

博士論文

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”

横浜国立大学大学院工学府

機能発現工学専攻 先端物質化学コース

渡邊・獨古・上野研究室

小林 優美

**Yumi Kobayashi**

2018年3月

## 目次

### 1章 序論

1.1. イオン液体	・ ・ ・ ・ 1
1.2. 溶媒和イオン液体	・ ・ ・ ・ 3
1.3. 刺激応答性高分子	・ ・ ・ ・ 6
1.4. 参考文献	・ ・ ・ ・ 11

### 2章 PBnMA/SIL 溶液の基礎物性及び錯体安定性の評価

2.1. 緒言	・ ・ ・ ・ 13
2.2. 実験	・ ・ ・ ・ 15
2.2.1. 高分子の合成	・ ・ ・ ・ 15
2.2.2. SIL の調製	・ ・ ・ ・ 19
2.2.3. PBnMA/SIL 溶液の調製	・ ・ ・ ・ 19
2.2.4. 測定	・ ・ ・ ・ 19
2.3. 結果・考察	・ ・ ・ ・ 21
2.3.1. 相転移挙動	・ ・ ・ ・ 21
2.3.2. Raman 分光法による錯体構造の確認	・ ・ ・ ・ 23
2.3.3. 自己拡散係数比による分子の輸送ダイナミクス	・ ・ ・ ・ 24
2.3.4. 熱重量分析による相分離後の錯体評価	・ ・ ・ ・ 26
2.3.5. イオン伝導度評価による高分子溶液中のイオンの輸送	・ ・ ・ ・ 27
2.4. まとめ	・ ・ ・ ・ 29
2.5. Supporting information	・ ・ ・ ・ 30
2.6. 参考文献	・ ・ ・ ・ 33

### 3章 温度応答性挙動発現メカニズムの解明

3.1. 緒言	・ ・ ・ ・ 37
3.2. 実験	・ ・ ・ ・ 40
3.2.1. 高分子、モデル化合物の合成	・ ・ ・ ・ 40
3.2.2. 試料溶液の調製	・ ・ ・ ・ 41
3.2.3. 測定	・ ・ ・ ・ 42
3.3. 結果・考察	・ ・ ・ ・ 45
3.3.1. HEXTS 及び MD シミュレーションによる構造評価	・ ・ ・ ・ 45
3.3.2. <sup>7</sup> Li-NMR による構造評価	・ ・ ・ ・ 47
3.3.3. DSC 測定によるエネルギー収支	・ ・ ・ ・ 49
3.3.4. 溶液中の粒子のコンフォメーション	・ ・ ・ ・ 51
3.3.5. 考察	・ ・ ・ ・ 54
3.4. まとめ	・ ・ ・ ・ 55

3. 5. Supporting information	・ ・ ・ ・ 56
3. 6. 参考文献	・ ・ ・ ・ 61

#### 4章 イオン種の影響及び PBnMA 類縁体の挙動

4. 1. 緒言	・ ・ ・ ・ 64
4. 2. 実験	・ ・ ・ ・ 65
4. 2. 1. 高分子、モデル化合物の合成	・ ・ ・ ・ 65
4. 2. 2. IL の合成及び調製	・ ・ ・ ・ 67
4. 2. 3. 試料溶液の調製	・ ・ ・ ・ 68
4. 2. 4. 測定	・ ・ ・ ・ 68
4. 3. 結果・考察	・ ・ ・ ・ 70
4. 3. 1. PBnMA 類縁体/[Li(G4)][TFSA]の相溶性	・ ・ ・ ・ 70
4. 3. 2. カチオンの効果	・ ・ ・ ・ 71
4. 3. 3. アニオンの効果	・ ・ ・ ・ 72
4. 4. まとめ	・ ・ ・ ・ 73
4. 5. 参考文献	・ ・ ・ ・ 74

#### 5章 リチウム二次電池電解質への適用

5. 1. 緒言	・ ・ ・ ・ 77
5. 2. 実験	・ ・ ・ ・ 79
5. 2. 1. 電池作製	・ ・ ・ ・ 79
5. 2. 2. 測定	・ ・ ・ ・ 80
5. 2. 3. 試料溶液の調製	・ ・ ・ ・ 81
5. 2. 4. 測定	・ ・ ・ ・ 81
5. 3. 結果・考察	・ ・ ・ ・ 81
5. 3. 1. [Li(G4)][TFSA]を電解質とした際の温度依存性	・ ・ ・ ・ 81
5. 3. 2. PBnMA/[Li(G4)][TFSA] <sub>(1-x)</sub> [BETI] <sub>x</sub> 溶液	・ ・ ・ ・ 82
4. 4. まとめ	・ ・ ・ ・ 83
4. 5. 参考文献	・ ・ ・ ・ 84

#### 6章 総括

## 要旨

本研究は、低温相溶-高温相分離型の温度応答性挙動を示す高分子/溶媒和イオン液体溶液の基礎物性及び発現機構の解明、及びリチウム二次電池の温度制御への適用検討を目的とした。イオン液体(Ionic Liquids: ILs) はアニオンとカチオンのみからなる常温熔融塩であり、難燃性、難揮発性、熱的・化学的安定性、高イオン伝導性、電気分解耐性などのユニークな特徴を持ち合わせる。そのため基礎研究だけでなく新たなシステム、特に電解液への展開が進められている。近年、リチウム塩とグライムの等モル比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)として提唱されてきた。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Li<sup>+</sup>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。

一方で高分子とILsの複合化も興味深い研究対象であり、その研究課題の一つに温度にตอบสนองして高分子の相溶性が著しく変化する温度応答性挙動がある。これまでにエーテル系やメタクリレート系高分子が汎用ILsである1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethane-sulfonyl)amide ([C<sub>2</sub>mim][TFSA])中にて低温相溶-高温相分離の下限臨界溶液温度(Lower Critical Solution Temperature: LCST)型相分離挙動を示すことが報告されてきた。逆にアクリルアミドのような高分子は低温相分離-高温相溶の上限臨界溶液温度(Upper Critical Solution Temperature: UCST)型相分離挙動を示す。近年我々は新たにpoly(benzyl methacrylate)(PBnMA)が[Li(G4)][TFSA]中でLCST型の挙動を示すことを見出した。この挙動が本報告の主軸である。

研究を進める上でグライム-Li<sup>+</sup>錯体([Li(G4)]<sup>+</sup>)の安定性は最も重要視すべき命題である。Li<sup>+</sup>カチオンの溶液中での配位数は4-5とされており[Li(G3)][TFSA]や[Li(G4)][TFSA]中ではLi<sup>+</sup>カチオンの配位に参加しない「フリーな溶媒分子」が極めて少ないことが確認されている。過剰なグライムの存在や極性の高い溶媒、ある種の高分子の添加によってフリーなグライムの増加が報告されており、これは系の熱安定性や酸化安定性の低下といった重要な物性に影響をもたらす。さらにPBnMAの添加によって錯体が崩壊して相分離を誘発している場合、これは真のLCST型挙動とは言えない。したがって、PBnMAとの複合化後もグライム-Li<sup>+</sup>錯体の維持が担保されている必要がある。結論を述べると、高分子の濃度や温度にかかわらず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。興味深いことに高分子の濃度増加に伴いカチオンの輸率が低下していくことからカチオンと高分子鎖の相互作用がLCST型挙動発現に関与していると示唆された。調査を進めると、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Li<sup>+</sup>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。これが挙動発現の経緯である。より詳細な調査を深めることで相転移温度の制御も自在に可能であり、さらにこの挙動を用いてリチウム二次電池電解質物性への温度制御機能の付与を試みた。

# 1 章 序論

## 1.1. イオン液体

イオン液体 (Ionic Liquids: ILs) は「室温付近に融点を有する塩であり、イオンのみからなる(ゼロ溶媒トな)液体」と定義される<sup>1-3</sup>。何を以て室温「付近」とするかには見解がわかれるが、広義には 100 °C 以下、狭義にはまさに室温 (25 °C) で液体として扱えるもの (Room temperature ILs) とされている。初めて見出されたイオン液体とされる [EtNH<sub>3</sub>][NO<sub>3</sub>] が Walden によって報告されたのは実に 1914 年のことであった<sup>15</sup>。その後、水分と激しく反応し大気下で取り扱うことのできない [C<sub>2</sub>mim][AlCl<sub>4</sub>] などのクロロアルミナート塩が 1950~1980 年代にかけて見出されたが<sup>16-17</sup>、現在の活発な研究の潮流ができたのは 1992 年に Wilkes らによって、室温で液体であり空気中で安定な [C<sub>2</sub>mim][BF<sub>4</sub>] が発見されたことが大きい<sup>18</sup>。最初の発見から 80 年近い時を経てイオン液体研究は再び熱を帯び始めた。

イオン液体の性質には大きく

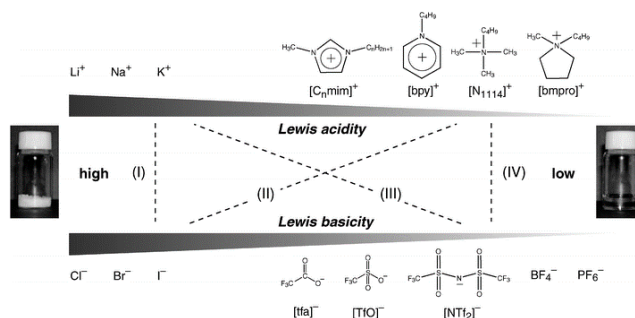
- ・イオンのみからなるため、蒸気圧が極めて低く難揮発性・難燃性をもつ
- ・イオンのみからなるため、熱安定性が高く広い温度範囲で液体として存在する
- ・イオンのみからなるため、イオン伝導性が高い

といった点が挙げられる。このため、水・有機溶媒に代わる第 3 の溶媒として注目されおり、リチウムイオン二次電池<sup>19-20</sup>、色素増感太陽電池<sup>21-22</sup>、燃料電池<sup>23-28</sup>、電気二重層キャパシタ<sup>29-30</sup>、アクチュエーター<sup>31-33</sup>などの各種電気化学デバイスの電解質への適用や、高分子ゲルの溶媒として刺激応答性材料<sup>34-36</sup>・光治療材料<sup>37-39</sup>への応用、抽出やガス分離などのプロセスでの使用<sup>40-41</sup>、合成・重合用溶媒としての利用<sup>42-43</sup>、真空システム(電子顕微鏡など)中での利用<sup>44-45</sup>など、様々な応用例が検討されている。

イオン液体には様々な分類が存在するが、大きく分けて非プロトン性イオン液体(APILs)、プロトン性イオン液体(PILs)、無機系イオン液体、溶媒和イオン液体が知られている<sup>46</sup>。

### 非プロトン性イオン液体 (aprotic ILs: APILs)

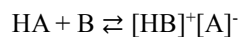
一般によく知られているイオン液体であり、カチオン源の四級化及びアニオン交換により合成される活性プロトンを持たないイオン液体である。典型的な APILs は有機オニウムカチオンと比較的分子サイズの大きいアニオンからなる。これはカチオンのルイス酸性、アニオンのルイス塩基性がそれぞれ高い場合にはカチオン-アニオン間の相互作用が強くなり固体となってしまうためである。したがって Fig. 1-1 中における(IV)のようにルイス酸性とルイス塩基性がそれぞれ極めて低いカチオンとアニオンを用いることで、溶媒が存在しない環境下においても室温でよく解離し、液体として存在できる<sup>47</sup>。



**Figure 1-1.** Various combinations of salts consisting of cations and anions, arranged in order of Lewis acidity for cations and Lewis basicity for anions. [C<sub>n</sub>mim]: 1-alkyl-3-methylimidazolium, [bpy]: N-butylpyridinium, [bmpyr]: N-butyl-N-methylpyrrolidinium, [N1114]: trimethyl-butylammonium, [tfa]: trifluoroacetate, [TfO]: trifluoromethanesulfonate, [NTf<sub>2</sub>]: bis(trifluoromethanesulfonyl)amide.<sup>47</sup>

### プロトン性イオン液体 (protic ILs: PILs)

PILs は APILs とは異なり、Brønsted 酸と Brønsted 塩基のモル比 1 : 1 の中和反応により、プロトンドナーからプロトンアクセプターへとプロトネーションされることにより調製される<sup>23-24</sup>。前述の初めて見出されたイオン液体とされる [EtNH<sub>3</sub>][NO<sub>3</sub>] も PILs である。PILs 中には酸・塩基間で下記のような平衡が存在するため



熱的に安定な PILs を得るためには平衡をイオン液体側に傾ける、すなわちある程度強い酸と塩基を用いる必要がある。これは酸と塩基の pK<sub>a</sub> 値の差、 $\Delta\text{pK}_a$  により整理されており、フリーな酸・塩基の影響がなく熱的に安定な PILs を得るには  $\Delta\text{pK}_a > 15$  程度が必要であることがわかっている<sup>26,48</sup>。また PILs は汎用イオン液体としての難揮発性、難燃性、熱的・化学的安定性に加え、燃料電池反応に活性なプロトンと有し、酸素還元反応・水素酸化反応に活性がある。このことから、水に代わる新たなプロトン伝導媒体として、PILs を燃料電池用電解質として利用することが検討されている<sup>25-28, 49-50</sup>。PILs は難揮発性であるので、100 °C 以上の中温領域においても加湿することなく発電することが可能な点は、水を電解質とした場合と比べ大きなメリットであると言える。

### 無機系イオン液体

無機塩どうしの混合による共晶効果によって、無機塩にもかかわらず融点を 100 °C 以下まで下げること成功した物質群である。例えば Sodium bis(fluorosulfonyl)amide (Na[FSA]) と K[FSA] の 56:44 混合物は共晶点 61 °C という無機塩としては非常に低い融点を示す<sup>51</sup>。

### 溶媒和イオン液体 (Solvate ILs: SILs)

溶媒和イオン液体はカチオン又はアニオン(もしくは両方)が溶媒和イオンからなるイオン液体である。典型例としてはリチウム塩に対してグライムなどの多座配位性溶媒を等モル混合したグライム-リチウム塩錯体が知られており、次の項でより詳しく述べる。

## 1.2. 溶媒和イオン液体

溶媒和イオン液体 (solvate ionic liquid: SIL) の最初の発見はおそらく 2004 年の Smyrl らによる報告である<sup>52</sup>。イオン液体のアニオンとして広く知られて

いる  $\text{BF}_4^-$  は  $\text{BF}_3$  がルイス酸、 $\text{F}^-$  がルイス塩基として働くことにより形成されているが、これと同様にルイス酸であるリチウムカチオンがルイス塩基である Glyme に配位し、擬似的なカチオンとして振る舞うことが予想されている<sup>53</sup>。溶媒を加えているものの、加えた溶媒はすべて溶媒和カチオン形成に参加しており、系中に「フリーな溶媒」として振る舞うグライム分子がほとんど存在しないため、イオン液体としての性質を示すものである。磁場勾配(PGSE)NMR 法を用いて各分子の自己拡散係数を測定した結果、グライム由来の  $^1\text{H}$  と  $^7\text{Li}$  の自己拡散係数が 1:1 混合物中で等しく

(Fig. 1-4 left)<sup>54-55</sup>、また Raman 分光法によってもオリゴエーテル類が金属カチオンに配位した際に特有のスペクトル(Breathing mode  $\sim 870\text{ cm}^{-1}$ )が得られたため(Fig. 1-4 right)<sup>53</sup>、安定な溶媒和カチオンの形成が確認されている。このグライム-リチウム塩錯体に代表されるような「溶媒和イオン」を構成成分とするイオン液体を Angell らは溶媒和イオン液体と名付け、新たなイオン液体の分類として提唱している<sup>46</sup>。

溶媒和イオン液体としての分類条件は

- (1) イオンと配位子からなる定比性の溶媒和イオンを形成する
- (2) 溶媒和イオンとそのカウンターイオンのみからなる
- (3) 純溶媒や前駆体塩の物理化学的性質を示さない
- (4)  $100\text{ }^\circ\text{C}$  以下の融点をもつ
- (5) 揮発性を示さない

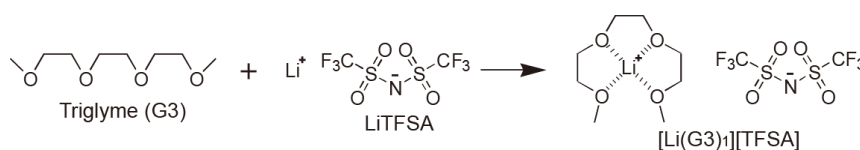


Figure 1-3. Preparation of solvate ionic liquid, [Li(G3)<sub>1</sub>][TFSA].

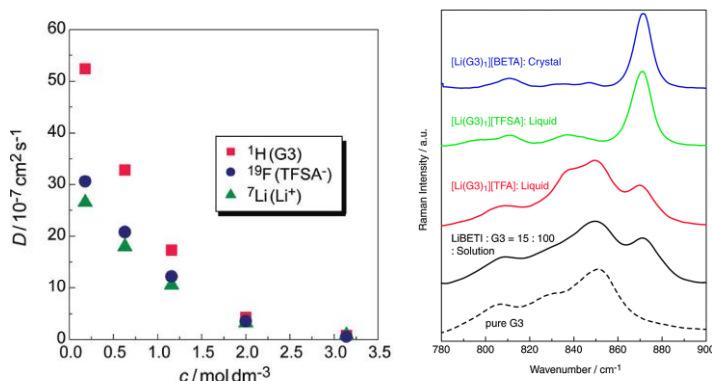


Figure 1-4. (left) Concentration dependency of self-diffusion coefficient of glyme, [TFSA]<sup>-</sup> anion, and Li<sup>+</sup> cation at 30 °C for LiTFSA/G3 solutions.<sup>55</sup> (right) Raman spectra of certain mixtures of LiX and G3.<sup>53</sup>

の 5 点が提案されている<sup>53</sup>。リチウム系溶媒和イオン液体の場合、様々な溶媒及びリチウム塩のアニオンが選択可能であるが、どの組み合わせでも溶媒和イオン液体としての性質を示すわけではない。例えば、ルイス塩基性の異なる様々なアニオンをもつリチウム塩を用いて triglyme (G3)、tetraglyme (G4) との 1:1 混合物を調製すると、[TFSA]、bis(pentafluoroethylsulfonyl)imide ([BETI])、 $\text{ClO}_4$  のような比較的ルイス塩基性の低いアニオンを用いた場合、すなわちリチウムイオンとの相互作用が弱く解離的に振る舞うアニオンを用いた場合には、安定な溶媒和カチオンの形成が確認されている<sup>56</sup>。Fig. 1-5 には横軸に Ionicity が、縦軸に  $D_{\text{Glyme}}/D_{\text{Li}}$  が示され、各等モル混合物が示す値がプロットされている。2 章で追って詳述するが、Ionicity は複素インピーダンス法により電気化学的に求められたモルイオン伝導率と PGSE-NMR 法により求められた自己拡散係数から算出されたモルイオン伝導率の比 ( $A_{\text{imp}}/A_{\text{NMR}}$ ) であり、系のイオン性・自己解離性を表す。一方で PGSE-NMR により求まる  $D_{\text{Glyme}}/D_{\text{Li}}$  はリチウムカチオンと溶媒との自己拡散係数の比であり、溶媒和カチオンが安定であれば 1 に近くはらずである。ここで、Ionicity が高い 1:1 混合物では  $D_{\text{Glyme}}/D_{\text{Li}}$  の値はほぼ 1 であるのに対して、ルイス塩基性の高い [TfO]、 $\text{NO}_3$ 、trifluoroacetate ([TFA]) などの等モル混合物中においては Ionicity は低く、 $D_{\text{Glyme}}/D_{\text{Li}}$  は 1 より大きい値を示した。すなわち、ルイス塩基性の高いアニオンを用いた場合にはリチウムカチオンとアニオンとの相互作用が支配的となり、溶媒和カチオン構造は不安定となることが知られている。

一方で溶媒のグライム鎖長を変化させた場合にも溶媒和カチオン構造の安定性に影響を及ぼす。先の検討で十分にルイス塩基性が低く G3、G4 系では溶媒和カチオンを安定に保てるとされた Li[TFSA] にリチウム塩を固定し、溶媒のグライム鎖長を変化させたところ、Fig. 1-6 に示すようにグライム鎖長を短くするに伴って  $D_{\text{Glyme}}/D_{\text{Li}}$  の値は 1 より大きくなっていった。これは同じエーテル系溶媒であっても多座グライムではキレート効果によってより溶媒和カチオンが安定化しているためであると考えられる。tetrahydrofuran (THF) や monoglyme (G1) などの単座や二座の配位子では、リチウムカチオンに対してエーテル酸素が 4 配位するようなモル比に混合したとしても (triglyme を用いた 1:1 混合物と同じ配位数)、配位子交換が迅速に起きるため溶媒和カチオンの錯体寿命が短く、溶媒和イオン液体としての性質を示さないことがわかる<sup>57</sup>。このように溶媒和カチオンの安定性は配位子(溶媒)ーリチウムカチオンーアニオンの相互作用のバランスによって決まり、配位子がリチウムカチオンを十分に安定化することと、アニオンのルイス塩基性が十分に低いことが安定な溶媒和カ

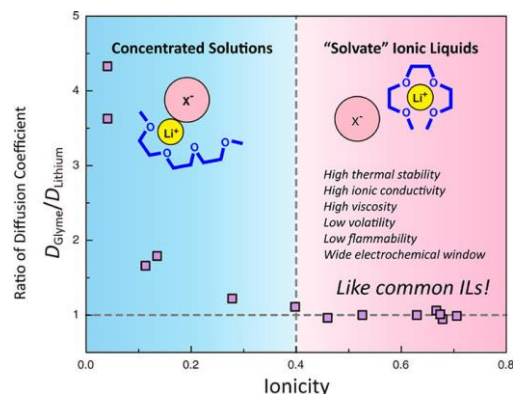


Figure 1-5. Relationship between ionicity scales and ratio of diffusion coefficients  $D_{\text{G}}/D_{\text{Li}}$  for  $[\text{Li}(\text{glyme})]\text{X}$ .  $A_{\text{imp}}/A_{\text{ideal}}$  was used for the ionicity of the  $\text{ClO}_4$  and  $\text{NO}_3$  mixtures.<sup>56</sup>

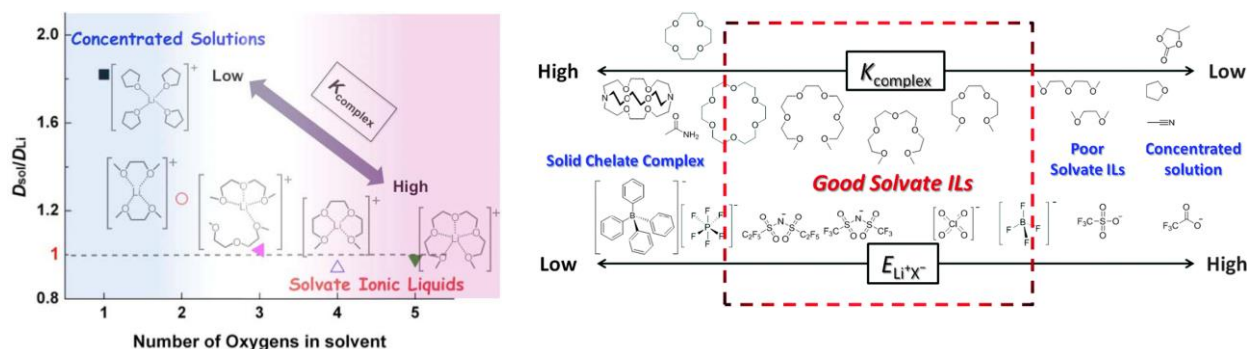


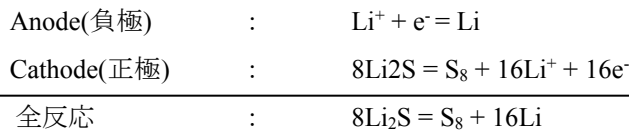
Figure 1-6. (left)  $D_{\text{sol}}/D_{\text{Li}}$  ratio at 30 °C for  $[\text{Li}(\text{glyme or THF})_x][\text{TFSA}]$  mixtures.<sup>57</sup> (right) Schematic model of classification of solvate ionic liquids.<sup>53</sup>



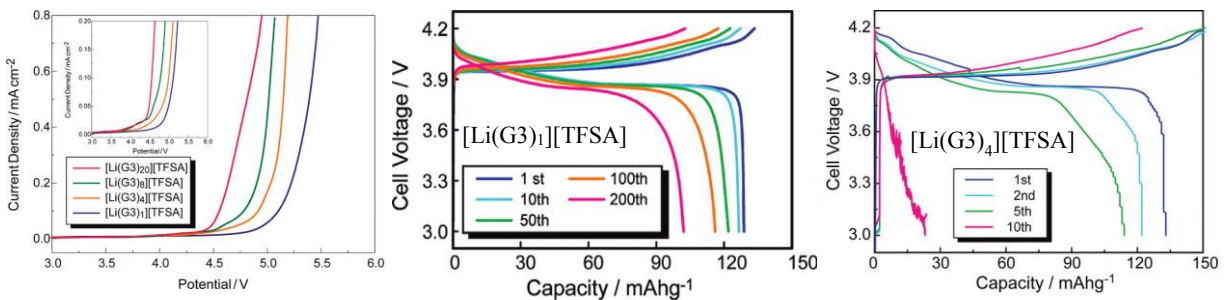
チオン形成に必要となる。

この溶媒和イオン液体が電極反応に与える特異性としては、まずグライム類のリチウムカチオンへの配位によりグライム中のエーテル酸素の HOMO エネルギーレベルが低下し、さらに配位していないフリーな溶媒が系中に極めて少ないことによって酸化安定性が向上することが挙げられる<sup>58</sup>。Fig. 1-7 に示す LSV からも、リチウム塩濃度増加に伴い酸化安定性が増大していることが見て取れる。一般にエーテル系溶媒は LiCoO<sub>2</sub> のような 4 V 級正極には適用できないことが知られており、実際に過剰なグライムが含まれている系(1:4 混合物 [Li(G3)<sub>4</sub>][TFSA])においては溶媒の酸化分解に伴い Li/LiCoO<sub>2</sub> セルは安定な充放電反応を示さない。一方で [Li(G3)<sub>1</sub>][TFSA] 中では酸化安定性の増大に伴い、エーテル系溶媒にもかかわらず 200 サイクルにわたって安定な充放電反応が確認されている<sup>58</sup>。

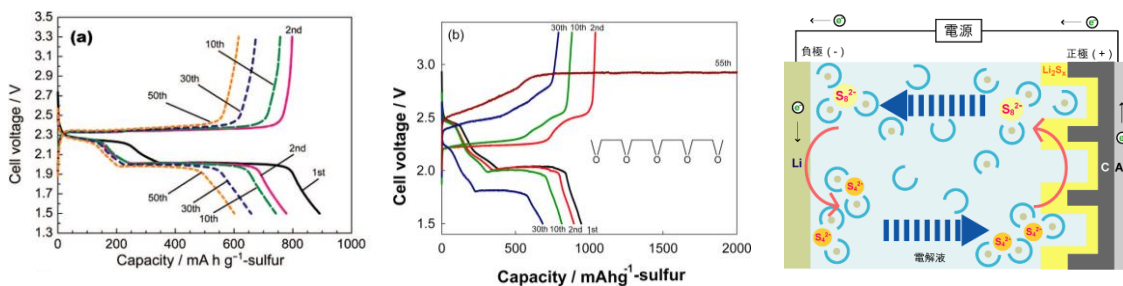
また、フリーな溶媒が存在しないことによって電極反応の反応中間体溶解度が極めて低くなることも報告されている。リチウム硫黄電池は理論容量が 1672 mAhg<sup>-1</sup> と極めて大きく期待されているものの、反応中間体である Li<sub>2</sub>S<sub>x</sub> 種が電解液中に溶出することが問題点として挙げられている。



