特別寄稿

低粘度型ホスホニウムイオン液体の開発

Development of Low-Viscosity Phosphonium Ionic Liquids

綱島　克彦
Katsuhiko TSUNASHIMA

1 はじめに

塩化ナトリウムの融点は約800℃であることが知られているように，一般的なイオン性の無機化合物は高い融点を示す。しかしながら，イオンの化学構造によっては融点が低下するケースがあり，特に室温以下で液体となる有機化合物のイオン性化合物を“イオン液体”（常温溶融塩）と呼んでいる。このイオン液体は，通常の分子性液体には見られないユニークな物理化学特性（例えば，難揮発性，難燃性，特殊な溶解性，高いイオン密度等）を発現することから，近年，種々の電気化学デバイスの電解質，有機合成反応や抽出分離プロセスの溶媒，潤滑油，高分子添加剤，医薬などの用途で盛んに研究されている[1-3]。さらにもう一つのイオン液体の大きな特徴は，その化学構造を自在にデザインできる柔軟性にある。イオン液体のカチオンやアニオン自体の化学構造だけでなく，カチオンとアニオンの組み合わせも豊富であり，目的に応じたイオン液体構造の設計が可能であることには大きなメリットがあると言える。

イオン液体を構成するカチオンとしては，イミダゾリウム塩，ピリジニウム塩，四級アンモニウム塩（$R^1R^2R^3R^4N^+X^-$），ピロリジニウム塩，ピペリジニウム塩のような窒素系カチオン誘導体が主流となっているが，リン系の四級ホスホニウムカチオン（Fig.1）もイオン液体を形成することが認知されている。古くから知られているホスホニウムカチオンとしてはトリヘキシル（テトラデシル）ホスホニウムカチオン（$(C_6H_{13})_3C_{14}H_{29}P^+$）[4,5]が挙げられるが，長鎖アルキル基により構成されるバルキーなカチオンであるため非常に高い粘性を示すことから，応用範囲が限定されることは否めなかった。特に，高い粘性により導電性が著しく低く，電気化学デバイスの電解質としての用途は全くと言ってよいほど開けていなかった。

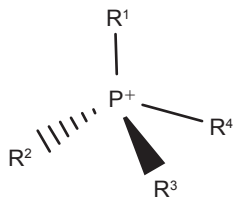

Fig. 1 Structure of quaternary phosphonium cations.

かかる状況において筆者らは，トリエチルホスフィン（日本化学工業株式会社商品名：ヒシコーリンP2）およびトリブチルホスフィン（日本化学工業株式会社商品名：ヒシコーリンP4）を出発原料として得られる，より小さい非対称ホスホニウムカチオンに注目した。そして，これらのホスホニウムカチオンと，イオン液体には典型的に用いられるビス（トリフルオロメチルスルホニル）アミド（$N(SO_2CF_3)_2^-$, TFSA）アニオンと組み合わせることによって，既知のホスホニウムイオン液体よりも低粘性なホスホニウムイオン液体の合成に成功した[6,7]。さらに，既知の高粘性ホスホニウムイオン液体では難しかったリチウム二次電池や色素増感型太陽電池等の電解質として使用できることが示され，ホスホニウムイオン液体の電気化学的応用の端緒が開けた[8-11]。現在においても，ホスホニウムカチオン側の設計だけでなく高機能型アニオンとの組み合わせによるイオン液体設計を続行しており，更なる低粘度型ホスホニウムイオン液体の開発を推進している。本稿では，これまでに得られている低粘度型ホスホニウムイオン液体の物性や電気化学特性の知見を紹介する。

2 FSAアニオンを有するホスホニウムイオン液体

2.1　開発の背景

近年脚光を浴びているイオン液体のアニオンとして，ビス（フルオロスルホニル）アミド（$N(SO_2F)_2^-$，FSA）アニオンが挙げられる。このアニオンを有するイオン液体としては，イミダゾリウム塩，四級アンモニウム塩，ピロリジニウム塩等のイオン液体が報告されており，既存のTFSA型イオン液体を凌ぐ低粘性および高導電性を示すことが確認されている[12-14]。最も注目されている応用の一つはリチウム二次電池電解質であり，安定かつ良好な充放電特性を示すだけでなく，これまでのTFSA型イオン液体系では作動が難しかった炭素負極系のセルでも充放電が可能になる点も注視の的となっている。ただし，FSA型イオン液体は既存のTFSA型イオン液体よりも熱安定性に劣ることも指摘されており，この改善は一つの大きな課題となっている。ここでは，比較的小さいサイズのホスホニウムカチオンとFSAアニオンとの組み合わせにより，低粘度型ホスホニウムイオン液体（Fig.2）の合成と特性解析を行った結果を報告する[15]。

