

# 大学間連携等による共同研究報告書

## 《液液界面の物質移動過程の解明に関する基礎研究》

1. 報告書作成年月日：2019年11月29日
2. 補助対象年度：2018年度（2018年4月1日～2019年3月31日）
3. 共同研究期間：2018年4月1日～2021年3月31日

4. 研究の目的：甲南大学機能分子化学科では、疎水性イオン液体 | 電解質水溶液界面を利用した塩橋やイオンの溶媒抽出に関する測定・界面での電子・原子・分子レベルから連続体までの理論解析を行っている。また、京都工芸繊維大学前田耕治先生の研究室では、油水界面のイオン移動・電子移動に関する電気化学に関する研究を一貫しておこなっている。両者の研究は共通点も多いが、本学の疎水性イオン液体に関する合成技術や理論解析と京都工繊大での精密電気化学測定の基礎との共同研究による相乗効果により、液液界面での物質移動過程に新たな知見が得られることが期待される。

液液界面を利用して、生体膜におけるエネルギー変換や神経伝導などの機構や燃料電池におけるナフィオン膜のイオン移動過程などを明らかにするため、電気化学実験と計算機実験の共同を実施する。

### 5. 研究組織

#### (1) 研究分担者

研究分担者氏名：山本雅博

ローマ字氏名： Masahiro Yamamoto

所属研究機関名：甲南大学

部局名：理工学部機能分子化学科

職名：教授

研究者番号（8桁）：60182648

研究分担者氏名：前田耕治

ローマ字氏名： Kohji Maeda

所属研究機関名：京都工芸繊維大学

部局名：分子化学系

職名：教授

研究者番号（8桁）：00229303

#### (2) 研究協力者

研究協力者氏名：甲南大学理工学部・准教授 村上良

ローマ字氏名： Ryo Murakami

研究協力者氏名：甲南大学理工学部・教授 茶山健二

ローマ字氏名： Kenji Chayama

研究協力者氏名： 甲南大学理工学部・教授 町田信也

ローマ字氏名： Nobuya Machida

## 6. 実施経過：(継続中)

(1) 2018年度は、海中の水素イオン濃度の単独イオン活量係数の測定および解析をおこなった。塩酸および塩化ナトリウム溶液を人工的に混合し、水素電極および Ag/AgCl 参照電極間の電位差を疎水性イオン液体塩橋をもちいて測定し、水素イオン濃度の単独イオン活量係数を求めた。海水の pH を正確に見積もることは、環境問題に対して大きな寄与をすることが期待される。

(2) TBMOEP<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>水溶液と Li<sup>+</sup>C<sub>2</sub>C<sub>2</sub>N<sup>-</sup>水溶液から TBMOEP<sup>+</sup>C<sub>2</sub>C<sub>2</sub>N<sup>-</sup>イオン液体のメタセシス合成を電位差滴定によりモニターしながら、正確な当量点を決定した。どちらかの溶液が過剰になるとイオン液体中に塩化物イオンやリチウムイオンが残留し、多数回の洗浄でも残存する可能性が小さくなることを目的としている。

(3) 生体での電子伝達系と ATP 合成系の共役モデルとして、イオンが膜透過する経路と電子が膜透過する経路を空間的に分離させた共役系を人工液膜により構築し、両系が同一化学種で共役する例を取り上げ、各系の界面電荷移動だけでなく空間的な距離が共役速度を決める一要因であることを示した。

(4) 燃料電池の正極と負極間のイオン伝導体として働くナフィオン膜のイオン伝導過程を調べるために、水相 | 有機相あるいは水相 | 水相界面の間にナフィオン膜を設置して、電気化学測定を実施した。イオン透過電流の時間変化より、イオン透過の速度や選択性を評価した。

(5) 微粒子で安定化されたエマルションは、一般に互いに相互溶解性が低い油相と水相を用いて行われる。一方、これらの両相に溶解する低級アルコールなどの物質を加える場合、微粒子の油/水界面に対する濡れ性は、低級アルコールの濃度により制御されることが期待される。そこで、低級アルコールの濃度ならびに 2 種類の微粒子混合物の組成を実験変数としたエマルションの安定化についての研究を行った。

(6) 疎水的な微粒子と水溶液を密閉容器中で攪拌すると、液滴が空気中に分散された分散系（リキッドビーズ）が生じる。しかし、リキッドビーズの形成要因や形成機構は未解明である。本研究では、高分子を溶質とする水溶液を用い、水溶液濃度に伴い変化する表面張力や粘度などの溶液物性や攪拌条件の観点から形成要因や形成機構について検討した。

