

平成 22 年 4 月 14 日現在

研究種目：特定領域研究
 研究期間：2005 ～ 2009
 課題番号：17073009
 研究課題名（和文） イオン液体のダイナミクスとイオン性の評価に基づく機能設計
 研究課題名（英文） Functional Design of Ionic Liquids on the Basis of Understandings of the Ion Dynamics and Ionicity
 研究代表者
 渡邊 正義（ WATANABE MASAYOSHI ）
 国立大学法人横浜国立大学・大学院工学研究院・教授
 研究者番号：60158657

研究成果の概要（和文）：

イオン液体はイオンのみからなる液体であり、不揮発性、熱安定性、不燃性、高イオン伝導性などの特徴を有するため、水、有機溶媒に続く第三の溶媒として認められつつある。本研究では、「イオン液体の自己解離性を表すパラメータ」を評価する方法を確立し、これをイオン液体の「イオニシティ」と定義した。イオン液体の性質はこのイオニシティと密接に関連し、この値が高いイオン液体は上記のような典型的イオン液体としての性質を示すことを見出した。またイオニシティの評価に基づき、新しい材料やデバイスのための新型溶媒・電解質として設計された機能性イオン液体を開発した。

研究成果の概要（英文）：

Ionic liquids are now being recognized as the third group of solvents, following water and organic solvents. They are easily available and possess unique properties such as nonvolatility, high thermal stability, high ionic conductivity, and designability, which make it possible to use them under extremely unusual conditions and on demand. This project has focused on the dynamics and dissociativity (*ionicity*) of ionic liquids. It is demonstrated that the magnitude of ionicity greatly affects the unique properties of ionic liquids. Task-specific ionic liquids are designed and prepared from the viewpoint of their utilization as neoteric solvents and electrolytes for new materials and devices.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2005 年度	12,900,000	0	12,900,000
2006 年度	12,900,000	0	12,900,000
2007 年度	34,400,000	0	34,400,000
2008 年度	12,900,000	0	12,900,000
2009 年度	12,900,000	0	12,900,000
総計	86,000,000	0	86,000,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学 ・ 機能材料・デバイス

キーワード：イオン液体・ダイナミクス・エネルギー変換・イオンゲル・機能材料

1. 研究開始当初の背景

イオニクス材料は、エネルギーを蓄えたり変換したりする電気化学デバイス作成のために必要不可欠であり、これまで電解質溶液が主に用いられてきた。このために、電気化学デバイスの多くは揮発性の液体デバイスでありその不揮発化・不燃化・固体化は長年の課題であり多くの研究が重ねられてきた。研究代表者は、この電解質溶液の分子溶媒の代わりにイオン伝導性媒体に高分子やイオン液体を用いたときに何が起き、何が解り、何が出来るかという観点から研究を長年進め、独自の研究領域を切り開いて来た。本研究の中心物質であるイオン液体には 1990 年から注目を始めた。高分子を媒体としイオン液体を電解質とする新しい固体電解質が創製できないかと着想したため、1993 年世界に先駆けてこれを提案した。

この発表と時期を同じくして、大気下で安定なイオン液体が発表され、2000 年以降、水、有機溶媒に続く第 3 の溶媒として注目され始めた。それは、液体であるにも係わらず蒸気圧が無視でき、熱安定性が高く、イオン導電性が高く、電気分解しにくいなどの長を有するからである。イオン液体の高イオン導電性は、イオン液体が分子溶媒による溶媒和無しにイオン解離することを示している。研究代表者はこの点に非常に興味を持った。しかしこの時点では、イオン液体がどの程度イオン解離し、何がその支配因子であるかは明らかにされていなかった。そこで本研究では、イオン液体の自己解離度を、イオン導電率測定、パルス磁場勾配 NMR による自己拡散係数測定から明らかにする手法を確立し、これをイオン液体の“イオニシティー”と定義、イオンダイナミクスとともにこのパラメータを支配する因子を明らかにしようと計画した。