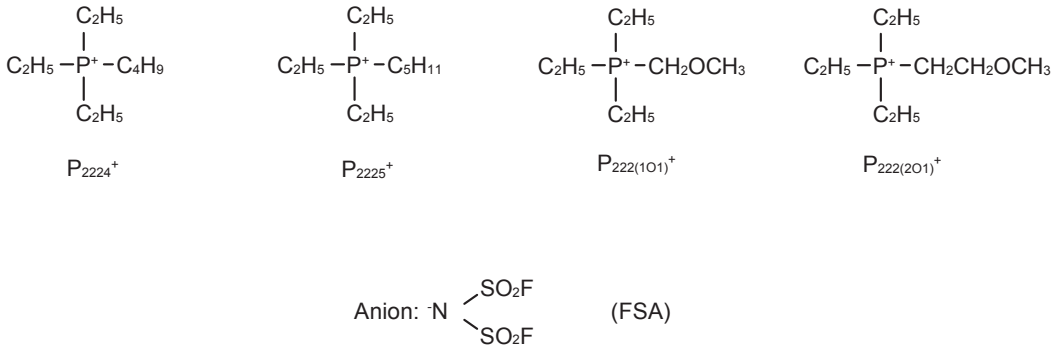

Fig. 2　Structures of ionic components of FSA-based phosphonium ionic liquids.

2.2　合成方法

FSA型ホスホニウムイオン液体の合成ルートは，既存のTFSA型ホスホニウムイオン液体の合成方法[16]と同様である。Fig.3に示されているように，トリエチルホスフィンとアルキルハライドとの求核反応により四級ホスホニウムハライドを合成し，その後ハライドを純水中でアニオン交換することによって得られる。FSA型ホスホニウムイオン液体は，TFSA型ホスホニウムイオン液体に比べてフッ素原子が少ないため，その分やや親水性に傾いているが，基本的には疎水性を示す。したがって，FSA型ホスホニウムイオン液体については，TFSA型ホスホニウムイオン液体の場合と同様に，純水による洗浄操作で残留ハライドや金属イオンの除去が可能である。

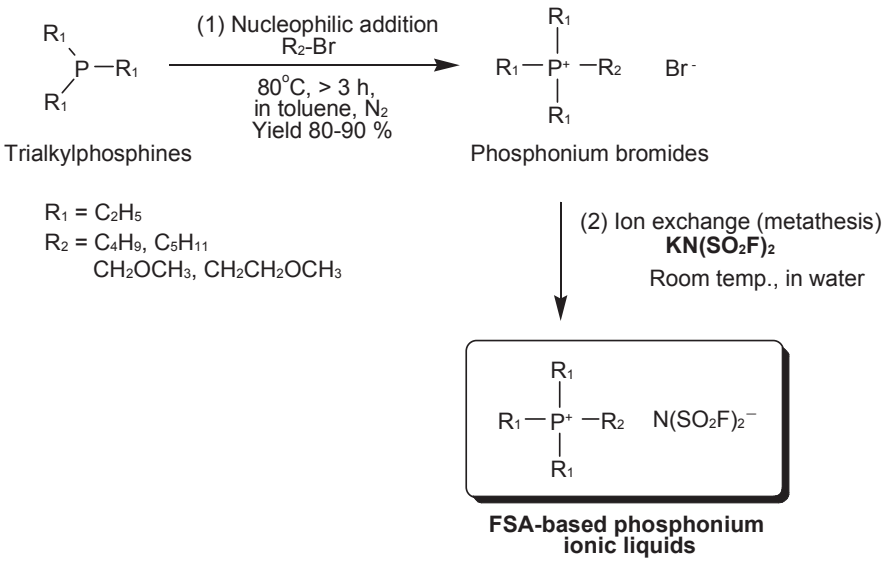

Fig. 3　Synthetic route of FSA-based phosphonium ionic liquids.

