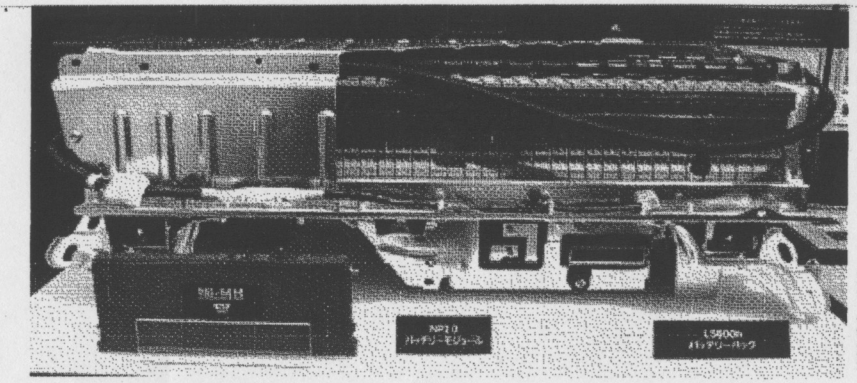
化学工業日報 3/7付

かる応用範囲 量産に〝現実味〟

新技術の確立が相次ぐ「イオン性液体」。トヨタが今年1月、北米国際自動車ショーの会場で、リチウム2次電池を採用したハイブリッドカーを10年までに発売すると正式に表明したことで、この液体の電解質としての量産が一気に現実味を帯びてきた。普及のネックとなる「価格が高すぎる」という問題をどう解決するのか。来期は事業化の可能性を見極める重要な年になりそうだ。

リチウムイオン2次電池向けなど
脚光浴びる次世代電解質



イオン性液体は、常温で液体の状態を保った特殊な塩類である。一般的な塩類は、常温では固体で溶融塩にするには300～400度Cに加熱する必要がある。しかし、イオン性液体はマイナス100度からプラス200度の広範な温度領域で液体のままで、陽イオン、陰イオンを組み合わせるとさまざまな融点や溶解度、物性を持った化合物を精製することができる。

第1の特徴は、300度Cでも物性が変化しない高耐熱性を備えている点である。また、10のマイナス3乗程度のイオン伝導性や4～6ボルトの電位窓があり、さらに不揮発であるなど一般的な塩類にはない優れた特性を数多く持っている。

このため、リチウム2次電池や燃料電池、有機系太陽電池、キャパシターなどの次世代電解質として脚光を浴び、化学系の用途では再利用可能な反応溶媒や装置関連の回転部の潤滑剤などへの本格的な展開が検討されている。

リチウムイオン2次電池向けのイオン性液体としては、独立行政法人・産業技術総合研究所（産総研）が開発に成功した非対象環状4級アンモニウム－イミド塩が知られている。既存リチウム電池の2倍以上のエネルギー密度が得られるリチウム金属電池の開発が進められているが、有機溶媒を使った電解液では、可燃性の溶媒中に化学的に活性なリチウムが混ざっている状態になるため、高電圧印加時の安全性確保に課題が残っている。このため難燃性に優れたイオン性液体を電解液として使うことが検討されているが、高電圧に耐えるものの実用化が難しかった。

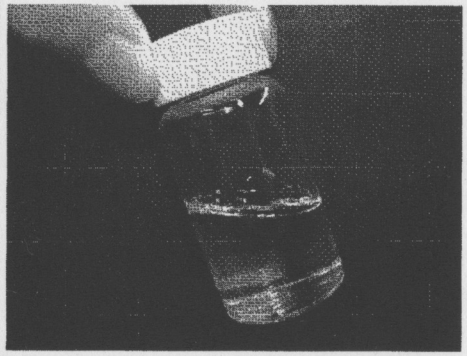
産総研のこの研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の自動車用リチウム電池開発を目指した委託事業で、リチウム金属電池の電圧に耐えるとともに、リチウム金属極は既存の有機系電解液と同等の充放電効率を実現しているという。現在、純度や組成の最適化の研究が進められており、このイオン性液体の技術を使った電解質が市場に登場する日もそう遠くはなさそうだ。

注目集めるゲル化
有機系太陽電池でも期待

産総研のリチウム電池向けの取り組みに加速がついていることは、最近の研究成果でも裏付けられている。産総研ナノテクノロジー研究部門が技術確立したイオン伝導効率を低下させずにイオン性液体をゲル化する新技術がそれだ。これもNEDOの新規電解質開発に関係する委託研究事業で、昨年、京都で開かれた高分子学会年次大会で技術の詳細が発表された。

