

〈一般研究課題〉 紐状ミセルを用いる電気伝導性ゲルの
簡便な作製法の確立

助成研究者 名古屋大学 高橋 倫太郎



紐状ミセルを用いる電気伝導性ゲルの 簡便な作製法の確立

高橋 倫太郎
(名古屋大学)

Establishing a facile method to prepare electro-conductive gels using cylindrical micelles

Rintaro Takahashi
(Nagoya University)

Abstract :

Gels consisting of network polymers and ionic liquids are referred to as ionic gels, and much attention has been paid to ionic liquids. However, preparation procedure of ionic gels is complicated. In this study, we employed "polymerization-induced self-assembly" to prepare ionic gels, which be able to simplify the preparation procedure. That is, polymerization and crosslinking were performed in an ionic liquid to *in situ* synthesize a block copolymer. This process is scientifically intriguing, as the process involves "polymerization", "self-assembly", and "gelation". Those three phenomena are quite important in the field of polymer science, which proceed simultaneously and cooperatively. In this work, we monitor this process to clarify the mechanisms of the PISA.

1. はじめに

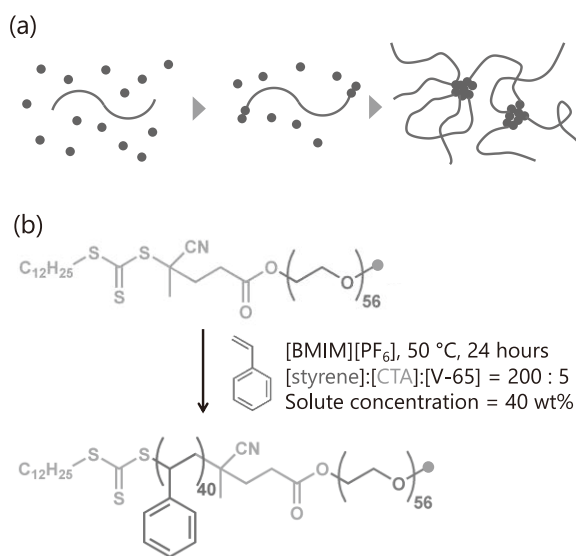
近年、ガソリンエンジン車の販売を禁止することが世界中で計画され、各メーカーが電気自動車の開発に注力している。電気自動車の開発・高性能化において、安全・大容量・長寿命なバッテリーの開発が喫緊の課題である。本研究は、バッテリー関連材料の中でも特にイオンゲルを対象とする。イオンゲルは、イオン液体を媒質とするゲルであり、高い電気伝導性・難燃性・成形性を有する。また、電解液漏れの心配がないことなどから自動車などのバッテリーの固体電解質としての

利用が期待される[1]。しかしながら、イオンゲルの作成プロセスは以下のように煩雑である。ネットワーク構造をもつ高分子を合成・回収し、イオン液体に溶解させる。この時、ネットワーク状高分子をイオン液体に溶解させることが困難であるため、イオン液体と高分子を有機溶媒に溶解させ、その有機溶媒を減圧留去する必要がある。有機溶媒(揮発性・可燃性・有害)を完全に除去することは困難であることに加え、このような高コストで煩雑なプロセスが実用化の妨げとなっている。

本研究では、簡便で低コストにイオンゲルを作製する方法(後述)の確立を目指す。また、そのゲル化過程を詳細に調べ、メカニズムを解明する。本方法で作成したゲルは、従来の方法で作成したイオンゲルよりも優れた力学物性を示すと予想している。本方法と従来の方法で作成したイオンゲルの物性を比較し、物性をコントロールする因子を抽出することも目標とする。

そのための方法として、重合誘起自己組織化(PISA)を用いる。PISAとは以下のような現象を指す。溶液中において単独重合体 A の末端からモノマー B を重合する場合に、モノマー B が重合の進行に伴い疎溶媒性となるものを選べば、重合が進むにつれて高分子は両親媒性となり自己組織化する(図 1 a)。このPISA を用いてジブロック共重合のミセル・ベシクルを調製すると、ワンポットで狙ったサイズ・形態の自己集合体(ミセル・ベシクル)が得られることから非常に多くの研究が行われるようになってきている。PISAに

よって紐状のミセルを形成させることができれば、それらが絡み合っ



を形成し、ゲル化すると考えられる。本研究ではこのようにしてイオンゲルを作成する方法を確立すること、またその物性を詳細に調査することを目的とする。

様々なモノマー、イオン液体において実験をボトムアップ的に行なった結果、ポリエチレングリコールの両端からスチレンを重合した場合(図1b)に、紐状あるいは棒状の構造が効率的に得られ、粘弾性も大幅に増加することがわかった。本稿では代表的な結果としてこの系に絞って報告する。

図1. PISAの模式図(a)及び本研究で行なった化学反応(b)