2.3　物理化学特性および電気化学特性

これまでに得られているFSA型ホスホニウムイオン液体の種々の物理化学特性を，対応するTFSA型ホスホニウムイオン液体のそれと比較した表をTable 1に示す。いずれのFSA型ホスホニウムイオン液体でも，対応するTFSA型ホスホニウムイオン液体よりも低融点を示す傾向がみられた。これは，ホスホニウムイオン液体の低温特性を改善するための一つの端緒となる結果である。特に，P_{2224}カチオンの場合，TFSAアニオンとの組み合わせでは室温で固体の塩が得られたが，FSAアニオンとの組み合わせでは室温で液体となり，より小さいカチオン系でイオン液体化が可能となった。

Table 1　Physicochemical properties of FSA-based phosphonium and the corresponding TFSA-based ionic liquids.

Ionic liquid	FW[a]	T_m[b] / ℃	d[c] / g cm^{-3}	η[d] / mPa s	σ[e] / mS cm^{-1}	T_{dec}[f] /℃
P_{2224}-FSA	355.40	-16	1.26	62	4.5	313
P_{2225}-FSA	369.43	-35	1.24	70	3.0	309
$P_{222(101)}$-FSA	343.35	-14	1.32	29	8.9	310
$P_{222(201)}$-FSA	357.38	-18	1.31	37	5.7	285
P_{2224}-TFSA	455.42	55	-----	----	-----	----
P_{2225}-TFSA	469.44	17	1.32	88	1.7	380
$P_{222(101)}$-TFSA	443.36	14	1.42	35	4.4	388
$P_{222(201)}$-TFSA	457.39	10	1.39	44	3.6	404

[a] Formula weight. [b] Melting point. [c] Density at 25 ℃ . [d] Viscosity at 25 ℃ . [e] Conductivity at 25 ℃ .
[f] Thermal decomposition temperature (10 % weight loss).

より小さいカチオンでイオン液体を形成するということは，より低粘性のイオン液体が得られることを意味しており，P_{2224}-FSAはカチオンに置換基を持たないホスホニウムイオン液体としてはかなり低い粘度を示している（62 mPa s at 25 ℃）。さらに，ホスホニウムカチオンにメトキシ基を導入した$P_{222(101)}$-FSAや$P_{222(201)}$-FSAについては，それぞれ29および37 mPa s（25 ℃）というホスホニウムイオン液体としては最も低い粘度を達成している。これらのメトキシ型カチオンについては，その電子供与性のためにカチオン電荷が減少してイオン間静電的相互作用が弱められ，低粘度を発現することがTFSAアニオン系では確認されているが，FSAアニオン系ではTFSAアニオン系よりもさらに低粘度のイオン液体が得られたことは特筆に値する。

低粘度に呼応して，高導電率も達成されている。特に$P_{222(101)}$-FSAは8.9 mS cm^{-1}（25 ℃）という高い導電率を示し，対応するTFSAアニオン系のそれを大きく上回っている。Fig. 4は，交流2極式セルを用いて測定した導電率の温度依存性を示すアレニウスプロットである。いずれのプロットも，やや上に凸のVTF（Vogel–Tammann–Fulcher）関係式によく相関しており，典型的なイオン伝導挙動を示している。この図からも，FSA型ホスホニウムイオン液体は対応するTFSA型ホスホニウムイオン液体よりも各温度領域において高い導電率を示すことが明らかである。

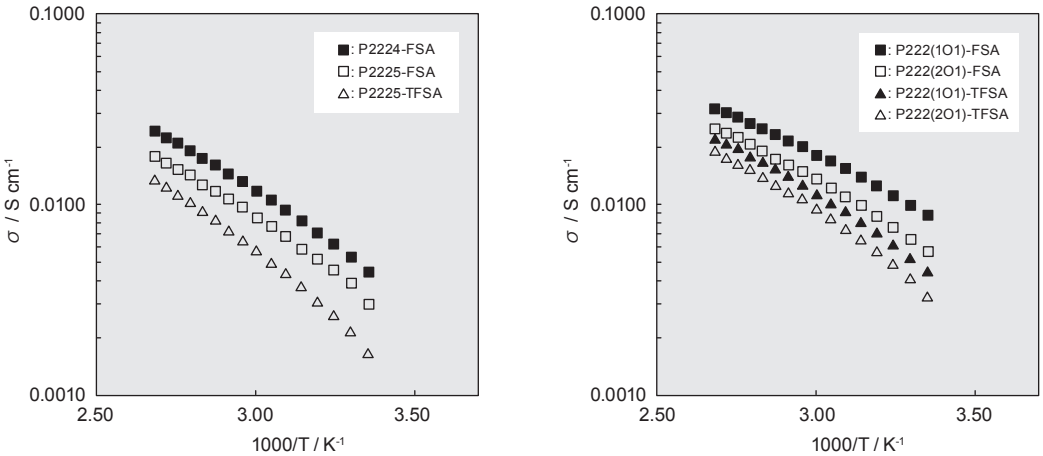

Fig. 4 Arrhenius plots of the conductivity for FSA-based phosphonium and the corresponding TFSA-based ionic liquids.

