

令和 4 年 6 月 24 日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2021

課題番号：20K15349

研究課題名（和文）超分子相互作用とナノ相分離構造の制御を利用した自己修復イオンゲルの創製

研究課題名（英文）Self-healing ion gels based on supramolecular interactions and nanophase separation

研究代表者

玉手 亮多（TAMATE, Ryota）

国立研究開発法人物質・材料研究機構・エネルギー・環境材料研究拠点・独立研究者

研究者番号：70812759

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：これまでに合成した、イオン液体中で発現する高分子間の水素結合を利用した物理架橋イオンゲルは、力学強度が低いという問題があった。本研究では、高分子構造内における水素結合のアクセプター・ドナーとなる官能基の化学構造を最適化することで、これまでに報告された高分子ゲルの中でもトップクラスの力学強度を持つイオンゲルを創製した。

また当初予期しなかった発見として、イオン液体を溶媒とするビニルモノマーのin situラジカル重合によって生成される超高分子量ポリマーの絡み合いを利用した、耐湿性が高く室温での迅速な自己修復性を有する全く新しいイオンゲルを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水素結合を利用した高強度イオンゲルは、様々な種類のイオン液体系に適用可能であるため、高強度ゲル電解質としてアクチュエータや二次電池といった電気化学デバイスへの幅広い応用が期待できる。また、超高分子量ポリマーの絡み合いを利用した超高分子量イオンゲルは、特殊な官能基を用いておらず汎用性が高い材料設計概念であることから、今後自己修復機能の発現メカニズムなどの力学機構を解明することで、イオン液体にとどまらずハイドロゲル・オルガノゲル・エラストマーなど幅広い高分子系において超高分子量ポリマーの絡み合いを利用した機能性高分子材料を創製できると考えられる。

研究成果の概要（英文）：Physically crosslinked ion gels synthesized in the past using hydrogen bonding in ionic liquids had a problem of low mechanical strength. In this study, by optimizing the chemical structure of the functional groups that serve as acceptors and donors of hydrogen bonds within the polymer structure, we have developed tough ion gels with mechanical strength that is among the highest reported for polymer gels to date.

In addition, by utilizing the entanglement of ultrahigh molecular weight polymers formed by in situ radical polymerization of vinyl monomers in ionic liquids, we have discovered a completely new class of ion gels with high moisture resistance and rapid self-healing ability at room temperature.

研究分野：機能性高分子材料

キーワード：イオン液体 イオンゲル 超分子結合 ナノ相分離構造 自己修復性

1. 研究開始当初の背景

イオン液体はカチオン・アニオンのみから構成され室温(典型的には 100 °C 以下)で液体となる塩と定義される。イオン液体は水、有機溶媒などの通常の分子性液体と異なり、高いイオン伝導性、不揮発性、難燃性などのユニークな特性を示す。このため、イオン液体は水、有機溶媒に次ぐ第3の溶媒として注目されてきた。イオン液体を高分子などで擬固体化した「イオンゲル」は揮発に伴う物性変化がない安定性の高い固体電解質であり、ウェアラブル機器などの次世代電気化学デバイスへの応用が期待されている[1]。

イオンゲルが分子性液体を溶媒とする高分子ゲルと異なり特徴的な点は、イオン液体のカチオン・アニオン間に加え、高分子とカチオン・高分子とアニオンとの相互作用が競合する点である。そのためイオン液体中の高分子の相互作用に関しては未解明な点が多く、特にイオン液体中で発現する水素結合などの超分子相互作用の支配因子に関する研究は殆ど存在しない。研究代表者はこれまでに、水素結合性ブロック共重合体をイオン液体と複合化することで、イオン液体中の高分子ミセル間の水素結合を可逆架橋点とする自己修復イオンゲルを見出した[2]。また水素結合性の異なるイオン液体を用い、自己修復イオンゲルの力学特性は高分子のみならずイオン液体構造の微小な変化にも大きく影響されることを明らかにしている[3]。

しかしながら、超分子相互作用を示す官能基の分子設計に関しては殆ど検討がなされておらず、最適化によるイオンゲルの更なる高機能化の余地は大きいと考えられる。また、従来の自己修復イオンゲルにおいては、自己修復性と耐湿性・耐クリープ性などの背反性能が存在するという問題点が存在した。

