

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 28 日現在

機関番号：50104

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K04683

研究課題名(和文) 分光電気化学的手法によるソフト界面におけるイオン液体構成イオンの挙動の解明

研究課題名(英文) Investigation of the behavior of ionic liquid containing water by electrochemical spectroscopy

研究代表者

兵野 篤 (Atsushi, Hyono)

旭川工業高等専門学校・物質化学工学科・助教

研究者番号：20554299

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：親水性イオン液体・水混合系の混合比について電気化学挙動変化を追跡した。イオン液体に水を加えていくと、アニオン由来の酸化ピークが出現した。水分量と酸化ピーク電気量の関係は、水分濃度10%付近で変化の割合が変わり、この濃度付近で液体の構造が変化したと考えられる。同様に、水分量10%においてバルク中における溶液状態が変化によると思われる溶液抵抗の大幅な変化も見られた。また、チオール処理電極ではチオール鎖を押しつける必要があり、その分溶液抵抗の大幅な増大が見られた。バルク中の水分子の結合において、水の増加とともに水素結合が強くなり、水分子の結合が強くなると考えられる。

研究成果の概要(英文)：The electrochemical properties of hydrophilic ionic liquid-water mixtures were investigated. An anodic current appeared when slight water was added to the ionic liquid. This peak was increased with water concentration and the slope of the increase of the peak area was changed around 10wt% water concentration. The solution resistance was also changed around 10 wt%. In the case of thiol-modified electrodes, the resistance was increased because the reactive anion suffered steric repulsion. Hydrogen bonds between water molecules were observed in even slight water concentration, and these are strengthened with water increasing.

研究分野：界面化学

キーワード：界面化学 イオン液体 電気化学

1. 研究開始当初の背景

本研究に関連する研究動向及び位置づけ：

イオン液体は、常温で液体であるイオン性の物質で、水・油とは違う「第三の溶媒」として近年注目を集めている。カチオンとアニオン種の組み合わせにより多種多様なイオン液体が合成され、回収・再利用可能な合成用の新しい反応場としての用途に注目が集まっている。Arimoto らは、イオン液体が電子顕微鏡で観察可能であることから、生体試料向け電子顕微鏡用可視化剤としての可能性を示した (S. Arimoto et al., 2008)。申請者は、このようなイオン液体の中から親水性の特に高い構造を有するイオン液体 ethyldimethylhydroxyethanolamine methansulphate を選択し、赤血球細胞に適用した。元の形状・サイズを維持したままであり、乾燥状態を経ない電子顕微鏡観察を成功させた。(A. Hyono et al., 2014 など)。(特許第 4799690 号、日立ハイテクノロジーズより HILEM IL1000 として製品化)

一方で、最近の研究から、イオン液体は固体表面上では 10 層前後のイオンの多層膜を形成すると考えられている (R. Hayes et al., 2008)。これは、一般の水溶液や有機溶媒と異なり、正負のイオンのみから構成されるイオン液体に特有の構造である。その詳細な構造については未だ議論が分かれるところである (R. Hayes et al., 2011 など)。細胞膜を含むソフトマターとの界面でイオン液体がどのような構造をとるかはほとんど明らかになっていない。

着想に至った経緯：イオン液体による生体試料観察が提唱された当初、イオン液体は真空中でも液体状態にあり、試料は湿潤状態に近いと考えられていた。前述の赤血球の観察もこの考えに基づき、本来の赤血球のありのままの姿の観察が可能であると考え行ったものである。しかしながら、その過程でいくつかの学術的な疑問が表出してきた。

- (1) SEM 観察のためには試料表面が埋没しないように薄膜状にイオン液体を塗布する必要があるが、このような薄膜状態でも液体状態を維持できるのか。
- (2) 赤血球の破壊を避けるためには内部の水とイオン液体の迅速な置換が必要である。ごく短時間の間に、速やかに置換が進み、かつ元の形状を維持する量で置換が終了するとは考えにくい。

以上の疑問に、前述したようにイオン液体が固体表面上で構造を形成するという事実を加味して、ひとつの仮説が着想された。

つまり、「イオン液体は細胞内部に入り込み水と置換するのではなく、何らかの機構によって細胞膜が壊れないように細胞膜そのもの、もしくは表面に作用するのではないだろうか」というものである。

2. 研究の目的

本研究では、イオン液体が赤血球の破壊を防ぐ機構を明らかにするとともに、細胞膜のような特殊な物質上でイオン液体分子がどのような構造をとりうるのかを明らかにする。

イオン液体により赤血球が真空下で保護される機構には次のようなものを考えることができる。

仮説(1)：イオン液体分子が細胞膜を透過し内部の水と置換することで水の蒸発による赤血球の破壊を防ぐ。

仮説(2)：細胞膜表面においてイオン液体分子同士が強固な構造をつくる。

仮説(3)：細胞膜中にイオン液体がとりこまれることで、膜を変性させて固い膜にする。

仮説(1)に関しては、イオン液体の処理時間がごく短時間であることから可能性が低く、本研究では、仮説(2)および仮説(3)を対象として検証する。

具体的には、細胞膜のようなソフトマター表面においてイオン液体がつくる構造を明らかにすること、およびソフトマターとイオン液体との相互作用によってできる膜構造および物性を明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

主として、電気化学的手法および分光学的手法を用いて研究を進める。

イオン液体が平板電極上において作る構造の分光学的分析および電位応答挙動からその構造と物性を調べる。イオン液体を変化させることで、電極反応および物性がどのように変化するかを明らかにし、ソフトマター界面における挙動の調査につながる基礎データを得る。