イオン液体の電気化学的安定性は，電気化学デバイスへの応用展開を図る上で最も重要な特性の一つである。Fig. 5に，FSA型ホスホニウムイオン液体の電気化学的安定性をリニアスウィープボルタンメトリーで評価した結果を示す。この曲線中で分解電流が流れない電位範囲は電気化学的に安定な領域であり，一般的に“電位窓”と呼ばれる。FSA型ホスホニウムイオン液体は，既知のTFSA型ホスホニウムイオン液体に比べると酸化側での安定性についてはやや劣る傾向にあるが，カソード限界は約-3.0 V vs. Fc/Fc^+であり，リチウム二次電池電解質として実績のあるTFSA型ホスホニウムイオン液体のそれとほぼ同等の還元安定性であることが分かった。この電気化学的安定性であれば，色素増感型太陽電池や固体高分子型燃料電池の電解質だけでなく，イオン液体中でのリチウムの酸化還元を可能とする還元安定性も確保されていることから，リチウム二次電池や電気二重層キャパシタの電解質としても使用可能であることが示唆される。

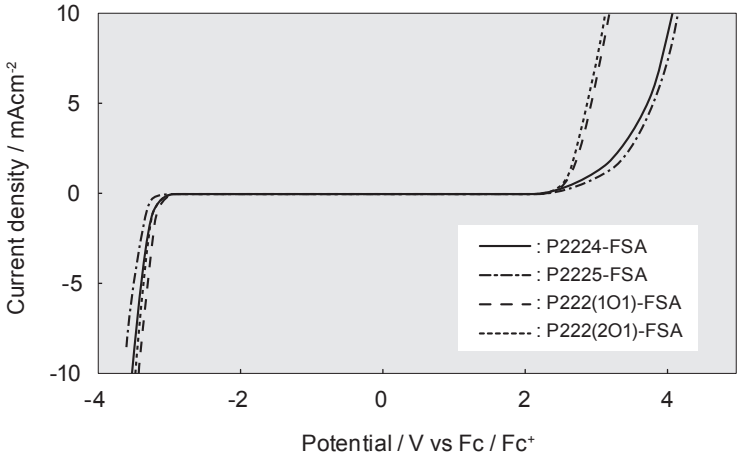

Fig. 5 Linear sweep voltammograms measured in pure FSA-based phosphonium ionic liquids at a glassy carbon electrode with a 5 mV s^{-1} sweep rate.

一方，FSA型ホスホニウムイオン液体の熱分解温度はいずれも約300℃前後であり，対応するTFSA型ホスホニウムイオン液体の熱分解温度（約400℃）には及ばなかった（Table 1）。しかしながら，FSA型イミダゾリウム塩の熱分解温度は225℃程度であることが報告されており[13]，窒素系のFSA型イオン液体を基準にすれば，FSA型ホスホニウムイオン液体はより高い熱安定性を示していることになる。リチウム二次電池においては，その安全性の確保が最も重要な課題となっている中で，FSA型ホスホニウムイオン液体は熱分解挙動のマイルドな電解質として重要な役割を演じると考えられる。

