

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 18 日現在

機関番号：33919
 研究種目：若手研究（A）
 研究期間：2010 年度 ～ 2012 年度
 課題番号：22685015
 研究課題名（和文）金属酸化物ナノシート・金属錯体を活用した次世代外場応答性イオン液体の創成
 研究課題名（英文）Development of next-generation external-field-responsive ionic liquids utilizing metal oxide nanosheets and metal complexes
 研究代表者
 吉田 幸大（YOSHIDA YUKIHIRO）
 名城大学・農学部・助教
 研究者番号：10378870

研究成果の概要（和文）：負電荷金属酸化物ナノシートを「無機高分子陰イオン」と見なして、新奇機能性イオンソフトマテリアルの開発に利用できることを実証した。例えば、チタニアナノシート表面にアンモニウム部位含有シロキサンネットワークを構築することにより、優れた可塑性を有するイオン性ナノコンポジットが得られることを見出した。このナノコンポジットは、機械的に延ばすだけで厚さ 100 nm 以下の膜に成形でき、プロトン伝導性が温度・湿度・光照射に対して顕著に応答する。

研究成果の概要（英文）：We demonstrated that negatively-charged metal oxide nanosheets can be utilized for development of novel functional ionic soft materials, by regarding them as “inorganic polymeric anions”. For example, viscoelastic ionic nanocomposite was obtained by virtue of the formation of ammonium-containing siloxane network on the titania nanosheet. The shape deformability allows us to process the thin film with a thickness of less than 100 nm, and the proton conductivity shows the multiple sensitivities to temperature, humidity, and photo-irradiation.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	14,200,000	4,260,000	18,460,000
2011 年度	3,800,000	1,140,000	4,940,000
2012 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	19,000,000	5,700,000	24,700,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

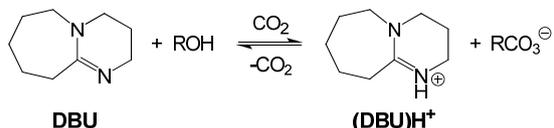
キーワード：イオンソフトマテリアル、イオン液体、有機-無機ナノコンポジット、金属酸化物ナノシート、外場応答、プロトン伝導、粘弾性

1. 研究開始当初の背景

混和性、熱的・電気化学的安定性、極性、イオン伝導性などを構成イオンの選択や化学修飾により制御できる“designer solvents”イオン液体は、基礎・応用両面において近年多くの注目を集めている。研究代表者はこれまで、非ハロゲン系としては最も高い室温イオ

ン伝導度を有するイオン液体や、常磁性や発光特性を有するイオン液体、さらには原子価異性現象により室温近傍で磁性が変化する外場応答性イオン液体を開発してきた。超微細インクジェットなどの精密加工技術の進歩とともに近年発展しているピコリットルテクノロジーやフレキシブルディスプレイ

への応用展開を検討すると、液体状態を保ちながら外的刺激に対して顕著な物性変化を示すイオン液体は、不揮発性かつ形状自由度に優れた次世代知能流体 (Intelligent Fluid) としての可能性を有している。しかしながら、本研究課題の始動当初は、CO₂ ガス通気により 1-alcohol が 1-alkyl carbonate 陰イオンに変化し、DBU がプロトン化する (下式) ことにより混和性、極性、粘性、イオン伝導性が変化する溶液系と、研究代表者らが報告したジオキソレン配位コバルト錯陰イオンから成る原子価異性イオン液体に限定されていた。



イオン液体をはじめソフトマテリアルの開発は、ハードマテリアルに比べ新しく、そして近年急速に発展している研究分野である。特に、イオンのみから構成されたソフトマテリアルは、形状自由度の優れたイオン伝導体として種々の電気化学デバイスへの応用が可能であるにもかかわらず、その開発研究は端緒についたばかりと言える。また、「イオン性」はイオン伝導性や不揮発性の付加のみならず、電荷補償に起因して複数の成分 (イオン) を定量的に集積できるという利点も有している。

本研究で使用する負電荷金属酸化物ナノシートは、ライブラリー化された多彩な組成・構造・機能性をもつことが知られている。これを「無機高分子陰イオン」と見なすことにより、多彩かつ特異な機能性を有するイオンソフトマテリアルの系統的な開発が期待できるが、遷移金属酸化物ナノシートを用いたイオンソフトマテリアルの開発例は皆無であった。

2. 研究の目的

負電荷を有する金属錯体や金属含有ナノスケール物質 (ナノシートやナノ粒子など) を、長鎖アルキル基含有陽イオンと組み合わせることにより、外的刺激に対して諸物性 (伝導性、磁性、光学特性など) が顕著に応答する新奇機能性イオンソフトマテリアル (イオン液体、粘弾性固体) を開発する。また、分子スクリーニングを行いながら、応用展開に資するイオンソフトマテリアルの開発手法を確立する。

