

令和 2 年 5 月 29 日現在

機関番号：35302

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K18284

研究課題名(和文)相分離と結晶化の競合による多孔性イオン液体ゲルの作製とゲル化機構の解明

研究課題名(英文)Preparation of porous polymer/ionic liquid gels by competition between phase separation and crystallization

研究代表者

大坂 昇(Osaka, Noboru)

岡山理科大学・理学部・准教授

研究者番号：80550334

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文):本申請者は、フッ素系結晶性高分子とイオン液体からなる溶液が高リチウム塩濃度において相分離を起こすことを見出した。この発見を契機として、相分離と結晶化の競合で多孔性のイオン液体ゲルが作成できることを明らかにし、その機構解明を行なった。相分離温度と結晶化温度の詳細な相図の作成や熱物性の解明を行い、相分離はリチウム塩濃度が20wt%以上で出現すること、大幅な融点の上昇は相互作用パラメータの上昇に由来することを明らかにした。また、リチウム塩がイオン液体のアニオンと錯体を形成し、アニオンによるPVDFへの溶媒和が減少することでPVDFがエネルギー的に不安定化し、その結果相分離が起きることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

イオン液体は不揮発性や不燃性をもつためリチウムイオンポリマー二次電池の次世代電解液として期待されている。一方、フッ素系結晶性高分子を用いたゲル電解質には多くの応用開発例があるにも関わらず、イオン液体を溶媒とした新規ゲル電解質では、そのゲル化機構の詳細はほとんど報告されていない。我々が発見したアルカリ金属塩による相分離の発生と多孔性イオン液体ゲルの形成は、冷却時の結晶化と競合することで網目の階層構造を大きく制御する手法となり得る。さらに、散乱法や分光法による熱物性や相分離発生機構の詳細な解明は、ゲルの構造物性制御とその分子設計の確立のための基礎的指針となると期待できる。

研究成果の概要(英文):We found that a solution consisting of a fluorine-based crystalline polymer (PVDF) and an ionic liquid caused phase separation at a high lithium salt concentration. With this discovery, it was clarified that porous ionic liquid gel can be formed by competition between phase separation and crystallization, and the mechanism was studied. First, a detailed phase diagram of the phase separation temperature and the crystallization temperature was drawn, and the thermal properties were investigated. It was shown that the phase separation appeared at a lithium salt concentration of 20 wt% or more, and that the drastic increase in the melting point was caused by the increase in the interaction parameter. It was also clarified that PVDF was solvated by the anion of the ionic liquid, and the lithium salt formed the complex with anion of the ionic liquid, which energetically destabilized PVDF.

研究分野：高分子物理化学

キーワード：イオン液体 ゲル 相分離 結晶化 多孔体 溶媒和 高分子

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

イオン液体はカチオンとアニオンからなる常温で液体の塩の総称であり、不揮発性や不燃性をもつことからリチウムイオンポリマー二次電池の次世代電解液として期待されている。しかし、フッ素系結晶性高分子をバインダー等に用いた従来のゲル電解質には多くの応用開発例があるにも関わらず、イオン液体を溶媒とし、フッ素系結晶性高分子をバインダー等に用いた新規ゲル電解質ではゲル化機構の詳細はほとんど報告されていない。イオン液体は構成イオン間にクーロン力が働いており、リチウムイオンの存在は構成イオンの溶媒和構造を大きく変化させることに着想を得て、リチウム塩濃度に依存したイオン液体ゲルのゲル化機構の基礎的解明に着手した。リチウム塩濃度を変えて高温溶解時からの冷却によりゲルを作製したところ、高リチウム塩濃度において空孔をもつ特異な球晶の 3 次元なネットワークからなるゲルが形成されることを見出した。

2. 研究の目的

ゲル化は高分子鎖がゲルの 3 次元ネットワーク構造を形成する動的な過程であり、その最終構造がゲルの様々な物性を決定する。そのため、ゲルの物性制御やその分子設計指針の確立のためにはゲル化機構の理解が重要である。上記の空孔をもつ球晶からなるゲル化機構の解明を目的に、結晶化と相分離の競合の観点からゲルの階層構造や溶媒和に着目した構造解析を行なった。

