

第 14 回イオン液体討論会 要 旨 集

2024 年 11 月 12 日（火）～14 日（木）
（12 日：若手シンポジウム）

郡山市中央公民館・勤労青少年ホーム
（福島県郡山市）



【主催】 イオン液体研究会

【協賛】 日本化学会，分子科学会，応用物理学会，化学工学会，
電気化学会，高分子学会，日本溶媒抽出学会，
日本イオン交換学会，日本分析化学会

第 7 回 若手シンポジウム

第14回イオン液体討論会タイムテーブル

時間	11月12日(火)	11月13日(水)	11月14日(木)
			受付 8:45~
9:00		受付 9:00~	特別講演【ホール】 津田哲哉先生 2KL01 9:00~9:40
9:30		開会挨拶	
10:00		記念講演第一部【ホール】 濱口宏夫先生・西川恵子先生 1PL01 9:40~10:20	休憩
10:30		休憩	一般講演②【ホール】 2AO01~2AO03 9:50~10:50
11:00		ポスター発表【講義室5-7】 奇番号 10:30~12:00	休憩
11:30			一般講演④【ホール】 2AO04~2AO06 11:00~12:00
12:00			一般講演⑤【講義室3-4】 2BO01~2BO03 9:50~10:50
12:30		昼食休憩 12:00~13:00	昼食 12:00~13:00
13:00		記念講演第二部【ホール】 渡邊正義先生 1PL02 13:00~13:40	一般講演⑥【ホール】 2AO07~2AO09 13:00~14:00
13:30	受付 13:30~	記念講演第二部【ホール】 伊藤敏幸先生 1PL03 13:40~14:20	一般講演⑦【講義室3-4】 2BO07~2BO09 13:00~14:00
14:00	若手シンポジウム 【講義室3-4】	休憩	休憩
14:30		一般講演①【ホール】 1AO01~1AO04 14:30~15:50	一般講演⑧【ホール】 2AO10~2AO12 14:10~15:10
15:00			一般講演⑨【講義室3-4】 2BO10~2BO12 14:10~15:10
15:30			表彰式・次回案内 閉会挨拶【ホール】 15:20~16:00
16:00			休憩
16:30		ポスター発表【講義室5-7】 偶数番号 16:00~17:30	
17:00			
17:30			
18:00	移動	移動	
18:30	懇親会(予定)	懇親会 18:30~20:30 【郡山ビューホテル アネックス】	
19:00			
19:30			
20:00			

第 14 回イオン液体討論会プログラム

2024 年 11 月 13 日 (水)

09:30-09:40	【ホール】 開会の挨拶
座長	【ホール】 渡邊 正義 (横浜国立大学)
09:40-10:20	記念講演第 1 部 1PL01 濱口 宏夫氏 (東京大学) 「イオン液体とイオン液体研究会」 西川 恵子氏 (千葉大学) 「イオン液体研究会と科研費特定領域研究」
10:20-10:30	休憩
10:30-12:00	ポスター講演 (奇数番号) 【講義室 5-7】
12:00-13:00	お昼休憩
座長	【ホール】 桑畑 進 (大阪大学)
13:00-13:40	記念講演第 2 部 1PL02 渡邊 正義氏 (横浜国立大学 先端科学高等研究院) 「イオン液体：この面白い物質にであって」
座長	【ホール】 金久保光央 (産業技術総合研究所)
13:40-14:20	記念講演第 2 部 1PL03 伊藤 敏幸氏 (鳥取大学・金沢大学バイオマス グリーン・イノベーションセンター) 「イオン液体研究 25 年」
14:20-14:30	休憩

第 14 回イオン液体討論会プログラム

2024 年 11 月 13 日 (水)

★口頭講演賞応募

座長	【ホール】一般講演① 木村 佳文 (同志社大学)
14:30- 14:50	1AO01 和周波発生振動分光を用いたイオン液体の疎水性液 / 液界面構造の研究 ○岩橋 崇 ¹ 、Kim Doseok ² 、大内 幸雄 ¹ (1.東京科学大・物質理工、2.Sogang 大・物理)
14:50- 15:10	1AO02 イオン液体中における CO ₂ 電解還元反応の in situ 表面増強赤外観測 ○本林 健太 ^{1,2} 、前野 義貴 ¹ 、池田 勝佳 ¹ (1.名工大院工、2.JST さきがけ)
15:10- 15:30	1AO03 Cyclic voltammetry of a sign-retention-type redox-active ionic liquid and its electron transport analysis ○田原 弘宣、宮地 将希、村上 裕人、相樂 隆正 (長崎大)
15:30- 15:50	1AO04 柔粘性結晶相に現れた不均一拡散ダイナミクス ○西川 恵子 ¹ 、藤井 幸造 ¹ 、松本 一彦 ² 、阿部 洋 ³ 、藤田 正博 ⁴ (1.千葉大、2.京大、3.防衛大、4.上智大)
15:50- 16:00	休憩
16:00- 17:30	ポスター講演 (偶数番号) 【講義室 5-7】
17:30- 18:30	移動
18:30- 20:30	懇親会 【郡山ビューホテルアネックス】

第 14 回イオン液体討論会プログラム

2024 年 11 月 14 日 (木)

★口頭講演賞応募

座長	【ホール】 西 直哉 (京都大学)	
09:00-09:40	特別講演 2KL01 津田 哲哉氏 (千葉大学) 「室温溶融塩とイオン液体 ～ 室温溶融塩からの挑戦状～」	
09:40-09:50	休憩	
	【ホール】 一般講演②	【講義室 3-4】 一般講演③
座長	藤井 健太 (山口大学)	中村 暢文 (東京農工大学)
09:50-10:10	2AO01★ Diffusion and Rotational Dynamics of Solute Molecules in Choline Chloride-Based Deep Eutectic Solvents: A Comparison with Ionic Liquids ○赤井 里衣 ¹ 、大澤 浩二 ² 、遠藤 太佳嗣 ² 、木村 佳文 ^{1,2} (1.同志社大院理工、2.同志社大理工)	2BO01★ Bio-compatible/degradable zwitterionic liquids ○Yusuke Morimoto ¹ 、Ai Ito ¹ 、Yevgen Karpichev ² 、Nicholas Gathergood ³ 、Kosuke Kuroda ¹ (1. Inst. of Sci. and Eng., Kanazawa Univ.、2. Dept. of Chem. and Biotech., Tallinn Univ. of Tech.、3. Sch. of Natural Sci., Univ. of Lincoln)
10:10-10:30	2AO02★ リチウム塩-スルホラン系ガラス形成液体電解質の双極子再配向緩和ダイナミクス ○大谷 恵理香 ¹ 、獨古 薫 ² 、韓 智海 ¹ 、梅林 泰宏 ¹ (1.新潟大院自然、2.横浜国大院工)	2BO02★ Generation and Screening of Ionic Liquids Using Machine Learning and Validation by Experiments: Cellulose Dissolution ○Gyanendra Sharma ¹ 、Mengyang Qu ¹ 、Yohei Samata ¹ 、Naoki Wada ¹ 、Hisaki Ikebata ² 、Shigeyuki Matsunami ³ 、Kenji Takahashi ¹ (1. Inst. of Sci. and Eng., Kanazawa Univ.、2. CrowdChem Co., Ltd.、3. NIMS)
10:30-10:50	2AO03★ Li(CF ₃ SO ₂) ₂ N-炭酸フルオロエチレンガラス形成液体電解質のイオン伝導特性とスペシエーション ○韓 智海 ¹ 、大谷 恵理香 ¹ 、番田 和樹 ¹ 、佐藤 陽菜 ² 、永峯 秀星 ² 、獨古 薫 ³ 、梅林 泰宏 ¹ (1.新潟大院自然、2.新潟大理、3.横浜国大院工)	2BO03★ Ionic Liquid-Catalyzed Transesterification of Cellulose in a Twin-Screw Extruder ○Romain Milotskyi、Gyanendra Sharma、Shiori Tsuchida、Tetsuo Fujie、Naoki Wada、Kenji Takahashi (Kanazawa Univ.)
10:50-11:00	休憩	

第 14 回イオン液体討論会プログラム

2024 年 11 月 14 日 (木)

★口頭講演賞応募

10:50-11:00	休憩	
	【ホール】一般講演④	【講義室 3-4】一般講演⑤
座長	梅林 泰宏 (新潟大学)	河野 雄樹 (産業技術総合研究所)
11:00-11:20	<p>2AO04★ Liquid Electrolytes Composed of a Novel Asymmetric Li Imide Salt for High Li Transference Number ○松山 由奈¹、Frederik Philippi¹、須藤 拓¹、後藤 高志¹、上野 和英^{1,2} (1.横浜国大院理工、2.横浜国大 IAS)</p>	<p>2BO04★ Phosphate-type zwitterionic liquid ○小森 鉄雄¹、蜂巢 歩¹、仁宮 一章²、高橋 憲司¹、黒田 浩介¹ (1.金沢大理工、2.金沢大新学術創成)</p>
11:20-11:40	<p>2AO05★ Effect of Ether-Chain Modification of Organic Cation on Coordination Environments in Ionic Liquid Electrolytes ○Shaoning Zhang¹、Hiroki Wada¹、Shengan Wu¹、Jinkwang Hwang¹、Kazuki Yoshii²、Kazuhiko Matsumoto¹ (1. Grad. Sch. of Eng., Kyoto Univ., 2. AIST)</p>	<p>2BO05★ イオンゲルの力学特性に及ぼす高分子溶媒和および金属イオン錯形成の効果 ○田代 智哉¹、加藤 亜蘭¹、作道 直幸²、酒井 崇匡²、藤井 健太¹ (1.山口大院創成、2.東大院工)</p>
11:40-12:00	<p>2AO06★ Synthesis and physical properties of new dicationic ionic liquids with difluorophosphate anion ○鎌田 健太郎¹、野上 敏材²、中島 秀人³、西本 昂平¹、乾 直樹³、黄 珍光¹、松本 一彦¹ (1.京大院エネ科、2.鳥大工、3.京大院工)</p>	<p>2BO06★ Poly(ionic liquid)s-in-Salt Electrolytes: Understanding Complex Ion Coordination Structures and Their Correlation with Li-Ion Transport Mechanisms ○近藤 慎司^{1,2,3}、Ivan Popov⁴、Luke A. O'Dell²、上野 和英³、渡邊 正義³、Alexei P. Sokolov⁴、Maria Forsyth²、Fangfang Chen² (1.阪大、2.Deakin Univ., 3.横浜国大、4.Oak Ridge National Lab.)</p>
12:00-13:00	お昼休憩	

第 14 回イオン液体討論会プログラム

2024 年 11 月 14 日 (木)

★口頭講演賞応募

	【ホール】一般講演⑥	【講義室 3-4】一般講演⑦
座長	大内 幸雄 (東京科学大学)	伊藤 敏幸 (鳥取大学)
13:00-13:20	<p>2AO07★ Reductive deposition of base metal nanoparticles at the liquid liquid interface between a pyrrolidinium-based ionic liquid and oil ○荒木 孝太、Zhou Yishan、横山 悠子、作花 哲夫、西 直哉 (京大院工)</p>	<p>2BO07★ シアノボレート系アニオンを含む有機金属柔粘性イオン結晶の熱物性および光反応性 ○井上 亮汰¹、小篠 遥¹、持田 智行^{1,2} (1.神戸大院理、2.神戸大先端膜工学セ)</p>
13:20-13:40	<p>2AO08★ Interfacial structure and its potential dependence at a liquid/liquid interface between two immiscible ionic liquids studied using molecular dynamics simulation ○山口 和真、横山 悠子、作花 哲夫、西 直哉 (京大院工)</p>	<p>2BO08★ 真空雰囲気中におけるイオン液体の摩擦・摩耗特性 ○川田 将平¹、赤松 一輝¹、呂 仁国¹、小金沢 新治¹、谷 弘詞¹、宮武 正明²、佐々木 信也² (1.関西大、2.東京理科大)</p>
13:40-14:00	<p>2AO09★ Softness of ionic plastic crystals at the electrode interface: A molecular dynamics simulation study ○田端 伊織、横山 悠子、作花 哲夫、西 直哉 (京大院工)</p>	<p>2BO09★ Enhancement of CO₂ absorption by counter ionic liquid electrospray ○小野寺 悠祐¹、金子 泰²、牧野 貴至³、金久保 光央³、高奈 秀匡²、(1.東北大院工、2.東北大流体研、3.産総研)</p>
14:00-14:10	休憩	

第 14 回イオン液体討論会プログラム

2024 年 11 月 14 日 (木)

★口頭講演賞応募

	【ホール】 一般講演⑧	【講義室 3-4】 一般講演⑨
座長	高橋 憲司 (金沢大学)	岩田 耕一 (学習院大学)
14:10-14:30	<p>2AO10 Development of boron ionic liquids using active pharmaceutical ingredient ○白川 真¹、道上 宏之¹、亀川 展幸²、堀均²、松村 明³、鈴木 実⁴ (1.岡山大中性子医療研、2.森田薬品工業株式会社、3.筑波大、4.京大複合研)</p>	<p>2BO10 Multiphase coexistence in a single-component ionic liquids: Violation of Gibbs phase rule? ○阿部 洋、丸山 修正 (防衛大材料)</p>
14:30-14:50	<p>2AO11 膜タンパク質の構造を保持した水和イオン液体への溶解と熱安定性の向上 ○藤田 恭子¹、石井 佳穂¹、小林 和音¹、武部 豊²、溝端 栄一²、古谷 祐詞³ (1.東薬大薬、2.阪大院工、3.名大院工)</p>	<p>2BO11 Solubility-switchable ionic liquids: a new concept to control solubility of ionic liquids ○上村 明男 (山口大工)</p>
14:50-15:10	<p>2AO12 イオン液体およびイオンゲルの界面を利用した細胞培養 ○上木 岳士^{1,2}、猿渡 彩^{1,2}、山本 翔太¹、Dieb Sae¹、野口 秀典^{1,3}、袖山 慶太郎^{1,4}、中西 淳^{1,5,6} (1.NIMS、2.北大院生科院、3.北大院総化院、4.筑波大数理物質、5.早大院ナノ理工、6.東理大院マテリアル)</p>	<p>2BO12 アルギニンやその塩とリンゴ酸からなる液体生成機構 ○梅木 辰也¹、河村 建² (1.佐賀大理工、2.佐賀大院工)</p>
15:10-15:20	休憩	
15:20-16:00	【ホール】 表彰式・次回の案内 / 閉会の挨拶	

[P01] Electronic relaxation of β -carotene in ionic liquids and lipid bilayer membranes observed by femtosecond time-resolved near-infrared absorption spectroscopy

○小関 七聖、高門 輝、床次 俊郎、岩田 耕一 (学習院大理)

[P02] 環状スルホニルアミドアニオンを有する四級ホスホニウム型イオン液体の物理化学特性

○佐原 佑布子¹、菊地 聖也¹、堀田 英克¹、横引 明奈¹、土田 裕介²、綱島 克彦¹、山田 裕久³ (1.和歌山高専、2.米子高専、3.奈良工専)

[P03] Li-ion transfer rate at interface between inorganic solid electrolyte and highly concentrated liquid electrolyte

○高田 裕大¹、多々良 涼一^{1,2}、獨古 薫^{1,2} (1.横浜国大院理工、2.横浜国大 IAS)

[P04] Viscoelastic behavior of ionic liquid - amphiphile mixtures

○根本 文也、大古場 裕紀 (防衛大電情)

[P05] Relationship between the Viability of HEK293 Cells and Water State in the RPMI Medium with Ionic Liquids

中山 雅晴¹、○竹清 貴浩¹、上北 尚正¹、黒田 浩介²、宮崎 裕美³、中村 伸吾³、山田 雅巳¹、吉村 幸浩¹ (1.防衛大応化、2.金沢大理工、3.防衛医大防衛医学研)

[P06] In Silico Screening of Cationic Cores in Ionic Liquids for Cellulose Dissolution

○Mengyang Qu、Gyanendra Sharma、Naoki Wada、Kenji Takahashi (Inst. of Sci. and Eng., Kanazawa Univ.)

[P07] Analysis of facilitated transport of carbon dioxide through supported membranes with ionic liquid mixtures

○金崎 悠、河野 雄樹、牧野 貴至 (産総研)

[P08] Prediction of CO₂ separation characteristics in supported ionic liquid membranes using machine learning with multi-modal input

○藤井 達也、河野 雄樹、金崎 悠、牧野 貴至 (産総研)

[P09] トリブチルメチルホスホニウム ジメチルホスフェート水溶液の熱力学特性

○金久保 光央¹、山 拓司²、児玉 大輔²、Umair Yaqub Qazi¹、牧野 貴至¹、五舛目 清剛¹、前田 哲彦¹、水口 洋平³、渡邊 努³ (1.産総研、2.日大工、3.日本化学工業株式会社)

[P10] 水電解水素除湿に用いるイオン液体の平衡吸水特性評価

○五舩目 清剛¹、金久保 光央¹、前田 哲彦¹、黒坂 万里子¹、古谷 博秀¹、伊澤 康浩²、秋田 智行³、井戸田 芳典³、濱口 豪³ (1.産総研、2.トヨタ自動車株式会社、3.株式会社豊田中央研究所)

[P11★] Ru含有イオン液体の光反応による多核錯体の形成

○小篠 遙¹、持田 智行^{1,2} (1.神戸大院理、2.神戸大先端膜工学セ)

[P12★] 二重結合を有するオニウムカチオンを組み込んだ配位高分子の合成と熱的性質

○中園 陽介¹、持田 智行^{1,2} (1.神戸大院理、2.神戸大先端膜工学セ)

[P13★] Development of Mg-ion Conductors Using Ionic Plastic Crystals (I) -Effect of Anion Species-

○廣津 義史、竹岡 裕子、陸川 政弘、藤田 正博 (上智大理工)

[P14★] UCST/LCST型相変化を示すイオン液体/水混合系の相挙動に対する圧力の影響の調査

○稲田 陸音、柿部 剛史、松田 聡、前田 光治、岸 肇 (兵庫県大院工)

[P15★] Effects of Ion Species and Pressure on Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide in Ionic Liquids

○西田 匡希¹、安井 章裕¹、西脇 遼人¹、遠藤 太佳嗣²、木村 佳文^{1,2} (1.同志社大院理工、2.同志社大理工)

[P16★] Conductivity change of a redox-active ionic liquid crystal by phase transition in solid/liquid crystal/isotropic liquid phases.

○坪田 英倫¹、田原 弘宣²、山田 博俊²、村上 裕人²、相樂 隆正² (1.長崎大院工、2.長崎大院総合生産)

[P17★] Spin dynamics of a TEMPO derivative in cyclodextrin-based deep eutectic ionic liquids

○林 雄大¹、古賀 成美²、田原 弘宣^{1,2}、村上 裕人^{1,2} (1.長崎大院総合生産、2.長崎大院工)

[P18★] 超濃厚アセトニトリル電解液の電極界面構造と電極反応メカニズム

○澤山 沙希¹、松上 優²、藤井 健太¹ (1.山口大院創成、2.熊本高専)

[P19★] Design of Lyotropic Liquid Crystals Containing Superconcentrated Electrolytes as Solvents for Creating 1D Lithium Ion Conductors

○横山 智美、一川 尚宏 (東京農工大)

[P20★] プロトン性溶媒中におけるリチウムイオンの回転ダイナミクス

○村木 幸実、下村 拓也 (室蘭工大院工)

[P21★] シクロデキストリンの包摂能を利用したイオン液体/水混合系の LCST 型相転移挙動の制御

○山口 沙緒里、中村 暢文、大野 弘幸、一川 尚広 (東京農工大)

[P22★] アミド類やカルバミド類と AlCl_3 混合物の相挙動とアルミニウムスペシエーション

○永峯 秀星¹、大谷 恵理香²、韓 智海²、神崎 亮³、牧 秀志⁴、北田 敦⁵、邑瀬 邦明⁶、梅林 泰宏² (1.新潟大学、2.新潟大院自然、3.鹿児島大院理工、4.神戸大院工、5.東大院工、6.京大院工)

[P23★] Phase separation of magnetic ionic liquids with asymmetric cationic gemini surfactants in water

○糟谷 直希、矢田 詩歩、近藤 行成 (東理大院工)

[P24★] Temperature dependence of photoluminescence property of phosphonium ionic liquids

○丸山 修生、根本 文也、阿部 洋 (防衛大機能材料)

[P25★] Effects of solvent viscosity and anion dependent solvation on the Z-E isomerization of imidazolium cations with phenylazo group

○伊藤 雄介、河合 明雄 (神奈川大院理)

[P26★] Effect of addition of inorganic salts on ionic liquid/water mixed systems exhibiting lower critical solution temperature (LCST) type phase transitions

○山川 瑞貴、高橋 拓海、田中 正樹、一川 尚広、中村 暢文 (東京農工大院工・機能イオン液体研究拠点)

[P27★] イミダゾリウム系イオン液体+ホスホニウム系イオン液体混合物の相分離挙動におよぼす親水性置換基の効果

○結城 翔太、下村 拓也 (室蘭工大院工)

[P28★] Cation-anion interactions of imidazolium-based ionic liquids in alcohol

○勅使瓦 真中、下村 拓也 (室蘭工大院工)

[P29★] NMR をもちいるイオン液体のルイス塩基性の評価

○小林 大河、下村 拓也 (室蘭工大院工)

[P30★] High-Speed Image Analysis of CO₂ Absorption Behavior in Ionic Liquids Using a Micro-Flow Channel

○首藤 望実¹、金子 泰²、牧野 貴至³、金久保 光央³、高奈 秀匡² (1.東北大院、2.東北大 流体研、3.産総研)

[P31★] Extraction of Metal Ions Using Quaternary-Ammonium-Salt-Type Gemini Ionic Liquids

○河合 里紗、吉村 倫一 (奈良女大)

[P32★] COSMO-RS 法に基づくイオン液体の疎水性評価と Au(III)の溶媒抽出への応用

○土田 裕介¹、後本 真羽呂¹、安田 琉那¹、加見谷 瑠伽¹、西田 伊吹¹、田原 凜¹、綱島 克彦² (1.米子高専、2.和歌山高専)

[P33★] Room-temperature [C₂mim]OAc crystal

○蜂巢 歩、高橋 憲司、黒田 浩介 (金沢大理工)

[P34★] Phase transition behavior and hydration dynamics of thermoresponsive ionic liquids

○高橋 拓海、田中 正樹、一川 尚広、中村 暢文 (東京農工大院工・機能イオン液体研究拠点)

[P35★] ナトリウム系イオン液体中におけるグラファイト正極の充放電挙動

○植原 啓伍、大江 理久、山本 貴之、野平 俊之 (京大エネ理工)

[P36★] Electrochemical Proton Intercalation in Bronze-Type Vanadium Dioxide Using Non-Aqueous Pseudo-protic Ionic Liquids

○Sunghyun Park, Shin-ichi Nishimura, Atsushi Kitada, Atsuo Yamada (Dept. of Chem. System Eng., The Univ. of Tokyo)

[P37★] The effect of polymer side chain structure on the Li-ion transport properties of sulfolane-based highly concentrated gel electrolytes

○小西 佑加子¹、小久保 尚¹、都築 誠二²、多々良 涼一^{1,2}、獨古 薫^{1,2} (1.横浜国大院理工、2.横浜国大 IAS)

[P38★] Carbon Dioxide Reduction Reaction by Ionic Liquid-Modified Gold Electrodes Encapsulating Fe(III)-Porphyrin Complexes

○林 莉奈¹、安達 奈緒¹、猪股 智彦¹、小澤 智宏¹、増田 秀樹² (1.名工大院工、2.愛工大)

[P39★] Effect of zwitterion addition on various properties of ionic liquid/Na-salt composites (III) -Battery performance-

○山口 美那¹、Jonas Mindemark²、Wessel van Ekeren²、竹岡 裕子¹、陸川 政弘¹、藤田 正博¹ (1.上智大理工、2.Uppsala Univ.)

[P40★] 種々の四級ホスホニウムイオン液体電解液を用いたアニリンの電解重合反応

○堀 甲希¹、繩手 祥希²、石田 誠一郎²、松本 充央²、土田 裕介³、綱島 克彦¹、山田 裕久² (1.和歌山工高専、2.奈良高専、3.米子高専)

[P41★] Reduction products of quinones bearing ionic liquid moiety under CO₂ atmosphere

○藤澤 拓真¹、飯田 大貴¹、都築 誠二²、渡邊 正義²、上野 和英^{1,2} (1.横浜国大院理工、2.横浜国大 IAS)

[P42★] An electrochromic device using a pyridinium and ferrocene-based redox-active ionic liquids mixture

○岩永 尚明¹、田原 弘宣^{1,2}、村上 裕人^{1,2} (1.長崎大院工、2.長崎大総合生産)

[P43★] 重合性イオン液体を添加したイオン液体電解質による SEI 形成とサイクル特性の評価

○平井 大智、斎藤 拓己、柿部 剛史、松田 聡、岸 肇 (兵庫県大院工)

[P44★] Innovative Microwave-Assisted Approach to Synthesize Pyrrolidinium-Based Ionic Plastic Crystal Electrolytes

○Fatihah Najirah Jumaah, Yoshifumi Hirotsu, Masahiro Yoshizawa-Fujita (Dept. of Mater. and Life Sci., Sophia Univ.)

[P45★] Formation of the solid electrolyte interphase and its influence on the electrodeposition of Ni in an amide-type ionic liquid containing acetone

○荻野 遼也、芹澤 信幸、片山 靖 (慶大理工)

[P46★] Quantitative Investigation of the Resistance at the interface between Highly Concentrated Li Salt/Succinonitrile Electrolyte and LiCoO₂ Positive Electrode

○和田 朋子¹、鄭 瑞杰²、西尾 和記²、小林 成¹、中山 亮¹、清水 亮太¹、守谷 誠³、一杉 太郎^{1,2} (1.東大院理、2. 東京科学大物質理工、3.静岡大)

[P47★] Electrochemical Protonation Behavior of FePO₄ in Protic Ionic Liquids

○市川 朋法、清水 雅裕 (信州大院総合理工)

[P48★] Stabilization of sensitized dyes using cross-linked ionic liquid-modified TiO₂ substrates in dye-sensitized solar cells.

○西澤 新太¹、倉橋 那成¹、北川 竜也¹、猪股 智彦¹、小澤 智宏¹、増田 秀樹² (1.名工大院工、2.愛工大院工)

[P49★] [TBP][OH]水溶液中でのアリルセルロースの合成と相間移動反応によるグリシジル化

○齋藤 篤志、山本 実穂、柿部 剛史、松田 聡、岸 肇 (兵庫県大院工)

[P50★] Chemical Modification of Ionic Liquids for Tailoring the Cationic Solid Electrolyte Interphase in Lithium Batteries

○櫻井 春誓、今西 哲士、福井 賢一、近藤 慎司 (阪大院基礎工)

[P51★] Polymer-assisted deep supercooling of Li salt: a new concept of single Li ion conducting liquid electrolytes

○須藤 拓¹、後藤 高志¹、宇賀田 洋介^{1,2}、上野 和英^{1,2} (1.横浜国大院理工、2.横浜国大 IAS)

[P52★] Polymer gel electrolyte consisting of a highly concentrated lithium salt/sulfolane electrolyte and a partially fluorinated tetra-arm polymer

○榊枝 璃子¹、小久保 尚¹、多々良 涼一^{1,2}、獨古 薫^{1,2} (1.横浜国大院理工、2.横浜国大 IAS)

[P53★] The Cations Effect on Polymer-assisted Anti-crystallization of Alkali Metal Salts

○後藤 高志¹、須藤 拓¹、上野 和英^{1,2} (1.横浜国大院理工、2.横浜国大 IAS)

[P54★] 複合ポリマーの種類の違いがイオンゲル被覆ヘテロコア光ファイバ表面プラズモン共鳴センサのCO₂検出性能へ与える影響

○黒岩 正彦¹、中村 優奈¹、菊池 廣大¹、西 健斗²、西山 道子¹、渡辺 一弘¹、井田 旬一¹ (1.創価大院理工、2.創価大理工)

[P55★] Development of cellulose ester resins using automatic synthesis robots and machine learning

○北野 晴也、藤江 哲夫、高橋 憲司、和田 直樹 (金沢大自然科学)

[P56★] Continuous Synthesis of Cellulose Acetate Decanoate by One-step Transesterification in Twin-screw Extruder: Precise DS Control

○土田 栞、Romain Milotskyi、和田 直樹、高橋 憲司 (金沢大自然科学)

[P57★] Cellulase inhibition by zwitterions

○水野 雄太、蜂巢 歩、太田 昭雄、高橋 憲司、黒田 浩介 (1.金沢大理工)

[P58★] Preservation of cell spheroids in low temperature liquids

○及川 莉穂、石崎 建、黒田 浩介 (金沢大理工)

[P59★] Cryopreservation of microorganisms using zwitterions

○湯浅 那子¹、橘 理人²、仁宮 一章³、度会 雅久⁴、黒田 浩介¹ (1.金沢大理工、2.山口大大研、3.金沢大新学術、4.山口大共獣)

[P60★] Cellulose solubility and toxicity of aqueous pyrrolidinium hydroxide (V) - Effect of pyrrolidinium hydroxide on cell membranes -

○齋藤 美希、鈴木 里菜子、齊藤 玉緒、竹岡 裕子、陸川 政弘、藤田 正博 (上智大理工)

[P61★] Inhibition effect of zwitterions on protein aggregation

○田尻 あい¹、石崎 建¹、竹清 貴浩²、高橋 憲司¹、黒田 浩介¹ (1.金沢大理工、2.防衛大応用化学)

[P62★] mRNA 医薬の経皮送達を目指したイオン液体製剤の開発

○東 智大¹、田中 敬佑¹、豊福 淳大¹、川口 喜郎¹、若林 里衣¹、神谷 典穂^{1,2}、後藤 雅宏^{1,2} (1.九大院工、2.九大未来化セ)

[P63★] Development of cellulose gel materials with high strength by photopolymerization
(III) -Evaluation of shape precision-

○松本 恵人、松井 新大、竹岡 裕子、陸川 政弘、藤田 正博 (上智大理工)

[P64★] Cholesterol-Based Ionic Liquids for Transdermal Drug Delivery of Nucleic Acid
Medicine

○明石 大輝¹、豊福 淳大¹、田中 敬佑¹、川口 喜郎¹、若林 里衣^{1,2,3}、神谷 典穂^{1,2,3}、
後藤 雅宏^{1,2,3} (1.九大院工、2. 次経皮吸研セ、3. 九大未来化セ)

[P65★] Enhancing solubility and stability of artificial antibodies using ionic liquids for
transdermal delivery

○横前 芽吹¹、豊福 淳大¹、田中 敬佑¹、川口 喜郎¹、若林 里衣¹、神谷 典穂^{1,3}、後藤
雅宏^{1,2,3} (1.九大院工、2. 次経皮吸研セ、3. 九大未来化セ)

[P66★] Prediction and Elucidation of Cellulose Dissolution Behavior in Ionic Liquids
Under High Pressure Using All-Atom Molecular Dynamics Simulations

○菊池 廣大¹、藤本 和士²、清水 昭夫¹、金子 和義³、松山 達¹、井田 旬一¹ (1.創価大
院理工、2.関西大院工、3.創価大理工)

[P67★] Anti-precipitation of hardly soluble drugs by zwitterionic polymers

○松岡 沙恵、松田 佑也、石崎 建、黒田 浩介 (金沢大理工)

[P68★] The role of alkyl-spacer length of zwitterion for one-pot bioethanol production

○蜂巢 歩、黒田 浩介 (金沢大理工)

記念講演要旨

イオン液体とイオン液体研究会

臺灣国立陽明交通大学、株式会社分光科学研究所 ○濱口宏夫

Ionic Liquid and Ionic Liquid Research Association

Hiro-o Hamaguchi

National Yang Ming Chiao Tung University, Taiwan and Spectroscopic Science Laboratory, Co. Japan
hamaguchi@nycu.edu.tw

Precursing episodes for the foundation of the Ionic Liquid Research Association are looked back personally by one of the originators, Hiro-o Hamaguchi, on the occasion of its 20th anniversary.

1. はじめに

イオン液体研究会創立 20 年おめでとうございます。研究会の立ち上げに関わった一人として、大変嬉しく思います。このたび、本討論会金久保光央実行委員長より、創立 20 年記念講演として、研究会の立ち上げの経緯等を話してほしいとのご要望がありましたので、お引き受けしました。個人的な述懐が多く含まれる講演になると思いますが、ご寛恕くださるようお願いいたします。

2. 筆者等のイオン液体研究とその発展

Ionic Liquid という言葉を初めて目にしたのは、21 世紀に入った直後だった。Chemical & Engineering News の記事でその特徴を知り、強い興味を持った。ラマン分光による構造化学的研究に着手し、数多くの予想外な実験結果に遭遇した。新しい振動分光学的手法をいくつか考えだしてイオン液体に適用し、イミダゾール系イオン液体がメゾスコピック局所構造を持つという結論に到達した。冷水中でナノアイス（メゾスコピックサイズの氷）が生成し、水の密度極大異常の原因となることを証明した筆者等の最近の研究は、イオン液体研究の延長線上にあるものである。

3. イオン液体研究会の創立まで

イオン液体に持った強い興味を最初に共有したのは、大学同級生であり親交のあった故関一彦名古屋大学教授であった。同教授にお世話頂いて、物質国際研究所シンポジウムを開催した。

○ 2000.11.11 名古屋大学物質国際研究所シンポジウム「イオン液体」主催者 関一彦

名古屋大学と東京大学の研究室員を中心に、物理化学的観点から意見を交換した。続いて、

○ 2001.6.28-29 分子科学研究所研究会「イオン液体の分子科学」提案代表者 濱口宏夫

を提案し、採択して頂いた。物理化学だけでなく広範な分野の研究者が集い、イオン液体の不思議を熱く語り合っ、大いに盛り上がった。特定領域研究の申請を視野に入れた研究協力体制を作ることを相談し、科学研究費補助金 基盤研究 (c) 企画調査を申請することとした。

○ 2002 年度科学研究費補助金 基盤研究 (c) 「イオン液体の化学」研究代表者 濱口宏夫

この研究は、物理化学班、合成化学・生命化学班、電気化学・材料化学班の 3 班構成で、当時の我国のイオン液体研究者の大多数が参加し、イオン液体研究会の創立、特定領域研究申請の礎となった。議論の末 ionic liquid の和訳を「イオン液体」で統一したこともこの研究の成果であった。

イオン液体研究会と科研費特定領域研究

(千葉大学) 西川恵子

Ionic Liquid Research Association and Priority Area “Science of Ionic Liquids”

Keiko Nishikawa
Chiba University
k.nishikawa@faculty.chiba-u.jp

Ionic Liquid Research Association and the Priority Area “Science of Ionic Liquids” are closely related to each other in the footsteps of the development of ionic liquid research. I would like to share some of my memories from my perspective as a representative of the Priority Area.

イオン液体研究会設立 20 周年、おめでとうございます。この記念討論会で、イオン液体研究の当初の思い出話をご披露させていただくこと、光栄に存じます。

イオン液体研究の展開は目を見張る思いです。ある程度の発展を予想はしていましたが、量・質ともに、その予想を遙かに超えているというのが実感です。それは、イオン液体のユニークさと潜在的な高い有用性が、新しい学術研究や応用研究・実用化研究を生んできたことに他なりません。また、世界的に見ても、日本は重要なイオン液体研究の拠点の一つと誇ることができます。日本におけるイオン液体研究をここまで大きく発展させたのは、文部科学省特定領域研究「イオン液体の科学」(2005～2009年、H17～H21)が、大きな寄与を果たしたことは間違ありません。本講演では、その採択と運営時に経験した思い出話とイオン液体研究会の関わりを、領域代表を務めさせていただいた西川の目線で紹介させていただきたいと思います。講演の概要は、以下のとおりです。

- ・イオン液体との出会い
- ・特定領域研究採択奮戦記¹⁾
- ・特定領域研究「イオン液体の科学」を担って
- ・「イオン液体の科学」の成果²⁾、評価そしてその後
- ・イオン液体研究会と特定領域研究は切っても切れない関係

References

- 1) 西川恵子、イオン液体研究会サーキュラーNo.10 「特定領域 “イオン液体の科学” 採択奮戦記」<https://www.ilra.jp/newsletter.html>
- 2) 西川、大内、伊藤、大野、渡邊 編 「イオン液体の科学-新世代液体への挑戦-」丸善、2012.

イオン液体：この面白い物質に出合って

(横浜国立大学 先端科学高等研究院) 渡邊 正義

Ionic Liquid: Research on This Fascinating Material

Masayoshi Watanabe

Institute of Advanced Sciences, Yokohama National University

e-mail address: mwatanab@ynu.ac.jp

In this lecture, I will present my personal research journey with ionic liquids, a material that has been particularly fascinating to me. I will focus on how my initial encounter with ionic liquids shaped my research career and led to the exploration of various topics. These include the basic transport properties of ionic liquids and ion gels, the development of new proton, electron, and Li^+ transport materials for electrochemical applications, as well as the study of phase transitions in ionic liquid/polymer systems and the regulation of their self-assembly.

1. イオン液体との出会い

学生時代、エネルギーや情報に係わる材料研究に興味を持ち、ポリエーテル系高分子固体電解質の研究を開始した。研究が進展すると、ポリエーテル系高分子においては、エーテルがカチオンに強く配位するため、イオンドーピングによりガラス転移温度(T_g)が上昇し、かつイオン輸送と主鎖緩和がカップリングするため、キャリアイオン数の増大とイオン移動度の上昇との相反が高いイオン伝導性発現の障壁になる事が分かってきた。そこで、高分子にドーピングすると T_g が下がるような塩は無いかと着想した。偶然、クロロアルミナートをアニオンとするオニウム塩が室温で液体（当時は常温溶融塩と呼ばれていた）であることを知った。そこで、高分子とイオン液体から成る新しいイオン伝導材料（イオンゲル）の研究に着手した¹⁾。このイオン液体は純度の高いものを作製するのが難しく、また空気中では不安定な物質であった。この研究を着手するのに、当時この分野の第一人者であった、SUNY at Buffalo の Robert Osteryoung 教授を 1990 年に訪問し、直々に作製法を教わったことは良い思い出である。その後、空気中で安定ないわゆるイオン液体の研究に移行していった。

2. イオン液体とイオンゲルの基礎物性の解明

当時は、イオン液体という物質自体が不思議だった。イオン液体がなぜ溶媒無しに電離液体として振舞うのかという点に着目し、パルス磁場勾配 NMR を適用してキャリア移動過程と生成過程の分離を試みた（つもりであった）。測定されるカチオン・アニオンの自己拡散係数と Nernst-Einstein 式から求まるモル伝導率と、イオン伝導率測定から求まるモル伝導率との比を *ionicity* と定義し、多くの汎用イオン液体について系統的に調査した²⁾。*ionicity* は、アニオンのルイス塩基性の増大、カチオンのルイス酸性の増大、またカチオン・アニオン間の相互作用の方向性の増大、さらにカチオンあるいはアニオン構造中のアルキル鎖長の増大とともに低下することを見出した。すなわち、*ionicity* はクーロン力と分子間力の微妙なバランスで決定されていることを証明した²⁾。これは高温溶融塩にはみられないイオン液体の特徴である。当時 *ionicity* はイオン液体の解離性を表すパラメータと考えていたが、現在では、イオンの運動相関を表すパラメータと認識されている。

またポリエーテルのカップリング輸送による限界を打破するために、イオンゲルを構築する提案を行った。ポリエーテル系電解質と比較したときの顕著な違いは、イオン液体の高分子に対する可塑化効果(T_g の低下)とセグメント運動からデカップリングしたイオン輸送であった³⁾。この結果、電解質溶液に匹敵するイオン輸送性を実現し、不燃性・不揮発性はイオン液体の物性から確保された。大気下で作動可能なアクチュエータはこの展開の一つである。

3. 機能性イオン液体の創製とその電気化学

新しい機能性イオン液体としてプロトン伝導性イオン液体、電子輸送性イオン液体、 Li^+ 伝導性イオン液体を研究してきた^{3,4)}。プロトン性イオン液体が無加湿燃料電池の電解質になり得ることを提案し、無加湿 100 °C以上の温度での発電を実証した。また、イオン液体の高いイオン強度がクーロン相互作用を遮蔽することを、 I/I_3^- レドックス対の電荷輸送に交換反応(構造拡散)が寄与することから明らかにし、色素増感太陽電池へ適用した。さらに、ある種のグライム類とリチウム塩の当モル混合物がイオン液体類似の性質を示すことを見出し、これらが溶媒和イオンを一成分とする溶媒和イオン液体と称されるに至った。また溶媒和イオン液体の生成は、ルイス酸である Li^+ に対する、ルイス塩基であるアニオンとグライムの配位競合によって決まることを明らかにした⁵⁾。近年、溶媒和イオン液体を始めとする多くの濃厚電解液で、特異的な電荷輸送や界面電気化学反応が見いだされ、蓄電池用電解液研究の一つの潮流となっている。

4. イオン液体／高分子系の相転移と自己集合制御

イオン液体中である種の高分子が、上限臨界溶液温度 (UCST) および下限臨界溶液温度型 (LCST) の相挙動を示すことを世界に先駆けて見いだした^{4,6)}。イオン液体中の UCST および LCST は高分子構造・イオン液体構造のわずかな変化で大きく変わり、これは溶解のエンタルピー変化・エントロピー変化が水や有機溶媒といった従来溶媒系と比較して小さく、その微妙なバランスで決定されていることが原因であると明らかにした。この発見は、イオンゲルの体積相転移、ブロック共重合体の温度誘起ゾルゲル変化、刺激応答性自己組織化といった刺激応答型材料の研究に発展している⁴⁾。さらに最近、光応答性の高分子/イオン液体系を利用した光治癒材料の提案に至っている。

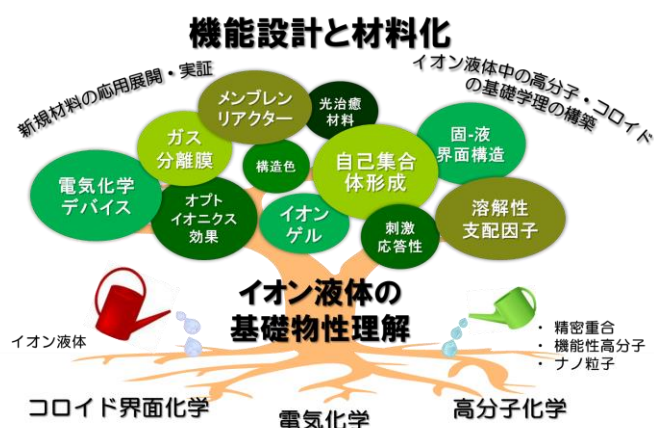


図 1 イオン液体研究の基盤と展開.

5. References

- 1) 渡邊正義, *イオン液体研究会サーキュラー*, **2022**, *18*, 1-18 ; *化学と工業*, **2020**, *73*, 258-260.
- 2) Ueno, K. et al., *PCCP*, **2010**, *12*, 1649-1658 ; Tokuda, H. et al., *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 19593-19600.
- 3) Watanabe, M. et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2021**, *94*, 2739-2769 ; *Chem. Rev.*, **2017**, *117*, 7190-7239.
- 4) Kitazawa, Y. et al., *Chem. Rec.*, **2018**, *18*, 391-409 ; Ueki, T. et al., *Macromolecules*, **2008**, *41*, 3739-3749.
- 5) Watanabe, M. et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2018**, *91*, 1660-1682.
- 6) Ueki, T. et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2012**, *85*, 33-50.

イオン液体研究 25 年

(金沢大学バイオマス・グリーンイノベーションセンター, 鳥取大学名誉教授)

○伊藤 敏幸

Our Research History of Ionic Liquids

Toshiyuki Itoh

Kanazawa University, Biomass Green Innovation Center, Emeritus Professor of Tottori University
toshiyuki1111@mac.com

We have been conducting ten projects about ionic liquids (ILs) over the past 25 years: ① Lewis acid or transition metal-catalyzed reaction in ILs, ② Enzymatic reactions in ILs, ③ Development of ILs for cellulose & lignin dissolving agent, ④ Use of ILs for computer devices, ⑤ Design of ILs as lubricants for a spacecraft, ⑥ Design of ILs for CO₂ absorption, ⑦ Design of ILs as a desiccant for the liquid desiccant air conditioner, ⑧ Design of ILs for the redox flow battery, ⑨ Design of ILs as electrolyte for the Li ion battery with Si electrode, and ⑩ Development of the IL type-tag for electroglycosylation. Because there was no commercial IL when we started our investigation about ILs, we had to prepare our own ILs. However, this became valuable experience for us in order to understand the properties of ILs. I will talk about the reason why we were fascinated by ILs and how we advanced our projects.

筆者のグループのこれまでの 25 年間のイオン液体研究の概要を Figure 1 に示した¹⁾。①イオン液体を鉄 (III) 塩触媒反応の溶媒, ②イオン液体を加水分解酵素リパーゼの反応溶媒として使用し, さらにリパーゼの活性化につかう, ③アミノ酸を対アニオンとするイオン液体によるセルロースやリグニン溶解, ④イオン液体をメモリーデバイスに使う, ⑤イオン液体潤滑油, ⑥二酸化炭素吸収のためのイオン液体デザイン, ⑦吸湿材イオン液体のデザインとその吸湿機構の解明, ⑧レドックスフロー電池用イオン液体の開発, ⑨シリコン電極リチウム電池の電解液となるイオン液体, ⑩指示電解液不要の電解グリコシル化反応のためのグルコースイオン液体タグのデザインという 10 のテーマで研究を展開し, その幾つかは世界的パイオニアになったと思われる。

1. イオン液体をつくる

私たちのイオン液体研究のスタートは 1998 年頃になり, 鉄 (III) イオンの 1 電子酸化力を使う有機合成反応を考案するなかで, 鉄イオンの酸化力がイオン液体溶媒中で上がるという着想に始まる²⁾。ただし, この頃はまだイオン液体は市販されていなかったため自らイオン液体を合成する必要があった。なかでも精製については手探りで試すしかなく, このために研究初期の歩みで遅々たるものであったが, 実際に自分の手で作ってみることでイオン液体の性質が腑に落ち, ②のイオン液体を酵素反応に使う³⁾というアイデアに繋がった。何事も同じであるが, 自ら作って得られるものは多い。しかも, 創る力が付いてくると加速度的に研究が進むものである。いまではイオン液体の詳細な合成方法の文献がいくつも見つかる。まだイオン液体を合成したことが無い方は是非一度自ら合成していただくことをお勧めする。

2. 共同研究のすすめ

Figure 1 で示したように伊藤グループの研究の半分は共同研究で展開したものであり、⑤～⑦はイオン液体研究会での出会いが共同研究の契機になった。イオン液体討論会で物理化学や無機化学の方々の研究の進め方を目の当たりにしたことは、筆者の視野を広げるために非常に有意義であった。イオン液体は眺める視点を少し変えるだけでも新たな知見が得られ、しかもその性質を自分でデザインできる。従って、単にイオン液体を合成するだけでも様々な発見があり面白い。鳥取大学を定年退職後の豊田理研では、調湿力という物性に着目して、カチオンとアニオンの新しい組み合わせを考えイオン液体を合成してきたが、イオン液体の吸湿性能を調べ、その結果を基にさらにイオン液体の構造を考えるという毎日はとても楽しく幸せであった⁴⁾。

イオン液体の持つ可能性は非常に大きい。イオン液体研究は、異なる方法論を持つ方と組むだけでも Win-Win の関係を構築することが比較的たやすい分野である。イオン液体研究会での出会いを契機に、みなさんが積極的に共同研究を進めていただくことで、わが国のイオン液体研究がさらに発展することを祈念している。

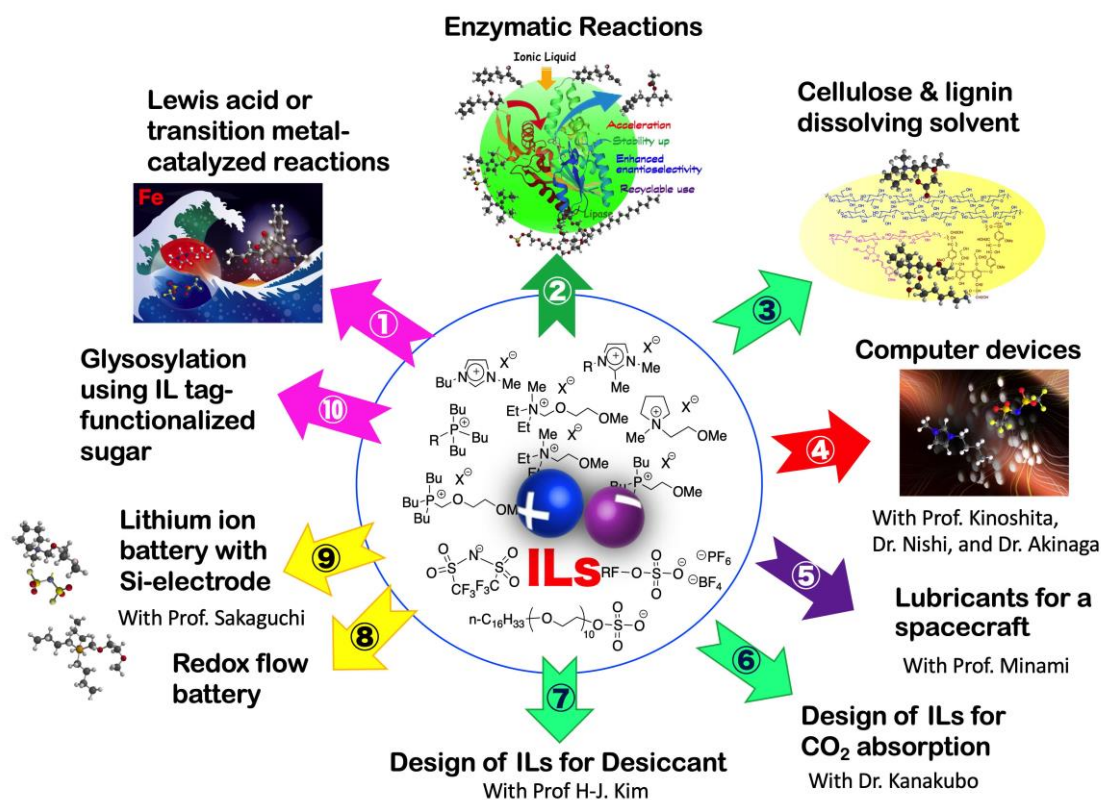


Figure1. Our research history of ionic liquids

3. References

- 1) 伊藤敏幸, イオン液体研究会サーキュラーNo.13, **2019**, 03-18.
- 2) Itoh, T.; Nokami, T.; Kawatsura, M. *Chem. Record*, **2016**, *16*, 1676-1689.
- 3) Itoh, T.; Akasaki, E.; Kudo, K.; Shirakami, S. *Chem. Lett.* **2001**, *30*, 262-263; Itoh, T. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 10567-10607; Itoh, T. *The Chemical Record*, **2023**, *23*, e202200275.
- 4) Itoh, T.; Hiramatsu, M.; Kamada, K.; Nokami, T.; Nakayama, H.; Yagi, K.; Yan, F.; Kim, H-J. *ACS Sus. Chem. Eng.* **2021**, *9*, 14502-14514. Itoh, T.; Kamada, K.; Nokami, T.; Ikawa, T.; Yagi, K.; Ikegami, S.; Inoue, R.; DeYoung, A.; Kim, H-J. *J. Phys. Chem. B* **2024**, *128*, 6134-6150; Itoh, T.; Kim, H-J. *Chem. Lett.*, **2024**, *53*, upae172.

特別講演要旨

室温溶融塩とイオン液体 ～ 室温溶融塩からの挑戦状 ～

(千葉大学 大学院工学研究院) ○津田 哲哉

**Room-Temperature Molten Salts and Ionic Liquids
~ A Challenge from Room-Temperature Molten Salts ~**Tetsuya TsudaDepartment of Materials Science, Graduate School of Science and Engineering, Chiba University
e-mail address: tsuda@chiba-u.jp

Ionic liquids (ILs) are now recognized as environment-friendly solvents and liquid materials, and it is a well-known fact among researchers and engineers in those fields that they are used in a variety of fields. The discovery of ILs that can exist stably in the air without hydrolysis has triggered an explosion of progress in the field of IL-related research. However, the difference between molten salts and ILs, which are both liquid salts, i.e., their definitions, is rarely discussed. I hope that this lecture will provide an opportunity to consider the definitions of ILs and molten salts, and to learn that traditional types of ILs, e.g., AlCl_3 -1-ethyl-3-methylimidazolium chloride, are starting to have a major impact on society.

今やイオン液体は多くの人がある低環境負荷溶媒・液体材料であり、様々な分野で利用されていることは、その分野の研究者や技術者にとって、周知の事実である。しかし、イオン液体と同じく液体塩である溶融塩（融解塩）と、イオン液体の違い、つまり、それらの定義について、議論がなされることはあまりない。イオン液体と溶融塩の定義を考える一助となるのが、電気化学会溶融塩委員会の雑誌である溶融塩および高温化学に掲載された特別寄稿である¹。それによると、イオン液体という専門用語は古くから存在し、多くの溶融塩がその対象となるが (Fig. 1)、最近では、室温から 100 °C や 150 °C などの一定の温度以下で液相を有する塩のみをイオン液体と呼ぶことが習慣となっている。イオン液体研究者の多くは、そのような認識を持っているだろう。ここで紹介した特別寄稿には、イオン液体と溶融塩の定義だけでなく、多くの示唆に富んだ内容で構成されており、老若男女問わず、興味のある方はご一読されることを強くお勧めする。

現在で言うところのイオン液体は、その昔、常温溶融塩、室温溶融塩と呼ばれており（少し表現を変えたいときには、室温イオン液体 (room-temperature ionic liquid) や常温イオン液体 (ambient-temperature ionic liquid) などの用語が用いられることも珍しくなかった。）、その

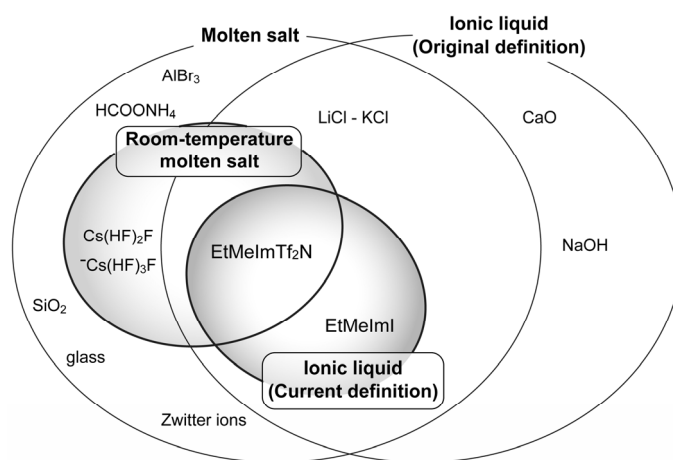
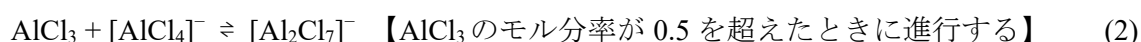


Fig. 1 A diagram for the categorization of liquid salts and molten salts. This figure was reconstructed based on the Figure 1 in Ref. 1. For more information, see Ref. 1.

主役は塩化アルミニウム (AlCl_3) と 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロライド (1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ($[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$)) や 1-ブチルピリジニウムクロライド (1-butylpyridinium chloride ($[\text{C}_4\text{py}]\text{Cl}$)) などの有機塩を混合することで得られるイオン液体であり、その始まりは 1948 年にまで遡ることができる²。このイオン液体系は、ルイス酸であるアルミニウムハライド (AlCl_3 、臭化アルミニウム (AlBr_3) など) とルイス塩基として働く上述したような有機塩を混合することで得られるが、電解液中に存在するイオン種やその濃度はそれぞれの塩の混合比によって大きく変化する³。有機塩化物塩をこの種のイオン液体の調製に用いた場合には、以下の反応によって、カチオンとアニオンが生成する ((1), (2)式)。 AlCl_3 のモル分率が 0.5 を超える組成域では、電気化学的に還元することが可能な $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ が生成し、電解条件が適切であれば、ほぼ 100 % の電流効率で Al 金属が析出する ((3)式)。



(RCl : $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$ などの有機塩 (NaCl などの無機塩でも同様の反応が進行する))



なお、 AlCl_3 以外の金属ハライド塩 (ZnCl_2 , CuCl , FeCl_3 など) でも、同様の反応によってイオン液体は得られる⁴。このようなタイプのイオン液体 (ここでは便宜的に第 1 世代とする) は、吸湿性が高く、大気雰囲気では容易に吸湿し、すぐに加水分解するため (特に、 AlCl_3 系では、その傾向が顕著である)、その取扱いには一定の経験が必要となる。このような背景から、このタイプのイオン液体は一部のコアな研究者にしか受け入れられない状況が長く続いていたが、大気雰囲気では加水分解することなく、安定に存在可能な新しいタイプのイオン液体 (第 2 世代) が報告され⁵、これを契機にイオン液体に関連する研究分野が爆発的な広がりを見せたことはご存じの通りである⁶。その影響もあり、第 1 世代のイオン液体に関する研究は、一時期、風前の灯となったが、このイオン液体系特有の特徴 (イオン伝導度が比較的高い、金属電析が容易など) が再評価され、第 2 世代のイオン液体とは異なるフィールドにおいて、社会に対して大きなインパクトを与えつつある。本講演では、かつて室温熔融塩と呼ばれていたイオン液体の今を紹介する (Fig. 2)⁷。

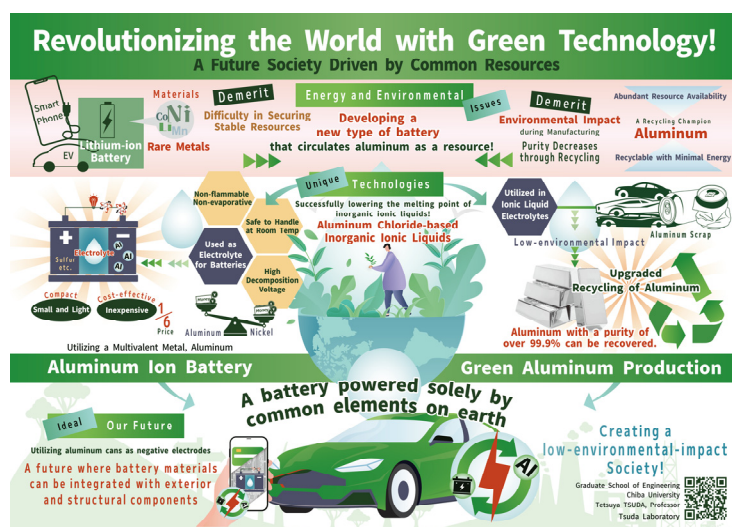


Fig. 2 Examples of next-generation technologies using first generation ionic liquids.

References

1. 宇井幸一, 上田幹人, 萩原理加, 水畑 穰, *熔融塩および高温化学*, **47**(3), 114 (2004).
2. F. H. Hurley and T. P. Wier, Jr., *US Patent*, 2,446,349 (1948).
3. T. Tsuda, G. R. Stafford, and C. L. Hussey, *J. Electrochem. Soc.*, **164**, H5007 (2017) and references therein.
4. T. Tsuda and C. L. Hussey, in: *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol. 45, R. E. White, Ed., Springer, pp. 63-174 (2009).
5. J. S. Wilkes and M. J. Zawarotko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 965 (1992).
6. *Ionic Liquids in Synthesis, 2nd Edition*, P. Wasserscheid and T. Welton, Eds., Wiley-VCH, (2008).
7. 津田哲哉, 表面技術協会 第 147 回講演大会 講演要旨集, pp. 186-189 (2023).

口頭講演要旨

1A001-1A004

2A001-2A012

2B001-2B012

和周波発生振動分光を用いたイオン液体の疎水性液/液界面構造の研究

(東京科学大学・物質理工¹, Sogang 大学・物理²) ○岩橋崇¹, Kim Doseok², 大内幸雄¹**A sum-frequency generation vibrational spectroscopy studies on buried liquid/liquid interfaces of CCl₄/[C_nmim][TFSA] hydrophobic ionic liquids**Takashi Iwahashi¹, Doseok Kim², Yukio Ouchi¹¹Dept. of Mater. Sci. and Eng., Science Tokyo, ²Dept. of Phys., Sogang Univ.
iwahashi.t.aa@m.titech.ac.jp

The liquid/liquid interfaces of room-temperature ionic liquids (RTILs) play a pivotal role in chemical reactions owing to their characteristic microscopic structure. We studied the structure at the liquid/liquid interfaces of carbon tetrachloride (CCl₄) and 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide ([C_nmim][TFSA]; $n = 4$ and 8) RTILs using infrared–visible sum frequency generation (IV-SFG) vibrational spectroscopy. Quantitative analysis of the SFG spectra indicated that the conformation/orientation of the nonpolar alkyl chain of the cation, as well as the orientation of the polar anion, at the [C_nmim][TFSA] surface changes when [C_nmim][TFSA] contacts the CCl₄ phase. The solvophilic effect of CCl₄ on the alkyl chains of the [C_nmim]⁺ cations reduces the number of gauche defects in the alkyl chain and the interface number density of the cation, accompanied by an orientational change of the [TFSA]⁻ anion to increase its occupation area, at the CCl₄/[C_nmim][TFSA] interface.

1. 緒言

アルコールと同程度の極性を有するイオン液体には¹、水と油の双方とも混和しない化合物群が存在する。ゆえに、イオン液体は極性化合物を溶解可能でありながら、水を用いない疎水性液/液界面を形成し、当該界面を用いた特徴的な二相反応が報告されている²。二相反応系の反応性は液/液界面の微視的構造に影響されるが³、イオン液体の疎水性液/液界面構造は計測例がなく、不明な点が多い。本研究では、界面敏感な振動分光である赤外-可視和周波発生振動分光 (IR-visible sum-frequency generation vibrational spectroscopy; IV-SFG) を疎水性のイオン液体 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide ([C_nmim][TFSA]; Fig. 1) と四塩化炭素 (CCl₄) との界面に適用することで、疎水性イオン液体/分子液体界面の微視的構造の理解を試みた。空気/[C_nmim][TFSA]界面と CCl₄/[C_nmim][TFSA]界面における SFG スペクトルを定量比較し、[C_nmim][TFSA]表面が CCl₄ 相と接触した際の[C_nmim]⁺カチオンのアルキル鎖構造・配向や、[TFSA]⁻アニオン配向の変化を検討した。

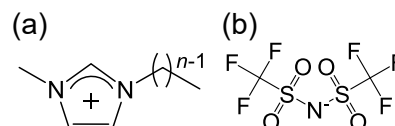


Fig. 1. Structures of (a) [C_nmim]⁺ and (b) [TFSA]⁻.

2. 実験

疎水性液/液界面を形成するイオン液体には[C_nmim][TFSA] (Fig. 1; $n = 4, 8$)、分子液体には CCl₄を用いた。CCl₄/[C_nmim][TFSA]界面の SFG 測定には Fig. 2 のような分光測定用液体セル

を用いた³。赤外光を透過する45°直角プリズム (BaF₂) の面上にイオン液体薄膜を塗布し、液体セルに設置した後にセル内をCCl₄で満たすことでCCl₄/[C_nmim][TFSA]界面を形成した。SFG測定時はイオン液体薄膜側から可視光 (532nm) と波長可変赤外光を照射し、発生した和周波光を光電子増倍管にて検出した。

3. 結果と考察

図3に空気/[C₈mim][TFSA]界面とCCl₄/[C₈mim][TFSA]界面における[C₈mim]⁺カチオンのアルキル鎖C-H伸縮振動由来のSFGスペクトルを示す。2850 cm⁻¹のピークがCH₂対称伸縮振動(d⁺)、2870 cm⁻¹のピークがCH₃対称伸縮振動(r⁺)、2915 cm⁻¹のピークがCH₂反対称伸縮振動、2940 cm⁻¹のピークがr⁺モードのフェルミ共鳴に帰属される。空気/[C₈mim][TFSA]界面において、カチオンはアルキル鎖を空気相に突き出して極性配向する。空気界面とCCl₄界面とでスペクトル形状が相似であることは、カチオンのアルキル鎖の配向が両界面にて同様であることを示唆する。一方、空気界面と比較してCCl₄界面ではd⁺モード(赤矢印)由来のピーク強度が小さい。d⁺モードのピーク強度の減衰はアルキル鎖に含まれるゴーシュ欠陥数が減少することに対応する。したがって、CCl₄界面におけるd⁺モードのピーク強度の減衰は、[C₈mim][TFSA]表面がCCl₄相と接触することで、アルキル鎖構造が高秩序化することを示唆する。

続いて、図4に空気/[C₈mim][TFSA]界面とCCl₄/[C₈mim][TFSA]界面における[TFSA]⁻アニオンのS-O・C-F伸縮振動由来のSFGスペクトルを示す。1140 cm⁻¹のピークがSO₂対称伸縮振動(SO₂-ss)、1215 cm⁻¹のピークがCF₃反対称伸縮振動(CF₃-as)、1240 cm⁻¹のピークがCF₃対称伸縮振動(CF₃-ss)に帰属される。空気界面・CCl₄界面の双方において、SO₂-ssモード(黒矢印)由来の顕著なピークが観測された。一方、CF₃-asモード(赤矢印)由来のピーク強度は空気界面ではほぼゼロであるが、CCl₄界面ではCF₃-ssモード(青矢印)より大きい。各ピークの相対強度比はアニオン配向を反映することから⁴、これは空気界面とCCl₄界面とで[TFSA]⁻アニオンの配向が変化することを示唆する。当日は、SFGスペクトルの定量解析結果について詳しく議論する。

4. References

- 1) Wandschneider, A. et al. *J. Chem. Eng. Data*, **2008**, *53*, 596.
- 2) Beniwal, V. et al. *PCCP*, **2017**, *19*, 4297.
- 3) Iwahashi, T. et al. *PCCP*, **2015**, *17*, 24587.
- 4) Iwahashi, T. et al. *PCCP*, **2020**, *22*, 12565.

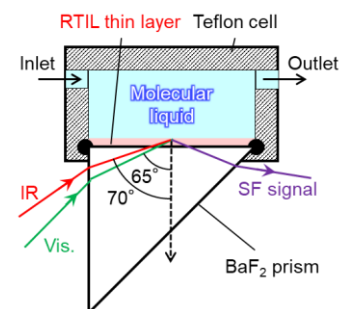


Fig. 2. Schematic of liquid cell for SFG measurement.

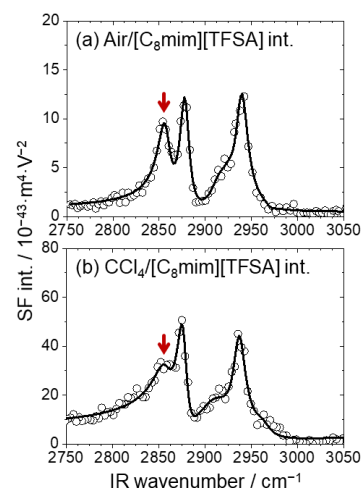


Fig. 3. SFG spectra in the C-H stretch region of the [C₈mim]⁺ cation at the (a) air/[C₈mim][TFSA] and (b) CCl₄/[C₈mim][TFSA] interfaces.

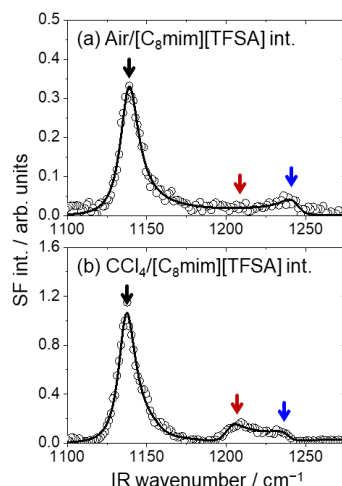


Fig. 4. SFG spectra in the S-O and C-F stretch region of the [TFSA]⁻ anion at the (a) air/[C₈mim][TFSA] and (b) CCl₄/[C₈mim][TFSA] interfaces.

イオン液体中における CO₂ 電解還元反応の in situ 表面増強赤外観測(名工大院工,¹ JST さきがけ²) ○本林健太,^{1,2} 前野義貴,¹ 池田勝佳¹**In-situ Surface-enhanced Infrared Study on
CO₂ Electroreduction Reaction in Ionic Liquids**Kenta Motobayashi,^{1,2} Yoshiki Maeno,¹ Katsuyoshi Ikeda¹Nagoya Institute of Technology¹ and JST PREST²

kmotobayashi@nitech.ac.jp

Room-temperature ionic liquids (RTILs) are fascinating electrolytes for CO₂ electroreduction owing to their low overpotentials. Although it is well accepted that the key to understanding the low overpotential is the stabilization of the intermediate, its mechanism is still under discussion. To elucidate the intermediate stabilization mechanism, RTIL/electrode interfaces under CO₂ reduction were observed using surface-enhanced infrared absorption spectroscopy (SEIRAS). For a negative-going potential scan, identical onsets were observed for increasing SEIRA band intensities of CO₂^{•-} and RTIL cations and reduction current. It indicates that RTIL cations stabilize CO₂^{•-} on the electrode, which can be ascribed to the origin of the low overpotentials of CO₂ electroreduction in RTILs.

1. 緒言

電気化学的手法による CO₂ 還元は、穏やかな条件下で CO₂ を分解する効果的な方法として有望視されている。最近、イミダゾリウム型のイオン液体の利用による、反応過電圧の低減が報告された。CO₂ 還元の過電圧の原因は、中間体である CO₂ の 1 電子還元体 CO₂^{•-} の不安定性にあるとされており、この化学種の安定化がイオン液体中での過電圧低減の起源と考えられている。一方そのメカニズムについては、多数のモデルが提案されているものの実証例がなく未解明である。そこで我々は、イオン液体中における中間体の実験的検出を目指して、電極表面を選択的に観測可能な振動分光手法、表面増強赤外吸収分光法(Surface-enhanced infrared absorption spectroscopy : SEIRAS)を用いた、反応進行下における電極表面の直接分光観測を試みた。

2. 実験

中間体の安定化機構として考えられる、イミダゾリウムの 2 位のプロトンへの CO₂^{•-} の置換、芳香環と CO₂^{•-} の相互作用などの影響を検討すべく、4 種類のカチオン([C4mim]⁺, [C4mmim]⁺, [C3mpyr]⁺, [TBMA]⁺)をそれぞれ[TFSA]⁻と組み合わせたイオン液体を用いた比較検討を行った。これらのイオン液体について、CO₂ を吹き込みながら電気化学と SEIRAS の同時測定を行い、CO₂ 還元反応進行下の電極表面観測を行った。SEIRAS 活性な作用極として、Si 半円筒プリズム上に無電解めっきにより作製した粗い金薄膜電極を用いた。

3. 結果と考察

SEIRA 測定の結果、各イオン液体で、イオン液体構成イオン、反応物 CO_2 、中間体 $\text{CO}_2^{\cdot-}$ 、生成物 CO , HCOO^- , HCO_3^- に対応する振動ピークが、電位に応じてそれぞれ観測された。1 電子還元体 $\text{CO}_2^{\cdot-}$ は、イミダゾリウムのプロトンと置換した構造でも近い振動波数を示すが、カチオンの構造によらず同じ波数に観測された振動ピークは、置換体ではなく $\text{CO}_2^{\cdot-}$ に帰属された。このピークは、水溶液中の同様の測定¹で観測されなかったにもかかわらずイオン液体中では検出されたことになる。 $\text{CO}_2^{\cdot-}$ がイオン液体/電極界面において安定化・長寿命化したことを実証するデータと言える。

これらの化学種の電位に依存した振舞いについて検討するため、それぞれの SEIRA 信号強度の電位依存性と LSV とを比較検討した (Fig.)。その結果、① CO_2 還元電流、②界面近傍の CO_2 の消費、③1 電子還元体 $\text{CO}_2^{\cdot-}$ の生成、④電極表面第 1 層目のアニオン→カチオンへの交代²、などが全て、-1.6 V 付近を境に開始することがわかった。1 層目のイオンの交代を

境に $\text{CO}_2^{\cdot-}$ が観測され、還元電流も立ち上がったことは、イオン液体カチオンが電極界面で $\text{CO}_2^{\cdot-}$ を安定化させ、これによる過電圧低減の結果 CO_2 還元反応が進行する、という描像を示唆している。安定化機構そのものの解明には至っていないが、過去に提案されたモデル³とも矛盾しない結果となった。カチオンの振動波数に CO_2 還元反応の有無に伴う波数シフトが観測されていないこと、多くのカチオン種で同様の過電圧低減効果が観測されていることから、クーロン相互作用による安定化に起因すると考えることもできる。

生成物の挙動から、反応経路についても検討を行った。各化学種の電位依存性をまとめると、低電位になるほど表面上の $\text{CO}_2^{\cdot-}$ 濃度が上昇し、副生成物が HCOO^- から HCO_3^- へ移行変わることがわかった。 $\text{CO}_2^{\cdot-}$ 同士の衝突頻度の上昇により、不均化反応 ($2\text{CO}_2^{\cdot-} \rightarrow \text{CO} + \text{CO}_3^{2-}$) が支配的になっていくことを示している。⁴

4. References

- (1) A. Wuttig et al., *Proc. Natl. Acad. Sci.* **113**, E4585 (2016)
- (2) K. Motobayashi et al., *Electrochem. Commun.* **100**, 117 (2019).
- (3) G. P. S. Lau et al., *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 7820 (2016).
- (4) K. Motobayashi et al., *J. Phys. Chem. C* **126**, 11981 (2022).

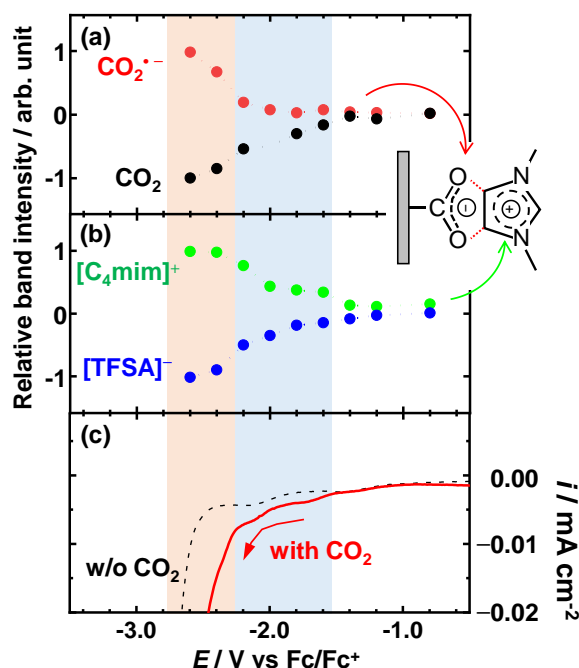


Fig. Potential-dependent SEIRA intensities of vibrations of (a) CO_2 and $\text{CO}_2^{\cdot-}$, and (b) $[\text{C}_4\text{mim}]^+$ and $[\text{TFSA}]^-$, recorded for $[\text{C}_4\text{mim}][\text{TFSA}]/\text{Au}$ under CO_2 bubbling. (c) LSVs recorded for $[\text{C}_4\text{mim}][\text{TFSA}]/\text{Au}$ at 100 mV/s with and without bubbling CO_2 .

電荷の符号が変わらないレドックスイオン液体の サイクリックボルタンメトリーと電子輸送特性の解析

(長崎大学) ○田原 弘宣, 宮地 将希, 村上 裕人, 相樂 隆正

Cyclic voltammetry of a sign-retention-type redox-active ionic liquid and its electron transport analysis

Hironobu Tahara, Masaki Miyaji, Hiroto Murakami, Takamasa Sagara
Nagasaki University
h-tahara@nagasaki-u.ac.jp

Redox-active ionic liquids (RAILs) are functional ionic liquids consisting of redox-active ions in which either or both of their constituent anions or cations are redox active. They exhibit not only ion conduction but also electron conduction through the bimolecular electron self-exchange process in redox reactions owing to the concentrated redox-active ions. To evaluate the bimolecular electron self-exchange rate constant, the apparent diffusion coefficient should be measured using cyclic voltammetry. However, the electric field generated from the electrode surface modulates the concentration profile of the component ions and induces the migration of the redox-active ions because no inert electrolytes coexist in RAIL. This migration effect complicates apparent diffusion coefficient evaluation. In this study, we developed a simple semi-empirical method for evaluating the apparent diffusion coefficient of a sign-retention-type RAIL using pure diffusion theory.

1. 緒言

レドックス活性イオン液体 (RAIL) は、構成イオンのうち少なくとも1つがレドックス活性イオン種で成り立つイオン液体のことである。RAIL 自身のイオン伝導性によって、RAIL は支持電解質が共存していなくても電極反応が進む。また、RAIL を構成するレドックス活性イオンの濃度が高いため、レドックス活性イオン間の電子自己交換 (電子ホッピング) が電極反応の輸送プロセスに大きく寄与する。自己交換反応速度の解析を行うためには、サイクリックボルタンメトリーなどから見かけの拡散係数 (D_{app}) の評価が必要である。しかし RAIL の電極反応では電極の電場を打ち消す支持電解質が存在しないために、電場がレドックス活性イオンに作用して、電極近傍のレドックス活性イオンの濃度プロファイルに影響を与えたり電気泳動を生じさせたりする。これによってレドックス電流が、純粋な拡散電流の場合に比べて大きくなったり小さくなったりする。このようなレドックス電流を純粋な拡散モデルに (無理矢理) 当てはめて解析すると、拡散係数に電場の影響が繰り込まれることになるため、電場(泳動)の寄与をそこからどのように除去するのが問題となる。

そこで本研究では、電極反応をモニターするために汎用するサイクリックボルタモグラム (CV) から RAIL の D_{app} を迅速に評価する半経験的な手順を提案する[3]。この手順は、レドックス前後でレドックス活性イオン種の電荷の符号が変わらない RAIL に限定される。純粋な拡散モデルに基づいてレドックス電流ピークの掃引速度依存性を解析して、泳動の寄与を含む D_{app}^* (アスタリスク記号を付けて区別する) を評価し、これをある定数 f でスケールングすることで、目的の D_{app} ($= D_{app}^*/f$) を得ることができる。

2. 実験

【化合物】 RAILとして、Fig.1に示すフェロセン誘導体 $[\text{FcC}_6\text{ImC}_1][\text{TFSI}]$ を研究室で合成し、UV-vis吸収スペクトルによってフェロセンが完全に還元体であることを確認した。このRAILは、フェロセン部位の可逆的な1電子酸化還元反応によって出発基質イオン $\text{FcC}_6\text{Im}^+\text{C}_1$ (S^+)から生成物イオン $\text{Fc}^+\text{C}_6\text{Im}^+\text{C}_1$ (P^{2+})が生じる、反応前後で電荷の符号が変わらないRAILである。 FcC_6ImC_1 の濃度は、25℃での密度測定から2.39 mol/Lと見積もられた。

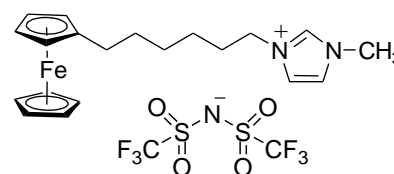


Fig. 1 Chemical structure of $[\text{FcC}_6\text{ImC}_1][\text{TFSI}]$.

【CV測定】 市販のいくつかの種類マイクロディスク電極を作用極として用いた。対極には作用極面積よりも十分に大きな白金板を準備し、作用極電位を対極に対して規制した。ウォータージャケットを用いて25℃に保持して実験を行った。

【解析方法】 マイクロディスク電極における定常限界拡散電流は、斉藤の式 $I_{\text{lim}} = 4nFcrD$ で表される。RAILの定常限界電流を計測した後に斉藤の式からそのまま D_{app}^* を評価した。最後に、レドックス活性イオンのレドックス前後の電荷と対アニオンで決まるスクーリング定数 f [1,2] 使って、目的の $D_{\text{app}} = D_{\text{app}}^* f$ を評価した。定常状態以外でのCV測定では、純粋な拡散理論に基づいたピーク電流に対する掃引速度依存性の式 (Aoki-Matsuda-Osteryoung の式) [4] によるフィッティングから D_{app}^* を得た後に、同様に目的の D_{app} を得た。

3. 結果と考察

Fig. 2は、3種類のマイクロ電極を用いて得た定常ボルタモグラムである。掃引速度を遅くしていくと、CV波形がシグモイド状に収斂していき、その定常限界電流がマイクロ電極の直径に比例していることを確認した。この定常限界電流から、 $D_{\text{app}}^* = 1.69 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ と決定できた。 $[\text{FcC}_6\text{ImC}_1][\text{TFSI}]$ において $f = 0.8493$ であるため、最終的に $D_{\text{app}} = 1.99 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ となる。

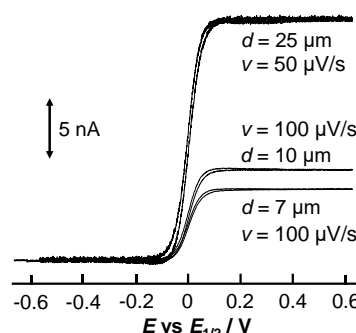


Fig. 2 Steady-state voltammograms with three microelectrodes of different diameters (d) at 25°C.

Fig. 3は、直径10 μm のマイクロディスク電極を用いたCVとそのピーク電流の掃引速度依存性を示したものである。CV波形を見る限り、 $[\text{FcC}_6\text{ImC}_1][\text{TFSI}]$ のCVは拡散的であるように見える。ピーク電流値の掃引速度依存性をAoki-Matsuda-Osteryoungの式で解析したところ、定常 $\sim 100 \text{ mV/s}$ 程度の掃引速度の領域において $D_{\text{app}}^* = 1.60 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ で当てはまり、定常ボルタモグラムから見積もった D_{app}^* を再現した。この結果からRAILの D_{app} を見積もる方法として、従来の溶液系の要領でCVの掃引速度依存性から D_{app}^* を見積もり、定数 f で D_{app}^* を割ることで電子ホッピング拡散係数 D_{app} を評価可能であることが分かった。

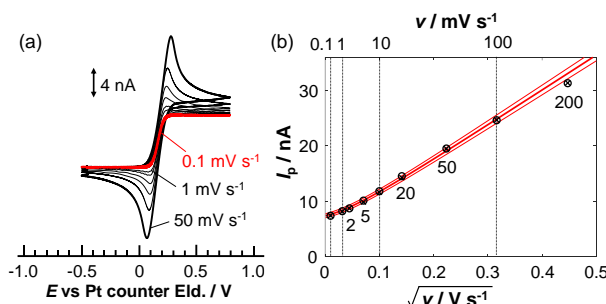


Fig. 3 (a) CVs in various scan rates with a microelectrode ($d = 10 \mu\text{m}$) at 25°C. (b) Scan rate dependence of the peak currents and its simulated line with $D_{\text{app}}^* = 1.60 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

4. References

- 1) K. Oldham, *J. Electroanal. Chem.* **1992**, 337, 91–126; 2) W. Hyk, Z. Stojek, *Anal. Chem.* **2002**, 74, 4805–4813; 3) H. Tahara, M. Miyaji, H. Murakami, T. Sagara, *Anal. Chem.* **2023**, 95, 9822–9830; 4) K. Aoki, K. Akimoto, K. Tokuda, K.; H. Matsuda, J. Osteryoung, *J. Electroanal. Chem.* **1984**, 171, 219–230.

柔粘性結晶相に現れた不均一なイオン拡散ダイナミクス

○(千葉大)西川恵子, (千葉大)藤井幸造, (京都大)松本一彦, (防衛大)阿部洋, (上智大)藤田正博

Heterogenous Dynamics of Diffusive Motion in Plastic Crystal Phase

Keiko Nishikawa,¹ Kozo Fujii,¹ Kazuhiko Matsumoto,² Hiroshi Abe,³ and Masahiro Yoshizawa-Fujita⁴

¹Chiba University, ²Kyoto University, ³National Defense Academy, ⁴Sophia University

k.nishikawa@faculty.chiba-u.jp

The temperature dependences of the spin–spin relaxation times (T_2) of ^1H and ^{19}F nuclei were measured for $[\text{C}_2\text{epyr}][\text{FSA}]$ with a plastic crystal (PC) phase. In the PC phase, two types of T_2 were observed in both ^1H and ^{19}F experiments, which was considered to be the appearance of heterogeneous dynamics of diffusive motion. By examining temperature dependences of the T_2 values and the existence ratios, the following conclusions were reached. (1) The prepared PC sample was in a polycrystalline state, and each crystallite comprised two phases: the core phase (PC phase) and the surface phase formed to relieve surface stress. (2) The ^1H - T_2 (^{19}F - T_2) values of the two phases differed, and ions in the surface phase were more mobile. The ^1H - T_2 (^{19}F - T_2) values for the two phases increased with temperature rise. In particular, the ^1H - T_2 (^{19}F - T_2) values of the surface phase were smoothly connected to the liquid T_2 values. (3) The cations and anions exhibited a cooperative diffusive motion. (4) When the temperature was considerably lower than the melting point, the ratio of the surface phase did not significantly differ from when it first formed. However, it rapidly increased near the melting point and became liquid.

1. 緒言

柔粘性結晶 (PC) 相を有する $[\text{C}_2\text{epyr}][\text{FSA}]$ の ^1H 及び ^{19}F のNMRスピン–格子緩和時間 (T_1) 及びスピン–スピン緩和時間 (T_2) 測定を行った。 T_1 , T_2 は、それぞれ主に回転・再配向と拡散・並進ダイナミクスを反映している。ここでは、 T_2 の温度依存性を中心に、イオンの拡散運動に焦点を当てる。H及びF原子は排他的にカチオン・アニオンに含まれているので、 ^1H 及び ^{19}F 測定によりカチオン及びアニオンごとの知見が得られる。また、低分解能NMRを用いているので、結晶相を含めた種々の相に適用でき、イオン全体の動きを粗視化して捉えている。その結果、2種類の T_2 の存在、高次の相転移を暗示する現象など、今まで認識されていない奇妙なダイナミクス現象を見出した。

2. 実験

パルスNMR装置(MV25, REDOX)を用い、 ^1H (共鳴周波数: 25MHz)及び ^{19}F (共鳴周波数: 23.52MHz)の緩和時間測定を10Kごとに行い、温度依存性を調べた。値の小さな T_2 領域($T_2 < 1\text{ms}$)に対してはsolid echo法を、大きな T_2 領域($T_2 > 1\text{ms}$)に対してはCPMG法を用いた。顕著な熱履歴を有する試料なので、熱平衡に至ってからの測定を心がけ、設定温度に到達後最低10分を待ち時間とした。

3. 結果と考察

Fig. 1にDSCの結果を示す。過冷却現象が起こりやすい降温過程ではなく、原則として昇温過程の現象を議論する。238KでPhase II(通常の結晶)からPhase I(PC)に、405KでPhase Iから液体に一次の相転移をする。

Fig. 1

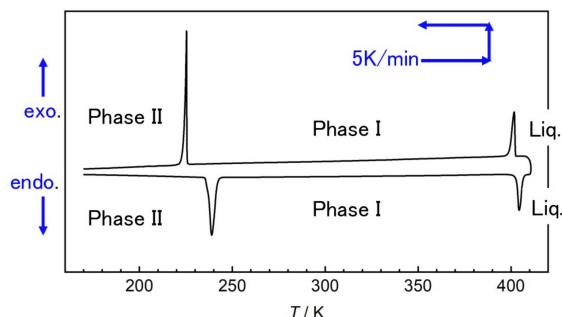


Fig. 2 と Fig. 3 に、 ^1H と ^{19}F の T_2 の温度変化を示す。それぞれ、紫色の記号は 1 成分仮定で求めた値である。320 K 付近から、2 成分仮定で求めたほうが実験値をよく説明する。青色が硬い成分(動きが少ない)、赤色が柔らかい(より動きやすい)成分である。 ^1H と ^{19}F の両方に現れる 240K 付近のグラフの飛びは、Phase II \rightarrow Phase I の相転移に対応しており(DSC: 238 K)、Phase II と Phase I (PC) でイオンの拡散運動が質的に異なることを示している。この相転移点を破線で示した。Phase I \rightarrow liquid の相転移は、DSC では 405K にピークを持つ吸熱過程である。 T_2 のデータでは、柔らかい成分が滑らかに液体とつながり、明確な飛びは観測されない。はっきりした相転移点は観測されないので、この区間を融解ゾーンとして帯で示した。奇妙な現象は、320K 付近に見られる。すなわち、 ^1H 及び ^{19}F のいずれの温度依存性曲線においても、突然柔らかい成分 T_2^{soft} が現れ、硬い成分 $^1\text{H}-T_2^{\text{hard}}$ と $^{19}\text{F}-T_2^{\text{hard}}$ においてもともに低温の値から飛びがあるが、DSC では熱現象として観測されないことである。エンタルピー変化を伴わない、高次の相転移と解釈できるかもしれない。

Fig. 4 に ^1H と ^{19}F それぞれの柔らかい成分の存在比を示した。熱履歴の顕著な試料の特性を考慮すると、カチオン (^1H) とアニオン (^{19}F) の柔らかい成分の各温度における比率は、同じとみなしてよく、カチオン・アニオンは協調的に並進運動をしていると結論される。

上記の実験結果を基に、以下のようなモデルをたてた。 $[\text{C}_2\text{epyr}][\text{FSA}]$ は単結晶になり難く、合成した当初から多結晶である。各結晶子は core 部分と、それを囲む表面部分からなる。それぞれが、 T_2 の硬い成分と柔らかい成分に対応し、異なる拡散的な動きをする。試料を調製した当初から 2 相は存在し、320K 付近から顕著に動き出すと考えられる。柔らかい成分の存在比率は、調整時にほぼ決まり、温度上昇しても、ほぼ一定もしくは微増に保たれる。しかし、融点の 20K 程度下から急激に柔らかい成分が増加し、融解に至る。PC 相での柔らかい相での各イオンの拡散運動は、液体での拡散運動と質的に同じであると考えられる。

拡散運動として硬い成分と柔らかい成分という不均一なダイナミクスが観測されたが、静的な不均一さ (core 相と表面相) に起因すると考えられる。表面相は、表面のストレスを緩和するため生成し、より液体になり易い成分 (表面融解) であり、イオンの配向自由度を持った PC では起こりやすい現象であると考察した。

4. References

上記の内容は、以下の論文で報告した。関係する引用文献は、そこに記した。

K. Nishikawa, K. Fujii, K. Matsumoto, H. Abe, M. Yoshizawa-Fujita, Bull. Chem. Soc. Jpn., **2024**, 97, uoae088.

Fig. 2

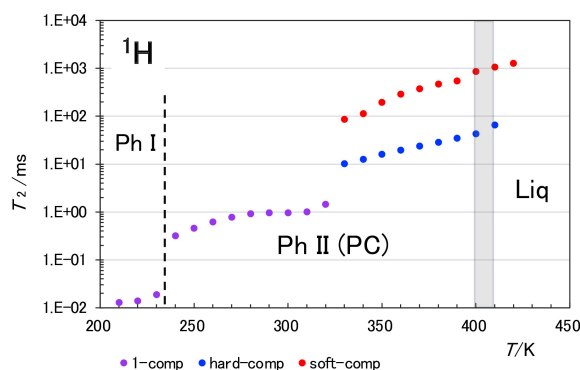


Fig. 3

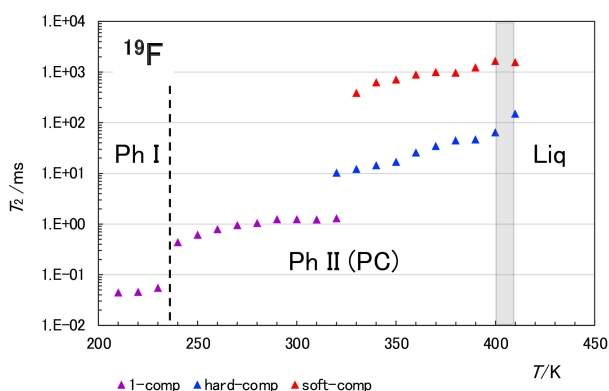
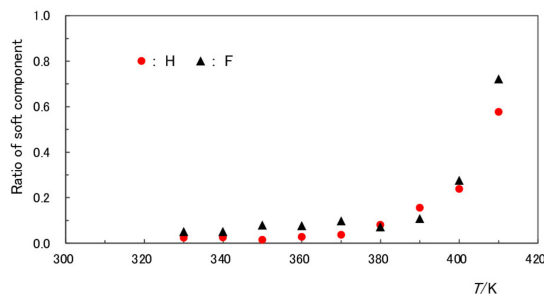


Fig. 4



塩化コリン系深共晶溶媒中における 溶質分子の拡散・回転ダイナミクス：イオン液体との比較

(同志社大院理工¹, 同志社大理工²)

○赤井里衣¹, 大澤浩二², 遠藤太佳嗣², 木村佳文^{1,2}

Diffusion and Rotational Dynamics of Solute Molecules in Choline Chloride-Based Deep Eutectic Solvents: A Comparison with Ionic Liquids

Rie Akai¹, Koji Osawa², Takatsugu Endo², Yoshifumi Kimura^{1,2}

¹Graduate School of Science and Engineering, Doshisha Univ.

²Faculty of Science and Engineering, Doshisha Univ.

E-Mail to Rie Akai: ctwj0702@mail4.doshisha.ac.jp

The translational diffusion coefficients of diphenylcyclopropenone (DPCP), diphenylacetylene (DPA) and carbon monoxide (CO) in choline chloride-based deep eutectic solvents (DES) with different hydrogen bonding donors (HBDs) were measured using transient grating spectroscopy. The diffusion coefficient of DPA in DES did not follow the Stokes-Einstein (SE) equation and was similar to those in ionic liquids. In contrast, the diffusion coefficients of CO did not follow the typical trend observed for ionic liquids and conventional organic solvents. They were comparable to those found in solvents with strong hydrogen bonding. The η/T dependence of the diffusion coefficients hardly depended on HBDs. The rotational relaxation times of anthracene in DES were measured by the fluorescence anisotropy, and showed a similar dependence on η/T to those observed for ionic liquids.

1. 緒言

深共晶溶媒(DES)は水素結合供与体(HBD)と受容体(HBA)から構成され、広範な水素結合ネットワークを形成する。水素結合の程度と性質は HBD の種類(アルコール、カルボン酸、アミド、アルキル鎖長など)を変えることによって調整できることが知られている[1]。成分間の水素結合とイオン相互作用は DES の巨視的特性に直接影響するため、HBD を調整することで応用の可能性が決まる。HBD の違いが、微視的な溶液構造、溶質分子のダイナミクス、溶質-溶媒相互作用の性質にどのような影響を与えるかは興味深い。本研究では、HBA に choline chloride (ChCl)を用い、HBD に 1,2-ethanediol (ED)を基準として、OH 基を COOH 基に置換した glycolic acid (GA)、アルキル鎖長の異なる 1,4-butanediol (BD) (Fig. 1)を用いて、DES 中における Diphenylcyclopropenone (DPCP)の光解離(Fig.2)に伴う分子の並進拡散ダイナミクスを評価すると共に、DPA と構造の類似する anthracene(Fig.2)の回転ダイナミクスを検討した。

2. 実験

ChCl と ED、GA、BD を混合して DES を調整し、過渡回折格子分光法 (TG 法) を用いて 298-373K の温度範囲で DPCP の光解離に伴う拡散過程を既報の方法に従い測定した[2]。

回転緩和時間の測定のため、励起光に

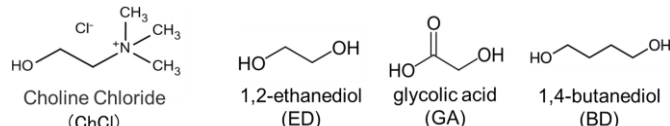


Fig 1. Chemical structures of HBD.

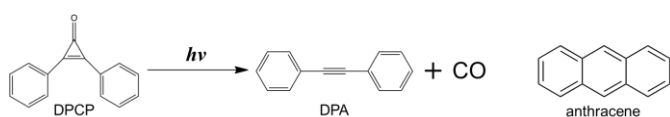


Fig 2. Reaction scheme of DPCP and anthracene.