さらに、表面を修飾した電極を用い、その表面でのイオン液体の挙動を、電気化学的手法によって調査する。

試料として親水性のイオン液体である 1-Ethyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate を用い、水を任意の濃度添加することで物性を変化させた。

電極表面を修飾するソフトマターとしてはチオール類を用いて単分子チオール就職金電極表面を作製した。

分析手法として、電気化学測定としてサイクリックボルタンメトリー、電気化学インピーダンス、物性測定として粘度測定、分光学的測定として表面増強赤外分光分析を用いた。

4. 研究成果

親水性イオン液体 水混合系の、混合比についての電気化学挙動変化を追跡した。

イオン液体に水を加えていくと、フェロセンの酸化 - 還元電位に対して 1.0V 付近において酸化ピークが出現した。この酸化反応は、

水分子あるいはイオン液体のアニオンによる金電極表面の酸化反応によるものと考えられるが、水の代わりにエタノールやベンゼンを同程度混合した場合にも出現したため、イオン液体のアニオンが電極表面に結合する電極表面の酸化反応に対応すると考えられた。

表面増強赤外分光分析の結果からも、この酸化ピーク付近でアニオンが電極表面に接近し、還元電流が流れる際に表面近傍から離れていく様子が確認された。

さらに、この酸化電流をイオン液体の分解電流と金電極の酸化電流に分けて解析することとし、分解電流を指数関数で近似して酸化ピークのみを分離・その電気量を評価した。水分量と酸化ピーク電気量の関係は、水分濃度が増加することによって増大していくが、濃度 10wt %付近で変化の割合が変わることより、この濃度付近で酸化挙動が変化したことを示唆していた。

インピーダンス測定より混合溶液の溶液抵抗を見積もると、水分量が増加するのに伴い、抵抗が低下した。これは、イオン液体同士の結合が弱くなることで流動性が増加することによると考えられる。この低下の速度は、水分量 10 wt% 付近で変化の割合が変わり、この濃度でバルク中における溶液状態が変化することを示唆している。

一方で、赤外分光分析を用いてイオン液体バルク中における水分子の結合について調査すると、 3500 cm^{-1} 付近に水分子由来のピークが出現し、低濃度から高濃度にいたる推移分濃度の領域にわたってバルク中で水分子同士の水素結合ネットワークが維持されていることが明らかとなった。このピークは、水分濃度が増加することで低波数側にシフトしており、水素結合が強くなっていると考えられる。この水分量とピーク波数の関係においても、水分濃度 10wt % 付近で変化の割合が変わり、水分子同士の結合が変化したと考えられる。

以上のより、今回用いた親水性イオン液体 1-Ethyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate と水との混合系では、水濃度 10 wt% において系全体に急激な変化が起こっていることが明らかとなった。この濃度は、モル比 1:1 にほぼ相当し、水分子とイオン液体分子が 1:1 で混合する状態において相転移もしくはそれに類する変化が起きることを示唆している。

また、チオール分子を表面に結合した電極では、チオール鎖内により電極にアニオンが近づきにくくなるため、無処理電極より抵抗が増加する。チオール電極におけるイオン液体/水混合溶液の抵抗は、水分子がアニオンより小さく、水分子がチオール鎖を押しつけて入り込むことができるため、イオン液体原液の場合よりも抵抗が大きくなると考えられる。

このような結果から、電気化学および分光

学手法を用いたイオン液体の挙動を調査することが可能であることが示され、また基礎的な情報を明らかにすることができた。

また、ソフトマターを有する電極表面上での挙動解析も可能である事が明らかとなり、脂質膜等を有する電極表面でのイオン液体の挙動の解析につながる事が可能である。

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)

[学会発表](計9件)

信田優美, 佐藤茜, 本林健太, 千葉誠, 大澤雅俊, 兵野篤, 化学系学協会北海道支部 2016 年冬季研究発表会 (2016)

岡紗雪, 桜田侑佳, 兵野篤, 千葉誠, 第 32 回ライラックセミナー (2016).

岡紗雪, 信田優美, 本林健太, 千葉誠, 兵野篤, 日本化学会北海道支部 2016 年夏季研究発表会 (2016)

岡紗雪, 桜田侑佳, 兵野篤, 千葉誠, The 17th Chitose International Forum on Photonics Science and Technology (2016).

岡紗雪, 千葉誠, 本林健太, 大澤雅俊, 兵野篤, 化学系学協会北海道支部 2017 年冬季研究発表会 (2017)

岡紗雪, 桜田侑佳, 兵野篤, 千葉誠, 第 33 回ライラックセミナー (2017).

岡紗雪, 千葉誠, 本林健太, 兵野篤, 平成 29 年度日本鉄鋼協会・日本金属学会両北海道支部合同サマーセッション (2017).

岡紗雪, 本林健太, 千葉誠, 阿部薫明, 兵野篤, 化学系学協会北海道支部 2018 年冬季研究発表会 (2018).

岡紗雪, 本林健太, 千葉誠, 阿部薫明, 兵野篤, 日本金属学会 2018 年春季講演大会 (2018).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

兵野 篤 (HYONO, Atsushi)

旭川工業高等専門学校, 物質化学工学科, 助教

研究者番号: 20554299

(2) 研究分担者

高瀬 舞 (TAKASE, Mai)

室蘭工業大学, 工学研究科, 准教授

研究者番号: 20631972

松島 永佳 (Matsushima, Hisayoshi)

北海道大学, 工学研究院, 准教授

研究者番号: 30578026

阿部 薫明 (ABE, Shigeaki)

北海道大学, 歯学研究科, 助教

研究者番号：40374566

本林 健太 (MOTOBAYASHI, Kenta)
名古屋工業大学, 工学(系)研究科(研究院), 助教

研究者番号：60609600