3. 研究の方法

イオン液体は 1-エチル-3-メチルイミダゾリウム ビス(トリフルオロメタン sulfonil) アミド ($[C_2mim][TFSA]$ 、99.5% : Merck 製) を、リチウム塩はリチウムビス(トリフルオロメタン sulfonil) アミド (LiTFSA、99% : Aldrich 製) を用いた。PVDF ($M_w = 2.2 \times 10^5$ g/mol, $M_w/M_n = 2.2$: クレハ製) を $[C_2mim][TFSA]$ に 30wt% で混合し、LiTFSA と共に 210°C で十分に溶解した後、 110°C に保持することで PVDF を結晶化させた。球晶の成長過程は偏光顕微鏡 (BX-53P : オリンパス製) を用いて観察した。試料断面の形状は、アセトンでイオン液体を置換し、 20°C で一晚真空乾燥させた後に、走査型電子顕微鏡 (SEM、JSM-6490 : JEOL 製) で観察した。熱物性は示差走査熱量測定 (DSC、Q10 : TA Instruments 製) を用いて、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で評価した。結晶構造や分子間の相互作用の評価には、加熱透過セルを設置したナノスケール動的構造評価 X 線システム (Nano-Viewer : リガク製)、及びフーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR、Nicolet is50 : Thermo Scientific 製) などをそれぞれ用いた。

4. 研究成果

図 1 に PVDF/ $[C_2mim][TFSA]$ /LiTFSA の偏光顕微鏡による観察結果を示す。LiTFSA の濃度が 20 wt% 以上では、図 1(a) に示すように、PVDF の融点以上の温度にて相分離に由来する球状ドメインが出現することが明らかにされた。また、相分離出現後に冷却して結晶化を起こすことで、モザイク状の球晶構造が観察された (図 1(b))。SEM を用いてこの特異な球晶構造を詳細に観察すると、図 1(c) に示すように球晶内部に多数の空孔が形成していることが明らかにされた。このため、高濃度のリチウム塩を添加して UCST 型の相分離と結晶化を競合させることで、多孔性のイオン液体ゲルを作成できることが明らかにされた。

偏光顕微鏡観察より決定した UCST 型の相分離の出現温度と結晶の融点からなる相図を図 2 に示す。融点は DSC 測定により決定した。相分離温度は LiTFSA の濃度が 20 wt% を境に観察することができた。一方、融点は LiTFSA の濃度に依存して上昇することが明らかにされた。また、

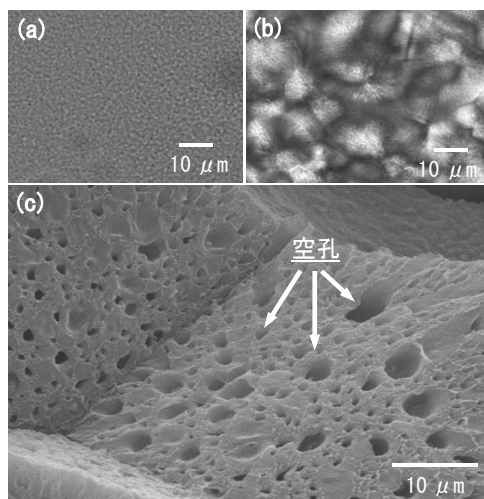


図 1 (a) 高温溶解時 (150°C) の相分離構造、(b) 120°C で結晶化させた時の球晶構造、(c) 多孔性イオン液体ゲルの SEM 写真

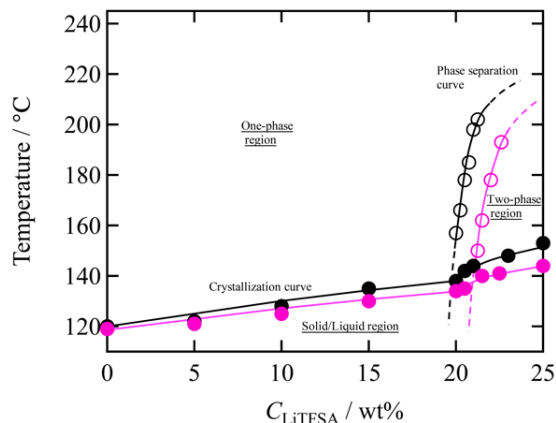


図 2 PVDF/イオン液体/LiTFSA の相図. 白抜き丸は相分離温度、塗りつぶした丸は結晶化温度に対応. 黒色は $[C_2mim][TFSA]$ 、赤紫色は $[C_2dmim][TFSA]$ を溶媒に用いたことに対応.