2. 研究の目的

研究開始当初においては、下記の2点を研究目的として研究を実施した。

①超分子結合として水素結合、イオン結合に着目する。イオン液体のカチオン・アニオン構造と高分子中の官能基を系統的に変化させ、イオンゲル内に形成される可逆結合点の性質の支配因子を明確化する。可逆結合点の最適化により、耐湿性と自己修復性を両立できる競合的な相互作用、即ち疎水的な性質により水分子との相互作用を抑制しつつ、結合の組み換えにより自己修復性を発現するイオン液体・高分子構造の分子設計と組み合わせを提案する。

②超分子結合を示す官能基を持った高分子鎖およびイオン液体と非相溶な高分子をブロック共重合もしくはグラフト共重合することで、自己修復ドメインと非相溶なドメインをイオンゲル内に導入する。高分子組成・鎖長などを制御することで、様々なナノ相分離構造をイオンゲル中に導入し、相分離構造と力学特性との構造-物性相関を明らかにする。特に、非相溶な2相が連続構造を示す三次元共連結構造をイオンゲルに導入し、自己修復特性と耐クリープ性の両立を達成する。

3. 研究の方法

様々な水素結合ドナー・アクセプター性官能基を有する水素結合性高分子とイオン液体からなるイオンゲル、およびイオン結合性高分子とイオン液体からなるイオンゲルを合成した。合成したイオンゲルに対して、引張試験・粘弾性試験を用いた力学特性評価、サイクリックボルタンメトリー・インピーダンス試験による電気化学特性評価、および示差走査熱量計(DSC)、フーリエ変換赤外分光法(FT-IR)を用いたマイクロ構造評価を実施した。

また、異なるカチオン・アニオンからなるイオン液体に種々のビニルモノマーを溶解させ、熱開始剤量を変化させてラジカル重合を実施した。重合後の分子量およびモノマー転化率をゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)、核磁気共鳴装置(NMR)で確認し、*in situ* で形成したイオンゲルの力学特性を粘弾性測定および引張・圧縮試験により評価した。また全原子分子動力学(MD)シミュレーションによりイオン液体中における高分子の溶存構造解析を行ない、局所的な溶媒和構造を可視化・定量化した。

4. 研究成果

当初の目的に沿って研究を進める中で、イオン液体中で発現する高分子間の水素結合の最適化によって、非常に高強度なイオンゲルを創製することに成功した。また、当初予期しなかった発見として、イオン液体を溶媒とする *in situ* ラジカル重合によって生成される超高分子量ポリマーの絡み合いを利用することで、耐湿性が高く室温での自己修復性を有する全く新しいイオンゲルを発見した。これらの成果について以下で詳細を述べる。

(1)イオン液体・高分子間の競合的な水素結合の制御による高強度イオンゲルの創製

背景でも述べた通り、イオンゲルの特徴は高分子・カチオン・アニオンの間に競合的な相互作用が存在することである。研究代表者は以前の研究において、イオン液体中で発現する水素結合のみを利用した物理架橋イオンゲルを合成したが、力学強度が非常に低いという問題があった。そのため、ブロック共重合体のナノ相分離構造を利用することで、自己修復性と力学強度を両立したイオンゲルを創製した[2, 3]。しかしながら本研究において検討を進めるなかで、高分子中の

水素結合のアクセプター・ドナーとなる官能基の化学構造を最適化することで、自己修復性はないものの非常に高強度なイオンゲルが高分子間の水素結合のみによって得られることを見出した。Fig. 1a にイオン液体中における高分子間の強い水素結合に基づく高強度イオンゲルの化学構造を示す。高分子構造内の *N*-methylmethacrylamide (MMAm) および methacrylic acid (MAAc) がそれぞれイオン液体中で水素結合アクセプター・ドナーとして働くことで、化学架橋剤フリーでイオンゲルが形成される。Fig. 1b にイオンゲルの一軸引張試験結果を示す。応力-歪み曲線の面積から算出されるイオンゲルの破壊エネルギーは $20,000 \text{ kJ/m}^3$ に達し、これはハイドロゲル・オルガノゲルを含めて現在報告されている高分子ゲルの中でも最も高い部類に入る(例えば参考文献[4]の Table 1 を参照)。興味深いことに、MMAm もしくは MAAc の化学構造中のメチル基がない場合、高分子の力学強度は著しく低下する。このことは、微細な高分子構造の違いによってイオンゲル中の競合的な水素結合の強さが変化することを示唆している。本研究で得られた分子設計は、様々な種類のイオン液体系に適用可能であるため、高強度ゲル電解質としてアクチュエータや二次電池といった電気化学デバイスへの幅広い応用が期待できる。

