

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2007～2008

課題番号：19750108

研究課題名 (和文)

イオン液体に高濃度溶解し安定に機能する電気化学メディエーターの分子設計

研究課題名 (英文)

Molecular Design of Electrochemical Mediators that Dissolve Densely in Ionic Liquids, and Investigation of Their Redox Activity

研究代表者

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

研究者番号：90436676

研究成果の概要：

難揮発性、高イオン伝導性を有するイオン液体を電気化学メディエーターの反応場として利用した。モデルの酸化還元分子としてキノン誘導体に注目し、イオン液体への溶解度と電気化学的酸化還元反応を検討した。その結果、短鎖アルキル基を持つベンゾキノン類が室温でイオン液体に容易に溶解し、安定に二段の酸化還元応答を示すことを見出した。種々の検討から、イオン液体の構成アニオン種によって溶解度に大きな差が出ることも明らかにした。さらに、オリゴエチレンオキシド鎖や、荷電部位を各種キノン類に導入した。これらのキノンはイオン液体に対して任意の割合で相溶した。非常に高い溶解度が得られたのは、イオン/双極子 (エーテル酸素) 相互作用、あるいはイオン/イオン相互作用がイオン液体と置換基の間で働いたためと考えられる。ポリエーテル付加キノンはバルクで液体として得られた。以上の成果は、イオン液体中での電気化学を進展させるために極めて重要である。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,800,000	0	1,800,000
2008年度	1,300,000	390,000	1,690,000
総計	3,100,000	390,000	3,490,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学、機能物質化学

キーワード：電気・磁氣的性質

1. 研究開始当初の背景

研究開発当初の平成 19 年ごろは、イオン液体に関する研究成果が次々に発表されていた。イオン液体は難燃性、不揮発性の液体であることに加えて高イオン伝導性も有する。このことから電解質材料としての用途が期待され、特にリチウム電池やキャパシター

への応用を目指した研究が現在に至るまで精力的に行われている。

当時、有機酸化還元分子の電気化学反応場にイオン液体を用いて、既存アプリケーションの使用環境を拡大することも提案され始めていた。しかし、有機酸化還元分子はイオン液体に低濃度しか溶解しないことが知られており、基礎的な酸化還元電位などの評価

が数例報告されたのみであった。いずれの報告でも、① 酸化還元分子が溶解しない(数 mmol L^{-1} 以下) ため、得られる電流密度が小さい ② イオン液体中での酸化還元電位と波形が有機溶媒系のそれとは異なる、という2点が共通して指摘されていた。応用研究においては、Noble (米コロラド大) がキノン誘導体を用いて電気化学的に二酸化炭素をポンピングするデバイスを提案したが、イオン液体にキノンが少量しか溶解しなかったことが原因で、ポンピング効率は極めて低いものであった。

2. 研究の目的

上記の研究背景を踏まえ、有機酸化還元分子をイオン液体中に高濃度に溶解させる方法論を確立し、さらに、メディエーターとしての機能発現を目指すことを研究課題に設定した。

3. 研究の方法

イオン液体を溶媒とした時に反応電流密度が小さいことは、イオン液体の粘性が高く (>30cP、汎用系は 60cP 程度) 溶質が拡散できないことが根本の原因である。現状ではイオン液体の粘性を水や有機溶媒と同程度に低下させることは困難なので、電流密度の増大には、溶解度を改善するしかない。そのためには酸化還元分子がイオン液体に高濃度溶解するための構造因子を整理する必要がある。一方、電気化学特性は、従来異なったイオン液体-酸化還元分子のペアについて議論が行われていたが、組み合わせを系統的に変化させ、イオン液体-酸化還元分子間の相互作用の影響を整理する必要がある。

これらの方針に沿い、まず、キノン誘導体のイオン液体への溶解因子を検討した。主なメディエーター分子には多くの誘導体が報告されており、市販品も多いことは研究上の大きなメリットである。イオン液体への溶解度を系統的に検討し、数 100mmol L^{-1} を暫定目標として高濃度溶液を作成するために有効な化学構造や物理化学特性を整理した。

溶解度の検討と平行して、イオン液体中の各種メディエーターの電気化学特性も検討した。これは、イオン液体はカチオン、アニオンの組み合わせによって大きく物性が変化することが知られているためである。溶媒であるイオン液体による、メディエーター分子の酸化還元特性や安定性に及ぼす影響を検討した。構成イオンによる影響を整理し、メディエーターの機能場として適切なイオン種と不適切なイオン種を選別した。