3. 研究の方法

分子スクリーニングにより選定した長鎖アルキル基含有陽イオンと、負電荷を有する金

属錯体や金属含有ナノスケール物質を組み合わせてることにより、新奇機能性イオンソフトマテリアルを合成する。得られた物質に対して、諸物性測定を行い、更なる物質開発にフィードバックする。

4. 研究成果

研究代表者らが見出した室温一段階法により合成した負電荷MnO₂ナノシート上で、四級アンモニウム部位を有するtrimethoxysilaneのグラフト重合を行うことにより、イオン性ナノコンポジットを得た (図1)。このナノコンポジットは優れた可塑性を有し、MnO₂層間に有機成分が挿入された層状構造 (層間距離: 3.03 nm) をもつ (図2)。複素弾性率測定では shear-thinning 挙動が観測され、降伏応力は約 7×10^3 Pa と見積もられた。

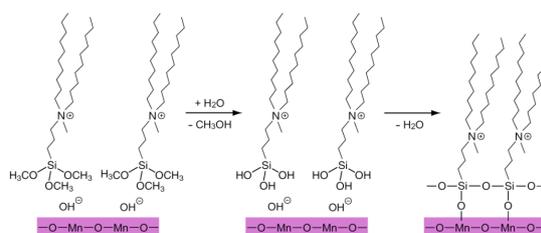


図1 MnO₂ナノシート上でのシロキサンネットワークの生成過程

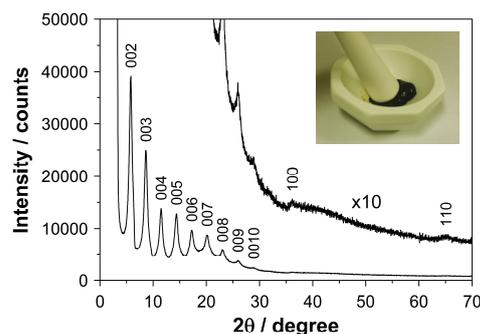


図2 MnO₂ナノシート含有粘弾性ナノコンポジットの粉末 X 線回折パターン (挿入図: ナノコンポジットの可塑性)

図3にMnO₂ナノシート含有粘弾性ナノコンポジットの25°Cにおけるインピーダンス Cole-Coleプロットならびにプロトン伝導度 (σ) の相対湿度 (RH) 依存性を示す。湿度を50% RHから95% RHに上げるとプロトン伝導度は $5.5 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ から $1.9 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ に上昇する。加熱によってもプロトン伝導度は上昇し、70°C、95% RHでは $1.3 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ に達する。また、活性化エネルギーの絶対値や湿度依存性から、Grotthuss機構によるプロトン伝導

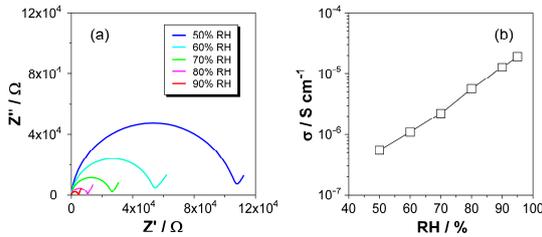


図3 MnO₂ ナノシート含有粘弾性ナノコンポジットの 25°C での(a) インピーダンス Cole-Cole プロット、ならびに(b) プロトン伝導度 (σ) の相対湿度 (RH) 依存性

が示唆された。

なお、trimethoxysilyl基を含まない陽イオンやdecyl基を1本しか含まない陽イオンを用いた場合には粘弾性が著しく低下し、アルキル鎖長による粘弾性の顕著な変化は確認されなかった。

負電荷 Ti_{1-δ}O₂ ナノシートから成るイオン性粘弾性ナノコンポジットの合成にも成功した。MnO₂ ナノシートの場合と同様に層状構造(層間距離: 3.16 nm)をもち、機械的に伸ばすだけで厚さ 100 nm 以下の膜に成形できる(図 4)。複素弾性率測定では、MnO₂ ナノシートの場合とは異なり、低周波数領域でのプラトーが観測されず、3 次元のネットワークの形成が示唆された。MnO₂ ナノシート(50–500 nm)に比べ、用いた Ti_{1-δ}O₂ ナノシートの横方向サイズが 1 桁小さい(14–20 nm)ことが主要因だと考えられる。



図 4 Ti_{1-δ}O₂ ナノシート含有粘弾性ナノコンポジットを、矢印の方向に伸ばして成形した膜(厚さ 100 nm 以下)

