

## 論文

イミダゾリウム系イオン液体の  
潤滑特性とイオン構造の関係

原稿受付 2006年4月23日

“トライボロジスト” 第51巻 第11号 (2006) 826~834

上 村 秀 人

出光興産(株)

(〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸24-4)

千 葉 尊

久 保 朋 生

七 尾 英 孝

南 一 郎

森 誠 之

岩手大学 工学部応用化学科

(〒020-8551 岩手県盛岡市上田4丁目3-5)

**Abstract** Tribological properties of ionic liquids were evaluated by pendulum and ball on disk tribotesters. Imidazolium cations with different alkyl chain length were used as a lubricant. It was found that friction coefficient decreased with increasing alkyl chain length. Among the ionic liquids examined in the present work, dodecylmethyimidazolium bis(trifluoromethane-sulfonyl)imide reduced friction and wear remarkably. Surface analyses of wear track by X-ray Photoelectron Spectroscopy and Time of Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy revealed that anions reacted with steel surface and that metal fluoride and sulfate were formed in the wear track. From the results, it can be concluded that the reaction products and chemisorbed cations affected the tribological behavior of the ionic liquids.

## 1. はじめに

イオン液体とは、水などの溶媒を全く使用せず、イオンのみから構成される液状の塩のことである<sup>1)</sup>。これまで「塩」と言えば一般に融点が高く、常温で固体なのが常識であったが、1992年に有機イオンからなる液状の塩「イオン液体」が合成されてから、水、有機溶媒にならぶ第三の液体として注目を浴びるようになった。塩であるイオン液体は正負のイオンから構成されているため、イオン間に働く強い静電相互作用により、不揮発性で燃えにくく、耐熱性に優れるといった特徴を有している。最近ではこうした特徴を活かし、有機溶媒の代替液体として、さらには蓄電池の電解液としての研究が盛んに行われている<sup>2,3)</sup>。

一方、潤滑油の基油は、そのほとんどが炭化水素などの分子性液体から構成されているため、先に述べたイオン液体の特徴を活かすことで、これまでにない潤滑油の開発が可能になると期待される<sup>4)</sup>。イオン液体の不揮発性で燃えにくいといった特性は、高温や高真空などの極限環境下において安定した性能を提供することができ、加えて液体といった形態が、固体潤滑剤が不得意とする熱輸送や自己修復性を可能にする。さらに、イオン液体は粘度や分子量に関係なく、静電相互作用が存在する限り、不揮発性、耐熱性が維持されるため、低粘度でエネルギーロスの少ない省エネルギー型潤滑油としても期待できる。

すでに、イオン液体のこうした魅力は境界潤滑の分野でも注目され、Liu, Ronald, Kamimuraら

## Relationship between Structure and Tribological Properties of Ionic Liquids Composed of Imidazolium Cations

By Hideto KAMIMURA, Lubricants Research Laboratory, Idemitsu Kosan Co., Ltd. (24-4, Anesakikaigan, Ichihara-shi, Chiba 299-0107), Takeru CHIBA, Tomoo KUBO, Hidetaka NANAŌ, Ichiro MINAMI and Shigeyuki MORI, Department of Chemical Engineering, Iwate University (3-5, Ueda 4-chome, Morioka-shi, Iwate 020-8551)

**Key Words:** ionic liquid, imidazolium, boundary lubrication, friction coefficient, tribochemical reaction, TOF-SIMS

によってその潤滑特性が精力的に評価されている<sup>5~8)</sup>。しかしながら、これまでの研究はイオン液体の境界潤滑性の評価にとどまっており、イオン液体の境界潤滑性がどのような機構に基づいて発揮されているか十分な解明がなされていない。

今後、イオン液体の潤滑特性を向上させ、潤滑油に適したイオン液体の開発を行っていくためには、イオン液体の摩擦面における作用機構の解明が何よりも重要である。そのためには、摩擦面の詳細な表面分析、さらにはイオン液体の分子構造と摩擦特性の関係、摩擦挙動のその場観察など、総合的な立場に立った解明が必要となる。

本研究では、イオン液体の潤滑特性を従来の潤滑油と比較するとともに、異なる構造を持つ一連のイオン液体を評価することで、イオン構造が摩擦特性に与える影響について検討した。さらに表面分析手法を用いて、イオン構造が摩擦面における表面反応に及ぼす影響について調べるとともに、イオン液体の境界潤滑特性がどのような潤滑機構に基づいて発揮されるのかについて解明を試みた。

