

372.51
JE

2008 年度 博士論文

コロイド微粒子の自己集合を利用した機能性ソフトマテリアルに関する研究

“Studies on functional soft materials based on self-assembly of colloidal particles”

横浜国立大学大学院工学府

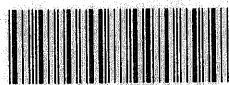
博士課程後期 機能発現工学専攻

先端物質化学コース 渡邊・獨古研究室

06SA501

上野 和英

横浜国立大学附属図書館



12256438

目次

要旨.....	
第1章 序論 研究の背景と目的	
1-1 ソフトマテリアル-コロイド分散系を中心として.....	1
1-2 イオン液体.....	7
1-3 高分子ゲル.....	20
1-4 本研究の目的.....	26
1-5 第1章 参考文献.....	27
第2章 イオン液体中におけるコロイド安定性	
2-1 コロイド分散系の分散・凝集.....	32
2-2 イオン液体-コロイド分散系への DLVO 理論の適用.....	35
2-3 イオン液体-シリカコロイド分散系.....	38
2-4 イオン液体-PMMA 修飾シリカコロイド分散系.....	41
2-5 第2章 まとめ.....	47
2-6 第2章 参考文献.....	48
第3章 イオン液体-粒子分散系ソフトマテリアル	
3-1 イオン液体のソフトマテリアル化.....	49
3-2 コロイド粒子を添加した固体電解質.....	51
3-3 イオン液体-シリカ粒子から成るナノコンポジットイオンゲル.....	52
3-4 イオン液体-シリカ粒子分散系のレオロジー.....	59
3-5 第3章 まとめ.....	66
3-6 第3章 参考文献.....	68
第4章 イオン液体-高分子修飾粒子分散系ソフトマテリアル	
4-1 ゲル化(Soft Glass 化)とレオロジー特性.....	71
4-2 イオン輸送特性.....	77
4-3 光学特性とマイクロ構造.....	77
4-4 コロイド結晶化.....	82
4-5 第4章 まとめ.....	83
4-6 第4章 参考文献.....	85
第5章 構造色を変化させるエレクトロクロミックゲル	
5-1 構造色材料.....	86
5-2 エレクトロクロミック材料.....	89
5-3 構造色を変化させるエレクトロクロミックゲル I.....	92
5-4 構造色を変化させるエレクトロクロミックゲル II.....	99
5-5 第5章 まとめ.....	102
5-6 第5章 参考文献.....	104
第6章 総括	
6-1 本研究の総括.....	105
6-2 第6章 参考文献.....	108
報文.....	
謝辞.....	

要旨

本研究は、コロイド粒子の自己集合を利用した機能性ソフトマテリアルに関する基礎的知見を得ること、さらに様々な機能を有する新規ソフトマテリアルの創製法を提案することを目的とした。本研究では以下の2種類のソフトマテリアルに焦点を絞り検討を行った。すなわち、(i) イオン液体(IL)を媒体としたコロイド分散系、(ii) コロイド結晶を鋳型に用いて作製した多孔性の高分子電解質ゲルである。

(i)ではまず、IL中における基礎的なコロイド分散安定性について研究した。コロイド粒子間の相互作用に関して理論的、実験的検討を行った結果、一般的な水や有機溶媒中でコロイドを安定化させる駆動力であるコロイド粒子間の静電斥力は極限イオン濃厚状態であるIL中では働かないことを示した。次に、高分子を修飾したコロイド粒子を合成し、これらの各種IL中におけるコロイド安定性を検討した結果、粒子間の立体反発的な斥力はIL中で有効に働くことを明らかとした。続いて、以上で得たIL中におけるコロイド粒子の分散・凝集に関する知見を基にソフトマテリアルの創製を試みた。IL中で凝集するコロイド及び高分子修飾して安定化させたコロイド、どちらを用いてもある一定以上の粒子濃度でILをゲル化(イオンゲル)できることを見出した。それらのコロイド粒子からなるイオン液体ソフトマテリアルについてゲル化メカニズム及びイオン輸送、レオロジー特性、マイクロ構造の観点から詳しく調べた。その結果、本系で得られたイオンゲルは非常に高いイオン伝導を示すとともに擬塑性流体として振舞うことが分かった。これらの特性は各種電気化学デバイスへと応用される固体電解質にとって非常に有用な性質である。また、高分子修飾したコロイド粒子から得られるイオンゲルは特異な構造色を示すことも分かった。更に、コロイド粒子の種類、表面官能基、イオン液体種の影響についても検討した。以上より、イオン液体-コロイド分散系を用いた新しいソフトマテリアルの提案を行うとともに、イオン液中におけるコロイド粒子間の相互作用についても新しい知見を得た。

(ii)では、高分子電解質ゲルを刺激応答性ソフトマテリアルとして用い、その高分子ゲル中にコロイド結晶を鋳型としたナノ構造を導入することで、構造色を変化させるマルチカラーエレクトロクロミック材料システムの構築を目指した。具現化する方法論として以下の二つを創案した。一つ目の方法では、pH及び温度に応答して体積を変化させるハイドロゲルを用い、水の電気分解に伴う局所的なpH変化によってゲルの体積変化を誘起し、構造色を変化させることに成功した。また本系は温度刺激と組み合わせることで可視光全域の構造色を制御することが可能であった。二つ目の方法では、有機溶媒中でも解離可能なイオン基を有する高分子電解質ゲルを設計し、電場下における固定電荷およびその対イオンに対する電気泳動、電気浸透効果によってゲルを異方的に変形させることで構造色を制御することを試みた。この場合、ゲルは厚み方向のみの変形を示し、電気的な刺激のみで構造色を制御することが可能であった。また、本系では構造色変化に伴う体積変化を最小限にとどめることが可能であった。結果として、構造色によるマルチカラーエレクトロクロミズムという材料科学における新しい概念を提出するに至った。

第 1 章

序論 研究の背景と目的

ここでは本研究で扱うソフトマテリアル全般、すなわちコロイド分散系、イオン液体、高分子ゲルについて、それぞれ研究背景を紹介し、それら従来の研究における本研究の位置づけおよび目的を明確にする。

1-1 ソフトマテリアル—コロイド分散系を中心として—

ソフトマテリアル(ソフトマター)とは、高分子、液晶、コロイド、エマルション、ゲル、ミセル、生体高分子などの一連の総称である。ソフトマテリアルは一般的な固体結晶などのハードマテリアルに比べて構成成分のサイズが大きく、それらが原子スケール、ナノスケール、マイクロスケールの複雑な階層構造を持ち、その内部自由度も大きいという特徴を持っている。また、これらは構成分子の構造が複雑であるほど高度な集合体構造を形成し、それに伴う新しい機能を発現する。その究極な例が生命体である。ソフトマテリアルはその名前の通り、非常に「柔らかい」性質を示し、外部の応力に対して大きな変形を示す。これは主に、絶対的な数密度が小さい(構成成分のサイズが大きい)こと、構成成分間の結合力が弱いことに起因する。¹⁻¹⁾

2005 年創刊の“*Soft Matter*”と題された専門学術誌の登場からも分かるように、近年、高分子ゲルや液晶、コロイドなどのソフトマテリアルが示す刺激応答性や生体親和性、特異な光学特性などを利用した次世代の先端技術を担う高機能材料の創製やその階層的秩序構造の形成に関する理解へ注目が集まり、幅広い研究分野の研究技術者から多くの関心が寄せられている。

ここでは、本研究の研究対象である固体コロイド粒子およびその粒子が液体中へ分散した系の構成粒子、粒子の集合体形成、それらの機能発現(粘弾性応答)にそれぞれ焦点を当て、順を追って述べていく。

1-1-1 コロイド粒子

一般に粒子径が数 nm から数 μm までの粒子をコロイド粒子と呼び、従来用いられている多くは、有機高分子や無機酸化物から成る。コロイド粒子は Figure 1-2 に示すように、その多様な形状や構造から様々に分類され、それぞれ特徴的な機能を有する。

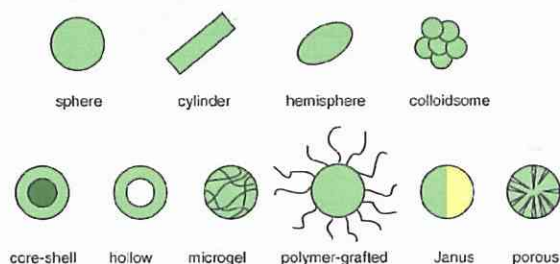


Figure 1-2. コロイド粒子の形状と構造。

その他、粒子の構成元素によってもコロイド粒子自身の機能はドラスティックに変化する。半導体や金属はそのサイズをナノスケールにまで小さくすると、バルクとは全く異なる性質を示すようになる。これは粒子径が電子のド・ブロイ波長よりも小さくなることによって電子がナノ粒子内に閉じ込められることによる量子サイズ効果として知られている。この効果により、例えば半導体ナノ粒子はそのサイズによって吸収、発光波長を制御することが可能となり、記録媒体(量子コンピュータ)、発光素子としての応用が期待されている。¹⁻²⁾ また、Pt や Pd などの金属ナノ粒子はその非常に大きな比表面積から触媒として有機合成分野のみならず、燃料電池用の電極反応触媒として大きな役割を果たす。金ナノ粒子はサイズが小さくなると金色では無く、表面プラズモン共鳴吸収によって赤色になる。スタンドグラスの鮮やかな赤色は金ナノ粒子による発色である。更に、カーボンナノチューブをはじめとするナノカー

Soft Matter

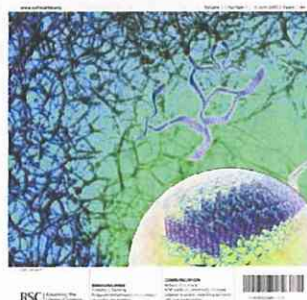


Figure 1-1. *Soft Matter* front cover 2005, vol. 1 (RSC *Soft Matter* ホームページより抜粋)

ボン材料も高電子伝導性、高機械強度その他の特性から応用化に関する研究も盛んに行われている。¹⁻³

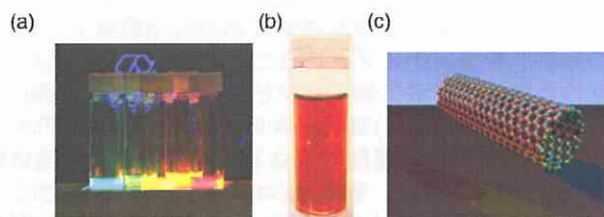


Figure 1-3. (a) 半導体ナノ粒子, (b) 金ナノ粒子, (c) カーボンナノチューブ.
(Wikipedia ホームページから抜粋)

このようなコロイド粒子は用いる際には粉体としてではなく、媒体に分散させることがほとんどである。しかし、コロイド粒子が媒体中で分散された状態はエネルギー的に不安定な状態であり、容易に粒子同士が凝集し、沈殿してしまう。特に Figure 1-3 に示したような機能性ナノ粒子はその凝集によって本来持っていた機能が失われてしまうことがよくある。このために、コロイド粒子を様々な媒体中で安定に分散させるための理論的、実験的研究が数多く行われている。¹⁻⁴ 一般的には界面活性剤や高分子を粒子表面に介在させることによって粒子間凝集を防ぐ方法が取られる。コロイド粒子の媒体中における分散・凝集の理論的取り扱いと実験の詳細については第2章で述べられる。



Figure 1-4. コロイド粒子の分散, 凝集, 沈殿.

1-1-2 コロイド分散系

コロイド分散系を用いた研究は主に材料としての研究とモデルとしての基礎的研究に大別される。ここでは、コロイド分散系を用いた基礎的研究とその物理的概念について簡単にまとめる。

剛体球コロイド粒子の秩序形成と相挙動, ガラス転移現象

コロイド分散系がソフトマテリアルとしての性質を示す所以はその秩序構造形成にある。粒子サイズが揃った球状コロイド粒子の秩序構造形成はその他の複雑な形状からなるソフトマテリアルのモデルとなり得る。ここでは、最も単純な剛体球ポテンシャルを持つ単分散コロイド粒子分散系とその粒子濃度に対する相挙動と秩序構造形成について Pusey らの研究¹⁻⁵を例に紹介する。

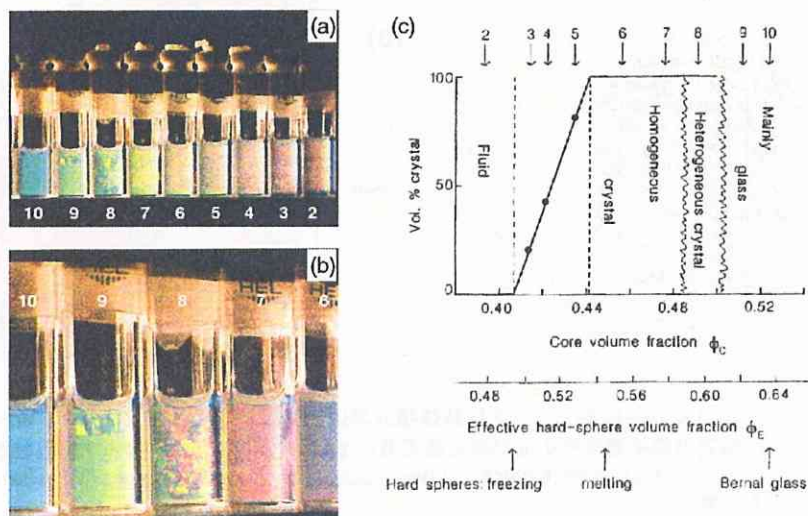


Figure 1-5. 剛体球ポテンシャルを持つコロイド粒子分散系の相挙動. (a), (b)中の数字が増えるにつれて粒子の体積分率が増加する. (c)は相図. (ref. ¹⁻⁵ Pusey, P. N.; van Meegen, W. *Nature* 1986, 320, 340.より抜粋)

実験は粒子間凝集を避けるために表面が厚さ 10 ~ 20 nm の poly (12-hydroxystearic acid) で薄く被覆された polymethylmethacrylate (PMMA) コロイド粒子 (粒径 305 nm) を PMMA 粒子と同様の屈折率を持つ有機溶媒中 (decane-carbon disulphide 混合溶媒) に分散させた系で粒子濃度を変化させることで行われている。ここで、粒子-媒体間の屈折率をマッチングさせることによって粒子間の van der Waals 引力を最小限にしており、粒子間の相互作用は剛体球ポテンシャルとなる (2 章 2-1-1 参照)。

粒子濃度が小さいところ (Figure 1-5(a)_2) では、コロイド粒子はランダムに運動する流体相を形成しているが、濃度を増加させるとある特定の濃度でコロイド粒子が結晶-流体相の共存状態 (アルダー転移) を経て (Figure 1-5(a)_3, 4, 5), 結晶化する。結晶化 (コロイド結晶) 状態では、粒子が規則正しく並んでいるためにキラキラと輝いて見える (5 章 5-1-3 参照)。さらに粒子濃度を増加させると、均一な結晶状態 (Figure 1-5(a)_6, 7) から、不均一結晶状態 (Figure 1-5(a)_8), ガラス状態 (Figure 1-5(a)_9, 10) へと転移していく様子が観察される。Figure 1-5(c) から剛体球コロイド粒子の転移体積分率は高分子被覆状態の大きさを考慮した規格化体積分率 ϕ_c を用いるとそれぞれ凝固点 ($\phi_c = 0.494$), 融点 ($\phi_m = 0.536$), ガラス転移点 ($\phi_g = 0.637$) であることがわかる。これらの値は剛体球モデルの無秩序-秩序転移のコンピューターシミュレーションの結果 ($\phi_c = 0.494$, $\phi_m = 0.545$) と高い精度で一致している。

このようにコロイド分散系は単純な剛体球コロイド粒子であっても純粋なエントロピー支配によってコロイド結晶などの長距離秩序構造を形成する。コロイド粒子形状や構造、引力、斥力の効果が加われば更に多種多様な複雑な階層構造を形成することになる。

更に、コロイド分散系は分子と同様に液体状態、結晶状態、ガラス状態へと転移することから、この研究に端を発し原子・分子の相転移研究のモデルとしても非常に注目されている。特に、物理学分野での最大の難問とされるガラス転移現象に関して、剛体球コロイド分散系を用いた研究が盛んであり、散乱実験や粘度測定により分子ガラスとコロイドガラスの多くの類似性が指摘されている。¹⁻⁶

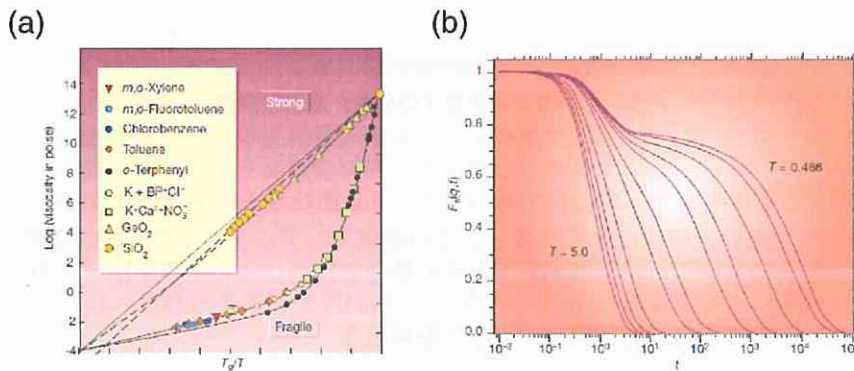


Figure 1-6. 分子性液体のガラス転移温度近傍における物性変化. (a) 系のガラス転移温度で規格化した粘度のアレニウスプロット (所謂 Angell プロット), (b) Lennard-Jones 液体の中間散乱関数の温度変化. (ref. ¹⁻⁷ Debenedetti, P. G.; Stillinger, F. H. *Nature* 2001, 410, 259. より抜粋)

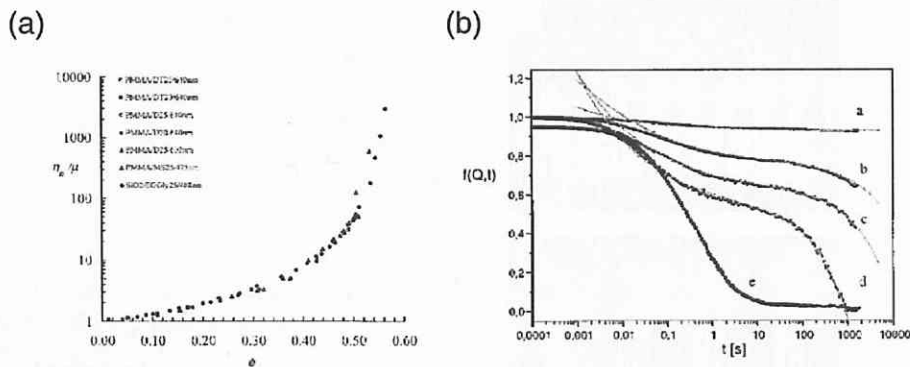


Figure 1-7. 剛体球コロイド分散系のガラス転移体積分率近傍における物性変化. (a) 体積分率に対する粘度変化, (b) 中間散乱関数の粒子濃度変化 (a が最も高濃度). (ref. ¹⁻⁸ (a) Chen, Z.; Zhu, J.; Chaikin, P. M.; Phan, S.-E.; Russel, W. B. *Phys. Rev. E* 2002, 65, 049405. (b) Beck, Ch.; Härtl, W.; Hempelmann, R. *J. Chem. Phys.* 1999, 111, 8209. よりそれぞれ抜粋)

例えば、Figure 1-6, 1-7(a)の縦軸はどちらも系の粘度の対数プロットであり、横軸はそれぞれ温度の逆数、体積分率であるが、通常の液体の密度は温度増加に比例して大きくなることを考慮すると、

どちらも密度関数として取り扱うことができる。分子液体、コロイド液体どちらもガラス転移点に近づくにつれ粘度が急激に増大し、Angellの strong-fragile の概念によれば、コロイドガラスは fragile ガラスであることが分かる。また、Figure 1-6, 1-7(b)は一般の分子性ガラス形成物質で見られる早い緩和モード(β 緩和)と遅い緩和モード(α 緩和)が剛体球コロイド分散系でもガラス転移点近傍で観測されることを示すものである。コロイド分散系のこのような2つの緩和モードは Figure 1-8 のように説明されている。つまり、ガラス転移点近傍の高濃度に粒子が存在する場合、一つの粒子に着目すると周りの粒子に囲まれているために長距離的な拡散ができない状態にある(cage 効果)。早い緩和(β 緩和)は周りの粒子に囲まれた中で粒子の運動モードであり、遅い緩和(α 緩和)は囲んでいた粒子と協同的に拡散することにより起こる運動モードであると考えられている。このように、分子性ガラス形成液体とコロイド分散系は非常に良く似た現象を示す。コロイド粒子は分子に比べて大きく、実空間におけるガラス転移ダイナミクスを可視化することができるため、共焦点レーザー顕微鏡などを用いた研究なども盛んに行われている。¹⁻⁹

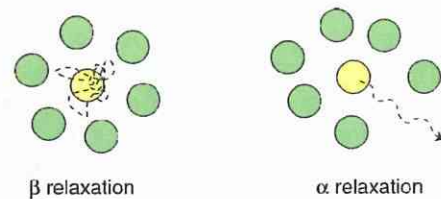


Figure 1-8. コロイド分散系のガラス転移点近傍における2つの緩和モード。

コロイド分散系のジャミング転移(ゲル化, 擬固体化)

混ざり合わない2つの物質の一方を他方に分散させた場合、その粒子密度によって、2つが巨視的に相分離(コロイド分散系の場合、沈殿)する場合と巨視的に相分離せず、長時間分散されたまま流動性を示さない非平衡状態が保持される場合がある。ソフトマテリアル物理分野では後者をジャミングという(本研究ではジャミングをゲル化, 擬固体化という言葉で表現している)。我々の生活でも観察されるコロイド分散系(例: 練り歯磨き粉: 液体中の固体)やエマルション(例: マヨネーズ, マーガリン: 液体中の液滴), フォーム(例: シャンプーの泡: 液体中の気体)のジャミング転移を理論的に一般化しようとする試みが成されている。これは上記した分子性液体や剛体球コロイド分散系のガラス転移現象とジャミング転移が同様の機構で起こるという考えに基づいたものである。

ジャミング転移において Liu, Nagel ら¹⁻¹⁰によって概念的に提案された相図を Figure 1-9 に示す。ジャミング転移, ガラス転移を含む液体-固体転移は単純に温度, 密度の逆数, 系にかかる負荷で決定され, 原点に近いものがジャミング, ガラス状態であり, 温度上昇, 負荷の増加, 密度の減少によって流動性を示すようになる。この相図では粒子間の引力的相互作用は考慮されていないが, 分散されている粒子間に引力的な相互作用が存在する場合, 実験データを基にしたジャミング転移の相図が Weitz ら¹⁻¹¹によって提案されている。この場合, 温度軸の代わりに $k_B T/U$ で表わされる軸(粒子間引力の逆数)となっている。すなわち, 粒子間の引力相互作用が強ければ, 剛体球斥力を持つ系に比べてより少ない粒子濃度でもジャミングが起こることを示している。

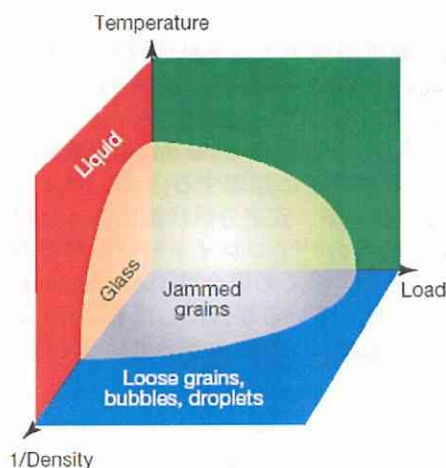


Figure 1-9. 剛体球相互作用を持つ粒子のジャミング転移の相図。(ref. ¹⁻¹⁰ Liu, A. J.; Nagel, S. R. *Nature* 1998, 396, 21.より抜粋)

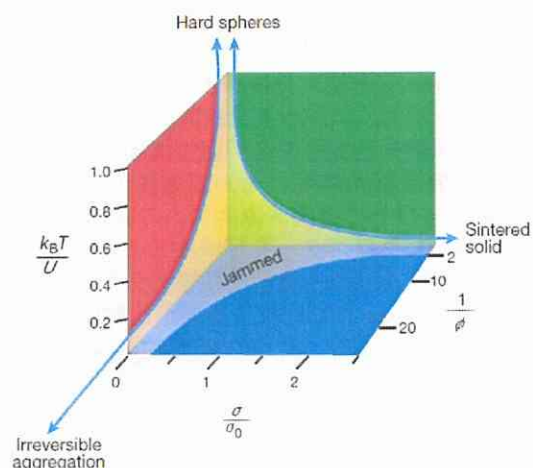


Figure 1-10. 引力相互作用を持つ粒子分散系のジャミング転移の相図。(ref. ¹⁻¹¹ Trappe, V.; Prasad, V.; Cipelletti, L.; Segre, P. N.; Weitz, D. A. *Nature* 2001, 411, 772.より抜粋)

これらの流れから、最近の研究では、分散系のジャミング転移を粒子間相互作用と粒子体積分率によって記述し、剛体球モデルから粒子間相互作用を考慮したより複雑なモデルへと発展している。特に、短距離引力相互作用を持つ粒子(short-range attractive, sticky)によるジャミングなど現在でも活発に研究されている。現在、引力相互作用を持つ粒子のジャミングは相分離、スピノーダル分解、パーコレーション、不可逆な拡散律速凝集、引力的ガラス転移、など様々なモデルが提案されている。¹⁻¹² この粒子間相互作用とジャミングメカニズムの関係は本論文3,4章に關係する。

1-1-3 コロイド分散系ソフトマテリアル

上記したコロイド分散系のジャミングに関する理論的な取り扱い最近になってからであるが、コロイド分散系は古くから食品、化粧品、インクなど我々の生活の中で幅広く用いられてきた。これはコロイド分散系が非常に多種多様で極めて複雑な粘弾性応答を示すためである。この特異な粘弾性応答はそれら工業製品のテイスト、テクスチャー、食感、肌ざわりなどに影響する。ここでは材料としてのコロイド分散系という観点からコロイド分散系に見られる特徴的なレオロジー応答に関して述べる。

ニュートン流体と非ニュートン流体¹⁻¹³

せん断速度 $\dot{\gamma}$ とせん断応力 τ に比例関係が成立する液体をニュートン流体といい、その時の傾きが粘度 η (粘性率) となる(ニュートン粘性の法則: $\tau = \eta \times \dot{\gamma}$)。水や有機溶媒などの一般的な低分子液体はニュートン流体である。一方、せん断速度とせん断応力の関係が比例関係とならず、粘度がせん断速度に依存する流体を非ニュートン流体と呼び、ほとんどのコロイド分散系は非ニュートン性の応答を示す。

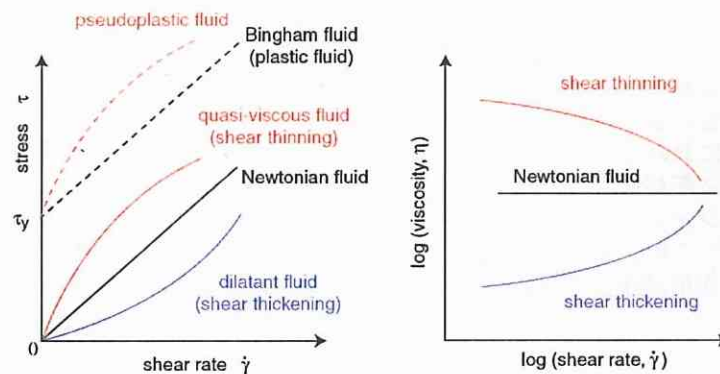


Figure 1-11. ニュートン流動と非ニュートン流動.

非ニュートン流体の中には、せん断速度増加に従って粘度が減少する準粘性流動(quasi-viscous fluid, shear thinning)と逆に粘度が上昇するダイラタント流動(dilatant fluid, shear thickening)がある。更に、降伏応力 τ_y を持ち、ニュートン流体的な挙動を示すものをビンガム流体(Bingham fluid)、 τ_y を持ち非ニュートン的な挙動を示すものを擬塑性流体(pseudoplastic fluid)と呼ぶ。一般的に shear thinning は流動下における粒子の構造緩和速度とせん断速度の関係、粒子間結合の破壊などに起因する(3章 3-3-2 参照)。Shear thickening はその発現メカニズムの詳細は明らかになっていないが、安定分散状態にあった粒子が流動下で凝集し、クラスターを形成するためであると考えられている。¹⁻¹⁴ コロイド分散系がどのような流動挙動を示すかは粒子濃度や粒子の分散状態などに影響されるが、多くの場合は shear thinning 挙動となる。shear thickening 挙動は粒子濃度が比較的高く、粒子が良く分散している場合にしばしば見られる。

尚、本研究で行った定常流測定(フローカーブ)の結果は Figure 1-11 右側の表示に従って行った。

線形粘弾性応答

コロイド分散系はジャミング転移を起こし系全体の流動性が無くなる場合があり、それらは粒子間の相互作用によって2通りに分けられることは1-1-2で述べた(Figure 1-9, 1-10)。Stokesらによれば、粒子集合体の内部構造によってそれぞれ Soft Glass と Gel に分けられる。粒子間に引力が無い場合(Figure 1-9)、各粒子の運動は近隣粒子によって阻害される状態(cage 効果)にある。これによって降伏応力以下の場合には弾性を示し、これを Soft Glass と呼ぶ。一方、粒子間に引力がある場合には粒子間凝集によってネットワークが形成されるため、系は降伏応力以下で弾性を持つ。これを Gel と呼び Soft Glass に比べて粒子濃度が小さい場合でも起こりうる。但し、Soft Glass と Gel の明確な境界は明らかではなく、その

粘弾性応答も非常に類似した挙動を示す。

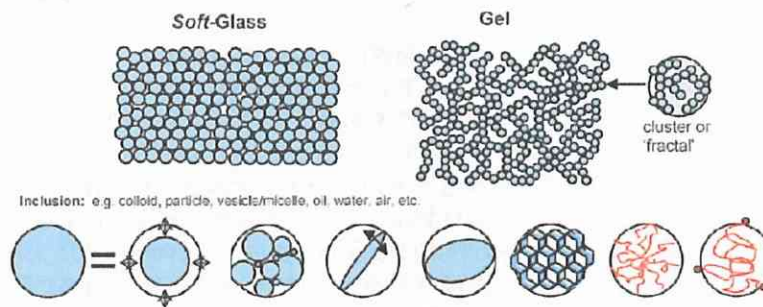


Figure 1-12. 固体的性質を示すソフトマテリアルの粒子構造.
(ref. ¹⁻¹⁵ Stokes, J. R.; Frith, W. J. *Soft Matter* 2008, 4, 1133.より抜粋)

一般的にソフトマテリアルが固体的挙動を示すか液体的挙動を示すかの判断は線形応答が得られる歪み領域内での周波数分散測定によって系の固体的性質を示す貯蔵弾性率 G' および液体的性質を示す損失弾性率 G'' の周波数依存性を測定することによって行われる。すなわち、粘弾性液体の場合、 G' は G'' よりも小さな値を示し、 G', G'' は共に周波数依存性を示すのに対し、粘弾性固体の場合、 G' は G'' よりも大きく、広い周波数範囲において周波数依存性が無い、もしくは非常に小さい周波数依存性を示す。Figure 1-13 に典型的なソフトマテリアルの線形粘弾性応答挙動の測定結果とその一般概念を示す。Figure 1-13 から分かるように、系が液体か固体かは観測周波数、つまり観測時間スケールによって決まる。但し、一般的に受け入れられている定義として、液体か固体かの判断は周波数範囲 $0.1 \sim 100 \text{ rads}^{-1}$ の間にどのような応答挙動が得られるかによって決められることが多い。また、Figure 1-13 は非常に長いタイムスケール(低周波数側)では粘性応答($G' \sim \omega^2, G'' \sim \omega$)を示す可能性を表しており、逆に、非常に短いタイムスケール(高周波数側)ではコロイド粒子の緩和よりも早い、粒子以外のその他の成分(溶媒等)の緩和をディテクトする可能性があることを示している。しかし、このような低周波数から高周波数領域全域を従来のレオメーターで測定することは困難である。

本研究での液体、固体の判断は上記に従い、 $0.1 \sim 100 \text{ rads}^{-1}$ の周波数範囲における貯蔵弾性率 G' 、損失弾性率 G'' の周波数応答より判断した。

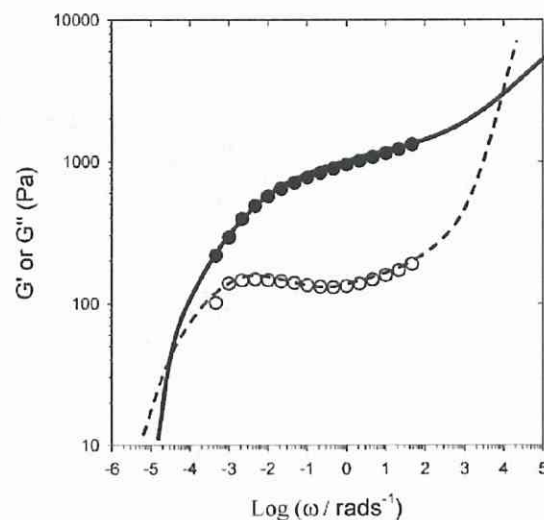


Figure 1-13. 典型的なソフトマテリアルの線形粘弾性応答挙動.
(ref. ¹⁻¹⁵ Stokes, J. R.; Frith, W. J. *Soft Matter* 2008, 4, 1133.より抜粋)

1-2 イオン液体

プラスとマイナスのイオンから構成される物質は、NaCl に代表されるように室温で固体であることが多い。しかし 20 世紀初頭、融点が著しく低下した室温で液体の塩、すなわちイオン液体(常温熔融塩とも呼ばれる)が得られることが見出された。¹⁻¹⁶ その後、ピリジニウムやイミダゾリウムのハロゲン化合物と塩化アルミニウムの混合物が室温で液体となり、これがクロロアルミネートアニオン(AlCl_4^- や Al_2Cl_7^-)を対アニオンとするイオン液体であることが分かり、アルミニウム電析を始めとする電気化学反応の溶媒として検討された。しかし、クロロアルミネートアニオンが水分に対して不安定で容易に分解してしまうという問題があったため、その利用は限定的であった。1990 年代に入り、カチオンとアニオンを適切に分子設計すると、水中や大気下中でも安定なイオン液体が得られることが広く認識され始め、現在イオン液体は水・有機溶媒に続く第三の液体として注目を浴びている。イオン液体は液体でありながら蒸気圧が極めて低く、そのために燃えにくい性質を示す。また、耐熱性が高いために広い温度範囲で液体状態をとる。さらに化学的に安定で、イオン伝導性も高いといった特徴を持つ。上記のようなイオン液体のユニークな特徴を活かしてリサイクル可能な有機合成や高分子合成の反応溶媒、分離・抽出溶媒、さらに、電池やキャパシタ、トランジスター、アクチュエーターなどの電気化学デバイスの電解質への応用が期待されている。¹⁻¹⁷ イオン液体のもう一つの大きな特徴は、その性質をカチオンとアニオンの構造設計とその組み合わせによって無限に制御可能なことである。換言すると用途に合わせて最適なイオン液体をデザインできる可能性を持つといえる。例えば、一般的な有機カチオンとアニオンから成るイオン液体に対して、

Lewis 酸-塩基の中和反応から得られるイオン液体は活性プロトンをも有し、プロトン性イオン液体と呼ばれる。最初に見出されたイオン液体 ethylammonium nitrate ($[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$)もプロトン性イオン液体の一種である。プロトン性イオン液体は一般的な溶媒としての用途の他、燃料電池用の電解質として用いることができる。¹⁻¹⁸ カチオンを Li^+ としたリチウムイオン液体はリチウム二次電池用の電解質として検討されている。¹⁻¹⁹ 最近では、アミノ酸からなるイオン液体¹⁻²⁰、薬理活性イオン液体¹⁻²¹ などバイオ関連分野でのイオン液体も報告されている。

代表的なイオン液体を構成するカチオン・アニオンの化学構造を Figure 1-14 に示す。

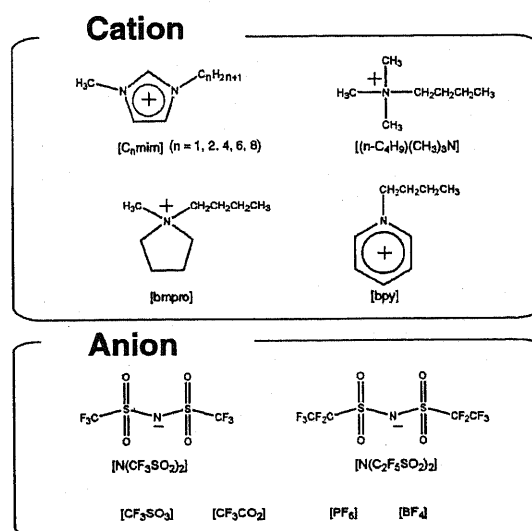


Figure 1-14. 代表的なイオン液体のカチオンとアニオンの化学構造。

1-2-1 イオン液体の物理化学特性¹⁻²²

上記の多くの応用分野でイオン液体を実際使用するためにはイオン液体の基礎物性の解明とその理解が必要不可欠である。また、2 章以降の議論を理解するためにもイオン液体の物性値は重要な役割を果たす。ここではイオン液体の諸物性(融点、粘性率、極性、導電率など)を支配する因子について、これまでに報告されている様々なイオン液体のイオン構造およびアニオンとカチオンの組み合わせとの関係性についてまとめた。

熱的性質

イオン液体は塩であるにもかかわらず室温で液体状態である。この点において、イオン液体の融点 T_m 、ガラス転移温度 T_g は最も重要な物性値である。結晶固体の融解現象における融点は熱力学的に以下の式で表される。ここで、 ΔH : 融解エンタルピー変化、 ΔS : 融解エントロピー変化である。定性的には ΔH が小さく、 ΔS が大きい場合、融点は著しく低下することになる。

$$T_m = \frac{\Delta H}{\Delta S} \quad (1-1)$$

イオン液体の場合、 ΔH は主にイオン間のクーロン相互作用とファンデルワールス相互作用の大きさとバランスに影響される。イオン液体を構成するイオンの多くは有機イオンや錯イオンで、その電荷が

構成原子上に分散しているため、通常は無機イオン結晶と比べるとイオン間の静電的な相互作用は弱められていることになる。例えば、NaClのイオン対間相互作用エネルギーは $120 \text{ kcal mol}^{-1}$ であるのに対し、典型的イオン液体のそれはおよそ 80 kcal mol^{-1} となる。¹⁻²³ また、ファンデルワールス相互作用も融点に影響を及ぼすと考えられている。例えば、カチオンのアルキル鎖長を伸長させると、クーロン相互作用は減少すると考えられるが、同時にファンデルワールス相互作用が増大するために、アルキル鎖長が短いものよりも高い融点を示す。アルキルイミダゾリウム系イオン液体では、アルキル鎖の炭素総数に対してその融点は炭素数 4 から 8 付近で極小を持つことが知られている。これはイオン液体の融点がイオン間の静電的な相互作用とファンデルワールス相互作用の微妙なバランスで決定されていることを示す良い例である。¹⁻²⁴

また、 ΔS は構成するイオンのコンフォメーションの自由度や対称性と関係しているようである。例えば、1,3-dimethylimidazolium ([C₁mim])などの対称的な構造を有するカチオンから成るイオン液体は、1-ethyl-3-methylimidazolium ([C₂mim])等の非対称なカチオンを有するイオン液体に比べて高い融点を示す。また通称 TFSI アニオンと呼ばれる [N(CF₃SO₂)₂] ([NTf₂])は、多くのカチオンとの組み合わせで融点の低いイオン液体を形成することが知られているが、このアニオンは構造的に *cis* 型と *trans* 型のコンフォメーションを取ることが可能である。結晶状態の最安定構造は *cis* 型であるが、*trans* 型の結晶多形もあり、液体状態では *trans* 型と *cis* 型が共存することが明らかとなっている。¹⁻²⁵ このような融解に伴うコンフォメーション変化による ΔS の増加が [N(CF₃SO₂)₂] をアニオンに有するイオン液体の T_m の低下に繋がっている。また、極めて対称性の高いカチオンである [Et₄N] との組み合わせでは [N(CF₃SO₂)₂] をアニオンとして用いてもイオン液体にならないが、[(CF₃CO)N(SO₂CF₃)] のような非対称構造のアミドアニオンと組み合わせるとその融点は室温以下となる。¹⁻²⁶

液体と固体との間の一次相転移である融点が熱力学的に決定される温度であることと異なり、ガラス転移は過冷却液体から非晶質固体への転移であり、その転移温度 T_g は冷却速度や熱履歴などの時間的パラメーターに強く依存する。全てのイオン液体が融点のみを示す訳ではなく、融点を示さずガラス転移温度のみしか示さないイオン液体も存在する。また、融点を示すイオン液体であっても、降温過程の結晶化温度と昇温過程の融点不一致ヒステリシスを与える場合が多い。イオン液体は一般に容易に過冷却状態を形成し、ガラス化する傾向がある。これはイオン液体が後述するような通常分子液体と比較して格段に高い粘性を有すること、および結晶化を妨げるような異性化可能な複数のコンフォーマーを持つあるいは非対称性構造を持つイオンをその構成成分としていることに起因する。

また、熱重量減少測定(TGA)から測定されたイオン液体の熱分解温度 T_d はほとんどのイオン液体で $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 程度であり、長時間高温保持した場合でも $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下では重量現象を示さないことから、多くのイオン液体は有機物質でありながら非常に高い熱分解耐性を示すと言える。

粘度

イオン液体は一般的に室温で数 10 から数 100 mPa s 程度の非常に高い粘性率を示す。これは分子液体と比べた場合、イオンのみから構成されるということに基づくものである。つまり、強いクーロン相互作用の存在によってイオン液体分子(カチオン・アニオン)間に強い引力が働くために非常に高い粘性を示す。さらに、イオン間のファンデルワールス力、水素結合などの効果も加わり、これらも粘性を増加させる因子となる。カチオンのアルキル鎖伸長はファンデルワールス力を増大させ、水素結合活性の高いフッ素原子の導入もイオン間水素結合性を高め粘性を増大させてしまう。このように融点を低下させる目的(電荷の非局在化とイオンの非対称化)でイオンを設計しても、粘性を増大させてしまうという結果に陥ってしまう場合もある。イオンの形状やサイズもイオン液体の粘性に関して重要な因子であり、サイズが小さく、平らな形状を有するイオンが低い粘性率を示す傾向がある。

代表的なイオン液体の粘度を Table 1-1 に示す¹⁻²²。カチオンを [C₄mim] に固定した場合、アニオンの違いにおける粘性率は [PF₆] > [N(C₂F₅SO₂)₂] > [BF₄] > [CF₃SO₃] > [CF₃CO₂] > [N(CF₃SO₂)₂] となる。アニオンを [N(CF₃SO₂)₂] に固定した場合、カチオンのアルキル鎖伸長によって粘性は増大し、

Table 1-1. イオン液体の粘度 (25 °C).

ionic liquid	viscosity (mPa s)
[C ₄ mim][N(CF ₃ SO ₂) ₂]	49.9
[C ₄ mim][N(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂]	116.6
[C ₄ mim][CF ₃ SO ₃]	84.4
[C ₄ mim][PF ₆]	249.6
[C ₄ mim][CF ₃ CO ₂]	76.9
[C ₄ mim][BF ₄]	99.6
[C ₁ mim][N(CF ₃ SO ₂) ₂]	38.0
[C ₂ mim][N(CF ₃ SO ₂) ₂]	32.6
[C ₆ mim][N(CF ₃ SO ₂) ₂]	69.7
[C ₈ mim][N(CF ₃ SO ₂) ₂]	90.0
[bmpro][N(CF ₃ SO ₂) ₂]	74.9
[bpy][N(CF ₃ SO ₂) ₂]	60.0
[(n-C ₄ H ₉)(CH ₃)N][N(CF ₃ SO ₂) ₂]	98.2
[C ₂ mim][N(CN) ₂]	21
[C ₂ mim][B(CN) ₄]	20 (20 °C)
[C ₂ mim][N(FSO ₂) ₂]	18
[C ₂ mim][F(HF) _{2,3}]	5

芳香族カチオンに比べ脂肪族カチオンが高い粘性を示す傾向がある。近年、イオン液体の粘性を低下させる試みもいくつか成されている。これまでに低い粘性率を示すイオン液体として、特徴的なアニオンを有する $[\text{C}_2\text{mim}][\text{N}(\text{CN})_2]$ ¹⁻²⁷, $[\text{C}_2\text{mim}][\text{B}(\text{CN})_4]$ ¹⁻²⁸, $[\text{C}_2\text{mim}][\text{N}(\text{FSO}_2)_2]$ ¹⁻²⁹, $[\text{C}_2\text{mim}][\text{F}(\text{HF})_{2.3}]$ ¹⁻³⁰ 等が報告されている。骨格に CN 基を持つアニオンは電子吸引性の CN 基によって電荷が効果的に非局在化されると同時にフッ素原子のような強い水素結合性を持たないことがその粘性率を低下させる原因であると考えられる。 $[\text{N}(\text{FSO}_2)_2]$ アニオンは $[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]$ に類似した構造を持つが、 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{N}(\text{FSO}_2)_2]$ が $[\text{C}_2\text{mim}][\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]$ よりも低い粘性を示す理由として、アニオンのより小さな双極子モーメントによってカチオンとの相互作用が弱められていることが指摘されている¹⁻³¹。カチオン構造に関しても、粘度を低下させる試みがなされている。Si を構造内に含んだ 1-methyl-3-trimethylsilylmethylimidazolium をカチオンとするイオン液体は 1-methyl-3-neopentylimidazolium 系イオン液体よりも低い粘度を示すことが明らかとなっている¹⁻³²。しかしながらこれらのイオン液体でさえも一般的によく用いられる水 (0.89 mPas at 25 °C) や有機溶媒に比べて非常に高い値となっているのが現状である。

また、イオン液体の粘性率は温度変化によっても劇的に変化し、その温度依存性粘度変化は下記に示す Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) 式に幅広い温度範囲において非常に良く従う。Figure 1-15 に $[\text{C}_2\text{mim}][\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$ の 10 °C から 140 °C における粘性率の変化と VFT フィッティングの結果を示している。

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (1-2)$$

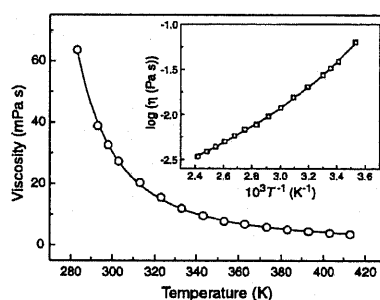


Figure 1-15. $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ の粘度の温度依存性と VFT フィッティング。

ここで、 η_0 , B , T_0 は定数であり、特に T_0 は系のガラス転移温度 T_g に関係するパラメーターであることが知られている。この経験式は温度が系のガラス転移温度 T_g に近づくにつれてその粘性率が急激に上昇することを表している。つまり、ある一定温度における粘性率を考える場合、イオン液体のガラス転移温度 T_g もその粘性率に影響するパラメーターであることが分かる。

イオン液体への添加物、不純物も粘性に大きな影響を及ぼす。多くのイオン液体は水と混ざり合うために空気中の水分を容易に取り込んでてしまう。疎水性と言われている $[\text{C}_2\text{mim}][\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$ でも飽和状態で 1~2 wt% 程度の水分を含むことが知られている。このようなイオン液体の吸湿は大きな粘性率の低下を引き起こす。同様に、誘電率の高い有機溶媒をイオン液体に混合した場合も粘性率は大きく低下する。また、イオン液体中に不純物として原料のハロゲンイオンなどが残っている場合、逆に粘性率を増大させる。同様に、イオン液体へのリチウム塩などの電解質添加も系の粘性増加に繋がる¹⁻³³。

密度

イオン液体の密度は一般的に水や有機溶媒に比べて大きく、多くは室温で 1.2 ~ 1.5 gcm⁻³ の値を示す。構成アニオンとして $[\text{N}(\text{CN})_2]$ を有するイオン液体はカチオン構造によっても若干異なるが 1 gcm⁻³ 程度の比較的低い密度を示すことが報告されている¹⁻²⁷。また、イオン液体の密度は温度依存性を示し、温度上昇に対して直線的に減少することが知られている。しかし、その密度の温度依存性変化量は分子性溶媒に比べて小さい。

イオン伝導率

イオン伝導率は単位体積あたりのキャリアイオンの数とキャリアの移動度に比例する。典型的イオン液体のイオン伝導率は一般的に 25 °C で 1 ~ 10 mScm⁻¹ 程度である。イオン液体中のキャリアイオンの移動度は、磁場勾配 NMR 測定によって算出されるイオンの自己拡散係数から議論できる。¹⁻²² 非常に興味深いことに、イオンサイズに関わらずほとんど全てのイオン液体でアニオンよりもカチオンのほうが大きな拡散係数を与える。しかし、その理由の詳細は明らかとなっていない。

イオン液体において、カチオンおよびアニオンの自己拡散係数の温度依存性はアレニウスプロットした場合、広い温度範囲で上に凸の挙動となるため以下のようなVFT式によってフィッティングできる。

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-B}{T - T_0}\right) \quad (1-3)$$

イオン伝導率の温度依存性を測定した場合もアレニウスプロットが上に凸の曲線となり、以下のVFT式でフィッティングできる。

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-B}{T - T_0}\right) \quad (1-4)$$

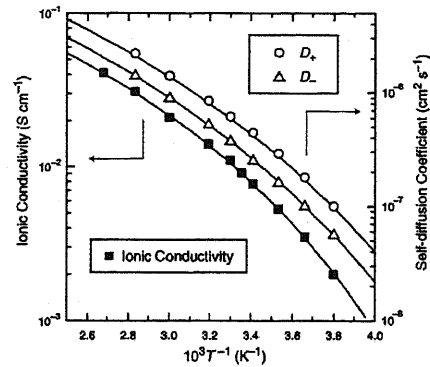


Figure 1-16. [C₂mim][NTf₂]のカチオン、アニオンの自己拡散係数とイオン伝導率の温度依存性とVFTフィッティング。

[C₂mim][N(SO₂CF₃)₂]の自己拡散係数、イオン伝導率の温度依存性をFigure 1-16に示す。イオン液体のイオン伝導率の温度依存性は主にイオンの拡散係数、つまりイオンの移動度に影響されることが分かる。粘性率の項でも述べたように、イオン液体の粘度もVFT式に従うことより、イオン液体の粘性率の温度変化がそのイオン伝導性の温度依存性を主に支配していると言える。

イオン液体の構造とイオン伝導性に関して、[C₄mim]をカチオンとするイオン液体の中では、[C₄mim][BF₄]は比較的高い粘性率を有するが、イオン伝導率は相対的に高い値を示す。これは[C₄mim][BF₄]の高いモル濃度(5.30 molL⁻¹)に起因する。より厳密には、キャリア数はイオン液体中でイオンがどのくらい解離しているかに関係する。イオン液体は塩のみからなる液体であるが、すべての構成イオンが荷電種として振舞うわけではなく、イオン液体中で会合したクラスター構造を形成していることが指摘されている。イオン液体の解離度を評価する方法について次項で説明する。

イオン性(自己解離性)

磁場勾配NMRよりアニオン、カチオンの自己拡散係数が求められることは前項で述べたが、イオン液体のモル導電率 Λ_{NMR} はNernst-Einsteinの式を用いることで自己拡散係数より見積もることができる¹⁻²²。

$$\Lambda_{\text{NMR}} = \frac{N_A e^2 (D_{\text{anion}} + D_{\text{cation}})}{kT} \quad (1-5)$$

また、実際に電気化学測定より得られるモルイオン伝導率 Λ_{imp} との比をとると、 $\Lambda_{\text{imp}}/\Lambda_{\text{NMR}}$ はほとんどのイオン液体で1以下となる¹⁻²²。磁場勾配NMRでは会合しているイオン種(非荷電種)と解離しているイオン種(荷電種)の区別をつけることができないために、それらの平均を観測している。一方で、電気化学測定から得られる Λ_{imp} は荷電イオン種のみによって決まる。つまり、 $\Lambda_{\text{imp}}/\Lambda_{\text{NMR}}$ の値は平衡状態におけるイオン液体の自己解離度を表す尺度となる。

典型的なイオン液体中では50~80%がイオンとして振る舞い、その自己解離度はイオンの種類に強く依存する。カチオンの構造を固定して、アニオンを変化させた場合、 $\Lambda_{\text{imp}}/\Lambda_{\text{NMR}}$ は[PF₆] > [BF₄] > [N(C₂F₅SO₂)₂] > [N(CF₃SO₂)₂] > [CF₃SO₃] > [CF₃CO₂]の順となる。これは後述するアニオンのドナー性とよい相関性があり、ドナー性の高いアニオンほどイオン間相互作用が増加し¹⁻²³、イオン会合体を形成し易い傾向がある。一方、[N(CF₃SO₂)₂]をアニオン成分としてカチオン母体構造を変化させた場合、 $\Lambda_{\text{imp}}/\Lambda_{\text{NMR}}$ の順序は[bmpro] > [(n-C₄H₉)(CH₃)₃N] > [bpy] > [C₄mim]となる。芳香族カチオンより脂肪族のカチオンの方が高い値を示すことは興味深い。この $\Lambda_{\text{imp}}/\Lambda_{\text{NMR}}$ の順序もまた後述されるように、ソルバトクロミズムから得られるカチオンのアクセプター性とよい相関を示す。しかし、アニオンの構造変化に比べカチオンの構造変化に伴うイオン間相互作用の違いは小さく、 $\Lambda_{\text{imp}}/\Lambda_{\text{NMR}}$ の違いは相互作用の方向性で説明されている¹⁻²³。[C_nmim][N(CF₃SO₂)₂]系イオン液体でイミダゾリウム環に結合したアルキル基の鎖長のみを単純に変化させると、 $\Lambda_{\text{imp}}/\Lambda_{\text{NMR}}$ はアルキル鎖長増加に対して低下し、イオン会合体形成を促進させる。アルキル鎖長増加は、イオンサイズの増大に起因するカチオン-アニオン間のクーロン相互作用の低下を導く。このように、イオンのみから構成されることに起因するクーロン相互作用に加えて、一般の分子液体にも見られるようなファンデルワールス力、水素結合などの相互作用が強く働くこともイオン液体の解離度に密接に関連する。

イオン液体の解離度に関連する定性的な評価はモルイオン伝導率と粘度の逆数の関係をプロットしたWaldenプロットによっても議論できる。Waldenプロットにおいて、傾き1の実線は解離度100%の電解質溶液であり、系の粘性によって支配されているイオンの動きが全て電気伝導に反映することを示す。イオン伝導性ガラスやプロトンホッピングが起こる系のように、系の粘性に比べてイオン移動が速い場合には理想的なWalden型の直線から上にプロットがずれる。一方、粘性と相対的に比較して電気伝導が非常に起こりにくい場合、つまり、イオン液体の解離度が低い場合にプロットが理想直線から下にずれることになる。Angellらはこのプロットに従い、イオン液体の性質をSuperionic liquids, Good ionic liquids, Poor ionic liquidsと分類している。¹⁻³⁴これまでに検討されている典型的なイオン液体は、理想的なWalden型に比較的近い挙動を示し、Good ionic liquidに分類される。一方で、120 °C付近に融点を示すLiAl[OCH(CF₃)₂]₄は溶融塩の状態でありながらその解離度が $A_{imp}/A_{NMR} = 1.9 \times 10^{-4}$ と極めて小さな値を示すことが報告されている。¹⁻³⁵すなわち、LiAl[OCH(CF₃)₂]₄はNon-ionic もしくはpoor ionic liquidであると言え、実際にこの塩は昇華性を示す。

イオン液体は分子性溶媒が存在しない極限濃厚電解質溶液であり、ここで記述した解離の割合はイオン液体の「イオン性」とも言うべき値である。高いイオン性はイオン液体が示す特徴的な物理化学特性に繋がる。イオン性の高いイオン液体中では荷電イオン間に非常に強いクーロン相互作用が働くことになる。水や有機溶媒のような分子性溶媒では水素結合、ファンデルワールス力といった比較的弱い相互作用は存在するものの、このような強い分子(イオン)間力はない。イオン液体の特徴的な物理化学特性である、極めて低い蒸気圧は、イオン間に強い相互作用が働くためであることが理解できる。また、水や有機溶媒に比べて非常に高い粘性率もこのイオン液体のイオン性によるところが大きい。

極性パラメータ

これまで水や有機溶媒で評価されてきた溶媒の極性パラメータがイオン液体の場合どれくらいの値となるかは、イオン液体を様々な分野で応用する場合に重要な情報となる。最近ではいくつかのイオン液体について、アクセプター性、ドナー性、誘電率、溶解度パラメータ等の各種溶媒の極性パラメータが報告されている。Table 1-2にそれぞれの値をまとめた。

Table 1-2. イオン液体の各種極性パラメータ (25 °C).

ionic liquid	$E_T(30)$ (kcal mol ⁻¹)	λ_{cu} (nm)	ϵ	δ (MPa ^{0.5})
[C ₄ mim][N(CF ₃ SO ₂) ₂]	51.6	544	11.6	26.7
[C ₄ mim][N(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂]	52.2	539		
[C ₄ mim][CF ₃ SO ₃]	51.7	579	13.2	24.9
[C ₄ mim][PF ₆]	52.4	517	11.4	30.2
[C ₄ mim][CF ₃ CO ₂]	50.9	638		
[C ₄ mim][BF ₄]	52.2	540	11.7	31.6
[C ₁ mim][N(CF ₃ SO ₂) ₂]	52.4	546		
[C ₂ mim][N(CF ₃ SO ₂) ₂]	52.2	547	12.3	27.6
[C ₆ mim][N(CF ₃ SO ₂) ₂]	51.5	547		25.6
[C ₈ mim][N(CF ₃ SO ₂) ₂]	51.1	549		25.0
[bmpro][N(CF ₃ SO ₂) ₂]	48.2	548	11.9	
[bpy][N(CF ₃ SO ₂) ₂]	49.9	548	11.5	
[(n-C ₄ H ₉)(CH ₃)N][N(CF ₃ SO ₂) ₂]	49.3	546		

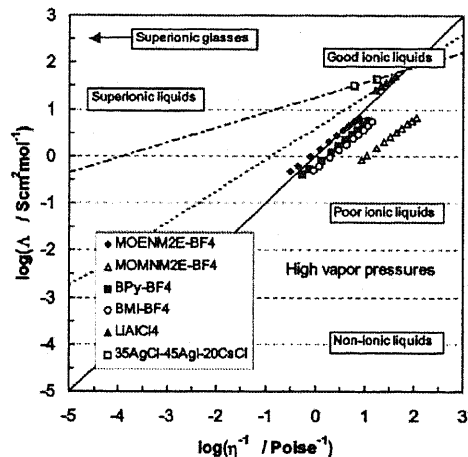


Figure 1-17. [BF₄]をアニオンとするイオン液体およびLiAlCl₄, AgCl-AgI-CsCl 溶融塩のWaldenプロット. (ref. ¹⁻³⁴ Xu, W.; Cooper, E. I.; Angell, C. A. *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 6170.より抜粋)

イオン液体のアクセプター性(ルイス酸性), ドナー性(ルイス塩基性)についてはFigure 1-18に示すような分子プローブを用いることで容易に測定することができ, アクセプター性はReichardt's betaine dyeを用いて求められる $E_T(30)$ と良い相関があることが知られている. 一方, イオン液体のドナー性は銅錯体の最大吸収波長を用いて見積もることが可能である¹⁻³⁶.

イオン液体を構成するカチオン母体構造が変化すると $E_T(30)$ 値は変化する. これらのイオン液体の $E_T(30)$ 値は非水系極性溶媒に匹敵し, 2-propanol やethanol のようなアルコール類と同等である. これは $E_T(30)$ 値はカチオンのルイス酸性だけでなく水素結合供与性も反映するためと考えられている. アニオンは電子対供与体であるためにドナーとして機能する. 前述の銅錯体をイオン液体中に溶解させて得られる極大吸収波長はカチオン構造に依存せず, アニオン構造のみを反映した変化を与える. これまでに報告されているアニオン構造の多くは超強酸の共役塩基である. このようなアニオン種の求核性は非プロトン性低極性溶媒と同程度である. 特に $[PF_6]$ の値はdichloroethane と同程度の求核性(ルイス塩基性)であり, 極めて配位能が低いアニオン種であることが伺える. 一方でアニオンの求核性を $[CF_3CO_2]$ のように増大させると, DMF やDMSO のような高極性溶媒に対応する値にまで変化させることができる. その他の極性パラメーターとしてKamlet-Taftパラメーターと呼ばれる極性パラメーターもイオン液体の極性を議論する場合に良く用いられる. このKamlet-Taftパラメーターも分子プローブB, Cを用いて簡単に測定できる¹⁻³⁶.

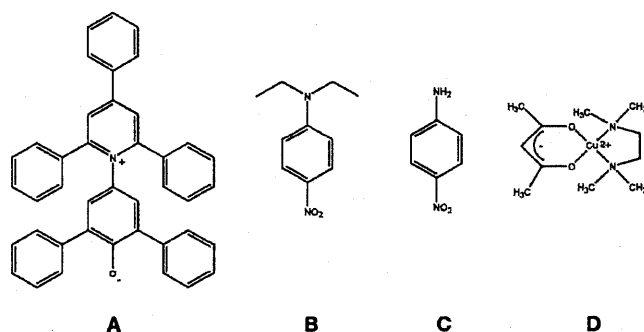


Figure 1-18. 極性パラメーターを決定するソルバトクロミックプローブ分子.

A: Reichardt's dye, B: *N,N*-diethyl-4-nitroaniline, C: 4-nitroaniline, D: (acetylacetonate)(*N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine) copper(III) tetraphenylborate

一般の分子性溶媒を利用する際の指標としては誘電率が広く用いられている. イオン液体はイオン伝導体であるために誘電損失が大きく, 誘電率を見積もることが極めて難しいとされてきたが, 最近, イオン液体の誘電率測定はMHz ~ GHz程度の超高周波数領域で誘電緩和測定を行うことで見積もられている¹⁻³⁷. イオン液体の誘電率は8.8 ~ 15.2程度であり, 長鎖アルコールの誘電率と近い値を示す(n-pentanol: $\epsilon = 15.1$, n-octanol: $\epsilon = 8.8$). 誘電率はイオン構造にも影響され, アニオンでは $[CF_3SO_3] > [BF_4] > [N(CF_3SO_2)_2] > [PF_6]$ となり, カチオンでは, アルキル鎖の伸長に伴って誘電率は減少する傾向がある. 直感的には水への溶解性と相関があり, 疎水性が大きいイオンから成るイオン液体ほど小さな誘電率を示すようである. また, 上記の極性パラメーターはイオン液体のモル体積とよい相関を示すという報告もある.¹⁻³⁸

溶解度パラメーターはある液体を溶媒として用いる場合の溶質の溶解性を見積もる際によく用いられるパラメーターである. 溶媒, 溶質の溶解度パラメーターが近い値ほど良く溶け合う性質を持つことになる. 報告されているイオン液体の溶解度パラメーターは24.2 ~ 31.6 MPa^{0.5}程度であり, 極性有機溶媒と近い値を示す(2-propanol: 23.5, ethanol: 26.5, DMSO: 26.7, methanol: 29.6, ethanolamine: 31.3)¹⁻³⁹. しかし, 溶解度パラメーターは液体分子の凝集エネルギー, つまり蒸発エンタルピーに関係する値であるため, イオン液体の場合, 一般の有機溶媒間には無い強い静電的な相互作用が働いていることを考慮しなければならない. つまり, イオン液体の溶解度パラメーターはその高いイオン性に基づくイオン液体分子間のクーロン相互作用によって高く見積もられている可能性がある. 実際に, イオン液体は溶解度パラメーターからは溶解が期待できない溶質でも溶かす場合がある. 例えば, 汎用高分子であるポリメタクリル酸メチルは, 溶解度パラメーターを用いて見積もると, 各種イオン液体は貧溶媒であり溶けないことが予想されるが, 実際にはポリメタクリル酸メチルはアニオンを $[N(CF_3SO_2)_2]$, $[PF_6]$ とするイオン液体に良く溶解する.

