

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 5月21日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22550137

研究課題名（和文） 有機電解質におけるゲル化機構の解明と高機能材料化

研究課題名（英文） Study on the gelation mechanism and functionalization of organic electrolytes

研究代表者

吉田 勝 (YOSHIDA MASARU)

独立行政法人産業技術総合研究所・ナノテクノロジー材料製造分野研究企画室・企画室長

研究者番号：40344147

研究成果の概要（和文）：ポリカチオンである電解質型高分子において、分子間相互作用で重要なジアミド部分のアミンとして trans-シクロヘキサン-1,4-ジアミンを用いたところ、多種類のイオン液体を従来よりも少ない添加量でゲル化できることを見出した。この電解質型高分子をイオン液体に少量加え、加熱溶解し室温で放置すると容易にゲル状態にすることができる。この技術によって作成されたゲルは、高い弾性率、チキソトロピー性、優れたイオン伝導度を示した。また、一部の光官能基を有する低分子の有機電解質誘導体は、光刺激によって分散制御可能な新しいカーボンナノチューブ分散剤となることを見出した。

研究成果の概要（英文）： We have developed novel gel-forming polyelectrolytes derived from trans-cyclohexane-1,4-diamine for ionic liquids. They can gelatinize a variety of ionic liquids at very low concentrations (0.9-20 g/L). The gel-sol transition temperatures at 50 g/L of gelators are 69° C for 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide and 102° C for 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(fluorosulfonyl)amide. The ionogels exhibit high mechanical strength along with the rapid recovery in rheology measurements. In addition, the ILs retain almost their ionic conductivities after gelation. Furthermore, we also found that one of the derivatives with stilbene moiety behaved as a new photo-functionalized carbon nanotube dispersants.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
2012年度	900,000	270,000	1,170,000
総計	2,800,000	840,000	3,640,000

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：ゲル、電解質、ゲル化剤、イオン液体、レオロジー、イオン伝導度

1. 研究開始当初の背景

いわゆる「自己組織化」を基盤とする、有機分子希薄溶液中の現象として、様々な溶媒を擬固体化する「ゲル化剤」化合物が知られていた。一般にこれらの化合物は、昇温で得られる均一溶液から、冷却により流動性を失ったゲル状態を形成可能である。一方、我々は、ゲル化剤として新規な「有機電解質化合

物」を基本骨格とする物質のゲル化能を初めて見出した。これらの化合物は、市販の試薬から、容易に合成できる利点を持っている。しかし、これらの新規物質では、如何にゲル化能が発現しているか明らかでなく、またレオロジーのような力学特性に関する研究も十分行われていなかった。

2. 研究の目的

当該研究においては、機能材料として新規な物質系である『ゲル形成能をもつ有機電解質（電解質ゲル化剤）』の自己組織化過程を詳細に解析することにより、その知見に基づいて新たな有用材料系を創出することを主たる目的とする。具体的には、電解質ゲル化剤の誘導体として、コアとなる主鎖ユニット、架橋部および置換基を系統的に変えた種々の低分子モデル電解質化合物を作成し、より分子量の高い電解質ゲル化剤の系と比較検討しながら性質を明らかにする。さらに、新たな構造の電解質ゲル化剤の合成を行い、イオン液体を含む様々な溶媒への適用性を検討しながら、特に電気二重層キャパシタ等の、電気化学デバイスの産業化に適した電解液の擬固体化について精査し、高機能化に寄与する。

3. 研究の方法

(1) 電解質ゲル化剤の合成

主鎖のジアミド部分のアミンとしては、種々のジアミン類を検討することにより、数多くの誘導体で、ゲル化能が発現することが判明した。すなわち、特に顕著な例として、trans-シクロヘキサン-1,4-ジアミンを用い、四級アンモニウムイオン部分を結合するポリメチレンの鎖長を2、4、6、10にした高分子を合成した（図1）。初めに対イオンが塩化物イオンの高分子を合成し、それを他の塩類を用いてアニオン交換することにより、他のアニオン型の高分子を合成した。高分子の構造は、GPCによる分子量測定、NMRスペクトル測定、元素分析等により解析した。