2. 研究の目的

イオン液体はイオンのみからなる液体とされる。どうして溶媒なしでイオン解離できるのであろうか？研究代表者はこの素朴な疑問から「イオン液体とは何か？」という問題にアプローチすることを着想した。それはイオン液体の多くの長がこの「イオンの自己解離性（イオニシティー）」と係わっていると考えたからである。イオン液体の性質は、カチオンとアニオンとの組み合わせによって決まるため、無限といえるほどの多様性がある。イオン液体の性質を表すパラメータとしてこのイオニシティーを指標に、新しい機能性溶媒・電解質を開発することを研究の目

的とした。

3. 研究の方法

イオン液体のイオニシティー評価に基づき、新しい機能性イオン液体や、イオン液体と高分子やナノ粒子からなる新しい機能材料創製に挑戦した。イオン液体中での網目構造の高分子の合成などにより、高分子網目の中にイオン液体が相溶した新しい固体電解質を開発し「イオンゲル」と名付けた。これらイオンゲルは、柔軟、透明な固体膜として得られ、室温で 10^{-2} Scm^{-1} 程度の高イオン伝導性を示す。また、サブミクロン～ナノメートルオーダーサイズのシリカ微粒子も同様にイオン液体をゲル化させることを見出した。イオン液体と高分子の複合化、あるいはイオン液体を媒体に用いたコロイド分散系にはその特徴を生かした種々の「機能の創り込みの化学」が可能と考え研究を進めた。

4. 研究成果

(1) イオン液体はイオンからなる液体か？—イオン液体のイオニシティーの定量—

イオン液体が高いイオン伝導性を有するということは、室温でかつ溶媒なしでイオン解離した塩であろうことは予想できる。しかし、構成イオンが有機物でできているためにイオン性のみならず、分子性も有している。このイオン性と分子性の競合がイオン液体の性質を決めていると予想された。そこで、イオン導電率測定から求められるモル導電率と、磁場勾配 NMR によるイオン拡散係数測定から求められるモル導電率を比較することにより、イオン液体のイオニシティーを定量化した。その結果、イオン液体のイオニシティーはアニオンのルイス塩基性、カチオンのルイス酸性の変化に伴うクーロン相互作用（水素結合性）の変化、またイオン構造中への分子性導入（例えばアルキル基）によるファンデルワールス相互作用の変化に大きな影響を受けることが分かった。検討した典型的イオン液体の全てでイオニシティーは 1 を下回り、イオンクラスターの存在が示された。これは FAB-MS の結果からも支持された。最近ではさらにプロトン性イオン液体の自己解離性を幅広く検討し、非プロトン性イオン液体との相違点を明らかにすることで、その特徴に迫っている。これらイオン液体のイオニシティーに関する当研究グループの報告(6報)は、2009 年度末までの総被引用回数が 1300 回を超え、注目の高さを伺わせる。さらにイオ

ン液体の自己解離度と構造・物性の相関を議論、イオニシティー定量化のための方法論に関し包括的にまとめた総合論文を發表することができた〔雑誌論文〕1.)。

(2) イオン液体と高分子の相互作用と機能

これまでにイオン液体と高分子を組み合わせることによる機能材料化を提唱してきた。一連の検討の中で、イオン液体中で温度刺激に応じて溶解性を可逆的に変化させる高分子化合物を発見した。さらに光刺激に応答し、溶解性を変化させる高分子も見出した。これは光刺激によりイオン液体中の高分子が微少な化学構造変化を誘起、それが巨視的なマクロ相分離へとつながる新しい相転移系の実現である。さらにイオン液体を溶媒に用いた刺激応答性ブロック共重合体の設計と評価を推進した。具体的にはポリベンジルメタクリレート(PBnMA)を一成分に持つブロック共重合体を合成、イオン液体の中で温度刺激に応じて自己組織化するジブロック共重合体を發表した。同じくPBnMA セグメントにポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)(PNIPAm)を結合したブロック共重合体を合成、イオン液体中におけるユニークなミセル-ユニマー-逆ミセル転移現象を世界に先駆けて報告した。刺激に応じたブロック共重合体の可逆的自己組織化と崩壊現象は基礎学術的な興味としてはもちろんのこと、イオン液体と高分子を用いた新規材料システムのビルディングブロックとしても興味深い。