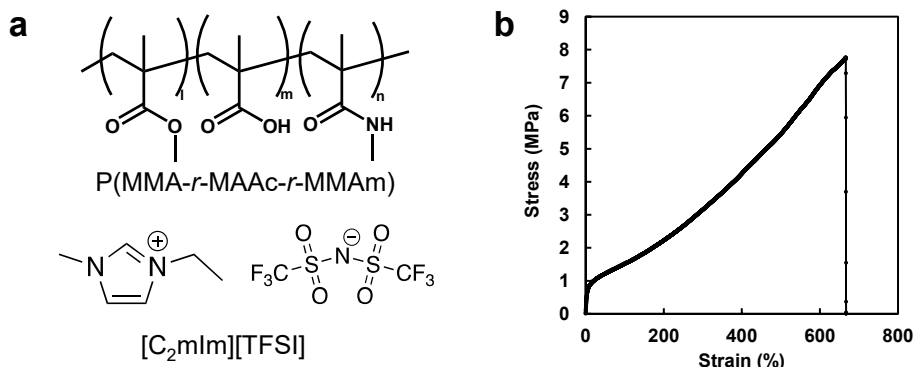


Fig. 1 (a)水素結合性高強度イオンゲルを構成する水素結合性高分子およびイオン液体の化学構造. (b)イオンゲルの一軸引張試験結果.

(2) 超高分子量ポリマーの絡み合いに基づく高強度・自己修復性イオンゲル
 耐湿性・耐クリープ性と自己修復性を両立するイオンゲルの検討を進める中で、研究代表者は超高分子量ポリマーの絡み合いからなる全く新しいコンセプトの自己修復性イオンゲル(超高分子量イオンゲル)を見出した[5, 6]。超高分子量イオンゲルは、耐クリープ性には未だ課題があるものの、疎水性高分子と疎水性イオン液体から構成できるため、自己修復性と耐湿性の両立が可能である。Fig. 2a に疎水性イオン液体[C₂mIm][TFSI]および汎用有機溶媒であるトルエン中のラジカル重合における、methyl methacrylate (MMA)の数平均分子量(M_n)・モノマー転化率の熱開始剤濃度(c_{AIBN})依存性を示す。トルエン中においては開始剤濃度を下げるに従ってモノマー転化率が低下し、分子量は最大 10 万程度にとどまる。一方で、[C₂mIm][TFSI]中においては $c_{AIBN} < 1 \text{ mM}$ の極低濃度の開始剤条件においてもモノマー転化率はほぼ 100%を維持し、100 万を超える超高分子量体が得られる。その結果、極低濃度の開始剤を用いてイオン液体中でビニルモノマーの *in situ* ラジカル重合を行うことで、ワンポットで超高分子量体の絡み合いによって形成されるイオンゲル、すなわち超高分子量イオンゲルが得られることを発見した(Fig. 2b)。超高分子量イオンゲルは広い温度・周波数範囲における優れた形状安定性、500%以上の延伸に耐え得る伸長性を示す。また化学架橋剤を用いていないため、熱成型によるイオンゲルのリサイクルが可能である。更に驚くべきことに、超高分子量イオンゲルは絡み合い緩和時間の非常に長い超高分子量ポリマーから形成されるにもかかわらず、室温での迅速な自己修復性を示す(Fig. 2c)。MD 計算により、高い自己修復性を有する超高分子量イオンゲルを形成するイオン液体-高分子の組合せにおいては、自己修復性が低い超高分子量イオンゲルと比較して高分子がイオン液体中で拡がった形態をとり、かつ他の高分子が近接する確率が高いことが示唆された。超高分子量ゲルは、近年注目される超分子結合などの可逆結合を利用した化学的アプローチを用いた自己修復性高分子と異なり、超高分子量ポリマーの絡み合いという物理的アプローチを利用している点でも独自性が高い。また超高分子量ポリマーを用いた材料設計概念は汎用性が高いことから、今後実験的・理論的アプローチの両面から力学機能メカニズムを解明することで、イオン液体にとどまらず幅広い高分子系において超高分子量ポリマーの絡み合いを利用した新規材料設計が可能になると期待できる。