以上に数種類のイオン液体を中心にその物理化学特性についてまとめてきたが, イオン液体の構造は無限にあり, その構造変化によって物性も変化する. その他のイオン液体の物性に関する情報は各種レビュー, データーベースから得ることが可能である.^{1-24, 40}

1-2-2 イオン液体の液体構造

1-2-1 ではイオン液体のマクロスコピックな物理化学特性とイオン構造の相関、分子性溶媒との比較を行った。イオン液体はカチオン、アニオンの 2 成分が一对を成して構成される液体であり、且つそれぞれの構成イオンは複雑な分子構造を有するため、通常の 1 成分液体とは異なった液体構造となる。ここでは、イオン液体の液体構造に関する最近の研究結果についてまとめ、イオン液体の更なる理解を進める。

ナノ相分離による構造化

多くのイオン液体は電荷が非局在化したアニオンとアルキル鎖を持つ有機カチオンから構成される。ここで、カチオンはイオン基から成る極性部位とアルキル基から成る非極性部位に分けることができる。イオン液体中ではこのアルキル基とイオン基部位がナノ相分離した構造となることがコンピューターシミュレーションにより示された。¹⁻⁴¹ Pádua らは $[C_n\text{mim}][\text{PF}_6]$ のアルキル鎖長の変化と相分離構造について非常にクリアな結果を得ている (Figure 1-19)^{1-41a}。

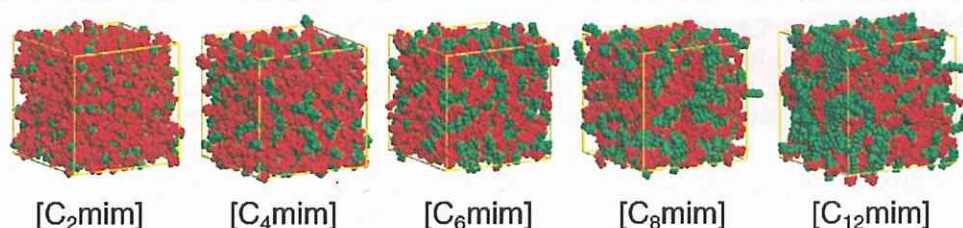


Figure 1-19. イオン液体 $[C_n\text{mim}][\text{PF}_6]$ のナノ相分離構造. 赤: 極性部位, 緑: 非極性部位.
(ref. ^{1-41a} Lopes, J. N. A. C.; Pádua, A. A. *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 3330.より抜粋)

アルキル鎖が短い $[C_2\text{mim}]$ の場合、カチオンのイオン部位とアニオンから成る極性部位(赤)中にアルキル鎖からなる非極性部位(緑)が点在している状態であるが、アルキル鎖が 4 以上になると、極性部位、非極性部位が共連続構造を示すようになる。その後、このようなイオン液体のナノスケールでの相分離は $[C_n\text{mim}][\text{BF}_4]$, $[C_n\text{mim}]\text{Cl}$ の X 線回折測定から実験的に確られた。¹⁻⁴² アルキル鎖が 4 以上のイオン液体ではナノ相分離構造を示す X 線回折ピークが得られ、アルキル鎖伸長に伴ってナノ相分離構造は顕著になる。これは 1-2-1 で述べたイオン液体のイオン性にも密接に関係し、アルキル鎖伸長に伴って $A_{\text{imp}}/A_{\text{NMR}}$ の値が減少する結果と上記の結果は非常に良い一致を示す。¹⁻²² また最近、アルキル鎖長が 4 以下のイオン液体 ethylammonium nitrate ($[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$), propylammonium nitrate ($[\text{PrNH}_3][\text{NO}_3]$) でもナノ相分離構造が形成されることが小角中性子散乱より見出された。非極性アルキル部位とアニオン・カチオンのイオンペアの極性部位のサイズ比からラメラ構造となることが予想されるが、イオン液体中にこのようなナノ構造が均一に分散した状態となっていることが報告されている。¹⁻⁴³ 更に、アルキル鎖長が 12 ~ 18 程度になるとイオン液晶(ionic liquid crystal)を形成することが知られている。¹⁻⁴⁴ このようにイオン液体はアルキル鎖とイオン部位の非相溶性によってナノスケールで相分離し、クラスター構造を形成する。このようなイオン液体の構造形成は界面活性剤などの両親媒性分子やブロックコポリマーが形成する自己組織化構造の形成機構に非常に良く似ていると言える。

クーロン相互作用、水素結合による構造化

イオン液体はアニオン、カチオンから成る塩であることから分子間にクーロン相互作用を有する。融点以下の結晶化状態ではこのクーロン相互作用や水素結合がその結晶構造に大きな役割を果たす。Raman 分光, X 線回折, 中性子散乱などの実験から結晶構造と同様のスペクトルが液体状態でも得られている。¹⁻⁴⁵ すなわち、イオン液体中 ($[C_1\text{mim}][\text{PF}_6]$, $[C_1\text{mim}]\text{Cl}$, $[C_4\text{mim}]\text{Cl}$ など) には局所的なイオン結晶構造が保持されており、完全に disorder した状態ではなく、非常に構造化した液体であることが報告されている(但し、 $[C_1\text{mim}][\text{NTf}_2]$ はそのような現象は見られない^{1-45d})。特に、アルキル鎖が短いカチオンから成るイオン液体はその局所構造化に関してクーロン相互作用、水素結合による寄与が非常に大きくなる。

芳香族化合物との包接構造形成

イオン液体と芳香族系分子が包接構造体(liquid clathrate)を形成するという報告が Rogers らによってなされている。¹⁻⁴⁶ 包接構造体は芳香族分子がイオン液体と弱い相互作用をしてサンドイッチされた半秩序

化した液体である。この包接構造形成には $[C_n\text{mim}]$ カチオンのメチル基と芳香環の相互作用が重要であることが述べられている。更に、これら包接構造体は温度応答性相分離挙動を示すことが報告されている。¹⁻⁴⁷ このようにイオン液体に対してある物質を添加した際に起こるイオン液体の構造化とその温度応答性相分離現象も非常に興味深い性質であると言える。

1-2-3 イオン液体の界面構造

1-2-2 ではイオン液体の液体バルク中形成される構造に関する研究例を紹介した。イオン液体の応用を考えた場合、気体-イオン液体、液体-イオン液体、固体-イオン液体の界面構造の理解も非常に重要であり、近年活発に研究されるようになってきた。¹⁻⁴⁸ ここでは、現在までに検討されているイオン液体の関連する界面構造について幾つかの研究例を示す。

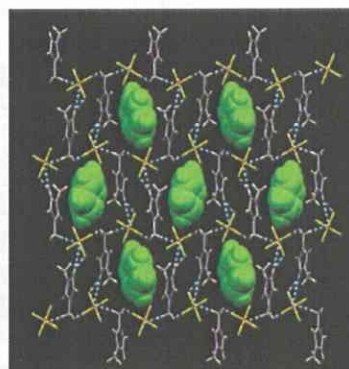


Figure 1-20. $[C_1\text{mim}][\text{PF}_6]$ とベンゼンの包接化合物形成. (ref ¹⁻⁴⁵ Holbrey, J. D.; Reichert, W. M.; Neiuwenhuyzen, M.; Sheppard, O.; Hardacre, C.; Rogers, R. D. *Chem. Commun.* 2003, 476.より抜粋)

気-液(イオン液体)界面構造

イオン液体の気-液界面構造は Sum-frequency generation vibrational spectroscopy (SFG)¹⁻⁴⁹, Direct recoil spectroscopy (DRS)¹⁻⁵⁰, 中性子反射率測定¹⁻⁵¹, X線反射率測定¹⁻⁵², X線光電子スペクトル(XPS)^{1-53a}, コンピューターシミュレーション¹⁻⁵⁴ など様々な方法で多くのイオン液体が検討されている。これらは異なる実験手法であるが、イオン液体の構造に関わらず気-液界面はアニオン、カチオンどちらも存在し、それらは近接していることが統一見解として得られている。Baldelliらは様々なイオン液体の SFG 測定を行い、イミダゾリウムカチオンの表面配向構造について調べている。¹⁻⁵⁵ $[C_4\text{mim}]$ カチオンはアニオンの構造に関わらず、イミダゾリウム環が界面と並行に配向し、ブチル基が気体方面に突出していることが報告されている。さらに詳しい検討からイミダゾリウムの配向性はイミダゾリウムカチオンのシンメトリ性に依存することを見出している。つまり、symmetric な $[C_1\text{mim}]$ カチオンは界面に対して垂直に配向し一方のメチル基が気相へ向いているが、アルキルが伸長すると界面に対してイミダゾリウム環は界面に対して並行に配向し、長いアルキル基が気相へ突出した構造となる。一方のアルキル鎖が気相に存在することは XPS^{1-53a} による実験結果と一致する。しかし、DRS¹⁻⁵⁰ や中性子反射率測定¹⁻⁵¹ の結果は同様のイオン液体でもイミダゾリウム環が界面に対して垂直に配向することを示しており、SFG や XPS の結果と相反する。このように測定手法によって異なる結果も得られている点があり、実験手法が界面に与える影響を考慮する必要があると考えられる。

液-液(イオン液体)界面構造

$[\text{PF}_6]$, $[\text{NTf}_2]$ などをアニオンとするイオン液体は水と分離する興味深い性質を示し、多くのイオン液体は非極性有機溶媒などとも相分離する。液-液界面の理解はイオン液体を分離・抽出媒体として用いる際に重要である。液-液界面は主に電気化学測定によって研究されている。¹⁻⁵⁶ イオン液体と混ざり合わない液体(電解質溶液)が接する界面では 2 相間のイオンの溶解性の違いからイオンが分配し、その結果、界面電位差が生じる。サイクリックボルタンメトリーや電気毛管現象測定によって 2 相間のイオン移動を測定し、それらの相間電位差に関する情報やアニオン、カチオンの親疎水性に関する情報を得ることができる。

固-液(イオン液体)界面構造

固体-イオン液体の構造の理解は本研究で扱うコロイド分散系を議論する上でも欠かせない。また、イオン液体を媒体に用いた触媒反応や潤滑油としての応用でも固-液界面の寄与は大きい。さらに、イオン液体を用いた電気化学デバイスへの応用に関しても、電極-イオン液体界面の構造の理解は重要となる。つまり、電気化学系およびコロイド系におけるイオン液体はそれ自身が電解質イオンと溶媒の両方の役割を担うため、イオン液体の固体表面構造は電気二重層の構造と密接に関係する。固-液界面の液体としての構造評価は SFG¹⁻⁵⁷, 原子間力顕微鏡 (AFM) 観察¹⁻⁵⁸, 表面力測定¹⁻⁵⁹, X線反射率測定¹⁻⁶⁰, シミュレーション¹⁻⁶¹ などで検討されている。

Zhang, Wu ら¹⁻⁵⁸ はイオン液体 $[C_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ の薄膜をマイカ上に作製し、AFM による観察を行った結果、イオン液体の drop-on the layer 構造、固体・液体共存状態が得られることを報告した。更に、形成された薄膜は機械的に非常に安定な棚状の多層構造となっていることも見出した。これはマイカ表面上の

負電荷と[C₄mim]カチオンのクーロン相互作用が関係していると説明されている。更に、Warr ら¹⁻⁵⁹は AFM(Si₃N₄ tip)を用いた表面力測定を行い、イオン液体の固-液界面の構造について調べている。マイカ上のイオン液体[EtNH₃][NO₃]を測定した場合、距離に対して表面力が振動する現象を見出し、その間隔(振幅)は[EtNH₃][NO₃]のサイズと一致した。つまり、[EtNH₃][NO₃]はマイカ表面上で数層にも渡る多層構造を形成していることが分かった。更に、Warr らは基板種(マイカ, シリカ, グラファイト), イオン液体種の影響を調べ、roughness の違い, 表面-イオン液体の相互作用による表面力の変化についても言及している。このようなイオン液体の固体表面における多層構造形成はコンピューターシミュレーションの結果とも一致する。¹⁻⁶¹ また、最近、サファイヤ(Al₂O₃)表面のイオン液体の構造を X 線反射率測定において検討した結果もイオン液体のレイヤー構造の形成を示している。¹⁻⁶⁰ 負に帯電したサファイヤ表面に順々にカチオン, アニオンが交互に層を形成することが報告されている。

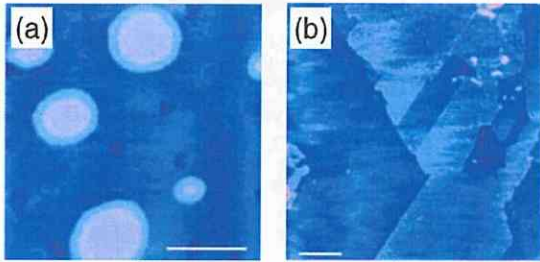


Figure 1-21. (a) マイカ上の[C₄mim][PF₆]の drop-on-the-layer 構造(b)層状多層構造. (ref. ¹⁻⁵⁸ Liu, Y.; Zhang, Y.; Wu, G.; Hu, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7456.より抜粋)

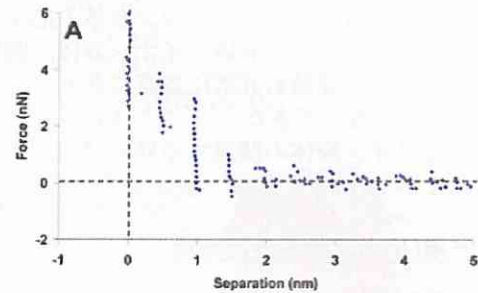


Figure 1-22. マイカ上の[EtNH₃][NO₃]の表面力測定結果. (ref. ¹⁻⁵⁹ Atkin, R.; Warr, G. G. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 5162.より抜粋)

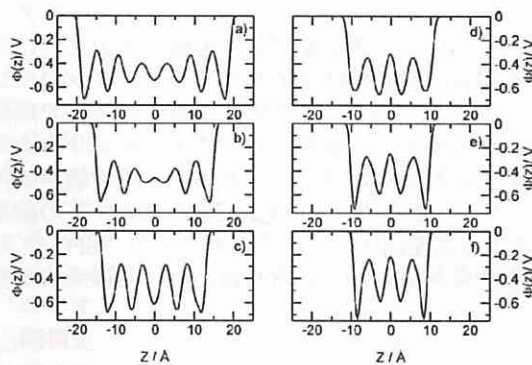


Figure 1-23. イオン液体の荷電固体表面間ナノ領域での構造化シミュレーション. (ref. ^{1-61b} Pinilla, C.; Del popolo, M. G.; Lynden-Bell, R. M.; Kohanoff, J. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 17922.より抜粋)

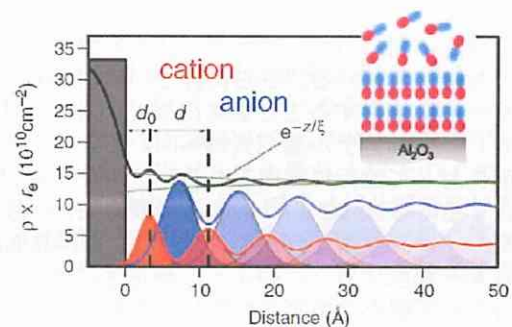


Figure 1-24. サファイヤ表面上のイオン液体の層状構造. (ref. ¹⁻⁶⁰ Mezger, M.; Schröder, H.; Reichert, H.; Schramm, S.; Okasinski, J. S.; Schöder, S.; Honkimäki, V.; Deutsch, M.; Ocko, B. M.; Ralston, J.; Rohwerder, M.; Stratmann, M.; Dosch, H. *Science* **2008**, *322*, 424.より抜粋)

AFM, 表面力測定, シミュレーションは二つの固体表面間のナノ領域に挟まれた(confinement)際に得られた結果であり, confinement 効果に関与している可能性がある。しかし, X 線反射率測定の結果は一方の界面だけでも多層構造が形成されることを示すものである。つまり, confinement 効果ではなく, むしろ 1-2-2 で述べたイオン液体の構造形成能が固-液界面での多層構造形成に関与していると考えられる。

SFG 測定では表面の親水性, 疎水性によってイミダゾリウムカチオンの配向が全く異なることが報告されている。^{1-57c} 親水性シリカ表面ではイミダゾリウム環が表面に配向し, アルキル基が表面と垂直方向へ突出する傾向がある。一方, 疎水性表面ではアルキル基が疎水性表面へ向く構造となる。このように, 表面の化学構造も固-液界面構造に影響を及ぼす。Baldelli らは SFG によって Pt 上のイミダゾリウム環の電位変化による配向変化についても検討している。^{1-57a} さらに, Conboy らはシリカ表面の SFG 測定に基づき, イオン液体中のシリカ表面電荷密度と電気二重層構造についても検討した。^{1-57d} 彼らはイオンサイズを考慮した Gouy-Chapman 理論により Debye 長を見積もったが, Debye 長はイオンサイズ以下の非常に小さな値となることを示している。

現在, イオン液体中の電気二重層を記述する理論¹⁻⁶² や二重層構造を調査する実験¹⁻⁶³, シミュレーション^{1-61a, 64} などが多くの研究者によって検討されているが, イオン液体中の荷電表面における電気二

重層の構造は様々な論争がある。すなわち、従来の電気二重層モデルとして、Helmholtz モデル、Gouy-Chapmann-Stern モデル、multilayer モデルがあるが、イオン液体中の電気二重層の構造をどのモデルで扱うかは未だ統一的な見解が無い。

表面張力

界面現象を議論する際にはイオン液体の表面張力も有用なパラメーターとなる。一般的に、カチオンのアルキル鎖を伸長すると表面張力は小さくなる傾向にあり、アニオンサイズを大きくすると表面張力は増大する傾向にある。イオン液体の表面張力は $30 \sim 50 \text{ dyn cm}^{-1}$ 程度であり、一般的な有機溶媒よりも大きい、水 (73 dyn cm^{-1}) よりも小さな値となる。様々なイオン液体の具体的な表面張力値については Wilkes らのレビューでまとめられている。¹⁻⁶⁵

上記したイオン液体の電解質や潤滑剤¹⁻⁶⁶への応用の他に、界面の関わる応用としてイオン液体を用いたエレクトロウエットング¹⁻⁶⁷はイオン液体のイオン伝導性、不揮発性などの性質から非常に興味深い。

1-3 イオン液体が関わるソフトマテリアル

これまでにイオン液体を 1 成分とするソフトマテリアルに関する検討は数多くなされている。その中でも本研究と関係性の深いイオン液体を用いた分散系を中心に紹介する。

1-3-1 イオン液体中における分子の自己集合

イオン液体中のミセル形成は Armstrong らの典型的な界面活性剤のイオン液体への溶解実験の報告に始まり、幾つか報告されている。Armstrong らは水中に比べて、イオン液体中では臨界ミセル化濃度 cmc が大きくなることを報告した。¹⁻⁶⁸ Pandey らは $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ 中へのアニオン性、カチオン性、非イオン性界面活性剤の溶解性、ミセル化を調べている。¹⁻⁶⁹ 非イオン性界面活性剤 (Brij-35, Brij-700, Tween-20, TritonX-100) は全てミセル化するのに対し、カチオン性界面活性剤 cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) はミセルを形成せず、溶解し、一方、アニオン性界面活性剤 sodium dodecyl sulfonate (SDS) は $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ に溶解しないことを報告した。アニオン性、カチオン性の違いは親溶媒性となるイオン基の $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ への溶解性に関係している。つまり、この報告はアニオン性の $-\text{SO}_3\text{Na}$ は $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ に溶解せず、有機系オニウムカチオン ($-\text{NR}_3\text{Br}$) は非常によく溶解することを示している。Chen らは両親媒性のトリブロックコポリマー Pluronic P123 (PEO-*b*-PPO-*b*-PEO) を $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ に溶解させるとリオトロピック液晶となることを見出している。¹⁻⁷⁰ この場合、非イオン性界面活性剤と同様に、PEO が親溶媒性部位、PPO が疎溶媒性部位となる。de Lauth-Viguerie らは非イオン性界面活性剤 (C_{14}EO_8) の会合状態のアニオン依存性に関して調査している。¹⁻⁷¹ $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ 、 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ 中では C_{14}EO_8 は会合、ミセル形成するが、 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ では全く会合しないことが報告されている。また、cmc は $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ の方が $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ より大きくなる。イオン構造を変えることによって自己集合状態が変化することもイオン液体の興味深い性質である。Lodge らはブロックコポリマー PB-*b*-PEO (PB: polybutadiene) の $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ 中での自己組織化に関して詳しく調べた。¹⁻⁷² PB-*b*-PEO の鎖長の割合を変化させることで、球状ミセル、シリンダー状ミセル、ベシクルと自己集合状態が変化することを報告している。

このように、イオン液体に対して両親媒性を示す分子を混合して得られるソフトマテリアルも報告されている。Kato らは両親媒性を示す液晶分子をイオン液体とコンポジット化させ、イオン伝導経路に異方性を持つ材料を開発した。¹⁻⁷³ Ichinose らはイオン液体を媒体とした Foam film の作製を報告している。¹⁻⁷⁴ Lodge らは

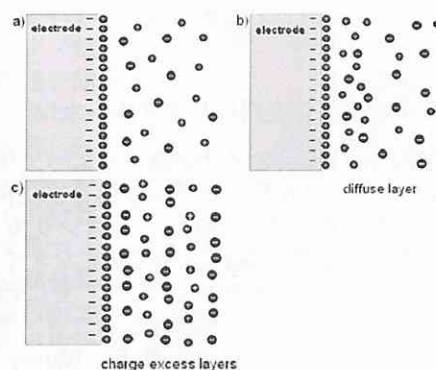


Figure 1-25. 電気二重層モデル. (a) Helmholtz, (b) Gouy-Chapmann-Stern, (c) multilayer (ref. ¹⁻⁵⁸ Aliaga, C.; Santos, C. S.; Baldelli, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 3683. より抜粋)

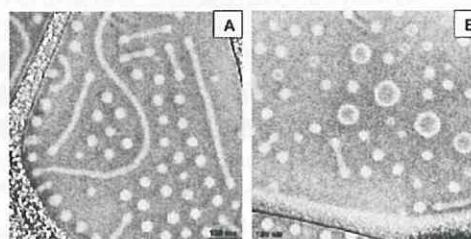


Figure 1-26. $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ 中における PB-*b*-PEO の自己組織化状態の cryo-TEM 写真. (ref. ¹⁻⁷² He, Y.; Li, Z.; Simone, P.; Lodge, T. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2745.)

イオン液体に対して両親媒性を示すトリブロックコポリマーを用いてイオン液体をゲル化できることを示した。¹⁻⁷⁵

1-3-2 イオン液体を用いたエマルジョン

イオン液体はそのイオン構造によって様々な溶媒と相分離する性質を持つことから、イオン液体を連続相、分散相に用いた検討が報告されている。Fletcher らはシリカナノ粒子(20 nm fumed silica)を界面安定化剤に用いて安定なオイル(o)/イオン液体(IL), IL/o エマルジョンを報告した。¹⁻⁷⁶ 更に添加シリカ濃度に従って、o/IL から IL/o への相転換が起こること、多重相のエマルジョンが得られることも見出した。最近、Warner らは室温以上に融点を持つイオン液体を融点以上でエマルジョン化した後、クエンチすることで、イオン液体ベースのマクロ、ナノ粒子を得る方法を提案した。¹⁻⁷⁷ イオン液体の特性を生かした融点や溶解性のデザインによる粒子作成法はこれまでに無く、非常に興味深い。また、Han らはイオン液体を一成分とするマイクロエマルジョンをオイル-II 系^{1-78a}、水-II 系^{1-78b}、II-II 系^{1-78c}のそれぞれの系で報告している。イオン液体を用いたマイクロエマルジョンはイオン液体を利用したナノ材料合成や不均一反応合成などの点から重要である。その他にも、イオン液体型の界面活性剤を用いたマイクロエマルジョンによるナノ粒子、多孔質高分子合成などの報告¹⁻⁷⁹や、Kimizuka らによるイオン液体エマルジョン界面を用いた金ナノシート^{1-80a}や中空酸化チタン粒子^{1-80b}など機能性ナノ材料の界面合成に関する報告がある。



Figure 1-27. シリカナノ粒子によって安定化されたオイル/イオン液体/水の多相エマルジョン. (ref. ¹⁻⁷⁶ Binks, B. P.; Dyab, A. K. F.; Fletcher, P. D. I. *Chem. Commun.* 2003, 2540.より抜粋)

1-3-3 イオン液体-コロイド分散系

固体コロイド粒子がイオン液体中に分散した系に関する研究は主に、以下の4つの分野に分けられる。(1) 金属ナノ粒子触媒を用いたイオン液体中での触媒反応、(2) イオン液体を媒体に用いた機能性ナノ材料の創製、(3) ナノ粒子の安定化と相間移動、(4) 機能性ナノ粒子とイオン液体の組み合わせから成るコンジット材料である。以下に、それぞれの報告例をまとめる。

ナノ粒子触媒を用いた有機合成反応

ナノ粒子触媒とイオン液体を用いた有機合成触媒反応は Dupont らによる Ir(0)ナノ粒子触媒を用いたオレフィンの2相系水素化反応が最初である。¹⁻⁸¹ この研究では Ir(0)ナノ粒子がイオン液体中で凝集せずに安定なこと、ナノ粒子触媒が繰り返し使用可能であることを報告している。つまり、金属ナノ粒子合成にイオン液体が有用であること、イオン液体-ナノ粒子触媒を用いた有機合成反応が繰り返し可能であることなど非常に重要な結果を示した論文である。尚、Ir(0)ナノ粒子はイオン液体中で $[\text{IrCl}(\text{cod})_2]$ (cod = 1,5-cyclooctadiene)を還元することで調製している。Trzeciak らは Pd ナノ粒子触媒を用いたヨードベンゼンのメトキシカルボニル化を様々なイオン液体中で行い、イオン構造の違いによる反応効率の検討を行っている。論文では、Pd ナノ粒子表面とイミダゾリウムカチオン(2位)とのパラジウムカルベン錯体の形成が述べられている。¹⁻⁸²

イオン液体を媒体に用いた機能性ナノ材料の創製

Dupont らは上記の報告に引き続き、イオン液体 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ 中に分散した Pd(0), Rh(0)ナノ粒子のレーザー照射によるフラグメント化(小粒子化)を報告している。^{1-83a} 更に Dupont らは Ir(0)ナノ粒子のイオン液体種による粒径変化と分散安定性について調べている。^{1-83b} 合成される Ir(0)ナノ粒子の粒径はイオン液体種に依存しないこと、ナノ粒子表面にイオン液体の3~4 nm程度の多層保護層が形成されていること(X線吸収スペクトルより)を報告している。また、彼らは側鎖にトリエチレングリコール基を持つイミダゾリウム系イオン液体を媒体とした金ナノ粒子の合成も行っている。^{1-83c} この場合、金ナノ粒子はある程度の凝集が見られるが、surface-enhanced ラマン散乱などの測定により、トリエチレングリコール鎖がそれ以上の粒子凝集を阻害していると述べている。これらの論文では総じて、ナノ粒子はイオン液体保護層の静電反発力、立体反発力(electrosteric)で粒子間の凝集が起こら

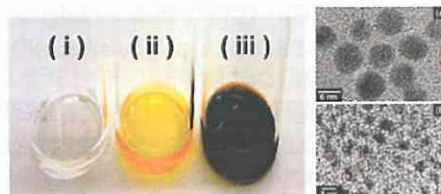


Figure 1-28. イオン液体に金属スパッターすることで得られる金ナノ粒子. (ref. ^{1-84a} Torimoto, T.; Okazaki, K.; Kiyama, T.; Hirahara, K.; Tanaka, N.; Kuwabata, S. *Appl. Phys. Lett.* 2006, 89, 243117.より抜粋)

ず分散安定していることを述べている。

Torimoto らはイオン液体にイオンスパッターすることで金ナノ粒子を作製でき、スパッター時間、イオン液体種によって粒径を制御できることを報告している。^{1-84a} この方法は非常に簡便であり、ターゲットに AgAu などを用いると AgAu 合金のナノ粒子も得られる。^{1-84b} イオン液体が粒子表面に配位、吸着することで粒子間に静電的、立体的な反発力が生まれ、凝集しない安定なコロイド分散系が得られると述べている。このように、イオン液体は金属ナノ粒子合成において、その分散媒、保護層の両方で重要な役割を果たすと考えられているが、その粒子安定化メカニズムは明らかではない。その他、金属ナノ構造材料の合成として、Zn 基板を用いた金の単結晶 dendritic^{1-85a} やマイクロ波を用いた金ナノシートやナノ構造体の合成^{1-85b} が報告されている。イオン液体を媒体に用いたメソポーラス材料も報告されている。Zhou らはイオン液体 [C₄mim][BF₄] 中でスポンジ状の酸化チタンのメソポーラス粒子を作製した。^{1-86a} ここでは、まずイオン液体中で非常に小さな酸化チタン単結晶ナノ粒子が生成し、それらが反応律速凝集過程 (Reaction Limited Cluster Aggregation, RLCA) を経て、メソポーラス粒子となることが述べられている。その他の研究グループもイオン液体 [C₄mim][PF₆] を媒体にしたメソポーラス酸化チタン粒子の合成について報告している。^{1-86b,c}

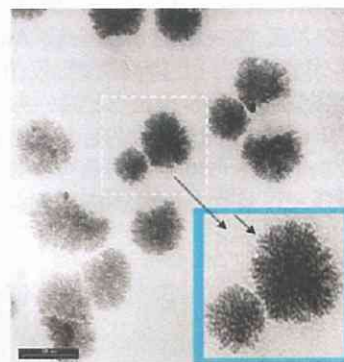


Figure 1-29. イオン液体中で合成されたメソポーラス酸化チタン粒子. (ref. ^{1-86a} Zhou, Y.; Antonietti, M. *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 14960. より抜粋)

ナノ粒子の安定化と相間移動

ここでは、ナノ粒子表面をイオン液体型修飾剤やカチオン性界面活性剤などで被覆することによるコロイド安定化やナノ粒子の抽出に関する検討について紹介する。Chujo らは金ナノ粒子をイミダゾリウムカチオンを有するチオールによって修飾し、その対アニオンを変化させることにより金ナノ粒子水溶液の吸収スペクトルを変化させることに成功した。また、水溶液からイオン液体へのナノ粒子を抽出できることを報告した。¹⁻⁸⁷ このよう

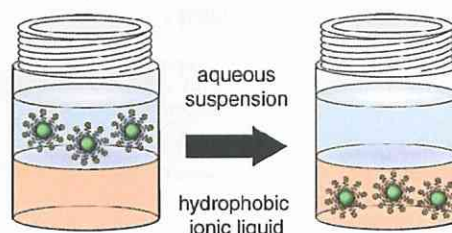


Figure 1-30. ナノ粒子の水相から疎水性イオン液体相への相間移動.

な金ナノ粒子水溶液から有機相、イオン液体相への相間移動は予め調製した金ナノ粒子とカチオン性界面活性剤を有機相、イオン液体相と混合することでも可能であることが分かっている。¹⁻⁸⁸ Nakashima らは同様に半導体 CdTe ナノ粒子をカチオン性安定化剤でキャップし、CdTe ナノ粒子の水相から疎水性イオン液体相への 100% 相間移動を報告している。更に、彼らは CdTe ナノ粒子のフォトルミネッセンスが水中に比べイオン液体中で顕著になること、イオン液体中の CdTe ナノ粒子は凝集しないことを見出している。^{1-89a} 同様に、半導体ナノ粒子をカチオン性界面活性剤で抽出した研究例もある。^{1-89b} Fujihara らは Zwitterion 型のイミダゾリウム系保護基で修飾した金ナノ粒子が水や有機溶媒では分散しないが、高いイオン濃度の水溶液、イオン液体中には安定に分散することを報告している。¹⁻⁹⁰ また、Dyson らはナノ粒子水溶液にイミダゾリウム系イオン液体型高分子を共存させ、そのアニオンを交換することで水相からイオン液体相への抽出を行っている。¹⁻⁹¹ さらに Dyson らはイオン液体中のナノ粒子の安定性はイオン液体型高分子の立体反発、静電反発、ミセル効果で成し遂げられると説明している。

このようにナノ粒子は水相からイオン液体相へ容易に相間移動するが、全ての検討例は粒子をカチオン性基で修飾している。ナノ粒子の疎水性イオン液体への抽出は以下のようなメカニズムで理解できる。イオン 1-3-1 で述べたように有機系オニウムカチオンはイオン液体に溶解することができるために、粒子表面とイオン液体の親和性は高いと考えられる。更に、疎水性イオン液体のアニオン ([NTf₂], [PF₆] 等) と表面修飾基の対アニオン (Cl, Br 等) が交換することで、水中でのナノ粒子の溶解性 (安定性) は減少し、高い分配率で水相から疎水性イオン相へ相間移動すると考えられる。

イオン液体—機能性ナノ材料コンポジット

ここでは、機能性ナノ材料とイオン液体を組み合わせた材料について報告例をまとめる。Fukushima, Aida らはイオン液体と単層カーボンナノチューブ (SWCNT) を乳鉢中で混ぜ合わせることでゲル化することを見出している。¹⁻⁹² 一般的に SWCNT は各バンドル間の相互作用が非常に強く、一本ずつ分散することは容易では無い。しかし、イオン液体を用いると強く相互作用した SWCNT バンドルが解け、ゲル化する。この現象は、イミダゾリウムカチオンと SWCNT 表面のグラフェンシート間のカチオン-π 相互

作用によってカチオンの構造化が起こり、それらが物理架橋点となることでゲル化が起こると説明されている。さらに Fukushima, Aida らは重合可能なイオン液体を用いて、SWCNT が分散した高分子シートを作製した。このコンポジット材料は SWCNT(3.8 wt%) が分散されることで、機械的強度が 400% 向上し、導電率も 0.56 Scm^{-1} と高いものが得られている。Nakashima らは重合可能なイオン液体を用いて、半導体 CdTe ナノ粒子が良く分散した半導体ナノ粒子-イオン液体高分子コンポジットを作製している。¹⁻⁹³ Schubert らはイオン液体中に磁性ナノ粒子(magnetite, Iron(II, III) oxide)を分散させた磁性流体を報告している。¹⁻⁹⁴ この場合も、イオン液体を分散媒として用いることで、粒子の沈殿、凝集が抑えられる。

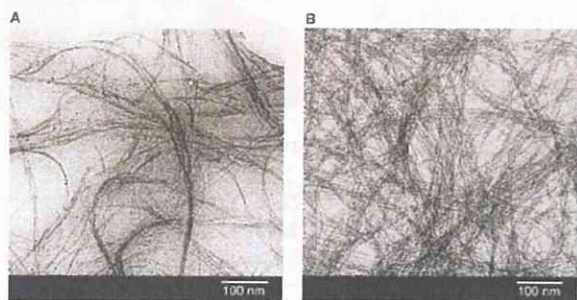


Figure 1-31. SWCNT の TEM 画像. (A)イオン液体有り. (B)イオン液体無し. (ref. ¹⁻⁹² Fukushima, T.; Kosaka, A.; Ishimura, Y.; Yamamoto, T.; Takigawa, T.; Ishii, N.; Aida, T. *Science* 2003, 300, 2072.より抜粋)

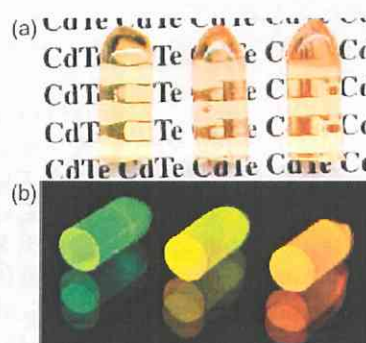


Figure 1-32. CdTe ナノ粒子-イオン液体型高分子コンポジット. (ref. ¹⁻⁹³ Nakashima, T.; Sakakibara, T.; Kawai, T. *Chem. Lett.* 2005, 34, 1410.より抜粋)

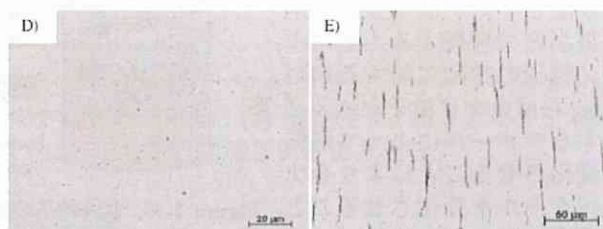


Figure 1-33. イオン液体を用いた磁性レオロジー流体. (ref. ¹⁻⁹⁴ Guerrero-Sanchez, C.; Lara-Ceniceros, T.; Jimenez-Regalado, E.; Raşa, M.; Schubert, U. S. *Adv. Mater.* 2007, 19, 1740.より抜粋)

また、機能性ナノ粒子だけでなく、イオン液体はタンパク質の溶媒としても興味深い性質を示す。タンパク質は溶解する際にはその触媒活性などの点から高次構造を保ったまま溶解することが重要である。Baker らは水中(40 °C)に比べてイオン液体中でタンパク質 monellin の熱安定性が 105 °C にまで向上することを報告している。¹⁻⁹⁵ また、MacFalane らは cytochrome c の熱安定性についてイオン液体の構造について調べている。¹⁻⁹⁶ Angell らは $[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$ をはじめとする様々なプロトン性イオン液体中での lysozyme の可逆的なフォールディング-アンフォールディング挙動と凝集に対する長期安定性を報告した。彼らはイオン液体をタンパク質保存時に水溶液が凍ることを防ぐ目的でイオン液体を用いている。¹⁻⁹⁷ タンパク質の溶解性、構造安定性はイオン液体中の水分が大きな影響を及ぼすことが分かっているが、水、イオン液体がタンパク質の溶解性に関してどのような役割を担っているかは未だ不明である。

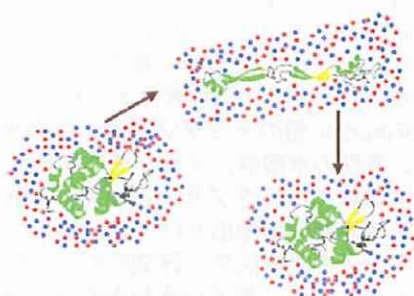


Figure 1-34. イオン液体中のタンパク質のフォールディング-アンフォールディング. (ref. ^{1-97a} Byrne, N.; Wang, L-M.; Belieres, J-P.; Angell, C. A. *Chem. Commun.* 2007, 2714.より抜粋)

イオン液体-コロイド分散系の関するこれまでの研究についてまとめたが、イオン液体は機能性ナノ粒子やタンパク質などのコロイド粒子の分散媒として非常に良い特性を示す。ナノ粒子、タンパク質の「機能」はそれらの分散安定性に大きく影響を受けるにもかかわらず、イオン液体中でのそれらコロイド粒子の分散安定性メカニズムの詳細な検討を行った研究例は驚くほど少ない。^{1-83, 98} Finke らはイオン液体中のコロイド安定性を調べるために Ir(0)ナノ粒子表面とイミダゾリウムカチオン(2 位)が実際にパ

ラジウムカルベン錯体を形成することを $^2\text{H-NMR}$ 等で確め、それらがコロイド安定性に寄与していることを報告した。¹⁻⁹⁸ これら数少ない検討例の中でもコロイド安定化メカニズムについては、粒子間の静電斥力、立体反発力という一般的な水、有機溶媒中と同様のコロイド分散系安定機構を述べるに留まっており、実際の静電斥力、立体反発力を表す実験データは示されていない。すなわち、イオン液体や機能性ナノ粒子自体の流行に乗じてそれらを組み合わせた応用に関する検討がほとんどであり、しっかりとしたコロイド分散の基礎に立脚した研究はなされていないのが現状である。今後のイオン液体-コロイド分散系の更なるブレークスルーと発展、実用化を考えた場合、イオン液体中におけるコロイド分散の基礎的知見を得ることは必要不可欠であると考えられる。

1-3 高分子ゲル

1-3-1 ゲルとは^{1-99, 100}

ゲルは固体と液体の中間の物質形態を示すものと位置付けされており、ゼリー、コンタクトレンズ、おむつ等に見られる様に、我々の生活の至るところで用いられている。ここで、このゲル状態を形成するためにはその構成成分のネットワーク性が重要となってくる。このネットワークの構成成分、架橋構造、溶媒などにより、ゲルは様々に分類される。

Table 1-3. ゲルの定義と分類.

classification	address term	aspects
network component	polymer gel	macromolecular network
	colloidal gel	colloidal particulate network
	supermolecular gel	supermolecular network
cross-linking type	chemical gel	covalent bond
	physical gel	intermolecular (interparticle) interaction (van der Waals, hydrogen-bonding, electrostatic, hydrophobic etc.), entanglement, crystallization
solvent	hydrogel	water
	organogel	organic solvent
	aerogel, xerogel	gas, air
	iongel	ionic liquid

その中でも化学的に架橋された高分子ゲル(polymer gel)は三次元架橋された高分子網目と溶媒とから成り、溶媒を吸収したり(膨潤), 吐き出したり(収縮)することで自身の体積を可逆的に変化させるといった特徴を持っている。この膨潤・収縮現象は網目を構成する高分子と溶媒との相互作用の変化により引き起こされる。つまり、高分子ゲルの構成成分を刺激応答性高分子とすると、高分子ゲルを取り巻く周囲の環境を変化させることによって、ゲルの体積を任意に可逆的に変化させることが可能となるのである。

また、高分子ゲルは構成される全ての高分子が化学的に架橋されているので、分子量無限大の巨大な一分子として考えることができる。このような高分子ゲルが外部からの化学的、物理的刺激によってその体積を変化させる時、体積変化と同時に力学的なエネルギーを生じる。これは多数の高分子が化学架橋され、刺激に対してそれらが協同的に応答する結果引き起こされる現象であり、他の物質には見られない特異的な性質である。

これまでゲルの応用としては、そのぶよぶよとした物質形態や吸水能力を利用した食品やおむつなどの製品に限られていたが、近年、上述の刺激応答性高分子ゲルの機能を利用したセンサーや人工筋肉アクチュエーター、ドラッグデリバリーシステムなどの更なる機能を有するスマートマテリアル開発の試みが盛んに行われている。

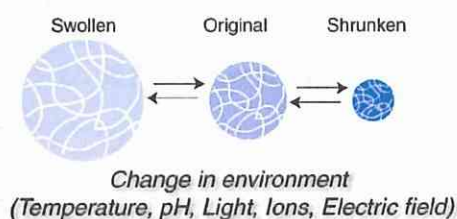


Figure 1-35. 高分子ゲルの刺激に応答した可逆的体積変化.

近年の高分子ゲル研究における広がり背景には、高分子ゲルが外的刺激に反応してその体積を可逆的かつ不連続に変化させる現象(高分子ゲルの体積相転移)の発見という一大ブレイクスルーが存在し、高分子ゲルの応用研究のみならず、高分子ゲルの膨潤・収縮現象に対して理論的な研究も注目を浴びるようになってきた。次項では、高分子ゲルの体積相転移に対する理論的解釈のひとつを紹介する。

1-3-2 高分子ゲルの体積相転移現象

1978年、田中豊一らは部分的に加水分解したアクリルアミドゲルが50%アセトン水溶液中で不連続な体積変化を起こすことを発見した¹⁻¹⁰¹。彼らはこのゲルの体積相転移現象を溶媒中における高分子網目の浸透圧を考慮することで説明した。この浸透圧はFlory-Hugginsの式をもとに以下の3つの項で説明される^{1-101, 102, 103}。

高分子網目-溶媒間の混合自由エネルギー変化による浸透圧

高分子網目と溶媒間の混合自由エネルギー変化は、さらに混合エントロピー変化と混合エネルギー変化の2つの項に分けて考えられる。また、これらの項はFigure 1-36で示すような高分子溶液の格子モデルを考慮して説明される。

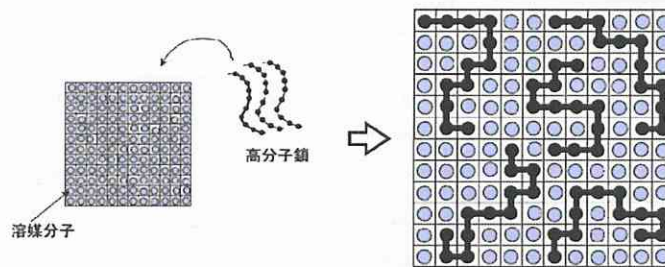


Figure 1-36. 平均場理論による高分子溶解の格子モデル。

(1) 混合エントロピー変化

この格子モデルでは、高分子を構成する各セグメントと溶媒分子の体積は等しいと仮定し、 a^3 で表す。溶液全体の体積 V を体積 a^3 の仮想的な基本セルに区切ることで、異なる分子が同一の空間位置を占めることができないという制限を設け、この上に N_1 本の高分子と N_0 個の溶媒分子を配置させる可能な場合の数 $W(N_0, N_1)$ を求める。この場合の数 W を求めることで、ボルツマンの関係式(1-6)より、配位エントロピーが導かれる。

$$S(N_0, N_1) = k_B \ln W(N_0, N_1) \quad (1-6)$$

ここで、 k_B はボルツマン定数である。また、混合エントロピー変化 ΔS_{mix} は次式で表される。

$$\Delta S_{\text{mix}} = S(N_0, N_1) - S(0, N_1) - S(N_0, 0) \quad (1-7)$$

ここで、 $S(N_0, N_1)$: 高分子鎖と溶媒分子の配位エントロピー、 $S(0, N_1)$: 高分子のみの解配向エントロピー(高分子を全部棒状に伸ばした仮想的な結晶状態から、ぐにゃぐにゃのアモルファス状態にするのに必要なエントロピー変化)、 $S(N_0, 0)$: 溶媒のみのエントロピーである。また、それらをそれぞれ求めると、

$$S(N_0, N_1) = k_B \left[-N_1 \ln \phi_1 - N_0 \ln \phi_0 + N_1 \ln \left(\frac{n \delta_{\text{max}}}{\sigma e^{n-1}} \right) \right]$$

$$S(0, N_1) = N_1 k_B \ln \left(\frac{n \delta_{\text{max}}}{\sigma e^{n-1}} \right)$$

$$S(N_0, 0) = 0$$

となる。ここで、 ϕ_1 : 高分子の体積分率、 ϕ_0 : 溶媒の体積分率、 σ : 対称数(対称高分子 = 2, 非対称高分子 = 1)、 δ_{max} : 最大柔軟度(1本の高分子がとりうる内部配位の可能な最大数)、 n : 高分子の重合度 = セグメン

電気的中性則を保とうとするために対イオンのゲル外への拡散は妨げられる。このような現象は Donnan の膜平衡を用いて説明される。以下に Donnan 平衡のメカニズムについて、固定イオン基を持つゲルを例に説明する。

【Donnan 平衡】^{1-104, 105}

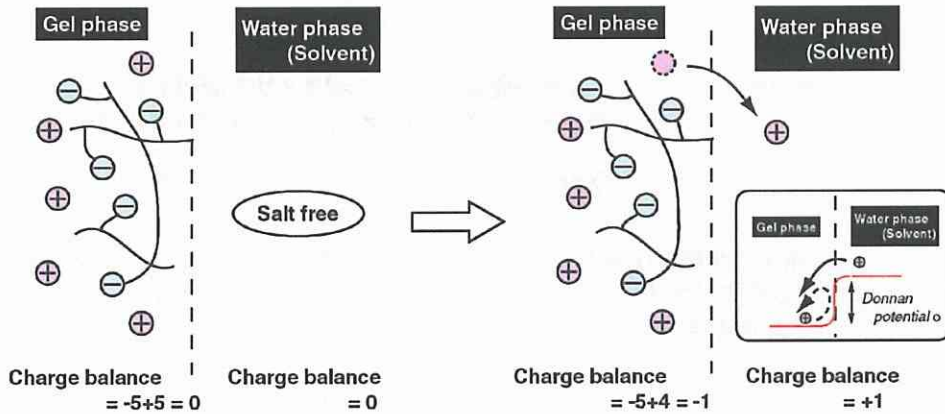


Figure 1-38. Donnan 平衡の説明図。

ここでは、マイナスの電荷がゲル網目に固定され、対イオンはプラス電荷を持つゲルを無塩系の純水に浸した場合を考える。Figure 1-38 に示すように最初、ゲル相には 5 個ずつの固定イオン基と対イオンを持っている。ゲルを純水中に浸した直後はゲル中の電気的中性則により電荷の偏りはゼロとなっている。しかし、ゲル相と水相間には濃度差が生じているため、移動可能なプラスイオンは水相へ拡散しようとする。プラスイオンが一つ水相へ流れ出すと、ゲル相と水相の電荷の偏りはそれぞれ-1 と+1 となる。この電荷量の偏りはごくわずかであってもゲル-水相間には大きな電位差(Donnan 電位:φ)が生じることになる。そして、一つ目のプラスイオンに続いて水相へ拡散しようとする 2 番目のプラスイオンはこの電位差のためゲル外へ拡散できなくなってしまう。そればかりで無く、一番目に拡散したプラスイオンもゲル-水相間の電気的なアンバランスを補うためゲル相中へ引き戻されることになる。このようにして、結局は Donnan 電位という囲いにさえぎられてほとんど全てのプラスイオンはゲル相内に拘束されることになる。

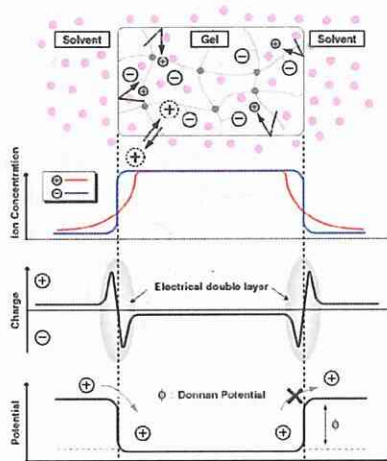


Figure 1-39. 固定イオン基の対イオンによる Donnan 浸透圧。

ゲル相と水相間のイオン濃度、電荷の偏り、電位差を表した模式図を Figure 1-39 に示す。固定イオン基を持つゲルの場合、以上で説明した Donnan 平衡により生じるゲル-水相間の濃度勾配を解消するために内部からの浸透圧が生じ、ゲルの体積が変化すると考えられる。ゲル内の対イオンにより生じる自由エネルギー変化 ΔG_{ion} は次のように表される。

$$\Delta G_{ion} = -\nu k_B T \ln \left(\frac{V_0 \alpha^3}{N_0 v_0} \right) \quad (1-14)$$

ト数である。式(1-7)より、混合エントロピー変化 ΔS_{mix} は、

$$\Delta S_{mix} = -k_B (N_0 \ln \phi_0 + N_1 \ln \phi_1) \quad (1-8)$$

となる。

(2) 混合エンタルピー変化

隣接する溶媒分子間の相互作用のエネルギーを ε_{00} 、高分子セグメント対のそれを ε_{11} 、高分子セグメントと溶媒分子のそれを $\varepsilon_{01} = \varepsilon_{10}$ とする。格子モデルをもとに混合エンタルピー変化 ΔH_{mix} を求めると、

$$\Delta H_{mix} = z\Omega\phi_0\phi_1\Delta\varepsilon \quad (1-9)$$

となる。ここで、 Ω : 格子セル総数($\Omega = V/\alpha^3$)、 z : 最近接格子点数である。また、 χ : 溶媒分子と高分子セグメント間の相互作用を示すパラメーター [$\chi = z\Delta\varepsilon/k_B T$, $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{01} - 1/2(\varepsilon_{00} + \varepsilon_{11})$] を用いて混合エンタルピー変化 ΔH_{mix} を表すと次のようになる。

$$\Delta H_{mix} = \Omega k_B T \chi \phi_0 \phi_1 \quad (1-10)$$

以上より求めた混合エントロピー変化と混合エンタルピー変化より、混合自由エネルギー変化は以下のように表される。

$$\begin{aligned} \Delta G_{mix} &= \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \\ &= k_B T (N_0 \ln \phi_0 + N_1 \ln \phi_1 + \Omega \chi \phi_0 \phi_1) \quad (1-11) \end{aligned}$$

この理論はランダム混合を仮定した結果なので、高分子溶液の平均場近似と呼ばれる。ここで、高分子ゲルの場合、三次元架橋構造のために各高分子鎖は独立した自由な分子として振舞えないことを考慮すると、 $N_1 = 0$ となる。よって、高分子ゲルの混合自由エネルギー変化は以下のように表される。

$$\Delta G_{mix} = k_B T [N_0 \ln(1 - \phi) + \chi N_0 \phi] \quad (1-12)$$

ここで、 $\phi_1 = \phi$ 、 $\phi_0 = 1 - \phi$ 、 $\Omega \phi_0 = N_0$ を用いた。

ネットワークの弾性エネルギーによる浸透圧

高分子ゲルは三次元架橋構造の高分子ネットワークを骨格とするため、Figure 1-37 で示すようにコンパクトに縮んだ状態や伸びきった状態では、とり得るコンフォメーションの数が少なくなり、エントロピー的に不利な状態となる。つまり、ゴムの弾性的な伸び縮み現象のように網目のそれぞれの高分子部分鎖はそのとり得るコンフォメーションの数を最大とするように変形しようとする。すなわち、この項はゴム弾性が分子間の相互作用に基づくものでなく、高分子鎖の持つ内部形態に起因するエントロピーの変化(エントロピー弾性)によって生じるものであることを意味している。高分子ゲルが等方的に変形する場合の自由エネルギー変化についてアフィンネットワーク理論を用いて示すと次のようになる。

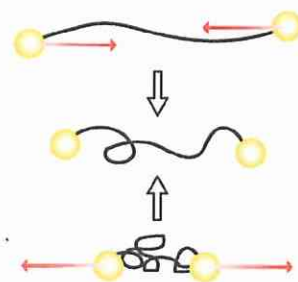


Figure 1-37. 高分子鎖のゴム弾性。

$$\Delta G_{el} = \frac{3\nu k_B T}{2} (\alpha^2 - 1 - \ln \alpha) \quad (1-13)$$

ここで、 ν : ゲル中の部分鎖の総数、 α : 一次元での変形量である。

解離基の対イオンによる浸透圧

ゲル網目中に固定イオン基が存在するゲルを無塩系の純水に浸すと、ゲルの内側と外側では濃度勾配が生じるため、その固定イオン基の対イオンはゲルの外側へ拡散しようとする。しかし、ゲルは自身の

ここで, f : 一本の高分子鎖上の対イオン数, v_0 : 溶媒のモル体積, V_0 : ゲルの体積変化前の体積である.

ゲルの膨潤, 収縮の自由エネルギー変化は以上に示した高分子-溶媒混合自由エネルギー, 網目の弾性エネルギー, 解離基の対イオンによる自由エネルギーといった 3 つの自由エネルギー変化の和として考えることができるため, 式(1-12), (1-13), (1-14)より,

$$\begin{aligned} \Delta G_{gel} &= \Delta G_{mix} + \Delta G_{el} + \Delta G_{ion} \\ &= k_B T \left[N_0 \ln(1-\phi) + N_0 \chi \phi + \frac{3\nu}{2} (\alpha^2 - 1 - \ln \alpha) - \nu f \ln \left(\frac{V_0 \alpha^3}{N_0 v_0} \right) \right] \quad (1-15) \end{aligned}$$

となる. 平衡状態の高分子の体積分率はギブスの自由エネルギーから得られる浸透圧を 0 として考えることによって得られる.

$$\Pi_{gel} = -\frac{N}{v_0} \left(\frac{\partial \Delta G_{gel}}{\partial N_0} \right)_{T,P} = 0 \quad (1-16)$$

ここで, N : アボガドロ数である. 式(1-15)より, ゲルの浸透圧 Π_{gel} は次のように表される.

$$\begin{aligned} \Pi_{gel} &= \Pi_{mix} + \Pi_{el} + \Pi_{ion} \\ &= -\frac{Nk_B T}{v_0} \left[\phi + \ln(1-\phi) + \chi \phi^2 \right] + \nu k_B T \left[\frac{\phi}{2\phi_0} - \left(\frac{\phi}{\phi_0} \right)^{\frac{1}{3}} \right] + \nu f k_B T \left(\frac{\phi}{\phi_0} \right) \quad (1-17) \end{aligned}$$

ここで, ϕ_0 : ゲル体積変化前の高分子の体積分率である. 高分子-溶媒間の相互作用を表すパラメーターである χ は以下の式に書きなおせる.

$$\chi = \frac{\Delta G_{mix}}{2k_B T} = \frac{\Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix}}{2k_B T} \quad (1-18)$$

ゲルが平衡状態になったとき, ゲルの浸透圧が 0 となることを考慮し, 式(1-18)を用いて, 式(1-17)を整理すると以下の式が得られる.

$$\tau \equiv 1 - \frac{\Delta G_{mix}}{k_B T} = -\frac{w_0}{N\phi^2} \left[(2f-1) \left(\frac{\phi}{\phi_0} \right) - 2 \left(\frac{\phi}{\phi_0} \right)^{\frac{1}{3}} \right] + 1 + \frac{2}{\phi} + \frac{2\ln(1-\phi)}{\phi^2} \quad (1-19)$$

左辺の τ は換算温度と呼ばれ, T と ΔG_{mix} が含まれることからわかるように, 温度と溶媒組成により高分子-溶媒間の相互作用が変化することを意味している. つまり, 温度を変える事と溶媒組成を変えることは物理的に同じ意味であり, 式(1-19)はそれらの変化によってゲルの体積変化が誘起されることを表す式である. したがって, この式中のパラメーターを $(w_0/N)\phi^3 = 10$, $\phi = 0.05$ として式(1-19)の τ と $V/V_0 (= \phi/\phi_0)$ を様々な f の値に対してシミュレーションを行うと Figure 1-40¹⁻¹⁰³ のような曲線が得られる. 図の点線部分は不安定相であることを考慮すると, イオン基の増加に伴って体積変化が不連続になっていることがわかる. これより, ゲルの体積相転移現象が水の蒸発に見られるような一次の相転移であることが容易に理解でき, また, 実際に温度¹⁻¹⁰³, 溶媒組成¹⁻¹⁰⁶ (τ の変化), pH¹⁻¹⁰⁷, 電場¹⁻¹⁰⁸ など (f の変化) によってゲルの体積

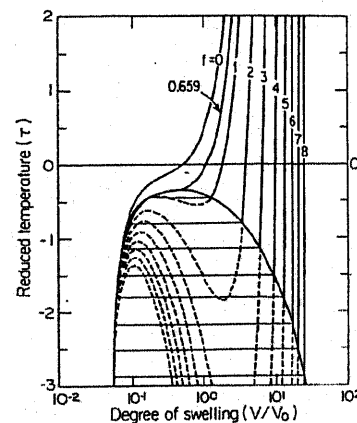


Figure 1-40. 式(1-19)から計算されたゲルの膨潤度曲線. (ref. ¹⁻¹⁰³ Hirotsu, S.; Hirokawa, Y.; Tanaka, T. *J. Chem. Phys.*, 1987, 87, 1392.より抜粋)

が不連続に変化することが実験的にも証明されている。

1-3-4 高分子ゲルの構造記憶能

高分子ゲルは上に述べたように、様々な外部刺激に対して自身の体積を可逆的に変化させるだけでなく、その体積変化前後の相対的形状を保持するといった特徴も併せ持っている。近年、人工酵素の創製を目標とした分子インプリントの研究^{1-109, 110}において、このようなゲルの構造記憶能は分子レベルのスケールまで適応可能であることが明らかとなっている。

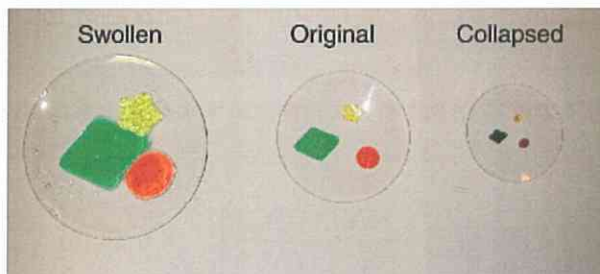


Figure 1-41. 高分子ゲルの構造記憶。

1-3-5 ゲルの膨潤度変化

ゲルの膨潤・収縮の速さはゲルの網目を構成する高分子鎖の拡散と見なすことで単純には以下の式で表される¹⁻¹¹¹。

$$t \propto \frac{l^2}{D} \quad (1-20)$$

ここで、 t : ゲルが膨潤・収縮するのに要する時間、 l : ゲルの特徴的長さ、 D : ゲル網目の拡散係数である。式(1-20)の意味するところは、ゲルの大きさが1倍になると膨潤あるいは収縮するのに要する平衡到達時間は l^2 倍になるということである。第5章で紹介する検討での膨潤度測定に用いているゲルの大きさ(直径や膜厚)を小さくしているのはこのためである。

ゲルの膨潤・収縮挙動は気体や低分子の液体が振舞うような拡散現象とは本質的には異なる¹⁻¹¹²。溶媒中においてインクはゲルと同形の棒状に濃縮されているものとし、インクとゲル網目が拡散していく様を観察すると、ゲルの場合は直径方向の膨潤と軸方向の膨潤の割合は等しくなる。一方、インクの場合は直径方向と軸方向の拡散の速さが絶対値で等しいという点でゲルのそれとは本質的に異なる。すなわち、インクは始点からの拡散であり、ゲルは相似的かつ等方的に膨潤していくのである。これはゲルにおいては分子鎖がつながっているため、絶えず全体の歪みエネルギーを最小にしようとする“ずれ弾性の緩和”が働くためである。つまり、式(1-20)中の拡散係数 D は単分子拡散などの単純な拡散挙動を表すパラメーターではなく、コレクティブ(協同的)な拡散係数を意味している。球状ゲルでは半径以外の方向では歪みは相殺されるため緩和は考慮しなくて良いが、異形状(例えば、ディスク状やシリンダー状)のゲルの場合は協同拡散のみならず歪みの緩和を考慮する必要がある。

1-3-6 高分子ゲルの応用展開

体積相転移の理論と実験による証明から Tanaka らの研究グループは高分子ゲルが多重相を示すことを発見し¹⁻¹¹³、その後、ヘテロ高分子を用いたタンパク質のフォールディングに関する研究へと展開した¹⁻¹¹⁴。最近の高分子ゲル研究では、特定分子に応答して膨潤・収縮するゲル¹⁻¹¹⁵や自励振動するゲル¹⁻¹¹⁶など高分子ゲル網目に機能付与させた研究例や刺激応答性高分子ゲルをシステムに取り込んだ検討例が報告されている。Okano らは細胞培養皿上に刺激応答性高分子(PNIPAm)を修飾し、その温度応答性親疎水変化を利用した細胞シートの作製を行っている。¹⁻¹¹⁷ 刺激応答性ゲルをマイクロ流路のバルブとして用いた報告もある。¹⁻¹¹⁸ 更に、最近では高機能、高強度、高伸縮などの新しい高分子ゲル(トポロジカルゲル^{1-119a}、ダブルネットワークゲル^{1-119b}、ナノコンジットゲル^{1-119c})が報告されており、人工軟骨などバイオ分野での応用が期待される。

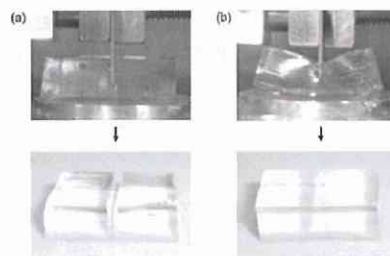
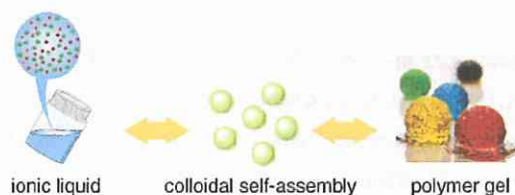


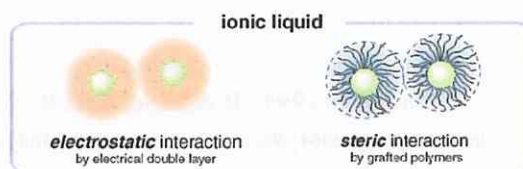
Figure 1-42. ダブルネットワーク(DN)ゲル(左). (ref. ^{1-119b} Gong, J. P.; Katsuyama, Y.; Kurokawa, T.; Osada, Y. *Adv. Mater.* 2003, 15, 1155.より抜粋)

1-4 本研究の目的

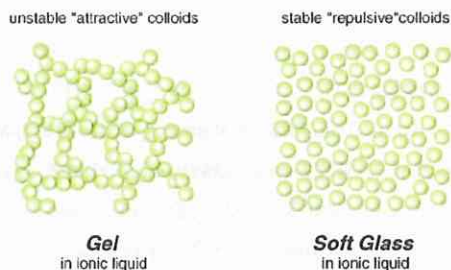
本研究ではコロイド粒子の自己集合体を第一構成成分として、イオン液体、高分子ゲルをそれぞれ組み合わせることで機能を有するソフトマテリアルを創製することを目的としている。



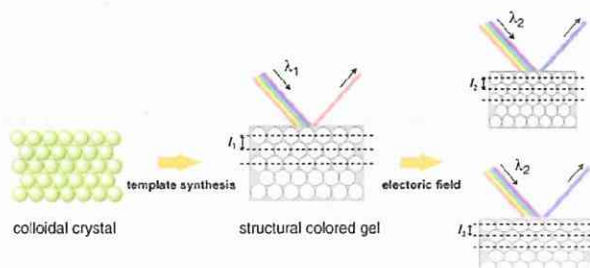
第 1 章 1-2 で述べられた既報のイオン液体-コロイド分散系はコロイド安定化機構の詳細が未だ不明であるという問題に対し、まず第 2 章では従来のコロイド分散理論に基づき、イオン液体中のコロイド粒子間相互作用を理論的・実験的に検討することを試みた。ここでは単分散シリカ粒子をモデルコロイド粒子としてイオン液体中におけるコロイド分散安定性に関する基礎的知見を得ることを目的とした。具体的には、各種イオン液体中の粒子間引力・斥力に着目し、表面電気二重層による静電斥力、高分子修飾による立体反発力の効果について議論した。



第 3, 4 章では 2 章で得られた知見を活かし、イオン液体-コロイド粒子分散ソフトマテリアルを創製することを目的とした。3 章では、1-1-3 で述べられたコロイド分散系ソフトマテリアルの中でも、コロイド粒子がネットワーク構造を形成してジャミング転移(ゲル化)する Gel をイオン液体を媒体として作製し、4 章ではイオン液体中でコロイド安定化された粒子を用いて Soft Glass を作製することを試みた。それぞれの章では、イオン液体-コロイド粒子ソフトマテリアルの機能について評価するだけでなく、イオン液体中におけるコロイド粒子間の相互作用に関する議論を行い、第 2 章での議論を更に深める。



第 5 章では、コロイド粒子の自己集合で形成されるコロイド結晶の光学特性(構造色)を高分子ゲル中に刷り込み、その光学特性を電氣的な刺激に応答した高分子の変形を利用して制御することを試みた。具現化する方法論として 2 つのアプローチを用い、それぞれの光学特性について評価する。



以上より、イオン液体-コロイド分散系、高分子ゲル-コロイド結晶を用いた新規ソフトマテリアルを創製し、評価を行うことで材料科学における新しいソフトマテリアル設計に関する概念を提出する。

1-5 第 1 章 参考文献

- (1-1) 今井正幸 著「ソフトマターの秩序形成」シュプリンガー・ジャパン 2007.
- (1-2) (a) Trindade, T.; O'Brien, P.; Pickett, N. L. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3843. (b) Link, S.; El-Sayed, M. A. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 8410.
- (1-3) Baughman, R. H.; Zakhidov, A. A.; de Heer, W. A. *Science* **2002**, *297*, 787.
- (1-4) For example; (a) Larson, I.; Drummond, C. J.; Chan, D. Y. C.; Grieser, F. *Langmuir* **1997**, *13*, 2109. (b) Likos, C. N.; Vaynberg, K. A.; Löwen, H.; Wagner, N. J. *Langmuir* **2000**, *16*, 4100. (c) Antonietti, M.; Wenz, E.; Bronstein, L.; Seregina, M. *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 1000. (d) Darbandi, M.; Thomann, R.; Nann, T. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5720.
- (1-5) Pusey, P. N.; van Megen, W. *Nature* **1986**, *320*, 340.
- (1-6) Liu, A.; Nagel, S. R. eds. *Jamming and Rheology*: Taylor and Francis, London and New York, 2001.
- (1-7) Debenedetti, P. G.; Stillinger, F. H. *Nature* **2001**, *410*, 259.
- (1-8) (a) Chen, Z.; Zhu, J.; Chaikin, P. M.; Phan, S.-E.; Russel, W. B. *Phys. Rev. E* **2002**, *65*, 049405. (b) Beck, Ch.; Härtl, W.; Hempelmann, R. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 8209.
- (1-9) for example, (a) Weeks, E. R.; Crocker, J. C.; Levitt, A. C.; Schofield, A.; Weitz, D. A. *Science* **2000**, *287*, 627. (b) Schall, P.; Weitz, D. A.; Spaepen, F. *Science* **2007**, *318*, 1895.
- (1-10) Liu, A. J.; Nagel, S. R. *Nature* **1998**, *396*, 21.
- (1-11) Trappe, V.; Prasad, V.; Cipeletti, L.; Segre, P. N.; Weitz, D. A. *Nature* **2001**, *411*, 772.
- (1-12) (a) Poon, W. C. K. *MRS Bulletin* February **2004**, 96. (b) Sciortino, F. S.; Buldyrev, S. V.; Michele, C. D.; Foffi, G.; Ghofraniha, N.; Nave, E. L.; Moreno, A.; Mossa, S.; Saika-Voivod, I.; Tartaglia, P.; Zaccarelli, E. *Comput. Phys. Commun.* **2005**, *169*, 166. (c) Buzzaccaro, S.; Rusconi, R.; Piazza, R.; *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 098301. (d) Lu, P. J.; Zaccarelli, E.; Ciulla, F.; Schofield, A. B.; Sciortino, F.; Weitz, D. A. *Nature* **2008**, *453*, 499.
- (1-13) (a) 松本孝芳 著「コロイド科学のためのレオロジー」丸善, 2003. (b) 村上謙吉 著「レオロジー基礎絵論」産業図書, 1991.
- (1-14) (a) Bender, J. D.; Wagner, N. J. *J. Colloid Interface Sci.* **1992**, *149*, 10. (b) Raghavan, S. R.; Khan, S. A. *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, *185*, 57.
- (1-15) Stokes, J. R.; Frith, W. J. *Soft Matter* **2008**, *4*, 1133.
- (1-16) Walden, P. *Bull. Acad. Imper. Sci.* **1914**, 1800.
- (1-17) (a) Wasserscheid, P. Welton, T. eds.: *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2002. (b) Welton, T. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071. (c) Holbrey, J. D.; Seddon, K. R. *Clean Products Process* **1999**, *1*, 223. (d) Wasserscheid, P.; Keim, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3772. (e) Fei, Z.; Geldbach, T. J.; Zhao, D.; Dyson, P. J. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2122. (f) Galonski, M.; Lewandowski, A.; Stepniak, I. *Electrochim. Acta.* **2006**, *51*, 5567. (g) MacFarlane, D. R.; Forsyth, M.; Howlett, P. C.; Pringle, J. M.; Sun, J.; Annat, G.; Neil, W.; Izgorodina, E. I.; *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1165.
- (1-18) (a) Noda, A.; Susan, M. A. B. H.; Kudo, K.; Mitsushima, S.; Hayamizu, K.; Watanabe, M. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 4024. (b) Susan, M. A. B. H.; Noda, A.; Mitsushima, S.; Watanabe, M. *Chem. Commun.* **2003**, 938.
- (1-19) (a) Fujinami, T.; Buzoujima, Y. *J. Power Sources* **2003**, *119*, 438. (b) Shobukawa, H.; Tokuda, H.; Tabata, S.; Watanabe, M. *Electrochim. Acta* **2004**, *50*, 305. (c) Shoubukawa, H.; Tokuda, H.; Susan, M. A. B. H.; Watanabe, M. *Electrochimica Acta* **2005**, *50*, 3872.
- (1-20) (a) Fukumoto, K.; Yoshizawa, M.; Ohno, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2398. (b) Ohno, H.; Fukumoto, K. *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1122.
- (1-21) Hough, W. L.; Rogers, R. D. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2007**, *80*, 2262.
- (1-22) (a) Tokuda, H.; Hayamizu, K.; Ishii, K.; Susan, M. A. B. H.; Watanabe, M. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 16593. (b) Tokuda, H.; Hayamizu, K.; Ishii, K.; Susan, M. A. B. H.; Watanabe, M. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 6103. (c) Tokuda, H.; Ishii, K.; Susan, M. A. B. H.; S. Tsuzuki.; Hayamizu, K.; Watanabe, M. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 2833. (d) Tokuda, H.; Tsuzuki, S.; Susan, M. A. B. H.; Hayamizu, K.; Watanabe, M. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 19593.