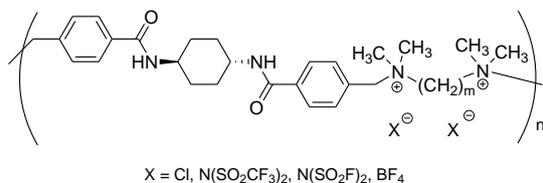


図1 電解質ゲル化剤

(2) 電解質ゲル化剤を用いるゲル化試験

所定量の電解質ゲル化剤をイオン液体や溶媒に加熱溶解し、そのまま室温で静置後、サンプル瓶を倒して状態を確認した。

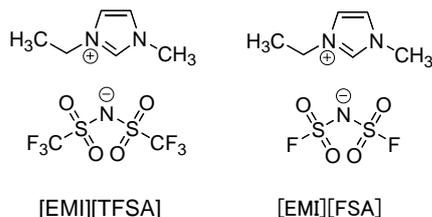


図2 イオン液体の例

(3) ゲルの特性評価

ゲル-ゾル相転移温度はゲルを1℃/minで昇温し、ゾル化する温度を求めた。動的粘弾性法により、ゲルのレオロジー特性を、交流インピーダンス法によりイオン伝導度を評価した。イオン液体ゲルについて、イオン液体を溶媒で除去して走査型電子顕微鏡（SEM）観察を行った。ゲルのIR測定や動的光散乱測定も試みた。

(4) CNTの分散液の調製と紫外光照射

低分子カチオン性有機電解質とCNTを重水中で超音波処理により分散させ、遠心分離により沈殿物を除去してCNT分散液を調製した。分散液を攪拌しながら紫外線LEDランプを用いて光照射を行い分散状態の変化をビデオカメラで撮影した。また紫外可視吸収スペクトル及びNMRスペクトルにより反応生成物を追跡した。

4. 研究成果

(1) 電解質ゲル化剤を用いるゲル化試験

電解質ゲル化剤の種類・濃度、イオン液体・溶媒の種類を変えて、ゲル化能を調査した。イオン液体に対して、ポリメチレン鎖長が10のものはゲル化能が悪かったが、他の鎖長のものはアニオンがTFSAnion及びFSAanionの場合、良好なゲル化能を示した。通常溶媒に対しては限られた場合しかゲル化は起こらなかった。

(2) イオン液体ゲルの熱安定性

電解質ゲル化剤のアニオンがFSAanionの方がTFSAnionより、また、ポリメチレン鎖長が短いものの方がゲル-ゾル相転移点が高い傾向を示した。ゲル化剤濃度50g/Lでカチオンの異なるイオン液体に対して、相転移点はメチレン鎖長が6でTFSAnionの場合は65-85℃、FSAanionの場合は102-135℃の範囲に分布した。ゲル化剤濃度50g/Lでイオン液体が[EMIm][TFSAnion]の場合、ポリメチレン鎖長を6、4、2と変えると相転移点はそれぞれ69、103、138℃となった。

(3) イオン液体ゲルのレオロジー特性

動的粘弾性法により測定したイオン液体ゲルの貯蔵弾性率は物理ゲルとしては非常に大きく、50g/Lの濃度でも形態を保持する固さがある（図3）。また、イオン液体ゲルはチキソトロピー性を示した。特にメチレン鎖長が6でアニオンがFSAanionの場合は、負荷を取り除いた時に貯蔵弾性率の急速でほぼ完全な回復が見られた。