## 2. イオン液体の摩擦実験

### 2.1 イオン液体

イオン液体は、カチオンとアニオンの構造、およびその組合せにより様々な化合物を合成することができる<sup>9)</sup>。今回はこれらの中でも、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(TFSI)をアニオンに持つ一連のイオン液体を用いた。本アニオンを用いることで、ほとんどのイオン液体が非水溶性化することが知られている<sup>9)</sup>。また、これと組み合わせるカチオンとして、アルキル鎖長の異なるアルキルイミダゾリウムを選定した。さらに、これら一連のイミダゾリウム系イオン液体に対し、イオン種が異なる試料として、テトラフルオロボレート(BF<sub>4</sub><sup>-</sup>)アニオンや脂肪族アミン(DEME)タイプのイオン液体を用意した。またイオン液体の比較対象油としてポリアルファオレフィン(PAO)やポリオールエステル(POE)などの合成潤滑油を用いた。これら試料の構造名と略号を、Table 1, 2 に、代表的物性値を Table 3 に示す。

Table 1 Structure and abbreviation of ionic liquids

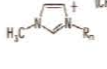
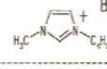
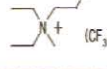
Structure	Abbreviation	Compound name
 $\text{R}_n$	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> EMI・TFSI	1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide
	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> BMI・TFSI	1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide
	-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> HMI・TFSI	1-hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide
	-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> OMI・TFSI	1-octyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide
	-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> DMI・TFSI	1-decyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide
	-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> DDMI・TFSI	1-dodecyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide
	BMI・BF <sub>4</sub>	1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate
	DEME・TFSI	N,N-Diethyl-N-methyl-N-(2-methoxyethyl)ammonium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide

Table 2 Structure and abbreviation of reference oils

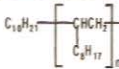
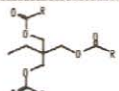
Structure	Abbreviation	Compound name
 Molecular weight = 422	PAO	Poly- $\alpha$ -olefin
 R=C7,C9	POE	Polyol ester

Table 3 The physical properties of test lubricants

Lubricant	Properties					
	Viscosity @40°C (mm <sup>2</sup> /s)	Viscosity @100°C (mm <sup>2</sup> /s)	Viscosity index	Density @15°C (g/cm <sup>3</sup> )	Melting point* (°C)	5% weight loss Temperature** (°C)
EMI・TFSI	13.35	3.75	185	1.529	-15.3	393
BMI・TFSI	19.62	4.64	162	1.446	-50>	386
HMI・TFSI	27.41	5.59	148	1.381	-50>	386
OMI・TFSI	35.10	6.58	145	1.328	-50>	391
DMI・TFSI	48.41	8.07	139	1.293	3.5	386
DDMI・TFSI	61.80	9.54	136	1.253	21.9	386
BMI・BF4	42.54	7.72	152	1.281	-50>	382
DEME・TFSI	20.40	4.81	168	1.416	-50>	363
P A O	17.29	3.91	122	0.820	-50>	234
P O E	19.62	4.38	136	0.954	-45	269

\*Melting point; DSC(Differential scanning calorimeter)

\*\* 5% weight loss Temperature; TG(Thermogravimetric analysis)

## 2.2 摩擦試験

摩擦試験は振り子型摩擦試験機、および往復動摩擦試験機を用いて行った。振り子型摩擦試験機では低速、高面圧領域における潤滑特性を評価し、往復動摩擦試験では高速、高面圧下における潤滑性を評価した。

振り子試験は JASO 法に準拠し、ローラピン、鋼球とも JIS SUJ2 鋼を用いて行った。油温 75°C、中央荷重 0.39N、アーム荷重 0.78N、初期振幅 0.500 ラジアン条件のもと摩擦係数を測定した。連続して測定した 3 回の摩擦係数間の値の差が

0.002 以内となったところで、安定した摩擦係数が得られたと判断し、それら 3 回の摩擦係数の平均値を代表値とした。

往復動摩擦試験は Fig.1 に示すボールオンディスク型摩擦試験機を用いて行った。ディスク上に試料を 0.1ml 塗布し、Table 4 に示す条件のもと、ボール上部から錘により荷重を印加し、ディスクを往復運動させた。なお、摩擦力はボール支持台に直結したロードセルにより測定した。

