

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 9 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2013

課題番号：25630337

研究課題名(和文) 超酸化イオン液体を用いる自然順応型湿式酸化排水処理

研究課題名(英文) Development of Room-Temperature Ionic Liquids Superoxide Radical Anions towards Environmentally-friendly Wastewater Treatment

研究代表者

邑瀬 邦明 (Murase, Kuniaki)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：30283633

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：回収再利用可能な排水処理用酸化剤として、超酸化イオンを含むイオン液体を検討した。クラウンエーテルのような環状イオノホアを配位子とする1価のカチオン性錯イオンに、超酸化アニオンを組み合わせ、室温近くに融点をもつ黄色透明のイオン液体を得ることに成功した。グライム類のような鎖状エーテルでは同様のイオン液体は得られなかった。超酸化イオン液体における配位の様子をラマンスペクトルを用いて考察するとともに、超酸化イオンの存在とその安定性を磁化率測定により評価した。また、排水処理効果を検証するため、化学的安定性が高いことが知られるイミダゾリウム系イオン液体等が超酸化イオンで分解可能かどうか調べた。

研究成果の概要(英文)：Novel ionic liquids consisting of superoxide anions and monovalent cationic crown-ether complexes were investigated as reusable oxidizing agents for wastewater treatment. The resulting yellowish ionic liquids had melt points near ambient temperature. Use of glymes, i.e. linear ethers, instead of crown ethers, i.e. cyclic ethers, did not give ionic liquids. The coordination environment of the cationic complexes in the ionic liquids was investigated by Raman spectroscopy. The presence and long-term stability of superoxide anions were examined with a series of magnetization measurements. The effect of superoxide anions as oxidizing agents was evaluated by using the degradation of chemically stable imidazolium and phosphonium ionic liquids in the presence of superoxide anions as a model reaction.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学、金属・資源生産工学

キーワード：金属生産工学 排水処理 イオン液体 超酸化イオン 超酸化カリウム クラウンエーテル ラマンスペクトル 磁性流体

1. 研究開始当初の背景

製錬やリサイクリングを含め、金属・資源生産工学が得意とする様々な素材プロセッシング産業において、環境浄化のための排水処理工程は不可欠である。特に半導体製造業やめっき業では、有機物質を含む排水の処理が不可欠で、一般には活性汚泥法など好気性微生物を使った酸化処理が行われる。しかし、活性汚泥法では酸化できないいわゆる難処理有機物質も数多い。難処理有機物の酸化分解には、オゾン酸化、フェントン法、紫外線照射など、酸素分子や過酸化水素由来の活性酸素種（ヒドロキシラジカルなど）を使う化学的手法や、活性炭吸着などの物理的手法が用いられるが、投入エネルギー量、簡便性、コスト面のすべてを満足する方法はない。活性酸素種は強い酸化剤として重要だが、高いエネルギー効率でこれを発生し、貯蔵し、利用する技術が望まれている。

イオン液体（図1）とは、室温で液体状態を保つイオン性物質の総称である。イオン液体は「イオン」のみを構成因子とするため、誘電率が他の溶媒に比べて低い（例えば、EMI-Tf<sub>2</sub>N は ε<sub>r</sub> = 10）。低い誘電率は非極性分子の溶解に適しており、実際、多くのイオン液体は水の10倍もしくはそれ以上の酸素 O<sub>2</sub> を溶解する（表1）。一方でイオン液体は、「イオン性」であるがゆえ、低い誘電率にもかかわらず種々の塩もよく溶かす。他の溶媒には見られないユニークな特徴である。これに関連し、我々は最近、イオン液体に超酸化カリウム KO<sub>2</sub> が 1 mol dm<sup>-3</sup> 以上の高濃度で溶解することを見出した。超酸化イオン O<sub>2</sub><sup>-</sup> は強い酸化性をもつラジカルアニオンであり、有機物分解にも使用される。ここから、イオン液体は酸素 O<sub>2</sub> を電解還元して効率よく O<sub>2</sub><sup>-</sup> イオンを発生させ、それを貯蔵して排水処理に利用するための溶媒として最適であるとの着想に至った。

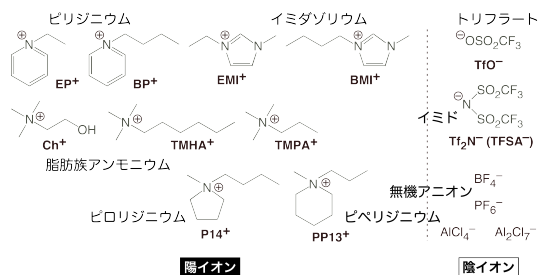


図1 イオン液体を構成する代表的イオン種

表1 種々の溶媒の酸素溶解度 (室温)

