

第6節 イオン液体

東京工業大学 村上 陽一

1. はじめに：イオン液体の特徴と有用性

イオン液体(Ionic Liquid)は、通常、イオンのみからなる融点 100℃以下の熔融塩と定義される¹⁾²⁾。特に、室温で液体であるものは常温熔融塩(Room-Temperature Ionic Liquid; RT-IL)と呼ばれる。すなわち、塩の溶液である「イオン性の液体」ではなく、無溶媒の塩である(図1)。イオン液体の定義は、文献2)等に詳しく示されている。

イオン液体では、それを構成する陽イオン(カチオン)と陰イオン(アニオン)との間に強いクーロン引力が働くため、「高い熱安定性と低い蒸気圧」の特長をもつ¹⁾²⁾。すなわち、空気との混合気を作りにくいいため、着火性はないとみなせる場合がほとんどである。このような難揮発性と非着火性は、安全性と環境親和性が求められる应用到に有利であり、これが、イオン液体が既存の流体を代替する应用到に検討されている理由のひとつである。特に、RT-ILは室温で高いイオン伝導性が期待でき、バッテリー等のエネルギー応用、電子デバイス応用への使用が提案されている¹⁾⁴⁾。また、従来の液体とは著しく異なる性質から、基礎科学上な興味に加え、化学反応場、触媒、CO₂吸着媒体、生体・医療技術への応用を含む、極めて広い応用が提案されている²⁾⁴⁾。

応用としてユニークなものには、ドイツのLinde

社が実用化している、高圧水素製造設備における使用がある¹⁾⁵⁾。この設備では、イオン液体の液面を金属円筒中で上下させ、その液面をピストンヘッドのように用いて気体水素を圧縮している。これは、「蒸気圧が(事実上)ない液体は、自由変形できる固体と同じである」という発想に基づく応用である。常温付近では真空中でも沸騰しない性質、幅広い温度範囲で液体である性質は、宇宙空間等の極限的環境においても作動流体として使用可能なことを示唆しており、今後も多くの工学場面でイオン液体の重要性は増してゆくと考えられる。

上では、イオン液体は「イオンのみからなる」と述べたが、これは「どの瞬間においても全イオン種がイオン化している」ことを意味するものではない。実際は、「ある瞬間では一部のアニオンとカチオンのペアは会合し電氣的に中性な対となっているが、別のある瞬間ではそれらは独立イオンとして存在する」といった、動的な平衡下にある。時間平均で電離しているイオン種の割合が、そのイオン液体のマクロな物性を決める。後述のように、会合に平衡が偏ったイオン液体では、イオン導電度は低下し、蒸気圧は上昇することになる。

本稿では、熱工学、特に分子スケールの性質がマクロな物性を支配する機構を考究する分子熱工学の観点から、イオン液体の理解に重要となる概念と、筆者らが得た関連する結果とを示した後、イオン液

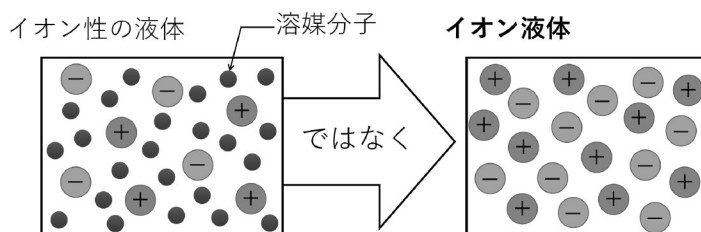


図1 「イオン性の液体」と「イオン液体」との違いを表す模式図

体の物性を概説していく。

2. イオン液体の分類

イオン液体は、いくつかの方法で分類可能である。例えば、水と互いに無限に混和可能か、少量のみ混和可能かによって、親水性イオン液体と疎水性イオン液体とに分類できる。親水性となるか疎水性となるかは、アニオンの種類に強く依存する¹⁾。