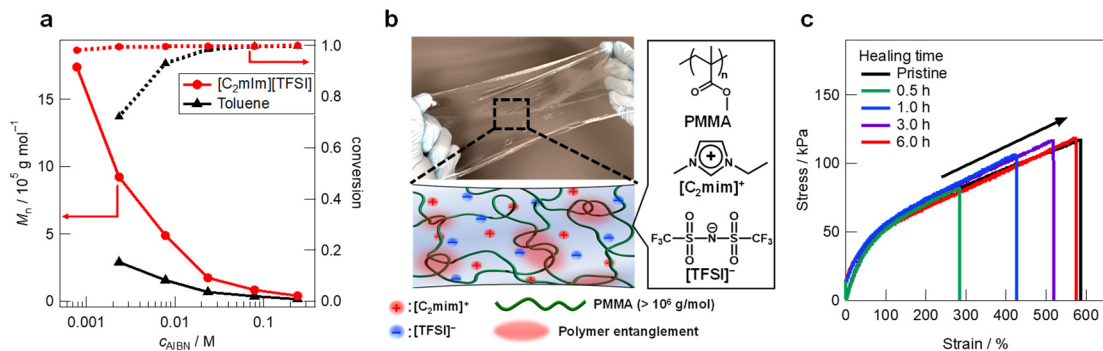


Fig. 2. (a) $[C_2mim][TFSI]$ およびトルエン中の MMA のラジカル重合における開始剤量と数平均分子量、モノマー転化率の関係. (b) *In situ* ラジカル重合により形成された超高分子量イオンゲルの写真および概念図. (c) 超高分子量イオンゲルの自己修復挙動.

<引用文献>

1. T. Ueki, M. Watanabe *Macromolecules* **2008**, *41*, 3739–3749.
2. R. Tamate, K. Hashimoto, T. Horii, M. Hirasawa, X. Li, M. Shibayama, M. Watanabe *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1802792.
3. R. Tamate, K. Hashimoto, X. Li, M. Shibayama, M. Watanabe, *Polymer* **2019**, *178*, 121694.
4. C. Liu, N. Morimoto, L. Jiang, S. Kawahara, T. Noritomi, H. Yokoyama, K. Mayumi, K. Ito *Science* **2021**, *372*, 1078–1081.
5. 上山祐史、玉手亮多、上木岳士「イオンゲルの製造方法、イオンゲル、固体電解質、及び、アクチュエータ」特願 2021-049327.
6. 上山祐史、玉手亮多、上木岳士「コーティング用組成物、膜、及び、積層体」特願 2021-049328.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 3件）