## 7. 研究成果：

(1) 従来混合電解質水溶液での水素イオンの単独イオン活量は、水溶液のイオン強度を一定にすればほぼ変わらないと考えられていたが、本測定では一定の値とはならなかった。また、Fraenkel の smaller ion shell モデルとも一致せず新たな理論解析が必要となった。海中の水素イオン濃度の単独イオン活量係数の測定および解析は、4 件の学会発表をおこなった。

(2) イオン液体のメタセシス合成では、イオン液体構成カチオンと塩化物イオンの濃厚水溶液とイオン液体構成アニオンとリチウムカチオンの濃厚水溶液を混合して行う。これまでは反応を完全におこなうために、どちらかを小過剰にして合成を行ってきたが、我々の方法では当量になる点を電位をモニターすれば正確に決定することができ、不純物の少ない純粋なイオン液体を合成することが容易になった。この研究については 2 件の学会発表をおこなった。

(3) イオン透過と電子透過の共役反応では、同一化学種が共役に関わり場合に、両サイトの距離に依存して、触媒的な透過速度の増大が生じることを見出した。(学会発表、投稿準備中)

(4) ナフイオン膜のイオン透過について、水相 | 膜 | 有機相系と水相 | 膜 | 水相系を比較することで、イオンの種類によって、膜中の拡散が支配的な場合と電気泳動が支配的な場合に分けられることを見出した (学会発表)

(5) 低級アルコールとしてエタノールを用い、2 種類の微粒子混合物を安定化剤としたエマルションの作製とその特性評価を行った。エタノールの濃度と微粒子混合物の組成によりエマルションのタイプが制御されることや、一方の微粒子がエマルションの不安定化を誘起する特異な現象を見出し、その不安定化機構についてのモデルを実験的に提案した。(学会発表 1 件)

(6) 高分子水溶液の濃度と疎水的な微粒子の濃度は、形成される物質の特性に大きな影響を与えることを明らかにした。特に、水溶液濃度が比較的低い場合、水溶液濃度の増加に伴う微粒子の空気/水溶液表面に対する濡れ性の増加が生じ、リキッドビーズの形成が促進されることを見出した。また、一定の水溶液および微粒子濃度において、攪拌時間の増加に伴い液滴サイズは減少することが示唆された。(学会発表 2 件)

## 8. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 4 件)

Murakami R, Kobayashi S, Okazaki M, Bismarck A and Yamamoto M, "Effects of Contact Angle and Flocculation of Particles of Oligomer of Tetrafluoroethylene on Oil Foaming" *Front. Chem.*, **2018**, 6, Article 435. DOI: <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00435>

Emi Kusakabe; Yui Nakamura; Kohji Maeda; Mao Fukuyama; Yumi Yoshida, "Effect of oxidation ratio of conducting polymer on potential stability of the conducting polymer-coated electrode in voltammetric cell for the ion transfer", *J. Electroanal. Chem.*, **825**, pp.8-15 (2018). DOI: [10.1016/j.jelechem.2018.07.057](https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.07.057)

Mari Toyama, Takumi Isono, Atsushi Ichiyama, Kenji Chayama  
Crystal Structure of 9-Aza-3,6,12,15-tetrathiaheptadecane Hydrochloride  
X-ray Structure Analysis Online 2018,34, pp.7-8. DOI: <https://doi.org/10.2116/xraystruct.34.7>

Miura A, Rosero-Navarro N, Sakuda A, Tadanaga K, Phuc N, Matsuda A, Machida N, Hayashi H, Tatsumisago M, "Liquid-phase syntheses of sulfide electrolytes for all-solid-state lithium battery", *Nature Reviews Chemistry*, **3**, pp.189-198 (2019). DOI: <https://doi.org/10.1038/s41570-019-0078-2>

[学会発表] (計 29 件)