EMI-Tf <sub>2</sub> N	イオン液体	10.8 mM
P14-Tf <sub>2</sub> N		14.0 mM
アセトニトリル (AN)		8.1 mM
ジメチルスルホキシド (DMSO)		2.1 mM
N,N-ジメチルホルムアミド (DMF)		4.8 mM
水 (H <sub>2</sub> O)		1.3 mM

2. 研究の目的

以上を踏まえ、超酸化イオンを酸化剤として難処理有機物を分解するプロセスを創成するため、本研究では超酸化イオンを含む安定なイオン液体を合成することを目的とした。当初の計画では分子状酸素 O<sub>2</sub> の電解還元によって O<sub>2</sub><sup>-</sup> イオンを発生蓄積させる予定であったが、本研究では金属超酸化イオン KO<sub>2</sub> を超酸化イオンのイオン源とすることでこれを代用し、実験時間を短縮した。また、並行して O<sub>2</sub> 含有イオン液体による酸化反応を難処理有機物の分解をモデルとして調べた。

3. 研究の方法

イオン液体を構成するイオンは一般に、非対称でサイズが大きい1価のイオン、すなわち電荷密度が小さい「ソフトな」イオンである。O<sub>2</sub><sup>-</sup> イオンは酸素2原子からなる1価のアニオンで、非球対称かつ一定のサイズをもつため、それ自身でイオン液体の構成アニオンとなりうる。一方、本研究で超酸化イオン源に用いようとする KO<sub>2</sub> の K<sup>+</sup> カチオンは1価ではあるが球対称の比較的「ハードな」カチオンである。その結果、KO<sub>2</sub> は室温で固体の化合物となっている。そこで本研究では、KO<sub>2</sub> の K<sup>+</sup> カチオンを配位能の高い中性分子であるエーテル類により錯体化し、カチオンの電荷密度を減少させてカチオン-アニオン間の相互作用を低減し、融点を下げて KO<sub>2</sub> を「イオン液体化」する方針をとった。

試料の調製はすべてアルゴン雰囲気グローブボックス中で行った。KO<sub>2</sub> と混合するエーテル類には、鎖状エーテルのジグリム (G2) とテトラグリム (G4)、環状エーテルの 18-crown-6 (18C6)、benzo-18-crown-6 (B18C6)、dicyclohexyl-18-crown-6 (D18C6) を用いた。図2にこれらの構造式をまとめて示す。KO<sub>2</sub> との混合比は、いずれのエーテル類を用いる場合もモル比 1 : 1 とした。各混合試料は、温度 60 °C、回転速度 500 rpm で 1 h 加熱攪拌して作製した。目視により明らかな分解がないこと、すなわち溶液の色が透明でかつ超酸化イオン由来の黄色を呈していることを確認したものについては、試料の同定を、融点測定、ラマン分光測定、粉末 X 線回折、超伝導量子磁束干渉計 (SQUID) を用いた磁化率測定により行った。

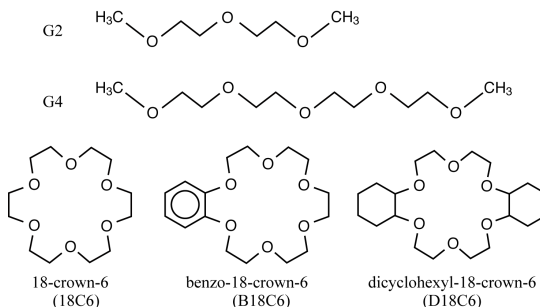


図2 本研究で用いたエーテル類の構造

難処理有機物の分解反応を調べる実験では、化学的安定性が高いことで知られる3種類の塩化物イオン液体（塩化トリヘキシルテトラデシルホスホニウム:  $P_{14,6,6,6}Cl$ 、塩化1-ブチル-2,3-ジメチルイミダゾリウム: BMMI-Cl、塩化1-エチル-3-メチルイミダゾリウム: EMI-Cl）および1種類のアミドイオン液体（1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビストリフルオロスルホニルアミド: EMI-Tf<sub>2</sub>N）をモデル化合物に選んだ。これらのイオン液体を  $KO_2$  とそれぞれ混合し、温度 100 °C、回転速度 300 rpm で 3 h または 24 h 加熱攪拌した。分解反応の進行は、混合物の色の変化および沈殿生成の有無により評価した。

#### 4. 研究成果

鎖状エーテルの G2 または G4 を  $KO_2$  と混合した場合、最初に黄色固体だった混合物は、混合後 24 h 以上経つと白色固体へと褪色してしまっただけでなく、この褪色は超酸化イオン由来の不安定ラジカル種が分解によって消費されたことを示唆している。このように、G2 および G4 を用いた場合には、イオン液体の合成には至らなかった。