イオン液体の進歩軸に沿った「第一世代、第二世代、第三世代」という分類もある⁶⁾。第一世代はアニオンが金属ハライドからなり、水と酸素に対して不安定であった⁶⁾。第二世代はアニオンにPF₆⁻、BF₄⁻などを用いることにより、水と酸素に対する安定性を高めたものであり、この進歩は、世の中におけるイオン液体への興味を喚起し、その研究開発領域を大きく発展させた⁶⁾。しかし、PF₆⁻、BF₄⁻からなるイオン液体は水分の存在下で分解しHFを生じうる²⁾⁷⁾ことから、用途によっては安定性が不十分であった。この問題を解決したのが、bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (NTf₂⁻) や tris(pentafluoroethyl)-trifluorophosphate (FAP⁻) 等をアニオンとした、第三世代と呼ばれる安定性の高いイオン液体である⁶⁾⁷⁾。例えば、FAP アニオンをもつあるイオン液体では、沸騰水中で5時間煮沸後もHFが検出されなかったと報告されている⁸⁾。

化学的側面からは、プロトン性イオン液体(protic ionic liquid; PIL)と非プロトン性イオン液体(aprotic ionic liquid; AIL)とに分類される⁹⁾。前者は分子中に活性プロトンをもち、後者はそれをもたない。AILの方がより多くの種類市販されている。PILは、ブレンステッド酸(AH)とブレンステッド塩基(B)とを混合し、プロトン移動(AH+B→[A⁺][HB⁻])をさせるだけで作製できる⁹⁾¹⁰⁾。しかしこの移動は平衡下であり、PIL中には中性のAHとBも存在する。この割合は両者間でのプロトン移動の強さ、具体的にはこれらの酸解離定数pKaの差(ΔpKa=pKa_(酸)-pKa_(塩基))に相関することが報告されている¹¹⁾¹²⁾。すなわち、ΔpKaが大きいPILほど沸点は上昇し、蒸気圧は低くなる。PILでは、一般に中性種のAHとBの存在割合が比較的高く、このため、比較的低いイオン電導性と比較的高い蒸気圧をもつ。例えば、文献12)には“A very beneficial property of many PILs is that they are easily distillable.”と

書かれている。なお、AILは以前には定性的に不揮発と考えられていたが、AILでも昇温下で真空減圧すれば、蒸留が可能であることが示されている¹³⁾。

3. イオン液体の“イオン性”

ある種の応用には、イオン導電度(ionic conductivity)が重要となる。これは、「単位体積あたりのイオン数」と「個々のイオンの動きやすさ」の積に比例する。前者は、「イオン液体分子の体積濃度」と「イオンの電離割合」との積に比例する。この電離割合を表すのが、指標としてのイオン性(ionicity、自己解離性)¹⁰⁾¹⁴⁾である。この“イオン性”は、液体中のイオンの活量係数に関係する。一方、個々のイオンの動きやすさは、ストークス-アインシュタインの関係式

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \quad (1)$$

を通じ、イオン液体の粘度ηに関係する。Dはイオンの拡散係数、k_Bはボルツマン定数、Tは絶対温度、rは分子半径である。モル導電率(molar conductivity)をΛで表すと、Λはイオン濃度に比例し、ηに反比例することが予想される。この物理を背景とし、Λとηとの関係を記述したのが、ワルデン則(Walden rule)¹⁰⁾¹¹⁾¹⁴⁾¹⁵⁾

$$\Lambda\eta = k(\text{constant}) \quad (2)$$

である。kはワルデン積と呼ばれ、イオンの解離性を表す指標となる¹⁵⁾。縦軸をΛ、横軸をηの逆数とした両対数グラフが「ワルデンプロット(Walden plot)」である。ワルデンプロットには、正負イオンが完全に電離していると想定できるKCl水溶液の場合のkに対応する、理想的なイオン解離を表す傾き1の直線(理想線)が合わせて示される⁹⁾¹¹⁾¹⁵⁾。図2に、筆者らが設計・開発した導電率計測装置¹⁶⁾を用いて、図中の3種類のイオン液体に対して測定したΛと、筆者らが計測したそれらの粘度ηとから作成したワルデンプロットを示す。なお、市販の導電率計測装置では5mL程度以上の液量が必要であるのに対し、独自開発した本装置では、0.3mLの微小液量に対して、高精度な温度制御下で導電率計測が行える。図2において、同一試料について複数点あるのは、複数の温度で計測したことによる。

