

令和 6 年 6 月 13 日現在

機関番号：15301

研究種目：国際共同研究加速基金（国際共同研究強化(A））

研究期間：2021～2023

課題番号：20KK0325

研究課題名（和文）マイクロ流路内の小角中性子散乱解析を利用した高分子イオン液体材料の非平衡構造制御

研究課題名（英文）Analysis of non-equilibrium structures of poly(ionic liquid)s materials using small angle neutron scattering

研究代表者

渡邊 貴一（Watanabe, Takaichi）

岡山大学・環境生命自然科学学域・研究准教授

研究者番号：60743979

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 10,900,000円

渡航期間： 10ヶ月

研究成果の概要（和文）：イオンゲルは、高性能な二酸化炭素分離膜や過酷条件下で作動するアクチュエータなどへの応用が期待される。本研究では、イオンゲルのレオロジー測定、高分子イオン液体溶液の静的・動的散乱、小角X線・中性子線散乱実験により、イオンゲルの架橋ネットワーク構造を評価した。また、アニオン種設計による簡便なイオンゲルの物性（機械的強度やイオン伝導性）制御方法を提案した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

イオンゲルは、不揮発性やイオン伝導性、二酸化炭素吸収性などの特長を有する機能性材料の一つである。しかし、イオンゲルの機械的強度は低いため、実用化には課題が残る。イオンゲルの架橋構造を制御して高強度化を図る研究は数多く行われている。しかし、イオン液体の種類を変えるたびに適切なネットワークの再検討が必要である。本研究では、イオンゲルに含まれるアニオン種のモル比を変えることで最終的なゲル物性（機械的強度やイオン伝導性）を簡便に調整できることを見出した。この要素技術を使うことで、高強度なイオンゲルの開発を推進することが可能となる。

研究成果の概要（英文）：Ion gels are expected to be applied to high-performance carbon dioxide separation membranes and actuators that operate under harsh conditions. In this study, we evaluated the cross-linked network structure of ion gels through rheology measurements, static and dynamic light scattering of polymer ionic liquid solutions, and small-angle X-ray and neutron scattering experiments. Additionally, we proposed a simple method for controlling the properties (mechanical strength and ionic conductivity) of ion gels by designing anion species.

研究分野：化学工学，ソフトマター，相分離，ゲル，エマルション

キーワード：イオンゲル 小角散乱 イオン液体 コンポジット イオン伝導 機械的強度

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

ナノ粒子と高分子イオン液体をネットワークとする高強度イオンゲルは、高性能な二酸化炭素分離膜や過酷条件で作動するアクチュエータ、ひずみセンサなどへの応用が期待される。しかし、イオンゲルのマイクロ構造と物性の相関はまだわかっていない。もし、イオンゲル内のネットワーク構造を理解できれば、物性の詳細な設計が可能となる。また、当研究グループが進めてきたナノ粒子をイオンゲルに添加してイオンゲルの機械的強度を強化する手法は、シンプルな高強度イオンゲルの調製法であるが、ナノ粒子とイオン液体の組み合わせに限りがあるため、汎用的な高強度化手法にはなりにくい。本研究では、イオンゲル内に含まれるアニオン種やその比率を変えるというシンプルな調製手法で、ナノ粒子フリーな高強度イオンゲルの開発についても検討した。

2. 研究の目的

本研究では、海外共同研究者の中性子線散乱手法やレオロジー測定技術を駆使してイオンゲル内のマイクロなネットワーク構造を明らかにし、高強度化に寄与する因子を解明することを目的とした。また、高分子イオン液体 (PIL) イオンゲルの組成に着目して、アニオン種やその比率がイオンゲル物性に与える影響を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) PIL イオンゲルの作製

