

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 19 日現在

機関番号：51501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25810091

研究課題名(和文) イオン液体ポリマーブラシを用いたナノ空間制御による新規機能膜の開発

研究課題名(英文) Development of functional materials in the controlled nanometer-sized spaces using an ionic liquid polymer brush

研究代表者

上條 利夫 (KAMIJO, TOSHIO)

鶴岡工業高等専門学校・その他部局等・准教授

研究者番号：00588337

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：ナノサイズまでスケールダウンされた微小空間内では、内壁との相互作用の影響が大きくバルク溶液中とは異なる特異な現象が発現する。本研究では、ナノポーラスアルミナ細孔内壁にイオン液体ポリマーブラシを付与した新規ナノポーラス膜の開発に成功した。また、イオン液体DEME-TFSI、DEME-BF₄のナノ空間中での液体の構造化挙動について共振ずり装置を用いて評価した。その結果、DEME-TFSIではおよそ5nm、DEME-BF₄ではおよそ10nmからイオン液体が構造化、バルクと異なる粘性の増大を示すことが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：Nanometer-sized scale spaces have specific properties different from the bulk solution. In this study, we developed the functional film using an ionic liquid polymer brush. In addition, we evaluated ionic liquids, DEME-TFSI and DEME-BF₄, confined between silica surfaces using resonance shear measurements. As a result, the effective viscosity value sharply increased between the silica surfaces at a surface separation of ca.5 nm for DEME-TFSI and ca.10 nm for DEME-BF₄.

研究分野：化学

キーワード：イオン液体 陽極酸化ポーラス膜 ポリマーブラシ ナノ空間

1. 研究開始当初の背景

近年、ナノテクノロジーの進展により、様々な無機・有機ナノチューブの合成が可能となった。これらナノチューブのチューブ内部の微小な制限空間を利用した新たな化学プロセスの創製が展開されている。ナノメートル (nm) サイズまでスケールダウンされた微小空間 (ナノ空間) 内では、内壁からの相互作用の影響が大きく、バルク溶液中とは異なる特異な化学過程の発現が期待されているものの、その詳細についてはほとんどわかっていない。

一方、申請者の所属する研究グループでは、イオン液体ポリマーブラシを有する複合微粒子を利用した高イオン伝導性の固体電解質膜を作製した [T. Sato et al. Adv. Mater., 2011]。この膜中では、リチウムイオンの拡散係数がバルクイオン液体中より大きくなる『拡散促進現象』が確認された。この特異現象の発現はブラシ鎖末端間で形成されるナノ空間におけるリチウムイオンとイオン液体とが形成する溶媒クラスターの抑制に起因するものと考えている。この特異現象を解明することができれば、拡散促進現象に基づいた更なる高性能な電解質膜の設計や新規分離システムの設計が可能となる。

2. 研究の目的

本研究では、ナノ空間中での特異現象に基づく一次元ナノ流路を利用した新規機能膜の開発を目的とし、ナノ細孔を有する陽極酸化ポーラスアルミナ膜の作製、イオン液体ポリマーブラシを付与した一次元ナノ流路の創製、新規機能膜への応用、狭小ナノ空間中のイオン液体の特性について評価した。

3. 研究の方法

まず、ポリマーブラシを付与したナノ流路の作製のためには、まず土台となるナノ細孔が必要となる。そこで、アルミニウムの陽極酸化によって、作製条件 (電解液, 印加電圧, 印加時間) を変えることにより細孔サイズの異なる一連の一次元ポーラス作製を行った。

次に作製したポーラスアルミナ膜を用いて、表面開始リビングラジカル重合 (SILRP) によりアルミナ細孔表面を開始点とする DEMM-TFSI のリビングラジカル重合 (LRP) を行う。この操作により、細孔内部には分子鎖長の揃ったイオン液体濃厚ポリマーブラシが修飾され、細孔中央部において一次元のナノ流路が形成された複合膜が作製できる。