(3) イオン液体を分散媒に用いたコロイド科学

シリカ微粒子をモデルとしたイオン液体中へのコロイド分散挙動を系統的に調査してきた。イオン液体はイオン強度が著しく高いため、一般的には良好なコロイド分散媒ではない。しかし、これを逆に利用するとイオン液体中におけるコロイド微粒子のネットワーク構造が形成され、少量のシリカ添加でゲル化することを見出した。また、イオン液体と相溶する高分子をグラフト化したシリカナノ微粒子は安定なコロイド分散系を形成し、その濃厚溶液はゲルを与えることを見出した。さらにそのゲルは特定の波長の可視光を選択反射するにも係わらず角度依存性をもたない構造色を呈することを見出した。コロイド微粒子とイオン液体の組み合わせは、これら特性を利用した機能性材料創製のための新しい方法論となる。

(4) イオン液体およびイオンゲルへの機能の創り込みの化学

以上のようなイオンゲル(高分子系、ナノ

粒子系)の考え方とイオン液体の機能設計を組み合わせると様々な「機能の創り込みの化学」の展開が可能である。これまで特に電気化学的機能に注目して研究を進めて来た。以下にその例を示す。

リチウムイオンを伝導イオンとするイオン液体を得るための方法論の探索を行った。その結果、難揮発性・難燃性のリチウムイオン伝導体を創製し、これがリチウム電池の電解質として機能することを確認した。またグライトとリチウム塩の等モル混合物がイオン液体類似の性質を示すことから、これをルイス酸・塩基錯体型のカチオンからなる新規イオン液体として提案した。塩基分子が水に代わるプロトン伝導媒体となるようなプロトン性イオン液体を創製しイオンゲルとすることで高分子固体膜化を図った結果、非水状態 100℃以上の温度域で作動する燃料電池構築の可能性を示す結果を得ている。本研究では燃料電池発電のための固体膜化を展開するとともに、水と混和しない新しいプロトン性イオン液体を設計・報告した。光合成模倣型の色素増感太陽電池の電解液にイオン液体、イオンゲルを用いることを提案し、その電荷輸送機構を検討した。イオン液体を電解質とし、表面積の大きな活性炭やカーボンナノチューブなどのナノカーボン電極に用いた電気二重層キャパシタを検討した。またこの様な炭素系の柔軟性電極を用いたキャパシタとしても機能することを提案した。

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〕(総件数 68 件)

1. K. Ueno, H. Tokuda, M. Watanabe, Ionicity in Ionic Liquids: Correlation with Ionic Structure and Physicochemical Properties, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 査読有, 12, 2010, 1649-1658. (表紙論文に採択)
2. T. Ueki, N. Ito, A. Yamaguchi, K. Kodama, J. Sakamoto, K. Ueno, H. Kokubo, M. Watanabe, Photoisomerization-induced Tunable LCST Phase Separation of Azobenzene-containing Polymers in an Ionic Liquid, *Langmuir*, 査読有, 25, 2009, 8845-8848.
3. T. Yasuda, A. Ogawa, M. Kanno, K. Mori, K. Sakakibara, M. Watanabe, Hydrophobic Protic Ionic Liquid for Nonhumidified Intermediate-