- (1-23) Tsuzuki, S.; Tokuda, H.; Hayamizu, K.; Watanabe, M. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 16474.
- (1-24) Zhang, S.; Sun, N.; He, X.; Lu, X.; Zhang, X. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2006**, *35*, 1475.
- (1-25) Fujii, K.; Fujimori, T.; Takamuku, T.; Kanzaki, R.; Umebayashi, Y.; Ishiguro, S. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 8179.
- (1-26) Matsumoto, H.; Kageyama, H.; Miyazaki, Y. *Chem. Commun.* **2002**, 1726.
- (1-27) MacFarlane, D. R.; Golding J.; Forsyth, S.; Forsyth, M.; Deacon, G. B. *Chem. Commun.* **2001**, 1430.
- (1-28) Kuang, D.; Wang, P.; Ito, S.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7732.
- (1-29) Matsumoto, H.; Sakaebe, H.; Tatsumi, K.; Kikuta, M.; Ishiko, E.; Kono, M. *J. Power Sources* **2006**, *160*, 1308.
- (1-30) Hagiwara, R.; Ito, Y. *J. Fluorine Chem.* **2000**, *105*, 221.
- (1-31) Fujii, K.; Seki, S.; Fukuda, S.; Kanzaki, R.; Takamuku, T.; Umebayashi, Y.; Ishiguro, S. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 12829.
- (1-32) Shirota, H.; Castner, Jr. E. W. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 21576.
- (1-33) Seddon K. R.; Stark A.; Totres M.-J. *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 2275.
- (1-34) Xu, W.; Cooper, E. I.; Angell, C. A. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 6170.
- (1-35) Tokuda, H.; Tabata, S.; Susan, M. A. B. H.; Hayamizu, K.; Watanabe, M. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 11995.
- (1-36) (a) Crowhurst, L.; Mawdsley, P. R.; Prez-Arlandis, J. M.; Salter, P. A.; Welton, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 2790. (b) Anderson, J. L.; Ding, J.; Welton, T.; Armstrong, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14247. (c) Muldoon, M. J.; Gordon, C. M.; Dunkin, I. R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2001**, 433.
- (1-37) (a) Wakai, C.; Oleinikova, A.; Ott, M.; Weingärtner, H. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 17028. (b) Daguinet, C.; Dyson, P. J.; Krossing, I.; Oleinikova, A.; Slattery, J.; Wakai, C.; Weingärtner, H. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 12682. (c) Krossing, I.; Slattery, J. M.; Daguinet, C.; Dyson, P. J.; Oleinikova, A.; Weingärtner, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13427. (d) Stoppa, A.; Hunger, J.; Buchner, R.; Hefter, G.; Thoman, A.; Helm, H. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 4854.
- (1-38) Kobrak, M. N. *Green Chem.* **2008**, *10*, 80.
- (1-39) (a) Swiderski, K.; MacLean, A.; Gordon, C. M.; Vaughan, D, H. *Chem. Commun.* **2004**, 2178. (b) Lee, S. H.; Lee, S. B. *Chem. Commun.* **2005**, 3469.
- (1-40) (a) Greaves, T. L.; Drummond, C. J. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 206. (b) Galiński, M.; Lewandowski, Stępnik, I. *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 5567. (c) Hagiwara, R.; Lee, J. S. *Electrochemistry* **2007**, *75*, 23. (d) <http://ilthermo.boulder.nist.gov/ILThermo/mainmenu.uix>
- (1-41) (a) Lopes, J. N. A. C.; Pádua, A. A. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 3330. (b) Urahata, S. M.; Ribeiro, M. C. C. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 1855. (c) Wang, Y.; Voth, G. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12192. (d) Wang, Y.; Voth, G. A. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 18601. (e) Lopes, J. N. A. C.; Gomes, N. F. C.; Pádua, A. A. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 16816.
- (1-42) Trioro, A.; Russina, O.; Bleif, H. J.; Cola, E. D. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4641.
- (1-43) Atkin, R.; Warr, G. G. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 4164.
- (1-44) (a) Holbrey, D.; Seddon, K. R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2133. (b) Gordon, C. M.; Holbrey, J. D.; Kennedy, A. R.; Seddon, K. R. *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 2627. (c) Bradley, A. E.; Hardacre, C.; Holbrey, J. D.; Johnston, S.; McMath, S. E. J.; Nieuwenhuyzen, M. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 629.
- (1-45) (a) Hayashi, S.; Ozawa, R.; Hamaguchi, H. *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 498. (b) Hardacre, C.; Holbrey, J. D.; McMath, S. E. J.; Bowron, D. T.; Soper, A. K. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 273. (c) Deetlefs, M.; Hardacre, C.; Nieuwenhuyzen, M.; Pádua, A. A. H.; Sheppard, O.; Soper, A. K. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 12055.
- (1-46) (a) Holbrey, J. D.; Reichert, W. M.; Nieuwenhuyzen, M.; Sheppard, O.; Hardacre, C.; Rogers, R. D. *Chem. Commun.* **2003**, 476. (b) Deetlefs, M.; Hardacre, C.; Nieuwenhuyzen, M.; Sheppard, O.; Soper, A. K. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 1593.
- (1-47) Łachwa, J.; Szydłowski, J.; Makowska, A.; Seddon, K. R.; Esperança, J. M. S. S.; Guedes, H. J. R.; Rebelo, L. P. N. *Green Chem.* **2006**, *8*, 262.
- (1-48) Aliaga, C.; Santos, C. S.; Baldelli, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 3683.
- (1-49) (a) Baldelli, S. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 6148. (b) Rivera-Rubero, S.; Baldelli, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11788. (c) Sung, J.; Jeon, Y.; Kim, D.; Iwahashi, T.; Seki, K.; Iimori, T.; Ouchi, Y. *Collid and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects*

2006, 284-285, 84.

(1-50) (a) Gannon, T. J.; Law, G.; Watson, P. R. *Langmuir* **1999**, *15*, 8429. (b) Law, G.; Watson, P. R.; Carmichael, A. J.; Seddon, K. R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 2879.

(1-51) Bowers, J.; Vergara-Gutierrez, M. C. *Langmuir* **2004**, *20*, 309.

(1-52) Sloutskin, E.; Ocko, B. M.; Taman, L.; Kuzmenko, I.; Gog, T.; Deutsch, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7796.

(1-53) (a) Hoff, O.; Bahr, S.; Himmerlich, M.; Krischok, S.; Scharfer, J. A.; Kempter, V. *Langmuir* **2006**, *22*, 7120. (b) Kolbeck, C.; Killian, M.; Maiyer, F.; Paape, N.; Wassersheid, P.; Steinrück, H-P. *Langmuir* **2008**, *24*, 9500.

(1-54) Lynden-bell, R. M.; Del Popolo, M. G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 949.

(1-55) (a) Rivera-Rubero, S.; Baldelli, S. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 4756. (b) Santos, C. S.; Rivera-Rubero, S.; Divtov, S.; Baldelli, S. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 7682. (c) Santos, C.; Baldelli, S. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4715.

(1-56) (a) Quinn, B. M.; Ding, Z.; Moulton, R.; Bard, A. *Langmuir* **2002**, *18*, 1734. (b) Kakiuchi, T.; Shigematsu, F.; Kasahara, F.; Nishi, N.; Yamamoto, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 4445.

(1-57) (a) Rivera-Rubero, S.; Baldelli, S. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 15133. (b) Fitchett, B. D.; Conboy, J. C. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 20255. (c) Romero, C.; Moore, H. J.; Lee, T. R.; Baldelli, S. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 240. (d) Rollins, J. B.; Fitchett, B. D.; Conboy, J. C. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4990.

(1-58) Liu, Y.; Zhang, Y.; Wu, G.; Hu, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7456.

(1-59) Atkin, R.; Warr, G. G. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 5162.

(1-60) Mezger, M.; Schröder, H.; Reichert, H.; Schramm, S.; Okasinski, J. S.; Schöder, S.; Honkimäki, V.; Deutsch, M.; Ocko, B. M.; Ralston, J.; Rohwerder, M.; Stratmann, M.; Dosch, H. *Science* **2008**, *322*, 424.

(1-61) (a) Lanning, O. J.; Madden, P. A. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 11069. (b) Pinilla, C.; Del popolo, M. G.; Lynden-Bell, R. M.; Kohanoff, J. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 17922. (c) Liu, L.; Li, S.; Cao, Z.; Peng, Y.; Li, G.; Yan, T.; Gao, X-P. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 12161.

(1-62) (a) Kornyshev, A. A. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 5545. (b) Oldham, K. B. *J. Electroanal. Chem.* **2008**, *613*, 131. (c) Fedorov, M. V.; Kornyshev, A. A. *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 6835.

(163) Islam, M. M.; Alam, M. T.; Osaka, T. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 16568.

(1-64) Fedorov, M. V.; Kornyshev, A. A. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 11868.

(1-65) Martino, W.; de la Mora, J. F.; Yoshida, Y.; Saito, G.; Wilkes, J. *Green Chem.* **2006**, *8*, 390.

(1-66) (a) Yu, G.; Yan, S.; Zhou, F.; Liu, X.; Liu, W.; Liang, Y. *Tribol. Lett.* **2007**, *25*, 197. (b) Mo, Y.; Zhao, W.; Zhu, M.; Bai, M. *Tribol. Lett.* **2008**, *32*, 143. (c) Bhushan, B.; Palacio, M.; Kinzig, B. *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *317*, 275.

(1-67) Millefiorini, S.; Tkaczyk, A. H.; Sedev, R.; Efthimiadis, J.; Ralston, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3098.

(1-68) Anderson, J. L.; Pino, V.; Hagberg, E. C.; Sheares, V. V.; Armstrong, D. W. *Chem Commun.* **2003**, 2444.

(1-69) Fletcher, K. A.; Pandey, S. *Langmuir* **2004**, *20*, 33.

(1-70) Wang, L.; Chen, X.; Chai, Y.; Hao, J.; Sui, Z.; Zhuang, W.; Sun, Z. *Chem. Commun.* **2004**, 2840.

(1-71) Patrascu, C.; Gauffre, F.; Nallet, F.; Bordes, R.; Oberdisse, J.; de Lauth-Viguerie, N.; Mingotaud, C. *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 99.

(1-72) He, Y.; Li, Z.; Simone, P.; Lodge, T. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2745.

(1-73) Yoshio, M.; Mukai, T.; Kanie, K.; Yoshizawa, M.; Ohno, H.; Kato, T. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 351.

(1-74) Bu, W.; Jin, J.; Ichinose, I. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 902.

(1-75) He, Y.; Boswell, P. G.; Bühlmann, P.; Lodge, T. P. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4645.

(1-76) (a) Binks, B. P.; Dyab, A. K. F.; Fletcher, P. D. I. *Chem. Commun.* **2003**, 2540. (b) Binks, B. P.; Dyab, A. K. F.; Fletcher, P. D. I. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 6391.

(1-77) Tesfai, A.; El-Zahab, B.; Bwambok, D. K.; Baker, G. A.; Fakayode, S. O.; Lowry, M.; Warner, I. M. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 897.

(1-78) (a) Gao, H.; Li, J.; Han, B.; Chen, W.; Zhang, J.; Zhang, R.; Yan, D. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 2914. (b) Gao, Y.; Han, S.; Han, B.; Li, G.; Shen, D.; Li, Z.; Du, J.; Hou, W.; Zhang, G. *Langmuir* **2005**, *21*, 5681. (c) Cheng, S.; Zhang, J.; Zhang,

- Z.; Han, B. *Chem. Commun.* **2007**, 2497.
- (1-79) Yan, F.; Texter, J. *Chem. Commun.* **2006**, 2696.
- (1-80) (a) Soejima, T.; Kimizuka, N. *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 1234. (b) Nakashima, T.; Kimizuka, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6386.
- (1-81) Dupont, J.; Fonseca, G. S.; Umpierre, A. P.; Fichtner, P. F. P.; Teixeira, S. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4228.
- (1-82) Wojtków, W.; Trzeciak, A. M.; Choukroun, R.; Pellegatta, J. L. *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2004**, *224*, 81.
- (1-83) (a) Gelesky, M. A.; Umpierre, A. P.; Machado, G.; Correia, R. R. B.; Magno, W. C.; Morais, J.; Ebeling, G.; Dupont, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4588. (b) Fonseca, G. S.; Machado, G.; Teixeira, S. R.; Fecher, G. H.; Morais, J.; Alves, M. C. M.; Dupont, J. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *301*, 193. (c) Schrekker, H. S.; Gelesky, M. A.; Stracke, M. P.; Schrekker, C. M. L.; Machado, G.; Teixeira, S. R.; Rubim, J. C.; Dupont, J. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *316*, 189.
- (1-84) (a) Torimoto, T.; Okazaki, K.; Kiyama, T.; Hirahara, K.; Tanaka, N.; Kuwabata, S. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 243117. (b) Okazaki, K.; Kiyama, T.; Hirahata, K.; Tanaka, N.; Kuwabata, S.; Torimoto, T. *Chem. Commun.* **2008**, 691.
- (1-85) (a) Qin, Y.; Song, Y.; Sun, N.; Zhao, N.; Li, M.; Qi, L. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3965. (b) Ren, L.; Meng, L.; Lu, Q.; Fei, Z.; Dyson, P. J. *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *323*, 260.
- (1-86) (a) Zhou, Y.; Antonietti, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14960. (b) Yoo, K.; Choi, H.; Dionysiou, D. D. *Chem. Commun.* **2004**, 2000. (c) Zhai, Y.; Gao, Y.; Liu, F.; Zhang, Q.; Gao, G. *Materials Lett.* **2007**, 5056.
- (1-87) Itoh, H.; Naka, K.; Chujo, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3026.
- (1-88) Wei, G.-T.; Yang, Z.; Lee, C.-Y.; Yang, H.-Y.; Wang, C. R. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5036.
- (1-89) (a) Nakashima, T.; Kawai, T. *Chem. Commun.*, **2005**, 1643. (b) Kuçur, E.; Bücking, W.; Arenz, S.; Giernoth, R.; Nann, T. *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 77.
- (1-90) Tatumi, R.; Fujihara, H. *Chem. Commun.* **2005**, 83.
- (1-91) Zhao, D.; Fei, Z.; Ang, W. H.; Dyson, P. J. *Small* **2006**, *2*, 879.
- (1-92) Fukushima, T.; Kosaka, A.; Ishimura, Y.; Yamamoto, T.; Takigawa, T.; Ishii, N.; Aida, T. *Science* **2003**, *300*, 2072.
- (1-93) Nakashima, T.; Sakakibara, T.; Kawai, T. *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 1410.
- (1-94) Guerrero-Sánchez, C.; Lara-Ceniceros, T.; Jimenez-Regalado, E.; Raşa, M.; Schubert, U. S. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1740.
- (1-95) Baker, S. N.; McCleskey, T. M.; Pandey, S.; Baker, G. A. *Chem. Commun.* **2004**, 940.
- (1-96) Fujita, K.; MacFarlane, D. R.; Forsyth, M. *Chem. Commun.* **2005**, 4804.
- (1-97) (a) Byrne, N.; Wang, L.-M.; Belieres, J.-P.; Angell, C. A. *Chem. Commun.* **2007**, 2714. (b) Byrne, N.; Angell, C. A. *J. Mol. Biol.* **2008**, *378*, 707.
- (1-98) Ott, L. S.; Cline, M. L.; Deetlefs, M.; Seddon, K. R.; Finke, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5758.
- (1-99) 吉田亮 著「高分子先端材料 One Point 2 高分子ゲル」, 共立出版, 2004.
- (1-100) 入江正浩ら 著「メカノケミストリー」, 丸善, 1998.
- (1-101) Tanaka, T. *Phys. Rev. Lett.*, **1978**, *40*, 820.
- (1-102) 田中文彦 著「高分子の物理学」 裳華房, 1994.
- (1-103) Hirotsu, S.; Hirokawa, Y.; Tanaka, T. *J. Chem. Phys.*, **1987**, *87*, 1392.
- (1-104) 日本化学会 編「機能性有機薄膜」, 学会出版センター, 1984.
- (1-105) Hirose, Y. *et al.* *高分子*, **1988**, *37*, 746.
- (1-106) Amiya, T.; Hirokawa, Y.; Hirose, Y.; Li, Y.; Tanaka, T. *J. Chem. Phys.*, **1987**, *86*, 2375.
- (1-107) Ricka, J.; Tanaka, T. *Macromolecules*, **1984**, *17*, 2916.
- (1-108) Tanaka, T.; Nishio, I.; Sun, S.-T.; Ueno-Nishio, S. *Science*, **1982**, *218*, 467.
- (1-109) Mosbach, K. *Trends biochem. Sci.*, **1994**, *19*, 9.
- (1-110) Wulff, G. *Trends biochem. Sci.*, **1993**, *11*, 85.
- (1-111) Hochberg, A.; Tanaka, T.; Nicoli, D. *Phys. Rev. Lett.*, **1979**, *43*, 217.
- (1-112) Li, Y.; Tanaka, T. *J. Chem., Phys.*, **1990**, *92*, 1365.
- (1-113) Annaka, M.; Tanaka, T. *Nature* **1992**, *355*, 430.

- (1-114) Pande, V. S.; Grosberg, A. Y.; Tanaka, T. *PNAS* **1994**, *91*, 12972.
- (1-115) Miyata, T.; Asami, N.; Uragami, T. *Nature* **1999**, *399*, 766.
- (1-116) Yoshida, R.; Takahashi, T.; Yamaguchi, T.; Ichijo, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5134.
- (1-117) Hirose, M.; Kwon, O. H.; Yamato, A.; Kikuchi, A.; Okano, T. *Biomacromolecules* **2000**, *1*, 377.
- (1-118) Beebe, D. J.; Moore, J. S.; Bauer, J. M.; Yu, Q.; Liu, R. H.; Davadoss, C.; Jo, B.-H. *Nature* **2000**, *404*, 588.
- (1-119) (a) Okumura, Y.; Ito, K. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 485. (b) Gong, J. P.; Katsuyama, Y.; Kurokawa, T.; Osada, Y. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1155. (c) Haraguchi, K.; Takehisa, T. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1120.

第 2 章

イオン液体中におけるコロイド安定性

2-1 コロイド分散系の分散・凝集^{2-1,2,3}

第 1 章で述べたように、工業的な重要性や近年の機能性ナノ粒子やタンパク質、ドラッグデリバリーシステムなどのナノサイエンス、バイオサイエンスへの注目の高まりなどコロイド分散系を扱う科学は非常に多くの話題を含んでおり、その重要性は極めて高い。それらコロイド分散系の諸物性はコロイド粒子の安定性に大きく影響される。以下では、その安定性を支配するコロイドの分散・凝集現象について粒子間に働く引力と斥力の 2 つの因子について焦点をあてて考えていく。

2-1-1 粒子間に働く普遍的引力 (van der Waals 引力)

ある分散媒体に隔たれた同種の 2 粒子間には普遍的な引力が働く。ここでは、コロイド粒子は分子の集合体として考えており、それら分子間に働く引力の総和が粒子間の引力となる。つまり、各構成分子間に働く van der Waals 力を用いることによって粒子間引力を記述することができる。半径 R の 2 粒子間に働く van der Waals ポテンシャルエネルギー $V_{\text{vdw}}(d)$ は粒子が非常に小さい場合にはより厳密な式が提案されているが、 $R \gg d$ の場合、以下の様に簡単に記述できる。

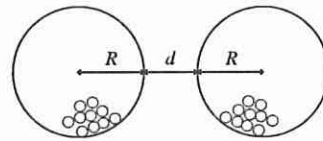


Figure 2-1. ある分散媒体に隔たれた 2 粒子間の普遍的引力の考え方 (粒子は多くの分子から構成される)。

$$V_{\text{vdw}}(d) = -\frac{R}{12d} \left[\left(\sqrt{A_m} - \sqrt{A_p} \right)^2 \right] \quad (2-1)$$

ここで、 A_m , A_p はそれぞれ分散媒体、コロイド粒子の Hamaker 定数である。また、式(2-1)中の $[(A_m^{1/2} - A_p^{1/2})^2] = A_{\text{eff}}$ は全 Hamaker 定数と呼ばれる。Hamaker 定数 A はエネルギーの次元を持つ物質固有の定数であり、典型的な値は $10^{-19} \sim 10^{-20} \text{ J}$ である。この Hamaker 定数は物質の比誘電率 ϵ , 屈折率 n を用いて以下の式より計算することができる。

$$A = \frac{3}{4} kT \frac{(\epsilon - 1)^2}{(\epsilon + 1)^2} + \frac{3h\nu_e}{16\sqrt{2}} \frac{(n^2 - 1)^2}{(n^2 + 1)^{3/2}} \quad (2-2)$$

ここで、 k は Boltzmann 定数、 h は Planck 定数、 ν_e は吸収振動数である。水や炭化水素等の分子性液体はいずれの場合も $\nu_e \approx 3.0 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ として計算することができる。

一般的に原子・分子間の van der Waals 相互作用は距離の 6 乗に反比例する短距離相互作用であるのに対し、式(2-1)に表されるようにコロイド粒子間の相互作用は距離の 1 乗に反比例する。このことは、コロイド粒子の van der Waals 引力はある程度の距離までその作用が及ぶ長距離的な引力であることを示している。

このように、原子・分子レベルではそれほど大きな力では無い van der Waals 力もコロイド粒子の場合、その粒子の構成分子数が膨大である (分子量が非常に大きい) と考えることができ、結果的に無視出来ないほどの長距離的な力として働く。この粒子間に働く van der Waals 引力がコロイド粒子の凝集の主な原動力となる。

2-1-2 静電斥力

コロイド粒子と液体の分散媒体の界面には多くの場合、電荷が生じる。理由は媒体に溶解しているイオンの界面への吸着や表面官能基の解離など様々であるが、その根本は混ざり合わない固-液界面の界面エネルギーを減少させるためである。固体表面に生じた電荷はその対イオンによって電気二重層を形成する。この電気二重層によってコロイド粒子間に静電的な斥力が働くことになる。半径 R の 2

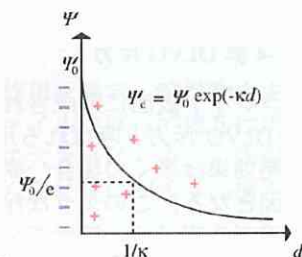


Figure 2-2. 電気二重層の厚さ。

粒子間に働く静電斥力ポテンシャル $V_{ele}(d)$ は $\kappa R \gg 1$ の場合、以下のように近似的に表すことができる。

$$V_{ele}(d) = 2\pi R \epsilon_0 \epsilon \psi_0^2 \ln[1 + \exp(-\kappa d)] \quad (2-3)$$

ここで、 ϵ_0 は真空誘電率、 ψ_0 は表面電位、 κ は Debye reciprocal length parameter であり、 $1/\kappa$ は電気二重層の厚みに関係する Debye 長である。式(2-3)は電位の距離変化を記述した Debye-Hückel 近似 ($\psi_d \approx \psi_0 \exp(-\kappa d)$)、もしくは表面電位が低い場合の Gouy-Chapmann 理論に基づいた近似式であり、厳密には約 25 mV 以下のときに成り立つが、簡単のため本研究では表面電位 50 mV 程度でも上記式(2-3)を用いて議論を行う。また、 κ はアボガドロ数 N_A 、電気素量 e 、1:1 電解質の濃度 C (イオン強度) を用いて以下の式で得られる。

$$\kappa = \left(\frac{2 \times 10^3 N_A e^2 C}{\epsilon_0 \epsilon k T} \right)^{1/2} \quad (2-4)$$

式(4)で表されるように κ は外分散媒体のイオン強度に強く影響される。つまり、分散媒体中のイオン強度が大きくなるにつれ、電気二重層の厚みは小さくなる。たとえば、25 °C の 1:1 電解質水溶液の場合、 $C = 10^{-4}$ M で $1/\kappa = 30.4$ nm, 0.1 M で 0.96 nm, 1.0 M で 0.3 nm である。

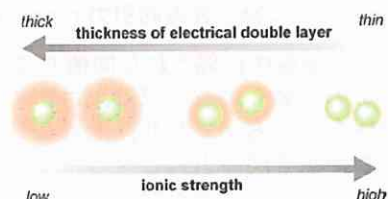


Figure 2-3. 電気二重層の厚みとイオン強度の関係。

2-1-3 DLVO 理論

分散媒体中において表面電荷を持つ 2 粒子が接近した時、電気二重層形成に伴う静電斥力相互作用 ($V_{ele}(d)$) が起こるが、一方粒子間には普遍的な引力ポテンシャル ($V_{vdw}(d)$) が存在する。それら両者の足し合わせによって全相互作用 $V_{total}(d)$ を決定することができる。

$$V_{total}(d) = V_{vdw}(d) + V_{ele}(d) \quad (2-5)$$

これは静電相互作用によるコロイド粒子の安定化を定性的に記述する Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO)理論として古くから広く用いられている。例として、上記した $V_{vdw}(d)$ と $V_{ele}(d)$ 及び式(2-5)を用いて 0.1 M 1:1 電解質水溶液中における $R = 60$ nm のシリカ微粒子間の相互作用 $V_{total}(d)$ を計算した結果を Figure 2-4 に示す。Figure 2-4 のポテンシャル曲線から分かるように、最終的に得られる $V_{total}(d)$ はある距離 d で極大値を持つ。このポテンシャル障壁 V_{max} の大きさがコロイド分散安定性を決定する。つまり、(1) V_{max} が粒子エネルギー kT よりもはるかに大きい時 ($V_{max} \approx 10kT$ 程度)、コロイド分散系は凝集しない。(2) それよりも V_{max} が小さくなると非常に緩慢であるが凝集する系となる。(3) V_{max} が現れない場合、そのコロイド分散系は急速に凝集する。つまり、 V_{max} が(2)の場合、その凝集過程は反応律速となり、(3)の場合、拡散律速となる。このポテンシャル曲線は系の表面電位、分散媒体、コロイド粒径によっても大きく変化する。

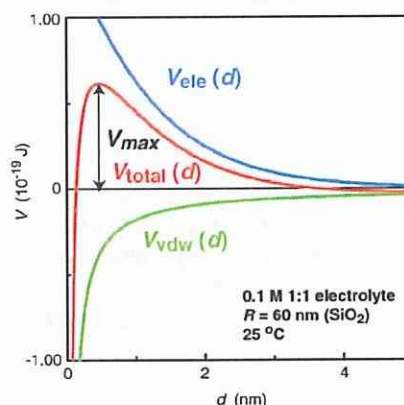


Figure 2-4. DLVO ポテンシャル曲線の例。

このように DLVO 理論では、理論的に 2 粒子間ポテンシャルを見積もることによってそのコロイド分散系の分散・凝集現象を定性的に論じることができる。

2-1-4 非 DLVO 斥力

コロイド表面に形成される電気二重層による静電相互作用以外にもコロイド安定化の斥力となり得る非 DLVO 斥力と呼ばれる斥力が存在する。以下に示す立体反発効果、溶媒和力などがそれである。立体反発効果は多くの場合、高分子の働きによって起こる。溶媒和力は表面における分散媒自身の構造化が原因となる。このような斥力源は静電相互作用が有効に働かないような特殊な環境下 (たとえば、生体環境下や高イオン濃度下) においてコロイドを安定に分散させるために非常に重要な役割を果たす。以下にそれぞれ詳細を述べる。

高分子が関わる粒子間力および立体反発効果

表面への高分子の吸着や高分子修飾によって高分子に覆われた2つの表面が接近する場合、それぞれの高分子層が重なることによって斥力が生じる。これは接近に伴う高分子鎖の圧縮や重なり合いに伴う浸透圧効果によるものであり、このような効果は立体反発効果と呼ばれる。立体反発効果の理論的な記述は幾つか提案されている。²⁻⁴

高分子被覆粒子間のポテンシャルは高分子による立体反発効果 $V_{steric}(d)$ を考慮し、表面電荷は塗りつぶされている ($V_{elec}(d) = 0$) と仮定すると次のように表される。

$$V_{total}(d) = V_{vdW}(d) + V_{steric}(d) \quad (2-6)$$

この時、 $V_{vdW}(d)$ は高分子層の存在を考慮するために A_s : 高分子層の Hamaker 定数、 L : 高分子層の厚みを用いると次のように表される。

$$V_{vdW} = -\frac{R}{12} \left[\frac{(\sqrt{A_m} - \sqrt{A_s})^2}{d - 2L} + \frac{(\sqrt{A_s} - \sqrt{A_p})^2}{d} + \frac{(\sqrt{A_m} - \sqrt{A_s})(\sqrt{A_s} - \sqrt{A_p})}{d - L} \right] \quad (2-7)$$

また、 $V_{steric}(d)$ は以下のように表される。この時、 $V_{steric}(d)$ は $L < h < 2L$ の範囲で作用する。

$$V_{steric}(d) = kT \left[\frac{4\pi R}{v_m} \phi \left(L - \frac{d}{2} \right)^2 \right] \left(\frac{1}{2} - \chi \right) \quad (2-8)$$

ここで、 ϕ : 高分子層中の高分子の体積分率、 v_m : 溶媒分子の体積、 χ : 高分子と溶媒との相互作用を記述する Flory-Huggins パラメーターである。式(2-8)から分かるように $V_{steric}(d)$ は χ パラメーターによって引力にも斥力にもなり得る。つまり、 $V_{steric}(d)$ は被覆高分子の良溶媒中 ($\chi < 0.5$) では斥力として働くが、貧溶媒中 ($\chi > 0.5$) では引力となる。

また、注意すべき点として、高分子被覆によるコロイド安定化は表面高分子の密度、分子量にも大きく影響される。高分子被覆密度が小さく、分子量が大きき時、2粒子間の橋架け効果によって粒子間に引力が働きコロイド粒子が凝集することがある。

更に、高分子が関わるコロイド粒子間力として枯渴 (Depletion) 効果が知られている。²⁻⁵ コロイド粒子が非吸着性的高分子溶液中に分散されているとき、溶液中での高分子鎖の広がり D よりも粒子間距離 d が小さくなると粒子間に高分子が存在できなくなる。この時、粒子の周りは高分子溶液、粒子間は溶媒のみとなるので周りの浸透圧が働き、粒子は凝集する。

このように高分子溶液がコロイド粒子間に及ぼす影響は高分子の溶解性、濃度、被覆密度、分子量、吸着性及び粒子濃度などによって引力にも斥力にもなり得る。そのため、コロイド微粒子を安定化させるのに有効な立体反発効果を引き起こすためには適した系を選択することが重要となる。

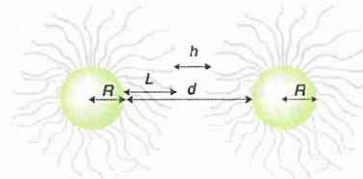


Figure 2-5. 高分子による立体反発効果.

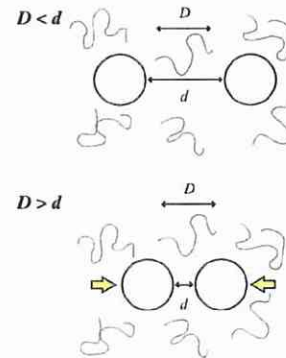


Figure 2-6. 非吸着性高分子による枯渴効果.

溶媒和力 ^{2-1, 2, 6}

コロイド表面に形成される分散溶媒の「構造化」に起因する短距離相互作用を通常、溶媒和力または構造力と呼ぶ。この短距離相互作用の特徴は一般に液体の密度分布プロファイルに伴って相互作用ポテンシャルが距離とともに振動することである。その周期は、ほぼ溶媒分子の大きさに一致し、作用範囲は分子径の数倍になる。コロイド表面での液体の構造化は距離 d が大きくなるに従いバルクの構造に近くなっていくため溶媒和力は距離とともに減衰する。

溶媒和力の斥力の起源は2つの固体表面が近づく時に形成されている溶媒和構造を破壊するエネルギーが必要なために生じる。そのため、コロイド表面-液体界面に強い相互作用がある場合、溶媒和力

は大きくなる。また、液体分子自身の構造形成能も溶媒和力の大きさに関係する。しかし、コロイド-液体界面に相互作用が全く存在しない時でも液体分子は接近する2つの固体表面間に閉じ込められる(Confinement効果)ので、液体分子は界面で再配列することになる。これによって溶媒和力は生じることになる。更に溶媒和力の振動ポテンシャルは固体表面の平滑さにも影響される。分子レベルで平滑な表面(マイカなど)の場合は振動ポテンシャル曲線となるが、表面粗さの大きい表面(ガラスなど)の場合、振動が平均化され距離 d に対して単調に減少する斥力ポテンシャルとなる。

このような溶媒和力は短距離範囲においてDLVO理論より予想されるポテンシャル曲線からずれる振動ポテンシャルとして表面力測定によって実験的にも見出されている(Figure 2-7)。²⁻⁶

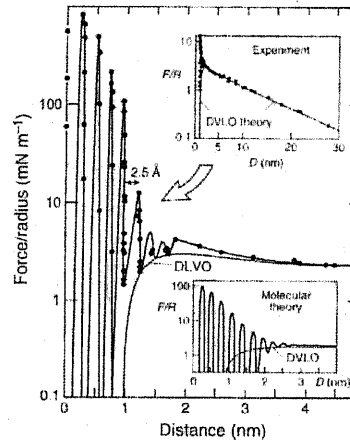


Figure 2-7. 溶媒和相互作用. 1 mM KCl 水溶液中のマイカ間の表面力測定結果.
(ref. ²⁻⁶ Israelachvili, J.; Wennerström, H. *Nature* 1996, 379, 218. より抜粋)

2-2 イオン液体-コロイド分散系へのDLVO理論の適用

第1章で紹介したイオン液体を分散媒体として用いたコロイド分散系の多くの研究例ではイオン液体中のコロイド分散安定性は静電斥力、立体反発効果によって分散安定化されていることが報告されている。しかし、2-1-2で議論したように、静電斥力は外部溶液のイオン強度に強く影響を受け、イオン強度の高い雰囲気ではその静電相互作用は弱められる。つまり、極限イオン濃厚状態であるイオン液体中では静電斥力が機能しない可能性があることは容易に想像できる。

ここでは、各種イオン液体中に荷電粒子が分散された場合を仮定し、そのコロイド安定性についてDLVO理論に基づく検討を行った。すなわち、粒子間の相互作用として、van der Waals 引力及び静電斥力のバランスによって決定される2粒子間ポテンシャル曲線を作成することでイオン液体中におけるコロイド安定化に対する静電斥力の働きについて理論的に評価することを試みた。

シリカ微粒子は単分散性の高い粒子が容易に得られ、水や有機溶媒を媒体としたシリカコロイド分散系が広く研究されており比較検討が容易である。また、シリカコロイド分散系はその応用用途の広さから工業的にも最も重要な分散系の一つである。このような理由から検討対象として、コロイド粒子にはシリカ微粒子を選択した。イオン液体としては最も研究されているイミダゾリウムカチオンをベースとした[C_nmim][NTf₂], [C₄mim][PF₆], [C₄mim][BF₄]について検討した。

2-2-1 イオン液体-コロイド分散系の van der Waals 引力

各種イオン液体中のシリカ粒子間のvan der Waals引力を見積もるために式(2-3)よりイオン液体のHamaker定数 A_m を計算した。また、用いたイオン液体の比誘電率 ϵ の報告値と実際に測定した屈折率 n を計算した A_m とともにTable 2-1に示す。シリカ微粒子のHamaker定数 A_p は報告されている値を用いた。

イオン液体の誘電率はイオン液体自身がイオン伝導体であるために誘電損失が大きく、その値を一般的な方法で見積もることは極めて難しいとされてきた。しかし最近、WeingärtnerらはMHz~GHz程度の超高周波数領域で誘電緩和測定することでイオン液体の誘電率 ϵ を系統的に調べることに成功している。²⁻⁷イオン液体の誘電率は8.8~15.2程度であり、長鎖アルコールの誘電率と近い値を示す(n-pentanol: $\epsilon=15.1$, n-octanol: $\epsilon=8.8$)。その誘電率はイオン構造に影響され、アニオンでは[CF₃SO₃] > [BF₄] > [NTf₂] > [PF₆]となり、カチオンでは、アルキル鎖の伸長に伴って誘電率は減少する傾向があることが報告されている。

Table 2-1. イオン液体-シリカコロイド分散系の van der Waals 引力を見積もるためのパラメーター(25°C).

component	ϵ^{2-7} (-)	n (-)	A (10^{-20} J)	A_{eff} (10^{-22} J)
silica	3.8	1.46	6.42 ²⁻⁸	-
[C ₄ mim][BF ₄]	11.7	1.42	5.42	4.26
[C ₄ mim][PF ₆]	11.4	1.41	5.18	6.64
[C ₂ mim][NTf ₂]	12.3	1.42	5.49	3.65
[C ₄ mim][NTf ₂]	11.5	1.43	5.57	3.01
[C ₈ mim][NTf ₂]		1.43		
acetonitrile	37.5	1.35	3.96	29.5
acetone	21	1.36	4.19	23.6
ethanol	26	1.36	4.24	22.5
benzene	2.28	1.50	7.10	1.73
water	80	1.33	3.73	36.2

イオン液体の屈折率は Abbe refractometer NAR-1T (ATAGO Co., Ltd)を用いて測定した。

イオン液体の Hamaker 定数 A はイオン液体の誘電率、屈折率が似たような値であるためにそのイオン構造によってそれほど違いは見られなかった。また式(2-1), (2-2)からも分かるように、van der Waals 引力の大きさの程度は全 Hamaker 定数 A_{eff} に依存する。注目すべき点として、イオン液体-シリカ分散系の A_{eff} は水-シリカ分散系($A_{\text{eff}} = 36.2 \times 10^{-22}$ J) や有機溶媒-シリカ分散系に比べて小さい値となる。更に、イオン液体-シリカ分散系の A_{eff} はイオン液体とその他のコロイド分散系であるイオン液体-銀ナノ粒子($A_{\text{eff}} [\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]\text{-Ag} = 1500 \times 10^{-22}$ J)²⁻⁹ やカーボンナノチューブ($A_{\text{eff}} [\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]\text{-C} = 650 \times 10^{-22}$ J)²⁻¹⁰ に比べても非常に小さい。つまり、イオン液体-シリカコロイド分散系の van der Waals 引力はその他のコロイド分散系と比べて小さく、静電相互作用などの斥力効果を受け易い状態となっていると言える。

2-2-2 イオン液体-コロイド分散系の静電斥力

ここではイオン液体-コロイド分散系の静電斥力に関して検討を行った。まず、イオン液体中における荷電表面の電気二重層の厚みを評価するために式(2-4)を用いて κ を見積もった。近年の研究では、イオン液体はイオンのみから成る液体であるが、全てのイオンが自己解離したイオンとして存在している訳ではなく、イオンクラスター構造を形成していることが指摘されている。このイオンクラスター構造形成の影響はイオン性($A_{\text{imp}}/A_{\text{NMR}}$)、すなわちイオン液体の解離度を尺度として議論されている。²⁻¹¹ $A_{\text{imp}}/A_{\text{NMR}}$ は複素インピーダンス測定から求められるモルイオン伝導率であり、イオン伝導に寄与するイオンのみをディテクトしている。一方、 A_{NMR} は磁場勾配(PGSE)NMR 法によって求められる全てのイオン種の拡散係数から得られるモルイオン伝導率である。本研究では式(2-4)中のイオン濃度 C をイオン液体中のみかけのイオン濃度 $C_{\text{eff}} = C \times A_{\text{imp}}/A_{\text{NMR}}$ として式(4)'を用いて κ の計算を行った。

$$\kappa = \left(\frac{2 \times 10^3 N_A e^2 C_{\text{eff}}}{\epsilon_0 \epsilon k T} \right)^{1/2} \quad (2-4)'$$

次にシリカ粒子の表面電位に関して検討した。水や多くの極性有機溶媒中においてシリカ微粒子は表面シラノール基(Si-OH)が解離し、負に帯電することが知られている。これにより電気二重層を形成する。

固体表面の電位決定法としてはゼータ電位測定が知られており、高イオン強度下ではゼータ電位と表面電位は等しいとみなせる。しかしながら、イオン液体の高イオン濃度、非水溶媒の挙動などの理由からイオン液体中でのゼータ電位を実験的に測定することは非常に困難である。このため、本研究ではゼータ電位を報告されているシリカ微粒子のゼータ電位と有機系分散溶媒のドナー数(DN)との関係²⁻¹² およびイオン液体の DN から見積もることとした。イ

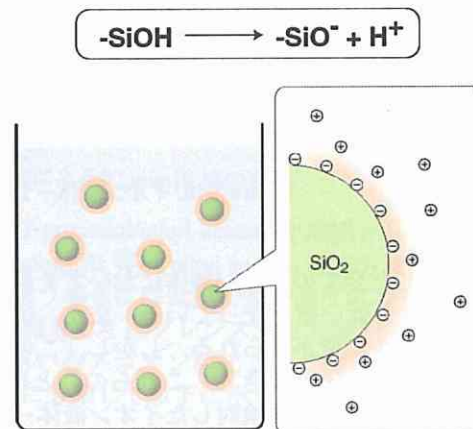


Figure 2-8. シラノール基の解離.

オン液体の DN はソルバトクロミック色素である銅錯体[Cu(acac)(tmen)][BPh₄] (acac = acetylacetonate, tmen = N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine)の極大吸収波長 λ_{Cu} から評価することができ、主にアニオン構造に依存することが知られている。今回用いたイオン液体の DN は [C₄mim][BF₄]; 8.0, [C₄mim][PF₆]; 4.5, [C_nmim][NTf₂]; 11 である。以上から見積もられた各種イオン液体のゼータ電位は-52 mV から-38 mV であった(Table 2-2)。

近年、イオン液体[C₄mim][BF₄]中における酸化チタン(anatase TiO₂)のゼータ電位測定が electroacoustic 法という特殊な方法を用いて測定された。²⁻¹³ Smoluchowski 式($\zeta = \eta \mu_e / \epsilon_0 \epsilon$)から電気泳動速度の報告値($\mu_e = -0.57 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)を用いてゼータ電位 ζ を計算すると、約-55 mV と今回見積もった値と比較的近い値が得られた。

Table 2-2 に示すように、イオン液体のイオン濃度はイオン性を考慮したとしても $C_{\text{eff}} > 1.5 \text{ M}$ と非常に高い値を示す。このため、 κ は非常に大きくなり、電気二重層の厚みを表す Debye 長は極端に小さくなる。

Table 2-2. イオン液体-シリカコロイド分散系の静電斥力を見積もるためのパラメーター(25 °C).

ionic liquid	C (mol L ⁻¹)	A _{imp} /A _{NMR} ²⁻¹¹ (-)	C _{eff} (mol L ⁻¹)	κ (10 ¹⁰ m ⁻¹)	ζ (mV)
[C ₄ mim][BF ₄]	5.32	0.64	3.40	1.57	-45
[C ₄ mim][PF ₆]	4.81	0.68	3.27	1.56	-52
[C ₂ mim][NTf ₂]	3.88	0.75	2.91	1.42	-38
[C ₄ mim][NTf ₂]	3.43	0.61	2.09	1.24	-38
[C ₃ mim][NTf ₂]	2.78	0.54	1.50		-38

2-2-3 イオン液体-コロイド分散系の DLVO 理論に基づく 2 粒子間ポテンシャル曲線

Table 2-1, 2-2 に記載した各種パラメータ及び式(2-1), (2-3), (2-5)を用いてイオン液体中のシリカ粒子の 2 粒子間 DLVO ポテンシャルを計算した。Figure 2-10 に $R = 60 \text{ nm}$, $T = 25 \text{ °C}$ の結果を示す。

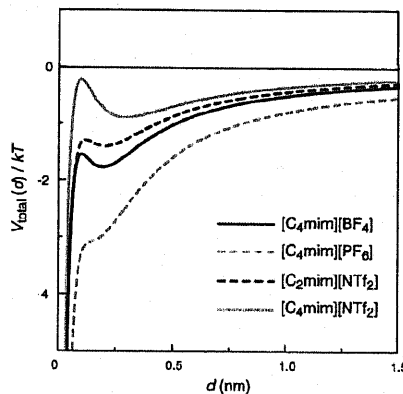


Figure 2-10. イオン液体-シリカ分散系の 2 粒子間 DLVO ポテンシャル曲線. ($R = 60 \text{ nm}$, $T = 25 \text{ °C}$)

検討した全てのイオン液体においてそれらのポテンシャル曲線は全ての距離範囲 d でポテンシャル軸 = 0 よりも低い値となっている。また、[C₄mim]PF₆を除くイオン液体でポテンシャル極小値と小さなポテンシャル障壁が見られる。しかし、このポテンシャル障壁は粒子エネルギー kT よりも小さいために容易に越えることができる。これらのことはシリカ粒子同士が引力的に相互作用し、急速に凝集することを示している。今回検討したイオン液体-シリカ分散系は van der Waals 引力が非常に弱い系であるにもかかわらず Figure 2-10 のような結果が得られたことから、DLVO 理論を用いた見積もりによると、イオ

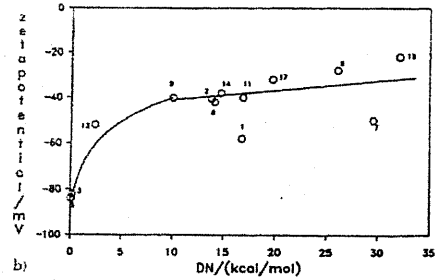


Figure 2-9. シリカ粒子のゼータ電位と有機系分散媒の DN の関係. (ref. ²⁻¹² Spange, S.; Simon, F.; Heublein, G.; Jacobasch, H.-J.; Börner, M. *Colloid Polym. Sci.* 1991, 269, 173.より抜粋)

ン液体中での静電斥力はコロイド安定化にほとんど寄与できないことが予想される。同様の計算を粒径の小さなシリカ粒子($R = 6$ nm)で検討したところ、 $R = 60$ nm の場合と同様に凝集を示すポテンシャル曲線が得られた(Figure 2-11)。

2-2-4 イオン液体中の電気二重層の構造との関係

これまでに DLVO 理論による静電相互作用の働きについて議論してきた。式(2-3)、(2-4)で用いた静電ポテンシャルを表す式は Debye-Hückel 近似、もしくは表面電位が低い場合の Gouy-Chapmann 理論に基づいた近似式である。厳密に言えば、イオン液体は極限イオン濃厚状態であり、Debye 近似が成り立つ条件ではない。つまり、上記の DLVO 理論による評価は系を非常に単純化したものであることに注意しなければならない。

更に、第 1 章で述べたように、荷電表面でのイオン液体の構造は様々なモデルが提案されており詳細は明らかではなく、そのため実際の静電相互作用は非常に複雑になることが予想される。最近の Conboy らの報告²⁻¹⁴ではイオンサイズを考慮した Gouy-Chapmann 理論が提案されているが、その理論においても得られた Debye 長は $0.27 \sim 0.45$ Å とイオン液体のイオンサイズよりも小さな値となっている。またレイヤー構造の電気二重層の場合も報告されているイオン液体レイヤー構造は数層程度である。すなわち、イオン液体に適した二重層モデルを用いた場合でも、イオン液体中の荷電表面の二重層の厚みは非常に薄いと言える。

2-3 イオン液体—シリカコロイド分散系

上記の DLVO 理論による見積もりを実験的に確かめるために実際にイオン液体にモデルシリカ微粒子を分散させることでコロイド安定性を評価した。評価法として動的光散乱(DLS)測定、その場 TEM 観察を用いて系統的に調査した。

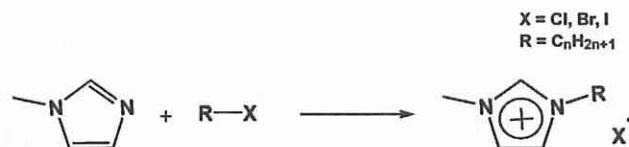
2-3-1 実験に用いた試料

シリカ微粒子

平均粒子半径が約 62 nm の単分散シリカ微粒子(KE-P10, Nippon Shokubai Co., Ltd.)は 120 °C で減圧乾燥して使用した。

イオン液体

本章以降で使用したイオン液体は従来の方法で合成した。代表的な合成・精製についてイミダゾリウム系イオン液体を例に示す。まず、イオン液体前駆体であるイミダゾリウム塩は以下の 1-methyl imidazole とハロゲン化アルキル(R-X)の四級化反応によって得られる。反応温度、反応溶媒(cyclohexane, ethyl acetate, acetonitrile 等)は反応の進行のし易さ、生成塩の着色(副反応)のしにくさなどで適した条件を選択する必要がある。



Scheme 2-1. 1-メチルイミダゾールの四級化反応による $[C_n\text{mim}]X$ 塩の合成。

得られた塩の結晶性が高い場合($[C_2\text{mim}]\text{Br}$, $[C_4\text{mim}]\text{Cl}$ 等)、2-propanol/ethyl acetate を溶媒として再結晶することで精製する。塩が結晶化しにくい場合($[C_6\text{mim}]\text{Br}$, $[C_8\text{mim}]\text{Br}$ 等)、ethyl acetate 等で分液洗浄する。結晶化しにくい塩は精製・脱色が容易でないので着色してしまう場合には低温で長時間反応させる。

次にイミダゾリウム塩 $[C_n\text{mim}]X$ を適当なアニオンを有する塩もしくはブレンステッド酸とイオン交換することによって目的のイオン液体を得る。イオン交換は用いるアニオン種によって方法が異なる。 $[C_n\text{mim}]X$ を出発物質とした場合のイオン交換法をアニオン種に分類して以下に示す。

- (1) $[\text{NTf}_2]$, $[\text{PF}_6]$ 等

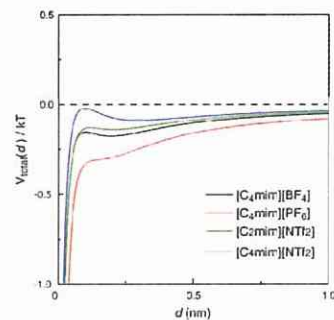


Figure 2-11. イオン液体—シリカ分散系の 2 粒子間 DLVO ポテンシャル曲線 ($R = 6$ nm, $T = 25$ °C)

[NTf₂], [PF₆]をアニオンとするイオン液体はほとんどの場合、水と混ざり合わない。このため、等モル量の Li[NTf₂], Na[PF₆]と[C_nmim]X を水中でイオン交換させると目的のイオン液体が水相から分離する。イオン液体相を繰り返し水で分液洗浄することで、不純物イオン(Li⁺, Na⁺, X⁻等)を取り除く。アルキル鎖が長いカチオンを有する場合の[BF₄], [TfO]も同様の方法で合成できる。

(2) [CF₃SO₃], [BF₄]

[CF₃SO₃], [BF₄]をアニオンとするイオン液体は等モル量の Na[CF₃SO₃], Na[BF₄]と[C_nmim]X を acetone, dichloromethane 中でイオン交換させる。[C_nmim]X は acetone に微溶であり懸濁状態であるが 3 日ほど攪拌することでイオン交換できる。生成した懸濁液中の NaX(溶媒への溶解性の関係で X = Cl⁻が好ましい)を濾過し、溶媒を減圧留去することで目的のイオン液体を得る。[CF₃SO₃], [BF₄]をアニオンとするイオン液体は水と混ざり合う場合が多いが、下記のアニオンと比べると比較的疎水性が高い。このため、イオン液体を dichloromethane に溶解し、少量の水で数回分液操作することで収率を損なうことなく不純物イオン(Li⁺, Na⁺, X⁻等)を取り除くことができる。

(3) [CF₃COO], [NO₃]等

[CF₃COO]をアニオンとするほとんどのイオン液体は(2)で行った dichloromethane/水の分液操作による精製ができない([C_nmim][CF₃COO]は水相に多く分配される)ために Na[CF₃COO]を用いたイオン交換法で高純度のイオン液体を得ることは難しい。そこで、等モル量の Ag[CF₃COO]と[C_nmim]X を水中でイオン交換させる。水に不溶な AgX(水への溶解性が AgI < AgBr < AgCl で X = I⁻が好ましい)をろ過し、水を減圧することで目的のイオン液体を得る。また、微細な AgX はメンブレンフィルターまたは遠心分離で完全に除去する。

(4) [N(CN)₂], [SCN]²⁻¹⁵

[N(CN)₂], [SCN]をアニオンとするイオン液体は等モル量の Ag[N(CN)₂], Ag[SCN]と[C_nmim]X を水中 50 °C 程度でイオン交換させる。この際、Ag[N(CN)₂], Ag[SCN]は予め AgNO₃ と Na[N(CN)₂], Na[SCN]を水中で混ぜ合わせ、ろ過することで調製しておく。Ag[N(CN)₂], Ag[SCN]は水に非常に溶けにくく、懸濁状態であるが、水への溶解性が AgI < AgBr < AgCl < Ag[N(CN)₂], Ag[SCN] であるためにイオン交換が進行する。水に不溶な AgX(水への溶解性が AgI < AgBr < AgCl であるため X = I⁻が好ましい)をろ過し、水を減圧することで目的のイオン液体を得る。微細な AgX はメンブレンフィルターまたは遠心分離で完全に除去する。また、X = I⁻の場合、懸濁状態の Ag 塩が白色から黄色に変化するので反応の進行を確認し易い。

(5) [CH₃SO₃]等その他のアニオン²⁻¹⁶

目的アニオンを含むアルカリ金属塩によるイオン交換法の代わりにプレnstेटド酸を用いてイオン液体を合成する方法が提案されている。等モル量の[C_nmim]X と目的のアニオンを有するプレnstेटド酸を過剰量のアルコール(ethanol, 1-propanol 等)存在下で 100 °C 程度で攪拌する。生成するハロゲン化アルキル(chloroethane, 1-chloropropane 等)を蒸留操作により取り除きながらイオン交換反応が進行する。最終的に未反応のアルコール、生成した水を減圧留去することで目的のイオン液体を得る。

(6) 1,3-dimethylimidazolium-2-carboxylate ([1,3-dimim-2-COO])を用いたイオン液体合成²⁻¹⁷

本研究では行っていないが、[1,3-dimim-2-COO]にプロトン酸を加えることで脱炭酸反応が起こり、[C₁mim]カチオンのイオン液体が合成できる。この方法は非常に簡便且つ、不純物であるハライドを含まない高純度なイオン液体合成法として報告されている。[1,3-dimim-2-COO]は 1-methylimidazole と dimethylcarbonate を methanol 中 120~130 °C (加圧下)で反応させることで得られる。同様に、1-ethylimidazole を用いると 1-ethyl-3-methylimidazolium-2-carboxylate が得られ、[C₂mim]ベースのイオン液体を合成できる。

得られたイオン液体が着色していたり、不純物を取り除けていなかったりする場合には必要に応じて acetone や dichloromethane 等に溶解させ、アルミナカラム、活性炭で精製することができる。この方法を応用し Seddon らは効率の良いイオン液体の脱色・精製法を提案している。²⁻¹⁸

以上の何れかの方法で調製したイオン液体は 70 ~ 100 °C で真空乾燥した。構造同定は ¹H-NMR, ¹⁹F-NMR により行った。また、イオン液体中の水分含有量は Karl-Fischer titration (CA-07, Mitsubishi Chemical)を用いて決定した。不純物ハライド(Cl⁻, Br⁻等)は AgNO₃ 水溶液を用いて確認した。また、(4)で

得たイオン液体の不純物ハライド含有量に関しては、イオンクロマトグラフィー(LC-20ADsp liquid chromatography system (Shimadzu), column (Shodex IC NI-424, Showa Denko), conductivity detector (CDD-10Avp, Shimadzu))によって決定し、 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{SCN}]$ で < 280 ppm, $[\text{C}_4\text{mim}][\text{N}(\text{CN})_2]$ で < 50 ppmであった。

測定サンプル

まず、acetonitrile中にシリカ微粒子を超音波分散し、メンブレンフィルター(0.2 μm pore size)で濾過した。その後、分散液にイオン液体を加え、攪拌後に acetonitrile を完全に減圧留去した。得られたイオン液体-シリカ微粒子分散液は測定前に再度 30 min 程度超音波分散した。

2-3-2 測定

動的光散乱(DLS)

動的光散乱測定は DLS-8000 optical system (Otsuka Electronics Co., Ltd), 10-mW He-Ne レーザー (wavelength: 633 nm)を用いて測定温度を 25 $^{\circ}\text{C}$ として行った。測定角度を 20 $^{\circ}$ ~ 120 $^{\circ}$ の間で変化させ自己相関関数を測定した(25 $^{\circ}\text{C}$)。データは ALV-5000/60X0 correlation system (ALV, Langen)を用いて収集し、得られた自己相関関数から CONTIN 法(ALV)より粒径分布関数を得た。イオン液体シリカコロイド分散液はそれぞれ調製後 12 時間静置した後に測定した。

TEM 観察

TEM 用サンプルは collodion コートした銅グリッド上にイオン液体-シリカ粒子分散液の液滴を滴下し、過剰な分散液をろ紙で取り除くことで調製した。TEM 観察は JEOL JEM-2000FX を用いて加速電圧 80 kV で観察した。

2-3-3 結果・考察

Figure 2-12 にシリカ微粒子($R = 62$ nm)の水, acetonitrile, 各種イオン液体分散液の DLS 測定によって得られた粒径分布関数を示す。水, acetonitrile 分散液は粒子の粒径に対応する流体力学的半径 R_h で狭い分布を示した。これは一般的な静電相互作用によって粒子が一次粒子としてコロイド安定化されているためである。一方、イオン液体分散液の場合、全てのイオン液体で一次粒径よりも大きな R_h 範囲で広い分布を示した。数日後にはシリカ微粒子が完全に沈殿してしまうために DLS による測定はできなかった。つまり、イオン液体中においてシリカ微粒子($R = 62$ nm)は凝集することが確認された。

本研究では TEM 観察によってイオン液体中のミクロスケールでのコロイド分散性を評価することを試みた。一般に TEM をはじめとする電気顕微鏡での観察は高真空チャンバー内に観察対象を置き、非常に大きな電子線を照射するため液体状態のサンプルは観察できない。しかし、イオン液体の場合、蒸気圧がほとんど無く、化学的安定性も高いために観察可能である。最近、Kuwabata らは走査型電子顕微鏡(SEM)によるイオン液体の観察に成功し、イオン液体は電子線照射下においてもチャージアップすることなく観察できることを報告した。²⁻¹⁹ これは、イオン液体が電子顕微鏡観察において、あたかも電子伝導性を示すことを意味する。つまり、絶縁性試料に対してイオン液体が電子顕微鏡観察における可視化剤として利用できることを意味しており、今後、生体試料を含むさまざまな試料を電子顕微鏡で観察する技術につながることを期待される。

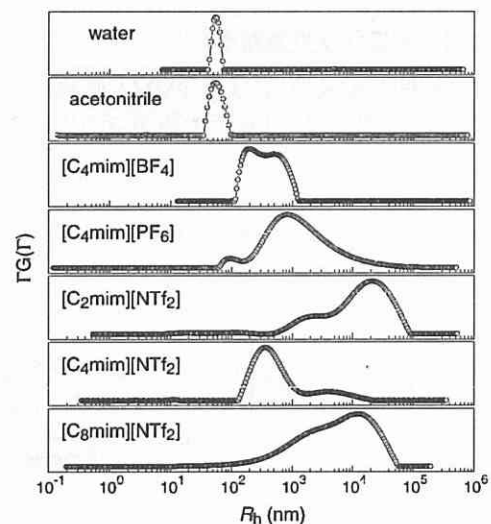


Figure 2-12. 各種シリカコロイド分散液の粒径分布関数。

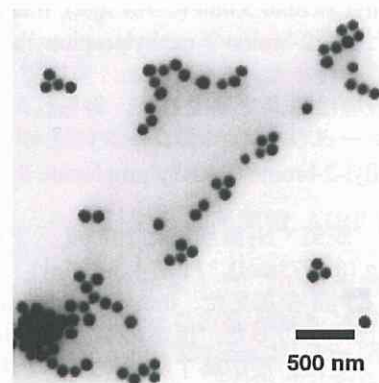


Figure 2-13. $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ 中のシリカ微粒子の分散状態を観察した TEM 写真。

Figure 2-13 に[C₂mim][NTf₂]₂中のシリカ微粒子の分散状態を観察した TEM 写真を示す。灰色の部分が液体状態の[C₂mim][NTf₂]₂である。TEM 写真より、ほとんどのシリカ微粒子はそれぞれ接着状態にあり、大きな凝集体を形成していることが観察された。

DLS 測定及び TEM 観察で得られたように、イオン液体中で R = 60 nm 程度のシリカ微粒子が凝集するという結果は 2-2 で検討した DLVO 理論による見積もり (Figure 2-10) と一致する。つまり、イオン液体中での静電斥力はコロイド安定化にほとんど寄与できないことを強く支持する結果が得られた。

2-4 イオン液体—高分子修飾シリカコロイド分散系

ここでは、イオン液体中における粒子間斥力として高分子による立体反発効果を検討することを目的とした。2-1-4 で述べたように、高分子の関わる粒子間相互作用はその系の選択によって非常に複雑な振る舞いをする。従って、本研究では 2-3 で用いたシリカ微粒子に高分子を化学的に直接修飾する方法で高分子修飾シリカ微粒子を合成した。合成方法としては表面開始原子移動ラジカル重合(ATRP)を用いた。この方法は、固体表面に開始剤を固定化し、そこから高分子を重合させる“grafting from”法の一つであり、固体表面に高密度の高分子を修飾することが可能である。更に、ATRP は様々なビニルモノマーに適用可能であり、リビング的に重合が進行するため高分子の種類や修飾分子量の制御が容易であるといった利点がある。本研究では修飾高分子として poly(methyl methacrylate) (PMMA)を選択した。

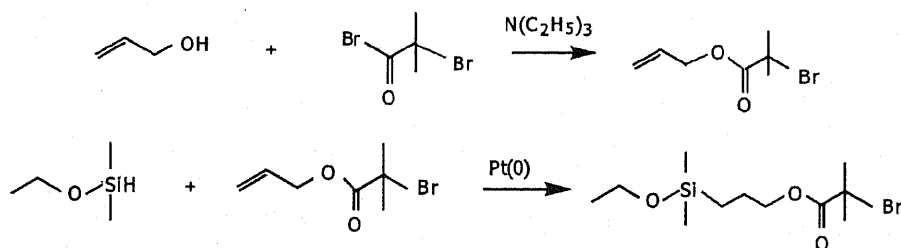
2-4-1 実験に用いた試料

イオン液体

イオン液体は 2-3 と同様のイオン液体を使用した。

PMMA 修飾シリカ微粒子²⁻²⁰

表面開始 ATRP 法による PMMA 修飾シリカ微粒子は(1) ATRP 開始剤の合成、(2) ATRP 開始剤のシリカ微粒子への固定化、(3) 表面開始 ATRP の 3 ステップの操作によって得られる。



Scheme 2-2. ATRP 表面開始剤の合成.