ポリマーブラシ末端で形成されるナノ空間におけるイオン液体の特異現象を理解するためにも、ナノ空間中に閉じ込められることでのイオン液体の特徴を理解することが必須である。本実験と並行し、イオン液体 DEME-TFSI, DEME-BF₄ のナノ空間中での液体の

構造化挙動について 0.1 nm の精度で評価できる共振ずり装置を用いて評価した。

4. 研究成果

電解液に硫酸, シュウ酸, マロン酸, リン酸を、印加電圧 20~110 V においてアルミニウムの陽極酸化を行った。得られた細孔サイズを走査型電子顕微鏡で評価をしたところ、20 nm~400 nm の細孔を有するアルミニウム基板を得ることができた。この基板からアルミナ多孔体のみを逆電剥離によって剥離し、陽極酸化アルミナ膜を取り出した。続いて、バリア層 (緻密なアルミナの被膜) 側のみをエッチングにより、貫通孔化させた一次元のアルミナ膜を作製した。

得られた貫通した陽極酸化アルミナ膜に SILRP 技術を適用し、アルミナ表面に高密度、分子鎖長の揃ったイオン液体ポリマーブラシ poly (DEMM-TFSI) を付与した複合膜を作製した (図 1)。得られた膜のブラシ鎖長の評価には、膜の表面修飾の際に同時に仕込んだフリーモノマーからなるポリマーより評価した。得られた膜がこの膜を介した新規機能膜となるかを確認するため、新たに透過システムを作製し、Li-TFSI をイオン液体 DEME-TFSI とプロピレンカーボネート混合溶媒中に溶解させ、Li イオンの膜透過挙動を評価した。その結果、膜を介して Li イオンが透過することを確認でき、作製した膜が新たな分離膜や透過膜として機能し得る可能性が示唆された。

ブラシ鎖末端の創出するナノ空間 (一次元ナノ流路)

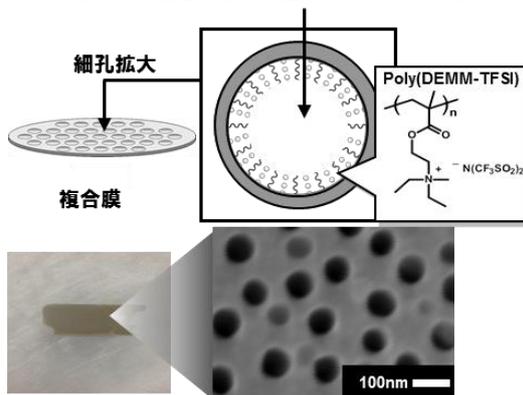


図1 アルミナ膜にイオン液体濃厚ポリマーブラシを修飾した複合膜上, 模式図下, SEM画像

ナノ空間に閉じ込められたことによるイオン液体の特性について調べるため、上記膜透過実験に用いたイオン液体 DEME-TFSI とアニオン構造が異なる DEME-BF₄ を用いてナノ空間中での液体の構造化挙動について共振ずり装置を用いて評価した。共振ずり測定により得られた共振カーブの解析から得られた実効粘性 η_{eff} の結果 (図 2) より、DEME-TFSI ではおよそ 5 nm, DEME-BF₄ ではおよそ 10 nm からイオン液体が構造化、バルクと異なる性

質を示すことが明らかとなった。また、荷重の加わった ca. 2 nm 以下では、バルク中では粘性の大きかった DEME-BF₄ が DEME-TFSI より小さくなることが明らかとなった。得られた結果は、イオン液体のナノ空間中での特異性を示すものであり、ブラシ末端間のナノ空間で形成されるイオン液体の特性を理解する上で重要な知見となり得る。