この溶出した中間体が負極まで到達することにより、充電中に「中間体が負極表面で還元され、これが再び正極に到達し酸化(充電)される」ことを繰り返すいわゆるレドックスシャトル現象を起こしてしまうことが知られている。しかしながら、溶媒和イオン液体中においては中間体を溶媒和するためのフリーな溶媒が系中に痕跡量しか存在しないことから、Li<sub>2</sub>S<sub>x</sub> 種の溶解度を低減でき安定な充放電反応が得られることが知られている<sup>59-61</sup>。



**Figure 1-7.** Linear sweep voltammograms (left) of [Li(glyme)<sub>x</sub>][TFSA] (x = 1, 4, 8, and 20) at a scan rate of 1 mV s<sup>-1</sup> at 30 °C. Each inset depicts an enlarged view of current density. Charge and discharge curves of the [Li metal anode | [Li(G3)<sub>1</sub>][TFSA] (middle) and [Li(G3)<sub>4</sub>][TFSA] (right) electrolyte | LiCoO<sub>2</sub> cathode] cells measured with a current density of 50 μA cm<sup>-2</sup> (1/8 C-rate) at 30 °C.<sup>58</sup>



**Figure 1-8.** Discharge-charge curves of Li-S cells with [Li(G4)<sub>1</sub>][TFSA] (left) and [Li(G4)<sub>4</sub>][TFSA] (right) measured at 30 °C with a rate of 1/12C.<sup>59, 61</sup>

### 1.3 刺激応答性高分子<sup>1,7</sup>

高分子セグメントへ機能性を付与する方法として、近年刺激応答性高分子が注目を集めている。刺激応答性高分子とは、熱、光、電気、pH、化学物質などのような外部刺激を加えるとその形態や物性などといった機能を変え、刺激が取り除かれると可逆的に元の状態に戻る高分子のことである。特に「温度」に応じてその挙動を変化させる高分子は温度応答性高分子、感温性高分子

と呼ばれており、機能性材料への応用が期待されている。温度応答性高分子の代表的な挙動として、ある温度を境として低温域で溶媒と相溶-高温域で溶媒と非相溶となる下限臨界溶液温度 (Lower Critical Solution Temperature: LCST)型と、低温域で溶媒と非相溶-高温域で溶媒と相溶となる上限臨界溶液温度 (Upper Critical Solution Temperature: UCST)型がある。LCST型の相挙動を示す代表的な高分子としては、水中での poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAm)が挙げられる。PNIPAm は水中において人間の体温に近い 32 °C 付近に相分離温度 ( $T_c$ )を持ち、低温では親水性であるため分子鎖がひろがったコイル状態をとり、 $T_c$  以上の温度域

では疎水性となり分子鎖同士が絡み合い小さく凝集したグロブユール状態のコンフォメーションをとる。Figure 1-4 には PNIPAm 水溶液 (高分子濃度 3wt%) の透過率の温度依存性の結果を示す。縦軸は溶液の透過率を示し、低温では PNIPAm と水が相溶であるため 100%となる。この系を昇温していくと、透過率が 32 °C 付近で不連続に変化する。高温では PNIPAm が水と相分離凝集するため溶液が白濁し透過率は 0%になる。 $T_c$  はモノマーの化学構造、分子量、分岐度、溶媒組成、高分子濃度に依存して変化するため、自由な高分子構造の設計が可能である。一例として Table 1-1 には異なる側鎖を有するアクリルアミド系高分子の相転移温度の一覧を示すが、側鎖の化学構造により相転移温度が変化することが見て取れる。<sup>8</sup> また、単一の高分子では温度応答性を示さないものであっても、親溶媒性高分子と疎溶媒性高分子をランダム共重合することで温度応答性を発現することができるようになる。<sup>9</sup>

温度応答性高分子は、温度により親・疎溶媒性を変化させるため機能性材料の創製に大きく寄与してきた。例えば、Okano らは Figure 1-5 に示すような PNIPAm を表面修飾した基板上で細胞を培養することで、その後温度変化による細胞と培地界面の相互作用を低下させ細胞シートを得ることに成功している。<sup>10</sup> また、ブロック共重合体に温度応答性高分子を導入することによる温度応答性自己組織化現象も多数報告されている。<sup>11,12</sup>

Table 1-1 Thermal properties of aqueous poly(*N*-alkylacrylamide) derivatives.<sup>8</sup>

No.	Polymer	Structural formula of side chain	Transition temperature (1% aq. soln.) (°C)
E-3	<i>N</i> -2-Ethoxyethylacrylamide	NH-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	35.0
E-4	<i>N</i> -2-Ethoxyethylmethacrylamide		45.5
E-5	<i>N</i> -3-Methoxypropylacrylamide	NH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-CH <sub>3</sub>	44.5
E-6	<i>N</i> -3-Methoxypropylmethacrylamide		63.5
E-7	<i>N</i> -3-Ethoxypropylacrylamide	NH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	24.3
E-8	<i>N</i> -3-Ethoxypropylmethacrylamide		38.5
E-9	<i>N</i> -3-Isopropoxypropylacrylamide	NH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	8.7
E-10	<i>N</i> -3-Isopropoxypropylmethacrylamide		13.0
E-16	<i>N</i> -3-(2-Methoxyethoxy)propylacrylamide	NH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>3</sub>	79.0
E-17	<i>N</i> -3-(2-Methoxyethoxy)propylmethacrylamide		84.0
E-20	<i>N</i> -Tetrahydrofurfurylacrylamide	NH-CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O)	27.7
E-21	<i>N</i> -Tetrahydrofurfurylmethacrylamide		33.0
E-22	<i>N</i> -1-Methyl-2-methoxyethylacrylamide	NH-CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>3</sub> )	33.5
E-23	<i>N</i> -1-Methyl-2-methoxyethylmethacrylamide		42.6
E-24	<i>N</i> -1-Methoxymethylpropylacrylamide	NH-CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )(CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>3</sub> )	11.0
E-25	<i>N</i> -1-Methoxymethylpropylmethacrylamide		14.0

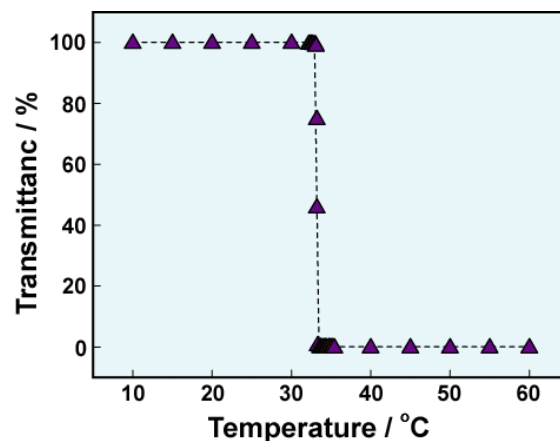
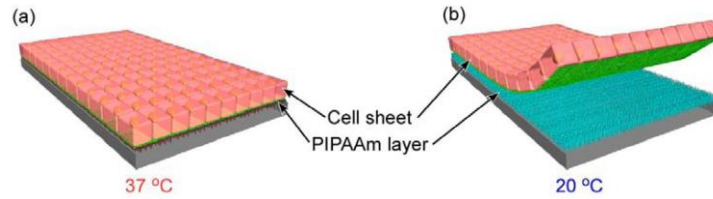


Figure 1-4 Temperature dependence of transmittance for PNIPAm in water.



**Figure 1-5** The schematic illustration of cell sheet on PNIPAm modified surface. (a) At 37 °C, cells adhere on dehydrated PNIPAm layer; (b) At 20 °C, cells detach from hydrated PNIPAm layer, and form an intact cell sheet.<sup>10</sup>

### 温度応答性高分子の相転移の熱力学的考察<sup>13-15</sup>

高分子の溶解現象については熱力学的に説明がなされている。温度  $T$  と圧力  $p$  が一定であるとき、二種類の物質が共存する溶液(または混合物)の熱力学状態は次式で定義されるギブズ自由エネルギー  $G$  で表される。

$$G \equiv H - TS \quad (1-1)$$

ここで、 $H$  は系のエンタルピー、 $S$  はエントロピーを表す。等温等圧条件下で二種類の物質を混合したときの系全体の  $G$  の変化  $\Delta G_{\text{mix}} (= G_{\text{混合後}} - G_{\text{混合前}})$  は次式のように表される。

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}} \quad (1-2)$$

つまり、 $\Delta G_{\text{mix}}$  は混合前後における  $H$  と  $S$  の変化分である  $\Delta H_{\text{mix}}$ 、 $\Delta S_{\text{mix}}$  からの寄与の和になる。このとき、自発的に 2 つの成分が均一に混ざり合うためには  $\Delta G_{\text{mix}}$  が負の値となる必要がある。  $\Delta G_{\text{mix}}$  が正の値となると系は分離した状態に戻ってしまう。

始めに混合のエントロピー ( $\Delta S_{\text{mix}}$ ) について考える。系のエントロピーは Boltzmann の式によって与えられる。

$$S = k \ln W \quad (1-3)$$

$k$  はボルツマン定数、 $W$  はマイクロ状態の数、つまり系の全エネルギーを一定に保ちつつ、その分子を並べる仕方 の数である。一般的な系について格子模型を用いて例を示すと、低分子物質の系ではある物質 A のみの場合にとり得る場合の数は 1 であるのに対し、物質 A に物質 B を混合すると場合の数は増加する。すなわち  $\Delta S_{\text{mix}}$  は正の値をとる。またこのモデルにおいて、高分子を物質 B の代わりに混合すると、高分子は低分子と異なりモノマー単位が連結されているためにコンフォメーションが制限されることでとり得る場合の数が減少し、 $\Delta S_{\text{mix}}$  は小さくなると考えられる (Figure 1-6)。格子模型を用いた高分子溶液に対する統計熱力学によれば、高分子が  $x$  個のセグメント(溶媒分子と同じ大きさの要素、高分子の化学的な構造単位とは異なる)からなると考えられる。すなわち  $x$  は溶質である高分子と溶媒のモル体積の比に等しい。以下、溶媒分子には 1 の添え字、溶質には 2 の添え字を用いる。溶媒分子が  $n_1$  個、溶質の 1 セグメント単位を  $n_2$  とする。このときの混合エントロピーは以下ようになる。

$$\Delta S_{\text{mix}} = -k(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2) \quad (1-4)$$

ここで、 $\phi_1$  と  $\phi_2$  はそれぞれ溶液中の溶媒と高分子の体積分率を表し、 $k$  はボルツマン定数である。

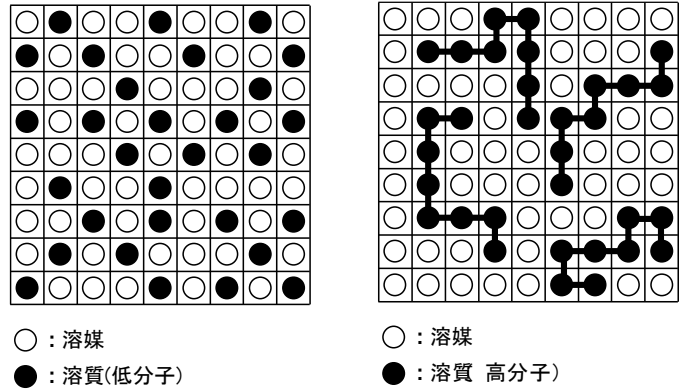


Figure 1-6 Lattice model of solutes in solution.

$$\begin{aligned}\phi_1 &= n_1/(n_1 + xn_2) \\ \phi_2 &= xn_2/(n_1 + xn_2)\end{aligned}\tag{1-5}$$

つまり、 $\Delta S_{\text{mix}}$  は常に正の値をとることが分かる。これに対して、高分子を溶媒分子と同体積のセグメント単位に切断して得られる低分子溶液に対する  $\Delta S_{\text{mix}}$  を同様に格子理論から求めると、(1-4)式の第二項目がセグメント単位の結合数倍だけ大きくなり、結果  $\Delta S_{\text{mix}}$  は大きくなる。(1-2)式から  $\Delta S_{\text{mix}}$  が正の値で大きくなると、 $\Delta G_{\text{mix}}$  が小さくなるために溶解しやすくなるといえる。したがって、混合エントロピーの点からは高分子は同様な化学構造を有する低分子物質よりも溶媒に溶解しにくいことがわかる。

次に混合のエントルピー ( $\Delta H_{\text{mix}}$ )について考える。溶解前には溶媒分子および溶質分子はそれぞれ溶媒分子同士、溶質分子同士で分子間相互作用している。溶解後には溶媒分子と溶質分子の間に分子間相互作用が働く。 $w_{11}$ 、 $w_{22}$ 、 $w_{12}$ をそれぞれ溶媒分子同士(1-1 接触)、溶質分子同士(2-2 接触)、溶媒と溶質間(1-2 接触)の相互作用エネルギーとすると、溶液が生成する際の相互作用エネルギー変化は以下のように表される。

$$\Delta w_{12} = w_{12} - (w_{11} + w_{22})/2\tag{1-6}$$

$\Delta w_{12}=0$  の場合、混合の結果 1-2 結合が増えても相互作用エネルギーは変わらない。 $\Delta w_{12}>0$  の場合には、1-2 結合が増えると系のエネルギーが増加するため混合しにくい。また  $w_{12} < 0$  の場合、混合して 1-2 結合が増えることで系のエネルギーは減少する方向に傾くため、混合状態にあるほうがエネルギー的に有利となる。今、 $z$  を最近接格子定数(一つの分子の周りにどれだけ他の分子が近づけるかという座席数)とすると、溶媒分子の周りの溶質分子数は次のようになる。

$$z \times xn_2/(n_1 + xn_2)$$

溶媒分子は  $n_1$  個あるので、1-2 対の数は次の通りである。

$$z n_1 xn_2/(n_1 + n_2)$$

すなわち混合に伴うエンタルピー変化は以下のようになる。

$$\Delta H_{\text{mix}} = \Delta w_{12} z n_1 xn_2/(n_1 + n_2)\tag{1-7}$$

高分子の体積分率を用いて表した式を以下に示す。

$$\Delta H_{\text{mix}} = \Delta w_{12} z n_1 \phi_2\tag{1-8}$$

ここで、(1-6)式のうち溶媒、溶質二成分の要素以外の値をボルツマン定数と温度の積で割った、無次元のパラメータを導入する。

$$\chi = z\Delta w_{12}/kT\tag{1-9}$$

$\chi$ はカイパラメータ(相互作用パラメータ)と呼ばれ、混合の難易度を判定する重要な因子である。 $\chi$ の大小は $\Delta w_{12}$

の大小と一致し、その値が小さいほど溶液形成のエネルギーが少なくてよい溶媒である。また、一般に高分子中のモノマー単位と溶媒の化学構造が似ているとき  $w_{11}$ ,  $w_{22}$ ,  $w_{12}$  は近い値をとるため  $\chi$  は小さくなり、溶解しやすくなる。化学構造が類似した物質同士は相溶性が高いという経験則 (like dissolves likes) はこのことによる。  $\Delta H_{\text{mix}}$  を、  $\chi$  を用いて表すと次のようになる。

$$\Delta H_{\text{mix}} = kT\chi n_1\phi_2 \quad (1-10)$$

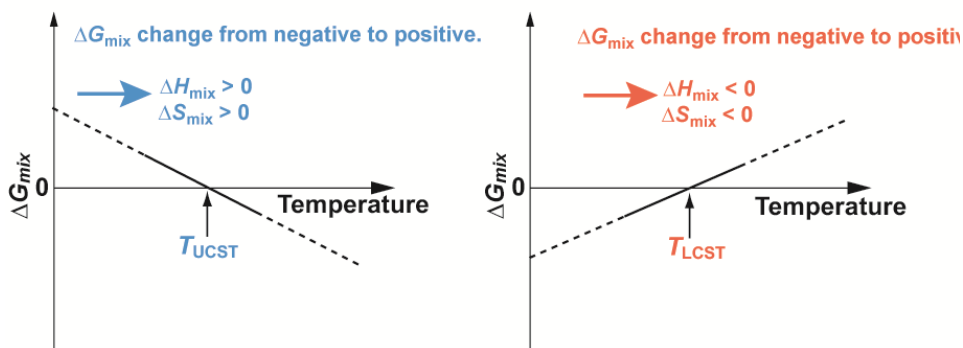
これらをまとめると、  $\Delta G_{\text{mix}}$  は以下のように記述できる。

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}} = kT[\chi n_1\phi_2 + n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2] \quad (1-11)$$

$\Delta S_{\text{mix}}$  は溶媒のみの状態と高分子が入り込んだ溶液の状態のとり得る場合の数の差に依存するが、一般的には溶媒のみの状態と溶媒に溶質が溶けた溶液状態を比較すると、溶液の状態のほうが取りうる場合の数が多いため、  $\Delta S_{\text{mix}}$  は正となる。よって、高温ほど  $T\Delta S_{\text{mix}}$  の値が増大するため溶質は溶解しやすくなる。これは、通常我々がイメージする「溶質は高温ほど溶けやすい」という現象と一致している。LCST 型相分離現象について、ある任意の組成に着目し混合のギブズ自由エネルギー  $\Delta G_{\text{mix}}$  を用いて熱力学的に考えてみる。ここで、相分離温度前後における  $\Delta H_{\text{mix}}$ 、  $\Delta S_{\text{mix}}$  の温度依存性が無視できる程度に狭い温度範囲を仮定する。溶媒が溶質に溶解するには  $\Delta G_{\text{mix}}$  が負になる必要がある。すると  $\Delta G_{\text{mix}}$  は(1-2)式で表されるため、  $\Delta S_{\text{mix}}$  は正のとき、  $\Delta H_{\text{mix}}$  が正の値をとれば、温度上昇により  $\Delta G_{\text{mix}}$  は正から負の値に変化し、相分離から相溶へと変化する。これが UCST 型の相変化である。一方、LCST 型の相変化が起こるためには、  $\Delta S_{\text{mix}}$  が負であることが必要条件となる。このとき  $\Delta H_{\text{mix}}$  が負の値をとれば、温度上昇により  $\Delta G_{\text{mix}}$  は負から正の値に変化して、相溶系から相分離へと自発的に進行する。

**Figure 1-7** は(1-2)式をもとに横軸を温度、縦軸を混合の  $\Delta G_{\text{mix}}$  とし描いた直線である。**Figure 1-7** の右図は  $\Delta H_{\text{mix}}$  と  $\Delta S_{\text{mix}}$  がともに正の場合で、これが UCST 型相挙動を記述したものである。この直線において  $\Delta G_{\text{mix}}$  の正負が入れ替わる点が溶解状態と相分離状態の境目であるため、直線と横軸の交点が相転移温度 ( $T_c$ ) となる。ここで仮定として、  $\Delta H_{\text{mix}}$  と  $\Delta S_{\text{mix}}$  は共に温度の関数であるが図中では  $T_c$  付近の狭い温度変化のみを議論するとして  $\Delta H_{\text{mix}}$ 、  $\Delta S_{\text{mix}}$  は一定とした。この図において直線の切片が  $\Delta H_{\text{mix}}$ 、傾きが  $-\Delta S_{\text{mix}}$  を表している。一方で左図は LCST 型相挙動を表したものである。LCST 型相挙動では  $\Delta S_{\text{mix}}$  が負である必要があるため、  $\Delta H_{\text{mix}}$  も負となる。つまり溶液が LCST 型相分離を示すためには  $\Delta S_{\text{mix}}$  が負であるという熱力学的な必要条件を満たさなければならない。

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}}$$



\*assume that  $\Delta H_{\text{mix}}$  and  $\Delta S_{\text{mix}}$  are constant in narrow temperature range

このような仮説は実験的に支持する結果が得られており、PNIPAm の水溶液を DSC 測定することにより相転移前後の  $\Delta H_{\text{mix}}$ 、  $\Delta S_{\text{mix}}$  を見積ると負の値を示すことが報告されている。<sup>16</sup>  $\Delta S_{\text{mix}}$  が負となる、つまり混合後の方が系

中における場合の数が少なくなるということから、溶媒と溶質が構造を形成することでこのような状態が達成されると考えられる。水溶液中において 32 °C 近傍に LCST をもつ PNIPAm を例に、分子間相互作用を考慮した分子論的なモデルからこの現象を考察する。

PNIPAm 水溶液の LCST 型相挙動は、疎水性水和という特殊な溶媒和に起因するとされている。<sup>17</sup> 水は一見すると均一液体であるが、その強力な水素結合性により局所的にネットワーク構造を形成してクラスターをつくり、フリーな水分子と混在して系を構成している (Figure 1-8)。ある物質が水に溶解していくとき、その物質は水が形成している水素結合に打ち勝って、そのネットワークに参加できなければならない。したがって溶質には極性が必要である。逆に非極性の物質が水中に導入されたとき、周囲の水分子はこの溶質から離れて、溶媒同士でネットワークを形成しようとする。<sup>18</sup> すなわち、水は非極性の溶質と混合したとき、その構造形成能をより強く発揮してさらに秩序化する。PNIPAm のアクリルアミド構造は極性、水素結合性がともに高く、容易に水と溶媒和できる。しかし側鎖のイソプロピル基は疎水性であり、疎水性水和により溶媒の水分子がかご状の秩序構造をつくり溶媒和している。これが溶液のエントロピーを下げる (混合エントロピー  $\Delta S_{\text{mix}} < 0$ ) ための一つの必要条件であると考えられている。すなわち、高分子は低温では疎水性水和により溶解することができるが、高温状態になると分子運動が激しくなり側鎖に形成されていた疎水性水和殻が崩壊して PNIPAm が凝集するというメカニズムで相分離を起こす。

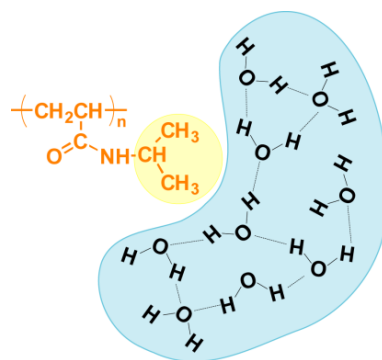


Figure 1-8 An image figure of hydrophobic hydration.

#### 1.4. 参考文献

- (1) Welton, T. Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071–2084.
- (2) 渡邊正義. 最先端材料システム *One Point 2* イオン液体, 共立出版, 2012.
- (3) イオン液体の科学 新世代液体への挑戦; 西川恵子, 大内幸雄, 伊藤敏幸, 大野弘幸, 渡邊正義, Eds.; 2012.
- (4) Ueki, T.; Arai, A. A.; Kodama, K.; Kaino, S.; Takada, N.; Morita, T.; Nishikawa, K.; Watanabe, M. Thermodynamic Study on Phase Transitions of Poly(benzyl Methacrylate) in Ionic Liquid Solvents. *Pure Appl. Chem.* **2009**, *81*, 1829–1841.
- (5) Kodama, K.; Tsuda, R.; Niitsuma, K.; Tamura, T.; Ueki, T.; Kokubo, H.; Watanabe, M. Structural Effects of Polyethers and Ionic Liquids in Their Binary Mixtures on Lower Critical Solution Temperature Liquid-Liquid Phase Separation. *Polym. J.* **2011**, *43*, 242–248.
- (6) Hirosawa, K.; Fujii, K.; Ueki, T.; Kitazawa, Y.; Littrell, K. C.; Watanabe, M.; Shibayama, M. SANS Study on the Solvated Structure and Molecular Interactions of a Thermo-Responsive Polymer in a Room Temperature Ionic Liquid. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 17881–17889.
- (7) Canongia Lopes, J. N.; Costa Gomes, M. F.; Pádua, A. A. H. Nonpolar, Polar, and Associating Solutes in Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 16816–16818.
- (8) Canongia Lopes, J. N. A.; Pádua, A. A. H. Nanostructural Organization in Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 3330–3335.
- (9) Ueki, T.; Watanabe, M. Polymers in Ionic Liquids: Dawn of Neoteric Solvents and Innovative Materials. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2012**, *85*, 33–50.
- (10) Ueno, K.; Fukai, T.; Nagatsuka, T.; Yasuda, T.; Watanabe, M. Solubility of Poly(methyl Methacrylate) in Ionic Liquids in Relation to Solvent Parameters. *Langmuir* **2014**, *30*, 3228–3235.
- (11) Wang, C.; Ma, X.; Kitazawa, Y.; Kobayashi, Y.; Zhang, S.; Kokubo, H.; Watanabe, M. From Macromolecular to Small-Molecular Triggers: Facile Method toward Photoinduced LCST Phase Behavior of Thermoresponsive Polymers in Mixed Ionic Liquids Containing an Azobenzene Moiety. *Macromol. Rapid Commun.* **2016**, *37*, 1960–1965.
- (12) Chen, Z.; FitzGerald, P. A.; Kobayashi, Y.; Ueno, K.; Watanabe, M.; Warr, G. G.; Atkin, R. Micelle Structure of Novel Diblock Polyethers in Water and Two Protic Ionic Liquids (EAN and PAN). *Macromolecules* **2015**, *48*, 1843–1851.
- (13) Fujii, K.; Ueki, T.; Hashimoto, K.; Kobayashi, Y.; Kitazawa, Y.; Hirosawa, K.; Matsugami, M.; Ohara, K.; Watanabe, M.; Shibayama, M. Microscopic Structure of Solvated Poly(benzyl Methacrylate) in an Imidazolium-Based Ionic Liquid: High-Energy X-Ray Total Scattering and All-Atom MD Simulation Study. *Macromolecules* **2017**, *50*, 4780–4786.
- (14) Kobayashi, Y.; Kitazawa, Y.; Komori, T.; Ueno, K.; Kokubo, H.; Watanabe, M. Self-Assembly of Polyether Diblock Copolymers in Water and Ionic Liquids. *Macromol. Rapid Commun.* **2016**, *37*, 1207–1211.
- (15) Lee, H. N.; Lodge, T. P. Poly (N-Butyl Methacrylate) in Ionic Liquids with Tunable Lower Critical Solution Temperature (LCST). *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 1971–1977.

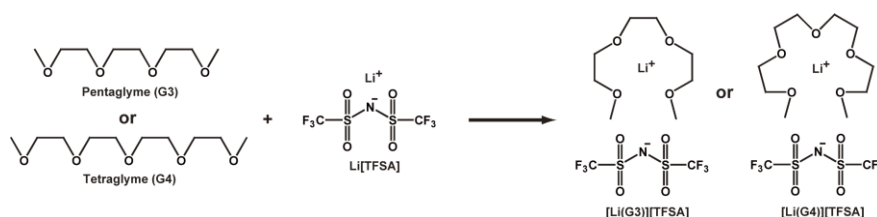




## 2 章 PBnMA/SIL 溶液の基礎物性及び錯体安定性の評価

### 2.1. 緒言

近年、新たな IL のカテゴリーとして溶媒和イオン液体 (Solvate Ionic liquid: SIL) が提唱され、その有用性を 1 章で既に述べた。SIL とは塩とそのカチオンまたはアニオンに配位するリガンドから



Scheme 2-1. Chemical structures of solvate ionic liquids and its components.