- (1) 第 7 回 JACI GSC シンポジウム Japan Association for Chemical Innovation, Green and Sustainable Chemistry 新化学技術推進協会 疎水性イオン液体塩橋を用いる HCl-NaCl 混合電解質溶液中の水素イオンの単独イオン活量測定 大西祐貴(甲南大院自然科学), 垣内隆(甲南大院自然科学, pH 計測科学ラボラトリー), 山本雅博(甲南大理工), 村上良 (甲南大理工)
- (2) 69th Annual ISE Meeting Bologna, Italy, Takashi Kakiuchi (Functional Molecular Chemistry, Konan University, Kobe, Japan), Keiji Nakano, Yuki Onishi, Masahiro Yamamoto, Potentiometric Titration of Ionic Liquid Formation in Aqueous Solutions - Preparation of High Purity Ionic Liquids and Beyond
- (3) 69th Annual ISE Meeting Bologna, Italy, Masahiro Yamamoto (Department of Chemistry, Konan University, Kobe, Japan), Tatsuya Higuchi, Choka Yomomo, The vdW-DFT First-principles

Calculation of Graphite Intercalation Compounds of Lithium: Diffusion Barrier and Charge Dependence

- (4) 日本分析化学会第 67 年会(仙台) 凹凸をもつ電極界面での電気二重層効果 山本雅博 1, 加納健司 2 (甲南大理工 1, 京大院農 2)
- (5) 第 69 回コロイドおよび界面化学討論会(筑波大学) P026 微粒子の混合に伴う微粒子安定化エマルションの不安定化 (1 甲南大院自然科学, 2 甲南大理工) 小川 純平 1, 山本 雅博 2, 村上 良 2
- (6) 第 69 回コロイドおよび界面化学討論会(筑波大学) P046 リキッドビーズの形成と液体のレオロジー特性の相関 (1 甲南大院自然, 2 甲南大理工) 阪井 大 1, 小倉 真信 1, 山本 雅博 2, 村上 良 2
- (7) 第 69 回コロイドおよび界面化学討論会(筑波大学) P047 リキッドビーズの形成における調製条件の効果 (1 甲南大院自然, 2 甲南大理工) 小倉 真信 1, 阪井 大 1, 山本 雅博 2, 村上 良 2
- (8) 2018 年 電気化学秋季大会(金沢) HCl-NaCl 混合電解質水溶液中の水素イオン活量の混合比依存性における特異性の検討 ○大西 佑貴 1, 垣内 隆 3, 山本 雅博 2, 村上 良 2 (1. 甲南大学大学院、2. 甲南大学理工学部、3. pH 計測科学ラボラトリー)
- (9) 2018 年 電気化学秋季大会(金沢) ミクロ孔サイズの構造特異的電気二重層が界面電子移動速度に与える影響 ○中西 聖嗣 1, 北隅 優希 1, 白井 理 1, 中西 和樹 2, 山本 雅博 3, 加納 健司 1 (1. 京都大学大学院農学研究科、2. 京都大学大学院理学研究科、3. 甲南大学理工学部)
- (10) 第 64 回 ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会(壱岐の島ホール) 1G4 ○垣内 隆 1,2, 中野慶二 1, 小松原 滉太 1, 山本雅博 1, 村上 良 1 (1 甲南大学理工学部、2 pH 計測科学ラボラトリー) イオン液体塩橋付き銀塩化銀電極の電位差滴定への応用とイオン液体の精密合成法の提案
- (11) 第 64 回 ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会(壱岐の島ホール) 1P12 帯電した貫通孔中の電解質溶液の電気特性 ○北隅優希 1, 白井理 1, 山本雅博 2, 加納健司 1 (1 京都大院農 2 甲南大理工)
- (12) 第 64 回 ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会(壱岐の島ホール) 1P16 比誘電率が電極界面近傍でバルクの値から小さくなると電位・キャパシタンスにどの程度影響をあたえるのか? ○ 山本雅博 (甲南大理工)
- (13) 第 64 回 ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会(壱岐の島ホール) 2P10\* イオン液体塩橋の電位安定化のためのイオン液体相疎水化の試み ○川本拓実 1, 垣内隆 2, 山本雅博 3, (1 甲南大院自然 2 pH 計測科学ラボラトリー 3 甲南大理工)
- (14) 第 64 回 ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会(壱岐の島ホール) 2P18\* HCl-NaCl 混合電解質水溶液中の水素イオン活量の混合比依存性に対するイオン強度効果 ○大西 佑貴 1, 垣内 隆 2, 山本 雅博 3, 村上 良 3 (1 甲南大院自然 2 pH 計測科学ラボラトリー 3 甲南大理工)
- (15) 電気化学会第 86 回大会(京都大学) 高疎水性イオン液体の電位決定イオン液体への混入によるイオン液体塩橋を横切る相間電位差の安定化の試み ○川本 拓実 1, 大西 佑貴 1, 垣内 隆 2, 山本 雅博 1, 村上 良 1 (1. 甲南大学、2. pH 計測科学ラボ)

