

次世代電解質媒体を目指した超分子イオン液体ゲルの開発

Supramolecular gelation of ionic liquids for their application to new battery electrolyte

神戸大学大学院工学研究科 准教授 丸山 達生

Dept. of Chemical Science & Engineering, Kobe University, **Tatsuo Maruyama**

1. はじめに

ゲルとは、分散質の効果により分散系全体が異常粘性を示し、流動性を失ったものと定義され、固体と液体との中間体の性質を示す。ゲルを形成する溶質であるゲル化剤は高分子と低分子（超分子）に大別される。超分子ゲル化剤は、分子量数百～1000程度の低分子でありながら、分子の自己組織化により溶媒中でナノファイバーを形成し、このナノファイバーが三次元的に絡まることにより溶媒をゲル化する (Fig. 1)。このため、従来実用化されてきた高分子ゲルに比べて、ゲル化剤分子の精密な分子設計・合成が可能である、生体適合性が高い、ゲルの調製が簡便である、刺激応答性などの新規機能の付与を容易に行うことができる、といった利点を有しており、近年開発が進められている。

本研究では、電池等の電解質材料として期待されているイオン液体をゲル化可能な超分子ゲル化剤分子の開発を行った。イオン液体は、デ

ザイン可能な有機物の塩でありながら液体であり、導電材料として近年注目を集めている。ここでは、適切に分子設計した超分子ゲル化剤を用いることによって、ゲル化後も高い導電性を維持することを目指した。イオン液体は非爆発性・難燃性・高導電性などの特徴を有し、電池という身近な製品の安全性を飛躍的に高めてくれる可能性を秘めている。本研究では、電池実用上の大きな問題となっている電解質溶液の液漏れを、イオン液体のゲル化により防止する。筆者らはこれまで超分子ゲル化剤の開発に取り組んできており [1]、世界的にも珍しい独自のイオン液体超分子ゲル化剤を開発してきた [2]。本研究では、これらの知見を元に次世代電池・キャパシタの電解質溶液として有望視されるイオン液体をゲル化し、なおかつ高い導電性を維持可能な超分子ゲル化剤分子の開発を行った [3]。

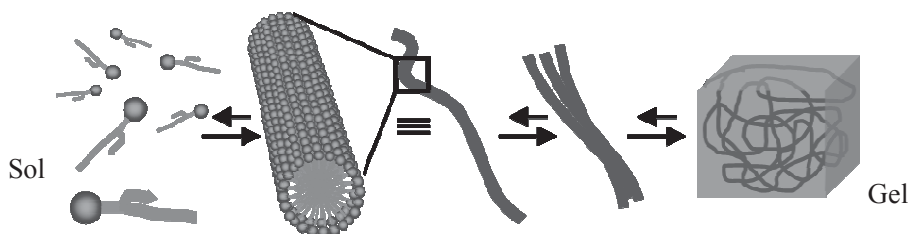


Fig. 1. Schematic illustration of gelation induced by low-molecular-weight gelator.

2. 方法及び結果・考察

トリメゾイルクロライドとアミノ酸メチルエステル塩酸塩を液相合成により反応させることで、Fig. 2のようにベンゼントリカルボン酸由来で、様々な種類（6種類）のアミノ酸残基を側鎖に持つ、分子量数百程度の超分子ゲル化剤を合成した。合成は¹H-NMR、FT-IR、ESI-MSおよび元素分析により確認した。合成したゲル化剤を所定の濃度になるようにイオン液体（Fig. 3）に添加し、150度以上に加熱して溶解させた後、自然冷却することでイオン液体ゲルを得た（Fig. 4）。本研究で開発した新規超分子ゲル化剤により11種のイオン液体を検討したところ、広く使われているイミダゾリウム系やピリジニウム系の10種類のイオン液体をゲル化することに成功した。アミノ酸イオン液体のみゲル化することができなかった。これは、本研究で開発したゲル化剤がアミノ酸を含み、アミノ酸イオン液体と相性が良く、溶けてしまったためであると考えられる。

ゲル化するために必要な最低ゲル化剤濃度は、0.1～2.0 wt%という低濃度であり、開発したゲル化剤がイオン液体に対して強いゲル化能を有することが分かった。またこのゲル化剤は、水溶液や従来の有機溶媒をあまりゲル化しないことも判明した。このことは、これまで有機溶媒や水をゲル化できると報告されている超分子ゲル化剤とは全く違う分子構造を有する、イオン液体に特有の超分子ゲル化剤が存在することを示唆している。

