

目的別テーマ：有機ナノファイバーの形成と応用に関する研究

16年度研究テーマ

15-1-1：有機ゲル化剤によるイオン性液体のゲル化とその特徴

ABSTRACT

Cyclo(L-β-3,7-dimethyloctylasparaginyL-L-phenylalanyl) (1) and cyclo(L-β-2-ethylhexylasparaginyL-L-phenylalanyl) (2), prepared from L-asparaginyL-L-phenylalanine methyl ester "Aspartame", were specialist gelators for ionic liquids. They could gel up twenty four ionic liquids, including twelve imizazolium salts, three pyridinium salts, a pyrazolidinium salt, a piperidinium salt, and six ammonium salts. The mean minimum gel concentrations (MGCs) necessary to harden ionic liquids at 25 °C were determined for all ionic liquids. The gel strength almost increased in proportional to the concentration of added gelator. For example, the strength of transparent gel consisting of 60 g of gelator 1 and 1 L of [C₄py]BF₄ was ca. 1500 g cm⁻². The FT-IR spectroscopy indicated that a driving force for gelation was intermolecular hydrogen bonding between amides and the phase transition from gel to sol was brought about by collapse of hydrogen bonding. The formed gels of ionic liquids were very thermally stable; when the gel was prepared at the concentration of 70 g L⁻¹ (gelator/ionic liquid), the phase transition temperature of gel-to-sol was more than 140°C. The ionic conductivities of the gels of ionic liquids were almost similar to those of the neat ionic liquids. When the gels were prepared from ionic liquids by adding propylene carbonate, the ionic conductivities of the gels considerably increased with compared to those of the neat ionic liquids. The gelators also gel up the mixture of ionic liquids and supporting electrolytes.

研究目的

イオン性液体をゲル化できる有機ゲル化剤の開発とそのゲル化能の精査、形成されたゲルの特徴を調べる。

一年間の研究内容と成果

まず、イミダゾール塩系、ピリジン塩系、ピラゾリジン塩系、ピペリジン塩系、アンモニウム塩系の合計24種のイオン性液体をリストアップし、それらを購入や合成することにより揃えた。筆者らがこれまでに開発した10数種類のゲル化剤を使って、24種のイオン性液体に対するゲル化能を調べた。その結果、人工甘味料の“アスパルテーム®”から合成した図1の環状ジペプチドのゲル化剤(1, 2)が、イオン性液体専用のゲル化剤とも言うべきイオン性液体に対し極めて強力なゲル化能を有することがわかった。

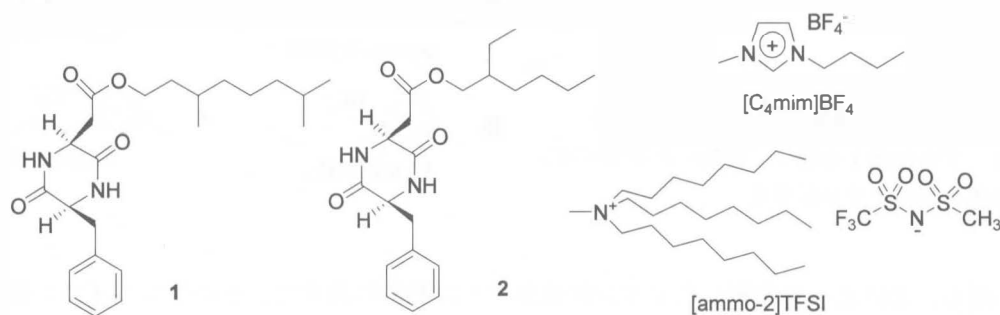


図1 アスパルテームから合成したゲル化剤とイオン性液体の構造

図2は形成されたゲルの写真である。25℃の各種のイオン性液体に対する最小ゲル化濃度を求めた。

形成されたイオン性液体ゲルの強度を測定した。ゲル強度はゲル化剤の添加量が増すにしたがい上昇することが明らかとなった。FT-IRスペクトルより、ゲル化の原動力はアミド結合間の分子間水素結合であることがわかった。