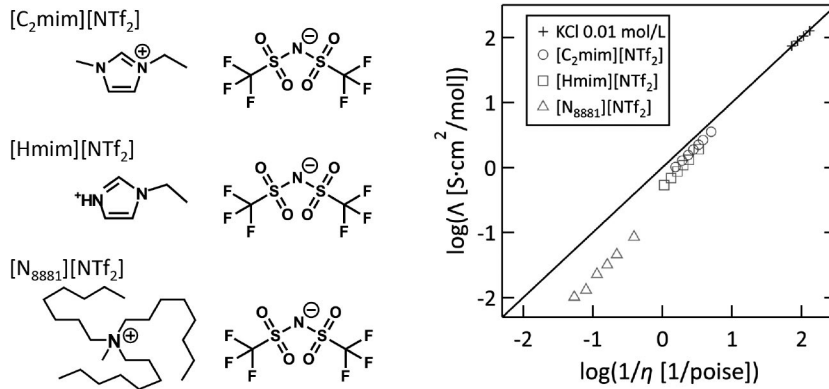


図2 図中に分子構造を示す3種類のイオン液体について得られたワルデンプロット

ワルデンプロットには、 Λ の単位として $\text{S}\cdot\text{cm}/\text{mol}$ (S : ジーメンス)、 η の単位としてポアズ(poise)を選ぶと、縦軸値と横軸値とを等しくした対角線が、KCl水溶液の理想線と偶然ほぼ一致する¹⁵⁾という便利な性質がある。図2には、筆者らが測定した0.01 mol/LのKCl水溶液のプロットも含めてあるが、これらの点が「縦軸値と横軸値が同じ対角線」によく一致していることがわかる。ワルデンプロットの利点は、 Λ と η の値を示しつつ、理想線からの距離によってイオン性を視覚的に判定できる点にある。図2では、対角線に一致するか近いものは理想的な電離をしているもの(good ionic liquid)、そこから右下に離れたものは電離イオン種の割合が低くイオン性が低いもの(poor ionic liquid)となる⁹⁾¹¹⁾¹⁵⁾。すなわち、理想線に近いほど蒸気圧は低く、理想線から右下に遠くなるほど蒸気圧は高くなる⁹⁾¹¹⁾。

図2に示すイオン液体では、 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ と $[\text{N}_{8881}][\text{NTf}_2]$ がAIL、 $[\text{Hmim}][\text{NTf}_2]$ がPILである。 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ は予想どおり“good ionic liquid”である。 $[\text{Hmim}][\text{NTf}_2]$ はPILであるにも関わらず比較的高いイオン性をもつことがわかる。高粘度なAILである $[\text{N}_{8881}][\text{NTf}_2]$ のイオン性は比較的低いが、これは、このイオン液体ではカチオンとアニオンがペア形成しやすいこと、または、 Λ を支配するミクロな粘度と粘度計で計測されたバルク粘度 η との間の乖離かいが大きいこと、のいずれかを示唆するものであろう。

4. 熱工学に関する物性

イオン液体は、有機合成によりカチオンとアニオンを設計可能なため、物性の設計自由度が高いという意味で、designer's solventと呼ばれる¹⁾¹⁰⁾。例えば、粘度については、疎水性イオン液体では10 mPa·s程度から1 Pa·s程度の間、親水性イオン液体で数百 mPa·sから数十 Pa·s程度の間という、広い値を選ぶことができる。熱工学でよく用いる、粘度¹⁷⁾、熱分解温度¹⁸⁾¹⁹⁾、熱伝導率²⁰⁾²¹⁾などの物性値も報告されている。これらの物性を含むイオン液体の諸物性は、米国のNISTによってIL Thermoという名称でデータベース化されており²²⁾、これを用いて原文献の特定を行うのが便利である。