成るイオン液体と定義される。<sup>1</sup> Tamura らは Li[TFSA] と対称グリコールジメチルエーテルである triglyme (G3) や tetraglyme (G4) などのグライム類を等モルで混合することで室温において液体状態の濃厚塩溶液が得られることを報告している。<sup>2</sup> この溶液中において、グライム分子は Li<sup>+</sup>に対してクラウンエーテルのように巻きつく形で溶媒和 (配位) し錯カチオン ([Li(glyme)]<sup>+</sup>) を形成することで、錯カチオンとアニオンからなる液体となった。(Scheme 2-1) また、その特性としてはまず、錯カチオン形成により [Li(glyme)][TFSA] はグライム分子単独の蒸発温度以上においても熱重量減少がなく、熱安定性の向上確認されている。次に、Li<sup>+</sup>を錯カチオンの中心金属イオンとして有することで、系内のリチウムイオン濃度が 2.5 mol dm<sup>-3</sup> 以上と非常に高い液体となる。さらに、グライム分子がエーテル化合物であるにも関わらず一般的なエーテル化合物の酸化分解電位である 4 V vs Li/Li<sup>+</sup>においても酸化分解せず、4.6 V vs Li/Li<sup>+</sup>と酸化耐性の向上が確認されている。<sup>3</sup> 錯カチオン構造に関しても、グライム類と Li<sup>+</sup>が拡散係数において等しい値を示すことから Li<sup>+</sup>とグライム類は系中を共同拡散していることが示唆されており、[Li(glyme)][TFSA] は SIL としての条件を満たすと言える。propylene carbonate (PC) や tetrahydrofuran (THF)、monoglyme (G1) なども Li<sup>+</sup>に溶媒和することが知られており、実際に有機電解液としての検討なされている<sup>4</sup> が、これらを用いた Li[TFSA] の濃厚溶液では上記のような特性が得られず、グライム-リチウム塩錯体の優位性が示されている。<sup>5</sup> SIL はその高いリチウムイオン濃度や酸化耐性を利用することで、リチウムイオン二次電池、リチウム-硫黄二次電池、リチウム-空気二次電池の電解質としての利用が報告されており<sup>6-8</sup>、今後の発展が期待される新規イオン液体である。

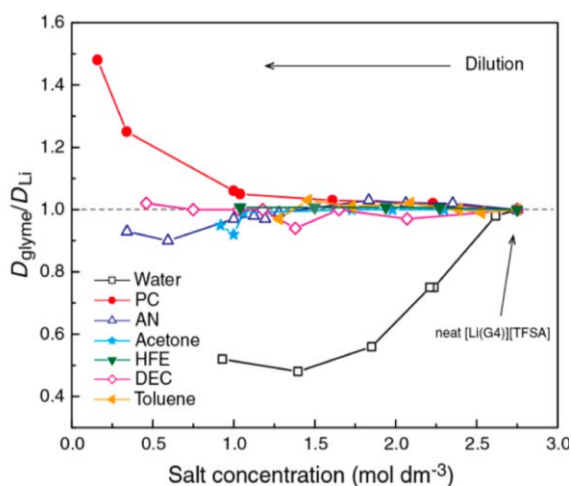
とはいえ、いくつかの解決すべき課題も残されている。その一つが有機溶媒系と比較して高い粘度 ( $\eta$ ) である。 $(\eta_{\text{organic solvent}} = 5-10 \text{ mS/cm (r. t.)}, \eta_{[\text{Li(G3)}][\text{TFSA}]} = 807 \text{ mS/cm}, \eta_{[\text{Li(G4)}][\text{TFSA}]} = 105 \text{ mS/cm (25 }^\circ\text{C)})$ <sup>3,4</sup> イオンの伝導度  $\sigma$  は以下の式で表される。

$$\sigma = \sum_i n_i z_i u_i \quad (2-1)$$

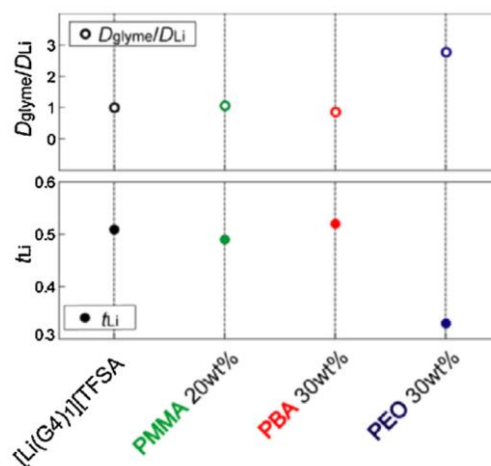
ここで  $n$  はキャリア密度、 $z$  はキャリア1 個の電気量 (価数×電気素量  $e (= 1.60 \times 10^{-19} \text{ C})$ )、 $u$  はキャリアの移動度を示す。したがって粘度の高さは  $u$ 、 $\sigma$  に影響し、電池の出力特性を低下させる。これを解決するためにリガンドとして非対称グライムの利用<sup>2</sup> や有機溶媒による希釈<sup>7,9</sup> が試みられてきた。また電解質の固体化という観点で高分子との複合化も検討されてきた。<sup>10,11</sup> いずれの場合においても glyme よりも Li<sup>+</sup>に対する配位能 (極性) の高い物質が SIL に添加されると、配位子の交換が起こり、フリーな glyme の比率上昇を誘引する。(Figure 2-1: water, PC, Figure 2-2: poly(ethylene oxide) (PEO)) 故にこの遊離した glyme は熱安定性や酸化安定性といった SIL の優れた特徴を損なう結果を導く。したがって、どのような分子が錯体構造を壊さず、複合化に適しているか、比誘電率 ( $\epsilon_r$ ) やドナーナンバーを用いた評価、説明がされてきた。

さらに高分子との複合化による機能化の観点から、PBnMA が SIL 中で LCST 型相分離挙動を示すことを我々は新

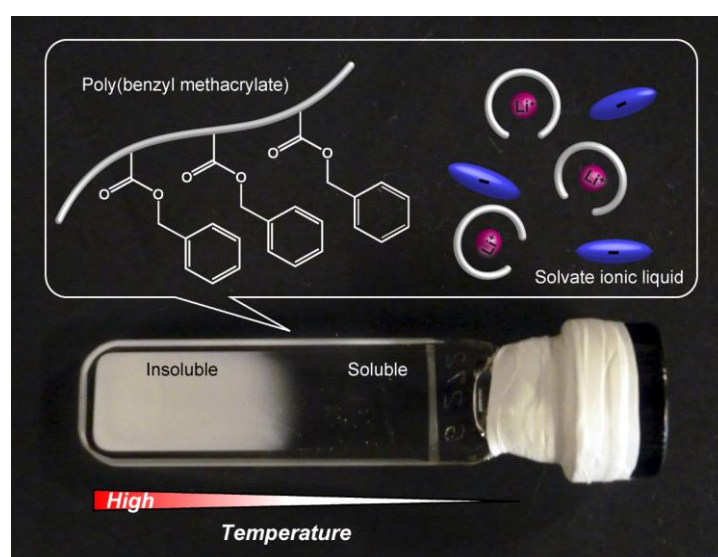
たに報告した。<sup>12</sup>(Figure 2-3) 温度応答性挙動の発現については 1 章にて詳しく述べたが、これまでの高分子/IL 溶液の LCST 挙動報告ではほとんどが APIL 中、特にイミダゾリウム骨格をカチオンに有する IL に限られている。電解質への LCST 挙動の組み込みはこれまでに何報か試みられている<sup>13-15</sup> が、塩溶効果により  $T_c$  は急激な上昇を示し、高濃度での塩添加は困難であった。故に既に  $\text{Li}^+$  を IL の構成物質として含んでいる SIL を溶媒とする LCST 挙動は電池の機能化という点で非常に相性が良い。本章では相転移温度に関する基礎的な情報及び、混合溶液中の錯体の安定性について評価したので報告する。



**Figure 2-1.** Concentration dependence of the  $D_{\text{glyme}}/D_{\text{Li}}$  ratio for  $[\text{Li}(\text{G4})][\text{TFSA}]$  diluted by molecular solvents at 30 °C. (AN: acetonitrile, HFE: hydrofluoroether, DEC: diethyl carbonate)<sup>9</sup>



**Figure 2-2.** Concentration dependence of the  $D_{\text{glyme}}/D_{\text{Li}}$  ratio and transference number of lithium ( $t_{\text{Li}}$ ) for polymer/ $[\text{Li}(\text{G3})][\text{TFSA}]$  solutions at 60 °C. (PMMA: poly(methyl methacrylate), PBA: poly(*n*-butyl acrylate), PEO: poly(ethylene oxide))<sup>11</sup>



**Figure 2-3.** Image of LCST phase separation behavior of PBnMA/SIL solution.<sup>12</sup>

## 2.2. 実験

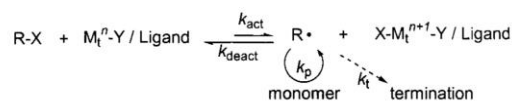
### 2.2.1. 高分子の合成

目的の高分子は原子移動ラジカル重合 (atom transfer radical polymerization: ATRP) 法にて合成した。<sup>12,16</sup> 1995 年に Matyjaszewski らが、開始剤として有機ハロゲン化合物、触媒として 1 価の CuCl/2,2'-bipyridine 錯体を用い、styrene のリビングラジカル重合を報告したのが始まりである。<sup>17</sup> 典型的な反応機構を **Scheme 2-2** に示す。炭素ラジカルの活性種 ( $R\cdot$ ) と、炭素-ハロゲン共有結合のドーマント種 ( $R-X$ ) の交換反応が非常に速く起きていることや、またこの平衡がドーマント種側に偏り、炭素ラジカル濃度が低く保たれて副反応が抑制されることなどにより、重合がリビング的に進行する。<sup>18</sup>

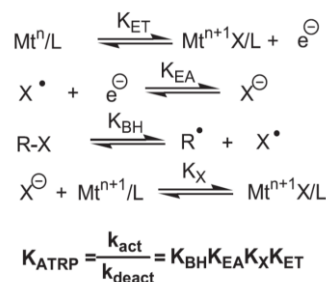
Matyjaszewski らにより ATRP 平衡定数 ( $K_{ATRP}$ ) は **Scheme 2-3** のように表され、密度汎関数理論 (DFT) 計算によるドーマント種の開裂エネルギー ( $\Delta G_{cleavage}$ ) から求められている。<sup>19,20</sup> 今回用いた **Scheme 2-4** に示す 2 官能性マクロ開始剤は、炭素-ハロゲン共有結合の開裂により 3 級ラジカルとなるが、同種の 2 級ラジカルに比べて  $K_{ATRP}$  は 60 倍であり、迅速に開始反応を進行させることが可能である。またリガンドの構造は活性化速度定数  $k_{act}$  に影響するため、重合制御に重要な要素である。<sup>21</sup> (**Figure 2-4**) Methacrylate 系の重合には一般的に  $N,N,N',N'',N'''$ -pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA) が用いられている。<sup>22</sup> さらに **Scheme 2-2** から分かるように、重合初期では酸化金属錯体 ( $X-Mt^{n+1}-Y/Ligand$ ) の濃度が低く、活性種の濃度が比較的高くなってしまふ。そこで純粋な一価の銅触媒を用いるよりも、あらかじめ一定量の酸化体を加えたほうが分子量分布が狭くなることが知られている。<sup>23</sup> これらの技術的知見を踏まえることで、狭い分子量分布の高分子が得られる。

### Material

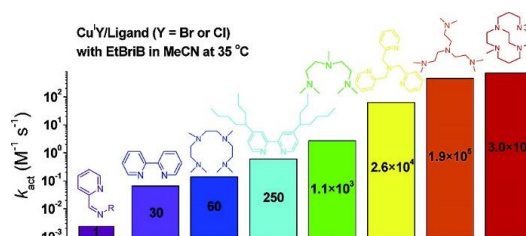
- Ethylene glycol, dehydrated: MW = 62.1 g mol<sup>-1</sup>,  $d$  = 1.11 g mL<sup>-1</sup>, m. p. = -13 °C, b. p. = 197 °C (関東化学)
- 2-buromoisobutyl bromide (BiBB): MW = 229.9 g mol<sup>-1</sup>,  $d$  = 1.86 g mL<sup>-1</sup>, b. p. = 162–164 °C (Aldrich)
- Calcium hydride (CaH<sub>2</sub>): MW = 42.1 g mol<sup>-1</sup>,  $d$  = 1.70 g mL<sup>-1</sup>, m. p. = 816 °C (関東化学)
- Triethyl amine (Et<sub>3</sub>N): MW = 101.2 g mol<sup>-1</sup>,  $d$  = 0.73 g mL<sup>-1</sup>, m. p. = -115 °C, b. p. = 90 °C (関東化学)  
CaH<sub>2</sub>を加えて Ar 雰囲気下、40°C で 1 晩予備乾燥後、ビグリュウカラムを用いた常圧蒸留により Schlenk 管に回収し、冷蔵庫で保管した。
- Diethyl ether, dehydrated: MW = 74.1 g mol<sup>-1</sup>,  $d$  = 0.71 g mL<sup>-1</sup>, m. p. = -116 °C, b. p. = 35 °C (和光純薬)
- Sodium hydrogen carbonate (NaHCO<sub>3</sub>): 84.0 g mol<sup>-1</sup>,  $d$  = 2.16 g mL<sup>-1</sup> (和光純薬)
- Dichloromethane, dehydrated: MW = 84.9 g mol<sup>-1</sup>,  $d$  = 1.33 g mL<sup>-1</sup>, m. p. = -97 °C, b. p. =



**Scheme 2-2.** Transition-metal-catalyzed ATRP.<sup>18</sup>



**Scheme 2-3.** Sub-equilibria in  $K_{ATRP}$ .<sup>19</sup>



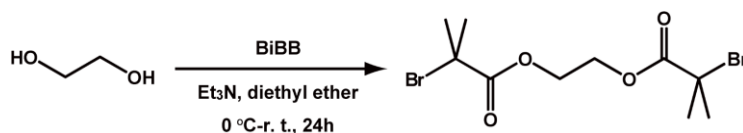
**Figure 2-4.** Activation rate constants ( $k_{act}$ ) for Cu complexes with various nitrogen-based ligands for Cu-mediated ATRP were determined at 35 °C in acetonitrile.<sup>21</sup>

40 °C (和光純薬)

- Ethanol: MW = 46.1 g mol<sup>-1</sup>, *d* = 0.79 g mL<sup>-1</sup>, m. p. = -114 °C, b. p. = 78 °C (和光純薬)
- Benzyl methacrylate (BnMA): MW = 176.2 g mol<sup>-1</sup>, *d* = 1.04 g mL<sup>-1</sup>, b. p. = 247 °C (東京化成)  
CaH<sub>2</sub>を加えて Ar 雰囲気下、40°C で 1 晩予備乾燥後、減圧蒸留を行い Schlenk 管に回収し冷凍庫で保管した。
- Copper(I) bromide (CuBr): MW = 143.5 g mol<sup>-1</sup> (関東化学)  
Acetic acid、純水、ethanol の順に 3 回ずつ洗浄し、真空乾燥後デシケーターにて保管した。
- Copper(II) bromide (CuBr<sub>2</sub>): MW = 223.4 g mol<sup>-1</sup> (関東化学)  
Ethyl acetate を用いて洗浄し、真空乾燥後デシケーターにて保管した。
- PMDETA: MW = 173.3 g mol<sup>-1</sup>, *d* = 0.83 g mL<sup>-1</sup>, m. p. = -20 °C, b. p. = 198 °C (Aldrich)  
CaH<sub>2</sub>を加えて Ar 雰囲気下、40°C で 1 晩予備乾燥後、減圧蒸留を行い Schlenk 管に回収し冷蔵庫で保管した。
- Anisole, dehydrated: MW = 108.1 g mol<sup>-1</sup>, *d* = 0.96 g mL<sup>-1</sup>, m. p. = -37 °C, b. p. = 154 °C (Aldrich)
- Ethyl acetate: MW = 88.1 g mol<sup>-1</sup>, *d* = 0.90 g mL<sup>-1</sup>, m. p. = -84 °C, b. p. = 77 °C (和光純薬)
- Alumina, activated: MW = 109.2 g mol<sup>-1</sup> (和光純薬)
- Methanol: MW = 32.0 g mol<sup>-1</sup>, *d* = 0.80 g mL<sup>-1</sup>, m. p. = -97 °C, b. p. = 65 °C (和光純薬)

### マクロ開始剤の合成

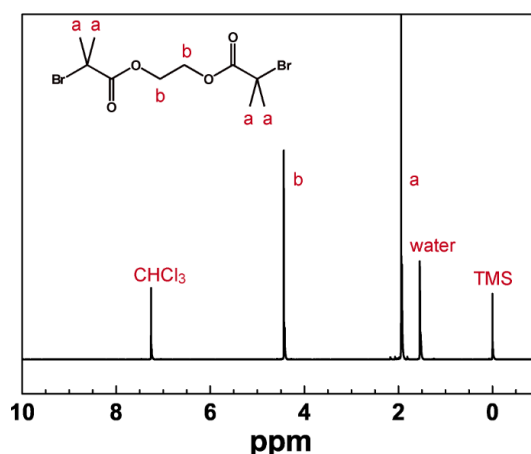
合成スキームを **Scheme 2-4** に示す。



**Scheme 2-4** Synthesis of bifunctional initiator.

Ar 置換した三ツロフラスコに、脱水 ethylene glycol (1 eq.)、脱水 diethyl ether、Et<sub>3</sub>N (2.4 eq.) を加えた後、系を氷浴で冷却し、滴下漏斗を用いて BiBB (2.4 eq.) と脱水 diethyl ether の混合溶液を滴下し、0 °C-r. t. で 24h 反応させた。純水にて析出塩を溶解し、NaHCO<sub>3</sub> aq. を加えて中和させた。Dichloromethane に反応物を抽出し (3 回)、溶媒 (diethyl ether、dichloromethane) をロータリーエバポレーターで留去した。その後、ethanol (良溶媒) と純水 (貧溶媒) で再結晶を 3 回行った。乾燥後、白色針状結晶を得た。

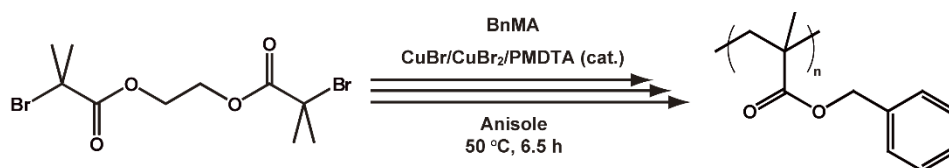
**Figure 2-5** に <sup>1</sup>H-NMR (DRX500 (500 MHz)、BRUKER、CDCl<sub>3</sub>) の結果を示す。末端のメチルプロトン (a) 及びエーテル近傍エチレンプロトン (b) の積分比よりほぼ 100 %、ethylene glycol の末端が修飾され、ethylene bis(2-bromoisobutyrate) (2f-BiB) が合成されたといえる。



**Figure 2-5.** <sup>1</sup>H-NMR spectrum in CDCl<sub>3</sub> of 2f-BiB.

## PBnMA の合成

合成スキームを **Scheme 2-5** に示す。以下に分子量 60 kDa を目標とした合成の一例を示す。反応速度に応じて、モノマー-conversion、溶媒量、2f-BiB と Cu の比は適宜調節した。



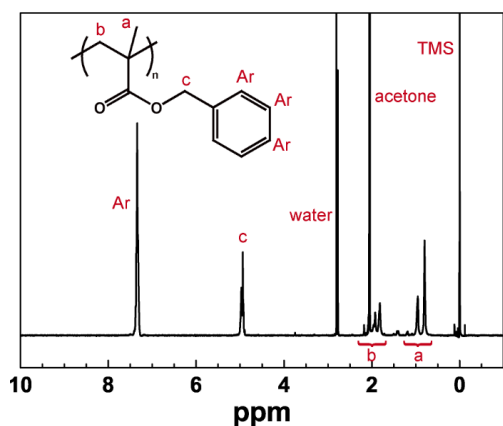
**Scheme 2-5** Synthesis of PBnMA by ATRP.

Schlenk 管に CuBr、CuBr<sub>2</sub> (CuBr : CuBr<sub>2</sub> = 1 : 0.01 (mol))、三ツロフラスコに 2f-BiB を入れ、60 °C で 1 晩加熱真空乾燥を行った。Schlenk 管内を Ar 雰囲気にした後、脱水 anisole、PMDETA (1 eq. based on Cu) を順に加え [CuBr] = 5 g L<sup>-1</sup> となる触媒溶液を調製した。三ツロフラスコ内も同様に Ar 雰囲気にし、脱水 anisole、BnMA を加え、2f-BiB を溶解させた。(この時 anisole はモノマー : anisole = 1 : 1 (vol) となる量から触媒溶液として足される anisole を差し引いた量である。) 両容器共に凍結脱気を 3 回繰り返すことで酸素を除去した。2f-BiB に対して Cu が 0.25 eq. となる量の触媒溶液を三ツロフラスコに添加し、50 °C に昇温して重合を開始した。反応中のモノマー-conversion は <sup>1</sup>H-NMR の積分比を用いて追跡した。(δ (ppm) from TMS in CDCl<sub>3</sub> = 4.87 (s, -CH<sub>2</sub>-Ar: PBnMA), 5.20 (s, -CH<sub>2</sub>-Ar: BnMA), 5.59 (m, C=CH: BnMA, *trans*), 6.16 (m, C=CH: BnMA, *cis*)) モノマー-conversion が 50% に到達したところで系を液体窒素で冷却することによって反応を停止した。

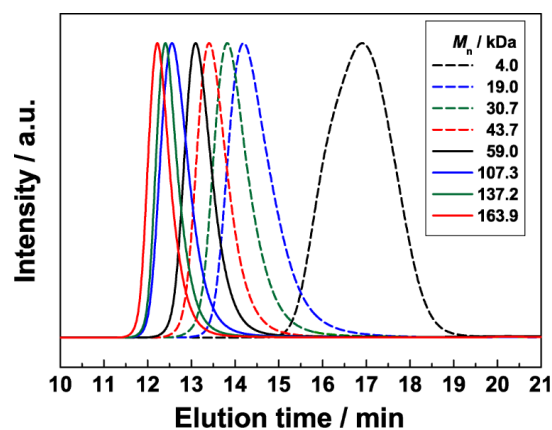
重合溶液を ethyl acetate で適度に希釈し、活性アルミナを充填したカラムに通して銅触媒を除いた。その後 ethyl acetate (良溶媒)/methanol (貧溶媒) で再沈殿を 3 回繰り返し精製した。得られた白色固体 (粉体) を室温で真空乾燥し、グローブボックス ([H<sub>2</sub>O] < 0.5 ppm) にて保管した。

得られた高分子の <sup>1</sup>H-NMR スペクトルを **Figure 2-6** に示す。モノマーやリガンド、溶媒<sup>24</sup>のピークが見られないことから、これらが除去されていることを確認した。(BnMA: δ (ppm) from TMS in acetone-*d*<sub>6</sub> = 1.94 (dd, CH<sub>3</sub>-C=C), 5.20 (s, -CH<sub>2</sub>-Ar), 5.66 (m, C=CH: *trans*), 6.11 (m, C=CH: *cis*), 7.29–7.47 (m, H-Ar)) (PMDETA: δ (ppm) from TMS in acetone-*d*<sub>6</sub> = 2.15 (s, CH<sub>3</sub>-N, CH<sub>3</sub>-N'''), 2.20 (s, CH<sub>3</sub>-N'), 2.29–2.36 (m, CH<sub>2</sub>-N, CH<sub>3</sub>-N'''), 2.39–2.46 (m, CH<sub>2</sub>-N') (anisole: δ (ppm) from TMS in acetone-*d*<sub>6</sub> = 3.78 (s, CH<sub>3</sub>-O), 6.88–6.96 (m, H-Ar: *o, p*), 7.21–7.34 (m, H-Ar: *m*), 5.66 (m, C=CH: *trans*) 主鎖のメチルプロトン (a) の積分比よりメソ比は 19.9% であり、ラジカル重合で合成される高分子として一般的な値であった。(δ (ppm) from TMS in acetone-*d*<sub>6</sub> = 0.80 (s, *rr*), 0.95 (s, *mr*), 1.18 (s, *mm*)) ATRP 開始剤メチルプロトンのピークは高分子主鎖のピークと重なってしまい、またエーテル近傍エチレンのピークは非常に小さい為、開始剤による数平均分子量 (*M<sub>n</sub>*) の算出は困難であった。(δ (ppm) from TMS in acetone-*d*<sub>6</sub> = 1.94 (s, CH<sub>3</sub>), 4.47 (s, CH<sub>2</sub>-O)) したがって *M<sub>n</sub>* は反応停止時のモノマー-conversion より推算した。分子量分布 *M<sub>w</sub>*/*M<sub>n</sub>* は GPC (カラム: TSK-gel columns (Tosoh, G3000HXL and G4000HXL)、検出器: refractive index (RI) detector (Shimadzu, RID-20A)、溶離液: tetrahydrofuran (THF)、標準物質 PSt) を用いて算出した (**Figure 2-7**)。また、モノマー-conversion から算出された *M<sub>n</sub>* と絶対分子量の一致の確認、低分子量体の *M<sub>n</sub>* が GPC の検量線外にあることを理由にマトリックス支援レーザー脱離イオン化/飛行時間型質量分析法 (matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry: MALDI-TOFMS, Bruker Daltonics, Autoflex speed TOF/TOF) による測定も行った。**(Figure 2-8)** マトリックスとして dithranol (Aldrich)、カチオン化剤として sodium trifluoroacetate (NaTFA, Aldrich) を用いた。この結果から、モノマー-conversion、MALDI-TOFMS それぞれより

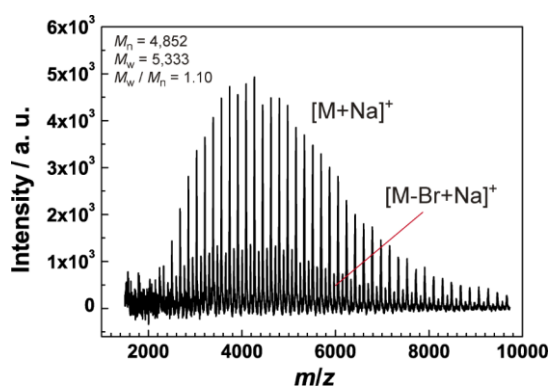
求められた  $M_n$  はよく一致していた。また、 $M_w/M_n = 1.1-1.3$  であり、狭い分子量分布の高分子を得ることができた。これらの結果を **Table 2-1** にまとめる。



**Figure 2-6.**  $^1\text{H-NMR}$  spectrum in acetone- $d_6$  of PBnMA ( $M_n = 59.0$  kDa).



**Figure 2-7.** GPC curves of PBnMA by RI detector. GPC measurements were conducted using THF as an eluent and polystyrene as a standard.



**Figure 2-8.** MALDI-TOFMS spectrum of the synthesized PBnMA ( $M_n = 4.0$  kDa, calculated by  $^1\text{H-NMR}$ ) with dithranol and (NaTFA) as matrix and ionization salt respectively.