相分離の出現機構の解明を目的に、イミダゾリウムカチオンの C2-H の H をメチル化した 1-ethyl-2,3-dimethylimidazolium

bis(trifluoromethylsulfonyl)amide) ([C₂dmim][TFSA]) を用いて同様な相図を作成した。[C₂dmim][TFSA] の C2-H は水素結合を形成し得ることが知られている。そのため、イミダゾリウムカチオンと PVDF との溶媒和が PVDF の溶解性を決定しているのならば、[C₂dmim][TFSA] を溶媒に用いた場合に相分離温度は上昇すると考えた。しかし、実際には [C₂dmim][TFSA] を溶媒とした場合には相分離温度は低下した。この結果は、[C₂dmim][TFSA] を用いることで PVDF の溶解性が向上したと考えることができる。さらに、この PVDF の溶解性の向上にはイオン液体のカチオンではなくアニオンが重要な役割を担っていることが示唆された。

また、球晶成長に着目した偏光顕微鏡による観察結果を図 3 に示す。LiTfSA の濃度が上昇するにしたがい、球晶サイズは短時間側で大きく増加することが明らかにされた。LiTfSA の濃度が上昇すると相分離が起こることから示されるように、LiTfSA の濃度の上昇で PVDF への溶媒和が減少し、PVDF が不安定化していると考えられる。そのため、LiTfSA の濃度が上昇すると不安定化した PVDF の結晶化が促進されたためだと考えられる。

相分離の発生機構の解明の前に、まずは LiTfSA による融点上昇の機構解明を行なった。SAXS 測定の結果を図 4 に示す。PVDF のラメラ結晶の長周期に由来する散乱ピークは LiTfSA の濃度を上昇させると、高波数側へとシフトすることが示される (図 4 上)。この結果はそれぞれの SAXS 曲線をフーリエ変換して得られた相関関数からも示される (図 4 下)。このため、融点の上昇はラメラ結晶の厚化に起因していないことが明らかにされた。一方で、LiTfSA の濃度の上昇は相分離を引き起こす。この際に相互作用パラメータが増加する。Nishi-Wang の理論 (*Macromolecules*, 1975, 8, 909-915) によると、2 成分系の融点は相互作用パラメータが増加すると上昇する。そのため、LiTfSA の濃度の上昇による PVDF の融点の上昇は、PVDF のラメラ結晶の厚化ではなく、相互作用パラメータの増加に起因していると考えられた。また、低波数側での散乱強度の傾きのべき乗が相分離の出現濃度を境に、-1 から -2 へと変化した。これは PVDF の結晶の形態が棒状から板状へと変化したことを示唆していると考えられる。

相分離の発生機構の解明を目的に、PVDF の融点よりも高温の 190 °C にて、LiTfSA の濃度を変えて赤外分光を行なった結果を図 5 に示す。まず、3130 cm⁻¹ 近傍の [C₂mim] カチオンの C-H 伸縮振動に由来するスペクトルの結果から考察する。[C₂mim][TFSA] 単独の系に PVDF を添加するとピーク位置は高波数側へとシフトした。PVDF と [C₂mim] との相互作用はほとんどなく、[TFSA] アニオンが PVDF と溶媒和することで、[C₂mim] と [TFSA] との相互作用が減少したためだと考えられる。また、LiTfSA を加えても同様の傾向を示した。Li イオンは [TFSA] と錯体を形成することが知られている (*J. Phys. Chem. B*, 2011, 115, 12179-12191)。そのため、[TFSA] が Li イオンに強く束縛され、[C₂mim] と [TFSA] との相互作用がさらに減少したのと考えられる。実際に、1350 cm⁻¹ 近傍の [TFSA] の SO₂ の非対称伸縮振動のスペクトルでは、PVDF の添加でピーク位置は低波数側へとシフトし、LiTfSA を加えるとさらに低波数側へとシフトすることが明らかにされた。[TFSA] と Li イオンとの錯体形成に関しては、ラマン散乱測定の結果により確認を行なっている。PVDF 由来のスペクトルに注目すると、[C₂mim][TFSA] との混合で低波数側へとピークがシフトするが、LiTfSA を加えると溶媒和が減少することでピーク位置が高波数側へとシフトすることが確認できた。これらの赤外分光とラマン散乱との結果から、PVDF は [TFSA] による溶媒和によりイオン液体に溶解するが、LiTfSA の添加で [TFSA] が Li イオンと錯体を形成し、PVDF への溶媒和が減少することで相分離が発生したと考えられる。