溶解度や電気化学特性について検討した結果から、適切な構造を持ったメディエーター、およびイオン液体を検討した。

4. 研究成果

(1) イオン液体へのキノンの溶解度

様々なキノン化合物 (ベンゾキノン類、ナフトキノン類) の 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム塩 ([BMIm][TFSI]、および [BMIm][PF₆]) への溶解度を検討した結果、イオン液体へのキノンの溶解度は昇温に伴って増大するものの、室温では 1mM 以下のものが多いことが明らかとなった。イオン液体への既存のキノン類の溶解度は一般に低く、室温で 50mM 程度が限界と考えてよい。評価した中で、ジクロロジシアノベンゾキノン (DDQ) のように極性基を持った系は、イオン-双極子相互作用を反映して比較的高い溶解度を示すものが多かった。しかし、クロラニルのように極性基の影響で結晶性が高くなり、溶解しないものもあった。また、3,5-*t*-ブチル-パラベンゾキノン (DtBBQ) のように、非極性のアルキル基を持ったものの中にも比較的溶解性が良いものが見られた。溶媒であるイオン液体の構成イオン種によってもキノンの溶解度は大きく変化した。いずれのキノンを用いた場合にも、TFSI 塩は PF₆ 塩よりも多くキノンを溶解させることが明らかとなった。したがって、キノン類に代表されるメディエーターの溶解性には、イオン液体とメディエーターの両者の親和性の制御が重要であることが明らかとなった。

(2) ポリエーテルキノンの分子設計

イオン液体へのキノンの溶解度を上昇させるための方法として、キノンのポリエーテル修飾を試みた。ポリエチレンオキシドに代表される低いガラス転移温度を持つポリエーテル類は、酸素原子上の双極子によってイオンを溶媒和し、塩を溶解させることができる。同様の機構でイオン液体にポリエーテルがよく溶解することは既に知られている。キノンへのポリエーテル鎖の導入には Berlin らのメトキシ基の導入に関する報告を応用した。クロラニル (2,3,5,6-テトラクロロベンゾキノン) をトリエチルアミン存在下で片末端をメトキシ基で保護したポリエーテルと混合し、室温で数時間攪拌した。副生成物であるトリエチルアミン塩酸塩を除去した後、抽出、および再結晶を行うことで目的の生成物を得た。

出発物質のクロラニルの融点は 294°C と高いが、ポリエーテルの導入によってその融点は劇的に低下した。エチレンオキシド鎖の繰り返し単位が 2 のもの (DEGQ) は融点を 85°C に持つ黄色結晶として得られた。さらに、トリエチレンオキシドを導入したもの (TEGQ) は、赤味をおびた褐色の液体として得られ、示差走査熱量測定 (DSC) からは融点は観測されなかった。これはポリエーテルの導入がキノンの融点を低下させ、ついにはアモルフ

アスにしたものである。ポリエーテル/塩ハイブリッドの研究で既に報告されているように、塩にポリエーテルを結合させると液状にできることが知られている。キノン類も同様の効果で液体にすることができた。液状のメディエーターについてはこれまでにほとんど例がないので、これら自身も科学的な意義は大きい。DEGQとTEGQは、各種の分子性溶媒、およびイオン液体に対して高い溶解性を示した。分子性溶媒では水、ヘキサンを除く多くの溶媒に簡単に溶解し、とくにアセトニトリルやDMSO、PCなどの極性溶媒に1.0M程度の高い溶解性を示した。DEGQのイオン液体への溶解度は室温で0.3Mを超え、市販のポリエーテルの数十倍に達する。液体として得られたTEGQは、用いた全ての溶媒と混合比に関わらず自由に混和し、全く相分離しなかった。

TEG-Qの[BMIm][TFSI]中における電気化学応答をサイクリックボルタンメトリー法(CV)によって測定した。二段の可逆的な応答が見られた。一段目はキノン-セミキノンの酸化還元、二段目はセミキノン-ジアニオンの酸化還元過程に対応する。同様の結果はDEGQを用いた場合でも得られる。イオン液体中での酸化還元反応は、分子性溶媒の中で行った場合よりも数百ミリボルト程度低い電位で起きるが、これはイオン液体中で生じたセミキノンやジアニオンが静電遮蔽によって安定化されているためであると考えられる。

以上のように本研究ではイオン液体中にメディエーター分子を高濃度溶解させる方法を提示することができた。イオン液体中での電気化学的機能は、既存の溶媒と遜色なく、むしろ低い電位印加でも機能する可能性も示すことができた。国内外においてイオン液体中での電気化学反応への関心が高まっている中で本研究において得られた新しい基礎知見はバイオセンサーをはじめとする領域で大いに利用価値がある。

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 6 件)

