

## 論文の内容の要旨

論文題目      **Self-Organization and Functionalization of Ionic Liquids**  
(イオン性液体の組織化と機能化)

氏 名      吉尾 正史

分子の自己組織化を利用して、ナノからマイクロメートルレベルまでの階層的な秩序構造を形成させることにより、高機能性材料を構築することは重要な課題である。特に、電子やイオンを伝導する有機材料は、分子エレクトロニクス・イオニクス材料への展開が期待されている。その中で、近年、機能性分子としてイオン性液体が注目を集めている。イオン性液体は、イオンのみで構成される室温で等方性の液体であり、不揮発性、高イオン伝導性を示すといった従来の液体とは全く異なる性質を示す。もし、このような新しい液体に液晶性を付与して高度に組織化することができれば、異方的イオン伝導性を示すような新しい機能性材料が得られるはずである。イオン性液体の高次構造を制御した例として、化学的あるいは物理的にゲル化させたイオンゲルがある。しかしながら、イオン性液体を低次元に組織化して異方的な機能を発現させようとする研究例はない。そこで本研究では、イオン性液体の組織化による液晶形成と配向構造制御による異方的イオン伝導機能の発現を目指した。汎用のイオン性液体と水素結合性液晶との複合化による液晶化、イオン性液体の化学修飾による液晶化、および液晶性を示す重合性イオン性液体の高分子フィルム化により、異方的イオン伝導性を示す新しい有機イオン伝導材料を開発した。

高イオン伝導性を示すイオン性液体として、ペルフルオロアニオンを有するイミダゾリウム塩が広く研究されている。イオン性液体の高イオン伝導性を保持したまま二次元に秩序化することを目的として、イオン性液体およびこれと部分的に相溶する液晶性分子とを混合して組織化する手法を考えた。汎用のイオン性液体として、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム テトラフルオロボレートを用いた。液晶性分子として、分子末端に二

つまたは一つの水酸基を有する棒状分子を設計・合成した。これらを様々な比率で混合することにより、層状にイオン性液体を組織化した分子集合体液晶を構築した。ここでは、水酸基とイオン性液体との間に働く相互作用、主には水素結合により、ナノメートルスケールで相分離した秩序構造の形成が可能となっている。液晶性分子およびこれとイオン性液体からなる分子集合体のサーモトロピック液晶性を偏光顕微鏡観察、示差走査熱量分析、エックス線散乱測定により調べた。水酸基を二つ有する液晶性分子は単独で 79 から 210 °C までカラムナー液晶性を示すのに対し、イオン性液体との等モル混合体は 14 から 198 °C までスメクチック液晶性を示した。また、水酸基を一つ有する液晶性分子との集合体もスメクチック液晶相を形成し、イオン性液体が組織化されることにより、スメクチック液晶の層間距離が広がることが示された。一方、水酸基を全く持たない液晶性分子とイオン性液体との混合においては、相互作用が働かないためにマクロな相分離が観察され、イオン性液体は組織化されないことが分かった。

異方的高速イオン伝導性を実現するためには、欠陥のない均一な分子配向を広い面積で実現することが必要である。層状集合体を基板上で均一に配向制御することにより、二次元的にイオンを高速伝導する材料の構築に成功した。イオン性液体と水酸基を有する液晶性分子の等モル集合体は、櫛形金電極付きガラス基板上および ITO (Indium Tin Oxide) 透明電極を蒸着したガラス基板上で自発的に垂直配向した。この配向した集合体の異方的イオン伝導度を交流インピーダンス法により温度可変で測定した。くし形金電極付きガラス基板を用いたセルでは、スメクチック液晶の層に平行な方向のイオン伝導度が測定でき、ITO 電極セルを用いたセルでは、スメクチック液晶の層に垂直な方向のイオン伝導度を測定することが可能となる。測定の結果、層構造に平行な方向の伝導度は、層構造に垂直な方向の伝導度よりも高いことが分かった。スメクチック A 相においては、約 30~80 倍程度の伝導度の異方性が得られるのに対し、スメクチック B 相においては、3100 倍という大きな異方性が得られた。この結果は、スメクチック B 相では液晶基が層内でより密にパッキングすることにより、層構造に垂直な方向へのイオン伝導を効率よく阻害したためと考えられる。また、集合体が液晶相から等方相に転移すると、伝導度の異方性が消失することが示された。このことはスメクチック液晶状態において、自己組織的に長距離の異方的イオン伝導パスが形成されていることを示唆している。

層状に組織化されたイオン性液体の分子運動性を評価するために、スメクチック A 相における層構造に平行な方向のイオン伝導度の温度依存性から、イオン伝導に必要とされる活性化エネルギーを算出した。その結果、水酸基を二つ持つ液晶性分子による集合体の活性化エネルギーは、水酸基を一つ持つ液晶性分子による集合体の活性化エネルギーの約 2 倍であると見積もられた。このことから、液晶性分子が持つ水酸基の数が多いほどイオン性液体との相互作用が増すために、イオン性液体の運動性が抑制されると考えられる。

