

イオン液体の応用展開

萩 原 理 加^a

^a京都大学 エネルギー科学研究科(〒 606-8501 京都府京都市左京区吉田本町)

Versatile Applications of Ionic Liquids

Rika HAGIWARA^a

^aGraduate School of Energy Science, Kyoto University(Yoshida-Honmachi, Sakyo-ku, Kyoto-shi, Kyoto 606-8501)

Keywords : Ionic Liquid, Molten Salt, Electrolyte

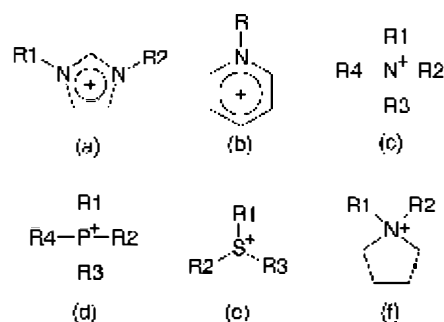
1. はじめに

通常イオン性物質は蒸気圧を持たない絶縁性の固体であるが、溶融することによって無溶媒でイオン伝導性の液体になる。もともとこれがイオン液体あるいは溶融塩と呼ばれるイオン性物質の液体状態に対する呼び名であったが、1980年代からアルキルアンモニウムなどのカチオンを用いた溶融温度の低い塩が数多く開発され、特に室温付近でも液体状態を呈する、いわゆる室温溶融塩が数多く合成されるようになった。1990年代からは空气中で吸湿しにくく、加水分解などが起こらない安定な塩も登場し^{1),2)}、このころからイオン液体(Ionic Liquid)。当初日本語訳ではイオン性液体とされていたが、曖昧さをなくし電解質溶液と明確に区別するためにイオン液体と呼ばれるようになったという呼び名はイオン性物質の状態ではなく、特にこのような低融点を示す一群のイオン性化合物の総称として使われるようになってきている。図1にイオン液体を構成する代表的なカチオン、アニオンの例を示す。これらのカチオンとアニオンの組み合わせや、カチオン上の官能基の選択により、きわめて多くのイオン液体が作り出されている。

イオンだけからできているので、液体中に電荷をもたない中性の分子が無く、有機化合物であってもアルコールやベンゼンなどのような液体の中の分子が気体となって表面から放出される現象、すなわち蒸発(揮発)が起こらない。このようなイオン液体の性質は、液体が高温で熱分解温度に達するまで保たれるので、通常の有機化合物液体のように液体表面から蒸発したガスが燃焼のために供給されることがなく、不燃性、難燃性を示すことになる。また当然のことながらイオンに流動性があるので、通常の有機溶媒とは異なり、電場をかけることによりイオンの移動が起こる、すなわち電気が流れるということが大きな特徴である。まとめると、イオン液体の共通の性質として、低融点、不揮発性、不燃・難燃性、イオン伝導性などが挙げられるであろう。

本稿ではこのような特長を生かしたイオン液体の最近の応用展開について概観する。

カチオン例



アニオン例

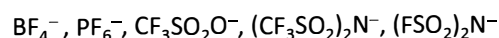


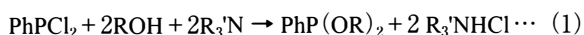
図1 イオン液体を構成する代表的なイオン例

- (a) ジアルキルイミダゾリウム
- (b) 1-アルキルピリジニウム
- (c) テトラアルキルアンモニウム
- (d) テトラアルキルホスホニウム
- (e) トリアルキルスルホニウム
- (f) *N,N'*-ジアルキルピロリジニウム

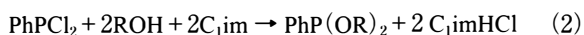
2. 工業プロセスへの応用

これまで溶融塩と呼ばれていた、融点の高い、もともとのイオン液体の工業的応用としてはアルミニウム金属製造に代表される非鉄金属の電解製錬が挙げられるが、これに対して最近の低融点のイオン液体の応用はまったく異なり、さまざまな分野への応用が検討されている。振り返ってみるとイオン液体が今日の隆盛をみたのはグリーンケミストリーという考え方の登場と時期を同じくしたことが一つの要因であったと考えられる。その不燃性、不揮発性を利用し、発ガン性や高い地球温暖化係数などを有する揮発性で環境負荷の高い従来の有機溶媒に代わり、繰り返し使用することによって製造プロセスから有害物質や環境負荷の高い物質を排出しないよ