3 ジシアナミドアニオンを有するホスホニウムイオン液体

3.1 開発の背景

イオン液体のアニオンとしてよく用いられるものの一つにジシアナミド（$N(CN)_2^-$，DCA）アニオンが挙げられる。DCAアニオンは，TFSAアニオンと同様に低融点かつ低粘性を発現するアニオンとして知られており，既にイミダゾリウム塩，四級アンモニウム塩やピロリジニウム塩等のDCA型イオン液体が報告されている[16-19]。DCA型イオン液体の最も期待される応用として，色素増感型太陽電池の電解質としての研究が進んでいる[20,21]。DCA型イオン液体それ自体の低粘性・高導電性に加えて，酸化チタン電極界面でのDCAアニオンの特異吸着によるセルの開回路起電圧の上昇という効果も得られることから，高い効率を発現するイオン液体電解質の一つの候補と目されている。しかしながら，前章でとりあげたFSA型イオン液体と同様に，DCA型イオン液体も熱安定性に劣ることが指摘されており，色素増感型太陽電池電解質としての実用化を阻む一因となっている。そこで筆者らは，このDCAアニオンの弱点を補うべく，熱安定性の高いホスホニウムカチオンとの組み合わせでイオン液体をデザインし，高い輸送特性（低粘性かつ高導電性）と高い熱安定性との両立を試みた。ここでは，これまでに得られているDCA型ホスホニウムイオン液体（Fig. 6）の合成方法と物理化学的特性解析を行った結果を報告する[22]。

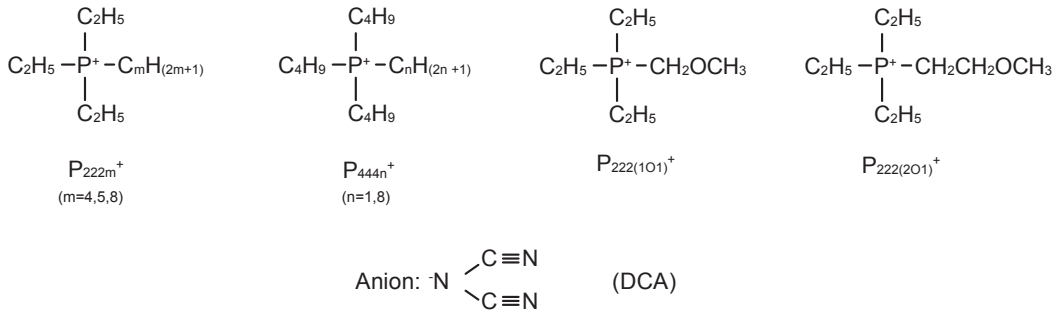

Fig. 6 Structures of ionic components of DCA-based phosphonium ionic liquids.

3.2 合成方法

DCA型ホスホニウムイオン液体の合成ルートは，基本的には既存のTFSA型ホスホニウムイオン液体の合成方法[16]と同様であるが，DCA型イオン液体は親水性を示すことからアニオン交換反応と精製方法が異なる。Fig.7に示されているように，トリアルキルホスフィン類とアルキルハライドとの求核反応により前駆体である四級ホスホニウムハライドを合成する過程までは同じである。一方，アニオン交換反応後にDCA型ホスホニウムイオン液体を純水で洗浄することはできないため，ジクロロメタンで一旦DCA型ホスホニウムイオン液体を抽出してからシリカゲルカラムを通してイオン性の不純物を除去する方法を採用した。DCA型ホスホニウムイオン液体は溶媒留去してから減圧加熱脱水して得られるが，親水性が高いため，疎水性のTFSA型イオン液体に比べて脱水工程には長時間を要する。

なお，この種の親水性イオン液体の合成では，実験室的にはアニオンの銀塩を用いて溶解度積の小さいハロゲン化銀を沈降させる方法が採られることが多いが，銀塩の感光を防止するために遮光が必要であり，また高価な銀塩を用いるという不利性がある。一方，本研究でのシリカゲルカラムを使用する方法については操作は簡便であるが，吸着ロスによる収率低下というデメリットがあるため，いずれの方法にも一長一短がある。DCA型ホスホニウムイオン液体の製造方法には，更なる改良が必要である。