は波長 374nm のダイオードレーザーを使用し、励起光の振動方向に対して水平な偏光面を持つ蛍光成分 I_{vh} と、励起光に対して垂直な偏光面を持つ蛍光成分 I_{vw} の時間変化を光電子増倍間により検出し、蛍光異方性を 298-348K の範囲で評価した。

DPCP のラマンスペクトルは既報の方法で評価した[3]。

3. 結果と考察

Fig. 3 に ChCl+ED (1:2)(25°C)中の光解離を伴う DPCP の TG 信号を示す。最も速い熱拡散の信号に続き、CO、DPA、DPCP の拡散に由来する信号が観測された[2]。この信号は次式で再現される。

$$I_{TG}(t) = \{\Delta n_{th} \exp(-D_{th} q^2 t) + \Delta n_{CO} \exp(-D_{CO} q^2 t) + \Delta n_{DPA} \exp(-D_{DPA} q^2 t) + \Delta n_{DPCP} \exp(-D_{DPCP} q^2 t)\}$$

ここで q^2 はレーザーの交差角で決まる定数であり、種々の交差角で測定を行い、減衰の速度定数の q^2 依存性から拡散係数を決定した。

得られた拡散係数 (D) を、溶媒の粘度 (η) と温度 (T) の比に対してプロットした結果を Fig.4 示す。ここで実線はイオン液体の傾向、破線は Stokes Einstein (SE) 式

$$D = k_B T / 6\pi\eta r$$

からの予測を示す。ここで r は溶質の半径を表す。DES 中の DPA の拡散係数は SE 式から速い方向に離れ、イオン液体と同様の傾向を示した。詳細にみると、DES 中ではイオン液体と比較して T/η に対する依存性が大きい。HBD を変えても T/η 依存性に大きな差は見られなかった。

次に、ChCl+ED(1:2)(25°C)中における anthracene の蛍光異方性の時間変化を Fig.5 に示す。Fig.5 から得られた回転緩和時間 (τ_R) を、 η/T に対してプロットした結果を Fig.6 に示す。実線と破線は以下の Stokes-Einstein-Debye (SED) 式

$$\tau = VfC\eta/k_B T$$

により計算した回転緩和時間を示す。これらの結果から ChCl+ED 中の anthracene や DPA のダイナミクスは slip 挙動を示し、イオン液体と似た結果となった。すなわち、無極性の溶質の場合、並進拡散も回転緩和もイオン液体と類似の性質を示す。一方で、同じように極性が小さくても CO のような体積が小さな分子の拡散係数は、イオン液体中では SE 式の予測からかなり早い結果となるが、DES 中ではイオン液体と比べてずいぶん遅く、グリセリンなどの水素結合を示す溶媒と似た結果となった。講演では DPCP の拡散に対する溶媒効果やラマン測定の結果、他の DES の回転緩和時間の比較も発表する。

4. References

- [1] T. Chowdhury et al. *J. Phys. Chem. B* 2023, **127**, 7299. [2] Y. Kimura et al. *J. Phys. Chem. B* 2023, **127**, 5684.
[3] Y. Kimura et al. *Chem. Lett.* 2005, **34**, 338.

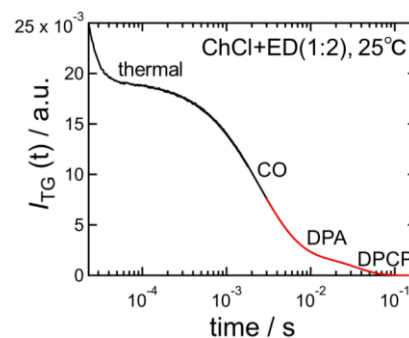


Fig. 3. TG signal of DPCP in ChCl+ED (1:2) (25°C).

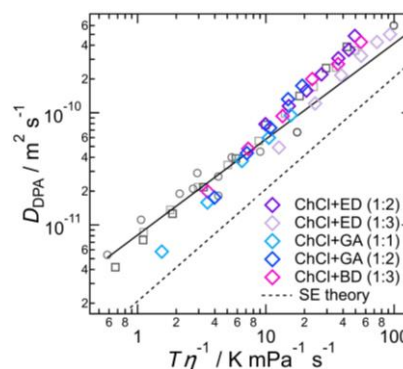


Fig. 4. Plot of diffusion coefficients of DPA in various solvents versus T/η .

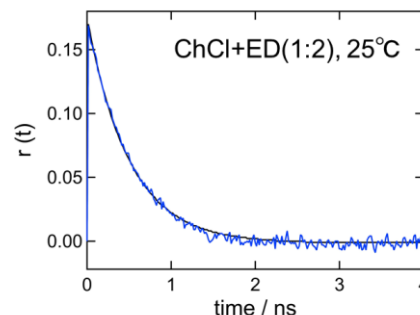


Fig. 5. Fluorescence anisotropy decay of anthracene in ChCl+ED (1:2) (25°C).

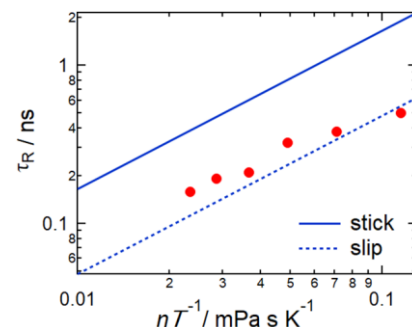


Fig. 6. Plot of rotational relaxation time of anthracene in ChCl+ED (1:2) (25°C) vs η/T .

リチウム塩-スルホラン系ガラス形成液体電解質の 双極子再配向緩和ダイナミクス

(新潟大院自然¹, 横浜国大院工²) ○大谷恵理香¹, 獨古薫², 韓智海¹, 梅林泰宏¹

Dipole reorientation relaxation dynamics in lithium salt-sulfolane glass-forming liquid electrolytes

Erika Otani¹, Kaoru Dokko², Jihae Han¹, Yasuhiro Umebayashi¹

¹Niigata University, Niigata, 950-2181, Japan

²Yokohama National University, 79-5 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama, Japan

E-Mail to Yasuhiro Umebayashi : yumesc@chem.sc.niigata-u.ac.jp

Lithium-sulfur batteries have a large theoretical capacity and are expected to have an energy density 5 to 6 times higher than that of current lithium-ion batteries. A super-concentration electrolyte was proposed using sulfolane as an insoluble electrolyte for the positive electrode, and a unique lithium-ion conduction was observed in which the diffusion of Li ions in the electrolyte was the fastest. This was even more evident when LiBF₄ and LiClO₄ were used. In this study, we investigated the speciation by Raman spectroscopy and the dipole reorientation dynamics by dielectric relaxation spectroscopy (DRS) for mixtures of LiBF₄ and LiClO₄ with sulfolane.

1. 緒言 [Introduction]

リチウム-硫黄 (LIS) 電池は、理論容量が 1672 mA hg⁻¹ と大きく、現行リチウムイオン電池の 5~6 倍の高いエネルギー密度が期待されている。正極不溶型電解質として、渡邊らは、LiTFSA (TFSA: (CF₃SO₂)₂N⁻) とオリゴエーテルの等量混合物である溶媒和イオン液体(SIL)を提案したが¹、Li⁺ 輸率が低かった。獨古らは、スルホラン (SL: テトラヒドロチオフェン 1,1-ジオキシド) を溶媒とした超濃厚 LiTFSA 電解質溶液 (SCES) を提案し²、Li⁺ 輸率が向上した。これには Li⁺ が溶媒や陰イオンで架橋された会合体が寄与していると考えられた。われわれは、会合体がより生成するよう溶媒和力を弱めた 1,3-プロパンスルトン (PS) について検討し、実際、Li⁺ 輸率が高いことを明らかにした。また、これらは、広い組成・温度範囲で融解・凝固せず、ガラス転移のみ示すことを見出し、これらをガラス形成液体電解質と呼んでいる。³ 一方、SL 系超濃厚 LiBF₄ および LiClO₄ 溶液では、溶媒の拡散より Li⁺ 拡散が顕著に速い。⁴ この特異的 Li⁺ 輸送には、並進運動だけでなく、溶媒や陰イオンの回転運動が寄与すると考えられる。⁵ 誘電緩和分光 (DRS) は、極性化学種の回転運動を調べる有用な方法である。本研究では、SL 系超濃厚溶液中の特異的 Li⁺ 輸送に関する陰イオン依存性について分子レベルで考察するため、SL 系超濃厚 LiBF₄ および LiClO₄ 溶液について、DRS により双極子再配向ダイナミクスを調べた。

2. 実験 [Experimental]

Raman 分光は、JASCO NRS-4500 および RMP-510 を用いて測定を行った。DRS では、Agilent 85070E-050/-020 を Keysight PNA-L N5234B、Rohde & Schwarz ZNC3 ベクトルネットワークアナライザおよび Agilent E4991A と組み合わせる同軸プローブ法より測定した。

3. 結果と考察 [Results and Discussion]

LiBF₄およびLiClO₄溶液のDRSスペクトルは、塩濃度の増加とともに5GHz付近に現れる遊離SL由来の緩和の強度が減少し、1GHz以下の低周波数側に新たな緩和が現れ、強度が増加した。

1 mol dm⁻³ リチウム塩 SL 溶液について、Angell のイオニシティ ΔW に対する静的誘電率 ϵ_s のプロットを Fig.1 に示す。⁶⁾ ΔW は、理想 Walden 線との距離とした。 ϵ_s は ΔW に比例し、 ϵ_s がイオン対生成の指標となることがわかった。

LiBF₄ および LiClO₄ 溶液の DRS スペクトルに現れた緩和の帰属を行うため、Raman スペクトルとの 2D 相関解析を行った。低周波数側の緩和は、接触イオン対 (CIP) や会合体 (AGG) に帰属される Raman バンドと強く相関があり、この緩和は CIP/AGG に帰属される。Debye 緩和の重ね合わせにより DRS スペクトルを解析すると、遊離 SL に加え、その低周波数側の 2 つの Debye 緩和により実験をよく再現した。低周波数側の 2 つの Debye 緩和のうち、高周波側のそれは Li⁺ に配位した溶媒、または、溶媒和イオン対 (SSIP) に、低周波数側に現れる緩和は CIP/AGG に帰属されると考えられる。

種々の電解質溶液について、最も低周波数側に現れる緩和の緩和時間を Fig.2 に示す。グライム系 SIL では溶媒交換を介して Li⁺ が伝導するドミノ式 Li⁺ 輸送が見られ、最も遅いタイムスケールを示す。小さな AGG を形成する LiTFSA-H₂O では、他と比べ緩和時間が速い。SL 系では、グライム系 SIL と同程度のタイムスケールを示す。SL 系は、遅い緩和を示す AGG が特異的 Li⁺ 伝導に寄与すると考えられる。

DRS は、極性化学種に独立であり、SL に関する双極子再配向は、遊離 SL および Li⁺ に溶媒和した SL の緩和が観測される。NMR から得られる SL の回転相関時間 (τ_{NMR}) は、DRS により観測された遊離 SL および溶媒和 SL の緩和時間 τ_f および τ_b を用いて、次式で表すことができる。

$$\tau_{\text{NMR}}^{\text{app}} = x_f \cdot \tau_f + x_b \cdot \tau_b$$

ここで、 x_f および x_b は、遊離および Li⁺ に配位した SL の生成分率である。 $\tau_{\text{NMR}}^{\text{app}}$ に対する $\tau_{\text{NMR}}^{\text{app}}$ のプロットを Fig.3 に示す。 $\tau_{\text{NMR}}^{\text{app}}$ は、 τ_{NMR} と直線関係を示し、DRS による双極子再配向回転ダイナミクスは、NMR による時間 (化学種) 平均された回転ダイナミクスと関係付けられ、化学種に独立という点で、より詳細に議論することができることを示している。

4. References

- 1) Dokko, K. *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **2013**, 160 (8)A1304-A1310.
- 2) Nakanisi, A. *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **2019**, 123, 14229–14238.
- 3) Umebayashi, Y. *et al.*, *Faraday Discuss.*, **2024**.
- 4) Dokko, K. *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **2018**, 122, 10736–10745.
- 5) Ugata, Y. *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **2022**, 126, 19084–19090.
- 6) Yoshizuka, K. *et al.*, *J. AM. CHEM. SOC.* **2003**, 125, 15411-15419.

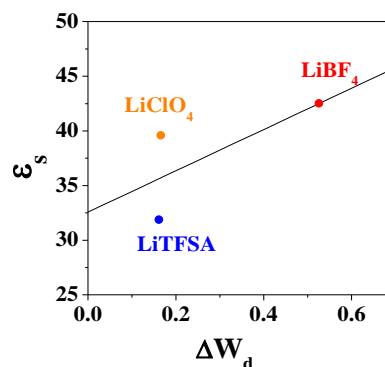


Fig. 1. Distance from the ideal Walden line vs. static dielectric constant in 1 mol dm⁻³ SL solutions.

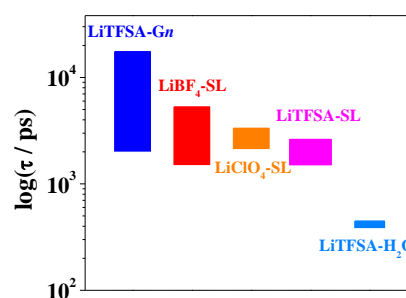


Fig. 2. Lowest frequency relaxation times in various liquid electrolytes.

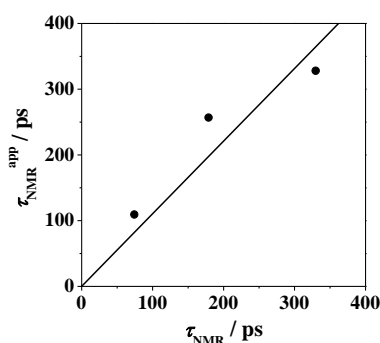


Fig.3. Relationship between the apparent rotational correlation time from DRS ($\tau_{\text{NMR}}^{\text{app}}$) and the rotational correlation time from NMR (τ_{NMR}) for LiBF₄ – SL = 1 : x (x = 2, 3 and 10) mixtures.

Li(CF₃SO₂)₂N-炭酸フルオロエチレンガラス形成液体電解質の イオン伝導特性とスペシエーション

(¹新潟大院自然,²新潟大理,³横浜国大院工) ○韓 智海¹, 大谷恵理香¹, 番田和樹¹,
佐藤陽菜², 永峯秀星², 獨古薫³, 梅林泰宏¹

Ionic conduction properties and speciation for Li(CF₃SO₂)₂N- fluoroethylene carbonate glass-formed liquid electrolytes

Jihae Han¹, Erika Otani¹, Kazuki Banda¹, Hina Sato², Shusei Nagamine², Kaoru Dokko³,
Yasuhiro Umebayashi¹

¹ Graduate School of Science and Technology, Niigata University, 8050 Ikarashi, 2-no-cho, Nishi-ku, Niigata, Japan

² Faculty of Science, Niigata University, 8050 Ikarashi, 2-no-cho, Nishi-ku, Niigata, Japan

³ Chemistry & Life Science, Yokohama National University, 79-5 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama, Japan Affiliation

E-Mail to J.Han: jhhan@chem.sc.niigata-u.ac.jp

A lithium salt electrolyte using fluoroethylene carbonate (FEC) as the main solvent has been proposed as a new electrolyte for Li-S batteries due to its ability to form a stable solid electrolyte interface film formation and suppress polysulfide dissolution. However, the knowledge of the physicochemical and electrochemical properties of the FEC as a “main solvent” for Li-ion and Li-S batteries electrolytes remains limited. In this study, we investigated the physical and ionic conduction properties of a binary mixture of Li(CF₃SO₂)₂N and FEC as the main solvent, and conducted speciation analysis using Raman spectroscopy.

1. 緒言

リチウム硫黄 (Li-S) 電池は 1, 672 mAh/g でリチウムイオン電池に比べて非常に高いため、次世代二次電池として期待されている。しかし、Li-S 電池は放電過程で多硫化物 (PS) が溶出し、自己放電を引き起こすという問題がある。近年、Li-S 電池の電解液として、炭酸フルオロエチレン (FEC) と 1,1,2,2-テトラフルオロエチル 2,2,3,3-テトラフルオロプロピルエーテル (HFE) の混合溶媒に Li(CF₃SO₂)₂N を溶解させたものを用いることにより、正極における安定な固体電解質界面 (SEI) 皮膜を形成し、PS 溶出を抑制されることが示唆された。^[1] しかし、Li-S 電池における安定な SEI 皮膜形成や PS 溶出抑制のメカニズムはまだ明らかではない。また、FEC はリチウムイオン二次電池の添加剤として用いられており、主溶媒としての検討は十分されていない。本研究では、Li(CF₃SO₂)₂N と FEC の二成分混合物の基礎物性とイオン伝導特性を調べた。さらに Raman 分光法によるスペシエーション分析を行った。

2. 実験

熱重量測定 (TG) と示差走査熱量測定 (DSC) は Rigaku Thermo plus EVO2 DSCvesta を用いた。イオン導電率は HORIBA DS-51 を、粘性率と密度は Anton Paar Stabinger SVM3000 を用いた。Raman スペクトルは RMP-510 (JASCO) を用いて測定を行った。DFT 計算は、Gaussian16

を用い、B3LYP/cc-PVDZ レベルにより構造最適化および基準振動計算を行った。

3. 結果と考察

Li(CF₃SO₂)₂N と FEC 混合物について DSC 測定を行ったところ、リチウム塩のモル分率 x_{Li} が $0.1 < x_{Li} < 0.4$ の広い組成で、融点・凝固点に起因するピークは現れず、ガラス転移点のみが観測され、ガラス形成液体電解質 (GLE) ^[2] であることがわかった。 $x_{Li} = 0.1, 0.2, 0.3$ の組成の Li(CF₃SO₂)₂N -FEC の GLE について、イオン導電率と粘性率の温度依存性 ($T = -5 \sim 70$ °C) を調べたところ、低温になるにつれて Walden プロット上の理想 Walden 線に近づいた。特に、 $x_{Li} = 0.3$ の組成では、ほぼ理想 Walden 線上にプロットされた。イオン導電率と粘性率の温度依存性は Arrhenius 式で近似でき、イオン伝導の Arrhenius 活性化エネルギーは、粘性のそれよりも小さかった。他の濃厚電解質溶液と比較したところ、 $x_{Li} = 0.2$ 以上の高濃度の組成では、粘性に支配されない高速イオン伝導が示唆された。 $x_{Li} = 0.3$ 以上の組成の Li(CF₃SO₂)₂N -FEC の GLE について PFG-NMR の自己拡散係数測定や電気化学直流法により輸率を求めたところ、0.5 以上の高い輸率を示した。

Li(CF₃SO₂)₂N -FEC 混合物の溶媒および陰イオンに由来する Raman スペクトルについて、相補的最小二乗分析 (CLSA) によりスペシエーション分析を行い、溶存化学種の Raman 散乱因子と生成分布を決定した。生成分布を用いて、Li⁺に溶媒和または配位した溶媒や陰イオンの平均溶媒和数と結合数を求めた。Fig.1. に Li(CF₃SO₂)₂N -FEC および Li(CF₃SO₂)₂N -PC (PC: propylene carbonate)の結果を示す。Li イオンへの陰イオンの平均配位数は、PC よりも低濃度から増加した。これは、FEC が PC よりもイオン対を生成しやすいことを意味する。すなわち、FEC が PC より電子対供与性が小さいことが示唆された。

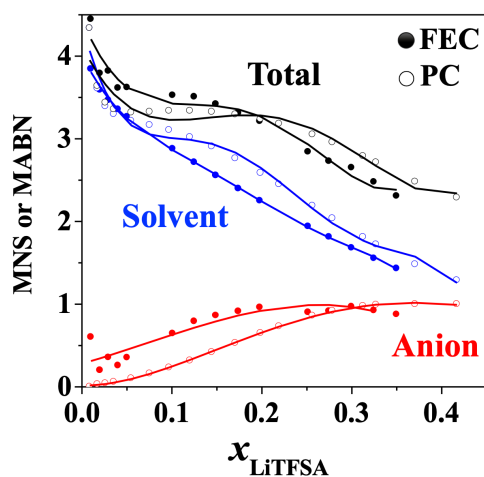


Fig. 1. Mean solvation numbers (MSN) and mean anion binding numbers (MABN) for LiTfSA-FEC (closed) and LiTfSA-PC systems (open), respectively, evaluated with the CLSA. Total is shown in black, which is the sum of MSN and MABN. MSN and MABN are shown in blue and red, respectively.

4. References

- 1) Y. Torii and M. Ishikawa et al., *J. Phys. Chem. C* **2023**, 127, 15069-15077.
- 2) Y. Umebayashi et al., *Faraday discussions* **2024**, Advance Article.

高Liイオン輸率を目指した新規非対称系Liイミド塩からなる電解質の創出

(¹横浜国大院理工, ²横浜国大 IAS) ○松山由奈¹、Frederik Philippi¹、須藤拓¹、後藤高志¹、上野和英^{1,2}

Liquid Electrolytes Composed of a Novel Asymmetric Li Imide Salt for High Li Transference Number

Yuna Matsuyama¹, Frederik Philippi¹, Taku Sudoh¹, Takashi Goto¹, Kazuhide Ueno^{1,2}

¹Department of Chemistry and Biotechnology, ²Institute of Advanced Sciences, Yokohama National University
matsuyama-yuna-km@ynu.jp

In addition to ionic conductivity, which has been an important factor in the past, enhancement of the Li ion transference number is also important for improving the performance of Li secondary batteries for automotive applications. Therefore, this study aims to create an electrolyte that achieves the Li ion transference number ~ 1 , without solvent. Here, we report a method for synthesizing a new low-melting sulfonylimide-type Li salt with an ether chain showing a large change in entropy of fusion and their ionic transport properties.

1. 緒言

現在も車載用バッテリーとして用いられているLi系二次電池の充放電の高速化には、電池を構成する電解質の高いイオン伝導率に加えて、高いLiイオン輸率を有すといったイオン輸送特性の向上が必須である¹。液体電解質で高いLiイオン輸率を実現する手法として、カチオンがLiイオンのみから構成されているリチウムイオン液体(融点 <100 °C)及び溶融Li塩(融点 ≥ 100 °C)を用いる方法がある。これらは濃度分極の原因となる溶媒分子を含まないため、アニオンブロッキング条件下でリチウムイオンのみが輸送され、高いLiイオン輸率となることが報告されている。²しかしながら、既報のリチウムイオン液体及び溶融Li塩は合成が煩雑であり、高粘度や低解離性に起因してイオン伝導率が極めて低い値となっている。³そのため、既存のLi塩よりもさらに融点や粘度が低く、液体範囲が広いリチウムイオン液体を得ることができればイオン伝導率向上につながり画期的である。

そこで本研究では、Li塩自体のさらなる低融点化に向け、柔軟性側鎖であるエーテル鎖を導入した新規の非対称Li塩を合成し、高イオン伝導率と高Liイオン輸率を両立する新たなリチウムイオン液体を創出することを目的とした。また、エーテル鎖中のO原子の数や鎖長の異なる構造での物性を比較することで、Li塩のどのような構造が低融点化に寄与するのかの調査を行った。

2. 実験

エーテル鎖の鎖長が異なる2種類の新規非対称Liイミド塩を合成した。まず、前駆体である(3-(2-methoxyethoxy)propyl)((trifluoromethyl)sulfonyl)amide 通称 H[PMEA] と (2-(2-methoxyethoxy)ethyl)((trifluoromethyl)sulfonyl)amide 通称 H[TfN2O2O1]を、それぞれトリフルオ

ロメタンスルホン酸無水物 (OTf₂: O(CF₃SO₂)₂) と 1-(3-aminopropoxy)-2-methoxyethane または 2-(2-Methoxyethoxy)ethanamine から合成し⁴、水素化リチウムによってリチウム化を行ったのち、新規の非対称 Li イミド塩 Li(3-(2-methoxyethoxy)propyl)((trifluoromethyl)sulfonyl)amide 通称 Li[PMEA] と Li(2-(2-methoxyethoxy)ethyl)((trifluoromethyl)sulfonyl) amide 通称 Li[TfN2O2O1] (Fig.1)を得た。これらの Li 塩に対し、熱物性評価(DSC, TGA)や自己拡散係数測定、イオン伝導率測定を行った。

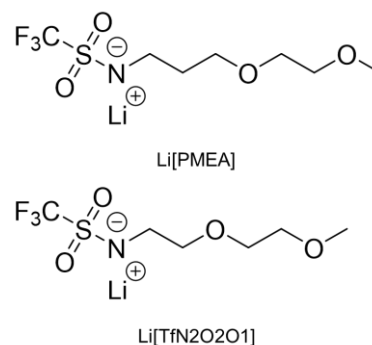


Fig.1 The structure of Li[PMEA] and Li[TfN2O2O1].

3. 結果と考察

Fig.2 に今回合成した Li[PMEA] と Li[TfN2O2O1]に加え、比較のために融点が 100 °C 付近であると知られている⁵非対称 Li 塩 Li[FTA]のガラス転移点(T_g)と融点(T_m)を示した。Li[PMEA]、Li[TfN2O2O1]ともに融点が 100 °C 付近となり、特に Li[TfN2O2O1]はリチウムイオン液体であることが確認された。 T_g は Li[FTA]よりも低い温度となった。Li[TfN2O2O1]の融解エントロピー(ΔS_f)を融解ピークから算出すると、47 [J mol⁻¹K⁻¹]となり、ほかの Li 塩に対して比較的高い値を得た。融点は $T_m = \Delta H_f / \Delta S_f$ で表されることより、今回合成した Li 塩は、柔軟性のあるエーテル鎖の中でも鎖長が長く、鎖の運動が大きいため、 ΔS_f が上昇して融点低下が起こったことが示唆された。これらの結果に加え、合成した Li[PMEA]及び Li[TfN2O2O1]の基礎物性や結晶構造及び自己拡散係数測定やイオン伝導率測定による溶融状態でのイオンの運動性についての報告を行う。Li[PMEA]の Li イオンとアニオンのそれぞれの自己拡散係数は、Li[FTA]と比較して 3 倍程度大きくなり、単塩の中では速い拡散をしていることが示唆された。当日は Li 塩の構造とイオン輸送特性の関係性についても議論を行う。

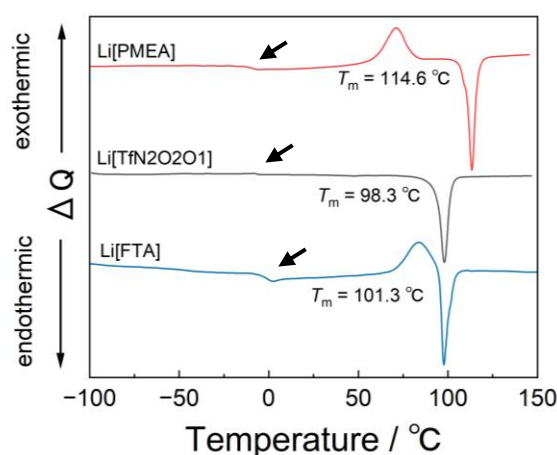


Fig.2 T_g and T_m obtained from DSC thermograms of Li[PMEA], Li[TfN2O2O1], and Li[FTA].

4. References

- 1) K. M. Diederichsen; E. j. McShane; B. D. McCloskey, *ACS Energy Lett.*, **2017**, 2, 2563.
- 2) K. Kubota and H. Matsumoto, *ECS Transactions*, **2016**, 75, 585-590.
- 3) K. Shigenobu *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2023**, 25, 6970.
- 4) L. A. Schkeryantz., *et al.*, *Chem. Mater.*, **2020**, 32, 10423.
- 5) K. Kubota, H. Matsumoto, *J. Phys. Chem. C*, **2013**, 117, 37, 18829.

Effect of Ether-Chain Modification of Organic Cation on Coordination Environments in Ionic Liquid Electrolytes

Shaoning Zhang,^a Hiroki Wada,^a Shengan Wu,^a Jinkwang Hwang,^a
Kazuki Yoshii,^b Kazuhiko Matsumoto^a

a. Graduate School of Energy Science, Kyoto University, Yoshida, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501, Japan

b. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 1-8-31 Midorigaoka, Ikeda, Osaka 563-8577, Japan

zhang.shaoning.43p@st.kyoto-u.ac.jp

Ionic liquid (IL) electrolytes offer unique properties, including low flammability, low volatility, and high thermal stability, making them promising candidates for sodium-ion batteries. However, the irreversible decomposition of ILs remains a concern, causing the low initial Coulombic efficiency of the negative electrode. A recent study revealed that the reduction decomposition is highly influenced by the behavior of organic cations in ILs. This study investigates the effects of organic cation species in ILs on their coordination structure and reductive decomposition behavior.

1. Introduction

Sodium-ion batteries (SIBs) are gaining attention as alternatives to lithium-ion batteries due to the abundance of sodium resources and relatively high energy density. Ionic liquid (IL) electrolyte is considered a safe and promising electrolyte for SIBs.[1-3] However, the negative electrode exhibits a large irreversible capacity in the initial charge, which poses a challenge for further utilization of IL. Our recent study focusing on the behavior of organic cations in ILs found that the coordination environment of organic cations changes as Li-concentration increases; the organic cations fail to or weakly interact with [FSA]⁻ because [FSA]⁻ are likely to interact with Li⁺. As a consequence, the emergence of “unprotected cations” suffering from inferior reductive stability.[4] However, the reductive stability of organic cations of ILs containing Na⁺ which exhibits lower Lewis acidity than Li⁺, also requires further investigation.

In this study, the behavior of the organic cations is studied in a series of pyrrolidinium-based Na_x[C₃C₁pyrr]_{1-x}[FSA] ([C₃C₁pyrr]⁺ = *N*-methyl-*N*-propylpyrrolidinium and [FSA]⁻ = bis(fluorosulfonyl)amide) IL electrolytes in different Na concentration. As an approach to addressing the issue, we explore the impact of the pyrrolidinium cations with ether-group modified side chain ([C₂₀C₁pyrr]⁺; *N*-methoxyethyl-*N*-methylpyrrolidinium) on the coordination environment of ions and the interfacial properties with negative electrodes.

2. Experimental

Na[FSA] salt and [Cation][FSA] were mixed at a molar ratio of 20 : 80 or 50 : 50 to prepare Na_x[Cation]_{1-x}.

x [FSA] IL ($x = 0, 0.2$ and 0.5 , [Cation] $^+ = [C_3C_1pyrr]^+$ or $[C_{2O1}C_1pyrr]^+$, denoted as 20 or 50IL-base or 2O1 hereafter, respectively). Electrochemical behavior was tested by linear sweep voltammetry (LSV) at 25 °C using a three-electrode cell configuration with platinum working and counter electrodes and sodium metal reference electrode at 0.1 mV s $^{-1}$.

3. Results and Discussion

The change in the coordination environment in IL electrolytes was analyzed by ^{13}C nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy with different organic cationic species and Na concentrations (Fig. 1). Increasing the concentration of Na in the ILs leads to down-field shifts in the NMR spectra observed for peaks corresponding to C3 (see numbering scheme in Fig. 1) in $[C_3C_1pyrr]$ -based IL. On the other hand, the up-field shift is observed in the $[C_{2O1}C_1pyrr]$ -based IL with increasing Na concentration. It is suggested that $[C_{2O1}C_1pyrr]^+$ interacts with Na $^+$ through the ether oxygen atom. Fig. 2 shows the comparative total charge obtained by integrating the cathodic current over time while scanning from OCV to 0 V vs. Na $^+$ /Na in LSV measurement of the IL samples with different organic cations. The total charge increases in both IL samples with the increasing concentration of Na. A lower total change is exhibited in $[C_{2O1}C_1pyrr]$ -based IL than that of $[C_3C_1pyrr]$ -based ILs, which can be interpreted by considering the ion coordination environment adjusted by the presence of the ether oxygen atom in the side chain of pyrrolidinium-based ILs. The detailed description of the altered coordination environment will be discussed based on physicochemical characterization including FT-IR and Raman spectroscopy.

4. References

- [1] M. Watanabe, M.L. Thomas, S. Zhang, K. Ueno, T. Yasuda, K. Dokko, Chem Rev, 117 (2017) 7190-7239.
- [2] K. Ueno, H. Tokuda, M. Watanabe, Phys. Chem. Chem. Phys., 12 (2010) 1649-1658.
- [3] Y. Zheng, D. Wang, S. Kaushik, S. Zhang, T. Wada, J. Hwang, K. Matsumoto, R. Hagiwara, EnergyChem, 4 (2022) 100075.
- [4] S. Zhang, S. Wu, J. Hwang, K. Matsumoto, R. Hagiwara, J. Am. Chem. Soc. 146 (2024) 8352-8361.
- [5] M. Kunze, E. Paillard, S. Jeong, G. B. Appetecchi, M. Schönhoff, M. Winter, S. Passerini, J. Phys. Chem. C 115 (2011) 19431.

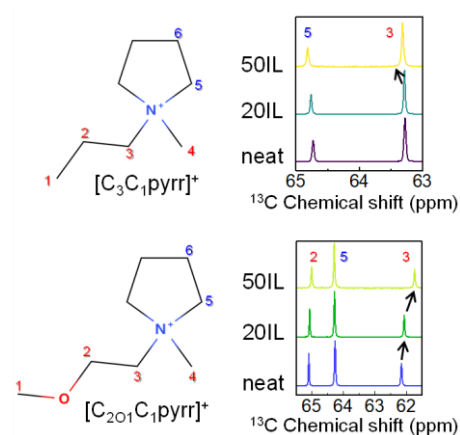


Figure 1 ^{13}C NMR spectra of the Na $_x$ [Cation] $_{1-x}$ [FSA] IL electrolytes. [Cation] $^+$: $[C_3C_1pyrr]^+$ or $[C_{2O1}C_1pyrr]^+$ and $x = 0, 0.2$ and 0.5 , respectively. The structures of both organic cations are shown with the atom numbering scheme.

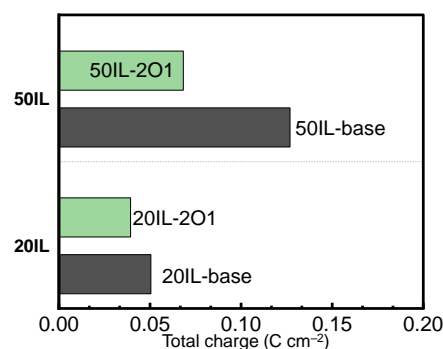


Figure 2 Summary of total charges during the cathodic scans in the LSV measurements.

PO₂F₂⁻を有した新規ジカチオンイオン液体の合成と物性評価

(京大院エネ科¹, 鳥大工², 京大院工³) ○鎌田 健太郎¹, 野上敏材², 中島 秀人³,
西本 昂平¹, 乾 直樹³, 黄 珍光¹, 松本 一彦¹

Synthesis and physical properties of new dicationic ionic liquids with difluorophosphate anion

Kentaro Kamada¹, Toshiki Nokami², Hideto Nakajima³, Kohei Nishimoto¹, Naoki Inui³, Jinkwang Hwang¹, Kazuhiko Matsumoto¹

Graduate School of Energy Science, Kyoto University¹, Faculty of Engineering, Tottori University²,

Graduate School of Engineering, Kyoto University³

kamada.kentarou.27@st.kyoto-u.ac.jp

Dicationic ionic liquids (DILs) can be diversely designed by tuning linker and ammonium frame structure. In this work, synthesis and physical properties, including melting point, glass transition temperature, density, viscosity, and ionic conductivity, have been investigated for dicationic ionic liquids based on imidazolium, pyrrolidinium, and diethylmethylammonium and PO₂F₂⁻. The dicationic salts with ether spacer exhibit lower melting points than the corresponding dication salts without ether spacer owing to the high degree of freedom around the ether group. The higher viscosity of the DIL with BF₄⁻ than that of the DIL with PO₂F₂⁻ is due to the high dipole moment of PO₂F₂⁻.

1. 緒言

イオン液体は幅広い分野で研究対象とされており、その特性は興味深いものがある。カチオンが二価の正電荷から成るジカチオンイオン液体は従来のイオン液体よりも熱安定性や電気化学的安定性が高い反面、クーロン相互作用が大きいいため融点が高くなる。現在までジカチオンイオン液体の物性については未解明なことが多く、合成についても報告例が少ない。従来の研究において、酸素原子をピペリジニウムカチオン側鎖のβまたはγ位に導入したイオン液体では粘性率が低下することが知られている (Fig. 1)^{1,2}。

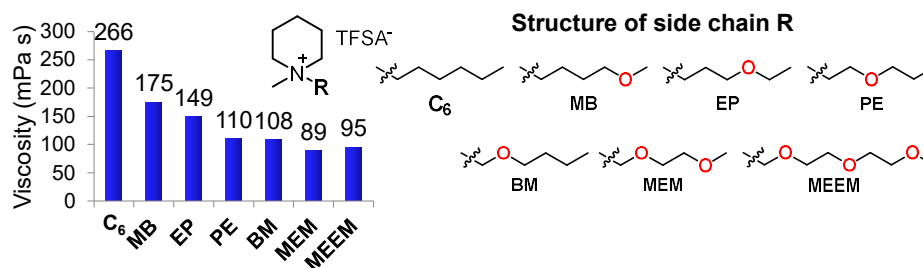


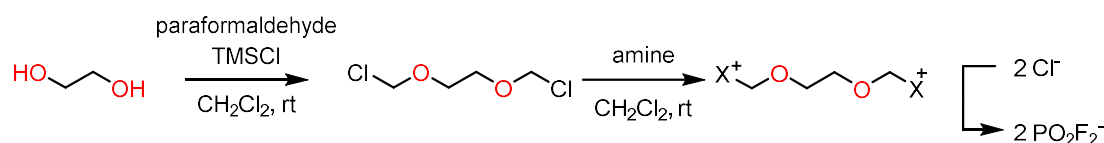
Fig. 1 The relationship between the oxygen position in alkyl side chain and viscosity.

アニオンに電子吸引性基であるフッ素を導入することで、アニオン内の電子の非局在化が起り、イオン液体の相互作用が弱まり融点は低下する傾向にあるが、PF₆⁻のようなアニオンは加水分解耐性が低いことが知られている。当研究室では加水分解による耐性が高く分子

サイズが比較的小さい PO_2F_2^- アニオンを用いたイオン液体を報告している³。そこで本研究ではジカチオンイオン液体のリンカー構造にエーテル基を導入し、 PO_2F_2^- と組み合わせたイオン液体を合成し、その物性を調べた。

2. 実験

Ethylene glycol に対し paraformaldehyde と trimethylsilyl chloride を反応させ 1,2-bis(chloromethoxy)ethane を合成した後、種々のアミンとの反応によりイオン液体前駆体を得た。続く $\text{K}[\text{PO}_2\text{F}_2]$ による塩交換で目的のイオン液体を合成した (Scheme 1)。親水性イオン液体であることからグローブボックス内での濾過及び低温下でカニューラによる精製を行い副生成物である KCl を除去した。その後、乾燥により溶媒と水分を取り除き DSC 測定、密度測定、粘度測定、イオン伝導率測定を行った。



Scheme 1. Synthetic route of dicationic ionic liquids.

3. 結果と考察

今回合成したイオン液体を Fig. 2 に示す。合成は 3 段階で行い、総収率は中程度かつグラムスケールでの合成を達成した。DSC 測定より、リンカーに酸素原子を導入した場合融点の低下が確認された。これは酸素原子周りの高い自由度によるものと考えられる。ピロリジニウム塩は環状構造でありアンモニウム塩と比較すると、アルキル鎖の回転自由度が低いため、密度が大きくなっていると考えられる。さらに BF_4^- の塩と比較すると、 PO_2F_2^- 塩は粘性率が低く、アニオンの非対称が粘性率の低下に影響したと考えている。イオン伝導性は Walden 則に従って、粘性率が低いほど高い値を示していることが分かった。今回合成したイオン液体と TfSA^- を有する既知のジカチオンイオン液体のイオン伝導率 ($\sigma = 0.37 \text{ mS cm}^{-1}$)⁴ を比較するとピロリジニウム塩の場合、 PO_2F_2^- の方が大きな値を示した。

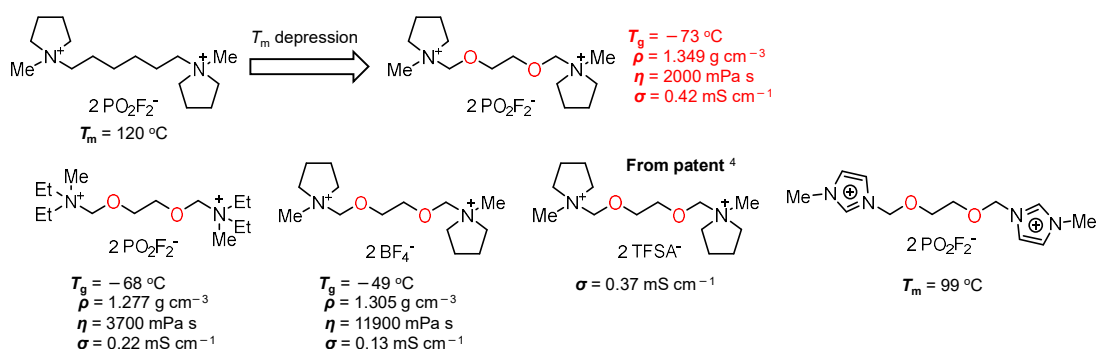


Fig. 2 Dicationic ionic liquids and their physical properties.

4. References

- (1) T. Nokami, T. Yamashita, T. Komura, N. Handa, M. Shimizu, K. Yamaguchi, Y. Domi, H. Usui, H. Sakaguchi, and T. Itoh, *Faraday Discuss.*, **206**, 523 (2018).
- (2) M. Shimizu, K. Yamaguchi, H. Usui, N. Ieuji, T. Yamashita, T. Komura, Y. Domi, T. Nokami, T. Itoh, and H. Sakaguchi, *J. Electrochem. Soc.*, **167**, 070516 (2020).
- (3) K. Matsumoto, R. Hagiwara, *Inorg. Chem.* **48**, 7350 (2009).
- (4) 住友化学株式会社, イオン液体及び複合電解質, 特開 2023-36567, 2023-03-14.

ピロリジニウム系イオン液体と油との間の非水液液界面を用いた 卑金属ナノ粒子の還元析出

(京大院工) ○荒木孝太, Zhou Yishan, 横山悠子, 作花哲夫, 西直哉

Reductive deposition of base metal nanoparticles at the liquid liquid interface between a pyrrolidinium-based ionic liquid and oil

Kota Araki, Yishan Zhou, Yuko Yokoyama, Tetsuo Sakka, Naoya Nishi

Graduate School of Engineering, Kyoto University

araki.kota.66w@st.kyoto-u.ac.jp

The liquid/liquid interface has been used as an electrochemical reaction field. The IL|O interface, which is water-free liquid-liquid interfaces, has recently been shown to be applicable to reduce base metals such as Zn and Al [1,2]. Mg is another attractive base metal for LSPR applications in UV regions, however, the reduction of Mg requires a strong reducing agent such as lithium naphthalenide which causes reductive degradation of imidazolium-based ILs which have been used so far [1,2]. In this study, a pyrrolidinium-based IL was selected as a reduction-resistant IL applicable to Mg reduction at the IL|O interface. As a first step in using this IL, we applied a pyrrolidinium-based IL to the IL|O interfacial reductive deposition of Al with lithium naphthalenide. The IL-O two-phase system, which contains lithium naphthalenide in O was used to react for 18 h at a constant temperature in Ar atmosphere. Al was successfully reduced, forming Al nanoparticles with a size of 10~100 nm.

1. 緒言

非混和な液液界面は電気化学反応場として利用されており、W|O 界面や IL|W 界面における還元反応を用いて貴金属のナノ粒子析出が可能である。しかしこれらの系では水の存在により卑金属還元は不可能である。最近我々は IL|O 界面が非水液液界面であることを利用し卑金属である Zn や Al の析出に成功している[1,2]。さらに卑な金属である Mg は UV 領域での LSPR 応用に向けて魅力的な卑金属である。Mg の還元にはリチウムナフタレナイドのような強力な還元剤が必要であるが、その際にはこれまで用いてきたイミダゾリウム系 IL が還元分解されてしまうという問題があった。本研究では Mg 還元に応用可能な IL 探索のため、耐還元性を持つ IL として知られる四級アンモニウム系 IL を選択し、リチウムナフタレナイドを用いて Mg より少し貴な Al の IL|O 界面還元析出を行った。

2. 実験

四種類の四級アンモニウム Cl 塩 (tetraethylammonium chloride, tetrabutylammonium chloride, butyl trimethylammonium chloride, 1-butyl-1-methylpyrrolidinium chloride ($C_{4mpyr}Cl$)) に対し $AlCl_3$ をモル分率 0.6 で混合したクロロアルミネート系 IL の融点と室温での状態について調べた。

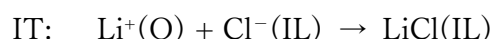
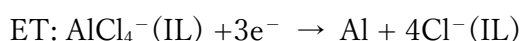
O 相と非混和な親水性をもつ IL として $C_{4mpyr}Cl$ に着目した。金属前駆体 ($AlCl_3$) を $C_{4mpyr}Cl$:

$\text{AlCl}_3 = 0.4: 0.6$ のモル比で混合し室温で茶色の透明な IL を得た。O 相には還元剤であるリチウムナフタレナイドおよびその錯化剤 N,N,N',N' -tetramethyl-1,3-diaminopropane (TMDAP) を 1 mol/kg ずつ含むトルエン溶液を用いた。この IL|O 二相系を 18 時間、一定温度 (室温、 40°C 、 70°C のいずれか)、Ar 雰囲気下で静置するとそれぞれで灰色析出物が得られ、 70°C の実験ではさらに白色析出物が灰色析出物の下側に析出していた。この析出物をトルエン、THF、ヘキサンを用いて合計 13 回ずつ洗浄した。灰色析出物を走査型電子顕微鏡 (SEM)、エネルギー分散型 X 線分析 (EDX) で分析した。白色析出物について核磁気共鳴分析 (^7Li NMR) で分析した。また、析出物の洗浄液にはチンダル現象が見られたため動的光散乱法 (DLS)、紫外可視分光法 (UV-Vis) で分析した。

3. 結果と考察

四種類のクロロアルミネート系 IL のうち $\text{C}_{4\text{mpyr}}\text{Cl}$ のみが室温でも液体状態であり、他の 3 種類は固体または固液共存状態であった。四種類の比較から、四級アンモニウムの対称性が低いほど IL の融点が下がりやすいことが示唆された。

室温および 40°C での析出実験では IL|O 界面の IL 側で IL が固化した。これは Al 還元により IL 中の Al のモル分率が減少するという IL の組成の変化に伴い融点が上昇・凝固したためであると考えられる。より高温の 70°C では IL の固化を抑制することができ、また灰色析出物の析出量が増加した。大気中 SEM 分析より灰色析出物は丸みを帯びたナノ構造の凝集体であり、XRD 分析により Al 金属であることが確認された。また EDX 分析により析出物の表面は酸化されていることがわかった。 70°C の実験で得られた白色析出物は ^7Li NMR より LiCl であることがわかった。このことから IL|O 界面では以下のような電子移動 (ET)、イオン移動 (IT) が起こっていると考えられる。



析出物の分散液の DLS により 40°C では粒子径 100 nm 、 70°C では $10\sim 100 \text{ nm}$ のピークが得られた。UV-Vis により 40°C では 250 nm 、 70°C では 193 nm のピークが得られた。Al ナノ粒子は紫外領域に LSPR 吸収を持ち、粒子径が小さいほどピーク位置が短波長側にシフトすることが知られている。したがって DLS、UV-Vis の結果より洗浄液に分散していた粒子は Al であることがわかった。

4. References

- [1] N. Nishi et al., *ChemElectroChem*, 10 (2023) e202201000.
- [2] N. Yoshida et al., *Electrochem. Commun.*, 156 (2023) 107575.

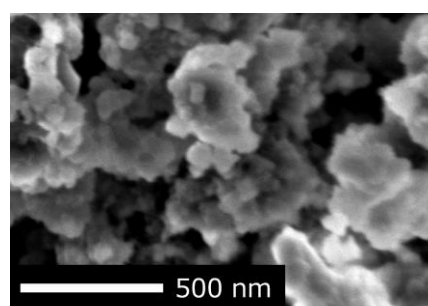


Fig.1. SEM image of aluminium deposits.

分子動力学シミュレーションを用いた 2つの非混和性イオン液体の間の液液界面の構造とその電位依存性

(京大院工) ○山口和真、横山悠子、作花哲夫、西 直哉

Interfacial structure and its potential dependence at a liquid/liquid interface between two immiscible ionic liquids studied using molecular dynamics simulation

Kazuma Yamaguchi, Yuko Yokoyama, Tetsuo Sakka, Naoya Nishi

Graduate School of Engineering, Kyoto University

yamaguchi.kazuma.74n@st.kyoto-u.ac.jp

The electrochemical liquid/liquid interfaces have been known as electrochemical reaction fields for interfacial electron and ion transfer. As a new two-phase system containing ionic liquids (ILs) our laboratory has recently found that the IL/IL interface can be electrochemically polarizable. In this study, we clarify the microscopic structure and its potential dependence at the IL/IL interface using molecular dynamics simulations (MD). In the simulation, a hydrophobic IL phase (trioctylmethylammonium bis(nonafluorobutanesulfonyl)amide, [TOMA⁺][C4C4N⁻]) and a hydrophilic IL phase (ethylammonium nitrate, EAN) were sandwiched by two graphene electrodes to apply the potential across the IL/IL interface. On the [TOMA⁺][C4C4N⁻]/EAN interface, the net positive and negative charges were found to be located at the same z region, which is in contrast to their clear segregation at the [TOMA⁺][C4C4N⁻]/W interface^[1] and the conventional oil/W interfaces. The methyl group of TOMA⁺ was oriented toward the hydrophobic IL bulk at the [TOMA⁺][C4C4N⁻]/EAN interface, in contrast toward the interface at the [TOMA⁺][C4C4N⁻]/W interface^[1], reflecting a peculiarity of water-free liquid/liquid interface of this kind.

1. 緒言

電気化学液液界面は酸化還元や界面イオン移動の反応場として知られている。イオン液体(IL)を含んだ系では、IL/水(W)界面と IL/油(O)界面ですでに電気化学が可能なことを我々の研究室は見出してきた^[2,3]。近年では、疎水性ILと親水性ILとの間のIL/IL界面も分極性界面となることを実験的に明らかにした。今後新たな電気化学液液界面としてIL/IL界面も同様に、非水環境かつIL独自の特異的な性質をもつ界面反応場をデザイン可能と期待できる。しかしながらILを含んだソフト電気化学界面の微視的構造やその電位依存性については、IL/W界面の先行研究^[1]を除き明らかにされていない。そこで本研究ではIL/IL界面の微視的構造とその電位依存性について、分子動力学シミュレーション(MD)を用いて、IL/O界面のそれと比較・検討を行い、IL/W界面構造との相違点を考察することで、なぜ分極界面を液液界面で形成するのかという定性的な理解を与えることを目的とする。

2. 実験

疎水性ILとして trioctylmethylammonium bis(nonafluorobutanesulfonyl)amide ([TOMA⁺][C4C4N⁻], Fig.1)、親水性ILとして ethylammonium nitrate (EAN)を用いた。力場には

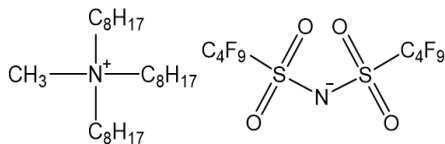


Fig.1 [TOMA⁺][C4C4N⁻]の構造

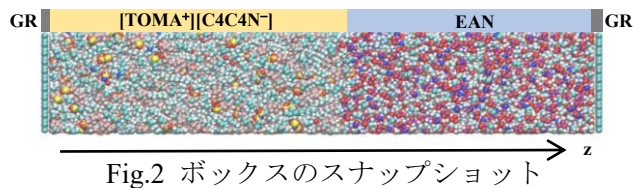


Fig.2 ボックスのスナップショット

OPLS-AA を採用した。電極として用いたグラフェン(GR)の力場には OPLS-AA の sp^2 炭素原子を用いた。使用した非分極力場は静電相互作用を過剰評価することが知られているため、IL の電荷を 0.8 倍にスケールリングすることで電子分極の効果を考慮した。実際に電場のかかった液液界面を表現するため、直方体セル(4 nm×4 nm×80 nm)に液液 2 相系を Z 軸方向に GR|[TOMA⁺][C4C4N⁻]|EAN|GR (Fig.2)となるよう 2 枚の GR で挟み、GR を外側から 1 bar だけ圧力をかけて作成した。電位は GR を帯電させることで疑似的に制御し、2 枚の GR の炭素原子にそれぞれ反対符号の電荷(q_{IL} : GR の電荷, $q_{IL} = \pm 7.34 \mu\text{C}/\text{cm}^2$)を帯電させた。NVT アンサンブル、400 K で 100 ns だけ平衡化し 5 つの異なる初期配置の系で計算を行った。今回 [TOMA⁺][C4C4N⁻]/EAN 界面の比較対象として、[TOMA⁺][C4C4N⁻]を toluene(TL)で希釈した TL/EAN 界面も同様に計算した。これらの得られた軌跡を解析し数密度分布や配向分布などを求めた。

3. 結果と考察

[TOMA⁺][C4C4N⁻]/EAN 界面および TL/EAN 界面の非水液液界面では、[TOMA⁺][C4C4N⁻]/W 界面とは 2 点大きく異なる結果が得られた。1 点目は分極界面構造である。W 相に LiCl を溶解させた [TOMA⁺][C4C4N⁻]/W 界面を、[TOMA⁺][C4C4N⁻]側が正(負)になるように帯電させると、TOMA⁺ (C4C4N⁻)由来の正(負)電荷がリッチな領域と W 側の対イオン Cl⁻ (Li⁺)由来の負(正)電荷がリッチな領域が界面を挟んで~1nm 程度離れた位置に現れる^[1]。O/W 界面も同様の分極界面構造を示す^[4]。これは界面を平板コンデンサとみなす Helmholtz モデルで記述できる一般的な描像である。一方、[TOMA⁺][C4C4N⁻]/EAN 界面では、それぞれの相由来の正帯電・負帯電領域がほぼ同じ z 位置に現れた(Fig.3)。[TOMA⁺][C4C4N⁻]を toluene(TL)で希釈した TL/EAN 界面でも同様であった。

2 点目は TOMA⁺の界面配向である。[TOMA⁺][C4C4N⁻]/W 界面では TOMA⁺はメチル基を W 側へ配向する^[1]。一方、[TOMA⁺][C4C4N⁻]/EAN 界面および TL/EAN 界面では、TOMA⁺はメチル基をバルク側へ配向し、[TOMA⁺][C4C4N⁻]/W 界面とは 180 度逆向きに配向した^[1]。

1 点目の分極界面構造の違いは 2 点目の配向の違いから解釈できる。[TOMA⁺][C4C4N⁻]/W 界面ではメチル基を界面側に配向することでメチル基の立体障害から対イオン Cl⁻との相互作用する距離は遠くなる。[TOMA⁺][C4C4N⁻]/EAN 界面および TL/EAN 界面では、TOMA⁺のメチル基をバルク側に配向することで、オクチル基の間から対イオン NO₃⁻とより近接で相互作用できる。結果として正帯電領域と負帯電領域が重なる構造を取り得ると考えられる。当日は C4C4N⁻, EA⁺の配向角分布や界面における動径分布関数を用いて界面構造をより詳細に議論する。

4. References

- 1) K. Ishii et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2021, 23, 22367.
- 2) T. Kakiuchi et al., *Electrochemistry*, 2004, 72, 833.
- 3) K. Miyazato et al., *J. Electroanal. Chem.*, 2024, 954, 118038.
- 4) G. Gschwend et al., *Chem. Sci.*, 2020, 11, 10807.

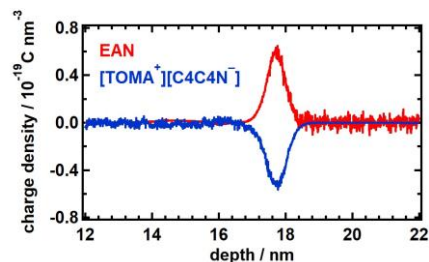


Fig.3 深さ方向の電荷密度分布

柔粘性イオン結晶の電極界面における柔らかさ： 分子動力学シミュレーションによる研究

(京都大学工学研究科) ○田端伊織、横山悠子、作花哲夫、西直哉

Softness of ionic plastic crystals at the electrode interface: A molecular dynamics simulation study

Iori Tabata, Yuko Yokoyama, Tetsu Sakka, Naoya Nishi

Graduate School of Engineering, Kyoto University

tabata.iori.23c@st.kyoto-u.ac.jp

Ionic plastic crystals (IPCs) are entirely composed of ions, in an intermediate phase between a liquid and a crystal. Because IPCs are soft and plastic, they are attractive materials as solid electrolytes. In this study, we analyzed the “softness” of IPC at the electrode interface using Molecular Dynamics simulation (MD). For diethylmethylisobutylphosphonium hexafluorophosphate ($P_{122i4}^+ PF_6^-$), the temperature range for the IPC phase was confirmed by bulk MD. The IPC bulk was then sandwiched between two graphene plates. Furthermore, the two graphene plates were charged. In the IPC bulk and at the uncharged IPC/electrode interface ions kept in a crystalline arrangement, whereas at the charged IPC/electrode interface the structure was transformed to be IL-like. Cations were less rotated near the interface than in bulk. While IPCs at the electrode interface are arranged similarly to ILs, they are not free to rotate and are restricted in its rotation. From these perspectives, IPCs exhibit “softness” at the electrode interface that differs from the bulk.

1. 緒言

柔粘性イオン結晶 (IPC) は、カチオンとアニオンのみで構成され、液相と結晶相の間の中間相である。IPC 相では、イオンが結晶的な配列を持つ一方、その回転運動は液体的である。また、IPC は柔らかく可塑性があることから、固体電解質が抱えている電極との界面接合性の問題を改善できる物質として期待されている。

分子動力学シミュレーション (MD) は、バルクのみならず界面における構造や挙動について、分子スケールで分析することができる。IPC のバルク^[1,2]や真空界面^[3]については MD の研究が報告されている。IPC を電気化学的に応用する上で電極界面における構造が重要になるが、IPC/電極界面について構造を調べた研究例はない。電極界面に形成される IPC の電気二重層構造が、バルクや真空界面と同様に「柔らかさ」を示すかどうかは基礎電気化学的にも興味深い。本研究では、電極界面における IPC の「柔らかさ」について、MD を用いて解析した。

2. 実験

IPC として、diethylmethylisobutylphosphonium hexafluorophosphate ($P_{122i4}^+ PF_6^-$) を選んだ。(Fig.1(a))この物質は、先行研究^[3]で IPC 相を示す物質として知られている。力場は、先行研究^[3]から一部修正した。まず、IPC 相が存在する温度領域を確認するため、バルク MD を行った。(Fig.1(b)) NPT アンサンブルで Berendsen 熱浴での各温度への昇温・平衡化、その後 Nosé-Hoover 熱浴での平衡化・サンプリングを行った。この際、Parrinello-Rahman 法で圧力を制御

した。次に、IPC バルクを 2 枚のグラフェン板でサンドイッチした。NVT アンサンブルで Berendsen 熱浴での平衡化、Nosé-Hoover 熱浴での平衡化・サンプリングを行った。両側のグラフェンに 1 bar の圧力がかかるようにした。(Fig.1(c)) その後、2 枚グラフェン板を帯電させた。

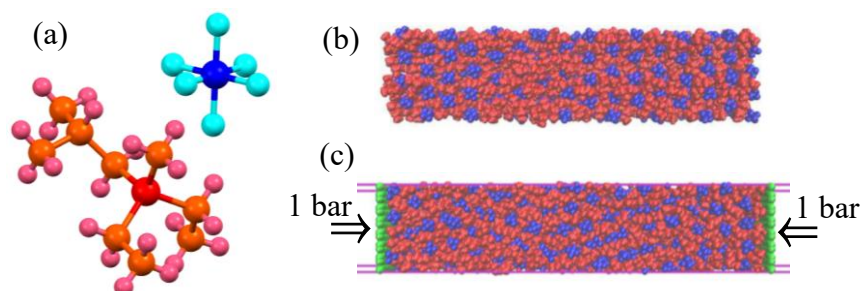


Fig.1. MD で用いた IPC の構造とセル

(a)カチオンとアニオンの構造 (b)バルク計算の MD セル (c)グラフェン界面計算の MD セル

3. 結果と考察

様々な温度でバルク MD を行った結果、数密度分布より 430 K 以上で液体、405 K 以下で結晶あるいは IPC の挙動を示すことを確認した。また、回転の相関関数より 345 K 以上でカチオンとアニオンの両方が回転することを確認した。これらの結果から、345 K では IPC 相が存在することがわかった。

IPC (345 K) をグラフェンで挟んだ場合、界面近傍ではカチオンがバルクよりも回転しにくくなった。このグラフェンによる回転の制限は、界面第 1 イオン層だけでなく、第 8 イオン層まで及んだ。グラフェンを帯電させると、IPC/電極界面で交互イオン層が形成された (Fig.2)。電極界面における交互イオン層は、IL/電極界面と同様の性質である^[4,5]。IPC バルクおよび帯電させていない IPC/グラフェン界面では、イオンが結晶的な配列を形成していたが、帯電させた IPC/電極界面では配列が IL のようになった。電極界面の IPC は、IL のような配列を持つ一方で、自由回転ではなく回転の制限を受けた。これらの観点から、IPC は電極界面においてバルクとは異なる柔らかさを示すことがわかる。

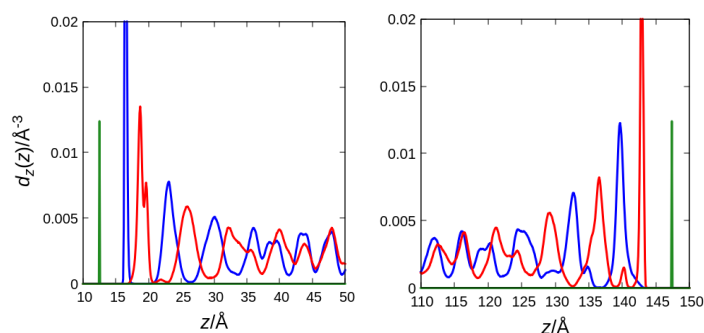


Fig.2. グラフェン電極 (左：正電極、右：正電極) 近傍におけるカチオン P (赤線)、アニオン P (青線)、グラフェン電極 (緑線) の数密度分布

4. References

- 1) F. Chen et al., *J. Chem. Phys.*, 138 (2013) 244503.
- 2) R. Sasaki et al., *J. Mater. Chem. A*, 9 (2021) 14897.
- 3) V.S. Kandagal et al., *J. Phys. Chem. B*, 122 (2018) 8274.
- 4) S. Katakura et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 22 (2020) 5198.
- 5) K. Ishii et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 21 (2021) 22367.

医薬品原薬を構成成分としたイオン液体製剤の開発

(岡山大中性子医療研究センター¹, 森田薬品工業², 筑波大³, 京都大複合研⁴)
○白川真¹、道上宏之¹、亀川展幸²、堀均²、松村明³、鈴木実⁴

Development of boron ionic liquids using active pharmaceutical ingredient

M. Shirakawa¹, H. Michiue¹, K. Nobuyuki², H. Hori², A. Matsumura³, M. Suzuki⁴

¹ Neutron Therapy Research Center, Okayama University

² Morita Pharmaceutical Ind., Ltd.

³ University of Tsukuba

⁴ Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto University
e-mail; m-shirakawa@okayama-u.ac.jp

In this study, we developed a novel ionic liquid formulation of *p*-boronophenylalanine (BPA) to improve its low solubility and enhance its efficacy in Boron Neutron Capture Therapy (BNCT). The evaluation was conducted through *in vitro* cytotoxicity studies and *in vivo* pharmacokinetic and antitumor efficacy. The results revealed that, compared to the conventional BPA-fructose formulation, the novel BPA formulation exhibited comparable antitumor effects at lower doses while demonstrating reduced toxicity. Notably, an increased BPA concentration within tumor cells and decreased impact on normal cells were observed. The improved solubility of BPA, achieved through the ionic liquidation with meglumine, is suggested to contribute to the enhanced efficacy of BNCT. These findings indicate that the novel ionic liquid formulation of BPA offers the potential for safer and more effective BNCT at lower doses, warranting further investigation for clinical application.

1. 緒言

2020年、頭頸部がんの新規治療法として、ホウ素中性子捕捉療法(BNCT)が保険適応となった。BNCTとは中性子とホウ素(¹⁰B)の核反応により生じるα線を用いた治療法である。α線の飛程は5~9μmであり、細胞1個分の直径よりも短いため、ホウ素が取り込まれている細胞か、最大でもその隣接した細胞のみを障害する。ゆえに、BNCTは悪性脳腫瘍などの浸潤性がんに対して画期的な治療法になる可能性を秘めている。BNCTにおける承認薬は、現在、ステボロニン®のみである。その薬効成分である*p*-boronophenylalanine(BPA)は極めて溶解度が低いため、現在の製剤(ステボロニン®)では体重60kgの患者に対して、約1.2Lの投与液量が必要となる現状がある。そこで本研究では、BPAをイオン液体化することで、BPAを高濃度化した製剤開発を試みた。また、得られた新規ホウ素製剤に対する*in vitro*および*in vivo*評価を行った。

2. 実験

イオン液体を構成するBPAの対物質としてメグルミンなどを用いて、新規イオン液体(BPA-

IL)の合成を行った。BPA と対物質を超純水に溶解し、24 時間反応させた後、エバポレーターを用いて水分除去を行うことで目的とするイオン液体を得た。得られた BPA-IL をチャイニーズハムスター線維芽細胞(V79 379A)に曝露し、WST assay により細胞毒性を評価した。また、右下肢にマウス結腸がん細胞(CT26)を皮下移植した担がんモデルマウスを用いて、BPA-IL の薬物動態を確認した。同様に、担がんモデルマウスに BPA-IL を投与した後、中性子線照射を行い、その腫瘍径を経時的に測定することで抗腫瘍効果を確認した。

3. 結果と考察

新規イオン液体 BPA-IL の合成に成功し、得られたイオン液体のホウ素含有率および安定性が極めて高いことを確認した。また、BPA-IL は正常細胞に対して、BPA-Fructose 溶液(ステボロニン[®])と同様の製剤として知られている[1])よりも低毒性であったが、その薬物動態はやや異なることを確認した。さらに、BPA-IL 投与群は同用量かつ低容量で BPA-Fructose 溶液投与群と同等の抗腫瘍効果が中性子線照射で得られることを確認した[2]。よって、本研究で得られた新規イオン液体はステボロニン[®]よりも優れた新規 BPA 製剤であると結論づける。

4. References

- [1] K. Yoshino, et. al., *Strahlentherapie und Onkologie : Organ der Deutschen Rontgengesellschaft*, **165**, 127-9, 1989.
- [2] p-ボロノフェニルアラニンを構成成分とするイオン液体；白川真、河上清香、竹内亮太、堀均、亀川展幸：特願 2020-136911, 特開 2022-032754

膜タンパク質の構造を保持した水和イオン液体への溶解と熱安定性の向上

(東薬大薬¹、阪大院工²、名工大院工³)

○藤田恭子¹・石井佳穂¹・小林和音¹・武部豊²・溝端栄一²・古谷祐詞³

Improvement of solubility and thermal stability of membrane proteins in hydrated ionic liquids while maintaining their structure

Kyoko Fujita¹, Kaho Ishii¹, Kazune Kobayashi¹, Yutaka Takebe², Eiichi Mizohata², Yuji Furutani³

¹ Department of Pathophysiology, Tokyo University of Pharmacy and Life Sciences, 1432-1 Horinouchi, Hachioji, Tokyo, 192-0392 Japan

² Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Osaka University, Suita, Osaka 565-0871, Japan

³ Department of Life Science and Applied Chemistry, Nagoya Institute of Technology, Nagoya, Aichi 466-8555, Japan
kyokof@toyaku.ac.jp

Membrane proteins play an important role in life activities, and most drug discovery targets are membrane proteins. However, problems such as difficulty in dissolution while maintaining structure and stability have delayed research and development. Lipid bilayers provide a unique physiological environment for membrane proteins and are essential for the proper folding and functioning of these biomolecules. However, high light scattering hampers spectroscopic investigations. Here, we demonstrated a class of amphiphilic liquids, hydrated ionic liquids, particularly, hydrated cholinium dihydrogen phosphate, which enables the dissolution of membrane proteins, Teh A and bacteriorhodopsin, while retaining their structural stability and functionality. In addition, transmembrane proteins improved their thermodynamic stabilities by over 20 °C in hydrated ionic liquids selecting a component ion and controlling the water content.

1. 緒言 [Introduction]

膜タンパク質は創薬研究において特に重要性の高いターゲットと考えられているが、生体外での取り扱いが難しい。また、一般的に膜タンパク質の発現・単離は難しく、水溶液への溶解性や安定性は低い。単離した膜タンパク質を安定化するためリポソームや脂質ナノディスク等が使用されているが、より簡便に安定化可能な方法が望まれる。これまでに、100°C以下に融点を有するイオン液体にわずかな水を添加して調製する”水和イオン液体”を用いて、水溶性タンパク質の高次構造を保持した溶解が可能であり、溶解後の経時安定性や、熱安定性が水溶液中に比べて大幅に向上することを報告してきた[1]。そこで本研究では、2種類の膜貫通型の膜タンパク質をターゲットとして、イオン構造の異なる水和イオン液体中への溶解と溶解後の構造、熱安定性について解析を行った。さらに膜タンパク質の構造を保持した溶解と安定性の向上を示したイオン構造を用いて、含水率を変化させながら水分子の影響について検討した。

2. 実験 [Experimental]

膜タンパク質として 10 回膜貫通型のアニオンチャンネルであるインフルエンザ菌 (*Haemophilus influenzae*) 由来亜テルル酸塩耐性タンパク質 TehA と 7 回膜貫通型の光駆動プロトンポンプとしてエネルギー変換を行うバクテリオロドプシン (bR) を既報に従い培養、単離精製し、水和イオン液体中に混合した。水和イオン液体中に溶解した膜タンパク質の構造について円二色性 (CD) スペクトル測定および紫外可視吸収 (UV-Vis) スペクトル測定を行った。また、各種分光測定において温度を変化させながらスペクトル測定を行い、熱変性温度を算出した。

3. 結果と考察 [Results and Discussion]

異なるイオン構造からなるイオン液体、トレハロースおよびグリセロールにわずかな水を添加して調整した水和溶液中に TehA を混合して CD 測定を行った。その結果、水和トレハロースや水和 cholinium dihydrogen phosphate ([ch][dhp]) 中で緩衝液中(界面活性剤入)と類似の α ヘリックス構造を保持して溶解していることを確認した。水和トレハロースは 1 分子あたり水 30 分子、[ch][dhp] は 50mM 水溶液および 1 イオンペアに対し 4、7 分子となるよう水分子数を調整した水和イオン液体に TehA を混合し、CD スペクトルの 208nm における強度変化から熱変性温度の算出を行った。緩衝液中の熱変性温度 64°C に対して、水和トレハロースでは 73°C と変性温度の上昇が確認された。[ch][dhp] を含む系では、熱変性温度は含水率により大きく異なった。50mM 水溶液では、緩衝液中とほぼ同じ変性温度であり、安定性の向上は観測されなかった。一方、水和イオン液体では、含水率が低いほど熱変性温度の向上が観測され、1 イオンペアに 4、7 分子となるよう調整すると、それぞれ 91°C、78°C と大幅な熱安定性の向上が確認された (Fig.1) [2]。

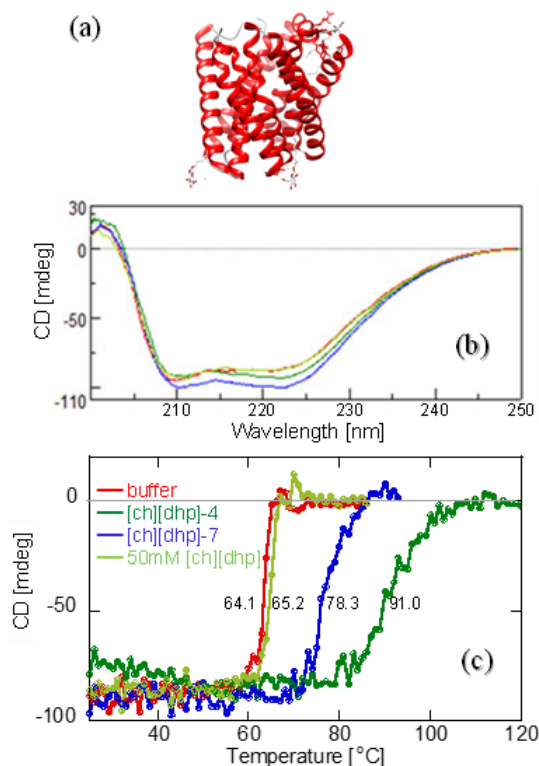


Fig.1 (a) TehA structure (pdb ID: 3M71). (b) CD spectra of TehA dissolved in gel filtration buffer and hydrated [ch][dhp] with different water content. (c) Change in CD signal strength at 208 nm depending on the temperature.

4. References

1. K.Fujita, D.R.MacFarlane, M.Forsyth, *et al. Biomacromolecules.*, 8, 2080-2086, 2007.
2. 膜タンパク質の安定化のための液体組成物および方法 特願 2024-025659

イオン液体およびイオンゲルの界面を利用した細胞培養

(NIMS¹・北大院生科院²・北大院総化院³・筑波大数理物質科学研究群⁴・早大院ナノ理工⁵・東理大院マテリアル創成工⁶)○上木岳士^{1,2}、猿渡彩^{1,2}、山本翔太¹、Dieb Sae¹、野口秀典^{1,3}、袖山慶太郎^{1,4}、中西淳^{1,5,6}

Ionic Liquid and Ion Gel Interface as Cell Scaffolds

Takeshi Ueki, Aya Saruwatari, Shota Yamamoto, Dieb Sae,

Hidenori Noguchi, Keitaro Sodeyama, Jun Nakanishi

¹NIMS, ²Graduate School of Life Science, Hokkaido Univ., ³Graduate School of Chemistry, Hokkaido Univ., ⁴Graduate School of Pure and Applied Sciences, ⁵Graduate School of Advanced Science and Engineering, Waseda Univ., ⁶Graduate School of Advanced Engineering, Tokyo Univ. of Sci.

UEKI.Takeshi@nims.go.jp

Here, we propose that water-immiscible ionic liquids (ILs) and ion gels are a new family of cell scaffold materials. Tetra alkyl phosphonium-based ILs have been found to be non-cytotoxic ILs, whereon human mesenchymal stem cells (hMSCs) were successfully cultured. By exploiting ILs dissolution capability, we fabricated an ion gel cell scaffold. This will enable us to further identify the significant contribution not only of liquid interface but also of bulk subphase mechanics to cellular mechano-sensing in liquid-based culture scaffold.

1. 緒言

液体の界面を足場を用いた細胞培養は生命現象に及ぼす「力」の役割を探求するメカノバイオロジーの研究分野において注目を集めている。液体足場としては疎水性で無毒性、かつ高比重であることが必須で、一般的にフッ素系液体、シリコンオイル等の低極性液体が用いられる。¹⁾最近、我々はある種の疎水性ホスフォニウム系イオン液体(IL)の界面において細胞培養が可能であることを報告した(Fig.1(a))。²⁾デザイナーズソルベントとして知られるILは、構造画一的な分子性液体足場と異なり、原理的に無限の化学構造選択肢を与える。また、高極性でありながら水と相分離するILの液|液界面は希有

で、これまで検討されてきた分子性液体とは一線を画したエキゾチックな培養空間を与えることが期待される。本稿では各種IL界面における細胞動態の特徴を、細胞接着を支持する極薄の固体薄膜(PNL: Protein nanolayer)の詳細な特性評価から浮き彫りにする。さらに機械学習による、足場材料に適用可能なアンモニウム系細胞無毒性ILの探索とライブラリ拡充、³⁾細胞への力学的刺激を志向した光可逆的な粘弾性スイッチングに関する試み⁴⁾を報告する。

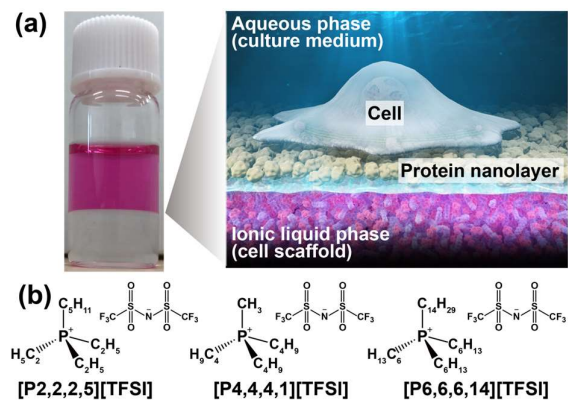


Fig. 1 (a) A photograph and image of cell culture at a hydrophobic ionic liquid (IL) and culture medium interface. (b) Chemical structure of hydrophobic non-cytotoxic phosphonium ILs.

2. 実験、結果、考察

細胞無毒性の疎水性 IL である [P6,6,6,14][TFSI] (化学構造は Fig.1(b)) 界面において 24 時間培養後のヒト間葉系幹細胞 (hMSCs) の顕微鏡観察画像を示す (Fig.2(a)). [P6,6,6,14][TFSI] 界面における細胞はいずれも伸展しており、その伸展度はガラス基板上で培養したものに匹敵した。各 IL 界面における細胞の真円度から [P4,4,4,1][TFSI]、[P6,6,6,14][TFSI] 界面で hMSCs は伸展しているものの [P2,2,2,5][TFSI] 界面ではほとんど伸展せず丸まっていると判断された (Fig. 2(b)). 接着性細胞は一般的に高弾性率の界面では伸展し、低弾性率の界面では球状に収縮した形態をとる。そこで細胞が育成した IL 界面の詳細を検討すべく、これを模した IL の細胞培養環境を実験的に再現した。すなわち各種 IL に

対し、培地の主成分であるウシ血清アルブミン (BSA) 水溶液を接触させた界面を形成、細胞培養時の IL 界面環境を検討した。蛍光標識した BSA の吸着実験および液体界面の AFM 観察等から、IL 界面においては水溶液から供給されるタンパク質が集積吸着し、極薄のタンパクナノレイヤー (PNL) が形成されていることがわかった。すなわち細胞は PNL の力学的頑強性を利用して界面に接着し、その生存を維持していることがわかった。各 IL 界面に形成された PNL の見かけのヤング率を計測したところ 15.0 kPa@[P2,2,2,5][TFSI]~45.9 kPa@[P6,6,6,14][TFSI] であり、その力学強度は各種 IL 界面の細胞伸展度の傾向と一致した (Fig.2(c)). 既報では PNL の力学物性は、タンパク質の界面変性に支配され、かつ、界面変性の度合いは疎水性液体の極性に依存することが報告されている。⁵⁾ 一方、今回用いた IL の極性は同程度 ($E_T(30) = 45.5 \sim 47.4 \text{ kcal mol}^{-1}$) であり、IL 系に特有の PNL 形成メカニズムが示唆された。そこで IL 界面における PNL 形成のプロセスを高速 AFM によって直接観察した。結論として PNL 形成時の BSA の界面拡散は IL 構造によって大きく変化し (Fig. 2(d), $D = 3.73 \times 10^{-12} \sim 1.71 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)、かつ最終的に形成される PNL の力学特性と良い相関にあった。発表当日は機械学習にて探索したアンモニウム系無毒性 IL 構造や、細胞への力学刺激印加を志向した光応答性イオンゲルについても併せて報告する予定である。

3. References

1) Ueki, T. *et al.*, *Adv. Mater.* **2024**, *36*, 2310105., Highlighted as an inside front cover. 2) (a) Jia, X. *et al.*, *Adv. Mater.* **2020**, *32*, e1905942., (b) Jia, X. *et al.*, *Nat. Commun.*, **2022**, *13*, 3110. 3) Nakanishi, J. *et al.*, submitted. 4) Saruwatari, A. *et al.*, submitted. 5) Bergfreund, J. *et al.*, *Curr. Opin. in Coll. & Interf. Sci.* **2021**, *56*, 101509.

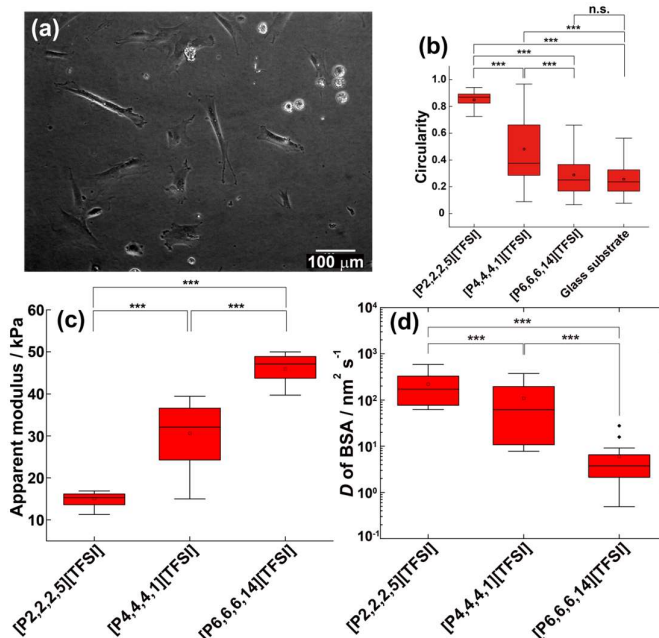


Fig. 2 (a) Microscopic observation of human mesenchymal stem cells (hMSCs) at [P6,6,6,14][TFSI] interface cultured after 24h. (b) Comparison of the circularity of hMSCs at IL interfaces and glass substrate as control after 24 h from cell seeding. (c) Comparison of apparent modulus of PNL formed at IL interfaces measured by nanoindentation. (d) A box plot of the diffusion coefficient of BSA particles at the IL interface of ILs estimated from the high-speed AFM observation. *** $P < 0.05$ (Student's t -test)

生分解性を有する双性イオン液体の探索・開発

Bio-compatible/degradable zwitterionic liquids

Yusuke Morimoto¹, Ai Ito¹, Yevgen Karpichev², Nicholas Gathergood³, Kosuke Kuroda¹¹Institute of Science and Engineering, Kanazawa University, Ishikawa, Japan²Department of Chemistry and Biotechnology, Tallinn University of Technology, 12618 Tallinn, Estonia³School of Natural Sciences, University of Lincoln, Brayford Pool, Lincoln, Lincolnshire. LN6 7TS, United Kingdom

e-mail address: kkuroda@staff.kanazawa-u.ac.jp

Although ionic liquids are often called green solvents, most of them have toxicity and are not biodegradable. They are thus not eco-friendly. Zwitterionic liquids are effective approach to avoid toxicity, and they have potentials in various fields. On the other hand, biodegradability has not been evaluated. In this study, we evaluated the biodegradability of zwitterionic liquids. We also tried to develop the new phosphate-type zwitterionic liquids with biodegradability and biocompatibility.

1. 緒言

イオン液体の多くは、高い毒性を持ち、生分解性を示さない。実際にイギリスの埋め立て地から[C₈mim]⁺ カチオンが発見され、人体への影響が懸念されてる^{1, 2}。イオン液体は様々な分野で実用化がされているため、毒性・生分解性の改善は急務である。双性イオン化は、イオン液体の機能を損なわず、毒性を回避するのに有効な手段である³。一方で双性イオンの生分解性は評価されていない。

本研究では、既存の双性イオンの環境毒性・生分解性を評価し、生体適合性・生分解性を有する新規双性イオン液体の開発を試みた。

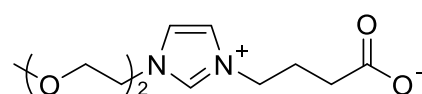
2. 結果と考察

● 毒性スクリーニング

双性イオンは、酵母に対してアニオン、カチオン、スパーサー長に関わらず、低毒性である⁴。一方で毒性の大きさは生物種によって大きく異なる。双性イオンの環境毒性を評価するため、21種類の細菌、真菌を用いて毒性スクリーニングを行った。アニオン、カチオン、スパーサー長の異なる13種類の双性イオンを用いた。結果、生物種、双性イオン種に関わらず、最小発育阻止濃度は、最大溶解度の125, 250 μM以上だった。双性イオンは生物種に依存せず、顕著な毒性を示さなかった。

● 双性イオン液体の生分解性の評価

双性イオン液体である OE₂imC₃C (Fig. 1) は低毒性であり、バイオマスの前処理溶媒^{3,5}、細胞・タンパク質の凍結保存剤^{6,7}として利用が期待されている。我々は、OE₂imC₃Cの生分解性を Closed bottle 法で評価した。下水

Fig. 1 Structure of OE₂imC₃C

に OE₂imC₃C を加え、溶存酸素濃度を 42 日間測定した。生分解度は酸素消費量を理論的酸素要求量で割ることで求めた。生分解度が 60% 以上の場合、易生分解性に分類される。48 日後の生分解度は 12% で生分解性を示さなかった。他のイミダゾリウム系双性イオンも同様に生分解性を示さなかった。イミダゾリウムカチオンは生分解性が低いと報告されている。生分解性を有するには、イミダゾリウム以外のカチオン骨格を持つ必要がある。

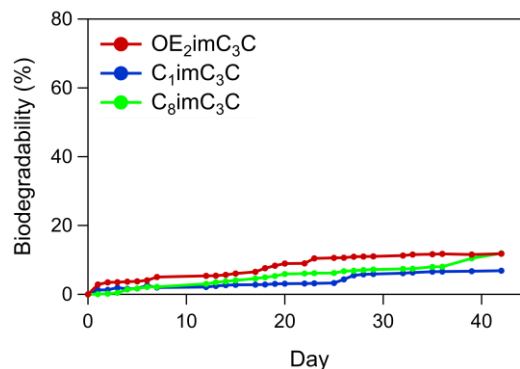
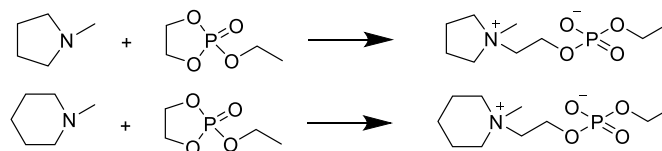


Fig. 2 Biodegradability of imidazolium zwitterionic liquids

● 生分解性双性イオン液体の開発

ピロリジニウム、ピペリジニウム系イオン液体は、分子構造に依存するものの生分解性を示す⁸。そこでピロリジニウム及びピペリジニウム系双性



Scheme: top C₁pyrrC₂P; bottom C₁pipC₂P

イオンの開発を目標とした。リン酸系双性イオンは低融点であることが報告されているため⁹、リン酸アニオンを用いることにした。合成は室温で 24 時間反応させた (Scheme)。室温で 24 時間反応を行った。ジエチルエーテルで洗浄後、不純物を取り除くため、アニオン交換を行った。¹H NMR を測定した結果、上記の構造が確認された (Fig. 3)。今後、物性及び毒性、生分解性を評価する予定である。

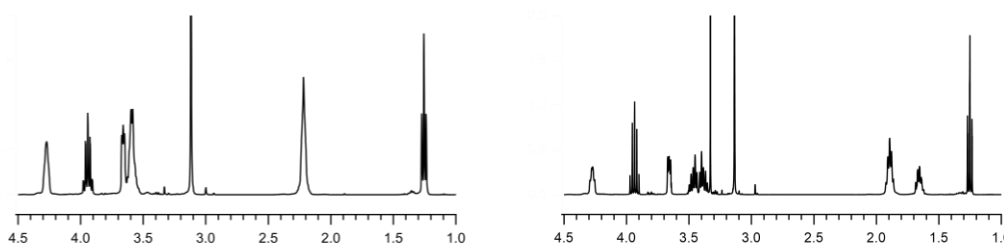


Fig. 3 ¹H NMR spectra: left C₁pyrrC₂P; right: C₁pipC₂P

3. References

1. Philip M. Probert *et al.*, *J. Hepatol.*, 2018, **69**, 1123—1135
2. A. C. Leitch *et al.*, *Food Chem. Toxicol.*, 2020, **136**, 111069
3. K. Kuroda *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**, 16052-16055
4. H. Tobe *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2024, **63**, 12297-12306
5. T. Miyamoto *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, **61**, e202204234
6. K. Kuroda *et al.*, *Commun. Chem.*, 2020, **3**, 163
7. Y. Hirata *et al.*, *RSC Adv.*, 2022, **12**, 11628-11631
8. J. Neumann *et al.*, *Green Chem.*, 2014, **16**, 2174
9. T. Komori *et al.*, *Chem. Commun.*, in preparation

Generation and Screening of Ionic Liquids Using Machine Learning and Validation by Experiments: Cellulose Dissolution

Gyanendra Sharma^a, Mengyang Qu^a, Yohei Samata^a, Naoki Wada^a, Hisaki Ikebata^b, Shigeyuki Matsunami^c and Kenji Takahashi^a

^aFaculty of Biological Science and Technology, Institute of Science and Engineering, Kanazawa University, Kakuma-machi, Kanazawa, 920-1192, Japan; ^bCrowdChem, Inc, 302, 1-5-28, Hiromachi, Shinagawa-ku, Tokyo, 140-0005, Japan; ^cResearch Network and Facility Services Division, NIMS, 1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki, 305-0047, Japan.
e-mail: sharmag-19@staff.kanazawa-u.ac.jp, ktkenji@staff.kanazawa-u.ac.jp

A new organic ion generator was developed using recurrent neural networks (RNN) and Monte Carlo Tree Search (MCTS) to explore the new chemical space of ionic liquids (ILs). The process involves training an RNN on 117,700,516 SMILES strings from PubChem, followed by MCTS guiding the RNN to generate new, valid ion structures verified using RDKit. The generator produced millions of de novo cations and anions. The chemical diversity was visualized using ECFP4 and UMAP. Further, ILs were screened using a machine learning model pre-trained for cellulose solubility and evaluated via quantum chemistry models. Some synthesized ILs validated these methods, though novel ILs remain challenging to synthesize.

1. Introduction

Machine learning (ML), a subset of artificial intelligence, is transforming how we explore chemical space. Unlike traditional methods, ML uses data to predict molecular properties, enabling high-throughput virtual screening of large chemical libraries. ML also excels in de novo molecular generation, creating entirely new molecules. Techniques like Generative Adversarial Networks (GANs), Bayesian analysis, and recurrent neural networks (RNNs) with Monte Carlo tree search (MCTS) are advancing this field, allowing researchers to generate novel molecules with desired properties efficiently. In the context of ionic liquids (ILs), some studies performed, for example Kikkawa et al. [1] and Zhang et al. [2], use fragment-based methods for generating ILs, but true de novo methods are lacking. Generated ILs was subjected to screen for cellulose dissolution. Cellulose is most abundant biopolymer, unlocking the full potential of cellulose often necessitates its dissolution as a pretreatment step.[3]

This work addresses these gaps by presenting an ML-driven workflow for discovering cellulose-dissolving ILs. Using RNNs trained on existing ions and MCTS, millions of de novo ions were generated, enabling exploration of new chemical space. Predictive ML models were developed for cellulose solubility and melting points, leading to the discovery of promising IL candidates for cellulose dissolution through high-throughput virtual screening.

2. Method

In the first stage of organic ion generation, an RNN was trained to generate complete SMILES strings. The RNN was built using Keras 2.13.1 (<https://github.com/keras-team/keras>), with a similar architecture to Ref.4 . The UCB score, which evaluates the merit of a node by considering both its exploration and exploitation potential, was calculated using the UCB equation:

$$UCB1_i = \frac{R_i^{total}}{n_i} + \sqrt{\frac{2\ln(N)}{n_i}} \quad (1)$$

Where, R_i^{total} denotes the cumulative reward accumulated by the current node, n_i is the number of visits for the current node, and N denotes the number of visits for the parent node of the current node. Comprehensive datasets were assembled to develop predictive ML models for cellulose solubility and melting point prediction. For cellulose solubility, 674 experimental data points and 2276 data points for melting points was collected from literature. To validate the results obtained from high-throughput virtual screening, we employed the COSMO-RS in predicting cellulose solubilities in ILs by calculating the logarithmic activity coefficients ($\ln\gamma$).

3. Results and Discussion

A new organic ion generator was developed using Recurrent Neural Networks (RNN) and Monte Carlo Tree Search (MCTS) to explore the chemical space of ionic liquids (ILs). First, a large dataset of 117 million molecular SMILES strings was filtered, resulting in datasets of organic cations and anions. The RNN was trained on these datasets to learn patterns and generate de novo ion structures. However, since RNN-generated strings can be invalid, the MCTS was used to guide the process. MCTS grows a search tree and selects nodes with the highest confidence, expanding them with RNN-predicted symbols. A virtual library of billions of potential IL candidates was created. Two predictive models were developed for cellulose solubility and IL melting points, allowing for high-throughput screening of these candidates. The results were validated using the COSMO-RS model, confirming the workflow's accuracy. However, limitations include the lack of focus on synthesizability and the structural similarity of the identified ILs due to a limited training set. Keeping this in consideration separate screening of existing ILs were performed and cellulose dissolution experiment were performed to validate the predictive model's accuracy.

4. References

- 1) Kikkawa, N., Kajita, S. & Takechi, K. *J. Chem. Inf. Model.* **2020**, 60, 4904–4911.
- 2) Zhang, K., Wu, J., Yoo, H. & Lee, Y. *Sep. Purif. Technol.* **2021**, 275, 119117.
- 3) Szabó, L., Milotskyi, R., Sharma, G. & Takahashi, K. *Green Chem.* **2023**, 25, 5338–5389.
- 4) Yang, X., Zhang, J., Yoshizoe, K., Terayama, K. & Tsuda, K. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2017**, 18, 972–976.

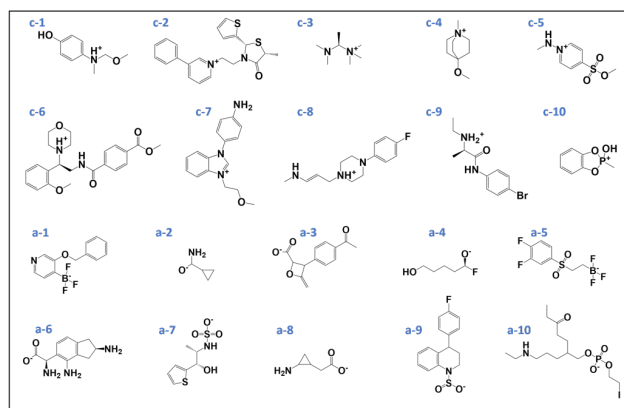


Fig1: Structures of randomly selected generated cations(c) and anions (a).

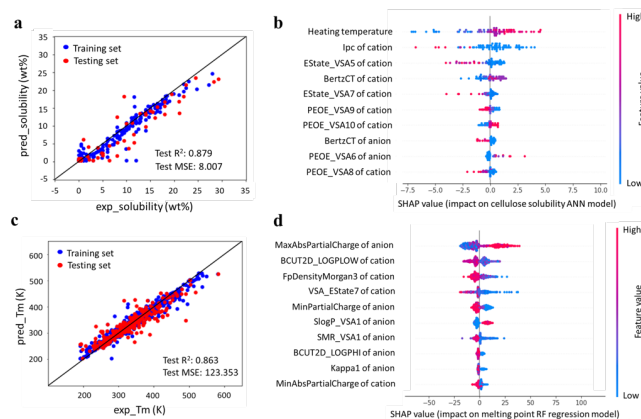


Fig2: (a) Accuracy of the ANN model for cellulose dissolution (b) SHAP (c) Accuracy of the RF regression model for melting points (d) SHAP.