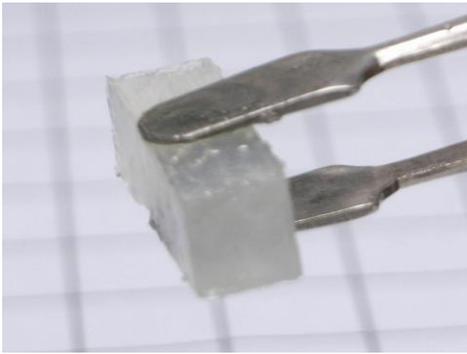


図3 型取りしたイオン液体ゲル（ゲル化剤 50g/L、サイズ6×6×18 mm）

(4) ゲルのイオン伝導度

イオン液体ゲルのイオン伝導度は純粋なイオン液体に比較してゲル化剤濃度 50g/L において8~9割程度の高い値を維持していた（図4）。

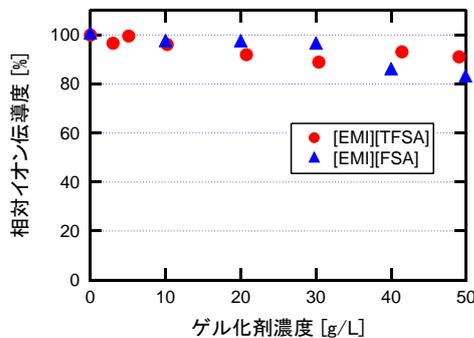


図4 イオン伝導度のゲル化剤濃度依存性

(5) ゲルの構造とゲル化機構について

イオン液体ゲルについて、イオン液体を除去した後、SEM観察を行ったところ、太さ10-50nm程度の非常に微細な繊維状構造体が観察された（図5）。繊維状構造体の三次元ネットワークにより、ゲル構造が保持されていると考えられる。赤外吸収スペクトルの測定により、イオン液体のゲル状態ではアセトニトリル溶液状態に比べてアミドI吸収帯が低波数側にシフトしており、アミドのカルボニル基がゲル中で水素結合や静電的相互作用など何らかの相互作用をしていることが示唆され、ゲル化機構に関係していると推測される。ハイドロゲルを形成する電解質ゲル化剤の場合は、ゲル化剤の基本骨格となるモデル化合物のX線結晶構造解析において、理論計算で既に予測されていたN-H...Cl間のアミド-アニオン相互作用が明瞭に観測されており、イオン液体中においても同様なアミド-アニオン相互作用の存在が推測される。

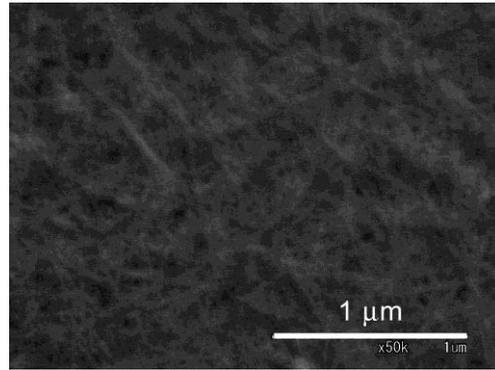


図5 ゲルのSEM画像

(6) ゲル化剤まとめ

開発した材料は少量の添加でイオン液体をゲル化でき、生成したゲルは従来例よりも一桁以上高い弾性率、チキソトロピー性、優れたイオン伝導度を示した。また、ゲル化剤の構造とイオン液体の種類を選択することにより、100℃以上の耐熱性も有している。この成果を基に、さらに改良を加え電気化学デバイスへの実用化を目指した研究開発を進めていく。

(7) 光応答CNT分散剤への展開

ゲル化機構の解明のために、いくつか低分子のカチオン性有機電解質を合成したところ、分子内に4つの芳香環を有するスチルベン誘導体が優れた単層CNT分散能をもち、しかも紫外光照射による光環化反応によって酸化的に誘起されるフェナントレンへの構造変化によって、分散剤が物理吸着したCNT表面から脱離し、CNTが沈殿することが分かった（図7）。これは、非接触の光刺激により、単層CNTの分散状態を明確に制御した最初の例となった。

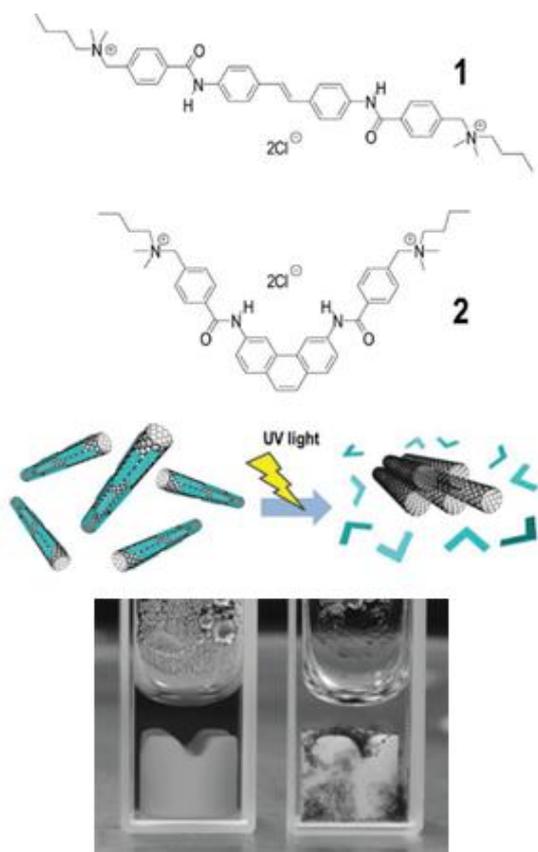


図6 光応答性CNT分散剤の構造と反応の様子

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4件)

