

イオン液体

東京農工大学大学院 生命工学専攻教授 大野 弘幸

1. はじめに

イオン液体は食塩と同じように、カチオンとアニオンからなる塩である。通常の塩と異なる点は、融点が著しく低下するように設計された塩であるということである。化学が様々な物質をデザインする上で極めて有効であることを示す好例であるに関わらず、高校ではまだイオン液体を教えていない。「静電的な相互作用でイオンが強く結合しているので、一般的な塩の融点は高い」と教科書で述べておきながら、「実は室温で溶融している塩もあるのだ!」とは教えにくいのも事実であろう。しかし、今日、様々な分野から熱い視線がイオン液体に送られている。その理由は分子性液体にはない物理化学的な特徴が魅力的なためである。ここでは、イオン液体の基礎を述べ、新しい機能材料の一端を紹介する。数年後には必ずや教科書に掲載される物質群であろう。

2. イオン液体とは何だろう？

イオン液体は、通常の塩と同じようにイオンから構成されている。通常の塩と異なる点は、融点が室温付近まで低下するようにイオンの構造が適切に設計されていることである。塩の融点を低下させる方法論は後述する。イオンだけから構成される液体であって、水分を吸って潮解した塩とは全く異なる。低融点の塩の研究は古くからある。最も古い学術的な記載は1914年にWaldenがエチルアミンの硝酸塩の融点が12℃であると示したものである。幅広い温度域で安定であり、空気にとさらしても劣化せず、室温でも溶融している塩は1992年に報告された。発表当時はあまり注目されなかったが、徐々に科学者の興味を集め、2000年以降には研究が爆発的に広がった。最近では1年間に報告される論文数は1,000報を超えているし、化学及びその周辺領域の学会で「イオン

液体」と言う言葉を聞かないことはない。

イオン液体は分子性液体と全く異なる性質を持っている。液体には水などの分子性液体や、水銀などの原子性液体があるが、イオン液体は第3の液体と言える¹⁾。通常の塩と同様に強い静電的な相互作用がイオン間に働いているため、イオン液体の蒸気圧は極めて低い。蒸気が出ないのだから引火もしない。つまり直火を当てても燃えない有機液体である。熱に強い性質を持つものが多く、400℃程度まで分解しないものも多い。しかし、有機物であるためイオン液体は分解温度以上では蒸気圧が発生し、引火する。このように、高温であっても蒸発しにくく燃えない有機物の液体は、安全性や環境に優しい点で優れており、今日使われている多くの有機溶媒と比較すると大変魅力的な存在である。しかし、すべてのイオン液体がこれらの特徴を残らず有している訳ではないことに注意しなければならない。

現在、低融点、低粘性、高極性、優れた熱安定性など、極めて優れた特性を全て併せ持つイオン液体は無い。しかし、有機物であるため、構造の多様性がイオン液体の最大の特徴であり、様々な特性をチューニングできることは「化学」を基礎とする大きな魅力である。

3. 塩の融点を低下させるには？

それでは、どのようなイオンを用いれば塩を液体にできるのだろうか？塩の融点はその塩を構成しているイオンの構造に依存する。これはイオン間の相互作用力が格子エネルギーを支配しているためである。換言すれば、格子エネルギーに関する式1を眺めていると、塩の融点を下げるとの指針が見えてくる。すなわち、イオン半径を大きくし、しかも電荷の局在化を防ぐようにすれば、塩の格子エネルギーは低くなる。従って、電荷を

格子エネルギー

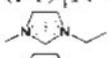
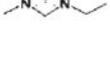
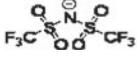
$$E = k \frac{Q_1 Q_2}{d}$$

電荷の非局在化
イオン半径
立体障害

式1

特定の原子上に置いたまま、様々な置換基をつけて単にイオンを太らせることは、塩の融点低下にあまり大きく寄与しない。むしろ、イオン性が薄れてきてしまい、分子としての挙動を示すようになってしまう。それよりも、共役したπ電子軌道などを利用して特定の原子上の電荷密度を低下させ、しかもイオン同士があまり近づけないように立体障害を設計して塩を作成すると、効果的に融点が低下する²⁾。では、具体的に塩を構成するイオンの構造と塩の融点の相関を眺めてみよう。表1に様々な塩の融点を示す。食塩(塩化ナトリウム)を加熱すると、801℃で融解して液体となる。NaClのNa⁺を周期律表の下段にあるアルカリ金属イオンに替えると、融点は低下する。例えばCs⁺で置き換えると、融点が645℃の塩(CsCl)になる。さらに有機カチオンを用いると、式1に従って格子エネルギーが低下するため、融点が一段と下がる。例えばテトラプロピルアンモニウムクロライド((Pr)₄NCl)は240℃付近で融解する。これらはカチオンの大きさを変えて、イオンの電荷密度を下げ、イオン間距離を広げた結果である。さらに1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロライド([emim]Cl)塩の融点は87℃にまで低下する。イオン液体作成によく用いられるイオンを図1に示した。詳細は略すが、イオン種の違いは

表1 構成イオンの構造と塩の融点の関係

カチオン	アニオン	融点/℃
Na ⁺	Cl ⁻	801
Cs ⁺	Cl ⁻	645
(Pr) ₄ N ⁺	Cl ⁻	241
	Cl ⁻	87
	NO ₃ ⁻	38
	BF ₄ ⁻	15
		-15

単に荷電が存在する原子の大きさだけでなく、水との親和性や化学的な特性の違いともなって現れてくる。従って、イオンは水和されるものの、水とは混和しないイオン液体も設計できる。

