

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 5月31日現在

機関番号：12605

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2012

課題番号：24654135

研究課題名（和文） 非相溶水／イオン液体界面の電場応答とアクチュエータ利用

研究課題名（英文） Electric response of immiscible water/ionic liquid interface and its application to actuator

研究代表者

下村 武史 (SHIMOMURA TAKESHI)

東京農工大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：40292768

研究成果の概要（和文）：本研究では、混和しない2種類の電解液を用いることで、ゲル内に液-液界面をもつ電解質を作製し、界面近傍の観察や、イオン輸送特性の評価、及び高分子アクチュエータとしての利用を試みた。メチル化スライドリングゲルを両側から水と疎水性イオン液体（EMI TFSI）で膨潤させることで、ゲル内部に液-液界面を有するスライドリングゲルを作製した。この界面を有するゲルに、電圧をかけたところ、自励発振が見られた。非相溶水／イオン液体界面を有するゲルがアクチュエータ挙動を示すことが明らかとなった。

研究成果の概要（英文）：By using slide-ring gel electrolyte with a liquid-liquid interface composed of two kinds of immiscible solution, we have studied the solvent distribution at interface, ion transport, and application to original polymer actuators. The methylated slide-ring gel was swollen in pure water and hydrophobic ionic liquid (EMI TFSI) to provide a liquid-liquid interface. A spontaneous oscillation displacement was also observed by applying the voltage to this gel with the liquid-liquid interface. From this study, we observed the actuator behavior of slide-ring gel electrolyte with a liquid-liquid interface.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・生物物理・化学物理

キーワード：ソフトマターの物理

1. 研究開始当初の背景

低融点の熔融塩であるイオン液体は不揮発性で、支持電解質なしでイオン伝導を示し、電位窓も広いことから、グリーンケミストリーの溶剤、電池の新規電解質など様々な用途が期待され、盛んに研究が行われている（T. Welton, *Chem. Rev.* **99**, 2071 (1999)など）。それにともない、様々なアニオン種、カチオン種の組み合わせが開発されている。アニオン種には水と相溶のものや非相溶のものがあり、非相溶のものを用いたものでは水とは混和せず、界面を形成する。一方、カチオン

種は水と相溶なものが多く、界面を透過することができる。アニオン種とカチオン種の界面に関する浸透性が異なるため、その界面付近のイオン配置は特異的であると考えられる。

この界面を挟んで、外部から電場を印加した場合を考えてみよう。水、イオン液体両相内の電極付近に形成される電気二重層により電場は遮蔽されるが、そのイオンの偏りは広い拡散層を形成し、界面を挟んで異種イオンのリッチな相が正対する。ここで、イオン液体側の電極に負の電場を与えると、イオン

液体側の界面付近はアニオン種がリッチとなるが、これは水相へと浸透できないため、明確な界面が形成されると考えられる。一方、正の電場を与えると、界面付近はカチオン種リッチとなり、クーロン引力の影響もあって界面を超えてカチオン種が浸透するため、界面が曖昧となると考えられる。これにより、電場により可逆的に界面を動かしたり、消失させたりできるのではないかという着想に至った。

2. 研究の目的

非相溶水／イオン液体界面の電場応答を観察し、界面の移動や消失挙動を明らかにすることを目的とする。また、電磁気学的な考察を行い、実験結果を検証する。非常に強い電場を加えることで電気分解の有無を確認し、電気分解耐性を議論する。その際、散逸パターンの形成があればそれを観察し、そのパターンを他の散逸構造とのアナロジーから理解する。

また、水およびイオン液体に同程度の親和性をもつゲルを調整し、両側からそれぞれ水およびイオン液体で膨潤させることで、この界面で仕切られたバイモルフ構造を有するゲルを作製し、そのアクチュエータ挙動を観察することを目的とする。

イオン交換膜などの樹脂を挟んだ界面を除いて、アニオン種とカチオン種で浸透性が異なる液-液界面は、申請者の知る限り他に例を見ない。この界面は電場で移動や消失を制御することが可能である点が本研究の特

