

〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-1

## 室温で傷を修復する、乾かないゲルを開発

イオン液体中での高分子間の多点水素結合を利用した自己修復性イオンゲル

### 本研究のポイント

- ・大気下でも乾くことがなく、切断しても元通りに繋ぐことができる再生可能材料
- ・イオン液体を溶媒とする高分子ゲル「イオンゲル」の室温での迅速な自己修復に成功
- ・高耐久性・長期安定性を活かしたフレキシブルデバイス材料への応用を期待

### 【研究概要】

ゲルの特異な性質には液体の存在が不可欠なため、水などの揮発性液体を用いる従来のゲルは、液体成分が揮発により徐々に失われると著しく性能が損なわれることが問題でした。横浜国立大学の渡邊正義教授と玉手亮多研究員らの研究グループは東京大学と共同で、揮発しない液体であるイオン液体を溶媒とする「イオンゲル」に室温での自己修復性を付与することに成功しました。高い強度・優れたイオン伝導性も有していることから、自在に変形可能な IoT 用フレキシブル電子デバイス材料としての応用も期待できます。本研究成果は、国際科学雑誌「Advanced Materials」に 2018 年 7 月 31 日付でオンライン掲載されました。

### 【研究成果】

イオン液体中における高分子間の水素結合を可逆な結合点として利用し、ブロック共重合体ミセル間のイオン液体中での多点水素結合により三次元ネットワーク構造を形成するイオンゲルを創製した。このイオンゲルに傷が入ると、高分子主鎖の共有結合よりも弱い結合であるミセル間の水素結合が選択的に切断される。切断したイオンゲルの破断面を接着させると、破断面で自発的に水素結合が再形成されるため、室温において迅速な傷の修復を達成した。

### 【社会的な背景】

第四次産業革命における IoT(Internet of things)分野で欠かせない技術革新がフレキシブル・ウェアラブル技術である。イオン液体を溶媒とする高分子材料「イオンゲル」は、高いイオン伝導性、不揮発性、難燃性などの優れた性質から、次世代のフレキシブルエレクトロニクス材料として高い注目を集めている。しかし実用化のためには、機械的に脆くすぐに破断して使えなくなるというゲル共通の欠点を克服する必要がある。

### 【今後の展開】

開発したゲルは高い機械強度・迅速な自己修復性・優れたイオン伝導性・成型加工性などの特性を持つ。キャパシタ・アクチュエータ等のフレキシブル電気化学デバイス材料に応用することで、近年開発が進むウェアラブル端末の高耐久化・省エネルギー化に貢献できると期待される。