イオン性液体と水酸基を有する扇状液晶性分子の自己組織化により、ヘキサゴナルカラムナー液晶性を示す分子集合体液晶を構築することができた。扇状分子は単独で48～69℃でキュービック液晶相を示すが、イオン性液体として1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム ブロマイドと等モルで混合して得られる集合体は、24～120℃までヘキサゴナルカラムナー液晶相を示した。このカラムナー液晶をせん断により均一配向させることで、異方的な一次元イオン伝導を測定することに成功した。また、扇状液晶性分子とイオン性液体のモル比が2:8の集合体は、高温側でキュービック液晶相を、低温側でカラムナー液晶相を示した。このような集合体は、温度変化によりイオン伝導をオン・オフできるスイッチング材料として機能することが期待される。

イオン性液体を化学修飾して液晶化することにより、異方的イオン伝導体を構築できた。カラムナー液晶相を発現するイオン性液体として、1-メチル-3-(3,4,5-トリスアルコキシベンジル)イミダゾリウム テトラフルオロボレート IL(n) (n:メチレン鎖長)を設計・合成した。IL(n)の相転移挙動を調べたところ、n=6, 8, 10, 12, 14, 16, 18の化合物は、サーモトロピックヘキサゴナルカラムナー液晶相を形成した。例えば、IL(8)は-29～133℃、IL(12)は17～183℃という広い温度範囲でカラムナー液晶相を示した。これらの化合物では、イオン性部位と非イオン性アルキルフェニル部位とが自発的にナノメートルレベルで相分離するために、イオン性部位がカラムの中心に組織化されたカラムナー構造を形成していると考えられる。

金電極付きガラスセルに試料を封入し、等方相から徐冷すると、偏光顕微鏡下でファンテクスチャーが観察された。これはカラムの向きが不揃いのポリドメイン構造が形成されていることを示している。異方的イオン伝導性を実現するためには、カラムの向きを均一に配向させる必要がある。液晶状態でせん断応力を印加したところ、カラムを均一にホモジニアス配向（カラム軸が基板と平行に配向）させることに成功した。

金電極に対してカラムを平行および垂直に配向させたIL(8)およびIL(12)について異方的なイオン伝導度を測定した。液晶相では、カラム軸方向のイオン伝導度は垂直な方向の伝導度よりも高く、約10～40倍の異方性を示した。また、メチレン鎖長が短いIL(8)の方が、カラム軸方向に高イオン伝導度を示すが、異方性は小さくなるという結果が得られた。このことは、メチレン鎖長が短いほど電極単位面積あたりの伝導パスの数が多くなるためであり、またカラム軸に垂直な方向のイオン絶縁性が低下するためと考えられる。

異方的イオン伝導構造を自己組織化により形成した場合、用途によっては、環境や刺激により構造が変化しない安定な材料が必要とされる場合がある。特に、次世代リチウムイオン電池の電解質として、液漏れがない高イオン伝導性を示す高分子フィルム材料が求められている。その中で、等方性イオン性液体の重合による高分子フィルム化が高い関心を集めている。

そこで、異方的イオン伝導性を示す新しい高分子フィルム電解質を開発するために、イオン性液体部位を有する液晶性モノマーを均一配向させたまま光重合することを考えた。イオン性液体部位としてイミダゾリウム塩構造を有する棒状・扇状モノマーを設計・合成した。これらのモノマーは、それぞれ 35~106 °C でスメクチック A 液晶相を、20~50 °C でヘキサゴナルカラムナー液晶相を形成した。モノマーに光ラジカル開始剤として、アセトフェノン誘導体を添加したものを重合性試料とした。液晶相において、これらの試料をガラス基板上に均一配向させた後、紫外光 (365 nm, 35 mW/cm<sup>2</sup>, 15~60 min) を照射することにより重合を行った。その結果、モノマーの配向状態を維持したフレキシブルな自立性高分子フィルムを得ることに成功した。得られたフィルムは、200 °C においても均一配向を維持しており、重合により液晶構造の熱的安定性が向上した。また、フィルム断面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、フィルム内部に配向がそろったナノ構造の形成が確認された。配向したモノマーおよび重合フィルムの層構造あるいはカラム構造に平行および垂直な方向のイオン伝導度を測定した。モノマーでは、液晶相→等方相転移に伴うイオン伝導度の急激な変化が観察された。一方、光重合フィルムでは、液晶構造が固定化されているため、モノマーでみられるような伝導度の急激な変化は観測されなかった。また、等方性イオン性液体を重合する場合と異なり、重合による伝導度の低下が起こらないことが分かった。これはイオン性液体部位がナノ構造に組織化されていることにより、イオン性部位の絡み合いが起こらないためと考えられる。

本研究では、新しい機能性溶媒であるイオン性液体を液晶化し、配向構造を制御することにより、異方的イオン伝導性を示す二次元・一次元イオン伝導体を構築した。これらの材料は、次世代のバッテリー用電解質として有用であるばかりでなく、選択的物質透過膜や触媒など、広範な分野での機能性材料としての応用が可能であると思われる。