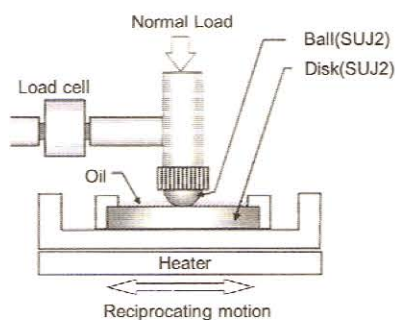


Fig. 1 Schematic illustration of ball on disk type tribotester

Table 4 Test conditions for ball on disk type tribotester

Operation parameters	Applied load, N	10~60
	Hertz contact stress, GPa	1.36~2.47
	Frequency, Hz	1
	Amplitude, mm	5
	Oil temperature, °C	75
	Test duration, min	30
Test ball & disk	Ball material	SUJ2(JIS)
	Ball diameter, mm	6.35
	Ball hardness, HRC	62
	Disc material	SUJ2(JIS)
	Disc diameter, mm	27
	Disc hardness, HRC	62

The composition of SUJ2(JIS): C(0.95-1.10%), Si(0.15-0.35%), Mn(<0.5%), P(<0.025%), S(0.025%), Cr(1.30-1.60%), Fe(balance)



## 2.3 表面分析

摩擦面における表面反応を解明するため、往復動摩擦試験後のディスクについて、表面分析を実施した。

表面形状の観察と簡易的な元素分析には、光学顕微鏡および走査電子顕微鏡(SEM-EDX)を用いた。また深さ方向に対する元素および化学結合状態の確認には、X線光電子分光計(XPS)を用いた。さらに、表層のわずかな化合物の分布や化学状態を知る目的で、飛行時間型二次イオン質量分析計(TOF-SIMS)を用いた。TOF-SIMSは、高い質量分解能を有し、質量数から表層に存在する化合物の同定を行うことができ、さらにサブミクロンの空間分解能で分析領域のケミカルイメージを取得することが可能である。今回用いた TOF-SIMS の測定条件を Table 5 に示す。

## 3. 結果と考察

### 3.1 イオン液体の潤滑特性

初めに、イオン液体の潤滑特性を評価した。試料には 40℃の動粘度がほぼ同程度のイオン液体(BMI・TFSI)、ならびに既存合成油(PAO, POE)を用いた。Fig.2 は、これら試料の振り子試験および往復動摩擦試験における摩擦係数の結果を示している。イオン液体は、双方の摩擦試験において PAO よりも摩擦係数が低く、境界潤滑領域において良好な摩擦特性を示している。Fig.3 には、往復動摩擦試験後のディスク摩擦痕を示す。摩擦係数の結果を反映するように、PAO に比べ POE、イオン液体の摩擦幅が小さく表面がスムーズであることがわかる。イオン液体のこのような潤滑特性について、Liu らは正負両イオンの金属表面に

対する吸着と反応によるものと推測しているが<sup>5,6)</sup>、この点について表面分析の結果に基づき以下に検討する。

イオン液体の表面への吸着機構については、摩擦場における吸着現象そのものを捉えることが難しいため、後に示す異なるイオン構造の比較から考察する。ここでは特に、イオン液体の表面反応に焦点を当て、摩擦試験後の表面分析から摩擦機構について考えた。

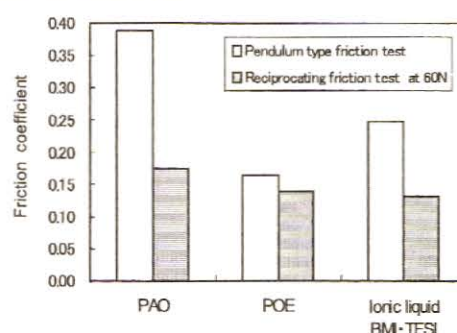


Fig. 2 Friction reducing property of ionic liquids

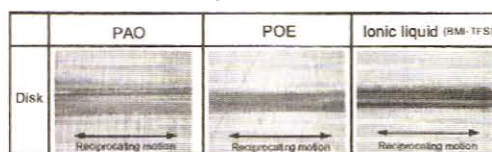


Fig. 3 Optical images of worn surface lubricated by the test lubricants

Ball on disc type reciprocating friction test  
(75℃, load 60N, amplitude 1mm, frequency 1Hz, duration 30min)