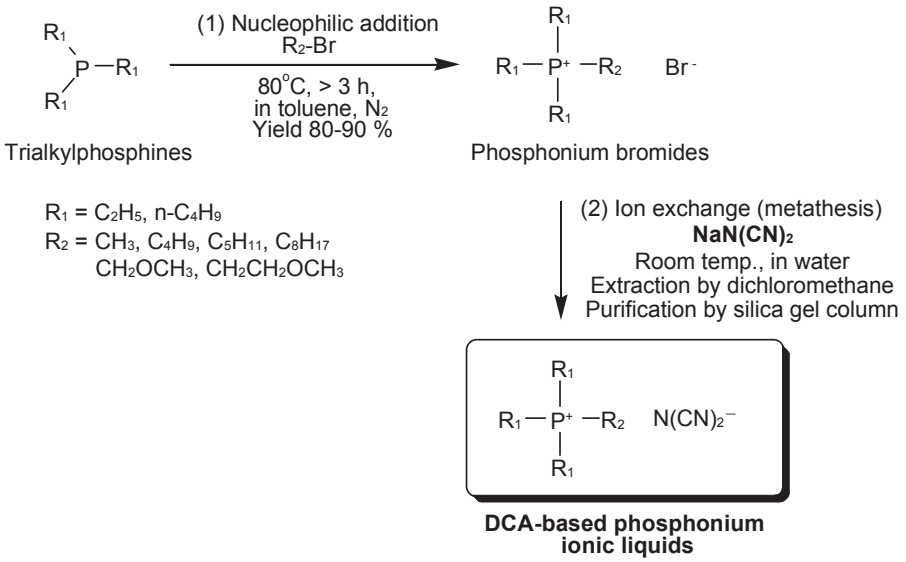

Fig. 7 Synthetic route of DCA-based phosphonium ionic liquids.

3.3 物理化学特性

これまでに得られているDCA型ホスホニウムイオン液体の種々の物理化学特性を，対応するアンモニウムイオン液体のそれと比較した表をTable 2に示す。TFSA型ホスホニウムイオン液体の場合と同様に，DCAアニオンとホスホニウムカチオンとの組み合わせにおいては，広い範囲で低融点のイオン液体が形成されることが分かった。加えて，TFSAアニオンの場合には固体の塩を与えるP$_{2221}$カチオンのときでも，DCAアニオンと組み合わせることで室温で液体の塩が得られた（P$_{2221}$-DCA）。これは，FSA型ホスホニウムイオン液体でも見られた傾向と同様であり，低温特性の向上を示す一つの結果である。さらに，これらの小さなカチオンの場合には低粘度を示す傾向にあり，特に電子供与基であるメトキシ基を有するP$_{222(101)}$-DCAやP$_{222(201)}$-DCAの粘度については，それぞれ29および39 mPa s（25℃）というホスホニウムイオン液体としては最も低い粘度領域に到達している。また，DCA型ホスホニウムイオン液体は対応するアンモニウムイオン液体よりも低粘度かつ高導電率を示すことも分かっており，ホスホニウム系の優位性が明らかとなっている。

Table 2 Physicochemical properties of DCA-based phosphonium and the corresponding ammonium ionic liquids.

Ionic liquid	FW[a]	T_m[b] / ℃	d[c] / g cm^{-3}	η[d] / mPa s	σ[e] / mS cm^{-1}	T_{dec}[f] /℃
P_{2224}-DCA	241.31	5	1.00	60	5.7	394
P_{2225}-DCA	255.34	-12	0.99	72	4.0	393
P_{2228}-DCA	297.42	< -50	0.97	104	2.0	394
$P_{222(1O1)}$-DCA	229.26	-11	1.06	29	12.8	278
$P_{222(2O1)}$-DCA	243.29	< -50	1.05	39	8.2	244
P_{4441}-DCA	283.39	6	0.96	167	1.2	387
P_{4448}-DCA	381.58	< -50	0.95	245	0.45	389
N_{2225}-DCA	238.37	-7	0.99	121	2.8	270
N_{2228}-DCA	280.45	< -50	0.99	241	1.0	271
$N_{222(1O1)}$-DCA	212.29	< -50	1.05	42	8.2	154
N_{4441}-DCA	266.43	12	0.98	410	0.57	260

[a] Formula weight. [b] Melting point. [c] Density at 25 ℃ . [d] Viscosity at 25 ℃ . [e] Conductivity at 25 ℃ .
[f] Thermal decomposition temperature (10 % weight loss).

上記のように，低粘度を示すDCA型ホスホニウムイオン液体が得られたことにより，色素増感型太陽電池の電解質としての応用に興味が持たれるところである。実際に，色素増感型太陽電池電解質としての実験的検討については功刀らによって推進されており，イオン液体電解質としては比較的良好な効率（$P_{222(1O1)}$-DCA: 変換効率4.2 %）を示すことが分かっている[23]。