IL モノマーである 1-Ethyl-3-vinylimidazoiium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ([Evim][Tf₂N]) または合成した 1-Ethyl-3-vinylimidazoiium hexafluorophosphate ([Evim][PF₆])、合成した架橋剤である 1, 4-Bis(3-vinylimidazolium-1-yl) butane bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ([(VIM)₂C₄][Tf₂N]₂) または 1,4-Bis(3-vinylimidazolium-1-yl) butane hexafluorophosphate ([(VIM)₂C₄][PF₆]₂)、光重合開始剤である 2-Hydroxy-4'-(2-hydroxyethoxy)-2-methylpropiophenone (Irgacure2959)、IL である 1-Butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ([Bmim][Tf₂N]) または 1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ([Bmim][PF₆])、および溶媒として用いた酢酸エチル (EA) を混合し攪拌することでゲル前駆体溶液を調製した。紫外光を一晩照射することでラジカル重合を進行させた後、残存する EA を減圧乾燥により除去した (図 1)。EA 除去後において IL 濃度は 53 wt%とした。本実験では、PIL イオンゲルを構成する PIL と IL のアニオンのモル比が [PF₆]/([Tf₂N] + [PF₆]) = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1 の条件で作製した。調製したイオンゲルの力学特性を単調引張試験により評価した。

(2) ゲル化過程のレオロジー評価

UV 照射装置付きのレオメータのステージにゲルの Precursor 溶液を 0.36 mL 滴下した。この Precursor 溶液として、IL モノマー、架橋剤、IL (溶媒)、光重合開始剤、酢酸エチル(溶媒)を所定量含んだ分散液を使用した。また、そこにシリカ粒子 (1 次粒子径 12 nm)を加えた溶液も使用した。調製した溶液を PP プレート (= 20 mm)で挟み、Frequency 1 Hz、Oscillation strain 2%の条件で粘弾性測定を開始した。記録開始 60 s 後から UV を照射強度 (1.8, 3.6, 9, 18, 45 または 90 mW/cm²)で照射し、重合を開始した。重合過程における貯蔵弾性率(G')と損失弾性率 (G'')の変化を経時的に記録した。

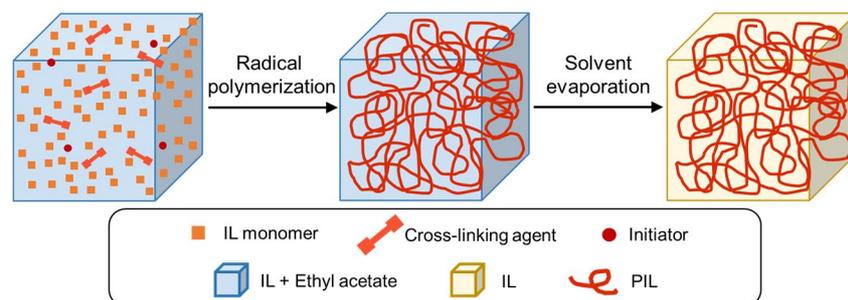


図1 PIL イオンゲルの調製方法

4. 研究成果

図2Aには、アニオンの比率が異なる PIL イオンゲルの応力-ひずみ曲線を示す。PF₆アニオンの割合の増加に伴い破壊応力および応力-ひずみ曲線の初期の傾きであるヤング率が増加した(図2B)。特に、 $[PF_6]/([Tf_2N] + [PF_6]) = 1$ のとき顕著にヤング率が高くなった。これらは、イオンゲルのガラス転移温度 (T_g) が影響していると考えられる。粘弾性測定より T_g を算出すると、PF₆アニオンの割合が増加する順に-25, -20, 2.8, 31, 69 となった。イオンサイズは PF₆アニオン < Tf₂Nアニオンであり、PF₆アニオンは Tf₂Nアニオンと比較してカチオンとアニオンの静電的相互作用が強いため PF₆アニオンを有する IL は T_g が高くなり、イオンゲル内の PF₆アニオンの割合の増加に伴いイオンゲルの T_g も増加したと考えられる。

図3には、アニオン比率が異なる PIL イオンゲルに関するイオン伝導度の温度以前性を示す。なお、これらイオン伝導度は各 PIL イオンゲルの T_g 以上の領域で測定したデータである。PF₆アニオンの割合が増加するにつれて、PIL イオンゲルのイオン伝導性が低下する傾向がみられた。この結果も PF₆アニオン割合の増加により、 T_g の増加に起因すると考えられる。