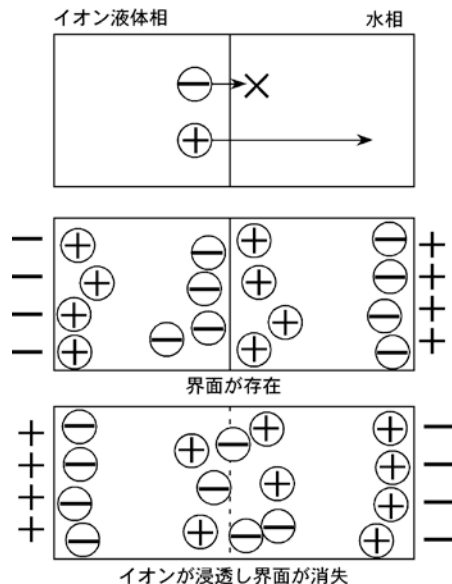


図1 提案する水／イオン液体界面の電場応答

色である。また、このような特異な界面を有

するバイモルフ構造ゲルがアクチュエータとして駆動できることを示せば、工学的にも有用であり、社会貢献面でもその意義は大きいと考えられる。

本研究で目指す界面はそれぞれの相間の親和性（イオン分布）を電場で変調し、クーロン相互作用との競合により界面を動かしたり、消失させたりすることを目指したものである。通常、温度により親和性を変調し、穏和に界面を消滅させることは相分離の観点から容易であるが、電場により界面を瞬時にして可逆的に消滅・生成させることを目指した点に本研究の斬新なアイデアがあり、これを水と市販のイオン液体という単純な系で実現することにチャレンジする。

また、その応用を積極的に考え、水およびイオン液体に同程度の親和性をもつゲルを用いて、この界面で仕切られたバイモルフ構造をゲル内に形成し、そのアクチュエータ挙動を検証する点に独自性を有する。一般のゲルアクチュエータのように二層が明確に分離されたものではなく、界面が移動し、水およびイオン液体相の占める体積が変化するため、正極と負極の伸び率が変調され、短冊形のゲルが可逆的に反り返る挙動を実現できるものと考えている。様々なゲル素材が存在するが、水およびそれに非相溶なイオン液体で同程度に膨潤するゲル素材は調整が困難であり、ほとんど知られていない。しかし、申請者らは東京大学で開発されたスライドリングゲル (Y. Okumura et al., *Adv. Mater.*, **13**, 485 (2001)) のもつ水酸基を70%程度メトキシ化することで、水もそれに非相溶な有機溶剤も同程度に膨潤するゲルが容易に調整できることを予備実験において確認した。容易に溶剤との親和性を調整できるこのゲル素材は他に例を見ないものであり、それを使用する点において独自性の高い実験を行うことができる。

イオン液体は元々広い電位窓を有し、電気分解は起こりにくい物質であるが、水／イオン液体界面を挟んだ電極配置を用いることで、この液体はさらに電気分解が困難な電解液として機能するものと考えられる。それは、対となるイオンが反対側の電極にたどり着くことができず、一方のイオンのみの電気分解は電気的中性条件に反することによるものである。そこで、電気分解耐性を示すことができれば、その成果は二次電池や色素増感太陽電池の電解液材料としての利用へとつながるものと期待される。

さらに、電気分解の有無を確認する過程で、界面が強く乱されるため、界面の一部が反対の相に貫入し、散逸的なパターン形成も期待される。この様な系の散逸パターン形成は、粘性液体の対流によるパターンと相似性があると申請者は考えているが、学術的には新

しい散逸パターン形成のカテゴリーとなり得るものである。

3. 研究の方法

水と相溶しないイオン液体にイオン液体のみに局在する蛍光色素を添加し、水との界面を形成し、白金電極から電場を印加しながら、CCDカメラを用いて界面の電場応答を観察し、界面が消失するときの電場の強度、界面が動いた距離と電場強度の関係を明らかにする。高電圧アンプを用いて電気分解の耐性や散逸パターンの出現を調査する。

一部の水酸基をメトキシ化したスライドリングゲルの両側からイオン液体と水を浸透させて、ゲル内部に界面を有するバイモルフ型スライドリングゲルを作製する。カーボンペーストを電極とし、電場によりこのゲルの屈曲挙動をCCDカメラで調査する。ITOを電極とし、蛍光顕微鏡を用いて、界面の変化を観測し、アクチュエータ挙動の動作機構を解明する。