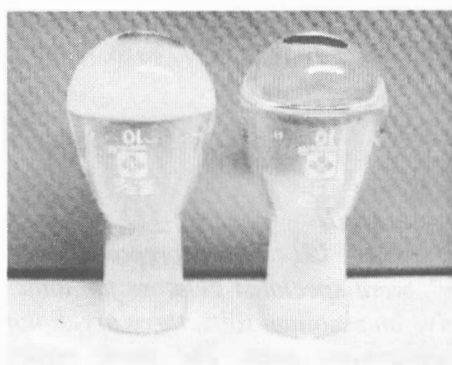


図2 左；ゲル化剤1で作製したイオン性液体[C₄mim]BF₄のゲル、右；ゲル化剤2で作製したイオン性液体[ammo-2]TFSIのゲル

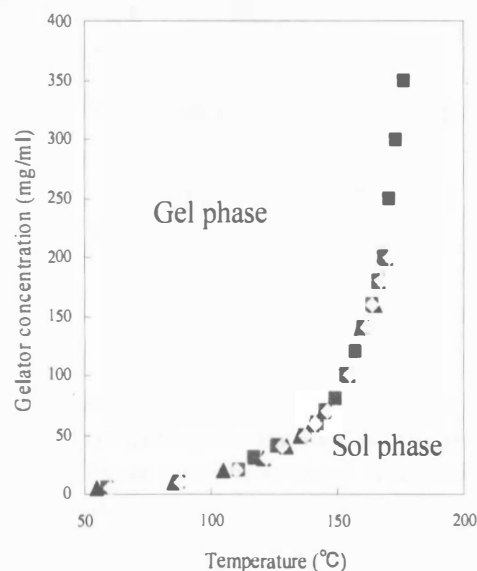


図3 ゴル・ゲル相図、ゲル化剤1を使用。
○:C₂mim/TFSI, ■:C₄mim/BF₄, ▲:C₄py/BF₄

図3はゾル・ゲル相図である。各プロットの上相がゲル相、下相がゾル相である。1Lのイオン性液体に70gのゲル化剤1を加えて作製した各ゲルは140℃までゾルに転移せずに安定であることがわかった。図4に各種イオン性液体ゲルのイオン伝導度をゲル化剤の添加量に対してプロットした。図の左端の各プロットはゲル化剤を添加しないときのイオン伝導度である。イオン性液体ゲルのイオン伝導度は、ゲル化剤を添加しないもとのイオン性液体のイオン伝導度と比較し、ほとんど低下しないことが判明した。また、本研究のゲル化剤(1, 2)は炭酸プロピレンを加えたイオン性液体もゲル化でき、そのイオン伝導度はイオン性液体と比べ、かなり高いことがわかった。

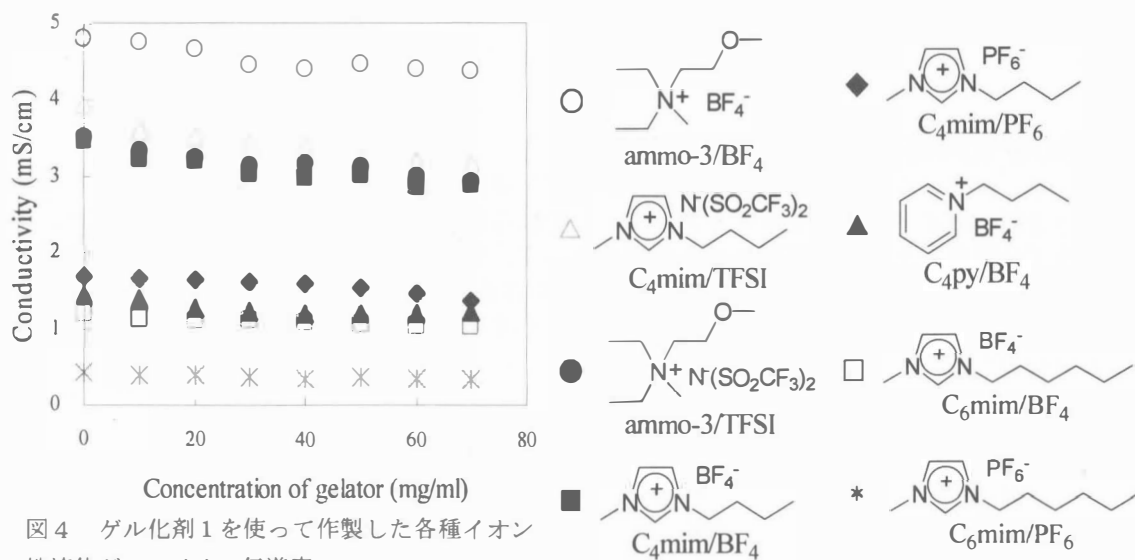


図4 ゲル化剤1を使って作製した各種イオン性液体ゲルのイオン伝導度

展望

ゲル化剤1, 2によって作製したイオン性液体ゲルは熱的に安定で、そのゲルのイオン伝導度はもとのイオン性液体と比べほとんど低下しない。本研究で開発したイオン性液体ゲルはキャパシタや2次イオン電池の電解質として利用できると思われる。