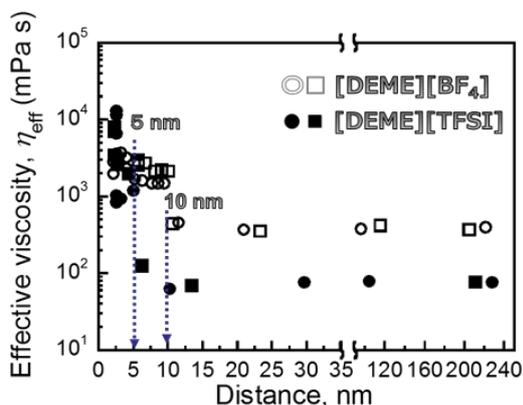


図2 表面間距離Dに対する実効粘度の変化

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 2 件)

- ① Toshio Kamiyo, Hiroyuki Arafune, Takashi Morinaga, Saika Honma, Takaya Sato, Masaya Hino, Masashi Mizukami, Kazue Kurihara, Lubrication Properties of Ammonium Based Ionic Liquids Confined between Silica Surfaces Using Resonance Shear Measurements *Langmuir*, 2015, 31 (49), 13265–13270. 査読有 [DOI: 10.1021/acs.langmuir.5b03354]
- ② Hiroyuki Arafune, Toshio Kamiyo, Takashi Morinaga, Saika Honma, Takaya Sato, Yoshinobu Tsujii, Robust lubrication system using an ionic liquid polymer brush, *Adv. Mater. Int.* 2015, 1500187 (1-5). 査読有 [DOI: 10.1002/admi.201500187]

[学会発表] (計 14 件)

- ① Toshio Kamiyo, Hiroyuki Arafune, Takaya Sato, Takashi Morinaga, Masaya Hino, Masashi Mizukami, Kazue Kurihara 「Characterization of Ionic Liquids between Sliding Surfaces Using Resonance Shear Measurement」『The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies』, Dec. 15–20, 2015, Honolulu, Hawaii, U.S.A.

- ② Toshio Kamiyo, Hiroyuki Arafune, Takashi Morinaga, Takaya Sato 「Development of the low friction sliding system using ionic liquids」『ITC2015(International tribology conference2015)』, Sep. 15–20, 2015, Tokyo, Japan.
- ③ Toshio Kamiyo, Hiroyuki Arafune, Takaya Sato, Takashi Morinaga, Masaya Hino, Masashi Mizukami, Kazue Kurihara 「Characterization of ionic liquid lubricants between glass sliding surfaces by using resonance shear measurement」『Swiss-Japanese Tribology Meeting』, Sep. 8–10, 2014, ETH Zurich, Switzerland.
- ④ Toshio Kamiyo, Takaya Sato, Takashi Morinaga, Masashi Mizukami, Kazue Kurihara 「Characterization of Ionic Liquids Confined between Silica Surfaces Using Resonance Shear Measurement」『IUPAC2013』, Aug. 10–16, 2013, Istanbul, Turkey.
- ⑤ 石塚卓也、上條利夫、荒船博之、本間彩夏、森永隆志、佐藤貴哉「陽極酸化ポラスアルミナを用いた低摩擦材料の開発」名古屋大学東山キャンパス、日本化学会第 94 春季年会 (2014/03/29)
- ⑥ 上條利夫、荒船博之、佐藤貴哉、森永隆志、日野正也、水上雅史、栗原和枝「共振ずり測定を用いたシリカ表面間に挟まれた脂肪族系イオン液体の潤滑特性評価」名古屋大学東山キャンパス、日本化学会第 94 春季年会 (2014/03/29)
- ⑦ 上條利夫、佐藤貴哉、森永隆志、日野正也、水上雅史、栗原和枝「共振ずり測定によるシリカ表面間に閉じ込められた脂肪族系イオン液体の特性評価」(近畿大学東大阪キャンパス) (2013/09/10)

[図書] (計 0 件)

[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

6. 研究組織

(1) 研究代表者

上條 利夫 (Toshio Kamiyo)
鶴岡工業高等専門学校・創造工学科・准教授
研究者番号：00588337

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし