

平成 21 年 6 月 10 日現在

研究種目：基盤研究 (A)

研究期間：2005～2008

課題番号：17205020

研究課題名 (和文) イオン液体を基幹物質とする高分子イオニクス材料科学の新展開

研究課題名 (英文) Development of Materials Science for Polymer Ionics based on Ionic Liquids as Key Materials

研究代表者

大野 弘幸 (HIROYUKI OHNO)

東京農工大学・大学院共生科学技術研究院・教授

研究者番号：00176968

研究成果の概要：様々な構造のイオン液体を合成し、イオン構造と特性の相関を解析し、これを高分子化、あるいはコンポジット化して固体フィルムとし、目的イオンを伝導できる新規イオン伝導性高分子フィルムを作製した。また、タンパク質などを高分子中に埋め込み、耐熱性を賦与し、しかも変性を抑止するのに必要な高分子の要件を整理し、生物固相電気化学の基礎知見を集積した。これらの知見を併せ、高分子イオニクスの新展開に重要な材料を提案した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2005 年度	15,800,000	4,740,000	20,540,000
2006 年度	6,200,000	1,860,000	8,060,000
2007 年度	6,600,000	1,980,000	8,580,000
2008 年度	6,000,000	1,800,000	7,800,000
年度			
総計	34,600,000	10,380,000	44,980,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・高分子・繊維材料

キーワード：イオン液体、固体電解質、イオン伝導、機能液体、フィルム

1. 研究開始当初の背景

(1)本申請の研究課題の基礎となっている高いイオン伝導度を示す高分子フィルムの作成、イオン液体を利用したイオン伝導性高分子の作成、及びイオン伝導性マトリクス中でのタンパク質の耐熱性賦与と、安定な電気化学的な応答発現、などは過去に申請者らが実施してきた課題であり、エネルギー変換デバイスなどの固体フィルム化を支え、かつ次世代のエネルギー変換を見据えた新規システムにつながる重要な課題である。これらは社会的な要望も大きい、電気化学から材料化学に至る幅広い知識が要求され、しかも固体中での拡散に基づくイオンの高速移動は

物理化学的に否定されており、大幅な進展は困難であった。

(2)申請者はこれらの課題に挑戦し、いくつかの新規な方法論を開拓し、新材料の展開の基礎を形成してきた。例えば、高分子固体中でのイオン伝導にはアモルファスな構造が必須で、ポリエーテル類を用いることにより、ガラス転移温度が低く、かつ結晶化を抑制したマトリクスが得られることを示した。特に適切な分子量のポリエーテルの末端に塩構造を導入したハイブリッドはある種の熔融塩となることを見出した。この研究を展開させ、電池や表示素子など、特定イオンの移動を必要とするイオニクスデバイスに利用

できるイオン伝導性高分子を、イオン液体の概念を基礎として設計し、選択的なイオン伝導を可能とした。

(3)一方、ポリエーテル中でのタンパク質の電気化学も推進させ、水が全くない環境でもタンパク質の電気化学的な活性を保つ方法論を見出した。ポリエーテルを共有結合で修飾したタンパク質は、強制的に溶媒和させた状態として眺めることができ、ポリエーテル類に可溶となる。これらが可逆的な電子移動を幅広い温度範囲で行うことを世界に先駆けて明らかにした。

(4)これらの経過を踏まえ、イオニクス用の高分子をイオン液体の高分子化で作成しようと研究を進めた。近年イオン液体が注目されているが、これらにビニル基などの重合性基を導入し、様々な手法により、多岐にわたる高分子を合成し、目的にあったイオン伝導性フィルムを供することのできる基礎を確立した。

(5)こうした研究背景に基づき、本基盤研究(A)を推進することとした。

2. 研究の目的

常温で溶融している塩(イオン液体)の特性を解析し、新規特性を有するイオン液体を開発すると共に、それらをイオニクス高分子材料の開発につなげ、さらには非水系での生物電気化学を大きく躍進させることを研究目的とする。そのために、以下の項目について研究を推進させる。