- ① 長沢順一、吉田勝、松本一、Highly Efficient and Specific Gelation of Ionic Liquids by Polymeric Electrolytes to Form Ionogels with Substantially High Gel-Sol Transition Temperatures and Rheological Properties Like Self-Standing Ability and Rapid Recovery、ACS Macro Letters、査読有、1巻、2012、1108-1112、DOI: 10.1021/mz3002808
- ② 吉田勝、新機能性ゲル材料と試薬化、Synthesiology、査読有、5巻、2012、171-178、http://www.aist.go.jp/synthesiology/vol05_03/vol05_03_p171_p178.pdf
- ③ Andriy Kovalenko, Alexander E. Kobryn, Sergey Gusarov、Olga Lyubimova、Xiangjun Liu, Nikolay Blinovab、吉田勝、Molecular theory of solvation for supramolecules and soft matter

structures: application to ligand binding, ion channels, and oligomeric polyelectrolyte gelators、Soft Matter、査読有、8巻、2012、1508-1520、DOI: 10.1039/C1SM06542D

- ④ 松澤洋子、加藤晴久、大山晴美、西出大亮、片浦弘道、吉田勝、Photoinduced Dispersibility Tuning of Carbon Nanotubes by a Water-Soluble Stilbene as a Dispersant、Advanced Materials、査読有、23巻、2011、3922-3925、DOI: 10.1002/adma.201101960

[学会発表] (計25件)

- ① 長沢順一、吉田勝、高分子電解質によるイオン液体の高効率ゲル化、第5回産総研ナノシステム連携促進フォーラム、2013/2/21、秋葉原コンベンションホール (東京都)
- ② 吉田勝、スマートマテリアルとしての新しいゲル材料・液晶材料の創製-産業応用を目指した機能性有機材料の新展開-、Applied Elements Chemistry Seminar、2012/12/15、近畿大学 (大阪府)
- ③ 吉田勝、長沢順一、松本一、Novel gel-forming polymeric electrolytes for ionic liquids、The 9th SPSJ International Polymer Conference (IPC2012)、2012/12/13、神戸国際会議場 (兵庫県)
- ④ 松澤洋子、石部聡子、木原秀元、加藤晴久、片浦弘道、松澤洋子、吉田勝、Water soluble stilbene derivatives act as novel dispersants for single walled carbon nanotubes: Tuning of dispersibility by photoirradiation、2012 MRS Fall Meeting、2012/11/29、Sheraton Hotel と Hynes Convention Center (米国、マサチューセッツ州ボストン)
- ⑤ 吉田勝、スマートマテリアルの創製と展開: 新しいゲル材料の開発、平成24年度第3回油化学セミナー、2012/11/22、東京理科大学 (東京都)
- ⑥ 吉田勝、長沢順一、松本一、Oligo- and Poly-electrolytes as Ionic Gelators: Highly Efficient Physical Gelation of Ionic Liquids、The 9th international gel symposium 2012、2012/10/11、つくば国際会議場 (茨城県)

