

イオン液体が拓く材料の未来

有機・高分子物質専攻 大内 幸雄 研究室



大内 幸雄 教授 1959年東京都生まれ。東京工業大学大学院理工学研究科有機材料工学専攻博士課程修了。2013年より、同理工学研究科有機・高分子物質専攻教授。

大内研究室では、イオン液体の物性の測定と制御を通して、まったく新しい材料を作ろうとしている。大内先生が考える新しい材料とはどのようなものなのだろうか。本稿ではまず、イオン液体について説明する。そして、先生の経歴について触れながら、2つの主要な物性測定法、さらに先生が見据えるイオン液体の未来まで紹介していく。

イオン液体とは

皆さんは、融解して液体となった食塩を想像することができるだろうか。塩化ナトリウムの融点が801℃と高温であるように、多くのイオン性物質は融点が高く、融解させるのは決して容易でない。だが、イオン性物質の中には常温で液体として存在できるものもあり、それらを総称してイオン液体とよぶ。

イオン液体は蒸気圧が極端に低く、真空でも蒸発しないほどの不揮発性とそれに起因する不燃性をもっている。さらに、極性溶媒とも無極性溶媒とも混ざり合わずに界面を形成するイオン液体も存在する。このように、多くの不思議な性質をもつイオン液体に一般的な液体の常識は通用しない。現在、イオン液体がもつ特殊な性質に注目した、さまざまな応用が期待されている。

イオン液体が応用されたものの一つに、電解液の代わりにイオン液体を蓄電素子として用いた蓄

電池がある。イオン液体は不燃性、不揮発性をもつために安全性が高い。さらに、負に帯電したイオンであるアニオンと、正に帯電したイオンであるカチオンが液体内を動き回れるため、電気を流しやすい。これらの理由から、イオン液体を蓄電池の部材に用いた素子が開発されている。

また、イオン液体に相間移動触媒としての機能をもたせようとする研究も見られる。相間移動触媒とは、水相と有機溶媒相のように異なる相に溶けている試料の反応を促進するものであり、水相や有機溶媒相に溶解させて使用するものだ。一方イオン液体は水や有機溶媒と界面を形成できるので、イオン液体をうまく設計することで、溶媒そのものに触媒機能をもたせることができると考えられている。

さまざまな応用が期待されるイオン液体であるが、これらの反応の制御にはイオン液体の物性を知ることが欠かせない。大内研究室ではイオン液体の知られざる物性を、測定・分析を通して明ら

かにしようとしている。そして、その測定法には大内研究室の特徴や先生の経歴が強く表れている。大内研究室で行われている、イオン液体の物性測定の手法とはどのようなものなのか、先生の経歴を踏まえて見ていこう。

大内先生とイオン液体

先生はイオン液体と出会うまでに、さまざまな分野を渡り歩いてきた。先生は東工大の有機材料工学科を卒業した後、カリフォルニア大学パークレー校の物理学科で、赤外-可視和周波発生振動分光法（以下、IV-SFG法：Infrared-Visible Sum Frequency Generation）を学んだ。これは界面の分子構造を測定するための手法である。さらに、名古屋大学の化学科で、物質の電子構造を知ることができる光電子分光法を学んだ。これらの測定法は先生が現在進めているイオン液体研究にも深く関わっているため、後ほど詳しく説明する。

多岐にわたる分野を渡り歩いてきた先生がイオン液体と出会ったのは2002年のことだった。当時さまざまな分野から注目を集め始めていたイオン液体であったが、その研究の多くは応用に関するものであったという。そのような中、先生はそれまでの経験から物理学、化学そして材料工学分野で得た3つの視点を合わせ、イオン液体の分子的・電子的構造を詳しく調べる研究を行うことにした。

表面の分子構造を見る

イオン液体の物性を調べるにあたって、先生はイオン液体とほかの物質との界面に着目した。なぜなら化学反応には界面で起こるものが多く、界面の状態を知ることは、さまざまな反応を制御するうえでも重要だからだ。では界面の分子構造を知る方法にはどのようなものがあるのだろうか。

一般に気体-液体界面の分子構造を知る方法として、界面に赤外光を照射して反射光や透過光を調べる方法がある。分子は赤外光が照射されると分子の固有振動数に応じた赤外光を吸収し、残りを再び光として放出する。分子の固有振動数は分子の構造によって決まるため、吸収された赤外光

のエネルギーを調べることで分子構造を知ることができる。

しかし気体と液体の界面に比べ、水とイオン液体など液体同士が形成する界面の様子を知ることが容易ではない。気体-液体界面に用いた手法を液体-液体界面に用いると、界面の情報のみならず光線が通ってきた液体中の分子などの影響が出てしまうために、界面の分子構造を知ることができないのだ。