二軸混練押出機におけるイオン液体触媒によるセルロースのエステル交換反応

(金沢大学) ○ローマン ミロツスキー, ギャネンドラ シャルマ, 土田 栞, 藤江 哲夫,
和田 直樹, 高橋 憲司

Ionic Liquid-Catalyzed Transesterification of Cellulose in a Twin-Screw Extruder

Romain Milotskyi, Gyanendra Sharma, Shiori Tsuchida, Tetsuo Fujie, Naoki Wada, Kenji Takahashi
Kanazawa University
romain-mi@se.kanazawa-u.ac.jp

Ionic liquids (ILs) are transforming cellulose chemistry by enabling more sustainable processing. Acting both as solvents and catalysts, ILs offer advantages over traditional methods for cellulose dissolution and modification. This study examines microcrystalline cellulose transesterification using 1-Ethyl-3-methylimidazolium acetate (EmimOAc) in a continuous extrusion process. We achieved up to 100% efficiency in cellulose ester synthesis, with high cellulose concentrations (10 - 20 wt%) and rapid modification within minutes, without depolymerization. By adjusting the reagent amounts, we precisely controlled the degree of substitution. This scalable, eco-friendly approach using EmimOAc provides a promising path for converting biomass into valuable chemicals, advancing green chemistry.

1. Introduction

Ionic liquids (ILs) have emerged as effective solvents for cellulose, addressing the limitations of traditional solvents¹. Their capacity to dissolve cellulose under mild conditions and catalyze reactions in one step minimizes the need for harsh reagents. Notably, 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate (EmimOAc) serves as both solvent and catalyst, facilitating efficient cellulose modification².

ILs enhance reaction efficiency and allow precise control over parameters like the degree of substitution (DS), which is vital for tailoring cellulose derivatives. Their integration into scalable processes, such as reactive extrusion (REX), offers significant potential for advancing sustainable, waste-reducing strategies in cellulose chemistry, making them relevant for academic research and industrial applications. We report an efficient method for microcrystalline cellulose (MCC) transesterification using EmimOAc/DMSO via reactive extrusion, achieving high DS and reaction efficiency (RE) with equimolar reagent amounts. The Environmental factor (E-factor) was employed to evaluate the sustainability of our reaction.

2. Experimental

For cellulose dissolution, MCC powder (Avicel® PH-101) was fed into the extruder using a volumetric screw feeder, while the EmimOAc/DMSO (1/3 g/g) mixture was pumped through Port 1 (P1) via a

volumetric pump (Fig. 1). Temperature, screw speed, and feed rate were varied. Fe_3O_4 was added as a tracer for residence time measurements in the extruder. For transesterification using a twin-screw extruder, acylating agents (2-3 eq./Anhydroglucose unit) were introduced via P2 (or P3). MCC concentrations (10, 15, 20 wt%) were tested, with fixed parameters (6 - 30 g/min feed rate, 60 rpm screw speed, 80°C). The extruded cellulose esters were dispersed in methanol, filtered, washed, and analyzed.

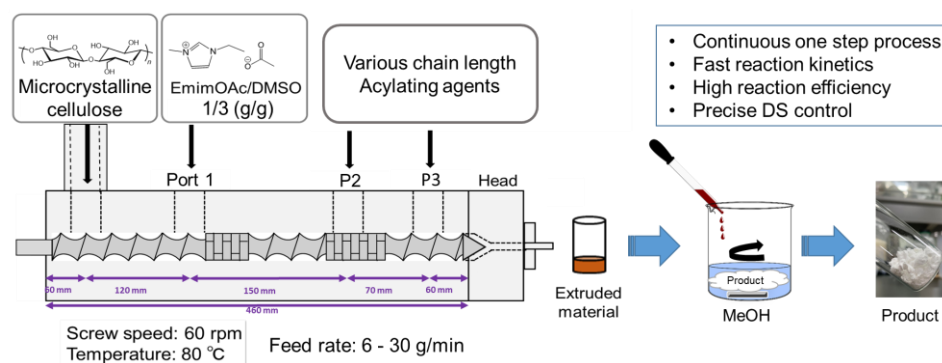


Figure 1. Reactive extrusion process of IL catalyzed transesterification of cellulose.

3. Results and Discussion

The combination of EmimOAc's strong dissolution power and the mechanical shear in the twin-screw extruder allowed for rapid dissolution of MCC, taking only 1-2 minutes. We found that 10 wt% and 15 wt% MCC were fully dissolved, while 20 wt% was partially dissolved. This efficiency is higher than in batch processing, where high concentrations (>5 wt%) are difficult to handle due to increased viscosity. In contrast, the extruder can process higher concentrations without being limited by viscosity.

Following MCC dissolution, transesterification was carried out in the extruder, with cellulose laurate (CL) synthesized continuously at a high efficiency (83-89%). We estimate the CL product yield to be 13.5 kg/day. EmimOAc was successfully recovered and reused, maintaining its catalytic activity.

Additionally, we synthesized two types of mixed-esters using this process. First, commercially valuable cellulose acetate propionate was produced in a single step, achieving high conversion rates for both acetate ($71 \pm 2\%$) and propionate ($100 \pm 6\%$) groups without causing depolymerization. Lastly, we synthesized a mixed ester containing both short (acetate) and long (decanoate) alkyl chains using REX. For the first time, we demonstrated precise control over the degree of substitution (DS), reaching up to 100% of RE, by adjusting the amount of acylating agents and injection ports. The resulting samples also exhibited intriguing thermal properties. The E-factor of our process ranged from 0.6 to 3.5, significantly lower than other reported methods³. This was achieved by using high cellulose concentrations and equimolar reagent amounts, with solvent recycling further reducing waste, making the process more environmentally friendly.

4. References

- 1) Szabo, L., Milotskyi, R., Sharma, G., Takahashi, K. *Green Chem.* **2023**, *25*, 5338-5389.
- 2) Hinner, L.P., Wissner, J.L., Beurer, A., Nebel, B.A., Hauer, B. *Green Chem.* **2016**, *18*, 6099-6107.
- 3) Onwukamike, K. N., Grelier, S., Grau, E., Cramail, H., Meier, M. A. R. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2019**, *7*, 1826-1840.

リン酸系双性イオン液体

(1 金沢大理工, 2 金沢大学新学術)

○小森鉄雄¹, 蜂巢歩¹, 仁宮一章², 高橋憲司¹, 黒田浩介^{1*}

Phosphate-type zwitterionic liquid

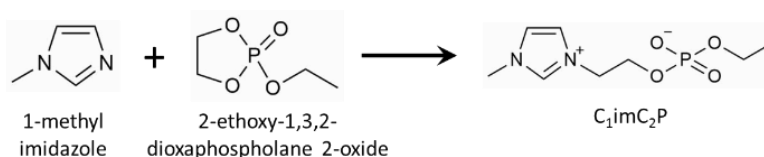
Tetsuo Komori¹, Ayumi Hachisu¹, Kazuaki Ninomiya², Kenji Takahashi¹, Kosuke Kuroda^{1*}¹Institute of Science and Engineering, Kanazawa University, Kanazawa, 920-1192, Japan²Institute for Frontier Science Initiative, Kanazawa University, Kanazawa, 920-1192, Japan

kkuroda@staff.kanazawa-u.ac.jp

One-pot ethanol production is an effective method for efficient cellulosic bioethanol production. Although ionic liquids can dissolve cellulose, they are not suitable for one-pot ethanol fermentation due to their high toxicity to ethanol-fermentative microorganisms. Therefore, our laboratory developed carboxylate-type zwitterions as low-toxicity cellulose solvents. However, almost all carboxylate-type zwitterions have problems such as high synthesis energy cost, low atom economy, high melting point and solid at room temperature, and low thermal stability. The properties required of the new zwitterion are the ability to solve these problems. The new imidazolium/phosphate-type zwitterion synthesized in this study developed and could satisfy all of these properties.

1. Introduction

バイオエタノールを効率的に生産するためには、1つの容器内でセルロース溶解、加水分解、発酵を同時に行うワンポッ

Scheme 1. Synthesis of C₁imC₂P.

トエタノール発酵が有効な手段のひとつである。イオン液体を含む多くのセルロース溶媒は発酵性微生物に対して毒性を示すが、本研究室で開発されたカルボン酸系 zwitterion はセルロースを溶解し、毒性が低い。¹⁾そのため、カルボン酸系 zwitterion は、ワンポットエタノール発酵を実現する可能性を秘めている。しかし、カルボン酸系 zwitterion は熱安定性が低く、常温では液体にならず扱いにくいという欠点がある。そこで、リン酸系イオン液体に注目した。過去にリン酸系イオン液体は熱安定性が高く融

点が低いと報告されている。²⁾これより、リン酸系 zwitterion であればこれらの問題を解決できる低毒性なセルロース溶媒になりうるのではないかと考えた。また、イミダゾリウム/リン酸系 zwitterion は今までに合成されたことがない。そこで本研究では、イミダゾリウム/リン酸系 zwitterion (C₁imC₂P) (Scheme 1) を合成した。

2. Results and Discussion

C₁imC₂P は、1-メチルイミダゾールと 2-エトキシ-1,3,2-ジオキサホスホラン 2-オキシドを反応させることで合成できた (Scheme 1)。さらに、様々な反応条件を変えて合成を行ったところ、最適な合成条件は、イミダゾールとホスホランのモル比が 2:1 になるように用意し、無溶媒で 27 °C、48 時間反応させることであった。また、この時の収率は 33% だった。次に C₁imC₂P の熱化学的特性とセルロース溶解能、毒性を測定し、既存のカルボン酸系 zwitterion のものと比較した (Table 1)。熱重量分析 (TG) と NMR を用いて測定した C₁imC₂P の分解点はそれぞれカルボン酸系 zwitterion のものと比較して高かった。これより、zwitterion にリン酸基を導入することで zwitterion の熱安定性を改善できた。C₁imC₂P のガラス転移点は -5 °C であり、正確な融点は不明だったが、真空乾燥後も常温で液体であることから、融点は常温以下であると考えられる。セルロース溶解能を調べたところ、4 wt% のアビセルを溶解することができた (Table 1)。最後に、C₁imC₂P の細胞毒性を調べた。毒性の指標に Relative OD₆₀₀ の値を用いており、この値が高いほど zwitterion の毒性は低いことを示す。C₁imC₂P はカルボン酸系 zwitterion とほぼ同等の Relative OD₆₀₀ を示し、低毒性であることが分かった。

Table 1. Thermal stability, cellulose solubility and toxicity of zwitterions.

Zwitterion	T_m, T_g (°C)	T_{d-TG} (°C)	T_{d-NMR} (°C)	Cellulose solubility (wt. %)	Relative OD ₆₀₀ in 0.5 M ZI [-]
C ₁ imC ₂ C	144 (T_m)	185	- ^a	- ^b	- ^a
C ₁ imC ₃ C	220 (T_m)	197	120	- ^b	0.83
OE ₂ imC ₂ C	85 (T_m)	165	90	4 ^c	- ^a
OE ₂ imC ₃ C	-61 (T_g), 64 (T_m)	186	120	6 ^d , 10 ^e	0.64
C ₁ imC ₂ P	-5 (T_g)	267	140	4 ^e	0.77

^a: not measured ^b: Solid ^c: Added 50 wt% DMSO to OE₂imC₂C ^d: Cellulose was dissolved at 100 °C. ^e: Cellulose was dissolved at 120 °C.

3. Conclusion

イミダゾリウム/リン酸系 zwitterion である C₁imC₂P を合成できた。また、C₁imC₂P は合成が簡便な上に、熱安定性が高く、常温で液体である低毒性なセルロース溶媒であった。

4. Reference

- 1) K. Kuroda *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 139, 16052-16055 (2017).
- 2) Y. Fukaya *et al.*, *Green Chemistry*, 10, 44-46, (2008).

イオンゲルの力学特性に及ぼす 高分子溶媒和および金属イオン錯形成の効果

(1 山口大院創成, 2 東大院工) ○田代智哉¹, 加藤亜蘭¹, 作道直幸², 酒井崇匡², 藤井健太¹

Role of Polymer Solvation and Metal-ion Complexation on the Gel Elasticity in Ion Gel Electrolytes

Tomoya Tashiro¹, Aran Kato¹, Naoyuki Sakumichi², Takamasa Sakai², Kenta Fujii¹

¹ Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University

² Department of Chemistry and Biotechnology, School of Engineering, The University of Tokyo

k-fujii@yamaguchi-u.ac.jp

We investigated the elastic properties of the tetra-poly(ethylene glycol) (TetraPEG) ion gels, i.e., TetraPEG networks swollen with imidazolium- and pyrrolidinium-based ionic liquids (ILs). We measured the shear moduli (G) of the TetraPEG ion gels with varying temperature to separate the experimental G into its entropy and energy contributions (G_S and G_E , respectively). We found that (1) the TetraPEG ion gels exhibited “negative G_E ” in both imidazolium- and pyrrolidinium-based ILs, as well as TetraPEG hydrogel system, and (2) the negative G_E in the imidazolium system is greater than that in the pyrrolidinium system, due to the formation of hydrogen bonding between imidazolium cation and PEG. Furthermore, we investigated the Li salt effect on the gel elasticity to discuss the relationship between G_E and Li⁺-PEG complexation.

1. 緒言

イオン液体 (IL) と高分子網目を組み合わせたイオンゲル電解質は、高い熱的・電気化学的安定性とイオン伝導性を兼ね備える新規ソフトマテリアルとして注目を集めており、基礎・応用の両面から幅広く研究が進められている。我々の研究グループでは、反応末端が異なる 2 種の四分岐ポリエチレングリコール (TetraPEG) を Li 塩含有 IL 電解液中において高い架橋効率でゲル化した均一網目イオンゲルの合成に成功しており、力学特性や電気化学特性等、蓄電デバイス用電解質としての材料特性を報告している^{1,2)}。最近、TetraPEG ハイドロゲル系において、PEG 鎖と水分子の相互作用 (高分子溶媒和) がゲルの力学特性において本質的な役割を果たす (負のエネルギー弾性) ことが報告された³⁾。そこで本研究では、IL を溶媒とする TetraPEG イオンゲルを対象として、ゲルの弾性率に及ぼす溶媒和効果、特に、IL カチオン種依存性を実験的に調べた。さらに、Li 塩含有イオンゲルについても検討を行い、Li⁺-PEG 錯形成が弾性率に与える効果を定量化した。

2. 実験

1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide および *N*-Methyl-*N*-propylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (:[C₂mIm][TFSA]および[MPPry][TFSA]) を溶媒として選択し、マレイミド(-MA)およびチオール(-SH)末端を有する TetraPEG (いづれも、 $M_w = 20\,000\text{ g mol}^{-1}$) の末端交差架橋を進行させ、レオメーター装置のコンプレート上で直接ゲル化した。弾性率の時間依存性測定 (周波数: 1 Hz) によりゲル化反応の完了を確認した後、温度範囲 268 K–328 K における弾性率 (周波数依存性) を測定した。得られた弾性率の温度依存性を解析することでエントロピー弾性 (G_S) およびエネルギー弾性 (G_E) を決定し、その IL カチオン種依存性および Li 塩濃度 (c_{Li}) 依存性を議論した。また、Linear PEG/IL 溶液 (モデル系) に対して全原子分子動力学(MD)シミュレーションを実施し、PEG 鎖周りの溶媒

和構造を評価した。

3. 結果と考察

粘弾性挙動の時間依存性測定により TetraPEG イオンゲル (高分子濃度: 5 wt%) のゲル化過程を追跡したところ、[C₂mIm][TFSA] および [MPPry][TFSA]系ともに貯蔵弾性率(G')と損失弾性率(G'')の交差点 (ゲル化点) が確認でき、さらなる反応時間の後に G' は一定値を示した。この結果は両 IL 中で TetraPEG が均一な高分子網目を形成するところを示唆しており、時間分解 UV-vis スペクトルにより決定した架橋率 (>95%) と一致した。網目形成反応完了後のイオンゲルに対して弾性率の温度依存性実験 (Fig. 1) を行い、 G_s (傾き) および G_E (切片) を決定した。その結果、イミダゾリウム系およびピロリジニウム系ともに負のエネルギー弾性を示すことが分かった ([C₂mIm][TFSA]: -2.6 kPa, [MPPry][TFSA]: -0.8 kPa)。MD シミュレーションにより PEG 周りの溶媒和状態を動径分布関数として定量化したところ、(1) PEG (O 原子) 周りには IL カチオンが選択的に相互作用すること、(2) C₂mIm カチオンはイミダゾリウム環の C2, C3, C4 位の H 原子により PEG と水素結合を形成するのに対して、MPPry カチオンでは特異的な相互作用の形成は見られず、PEG へのカチオン溶媒和の程度が弱いことが分かった。先行研究によると、TetraPEG ハイドロゲルで観測される負のエネルギー弾性 (-4 kPa) の分子起源は PEG-水分子間の水素結合形成 (変形・延伸に伴う水素結合サイトの増加) にある。この解釈は、上記のイオン液体系での実験結果とよく一致しており、水素結合能を有する C₂mIm カチオンは MPPry カチオン (嵩高い有機カチオンによる静電相互作用のみ) よりも大きな負のエネルギー弾性を発現できると考えられる。

LiTFSA/[C₂mIm][TFSA]電解液をゲル化した TetraPEG イオンゲル電解質に対して得られた G_s および G_E 値の c_{Li} 依存性を Fig. 2 に示す。低 c_{Li} 領域 (< 0.2 M) では、 c_{Li} 増加に伴い G_s は単調に減少、 G_E は増加の挙動を示した。これに対して $c_{Li} > 0.2$ M では、 G_s および G_E ともに一定の値を示し、 G_s は ~5 kPa、 G_E は 0 に収束した。Li を添加すると、PEG 周りの相互作用は C₂mIm⁺プロトンとの水素結合から、Li イオンによる静電相互作用 (Li⁺-O_{PEG} 錯体形成) に置き換わる。これが c_{Li} 増加に伴う G_E の増加と密接に関連しており、全ての C₂mIm⁺が Li イオンと置き換わる濃度 (> 0.2 M) で G_E は 0 に収束したと示唆された。

4. References

- 1) Ishikawa et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **23**, 16966-16972 (2021).
- 2) Matsuura et al., *Acs Appl. Polym. Mater.*, **2**, 1276-1282 (2020).
- 3) Yoshikawa et al., *Phys. Rev. X*, **11**, 011045 (2021).

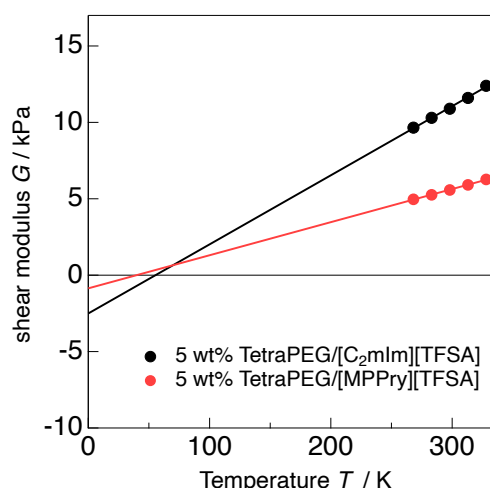


Fig. 1 (a) Temperature dependence of the shear moduli obtained for 5 wt% TetraPEG ion gels with [C₂mIm][TFSA] and [MPPry][TFSA].

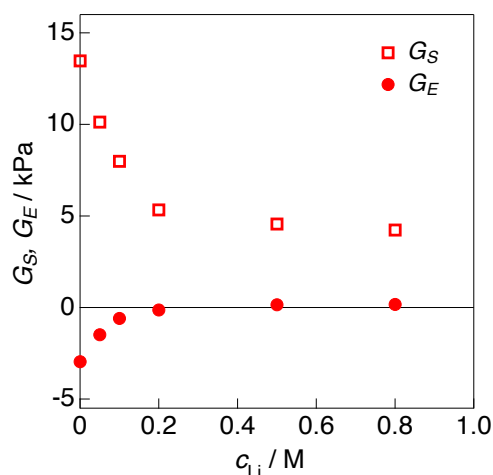


Fig. 2 Entropy elasticity (G_s) and energy elasticity (G_E) values at various c_{Li} .

Poly(ionic liquid)s-in-Salt Electrolytes: Understanding Complex Ion Coordination Structures and Their Correlation with Li-Ion Transport Mechanisms

(大阪大学¹, Deakin University², 横浜国立大学³, Oak Ridge National Laboratory⁴)

○近藤 慎司^{1,2,3}, Ivan Popov⁴, Luke A. O'Dell², 上野 和英³, 渡邊 正義³, Alexei P. Sokolov⁴,
Maria Forsyth², Fangfang Chen²
kondou.shinji.es@osaka-u.ac.jp

We have developed a stable poly(ionic liquid)s-in-salt system with an unprecedented high Li-salt content by employing a strategy that uses polycations with mixed and asymmetric anions (i.e., FSI and FTFSI). Our research elucidates the ion-ion coordination structure, coupled/decoupled ion transport, and changes in polymer glass transition temperature (T_g) over this high salt concentration range, and the transport mechanisms involved.

1. 緒言

高分子に高濃度のリチウム(Li)塩を相溶させる事で得られる”polymer-in-salt”の概念は、1993年に Angell らによって提唱され^[1]、高分子の可塑性効果(T_g の低下)と高分子鎖のセグメント運動から Decoupling する高イオン伝導電解質として期待が寄せられている。また、同時期に渡邊らは、高分子とイオン液体を相溶化した”イオンゲル”を世界に先駆けて提案している^[2]。以降、この概念は様々な高分子系で検証されてきたが、塩濃度に伴う複雑な配位構造の変化とイオン輸送の関係性については依然として不明瞭な点が多い。

近年、Forsyth グループでは poly(ionic liquid)s を高分子マトリックスに用いた”poly(ionic liquid)s-in-salt”を対象に、分子動力学(MD)シミュレーションから解析したアニオンの配位状態に基づきイオン輸送挙動の議論を行っている(Fig. 1)^[3]。Polycation に Li 塩を複合化すると、アニオンが Li^+ 及び polycation 鎖に配位する共配位構造(Type II)を形成し、polycation unit: Li^+ のカチオンモル比が 1:2 となる組成で Type II の比率が最大となることを示した。この比率でイオン伝導率が最大となる事から、共配位構造が高イオン伝導の発現に重要であることを示唆している。一方、更に高濃度域ではアニオンが Li^+ のみに配位した凝集構造(Type III)の比率が増加するが、実際の系では Li 塩の結晶化が生じるため、実験的な検証を行えていない。

以上の背景から本研究では、非対称アニオン及びアニオンの混合効果により、塩の結晶化を抑制することで、実験的に明らかでなかった超濃度域(~polycation : Li^+ =1:8, $c_{\text{Li}} \cong 90$ mol%)におけるイオン配位構造の変化(Type II \rightarrow III)に伴うイオン輸送挙動を、系中のイオン伝導及び構造緩和時間を実験的に評価することで議論した^[4]。

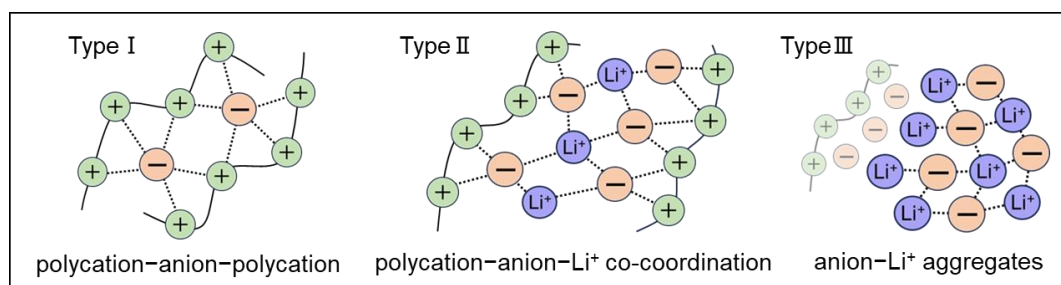


Fig. 1 Schematic diagram showing the three distinct anion coordination states (type I~III).

2. 実験

Poly(ionic liquid)s には polydiallyldimethylammonium bis(fluorosulfonyl) imide (PDADMA FSI, $M_n = 500$ kDa)、Li 塩には lithium (fluorosulfonyl) (trifluoromethanesulfonyl) imide (LiFTFSI)を用いた(Fig. 2)。共溶媒にアセトニトリルを用いて溶解させた後、真空加熱により、溶媒を取り除く事で電解質を作製した。イオン伝導の緩和時間は、Au 対向電極セルを用いた誘電緩和測定(周波数範囲:

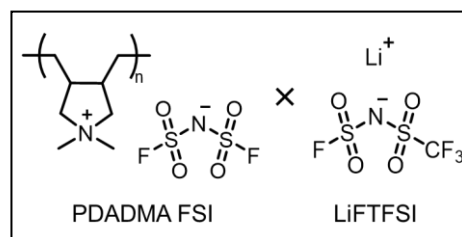


Fig. 2 Chemical structure of PDADMAFSI and LiFTFSI.

$10^{-2} \sim 10^6$ Hz)により評価し、系の構造緩和時間は Rheometer を用いて、線形応答領域内の一定の歪みで周波数分散測定(周波数範囲: $10^{-1} \sim 10^2$ rad s^{-1})を行うことで評価した。

3. 結果と考察

先行研究の PDADMAFSI : LiFSI の FSI アニオン単一系^[2]では、polycation unit : $Li^+ = 1:2$ (by cation mole)を超える濃度で結晶化が確認されたのに対し、低結晶性 FTFSI と FSI アニオンの混合効果により 1:8 の比率においてもアモルファス状態を保つことが分かった(Fig. 3a)。アニオンの配位構造を各イオンの動径分布関数(RDF)で見られるピーク位置(対イオンとの近接距離)から定量的に解析を行った結果、Li 塩濃度の増加に伴い 1:2 では 95%のアニオンが共配位構造(Type II)を形成する一方、1:8 では内 41%が凝集構造(Type III)であることが分かった。

Fig. 3b に Li 塩濃度 (polycation unit : $Li^+ = 1:1, 1:2, 1:8$)に伴う系中のイオン伝導と構造緩和時間の温度依存性を示す(前者は Random Barrier Model を適用し AC-DC 領域が crossover する周波数、後者は $G'(\omega) - G''(\omega)$ が crossover する周波数から定量的に見積もった^[5])。1:1 から 1:2 比の領域では、構造緩和時間に対して、イオン伝導緩和時間が相対的に小さくなる Decoupling 挙動が見られた。加えて 1:2 比では、アニオンの共配位構造(Type II)が系中の過冷却化・可塑化に効果的に寄与し、ガラス転移温度(T_g)が極小値を示すことで、イオン伝導率が極大となることが示唆された。対して、1:8 比では両者の緩和時間がほぼ同一の値を示す Coupling 挙動が見られた。この濃度域でのイオン伝導は、定量的に約半数を占める Li^+ -アニオンの凝集構造(Type III)領域内の構造緩和とに関連すると考えられ、Li 塩単体(LiFTFSI)の T_g に近づくように増加するに従って、イオン伝導率の低下が観測された。発表当日は、電池適用を視野に入れた特性評価を含む polymer-in-salt 電解質の設計指針に関して議論する。

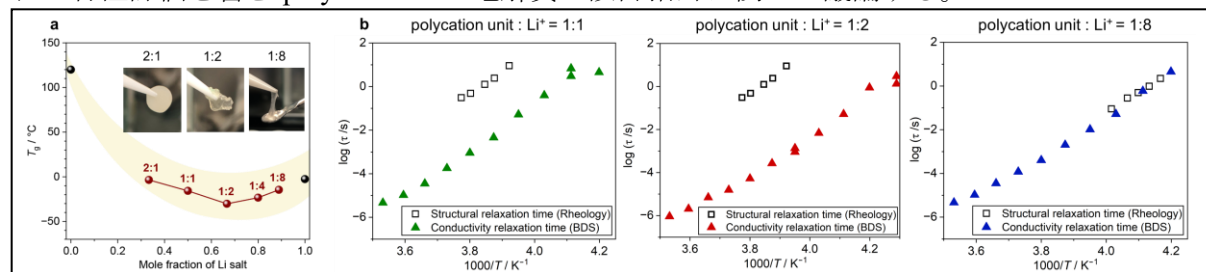


Fig. 3 (a) DSC thermograms and (b) temperature dependencies of structural relaxation time and conductivity relaxation time of different polycation unit/LiFTFSI systems.

4. References

- [1] C. A. Angell, C. Liu, E. Sanchez, *Nature*, **1993**, 362, 137. [2] M. Watanabe *et al.*, *JCS. Chem. Commun.*, **1993**, 929-931. [3] F. Chen and M. Forsyth *et al.*, *Nat. Mater.*, **2022**, 21, 1175-1182. [4] S. Kondou, M. Forsyth, F. Chen *et al.*, *Research Square*, **2024**, DOI: 10.21203/rs.3.rs-4541056/v1 [5] E. W. Stacy and A. P. Sokolov *et al.*, *Macromolecules*, **2018**, 51, 8637-8645.

シアノボレート系アニオンを含む有機金属柔粘性イオン結晶の熱物性および光反応性

(¹神戸大院理、²神戸大先端膜工学セ) ○井上 亮汰¹、小篠遥¹、持田 智行^{1,2}

Thermal Properties and Photoreactivity of Organometallic Ionic Plastic Crystals with Cyanoborate Anions

Ryota Inoue¹, Koshino Haruka¹, Tomoyuki Mochida^{1,2}

¹Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kobe University

²Research Center for Membrane and Film Technology, Kobe University

tmochida@platinum.kobe-u.ac.jp

Ionic plastic crystals (IPCs) are typically quaternary ammonium salts with fluorinated anions, but we have developed IPCs containing cationic sandwich complexes with various anions. In this study, we synthesized IPCs with cyanoborate anions and investigated their thermal properties and crystal structures. The phase transition temperatures to the IPC phase were found to decrease as the anion volume decreased, and some exhibited the IPC phase near room temperature. Additionally, we studied the photoreactivity of these salts.

1. 緒言

近年、固体電解質等への応用の観点から、柔粘性イオン結晶 (IPC)が注目されている。IPC相は球形に近い分子が示す固液中間相であり、分子の重心は秩序化しているが、分子配向が無秩序化している。IPCの多くは四級アンモニウム塩だが、当研究室ではサンドイッチ型錯体をカチオンとするIPCを多数開発してきた^{1,2}。ただし、これらの塩ではIPC相への相転移温度 (T_c)が一般的に高い。

IPCの対アニオンとしては、主にフッ素系アニオンが用いられているが、 $B(CN)_4$ アニオンの塩もIPC

を発現する。当研究室では以前、 $[Ru(Cp)(C_6H_6)]B(CN)_4$ ($[1]B(CN)_4$)が340.3 KでIPC相を発現することを報告した³。本研究では、シアノボレートアニオンの有用性を検証するため、Ru含有サンドイッチ型錯体と各種のシアノボレートアニオンからなる塩 $[1]X$ ($X = BMe(CN)_3, BF(CN)_3, BH(CN)_3, BEt_2(CN)_2, BF_2(CN)_2$; **Fig. 1**)を合成し、その熱物性および構造を検討した。検討の結果、いずれの塩もIPC相を発現し、いくつかは300 K以下でIPC相を発現することがわかった。またCpRu錯体は、溶液中で光反応を起こす特徴がある。そこで、IPCの固相反応性の開拓を目的として、これらの塩の光反応性を検討した。

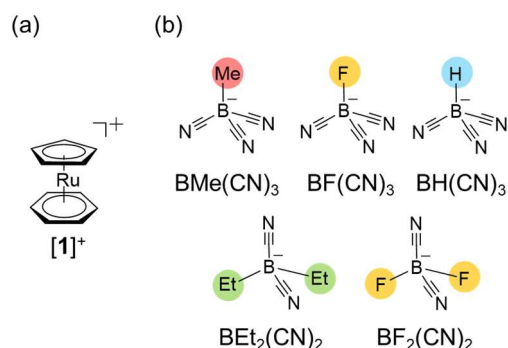


Fig. 1. Structural formulae of the (a) cation and (b) anions used in this study.

2. 実験

目的の塩は、[1]PF₆のアニオン交換によって合成した。得られた結晶について、DSC、TG-DTA、X線回折、および低温での単結晶構造解析を行った。光反応は、石英板ではさんだサンプル (厚さ12 μm)に、温調プレート上でUV光 (LEDライト, 365 nm)を照射することによって行った。

3. 結果と考察

合成した塩は、いずれもIPC相を発現した。DSCで得られた相系列をFig. 2に示す。[1]BF(CN)₃、[1]BH(CN)₃、および[1]BF₂(CN)₂は[1]B(CN)₄よりもT_cが低く、300 K以下でIPC相を発現した。粉末X線回折より、いずれの塩でも、IPC相では塩化セシウム型の結晶構造となることを確認した。これは半径比則とも合致している。

T_cは、置換基が小さくなると低下する傾向がみられ、トリシアノボレートの塩では、[1]BMe(CN)₃ (T_c = 378.2 K)より[1]BF(CN)₃ (T_c = 276.8 K)および[1]BH(CN)₃ (T_c = 306.0 K)の相転移温度が低かった。ジシアノボレートの塩でも同様に、[1]BEt₂(CN)₂ (T_c = 372.8 K)より[1]BF₂(CN)₂ (T_c = 295.1 K)の相転移温度が低かった。

室温でIPC相を持つ[1]BF(CN)₃に、20 °CでUV光照射を行うと、キューバン型四核錯体からなる黄色固体に転換した (Fig. 3)。この錯体は、ベンゼン環が光解離し、そこにシアノ基が配位することによって生じたものである。¹H NMRから求めた反応率は24時間で63%であり、光生成物の構造は、再結晶後のX線構造解析によって確認した。一方、室温でIPC相を持たない[1]BMe(CN)₃では、同様に光照射した場合の反応率は11%であった。この結果は、IPC相での反応性の高さを示すものである。

以上のように、各種のシアノボレートアニオンを用いて相転移温度の低下を実現し、さらにIPCの化学反応性を実証した。

4. 参考文献

- (1) T. Mochida, Y. Funasako, M. Ishida, S. Saruta, T. Kosone, T. Kitazawa, *Chem. Eur. J.*, **22**, 15725–15732 (2016).
- (2) H. Kimata, R. Sumitani, T. Mochida, *Chem. Lett.*, **48**, 859–862 (2019).
- (3) T. Tominaga, T. Ueda, T. Mochida, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**, 4352–4359 (2017).

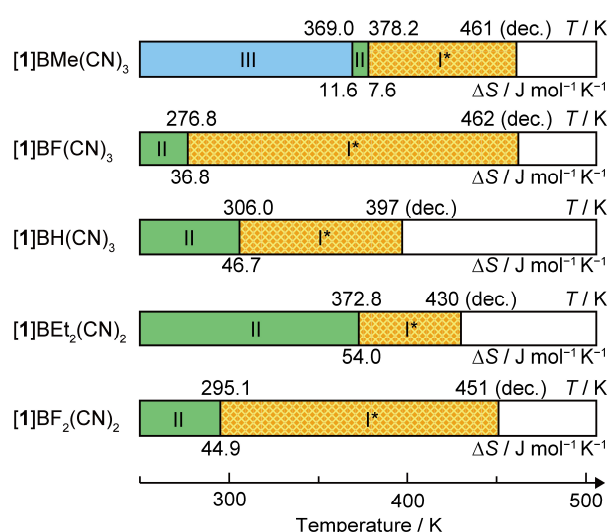


Fig. 2. Phase sequences of [1]X (X = BMe(CN)₃, BF(CN)₃, BH(CN)₃, BEt₂(CN)₂, BF₂(CN)₂). The asterisks represent plastic phases.

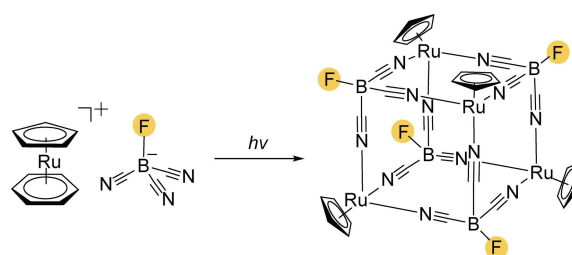


Fig. 3. Photochemical reaction of [1]BF(CN)₃.

真空雰囲気中におけるイオン液体の摩擦・摩耗特性

○川田将平（関西大学）、赤松一輝、呂仁国、小金沢新治、谷弘詞、宮武正明、佐々木信也

Friction and wear properties of ionic liquids in vacuum condition

Shouhei Kawada, Kazuki Akamatsu, Renguo Lu, Shinji Koganezawa

Hiroshi Tani, Masaaki Miyatake, Shinya Sasaki

Kansai University

e-mail address: s-kawada@kansai-u.ac.jp

20% of the world's total energy consumption is due to friction. In addition, wear lead to unexpected breakdowns and decrease in reliability. In the field of space equipment and semiconductors, high friction and wear properties are required in vacuum condition. This investigation focused on the ionic liquids as new lubricant oil against vacuum oil. Trihexyl (tetradecyl) phosphonium dicyanamide [P_{6,6,6,14}][DCN] and tributyl(methyl)ammonium dicyanamide [N_{1,4,4,4}][DCN] were used as vacuum lubricant against stainless steel. Both ionic liquids exhibited lower friction coefficient as compared with multiply-alkylated cyclopentanes (MAC), which is conventional vacuum lubricant. In addition, ionic liquids showed less than a quarter of the wear area of MAC. Based on the results of the surface analysis, the ionic liquids showed good friction and wear properties by adsorption layer of cation and anion.

1. 緒言

トライボロジー技術は、二面間の相対運動時に発生する現象を取り扱う学問である。機械システムにおいては、二面間が接触した状態で相対運動を余儀なくされる場面が多い。この時、発生する摩擦によるエネルギー損失は非常に大きく、世界中の総エネルギー消費量の20%は摩擦に起因する。また、摩擦表面は徐々に摩耗をしていき、機械システムの寿命を迎える。また、予期せぬ摩耗により故障原因ともなる。そこで、固体接触をやわらげ、摩擦摩耗を抑制するために、潤滑 (Lubrication)、設計 (Design)、材料 (Material) から構成される LuDeMa に関する技術開発が重要視されている。

現在、日本の産業を新たに引っ張る分野として、航空宇宙分野や半導体分野が挙げられる。これらの分野は、安定かつ高い制御性を持った機構が必要であるが、摺動雰囲気は真空環境となり、過酷な条件となる。宇宙機器においては、多様化するミッションに伴い、低摩擦滑耐摩耗性、そしてロバスト性に優れた潤滑剤が必要である。半導体分野においては、送り機構に使用される潤滑油の耐久性向上が課題となっている。しかしながら、既存の真空用潤滑油においては、これらの課題を達成することが難しい状況となっている。そこで、本研究においては、真空中において揮発することなく、安定な状態で存在することができるイオン液体に着目し、真空雰囲気において摩擦・摩耗特性を評価した。

2. 実験

本研究においては、イオン液体の中でも熱安定性に優れ、低粘度を示すアニオンを有するシアノ系イオン液体に着目し、 trihexyl(tetradecyl)phosphonium dicyanamide [P_{6,6,6,14}][DCN]と tributyl(methyl)ammonium dicyanamide [N_{1,4,4,4}][DCN]を用いた。比較用として、真空用潤滑油である Multiply-alkylated cyclopentanes [MAC]を用いた。摩擦摩耗試験はボールオンディスク型の回転型摩擦試験機を用いた。ディスク試験片 (φ 24 mm, t 7.9 mm) とボール試験片 (φ 4 mm) は共に SUS440C を用いた。試験条件においては、荷重 3.5N (面圧 1.3GPa)、雰囲気圧力 5.0×10^{-4} Pa、摺動速度 52mm/s、室温、摺動時間 120 分とした。摩擦試験後は、レーザー顕微鏡においてボール側の摩耗痕直径を評価した。

3. 結果と考察

図 1 は、摩擦試験終了前 5 分間における摩擦係数の平均値である。既存の真空用潤滑油として使用されている MAC においては、摩擦係数は約 0.1 であった。一方で、シアノ系イオン液体において、摩擦係数が 0.06~0.07 程度と MAC よりも高い摩擦低減効果を発揮した。また、図 2 はボール側試験片の摩耗痕直径を示しており、半分以下の摩耗痕直径となっている。そのため、摩耗面積は 4 分の 1 以下であり、高い耐摩耗性を示したことがわかる。摩擦試験後にディスク表面に対して、X 線光電子分光法を行ったところ、イオン液体のカチオンおよびアニオンと考えられるスペクトルが摺動痕内部に確認されたことから、イオン液体が吸着することで、良好な摩擦・摩耗特性を示したと考えられる。

口頭発表においては、他の表面分析を用いた結果や異なる種類のイオン液体を用いた結果も併せて発表する。

4. References

- 1) 岩木雅宣、小原新吾、表面技術 2012, 63, 9.

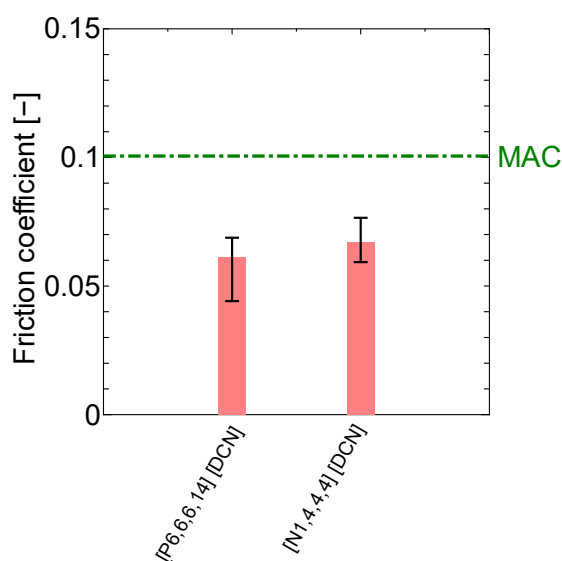


Fig. 1 Friction coefficient of ionic liquids

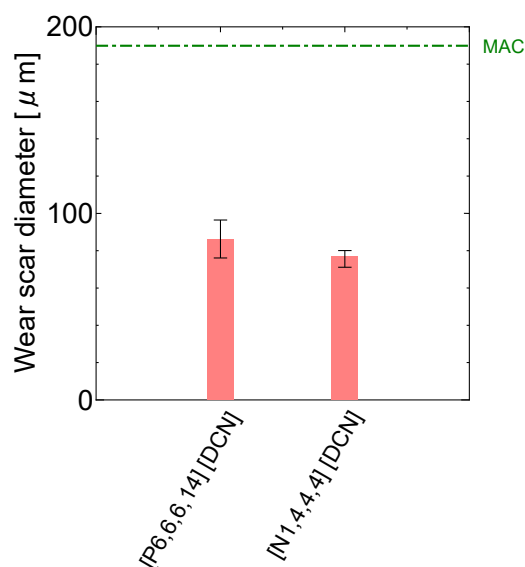


Fig. 2 Wear scar diameter of ionic liquids

イオン液体静電噴霧の対向化による CO₂ 吸収促進効果

○小野寺 悠祐(東北大院), 金子 泰(東北大流体研)
牧野 貴至(産総研), 金久保 光央(産総研), 高奈 秀匡(東北大流体研)

Enhancement of CO₂ Absorption by Counter Ionic Liquid Electropray

Yusuke Onodera¹, Yutaka Kaneko², Takashi Makino³, Mitsuhiro Kanakubo³, Hidemasa Takana²

¹Graduate school of mechanical and aerospace engineering, Tohoku University, Japan

²Institute of Fluid Science, Tohoku University, Japan

³National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Japan

yusuke.onodera.p4@dc.tohoku.ac.jp

Electrospray is one of the atomization techniques by applying a high voltage between the nozzle and a counter electrode. To enhance CO₂ absorption by ionic liquid electropray (ILE), the counter-ILE is proposed in this study. Through the visualization of the spray and droplet size distribution measurement, it was found that finer droplet is generated by counter-ILE configuration resulting in a higher CO₂ absorption efficiency.

1. 緒言

大気中の二酸化炭素(CO₂)の吸収溶媒としてイオン液体(IL)が注目されている。先行研究ではILを供給するノズルと対向電極の間に高電圧を印加することで生じる静電噴霧により、CO₂吸収率が向上することが明らかとなっている。これは数百 nm 程度の高い比表面積を有する微細液滴が連続的に噴霧され、液滴の気液界面におけるCO₂の化学吸収が促進されるためである。更なる高性能化を目指し、一対の噴霧ノズルを対向化させた装置を提案する。同極性に帯電した液滴を衝突させることで空間中に広範囲な一様分散が期待できる。本研究では、単一ノズルと対向ノズルの噴霧の可視化およびCO₂吸収特性の比較から、静電噴霧の対向化によるCO₂吸収促進効果を解明する。

2. 実験装置および計測方法

図1に本研究で用いたIL静電噴霧装置特性評価システムの概略図を示す。本実験系を恒温槽内に設置し、温度一定(20℃)の下で行った。アクリル製チャンバー内に、ノズル(内径100 μm, 外径375 μm)とリング状の対向電極(内径10 mm, 厚さ2 mm)を設置した。各ノズル先端と対向電極間距離は6 mmであり、ノズルを接地し、対向電極に-7 kVの直流電圧を印加した。ILには1-Ethyl-3-methylimidazolium acetateを使用し、一定流量で供給した。噴霧の可視化には、波長532 nmのレーザー、高速度カメラ(Photron社, FASTCAM SA-X2)を用いた。また液滴径分布は、走査式モビリティパーティクルサイザー(東京ダイレック社, SMPSモデル3750, 計測範囲は7.77~280 nm)を用いて計測した。サンプリングチューブ(内径4 mm)を対向電極直下10 mmの位置に設置し、10 l/minで液滴をサンプリングした。なお、サンプリング時間は120秒である。CO₂吸収実験では、CO₂濃度1.01%のCO₂/N₂混合ガスを25 ml/minでチャンバーに供給し、CO₂濃度をロガー(GRAPHTEC)で計測した。本計測は噴霧開始から60分間行った。

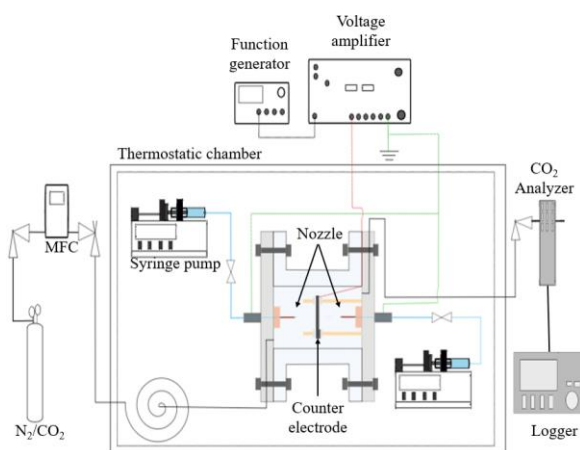


Fig.1 Experimental setup for CO₂ absorption by IL electropray.

3. 結果と考察

図 2 に単一ノズルおよび対向ノズルの噴霧の積算画像を示す。IL 供給量は単一ノズルでは 2.0 ml/h, 対向ノズルでは左右 1.0 ml/h ずつとし, 総 IL 供給量が等しくなるように設定した。単一ノズルでは微細液滴は対向電極下流まで伸長しつつ径方向に拡散する。一方, 対向ノズルでは対向電極付近で径方向に拡散している。また, 単一ノズルでは液滴の軌跡が鮮明に映っているが, 対向ノズルでは液滴の明度は低い。これは Rayleigh 散乱の領域における散乱光の強度が粒子径の四乗に比例するためであり, 対向ノズルにおいてはより微細な液滴が生成されている可能性がある。

図 3 に液滴径分布を示す。ただし, IL 供給量は高速カメラによる撮影時と同様である。単一ノズルでの総液滴数は約 8×10^7 個であるのに対し, 対向ノズルでは約 3.6×10^8 個と大幅に増加した。また, 対向ノズルでは単一ノズルにはない 18 nm, 30 nm 付近のピークが見られた。正に帯電した液滴同士の衝突により, 計測範囲外の径 (280 nm 以上) の液滴がより微細化したことによると考えられる。

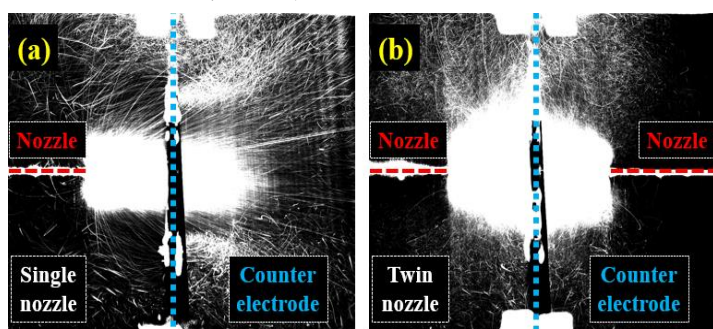


Fig.2 Images of electro spray of (a) single and (b) twin nozzle.

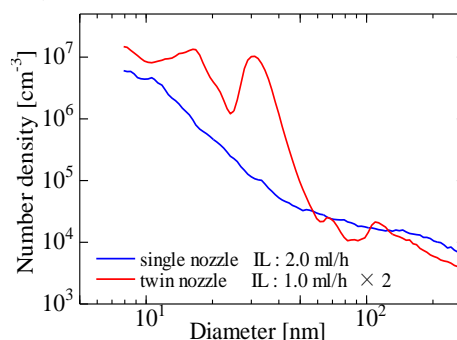


Fig.3 Droplet diameter distribution.

図 4 に CO₂ 濃度の計測結果を示す。総 IL 供給量が 1.5, 2.0, 3.0 ml/h のとき, 単一ノズルよりも対向ノズルの方が CO₂ 濃度は減少した。これは上記で述べた液滴の微細化により, IL の比表面積が増加し, CO₂ 吸収が促進されたことによる。特に総 IL 供給量が 2.0 ml/h のとき, 対向ノズルの場合においては 60 分後の CO₂ 濃度は初期濃度に対して 58.7%減少した。計測開始時と終了時の CO₂ 濃度変化から, 単位 IL 供給モル量当たりの CO₂ 吸収モル量として定義されるローディング率を図 5 に示す。総 IL 供給量が 1.5 ml/h 以上の条件では, 単一ノズルよりも対向ノズルでのローディング率が高い。また, 総 IL 供給量 2.0 ml/h のときに極大値を取り, 限界ローディング率^[1](図中破線)の 36.6%であった。すなわち, ローディング率に対する IL 供給量には最適値があることが明らかとなった。

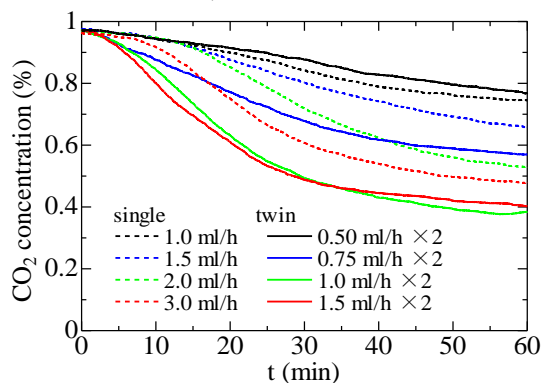


Fig.4 Time evolution of CO₂ concentration for various IL flow rate.

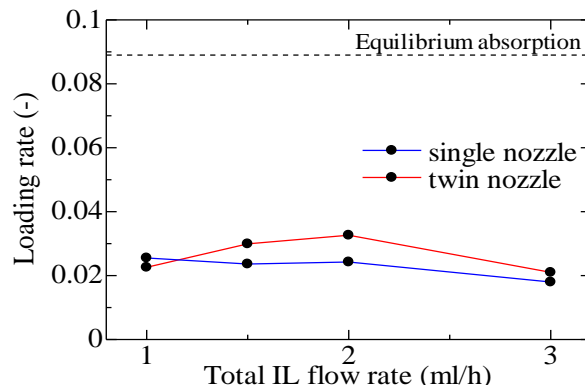


Fig.5 Comparison of loading rate between single and twin nozzle for various IL flow rate.

4. 結言

本研究では, IL 静電噴霧の対向化による CO₂ 吸収の性能向上効果を明らかにした。静電噴霧の対向化により, 液滴の微細化がより促進され, CO₂ 吸収量および IL のローディング率が向上することが明らかになった。

References

[1] T. Makino, T. Umecky, and M. Kanakubo, Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 55 (2016), pp. 12949–12961.

単相イオン液体の多相共存：ギブスの相律の破れ？

(防大材料) ○阿部 洋、 丸山修生

Multiphase coexistence in a single-component ionic liquids: Violation of Gibbs phase rule?

Hiroshi Abe and Shusei Maruyama

Dept. of Mater. Sci. & Eng., National Defense Academy

e-mail address: ab@nda.ac.jp

Complicated phase transitions were observed in a single-component 1-decyl-3-methylimidazolium nitrate ($[\text{C}_{10}\text{mim}][\text{NO}_3]$) ionic liquid (IL) using Raman spectroscopy and synchrotron small- and wide-angle X-ray scattering (SWAXS). Time-resolved synchrotron SWAXS could distinguish the phase transitions depending on the cooling rate. Low-Q peaks representing a few kinds of layered structures were decomposed. Multiphase coexistence was observed in $[\text{C}_{10}\text{mim}][\text{NO}_3]$ at specific cooling rates (8–9 K/min). Ionic liquid crystals (ILCs), hybrid-layered crystals, hexagonal close-packed structures coexisted simultaneously. At the cooling-rate region, the reentrant phase transition of the ILC phase upon heating was observed.

1. Introduction

Multiphase coexistence in a single-component system was simulated using a generalized Gibbs phase rule [1]. The generalized Gibbs phase rule supports the possibility four-phase coexistence, where a multiphase coexistence point (MCP) appeared in the phase diagrams. The generalized Gibbs phase rule was applied to the two-component system [2].

Ionic liquids (ILs) indicated complicated phase behaviors, where a representative cation is 1-alkyl-3-methylimidazolium, $[\text{C}_n\text{mim}]^+$. For instance, phase transitions of $[\text{C}_{10}\text{mim}][\text{NO}_3]$ were examined both at low temperature and high pressure [3]. Further, by changing cooling rates, a quasiequilibrium state (5–9 K/min) appeared in $[\text{C}_{10}\text{mim}][\text{NO}_3]$ [4]. In this study, using the synchrotron small- and wide-angle X-ray scattering (SWAXS), the multiphase coexistence in $[\text{C}_{10}\text{mim}][\text{NO}_3]$ was observed at the specific cooling rate. A significant finding is that the multiphase coexistence was induced even in a single-component system.

2. Experimental

Synchrotron SWAXS using a high-speed spinner was performed on the BL-8B beamline of the Photon Factory at KEK in Japan. The cooling system used was GN2-SN (Rigaku Co.). Time resolved SWAXS experiments were feasible using PILATUS3 S 1M (DECTRIS Ltd.), where the pixel size was $172 \mu\text{m} \times 172 \mu\text{m}$, and the detector area was $168.7 \text{ mm} \times 179.4 \text{ mm}$.

3. Results and Discussion

The complicated phase transitions were observed at 8 K/min as a quasiequilibrium state (Figs. 1(a) and 1(b)) [5]. Three steps of the SWAXS pattern changes were detected upon cooling. As the first step, a broad prepeak change to a sharp Bragg reflection of an ionic liquid crystal (ILC) phase. Subsequently, the hybrid-layered crystal (C) and hexagonal close-packed (hcp) phases appeared step by step. The three steps of the phase transitions corresponded to three exothermal peaks on the differential scanning calorimetry [4]. On the other hand, upon heating, a reentrant phase transition of the ILC phase was realized upon heating at 8 K/min (Fig. 1(b)).

Figs. 2(a)-2(f) reveal the SWAXS patterns at the minimum temperature ($T_{\min} = 150$ K), depending on the cooling rates. At 2 K/min (an equilibrium state), only hybrid-layered C was formed (Fig. 2(a)) [3]. In addition to the hybrid-layered C, the Bragg reflection of the ILC phase was superimposed on the SWAXS pattern at 5 K/min (Fig. 2(b)). As mentioned earlier, at least, three phases (ILC, hybrid-layered C, and hcp) were induced at 8–9 K/min as a quasiequilibrium state. At 15 K/min (a nonequilibrium state), the distorted ILC phase appeared, although other phases were suppressed completely.

Time-resolved synchrotron radiation experiments can extract the complicated phase transitions of $[C_{10}mim][NO_3]$ particularly at 8–9 K/min. The multiphase coexistence at 8 and 9 K/min was located in the vicinity of the MCP.

4. References

- 1) Akahane, K.; Russo, J.; Tanaka, H. *Nature Commun.* **2016**, *7*, 12599.
- 2) Peters, V. F. D.; Vis, M.; González García, Á.; Wensink, H. H.; Tuinier, R. *Phys. Rev. Lett.* **2020**, *125*, 127803.
- 3) Abe, H.; Yoshiichi, Y.; Kishimura, H.; Sagayama, H. *Chem. Phys. Lett.* **2023**, *827*, 140685.
- 4) Abe, H.; Kishimura, H. *J. Mol. Liq.* **2022**, *352*, 118695.
- 5) Abe, H.; Maruyama, S.; Kishimura, H.; Uruichi, M.; Okuyama, D.; Sagayama, H. to be published in *J. Phys. Chem. Lett.*

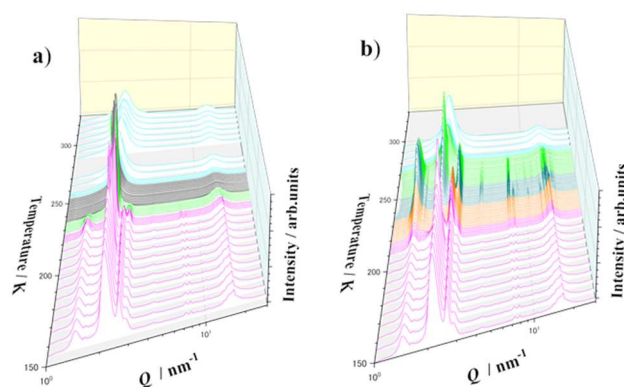


Fig. 1. SWAXS patterns at 8 K/min upon (a) cooling and (b) heating.

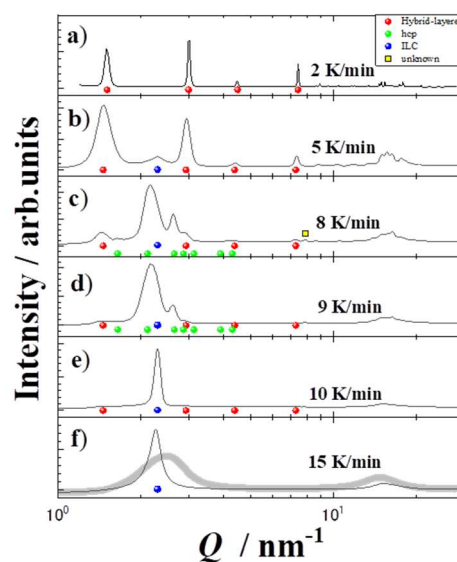


Fig. 2. SWAXS patterns at 150 K with cooling rates of (a) 2 K/min, (b) 5 K/min, (c) 8 K/min, (d) 9 K/min, (e) 10 K/min, and (f) 15 K/min.

スイッチングイオン液体：イオン液体の溶解性を制御する新しい方法論

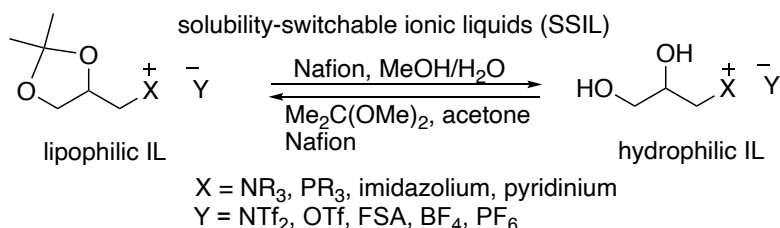
(山口大工) ○上村明男

Solubility-switchable ionic liquids: a new concept to control solubility of ionic liquidsAkio KamimuraDepartment of Applied Chemistry, Yamaguchi University, Ube 755-8611, Japan
ak10@yamaguchi-u.ac.jp

Although a number of unique properties are recognized, solubility of ionic liquids is decided by the choice of cation and anion, and thus it is usually not easy to change their solubility by simple chemical or physical treatment. Here we suggest a new methodology to control solubility of ionic liquids using the chemistry of protective groups and we achieved controlling solubility properties of ionic liquids by simple and mild chemical reactions. In this presentation, we will discuss the chemistry of solubility-switchable ionic liquids

1. 緒言 [Introduction]

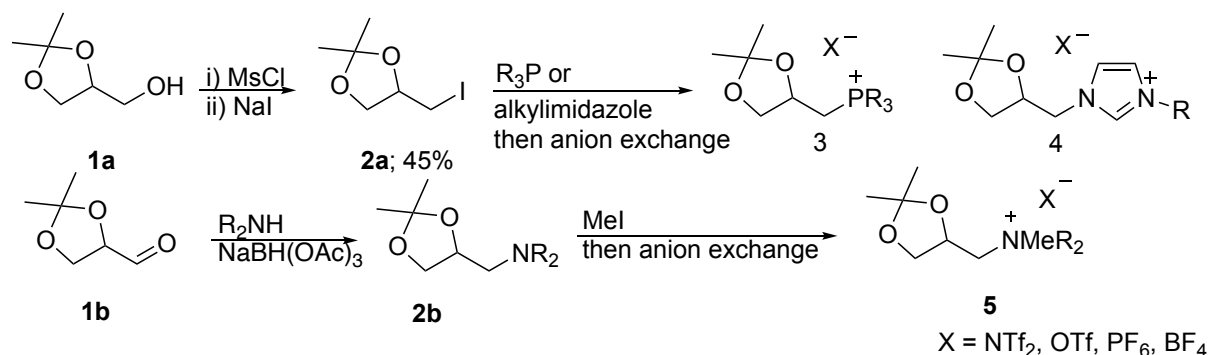
イオン液体は多数の興味深い物理的および科学的特性のために、近年化学の幅広い分野で大変興味を持たれてきた¹⁾。しかしイオン液体は従来の有機溶媒や水とは異なり沸点を持たないので、減圧留去に分離除去することができない問題がある。そのためイオン液体に溶解している物質の分離は思いのほか苦勞することになる。イオン液体からの物質の分離には最も簡単で容易な方法として溶媒抽出を用いることが多いが、これはイオン液体と回収したい物質が異なる抽出分離特性を持つ場合にのみ実用的となる。もし、分離したい物質とイオン液体がともに脂溶性あるいはともに水溶性の場合は、抽出分離はもはや機能せず、その分離には大きく手間のかかる他の方法を用いねばならなくなる。イオン液体の溶解特性や抽出特性はカチオンとアニオンの組み合わせによって決まってしまう、すでにできあがってしまっているイオン液体のその特性を一時的あるいは永続的に変化させることは決して容易ではない。そこで我々は、もし簡単な操作でイオン液体の溶解や抽出特性を変化できるのであれば、イオン液体の除去やイオン液体からの分離に新しい方法を提案できることになり、イオン液体のこの深刻な問題に画期的な解決の方法を与えることになる、と考えた。これまでに、二酸化炭素を吹き込むことによるカーバメートイオンの生成や²⁾、温度変化³⁾、あるいは酸化還元によるカチオン構造の変化⁴⁾、などによってイオン液体の溶解特性の変化がある程度可能であることが報告されているが、溶媒として安定性や堅牢性が要求されることを考えると、従来の報告例はいずれも化学的に不安定な変化であり、使いやすいものとは決して言い難い。



そこで我々は化学的にある程度の堅牢性を有するが、溶解特性の変化ために容易にかつ定量的に変換が可能な「保護基の化学」に着目し⁵⁾、これを用いたイオン液体の溶解性や抽出特性の制御することを考えた。我々はこのようなイオン液体をスイッチングイオン液体（英語名：Solubility-switchable ionic liquids, 以下 SSILs とよぶ）と名付け、いくつかのこの新しいイオン液体を合成し、期待通り溶解度を容易に制御する新しい方法となることを示してきた⁶⁾。本講演では SSIL の化学についてこれまでの成果について議論する。

2. 結果と考察

SSIL は以下の図に示す方法で合成した。大量に入手容易なグリセルアルコールアセタール **1a** をヨウ化物 **2a** に変換し、ついでトリアルキルホスフィンまたは N-アルキルイミダゾールを作用させ、最後にアニオン交換して目的のアセタール型 SSIL の **3** または **4** を得た。あるいはグリセルアルデヒドアセタール **1b** に対して第二級アミンを還元アミノ化して **2b** を得、これを N-メチル化してアニオン交換することでアンモニウムタイプの SSIL の **5** を得た。アセタール型 SSIL は、そのほとんどが脂溶性を示し、例えば水-塩化メチレンでの分配特性は、塩化メチレン相にそのほとんどが分配された。しかし弱い酸処理によりアセタールをジオール型 SSIL に変換したものでは、そのいくつかが水相に優先して分配されることが分かった。アセタール型 SSIL—ジオール型 SSIL の相互変換は酸性イオン交換樹脂や触媒量の酸を用いることで穏和な条件で容易に達成できるため、このイオン液体は簡単な化学処理で溶解および抽出特性を変化できるイオン液体であることが分かった。ジオール型の SSIL に溶解特性は、カチオンの炭素数や対アニオンの種類によっても影響を受ける。これについては発表で詳細に議論する⁷⁾。



3. References

- 1) For example, Welton, T. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071–2083; N. V. Plechkova, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 123–150.
- 2) a) Kohno, Y.; Arai, H.; Ohno, H. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 4772; b) Xiong, D.; Cui, G.; Wang, J.; Wang, H.; Li, Z.; Yao, K.; Zhang, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7265–7269
- 3) a) Fukumoto, K.; Ohno, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 1852–1855; b) Tsuda, R.; Kodama, K.; Ueki, T.; Kokubo, H.; Imabayashi, S.; Watanabe, M. *Chem. Commun.* **2008**, 4939–4941; c) Yao, W.; Wang, H.; Cui, G.; Li, Z.; Zhu, A.; Zhang, S.; Wang, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 7934.
- 4) Kitaoka, S.; Nobuoka, K.; Himeno, M. *Chem. Lett.* **2018**, *47*, 362–364.
- 5) Wuts, P. G. M. *Green's Protective Groups in Organic Synthesis*, 5th ed., John Wiley & Sons, New Jersey, USA, 2014.
- 6) a) Kamimura, A.; Shiramatsu, Y.; Murata, K.; Kawamoto, T. *Chem. Lett.* **2018**, *47*, 1079–1081; b) Ohkubo, K.; Yanagisawa, K.; Kamimura, A.; Fujii, K. *J. Phys. Chem. B* **2020**, *124*, 3784–3790; c) Kamimura, A.; Kawamoto, T.; Fujii, K. *Chem. Rec.* **2023**, *23*, e202200269.
- 7) Kamimura, A.; Kaneko, N.; Sasakura, R.; Hirota, K.; Kawamoto, T.; Deguchi, Y.; Tashiro, T.; Fujii, K. *submitted*.

アルギニンやその塩とリンゴ酸からなる液体生成機構

(佐賀大理工¹, 佐賀大院工学系²) ○梅木辰也, 河村建**Formation Mechanism of Liquids Composed of Arginine or its Salts and Malic Acid**Tatsuya UMECKY¹, Takeru KAWAMURA²¹ Faculty of Science and Engineering, Saga University² Graduate School of Science and Engineering, Saga University

umecky@cc.saga-u.ac.jp

Deep eutectic solvents are liquids formed by chemical reactions and/or strong intermolecular interactions between two or more compounds. In this study, homogeneous mixtures composed of arginine or its salts, i.e., arginine monohydrochloride and sodium arginine, and malic acid were prepared using a vacuum evaporating method. The mixtures with a small amount of water were highly viscous liquids. The ionic forms in the hydrated mixtures were discussed based on the pH and nuclear magnetic resonance spectra of the aqueous solutions. In an equimolar mixture of arginine and malic acid, arginine and malic acid were found to be in ionic form, that is, a monocationic form for arginine and a monoanionic form for malic acid. In the presentation, we report on the hydrogen bonding structure of liquids composed of arginine or its salt and malic acid.

1. 緒言

深共晶溶媒は、異なる 2 種類以上の物質の間の化学反応や水素結合などの強い分子間相互作用による共晶溶解現象によって生成する液体の総称で、天然物を用いた深共晶溶媒は生体や環境に対して高い適合性を有する[1]。深共晶溶媒の特徴の一つは、構成化学種によって深共晶溶媒の機能が付与・向上できることである。アミノ酸は、天然に豊富に存在し、高い分子デザイン性を有することから、深共晶溶媒の機能の付与・向上に適した化合物群で、アラニンやセリンなどの中性アミノ酸を乳酸やリンゴ酸 (M) などのカルボン酸と組み合わせた種々の深共晶溶媒がこれまでに報告されている[2]。塩基性アミノ酸であるアルギニン (R) とカルボン酸からなる深共晶溶媒は、リグノセルロース系バイオマスのリグニン除去と糖化において高い効果を発揮し、近年、バイオリファイナリーにおける有望な溶媒の一つとして注目されている[3]。アルギニンを用いた深共晶溶媒のこのような機能はグアニジノ基やカルボキシ基などの水素結合性基に起因すると推測でき、水素結合構造の解明は重要であると考えられるが、塩基性化合物のアルギニンと酸性化合物のカルボン酸からなる深共晶溶媒中の水素結合構造に関する報告はない。そこで、本研究では、R と M からなる深共晶溶媒の水素結合構造を明らかにすることを目的とした。

2. 実験

R (>97.0%, Sigma-Aldrich) と M (≥99.0%, Wako) は市販品を用いた。また、イオン形態の異なる R として、アルギニン塩酸塩 (R_{Cl}) とアルギニンナトリウム (R_{Na}) に着目し、R_{Cl} (>97.0%, TCI) は市販品を、R_{Na} は R と NaOH (≥97%, Wako) から調製したものを使用した。R やその塩 (R_{Cl}, R_{Na}) と M の均一混合物を溶媒蒸発法により調製し、水分量と示差走

査熱量 (DSC) を測定した。M に対する R, R_{Cl}, R_{Na} のモル比は 0.5 または 1 とした。また、それら水溶液の pH と核磁気共鳴 (NMR) スペクトルを温度 298 K において測定した。

3. 結果と考察

カールフィッシャー測定で決定した混合物中の含水量は M に対して 2 倍モル量以下で、調製した混合物は、いずれも室温において高粘性な液体であった。Fig. 1 には、R と M の等モル量混合物 (M に対して 1.5 倍モル量の水 (W) を含む) およびその原料の加熱過程における DSC サーマグラムを示した。測定温度範囲 183~373 K において、純物質の R や M の熱変化は観測されなかったが、それら混合物の R+M+1.5W は温度 274 K にガラス転移を示し、室温において過冷却状態の液体であることがわかった。

Fig. 2 には、各種水溶液の ¹³C NMR スペクトルを示した。R 水溶液 (pH = 10.8) と R_{Cl} 水溶液 (pH = 5.7) の比較から、R のアミノ基に H⁺ が付加すると、カルボキシレート基の ¹³C ピークは高磁場シフトした。また、M 水溶液 (pH = 1.8) とリンゴ酸ナトリウム (M_{Na}) 水溶液 (pH = 3.9) の比較から、M のカルボキシ基の H⁺ が脱離すると、その ¹³C ピークは低磁場シフトした。R+M 水溶液 (pH = 3.8) で観測される R に帰属される各 ¹³C 化学シフト値は R_{Cl} 水溶液の結果と 0.03 ppm 以内で一致した。また、M に帰属される各 ¹³C 化学シフト値も M_{Na} 水溶液の結果と 0.04 ppm 以内で一致した。これらの結果から、R+M 水溶液では、Fig. 3 に示したモノカチオン性の R とモノアニオン性の M が主な化学種であり、これら化学種の生成は M のカルボキシ基から R の α 位アミノ基への H⁺ 移動 (-COOH + -NH₂ ⇌ -COO⁻ + -NH₃⁺) を示唆する。R+M+1.5W の ¹³C NMR スペクトルも、R+M 水溶液の結果に類似しており、高粘性液体の生成の一因は M から R への H⁺ 移動であると結論した。

発表では、R やその塩と M からなる液体の水素結合構造について報告する。

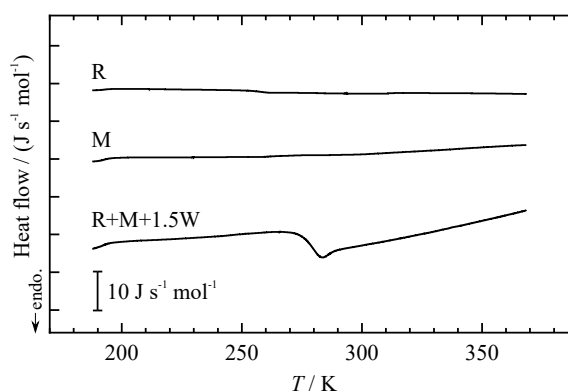


Fig. 1 DSC thermograms of R, M, and the mixture R+M+1.5W.

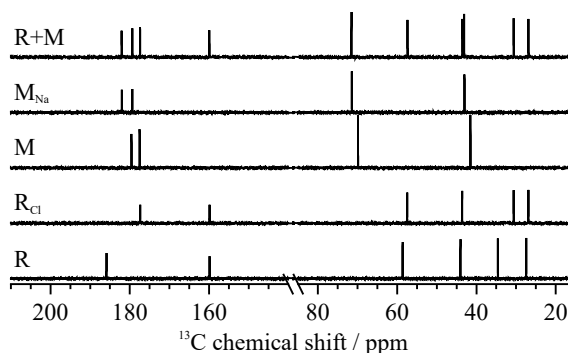


Fig. 2 ¹³C NMR spectra of aqueous solutions of R, R_{Cl}, M, M_{Na}, and the equimolar mixture R+M.

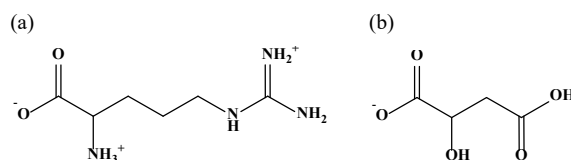


Fig. 3 Molecular structures of (a) monocationic form of R and (b) monoanionic form of M.

4. References

- 1) Y. Liu, J. B. Friesen, J. B. McAlpine, D. C. Lankin, S.-N. Chen, G. F. Pauli, *J. Nat. Prod.* **2018**, *81*, 679.
- 2) M. S. T. Dehaghani, Z. Esfandiari, H. Rostamabadi, H. R. Nodeh, *Trends Food Sci. Technol.* **2024**, *147*, 104448.
- 3) Y. Xie, J. Zhao, P. Wang, Z. Ling, Q. Yong, *Bioresour. Technol.* **2023**, *385*, 129438.

ポスター講演要旨

フェムト秒時間分解近赤外吸収分光法によるイオン液体および脂質二重膜中における β -カロテンの電子緩和の観測

(学習院大理) ○小関七聖, 高門輝, 床次俊郎, 岩田耕一

Electronic relaxation of β -carotene in ionic liquids and lipid bilayer membranes observed by femtosecond time-resolved near-infrared absorption spectroscopy

Nanase Ozeki, Akira Takakado, Syunrou Tokonami, Koichi Iwata

Department of Chemistry, Faculty of Science, Gakushuin University

23142004@gakushuin.ac.jp

β -carotene absorbs light at wavelengths that chlorophyll cannot absorb and transfers its energy to chlorophyll to function as an auxiliary pigment in photosynthesis. The short dissipation of energy over a similar time scale also contributes to the dissipation of excess energy and the suppression of reactive oxygen species generation. Fully elucidating the mechanisms of intramolecular relaxation of β -carotene and energy dissipation to the surroundings is important for understanding how living cells are protected from intense irradiation by visible light. In this study, femtosecond time-resolved near-infrared absorption spectroscopy was used to observe the electronic relaxation process of β -carotene in ionic solutions and lipid bilayers, which is similar to the actual intracellular environment.

1. 緒言

β -カロテンは植物の細胞に広く分布する色素であり、その基本構造として $C=C$ の共役系を有している。 β -カロテンは、2つの主要な低エネルギー電子励起状態である最低励起一重項 (S_1) 状態と第2励起一重項 (S_2) 状態とを持つが、この分子が示す活性酸素の発生の抑制や光合成における光エネルギーの捕集と反応中心への移動などの重要な機能には、その電子状態の構成および電子励起状態間的高速な緩和と密接な関係がある。 β -カロテンは 480 nm 付近に強い電子吸収を示すが、この吸収は基底 (S_0) 状態から禁制の S_1 状態への遷移ではなく、 S_2 状態への遷移に対応する。光励起で生成した S_2 状態は S_1 状態に内部転換し、 S_1 状態はさらに S_0 状態へと内部転換する。 β -カロテンの S_n - S_2 遷移および S_2 - S_1 遷移は波長 900 nm よりも長波長側の近赤外領域で観測されるので、近赤外吸収スペクトルを時間分解測定できれば、これらの電子状態の生成と緩和の動力学について詳細に知ることができる。有機溶媒中における4種類のカロテノイドの S_2 状態から S_1 状態および S_1 状態から S_0 状態への電子緩和の速度定数と S_1 状態のエネルギーは、フェムト秒時間分解近赤外分光測定によって決定された [1, 2]。水に不溶の β -カロテンは細胞中では色素たんぱく質複合体中あるいは脂質二重膜中などに存在する。これらの環境下での β -カロテンの電子緩和過程を明らかにすることは、光合成や可視光照射からの生細胞の保護の機構を理解するためにも重要である。本研究では、生体膜中での環境と類似したイオン液体中での β -カロテンの電子緩和過程を、フェムト秒時間分解近赤外分光法によって観測してその詳細を明らかにするとともに、イオン液体中における β -カロテンの電子緩和過程の特性について考察した。

2. 実験

フェムト秒時間分解近赤外吸収スペクトルの測定では、ポンプ-プローブ法を用いた。スペクトル測定の詳細については既報[1]で報告した。Ti:sapphire 再生増幅器（繰り返し 1 kHz, パルス幅 100 fs）の出力を二分して、その一方で励起した光パラメトリック増幅器からの出力光の波長を非線形結晶によって変換して波長 480 nm のポンプ光を得た。Ti:sapphire 再生増幅器の出力光のもう一方をサファイア板で白色光に変換して、これをプローブ光とした。試料を通過したプローブ光を分光器で分散させてその近赤外領域の光を InGaAs アレイ検出器（512 チャンネル）で検出した。イオン液体として

trihexyl(tetradecyl)phosphonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (P₆₆₆₁₄ Tf₂N), Trihexyl(tetradecyl)phosphonium chloride (P₆₆₆₁₄ Cl), Trihexyl(tetradecyl)phosphonium dicyanamide (P₆₆₆₁₄ DICY), Trihexyltetradecylphosphonium bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinate (P₆₆₆₁₄ BTMPP), Trihexyltetradecylphosphonium bis(2-ethylhexyl)phosphate (P₆₆₆₁₄ BEHP) を用いた。これらのイオン液体中に β -カロテンを溶解させ分光測定を試料とした。

3. 結果と考察

イオン液体 P₆₆₆₁₄ Tf₂N, P₆₆₆₁₄ Cl, P₆₆₆₁₄ DICY, P₆₆₆₁₄ BTMPP, P₆₆₆₁₄ BEHP 中およびシクロヘキサン中で β -カロテンを光励起して、その後の変化を時間分解近赤外吸収スペクトルとして記録した。シクロヘキサン, P₆₆₆₁₄ Tf₂N, P₆₆₆₁₄ DICY および P₆₆₆₁₄BTMPP 中での測定の結果の特異値分解から得られた S₂ 状態と S₁ 状態の減衰挙動をそれぞれ図 1, 2 に示し、減衰の時定数を表 1 にまとめる。 β -カロテンの電子状態緩和の速度は、イオン液体中ではシクロヘキサン中よりも S₂ 状態と S₁ 状態の両方について減速していた。減速の比率は S₂ 状態で特に大きく、このような違いは有機溶媒中では観測されていない。電子状態緩和の減速の機構および機能発現への影響は興味深い問題であり、今後解明したい。

Table 1 Time constants for internal conversion of β -carotene.

	シクロヘキサン	P ₆₆₆₁₄ Tf ₂ N	P ₆₆₆₁₄ DICY	P ₆₆₆₁₄ Chloride	P ₆₆₆₁₄ BTMPP	P ₆₆₆₁₄ BEHP
τ_{s_2} / ps	0.13	0.44	0.43	0.56	0.30	0.63
τ_{s_1} / ps	10.3	11.7	11.6	12.8	10.8	12.2

4. References

- 1) T. Takaya, K. Iwata, *J. Phys. Chem. A*, **2014**, 118, 4071-4078.
- 2) T. Takaya, M. Anan, K. Iwata, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, 20, 3320-27.

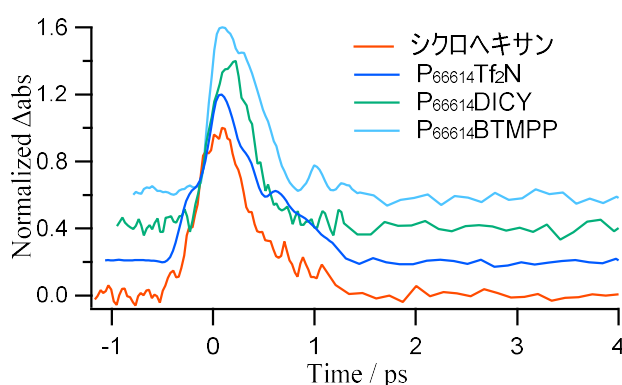


Fig.1 Decay profiles of the S₂ state of β -carotene.

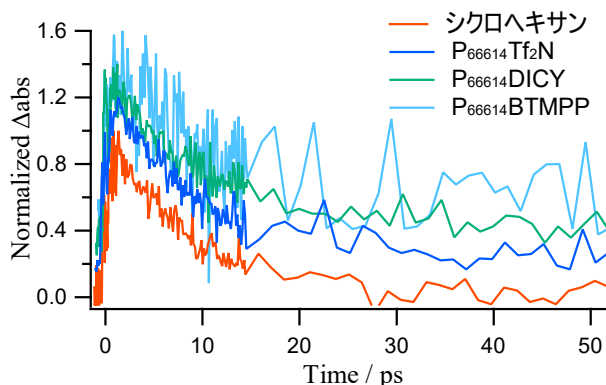


Fig.2 Decay profiles of the S₁ state of β -carotene.

環状スルホニルアミドアニオンを有する 四級ホスホニウム型イオン液体の物理化学特性

(¹和歌山工業高等専門学校、²米子工業高等専門学校、³奈良工業高等専門学校)

○佐原佑布子¹, 菊地聖也¹, 堀田英克¹, 横引明奈¹, 土田裕介², 綱島克彦¹, 山田裕久³

Physicochemical Properties of Quaternary Phosphonium Ionic Liquids Based on a Cyclic Sulfonylamide Anion

Yuko Sahara¹, Seiya Kikuchi¹, Hidekatsu Hotta¹, Akina Yokobiki¹, Yusuke Tsuchida²,
Katsuhiko Tsunashima¹, and Hirohisa Yamada³

¹National Institute of Technology, Wakayama College, ²National Institute of Technology, Yonago College,

³National Institute of Technology, Nara College

E-mail: tsunashima@wakayama-nct.ac.jp

Room temperature ionic liquids (RTILs) based on 1,1,2,2,3,3-hexafluoropropane-1,3-disulfonamide ($\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2(\text{CF}_2)^-$, CPFSA) anion with quaternary phosphonium cations have been designed and prepared. Their physicochemical characterizations, *e.g.* density, viscosity, conductivity (*ac* impedance method) and thermal decomposition temperature (thermogravimetric analysis) have been carried out. The combination of triethylpentylphosphonium (P_{2225}^+) and triethyloctylphosphonium (P_{2228}^+) cations with CPFSA anion gave crystalline solids at ambient temperature, whereas tributyl-octylphosphonium-based salt (P_{4448} -CPFSA) became a transparent viscous liquid.

1. 緒言 [Introduction]

室温イオン液体 (RTILs) は、特異な溶解性、比較的高いイオン伝導性、難揮発性、高い熱安定性といったユニークな物理化学特性を有することから、電気化学系に用いる新たな電解質として注目されている。RTILs の典型的なスルホニルアミドアニオンとして、bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (TFSA) や bis(fluorosulfonyl)amide (FSA) のようなスルホニルアミド類が活用されているが、環状構造をもつスルホニルアミドアニオンである 1,1,2,2,3,3-hexafluoropropane-1,3-disulfonamide ($\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2(\text{CF}_2)^-$, CPFSA) アニオンも知られている^{1,2}。しかしながら、CPFSA アニオンを用いたオニウム塩は、アニオンの対称構造のために高い融点を示す傾向にあり、柔粘性結晶に関する報告例は多いものの、RTILs に適用されている報告例は皆無に等しい。一方、当研究グループでは、四級ホスホニウムカチオンを種々のアニオンと組み合わせて低融点のイオン液体が得られることを報告してきた^{3,4}。本発表では、非対称ホスホニウムカチオンとの組み合わせにより、低融点を有する新規 CPFSA 型イオン液体を合成し、その物理化学特性および熱特性を調査した結果を報告する。

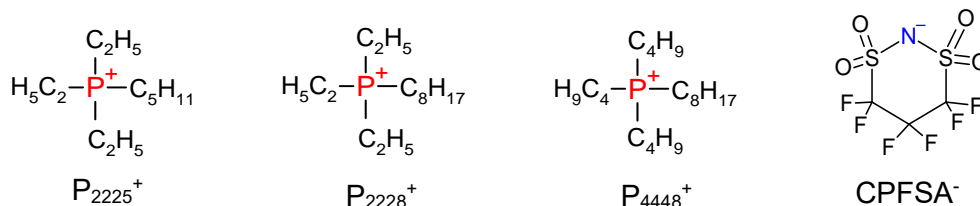


Fig. 1 Structures of quaternary phosphonium cations and CPFSA anion.

2. 実験 [Experimental]

CPFSA 型ホスホニウムイオン液体の合成ルートは、既存のホスホニウムイオン液体合成方法と同様であった (Fig. 2)^{3,4}。まず、前駆体ホスホニウムハライドをトリアルキルホスフィンとアルキルハライドとの求核反応により合成した。その後、前駆体ハライドと Li-CPFSA を純水中で反応させてアニオン交換し、生成物をジクロロメタンで抽出したのち、これを純水洗浄により精製して目的の CPFSA 型イオン液体を合成した。十分に真空加熱乾燥させたサンプルについて、融点 (示差走査熱量計)、粘度 (コーンプレート型)、密度 (振動式)、導電率 (交流 2 極式)、熱分解温度 (熱重量分析) 等の特性を乾燥不活性ガス雰囲気中で測定した。

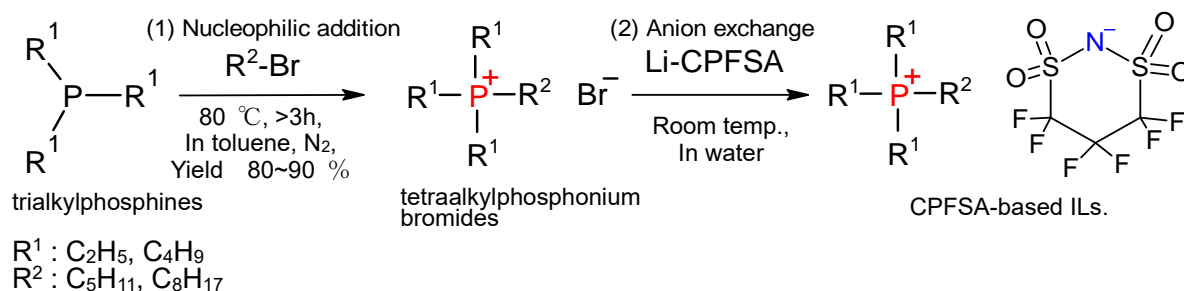


Fig. 2 Preparation of CPFSA-based phosphonium ionic liquids in this work.

3. 結果と考察 [Results and Discussion]

得られた CPFSA 型イオン液体のほとんどは極めて結晶化しやすく、常温で固体となった。一方、アルキル鎖長が長いホスホニウムカチオン (P_{4448}^+) と組み合わせた CPFSA 塩は、常温で液体となり、その融点は 17 °C であった。

Fig. 3 に、 P_{4448} -CPFSA の導電率の温度依存性を、 P_{4448} -TFSA と比較した結果を示す。 P_{4448} -CPFSA の導電率は温度上昇とともに増加し、そのアレニウスプロットはやや上に凸の典型的なイオン伝導を示すことが明らかとなった。また、 P_{4448} -CPFSA は P_{4448} -TFSA と比較して、高粘性および低導電性を示すことも分かった。これは、CPFSA アニオンが TFSA アニオンよりも炭素数が増加しているため、それに伴う相互作用の増大に起因するものと考えられる。当日は、熱分解挙動についても議論する予定である。

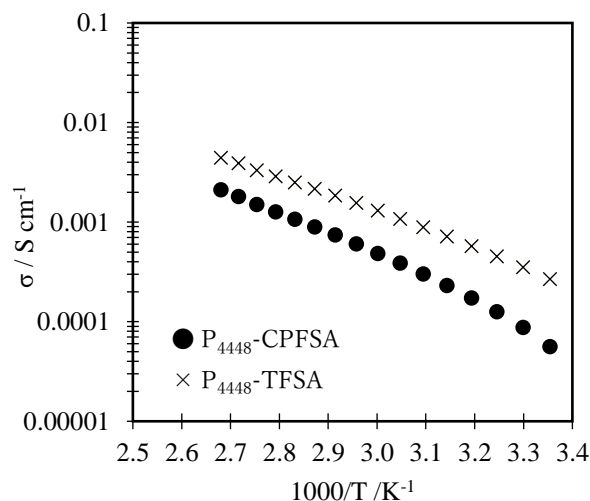


Fig. 3 Temperature dependence of conductivity of P_{4448} -CPFSA and P_{4448} -TFSA

4. References

- 1) Moriya, et al, *RSC Adv.*, **2**, 8502 (2012).
- 2) Fujita, et al, *Batteries & Supercaps*, **3**, 884 (2020).
- 3) Tsunashima, et al, *Electrochem. Commun.*, **9**, 2353 (2007).
- 4) Tsunashima, et al, *Electrochemistry*, **75**, 734 (2007).

無機固体電解質/濃厚電解液界面における電荷移動反応の解析

(横浜国大院理工¹、横浜国大 IAS²)○高田 裕大¹、多々良 涼一^{1,2}、獨古 薫^{1,2}**Li-ion transfer rate at interface between inorganic solid electrolyte and highly concentrated liquid electrolyte**Yuta Takada¹, Ryoichi Tatara^{1,2}, Kaoru Dokko^{1,2}¹ Department of Chemistry and Life Science, ² Institute of Advanced Sciences, Yokohama National University
e-mail address: takada-yuta-dk@ynu.jp

Reduction of internal resistance is important for high-rate charge-discharge in Li ion batteries. We focused on the interface resistance at the solid electrolyte/liquid electrolyte interface. It has been reported that the desolvation process of Li ion is the rate-determining step of the Li ion transfer reaction; however, the details of this process remain unclear. In this study, we analyzed the Li ion transfer at the interface between Li⁺-conductive glass-ceramics and ether-based electrolyte and investigated the factors affecting the Li ion transfer rate.

1. 緒言

近年、脱炭素化社会に向けた取り組みの一つとして電気自動車の普及が進められている。電気自動車の普及拡大に伴い、リチウムイオン電池の性能の向上が求められている。求められる特性のうち、電池の高速充放電化には電池の内部抵抗の低減が不可欠である。内部抵抗の成分の中でも電極と電解液の界面における Li イオンの移動反応においては Li イオンの脱溶媒和過程が律速段階であることが報告されている¹。また、プロピレンカーボネート(PC)を溶媒に用いた濃厚電解液中での LiCoO₂ 薄膜電極の電荷移動反応速度が電解液中の Li イオンと配位子(溶媒やアニオン)の相互作用だけではなく、電解液中の Li イオンの活量や粘度によって影響されることが報告されている²。電極と電解液の界面における電荷移動反応と同様に、電解液と固体電解質の界面における Li イオン移動反応に Li イオンの活量と粘度が影響を及ぼすことが予想される。本研究では電解液の Li イオンの活量や粘度が固体電解質/電解液界面における Li イオン移動過程に及ぼす影響を調査するため、様々な濃度の LiN(SO₂CF₃)₂/モノグライム溶液と固体電解質 Lithium ion Conducting Glass Ceramics (LiCGC (オハラガラス))の界面における Li イオン移動抵抗を評価した。

2. 実験

電解液にはアルゴン雰囲気グローブボックス内で LiN(SO₂CF₃)₂ (LiTFSA)とモノグライム(G1)を[LiTFSA]/[G1] = 1/n (n = 2, 2.5, 3, 4, 8.44)のモル比で混合したものを用いた。固体電解質/電解液界面の Li イオン移動反応について解析するために、4 極式の Li 対称セルを用いてインピ

ーダンス測定を行った。

3.結果と考察

Fig. 1(a)にモル比 $[\text{LiTFSA}]/[\text{G1}] = 1/n$ ($n = 2, 2.5, 3, 4, 8.44$) で混合して調製した電解液中における固体電解質/電解液界面における界面抵抗 ($R_{\text{interface}}$)をリチウム塩濃度 (c_{Li})に対してプロットした結果を示す。リチウム塩濃度の上昇に伴い、界面抵抗は増大し 2.5 M で極大をむかえた後 3 M ではわずかに減少した。固体電解質/電解液界面における Li^+ イオン移動速度 (交換電流密度) は界面抵抗の逆数に比例するが、交換電流密度がバトラー・フォルマー式に従うと仮定すると、交換電流密度は速度定数 k_0 と電解液中の Li イオン活量 a_{Li^+} の平方根の積であらわすことができる。また、界面における Li イオン移動の速度定数 k_0 に Solvent dynamics theory を当てはめると、 k_0 は電解液中の溶媒の緩和時間(τ_L) に反比例する^{3,4}。 τ_L は電解液の粘度 (η) におおよそ比例するので、粘度の増加により反応速度定数は小さくなる。そこで、界面 Li イオン移動速度に Li イオン活量と電解液の粘度が及ぼす影響について検討した。Li イオンの活量は、任意の濃度の LiTFSA/G1 溶液に浸漬した Li 電極と 1 M LiTFSA/G1 溶液に浸漬した Li 電極で濃淡電池を構成して起電力を測定し、ネルンスト式から見積もった。任意の濃度の LiTFSA/G1 電解液の a_{Li^+} と η の値を、それぞれ 1 M LiTFSA/G1 電解液の a_{Li^+} と η で規格化した結果を **Fig. 1(b)**に示す。Li 塩濃度の上昇に伴い、Li イオン活量は上昇し、粘度の逆数は低下することが分かる。**Fig. 1(a)**の $R_{\text{interface}}$ の Li 塩濃度依存性の結果は、2.5 M 以下の濃度では、塩濃度の増加に伴い粘度が増大するため、反応速度が低下 (界面抵抗が増大) したと考えられる。一方、2.5 M 以上の濃度では、Li イオン活量の増大により反応速度が上昇する効果により、界面抵抗がわずかに減少したものと考えられる。

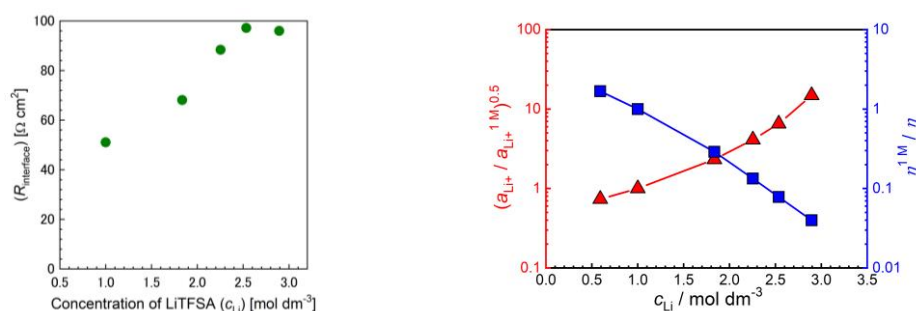


Fig. 1 (a) Concentration dependent interfacial resistance ($R_{\text{interface}}$) observed at the interface between LiCGC and LiTFSA/G1 electrolyte. (b) Normalized Li ion activity ($a_{\text{Li}^+}/a_{\text{Li}^+}^{1\text{M}})^{0.5}$ and fluidity ($\eta^{1\text{M}}/\eta$) in LiTFSA/G1 electrolytes at 30 °C.