- ⑦ 吉田勝、長沢順一、松本一、カチオン性高分子電解質によるイオン液体の高効率ゲル化現象、ゲルワークショップ イン 名古屋、2012/9/21、KKR ホテル名古屋 (愛知県)
- ⑧ 吉田勝、多機能性を有する新奇なゲル材料の創製と展開、第61回高分子討論会、2012/9/20、名古屋工業大学 (愛知県)
- ⑨ 松澤洋子、加藤晴久、片浦弘道、吉田勝、Dispersibility tuning of single-walled carbon nanotubes by photocyclization of a water-soluble stilbene as an efficient dispersant、The 2nd symposium on carbon nanoforms、2012/7/10、産総研つくばセンター (茨城県)
- ⑩ 吉田勝、石部聡子、木原秀元、加藤晴久、片浦弘道、松澤洋子、Noncontact tuning of carbon nanotubes dispersibility by photocyclization of a water-soluble stilbene as a photoresponsive dispersant、International Association of Colloid and Interface Scientists, Conference (IACIS 2012)、2012/5/16、仙台国際センター (宮城県)
- ⑪ 吉田勝、電解質ゲル化剤の開発と機能、(社)表面技術協会第44回『ナノテク部会』研究会、2012/2/15、東京ビッグサイト (東京都)
- ⑫ 長沢順一、吉田勝、松本一、有機電解質ポリマーによるイオン液体のゲル化、第20回ポリマー材料フォーラム、2011/11/24、タワーホール船堀 (東京都)
- ⑬ 吉田勝、長沢順一、松本一、DEVELOPMENT OF IONIC GELATORS: IMPROVEMENT OF MISCIBILITY FOR ORGANIC SOLVENTS AND IONIC LIQUIDS BY COPOLYMERIZATION、12th Pacific Polymer Conference、2011/11/17、済州新羅ホテル (韓国、済州島)
- ⑭ 吉田勝、Anion Exchange of Oligomeric Electrolytes as Novel Gel-forming Materials: Tuning of Solubility and Gelation Ability、2nd Korea-Japan R&D Collaboration Day、2012/9/26、産総研つくばセンター (茨城県)
- ⑮ 吉田勝、新しい機能性ゲル化剤の開発と光機能材料への展開、(社)新化学技術推進協会先端化学・材料技術部会新素材分科会講演会、2011/8/23、(社)新化学技術推進協会 (東京都)
- ⑯ 長沢順一、吉田勝、松本一、イオン液体に最適化した電解質ゲル化剤の開発、第60回高分子討論会、2011/9/28、岡山大学 (岡山県)
- ⑰ 吉田勝、長沢順一、電解質ゲル化剤の開発と展開、第60回高分子学会年次大会、2011/5/26、大阪国際会議場 (大阪府)
- ⑱ 吉田勝、長沢順一、電解質ゲル化剤の開発と展開、日本化学会第91春季年会、2011/3/27、神奈川大学 (神奈川県)
- ⑲ 吉田勝、多機能ゲル化剤としての「有機電解質オリゴマー」の開発、第3回産総研ナノシステム連携促進フォーラム、2011/3/2、化学会館 (東京都)
- ⑳ 吉田勝、Oligomeric and Polymeric Electrolytes as Multifunctional Gel-Forming Materials、エンジニアリング・ネオバイオミメティクス II - ソフト・ナノマテリアル&ソフト・ロボティクス - に関する国際シンポジウム、2011/2/25、産総研つくばセンター (茨城県)
- ㉑ 吉田勝、機能性ソフトマテリアルの開発と展開: 新しいゲル・液晶材料創製に向けて、東京工業大学大学院理工学研究科有機・高分子物質専攻主催講演会、2011/2/4、東京工業大学大岡山キャンパス (東京都)
- ㉒ 吉田勝、機能性ソフトマテリアルの開発と展開、産総研連携教員セミナー (理工研学術講演会)、2011/1/14、埼玉大学 (埼玉県)
- ㉓ 吉田勝、甲村長利、松本一、Anion Exchange of Oligomeric Electrolytes as Novel Gel-forming Materials: Tuning of Solubility and Gelation Ability、2010 MRS Fall Meeting、2010/11/29、Hynes Convention Center (米国、マサチューセッツ州ボストン)
- ㉔ 吉田勝、Functional gels based on organic electrolytes、Nanosystems Research Institute of AIST and NINT Joint Workshop、2010/11/25、カナダ国立ナノテクノロジー研究所 (カナダ、アルバータ州エドモントン)

- ㊸ 吉田勝、有機電解質多量体を基盤とする新規ゲル化剤の開発と展開、高分子講演会（東海）、2010/6/22、豊橋技術科学大学（愛知県）

〔産業財産権〕

○出願状況（計3件）

名称：ゲル状イオン導電体

発明者：長沢順一、吉田勝、松本一

権利者：独立行政法人産業技術総合研究所

種類：PCT出願

番号：PCT/JP2012/063937

出願年月日：2012/05/30

国内外の別：国際

名称：ゲル状イオン導電体

発明者：長沢順一、吉田勝、松本一

権利者：独立行政法人産業技術総合研究所

種類：特許

番号：2011-247455

出願年月日：2011/11/11

国内外の別：国内

名称：ゲル状イオン導電体

発明者：長沢順一、吉田勝、松本一

権利者：独立行政法人産業技術総合研究所

種類：特許

番号：特願 2011-120251

出願年月日：2011/05/30

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

2012/11/7 産総研HP

http://www.aist.go.jp/aist_j/new_research/nr20121107/nr20121107.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉田 勝 (YOSHIDA MASARU)

独立行政法人産業技術総合研究所・ナノテクノロジー材料製造分野研究企画室・企画室長

研究者番号：40344147

(2) 研究分担者

長沢 順一 (NAGASAWA JUN'ICHI)

独立行政法人産業技術総合研究所・ナノシステム研究部門・主任研究員

研究者番号：60357621