**Table 2-1** Molecular weight ( $M_n$ ) and polydispersity index ( $M_w/M_n$ ) of synthesized PBnMA.

$M_n$ / kDa	$M_w / M_n$
4.0 <sup>a</sup> (4.9 <sup>c</sup> )	1.10 <sup>c</sup> (1.21 <sup>b</sup> )
19.0 <sup>a</sup>	1.14 <sup>b</sup>
30.7 <sup>a</sup>	1.15 <sup>b</sup>
43.7 <sup>a</sup>	1.17 <sup>b</sup>
59.0 <sup>a</sup>	1.19 <sup>b</sup>
107.3 <sup>a</sup>	1.33 <sup>b</sup>
137.2 <sup>a</sup>	1.29 <sup>b</sup>
163.9 <sup>a</sup>	1.31 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Estimated from the monomer conversion measured by  $^1\text{H-NMR}$ .

<sup>b</sup> Determined from GPC analysis using PSt standards with THF as eluent.

<sup>c</sup> Determined by MALDI-TOFMS.

### 2.2.2. SIL の調製

#### Material

- ▶ Triethylene glycol dimethyl ether (G3): MW = 178.2 g mol<sup>-1</sup>、 $d = 0.99$  g mL<sup>-1</sup>、m. p. = -45 °C、b. p. = 216 °C (日本乳化剤)  
提供された蒸留品 (< 50 ppm) をグローブボックス内にてそのまま使用した。
- ▶ Tetraethylene glycol dimethyl ether (G4): MW = 222.3 g mol<sup>-1</sup>、 $d = 0.99$  g mL<sup>-1</sup>、m. p. = -30 °C、b. p. = 275 °C (日本乳化剤)  
提供された蒸留品 (< 50 ppm) をグローブボックス内にてそのまま使用した。
- ▶ Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (Li[TFSA]): MW = 287.1 g mol<sup>-1</sup> (森田化学)  
加熱真空乾燥しグローブボックス内に保管した。

#### SIL の調製

グライムと Li 塩を等量になるようバイアルに量りとり、60 °C で 24 時間以上攪拌し、無色透明な液体、[Li(G3)][TFSA]、[Li(G4)][TFSA]、[Li(G4)<sub>0.8</sub>][TFSA]を得た。

### 2.2.3. PBnMA/SIL 溶液の調製

グローブボックス内にて PBnMA と共溶媒をバイアル内にて混合し、SIL を添加して目的の高分子濃度に調整した。その後二方コック付きアダプターを装着し、グローブボックス外にて室温で真空乾燥し、共溶媒を取り除いた。溶液はグローブボックス内に再び保管し、大気 (水分) への暴露を避けた。

PBnMA/[Li(G4)<sub>0.8-1</sub>][TFSA]溶液の調製は[Li(G4)][TFSA]と[Li(G4)<sub>0.8</sub>][TFSA]を任意の比で添加することにより調製した。

この時用いた共溶媒は脱水 dichloromethane であり、グライム-Li<sup>+</sup>錯体の構造に影響を与えない事を確認している。<sup>9</sup>

### 2.2.4. 測定

#### 透過率測定

調整した溶液は光路長 2 mm のスクリーキャップ付き分光光度計用薄層ガラスセル (\*\*\*, GL サイエンス、PYREX 7740 ガラス) に封入し、テフロンテープでシーリングした。セルを顕微鏡用ホットステージ (井元製作所) 上に静置し、昇温速度 1 °C min<sup>-1</sup>、25-200 °C の範囲で測定した。(温度誤差 ± 0.2 °C 以下)。タングステン-ハロゲンランプ LS-1 (360 nm~1100 nm、Ocen Optics Inc.) からサンプルに照射された光の透過光を光ファイバー分光器 (Ocen Optics USB2000) にて集光し、500 nm の波長の光の透過率を記録した(\*\*\*ソフトウェア)。室温における透明溶液の光の透過率を 100%とし、温度応答性を示すサンプルについては透過率が減少し始める温度を外挿により求め、 $T_c$ とした。

再溶解挙動の調査 (降温過程) も同様に行った。定速昇温後、そのまますぐに降温過程へと折り返した。

#### Raman 分光測定

Raman 分光測定は Raman 分光計 RMP330 (JASCO、50 mW laser power) を用い 532 nm の緑色レーザー光を用いて測定した。波数校正は polypropylene を用いて行った。サンプルは NMR 管 (SC-008 外管、Shigemi) に封

緘し、peltier microscope stage (TS62、INSTEC) と温度コントローラー (mk1000、INSTEC) を用いて測定した。スペクトル解析は JASCO Spectra Manager を用いて行った。

### 自己拡散係数測定

磁場勾配 NMR 法 (pulsed-field gradient spin-echo NMR: PGSE-NMR) により溶液中の成分の自己拡散係数  $D$  を測定した。測定では Hahn のパルス系列に二つの等価な傾斜磁場パルスを導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。<sup>25,26</sup> ここで  $\gamma$  は磁場勾配強度、 $\delta$  は傾斜磁場パルスの照射時間、 $\Delta$  は傾斜磁場パルスの照射間隔であり、 $\Delta$  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( $E$ )を Stejskal-Tanner の式にフィッティングすることにより、 $D$  を算出した。<sup>27</sup>

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

PGSE-NMR 測定は JEOL 社製 JNM-AL400 (9.4 T-narrow-bore SCM) 分光器を用い、JEOL 社製磁場勾配プローブと電流アンプを用いて測定した。傾斜磁場パルスには sin 波を用いた。測定においては、 $\Delta$ (= 50 ms)を一定値に固定し、 $\gamma$ および $\delta$ を変化させ NMR シグナルの減衰を観察した。尚、磁場勾配強度は H<sub>2</sub>O を用いて校正を行った。<sup>1</sup>H 核を測定することによってグライムの  $D$  を、<sup>19</sup>F 核ではアニオンの  $D$  を、また <sup>7</sup>Li 核では Li<sup>+</sup> の  $D$  を観測した。ポリマーの自己拡散係数はグライムと比較して極めて小さいため、今回の <sup>1</sup>H 核ではグライム分子のみを観測している。測定温度範囲は 30 及び 60 °C とし、各温度にて熱的に安定するように少なくとも一時間以上静置した。温度は methanol の CH<sub>3</sub> シグナルと OH シグナルの化学シフトの差分を用いて校正を行った。測定サンプルはグローブボックス中にて PGSE-NMR 専用 NMR 管 (BMS-005J, Shigemi) 中に 5 mm の高さになるように入れ、気泡を除いてからテフロンテープで密封した。

### 熱重量分析

測定は TG/DTA 6200 (Seiko Instruments) を用い、N<sub>2</sub> 雰囲気下、昇温速度 10 °C min<sup>-1</sup>、30–550 °C の温度範囲で測定を行った。サンプルはグローブボックス内でシリンジとゴム栓を用いて密閉封入後、大気下で即座に装置内の試料容器 (GAA-0068、Al オープン型試料容器、Hitachi High-Tech Science (旧エポリードサービス)) に滴下し、測定を始めた。5%重量減少温度を熱分解温度  $T_d$  とした。

### イオン伝導度測定

イオン伝導度は交流インピーダンス測定から得られる抵抗値と 0.01 M KCl aq. の測定から算出されるセル定数 ( $K_{\text{cell}}$ ) から導出した。インピーダンスアナライザーは LF IMPEDANCE ANALYZER 4192A (Hewlett-Packard) を用い、周波数範囲を 5 Hz~13 MHz、印加電圧を 10 mV で測定を行った。測定セルには二極式の密閉式セルを用い、グローブボックス内で鏡面加工したステンレス製の凸型電極、平板電極、及び PTFE 製のスペーサーからなる空間 ( $\phi=8.5$  mm、 $d=2$  mm の円筒状) に溶液を充填した。測定は 50 °C で 1 時間アニーリング後、0–120 °C の昇温過程において、各温度で 1 時間安定待ちをした後に測定を行った。



## 2.3. 結果・考察

### 2.3.1. 相転移挙動

Figure 2-9 に 3 wt% PBnMA/[Li(G3)][TFSA] と PBnMA/[Li(G4)][TFSA] 溶液の透過率測定の結果を示す。ここで用いた PBnMA の  $M_n$  は 59.0 kDa である。昇温に伴いどちらも急激な透過率の低下を示し、溶液は白濁した。透過率曲線の外挿値から  $T_c$  はそれぞれ 158、130 °C と見積もられた。[Li(G3)][TFSA] 溶液が [Li(G4)][TFSA] y 溶液に比べて高い  $T_c$  を示した理由については以下のように考察する。正電荷を持つ  $Li^+$  は SIL 中ではグライムの酸素原子によって安定化 (溶媒和) されており、それに伴いカチオンとアニオンの相互作用が弱められている。<sup>3,28</sup> したがって等モル比錯体を比較した場合、1 分子中の酸素原子が溶媒和の安定化に寄与し、[Li(G3)]<sup>+</sup> の方が [Li(G4)]<sup>+</sup> より安定化度は低いと考えられ、より強く高分子と相互作用し易い状態にあると考えられる。相互作用が強い場合、形成される高分子-IL 間の構造もより秩序だったものになる。 $T_c$  は相互作用の強さ ( $\Delta H_{mix}$ ) 構造の秩序性 ( $\Delta S_{mix}$ ) のバランスで決定されるのだが、本系の場合、 $T_c$  の比較から相互作用の強さがより支配的に働いているといえる。[C<sub>n</sub>mim]<sup>+</sup> 溶液の場合は逆にカチオン上のアルキル鎖によるスタッキングが働き、構造の秩序性が支配的に働くような結果となっている。<sup>29</sup>

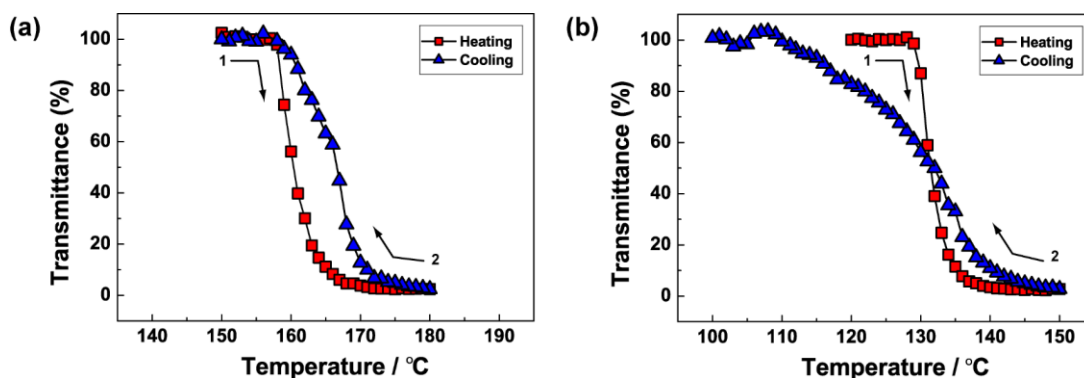


Figure 2-9. Temperature dependence of transmittance at 500 nm for (a) 3 wt% PBnMA/[Li(G3)][TFSA] and (b) 3 wt% PBnMA/[Li(G4)][TFSA] solutions measured at heating and cooling rates of 1 °C min<sup>-1</sup>.  $M_n$  of PBnMA in both solutions was 59.0 kDa.

昇温・白濁後の溶液を即座に降温させた結果を図中青のプロットで示している。共に溶液は透明に回復し、高分子の再溶解が確認された。昇温曲線-降温曲線間にはヒステリシスが見られ、[Li(G4)][TFSA] 溶液の方がより大きい結果となった。まず降温初期のヒステリシスについて言及する。この過程では [Li(G3)][TFSA]、[Li(G4)][TFSA]、どちらの溶液系でも降温過程の方がわずかに透過率が高い結果となっている。これは PBnMA のガラス転移温度 ( $T_g$ ) よりも高い温度で測定を行っていることに起因する。 $T > T_g = 58$  °C (Table S2-1) であることで相分離によって生じた PBnMA 粒子が凝集し透明な液状となり、光が散乱せずに透過量が増加したと考えられる。Figure 2-10 に示すように相分離後のサンプルを 150 °C

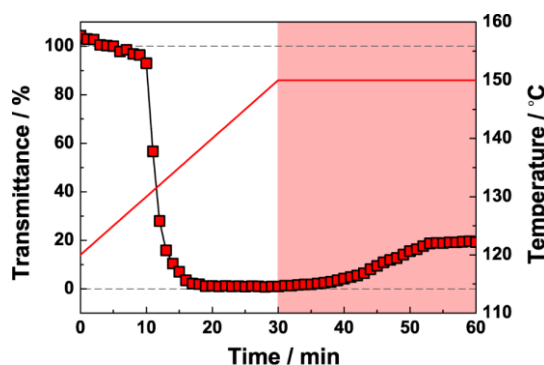


Figure 2-10. Temperature and time dependence of transmittance at 500 nm for 3 wt% PBnMA/[Li(G4)][TFSA] solution measured at heating rates of 1 °C min<sup>-1</sup> at 120–150 °C.

(>  $T_g$ ,  $T_c$ ) に静置すると約 20 %の透過率の回復が観測された。このような現象はより高分子の  $T_g$  が低い polyether/[C<sub>2</sub>mim][TFSA] 溶液で顕著である。

[Li(G3)][TFSA] 溶液では  $T_c$  付近で透過率がほとんど 100%に回復するのにに対し、[Li(G4)][TFSA] 溶液では  $T_c$  以下における透過率回復の遅れが大きい。過去に PBnMA/[C<sub>2</sub>mim][TFSA] やその類縁体溶液での報告<sup>30</sup>にあるように、再溶解速度には  $T_c$  と  $T_g$  の差、あるいは溶媒の粘度が影響している。前者は高分子セグメントの運動、後者は高分子の拡散速度に影響する。[Li(G3)][TFSA] 溶液と [Li(G4)][TFSA] 溶液の ( $T_c - T_g$ ) はそれぞれ 100、72 °C である (Table S2-1)。また  $T_c$  における SIL パルクの粘度 ( $\eta_{Tc}$ ) は 10.4、4.5 mPa s である。<sup>31</sup> したがって、本系では ( $T_c - T_g$ ) から推察される高分子の運動性が再溶解においてより支配的であるといえる。

Figure 2-11 に高分子の濃度依存性、及び分子量依存性を示す。濃度依存性は下に凸の曲線を描き、典型的な LCST の相図であるといえる。また、分子量依存性に関しては、 $M_n$  増加に伴い  $T_c$  が低下し、100 kDa 程度で  $T_c$  は一定となった。こちらも高分子セグメントのエントロピーに由来する典型的な挙動であるといえる。

加えて [O]/[Li] 比の違いによる  $T_c$  の変化も調査した。(Figure 2-12) 高分子濃度、 $M_n$  はそれぞれ 3 wt%、59.0 kDa に固定し、[Li(G3)<sub>(1-x)</sub>(G4)<sub>x</sub>][TFSA]、[Li(G4)<sub>x</sub>][TFSA] をそれぞれ溶媒とした。[Li(G3)<sub>(1-x)</sub>(G4)<sub>x</sub>][TFSA] 溶液は [O]/[Li] 比が低下するに従い  $T_c$  は線形的に変化した。これは高分子鎖と相互作用しているカチオンが

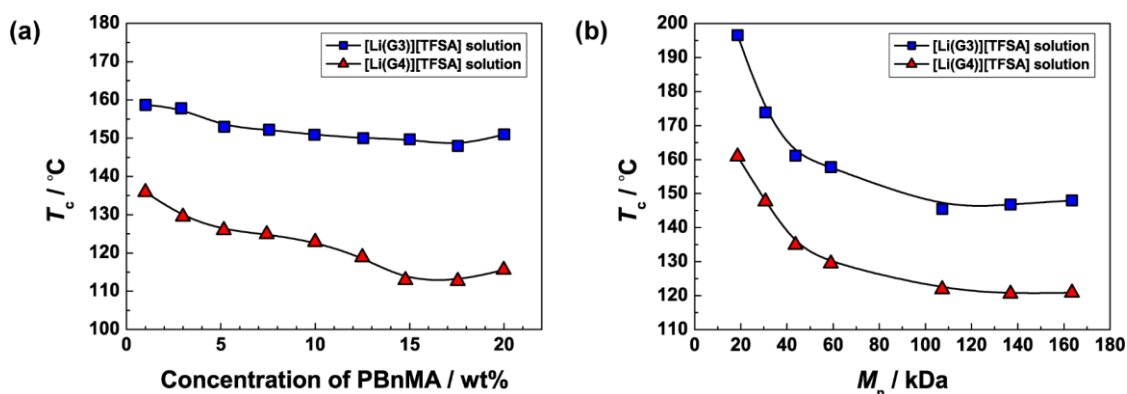


Figure 2-11. Phase diagrams of PBnMA/[Li(G3)][TFSA] and PBnMA/[Li(G4)][TFSA] solutions depending on (a) the concentration and (b)  $M_n$  of PBnMA. The  $M_n$  of PBnMA in (a) is 59.0 kDa.

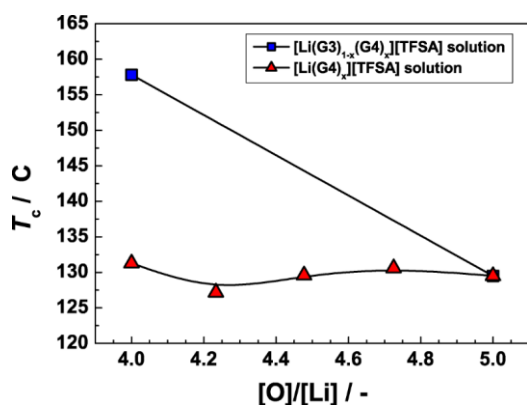


Figure 2-12. Phase diagrams of PBnMA/SIL solutions depending on [O]/[Li]. The concentration and  $M_n$  of PBnMA are 3 wt% and 59.0 kDa, respectively.

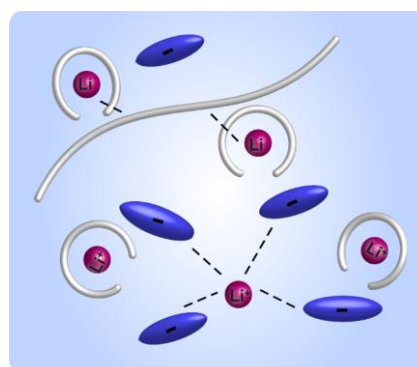


Figure 2-13. Image of the interaction between PBnMA and [Li(G4)<sub>0.8</sub>][TFSA].

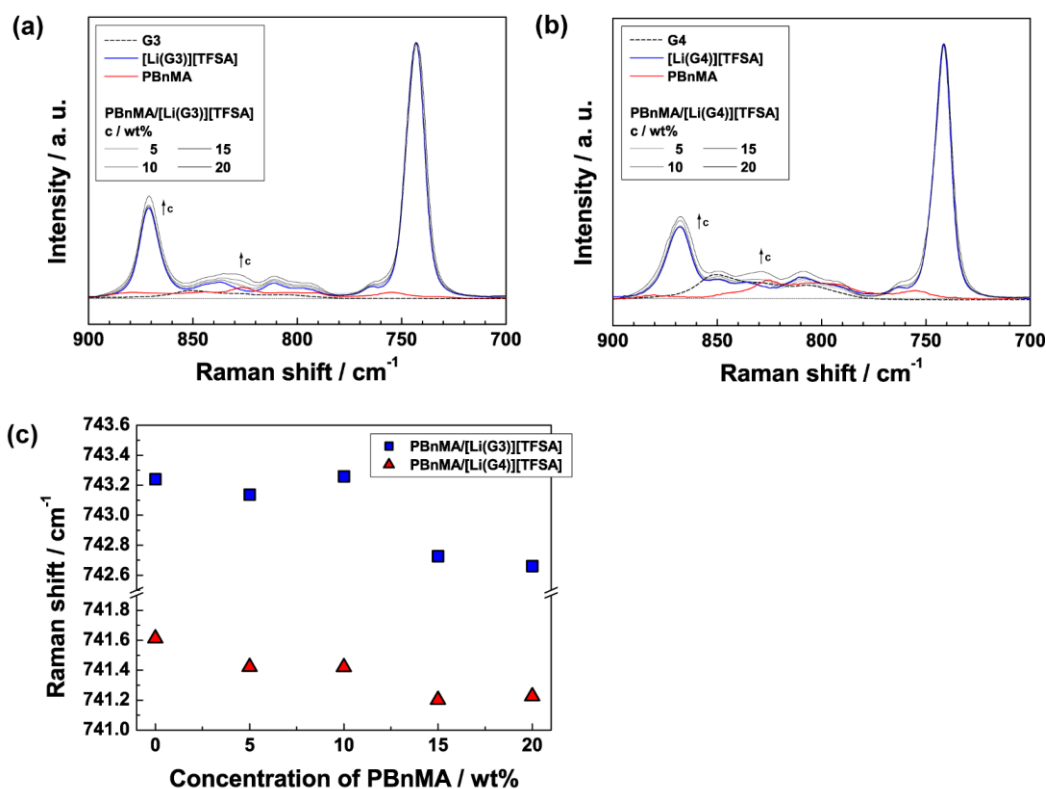
常に交換しており、平均化されているためであると考えられる。一方で  $[\text{Li}(\text{G4})_x][\text{TFSA}]$  溶液では  $[\text{O}]/[\text{Li}]$  比を低下させても  $T_g$  はほとんど変化しなかった。このことから  $[\text{Li}(\text{G4})_{0.8}]^+$  のように平均化された構造が高分子と相互作用しているのではなく、**Figure 2-13** に示すように、あくまで高分子鎖と相互作用しているイオンは 1:1 の錯体であり、過剰の  $\text{Li}^+$  はアニオンによって安定化されていると推測される。PBnMA/Li<sub>(1-x)</sub>[C<sub>2</sub>mim]<sub>x</sub>[TFSA] 溶液中の Li 濃度を増加させると  $T_g$  は上昇していく<sup>32</sup>、これと相反しており、興味深い結果である。

### 2.3.2. Raman 分光法による錯体構造の確認

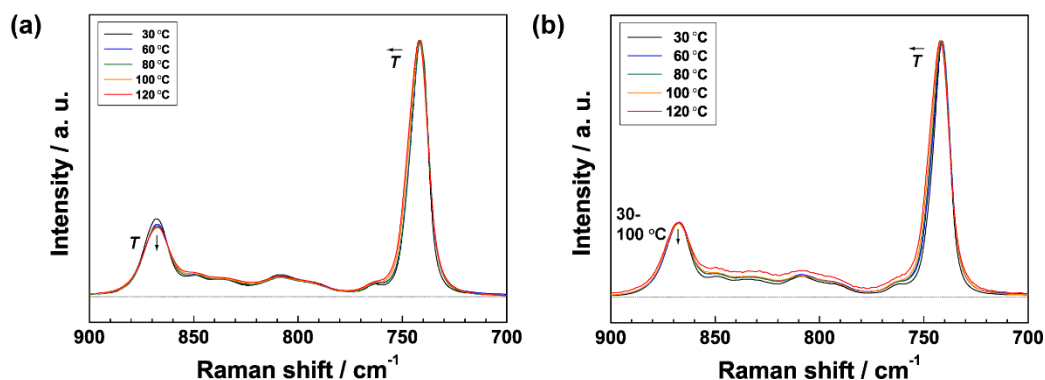
バルクの SIL 中で確認されているグライム-Li<sup>+</sup>の錯体構造が維持されているか調査するために Raman 分光測定により PBnMA/SIL 溶液を測定した。グライム類やカーボネートと Li 塩の錯体構造は Raman、IR を用いて古くから研究が進められており、中でも  $[\text{Li}(\text{G3})][\text{TFSA}]$  や  $[\text{Li}(\text{G4})][\text{TFSA}]$  ではほとんどフリーな溶媒が存在していないことが分かっている。<sup>9,33,34</sup> **Figure 2-14** に 740 cm<sup>-1</sup> 付近に現れるアニオンのピーク高さで規格化した Raman 測定の結果を示す。1350 cm<sup>-1</sup> 付近に現れるグライムに由来するピーク面積で規格化することが一般的であるが、高分子のエステル構造に由来するピークと重なってしまう為、不可であった。870 cm<sup>-1</sup> 付近に現れるピークは breathing mode と呼ばれ、クラウンエーテル-Li<sup>+</sup>錯体のように Li<sup>+</sup> 周りにエーテル酸素が巻き付くように配位した際に現れる指紋領域である。<sup>35-37</sup> 高分子濃度が 20 wt% と高い領域においても breathing mode に由来するピークは減衰せず、またフリーなグライムに由来する ~809, 828, 851 cm<sup>-1</sup> 付近のピークはほとんど観測されなかった。このことから、高分子の添加にかかわらず  $[\text{Li}(\text{G3})][\text{TFSA}]$ 、 $[\text{Li}(\text{G4})][\text{TFSA}]$  両溶液中でカチオンは錯体構造を形成 (保持) しているといえる。

また、高分子濃度の増加に伴い、740 cm<sup>-1</sup> 付近の S-N stretching mode と呼ばれるアニオン伸縮に由来するピークがわずかに低波数側へとシフトしていた。このピークは Li<sup>+</sup> と  $[\text{TFSA}]^-$  の距離に影響され、より低波数領域が solvent shared ion pair (SSIP) 高波数領域が contact ion pair (CIP) であることを意味する。バルクの SIL を比較すると  $[\text{Li}(\text{G4})][\text{TFSA}]$  が既に SSIP の構造をとっているが、高分子濃度増加に伴い、より Li<sup>+</sup> と  $[\text{TFSA}]^-$  の距離が広がっていることを示唆している。これを生じるには高分子が完全に Li<sup>+</sup> の第二溶媒和圏にいるわけではなく、なんらかの相互作用によりイオン間の結合を弱めているといえる。

**Figure 2-15** には Raman スペクトルの温度依存性を示す。 $[\text{Li}(\text{G4})][\text{TFSA}]$ 、10 wt% PBnMA/ $[\text{Li}(\text{G4})][\text{TFSA}]$  溶液共に昇温に伴って 870 cm<sup>-1</sup> 付近の breathing mode 由来のピークはわずかに減少している。このピークの面積は Li<sup>+</sup> に配位している O 原子の配位数に依存する。従ってカチオン錯体中の、特に glyme 分子の末端のエーテル酸素が Li<sup>+</sup> から外れ易くなっていることを意味している。また 740 cm<sup>-1</sup> 付近の S-N stretching mode 由来のピークが高波数側へシフトしているのは Li<sup>+</sup> から O 原子が外れた分をアニオンの O 原子が補っている為であると推察される。120 °C における高分子溶液のサンプルは相分離が生じている状態である。この時、breathing mode 由来のピークは回復 (増加) し、780-860 cm<sup>-1</sup> のスペクトルが増加している。前者は高分子からの相互作用が無くなり glyme との相互作用が相対的に強められた結果であり、また後者は高分子同士の凝集によって高分子由来のピークが増加したためである。いずれにせよ、温度の変化によって劇的な変化は現れず、 $[\text{Li}(\text{G4})]^+$  錯体の構造変化が相分離に影響したとは考え難い。



**Figure 2-14.** Raman spectra of (a) PBnMA/[Li(G3)][TFSA] and (b) PBnMA/[Li(G4)][TFSA] solutions at different polymer concentrations at 30 °C and (c) the wavenumbers of anionic peaks, which are assigned to the S–N stretching mode.  $M_n$  of PBnMA in both solutions was 59.0 kDa.