4. References

1. T. Abe *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **2004**, 151, A1120.
2. Y. Ugata *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **2023**, 127, 3977-3987.
3. H. Sumi *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **1986**, 84, 4894-4914.
4. Y. Uchimoto *et al.*, *Solid State Ionics*, **2005**, 176, 2377.

5.謝辞

本研究の一部は科研費(19H05813, 22H00340, 23K17370)の助成を受けて実施しました。関係各位に謝意を表します。

界面活性剤・イオン液体混合系の粘弾性

(防大電情) ○根本文也、大古場裕紀

Viscoelastic behavior of ionic liquid - amphiphile mixtures

Fumiya Nemoto, Yuki Okoba

Department of Materials Science and Engineering, National Defense Academy

fnemoto@nda.ac.jp

Ionic liquids are promising candidates for lubricants due to their non-volatility, high design capabilities, etc. Among these lubricants, ionic liquids are also applied to grease base oils mixed with thickening agents. Currently, the relation between the structure and viscoelastic behaviors of these materials is unclear. We fabricated the ionic-liquid-base greases and investigated their structure and viscoelastic behaviors to optimize the lubrication performance.

1. 緒言

摩擦に起因する経済損失は年間 13.5 兆円 (1994 年国内調査) に及ぶ。摩擦の低減のため、適切な粘度をもち高温でも変質しない潤滑剤と、表面へと吸着して部材の摩耗を防ぐ極圧添加剤が一般に使用される。その中でも高い設計自由度、不揮発性、吸着に寄与する両親媒性などをもつイオン液体が、双方に使用可能な材料として近年注目されている¹。なかでも、静置時にはネットワーク構造を保持して流動せず、ずり流動を印可した際には流動を開始するグリース材料の母材としてイオン液体は使用可能であり、電気伝導性の潤滑剤としての応用が期待されている^{2,3}。ただ、これまでの研究は力学応答などのマクロ物性に着目したものが主流であり、潤滑剤の設計を精密化するために必要な、分子凝集構造と力学応答の相関については自明ではない。

本研究では、イオン液体を使用したグリース材料を設計・開発するとともに、その構造と力学応答の相関を明らかにすることを目的とする。そのため、小角 X 線散乱測定と粘弾性測定を実施した。

2. 実験

イオン液体には、1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ($C_n\text{mimTFSI}$, $n = 2, 6, 12$)、増粘材として 12-Hydroxystearic Acid (12HA) を 5 – 10wt% 添加したものをを用いた。小角 X 線散乱測定は、高エネルギー加速器研究機構放射光実験施設 BL6A にて行った。波長は 1.5 Å、カメラ長は約 1 m として実験を行った。注目する移行運動量の範囲は 0 – 0.3 Å⁻¹ とした。試料はポリイミドチューブに封入して金属ブロック内に設置し、ヒーターにより温度調整を行った。粘弾性測定は二重円筒型セルを有するレオメータ (大塚技研 ONRH-1) により行った。線形粘弾性測定の周波数範囲は 0.1 – 24 Hz、定常ずり印可粘度測定のずり速度範囲は 0.1 – 1000 s⁻¹ で実施した。

3. 結果と考察

得られた混合試料は、室温では白濁した粘稠な液体であり、約 60°Cを超えた温度で透明な液体へと変化する。12HA の融点 78°C (文献値) よりやや低いものの、12HA の融解に伴って、ネットワーク構造が崩壊し、通常の液体へと変化したと考えられる。Fig. 1 に代表的な小角 X 線散乱のパターンとして、C₂mimTFSI (27°C), C₂mimTFSI + 12HA (27°C, 60°C) のものを示す。室温では 12HA を混合した試料において、0.14 Å⁻¹ 付近に回折ピークが観測される一方、60°Cでは消失し、単体の C₂mimTFSI と同様の平坦な曲線へと変化する。これは、12HA に由来する何らかの結晶構造が試料の粘稠さを維持していることを示している。Fig. 2 に線形粘弾性測定の結果を示す。室温では貯蔵弾性率 G' > 損失弾性率 G'' の固体的な振る舞いが観測される一方、融点を超えた 70°Cでは $G' < G''$ の液体的振る舞いを示す。このことは、肉眼観察や X 線散乱の結果とも一致している。これらの値の周波数依存性の検討結果や、その他の試料における結果については当日報告する。

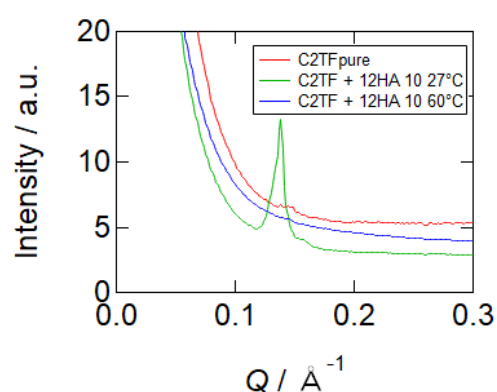


Fig. 1 Small-angle X-ray scattering patterns

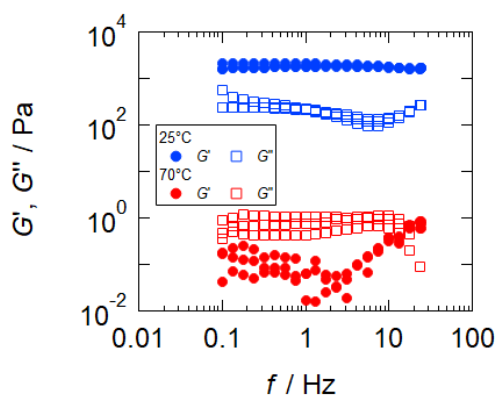


Fig.2 Frequency-dependent elastic modulus

4. References

- 1) 羽山誠., トライボロジスト, **58**, 868 (2013).
- 2) X. Fan *et al.*, *ACS. Appl. Mater. Interf.* **6**, 14660, (2014).
- 3) R. Mozes *et al.*, *Lubricants* **5**, 31 (2017).

RPMI 培地-イオン液体混合水溶液中における水分子の状態と HEK293 細胞生存率の関係

(防衛大応用化学¹・金沢大理工²・防衛医大防衛医学研究センター³) 中山雅晴¹, ○竹清貴浩¹,
上北尚正¹, 黒田浩介², 宮崎裕美³, 中村伸吾³, 山田雅巳¹, 吉村幸浩¹

Relationship between the Viability of HEK293 Cells and Water State in the RPMI Medium with Ionic Liquids

Masaharu Nakayama¹, Takahiro Takekiyo¹, Takamasa Uekita¹, Kosuke Kuroda², Hiromi Miyazaki³,
Shingo Nakamura³, Masami Yamada¹, Yukihiro Yoshimura¹

¹Department of Applied Chemistry, National Defense Academy, ²Institute of Science and Engineering, Kanazawa University,

³National Defense Medical College Research Institute

take214@nda.ac.jp

We have investigated the relationship between the viability of Human Embryonic Kidney 293 (HEK293) cells and water state in the aqueous RPMI1640 medium-solute (salts, ionic liquids and zwitterion) solutions using water activity measurement and Raman spectroscopy. The addition of studied all solutes (0.2 mL) to RPMI medium (2.0 mL) caused the decrease of HEK293 cell viability with increasing added solute concentration. The water activity and Raman results showed that the decrease of cell viability was related to the increment of the hydration water species. Remarkably, this result is independent of the solute species. The finding is that small changes in water state in the RPMI medium are directly related to HEK293 cell viability.

1. 緒言

近年、ILs は蛋白質や細胞等の生体分子に対する常温/低温保存媒体への応用展開が期待されており[1]、これまで様々な細胞に対する ILs の細胞毒性の研究結果が数多く報告されてきた[2]。しかしながら、ILs による細胞毒性は、培地(培地成分との相互作用)及び細胞(細胞膜への挿入)自体に及ぼす影響や水和環境の変化など様々な要因が考えられるため、そのメカニズムは明確でないのが現状である。一方、最近、ILs の細胞毒性には、ILs 水溶液の密度、表面張力及び粘度などの溶液物性が関与している可能性が指摘され始めている[3-4]。ILs を含む塩水溶液の溶液物性は、水分子が直接関連していることから、水分子の状態から ILs が及ぼす細胞毒性に関する知見を得られないかと考えた。そこで、本研究では細胞培地中の水分子の状態と細胞毒性の関係を明らかにするために、水分活性測定及びラマン分光法を用いて、IL を含む様々な塩及び双性イオン水溶液と細胞培地の混合溶液中における水分子の状態と、ヒト胎児腎細胞(HEK293)の生存率の関係を調べることにした。

2. 実験

溶質にはアニオンに Cl⁻と I⁻を持つ Na 塩、エチルアンモニウム(EA)塩、コリン系塩、[C₄mim]系 ILs 及び双性イオンである OE₂imC₃C の 9 種類を用いた。溶質の濃度は、溶質のモル分率

(x)が 0–0.8 になるように調製した。細胞はヒト胎児腎由来細胞株(HEK293、細胞数 2.5×10^3 cell/35 mm well)を用い、細胞培地には RPMI1640(和光純薬工業株)を用いた。培養環境は 310 K、5% CO_2 で行った。細胞生存率は RPMI 培地 2.0 mL に各溶質の水溶液を 0.2 mL 添加した混合溶液(培地+溶質)を使用した。細胞の計数は、試料添加から 24 時間後にトリパンブルー染色を行い、ImageJ (NIH)で決定した。水分活性測定には AQUALAB 水分活性装置(Decagon)を用い、ラマンスペクトル測定には NRS-5100 ラマン分光光度計(Jasco)を用いた。

3. 結果と考察

まず、RPMI 培地(2 mL)に各濃度の溶質(0.2 mL)を添加した際の HEK293 細胞の生存率の変化を調べた。いずれの系においても、細胞生存率は RPMI 培地に添加した各溶質の濃度(x)増加に伴い低下した。9 種類の溶質に対する細胞生存率の順列は、 $\text{OE}_2\text{imC}_3\text{C} > [\text{Chl}][\text{Cl}] \sim \text{NaCl} > \text{NaI} \sim [\text{Chl}][\text{I}] \gg \text{EACl} \sim \text{EAI} \sim [\text{C}_4\text{mim}][\text{Cl}] \sim [\text{C}_4\text{mim}][\text{I}]$ であった。この結果から、 $\text{OE}_2\text{imC}_3\text{C}$ は HEK293 細胞に対して、NaCl(生理食塩水)や $[\text{Chl}][\text{Cl}]$ (培地成分)よりも高い生存率を示し、EA 系及び $[\text{C}_4\text{mim}]$ 系 ILs は低い生存率を示した。次に、水の状態と HEK293 細胞の生存率を調べるために、各溶質と RPMI 培地の混合溶液の水分活性(a_w)に対する細胞生存率の変化 Fig. 1 に示す。全体的に、細胞生存率は a_w 値の減少により低下することから、溶質添加による水和水の増加が細胞生存率の低下に関連していることが示唆された。ここで、より詳細な水分子の状態を調べるために、溶質–RPMI 培地混合水溶液の OH 伸縮振動領域のラマンスペクトルを測定した。得られたスペクトルの波形解析から、水–水間で強い水素結合を持つ水分子種(バルク水)(3220 cm^{-1})と水和した水分子種(3450 cm^{-1})の強度比(R)を算出した。Fig. 2 に RPMI 培地中の 3450 cm^{-1} と 3200 cm^{-1} の強度比(R_0)と各溶質–RPMI 培地水溶液の R 値の比(R/R_0)に対する細胞生存率の変化を示す。興味深いことに、溶質の種類に関係なく、 $R/R_0 > 1.0$ において細胞生存率が低下することが分かった。つまり、溶質–RPMI 培地中のバルク水と水和水の比が RPMI 培地よりもわずかに変化することで HEK293 細胞の生存率が低下し始める(細胞毒性が高くなる)と言える。

以上の結果から、少なくとも HEK293 細胞に対しては、RPMI 培地中の水分子のわずかな変化が細胞毒性に関与していることが分かった。この結果から、RPMI 培地と添加する溶質水溶液の混合水溶液のラマンスペクトルから得られる R/R_0 値は、対象とする細胞の生存率を簡易的に評価できる可能性が示唆された。

4. References

- [1] A. Sindhu, *et al.*, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **10**, 4323 (2022). [2] A. R. P. Gonçalves, *et al.*, *Int. J. Mol. Sci.*, **22**, 5612 (2021). [3] R. Arunkumar *et al.*, *J. Mol. Liq.* **314**, 113602 (2020). [4] L. Jiang *et al.*, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **98**, 10187 (2014).

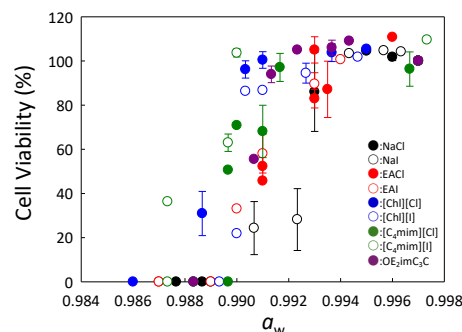


Fig. 1. Changes in the HEK293 cell viability in the solute-RPMI medium as a function of a_w .

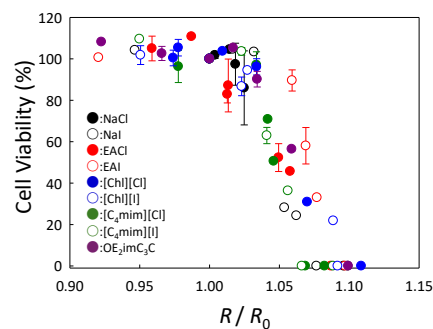


Fig. 2. Changes in the HEK293 cell viability in the solute-RPMI medium as a function of R/R_0 .

In Silico Screening of Cationic Cores in Ionic Liquids for Cellulose Dissolution

Mengyang Qu,¹ Gyanendra Sharma,¹ Naoki Wada,¹ Kenji Takahashi¹

¹Faculty of Biological Science and Technology, Institute of Science and Engineering, Kanazawa University, Kakuma-machi, Kanazawa, 920-1192, Japan

Email: qumengyang@se.kanazawa-u.ac.jp, ktkenji@staff.kanazawa-u.ac.jp

Cellulose, a highly versatile material, faces challenges in processing due to its limited solubility in common solvents. Ionic liquids have been found to possess high solvating capacities for cellulose. However, the experimental development of ionic liquids with optimal cellulose solubilities remains a time-consuming trial-and-error process. In this study, we have developed automated molecular dynamics simulation workflow designed to evaluate cellulose solubility in ionic liquids. Through this computational framework, we screened hundreds of cationic cores in ionic liquids and identified numerous structures with high cellulose solvating capabilities.

1. Introduction

Cellulose is one of the most abundant and versatile biopolymers found in nature, with numerous applications in various industries. The intricate network of intra- and inter-molecular hydrogen bonds within cellulose makes it poorly soluble in conventional solvents. Ionic liquids (ILs), due to their remarkable solvating capabilities, have gained considerable attention as potential solvents for cellulose.[1,2] However, developing novel ILs with high cellulose solubility remains a challenge due to the time-consuming and expensive experimental process.

In this study, an automated molecular dynamics (MD) simulation workflow has been developed to evaluate cellulose solubility in ILs. This computational framework enabled the high-throughput screening of hundreds of cationic cores, facilitating the identification of numerous molecular structures with high cellulose solvating capabilities. The novel cationic cores identified through this screening process exhibit potential for the design and development of novel ILs with high cellulose solubility.

2. Methods for MD Simulation

The cellulose I β bunches of 4 glucan chains, each with 6 monomers, were built based on experimental crystallographic data by a toolkit named cellulose-builder.[3] Fig. 1a illustrates the structure of the cellulose bunches. Cellulose bunches were described by the GLYCAM06 force field, and ILs were modeled using the general AMBER force field (GAFF). The cellulose bunches were solvated in a cuboid box filled with equilibrated ILs, as shown in Fig. 1b. All MD simulations were performed and analyzed in Gromacs2022.2. The initial configurations were first minimized by the steepest descent method. Then the systems were equilibrated for 10 ns equilibration dynamics under NPT ensemble to equilibrate the solvents with constraining the position of cellulose. Then the restraints were removed and a production run of 250 ns was carried out in the NPT ensemble with a 1 fs timestep. The temperature was maintained by velocity rescaling at 360 K. All covalent bonds were constrained using the LINCS algorithm.

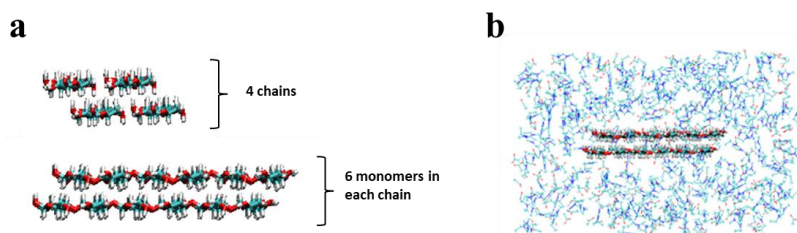


Fig. 1. (a) Side views of 4*6 cellulose I β bunch in MD simulation. (b) Initial state of cellulose bunch in ILs

3. Results

Previous MD studies revealed that the solubility of microcrystalline cellulose is fairly well correlated with the number of inter-chain hydrogen bonds in cellulose crystals. In the present study, we further validated this relationship by evaluating 43 different ILs with experimentally measured cellulose solubilities, collected from four independent experimental series.[4-7] As illustrated in Fig. 2, a linear correlation was observed between cellulose solubility and the number of inter-chain hydrogen bonds in each dataset, confirming the accuracy and robustness of our MD simulation workflow as a predictor for cellulose dissolution.

600 different cationic cores were extracted from existing and newly generated organic cation structures. Through their combination with acetate anion, 600 ILs with different cationic cores have been constructed. These ILs were subsequently subjected to screening using MD simulation. Numerous cationic core structures with promising cellulose solubilities have been identified. Fig.3 illustrates examples of typical cationic cores with predicted cellulose solubilities exceeding 10 wt% when combined with the acetate anion.

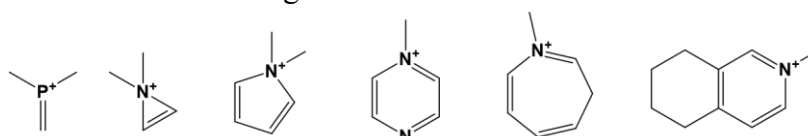


Fig. 3. Typical cationic cores with high predicted cellulose solubilities when combine with acetate anion.

4. References

- 1) Swatloski, R. P., Spear, S. K., Holbrey, J. D., and Rogers R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *18*, 4974.
- 2) Jinming, Z., Jin, W., Jian, Y., Xiaoyu, Z., Jiasong, H., and Jun, Z. *Mater. Chem. Front.* **2017**, *1*, 1273.
- 3) Gomes, T., and Munir S. *J. Comput. Chem.* **33**.14 (2012): 1338-1346.
- 4) Lu B., Xu A., and Wang J. *Green Chem.* **2014**;16(3):1326-35.
- 5) Brehm M., Pulst M., Kressler J., *J. Phys. Chem. B.* **2019** Feb 14;123(18):3994-4003.
- 6) Zhang J., Xu L., Yu J., Wu J., Zhang X., He J., and Zhang J. *Sci China Chem*, **2016**, *59*: 1421-1429
- 7) Zhao B., Greiner L., and Leitner W. *RSC Adv.*, **2012** *2*, 2476-2479

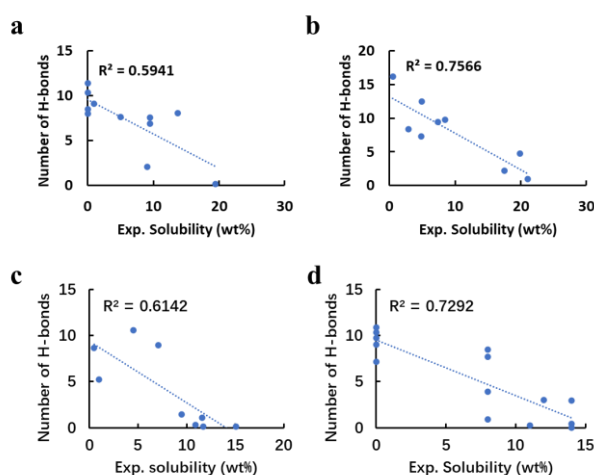


Fig. 2. Relationship between experimental solubility of microcrystalline cellulose and the number of inter-chain hydrogen bonds in cellulose crystals calculated in MD simulation. [4-7]

Analysis of facilitated transport of carbon dioxide through supported membranes with ionic liquid mixtures

(産業技術総合研究所) ○金崎 悠, 河野 雄樹, 牧野 貴至

Yu Kanasaki, Yuki Kohno, Takashi Makino

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

e-mail address: yu-kanasaki@aist.go.jp

For achievement of carbon neutrality by 2050, the development of CO₂ separation and capture technologies from low-concentration CO₂ emission sources and from the atmosphere is a challenge. In this study, we investigated the CO₂ separation performance of supported ionic liquid (IL) membranes under Direct Air Capture conditions. We focused on ILs where 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate ([emim][AcO]) was mixed with various diamine-based ILs as CO₂ carriers. Furthermore, we investigated the effects of the physical properties and CO₂ absorption capacity of the mixed ILs on CO₂ separation performance using model equations for facilitated transport in membranes proposed in previous reports.

1. 緒言

2050年のカーボンニュートラル実現に向け、大気からのCO₂直接回収技術の研究開発が進められている。我々はこれまで、1-ethyl-3-methylimidazolium acetate ([emim][AcO]) とジアミン骨格のカチオンをもつイオン液体の混合液を機能層とした分離膜が、大気相当のCO₂を高速高選択的に分離できることを報告した[1]。本研究では、CO₂キャリアとなるジアミン骨格のカチオンの化学構造を変化させ、混合イオン液体のCO₂分離性能を評価した。さらに、既報で提案されている膜内輸送モデル式を用い、混合イオン液体の物性やCO₂吸収特性がCO₂分離性能に及ぼす影響について調べた。

2. 実験

用いたイオン液体を Fig. 1 に示す。ジアミン系イオン液体のアニオンは bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ([Tf₂N]⁻) に固定し、カチオン構造はスペーサー長の異なるジアミン (Fig. 1(a))、アミノ基にアルキル鎖やヒドロキシエチル基を導入した構造を持つジアミン (Fig. 1(b)) を用いた。ジアミン系イオン液体は、メタノールもしくは水を溶媒とし、等モル量の H[Tf₂N]⁺ と各種ジアミンを氷浴下で混合し、室温で 12h 以上攪拌した後、溶媒を減圧留去して合成した。[emim][AcO] は Iolitec 社製 (純度 99.6%) を用いた。各種イオン液体を減

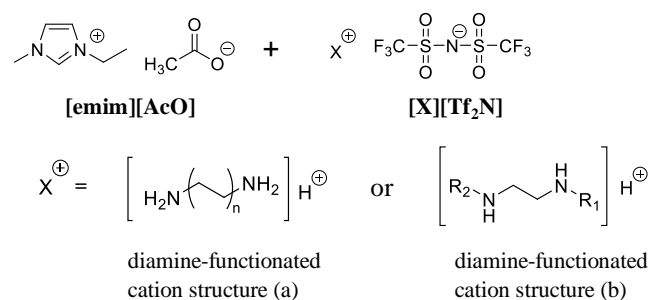


Fig.1 Chemical structures and abbreviations of ionic liquids.

圧乾燥後、N₂ 雰囲気下で混合イオン液体を調製した。混合比率はジアミン系イオン液体 : [emim][AcO] = 10 : 90 (モル分率) とした。また、混合イオン液体膜の CO₂ 分離性能評価、イオン液体の物性、および CO₂ 吸収特性については既報[1-3]に従って評価した。

3. 結果と考察

Table 1 に、混合イオン液体膜の 40°C・CO₂ 分圧 40 Pa における CO₂ 分離性能評価結果と、混合イオン液体の物性および CO₂ 吸収特性を示す。本実験条件において、イオン液体の拡散性や CO₂ 吸収特性が必ずしも CO₂ 分離性能の向上に寄与していなかった。

Table 1. Measurement of IL physical properties (viscosity and diffusion coefficient of CO₂ carrier, D_{CO_2-C}), CO₂ solubility, and CO₂ separation properties (CO₂ permeability, P_{CO_2} , and gas selectivity, P_{CO_2}/P_{N_2})

Ionic liquid mixtures diamine structure = ((a) n), or ((b) R ₁ , R ₂)	viscosity, η mPa s	D_{CO_2-C} $\times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	CO ₂ solubility mol/L	P_{CO_2} Barrer	P_{CO_2}/P_{N_2}
[emim][AcO]	48.3	1.54	0.07	1760.1	511.2
[emim][AcO]+[(n=1)][Tf ₂ N]	69.4	1.29	0.70	1299.2	268.4
[emim][AcO]+[(n=5)][Tf ₂ N]	90.0	0.75	0.09	12711.5	3392.0
[emim][AcO]+[(CH ₂ , H)][Tf ₂ N]	63.7	1.22	0.48	888.0	179.3
[emim][AcO]+[(C ₂ H ₄ OH, H)][Tf ₂ N]	74.9	0.99	0.36	20901.9	4119.3
[emim][AcO]+[(C ₂ H ₄ OH, C ₂ H ₄ OH)][Tf ₂ N]	63.9	1.11	0.38	16895.1	4034.5

得られた結果を用いて、Kreuzer & Hoofd のモデル式[4]を用いて分離膜内の CO₂ 輸送流束 J_{CO_2} を計算した。Kreuzer & Hoofd のモデル式では、CO₂ 輸送の総流束 J_{CO_2} は、溶解拡散（物理吸収）による CO₂ 流束と促進輸送（化学吸収）による CO₂ 流束の足し合わせで表現され、ガス供給側と透過側のキャリア濃度差から計算される。実験で得られた J_{CO_2} と、Kreuzer & Hoofd のモデル式から得た計算値と比較すると、CO₂ 吸収量が低い領域ではモデルに従わないことがわかった。次に、Smith & Quinn のモデル式[5]を用い、促進輸送 (F) ファクターを求めた。Smith & Quinn のモデルでは、反応速度が異なる系も同一の式を用いて評価できる。また、 F ファクターは、溶解拡散輸送に対する促進輸送の効果を評価する指標で、値が 1 の場合は溶解拡散のみが起きていることを示す。結果を Fig.2(b) に示すが、Smith & Quinn のモデル式を用いると、CO₂ 吸収量が低いジアミン混合系において、促進輸送の効果が高くなることが示された。当日は、モデル式の解析から得られた促進輸送性向上の要因についても報告する。

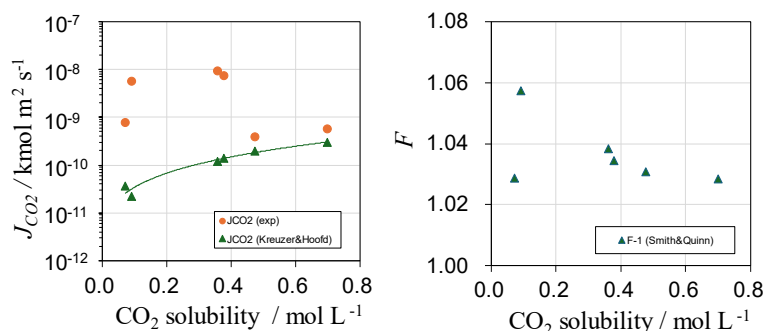


Fig.2 (a) Comparison of total CO₂ flux of facilitated transport membrane calculated using Kreuzer & Hoofd [4] and obtained from experimental data, (b) F factor calculated using Smith & Quinn [5] model.

4. References

- [1] Kohno, Y. et al., *ACS Omega*, 2022, 7, 42155– 42162. [2] Makino, T. et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2016, 55, 12949. [3] Makino, T. et al., *Fluid Phase Equilib.*, 2013, 357, 64-70. [4] Kreuzer, F. and Hoofd, L.J.C. *Respir. Physiol.* 1972, 15, 104–124. [5] Smith, D.R. and Quinn, J.A, *AIChE J.*, 1979, 25, 1, 197-200.

Prediction of CO₂ separation characteristics in supported ionic liquid membranes using machine learning with multi-modal input

(産業技術総合研究所) ○藤井 達也、河野 雄樹、金崎 悠、牧野 貴至

Tatsuya Fujii, Yuki Kohno, Yu Kanasaki, Takashi Makino
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology
e-mail address: tatsuya-fujii@aist.go.jp

To achieve carbon neutrality by 2050, there is a critical need to develop CO₂ capture technologies targeting low-concentration CO₂ emission sources and atmospheric CO₂. Our research group is developing ionic liquid (IL) membranes composed of multiple ILs. To efficiently identify high-performance IL membranes, we investigated the prediction of CO₂ separation characteristics (CO₂ selectivity) using machine learning approaches. Incorporating IR spectra as input for the prediction models improved their accuracy. The method of incorporating IR data influenced model predictivity, suggesting the importance of input data pre-treatment.

1. 緒言

2050年カーボンニュートラル実現に向け、高濃度CO₂排出源のみならず、低濃度CO₂排出源や大気中のCO₂分離技術の開発が急務である。省エネルギーなCO₂分離法として膜分離法が注目されている。膜分離法は、ガス成分の透過速度差を利用した分離技術であり、動作原理において熱エネルギーを必要としない。我々はイオン液体を用いた分離膜を開発し、特にCO₂吸収量・速度が高く、吸収熱を抑えた混合イオン液体を提案している¹⁾。第1級または第2級アミノ基を有するイオン液体と1-ethyl-3-methylimidazolium acetate ([emim][AcO])を混合することで高い吸収量・速度、低い吸収熱を実現し、本イオン液体を用いて作製した分離膜は高いCO₂透過係数と選択性を示した。

この分離膜は、イオン液体の種類や組成、支持体などの多様な組み合わせが可能である。最適化には膨大な選択肢があるが、すべてを実験的に検討するのは困難で、効率的な方法が求められる。近年、機械学習を用いた物性予測が注目されている。我々は、アミン系CO₂吸収液の吸収量を予測する手法²⁾や、イオン液体膜への応用³⁾も検討してきたが、イオン液体膜においてCO₂選択率の予測精度に限界があり、分子間（アニオン-カチオン間、イオン液体間等）の相互作用を十分に考慮していないことが要因の一つと推察される。

一方、機械学習の予測精度向上には、マルチモーダル化が有効とされる。「マルチモーダルAI」は画像や分光スペクトルなど異なるデータを統合し、物理・化学構造の情報を補完できる。近年、複合材料の特性予測において有効性が示されている⁴⁾。そこで本研究では、従来の分子記述子やプロセス情報に加え、イオン液体のIRスペクトルを用いることにより上記相互作用の情報が補完されると考え、マルチモーダル化による予測性の変化について検討した。

2. 計算

温度、圧力、イオン液体の種類、組成、膜の情報、IRスペクトル（各波数における強度値）等からなるデータセット（データ数110）を用意し、ニューラルネットワークによる回帰を行

った。イオン液体の特徴は、アニオン種、カチオン種それぞれについて個別に分子記述子を計算し、それらを記述子として利用した。分子記述子の計算には RDkit⁵⁾を用いた。ニューラルネットワークのモデル構築、学習は TensorFlow⁶⁾を用いて行った。トレーニングデータとテストデータの比率は 70:30 とし、トレーニングデータで構築したモデルによりテストデータの値を予測し、決定係数 (R^2) により予測精度を評価した。

3. 結果と考察

Fig. 1 にデータセット内の IR スペクトルデータを重ねて示す。Fig.1 の全波数領域 (①)、イオン液体構造起因のピークが現れる波数領域 (②)、および水素結合に關与する構造起因のピークが現れる波数領域 (③) の 3 つの入力パターンで、CO₂ 選択率予測の精度を比較した。

Table 1 に、各領域の CO₂ 選択率の決定係数を示す。比較のため、IR スペクトルを使用しない場合の決定係数も記載した。従来の分子記述子 (MI) とプロセス情報 (PI) を使った方法では決定係数が 0.6 を下回るが、IR スペクトル (CI) を追加すると 0.6 を上回り、情報の補完が示唆される。一方、IR スペクトルと分子記述子の共存は必ずしも精度向上に寄与せず、最も良い結果は IR スペクトルとプロセス情報を用いた場合 (決定係数 0.67) であった。説明変数の多重共線性が精度低下の要因と推察される。当日は、IR スペクトルを含めた入力情報の前処理 (説明変数絞り込み等)

の検討や、重要なパラメータの評価の結果等についても報告し、その内容について議論する。

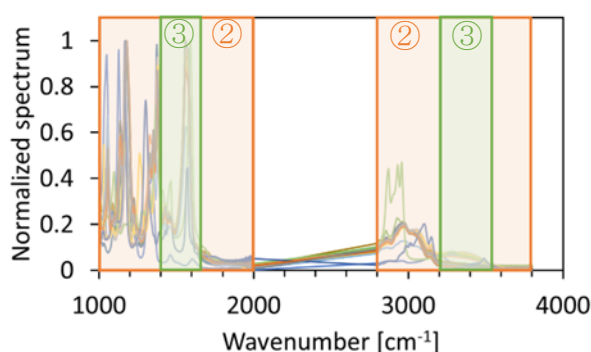


Fig. 1 Normalized spectrum of ionic liquids included blended ones as function of wavenumber.

Table 1 R^2 values of prediction with each model. (MI: Molecular information, PI: Process Information, CI: Characterization Information)

IR input	MI+PI	PI+CI	MI+PI+CI
①		0.65	0.62
②	0.58	0.67	0.63
③		0.61	0.62

4. Acknowledgement

本研究は産総研の AI 橋渡しクラウド(ABCI)を利用した。

5. References

- 1) Kohno, Y. et al., *ACS Omega* **2022**, *46*, 42155.
- 2) Fujii, T. et al., *Gas Sci. Eng.* **2024**, *129*, 205417.
- 3) Fujii, T. et al., 第 13 回イオン液体討論会講演要旨集, **2023**, P23.
- 4) Muroga, S. et al., *Adv. Sci.*, **2023**, *10*, 2302508.
- 5) RDkit, RDkit: Open-Source Cheminformatics Software. <https://rdkit.org/>
- 6) Abadi, M. et. al., arXiv: 1603.04467

トリブチルメチルホスホニウム ジメチルホスフェート水溶液の熱力学特性

(産総研) ○金久保光央、(日大工) 山拓司、児玉大輔、(産総研) Umair Yaqub Qazi、牧野貴至、五舛目清剛、前田哲彦、(日本化学工業) 水口洋平、渡邊努

Thermophysical properties of aqueous solutions of tributylmethylphosphonium dimethylphosphate

Mitsuhiro Kanakubo¹, Takuji Yama², Daisuke Kodama², Umair Yaqub Qazi¹, Takashi Makino¹, Kiyotaka Goshome¹, Tetsuhiko Maeda¹, Yohei Mizuguchi³, Tsutomu Watanabe³

¹ National Institute of Advanced Industrial Science and Technology,

² Nihon University,

³ Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.

m-kanakubo@aist.go.jp

Densities and viscosities of aqueous solutions of tributylmethylphosphonium dimethylphosphate were measured over an entire range of composition between 278.15 and 363.15 K. From the experimental densities, the isobaric thermal expansivities and partial molar volumes were derived. The density and expansivity showed the maxima in the dilute aqueous solutions at the mole fraction of IL, $x_2 \approx 0.1$. The excess molar volumes and excess viscosities were obtained to be all negative over an entire range of composition with the minima at $x_2 \approx 0.3$ and 0.6, respectively. The excess molar volumes and excess viscosities for the present system were quantitatively compared with those for the aqueous solutions of ILs composed of similar cations and/or anions.

1. 緒言

イオン液体を用いた様々な用途が検討されているが、その高い吸湿性から吸収サイクルや空調機の吸収液や除湿剤としての利用が期待されている¹⁻²⁾。特にカルボン酸やリン酸等のオキソ酸からなるイオン液体は優れた吸収特性を示すことが知られている。これらの用途開発を進めるためには、イオン液体の吸放出特性やプロセス最適化³⁾を始めとして、水と混合したイオン液体水溶液の熱力学特性の把握が重要である。そこで、本研究ではイオン液体としてトリブチルホスホニウム ジメチルホスフェート $[P_{4441}][[(CH_3O)_2PO_2]]$ を用いて、その水溶液の密度及び粘度を広い温度範囲で全組成領域に渡り決定した。それらの結果について報告する。

2. 実験

密度及び粘度は既報の報告⁴⁻⁵⁾に従って測定した。 $[P_{4441}][[(CH_3O)_2PO_2]]$ は日本化学工業で合成した試料を各測定前に十分に真空乾燥して用いた。

3. 結果と考察

$[P_{4441}][[(CH_3O)_2PO_2]]$ 水溶液の密度 ρ をイオン液体のモル分率 x_2 に対して Fig. 1 にプロットした。希薄領域において ρ は x_2 の増加に伴い大きくなり、 $x_2 \approx 0.1$ 付近に極大を示し、その後緩やかに減少した。等圧熱膨張率 α_p ($\equiv -(\partial\rho/\partial T)_p/\rho$) でも同様に希薄領域で極大が観察された。一方、 $[P_{4441}][[(CH_3O)_2PO_2]]$ 水溶液の粘度 η は x_2 の増加に伴い単調に増加した。各組成の水溶液の

η の温度依存性を Vogel-Fulcher-Tammann 式でフィットして係数を求めたところ、それら係数においても希薄領域で変曲点が見受けられた。これらの傾向は、類似の[P₄₄₄₂][(C₂H₅O)₂PO₂]水溶液の密度でも報告されており⁶⁾、極めて親水的なアニオンと比較的バルキーで疎水的なカチオンの組合せのイオン液体に特徴的と考えられる。

上述した ρ 及び η から、各温度において過剰モル体積 V_m^E 及び過剰粘度 η^E を算出して Figs. 2 及び 3 にそれぞれ図示した。図中の曲線は 5 次の Redlich-Kister 式の回帰結果を示す。 V_m^E 及び η^E ともに全ての条件で負の値を示し、温度増加に伴い増加した(絶対値としては減少)。イオン液体水溶液の V_m^E は報告が比較的多く⁷⁾、親水的なオキソ酸系イオン液体は負の V_m^E や正の温度係数を示す。また、 $|V_m^E|$ は比較的小さく($< \sim 2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$)、その極小は $x_2 \approx 0.2 \sim 0.4$ に現れることが多い。一方、イオン液体水溶液の η^E の報告は限られるが、イオン液体に水が微量含まれると η は急激に減少することが知られており、一般に η^E は負の値を示し、その極小は高濃度側 $x_2 > 0.5$ に現れることが多い。本研究の[P₄₄₄₁][(CH₃O)₂PO₂]水溶液においても、 V_m^E や η^E は同様の傾向を示すことが明らかとなった。

発表では、 ρ や η の希薄領域の挙動の詳細や他のイオン液体との比較についても報告する。

4. 参考文献

- 1) 河野, 牧野, 金久保, *ケミカルタイムス*, **2017**, 4, 20-23.
- 2) T. Itoh, H. J. Kim, *Chem. Lett.*, **2024**, 53, upae172.
- 3) 五舛目, 金久保, 前田, 黒坂, 古谷, 井澤, 秋田, 井戸田, 濱口, 第 14 回イオン液体討論会, ポスター発表.
- 4) D. Kodama, M. Kanakubo, M. Kokubo, S. Hashimoto, H. Nanjo, M. Kato, *Fluid Phase Equilib.* **2011**, 302, 103-108.
- 5) A. Nazet, S. Sokolov, T. Sonnleithner, T. Makino, M. Kanakubo, R. Buchner, *J. Chem. Eng. Data* **2015**, 60, 2400-2411.
- 6) M. Królikowska, M. Zawadzki, *J. Mol. Liq.* **2018**, 249, 153-159.
- 7) C. Ma, A. Laaksonen, C. Liu, X. Lu, X. Ji, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, 47, 8685-8720.

謝辞 本研究は被災地企業のシーズ支援プログラムにより実施されました。

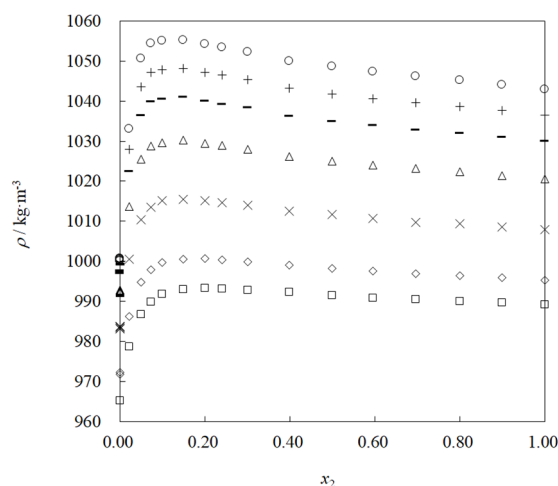


Fig. 1 ρ vs. x_2 for aqueous solutions of [P₄₄₄₁][(CH₃O)₂PO₂] at 278.15(○), 288.15(+), 298.15(-), 313.15(△), 333.15(×), 353.15(◇), and 363.15(□) K.

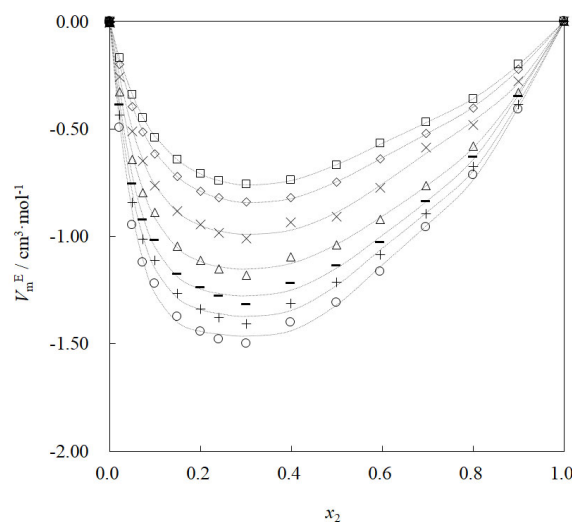


Fig. 2 V_m^E vs. x_2 for aqueous solutions of [P₄₄₄₁][(CH₃O)₂PO₂] at 278.15(○), 288.15(+), 298.15(-), 313.15(△), 333.15(×), 353.15(◇), and 363.15(□) K.

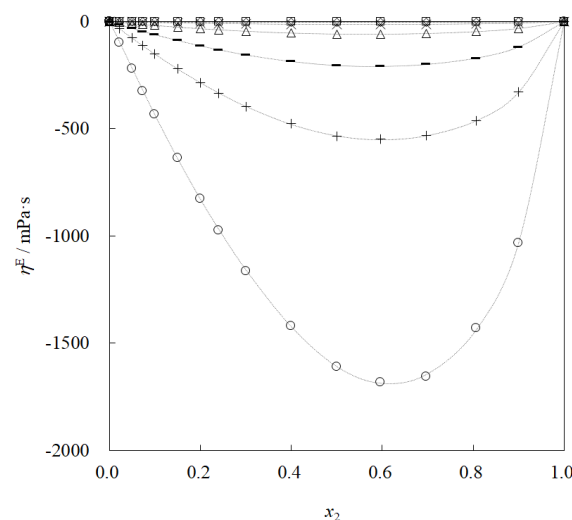


Fig. 3 η^E vs. x_2 for aqueous solutions of [P₄₄₄₁][(CH₃O)₂PO₂] at 278.15(○), 288.15(+), 298.15(-), 313.15(△), 333.15(×), 353.15(◇), and 363.15(□) K.

水電解水素除湿に用いるイオン液体の平衡吸水特性評価

(産業技術総合研究所) ○五舛目清剛、金久保光央、前田哲彦、黒坂万里子、古谷博秀
 (トヨタ自動車株式会社) 伊澤 康浩
 (株式会社豊田中央研究所) 秋田智行、井戸田芳典、濱口豪

Evaluation of equilibrium water absorption characteristics of ionic liquid as hydrogen dehumidification system for water electrolyzer

Kiyotaka Goshome¹, Mitsuo Kanakubo¹, Tetsuhiko Maeda¹, Mariko Kurosaka¹, Hirohide Furutani¹
 Yasuhiro Izawa²,
 Tomoyuki Akita³, Idota Yoshinori³, Hamaguchi Tsuyoshi³
¹National Institute of Advanced Industrial Science and Technology
²TOYOTA MOTOR CORPORATION
³TOYOTA CENTRAL R&D LABS., INC
 goshoume.kiyotaka@aist.go.jp

Green hydrogen production by a water electrolyzer with renewable energy is one of the most important key technologies toward realizing a decarbonized society. Here, it is necessary to develop not only a highly durable and efficient water electrolyzer but also a dehumidification system of generated hydrogen to achieve highly efficient hydrogen production. We have proposed a dehumidification system by using ionic liquids, which is potentially expected to be more efficient and compact than conventional solid adsorption dehumidification systems. In this study, we evaluate the water vapor absorption characteristics of ionic liquid and report the feasibility of the dehumidification system by the ionic liquid.

1. 緒言 [Introduction]

水素社会実現にあたっては、第一に CO₂ フリー水素を如何に高効率に製造するかが重要な課題である。活発に研究が進められている技術の一つとして、太陽光発電等の再生可能エネルギー利用を想定した水電解水素製造が挙げられる。ここでは変動する出力に対応する高耐久・高効率な水電解装置そのものの開発の重要性もさることながら、水電解で発生した水素の除湿プロセスの高効率化も欠かすことができない研究開発要素である。水電解で発生した水素には電解温度における水の飽和蒸気の混入が避けられず、また、水素の貯蔵や輸送方法等にも依るが、例えば水素ステーションで要求される水素中水分濃度は 5ppm 未満と、非常に低濃度への水素除湿が求められる¹。現在ではチラーによる冷却除湿の後、ゼオライト等の固体吸着式除湿装置による除湿方法等が一般的であるが、冷却に係る動力に加え高温を要する固体吸着材の再生(脱水)に多くのエネルギーを消費している。また固体吸着式除湿装置の連続運転は 2 塔以上の反応塔を用いたバッチ式となるため小型化が難しいデメリットもある。そこで我々はイオン液体による水素除湿システムを提案している^{2,4}。イオン液体は蒸気圧が極めて低く、また分子構造のデザインによっては適切な吸水性を有しており、効果的な水素ガスの除湿精製、比較的低温でのイオン液体の脱水再生、さらにはイオン液体循環による除湿・再生工程の連続・小型化が可能な除湿プロセスとして応用が期待される。

本研究では独自に構築した評価装置を用いてイオン液体の基礎的な吸水特性の評価を行い、当該イオン液体による除湿システム実現の可能性を検討したので報告する。

2. 実験 [Experimental]

平衡吸水特性の評価は、恒温恒湿器（エスペック製、PSL-2J）、吊り下げ式高精度分析天秤（メトラー・トレド、XSE205DU）、デジタル温湿度計（ロトロニック、HC2A-IC102）、硝子シャーレ（直径 9.1cm）を使用し、イオン液体 10g を導入した硝子シャーレを恒温恒湿器天面に設置した分析天秤から恒温恒湿器内部に吊り下げた状態で、温湿度をある一定値に制御した際のイオン液体の吸水に伴う重量変化を記録することで実施した。

3. 結果と考察 [Results and Discussion]

図 1 にイオン液体の雰囲気温度を温度約 20-60 °C、水蒸気分圧約 1-4 kPa の範囲のある一定値で制御し、その際に観測されるイオン液体の重量変化が見られなくなった時点におけるイオン液体中水分濃度と水蒸気分圧の関係を示す。この時水蒸気分圧とイオン液体中水分濃度の関係がヘンリーの法則に従うと仮定し、各温湿度条件で得られた実験値から原点への直線を図示した。温度上昇に伴い直線の傾きが増大する傾向にあり、図 2 に示すファントホッフプロットにおいて直線関係が得られた。直線の近似式及びヘンリーの法則式よりある温度 $T(K)$ におけるイオン液体中水分濃度 $x(\text{wt}\%)$ 及び水蒸気分圧 $p(\text{Pa})$ の関係式は下記で表される。

$$p = x \cdot \exp(-5210.3 \cdot T^{-1} + 21.8)$$

この関係式より水素の目標露点到達に要する水素除湿時の冷却温度或いはイオン液体再生時の加熱温度、さらにはイオン液体再生用パージガス露点・量等、平衡論上の最低限求められる条件の推定が可能となった。今後はこれらの結果を踏まえ実現可能な除湿システムを検討し、反応容器の設計及び除湿システムの実証試験に繋げたい。

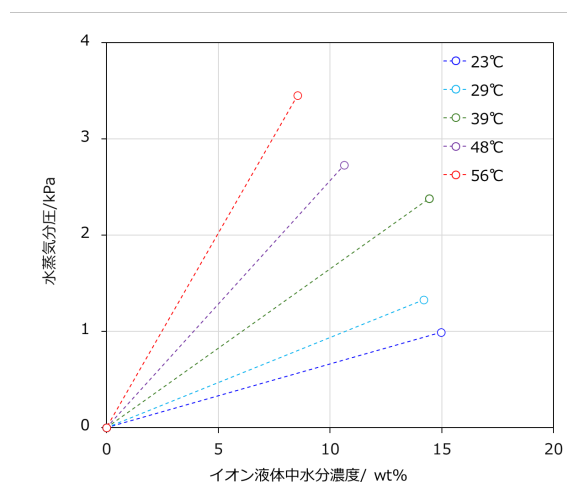


Fig.1 Relation between equilibrium water vapor pressure and water concentration in ionic liquid

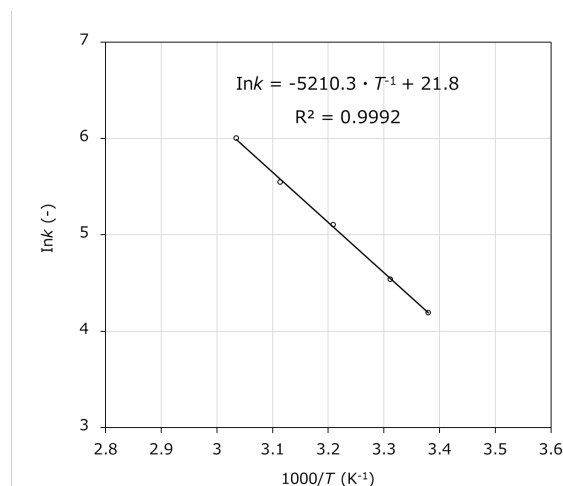


Fig.2 Temperature dependence of k , where k is normalized value of the slope of the line in Fig.1

4. 参考文献 [References]

- 1) ISO 水素品質規格 ISO14687-2
- 2) 黒坂他、第 38 回水素エネルギー協会大会予稿集
- 3) 黒坂他、第 39 回水素エネルギー協会大会予稿集
- 4) 黒坂他、第 40 回水素エネルギー協会大会予稿集

Ru含有イオン液体の光反応による多核錯体の形成

(神戸大院理¹、神戸大先端膜工学センター²)○小篠遥¹、持田智行^{1,2}

Formation of Polynuclear Complexes from Photoreactive Ru-Containing Ionic Liquids

Haruka Koshino¹ and Tomoyuki Mochida^{1,2}¹Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kobe University²Research Center for Membrane and Film Technology, Kobe University

tmochida@platinum.kobe-u.ac.jp

In our laboratory, photoreactive ionic liquids containing cationic metal complexes have been developed, some of which form cubane-type tetranuclear complexes upon photoirradiation in solution. In this study, we synthesized ionic liquids with alkyltricyanoborate anions of varying alkyl chain lengths and investigated their photochemical reactions. These ionic liquids formed cubane-type complexes upon photoirradiation both in solution and in the neat liquid state.

1. 緒言 [Introduction]

当研究室ではこれまで、金属錯体をカチオンとする光反応性イオン液体を開発してきた。そのうちシアノボレート系アニオンを有するイオン液体のうちいくつかは、溶液中での光反応によってキュバン型四核錯体を形成する。しかしながら、それらはすべて溶媒和結晶を生成する^{1,2}。そこで本研究では、溶媒和分子を含まない結晶の作成と熱物性の評価、および原料の低融点化を通じた光反応

性の開拓を目的として、直鎖アルキル基を導入した錯体を合成した。ここでは出発物質として、トリシアノボレート (BR(CN)₃; R = C₄H₉, C₈H₁₇)を対アニオンとするイオン液体**1a**および**1b**を合成した。さらに、これらの溶液中光反応によって、キュバン型錯体**2a**および**2b**を合成し、その構造と性質を調べた。イオン液体への光照射による光反応も検討した。

2. 実験 [Experimental]

イオン液体**1a**および**1b**は、サンドイッチ型錯体のPF₆塩のアニオン交換によって合成した。

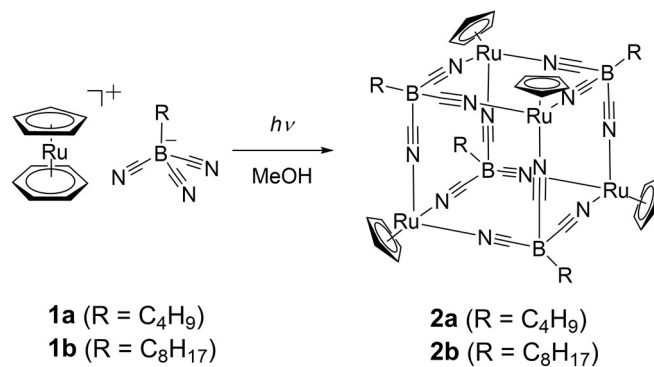


Fig. 1. Formation of cubane-type complexes in solution through the photoreaction of ionic liquids prepared in this study.

キュバン型錯体**2a**および**2b**は、イオン液体のメタノール溶液へのUV光照射 (365 nm、LEDランプ)によって合成した。得られた物質について、DSCおよびTG-DTA測定を行った。結晶については単結晶X線構造解析を行った。ニート状態で光反応は、イオン液体を二枚の石英板に挟み、UV光を直接照射して行った。

3. 結果と考察 [Results and Discussion]

イオン液体**1a**および**1b**は、淡黄色液体として得られた。再結晶で得られた**1a**の固体の融点は321 Kであり、融解後は222 Kでガラス転移を示した。一方、**2b**は210 Kでガラス転移のみを示した。これらの熱分解温度は、それぞれ445および438 Kだった。無置換のサンドイッチ型Ru錯体は通常高融点固体になるため、イオン液体の例はほとんどないが、ここではそれらのイオン液体化が実現した。

これらの液体のメタノール溶液にUV光を照射すると、徐々に黄色固体が生成した。この光反応では、カチオンのベンゼン環が光解離し、アニオンのシアノ基がRu間を架橋してキュバン型錯体**2a**および**2b**が形成される。収率は約50%だった。生成物の構造は、単結晶X線構造解析でも確認した。**2b**の結晶構造をFig. 2に示した。溶媒和分子は存在せず、アルキル鎖がキュバン錯体の間の空間を埋めていた。これらの4本のアルキル鎖のうち、3本がディスオーダーしていた。**2a**および**2b**は相転移を示さず、それぞれ590および546 Kで熱分解した。このように、これら光原料のイオン液体に比べ高い熱安定性を有していた。

これらのイオン液体に、UV光を直接照射すると、全体が黄色固体へと変化した。いずれもUV光照射によって1時間以内に反応が完了し、**1a**は97%、**1b**は100%の反応率を示した (Fig. 3)。¹H NMRおよびFT-IRスペクトルから、溶液中での反応と同様に、この反応でもキュバン型錯体が形成されていることがわかった。このように、液体状態での直接光照射による錯体形成が実現した。

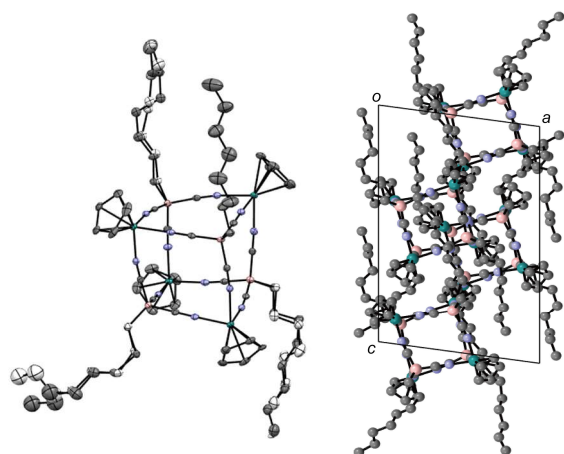


Fig. 2. Crystal structure of **2b** determined at 90 K. ORTEP drawing (left) and packing diagram (right).

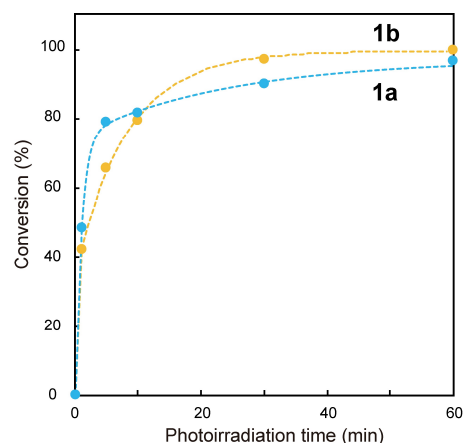


Fig. 3. Conversion versus photoirradiation time for the photoreactions of **1a** and **1b**.

4. References

- 1) 富永, 日本化学会第97回春季年会 (2017).
- 2) 井上, 第14回イオン液体討論会 (2024), 2bO07.

二重結合を有するオニウムカチオンを組み込んだ 配位高分子の合成と熱的性質

(神戸大院理¹、神戸大先端膜工学セ²) ○中園 陽介¹、持田 智行^{1,2}

Synthesis and Thermal Properties of Coordination Polymers Incorporating Onium Cations with Double Bonds

Yosuke Nakazono¹ and Tomoyuki Mochida^{1,2}

¹Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kobe University

²Research Center for Membrane and Film Technology, Kobe University
tmochida@platinum.kobe-u.ac.jp

In this study, we synthesized salts containing onium cations with double bonds and $C(CN)_3$ or $B(CN)_4$ anions, and investigated their thermal properties. The $B(CN)_4$ salts exhibited an ionic plastic crystal phase. Furthermore, anionic coordination polymers incorporating the onium cations were synthesized by recrystallizing these salts with the potassium salts of the corresponding anions. The coordination polymers exhibited incongruent melting. Additionally, the reaction with bromine was investigated for the coordination polymers.

1. 緒言 [Introduction]

配位高分子は一般に、加熱すると融解を示さずに高温で分解するが、最近、融解する配位高分子もいくつか報告されている。当研究室ではこれまでに、各種のカチオンをネットワーク構造内に含有するアニオン性配位高分子 [cation][K{C(CN)₃}₂] を合成し、その融解挙動を明らかにしてきた¹⁾。これらは通常の配位高分子には珍しい分解融解挙動を示し、融解と同時に、イオン液体 ([cation][C(CN)₃]) および固体 (K[C(CN)₃]) の混合物が生成する。

また当研究室では、二重結合を有するオニウムカチオンからなる柔粘性イオン結晶を合成し、これらが臭素付加反応によって簡便・高効率に物質転換・相転換を起こすことを報告した²⁾。そこで本研究では、新たに二重結合を有するオニウムカチオンの $C(CN)_3$ 塩および $B(CN)_4$ 塩を合成し (Fig. 1a)、その熱的性質を明らかにした。さらに、これらの塩に対応するアニオンのカリウム塩を加えてアニオン性配位高分子を合成し (Fig. 1b)、その融解挙動を検討した。これらの配位高分子と臭素蒸気との反応についても検討した。

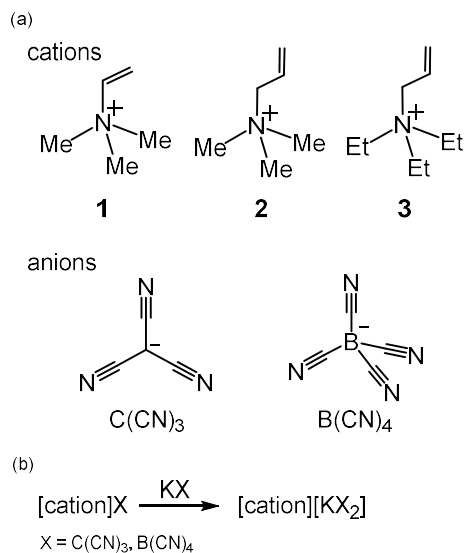


Fig. 1. (a) Onium cations and anions used in this study. (b) Preparation scheme of the coordination polymers.

2. 実験 [Experimental]

目的のオニウム塩は、イオン交換法によって合成した。これらに $\text{K}[\text{C}(\text{CN})_3]$ または $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$ を加えて再結晶を行い、配位高分子を合成した。DSC 測定および POM 観察により熱的性質を検討した。単結晶が得られた塩については、90 K で結晶構造解析を行った。

3. 結果と考察 [Results and Discussion]

合成した $\text{C}(\text{CN})_3$ 塩のうち、2 個はイオン液体だった。 $\text{B}(\text{CN})_4$ 塩はいずれも柔粘性イオン結晶相を示し、 $\text{C}(\text{CN})_3$ 塩よりも融点が高い傾向があった。いくつかの塩は吸湿性だった。

これらの塩を用いて合成した配位高分子は、いずれも分解融解を示した。融点は 90–240 °C であり、カチオンサイズが大きいほど低い傾向があった (Fig. 2)。塩の場合と同様に、 $\text{B}(\text{CN})_4$ を含む配位高分子の方が $\text{C}(\text{CN})_3$ を含むものより高融点であり、また対応する塩との融点の差が小さい傾向があった。

得られた配位高分子のうち、 $[\mathbf{3}][\text{K}\{\text{C}(\text{CN})_3\}_2]$ の X 線構造解析を行った (Fig. 3)。この結晶は以前報告した配位高分子と同じく、 K^+ が $\text{C}(\text{CN})_3^-$ で 3 次元的に架橋されたアニオン性配位高分子だった。結晶中では b 軸方向に一次元的なチャンネル構造が存在し、その内部にカチオンが含有されていた。空間群は $C2/c$ 、ネットワーク構造のトポロジーは *ant* であり、同程度のカチオン体積を有する $[\text{Ru}(\text{Cp})(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)][\text{K}\{\text{C}(\text{CN})_3\}_2]$ (空間群: $P\bar{1}$)³⁾ と同じトポロジーを有していた。しかし、類似のカチオンを含む $[\text{NEt}_4][\text{K}\{\text{C}(\text{CN})_3\}_2]$ (空間群: $Pna2_1$, トポロジー: *flu-3,6-Pnma*)¹⁾ と比べると、構造の対称性が低く、ネットワークの構造も若干異なっていた。

$\text{B}(\text{CN})_4$ を含む配位高分子を臭素蒸気に曝露すると、臭素付加反応が起こったが、結晶構造は保たれず、2 成分に分離した。一方、オニウム塩を臭素付加した後に $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$ を加えて再結晶を行ったところ、 **2** の臭素付加体は配位高分子とみられる固体を形成した。

4. References

- 1) Mochida, T., Qiu, Y., Sumitani, R., Kimata, H. and Furushima, Y. *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 14368–14376.
- 2) Nakazono, Y., Inoue, R., Sumitani, R., and Mochida, T. *New J. Chem.* **2024**, *48*, 2219–2225.
- 3) Kimata, H. and Mochida, T. *Chem. –Eur. J.* **2019**, *25*, 10111–10117.

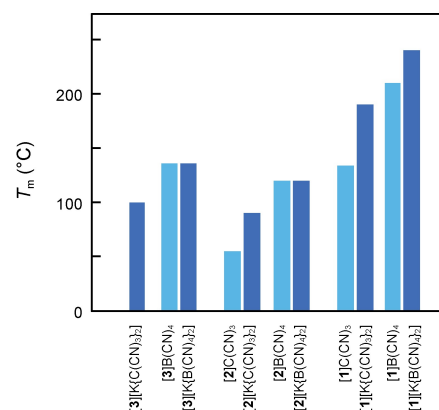


Fig. 2. Melting points of the onium salts (light blue) and coordination polymers (blue) prepared in this study.

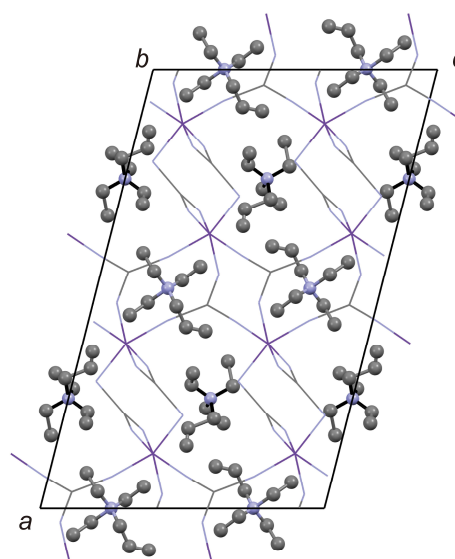


Fig. 3. (a) Crystal structure of $[\mathbf{3}][\text{K}\{\text{C}(\text{CN})_3\}_2]$. Disordered moieties and hydrogen atoms have been omitted for clarity.

柔粘性イオン結晶を用いた Mg イオン伝導体の開発(I)
-アニオン種の効果-

(上智大理工) ○廣津義史, 竹岡裕子, 陸川政弘, 藤田正博

**Development of Mg-ion Conductors Using Ionic Plastic Crystals (I)
-Effect of Anion Species-**

Yoshifumi Hirotsu, Yuko Takeoka, Masahiro Rikukawa, and Masahiro Yoshizawa-Fujita

Department of Materials and Life sciences, Sophia University

e-mail address: masahi-f@sophia.ac.jp

Ionic plastic crystals (IPCs) composed of pyrrolidinium cations are known to exhibit higher ionic conductivity compared to IPCs with other onium cations. By adding Mg(FSA)₂ to the pyrrolidinium-based IPC, IPC/Mg-salt composites were prepared. The composites were evaluated as Mg-ion conductors through thermal and electrochemical measurements. When the Mg-salt concentration was in the range of 10 and 40 mol%, the composites became liquids. The composite with Mg(FSA)₂ 10 mol% showed the highest ionic conductivity of $1.78 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ at 25°C in this study. The composite with Mg(FSA)₂ 5 mol% was solid at room temperature and showed the highest Mg transference number of 0.19 at 25°C in the Mg-salt concentration range between 5 and 40 mol%.

1. 緒言

Mg 電池は次世代型二次電池として注目されており、デバイスの安全性の観点から Mg 電池用固体電解質の開発が望まれる。柔粘性イオン結晶(IPC)は可塑性を有する柔らかい結晶であり、熱・電気化学的安定性に優れ、イオン伝導性を示すことから新規固体電解質として期待される。先行研究において、ピロリジニウムカチオンから構成される 2 種類の IPC ([P22][FSA]、[P22][TFSA]) (図 1) と Mg(TFSA)₂ を添加した IPC/Mg 塩複合体のイオン伝導性に及ぼす対アニオン種の影響を調査した。その結果、[P22][FSA]に Mg(TFSA)₂ をドーブした系では、高いイオン伝導性と Mg の可逆的な酸化還元挙動が観測された¹。本研究では、[P22][FSA]に Mg(FSA)₂ を添加し、異なる塩濃度の IPC/Mg 塩複合体を作製した。FSA アニオンからなる複合体の熱特性とイオン伝導度に及ぼすアニオン種および Mg 塩濃度の効果を調べた。

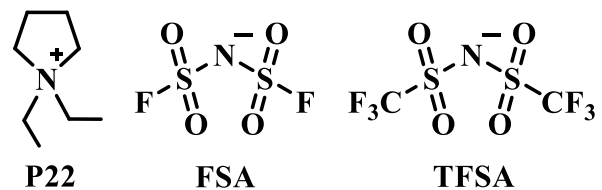


Figure 1. Chemical structures of [P22], [FSA], and [TFSA]

2. 実験

(1) IPC/Mg 塩複合体の作製 *N*-Ethylpyrrolidine と iodoethane の四級化反応により、前駆体である有機塩を合成し、Li 塩を用いたアニオン交換反応を行うことで、目的化合物である *N,N*-diethylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)amide ([P22][FSA]) を合成した。各 IPC に所定量の

Mg(FSA)₂を添加し、dichloromethane 中で攪拌後、減圧乾燥することで各複合体 P22Mg-*x*を作製した。(*x* は Mg 塩のモル百分率を表し、5 - 40 mol%となるように添加した。)

(2) 評価 各 IPC/Mg 塩複合体の Raman 分光測定を行い、複合体中の Mg イオンの溶存状態を調査した。交流インピーダンス測定、直流分極測定より、サンプルの Mg イオン伝導性を評価した。

3. 結果と考察

P22Mg-*x* は *x* = 5 のとき固体であり、*x* = 10 以上のとき液体となった。図 2 に Mg(FSA)₂ 添加量と各温度におけるイオン伝導度の関係を示す。Mg(FSA)₂ 添加量が 10 mol%のとき、25°Cのイオン伝導度は $1.78 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ であり、複合体の中で最も高い値であった。その後、Mg(FSA)₂ 濃度の増加とともに、イオン伝導度は単調に低下した。これは、Mg 塩の増加により複合体の粘度が増加したためと推察される。

図 3 に各濃度における複合体の Raman 分光測定の結果を示す。FSA アニオンの S-N 対称伸縮振動 ($\nu_s(S-N)$) は、Mg が配位することにより高波数側にシフトすることが知られている。Mg 塩添加前の FSA アニオンのピークトップを基準として、*free* および *bound* FSA の割合を求めたところ、*x* = 10 - 40 では、*free* FSA の割合がそれぞれ 83、37、24、6%であった。Mg 塩の増加に伴い系内の FSA アニオンが Mg イオンに配位し、Mg 塩がイオン対や会合状態を形成していることが示唆された。Mg イオンに対する FSA アニオンの配位数は 3.7 と算出²され、アルカリ金属と比較して大きい値であった³。

P22Mg-*x* の直流分極測定より、 $t_{\text{Mg}^{2+}}$ を求めた。*x* = 5 - 40 の $t_{\text{Mg}^{2+}}$ は、それぞれ 0.19、0.04、0.14、0.16、0.17であった。固体状態である P22Mg-5 が最も高い $t_{\text{Mg}^{2+}}$ を示した。*x* = 10 以上のとき、塩濃度の増加に伴い $t_{\text{Mg}^{2+}}$ が向上した。

4. References

- 1) Hirotsu, Y.; Sekiguchi, R.; Takeoka, Y.; Rikukawa, M.; Yoshizawa-Fujita, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* in press.
- 2) Fujii, K. Hamano, H. Doi, H. Xuedan S. Tsuzuki, S. Hayamizu, K. Seki, S. Kameda, Y. Dokko, K. Watanabe, M. Umebayashi, Y. *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 19314–19324
- 3) Timo C. Abhishek L. Natalia B. Frank E. *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120, 14736–14741

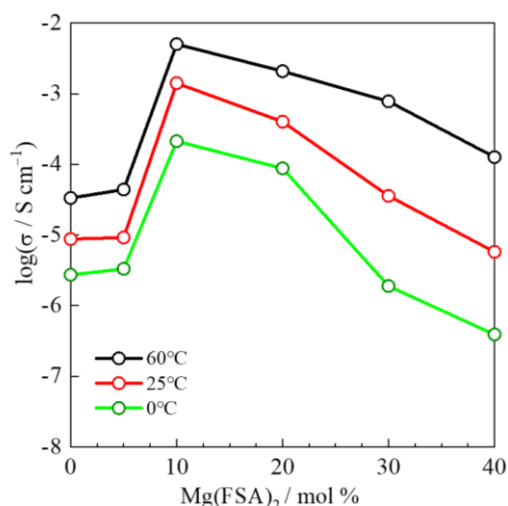


Figure 2. Relationship between Mg-salt concentration and ionic conductivity at each temperature.

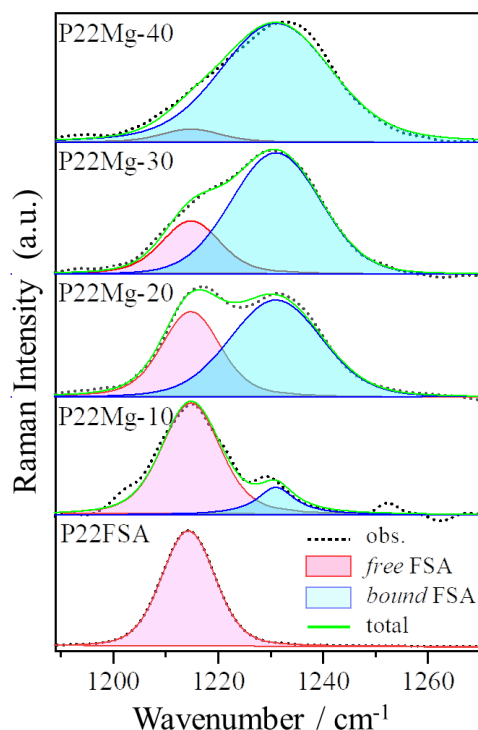


Figure 3. Raman spectra of [P22][FSA] and P22Mg-*x* (*x* = 10 - 40).

UCST/LCST 型相変化を示すイオン液体/水混合系の相挙動に対する圧力の影響の調査

(兵庫県大院工) ○稲田陸音・柿部剛史*・松田聡・前田光治・岸肇

Investigation of the effect of pressure on the phase behavior of ionic liquid/water mixtures exhibiting UCST/LCST type phase changes

Rikuto Inada, Takeshi Kakibe*, Satoshi Matsuda, Koji Maeda, Hajime Kishi

Graduate school of Engineering, University of Hyogo

*kakibet@eng.u-hyogo.ac.jp

Ionic liquid/water mixtures have been reported to transition between homogeneous and phase-separated states in response to external stimuli. While there are numerous reports on phase behavior controlled by temperature changes, there are relatively few studies focused on phase behavior controlled by pressure. In this study, we dynamically observed the phase behavior of mixtures of [P₄₄₄₄][Mal] and [P₄₄₄₄][Fum] with water. These mixtures exhibit LCST- and UCST-type phase transitions when pressure is varied under constant temperature conditions. The IL/water mixture system underwent reversible phase transitions in response to pressure changes, and the phase behavior was systematically analyzed under various experimental conditions.

1. 緒言

近年、イオン液体と溶媒の混合による物性制御による、分離・抽出技術などの工学的な応用が期待されている。また、多くのイオン液体は吸湿性であることから、実際のプロセスでは水の混入は避けられないため、イオン液体と水の混合系の物性の調査もまた重要である。イオン液体/水混合系において、温度変化により上限臨界溶解温度 (UCST) 型および下限臨界溶解温度 (LCST) 型の相変化を示す系が報告されているが、圧力によるこれらの相変化挙動については未解明な点が多い。圧力は基本的な熱力学量の1つであり、体積変化を介して、系の構造を直接変化させ相変化を引き起こす可能性があるため、バルクの物性の調査およびミクロな構造変化の解明は非常に重要である。本研究では、UCST を示す [P₄₄₄₄][Fum]/水混合系と LCST 示す [P₄₄₄₄][Mal]/混合系をモデルとして、等温条件下で圧力を印加し、圧力がイオン液体/水混合系の相挙動に与える影響を調査した。

2. 実験

カチオンに [P₄₄₄₄] (tetra butylphosphonium)、アニオンに [Fum] (fumarate) および [Mal] (maleate) を有するイオン液体を合成した (Fig. 1)。それぞれのイオン液体を水と任意の割合で混合して

溶液を調整した。調整した溶液を等温下で 0.1~400 MPa の圧力範囲、約 0.2 MPa/s の変圧速度で加圧・減圧を行い、各圧力における試料状態を目視観察した。

3. 結果と考察

[P₄₄₄₄][Mal]の重量分率が 0.4、30°Cのときの各圧力における試料の様子を Fig. 2 に、各組成における[P₄₄₄₄][Mal]/水混合系について 0.1~400MPa の範囲で圧力変化させたときの関係を Fig. 3 に示す。重量分率が 0.15 から 0.65 の[P₄₄₄₄][Mal]/水混合系は、圧力印加により 2 相から 1 相に変化し、再び 2 相に相分離した。また、加圧・減圧過程で可逆的な相変化が観察された。[P₄₄₄₄][Mal]/水混合系は LCST を示し¹⁾、70°Cまでの温度制御では 1 つの相変化のみが観察されることが知られている。一方で、圧力制御では 2 つの相変化が観察され、温度と圧力が相変化挙動に及ぼす影響は異なるものと考えられる。

次に重量分率が 0.4 の[P₄₄₄₄][Mal]/水混合系の温度と相変化圧力の関係を Fig. 4 に示す。印加圧力に対する相転移温度の相境界は上に凸の曲線を示した。相境界線の傾きは、式(1)に示すクラペイロンの式より、相溶に伴うエンタルピー変化(ΔH)と体積変化(ΔV)で表される²⁾。

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T\Delta V}{\Delta H} \quad (1)$$

ここで、Tは相変化温度である。[P₄₄₄₄][Mal]/水混合系は LCST を示すためΔHは負の値を取る。また、Fig. 4 から圧力印加に伴いdT/dPが正から負に変化することが確認された。そのため、式(1)よりΔVは圧力印加により負から正に変化することが分かった。すなわち、圧力印加により 2 相から 1 相に変化するとΔVは負となり、系の体積は減少する。さらなる圧力印加により 2 相に相分離すると、相溶に伴う体積変化ΔVが正であるため体積は減少する。このことから、圧力印加により、系の体積が減少する方向に相変化したと考えられる。

当日は、イオン液体のアニオン構造が異なる[P₄₄₄₄][Fum]/水混合系の結果についても示し、イオン液体の構造と圧力による相挙動の関係について考察する。

4. References

- 1) Y, Fukaya *et al.*, *RSC*. **2007**, 3089-3091.
- 2) M, Shibayama *et al.*, *Macromolecules*. **2004**, 37, 8721-8729.

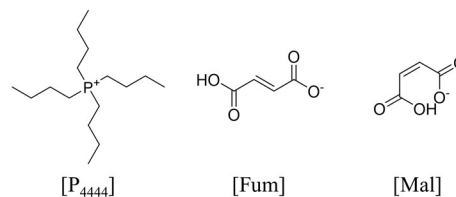


Fig. 1 Structures of [P₄₄₄₄], [Fum] and [Mal].

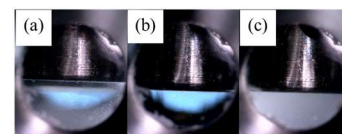


Fig. 2 Phase transition for mixtures of water with [P₄₄₄₄][Mal] controlled by pressure; (a)0.1, (b)160, (c)320 MPa.

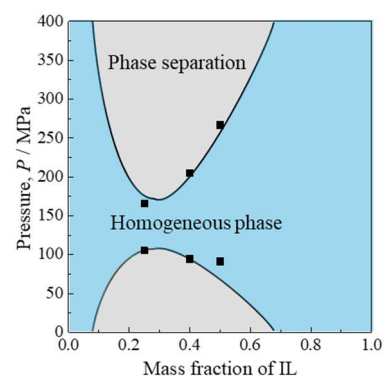


Fig. 3 Composition-temperature phase diagram for mixtures of water with [P₄₄₄₄][Mal].

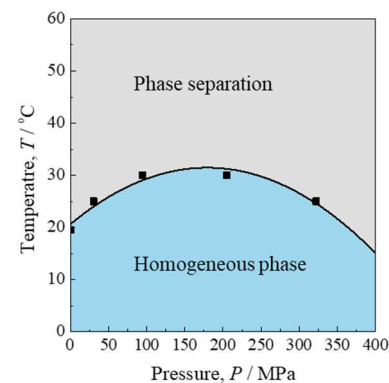


Fig. 4 Pressure-temperature phase diagram for mixtures of water with [P₄₄₄₄][Mal].

イオン液体中での二酸化炭素の電気化学還元における イオン種と二酸化炭素の導入圧の効果

(同志社大院理工¹, 同志社大理工²)

○西田 匡希¹, 安井 章裕¹, 西脇 遼人¹, 遠藤 太佳嗣², 木村 佳文^{1,2}

Effects of Ion Species and Pressure on Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide in Ionic Liquids

Masaki Nishida¹, Akihiro Yasui¹, Ryoto Nishiwaki¹, Takatsugu Endo², Yoshihumi Kimura^{1,2}

1) Department of Applied Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Doshisha University.

2) Department of Molecular and Biochemistry, Faculty of Science and Engineering, Doshisha University.

ctwk0747@mail4.doshisha.ac.jp

Electrochemical reduction of carbon dioxide (CO₂) was performed in *N*-methyl-*N*-propylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide ([P₁₃][NTf₂]) and *N,N*-diethyl-*N*-(2-methoxyethyl) ammonium NTf₂ ([DEME][NTf₂]) with *in-situ* observation of the electrode surface during the reduction. Raman bands due to the carbon monoxide adsorbed to the surface, and the D and G bands of graphite were observed. Under the elevated pressure of CO₂ pressure, the reduction of CO₂ proceeded more rapidly, and the CO gas prevented from the observation of the electrode surface.

1. 緒言

昨今、持続可能な社会の実現が叫ばれており、カーボンニュートラルの実現がその一歩と考えられている。そのためには、大気中に排出される二酸化炭素 (CO₂) を効率よくリサイクルするシステムの構築が必要である[1]。イオン液体(ILs)は通常の液体よりも CO₂ を吸蔵する性質を持つため[2]、CO₂ を吸収させてそこで反応させることができれば、CO₂ のリサイクルに役立てることが可能である。イオン液体は普通の有機溶媒と比べて、電気化学的に安定であるため、イオン液体中での CO₂ の電気化学還元が積極的に検討されている[3]。例えばホスホニウム系 IL 中で CO₂ を電気分解すると炭素と酸素が生成される興味深い現象が報告されている[4]。

我々は、ILs 中で起こる CO₂ 電気化学還元の反応素過程を明らかにするため、ラマン分光法を用いて電極表面の CO₂ 還元反応の測定を進めてきた。これまでに、ピロリジニウム系 ILs で CO₂ の電気化学還元を行ったところ、還元によって生成した CO の吸着ピークやグラファイトの D, G-band が観測されることが明らかになった[5]。また、ホスホニウム系の ILs を用いて、カチオンのアルキル鎖長を変えた時の反応の変化を観測したところ、アルキル鎖が伸びるほど反応性が下がることを明らかにした。今回、CO₂ の反応性が高かった[DEME][NTf₂]ならびに[P₁₃][NTf₂] (Fig. 1 参照) を用いて、データの再現性のチェックを進めるとともに、異なる圧力にて CO₂ を溶解させた時への反応への影響について検討した。

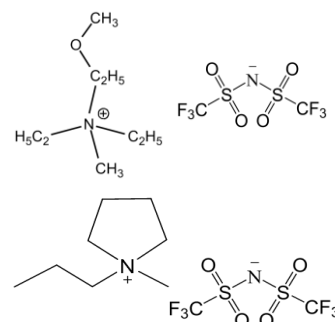


Fig. 1. Structures of [DEME][NTf₂] and [P₁₃][NTf₂].

2. 実験

In situ Raman 測定のために用いた装置を Fig. 2 に示す。外部セルにて IL に CO₂ を加圧 (3 もしくは 6 気圧) により溶解させた後、電解セル中へプランジャーポンプにより導入した。電解セルにて、サイクリック・ボルタンメトリー (CV) を実施し、CO₂ の還元反応を確認した。続けて特定の電位で 20 分間定電位反応を行い、再び CV 測定を行った。同時に定電位反応中の作用電極 (Ag 電極表面) に 532 nm の Nd:YAG レーザーを照射して、Raman 信号を Holographic grating を用いた分光器を通して CCD カメラで観測し、電極表面に生じた変化を 15 分間観察した。

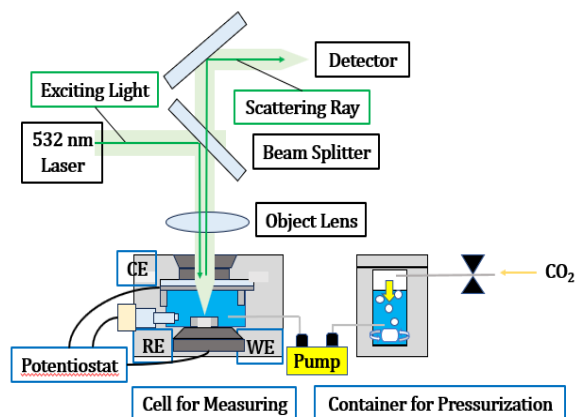


Fig. 2. Schematic view of *in situ* Raman measurement system.

3. 結果と考察

3 気圧で CO₂ 溶解後、セルに 10 気圧で液体を導入した後におこなった CV 測定の結果を Fig. 3 に示す。セルに CO₂ を含む [DEME] [NTf₂] を導入した直後に、CV 測定を行うと、-2.4 V 付近にピークが見られた。その後 -2.4 V で定電位反応を 20 分間行い、CV を測定すると -0.4 V 付近の酸化ピークが大きくなる様子が観測された。ここまでは過去と同様であったが [5]、その後 -0.4 V の位置で再び 20 分間定電位反応を行い、CV を測定したところ、前回観測された、-1.0 V 付近の強い還元ピークが観測されず、弱いピークしか観測されなかったが、その後 20 分 -0.99 V で定電位電解を行ったところ、このバンドが消失する結果が得られた。

一連の電気化学反応におけるラマンスペクトルを Fig. 4 に示す。図には、定電位電解をおこなう前の状態で測定したラマンスペクトル (溶媒のバンド) との差スペクトルが示してある。-0.44 V での還元後 1400~1600 cm⁻¹ にグラファイト生成 (D, G-band)、1910, 1955, 2095 cm⁻¹ 付近に CO 中間体に関連するバンドが観測された。-0.99 V で還元すると CO 由来のバンドが消失し、グラファイト由来のバンドが大きくなった。CO 由来のバンドは文献と比較すると [6]、低振動数側のバンドは CO が Ag 電極に bridge 型で吸着したもの (Fig. 5(a))、高振動側は physisorbed となるように吸着した分子 (Fig. 5(b)) が観測されたと考えられる。CO₂ 導入圧の効果や [P₁₃] [NTf₂] の結果については講演で発表する予定である。

4. 参考文献

- [1] S. Y. Lee et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **145**, 23068 (2023). [2] S. Stevanovic et al., *J. Phys. Chem. B*, **116**, 14416 (2012). [3] D. Faggion Jr. et al, *Frontiers in Chemistry* **102**, 1 (2019). [4] S. Tchourap-Yamamoto et al., *J. Electrochem. Soc.* **170**, 092509 (2023). [5] 西脇ら、第 13 回イオン液体討論会、P70 (2023). [6] Andrew A. Gewirth et al., *J. Phys. Chem. C*, **118**, 17567 (2014).

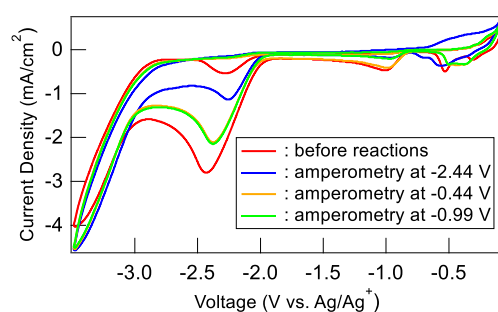


Fig. 3. Cyclic voltammogram of [DEME] [NTf₂] under CO₂ pressure at 1.0 MPa.

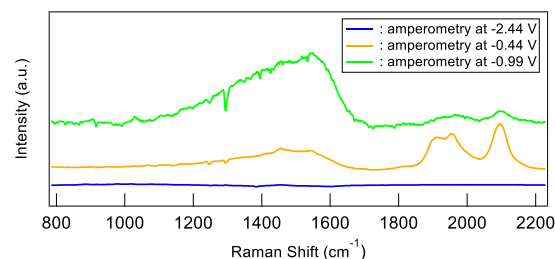


Fig. 4. Raman spectra during the reactions using [DEME] [NTf₂] at 1.0 MPa.

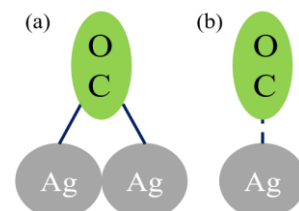


Fig. 5. Relation between Ag electrode and CO (a) bridge, (b) physisorbed.

固体／液晶／等方性液体相の相転移による酸化還元活性イオン液晶の導電率変化

(長崎大学) ○坪田 英倫、田原 弘宣、山田 博俊、村上 裕人、相樂 隆正

Conductivity change of a redox-active ionic liquid crystal by phase transition in solid/liquid crystal/isotropic liquid phases.

Hidetoshi Tsubota¹, Hironobu Tahara², Hiroto Murakami², Takamasa Sagara²

¹Graduate School of Engineering, Nagasaki Univ.

²Graduate School of Integrated Science and Technology, Nagasaki Univ.

h-tahara@nagasaki-u.ac.jp

Viologens are ionic compounds that exhibit reversible redox properties. By adjusting the length of the alkyl side chains and using bis(trifluoromethanesulfonyl)imide as a counter anion, they form redox-active ionic liquids. Redox-active ionic liquids can undergo electrode reactions without supporting electrolytes and exhibit electron transport properties via intermolecular electron self-exchange reactions. Owing to their rigid structure, viologens can also form redox-active ionic liquid crystals. Specifically, the viologen compound $[C_5VC_7][TFSI]_2$ (Figure 1) exhibits three phases—solid, liquid crystal, and isotropic liquid—between 0 and 70 °C. In this study, we investigated the effect of phase transitions between these states on the redox response and ionic conductivity, particularly in the context of temperature-controlled phase transitions and their impact on electrical properties.

1. 緒言

ビオロゲンは可逆な酸化還元特性を示すイオン性化合物で、2つの側鎖アルキル基の長さを調節し、対アニオンとしてビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドを用いることで、酸化還元活性イオン液体になる[1]。酸化還元活性イオン液体は、自身のイオン伝導性によって支持電解質の共存なしに電極反応を進めることができ、さらに分子間電子移動反応による電子の輸送特性も示すイオン液体である。ビオロゲンは剛直な骨格を有するため、分子設計によってはイオン液体の他にイオン液晶にもなる。特に Figure 1 に示すビオロゲン化合物 $[C_5VC_7][TFSI]_2$ は、0～70 °C の範囲で固相/液晶相/液相の3状態が出現するイオン液晶である。温度コントロールによってビオロゲン化合物を相転移させた際の酸化還元応答や電気伝導性のスイッチングに興味もたれる。本研究では、 $[C_5VC_7][TFSI]_2$ のもつ固相/液晶相/液相の3相間にわたる相転移が、酸化還元応答やイオン伝導性に及ぼす影響について明らかにする。

2. 実験

ビオロゲン型イオン液晶 $[C_5VC_7][TFSI]_2$ を研究室で合成した。示差走査熱量測定(DSC)と融点測定器で相転移温度を確認した。固相と液晶相の構造は、恒温槽による自作した温調ステージを用いて X 線回折実験(XRD)によって評価した。サイクリックボルタモグラム(CV)測定は、金マイクロディスク電極(直径 10 μm)を作用極、

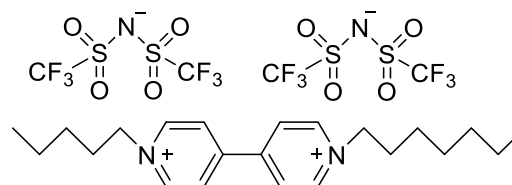


Figure 1. Structure of $[C_5VC_7][TFSI]_2$.

白金板を対極とする 2 電極セルを構成し、作用極電位は対極に対して規制した。温度制御には、ウォータージャケットを用いた [1]。イオン伝導度は交流インピーダンス法で測定した。

3. 結果と考察.

Figure 2 は, $[\text{C}_5\text{VC}_7][\text{TFSI}]_2$ の DSC サーモグラムである。室温から最初の昇温では、固相から液相への相転移が $58.6\text{ }^\circ\text{C}$ で見られた。融点を越えた後で降温すると、 $48.6\text{ }^\circ\text{C}$ で液相から液晶相への相転移が見られ、 $17.5\text{ }^\circ\text{C}$ に液晶相から固相への相転移が見られた。 $[\text{C}_5\text{VC}_7][\text{TFSI}]_2$ は、十分に長い時間を室温に置いておくと固体となるが、融点以上を経由した後で室温に置いておけばイオン液晶として扱うことができ、イオン液晶状態から温度コントロールによって固相/液晶相/液相の 3 相を相転移によって得ることができた。Figure 3 に示す XRD パターンから、融点以上の温度はアモルファス相、 $41.6\text{ }^\circ\text{C} \sim 18.0\text{ }^\circ\text{C}$ はスメクチック液晶相と帰属した。また、初期の固相と融点を越えた後で冷却して出現した固相の XRD が異なるパターンを示したことから、融解後 $17\text{ }^\circ\text{C}$ 以下で得られる相は準安定固相もしくは別の液晶相であると考えた。

Figure 4(a)には、 100 mV/s の掃引速度でのいくつかの温度での CV を示す。高温ではおおむねピーク状の CV 波形が見られ、拡散的な輸送特性と解釈できる。一方で低温では直線的な CV 波であった。これは、支持電解質が共存していないことによる泳動電流と解釈した。泳動電流は電場に比例した電流応答を示す。この CV の傾きはセル抵抗の逆数であり、マイクロディスク電極 (直径 d) を用いた場合、セルの抵抗(R_{st})と伝導度(σ_{cv})には次の関係 $R_{st} = 1/(2\sigma_{cv}d)$ がある[2]。Figure 4(b)には、この関係から見積もった伝導度の温度依存性を示す。伝導度に跳躍が見られた温度は、DSC で見られた各相転移温度に対応し、伝導度を温度変化による相転移でスイッチできることが分かった。ポスター発表では、イオン伝導度も含めた相転移によるスイッチングを示す。

4. References

- [1] H. Tahara, M. Miyaji, H. Murakami, T. Sagara, *Anal. Chem.* **2023**, *95*, 9822–9830.
 [2] J. Newman, *J. Electrochem. Soc.* **1966**, *113*, 501–502.

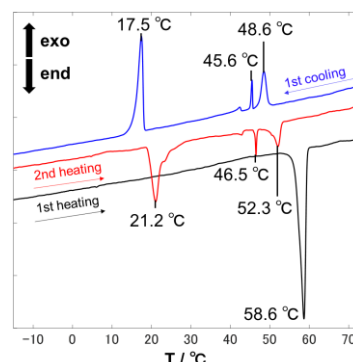


Figure 2. DSC thermogram of $[\text{C}_5\text{VC}_7][\text{TFSI}]_2$ ($2\text{ }^\circ\text{C/min}$).

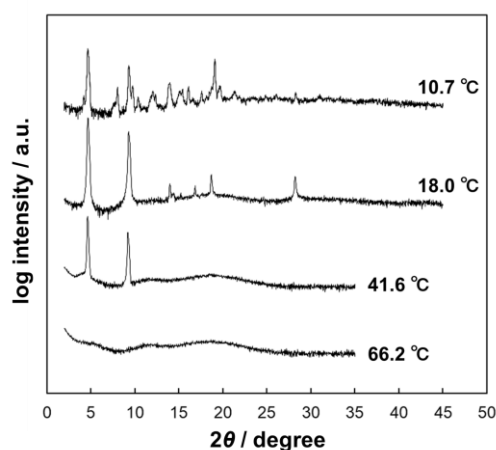


Figure 3. XRD pattern of $[\text{C}_5\text{VC}_7][\text{TFSI}]_2$ at various temperatures.