- Temperature Fuel Cell, Chem. Lett., 査読有, 38, 2009, 692-693.
4. K. Ueno, A. Inaba, Y. Sano, M. Kondoh, M. Watanabe, Soft glassy colloidal array in ionic liquid, which exhibits homogeneous, nonbrilliant, and angle-independent structural colours, Chem. Commun., 査読有, 2009, 3603-3605.
 5. K. Kodama, H. Nanashima, T. Ueki, H. Kokubo, M. Watanabe, Lower Critical Solution Temperature Phase Behavior of Linear Polymers in Imidazolium-Based Ionic Liquids: Effects of Structural Modifications, Langmuir, 査読有, 25, 2009, 3820-3824.
 6. T. Ueki, M. Watanabe, T. P. Lodge, Doubly Thermo-Sensitive Self-Assembly of Diblock Copolymers in Ionic Liquids, Macromolecules, 査読有, 42, 2009, 1315-1320.
 7. R. Tsuda, K. Kodama, T. Ueki, H. Kokubo, S. Imabayashi, M. Watanabe, LCST-type liquid-liquid phase separation behavior of poly(ethylene oxide) derivatives in an ionic liquid, Chem. Commun., 査読有, 2008, 4939 - 4941.
 8. T. Ueki, M. Watanabe, Macromolecules in Ionic Liquids: Progress, Challenges and Opportunities, Macromolecules, 査読有 (招待論文), 41, 2008, 3739-3749.
 9. K. Ueno, A. Inaba, M. Kondoh, M. Watanabe, Colloidal Stability of Bare and Polymer-grafted Silica Nanoparticles in Ionic Liquids, Langmuir, 査読有, 24, 2008, 5253-5259.
 10. H. Nakamoto, M. Watanabe, Bronsted Acid-Base Ionic Liquids for Fuel Cell Electrolytes, Chem. Commun., 査読有, 2007, 2539-2541.
 11. N. Yamanaka, R. Kawano, W. Kubo, N. Masaki, T. Kitamura, Y. Wada, M. Watanabe, S. Yanagida, Dye-Sensitized TiO_2 Solar Cells using Imidazolium-Type Ionic Liquid Crystal systems as Effective Electrolytes, J. Phys. Chem. B., 査読有, 111, 2007, 4763-4769.
 12. T. Ueki, M. Watanabe, Lower Critical Solution Behavior of Linear Polymers in Ionic Liquids and the Corresponding Volume Phase Transition of Polymer Gels, Langmuir, 査読有, 23, 2007, 988-990.
 13. T. Ueki, T. Karino, Y. Kobayashi, M. Shibayama, M. Watanabe, Difference in Lower Critical Solution Temperature Behavior Between Random Copolymers and a Homopolymer Having Solvophilic and Solvophobic Structures in an Ionic Liquid, J. Phys. Chem. B., 査読有, 111, 2007, 4750-4754.
 14. H. Nakamoto, A. Noda, K. Hayamizu, S. Hayashi, H. Hamaguchi, M. Watanabe, Proton Conducting Properties of Bronsted Acid-Base Ionic Liquids Consisting of Bis(trifluoromethane sulfonyl)imide and Benzimidazole for Fuel Cell Electrolytes, J. Phys. Chem. C., 査読有, 111, 2007, 1541-1548.
 15. H. Tokuda, S. Tsuzuki, M. A. B. H. Susan, K. Hayamizu, M. Watanabe, How Ionic Are Room Temperature Ionic Liquids? An Indicator of the Physicochemical Properties, J. Phys. Chem. B, 査読有, 110, 2006, 19593-19600.
 16. S. Seki, Y. Kobayashi, H. Miyashiro, Y. Ohno, A. Usami, Y. Mita, N. Kihira, M. Watanabe, N. Terada, Lithium Secondary Batteries Using Modified-Imidazolium Room-Temperature Ionic Liquids, J. Phys. Chem. B, 査読有, 110, 2006, 10228-10230.
 17. T. Ueki, M. Watanabe, Upper Critical Solution Behavior of Poly(N-isopropylacrylamide) in an Ionic Liquid and Preparation of Thermo-sensitive Nonvolatile Gels, Chem. Lett., 査読有, 35, 2006, 964-965.
 18. H. Tokuda, K. Ishii, M. A. B. H. Susan, S. Tsuzuki, K. Hayamizu, M. Watanabe, Physicochemical Properties and Structures of Room Temperature Ionic Liquids. 3. Variation of Cationic Species, J. Phys. Chem. B., 査読有, 110, 2006, 2833-2839.
 19. S. Tsuzuki, H. Tokuda, K. Hayamizu, M. Watanabe, Magnitude and Directionality of Interaction in Ion Pairs of Ionic Liquids: Relationship with Ionic Conductivity, J. Phys. Chem. B., 査読有, 109, 2005, 16474-16481.
 20. R. Kawano, M. Watanabe, Anomaly of Charge Transport of an Iodide/Tri-iodide Redox Couple in an Ionic Liquid and Its Importance in Dye-sensitized Solar Cells, Chem. Commun., 査読有, 2005, 2107-2109.

