

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：2020年10月10日

2. 補助対象年度：2019年度（2019年4月1日～2020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) 2019年度は、シュウ酸水溶液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。シュウ酸水溶液に水素電極および Ag/AgCl 参照電極をいれ、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。シュウ酸は弱酸であり、その pKa 値が単独イオン活量の測定からどのように矛盾なく求められるのかは今後の課題で

ある。

(2) TBMOEP⁺Cl⁻水溶液とLi⁺C₂C₂N⁻水溶液からTBMOEP⁺C₂C₂N⁻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。本年度は参照電極に疎水性イオン液体と共通のカチオンを入れて電位の安定性を目指した。

(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、時間依存性、空間依存性を調査中である。

同一化学種が共役に関わる場合に、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。

(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ている。

(5) 微粒子によるエマルションの安定化において、エマルションを構成する2相に対する微粒子の濡れ性はもっとも重要な因子の一つである。エマルションを構成する2相のうちいずれか1つの相の組成を調節することにより、微粒子の濡れ性が制御されることが報告されている。本研究では、エタノールと水の混合物から成る極性溶媒相(P相)と、ドデカンとミチスチン酸メチルの混合物から成る油相(O相)を用い、これら2相の組成の調節により微粒子の濡れ性の制御を試みた。

(6) 固体電解質-イオン性液体-硫化リチウム界面における硫化リチウムの電気化学的酸化反応の検討を試みている。この反応は革新型リチウムイオン二次電池の正極充電反応として期待されるものである。電解質溶液を用いた反応では電解質溶液中に反応中間体となるポリサルファイドイオンが溶出してしまうため、電池正極としては劣化してしまう。ポリサルファイドイオンの溶解度が低いイオン性液体を少量使用することにより、電気化学的な接触を担保し、可逆的な電気化学反応を実現することを目的としている。

7. 研究成果：

(1) シュウ酸水溶液の単独イオン活量の測定により、1段目の解離定数 K_{a1} が $0.1\text{--}10\text{ mmol dm}^{-3}$ では 0.050 、 $10\text{--}600\text{ mmol dm}^{-3}$ では 0.10 となることを明らかにした。我々が求めた解離定数 K_{a1} は活量を使った熱力学的平衡定数であるが、これは濃度平衡定数を用いた文献値 0.0537 と基本的に一致した。ただし、有意に差があるかどうかは、デバイヒュッケル極限則をつかった見積もりをしており、まだ確定していない。(卒研発表会で発表)

(2) イオン液体塩橋を使った参照電極に疎水性イオン液体のカチオンと共通のカチオンを溶解させた内部液を使用すると、NaClを内部液に使うのに対して長期的な電位の安定性が観測された。この参照電極は相分離滴定に用いるために開発したものであるが、内部液を共通カチオンをいれても滴定を繰り返しおこなうと電位がずれていくことは解消できなかった。また、イオン液体メタセシス合成にともなう滴定では、生成したイオン液体が参照電極に接触すると不安定な結果が得られた。(卒研発表会で発表)

(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、同一化学種が共役に関わる場合に、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)

(4) 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。前者の系と後者の系で、イオン透過を律速する過程がことなり、前者では水相と膜の分配過程が、後者では膜内の拡散過程が評価できることを見出した。(学会発表)

(4) 比較的低表面エネルギーを有する微粒子(シリコーン微粒子)を乳化剤として用い、エマルションの作製とその特性評価を行った。P 相中のエタノールの濃度が高い領域でのみ O/P 型のエマルションが形成されるが、幅広い組成領域で合一に対して比較的安定な P/O エマルションが形成された。また、P 相中のエタノール濃度が低く、O 相中のドデカンの濃度が高い領域では合一に対して不安定な P/O エマルションが形成された。これらの結果から、2 相の組成の調節により微粒子の濡れ性の制御が可能であることが示唆された。(学会発表 1 件)

(6) 固体電解質-硫化リチウム界面における硫化リチウムの電気化学的酸化反応が可逆的に進行することを確認し、硫化リチウムがリチウムイオン二次電池の正極として機能することを報告した(卒研発表)。この反応は電子導電材として添加した炭素系材料(アセレンブラック、クノーベルなど)によって、その可逆性が変化することが示唆された。また、この複合電極にイオン性液体を添加することを試みている。

8. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 6 件)