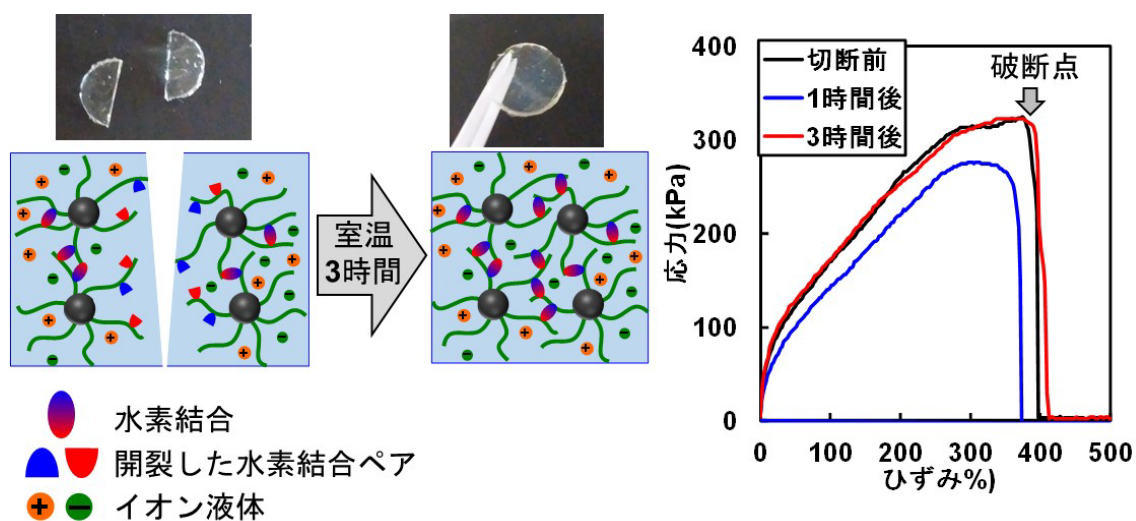


図. 開裂した高分子ミセル間の水素結合が自発的に再結合することで、室温で迅速な自己修復性を示す。修復3時間後の破断点は切断前とほぼ同じ値を示す。

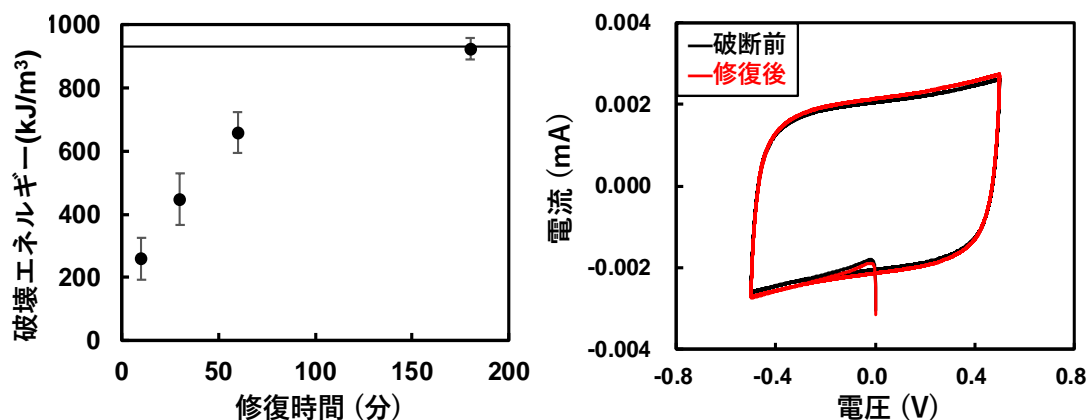


図. (左)修復時間と破壊エネルギーの関係。約3時間の修復時間で元の破壊エネルギーまで回復する。(右)破断前後の電流-電位曲線。

#### 【掲載雑誌】

題目： Self-Healing Micellar Ion Gels Based on Multiple Hydrogen Bonding

著者： Ryota Tamate, Kei Hashimoto, Tatsuhiro Horii, Manabu Hirasawa, Xiang Li, Mitsuhiro Shibayama, Masayoshi Watanabe

雑誌： Advanced Materials

DOI： 10.1002/adma.201802792

## 【発表内容】

イオン液体を溶媒とする高分子材料「イオンゲル」は、高いイオン伝導性、不揮発性、難燃性などの優れた性質から、次世代のフレキシブルエレクトロニクス材料として高い注目を集めています。イオンゲルは従来の水・有機溶媒を内包した高分子ゲル材料の欠点である溶媒揮発がなく、大気下で高い長期安定性を示します。しかし機械的に脆くすぐに破断して使えなくなるというゲル共通の欠点は未解決でした。水を溶媒とするハイドロゲルにおいては様々な戦略による高強度化・自己修復性の付与が検討されてきましたが、イオンゲルにおいてこのような試みはこれまで多くなされていませんでした。

本研究では、イオン液体に溶けない成分とイオン液体中で水素結合を示す成分を持つブロック共重合体を精密合成し、イオン液体と複合化することでイオンゲルを創製しました。合成したブロック共重合体はイオン液体中で凝集してミセル構造となり、ミセル間の多点水素結合を可逆な結合点としてゲルネットワークが形成されます。このイオンゲルを切断したのち切断面を接着すると、室温において迅速に傷が修復することを見出しました。これは、可逆性を持つ弱い結合であるミセル間の水素結合が切断面で自発的に再形成したためと考えられます。また高分子一本鎖同士の水素結合ではなく、多数の高分子が集合したミセル構造を導入することで、高い自己支持性や優れた力学強度を示すことを明らかにしました。更にイオンゲルは自己修復前後で同等の電気化学的特性を維持しました。開発したゲルは室温での自己修復性・高い力学強度・イオン伝導性・成型加工性などの優れた特性を有するため、キャパシタ・アクチュエータ等のフレキシブル電気化学デバイスのゲル電解質としての応用が期待されます。

## 【用語解説】

### (1)イオン液体

陽イオンと陰イオンのみから成り、「塩」であるにも関わらず常温で液体である物質群を指す。例えば食塩は融点が約 800 °C であるため室温で固体であるが、イオン液体の融点は室温以下にあるため常温で液体として存在する。イオン液体は水や汎用有機溶媒と異なり、不揮発性・不燃性・高イオン導電性・電気分解耐性などの特長を一般的に有しており、近年急速に研究領域の広がっている物質である。

### (2)ブロック共重合体

化学組成の異なる高分子(ひも状の長い分子)をブロック状に繋げた分子。本研究ではイオン液体に溶けない高分子とイオン液体中で水素結合により相互作用する高分子からなるブロック共重合体を合成した。これによって、ブロック共重合体はイオン液体に溶けない高分子が凝集してミセル構造(球状の高分子の集まり)となり、水素結合性を持つ高分子によりミセル構造同士が連結してイオン液体中で三次元的なネットワーク構造を形成することでゲル化する。

### (3)ミセル構造

溶媒との親和性が異なる部位を持つ分子(両親媒性分子)が、溶媒と親和性が低い部分が凝集し、凝集した周りを溶媒と親和性の高い部分が囲むことで形成されるナノスケールの球状構造。今回の場合、イオン液体に溶解しない高分子ブロックが凝集し、周りを水素結合性の高分子ブロックが囲むことでミセルを形成する。ミセル同士が水素結合により連結することで、イオン液体中でミセルネットワークが形成されゲル化する。今回の分子設計では、ミセル構造を導入することでイオンゲルが高い力学強度、自己支持性を示すことを明らかにした。

本件に関するお問い合わせ先

横浜国立大学 大学院工学研究院 教授 渡邊正義

電話 : 045-339-3955 E-mail: [mwatanab@ynu.ac.jp](mailto:mwatanab@ynu.ac.jp)

横浜国立大学 大学院工学研究院 日本学術振興会特別研究員(PD) 玉手亮多

電話 : 045-339-3928 E-mail: [tamate-ryota-tm@ynu.ac.jp](mailto:tamate-ryota-tm@ynu.ac.jp)