**Figure 2-15.** Raman spectra of (a) [Li(G4)][TFSA] and (b) 10 wt% PBnMA/[Li(G4)][TFSA] solution at 30–120 °C.  $M_n$  of PBnMA in both solutions was 59.0 kDa.

### 2.3.3. 自己拡散係数比による分子の輸送ダイナミクス

構成分子の振舞いをより定量的に議論する為、PGSE-NMR を用いてそれぞれの自己拡散係数を求めた。PBnMA/[Li(G3)][TFSA]、PBnMA/[Li(G4)][TFSA]、それぞれの溶液中の構成分子の測定結果は一部を除いて Stejskal-Tanner の式によくフィッティングされ、 $D$ が見積もられた。30 °C、 $c > 15$  wt% の PBnMA/[Li(G3)][TFSA] 溶液は特に  $^1\text{H}$  の結果において溶液粘度の高さによる影響からシグナルが弱く、Stejskal-Tanner 式へのフィッティングにおいてもデータが散乱してしまう為、今回の議論では除外した。Figure 2-16 に PBnMA/[Li(G3)][TFSA]

と PBnMA/[Li(G4)][TFSA] の 60 °C における各成分の  $D$  の濃度依存性を示す。濃度増加と共にどちらの系も粘度の影響から  $D$  は減少し、 $c = 20$  wt% 溶液の  $D$  は  $c = 0$  wt% の  $D$  と比較すると約 1/3 であった。Figure 2-17 には  $\text{Li}^+$  の  $D$  に対する各成分の  $D$  の比 ( $D_{\text{glyme}}/D_{\text{lithium}}$ 、 $D_{\text{anion}}/D_{\text{lithium}}$ ) を示す。これまでの研究から、 $D_{\text{glyme}}/D_{\text{lithium}}$  は glyme- $\text{Li}^+$  の安定性の指標として用いられてきた。例えば、glyme 分子と  $\text{Li}^+$  が長寿命な安定した錯体を形成し、協同拡散している場合、 $D_{\text{glyme}}/D_{\text{lithium}} \approx 1$  をとる。一方で  $D_{\text{glyme}}/D_{\text{lithium}} > 1$  となる場合には glyme が  $\text{Li}^+$  から解離しており、イオン種よりもより速く拡散していることを意味する。<sup>9,11</sup> また  $\text{Li}^+$  のホッピング由来と考えられる  $D_{\text{solvent}}/D_{\text{lithium}} < 1$  となる系も近年見つかっている。本報告では高分子濃度の増加に伴い  $D_{\text{glyme}}/D_{\text{lithium}}$  がほとんど変化せず約 1 をとっていることから、高分子セグメントによる glyme- $\text{Li}^+$  錯体から奪い合いはほとんど生じていない。つまり高分子添加による錯体崩壊への影響はほとんどないといえる。

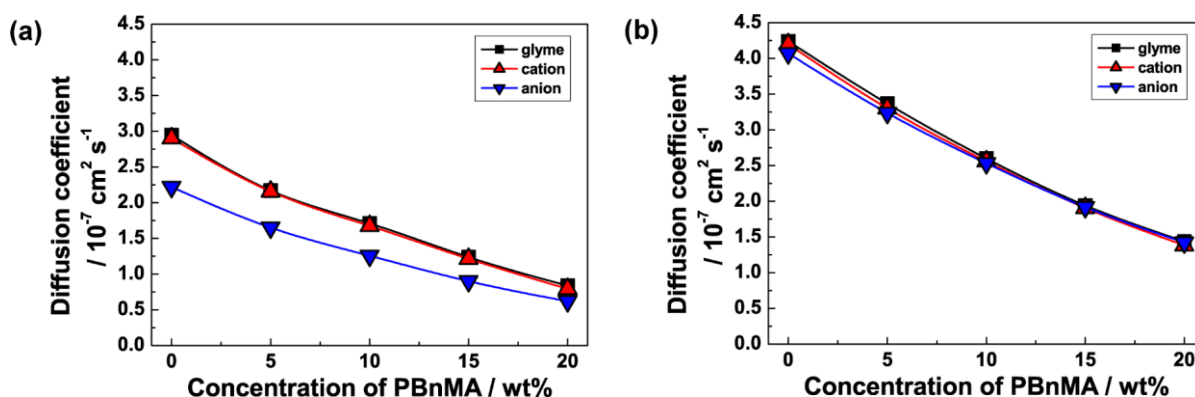


Figure 2-16. Concentration dependencies of the diffusion coefficients of the components in (a) PBnMA/[Li(G3)][TFSA] and (b) PBnMA/[Li(G4)][TFSA] solutions evaluated by PGSE-NMR technique at 60 °C.

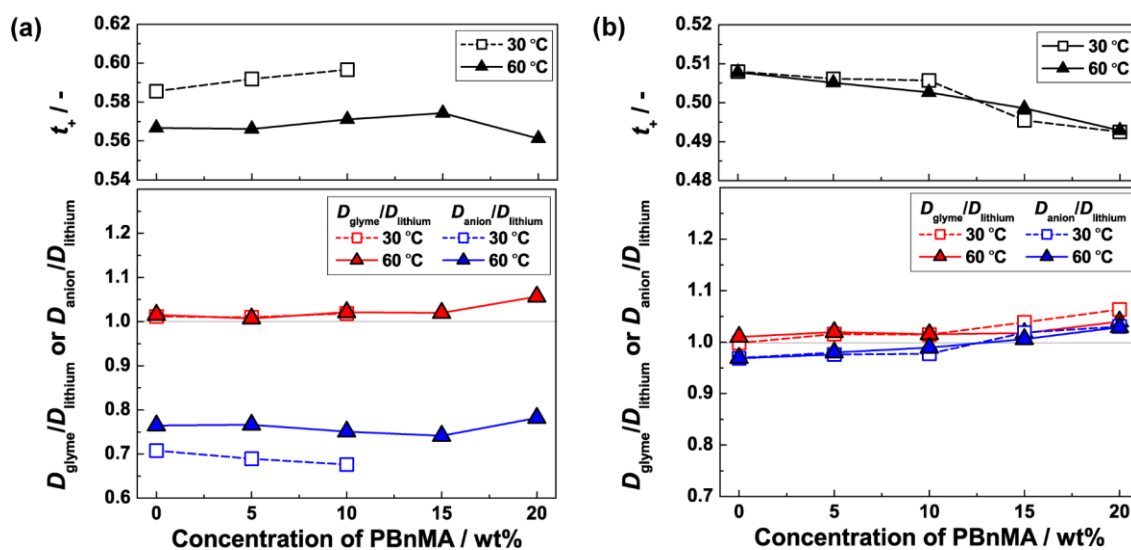


Figure 2-17. Concentration dependence of  $D_{\text{glyme}}/D_{\text{lithium}}$ ,  $D_{\text{anion}}/D_{\text{lithium}}$ , and  $t_+$  for (a) PBnMA/[Li(G3)][TFSA] and (b) PBnMA/[Li(G4)][TFSA] solutions at 30 and 60 °C.  $M_n$  of PBnMA in both solutions was 59.0 kDa.

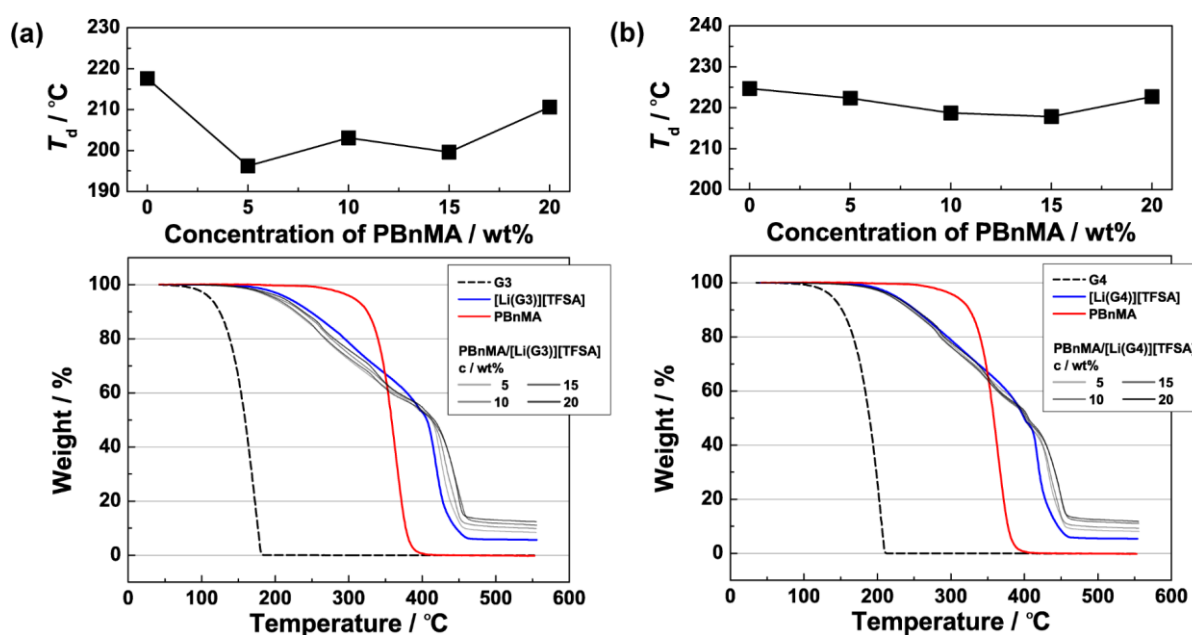
カチオンとアニオンの  $D$  から求められる全イオン中のカチオンの輸送比 (輸率  $t_+$ ) は以下の式で表される。

$$t_+ = D_{lithium} / (D_{lithium} + D_{anion}) \quad (2-3)$$

興味深いことに [Li(G4)][TFSA] 溶液では特に高分子の増加に伴い  $t_+$  が低下する結果となった。これは  $\text{Li}^+$  が高分子セグメントと相互作用することによって拘束されたためであると考えられる。Raman 測定の結果とあわせて考察すると、 $\text{Li}^+$  とアニオンの相互作用が相対的に弱まっていることにも納得ができる。[Li(G3)][TFSA] 溶液では  $t_+$  がほとんど変化していない。ここで  $T_g$  の比較から [Li(G4)][TFSA] 溶液に比べてカチオンと高分子鎖の相互作用が強いことが考えられる。バルクのイオンと高分子鎖と相互作用しているイオンとの交換が遅く、バルクのカチオンの輸送がより選択的に行われ、観測されていると推測している。

### 2.3.4. 熱重量分析による相分離後の錯体評価

Raman 分光法、PGSE-NMR による測定はあくまで PBnMA が SIL 中に溶存している状況を議論している。しかしながら 2.3.2.でも述べたように温度上昇に伴い錯体の安定性は徐々に損なわれる為、 $100^\circ\text{C}$  以上の高い  $T_g$  を持つこの溶液系では、相分離過程において錯体が崩壊せず、錯体構造を維持したまま高分子セグメントから脱離しているか確かめる必要がある。そこで PBnMA/SIL 溶液の熱重量分析を行い、測定結果を **Figure 2-18** に示した。純粋な G3 や G4 は  $100^\circ\text{C}$  付近から揮発が始まるが、錯体構造をとっている SIL は約  $200^\circ\text{C}$  までの高い熱安定性を示す。また PBnMA の  $T_d$  は  $307^\circ\text{C}$  であった。高分子の濃度増加に伴って若干の  $T_d$  低下はあるものの、高分子溶液はバルクの SIL とほとんど変わらない高い熱安定性を維持していた。例えば poly(ethylene oxide) (PEO) のような SIL から  $\text{Li}^+$  を奪うような溶液の場合  $T_d$  が著しく低下することが分かっている。<sup>11</sup>したがってこの相分離過程においてグライムは  $\text{Li}^+$  から解離せず、錯体のまま、高分子セグメントから脱離、相分離していることが確認された。



**Figure 2-18.** TGA curves and  $T_d$  of (a) PBnMA/[Li(G3)][TFSA] and (b) PBnMA/[Li(G4)][TFSA] solutions at several polymer concentrations at a heating rate of  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ .  $M_n$  of PBnMA in both solutions was 59.0 kDa.

Figure S2-1、S2-2 に示す TG-DTA や TG-MS の結果から “グライムの揮発・分解(200 °C 付近) → 高分子の分解 (350 °C 付近) → アニオンの分解(420 °C 付近)” の順に分解が進行していることが分かる。また高分子溶液では SIL や PBnMA 単独の場合に見られない発熱挙動が 250–300 °C に見られる。これは重量減少から概算すると [O]/[Li] 比がちょうど 3→2 になる過程で起きており、また相分離しているはずの PBnMA の耐熱温度が上昇していることから高温下で[Li(G4)<sub>2/5</sub>][TFSA]-PBnMA となる生成物ができているのではないかと考えている。

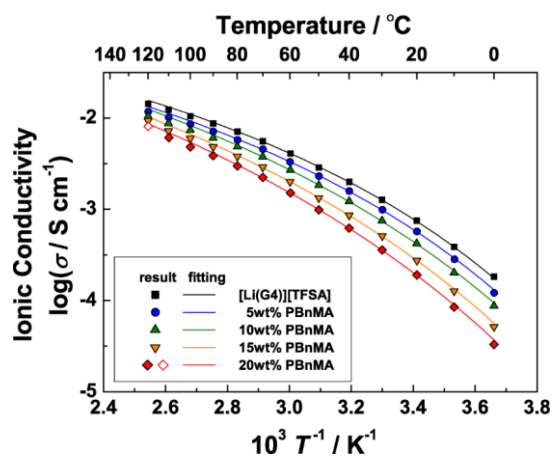
### 2.3.5. イオン伝導度評価による高分子溶液中のイオンの輸送

Figure 2-19 に [Li(G4)][TFSA] 及び PBnMA/[Li(G4)][TFSA] 溶液のイオン伝導度 ( $\sigma$ ) の測定結果を Arrhenius plot の形で示す。高分子濃度の上昇に伴い  $\sigma$  は徐々に低下しているが、 $c = 20$  wt% の高濃度においても室温で約  $0.1\sim 1$  mS cm<sup>-1</sup> と高い値を示していた。得られたプロットを Vogel–Tamman–Fulcher (VTF) equation の式を用いてフィッティングを行った。

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-B/(T - T_0)) \quad (2-4)$$

ここで  $\sigma_0$  (S cm<sup>-1</sup>)、 $B$  (K)、 $T_0$  (K) はフィッティングパラメータであり、それぞれイオンのキャリア密度、活性化エネルギー、系が凍結する温度に相当する。相溶状態のプロット (白抜き点除く) を用いてフィッティングを行い、得られたパラメータの値を Table 2-2 に示す。高分子濃度増加と共に  $\sigma_0$  は増加しており、これは Raman や PGSE-NMR の結果から得られた、カチオンとアニオンの解離促進と一致している。 $T_0$  は Vogel temperature と呼ばれ、 $T_g$  と相関がある。温度  $T$  に  $T_g$  (Table S2-1) を代入することにより  $\sigma(T_g)$  を算出し、結果を同様に Table 2-2 に示した。イオンの輸送が高分子のセグメントの運動 (緩和) と協同関係にある状態を coupled system、支配されない状態を decoupled system と呼ばれている。前者は  $\log(\sigma(T_g)) = -14.3$  程度の値を示す。<sup>38,39</sup> PBnMA/[Li(G4)][TFSA] 溶液では  $\log(\sigma(T_g)) = -9\sim 10$  と高い値をとり、decoupled system であるといえる。 $c = 20$  wt% の溶液では系は相分離を起こしているが、 $\sigma$  は低下せず、むしろ溶液均一領域の値を基にしたフィッティング線よりも高い値をとった。これは相分離によって高分子粒子 (polymer-rich 相) と SIL-rich 相に分かれるわけであるが、後者の相内をイオンが輸送したためであると考えられる。

尚、[Li(G3)][TFSA] 溶液については融点があることにより正確な  $T_g$  を求めることが難しいこと、フィッティングからのずれが大きいことにより Figure S2-4 にデータを載せるに留める。



**Figure 2-19.** Arrhenius plots of ionic conductivity of [Li(G4)][TFSA] and PBnMA/[Li(G4)][TFSA] solutions at several concentration.  $M_n$  of PBnMA in solutions was 59.0 kDa. The closed symbol indicate the solution state, and the open symbol indicates the phase separated state. VTF fitting was conducted on the closed symbols.

**Table 2-2** VTF equation parameters of ionic conductivity data and  $\sigma(T_g)$  based on the  $T_g$  of PBnMA/[Li(G4)][TFSA] solutions measured by DSC.

$c$ / wt %	$\sigma$ / $10^{-1}$ S $\text{cm}^{-1}$	$B$ / $10^2$ K	$T_0$ / K	$\sigma(T_g)$ / S $\text{cm}^{-1}$
0	$4.3 \pm 1.2$	$6.9 \pm 0.8$	$185 \pm 8$	$1.8 \times 10^{-10}$
5	$4.4 \pm 1.4$	$7.4 \pm 0.9$	$182 \pm 8$	$4.0 \times 10^{-10}$
10	$7.7 \pm 2.0$	$9.1 \pm 0.8$	$172 \pm 7$	$2.4 \times 10^{-9}$
15	$8.2 \pm 3.7$	$9.7 \pm 1.3$	$172 \pm 10$	$1.8 \times 10^{-9}$
20	$10.9 \pm 5.8$	$10.9 \pm 1.6$	$166 \pm 11$	$2.2 \times 10^{-9}$



#### 2.4. まとめ

PBnMA/[Li(G3)][TFSA] 及び PBnMA/[Li(G4)][TFSA] 溶液が LCST 型の相分離挙動を示すことを報告した。溶液は低温相溶-高温白濁の振舞いをし、転移は可逆的現象であった。 $T_c$ は高分子の濃度や分子量に依存し、それぞれ下に凸型の相図、低分子量で高く高分子量で一定となる、典型的な挙動を示した。Raman 分光法や PGSE-NMR 測定、熱重量分析、イオン伝導度測定を通して

- ① 高分子を添加しても glyme-Li<sup>+</sup>の錯体構造が維持されていること
- ② 高分子の添加に伴いカチオンとアニオンの解離が促進されること
- ③ 温度によらず錯体構造は維持されており、相分離過程では [Li(glyme)]<sup>+</sup> 錯体そのものとして高分子から脱離していること
- ④ 相対的にアニオンよりもカチオンの方がより高分子と相互作用していること
- ⑤ イオンの輸送を阻害する程カチオンと高分子間の相互作用が強いわけではないこと

が確認された。

## 2. 5. Supporting information

### 示差走査熱量測定 (Differential scanning calorimetry: DSC)

サンプルはグローブボックス内で電動サンプルシーラーESS-100 (Hitachi High-Tech Science (旧エスアイアイ・ナノテクノロジー)) を用いて AI 密封試料容器 (GCA-0017、Hitachi High-Tech Science (旧エポリッドサービス)) に密閉封入した。測定は DSC7020 (Hitachi High-Tech Science) を用い、 $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  で  $-150$  から  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  の範囲で行った。 $T_g$  はベースラインとの外挿点にて算出した。

$M_n = 59.0\text{ kDa}$  の PBnMA/[Li(G4)][TFSA] 溶液の  $T_g$  及び、透過率測定より求められた  $T_c$  を **Table S2-1** に示す。

**Table S2-1.**  $T_g$ s and critical temperatures ( $T_c$ s) of [Li(G4)][TFSA], PBnMA, and PBnMA/[Li(G4)][TFSA] solutions at several concentrations. The  $M_n$  of PBnMA is 59.0 kDa.

PBnMA concentration / wt %	$T_g / ^{\circ}\text{C}$	$T_c / ^{\circ}\text{C}$
0	-56.3	-
5	-55.3	126.0
10	-54.6	122.9
15	-52.4	112.9
20	-51.7	115.6
100	58.1	-

### 熱重量分析

**Figure 2-18** 中の [Li(G4)][TFSA]、PBnMA、20 wt% PBnMA/[Li(G4)][TFSA] の結果を DTA の曲線と共に **Figure S2-1** に示す。

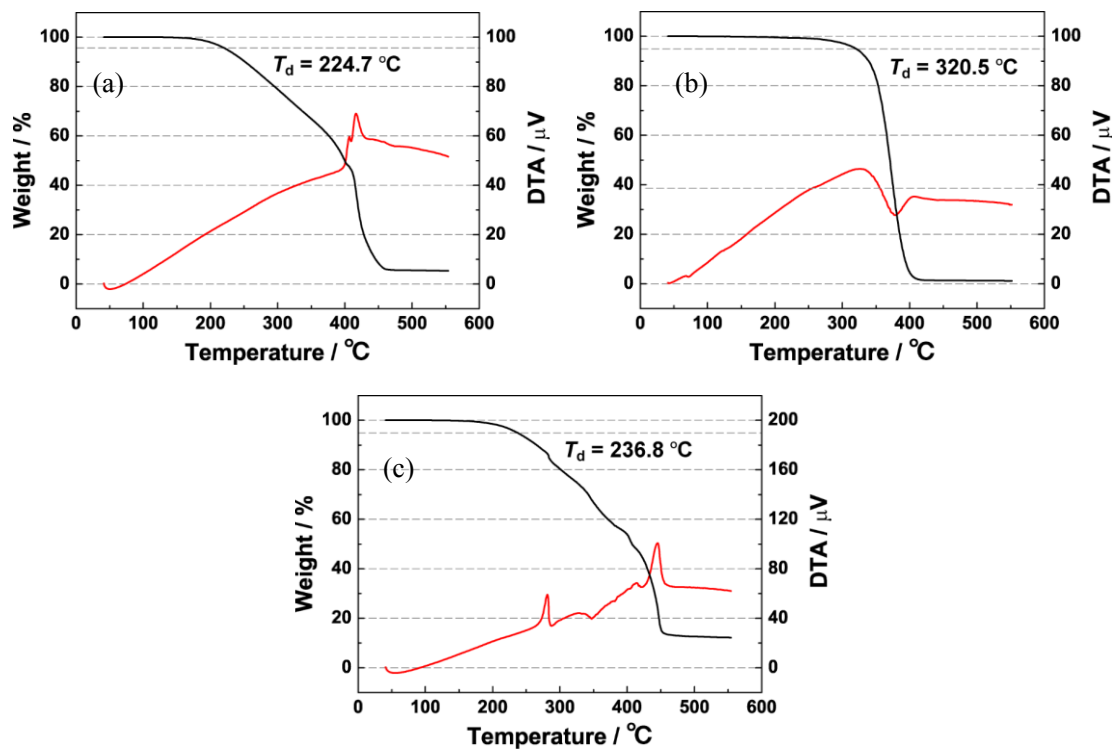
### 熱重量・質量分析 (Thermogravimetry Mass Spectrometer: TG-MS)

測定は TG-MS (Anton-Paar) を用い、He 雰囲気下、昇温速度  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 、 $30$ – $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  の温度範囲で測定を行った。サンプルはグローブボックス内でシリンジとゴム栓を用いて密閉封入後、大気下で即座に装置内の試料容器 (GAA-0068、AI オープン型試料容器、Hitachi High-Tech Science (旧エポリッドサービス)) に滴下し、測定を始めた。

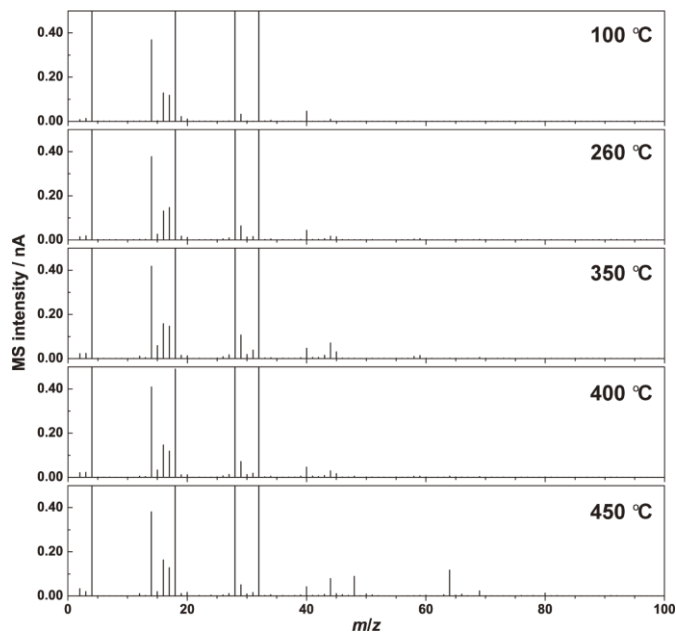
TG-DTA において特徴的な熱重量変化、あるいは示差熱変化が現れた温度の MS 測定結果を **Figure S2-2** に示す。

### イオン伝導度測定

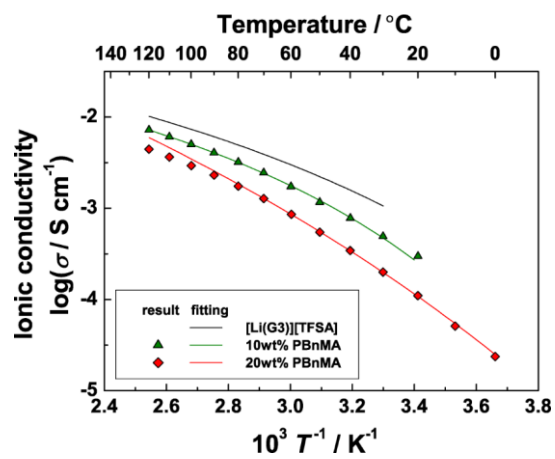
PBnMA/[Li(G3)][TFSA] 溶液の測定結果を **Figure S2-3** に示す。



**Figure S2-1.** TG-DTA curves (a) [Li(G4)][TFSA], (b) PBnMA, (c) 20 wt% PBnMA/[Li(G4)][TFSA] solutions at a heating rate of  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .  $M_n$  of PBnMA was 30.7 kDa.



**Figure S2-2.** TG-MS spectra and PBnMA/[Li(G4)][TFSA] solutions at several temperatures concentrations at a heating rate of  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .  $M_n$  of PBnMA in the solutions was 30.7 kDa.



**Figure S2-3.** Arrhenius plots of ionic conductivity of [Li(G3)][TFSA] and PBnMA/[Li(G3)][TFSA] solutions at several concentration.  $M_n$  of PBnMA in solutions was 59.0 kDa. The closed symbol indicate the solution state, and the open symbol indicates the phase separated state. VTF fitting was conducted on the closed symbols.