- (1) Tatsuya Kameyama, Hiroki Yamauchi, Takahisa Yamamoto, Toshiki Mizumaki, Hiroshi Yukawa, Masahiro Yamamoto, Shigeru Ikeda, Taro Uematsu, Yoshinobu Baba, Susumu Kuwabata, Tsukasa Torimoto . “Tailored Photoluminescence Properties of Ag(In,Ga)Se₂ Quantum Dots for Near-Infrared In Vivo Imaging” *ACS Applied Nano Materials*, 2020, 3, 3275-3287 DOI: <https://doi.org/10.1021/acsnm.9b02608>
- (2) Mari Toyama and Kenji Chayama
Crystal Structure of 6-Aza-3,9-dithiaundecane Hydrochloride
X-ray Structure Analysis Online 2019,35, pp.55-56.
- (3) Kenji Chayama, Takumi Hirooka, Satoshi Iwatsuki
Thermosensitive gels incorporating cyclic monoazatetrathioether units for the selective extraction of class *b* metal ions
J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem. Vol. 94, pp.211-218,2019
<https://doi.org/10.1007/s10847-019-00928-4>
- (4) 町田 信也, 増田 将太, 野瀬 雄太, 藤次 康成, 中川 十志
「リチウムイオン伝導性 Li₂SO₄-LiPO₃ 系ガラスの合成条件の検討」
粉体および粉末冶金, vol.67, No.3, 153-157 (2020).
<https://doi.org/10.2497/jjspm.67.153>
- (5) 町田 信也, 野瀬 雄太, 中川 十志

「(50-x)Li₂SO₄·xLi₂WO₄·50LiPO₃(mol%)ガラスの作製とリチウムイオン伝導特性」
粉体および粉末冶金, vol.67, No.3, 158-162 (2020).

<https://doi.org/10.2497/jjspm.67.158>

- (6) Akira Miura¹, Nataly Carolina Rosero-Navarro¹, Atsushi Sakuda,
Kiyoharu Tadanaga, Nguyen H. H. Phuc, Atsunori Matsuda, Nobuya Machida,
Akitoshi Hayashi and Masahiro Tatsumisago
Liquid-phase syntheses of sulfide electrolytes for all-solid-state lithium battery,
Nature Reviews Chemistry, vol.3, 189-198 (2019).
<https://doi.org/10.1038/s41570-019-0078-2>

[学会発表] (計 22 件)

- (1) 日本分析化学会第 79 回分析化学討論会 飽和 KCl 水溶液を内部液とするイオン液体塩橋付き
参照電極の電位, 金丸 朝香¹・大西 佑貴¹・川本 拓実¹・垣内 隆^{1,2}・山本 雅博¹・村上 良
¹, (甲南大理工¹・pH 計測科学ラボラトリー²)
- (2) The Seventeenth International Symposium on Electroanalytical Chemistry & The Third
International Meeting on Electrogenerated Chemiluminescence (17th ISEAC & 3rd ECL)
August 22-25, 2019, Changchun, Jilin, China, Electrochemical Aspects
of Argentometric Titration - Solubility of silver halides and the Nernst equation,
Takashi KAKIUCHI*^{a,b} and Masahiro YAMAMOTO^a (^a Department of Chemistry of Functional
Materials, Konan University, Okamoto8-9-1, Kobe, Japan, ^b pH Science and Technology
Laboratory, Kinomoto 1058, Wakayama 640, Japan)
- (3) 2019 年 電気化学秋季大会 (山梨大学) 山本雅博 半導体 | 電解質溶液界面の電気二重層
- (4) 日本分析化学会第 68 年会 (千葉) Mg イオン電池に用いる有機溶媒中での溶媒和構造の量子化
学計算, 山本 雅博・平井 信・小西 遼太郎 (甲南大理工)
- (5) 日本分析化学会第 68 年会 (千葉) AgCl 沈殿滴定における Fajans 法による滴定終点の当量点か
らの偏移について 垣内 隆^{1,2}・小松原 滉太¹・山本 雅博¹・村上 良¹ (甲南大理工
¹・pH 計測科学ラボ²)
- (6) 第 70 回コロイドおよび界面討論会 (2019) Okinawa Colloids 2019, Coalescence
destabilization of particle-stabilized emulsions associated with mixing particles, Ryo
Murakami¹, Junpei Ogawa¹, Masahiro Yamamoto (Konan Univ. Dept. of Chem.)
- (7) 第 65 回ポーラログラフイーおよび電気分析化学討論会 The International Joint Meeting of
the Polarographic Society of Japan (PSJ) and National Taiwan University (NTU), Takumi
Kawamoto, Takashi Kakiuchi, Masahiro Yamamoto, Ryo Murakami (Konan Univ.) Interfacial
properties of a binary ionic liquid composed of a potential-determining and a highly
hydrophobic salts in contact with water
- (8) 第 65 回ポーラログラフイーおよび電気分析化学討論会 The International Joint Meeting of
the Polarographic Society of Japan (PSJ) and National Taiwan University (NTU) Masahiro
Yamamoto (Konan Univ.) Electrical double layer across semiconductor (S) | electrolyte
solution (E), metal (M) | S, S | S interfaces
- (9) 第 65 回ポーラログラフイーおよび電気分析化学討論会 The International Joint Meeting of
the Polarographic Society of Japan (PSJ) and National Taiwan University (NTU)
Yuki Kitazumi, Seiji Nakanishi, Masahiro Yamamoto, Osamu Shirai, Kenji Kano (Kyoto