うにする,あるいは排出量をできるだけ減らすという,プロセスのグリーン化を可能にする新しい反応溶媒や抽出溶媒としてのイオン液体の応用研究が盛んな一時期があった。しかしながら繰り返し使用するための精製が難しいことや,コストの問題などで,大量のイオン液体を反応溶媒や抽出溶媒として用いた工業プロセスはまだ実用化に至っていない。しかし,以下のようなジアルコキシフェニルフォスフィン PhP(OR)_2 の合成プロセスにイオン液体を応用した実例が BASF により公表されている³⁾。



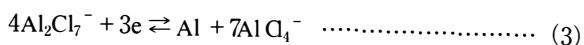
この反応で副生する塩化アンモニウム塩はジアルコキシフェニルフォスフィン中に懸濁され粘性が高く攪拌困難なスラリーをなし,反応効率・収率が低下する。このため反応により生成する塩化水素を中和するために用いられているトリアルキルアミンを *N*-メチルイミダゾール $\text{C}_{1\text{im}}$ に変更し,アンモニウム塩としてイオン液体である塩化 *N*-メチルイミダゾリウム $\text{C}_{1\text{im}}\text{HCl}$ (融点 75℃) が生成するようにした。これにより生成物は相分離した液相になり,容易に分離することが可能になる。



分離した塩化 *N*-メチルイミダゾリウムを強塩基と反応させ *N*-メチルイミダゾールを遊離塩基として回収,再利用する。この方法によりバッチで行われていた反応をジェットリアクターによる連続プロセスで行うことが可能になり,生産性を劇的に向上させることに成功している。

現在開発研究が進められている工業プロセスとしては,本特集でも取り上げられる金属電析・めっき⁴⁾⁵⁾やガス分離に加えて,セルロース溶解などのバイオリファイナリー⁶⁾⁷⁾,金属抽出や金属ナノ粒子製造プロセス⁸⁾などへの応用などが挙げられる。

金属電析・めっきについては本特集でも取り上げられるので,詳細はそちらに譲り,ここでは実用化に近いレベルまで進み,現在も開発研究が続けられているイオン液体からのアルミニウムの電析・めっきのみ簡単に紹介する。アルミニウムの室温での金属電析は,イオン液体の中でも比較的初期,まだ常温溶融塩と呼ばれていた頃から,アルキルアンモニウムクロロアルミン酸塩の酸性浴で可能であることが明らかになっていた。この系でのアニオンはクロロアルミン酸アニオンであり, CatCl と AlCl_4^- のモル比が 1:1 の中性浴では AlCl_4^- イオンの形で存在するが,このアニオンからアルミニウムを還元析出させることはできず,カソード限界では 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムなどの有機カチオンの還元が起こる。 AlCl_4^- が 1:1 より過剰に存在する酸性浴ではアニオンは AlCl_4^- イオンに AlCl_3 分子が塩素原子を介して架橋結合し二量体アニオン Al_2Cl_7^- の形で存在し,この系のカソード限界がこのアニオンの還元による金属アルミニウムの電析であり,カチオンの還元より約 2 V 貴な電位で起こる。



室温での比較的平滑な電析が可能であり,下地の金属との

合金化が起こらないことや,平滑性を向上させるための添加剤として,有機系のものも含めて選択肢が広いなどの特長を有しており,使用するイオン液体が吸湿性で加水分解を受けやすいなど,取扱いが難しい点があるものの,イオン液体を電解質に用いた工業化可能な電析・めっきプロセスとして有望であると思われる。

高分子のセルロースはこれまで溶解できる溶媒がなかったが,イオン液体ではこれを溶解できるものがあり,セルロースの高分子反応が可能になる。また,木質バイオマスの前処理剤として使用することにより非食品有機原料中のセルロースからのバイオエタノール生産への道が開けるものと期待されている。さらにバイオエタノールの生産で副生するリグニンの有効利用が可能となる。リグニンはフェニルプロパンを骨格とした巨大高分子であり,製紙工業などで黒液として大量に副生し,現在は燃料として利用されるに留まっているが,その低分子化など,有効利用の確立が必要となる。イオン液体としてはイミダゾリウム系(図 1(a))を使用した報告例が多いが,グルコース発酵の際に要求される高い糖化率,低毒性から酢酸コリンなどを使用した研究例も多い。

