、潤滑油への適用研究はまだ始まったばかりである。今後、潤滑分野での研究が盛んに行われ、その特性と問題点がより明らかになるとともに、適切なイオン設計によって潤滑油用にカスタマイズされたイオン液体が実現されることを期待したい。

文 献

- 1) 大野弘幸監修, イオン性液体—開発の最前線と未来—, シーエムシー出版 (2003)
- 2) 森誠之, 化学と教育, 50 (6), 441 (2002)
- 3) R. A. Reich *et al.*, *Journal of Tribologists lubrication engineering*, (July), 16 (2003)
- 4) H. Wang, Q. Lu *et al.*, *Wear*, 256, 44 (2004)
- 5) Q. Lu H. Wang *et al.*, *Tribology Int.*, 37, 547 (2004)
- 6) R. Hagiwara, Y. Ito, *J. Fluorine Chem.*, 105, 221 (2000)
- 7) H. Matsumoto, H. Kageyama, Y. Miyazaki, *Chem. Commun.*, 1726 (2002)
- 8) 上村秀人, 久保朋生, 南一郎, 森誠之, トラボロジー会議予稿集, 163, 東京 (2004.5)
- 9) H. L. Ngo, K. Lecompte, L. Hatgens, A. B. McEwen, *Thermochimica Acta*, 97, 357-358 (2000)
- 10) C. Ye, W. Liu *et al.*, *Chem. Commun.*, 2244 (2001)
- 11) H. Wang, Q. Lu *et al.*, *Wear*, 256, 44 (2004)
- 12) H. Kamimura, T. Kubo, I. Minami, S. Mori, *Proceedings of the 11th Nordic symposium on Tribology*, 397, Norway (2004.6)
- 13) P. A. Z. Suarez, J. E. L. Dullius, S. Einloft, R. F. de Souza, J. Duppont, *Inorg. Chim. Acta*, 255, 207 (1997)
- 14) P. J. Dyson, D. J. Ellis, D. G. Parker, T. Welton, *Chem. Commun.*, 25 (1999)
- 15) 大野弘幸, グリーンな電解質としてのイオン性液体, 化学と工業, 55 (8), 869 (2002)