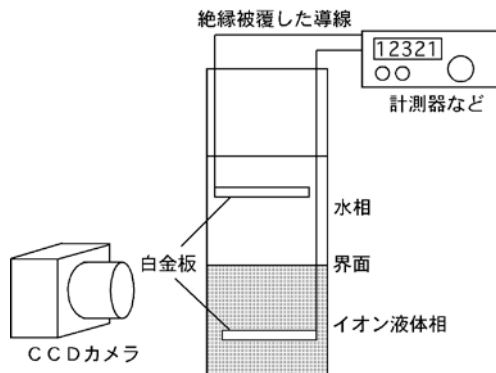


図2 測定系の模式図

(1) 試料の作製と観察手法の確立

イオン液体には水と相溶しない1-エチル3-メチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルフォニルイミド(EMI-TFSI)を用いる。イオン液体相に局在する7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリンを蛍光物質として加え、水を加えて界面を形成する。イオン液体の方が比重が大きいため、イオン液体相が下に、水相が上にくるように相分離することは確認している。これを石英セル中に作製し、ブラックライトで照明しながら、新規に導入するマクロレンズをとりつけたCCDカメラを用いて、界面の観察を行う。

(2) 界面の電場応答の確認

電場応答を観測するために、石英セル内にシリコンテープで絶縁被覆した導線をつけた白金板を二枚差し込んで固定する。それぞれの白金板は水相およびイオン液体相内にあるように固定する。これに、パルスを印加

できるソースメータを新たに導入し、電圧を印加し、その界面の挙動を観測する。動きが確認しやすいように、0.1Hz以下の低周波パルスを印加し、界面が周期的に変化しているかを確認する。応答が遅い場合には、さらに周波数の遅い電場を印加するなどの検討を行う。得られた動画を画像解析し、界面が消失するときの電場の強度、界面が動いた距離と電場強度の関係を明らかにする。

また、既存の高電圧アンプを結合して、1kVの直流電圧を印加して、電気分解の耐性に関して調査する。その際、界面に散逸パターンが現れた場合はその様子を動画で記録する。

既存のインピーダンスアナライザを用いて、1Hz~10MHz誘電スペクトルを測定し、この水/イオン液体二相系の緩和過程を観測し、緩和時間と粘性やイオンの輸率との関係からその機構を明らかにする。マックスウェル-ワグナー効果などの界面に関わる誘電応答は一般に大きいため、そこから各相の誘電率および導電率に関する知見を得ることができる。必要に応じて、温度もパラメータとして変化させることでより詳細な議論を行うことができる。

(3) バイモルフ構造をもったゲルの作製とアクチュエータ挙動の観察

アドバンスト・ソフトマテリアル社から購入したポリロタキサン(複数のシクロデキストリン(CD)をポリエチレングリコール(PEG)でひも通しにした超分子)の水酸基の70%をtブトキシドとヨードメタンを用いて、定量的にメトキシ化し、ジビニルスルホンを用いて架橋し、スライドリングゲルを作製する(T. Karino et al., *Physica B*, **385**, 807 (2006))。このスライドリングゲルは水と疎水性有機溶媒(クロロホルムなど)の両方で同程度の膨潤率を示すことがわかっているため、イオン液体、水双方で同程度の膨潤率(重量で20倍程度)を示すものを調整できる。

一旦十分乾燥させた後、短冊状に成形し、このゲルの両側からイオン液体と水を浸透させて、ゲル内部に界面を有するバイモルフ



図3 スライドリングゲル

型スライドリングゲルを作製する。ゲルの両

端にカーボンペーストを塗り、電極として使用する。電極に細い白金線をつけ、導入したパルスを印加できるソースメータから 0.1Hz 以下の低周波パルスを印加し、短冊状のバイモルフ型スライドリングゲルが周期的に屈曲するかを CCD カメラで確認する。屈曲が観測される場合には、電場強度、印加電場の周波数と動いている距離の関係を明らかとし、そのデータから動きの機構について論じる。

また、この動きに界面が与えている影響を

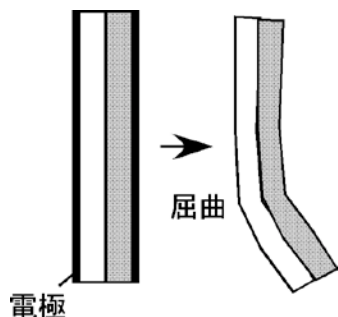


図4 バイモルフゲルの屈曲挙動

評価するために、カーボンペーストの代わりに ITO 蒸着ガラスを電極に用いる。この際、電極が硬いため、バイモルフ型スライドリングゲルはほとんど屈曲できなくなるが、界面に起こっている事象を観察することができるようになる。また、ゲルを膨潤する際に、イオン液体相に局在する蛍光色素を混ぜておくことで、界面の動きを容易に観察することができる。溶液と異なり、向きを変えることができるため、界面の動きの観察には既存の蛍光顕微鏡を用い、ミクロスケールから界面の変化を詳細に追うことができる。アクチュエータ挙動と界面の変化との関係を明らかにし、より大きな変化が起こるよう、ゲルの架橋密度を変えるなどして測定を行う。