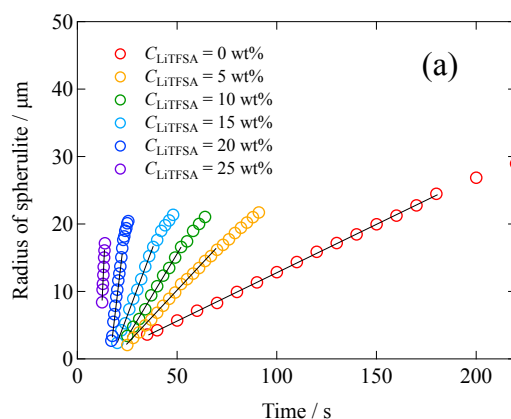


図 3 LiTfSA 濃度に依存した PVDF/[C₂mim][TFSA]/LiTfSA の球晶サイズの時間変化。

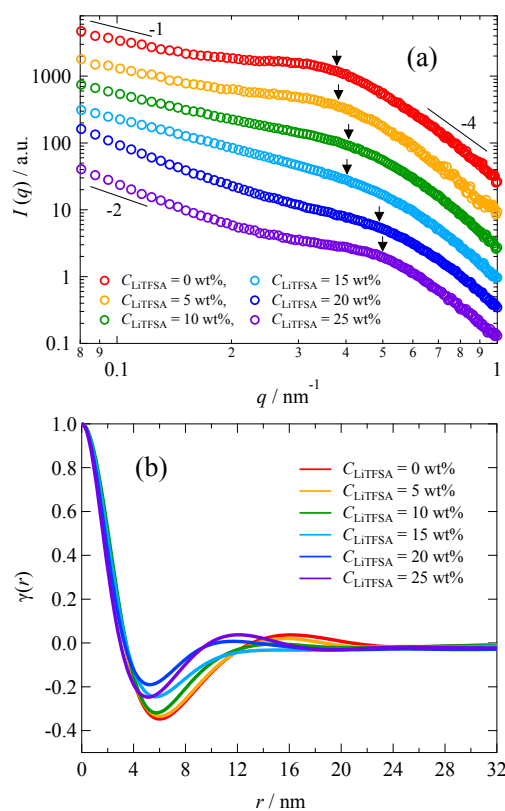


図 4 LiTfSA 濃度に依存した PVDF/[C₂mim][TFSA]/LiTfSA の SAXS 曲線 (上) と相関関数 (下)。矢印はラメラ結晶の長周期のピーク位置に対応。