報告された物性値から計算してみると、低粘度な疎水性イオン液体の典型的粘度として $\eta=10\sim 100$ mPa·sを用いると、プラントル数(Prandtl number)は100~1000となり、これは油のプラントル数に近い。もしイオン液体を用いて対流冷却を設計するのならば、油冷での設計に近いものとなろう。ルイス数(Lewis number)は1000~10000程度であり、これは熱拡散が物質拡散に比べて支配的であることを示しており、これも油に近い性質といえる。

5. おわりに：分子熱工学分野における研究例と展望

イオン液体はそのユニークな特長によって広い分野で研究開発の対象となっており、今後もその傾向

は続くであろう。例えば、筆者らは、分子熱工学の研究者としての観点から、従来はトルエン等の有機溶媒中で行われてきた、有機分子間の三重項励起エネルギー移動を用いた光アップコンバージョン(UC)について、有機分子の溶解媒体をイオン液体に置き換え、従来試料の揮発性と可燃性の問題を解決した²³⁾²⁴⁾。さらに、筆者らは、UC量子効率がイオン液体の種類に強く依存することに気づき、その支配要因の解明に取り組んだところ、「イオン液体の粘度がUC量子効率と正に相関する」ということを発見し、そのメカニズムを提案するに至っている²⁵⁾。このことは、溶媒の化学的性質をほとんど変えることなく、粘度という特定のパラメータのみを大きく変化させた系統的な実験を通じて発見されたものであり、イオン液体が designer's solvent である側面、すなわち物性のチューナビリティの高さが、支配要因の発見とメカニズムの究明に役立った例である。

イオン液体を応用に用いるためには、物性計測に加え、その物性を与える微視的理由を理解することが重要である。これまでに、イオン液体中における熱輸送の機構を分子動力学から説明しようとする試み²⁶⁾および実験のみからイオン液体の凝集力であるクーロン力・水素結合力・分散力の内訳を定量的に決定しようとする試み²⁷⁾も行われており、今後一層、研究が進むことが期待される。

また、筆者らは最近、強制対流冷却に熱電気化学発電を組み込んだ「フロー熱電変換」²⁸⁾⁻³⁰⁾を創出し、その熱輸送媒体としてイオン液体を用いて、この着想の実証および冷却特性・発電特性の解明を行った³⁰⁾。

物性の設計自由度が高く多くの特長をもつイオン液体は、比較的应用検討が進んでいる物理化学・電気電子工学の分野のみならず、分子熱工学分野、マイクロ・ナノ熱工学分野においても、開拓すべき新しい流体ジャンルとして一層重要になってゆくと予想される。