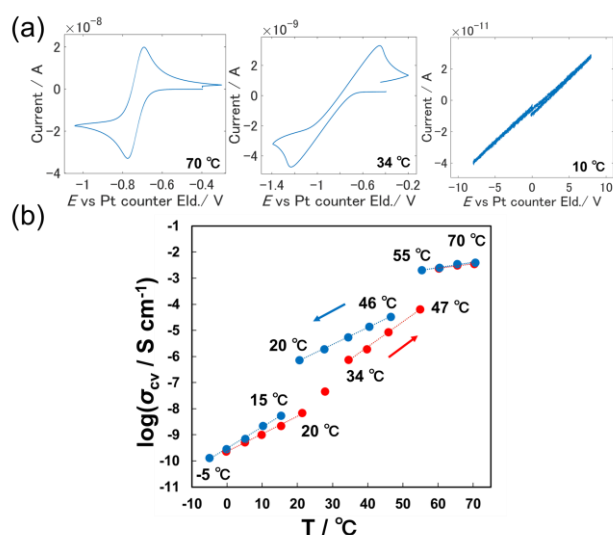


Figure 4. (a) CVs of $[\text{C}_5\text{VC}_7][\text{TFSI}]_2$ at typical temperatures, (b) temperature dependence of conductivity evaluated from the CVs.

シクロデキストリンを用いた深共晶イオン液体中の TEMPO 誘導体のスピンドイナミクス

(長崎大院総合生産) ○林 雄大・古賀 成美・田原 弘宣・村上 裕人

Spin dynamics of a TEMPO derivative in cyclodextrin-based deep eutectic ionic liquids

Yudai Hayashi¹, Narumi Koga², Hironobu Tahara^{1,2}, Hiroto Murakami^{1,2}

¹Graduate school of Integrated Science and Technology, Nagasaki University

² Graduate school of Engineering, Nagasaki University

hiroto@nagasaki-u.ac.jp

Cyclodextrin (CD) is a cyclic oligoglucose with a hydrophobic cavity that can form host-guest complexes by encapsulating insoluble molecules. Increasing the concentration of CD promotes the complex formation. We focused on eutectic design to create a concentrated CD solution. Deep eutectic solvents or deep eutectic ionic liquids (DEIL) are mixtures consisting of hydrogen donors and acceptors, whose melting points are significantly lower than those of the component species. We created a CD-based DEIL that remained in liquid at room temperature by mixing CD with 1-butyl-3-methylimidazolium bromide. In this study, we investigated the host-guest interactions in CD-DEIL (α -, β -, and γ -CD) solutions using the nitroxide radical (TEMPONE) as a guest solute, employing electron spin resonance (ESR) to analyze its spin dynamics in CD-DEIL. The rotational correlation times of TEMPONE in the CD-DEILs were slower than those in a glucose-based DEIL, which has no inclusion functionality, resulting from host-guest interactions.

1. 緒言

シクロデキストリン(CD)は内部に疎水性空孔を有する環状のオリゴグルコースである。この疎水性空孔に、溶媒に難溶な分子がゲストとして包接され、ホスト-ゲスト錯体を形成することが知られている。CDの濃度が高ければ高いほど包接錯体形成に有利であるため、溶媒に対するCDの高濃度化の手法開発は重要な課題となる。そこで我々は、共晶設計の手法を用いて、CDの高濃度化を試みた。

深共晶溶媒(深共晶イオン液体, DEIL)は、水素結合ドナーとアクセプターを混合することで、著しい凝固点降下によって双方の融点よりもずっと低い融点をもつ液体混合物のことである。主に、アルキルアンモニウムハロゲン化物塩とアルコールの混合物はそのようなDEILを形成する典型的な組み合わせである。CD(融点300°C以上)は多数の水酸基を有しており、これと1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムブロミド([BMIM][Br], 融点81°C)を混合することで、CDに基づいた室温で液体のDEIL(CD-DEIL)を作れることを見出した。イミダゾリウム塩によるイオン伝導性も有するため、イオン伝導性や高濃度CDに基づくホスト-ゲスト錯体形成を生かしたアプリケーションが期待できる。しかし、CD-DEILがどの程度のホスト能を有しているのか、CD-DEILの物理化学的な性質はよく分かっていない。

そこで本研究では、CD-DEILのホスト-ゲスト相互作用について調査するため、ニトロキシラジカル(TEMPONE, Fig. 1)をCDに対するゲスト分子として採用する。TEMPONEをスピンドイナミクスとした電子スピン共鳴(ESR)法によるスピンドイナミクスの解析から、CD-DEIL中に存在するTEMPONEの溶解形式について考察を行った。

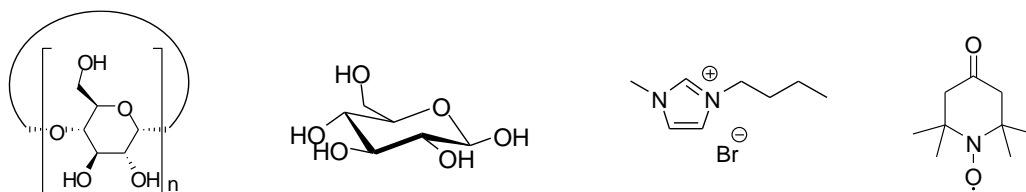


Fig. 1. Chemical structures of CDs, glucose, [BMIM][Br], and TEMPONE.

2. 実験

α, β, γ-CD の 3 種類の CD と [BMIM][Br] をモル比 1:20 で混合することで, X-CD-DEIL (X=α, β, γ) を調製した。CD-DEIL に極性が近く, ホスト能をもたない DEIL として, D-グルコースを用いた DEIL (Glu-DEIL) も調製した。これらの DEIL を溶媒とした TEMPONE 溶液を調製した。この溶液をガラスキャピラリに封入し, 温度制御下で X バンド ESR 測定を行った。ESR スペクトルは, MATLAB ツールボックスである EasySpin の chili モジュール (統計 Liouville 方程式のソルバー) を用いてスペクトルシミュレーションを行い, TEMPONE の回転相関時間 (τ_c) を見積もった。また, DEIL の粘度測定やイオン伝導測定も行い, τ_c の解析を行った。

3. 結果と考察

Fig. 2. は, γ-CD-DEIL 中の TEMPONE の ESR スペクトル (実験とシミュレーションの重ね合わせ) を示した。CD-DEIL の粘度が非常に高いため, 343 K でも TEMPONE の回転運動が遅い ($\tau_c > 1$ ns) ブロードな ESR スペクトルを示した。 τ_c は粘度 η を用いて, 次の Stokes-Einstein-Debye の式で表わされる。

$$\tau_c = \frac{4\pi a^3 \eta}{3k_B T}$$

ここで, a は TEMPONE の分子半径, T は絶対温度である。DEIL の種類によって η が異なるため, τ_c の変数を η/T にとることで, 異なる DEIL 中の TEMPONE の τ_c を比較することができる。Fig. 3 には, ESR 解析で得られた τ_c と DEIL の粘度 (η/T) の関係を示した。包接能の無い Glu-DEIL 中の TEMPONE の τ_c が基準線となる。α-, β-, γ-CD-DEIL 中の TEMPONE の τ_c は, いずれも Glu-DEIL 中の τ_c よりも大きな値を示していた。これは, TEMPONE の回転運動が CD による包接によって遅くなったためと解釈できる。

ポスター発表では, CD の粘度やイオン伝導度などの情報を含めて, TEMPONE に対する CD-DEIL の包接能について議論を行う。

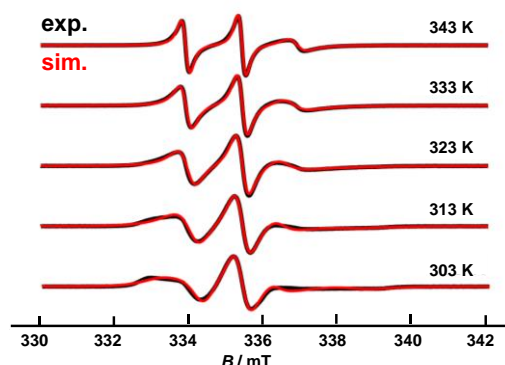


Fig. 2. Temperature variations of ESR spectra of 1 mM TEMPONE in γ-CD-DEIL.

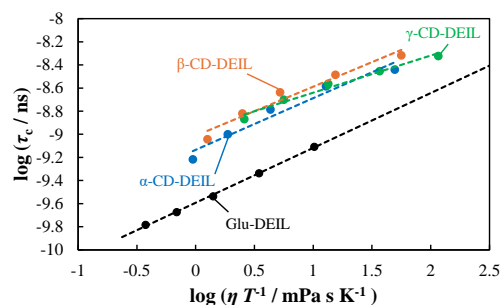


Fig. 3. Relationship between correlation time of TEMPONE in various DEILs and viscosity divided by the temperature.

超濃厚アセトニトリル電解液の電極界面構造と電極反応メカニズム

(1 山口大院創成, 2 熊本高専) ◦澤山 沙希¹, 松上 優², 藤井 健太¹**Electrochemical and Structural Characteristics of Highly Concentrated Acetonitrile-based Electrolytes at the Electrode/Electrolyte Interface**Saki Sawayama¹, Masaru Matsugami², Kenta Fujii¹¹Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University²Faculty of Liberal Studies, National Institute of Technology, Kumamoto College

sawa-s@yamaguchi-u.ac.jp

We report the electrochemical and structural properties of highly concentrated LiFSA/acetonitrile (AN) electrolytes for Li-ion batteries (LIBs), particularly focusing on the electrode/electrolyte interfaces. We experimentally estimated the activation energy (E_a) of the graphite electrode reaction in the LiFSA/AN electrolytes to be $E_a = 44.4 \text{ kJ mol}^{-1}$, which was smaller than that in conventional carbonate-based dilute electrolytes. We performed all-atom molecular dynamics (MD) simulations for the system composed of the concentrated AN electrolyte and a model anode to clarify the electrode interface structures depending on the electrode charge (q). At $q = 0$ (corresponding to no polarization), the AN and FSA located at the primary layer, followed by the Li ions at the secondary layer in the electrode interface. The interface structure clearly changed when negatively increased q value; i.e., FSA anions were liberated from the primary layer due to the electrostatic repulsion with negatively charged electrode and then the Li ions alternatively approached to the anode nearest neighbor.

1. 緒言

グラファイト負極の電池電極反応 (Li イオンの挿入/脱離型) は、複雑なナノ反応場である電極/電解液界面で進行し、その電荷移動反応の律速段階は Li イオンの脱配位過程にあると指摘されている^{1,2)}。近年、Li 塩濃度を極限まで高めた超濃厚電解液 (3 ~ 4 M 程度) が次世代蓄電池の創成に資する新規電解質材料として浸透してきており、その全く新しい溶液物性・電気化学特性に注目が高まっている³⁻⁵⁾。しかしながら、電極反応特性を直接支配する電極界面の特性、特に、電場環境下における電極界面での溶媒和 Li イオンの脱配位 (構造緩和) 挙動については未解明である。本研究では、単純な分子構造を有する acetonitrile (AN) を主成分とする超濃厚電解液をモデル系として、グラファイト負極に対する電気化学測定および全原子分子動力学(MD)シミュレーションを用いて、電極界面近傍における化学種分布およびイオン配位構造の電場効果を調べ、電極反応メカニズムを分子レベルで議論した。

2. 実験

超濃厚 6.4 M LiFSA/AN 電解液 (FSA: bis(fluorosulfonyl)amide, Li:AN = 1:1.2, by mol) に対して交流インピーダンススペクトルの温度依存性 (@0.1 V vs. Li/Li⁺) を測定し、電極反応の活性化エネルギー (E_a) を決定した (試験極: グラファイト, 対極・参照極: Li)。高エネルギー X 線全散乱 (HEXTS@SPring-8, BL04B2) および MD シミュレーションにより、電解液 (バルク) 中の溶液構造を分子レベルで解析した。さらに、グラフェンをモデル電極とし、電極界面の構造解析に特化した MD を行なった。電極電荷 q の発生には定電荷法⁶⁾を採用し、 q 値

変化に伴う電極の界面近傍 ($\sim 10 \text{ \AA}$) を成分密度分布関数 $\rho(r)$ にて評価した。

3. 結果と考察

超濃厚 6.4 M LiFSA/AN 電解液に対して充放電レート試験を行なったところ、従来型希薄カーボネート電解液を上回る高速な充放電特性を示した。インピーダンス測定から得られる電荷移動抵抗の温度依存性から電極反応の活性化エネルギー (E_a) を決定したところ 44.4 kJ mol^{-1} となり、従来型希薄電解液 ($E_a = 53 \sim 59 \text{ kJ mol}^{-1}$,¹⁾) に比べ、約 10 kJ mol^{-1} 低い値であった。これは、超濃厚 AN 電解液中の Li イオンの挿入反応が速度論的に有利であることを示唆している。HEXTS および MD から得られた動径分布関数を解析したところ、超濃厚 AN 電解液 (バルク) 中の Li イオンは AN および FSA⁻ が競合配位したイオン秩序構造 (多核錯体) を形成した。グラフェン電極/超濃厚 AN 電解液に対して MD シミュレーションを行ない、電極からの距離 r の関数として各成分の密度分布 $\rho(r)$ を評価したところ (Fig. 1)、 $q=0$ (分極なし) では、電極最近傍 ($\sim 10 \text{ \AA}$) に AN および FSA⁻ が、第 2 層目に Li⁺ が配置する界面構造を形成し、これら電気二重層は従来 (希薄系) のヘルムホルツモデルを再現し、かつバルク中と同様の溶液構造を示すことが分かった。これら二重層構造は q 値に強く依存し、 q が負に増加 (負極における充電反応に対応) すると明瞭な構造変化が見られ、FSA⁻ 由来のピーク強度が著しく減少すると同時に、Li⁺ の第一ピークが低 r 側 (電極側) にシフトした ($3.8 \text{ \AA} \rightarrow 2.1 \text{ \AA}$, Fig. 1(a))。これは、電位印加が Li⁺ の脱配位の駆動力になることを示唆している。すなわち、超濃厚 AN 系における電極界面では、(1) 負に帯電した電極と FSA⁻ 間との静電反発により優先的に FSA⁻ の脱配位が進行し、イオン秩序構造の破壊 (緩和) を引き起こす。これにより、(2) Li イオンは電極の最近傍へ移動し、(3) イオン移動により生じる空隙を埋めるために電荷の影響を受けにくい AN (中性溶媒) の濃度が増加するという反応メカニズムが示唆された。したがって、電極反応の律速段階 (Li イオン挿入反応による $E_a (= 44.4 \text{ kJ mol}^{-1})$) は、FSA⁻ の脱配位によるイオン凝集体の構造緩和過程 (Fig. 2) に対応することが考えられた。

4. References

- 1) Abe et al., *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A1120-A1123 (2004).
- 2) Kondo et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, **14**, 22706-22718 (2022).
- 3) Yamada et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 5039-5046 (2014).
- 4) Wang et al., *Nat. Energy*, **3**, 22-29 (2018).
- 5) Dokko et al., *J. Phys. Chem. B*, **122**, 10736-10745 (2018).
- 6) Hui et al., *Appl. Mech. Mater.*, **538**, 32-35 (2014).

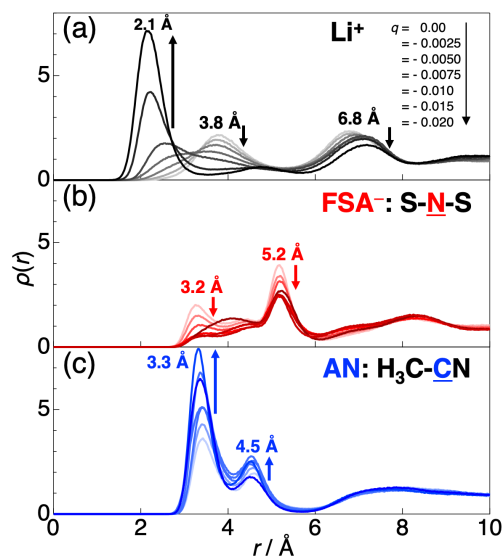


Fig. 1 The density distribution functions $\rho(r)$ for (a) Li⁺, (b) FSA⁻ and (c) AN near the electrode/electrolyte interface in 6.4 M LiFSA/AN electrolyte by MD simulations.

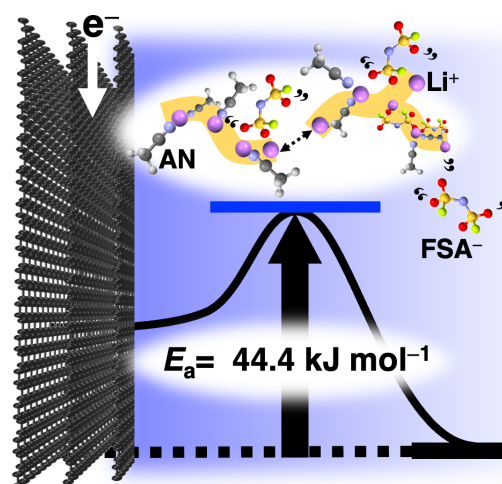


Fig. 2 Schematic illustration for the graphite electrode reaction mechanism in the 6.4 M LiFSA/AN electrolyte.

濃厚電解質を溶媒とした 1次元リチウムイオン伝導リोटロピック液晶の設計

東京農工大学 ○横山智美, 一川尚広

Design of Lyotropic Liquid Crystals Containing Superconcentrated Electrolytes as Solvents for Creating 1D Lithium Ion Conductors

Satomi Yokoyama, Takahiro Ichikawa

Tokyo University of Agriculture and Technology

t-ichi@cc.tuat.ac.jp

The development of electrolytes that have high lithium ion conductivity is important for further improving the performance of lithium-ion batteries. In recent years, superconcentrated electrolytes with high concentration of lithium salt dissolved in it have begun to attract attention as excellent electrolytes. On the other hand, our laboratory has developed many amphiphilic zwitterions that exhibit lyotropic liquid-crystalline phases containing water as a solvent. In this study, we aimed to create nanostructured electrolytes by combining these amphiphilic zwitterions and superconcentrated electrolytes.

1. 緒言[Introduction]

リチウムイオン電池の更なる高性能化のためには、高いリチウムイオン伝導性を有する電解質の開発が重要である。近年、水にリチウム塩を高濃度に溶解した濃厚電解液が優れた電解質として注目され始めている。特に、LiTFSIは水に溶解させると25℃以上で濃度を20 Mより高くすることができる。その際、5 Mまではリチウムイオンの周りに自由水が存在し、5 M以上の濃度になると徐々にリチウムイオン周辺の自由水が減少して最終的には結合水のみになることが分かっている。¹⁾ 一方、これまで当研究室では、水を溶媒としてリोटロピック液晶相を発現する両親媒性双性イオンを多々開発してきた。²⁾ 我々は、LiTFSIの濃厚水溶液を溶媒とし、両親媒性双性イオンを自己組織化させることができるのではないかと考えた。そこで本研究では、当研究室で開発された両親媒性双性イオンとLiTFSIの濃厚水溶液を組み合わせ、ナノ構造電解質の創成を目指した。

2. 実験[Experimental]

本研究で用いた両親媒性双性イオン **P8C3S** (Figure 1a)は、20wt%のHTFSI水溶液と混合することによりヘキサゴナルカラムナー相を発現することが先行研究²⁾より判明している。本研究において、溶媒として1, 5, 10, 20 MのLiTFSI(Figure 1b)の水溶液を調整し、**P8C3S**と様々な含液率になるように混合し、液晶相を

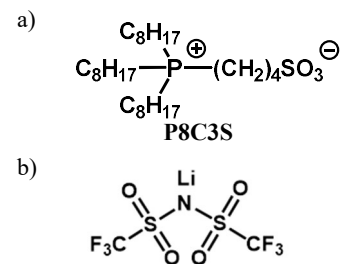


Figure 1. Molecular structure of a) **P8C3S**, b) LiTFSI.

発現するのに適した組成を偏光顕微鏡(POM)観察および X 線回折(XRD)測定により調べた。さらに、示差走査熱量(DSC)測定により、**P8C3S**/LiTFSI 複合体中における水分子の状態について考察を行った。

3.結果と考察[Results and Discussion]

P8C3S と 1, 5, 10, 20 M の LiTFSI 水溶液を混合し、液晶相を発現する含液率を POM 観察及び XRD 測定により調べた。結果を Table 1 に示す。なお、**P8C3S**/LiTFSI 複合体における溶液の重量分率を含液率、水の重量分率を含水率とする。さらに、各濃度における液晶相の POM 画像を Figure 2 に示す。

Table 1. Moisture content and molar ratio of liquid crystalline expression at each concentration of LiTFSI solution

濃度(M)	含液率 (wt%)	含水率 (wt%)	モル比 (P8C3S:水)	モル比 (P8C3S:LiTFSI)	液晶相
1	10	7.78	1:2.36	1:0.0426	Sm
5	60	24.6	1:16.9	1:1.52	Col _h
10	10	2.58	1:0.785	1:0.141	Sm
20	10	1.48	1:0.451	1:0.162	Sm

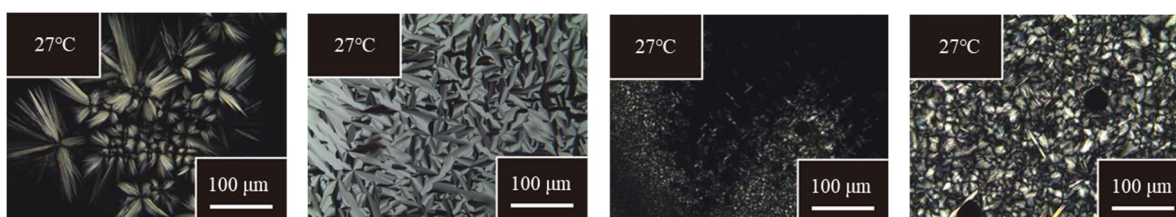


Figure 2. POM images of liquid crystalline phases of P8C3S + LiTFSI solutions.

P8C3S/LiTFSI 複合体は LiTFSI 水溶液の濃度 5 M・含液率 60%においてヘキサゴナルカラムナー相を発現した。Figure 3 に XRD 測定の結果を示す。Figure 3 より、3つの回折ピークを読み取ることができ、それぞれヘキサゴナルカラムナー相における(100), (110), (200)面に帰属できた。また、5 M 以外の濃度ではすべてスメクチック相のみを発現し、液晶相を発現する含液率は 5 M に比べて低くなった。これは、発現した液晶相の違いに加えて、LiTFSI 溶液の特性であるリチウムイオン周りの自由水の個数が 5 M で最大となり、5 M よりも濃度が高くなると自由水が減少する¹⁾ことが関係していると考えられる。

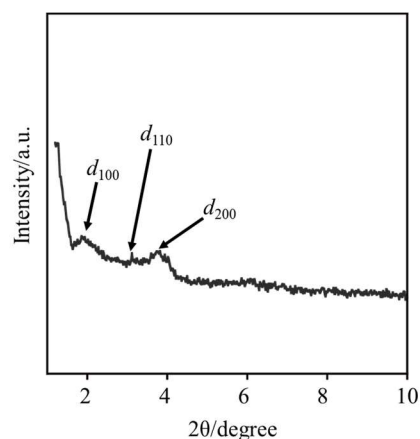


Figure 3. XRD pattern of **P8C3S** containing 60wt% of 5 M LiTFSI solution.

4. References

- 1) L. Suo, O. Borodin, T. Gao, M. Olguin, J. Ho, X. Fan, C. Luo, C. Wang, and K. Xu, *Science*, **2015**, *350*, 6263.
- 2) S. Ueda, J. Kagimoto, T. Ichikawa, T. Kato, and H. Ohno, *Adv. Mater.*, **2011**, *23*, 2071.

プロトン性溶媒中におけるリチウムイオンの回転ダイナミクス

(室蘭工大院工) ○村木幸実, 下村拓也

Rotational dynamics of lithium ion in protic solvents

Yukimi Muraki, Takuya Shimomura

Graduate School of Engineering, Muroran Institute of Technology, 27.1 Mizumoto-cho, Muroran, Hokkaido, 050-8585

E-Mail to T. Shimomura:t-shimo@muroran-it.ac.jp

Lithium ion dynamics in protic solvents were investigated using ^7Li NMR spin-lattice (T_1) relaxation measurements. The obtained T_1 values suggested that lithium ion dynamics in protic solvents (water, ethanol (EtOH), 2,2,2-trifluoroethanol (TFE), ethylene glycol (EG)) are faster in the order of water > EtOH > EG > TFE. Molecular dynamics (MD) simulations revealed that the numbers of oxygen atoms of anions interacting with lithium ions are smaller in the order of EG < water < EtOH < TFE. This suggests that lithium ion-anion interactions are weaker in the order of water > EtOH > TFE, resulting in faster motion of lithium ions in this order, except for EG.

1. 緒言

リチウムイオン電池の電解液には有機溶媒が使用されている。しかし、有機溶媒は可燃性や揮発性があるため、電池の発火や膨張を引き起こす恐れがある。そこで、電解液に水を使用することで、それらの危険性を低減する試みが行われている。Suoらは、リチウム塩水溶液の塩濃度を高めることで、水の電気化学的安定性が向上し、水をリチウムイオン電池の溶媒として使用可能になることを示した¹。このことは、水以外のプロトン性溶媒、例えばアルコールやジオールなどもリチウム塩濃度を高くすることで電解液の溶媒として使用可能になることを示唆している。リチウムイオン電池の充放電性能にはリチウムイオンの運動性が深くかかわっているが、プロトン性溶媒中におけるリチウムイオンの運動性について研究した例はほとんどない。そこで本研究では、プロトン性溶媒中におけるリチウムイオンの運動を核磁気共鳴(NMR)装置を用いた ^7Li のスピン-格子緩和(T_1)測定を行って評価することを目的とした。

2. 実験

リチウム塩には、Suoらによって報告された研究にも使用されている Li[TFSA] (Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide)を使用した。プロトン性溶媒には水(H_2O)、エタノール(EtOH)、トリフルオロエタノール(TFE)、エチレングリコール(EG)を用いた。Li[TFSA]とこれら4種類のプロトン性溶媒を、Li[TFSA]モル分率(x_{Li})が0.25になるようにそれぞれ混合し溶液を調製した。調製した溶液に対して T_1 測定を 243-343K の塩が析出しない温度で行い、リチウムイオンの運動を観測した。さらに分子動力学(MD)シミュレーションを行い、リチウムイオンまわりの溶媒和構造を明らかにした。

3. 結果と考察

T_1 測定の結果から、 H_2O 中における 7Li の T_1 は温度低下とともに単調に減少した。一方で、EtOH、TFE および EG 中における 7Li の T_1 は温度低下とともに単調に減少せず、最小値が観測された。これらのことから、 H_2O 中におけるリチウムイオンの運動は EtOH、TFE および EG 中よりも速いことが示唆される。

7Li の T_1 に最小値が観測された EtOH 系、TFE 系、EG 系は Bloembergen-Purcell-Pound (BPP) 式²(式 1)を用いてリチウムイオンの相関時間(τ_c)を求めた。

$$\frac{1}{T_1} = C \left(\frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} \right) \quad (1)$$

ここで、 C は定数であり、 T_1 が最小のとき $\omega_0 \tau_c = 2\pi \nu_0 \tau_c = 0.616$ であることがわかっている。また、 7Li の共鳴周波数 ν_0 が 194 MHz の装置を使用しているため、最小の T_1 が求めれば C が決まり、式 1 を用いて τ_c を求めることができる。

求めたリチウムイオンの τ_c を温度の逆数でプロットした図を Fig.1 に示す。図より EtOH 系、EG 系、TFE 系の順で τ_c が小さいことがわかる。 τ_c はある運動を開始してから終わるまでの時間と考えることができる。すなわち、リチウムイオンの運動は EtOH 中、EG 中、TFE 中の順で速い。以上のことから、今回用いたプロトン性溶媒中におけるリチウムイオンの運動は $H_2O > EtOH > EG > TFE$ の順に速いことがわかった。これは、リチウムイオンの溶媒和構造が溶媒中で異なるためだと考えられる。実際に MD シミュレーションを行ったところ、リチウムイオンに対してアニオンである [TFSA] の酸素が H_2O 中では約 1.8 個、EtOH 中では約 2.5 個、EG 中では約 0.8 個、TFE 中では約 3.5 個相互作用していることが明らかになった。このことから、EG を除く 3 つの溶媒については、リチウムイオンに対して相互作用している [TFSA] の酸素の数が少ない、すなわち Li[TFSA] が解離しやすいプロトン性溶媒中ほどリチウムイオンの運動が速くなったと考えられる。EG はリチウムイオンに対して相互作用しているアニオンの酸素の数が少ないが、他の 3 つの溶媒よりも粘度が高いためリチウムイオンの運動が遅くなったと考えられる。

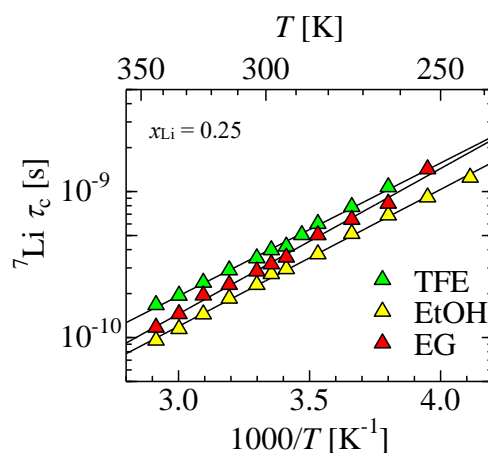


Fig. 1 τ_c values for 7Li in Li[TFSA]+EtOH, Li[TFSA]+EG and Li[TFSA]+TFE mixtures as a function of $1000/T$.

4. References

- [1] L. Suo et al. *Science*, **2015**, 350, 938.
- [2] N. Bloembergen et al. *Phys. Rev.*, **1948**, 73, 679.

シクロデキストリン包摂能を利用したイオン液体/水混合系の LCST 型相転移挙動の制御

(東京農工大学) ○山口沙緒里・中村暢文・大野弘幸・一川尚広

Controlling LCST-type phase transition behavior of ionic liquid/water mixtures using inclusion ability of cyclodextrins

Saori YAMAGUCHI, Nobuhumi NAKAMURA, Hiroyuki OHNO, Takahiro ICHIKAWA

Tokyo University of Agriculture and Technology,

t-ichi@cc.tuat.ac.jp

Cyclodextrins (CDs) are one of the representative host molecules that are used for host-guest chemistry. CD can incorporate a variety of guest molecules. We have found that some of phosphonium-type ionic liquids (ILs) show lower critical solution temperature (LCST) in water. Their phase transition temperature can be controlled by changing the ion structures of ILs. In this study, we aim to control LCST-type phase transition behavior using host-guest chemistry without changing the ion structures.

1. 緒言

ホスト-ゲスト化学とは水素結合や疎水性相互作用などの比較的弱い相互作用によって、ホスト分子の内部空間にゲスト分子が包摂され、複合体を形成する現象のことである(Fig. 1)。シクロデキストリン(CD)はグルコースが α -1,4 結合した環状オリゴ糖であり、ホスト分子として機能する代表的な分子である。CD を構成するグルコースの数が 6, 7, 8 個のものをそれぞれ α , β , γ -CD と呼び、ドーナツのような形状の内部空間にゲスト分子を取り込むことができる。ホスト-ゲスト複合体の形成にはホストとゲストの組み合わせが重要であり、ホスト分子の内部空間とゲスト分子の形状の相同性やホスト-ゲスト間相互作用が重要である。この特徴を活かし、ホスト-ゲスト化学は食品や薬学など幅広い場面で使われている。

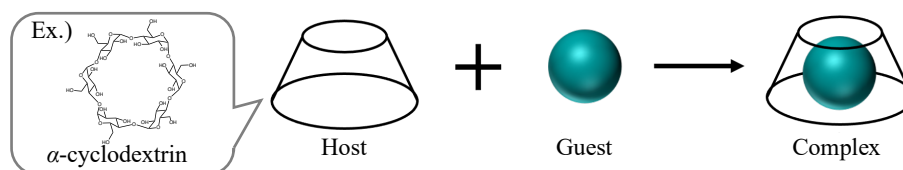


Fig. 1 A schematic image of host-guest complex formation.

ある種のホスホニウム塩型イオン液体は、水中で下限臨界溶解温度(LCST)型相転移挙動を示すことが分かっている^[1]。相転移温度はホスホニウムカチオンのアルキル鎖の長さやアニオン種の選択などによりイオン液体の親水性/疎水性のバランスを変えることで調整することができる^[2]。しかし、イオン構造を変えることでその他の物性も変化する可能性や、目標値に合わせた相転移温度制御は容易ではない。そのため、イオン構造を変更する以外の手法で相転移温度を制御する技術が重要ではないかと考えた。

本研究では相転移温度を制御する新たな方法としてホスト-ゲスト化学が応用できるのではないかと注目した。LCST 型相転移挙動を示す代表的なイオン液体の 1 つである [P4444][TsO]^[3]を用い、CD 添加によりイオン液体/水混合系の相転移挙動が変化するか調べた。

2. 実験

[P₄₄₄₄][TsO](Fig.2)を既報に従って合成した。[P₄₄₄₄][TsO]を水と混同し、[P₄₄₄₄][TsO]/水混合液を調整した。この混合液に、様々な濃度になるように α -CDを加えた。得られた混合水溶液のLCST相転移挙動を透過率測定により評価した。また、¹H NMR測定、1D NOESY測定を行い、溶液中での包摂挙動やホスト-ゲスト複合体形成について考察した。

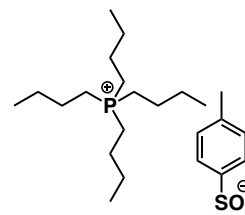


Fig. 2 Structure of [P₄₄₄₄][TsO].

3. 結果と考察

[P₄₄₄₄][TsO]に対する α -CDのモル比が0.01~0.1になるような水溶液を作製し、それらの透過率の温度変化を測定することで、LCST型相転移温度を調べた。 α -CD濃度が高くなるに従い、相転移温度が上昇することが分かり、少量の α -CDにより相転移温度を大幅に変えることが可能であることが分かった(Fig. 3)。

続いて α -CDを含む[P₄₄₄₄][TsO]/水混合液に対して¹H NMR測定を行った。一般的に α -CD内部に何らかのゲスト分子が包摂されると、 α -CDの内側に位置しているH3とH5に由来するシグナルが高磁場シフトすることが知られている^[4]。本研究では[P₄₄₄₄][TsO]の添加に伴いCDのH3とH5の高磁場シフトが確認された。 α -CD内に[P₄₄₄₄][TsO]が包摂されたと考えられる(Fig. 4)。

[P₄₄₄₄][TsO]のカチオンもしくはアニオンのどちらかが α -CD内に包摂されているか調べるために、1D NOESY測定を行った。この測定ではあるプロトンを励起した際に、そのプロトンと空間的に近い位置(6Å以内)に存在しているプロトンのNOEが観察されるため、どのプロトン同士が近接しているのか調べることができる。本研究ではアニオンのメチル基、カチオンのアルキル末端のメチル基のプロトンをそれぞれ選択的に励起して測定を行い、 α -CDの内側に位置しているH3とH5のプロトンとの相関を調べた。その結果、カチオンのアルキル末端のメチル基のプロトンを励起させて測定した時の方が、アニオンのプロトンを励起した時と比べて、 α -CDのH3とH5とのNOEを明確に観測することができた。[P₄₄₄₄][TsO]のカチオンが α -CD内部に包摂されることが分かった。

以上の結果からLCSTを示すイオン液体/水混合系にCDを加えることで、ホスト-ゲスト複合体が形成され、それに伴い相転移温度を制御できることが分かった。

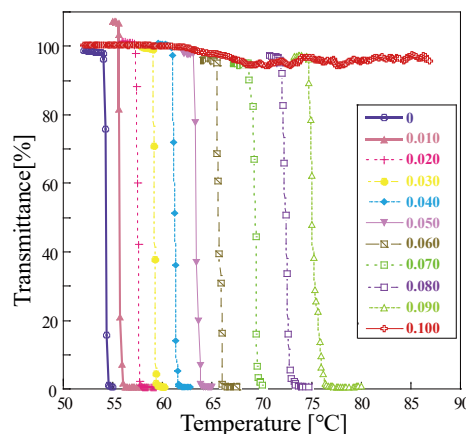


Fig. 3 Temperature dependence of the transmittance of the aqueous solution of [P₄₄₄₄][TsO] containing various amount of α -CD.

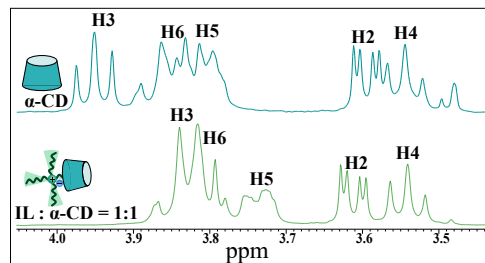


Fig. 4 ¹H NMR spectra of α -CD/[P₄₄₄₄][TsO]/water mixtures.

4. References

- [1] K. Fukumoto, H. Ohno, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 1852.
- [2] Y. Kohno, S. Sita *et al.*, *Polym. Chem.*, **2015**, 6, 2163-2178.
- [3] Y. Kohno, H. Arai, H. Ohno, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 4772.
- [4] F. Bétermier *et al.*, *Commun. Mater.*, **2020**, 59, 1.

アミド類やカルバミド類と AlCl_3 混合物の相挙動と アルミニウムスペシエーション

(¹新潟大学,²新潟大院自然,³鹿児島大院理工,⁴神戸大院工,⁵東京大院工,⁶京都大院工)
○永峯秀星¹,大谷恵理香²,韓智海²,神崎亮³,牧秀志⁴,北田敦⁵,邑瀬邦明⁶,梅林泰宏²

Phase behavior and aluminum speciation for mixtures for amides and carbamides with aluminum chloride

Shusei Nagamine¹, Erika Otani², Jihae Han², Ryo Kanzaki³, Hideshi Maki⁴, Atsushi Kitada⁵,
Kuniaki Murta⁶, Yasuhiro Umebayashi²

¹Department of Chemistry, Faculty of Science, Niigata university, ²Graduate School of science and technology, Niigata university, ³Graduate School of science and engineering, Kagoshima university, ⁴Graduate School of engineering, Kobe university, ⁵Graduate School of engineering, Tokyo university, ⁶Graduate School of engineering, Kyoto university

E-Mail to Yasuhiro Umebayashi: yumescc@chem.sc.niigata-u.ac.jp

A non-aqueous electrolytic bath capable of electrodeposition at room temperature has been developed because the deposition potential of aluminum is lower than the decomposition potential of water. Binary mixtures in which an excess amount of AlCl_3 is mixed with acetamide or urea remain liquid state at room temperature, and Al electrodeposition occurs at room temperature. Although these mixtures have been called as solvate ionic liquids or deep eutectic solvents, their detailed thermophysical properties are unknown. In this study, we investigated the phase behavior of acetamide or urea and AlCl_3 mixtures and performed ²⁷Al NMR speciation analysis, aiming to clarify the origin of these mixtures being liquid at room temperature and the molecular factors in room temperature Al electrodeposition.

1. 緒言

アルミニウムの析出電位は水の分解電位より低であり、室温で電析可能な非水系電解浴の研究が進められている。次世代室温 Al 電析電解浴としてジグリム($\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_3$)や、 γ -ブチロラク톤を溶媒とした超濃厚電解質溶液が報告されている。^[1,2] また、アセトアミド (AA) や尿素 (Ur) に AlCl_3 が過剰量溶存する二成分混合物は室温で液体であり、Al 電析が室温で起きる。^[3] これらの混合物は溶媒和イオン液体 (SIL)、深共融溶媒 (DES) と呼ばれているものの、その相図や Al^{3+} の溶存状態が不明である。本研究では、これらの混合物が室温で液体である起源や室温 Al 電析出の分子論的要因を明らかにすることを目指し、アミド類やカルバミド類と AlCl_3 混合物の相挙動を調べ、²⁷Al NMR スペシエーション分析を行った。

2. 実験

熱重量測定 (TG) は Rigaku TG-DTA8122 Thermo plus EVO2、示差走査熱量 (DSC) は Rigaku DSC vesta Thermo plus EVO2 を用いた。どちらも昇温速度は 5 K/min、Ar 雰囲気下で測定した。また、²⁷Al NMR は Bruker 400 MHz を用いて測定した。

3. 結果と考察

Fig.1 に AlCl₃-AA 混合物の相図を示す。AlCl₃ モル分率 $x_{\text{AlCl}_3} = 0$ から 0.4 の組成では融解・凝固が観測されたものの、 $0.5 < x_{\text{AlCl}_3} < 0.55$ の組成では、AA の融解・凝固とともにガラス転移が観測された。 $x_{\text{AlCl}_3} = 0.55$ 以上では、AA の融解・凝固が観測されず、ガラス転移のみが観測された。二成分混合系の理想的な融点から、観測されたガラス転移点との差 ΔT は、AlCl₃-AA 混合物では $\Delta T = 206^\circ\text{C}$ 、AlCl₃-Ur 混合物では $\Delta T = 223^\circ\text{C}$ であった。これは深共融溶媒である塩化コリン-尿素の $\Delta T = 172^\circ\text{C}$ [4] よりも大きな値である。AlCl₃ と AA や Ur との混合物は、ガラス転移のみを示して結晶化せず、SIL や DES とは異なる相挙動を示す。われわれは、これら混合物をガラス形成液体電解質 (GLE) と呼ぶべき新たな液体群と考えている。

希薄溶液の束一的性に基づく凝固点降下 ΔT_m は、(1) 式で表される。

$$\Delta T_m = \frac{RT_m^2}{\Delta_m H} x_2 \quad (1)$$

ここで、 T_m および $\Delta_m H$ 、 R 、 x_2 は、それぞれ、純溶媒の融点および純溶媒の融解エンタルピー、気体定数、溶質のモル分率である。Fig.1 の破線は、(1) 式から求めた融点であり、AlCl₃-AA 混合物のガラス転移点は、希薄溶液の束一的性による凝固点降下よりはるかに低い温度である。また、濃厚溶液に関する凝固点降下の拡張式は、(2) 式で表される。

$$\Delta T_m = \frac{\Delta_m H - 2RT_m \ln a_1 - \sqrt{2\Delta C_p T_m^2 R \ln a_1 + (\Delta_m H)^2}}{2\left(\frac{\Delta_m H}{T_m} + \frac{\Delta C_p}{2} - R \ln a_1\right)} \quad (2)$$

ここで、 a_1 および ΔC_p はそれぞれ溶媒の活量および溶媒の固体と液体の熱容量差である。(2) 式によれば、 T_m 、 $\Delta_m H$ 、 ΔC_p は、新たな DES、GLE 探索の指標となると考えられる。

4. References

- 1) Kitada *et al.*, *Electrochimica Acta*, **2016**, 211, 561-567.
- 2) Wen *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, 11, 1589-1593.
- 3) Lia *et al.*, *Electrochimica Acta* **2015**, 180, 811-814.
- 4) Abbott *et al.*, *Chem Comm*, **2003**, 70-71.1
- 5) Umebayashi *et al.*, *Faraday Discuss.*, **2024**.

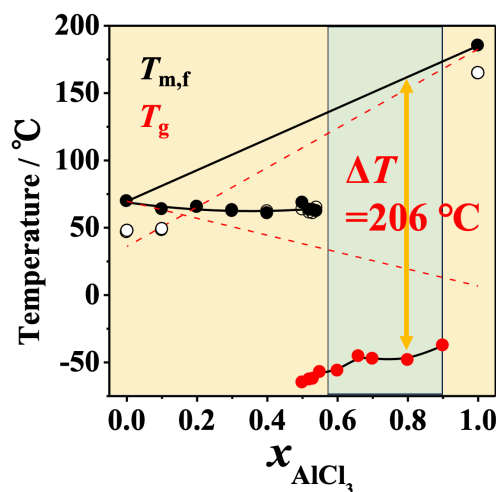


Fig.1. Phase diagram of AlCl₃-acetamide mixture.

非対称ジェミニ型カチオン界面活性剤を用いた 磁性イオン液体の液-液相分離

(東理大院工) ○糟谷 直希, 矢田 詩歩, 近藤 行成

Phase separation of magnetic ionic liquids with asymmetric cationic gemini surfactants in water

Naoki Kasuya, Shihō Yada, Yukishige Kondo

Tokyo University of science

ykondo@rs.tus.ac.jp

Surfactants with hydrophilic and hydrophobic groups in their molecules aggregate in aqueous solution to spontaneously form molecular aggregates such as micelles and vesicles. Therefore, dissolve substances can be dispersed in water by being incorporated within molecular assemblies. Stimuli-responsive surfactants that change their physical properties according to external stimuli such as light, temperature, and pH have been reported. However, there are concerns about the effects of shielding materials such as paper and skin. So, we focused on magnetic fields. In this study, 14 paramagnetic surfactants were synthesized from cationic gemini surfactants and iron(III) chloride. Their magnetic field response and behavior of these surfactants in aqueous solution were investigated.

1. 緒言

分子内に親水基と疎水基を有する界面活性剤は、水溶液中で会合してミセルやベシクルなどの分子集合体を自発形成する。そのため、難溶性物質を分子集合体に取り込むことで水に溶解できる。これまで薬剤などの分子カプセルへの応用を目的に、光や pH などの外部刺激で溶液物性を制御可能な分子が合成されてきた^{1,2)}。しかし、これらの外部刺激は紙や皮膚といった遮蔽物による影響が懸念される。そこで、磁場を外部刺激とした物性制御に着目した。磁場を用いることで、皮膚の上からでも薬剤輸送や薬剤放出を制御できることが期待される。また、水溶液から磁場応答性界面活性剤を分離可能となれば、抽出媒体への貢献にも期待できる。本研究では、非対称ジェミニ型カチオン界面活性剤 ($C_{12}\text{-}s\text{-}C_n\text{ } 2\text{Br}$, $n = 5\text{-}11$, $s = 2, 3$, Figure 1) に常磁性を付与した 14 種類の磁場応答性界面活性剤 ($C_{12}\text{-}s\text{-}C_n\text{ } 2\text{FeCl}_3\text{Br}$, Figure 1) を合成し、これらの界面活性剤の磁場応答および水溶液中での挙動について検討した。

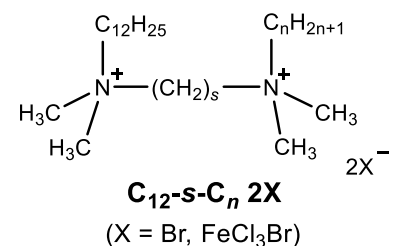


Figure 1. Structure of cationic gemini surfactant.

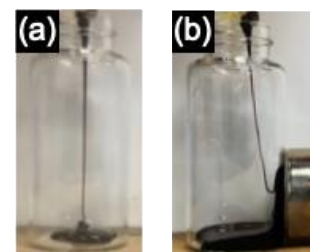


Figure 2. Magnetic ionic liquids ($C_{12}\text{-}3\text{-}C_6\text{ } 2\text{FeCl}_3\text{Br}$). (a) without magnet field. (b) with magnet field.

2. 実験

非対称ジェミニ型カチオン界面活性剤 $C_{12-s-C_n} 2Br$ は既報に従い 2 段階で合成した³⁾。次に、 $C_{12-s-C_n} 2Br$ と塩化鉄(III)を等モル混合することで磁場応答性ジェミニ型カチオン界面活性剤 $C_{12-s-C_n} 2FeCl_3Br$ を得た。 $C_{12-s-C_n} 2Br$ は核磁気共鳴 (^1H-NMR) により同定し、 $C_{12-s-C_n} 2FeCl_3Br$ は紫外可視分光法 (UV-Vis) で分子構造を確認した。 $C_{12-s-C_n} 2FeCl_3Br$ の磁場応答性は、ネオジム磁石 (642 mT) を近づけること確認した。水溶液中における挙動は、 $C_{12-s-C_n} 2FeCl_3Br$ の飽和水溶液を用いて調べた。一部水溶液において液-液相分離が確認されたため、上相と下相の溶存状態を評価し、各相の磁場や温度に対する状態変化を観察した。

3. 結果と考察

磁場応答性ジェミニ型カチオン界面活性剤は常磁性を示し、100 °C以下に融点を有するイオン液体であった (Figure 2)。なかでも、 $C_{12-3-C_8} 2FeCl_3Br$ が最も低い融点を示した。低融点の理由として、イオン半径増加による格子エネルギーの低下や、非対称な構造による配置エントロピーの増加などが考えられる。融点がアルキル鎖長 n に対して極小点を示すことに関しては、ファンデルワールス力による結晶化が考えられ、 $n = 8$ 付近でイオン性と有機性が入れ替わるためと考える。

磁場応答性界面活性剤 $C_{12-2-C_{11}} 2FeCl_3Br$ の飽和水溶液は、調製直後は黄色～褐色の透明液体であったが、徐々に白濁し、二つの液相に分離した (Figure 3(a)-(c))。Figure 3(b)を微分干渉顕微鏡で観察すると、10~50 μm の球状粒子が多数観察された (Figure 4)。したがって、上相は平衡溶液相であり、下相はコアセルベート相であると推測される。また、上相と下相にレーザーを照射すると、上相ではチンダル現象がみられたが、下相は透過した (Figure 3(d)(e))。これより、上相ではミセルを形成し、下相ではスポンジ状構造のコアセルベートを形成していることが考えられる。相分離後の水溶液にネオジム磁石を近づけると、下相が強く応答 (Figure 3(f)) したことから、上相が希薄なミセル相、下相が濃厚なコアセルベート相であることが示唆される。次に、 $C_{12-2-C_{10}} 2FeCl_3Br$ および $C_{12-2-C_{11}} 2FeCl_3Br$ 飽和水溶液の温度を変化させた。その結果、前者は加熱によって濁りが生じ、後者は冷却によって白濁することを確認した。

4. References

- 1) Takahashi, Y.; Yamamoto, Y.; Hata, S.; Kondo, Y. *J. Colloid interface Sci.* **2013**, *470*, 370.
- 2) Sugai, J.; Saito, N.; Takahashi, Y.; Kondo, Y. *Colloids Surf. A* **2019**, *572*, 197.
- 3) Kawai, R.; Yada, S.; Yoshimura, T. *ACS omega* **2019**, *4*, 14242.

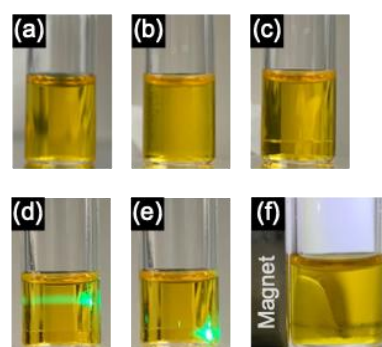


Figure 3. Coacervation of $C_{12-2-C_{11}} 2FeCl_3Br$ aqueous solution. (a) after preparation. (b) after 20 minutes. (c) after 42 hours. (d) irradiate upper phase with a laser. (e) irradiate lower phase with a laser. (f) apply magnet field.

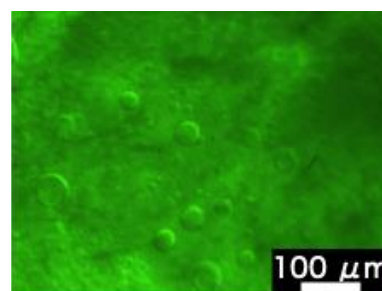


Figure 4. Differential interference photomicrograph of coacervates formed from $C_{12-2-C_{11}} 2FeCl_3Br$ aqueous solutions.

ホスホニウムイオン液体の蛍光特性の温度依存

(防衛大学校 機能材料工学科) ○丸山修生、根本文也、阿部洋

Temperature dependence of photoluminescence property of phosphonium ionic liquids

Shusei Maruyama, Fumiya Nemoto, Hiroshi ABE

¹Dept. of Mater. Sci. & Eng., National Defense Academy.

em62023@nda.ac.jp

Phosphonium-based ionic liquid -trihexyltetradecylphosphonium($[P_{14.666}]_2$) $[MnBr_4]$ series - were newly synthesized. The volume of prepeak derived from nanostructure was increased upon heating by using small-angle x-ray scattering. It was shown that the photoluminescent intensity gradually increased upon heating until 403K. It increased approximately 4-fold, compared to PL intensity at 303K. It was found that the PL intensity increased in conjunction with increasing volume of nanostructure.

1. 緒言

イオン液体を用いた蛍光体は、有機無機ハイブリッド材料分野で広く研究されている。アニオンに Mn 錯体を用いた有機無機ハイブリッド系のイオン結晶は、ランタノイド錯体や Pb 錯体の蛍光体に比べ、比較的安価でかつ毒性がないといった観点から研究されている [1, 2]。しかし、蛍光は Mn 錯体-Mn 錯体距離や Mn 錯体の周囲環境に大きく影響を受けるため、固相-固相転移や固相-液相転移で消光する傾向にある。

トリヘキシルテトラデシルホスホニウム系 ($[P_{14.666}]^+$) イオン液体はナノ構造を有することが、X 線小角散乱と分子動力学シミュレーションにより、明らかにされている [3-5]。更に、昇温 (~400K) 過程で、そのナノ構造の体積が増加することが報告されている [3-5]。

本研究では、イオン液体のナノ構造と昇温過程のナノ構造の体積の増加による蛍光特性の変化に着目した。液体状態でナノ構造を持つ室温イオン液体 $[P_{14.666}]^+$ カチオンに金属錯体アニオン ($MnBr_4$) を導入することにより、液体状態で蛍光する新規のイオン液体をつくとともに、その蛍光特性の温度依存性を調べた。

2. 実験

$[P_{14.666}][Br]$ と $MnBr_2 \cdot 4H_2O$ を混ぜ、真空乾燥機で脱水し、 $[P_{14.666}]_2[MnBr_4]^+ X[P_{14.666}][Br]$ ($X=0, 1/2, 1, 2, 4$) を調整した。それらの試料を蛍光分光光度計で蛍光・励起スペクトル及び

蛍光強度の温度依存性を測定し、評価した。

3. 結果と考察

Fig. 1 に $[P_{14.666}]_2[MnBr_4]+2 [P_{14.666}][Br]$ の蛍光スペクトルを示す。励起スペクトル (PLE) 344nm 由来の 403nm (紫色) の蛍光と、528nm (緑色) の蛍光スペクトルの 2 色のピークが観測された。四面体マンガン錯体は、緑色領域で発光することが知られているため、528nm 由来のスペクトルは四面体マンガン錯体由来のピークである。403nm のスペクトルは、純粋な $[P_{14.666}][Br]$ でも確認されたため、有機物 ($[P_{14.666}]^+$ カチオン) 由来の蛍光である。

Fig. 2 に、それぞれの PLE 由来の蛍光強度の温度依存性を示す。 $[P_{14.666}]^+$ カチオン由来の蛍光 (PLE 344nm) は、温度上昇に伴い、徐々に温度消光した。四面体マンガン錯体由来の蛍光 (528nm) は、313K から 373K 間の昇温により、強度が 2 倍から 4 倍程度、蛍光強度が増加した。373K から 503K 間の昇温により、徐々に蛍光強度が減少した。四面体マンガン錯体の蛍光は、四面体マンガン錯体間の距離や、周囲の環境に強く影響を受ける。緒言で述べた通り、 $[P_{14.666}]^+$ 系のイオン液体は、温度上昇に伴い、ナノ構造の体積が増加する。 $[P_{14.666}]_2[MnBr_4]$ は X 線小角散乱の結果から、ナノ構造の体積が増加することが明らかになっている。これらのことから、この昇温に伴う蛍光強度増加のプロセスは、ナノ構造の体積増加由来の、蛍光強度増加の可能性があると考えている。

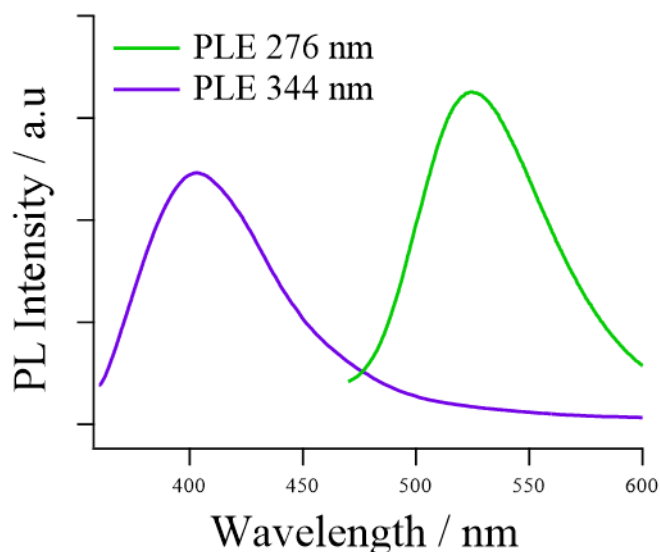


Fig.1. Photoluminescence (PL) spectra of $[P_{14.666}]_2[MnBr_4]+2[P_{14.666}][Br]$

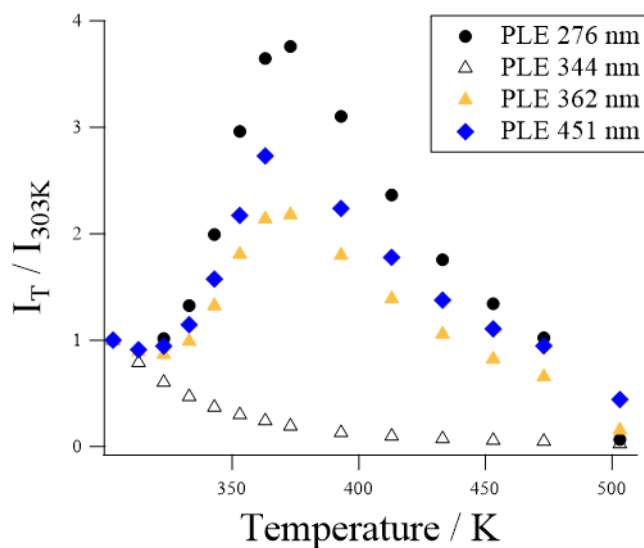


Fig.2. Temperature dependence of PL spectra of $[P_{14.666}]_2[MnBr_4]+2[P_{14.666}][Br]$

4. References

- 1) H. Abe, et al, Chem. Phys. 570, 111872 (2023)
- 2) S. Shimono, et al, Materials Research Bulletin, 159, 112103 (2023)
- 3) J. J. Hettige, J. C. Araque, H. K. Kashyap and J. Margulis, et al, *J. Chem. Phys.* 144, 121102 (2016)
- 4) L. Gontrani, O. Russina, F. L. Celso, R. Caminiti, G. Annat and A. Triolo, *J. Phys. Chem. B* 113, 9235-9240 (2009)
- 5) H. K. Kashyap, C. S. Santos, H. V. R. Annapureddy, N. S. Murthy, C. J. Margulis and E. W. Castner, Jr, Faraday Discuss, 154, 133-144(2012)

フェニルアゾ基を導入したイミダゾリウムカチオンの Z-E 異性化反応に対する溶媒粘性やアニオン依存溶媒和の効果

(¹ 神奈川大院理) ○伊藤雄介¹、河合明雄¹

Effects of solvent viscosity and anion dependent solvation on the Z-E isomerization of imidazolium cations with phenylazo group

¹Yusuke Ito, ¹Akio Kawai

¹Graduate School of Science, Kanagawa University, Japan

r201903046tm@jindai.jp

To develop photochromic ionic liquids, we studied thermal isomerization reaction of 2-phenylazo-1,3-dimethylimidazolium (2PAdmim⁺) by means of UV-vis absorption spectroscopy. This imidazolium cation is characterized by phenylazo substituent at C2 position and the lowest energy structure is E-form. To understand unimolecular thermal isomerization mechanism of 2PAdmim⁺, we examined solution samples in imidazolium-based ionic liquids with different anions. Temporal evolutions of absorbance change were monitored at 358 nm $\pi\pi^*$ band after Z-form was generated by UV irradiation of E-form solution. The thermal isomerization rate constants were determined from a linear analysis of the logarithm of 358 nm absorbance change for various temperatures from 20°C to 60°C. The results show that the rate increases with raising temperature. It was also found that the rate changes largely depending on the anion component of solvent ionic liquids.

1. 緒言

イオン液体の構成イオンに光応答性官能基が導入されたものは、フォトクロミズムを示すことがある。これまで、アゾベンゼン、ジアリールエテン、スピロピランなどの誘導体を含むものがフォトクロミックイオン液体として報告されている。当研究室では、イミダゾリウムカチオンに光応答性のフェニルアゾ基を導入した、2-phenylazo-1-methyl-3-alkyl-imidazolium (2PARmim⁺, R=alkyl)を開発しており、alkyl 基に hexyl をもつものがアニオンの種類によっては室温付近で液体であることを報告している^{1),2)}。このアゾ色素イオン液体のフォトクロミズムは、一般的なアゾ色素分子の場合と異なり、熱異性化反応速度が速く、速度が二成分存在する¹⁾。我々はこの特徴の原因を調べるため、2PARmim⁺ の希薄溶液を用いて、2PARmim⁺単分子での熱異性反応機構の解明を目指す。研究対象分子には、フェニルアゾ置換カチオンのプロトタイプとして alkyl 基が methyl である 2PAdmim⁺ (Fig.1)を用いた。

アゾ化合物の熱異性化反応機構は広く研究が行われており、フェニル基の NN 結合

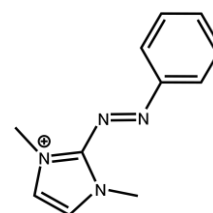


Fig.1 Structural formula of 2PAdmim⁺

がねじれて回転する rotation と C-NN-C 結合角が平面内で変化する inversion の 2 種類が提案されている³⁾。これらの反応機構では、活性化エネルギーの値が大きく異なり、この値を基に 2 つを実験的に識別できる。本研究では、活性化エネルギーの分光計測を通し、フェニルアゾ置換したカチオンの熱異性化反応機構の解明を行う。

2. 実験

溶質には熱的に安定な 2PAdmim⁺ の E 体を用いた。これを希釈するイオン液体として、アルキル鎖長の異なるイミダゾリウム系イオン液体([Cnmim][Tf₂N] n = 1,2,3,4,6,8,10,12)とアニオンの異なるイミダゾリウム系イオン液体([C₄mim][X]、X = Tf₂N, BF₄, PF₆, dca, MeSO₄)を使用した。2PAdmim⁺を溶解させた試料に水銀灯を照射して Z 体としたあと、光異性化反応により E 体に戻る過程を紫外可視吸収スペクトル観測でモニタした。試料の温度を 20~60 °C の範囲で調節し、上述の吸光度の時間変化測定から熱異性化反応速度定数を決定した。また、アレニウスプロットより熱異性化反応速度定数の活性化エネルギーを決定した。

3. 結果と考察

各温度において、2PAdmim⁺を希薄した[C₄mim][Tf₂N]溶液に水銀灯を照射して Z 体とした。遮光した時刻を 0 s とし、60 s 間隔で吸収スペクトル測定を随時行って熱異性化反応を観測した。Fig.2 は[C₄mim][Tf₂N]溶液の観測結果で、元の E 体の 358 nm の吸光度 A_E と遮光後の吸光度 A_Z との差を各時刻に対してプロットしたものである。吸光度の差は、単一指数関数的に減衰し、Z 体から E 体への熱異性化反応は一次反応で進行することが分かった。直線は 20 ~ 60 °C の範囲で高温になるほど急勾配になり、温度が上昇するに伴って熱異性化反応速度定数が速くなることが分かる。アレニウスプロットから活性化エネルギーは 72 ± 8 kJ/mol と求まり、熱異性化反応機構は inversion に典型的と解釈した³⁾。

Fig.3 は、異なるアニオンのイオン液体に対する計測結果で、イオン液体中の熱異性化反応速度はアニオン種に依存して著しく異なることが示された。当日は、イオン液体中の熱異性化反応速度と活性化エネルギーを示し、2PAdmim⁺の熱異性化機構について議論する。

4. References

- 1). A.Kawai, et. al, *Chem. Lett.*, (2010), 39, 230-231
- 2). T.Asaka, et. al, *J. Photochem, Photobiol. A* 209 (2010)
- 3). Asano, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 1205-1206

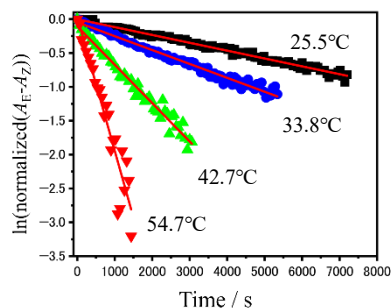


Fig.2 Time profiles of the absorbance difference ($A_E - A_Z$) of 2PAdmim⁺ in [C₄mim][Tf₂N].

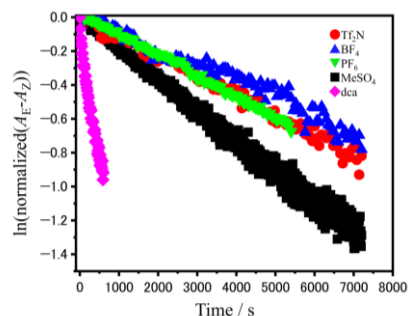


Fig.3 Time profiles of the absorbance difference ($A_E - A_Z$) of 2PAdmim⁺.

下限臨界溶解温度 (LCST) 型相転移を示すイオン液体/水混合系に対する無機塩添加の影響

(東京農工大 工・機能イオン液体研究拠点)

○山川瑞貴、高橋拓海、田中正樹、一川尚広、中村暢文

Effects of addition of inorganic salts on ionic liquid/water mixed systems exhibiting lower critical solution temperature (LCST) type phase transitions

Mizuki Yamakawa, Takumi Takahashi, Masaki Tanaka, Takahiro Ichikawa, Nobuhumi Nakamura*

Department of Biotechnology and Life Science and Functional Ionic Liquid Laboratories,

Tokyo University of Agriculture and Technology

*E-mail: nobu1@cc.tuat.ac.jp

Mixed entropy batteries (MEBs) that can generate electricity using differences in salt concentration have been reported. As one method of generating the difference in salt concentration, we focused on the lower critical solution temperature (LCST) type phase transition in mixed systems of ionic liquids and water. In our previous research, we discovered tetrabutylphosphonium *p*-toluenesulfonate ($[P_{4444}][TsO]$)/water mixture with inorganic salts (lithium chloride) exhibiting an LCST type phase transition. We succeeded in generating electricity using this mixture as an electrolyte. However, the actual change in lithium ion and chloride ion concentrations before and after the phase transition is not clear. In this study, we measured the concentration of each ion in the entire system during miscibility and in the upper and lower layers during phase separation. Furthermore, more lithium chloride was added to the system, and changes in the concentration of each ion in the system and phase transition temperature were investigated.

1. 緒言

混合エントロピー電池 (MEB) という、塩濃度差を利用し電力を獲得する発電方法が報告されている¹⁾。我々は、イオン液体の示す下限臨界溶解温度 (LCST) 型相転移に着目し、温度変化に伴う相転移によって塩濃度差を生じさせ、MEB に利用することを検討した。これまでの研究で、tetrabutylphosphonium *p*-toluenesulfonate ($[P_{4444}][TsO]$) (Fig. 1) /水混合系が LCST 型相転移を示すことが知られており、 $[P_{4444}][TsO]$ と水の混合物に電荷担体として塩化リチウム (LiCl) を添加した $[P_{4444}][TsO]/LiCl$ 水溶液混合系を電解液に用いた MEB での発電に成功している (Fig. 2)²⁾。この系では相分離後の水 rich 層 (下層) に LiCl が濃縮されることを利用して発電を行っていたが、相転移によるリチウムイオン (Li^+)、塩化物イオン (Cl^-) の濃度変化の詳細については明らかになっていなかった。そこで本研究ではまず、この系の相分離前の全溶液、相分離後の上層、下層における各イオンの組成を調べた。また、LiCl の添加量を増

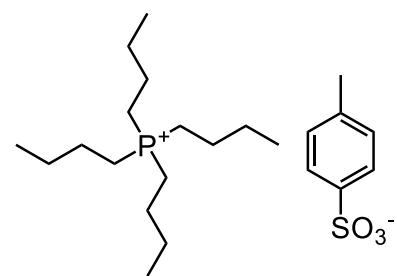


Fig. 1 Structure of $[P_{4444}][TsO]$.

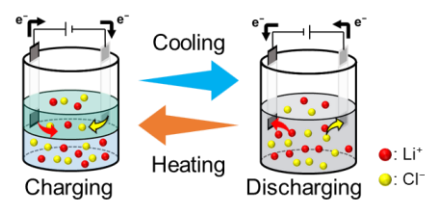


Fig. 2 Power generation in MEB using $[P_{4444}][TsO]/LiCl$ aqueous mixture as an electrolyte.

やした際、相転移温度がどのように変化するか、また各層のイオンの組成がどのように変化するか調べた。

2. 実験

[P₄₄₄₄][TsO]と水を 500 mg : 500 mg で混合した系に対し、それぞれ 0.5 mmol、1.0 mmol、1.5 mmol、2.0 mmol、2.5 mmol の LiCl を添加した計 5 種のサンプルを調製した。まず分光光度計を用いた透過光測定により、これらサンプルの相転移温度を評価した。さらに、相分離前の全溶液、相分離後の上層、下層における [P₄₄₄₄]⁺、[TsO]⁻、Li⁺、Cl⁻ の濃度について、それぞれ ¹H-NMR、⁷Li-NMR、Mohr 法による定量分析を行った。

[P₄₄₄₄]⁺、[TsO]⁻ の濃度の測定 内標準物質としてマレイン酸を用いて ¹H-NMR 測定し、各層の [P₄₄₄₄]⁺、[TsO]⁻ の質量モル濃度を算出した。

Li⁺ 濃度の測定 1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 M の LiCl 水溶液を調製し、⁷Li-NMR 測定を行い、検量線を作成した。検量線を用いて各層の Li⁺ の質量モル濃度を算出した。

Cl⁻ 濃度の測定 (Mohr 法) サンプルを水に溶かし、K₂CrO₄ を加えた後、0.1 M の AgNO₃ を滴下した。Ag₂CrO₄ の赤褐色沈殿が生じた時点で、サンプル中の Cl⁻ は全て AgCl の白色沈殿として析出したものと仮定し、AgNO₃ の添加量から各層の Cl⁻ の質量モル濃度を算出した。

3. 結果と考察

Fig. 3 に [P₄₄₄₄][TsO]/水混合物に 0.5 mmol の LiCl を添加した系（発電に成功している系）における [P₄₄₄₄]⁺、[TsO]⁻、Li⁺、Cl⁻ の相分離前後の濃度を算出した結果を示す。相分離後 [P₄₄₄₄]⁺、[TsO]⁻ の濃度は下層より上層の方が高い。一方で Li⁺、Cl⁻ の濃度は上層より下層の方が高いことが示された。この結果から、相分離後の上層より相分離前の全溶液の方が Li⁺、Cl⁻ 濃度は高いことが示され、濃度差が発電に寄与していることが明らかになった。Fig. 4 に上記の系に加えて、[P₄₄₄₄][TsO]/水混合物に 1.0 mmol、1.5 mmol、2.0 mmol、2.5 mmol の LiCl を添加した系におけるそれぞれの相転移温度を評価した結果を示す。LiCl の添加量増加に伴って、相転移温度は低下することが示された。これは、添加した LiCl（無機塩）の塩析効果により、[P₄₄₄₄][TsO] の脱水和が生じやすくなったためだと考えられ、既報と同様の挙動であることが確認された³⁾。現在、[P₄₄₄₄][TsO]/水混合物に LiCl を 1.0、1.5、2.0、2.5 mmol 加えた系について、相分離前の全溶液、相分離後の上層、下層の各種イオン濃度の定量分析を行っており、結果を踏まえ、LiCl の添加量と濃度差の関係を検討する。今後は、最も Li⁺、Cl⁻ の濃度差が大きくなる系を作製し、MEB の電解液に用いて MEB の評価を行う予定である。

4. References

- 1) F. La Mantia *et al.*, *Nano Lett.* **2011**, 11, 1810-1813.
- 2) 柴田大貴、大野弘幸、中村暢文、「LCST 型相転移挙動を示すイオン液体/LiCl 水溶液を用いた混合エントロピー電池」、2018、電気化学会第 85 回大会、PS-40
- 3) H. Ohno *et al.*, *Macromol. Rapid Commun.*, **2016**, 37, 1130-1134.

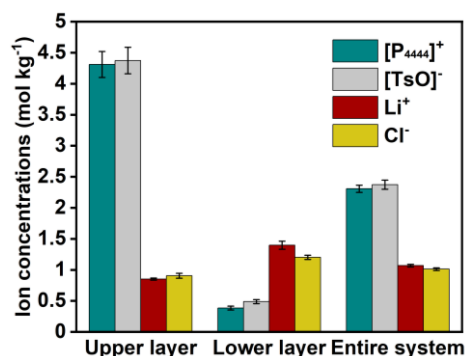


Fig. 3 Molalities of [P₄₄₄₄]⁺, [TsO]⁻, Li⁺ and Cl⁻ in the entire system, upper layer, and lower layer of [P₄₄₄₄][TsO]/water mixture with 0.5 mmol LiCl.

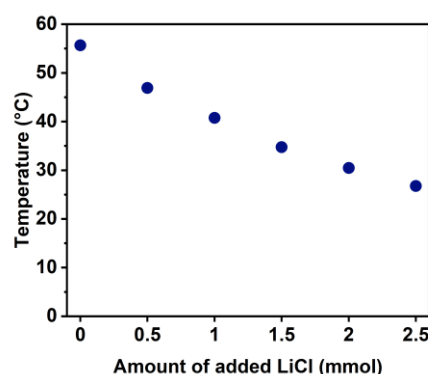


Fig. 4 Phase transition temperatures of [P₄₄₄₄][TsO]/water mixed system with various amount of LiCl.

イミダゾリウム系イオン液体+ホスホニウム系イオン液体混合物の相分離挙動におよぼす親水性置換基の効果

(室蘭工大院工) ○結城翔太, 下村拓也

Hydrophilic Substituent Effects of Cation on Phase Behavior of Imidazolium-based Ionic Liquid + Phosphonium-based Ionic Liquid Mixtures

Shota Yuki, Takuya Shimomura

Graduate School of Engineering, Muroran Institute of Technology

t-shimo@muroran-it.ac.jp

We investigated hydrophilic substituent effects of imidazolium cation on phase behavior of imidazolium-based ionic liquid (IL) + phosphonium-based IL mixtures with a common anion. The phase separation temperatures of IL+IL mixtures with a cation containing a hydrophilic group (cyano or hydroxy group) are drastically higher than those with an alkyl group. Moreover, the phase separation temperatures of IL+IL mixtures with a cyano group are higher than those with a hydroxy group. These results show that the phase behavior of IL+IL mixtures with a common anion is drastically affected by the functional group of the cation.

1. 緒言

当研究室では、共通アニオンとして bis(trifluoromethanesulfonyl)amide ([TFSA]⁻) (Fig.1)を有するイミダゾリウム系イオン液体(IL)+ホスホニウム系 IL 混合物の相分離挙動について明らかにしてきた。これまでの研究結果から、IL+IL 混合物の相分離温度はイミダゾリウムカチオンのアルキル鎖を長くすると低くなり、ホスホニウムカチオンのアルキル鎖を長くすると高くなることがわかっている^[1]。このことは、IL の疎水性が IL+IL 混合物の相分離挙動に影響を与えていることを示している。実際に、親水基である -OH 基をもつ 1-(2-hydroxyethyl)-3-methylimidazolium ([C₂OHmim]⁺) (Fig.1)をカチオンとして有する IL である [C₂OHmim][TFSA] と、 trihexyltetradecylphosphonium ([P₆₆₆₁₄]⁺) (Fig.1)をカチオンとするホスホニウム系 IL の混合物 ([C₂OHmim][TFSA](1)+[P₆₆₆₁₄][TFSA](2)) は、親水基をもたない 1,3-dimethylimidazolium ([C₁mim]⁺)を含む IL+IL 混合物よりも著しく高い相分離温度を示した。しかしながら、カチオンの親水基が IL+IL 混合物の相分離挙動にどのような影響をおよぼすかは明らかになっていない。そこで本研究では、親水基をイミダゾリウムカチオンに導入した IL と、 [P₆₆₆₁₄]⁺より短いアルキル鎖で構成されているホスホニウムカチオン([P_{mmml}]⁺, *m, l*: アルキル炭素数)をもつ

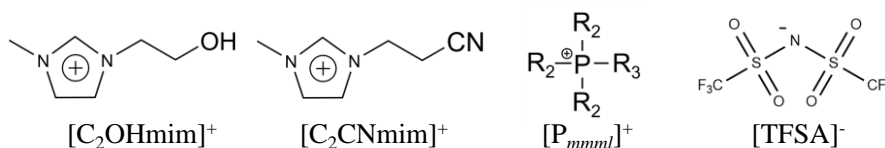


Fig.1 Structures of [C₂OHmim]⁺, [C₂CNmim]⁺, [P_{mmml}]⁺ and [TFSA]⁻.

IL の混合物である $[C_2Rmim][TFSA](1)$ (R : 置換基) + $[P_{mml}][TFSA](2)$ の相分離温度を測定し、カチオンの置換基が IL+IL 混合物の相分離挙動へおよぼす影響を明らかにすることを目的とした。親水基を有するイミダゾリウムカチオンとして $[C_2OHmim]^+$, 1-(2-cyanoethyl)-3-methylimidazolium ($[C_2CNmim]^+$) (Fig.1)を用いた。

2. 結果と考察

測定した IL+IL 混合物の相分離温度を、イミダゾリウム系 IL のモル分率 x_1 でプロットした相図を Fig.2 に示す。Fig.2 から、混合物の相分離温度は $[C_2OHmim]^+$, $[C_2CNmim]^+$ どちらの系においても $[P_{mml}]^+$ のアルキル鎖長増加にともない高くなることがわかった。さらに、得られた相分離温度から各相図の最も高い相分離温度である上部臨界溶液温度 T_C を求めた。求めた T_C をホスホニウムカチオンのアルキル炭素数でプロットした図を Fig.3 に示す。比較のため、親水基を持たない $[C_1mim][TFSA] + [P_{mml}][TFSA]$ 混合物の T_C も Fig.3 にプロットした。Fig.3 から、親水基を有する $[C_2OHmim][TFSA] + [P_{mml}][TFSA]$ 混合物と $[C_2CNmim][TFSA] + [P_{mml}][TFSA]$ 混合物の T_C は、親水基をもたない $[C_1mim][TFSA] + [P_{mml}][TFSA]$ 混合物と同様に $[P_{mml}]^+$ のアルキル炭素数増加にともなって直線的に上昇することがわかった。また、 $[C_2CNmim]^+ > [C_2OHmim]^+ > [C_1mim]^+$ の順に IL+IL 混合物の T_C が高くなった。以上のことから、親水基を有するイミダゾリウム系 IL+ホスホニウム系 IL 混合物の相分離挙動もホスホニウムカチオンのアルキル鎖の影響を受けると、親水基を持たない系と比較して相分離温度が高いことがわかった。

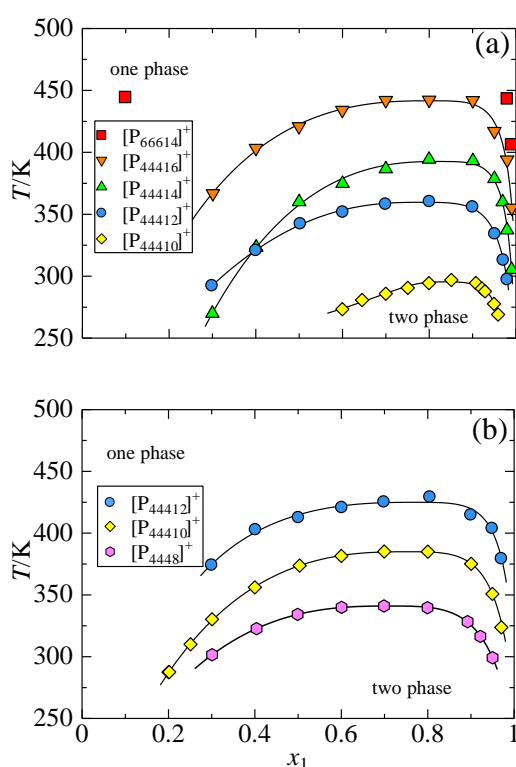


Fig.2 Phase diagrams of (a): $[C_2OHmim][TFSA] + [P_{mml}][TFSA]$ and (b): $[C_2CNmim][TFSA] + [P_{mml}][TFSA]$ mixtures.

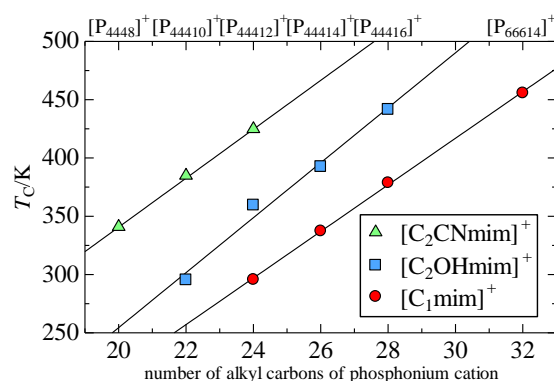


Fig.3 T_C for imidazolium-based IL + phosphonium-based IL mixtures with $[TFSA]^-$ against the number of alkyl carbons of phosphonium cation.

Reference

[1] T. Shimomura et al., *J. Chem. Eng. Data*, **2018**, 63, 402-408.

アルコール中のイミダゾリウム系イオン液体の カチオン-アニオン間相互作用

(室蘭工大院工) ◦勅使瓦真中, 下村拓也

Cation-anion interactions of imidazolium-based ionic liquids in alcohol

Manaka Chokushigawara, Takuya Shimomura

Graduate School of Engineering, Muroran Institute of Technology

t-shimo@muroran-it.ac.jp

Cation-anion interactions of imidazolium-based ionic liquids (ILs) in ethanol (EtOH), trifluoroethanol (TFE), 2-propanol (IPA) and Hexafluoro-2-propanol (HFIP) were investigated using NMR techniques and MD simulations. NMR measurements suggested that cation-anion interactions of ILs are almost dissociated in TFE and HFIP at higher alcohol mole fractions, but not in EtOH and IPA. MD simulations revealed that the coordination numbers of the hydrogen atom (H2) of imidazolium cation with anions in TFE and HFIP are smaller than those in EtOH and IPA. These results suggested that cation-anion interactions of imidazolium-based ILs are more dissociated in TFE and HFIP than in EtOH and IPA.

1. 緒言

一般的に、極性の高い溶媒は様々な塩を溶解することができるため、塩の一種であるイオン液体ともよく混ざる。実際に、極性が高いフッ化アルコールであるトリフルオロエタノール (TFE) は、イオン液体である 1-methyl-3-propylimidazolium tetrafluoroborate ($[\text{C}_3\text{mim}][\text{BF}_4]$) と任意の割合で混合する。しかしながら、脂肪族アルコールであるエタノール (EtOH) は $[\text{C}_3\text{mim}][\text{BF}_4]$ と任意の割合で混合せず相分離することがわかっている¹⁾。これは、アルコールの酸性度の違いがイオン液体中のカチオンとアニオンとの間の相互作用に影響をおよぼしているためと考えられる。本研究では、アルコールのルイス酸性度がイミダゾリウム系イオン液体のカチオン-アニオン間相互作用へおよぼす影響を明らかにすることを目的とした。

2. 実験

イオン液体はカチオンを $[\text{C}_3\text{mim}]^+$ (Fig.1) に固定し、アニオンは $[\text{BF}_4]$ 、 $[\text{BF}_4]$ よりもルイス塩基性の高い $[\text{Br}]$ (bromide) と、塩基性の低い $[\text{TFSA}]^-$ (bis(trifluoromethanesulfonyl)amide) の三種類を用いた。アルコールは四種類のルイス酸性の異なるもの (TFE, EtOH, 2-プロパノール (IPA, ヘキサフルオロ-2-プロパノール (HFIP)) を用いた。これら三種類のイオン液体と四種類のアルコールをそれぞれ混合して溶液を調製した。カチオン-アニオン間の相互作用の変化を観測するために混合した溶液に対して ^1H NMR スペクトルを測定した。また、より詳細に相互作用の変化を解明するために分子動力学 (MD) シミュレーションを行った。カチオン-アニオン間相互作用の観測は、 $[\text{C}_3\text{mim}]^+$ の中で最もアニオンと強く相互作用する水素原子 H2 に着目した。また、 $[\text{C}_3\text{mim}][\text{BF}_4]$ 系の相分離する範囲の測定は行っていない。

3. 結果と考察

H2 の ^1H NMR 化学シフト値をアルコールのモル分率(x_{al})でプロットした図を Fig.1 に示す. Fig.1 から, x_{al} 増加にともない化学シフト値が変化していることがわかる. これは, アルコール増加にともないカチオン-アニオン間相互作用が変化していることを示唆している. また, $x_{\text{al}} \geq 0.95$ では, TFE, HFIP 系の化学シフト値はアニオンの種類によらず近い値を示した. 一方で EtOH, IPA 系の化学シフト値はアニオンの種類によって異なる値を示した. これは, フッ化アルコールである TFE や HFIP 中ではカチオン-アニオン間相互作用を保持することができず, カチオンとアニオンが解離するが, EtOH や IPA 中ではカチオンとアニオンが完全には解離しないことを示唆している.

カチオン-アニオン間相互作用をより詳細に解明するために, MD シミュレーションの結果から H2 に相互作用しているアニオンの数を積算配位数(CN)として求め, CN 割合($\text{CN}/\text{CN}_0 \times 100\%$)として規格化しプロットした図を Fig. 2 に示す. ここで, CN 割合は 0 に近づくほどイオン液体のカチオンとアニオンが解離することを示している. Fig. 2 から, HFIP 系を除く三種類の系では x_{al} 増加にともない CN 割合が減少していることがわかる. 特にアルコールが多い $x_{\text{al}} \geq 0.9$ の領域では, TFE 系は EtOH, IPA 系よりも CN 割合が小さい. これは EtOH や IPA 中と比べ, TFE 中でイオン液体のカチオンとアニオンがより解離することを示している. アルコールのルイス酸性は HFIP > TFE >> EtOH > IPA の順に高いことがわかっている²⁾. このことは, ルイス酸性の高い TFE は他のアルコールと比べてアニオンに強く相互作用しやすいことを示す. そのため, TFE 中ではアニオンはカチオンとの相互作用を保持することができず解離したと考えられる. しかしながら, HFIP 系の CN 割合は $x_{\text{al}} \geq 0.9$ では x_{al} 増加にともないほとんど変化せず, また TFE 系の CN 割合よりも高い. これは HFIP の誘電率(16.8)が TFE(26.7)よりも小さいためだと考えられる. このことから, HFIP は TFE よりもルイス酸性が高いにもかかわらず, カチオン-アニオン間の相互作用を弱めることができず, TFE 系よりも高い CN 割合を示したと考えられる. 以上の結果から, アルコールの種類によってはアルコールのルイス酸性度以外の要因がカチオン-アニオン間相互作用へ影響することが示唆された.

4. References

- 1) T. Shimomura, M. Usui, *J. Chem. Eng. Data*, **2024**, *69*, 1071-1078
- 2) J. R. Reimers, L. E. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3730-3744.

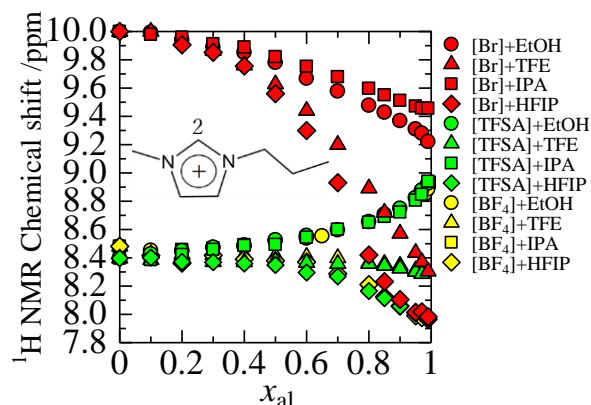


Fig. 1. ^1H NMR chemical shifts of H2 in imidazolium-based ionic liquids + alcohol solutions as a function of x_{al} .

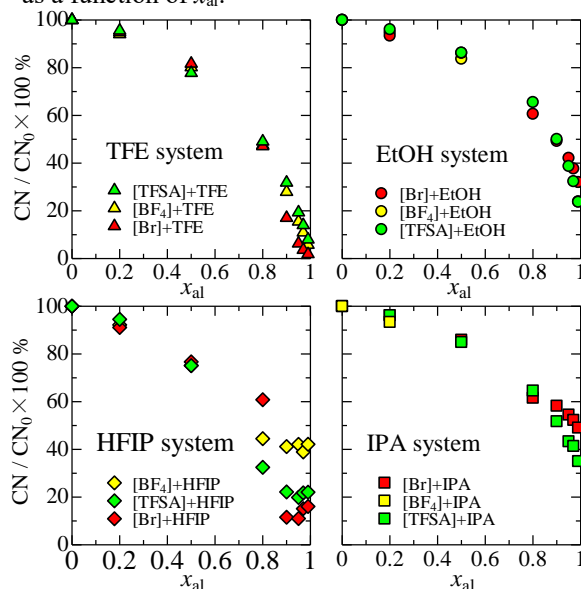


Fig. 2. Coordination number ratios of H2 with anions in imidazolium-based ionic liquid + alcohol solutions as a function of x_{al} .

NMR をもちいるイオン液体のルイス塩基性の評価

(室蘭工業大学) ○小林大河, 下村拓也

Evaluation of the Lewis Basicity of ionic liquids using an NMR method

Taiga Kobayashi, Takuya Shimomura

Graduate School of Engineering, Muroran Institute of Technology

t-shimo@muroran-it.ac.jp

We evaluated Lewis basicity of imidazolium-based ionic liquids (ILs) with various anions $[X]^-$ using an NMR method instead of the conventional Kamlet-Taft method. The Lewis basicity of ILs is higher in the order of $[OAc]^- > [DEP]^- > [Cl]^- > [Br]^- > [CF_3SO_3]^- > [I]^- > [BF_4]^- > [TFSA]^- > [PF_6]^-$. The smaller the ionic radius of $[X]^-$, the higher the Lewis basicity, except for $[OAc]^-$, $[DEP]^-$, $[CF_3SO_3]^-$, and $[TFSA]^-$. In contrast, the Lewis basicity of ILs hardly changes with increasing the alkyl-chain length of the imidazolium cation.

1. はじめに

溶媒のルイス塩基性の評価には、溶媒に溶解した 4-nitroaniline や *N,N*-diethyl-4-nitroaniline などの色素の極大吸収波長を比較して得られる Kamlet-Taft パラメータ、 β_{KT} がよくもちいられている。イオン液体のルイス塩基性の評価にも Kamlet-Taft 法がよく使用されている。しかしながら、Kamlet-Taft をもちいて求められたイオン液体のルイス塩基性 β_{KT} は、報告されている文献によってバラつきがある。これは、イオン液体の合成時に取り除けなかった不純物や、合成時のイオン液体への着色が原因であると考えられる。一方で、4-fluorophenol (4-FP) と 4-fluoroanisole (4-FA) をプローブ分子として用いる NMR 法¹⁾は、4-FP と 4-FA を 0.1wt% と比較的高い濃度となるように溶媒に溶解させる方法であり、溶媒に含まれる不純物の影響を受けにくいと考えられる。また、着色しているイオン液体に対しても適用可能であると考えられる。そこで本研究では、NMR 法を用いてイミダゾリウム系イオン液体のルイス塩基性をたたく評価することを試みた。

2. 実験

イオン液体のカチオンは 1-alkyl-3-methylimidazolium ($[C_n\text{mim}]^+$, $n =$ アルキル鎖長 1, 2, 3, 4) とし、アニオン $[X]^-$ には chloride ($[Cl]^-$), bromide ($[Br]^-$), iodide ($[I]^-$), trifluoromethanesulfonate ($[CF_3SO_3]^-$)、bis(trifluoromethanesulfonyl)amide ($[TFSA]^-$)、tetrafluoroborate ($[BF_4]^-$)、hexafluorophosphate ($[PF_6]^-$), diethylphosphate ($[DEP]^-$), acetate ($[OAc]^-$) を用いた。これらのイオン液体に 4-FA と 4-FP を 0.1wt% となるようにそれぞれ溶解して、4-FA と 4-FP の ^{19}F NMR 化学シフト値を測定した。得られた結果から、ルイス塩基性が高く、Kamlet-Taft 法でも使用されている基準物質である hexamethylphosphoric triamide (HMPT) を 1.00 とする塩基性のパラメ

ータ β_{NMR} を求め、イオン液体のルイス塩基性を評価した。

3. 結果と考察

Fig.1 にイオン液体のルイス塩基性 β_{NMR} をカチオンである $[\text{C}_n\text{mim}]^+$ のアルキル鎖長 n でプロットした図を示す。

$[\text{X}] = [\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{BF}_4]^-$ 、および $[\text{TFSA}]^-$ のとき、イミダゾリウム系イオン液体の β_{NMR} 値はカチオンのアルキル鎖長によらずほぼ一定の値を示した。このことから、イミダゾリウム系イオン液体のルイス塩基性はカチオンのアルキル鎖長の影響をほとんど受けないと考えられる。また β_{NMR} 値は、 $[\text{OAc}]^- > [\text{DEP}]^- > [\text{Cl}]^- > [\text{Br}]^- > [\text{CF}_3\text{SO}_3]^- > [\text{I}]^- > [\text{BF}_4]^- > [\text{TFSA}]^- > [\text{PF}_6]^-$ の順に高くなる

ことがわかった。一般的に、アニオンのイオン半径が小さいほどイオン液体のルイス塩基性は高くなるが、 $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{TFSA}]^-$ 、 $[\text{DEP}]^-$ および $[\text{OAc}]^-$ はイオンの大きさが比較的大きいにも関わらず塩基性が高くなった。これは、 $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{TFSA}]^-$ 、 $[\text{DEP}]^-$ および $[\text{OAc}]^-$ が孤立電子対を有する酸素原子を持っているためだと考えられる。特に、 $[\text{OAc}]^-$ と $[\text{DEP}]^-$ は大きな負電荷を帯びた酸素原子を持っているため、 $[\text{Cl}]^-$ や $[\text{Br}]^-$ よりもはるかに大きな塩基性を示したと考えられる。 $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ と $[\text{TFSA}]^-$ を比較すると、両アニオン共に負電荷を帯びた酸素原子を有するものの、 $[\text{TFSA}]^-$ の方がフッ素原子によって電子を吸引されており酸素原子の電子密度が低い。そのため、 $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ の方が $[\text{TFSA}]^-$ よりも塩基性が高くなったと考えられる。また、今回得られた β_{NMR} 値は、Kamlet-Taft 法によって得られたルイス塩基性の値と比較的よく一致していることがわかった。

4. References

[1] C. Laurence et al. *J. Phys. Chem. B*, **2014**, *118*, 7594-7608.

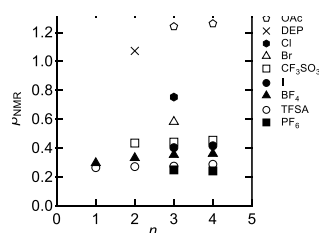


Fig.1 β_{NMR} for $[\text{C}_n\text{mim}][\text{X}]$ against the alkyl chain length n of $[\text{C}_n\text{mim}]^+$.

マイクロ流路中のイオン液体への CO₂ 吸収過程の高速画像解析

○首藤望実 (東北大院), 金子泰 (東北大流体研),
牧野貴至 (産総研), 金久保光央 (産総研), 高奈秀匡 (東北大流体研)

High-Speed Image Analysis of CO₂ Absorption Behavior in Ionic Liquids Using a Micro-Flow Channel

Nozomi Shuto¹, Yutaka Kaneko², Takashi Makino³, Mitsuhiro Kanakubo³, Hidemasa Takana²

¹Graduate school of mechanical and aerospace engineering, Tohoku University, Japan

²Institute of Fluid Science, Tohoku University, Japan

³National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Japan

shuto.nozomi.q2@dc.tohoku.ac.jp

We developed an innovative measurement method to quantitatively evaluate the CO₂ absorption performance of ionic liquids (IL) using microfluidic channels and image analysis. The shrinkage of CO₂ bubble during absorption in a slug flow is captured by high-speed camera, and then time evolution of a bubble length is obtained by image analysis. In this study, the effect of flow rate ratio between IL and CO₂ on the ionic liquid CO₂ absorption is clarified. The effect of flow rate ration on absorption amount and absorption rate vary with the bubble length.