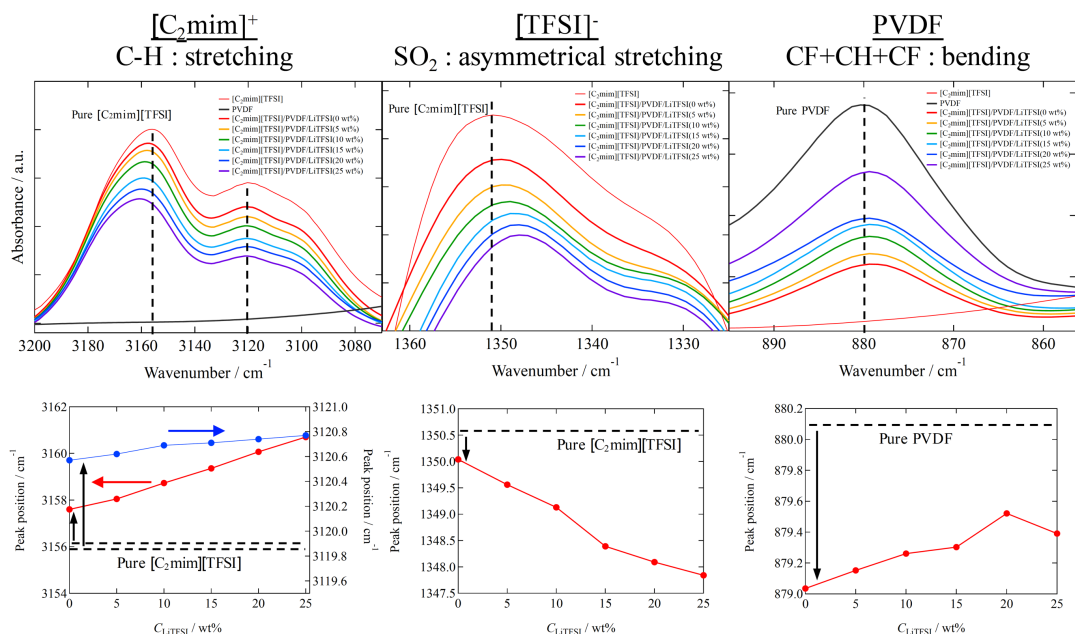


図5 PVDFの融点より高温の190°Cにおける、LiTFSI濃度に依存したPVDF/[C₂mim][TFSI]/LiTFSIの赤外分光の結果。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 4件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Noboru Osaka, Kenta Okauchi, Yuhei Eki, Yukihiro Noda	4. 巻 297
2. 論文標題 Unexpected cosolvency of water on poly(propylene glycol) in hydrophobic ionic liquid	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Colloid and Polymer Science	6. 最初と最後の頁 1375 ~ 1381
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1007/s00396-019-04551-0	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 大坂 昇	4. 巻 67
2. 論文標題 階層構造から読み解くゴムのひみつ	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 化学と教育	6. 最初と最後の頁 120 ~ 121
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.20665/kakyoshi.67.3_120	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Osaka Noboru, Minematsu Yuichi, Tosaka Masatoshi	4. 巻 8
2. 論文標題 Influence of lithium salt-induced phase separation on thermal behaviors of poly(vinylidene fluoride)/ionic liquid gels and pore/void formation by competition with crystallization	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 40570 ~ 40580
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8RA08514E	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 大坂 昇	4. 巻 91
2. 論文標題 結晶性フッ素樹脂との相溶ブレンドによるアクリルゴムの同時的な高強度化・高延性化	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 日本ゴム協会誌	6. 最初と最後の頁 309 ~ 315
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.2324/gomu.91.309	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Osaka Noboru, Hamamoto Keiji	4. 巻 141
2. 論文標題 Simultaneous stiffening, strengthening and toughening of poly(vinylidene fluoride)/propylene carbonate gels by thermal annealing near peak melting temperature	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 132 ~ 142
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.03.003	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計23件 (うち招待講演 5件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 大坂 昇
2. 発表標題 ゲル、エラストマーの同時的な高強度化・高延性化と小角散乱法を基軸としたナノ構造解析による機構解明
3. 学会等名 第138回配合技術研究分科会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大坂 昇
2. 発表標題 外場や第3成分による高分子溶液の多様な相転移挙動
3. 学会等名 日本分析化学会中国四国支部宇部・山陽小野田地区講演会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Noboru Osaka, Kenta Okauchi, Yuhei Eki, Yukihiro Noda
2. 発表標題 Unexpected cosolvency of water on poly(propylene glycol) in hydrophobic ionic liquid
3. 学会等名 The 16th Pacific Polymer Conference (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 谷 勇輝、峰松 祐一、大坂 昇
2. 発表標題 アルカリ金属塩の添加による高分子/疎水性イオン液体溶液の相分離と結晶化との競合
3. 学会等名 第34回中国四国地区高分子若手研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 野田 侑喜尋、益 優平、大坂 昇
2. 発表標題 末端疎水化によるPPG/疎水性イオン液体/水の共良溶媒性の解明
3. 学会等名 第34回中国四国地区高分子若手研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 三枝 瑠唯、大坂 昇
2. 発表標題 高純度の脂肪酸や油脂を溶媒とした食品用高分子オレオゲルのゲル化機構の解明
3. 学会等名 第34回中国四国地区高分子若手研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大坂 昇
2. 発表標題 高分子溶液の多様な相転移挙動
3. 学会等名 日本分析化学会第68年会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 谷 勇輝、大坂 昇
2. 発表標題 アルカリ金属塩の添加による高分子/イオン液体溶液の相分離と結晶化との競合
3. 学会等名 日本分析化学会第68年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 柏原 峻汰、大坂 昇
2. 発表標題 セルロースナノ結晶を添加したメチルセルロース水溶液のゲル化学動
3. 学会等名 ゴム協会2019年年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 武田 奈津子、大坂 昇
2. 発表標題 2次元WAXS/SAXS測定によるACM/PVDF相溶ブレンドの同時的な高強度化・高延性化機構の解明
3. 学会等名 ゴム協会2018年年次大会
4. 発表年 2018年～2019年