同部門が確立したゲル化は、市販の試薬を少量混合するだけのワンポット反応（2段階の連続する反応を1回の工程で行う簡易合成法）で液体の凝固が完了する点が最大のポイント。天然のゲル化剤を使えばワンポット反応で液体をゲル化できるが、天然品はイオン性液体には溶解しないため多段合成が必要な合成ゲル化剤に頼らざるを得なかった。

また、イオン性液体は粘度の上昇に比例してイオン伝導度が低下する性質があるが、このゲル化技術を活用すると、高粘度電解質にしてもイオン伝導度は通常の液体の状態とほとんど変わらないという。イオン性液体をゲル化した電解液は、自動車用大型リチウム電池や電気2重層キャパシタ、有機系太陽電池向けとして量産が見込まれており、今年はゲル化の動向からも目が離せないだろう。



ゲル化には横浜国立大学の研究グループも成功している。グループはイオン性液体にベンジルメタクリレートを溶解させる方法を確立。高温下で作業する産業ロボットのアーム部向けの伸縮素材として実用化を目指しており、イオン性液体の活躍の場はさらに広がりを見せそうだ。

燃料電池向け
触媒活性度向上などにも

燃料電池の高機能化に不可欠なパラジウムや白金などを使った触媒の活性度を大幅に向上させる研究でも、イオン性液体が威力を発揮している。

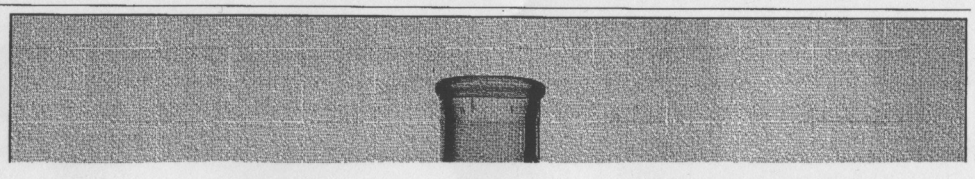
東北大学の多元物質科学研究所は昨年、イオン性液体を作用させたシリカゲル上に、ナノレベルの微細なパラジウム粒子を担持させることで、高活性の触媒を開発することに成功した。研究所の試験では、一般的なパラジウム触媒が4回の繰り返し使用で活性を失ったのに対して、イオン性液体を使った触媒は11回の繰り返しに耐えたという。研究グループは、そのメカニズムを、常温溶融塩の分子に金属粒子が包まれる状態になることで溶媒中に金属粒子が流失することを抑え、これによって触媒の活性度を維持しているため、と推察している。

一方、東京農工大学は、電解質や燃料電池の水素供給体の新材料として採用が検討されているセルロースを非加熱で溶解できる新規のイオン性液体を開発した。セルロースを溶解する既存の溶媒は環境への影響や安全性に課題を残している。開発した液体はカチオン部位はメチルイミダゾール塩、アニオン部位はメトキシリン酸塩で構成する常温溶融塩で、10％濃度のセルロースは、45度Cのイオン性液体に混合し30分間撹拌することで完全に溶解する。

また名古屋工業大学大学院の研究グループは、真空蒸留が可能なイオン性液体を実用化した。高誘電率、高窒素含有率を維持しながら熱安定性にも優れる特殊な分子構造のテトラゾリウム系メソイオン化合物で、同化合物の誘導体の多くは高融点だったが、新しい合成法を確立し沸点を下げて真空蒸留を可能にした。分離抽出溶媒や反応溶媒への展開が期待され、イオン性液体を化学反応に使う動きも今後活発になることが予想される。

サンプル供給 各社
本格生産へ体制整備

こうした新技術の確立を背景に、イオン性液体の早期事業化を目指してサンプル出荷に取り組む各社も「出荷量が増えれば価格は一気に下がる」として、量産に向けた動きをさらに強めている。

自社開発のイオン性液体を採用した自動車用キャパシターを完成した日清紡は、電気2重層キャパシターのモジュール開発にも乗り出し事業化は秒読みに入っている。千葉工場内に量産設備を完成した東洋合成工業は脂肪族系、イミダゾリウム系のほか、ピリジウム系などのイオン性液体の本格供給へ動き始めており、脂肪族系やイミダゾリウム系のイオン性液体の開発を終えている関東化学は、リチウムイオン電池の電解質向けとして市場開拓に着手している。

関西では高純度フッ化水素酸製造の世界最大手で電解質事業の拡大を目指すステラケミファや、同業の森田化学工業がハイブリッドカー関連などに売り込みを図っている。また、ピリジン系や脂環式アミン系など十種類以上のサンプルをそろえた広栄化学工業は大阪工場で量産を計画し、日本合成化学も本格事業化の感触をつかみ始めているようだ。