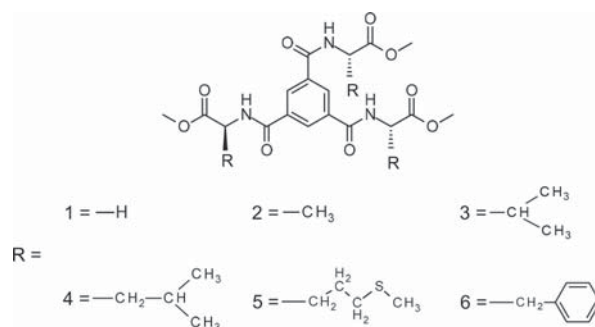


Fig. 2. Structure of synthesized gelators

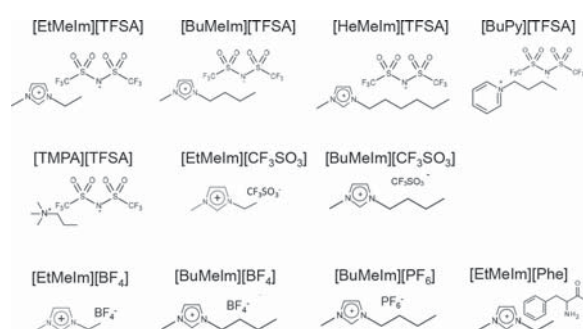


Fig. 3. Ionic liquids tested for the gelation.

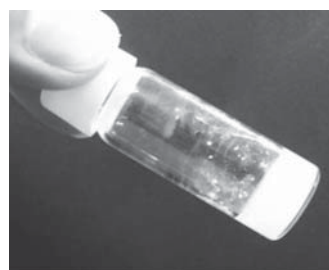


Fig. 4. Photograph of ionic liquid [BuMeIm][TFSA] gelled by gelator 4.

Table 1. Gelation tests of various solvents using the gelators synthesized.

Solvent	Gelator					
	1 Gly	2 L-Ala	3 L-Val	4 L-Leu	5 L-Met	6 L-Phe
[EtMeIm][TFSA]	P	G (1.7)	G (1.0)	G (1.0)	G (0.9)	S
[BuMeIm][TFSA]	P	G (0.9)	G (0.9)	G (0.5)	G (1.0)	G (1.8)
[HeMeIm][TFSA]	I	G (1.0)	G (0.9)	G (0.9)	G (1.0)	S
[BuPy][TFSA]	P	G (1.3)	G (1.0)	G (0.8)	G (0.6)	S
[TMPA][TFSA]	P	G (1.0)	vS	G (1.4)	G (0.8)	G (0.9)
[EtMeIm][CF ₃ SO ₃]	S	G (1.1)	G (0.6)	G (0.1)	G (1.3)	G (2.0)
[BuMeIm][CF ₃ SO ₃]	I	G (1.0)	G (0.7)	G (0.4)	G (1.3)	vS
[EtMeIm][BF ₄]	P	G (0.5)	I	I	G (0.5)	vS
[BuMeIm][BF ₄]	S	G (0.5)	G (0.9)	G (1.3)	G (0.7)	S
[BuMeIm][PF ₆]	S	G (1.1)	G (0.9)	vS	G (0.9)	G (2.0)
[EtMeIm][Phe]	S	S	S	S	S	S
Deionized water	I	I	I	I	I	I
HCl (aq., 0.1 M)	P	I	I	I	I	I
Phosphate buffer (0.1 M, pH 7)	PG	I	I	I	I	I
NaCl (aq., 0.1 M)	P	I	I	I	I	I
Ethanol	P	G (2.0)	G (2.0)	P	G (2.0)	P
1-Propanol	I	P	P	PG	I	P
Toluene	I	I	I	G (2.0)	PG	PG
Ethyl acetate	I	I	I	G (2.0)	G (2.0)	S
Acetonitrile	P	G (2.0)	G (2.0)	PG	P	P

*G はゲル化、PG は部分ゲル化、vS は増粘、S は溶解、P は加熱冷却後凝集、I は加熱しても不溶を示す。括弧内の数値は、最少ゲル化濃度 (wt%) を示す。