往復動摩擦試験後のディスク表面をアセトンで洗浄し、初めに SEM-EDX, XPS などから摩擦痕の元素情報を得た。その結果、摩擦痕からはディスクの構成元素とは別に、フッ素や硫黄などの元素が検出された。これら元素はイオン液体のアニオン(TFSI)構成元素と一致することから、TFSI アニオンを主体とした吸着または化学反応が推測された。

そこで次に、XPS を用いてこれら元素の深さ方向における化学結合状態を調べた(Fig.4)。フッ素、硫黄、いずれの XPS スペクトルとも、最表面と内部ではピーク位置が異なっており、化合物の結合状態が最表面と内部では異なっていることがわか

Table 5 Conditions for TOF-SIMS measurements

Instrument	Physical Electronics TFS-2100 (TRIFT-II)
Primary ion	Ga <sup>+</sup>
Primary ion beam energy, keV	15
Secondary ion accelerating voltage, keV	3
Area of analysis for chemical mapping, $\mu\text{m}^2$	180
Detected secondary ions	positive and negative
The measured mass range, m/z	1–3000

った。それぞれの結合エネルギーから、最表面には、有機フッ素化合物(C-F 689eV 付近)と硫酸金属塩(M-SO<sub>4</sub> 168 付近)が存在し、内部には、金属フッ化物(M-F 685eV 付近)と金属硫化物(M-S 161eV 付近)が存在する。

さらに、Fig.5 は、摩擦痕内におけるフッ素や硫黄の二次元的分布を、TOF-SIMS によって捉えたものである。摩擦面内外の相違が検討できるように、分析エリアは摩擦面境界部を含む 180 μm 角で実施した。またイメージ中の明部は、二次イオン強度が強い箇所を表している。図において、フッ素や硫黄が摩擦面内部に存在しているのがわかる。特にフッ素は、フッ化鉄として摩擦面中心部に存在しており、それに対して硫黄は境界部に偏在している。

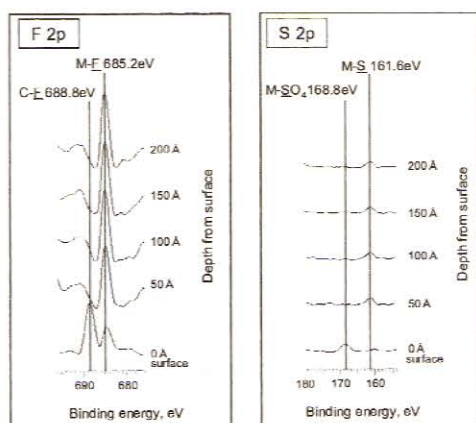


Fig. 4 XPS spectra of worn surface lubricated by BMI-TFSI

Ball on disc type reciprocating friction test (75°C, load 60N, amplitude 1mm, frequency 1Hz, duration 30min)

このように、金属に結合したフッ素や硫黄が見出されたことは、摩擦中にアニオンと金属が反応したことを示しており、イオン液体が金属表面に吸着するだけでなく、金属との化学反応によって被膜を形成し、それにより良好な潤滑特性を発揮することを示唆している。

以上、これまでの分析結果をもとに、Fig.6 に示すような TFSI アニオンから成るイオン液体の摩擦面モデルを描くことができる。すなわち、軽荷重および摩擦の初期段階では酸化被膜が残る、イオン液体またはその吸着膜が金属表面を保護していると予想される。一方、高荷重ないしは繰返し摩擦などによって、いったん酸化被膜が除去されると、摩擦痕内には主に TFSI アニオンの構成元素からなる反応生成物が形成される。それら生成物層は、最表面に有機フッ素化合物や硫酸金属塩を配し、内部には金属フッ素化合物、金属硫化物層を有している。イオン液体の潤滑特性、特に境界潤滑特性は、このようなアニオンの化学反応によって形成された複合膜から成り立っているものと考えられる。