このようなイオン構造を変えることによって生ずる効果はアニオンにも期待できる。例えば、NO₃⁻やBF₄⁻を用いると[emim]塩の融点は室温付近まで低下し、(CF₃SO₂)₂N⁻(ビストリフルオロメタンスルフォニルイミドアニオン)に至っては、融点が氷点下にまで達する塩を形成する。フッ素原子などのハロゲン原子の持つ電子吸引性によってアニオンの電荷を非局在化させ、静電相互作用を弱めた結果、融点が大幅に低下したのである。しかし、電荷が非局在化した大きなイオンを使えば必ず低融点の塩になるという保証は無い。むしろ、巨大なイオンでは分子としての性質が顕著になってしまう。現在では、イオンの組み合わせと塩の融点に関して多くのデータが蓄積されてきており、液体の塩を得るために必要な要件が整理されつつある。塩の結晶化の抑制や過冷却状態の安定化もイオン液体の作成に有効であるが、ここでは紙面の都合上省略する。

4. イオン液体はどのようなことに使えるのか？

燃えない有機の液体として眺めてみると、イオン液体は様々な反応溶媒として有力である。粘度や極性なども制御できるので、様々な反応系に適用できる。事実、イオン液体に関する研究の多くは溶媒としての展開である。今日までに様々な反応が試みられ、ほとんど全ての化学反応はイオン液体中で行うことができる。また、蒸発しないので、生成物をうまく分離できれば繰り返し使用することができる。物理化学的な特性が制御でき、燃えない溶媒は工業的にも注目されている。しかし、世界の工場でイオン液体が使われない理由は

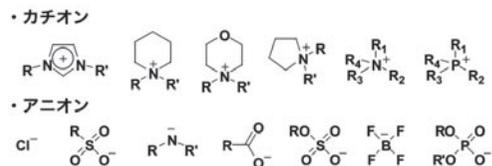


図1 イオン液体形成に良く用いられるカチオンとアニオン

①高価であることと、②最適な候補の絞り込みがなされていないことであろう。数年前までは、たった1gのイオン液体が1万円ほどで市販されていた。今日までにイオン液体は急速に安価になってきているので、気軽に使える日が来るのもそう遠くない。

高いイオン伝導性に注目すると、電気化学的なデバイス、即ち電池などの電解質溶液として利用できる³⁾と考えられる。電池の発火事故などが契機となって安全なイオン液体が注目されている。イオン液体は既にキャパシタなどに利用されており、広い温度域で安定なセルは市販を待っている状態である。リチウムイオン電池は大きなマーケットを有しているが、これに利用するためにはリチウムカチオンを伝導できるイオン液体が必要である。しかし、たくさんのイオンが存在する中で、小さなリチウムカチオンを優先的に輸送するのは容易ではない。イオン半径の小さなリチウムカチオンは静電的な相互作用を強く受け、移動が抑止され、相分離（結晶化）してしまうこともある。しかし、化学の力は無限であるので、リチウムカチオンを運ぶことのできるイオン液体もいくつか開発されている。同様に工夫すれば、プロトンも伝導できる。プロトンはリチウムカチオンよりも遙かに小さく、すぐに孤立電子対と結合してしまうので、伝導させるのは容易ではないが、プロトンを含むイオン液体が作成されている。これらを利用すれば、200℃以上まで安定に作動する燃料電池ができることになる。色素増感太陽電池用としてヨウ素イオン（を介した電子）伝導性イオン液体³⁾が提案されている。他のデバイスへの利用も検討されているが、ポイントは移動させたいイオンを（たくさんの他のイオンの中で）如何に優先的に伝導させるのか³⁾と言うことである。

5. イオン液体の将来は？

イオン液体の応用展開は幅広く、限らない可能性を有していると言える。イオン液体を潤滑油として利用したり、イオン液体中で酵素を働かせ、水中とは異なる反応を安定に行わせたりと、様々な展開がなされている。また、難溶性の物質を溶

かす溶媒としての展開もある。莫大な量のバイオマスであるセルロースを溶解させることは、様々な面から社会に貢献できる。エネルギーをあまり使わずに廃紙を溶かし、新しい高分子材料として生まれ変わらせたり、分解してグルコース（砂糖）やエタノールを作ったりすることができる。綿織物や紙くずはエネルギー源であると認識されれば、可燃ゴミは大幅に減少するであろう。読んだ新聞をイオン液体に入れておくと、翌日には砂糖やアルコールができるなんて、想像するだけで愉快である。缶チューハイならぬ紙チューハイができる？燃やして炭酸ガスを拡散させる前にエネルギーを取り出して利用できれば人類に大いに貢献できるであろう。さらには、酵素の力を借りて砂糖やアルコールを分解し、電子を取り出すこともできる。砂糖電池⁴⁾などは既に実用を目指した実験段階に入っているようであるが、これをイオン液体中で行えば、長期間安定な生物燃料電池ができあがる。既にイオン液体中で様々なタンパク質を安定化させ長期間働かせる研究も始まっている。炭水化物（生ゴミ）を食べて走る“ねこバス”ができるかも知れない。

そんな馬鹿な！と言う意見を尻目に、これまでサイエンスは着実に進歩してきた。20年後の世界を私は見ることができなかも知れないが、「一昔前までは、有用資源からエネルギーを抽出せずに燃やしていました！」などと理科や歴史の教科書に記載されていたら、私は本望である。

引用文献

- 1) 大野弘幸, 現代化学, 3月号, 16 (2007)
- 2) 大野弘幸, 深谷幸信, 化学, 61, 16 (2006)
- 3) 大野弘幸編「イオン性液体」(2003)「イオン液体II」(2006) いずれも CMC 出版
- 4) 特集：バイオ電池の現状と展望, 月刊エコインダストリー, 4月号 (2005)