高機能性イオン液体の設計、合成、及び評価

新規イオン液体の高分子化と高イオン伝導度の発現

生体高分子材料の溶媒としてのイオン液体の設計と評価

最適化されたイオン液体中でのタンパク質の電子移動過程解析

3. 研究の方法

(1)一般のイオン液体の開発に於いて常に言われていることであるが、塩に各種機能を賦与すると分子間相互作用が増えるため、塩の融点や粘度が上昇してしまう。そのため、機能賦与した後も液状を保ち、物質移動が容易な低粘性を示すイオン種の構造デザインは極めて重要であると同時に困難でもある。多くの試行錯誤を経て半経験的な知見が集積されるまで基礎実験を繰り返す必要がある。この行程を着実にを行うことにより、新規なイオン液体に関する基礎知見の集積を行う。

(2)一方、高分子材料の溶媒として、極性の高いイオン液体の設計も進める。一般にイオン液体は高極性であると考えられているが、それは誤解で、ブチルアルコール程度の極性しか無い。そこで、極性の高いイオン液体を

得るための展開を実施する。イオン液体は導電性であるため、誘電率の測定ができないのが問題であったが、色素のソルバトクロミズムを利用してイオン液体の極性を評価することができるようになってきた。この方法により極性を議論するが、対象となるイオン液体の特性に応じた条件設定が必要である。特にプロトンを伝導するような(プロティック)イオン液体では色素との優先的な相互作用が起これ、適切な値が得られない危険性や、極端な場合は色素の退色が起これ測定できない場合があるので、用いる色素の選択は極めて重要である。これらを考慮して研究期間中に溶媒としての諸物性を正しく評価できるような解析法を確立する。さらに、この知見を生体由来高分子の良溶媒としてのイオン液体の開発につなげる。高分子間の水素結合を切るような特性が生体由来高分子の溶媒に要求されるが、それを具体化するために水素結合能力の強いイオン液体の設計を行う。

(3)ポリエーテル修飾が多く塩を溶融塩にすることができるという我々の10年前の報告が、多くの系でも有用であることが判ってきた。この知見をもとに、十分な力学的強度を持ち、特定のイオンを速く輸送できる膜を目指し、イオン構造と高分子構造の設計を継続する。液体中のイオンの速い拡散を固体中で再現することが不可能なことは自明であるが、ゲル型のイオン伝導性高分子フィルムの設計とは異なる作戦でこの課題に挑戦する。イオン液体の高分子化については、これまでの研究成果を踏まえ、重合後のイオン伝導度を損なわないような方法論を展開する。さらに機能性の高いイオン伝導性を発現させるための工夫も行う。それにもイオン液体モノマーの構造設計と高次構造のデザインが重要である。

(4)酸化還元活性なタンパク質の非水系での電子移動過程に関する研究を進め、既に多くの知見を集積してきている。イオン液体中へタンパク質を未変性で均一に可溶化させることにも世界で初めて成功しているため、多くの酵素類への応用を実施するための基礎知見の集積を精力的に進める。イオン液体の構造を改善することでもタンパク質の可溶化が達成できる見込みであるが、高次構造が破壊されるため、酵素など機能が高次構造に依存しているような系に直接溶解は適応できない危険性が残る。従ってポリエーテル修飾をここでも利用する。目的のタンパク質について、ポリエーテル類の修飾の程度や鎖長等が可溶化にどのように影響するのかを整理する。特に、親水性、疎水性のイオン液体との親和性や、混合系における分配係数の解析を通じ、タンパク質溶解に適したイオン液体の構造を推測する。併せて、イオン液体中

のタンパク質の状態、およびそれらを取り囲むイオン液体の状態を FTIR、ラマン分光、導波路分光等で解析する。またイオン液体中の酵素反応についても電気化学的な応答解析を実施する。これらの測定を通じてイオン液体中での酵素反応の進行を詳細に解析する。併せて、酵素反応に有用なイオン液体の設計にもデータをフィードバックさせ、構成イオン種のみならず、熱安定性や電位窓、粘度や融点などが適正なイオン液体を作成する。

