

# 化学工学におけるイオン液体の期待

片山 靖

## 1. はじめに

イオン液体 (ionic liquid) という言葉が、学会や論文のみならず、高校教科書などにも用いられるようになって久しい。イオン液体はもはや新しい液体ではなく、水や有機溶媒と並ぶ液体として一般に認知されるに至ったと言えるかもしれない。イオン液体は、イオンのみから構成され、溶媒とみなせる中性分子を一切含まない液体と定義できる。室温で固体の塩を、その融点以上の温度に加熱することによって得られる液体は一般に熔融塩 (熔融塩, 融解塩, molten salt または fused salt) と呼ばれる。熔融塩の多くはイオンのみから構成されていることからイオン液体と言える。近年、融点が室温以下にあるかさ高いイオンから構成される液体塩をイオン液体と呼ぶことが多いが、かつては室温熔融塩 (room-temperature molten salt) または常温熔融塩 (ambient temperature molten salt) と呼んでいた。また、上述のイオン液体の定義には温度 (融点) は含まれていない。室温でイオン液体であるか否かを明示するために、室温熔融塩と同様に、室温イオン液体 (room-temperature ionic liquid) と呼ぶこともある。一方で、イオン液体となり得る塩を水や有機溶媒に溶解した液体をイオン液体と呼ぶ研究者もいるが、これらは明らかにイオン液体の定義に当てはまらず、単なる溶液に過ぎない。イオン液体の認知度が高まり、様々な分野での利用が検討されるようになったことは、熔融塩およびイオン液体の研究分野に長く携わってきた筆者にとって喜ばしい限りであるが、イオン液体とは言い難い使い方をした報告も多く存在するため、注意が必要である。

## 2. 初期のイオン液体

イオン液体として認知度が高くなったのはおおよそ2000年頃からであるが、室温以下の融点をもつイオン液体が報告されたのは1914年に遡る。Waldenは融点が13~14℃の硝酸エチルアンモニウムを geschmolzenen Salze すなわち熔融塩として報告している<sup>1)</sup>。1919年には融点が120℃の臭化エチルピリジニウム中での電気分解が報告され<sup>2)</sup>、1936年になると融点が145℃の塩化ピリジニウム中で様々な金属の電析が試みられている<sup>3)</sup>。更に、1948年には、臭化エチルピリジニウムと塩化アルミニウム (AlCl<sub>3</sub>) の混合塩の融点が-40℃であり、アルミニウムの電析が可能であることがWierとHurleyによって発見されている<sup>4,5)</sup>。1982年にWilkesによって報告された塩化1-エチル-3-メチルイミダゾリウム (EMICl, 図1a) とAlCl<sub>3</sub>の混合塩が室温以下で液体になることが見出され<sup>6)</sup>、室温熔融塩として盛んに研究されるようになった。有機カチオンの塩化物とAlCl<sub>3</sub>の混合塩からなるイオン液体はクロロアルミネート系イオン液体と呼ばれる。

代表的なEMICl-AlCl<sub>3</sub>系クロロアルミネート系イオン液体は、ルイス塩基であるEMIClとルイス酸であるAlCl<sub>3</sub>との酸塩基反応によって生じるEMI<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>、AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup> (図1b) お

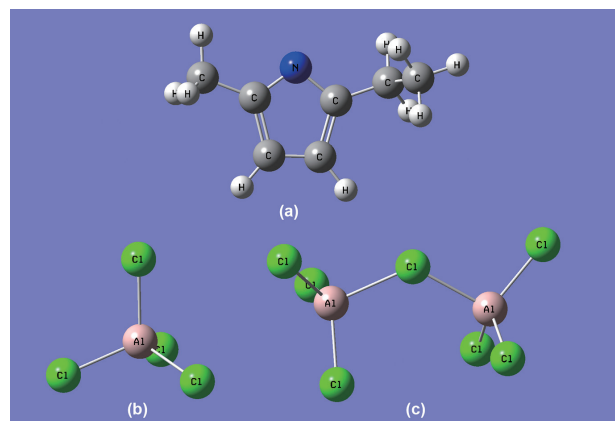


図1 クロロアルミネート系イオン液体を構成するイオン (a) 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムイオン, (b) AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup>および(c) Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub><sup>-</sup>



Prospect of Ionic Liquids in Chemical Engineering  
Yasushi KATAYAMA  
1996年 京都大学大学院工学研究科博士後期課程修了 博士(工学)  
現在 慶應義塾大学理工学部応用化学科教授  
連絡先: 〒223-8522 横浜市港北区日吉3-14-1  
E-mail katayama@apple.keio.ac.jp

2023年11月29日受理

よび  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$  (図1c) などから構成されるイオン液体である。存在するイオン種は  $\text{EMICl}$  と  $\text{AlCl}_3$  の組成に依存し、 $\text{EMICl}$  のモル比が0.5より大きい時はルイス塩基性となり、 $\text{EMI}^+$ 、 $\text{Cl}^-$  および  $\text{AlCl}_4^-$  が、 $\text{EMICl}$  のモル比が0.5より小さい時はルイス酸性となり、 $\text{EMI}^+$ 、 $\text{AlCl}_4^-$  および  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$  が支配的となる。 $\text{EMICl}$  のモル比が0.5の時は中性となり、 $\text{EMI}^+$  および  $\text{AlCl}_4^-$  からなるイオン液体となる。このようなルイス酸・塩基特性からクロロアルミネート系イオン液体には様々な金属塩化物が溶解し、それらの金属イオン種の化学反応が検討された。ルイス酸性クロロアルミネート系イオン液体ではアルミニウムの電析が可能であることから、アルミニウムめっきへの応用に向けた研究が精力的におこなわれたが、実用化には至らなかった。その最大の理由は  $\text{AlCl}_4^-$  および  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$  の化学的安定性である。これらの化学種は大気中の水分と容易に反応し、有毒な塩化水素を生じる。従って、クロロアルミネート系イオン液体を水分が含まれる通常環境で用いることはできない。