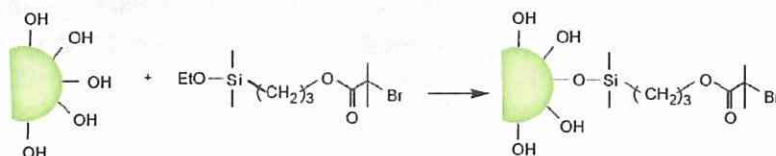
(1) ATRP 表面開始剤の合成 :

脱気・N₂置換した 500 ml 三ツロフラスコを氷浴に浸し、N₂フロー下で dichloromethane 200 ml, allyl alcohol 5.0ml (0.074 mol), triethylamine 10.5 ml (0.075 mol) をシリンジにて加えた。充分氷冷した後、2-bromo-2-methylpropionyl bromide 10 ml (0.105 mol) をゆっくり滴下・攪拌し、エステル化反応を行った。0 °C で 1h, 室温で 15 h ほど反応させた。副生成物であるトリエチルアミン臭化水素酸塩は濾過で除去した。得られた溶液を 100 ml の 2 N HCl aq で 1 回、イオン交換水で 4 回分液し、ロータリーエバポレータによって溶媒を除去した。精製は減圧蒸留(10 mmHg, 64 °C)で行い、allyl-2-bromo-2-methylpropionate を得た。

脱気・N₂置換した 100 ml 三ツロフラスコに N₂フロー下で、allyl-2-bromo-2-methylpropionate 11.9 g (0.0573mol), Pt(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane complex solution in xylene 400 µl, xylene 2.5 ml を加えた。dimethylethoxysilane 10.0 g (0.096 mol) をゆっくり滴下・攪拌し、ヒドロシリル化反応を行った。反応の進行は ¹H-NMR で追跡し、アリル基に対応するピークが消失するまで反応させた。反応終了後、減圧下で未反応 dimethylethoxysilane および溶媒である xylene を除去した。精製は減圧蒸留(2 mmHg, 90 ~ 100 °C)で行い、透明な液体の (3-(2-bromo-2-methyl)propionyloxy)propyldimethylethoxysilane を得た。

(2) ATRP 開始剤のシリカ微粒子への固定化 :

R = 62 nm (KE-P10, Nippon Shokubai Co., Ltd.) もしくは R = 110 nm (KE-W20, Nippon Shokubai Co., Ltd.) のシリカ微粒子 6.0 g を tetrahydrofuran (THF) 中に加えて, 超音波分散させた. その懸濁液を遠心分離し, 上澄みの THF を除去した. 再度 THF に分散させた, シリカ微粒子 THF 懸濁液を 85 °C で加熱・還流した. そこに上記で合成した表面開始剤 1.5 ml をゆっくり滴下・攪拌し, 18 h 程反応させた. 反応後, 懸濁液の遠心分離, THF への再分散を繰り返すことで, 未反応および二量化した開始剤を除去した. 得られた開始剤固定化シリカ微粒子は THF 中に分散させて保存した.

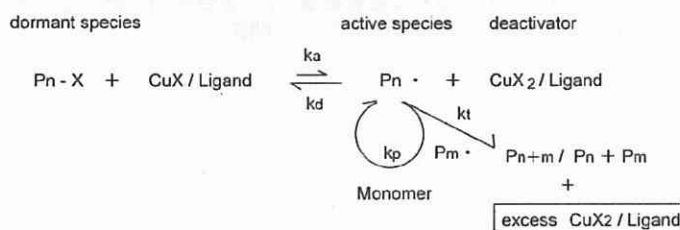


Scheme 2-3. ATRP 表面開始剤のシリカ微粒子への固定化.

(3) 表面開始 ATRP :

最近, 遷移金属錯体を用いたラジカル反応の開発により反応の選択性が向上し, 低分子合成に利用されるようになってきた. 高分子合成においても遷移金属錯体による同様な酸化還元反応を利用することにより, リビングラジカル重合が可能となり, ブロック共重合体や末端官能性ポリマーなどの精密合成に活発に利用されている. これらラジカル反応の精密制御においては, ラジカル濃度を低下させ, ラジカル同士の副反応を制御することが重要である.

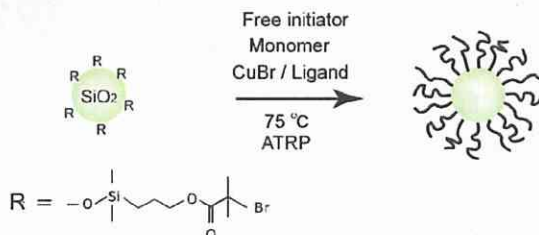
遷移金属錯体を用いた ATRP は, 開始剤末端に存在する炭素-ハロゲン結合に金属錯体が作用することから始まる. 金属の酸化に伴いハロゲンが金属上に移動し, 炭素ラジカルが生成するこ



Scheme 2-3. ATRP の重合メカニズム.

とで, 重合が進行する(Scheme 2-3).

ラジカルの生成過程は可逆的であり, 酸化状態の高い金属は還元され, それに伴いハロゲンが炭素に戻り, 炭素-ハロゲン結合が再生する. すなわち不安定な成長ラジカル種は安定な共有結合種であるドーマント種と速い平衡にあり, この平衡によってポリマーの分子量や分子量分布が



Scheme 2-4. 開始剤固定化シリカ微粒子をマクロイニシエーターとした表面開始 ATRP.

制御される.

開始剤を固定化したシリカ微粒子をマクロイニシエーターとする表面開始 ATRP は上記の Scheme 2-4 に従って行った. 典型的な重合条件および実験操作を以下に示す.

100 ml 三ツ口フラスコに copper (I) bromide 0.03454 g (0.241 mmol) を加えて, 60 °C で減圧乾燥した. サンプル瓶に ATRP 開始剤固定化シリカ微粒子 1.85 g, モノマーである MMA 24.13 g (0.241 mmol), リガンドである 4,4'-dinonyl-2,2'-bipyridine (dNbipy) 0.1856 g (0.454 mmol), free 開始剤として ethyl-2-bromo-2-methylpropionate (EBIB) 3.35 μ l (0.0228 mmol) を加えた. ATRP 開始剤固定化シリカ微粒子を溶液中に均一に超音波分散させた. 室温まで放冷した 100 ml 三ツ口フラスコに, N₂ フロー下で調製した溶液を加えて, 速やかに凍結脱気を 4 回行った. その後, 均一な溶液を得るま

で攪拌し、75 °C のオイルバスに浸し重合を開始した。所定の重合時間の後、氷水にて重合を停止し、得られた重合溶液を大過剰の methanol で再沈殿し、吸引ろ過により生成したポリマーを回収した。得られたポリマーを良溶媒 THF に加えて、遠心分離、THF への再分散を繰り返すことで、PMMA 修飾シリカ微粒子と free 開始剤から生成した free PMMA を分別した。分別したポリマー溶液をそれぞれ再度 methanol で再沈殿し、吸引ろ過によりそれぞれ回収した。その後減圧乾燥を行い、目的の PMMA 修飾シリカ微粒子を得た。

理想的なリビング重合は、迅速な開始反応および成長反応のみからなり、連鎖移動や停止反応などの副反応が起こらない重合である。つまり ATRP が理想なリビング重合で進行した場合、成長反応速度 R_p は、モノマー濃度 $[M]$ 、成長末端濃度 $[R\cdot] =$ 開始剤濃度 $[I]$ 、成長反応の速度定数 k_p の時、 $R_p = k_p[M][R\cdot]$ となる。さらに、 $[I]$ と k_p が一定の時、 $R_p = k'[M]$ ($k' = k_p[R\cdot]$) となり、 R_p はモノマー濃度 $[M]$ の 1 次 に比例することがわかる。 $t = 0$ におけるモノマーの濃度を $[M]_0$ 、ある時刻 t におけるモノマー濃度を $[M]$ と表すと、

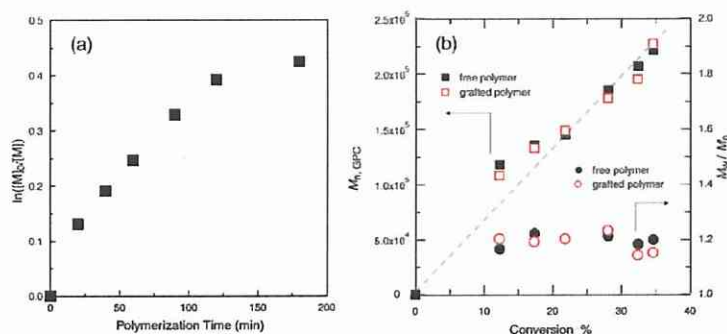


Figure 2-14. PMMA の表面開始 ATRP の典型的な重合結果. (a) 重合時間に対する 1 次キネティックプロット, (b) 数平均分子量(M_n), 分子量分布(M_w/M_n)とコンバージョンとの関係.

反応速度式より $R_p = -d[M]/dt = k'[M]$ であるので、 $\ln([M]_0/[M]) = k't$ が成立する。

ある時間におけるコンバージョンは採取した重合溶液の 1H NMR の MMA および PMMA のピーク面積より算出し、数平均分子量(M_n), 分子量分布(M_w/M_n)は GPC (THF, polystyrene standard)より決定した。修飾 PMMA は PMMA シリカ微粒子を toluene 中に分散させた分散液と HF 水溶液を混合し、シリカ微粒子を除去、再沈殿操作を行うことで得た。Figure 2-14 に本研究で行った典型的な表面開始 ATRP の重合結果を示す。Figure 2-14(a)は反応時間に対して直線的な変化とはならず、反応時間の増加に伴い、 $\ln([M]_0/[M])$ が頭打ちとなる結果が得られた。これは重合開始初期に起こる停止反応の原因であることが指摘されている。²⁻²¹ 重合開始初期において、成長末端ラジカル濃度 $[R\cdot]$ は平衡時に比べて過剰に存在しており、ドーマント側に戻る反応速度が停止反応速度に比べてかなり遅いため重合開始初期に停止反応が中心に起こっていると考えられている。これが重合時間と $\ln([M]_0/[M])$ の間にリニアな関係が成立しなかった一つの原因である。しかし、これらのことは重合開始時に適量の deactivator ($Cu(II)Br_2$ 等) を系中に加えておくことで抑制することが報告されている。²⁻²⁰ (b) このように本研究で行った表面開始 ATRP の重合条件は完全なリビング的重合とは言えないが、Figure 2-14(b)より、比較的狭い分子量分布、比較的良い重合反応率と分子量の関係が得られているため、本条件で得られた PMMA 修飾シリカ微粒子をこれ以降の実験で用いている。

以上の合成を元に得られた開始剤固定化粒子、PMMA 修飾粒子のキャラクタリゼーションは TEM, 熱重量減少測定 (TGA, TG/TDA6200 (Seiko Instruments Inc.), N_2 atmosphere, r.t - 550 °C, heating rate; 10 °C min^{-1})を用いて行った。Figure 2-15 に PMMA 修飾シリカ微粒子の乾燥状態の TEM 写真, Figure 2-16 に TGA による重量減少率を示す。TEM 写真からはシリカ粒子コア周辺に薄い PMMA 膜を観察することができる。さらに、開始剤修飾, PMMA 修飾については未

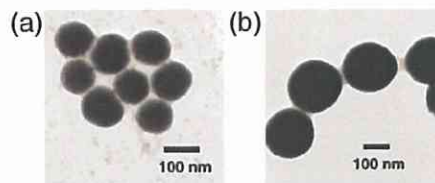


Figure 2-15. PMMA 修飾シリカ微粒子の TEM 写真, (a) $R = 60$ nm, (b) $R = 110$ nm.

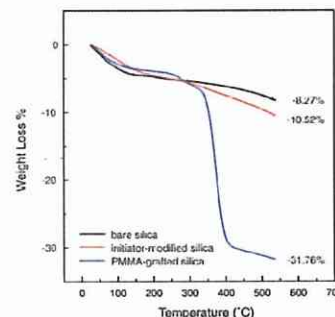


Figure 2-16. $R = 60$ nm をコアとするシリカ微粒子の TGA 測定結果. PMMA 修飾粒子: PMMA graft; $M_n = 53000$, $M_w/M_n = 1.28$.

修飾シリカ微粒子の TGA の重量減少と比較することによっても確認することができた。TGA の重量減少率およびシリカの密度を用いて開始剤修飾密度、PMMA 修飾密度を計算したところ、本研究で行った実験条件下では開始剤修飾密度が約 2.0 molecule/nm²、PMMA 修飾密度が約 0.2 molecule/nm² 程度の高い修飾密度を有するシリカ微粒子が得られることが分かった。これにより、高分子の粒子間の橋架け凝集の効果は防ぐことができる。

測定サンプル

まず、THF 中に PMMA 修飾シリカ微粒子(silica core; R = 62 nm, PMMA graft; M_n = 53000, M_w/M_n = 1.28, graft density = 0.21 chain nm⁻²)を超音波分散し、所定量の各種イオン液体を加えた後、メンブレンフィルター(1 μm pore size)で濾過した。よく攪拌した後に THF を完全に減圧留去した。

2-4-2 測定

動的光散乱

2-3 と同様の操作で行った。粒径分布関数は CONTIN 法より求めた。また、平均流体力学的半径 R_h は DLS 測定より得られた自己相関関数 g₂(t)を g₂(t)-1 = g₁²(t)の関係式を用いて 3 次 cumuland フィッティング(式(2-9))し、平均の decay rate $\bar{\Gamma}$ で得ることで以下のように求められる。²⁻²² 尚、cumuland 法は本系のようなある粒径分布を持つ 1 成分分散系の解析に良く用いられる。典型的なフィッティング結果を

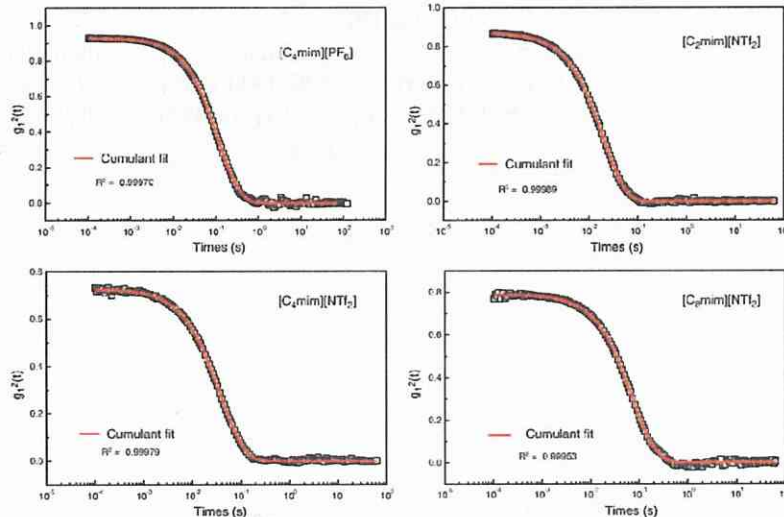


Figure 2-17. Cumuland フィッティングの結果 (θ = 90°, T = 25°C).

Figure 2-17 に示す。

$$g_1(t) = A \exp\left(-\bar{\Gamma}t \left(1 + \frac{\mu_2}{2!}t^2 - \frac{\mu_3}{3!}t^3\right)\right) \quad (2-9)$$

ここで、 $\bar{\Gamma}$ は散乱ベクトル q と散乱粒子の拡散係数 D との間に以下の関係式が成立する。

$$\bar{\Gamma} = q^2 D \quad (2-10)$$

また、散乱ベクトル q は分散媒の屈折率 n 、レーザー波長 λ_0 、散乱角度 θ を用いて以下のように表される。

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin \frac{\theta}{2} \quad (2-11)$$

それぞれの測定角度(20° ~ 120°)で得られた $\bar{\Gamma}$ を q^2 に対して

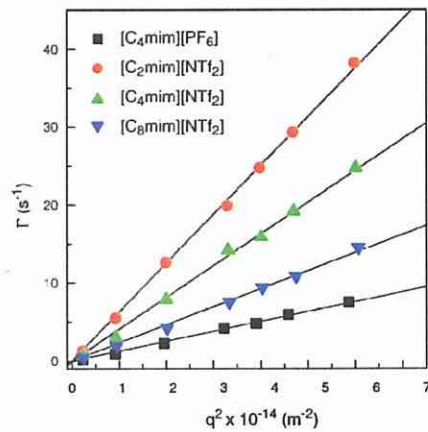


Figure 2-18. $\bar{\Gamma}$ の q^2 に対するプロット。

プロットすることで、その傾きから平均の D を得ることができる。最終的に下記の Stokes-Einstein 式から $D \approx D_0$ を仮定して R_h が得られる。 η は分散媒体の粘度である。

$$R_h = \frac{kT}{6\pi\eta D_0} \quad (2-12)$$

また、式(2-9)の cumulant フィッティングで得られるパラメーター μ_2 は μ_2/Γ^2 の値から分散系の単分散性を議論することができる。一般的に $\mu_2/\Gamma^2 < 0.1$ で単分散な系であると言われる。

TEM 観察

2-3 と同様の操作で行った。

2-4-3 結果・考察

2-1-4 で述べたように高分子被覆コロイド粒子の立体反発効果によるコロイド安定化は修飾高分子の分散媒体との溶解性に影響される。これまでのイオン液体と高分子の溶解性に関する研究から PMMA の溶解性は主にアニオンによって決まり、 $[\text{NTf}_2]$ や $[\text{PF}_6]$ をアニオンとするイオン液体には溶解するが、 $[\text{BF}_4]$ をアニオンとするイオン液体には溶解しないということが分かっている。²⁻²³ 2-3 と同様の条件でイオン液体中において測定した PMMA 修飾シリカ微粒子の DLS, TEM の結果をそれぞれ Figure 2-19, Figure 2-20 に示す。ここで、イオン液体が $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ の場合、乾燥過程において PMMA 粒子が凝集し分散液サンプルを調製することができなかつた。一方、 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$, $[\text{C}_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$ を分散媒体とした場合、DLS では非常に狭い粒径分布関数が得られ、その場 TEM 観察においても PMMA 修飾粒子は均一に単粒子状態で分散していることが観察された。つまり、PMMA 修飾シリカ粒子のイオン液体中にお

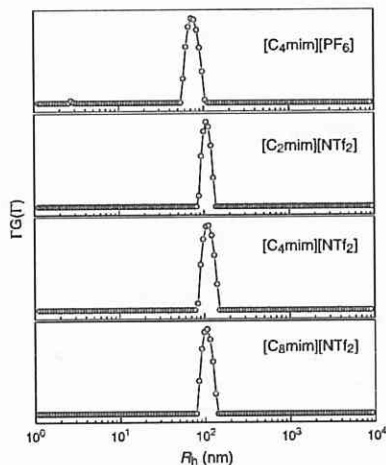


Figure 2-19. イオン液体中における PMMA 修飾シリカ微粒子の粒径分布関数(25 °C).

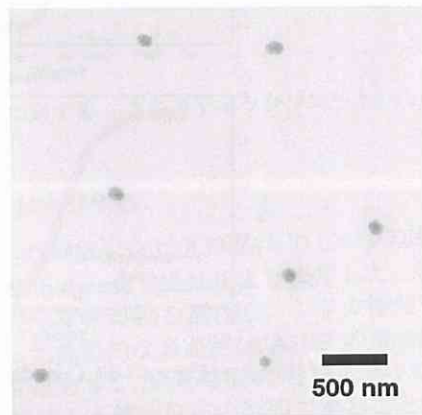


Figure 2-20. $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ 中の PMMA 修飾シリカ微粒子の分散状態を観察した TEM 写真。

るコロイド分散安定性は修飾 PMMA 鎖のイオン液体への溶解性に決定されることが分かった。

コロイド分散安定性のみならず cumulant 法によって得られた平均流体力学的半径 R_h もイオン液体のアニオン構造に影響を受けることがわかった(Table 2-3)。興味深いことに $[\text{C}_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$ 中の R_h はカチオン構造によらずほぼ同等の値となるが、 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ 中では $[\text{C}_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$ 中の R_h よりも小さくなった。これは各種イオン液体中における PMMA のコンフォメーション(膨潤度)がイオン液体のアニオン構造によって変化し、 $[\text{C}_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$ のほうが $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ よりもより良溶媒的性質を示すことを示している。

次に、イオン液体中における PMMA 修飾粒子の立体反発効果によるコロイド安定性について理論的に考察する。2-1-4 で述べたように、高分子の溶解性が支配する立体反発相互作用ポテンシャルは式(2-13)のように表わされる。

$$V_{\text{steric}} \propto \left(\frac{1}{2} - \chi \right) \quad (2-13)$$

また、高分子-溶媒(PMMA-イオン液体)2成分系の χ パラメーターはイオン液体を1成分液体として考えると、イオン液体とPMMAのHildebrand溶解度パラメーター δ と溶媒(イオン液体)のモル体積 V_m より下記の式(14)より見積もることが可能である。²⁻²⁴

$$\chi = \frac{V_m}{RT} (\delta_{\text{polymer}} - \delta_{\text{IL}})^2 \quad (2-14)$$

イオン液体の溶解度パラメーターは近年 McLean, Gordon ら, Lee らによって報告されている値を用いた。^{2-25, 26} PMMA の溶解度パラメーターは $19.2 \text{ MPa}^{0.5}$ を用いた。²⁻²⁷ 式(2-14)を用いて得られた χ パラメーター

Table 2-3. イオン液体中における平均流体力学的半径 R_h と立体反発効果に関する各種パラメーター(25 °C).

ionic liquid (organic solvent)	R_h (nm)	$\delta(\text{MPa})^{0.5}$		V_m^a (L mol ⁻¹)	χ for PMMA in IL	
		ref. (2-25)	ref. (2-26)		ref. (2-25)	ref. (2-26)
[C ₄ mim][BF ₄]		31.6		0.188	11.7	
[C ₄ mim][PF ₆]	69	30.2	29.8	0.208	10.1	9.42
[C ₂ mim][NTf ₂]	107		27.6	0.258		7.33
[C ₄ mim][NTf ₂]	108	25.5	26.7	0.292	4.67	6.62
[C ₈ mim][NTf ₂]	105		25.0	0.360		4.89
(acetone)	102		20.0	0.073		0.018
(toluene)	117		18.3	0.106		0.035
(THF)	109		18.6	0.081		0.011

^a イオン液体(有機溶媒)のモル体積 V_m は分子量と密度から算出した。

ターの値を Table 2-3 にまとめた。

式(2-14)から算出されたイオン液体-PMMA の χ パラメーターは全て 0.5 よりも大きな値を示した。これらの値によると、全てのイオン液体に PMMA は溶解せず、PMMA 修飾粒子は引力的な相互作用を受けて凝集することになる。しかし、これらの見積もりは実際の実験結果(Figure 2-19, Figure 2-20)とは全く異なる結果である。ここで、Hildebrand 溶解度パラメーター δ はその物質の凝集エネルギー即ち蒸発エンタルピー ΔH_v とモル体積 V_m から以下のように定義されるパラメーターである。²⁻²⁸

$$\delta = \sqrt{(\Delta H_v - RT)/V_m} \quad (2-15)$$

また、Hansen によると、全溶解度パラメーターはそれぞれ London 分散力による相互作用($\delta_{\text{dispersion}}$)、静電力等の極性基同士による相互作用($\delta_{\text{electrostatic}}$)、水素結合による相互作用($\delta_{\text{hydrogen bond}}$)の寄与に関する項を含むと考えられている。²⁻²⁹

$$\delta^2 = \delta_{\text{dispersion}}^2 + \delta_{\text{electrostatic}}^2 + \delta_{\text{hydrogen-bond}}^2 \quad (2-16)$$

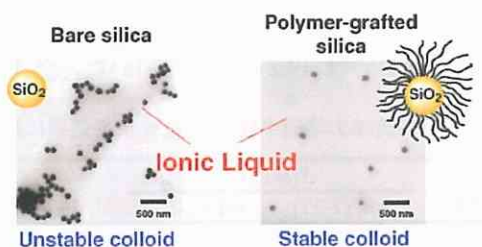
イオン液体の分子性液体との最も大きな違いは分子間に非常に強いクーロン相互作用が働くことである。この強いクーロン相互作用によって蒸気圧がほとんど無い状態、すなわち、大きな蒸発エンタルピー ΔH_v を示す状態となり得る。つまり、Table 2-3 に示したイオン液体の全溶解度パラメーター δ は大きな $\delta_{\text{electrostatic}}$ の項を含み、一般の分子性液体に比べて大きく見積もられている可能性がある。疎水性である PMMA の溶解性は式(2-16)の項の中でも $\delta_{\text{electrostatic}}$ 、 $\delta_{\text{hydrogen bond}}$ にはほとんど関係なく、主に $\delta_{\text{dispersion}}$ に影響を受けると考えられる。このため、Table 2-3 での χ パラメーターを用いた検討と実際の実験結果に違いが生じたと考えられる。

更に、高分子-溶媒の相溶性を議論する Flory-Huggins の χ パラメーター導入は溶媒を1成分と仮定した議論より成り立っている。しかし、イオン液体はカチオン、アニオンの2成分の分子種が一对を成して液体を形成している。イオン液体を1成分液体と仮定し議論したことも Table 2-3 での χ パラメーターを用いた検討と実際の実験結果に違いが生じた原因であると考えられる。最近、イオン液体を2成分液体と仮定し、Flory-Huggins 理論に基づいて低分子種の溶解性を記述する検討が成され、カチオン-アニオン間の反発やイオンサイズの効果によって1成分液体よりもイオン液体が大きな溶解性を示すことが

報告されている。²⁻³⁰

イオン液体-高分子系の相溶性を記述する理論は未だ提出されていないが、本検討では少なくともイオン液体の溶解度パラメーター δ と従来の χ パラメーターを用いた高分子の溶解性の議論はイオン液体-高分子系では適用できないことを示すことができた。

2-5 第2章 まとめ



イオン液体中のコロイド安定性に関して単分散シリカ微粒子をモデルとして議論した。表面が負に帯電したシリカ微粒子の DLVO 理論に基づく 2 粒子間ポテンシャル曲線は各種イオン液体中でシリカ微粒子が凝集することを示した。DLS 測定及びその場 TEM 観察による実験から未修飾のシリカ微粒子が実際の系で凝集体を形成することを確認した。これらの結果より、極限イオン濃厚状態であるイオン液体中では静電斥力によるコロイド安定化は望めないことを示した。さらに、PMMA 修飾シリカ微粒子を表面開始 ATRP によって合成し、イオン液体中における立体反発相互作用によるコロイド安定化に関して検討した。PMMA 修飾粒子は PMMA と相溶性の高いイオン液体中において非常に良いコロイド分散安定性を示すことを DLS 測定、その場 TEM 観察によって確認した。つまり、イオン液体中で安定なコロイド分散系を得るためには静電斥力ではなく、立体反発相互作用を導入することが重要であることを示した。

本章ではシリカ微粒子のコロイド安定性を向上させるために PMMA を修飾することで立体反発効果を導入した。しかし、これまでに検討されているイオン液体-コロイド分散系の中には高分子や界面活性剤等の所謂コロイド安定化剤を系中に導入しなくても安定なコロイド分散系が得られるという報告が多くある。これは 2-1-4 で紹介した溶媒和相互作用が関係している可能性があることを示唆している。イオン液体分子自身がコロイド表面に吸着することによる立体反発効果も報告されているコロイド安定化メカニズムに寄与しているかもしれない。これらのイオン液体に特異的と言える相互作用に関する詳細については 3 章以降で議論する。

2-6 第2章 参考文献

- (2-1) Israelachvili, J. *Intermolecular and Surface Forces* 2nd. edition; Academic Press: San Diego, 1991.
- (2-2) J.N. イスラエルアチヴィリ 著 近藤保, 大島広行 訳 「分子間力と表面力」 1995 朝倉書店
- (2-3) 北原文雄 著 「界面・コロイド化学の基礎」 1994 講談社
- (2-4) (a) Ottewill, R. H.; Walker, T. *Kolloid-Z. Z. Polym.* **1968**, *227*, 108. (b) Raghavan, S. R.; Hou, J.; Baker, G. L.; Khan, S. A. *Langmuir* **2000**, *16*, 1066. (c) Buscall, R.; Ottewill, R. H. *Chapter 5* in Buscall, R.; Comer, T.; Stageman, J. F. ed. *Polymer Colloids*; Elsevier: New York, 1985.
- (2-5) Nashima, T.; Furusawa, K. *Chem. Lett.* **1988**, 1253.
- (2-6) Israelachvili, J.; Wennerström, H. *Nature* **1996**, *379*, 218.
- (2-7) (a) Wakai, C.; Oleinikova, A.; Ott, M.; Weingärtner, H. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 17028. (b) Daguinet, C.; Dyson, P. J.; Krossing, I.; Oleinikova, A.; Slattery, J.; Wakai, C.; Weingärtner, H. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 12682. (c) Stoppa, A.; Hunger, J.; Buchner, R.; Hefter, G.; Thoman, A.; Helm, H. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 4854.
- (2-8) Vincent, B.; Kiraly, Z.; Emmett, S.; Beaver, A. *Colloids Surf.* **1990**, *49*, 121.
- (2-9) Eichenlaub, S.; Chan, C.; Beaudoin, S. P. *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, *248*, 389.
- (2-10) Rajter, R. F.; French, R. H.; Ching, W. Y.; Carter, W. C.; Chiang, Y. M. *J. Appl. Phys.* **2007**, *101*, 054303.
- (2-11) Tokuda, H.; Tsuzuki, S.; Susan, M. A. B. H.; Hayamizu, K.; Watanabe, M. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 19593.
- (2-12) Spange, S.; Simon, F.; Heublein, G.; Jacobasch, H.-J.; Börner, M. *Colloid Polym. Sci.* **1991**, *269*, 173.
- (2-13) Kosmulski, M.; Rosenholm, J. B.; Saneluta, C.; Marczevska-Boczkowska, K. W. *Colloid and Surf. A* **2005**, *267*, 16.
- (2-14) Rollins, J. B.; Fitchett, B. D.; Conboy, J. C. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4990.
- (2-15) (a) MacFarlane, D. R.; Golding, J.; Forsyth, S.; Forsyth, M.; Deacon, G. B. *Chem. Commun.* **2001**, 1430. (b) Pringle, J. M.; Golding, J.; Forsyth, C. M.; Deacon, G. B.; Forsyth, M.; MacFarlane, D. R. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 3475.
- (2-16) Ren, R. X.; Robertson, A. PCT Patent WO/03/051894, 2003.
- (2-17) (a) Ue, M.; Tekeda, M.; Takahashi, T.; Takehara, M. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2002**, *5*, 119A. (b) Holbrey, J. D.; Reichert, W. M.; Tkatchenko, I.; Bouajila, E.; Walter, O.; Tommasi, I.; Rogers, R. D. *Chem. Commun.* **2003**, 28. (c) Smiglak, M.; Holbrey, J. D.; Griffin, S. T.; Reichert, W. M.; Swatoski, R. P.; Katritzky, A. R.; Yang, H.; Zhang, D.; Kirichenko, K.; Rogers, R. D. *Green Chem.* **2007**, *9*, 90.
- (2-18) Earle, M. J.; Gordon, C. M.; Plechkova, N. V.; Seddon, K. R.; Welton, T. *Anal. Chem.* **2007**, *79*, 758.
- (2-19) Kuwabata, S.; Kongkanand, S.; Oyamatsu, D.; Torimoto, T. *Chem. Lett.* **2006**, *35*, 600.
- (2-20) (a) von Werne, T.; Patten, T. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7497. (b) Li, D.; Jones, G. L.; Dunlap, J. R.; Hua, F.; Zhao, B. *Langmuir* **2006**, *22*, 3344.
- (2-21) Fischer, H. *Macromolecules* **1997**, *30*, 5666.
- (2-22) Koppel, D. E. *J. Chem. Phys.* **1972**, *57*, 4814.
- (2-23) (a) Scott, M. P.; Brazel, C. S.; Benton, M. G.; Mays, J. W.; Holbrey, J. D.; Rogers, R. D. *Chem. Commun.* **2002**, 1370. (b) Ma, H.; Wan, X.; Chen, X.; Zhou, Q-F. *Polymer* **2003**, *44*, 5311. (c) Ueki, T.; Watanabe, M. *Chem. Lett.* **2006**, *35*, 964. (d) Winterton, N. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 4281.
- (2-24) Rubinstein, M.; Colby, R. H. *Polymer Physics*; Oxford Univ. Press: Now York, 2003.
- (2-25) Swiderski, K.; McLean, A.; Gordon, C. M.; Vaughan, D. H. *Chem. Commun.* **2004**, 2178.
- (2-26) Lee, S. H.; Lee, S. B. *Chem. Commun.* **2005**, 3469.
- (2-27) Mangaraj, D.; Petra, S.; Rathid, S. *Macromol. Chem.* **1963**, *65*, 39.
- (2-28) Barton, AFM, *Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters*, 2nd edition. CRC Press, 1991.
- (2-29) Hansen, C. M. *J. Paint Techn.* **1967**, *39*, 104.
- (2-30) (a) Aerov, A. A.; Khokhlov, A. R.; Potemkin, I. I. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 16205. (b) Lou, P.; Kang, S.; Ko, K. C.; Lee, J. Y. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 13047.

第3章

イオン液体—粒子分散系ソフトマテリアル

3-1 イオン液体のソフトマテリアル化

序章で述べたようにイオン液体は液体として特異的な物理化学特性を有しているために、ソフトマテリアルの構成成分として非常に有用な物質である。更に、イオン液体を電解質とした電気化学デバイスにおいてイオン液体電解質の固体化は電解質の液漏れによる性能劣化の防止、耐久性向上などの点から重要である。このような観点からイオン液体のソフトマテリアル化は様々な方法で盛んに検討されている。イオン液体ソフトマテリアルを創製する方法として、主に4つのアプローチ(1)イオン液体の高分子化、(2)イオン液体の超分子化、(3)高分子へのイオン液体ドーピング、(4)イオン液体のゲル化がある。

3-1-1 イオン液体の高分子化

イオン液体は、その構造を任意にデザインできる特長を持つ。このため、イオン液体構造中に重合化可能なビニル基などの官能基を容易に導入することができる。重合可能なイオン液体を重合し、高分子化することでイオン液体をソフトマテリアル化することができる。高分子型イオン液体は Figure 3-1 に示すように、様々な高分子構造やそれに伴う機能を有する。

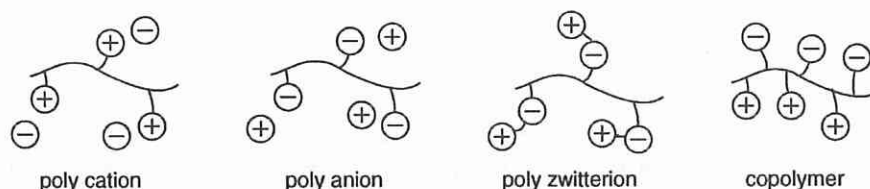


Figure 3-1. イオン液体型高分子の構造.

一般的にイオン液体は高分子化することで、系のガラス転移温度 T_g が高くなり、柔軟性およびイオン伝導率の低下などを引き起こす。Ohno らはイオン液体型高分子側鎖に長鎖アルキル基、ポリオキシエチレン基などを導入し、系の T_g を低下させることで比較的高いイオン伝導性を示すイオン液体型高分子の創製に成功している。³⁻¹

3-1-2 イオン液体の超分子化

イオン液体のカチオン、アニオンの両方を多価の有機イオンの組み合わせとすることでイオン液体構造のネットワークが形成され、これによりイオン液体の流動性を制御することが可能である。Grinstaff らは Figure 3-2 に示すような phosphonium ジカチオン (P^{2+}) と4つのカルボキシル基を有するポルフィリン環 (H_2TPP^{4-}) を組み合わせることでイオン間相互作用による超分子ネットワークの形成に成功している。³⁻²

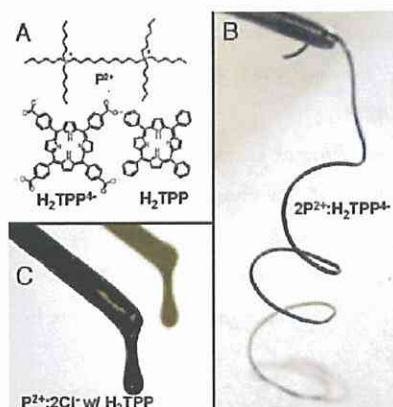


Figure 3-2. イオン液体の超分子構造形成によるソフトマテリアル化。(B) $2P^{2+};H_2TPP^{4-}$ による超分子ファイバー形成。(C) イオン液体 $P^{2+};2Cl^-$ と H_2TPP の組み合わせでは液体状態のままである。(ref. ³⁻² Wathier, M.; Grinstaff, M. W. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 9648. より抜粋)

3-1-3 高分子へのイオン液体のドーピング

イオン液体は低いガラス転移温度 T_g を有するために高分子材料(PMMA, ポリ塩化ビニル)の可塑化剤として用いられることがある。^{3,3} すなわち, 高分子材料に相溶性の高いイオン液体を添加することで系全体の T_g が低下し, イオン液体を含む高分子-イオン液体ソフトマテリアルが得られる。Watanabe らはイオン液体ソフトマテリアルの高分子固体電解質としての重要性にいち早く着目し, 1993 年にポリ(4-ビニルピリジニウム)クロライドにピリジニウムクロライドおよび $AlCl_3$ をドーピングした高イオン伝導率を示す高分子電解質を報告している。^{3,4}

3-1-4 イオン液体のゲル化

イオン液体のゲル化はイオン液体中に少量のゲル化剤を添加することで成し遂げられ, ゲル化剤の添加量を変化させることでその特性を容易に制御することが可能である。イオン液体のゲル化は非常に多くの検討例があるが, 総じてゲル化剤がイオン液体中で三次元ネットワークを形成することでゲル化が起こる。このように系中に大量のイオン液体を含むソフトマテリアルを特に「イオンゲル」と呼ぶ。イオン液体をゲル化させるゲル化剤としては, 単層カーボンナノチューブ^{3,5}, 液晶^{3,6}, 低分子ゲル化剤^{3,7}, シリカネットワーク^{3,8}, 糖脂質二分子膜^{3,9}, ブロックコポリマー^{3,10}, 結晶性のポリフッ化ビニリデン(PVdF)系ポリマー^{3,11}, PMMA ステレオコンプレックス^{3,12}などが報告されている。

イオンゲルはイオン液体と適当なモノマー, 架橋剤を用いた *in situ* 重合によっても作製できる。Noda, Watanabe らは各種イオン液体と各種汎用ビニルモノマーの *in situ* 重合を系統的に行い, イオン液体と高分子の相溶性を調査すると共に, 高イオン伝導率, フィルム形成能, 透明性, 柔軟性を有するイオンゲルを得ることに成功した。^{3,13} 更に, この得られたイオンゲルのイオン伝導性, 熱特性, 力学特性を詳しく調べることで, イオンゲルの上記した特性は高分子網目と相溶するイオン液体が可塑剤, イオン伝導体, 溶媒の役割を全て担うことで成し遂げられることを明らかにした。

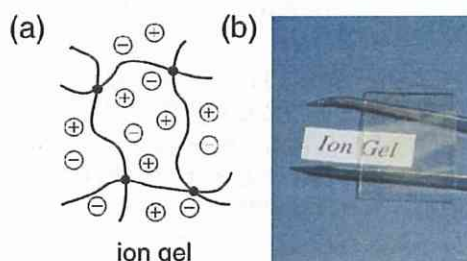


Figure 3-3. イオン液体のゲル化. (a) イオン液体中における各種ゲル化剤によるネットワーク構造形成の模式図. (b) PMMA 架橋網目によるイオンゲル.

3-1-5 機能性イオン液体ソフトマテリアル

イオン液体ソフトマテリアルはイオン液体由来の難揮発性, 難燃性などの機能を有しており, 高真空化, 高温化, 空気中などの特殊環境下で長期的に使用可能なソフトマテリアルとして期待されている。この点を利用し Watanabe ら, Fukushima らはイオンゲル電解質を用いた大気下, 低電圧で駆動可能なソフトアクチュエータを提案した。^{3,14} このアクチュエータは人工筋肉, マニピレータ, 医療用血管カテーテル, マイクロマシンなどへの応用が期待されている。また, Lodge, Frisbie らはイオンゲルを高分子薄膜トランジスタ(TFT)のゲート誘電層として用い, 有機エレクトロニクス分野での実用的応用への可能性を示している。^{3,15} このようなイオン液体ソフトマテリアルへの関心の高まりから, ごく最近, イオン液体ソフトマテリアルに更なる機能を持たせる試みも検討され始めた。イオン液体ソフトマテリアルに対する更なる機能の導入は主にネットワークマトリックスへの機能導入とイオン液体への機能導入に大別される。前者の例として, Ueki, Watanabe らはイオン液体中で温度刺激に対して溶解性を変化させる高分子を見出し, 温度変化にตอบสนองして自身の体積を変化させる感温性イオンゲルへと展開した。水中 32 °C 付近で低温相溶-高温相分離の下限臨界溶液温度(LCST)型相変化を引き起こすことで良く知られる *N*-イソプロピルアクリルアミド(PNIPAm)は $[C_2mim][NTf_2]$ 中で水中とは全く逆の上限臨界溶液温度(UCST)型の相変化を示し, 低温収縮-高温膨潤の温度応答性を示すイオンゲルが作製できる。^{3,16} 更に Ueki, Watanabe らはイオン液体中で LCST 型相挙動を示すポリベンジルメタクリレート(PBnMA)を見出し, 低温収縮-高温膨潤の温度応答性を示すイオンゲルを報告している。^{3,17} 非常に興味深いことに, PBnMA イオンゲルは不連続な体積変化(体積相転

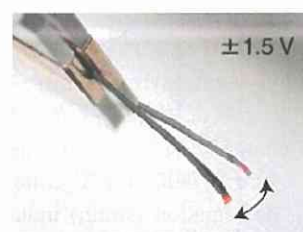


Figure 3-4. 低電圧大気下駆動イオンゲルアクチュエーター.

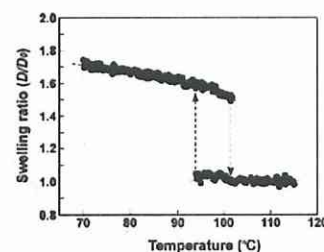


Figure 3-5. PBnMA- $[C_2mim][NTf_2]$ イオンゲルの温度応答性体積相転移. (ref. 3-15 Ueki, T.; Watanabe, M. *Langmuir* 2007, 23, 988 より抜粋)

移)を引き起こし、その転移温度はイオン液体構造、高分子構造によって制御可能であった。また、He, Lodgeらは両末端にイオン液体中で温度応答性相変化を示すトリブロックコポリマー(PNIPAm-*b*-PEO-*b*-PNIPAm)を用いて可逆的に温度応答性ゾルゲル変化を示すイオンゲルを作製した。³⁻¹⁸ Katoらはイオン液体側鎖を有する液晶³⁻¹⁹および液晶性分子-イオン液体コンポジット³⁻²⁰を用いることで、イオン伝導パスが1次元、2次元、3次元とそれぞれ精密に制御されたナノ構造を有するイオン液体ソフトマテリアル創製に成功している。後者のイオン液体ソフトマテリアル中のイオン液体への機能の刷り込みは機能性イオン液体をゲル化することで行われる。Shobukawa, Watanabeらはカチオンにリチウムイオンを有するイオン液体を合成し、それを高分子ゲル化することでリチウムイオンゲルを作製し、リチウム二次電池へ展開した。³⁻²¹ Liらはphosphotungstic acidをポリ2-ヒドロキシエチルメタクリレート(PHEMA)-[C₄mim][BF₄]イオンゲルへ添加し、プロトン伝導性電解質膜として評価している。³⁻²²

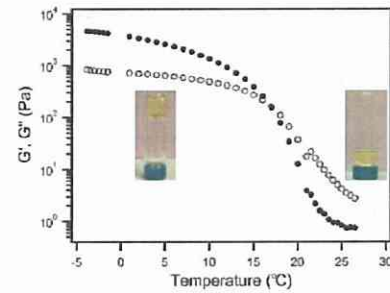


Figure 3-6. イオンゲルの温度応答性ゾルゲル変化. (ref. ³⁻¹⁸ He, Y.; Lodge, T. P. *Chem. Commun.* 2007, 2732 より抜粋)

3-2 コロイド粒子を添加した固体電解質

序章で述べたように、液体へのコロイド微粒子の添加は増粘、ゲル化、チキソトロピーなど様々な機械的特性変化を与えるため電気化学デバイス用の電解質系に関しても広く用いられている。更に、機械的特性向上以外にも、Scrosatiらのポリエチレンオキシド(PEO)-Li塩系の高分子固体電解質への無機酸化物ナノ粒子添加によるイオン伝導性の向上に関する報告³⁻²³に端を発し、高分子系をはじめとする固体電解質へのコロイド粒子の添加による電解質の機能性向上に関する検討例は様々な報告がある。Khanらは分子量数百程度の低分子量のPEO-Li塩電解質へシリカナノ粒子やヘクトライト等の粘土鉱物を添加し、その添加コロイド種や粒子添加量によるレオロジー挙動、イオン伝導性の変化を系統的に評価している。³⁻²⁴ 更にKhanらはPEO-Li塩系電解質にシリカナノ粒子を添加することでリチウム二次電池系におけるLi電極-電解質界面での界面安定化及びサイクル特性の向上³⁻²⁵やリチウムデンドライドの発生、成長の抑制³⁻²⁶を報告している。

また近年、イオン液体系電解質へのナノ粒子添加による機能性向上の報告も幾つか見られる。Forsythらはイオン液体類似構造を持ち、プラスチック結晶としての性質を示す[C₂mpyr][NTf₂] ([C₂mpyr]: *N*-methyl-*N*-ethylpyrrolidinium)へのシリカナノ粒子添加に伴うイオン伝導性の劇的な(数十倍)向上を報告した。³⁻²⁷ 一般に固体電解質におけるナノ粒子添加によるイオン伝導性の向上を説明するモデルとしてspace charge効果³⁻²⁸とdeformation induced defect効果³⁻²⁹がそれぞれ提案されているが、Forsythらはシリカナノ粒子添加によって[C₂mpyr][NTf₂]中に歪みが生じるため欠陥サイズと欠陥濃度が増加することを見出し、deformation (strain) induced defect効果によってイオン伝導性が向上していることを示した。Grätzelらはイオン液体電解質にシリカナノ粒子を添加したゲル状電解質を用いて液体電解質を用いた場合と遜色ない高性能の色素増感太陽電池を報告した。³⁻³⁰ 他の研究グループも同様の系で色素増感太陽電池電解質へのナノ粒子添加の有効性を報告している。³⁻³¹ 更にKatakabe, Watanabeらは色素増感太陽電池系イオン液体電解質中へシリカナノ粒子を添加することでヨウ素レドックスカップル(I₃⁻)の拡散係数上昇と界面電子移動抵抗の低下を引き起こすことを見出した。

³⁻³² これはI₃⁻がシリカナノ粒子表面で高濃度に凝縮され局所的なI₃⁻濃度が増大するために起こると考えられている。Honmaらはプロトン性イオン液体にシリカナノ粒子を添加した場合、高温でも安定で、かつ液体並みのイオン伝導率を示す固体電解質が得られることを見出し、その固体電解質を燃料電池発電へ応用した。³⁻³³ この場合の高イオン伝導はシリカナノ粒子間のナノ空間にイオン液体電解質が束縛されることで引き起こされると述べている。このようにイオン液体電解質へコロイドナノ粒子を添加した場合においても、固体電解質としての機能向上が期待できる。粒子添加に伴うイオン輸送の向上はイオン液体-ナノ粒子界面の作り出す界面構造が重要な要因であると考えられるが、この特異的なイオン輸送メカニズムに対する明確な答えを提示した研究例は未だない。

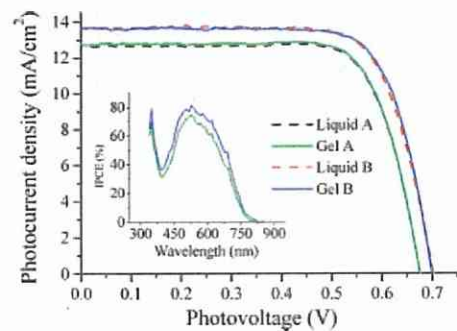


Figure 3-7. シリカナノ粒子添加によってゲル化した電解質を用いた色素増感太陽電池の*I-V*カーブ. (ref 3-30 Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Comte, P.; Exnar, I.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 1166より抜粋)

3-3 イオン液体—シリカ粒子から成るナノコンポジットイオンゲル

上記したようにイオン液体にナノ粒子を添加した検討例³⁻²⁷⁻³³は幾つか報告されているが、それらは電解質としてのイオン輸送性評価にとどまっておき、ゲル化メカニズム、粘弾特性、イオン輸送およびマイクロ構造の相関について詳しく調べた研究例は報告されていない。そこで本研究ではシリカナノ粒子を[C₂mim][NTf₂]に添加して形成されるイオンゲル(ナノコンポジットイオンゲルと呼ぶ)の上記項目について詳しく調べることを目的とした。更に、第2章で議論したシリカ粒子間の相互作用を基に、ナノコンポジットイオンゲル中のシリカ粒子間の相互作用と凝集構造の関係についても検討した。

3-3-1 用いた試料及び測定法

シリカ微粒子

平均一次粒子半径が $R = 6 \text{ nm}$ で、表面官能基としてシラノール基を有する親水性フェュームドシリカ (Aerosil 200, Nippon Aerosil Co., Ltd.), $R = 150 \text{ nm}$ の単分散シリカ微粒子(KE-P30, Nippon Shokubai Co., Ltd.)はそれぞれ使用前に $120 \text{ }^\circ\text{C}$ で減圧乾燥し、アルゴン雰囲気下のグローブボックスに保管した。

イオン液体

2-3 で調製、精製した[C₂mim][NTf₂]を用いた。

測定サンプル

所定量のシリカ微粒子をグローブボックス内で測り取った後、イオン液体を加え、自転公転式コンディショニングミキサー(AR-250, THINKY, Tokyo)を用いて機械的にイオン液体中へ均一分散させた(攪拌 10 min , 脱泡 3 min)。調製したサンプルは各測定前に減圧下 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ で1晩程度乾燥した。

イオン伝導率測定

イオン伝導率は複素インピーダンス法により評価した。マルチポテンショスタット(VMP2, Princeton Applied Research)を用い、周波数範囲 1 Hz から 500 kHz , 振幅 10 mV で測定を行った。鏡面処理したステンレス電極セル中に測定サンプルを入れ、温度制御しながら測定した。セル定数 K_{cell} は 0.1 M KCl 標準水溶液のイオン伝導率($\sigma = 12.853 \text{ mS cm}^{-1}$ at $25 \text{ }^\circ\text{C}$)を用い、 $K_{\text{cell}} = \sigma \times R$ (R : 溶液の抵抗)の関係より決定した。

自己拡散係数測定

磁場勾配NMR法 (Pulsed-Field-Gradient Spin-Echo NMR: PGSE-NMR)によるナノコンポジットイオンゲル中のイオン液体の自己拡散係数の測定³⁻³⁴は、JNM-AL400 (JEOL)を本体として、磁場勾配プローブ (JEOL)と電流アンプを用いたシステムで行った。傾斜磁場パルスにはSin波を用いた(最大で 12 Tm^{-1} 以上)。測定にはFigure 3-8に示した T_2 (スピン—スピン緩和時間)測定用のspin-echo法 (Hahnのパルス系列)に2つの等価な傾斜磁場パルスを挿入することによって構成された、最も基本的なパルス系列を用いた。ここで g は傾斜磁場パルス強度、 δ は傾斜磁場パルスの照射時間、 Δ は傾斜磁場パルスの照射間隔であり、 Δ の間に空間的に移動する距離をNMRシグナルの減衰として観測することになる。このエコーシグナル(E)はStejskal-Tannerの式(sin wave)³⁻³⁵

$$\ln(E) = \ln(S/S_{g=0}) = -\gamma^2 g^2 D \delta^2 (4\Delta - \delta) / \pi^2 \quad (3-1)$$

により自己拡散係数と関係付けられる。ここで γ は核磁気回転比、 D は自己拡散係数である。本測定においては g と Δ ($\Delta = 50 \text{ ms}$ or 80 ms)を一定として δ を変化させながらシグナルの減衰を観測した。積算間隔は1回のパルス系列で十分に緩和する時間 ($> 5T_1$)をとった。尚、磁場勾配強度は H_2O ($30 \text{ }^\circ\text{C}$; $2.45 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)を用いて校正を行った。また、カチオンおよびアニオン拡散係数の検出には ^1H (399.7 MHz)および ^{19}F (376.1 MHz)をそれぞれ用いた。測定温度は $30 \text{ }^\circ\text{C}$ とし、各温度において熱的に安定するよう少なくとも30分静置した。測定サンプルはグローブボックス中でPGSE-NMR専用NMR管(BMS-005J, Shigemi)中に底から 5 mm の高さになるように入れ、密封した。ゲル状サンプルはNMR管に非常に封入しづらいが、少量ずつ繰り返し内管で押し込む、もしくはマイルドに遠心分離 (3000 rpm 程度)することで封入することが可能であった。

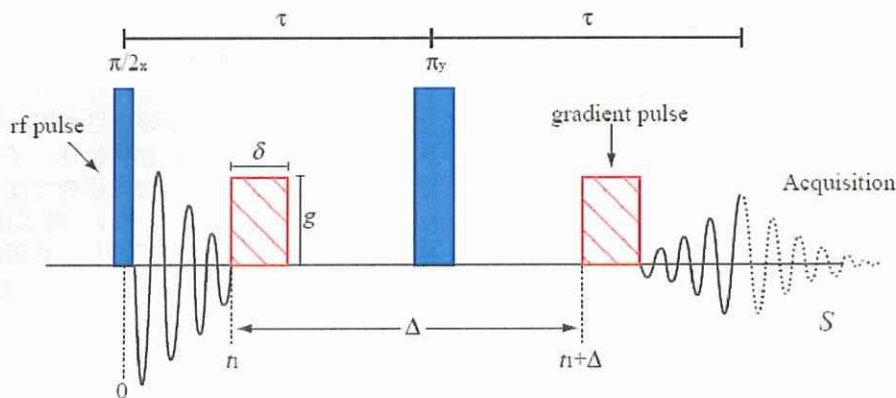


Figure 3-8. PGSE-NMR 法で用いたパルスシーケンス.

レオロジー測定

粘弾挙動はレオメーター(Physica MCR301, Anton Paar)を用いて乾燥空気下, 25 °Cにて行った. 測定治具は2種類のコーンプレート($d = 25$ mm, cone angle = 2°; $d = 50$ mm, cone angle = 1°), 及びパラレルプレート($d = 25$ mm)を用いた. 歪み分散測定, 周波数分散測定などの動的測定を行う場合はレオメーターへのサンプル導入などにおいて発生するせん断履歴を消し, サンプルを平衡状態として測定するために, 一定のプリシエアをせん断速度 1 s^{-1} の条件で 60 s 印加し, その後 120 s 静置するステップを毎測定ごとに行った. また, 周波数分散測定をする場合, 測定前に歪み分散測定を行い, 系の線形応答領域を予め決定した後に, その線形応答領域内の一定歪みで周波数分散測定を行った.

静的光散乱測定

静的光散乱測定は DLS-8000 optical system (Otsuka Electronics, 10 mW He-Ne laser at a wavelength of 633 nm)を用いて行った. 各測定角度($10^\circ \sim 120^\circ$, 1° ごと)における散乱光強度の時間平均を記録した.

TEM 観察

試料の TEM 観察は第 2 章 2-3-2 と同様の操作で行った.

3-3-2 イオン液体[C₂mim][NTf₂]のゲル化

まず, [C₂mim][NTf₂]にシリカナノ粒子 Aerosil 200 ($R = 6$ nm)を添加した場合の変化の様子を Figure 3-9 に示す. 1 wt%添加では系のゲル化は起こらないが, 3 wt%以上の添加でゲル化することが分かった. 更に Aerosil 200 の濃度を増加させると次第にゲルが硬くなり, 15 wt%ではパウダー状のナノコンポジットイオンゲルが得られた.

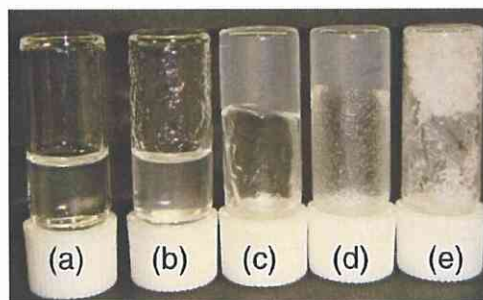


Figure 3-9. ナノコンポジットイオンゲルのシリカ微粒子添加に伴う外観変化.
(a) 0 wt%, (b) 1 wt%, (c) 3 wt%, (d) 5 wt%, (e) 15 wt%.