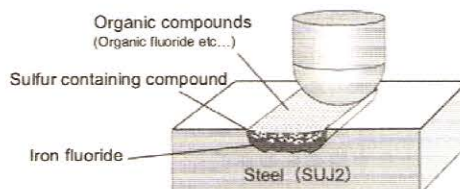


Fig. 6 Schematic illustration of tribofilm derived from ionic liquids

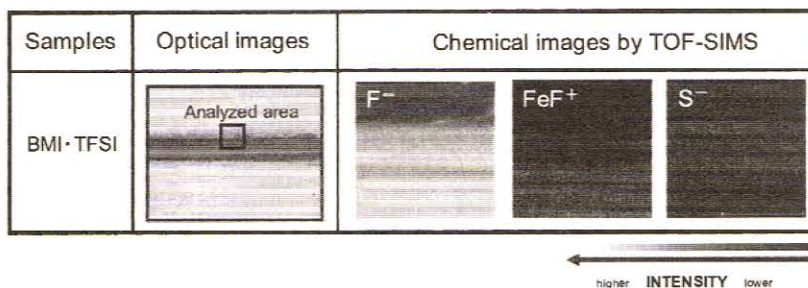


Fig. 5 TOF-SIMS images of worn surface lubricated by BMI-TFSI  
Lubricating conditions (75°C, load 60N, amplitude 1mm, frequency 1Hz, duration 30min)



### 3.2 イオン液体の構造と潤滑特性

通常、潤滑特性は潤滑剤の構造に依存する。イオン液体の境界潤滑特性についても、吸着や表面反応などによってその潤滑特性が引き出されていることから、潤滑特性はその構造に強く依存するものと思われる。ここでは、イミダゾリウムカチオンのアルキル鎖長とアニオン構造に着目し、イオン構造がもたらす潤滑特性について検討した。

#### 3.2.1 アルキルイミダゾリウム系イオン液体の潤滑特性

##### (a) 試料の物理化学的性質

本実験では、カチオンのアルキル鎖が潤滑特性に与える影響について把握するため、イミダゾリウムカチオンの側鎖を変えた試料を用いた (Table 3)。Fig.7 は、これらを用いた試料の物理化学的性質とアルキル鎖長の関係について示したものである。

カチオンのアルキル鎖長が伸びることで粘度が

上昇し、粘度指数が低下しているのがわかる。また融点はアルキル鎖長が4から8の間で低くなっている。5%重量減温度はアルキル鎖長に関係なく、400℃付近で一定である。

これまでの潤滑基油には見られない、イオン液体のこうした特徴は、イオン液体が有機化合物が持つ分子間相互作用と、塩が持つ静電相互作用の二つの相互作用を有し、これら二つの相互作用が、カチオン構造によって影響されるためと考えられる<sup>10)</sup>。

##### (b) カチオンのアルキル鎖長と潤滑特性

カチオンのアルキル鎖が摩擦特性に与える影響について調べた。Fig.8 に、振り子試験および往復動摩擦試験における摩擦係数の結果を示す。アルキル鎖が長くなるほど、振り子および往復動摩擦試験の摩擦係数が低下する傾向が認められる。特に振り子試験において、アルキル鎖の長いカチオン (例えば DDMI) が低摩擦を示している。