## 2.6. 参考文献

- (1) Austen Angell, C.; Ansari, Y.; Zhao, Z. Ionic Liquids: Past, Present and Future. *Faraday Discuss.* **2012**, *154*, 9–27.
- (2) Tamura, T.; Yoshida, K.; Hachida, T.; Tsuchiya, M.; Nakamura, M.; Kazue, Y.; Tachikawa, N.; Dokko, K.; Watanabe, M. Physicochemical Properties of Glyme–Li Salt Complexes as a New Family of Room-Temperature Ionic Liquids. *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 753–755.
- (3) Yoshida, K.; Nakamura, M.; Kazue, Y.; Tachikawa, N.; Tsuzuki, S. Oxidative-Stability Enhancement and Charge Transport Mechanism in Glyme-Lithium Salt Equimolar Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13121–13129.
- (4) Xu, K. Electrolytes and Interphases in Li-Ion Batteries and Beyond. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 11503–11618.
- (5) Zhang, C.; Ueno, K.; Yamazaki, A.; Yoshida, K.; Moon, H.; Mandai, T.; Umebayashi, Y.; Dokko, K.; Watanabe, M. Chelate Effects in Glyme / Lithium Bis ( Tri Fluoromethanesulfonyl ) Amide Solvate Ionic Liquids . I . Stability of Solvate Cations and Correlation with Electrolyte Properties. *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 5144–5153.
- (6) Moon, H.; Mandai, T.; Tatara, R.; Ueno, K.; Yamazaki, A.; Yoshida, K.; Seki, S.; Dokko, K.; Watanabe, M. Solvent Activity in Electrolyte Solutions Controls Electrochemical Reactions in Li-Ion and Li-Sulfur Batteries. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 3957–3970.
- (7) Dokko, K.; Tachikawa, N.; Yamauchi, K.; Tsuchiya, M.; Yamazaki, A.; Takashima, E.; Park, J.-W.; Ueno, K.; Seki, S.; Serizawa, N.; Watanabe, M. Solvate Ionic Liquid Electrolyte for Li-S Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160*, A1304–A1310.
- (8) Tatara, R.; Tachikawa, N.; Kwon, H.-M.; Ueno, K.; Dokko, K.; Watanabe, M. Solvate Ionic Liquid, [Li(triglyme)1][NTf2], as Electrolyte for Rechargeable Li–Air Battery: Discharge Depth and Reversibility. *Chem. Lett.* **2013**, *42*, 1053–1055.
- (9) Ueno, K.; Murai, J.; Ikeda, K.; Tsuzuki, S.; Tsuchiya, M.; Tatara, R.; Mandai, T.; Umebayashi, Y.; Dokko, K.; Watanabe, M. Li<sup>+</sup> Solvation and Ionic Transport in Lithium Solvate Ionic Liquids Diluted by Molecular Solvents. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 15792–15802.
- (10) Kitazawa, Y.; Iwata, K.; Imaizumi, S.; Ahn, H.; Kim, S. Y.; Ueno, K. Gelation of Solvate Ionic Liquid by Self-Assembly of Block Copolymer and Characterization as Polymer Electrolyte. *Macromolecules* **2014**, *47*, 6009–6016.
- (11) Kido, R.; Ueno, K.; Iwata, K.; Kitazawa, Y.; Imaizumi, S.; Mandai, T.; Dokko, K.; Watanabe, M. Li<sup>+</sup> Ion Transport in Polymer Electrolytes Based on a Glyme-Li Salt Solvate Ionic Liquid. *Electrochim. Acta* **2015**, *175*, 5–12.
- (12) Kobayashi, Y.; Kitazawa, Y.; Hashimoto, K.; Ueki, T.; Kokubo, H.; Watanabe, M. Thermo-Sensitive Phase Separation Behavior of Poly(benzyl methacrylate)/Solvate Ionic Liquid Solutions. *Langmuir* **2017**, [acs.langmuir.7b03378](https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b03378).
- (13) Kelly, J. C.; Pepin, M.; Huber, D. L.; Bunker, B. C.; Roberts, M. E. Reversible Control of Electrochemical Properties Using Thermally-Responsive Polymer Electrolytes. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 886–889.
- (14) Kelly, J. C.; Gupta, R.; Roberts, M. E. Responsive Electrolytes That Inhibit Electrochemical Energy Conversion at Elevated Temperatures. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 4026–4034.

- (15) Noh, M.; Cho, B.-K. Phase Behavior and Ionic Conductivity of Dendron–coil–dendron Block Copolymer/Ionic Liquid Electrolytes. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 39058.
- (16) Imaizumi, S.; Kokubo, H.; Watanabe, M. Polymer Actuators Using Ion-Gel Electrolytes Prepared by Self-Assembly of ABA-Triblock Copolymers. *Macromolecules* **2012**, *45*, 401–409.
- (17) Wang, J. S.; Matyjaszewski, K. Controlled/“Living” Radical Polymerization. Atom Transfer Radical Polymerization in the Presence of Transition-Metal Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5614–5615.
- (18) Matyjaszewski, K.; Xia, J. Atom Transfer Radical Polymerization. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2921–2990.
- (19) Gillies, M. B.; Matyjaszewski, K.; Norrby, P. O.; Pintauer, T.; Poli, R.; Richard, P. A DFT Study of R-X Bond Dissociation Enthalpies of Relevance to the Initiation Process of Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules* **2003**, *36*, 8551–8559.
- (20) Braunecker, W. A.; Matyjaszewski, K. Controlled/living Radical Polymerization: Features, Developments, and Perspectives. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 93–146.
- (21) Tang, W.; Matyjaszewski, K. Effect of Ligand Structure on Activation Rate Constants in ATRP. *Macromolecules* **2006**, *39*, 4953–4959.
- (22) Xia, J.; Matyjaszewski, K. Controlled/“living” radical Polymerization. Atom Transfer Radical Polymerization Using Multidentate Amine Ligands. *Macromolecules* **1997**, *30*, 7697–7700.
- (23) Shipp, D. A.; Wang, J.-L.; Matyjaszewski, K. Synthesis of Acrylate and Methacrylate Block Copolymers Using Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules* **1998**, *31*, 8005–8008.
- (24) Gottlieb, H. E.; Kotlyar, V.; Nudelman, A. NMR Chemical Shifts of Common Laboratory Solvents as Trace Impurities In the Course of the Routine Use of NMR as an Aid for Organic Chemistry , a Day-to-Day Problem Is the Identifica- Tion of Signals Deriving from Common Contaminants Literature , but the. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512–7515.
- (25) Price, W. S.; Kuchel, P. W. Effect of Nonrectangular Field Gradient Pulses in the Stejskal and Tanner (Diffusion) Pulse Sequence. *J. Magn. Reson.* **1991**, *94*, 133–139.
- (26) Price, W. S. Pulsed-Field Gradient Nuclear Magnetic Resonance as a Tool for Studying Translational Diffusion: Part 1. Basic Theory. *Concepts Magn. Reson.* **1997**, *9*, 299–336.
- (27) Tokuda, H.; Hayamizu, K.; Ishii, K.; Bin, A.; Susan, H.; Watanabe, M. Physicochemical Properties and Structures of Room Temperature Ionic Liquids . 1 . Variation of Anionic Species Physicochemical Properties and Structures of Room Temperature Ionic Liquids . 1 . Variation of Anionic Species. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 16593–16600.
- (28) Shimizu, K.; Freitas, A. A.; Atkin, R.; Warr, G. G.; FitzGerald, P. A.; Doi, H.; Saito, S.; Ueno, K.; Umebayashi, Y.; Watanabe, M.; Canongia Lopes, J. N. Structural and Aggregate Analyses of (Li Salt + Glyme) Mixtures: The Complex Nature of Solvate Ionic Liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 22321–22335.
- (29) Ueki, T.; Watanabe, M. Lower Critical Solution Temperature Behavior of Linear Polymers in Ionic Liquids and the Corresponding Volume Phase Transition of Polymer Gels. *Langmuir* **2007**, *23*, 988–990.
- (30) Kodama, K.; Nanashima, H.; Ueki, T.; Kokubo, H.; Watanabe, M. Lower Critical Solution Temperature Phase Behavior of Linear Polymers in Imidazolium-Based Ionic Liquids: Effects of Structural Modifications. *Langmuir* **2009**, *25*, 3820–3824.

- (31) Yoshida, K.; Tsuchiya, M.; Tachikawa, N.; Dokko, K.; Watanabe, M. Change from Glyme Solutions to Quasi-Ionic Liquids for Binary Mixtures Consisting of Lithium Bis (Trifluoromethanesulfonyl) Amide and Glymes. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 18384–18394.
- (32) 北沢侑造. ブロック共重合体とイオン液体を用いた先端材料の創製. 横浜国立大学大学院 博士論文 **2015**.
- (33) Ueno, K.; Yoshida, K.; Tsuchiya, M.; Tachikawa, N.; Dokko, K.; Watanabe, M. Glyme-Lithium Salt Equimolar Molten Mixtures: Concentrated Solutions or Solvate Ionic Liquids? *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 11323–11331.
- (34) Murphy, T.; Callear, S. K.; Yepuri, N.; Shimizu, K.; Watanabe, M.; Canongia Lopes, J. N.; Darwish, T. A.; Warr, G.; Atkin, R. Bulk Nanostructure of the Prototypical “good” and “poor” Solvate Ionic Liquids [Li(G4)][TFSI] and [Li(G4)][NO<sub>3</sub>]. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 17224–17236.
- (35) Brouillette, D.; Irish, D. E.; Taylor, N. J.; Perron, G.; Odziemkowski, M.; Desnoyers, J. E. Stable Solvates in Solution of Lithium Bis(trifluoromethylsulfone)imide in Glymes and Other Aprotic Solvents: Phase Diagrams, Crystallography and Raman Spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 6063–6071.
- (36) Johansson, P.; Grondin, J.; Lassègues, J. C. Structural and Vibrational Properties of Diglyme and Longer Glymes. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 10700–10705.
- (37) Matsuura, H.; Fukuhara, K. Vibrational Spectroscopic Studies of Conformation of Poly(oxyethylene). II. Conformation–spectrum Correlations. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1986**, *24*, 1383–1400.
- (38) Angell, C. A. Mobile Ions in Amorphous Solids. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1992**, *43*, 693–717.
- (39) Xu, W.; Wang, L.; Angell, C. A. “PolyMOB”-Lithium Salt Complexes: From Salt-in-Polymer to Polymer-in-Salt Electrolytes. *Electrochim. Acta* **2003**, *48*, 2037–2045.





### 3 章 温度応答性挙動発現メカニズムの解明

#### 3.1. 緒言

1 章にて広く述べた様に高分子と溶媒が相挙動を示すメカニズムは高分子-溶媒間の構造形成が駆動力になっていると考えられている。特に PBnMA/[C<sub>n</sub>mim][TFSA] 溶液では Holbrey らや Lachwa らがイミダゾリウムカチオンを有する IL 中において benzene や toluene などの芳香族化合物が包接構造を形成すると報告<sup>1,2</sup>していることを根拠に (Figure 3-1) 高分子側鎖ベンゼン環とイミダゾリウムカチオンがカチオン- $\pi$ 相互作用によって包摂構造をとっていると考えられ、証明されてきた。Matsugami らは BnMA モノマーを用いて、IL 中における溶媒和構造についてシミュレーションによる検討を行っている。<sup>3</sup> Figure 3-2 は BnMA モノマー付

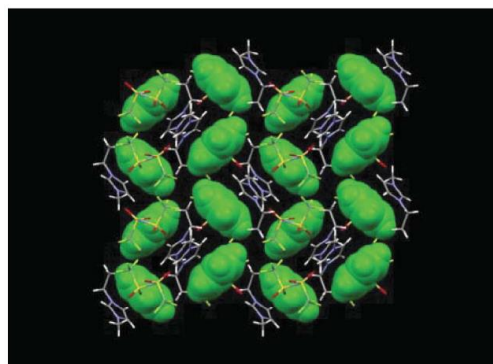


Figure 3-1. Snapshot of the structure of [C<sub>2</sub>mim][TFSA] and benzene (depicted in green).<sup>2</sup>

近のカチオン、アニオンそれぞれのイオンの空間分布を示した図である。[C<sub>2</sub>mim]<sup>+</sup>カチオンは側鎖の芳香環に対して水平な面に選択的に分布しているのに対して、[TFSA]<sup>-</sup>アニオンはその周囲を取り囲むように非局在化して分布している様子が分かる。Fujii らによってモノマーだけでなくオリゴマー (20 量体) を用いたシミュレーションも進められている。PBnMA は側鎖ベンゼン環同士の分子内相互作用とカチオン- $\pi$ 相互作用を共に保有しており、高分子量体になる程後者が支配的になると報告している。<sup>4</sup> (Figure 3-3、(A) は分子内相互作用、(B) はベンゼン環の間に [C<sub>2</sub>mim]<sup>+</sup>が入り込んだ状況、すなわちカチオン- $\pi$ 相互作用を示す。) 総括するとカチオン- $\pi$ 相互作用による包摂構造が混合状態を安定化しており、昇温によって分子の運動性が高くなると包接構造が崩壊し、ベンジル基同士の疎 IL 性相互作用により PBnMA と IL が分離すると説明できる。

また、DSC 測定などから求まる熱力学パラメータによっても LCST 挙動に関する情報が得られている。Figure 3-4 に PBnMA を 5 wt%含む [C<sub>2</sub>mim][TFSA] 溶液の昇温過程における高感度 DSC 測定結果を示す。<sup>5</sup> 相転移温度近傍で [C<sub>2</sub>mim][TFSA] に溶解した PBnMA の相分離 (脱溶媒和) に由来すると考えられる微小な吸熱ピーク (試料の  $\Delta H > 0$ ) が観測されている。これは demix の過程を示しているが、系が高分子相、IL 相にほとんど完全に分離すると過程すると、 $-\Delta H_{demix} = \Delta H_{mix}$ 、 $-\Delta S_{demix} = \Delta S_{mix}$  と表せる。故に混合のエネルギーパラメ

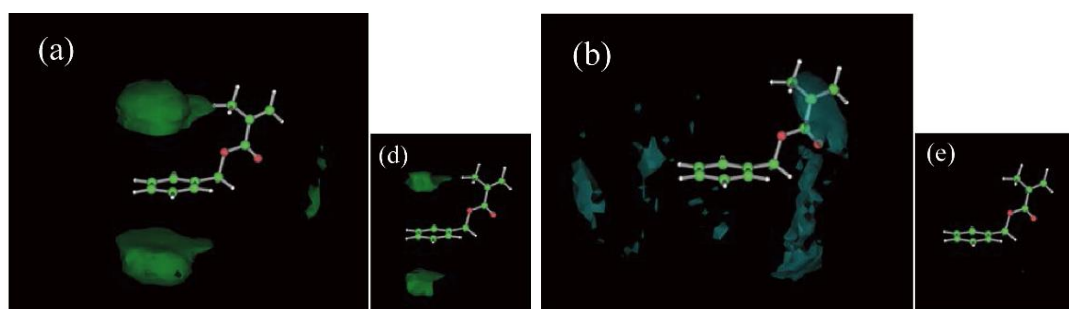
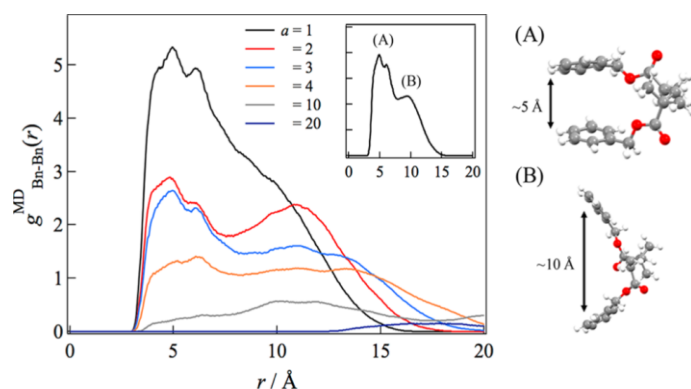
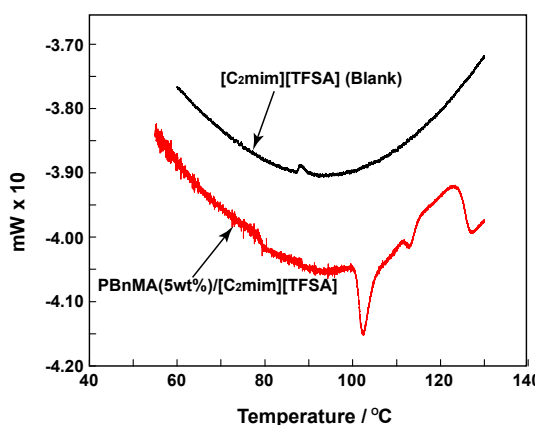


Figure 3-2. Space distribution functions, SDFs for center of mass of (a,d) [C<sub>2</sub>mim] and (b,e) [TFSA] around BnMA monomer. The green and gray clouds represent the isoprobability surfaces of (a, b) 1.8 and (d, e) 2.4 larger probability density relative to the bulk one.<sup>3</sup>



**Figure 3-3.** Pair correlation functions ( $g^{\text{MD}}_{\text{Bn-Bn}}(r)$ ) for the benzyl groups between  $i$  and  $j$  positions of the PBnMA with  $n = 23$  units ( $i = 1, 2, 3, \dots, 22; j = 2, 3, 4, \dots, 23$ ; and  $a = j - i$ ). The corresponding  $n = 2$  (dimer) system is also shown in the inset.<sup>4</sup>



**Figure 3-4.** High-sensitive DSC thermograms for  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{TFSA}]$  and PBnMA 5 wt% in  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{TFSA}]$  at  $2 \text{ mK s}^{-1}$ .<sup>5</sup>

**Table 3-1** Thermodynamic properties of various polymer solutions with LCST phase behaviour.<sup>5</sup>

Solvent	Polymer	$M_w / \text{kDa}$	$T_{\text{min}} / ^\circ\text{C}$	$\Delta H / \text{J g}^{-1}$ of polymer	$\Delta S / \text{J K}^{-1}\text{g}^{-1}$ of polymer
$[\text{C}_1\text{mim}][\text{TFSA}]$	PBnMA	78.1	90.9	5.39	0.0150
$[\text{C}_2\text{mim}][\text{TFSA}]$	PBnMA	78.1	103.5	4.28	0.0114
Water	PNIPAm	160	34.0	62.8	0.204
Water	PVME	70	36.4	67.0	0.217

ータである $\Delta H_{\text{mix}}$ 、 $\Delta S_{\text{mix}}$ は共に負の値であることが実験的に証明されたといえる。ピーク面積から求められた溶液中の高分子の単位重量あたりの $\Delta H_{\text{mix}}$ に規格化した値を **Table 3-1** に示す。PBnMA/ $[\text{C}_2\text{mim}][\text{TFSA}]$  溶液の相分離前後の  $|\Delta H_{\text{mix}}|$  は、従来の高分子水溶液と比べると絶対値で 1/10 程度の大きさしかないと分かる。相分離のギブズエネルギー変化が 0 であると仮定した場合、相分離の $|\Delta S_{\text{mix}}|$ は水溶液形の 1/10 ~ 1/100 程度に

なる。このように極端に小さなエントロピー変化は、IL 自身が高い構造形成能を有するために溶質である PBnMA が導入されたときの秩序化の寄与が極わずかであることを示唆している。

ここで本論文の PBnMA/SIL が形成し得る構造について推察する。Figure 3-5 のようなベンゼン上の  $\pi$  電子と金属イオンの相互作用は古くから指摘されており<sup>6</sup>、Khanmohammadi らによってベンゼンと  $\text{Li}^+$  イオンの相互作用が  $\Delta E_{\text{ion-}\pi} = -150.69 \text{ kJ mol}^{-1}$  と計算により見積もられている<sup>7</sup>。残念ながら実験的な相互作用の熱量は報告はされていない。というのもベンゼンと Li 塩の極性差から完全相溶系がほとんど存在しない為である。しかしながら芳香族化合物やカーボンナノチューブと  $\text{Li}^+$  の相互作用は広く認知されており計算や固体 NMR の手法により相互作用の存在を示唆する報告がなされている<sup>8,9</sup>。

したがって PBnMA/[Li(G4)][TGSA] 溶液の中では側鎖ベンゼン環と  $\text{Li}^+$  が相互作用しており、これが  $\Delta H_{\text{mix}}$ 、 $\Delta S_{\text{mix}}$  が共に負になる熱力学的理論を成立させているのではないかと推測される。したがって本章ではまず分子動力学シミュレーション技術を用いることで、ベンゼン環と  $\text{Li}^+$  の垂直配向が成立するか検証した。さらに  $^7\text{Li-NMR}$  を用いて実在系による検証を行った。次に DSC を用いて  $\Delta H_{\text{mix}}$  や  $\Delta S_{\text{mix}}$  の正負及びその大きさについて議論した。最後に溶存状態の分子の構造についても評価したので報告する。

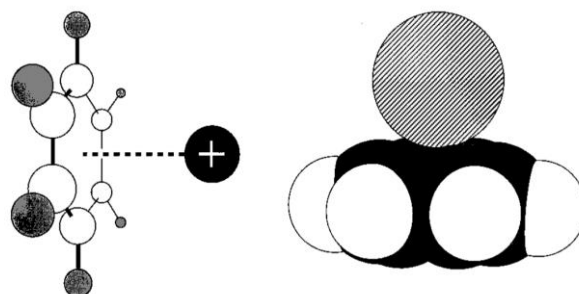


Figure 3-5. Schematic of the cation- $\pi$  interaction.<sup>6</sup>

## 3.2. 実験

### 3.2.1. 高分子、モデル化合物の合成

#### Material

- Methyl methacrylate (MMA): MW = 100.1 g mol<sup>-1</sup>, *d* = 0.94 g mL<sup>-1</sup>, m. p. = -48 °C, b. p. = 101 °C (東京化成)
- 2, 2'-azobisisobutyronitrile (AIBN): MW = 164.2 g mol<sup>-1</sup> (和光純薬)
- Glutaric acid: MW = 132.1 g mol<sup>-1</sup>, *d* = 1.43 g mL<sup>-1</sup>, m. p. = 98 °C, b. p. = 200 °C (東京化成)
- Benzyl alcohol (BnOH): MW = 108.1 g mol<sup>-1</sup>, *d* = 1.05 g mL<sup>-1</sup>, m. p. = -15 °C, b. p. = 205 °C (東京化成)
- Cyclohexane: MW = 84.2 g mol<sup>-1</sup>, *d* = 0.78 g mL<sup>-1</sup>, m. p. = 4-7 °C, b. p. = 81 °C (和光純薬)
- *p*-toluenesulfonic acid monohydrate (TsOH · H<sub>2</sub>O): MW = 190.2 g mol<sup>-1</sup>, m. p. = 103-106 °C (和光純薬)
- Magnesium sulfate (MgSO<sub>4</sub>): MW = 120.4 g mol<sup>-1</sup>, *d* = 2.65 g mL<sup>-1</sup>, m. p. = 1124 °C (関東化学)
- Molecular sieves 4A 1/16: (和光純薬)  
加熱真空乾燥により乾燥後、グローブボックス内にて保管した。

その他の試薬は2章参照。

#### Poly methyl methacrylate (MMA) の合成

フリーラジカル重合により PMMA を合成した。Ar 置換した三ツロフラスコに脱水 anisole、MMA ([MMA] = 2 M)、AIBN (0.01 eq. based on MMA) を加え、15 min の Ar バブリングにより脱気した。その後 60 °C に昇温して重合を開始した。12h 反応させた後、系を液体窒素で冷却することによって反応を停止した。重合溶液の <sup>1</sup>H-NMR スペクトル (DRX500 (500 MHz) よりモノマー-conversion は 96.8%であった。(δ(ppm) from TMS in CDCl<sub>3</sub> = 3.59 (s, -CH<sub>2</sub>-Ar: PMMA), 5.55 (m, C=CH: MMA, *trans*), 6.10 (m, C=CH: MMA, *cis*))

重合溶液を ethyl acetate (良溶媒)/methanol (貧溶媒) で再沈殿を3回行い精製した。得られた白色固体 (粉体) を室温で真空乾燥し、グローブボックス ([H<sub>2</sub>O] < 0.5 ppm) にて保管した。

得られた高分子の <sup>1</sup>H-NMR スペクトルを Figure 3-6 に示す。モノマーや AIBN、溶媒<sup>10</sup>のピークが見られないことからこれらが除去されていることを確認した。

(MMA: δ(ppm) from TMS in CDCl<sub>3</sub> = 1.95 (dd, CH<sub>3</sub>-C=C), 3.75 (s, -O-CH<sub>3</sub>), 5.55 (m, C=CH: *trans*), 6.10 (m, C=CH: *cis*)) (AIBN: δ(ppm) from TMS in CDCl<sub>3</sub> = 1.72 (s, C-CH<sub>3</sub>)), (anisole: δ(ppm) from TMS in CDCl<sub>3</sub> = 3.75 (s, CH<sub>3</sub>-O), 6.70-7.20 (m, H-Ar: *o*, *p*), 7.20-7.50 (m, H-Ar: *m*)) 重合溶液の主鎖のメチルプロトン (a) の積分比よりメソ比は 21.5%であり、ラジカル重合で合成される高分子として一般的な値であった。また、GPC より *M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>* = 1.3 程度であった。

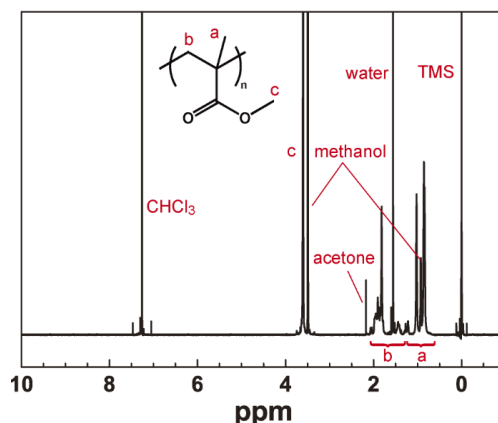
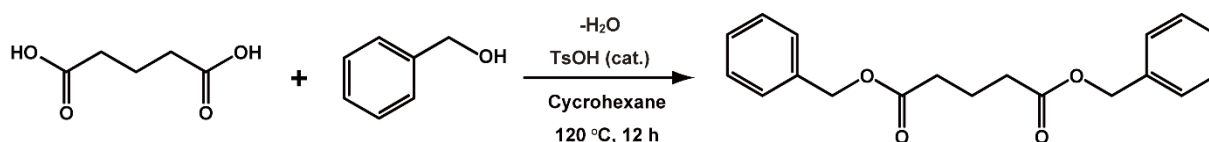


Figure 3-6. <sup>1</sup>H-NMR spectrum in CDCl<sub>3</sub> of PMMA.

#### 二量体モデル化合物の合成

PBnMA の二量体モデル化合物として dibenzyl glutarate (Bn<sub>2</sub>Glu) を Fisher-ester 合成反応にて作製した。(Scheme 3-1.) 褐色ナスフラスコに glutaric acid、BnOH (2.4 eq. based on glutaric acid)、cyclohexane、TsOH ·



Scheme 3-1 Synthesis of Bn<sub>2</sub>Glu.

H<sub>2</sub>O (0.03 eq. based on Glutaric acid) を加えディーンスターク管とジムロート冷却管を取り付け、120 °C のオイルバスで加熱還流した。反応の進行はディーンスターク管に回収した H<sub>2</sub>O の収量から判断した。

反応終了後 NaHCO<sub>3</sub> saturated aq. で中和し、生成物を dichloromethane に抽出 (3 回) した。適量の MgHSO<sub>4</sub> と混合し残留水分を除去した後、MgHSO<sub>4</sub> を濾過で除き、エバポレーターで濃縮した。その後 Ethanol と激しく攪拌し冷凍庫にて静置し、遊離した上層を除去した。エバポレーターで濃縮後、室温で真空乾燥により溶媒を除去した。Molecular sieves と共にバイアルに入れて冷蔵庫にて保管、2 日以上吸湿させた後上澄みを回収した。さらに Ar 置換後グローブボックス内に移し、再度 molecular sieves と混合、2 日以上吸湿させた後上澄みを使用した。

### 3. 2. 2. 試料溶液の調製

#### Material

- Methyl isobutyrate (MB): MW = 102.1 g mol<sup>-1</sup>, *d* = 0.89 g mL<sup>-1</sup>, m. p. = -85 °C, b. p. = 90 °C (東京化成)  
Ar 置換後グローブボックス内に移し、molecular sieves と混合、2 日以上吸湿させた後上澄みを使用した。
- Benzyl isobutyrate (BnB): MW = 178.2 g mol<sup>-1</sup>, *d* = 1.01 g mL<sup>-1</sup>, b. p. = 236 °C (東京化成)  
Ar 置換後グローブボックス内に移し、molecular sieves と混合、2 日以上吸湿させた後上澄みを使用した。
- Dimethyl glutarate (Me<sub>2</sub>Glu): MW = 160.2 g mol<sup>-1</sup>, *d* = 1.09 g mL<sup>-1</sup>, m. p. = -13 °C, b. p. = 96-103 °C (東京化成)  
Ar 置換後グローブボックス内に移し、molecular sieves と混合、2 日以上吸湿させた後上澄みを使用した。
- Toluene, super dehydrated: MW = 92.1 g mol<sup>-1</sup>, *d* = 0.87 g mL<sup>-1</sup>, m. p. = -95 °C, b. p. = 111 °C (和光純薬)
- 1,1,2,2-tetrafluoroethyl 2,2,3,3-tetrafluoropropyl ether (hydrofluoroether, HFE): MW = 232.1 g mol<sup>-1</sup>, *d* = 1.43 g mL<sup>-1</sup>, b. p. = 100 °C (ダイキン)
- Hexane: MW = 86.2 g mol<sup>-1</sup>, *d* = 0.68 g mL<sup>-1</sup>, m. p. = -95 °C, b. p. = 69 °C (和光純薬)
- Lithium chloride (LiCl): MW = 42.4 g mol<sup>-1</sup>, *d* = 2.07 g mL<sup>-1</sup>, m. p. = 613 °C, b. p. = 1360 °C (和光純薬)
- Deuterium oxide (D<sub>2</sub>O): MW = 20.0 g mol<sup>-1</sup>, *d* = 1.11 g mL<sup>-1</sup>, m. p. = 4 °C, b. p. = 101 °C (Aldrich)

その他の溶媒、SIL、PBnMA は 2 章参照。

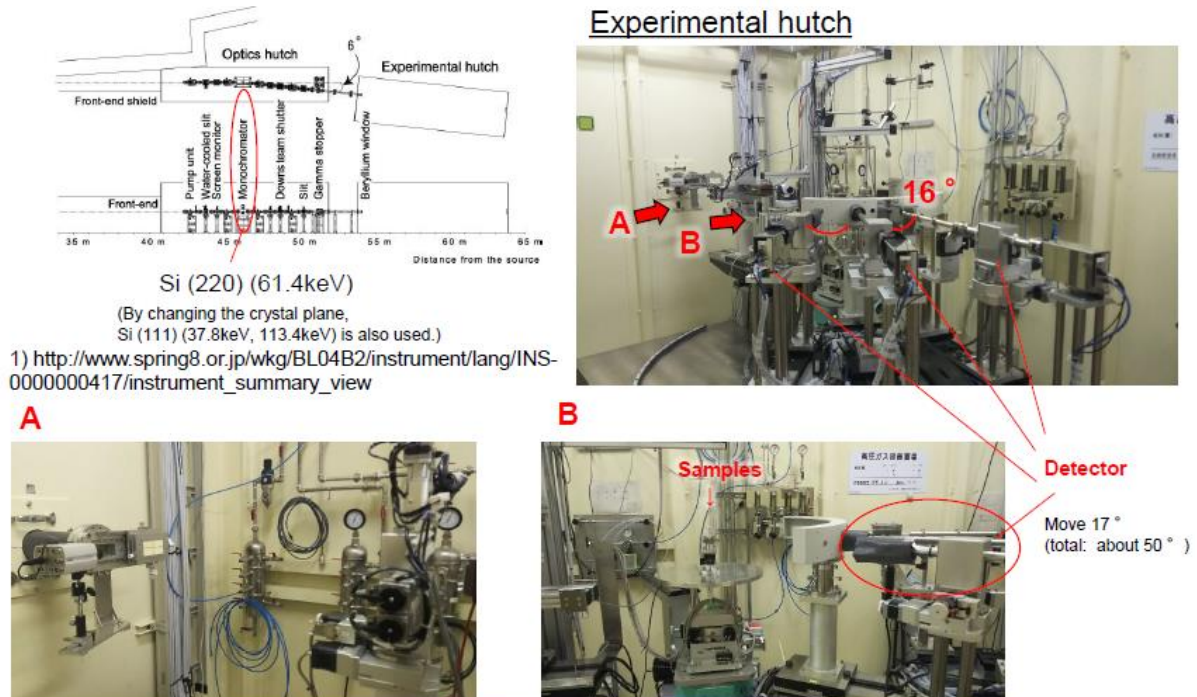
#### 溶液調製

PBnMA /SIL 溶液は 2 章同様、グローブボックス内にて共溶媒法を用いて作成した。低分子溶液と SIL の混合はグローブボックス内にてバイアルに量りとり直接混合し、1 時間以上攪拌して得た。

### 3.2.3. 測定

#### 高エネルギーX線全散乱 (high-energy X-ray total scattering: HEXTS) 測定

サンプルはグローブボックス内にて Boro-Silicate capillary (外径 3 mm、厚み 0.01 mm、長さ 80 mm、W. Muller) に入れ、エポキシ樹脂にて封緘した。ここで用いた PBnMA の  $M_n$  は 4.9 kDa、PDI = 1.10 (MALDI-TOFMS) である。測定は公益財団法人高輝度光科学研究センター、Spring-8 にてビームライン BL04B2 にて室温 (25 °C) で行った。**Figure 3-7** に示すように Si 結晶の (220) 面での分光により 61.36 keV の X 線を分光しサンプルに照射した。散乱 X 線は 16° の間隔において設置された検出器を 17° 回転することで集光し、約 50° 分の結果を測定した。



**Figure 3-7.** Photograph of beamline BL04B2.

得られたデータを結合し、式 (3-1) で与えられる散乱ベクトル  $q[-]$  に変換し  $I_{\text{coh}}(q)$  を得た。

$$q = 4\pi \sin \theta / \lambda \quad (3-1)$$

ここで  $\theta$  [°]、 $\lambda$  [Å] はそれぞれ散乱角、入射光波長を示す。また、 $\lambda$  は以下の式 (3-2) と X 線のエネルギーより  $\lambda = 0.2 \text{ \AA}$  と求められた。

$$E = hc / \lambda \quad (3-2)$$

$h$  はプランク定数  $6.62607 \times 10^{-34}$  [J s]、 $c$  は真空中の光速  $2.99792458 \times 10^8$  [m/s] である。 $I_{\text{coh}}(q)$  を規格化した強度パターンである全構造因子 (Structure factor:  $S^{\text{exp}}(q)$ ) に変換し、さらにこれをフーリエ変換して二体分布関数 (radial distribution function、 $G^{\text{exp}}(r)$ ) を得た。<sup>4,11</sup>

$$S^{exp}(q) = \frac{I_{coh}(q) - \sum n_i f_i^2(q)}{\{\sum n_i f_i(q)\}^2} + 1 \quad (3-3)$$

$$G^{exp}(r) - 1 = \frac{1}{2\pi^2 r \rho_0} \int_0^{q_{max}} q \{S^{exp}(q) - 1\} \sin(qr) \exp(-Bq^2) dq \quad (3-4)$$

ここで  $n_i$ 、 $f_i(q)$ 、 $\rho_0$  はそれぞれ構成原子の数と原子散乱因子、これらは原子数密度、溶液の濃度と密度、各元素の物質質量と質量吸収係数から見積もられる。また、 $B$  は減衰係数であり、 $G^{exp}(r)$  が 1 に収束するよう設定した。ノイズを含む  $r < 1 \text{ \AA}$  となる領域を消去し精査した後、距離の重みづけを行い、 $r^2[G^{exp}(r) - 1]$  を得た。

### 3. 2. 5. 分子動力学 (MD) シミュレーション

MD シミュレーションは GROMACS 4.5.5 プログラムを用いて行った。<sup>12</sup> Gaussian、b3lyp/6-311 にて最適化された分子構造 (BnB、イオン) をセルにて複数回、温度条件等を変更して混合し、安定化した 50 ns の構造を解析に使用した。得られた構造から  $S^{MD}(q)$ 、 $G^{MD}(q)$ 、 $r^2[G^{MD}(r) - 1]$  を同様に得た。

### <sup>7</sup>Li-NMR 測定

サンプルはグローブボックス内にてシゲミ式同軸 NMR サンプルチューブ (SC-008, Shigemi) の外管に入れ、内管とテフロンテープで封緘した。内管には 1.0 M LiCl/D<sub>2</sub>O 溶液を入れ、同様に封緘した。LiCl の Li<sup>+</sup> シグナルを外部標準とした。測定は JEOL-AL 400 NMR を使い、30 °C で行った。

### DSC 測定

2 章 supporting information 同様、サンプル作製、測定した。測定温度は 1–10 °C min<sup>-1</sup>、0 から 200 °C の範囲で昇温過程のみで行った。 $T_c$  はベースラインとの外挿点にて算出した。相分離によるエネルギーの収支は吸熱ピークとベースラインで囲まれる面積から算出し、これを  $\Delta H_{demix}$  と定義する。

### 動的光散乱 (Dynamic light scattering: DLS) 測定<sup>13–15</sup>

測定原理については 3. 5. Supporting information で詳しく述べる。

共溶媒を用いる方法で調製したサンプル溶液は共溶媒を除く前に孔径 0.2  $\mu\text{m}$  の PTFE メンブレンフィルターで濾過し、サンプル内のごみを取り除いた。同様に濾過後の THF で洗浄・乾燥した Pyrex 試験管にグローブボックス内でサンプルを入れ、ゴム栓、テフロンテープでシーリングした。測定は DLS-6500HLM (Otsuka Electronics) を用いて行い、データを ALV-5000/60X0 correlation system (ALV, Langen) を用いて収集し、得られた自己相関関数を cumulant 法によるフィッティングから平均粒子径と多分散度を、CONTIN 解析法から粒径分布関数を得た。使用光源は Ar+レーザー ( $\lambda_0 = 488 \text{ nm}$ )、測定温度は 20–140 °C の範囲で 20 °C ずつ、測定角は 40–120 °で行った。なお、測定は昇温してから少なくとも 1 時間静置してから行った。また、白濁する系では散乱光が多重散乱を起こし正確な測定を行えないため、目視で確認を行い、 $T_c$  以下の領域を測定した。

### 屈折率測定

[Li(G4)][TFSA] の屈折率は Atago Abbe Refractometer NAR-1T を使い、水循環装置により 10–50 °C の範囲で温度を制御して測定を行った。50 °C 以上の温度における屈折率は得られた屈折率の温度依存性を下記の式を用いてフィッティングすることで見積もった。

### 粘度・密度測定

DLS 解析に必要な粘度及び HEXTS 解析に必要な密度はこれら 2 つの値を同時測定できる Stabinger 粘度計 SVM3000 (Anton Paar) を用いて測定した。サンプリングはグローブボックス内で行った。



### 3.3. 結果・考察

#### 3.3.1. HEXTS 及び MD シミュレーションによる構造評価

測定・解析、及び計算は横浜国立大学 橋本慧博士、山口大学 藤井健太准教授指導のもと行った。

Figure 3-8 に [Li(G4)][TFSA]、BnB、BnB/[Li(G4)][TFSA] 溶液の HEXTS 測定、によって得られた  $r^2[G(r)-1]$  の結果を示す。一般に低角範囲 ( $q < 2 \text{ \AA}^{-1}$ ) は分子内相互作用、広角範囲は分子間相互作用によるものと言われている。<sup>19,20</sup> 従って前者はポリマー間、あるいはイオン間の長距離相互作用、後者は PBnMA 側鎖間の相互作用やコンフォメーションを反映した情報、カチオンとアニオン間の相互作用が得られる。例えばニートの [C<sub>2</sub>mim][TFSA] では  $r < 3 \text{ \AA}$  に現れるピークはイオン種の分子内相互作用といわれており、6–10  $\text{\AA}$  の領域はイオン間 ([C<sub>2</sub>mim]<sup>+</sup>-[TFSA]<sup>-</sup>) 相互作用としてブロードなピークが現れる。ニートの [Li(G4)][TFSA] においても同様に  $r < 3 \text{ \AA}$  における複数の鋭いピークと  $r > 5 \text{ \AA}$  のブロードなピークが現れている。ここで、モノマーユニットのモデル化合物である BnB を添加した溶液のピークを見ると、非常に分かりづらいが、2.5、3、4  $\text{\AA}$  付近のピークが BnB の濃度増加に伴いシフトしていることが分かる。つまりニートの [Li(G4)][TFSA] とは異なる X 線散乱データが得られている。

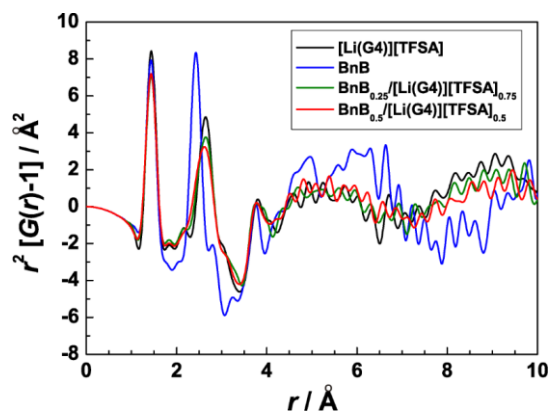


Figure 3-8. Experimental radial distribution functions,  $g(r)$ s for [Li(G4)][TFSA], BnB, and BnB/[Li(G4)][TFSA] solutions.

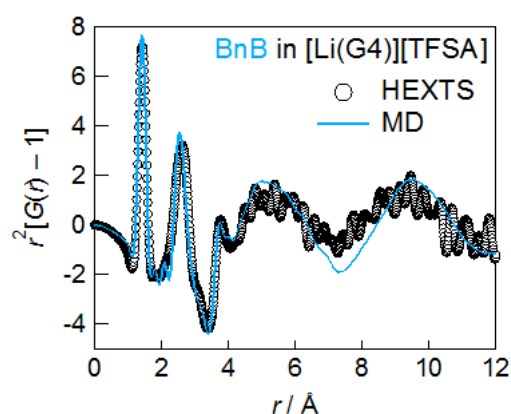


Figure 3-9. Experimental and MD-derived radial distribution functions,  $g(r)$ s for BnB<sub>0.5</sub>/[Li(G4)][TFSA]<sub>0.5</sub> solutions.

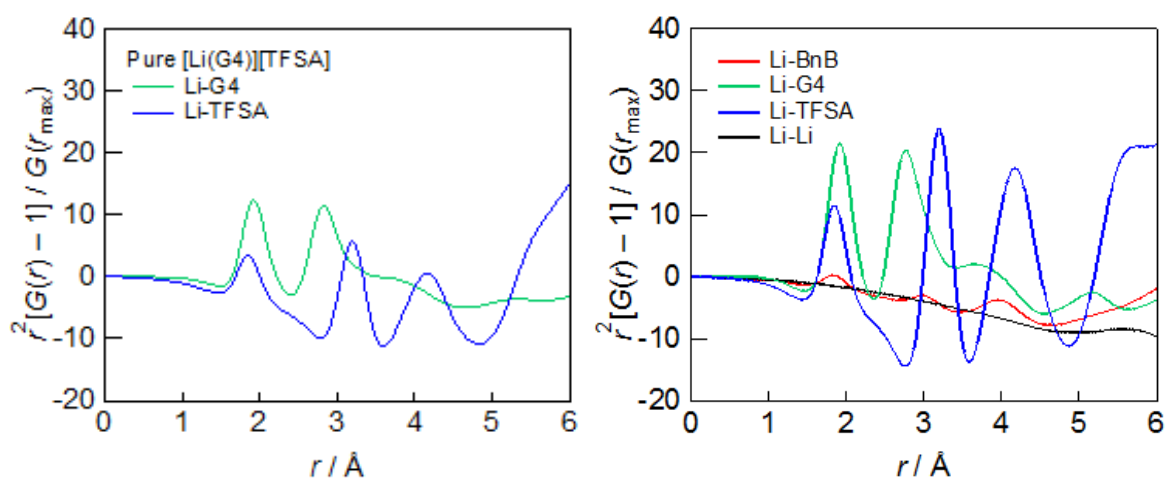


Figure 3-10. Partial  $G^{\text{MD}}(r)$ s for [Li(G4)][TFSA] (left) and BnB<sub>0.5</sub>/[Li(G4)][TFSA]<sub>0.5</sub> solution (right).

Figure 3-9 には HEXTS、MD シミュレーション、それぞれから得られた  $\text{BnB}_{0.5}/[\text{Li}(\text{G4})][\text{TFSA}]_{0.5}$  溶液の  $r^2[G^{\text{exp}}(r) - 1]$  の結果を示す。両結果はよく一致しており、このシミュレーション結果が実際の系の再現に成功している示唆される。

さらに  $\text{Li}^+$  とその他の分子との分子間相互作用を取り出した結果が Figure 3-10 である。 $[\text{Li}(\text{G4})][\text{TFSA}]$  溶液の結果及び Figure 3-11 で示す  $[\text{Li}(\text{G4})][\text{TFSA}]$  中の G4 周りの  $\text{Li}^+$  の空間分布関数 (space distribution function: SDF) の結果から、2 Å 付近のピークが  $\text{Li}^+$ -G4 (O 原子) 間の分子間相互作用に由来するものであることが分かる。このピークが  $\text{BnB}_{0.5}/[\text{Li}(\text{G4})][\text{TFSA}]_{0.5}$  溶液においてもほとんど変化していないことから、 $[\text{Li}(\text{G4})]^+$  が安定に存在していることがわかり、2 章で述べた Raman 分光や PGSE-NMR の測定結果とも矛盾しない。また赤、青のラインでそれぞれ示す  $\text{Li}^+$ -BnB、 $\text{Li}^+$ -[TFSA] も同様に 2 Å 付近にピークがあることから  $\text{Li}^+$  周りに G4、BnB、[TFSA] はほとんど同距離に存在していることがわかる。(2.3.2. の PGSE-NMR の結果及び 2.3.5. のイオン伝導度の測定結果から寿命としては  $[\text{Li}^+\text{-G4}] > [\text{Li}^+\text{-BnB}]$  である。) さらに BnB とその他分子との分子間相互作用を取り出した結果が Figure 3-12 であり、やはり  $\text{Li}^+$ -BnB による相互作用が支配的であり、 $\text{BnB}$ -[TFSA] 等はほとんど相互作用していないといえる。

Figure 3-13 には  $\text{BnB}_{0.5}/[\text{Li}(\text{G4})][\text{TFSA}]_{0.5}$  溶液中の BnB 周りの  $\text{Li}^+$  の SDF の結果を示す。この結果から  $\text{Li}^+$  は BnB 周りの中でもベンゼン環上とエステル上に存在確率が高いことが見て取れる。また、その確率はエステル上 > ベンゼン環上である。

ここで、PBnMA についても同様のシミュレーションを行った。モノマーのユニット数は MALDI-TOFMS の結果より 26 とした。また、測定後の原子間相関関数  $g^{\text{MD}}_{\text{atom-atom}}(r)$  を Figure 3-14 に示す。この結果から高分子量体にすることによって  $\text{Li}^+$ -benzene の相互作用は変化しないが、 $\text{Li}^+$ -O (BnB) 間の相互作用が低下していることが分かる。エステル基がむき出しとなっている単量体に比べ、高分子量体は主鎖付近の混み合いによる立体障害が大きい。故にカチオンがエステル基近傍へ接近し難くなったと考えられる。

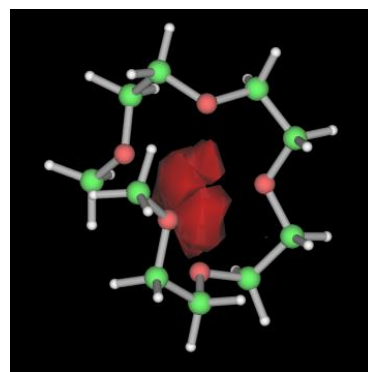


Figure 3-11. SDFs for center of mass of  $\text{Li}^+$  around G4 in  $[\text{Li}(\text{G4})][\text{TFSA}]$ .

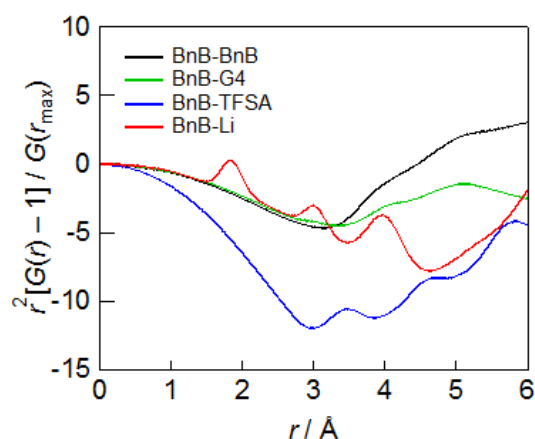


Figure 3-12. Partial  $G^{\text{MD}}(r)$ s for  $\text{BnB}_{0.5}/[\text{Li}(\text{G4})][\text{TFSA}]_{0.5}$  solution

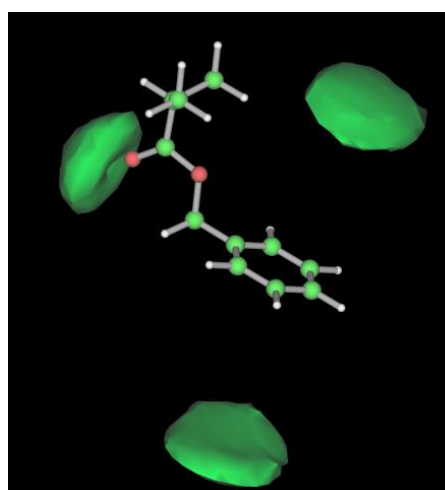
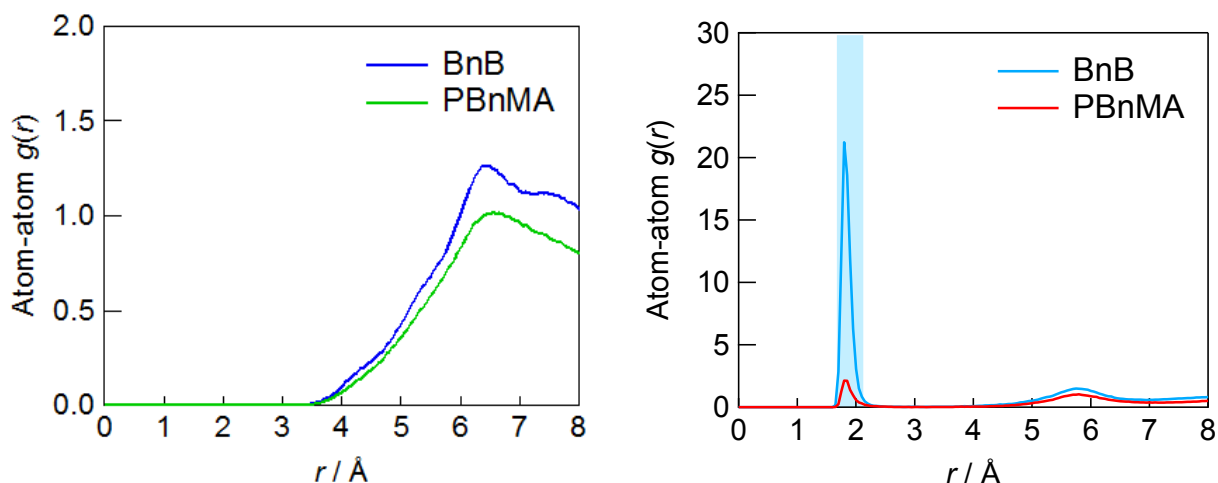


Figure 3-13. SDFs for center of mass of  $\text{Li}^+$  around BnB in  $\text{BnB}_{0.5}/[\text{Li}(\text{G4})][\text{TFSA}]_{0.5}$ .



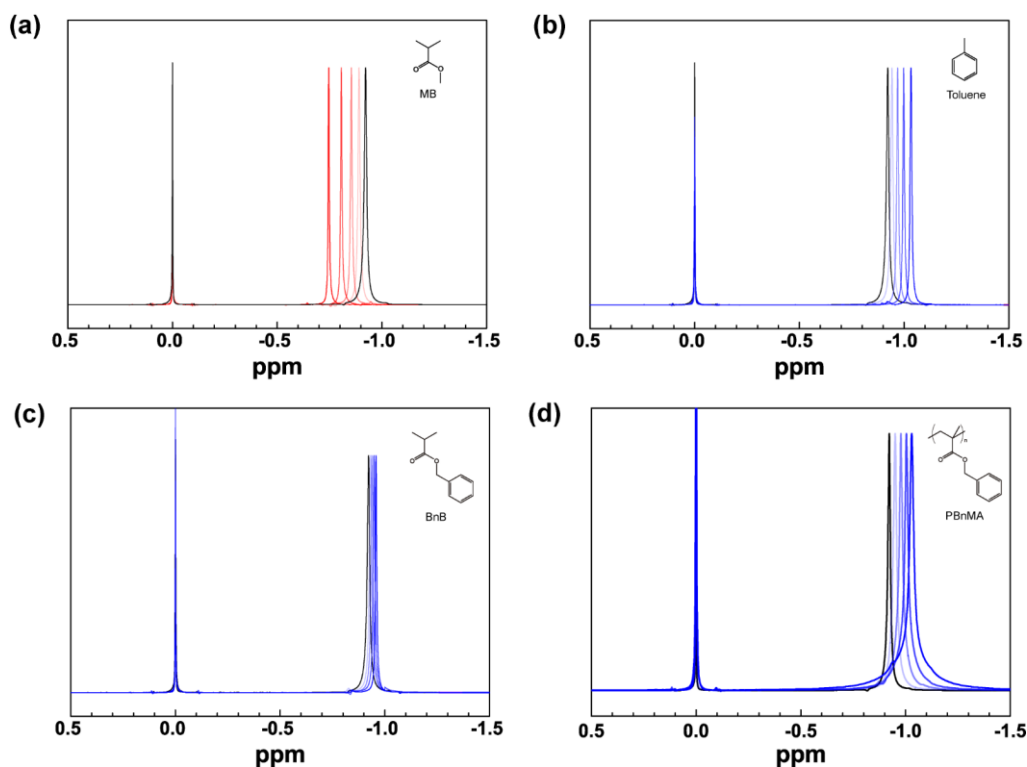
**Figure 3-14.** Atom-atom pair correlation function,  $g^{\text{MD}}_{\text{atom-atom}}(r)$  for  $\text{Li}^+$ -benzene (left) and  $\text{Li}^+$ -O (BnB) (right) in  $\text{BnB}_{0.5}/[\text{Li}(\text{G4})][\text{TFSA}]_{0.5}$  solution.