謝辞

図2の計測とデータ整理において、筆者の研究室の博士後期課程学生池田 寛氏の協力を得ました。ここに謝意を表します。

文 献

- 1) N. V. Plechkova and K. R. Seddon: *Chem. Soc. Rev.*, **37**, 123(2008).
- 2) 大野弘幸 監修：イオン液体II—驚異的な進歩と多様な近未来—, シーエムシー出版(2006).
- 3) M. Smiglak et al.: *Chem. Commun.*, **50**, 9228(2014).
- 4) D. R. MacFarlane et al.: *Energy Environ. Sci.*, **7**, 232(2014).
- 5) Linde 社 ホーム ページ : <https://whyhydrogen.linde.com/lindes-ionic-compressor/> (accessed 2019.9.29).
- 6) A. P. M. Tavares, O. Rodriguez and E. A. Macedo: Chapter 20 of *Ionic Liquids — New Aspects for the Future*, Edited by J. Kadokawa, *IntechOpen*, DOI: 10.5772/51897(2013).
- 7) 邑瀬邦明：めつき技術, **26**, 45(2013).
- 8) N. V. Ignatev et al.: *J. Fluorine Chem.*, **126**, 1150(2005).
- 9) C. A. Angell, N. Byrne and J. P. Belieres: *Acc. Chem. Res.*, **40**, 1228(2007).
- 10) 渡邊正義：イオン液体(高分子学会編), 第1章, 共立出版(2012).
- 11) M. Yoshizawa, W. Xu and C. A. Angell: *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 15411(2003).
- 12) T. L. Greaves and C. J. Drummond: *Chem. Rev.*, **108**, 206(2008).
- 13) M. J. Earle et al.: *Nature*, **439**, 831(2006).
- 14) D. R. MacFarlane et al.: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**, 4962(2009).
- 15) 松本 一： *Electrochemistry*, **80**, 591(2012).
- 16) 東京工業大学村上研究室ホームページ： <http://www.mee.mech.e.titech.ac.jp/facilities.html> (accessed 2019.9.29).
- 17) J. Jacquemin et al.: *Green Chem.*, **8**, 172(2006).
- 18) H. L. Ngo et al.: *Thermochim. Acta*, **357**, 97(2000).
- 19) C. P. Fredlake et al.: *J. Chem. Eng. Data*, **49**, 954(2004).
- 20) C. Frez et al.: *J. Chem. Eng. Data*, **51**, 1250(2006).
- 21) R. Ge et al.: *J. Chem. Eng. Data*, **52**, 1819(2007).
- 22) ILThermo: Ionic Liquids Database <https://ilthermo.boulder.nist.gov/> (accessed 2019.9.29).
- 23) Y. Murakami: *Chem. Phys. Lett.*, **516**, 56(2011).
- 24) 村上陽一： *Thermal Sci. and Eng.*, **20**, 15(2012).
- 25) Y. Murakami, T. Ito and A. Kawai: *J. Phys. Chem. B*, **118**, 14442(2014).
- 26) 羽田城司, 菊川豪太, 小原 拓：熱工学コンファレ

- ンス講演論文集, DOI: 10.1299/jsmeted.2015_C214-1_(2015).
- 27) D. H. Zaitsau et al.: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **58**, 8589 (2019).
- 28) 池田 寛, 福井一輝, 村上陽一: 第54回日本伝熱シンポジウム講演論文集, 論文番号 1971, (2017). 東京工業大学リサーチレポジトリ: <https://t2r2.star.titech.ac.jp/rrws/file/CTT100802630/ATD100000413/>
- 29) 村上陽一: 電気評論, **103**, 66(2018). 東京工業大学リサーチレポジトリ: <https://t2r2.star.titech.ac.jp/rrws/file/CTT100785498/ATD100000413/>
- 30) Y. Ikeda, K. Fukui and Y. Murakami: *Phys. Chem. Phys.*, **21**, 25838(2019).

マイクロ・ナノ熱工学の 進展

Advances in micro/nano thermal engineering

マイクロ・ナノ熱工学の進展編集委員会 編

[編集代表] 丸山 茂夫

[編集委員]
(五十音順) 稲田 孝明 塩見淳一郎 鈴木 雄二
染矢 聡 大宮司啓文 高木 周
竹村 文男 千足 昇平 松田 弘文
宗像 鉄雄 山本 淳

[編集協力]
(五十音順) 内田 健一 小原 拓 嘉副 裕
丹下 学 花村 克悟 丸田 薫
山口 康隆

マイクロ・ナノ熱工学の進展

発行日	2021年5月19日 初版第一刷発行
編集	マイクロ・ナノ熱工学の進展編集委員会
発行者	吉田 隆
発行所	株式会社 エヌ・ティー・エス 東京都千代田区北の丸公園 2-1 科学技術館 2階 〒102-0091 TEL: 03(5224)5430 http://www.nts-book.co.jp/
制作・印刷	株式会社 双文社印刷

© 2021 丸山茂夫ほか

ISBN978-4-86043-722-0

乱丁・落丁はお取り替えいたします。無断複写・転載を禁じます。
定価はケースに表示してあります。
本書の内容に関し追加・訂正情報が生じた場合は、当社ホームページにて掲載いたします。
※ホームページを閲覧する環境のない方は当社営業部(03-5224-5430)へお問い合わせ下さい。