この Ti_{1-δ}O₂ ナノシート含有粘弾性ナノコンポジットは 397 nm (3.12 eV) にバンド間もしくはバンド端遷移による発光バンドを示す(図 5; Ti_{1-δ}O₂ 懸濁液では 3.94 eV、バルクアナターゼでは 3.18 eV)。このレッドシフトは、広い層間距離にもかかわらず励起子が Ti_{1-δ}O₂ ナノシート上に閉じ込められていないことを意味しており、直径 3 mm 以上の Ti_{1-δ}O₂ ナノ粒子において量子閉じ込め効果が観測されていないことと対応している。

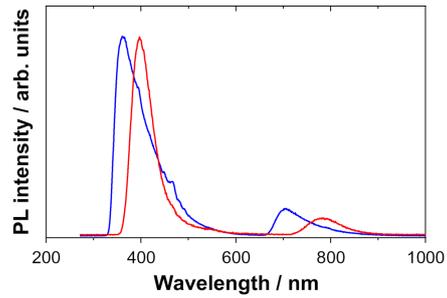


図 5 Ti_{1-δ}O₂ ナノシート含有粘弾性ナノコンポジット(赤線)と 10⁻⁴ M Ti_{1-δ}O₂ ナノシート懸濁液(青線)の発光スペクトル

プロトン伝導性は Arrhenius 的挙動を示し、加熱により 7.5 × 10⁻⁸ S cm⁻¹ (25°C) から 1.6 × 10⁻⁵ S cm⁻¹ (80°C) に上昇する(50% RH; 図 6a)。また、プロトン伝導度は湿度によっても増加し(図 6b)、80°C、95% RH でのプロトン伝導度は 1.3 × 10⁻⁴ S cm⁻¹ に達する。さらに、プロトン伝導度はキセノン光照射によっても急激に増加する。図 6c に 25°C、50% RH での 200 W キセノン光(約 50 mW cm⁻²) 非照射下ならびに照射下におけるインピーダンス Cole-Cole プロットを示す。光照射によりインピーダンスが数分で約半分に減少す

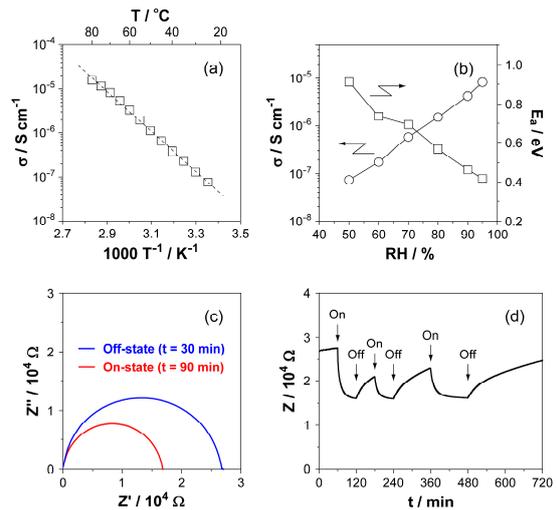


図 6 Ti_{1-δ}O₂ ナノシート含有粘弾性ナノコンポジットの(a) 50% RH でのプロトン伝導度の温度依存性(点線: 活性化エネルギー E_a = 0.91 eV の Arrhenius 的挙動)、(b) 25°C でのプロトン伝導度ならびに活性化エネルギーの湿度依存性、(c) 200 W キセノン光非照射下(青線)ならびに照射下(赤線)でのインピーダンス Cole-Cole プロット、(d) キセノン光照射によるインピーダンス (Z) 応答性(25°C、50% RH)

ることが分かった (図 6d)。本物質は、粘弾性を有するナノコンポジットにおいて多重外場 (温度、湿度、光照射) 応答プロトン伝導性が確認された最初の例である。

金属酸化物ナノシートはライブラリー化された多彩な組成・構造・機能性をもつため、現在は本手法を他の金属酸化物ナノシートに応用して、多彩な高次機能性イオンソフトマテリアルの開発を行っている。また、種々の金属種を含むプルシアンブルーナノ粒子を用いたイオンソフトマテリアルの開発も進行中である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 15 件)