4. 研究成果

(1)イオン液体の高いイオン伝導性に注目し、新規イオニクス材料としての機能デザインを検討した。従来の研究成果をもとにイオン液体の高分子化およびイオン伝導度、特定イオンの輸率向上について詳細に検討した。イオン液体を構成するカチオンもしくはアニオンにビニル基などの重合基を導入し、ラジカル重合できることは既知である。しかし、単純なモノマーでは重合後のイオン伝導度が大きく低下するという問題があり、これを高分子主鎖と荷電部位の間にスペーサーを導入することでイオンの運動性を向上させ、重合後のイオン伝導度の低下を抑制することに成功した。さらにイオン液体構造を有する架橋剤を世界で初めて合成し、構成イオンの構造や組成、架橋剤を変化させながら、様々な形のポリマー（ポリカチオン型、ポリアニオン型、コポリマー型、多分岐型、三次元架橋型など）を得た。2 位に置換基のないイミダゾリウム塩から得られたポリマーは、室温で 10^{-4} S cm^{-1} オーダーのイオン伝導度を示した。また、リチウム塩を添加した系についての一連の検討から、ピペリジニウム塩系が最も高いリチウムイオン輸率(0.41)を示すことを明らかにした。また、適当なポリマーマトリックスに Zwitterion 型イオン液体とリチウム塩を添加したゲル型電解質を開発し、高いリチウムイオン輸率を伴う高分子電解質を得ることに世界で初めて成功した。このゲル型電解質は室温で 10^{-4} S cm^{-1} オーダーのイオン伝導度と 0.5 を超えるリチウムイオン輸率を発現した。これまでの Zwitterion 型イオン液体は融点が高かったが、構成イオン種の構造を変化させることにより 100°C 以下に融点を持つものも得られるようになった。

(2)様々な機能性官能基をもったイオン液体を高分子化させ、プロトンやリチウムイオンの選択的な輸送能を向上させた。得られた各系は、イオン伝導度、輸率、熱安定性が従来の固体電解質を上回っていた。また、DNA、天然ゴム、合成ゴム、ポリイミドなどの高分子や無機のケイ酸ガラスをマトリックスとし、イオン液体とのコンポジットについても

検討した。剛直な固体からフレキシブルなフィルムまで様々な機械的強度を有し、かつ高いイオン伝導度を両立させるための方法論をまとめることができた。これらの結果は、二次電池・燃料電池等の性能と安全性を向上させるための基礎知見として非常に有用であるばかりでなく、今後注目されるであろうフレキシブルバッテリー用の電解質フィルムとしての基礎を形成する上で重要である。全固体型のエレクトロクロミック素子や光応答性アクチュエーターの高分子固体電解質、さらには光でイオン伝導度を制御できる電解質フィルムとしても利用でき、従来系よりも特性を大きく改善することに成功した。

(3)イオン液体を生体高分子のマトリックスとして用いることについても研究を進め、イオン液体中での各種タンパク質の電気化学反応に関する基礎知見を集積した。イオン液体を高分子化したものにタンパク質などを導入したが、機能発現には至らず、しかも電極上での安定固定及び被覆も達成できなかった。そこで、ゲル化して被覆することを目的とし、イオン液体中でのタンパク質の機能保持について研究を推進させた。ポリエチレンオキシドと長鎖アルキル基を共に修飾し、水に不溶でイオン液体にのみ溶解する蛋白質の作成法を確立した。また、少量の水を含んだイオン液体中でタンパク質が失活しないことも見出し、その水和状態についても詳細に解析した。特にイオンのコスモトロピシティが重要な因子であることを認め、適切なイオンの組み合わせからなる塩に 20 重量% 程度の水を加えた水和イオン液体を作製した。これに馬心筋由来のシトクローム C を溶解させたところ、長期にわたり活性が維持できることを認めた。この知見をもとに、水和イオン液体中でセロビオースの酵素的な酸化による電子の取り出しにも成功した。イオン液体中で機能できるメディエーターについても探索し、タンパク質/電極間で速やかな電子移動を行わせるための知見を収集した。これらの成果は、タンパク質・酵素のイオン液体中での利用と制御について新しい道を拓くものである。