この課題を解決する手法こそが、先生が渡米して習得したIV-SFG法である（図1）。IV-SFG法は和周波発生という現象を利用したものである。和周波発生とは物質の界面に向けて赤外光と可視光を同時に照射すると、反射光とは別に、それらの和の振動数をもつ光が界面から放出される現象である。この和周波発生は界面のみで起こる。ゆえに赤外光の振動数を変化させながら放出された和周波光を測定・分析することで、分子の固有振動数がわかり、液体-液体界面の分子構造を知ることができる。

大内研究室では、IV-SFG法を用いてイオン液体とその他の液体との界面で両液体の分子がどのように配列しているかを調べている。そして、今までにブタノールと代表的なイオン液体である[C₄mim][PF₆]の間に生じる界面の分子構造を解明するという成果を上げている。これらの液体はブタノールを上層に、[C₄mim][PF₆]を下層に界面を形成する。この界面では互いの分子がアルキル鎖を向き合わせてアルキル鎖層を形成していることがわかったのだ（図2）。このことは、アルコールとイオン液体が同程度の極性をもっているにもかかわらず、混ざらずに界面を形成できる一つの理

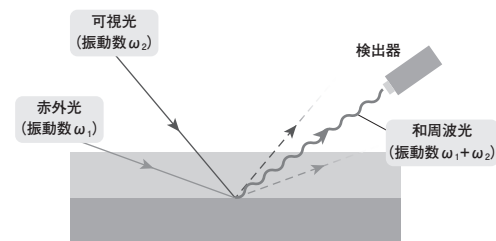


図1 IV-SFG法

物質の界面に振動数の異なる2種類の光を当て、発生した和周波光を測定することで、界面の構造のみを知ることができる。

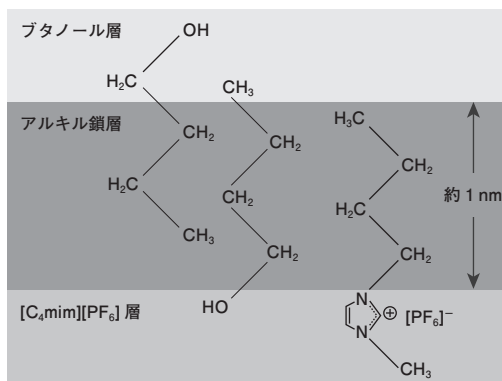


図2 ブタノールと【C₄mim】【PF₆】の界面の構造
2種類の分子がアルキル鎖を向き合わせて、界面にアルキル鎖が豊富な非常に薄い層が形成される。またブタノールが対構造をなすことも明らかとなった。

由であると考えられている。

また、IV-SFG法は固体-液体界面の分子構造の測定にも応用可能である。ここでイオン液体を用いた蓄電素子の話の思い出してもらいたい。電解液の代わりにイオン液体を用いた電池は、電解質が溶けた溶液を用いる従来の電池とは性質が大きく異なる。ゆえに、従来の電池と比較するためには、イオン液体と固体との界面におけるイオン液体の分子構造を明らかにし、物性を詳しく知ることが必要なのだ。

大内研究室ではIV-SFG法を通して、界面におけるイオン液体の分子構造を明らかにしてきた。しかし、イオン液体の界面における構造には未解明な部分や説明できない部分が多く残っているため、大内研究室では、これらを明らかにしようと研究を続けている。

イオン液体の電子構造

イオン液体を蓄電素子などに用いるためには、界面の分子構造のみならず、電子構造を知り、イオン液体の電気的性質を明らかにすることもまた重要である。そこで大内研究室では光電子分光法という手法を用いてイオン液体の電子構造を明らかにし、その構造の制御までしようと考え研究を進めている。

光のエネルギーを受け取った電子は原子核の束縛を断って物質から飛び出してくることがあり、

この現象は光電効果と呼ばれる。光電子分光法は物質に紫外線などの光線を照射し、光電効果によって飛び出してきた電子の運動エネルギーを測定することで電子構造を知る手法である。与えた光のエネルギーと飛び出してきた電子の運動エネルギーの差は電子を束縛する束縛エネルギーに相当する。そのため、電子の運動エネルギーを測定すると電子の束縛エネルギーを知ることができ、電子構造が明らかとなるのだ。

光電子分光法は、飛び出してきた電子が空気中の分子などの影響を受けないように超高真空中で行われる。それゆえ固体に多く用いられる手法であり、超高真空中で蒸発してしまう液体に用いるには大きな困難がともなう。しかしイオン液体は不揮発性であり、真空中でも蒸発しないことから、光電子分光法を容易に用いることができるのだ。

そこで、イオン液体に光電子分光法を用いたところ、測定で得られた電子構造と、計算によって求めたアニオンとカチオンの理論上の電子構造の曲線を比較しても両者は一致しないことが明らかとなった。そして試行錯誤の末、アニオンとカチオン、ふたつの理論上の曲線を横軸方向に平行移動させると、測定結果の曲線と一致することがわかった(図3)。さらに、イオン性物質はその構造自体の安定度を定量的に表すことができるのだが、イオン液体の安定度によって曲線の平行移動量が