以上の結果より、イオンゲル系内に含まれるアニオンの比率を調整するだけで、機械的強度とイオン伝導性を調節できることがわかった。適切なアニオン割合を設定することにより、機械的強度とイオン伝導性に優れたイオンゲルも得ることができる。

図4には、イオンゲル作製時における UV 照射強度が最終的な力学特性に与える影響をレオロジーから評価した結果を示す。UV 照射強度が大きいほど、短時間で G' が増加する傾向があり、短時間で平衡値に達した。最終的に到達した平衡値の G' を比較すると、照射強度が大きいほど、小さな G' となることがわかった。この結果は、弱い照射強度で長時間重合すると力学特性に優れたイオンゲルが得られることを意味している。

図5には、小角中性子線散乱(SANS)実験より得られたイオンゲルの中性子線散乱データの代表例(図5A)とそれを基に算出した相関長を各架橋剤濃度に対してプロットした結果(図5B)を示す。図5Bより、架橋剤濃度が増加するにつれて相関長が減少することがわかった。この傾向は一般的なゲルの特徴と一致している。また、ナノ粒子添加系で調製した高強度イオンゲルについても SANS 測定したところ、ナノ粒子がイオンゲル中で部分的に凝集した構造を取っており、SANS データの傾きより、その凝集起源が反応律速型のクラスター形成による凝集であることが示唆された。この結果より、イオンゲルに添加されたナノ粒子の表面には、中程度の反発力が働いていることが示唆された。この結果を参考として、形状の異なるアルミナ粒子を添加したイオンゲルを作製したところ、その機械的強度は、形状によって大きく変化することがわかった。すなわち、イオンゲルの機械的強度をナノ粒子により制御する場合は、その粒径や濃度だけでなく、その形状および凝集構造も考慮することが重要であることがわかった。