以上のように、本研究で得られた成果は、新規高分子イオニクス材料の開発に不可欠なものである。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 22 件) **全て査読あり**。

“Immobilization of heptyl viologens in DNA strands both to inhibit dimerization and to accelerate quasi-reversible electron transfer

reaction" T. Kakibe and H. Ohno, *Chem. Commun.*, 377-379 (2008)

"Thermally stable polymer gel electrolytes composed of branched polyimide and ionic liquid/zwitterion mixture prepared by *in situ* polycondensation" M. Tamada, S. Ueda, T. Hayashi, and H. Ohno, *Chem. Lett.*, **37**, 86-87 (2008).

"Preparation of ion conductive inorganic-organic composite systems by *in-situ* sol-gel reaction of polymerizable ionic liquids" T. Mizumo, T. Watanabe, N. Matsumi, and H. Ohno, *Polym. Adv. Technol.*, **19**, 1445-1450 (2008)

"Improved solubilization of pyromellitic dianhydride and 4,4'-oxydianiline in ionic liquid by the addition of zwitterion and their polycondensation" M. Tamada, T. Hayashi, and H. Ohno, *Tetrahedron Letters*, **48**, 1553-1557 (2007)

"LCST type phase control of ionic liquid/water systems" K. Fukumoto and H. Ohno, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 1852-1855 (2007)

"Improved ionic conductivity of nitrile rubber/LiN(SO₂CF₃)₂ composite by adding imidazolium-type zwitterion" E. Marwanta, T. Mizumo, and H. Ohno, *Solid State Ionics*, **178**, 227-232 (2007)

"Solubility and stability of cytochrome c in hydrated ionic liquids: Effect of oxo acid residues and kosmotropicity" K. Fujita, D.R. MacFarlane, M. Forsyth, M. Yoshizawa-Fujita, K. Murata, N. Nakamura, and H. Ohno, *Biomacromolecules*, **8**, 2080-2086 (2007)

"Control of ionic conductivity of ionic liquid/photoresponsible poly(amide acid) gels by photoirradiation" M. Tamada, T. Watanabe, K. Horie, and H. Ohno, *Chem. Commun.*, 4050-4052 (2007)

"Amino acid ionic liquids" H. Ohno and K. Fukumoto, *Accounts of Chemical Research*, **40**, 1122-1129 (2007)

"Effect of cation structure on the electrochemical and thermal properties of ion conductive polymers obtained from polymerizable ionic liquids" W. Ogihara, S. Washiro, H. Nakajima, and H. Ohno, *Electrochim.*

Acta, **51**, 2614-2619 (2006)

"Electrochemical and spectroscopic characterization of lithium ion conductive polymers prepared by the copolymerization of ionic liquid monomers" W. Ogihara, N. Suzuki, N. Nakamura and H. Ohno *Polymer J.* **38**, 117-121 (2006)

"Structural factors to improve physico-chemical properties of zwitterions as ion conductive matrices" A. Narita, W. Shibayama, and H. Ohno, *J. Materials Chem.* **16**, 1475-1482 (2006)

"Lithium ion conduction in an organoborate zwitterion / LiTFSI mixture" A. Narita, W. Shibayama, K. Sakamoto, T. Mizumo, N. Matsumi, and H. Ohno, *Chem. Commun.*, 1926-1928 (2006)

"Importance of poly(ethylene oxide)-modification and chloride anion for the electron transfer reaction of cytochrome c in 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide" H. Ohno, C. Suzuki, and K. Fujita, *Electrochim. Acta.*, **51**, 3685-3691 (2006)

"Novel ion conductive matrix via dehydrocoupling polymerization of imidazolium-type ionic liquid and lithium 9-borabicyclo[3,3,1]nonane hydride" A. Narita, W. Shibayama, N. Matsumi, and H. Ohno, *Polym. Bull.*, **57**, 109-114 (2006)