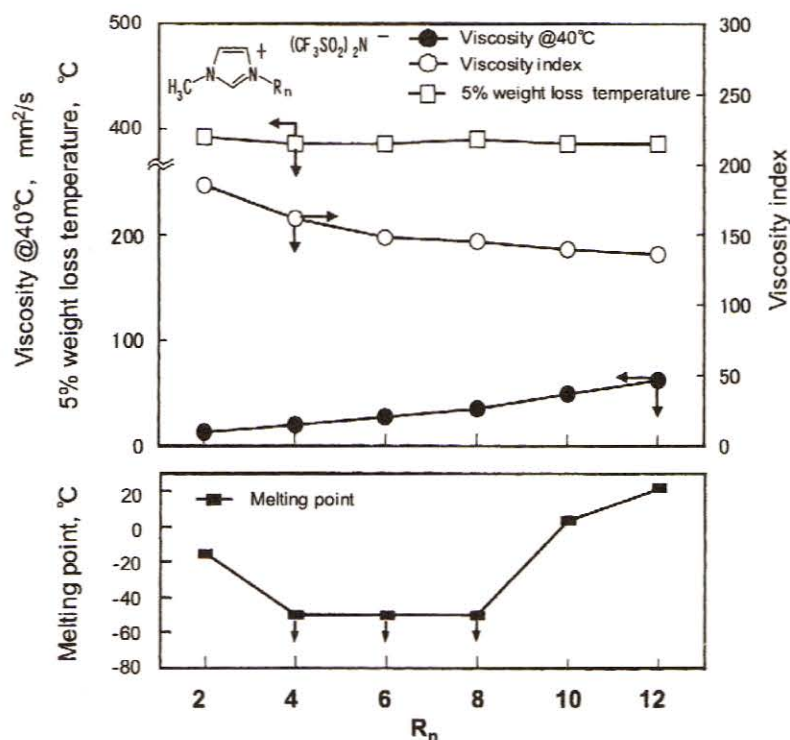


Fig.7 Influence of alkyl chain length on physical properties

また, Fig.9 および Fig.10 には, アルキル鎖が最も短い EMI・TFSI と中程度の HMI・TFSI, さらに最も長い DDMI・TFSI の, 往復動摩擦試験における摩擦係数の経時変化と摩耗痕を示す. 長鎖の方が摩擦係数が低く安定しており, また摩耗痕も小さく表面がスムーズなのが見てとれる. これらのことからアルキル鎖長は, 高面圧における潤滑特性に対しても影響を及ぼしている.

このように, アルキル鎖長が潤滑特性に影響を与える要因としては, アルキル鎖長が増加したことによる増粘効果, 吸着による油性効果, さらには境界潤滑膜形成能への影響などが考えられる. そこでこれら要因を明らかにするため, 表面分析手法により検討した.

Fig.11 は潤滑特性に大きな違いが見られた EMI・TFSI と DDMI・TFSI について TOF-SIMS によるフッ素や硫黄のフラグメントイオン強度を比較したものである. 双方とも摩擦面外部よりも, 摩擦面内部の方がフッ素や硫黄の強度強く, 摩擦面内部で境界膜が形成されていることがわかる. しかし, 鎖長の違いによって表面に存在する元素の強度比に特別な違いは認められず, また摩擦面のフッ素, 硫黄の分布にもアルキル鎖長の影響が認められなかったことから, 摩擦低減効果は, 摩擦面における反応生成物の違いではないと考えられる. 一方, 油性を評価する振り子試験は, 粘性摩擦によらない試験と言われており<sup>11)</sup>, Fig.8 で示したように本試験において特に摩擦低減効果が得られることから, これら摩擦低減効果は吸着による油性効果と推測される.

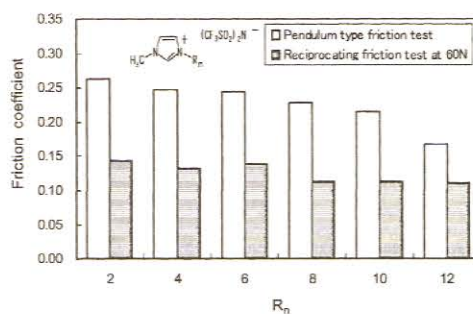


Fig. 8 Influence of alkyl chain length on friction

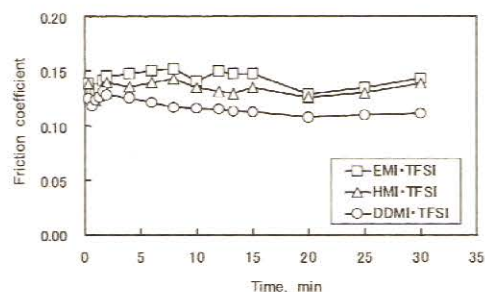


Fig. 9 Friction trace by EMI・TFSI, HMI・TFSI and DDMI・TFSI

(75°C, load 60N, amplitude 1mm, frequency 1Hz, duration 30min)

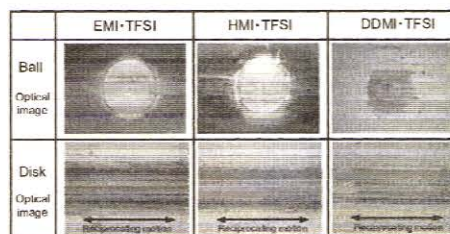


Fig. 10 Worn surface lubricated by imidazolium-type ionic liquids

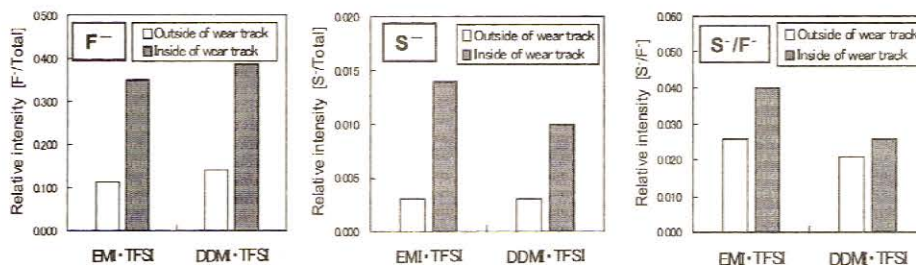


Fig. 11 Intensities of fragment ions by TOF-SIMS

Reciprocating friction test conditions (75°C, load 60N, amplitude 1mm, frequency 1Hz, duration 30min)