4. 研究成果

(1) 膨潤率測定

PEG 分子量が 100000 であるポリロタキサンの、メチル化率と膨潤率の関係から、環状分子であるシクロデキストリン水酸基のメチル化率が上昇するにつれて、疎水性の EMI TFSI による膨潤率も向上することが分かる。また、同時に水による膨潤率も向上していることから、メチル化率の高いスライドリングゲルは、親水性溶媒でも疎水性溶媒でもどちらでも膨潤させることのできるゲルであるということができる。また、メチル化率が高いほど、水と疎水性の EMI TFSI はより近い膨潤率の値をとるといことも考えられる。

また、PEG 分子量が 35000 のポリロタキ

サンを使用して作製した平衡膨潤ゲルと液-液界面ゲルの膨潤率を、次表に示す。

表1 平衡膨潤ゲルの膨潤率

sample	重量膨潤率	体積膨潤率
water	10.5	4.67
water-EMI TFSI	11.4	4.67
EMI TFSI	3.26	1.37
液-液界面ゲル	4.01	4.84

EMI TFSI イオンの混入した水で膨潤させたメチル化スライドリングゲルの膨潤率は、純水で膨潤させたものと比較して、体積膨潤率にも質量膨潤率にもほとんど変化が見られなかった。また、EMI TFSI による平衡膨潤ゲルは、体積膨潤率、質量膨潤率ともに水膨潤ゲルと比較して 3~4 割の値となった。この結果から、作製したメチル化スライドリングゲルは、疎水性イオン液体である EMI TFSI よりも水に対して、より良好な親和性を示すことが分かる。このように溶媒の種類による親和性の差が生じた原因として、スライドリングゲルを構成する PEG や CD が、水に対してより高い親和性を示すためであると考えられる。

液-液界面を有するゲルの質量膨潤率は、水膨潤ゲルと比較してやや低い結果となった。一方、体積膨潤率は、水膨潤ゲルとほぼ同等の値を示した。液-液界面を有するゲルは、他の平衡膨潤ゲルが溶媒に完全に浸して作製しているのに対して、溶媒をある側面からのみ接触させて膨潤させているため、平衡膨潤はしていないものと考えられる。

(2) 液-液界面を有するゲルの界面形状の観察

水と EMI TFSI によってメチル化スライドリングゲル中に形成された液-液界面の様子を観察したところ、図5のようになった。メチル化率が 59 %のゲルは、蛍光試料を含む EMI TFSI 層が見られず、ほとんど水のみで膨潤している。スライドリングゲルのメチル化率が 59 %と比較的低い値をとっていることから、疎水性を示す EMI TFSI では十分に膨潤することが出来なかったと考えられる。一方、メチル化率が 88 %のゲルは、EMI TFSI によって膨潤した部分が見られ、EMI TFSI で膨潤させた層に非常に多くの水が浸入しており、EMI TFSI 層が、水層中において液胞を形成している様子が見られた。このような液胞を形成した原因として、水の方が EMI TFSI よりも支持高分子である PEG や CD に対する親和性が高いことが挙げられる。ゲルのイオン伝導率等の電氣的性質に影響