ゲル化に関する詳細を得るため, 粒子濃度を変化させレオロジー測定を行った. Figure 3-10 に [C₂mim][NTf₂]-Aerosil 分散系のフローカーブ(viscosity [Pas] vs. shear rate [s^{-1}])を示す. イオン液体 [C₂mim][NTf₂] (0 wt%)のみの場合, せん断速度の変化に対して粘度は一定であり変化しない. つまり, [C₂mim][NTf₂]はニュートン性液体としての性質を示すことが分かる. また, 測定された粘度は 32.6 mPas (25 °C)であり, 報告されている[C₂mim][NTf₂]の粘度の値³⁻³⁶と一致した. 一方, [C₂mim][NTf₂]にシ

リカナノ粒子を添加した分散系はせん断速度の上昇に従って粘度が低下する現象が見られた。このような挙動は shear thinning と呼ばれ、多くの水・有機溶媒を分散媒としたコロイド分散系で見られる。

shear thinning 現象の物理的起源は分散系中の「大きな」分子、すなわちコロイド粒子の構造緩和時間 τ_R ($\tau_R \approx R^2/D$, R : 粒子半径, D : 拡散係数)とせん断速度との関係に起因する。³⁻³⁷ 流体はせん断流動下に置かれると平衡状態からそのミクロな構造を変化させるが、一般の液体(小さな分子からなる液体)の場合、測定可能なせん断速度はその分子の構造緩和速度 ($\tau_R^{-1} \approx 10^{11} \text{ s}^{-1}$)に比べて非常に小さい。このため液体粘度はせん断速度に依存しないニュートンの挙動となる。一方、コロイド粒子はサイズが大きいため構造緩和速度 ($\tau_R^{-1} \approx 10^2 \text{ s}^{-1}$)が遅く、せん断速度の測定範囲内になり得る。このために shear thinning をはじめ様々な非ニュートンの挙動を示す。また、特に顕著な shear thinning 挙動はコロイド凝集によって生じる粒子間の物理的結合がせん断によって破壊されることによっても起こりうる。最近、イオン液体 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{EtSO}_4]$ (EtSO_4 ; ethylsulfate)中にヘマタイトナノ粒子(Fe_2O_3)を分散させた系においても shear thinning が報告されている。³⁻³⁸

4 wt%以上添加した系において、低せん断速度側で傾き-1を持つ、べき乗則に従った粘度の低下が明確に確認できる (Figure 3-10)。このようなレオロジー応答は降伏応力を持つネットワーク構造が系中に形成されていることを示唆する結果である。より詳細なレオロジー挙動を調査するために周波数分散測定 (G' , G'' [Pa] vs. angular frequency [rad s^{-1}])を行った。線形応答領域内の一定歪みで測定した動的測定の結果を Figure 3-11 に示す。粒子濃度が 1 wt%の場合、貯蔵弾性率 G' は損失弾性率 G'' よりも全ての測定周波数範囲で小さく、 G' , G'' 共に周波数依存性を示した。すなわち、これは流動性を持つ系の特徴的応答であることを示している。2 wt%ではより複雑な応答を示した。高周波数領域において G' , G'' のクロスオーバーが観測されるが、低周波数領域になるにつれて G' は G'' より大きくなり、周波数依存性の無い応答を示すようになる。3 wt%以上の粒子濃度では G' は G'' よりも非常に大きな値を示し、測定周波数範囲で周波数依存性も無い。このため、 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ に対して 2~3 wt%以上の Aerosil 200 を添加した分散系は固体的性質を示し、ゲル状態であると結論付けられる。

粒子添加に伴う液体のゲル化は添加する粒子サイズにも影響されるため、粒径の大きなシリカ微粒子 (KE-P 30, $R = 150 \text{ nm}$)を用いて粒子サイズの $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ のゲル化に及ぼす影響についても検討した。 $R = 150 \text{ nm}$ のシリカ微粒子を用いた場合、粒子濃度 20 wt%でも $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ のゲル化は見られず、粒子の沈殿のみが観察された。しかし、粒子濃度を 40 wt%に増加させるとゲル化が確認できた。以上の結果より、粒子サイズを大きくすると、ゲル化に必要な粒子濃度が増加することが実験的に確認できた。



Figure 3-12. サイズの大きなシリカ微粒子を $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ に添加した時の外観変化。

更に、ゲル化が起こる粒子の臨界体積分率 ϕ_c は粒子半径 R と重力の効果を考慮し、理論的に検討されている。³⁻³⁹ 粒子濃度が ϕ_c 以下ではゲル化は起こらず粒子は沈殿するが、 ϕ_c 以上ではゲル化が起こる。

$$\phi_c \approx \left(\frac{4\pi\Delta\rho g R^4}{3kT} \right)^{(3-d_f)/(1+d_f)} \quad (3-2)$$

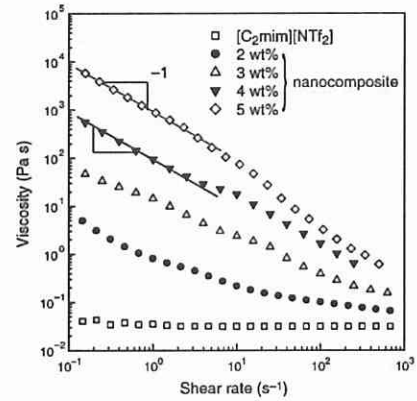


Figure 3-10. $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ -Aerosil 分散系の粘度のせん断速度依存性(フローカーブ)。

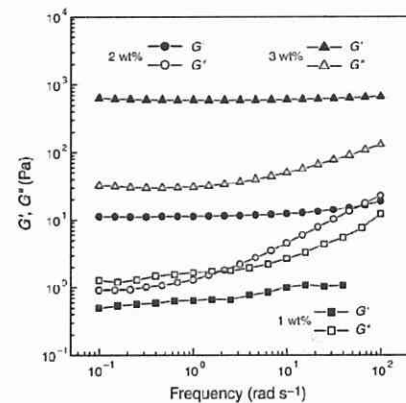


Figure 3-11. $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ -Aerosil 分散系の周波数分散測定結果。

ここで、 $\Delta\rho$: 粒子と分散媒間の密度差, g : 重力加速度, d_f : フラクタル次元である. d_f については後述するが, $d_f = 2.1$, $T = 25^\circ\text{C}$ として式(3-2)より臨界体積分率 ϕ_c を計算すると, $R = 6\text{ nm}$ のシリカ粒子(Aerosil 200)の場合, $\phi_c = 0.004$ (0.6 wt%), $R = 150\text{ nm}$ のシリカ粒子(KE-P 30)の場合, $\phi_c = 0.18$ (24 wt%)となった. 実験で求められたゲル化濃度は式(3-2)より求めた値よりも大きな値となったが, 粒子サイズのゲル化に対する影響は理論, 実験共に同様の傾向が得られた.

3-2で紹介したPMMA イオンゲル³⁻¹³はゲル化させるために6~10 wt%程度のPMMA 架橋高分子網目を必要とする. 一方, 本研究におけるシリカナノ粒子(Aerosil 200)を用いたナノコンポジットイオンゲルは2~3 wt%の粒子添加でゲル化が可能であり, 以前に報告されたPMMA イオンゲルよりも非常に少ないゲル化剤で自己支持性のあるイオンゲルが得られることが分かった.

3-3-2 イオン輸送特性

固体電解質としての特性を評価するために, ナノコンポジットイオンゲルのイオン輸送特性を以前に報告されているPMMA イオンゲル³⁻¹³と比較することで評価した. 粒子濃度を变化させたナノコンポジットイオンゲルのイオン伝導率の温度依存性の結果を[C₂mim][NTf₂]³⁻³⁶とPMMA イオンゲルのイオン伝導率の値と共に Figure 3-13 に示す.

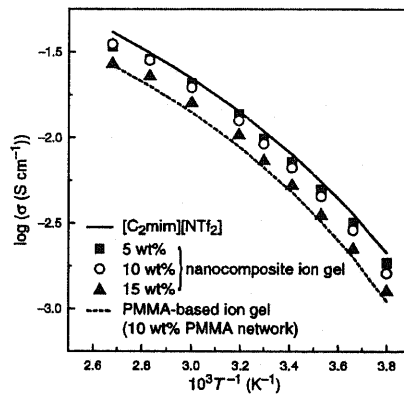


Figure 3-13. ナノコンポジットイオンゲルのイオン伝導率の温度依存性.

比較対象として最もイオン伝導性の高いPMMA イオンゲル(10 wt% PMMA network)を用いたが, 全ての温度範囲, 全ての粒子濃度範囲においてナノコンポジットイオンゲルはPMMA イオンゲルよりも高いイオン伝導率を示した. 5 wt%程度の低粒子濃度においては, 擬固体化しているにも関わらず, 液体状態の[C₂mim][NTf₂]と同等であり, 30 °Cで約 10^{-2} Scm^{-1} の高いイオン伝導率を示した. Figure 3-14 にPGSE-NMR法によって測定した各イオンの自己拡散係数の温度依存性を示す. イオン伝導率の場合と同様, [C₂mim][NTf₂]³⁻³⁶とPMMA イオンゲル³⁻¹³の報告値を比較対象とした.

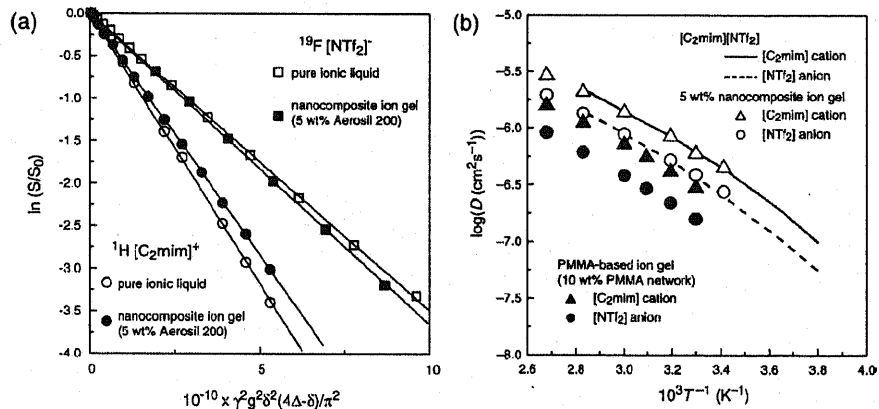


Figure 3-14. (a) 典型的な拡散係数測定結果 (30 °C), (b) ナノコンポジットイオンゲル中の各イオンの自己拡散係数の温度依存性.

Figure 3-14 から分かるように[C₂mim][NTf₂]やPMMA イオンゲルと同様に, ナノコンポジットイオンゲル中における[C₂mim]カチオンの拡散係数は[NTf₂]アニオンの拡散係数よりも大きく値となった. また,

5 wt% ナノコンポジットイオンゲル中では $[C_2mim]$ カチオン, $[NTf_2]$ アニオン共に PMMA イオンゲルよりも大きな拡散係数を示し, $[C_2mim][NTf_2]$ と同等の拡散係数を示すことを確認した. 以上のことより, ナノコンポジットイオンゲル中のイオン輸送はゲル化に必要なシリカマトリックスにほとんど影響を受けないことが分かった. この詳細については後述する. シリカ粒子濃度依存性のイオン輸送特性を Figure 3-15 にまとめた. Figure 3-15(b) に関しては, 各粒子濃度のナノコンポジットイオンゲル中の拡散係数 D_g を $[C_2mim][NTf_2]$ の拡散係数 D_0 で規格化した値 D_g/D_0 を用いた.

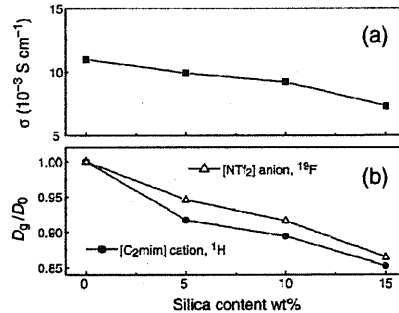


Figure 3-15. ナノコンポジットイオンゲルのイオン輸送特性に粒子濃度依存性(30 °C).

Figure 3-15 も明らかなように, イオン伝導率はオーダーで変化することは無く, シリカ粒子添加はイオン伝導率にほとんど影響を及ぼさないとと言える. 若干のイオン輸送特性の低下はシリカマトリックスによる障害効果(obstruction)であると考えられる.

ここで, PMMA イオンゲルと比較してナノコンポジットイオンゲル中で見られた高いイオン輸送性の要因について考察する. 一般に物質の導電率 σ は単位体積あたりのキャリアー数 N , キャリアーの電気量 Q , キャリアーの移動度 u に比例する.

$$\sigma = \sum_i N_i Q_i u_i \quad (3-3)$$

イオン液体及びイオンゲル中のイオン伝導の場合, N はイオン濃度, u はイオンの拡散係数に関する. 上記したように, ナノコンポジットイオンゲルは PMMA イオンゲルに比べて非常に少ないシリカ粒子添加量でゲル化できるために系中のイオン濃度のゲル化に伴う減少は最小限にとどめられる. また, ゲル中のイオンの拡散係数はゲル化マトリックスとの相互作用およびマトリックスによる障害効果によって影響を受ける. PMMA イオンゲルの場合, $[C_2mim][NTf_2]$ と PMMA 網目は相溶しているために PMMA 網目と $[C_2mim][NTf_2]$ の間には少なからずとも引力的な相互作用があり, これがイオンの拡散係数を小さくする可能性がある. 一方, ナノコンポジットイオンゲルを形成するシリカ粒子は $[C_2mim][NTf_2]$ と相溶することなく, マクロに相分離した 2 相状態にあるため $[C_2mim][NTf_2]$ との引力的な相互作用は PMMA イオンゲルに比べて小さいと考えられる. このような場合, イオン輸送はシリカマトリックスの存在による障害効果のみと考えることができるため, ゲル化に伴うイオンの拡散係数の減少も非常に小さくなる. このことはゲル中の拡散係数も高い値を示したままであることから明らかである(Figure 3-15(b)). すなわち, ナノコンポジットイオンゲルで見られた高いイオン輸送特性はゲル中の高いイオン濃度と高いイオン移動によって成し遂げられる.

興味深いことにナノコンポジットイオンゲルのシリカ粒子添加量増加に伴う拡散係数の減少の割合 D_g/D_0 は $[NTf_2]$ アニオンに比べて $[C_2mim]$ カチオンの方が大きくなった(Figure 3-15(b)). これはシリカ表面と $[C_2mim]$ カチオンの相互作用が $[NTf_2]$ アニオンよりも大きいことを示唆している. 最近, イミダゾリウム系イオン液体-シリカ表面の和周波発生スペクトル測定からイミダゾリウムカチオンがシリカ表面に存在することが報告されている.³⁻⁴⁰ 通常, シリカ表面は負に帯電するため, 表面負電荷-カチオン間の相互作用がこのような結果が得られた一つの要因であると考えられる. また, 表面シラノール基は水素結合を形成する官能基としても知られており, 表面シラノール-カチオン間の水素結合も関係している可能性があるがシリカ表面-イオン間でどのような相互作用が働いているかは未だ不明である. 一方で, PMMA イオンゲルに対して同様の検討を行った場合, $[NTf_2]$ アニオンの方が $[C_2mim]$ カチオンよりも拡散係数減少の割合が大きく, $[NTf_2]$ アニオンがより選択的に PMMA 網目と相互作用していることが報告されている.³⁻¹³ このようなシリカ, PMMA のゲル化マトリックスの違いによるマトリックス-イオン間相互作用の違いも非常に興味深い. ネットワークマトリックス-イオン間の相互作用を巧く制御できればカチオン輸率, アニオン輸率のどちらか一方が高い選択的イオン輸送が可能となると考えられる.

3-3-3 粘弾性

ナノコンポジットイオンゲルのレオロジー応答挙動と粘弾性を調べるために、各粒子濃度において動的せん断測定(歪み分散測定, 周波数分散測定)を行った。Figure 3-16に G' , G'' を歪みに対してプロットした結果を示す。

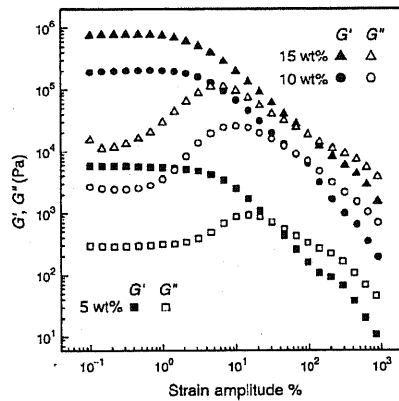


Figure 3-16. ナノコンポジットイオンゲルの歪み分散測定の結果. 測定周波数:1 Hz.

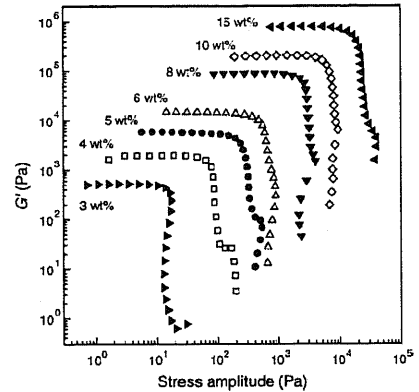


Figure 3-17. ナノコンポジットイオンゲルの応力に対する G' の変化. 測定周波数:1 Hz.

線形応答を示す歪み領域内では G' が G'' よりも大きいですが、歪みが大きくなると固体的性質 ($G' > G''$) から液体的性質 ($G' < G''$) へ転移する現象が見られた。これはナノコンポジットイオンゲルが擬塑性流体として振舞うことを意味し、せん断印加によってゾル-ゲル転移を引き起こすことを示している。同様のデータを横軸に応力を取りプロットした結果を Figure 3-17 に示す。全てのサンプルで歪みに対して2段階の G' の減少が観測された。これらの結果は2種類の降伏応力の存在を示唆している。1段階目の降伏応力はゲル中全体に広がったシリカネットワークが破壊されることによるものであり、2段階目の降伏応力は破壊されたネットワークのクラスター構造がさらに破壊されることに起因すると考えられる。本研究ではナノコンポジットイオンゲルの降伏応力 τ_y を1段階目の降伏応力とした。また、Figure 3-17 から G' の平坦部の値で見積もられるゲルの弾性率 G_p 及び降伏応力 τ_y はシリカ粒子濃度増加に伴って大きく増加し、15 wt%では 10^6 Paにも達した。

ここで、コロイド粒子の凝集によって得られる物理ゲルの弾性率 G_p は粒子の体積分率 ϕ との間にべき乗則が成り立つことが知られている。³⁻⁴¹

$$G_p \propto \phi^n \quad (3-4)$$

Figure 3-18 に示すように本研究のナノコンポジットイオンゲルでもゲルの弾性率 G_p 、降伏応力 τ_y と粒子の体積分率との間に式(3-4)に従う良い相関が得られることがわかった。[C₂mim][NTf₂]-Aerosil 200 ナノコンポジットイオンゲルの場合、ゲル弾性率 G_p で $n = 4.65$ 、降伏応力 τ_y で $n = 4.53$ であった。このように、ナノコンポジットイオンゲルの機械特性はシリカ粒子添加量を調整することで3桁以上のオーダー範囲で精密に制御することが可能である。一方で、全てのナノコンポジットイオンゲルは十分なせん断印加条件において流動性を示し、材料としてのハンドリング、加工の点で有利な特徴を示す。このような特性は印刷技術を用いた電気化学デバイスの作製において非常に重要であると考えられる。

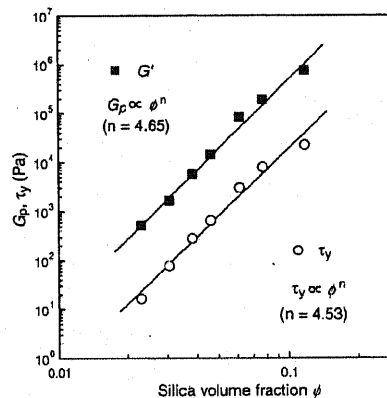


Figure 3-18. ナノコンポジットイオンゲルの弾性率 G_p 、降伏応力 τ_y の粒子濃度依存性. 実線はべき乗則フィット.

3-3-4 ミクロ構造

イオン液体-コロイド分散系の有用な点の一つは電子顕微鏡でその分散性やマイクロ構造を視覚的に直接観察できることである。本研究でもナノコンポジットイオンゲル中のシリカネットワークマトリックスを[C₂mim][NTf₂]存在下で直接観察することを試みた(Figure 3-19)。

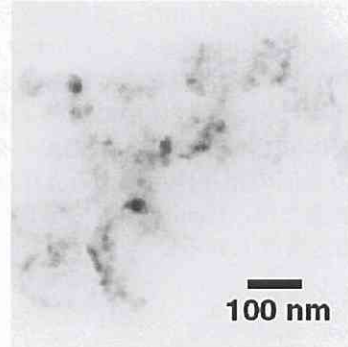


Figure 3-19. 5 wt%ナノコンポジットイオンゲルのその場 TEM 写真。

2章で述べたようにシリカ微粒子は[C₂mim][NTf₂]中ではコロイド安定化せずに凝集する。このような凝集によって形成されたシリカ粒子のネットワークはフラクタル構造を有することがわかった。このフラクタル状ネットワークが[C₂mim][NTf₂]全体に広がることで少量の粒子でもゲル化が起こることが可能となる。ここで、粒子凝集によって形成されるクラスターのフラクタル構造は分散媒体中の凝集メカニズムに強く影響されることが知られている。コロイド凝集メカニズムは拡散律速クラスター凝集(Diffusion-Limited Cluster Aggregation, DLCA)と反応律速クラスター凝集(Reaction-Limited Cluster Aggregation, RLCA)の2つの凝集モデルに分別される。³⁻⁴²それぞれのモデルで形成される粒子の凝集クラスターは Figure 3-20 に示すように、それぞれ異なった複雑な凝集構造の広がり示す。これまでコロイドの凝集メカニズムに関する研究は幅広く行われており、フラクタル構造の複雑さを定量化するフラクタル次元 d_f に関してはそれぞれのモデルで共通の値が得られている。つまり、フラクタル次元 d_f は DLCA のとき $d_f = 1.8$ 、RLCA のとき $d_f = 2.1$ である。³⁻⁴³ さらに、Figure 3-18 で検討した式(3-4)の n の値からもコロイド凝集メカニズムに関する情報が得られることが知られており、DLCA のとき $n = 3.5 \pm 0.2$ 、RLCA のとき $n = 4.5 \pm 0.2$ である。³⁻⁴¹ ナノコンポジットイ

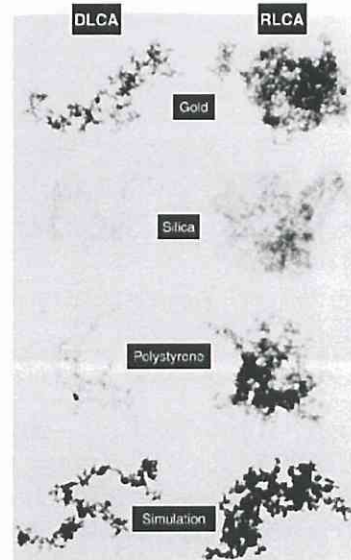


Figure 3-20. DLCA および RLCA で形成されるクラスター構造。(ref. ³⁻⁴² Lin, M. Y.; Lindsay, H. M.; Weitz, D. A.; Ball, R. C.; Klein, R.; Meakin, P. *Nature* 1989, 339, 360. より抜粋)

オンゲルのゲル弾性率 G_p の実験結果は Figure 3-18 より $n = 4.65$ であり、RLCA の値 $n = 4.5 \pm 0.2$ と非常に近い値となった。また、凝集クラスターのフラクタル次元は静的光散乱測定からも求めることができ、散乱強度 $I(q)$ と散乱ベクトル q の間に以下の関係式が成り立つ。³⁻⁴⁴

$$I(q) \propto q^{-d_f} \quad (3-5)$$

Figure 3-21 に静的光散乱測定の結果を示す。静的光散乱から得られた d_f の値は $d_f = 2.14$ となり、ゲル弾性率からの見積もりと同様に、RLCA の場合の $d_f = 2.1$ に非常に近い値となった。以上のような実験結果は[C₂mim][NTf₂]中におけるシリカナノ粒子(Aerosil 200)の凝集メカニズムは RLCA モデルで支配されていることを明確に示している。興味深

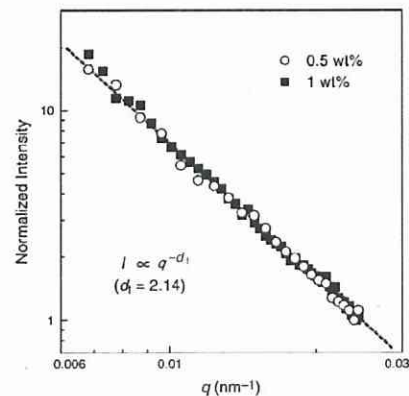


Figure 3-21. ナノコンポジットイオンゲルの希薄分散液の静的光散乱結果。

いことに、同様のシリカ微粒子の流動パラフィン中における凝集メカニズムは DLCA モデルで支配されることが報告されており³⁻⁴⁵、分散媒体の違いによって凝集メカニズムが異なることがわかった。DLCA の場合、コロイド粒子間には斥力は無い、もしくは非常に斥力は小さく、分散媒体中でコロイド粒子が衝突する度にクラスターが生成、成長する。一方、RLCA 場合、粒子間には kT と同等、もしくは kT よりも幾分か大きい粒子間斥力を有しており、その斥力から生じるポテンシャル障壁 V_{max} を Boltzmann 分布に従った確率で越える場合に凝集クラスターが生成する。すなわち、全ての衝突が凝集クラスター形成に関与するわけではなく、粒子の衝突回数の中の一部がクラスター形成を引き起こす(Figure 3-22)³⁻⁴⁶。このことから、イオン液体[C₂mim][NTf₂]中にはシリカナノ粒子(Aerosil 200)は最終的には凝集するが、粒子間にそれほど大きくない何らかの斥力を有していることが示唆される。2 章での検討により、表面電荷と電気二重層による静電斥力はイオン液体中の高いイオン強度によって遮蔽されるために働かないことがわかっている。イオン液体中[C₂mim][NTf₂]で RLCA を引き起こす程度の斥力は静電相互作用ではなく、イオン液体分子とシリカ界面の相互作用による立体反発効果、もしくは溶媒和相互作用が関与している可能性がある。シリカ表面では、Figure 3-15 で示したように[NTf₂]アニオンよりも[C₂mim]カチオンの方が強く相互作用していると考えられる。

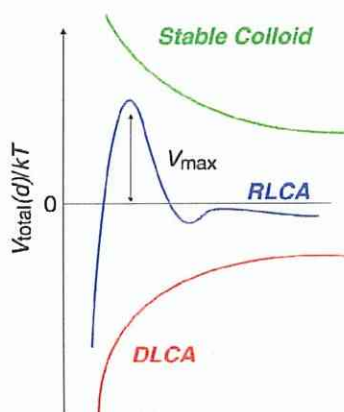


Figure 3-22. DLCA, RLCA の場合における粒子間ポテンシャル曲線の模式図。

3-4 イオン液体-シリカ粒子分散系のレオロジー

コロイド分散系のレオロジー挙動は平衡条件下およびせん断流動下における系中のコロイド粒子の分散安定性や粒子濃度に大きく影響される。また、コロイド粒子の分散安定性は分散媒体の性質、コロイド粒子表面の化学構造など様々なファクターによって決まる。そのため、これらのファクターによるレオロジー挙動を系統的に研究することはコロイド分散安定性を調べることに繋がる。

Khan らは異なる表面官能基を有するフェームドシリカを各種有機溶媒、低分子量 PEO 等へ分散し、レオロジー挙動を系統的に調べることで、シリカ粒子表面と溶媒の相互作用がコロイド分散性とそのレオロジー挙動大きく影響することを報告した。具体的には、シリカ表面と強い水素結合を形成するような媒体中ではシリカ微粒子は凝集することなく、安定なゾルを形成するが、シリカ表面との水素結合性の弱い媒体では粒子同士が凝集し、ネットワークを形成するためにゲル化する。また、シリカ表面-媒体間の水素結合を基にした溶媒和力によってコロイド安定化された系は Shear thickening を示すことを報告した。³⁻⁴⁷ さらに、シリカ表面をアルキル基置換したシリカ微粒子を用いて、表面官能基と分散媒体との親和性とゲル化に関して調査し、親和性の低い系でより強固なゲルが得られることを報告した。³⁻⁴⁸

このように、シリカ微粒子の表面、媒体種によってレオロジー挙動やコロイド分散性は非常に大きく変化する。本研究では様々なイオン液体中に表面構造の異なる 2 種類のシリカ微粒子を分散し、そのレオロジー挙動を系統的に調べた。イオン液体のイオン種、シリカ表面基の違いがレオロジー挙動に及ぼす影響について研究し、コロイド分散安定性を決定する粒子-粒子間及び粒子-イオン液体間の相互作用に関する知見を得ることを目的とした。

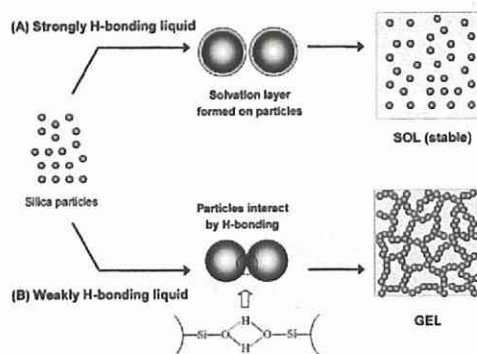


Figure 3-23. シリカ粒子の分散とゲル化. (ref.³⁻⁴⁷ Raghavan, S. R.; Walls, H. J.; Khan, S. A. *Langmuir* 2000, 16, 7920.より抜粋)

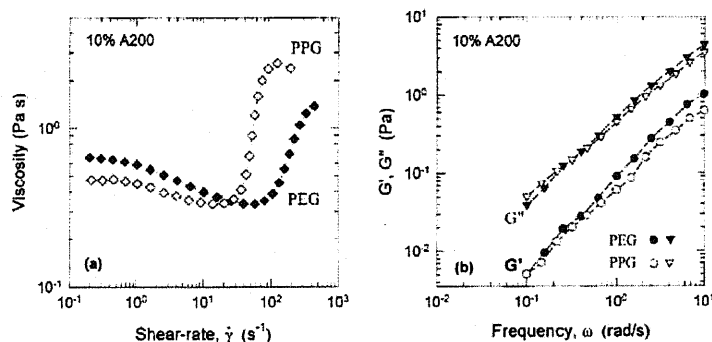
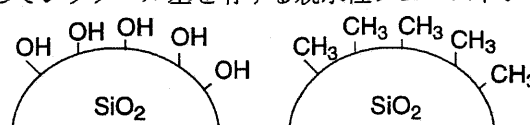


Figure 3-24. OH 末端を有するポリエチレンオキシド(PEO), ポリプロピレンオキシド(PPG)へフュームドシリカ Aerosil 200 を分散した系のレオロジー挙動. (a) shear thickening, (b)ゾル状態. (ref. ³⁻⁴⁷ Raghavan, S. R.; Walls, H. J.; Khan, S. A. *Langmuir* 2000, 16, 7920.より抜粋)

3-4-1 用いた試料及び測定法

シリカ微粒子

平均一次粒子半径が $R = 6 \text{ nm}$ で、表面官能基としてシラノール基を有する親水性フュームドシリカ (Aerosil 200, Nippon Aerosil Co., Ltd.), Aerosil 200 を octamethylcyclotetrasiloxane で処理し、表面がメチル基で修飾された疎水性フュームドシリカ (Aerosil R104, Nippon Aerosil Co., Ltd.)はそれぞれ使用前に $120 \text{ }^\circ\text{C}$ で減圧乾燥し、アルゴン雰囲気下のグローブボックスに保管した。



Scheme 3-1. シリカナノ粒子の表面構造.

イオン液体

2-3 で調製、精製した各種イオン液体を用いた。[C₂mim][EtSO₄]は Solvent Innovation GmbH から入手した。N,N-diethyl-N-methyl-N-(2-methoxyethyl)ammonium tetrafluoroborate ([DEME][BF₄]) は Nisshinbo Industries, Inc から入手した。1-(2-hydroxyethyl)-3-methylimidazolium ([C₂OHmim])[NTf₂]は文献を参考に合成、精製した。³⁻⁴⁹

測定サンプル

3-3 と同様の操作で調製した。

レオロジー測定

3-3 と同様の手順で測定を行った。

ソルバトクロミズム測定

イオン液体の極性パラメーターである $E_T(30)$, λ_{Cu}^{3-50} はそれぞれプローブ色素である Reichardt's betaine dye と [Cu(acac)(tmen)][BPh₄] (acac = acetylacetonate, tmen = N, N, N', N'- tetramethylethylenediamine)を各種イオン液体中に溶解させ UV-Vis 吸収スペクトル測定により最大吸収波長 $\lambda_{betaine}$, λ_{Cu} を求めた。[Cu(acac)(tmen)][BPh₄]は文献に従って合成した。³⁻⁵¹ $E_T(30)$ に関しては以下の関係式を用いて算出した。

$$E_T(30) = 28591/\lambda_{betaine} \quad (3-6)$$

3-4-2 レオロジー挙動のイオン液体種依存性

本研究で用いた 11 種類のイオン液体はフローカーブを測定した結果(Figure 3-25), 測定せん断速度領域で一定粘度を示し、ニュートン流体であることがわかる。用いたイオン液体の $25 \text{ }^\circ\text{C}$ における粘度と水分含有量を Table 3-1 に示す。また、序論で述べたようにイオン液体の粘度の温度依存性は Vogel-Fulcher-Tamman(VFT)式でよく表わされ、温度変化によって大きく変化する。そのため、本研究では測定温度を $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 一定として実験を行った。

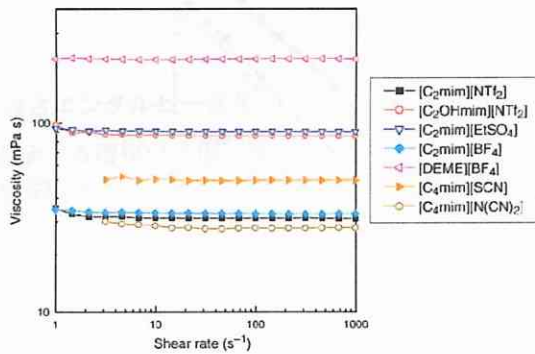


Figure 3-25. 各種イオン液体のフローカーブ(25 °C).

Table 3-1. イオン液体の粘度(25 °C)と含水率.

ionic liquid	water content (ppm)	viscosity (mPa s)
[C ₂ mim][EtSO ₄]	303	90.2
[C ₄ mim][CF ₃ SO ₃]	23	84.4 ^a
[C ₄ mim][CF ₃ CO ₂]	467	79.6 ^a
[C ₄ mim][N(CN) ₂]	56	27.8
[C ₄ mim][SCN]	789	49.5
[C ₂ mim][BF ₄]	1240	33.0
[C ₄ mim][BF ₄]	119	99.6 ^a
[DEME][BF ₄]	39	218.2
[C ₄ mim][PF ₆]	60	249.6 ^a
[C ₂ mim][NTf ₂]	29	32.6 ^a
[C ₂ OHmim][NTf ₂]	17	85.5

^a ref. 3-36 より抜粋

まず、親水性シリカ(Aerosil 200)に対するイオン液体種依存性レオロジー挙動に関して調べた。静的測定、動的測定共に 2 種類に特徴的な応答が異なるイオン液体で観測された。Figure 3-26, Figure 3-27 に [C₂mim][NTf₂]と [C₄mim][BF₄]を分散媒体とした時の周波数分散測定とフローカーブの結果をそれぞれ示す。

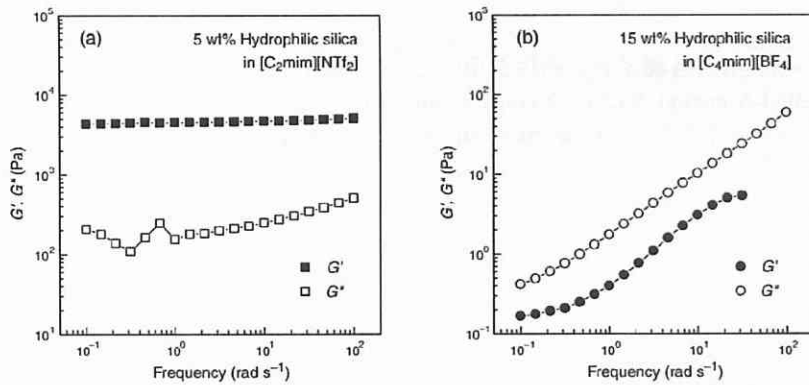


Figure 3-26. 親水性シリカ(Aerosil 200)分散系の周波数分散測定. (a) [C₂mim][NTf₂], (b) [C₄mim][BF₄].

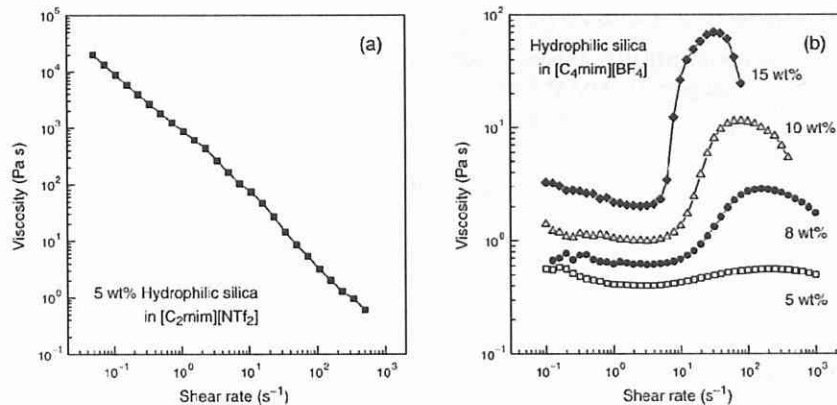


Figure 3-27. 親水性シリカ(Aerosil 200)分散系のフローカーブ. (a) [C₂mim][NTf₂], (b) [C₄mim][BF₄].

Figure 3-26(a)より明らかなように 5 wt%の親水性シリカ粒子を含む[C₂mim][NTf₂]は測定周波数範囲で G' は一桁以上 G''よりも大きな値を示し、さらに G'は周波数依存性が無いことから本系は固体的性質を示しており、ゲル状態であると言える。すなわち、分散系中のシリカ粒子は 3 次元ネットワークを形成している。一方、Figure 3-26(b)における[C₄mim][BF₄]シリカ分散系は 15 wt%の親水性シリカを含んでいるにも関わらず、G'は G''よりも小さな値を示し、G'、G''どちらも周波数依存性を示している。これはゾル状態で観測される特徴的なレオロジー応答である。このような粘性的な応答は[C₄mim][BF₄]中においてシリカ粒子の凝集が何らかの原因で妨げられていることを示している。次に、同様の系のフローカーブの結果を Figure 3-27 にそれぞれ示す。Figure 2-27(a)に見られる低せん断速度下での非常に大きな粘度の値はシリカネットワーク構造の存在を示唆するものである。さらに、せん断速度上昇に伴って粘度が減少する shear thinning 挙動はせん断によってシリカネットワークが破壊されていることを示している。このイオン液体をコロイド粒子でゲル化させたイオンゲルの shear thinning は単層カーボンナノチューブ(SWCNT)を[C₄mim][BF₄]中に分散させたゲルでも観測されている。³⁻⁵²Figure 2-27(b)は異なる親水性シリカ粒子を含む[C₄mim][BF₄]のフローカーブを示している。シリカ(Aerosil 200)-[C₂mim][NTf₂]分散系や SWCNT-[C₄mim][BF₄]分散系とは異なり、[C₄mim][BF₄]中に親水性シリカ粒子を分散させた系は低せん断速度領域において比較的低い粘度を示し、せん断速度変化に対して粘度変化を示さないことがわかった。このことは分散系中にシリカネットワークが存在していないことを示している。しかし、高せん断速度領域において粘度が急激に増大する shear thickening 挙動が観測された。粘度増大効果はシリカ粒子濃度が多いほど顕著であり、15 wt%の親水性シリカを含む[C₄mim][BF₄]では一桁以上も粘度が変化した。同様の現象は低分子量の PPG 中に親水性シリカ(Aerosil 200)を分散した系でも報告されている。³⁻⁴⁷

このような全く異なる 2 種類のレオロジー挙動に関してイオン液体のイオン構造の及ぼす影響を詳しく調べるために同様の測定をその他のイオン液体についても行った。フローカーブ測定においては、Figure 3-28 に示すように、[BF₄]をアニオンとするイオン液体と[C₂OHmim][NTf₂]において shear thickening 現象が観測されたが、Figure 3-29 に示すように、その他全てのイオン液体では shear thinning 現象が観測された。さらに、周波数分散測定においても、[BF₄]をアニオンとするイオン液体と[C₂OHmim][NTf₂]を分散媒体とする系は液体的性質を示すレオロジー挙動を示した(Figure 3-30)。つまり、イオン液体のカチオン構造、アニオン構造共に親水性シリカ分散系のレオロジー挙動に影響を及ぼし、2 種類の特徴的なイオン、[BF₄]アニオンと[C₂OHmim]カチオンのどちらかを含むイオン液体中の親水性シリカ分散系で shear thickening 挙動およびコロイド安定化されたゾル状態が得られることがわかった。

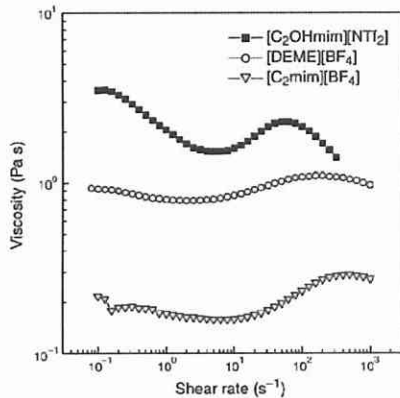


Figure 3-28. shear thickening を示す 5 wt% Aerosil 200 分散系。

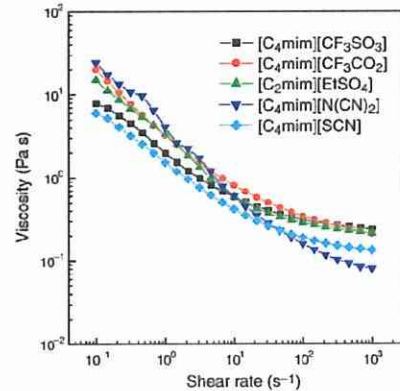


Figure 3-29. shear thinning を示す 5 wt% Aerosil 200 分散系。

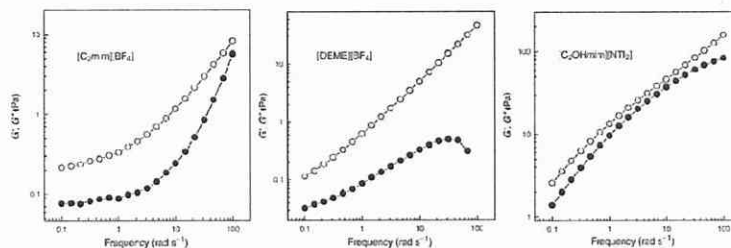


Figure 3-30. BF₄アニオンを有するイオン液体、[C₂OHmim][NTf₂]の 5 wt% 親水性シリカ分散系の周波数分散測定結果。

非水系のコロイド分散系では系中の水の存在がコロイド分散安定性やレオロジー挙動に影響を及ぼす可能性があり、また今回用いた多くのイオン液体は非常に吸湿性が高いため、本研究では分散系中の水の影響についても検討を行った(Figure 3-31)。検討の結果、水分の存在は shear thinning か shear thickening かという特徴的なレオロジー応答に影響しないことがわかった。つまり、水分を含む親水性シリカ-[C₄mim][BF₄]は shear thickening を示し、ゲル化しない。一方、多くの水分を含む親水性シリカ-[C₂mim][EtSO₄]は shear thinning 挙動を示し、ゲル化した。水分の存在はゲル弾性率の低下や全体的な粘度低下を引き起こすのみであった。すなわち、上記のようなレオロジー挙動が粒子-粒子および粒子-媒体界面の相互作用によって支配されていると考え、イオン液体分子は水よりも選択的にシリカ表面と相互作用していることが示唆される。

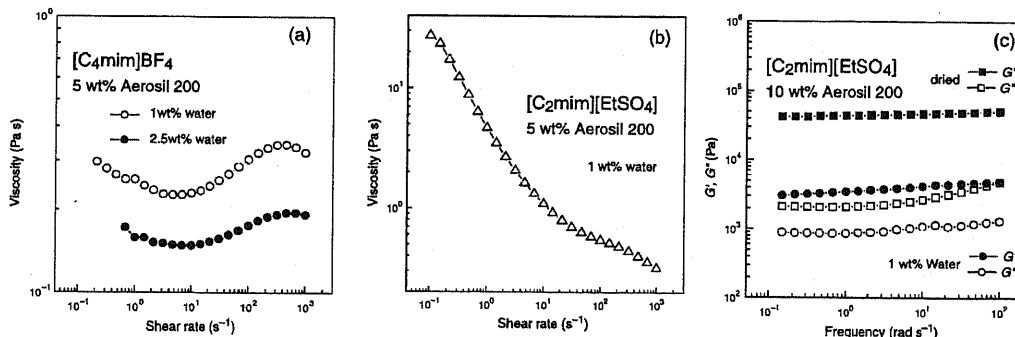


Figure 3-31. イオン液体-シリカ分散系レオロジーに及ぼす水分の影響. (a) [C₄mim][BF₄]フローカーブ, (b) [C₂mim][EtSO₄]フローカーブ, (c) [C₂mim][EtSO₄]周波数分散.

2章及び本章において多くのイオン液体中では粒子間の静電斥力によるコロイド安定化は起こらないことを繰り返し述べてきた。しかし、本検討で見いだされた2種類の特異的なイオンを有するイオン液体、つまり、[BF₄]をアニオンとするイオン液体と[C₂OHmim][NTf₂]中では親水性シリカはコロイド安定化していると考えられる。このコロイド安定化は静電反発相互作用以外にシリカ粒子間に何らかの斥力が働いていることを強く示唆し、それらはイオン液体由来の立体反発効果、溶媒和力であると考えられる。

Khanらは末端にOH基を持つ低分子量PEO、PPO、短鎖アルコールに親水性シリカ粒子(Aerosil 200)を分散した系はコロイド安定化し、shear thickeningを示すが、末端をメチルキャップしたPEOではshear thinningとゲル化が起こることを報告した。³⁻⁴⁷彼らはシリカ表面シラノール基と溶媒分子との間の水素結合によってシリカ表面で溶媒分子が溶媒和層を形成し、この溶媒和層によってコロイド安定化するための溶媒和斥力が生じていると結論付けている。アルコールがシリカ表面に溶媒和層を形成する実験事実は原子間力顕微鏡、スペクトル測定、動的光散乱などでも報告されている。³⁻⁵²本研究の場合、[C₂OHmim]カチオンはOH基を含んでおり、アルコール同様にシリカ表面と強く水素結合によって相互作用する可能性がある。後述するように、[C₂OHmim][NTf₂]は他のイオン液体に比べて高い水素結合ドナー性(高いE_T(30)値)を示す。[BF₄]アニオンもF原子と表面シラノール基間で水素結合を形成する可能性がある。本研究ではFT-IR測定や二重管NMR測定によって実際に水素結合形成を確認することはできなかったが、[BF₄]アニオンとシラノール基の水素結合はFT-IR測定で確認が報告されている。^{3-31b}同様に、高分子の溶解性に関して、[C₂mim][BF₄]中にPMMAは溶解しないが、OH基を有するPHEMAは溶解する。^{3-13a, 22}このことも、OH基と[BF₄]アニオンの親和性の高さを示す実験結果である。アルコールやOH末端を有するオリゴエーテルの場合と同様に、[BF₄]をアニオンとするイオン液体と[C₂OHmim][NTf₂]中ではイオン液体分子自身が水素結合的にシリカ表面へ強く相互作用し、更にシリカ表面で溶媒和構造を形成することでコロイド安定性を向上させていると考えられる。数層に及ぶイオン液体の溶媒和構造形成はAFMを用いた表面力測定によってマイカ、シリカ基板で観測されており、実

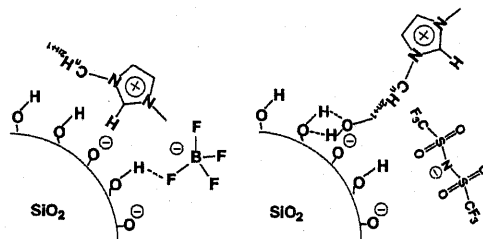


Figure 3-32. シリカ表面とイオン液体との水素結合.

際に溶媒和力による斥力が観測されている。また、溶媒和による層状構造は AFM によっても直接観察されている。

さらに、イオン液体構造は凝集ネットワーク構造を形成するイオン液体のシリカ粒子分散系にも影響を与えることを見出した。ゲル化したサンプルはそのイオン構造により異なる周波数に依存しない平坦ゲル弾性率 G_p を示した(Figure 3-33)。 G_p はコロイド凝集系のゲル形成に関する非常に重要なパラメーターであり、粒子-粒子間の相互作用に関係している。この粒子-粒子間の相互作用は粒子-媒体間の相互作用に影響され、粒子-媒体間の相互作用が強い時、粒子-粒子間の引力的相互作用は弱められ、 G_p は減少すると考えられる。ここで、粒子-媒体間の相互作用を議論するために、イオン液体の極性パラメーターである $E_T(30)$ と λ_{Cu} を用いた。Table 3-2 に本研究で用いたイオン液体の極性パラメーターをまとめた。ここで、 $E_T(30)$ 極性パラメーターはイオン液体の水素結合ドナー性や Lewis 酸性に関係があり、イオン液体では主にカチオン構造に支配される。一方、水素結合アクセプター性、Lewis 塩基性に関係するパラメーターであり、イオン液体の場合、主にアニオン構造に依存する。更に今回用いた親水性シリカ(Aerosil 200)は固体酸であり、水素結合ドナーとして振舞う傾向がある。³⁻⁵³ 興味深いことに、ゲル化しない系([BF₄])をアニオンとするイオン液体と[C₂OHmim][NTf₂]を除いた場合、ナノコンポジットイオンゲルの G_p はイオン液体の λ_{Cu} と良い相関を示した(Figure 3-34)。つまり、 λ_{Cu} が大きい(水素結合アクセプター性が高い)ほど、 G_p が減少することが分かった。しかし、 G_p は $E_T(30)$ にほとんど依存しなかった。これらのことはシリカ-イオン液体間の相互作用(水素結合ドナー・アクセプターの関係)が強くなるにつれてシリカ-シリカ間の相互作用が弱まり、 G_p が減少したことを示している。このようにイオン液体のイオン構造はナノコンポジットイオンゲルの弾性率 G_p にも影響を及ぼすことが分かった。

Table 3-2. イオン液体の極性パラメーター。

ionic liquid	$E_T(30)$ (kcal mol ⁻¹)	λ_{Cu} (nm)
[C ₂ mim][EtSO ₄]	55.6	606
[C ₄ mim][CF ₃ SO ₃]	51.7 ^a	579 ^a
[C ₄ mim][CF ₃ CO ₂]	50.9 ^a	638 ^a
[C ₄ mim][N(CN) ₂]	53.9	641
[C ₄ mim][SCN]	55.0	690
[C ₄ mim][BF ₄]	52.2 ^a	540 ^a
[DEME][BF ₄]	49.4	537
[C ₄ mim][PF ₆]	52.4 ^a	517 ^a
[C ₂ mim][NTf ₂]	52.2 ^a	547 ^a
[C ₂ OHmim][NTf ₂]	60.8 ^b	556

^a ref. 3-36 より抜粋. ^b ref. 3-49 より抜粋.

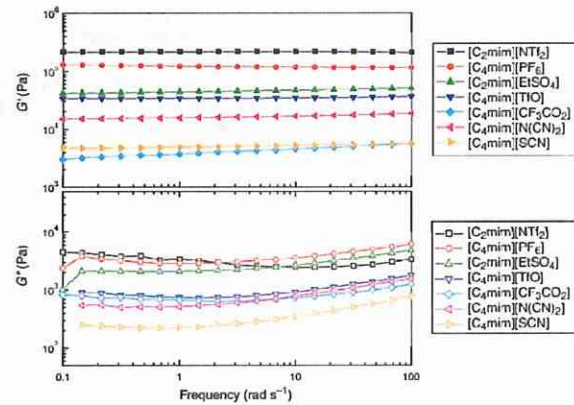


Figure 3-33. 10 wt%親水性シリカ(Aerosil 200)を含むナノコンポジットイオンゲルの周波数分散測定結果。

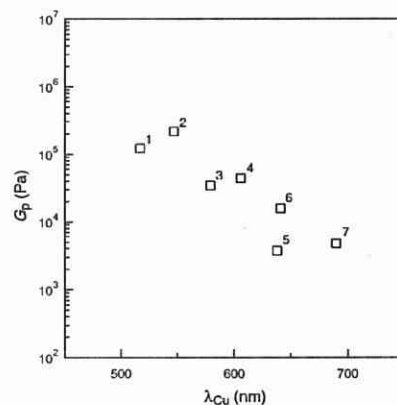


Figure 3-34. 10 wt%親水性シリカから成るナノコンポジットイオンゲルの弾性率 G_p とイオン液体の極性パラメーター λ_{Cu} との関係。 1: [C₄mim]PF₆, 2: [C₂mim][NTf₂], 3: [C₄mim][CF₃SO₃], 4: [C₂mim][EtSO₄], 5: [C₄mim][N(CN)₂], 6: [C₄mim][CF₃CO₂], 7: [C₄mim][SCN].

3-4-2 レオロジー挙動のシリカ表面構造依存性

シリカ表面構造のレオロジー応答への影響を調べるために疎水性シリカ粒子(Aerosil R104)を各種イオン液体に分散した系のレオロジー測定を行い、結果を親水性シリカの系と比較した。これまでの親水性シリカを用いた検討ではゲル化が起こらない幾つかのイオン液体($[\text{BF}_4]$ をアニオンとするイオン液体と $[\text{C}_2\text{OHmim}][\text{NTf}_2]$)が存在した。しかし、3-3でも述べたようにイオン液体のゲル化は固体電解質として有望であり、特にナノ粒子を用いたイオンゲルはせん断印加によるゾルーゲル変化や shear thinning など特異なレオロジー特性を示すことから非常に重要である。

疎水性シリカ粒子(Aerosil R104)を用いた場合、イオン液体種に関わらずゲル化が起こることがわかった。Figure 3-35 にフローカーブと周波数分散測定の結果をそれぞれ示す。親水性シリカ(Aerosil 200)では shear thickening および粘性応答を示した $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ 、 $[\text{C}_2\text{OHmim}][\text{NTf}_2]$ は疎水性シリカを分散した場合、shear thinning, ゲル化を示す固体的応答をそれぞれ示した。同様にその他のイオン液体も全て shear thinning 挙動および固体的応答($G' > G''$)を示した。第2章2-4で述べたように粒子の表面改質は立体反発効果によるコロイド分散安定性を向上させる場合があるが、今回用いた疎水性シリカ粒子の表面メチル基は立体反発効果による分散安定性向上に関与せず、逆にイオン液体中での粒子の凝集を進行させることが分かった。更に、この表面改質によるレオロジー挙動の変化は $[\text{BF}_4]$ アニオン、 $[\text{C}_2\text{OHmim}]$ カチオンとシリカ表面シラノール基間の水素結合を弱めていることも示している。

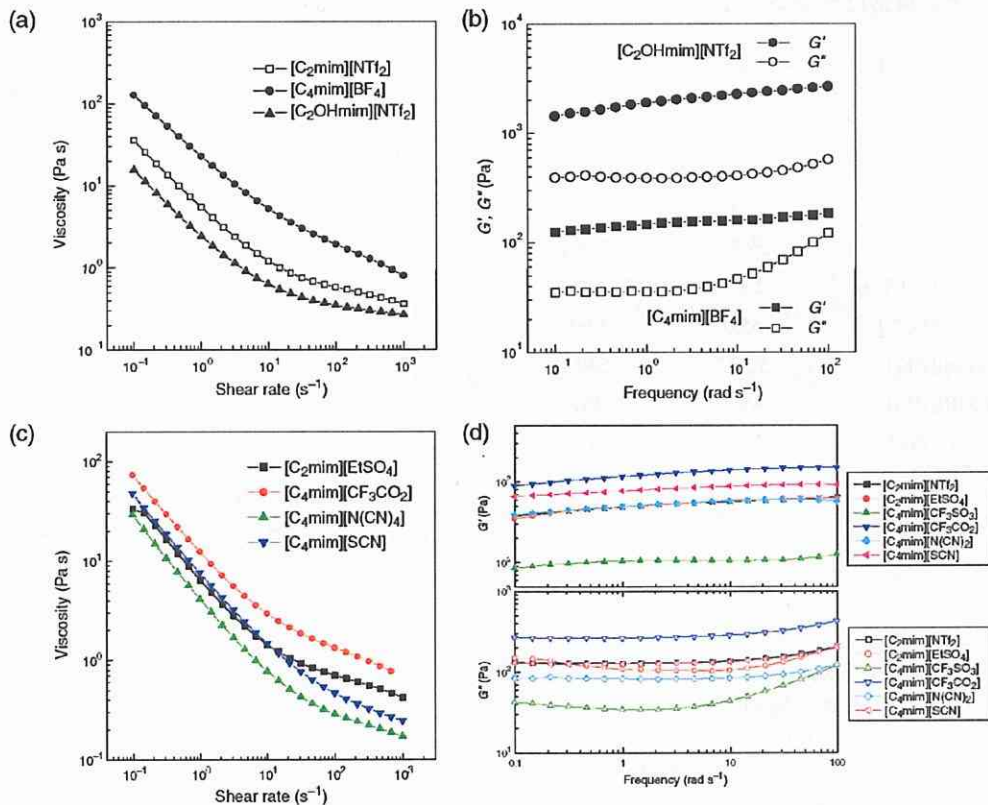


Figure 3-35. 疎水性シリカ(Aerosil R104)を各種イオン液体へ分散した場合のレオロジー挙動。
(a), (c)フローカーブ, (b), (d)周波数分散測定。

シリカ粒子表面構造の違いはナノコンポジットイオンゲルの弾性率 G_p にも影響する。Figure 3-36 に $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ 中に親水性シリカ(Aerosil 200), 疎水性シリカ(Aerosil R104)をそれぞれ分散して得られたナノコンポジットイオンゲルのゲル弾性率 G_p の粒子濃度依存性を示す。どちらのゲルも式(3-4)に良く従うが、指数 n がそれぞれ $n = 4.65$ (親水性シリカ), $n = 3.96$ (疎水性シリカ)であり、全ての粒子濃度範囲において親水性シリカから成るナノコンポジットイオンゲルの G_p は疎水性シリカから成るナノコンポジットイオンゲルの G_p よりも大きな値を示した。このような実験結果は親水性シリカと疎水性シリカで $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ 中の粒子-粒子間の相互作用が異なることを示している。つまり、親水性シリカの場合、粒子間で水素結合による相互作用が可能であるが、表面をメチル基置換した疎水性シリカの場合、メチル基間の van der Waals 力のみが粒子間引力となる。このような粒子-粒子間の相互作用の違いに

よって形成されたシリカネットワークの粒子間引力が異なり，得られたナノコンポジットイオンゲルの弾性率に差が生じたと考えられる。

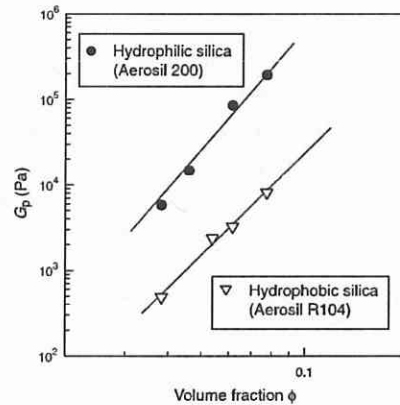
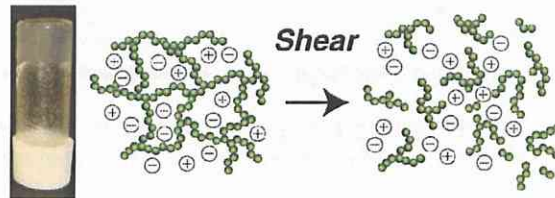
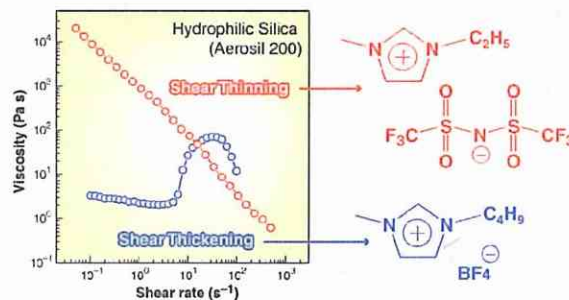


Figure 3-36. ナノコンポジットイオンゲルの粒子表面構造とゲル弾性率の関係。

3-5 第3章まとめ



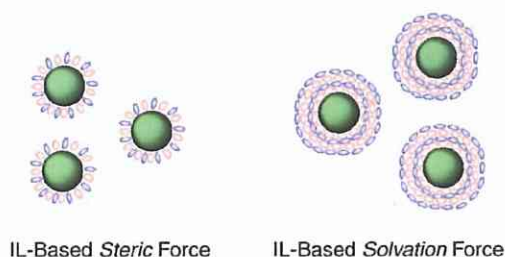
第2章で述べたシリカ粒子のコロイド安定性の議論を基にして，イオン液体中でシリカ粒子が凝集し，ネットワーク構造を形成することでゲル化するナノコンポジットイオンゲルを創製した．ナノコンポジットイオンゲルは液体状態と同程度のイオン伝導性を示し，且つ shear thinning およびせん断に応答したゾルゲル変化を起こすことを明らかにした．その機械的特性(ゲル弾性率，降伏応力)は粒子濃度を調整することで精密に制御可能であった．今回用いたイオンゲル作製法は非常に簡便であり，様々なイオン液体電解質へ適用可能であると同時に，特異的なレオロジー特性は電気化学デバイスの作製時にも有用な性質であると言える．また，本研究では詳細な検討は行っていないが，3-2で紹介したナノ粒子添加に伴う固体電解質の機能性向上の検討例は今後，イオン液体ベースの画期的な固体電解質を創製する際に非常に良い参考となる．今後，イオン液体，ナノ粒子およびそれら界面を適切にデザインし，ナノ粒子界面での特異的なイオン輸送や space charge 効果³⁻²⁸と deformation induced defect 効果³⁻²⁹などの概念を導入することで更なる機能性向上が見込めるかもしれない．



異なる表面構造を有するシリカ粒子をイオン液体の異なる様々なイオン液体中へ分散し，そのレオロジー挙動について系統的に調べた．親水性シリカ粒子を分散した場合，ある特定のイオン，[C₂OHmim]カチオン，[BF₄]⁻アニオンを持つイオン液体中でゲル化しない安定なコロイド分散系が得られ，それらは shear thickening 挙動を示すことを見出した．イオン液体中における shear thickening は世界で初めての例である．その他のイオン液体は shear thinning およびゲル化を引き起こすことが分かった．また，表面をメチル基置換した疎水性シリカを添加した分散系は全てのイオン液体で shear thinning，ゲル化が観測された．このようにイオン液体シリカ分散系のレオロジー挙動はイオン種，シリカ表面構造の両方に強く

依存する。本研究ではレオロジー挙動を支配する因子として粒子-粒子，粒子-媒体間の相互作用について議論し，シリカ表面-イオン液体間の水素結合性，およびシリカ-シリカ間の水素結合性が重要な因子となり得ることを示した。