これに対して環状エーテル 18C6、B18C6 および D18C6 を  $KO_2$  とモル比 1 : 1 で混合した場合、室温 (25 °C) ではすべて黄色固体を維持し、褪色は見られなかった。表 2 に示すように、これら 3 つの試料 ( $[18C6K]O_2$ 、 $[B18C6K]O_2$ 、 $[D18C6K]O_2$ ) の融点は、いずれのクラウンエーテルを用いた場合でも、40 ~ 50 °C 付近まで低下し、図 3 のように融点以上では黄色透明の液体となることを明らかにした。 $KO_2$  の融点は 560 °C であるが、クラウンエーテルが  $K^+$  イオンに配位し、カチオン電荷密度が減少したために融点が室温近傍まで低下したと解釈できる。

表 2 各試料の融点

試料	m.p.
$[18C6K]O_2$	41 ~ 42 °C
$[B18C6K]O_2$	43 ~ 45 °C
$[D18C6K]O_2$	49 ~ 51 °C

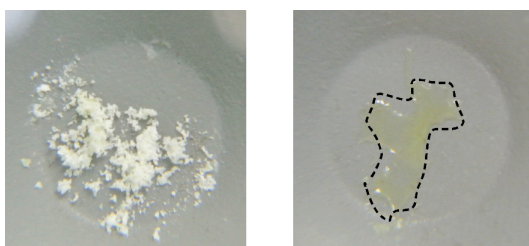


図 3  $[18C6K]O_2$  の融解前後の様子

図 4 に 18C6 および  $[18C6K]O_2$  の、温度 60 °C において測定したラマンスペクトルを示す。反応後の  $[18C6K]O_2$  のスペクトルにお

いて、波数 870  $cm^{-1}$  付近に、エーテル結合の伸縮振動の変化、すなわち  $K^+$  イオンに配位した 18C6 のエーテル酸素結合長の減少によって考えられる高波数バンドが見られた。よって、期待したとおり、融点以上では  $K^+$  イオンにクラウンエーテルが配位していることを確認した。

さらに、図 5 に示す磁化測定においても超酸化イオンに存在する 1 個の不安定電子によって考えられる常磁性挙動が室温で見られた。 $KO_2$ 、 $[18C6K]O_2$  および  $[B18C6K]O_2$  においてはほぼ 100% に相当するスピン濃度が観測され、超酸化イオンが安定に存在していることが明らかとなった。これに対して、 $[D18C6K]O_2$  においてはスピン濃度が 70% 程度に減少しており、約 30% の超酸化イオンが分解していることが示唆された。分解の要因として、D18C6 に含まれていた水分との反応、あるいはクラウンエーテル自体との反応の可能性が考えられる。

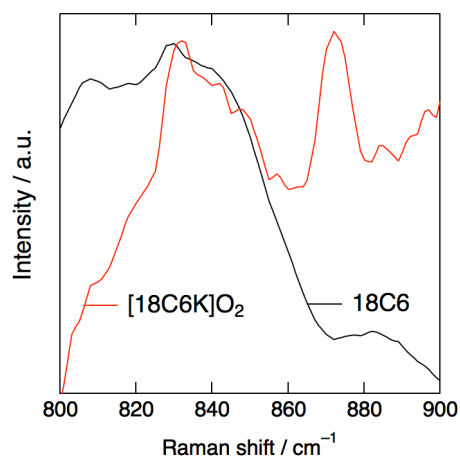


図 4 18C6 および  $[18C6K]O_2$  のラマンスペクトル (測定温度 60 °C)

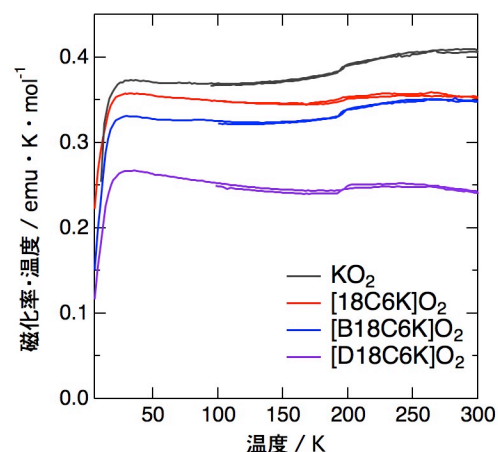


図 5  $KO_2$  および各イオン液体の磁化率測定結果

以上のように、環状イオンホアを有するクラウンエーテルを用いて、超酸化イオンを液体状態で安定化させ、超酸化イオン液体を創製することに成功した。

難処理有機物の分解反応に関してはまず、イミダゾリウム系のカチオンをもつ BMI-Cl と  $\text{KO}_2$  の反応を調べた。図 6(a) に写真を示すように、反応開始 3 h 後の溶液は分解に伴うと思われる変色が見られ、24 h 後では図 6(b) のように黒褐色となり、さらに分解が進行した。EMI-Cl との反応においても、同様の変色過程が見られた。