2. 試料および実験方法

図1bに示すように、イオン液体([BMIM][PF₆])中において、末端を連鎖移動剤で修飾したポリエチレングリコールからスチレンを重合した。それに伴いスチレンが自己集合する。この構造を透過型電子顕微鏡(TEM)及び小角X線散乱(SAXS)により調べた。SAXS測定はSPring-8 BL40B2ビームラインにおいて行なった。さらに、得られたゲルの粘弾性を回転式レオメーターによって調べた。

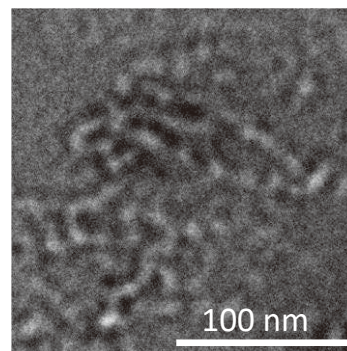


図2. 得られたゲルのTEM画像

3. 実験結果

3.1 構造

図2に、上記の条件で重合を行うことによって得られた試料に対するTEM画像を示す。ポリスチレンは電子密度が低いために白く映り、ポリエチレングリコールとイオン液体は比較的電子密度が高いために黒く映る。したがって、このTEM観察から、ポリスチレン同士が自己集合して、紐状の構造となることがわかった。このTEM観察は測定の場合、サンプルを希釈して観察する必要があった。そこで希釈せずにそのままの状態(高分子濃度40wt%)での構造をSAXS測定により調べた。SAXSプロファイルを図3に示す。このプロファイルには回折ピークが観測された。これはシリンダーが六角形状に並んだ構造に帰属することができた。さらに、温度を100 °Cにしてもこの構造は保たれることがわかった。

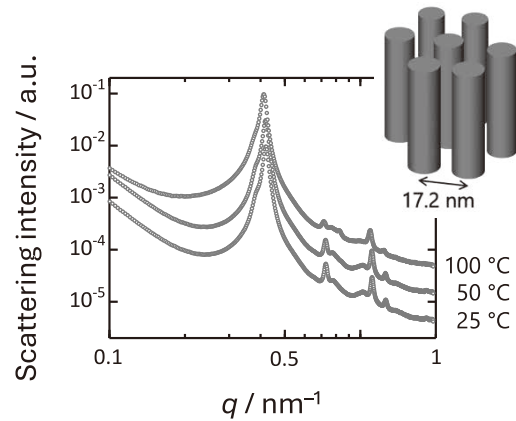


図3. SAXSプロファイルおよびそこから明らかとなった構造の模式図

3.2 粘弾性

図4aには、重合前後の動的粘弾性測定から得られた貯蔵弾性率(G')および損失弾性率(G'')を角周波数(ω)に対してプロットした結果を示す。 a_T 及び b_T はシフトファクターを表す。 $a_T\omega$ の値が $10 \sim 10^2$ rad/sの領域の重合前後の結果を比較すると、重合によって弾性率が1000倍以上になっていることがわかる。また、重合前は $a_T\omega$ が小さい領域では測定できないほど弾性率は小さい値となったが、重合後はこのプロットが水平に近い結果となった。このことは応力を加えた際に、重合前は瞬時に流動してその応力が緩和されるが、重合後は 10^{10} sのオーダーにおいても流動しないことを意味する。

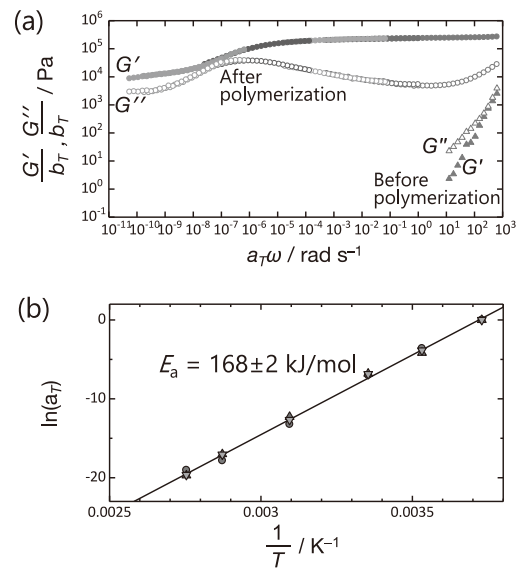


図4. 動的粘弾性測定結果

またこの粘弾性測定において得られたシフトファクター(a_T)は、ポリスチレンブロック鎖同士が集合するエネルギーと関係する。図4bに示すアレニウス型のプロットからそのエネルギーは168 kJ/molと見積もられた。このエネルギーは水素結合と共有結合の中間的な値である。

このように、本研究ではPISAを用いて紐状/棒状構造をつくり、それによってゲルを作製することができることを示した。この方法を用いれば、従来よりはるかに簡便で、なおかつ有機溶剤を用いずにイオンゲルを作製することができる。

このように、本研究ではPISAを用いて紐状/棒状構造をつくり、それによってゲルを作製することができることを示した。この方法を用いれば、従来よりはるかに簡便で、なおかつ有機溶剤を用いずにイオンゲルを作製することができる。

参考文献

- [1] T. P. Lodge, A Unique Platform for Materials Design. *Science* **2008**, 321, 50–51.