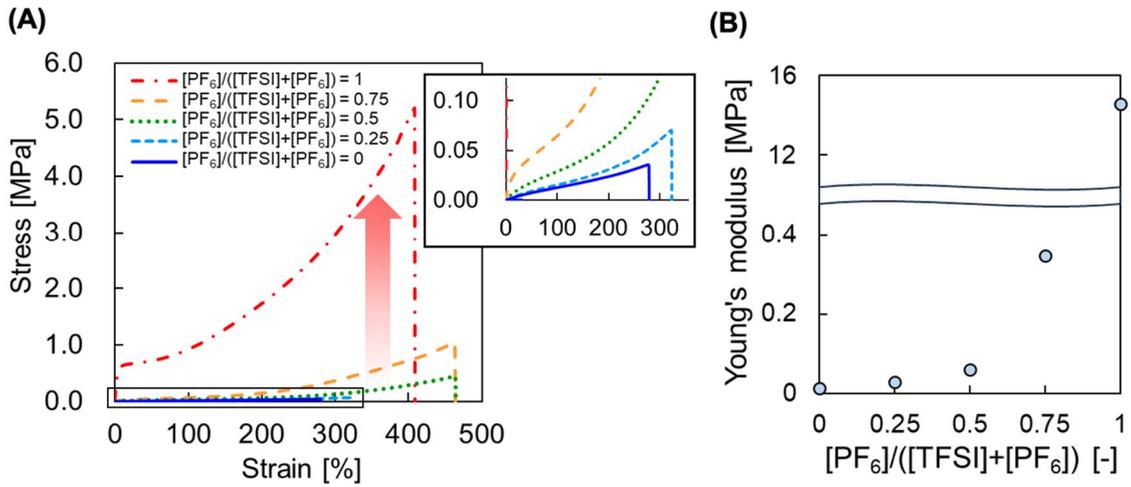


図2 (A)アニオンの比率が異なるイオンゲルの応力-ひずみ曲線, (B) アニオンの混合比が異なるイオンゲルに関するヤング率の変化

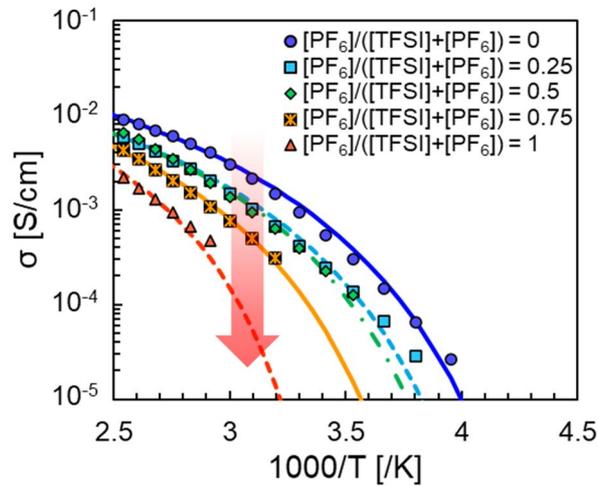


図3 アニオンの比率が異なるイオンゲルの示すイオン伝導性の温度依存性

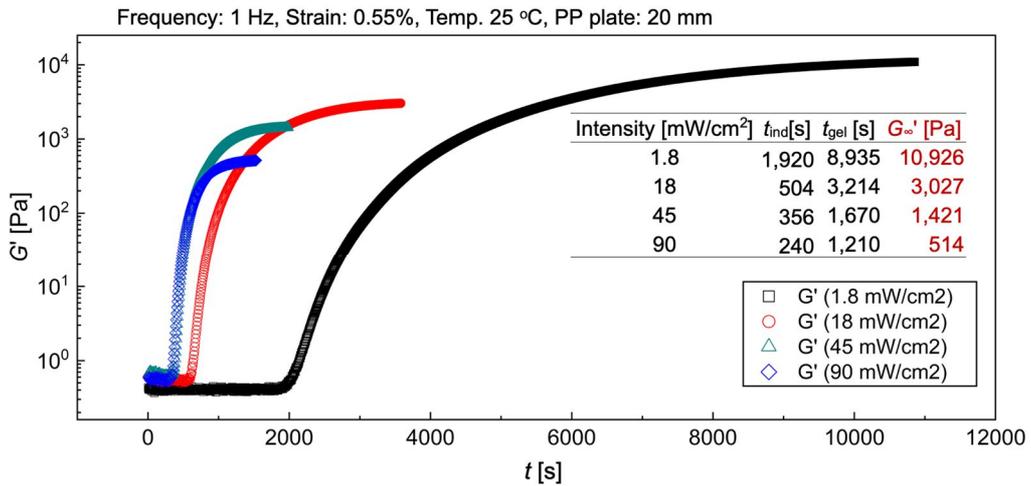


図4 重合時のUV照射強度が力学特性に与える影響

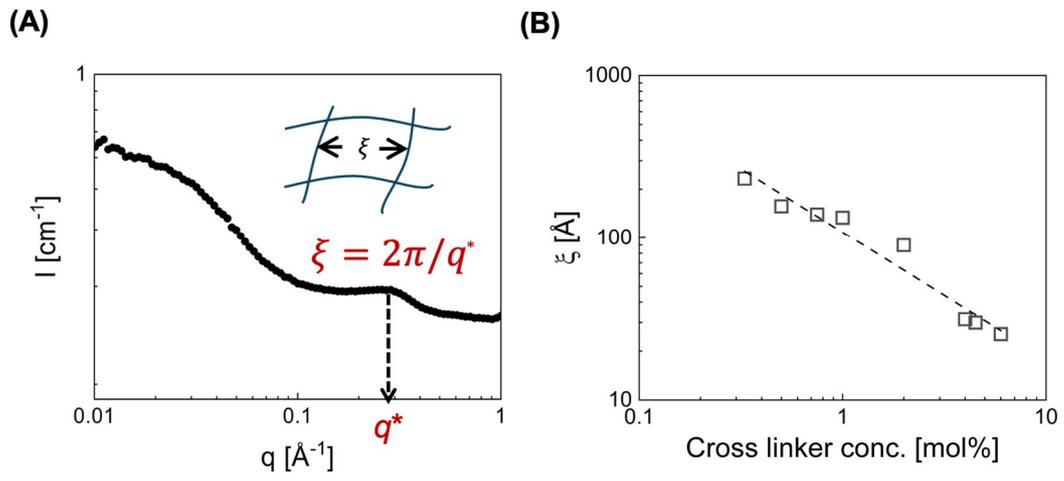


図5 (A)イオンゲルのSANS測定結果および(B)イオンゲルの架橋剤濃度と相関長の関係

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Watanabe Takaichi, Oe Emiho, Mizutani Yuna, Ono Tsutomu	4. 巻 19
2. 論文標題 Toughening of poly(ionic liquid)-based ion gels with cellulose nanofibers as a sacrificial network	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Soft Matter	6. 最初と最後の頁 2745 ~ 2754
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d3sm00112a	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 Mizutani Yuna, Watanabe Takaichi, Lopez Carlos G., Ono Tsutomu	4. 巻 20
2. 論文標題 Controlled mechanical properties of poly(ionic liquid)-based hydrophobic ion gels by the introduction of alumina nanoparticles with different shapes	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Soft Matter	6. 最初と最後の頁 1611 ~ 1619
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D3SM01626A	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 該当する

1. 著者名 Lopez Carlos G., Matsumoto Atsushi, Gulati Anish, Hou Can, Mizutani Yuna, Osada Hiroto, Tao Yume, Fujii Kakeru, Richtering Walter, Watanabe Takaichi	4. 巻 -
2. 論文標題 Structure of poly(ionic liquid)s in solutions: a small angle scattering study	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ChemRxiv	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.26434/chemrxiv-2023-hgvj4	査読の有無 無
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 該当する

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 2件/うち国際学会 6件）

1. 発表者名 渡邊貴一, 水谷友南, 家氏真央, Lopez Carlos G, 小野努
2. 発表標題 Silica/高分子イオン液体から構成されるイオンゲルの粘弾性評価
3. 学会等名 化学工学会第88年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 家氏 真央 , 渡邊 貴一 , 小野 努 , 瀨川 純平 , 南方 雅之 , 神尾 英治 , 松山 秀人