"Thermally stable ion conductive polymer composites containing imide-anion-type zwitterions" A. Narita, W. Shibayama, M. Tamada, and H. Ohno, *Polym. Bull.*, **57**, 115-120 (2006)

"Effect of tetrabutyl phosphonium cation on the physico-chemical properties of amino acid ionic liquids" J. Kagimoto, K. Fukumoto, and H. Ohno, *Chem. Commun.*, 2254-2256 (2006)

"Design and synthesis of hydrophobic and chiral anions from amino acids as precursor to functional ionic liquids", K. Fukumoto and H. Ohno, *Chem. Commun.*, 3081-3083 (2006)

"Proton-conducting ionic liquids based upon multivalent anions and alkyl-imidazolium cations", W. Ogihara, H. Kosukegawa, and H. Ohno, *Chem. Commun.*, 3637-3639 (2006)

"Polymerized ionic liquids via

hydroboration polymerization as single ion conductive polymer electrolytes" N. Matsumi, K. Sugai, M. Miyake, and H. Ohno, *Macromolecules*, **39**, 6924-6927 (2006)

21 "Functional design of ionic liquids" H. Ohno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **79**, 1665-1680 (2006)

22 "Ionic conductivity of highly deprotonated natural rubber having various amount of epoxy group mixed with lithium salt" W. Klinklai, S. Kawahara, E. Marwanta, T. Mizumo, Y. Isono, and H. Ohno, *Solid State Ionics*, **177**, 3251-3257 (2006).

[学会発表](計 24 件)

Thermally Stable Proton Conductive Liquids based on Zwitterionic Liquid HTFSI mixtures, S. Ueda, M. Tamada, K. Fukumoto and H. Ohno, 2008 Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid State Science. 2008年10月12日 Honolulu, Hawaii, USA

Physicochemical properties of amino acid ionic liquids composed of phosphonium cations (P-B23) J. Kagimoto, K. Fukumoto, and H. Ohno, EUCHEM 2008 Conference on Molten Salts and Ionic Liquids, 2008年8月24-29日 Copenhagen, Denmark

Design of ionic liquids for non-aqueous bio fuel cells, H. Ohno, International conference on ionic liquids for electrochemical devices (ILED-2008) 2008年6月9-11日 Rome, Italy

含水イオン液体中でのセルロースの分解 (1Pe167) 林 賢作、深谷幸信、大野弘幸、第 57 回高分子学会年次大会 2008年5月28-30日 横浜

電気化学分野でイオン液体とバイオはつながるか? (3L31) 大野弘幸、電気化学会第75回大会 2008年3月31日 山梨

イオン液体型 DNA を用いた色素分散固定膜のエレクトロクロミック挙動 (4L6-42) 柿部剛史、大野弘幸、日本化学会第88春季年会 2008年3月29日 立教大学 池袋

Synthesis and properties of ion conductive polymers based on room temperature ionic liquids, H. Ohno, 9th International Symposium on Polymers for Advanced Technologies 2007年10月22-25日 Shanghai, China

ホウ素 - イミダゾール錯体を利用した目的イオン輸送材料の分子設計 (3C01) 松見紀佳、大野弘幸、第 56 回高分子討論会 2007年9月21日 名古屋工業大学

イオン液体に溶解したチトクロム c の光導波路分光法を用いた酸化還元応答の解析 (Y1054) 田村薫、大野弘幸、日本分析化学会第 56 年会 2007年9月20日 徳島大学

Miscibility and Phase Behavior of Water/Dicarboxylic Acid Type Ionic Liquid Mixed Systems (1P03-044) Y. Fukaya, K. Sekikawa, K. Murata, N. Nakamura, and H. Ohno, 2nd International Congress on Ionic Liquids (COIL-2) 2007年8月7日横浜

イオン液体を用いたイオン伝導性ポリイミドゲルの作成 - 重合溶媒およびイオン伝導場としてのアルキルスルホン酸型イオン液体の利用 - (1Pb52) 玉田政宏、上田沙織、林 隆宏、大野弘幸、平成 19 年度繊維学会年次大会 2007年6月20日 東京