一般に、超分子ゲル化剤は非共有結合による自己組織化によってナノファイバーを形成し、ファイバーが絡まりあうことでゲルを構築すると考えられる。そこで、調製したゲルを溶媒置換・乾燥させて電子顕微鏡 (FE-SEM)、共焦点顕微鏡 (CLSM) で観察し、ナノファイバーの観察を行った。観察の結果、Fig. 5 に示すように太さ数百ナノメートルから数マイクロメートルの自己組織化ファイバーを確認することができた。つまりイオン液体中でも水や有機溶媒のように分子が自己組織化し、形成したナノファイバーによりゲル化が生じることが判明した。

次に、観察した自己組織化ファイバーの形成要因についての検討を行った。超分子ゲル化剤分子のアミド結合部分 (-NHCO-) を -NH- に置き換えた化合物を合成したところ、ゲル化能

を示さなかった。このことから、アミド結合部分による水素結合が自己組織化の大きな要因であることを明らかにした。また、ゲル状態とゾル状態で FT-IR スペクトルを測定し、アミド結合の吸収帯がシフトすることからも、この超

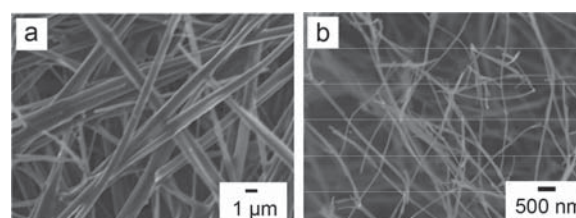


Fig. 5. FE-SEM images of ionogels, [BuMeIm][TFSA] (a) & [BuMeIm][CF₃SO₃] (b). Gelator 3 was used at concentrations. For the FE-SEM analysis, the ionic liquid in the ionogel was first replaced with water followed by freeze-drying.

分子ゲル化剤分子間での水素結合が、イオン液体中での自己組織化に重要性であることを確認できた。

イオン液体ゲルの物性評価は動的粘弾性、熱物性、電気特性の観点からも行った。動的粘弾性測定より、貯蔵弾性率 G' が損失弾性率 G'' を上回ったことから、調製したイオン液体ゲルがゲル特性を示すことを確認した (data not shown)。また、ゲルが数分というごく短時間で形成されることも粘弾性測定からも明らかにした。

示差走査熱量測定により、イオン液体ゲルのゲル-ゾル転移点 T_{gel} を測定した (Fig. 6)。ゲル化剤 4 で調製した $[\text{EtMeIm}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ のゲルでは、 T_{gel} はおよそ 90 ~ 160°C の範囲であった。ゲル化剤濃度が上がるほど T_{gel} は上昇することが明らかになった。ゲル化剤濃度が上がるほどファイバーはより複雑かつ密に絡まり合うため、ファイバー構造を破壊するのにより高い温度が必要であると考えられる。

イオン液体ゲルの電気伝導度を測定したところ、イオン液体ゲルはゲル化剤濃度に依らずイオン液体本来の高い導電性を維持していることが分かった (Fig. 7)。開発したゲル化剤は、低濃度でゲルを調製することができ、形成された自己組織化ナノファイバーは Fig. 5 に示すように空隙の大きな構造であるため、導電性の妨げにならなかったと考えられる。本研究で開発した新規イオン液体ゲルは、今後、液漏れや発火の恐れのない新規固体型電解質などへの応用が期待できる。

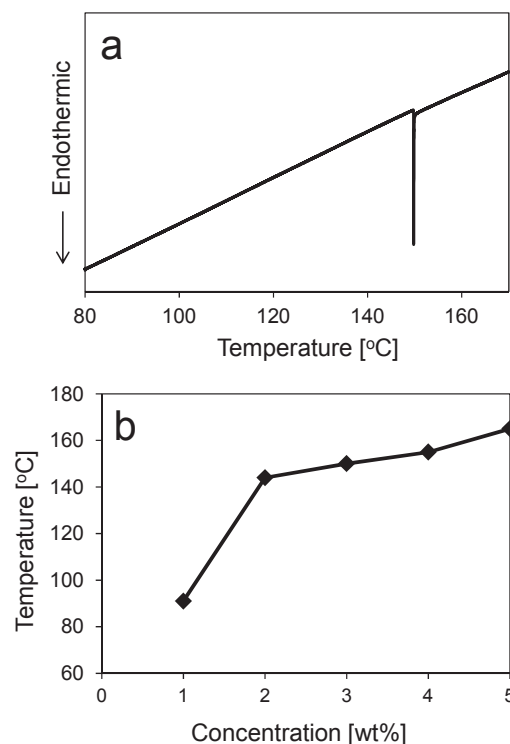


Fig. 6. (a) DSC thermograph of the ionogel of $[\text{EtMeIm}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ using gelator 4 (3.0 wt%). (b) Gel-sol transition temperature (T_{gel}) profile of the ionogel prepared with $[\text{EtMeIm}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ and varying concentrations of gelator 4.