触媒などへの応用が期待される金属ナノ粒子の液相合成は,これまで数多く報告されているが,ナノ粒子が分散した溶液中に未反応の還元剤や副生成物が共存し,触媒作用や光学特性に大きく影響する可能性があった。イオン液体に対して,金属をスパッタ蒸着することにより,不純物をほとんど含まない,金属ナノ粒子溶液の作製法が開発されている。この手法は,ターゲットに用いる金属材料からナノ粒子を直接作製する新しい合成法であり,スパッタ蒸着できるすべての物質について適用できる汎用性の高いものとなっている。イオン液体中では安定化剤を添加しなくても,生成したナノ粒子表面にイオン液体のイオンからなるアニオン性の超分子構造体(カチオン数<アニオン数)が吸着し,粒子間の静電反発や立体障害により,粒子が凝集することなくイオン液体中に分散することができると考えられている。

3. 機能材料としての応用

イオン伝導性,不揮発性を利用した機能材料としての応用展開としては,すでに一部実用化されている帯電防止剤⁹⁾,本特集でも取り上げられている潤滑剤⁸⁾¹⁰⁾¹¹⁾やアクチュエータのコンポジット電解質⁸⁾などが挙げられる。

帯電は導電性の低い物質の表面に静電気が蓄積して発生するが,ほこりの吸着,放電による電子機器の破損,火災や爆発などの原因となる。帯電防止剤はこれを防止するために物質表面に導電性を賦与する目的で使用され,界面活性のある極性物質,電解質などが用いられる。四級アンモニウム塩はカチオン型界面活性剤の代表例であるが,固体塩の場合は導電性を発現するのに空気中の水分の吸着を必要とするため,帯電防止効果が湿度の影響を受けやすい。イオン液体はそれ自身で導電性があるため,低湿度下においても安定した帯電防止効果が期待できる。

一般の潤滑油は有機物質の分子性液体であり,消防法で危険物第 4 類,第 4 石油類に分類されているように,高温では蒸発,引火の危険性がある。また粘性を下げるために分子量

を小さくすると蒸気圧が上がり、必要な液量が確保できない場合がある。イオン液体は分子性液体の数十倍に及ぶ強いイオン間相互作用により、不揮発性、難燃性にすぐれ、従来の潤滑油がもつ欠点を克服できる可能性をもっている。さらに液体温度領域が広いことや蒸気圧がないことで、高真空、宇宙など特殊環境下での用途も期待できる。

アクチュエータはエネルギーを注入することで伸縮、屈伸、旋回など、単純な運動をするデバイスであり、モーターやエンジンなど持続的に動力を発生させるものとは区別される。たとえば一定の条件のもとにシート状のゲル電解質を作製し、両面に金属を蒸着してブロッキング電極とし、シートの垂直方向に電圧をかけるとシートの湾曲が起こる場合がある。電圧の極性を逆転させると反対側に湾曲する。運動のメカニズムには電解質のカチオン、アニオンのサイズや輸率などが関係していると言われているが、完全には解明されていない。この電解質としてテトラフルオロホウ酸ブチルメチルイミダゾリウムなどのイオン液体を採用し、電圧応答性のよいアクチュエータが開発されている。電圧応答性を向上させるため、イオンを吸蔵させるホスト物質と複合化させた導電性ポリマーを電極にするなどの工夫がなされている。イオン液体が不揮発性であるため、溶媒枯渇をふせぐための封止が不要になるなどの利点が考えられる。特殊環境下での作業ロボットなどへの応用が期待される。

このほか熱流体¹²⁾やコンプレッサー¹³⁾などへの応用も検討されている。

4. 機器分析への応用

イオン液体はガスクロマトグラフの液相カラム用として、すでに商品化されている。高極性と高耐熱性を有することが特長で、広範な温度領域で使用可能なものが多数市販されている¹⁴⁾。

本特集でも取り上げられているが、イオン液体が不揮発性で真空中でも取り扱えること、導電性であることを利用し、SEM 観察において絶縁体表面に金属蒸着などのかわりにイオン液体を塗布することによって帯電を防止し、鮮明な像が得られることを見出されている¹⁵⁾。さらに植物や動物など、生体試料の水分をイオン液体で置換することにより、乾燥により変形させることなく、試料の像を得る技術が確立されている。さらに SEM 内にイオン液体を電解質とする電解セルを設置し、金属電析などの電気化学反応に伴う形態観察¹⁶⁾、イオン液体中に試料を分散させて行う TEM 観察などへと展開されており⁸⁾、電子顕微鏡技術の大きなブレイクスルーになっている。また、XPS など、高真空中で行われる他の分光法への応用も検討されている。

5. エネルギー貯蔵デバイスへの応用

イオン液体の大きな特徴であるイオン伝導性を利用した新しい電気化学デバイスへの応用が展開されている。この分野は特に日本がリードしている分野である。現在の携帯電話やノートパソコンに用いられているリチウムイオン電池の中には、化学的にきわめて活性なりチウム化合物と可燃性液体である有機溶媒が同居している。もちろん小型電池の場合は安