Is ionic liquid excellent partner to prepare thin film batteries? H. Ohno, IUPAC and ACS Conference, New York, USA June 10-13, 2007

イオン液体中でのセルロースとボロン酸との縮合を利用したリチウムボレートをも有するイオン性ゲルの合成 (1Pa135) 中村祐介、松見紀佳、青井啓悟、渡辺武志、水雲智信、大野弘幸、第 56 回高分子学会年次大会 2007年5月29日 京都

イオン液体の電気化学分野への利用 (特 1P17) 大野弘幸、電気化学会第 74 回大会 2007年3月29日 東京理科大学 大野田

機能性イオン液体の設計 (1A4-27)、大野弘幸、日本化学会第 87 春季年会 2007年3月25日 大阪、関西大学

Design and Evaluation of Ion Conductive Polymers Based on Ionic Liquids, H. Ohno, 10th International Symposium on Polymer Electrolytes, Iguazu, Brasil 2006年10月16日

Design of ion conductive polymers based on ionic liquids, H. Ohno, IUPAC International Symposium on Advanced Polymers for Emerging Technologies, Busan, Korea 2006年10月11日

イオン液体型高分子を用いた DNA-色素複合膜の作成とエレクトロクロミック特性の評価 (1Pd076) 柿部剛史、大野弘幸、第 55 回高分子討論会 2006年9

月 20 日神戸
アミノ酸を出発物質とする新規疎水性
イオン液体の構造と物性の相関 (2D20)
福元健太、大野弘幸、2006 年電気化学
会秋期大会 2006 年 9 月 15 日 同志社
大学、京都

Target cation transport in organo-
boron polymer electrolyte (INOR 582)
N. Matsumi, H. Ohno, 232nd ACS
National Meeting, San Francisco, CA,
September 12, 2006 San Francisco
USA

- 21 In-situ ゾル-ゲル法によるイオン液体ポ
リマー/ケイホウ酸ガラスハイブリッド
の合成 (1Pc147) 渡辺武志、松見紀佳、
大野弘幸、第 55 回高分子学会年次大会
2006 年 5 月 24 日 名古屋
- 22 グリーンの可能性が高いイオン液体の
設計と機能 (特 2F-10) 大野弘幸、電気
化学会第 73 回大会 2006 年 4 月 2 日
東京
- 23 New class of ionic liquids synthesized
from amino acid and other bio-derived
materials (IEC 219) H. Ohno, The
231st American Chemical Society
National Meetings, 2006 年 03 月 28 日,
Atlanta, Georgia, U.S.A.
- 24 プロトン性ホウ素-イミダゾール錯体の
合成および伝導特性評価 (1D3-46) 芝
岸 紗緒莉、松見紀佳、大野弘幸、日本
化学会 第 86 春季年会 2006 年 3 月
27 日 千葉

〔図書〕(計 1 件)

“Physical properties of ionic liquids for
electrochemical applications” H.
Ohno, Chapter 3 in “Electrodeposition
from ionic liquids” Ed. by F. Endres, et
al., Wiley VCH p47-82 (2008)

〔その他〕

ホームページ:

<http://www.tuat.ac.jp/~ohno/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大野 弘幸 (OHNO HIROYUKI)
東京農工大学・大学院共生科学技術研究院・
教授

研究者番号: 00176968

(2) 研究分担者

中村 暢文 (NAKAMURA NOBUHUMI)
東京農工大学・大学院共生科学技術研究院・
准教授

研究者番号: 60313293

松見 紀佳 (MATSUMI NORIYOSHI)
東京農工大学・大学院共生科学技術研究院・
助手 (2006 年 3 月 31 日まで参画)
研究者番号: 40323745

水雲 智信 (MIZUMO TOMONOBU)
東京農工大学・大学院共生科学技術研究院・
助教 (2007 年 4 月 1 日から参画)
研究者番号: 90436676

(3) 連携研究者

なし