

## 学位論文及び審査結果の要旨

氏 名 小林 優美

学位の種類 博士(工学)

学位記番号 工府博甲第542号

学位授与年月日 平成30年3月23日

学位授与の根拠 学位規則(昭和28年4月1日文部省令第9号)第4条第1項及び横浜国立大学学位規則第5条第1項

学府・専攻名 工学府 機能発現工学 専攻

学位論文題目 溶媒和イオン液体中における高分子の温度応答性相分離挙動の解明と機能

Understanding of Thermo-sensitive Phase Separation Behavior of Polymers in Solvate Ionic Liquids and Its Application

論文審査委員 主査 横浜国立大学 渡邊 正義  
横浜国立大学 大山 俊幸  
横浜国立大学 上田 一義  
横浜国立大学 生方 俊  
横浜国立大学 上野 和英

## 論文及び審査結果の要旨

イオン液体(IL)は、水、有機溶媒に次ぐ第三の液体として注目されている。特に、ILの蒸発しない、燃えない、熱安定性が高い、イオン導電性が高いといった性質は、従来の液体には無いユニークな特性なため、新しい液体としての興味のみならず、新しい材料としても期待されている。ILの材料化に際し、高分子との複合化は有力な手法である。当研究グループは世界に先駆けて、ILの高分子を用いた材料化に取り組んできた。IL中の高分子は、相溶型のみならず、上限臨界温度(UCST)型、下限臨界溶液温度(LCST)型といった多彩な相挙動を示すことを見出している。さらに、ブロック共重合体を用いてこれらの多彩な溶解挙動を利用することにより、温度によるミセル-ユニマー転移、ゾル-ゲル転移など自己集合状態の温度制御が可能であることを見出している。また、リチウム塩とグライムの等モル混合物であるグライム-リチウム塩錯体 ([Li(G4)][TFSA]等) が ILs の一種である溶媒和イオン液体 (solvate ILs: SILs) となることを提唱してきた。この SIL ではグライム-Li<sup>+</sup>錯体 (錯カチオン) が一つのカチオンとして振る舞う為、イオン液体類似の性質 (低蒸気圧、難燃性等) だ

けでなく  $\text{Li}^+$ 伝導性を有し、リチウム二次電池の電解質として有望視されている。本研究では、新たに poly(benzyl methacrylate) (PBnMA) が  $[\text{Li}(\text{G4})][\text{TFSA}]$  中で LCST 型の挙動を示すことを見出した。この挙動の理解と応用が本論文の主軸である。すなわち、PBnMA の濃度や温度にかかわらず  $[\text{Li}(\text{G4})][\text{TFSA}]$  は錯体を維持しており、転移においても「錯体分子」自体が高分子鎖から脱離していることが明らかとなった。昇温過程において系が吸熱して相分離すること（発熱的混合）、混合状態で PBnMA ベンゼン環上に  $\text{Li}^+$ カチオンが垂直に配向している結果（構造形成性溶媒和）が確認された。混合の Gibbs エネルギー ( $\Delta G_{\text{mix}}$ ) の観点から考察すると、これらの安定化が低温にて相溶を可能にしている鍵であり、昇温による熱振動により秩序が崩壊、 $\Delta G_{\text{mix}}$  が正となり自発的に相分離へ移行したと考えられる。さらにこの挙動を用いてリチウム二次電池電解質物性の温度制御機能の付与を試みた。

以上のように本論文は、IL と高分子を用いた新しい刺激応答材料の可能性を論じた独創的な内容であり、博士（工学）の学位論文として十分な価値があるものと認める。