1. 緒言

CO₂ 吸収性能向上に向けて様々なイオン液体 (IL) が開発されている^{1,2)}。しかし、CO₂ 吸収性能を定量的に評価するためには、複雑な計測系が不可欠である。そこで、本研究では CO₂ 吸収性能の新たな評価手法として、マイクロ流路内の流れ場の高速度撮影に基づく手法を構築する。本手法においては、マイクロ流路内に IL と CO₂ ガスを供給することで気液 2 相流を形成し、移流とともに生じる CO₂ 気泡長さの経時変化から IL の CO₂ 吸収性能を評価する。本研究では計測系を構築し、供給流量が気泡流および CO₂ 吸収性能に与える影響を解明する。

2. 実験方法

実験装置を Fig. 1 に示す。幅 110 μm、高さ 100 μm の矩形断面の T 字マイクロ流路に IL (1-ethyl-3-methylimidazolium acetate) をシリンジポンプにより流量 Q_l 、純度 99.9% の CO₂ ガス (供給圧 0.5MPa (±7%)) をマスフローコントローラにより流量 Q_g で供給した。IL と CO₂ ガスの気液スラグ流を、高速度カメラで撮影し、画像解析ソフト Image J により、CO₂ 気泡と IL 部の長さを計測した。また、本実験では $Q_l = 2.72 \mu\text{l}/\text{min}$ で一定とし、 Q_g を変化させた。

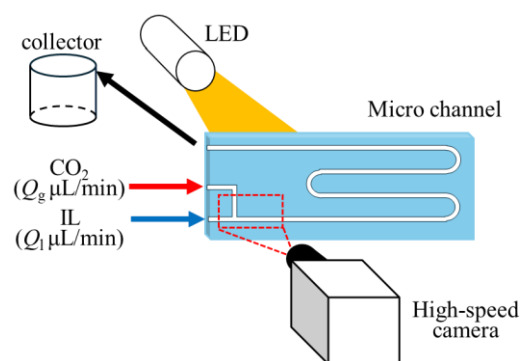


Fig. 1 Experimental setup.

3. 結果と考察

Fig. 2 に各流量条件におけるスラグ流の様子を示す。T 字合流部の左側からイオン液体、上から CO₂ ガスが流入し、合流部で CO₂ 気泡が連続的に形成される。いずれの条件においても、形成された CO₂ 気泡が移流に伴い縮小している様子が見て取れる。ここで Fig. 2(c) に示すように、T 字合流部において CO₂ 気泡が完全に分裂し、気泡界面が流路中心軸に対して対称となった時の気泡長さを、初期気泡長さ d_0 と定義する。Fig. 3 に示すように、 d_0 は流量比 $\phi = Q_g$

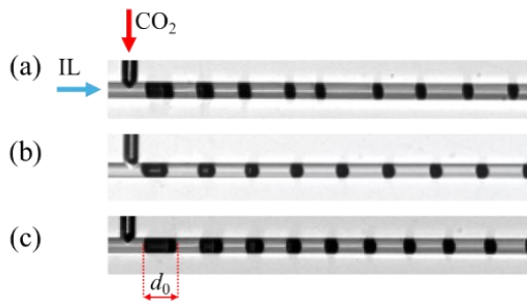


Fig. 2 Instantaneous images of slug flows for (a) $Q_g = 9.1$ $\mu\text{L}/\text{min}$, (b) $Q_g = 15.5$ $\mu\text{L}/\text{min}$, and (c) $Q_g = 24.8$ $\mu\text{L}/\text{min}$.

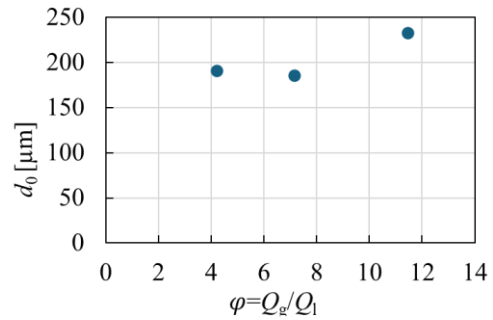


Fig. 3 Effect of flow rate ratio on the length of the CO_2 bubble.

$/Q_l$ に対し若干増加する傾向があり、 d_0 は流量比により制御できる可能性を示唆している。

CO_2 気泡が直方体であり、吸収過程において気泡内圧が一定であると仮定し、高速度撮影により得た気泡長さの時間変化から IL 中に溶け込んだ CO_2 吸収量および CO_2 濃度 $C(t)$ を算出した。平衡状態における IL 中 CO_2 濃度 C_{equi} との差 $C_1(t) = C_{\text{equi}} - C(t)$ の経時変化を Fig. 4 に示す。また、初期気泡体積と吸収された CO_2 体積の比として定義する吸収率 η を同図に示す。 $\varphi = 7.15$ の結果を例に、1次反応の理論式 $C_1 = C_{\text{equi}} \exp(k't)$ で近似した結果を Fig. 4 に示す。本吸収過程は、0.3 s を境に2つの1次反応の近似曲線により表される。これより、本実験系の吸収過程においては、異なる2つの反応速度を有することが示唆される。0.3 s 以前の急速な反応での反応速度係数を k'_{fast} 、0.3 s 以後の緩やかな反応での反応速度係数を k'_{slow} とする。 k'_{fast} 、 k'_{slow} は IL の比表面積効果を含むと考えられるため、比表面積で除した値を補正吸収速度係数 k_{fast} 、 k_{slow} とし、初期気泡長さ d_0 に対する補正吸収速度係数を Fig. 5 に示す。 d_0 が大きくなると、 k_{fast} は変化する傾向が見られるが、 k_{slow} は変化が小さい。ただし、撮影の解像度や流量比により変動する気泡内圧が本吸収性能に影響を及ぼしている可能性がある。今後は、より高解像度での解析を行うとともに、気泡内圧を制御した上で吸収速度係数を計測する。

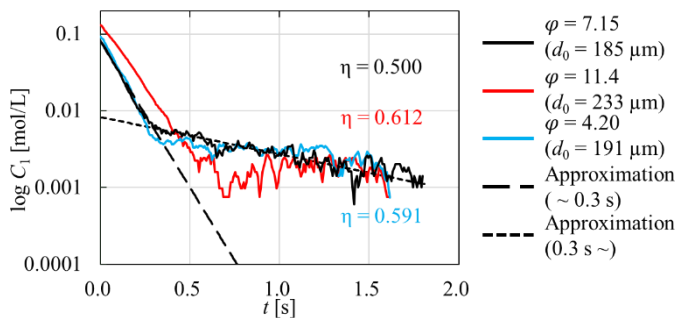


Fig. 4 Time evolution of the concentration difference (solid lines), and approximate curves (dashed lines) for three flow rate ratios. Absorbed rates η for each condition also indicated.

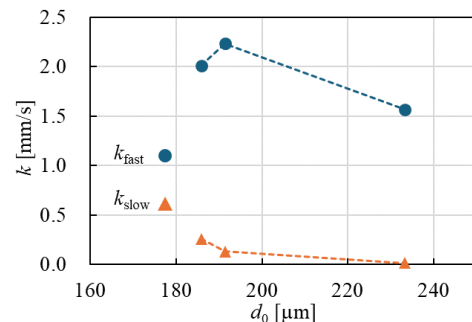


Fig. 5 Corrected absorption rate coefficients.

4. 結言

高速度カメラによるマイクロ流路内の気泡スラグ流の画像解析から、IL の CO_2 吸収性能としての CO_2 吸収率および吸収速度を計測する手法を新たに提案し、 CO_2 吸収性能に与える流量比の影響を明らかにした。

References

- 1) M. Aghaie, N. Rezaei, S. Zandehboudi, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2018**, 96, 502-525.
- 2) T. Makino, T. Umecky, M. Kanakubo, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2016**, 55 (50), 12949.

四級アンモニウム塩系ジェミニ型両親媒性イオン液体を用いた 金属イオンの抽出

(奈良女大) ○河合里紗, 吉村倫一

Extraction of Metal Ions Using Quaternary-Ammonium-Salt-Type Gemini Ionic Liquids

Risa Kawai and Tomokazu Yoshimura

Nara Women's University

kawai-r@cc.nara-wu.ac.jp

It is known that amphiphilic ionic liquids containing long alkyl chains show surface activities similar to surfactants. We have developed novel quaternary-ammonium-salt-type amphiphilic ionic liquids, and revealed the surface adsorption and bulk properties of those ionic liquids by using various measurements, previously. Gemini surfactants, in which two conventional monomeric surfactants are connected by a spacer, show excellent surface-active properties, such as lower critical micelle concentrations and a greater ability to lower the surface tension, and unique aggregation properties. In this study, extraction transition of metal ions into the quaternary-ammonium-salt-type amphiphilic gemini ionic liquids with different spacer structures, and the effects of the length and structure of the spacers on the extraction ability. It was found that amphiphilic gemini ionic liquids showed excellent extraction ability for Au³⁺.

1. 緒言

分子内にアルキル鎖を有する両親媒性構造のイオン液体は、水溶液中で界面活性を示す。従来の単鎖型界面活性剤を連結基（スペーサー）によって2分子繋いだ構造のジェミニ型界面活性剤は、従来型と比べて臨界ミセル濃度と高い表面張力低下能を示し、低濃度でベシクルを形成しやすいなど優れた界面活性とユニークな性質を示すことが知られている。我々はこれまでに、種々の構造の四級アンモニウム塩系ジェミニ型両親媒性イオン液体を開発し、それらの物理化学的性質、空気/水および空気/イオン液体界面での吸着挙動およびバルクでの層構造の形成などについてさまざまな手法を用いて明らかにした¹⁻⁵⁾。近年、イオン液体を用いた金属イオンの抽出に関する研究が多く報告されているものの、ジェミニ型イオン液体を用いた抽出やそのスペーサー構造に着目した報告はない。本研究では、酸素および窒素を含むスペーサー構造を有する四級アンモニウム塩系ジェミニ型両親媒性イオン液体を用いて、種々の金属イオンの抽出を行い、その挙動に及ぼすジェミニ型両親媒性イオン液体のスペーサー構造の影響について検討した。

2. 実験

窒素および酸素原子を含むスペーサーとビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド

(NTf₂⁻) の対イオンを有し、2本のドデシル鎖をもつ四級アンモニウム塩系ジェミニ型両親媒性イオン液体 (2C₁₂(Spacer) NTf₂)、Spacer はスペーサー構造で (Spacer) = (2-O-2)、(2-O-2-O-2)、(2-N-2)、(2/2-N-2)、3、5、6、Fig. 1)⁴⁾ とリチウム (Li⁺)、セシウム

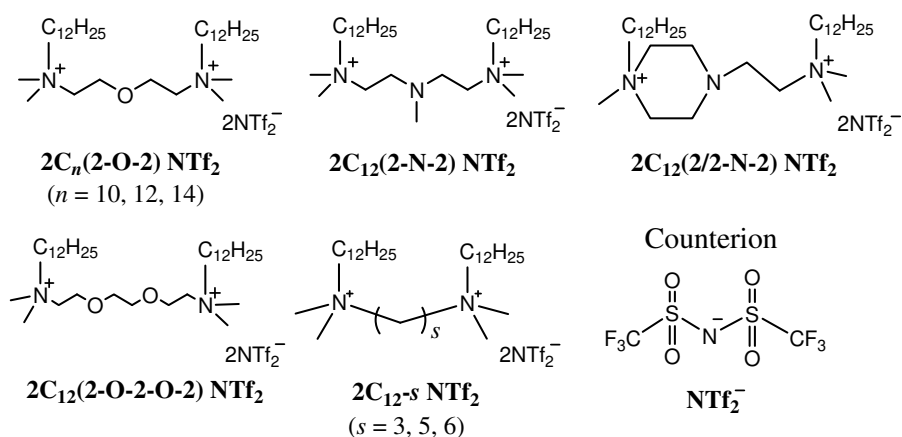


Fig. 1 Structures of amphiphilic gemini ionic liquids 2C₁₂(Spacer) NTf₂ and counterion.

(Cs⁺)、銅 (Cu²⁺)、金 (Au³⁺) の 5 mmol dm⁻³ 水溶液を混合し、25 °C で 1 時間攪拌することにより金属イオンの抽出を行った。抽出後の水相に含まれる金属イオンの濃度を原子吸光により定量し、金属イオンの水相からイオン液体相への抽出率 E を調べた。

3. 結果と考察

硝酸銅水溶液中の Cu²⁺ の抽出率 E とジェミニ型両親媒性イオン液体 2C₁₂(Spacer) NTf₂ (Spacer = 2-O-2、2-O-2-O-2、2-N-2、2/2-N-2、6) のスペーサー構造の関係を Fig. 2 に示す。これより、Cu²⁺ の抽出率は、炭化水素鎖のスペーサーを有する 2C₁₂-6 NTf₂ よりも窒素および酸素を有するジェミニ型両親媒性イオン液体の方が高くなり、スペーサーの構造が Cu²⁺ の抽出率に大きく影響することが明らかとなった。これは、イオン間の相互作用だけでなくスペーサーに含まれる窒素および酸素の非共有電子対によるものと考えられる。さらに、Cu²⁺ の抽出率は 2 つの酸素原子を有する 2-O-2-O-2 では高く、剛直な環構造をもつ 2/2-N-2 では低くなり、柔軟なスペーサー構造を用いることで抽出率が向上することがわかった。一方、2C₁₂(2-O-2) NTf₂ による Au³⁺ の抽出率は 100 % であり、優れた抽出能が認められた。

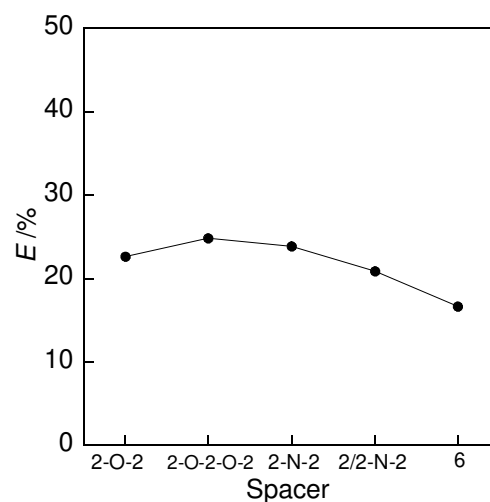


Fig. 2 The extraction ratio E of Cu²⁺ from aqueous solution into gemini ionic liquids 2C₁₂(Spacer) NTf₂ at 25 °C.

4. References

- 1) Kawai, R.; Niki, M.; Yada, S.; Yoshimura, T. *Colloids Surf., A* **2023**, 658, 130644.
- 2) Kawai, R.; Niki, M.; Yada, S.; Yoshimura, T. *J. Mol. Liq.* **2021**, 336, 116459.
- 3) Kawai, R.; Niki, M.; Yada, S.; Yoshimura, T. *Molecules* **2020**, 25, 4881.
- 4) Kawai, R.; Niki, M.; Yada, S.; Yoshimura, T. *Colloids Surf., A* **2020**, 603, 125218.
- 5) Kawai, R.; Niki, M.; Yada, S.; Yoshimura, T. *ACS Omega* **2019**, 4, 14242–14250.

COSMO-RS 法に基づくイオン液体の疎水性評価と Au(III)の溶媒抽出への応用

(米子高専¹, 和歌山高専²) ○土田 裕介¹, 後本 真羽呂¹, 安田 琉那¹,
加見谷 瑠伽¹, 西田 伊吹¹, 田原 凜¹, 綱島 克彦²

Hydrophobicity Evaluation of Ionic Liquids Based on the COSMO-RS Method and Application to Solvent Extraction of Au(III)

Yusuke Tsuchida,¹ Mahalo Gomoto,¹ Runa Yasuda,¹ Ruka Kamitani,¹

Ibuki Nishida,¹ Rin Tahara,¹ Katsuhiko Tsunashima²

National Institute of Technology, Yonago College,¹ National Institute of Technology, Wakayama College,²
tsuchida@yonago-k.ac.jp (Y. Tsuchida)

While solvent extraction of precious metals using hydrophobic ionic liquids alone has been reported, even these liquids can leach into water upon contact. Therefore, investigating methods to screen hydrophobicity in such systems is important. We studied the extraction of Au(III) using onium salts with simple alkyl chains and found that larger ion size generally leads to higher extraction equilibrium constants. In this study, we compared experimental extraction equilibrium constants with hydrophobicity estimated from calculations to examine their relationship. A linear relationship was observed, suggesting that calculated partition coefficients are valid and may be used to estimate extraction equilibrium constants in specific ionic liquid-based extractions.

1. 緒言

近年、疎水性イオン液体単独で、貴金属元素を溶媒抽出する事例が報告されている¹⁾。しかしながら、疎水性と表現されるイオン液体も、程度の差はあるが、水との接触によって、水相への流出が避けられない。このことから、イオン液体単独系溶媒抽出における、疎水性のスクリーニング手法の検討は重要である。これまでに当研究室では、単純なアルキル鎖を有するオニウム塩を用いて、Au(III)の抽出特性を調査してきた。その結果、原則としてイオンサイズが大きいほど、抽出平衡定数が大きくなる傾向を確認している。そこで本研究では、実験から得られた抽出平衡定数と、計算から推定した疎水性の大小関係を比較し、抽出平衡定数と疎水性の関連性について検討した。

2. 実験

2.1 イオン液体の調製

イオン液体の前駆体は市販品を購入し、精製せずに用いた。臭化物塩と Li[TFSA]とを、純

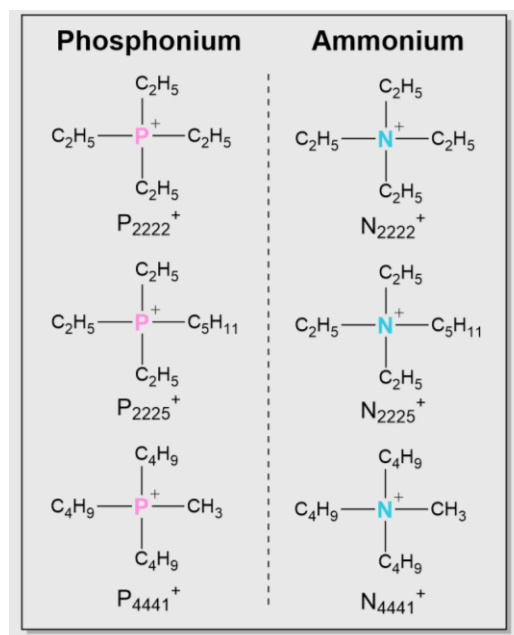


Fig.1 Structures of the quaternary cations used in this study.

水中で反応させたのち、dichloromethaneで抽出し、純水洗浄による精製を行い、lithium bromide を除去した。硝酸銀を用いて、ハロゲン残渣が検出されないことを確認した。

2.2 溶媒抽出試験

100ppm の Au(III)溶液を水相に用いた。有機相は、1,2-Dichloroethane を希釈剤として用い、種々の抽出剤濃度に調製した。A/O=1 の条件で、10 分間、ダイレクトミキサーで攪拌し、溶媒抽出を行った。溶媒抽出後の水相濃度を原子吸光分析から算出し、有機相濃度は溶媒抽出前の金属濃度と水相濃度の差から算出した。

3. 計算

GAUSSIAN16 を用いて、PM7 レベルで簡易的に構造を最適化した後、COSMOconf を用いて構造探索を行った。得られた構造について、TZVP レベルで、TURBOMOLE を用いて σ プロファイルを算出した。得られた σ プロファイルに基づき、COSMOtherm から、分配定数を計算した。

4. 結果と考察

Fig. 2 から、いずれのカチオン種においても、抽出剤(カチオン種)と Au(III)とが、1:1 の会合体を形成して有機相に抽出されていることが示唆された。本実験条件において、Au(III)は $[\text{AuCl}_4]^-$ として振る舞うことが知られているため、カチオンとアニオンが電荷を中和する形で、有機相に抽出される機構が考えられる²⁾。また、カチオンの式量が大きいほど、抽出平衡定数が大きくなるという、一般的な傾向が見られた。また、Fig.2 より、得られた抽出平衡定数の対数と、計算から算出した分配定数の対数をプロットすると、線形関係が認められた($R=0.983$)。このことから、①COSMO-RS から算出された分配定数が半定量的に用いることができる。②相互作用が十分に担保されたイオン対型溶媒抽出において、近似的に分配定数から抽出平衡定数がスクリーニングできるケースがあることが示唆された。

5. References

- 1) H. Mahandra, F. Faraji, A. Ghahreman, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2021**, 9, 8179.
- 2) M. Matsumiya, R. Kinoshita, Y. Sasaki, *Journal of The Electrochemical Society* **2022**, 169, 082513.

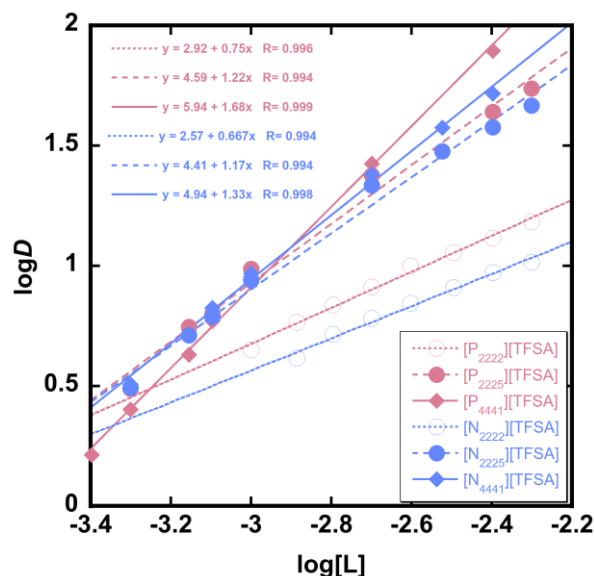


Fig. 2 Extraction behaviors of Au(III) with different types of TFSA-based quaternary onium salts.

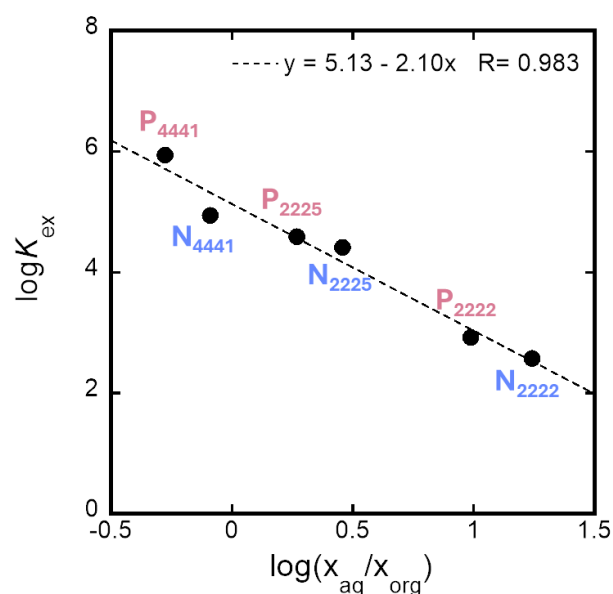


Fig. 3 Relationship between the logarithm of the distribution ratio of extractants calculated using the COSMO-RS and $\log K'_{ex}$ calculated based on the experimental values.

室温での[C₂mim]OAc 結晶

(金沢大理工) ○蜂巣歩、高橋憲司、黒田浩介

Room-temperature [C₂mim]OAc crystal

Ayumi Hachisu, Kenji Takahashi, Kosuke Kuroda

Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, Ishikawa, 920-1192, Japan

kkuroda@staff.kanazawa-u.ac.jp

Abstract: 1-Ethyl-3-methylimidazolium acetate ([C₂mim]OAc) is the most commonly used cellulose-dissolving ionic liquid and has been extensively studied for biorefinery applications. Although [C₂mim]OAc is generally considered to be a liquid, we found [C₂mim]OAc crystals at room temperature (around 25 °C) with a melting point of 44 °C. A plausible reason for the crystallization is shearing stress. [C₂mim]OAc seed crystals led to the crystallization of liquid [C₂mim]OAc

1. 緒言

イオン液体は、不揮発性、不燃性といったユニークな特性により、水や有機溶媒では代替できないグリーンな液体である。2002年に、温和な条件でセルロースを溶解できるイオン液体が報告され、セルロース溶媒としての関心が高まった。その中でも、1-ethyl-3-methylimidazolium acetate ([C₂mim]OAc: Fig. 1) は最も一般的なセルロース溶媒として認知され、バイオリファイナーへの応用研究が進んでいる⁽¹⁾⁽²⁾。

[C₂mim]OAc は一般的に室温で液体であり、融点は確認されていない。しかし、偶然本研究室で、室温で固体化している[C₂mim]OAc を発見した。そこで、本研究では[C₂mim]OAc の融点が室温以上にあることを確認した。また、固体化した[C₂mim]OAc を種結晶として、液体の[C₂mim]OAc の結晶化についても検討した。

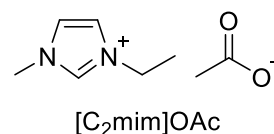


Fig. 1 Structure of [C₂mim]OAc.

2. 結果と考察

融点と純度の確認

固体化した[C₂mim]OAc の融点を DSC (示差走査熱量測定法) により測定したところ、融点は 44 °C であった (Fig. 2)。この固体が純粋な[C₂mim]OAc でない可能性があると考え、¹H NMR、¹³C NMR、元素分析、質量分析を用いて確認した。その結果、固体化した物質は高純度の[C₂mim]OAc であることが確認された。したがって、[C₂mim]OAc は室温で固体であることが明らかとなった。

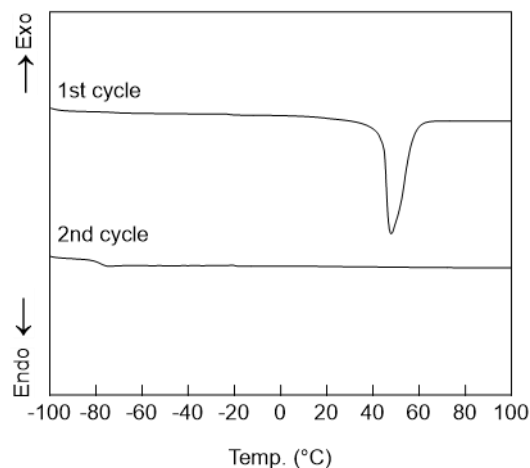


Fig. 2 DSC charts of [C₂mim]OAc crystal.

結晶性

固体の[C₂mim]OAc は、目視で確認したところ、結晶のように見えた。そこで、次にその結晶性を確認した。固体の[C₂mim]OAc をグローブボックス内でキャピラリーに充填し、封函した試料を広角 X 線回折にて測定した。結晶構造の解析は行えなかったが、XRD のピークは非常にシャープであった (Fig. 3)。したがって、今回得られた [C₂mim]OAc は、融点が 44 °C の高い結晶性を有する結晶であったことが示された。

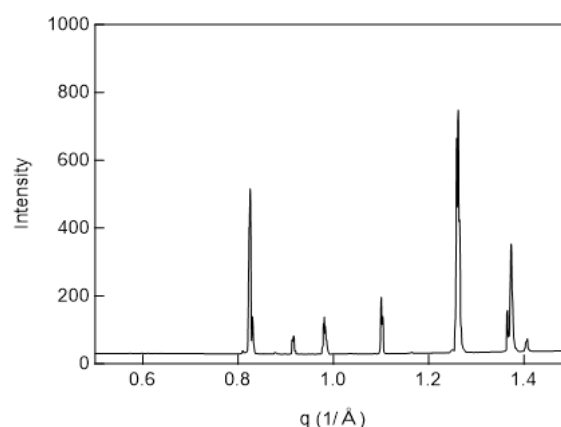


Fig. 3 XRD pattern of [C₂mim]OAc crystals.

結晶化した要因

今回得られた結晶は、液体の[C₂mim]OAc を真空乾燥により含水率を 0.14%まで低下させ、グローブボックス内でバイアルに保管することで得られた。高い水素結合受容能を有する [C₂mim]OAc は、含水率が下げづらい。そこで、これまで[C₂mim]OAc 結晶が報告されていない要因として、水の影響があると考察した。実際に、結晶の[C₂mim]OAc を室温で大気中に静置すると、数時間で液化した。また、結晶の[C₂mim]OAc に少量ずつ水を添加し、結晶の液化に必要な水分量を調べたところ、3.6%の水が加わると液化した。したがって、[C₂mim]OAc が結晶化した要因の一つとして、低い含水率が挙げられた。一方で、3.6%の水が加わるまで液化しなかったことから、含水率以外の要因も存在することが示唆された。

今回得られた結晶はグローブボックス中でバイアルに入れ保管されていたが、最初に結晶が確認されたのはバイアルの蓋と本体の隙間であった。したがって、含水率の影響に加えて、バイアルの蓋と本体が及ぼすせん断応力が[C₂mim]OAc の核化を引き起こし、結晶が形成されたと考えている。

種結晶としての応用

バイオリファイナリーでは、精製プロセスによるイオン液体のリサイクルが不可欠である。再結晶は有効な精製方法であり、[C₂mim]OAc の結晶化はバイオリファイナリーに貢献する可能性がある。そこで、今回得られた結晶の[C₂mim]OAc を真空乾燥した液体の[C₂mim]OAcに加え、結晶化が起こるか調べた。その結果、30 分後にはすべての[C₂mim]OAc の結晶化が確認された (Fig. 4)。したがって、結晶の[C₂mim]OAc は、液体の[C₂mim]OAc の種結晶として利用できることが示された。

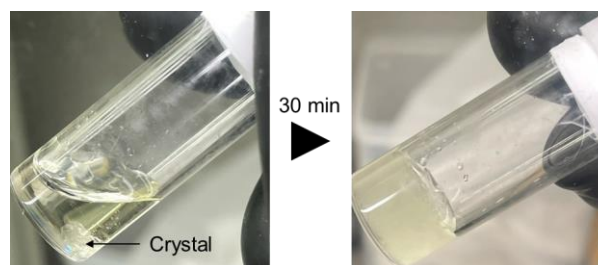


Fig. 4 Crystallization of liquid [C₂mim]OAc

3. References

- (1) Stark, A., *Energy Environ. Sci.* 2011, 4 (1), 19-32.
- (2) Moyer, P. et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2018, 20 (4), 2508-2516.

温度応答性イオン液体の相転移挙動と水和ダイナミクス

(東京農工大 院 工・機能イオン液体研究拠点)

○高橋拓海, 田中正樹, 一川尚広, 中村暢文*

Phase transition behavior and hydration dynamics of thermoresponsive ionic liquids

Takumi Takahashi, Masaki Tanaka, Takahiro Ichikawa, Nobuhumi Nakamura*

Department of Biotechnology and Life Science and Functional Ionic Liquid Laboratories,

Tokyo University of Agriculture and Technology

*E-mail:nobu1@cc.tuat.ac.jp

We have previously demonstrated that the water molecules in the intermediate water region rapidly decrease near the phase transition temperature during the phase transition of temperature-responsive ionic liquid-derived polyelectrolyte gels (TR-poly(IL)gels) prepared by polymerizing temperature-responsive ionic liquids (TR-ILs). In this study, to clarify the dynamics of the hydration state accompanying the phase transition of TR-ILs, we investigated the temperature dependence of the interaction between the ion pairs of TR-IL and water molecules using VT-NMR and DSC.

1. 緒言

熱、光、電場、pH、などの外部刺激に応答できる刺激応答性材料に関しては医療や産業分野などでの応用に向けた研究が活発に進められている。^[1]我々のグループはこれまで水と混合することで、冷却により相溶し、昇温により水に富んだ相とイオン液体に富んだ相に相分離する下限臨界溶解温度 (LCST) 型相転移を示す温度応答性イオン液体 (TR-ILs) を報告している。^[2]温度応答性材料を改良するために、相転移メカニズムを理解することは重要であるが、TR-IL は液-液相分離を示すため、相転移に伴うミクロスコピックな水和状態を評価することが困難であった。我々は TR-IL を重合させた温度応答性イオン液体由来高分子電解質ハイドロゲル (TR-poly(IL)gels) が冷却により水を吸収することで膨潤し、昇温により水を排出することで収縮する LCST 型相転移を示すことを報告しており、この TR-poly(IL)gel の水和状態を評価することはゲルを構成する TR-IL ユニットの水和状態を評価することと同様であると考えた。^[3]そこで TR-poly(IL)gel の昇温過程における水和状態を評価し、TR-IL ユニットの中間水の数相転移に伴い急激に減少することをこれまで明らかにしている。本研究では TR-IL の相転移機構をさらに理解するために、NMR 及び DSC を用いて TR-IL/水混合系を分析し、昇温過程における TR-IL の水和状態の変化を評価した。

2. 実験

アンモニウムカチオンおよびスルホンルアニオンから成る TR-IL として [N4][C6] (Fig.1) を合成した。[N4][C6] に対し 50 wt% になるように重水を加えたサンプル ([N4][C6]/D₂O(50/50)) を調整し、温度可変核磁気共鳴分光法 (VT-NMR) により相転移温度付近の 24 から 40 °C の昇温過程における IL 及び HDO のプロトンのスペクトル、及びスピン格子緩和時間 (T₁) を

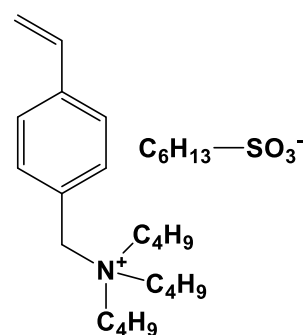


Fig.1 Structure of [N4][C6] monomer.

測定した。

3.結果と考察

[N4][C6]/水混合系の昇温過程における水和状態の変化の評価を行うために、VT-NMRを行った。その結果、水及び[N4][C6]のNMRシグナルは昇温に伴いシフトすることが明らかとなった。この結果を詳細に分析するために、24℃から40℃の範囲において2℃刻みで¹H-NMRを実施し、NMRシグナルのシフトの大きさを評価したところ、[N4][C6]のNMRシグナルは32℃以上で大きくシフトし、さらにシフトし続けることが明らかとなり、32℃を境にミクロスコピックな水和状態の変化が生じていることが示唆された。

[N4][C6]のプロトンシグナルの内、窒素に最も近い炭素のNMRシグナルが最も大きく低磁場シフトしていることが明らかになった。またアニオンのNMRシグナルのシフトはカチオンと比較し大きな変化を示さなかった。これはカチオンの窒素原子周辺で脱水和が生じた結果であると考えられる。本研究では、[N4][C6]と相互作用している水分子をNMRで観測していると仮定した。水分子(HDO)のプロトンのNMRシグナルの温度依存性をFig.2に示す。LCSTである32℃より低い温度領域の時は0.011ppm/℃で高磁場シフトするのに対し、32℃より高い温度領域の時は0.024ppm/℃で高磁場シフトすることが明らかになった。

水分子のプロトンのNMRシグナルが昇温に伴い高磁場シフトするのは、温度の上昇に伴い水素結合が弱まり、プロトンの電子密度が増加するためである。ここで水以外の物質の影響を受けない純水の昇温に伴うプロトンの高磁場シフトの大きさは0.01ppm/℃であり、これは本研究の32℃以下の領域の水のプロトン由来のNMRシグナルのピークシフトの大きさと非常に近い値となった。一方、32℃以上の領域になると水分子のNMRシグナルは約2倍の変化率で高磁場シフトすることが明らかになった。続いて昇温過程における各温度での[N4][C6]及び水分子のT₁を測定することで分子の運動性について評価を行った。[N4][C6]の各プロトンのT₁については相転移に伴う変化が確認されなかった。一方、水分子のT₁はLCSTである32℃より低い領域では昇温に伴い増加したのに対し、32℃を超えると急激に減少した(Fig.3)。これらの結果は、LCST以下の時は、[N4][C6]と直接相互作用している結合水とその結合水と相互作用している中間水が存在しており、LCST以上になると中間水領域で脱水和が生じ、残った水分子のほとんどが結合水であることを示している。これは先行研究の[N4][C6]gelを構成する[N4][C6]ユニットで確認された中間水領域で脱水和が生じるという結果と一致している。^[3]これらの結果から、[N4][C6]/水混合系では、昇温に伴い、LCSTを境に脱水和が生じており、この脱水和はカチオン付近の中間水領域で生じていることが示唆された。^[3]

4. References

- [1] J. Wang *et al.*, *Gels*, **2023**, 9, 969.
- [2] K. Fukumoto and H. Ohno, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 1852.
- [3] T. Takahashi *et al.*, *to be submitted*.

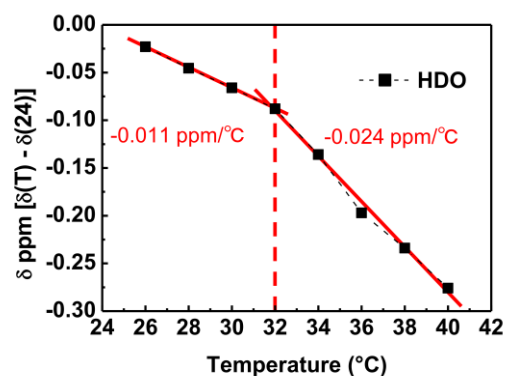


Fig. 2 Temperature dependent proton signal shifts of HDO referenced against their position at 24 °C.

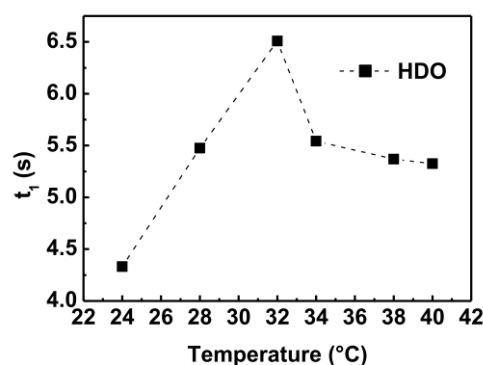


Fig. 3 Temperature dependent ¹H spin-lattice relaxation of [N4][C6]/D₂O(50/50).

ナトリウム系イオン液体中におけるグラファイト正極の充放電挙動

(京都大学エネルギー理工学研究所) ○植原啓伍, 大江理久, 山本貴之, 野平俊之

**Charge–discharge behavior of graphite positive electrode
in sodium-based ionic liquids**

Keigo Uehara, Riku Oe, Takayuki Yamamoto, Toshiyuki Nohira
 Institute of Advanced Energy, Kyoto University, Gokasho, Uji 611-0011, Japan
 yamamoto.takayuki.2w@kyoto-u.ac.jp

Ionic liquids (ILs) are promising as battery electrolytes due to their properties such as flame retardance, low volatility, and thermal stability. Our group has applied amide-based ILs for various types of batteries. Recently, we have focused on dual-carbon batteries due to the absence of rare metals such as cobalt and nickel in their positive electrodes, unlike conventional lithium-ion batteries. In this study, we investigated charge–discharge behaviors of graphite positive electrodes in several sodium-based IL electrolytes, and discussed their reaction mechanism via X-ray diffraction and Raman spectroscopy.

1. 緒言

カーボンニュートラル社会に向けて、電力貯蔵用蓄電池が重要な役割を担うと考えられている。近年、小型電子機器用途を中心にリチウムイオン電池が広く普及しているが、有機溶媒系電解液の可燃性や揮発性、コバルトを含む正極材料の資源希少性が大型化に向けた課題として挙げられる。そこで、当研究室では、難燃性かつ不揮発性であるイオン液体を電解液に用いた新規二次電池の開発を目指している。特に最近では、比較的豊富な資源である炭素材料に着目し、正極と負極の両方に炭素材料を用いたデュアルカーボン電池の構築を目指して、グラファイト正極の充放電挙動を調べている。直近の研究では、Na[FSA]–[C₃C₁pyrr][FSA]イオン液体中において充電時に生成するグラファイト層間化合物(GIC)の層間距離が、一般的な約 8 Å^[1]と大きく異なる 12.9 Å であることを報告した^[2]。本研究では、アミドアニオンである FSA (= bis(fluorosulfonyl)amide)もしくは FTA (= (fluorosulfonyl)(trifluoromethylsulfonyl)amide)をベースとしたナトリウム系イオン液体を用いて、グラファイト正極の充放電挙動を調べ、X線回折やラマン分光の結果から充放電メカニズムを考察した。

2. 実験

電解液に用いたイオン液体は Na[X]–[Ocat][X] (X = FSA, FTA; Ocat = C_nC₁pyrr (n = 3, 4): N-alkyl-N-methylpyrrolidinium)であり、Na 金属塩のモル分率(x(Na[FSA]))が 0.20 となるように調製した。対極にナトリウム金属、作用極にグラファイトを用いた二極式ハーフセルを構築し、グラファイト正極の充放電挙動を調べた。充放電条件は、温度 298 K で作動電圧範囲を 3.3–5.0 V、電流密度は 20 mA (g-C)⁻¹で固定した。X線回折測定は、各充放電状態においてセルを解体した後、グラファイト電極を取り出し、大気非曝露下で行った。ラマン分光分析は、参照極および対極にナトリウム金属を用いた三極式セルを構築し、その場(in-situ)分析を行った。

3. 結果と考察

Fig. 1a に、Na[FSA]-[C₃C₁pyrr][FSA]イオン液体中における Na/graphite ハーフセルの代表的な充放電曲線を示す。初回サイクルの充電容量は 152 mAh g⁻¹、放電容量は 96 mAh g⁻¹、クーロン効率は 63%であった。1 サイクル目と 2 サイクル目以降の充電曲線を比較したところ、特に 4.5 V 以上の領域で大きな変化が見られており、1 サイクル目のみ充電容量が大きい結果となった。一つの要因として、初回充電時では高電圧領域において、グラファイト正極表面上で電解液の不可逆的な分解が起こり、被膜が形成されたことが考えられる。また、サイクルを経るごとに徐々に放電容量の減少が確認されたが、5 サイクル目においても 84 mAh g⁻¹の放電容量を示した。

Fig. 1b に、初回充電時におけるグラファイト正極の in-situ ラマン測定結果を示す。充電直後において、G バンドがグラファイトに対応する約 1580 cm⁻¹ から 1615 cm⁻¹ 付近まで離散的にシフトした。その後、G バンドは約 1625 cm⁻¹ まで連続的にシフトし、4.9 V 付近のプラトー領域に入ったところで、約 1635 cm⁻¹ まで再び離散的にシフトした。また、X 線回折の結果から、上限カットオフ電圧 5.0 V における GIC のステージ数が 1 であると仮定すると、約 1635 cm⁻¹ のラマンバンドは stage-1 GIC に帰属される。当日は、他のいくつかのイオン液体電解液中でのグラファイト正極挙動の比較を中心に、詳細な結果を発表する予定である。

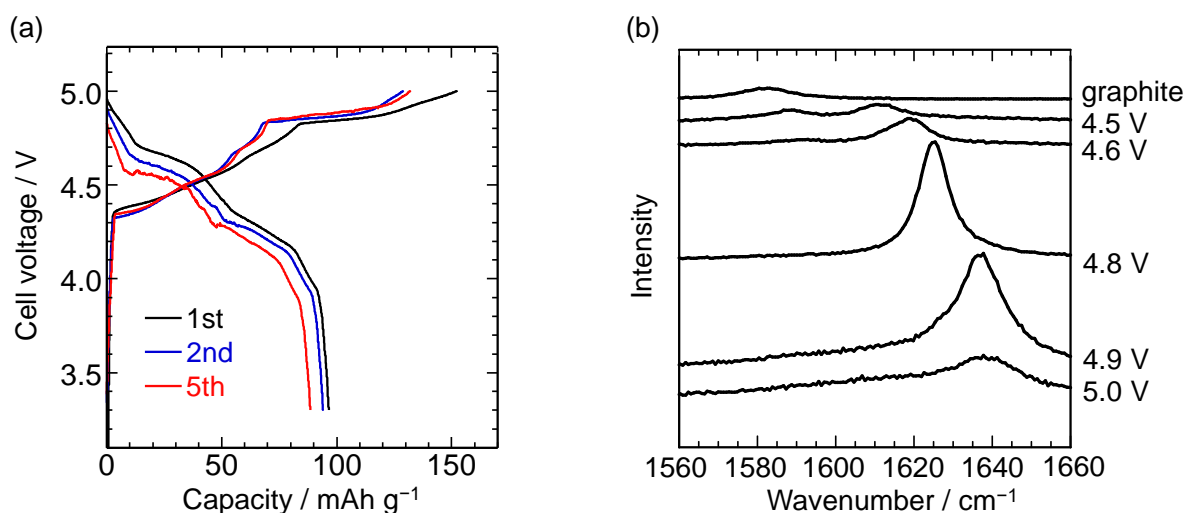


Fig. 1 (a) Charge–discharge curves of the Na/graphite half cells at a current density of 20 mA (g-C)⁻¹. (b) In-situ Raman spectra of graphite positive electrodes at pristine and various charged states. Electrolyte: Na[FSA]-[C₃C₁pyrr][FSA] ($x(\text{Na[FSA]}) = 0.20$). Temperature: 298 K.

4. 参考文献

- [1] T. Fukutsuka, F. Yamane, K. Miyazaki, T. Abe, *J. Electrochem. Soc.*, **163**, A499 (2016).
- [2] T. Nikaido, A. Yadav, T. Yamamoto, T. Nohira, *J. Electrochem. Soc.*, **170**, 020526 (2023).

謝辞 本研究の一部は、JSPS 科研費 (JP24K01602)および村田学術振興・教育財団の助成を受けて行われた。

Electrochemical Proton Intercalation in Bronze-Type Vanadium Dioxide Using Non-Aqueous Pseudo-Protic Ionic Liquids

○Sunghyun Park, Shin-ichi Nishimura, Atsushi Kitada, Atsuo Yamada*

The University of Tokyo, Department of Chemical System Engineering

*yamada@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

Protons (H^+) are important charge carriers in electrochemical systems, and its faradaic storage and solid-state conduction have potential as high-capacity, fast-charging electrochemical systems. However, when acidic aqueous solutions are used in proton-related systems, it is essential to render the electrodes acid-resistant, which limits the range of material selections. In this study, we have demonstrated that electrochemical proton intercalation/deintercalation of bronze-type vanadium dioxide ($VO_2(B)$) is possible using a quasi-protonic ionic liquid ($pPIL$) composed of 1-methylimidazole (C_1Im) and acetic acid ($AcOH$), a nonaqueous protonic electrolyte. These results were followed by DFT calculations of proton conduction in $VO_2(B)$, and it was found that the oxygen-oxygen distance correlates with the energy barrier, as it does for other electrode materials. These results are important in promoting a common understanding of proton conduction in oxide materials.

1. Introduction

Protons (H^+) are essential in electrochemical systems, particularly in aqueous environments, due to their abundance and unique chemical properties arising from their small size and light weight.¹ However, the use of acidic aqueous electrolytes in proton-based systems limits the applicability of transition metal compounds, making comprehensive understanding difficult. Therefore, this research aims to investigate the electrochemical proton intercalation properties of $VO_2(B)$, which is unstable in acidic aqueous solutions, by utilizing a non-aqueous pseudo-protic ionic liquid ($pPIL$) composed of 1-methylimidazole (C_1Im) and acetic acid ($AcOH$) as the electrolyte.^{2,3}

2. Experimental and computational methods

$VO_2(B)$ was prepared by a hydrothermal method reported elsewhere.⁴ All electrochemical experiments were conducted with three-electrodes cells (working electrode: $VO_2(B)$, Super P, PVDF (7:2:1, wt%) slurry on Ti foil, reference electrode: $Ag/AgCl$ or Ag/Ag^+ , counter electrode: activated charcoal). The $pPILs$ were prepared by mixing appropriate amounts of C_1Im (FUJIFILM-Wako, 98%) and $AcOH$ (Sigma-Aldrich, 99%). Electrolytes were prepared in an Ar-filled glove box. The water content was less than 50 ppm as determined by Karl Fischer titration. Density functional theory (DFT) based simulation was conducted to examine the energy barriers during proton hopping in $VO_2(B)$ crystal structure.

3. Results and Discussion

Figure 1 shows proton intercalation/deintercalation performance of VO₂(B) in the non-aqueous *p*PIL and 12 M H₃PO₄ aqueous electrolyte. In contrast to the severe capacity decay observed in the aqueous electrolyte, the VO₂(B) electrode in the *p*PIL electrolyte demonstrates a reversible electrochemical capacity of 260 mAh g⁻¹ at 150 mA g⁻¹ and a capacity retention of 75% after 200 cycles at 500 mA g⁻¹. *In situ* XRD measurements confirm a reversible topochemical reaction, indicating the VO₂(B) bulk contributes to the electrochemical capacity. Furthermore, atomic simulations using DFT reveal proton transfer pathways in the VO₂(B) crystal (**Figure 2**). Proton transfer in oxides involves two steps: 1) inter-site hopping between hydrogen donor and acceptor, and 2) O–H reorientation via rotation around the oxygen atom. The energy barriers of these pathways correlate with the distance between lattice oxygens (O–O distance), indicating that facile proton transfer is associated with shorter O–O distances.

4. Conclusions

This study highlights that the use of non-aqueous electrolytes broadens the usability of potential proton hosts. The combination of the *p*PIL and the previously overlooked transition metal compounds provides valuable insights for constructing high-rate, high-capacity proton-based electrochemical systems.

5. References

1. Mazloomi, K & Gomes, C. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 16(5), 3024–3033 (2012).
2. Watanabe, H., *et al.*, *J. Mol. Liq.*, 352, 118705 (2022).
3. Park, S., *et al.*, *ACS Appl. Energy Mater.*, 7, 10, 4347–4352 (2024).
4. Jiang, W., *et al.*, *Appl. Surf. Sci.*, 257(8), 3253–3258 (2011).

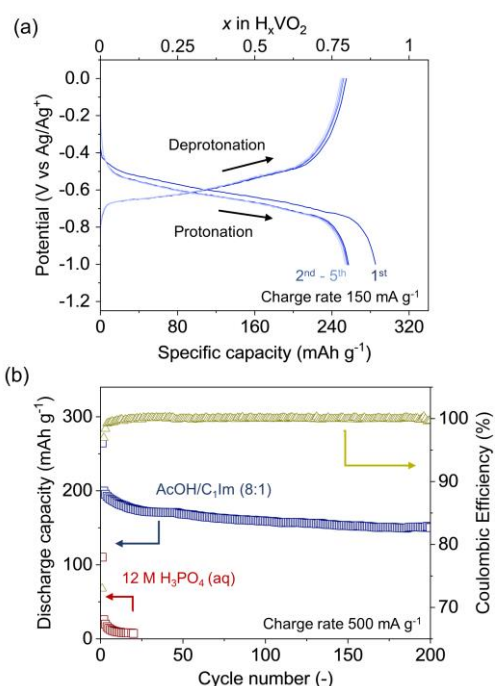


Figure 1. (a) The first five discharge charge curves of VO₂(B) electrode in *p*PIL electrolyte. (b) Cycle stability in *p*PIL (blue) and 12 M H₃PO₄ (red) electrolyte.

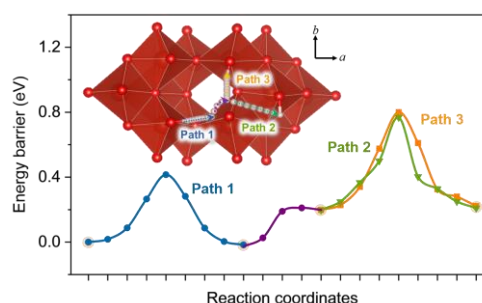


Figure 2. Expected proton transfer pathways in VO₂(B) and corresponding energy profiles.

スルホラン系高濃度ゲル電解質のイオン輸送特性に与える 高分子側鎖構造の影響

(¹横浜国大院理工、²横浜国大 IAS) ○小西 佑加子¹、小久保 尚¹、都築 誠二²、
多々良 涼一^{1,2}、獨古 薫^{1,2}

The effect of polymer side chain structure on the Li-ion transport properties of sulfolane-based highly concentrated gel electrolytes

Yukako Konishi¹, Hisashi Kokubo¹, Seiji Tsuzuki², Ryoichi Tataru^{1,2} and Kaoru Dokko^{1,2}

¹ Department of Chemistry and Life Science, ² Institute of Advanced Sciences, Yokohama National University
konishi-yukako-sf@ynu.jp

We previously reported that sulfolane-based concentrated electrolytes show unique lithium ion hopping conduction and have a high lithium transference number. In this study, we prepared novel gel electrolytes using polymers with different side chains as a polymer matrix containing sulfolane-based highly concentrated electrolytes. Effects of polymer side chain on ion transport properties of gel electrolytes were investigated. Ion transport properties and battery performances of gel electrolytes changed depending on the chemical structures of the polymer side chain.

1. 緒言 [Introduction]

Li 塩を高濃度に溶解させた高濃度 Li 塩電解液は、従来濃度の電解液には見られない優れた電解質特性を示すことから次世代二次電池の電解質として注目されている¹)。当研究室では、スルホランを溶媒に用いた高濃度電解液中において、Li イオンの配位子交換により、Li イオンが溶媒やアニオンよりも速く拡散するホッピング伝導機構を発現し、この特異な輸送機構によって電解液の Li イオン輸率が高くなることを報告している²)。また、電解液のゲル化は液漏れを防ぎ、電池の安全性を向上させる。さらに、ゲル電解質中の高分子マトリックスはイオン種との相互作用によって電解質のイオン輸送特性に影響を及ぼす³)。そこで本研究では、異なる側鎖を有する高分子を支持体に用いてスルホラン系高濃度電解液を保持させたゲル電解質を作製し、高分子側鎖の化学構造や配位性がゲル電解質のイオン輸送特性に与える影響について調査を行った。

2. 実験 [Experimental]

側鎖の異なるメタクリレート系高分子マトリックス(**Fig. 1**)からなるゲル電解質は、各モノマー(propyl methacrylate; PMA, 2,2,3,3-tetrafluoropropyl methacrylate; TFPMA, and diethylene glycol monomethyl ether methacrylate; DEGMA)をスルホラン系高濃度電解液中でフリーラジカル重合することにより作製した。アルゴン雰囲気グローブボックス内にて、選択したモノマー及び架橋剤(ethylene glycol dimethacrylate; EGDMA)、開始剤 AIBN を電解液([LiTFSA]/[SL] = 1/3)に溶解させた混合溶液をシリコンゴム製の型にキャス

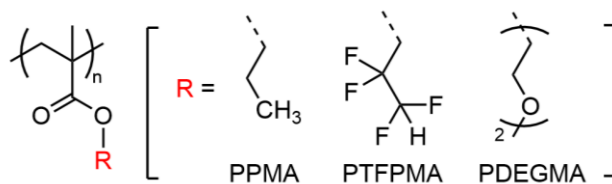


Fig. 1. Chemical structures PPMA, PTFPMA and PDEGMA.

トし、加熱することで各種ゲル電解質膜(thickness: 500 μm)を得た。これらのゲルは、高分子のモノマーユニットが $[\text{LiTFSA}]/[\text{SL}]/[\text{monomer unit}] = 1/3/n$ ($n = 1, 1.5, 2$)のモル比となるよう調製した。電気化学測定には円盤状に打ち抜いたゲル電解質を用いてセルを作製し、測定を行った。

3. 結果と考察 [Results and Discussion]

Fig. 2 に各高分子と $[\text{LiTFSA}]/[\text{SL}] = 1/3$ 電解液の混合溶液($[\text{LiTFSA}]/[\text{SL}]/[\text{monomer unit}] = 1/3/1$)におけるラマンスペクトルを示す。TFSA アニオンの S-N-S 伸縮振動に対応するピーク($740\text{--}750\text{ cm}^{-1}$)は、PDEGMA 溶液の場合、 $[\text{LiTFSA}]/[\text{SL}] = 1/3$ 電解液のピークと比較して低波数側へとシフトした。これは、PDEGMA の側鎖に存在するエーテル酸素がイオン結合の解離を促進していることを示唆する。次に、ゲル電解質のイオン輸送特性に対する高分子側鎖の影響を調査した。**Fig. 3a** に各ゲル電解質のイオン伝導度を示す。PDEGMA ゲル($n = 1$)の Li 塩濃度(1.62 mol dm^{-3})は PTFPMA ゲル($n = 1$)の Li 塩濃度(1.70 mol dm^{-3})よりも低い、PDEGMA ゲルの方が高いイオン伝導度を示した。これは、前述したように PDEGMA ではイオン対の解離が促進されるため、電荷キャリア数の増加に起因すると考えられる。また、**Fig. 3b** に各ゲル電解質の Li イオン輸率(t_{Li^+})を示す。PPMA ゲルでは、ポリマー含有量にかかわらず $[\text{LiTFSA}]/[\text{SL}] = 1/3$ 電解液に匹敵する値(≈ 0.56)を示した。一方で、PDEGMA ゲル($n = 1$)では他電解質と比較して低い値(0.45)を示した。これは、PDEGMA の配位性側鎖が Li カチオンの輸送を制限したためであると考えられる。これとは対照的に、PTFPMA では他電解質と比較して高い値(> 0.63)を示し、その値はポリマー含有量とともに増加した。我々の仮説では、PTFPMA の部分フッ素化側鎖の酸性度が高い末端プロトンがアニオンと相互作用すると考えた。発表当日は、その仮説を検証するための計算化学的アプローチやゲル電解質の電池性能についても報告する。

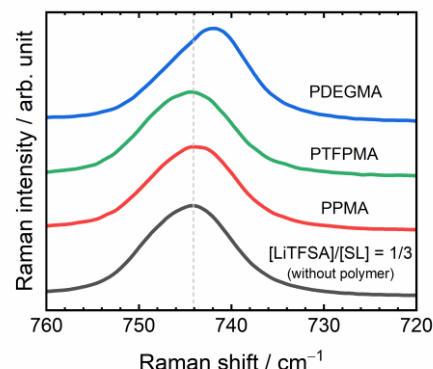


Fig. 2. Raman spectra of polymer solutions $[\text{LiTFSA}]/[\text{SL}]/[\text{monomer unit}] = 1/3/1$ and the $[\text{LiTFSA}]/[\text{SL}] = 1/3$ solution (without polymer) at $30\text{ }^\circ\text{C}$.

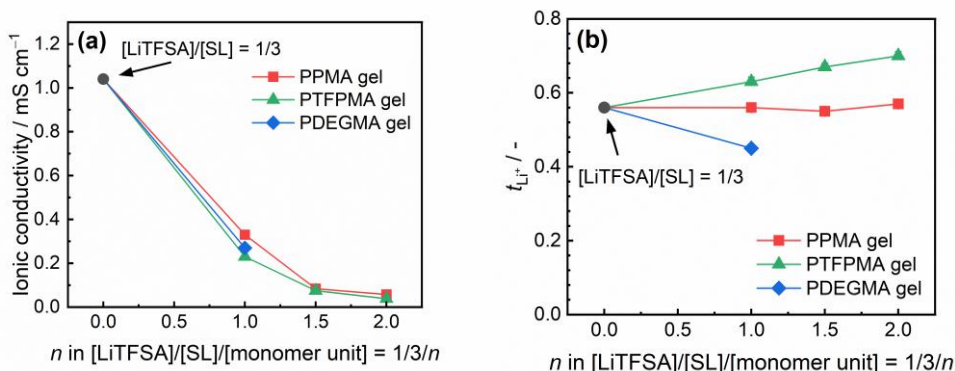


Fig. 3. (a) Ionic conductivities and (b) Li-ion transference numbers (t_{Li^+}) of the gel electrolytes $[\text{LiTFSA}]/[\text{SL}]/[\text{monomer unit}] = 1/3/n$ and the $[\text{LiTFSA}]/[\text{SL}] = 1/3$ solution (without polymer) at $30\text{ }^\circ\text{C}$.

4. References

- 1) Yamada, Y.; Yamada, A., *J. Electrochem. Soc.*, 2015, **162**, A2406–A2423.
- 2) K. Dokko, D. Watanabe, Y. Ugata, M. L. Thomas, S. Tsuzuki, W. Shinoda, K. Hashimoto, K. Ueno, Y. Umabayashi and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, 2018, **122**, 10736–10745.
- 3) K. Hashimoto, R. Tatara, K. Ueno, K. Dokko and M. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.*, 2021, **168**, 090538.

ポルフィリン錯体内包イオン液体修飾金電極による二酸化炭素還元反応

(名工大院工¹、愛工大²)○林 莉奈¹、安達 奈緒、猪股 智彦¹、小澤 智宏¹、増田 秀樹²**Carbon Dioxide Reduction Reaction by Ionic Liquid-Modified Gold Electrodes Encapsulating Fe(III)-Porphyrin Complexes**Rina Hayashi^a, Nao Adachi^a, Tomohiko Inomata^a, Tomohiro Ozawa^a, Hideki Masuda^b^aGraduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology^bAichi Institute of Technology

r.hayashi.074@stn.nitech.ac.jp

A number of metal complexes are known to be capable of electrochemically reducing carbon dioxide to useful substances. In this study, two Fe(III) porphyrin complexes were immobilized by encapsulation in an ionic liquid-modified gold electrode and evaluated with respect to electrochemical carbon dioxide reduction in aqueous electrolyte solutions. The reduction performance of each electrode prepared was evaluated, and the products analyzed using electrochemical and various chromatographic measurements.

1. 緒言

私たちはこれまでに、嵩高い構造を有するイオン液体を電極上に修飾し、電極上に形成されたイオン液体分子の隙間に目的の分子を導入する研究を行ってきた¹⁾。これまでの結果から、分子の電荷に関わらず様々な分子が導入され、導入した分子の機能性の向上や選択性の変化がみられることが報告されている²⁾。電気化学的に二酸化炭素を還元して有用な物質に変換することが可能な金属錯体は多数知られている。また、当研究室では金基板を用いたCO₂還元の研究が行われており、未修飾の金基板では主に一酸化炭素が生成し、イオン液体とイミダゾールを修飾した基板では一酸化炭素とメタノールが生成することが分かっている³⁾。本研究では2種類のポルフィリン錯体を金電極上に修飾されたイオン液体間に内包させることで固定化し、水系の電解質中での電気化学的二酸化炭素還元反応を行った。電気化学測定、各種クロマトグラフィー測定および表面増強赤外分光(SEIRAS)測定を用いて、還元性能の評価と生成物の分析を行った。

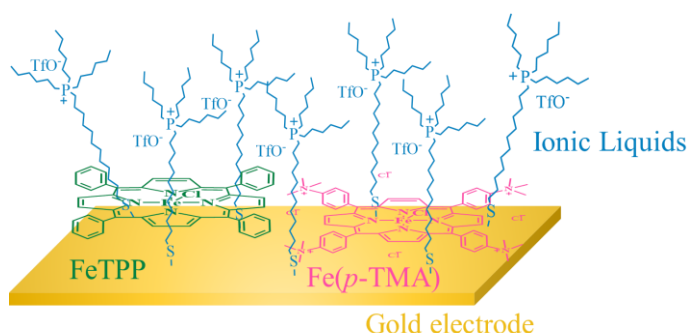


Fig. 1. Image of porphyrin complexes (FeTPP, Fe(p-TMA)) encapsulated ionic liquid-modified gold electrode.

2. 実験

ホスホニウム型イオン液体 (IL)、Fe(III)ポルフィリン錯体 (FeTPP, Fe(p-TMA)) を合成

し、各種スペクトル測定など (IL; $^1\text{H-NMR}$, ESI-Mass, FeTPP, Fe(*p*-TMA); 元素分析) によって同定した。イオン液体を溶かした溶液に金電極を浸漬することで、イオン液体修飾電極 (IL/Au) を作製し、IR-RAS、電気化学測定によってその修飾を確認した。続いて目的錯体の溶液に IL/Au を浸漬することで錯体を電極上に固定化し、錯体内包イオン液体修飾電極 (FeTPP@IL/Au, Fe(*p*-TMA)@IL/Au) を作製した。この電極について水溶液中における電気化学測定を行い、錯体の固定化を確認した。また電気化学測定により作製した電極の性能について比較した。最後に各種クロマトグラフィー測定および SEIRAS 測定を用いて生成物分析を行った。

3. 結果と考察

水系溶媒中で測定した電極における触媒波の開始電流は IL/Au (青) で $-0.80\text{ V vs. Ag/AgCl}$ 、bare Au (灰) 、FeTPP@IL/Au (緑) で $-0.76\text{ V vs. Ag/AgCl}$ 、Fe(*p*-TMA)@IL/Au (桃) で $-0.70\text{ V vs. Ag/AgCl}$ に観測された。これらの結果から、金電極では錯体の固定化によって開始電位が正側にシフトすることが分かった。また、FeTPP と比較して Fe(*p*-TMA) を内包した場合により開始電位が正側にシフトすることが分かった。

また、水系溶媒中で測定した基板の触媒電流の大きさは Fe(*p*-TMA)@IL/Au、FeTPP@IL/Au、bare Au、IL/Au の順に大きくなった。これは、イオン液体の電極上への修飾により CO_2 還元サイトである未修飾の金電極の表面積が減少したためと考えられる。IL/Au では電流値が減少したことは対照的に、錯体を内包することで電流値が改善した。これは錯体を内包することで電極の CO_2 還元性能が向上し、金電極表面による CO_2 還元よりも優勢に錯体による CO_2 還元が起ることを示唆している。また Fe(*p*-TMA)@IL/Au において、開始電位が最も正側であり電流値も最も大きくなったことから、Fe(*p*-TMA)@IL/Au は作製した電極の中で最も CO_2 還元性能が高いことが示唆された。

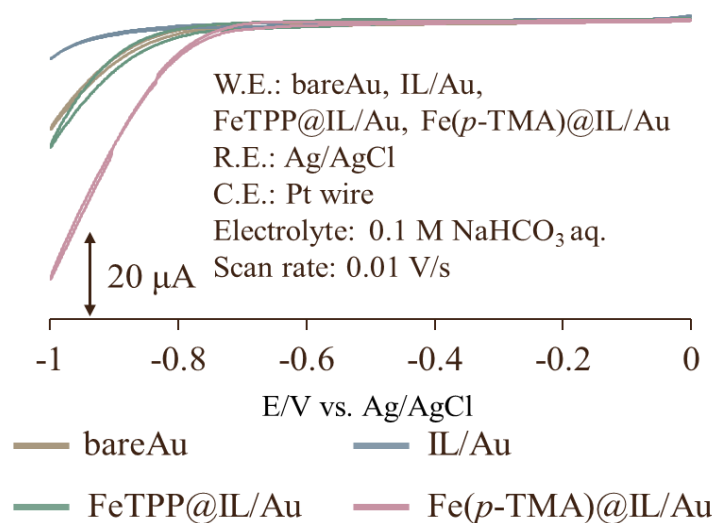


Fig. 2. Comparison of onset potentials and peak current values for bareAu, IL/Au, FeTPP@IL/Au and Fe(*p*-TMA)@IL/Au in CO_2 -saturated 0.1 M NaHCO_3 aq. Scans were recorded at a scan rate of 10 mV s^{-1} .

4. References

- 1) T. Kitagawa et al., *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 10184–10186.
- 2) T. Kitagawa et al., *Chem. Commun.*, 2016, **57**, 4780–4783.; T. Kitagawa et al., *Chem. Lett.*, 2016, **45**, 436–438.
- 3) G. Iijima et al., *ACS Catal.*, 2018, **8**, 1990–2000

イオン液体/Na 塩複合体の諸特性に及ぼす双性イオンの添加効果 (Ⅲ) -電池性能-

(上智大理工¹, Uppsala University²) ○山口美那¹・Jonas Mindemark²・Wessel van Ekeren²
・竹岡裕子¹・陸川政弘¹・藤田正博¹

Effect of zwitterion addition on various properties of ionic liquid/Na-salt composites (III) -Battery performance-

Mina Yamaguchi¹, Jonas Mindemark², Wessel van Ekeren²,
Yuko Takeoka¹, Masahiro Rikukawa¹, and Masahiro Yoshizawa-Fujita¹
Department of Materials and Life Sciences, Sophia University¹, Uppsala University²
e-mail address: masahi-f@sophia.ac.jp

The cost of lithium-ion batteries is expected to rise due to resource depletion. Na-ion batteries (NIB), which consist of abundant resources, are attracting attention. The electrolyte materials for NIB using ionic liquids (IL) were developed, and the effect of zwitterions (ZI) on various properties of IL/Na-salt composites was investigated. In this study, NIBs were fabricated to study the effect of ZI concentration on the electrochemical properties and battery performance. [P13][FSA], NaFSA, and TEP3s were used as IL, Na salt, and ZI, respectively. IL electrolytes (IL/Na) were prepared by mixing [P13][FSA] and NaFSA in the molar ratio of 6.8 : 1.0. TEP3s was added in the range of 1 ~ 7 wt% to IL/Na. The Raman spectra indicate that free FSA anion increased with the addition of zwitterions, suggesting that zwitterions promote salt dissociation. The galvanostatic cycling test of symmetric Na cells using IL/Na/ZI (5wt%) showed a stable cell voltage during 60 cycles.

1. 緒言

これまでに我々は、Li イオン電池用電解液に双性イオン (ZI) を添加すると、電解液の電気化学的安定性やセルの充放電特性が向上することを報告してきた^{1,2}。Na イオン電池においても、ZI が電解液の諸特性を向上させると期待される。本研究では、イオン液体 (IL) /Na 塩複合体の電気化学的性質およびサイクル特性に及ぼす ZI 濃度の影響を調査した。さらに、アノードレスのセルを製作し、電池性能を評価した。

2. 実験

(1) 複合体の作製 本研究で用いた IL、Na 塩、ZI の化学構造を図 1 に示す。Ar 雰囲気下において [P13][FSA] と NaFSA を物質量比 6.8 : 1.0 となるように混合して得た IL 電解液(IL/Na)に 1 ~ 7 wt% の TEP3s を添加することで、IL/Na/ZI 複合体

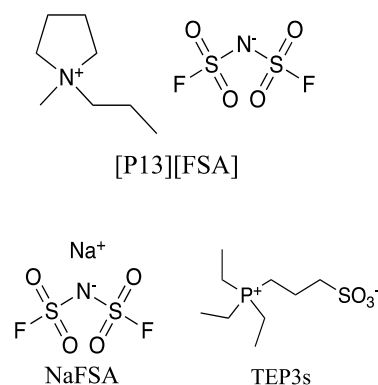


Figure 1. Chemical structures of IL, Na-salt, and ZI.

を作製した。(2) 評価 IL/Na 及び IL/Na/ZI 複合体の Raman 分光測定を行った。金属 Na 対称セルの定電流サイクル測定を 25°C、0.1 mA cm⁻²にて行った。正極に Prussian white、負極にアルミニウムを使用したアノードレスのパウチセルを作製し、室温、0.1C の条件で充放電測定を行った。

3. 結果と考察

IL/Na と IL/Na 塩/ZI 複合体の Na 塩の解離状態の調査として Raman 分光測定を行った。図 2 に FSA アニオンの S-N 対称伸縮振動 ($\nu_s(\text{S-N})$) に基づくピークを示す。ZI 濃度の増加にともない、ピークが低波数側にシフトしたことから、NaFSA が解離し、フリーな FSA アニオンが増加していることが示唆された。 $\nu_s(\text{S-N})$ のピーク分離を行った結果、IL/Na では、フリーな FSA 成分は 49.8%であったのに対し、ZI を 7wt%添加した系では 71.2%であった。ZI の添加量増加に伴ってフリーな FSA アニオンに基づくピーク面積が増加した。双性イオンの添加は塩の解離を促進することが示唆された。

IL/Na および IL/Na/ZI (5wt%) 複合体の金属 Na 対称セルの定電流サイクル測定結果を図 3 に示す。IL/Na 系では、Na の溶解・析出を繰り返しても 40 h までは一定のセル電圧を示したが、それ以降の時間ではセル電圧が一定せず、大きく増減した。一方で、ZI を 5 wt%添加した系では、60 h 経過後も一定のセル電圧を示した。このことから、IL/Na に ZI を添加すると、金属 Na 電極上への Na の溶解・析出反応の可逆性を向上できることがわかった。

IL/Na および IL/Na/ZI (5wt%) 複合体の充放電測定の結果をそれぞれ図 4 と 5 に示す。IL/Na 系では 1 サイクル目の放電容量が約 100 mAh g⁻¹であり、20 サイクル経過後も、安定した充放電挙動を示した。一方で ZI を添加した系では、1 サイクル目の放電容量が約 70 mAh g⁻¹であり、IL/Na よりも低かった。さらに、2 サイクル目以降において充放電挙動が観測されなかった。ZI が正極における Na イオンの挿入・脱離を阻害することが示唆された。

4. References

- 1) Suematsu, M.; Takeoka, Y.; Rikukawa, M.; Yoshizawa-Fujita, M. *Electrochim. Acta.* **2015**, *175*, 209-213.
- 2) Horiuchi, S.; Zhu, H.; Forsyth, M.; Takeoka, Y.; Rikukawa, M.; Yoshizawa-Fujita, M. *Electrochim. Acta.* **2017**, *241*, 272-280.

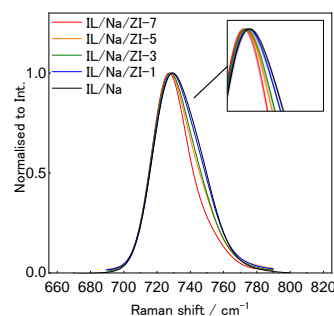


Figure 2. Raman spectra of IL/Na and IL/Na/ZI.

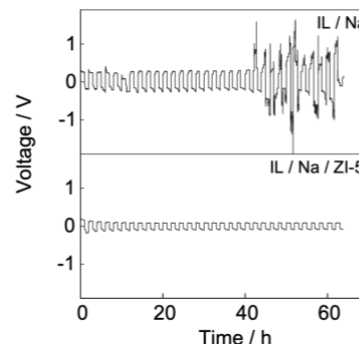


Figure 3. Galvanostatic cycling of symmetric Na cells for IL/Na and IL/Na/ZI (5 wt%).

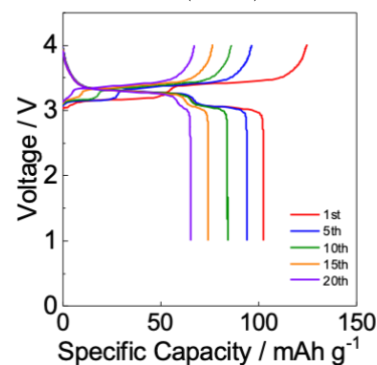


Figure 4. Charge-discharge profile of IL/Na.

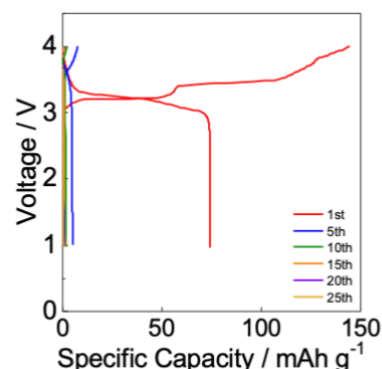


Figure 5. Charge-discharge profile of IL/Na/ZI (5wt%).

種々の四級ホスホニウムイオン液体電解液を用いた アニリンの電解重合反応

(和歌山工業高等専門学校¹, 奈良工業高等専門学校², 米子工業高等専門学校³)
○堀 甲希¹, 縄手祥希², 石田誠一郎², 松本充央², 土田裕介³, 綱島克彦¹, 山田裕久²

Electropolymerization of aniline using various quaternary phosphonium ionic liquid electrolytes

Katsuki Hori, Shoki Nawate, Sechiro Ishida, Mitsuhiro Matsumoto, Yusuke Tsuchida,
Katsuhiko Tsunashima, Hirohisa Yamada
National Institute of Technology, Wakayama College
National Institute of Technology, Nara College
National Institute of Technology, Yonago College
E-mail: tsunashima@wakayamakosen-ac.jp

Ionic liquids (ILs) have attracted attention as new electrolytes for various electrochemical systems because of their high ionic concentration and favorable designability. On the other hand, ionic liquids can also be used as electrolytes in electropolymerization reactions to tune the properties of the polymerized membranes. However, there are few reports on the use of phosphonium ionic liquids for such a purpose. In this presentation, we report the investigation of the effect of phosphonium ionic liquids on the electropolymerization process of aniline, charactering the grown polyaniline films.

1. 緒言

イオン液体(ILs)は、高いイオン濃度、高い熱安定性、豊富なデザイン性を有することから種々の電気化学系に用いる新たな電解質として注目されている。一方、 π 共役系芳香族化合物の電解重合反応の電解液にILsを適用することで、生長する重合膜の特性をチューンすることも可能である。¹⁾ しかしながら、この用途に典型的に用いられるのはイミダゾリウム塩のような窒素系ILsであるが、リン系ホスホニウム型ILs^{2,3)}に関する報告例は稀少であり、ホスホニウムILsが電解重合反応にもたらす影響については十分に調査されていない。そこで本発表では、種々のホスホニウムILsを電解質として用いたアニリン(ANi)の電解酸化重合系において、ホスホニウムILsが電解重合反応に及ぼす影響を調査した結果を報告する。

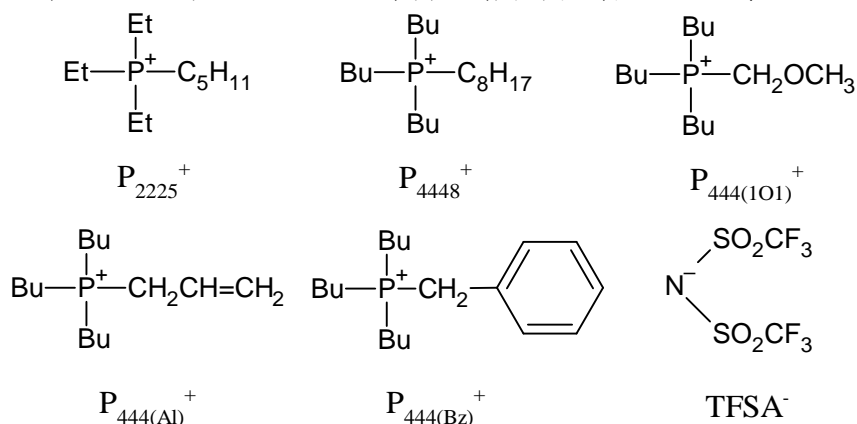


Fig. 1 Ion components for ILs used in this work.

2. 実験

ホスホニウム ILs については、既報²⁾に従って合成した。真空加熱脱水した ILs に、モノマーとして ANi (Aldrich) を 2.0 M、プロトン源として HTFSA (東京化成) を 1.0 M となるように加えて電解液を調製した。ANi の電解酸化重合については、白金または透明電極 (ITO) を作用極、Ag/Ag⁺を参照極、白金線を対極とする三極式セルを用いたサイクリックボルタンメトリー (CV) により行った (掃引速度: 0.1 V s⁻¹、電位幅: -0.5~+1.5 V)。

3. 結果と考察

Fig. 2に、P₂₂₂₅-TFSAおよびP₄₄₄₈-TFSA中で測定したANiの電解酸化のボルタモグラムを示す。いずれの場合もANiの電解酸化に起因する電流が観測されたが、より低粘性のP₂₂₂₅-TFSAを用いたときに、より高い電流値が観測された。その他の無置換型ホスホニウムILs (P₂₂₂₈-TFSA, P₂₂₂₍₁₂₎-TFSA等)を用いた場合においても同様の傾向が見られており、電解重合の酸化電流値はILs中の拡散過程に大きく依存することが分かった。

Fig. 3に、P₄₄₄₍₁₀₁₎-TFSA、P_{444(Al)}-TFSAおよびP_{444(Bz)}-TFSA中で測定したANiの電解酸化のボルタモグラムを示す。この3種のILsの中では、アリル基導入型であるP_{444(Al)}-TFSAを用いたときに著しく電流値が増加した。しかしながら、P_{444(Al)}-TFSAはP₄₄₄₍₁₀₁₎-TFSAよりも高い粘性を示すことも分かっており、電流値の増加と輸送特性が必ずしも相関しないことも示された。

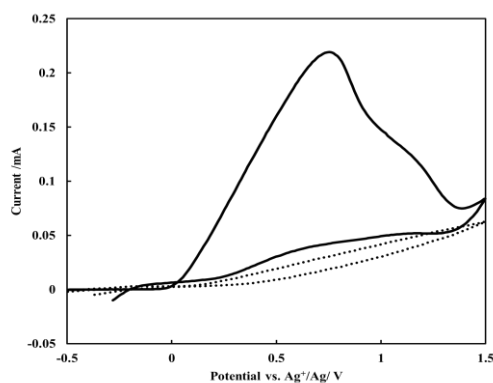


Fig. 2 The first cycles of cyclic voltammograms for electropolymerization of ANi in P₂₂₂₅-TFSA (solid line) and P₄₄₄₈-TFSA (dotted line).

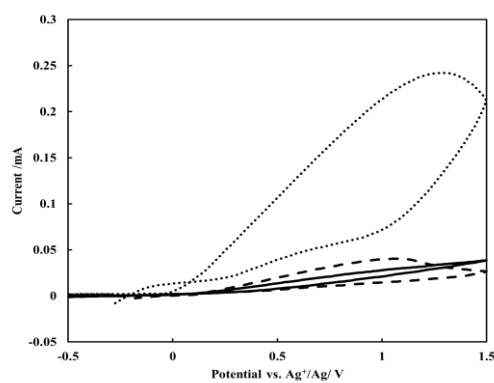


Fig. 3 The first cycles of cyclic voltammograms for electropolymerization of ANi in P₄₄₄₍₁₀₁₎-TFSA (solid line), P_{444(Al)}-TFSA (dotted line) and P_{444(Bz)}-TFSA (dashed line).

4. References

- 1) K. Sekiguchi, M. Atobe and T. Fuchigami, *J. Electroanal. Chem.*, **557**, 1 (2003).
- 2) K. Tsunashima and M. Sugiya, *Electrochem. Commun.*, **9**, 2353 (2007).
- 3) K. Tsunashima and M. Sugiya, *Electrochemistry*, **75**, 734 (2007).

イオン液体型官能基を導入したキノン類の CO₂雰囲気下における還元生成物の調査

(1: 横浜国大院理工、 2: 横浜国大 IAS)

○藤澤 拓真¹、 飯田 大貴¹、 都築 誠二²、 渡邊 正義²、 上野 和英^{1,2}

Reduction products of quinones bearing ionic liquid moiety under CO₂ atmosphere

Takuma Fujisawa¹, Hiroki Iida¹, Tsuzuki Seiji¹, Masayoshi Watanabe², and Kazuhide Ueno^{1,2}

1: Department of Chemistry and Life Science, 2: Institute of Advanced Sciences, Yokohama National University
fujisawa-takuma-xd@ynu.jp

Electrochemical carbon capture using quinones is being actively studied in recent years as a low-cost, low-energy method. Quinones can accommodate two equivalents of CO₂ molecules through electrochemical reduction and subsequent chemical reaction between the reduced quinone and CO₂. Improving the solubility of poorly soluble quinones in an electrolyte solution is an important issue to be addressed for increasing the CO₂ capture capacity. In this study, we synthesized quinones with anionic groups and investigate electrochemical properties and reduction products under CO₂ atmosphere.

1. 緒言

2050 年のカーボンニュートラルに向けたCO₂排出量削減に有効な手法として、排出されたCO₂を分離・回収し、地下に貯蔵または他の化学種の原料として再利用するCCUS(Carbon oxide Capture, Utilization and Storage)が注目を集めている。現在のCO₂分離技術は液体アミンを用いた化学吸収法が主流となっているが、CO₂放出過程で多量の加熱エネルギーを要することや適用可能な排気ガス中CO₂濃度が限定的であるなどの問題点が依然として改善されていない。そこでこれら諸課題の解決策として、キノン類を用いた電気化学的手法によるCO₂分離・回収技術が次世代CO₂分離・回収技術として提案されている¹⁾。キノン類は不活性ガス雰囲気下において2段階の1電子反応を起こすのに対し、CO₂ガス雰囲気下においては1段階の2電子反応を起こすことがこれまでに報告されている。このCO₂雰囲気下における特異な挙動は、キノン類が電気化学的還元・酸化反応に伴い2分子のCO₂を吸収・放出することで説明され、これはキノン類が電気化学的CO₂分離・回収剤として機能することを示している²⁾。一方で、従来のキノン類は媒体に対する溶解性が低く、電極上の2次元反応場において反応が進行するため、CO₂分離速度が遅いなどの課題が残る。これまでに我々は、キノン類に対して極性基を導入することで媒体との親和性と溶解性を向上させることを狙い、カチオンにキノン基を有するイオン液体を合成し、そのCO₂雰囲気下での電気化学特性を評価してきた³⁾。本研究では、アニオンにキノンを有するイオン液体を既報⁴⁾参考に新たに合成し、CO₂雰囲気下における電気化学特性を評価した。

2. 実験

まず、tetrabutylammonium chloride と sodium-9,10-anthraquinone-2-sulfonate を混和させイオン交換を行うことで[TBA][AQS]を合成した⁴⁾。溶媒に dimethyl sulfoxide (DMSO)、支持電解質として 1-methyl-3-propylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide を

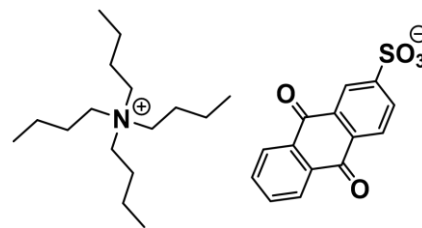


Fig.1 Tetrabutylammonium
9,10-Anthraquinone-2-sulfonate
([TBA][AQS])

を用いて調製した電解液に溶解させ、Ar 雰囲気下及び CO₂ 雰囲気下においてサイクリックボルタンメトリー(CV)測定を行った。電解液およびセルはアルゴン雰囲気グローブボックス内で作成し、大気下で Ar および CO₂ を 30 分バブリングしてセル内を Ar または CO₂ 雰囲気にした。次に *In-situ* UV-vis 測定を行い同じ電解液における還元生成物の UV スペクトル変化を調査した。

3. 結果と考察

Ar および CO₂ ガス雰囲気下における [TBA][AQS] の CV 測定の結果を Fig. 2 に示す。Ar 雰囲気下におけるキノン類特有の 2 段階の 1 電子反応が、CO₂ 雰囲気下においては 1 段階へと変化し、さらに電流値の増加が確認された。これは、1 電子還元を受けたキノンラジカルアニオンが CO₂ を吸着し、電子の非局在化により 1 電子目と同等の電位にてもう 1 電子の還元を受けたためと考えられる。これより、キノン基含有イオン液体が CO₂ 分離デバイスに適用可能であることが示唆された。また、*In-situ* UV-vis 分光測定を行い Ar、CO₂ 雰囲気下における還元生成物の UV スペクトル変化を観測した。Ar 雰囲気下においては還元反応に伴い 400 nm 付近の短波長領域、550 nm 付近の長波長領域に吸収を確認した。一方、CO₂ 雰囲気下においては短波長領域にのみ吸収を確認した。またそれぞれキノンの酸化反応によって可逆的に UV スペクトルが変化することが確認された。このことから Ar 雰囲気下と CO₂ 雰囲気下においては異なる生成物が生じており、CO₂ 雰囲気下においてはキノンと CO₂ の付加体が生成していることが示唆された。当日は DFT 計算を用いたスペクトル帰属についても報告する。

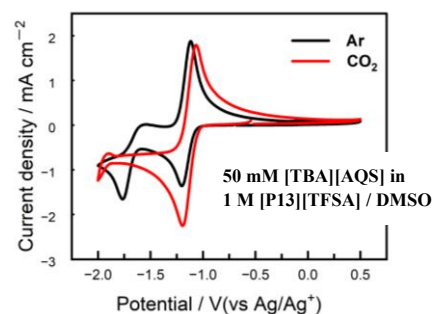


Fig. 2 Cyclic voltammogram of [TBA][AQS]

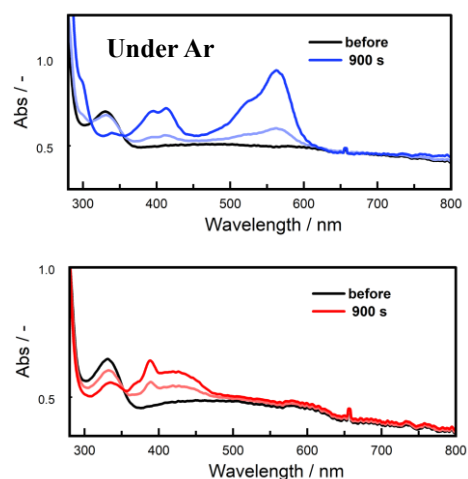


Fig. 3 UV spectral changes associated with electrochemical reactions under Ar (blure), CO₂ (red)

4. References

- (1) T.A.Hatton, *et al.*, *ACS Sus. Chem. Eng.*, 3, 1399 (2015).
- (2) Mark B. Mizen, *et al.*, *J. Electrochem.*, 139, 941 (1989).
- (3) H. Iida *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 127, 10077 (2023).
- (4) A. P. Doherty, *et al.*, *J. Mex. Chem. Soc.*, 59(4). 263-268 (2015)

ピリジニウムとフェロセンの混合酸化還元活性イオン液体を用いた エレクトロクロミックデバイス

(長崎大学) ○岩永 尚明, 田原 弘宣, 村上 裕人

An electrochromic device using a pyridinium and ferrocene-based redox-active ionic liquids mixture

Naoaki Iwanaga¹, Hironobu Tahara^{1,2}, Hiroto Murakami^{1,2}

¹Graduate School of Engineering, Nagasaki University

²Graduate School of Integrated Science and Technology, Nagasaki University

hiroto@nagasaki-u.ac.jp

Redox-active ionic liquids (RAILs) are a family of ionic liquids where at least one of the constituent ions (either the cation or anion) is redox-active. These RAILs can facilitate electrode reactions using their own ionic conductivity without adding supporting electrolytes and solvents. When the redox-active component is an electrochromic (EC) ion, the RAIL becomes an electrochromic ionic liquid (ECIL). For example, viologen-based ionic liquids are typical ECILs, and EC devices using ECILs exhibit durability and high coloration contrast due to the non-volatility and suitable high viscosity of ionic liquids, along with a high concentration of EC species[1]. To expand the color variations of these EC devices, it is necessary to create various ECILs. In this study, we prepared pyridinium-based ECIL [C₁₀bpy][TFSI] (Figure 1) and fabricated an EC device using the ECIL. The device color, coloration efficiency, driving voltage, and cycle durability were discussed.

1. 緒言

酸化還元活性イオン液体 (RAIL) は、イオン液体を構成するカチオンとアニオンのうち、少なくとも一方のイオン種が酸化還元活性なイオン液体である。支持電解質や溶媒を用いることなく、RAIL 自身のイオン伝導性によって電極反応を進めることができる。酸化還元活性イオンがエレクトロクロミック (EC) なイオンの場合、EC 特性を有する RAIL となる。例えば、ビオロゲン型イオン液体は還元によって青～紫色を呈する RAIL であり、これを用いた EC デバイスは、イオン液体の特徴である不揮発性と適度な高粘性に加えて高濃度の EC 種によって、耐久性と高い着色コントラストを示す[1]。RAIL に基づく EC デバイスのカラーバリエーションを増やすためには、様々な色を呈する RAIL を準備する必要がある。我々は、還元によって赤色を呈するピリジニウムに基づく RAIL を合成することができた。

本研究では、ピリジニウムイオン液体[C₁₀bpy][TFSI] (Figure 1)を用いた EC デバイスを作製し、EC デバイスの着色と着色効率、駆動電圧とサイクル耐久性などを調べた。

2. 実験

EC デバイスを構築するにあたり、カソードで還元着色する[C₁₀bpy][TFSI]の電流をまかなうため、アノードで酸化する物質を共存させる必要がある。このため、フェロセン骨格を有する RAIL である[FcC₆ImC₁][TFSI] (Figure 1)を[C₁₀bpy][TFSI]と等モルで混合した RAIL を調製した。これを 2 枚の ITO 基板で挟むことで EC デバイスを作製した。電極の面積(1 cm×1

cm)と電極間の距離 (25 μm) を規制するために、熱融着フィルムを加工して用いた。作製した EC デバイスについて、サイクリックボルタンメトリー (CV) や定電位下での吸収スペクトルの経時変化を追った。

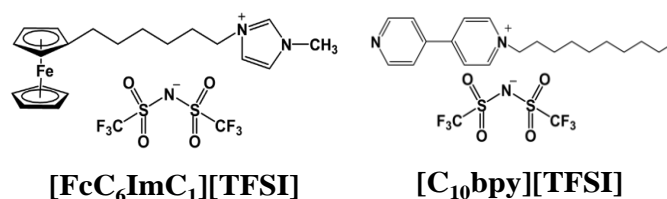


Figure 1. Chemical structures of RAILs.

3. 結果と考察

Figure 2(a)に示す EC デバイスの CV は可逆的な波形であった。中点電圧は 1.2 V であったため、EC デバイスの駆動電圧の目安とした。Figure 2(b)には、EC デバイスに 1.2 V の電圧印加後の吸光度変化 (0 V の EC デバイスの吸光度からの差吸収スペクトル) を示した。540 nm にピリジニウム還元体の吸収帯が見られた。540 nm における着色効率は $83 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ であり、ビピリジニウムであるビオロゲン型イオン液体を用いた EC デバイスと概ね同じ程度 ($91.4 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$, 540 nm) であった[1]。Figure 2(c)には、0 V と 1.2 V の矩形波駆動時の EC デバイスの透過率変化を示す。初期状態はフェロセンに由来するうすい褐色によって透過率が 50% であるが、1.2 V の電圧印加で透過率 5% まで変化し、少なくとも初期の数サイクルは、サイクル特性が良好であった (Figure 2(d)の写真も参照)。ポスター発表では、現在進めている EC デバイスの長期耐久性についてもデータを示す。

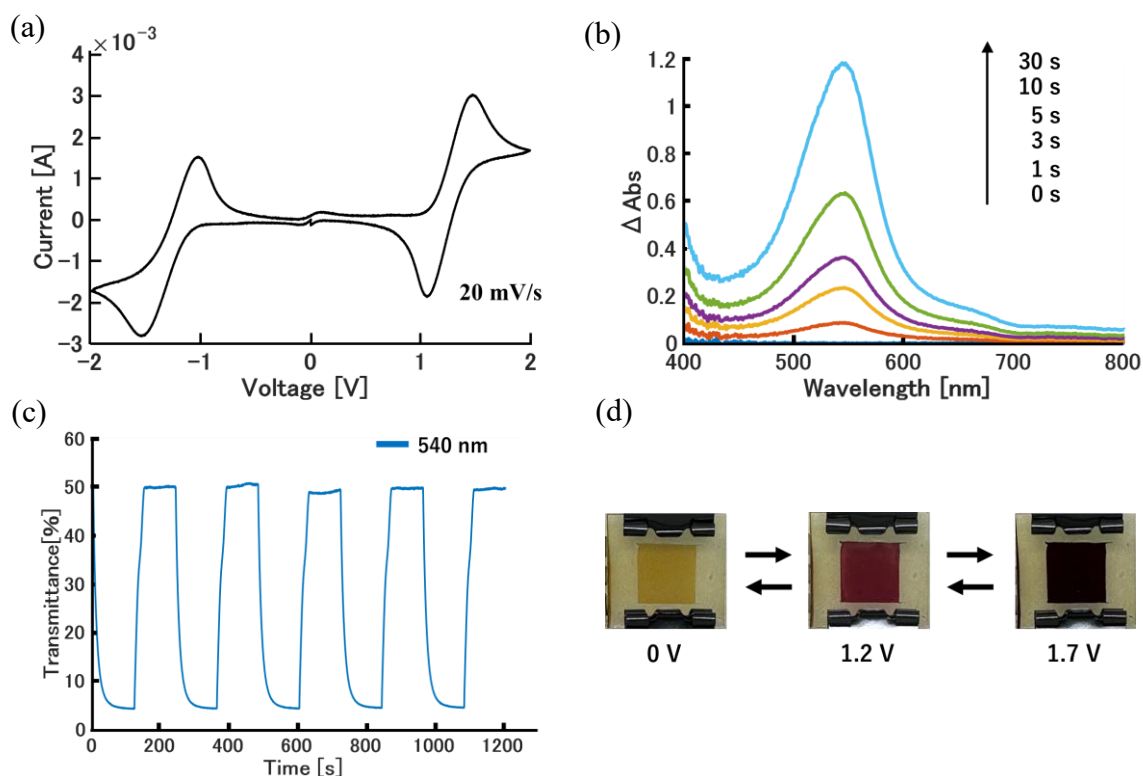


Figure 2. (a) CV of the EC device at 20 mV/s, (b) absorption spectrum changes of the EC device under 1.2 V at each duration, (c) transmittance changes between 0 V and 1.2 V at 540 nm, (d) photo images of the EC device under voltage applications.

