

イオン液体入門

金沢大学理工研究域自然システム学系

高橋 憲司*

A brief introduction to ionic liquids, including molecular structure, melting point, viscosity, dielectric constant and density, will be described. A practical application of ionic liquids where radiation chemistry will play an important role will be also mentioned.

Keywords: Ionic liquid, physical property, structure, viscosity, dielectric constant

カー (IoLiTec, Merck (含む旧 Solvent Innovation GmbH), Bioniqs, Aldrich) が販売する試薬を入手することも容易である。ただし、純度に関しては注意が必要である。イオン液体が発売された当初は、基本的な物性であるはずの融点ですら、各メーカーにより異なっていた。その理由は、イオン液体に含まれる不純物のためである。一般的に、イオン液体は蒸気圧が極めて低く、合成された後は精製が極めて困難である。従って、合成前の原料としてできるだけ純度の高い原料を用いることが大切といわれている。また、通常の活性炭や活性アルミナによる洗浄もある程度は有効である。

1 はじめに

近年、イオン液体に関連する論文やシンポジウムなどが急激な勢いで増えてきている¹⁾。また、放射線化学関連のグループによる論文や発表も増えてきた。そこで、イオン液体に関連する基礎的な事項や、放射線化学が関連するこれまでの研究を概観した解説をまとめる丁度良い機会であるとの機運も高まり、今回の特集号が企画されるに至った。

2 イオン液体の種類と構造

イオン液体は「デザイナー流体」と呼ばれるように、カチオンやアニオンを様々な分子構造にデザインしてタスクスペシフィックな機能を持たせたり、またアニオンとカチオンとの組み合わせを変えることによって、新たな性質を持ったイオン液体を創りだすことができる。イオン液体としてよく目にする分子構造は、イミダゾリウムをカチオンとするものが多いであろう。代表的なイオン液体のカチオンとアニオンの例を図1にまとめた。これらのイオン液体は国内の主な試薬メーカーから市販されているが(関東化学など)、海外のメー

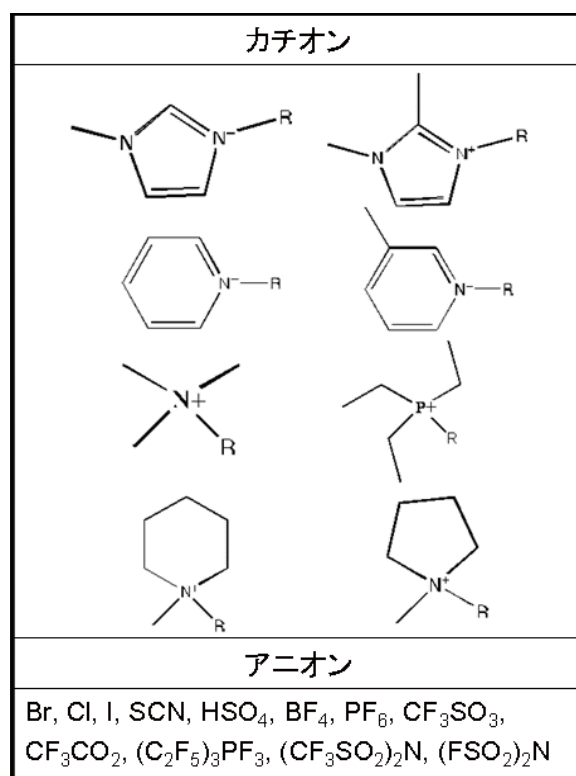


図1 イオン液体の構造の例

An introduction to ionic liquids
 Kenji TAKAHASHI* (School of Natural System, College of Science
 and Engineering, Kanazawa University)
 〒920-1192 石川県金沢市角間町,
 TEL: 076-234-4828, FAX: 076-234-4829,
 E-mail: ktkenji@t.kanazawa-u.ac.jp

3 イオン液体の基礎物性

ここでは、イオン液体の粘度、密度、そして比誘電率などについて、幾つかの具体例を挙げながら、通常の分子性溶媒との違いなどを概説したい。イオン液体の物性のデータベースは、まだ例が少ないが、NISTがIL Thermo (NIST Standard Reference Database #147) というデータベースを公開しているので参考にして頂きたい。

イオン液体は、カチオンとアニオンとから構成される物質群であるため、静電的な相互作用から想定されるように、イオン液体の粘度は一般的に高い。比較的粘度の低いイオン液体 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoroethylsulfonyl) amide (以後 Emim-TFSA と略記) でも 28 mPas 程度で、水の 30 倍程高い粘度である。また、アニオンが BF_4 などのイオン液体は吸水性が高いので、取り扱いや粘度の測定には注意が必要である。

イオン液体の融点は、アニオンおよびカチオンの構造と密接に関連している。例えば、Emim-Cl, Emim- PF_6 , Emim- BF_4 および Emim-TFSA の融点を表 1 に示した。それぞれ、アニオン半径が大きくなるにつれ、融点が低下することが分かる。単純な解釈では、イオン半径が大きいほどカチオンとアニオンとのクーロン相互作用が小さくなるので、粘度および融点ともに小さくなるといえる。しかし、イオン半径のみが粘度を小さくする要因ではない。最近の研究では、イオン半径のみならず、「イオンの非対称性」が融点を下げる重要な要因であることも分かってきた。例えば、図 2 に示した対称性のアニオン TFSA がこれまでに多く用いられてきたが、非対称の構造 FTA にすると融点や粘度が急激に低下することが報告されており、低粘度イオン液体の設計指針として興味深い²⁾。