- Univ.) Modeling the acceleration of the redox reaction due to the heterogeneity of the electrical double layer caused by the microstructure at the electrode surface
- (10) 第 10 回イオン液体討論会 大阪大学会館 (大阪大学豊中キャンパス内) イオン液体—水 2 相系の電気化学 (pH 計測科学ラボラトリー、甲南大理工) 垣内 隆
- (11) 同一化学種を介したイオンと電子の膜透過共役の空間依存性、○前田耕治, 南井一志, 福山真央, 吉田裕美、第 79 回分析化学討論会 (北九州国際会議場 & AIM、2019 年 5 月 18 日～19 日)
- (12) フッ素系高分子膜を介したイオン透過ボルタンメトリーにおける W | M | O 系と W | M | W 系の比較、○深谷好芳, 吉田匡志, 吉田裕美, 前田耕治、日本分析化学会第 68 年会 (千葉大学、2019 年 9 月 11 日～13 日)
- (13) 3 電極一体型フローセルを用いたハロゲン化物イオンの分別定量、○大西彩由佳, 杉本啓伍, 長谷部真希, 吉田裕美, 前田耕治、日本分析化学会第 68 年会 (千葉大学、2019 年 9 月 11 日～13 日)
- (14) エマルションおよびマイクロエマルション中でのルシゲニンの電気化学発光、廣瀬健人, ○鈴木真由子, 吉田裕美, 前田耕治、日本分析化学会第 68 年会 (千葉大学、2019 年 9 月 11 日～13 日)
- (15) Electrochemical evaluation of the ion transport through an ion exchange membrane、○深谷好芳, 吉田匡志, 吉田裕美, 前田耕治、第 5 回 持続成長可能な環境調和型社会形成に資する高分子材料の新展開に関する国際シンポジウム (京都工芸繊維大学、2019 年 10 月 14 日～18 日)
- (16) Spatial analysis of membrane coupling between ion transport and electron transport、南井一志, 福山真央, 吉田裕美, ○前田耕治、第 65 回ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会 (台湾 国立台湾大学、2019 年 11 月 6～8 日)
- (17) 日本分析化学会第 68 年会 (千葉大学)
イオン液体抽出物を高分子化する分子インプリント法
山本諒、大下宏美、岩月聡史、茶山健二 (甲南大・理工)
- (18) 溶媒抽出討論会 (佐賀大学)
イオン液体生成を用いた金属イオンの抽出と定量
井上優輝、大下宏美、岩月聡史、茶山健二 (甲南大・理工)
- (19) 溶媒抽出討論会 (佐賀大学)
イオン液体生成平衡を用いる色素の抽出
宇野綾、大下宏美、岩月聡史、茶山健二 (甲南大・理工)
- (20) 溶媒抽出討論会 (佐賀大学)
イオン液体生成反応を利用する色素の共抽出挙動
川西莉沙、外山真理、岩月聡史、茶山健二 (甲南大・理工)
- (21) リチウムイオン伝導性 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (LGPS) の湿式合成、○町田信也・橋本しおり・木下知昌、粉体粉末冶金協会 2019 年度春季大会、(東京工業大学、2019 年 6 月 4～6 日)
- (22) リチウムイオン伝導性 Li_2SO_4 - LiPO_3 系ガラスの合成条件の検討、○町田信也・増田将太・野瀬雄太、粉体粉末冶金協会 2019 年度春季大会、(東京工業大学、2019 年 6 月 4～6 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 0 件)

名称 :

発明者 :

権利者 :

種類 :

番号 :

取得年 :

国内外の別 :