1. 発表者名 越智 拓海、大坂 昇
2. 発表標題 セルロースナノ結晶を補強剤としたアクリルゴムの力学物性と耐油性
3. 学会等名 ゴム協会2018年年次大会
4. 発表年 2018年～2019年

1. 発表者名 大坂 昇、武田 奈津子
2. 発表標題 フッ素樹脂との相溶ブレンドによるアクリルゴムの同時的な高強度化・高延性化
3. 学会等名 第28回エラストマー討論会
4. 発表年 2018年～2019年

1. 発表者名 大坂 昇
2. 発表標題 結晶構造制御によるゲル、エラストマーの同時的な高強度化・高延性化
3. 学会等名 第48回エラストマーの補強研究分科会（招待講演）
4. 発表年 2018年～2019年

1. 発表者名 武田 奈津子、大坂 昇
2. 発表標題 延伸下でのその場WAXS/SAXS測定によるゴム/結晶性高分子ブレンドの同時的な高強度化・高延性化機構の解明
3. 学会等名 第28回エラストマー討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 大坂 昇、浜本 桂司
2. 発表標題 Self-nucleation法による結晶性高分子ゲルの同時的な高強度化・高延性化
3. 学会等名 第28回エラストマー討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Osaka Noboru, Hamamoto Keiji
2. 発表標題 Simultaneous stiffening, strengthening and toughening of PVDF/propylene carbonate gels by self-nucleation techniques
3. 学会等名 第28回エラストマー討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 石原 孝明、大坂 昇
2. 発表標題 NIPA/オレイン酸共重合ゲルによる疎水性物質の補集特性
3. 学会等名 第32回中国四国地区高分子若手研究会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 岡内 健太、大坂 昇
2. 発表標題 PPGに対する疎水性イオン液体/水の共良溶媒性
3. 学会等名 第32回中国四国地区高分子若手研究会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 大坂 昇
2. 発表標題 結晶構造制御によるゲル、エラストマーの同時的な高強度化・高延性化
3. 学会等名 平成29年度 広島ゴム技術員会10月例会 兼 第4回広島高分子材料研修会（招待講演）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 峰松 祐一、大坂 昇
2. 発表標題 結晶化と相分離の競合による多孔性イオン液体ゲルの作製と構造物性
3. 学会等名 第66回高分子討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 武田 奈津子、大坂 昇
2. 発表標題 フッ素樹脂との相溶ブレンドによるアクリルゴムの同時的な高強度・高延性化
3. 学会等名 第66回高分子討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 峰松 祐一、大坂 昇
2. 発表標題 結晶化と相分離が競合したイオン液体ゲルの結晶構造と熱物性
3. 学会等名 第66回高分子学会年次大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 大坂 昇、足立 真規
2. 発表標題 フッ素樹脂との相溶ブレンドによるアクリルゴムの同時的な高強度・高延性化
3. 学会等名 ゴム協会2017年年次大会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 大坂昇 (分担執筆)	4. 発行年 2018年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 691
3. 書名 ゲル化・増粘剤の使い方、選び方 事例集	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----