21. H. Shobukawa, H. Tokuda, M. A. B. H. Susan, M. Watanabe, Ion Transport Properties of Lithium Ionic Liquids and Their Ion Gels, *Electrochim. Acta*, 査読有, 50, 2005, 3872-3877.
22. M. A. B. H. Susan, T. Kaneko, A. Noda, M. Watanabe, Ion Gels Prepared by *In Situ* Radical Polymerization of Vinyl Monomers in an Ionic Liquid and Their Characterization as Polymer Electrolytes, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, 127, 2005, 4976-4983.
23. H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, M. A. B. H. Susan, M. Watanabe, Physicochemical Properties and Structures of Room Temperature Ionic Liquids 2. Variation of Alkyl Chain Length of the Imidazolium Cation, *J. Phys. Chem. B*, 査読有, 109, 2005, 6103-6110.
24. S. Seki, M. A. B. H. Susan, T. Kaneko, H. Tokuda, A. Noda, M. Watanabe, Distinct Difference in Ionic Transport Behavior in Polymer Electrolytes Depending on Matrix Polymers and Incorporated Salts, *J. Phys. Chem. B*, 査読有, 109, 2005, 3886-3892.
25. N. Yamanaka, R. Kawano, W. Kubo, T. Kitamura, Y. Wada, M. Watanabe, S. Yanagida, Ionic Liquid Crystal as a Hole Transport Layer of Dye-Sensitized Solar Cells, *Chem. Commun.*, 査読有, 2005, 740-742. (Hot Article に選定)

[学会発表] (総件数 395 件)

1. M. Watanabe, New Chemistry and Materials Based on Ionic Liquids and Polymers, Spring 2010 National Meeting & Exposition, March 21-25, 2010, San Francisco, California, USA. (Invited Lecture)
2. M. Watanabe, How Ionic Are Room Temperature Ionic Liquids? From Fundamentals to Applications, EUCHEM 2010 Conference on Molten Salts and Ionic Liquids, March 14-19, 2010, Bamberg, Germany. (Keynote Lecture)
3. M. Watanabe, Advanced Materials Based on Ionic Liquids and Polymers, The 1st Federation of Asian Polymer Societies (FAPS) Polymer Congress, October 20-23, 2009, Nagoya Congress Center, Nagoya. (Invited Lecture)
4. M. Watanabe, Diffusivity and Ionicity of Room Temperature Ionic Liquids, 6th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems, August 30 - September 4, 2009, University of Rome "La Sapienza", Rome, Italy. (Invited Lecture)
5. M. Watanabe, Protic Ionic Liquids and Their Polymer Electrolytes for Fuel Cells Under Non-humidified Conditions, 60th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, August 16-21, 2009, Beijing, China. (Invited Lecture)
6. M. Watanabe, K. Ueno, A. Inaba, Y. Sano, Self-assembly of Colloidal Particles in an Ionic Liquid, 3rd Congress on Ionic Liquids (COIL3), May 31-June 4, 2009, Cairns Convention Centre, Cairns, Australia. (Invited Lecture)
7. M. Watanabe, T. Yasuda, S.-Y. Lee, A. Ogawa, Protic Ionic Liquids and Their Polymer Electrolytes for Non-humidified Medium Temperature Fuel Cells, 14th International Conference on Solid State Protonic Conductors, September 7-11, 2008, Kyoto. (Keynote Lecture)
8. M. Watanabe, Y. Kato, S. Imaizumi, H. Kokubo, New Electrochemical Actuators Based on Polymer Gels Containing Ionic Liquids, 236th American Chemical Society Meeting, August 17-21, 2008, Philadelphia, PA, USA. (Invited Lecture)
9. M. Watanabe, K. Ueki, LCST Behavior of Linear Polymers in Ionic Liquids and the Corresponding Volume Phase Transition of Polymer Gels, 20th International Conference on Chemical Thermodynamics, August 3-8, 2008, Warsaw, Poland. (Invited Lecture)
10. M. Watanabe, Brønsted Acid-Base Ionic Liquids and Ionic Melts for Fuel Cell Electrolytes, The 58th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Sept. 9-14, 2007, The Banff Centre, Banff, Canada, (Invited Lecture)
11. M. Watanabe, How Ionic Are Room Temperature Ionic Liquids? "Ionicity": An Indicator of the Physicochemical Properties, 2nd International Congress on Ionic