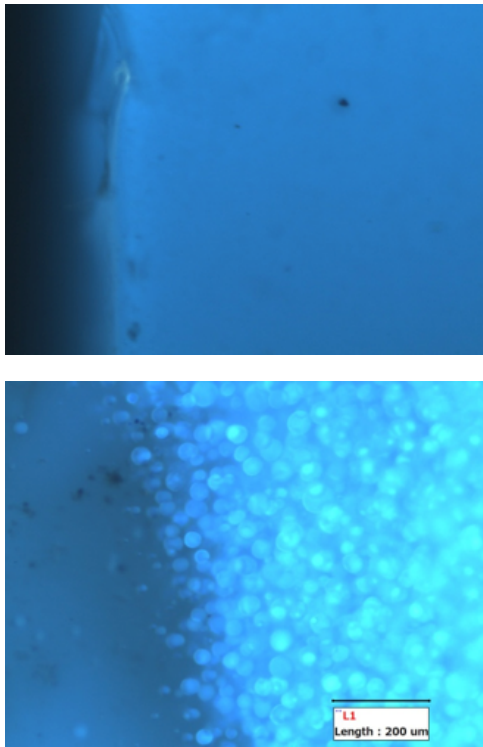


図5 界面の顕微鏡像（上：メチル化率が59%、下：メチル化率が88%）

を及ぼす可能性が考えられる。

(3) 液-液界面を有するスライドラングゲルの電気的性質

各種溶媒で平衡膨潤させたスライドラングゲルのイオン伝導率を測定した。純水で膨潤させたのみのスライドラングゲルのイオン伝導はほとんど見られなかった。これは、測定したゲル中に、電荷のキャリアとなるイオンがほとんど含まれていないためである。また、 10^5 Hz以上の高周波領域で見られるイオン伝導率の緩和は、ゲル中のポリマー鎖によるものであると考えられる。一方、水にEMI TFSIイオンを含ませたゲルは、約 0.37 mS cm^{-1} のイオン伝導率を示した。一般に、疎水性イオン液体と呼ばれる物質は、微量ながら水中にイオンとなって溶解することが分かっている。よって、純水を用いてゲルを膨潤させた場合と比較して、水溶液中にわずかに含まれているEMI TFSIイオンが存在することで、イオン伝導率が上昇したと考えられる。EMI TFSIで平衡膨潤させたゲルのイオン伝導率は 3.0 mS cm^{-1} となった。EMI TFSI単体のイオン伝導率は 8.4 mS cm^{-1} であることから、このゲルは、イオン液体単体と比較して35.7%程度のイオン伝導率を示した。図6に示すゲル中に水-EMI TFSI界面を作製した際のイオン伝導率は 1.3 mS cm^{-1} となった。ここで、水層にはEMI TFSIイオンが溶解しており、溶解したEMI TFSIイオ

ンがキャリアとなってイオン伝導の多くを担っている。一方、EMI TFSI層には、蛍光顕微鏡観察の結果から、多量の水が浸入しているため、水とEMI TFSIが並列となってイオン伝導を担っていると考えられる。

等価回路モデルを用いて見積もったところ、EMI TFSI層中のEMI TFSIで膨潤した部分の体積分率は0.38となり、その半分以上の体積分が水で占められていることが分かった。これは、液-液界面におけるイオンの移動の制御による体積変化を応用した、ソフトアクチュエータへの応用の障害となるため、ゲルや溶媒の種類を変えることで溶媒と高分子の親和性を変化させるなどして、より他方の層への侵入の少ない平面上の界面を形成する必要がある。

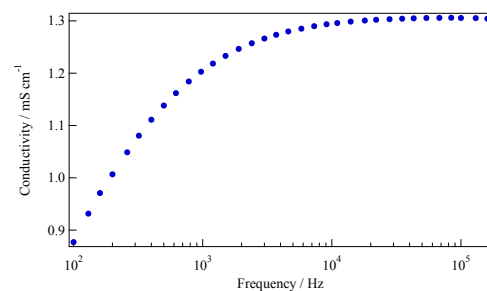


図6 液-液界面を有するスライドラングゲルのイオン伝導度

(4) 液-液界面ゲルの力学応答：アクチュエータ挙動

1つのゲルを2種類の電解液で膨潤させ界面を形成した場合、その界面付近で電解液がマクロな相分離状態となり、明確な界面が得られない。このため、大きな力学応答が得にくいと考えられる。そこで、重ね合わせによる液-液界面ゲルを作製した。EMI ESで膨潤した未修飾のゲルは、疎水性溶媒であるEMI TFSIで膨潤することはできず、特に強い疎水性を示すアニオン種であるTFSIイオンは、電圧を印加した際界面を超えて未修飾ゲル側に侵入することができないと考えられる。一方、双方のゲルに共通して存在するカチオン種であるEMIイオンは、どちらの層にも自由に侵入することができる。以上の理由から、未修飾ゲル側をカソードとして直流電圧を印加すると、EMIイオンはアノード側のメチル修飾ゲル側に集中するが、TFSIイオンは界面を超えて移動することができずメチル修飾ゲル側にとどまることが予想される。その結果、未修飾ゲルはEMIイオンの流出により体積が減少し、メチル修飾ゲルはEMIイオンの流入により体積が増加することで、カンチレバー型のアクチュエータ