2. 発表標題 CO2分離膜への応用に向けた高分子イオン液体ゲル薄膜の作製
3. 学会等名 化学工学会 岡山大会2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Ayari Miyawaki , Yuna Mizutani , Takaichi Watanabe , Tsutomu Ono
2. 発表標題 Tough Double-Network Ion Gels with Single-walled Carbon Nanotubes
3. 学会等名 The 33rd International Symposium of Chemical Engineering (ISChE 2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Anish Gulati, Carlos Gonzalez. Lopez, Ralf Schweins, Olga Matsarskaia, Takaichi Watanabe, Walter Richtering
2. 発表標題 SANS studies of polyelectrolytes in organic media
3. 学会等名 Journées de la Diffusion Neutronique (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田尾ゆめ , 小野 努 , 渡邊貴一
2. 発表標題 高分子イオン液体を用いた自己修復イオンゲルの作製
3. 学会等名 化学工学会第54回秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 水谷友南, 渡邊貴一, 小野努
2. 発表標題 架橋高分子イオン液体を主骨格としたイオンゲルのアニオン種が力学特性に与える影響
3. 学会等名 化学工学会第54回秋季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Takaichi Watanabe, Yuna Mizutani, Yume Tao, Carlos G. Lopez, Tsutomu Ono
2. 発表標題 Toughening of Poly(ionic liquid)-Based Ion Gels by Adding Nanomaterials
3. 学会等名 Polymers 2023 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Takaichi Watanabe
2. 発表標題 Preparation of Polymer Particles with Various Structures
3. 学会等名 CES-CHEM 2023 Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Carlos G. Lopez, Atsushi Matsumoto, Takaichi Watanabe
2. 発表標題 Structure, solubility and slution rheology of poly(ionic liquids)
3. 学会等名 APS March Meeting 2024 (国際学会)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Takaichi Watanabe, Yuna Mizutani, Tsutomu Ono
2. 発表標題 Development of Tough Ion Gels Consisting of Alumina and Poly(ionic liquid)
3. 学会等名 11th World Congress of Chemical Engineering (国際学会)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔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

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			
ドイツ	アーヘン工科大学			