DCA型ホスホニウムイオン液体の熱分解曲線を，対応するアンモニウムイオン液体のそれと比較した幾つかの例をFig. 8に示す。いずれの場合でも，DCA型ホスホニウムイオン液体は対応するアンモニウムイオン液体よりも熱安定性が100 ℃近く向上するという傾向が見られている。このような顕著な効果は，TFSAアニオン系やFSAアニオン系では観測されるケースは少ない。特に，P_{2225}-DCAやP_{4441}-DCA等のカチオンに置換基を含まないDCA型ホスホニウムイオン液体の熱分解温度はいずれも400 ℃に近く，TFSA型イオン液体のそれに匹敵した熱安定性を示している。これらの結果は，ホスホニウムカチオンによりDCA型イオン液体の熱安定性を改良できることを示す重要な結果である。このようなホスホニウムカチオンによる熱安定性向上の効果のメカニズムは完全には解明されていないが，TFSAアニオンやFSAアニオンの場合よりも，DCAアニオンの場合に顕著に効果が発現するということは，アニオンの酸塩基性に深く関連があるものと推測される。別種のアニオン系にも展開し，更なる検証が必要である。

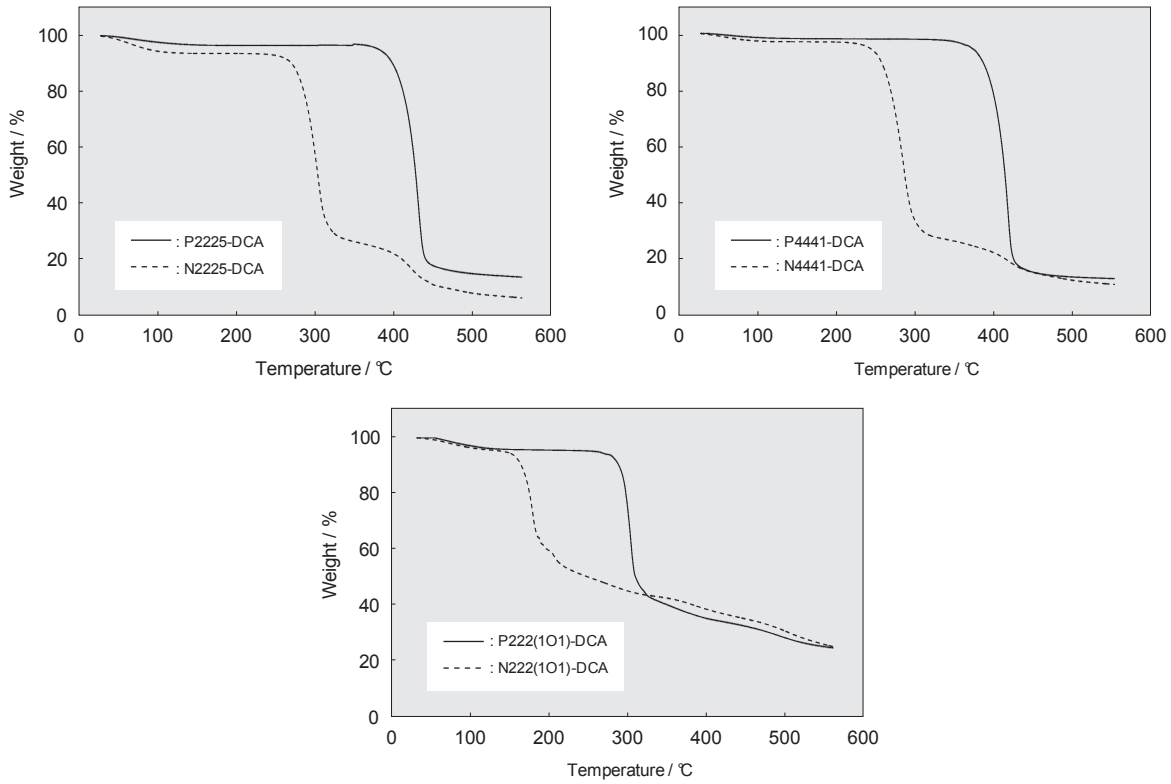

Fig. 8 Thermogravimetric traces of DCA-based phosphonium ionic liquids in comparison with those of the corresponding ammonium ionic liquids under nitrogen atmosphere.