全性が確保されているが、電気自動車用途など大型電池に対しては使用量も多くなり、より高い安全性が求められる。この場合、不燃性、難燃性のイオン液体は有機溶媒に代わる電解質として大変魅力的である。

イオン液体の高い熱安定性や不揮発性などの性質を利用して、特殊環境下で作動する二次電池への応用が検討されている。近年発見される油田、ガス田は、開発規模の小さなものが主流となり、探鉱開発のコスト削減が課題となっている。MWD (Measurement while drilling) は掘進中の坑底機器における傾斜、方位、ビット荷重、トルク、泥水温度、放射線量、地層比抵抗などの情報を音波や電波で地表へ伝達する方法であり、坑底の情報が即時に得られ、安全かつ効率的な掘進を可能にする¹⁸⁾。センシングやデータ伝送に必要な電源は坑底機器に設置された電池によるが、高温環境下であり、適当な二次電池がなく、リチウム-塩化チオニル電池などの一次電池が使用されているが、高価な坑底機器は電池がなくなるとともに使い捨てにせざるを得ない。高温環境下で使用できる二次電池があれば、電力を泥水流発電で回生し、坑底機器の長寿命化が可能となり、掘削コストの削減が期待できる。現状のリチウムイオン電池の使用温度上限は 60℃ 程度であるが、電解質としてイオン液体を用いることにより 100℃ 以上での使用に耐えるリチウムイオン電池を設計することが可能になる¹⁹⁾。また最近、*N*-メチル-*N*-プロピルピロリジニウムとリチウムのビス(フルオロスルフォニル)アミドの混合系イオン液体電解質を用いたラミネートセルのリチウムイオン電池が人工衛星に搭載され、高真空、高放射線量下の宇宙での充放電試験に成功している²⁰⁾。

ナトリウムは資源量が豊富でリチウムのように産出偏在性がなく、電力貯蔵用大型蓄電池としてリチウムイオン電池とともに有望視されている。すでに固体電解質、液体ナトリウム金属を使用する高温作動型の NAS 電池が実用化されているが、自動車や家庭用途など、さらに安全性を高めるために金属ナトリウムを使用せず、難燃性のイオン液体を電解質に用いる中低温作動型のナトリウムイオン電池が開発されている^{21), 22)}。現在は電解質として *N*-メチル-*N*-プロピルピロリジニウムとナトリウムのビス(フルオロスルフォニル)アミド(アルキルアンモニウムのアミド塩の一種)塩の混合系電解質を用い、負極にハードカーボン、正極にクロム酸ナトリウムを使用しているが、材料開発によりさらなる高容量化、高エネルギー密度化が進められている。

電気二重層キャパシタは、電気を電気のまま活性炭などの大表面積を有する電極上に蓄えるデバイスであるが、二次電池と異なって電気化学反応を伴わないため、通常の電池では困難な高入出力での充放電が可能になる。将来の電気自動車や燃料電池自動車用電源の負荷変動レベリングなどを目的とした大型キャパシタの電解液に求められるのは、高耐電圧と高導電性であるが、現在用いられている有機系電解質は、耐電圧は高いが導電率が低く、一方、水溶液系電解質は、これと反対に導電率が高いが耐電圧が低い。イオン液体を用いると両者の長所を兼ね備えた高耐電圧、高導電性を有する電解質を開発できる可能性がある。現在のイオン液体は耐電圧が 5V を越えるものもあるが、一般にまだ粘性率が高いためイ

オン伝導率が低い。有機溶媒を添加して電解液の粘性を下げる手段があるが、本来の有機溶媒不使用による安全性を犠牲にすることになり、根本的な対策であるとは言い難い。今後イオン液体自身の粘性率を下げ、イオン伝導率を上げていくことが課題といえる。

現在固体高分子形燃料電池用の電解質として用いられているナフイオン[®]に代表されるフッ素系のイオン交換膜はそのプロトン伝導に水が必要であるが、電池の運転に伴う発熱により、温度が上がるにつれて電解質膜からの水の蒸発により導電性が失われる。従って、温度が上がり過ぎないように電池を冷却したり、電解質膜が水分を失わないように加湿したりすることが必要になる。これらの装置は電池の大型化とともに大きくなり、車載用の燃料電池などの場合には、運転温度 80℃を保つためには現在のエンジン用にくらべてきわめて大型のラジエータを必要とするなどの問題が生ずる。また、現在 80℃ぐらいを上限としている固体高分子形燃料電池を 130℃ぐらいで運転することができれば、発電性能の向上のほか、触媒被毒の軽減、廃熱の用途拡大(床暖房等)なども期待できる。このような背景から、イオン交換膜電解質の改良や、無機系、無機-有機コンポジット電解質などの開発が進められている。イオン液体はこのような新しい燃料電池用電解質の候補の 1 つとして挙げられている^{23), 24)}。カチオンに用いる三級アンモニウムイオンのプロトンを経して発電を行う燃料電池やフッ化水素酸イオンを経して発電する燃料電池などが報告されている。

