

## 審査の結果の要旨

論文提出者氏名 大竹 俊裕

液晶は、動的・異方的な性質をもつ機能性材料として様々な可能性を有している。一方、ポリエチレンオキシドとアルカリ金属塩の複合体は、イオン伝導性を示し、固体電解質材料として注目されている。

本論文は、液晶の特徴をイオン伝導材料に導入することによる異方的なイオン伝導材料の構築を目的として、オキシエチレン鎖に液晶性部位を導入した分子の金属塩複合体の液晶性およびイオン伝導性を検討した結果について述べてあり、8章から構成されている。

第1章は序論であり、様々な構造・機能を有する液晶について紹介している。また、ポリエチレンオキシドを中心としたイオン伝導性高分子に関して、基本的な性質と最近の報告例について述べている。さらに本研究の目的と意義について述べている。

第2章では、オキシエチレン鎖の両末端に液晶性部位を導入した二量体型液晶およびリチウム塩を加えた複合体のデザイン、合成と液晶性、イオン伝導性について述べている。二量体型液晶にリチウム塩を添加することで、層状の液晶相構造（スメクチック A 相）を熱的に安定化することに成功した。オキシエチレン鎖の酸素原子とリチウムイオンとの間のイオン-双極子相互作用を活用できたためと結論づけている。さらに、電極上で分子がすべて垂直方向に均一に配向した液晶相（モノドメイン）を形成させ、イオン伝導度を測定することに成功している。分子が配向した状態でスメクチック相の層に沿った伝導度が、配向がランダムな細かいドメインからなる液晶相（ポリドメイン）における伝導度よりも高い値を示すことを、初めて具体的に示している。

第3章では、安定な液晶性構造体の形成を目的として、二量体型液晶の構造に改良を加えた例について述べている。メソゲンの末端のアルキル鎖の炭素数を増やし、エステル連結基の向きが異なるものを合成している。リチウム塩複合体の液晶相が2章で報告された化合物に比べて、より安定化され、スメクチック A 相の温度範囲もひろがった。これらの複合体の温度可変 X 線を測定したところ、リチウム塩の添加によって層の間隔が大きく減少し、オキシエチレン鎖がランダムなコンホメーションをとっていることが明らかとなった。イオ

ン伝導性の測定を行ったところ、モノドメインにおいて、冷却時、等方相と液晶相の転移点付近で、伝導度が増加するという通常のアモルファスのイオン伝導性高分子では見られない現象がみられた。この特異な現象は液晶相の層構造において長距離のイオン伝導層が形成されたことによるものと結論づけている。

第4章では、添加する塩のカチオン種を変えてその液晶性とイオン伝導性の比較を行っている。リチウム・ナトリウム・カリウム・マグネシウム・スカンジウム塩の複合体を作製したところ、リチウムとスカンジウムでは液晶相の安定化がみられたが、他の塩では、高い濃度の塩を加えると、塩と液晶が相分離した。イオン伝導性は、等方相においてはカリウム塩複合体が、液晶相ではリチウム塩複合体が最も高いイオン伝導性を示した。

第5章では、メソゲンの末端置換基の液晶性と伝導性におよぼす効果を検討している。末端基をアルコキシル基からエトキシカルボニル基に変えることで、液晶相におけるイオン伝導性が向上する可能性が示されている。

第6章では、メソゲンに側方フッ素置換基を導入した二量体型液晶について検討している。リチウム塩との複合体の液晶相の安定化が、より顕著となり、低い温度でのスメクチック A 相が発現した。この液晶相安定化にフッ素とリチウムの相互作用が寄与していることを、NMR の測定により示している。イオン伝導性は、フッ素置換体が無置換体の伝導度よりも高い値を示した。すなわち本章では、フッ素とリチウムの相互作用のイオン伝導材料開発における可能性を示唆している。

第7章では、フッ素置換基の液晶性に及ぼす効果を、単量体のモデル化合物を用いて検討している。フッ素置換基の導入によって、リチウム塩複合体の液晶性発現に効果的であることが示されている。

第8章は本論文の結論であり、本研究を通して得られた知見をまとめている。

以上のように、本論文は液晶と金属塩による新規の液晶性複合組織体の構築とその異方的イオン伝導性材料としての性質について述べたものである。これらの結果は、機能性材料を開発する上で今後の発展に寄与するところが大きい。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。