### 3. 水に対して安定なイオン液体

クロロアルミネート系イオン液体の水に対する反応性は  $\text{AlCl}_4^-$  および  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$  といったクロロアルミネートイオンに由来する。そこでクロロアルミネートイオンを他のイオンに置き換えることで水に対する安定性の改善が期待される。そこで、1990年代にクロロアルミネートイオンに構造が類似したテトラフルオロホウ酸イオン ( $\text{BF}_4^-$ , 図2a) やヘキサフルオロリン酸イオン ( $\text{PF}_6^-$ , 図2b) に置き換えても室温で液体のイオン液体が得られることが見出された<sup>7,8)</sup>。しかし、 $\text{BF}_4^-$  や  $\text{PF}_6^-$  はクロロアルミネートイオンに比べると加水分解しにくい、ゆっくりと水と反応しフッ化水素を生じる。更に水に対する反応性の低いイオン液体として、1996年にトリフルオロスルホン酸やビス(トリフルオロメチルスルホニル)アミド ( $\text{TFSA}^-$ , イミドと呼ばれることも多く  $\text{TFSI}^-$  と表記される, 図2c) のアニオンをもつイオン液体が報告された<sup>9)</sup>。 $\text{TFSA}^-$  は  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$  と類似した構造をもち、イミダゾリウム以外の様々な有機カチオンと低融点のイオン液体を作ることから、有機カチオンの選択の幅が広がり、多種多様なイオン液体が合成されるようになった。更に、 $\text{TFSA}^-$  をアニオンとするイオン液体は、水との反応性が低いのみならず、水と混ざらず相分離することが明らかになった<sup>9)</sup>。これはイオン液体からの水の除去が容易になるだけでなく、水溶液とイオン液体の二相系で溶媒抽出などに利用できることが分かった。このように、 $\text{TFSA}^-$

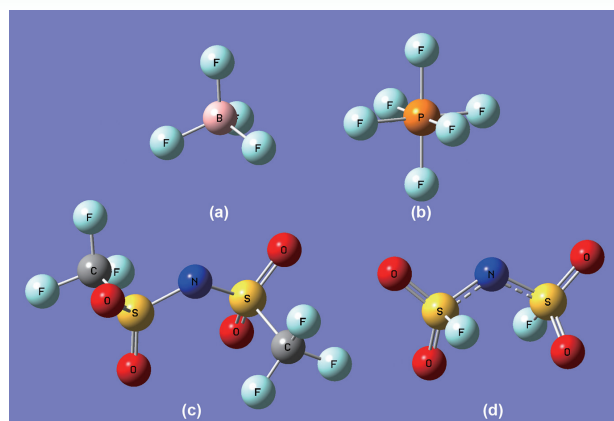


図2 イオン液体に用いられる代表的なフッ素系アニオン (a)  $\text{BF}_4^-$ , (b)  $\text{PF}_6^-$ , (c) bis (trifluoromethylsulfonyl) amide ( $\text{TFSA}^-$ ) および (d) bis (fluorosulfonyl) amide ( $\text{FSA}^-$ )

系イオン液体の発見は、イオン液体の用途の拡大に大きく貢献したと言えよう。

### 4. イオン液体の応用

イオンのみから構成されるイオン液体はイオン伝導性を示すことから、電池、金属電析(めっき)、電気化学センサーといった電気化学分野での電解液として広く研究されている。近年ではビス(フルオロスルホニル)アミド ( $\text{FSA}^-$ , 図2d) をアニオンとするイオン液体や  $\text{FSA}^-$  の塩を高濃度を含む電解液(濃厚電解液あるいは溶媒和イオン液体)がリチウム二次電池の電解質として盛んに研究されている。なお、 $\text{TFSA}^-$  や  $\text{FSA}^-$  系イオン液体は疎水性と呼ばれるが、大気中では水分を吸収する。イオン液体の性質は水分量に大きく依存するため、これらの研究の多くは乾燥雰囲気でおこなわれている。電気化学以外の分野では、有機合成の反応媒体、高分子やバイオマスの溶解、潤滑剤、帯電防止剤、二酸化炭素の吸収・分離、溶媒抽出、電子デバイスなどへの応用が検討されている。今後も、難揮発性、難燃性、イオン伝導性といったイオン液体の特異的な性質を積極的に活かした新たな応用が幅広い分野で見出されていくことを期待したい。

#### 参考文献

- 1) Walden, P. : *Bull. Acad. Imp. Sci. St. Pétersbourg*, **8**, 405-422(1914)
- 2) Emmert, B. : *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, **52**, 1351-1353 (1919)
- 3) Audrieth, L. F. et al. : *J. Am. Chem. Soc.*, **58**(3), 428-429(1936)
- 4) Wier, Jr. T. P. and F. H. Hurley : U. S. Pat., 1,911,122(1948)
- 5) Hurley, F. H. and T. P. Wier, Jr. : *J. Electrochem. Soc.*, **98**(5), 203-206(1951)
- 6) Wilkes, J. S. et al. : *Inorg. Chem.*, **21**(3), 1263-1264(1982)
- 7) Wilkes, J. S. and M. J. Zaworotko : *Chem. Commun.*, 965-967(1992)
- 8) Fuller, J. et al. : *Chem. Commun.*, 299-300(1994)
- 9) Bonhôte, P. et al. : *Inorg. Chem.*, **35**(5), 1168-1178(1996)