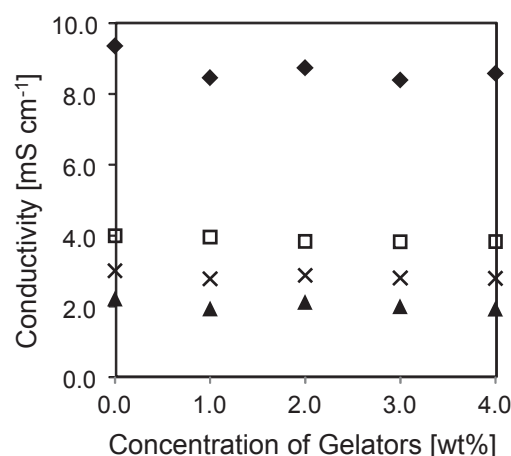


Fig. 7. Ionic conductivity of the ionic liquids and ionogels at 25 °C. Gelator 3 was used at varying concentrations from 0 to 4.0 wt%. (◆) $[\text{EtMeIm}][\text{TFSA}]$, (□) $[\text{BuMeIm}][\text{TFSA}]$, (×) $[\text{BuMeIm}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$, and (▲) $[\text{HeMeIm}][\text{TFSA}]$.

4. おわりに

イオン液体は「自分で設計・合成できる溶媒」としてここ10年注目を集めている。とりわけ、イオン液体の高い導電性は電気デバイスへの応用が期待されており、化学・物理・電気の各方面から様々研究されている。その中でイオン液体のゲル化は、デバイス応用への一つのアプローチであるが、まだまだ研究例は少ない。特に、従来研究されてきた高分子ゲル化剤によるゲル化では、その導電性が低下してしまうという問題があり、導電性を維持したままゲル化させる方法の確立が必要とされている。「自分で設計・合成できる溶媒」故の多様性に応じた、超分子ゲル化剤の開発が進めば、超分子ゲル化剤をイオン液体のゲル化法の一つとして確立することができるかと期待される。本研究ではより単純な構造を持ち、液相合成で容易に合成可能かつ、多様なイオン液体のゲル化に対応可能な超分子ゲル化剤を提案した。このようなアプローチにより今後イオン液体の応用が広がり、実用化されていくことを期待したい。

5. 研究発表および参考文献

学会発表

- 丸山達生ら、イオン液体をゲル化可能なベンゼントリカルボン酸由来新規低分子ゲル化剤の開発、第62回高分子学会年次大会(京都)、2013.5.
- 丸山達生ら、ベンゼントリカルボン酸由来自己組織化ナノファイバーによる新規超分

子イオンゲルの開発、第62回高分子討論会(金沢)、2013.9.

- 丸山達生ら、ベンゼントリカルボン酸を基本骨格とした新規低分子ゲル化剤の開発、化学工学会第45回秋季大会(岡山)、2013.9.
- 丸山達生ら、イオン液体の導電性を維持可能なベンゼントリカルボン酸由来新規低分子ゲル化剤、化学工学会第79年会(岐阜)、2014.3.

学術論文

- [1] D. Koda, T. Maruyama, N. Minakuchi, K. Nakashima, and M. Goto, Proteinase-mediated drastic morphological change of peptide-amphiphile to induce supramolecular hydrogelation. *Chem. Commun.*, 46, 979-981 (2010).
- [2] N. Minakuchi, K. Hoe, D. Yamaki, S. Tanno, K. Nakashima, M. Goto, M. Mizuhata, T. Maruyama, Versatile supramolecular gelators that can harden water, organic solvents and ionic liquids. *Langmuir* 28, 9259 – 9266 (2012).
- [3] Y. Ishioka, N. Minakuchi, M. Mizuhata, T. Maruyama, Supramolecular gelators based on benzenetricarboxamides for ionic liquids. *Soft Matter* 10, 965-971 (2014).