- (1) 水雲智信、大野弘幸、イオン液体コンポジットの分子デザイン、電池技術、**20**、109-114 (2008) 査読無し
- (2) 水雲智信、エラストマーあるいはポリオルガノシランを用いたイオノゲルの設計と伝導特性、高分子論文集、**65**、516-524 (2008) 査読有り
- (3) Tomonobu Mizumo, Takeshi Watanabe, Noriyoshi Matsumi, Hiroyuki Ohno, Preparation of ion conductive

inorganic-organic composite systems by in situ sol-gel reaction of polymerizable ionic liquids, *Polymers for Advanced Technologies*, **19**, 1445-1450 (2008) 査読有り

- (4) T. Mizumo, T. Watanabe, and H. Ohno, Thermally Stable and Proton Conductive Ionogel Based on Brønsted Acidic Ionic Liquid with the Support of Silicate Network, *Polymer Journal*, **40**, 1099-1104 (2008) 査読有り
- (5) イオン液体/高分子コンポジット電解質の設計、水雲智信、大野弘幸、溶融塩および高温化学、**50**、5-11 (2007) 査読有り
- (6) 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). 査読有り

[学会発表] (計 13 件)

- (1) 込谷祐樹、水雲智信、大野弘幸、ゾルーゲル法によるブタジエンゴム/イオン液体/シリカ複合体の作成、日本化学会 第89回春季年会、2009年3月29日、日本大学船橋キャンパス (千葉県)
- (2) Y. Tsuji, T. Mizumo, H. Ohno、Preparation of imidazolate-based ionic liquid as a new proton conductive matrix、Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-state Science (PRiME 2008)、2008年10月15日、ヒルトンホテルハワイアンビレッジ (米国ハワイ州)
- (3) 水雲智信、渡辺武志、大野弘幸、耐熱性に優れたプロトン伝導性イオノゲルの合成と評価、第57回高分子学会年次大会、2008年5月29日、パシフィコ横浜 (神奈川県)
- (4) 水雲智信、イオン液体を用いた固体電解質の設計、電気化学会関東支部会、2008年5月15日、電気化学会本部 (東京都)
- (5) 辻 優希、水雲智信、大野弘幸、テトラブチルホスホニウムイミダゾレートのプロトン伝導性評価、電気化学会第75回大会、2008年3月31日、山梨大学 (山梨県)
- (6) Tomonobu Mizumo, Saori Shibagishi, Noriyoshi Matsumi, Hiroyuki Ohno, Novel Ion Conductive Polymer Electrolyte Based on *N*-Alkylimidazole - Alkylborane Complex, 10th Pacific Polymer Conference, 2007年12月7日、神戸国際会議場 (兵庫県)
- (7) 水雲智信、芝岸紗緒莉、松見紀佳、大野弘幸、アルキルイミダゾール-アルキルボラン液状錯体のイオン伝導性マトリックスとしての性能評価、第1回日本化学会関東支部会、2007年9月28日、首都大学東京南大沢キャンパス (東京都)

(8) T. Mizumo, M. Yamanishi, Y. Iwasaki, and H. Ohno, Improved solubility and electrochemical behaviors of quinine derivatives in ionic liquids, 2nd International Congress on Ionic Liquids (COIL-2), 2007年8月7日、パシフィコ横浜 (神奈川県)

(9) M. Tomita, T. Mizumo, H. Ohno, Preparation of Carbonate and Hydrogencarbonate Salts having Organic Cations, 2nd International Congress on Ionic Liquids (COIL-2), 2007年8月7日、パシフィコ横浜 (神奈川県)

(10) Y. Tsuji, W. Ogihara, T. Mizumo, H. Ohno, Improved ionic conductivity of multivalent anion-based proton conductive ionic liquids by mixing with low viscous ionic liquids, 2nd International Congress on Ionic Liquids (COIL-2), 2007年8月6日、パシフィコ横浜 (神奈川県)

(11) T. Watanabe, T. Mizumo, H. Ohno, Thermally stable proton conductive organic-inorganic glassy electrolyte based on Brønsted acidic ionic liquid and siloxane glass, 2nd International Congress on Ionic Liquids (COIL-2), 2007年8月6日、パシフィコ横浜 (神奈川県)

(12) 芝岸紗緒莉、水雲智信、松見紀佳、大野弘幸、ボラン-アミン錯体を用いた高分子電解質の作製とその伝導特性、平成19年度繊維学会年次大会、2007年6月20日、タワーホール船堀 (東京都)

(13) 渡辺武志、水雲智信、大野弘幸、ブレンステッド酸性イオン液体とケイ酸ガラスからなるプロトン伝導性ハイブリッドの作製 第56回高分子学会年次大会、2007年5月29日、京都国際会館 (京都府)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

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
研究者番号：90436676

(2) 研究分担者

該当者なし

(3) 連携研究者

該当者なし