



Title	Polymerized Ionic Liquids : Relationship between Physical Properties and Chemical Structures
Author(s)	松本, 篤
Citation	大阪大学, 2017, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/61474
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏 名 (松 本 篤)	
論文題名	Polymerized Ionic Liquids: Relationship between Physical Properties and Chemical Structures (高分子化イオン液体の構造と物性の関係)
論文内容の要旨	
イオン液体は、イオンのみで構成されるにも関わらず、室温で液体となる熔融塩として知られている。イオン液体は、難揮発性、難燃性、高イオン伝導性、広い電位窓といった電解質としての優れた性質を示すため、電池材料への応用が期待され、実用化もされている。しかしながら、液体であるため液漏れの可能性があり、イオン液体の電解質への利用は安全性に問題を残す。 こうした背景から、1998年に高分子化によりイオン液体を固体化する手法が報告された。得られた高分子は高分子化イオン液体と呼ばれ、イオン液体としての性質に加え、ガラス転移を示すなど、一般的な非晶性高分子の性質も示す。イオン液体と高分子両方の性質を有するため、新規固体高分子電解質としての応用が期待されている。しかしながら、重合により片方のイオンが高分子鎖に固定されるため、重合前のイオン液体と比較して、高分子化イオン液体のイオン伝導度は大きく低下する。高いイオン伝導度、かつ良好な成形加工性を示す高分子イオン液体の創製において、高分子鎖と対イオンの分子運動と繰り返し単位構造との関係に関する基礎的な知見を得ることは非常に重要である。 一方、イオン液体は、溶媒としても着目されている。難揮発性であり、適度な粘性を有しているため粘弾性測定における溶媒として非常に適している。また、高極性であるため、高分子電解質の溶媒として利用できると期待される。高分子電解質とは、高分子鎖中に解離基を有する高分子である。溶液中の高分子電解質鎖の分子運動は、水を溶媒として評価されてきた。高分子鎖の伸長による粘度増加など、静電相互作用は粘弾性特性に影響を与える。また、塩添加により、静電相互作用は遮蔽され、非イオン性高分子と類似の挙動を示すことが知られている。しかしながら、水は粘性が低く、かつ結晶化するため、希薄溶液における高周波数領域の応答に関する知見は十分に得られていない。 こうした背景から本博士論文は、以下の六つの章から構成されている。 第一章では、イオン伝導度、線形粘弾性と分子構造との関係に関する先行研究を紹介し、問題点と本研究の目的について述べている。 第二章では、対アニオン種が線形粘弾性挙動に与える影響について評価した。先行研究において、対アニオンサイズが大きくなるほど、ガラスーゴム転移領域における線形粘弾性スペクトルがブロードになることが報告されている。粘弾性と複屈折を同時に測定し、このブロード化の分子起源について考察した。 第三章では、対アニオンとポリカチオンのサイズ比に着目し、モルフォロジーと粘弾性特性について評価を行った。対アニオンサイズがポリカチオンサイズよりも大きい場合、液晶のような規則構造が観測された。 第四章では、1-アルキル-3-ビニルイミダゾリウム型の高分子化イオン液体を用い、対アニオン種とアルキル鎖長が対アニオンの輸送機構に与える影響について評価した。 第五章では、高分子化イオン液体のイオン液体溶液を用い、静電相互作用のRouseセグメントサイズへの影響を評価した。 最後に、第六章では、第一章から第五章までで得られた主要な知見をまとめて、本博士論文の総括を行った。	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (松 本 篤)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教授	井上 正志
	副 査	教授	佐藤 尚弘
	副 査	准教授	寺尾 憲
	副 査	講師	浦川 理

イオン液体は、イオンのみで構成されるにも関わらず、室温で液体となる熔融塩として知られている。イオン液体は、難揮発性、難燃性、高イオン伝導性、広い電位窓といった電解質としての優れた性質を示すため、電池材料への応用が期待され、実際に実用化もされている。しかしながら、液体であるため、液漏れの可能性があり、イオン液体の電解質への利用は安全性に課題を残す。1998年に、高分子化によりイオン液体を固体化する手法が報告された。得られた高分子は高分子化イオン液体と呼ばれ、ガラス転移を示すなど、一般的な非晶性高分子の性質を示す。松本篤君は、この高分子化イオン液体の物性を明らかにするため、種々の対イオンを持つ1-アルキル-3-ビニルイミダゾリウム型の高分子化イオン液体を用いて系統的な研究を行い、高分子鎖と対イオンの分子運動について検討し、以下の結果を得ている。

1. 対アニオン種が小さい場合、高分子化イオン液体は通常の熱可塑性高分子と類似の線形粘弾性挙動を与える。しなしながら、対アニオンサイズが大きくなるほど、ガラスーゴム転移領域における線形粘弾性スペクトルがブロードになることが報告されている。松本君は粘弾性と複屈折を同時に測定し、粘弾性スペクトルを三つの成分に分離し、このブロード化が、分子間協同性の低下による、主鎖高分子の局所運動の顕在化であることを示した。
2. 上記のように、高分子化イオン液体のダイナミクスは、対アニオンのサイズに大きく影響を受ける。対アニオンとポリカチオンのサイズ比に着目し、モルフォロジーと粘弾性特性について評価を行った。その結果、対アニオンサイズがポリカチオンサイズよりも大きい場合、液晶のような規則構造（メソ構造）が発現することを世界に先駆けて見出した。
3. 電気伝導性向上のために重要となる対アニオンの輸送機構について、対アニオン種とアルキル鎖長が与える影響について評価した。その結果、対アニオンのサイズが大きいほど、高分子主鎖との協同運動性が増加すること、また、メソ構造の発現は対アニオンの運動性に影響を及ぼさないことを見出した。
4. 高分子主鎖の運動性のさらなる評価のために、高分子化イオン液体のイオン液体溶液を用い、静電相互作用のRouseセグメントサイズへの影響を評価した。その結果、イオン液体溶液中では、主鎖の運動は、変わらないことを明らかにした。

以上のように、同君は本論文において、種々の対イオンを持つ高分子化イオン液体の構造とダイナミクスを明らかにした。特に対イオンが大きい場合には規則構造が発現することを発見している。得られた研究結果は、高分子化イオン液体の理解と利用に、非常に重要な知見や指針を与えるものである。よって、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。