4. References

[1] H. Tahara, K. Uranaka, M. Hirano, T. Ikeda, T. Sagara, H. Murakami, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, *11*, 1-6.

重合性イオン液体を添加したイオン液体電解質による SEI 形成とサイクル特性の評価

(兵庫県立大院工) ○平井大智, 齋藤拓己, 柿部剛史*, 松田聡, 岸肇

Evaluation of SEI Formation and Cycle Characteristics Using Ionic Liquid Electrolytes with Polymerizable Ionic Liquids

Daichi Hirai, Takumi Saito, Takeshi Kakibe*, Satoshi Matsuda Hajime Kishi

Graduate school of Engineering, University of Hyogo

*kakibet@guh.u-hyogo.ac.jp

In lithium-ion batteries (LIBs), a solid electrolyte interface (SEI) forms on the electrode surface due to the reductive decomposition of the electrolyte during the initial charge, leading to stable charge-discharge cycles. In this study, to achieve a more stable and efficient SEI, we prepared an ionic liquid electrolyte containing ionic liquids with polymerizable functional groups. During the initial charge, an ion-conductive polymer membrane was formed on the graphite anode surface through an electrochemical reaction. This highly ion-conductive polymer membrane acted as an effective SEI, significantly improving the cycle stability of the LIB.

1. 緒言

近年、リチウムイオン電池(LIB)は高エネルギー密度、長寿命といった特性からますます用途が拡大している一方で、現行の LIB の電解質には有機溶媒が用いられており、揮発性、可燃性であるため、安全性に課題がある。有機溶媒の代替として難燃性と難揮発性であるイオン液体(IL)が注目されている。我々はこれまで、低粘度で高いイオン伝導性を有する一方で、還元安定性の低いイミダゾリウム系 IL に分岐鎖官能基を修飾することで高い還元安定性を付与した構造設計を行ってきた¹⁾。本研究では、初回充電時における安定な固体電解質界面(SEI)の形成を目的として、新規に重合性官能基を修飾した IL を合成し、これらを含む電解液を調製し、調製した電解液による黒鉛負極表面での SEI の形成と、電池セルのサイクル特性の関係を評価した。

2. 実験

1-ethyl-3-isopropylimidazolium ([EP_{iso}Im])、1-allyl-3-isopropylimidazolium ([AP_{iso}Im])、1-vinyl-3-isopropylimidazolium ([VP_{iso}Im])をカチオンとし、アニオンが bis(fluoromethanesulfonyl)amide (FSA)からなるイオン液体を合成した。これらの IL に対して Li 塩として LiFSA を 50mol%の割合で溶解させ、電解液を調製した。各イオン液体電解液の基礎物性を測定した後に、正極に人造黒鉛、負極に Li 金属を用いたハーフセルの充放電特性を 30°Cにおいて測定した。

3. 結果と考察

Fig.1 に各 IL 電解液からなる電池セルの初回充放電曲線を示す。充放電速度は 0.1C で行った。重合性官能基を持つ[AP_{iso}Im][FSA]、[VP_{iso}Im][FSA]からなる電解液を用いた電池セルでは 1.4V 付近での電解液の分解に伴う容量増加に加え、[AP_{iso}Im][FSA]系では 0.5V、[VP_{iso}Im][FSA]系では 1.2V 付近で新たな電位平坦がみられた。これは、[AP_{iso}Im]、[VP_{iso}Im]カチオンが電極表面で電気化学的に重合したためであると考えられる²⁾。Fig.2 に各 IL 電解液からなるセルの充放電容量のサイクル依存性を示す。充放電速度は 0.1C~0.5C まで変化させて測定を行った。[AP_{iso}Im][FSA]系、および[VP_{iso}Im][FSA]系では 100 サイクル後も安定した充放電を示した。これは黒鉛電極表面に形成したイオン液体高分子膜は、充放電に伴う黒鉛負極の体積変化においても安定であり、イオン伝導性の良好な SEI として働いたためであると考えられる。一方で、その容量値は[EP_{iso}Im][FSA]系と比較すると低い値を示した。これは成膜した重合膜は液体電解質と比較して低いイオン伝導性を示すため、過電圧を生じたためであると考えられる。

Fig.3 に各セルの 0.5C における充放電のクーロン効率を示す。[EP_{iso}Im][FSA]系ではサイクルに伴い、安定な充放電が得られず、機械的強度の低い SEI の再形成や Li デンドライトの形成が示唆された。一方で、[VP_{iso}Im][FSA]系は 99.7%以上、[AP_{iso}Im][FSA]系は 95%以上と高いクーロン効率を示し、電解液に重合性 IL を用いることでサイクル特性、クーロン効率を向上させることができた。

当日は重合性官能基を持つイオン液体を添加剤として用いた混合イオン液体電解液の充放電特性についても報告する。

4. 参考文献

- 1) T.Kakibe, et al., *Electrochem.*, **90**(3), 037006 (2022).
- 2) J.Reiter, et al., *Electrochimica Acta*, **71**, 22-26 (2012).

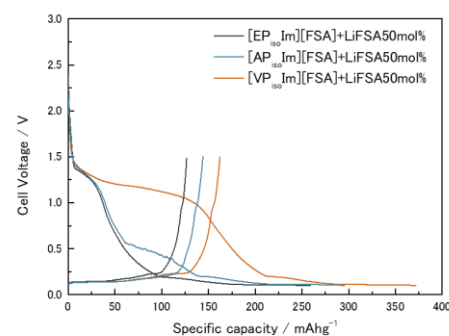


Fig. 1 First charge-discharge curves of the graphite half cell at 0.1C rate.

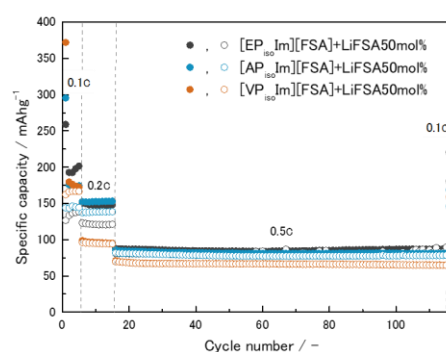


Fig. 2 Charge-discharge capacities of the graphite half cell at various C rates.

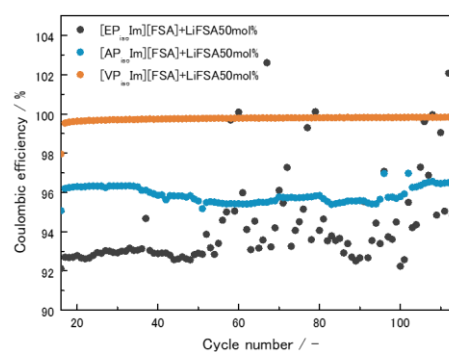


Fig. 3 Coulombic efficiencies of the graphite half cell at 0.5 C rate.

Innovative Microwave-Assisted Approach to Synthesize Pyrrolidinium-Based Ionic Plastic Crystal Electrolytes

Fatihah Najirah Jumaah, Yoshifumi Hirotsu, Masahiro Yoshizawa-Fujita

Department of Materials and Life Sciences, Sophia University,

7-1 Kioi-cho, Chiyoda-ku, Tokyo 102-8554, Japan

masahi-f@sophia.ac.jp

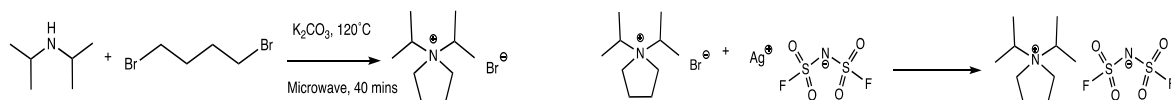
This study explores the synthesis and characterization of the ionic plastic crystal, diisopropylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)imide [$C_{13i3}pyr$][FSI], which resembles ionic liquids and possesses unique solid-state properties that enhance battery safety. Following a microwave-assisted synthesis and subsequent metathesis, [$C_{13i3}pyr$][FSI] exhibited solid-solid transitions at -27 , 13 , and 68 °C. Notably, ionic conductivity increased from $\sim 10^{-8}$ to $\sim 10^{-5}$ S cm^{-1} between -30 and 25 °C, aligning with key phase transitions for improved battery performance.

1. Introduction

Ionic plastic crystals (IPCs) are emerging as promising solid-state ion conductors for electrochemical devices such as batteries. While most studies focus on IPCs with linear alkyl chains, limited research has explored branched chain cations. These branched substituents tend to create disordered solid phases, influencing ionic conductivity. IPCs are typically synthesized through alkylation followed by metathesis (1,2). In this work, we present a fast, efficient synthesis of branched IPCs using microwave-assisted methods, and examine their structural and electrochemical properties.

2. Experimental

[$C_{13i3}pyr$] Br was synthesized by reacting 1,4-dibromobutane and diisopropylamine in water with potassium carbonate as the catalyst. The mixture was irradiated at 120 °C for 40 min. After washing with diethyl ether, silver bisfluorosulfonylimide (AgFSI) salts were added and stirred overnight. The mixture was extracted with dichloromethane, and then the solvent was removed. The resulting [$C_{13i3}pyr$] FSI was dried under a vacuum at 50 °C for 24 h.



3. Results and Discussion

The structural elucidation of $[C_{13i3}pyr][FSI]$ via 1H NMR (CD_2Cl_2 showed distinct peaks at $\delta = 1.40-1.41$ (H1, d), $\delta = 2.10-2.14$ (H4, quintet), $\delta = 3.37-3.44$ (H3, q), $\delta = 3.84-3.95$ (H2, septet), reflecting specific proton environments. FAB-MS confirmed molecular weight (M_w) of $[C_{13i3}pyr][FSI]$ with a molecular peak at m/z 156 for the $[C_{13i3}pyr]$ cation, and m/z 114 for a fragment, m/z 179 for FSI^- anion, and m/z 515 for the $[C_{13i3}pyr][FSI]$ complex. DSC analysis revealed three distinct transitions at $-27^\circ C$, $13^\circ C$, and $68^\circ C$ corresponding to solid-solid transitions (T_{s-s}) relevant to its application as an electrolyte. The temperature dependence of ionic conductivity in $[C_{13i3}pyr][FSI]$ was investigated (Fig. 1), revealing a notable increase in conductivity from $\sim 10^{-10}$ to $\sim 10^{-8}$ $S\ cm^{-1}$ over the temperature range of -30 to $10^\circ C$, followed by a significant jump at 13 and $68^\circ C$, corresponding to T_{s-s} . This behavior parallels findings reported for other IPCs (3). Adding NaFSI salt (10 to 60 mol%) enhanced the ionic conductivities of the $[Na]_x[C_{13i3}pyr]_{1-x}FSI$ (where $x = 0.1$ to 0.6) by two orders of magnitude at ambient (Fig. 2). The addition of 10 mol% of NaFSI showed an increment up to 1.04×10^{-3} $S\ cm^{-1}$ at $25^\circ C$. However, further addition of salts leads to a trend of slight decrement in ionic conductivity. These phenomena might be due to the ion-ion interactions and the formation of aggregates of the ions, as reported elsewhere (4).

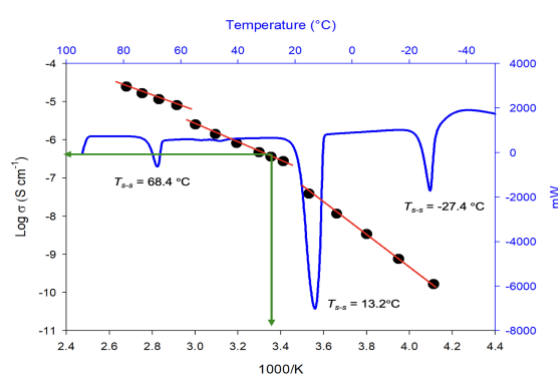


Fig. 1 Arrhenius plot of ionic conductivity and DSC curve for $[C_{13i3}pyr][FSI]$.

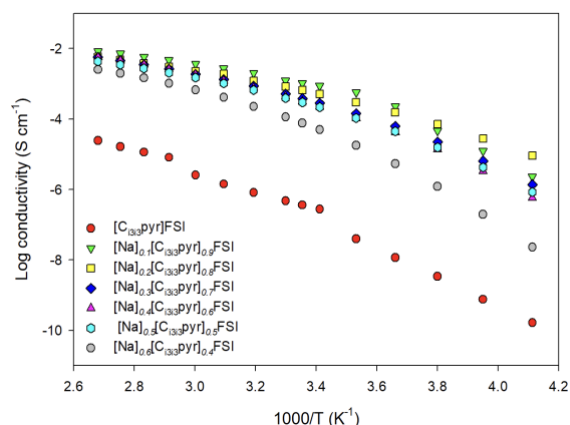


Fig. 2 Arrhenius plots of ionic conductivities for $[Na]_x[C_{13i3}pyr]_{1-x}FSI$.

Cyclic voltammogram of $[Na]_x[C_{13i3}pyr]_{1-x}FSI$ samples were recorded at room temperature. A pair of cathodic and anodic features is observed on the copper-foil working electrode. The deposition of sodium began at a low overpotential, approximately -0.07 V vs. Na/Na^+ with the Na voltammetry indicating good reversibility in the deposition/stripping process.

4. References

- 1) Yoshizawa-Fujita et al. *Chemistry Letters*, **2014**, 43(12), 1909-1911.
- 2) Al-Masri, et al. *ChemElectroChem*, **2020** 7(19), 4118-4123.
- 3) Yamada, H. et al. *Electrochimica Acta*, **2019**, 303, 293-298.
- 4) Noor, S. A. M., et al. *Electrochimica Acta* **2017**, 247, 983-993.

アセトンを含むアミド系イオン液体中における 固体電解質界面相の形成とニッケル電析に対する影響

(慶大理工) ○荻野遼也, 芹澤信幸, 片山 靖

Formation of the solid electrolyte interphase and its influence on the electrodeposition of Ni in an amide-type ionic liquid containing acetone

Ryoya Ogino, Nobuyuki Serizawa, and Yasushi Katayama

Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Technology, Keio University

3-14-1 Hiyoshi, Kohoku-ku, Yokohama, Kanagawa 223-8522, Japan

E-mail: rogino@ec.applc.keio.ac.jp

Formation of the solid electrolyte interphase (SEI) and its influence on the electrodeposition of Ni were investigated in 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (BMPTFSA) containing 0.1 M Ni(TFSA)₂ and 0.6 M acetone. The dissolved state of Ni²⁺ in the electrolyte was estimated by Raman spectroscopy and the ab-initio calculation by Gaussian 16. SEI was considered to be formed at a potential more negative than -0.8 V in the presence of acetone. The overpotential for the electrodeposition of Ni on a glassy carbon electrode increased after SEI formation.

1. 緒言

ニッケルを水溶液中で電析すると、競争する水素発生により電流効率が低く水素脆化が起こることから、非プロトン性のアミド系イオン液体中での電析が検討されている。Ni(TFSA)₂ (TFSA⁻: bis(trifluoromethylsulfonyl)amide) を溶解した BMPTFSA (BMP⁺: 1-butyl-1-methylpyrrolidinium) 中において析出の過電圧が大きく、50 °C において Cu 基板上に析出した Ni の粒径は小さく X線回折ピークが観測されないことが報告されている¹⁾。一方で BMPTFSA 中にアセトン (AC) を添加すると過電圧が低下することが報告されている²⁾。これまで Ni 塩を含む BMPTFSA 中において、低い電位で電極表面に形成する固体電解質界面相 (SEI) が電析過程に影響することを報告してきた。そこで本研究では Ni(TFSA)₂ と AC を含む BMPTFSA 中における SEI 形成と Ni 電析に対する影響を電気化学測定や分光分析を用いて検討した。

2. 実験

三電極セルを用い、Ar 雰囲気グローブボックス中において 25 °C で電気化学測定を行った。電解液には 0.6 M AC を含む 0.1 M Ni(TFSA)₂/BMPTFSA を用いた。作用極にはグラッシカーボン (GC)、対極には Pt、参照極には 0.1 M AgCF₃SO₃/BMPTFSA に浸漬した Ag 線 (Ag|Ag(I)) を用いた。作用極は大気中で粒径 0.3 μm の Al₂O₃ により研磨した。SEI 形成電位はフェロセン (Fc) をレドックスプローブとして見積もった³⁾。電解液中の Ni 化学種の溶存

状態はラマン分光法で調べた。また Gaussian 16 による第一原理計算では HF/6-31G+レベルで構造最適化し、B3LYP/6-31G+レベルで構造最適化と振動計算を行った。

3. 結果と考察

0.6 M の AC を含む 0.1 M Ni(TFSA)₂/BMPTFSA のラマンスペクトルを Fig. 1 に示す。1710 cm⁻¹ 付近に AC の C=O 結合の逆対称伸縮振動に帰属されるピークが観測されるが⁴⁾、Fig. 1 では2つのピークが観測された。第一原理計算により 1708 および 1682 cm⁻¹ のピークはそれぞれ、遊離と axial 位で Ni²⁺ に配位した AC および equatorial 位で配位した AC に帰属されると考えられる。

Fc を含む電解液中であらかじめ異なる電極電位に 1 時間保持した後に測定したサイクリックボルタモグラムの Fig. 2 に示す。-0.8 V 以下での保持後に Fc の酸化ピークの電位が貴にシフトし、電流密度が低くなった。0.6 M の AC を含む電解液中で Ni²⁺ は TFSA⁻ と AC に配位された混合配位子錯体になることが報告されている²⁾。AC を含む電解液中においても、AC を含まない電解液と同様に Ni²⁺ に配位した TFSA⁻ の還元分解によって電極全体を覆う均質な SEI が形成したと考えられる。

GC 電極のリニアスイープボルタモグラムの Fig. 3 に示す。SEI を形成していない GC 電極では -1.3 V 付近から Ni の析出に帰属される還元電流が観測されたのに対して、あらかじめ -0.9 V で SEI を形成した GC 電極では還元電流の立ち上がりが約 0.3 V 卑にシフトしたことから AC を含む電解液中で形成する SEI も Ni 析出に影響をおよぼす可能性が示唆された。

4. 謝辞

本研究の一部は JSPS 科研費 23H03826 および公益財団法人 加藤科学振興会による研究奨励金 (KS-3609) の助成を受けて行われた。関係者各位に誠意を表す。

5. References

- 1) Y.-L. Zhu, Y. Kozuma, Y. Katayama, and T. Miura, *Electrochim. Acta*, **54**, 7502 (2009).
- 2) Y.-L. Zhu, Y. Katayama, T. Miura, *Electrochim. Acta*, **85**, 622 (2012).
- 3) S. Kato, N. Serizawa, and Y. Katayama, *J. Electrochem. Soc.*, **170**, 056504 (2023).
- 4) S. Šašić and M. Kuzmanoović, *J. Raman Spectrosc.*, **29**, 593 (1998).

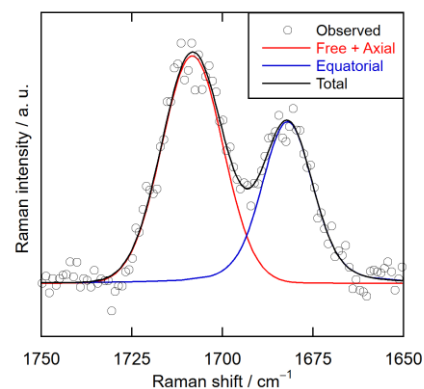


Fig. 1. Raman spectrum of 0.1 M Ni(TFSA)₂/BMPTFSA containing 0.6 M AC at 25 °C.

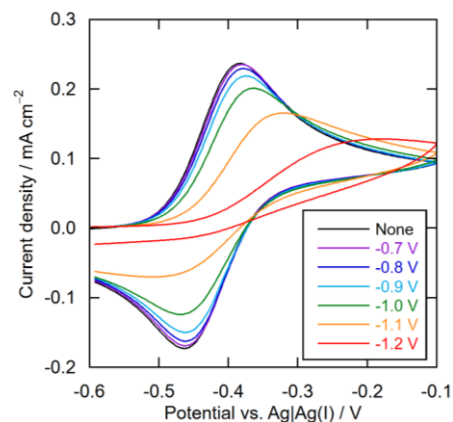


Fig. 2. Cyclic voltammograms of a GC electrode after holding the electrode at different potentials for 1 h in 0.1 M Ni(TFSA)₂/BMPTFSA containing 0.6 M AC and 10 mM Fc at 20 mV s⁻¹. Temperature: 25 °C.

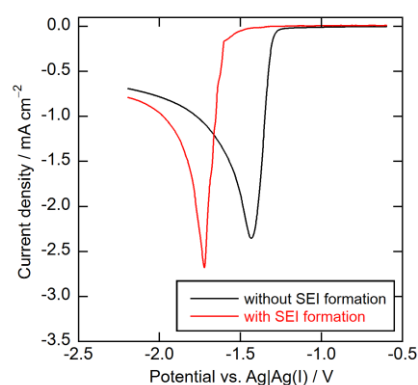


Fig. 3. Linear sweep voltammograms of a GC electrode in 0.1 M Ni(TFSA)₂/BMPTFSA containing 0.6 M AC with and without SEI formation at -0.9 V for 4 h at 20 mV s⁻¹. Temperature: 25 °C.

Li 塩/スクシノニトリル濃厚電解液-LiCoO₂ 正極間における

界面抵抗の定量研究

○和田朋子¹, 鄭瑞杰², 西尾和記², 小林成¹, 中山亮¹, 清水亮太¹, 守谷誠³, 一杉太郎^{1,2}
(東大院理¹, 科学大物質理工², 静岡大学³)

Quantitative Investigation of the Resistance at the Interface Between Highly Concentrated Li Salt/ Succinonitrile Electrolyte and LiCoO₂ Positive Electrode

Tomoko Wada¹, Ruijie Zheng², Kazunori Nishio², Shigeru Kobayashi¹, Ryo Nakayama¹,
Ryota Shimizu¹, Makoto Moriya³, and Taro Hitosugi^{1,2}
The University of Tokyo¹, Institute of Science Tokyo², Shizuoka University³
e-mail address: wada-tomoko523@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

Abstract

A molecular crystal consisting of lithium bis(fluorosulfonyl)amide (LiFSA) and succinonitrile (SN), namely Li(FSA)(SN)₂, is a promising solid electrolyte because of its high Li ionic conductivity (1×10^{-4} S cm⁻¹ at room temperature) and softness^[1]. Previously, we found that pressure and heat treatment form LiFSA/SN liquid from solid Li(FSA)(SN)₂, improving battery performance^[2]. However, it is not clear to what extent the liquid influences the battery characteristics. Therefore, in this study, we investigated the battery performance quantitatively using a LiFSA/SN concentrated liquid (LiFSA:SN=1:0.8) and a LiCoO₂ thin-film positive electrode. We revealed that the resistance at the LiFSA/SN liquid-LiCoO₂ interface increases by 8.5 times after 30 cycles of charging and discharging.

1.緒言[Introduction]

分子結晶 Li(FSA)(SN)₂ は高い Li イオン伝導度と有機物特有の柔らかさを持つことから、新たな固体電解質材料として期待されている^[1]。我々はその固体電解質を利用した全固体 Li 電池の定量的な研究を進めている。これまでに、Li(FSA)(SN)₂ に対して加圧・加熱処理をすると、Li 塩が高濃度化した LiFSA/SN 液体が粒界や電極表面上に滲み、電解質の抵抗が ~1/100 低減して電池動作することを見出した^[2]。この液体が滲むことにより、固体電解質-電極と液体-電極の界面が形成される。しかし、LiFSA/SN 液体が電池特性に及ぼす影響は明らかではない。そこで本研究では、LiFSA/SN 濃厚電解液 (モル比 LiFSA:SN=1:0.8) と LiCoO₂ 薄膜正極を活用したモデル界面を形成し、電池特性の定量的な評価を行った。その結果、充放電の 30 サイクル後に LiFSA/SN-LiCoO₂ 界面の抵抗が 8.5 倍増大した。

2.実験[Experimental]

Figure 1a に作製した電気化学三極セルの模式図を示す。作用極(Fig.1b)は以下の手順で作製した。まず、Al₂O₃(0001)基板上に集電体として DC マグネトロンスパッタリング法により Pt(111)薄膜(厚さ 100 nm)を堆積した。その上に、RF マグネトロンスパッタリング法に

より LiCoO₂ 薄膜(サイズ: 面積 0.07 cm², 厚さ 70 nm)を堆積した。その後、スパッタ真空装置から Ar ガス雰囲気グローブボックスへ LiCoO₂ 薄膜試料を大気に曝露せずに搬送した^[4]。次に、LiFSA と SN を 1:0.8 のモル比^[3]で 24 時間、80°C で混合・攪拌して LiFSA/SN 濃厚電解液を作製した。対極・参照極として Li 金属箔を利用した。作製した LiFSA/SN 濃厚電解液に対してラマン分光法により構造評価した。そして、線形掃引ボルタンメトリー法とサイクリックボルタンメトリー法(CV)で LiFSA/SN 濃厚電解液の電気化学特性を 30°C で評価した。作製した三極セルを利用して、サイクリックボルタンメトリー(CV)法で電池特性を評価した(測定電圧範囲: 3.0~4.3 V vs. Li⁺/Li, 掃引速度: 1 mVs⁻¹, 温度: 30°C)。交流インピーダンス法により電池内部抵抗を 30°C で評価した。三極セルの作製から評価まで Ar 雰囲気下で行った。

3. 結果と考察[Results and Discussion]

Figure 1c に CV 曲線を示す。2 サイクル目で酸化、還元ピークが 3.98, 3.83 V vs. Li⁺/Li で観測された。これは LiCoO₂ における Co³⁺/4⁺ の電荷移動反応に由来している^[5]。29 サイクル目で酸化、還元ピークは 4.08, 3.76 V vs. Li⁺/Li にそれぞれシフトした。この傾向から、電池の内部抵抗が増大している。交流インピーダンス測定から LiFSA/SN-LiCoO₂ 界面抵抗を定量評価した結果、CV サイクル前の $2.7 \times 10^2 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ から 30 サイクル後に $2.3 \times 10^3 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ と 8.5 倍増加した。このことから、LiFSA/SN-LiCoO₂ 界面抵抗は充放電を繰り返すことで増大し、電池性能が劣化する要因となることを明らかにした。

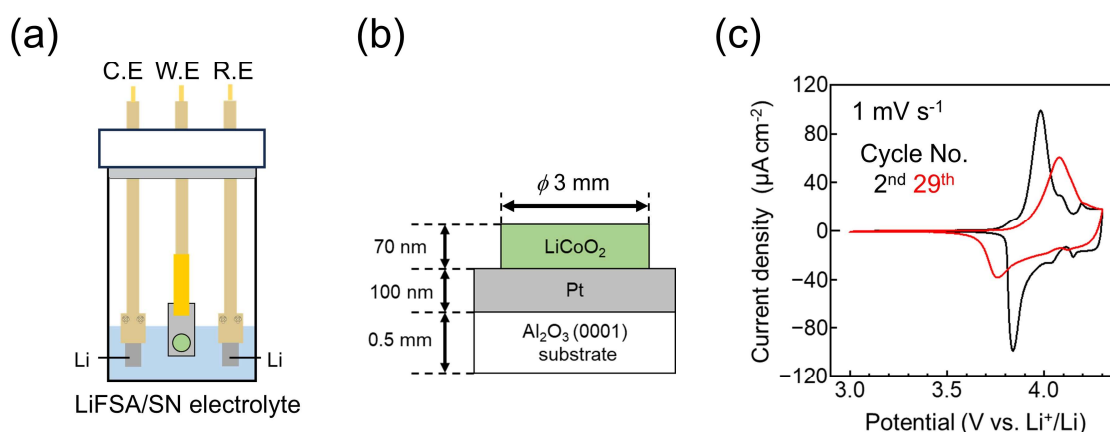


Fig1. (a) Schematic side view of a LiCoO₂ thin-film positive electrode and (b) three-electrode cell. (c) Cyclic voltammogram.

4. References

- 1) K. Tanaka, T. Hitosugi, *et al.*, *Nano Lett.* **20**, 8200–8204 (2020).
- 2) R. Zheng, T. Hitosugi, *et al.*, “5 V-class All-solid-state Battery Operation Using Li(FSA)(SN)₂ Molecular Crystal Solid Electrolyte”, *in preparation*.
- 3) Y. Ugata *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21**, 9759–9768 (2019).
- 4) S. Kobayashi, T. Hitosugi *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **14**, 2703–2710 (2022).
- 5) T. Ohzuku and A. Ueda, *J. Electrochem. Soc.* **141**, 2972 (1994).

プロトン性イオン液体中における FePO₄ の電気化学的プロトネーション

(信州大院総合理工) ○市川朋法, 清水雅裕

Electrochemical Protonation Behavior of FePO₄ in Protic Ionic Liquids

Tomonori Ichikawa, Masahiro Shimizu

Department of Materials Chemistry, Faculty of Engineering, Shinshu University
shimizu@shinshu-u.ac.jp

The diversity of carrier ions in electrochemical devices has attracted much attention to the use of protons. However, the narrow potential window of acid-based aqueous solutions typically used as proton conductors limits the operation of active materials. In our previous work, we demonstrated that rutile TiO₂ is a promising candidate with a reversible capacity exceeding 100 mA h g⁻¹ at the first cycle and relatively low operating potential. However, the issue remained regarding to H₂ evolution as a side reaction during the charging process. We focused on FePO₄ as an active material for proton rechargeable batteries, which is expected to operate at a higher potential to suppress the side reaction. In the aqueous electrolytes of 1,1,1-trifluoro-*N*-((trifluoromethyl)sulfonyl)methanesulfonamide (HTFSA-dissolved in H₂O and typical acid solution such as H₂SO₄, dissolution of the active material was detected prior to the operation. In this work, we therefore studied protic ionic liquids as the electrolytes. When using *N,N*-dimethylformamide (DMF) as Brønsted base while fixing HTFSA as Brønsted acid, the capacity decay was observed. In contrast, *N,N*-dibutylformamide (DBF) was applied, stable capacity retention was achieved for 20th cycles.

1. 緒言

資源制約を受けない蓄電池の構築に向け、キャリアイオンの多様性が重視されるなか、Na, K, Mg, Ca などの s ブロック元素を活かす取り組みが盛んに検討されているものの、金属カチオンを含まない H⁺ のみに焦点を当てた研究例は多くない。H⁺ / [(H₃O)(H₂O)]⁺ がキャリアイオンとして存在する水溶液では、その電気化学的安定性が低いため不可逆的な H₂ 発生が生じることが懸念され、1.23 V 以上の電池電圧を達成することが原理的に困難である。また、H⁺ を吸蔵可能なホスト材料の候補が乏しいことも課題である。ただし、Grötthuss 機構に基づくプロトン伝導を活用できれば急速充放電性能を付与することが期待できる。これまでに我々は負極活物質の伝導帯準位に関連する結晶構造に着目し、可逆的な H⁺ 吸蔵-放出に基づく可逆容量 (~100 mA h g⁻¹) が Rutile TiO₂ において得られることを見出している¹⁾。我々は、プロトン二次電池の正負極材料を探索しており、FePO₄ の活物質として可能性を検討している。汎用的な酸性水溶液を用いた事前検討において、充放電容量が確認される一方で活物質に含まれる Fe の溶出が確認された。そこで、本研究では非水溶媒中におけるプロトン伝導を基に、活物質成分の溶出抑制と電池電圧の向上を期待し、プロトン性イオン液体中における FePO₄ への電気化学的 H⁺ 挿入-脱離挙動を調査した。また、プロトン性イオン液体を構成する Brønsted 酸・塩基の ΔpKa を指標に²⁻⁴⁾、FePO₄ の H⁺ 挿入-脱離電位および初回可逆率/サイクル安定性について検討した。

2. 実験

1,1,1-trifluoro-*N*-[(trifluoromethyl)sulfonyl]methanesulfonamide (HTFSA) を Brønsted 酸として選択し, *N,N*-dimethylformamide (DMF) または *N,N*-dibutylformamide (DBF) を Brønsted 塩基として用いたプロトン性イオンを構築した. $(\text{HTFSA})_x(\text{DMF})_{1-x}$, $(\text{HTFSA})_x(\text{DBF})_{1-x}$ において, $x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ のモル分率について電解液として検討を行った. これらの熱的安定性を熱重量分析により調査し, 四端子セルを用いたイオン伝導度測定によりプロトン性イオン液体としての安定性を検討した. FePO_4 , acetylene black, polyacrylic acid (結着材) を 80/10/10 の重量比で混練したスラリーを Ti 箔上に塗布・乾燥することで合剤電極を作製し, これを試験電極として電気化学的 H^+ 挿入-脱離挙動を三極式電気化学セルを用いて検討した.

3. 結果と考察

プロトン性イオン液体を電解液に使用するうえで, 5:5 のモル比において混合したものは融点が室温付近に近いことから, 本研究では主に 4:6 の組成比を検討した. $(\text{HTFSA})_x(\text{DBF})_{1-x}$ の熱重量分析の結果, Brønsted 酸 (HTFSA) のモル分率が増加するにつれて, 熱安定性が向上することから, 当該電解液は単なる混合物であるよりもプロトン性イオン液体とみなすことができると考えられる. Fig. 1 は Pt 上における $[\text{HTFSA}]_{0.4}[\text{Brønsted base}]_{0.6}$ の電位窓を示す. Brønsted 酸に DBF を用いたものでは, DMF と比較して還元側の電位窓がわずかに拡張した. 他方, 酸化側の電位窓についてはいずれの場合も約 2 V vs. Ag/Ag^+ が上端となった.

Fig. 2 は上記のプロトン性イオン液体を FePO_4 に適用し, 電流密度 20 mA g^{-1} の条件下で定電流充放電試験を実施した結果を示す. 0.5 V 付近に観察される電位平坦部は FePO_4 のプロトネーションに起因するものと推察される. その反応電位を比較すると, DBF を用いた方がわずかに高い電位で H^+ 挿入が生じた. HTFSA-DBF, -DMF の ΔpK_a はいずれも約 10 であり, H^+ の受け渡し易さには変化がないものと予想されたが, それとは異なる結果となった. また, サイクル経過にともない, DMF を用いた系では容量の著しい低下が見られた. 他方, DBF では少なくとも 10 サイクルの間に容量衰退は一切見られなかった. 当日はこれらの電極性能の向上メカニズムについて議論する.

4. References

- 1) M. Shimizu, D. Nishida, A. Kikuchi, S. Arai, *J. Phys. Chem. C* **2023**, *127*, 17677.
- 2) H. Doi, X. Song, B. Minofar, R. Kanaki, T. Takamura, Y. Umebayashi, *Chem. Eur. C* **2013**, *19*, 11522
- 3) M. S. Miran, H. Kinoshita, T. Yasuda, M. A.B. H. Susan, M. Watanabe, *Phys Chem Chem Phys. C* **2012**, *14*, 5178

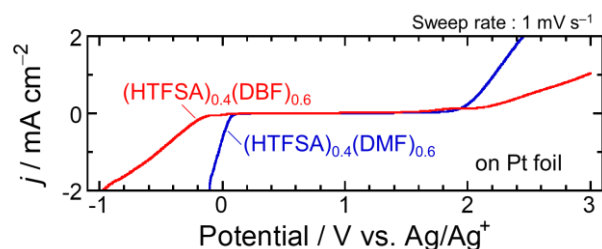


Fig. 1 Electrochemical windows of $[\text{HTFSA}]_x[\text{Brønsted base}]_{1-x}$ electrolytes ($x=0.4$) on a Pt foil (Brønsted base = DMF, DBF).

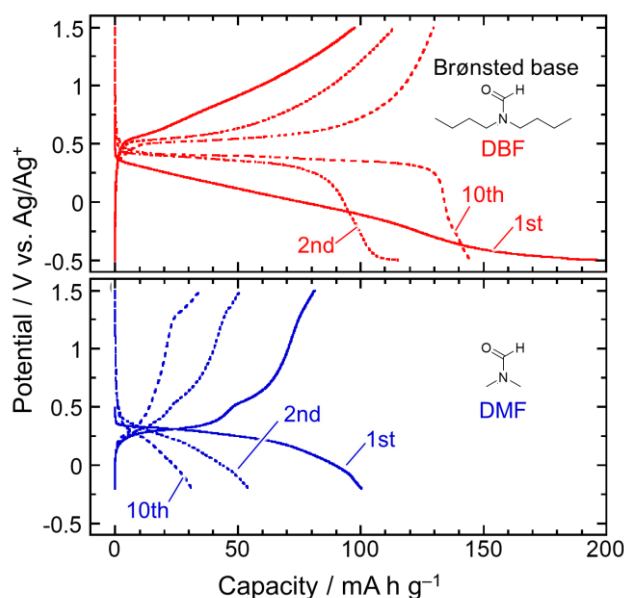


Fig. 2 Galvanostatic charge/discharge profiles of FePO_4 in the electrolytes of $[\text{HTFSA}]_x[\text{Brønsted base}]_{1-x}$ electrolytes ($x=0.4$) at a current density of 20 mA g^{-1} .

色素増感型太陽電池における 架橋型イオン液体修飾 TiO₂ 電極を用いた増感色素の安定化

(名工大院工¹、愛工大院工²)

○西澤新太¹、倉橋那成、北川竜也、猪股智彦¹、小澤智宏¹、増田秀樹²

Stabilization of sensitized dyes using cross-linked ionic liquid-modified TiO₂ substrates in dye-sensitized solar cells

Nishizawa Arata^a, Tomonari Kurahashi, Tatsuya Kitagawa, Tomohiko Inomata,^a

Tomohiro Ozawa,^a Hideki Masuda,^b

^aGraduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology

^bGraduate School of Engineering, Aichi Institute of Technology

a.nishizawa.208@stn.nitech.ac.jp

In our previous studies, we have succeeded in improving the efficiency of dye-sensitized solar cells by ionic liquid-modified electrodes and in stabilizing them by encapsulating unstable molecules using cross-linked ionic liquid-modified electrodes. In this study, we synthesized cross-linked ionic liquids that can be modified with titania, and prepared titania electrodes modified with them and unstable copper complex dyes. Dye-sensitized solar cells were fabricated using the obtained electrodes, and the differences in photoelectric conversion properties with and without cross-linking between the ionic liquids were evaluated.

緒言

我々はイオン液体を利用したナノ界面制御による機能性分子の表面修飾法を開発してきた¹⁻⁴⁾。イオン液体の末端部分を架橋させた架橋型イオン液体修飾電極では、不安定分子を電極近傍に機能性を維持した状態で固定化可能であり、その安定化に成功している³⁾。またイオン液体修飾電極による色素増感太陽電池では、嵩高い構造を有するイオン液体をチタニア電極上に修飾し、電極上に形成されたイオン液体分子の隙間に色素分子を導入することで、色素分子の吸着量を極端に減少させることなく電子の逆移動反応を抑制でき、高効率化が可能となる⁴⁾。これらの先行研究をもとに本研究では、TiO₂電極上に修飾可能な架橋型イオン液体を設計・合成し、不安定な銅錯体色素とともにそれらの架橋型イオン液体を修飾したチタニア電極を作製した。得られた電極を用いて色素増感太陽電池を作製し、イオン液体間の架橋の有無による電極上の銅錯体色素の安定性と色素増感太陽電池の光電変換特性の違いを評価した。

実験

嵩高い構造で末端二重結合をもち、TiO₂電極への吸着部位としてカルボン酸を持つアンモニウム型イオン液体 (**11IL**) を設計・合成した。また銅色素として、過去に我々が設計・合成した、DFT 計算では高い光電変換特性が期待されるが非常に不安定な **TK2** 色素⁵⁾を用いた。**11IL** と **TK2** を溶解させたアセトン溶液中に TiO₂ 電極を浸漬させることで、**11IL** と **TK2** が修飾された TiO₂ 電極 (**TK2@11IL/TiO₂**) を作製した。続いて、**TK2@11IL/TiO₂** を第 2 世代の Grubbs 試薬を溶解させたアセトン溶液に浸漬させることで、オレフィンメタセシス反応により **Figure 1** に示した末端二重結合を架橋させた電極 (**TK2@poly-11IL/TK2**) を得た。作製した架橋型イオン液体修飾電極を用いて色素増感太陽電池を作製し、イオン液体間の架橋の有無による光電性能を評価した。

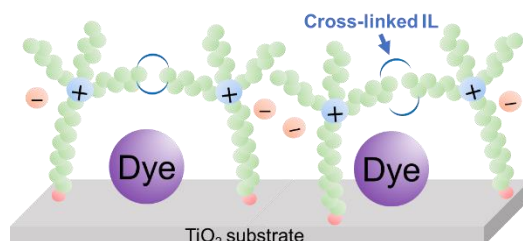


Figure 1. Schematic view of ionic liquid-modified TiO₂ electrode cross-linked among terminal alken groups to prevent from decomposing Cu complex dyes.

結果と考察

Figure 2 に示した光電性能評価における I-V 曲線測定では、イオン液体を修飾させることで性能の向上が見られた。**11IL** が **TK2** に対して、5 eq. の浸漬溶液を用いた際に変換効率が最も高くなり、**TK2** のみの電池と比べて 0.18% 向上した。これはより多くの **11IL** が電極上に修飾されたことにより **TK2** 間の隙間が埋まり、逆電子移動反応が効率よく抑制できたためと考えられる。しかし 10 eq の **11IL** 浸漬溶液を用いた場合は光電変換性能の低下が観測された。これは **11IL** の高い修飾量が **TK2** の吸着量が低下し、光電変換性能の低下につながったと考えられる。また末端二重結合の架橋により変換効率が架橋前後では大きな変化は見られなかったため、オレフィンメタセシス反応による不安定な **TK2** の電極上での分解は起きなかったと考えられる。

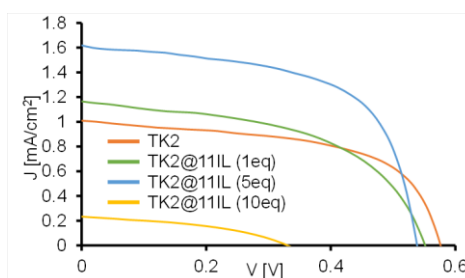


Figure 2. I-V curves of ionic liquid-modified dye-sensitized solar cells with varying ionic liquid equivalents.

References

- 1) T. Kitagawa, *et al.*, *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 10184-10186.
- 2) T. Kitagawa, *et al.*, *Chem. Lett.*, **2016**, 45, 436-438.
- 3) T. Kitagawa, *et al.*, *Chem. Commun.*, **2016**, 52, 4780-4783.
- 4) T. Inomata, *et al.*, *RSC Adv.*, **2022**, 12, 19624-19630.
- 5) T. Kurahashi, *Master's Thesis.*, **2021**, Nagoya Institute of Technology.

[TBP][OH]水溶液中でのアリルセルロースの合成と相間移動反応によるグリシジル化

(兵庫県大院工)

○齋藤篤志 山本実穂 柿部剛史* 松田聡 岸肇

Synthesis of allyl cellulose in [TBP][OH] solution and its glycidylation by phase transfer reaction

Atsushi Saito, Miho Yamamoto, Takeshi Kakibe*, Satoshi Matsuda, Hajime Kishi

Department of Chemical Engineering and Materials Science, Graduate School of Engineering, University of Hyogo

*kakibet@eng.u-hyogo.ac.jp

We have been focusing on the excellent solvent properties of the strong alkaline [TBP][OH] aqueous solution for cellulose and have been conducting cellulose derivatization in this solution. In this study, cellulose was allylated in an aqueous [TBP][OH] solution, followed by glycidylation through the oxidation of allyl groups via a phase transfer reaction. FTIR measurements of the cellulose derivatives showed peaks corresponding to epoxy groups, confirming the successful glycidylation of the cellulose.

1. 緒言

セルロースはグルコースを繰り返し単位とした天然の高分子化合物であり、分子内・分子間に強固な水素結合を有している。この水素結合によりセルロースは高い結晶性を示し、水や一般的な有機溶媒に難溶である。阿部らはイオン液体構造を有する [TBP][OH] (Tetrabutylphosphonium Hydroxide) の水溶液がセルロースに対して高い溶解性を有していることを報告しており¹⁾、セルロースの溶解により均一な溶液反応によるセルロースの誘導体化が可能となる。我々はこれまでにイオン液体やその水溶液にセルロースを溶解し、セルロース誘導体の合成を行ってきた²⁾。特にセルロースへのグリシジル基の修飾は、新たな樹脂材料や樹脂の改質剤としての応用が期待される。本研究では [TBP][OH] 水溶液にセルロースを溶解し、有機溶媒に可溶なアリルセルロースを合成した。さらに合成したアリルセルロースを出発原料とした相間移動反応によるセルロースのグリシジル化を行った。

2. 実験

3 wt% のセルロースを [TBP][OH] 水溶液中に溶解し、アリルブロマイドを滴下してセルロースにアリル基を修飾した。修飾確認は ¹H-NMR により行った。

グリシジルセルロースは有機相と水相の 2 相系を構築し、相間移動反応により合成した。有機溶媒にアリルセルロース、および相間移動触媒として [N₁₈₈₈][Cl] (Trioctylmethylammonium Chloride) を溶解して有機相とした。また、酸化剤兼溶媒として H₂O₂ 水溶液に酸化触媒と

して $H_3PW_{12}O_{40}$ を溶解させ水相とした。有機相と水相を所定の割合で混合し、 $50^\circ C$ で反応を行った。目的物の確認は、FTIR 測定により行った。

3. 結果と考察

Fig. 1 に合成したアリルセルロースの 1H -NMR 測定の結果を示す。 1H -NMR 測定より、セルロースのアリル化が確認され、アリルセルロースの DS (置換度) は 2.29 であることが確認できた。DS は以下の式を用いて算出した²⁾。

$$DS = \frac{7I_{H,8}}{I_{H,AGU} - 2I_{H,8}} \quad (1)$$

ここで $I_{H,8}$ は 8 位のプロトン積分強度比、 $I_{H,AGU}$ はグルコピラノースの積分強度比を示す。

合成したアリルセルロースを各種有機溶媒に 10g/L となるように添加し、溶解試験を行った結果を Table 1 に示す。アリルセルロースはクロロホルム、DMSO、THF に溶解した。THF の水に対する溶解度は 300g/L(水)であり、水と完全に相溶しないことから、アリルセルロースの相間移動反応による酸化反応溶媒として THF を用いた。

Fig. 2 に相間移動反応前後でのアリルセルロースの FTIR 測定の結果を示す。反応前のアリルセルロースで見られた $920cm^{-1}$ のアリル基 C-H 面外変角振動に由来する吸収は反応後のセルロース誘導体では消失し、 $880cm^{-1}$ にエポキシ基 C-C 逆対称伸縮振動に由来する吸収が新たに確認されたことから、アリル基の酸化によりエポキシ基が生成したと考えられる。

これらの結果から、グリシジル化したセルロース誘導体を単離することができた。

4. 参考文献

- 1) Mitsuru Abe, et al., *cellulose*, 2020, 27, 6887–6896.
- 2) Takeshi Kakibe, et al., *Aust. J. Chem.*, 2018, 72, 101-105.

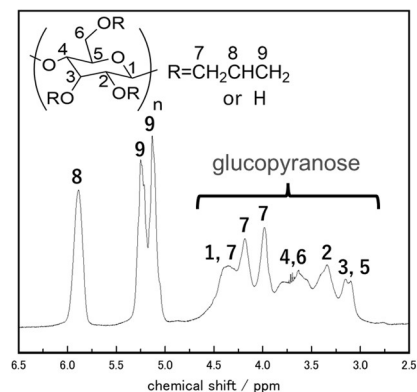


Fig. 1 1H -NMR spectra of allyl cellulose.

Table 1 The results of dissolution test of allyl cellulose in organic solvent.

Solvent	Solubility
acetone	×
ethyl acetate	×
chloroform	○
DMSO	○
THF	○
dichloromethane	×

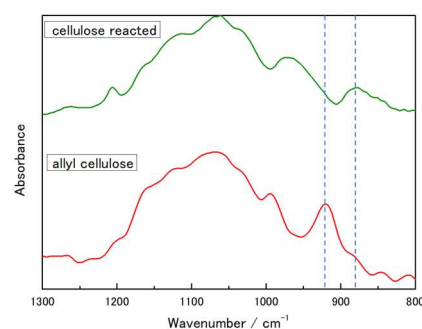


Fig. 2 The results of FTIR spectra of before and after reacted allylcellulose.

Chemical Modification of Ionic Liquids for Tailoring Cationic Solid Electrolyte Interphase in Lithium Batteries

(阪大院基礎工) ○櫻井 春誓, 今西 哲士, 福井 賢一, 近藤 慎司

Department of Materials Engineering Science, Graduate School of Engineering Science, Osaka University,
1-3 Machikaneyama, Toyonaka, Osaka 560-8531, Japan
u794827a@ecs.osaka-u.ac.jp

This study aims to control the structure and composition of the solid electrolyte interphase (SEI) through chemical modification of imidazolium (Im)-based ionic liquids. By introducing electron-withdrawing substituents for the Im cation, we modulated the reductive potential to control the decomposition products, thereby aimed the fine-tuning of the SEI layer property.

As the initial phase to prove the concept, we demonstrate that systematic functionalizations of ionic liquids.

1. 緒言

リチウム(Li)系二次電池の高エネルギー密度化の実現に向け、数多くの電極材料が提案されている一方で、これら材料を安定に動作させる電解液の開発がボトルネックとなっている。特に Graphite や Li 金属負極の作動電位では、電解液の電気化学的安定性の限界を超え、分解過程の初期に電極上に nm 程度の厚みで形成される不動態被膜(SEI: Solid Electrolyte Interphase)の特性が、電池性能において重要な役割を果たす。しかし、電解液の僅かな分子構造の違いが SEI 組成を大きく左右するのに加え、多成分の分解生成物が無秩序に混在する構造の複雑さも相まって、その構造と物性の理解が大きく遅れている。

イオン液体は長年、その柔軟な分子デザイン性から、粘性や電位窓などの電解液物性をチューニングした蓄電池応用が検討されてきた。一方で、SEI に関しては、“電池性能の良い”被膜としての定性的な議論に留まり、性能の良さを裏付ける新たな知見が生まれていない。我々の研究では、還元分解電位と分解生成物の制御を指向したイオン液体分子への化学修飾により、SEI の能動的な構造設計を目指している。具体的には、アミド系アニオンよりも高い電位で優先的に分解するイミダゾリウムカチオン(Im^+)に焦点を当て、 Im^+ 骨格への位置選択的な電子求引性基の修飾を行った。最終的には、複数種の修飾 Im^+ を含む電解液中で、電位制御しながらイオン液体を段階的に分解させることによる SEI の構造制御を構想している(**Fig. 1**)。発表当日では、本コンセプトの第一段階として、系統的な化学修飾を施した Im 系イオン液体が、分解電位や SEI 組成に与える影響を中心に報告する。

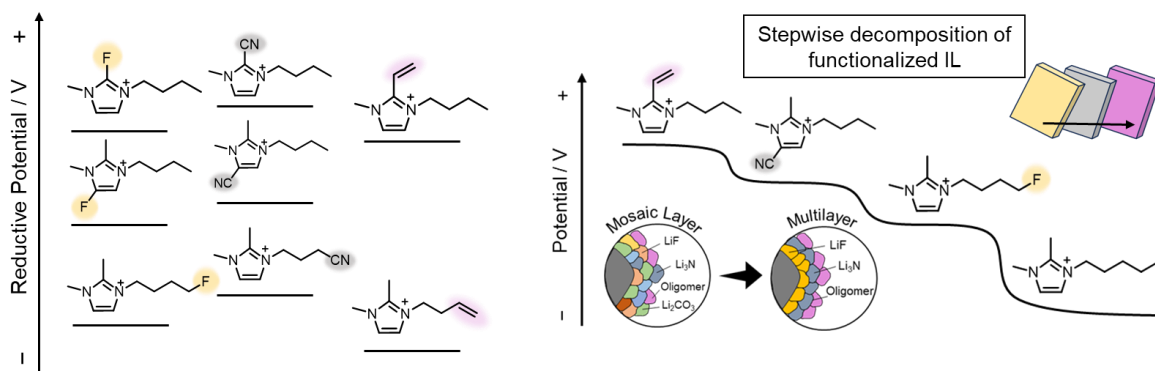


Fig. 1 Schematic illustration of the stepwise decomposition of ionic liquids for tailoring SEI layer.

2. 実験

末端部位の異なるアルキル鎖を有するイミダゾリウム(Im^+)系イオン液体を合成した(**Fig. 2**)。2位のプロトン脱離による支配的な分解を抑制するため、メチル基で置換された Im^+ を用いた。各イオン液体にLiTFSIを20 mol%溶解させた電解液を調製し、作用極にAu plate, 対極・参照極にLi metalを用いた三極式セルを用いて、Linear sweep voltammetry (LSV, 0.5 mV s^{-1})からSEI形成挙動を測定した。また、各電位(1.9 V, 1.25 V vs. Li/Li⁺)で電位を保持した電極について1,2-dimethoxyethane (DME)で電解液を洗浄・乾燥し、*ex-situ* XPS測定した。

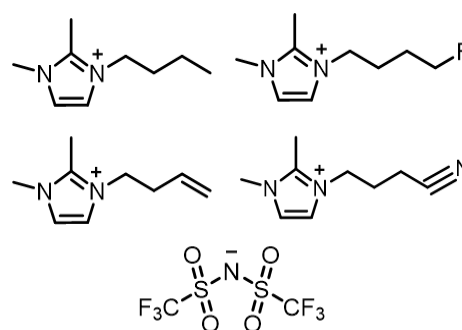


Fig. 2 Chemical structures of synthesized ionic liquids.

3. 結果と考察

基準となる1-butyl-2,3-dimethylimidazolium (BDMI m)系を用いたLSV測定では、高電位側に2つの還元ピークが観測された(**Fig. 3a**)。各電位におけるC 1s-XPSスペクトルをバルクの結果と比較したところ、1.9 Vでは Im^+ の分解物に由来するピークが低結合エネルギー側に観られ、1.25 Vでは酸素原子を有するTFSI⁻の分解に起因するcarbonateやalkoxideが新たに観測された(**Fig. 3b**)。この結果は、 Im^+ がより高い電位で優先的に分解し、その分解生成物が、より負側の電気化学反応に大きな影響を与える可能性を示唆している。

次に、アルキル鎖末端が異なる各種 Im^+ 系電解液(BDMI m 系と1:1で混合)中のLSV測定を行った結果、同様の Im^+ に由来の還元ピークが観測されたが、その還元電位は僅かに高電位にシフトした(**Fig. 3c**)。これは、末端部位の電子求引性の違いを反映しており、DFT計算によるLUMO準位との相関が確認されている。更に、計算により Im^+ のLUMO準位は2位の炭素原子(C2)位置に局在しており、C2位置に電子求引性の修飾を施すことで還元電位の更なるシフトが見込める事が分かった。また、C 1s-XPSスペクトルの電位依存性を確認したところ、基準系とは大きく異なる挙動が確認された。フッ素末端を有する Im^+ 系では、 Im^+ 由来のピークシフト(還元分解に起因する)は観測されない事から、電解液の分解が最小限に抑制された薄膜の形成が示唆された。他方、ビニル基末端を有する Im^+ 系では、還元に伴う重合反応により高分子厚膜の形成が示唆された。

以上の結果は、 Im^+ 骨格上への位置選択的な化学修飾が、還元分解電位および分解生成物の選択的制御に寄与する可能性を示唆するものである。発表当日は、当研究室で開発してきた電気化学オペランド界面分析^[1, 2]の結果も併せて議論する予定である。

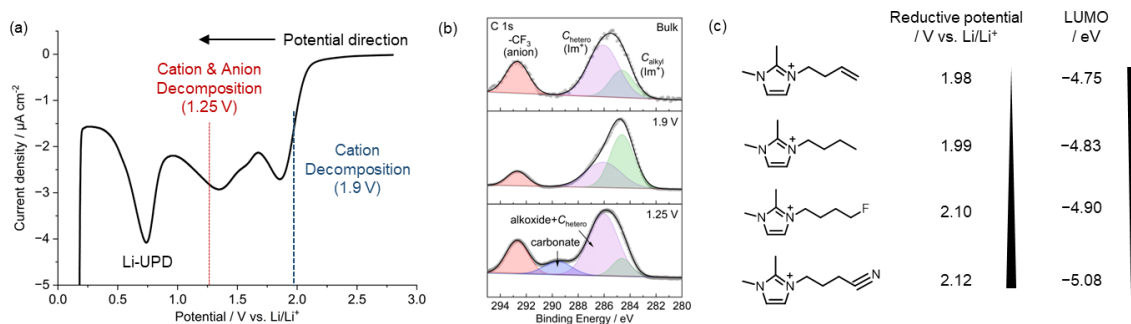


Fig. 3 (a) LSV and (b) XPS profiles of BDMI m -based electrolyte. (c) Correlation between the reductive potential of the electrolytes and LUMO energy of Im^+ molecules.

4. References

[1] K. Fukui, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2018**, 91, 1210-1219. [2] A. Imanishi, *Chem. Rec.*, **2023**, 23, e202300110.

Polymer-assisted deep supercooling of Li salt: A New concept for single Li ion conducting liquid electrolytes

(¹横浜国大院理工、²横浜国大先端科学高等研究院)
 ○須藤 拓¹、後藤 高志¹、宇賀田 洋介^{1,2}、上野和英^{1,2}

Taku Sudoh¹, Takashi Goto¹, Yosuke Ugata^{1,2}, Kazuhide Ueno^{1,2}
¹Graduate School of Engineering Science, Yokohama National University
 and ²Institute of Advanced Sciences, Yokohama National University
 sudoh-taku-pr@ynu.jp

To achieve carbon neutrality, interest in electric vehicles is growing dramatically. However, the rapid charging/discharging ability of Li secondary batteries is not sufficient to meet customer demand in automotive applications. Recently, the Li⁺ transference number (t_{Li}) is increasingly attracting attention as a key factor to further improve the rates of charging/discharging. Although various studies have reported an enhancement of t_{Li} in liquid electrolytes, the recent studies found that lithium molten salts have a potential to achieve $t_{Li} \sim 1$, *i.e.*, single Li ion conducting, in a battery cell. Here, we report a new concept of single Li ion conducting liquid electrolytes that is “Deeply Supercooled Salts (DSSs)”. DSSs consist only of imide salts with a small amount of polymer, so that it showed $t_{Li} \sim 1$ even in liquid state at ambient temperature. In our presentation, we will discuss the detail of transport properties of DSSs and rate capability for Li secondary batteries.

1. 緒言

Li系二次電池の充放電性能向上には、高イオン伝導率(σ_{ion})に加え、高Liイオン輸率(t_{Li})を達成する電解液の創製が必要不可欠であり、単一Liイオン伝導性($t_{Li} \sim 1$)を有する次世代電解質の開発が期待されている¹⁾。 $t_{Li} \sim 1$ である電解質を用いた二次電池の代表例として、無機固体電解質²⁾を用いた全固体電池に注目が集まっているが、依然として、電解質-電極界面間の界面設計に課題が残っている。他方、界面設計に有利な液系電解質において、 $t_{Li} \sim 1$ を実現する最もシンプルな手法は、溶媒を含まず、アニオンブロッキング条件下でLi塩の濃度勾配を形成し得ない「熔融Li塩」の利用が挙げられる^{3),4)}。しかしながら、多くのLi塩は融点と結晶性がともに高く、室温付近では容易に結晶化してしまう課題があった。この課題に対し、我々は、ごく最近、Liイオンへの配位性を有する高分子を微量にLi塩に添加することで、既存のGordon-Taylor式⁵⁾やCouchman-Karasch式⁶⁾では説明できないようなガラス転移温度(T_g)の低下(超可塑化現象)と結晶化抑制が起こり、室温で長期に安定な過冷却液体(深過冷却Li塩: Deeply Supercooled Li-Salt (Li-DSS))が得られることを見出し、報告してきた。しかしながら、Li-DSSの室温における σ_{ion} は有機電解液系と比べると低く、さらなる向上が求められており、Li系二次電池への適用に向けては、Li-DSSの詳細なイオン輸送特性の調査が必須といえる。

2. 実験

Ar 雰囲気下のグローブボックスにて、Lithium (fluorosulfonyl)(trifluoromethanesulfonyl)amide (Li[FTA])に poly(methyl methacrylate) (PMMA, $M_n \sim 48000$) を共溶媒に Acetonitrile を用いてそれぞれ均一になるまで混合し、真空乾燥によって共溶媒を除去することで、添加したポリマーのモノマーユニットに対する Li 塩濃度が 90 mol%のサンプルを調製した。このサンプルについてイオン伝導率測定と Vogel-Tammann-Fulcher (VTF) 式によるフィッティング解析を行うことで、Li-DSS におけるイオンの挙動を調査した。

3. 結果と考察

Figure 1 に Li[FTA]単体と、PMMA を添加した Li-DSS: 90 mol% Li[FTA]/PMMA における Arrhenius プロットを示した。Li[FTA]単体は、融点付近で結晶化してしまい、低温におけるイオン伝導が観測されなかった。一方で Li-DSS はその安定な過冷却状態によって、測定した $-20 \sim 120$ °C の温度範囲すべてにおいて、イオン伝導が観測された。解析に十分な測定点数が得られたため、(VTF) 式によるフィッティング解析を行い、Decoupling index の算出を行った。得られた Decoupling index は 0.02 と、0 に近い値であったことから、この系は coupling system であることが示唆される。当日は上記の結果より、さらなる T_g の低下を目指し、混合する Li 塩を二種類とした dual-salt の系について、イオン輸送特性や電池適応可能性についても報告する。

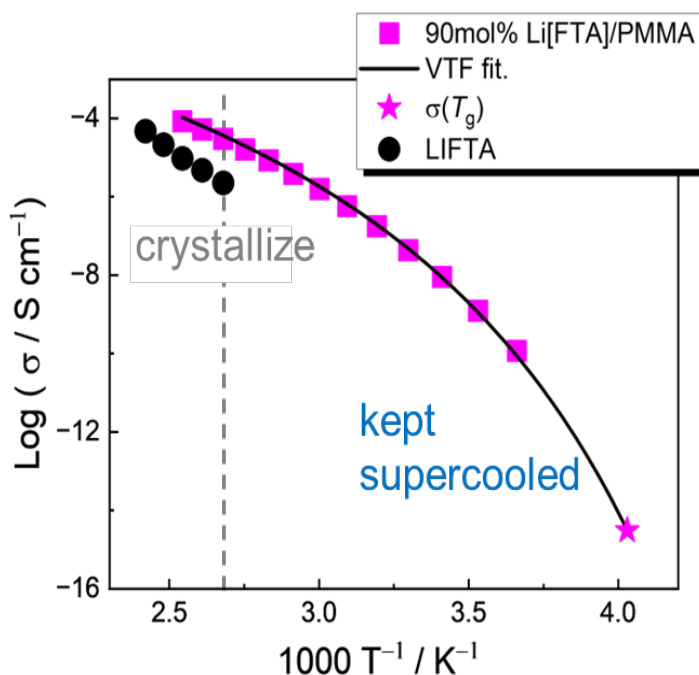


Figure 1. Temperature dependence of ionic conductivity (σ) for neat Li[FTA] (Black) and 90mol% Li[FTA]/PMMA (Pink square) with the VTF fitting line and predicted value of ionic conductivity at T_g (pink star).

4. References

- 1) K. M. Diederichsen, E. J. McShane and B. D. McCloskey, *ACS Energy Letters*, 2017, **2**, 2563-2575
- 2) Y. Kato, S. Hori, T. Saito, K. Suzuki, M. Hirayama, A. Mitsui, M. Yonemura, H. Iba and R. Kanno, *Nature Energy*, 2016, **1**, 16030.
- 3) K. Kubota and H. Matsumoto, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, **117**, 18829-18836.
- 4) K. Shigenobu, F. Philippi, S. Tsuzuki, H. Kokubo, K. Dokko, M. Watanabe and K. Ueno, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2023, **25**, 6970-6978.
- 5) M. A. B. H. Susan, T. Kaneko, A. Noda and M. Watanabe, *Journal of the American Chemical Society*, 2005, **127**, 4976-4983.
- 6) P. R. Couchman and F. E. Karasz, *Macromolecules*, 1978, **11**, 117-119.

高濃度 Li 塩濃度スルホラン系電解液と部分フッ素化された四分岐高分子からなるゲル電解質

(¹横浜国大院理工、²横浜国大 IAS) ○榊枝 璃子¹、小久保 尚¹、多々良 涼一^{1,2}、
獨古 薫^{1,2}

Polymer gel electrolyte consisting of a highly concentrated lithium salt/sulfolane electrolyte and a partially fluorinated tetra-arm polymer

Riko Sakakieda¹, Hisashi Kokubo¹, Ryoichi Tatara^{1,2}, Kaoru Dokko^{1,2}

¹Department of Chemistry and Life Science, ²Institute of Advanced Sciences, Yokohama National University

Email: sakakieda-riko-zs@ynu.jp

We fabricated gel polymer electrolytes (GPEs) with polymer network of fluorinated tetra-polymers. Sulfolane-based highly-concentrated solutions were used as the electrolyte solution that shows unique ion transport properties. In the highly-concentrated electrolyte, the almost all solvent molecules are involved in the Li⁺ solvation and can be regarded as a solvate ionic liquid. We investigated the effects of the polymer network structure and the side chain structure of the acrylate polymers on the mechanical and electrochemical properties of the GPEs.

1. 緒言 [Introduction]

現行のリチウムイオン電池には、可燃性の有機電解液が用いられていることが多く、液漏れや発火のリスクなど安全性に課題を抱えている。高分子ゲル電解質は、高分子網目に電解液を保持させた半固体材料であり、電解液の液漏れリスクを低減させるほか、優れた柔軟性や良好な電極/電解質界面特性を発現する。また、高分子ゲルの力学強度は、高分子網目の均一性に依存する。従来高分子ゲルは、高分子網目の密度に疎密が生じるうえ、ループ鎖やダングリング鎖といった構造欠陥があることから、応力集中により力学強度は低い。一方で、四分岐 poly(ethylene glycol) を高分子鎖に用いた高分子ゲルは高分子構造が均一で、高い力学強度を有することが知られている^[1]。本研究では、RAFT 重合により合成した部分フッ素化された側鎖を持つ四分岐高分子を電解液中で架橋することでゲル電解質を作製した。また、電解液には、特異なイオン輸送機構により高いリチウムイオン輸率を示すと報告されているスルホランにリチウム塩を高濃度で溶解させた高 Li 塩濃度電解液を用いた。^[2] Li 塩を高濃度で溶解させた濃厚電解液では溶媒分子はリチウムイオンに配位した構造をとることから一種の溶媒和イオン液体としてみなすことができる。本発表では、高分子ネットワークの構造と高分子の側鎖構造がゲル電解質の力学特性および電気化学特性を報告する。

2. 実験 [Experimental]

Methyl ethyl ketone (MEK)を溶媒に用いて、**Fig. 1(a)**のように四官能性連鎖移動剤(tetra-CTA)を用いて可逆的付加開裂連鎖移動(RAFT)重合により、四分岐 poly(2,2,3,3-tetrafluoropropyl acrylate) (tetra-PTFPA)を合成した。その後、重合溶液と高濃度電解液 LiN(SO₂CF₃)₂: スルホラン = 1:3 (モル比)を混合し、MEK を除去したのち、1,3-propanediyl diacrylate (PDA)の両末端を tetra-PTFPA にさらに RAFT 重合を行うことで、異なる四分岐高分子同士を架橋しネットワークを作製した。

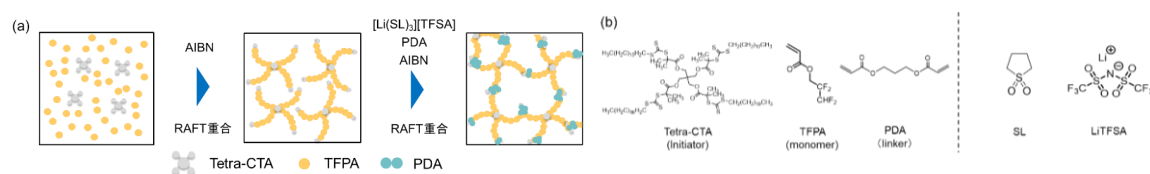


Fig. 1 (a) Schematic image of GPE composed of homogeneous polymer network by RAFT method. ^[1]
(b) Chemical structure of components used in this study.

3. 結果と考察 [Results and Discussion]

フリーラジカル重合で作製した GPE(高分子濃度: 20 wt%)は、自己支持性のある膜(**Fig. 2(a)**)が得られないことに対し、RAFT 重合で作製した GPE は、自己支持性を持つ膜(**Fig. 2(b)**)が得られた。このことから、四分岐高分子でゲルを作製することによって、力学強度が向上したことが分かる。また、**Fig.3** に電解液およびゲル電解質のイオン伝導度とリチウムイオン輸率を示した。イオン伝導度は、高分子鎖の存在によりどちらの GPE も電解液より低下した値を示した。リチウムイオン輸率は、Tetra-PTFPA gel では $t_{Li^+}=0.64$ と単純なアルキル側鎖の Tetra-PMA gel と比較して高い値を示した。これは、TFPA の側鎖に存在する酸性度の高いプロトンが電解液中のアニオンをトラップするため、相対的に Li⁺の移動度が高くなるためだと考えられる。当日は、作製したゲル電解質の電気化学安定性やより詳細な力学特性について報告する。

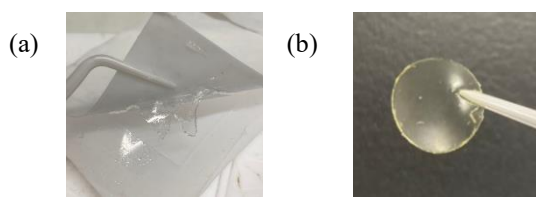


Fig. 2 Photo images of the GPE prepared by (a) free radical polymerization and (b) RAFT polymerization with polymer content of 20 wt%.

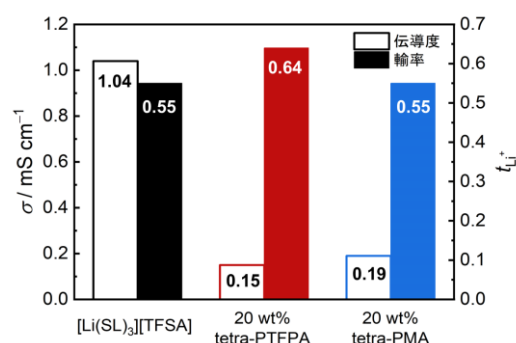


Fig. 3 Ionic conductivities and Li⁺ transference number of the GPEs and electrolyte solution.

4. References

- [1] T. Sakai, *et al*, *Macromolecules*, **2008**, 41, 5379–5384. [2] K. Dokko *et al*, *J. Phys. Chem. B*, **2018**, 122, 10736-10745. [3] Y. Takeoka, *et al*, *Macromolecules*, **2021**, 54, 10467.

高分子の微量添加によるアルカリ金属塩の深過冷却化

(1: 横浜国大院理工、2: 横浜国大 IAS)
○後藤 高志¹、須藤 拓¹、上野 和英^{1,2}

Cations Effect on Polymer-Assisted Anti-Crystallization of Alkali Metal Salts

Takashi Goto¹, Taku Sudoh¹ and Kazuhide Ueno^{1,2}

¹Department of Chemistry and Life Science, ²Institute of Advanced Sciences, Yokohama National University
E-mail: goto-takashi-rs@ynu.jp

The demand for rapid charging and discharging of alkali ion secondary batteries continues to increase, and for this reason it is essential to improve the cationic transference number (t_+) in the electrolyte. Molten Li salts, consisting only of ions, do not cause concentration polarization, so that high Li^+ transfer numbers ($t_{\text{Li}} \sim 1$) have been reported. Although most Li salts have high melting point ($T_m > 100^\circ\text{C}$) and are crystalline solids at room temperature, molten Li salt can facilitate formation of interface between electrode and electrolyte owing to the liquid state. Recently, the addition of a small amount of polymers was found to suppress crystallization and yeild supercooled liquid (Li-Deeply Supercooled Salt, Li-DSS) that is stable for a long time at room temperature. Li-DSS achieved high t_{Li} similar to the molten Li salts. In this study, DSSs were prepared with various alkali metal salts (Li, Na, K salts) and polymer to elucidate the effects of cationic species on the formation of DSSs.

1. 緒言 [Introduction]

カーボンニュートラルの実現に向けた電気自動車や定置型蓄電池の普及拡大のため、Li イオン電池の急速充放電性能の向上が重要な課題となっている。充放電の高速化には高いイオン伝導率に加えて、高い Li イオン輸率(t_{Li})を示す電解質の開発が必要である。従来の有機電解液は Li イオン輸率が低く ($t_{\text{Li}} < 0.3$)、大電流での充放電時に Li 塩の濃度分極が生じ、急激な容量劣化をもたらすことが報告されている^[1]。

このような背景から、高いイオン伝導性と高い Li イオン輸率($t_{\text{Li}} \sim 1$)を両立する電解質として、無機固体電解質が注目されている^[2]。しかし、固体電解質は電極との界面構築や製造プロセスに様々な課題がある。

他方、界面構築に有利な液体電解質で高い Li イオン輸率($t_{\text{Li}} \sim 1$)を実現する手法として、Li 塩を高温下で融解させた熔融 Li 塩を用いる方法がある。熔融 Li 塩は濃度分極の原因となる溶媒分子を含まないため、高い Li イオン輸率を示すことが報告されている^[3]。しかし、Li 塩は融点と結晶性がともに高く、室温付近では容易に固体化してしまうという課題がある。

この課題に対し、当研究室では Li 塩に配位性のある高分子を微量に添加することで、ガラス転移温度の低下と結晶化抑制が起こり、室温でも長期に安定な過冷却液体(深過冷却 Li 塩: Li-Deeply Supercooled Salt)が得られることを発見し、報告してきた。本系は、液体であり

ながら高いLiイオン輸率を示すため、容易な電極-電解質界面形成に加え、急速充放電性能の向上を実現する電解質としての適用可能性がある。

本研究では、種々のアルカリ金属塩と高分子の組み合わせを検討し、深過冷却化の発現メカニズムの解明に向けた調査や電池適応を目指した基礎物性の調査を行った。特に、他のアルカリ金属元素であるNaやK系について深過冷却塩を作製し、イオン半径が異なるときの深過冷却化現象の違いやイオン輸送特性について調査したので報告する。

2. 実験 [Experimental]

深過冷却塩(DSS)はアルカリ金属塩と高分子を任意の割合で共溶媒(アセトニトリル)に溶解・混合させた後、真空乾燥により作製した。アルカリ金属塩には比較的融点で結晶性の低いイミド塩(MFTA, MFSA: M=Li, Na, K)を選択した。高分子には、非晶性高分子であり、アルカリ金属カチオンとの配位サイトを有する poly methyl methacrylate (PMMA)を選択した(Fig. 1)。

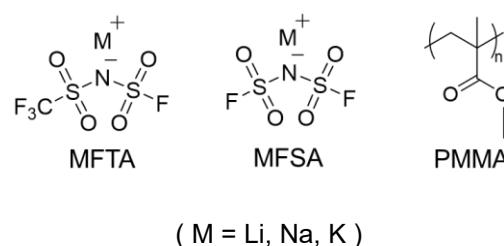


Fig.1 Chemical Structures of alkali metal salts and polymer.

3. 結果と考察 [Results and Discussion]

既に報告されているLi系と同様に、Na塩、K塩にそれぞれ高分子を添加することで著しい結晶化抑制が起こり、室温においても液体状態を保つ深過冷却塩(DSS)が得られた。Fig. 2に、各組成について示差走査熱量測定(DSC)で測定した熱容量変化の結果を示す。Na塩、K塩では融点(T_m)における吸熱変化を示すピークが観測されるのに対し、塩に高分子を添加した系では融点を示す熱容量変化が見られず、過冷却状態にあることが確認された。当日は、アルカリ金属カチオンの違いが深過冷却化現象に与える影響についての考察に加えて、電気化学測定で得られたイオン輸送特性について調査した結果も併せて報告する。

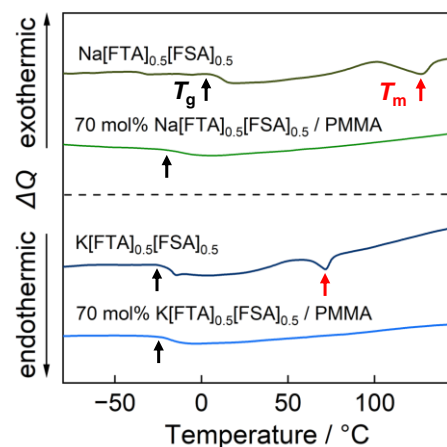


Fig. 2 Comparison of heat capacity change between the pure salts and the salts with polymer additive.

4. References

- [1] K. M. Diederichsen, *et al*, *ACS Energy Lett.*, **2017**, *2*, 2563-2575.
- [2] R. Kanno *et al.*, *Nat. Energy*, **2016**, *1*, 16030.
- [3] K. Kubota, *et al.*, *J. Phys. Chem. C.*, **2013**, *117*, 18829 -18836.

複合ポリマーの種類の違いがイオンゲル被覆ヘテロコア光ファイバ表面プラズモン共鳴センサのCO₂検出性能へ与える影響

○黒岩正彦¹、中村優奈¹、菊池廣大¹、西健斗²、西山道子¹、渡辺一弘¹、井田旬一¹

Effects of different polymer types on the sensor performance of ionic gel-coated hetero-core optical fiber surface plasmon resonance sensors for CO₂ detection

Masahiko Kuroiwa¹, Yuna Nakamura¹, Kodai Kikuchi¹, Kento Nishi², Michiko Nishiyama¹,
Kazuhiro Watanabe¹, Junichi Ida¹

¹Graduate school of Science and Engineering, Soka University, Japan

²Faculty of Science and Engineering, Soka University, Japan

e24m5809@soka-u.jp

This study aims to evaluate the response characteristics of the fabricated CO₂ sensor by coating two kinds of mixed ionic liquid (IL) - polymer film on the hetero-core optical fiber surface plasmon resonance (SPR) sensor. The two kinds of polymer used in this study were polyethersulfone (PES) and poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVDF-HFP), both of which have CO₂ adsorption characteristics. As an IL, 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([EMIM][BF₄]) was used. We experimentally evaluated the performance of the fabricated sensors with two kinds of mixed films of PES-IL and PVDF-HFP-IL. We have successfully demonstrated that the PVDF-HFP-IL mixed film sensor has superior performance in both sensitivity and responsiveness as compared to the PES-IL mixed film sensor.

1. 緒言 [Introduction]

CO₂は様々な分野で使用されており、農業分野では適切なCO₂濃度で栽培を行うことでその収量が増加することが知られているため、適切なCO₂濃度測定が必要である。従来のCO₂センサである非分散型赤外線式CO₂センサはセンサ部に電気的接点を持つことから電磁ノイズの影響を受けるという欠点がある。一方、光ファイバセンサはセンサ部に電気的接点を持たず、電磁ノイズの影響を受けない。渡辺らはコア径の異なる2種類の光ファイバを挿入・融着したヘテロコア光ファイバセンサの開発を行った^[1]。このセンサは容易に作製でき、更にセンサ部に貴金属薄膜を成膜することで、ヘテロコア光ファイバ表面プラズモン共鳴 (SPR) センサとして使用できる。測定原理は以下のようになっている。まず、コア径の異なるヘテロコア部で伝播光がクラッド層に漏洩し、エバネッセント波によって表面プラズモ

ンが励起される。この時、周囲の屈折率が変化すると、それに応じて SPR 共鳴波長がシフトする。このため、これを検知することでセンサとして利用できる。

一方、イオン液体 (IL) やポリマーの中には CO₂ を選択的に吸着・吸収するものが知られている。本研究室の小杉は高い CO₂ 吸収能を持つ複数の IL を、ゲル化ポリマーによってヘテロコア光ファイバセンサに固定した CO₂ 検知センサを作製し、そのセンサ性能について評価した²⁾。しかし、この研究で得られた結果では低濃度の CO₂ を測定できるほどの感度は得られていない。そこで、本研究では CO₂ 吸収能を持つゲル化ポリマーの種類を変化させ、得られたイオンゲル被覆ヘテロコア光ファイバ SPR センサの CO₂ 検出性能の比較を行った。

2. 実験 [Experimental]

ヘテロコア光ファイバ SPR センサは、コア径 50 μm のマルチモード光ファイバにコア径 3 μm のシングルモード光ファイバを 20 mm 挿入・融着し、そのヘテロコア部に厚さ 60 nm の金薄膜を成膜することで作製した。ポリマー、IL、有機溶媒を重量比 1 : 1 : 10 で混合したポリマー-IL 混合溶液に、作製した光ファイバセンサを浸し、縦方向に引き上げるディップコーティングを行ない、ゲル化を経てセンサを作製した。本実験ではポリマーに polyethersulfone (PES) と poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVDF-HFP)、IL に 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([EMIM][BF₄])、有機溶媒に N,N-Dimethylacetamide (DMAC) を使用した。CO₂ 応答特性評価では、作製したセンサをガスチャンバ内に固定し、流量計を用いて CO₂ と N₂ を 30 分ずつ交互に流すことで実験を行なった。光源に波長 850 nm の LED 光源、分光器に光パワーメーターを用いた。

3. 結果と考察 [Results and Discussion]

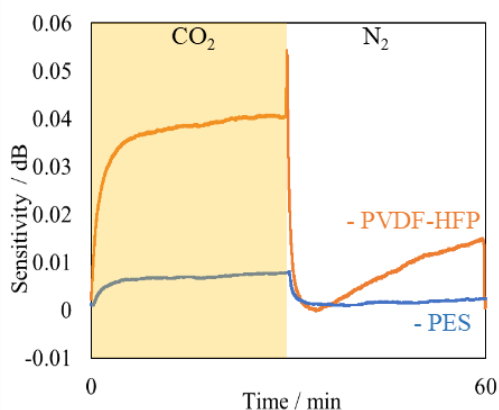


Figure 1. Sensitivity of PVDF-HFP-IL Sensor and PES-IL Sensor

Table 1. Performance of PVDF-HFP-IL Sensor and PES-IL Sensor

Polymer	Sensitivity / 10 ⁻³ dB	Response Time / min	Recovery Time / min
PVDF-HFP	38.7	6.30	1.30
PES	6.27	10.3	1.67

Figure 1、Table 1 に PES-IL ゲル固定センサ、PVDF-HFP-IL ゲル固定センサの時間応答測定結果を示す。結果より、PVDF-HFP-IL ゲル固定センサがより高い感度、短い応答時間、回復時間を示したことから、IL 固定化ポリマーとして PVDF-HFP がより適切なことが分かった。

4. 参考文献 [References]

- 1) Watanabe K, et al. IEICE Trans. Electron., E83-C (3), 309-314, 2000.
- 2) Kosugi Y, et al. Mater. Res. Express (11), 2024

自動合成装置と機械学習を利用した セルロースエステル樹脂の開発

金沢大学自然科学研究科○北野晴也、藤江哲夫、高橋憲司、和田直樹

Development of cellulose ester resins using automatic synthesis robots and machine learning

Seiya Kitano, Tetsuo Fujie, Kenji Takahashi, Naoki Wada
Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University
Seiya103123@stu.kanazawa-u.ac.jp

This research aims to transition from petroleum-based polymers to bio-based polymers by developing cellulose ester resins. By dissolving cellulose using ionic liquids, various substituents are introduced to adjust its physical properties. Additionally, a system has been established that efficiently synthesizes and evaluates materials by utilizing automatic synthesis robots and machine learning. Using Bayesian optimization, the goal is to accelerate the synthesis of high-performance resins and contribute to a sustainable society.

1. 緒言

本研究は、持続可能な社会の実現を目指し、自動合成装置と機械学習を活用してセルロースエステル樹脂の開発を行っている。セルロースは石油由来プラスチックの代替材料として注目されており、イオン液体を使用することで溶解し、化学修飾が可能である。これにより、セルロースの水酸基を様々なエステル基と置換し、物性を調整した樹脂の開発が可能となった。しかし、従来の手法では「合成→測定→考察」のサイクルが時間を要し、効率的な開発が難しいという課題があった。そこで、本研究では自動合成装置と機械学習を組み合わせ、物性の予測と高性能樹脂の迅速な合成を行なった。

2. 実験

セルロースは、イオン液体 EmimOAc とジメチルスルホキシド (DMSO) の混合溶媒に溶解させ、Vinyl acetate などのエステル化剤を用いて反応させた。反応後、貧溶媒による再沈殿を行い、生成物を精製した。生成物は $^1\text{H-NMR}$ で構造を確認し、フローテスター、DSC を用いて熱的特性を分析した。力学物性の測定には引張試験機を用い、得られたデータを基に機械学習モデルに投入し、引っ張り強度 (MPa) と伸び率 (%) の予測を行った。データセットには、エステル化されたセルロースのアシル基炭素数とその置換度が使用され、ガウス過程回帰モデルを適用して力学特性を予測した。また、予測に基づく Upper Confidence Bound(UCB) をそれぞれ計算し、その合計が最大となる点を次の合成候補として選定した。

3. 結果と考察

図 1 は、セルロースエステルの引っ張り強度と伸び率の予測にガウス過程回帰モデルを適

用して力学特性を予測した表である。図 2 は実際のデータと予測値を 2 次元空間にプロットした図である。最適化点は赤い点で表示されており、次の実験の合成候補を示している。

機械学習モデルの過学習を防ぐためには、データセットの拡充が必要である。今後、さらなるデータ収集を進めるとともに、特徴量選択やモデルのハイパーパラメータ調整を行うことで、予測精度を向上させることが課題である。加えて、引っ張り強度と伸び率に影響する要因をより深く理解し、最適な材料設計を目指すことが求められる。

C2	C3	C4	C6	C8	C10	DS total	Predicted_Tensile_strength(MPa)	Predicted_Elongation_at_break(%)
0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.2	14.9	26.0
0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.4	0.4	19.7	24.5
0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.6	0.6	24.9	23.0
0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.8	0.8	30.4	21.3
0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	1.0	36.1	19.6
...
2.8	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	3.0	12.4	13.5
2.8	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	3.0	10.6	13.5
2.8	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	3.0	10.6	13.5
2.8	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	3.0	10.6	13.5
3.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.0	10.6	9.5

図 1：ガウス過程回帰による予測データ

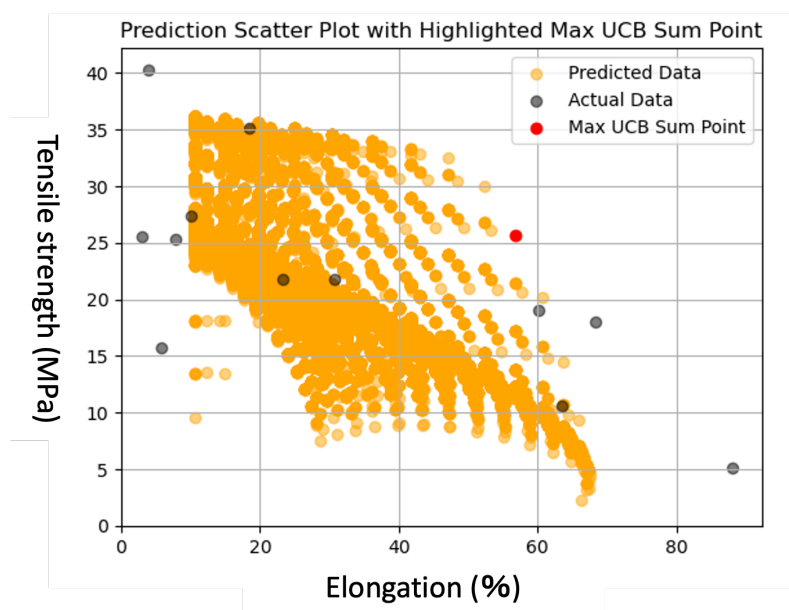


図 2：予測値散布図

予測値（オレンジ） 実測値（黒） UCB 合計最大点（赤）

4. References

- 1) 岩崎悠真, マテリアルズインフォマティクス, 2, 日刊工業新聞社, Japan(2023)
- 2) 金子弘昌, Python で気軽に化学・化学工学, 1, 化学工学会, Japan(2021)

二軸混練押出機を用いたトランスエステル化によるセルロースアセテートデカノエートのDSを精密制御した連続合成

金沢大学自然科学研究科○土田栞、Romain Milotskyi、和田直樹、高橋憲司

Continuous Synthesis of Cellulose Acetate Decanoate by One-step Transesterification in Twin-screw Extruder: Precise DS Control

Shiori Tsuchida, Romain Milotskyi, Naoki Wada, Kenji Takahashi

Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University

e-mail address [shiori0206@stu.kanazawa-u.ac.jp]

In recent years, it has been required to develop products made from natural product-derived materials rather than petroleum-dependent products. Therefore, cellulose got much attention. In our laboratory, we have been using the ionic liquid (1-ethyl-3-methylimidazolium acetate) [Emim][OAc] as a solvent and catalyst for the esterification of cellulose. By using ionic liquids, three types of hydroxyl groups in cellulose can be chemically converted at once with multiple substituents in any ratio and degree of substitution. We have successfully synthesized complex cellulose esters in a batch process. Continuous and mass synthesis is necessary to bring these materials to society from the laboratory. Therefore, we focused on a twin-screw extruder that has high torque and shear action and can continuously mix high-viscosity materials and chemically modify. In this study, screw conditions were examined to develop a mixed esterification process using a twin-screw extruder and to control the degree of substitution.

1. 緒言 [Introduction]

現在、石油依存から天然物由来の製品開発への移行が求められており、セルロースが注目されている。しかし、セルロースは強い水素結合を持ち、水や一般的な有機溶媒に難溶であるため、誘導体化が困難である。近年、イオン液体 1-エチル-3-メチルイミダゾリウム酢酸塩 ([Emim][OAc]) がセルロースを溶解できることが報告され、本研究室ではこれを利用してセルロースのエステル化を行っている。イオン液体により、複数の置換基を任意の割合で導入可能な複合エステルが合成される。本研究室ではすでにバッチ式での複合セルロースエステルの合成に成功しているが、社会実装のためには連続大量合成が必要である。そのため、二軸混練押出機を用いた連続合成に取り組み、置換度の向上を目指している。本研究では、二軸混練押出機による混合エステル化プロセスの最適化と置換度制御を目的として、スクリュ条件を検討した。

2. 実験 [Experimental]

二軸混練押出機のパレルを 80°C に加熱し、スクリュの回転速度を 60 rpm に設定した。スクリュはエレメント構成が異なる Screw 1 と Screw 2 (図 1) を用いた。セルロース粉末は投入口から 0.6 g/min で連続的に供給した。また、あらかじめ EmimOAc/DMSO (Dimethyl

Sulfoxide) (1/3,w/w)となるように調整した混合液を Port 1 から 5.4 g/min で連続供給した。セルロース溶液が安定的に回収できることを確認してから、トレーサーとして酸化鉄 2 g を加えた EmimOAc/DMSO 溶液 0.5 ml を 1 ml シリンジで Port 2 から加え、1 分毎にサンプルを回収した。濁度計で濁度を測定し、その結果から滞留時間を求めた。

セルロース溶液が安定的に回収できることを確認してから、エステル化剤を Port 2 から連続的に供給した。エステル化剤には、セルロース中の水酸基 3 mol に対して 2 mol が置換されるように Isopropenyl acetate(IPA)・Vinyl Decanoate(VD)をあらかじめ混合しておいたものを用いた。このエステル化剤は比率を変えて 3 種類用意した。押し出された反応溶液を水/メタノール (1/1, w/w) で析出した。生成物は水/メタノール (1/1, w/w)で洗浄後、70°Cで一晩減圧乾燥させた。得られた生成物の一部を置換度算出のために DMSO-d₆溶液で溶解させ、Trifluoroacetic Acid を加えた。その後¹H-NMR 測定を行った。

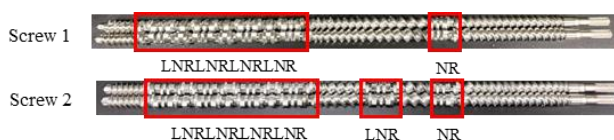


図 1: 異なるエレメント構成のスクリュ

3. 結果と考察 [Results and Discussion]

滞留時間は、得られたサンプルの濁度から、最も濁度の高いサンプルを 100%として評価した。Screw 1 は 10~11 分、Screw 2 は 14 分であった。Screw 2 を用いた場合の方が滞留時間は長くなった。

滞留時間が長いほど反応時間が長くなり、反応率は高くなると考えられる。そこで、滞留時間測定でより長い結果となった Screw 2 を用いて CAD を合成した。合成した生成物の¹H-NMR スペクトルから、置換度(DS)の算出を行った¹⁾。目標の置換度に対して、エステル化剤の比率を変えても、置換度 2 において反応率はおおよそ 100%を達成した。目標の置換度を 2 としたとき、置換度は制御可能であるとわかった。

エステル化剤の比率の違いによる置換度算出結果

エステル化剤/[OH]	DS _{Ac}	DS _{Dec}	DS 合計	反応率(%)
IPA:1.5, VD:0.5	1.49	0.5	1.99	99.7
IPA:1, VD:1	0.98	0.96	1.94	97.0
IPA:0.5, VD:1.5	0.47	1.5	1.97	98.5

スクリュに混練部を増やすと滞留時間を延ばすことができ、反応率が上がった。より滞留時間が長い Screw 2 を用いた今回のプロセスで目標置換度を 2 として CAD を合成した結果、おおよそ 100%の反応率を達成し、置換度の制御を行えた。今後、さらなるプロセス改良を行うことで、様々な置換度に制御したセルロース混合エステルの合成を連続的に行うことが期待される。

4. References

- 1) Aoki D, Nishio Y, Cellulose, 17, 963-976 (2010)

双性イオンによるセルラーゼ阻害

(金沢大理工) ○水野雄太、蜂巢歩、太田昭雄、高橋憲司、黒田浩介

Cellulase inhibition by zwitterions

Yuta Mizuno¹, Ayumi Hachisu¹, Akio Ota², Kenji Takahashi¹, Kosuke Kuroda¹

¹Faculty of Biological Science and Technology, Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, Kakuma-machi, Kanazawa 920-1192, Japan,

²Faculty of Chemistry, Institute of Science and Engineering, Kanazawa University, Kakuma-machi, Kanazawa 920-1192, Japan

kkuroda@staff.kanazawa-u.ac.jp

Zwitterion is one of the most suitable solvents for one-pot bioethanol production. However, the inhibitory effect on cellulase of zwitterions was different depending on the structures. Furthermore, the inhibitory mechanisms still have not been clarified. In this study, the various factors of inhibitory effect on cellulase were investigated using zwitterions with various length of side alkyl chains and spacers, compared to ionic liquid. The inhibitory mechanisms are categorized as the pH effect, reversible and irreversible inhibition. It has been found that the long alkyl chain strongly inhibited cellulase activity.