としての動作を示すことが期待される。

まず、未修飾ポリロタキサンから作製したスライドリングゲルを、EMI ES で平衡膨潤させ、電圧を印加した際の変位と時間の関係を図7に示す。イオン液体のカチオンの輸率は一概に高い値を示すことが分かっており、カチオンの方が早く拡散すること、カチオンとアニオンの分子サイズの違いなどが影響し、アノード側の体積が増加し、カソード側に屈曲していると考えられる。屈曲の方向は説明することができる。界面のないゲルにおいても屈曲挙動を示す結果が得られた。

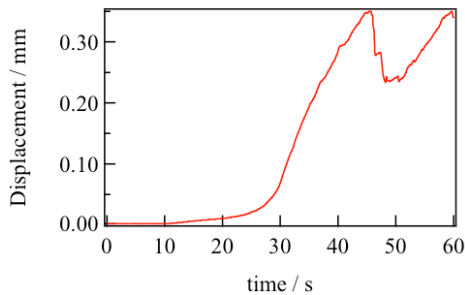


図7 単一のイオン液体で膨潤させたスライドリングゲルの電場応答

次に、未修飾ポリロタキサンから作製したスライドリングゲルをEMI ESで平衡膨潤させた試料と、メチル化率が90%のポリロタキサンから作製したスライドリングゲルをEMI TFSIで平衡膨潤させた試料を重ね合わせ、液-液界面を作製したゲルに、直流電圧を印加した際のゲルの変形を、レーザ変位計LK-G5000Vを用いて測定した。レーザ変位計によって得た変位と電圧を印加した時間の関係を表すグラフを図8に示す。

EMI ES 単層のゲルの変位と比較して、変位は小さな値となった。この原因としてあげられるのは、2相にしたゲルは単層のゲルと比較して厚さが大きいことが一因としてあげられる。ゲルの歪はゲルの厚さと電場に対

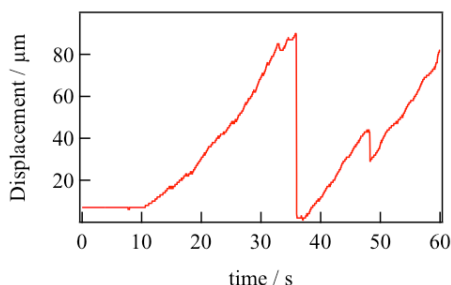


図8 液-液界面を有するスライドリングゲルスライドリングゲルの電場応答

して反比例の関係にある。よって、ゲルの厚

さが大きいバイモルフゲルは、単層のゲルと比較して小さな歪を示したと考えられる。それだけではなく、接触部分のずれが原因で2相の体積変化による屈曲がうまく起こらなかったなどの原因も考えられる。

さらに、EMI ES 単層のゲルと2相重ね合わせたゲルのどちらの場合においても、スパイク状の周期的な変位の自励発振が見られた。この散逸現象については十分な検証を行うことができていなかったため、今後の研究課題としていきたい。

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1件)

- ① T. Moriyasu, T. Sakamoto, N. Sugihara, Y. Sasa, Y. Ota, T. Shimomura, Y. Sakai, K. Ito, "Ionic Conduction of Slide-Ring Gel Swollen with Ionic Liquids", *Polymer*, (査読有) Vol.54(5), 1490-1496, 2013.

[学会発表] (計4件)

- ① 佐々由貴恵, 森安孝生, 下村武史 イオン液体膨潤スライドリングゲルのイオン伝導 第61回高分子討論会(名古屋工業大学) 2012/09/21
- ② 杉原直樹, 太田豊, 下村武史 スライドリングゲルを用いた高分子ゲル電解質の開発 第61回高分子討論会(名古屋工業大学) 2012/09/21
- ③ 坂本拓真, 太田豊, 下村武史 液-液界面を有する電解質スライドリングゲルの構造と物性 第61回高分子討論会(名古屋工業大学) 2012/09/19
- ④ 坂本拓真, 杉原直樹, 下村武史, 伊藤耕三 電解質膨潤スライドリングゲルの構造と物性 平成24年度繊維学会年次大会(タワーホール船堀) 2012/06/07

[その他]

ホームページ等

大学(成果):

<http://kenkyu-web.tuat.ac.jp/Profiles/11/0001064/theses1.html>

下村武史(成果):

<http://www.tuat.ac.jp/%7Esimo/Publication/sv2.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

下村 武史 (TAKESHI SHIMOMURA)

東京農工大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号: 40292768