- (16)電気化学会第 86 回大会(京都大学) ネルンスト式: その意味の多義性と現代的意義 ○垣内 隆 1、Samec Zdenek2 (1. pH 計測科学ラボラトリー、2. J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry)
- (17)電気化学会第 86 回大会(京都大学)  
イオン液体塩橋を用いる電池の端子間電位差による単独イオン活量決定の精度 ○大西 佑貴 1、垣内 隆 3、山本 雅博 2、村上 良 2 (1. 甲南大院自然、2. 甲南大学理工、3. 甲南大・pH 計測科学ラボ)
- (18) 前田耕治, 長谷部万希, 杉本啓吾, 吉田裕美、「銀電極多段フローセルを用いたアニオンの分別定量」、第 78 回分析化学討論会、2018 年 5 月 26 日、宇部市
- (19) 南井一志, 棟安研介, 吉田裕美, 福山真央, 前田耕治「空間的に分離したイオンと電子の膜透過共役を律する電気化学的要因」日本分析化学会第 67 年会 (東北大学 2018 年 9 月 12 日)
- (20) 深谷好芳, 吉田匡志, 吉田裕美, 前田耕治、「イオン移動ポルタンメトリーを用いるナフィオン膜イオン透過性の評価」、第 64 回ポーラログラフイーおよび電気分析化学討論会 (彦根市 2018 年 11 月 22~23 日)
- (21) 南井一志, 棟安研介, 吉田裕美, 福山真央, 前田耕治「イオンと電子の膜透過共役の時間的・空間的特性の電気化学的考察」、第 64 回ポーラログラフイーおよび電気分析化学討論会 (彦根市 2018 年 11 月 22~23 日)
- (22) 松本光広, 南井一志, 吉田裕美, 前田耕治、「自発的膜電位振動系と非振動系の共役」、第 64 回ポーラログラフイーおよび電気分析化学討論会 (彦根市 2018 年 11 月 22~23 日)
- (23) 大西彩由佳, 長谷部万希, 杉本啓伍, 吉田裕美, 前田耕治「3 電極一体チューブ型セルを用いるハロゲン化物の分別定量」、第 64 回ポーラログラフイーおよび電気分析化学討論会 (彦根市 2018 年 11 月 22~23 日)
- (24) 10th International Conference on Nano and Supramolecular Chemistry 2018 (ISNSC2018)  
Kenji Chayama, Tomoaki Mori, Kenta Adachi, Yoshiaki Morita, Satoshi Iwatsuki (Fac. Sci. and Eng., Konan university) Macrocyclic and Acyclic Polythioethers as Selective Reagents for Soft Metal Ions, and their Application for Novel Analytical Systems.
- (25) International Conference on Solubility Phenomena and Related Equilibrium Processes 18 (ISSP 18)  
Kenji Chayama, Hina Okazaki, Honami Tanada, Mari Toyama and Satoshi Iwatsuki (Fac. Sci. and Eng., Konan university) Coextraction Behaviors of Dyes into an ionic liquid phase formed in an aqueous solution
- (26) 日本分析化学会第 67 年会(仙台) 水溶液中のイオン液体生成を利用した鉄イオンの定量  
井上優輝、犬飼雅、外山真理、岩月聡史、茶山健二 (甲南大・理工)
- (27) 日本分析化学会第 67 年会(仙台) 水溶液中のイオン液体生成反応を利用する色素の濃縮分離  
茶山健二、岡崎弘奈、棚田帆南、外山真理、岩月聡史 (甲南大・理工)
- (28) 第 37 回溶媒抽出討論会 (京都) 水溶液中で生成するイオン液体に共抽出される色素の分配挙動  
茶山健二、井上優輝、宇野綾、外山真理、岩月聡史 (甲南大・理工)
- (29) 町田信也、野瀬雄太、「 $(50-x)\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot x\text{Li}_2\text{WO}_4 \cdot 50\text{LiPO}_3$  (mol%) ガラスの作製とそのリチウムイオン伝導特性」、第 44 回固体イオニクス討論会 (京都大学 2018 年 12 月 5 日~7 日)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者：  
種類：  
番号：  
出願年：  
国内外の別：

○取得状況（計 件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年：  
国内外の別：