1. 緒言

食料と競合しない非可食性バイオマスを原料とするバイオエタノールが注目されている。前処理溶媒として、イオン液体が用いられている。しかし、イオン液体は毒性が高いため糖化発酵の働きを阻害してしまう。また、前処理、糖化、発酵を別々に行う場合には、エネルギーコストがかかる。そこで、低毒性の前処理溶媒を用いた全てのプロセスを1つの容器内で行うワンポット生産が期待される。これまでに、当研究室では低毒性な前処理溶媒としてイミダゾリウムカチオンカルボン酸アニオンを持つ双性イオンの開発に成功した¹⁾。さらに、双性イオンの中でも、この双性イオンがワンポット生産に適していることが確認された²⁾。しかし、双性イオンのカチオン側鎖やスペーサーの違いがセルラーゼ活性の阻害に大きな影響を与えることが示された。

そこで本研究では、側鎖やスペーサーの長さが異なる双性イオン (Fig. 1) を合成し、セルラーゼ活性阻害の要因を調査した。また、バイオリファイナリーによく用いられるイオン液体 ([C₂mim]OAc ; Fig. 1) と比較して検討した。

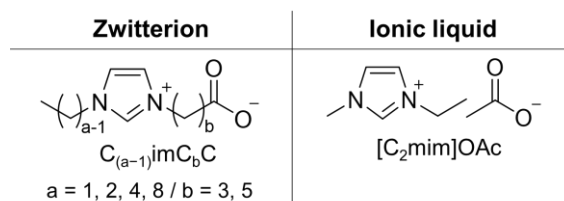


Fig. 1 Zwitterions and an ionic liquid used in this study.

2. 方法と結果

2.1 双性イオンによる活性阻害

双性イオンのセルラーゼ活性に対する影響を調査した。双性イオン溶液をそれぞれ 0.5 M 含む酢酸緩衝液に微結晶セルロース (Avicel) とセルラーゼ (Cellic CTec2) を加え、24 時間後にグルコース収率を算出した。グルコース収率をセルラーゼ活性とし、酢酸緩衝液中での活性からそれぞれ双性イオン/イオン液体中での相対的な活性を評価した。

カチオン側鎖が長くなるにつれ、活性を阻害した (Fig. 2)。特に C₈imC₃C では、ほとんど活性が見られなかった。またカチオン側鎖と同様にスペーサーが長くなることで活性を阻害した。よって、セルラーゼ活性の阻害には導入される部位に依らず、アルキル鎖長が影響していることが示された。

2.2 pHの影響

2.1の実験では、0.5 Mの双性イオンを0.2 Mの酢酸緩衝液で希釈して作製した。そのため、溶液のpHが変化した可能性がある。そこで、2.1の結果にある阻害の度合いが異なった要因として、pHの影響を調査した

双性イオン/イオン液体を0.5 M含む酢酸緩衝液のpHを測定した。双性イオンのアルキル鎖長に依存してpHは、5.5~5.8まで変化した。[C₂mim]OAcのpHも同程度であった。pHの差がセルラーゼ活性に与える影響を調査した。pH 5.5~5.8の酢酸緩衝液を作製し、2.1と同様の方法で活性を測定した。

pH 5.5~5.8の間では活性にほとんど影響がなかった (Fig. 2)。その一方でpH 5.0 (至適pH) と比べると活性が80%まで低下していた。pHの変化は活性を下げるが、双性イオン種ごとの差はpH変化に基づかないことが示された

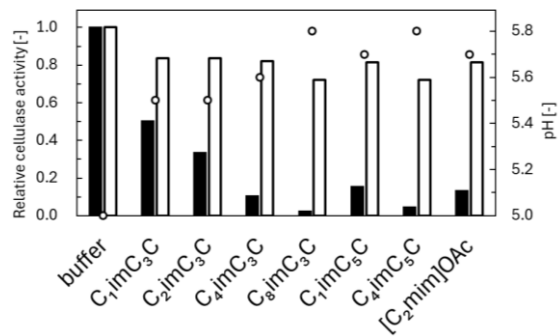


Fig. 2 The effect of pH on cellulase activity (black bar: 0.5 M zwitterions, white bar: buffer adjusted to pH of 0.5 M zwitterions, plot: pH of 0.5 M zwitterion).

2.3 セルラーゼ活性阻害種類

S.R. Summers³⁾らは、イオン液体のエンドグルカナーゼの活性阻害は可逆的阻害と不可逆的阻害の双方があることを報告している。そこで、使用した双性イオンの阻害が可逆なのか不可逆なのかを調査した。双性イオン/イオン液体を0.5 M含む酢酸緩衝液中にセルラーゼを30、180分浸した。その後、双性イオンから阻害を受けない希薄な濃度 (0.005 M、C₈imC₃Cの場合では、0.0025 M) に希釈し、セルラーゼ活性を評価した。30分浸した場合では、C₄imC₃C、C₈imC₃Cでは、活性を阻害したが、それ以外の双性イオンでは阻害しなかった。180分浸した場合では、上記2つの双性イオンに加え新たにC₁imC₃C、C₄imC₃C、C₄imC₅Cが活性を阻害した。C₁imC₃CとC₂imC₃Cでは180分まで浸しても活性を阻害しなかった。以上の結果から、C₁imC₃CとC₂imC₃Cでは、可逆的阻害のみが起きていた。それ以外の双性イオンでは、不可逆的阻害が起きていた。さらに、不可逆的阻害の起きやすさはアルキル鎖長に起因していることが分かった。また、[C₂mim]OAcでは180分浸した場合に活性が低下したため、不可逆的阻害が確認された。類似双性イオンのC₁imC₃Cは不可逆阻害を示さなかったため、イオン液体の方が双性イオンよりも活性を阻害させやすいことが示唆された。また、不可逆阻害を引き起こす双性イオンが、より強くセルラーゼを阻害している (Fig. 2) ことが本研究から示された。以上のことより、双性イオンにおけるセルラーゼ活性阻害の要因をpH、可逆的阻害、不可逆的阻害の3つに分類することができた。

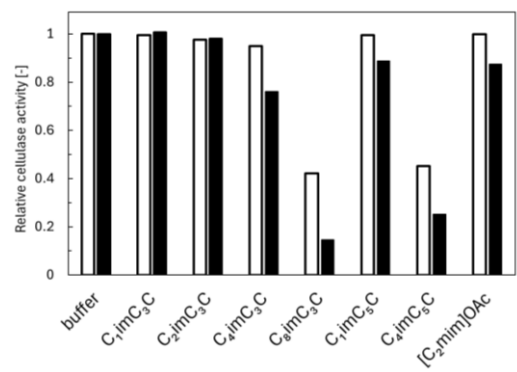


Fig. 3 Cellulase activity after (white) 30min and (black) 180min immersion in 0.5 M.

4. References

- 1) K. Kuroda *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 139, 16052-16055 (2017)
- 2) H. Tobe *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 63, 12297-12306 (2024)
- 3) S.R. Summers *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, 121, 10793- 10803 (2017)

細胞スフェロイドの氷点下液体保存

(金沢大理工) ○及川莉穂、石崎建、黒田浩介

Preservation of cell spheroids in low temperature liquids

Riho Oikawa, Takeru Ishizaki, Kosuke Kuroda

Faculty of Biological Science and Technology, Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University,
Kakuma-machi, Kanazawa 920-1192, Japan
kkuroda@staff.kanazawa-u.ac.jp

There is a need to develop technologies for long-term preservation of organs. Preserving organs in liquid at low temperatures can prevent damage to organs due to ice crystal formation. We have proposed zwitterions as cryoprotectants for cells. In this study, we investigated whether mixtures of zwitterions, dimethyl sulfoxide and ethylene glycol, which have intracellular permeability, would show excellent preservation effects on spheroids. Spheroids were chosen as a preliminary model of organs. The cell recovery was almost 100% after preservation at $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ in the mixture containing 10% or 15% of OE₂imC₃S.

1. 緒言

現在、世界中で慢性的なドナー臓器不足が問題となっており、臓器の長期保存技術の開発が急務である。特に、臓器を損傷させることなく、低温下で長期保存する技術が求められている。低温下でも液体状態で保存することが可能になれば、臓器に氷晶形成による損傷を与えることなく生存率を向上させることができる。そこで氷点下でも凍結しない低毒性な溶液を開発することを目標とした。これまで我々は凍結保存剤として双性イオンである OE₂imC₃C を提案した^{1, 2)}。双性イオンは電荷を有するために氷晶形成を強く抑制するが、低温下で液体状態を保つには高濃度にする必要がある。しかし双性イオンは細胞非浸透性であるため、高濃度であると浸透圧の影響により細胞毒性が高くなる。そこで細胞内浸透性のジメチルスルホキシド (DMSO) とエチレングリコール (EG) を組み合わせ、細胞への浸透圧の影響を軽減するとともに細胞内外の氷晶形成を同時に抑制する溶液を作製した。基礎検討として細胞塊であるスフェロイドを液体保存した結果、10 wt% OE₂imC₃C と 20 wt% DMSO、20 wt% EG を含む水溶液では保存後に高い回収率が得られた。本研究では、さらに高い回収率を得られる双性イオン種とその濃度を探索した。

2. 実験

本研究で使用した全ての溶液には 20 wt% DMSO と 20 wt% EG が含まれている。双性イオンは OE₂imC₃C、OE₂imC₃S、C₁imC₃C、C₁imC₃S (Fig. 1) の 4 種類を用い、濃度を 5, 10, 15, 20 wt% に設定した。

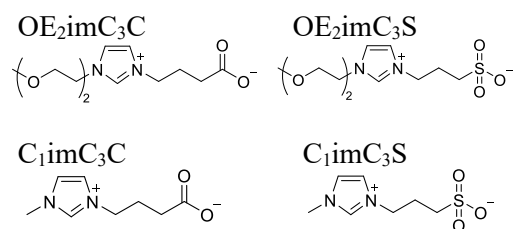


Fig. 1 Structures of zwitterions

これらの溶液を用いてヒトメラノーマ関連線維芽細胞 (MAF1) スフェロイド (2.0×10^4 cells / spheroid) を -25 °C で 10 日間液体保存し、解凍直後の細胞回収率を確認した。次に同様の溶液を用いて MAF1 スフェロイドを氷上で 1 時間保存し、溶液がスフェロイドに与える毒性の影響を細胞回収率により確認した。回収率は以下のように計算した。

$$\text{回収率 (\%)} = \frac{\text{10 日または 1 時間後の細胞数}}{\text{保存前の細胞数}}$$

3. 結果と考察

各双性イオン溶液を用いて MAF1 スフェロイドを 10 日間保存した。その結果、先行研究で用いた 10 wt% の OE₂imC₃C 溶液と同様に、5 wt% の OE₂imC₃C 溶液と 10, 15 wt% の OE₂imC₃S 溶液を用いたときの生存率は高い回収率を示した (Fig. 2)。一方、C₁imC₃C、C₁imC₃S 溶液では回収率が低く、80%を超えるものは無かった。OE₂imC₃C、OE₂imC₃S は側鎖にオリゴエーテル鎖を持ち、C₁imC₃C、C₁imC₃S は側鎖にメチル基を持つ。これより、スフェロイドを長期保存する際にオリゴエーテル鎖を持つ双性イオン種の方が適していると推測される。また、OE₂imC₃C に比べ OE₂imC₃S、C₁imC₃C に比べ C₁imC₃S の方が回収率が高かった。これはスフェロイドの長期保存において、アニオン種がカルボン酸よりもスルホン酸の方が適していると思われた。

次に氷上で 1 時間各双性イオン溶液にさらし、毒性の影響を調べた。その結果、双性イオンが 5, 10, 15 wt% の溶液では、全種類において回収率が 80% 前後であり、高い回収率を示した (Fig. 3)。また 20 wt% では OE₂imC₃C と C₁imC₃C、C₁imC₃S の回収率は低下した一方で、OE₂imC₃S では他の濃度(5, 10, 15 wt%) と同様に高い値を示した。この結果から、10 日間保存において OE₂imC₃S 溶液がスフェロイドに対して高い凍結保護効果を示した理由として、アニオン種にスルホン酸を持ち、側鎖にオリゴエーテル鎖を持つ双性イオンはスフェロイドに対する毒性が低いからだと考えられる。

4. References

- 1) K. Kuroda, E. Hirata *et al.*, *Commun. Chem.*, **2020**, 3, 163.
- 2) Y. Kato, K. Kuroda, E. Hirata *et al.*, *Commun. Chem.*, **2021**, 4, 151.

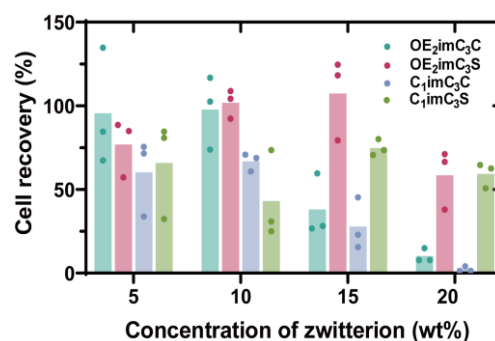


Fig. 2 Cell recovery of MAF1 spheroids after 10 days preservation at -25 °C in the zwitterion solutions.

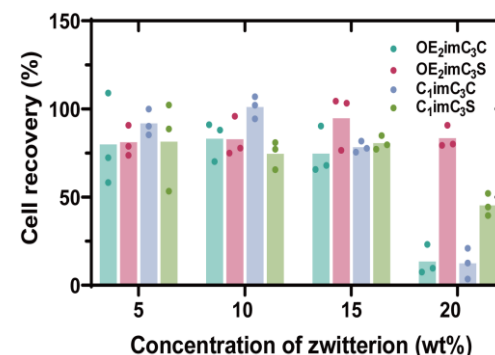


Fig. 3 Cell recovery of MAF1 spheroids after 1 h immersion at 0 °C in the zwitterion solutions.

双性イオンを用いた微生物の凍結保存

(¹金沢大理工、²山口大大研、³金沢大新学術、⁴山口大共獣)
○湯浅那子¹、橋理人²、二宮一章³、度会雅久⁴、黒田浩介¹

Cryopreservation of microorganisms using zwitterions

Nako Yuasa¹, Masato Tachibana², Kazuaki Ninomiya³, Watarai Masahisa⁴, Kosuke Kuroda¹

¹Faculty of Biological Science and Technology, Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University Kanazawa, 920-1192, Japan, ²Organization for Research Initiatives, Yamaguchi University, Yamaguchi, 753-0841, Japan,

³Institute for Frontier Science Initiative, Kanazawa University, Kanazawa, 920-1192, Japan, ⁴Joint Faculty of Veterinary Medicine, Yamaguchi University, Yamaguchi, 753-0841, Japan

kkuroda@staff.kanazawa-u.ac.jp

To use microorganisms in researches, effective long-term preservation is required. Generally, cryopreservation is suitable for long-term storage than subculture because it is low risk of contamination and mutations. However, cryopreservation is challenging for certain microorganisms. We focused on zwitterions (ZIs) as effective cryoprotective agents for cells that are challenging to cryopreserve. The zwitterions are known for their low toxicity and ability to suppress ice crystal formation, and previous research has demonstrated their high cryoprotective effect animal cells. In this study, we examined the cryoprotective effects of the zwitterions on microorganisms and explore effective cryopreservation methods. The 10% ZI solution was effective for *E.coli* and *L.starkeyi*.

1. 緒言

微生物は医学や農学をはじめとする多くの分野で重要な役割を果たしている。そのため、微生物の効果的な長期保存が求められている。一般的な保存方法には、継代培養と凍結保存がある。継代培養はコンタミネーションや遺伝子変異のリスクがあるため、より長期保存に適している凍結保存を用いることが望ましい。

しかし、一部の微生物は凍結保存が困難なことが知られている。凍結保存が難しい理由としては、凍結融解時の氷晶形成による細胞損傷や、浸透圧による細胞ダメージが挙げられる。これらの問題を軽減するために、凍結保存剤が使用されており、ジメチルスルホキシド (DMSO) や Glycerol がよく知られる。これらの凍結保存剤は大腸菌などに対しては高い保護効果を持つ一方で、凍結困難な微生物に対しては凍結保護効果が不十分である。

本研究では、凍結保存が難しい微生物に対する有効な凍結保護剤として、双性イオンに注目した。双性イオンは、低毒性かつ氷晶の形成を抑制する特性があり、先行研究では動物細胞に対して高い凍結保護効果が示されてい

る¹⁾。以上より、本研究では双性イオンの微生物に対する凍結保護効果の検証と有効な凍結保存方法の探索を目的とした。

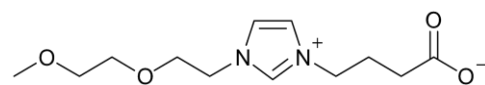


Figure.1 The structure of ZI used in this study

2. 結果と考察

2.1 大腸菌 (*E. coli*) の凍結保存

初めに、ZI (Fig. 1) を用いて大腸菌を凍結保存した。凍結保護効果を評価するため、凍結保存剤として一般的に用いられている15% Glycerol, 10% DMSOと比較した。ZIは細胞非浸透性の凍結保護剤であるため、単体だと細胞内氷晶に対する保護効果は小さいと考えられる。より凍結保護効果を上げるため、細胞浸透性の凍結保護剤であるDMSOと混合することを発想した。菌液は遠心分離後に上清を除去し、凍結保護液を100 μ L加えて-80 $^{\circ}$ Cで保存した。50分凍結・10分室温融解のサイクルを5回繰り返した。凍結後の生存率=凍結後の生菌数/凍結前の生菌数とし、コロニーカウントによって算出した。その結果、15% Glycerol, 10% DMSOの生存率がともに約50%であったのに対し、15% ZIは95%と高い生存率を示した (Fig. 2)。混合液については、

ZI/DMSO/培地 (15/5/80, w/w/v) の生存率は91%と高かったが、ZI単体の凍結保護効果と差は見られなかった。

2.2 油性酵母 (*L. starkeyi*) の凍結保存

次に、複数回凍結後の生存率が低いことが知られている油性酵母²⁾の凍結保存を行った。凍結保存は大腸菌と同様の手順で行った。ZIと比較する凍結保存剤はDMSO, Glycerolに加え、油性酵母の凍結保存に有効なことが示されている Sorbitol を用いた。さらに、ZIとGlycerolの混合液についても検討した。その結果、10% ZI, 15% ZI, 20% ZIを用いた場合に高い生存率が示された (Fig. 3)。

3. References

1. K. Yui, *et al.*, *Commun. Chem.*, **4**, 151 (2021).
2. K. Mikata, *et al.*, *Japanese Journal of Freezing and Drying*, **32**, 58-63 (1986).

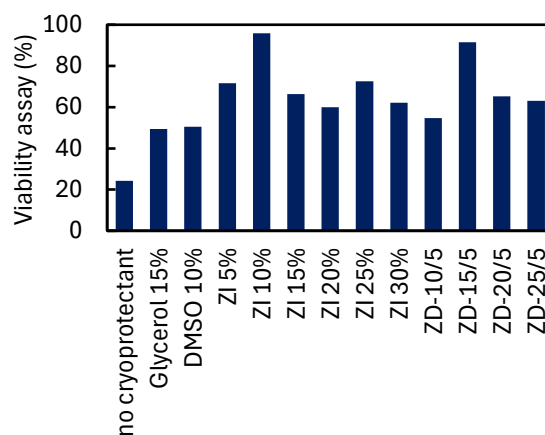


Figure. 2 Viability of *E. coli* after five-time freezing and thawing in the indicated solution. ZD-x/y: ZI/DMSO/medium=X/Y/100-(X+Y) (w/w/v)

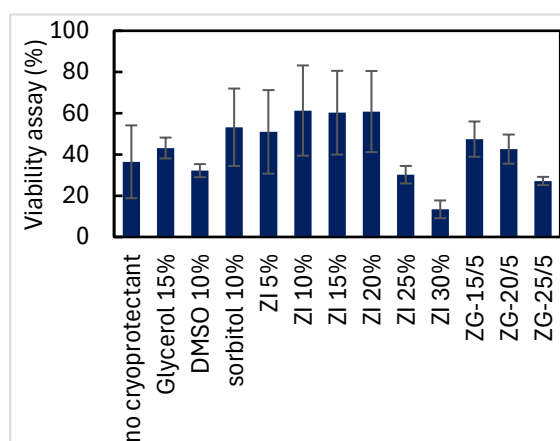


Figure. 3 Viability of *L. starkeyi* after five-time freezing and thawing in the indicated solution. ZG-x/y: ZI/Glycerol/medium=X/Y/100-(X+Y) (w/w/v)

水酸化ピロリジニウム水溶液のセルロース溶解性と毒性評価 (V)
 - 細胞膜に及ぼす水酸化ピロリジニウムの影響 -

上智大理工 ○齋藤美希・鈴木里奈子・齊藤玉緒・竹岡裕子・陸川政弘・藤田正博

Cellulose solubility and toxicity of aqueous pyrrolidinium hydroxide (V)
- Effect of pyrrolidinium hydroxide on cell membranes -

Miki Saitoh, Rinako Suzuki, Tamao Saito, Yuko Takeoka, Masahiro Rikukawa,
 Masahiro Yoshizawa-Fujita
 Department of Materials and Life Sciences, Sophia University
 e-mail address: masahi-f@sophia.ac.jp

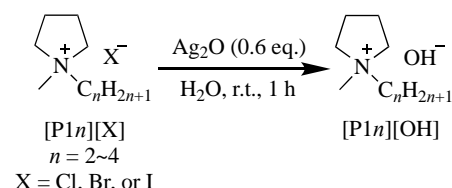
Cellulose is a naturally abundant biomass materials, but it is insoluble in common organic solvents due to the formation of inter- and intramolecular hydrogen bonds. However, aqueous pyrrolidinium hydroxide solutions are known to have the ability to dissolve cellulose at room temperature. In our previous study, we developed a method for the preparation of cellulose hydrogels using pyrrolidinium hydroxide aqueous solutions and evaluated their antimicrobial properties. In this study, the effects of osmotic pressure and pH values on toxicity of pyrrolidinium salts were investigated to elucidate the toxicity mechanism. In addition, we investigated the effect of the chemical structure of pyrrolidinium salts on lipid bilayer among the cellular structures to determine the origin of the antimicrobial properties of cellulose hydrogels.

1. 緒言

これまで、室温においてセルロース溶解能をもつ水酸化ピロリジニウム水溶液を用いて、セルロースヒドロゲルの作製方法の開発と抗菌性評価を行ってきた¹。水酸化ピロリジニウム水溶液と抗菌性の相関を詳細に検討するため、本研究では中でもピロリジニウム塩の毒性作用機序の解明を目指し、細胞毒性に対する浸透圧と pH 値の影響を調査した。ピロリジニウム塩水溶液[P1n][X]/H₂O (n = 2, 3, 4, 6, X = OH, Cl, Br)を細胞(*E. coli*, *B. subtilis*, *D. discoideum*)が死滅する濃度に調整し、それぞれの水溶液に対して浸透圧および pH 値測定を行った。さらに、リン脂質二重膜で構成されるリポソームに蛍光色素を内包したものを作製し、[P1n][X]/H₂O 中での蛍光色素放出量を調査した。

2. 実験

(1) 水酸化ピロリジニウム水溶液の作製と同定 前駆体である[P1n][X] (n = 2, 3, 4, 6, X = Cl, Br, I)を精製水に溶解し、0.6 当量の酸化銀を加えた。遮光下、室温において 1 時間攪拌した。生成した茶褐色沈殿を濾別し、淡黄色の水溶液



Scheme. Synthesis of [P1n][OH].

を得た。活性炭を用いて水溶液を脱色したのち、エバポレーターを用いて濃縮し、水酸化ピロリジニウム水溶液 ([P1n][OH]/H₂O) を作製した(式)。¹H NMR、FAB-MS 測定により [P1n][OH] の同定を行った。(2) 水溶液の濃度調整 カールフィッシャー水分計を用いて、[P1n][OH]/H₂O の水分量を測定した。各水溶液中の水分量が 50 wt% となるように調整した。(3) 浸透圧測定と pH 値測定 [P1n][X]/H₂O ($n = 2, 3, 4, 6, X = OH, Cl, Br$) を細胞 (*E. coli*, *B. subtilis*, *D. discoideum*) が死滅する濃度に調整し、それぞれの水溶液について浸透圧と pH 値の測定を行った。(4) 脂質二重膜への影響の調査 脂質二重膜モデルとして、リン脂質 (3-*sn*-phosphatidylcholine, from egg yolk) に蛍光色素 calcein を内包したリポソームを作製した。リポソームに [P1n][OH]/H₂O を加えた際の蛍光色素放出量を蛍光光度計によって測定した。

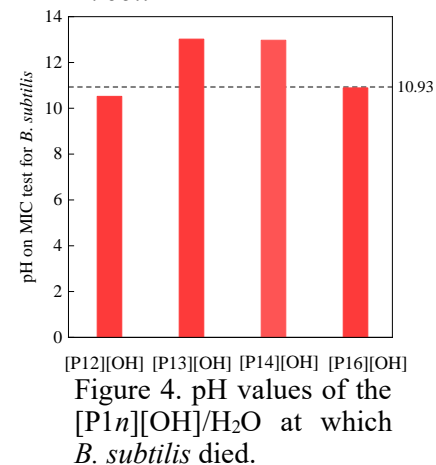
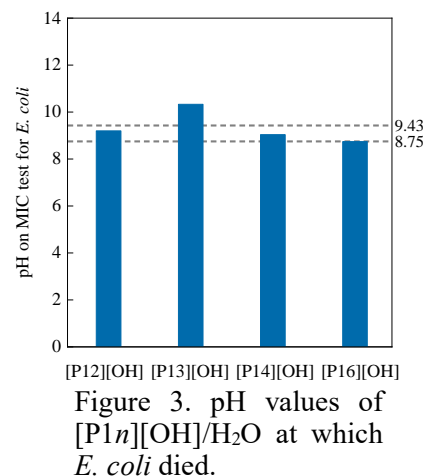
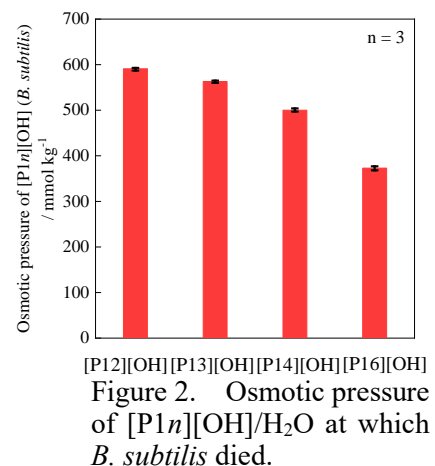
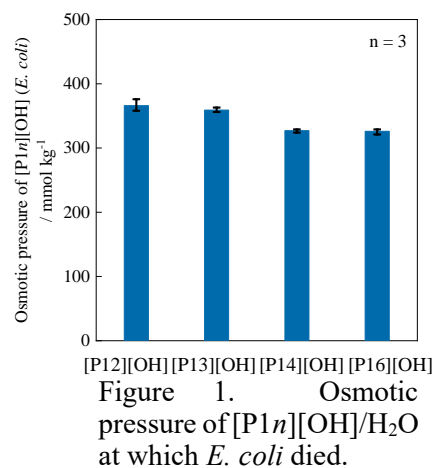
3. 結果と考察

図 1 および図 2 に、*E. coli* および *B. subtilis* が死滅した濃度における [P1n][OH]/H₂O の浸透圧の値を示す。各 [P1n][OH] 水溶液の濃度における浸透圧値を示す。*E. coli* に対しては、いずれの水溶液においても、細胞内液の浸透圧とほぼ等しい約 300 mmol kg⁻¹ となった。*B. subtilis* に対しては、[P16][OH] のみ約 300 mmol kg⁻¹ となったが、[P1n][OH] ($n = 2-4$) では 500 mmol kg⁻¹ 付近の値を示した。細胞が死滅する濃度での [P1n][OH]/H₂O の浸透圧は、ピロリジニウムカチオンの側鎖長と相関がないことがわかった。

図 3 および図 4 に、*E. coli* および *B. subtilis* が死滅した濃度における [P1n][OH]/H₂O の pH 値を示す。*E. coli* では [P12][OH]、[P14][OH]、[P16][OH] で生育限界である pH = 9.43 よりも低い pH 値を示した。*B. subtilis* では [P12][OH]、[P16][OH] で生育限界である pH = 10.93 よりも低い値を示した。細胞が死滅する濃度での [P1n][OH]/H₂O の pH 値は、ピロリジニウムカチオンの側鎖長と相関がないことがわかった。

4. References

1) Seiler, E. R. D.; Koyama, K.; Iijima, T.; Saito, T.; Takeoka, Y.; Rikukawa, M.; Yoshizawa-Fujita, M. *Polymers* **2021**, *13*, 1942.



タンパク質凝集抑制剤としての双性イオンの効果

(¹金沢大理工、²防衛大応用化学) ○田尻あい¹、石崎建¹、竹清貴浩²、高橋憲司¹、黒田浩介¹

Inhibition effect of zwitterions on protein aggregation

Ai Tajiri¹, Takeru Ishizaki¹, Takahiro Takekiyo², Kenji Takahashi¹, Kosuke Kuroda¹

¹Faculty of Biological Science and Technology, Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, Kakuma-machi, Kanazawa 920-1192, Japan, ²Department of Applied Chemistry, National Defense Academy, Hasirimizu, Yokosuka 239-8686, Japan

kkuroda@staff.kanazawa-u.ac.jp

Protein aggregates by heating or shaking. The aggregation leads reduction of yield and indicates toxicity. We investigated the relationship between the protein stability and the structures or physicochemical parameters of zwitterions. The tend of protein stability differed depending on the anion species. For lysozyme, all sulfonate-type zwitterion solutions inhibited the aggregation forming. On the other hand, some carboxylate-type zwitterion solutions inhibited the aggregation while others did not inhibit. The pH of the zwitterion solutions was assumed to be related to the aggregation inhibition ability. The hydrogen bond acceptor basicity of the zwitterion solutions was not correlated to the protein stability.

1. 緒言

タンパク質は熱や振とうによって変性し、凝集体を形成する。凝集体の形成は、バイオ医薬品をはじめとしたタンパク質製品の収率低下や毒性のおそれがあるため、タンパク質を安定的に保存する凝集抑制剤の研究が盛んに行われてきた。これまで、タンパク質凝集抑制剤としての双性イオンの効果が報告されている¹。しかし、タンパク質の種類によって、最適な双性イオン構造は異なる。そこで本研究では、双性イオンの構造や物理化学的パラメータと、タンパク質凝集抑制効果の関連を調査した。使用した双性イオンを Fig. 1 に示す。

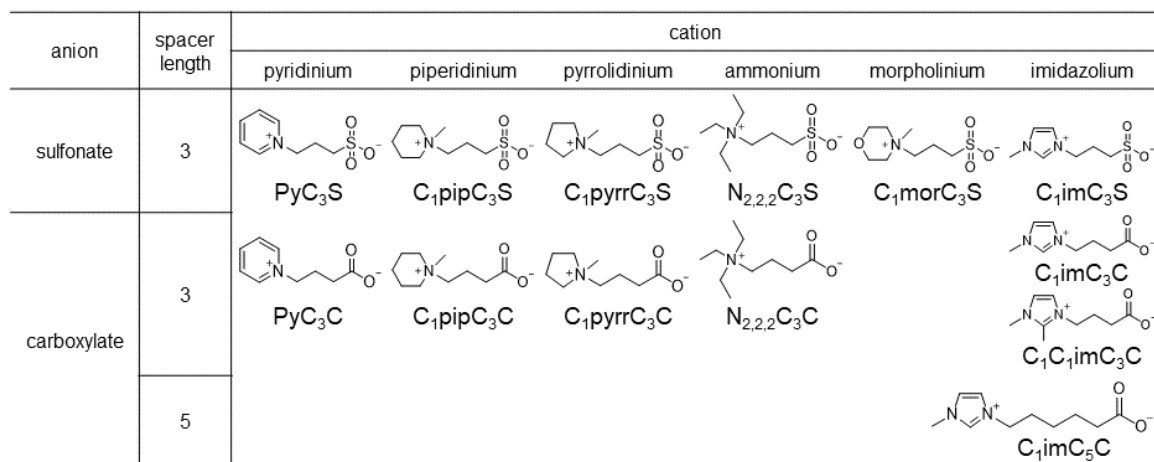


Fig. 1 Chemical structures of zwitterions used in this study

2. 実験

双性イオン/生理食塩水 (1.5 M) へタンパク質 5.0 mg/mL を溶解し、1,000 rpm, 80 °C で1時間振とうした。10倍希釈した試料を遠心分離し、凝集体を沈殿した。上清の280 nmにおける吸光度 (A_{280}) から、タンパク質濃度を求めた。このタンパク質濃度には、遠心分離で沈殿しない比較的小さな会合体も含まれる。

$$\text{Residual protein ratio} = \frac{A_{280} \text{ after 1 hr. heating and shaking}}{A_{280} \text{ before heating and shaking}}$$

3. 結果と考察

3.1. 双性イオンアニオンとタンパク質表面電荷の関係

双性イオン溶液のアニオン種に応じて、タンパク質安定性の傾向に差が生じた (Fig. 2 左)。卵白由来 lysozyme の場合、すべてのスルホン酸系双性イオン溶液 (pH 2~3) 中で加熱・振とう後の lysozyme 凝集が抑制された。一方、カルボン酸系双性イオン溶液 (pH 7~8) では加熱・振とう後に凝集するものとしめないものがあつた。Lysozyme の等電点 (pI) は 11 付近である。一般に、タンパク質は pI 付近で凝集しやすいため、溶液 pH の違いが凝集傾向に影響した可能性がある。しかし、pH ではなく双性イオン構造そのものが凝集傾向に影響にした可能性は否定できない。今後、pH 2 および 8 の緩衝液を用いて、pH の影響を調査する。

3.2. 双性イオン溶液の水素結合受容能とタンパク質凝集抑制効果の関係

1.5 M 双性イオン溶液の Kamlet-Taft パラメータの β 値を算出した²。タンパク質安定性と β 値の間には、相関が確認されなかった (Fig. 2 右)。タンパク質表面に双性イオンが優先的に相互作用している可能性も考えられるため、今後、双性イオンそのものの β 値について調査を行う。

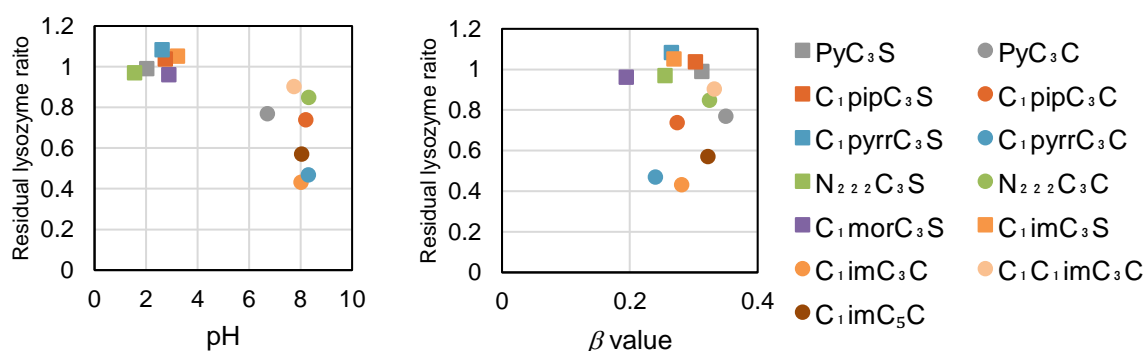


Fig. 2 Residual lysozyme ratio vs. pH of the zwitterion solutions (left) and Residual lysozyme ratio vs. Kamlet-Taft β value of the zwitterion solutions (right)

4. References

- 1) Goldberg M. E *et. al.*, *Fold. Des.*, 1996, **1**, 21
- 2) Shukla S. K. *et. al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 2754

mRNA 医薬の経皮送達を目指したイオン液体製剤の開発

(九大院工) ○東智大、田中敬佑、豊福淳大、川口喜郎、若林里衣、神谷典穂、後藤雅宏

Development of Ionic Liquid Formulations for Transdermal Delivery of mRNA Therapeutics

Tomohiro Higashi¹, Keisuke Tanaka¹, Kiyohiro Toyofuku¹, Yoshirou Kawaguchi¹, Rie Wakabayashi¹,
Noriho Kamiya^{1,2}, Masahiro Goto^{1,2}

¹ Department of Applied Chemistry, School of Engineering, Kyushu University, ² Center for Future Chemistry, Kyushu University
goto.masahiro.651@m.kyushu-u.ac.jp

Abstract

This study utilizes ionic liquids for the transdermal delivery of mRNA drugs. By coating mRNA therapeutics with ionic liquids that have skin-penetrating properties and forming complexes, we aim to achieve the transdermal delivery of high molecular weight mRNA therapeutics. Ionic liquids are mixed with an mRNA solution to form a lyotropic liquid crystal, enabling the mRNA drug to bypass the skin barrier function. In vitro experiments confirmed the skin penetration, intracellular delivery, and protein expression of the IL-mRNA complex. Furthermore, in vivo experiments on mice, where mRNA encoding a cancer antigen was applied, demonstrated tumor growth inhibition, suggesting the successful transdermal delivery of mRNA therapeutics.

1. 緒言 [Introduction]

本研究は、mRNA 医薬の経皮送達を可能とするイオン液体製剤の開発を志向する。mRNA 医薬は COVID-19 のワクチンとして実用化されて以来、世界中から注目を集めている。しかし、mRNA 医薬の投与形態は注射投与に限定されており、医療従事者が必要で、自己投与が困難であるという課題がある。今後今後も地球温暖化とはじめとする地球温暖化等の急速な環境変化に伴う新興感染症の発生が危惧されており、mRNA 医薬の「注射に代わる簡便な投与方法」が求められている。そこで我々は、皮膚に製剤を塗布するだけで薬物を体内に送達することが可能な『経皮投与』に着目した。ただ、皮膚の最外層に位置する角層が分子量 500 を超える分子の皮膚浸透を阻害するバリア機能を有しており、皮膚からの薬物送達は困難である。そこで、近年 DDS 分野で盛んに研究されているイオン液体 (IL) に着目した。IL は優れたデザイン性を持ち、高い皮膚浸透性を有する IL が創出されている¹。本研究は、高い皮膚浸透性・生体適合性・界面活性を有する IL の利用を考えた。具体的には、IL を界面活性剤として用い、mRNA を被覆し、複合体を形成することで皮膚のバリア機能の突破を図った。総じて、本研究では mRNA 医薬に新たな投与方法の選択肢を与えるために IL を用いて高分子量の mRNA 医薬の経皮送達の達成を目指した (Fig. 1)。

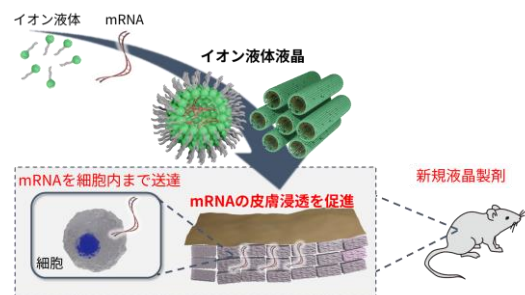


Fig. 1 Conceptual diagram of this study

2. 実験 [Experimental]

カチオンとして Choline (Cho)、アニオンとしてパルミチン酸 (Pal)、オレイン酸 (Ole)、を選択した IL を合成した。[Cho][Pal]や[Cho][Ole]を mRNA 水溶液と任意の重量比で混合することによってイオン液体液晶を形成させた。形成したイオン液体液晶の構造を同定するために、小角 X 線散乱 (SAXS) を行った。さらに、マウス皮膚を用いたフランツセル試験を行い、イオン液体液晶製剤による mRNA の皮膚浸透性評価を行った。最後に、ILC 製剤を適用し免疫化を行ったマウスに対し、E.G7-OVA 細胞を皮内移植し、腫瘍体積を測定することで *in vivo* において mRNA の皮膚浸透および細胞内送達を確認するとともに経皮送達による抗腫瘍効果についての検討を行った。

3. 結果と考察 [Results and Discussion]

[Cho][Pal]と[Cho][Ole]の2種類のILを等量混合した[Cho][Pal-Ole]を mRNA 水溶液と任意の重量比で混合することで ILC 製剤 ([Cho][Pal-Ole]_x) を調製した。IL の重量比を添え字として記載する。SAXS によって調製した ILC 製剤の構造を同定したところ、[Cho][Pal-Ole]_{30,50} はヘキサゴナル構造を[Cho][Pal-Ole]₇₀ はキュービック構造を形成していることが示唆された (Fig. 2a)。さらに、本 ILC 製剤における mRNA の皮膚浸透性をマウス皮膚で評価した。その結果、[Cho][Pal-Ole]₃₀ で最も良好な皮膚浸透性を示した (Fig. 2b)。これは、[Cho][Pal-Ole]₃₀ が角層のバリア機能であるラメラ構造を乱していることに起因すると考えられる。実際に、ブタ皮膚に ILC 製剤を適応し、ラメラ構造の乱れを FT-IR によって測定したところ、[Cho][Pal-Ole]₃₀ でのみ皮膚の擾乱が確認された (Fig. 2c)。つまり、[Cho][Pal-Ole]₃₀ は皮膚の角層を乱すことで高分子量の mRNA を皮膚浸透させていることが示唆された。

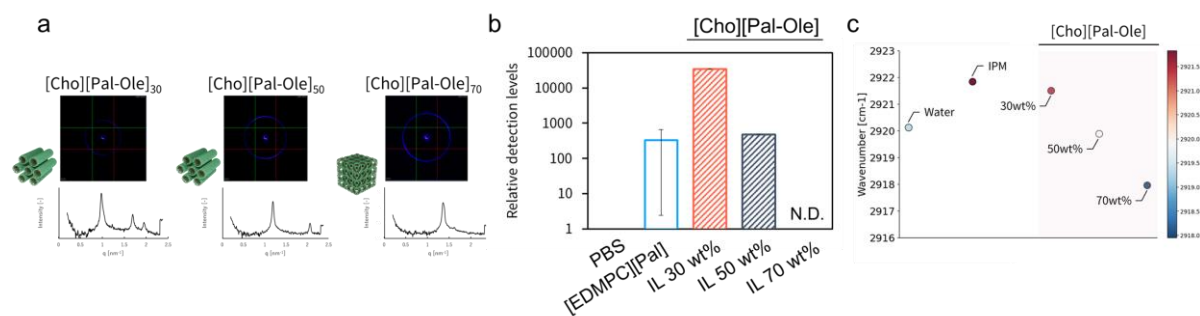


Fig. 2 a) SAXS measurement. b) The amount of mRNA skin penetration. $N=3$ mean \pm SE c) FT-IR spectra of pig skin treated with various samples.

最後に、がん抗原をコードした mRNA を用いて ILC 製剤による抗腫瘍効果を評価した。その結果、未処理群と比較して腫瘍の成長が優位に抑制されていることが示唆された (Fig. 3)。つまり、本 ILC 製剤をマウスに塗布することによって皮膚から mRNA が浸透し、生体内でタンパク質を発現したことによって抗腫瘍効果が得られたと考えられる。

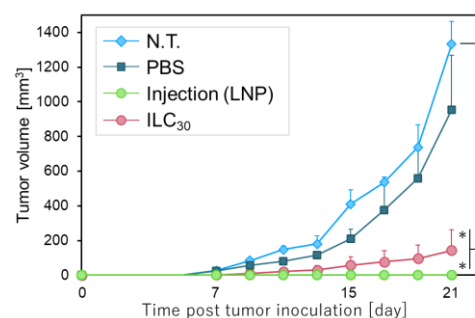


Fig. 3 Anti-tumor effect

4. References

1) K. Toyofuku *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **15**, 33299-33308 (2023).

光重合による高強度セルロースマテリアルの開発 (III) -成形忠実性の評価-

上智大理工 ○松本恵人・松井新大・竹岡裕子・陸川政弘・藤田正博

Development of cellulose gel materials with high strength by photopolymerization (III) -Evaluation of shape precision-

Keito Matsumoto, Arata Matsui, Yuko Takeoka, Masahiro Rikukawa, and Masahiro Yoshizawa-Fujita

Department of Materials and Life Sciences, Sophia University

e-mail address: masahi-f@sophia.ac.jp

Cellulose is an environmentally friendly material due to low cost and abundance on Earth. Although there is a need to dissolve and process cellulose under mild conditions, it is insoluble in common solvents such as water and organic solvents. On the other hand, 3D printing, which is one of the polymer's processing methods, is expected to apply for medical and construction fields. The research purpose of this study is to develop 3D materials with high strength based on cellulose. To investigate the effect of cellulose content on the shape of the composite gel materials based on poly(ionic liquid)s and cellulose, the composite gel materials were fabricated by 3D printing, and with changing the amount of cellulose. The compression tests of the gel materials were performed, and their maximum strength was around 4 MPa. The water content ratio of the composite gel materials of optimal condition for 3D printing was 1091%.

1. 緒言

セルロースは低コストであり、地球上に豊富に存在していることから、持続可能な材料として注目されている。温和な条件下におけるセルロースの溶解と加工が求められているものの、セルロースは水、有機溶媒など汎用溶媒には難溶である。一方、加工方法の1つである3Dプリンティングは複雑な形状を迅速に作製できるため、医療、建築、教育など幅広い分野での利用が期待されている。これまで、セルロース溶解性イオン液体(IL)である 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ([C₄mim]Cl)、セルロース、IL モノマー¹⁾からなるインクを作製し、3D プリンティングと光重合により3次元構造物を作製してきた。今回は、作製した3次元構造物の成形忠実性を評価した。

2. 実験

(1)複合体の作製 [C₄mim]Cl と IL モノマー(図 1)を合成し、¹H NMR 測定により化学構造を同定した。[C₄mim]Cl にセルロースを加え、24 時間、100° C で加熱攪拌し、セルロースを溶解させた。この溶液に光重合開始剤と IL モノマーを加え、5 時間、100° C で加熱攪拌した。[C₄mim]Cl と IL モノマーの含量をそれぞれ 3.00 g と 0.10 g に固定し、セルロース含有量を 0.15~0.38 g の範囲で変化させた。それら作製したインクを用いて 3D プリンターにより格子構造を作製した

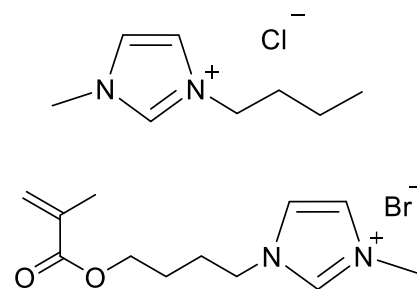


Figure 1. Chemical structure of [C₄mim]Cl and IL monomer.

後、紫外線(365 nm)を 60 分間照射して造形物(複合体 1)を得た。複合体 1 を水で 24 時間洗浄することで[C₄mim]Cl を除去し、複合体 2 を得た。凍結乾燥により複合体 2 から水分を除去し、複合体 3 を得た。(2)諸特性評価 複合体 1 から 3 の機械的強度を測定するため、圧縮試験を行った。ヒドロゲルの重量(複合体 2)と乾燥時の重量(複合体 3)の差から含水率を算出した。複合体 3 の多孔性を調査するため、SEM 観察を行った。

3. 結果と考察

(1)複合体の作製 セルロース含有量を変化させて 3D プリンティングした構造物を図 2 に示す。セルロース含有量が 0.22 g 以下のとき、3次元構造物の形状を保持できず、格子構造を成形できなかつた。一方、セルロース濃度の上昇に伴い成型性が向上した。セルロース含有量が 0.38 g のとき、モデル構造と同じ形状の 3次元構造物が得られた。成形忠実性を評価するため、格子構造を形成している線幅を測定した。ノズル幅は 0.41 mm である。各構造物(a)~(d)の線幅は、それぞれ 2.5、1.9、1.2、0.71 mm であり、セルロース含有量の増加に伴い、線幅が狭くなった。(d)が最も成形忠実性が高いことがわかった。(2)諸特性評価 セルロース含有量を 0.38 g に固定した複合体 1、2、3 の圧縮試験を行った(図 3)。複合体 1、2、3 の最大圧縮強度は、それぞれ 3.9、4.3、4.5 MPa であつた。水酸化ピロリジニウム水溶液を用いて作製したセルロースヒドロゲルの最大圧縮強度は 1.0 MPa であり、IL ポリマーと複合化することで高強度化することがわかつた。ひずみはそれぞれ 100、100、95% であり、凍結乾燥により水分を除去することで硬くもろい性質になったことが示唆された。複合体 2 と複合体 3 の重量変化から含水率を求めた結果、含水率は 1091% であつた。10 wt% のセルロースのみからなるヒドロゲルの含水率は 775.9% であるため、IL ポリマーが含水率の増加に寄与していると推察される。複合体 2 の SEM 観察結果を図 4 に示す。複合体の表面に微細な空孔は観察されなかつた。3D プリンティングの際に圧力を加えたためと考えられる。

4. References

- 1) M. Murakami, *et al.*, *Carbohydr. Polym.*, 2007, 69, 378.
- 2) E. Seiler, *et al.*, *Polymers*, 2021, 13, 1942.

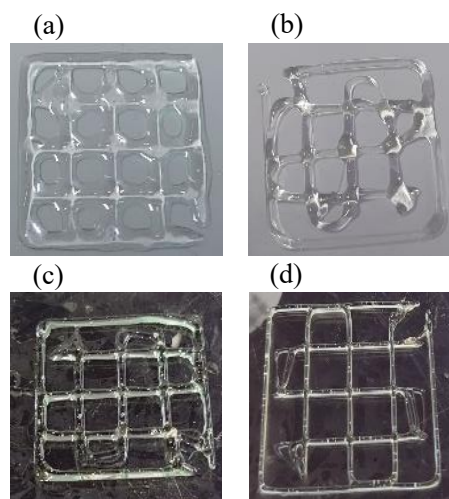


Figure 2. Grid layers after 3D printing with various amounts of cellulose. (a) 0.15 g, (b) 0.22 g, (c) 0.30 g and (d) 0.38 g.

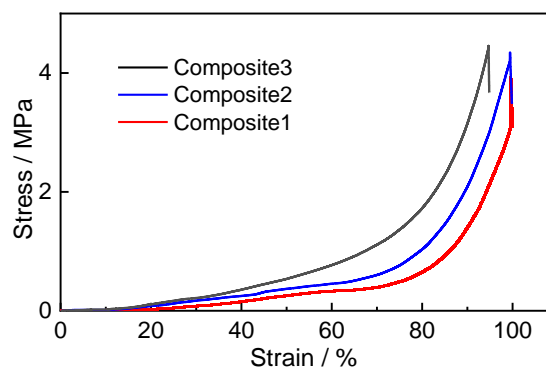


Figure 3. *S-S* curves of cellulose/IL-polymer composite materials.

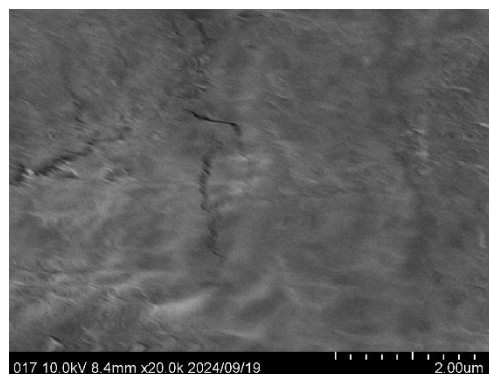


Figure 4. SEM image of composite 2.

核酸医薬の経皮送達を志向したコレステロールベースのイオン液体

(九大院工) ○明石大輝・豊福淳大・田中敬佑・川口喜郎・若林里衣・神谷典穂・後藤雅宏

Cholesterol-Based Ionic Liquids for Transdermal Drug Delivery of Nucleic Acid Medicine

Daiki Akashi¹, Kiyohiro Toyofuku¹, Keisuke Tanaka¹, Yoshirou Kawaguchi¹, Rie Wakabayashi^{1,2,3},
Noriho Kamiya^{1,2,3}, Masahiro Goto^{1,2,3}

¹Graduate School of Engineering Kyushu University, ²Center for Next Generation Transdermal absorption, ³Center for Future Chemistry, Kyushu University

goto.masahiro.651@m.kyushu-u.ac.jp

Abstract

Transdermal delivery of nucleic acid drugs requires high skin permeation and intracellular delivery, which is very difficult due to their hydrophilic nature, high molecular weight, and negative charge. In this study, IL-S/O formulations with ionic liquids consisting of cholesterol derivatives, [CETA][Lin] and [EDMPC][LCA], were prepared to break through those biological barriers. The prepared formulation showed a transdermal permeation enhancement effect comparable to that of the previously reported [EDMPC][Lin] and a better intracellular delivery efficiency than it.

1. 緒言【Introduction】

核酸医薬は DNA や RNA などの核酸を基本骨格としており、従来の医薬品では治療が困難な疾患を根治しうる次世代の医薬品である。その一方、血中酵素により分解されるため、低侵襲的な局所投与法として「経皮投与」に注目が集まっている。しかし、核酸医薬の経皮投与では皮膚浸透と細胞内送達が大きな課題となる。そこで、本研究では皮膚浸透と細胞内送達の促進が報告されているコレステロール誘導體^{1),2)}及びイオン液体 (Ionic Liquid, IL) に着目した。イオン液体とは、常温常圧で液体状態の塩の総称である。既報では 1,2-dimyristoyl-sn-glycero-3-ethyl-phosphatidylcholine (EDMPC) と Linoleic acid (Lin) からなる IL である [EDMPC][Lin] による核酸医薬の経皮送達と高い治療効果が報告されている³⁾。本研究ではコレステロールベースのイオンとして、カチオンに cholest-5-en-3 β -oxyethane-N,N,N-trimethylammonium (CETA), アニオンに Lithocholic acid (LCA) を用い、IL 製剤の更なる性能向上を目指した。モデル核酸にはアンチセンス核酸である Trabedersen を用いた。

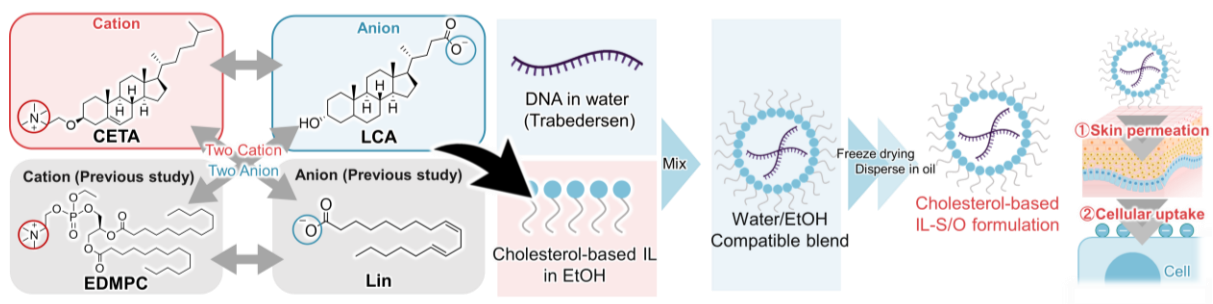


Fig. 1 Conceptual figure of this study

2. 実験【Experimental】

[EDMPC][Lin]、[EDMPC][LCA]、[CETA][Lin]の3種のILを合成し、核酸-IL重量比が1:30となるようにILのエタノール溶液と核酸水溶液を混合した後、凍結乾燥、油中分散の過程を経てIL-S/O (Solid-in-Oil) 製剤を調製した。また、[EDMPC][LCA]と[CETA][Lin]を混合したILについても同様に製剤を調整した。これらの製剤について、フランツセルを用い、マウス皮膚への浸透量評価を行った。さらにこれらのIL-S/Oによる核酸のB16細胞への取り込みをフローサイトメトリー (FCM) で評価した。

3. 結果と考察【Results and Discussion】

皮膚浸透試験の結果 (Fig. 2-A) において、コレステロールベースのILである[CETA][Lin]は[EDMPC][Lin]と同等の浸透量 (皮膚内濃度) を示した。また、[EDMPC][LCA]については浸透量は低かったものの、透過量 (皮膚を通過した濃度) は[EDMPC][Lin]よりも高かった。既報³⁾において、皮膚浸透の促進は両親媒性分子である[EDMPC][Lin]が角層の脂質ラメラ構造を乱すことにより起こると考えられており、本研究の[CETA][Lin]においても同様の効果により製剤の皮膚浸透が促進されたと考えられる。

B16細胞への細胞内送達試験においては、FCM測定の結果、[EDMPC][LCA]及び[CETA][Lin]の群で他のILと比べても有意に高い取り込みが見られた (Fig. 2-B)。既報では、複合体中のコレステロールの割合が増加すると、極性頭部基による水和層の減少により、複合体と細胞膜との反発が抑えられ細胞取り込みが促進されることが報告されており¹⁾、本系でも同様の効果により細胞内送達効率が向上したと考えられる。

これらの結果は、核酸医薬の経皮送達におけるコレステロールベースILの有効性を示唆するものである。

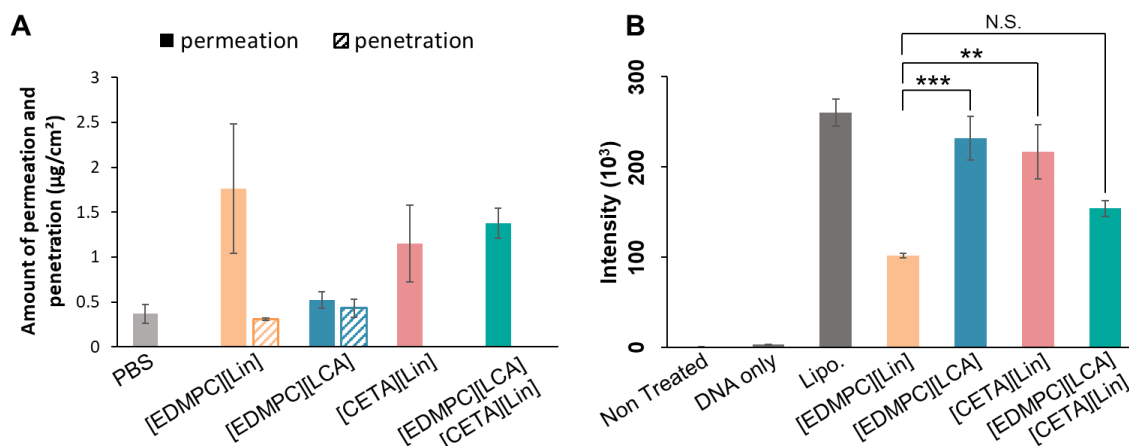


Fig. 2 (A) Skin permeation and penetration by IL-S/O formulations (N = 3; mean ± SE) (B) Cellular uptake by IL-S/O formulation by FCM measurement (N = 3; mean ± SE; **p < 0.01, ***p < 0.001).

4. 参考文献【References】

- 1) D. Pozzi et al., BBA, 1818 2335 – 2343 (2012).
- 2) H. Ibaraki et al., Biol. Pharm. Bull., 42, 1216 – 1225 (2019).
- 3) K. Toyofuku et al., ACS Appl. Mater. Interfaces, 15, 33299 – 33308 (2023).

イオン液体による人工抗体の溶解性および安定性向上と 経皮送達への応用

(¹九大院工、²次経皮吸研セ、³九大未来化セ)

○横前芽吹¹、豊福淳大¹、田中敬佑¹、川口喜郎¹、若林里衣¹、神谷典穂^{1,3}、後藤雅宏^{1,2,3}

Enhancing solubility and stability of artificial antibodies using ionic liquids for transdermal delivery

Ibuki Yokomae¹、Kiyohiro Toyofuku¹、Keisuke Tanaka¹、Yoshiro Kawaguchi¹、Rie Wakabayashi¹、Noriho Kamiya^{1,3}、Masahiro Goto^{1,2,3}

¹ Department of Applied Chemistry, School of Engineering, Kyushu University, ²Advanced Transdermal Drug Delivery System Center, ³Center for Future Chemistry, Kyushu University
m-goto@mail.cstm.kyushu-u.ac.jp

Abstract

In this study, we aimed for the transdermal delivery of an artificial antibody (Affibody) and attempted stable dissolution and structural preservation using an ionic liquid ([Cho][Pro]) composed of choline and propionic acid. We evaluated the solubility and structural stability of Affibody in a mixed solvent of [Cho][Pro] and water, confirming that complete dissolution and structural stability were achieved when the ratio of [Cho][Pro] was low. Furthermore, the use of [Cho][Pro] improved solubility, indicating its usefulness for the formulation of transdermal delivery systems.

1. 緒言 [Introduction]

近年、抗体医薬は正常細胞に影響を与えることなく、病変細胞特異的に治療効果をもたらすことができるため、注目を集めている。しかし、その投与方法は注射投与に限られており、安全性や利便性、侵襲性の観点で問題がある。そこで、皮膚に製剤を塗布するだけで薬物を体内に送達することが可能な「経皮投与」に着目した。しかし、皮膚の最外層に位置する角質層は分子量が500を超える分子の浸透を阻害するバリア機能を有しており、皮膚からの薬物の投与は困難である¹。さらに抗体などのタンパク質医薬はその機能を発揮するために特定の構造をとる必要があるが、外部の環境に非常に敏感である性質を持ち、熱や振動といった物理的要因によって変性や凝集を起こすことが問題視されている²。

そこで本研究では、イオン液体 (Ionic Liquid, IL) に着目した。IL はカチオンとアニオンからなる低融点化合物であり、常温常圧で液体の塩である。これまで、我々の研究室ではコリンとプロピオン酸からなる親水性 IL (IL[Cho][Pro]) を用い、インスリンを安定に溶解し、経皮送達を達成している³。この例から IL[Cho][Pro]を用いることで抗体医薬の安定性向上、経皮

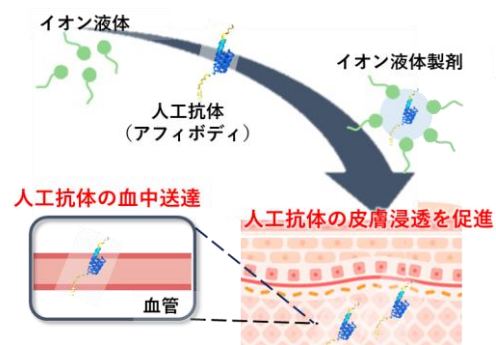


Fig. 1 Conceptual diagram of the research

送達の実現が期待される。

以上を踏まえ本研究では、抗体医薬の安定性向上ならびに経皮送達の実現を目的とした。本学会では、抗体医薬のモデル分子として人工抗体である Affibody を用い、IL[Cho][Pro]へ溶解させた際の溶解挙動や構造安定性、さらに経皮製剤による皮膚浸透性について発表する。

2. 実験 [Experimental]

IL(コリンプロピオン酸:IL[Cho][Pro]) は、重炭酸コリンとプロピオン酸を等モル比で混合して一晩攪拌し、ロータリーエバポレーター、凍結乾燥によって溶媒を除去することで得た。Affibody は大腸菌 (BL21 株) を用いて発現した。その後、His タグ精製とサイズ排除クロマトグラフィーによって精製し、SDS PAGE によって Affibody の回収を確認した。溶解性評価のため、Affibody に IL[Cho][Pro]と水の混合溶媒 (IL[Cho][Pro]の重量比=0,20,40,60,80,100 wt%) を添加し、37℃で2時間インキュベートした。その後、溶解が確認できたものに対して透析操作を行い、溶媒を PBS に置換した後、CD 測定を行った。

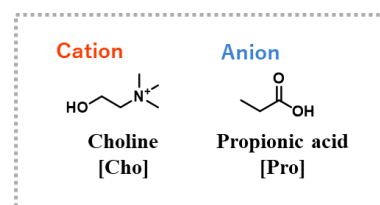


Fig. 2 Composition of Ionic Liquids

3. 結果と考察 [Results and Discussion]

IL ([Cho][Pro]) と水の重量比が異なる 6 つの溶媒を Affibody に加えたところ、IL の割合が少ない方から順に 4 サンプル ([Cho][Pro] の重量比 = 0, 20, 40, 60) で目視による溶解が確認された (Fig. 3)。そこで、溶解した 4 サンプルに対して CD 測定を行い、IL による Affibody の二次構造の変化を調べた (Fig. 4)。Affibody の構造の大部分は α -ヘリックスであるため、 α -ヘリックス由来のピーク (196 nm (+), 207 nm (-), 222 nm (-)) を観察した。水に溶解させた場合と比較して、類似のピーク位置・強度を示したことから IL を含む溶媒中で Affibody は構造を安定に保つことが示唆された。さらに、水に溶解させた Affibody を 37℃で数日間インキュベートとすると沈殿が生じたことから[Cho][Pro]を加えることで Affibody の溶解性が向上することが示唆された。

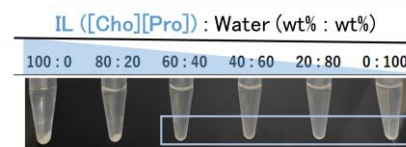


Fig. 3 Solubility test of Affibody

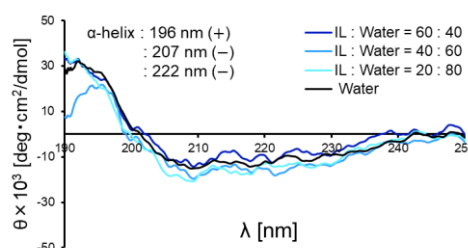


Fig. 4 Evaluation of secondary structure by CD measurement

4. 参考文献 [References]

- 1) J. D. Bos *et al.*, *Exp. Dermatol.* **9**, 165–169 (2000).
- 2) H. Ma *et al.*, *Biochimie.* **177**, 213-225 (2020)
- 3) Md. Rafiqul, *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **13**, 42461-42472 (2021)

全原子分子動力学シミュレーションを用いた高圧力下における イオン液体へのセルロース溶解挙動の予測と解明

○菊池廣大¹⁾, 藤本和士²⁾, 清水昭夫¹⁾, 金子和義³⁾, 松山達¹⁾, 井田旬一¹⁾

¹⁾創価大院理工, ²⁾関西大院工学, ³⁾創価大学理工学部共生創造理工学科

Prediction and Elucidation of Cellulose Dissolution Behavior in Ionic Liquids Under High Pressure Using All-Atom Molecular Dynamics Simulations

Kodai Kikuchi¹⁾, Kazushi Fujimoto²⁾, Akio Shimizu¹⁾, Kazuyoshi Kaneko³⁾,
Tatsushi Matsuyama¹⁾, Junichi Ida¹⁾

¹⁾Graduate School of Science and Engineering, Soka University

²⁾Science and Engineering for Sustainable Innovation, Soka University

³⁾Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering, Kansai University,

Abstract: Cellulose, which is non-toxic, biodegradable, and biocompatible properties, is expected to be utilized for a wide range of applications in human health and environmentally friendly products. The first step in converting cellulose into products is to dissolve cellulose into solvents, such as Ionic Liquids (ILs). Pressure has a lot of advantages; for example, it does not destroy covalent bonds, requires relatively low energy, can be applied uniformly, and sometimes can enhance the solubility of certain solutes. Therefore, it is important to examine the effect of pressure on the solubility of cellulose into IL; however, it is difficult to investigate it experimentally. Therefore, we investigated the high-pressure effects on cellulose dissolution behavior in IL using All-Atom Molecular Dynamics (AA-MD) simulation and found high pressure may decrease the cellulose dissolution rate but increase the cellulose solubility.

1. 緒言

無毒性、生分解性、生体適合性に優れるセルロースは、人体や環境にやさしい製品（コンタクトレンズ、創傷被覆材、プラスチック代替材料）への幅広い応用が期待されており[1-3]、これら製品化にはまずセルロースを溶媒（例、イオン液体：IL）に溶解させる必要がある。一方、圧力には多くの利点があり、共有結合を破壊しない、比較的省エネルギー、ムラなく均一にかけることができる、特定の溶質の溶解度を高めることができる、などが挙げられる。そのため、セルロースのILへの溶解度に圧力が与える影響が興味深いのが、実験的にこれを調べることは難しい。そこで我々は、分子動力学（MD）シミュレーションを用いて、セルロースのイオン液体への溶解挙動に対する高圧効果を調べることにした。

2. 実験

全原子分子動力学(AA-MD)シミュレーションは Gromacs 2023.4 を使用し、溶媒には IL 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate ([EMIm][OAc])と共溶媒 dimethyl sulfoxide (DMSO)を用いた。

2-1. 高圧力下でのセルロース溶解速度

セルロース結晶（Iβ結晶、重合度8のセルロース鎖36本）の周りに1500組のILと2180分子のDMSOを配置した。そして系の平衡化後、NPT 1000 ns, 500 K, 各圧力（0.1, 200, 400,

600, 800, 1000MPa) で溶解過程をシミュレートした。

2-2. 高圧力下でのセルロース溶解度

セルロース溶解度は溶解自由エネルギーを求めることで評価した。Umbrella Sampling 法でセルロース 1 本鎖が結晶中に存在する状態から溶解状態までの間 40 状態を温度 500 K、各圧力 (0.1、1000 MPa) で NPT 50 ns の平衡化計算後 NPT 150 ns で計算し、WHAM (Weighted Histogram Analysis Method) により PMF (Potential of Mean Force) を求め、溶解自由エネルギー曲線とした。

3. 結果と考察

3-1. 高圧力下でのセルロース溶解速度

Fig. 1 に各圧力でのセルロース結晶の IL 溶液への溶解シミュレーションを溶解開始から 50, 100, 200 ns 後のスナップショットで示した (溶媒分子は非表示)。結果、圧力が増加するにつれて溶解速度が減少することが観測された。溶媒分子 (IL、DMSO) の自己拡散係数を調べると圧力に対して減少することが観測され、溶媒分子の並進運動の減少がセルロース結晶の溶解速度を低下させた要因の一つだと考えられる。

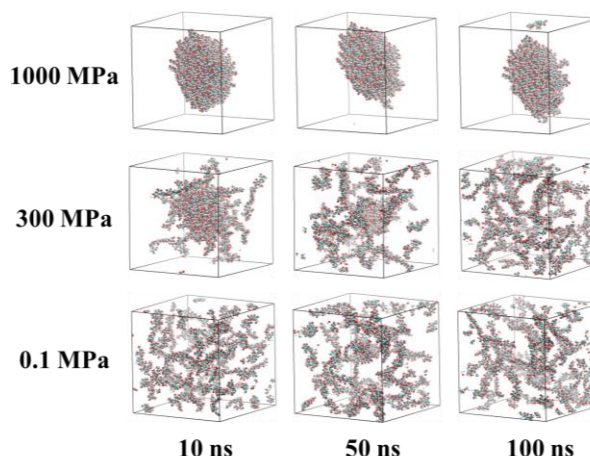


Fig. 1 Snapshots of cellulose dissolution process under each pressure

3-2. 高圧力下でのセルロース溶解度

0.1、1000 MPa で Umbrella Sampling と WHAM 計算を行い、溶解自由エネルギー曲線 (PMF) を求めた (Fig.2)。0.5 nm 付近の最初の谷の部分が 1 本のセルロース鎖が結晶中存在するときのエネルギーである。3.8 ~ 4 nm でのエネルギーを溶解状態でのエネルギーであるとする、溶解自由エネルギーは 0.1、1000 MPa でそれぞれ 30.1、51.9 kJ mol⁻¹ であり、高圧力下では溶解度が増加すると考えられる。

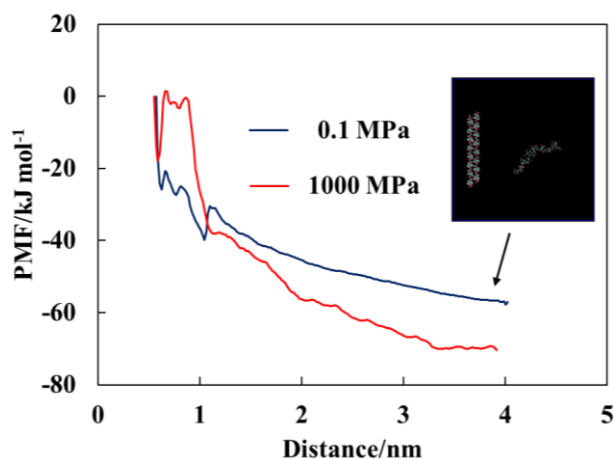


Fig. 2 PMF of cellulose dissolution at 0.1 and 1000 MPa

4. まとめ

本研究ではセルロースのイオン液体への溶解挙動 (溶解速度と溶解度) を分子動力学シミュレーションを用いて調べた。結果、圧力に伴って溶解速度は減少し、溶解度は増加することが示唆された。発表では動径分布関数などを用いて分子論的に考察する。

5. References

- [1] Li J, Mooney DJ. *Nat. Rev. Mater.*, **1**, 16071 (2016).
- [2] Karlgard CC, Wong NS, Jones LW, Moresoli C. *Int. J. Pharm.* **257**,141-51 (2003).
- [3] Basak S, Nanda J, Banerjee A. *J. Mater. Chem.*, **22**,11658 (2012).

双性イオンポリマーによる難溶性薬剤の析出抑制

(金沢大理工)

○松岡沙恵、松田佑也、石崎建、黒田浩介

Anti-Precipitation of Hardly Soluble Drugs by Zwitterionic Polymers

Sae Matsuoka, Yuya Matsuda, Takeru Ishizaki, Kosuke Kuroda

Faculty of Biological Science and Technology, Graduate School of Natural Science and Technology,
Kanazawa University, Kakuma-machi, Kanazawa 920-1192, Japan
kkuroda@staff.kanazawa-u.ac.jp

Hardly soluble drugs precipitate when their solutions are diluted with water. This phenomenon causes that many drugs drop out in cell-culture-based drug screening. It is known that polymers inhibit precipitation of drugs by forming complexes with drugs. We focused on the hydrophilic zwitterionic polymer as the basic structures of new additives to inhibit precipitation of drugs, because zwitterionic polymers are low toxic, and highly designable. However, polymers consisted only of zwitterionic structures were not soluble in drug/DMSO solutions. Therefore, we introduced oligoether unit to zwitterionic polymers and succeed in dissolving them in drug/DMSO solutions. The drug precipitation was inhibited for a short time by the zwitterionic polymer with the oligoether units.

1. 緒言

薬剤候補化合物は水への溶解度が低いものが多く、候補の約 70% は難溶性薬剤との報告がある¹⁾。創薬初期の段階での難溶性薬剤の吸収性・薬効評価は、薬剤をジメチルスルホキシド (DMSO) に溶解させて培地に添加し、プレートで細胞培養する方法で行う²⁾。DMSO は難溶性薬剤を溶解できる有機溶媒の中では低毒性だが、細胞にダメージを与える可能性が示唆されている。そのため、細胞培養による薬剤評価では、難溶性薬剤を DMSO に溶解させた溶液を一般的に 0.1 wt% 以下の低濃度になるように培地で希釈して使用する。しかし、難溶性薬剤は希釈の際に析出し、薬理活性の過小評価および物性評価の不正確さの原因となる³⁾。スクリーニングの際、難溶性薬剤の析出を抑制する添加剤として非イオン性界面活性剤が使用されてきた。しかし、添加剤の研究はほとんど進んでいないため、正しく評価できる化合物の数には限りがある。ポリマーは薬剤と複合体を形成し、難溶性薬剤の析出抑制に効果的であることが知られている⁴⁾。我々は、低毒性かつ高デザイン性という添加剤として魅力的な性質を持ちながら、これまで検討されてこなかった双性イオンポリマーの添加剤への応用を検討した。しかし、双性イオン構造のみからなるポリマーは DMSO に溶解せず、薬剤/DMSO 溶液に添加することができなかった。そこで本研究では、水と有機溶媒への溶解性が高いオリゴエーテル鎖を導入した双性イオンポリマーを合成し、添加剤としての性能を検討した。

2. 結果と考察

オリゴエーテルを導入した poly(ZI-OE₁₃) (Fig.1, OE₁₃ ユニット比率 0, 17, 56, 100 mol%) を合成した。添加剤として必

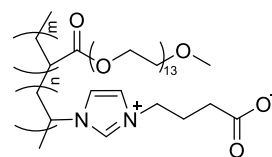


Fig. 1 Structures of poly(ZI-OE₁₃)

要な条件である①難溶性薬剤の高い析出抑制能、②低細胞毒性について、poly(ZI-OE₁₃) の性能を検討した。

① 難溶性薬剤の析出抑制能

難溶性薬剤のモデルとして、エゼチミブを用いた。poly(ZI-OE₁₃) を 4 wt% エゼチミブ/DMSO 溶液に 10 wt% 添加し、純水で 100 倍希釈して析出試験を行った (Fig. 2)。溶液中のエゼチミブ濃度は高速液体クロマトグラフィーで測定した。OE₁₃ ユニット比率が 56 mol% の poly(ZI-OE₁₃) を添加したとき、5 分後のエゼチミブ残存率は 64% であり、高い析出抑制能が示された。しかし、10 分後にはエゼチミブ残存率がほぼ 0% となり、析出抑制効果は長く続かないことも明らかになった。

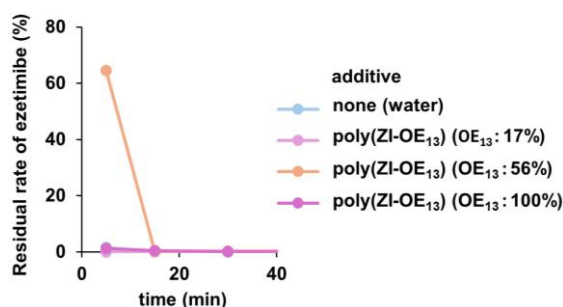


Fig. 2 Residual rate of ezetimibe after 100-times dilution with water from the DMSO/poly(ZI-OE₁₃)/ezetimibe solutions

② 細胞毒性

OE₁₃ ユニット比率が 0, 56, 100 mol% の poly(ZI-OE₁₃) の細胞毒性をマウス線維芽細胞 (mNF) で検証した。poly(ZI-OE₁₃) を 0.1, 1 wt% 添加した培地で mNF を 3 時間培養し、細胞生存率はテトラゾリウム塩 (MTS) を用いて測定した (Fig. 3)。培地への DMSO 添加は、細胞毒性の観点から 1 wt% 程度が上限とされている。そこで、1 wt% DMSO でも同様の実験を行った。OE₁₃ ユニット比率が 0 mol% の poly(ZI-OE₁₃) を 0.1 wt% 添加したとき、生存率は 90% であった。これは DMSO を添加したときの生存率 83% より高く、低毒性であることが確認された。しかし、当該ポリマーは DMSO に溶解せず、添加剤として用いることができない。一方で、高い析出抑制能を示した OE₁₃ ユニット比率が 56 mol% の poly(ZI-OE₁₃) を添加したときの生存率は 62~65% であり、1 wt% DMSO より毒性が高いことが明らかになった。

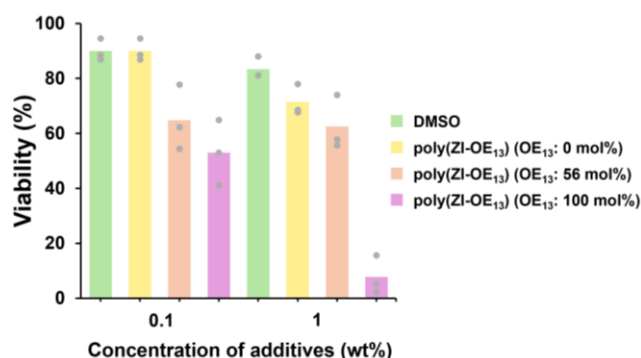


Fig. 3 Cell viability after 3h culturing in the indicated solutions

今回、難溶性薬剤の高い析出抑制能、低細胞毒性の両方を満たすポリマーは見つからなかった。ただし、全体の傾向として poly(ZI-OE₁₃) の OE₁₃ ユニット比率を高めるほど、毒性が高くなることがわかった。このことから、ZI ユニットがポリマーの毒性を下げる効果を持つことが示唆された。

3. References

- 1) J. M. Ting *et al.* *Bioconjug. Chem.* **2018**, *29*, 939.
- 2) C. A. Lipinski *et al.* *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2001**, *46*, 3.
- 3) L. Di *et al.* *Drug Discov. Today.* **2006**, *11*, 446.
- 4) S. Xu *et al.* *Int. J. Pharm.* **2013**, *453*, 36

ワンポットバイオエタノール生産における 双性イオンのアルキルスペーサーの役割

(金沢大理工) ○蜂巢歩、黒田浩介

The role of alkyl-spacer length of zwitterion for one-pot bioethanol production

Ayumi Hachisu, Kosuke Kuroda

Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, Ishikawa, 920-1192, Japan

kkuroda@staff.kanazawa-u.ac.jp

Abstract: One-pot bioethanol production: successive pretreatment of biomass, enzymatic hydrolysis, and fermentation in a single container with a low toxic zwitterion has been developed. However, pretreatment ability of this zwitterion was lower than the ionic liquid commonly used. From this study, it was clarified that the extension of alkyl-spacer length of zwitterion is effective for improving pretreatment ability. However, inhibitory effect on cellulase and toxicity to yeast were increased.

1. 緒言

植物バイオマス由来のバイオエタノールはエタノールに変換するまでに多くのエネルギーコストが必要となるため、実用化には至っていない。これは、植物バイオマスの前処理・糖化・発酵を段階的に行う必要があるためである。この課題の解決に向けて、1つの容器でエタノール変換を行うプロセス（ワンポットプロセス）の開発が望まれていた。その中で、当研究室で低毒性かつセルロース溶解能をもつ液体の双性型イオン液体（OE₂imC₃C; Fig. 1）が開発され、ワンポットプロセスが達成された¹⁾。しかし、OE₂imC₃Cは従来のイオン液体と比べ前処理能が低いことが明らかとなり、ワンポットプロセスの実用化に向けた課題となった²⁾。

そこで本研究では、双性型イオン液体のスペーサー長に着目し（Fig. 1）、前処理能の改善を試みた。また、ワンポットプロセスに向けて、酵素活性阻害と酵母への毒性についても調査した。

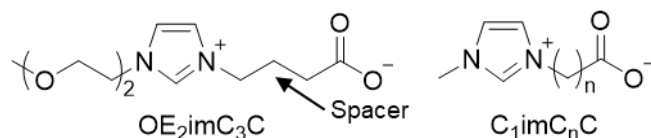


Fig. 1 Structures of zwitterions (n=3, 4, 5, 6, 7, 9).

2. 結果と考察

セルロース溶解能の評価

今回合成した双性型イオン液体はすべて固体であったため、100℃でDMSOに溶かし微結晶セルロースの溶解度を調査した。OE₂imC₃Cでは12 wt%であったのに対してC₁imC₅CとC₁imC₇Cでは17 wt%、C₁imC₉Cでは16 wt%であり、セルロース溶解能の改善が確認された。しかし、C₁imC₄C、C₁imC₆Cについては、100℃ではDMSOに溶けず、120℃では溶解したが、その溶解能はOE₂imC₃Cに比べ低かった。これは、偶奇効果の影響である可能性がある。

前処理能の評価

バガスを 10 wt%、双性型イオン液体/DMSO (4/6 w/w) 溶液中で 100 °C で、24 時間前処理した。その後、加水分解後のグルコース収率を測定し、前処理能を評価した。OE₂imC₃C、C₁imC₃C で前処理した場合のグルコース収率は 54%であったのに対して、C₁imC₅C、C₁imC₇C の場合は 67%、66% と前処理能は向上した (Table 1)。よって、スペーサーの調節は前処理能の向上に効果的なアプローチであることが示された。また、C₁imC₉C の場合は 58%であり、スペーサーが長すぎる場合には、前処理能が低下した。一方で、イオン液体 (1-ethyl-3-methylimidazolium acetate) の場合は 73%であり、双性型イオン液体の前処理能は劣っていたが、その差は縮まった。

酵素活性阻害効果

双性型イオン液体を 0.5 M 含む酢酸緩衝液 (200 mM, pH 5.0) に、微結晶セルロースと糖化酵素を加え、24 時間加水分解した。酢酸緩衝液のみの場合のグルコース収率から、相対的な酵素活性を算出し評価した。その結果、スペーサーが伸びるにつれて活性阻害が大きくなった (Table 1)。これは、スペーサーの延長による非極性部位の増加が関係していると考えられる。今後、スペーサーの調節による前処理能の向上は維持しつつ、低活性阻害な双性型イオン液体を開発する必要がある。

酵母への毒性

双性イオンを 0.5 M 含む YPD 培地に、耐熱性酵母 (*Kluyveromyces marxianus* DMKU3-1042 株) を初期 OD₆₀₀ が 0.2 になるように継代し増殖率を測定した。YPD 培地のみを用いた増殖 8 時間後の OD₆₀₀ から、相対的に評価した。その結果、スペーサー長が 3 や 4 の場合は 0.7 以上であり低毒性であった

(Table 1)。しかし、それ以上のスペーサーでは、スペーサーが伸びるにつれて毒性が高くなった。双性型イオン液体は細胞膜に非浸透性であるため低毒性であると報告されている。今回の結果は、スペーサーの延長により非極性部位が増加し、細胞膜に入りこみやすくなったことが要因の可能性がある。

Table 1 Pretreatment abilities, inhibitory effect on cellulase activity and toxicity to yeast

	Glucose yield (%) ^a	Relative cellulase activity ^b	Relative OD ₆₀₀ ^b
-	16	1.00	1.00
OE ₂ imC ₃ C	54	0.34	0.71
C ₁ imC ₃ C	54	0.41	0.89
C ₁ imC ₄ C	-	0.32	0.86
C ₁ imC ₅ C	67	0.16	0.40
C ₁ imC ₆ C	-	0.10	0.30
C ₁ imC ₇ C	66	0.05	0.17
C ₁ imC ₉ C	58	0.02	0.14
[C ₂ mim]OAc	73	0.14	0.16

^a after 24h, 100 °C pretreatment and 72 h hydrolysis

^b at 0.5 M zwitterions or an ionic liquid

3. References

- 1) K. Kuroda *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 139, 16052-16055 (2017).
- 2) A. Hachisu *et al.*, *New J. Chem.*, in press

イオン液体研究会 賛助会員一覧

関東化学株式会社

広栄化学株式会社

富士化学株式会社

株式会社 E s 1

出光興産株式会社

エボニック ジャパン株式会社

三洋化成工業株式会社

第一工業製薬株式会社

蝶理株式会社

東京化成工業株式会社

日清紡ホールディングス株式会社

株式会社日本触媒

日本特殊化学工業株式会社

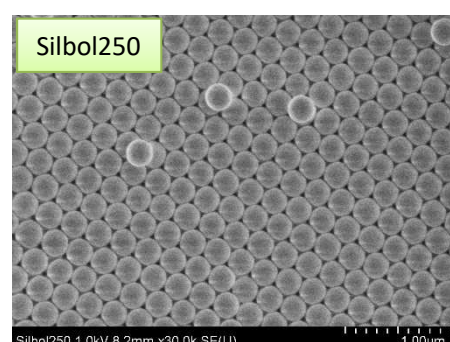
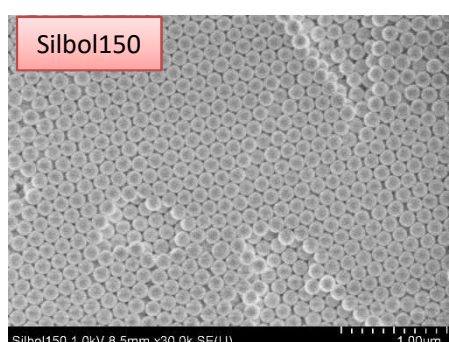
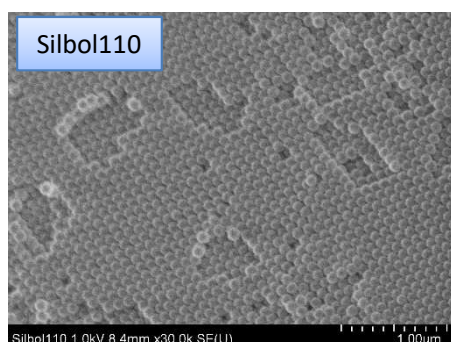
日本乳化剤株式会社

贊助會員廣告

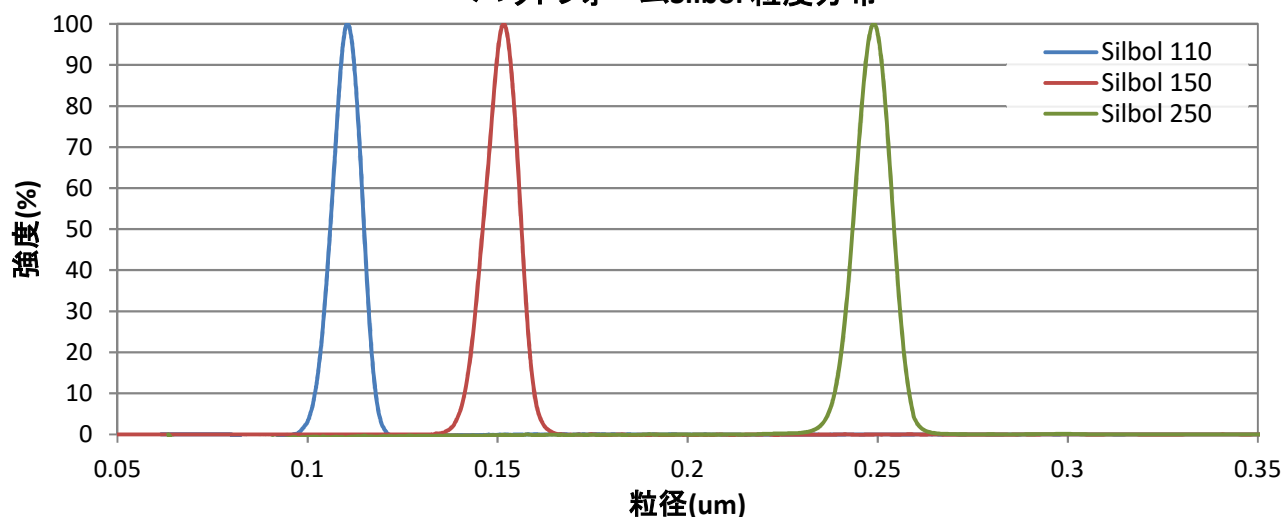
単分散球状シリカ粒子 ハウトフォームSilbol

ハウトフォームSilbolはケイ酸ソーダ(水ガラス)を出発原料にした単分散球状シリカ粒子です。製法には積層法を採用しnmレベルでの粒径制御およびバラツキ制御に成功しました。お客様がご希望される粒子径にてご提供致します。製品形状はスラリータイプと粉末タイプをご用意できます。是非、ご利用下さい。

製品名	ハウトフォームSilbol-EX 他		ハウトフォームSilbol
製品形状	スラリー		粉末
平均粒子径(CPS)	100~300 nm (10nmピッチ / 左記範囲外の粒径も一部対応可)		
平均粒子径規格幅	±5 nm		
標準偏差(CV値)	10%以下		
溶媒	水	アルコール(選択可)	
濃度	20,25,30,40 wt%	20,25,30,40 wt%	
pH	pH任意設定可能		
導電率(μS/cm)	50,100,500		
荷姿	20kg/ドラム缶	20kg/ドラム缶	1kg~



ハウトフォームSilbol 粒度分布



問い合わせ先：富士化学(株)ハウトフォーム事業部
 ハウトフォーム枚方：〒573-0003大阪府枚方市出屋敷西町1-35-1 tel:072(849)6551 (内田/川中)
 ハウトフォーム中津川：〒509-9132岐阜県中津川市茄子川字中垣外1683-1880 tel:0573(68)7222 (今井)

分析・計測技術によるトータルソリューションカンパニー

Es1

Simple is Best

連絡先

電話 090-1784-6088

メール es1-info@es1.co.jp

URL <http://www.esi.co.jp>

ラマン分光計



純水装置
純水装置も取扱ってます。



Es-Raman

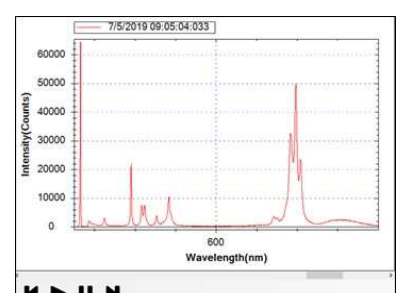
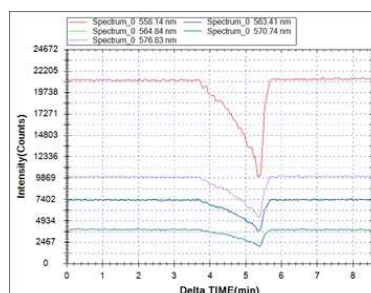
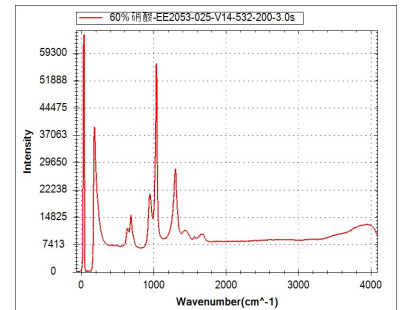
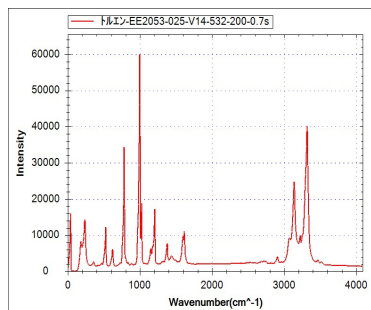
ラマン分光で測定を変えてみませんか？

- ☆短時間測定:数秒～
- ☆容器の外から測定が可能
- ☆水の影響を受けない
- ☆定性・定量・不純物・時間変化測定が可能
- ☆日本語対応ソフト
- ☆低価格・高感度
- ☆お客様に要望(感度、分解能、波数範囲)に合わせた装置提供

※3波長のデモ機で評価いたします。

	レーザー波長 (nm)		
	360	532	785
測定範囲 (cm ⁻¹)	456-6039	400-4091	175-2831
レーザー出力 (mW)	50	200	600
レーザー可変	可	可	可
分解能 (cm ⁻¹)	18	11	7
SNR	500	500	500
ダイナミックレンジ	5000	5000	5000
露光時間 (秒) *	24	24	24
分光器	CCD冷却裏面入射 0°C冷却(室温-25°C)	CCD冷却裏面入射 0°C冷却(室温-25°C)	CCD冷却裏面入射 0°C冷却(室温-25°C)
ファイバーコネクタ	SMA905	SMA905	SMA905
ソフト言語	日本語、英語	日本語、英語	日本語、英語
インターフェース	USB2.0	USB2.0	USB2.0

※露光積算測定が可能のため長時間測定が可能



みんなイキイキ
働いてるね

地球環境を
大切に
してるんだって

健康に
役立つものも
作ってるんだ

わたし、
この会社がスキ！

化学は世界を楽しくする。



第一工業製薬

本社・研究所 601-8391 京都市南区吉祥院大河原町5 Tel.075-323-5911
東京本社／大阪支社／名古屋支店／九州支店／四日市工場／大瀧工場／滋賀工場

www.dks-web.co.jp

229



日本乳化剤株式会社
NIPPON NYUKAZAI CO., LTD.

社会的課題を解決する意志のもとに、魅力ある製品を生み出し、
持続的に成長する会社を目指しています

バイオマス資源の有効活用や
再生セルロース繊維の紡糸プロセスの省力・省エネ化に！

『セルロース溶解用イオン液体』

日本乳化剤では多種多様なイオン液体を取り扱っており
幅広い用途・分野でご使用いただいております

その他にも、お客様のご要望に合わせて
イオン液体構造のカスタマイズも可能です

<お問い合わせ先>

日本乳化剤株式会社 技術研究本部 研究推進部

Tel: 044-266-8980 Mail: rmd@nipponnyukazai.co.jp

公式HP: <https://www.nipponnyukazai.co.jp/>

イプロス: <https://premium.ipros.jp/nipponnyukazai/>

第 14 回イオン液体討論会 実行委員会

実行委員長

金久保 光央 (産業技術総合研究所)

実行委員

児玉 大輔 (日本大学)

高奈 秀匡 (東北大学)

金子 泰 (東北大学)

五舛目 清剛 (産業技術総合研究所)

河野 雄樹 (産業技術総合研究所)

第 7 回若手の会 実行委員会

実行委員長

山本 貴之 (京都大学)

実行委員

北田 敦 (東京大学)

本林 健太 (名古屋工業大学)

第 14 回イオン液体討論会 **要旨集**

発行日： 2024 年 11 月 11 日 (月)

発行人： 第 14 回イオン液体討論会 実行委員会

連絡先： Email : 14thmeeting @ilra.jp