表 1 イオン液体の構造による物性の変化

	融点 / °C	粘度 / mPas	密度 / gcm^{-3}
Emim-Cl	79	99.9 (343.1 K)	1.186 (294.6 K)
Emim- PF_6	62	23 (343.1 K)	1.56
Emim- BF_4	14.6	31.8 (298.1 K)	1.279
Emim-TFSA	-16	28 (298.1 K)	1.52

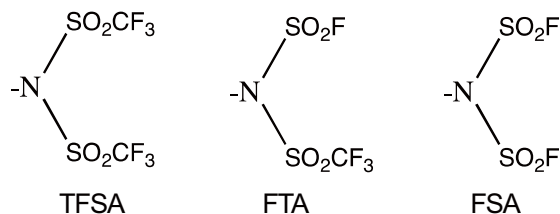


図 2 対称および非対称構造のアニオン

一方、イオン液体の比誘電率に関するデータは少ない。例えば、吸収あるいは蛍光プローブ分子などの極大波長や ET (30) などの間接的な測定結果からは、イオン液体はそのイオン性から期待されるよりも低極性で、比誘電率はアルコールなどに近い値と報告されている。しかし、たとえばアルキルイミダゾリウムでは、側鎖のアルキル基が凝集して疎水性領域のマイクロドメインを形成することなどが分かり、プローブ分子がどこに溶け込んでいるかによりスペクトル形状は変わるので、これらの方法では正しい極性評価を行っているとはいえないことが指摘されている。最近、マイクロ波領域の誘電緩和により測定された結果では³⁾、Emim- BF_4 の比誘電率は 12.8 であり、他のイオン液体についてもほぼ同様の値が報告されている。従って、イオン液体の比誘電率は比較的小さいといえる。

イオン液体の密度は、1.3 から 1.7 程度である。イオン液体の分子量 200 とすると、イオン液体の濃度は 6 mol/L 程度であり、水と比較すると相当低い濃度であるといえる。その他のイオン液体の特徴としては、広い酸化還元電位窓、高い耐熱性 (通常 300 °C までは分解しない)、低揮発性および難燃性などが上げられる。また、水への溶解性などは、主にアニオンの性質に依存することが多い。例えば、Emim-Cl は水に溶解するが、フッ素原子が多い TFSA をアニオンとするイオン液体 Emim-TFSA は水に不溶である。ただし、 BF_4 をアニオンとするイオン液体は水に可溶である。

4 放射線化学が活躍するイオン液体の応用分野

近年、イオン液体は様々な分野で応用されつつあるが、その応用分野の一つは、核燃料処理における溶媒抽出である。例えばピュレックス法で用いられている有機溶媒の代替としてイオン液体の利用が考えられている。イオン液体は電解質としての作用もあるため、抽出後の金属イオンを電解反応により析出させることができるのもし

点である。しかし、そのような環境下でのイオン液体の放射線に対する安定性や放射線化学反応さらには放射線分解生成物などのデータは少ないため、現在活発な研究が進められつつある⁴⁾。イオン液体の放射線分解による生成ラジカル種、それら化学種の反応および最終生成物などについては、本特集の別の記事で取り扱われるので、参考にして頂きたい。

また、「イオン液体は真空下でも揮発しない」という特徴を生かして、イオン液体へのプラズマ照射による微粒子の生成⁵⁾、スパッタリングによる微粒子の生成⁶⁾、重合性イオン液体を用いた電子ビームファブリケーション、電子顕微鏡によるイオン液体自身の観測、電子顕微鏡用絶縁物試料のコーティング材など⁷⁾への応用がなされている。さらにイオン液体がタンパクなどの生物試料を溶解する性質を利用して、MALDI 質量分析装置などのマトリックスとしても利用されつつある⁸⁾。以上のように、荷電粒子とイオン液体との相互作用が関与する応用分野がたくさん出現してきた。

参考文献

- 1) 例えば「イオン性液体-開発の最前線と未来-」大野弘幸監修，シーエムシー出版 (2003)，「イオン液体 II-驚異的な進歩と多彩な近未来-」大野弘幸監修，シーエムシー出版 (2006)，「イオン液体 III-ナノ・バイオサイエンスへの挑戦-」大野弘幸監修，シーエムシー出版 (2010)。
- 2) H. Matsumoto, et al., Chem. Lett., 37, 1020 (2008).
- 3) C. Wakai, et al., J. Phys. Chem. B, 109, 17028 (2005).
- 4) 例えば V. A. Cocalia, et al., Coord. Chem. Rev., 250, 755 (2005), L. Berthon et al., Dalton Trans., 2526-2534 (2006), E. Bosse et al., Dalton Trans., 924-931 (2008), E. Bosse, Inorg. Chem., 47, 5746 (2008), I. A. Shkrob et al., J. Phys. Chem. B, 111, 11786 (2007), L. Yuan et al., J. Phys. Chem. B, 113, 8948 (2009), P. Tarabek et al., Rad. Phys. Chem., 78, 168 (2009).
- 5) M. Brettholle et al., Phys. Chem. Chem. Phys., 12, 1750 (2010).
- 6) T. Torimoto et al., Appl. Phys. Lett., 89, 243117 (2006).
- 7) S. Kuwabata et al., Chem. Lett., 35, 600 (2006).
- 8) Y. Dessiaterik et al., J. Phys. Chem. A, 110, 1500 (2006).