4 おわりに

本稿では，トリアルキルホスフィン類から誘導される種々のホスホニウムカチオンと，FSAアニオンやDCAアニオンとの組み合わせで，既存のTFSA型ホスホニウムイオン液体よりも低粘度かつ高導電率を示すホスホニウムイオン液体が得られることを解説した。これらのホスホニウムイオン液体は電気化学的および熱的安定性に優れ，リチウム二次電池や色素増感型太陽電池の電解質の候補となりうることも分かってきた。ホスホニウムカチオンへの置換基の導入によるイオン液体の高機能化についても検討を進めており，今後別稿をもって紹介したい。

謝辞

本研究を遂行するにあたり，日本化学工業株式会社有機研究部ならびに評価技術部の関係各位には，それぞれホスホニウムイオン液体原料のご提供ならびに熱分析（DSC, TGA）にて多大なるご支援いただきました。また，東海大学工学部准教授 功刀義人 博士（色素増感型太陽電池評価）ならびに横浜国立大学大学院環境情報研究院准教授 松宮正彦 博士（FSA型イオン液体）に貴重なるご指導を賜りました。ここに深く感謝の意を表します。

文献

1) “イオン性液体”, 大野弘幸監修, シーエムシー出版 (2003).
2) “イオン液体Ⅱ”, 大野弘幸監修, シーエムシー出版 (2006).
3) “Green Industrial Applications of Ionic Liquids”, ed. by R. D. Rogers, K. R. Seddon and S. Volkov, Kluwer Academic, Netherlands (2003).
4) C. J. Bradaric, A. Downard, C. Kennedy, A. J. Robertson and Y. Zhou, *Green Chem.,* **5**, 143 (2003).
5) K. J. Fraser and D. R. MacFarlane, *Aust. J. Chem.,* **62**, 309 (2009).
6) K. Tsunashima and M. Sugiya, *Electrochemistry,* **75**, 734 (2007).
7) K. Tsunashima and M. Sugiya, *Electrochem. Commun.,* **9**, 2353 (2007).
8) K. Tsunashima and M. Sugiya, *Electrochem. Solid-State Lett.,* **11**, A17 (2008).
9) K. Tsunashima, F. Yonekawa and M. Sugiya, *Chem. Lett.,* **37**, 314 (2008).
10) K. Tsunashima, F. Yonekawa and M. Sugiya, *Electrochem. Solid-State Lett.,* **12**, A54 (2009).
11) Y. Kunugi, H. Hayakawa, K. Tsunashima and M. Sugiya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.,* **80**, 2473 (2007).
12) H. Matsumoto, H. Sakaebe, K. Tatsumi, M. Kikuta, E. Ishiko, and M. Kono, *J. Power Sources,* **160**, 1308 (2006).
13) M. Ishikawa, T. Sugimoto, M. Kikuta, E. Ishiko, and M. Kono, *J. Power Sources,* **162**, 658 (2006).
14) S. Seki, Y. Kobayashi, H. Miyashiro, Y. Ohno, Y. Mita, and N. Terada, *J. Phys. Chem. C,* **112**, 16798 (2008).
16) K. Tsunashima, A. Kawabata, M. Matsumiya, S. Kodama, R. Enomoto, M. Sugiya and Y. Kunugi, *Electrochem. Commun.,* **13**, 178 (2011).
15) 綱島克彦, 杉矢正, *CREATIVE,* **9**, 21 (2008).
16) D. R. MacFarlane, J. Golding, S. Forsyth, M. Forsyth and G. B. Deacon, *Chem. Commun.,* 1430 (2001).
17) D. R. MacFarlane, S. A. Forsyth, J. Golding and G. B. Deacon, *Green Chem.,* **4**, 444 (2002).
18) Y. Yoshida, K. Muroi, A. Otsuka, G. Saito, M. Takahashi and T. Yoko, *Inorg. Chem.,* **43**, 1458 (2004).
19) Y. Yoshida, O. Baba and G. Saito, *J. Phys. Chem. B,* **111**, 4742 (2007).
20) P. Wang, S. M. Zakeeruddin, J. -E. Moser and M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B,* **107**, 13280 (2003).
21) R. Kawano, H. Matsui, C. Matsuyama, A. Sato, M. A. B. H. Susan, N. Tanabe and M. Watanabe, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.,* **164**, 87 (2004).
22) K. Tsunashima, S. Kodama, M. Sugiya and Y. Kunugi, *Electrochim. Acta,* **56**, 762 (2010).
23) Y. Kunugi, N. Hamada, S. Kodama, M. Sugiya and K. Tsunashima, *Electrochemistry*, **79**, 810 (2011).

著　　者
氏名　**綱島　克彦**
Katsuhiko TSUNASHIMA
所属　和歌山工業高等専門学校
物質工学科 准教授