ホスホニウム系カチオンをもつ  $\text{P}_{14,6,6,6}\text{Cl}$  と混合した場合、反応開始後 3 h の時点では溶液は分解せず黄色透明を保ち、 $\text{KO}_2$  に溶け残りが生じていた (図 6(c))。しかし反応時間を 24 h とすると溶液は不透明となり、褐色沈殿が生じた (図 6(d))。

アミド系アニオンを有する EMI- $\text{Tf}_2\text{N}$  との反応では、図 6(e) のように 3 h の反応によって混合物は超酸化由来の黄色が完全に褪色し、白濁した分解物が見られた。これは超酸化イオンが完全に分解に寄与したことを示唆するものである。

このように、いずれの場合にも、化学的に安定といわれるイオン液体の分解反応が、超酸化イオンによって容易に進行することがわかった。今後、環状イオノホアとしてクラウンエーテルを用いた超酸化イオン液体を分解試験も行う予定である。

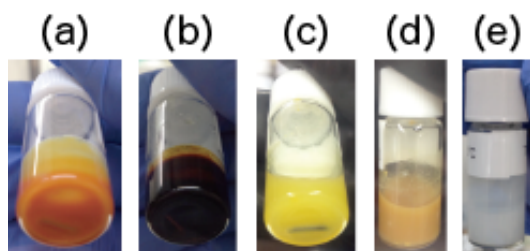


図 6  $\text{KO}_2$  との反応による分解試験結果

- (a) BMMI-Cl、反応時間 3 h
- (b) BMMI-Cl、反応時間 24 h
- (c)  $\text{P}_{14,6,6,6}\text{-Cl}$ 、反応時間 3 h
- (d)  $\text{P}_{14,6,6,6}\text{-Cl}$ 、反応時間 24 h
- (e) EMI- $\text{Tf}_2\text{N}$ 、反応時間 3 h

## 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 1 件)

1. Daisuke Ishikawa, Ayumu Hashimoto, Atsushi Kitada, and Kuniaki Murase, Solubility and Stability of Superoxide Radical Anions in Room-Temperature Ionic Liquids, *ECS Transactions*, **58**(25), 33-37 (2014), 査読あり, DOI: 10.1149/05825.0033ecst

[学会発表] (計 5 件)

1. Daisuke Ishikawa, Atsushi Kitada, Kazuhiro Fukami, and Kuniaki Murase, Quest for Ether-Coordinated Superoxide Ionic Liquids, 226th Meeting of the Electrochemical Society, Oct. 5-10, 2014, Cancun, Mexico (発表予定)

2. 石川大祐, 北田 敦, 深見一弘, 邑瀬邦明, 錯カチオンを用いる超酸化イオン液体の設計, 日本セラミックス協会第 27 回秋季シンポジウム, 2014 年 9 月 9 日~11 日, 鹿児島大学郡元キャンパス (発表予定)
3. 石川大祐, 北田 敦, 深見一弘, 邑瀬邦明, エーテル配位型超酸化イオン液体の探索, 電気化学会第 81 回大会, 2014 年 3 月 29 日~31 日, 関西大学千里山キャンパス
4. 石川大祐, 北田 敦, 邑瀬邦明, エーテル配位型超酸化イオン液体の合成, 平成 25 年度第 3 回関西電気化学研究会, 2013 年 12 月 7 日, 産業技術総合研究所 (池田)
5. Daisuke Ishikawa, Ayumu Hashimoto, Atsushi Kitada, and Kuniaki Murase, Solubility and Stability of Superoxide Radical Anions in Room-Temperature Ionic Liquids, 224th Meeting of the Electrochemical Society, Oct. 27-Nov. 1, 2013, San Francisco, CA, USA
6. 石川大祐, 北田 敦, 邑瀬邦明, 杉村博之, エーテル配位型超酸化イオン液体の探索, 第 4 回イオン液体討論会, 2013 年 11 月 20 日~11 日, 慶應義塾大学日吉キャンパス (優秀ポスター賞受賞)

[その他]

Web site :

[www.echem.mtl.kyoto-u.ac.jp/](http://www.echem.mtl.kyoto-u.ac.jp/)

[www.echem.mtl.kyoto-u.ac.jp/awards/award\\_131121\\_ishikawa.gif](http://www.echem.mtl.kyoto-u.ac.jp/awards/award_131121_ishikawa.gif)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

邑瀬 邦明 (Kuniaki MURASE)  
京都大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号 : 30283633

### (2) 研究分担者

北田 敦 (Atsushi KITADA)  
京都大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号 : 30636254

### (3) 研究協力者

石川大祐 (Daisuke ISHIKAWA)  
京都大学・大学院工学研究科・修士課程学生

深見一弘 (Kazuhiro FUKAMI)  
京都大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号 : 60452322