- Liquids, August 5-10, 2007, Pacifico Yokohama, Yokohama. (Plenary Lecture)
12. M. Watanabe, Brønsted Acid-Base Ionic Liquids and Ionic Melts for Fuel Cell Electrolytes, 3rd International Conference on Polymer Batteries and Fuel Cells, June 11-15, 2007, Rome, Italy. (Invited Lecture)
 13. M. Watanabe, H. Tokuda, How Ionic are Ionic Liquids? An Indicator of the Physicochemical Properties, 232nd ACS National Meeting & Exposition, September 10-13, 2006, San Francisco, USA. (Invited Lecture)
 14. 渡邊正義, 機能性高分子イオニクス材料の設計と創成、第55回高分子学会年次大会、5月24日～26日、2006、名古屋国際会議場。(学会賞受賞講演)
 15. 渡邊正義, 高分子が係わる電子移動反応に関する研究、電気化学会第73回大会、4月1-3日、2006、首都大学東京、八王子。(学術賞受賞講演)
 16. M. Watanabe, New Electrochemical Actuators Based on Polymer Gels Containing Ionic Liquids, The 231st ACS National Meeting & Exposition, March 26-30, 2006, Atlanta, GA, U.S.A. (Invited Lecture)
 17. M. Watanabe, T. Kaneko, S. Nanjo, M. A. B. H. Susan, Ion Gels Prepared by In-situ Radical Polymerization of Vinyl Monomers in Ionic Liquids and Their Characterization as New Polymer Electrolytes, Pacificchem 2005, December 15-20, 2005, Honolulu, Hawaii, USA. (Invited Lecture)
 18. M. Watanabe, Ionic Liquids and Polymers: A New Combination for New Materials, Pacific Polymer Conference (PPC)- IX, December 11-14, 2005, Maui, Hawaii, USA. (Invited Lecture)
 19. M. Watanabe, Design of Polymer Electrolytes and Their Electrochemical Interfaces, The 56th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, September 25-30, 2005, Busan, Korea. (Invited Lecture)
 20. M. Watanabe, Physicochemical Properties of Ionic Liquids and Their Role in Electrochemistry and Electrochemical Devices, 1st International Congress on Ionic

Liquids (COIL), June 19-22, 2005, Salzburg, Austria. (Invited)

[図書] (総件数 17 件)

1. K. Ueno, M. Watanabe, Silica Colloidal Suspensions in Ionic Liquids: Colloidal Stability and Fabrication of Ion Gels on the basis of Colloidal Self-Assembly, "ACS Symposium Series, Ionic Liquids: From Knowledge to Application", Edited by Kenneth R. Seddon, ACS, Washington DC, 2010, pp 199-210.
2. 渡邊正義(分担執筆)、5章 高分子の物性、“基礎高分子科学”、高分子学会編集、東京化学同人、2006、pp. 246-261.
3. 渡邊正義(分担執筆)、“高分子先端材料 One Point 7: 燃料電池と高分子”、高分子学会燃料電池材料研究会編著、共立出版、2005. pp. 1-11, 63-79

[産業財産権]

○出願状況 (総件数 16 件)

名称: 「物理的刺激応答非水組成物」

発明者: 渡邊正義、上木岳士、徳田浩之

権利者: 横浜国立大学

種類: 特許権

番号: 特願 2005-127735

出願年月日: 2005/04/26

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

<http://mwatalab.xsrv.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

渡邊 正義 (WATANABE MASAYOSHI)

国立大学法人横浜国立大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号: 60158657

(2) 研究分担者

今林 慎一郎 (SHIN-ICHIRO IMABAYASHI)

国立大学法人横浜国立大学・大学院工学研究院・助教授

研究者番号: 50251757

小久保 尚 (HISASHI KOKUBO)

国立大学法人横浜国立大学・大学院工学研究院・特別研究教員

研究者番号: 80397091