| | |
|--|-------------------------|
| 1. 著者名 Tamate Ryota | 4. 巻 53 |
| 2. 論文標題 Healable soft materials based on ionic liquids and block copolymer self-assembly | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Polymer Journal | 6. 最初と最後の頁 789 ~ 798 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41428-021-00476-0 | 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 Homma Kenta, Chang Alice C., Yamamoto Shota, Tamate Ryota, Ueki Takeshi, Nakanishi Jun | 4. 巻 132 |
| 2. 論文標題 Design of azobenzene-bearing hydrogel with photoswitchable mechanics driven by photo-induced phase transition for in vitro disease modeling | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Acta Biomaterialia | 6. 最初と最後の頁 103 ~ 113 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.actbio.2021.03.028 | 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 Ito Taiga, Endo Saki, Sugahara Yoshiyuki, Tamate Ryota, Guegan Regis | 4. 巻 12 |
| 2. 論文標題 Preparation of biocompatible hydrogels reinforced by different nanosheets | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 RSC Advances | 6. 最初と最後の頁 753 ~ 761 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1RA07604C | 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 Shomura Ryo, Tamate Ryota, Matsuda Shoichi | 4. 巻 15 |
| 2. 論文標題 Lithium-Ion-Conducting Ceramics-Coated Separator for Stable Operation of Lithium Metal-Based Rechargeable Batteries | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Materials | 6. 最初と最後の頁 322 ~ 322 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/ma15010322 | 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 Tamate Ryota, Watanabe Masayoshi | 4. 巻 21 |
| 2. 論文標題 Recent progress in self-healable ion gels | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Science and Technology of Advanced Materials | 6. 最初と最後の頁 388 ~ 401 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/14686996.2020.1777833 | 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 Mizuno Haruna, Hashimoto Kei, Tamate Ryota, Kokubo Hisashi, Ueno Kazuhide, Li Xiang, Watanabe Masayoshi | 4. 巻 206 |
| 2. 論文標題 Microphase-separated structures of ion gels consisting of ABA-type block copolymers and an ionic liquid: A key to escape from the trade-off between mechanical and transport properties | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Polymer | 6. 最初と最後の頁 122849 ~ 122849 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.polymer.2020.122849 | 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 Poungsripong Peeranuch, Tamate Ryota, Ono Manai, Sakaushi Ken, Ue Makoto | 4. 巻 53 |
| 2. 論文標題 Fabrication of single-ion conducting polymer-coated separators and their application in nonaqueous Li-O2 batteries | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Polymer Journal | 6. 最初と最後の頁 549~556 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41428-020-00449-9 | 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7件(うち招待講演 2件/うち国際学会 1件)

| |
|--|
| 1. 発表者名 上山祐史, 玉手亮多, 上木岳士 |
| 2. 発表標題 超高分子量ポリマーの物理的絡み合いに基づく 高強度・自己修復イオンゲルの開発とその力学制御 |
| 3. 学会等名 第70回 高分子討論会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 玉手亮多 |
| 2. 発表標題 イオン液体と高分子を基盤とする自己修復ソフトマテリアル |
| 3. 学会等名 第72回コロイドおよび界面化学討論会（招待講演） |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 上山 祐史, 玉手 亮多, 藤井 健太, 上木 岳士 |
| 2. 発表標題 Ultra-High Molecular Weight Polymers in Ionic Liquids: Highly Stretchable, Self-Healable and Recyclable Ion Gels |
| 3. 学会等名 第11回イオン液体討論会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Ryota Tamate |
| 2. 発表標題 Self-Healing micellar ion gels based on multiple hydrogen bonding |
| 3. 学会等名 Pacifichem 2021 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 上山 祐史, 玉手 亮多, 藤井 健太, 上木 岳士 |
| 2. 発表標題 超高分子量ポリマーの絡み合い架橋に基づく高強度・自己修復イオンゲル |
| 3. 学会等名 第33回高分子ゲル研究討論会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Ryota Tamate |
| 2. 発表標題 Self-Healing Micellar Ion Gels Based on Multiple Hydrogen Bonding |
| 3. 学会等名 3rd GLowing Polymer Symposium in KANTO (招待講演) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Ryota Tamate, Shoichi Matsuda |
| 2. 発表標題 Gelation of cathode electrolytes for improved structural integrity and enhanced electrochemical performance of Li-O2 batteries |
| 3. 学会等名 PRiME 2020 (国際学会) |
| 4. 発表年 2021年 |

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計2件

| | | |
|---|----------------------------|----------------------------------|
| 産業財産権の名称 イオンゲルの製造方法、イオンゲル、固体電解質、及び、アクチュエータ | 発明者 上山祐史, 玉手亮多, 上木岳士 | 権利者 国立研究開発法 人物質・材料研 究機構 |
| 産業財産権の種類、番号 特許、特願2021- 049327 | 出願年 2021年 | 国内・外国の別 国内 |

| | | |
|----------------------------------|----------------------------|----------------------------------|
| 産業財産権の名称 コーティング用組成物、膜、及び、積層体 | 発明者 上山祐史, 玉手亮多, 上木岳士 | 権利者 国立研究開発法 人物質・材料研 究機構 |
| 産業財産権の種類、番号 特許、特願2021- 049328 | 出願年 2021年 | 国内・外国の別 国内 |

〔取得〕 計0件

〔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 |

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| | |
|---------|---------|
| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|