第3章ではイオン液体-粒子分散系のソフトマテリアルとしての機能を評価し，新しい固体電解質，レオロジー流体としての可能性を示すと共に，得られたデータからイオン液体中でのシリカ粒子のコロイド安定性についても議論してきた。親水性シリカ(Aerosil 200)を $[\text{BF}_4]$ アニオンまたは $[\text{C}_2\text{OHmim}]$ カチオンを有するイオン液体に分散した系は界面活性剤や高分子分散安定化剤を含んでいないにも関わらず，コロイド凝集とそれに伴うゲル化が起こらないことを見出した。更に，最終的に凝集し，ゲルを形成する系においてもその凝集クラスターのマイクロ構造を解析することから，凝集メカニズムが反応律速(RLCA)で起こり，粒子間に何らかの斥力が存在することを示唆する結果を得た。第2章での議論を含めたこれらの結果はこれまでに報告されているコロイド安定化剤を含まないコロイド分散系のコロイド分散安定化メカニズムに関する重要な知見を与えると考えられる。つまり，2章で議論したように，イオン液体中ではコロイド表面電荷の静電反発効果はほとんど意味を成さない。そこで，本研究ではイオン液体中の粒子間で働く斥力源として，イオン液体由来の立体反発相互作用，溶媒和相互作用を提案した。



イオン液体を構成するイオンは一般的に大きな分子であるので，コロイド表面とイオン液体分子が強く吸着，相互作用している場合，短距離的な立体反発斥力になり得る可能性は十分にある。Finkeらは $^2\text{H-NMR}$ 法によってイミダゾリウムカチオンがイミダゾリウム環の2位の位置で $\text{Ir}(0)$ ナノクラスターと反応し，共有結合した状態となることを報告している。³⁻⁵⁴この共有結合で繋がれたイミダゾリウムカチオンが立体反発相互作用を引き起こし，コロイド安定性向上に寄与していると述べている。同様のモデルはTrzeciakらによって $\text{Pd}(0)$ ナノクラスターの場合にも提案されている。³⁻⁵⁵更に，Dupontらは金属ナノクラスター表面にイオン液体の保護層が形成されることで立体反発効果を引き起こしている可能性を報告している。³⁻⁵⁶この場合，カチオン構造はイミダゾリウムに限らず，イオン液体イオンが金属表面に強く相互作用することで単分子保護層を形成している。このような報告は金属クラスターを対象とした検討例であり，その高い反応性，表面の不安定性からイオン液体分子と強く吸着したり，共有結合的に結合していたりするケースが多い。

一方，溶媒和力によるコロイド安定化はしばしば水系で見られる。水は分子間の水素結合によって構造を形成し易い液体として知られている。非常に塩濃度が高いコロイド分散系でも水分子が表面において数分子以上の層構造を形成することでコロイド安定化に寄与する斥力源となる。³⁻⁵⁷イオン液体も水素結合³⁻⁵⁸，アルキル側鎖間のvan der Waals力³⁻⁵⁹，カチオン- π 相互作用³⁻⁶⁰などで非常に構造を形成しやすい液体であることが知られている。このようなイオン液体の構造形成能を考慮すると，コロイド表面においてイオン液体が数層に渡る溶媒和構造を形成することでコロイド安定性向上に関わる重要な斥力となることは十分に考えられる。実際にイオン液体の溶媒和構造とも言えるレイヤー構造はシリカをはじめとする無機酸化固体基板上で検討されており，AFMを用いた表面力測定³⁻⁶¹，AFMでのイオン液体の層状構造の観察³⁻⁶²，荷電表面における高エネルギーX線反射測定³⁻⁶³などで実験的に証明されている。Fukushimaらはイオン液体中でのSWCNTの分散安定性にイミダゾリウムカチオンとSWCNTの間のカチオン- π 相互作用がカチオンの層状構造形成を誘起し，それによって分散安定性が向上していることを述べている。³⁻⁶⁴このような溶媒和力の場合においても表面とイオン液体分子間の引力的相互作用が強いほど，より大きな粒子間斥力となり得る。本研究で見出された安定なシリカ分散系でもシリカ表面に水素結合的に相互作用したイオンとその対イオンを含むイオン液体分子がシリカ表面で構造形成することで溶媒和斥力を生じさせていると考えられる。

以上のように，イオン液体中におけるコロイド安定化に寄与する斥力としてイオン液体由来の立体反発効果と溶媒和力について述べたが，実際にどちらの寄与で安定化されているかは未だ不透明なままである。この詳細な議論は，コロイド表面間の力を距離の関数として正確に測定する表面力測定を行うことで可能となると考えられる。更に本研究でも見出されたように，コロイド分散安定性はコロイド表面種，イオン液体種に強く影響を受ける。それらのファクターを考慮した系統的な実験も必要であると考えられる。

3-6 第3章 参考文献

- (3-1) (a) Yoshizawa, M.; Ohno, H. *Chem. Lett.* **1999**, 889. (b) Hirao, M.; Ito, K.; Ohno, H. *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 1291.
- (3-2) Wathier, M.; Grinstaff, M. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9648.
- (3-3) (a) Scott, M. P.; Brazel, C. S.; Benton, M. G.; Mays, J. W.; Holbrey, J. D.; Rogers, R. D. *Chem. Commun.* **2002**, 1370. (b) Rahman, M.; Shoff, H. W.; Brazel, C. S. in Brazel, C.S.; Rogers, R. D. eds. *Ionic Liquids in Polymer Systems: Solvents, Additives, and Novel Application*, ACS Symp. Ser.913: Washington, D.C. 103 2005.
- (3-4) Watanabe, M.; Yamada, S.; Sanui, K.; Ogata, N. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 929.
- (3-5) Fukushima, T.; Kosaka, A.; Ishimura, Y.; Yamamoto, T.; Takigawa, T.; Ishii, N.; Aida, T. *Science* **2003**, *300*, 2072.
- (3-6) Firestone, M. A.; Dzielawa, J. A.; Zapol, P.; Curtiss, L. A.; Seifert, S.; Dietz, M. L. *Langmuir* **2002**, *18*, 7258.
- (3-7) Hanabusa, K.; Fukui, H.; Suzuki, M.; Shirai, H. *Langmuir* **2005**, *21*, 10383.
- (3-8) Néouze, M.-A.; Bideau, J. L.; Gaveau, P.; Bellayer, S.; Vioux, A. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3931.
- (3-9) Kimizuka, N.; Nakashima, T. *Langmuir* **2001**, *17*, 6759.
- (3-10) He, Y.; Boswell, P. G.; Bühlmann, P.; Lodge, T. P. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4645. (b) Lodge, T. P. *Science* **2008**, *321*, 50.
- (3-11) Carlin, R. T.; Delong, H. C.; Fuller, J.; Trulove, P. C. *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141*, L73.
- (3-12) Kawaushi, T.; Kumaki, J.; Okoshi, K.; Yashima, E. *Macromolecules* **2005**, *38*, 9155.
- (3-13) (a) Noda, A.; Watanabe, M. *Electrochim. Acta*, **2000**, *45*, 1265. (b) Seki, S.; Susan, M. A. B. H.; Kaneko, T.; Tokuda, H.; Noda, A.; Watanabe, M. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 3886. (c) Susan, M. A. B. H.; Kaneko, K.; Noda, A. Watanabe, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 4976.
- (3-14) (a) Honda, T.; Kokubo, H.; Watanabe, M. *Proceedings of 1st International Symposium on Next-Generation Actuators Leading Breakthroughs* **2006**, 438, 135. (b) Fukushima, T.; Asaka, K.; Kosaka, A.; Aida, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2410.
- (3-15) (a) Lee, J.; Panzer, M. J.; He, Y.; Lodge, T. P.; Frisbie, C. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4532. (b) Cho, J. H.; Lee, J.; Kim, B.; He, Y.; Lodge, T. P.; Frisbie, C. D. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 686. (c) Cho, J. H.; Lee, J.; Xia, Y.; Kim, B.; He, Y.; Renn, M. J.; Lodge, T. P.; Frisbie, C. D. *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 900.
- (3-16) Ueki, T.; Watanabe, M. *Chem. Lett.* **2006**, *35*, 964.
- (3-17) (a) Ueki, T.; Watanabe, M. *Langmuir* **2007**, *23*, 988. (b) Ueki, T.; Karino, T.; Kobayashi, Y.; Shibayama, M.; Watanabe, M. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4750.
- (3-18) (a) He, Y.; Lodge, T. P. *Chem. Commun.* **2007**, 2732. (b) He, Y.; Lodge, T. P. *Macromolecules* **2008**, *41*, 167.
- (3-19) (a) Yoshio, M.; Mukai, T.; Ohno, H.; Kato, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 994. (b) Ichikawa, T.; Yoshio, M.; Hamasaki, A.; Mukai, T.; Ohno, H.; Kato, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10662.
- (3-20) Kishimoto, K.; Suzawa, T.; Yokota, T.; Mukai, T.; Ohno, H.; Kato, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15618.
- (3-21) Shobukawa, H.; Tokuda, H.; Susan, M. A. B. H.; Watanabe, M. *Electrochimica Acta* **2005**, *50*, 3872.
- (3-22) Li, Z.; Liu, Y.; Liu, H.; He, P.; Zhang, Q.; Li, J. *Solid State Ionics* **2006**, *177*, 1281.
- (3-23) Croce, F.; Appetecchi, G. B.; Persi, L.; Scrosati, B. *Nature* **1998**, *394*, 456.
- (3-24) (a) Raghavan, S. R.; Riley, M. W.; Fedkiw, P. S.; Khan, S. A. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 244. (b) Walls, H. J.; Riley, M. W.; Singhal, R. R. R.; Spontak, R. J.; Fedkiw, P. S.; Khan, S. A. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 710.
- (3-25) Zhou, J.; Fedkiw, P. S.; Khan, S. A. *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, A1121.
- (3-26) Zhang, X.; Li Y.; Kahn, S. A.; Fedkiw, P. S. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, A1257.
- (3-27) Shekibi, Y.; Gray-Weale, A.; MacFarlane, D. R.; Hill, A. J.; Forsyth, M. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 11463.
- (3-28) Bhattacharyya, A. J.; Majjer, J. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 811.
- (3-29) Dudney, N. *Solid State Ionics* **1988**, *28-30*, 1065.
- (3-30) Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Comte, P.; Exnar, I.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1166.
- (3-31) (a) Usui, H.; Matsui, H.; Tanabe, N.; Yanagida, S. *J. Photochem. Photobiol., A* **2004**, *164*, 97. (b) Yang, H.; Yu, C.; Song, Q.; Xia, Y.; Li, F.; Chen, Z.; Li, X.; Yi, T.; Huang, C. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5173. (c) Kato, T.; Kado, T.; Tanaka, S.; Okazaki, A.; Hayase, S. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, A626.

- (3-32) Katakabe, T.; Kawano, R.; Watanabe, M. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2007**, *10*, F23.
- (3-33) Shimano, S.; Zhou, H.; Honma, I. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 5216.
- (3-34) (a) Hayamizu, K.; Aihara, Y.; Arai, S.; Martinez, C. G. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 519. (b) Price, W. S. *Concept Magn. Reson.* **1997**, *9*, 299. (c) Price, W. S. *Concept Magn. Reson.* **1998**, *10*, 197. (d) Aihara, Y.; Sugimoto, K.; Price, W. S.; Hayamizu, K. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 1981.
- (3-35) Stejskal, E. O.; Tanner, J. E. *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 288.
- (3-36) Tokuda, H.; Ishii, K.; Susan, M. A. B. H.; Tsuzuki S.; Hayamizu, K.; Watanabe, M. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 2833.
- (3-37) Pusey, P. N. in Hansen, J. P.; Levesque, D.; Zimm-Justin, J. eds. *Liquids, Freezing and Glass Transition Part II*: North-Holland, 1991.
- (3-38) Altin, E.; Gradl, J.; Peukert, W. *Chem. Eng. Technol.* **2006**, *29*, 1347.
- (3-39) Allain, C.; Cloitre, M.; Wafra, M. *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *74*, 1478.
- (3-40) Fitchett, B. D.; Conboy, J. D. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 20255.
- (3-41) Buscall, R.; Mills, P. D. A.; Goodwin, J. W.; Lawson, D. W. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1988**, *84*, 4249.
- (3-42) Lin, M. Y.; Lindsay, H. M.; Weitz, D. A.; Ball, R. C.; Klein, R.; Meakin, P. *Nature* **1989**, *339*, 360.
- (3-43) (a) Weitz, D. A.; Oliveria, M. *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *52*, 1433. (b) Schaefer, D. W.; Martin, J. E.; Wiltzius, P.; Cannell, D. S. *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *52*, 2371. (c) Meakin, P. *Phys. Rev. Lett.* **1983**, *51*, 1119.
- (3-44) Lin, M. Y.; Lindsay, H. M.; Weitz, D. A.; Ball, R. C.; Klein, R.; Meakin, P. *J. Phys.: Condens. Matter* **1990**, *2*, 3093.
- (3-45) Khan, S. A.; Zoeller, N. J. *J. Rheol.* **1993**, *37*, 1225.
- (3-46) Lin, M. Y.; Lindsay, H. M.; Weitz, D. A.; Ball, R. C.; Klein, R.; Meakin, P. *Phys. Rev. A* **1990**, *41*, 2005.
- (3-47) (a) Khan, S. A.; Zoeller, N. J. *J. Rhol.* **1993**, *37*, 1225. (b) Raghavan, S. R.; Walls, H. J.; Khan, S. A. *Langmuir* **2000**, *16*, 7920.
- (3-48) Raghavan, S. R.; Hou, J.; Baker, G. L.; Khan, S. A. *Langmuir* **2000**, *16*, 1066.
- (3-49) Dzyuba, S. V.; Bartsch, R. A. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 4657.
- (3-50) (a) Crowhurst, L.; Mawdsley, P. R.; Prez-Arlandis, J. M.; Salter, P. A.; Welton, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 2790. (b) Reichardt, C. *Green Chem.* **2005**, *7*, 339.
- (3-51) (a) Fukuda, Y.; Sone, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, *45*, 465. (b) Soukup, R. W.; Sone, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, *60*, 2286.
- (3-52) (a) Kanda, Y.; Iwasaki, S.; Higashitani, K. *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, *216*, 394. (b) Sun, G. X.; Bonaccorso, E.; Franz, V.; Butt, H. J. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 10311. (c) Zhang, X.; Cunningham, M. M.; Walker, R. A. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 3183. (d) Smith, W. E.; Zukoski, C. F. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *304*, 348.
- (3-53) (a) Spange S.; Zimmermann, Y.; Graeser, A. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3245. (b) Macquarrie, D. J.; Tavener, S. J.; Gray, G. W.; Heath, P. A.; Rafelt, J. S.; Saulzet, S. I.; Hardy, J. E.; Clark, J. H.; Sutra, P.; Brunel, D.; di Renzo, F.; Fajula, F. *New J. Chem.* **1999**, *23*, 725.
- (3-54) Ott, L. S.; Cline, M. L.; Deetlefs, M.; Seddon, K. R.; Finke, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5758.
- (3-55) Wojtków, W.; Trzeciak, A. M.; Choukroun, R.; Pellegatta, J. L. *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2004**, *224*, 81.
- (3-56) (a) Fonseca, G. S.; Machado, G.; Teixeira, S. R.; Fecher, G. H.; Morais, J.; Alves, M. C. M.; Dupont, J. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *301*, 193. (b) Screkker, H. S.; Gelesky, M. A.; Stracke, M. P.; Schrekker, C. M. L.; Machado, G.; Teixeira, S. R.; Dupont, J. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *316*, 189.
- (3-57) Israelachvili, J.; Wennerström, H. *Nature* **1996**, *379*, 218.
- (3-58) (a) Hayashi, S.; Ozawa, R.; Hamaguchi, H. *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 498. (b) Mele, A.; Tran, C. D.; Lacerda, S. H. D. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4364. (c) Lachwa, J.; Szydłowski, J.; N-Visak, V.; Rebelo, L. P. N.; Seddon, K. R.; Ponte, M. N.; Esperança, J. M. S. S.; Guedes, H. J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6542.
- (3-59) (a) Lopes, J. N. A. C.; Pádua, A. A. H. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 3330. (b) Wang, Y.; Voth, G. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12192. (c) Triolo, A.; Russina, O.; Bleif, H.-J.; Cola, E. D. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4641.
- (3-60) (a) Holbrey, J. D.; Reichert, W. M.; Nieuwenhuyzen, M.; Sheppard, O.; Hardacre, C.; Rogers, R. D. *Chem. Commun.*

- 2003, 476. (b) Łachwa, J.; Szydłowski, J.; Makowska, A.; Seddon, K. R.; Esperança, J. M. S. S.; Guedes, H. J. R.; Rebelo, L. P. N. *Green Chem.* **2006**, *8*, 262.
- (3-61) Atkin, R.; Warr, G. G. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 5162.
- (3-62) Liu, Y.; Zhang, Y.; Wu, G.; Hu, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7456.
- (3-63) Mezger, M.; Schröder, H.; Reichert, H.; Schramm, S.; Okasinski, J. S.; Schöder, S.; Honkimäki, V.; Deutsch, M.; Ocko, B. M.; Ralston, J.; Rohwerder, M.; Stratmann, M.; Dosch, H. *Science* **2008**, *322*, 424.
- (3-64) Fukushima, T.; Kosaka, A.; Ishimura, Y.; Yamamoto, T.; Takigawa, T.; Ishii, N.; Aida, T. *Science* **2003**, *300*, 2072.

第4章

イオン液体—高分子修飾粒子分散系ソフトマテリアル

第3章ではコロイド粒子がイオン液体中で凝集し、ネットワーク構造を形成する Gel について検討した。一方、第2章で合成した PMMA 修飾シリカ粒子は PMMA 鎖の立体反発によってイオン液体中で凝集しないことが分かっている。ここでは、PMMA 修飾シリカ粒子を用いて、粒子間斥力によって引き起こされるジャミング、すなわち Soft Glass(第1章参照)を利用したソフトマテリアルをイオン液体中で作製し、そのゲル化の詳細と機能性評価を行うことを試みた。

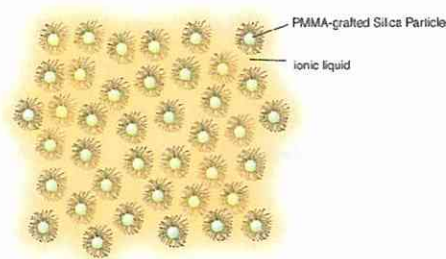


Figure 4-1. PMMA 修飾シリカ粒子とイオン液体から成る Soft Glass.

4-1 PMMA 修飾シリカ粒子のゲル化(Soft Glass 化)とレオロジー特性

PMMA 修飾シリカ粒子をイオン液体[C₂mim][NTf₂]中に分散させ、その粒子濃度を変化させていくと、Figure 4-2 に示すように、低粒子濃度領域では分散、白濁している状態であるが、粒子濃度が増加すると、ある粒子濃度を境に流動性が無くなるのが観測された。更に、粒子濃度の増加に伴い、分散系が色づくことが観測され、その色調も赤から緑、青と変化することが分かった。ここでは、PMMA 粒子濃度とゲル化の関係について調べた。

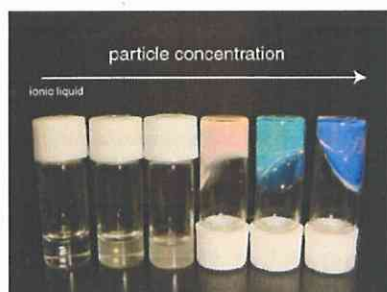


Figure 4-2. PMMA 修飾シリカ粒子の粒子濃度増加に伴う分散系の性状変化.

4-1-1 用いたサンプルおよび測定法

PMMA 修飾シリカ粒子

PMMA 修飾シリカ粒子は第2章 2-4 と同様の方法で合成、精製、評価したものを用いた。本実験で用いた PMMA 修飾シリカ粒子について Table 4-1 にまとめる。

Table 4-1. PMMA 修飾シリカ粒子のコアサイズ、修飾分子量 M_n 、分子量分布 M_w/M_n 、修飾密度 ρ_g 、[C₂mim][NTf₂]中での平均流体力学的半径 R_h (cumulant 法)。

Sample	Silica core dia. (nm)	M_n	M_w/M_n	ρ_g (chains/nm ⁻²)	R_h (nm)
Sample 1	120	91000	1.38	0.11	143
Sample 2	120	132000	1.43	0.16	173
Sample 3	120	53000	1.28	0.21	107
Sample 4	220	67000	1.30	0.18	181

イオン液体

イオン液体は第2章2-3で合成、精製、キャラクタリゼーションした[C₂mim][NTf₂]を用いた。

サンプル調製

所定量の PMMA 修飾シリカ粒子を THF 中に超音波分散させた後、[C₂mim][NTf₂]を加えた。その後、エバポレーターによって THF を蒸発させた。この時、THF の蒸発させる速度やサンプルの粒子濃度によってナスフラスコ壁面に粒子濃度勾配ができる場合がある。これを防ぐため、壁面に付いた PMMA 修飾シリカ粒子を再び THF で分散させ、エバポレーションによって取り除く操作を繰り返し、均一なサンプルを得た。その後、サンプルを 40 °C 程度で減圧乾燥した。

レオロジー測定

レオロジー測定は定常流測定(フローカーブ)、周波数分散測定、歪み分散測定を行った。実験は第3章3-3と同様の方法で行った。

4-1-2 ゲル化

コロイド粒子分散系は粒子濃度が非常に少ない場合にはニュートン性流体として振舞うが、粒子濃度が増加すると、非ニュートン的な流動特性を示す。また、希薄分散液の規格化粘度 η_r は粒子の実効体積分率 ϕ_{eff} に対して Batchelor の式(4-1)に従うことが知られている。⁴⁻¹ ここで、規格化粘度 η_r は分散系のゼロせん断粘度 η_0 を分散媒(本研究では[C₂mim][NTf₂])の粘度 η_s で割った値である($\eta_r = \eta_0/\eta_s$)。また、実効体積分率 ϕ_{eff} は本系の場合、[C₂mim][NTf₂]中での PMMA 鎖の広がりを含めた球の体積を考慮した非常に重要な値となる。式(4-1)は良く知られる剛体球分散系に関する Einstein の粘度式($\eta_r = 1 + 2.5\phi$)に粒子間の流体力学的効果を表す二次の項を加えたより厳密な式である。⁴⁻²

$$\eta_r = 1 + 2.5\phi_{\text{eff}} + 5.9\phi_{\text{eff}}^2 \quad (4-1)$$

分散液中の実効体積分率 ϕ_{eff} は単純に重量粒子濃度 c (wt%) とシフトファクター k の積によって関係付けられる($\phi_{\text{eff}} = kc$)。つまり、規格化粘度 η_r と重量粒子濃度 c の関係を求めるとシフトファクター k が得られ、重量濃度を粒子体積分率の値で表すことが可能となる。そこでまず、粒子濃度が希薄状態の分散系のフローカーブ測定を行った結果を Figure 4-3 に示す。

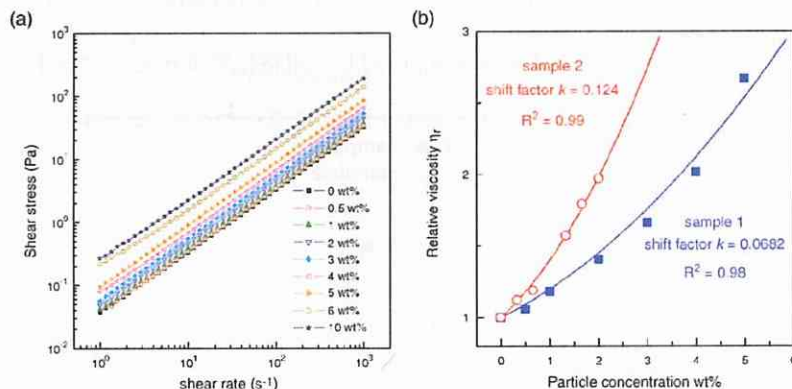


Figure 4-3. (a) 典型的な希薄分散系のフローカーブ測定結果 (sample 1), (c) 希薄分散系の規格化粘度と重量粒子濃度の関係。実線は Batchelor 式(4-1)によるフィッティング結果。

粒子サイズによっても異なるが、Figure 4-3(a) から粒子濃度が数 wt%の希薄状態まではせん断速度とせん断応力の間比例関係が得られ、ニュートン流体の挙動であることが分かる。すなわち、この領域では粒子間の相互作用がほとんど無いことを示している。一方、6 wt%以上では低せん断速度領域で直線関係が成り立たない非ニュートン流体挙動となった。ここで、ニュートン挙動が得られる粒子濃度領域を希薄状態と定義し、ニュートン性分散液の規格化粘度を重量粒子濃度に対してプロットした図が Figure 4-3(b)である。結果を式(4-1)でフィッティングすることで、シフトファクター k をそれぞれ求めた (sample 1: $k = 0.0682$, sample 2: $k = 0.124$)。

さらに、本系は粒子濃度が増加すると、非ニュートン的な挙動である shear thinning 性を示すことが分かった (Figure 4-4)。一般的に、shear thinning 挙動を示すコロイド分散系は低せん断速度領域、高せん断

速度領域でそれぞれ平坦領域を示し、前者を第1ニュートン領域($\eta = \eta_0$)、後者を第2ニュートン領域($\eta = \eta_\infty$)と呼ぶ。このような濃厚コロイド分散系の非ニュートン的な shear thinning 挙動は Cross によって提案された式(4-2)によって良くフィッティングできることが知られている。^{4,3}

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{1}{1 + (\kappa \cdot \dot{\gamma})^m} \quad (4-2)$$

ここで、 η_0 : ゼロせん断粘度(低せん断速度領域での一定粘度)、 η_∞ : 高せん断速度領域での一定粘度、 κ , m はフィッティングパラメータである。つまり、非ニュートン性の準希薄、濃厚分散系は式(4-2)を用い、 η_0 , η_∞ , κ , m を可変パラメータに用いてフィッティングすることでゼロせん断粘度 η_0 を求めることが可能となる。結果を Figure 4-4 に示す。

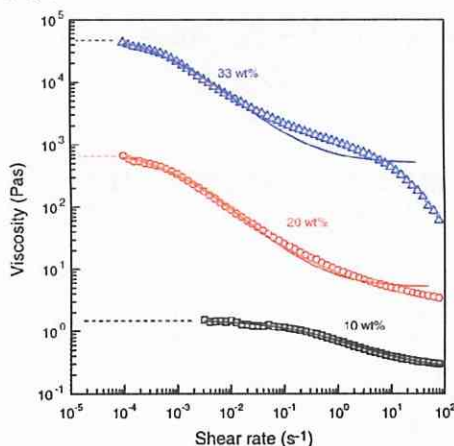


Figure 4-4. 典型的な準希薄、濃厚分散液のフローカーブ測定結果(sample 1).
実線はそれぞれ Cross 式(4-2)によるフィッティング結果。

低せん断領域では一定の平坦粘度を示す領域(第1ニュートン領域)が観測された。これにより、各粒子濃度の分散系のゼロせん断粘度を決定することが可能となる。一方、粒子濃度が大きな場合(33 wt%) 高せん断領域で平坦領域が観測されなかった。これは高せん断領域において正しく測定できていない可能性を示しているが詳細は不明である。

以上で得られた結果を基に、実効体積分率 ϕ_{eff} に対して規格化粘度 η_r をプロットした結果を Figure 4-5 に示す。

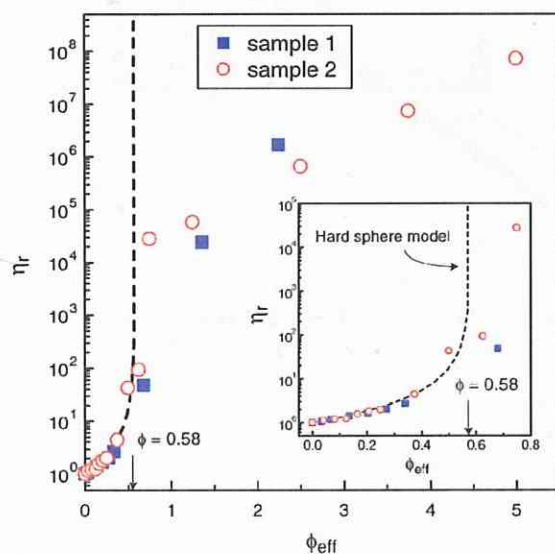


Figure 4-5. 実効体積分率 ϕ_{eff} に対して規格化粘度 η_r を対数プロットした図(アレニウスプロット).
点線は剛体球マスターカーブ式(4-3). Inset: 低粒子濃度領域の拡大図。

また、Figure 4-5 中の点線は報告されている剛体球分散系の実験値から得られるマスターカーブを示している。点線の半経験的な剛体球の規格化粘度 η_r と体積分率 ϕ の関係は以下の Krieger-Dougherty 式(4-3)で表される。⁴⁴

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{\max}}\right)^{-[\eta]\phi_{\max}} \quad (4-3)$$

ここで、 $[\eta]$ は固有粘度であり、剛体球の場合、Einstein 値である ($[\eta] = 2.5$)。また、 ϕ_{\max} はランダム最密充填の体積分率と非常に近い意味を持ち、報告されている剛体球のガラス転移体積分率 $\phi_g = 0.58 = \phi_{\max}$ であるとした。^{44,5}

Figure 4-5 から分かるように、低粒子濃度領域では剛体球マスターカーブと実験値が比較的良く一致している。このことより、希薄状態において、PMMA 修飾シリカ粒子は剛体球として振舞っていることが分かる。一方、高濃度領域では剛体球のガラス転移体積分率(0.58)、剛体球の最密充填体積分率(0.74)よりも大きな体積分率で充填することができる。ここで注意すべきことは、Figure 4-5 中の ϕ_{eff} は希薄状態で決定したシフトファクター k を用いて見積もった値であるということである。つまり、PMMA 修飾シリカ粒子は外殻が $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ と相溶したソフトな PMMA 鎖となっており、PMMA 修飾シリカ粒子のソフトな外殻が変形、または収縮することで Figure 4-5 のような結果が得られる。高粒子濃度領域においては、剛体球のガラス転移体積分率 $\phi_g = 0.58$ を境に規格化粘度の変化挙動が式(4-3)に従う変化からアレニウスの変化 ($\eta_r = A \exp(B/\phi_{\text{eff}})$, A, B は係数)へと転換するという非常に興味深い結果が得られた。

以上までに得られた系の粘度と粒子濃度(体積分率)の関係と実際のゲル化挙動を比較するために周波数分散測定を様々な粒子濃度で行った。

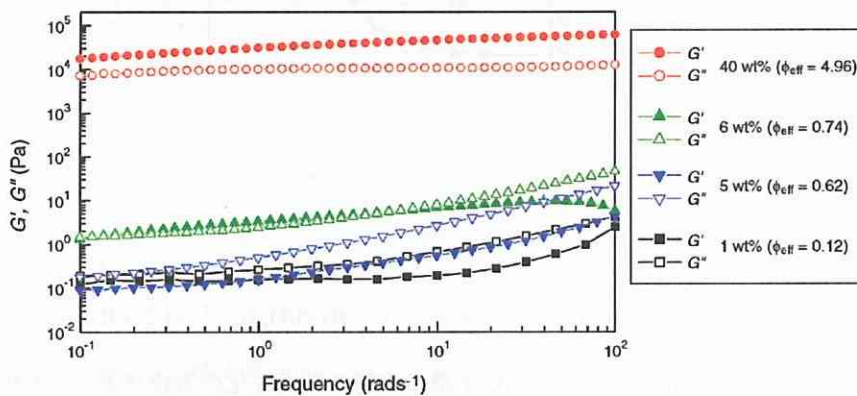


Figure 4-6. 各粒子濃度における周波数分散測定結果(sample 2).

粒子濃度が小さい 1 wt% ($\phi_{\text{eff}} = 0.12$) では共に G', G'' 周波数依存性を示し、ゲル状態ではないが、6 wt% ($\phi_{\text{eff}} = 0.74$) では $G' \approx G''$ となり、ゲル化点であることが観測できる。それ以上の粒子濃度では測定周波数範囲でほとんど周波数に依存せず $G' > G''$ となり、系はゲル化していることが分かった。ガラス転移体積分率 ϕ_g に近い 5 wt% ($\phi_{\text{eff}} = 0.62$) では本測定条件においてゲル化が観測されなかったが、ゲル化点 ($G' \approx G''$) に近い挙動を示した。Figure 4-5 と Figure 4-6 を比較すると、測定系の違いで誤差はあるものの、大まかに言ってガラス転移体積分率 ϕ_g 近傍が本系のゲル化点であり、それ以上の粒子濃度でゲル化が起こると結論付けられる。5 wt% でゲル化が観測できなかった理由としては、PMMA 鎖が可塑化され、非常にソフトな粒子間相互作用となっているためであると考えられる。

4-1-3 レオロジー応答と粒子間相互作用

ここでは、ゲル化したサンプルのレオロジー応答挙動を評価し、それを基にイオン液体中の PMMA 修飾シリカ粒子の粒子間相互作用について考察する。

PMMA 鎖の状態について

高濃度 ($\phi_{\text{eff}} > \phi_g$) に分散された PMMA 修飾シリカ粒子の 2 粒子間の PMMA 鎖の状態は以下の 2 パターンが考えられる (Figure 4-7)。つまり、高密度に粒子がパッキングされた状態では PMMA 鎖が共にオーバーラップしている状態と PMMA 鎖が収縮している状態である。

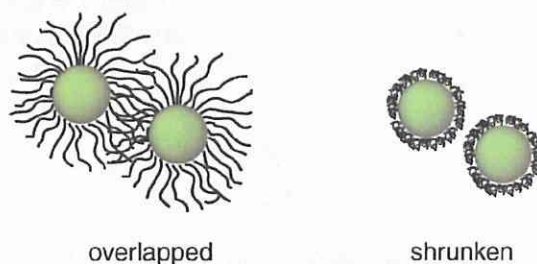


Figure 4-7. 高濃度にパッキングされた場合の PMMA 修飾シリカ粒子の状態.

まず, Figure 4-5 で得られた結果を縦軸, 横軸ともに対数プロットした結果を Figure 4-8 に示す. ガラス転移体積分率 ϕ_g 以上の粒子濃度では, $\eta_r \propto \phi_{\text{eff}}^n$ の関係が得られ, $n = 4.36$ であった. ここで, 高分子の θ 溶媒中の比粘度 η_{sp} ($\eta_{\text{sp}} = \eta_r - 1$) と高分子の体積分率 ϕ は準希薄領域 (semi-dilute, unentangle), 濃厚領域 (concentrated, entangle) で以下の関係が成り立つことが知られている.⁴⁻⁶

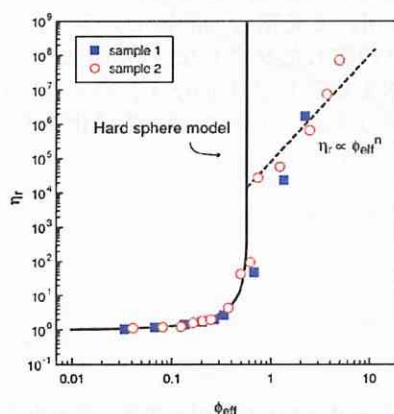


Figure 4-8. 実効体積分率 ϕ_{eff} に対する規格化粘度 η_r の両対数プロット. 実線は剛体球マスターカーブ式(4-3). 点線は式(4-4)によるフィッティング.

$$\eta_{\text{sp}} \propto \phi^n \quad (4-4)$$

entangled : $n = 4.7$ (θ solvent), $n = 3.9$ (good solvent)
unentangled : $n = 2$ (θ solvent), $n = 1.3$ (good solvent)

ここで $\eta_{\text{sp}} \approx \eta_r$ とすると, Figure 4-8 より粒子濃厚状態の粘度変化の実験結果 ($n = 4.36$) は濃厚高分子溶液の粘度変化と比較的近い値となることが分かった. つまり, ガラス転移体積分率 ϕ_g 以上の体積分率変化に対する粘度変化は高分子の絡み合いが関係していることが示唆された. この結果より, 高濃度 ($\phi_{\text{eff}} > \phi_g$) における 2 粒子間の PMMA 鎖の状態は Figure 4-7 のモデルのうち, PMMA 修飾シリカ粒子の PMMA 鎖がオーバーラップしているモデルであると考えられる. 但し, 上記の考察は正確には PMMA 鎖のみの体積分率変化を考慮するべきである. つまり, PMMA 修飾シリカ粒子の濃度増加に伴うシリカ体積分率の増加量の割合を差し引いて考える必要があるかも知れない. また, 式(4-4)は高分子溶液の理論であり, 片末端がシリカ表面に固定化されている本系に用いることも不適當であるかも知れない. さらに, 高分子固定化粒子では修飾高分子鎖が収縮する (shrunken) という理論モデルもあるため⁴⁻⁷, 現段階ではオーバーラップとして結論付けることはできない.

上記の結果から, 一つの考え方としては, PMMA 鎖はオーバーラップしている可能性があると言える. しかし, 実際の状態を正確に決定するためにはその他の実験データから更なる考察を行わなければならないと考えられる.

粘弾性

第 3 章で検討した凝集シリカ粒子ネットワークから成るナノコンジットイオンゲル (Gel) は歪みに対してゲル状態 ($G' > G''$) からゾル状態 ($G' < G''$) へと変化する擬塑性流体としての挙動を示した. さらに, ナノコンジットイオンゲルのゲル弾性率 G_p 及び降伏応力 τ_y は粒子体積分率 ϕ に対してべき乗則に従う良い相関性を示した ($G_p, \tau_y \propto \phi^n$). ここでは, 本検討で扱う PMMA 修飾シリカ粒子-[C₂mim][NTf₂] のゲル化した Soft Glass がどのような粘弾性挙動を示すか調査した. 歪み分散測定の典型的な結果を Figure 4-9 に示す.

第3章で検討したナノコンポジットイオンゲルと同様に、ある歪みを境に貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G'' の大小関係の逆転が観測され、本系も歪みに応答したゲル-ゾル転移を示す擬塑性流体であることが分かった。また、転移が起こる臨界点も第3章のナノコンポジットゲル同様の数十%程度の歪みであることが分かった。

次に、平坦領域の G' の値から得られるゲル弾性率 G_p と実効体積分率 ϕ_{eff} の関係について調べた結果、下記の関係式(4-5)に良く従うことが分かった。

$$G_p \propto \phi_{\text{eff}}^m \quad (4-5)$$

このとき、 $m = 5.43$ であり、3章のナノコンポジットイオンゲルと同様に今回の Soft Glass も粒子濃度によってゲル弾性率を制御できることが分かった。さらに、Paulin, Ackerson ら⁴⁻⁸、Senff ら⁴⁻⁹は Figure 4-10 と同様の検討をそれぞれ PMMA ミクロゲル粒子、PNIPAm ミクロゲル粒子について行い、ミクロゲル粒子間の粒子間相互作用について評価している。

ゲル弾性率 G_p は粒子間相互作用と関係があり、ゲル状態で粒子同士が単純な格子状構造を取っていると仮定すると、以下の関係式が成り立つ。⁴⁻¹⁰

$$G_p \propto \frac{1}{d} \left(\frac{\partial^2 V(d)}{\partial d^2} \right) \quad (4-6)$$

ここで、 $V(d)$ は相互作用ポテンシャル、 d は粒子間距離であり、濃厚分散状態の PMMA 修飾シリカ粒子間の相互ポテンシャルを式(4-7)と仮定する。

$$V(d) \propto \frac{1}{d^n} \quad (4-7) \text{ 剛体球: } n = \infty$$

式(4-5)、(4-6)、(4-7)と $d^3 \propto \phi_{\text{eff}}$ の関係を用いると、式(4-5)中の m と式(4-7)中の n が以下の関係となる。

$$m = \frac{n}{3} + 1 \quad (4-8)$$

よって、Figure 4-10 の実験結果と式(4-8)より $n = 13.29$ が得られる。この値は有機溶媒中の PMMA ミクロゲル粒子 ($n = 20$)⁴⁻⁸ や水中の PNIPAm ミクロゲル ($n = 11.7$)⁴⁻⁹ と近い値を示し、PMMA 修飾シリカ粒子の粒子間相互作用は剛体球ポテンシャルではなく、ソフトな斥力ポテンシャルであることが分かった(Figure 4-11)。

つまり、PMMA 修飾シリカ粒子はイオン液体 $[C_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ 中で粒子濃度が小さい状態では剛体球的に振舞うが(Figure 4-5)、ゲル化点(ガラス転移体積分率 ϕ_g) よりも大きな粒子濃度の状態ではソフトな斥力相互作用を示すことが分かった。

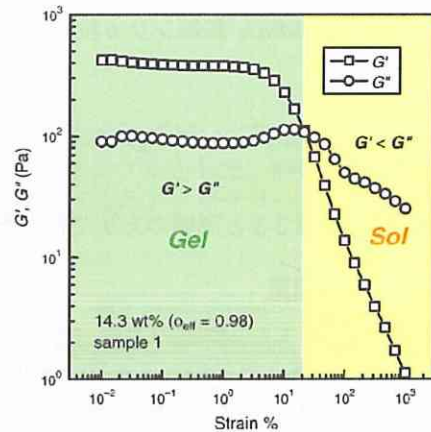


Figure 4-9. 典型的な歪み分散測定結果(sample 1).
測定周波数: 1Hz.

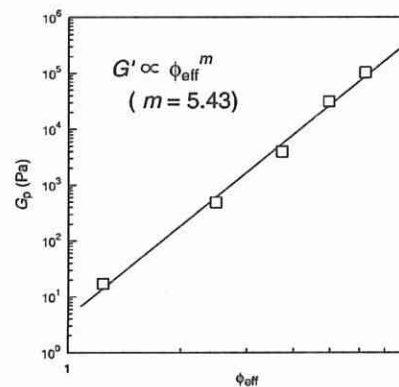


Figure 4-10. ゲル弾性率 G_p と実効体積分率 ϕ_{eff} の関係(sample 2).

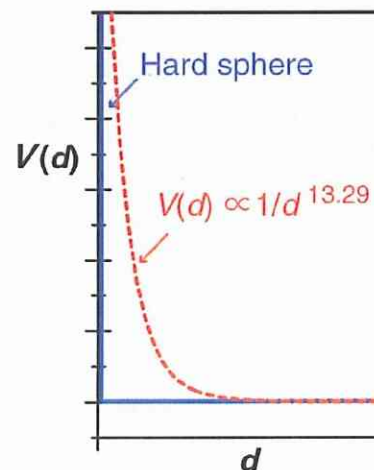


Figure 4-11. PMMA 修飾シリカ粒子の $[C_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ 中の粒子間相互作用(濃厚状態).

4-2 イオン輸送特性

ここでは、PMMA 修飾シリカ粒子によって形成されるゲル(Soft Glass)のイオン輸送特性を評価することを試みた。

4-2-1 測定法

イオン電導率

実験は第3章 3-3 と同様の方法で行った。

自己拡散係数測定

実験は第3章 3-3 と同様の方法で行った。高濃度サンプル(33 wt%)の場合、 Δ に対して T_2 が短くなってしまいう問題があったため、 $\Delta = 30$ ms として測定を行った。その他のサンプルについては $\Delta = 50$ ms で行った。

4-2-2 イオン輸送特性

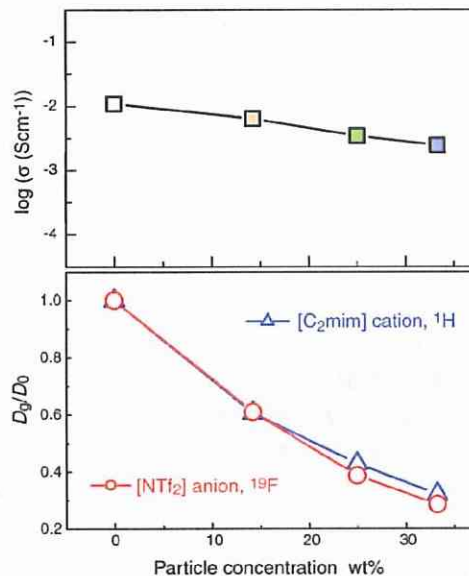


Figure 4-12. PMMA 修飾シリカ粒子によって[C₂mim][NTf₂]中で形成されるゲル(Soft Glass)のイオン輸送特性の粒子濃度依存性(sample 1, 30 °C). 上: イオン伝導率, 下: 自己拡散係数.

本系は粒子濃度増加に伴って、イオン伝導率が減少するものの、その値は 10^{-3} Scm⁻¹ 以上の比較的高い値を保っている。更に、粒子濃度増加に対して、各イオンの拡散係数減少の割合(D_g/D_0)は[C₂mim]カチオンよりも[NTf₂]アニオンの方が小さくなる傾向があった。これは以前に報告されている PMMA イオンゲル⁴⁻¹¹と類似した挙動であり、PMMA と[NTf₂]アニオンの相互作用によって、[NTf₂]アニオンの拡散係数がより減少したと考えられる。しかし、この挙動は第3章で検討したナノコンポジットイオンゲルとは逆の挙動である([C₂mim]カチオンの拡散が制限される)。つまり、以上の結果はマトリックスの違いによって各イオンの輸率を制御できる可能性を示すものであり、電解質設計に関して興味深い現象であると考えられる。

4-3 光学特性とマイクロ構造

Figure 4-2 で示した PMMA 修飾シリカ粒子によって[C₂mim][NTf₂]中で形成されるゲル(Soft Glass)の色調について光学測定によりその特性を評価し、更に粒子配列マイクロ構造との相関について調べた。

4-3-1 測定法

反射スペクトル測定

光ファイバー分光器(Ocean Optics USB2000)及びタングステン-ハロゲンランプ LS-1(360 nm ~ 2000 nm,

Ocean Optics Inc.)に接続した反射プローブ(Ocean Optics Inc. R400-7)を用いて測定した。反射強度については 400 nm ~ 800 nm において 90 %以上の絶対反射率を有するアルミ平板ミラー(シグマ光機)からの視射角 0°における反射強度をリファレンス(反射強度 100 %)とした。

透過スペクトル測定

透過スペクトル測定は UV-Vis spectrophotometer (Shimadzu, UV-2500PC)を用いて測定した。サンプルは 1 mm シリコンゴムスペーサーを介してガラス基板で挟み、測定サンプルとした。特に記述が無い場合、測定角度は 90°である。角度分解透過スペクトルは角度変化測定仕様のアクセサリーを用いて測定した。

TEM 観察

試料の TEM 観察は基本的に第 2 章 2-3-2 と同様の操作で行った。但し、ゲル状サンプルであるので、はけで銅グリッド上に薄く塗った後、多層(2 層以上)になっている場合には上部から acetone もしくは THF をごく少量滴下することで上部の層を取り除く操作を行った。TEM 観察はサンプル厚みの関係上、単層状態の部分のみについて行った。

2次元フーリエ変換とフーリエパワースペクトルの解析

ここでの解析は全て Prum らによって報告されている手順に従って行った。⁴⁻¹²また、Prum らのホームページから解析用プログラム (MATLAB 専用) を得ることが可能である。TEM 観察により得られた TEM 像の各部分を 1024 × 1024 pixel に切り取り、行列代数プログラム MATLAB R2007b (MathWorks) を用いて高速 2次元フーリエ変換アルゴリズムより 2次元フーリエ変換を行った。その後、パワースペクトルの空間周波数の次元変換(pixel⁻¹ → nm⁻¹)を TEM 画像中のスケールバーの pixel 数から変換係数(nm pixel⁻¹)を算出して行った。

2次元フーリエパワースペクトルを用いた反射スペクトルはリング状パワースペクトルの放射状平均と系の平均屈折率 n_{ave} から見積もられる。リング状パワースペクトルの%パワーの放射状平均は 300 nm から 800 nm の範囲で 10 nm 幅で 100 分割し行った。最後に、各空間周波数の平均 (nm⁻¹)の逆数に $2n_{ave}$ を掛けることで反射スペクトルの波長軸(nm)とした。平均屈折率 n_{ave} は TEM 画像の白-黒ヒストグラムの割合から算出し($n_{ave}^2 = n_{dark}^2 \phi_{dark} + n_{light}^2 \phi_{light}$)、シリコア粒子部分を n_{dark} (= 1.46), 白い部分(PMMA polymer-[C₂mim][NTf₂])の平均屈折率 n_{light} は以下の式(4-9)に基づき算出した。

$$n_{light}^2 = n_{IL}^2 \phi_{IL} + n_{PMMA}^2 \phi_{PMMA} \quad (4-9)$$

$$(\phi_{IL} + \phi_{PMMA} = 1)$$

ここで、 $n_{IL} = 1.43$, $n_{PMMA} = 1.49$ を用い、それぞれの体積分率 ϕ_L , ϕ_{PMMA} は仕込みの PMMA 修飾シリカ粒子の重量濃度と第 2 章 2-4-1 で測定した TGA の重量減少割合から得られる PMMA 修飾シリカ粒子中の PMMA 重量、および PMMA, [C₂mim][NTf₂]の密度から算出した。

4-3-2 反射スペクトルと透過スペクトル

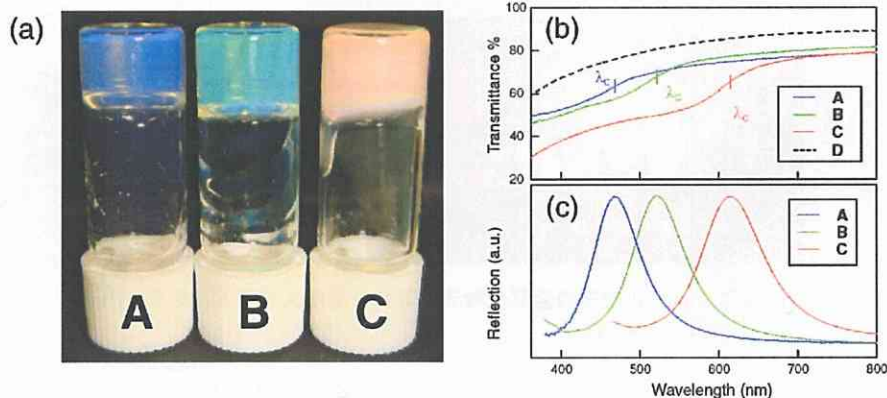


Figure 4-13. PMMA 修飾シリカ粒子によって[C₂mim][NTf₂]中で形成されるゲル(Soft Glass)の光学特性 (sample 1). (a) 写真, (b) 透過スペクトル, (c) 反射スペクトル. A: 33.3 wt%, B: 25.0 wt%, C: 14.3 wt%, D: 1.0 wt%. λ_c は透過スペクトルの変曲点であり、反射スペクトルピークの最大反射波長に対応する。

系中の構成成分は PMMA, シリカ粒子, イオン液体[C₂mim][NTf₂]であり, 可視光領域に吸収を持つ成分は何も入っていないにもかかわらず, 濃厚状態では色調が観測され, その色調は粒子濃度が変化すると全く異なる色調を示す. 反射スペクトル測定(Figure 4-13(c))から, それぞれのサンプルの最大反射波長が実際に観測される色(Figure 4-13 (a))と対応することが分かった. また, 透過スペクトル測定(Figure 4-13(b))では反射スペクトルで見られたような明確なピークは存在せず, ショルダー変化が観測され, その変曲点は反射スペクトルピークの最大反射波長と対応する. 以上のことから, 本系で観測される色調は系中構成成分の可視光吸収による色ではなく, 光の反射・干渉などによって起こる構造色であるということが分かった. 一般的な構造色の発色メカニズムについては第 5 章 5-1-3 で詳しく述べられる.

更に, 本系の構造色は粒子濃度だけでなく, 修飾 PMMA の分子量, シリカコアの粒径を変化させても可視光全領域で制御することが可能であることが分かった(Figure 4-14).

更に, Figure 4-14 より, 粒子濃度増加に伴う λ_c の減少は粒子間距離が粒子濃度増加に伴って減少していくためであると理解できる(Figure 4-15).

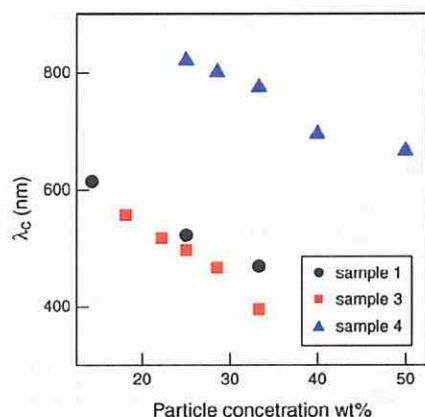


Figure 4-14. 粒子濃度に対する λ_c の変化.

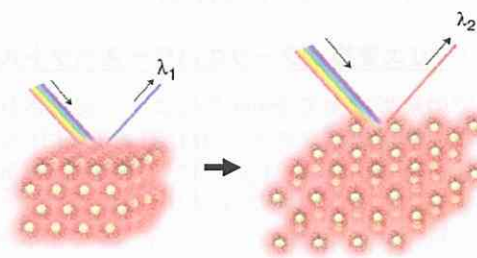


Figure 4-15. 粒子濃度変化に伴う粒子間距離と構造色の变化.

4-3-3 特異的光学特性とマイクロ構造の相関

一般的な構造色を示す材料として単分散コロイド粒子が長距離的に規則正しく配列したコロイド結晶が知られているが, このコロイド結晶から得られる反射ピークは非常に強度が強く, 半値幅も狭い. しかし, 本系で得られた反射ピークは非常にブロードであり, 半値幅も広い. 更に, コロイド結晶の場合, 透過スペクトルにも明確なピークが現れるが, 本系では全く観測されない(Figure 4-13).

同様の検討は Hu ら⁴⁻¹³によってもマイクロゲル粒子を用いて報告されているが, 上記のショルダー変化を示す透過スペクトル変化は微細化したコロイド結晶による構造色であると結論付けられている. しかし, 第 1 章で紹介した Pusey らの剛体球 PMMA 粒子を用いたコロイドガラスはコロイド結晶ではないが, 写真(Figure 1-5(a)₁₀)からも分かるように明確な構造色を示している. すなわち, Soft Glass である本系はコロイド結晶ではないと考えられるにもかかわらず, 構造色を示すことが可能であることを示している. これ以降, 本系の示す構造色の特異性について検討する.

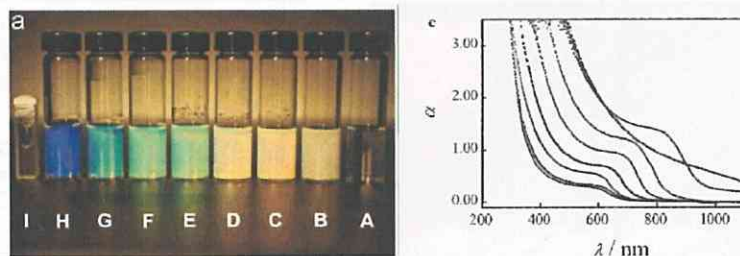


Figure 4-16. PNIPAm ミクロゲル粒子の濃厚分散液の写真と濁度スペクトル結果. (ref. ^{4-13(b)} Gao, J.; Hu, Z. *Langmuir*, 2002, 18, 1360.より抜粋)

まず, コロイド結晶の光学特性は Bragg の式に良く従うことが知られている.

$$m\lambda = 2d \cos \alpha \quad (4-10)$$

ここで、 m : 定数, λ : 光の波長, d : 格子定数, α : 入射角である. すなわち, 長距離配列構造を持つ結晶構造から回折される光は Bragg の法則に従うため, 測定角度に依存して色調が変化することとなる. これに対して本系の角度分解透過スペクトルの結果は角度依存性を示さない結果となった(Figure 4-17). つまり, 構造色であるに関わらず, Bragg の式(4-10)に従わず, 角度依存性を示さないことが分かった.

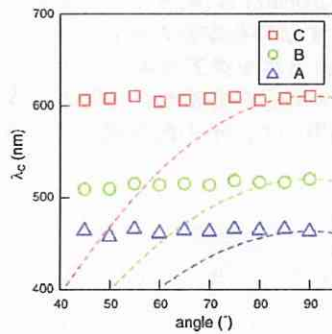


Figure 4-17. 様々な角度における λ_c (透過スペクトルにて測定). A, B, C は Figure 4-13 に対応している.

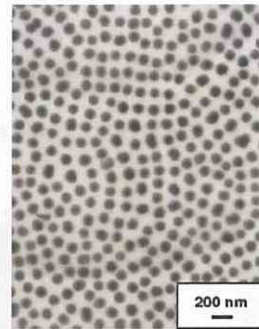


Figure 4-18. PMMA 修飾シリカ粒子の $[C_2mim][NTf_2]$ 中の TEM 画像(sample 3, 16.7 wt%)

次に, TEM 観察によって得られる系内の粒子配列構造に関する検討を行った結果を Figure 4-18 に示す. PMMA 修飾シリカ粒子はコロイド結晶上の長距離配列構造を持たず, 短距離的な秩序しか持たない構造であることが分かった. すなわち, 本系はコロイド結晶ではなく, ミクロスケールで見ても, コロイドガラス(Soft Glass)であることが明らかとなった.

このような短距離秩序しか持たない配列構造が発現する構造色は近年, Prum らによって様々鳥類, 哺乳類(マンドリル), 昆虫類(トンボ)において見出され, 配列構造と観察される構造色との相関が明らかになっている. ⁴⁻¹⁴Prum らはこれら生物皮下中の配列したコラーゲンファイバーやコラーゲン粒子の TEM 画像を 2次元フーリエ変換し, それらが長距離秩序を持たないことを説明している(リング状のフーリエパワースペクトル). 更に, 得られた 2次元フーリエパワースペクトルから反射スペクトルを見積もり, 実際に測定した反射スペクトルと比較することで, 短距離秩序を持つナノ構造からの構造色発現を証明している(Figure 4-19).

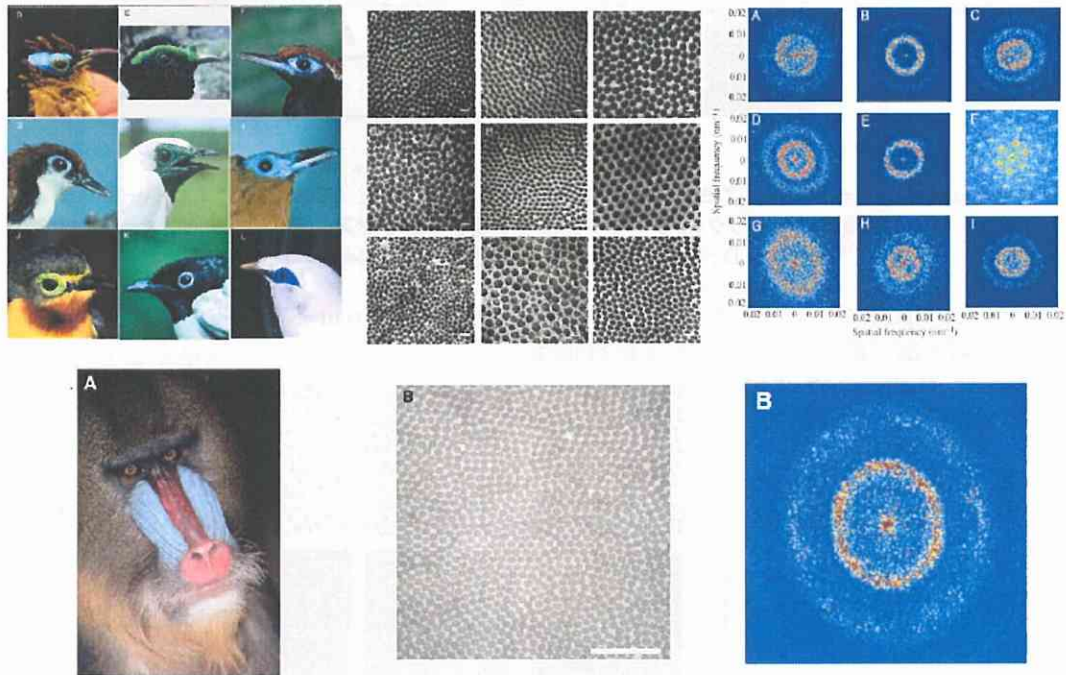


Figure 4-19. 生物界に見られる短距離秩序構造による構造色発現に関するカラー写真, TEM 像, 2次元パワースペクトル. 多くの場合, 青い部分が構造色である. (ref. ^{4-14(b),(c)}) (b) Prum, R. O.; Torres, R. H. *J. Exp. Bio.* **2003**, *206*, 2409. (c) Prum, R. O.; Torres, R. H. *J. Exp. Bio.* **2004**, *207*, 2157.より抜粋)

また、光物理分野(フォトニクス分野)においてもこのような短距離秩序からなる構造体が角度依存性の無いフォトニックバンドギャップを示すことが理論的に証明されている(フォトニックバンドギャップについては第5章で述べられる)。⁴⁻¹⁵Jinらは Figure 4-20 に示すような短距離秩序構造を仮定した場合を multipul-scattering 法によって計算した結果、フォトニックバンドギャップが現れ、それらに角度依存性が無いことを報告した。この報告では、フォトニックバンドが形成には必ずしも長距離秩序が必要なわけではなく短距離秩序構造のみでも、フォトニックバンド、すなわち本系の場合、構造色が発現することを述べている。更に、ごく最近、コロイド粒子から成るフォトニックアモルファス材料が López らによって報告され、この分野におけるフォトニックアモルファス構造の重要性も認識されつつある。⁴⁻¹⁶ 彼らは作製したフォトニックアモルファス構造の SEM 画像を用いて、その配列構造と光学特性の評価を行っている(Figure 4-21)。

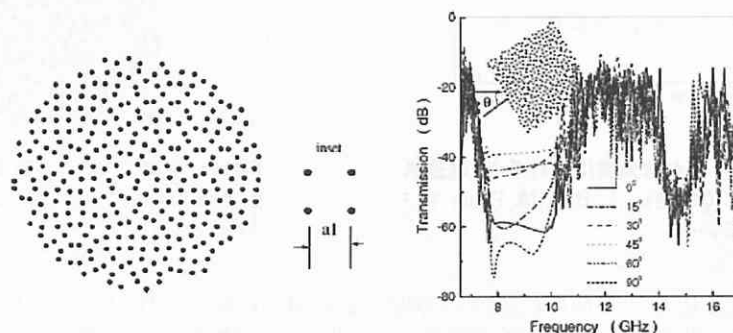


Figure 4-20. フォトニックアモルファス構造とその構造から見積もられる角度依存性透過スペクトル. (ref. ⁴⁻¹⁵ Jin, C.; Meng, X.; Cheng, B.; Li, Z.; Zhang, D *Phys. Rev. B* 2001, 63, 195107.より抜粋)

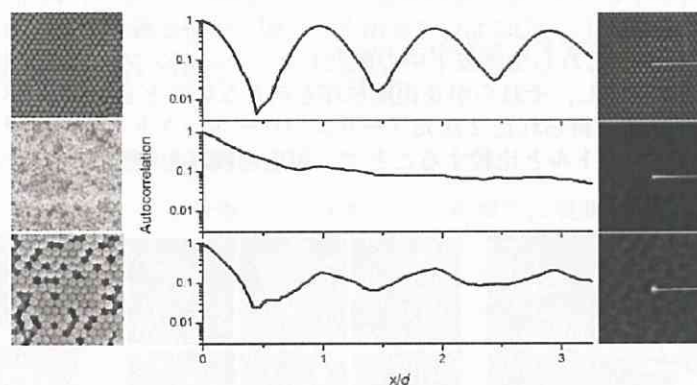


Figure 4-21. フォトニックアモルファスの SEM 写真と相関関数、2次元フーリエパワースペクトル. 上: オパール構造フォトニック結晶, 中: フォトニックアモルファス, 下: 欠陥導入フォトニック結晶. (ref. ⁴⁻¹⁶ García, P. D.; Sapienza, R.; Blanco, A.; López, C. *Adv. Mater.* 2007, 19, 2597.より抜粋)

本研究では Figure 4-18 に示したような TEM 画像を用いて、Prum らの報告⁴⁻¹⁴に従った手順で光学特性の解析と粒子配列構造の相関に関して検討した。

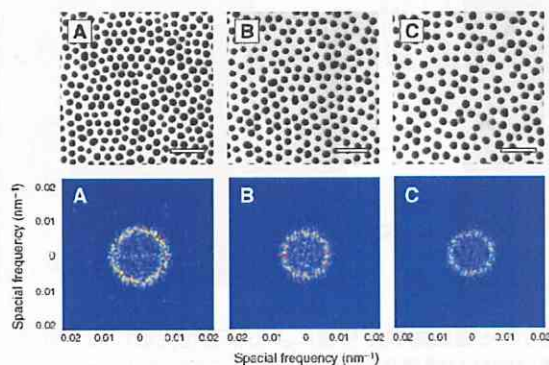


Figure 4-22. TEM 画像とその 2次元フーリエパワースペクトル. A, B, C は Figure 4-13 に対応している. A: 33.3 wt%, B: 25.0 wt%, C: 14.3 wt% (sample 1) スケールバー: 500 nm.