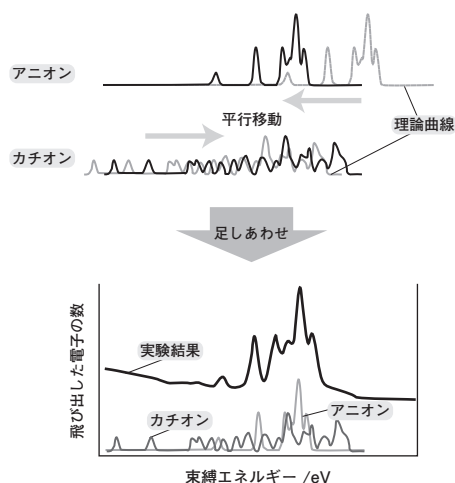


図3 理論曲線と実験結果
アニオンとカチオンの理論曲線を平行移動して足し合わせたものが、イオン液体の電子状態を表す実験結果と一致する。

決まることもわかった。大内研究室では、イオン液体に少量の不純物などを添加してイオン液体の安定度を変えることで、イオン液体の電子構造を操作することができると考えている。

電子構造を操作することができる材料は、材料科学の世界で大きな発展性をもちうる。そのなかでもシリコンは、固体における最たる例だろう。シリコンにリンやホウ素などの不純物を添加することで電子構造を制御した半導体は、現在ではスマートフォンやLEDなど身の回りの至る所で利用されている。

一方、電子構造を操作したイオン液体を、ほかのデバイスと組み合わせる複合材料として用いたものはまだほとんどない。先生はイオン液体にもシリコンと同様、もしくはそれ以上の発展性を感じている。

イオン液体、その先へ

大内研究室では、イオン液体の未来をどのように見据えているのだろうか。先生は、電子構造を操作したイオン液体を用いることによって、新たな超伝導物質を作ることができるのではないかと考えている。超伝導とは特定の物質をある温度まで冷却したときに電気抵抗がゼロになる現象だ。エネルギー損失を大幅に抑えることができたり、強力な電磁石を作れたりすることなどから、超伝導についての研究は世界中で広く行われている。

電解液などに接する電極間に電圧をかけると、電場に従って液体中のイオンが移動する。その結果、電解液と陽極との界面にはアニオンが整列し、そのアニオンに引きよせられカチオンが整列する。同様に陰極との界面にはカチオン、アニオンの順に整列し、数ナノメートルの非常に薄い層を形成する。これによって非常に薄い界面の領域に電位差が生じ、強い電場が生じる。これを電気二重層と呼ぶ(図4)。

大内研究室では電極表面にダイヤモンド薄膜を作製し、電解液の代わりにイオン液体を用いようとしている。この系に電圧をかけると、前述のとおり、ダイヤモンドとイオン液体との界面に電気二重層が形成される。この電気二重層の非常に強

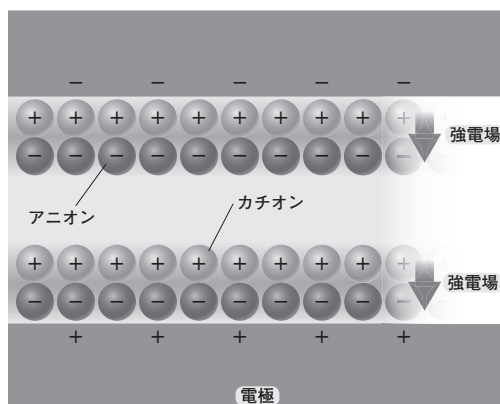


図4 電気二重層

わずかな電圧降下でも、アニオンとカチオンが形成する層が非常に薄いため、桁違いに大きい電場が生じる。

い電場の効果により、ダイヤモンド薄膜の表面には電気伝導を担うキャリア(電子またはホール)が蓄積していく。この状態で、イオン液体にかかる電圧を大きくしながら温度を下げていくことで、抵抗が減少し、ダイヤモンド薄膜の表面で超伝導を引き起こす可能性があるという。先生は、このイオン液体の分子的・電子的構造を操作することで電気伝導性を制御し、超伝導を実現しようとしているのだ。

現在イオン液体に関する研究は化学工学や高分子化学の視点からのものが多くを占めており、物理化学の分野で培われた知見を活かした研究が少ないといわれている。大内研究室ではイオン液体の物性に注目して、今まで有機材料の研究者が考えていなかった、まったく新しい物理化学的な道筋を築き、イオン液体の新しい未来を拓くための研究を続けている。

執筆者より

イオン液体の不思議な性質に興味をもったことがきっかけで、大内先生の研究室に伺わせていただきました。専門的なテーマも私たちに分かりやすいよう時間をかけて説明してくださり、先生のイオン液体に対する熱い思いもお聴きすることができました。大変お忙しい中、快く取材に応じてくださった大内先生に感謝申し上げます。

(河村 玲哉)