



イオン液体を基軸とする有機イオニクス材料に関する先駆的研究

Pioneering Studies on Organic Ionics Materials Based on Ionic Liquids

持続可能社会を構築する上で、エネルギーを効率良く生成・貯蔵・消費することの重要性がクローズアップされ、これを支える学問領域であるイオニクスの重要性が増している。物質中をイオンが伝導する材料の典型例は電解質水溶液である。水は安価で環境に優しく、かつ再生可能な資源であるが、電解質水溶液を用いたデバイスはその分解電圧が低いため、エネルギー密度が低いといった問題を抱えている。これを打開したのが有機電解液であるが、揮発性・可燃性であるため安全性・環境負荷の問題を抱えている。渡邊正義氏は、イオン伝導性高分子、イオン液体といった新しい有機イオニクス材料中および界面でのイオンダイナミクスを精査し、新しい学問領域を開拓、また抜群の着想力で新物質・材料創製に繋げた。以下に同氏の主な業績を紹介する。

1. ポリエーテル系高分子の側鎖緩和によるイオン高速輸送

一般のポリエーテル系イオン伝導性高分子においては、イオンドーピングによりガラス転移温度 (T_g) が上昇し、かつイオン輸送と主鎖緩和がカップリングしているため、キャリアイオン数の増大とイオン移動度の上昇との相反が高いイオン伝導性発現の障壁になると指摘した。これを打破する方法論として、主鎖緩和よりダイナミクスの速い側鎖緩和を利用した固体電解質を提案しこれを実証した。側鎖緩和の導入は、同一 T_g でのイオン伝導性の増大のみならず、界面電子移動反応の頻度因子増大による反応促進をもたらすことを見いだした。

2. イオン液体およびイオンゲルの基礎物性の解明

イオン液体がどうして溶媒なしに電離液体として振舞うのかという点に着目し、イオン伝導をキャリア生成過程と移動過程に分離するため、パルス磁場勾配 NMR を適用した。測定されるカチオン・アニオンの自己拡散係数と Nernst-Einstein 式から求めるモル伝導率と、イオン伝導率測定から求めるモル伝導率との偏差をイオン性 (ionicity) と定義して、多くの汎用イオン液体について系統的に調査した。イオン性はイオンの運動相関を表すパラメータであり、アニオンのルイス塩基性の増大、カチオンのルイス酸性の増大、またカチオン・アニオン間の相互作用の方向性の増大、さらにカチオンあるいはアニオン構造中のアルキル鎖長の増大とともに低下することを見いだした。すなわち、イオン液体の特性はクーロン力と分子間力の微妙なバランスで決定されていることを証明し、関連学会に大きなインパクトを与えた。

ポリエーテルのカップリング輸送による限界を打破するために、イオン液体を高分子に相溶化したイオンゲルを構築する提案を行った。ポリエーテル系電解質と比較したときの顕著な違いは、イオン液体の高分子に対する可塑化効果 (T_g の低下) とセグメント運動からデカップリングしたイオン輸送であった。その結果、電解質溶液に匹敵するイオン輸送性を実現した。

3. 機能性イオン液体の創製と輸送特性の解明

プロトン性イオン液体が無加湿燃料電池の電解質になり得ることを提案するとともに、バルク特性だけでなく電気化学特性の良好なイオン液体を見だし、スルホン化ポリイミドを用いた高分子固体電解質形燃料電池を構築した。その結果、無加湿、100℃以上の温度での発電を世界に先駆けて実証した。また、イオン液体の高いイオン強度がクーロン相互作用を遮蔽する可能性を、 Γ/Γ_0 レドックス対の電荷輸送から解明した。この電荷輸送の拡散係数はその濃度増加に比例して増大し、これは Γ/Γ_0 の交換反応 (構造拡散) が電荷輸送に寄与するためであった。色素増感太陽電池への適用から、イオン液体が高い粘度を持ちながら高速電荷輸送が可能であることを明らかにした。さらに、ある種のグライム類とリチウム塩の当量混合物が室温で液体であり、イオン液体類似の性質を示すことを見だし、これらが溶媒和 (錯) イオンを一成分とする Li^+ 伝導性溶媒和イオン液体に分類できることを明らかにした。溶媒和イオン液体の生成は、ルイス酸である Li^+ に対する、ルイス塩基であるアニオンとグライムの配位競合によって決まるため、アニオンのルイス塩基性が極めて低く、かつグライム中の酸素原子数が Li^+ の配位数である 4 または 5 のとき、溶媒和イオン液体となることを明らかにした。現在、自由溶媒の活量が極めて低い特性を利用して、次世代二次電池として期待される Li-S 電池への展開を図っている。

4. 高分子・コロイドのイオン液体中での相挙動と機能材料化

イオン液体中である種の高分子が、相溶あるいは上限臨界溶液温度 (UCST) および下限臨界溶液温度型 (LCST) の相挙動を示すことを世界に先駆けて見いだした。イオン液体中の UCST および LCST は高分子構造・イオン液体構造のわずかな変化で大きく変わり、これは溶解のエントルピー変化・エントロピー変化が水や有機溶媒といった従来溶媒系と比較して小さく、その微妙なバランスで決定されていることが原因であると明らかにした。この発見は、高分子アクチュエータ、イオンゲルの体積相転移、温度誘起ゾルゲル変化、刺激応答性自己組織化といった刺激応答型材料の研究に発展している。さらに最近、光応答性的高分子/イオン液体系を利用した光治癒材料や、分子間多点相互作用を制御した自己治癒材料の提案に至っている。

以上のように、渡邊氏の研究は、抜群の着眼点に支えられ、基礎物性の理解に基づいてイオン液体を材料やデバイスの新しい電解質そして溶媒として利用したものである。その結果、有機イオニクス材料に関する膨大な知見を幅広い分野で蓄積するとともに関連学会を牽引し、その社会的貢献は極めて大きい。よって、同氏の業績は日本化学会賞に値するものと認められた。