本系で得られた TEM 画像と 2 次元フーリエパワースペクトルは Prum らの報告している構造色を示す生物と非常に似通ったものであることが分かる。また、粒子濃度の増加に伴って粒子間距離が小さくなっていくことが分かる。これはリング状パワースペクトルの径が粒子濃度増大に伴って大きくなることから理解できる。更に、このリング状パワースペクトルは長距離的な粒子構造を形成しておらず、本系は短距離的な秩序を有するアモルファス構造であることを示している。またリング状パワースペクトルは任意の方向に対して構造が等方的であることも示しており、これは Figure 4-17 で測定した角度依存性の無い構造色の結果を支持するものである。

次に、Figure 4-22 の 2 次元フーリエパワースペクトルの放射状平均を取った結果を Figure 4-23 に示す。どの結果もある空間周波数で強め合う、最大値を持つピークが得られることが分かる。これはある空間周波数範囲で短距離の秩序構造が存在することを示している。

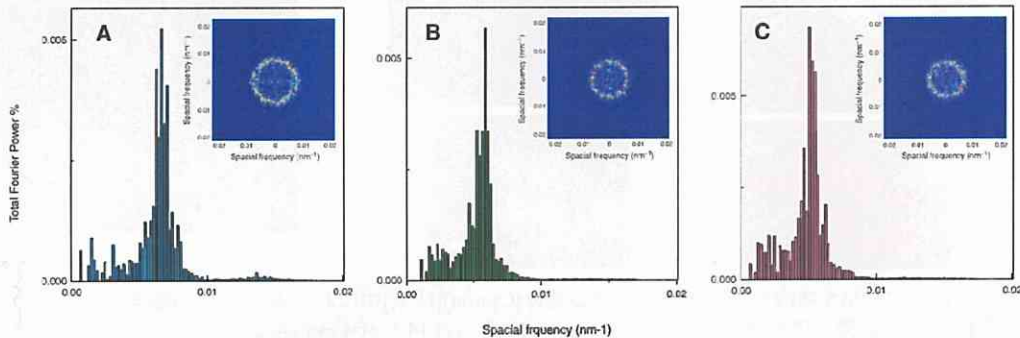


Figure 4-22. 2 次元フーリエパワースペクトルの放射状平均の計算結果。

A, B, C は Figure 4-13 に対応している。A: 33.3 wt%, B: 25.0 wt%, C: 14.3 wt% (sample 1)。

最後に、上記した TEM 画像から得られる 2 次元フーリエパワースペクトルから見積もった反射スペクトルと実際に測定した反射スペクトル結果(Figure 4-13(e))を比較した(Figure 4-23)。

全ての粒子濃度で TEM 画像から見積もられた反射ピークは実際に得られた反射ピークよりも若干ブルーシフトする結果が得られたが、どちらのピークも実際に観察される色調(Figure 4-13(a))を示す波長領域である。すなわち、本系においても Figure 4-19 で紹介した生物の構造色と同様に短距離秩序の粒子配列構造に起因した構造色であることが証明された。

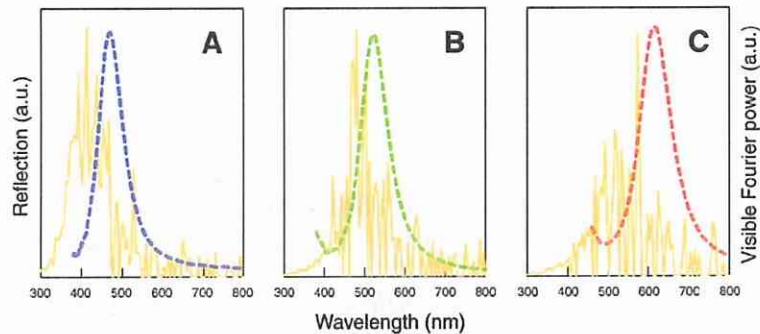


Figure 4-23. 反射スペクトル実験値(点線)と TEM 画像から見積もられた反射スペクトル(黄色)。

A, B, C は Figure 4-13 に対応している。A: 33.3 wt%, B: 25.0 wt%, C: 14.3 wt% (sample 1)。

4-4 コロイド結晶化

本研究では詳細な検討は行っていないが、イオン液体[C₂mim][NTf₂]中で PMMA 修飾シリカ粒子がコロイド結晶することも見出している。

4-4-1 サンプル調製と評価

サンプル調製

予め 4-1-1 で調製した Soft Glass サンプルを PGSE-NMR 専用 NMR 管(BMS-005J, Shigemi)に入れ、その後 THF を少量添加した後、超音波分散した。常温、常圧で放置した後、60 °C のオープンで乾燥した。尚、コロイド結晶は核形成がガラス壁面から起こり易いことが知られており、壁面が多く、また、THF

の蒸発速度を遅く抑えるなどの理由から NMR 管を用いた。

評価

デジタルマイクロスコープ(KEYENCE, VH-8000)にて観察した。

4-4-1 サンプル調製と評価

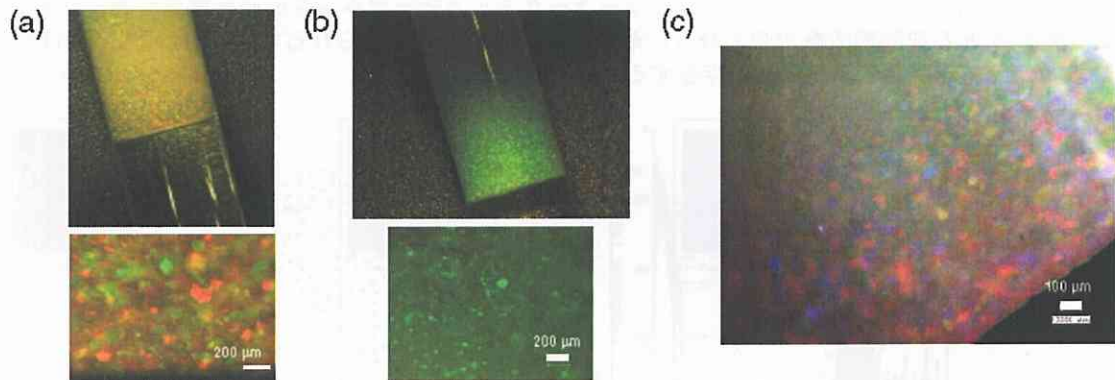


Figure 4-24. PMMA 修飾シリカ粒子のイオン液体 $[C_2mim][NTf_2]$ 中におけるコロイド結晶化. (a) 25 wt% sample 1 に少量の THF が残っている状態. (b) 25 wt% sample 1, (c) 14.3 wt% sample 2.

Figure 4-24(a)から分かるように、THF を Soft Glass に加え、分散した後、静置するとコロイド結晶形成される。乾燥が不十分であり THF が残存していると考えられる Figure 4-24(a)は $100\ \mu\text{m}$ 程度の結晶が観察され、これが様々な方位に分散しているため様々な色が観測できる。これを乾燥すると Figure 4-24(b)が得られる。Figure 4-24(b)のサンプルは Figure 4-24(a)のサンプルに比べ、結晶サイズが小さくなっており、色調も緑中心になっている。これより、THF の蒸発に伴ってコロイド結晶の粒子間隔、すなわち格子面間隔が小さくなったことが分かる。Figure 4-24(b)と Figure 4-24(c)の比較から分かるように、PMMA の修飾分子量、粒子濃度を変化させた場合にも得られるコロイド結晶の色調は変化する。

本研究ではこれ以上の検討は行っていないが、第 1 章 Figure 1-5(b)で紹介した剛体球モデルの相図と PMMA 修飾シリカ粒子- $[C_2mim][NTf_2]$ の系がどのような違いを示すか興味深い。

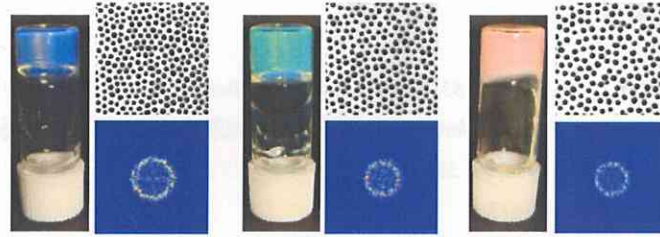
4-5 第 4 章まとめ

第 2 章で述べたシリカ粒子のコロイド安定性の議論を基にして、PMMA 修飾シリカ粒子とイオン液体 $[C_2mim][NTf_2]$ から成る Soft Glass を作製し、そのソフトマテリアルとしての機能を評価した。

粒子濃度増加に伴う擬固体化(ゲル化)に関して、レオロジー挙動が急激に変化するゲル化点と報告されている剛体球のガラス転移体積分率 ϕ_g は比較的良い一致を示し、 ϕ_g 以上でゲル化が起こることが分かった。つまり、粒子が密にパッキングされることによって粒子同士が cage 効果によって束縛され、それぞれの運動性が急激に減少することによってゲル化する。これはガラス形成分子のガラス転移と非常に類似した現象であった。更に、系の粘度は粒子の実効体積分率のガラス転移体積分率 ϕ_g を境に fragile 型から strong 型へと変化した(第 1 章 Figure 1-6(a)参照)。この現象の物理的意味は不明であるが、非常に興味深い。

ゲル化後の粘弾性として、本系は歪み変化に応答してゲルゾル転移する擬塑性流体であると同時に、粒子濃度によってゲル弾性率を精密に制御できることが分かった。更に、PMMA 修飾シリカ粒子間の相互作用は希薄状態では剛体球の振る舞いを示し、濃厚状態ではソフトな斥力相互作用($V(d) \propto 1/d^{13.29}$)を示すことが明らかとなった。

イオン輸送特性として、本系は粒子濃度増加に従い、イオン伝導率は減少するが、 $10^{-3}\ \text{Scm}^{-1}$ オーダーの比較的高い値を示した。また、ゲル中の拡散は $[C_2mim]$ カチオンに比べて $[NTf_2]$ アニオンが制限される傾向があった。



本系はこれまでに報告されている一般的な構造色とは異なり、角度依存性が無く、均一な構造色であることが分かった。これは各種生物に見られる構造色発色メカニズムと同様のメカニズムで発現してうる。つまり、粒子配列構造は長距離的な結晶構造ではなく、短距離的な配列（コロイドガラス）を示し、リング状の 2 次元フーリエパワースペクトルが得られたことから、本系で観測された構造色はこの短距離的な粒子配列によって発現されているものであることが分かった。さらに得られた 2 次元フーリエパワースペクトルから反射ピークを見積もり、実際に測定される反射ピークと比較することで、本系の粒子配列構造と構造色の相関を明らかにした。

これまでフォトニック結晶分野も含め、コロイド結晶を扱う研究分野は結晶構造を如何にして大面積且つ単結晶状態で作製するかという問題に対して多くの検討が盛んになされてきた。しかし、一方で電子のバンドギャップを操る半導体は単結晶、多結晶、アモルファスとその構造と機能の点で様々に分類されている。この半導体分野での発展と同様に、光のバンドギャップを操るコロイド分散系も様々な粒子配列構造とそれに伴う特異的光学特性で分類することができるのではないだろうか。本検討で見出した Soft Glass の構造とその粒子配列構造の相関、すなわち、新しい構造色発色メカニズムは光学機能材料の創製において新しい設計指針となるに違いない。

4-5 第4章参考文献

- (4-1) (a) Batchelor, G. K. *J. Fluid Mech.* **1997**, *83*, 97. (b) Brady, J. F.; Vicic, M. *J. Rheol.* **1995**, *39*, 545.
- (4-2) (a) de Schepper, I. M.; Cohen, E. G. D.; Verberg, R. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *775*, 584. (b) Segre, P. N.; Meeker, S. P.; Pusey, P. N.; Poon, W. C. K. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 585.
- (4-3) Cross, M. *J. Colloid Sci.* **1965**, *20*, 417.
- (4-4) (a) Krieger, I. M.; Dougherty, T. J. *Trans. Soc. Rheol.* **1959**, *3*, 137. (b) Meeker, S. P.; Poon, W. C. K.; Pusey, P. N. *Phys. Rev. E* **1997**, *55*, 5718.
- (4-5) (a) van Meegen, W.; Underwood, S. M. *Phys. Rev. E* **1994**, *49*, 4206. (b) Pusey, P. N.; Poon, W. C. K.; Ilett, S. M.; Bartlett, P. *J. Phys.: Condens. Matter* **1994**, *6*, A29.
- (4-6) Rubinstein, M.; Colby, R. H. *Polymer Physics*: Oxford University Press, 2003.
- (4-7) Kim, J. U.; Matsen, M. W. *Macromolecules* **2008**, *41*, 4435.
- (4-8) Paulin, S.E.; Ackerson, B. J.; Wolfe, M. S. *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, *178*, 251.
- (4-9) (a) Senff, H.; Richtering, W. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 1705. (b) Senff, H.; Richtering, W. *Colloid Polym. Sci.* **2000**, *278*, 830.
- (4-10) Buscall, R.; Goodwin, J. W.; Ottewill, R. H.; Tadros, T. F. *J. Colloid Interface Sci.* **1981**, *85*, 78.
- (4-11) Susan, M. A. B. H.; Kaneko, K.; Noda, A. Watanabe, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 4976.
- (4-12) Prum, R. O.; Torres, R. H. *Integr. Comp. Biol.* **2003**, *43*, 591.
- (4-13) (a) Hu, Z.; Lu, X.; Gao, J. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1708. (b) Gao, J.; Hu, Z. *Langmuir*, **2002**, *18*, 1360.
- (4-14) (a) Prum, R. O.; Torres, R. H.; Williamson, S.; Dyck, J. *Nature* **1998**, *396*, 28. (b) Prum, R. O.; Torres, R. H. *J. Exp. Bio.* **2003**, *206*, 2409. (c) Prum, R. O.; Torres, R. H. *J. Exp. Bio.* **2004**, *207*, 2157. (d) Prum, R. O.; Cole, J. A.; Torres, R. H. *J. Exp. Bio.* **2004**, *207*, 3999.
- (4-15) Jin, C.; Meng, X.; Cheng, B.; Li, Z.; Zhang, D. *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 195107.
- (4-16) García, P. D.; Sapienza, R.; Blanco, A.; López, C. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2597.

第 5 章

構造色を変化させるエレクトロクロミックゲル

5-1 構造色材料

5-1-1 構造色

我々が一般的に目にする色はそのほとんどが色素色であり、色素により吸収されずに反射、あるいは透過された光に起因する色である。一方、物質が特別の色素を持たずに、その物理的構造に基づく光の反射によって発色する場合があります、これを色素色に対して構造型発色(構造色)と呼ぶ。構造色は光の波長あるいはそれ以下の微細な周期構造に由来する光の回折や散乱、干渉などの原理を上手く利用した物質の構造に基づく色であり、色素色との大きな違いは見る角度によってその色調が変化することである。構造色の例として、太陽光が水面に張った油膜に当たっている時に観察される表面の複雑な色がある。これは油が多色の色素を持っている訳ではなく、薄い油膜による光の複雑な屈折と干渉(薄膜干渉)の結果である。古くから人の心を引き付けて止まない一際美しい輝きを放つ真珠やオパール、また、生物界ではモルフォ蝶やタマムシ、孔雀の羽などに見られるような独特の輝きをもった色も構造色の一環である。近年、ナノサイエンスへの注目の高まりと技術の発展に伴い、光の波長に相当する数百ナノメートルスケールの規則構造の構築による光の制御が盛んに研究されるようになってきた。これまで人を魅了し続けてきたこの美しい構造色とその発色メカニズムに対してもサイエンスのメスが入れられ、工学的な応用を目指した研究開発アイデアが多くの研究グループから提案されている。

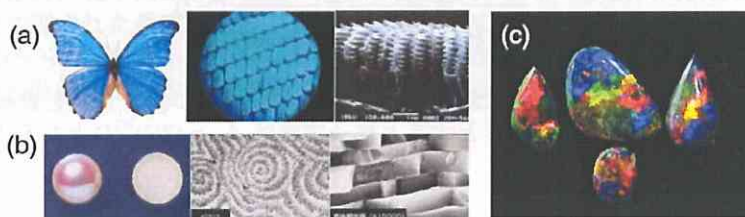


Figure 5-1. 自然界の構造色とそのマイクロ構造。((a) モルフォ蝶: 大阪大学 木下修一教授の web ページ, (b) 真珠: 株式会社御木本真珠島の web ページより抜粋)

5-1-2 フォトニック結晶^{5-1,2}

フォトニック結晶は光の波長程度の長さの周期構造を有しており、その中ではある波長範囲の光の存在が許されないフォトニックバンドギャップ(photonic band gap, PBG)が現れる。これは、1987年に Yablonovitch⁵⁻³と John⁵⁻⁴により導入された新しい概念である。周期構造としては Figure 5-2 に示すように 1 次元、2 次元、3 次元という三種類が挙げられる。この PBG の概念の起源は固体結晶中で電子に対するバンドギャップ、すなわち、特定のエネルギー範囲の電子の存在が許されないバンドギャップの起源と同じように説明することができる。Yablonovitch は固体中の電子が波で記述されその結果、バンドギャップという電子が存在できないエネルギー領域が存在することに注目して、本来波動性を有する光など電磁波でも同様の現象を実現できることを提案した。一方、John は電磁波の振る舞いを記述するマクスウェル方程式と電子の運動を記述するシュレディンガー方程式の類似性から誘電率周期構造に乱れがあると光を局在化できることを提唱した。すなわち、固体結晶中に導入された欠陥が不純物準位による電子の局在をもたらす現象と全く同じように、フォトニック結晶の場合にも、欠陥の導入によって光がバンド内に局在化する現象が起こる。この欠陥を線欠陥とした場合、光を導波することも可能となる。このようなフォトニック結晶の様々な特徴的な点は無閾値レーザー、高効率太陽電池、光トランジスター、光ファイバーなどの光回路、光メモリー技術など広い範囲で応用が可能であることが提案されており、フォトニック結晶を用いた科学技術は次世代のオプトエレクトロニクスによる情報通信分野において飛躍的な進展をもたらすと期待されている。

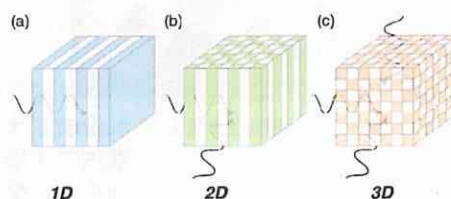


Figure 5-2. フォトニック結晶の構造。

構造色はフォトニック結晶と同様のコンセプトで発色する現象であると考えることができる。構造色

材料の創製は単なる色変化に関する材料だけでなく、フォトニック結晶の概念に沿った応用も可能であり、その応用範囲は多岐に渡る。

5-1-3 コロイド結晶⁵⁻⁵

コロイド結晶とは、一般に粒径が 10 nm から 0.1 mm 程度のコロイド粒子が三次元的に規則正しく配列した集合体のことで、一般の固体結晶に見られるものと同様な構造や物理的性質を持っている。コロイド結晶は容易に作製できる三次元フォトニック結晶として知られ、これを用いた様々な検討が行われている。コロイド結晶には溶媒中で形成される非接触型の非最密充填コロイド結晶と粒子同士が点接触した最密充填コロイド結晶がある。これら二種類のコロイド結晶の構造色発色メカニズムは基本的に同じであるが、以下に本研究で用いた最密充填型コロイド結晶の発色メカニズムについて述べる。

サブマイクロスケールの粒子から成るコロイド結晶による可視光の干渉のメカニズムは X 線回折による結晶構造解析に用いられる Bragg の法則を適用することができる(Figure 5-4(a)).

$$m\lambda = 2d \cos \alpha \quad (5-1)$$

ここで、 m : 定数、 λ : 光の波長、 d : 格子定数、 α : 入射角である。しかし、X 線回折による手法とコロイド結晶の干渉は波長と対象物のスケールの比率が大きく異なるためそのまま用いることはできない。つまり、コロイド粒子は可視光の波長と同程度であるので屈折率の影響を考慮しなければならない。 α の角度で進入した光の波長は、 n_{void} 、 n_{particle} をそれぞれコロイド粒子以外の部分およびコロイド粒子の屈折率として次式(Snell の法則)で表される(Figure 5-4(b)).

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{n_{\text{particle}}}{n_{\text{void}}} = \frac{\lambda_{\text{void}}}{\lambda_{\text{particle}}} \quad (5-2)$$

さらにコロイド結晶はエネルギー的に最も安定な面心立方結晶の(1 1 1)面を表層にすることが知られており、コロイド粒子の中心間距離を D とすると格子定数は $d_{111} = (2/3)^{1/2}D$ となる(Figure 5-4(c)).

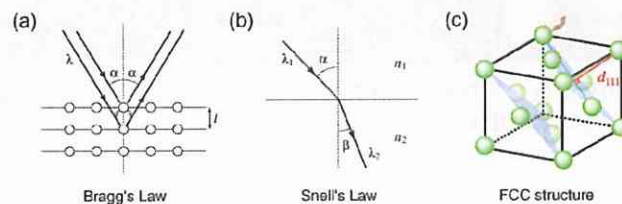


Figure 5-3. コロイド結晶の構造色を決定する基本法則.
(a) Bragg's law, (b) Snell's law, (c) face-center-cubic structure.

以上より、(5-1)、(5-2)式をまとめることで以下の式を得る。ここで、 ϕ_{void} 、 ϕ_{particle} はそれぞれコロイド粒子以外の部分、コロイド粒子の体積分率である。(5-3)式の λ が可視光領域(400 nm ~ 800 nm)に入ったときに我々はこの反射光を構造色として認識できるようになる。

$$\lambda = 2 \left(\frac{2}{3} \right)^{1/2} \frac{D}{m} \left[n_{\text{ave}}^2 - \sin^2 \alpha \right]^{1/2} \quad (5-3)$$

$$\left(n_{\text{ave}}^2 = n_{\text{void}}^2 \phi_{\text{void}} + n_{\text{particle}}^2 \phi_{\text{particle}} \right)$$

非最密充填型コロイド結晶

最も一般的な非最密充填型のコロイド結晶は表面電荷を有するシリカやポリスチレンなどの単分散コロイド粒子を水中に分散し、水中のイオンを脱塩によって取り除くことで得られる。これは脱塩によって粒子-水界面に形成される電気二重層が非常に厚くなる結果、粒子同士が静電的に反発し、その粒子間反発を最小限にしようと規則正しく配列するためである。この静電反発系のコロイド結晶は非常に少ない粒子濃度($\phi \sim 10\%$)でもコロイド結晶を形成する。その他にも、序章で述べたコロイド粒子間の剛体球斥力によるコロイド結晶化が重要である。⁵⁻⁶ この場合、結晶化の粒子体積分率は $\phi = 0.494$ (freezing)- 0.545 (melting) であり、剛体球コロイド粒子を原子・分子のモデルとした相転移現象に関する研究が活発

である。また、高分子を修飾させたコロイド粒子を用いた有機溶媒中におけるコロイド結晶化も報告されている。⁵⁻⁷ この場合、粒子間斥力は修飾高分子による立体反発効果である。これらのコロイド結晶は粒子間の斥力によって形成されるが、粒子間引力によるコロイド結晶も報告されている。van Blaaderenらは大きさと表面電荷の異なるコロイド粒子を用いて NaCl 構造、CsCl 構造など様々な結晶構造を持つコロイド結晶の作製に成功している。⁵⁻⁸

最密充填型コロイド結晶

上記の非最密充填型コロイド結晶とは異なり、単分散なコロイド粒子の自己集積により粒子が最も密に詰まるように充填した構造を有するコロイド結晶(最密充填型コロイド結晶)が形成される場合がある。このように人工的に作製した結晶は自然界で形成されるオパールと基本的に同じ構造をとっているため、人工オパールとも呼ばれている。また、このオパール構造型結晶の隙間に他の物質を充填し、内部の粒子を除去することによって得られる逆オパール構造体も同様の光学特性を示す。この最密充填型コロイド結晶の作製法として最も簡単な手法は、単分散粒子を溶媒に分散させ、重力を利用して粒子を沈殿させることで結晶を作製するものである(重力沈降法)⁵⁻⁹。しかし、この方法で作製した結晶は多くの場合、多結晶性となることが知られており、構造の制御が難しくまた溶媒に対して比重の小さい粒子の沈殿は非常に遅いという欠点がある。それゆえ、短時間で単結晶性結晶を作製するために多くの研究グループが新しい作製法の開発に取り組んでおり、現在、引き上げ法⁵⁻¹⁰、毛管法⁵⁻¹¹、電気泳動法⁵⁻¹²、移流集積法⁵⁻¹³、スピコート法⁵⁻¹⁴などが開発されている。

本研究では比較的単結晶性の結晶を容易に作製できる溶媒蒸発(留去)法により最密充填型コロイド結晶の作製を試みた⁵⁻¹⁵。基板上的コロイド懸濁液を蒸発・留去させることで溶媒の流れを創り出し、その流れと溶媒の表面張力により粒子の集積を引き起こす。さらに集積に伴う粒子同士の接近により粒子間に毛管力が誘起され、粒子同士の引き合いがより促進されるため集積体が形成されるというものである。以上の方法で作製された最密充填型コロイド結晶は上で述べた式(5-3)に従ってある特定の光を回折する。つまり、式(5-3)で得られる λ が可視光の範囲内に存在する時、構造色が観測され、またコロイド結晶を形成する単分散微粒子の粒径や空隙の屈折率を変えることでその構造色を変化させることが可能である。

5-1-4 構造色を示すソフトマテリアル

構造色はその特異的な光学特性から非常に興味深い現象であり、式(5-3)に示したように、式中のパラメーターを変えることで任意に制御できる。ソフトマテリアルは外部のある刺激に対して大きな変化をもたらすことから、構造色材料とソフトマテリアルを組み合わせた機能性材料は盛んに検討されている。Asherらは水中で形成した非最密充填型コロイド結晶を高分子ゲルで固定し、非最密充填コロイド結晶の弱点であった機械的安定性を向上させることに成功した。更に、高分子ゲルに刺激応答性を付与することで構造色化学センサーを提案した。⁵⁻¹⁶ Huら⁵⁻¹⁷, Lyonら⁵⁻¹⁸は分散させるコロイド粒子を刺激応答性のゲル微粒子とした機能性構造色材料を開発した。Fudouzi, Xiaらは最密充填型コロイド結晶の空隙を polydimethylsiloxane (PDMS)として、シリコンオイルによって書き換え可能な photonic paper を提案した。⁵⁻¹⁹ Takeokaらは高分子ゲルの構造記憶能を利用して、最密充填型コロイド結晶のナノサイズの空隙で高分子ゲルを重合し、その鋳型であるコロイド結晶を取り除くと、コロイド結晶を象った多孔質なゲル(構造色ゲル)が得られ、このポーラスなゲルは鋳型であるコロイド結晶と同様に構造色を示すことを見出した。⁵⁻¹⁵ Figure 5-4 に示すように、鋳型のコロイド結晶の構造を反映した構造色が観測され、高分子ゲルが精密にコロイド結晶のナノ構造を記憶していることが見て取れる。また、構造色ゲルはその体積変化によってその構造色を可視光全域で変化させることも可能であった。さらに構造色ゲルは内部にサブマイクロスケールの規則的な多孔構造を有しているため Figure 5-5 に示すようにバルクのゲルに比べその体積変化時の応答速度が数 1000 倍速いことが明らかとなっている。⁵⁻²⁰

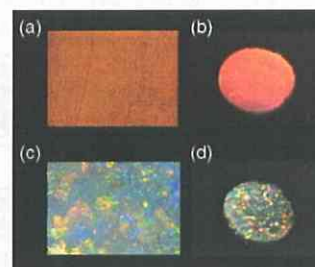


Figure 5-4. 鋳型とした最密充填型コロイド結晶(a)単結晶性(b)多結晶性)と構造色ゲル(c)(d).

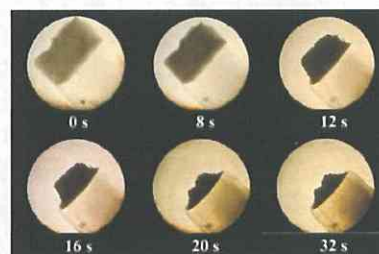


Figure 5-5. 多孔部(暗部)と均一部(明部)のゲルの収縮過程. (ref. ⁵⁻²⁰ Takeoka, Y.; Watanabe, M. *Langmuir* 2002, 18, 5977. より抜粋)

以上より、コロイド結晶を鋳型に用いて高分子ゲル中に周期的微細構造を刷り込むことで得られた構造色ゲルは鋳型と同様に構造色を示し、その体積変化に応じてその構造色を変化させることが可能であった。そればかりでなく、ゲル中の規則的多孔構造は応答速度の増大をも引き起こすことが可能であった。つまり、構造色ゲルは高分子ゲル、コロイド結晶の双方の機能を組み合わせる事でそのどちらの機能を踏襲するばかりでなく、どちらにも見られない新たな機能を発現することが可能であった。このような構造色ゲルの刺激応答性と構造色の発現を利用して、当研究室ではこれまで構造色ゲルの化学センサーへの応用を提案してきた⁵⁻²¹。さらに構造色ゲルは化学センサーのみならず、新規のクロミック材料、チューナブルフォトニック結晶等の発展が期待される。Matsubara, Takeokaらはフォトクロミック分子であるアゾベンゼンを高分子網目中に有する構造色ゲルを作製し、光刺激によって構造色の2状態フォトクロミック変化を実現した。⁵⁻²²本研究では構造色ゲルの色調を電気的な刺激によってコントロールすることを目的とした。

5-2 エレクトロクロミック材料

5-2-1 色素色を変化させるエレクトロクロミックシステム

電気的な刺激によって物質の色が可逆的に変化する現象をエレクトロクロミズムといい、そのような性質を持つ材料をエレクトロクロミック材料と呼ぶ。これまでに報告されているエレクトロクロミック材料はそのほとんどが電気化学的な酸化還元反応によって、その物質の電子状態を変化させる結果、光の吸収波長を変化させることで色調変化、光透過率変化を起こしている。無機系、有機系と数多くのエレクトロクロミック材料が存在しているが、代表例としては酸化タングステン(WO_3)や導電性高分子などが挙げられる。一例として酸化タングステンのエレクトロクロミズムについて以下に詳細を述べる。

酸化タングstenはわずかに黄色みを帯びた透明な固体であり、薄膜は完全な透明な膜となる。この薄膜をカソードとして対極との間に電解質を含む構成でセルを組み、ある程度の電圧を印加すると薄膜は濃い青色に変化する。逆に WO_3 をアノードとすると WO_3 薄膜は再び透明となる。この酸化タングstenの色調変化メカニズムを分子レベルで見ると、酸化タングstenは Figure 5-6(a)に示すような結晶構造を取っており、立方格子の中心に空孔を有している。Figure 5-6(a)の状態では無色である。ところが、 H^+ や Li^+ を電解質に含んだ溶液中で WO_3 をカソードとして電圧を印加すると WO_3 に電子が注入され、このとき電気的中性を保つために H^+ もしくは Li^+ がドーピングされる。その結果、電子状態が変化し、赤から近赤外範囲の波長を選択的に吸収するため青く色づいたように見える(Figure 5-6(b))。基本的に種々の導電性高分子も上記と同様のメカニズム(物質自身の酸化還元とそれに伴うドーピング・脱ドーピング)によってエレクトロクロミズムを示す。このようなレドックスによって色を変化させるエレクトロクロミック材料は現在、スマートウィンドウや電光表示版などに用いる表示素子、車の防眩ミラーなどの応用化が検討されている。

酸化還元反応によるエレクトロクロミック材料のほかにも電気刺激によって色を変化させるものとして、近年、E inkが電子ペーパーへの応用に向けて大変注目を集めている。一般に、E inkはエレクトロクロミック材料として位置づけられることは少ないが、電気的に色調を変化させることが可能であるという点に着目し、エレクトロクロミック材料の一種として紹介する。今日では、E inkはメーカー各社が製品化段階まで漕ぎ着けており、様々な表示原理があるが、ここでは代表的な二種類の表示方法について説明する。Gyriconmedia社によって提案されたFigure 5-7(a)に示したメカニズムは二色に塗り分けられ、色によって帯電状態が異なる固体粒子(ジリコンビーズ)を用い、電荷を変化させることによりこのジリコンビーズを回転させ色を変化させる。一方、E ink社は青い液体中と酸化チタン粒子を内包したマイクロカプセルを用い、正に帯電した酸化チタン粒子をカプセル内で電気泳動させることで色を変化させるシステムを提案した。どちらのシステムにおいても電子ペーパーとして応用するためには液晶ディスプレイなどに用いられている TFT(Thin Film Transistor)ドライバ層に粒子を敷詰め画像や文字を形成させる。このような電子ペーパー材料はこれまでにな

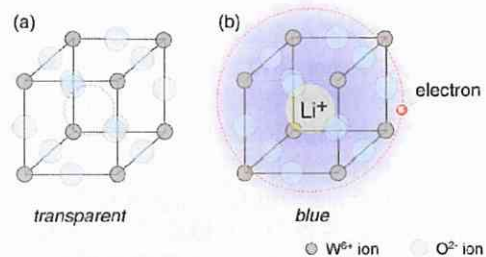


Figure 5-6. 酸化タングstenの色変化メカニズム。(a) 酸化状態、(b) 還元状態。

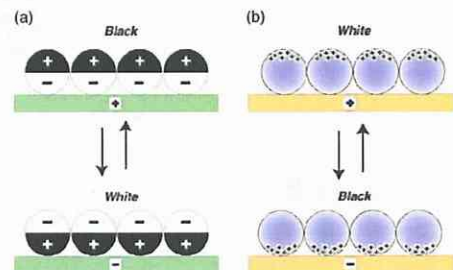


Figure 5-7. 電場による E ink の色調変化。(a) ジリコンビーズ (b) 青色のオイル中に分散した酸化チタン粒子を含むマイクロカプセル。

いフレキシブル化、軽量化、省消費電力化、ポータブル化などが実現されるため盛んに応用研究開発が行われている。より解像度を改善するためには粒子を小さくしていく必要があるが、粒子を小さくしていくとその合成技術のほかに、凝集し易くなってしまうなどの問題点もまだ数多く残っている。

エレクトロクロミック材料は、上で述べたように、スマートウインドウ、新規表示素子、電子ペーパーなどの応用化に向けて盛んに研究されており、次世代デバイスの実用化には欠かせない材料であると言える。しかし、上記したエレクトロクロミック材料の多くには 2 色間の変化しか示さず多色化には複数の材料を組み合わせる必要があること、応答速度が遅いこと等の問題があり、これらが多方面での実用化を妨げているのが現状である。

5-2-2 熱帯魚の体色変化

エレクトロクロミズムと考えることのできる現象は生物界にも見られ、ある種類の熱帯魚(*paradise whiptail*)は神経系の電気信号を起点として自身の体色を瞬時に変化させることが知られている(Figure 5-8(a))。また、この熱帯魚の体色変化は一般のエレクトロクロミック材料の色素による変化とは異なり、構造色の変化であることが明らかとなっている(Figure 5-8(b))。⁵⁻²³

この熱帯魚は数百ナノメートルの厚さを持つグアニン製の反射小板が多数並んだ構造を細胞(虹色細胞 iridophore, Figure 5-8(c))中に有しており、神経交換物質(Norepinephrine, adenosine 等)の働きによってその反射小板の間隔を変化させる(Figure 5-8(d))。つまり、光の波長程度の反射小判の間隔を変化させ、回折光を制御することで構造色変化による体色の変化を実現している。また、この体色変化は RGB 全色で観測され、その応答速度も極めて早いことも着目すべき点である。

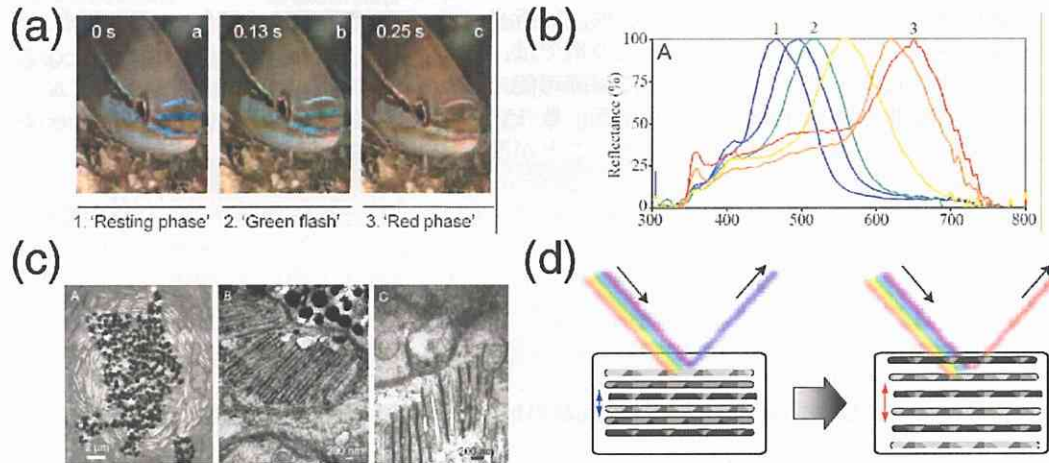


Figure 5-8. 熱帯魚 *paradise whiptail* の構造色変化。(a) 体色変化の様子、(b) 反射スペクトル、(c) 虹色細胞の TEM 像、(d) 色調変化メカニズム。(ref⁵⁻²³ Mäthger, L. M.; Land, M. F.; Siebeck, U. E.; Marshall, N. J. *J. Exp. Bio.* **2003**, *206*, 3607.より抜粋)

5-2-3 構造色を変化させるエレクトロクロミックシステム

上記の電気信号によって構造色を変化させる熱帯魚の機能に関連して、フォトニック結晶の分野でも電場によるチューナブルフォトニック結晶創製の試みがいくつかの研究グループから報告されている。ここで、フォトニック結晶の PBG を制御することは構造色の色調を制御することを意味する。これらの報告は本研究テーマとの関連性が非常に大きいため、その中のいくつかの研究のそれぞれの方法論、結果などをまとめていく。

Yoshino らは ITO 電極上に最密充填型シリカコロイド結晶(オパール構造)を作成し、コロイド結晶の間隙に液晶を含浸させたコロイド結晶-液晶複合体を作製した。電場を印加することでコロイド結晶空隙中の液晶配向を変化させ、光の回折方向への屈折率を変化させることで、システム全体の屈折率(式(5-3)中の n_{ave})を変化させ回折光を制御している。⁵⁻²⁴ オパール構造の場合、液晶充填率は最大でも 24% であるため、電圧印加前後の回折光の変化量は小さいものであった。更に、Yoshino らはインバースオパール構造高分子膜を作成し、その規則配列空孔内に液晶を充填し、システム全体の屈折率変化量を増大させることで電場印加時の回折光変化量の増大に成功している。⁵⁻²⁵ これらのシステムは液晶を用いているため、その応答速度は数十 ms オーダーと比較的早く、印加電圧の大きさによってその回折波長をチューニングすることが可能であった。しかし、印加電圧が大きい、回折光変化量が小さいなどの欠点も含んでいると考えられる。

さらに Yoshino らは ITO 電極上に作成したシリカコロイド結晶の空隙に可溶性の導電性高分子である poly(3-hexyl thiophene) (P3HT) を充填し、電気化学的にアニオンのドーブ・脱ドーブを行うことで、電位制御による回折光のシフトを確認した。回折光変化の要因を P3HT のドーブ・脱ドーブによる屈折率の変化として結論付けている。⁵⁻²⁶ この導電性高分子を用いたシステムは液晶に比べ低電圧での回折光変化が可能であったがその変化量は小さいものであった。

Yanagida らはポリスチレンコロイド結晶を鋳型に用いてエレクトロクロミック材料である WO₃ のインバースオパール構造体を作成している。その結果、電圧印加によって Li⁺ がドーブされた状態のインバースオパール WO₃ は回折光波長が未ドーブのときに比べ小さくなっている。これは WO₃ の屈折率が Li⁺ がドーブされた状態よりも未ドーブ状態の方が大きいことに起因している。さらにこの系では回折波長変化だけでなく、全体的な透過率変化も確認されている。この様な吸収によるエレクトロクロミズムと構造色の組み合わせは大変興味深い。⁵⁻²⁷ 以上の報告例は総じて主に電気刺激によって系の屈折率を変化させることで回折光を制御しており、数十 nm 程度の回折光変化を得ている。

Foulger らは非最密充填型のコロイド結晶をゲル化し、固定したフィルムを作成した。⁵⁻²⁸ 柔軟性のある電極に挟み込んだコロイド結晶フィルムに対して電圧を印加し、フィルムの厚さを変化させることでコロイド結晶の格子面間隔を変化させ、回折光を制御している (Figure 5-9)。この厚さ変化のメカニズムは、コロイド結晶固定化フィルムが一種の誘電性エラストマーとして働き、高い電圧によって変形を起こす結果、回折光がブルーシフトするというものである。この系では、印加電圧の大きさによって回折光を精密に制御可能であり、その応答速度も比較的早い。高電圧 (~ 数 kV) が必要であり、その回折光シフト幅が小さいことが問題点として挙げられる。

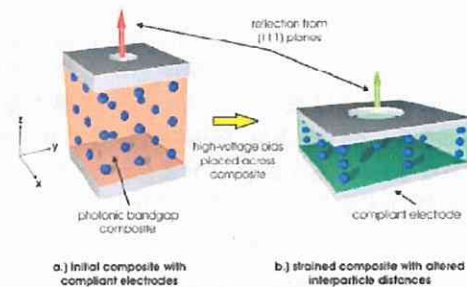


Figure 5-9. Foulger らによる電圧印加によるコロイド結晶フィルムの回折光変化メカニズム. (ref. ⁵⁻²⁸ Xia, J.; Ying, Y.; Foulger, S. H. *Adv. Mater.* 2005, 17, 2463. より抜粋)

Ozin らはレドックス活性なフェロセン骨格から成る高分子を最密充填型コロイド結晶の間隙でゲル化したレドックスゲル-コロイド結晶コンポジットを作製し、レドックスゲルの膨潤・収縮による構造色変化を報告した。⁵⁻²⁹ さらに Ozin らはこのレドックスゲル-コロイド結晶コンポジットの構造色を電気化学的に制御することに成功した。⁵⁻³⁰ この系は低電圧 (< 2.0 V) で駆動可能であり、繰り返し性能も良く (> 100 cycle)、色調変化範囲も可視光全域で変化する。更に構造色変化のピクセル化も実現しており、構造色ディスプレイへの応用へと展開している。但し、レドックス応答を示す高分子は非常に煩雑な合成手順を必要とする特殊な高分子であり、これが実用化への問題となる可能性がある。

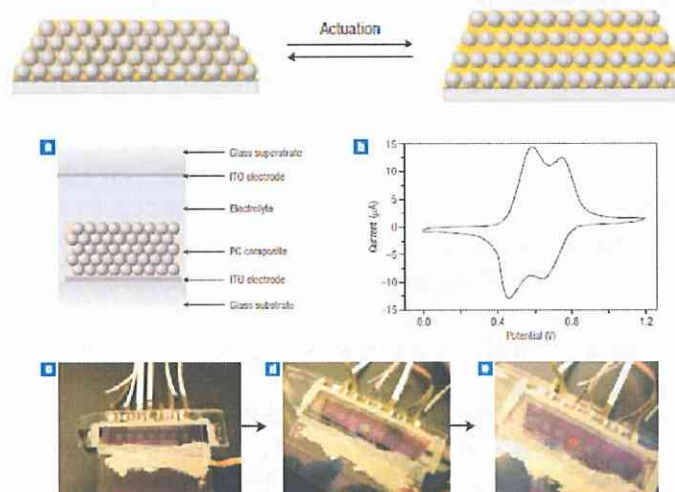


Figure 5-10. Ozin らによるレドックスゲル-コロイド結晶コンポジットの電気化学的構造色変化. (ref. ⁵⁻³⁰ Arsenault, A. C.; Puzzo, D. P.; Manners, I.; Ozin, G.A. *Nat. Photon.* 2007, 1, 468. より抜粋)

以上に電気刺激を用いた回折光制御に関する研究をまとめたが、用いる系によってそれぞれ一長一短があることがわかる。この研究分野はまだまだ報告例が少なくこれからの更なる発展が期待される。

5-3 構造色を変化させるエレクトロクロミックゲル I

本検討では温度および pH に応答する構造色ゲルを用い、水の電気分解に伴う電極近傍の局所的な pH 変化によってゲルの体積変化を誘起し、構造色を変化させることを試みた。更に、温度による色調の精密な制御に関しても検討した。

5-3-1 構造色ゲルの合成

最密充填型シリカコロイド結晶の作製と評価

単分散なシリカコロイド粒子から成る 15~20 wt% の分散液(日本触媒, 粒径 $d = 220 \text{ nm}$ (KEW-20), 粒径は同社の光散乱測定による値)を適量採り, $76 \text{ mm} \times 52 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ サイズのスライドガラス基板(松浪ガラス工業)上に展延した。その後, 約 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ の恒温槽中にて水を蒸発・留去させることで最密充填型のシリカコロイド結晶を作製した。

得られたコロイド結晶を S-2600 型走査型電子顕微鏡(SEM)(日立サイエンスシステムズ), 及びデジタルマイクロスコブ観察により評価した。SEM 観察では, 前処理としてカーボン両面テープ(日親 EM)にて試料台に固定したサンプルにイオンスパッター E-1010(日立サイエンスシステムズ)を用いて白金-パラジウム(Pt-Pd)をスパッタし, それから高真空モードにて SEM 観察を行った。

また, 得られたシリカコロイド結晶の光学特性を評価するために反射スペクトル測定を行った。光ファイバー分光器(Ocean Optics USB2000)及びタングステン-ハロゲンランプ LS-1($360 \text{ nm} \sim 2000 \text{ nm}$, Ocean Optics Inc.)に接続した反射プローブ(Ocean Optics Inc. R400-7)を水平に置いたサンプルに対して垂直になるように設置して測定した。反射強度については $400 \text{ nm} \sim 800 \text{ nm}$ において 90 % 以上の絶対反射率を有するアルミ平板ミラー(シグマ光機)からの視射角 0° における反射強度をリファレンス(反射強度 100 %)として相対反射強度の形で評価した。また, 作製したコロイド結晶の厚みは約 $500 \text{ }\mu\text{m}$ 程度で

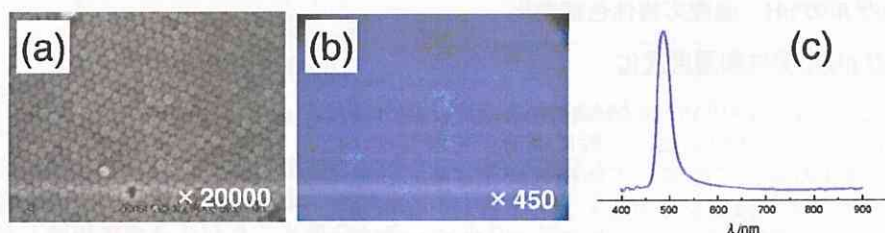


Figure 5-11. 最密充填型コロイド結晶の(a) SEM 像, (b) 光学顕微鏡像, (c) 反射スペクトル。

あった。

Figure 5-11 より, (1 1 1) を表層としたコロイド結晶が比較的広範囲において作製できていることが分かる。このことはシャープな反射ピークが得られていることから確認できる。更に, そのコロイド結晶の構造色は反射スペクトルの最大反射波長 λ_{max} と一致している。本研究ではこの様に作製されたコロイド結晶を鋳型に用いて構造色ゲルを作製した。

構造色ゲルの合成

本研究で用いたゲルの化学構造を Figure 5-12 に示す。モノマーには温度応答性部位となる *N*-isopropylacrylamide (NIPAm) と pH 応答性を示す Methacrylic acid (MAAc) を選択した。

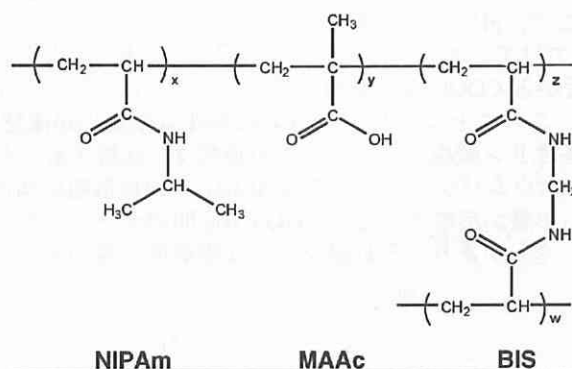
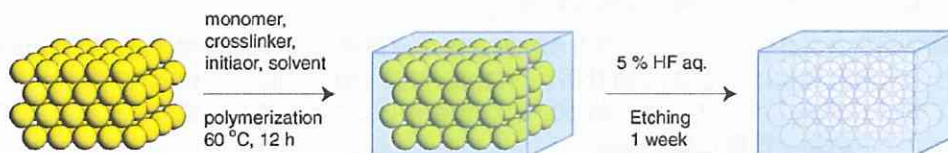


Figure 5-12. 本研究で用いたゲルの化学構造。

総モノマー濃度 1.6 M とし、NIPAm : MAAc のモル比が 90 : 10 となるように ethanol 中に *N,N'*-methylene-bis-acrylamide (BIS), AIBN とともに溶解させた。ここで、総モノマー濃度 1.6 M に対して架橋剤 BIS は 4 mol%, 開始剤 AIBN は 1 mol% となるように固定した。その後、ラジカル重合を阻害するゲル化溶液中の酸素を取り除くため、窒素バブリングすることで脱気を行った(約 30 min)。

スライドガラス上のシリカコロイド結晶を 4 枚ずつシャーレ上に重ね、シリカコロイド結晶に得られたゲル化溶液を浸透させた。その後、窒素フローにより酸素を取り除きシャーレで蓋をすることで密閉した。これを恒温槽で 60 °C で 24 時間熱重合することによりゲル-シリカコロイド結晶コンポジットを得た。このコンポジットを 5 %HF 水溶液に 1 週間以上浸すことでゲル内のシリカ粒子を除去した。このようにして得られた多孔質構造を有するゲルは、HF を完全に除去するため繰り返し何度も純水に置換



Scheme 5-1. 構造色ゲルの合成スキーム。

した(1日3回を1週間)。

また、同様の手順でシリンダー状のバルクゲルも調製した。ゲル化溶液を直径約 280 μm のキャピラリー管中に浸透させ、60 °C で 24 時間ラジカル重合することによりシリンダー状のゲルを得た。ここで、キャピラリー中のゲルはキャピラリー管ごと純水にて洗浄した(約1日間)。次に、水/エタノール(80 : 20)の混合溶媒中に浸す(約1日間)ことでゲルに収縮操作を加えた。その後、収縮したゲルをキャピラリー管から取り出すことでシリンダー状ゲルを得た。シリンダー状ゲルを純水にて繰り返し洗浄することで精製した。

5-3-2 構造色ゲルの pH, 温度応答性色調変化

バルクゲルの pH 応答性膨潤度変化

まず、合成した poly(NIPAm-co-MAAc)バルクゲルの pH 応答性体積変化について検討した。一般に高分子電解質ゲルは pH とイオン強度の両方に応答して体積を変化させる。そのため本実験ではイオン強度を一定としたリン酸塩、酢酸塩、アンモニウムの 3 種類のバッファーを用いて pH 2~12 までの溶液を調製した。また、全てのバッファーの濃度を 10 mM, イオン強度を 50 mM となる様に調製した。リン酸塩、酢酸塩のバッファーに関しては web ページ buffer design より組成を求めた。アンモニウムバッファーに関しては、計算により組成を求めた。塩の対イオンは Na^+ , もしくは Cl^- となるように選んだ。キャピラリー管の内径を d_0 とし、各 pH での平衡膨潤時の直径を d とすると、ゲルの膨潤度はその比 d/d_0 で表される。平衡膨潤直径 d は倒立顕微鏡で観察することで決定した。この時用いたセルは温度、溶媒を任意に変化させることのできるセルであり、温度は水循環式恒温槽(THOMAS TRL 108H)でコントロールした。全ての測定において、 d はそれぞれゲルサンプル(3 本以上)の任意の 5 点を測定し、平均値を算出した。結果を Figure 5-13 に示す。ここで、pH 2~3, 6~8, 11~12 ではリン酸塩バッファー(白)を、pH 4~5 では酢酸塩バッファーを、pH 9~10 ではアンモニウムバッファー(黄緑)を用いて測定した値となっている。

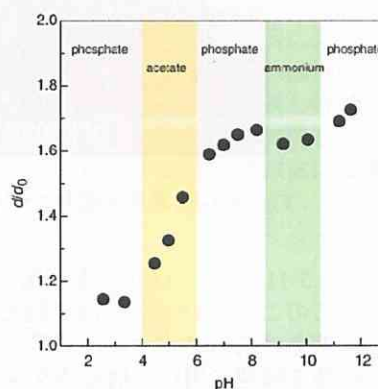


Figure 5-13. poly(NIPAm-co-MAAc)ゲルの pH に対する膨潤度 (25 °C)。

MAAc の pK_a 4.5 付近から $-\text{COOH}$ 基の解離が起こり、それに伴ってゲル内部の浸透圧が増加するため膨潤度が增大している。このことよりゲルの pH 応答性体積変化が確認できる。また、アンモニウムバッファー中では、塩基性リン酸塩バッファー中の膨潤度と比較すると若干小さくなっていることがわかる。pH 9~10 のアンモニウムバッファー中では MAAc 側鎖は解離状態となっているため、固定イオン基とその対イオンによる影響が示唆される。 $-\text{COO}^-/\text{NH}_4^+$ 間のクーロン相互作用と $-\text{COO}^-/\text{H}^+$ もしくは Na^+ 間のクーロン相互作用の違いがあり、それがマクロな膨潤度の違いとなって現れたのではないかと予想される。

構造色ゲルの pH 応答性色調変化

pH 変化による構造色ゲルの色調変化を観察するため、直径約 3 mm のディスク状にカットした構造色

ゲルを5つずつバッファー中に約24時間浸し、水循環式恒温槽にて25℃に保った測定セル中に移した。尚、この時全てのバッファーは新しく取り替えた。測定セル中の温度が25℃と一定になった後(1時間以上)、平衡膨潤度に達した構造色ゲルの反射スペクトル測定を行った。ここで、測定ではそれぞれ5点の反射スペクトルを測定し、その平均値を用いることとした。

ここで、構造色ゲルの示す反射スペクトルの最大反射波長 λ_{\max} は式(5-3)に従い、ゲルの膨潤度(d/d_0)を考慮すると以下のように表される。

$$\lambda_{\max} = 2 \left(\frac{2}{3} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{D}{m} \left(\frac{d}{d_0} \right) \left[n_{\text{ave}}^*{}^2 - \sin^2 \alpha \right]^{\frac{1}{2}} \quad (5-4)$$

つまり、式(5-4)はゲルの相似的な体積変化によって格子面間隔も比例して変化することを示している。ここで、 $D=220$ nm, $m=1$, $n_{\text{ave}}^*=1.34$, $\sin \alpha=0$ として計算すると、Figure 5-13で得られたゲルの膨潤度から最大反射波長 λ_{\max} を見積もることができる。これを予想値とし、実験値と比較を行った(Figure 5-14)。尚ここでは、各バッファー中の屈折率は一定とし、ゲルの膨潤収縮に伴う屈折率の変化も無いと仮定した。

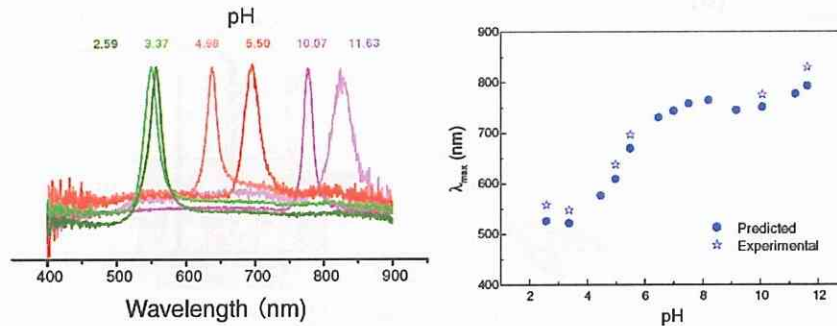


Figure 5-14. 構造色ゲルの pH 応答性色調変化 (25 °C).

構造色の変化挙動は予想値と実験値で比較的良好な一致が確認された。このことから、得られた構造色ゲルは最密充填構造の鋳型の構造をよく記憶しており、色調の変化に対してゲルの体積変化に伴う屈折率の変化はほぼ無視できるということが分かる。つまり、構造色ゲルの反射スペクトルおよび色調変化はゲルの体積変化挙動に依存すると言うことができる。

構造色ゲルの温度応答性色調変化

本実験で用いたゲルは温度応答性基である NIPAm 側鎖を有しているために、温度に応答した構造色変化も期待できる。但し、溶液中の pH が MAAc 側鎖の pKa よりも大きい場合、つまり、ゲル網目上の MAAc カルボキシル基が解離状態にある場合は顕著な温度応答性を示さないことが確認された。これは、固定されたイオン基間の強いクーロン斥力と大きな浸透圧のために NIPAm 鎖の収縮が阻害されているためであると考えられる。しかし、MAAc の pKa 以下の pH では温度に応答した構造色変化が確認できた。

pH 2.6 の HCl 水溶液中での温度応答性の光学特性変化を Figure 5-15 に示す。構造色ゲルの色調は低温(16 °C)の赤色から高温(31 °C)の青色まで可視光全域で変化した。さらに、その半幅幅と最大反射波長の比である $\Delta\lambda/\lambda_{\max}$ を温度に対してプロットした(Figure 5-15(b))。ここで、 $\Delta\lambda/\lambda_{\max}$ は構造色ゲル中の規則構造の乱れを表すパラメータである。⁵⁻
³⁰ $\Delta\lambda/\lambda_{\max}$ は温度に対してほとんど変化しないことが分かる。これより、ゲルの膨潤・収縮に伴う構造色ゲル内の構造の乱れはほとんど無いと言える。

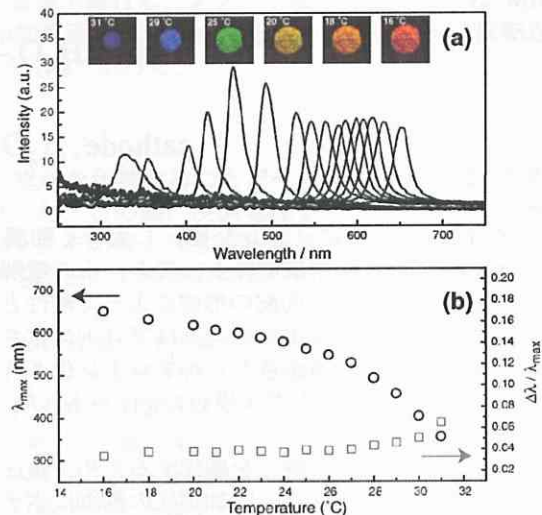


Figure 5-15. 構造色ゲルの光学特性変化の温度依存性。(a) 反射スペクトルと実際の写真(b) 温度に対する λ_{\max} と $\Delta\lambda/\lambda_{\max}$ の変化。

5-3-3 構造色ゲルの電気刺激による色調制御

電極およびセル

構造色ゲルは膜状であるため、作用電極は板状のものにし、その上に構造色ゲルを置いて反射スペクトル測定およびデジタルマイクロスコープ撮影を行うこととした。また、作用電極はその電極自身の光の反射を抑える必要があるため炭素電極を用いることとした。厚さ 1 mm の炭素板(99.5 %, ニラコ製)を 3 cm 角で切り取り、同様の大きさのシリコンゴム(厚さ 2 mm)で挟み、一方をコルクローラーで直径 1.75 cm の穴を開け、電極面とした。炭素板と銅線は銀ペースト(フジクラ製)によって接着した。電極面とした場所以外はシリコンゴムと炭素板をエポキシ樹脂によって被覆し、銅線は熱収縮チューブによって被覆した。また、この炭素電極を用いた構造色ゲルの測定は Figure 5-16 に示すようなセルを用いて測定を行った。作用極(W.E.)には上記の炭素電極、対極(C.E.)に金電極を用いた。電解質溶液には、溶液中のイオン強度を 50 mM に固定した 16.7 mM 硫酸ナトリウム(Na_2SO_4)水溶液を用いた。容器にはウォータジャケット付きのガラスセルを用い、水循環式恒温槽(THOMAS TRL 108H)によって温度を制御しながら測定を行った。また、電源にはプログラマブル直流電圧/電流発生器(ADVANTEST, R6142)を用いた。反射スペクトル測定、デジタルマイクロスコープ測定は上記 5-3-2 と同様の方法で行った。特に記述が無い場合、測定温度は 25 °C で温度制御している。

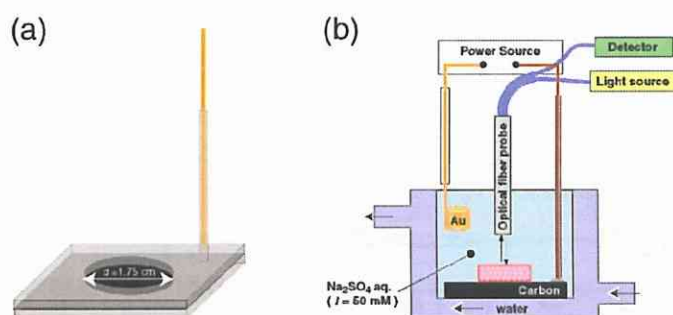
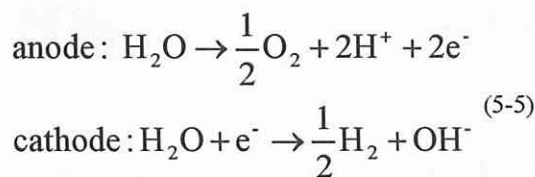


Figure 5-16. 研究に用いた電極とセル。

水の電解に伴う炭素電極界面の pH 変化⁵⁻³¹

Figure 5-16 に示したシステム中に存在する化学種は、 H_2O , Na^+ , SO_4^{2-} , H^+ , OH^- であるがそれぞれの酸化還元電位と系に含まれる物質量を考えると、ある程度の電圧が印加された場合、アノード、カソードではそれぞれ以下の式 (5-5) ような水の電気分解反応が優先的に起こる。



イオン化 (Na^+ にイオン交換) し大きく膨潤した構造色ゲルをアノードとした炭素電極上に置き、水の電解を行うと、炭素アノード界面は pH 勾配の形成によって酸性となるため、構造色ゲル網目上のカルボキシル基はプロトン化され、収縮することが期待できる。構造色ゲルがプロトン化され収縮されるためには 5-3-2 の結果からゲル周辺の pH が MAAc の pK_a 以下となることが必要である。

水の電解が起こる電圧を確認するため、電圧と定常電流の関係を測定した。この際、印加電圧の制御にポテンショスタット(HOKUTO DENKO, HA-301)、ファンクションジェネレーター(HOKUTO DENKO, HB-104)を用い、A/D 変換機(KEYENCE, NR-150)、データ収集ソフト(KEYENCE, WAVE SHOT)によってデータ収集を行った。Figure 5-17 より、1.5 V 付近から電流の立ち上がりが見られ、実際に電解反応が起きていることがわかる。ここで、系中に素早く大きな pH 勾配を形成するため

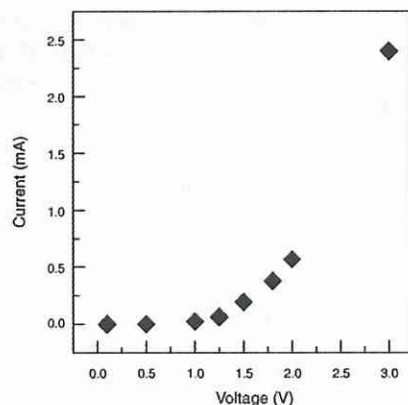


Figure 5-17. 実験で用いたセル中の電流と電圧の関係。

には、印加電圧を大きくすることが考えられるが、実際に(5-5)式のような反応が起こっているとすると、pH 勾配の形成と同時にアノードからは酸素ガス、カソードからは水素ガスが発生することとなる。本系では、炭素電極上に構造色ゲルを置いて測定を行うため、そのような著しいガスの発生は好ましくないと考えられる。以後の測定では気体発生が目視で確認されない 1.80 V を印加電圧とした。

次に、実際に電解反応が起こっている際、電極間に pH 勾配が形成されていることについて検討した。さらに、pH 勾配形成後に印加電圧を取り除いた場合と電極間の極性を反転させた場合の pH 経時変化についても測定を行った。測定には、局所的な pH 時間変化を測定可能とするため、微小先端を有する pH 複合電極(Thermo, Orion Reorder 9863BN)を測定プローブとした pH メーター(Thermo, Orion 520A+)を用いた。pH 経時変化の測定結果を Figure 5-18 に示す。まず、電圧印加前の溶液中の pH は空気中の CO₂ の溶解の影響のため、約 5.6 となっている。Figure 5-18 (a) に示すように炭素電極をアノードとし 1.80 V の電圧印加を行った際には、電圧印加直後、炭素電極近傍の pH が減少していくことがわかる。また、この pH 値は電極からの測定位置が近くほど小さくなり、電極からの測定位置が 1 mm の場合、電圧印加後約 15 分で約 3.8 の pH 値で定常状態となる。この時、気体の発生は観測されなかったが、実際に水の電気分解反応が起こっていることが分かる。また、本系で用いる構造色ゲルの厚みは膨潤状態で 0.90 mm であり、構造色ゲルの厚みよりも大きな範囲で MAAc の pKa 以下の pH となることも確認された。Figure 5-18 (b) より、水の電解の定常状態から印加電圧を取り除いた場合、pH の値は時間の経過とともに元々の pH 値である 5.6 に戻ることが確認できた。逆に水の電解の定常状態から電極の極性を反転させた場合、その極性反転直後に pH 値が約 8.5 付近まで上昇し、その後元の pH 値 5.6 付近に落ち着くという時間変化が見られた。反転直後の pH 上昇は炭素電極がカソードとして働き OH⁻ が生成された結果、電極界面の H⁺ が中和され、更には OH⁻ 過剰となったためであると考えられる。その後、pH 値が 5.6 付近で落ち着く現象は電極近傍の pH 変化によって式(5-5)のカソード反応が進まなくなるためである。

以上の検討により、1.80 V の電圧印加によって水の電解が進行し、アノード電極界面の pH は MAAc の pKa 以下の pH となることを確認できた。また、印加電圧を取り除く、もしくは電極極性を反転させることでその溶液中の pH の値は元の状態に戻ることが可能であった。

電気刺激による構造色変化

印加電圧は 1.80 V に固定し、平衡状態となった後、電圧を印加することでその後の定常状態の反射スペクトル測定及びデジタルマイクロスコーブ観察を行った。この際、炭素電極をアノードとし、炭素電極近傍の pH を中性から酸性に変化させることを試みた。その後、印加電圧を取り除き、望みの温度で膨潤平衡状態(イオン化状態)となった後、再び電圧を印加し、同様の測定を行った。以後、測定した全ての温度でこれを繰り返す操作を行った。

結果を Figure 5-19 に示す。結果より、電圧を印加しない状態では、構造色ゲルはイオン化しており、その対イオンによる大きな浸透圧と固定イオン基同士のクーロン斥力によって測定温度領域(16 ~ 31 °C)においては温度応答性を示さない。また、構造色ゲルは大きく膨潤しており、その回折光は近赤外領域に存在するために無色透明として観測される。一方、1.80 V の電圧を印加すると構造色ゲルはそれぞれの温度で様々な色調を示した。これは、水の電解によって系中に pH 勾配が形成され、炭素電極近傍の pH がカルボキシル基の pKa 以下となる結果、ゲルが収縮することに起因している。固定イオン基がプロトン化されると NIPAm 側鎖の影響でその温度に応じた構造色を示すようになる。また、印加電圧を取り除く、または電極の極性を反転させることで構造色ゲルは元の透明の状態に戻り膨潤した。

つまり、本系では構造色ゲルの光学特性を印加電圧とセル中の溶液温度という二つの物理的刺激をコントロールすることで精密に制御可能であった。また、その変化は可逆であり、色調は近赤外領域から紫外領域までという非常に広い範囲で変化可能であった。

以上のことより、電気刺激による構造色変化を実現できたと言える。エレクトロクロム素子という観点

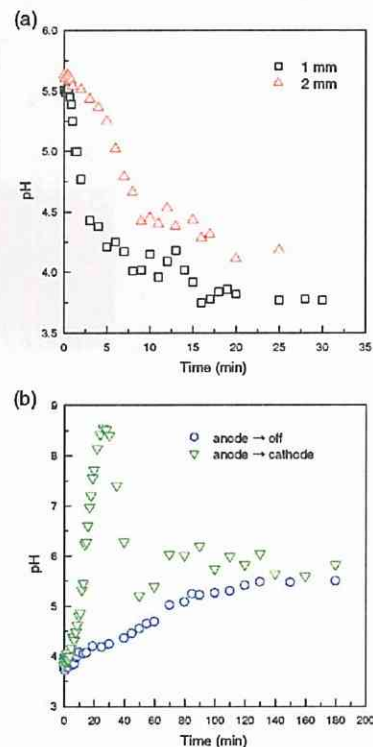


Figure 5-18. 電気分解反応に伴う電極近傍の pH 変化. (a) 電圧印加直後からの pH 変化, (b) 定常状態(1.80 V, 炭素:アノード)から変化させた場合の pH 変化(1 mm).