**3.2.2 イオン種と潤滑特性** 次にイオン種が潤滑特性に与える影響について検討した。BMI・TFSI を基準に、アニオン種とカチオン種を変えた試料を用い、それらの潤滑特性を評価することで、異なるイオン種が潤滑特性に与える影響について検討した。試料は、Table3 に示すとおり BMI・BF<sub>4</sub>、DEME・TFSI を用いた。

振り子試験および往復動摩擦試験における結果を Fig.12 に示す。各試料とも振り子試験での摩擦係数に大きな差はないが、往復動摩擦試験では、TFSI をアニオンとするイオン液体(BMI・TFSI、DEME・TFSI)と比較し、BMI・BF<sub>4</sub> が低い摩擦係数を示した。これは、高面圧における境界潤滑特性がアニオン種に依存する可能性を示している。

そこで、往復動摩擦試験後のディスクについて、TOF-SIMS による表面分析を行った。着目したフラグメントイオンのイメージを Fig.13 に示す。その結果、アニオン種によって、存在する元素および元素の存在個所に違いがあることがわかった。TFSI アニオンを持つ BMI・TFSI、DEME・TFSI からは、金属フッ化物や硫黄化合物が確認されるのに対し、BF<sub>4</sub> アニオンを持つ BMI・BF<sub>4</sub> からは、金属フッ化物およびホウ素が検出された。

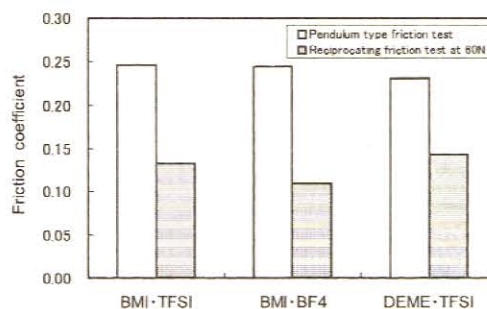


Fig. 12 Influence of ion type on friction

これらのことから、境界潤滑領域におけるイオン液体の摩擦表面には、カチオン構造よりも主にアニオン由来の反応物が大きく関与し、そのアニオン構造によって異なる境界潤滑被膜が形成されることがわかった。これら金属フッ化物、硫黄化合物は、摩擦材表面にもともと存在する金属酸化物より軟質の物質であることから、これらせん断強さの小さい生成物が摩擦面を覆うことで潤滑性が向上すると思われる。

このように境界潤滑領域でのイオン液体は、アニオン構造に依存する化学反応を伴いながら、表面に潤滑膜を形成し、良好な摩擦特性、耐摩耗性を発揮するものと推測される。

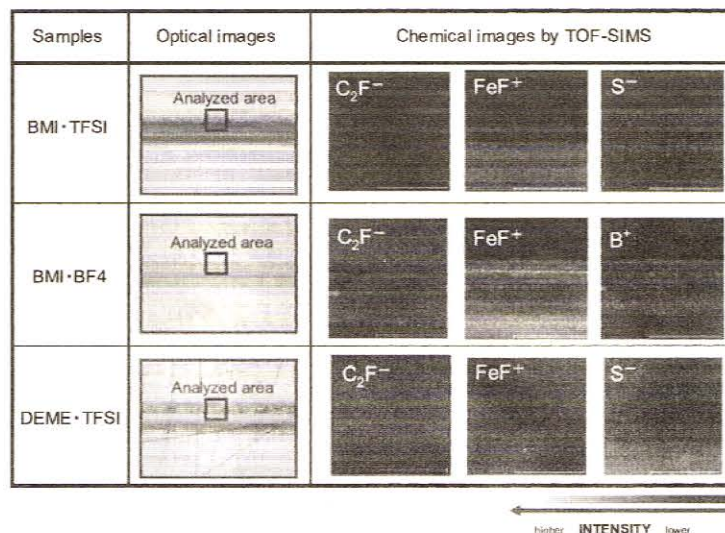


Fig.13 TOF-SIMS images of worn surface lubricated with ionic liquids  
Reciprocating friction test conditions (75°C, load 60N, amplitude 1mm, frequency 1Hz, duration 30min)