6. おわりに

イオン液体の研究開発が盛んになって、早いもので四半世紀が経っている。その間多くの基礎研究、応用研究が積み重ねられ、その特異的な構造や物性について多くの知見が得られてきている。また、応用に関する研究分野も飛躍的に広がっており、本稿でその様子の一端を紹介させていただいた。研究の進展は、イオン液体が純度の高い試薬として製造・販売されるようになり、多くの研究者・技術者にとって身近なものになったことによるところが大きい。工業的には現在使用量の少ない応用分野から実用化が進んでいるが、今後イオン液体が大きな市場を得るためには製造プロセスの低コスト化が改めて課題になると思われる。

(Received January 8, 2016)

文 献

- 1) J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 965 (1992).
- 2) P. Bonhôte, A.-P. Dias, M. Armand, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel; *Inorg. Chem.*, **35**, 1168 (1996).
- 3) 齊藤浩樹; 化学工学, **70**, 121 (2006).
- 4) 高橋節子; 表面技術, **49**, 169 (1998).
- 5) 上田幹人, 宇井幸一; 表面技術, **60**, 491 (2009).
- 6) S. Dutta, S. Pal; *Biomass and Bioenergy*, **62**, 182 (2014).
- 7) 高橋憲司; イオン液体を用いたバイオリファイナリーのトレンド, イオン液体研究会 サークュラー, No.2, p.1 (2014).
- 8) T. Torimoto, T. Tsuda, K. Okazaki, S. Kuwabata; *Adv. Mater.*, **22**, 1196 (2010).
- 9) C. Y. Xing, J. P. Guan, Y. J. Li, J. Y. Li; *ACS Appl. Mat. Interfaces*, **6**, 4447 (2014).
- 10) I. Minami; *Molecules*, **14**, 2286 (2009).
- 11) F. Shou, Y. M. Liang, W. M. Liu; *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 2590 (2009).
- 12) E. A. Chernikova, L. M. Glukhov, V. G. Krasovskiy, L. M. Kustov, M. G. Vorobyeva, A. A. Korotcev; *Russ. Chem. Rev.*, **84**, 875 (2015).
- 13) T. Predel, E. Schlucker; *Chem. Eng. Technol.*, **32**, 1183 (2009).
- 14) シグマアルドリッチホームページ, http://www.jsac.or.jp/~gc/doc_files/324GC-SigmaAldrich.pdf
- 15) 桑畑 進, 島本 司, 中澤孝子; 顕微鏡, **44**, 61 (2009).
- 16) 桑畑 進; 機能材料, **27**, 6 (2007).
- 17) 堺 孝文; 石油の開発と備蓄, **31**, 55 (1998).
- 18) A. Watarai, K. Kubota, M. Yamagata, T. Goto, T. Nohira, R. Hagiwara, K. Ui, N. Kumagai; *J. Power Sources*, **183**, 724 (2008).
- 19) M. Yamagata, K. Tanaka, Y. Tsuruda, Y. Sonc, S. Fukuda, S. Nakasuka, M. Kono, M. Ishikawa; *Electrochemistry*, **83**, 918 (2015).
- 20) 萩原理加, 松本一彦, 野平俊之, 福永篤史, 酒井将一郎, 新田耕司; イオン液体を用いたナトリウム二次電池の開発, 岡田重人, 駒場慎一, 山田淳夫編集, ナトリウムイオン二次電池の開発と最新技術, 第3編, ナトリウムイオン二次電池の作製技術, 第2章, p. 154 (技術教育出版社, 2015).
- 21) 萩原理加, 松本一彦, 野平俊之; ナトリウム蓄電池用電解質としてのイオン液体, ナトリウムイオン二次電池の開発と二次電池の市場展望, 第4章, p. 45 (シーエムシー出版, 2015).
- 22) T. Yasuda, M. Watanabe; *MRS Bulletin*, **38**, 560 (2013).
- 23) 萩原理加, 野平俊之; イオン液体燃料電池, 吉川 暹編, 新エネルギー最前線, 化学フロンティアシリーズ, 第7章, p. 55 (化学同人, 2006).