で考えると、既存のエレクトロクロミック素子の多くは 2 色間の変化しか示さず多色化には複数の材料を組み合わせる必要があるという問題を抱えていた。それに対し、本構造色ゲルは単一材料でのマルチカラー化が可能であるという利点を有していると言える。この単一材料でのマルチカラーエレクトロクロミック素子の実現はエレクトロクロミズムをこれまでに全く無い、構造色という発色現象を用いるといった概念によって実現可能であったと考えられる。

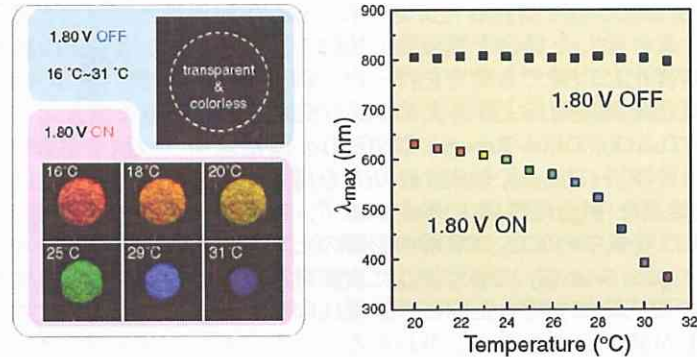


Figure 5-19. 電圧印加(1.8 V)による構造色変化.

5-3-4 構造色ゲルの光学特性変化ダイナミクス

5-3-3 では、1.80 V 電圧印加時における構造色のスイッチングと、セル中温度の変化による色調のコントロールについて述べた。ここでは、印加電圧 1.80 V、セル温度 25 °C と固定し、電圧を印加した直後から定常状態に至る際の構造色ゲルから得られる反射ピークをリアルタイムで観測した。この実験により、構造色ゲルが定常状態に至るまでの応答時間、及び印加電圧を取り除くまたは電極間の電極極性を反転させることによる構造色ゲルの電圧変化の可逆性について詳細に議論することが可能となる。具体的な実験操作としては、前章と同様の方法で行い、リアルタイムでスペクトルを取得することで検討した。Figure 5-20 にそれぞれの過程で得られた反射スペクトル変化と反射ピークパラメーター λ_{\max} , $\Delta I / I_{\max}$ の時間変化をまとめた。

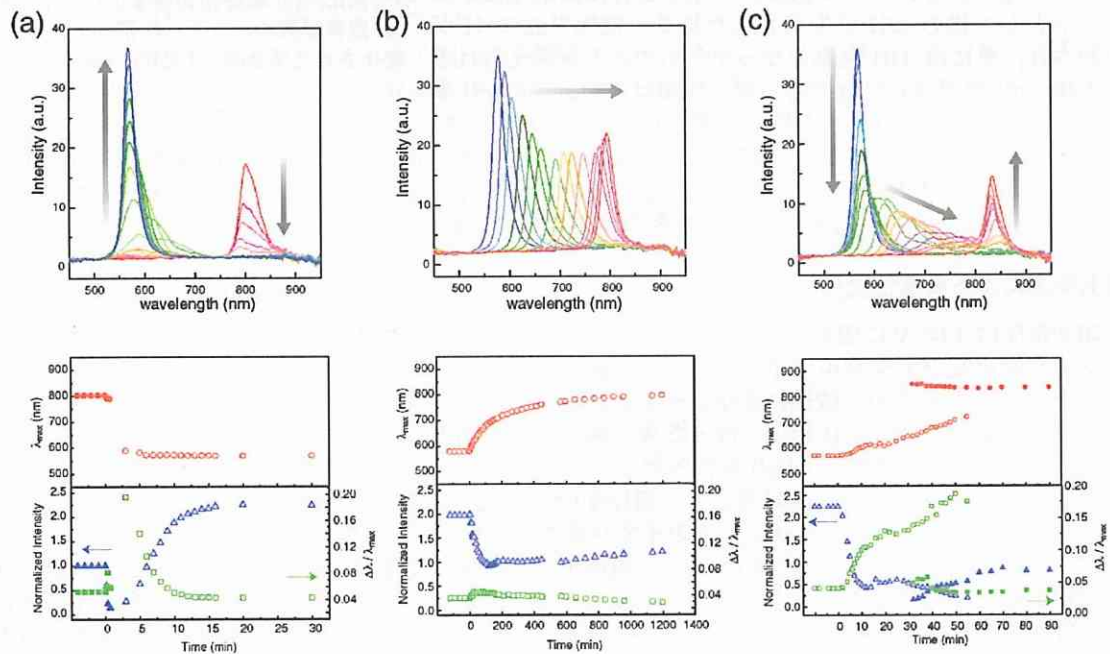


Figure 5-20. 反射スペクトル変化と反射ピークパラメーターの時間変化.

炭素電極: (a) off → anode, (b) anode → off, (c) anode → cathode.

1.80 V の電圧印加によって構造色ゲルが収縮に伴って透明から緑色に色調を変化させた(Figure 5-20 (a))後、印加電圧を取り除く(Figure 5-20 (b)), もしくは電極間の極性を反転させる(Figure 5-20 (c))ことで、

反射ピークは元の位置の 800 nm に戻ることから、本系の可逆性を確認できる。しかし、その過程における反射ピークの変化はそれぞれの過程で異なる変化挙動を示した。印加電圧を取り除いた後の膨潤過程(b)では連続的なピークのレッドシフトが観測されたのに対し、電圧印加後の収縮過程(a)及び、電極極性反転後の膨潤過程(c)においては、特異的なピーク変化ダイナミクスが観測された。また、定常状態に至るまでの時間も各過程で異なり、(a)で約 15 mim, (b)で約 600 mim, (c)で約 80 mimであった。これら各過程における、ピーク変化挙動の違いと定常状態に至るまでの時間の違いについて以下に詳しい検討を行った。

反射ピーク変化挙動の違いについて

本系では、電圧の印加によって水の電気分解を誘起し、系中に形成される pH 勾配によって構造色ゲルの色調をコントロールするというシステムで検討している。炭素電極をアノードとした(a)収縮過程では、電圧印加と同時に炭素電極界面から H^+ が生じるが、この H^+ は構造色ゲルのより電極に近い部分にトラップされる。これにより、炭素電極により近いゲル部分がゲル上方よりも先に収縮する。その場合、構造色ゲル中に膨潤した部分と収縮した部分が共存し、その膨潤度の違いによる歪を解消しようと湾曲することが予想される。すなわち、構造色ゲルの変化過程(a)では、pH 勾配の形成とその成長によって一時的にゲル中に膨潤度の勾配が形成されると考えられる。

印加電圧を取り除いた過程(b)は、pH 勾配は取り除かれ、一般的な高分子ゲルの膨潤挙動に類似した λ_{max} の変化が見られ、構造色ゲルを形成する高分子網目の協同的で三次元方向に等方的な拡散によって光学特性を変化させていると考えられる。このゲルの体積変化挙動の違いは構造色ゲルを側面から観察することで確認できた。

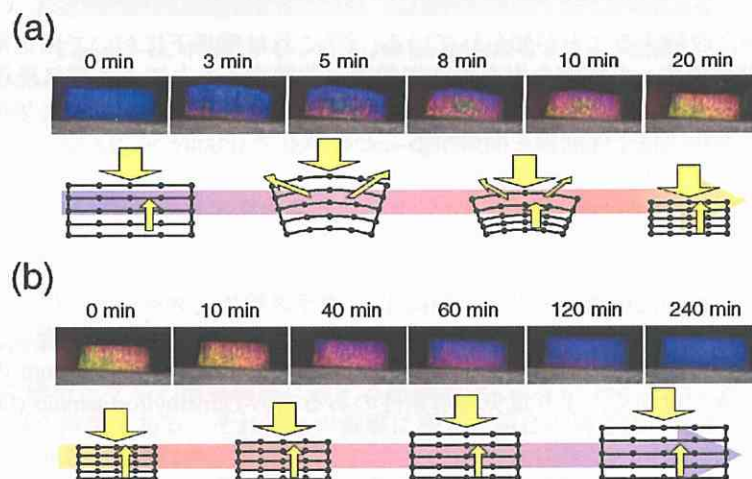


Figure 5-21. 構造色ゲルの体積変化過程の側面観察。

炭素電極: (a) off \rightarrow anode, (b) anode \rightarrow off.

(a)の過程で体積変化過程で膨潤度勾配が形成されるために、構造色ゲル内部の規則的な構造が一時的に消失する。このために反射ピーク強度の減衰が観測されたと考えられる。このことは Figure 5-20(a)の $\Delta\lambda_{max}$ の時間変化でも確認できる。一方、(b)の過程では相似的な体積変化のため、構造色ゲル内部の規則構造は保たれたまま膨潤するために連続的なピークシフトが観測されたと考えられる。このことは Figure 5-20(b)の $\Delta\lambda_{max}$ が時間変化に対してほとんど変化しないことから確認できる。(c)の過程においても基本的に(a)と同様のメカニズムで異方的に体積するために反射ピークの 2 状態変化が観測されたと考えられる。以上のことから、反射ピーク変化過程はゲルの体積変化過程に強く依存することがわかった。つまり、時空間的な pH 勾配の形成に伴うゲル内の体積の時空間制御によって反射ピークのスイッチングが可能であることが分かった。

定常状態に至るまでの時間の違いについて

定常状態に至るまでの時間は各過程で異なり、収縮過程(a)で約 15 mim, 膨潤過程(b)で約 600 mim, 膨潤過程(c)で約 80 mimであった。Figure 5-18(a)より電極近傍の pH 変化が約 15 mim で定常状態に達しており、収縮過程(a)の時間と一致する。このことから収縮過程では pH 変化が律速し、ゲルの収縮応答は非常に早いことが分かる。一方、膨潤過程(b), (c)ではゲルの定常状態に至る時間は外部 pH 変化の時間よりも非常に遅いことが分かる。これは Figure 5-18(b)より、中性領域の pH ではゲル内で緩衝効果が働

き、ゲルの膨潤が遅延されるためであると考えられる。

5-4 構造色を変化させるエレクトロクロミックゲルⅡ

5-3 の検討により、電気刺激、温度の 2 つの刺激を用いて構造色ゲルの色調を可視光領域で制御可能であることが分かった。更に、時空間的な pH 勾配の形成に伴うゲル内の体積の時空間制御によって反射ピークのスイッチングが可能であることが分かった。しかし、色調変化に非常に長い時間を要し、色変化と共に見た目の大きさも変化する問題点がある。また、水の電気分解反応を系内で起こしているために繰り返し性能にも問題がある。本検討ではこれらの問題点を解決するために異なる方法で電気刺激による構造色ゲルの色調制御を試みた。

フリーな電解質を含まない無塩溶媒中で膨潤した固定電荷を有する高分子電解質ゲルは電場下に置か

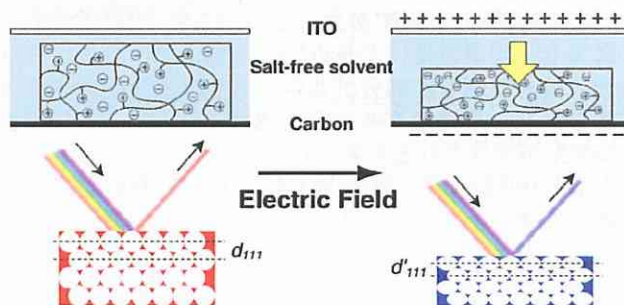


Figure 5-22. 構造色ゲルの電気刺激による色調制御。

れると電場の方向に収縮することが知られている。⁵⁻³³ これは電場下において固定電荷が電気泳動力を受けること、および対イオンが溶媒を引き連れて対極へ泳動することによる電気浸透効果によって説明されている。このようなシステムに構造色ゲルを用いることで、電場方向に沿ったゲル膜の厚みのみの変形を利用し、構造色ゲルの格子面間隔を制御することを試みた (Figure 5-22)。

5-4-1 実験に用いたセルおよび構造色ゲル

用いたセル

作用電極に 5-3 で用いた炭素シート、対極に ITO ガラス電極、スペーサーにシリコンゴムを用いたセルを作成し使用した (Figure 5-22)。電極と導線は銀ペーストで接着した。炭素シートとシリコンゴムは市販接着剤を用いて貼り合わせた。シリコンゴムは厚さ 1 mm または 2 mm のものを用いた。溶媒には 5-3 で用いた水ではなく、より電気分解耐性のある *N,N*-Dimethylformamide (DMF)、1,4-dioxane を用いた。

構造色ゲル

本研究では有機溶媒中でも固定イオン基が解離する必要があるため、カチオン、アニオン間の相互作用がよりソフトなイオン性モノマーを用いた。Figure 5-23 にゲルの化学構造を示す。

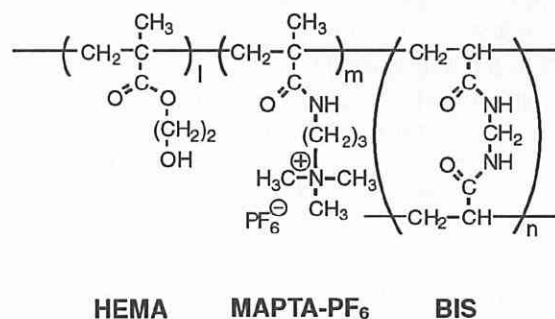


Figure 5-23. 本研究で用いたゲルの化学構造。

純水で希釈した[3-(Methacryloylamino)propyl]trimethylammonium chloride (MAPTA-Cl)溶液に Na[PF₆]水溶

液を滴下しイオン交換反応を行った。得られた沈殿物を吸引ろ過により回収し、MAPTA-PF₆を得た。生成物は純水で再結晶を行い、その後減圧乾燥し精製した。

鑄型となるコロイド結晶はシリカ粒子ではなく、ポリスチレン粒子を用い、5-3と同様の方法でコロイド結晶化させた。単分散ポリスチレン粒子はソープフリー乳化重合によって合成した。Sodium *p*-styrenesulfonate (StSO₃Na) 0.301 g, 及び NaHCO₃ 0.259 g を純水 430 g に溶解した。減圧脱気, N₂置換を3回繰り返した。その後, 350 rpm で機械的に攪拌しながら 80 °C に加熱した。N₂フローを行いながら, N₂バブリングによって溶存酸素を除去したスチレンモノマー(St) 50 g を反応溶液中にいれ 1 時間攪拌を行い分散させた。分散後, Potassium persulfate (KPS) 0.250 g を純水 20 g に溶かし反応溶液に加え, 80 °C で重合を開始した。重合は 15 h ほど行い白色のコロイド微粒子懸濁液を得た。精製は透析を1週間行った。得られるポリスチレン粒子の粒子径は[StSO₃Na]/[St]を変化させることで粒径 100 nm ~ 300 nm の範囲で制御できた。ポリスチレン粒子から成るコロイド結晶の SEM 写真を Figure 5-24 に示す。合成されたポリスチレン粒子の単分散性は非常に良く, 5-3 で用いたシリカコロイド結晶と同様に広範囲に渡って(111)面を表層としたコロイド結晶が作製できていることが確認できる。

ゲルはモノマーとして 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA)と MAPTA-PF₆, 架橋剤に BIS, 開始剤に

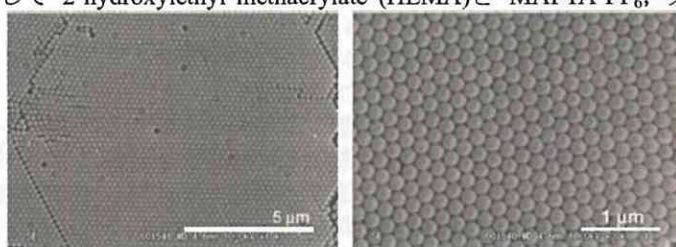


Figure 5-24. ポリスチレン粒子(200 nm)から成るコロイド結晶。

2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitrile) (V-65)を用いて合成した。総モノマー濃度 2.0 M とし, HEMA : MAPTA-PF₆ のモル比が 70 : 30 となるように propylene carbonate(PC)中に *N,N'*-methylene-bis-acrylamide (BIS), V-65 とともに溶解させた。ここで, 総モノマー濃度 2.0 M に対して架橋剤 BIS は 2 mol%, 開始剤 V-65 は 0.5 mol%とした。3-5 同様, ポリスチレンコロイド結晶の間にゲル化溶液を含浸させ, 60 °C で 12 h 重合を行い, ゲル-PSt コロイド結晶コンポジットを得た。その後, コンポジットを 1,4-dioxane に浸し, PSt コロイド結晶を溶解除去した。最終的に DMF で繰り返し洗浄することで目的の構造色ゲルを得た。

5-4-2 構造色ゲルの溶媒組成による色調変化

ここでは合成した構造色ゲルの溶媒組成に対する色調変化について検討した。用いた溶媒は DMF および 1,4-dioxane の混合溶媒である。それぞれの溶媒に浸した場合の構造色の色調変化および反射スペクトル測定の結果を Figure 5-25 に示す。

構造色ゲルは非極性の 1,4-dioxane 含有量が多くなるにつれ, 収縮し, 赤から緑, 青へと変色した。これはイオン基側鎖 MAPTA-PF₆ の解離が 1,4-dioxane の増加に伴って抑制され, ゲル内部浸透圧が減少し

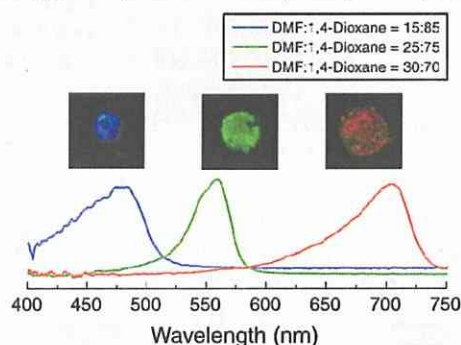


Figure 5-25. DMF-1,4-dioxane 混合溶媒中の構造色ゲルの色調変化。

ためであると考えられる。また, 写真からも分かるように色調変化と同時にゲル体積も変化している。これは 5-3 の構造色ゲルと同様に高分子ゲルの三次元的な体積変化のためであることが分かる。

5-4-3 電場下における構造色ゲルの色調変化

Figure 5-22 に示したセルを用い、DMF 中における電場印加に対する構造色変化とそれに伴うゲルの変形について検討した。電極間に 9 V の電圧を印加すると、負に帯電した炭素電極上に置かれた構造色ゲルは緑色から青色へ構造色を変化させた(Figure 5-26)。また、これまでの構造色変化とは異なり、大きさは変化せず、色だけが変化していることが確認された。

Figure 5-27 に側面から観察した場合のゲルの変形についてまとめた結果を示す。Figure 5-27 からゲル厚みのみが変化し、幅はほとんど変化しないことが確認された。興味深いことに 20 V 印加時、厚みが 25 %減少するにも関わらず、幅はほとんど変化しない。これは固定されたカチオン基が炭素電極方向へ泳動力および PF₆ が対極へ泳動することによる電気浸透力を受ける結果、ゲル全体が厚さ方向へ押し縮められ、収縮することに起因すると考えられる。つまり、少量の溶媒を吐き出していることを示している。

次に、印加電圧とゲルの厚み変形に関する検討を行った(Figure 5-28)。印加電圧が大きくなるにつれ、定常状態におけるゲルの厚み変形量が大きくなった。これは電圧によって構造色を制御できることを示している。本研究では 20 V 以上の電圧において変形が大きく、反射ピークが紫外領域になってしまったため構造色の変化が観測できなかった。しかし、構造色ゲルの鑄型やゲル組成を調整することで、電場に応答して可視光領域全域にわたる構造色変化を実現できる。また、ゲルの定常状態に至るまでの時間についても検討した。ゲルの変形率 d/d_0 の時間変化を簡易的に以下の式(5-6)でフィッティングすることで緩和時間 τ を求めた。

$$d/d_0 = \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \quad (5-6)$$

緩和時間は数十秒オーダーであり、5-3 で検討した構造色ゲルに比べて早い応答性を有することが分かった。また、緩和時間 τ は印加電圧に比例し、Osada らの報告と一致する傾向を得た。⁵⁻³³ このことより、Osada らの系と同様に本研究での電場下の変形メカニズムは固定イオン基への電気泳動効果と対イオンによる電気浸透効果に起因することが確認できた。さらに、固定イオン基の解離状態とゲルの電場下での反射スペクトルの変化量 $\Delta\lambda_{\max}$ に関する検討を行った。5-4-2 でも議論したように、極性の高い DMF 中では固定イオン基 MAPTA-PF₆ は解離状態であるが、DMF-1,4-dioxane (30 : 70) 混合溶媒中では溶媒が非極性であるためにイオン基は解離していない。このために、DMF 中では反射ピークが素早くブルーシフトしたが、DMF-1,4-dioxane (30 : 70) 混合溶媒中では印加電圧に関わらずほとんど反射ピークシフトおよびゲルの変形は観測されなかった(Figure 5-29)。このことから、固定イオン基に対する電場の影響が実際にゲルの厚み方向への変形を誘起していることが確認された。

最後に、構造色ゲルの矩形波電圧変化に対する繰り返し特性と応答性について検討を行った。構造色ゲルの反射スペクトルピークは ± 9 V, 0.1 Hz 周期の矩形波電圧変化に追従して変化していることが分かる。また、反射ピークはサイクル回数の増加に伴ってレッドシフトしているが、吸うサイクル後に一定となることが確認できた。この結果は構造色ゲルが電圧の変化に素早く応答してゲル膜の厚み方向

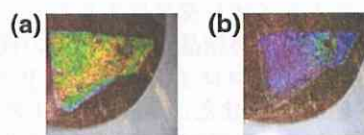


Figure 5-26. 構造色ゲルの電場下(9 V)における色調変化。(a) 印加前、(b) 印加後。

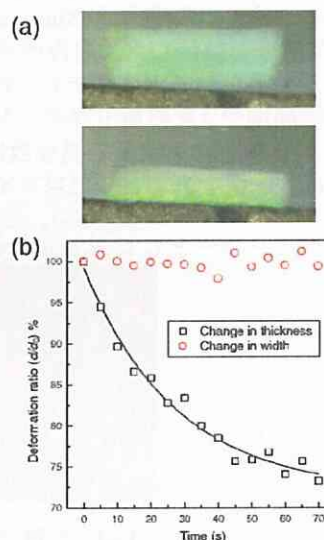


Figure 5-27. 構造色ゲルの電場下における変形。(a) 側面観察 上: 印加前、下: 30 V 印加 20 s 後。(b) 20 V 印加時のゲルの厚みと幅の時間変化。

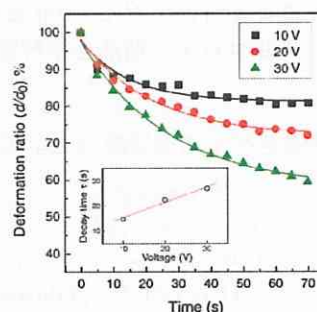


Figure 5-28. DMF 中における構造色ゲルの厚み変形率の印加電圧依存性。Inset: 印加電圧と緩和時間の関係。炭素電極: 負極。

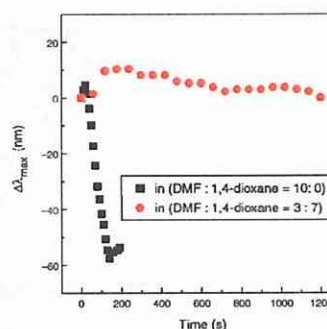


Figure 5-29. 各種溶媒中における反射スペクトル変化の時間変化。炭素電極: 負極、印加電圧: 12 V。

伸縮していることを示している。

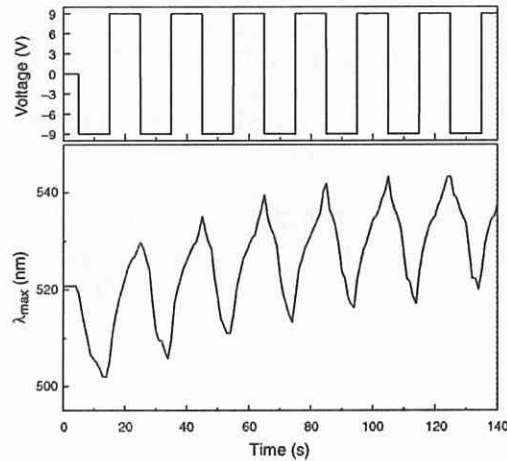


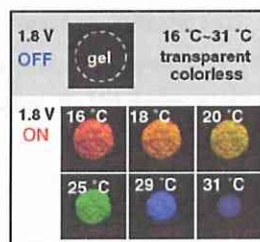
Figure 5-30. 構造色ゲルの矩形波電圧変化(± 9 V, 0.1 Hz)に応答した構造色変化(DMF 中).

以上のことから、本系は 5-3 で検討した系とは全く異なる方法で電気刺激による構造色変化を実現した。つまり、電場下における高分子電解質ゲルの電気泳動、電気浸透による変形によって構造色ゲルの色調コントロールを達成した。本系は、構造色変化に数十 V の印加電圧が必要であるが、電圧変化のみで構造色を制御可能であり、その応答速度も 5-3 で検討した系に比べて改善することができた。更に、厚み方向のみの変形で構造色変化を実現できたことから、構造色変化に伴う見た目の体積変化も防ぐことが可能であった。

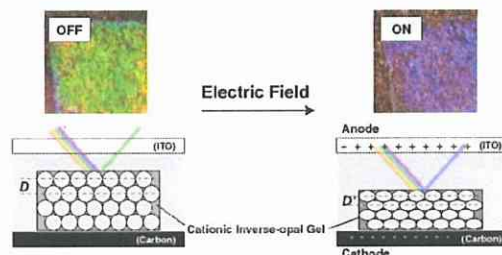
5-5 第 5 章 まとめ

本研究では、鋳型重合法を用いることで高分子ゲル内に精密に制御されたナノ規則構造を刷り込むことを試みた。具体的には、コロイド微粒子の自己集積によって得られるコロイド結晶を鋳型に用いて、刺激応答性高分子ゲルを合成した。得られたゲルは鋳型の構造をよく反映し、構造色を呈した。また、そのゲル(構造色ゲル)は様々な外的環境の変化に応答してその光学特性を可逆的に変化させることが可能であった。

特に、本研究では上で得られた構造色ゲルの刺激応答性の光学特性を利用し電気的な刺激によって光学特性を変化させることに関して、全く異なる 2 通りのアプローチで検討を行った。



前者では、系中の水の電気分解に伴う pH 勾配の形成によって構造色ゲル近傍の pH を変化させ、構造色ゲルの色調を電圧によってコントロールした。電圧印加と同時にセル温度を制御することで構造色ゲルの光学特性を精密に制御可能であった。また、時空間的な pH 勾配の形成に伴うゲル内の体積の時空間制御によって 2 波長間での反射ピークのスイッチングが可能であることが分かった。



後者では、電場下における高分子電解質ゲルの電気泳動、電気浸透による厚み方向への変形によって構造色ゲルの色調コントロールを達成した。構造色変化に数十 V の印加電圧が必要であるが、電圧変化のみで構造色を制御可能であり、その応答速度も改善することができた。更に、厚み方向のみの変形で構造色変化を実現できたことから、構造色変化に伴う見た目の体積変化も防ぐことが可能であった。

これら電気刺激による構造色変化システムは熱帯魚の体色変化メカニズムを模倣したものであり、本系では一種のバイオメテック材料の創製に成功したと言える。また、本系は電気刺激によって色調を変化させることが可能であるという点から一種のエレクトロクロミック材料であるとも考えられる。本系は既存のエレクトロクロミック材料の色調変化メカニズムである物質の電子状態の変化によって色調を変化させるものではなく、物理的構造の変化に起因した色調の変化を示す新規のエレクトロクロミック材料である。構造色に基づくエレクトロクロミズムの概念を用いることで、既存のエレクトロクロミック材料の難点であった単一材料でのマルチカラー化を実現できることを示した。

5-6 第5章 参考文献

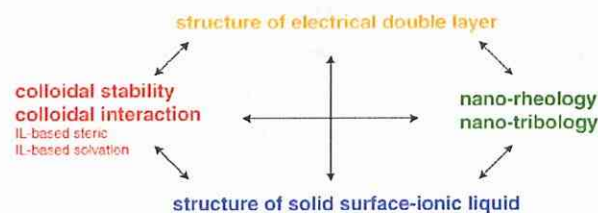
- (5-1) 吉野勝美, 武田寛之 著「フォトニック結晶の基礎と応用」2004, コロナ社
- (5-2) 迫田和彰 著「フォトニック結晶入門」2004, 森北出版株式会社
- (5-3) Yablonovitch, E. *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *58*, 2059.
- (5-4) John, S. *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *58*, 2486.
- (5-5) 大久保恒夫 著「美しいコロイドと界面の世界」2001, まつお出版
- (5-6) van Meagen, W.; Pusey, P. N. *Nature* **1989**, *320*, 340.
- (5-7) Ohno, K.; Morinaga, T.; Takeno, S.; Tsujii, Y.; Fukuda, T. *Macromolecules* **2006**, *39*, 1245.
- (5-8) Leunissen, M. E.; Christova, C. G.; Hynninen, A.-P.; Royall, C. P.; Campbell, A. I.; Imhof, A.; Dijkstra, M.; van Roij, R.; van Blaaderen, A. *Nature* **2005**, *437*, 235.
- (5-9) Colvin, V. L.; Jiang, P.; Bertone, J. F.; Hwang, K. S. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2132.
- (5-10) Míguez, H.; Meseguer, F.; López, C.; Mifsud, A.; Moya, J. S.; Vazquez, L. *Langmuir* **1997**, *13*, 6009.
- (5-11) Gu, Z.-Z.; Fujishima, A.; Sato, O. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 760.
- (5-12) Gu, Z.-Z.; Meng, Q.-B.; Hayami, S.; Fujishima, A.; Sato, O. *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 2042.
- (5-13) (a) Trau, M.; Saville, D. A.; Aksay, I. A. *Langmuir* **1997**, *13*, 6375. (b) Xia, Y.; Gates, B.; Yin, Y.; Lu, Y. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 693.
- (5-14) Jiang, P.; McFarland, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13778.
- (5-15) Takeoka, Y.; Watanabe, M. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 199.
- (5-16) Holtz, J. H.; Asher, S. A. *Nature* **1997**, *389*, 829.
- (5-17) Hu, Z.; Lu, X.; Gao, J. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1708.
- (5-18) Debord, S. B.; Lyon, L. A. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 2927.
- (5-19) Fudouzi, H.; Xia, Y. *Langmuir* **2003**, *19*, 9653.
- (5-20) Takeoka, Y.; Watanabe, M. *Langmuir*, **2002**, *18*, 5977.
- (5-21) (a) Nakayama, D.; Takeoka, Y.; Watanabe, M.; Kataoka, K. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 4197. (b) Saito, H.; Takeoka, Y.; Watanabe, M. *Chem. Commun.*, **2003**, 2126.
- (5-22) Matsubara, K.; Watanabe, M.; Takeoka, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1688.
- (5-23) Mähger, L. M.; Land, M. F.; Siebeck, U. E.; Marshall, N. J. *J. Exp. Bio.* **2003**, *206*, 3607.
- (5-24) Shimoda, Y.; Ozaki, M.; Yoshino, K. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 3627.
- (5-25) Ozaki, M.; Shimoda, Y.; Kasano, M.; Yoshino, K. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 514.
- (5-26) Yoshino, K.; Satoh, S.; Shimoda, Y.; Kawagishi, Y.; Nakayama, K.; Ozaki, M. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1999**, *38*, L961.
- (5-27) Sumida, T.; Wada, Y.; Kitamura, T.; Yanagida, S. *Chem. Lett.* **2002**, 180.
- (5-28) Xia, J.; Ying, Y.; Foulger, S. H. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2463.
- (5-29) Arsenault, A. C.; Míguez, H.; Kitaev, V.; Ozin, G. A.; Manners, I. *Adv. Matter.* **2003**, *15*, 503.
- (5-30) Arsenault, A. C.; Puzzo, D. P.; Manners, I.; Ozin, G. A. *Nat. Photon.* **2007**, *1*, 468.
- (5-31) Tarhan, I. I.; Watson, G. H. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 7593.
- (5-32) 渡辺正, 金村聖志, 益田秀樹, 渡辺正義 著「基礎化学コース 電気化学」2001, 丸善
- (5-33) (a) Osada, Y.; Hasebe, M. *Chem. Lett.*, **1985**, 1285. (b) Kishi, R.; Osada, Y. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1989**, *85*, 655. (c) Gong, J. P.; Nitta, T.; Osada, Y. *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 9583.

第6章

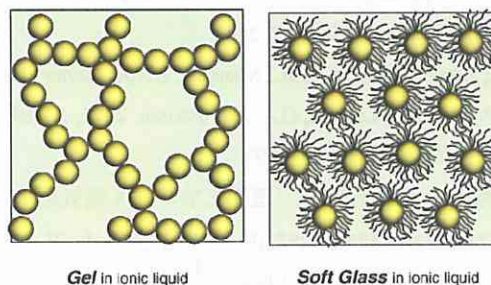
総括

6-1 本研究の総括

本研究はコロイド粒子の自己集合を利用した機能性ソフトマテリアルに関する基礎的知見を得ること、さらに様々な機能を有する新規ソフトマテリアルの創製法を提案することを目的とし、概念の創出、具現化とその評価の一連の流れについて検討した。本研究では特に以下の2種類ソフトマテリアルに焦点を絞って検討を行った。すなわち、(i) イオン液体(IL)を媒体としたコロイド分散系、(ii) コロイド結晶を鋳型に用いて作製した多孔性の高分子電解質ゲルである。本論文で議論した各章の内容は化学分野のみならず、物理、生物分野の内容も含み非常に幅広い分野に渡っているが、実際はそれぞれに有機的繋がりがある。

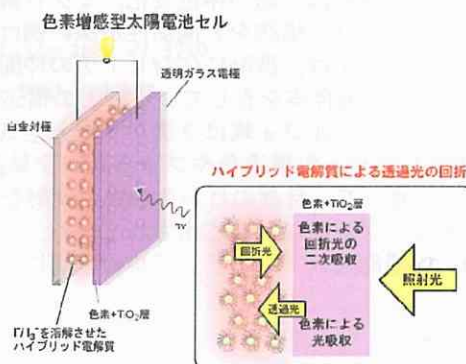


第2章、第3章では、これまで明らかとなっていなかったイオン液体中における粒子間の相互作用とコロイド安定性(第1章 1-3-3)に関して静電斥力、立体反発力、溶媒和力という3種類の斥力を念頭に置くことで議論した。理論、実験から静電斥力はイオン液体中で機能しない一方、立体反発力はイオン液体中でのコロイド安定化に有効であることを明らかとした。更に、系統的なイオン液体-シリカ分散系のレオロジー測定、光散乱測定より粒子間相互作用と既報のイオン液体中におけるコロイド安定化現象について、イオン液体由来の立体反発力、溶媒和力の寄与を提案した。これは固体表面におけるイオン液体の構造化に関係するものであり、これまでに報告されている固体表面におけるイオン液体の構造化の例(第1章 1-2-3)は本論文で提案した立体反発力、溶媒和力のコロイド安定性に対する寄与を強く支持する。但し、これらの報告は限られたイオン液体-固体表面でしか行われていないため、イオン液体の固体表面での構造化に関する理解を深めるためにはイオン構造や表面種の違いによる系統的な検討が必要であると考えられる。特に、表面力測定装置やコロイドプローブ AFM による表面力測定⁶¹はその表面間の力や固体表面に挟まれた液体の構造化に関して定量的なデータが得られるため、非常に有効な実験手法であると考えられる。更に表面力測定で得られた結果はイオン液体をナノレオロジー、ナノトライボロジー分野へ応用する際にも重要な情報を与えることが期待される。また、このような固体表面におけるイオン液体の構造化はイオン液体中の電気二重層の構造を知る上でも新たな知見を与える可能性がある(第1章 1-2-3)。



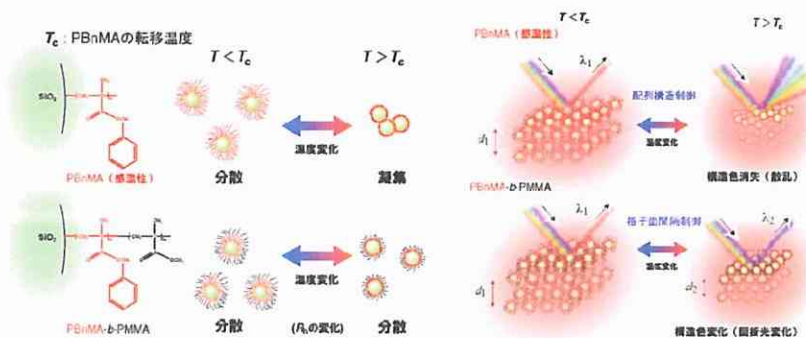
第3章、第4章では第2章での検討を基にコロイド粒子を用いた Gel, Soft Glass をイオン液体中で作製することに成功し、それぞれのソフトマテリアルとしての機能を評価した。第3章のナノコンポジットイオンゲル(Gel in ionic liquid)は液体状態と同等のイオン伝導性を示し、且つ、擬塑性流体としての性質を示した。このような点に加え、調製も非常に簡便であることからナノコンポジットイオンゲルは電気化学デバイス用のイオン液体電解質の固体化に非常に有効である。例えば、リチウムイオン液体やヨウ素レドックスカップルを含むイオン液体等を用いることでリチウム二次電池、色素増感太陽電池、その他にも、電気二重層キャパシター用電解質やトランジスター誘電相の固体化にも応用できる。同様に、

第 4 章で作製した構造色を示すイオンゲル(Soft Glass in ionic liquid)も比較的高いイオン伝導性や塑性流動性からナノコンポジットイオンゲルと同様の応用が期待できる。更に、特異的な光学特性を利用すれば、色素増感太陽電池用の固体電解質としても用いることができるかも知れない。



第 3 章, 第 4 章での検討はイオン液体とシリカ粒子の組み合わせに限定した検討であったが, 分散させる粒子の形状や性質, 表面構造を変化させるだけでも更なる機能付与が望める(第 1 章 1-3-3). 例えば, ヘクトライト系粘度鉱物(ラボナイト)を用いたナノコンポジットイオンゲルはその粘土鉱物粒子間にカチオンを介入させることができるため, 決まったイオンのみでの輸送が好ましい系に有用かも知れない。

また, 第 4 章の検討で用いた修飾 PMMA 鎖をその他の刺激応答性高分子にすることで, 刺激に応じて構造色に変化する系が創製できる。⁶⁻²



また, 第 3 章で見出した shear thinning, shear thickening などの現象は新しいレオロジー流体としてのイオン液体の可能性を示すものである。このように, 本研究で検討したコロイド粒子-イオン液体分散系ソフトマテリアルはイオン液体, 分散粒子, コロイド表面の組み合わせとその考えられる応用用途は非常に多岐に渡る。



Vukusic, P.; Sambles, J. R. *Nature* 2003, 424, 852.より抜粋

第 4 章, 第 5 章で検討した系はそれぞれコロイド粒子の配列構造に起因した構造色を示した。第 4 章ではイオン液体中における PMMA 修飾シリカ粒子の粒子配列構造は短距離秩序のみであり, その粒子

配列構造，観測される構造色は Prum らが報告した，ある種の哺乳類，鳥類，昆虫に見られるナノ構造とその構造色に非常に類似したものであった．第 5 章では神経系の電気信号に応じて自身の体色(構造色)を変化させる熱帯魚の体色変化メカニズムを模倣し，構造色ゲルの色調を電気刺激でコントロールすることを試みた．つまり，これらの検討は生物の体色変化，マイクロ構造を模倣した構造色を用いている点で関連性がある．生物に見られるマイクロ構造をと関係性が深い例は本検討ばかりでなく，現在の我々の生活の中でも応用されている．⁶³ 例えば，深海に住むヒトデの仲間は光を集めるための炭酸カルシウム結晶(カルサイト)でできたレンズの集合体を有している．この構造はマイクロレンズアレイとして液晶プロジェクターに応用されている．モルフォ蝶はクチクラ層と空気層の多層構造を使って鮮やかな青色をしている．これは本研究でも紹介した構造色やフォトニック結晶と繋がり深い．ある種の昆虫は Nipple Array と呼ばれる構造体を使って，自身の目からの光の反射を最小限にしている．このメカニズムは反射防止フィルムとしてディスプレイなどに応用されている．このような自然界に見られる構造は次世代の光技術に限らず，新しい機能性ソフトマテリアルの創製においてもインスピレーションを与えるかもしれない．

6-2 第 6 章参考文献

(6-1) (a) Mizukami, M.; Moteki, M.; Kurihara, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12889. (b) Sakuma, H.; Otsuki, K.; Kurihara, K. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 046104.

(6-2) Ueki, T.; Watanabe, M. *Macromolecules* **2008**, *41*, 3739.

(6-3) Vukusic, P.; Sambles, J. R. *Nature* **2003**, *424*, 852.

報文

-本論文を構成する原著投稿論文-

1. Kazuhide Ueno, Kazuki Matsubara, Masayoshi Watanabe, Yukikazu Takeoka
“An Electro- and Thermochromic Hydrogel as a Full-Color Indicator”
Advanced Materials **2007**, *19*, 2807-2812.
2. Kazuhide Ueno, Aya Inaba, Masashi Kondoh, Masayoshi Watanabe
“Colloidal Stability of Bare and Polymer-Grafted Silica Nanoparticles in Ionic Liquids”
Langmuir **2008**, *24*, 5253-5259.
3. Kazuhide Ueno, Kenji Hata, Toru Katakabe, Masashi Kondoh, Masayoshi Watanabe
“Nanocomposite Ion Gels Based on Silica Nanoparticles and an Ionic Liquid: Ionic Transport, Viscoelastic Properties, and Microstructure”
The Journal of Physical Chemistry B **2008**, *112*, 9013-9019.
4. Kazuhide Ueno, Satoru Imaizumi, Kenji Hata, Masayoshi Watanabe
“Colloidal Interaction in Ionic Liquids: Effects of Ionic Structures and Surface Chemistry on Rheology of Silica Colloidal Dispersions”
Langmuir **2009**, *25*, 825-831.
5. Kazuhide Ueno, Junji Sakamoto, Yukikazu Takeoka, Masayoshi Watanabe
“Electrochromism Based on Structural Colour Changes in a Polyelectrolyte Gel”
submitted.
6. Kazuhide Ueno, Aya Inaba, Yuta Sano, Masashi Kondoh, Masayoshi Watanabe
“Quasi-Ordered Colloidal Array in Ionic Liquid”
to be submitted for publication.
7. Kazuhide Ueno, Yuta Sano, Aya Inaba, Masashi Kondoh, Masayoshi Watanabe
“Structurally-Colored Ion Gels Based on Colloidal Self-Assembly in an Ionic Liquid: Optical Properties, Ionic Transport, Rheology and Microstructure”
in preparation.

-参考論文-

1. Takeshi Ueki, Ayuko Yamaguchi, Naoki Ito, Koichi Kodama, Junji Sakamoto, Kazuhide Ueno, Hisashi Kokubo, Masayoshi Watanabe
“Tunable LCST-type Phase Separation of Polymers in Ionic Liquid by Photoisomerization of Azobenzene”
in preparation.

-総説・解説-

1. 上野和英, 渡邊正義
「構造色を変化させるエレクトロクロミックゲル」
高分子 2006, 55, 934-937.
2. Kazuhide Ueno, Yuta Sano, Aya Inaba, Masayoshi Watanabe
“Nanostructured Colloidal Arrays in an Ionic Liquid”
高分子 2009, 58, 63.

-書籍-

1. 上野和英, 渡邊正義
4章 電解質材料, 4.4 イオン液体の基礎
「次世代自動車技術用リチウムイオン電池の材料開発」金村聖志監修 (シーエムシー出版),
2008, pp. 132-148.
2. Kazuhide Ueno, Masayoshi Watanabe
“Colloidal Stability of Silica Particles in Ionic Liquids and Fabrication of Ion Gels Based on Colloidal Self-Assembly”
ACS Symposium Series, *Ionic Liquids: From Knowledge to Application*
accepted.

-特許-

1. 渡邊正義, 上野和英
「規則配列粒子分散体」特願 2006-123917 (2006.4.27)

謝辞

本研究全般を進めるにあたって終始懇切なる御指導、御鞭撻賜りました横浜国立大学大学院 工学研究院 渡邊正義教授に心から御礼申し上げます。私は渡邊先生の下で学部4年生から数えて6年間という長い間勉強させていただきましたが、私にとっては非常にあっという間の期間だったと思います。研究に関しても試薬、測定装置など何不自由なく研究させていただきました。また、国内外問わず研究内容を発表させていただく機会を多く与えて戴きました。渡邊先生がサファリパークと比喻されていた渡邊研究室の自由な雰囲気の研究環境は、私を含め多くの学生にとって非常にやり易く、各々が自立心とやりがいを感じることができ、研究教育の場として素晴らしい環境だと思います。このように毎日が刺激的で充実した研究生生活を送らせていただきましたのも渡邊先生のおかげであり、心から感謝しております。研究者としてまだまだ未熟な私ですが、渡邊研究室で学んだことを礎として一人前の研究者として羽ばたけるようこれからも精進していきたいと思っております。

本研究を進めるにあたって数多くの御教示、御指導賜りました芝浦工業大学 工学部 今林慎一郎准教授、名古屋大学大学院 工学研究科 竹岡敬和准教授、横浜国立大学大学院 工学研究院 獨古薫准教授、小久保尚特別研究教員に心より感謝申し上げます。今林先生には学部生時代から数々の御助言と御指導賜りました。今林先生に本牧のバーで語って頂いた研究者論は今後の自分の研究者としての生き方の参考として強く心に刻んでおります。竹岡先生には特に第4章、第5章の構造色に関する研究内容全般について懇切なる御指導、御鞭撻を賜りました。私は学部生時代に竹岡先生の下で構造色ゲルを研究テーマとすることができて幸せでした。何も分からない時分の私にとってボコボコして一見気持ち悪い高分子ゲルの体積転移やしわ形成、逆に非常に美しい構造色ゲルの色調変化はこれまでに経験したことのない衝撃と興奮を与えてくれました。また、竹岡先生は学部生の私が高分子ゲルのしわについて何気なく質問した時も、その答えだけでなく、その高分子ゲル全般に関わる研究の流れとその後ろにある物理的概念を哲学的にお話して下さいました。竹岡先生の下で研究できて純粋に「研究」＝「楽しい」と感じることができ、自分の将来像として研究者を志すことを決めることができたと思います。心より感謝申し上げます。獨古先生には1年間という短い間でしたが、ゼミなどで本博士論文の研究に関わる御助言、御指摘を頂きました。獨古先生の築いてこられた電気化学、界面化学の知識、経験を十分に学ぶことができなかったことが残念でなりません。小久保先生には修士1年の時から有機合成に関わる知識、手法を懇切丁寧にご教示頂きました。小久保先生にしっかりと有機合成の基礎を教えていただいたことから、その後自分の思った化合物(表面開始 ATRP 等)を自身で合成して研究に用いることができました。小久保先生に教えていただいた技術は私の今後の研究者人生における財産であると思っております。厚く感謝申し上げます。

本論文の博士論文作成、審査過程におきまして、数々の御助言と御指導賜りました、横浜国立大学大学院 工学研究院 上田一義教授、横山泰教授、大山俊幸准教授、横浜国立大学大学院 環境情報学府 荒牧賢治准教授に深謝申し上げます。

本論文の第2章から第4章に関わるイオン液体中における TEM 観察について多大なるご協力を賜りました横浜国立大学 機器分析センター 近藤正志様に深く感謝申し上げます。液体(イオン液体)サンプルを TEM 測定するという常識はずれな行為にも快くご協力して頂きました。お願いする測定サンプルは非常に特殊で、数々のご苦労をお掛けしましたが、毎回素晴らしい TEM 像を見せていただきましていつも感動しておりました。本研究における説得力やインパクトは近藤様にご協力頂いた TEM 像なしにはあり得なかったと思っております。誠に有難うございました。

本論文の第3章、第4章に関わるレオロジー測定に関しまして、機種選定から実際のレオロジー測定に関して御助言、御指導賜りました東京大学 物性研究所 柴山充弘教授、酪農学園大学 酪農学部 金田勇教授、資生堂 曾我部敦様に感謝申し上げます。

私は渡邊研究室で出会った多くの個性的な博士の先輩方の姿に憧れ、いずれ自分もあのようにになりたいと思ひ博士課程への進学を考えるようになりました。後輩思いの博士の先輩方に厚く感謝申し上げます。川野竜司博士には幾度となくきやら亭へ昼食に誘って頂き、その折に研究に関する多くのご助言を頂きました。また博士課程での生活における経済面での事柄(VBL 学生研究員等)もたくさんの情報を頂きました。川野博士のゼミでのキレキレな鋭い質問にいつも刺激を受けていたことを覚えています。博士課程に進学してイオン液体を扱うようになり、徳田浩之博士の原著投稿論文、博士論文を何度も読ませていただきました。特に、本論文の第1章、第2章、第3章では徳田博士の測定されたイオン液体の基礎物性データを基にして多くの議論を行いました。私にとって多くを語らず背中で語っていた徳田博

士の実験に対する姿勢とデータに対する深い考察は私も含め研究者を目指す者、皆が見習うべき点であると思います。イオン液体の PGSE-NMR 測定で徳田博士と同様の拡散係数が得られた時は自分が間違っていない事を確認でき、非常に嬉しく思ったことを覚えています。研究室の大先輩であった川野博士、徳田博士はそれぞれ全く違った個性をお持ちでしたが、駆け出しの私にとってお二人は神とも言える存在で非常に大きな影響を受けました。田畑誠一郎博士には研究内容のみならず、学術振興会特別研究員に関する情報など多くの御助言を頂きました。田畑博士が博士課程から全く異なる研究テーマを始められ、大きな成功を収められたことは私の博士研究テーマ選定時に非常に大きな影響を与えました。上木岳士博士には数えると研究室生活で最も長くお付き合い頂いており、様々な事でお世話になっております(身近な人ほど謝辞を述べるのは難しく感じます)。研究テーマが近いこともあり、度々上木博士に議論して頂いた内容はいつも刺激的でした。第 2 章における修飾高分子とイオン液体の溶解性に関する議論とこの謝辞は上木博士の博士論文に大きな影響を受けております。その他、自分自身が気付いていないところでも非常に多くの影響を受けていると思います。これまでずっと、上木博士と協力して実験しながら議論できたらどんなに楽しいただろうと思って参りました。今後、共に机を並べて議論を白熱させながら同じテーマで研究する機会を持てることを願ってやみません。これからもどうぞ宜しくお願い申し上げます。安田友洋博士、小玉康一博士にはゼミでの鋭いご指摘を度々頂き、その後の研究に活かすことができました。後輩指導、研究室関係の仕事に関してもお二人には多くのご協力を頂きました。片伯部貫博士には第 3 章での研究内容に関して多くの御助言を頂きました。第 3 章の内容は元々片伯部博士が色素増感太陽電池への固体電解質として研究されていた内容で、私のテーマとも近いことから片伯部博士の卒業後も引き続き検討を行わせて頂きました。第 3 章では、イオン液体構造とレオロジー応答に違いが出た点から、非常に興味深く私自身、特に思い入れの強いテーマとなりました。博士課程の後半はこのことばかりに頭を巡らせ、私の今後の興味ある研究テーマも第 3 章での結果に基づいています。中本博文博士は離れた研究テーマだったことから研究に関して議論する機会はあまりありませんでしたが、中本博士の見出されたプロトン性イオン液体[$dema$][TfO]は現在でも最強無比のプロトン性イオン液体であることから中本博士の博士研究の素晴らしさが分かります。この先に続く研究という意味でも私の博士研究が中本博士の博士研究の内容ほど今後の多くの研究に貢献できる自信はありません。松原一喜博士には私が学部 4 年配属当初に研究室生活に関する何から何まで全て教えて頂きました。研究に関わる全てに対して真っ直ぐで熱い松原イズムを身近で感じ、一番初めに憧れた先輩でした。東京大学の博士課程に進学された時は少し寂しい思いもありましたが、それ以降もずっと私の目標の先輩です。

渡邊研究室に在籍中、同じく研究室生活を共に過ごした全ての諸先輩方、同期、後輩の皆様に感謝いたします。ゲルチームの先輩であった雲田将史様、滑川(旧姓 清水)すみれ様には学部 4 年で配属された当初、NIPA モノマーの再結晶から Word, Excel, Origin, Illustrator の使い方までたくさんのことを教えて頂きました。渡邊研究室の同期、石橋伸章様、井上沙耶香様、齋藤陽介様、佐藤彰洋様、堀江亜樹様、本田崇様、松岡秀幸様とは学部・修士時代から共に切磋琢磨して成長することができました。また旅行や外食など多くの時間を共有し、楽しい研究室生活を送ることができました。また、私が博士課程進学後も多大なる激励を度々頂きました。渡邊研究室の後輩にも感謝申し上げます。高松安史様、渡辺雅人様にはお二人が卒業間近の非常に忙しい時期であるにもかかわらず、懇切丁寧に PGSE-NMR 測定(第 3 章、第 4 章)に関してご指導頂きました。私が博士課程 2 年のとき修士 2 年生だった一色裕介様、大石新様、数永友一様、加藤優一様、坂本潤治様、塩手正利様、津田遼平様、七島偉之様、秦憲司様には毎日、昼食へ誘って頂き、非常に楽しい時間を与えていただいたと共に、そこで研究での疲れをリフレッシュすることができました。また度重なる飲み会、彼らの卒業旅行(プーケット)でも非常に楽しい空間を共有させて頂きました。心より感謝申し上げます。研究に関しては第 5 章の構造色ゲルのエレクトロクロミズムは全て坂本潤治様との共同研究による結果をまとめたものです。また第 3 章でのレオロジー測定は秦憲司様と共同で研究を進めさせていただきました。私が博士課程 3 年のとき修士 2 年生だった稲葉彩様、今泉暁様、小川篤様、沖村有紀子様、田村咲季様、中村恵様、望月まゆ様、古屋光教様にも先代の修士 2 年生に引き続き毎日、昼食へ誘って頂き、非常に楽しい時間を与えて頂きました。先代の修士 2 年生の会話の内容とは異なったため最初は戸惑いましたが、時間が解決してくれました。また、この代は女の子が多かったことから毎日楽しく研究室へ通うことができました。研究に関して、稲葉彩様、今泉暁様、田村咲季様とは ATRP の立ち上げに関してご協力頂きました。不甲斐無い私のために当時学部 4 年生だった皆様には多大なるご苦勞をお掛けしたと思います。研究室で ATRP が確立できたことは稲葉彩様、今泉暁様、田村咲季様のご尽力によるものであると思います。また、稲葉彩様には本博士論文研究テーマの第 2 章、第 4 章の立ち上げから共同研究させていただきました。私が博士課程 1 年だった頃、学部 4 年生の稲葉彩様の一番大変な時期に先輩として十分なアドバイスができなかったこと大変申し訳なく思っております。また、本研究第 4 章に関わるテーマを共に研究していただいた佐野裕大様、永塚智三様にも私の頼りなさのため多くのご苦勞をお掛けしたと思います。稲葉彩様、佐野裕大様、永塚智三様のご協力で第 2 章、第 4 章を曲がりなりにも纏めることができました。頼りない先輩で

あった私と共に研究してくださいまして誠に有難うございました。その他の後輩の皆様とも、実験室などでの共有の時間をあまり過ごせなかったことを残念に思っていますが、楽しい研究室生活を与えてくださった皆様にこの場を借りて感謝申し上げます。

研究室秘書の渡辺理佐様、小泉たき子様、古谷晴美様に感謝申し上げます。出張や試薬、機器購入など研究室運営全般に関して、多大なるご尽力を頂きました。私自身、甘える部分が多くあったと思います。誠に有難うございました。

また、経済的な支援を頂いた日本学術振興会、日本学生支援機構、横浜国立大学 VBL に深く感謝申し上げます。

中学生時代からの友人である宮本奈実様に感謝申し上げます。私が博士課程在籍中、度々楽しい話を聴かせて頂き、激励して頂きました。誠に有難うございました。小倉高校サッカー部同期の皆様にも心より感謝申し上げます。高校時代、共に部活に、大学受験に打ち込み多くの時間を過ごした仲ですが、大学入学後はそれぞれ異なる進路に進み、異なる夢を追い、活躍している姿を見て私自身、皆様から多大なる刺激を受けました。また、私が精神的に辛かった時期も皆様は心から心配し、激励してくれました。これまでもこれからも最高に素晴らしい友人だと思います。今後歳をとってもずっと集まれる仲でいましょう。柿山朝香様には高校時代から大学院時代まで私の青春時代とも言える長い時間を共有して頂きました。特に、私が修士2年、博士課程1年の頃、母の病気のことで、私の将来のことで、その他たくさんのごことに親身になって相談に乗って頂きました。私がこれまで博士課程をあきらめず続けることができたのも柿山様の激励によるものだと思います。書面では書ききれない程どんなに感謝してもしきれないくらいです。逆に柿山様が辛い立場にあった時、私自身がして頂いたようにできなかったことを非常に申し訳なく思っております。これまでにお互い辛いことを経験しましたが、これからは少しずつでも前向きに生きていけるよう頑張りましょう。

私の非常に長い学生生活において心からの応援を頂きました家族に感謝申し上げます。父 上野英茂、母 故 上野尚美には精神的にも経済的にもこれまでの私の全てに関して心からの御支援を頂きました。母 上野尚美は病床にある時から平成18年11月末に亡くなる時まで、私がこれまでに勉強してきたことよりも何倍も大切なことを教えてくれました。ただ、それまでの私が自分の事ばかりを考え、母に何もしてあげられなかったことが悔しくてたまりません。父 上野英茂、弟 聖彦にも私の身勝手さからたくさんのご苦勞をお掛けしました。祖母 白田京子、上野松江は私の食生活、健康に気を使って頂き、帰省した際には多くの御馳走を振舞って頂きました。これまで私を心から応援し、温かく見守って下さった皆様へ厚く感謝を申し上げます。ありがとうございました。

最後に、現在の私にできる精一杯のこととして、本博士論文を亡き母 上野尚美に捧げます。

平成21年2月吉日

上野和英