- ① Y. Yoshida, 他9名 (1番目), Molecular Rotors of Coronene in the Charge-Transfer Solids, *Chem. Eur. J.*, 査読有, 印刷中.
DOI: 10.1002/chem.201300578
- ② Y. Yoshida, 他6名 (1番目), Charge-Transfer Solids Using Nucleobase: Supramolecular Architectures Composed of Cytosine and [Ni(dmit)₂] Assembled by Multiple Hydrogen Bonds and Heteroatomic Contacts, *Chem. Eur. J.*, 査読有, 印刷中.
DOI: 10.1002/chem.201300865
- ③ T. Murata, G. Saito, K. Nakamura, M. Maesato, T. Hiramatsu, Y. Yoshida, Exploration of Charge-Transfer Solids Utilizing Nucleobases: Nanoarchitectures by Hydrogen-Bonds in the Ionic Assemblies of Guanine and TCNQ Derivatives, *Cryst. Growth Des.*, 査読有, 印刷中.
DOI: 10.1021/cg400059h
- ④ K. Kai, Y. Yoshida, Y. Kobayashi, H. Kageyama, G. Saito, Preparation and Formation Mechanism of a *n*-Butylammonium/MnO₂ Layered Hybrid via a Room Temperature One-Pot Synthesis, *Dalton Trans.*, 査読有, **41**, 825–830 (2012).
DOI: 10.1039/c1dt11145k
- ⑤ K. Kai, M. Cuisinier, Y. Yoshida, 他3名 (3番目), One-Pot Synthesis of Co-Substituted Manganese Oxide Nanosheets and Physical Properties of Lamellar Aggregates, *Mater. Res. Bull.*, 査読有, **47**, 3855–3859 (2012).
DOI: 10.1016/j.materresbull.2012.08.008
- ⑥ Y. Yoshida, G. Saito, Ionic Liquids Based on Diethylmethyl(2-methoxyethyl)ammonium Cation and Bis(perfluoroalkanesulfonyl)amide Anions: Influence of Anion Structure on Liquid Properties, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 査読有, **13**, 20302–20310 (2011).
DOI: 10.1039/c1cp21783f
- ⑦ Y. Yoshida, K. Kai, H. Kageyama, G. Saito, Viscoelastic Nanocomposite Composed of Titania Nanosheets: Conductometric Sensitivity to Temperature, Humidity, and Photo Irradiation, *Dalton Trans.*, 査読有, **40**, 7291–7294 (2011).
DOI: 10.1039/c1dt10686d
- ⑧ Y. Yoshida, K. Kai, H. Kageyama, G. Saito, Shape Deformable Nanocomposite Composed of Manganese Oxide Nanosheets, *J. Mater. Chem.*, 査読有, **21**, 5863–5866 (2011).
DOI: 10.1039/c1jm10594a
- ⑨ Y. Yoshida, G. Saito, Design of Functional Ionic Liquids Using Magneto- and Luminescent-Active Anions, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 査読有, **12**, 1675–1684 (2010).
DOI: 10.1039/b920046k
- ⑩ G. Saito, Y. Yoshida, 他11名 (2番目), Preparation, Structures, and Physical Properties of Tetrakis(alkylthio)tetraselenafulvalene (TTC_{*n*}-TSeF, *n* = 1–15), *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 査読有, **83**, 335–344 (2010).
DOI: 10.1246/bcsj.20090240

[学会発表] (計 10 件)

- ① 吉田幸大, 芳香族炭化水素コロネンを用いた電荷移動型分子ローターの開発, 第6回分子科学討論会, 2012年9月18–21日, 東京大学
- ② Y. Yoshida, K. Kai, H. Kageyama, G. Saito, Viscoelastic Nanocomposites Composed of Transition-Metal Oxide Nanosheets, The International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM 2012), 2012年7月8–13日, 米国ジョージア州
- ③ Y. Yoshida, K. Kai, H. Kageyama, G. Saito, External-Field-Responsive Soft Materials: Ionic Liquid and Viscoelastic Nanocomposite, The 4th International Congress on Ionic Liquids (COIL-4), 2011年6月15–18日, 米国バージニア州
- ④ Y. Yoshida, H. Tanaka, G. Saito, L. Ouahab,

Valence-Tautomeric Ionic Liquid
-Thermal-Induced Magnetic and Optical
Changes, Pacificchem2010, 2010 年 12 月
15-20 日, 米国ハワイ州

- ⑤ Y. Yoshida, H. Tanaka, G. Saito, L. Ouahab,
H. Yoshida, N. Sato, Valence-Tautomeric
Ionic Liquid Composed of Cobalt
Bis(dioxolene) Complex Dianion, The
International Conference on Science and
Technology of Synthetic Metals (ICSM 2010),
2010 年 7 月 4-9 日, 京都国際会館

[図書] (計 3 件)

- ① G. Saito, Y. Yoshida, Topics of Current
Chemistry: Unimolecular and
Macromolecular Electronics, Springer Verlag,
査読有, pp. 67-126 (2012).
- ② G. Saito, Y. Yoshida, Superconductors
-Materials, Properties and Applications,
InTech, 査読有, pp. 105-136 (2012).
- ③ Y. Yoshida, G. Saito, Ionic Liquids -Theory,
Properties, New Approaches, InTech, 査読有,
pp. 723-738 (2011).

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
出願年月日 :
国内外の別 :

○取得状況 (計 0 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
取得年月日 :
国内外の別 :

[その他]

ホームページ等

(1) 研究代表者
吉田 幸大 (YOSHIDA YUKIHIRO)
名城大学・農学部・助教
研究者番号 : 10378870

(2) 研究分担者
()

研究者番号 :

(3) 連携研究者
()

研究者番号 :