### 3.3.2. $^7\text{Li}$ -NMR による構造評価

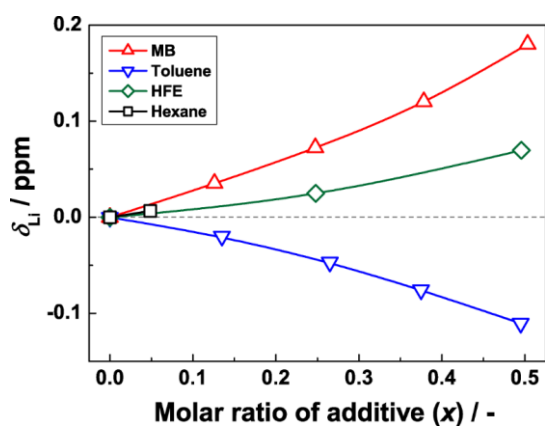
3.1. 緒言にて述べた推論及び3.3.1のシミュレーション結果からPBnMA側鎖芳香環と $\text{Li}^+$ 間に垂直な配位があるという説が有力である。そこで $^7\text{Li}$ -NMRを用いることでこの構造を証明しようと試みた。SILとの複合化にはまず、主鎖ユニットのモデル化合物であるMB、側鎖のモデル化合物であるtolueneを使用した。

各種モデル化合物/SIL溶液中の錯体の安定性はPGSE-NMRにより事前に調査を行い、 $D_{\text{glyme}}/D_{\text{lithium}} \cong 1$ であることから安定に存在していることが確かめられている。(Figure S3-4)過去の報告からtolueneやdiethyl carbonate、hydrofluoroethersといった低極性の溶媒と混合した場合、 $[\text{Li}^+] < 1 \text{ mol dm}^{-3}$ においてもグライムは $\text{Li}^+$ に選択的に配位しており、錯体構造を維持していることが分かっている。逆にpropylene carbonateや水のような極性の高い溶媒と混合すると錯体は崩壊する。<sup>16</sup>今回用いたモデル化合物は比較的誘電率であり、PGSE-NMRの結果を裏付けている。 $(\epsilon_r, \text{toluene} = 2.4, \epsilon_r, \text{MnB} = 5.6, \text{methyl } n\text{-butyrate: MnB})^{17}$

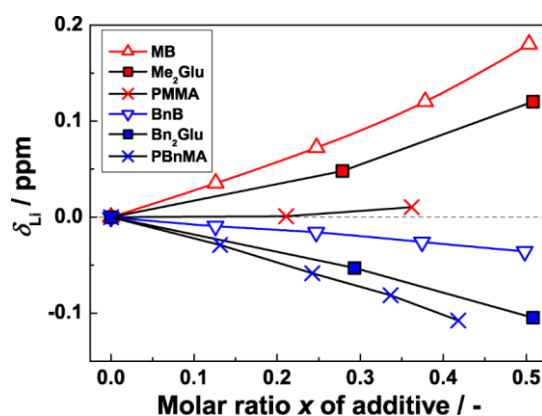
Figure 3-15に各種溶液の $^7\text{Li}$ -NMRの結果を示す。ニートの $[\text{Li}(\text{G4})][\text{TFSA}]$ 中の $\text{Li}^+$ のピークは $\delta = -0.92$ に現れた。MBの濃度を増加させていくと $\text{Li}^+$ のピークは低磁場側へとシフトした。Raman分光測定より、エステルと $\text{Li}^+$ が溶媒和としているピークが観測されている。また $740 \text{ cm}^{-1}$ 付近のS-N stretching mode由来のピークが低波数側(カチオンとアニオンの距離が広がる方向)へと顕著にシフトしている。(Figure S3-5)これらの実験事実から、 $\text{Li}^+$ と $[\text{TFSA}]$ の距離が遠くなったことにより、 $\text{Li}^+$ 上の電子密度が低下し、低磁場シフトを生じたと考えられる。一方でtolueneの濃度を増加させていくと、ピークは高磁場側へとシフトする結果が得られた。これは環電流効果によるものであり、芳香環の電子雲の真上に $\text{Li}^+$ が相互作用したためであると考えられる。<sup>6,8,18</sup>(側面に来ると低磁場へとシフトする。)またその他の低誘電率溶媒(HFE、hexane)を添加した溶液も同様に $\text{Li}^+$ のピークは低磁場側へとシフトする結果が得られている。 $(\epsilon_r, \text{HFE} = 6.2, \epsilon_r, \text{hexane} = 1.9)$ (Figure 3-16)したがって「芳香環に対して $\text{Li}^+$ が垂直に相互作用していれば高磁場側へ、それ以外であれば低磁場側へ $\text{Li}^+$ のピークがシフトする」という評価手法は確かであると言える。



**Figure 3-15.**  $^7\text{Li}$ -NMR spectra of  $\text{Li}^+$  in (a) MB/[Li(G4)][TFSA], (b) Toluene/[Li(G4)][TFSA], (c) BnB/[Li(G4)][TFSA], and (d) PBnMA/[Li(G4)][TFSA] solutions at 30 °C. The samples were measured with double tube where the inner tube contained 1.0 M LiCl/D<sub>2</sub>O solution (reference) and the outer tube is the sample. The molar ratio ( $x$ ) of additives in the solutions of (a)–(c) are 0 (black), 0.125, 0.25, 0.375, and 0.5 (from pale to deep). The concentrations of PBnMA in the solutions (d) are 0 (black), 5, 10, 15, and 20 wt% (from pale to deep).



**Figure 3-16.** Summary of chemical shift of  $\text{Li}^+$  signal in (low polar solvent)/[Li(G4)][TFSA] solutions at 30 °C.



**Figure 3-17.** Summary of chemical shift of  $\text{Li}^+$  signal in each solution at 30 °C. The molar ratio  $x$  of dimer and polymer solution is calculated based on the monomer unit.

Figure 3-15 に示すように同様にモノマーユニットモデル化合物の BnB や PBnMA を [Li(G4)][TFSA] に添加すると Li<sup>+</sup>のピークは高磁場側へとシフトする結果が得られた。(モノマーは二重結合の電子との Li<sup>+</sup>の相互作用に影響が考えられるため、あえてイソブチレート基を主鎖モデルとして用いた。) これは toluene 添加溶液と同様の傾向である。興味深いことに Raman 測定ではどちらの溶液も S-N stretching mode は低波数側にシフトしており、カチオンとアニオンの距離が広がっているはずなのに、である。特に BnB 溶液の測定結果は MB と toluene の平均結果のようにも見えるが、実際に MB<sub>0.25</sub>/toluene<sub>0.25</sub>/[Li(G4)][TFSA]<sub>0.5</sub> 溶液を測定すると Li<sup>+</sup>のピークは低磁場側へとシフトしている為、BnB という化合物由来の特徴的なシフトであるといえる。Figure 3-13 でも示したように、Li<sup>+</sup>が側鎖芳香環とだけではなくエステル基の酸素原子とも相互作用しているためであると考えられる。

Figure 3-17 に単量体モデル化合物 (MB, BnB)、二量体モデル化合物 (Me<sub>2</sub>Glu, Bn<sub>2</sub>Glu)、高分子 (PMMA, PBnMA) を [Li(G4)][TFSA] に添加した際の Li<sup>+</sup>のピークのシフト結果を示す。二量体は単量体よりも低磁場側へとシフトする結果が得られた。Gaussian によって計算されたカルボニル酸素原子上の静電ポテンシャル (Table 3-2) は単量体と二量体とでほとんど変わらず、また 2 分子分であるため立体障害がさほど

影響するわけでもない。特に Bn<sub>2</sub>Glu 溶液では toluene 溶液と非常に近いシフトを示している。ここからユニットが連結されることにより Li<sup>+</sup>を芳香環が上下から挟んだような構造をとり易くなっており、環電流効果が増幅されたことが示唆される。(高分子効果?) さらに高分子になるとより低磁場シフト化が進む。PMMA 溶液は高分子化することにより、主鎖近傍の混雑しているエステル構造へ Li<sup>+</sup>が配位し難くなっていることが伺える。そして PBnMA 溶液は toluene 溶液を超える低磁場シフトを示した。以上より PBnMA の側鎖芳香環と Li<sup>+</sup>が垂直に相互作用していることが証明された。[Li(G3)][TFSA] 溶液に関しても同様の調査行っており、同様に高磁場側へとシフトする結果が得られている。(Figure S3-6)

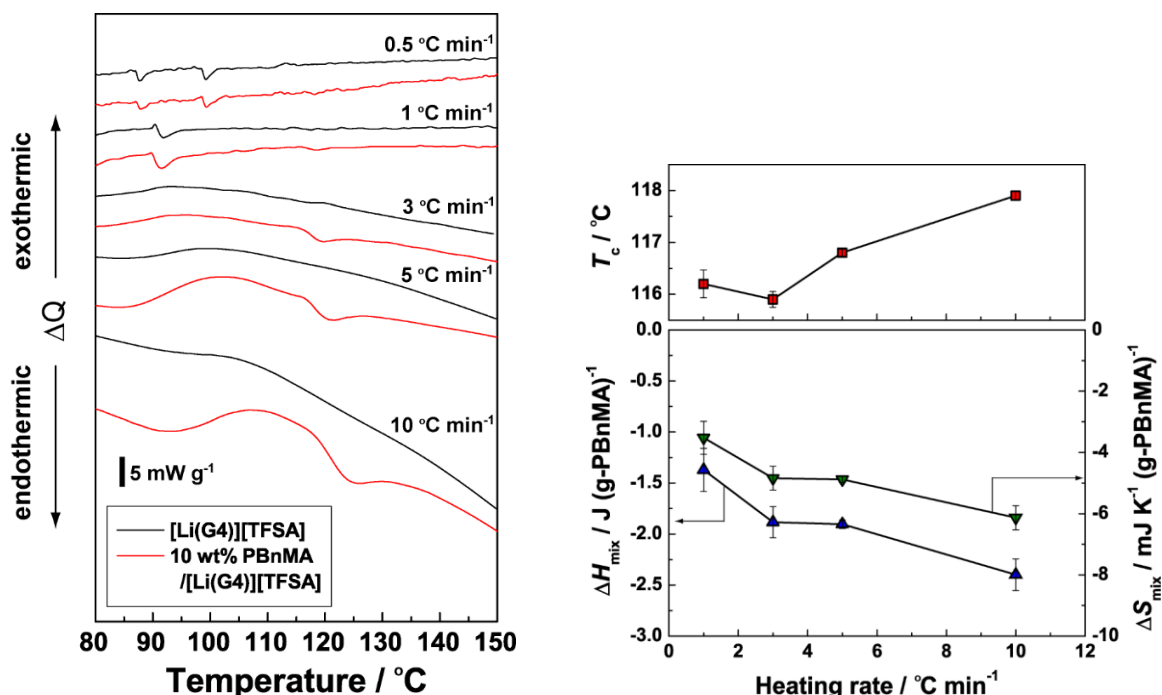
これは 3.3.2. の <sup>7</sup>Li-NMR の結果の傾向とよく一致している。

### 3.3.3. DSC 測定によるエネルギー収支

Figure 3-18 に 10 wt% PBnMA/[Li(G4)][TFSA] の DSC 測定の結果を示す。分子量は 59.0 kDa、昇温速度は 0.5–10 °C の範囲である。1 °C min<sup>-1</sup> 以上の昇温過程において 115–120 °C 付近に LCST の demix 過程に由来すると考えられる吸熱ピークが確認された。したがって  $\Delta H_{\text{mix}}$  及び  $\Delta H_{\text{mix}}$  が共に正であると確認された。この測定装置は熱流束型でありサンプルに出入りする熱量を時間の関数として測定しているため、低速度掃引の測定では SN 比が悪く、またピークがノイズに埋もれてしまう。掃引速度が速くなる程見かけのピーク面積は大きくなるが、転移に遅れが生じ、ピークの温度範囲も広くなる。以上を鑑みて、以降は 5 °C min<sup>-1</sup> の昇温速度で測定した。ちなみに 80–100 °C に見られるピークは Al (Pan の外壁?) と水分子の反応によるものである

Table 3-2. Electrostatic potential of O atom (C=O) on model compound.

	Potential / C
MB	-0.557
Me <sub>2</sub> Glu	-0.556
BnB	-0.541
Bn <sub>2</sub> Glu	-0.564

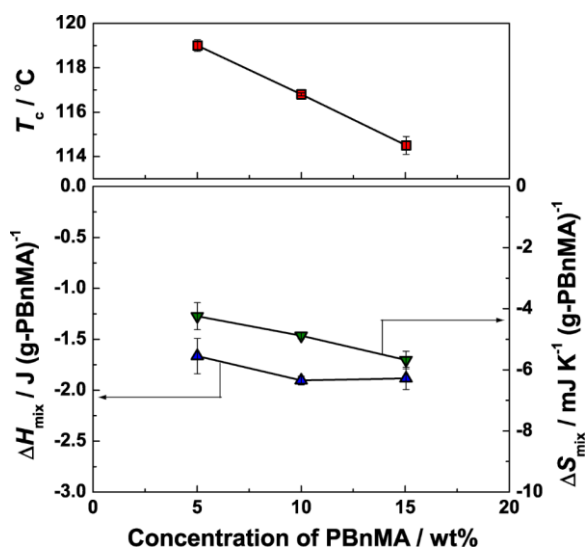


**Figure 3-18.** (left)  $T_c$  and thermodynamic parameters at several heating rates for 10 wt% PBnMA (59.0 kDa)/[Li(G4)][TFSA]. (right)  $T_c$  and thermodynamic parameters.

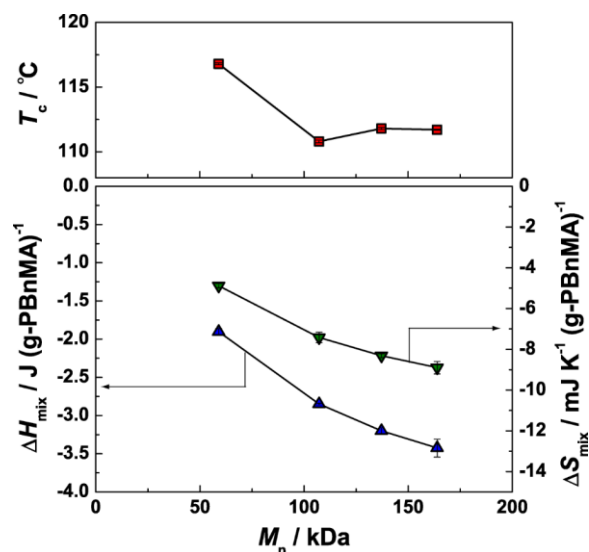
次に高分子の濃度を変化させ、測定を行った。(Figure 3-19) 2章、2.3.1で測定された透過率による  $T_c$  の結果同様、高分子濃度の増加に伴い  $T_c$  は徐々に低下する結果が得られた。しかしながら  $\Delta H_{\text{demix}}$  はほとんど変化していない。これは濃度変化によって  $T_c$  がさほど変化しない為、相分離を生じた際に高分子-rich相と SIL-rich相にほとんど完全に分離している為であると考えられる。したがって今回測定された  $\Delta H_{\text{demix}}$  に-1をかけた値は  $\Delta H_{\text{mix}}$  として取り扱って問題がないといえる。粘度増加による転移の遅れを考慮し、以降は 10 wt%の濃度で測定を行った。

さらに PBnMA の分子量依存性も測定した。(Figure 3-20)  $\Delta H_{\text{mix}}$  は  $M_n$  減少に伴い減少し、20 kDa 以降では測定不可能であった。100 kDa 以上の  $T_c$  は一定であるため、相互作用の温度依存性だけでは議論できない。Flory の格子点モデルから見積もられる混合のエントルピーは分子量に依存しないため、単純に高分子鎖が広がり高分子-溶媒間で自由に相互作用できているわけではないと推測される。おそらく PBnMA/[C<sub>2</sub>mim][TFSA] のシミュレーションでもあるように、高分子側鎖の分子内相互作用との競合が起きているのであろう。詳しくは 3.3. 節の最後に議論する

Table 3-1 と比較すると、PBnMA/[Li(G4)][TFSA] 系の  $T_c$  における  $|\Delta H_{\text{mix}}|$  は PBnMA/[C<sub>2</sub>mim][TFSA] 系の約 1/2、水系の 1/20 程度の値であった。つまり、いままで測定されてきた LCST 系の中でも極めて相互作用が弱い系であると示された。



**Figure 3-19.**  $T_c$  and thermodynamic parameters for PBNMA (59.0 kDa)/[Li(G4)][TFSA] at several concentrations of PBNMA at  $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ .



**Figure 3-20.**  $T_c$  and thermodynamic parameters for 10 wt% PBNMA/[Li(G4)][TFSA] at  $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  with different  $M_n$ .

### 3.3.4. 溶液中の粒子のコンフォメーション

溶存状態にある PBNMA の溶存状態を調査するために、DLS を用いて測定を行った。得られた自己相関関数は Cumulant 法を用いて解析し、分散度は狭く、また角度依存性 ( $G(I)$ と  $q^2$  の関係) は良い線形性を保っていた。

高分子溶液中における高分子の拡散係数 (Diffusion coefficient:  $D$ ) と分子量 (M.W.) を比較することにより、拡散している粒子のコンフォメーションを見積もることができる。詳しくは supporting information にて述べるが、粒子が剛体球、柔軟鎖、剛直鎖の場合それぞれで、 $D$  と M.W.の両対数プロットの傾きは $-0.33$ 、 $-0.5$ 、 $-1$ をとる。例えば Table 3-3 に示すような合成高分子は傾きが $-0.5\sim 1$ の値をとる。今回、M.W.としては、合成した PBNMA の PDI が非常に狭い為、 $M_n$ を採用した。

各温度、各  $M_n$  に対して測定した拡散係数  $D$  を Figure 3-21 に示す。この結果から角温度における  $D$  と  $M_n$  の両対数プロットには良い線形性が見られることが分かる。フィッティングによって求められた傾きを Table 3-4 に示す。 $t < 100^\circ\text{C}$  においては傾きは約 $-0.39\sim 0.44$ の値をとっており、他の高分子溶液系と比較すると、剛体球までとはいかないが若干収縮している結果となった。式 (3-5) から粒子中の高分子密度 $\rho_d$ を求めると、約  $0.2\text{ g cm}^{-3}$  であるから妥当な値である。(  $d_{\text{PBNMA}} = 1.04$  )

$$\rho_d = \frac{M_n/N_A}{\frac{4}{3}\pi R_h^3} \quad (3-5)$$

$N_A$  はアボガドロ定数である。またモノマーユニット 1 つに対してカチオンが最大で 2 つ配位可能な膨潤度である。

**Table 3-3**  $M_n$  dependence of diffusion coefficient.

$D=2.5\times 10^4$ (M.W.) <sup>-0.55</sup>	Poly(styrene) / Benzene <sup>1)</sup>
$D=6.2\times 10^4$ (M.W.) <sup>-0.6</sup>	Poly(isobutylene) / CHCl <sub>3</sub> <sup>2)</sup>
$D=2.8\times 10^4$ (M.W.) <sup>-0.47</sup>	Poly(isobutylene) / Benzene <sup>2)</sup>
$D=2.7\times 10^4$ (M.W.) <sup>-0.61</sup>	Poly(isoprene) / Cyclohexane <sup>3)</sup>
$D=2.0\times 10^4$ (M.W.) <sup>-0.57</sup>	PNIPAm / H <sub>2</sub> O <sup>4)</sup>
$D=(\text{M.W.})^{-0.54}$	PNIPAm / H <sub>2</sub> O <sup>5)</sup>

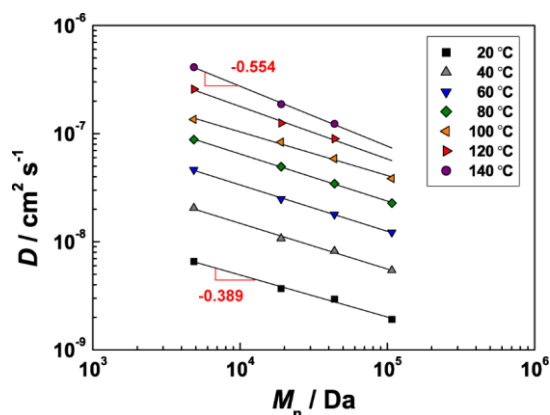


Figure 3-21. Diffusion coefficient of PBNMA in [Li(G4)][TFSA] at 1 wt% at several temperature.

Table 3-4 fitting parameter of Diffusion coefficient of PBNMA in [Li(G4)][TFSA] at 1 wt% at several temperature.

$t / ^\circ\text{C}$	slope
20	-0.389
40	-0.423
60	-0.429
80	-0.435
100	-0.404
120	-0.485
140	-0.554

Figure 3-22 は  $R_h$  を温度に対してプロットした図を示す。興味深いことに低温から 60 °C にかけて粒子は膨潤し、その後収縮していくような挙動をとっている。膨潤していくということは溶質-溶媒間のエントロピーパラメータ  $\psi_1$  が正であることを意味する。DSC の結果から  $T_c$  付近において  $\psi_1 >$  であるため、つまり昇温過程において  $\psi_1$  の正から負への逆転がおきていると考えられる。緒言や DSC の結果からも分かるように IL 中の相互作用パラメータは非常に小さく、このような転移が起こりやすいことが示唆される。また、SIL の構造を制御することにより、例えば UCST、LCST 共存系の発現も可能ではないかと考えられる。

最後に  $M_n > 60$  kDa 以上の高分子は相分離してしまい測定ができなかったが、 $M_n < 40$  kDa のプロットをフィッティングすると、傾きは-0.5 を超える。 $R_h$  は収縮傾向にありしており奇妙な結果である。DSC の結果と併せて 3.3.5 にてより深く議論する。

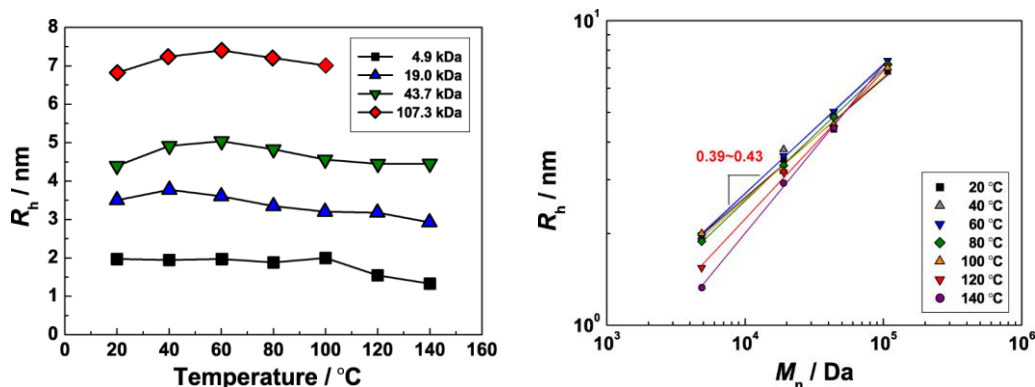


Figure 3-22. (left) Hydrodynamic radii ( $R_h$ s) of PBNMA with several  $M_n$  in [Li(G4)][TFSA] at 1 wt% at several temperatures.  $R_h$ s were calculated by Cumulant method. (right) The relationship between  $M_n$  and  $R_h$ .



### 3.3.5 考察

DSC と DLS によって得られた結果を比較し、議論する。まず前提として DLS より見積もられた  $\rho_p$  より重なりあり濃度 (高分子が希薄溶液におけるコンフォメーションを保ちつつ、完全に系を埋め尽くすことのできる濃度) は約 15 wt% と概算される。(高分子密度は  $d_{\text{PBnMA}}$ 、 $d_{[\text{Li}(\text{G4})][\text{TFSA}]}$  より推算) 従って、DSC 測定の  $c=10$  wt% 下では PBnMA セグメントが十分に SIL を保持した環境と仮定する。

脱溶媒和過程において、 $\Delta H_{\text{mix}}$  が膨潤粒子から全ての SIL が吐き出されたことによるものと仮定すると、

$$|\Delta H_{\text{mix}}| \propto V_{\text{mix}} \quad (3-6)$$

とかける。ここでの  $|\Delta H_{\text{mix}}|$  はユニマー1 個当たりのエネルギー量であり、 $V_{\text{mix}}$  は膨潤粒子の体積である。従って、

$$|\Delta H_{\text{mix}}| \propto (R_h)^3 \propto (M_n^x)^3 \propto M_n^{3x} \quad (3-7)$$

とかけ、 $x$  が **Figure 3-21** の傾き、及び **Figure 3-22** の傾き  $\times -1$  に対応する。**Figure 3-20** の絶対値を  $M_n$ 、 $N_A$  で割り、 $M_n$  と量対数プロットをとると、傾きは 1.586 と算出される。従って  $x=0.530$  となる。つまり  $T_c$  直前は  $\Delta G_{\text{mix}}$  が 0 に近づき不安定な分、高分子セグメントを安定化させようとエントロピー的に広がっているのではないかと感ぜられる。以上をまとめると、中温  $\rightarrow$  (収縮: 傾き 0.4)  $\rightarrow$  高温  $\rightarrow$  (膨潤: 傾き  $> 0.5$ )  $\rightarrow T_c$  という複雑な過程をとっていることが示唆された。

### 3.4. まとめ

PBnMA/[Li(G4)][TFSA]溶液について LCST 挙動発現メカニズムについて評価した。従来から提案されているギブズエネルギーモデルによる $\Delta H_{\text{mix}}$ が $\Delta S_{\text{mix}}$ が負であるということを裏付ける証拠が得られた。

- ①  $^7\text{Li}$ -NMR、HEXTS、MD シミュレーションより、PBnMA 側鎖芳香環に対して  $\text{Li}^+$ が垂直に相互作用するような構造をとっている。
- ② PBnMA 側鎖芳香環だけでなくエステル基とも  $\text{Li}^+$ が相互しているが、BnB 溶液と比較すると高分子溶液中では激減している。
- ③ DSC 測定より $\Delta H_{\text{mix}} < 0$ であり、その絶対値は PBnMA/[C<sub>2</sub>mim][TFSA]系の約 1/2、水系の 1/20 程度の値であった
- ④ 高分子のコンフォメーションは中温→ (収縮: 剛体球~柔軟鎖) → 高温 → (膨潤: 柔軟鎖) →  $T_c$  という過程を経て変化している。

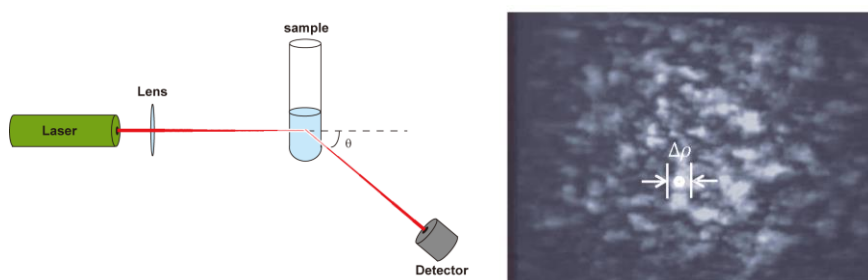
以上のことが実験により示された。

### 3. 5. Supporting information

#### DLS の原理<sup>13-15</sup>

高分子などの微粒子が分散した系では、媒体中で微粒子が均一に分散していると一見溶液が透明に見えることがある。しかし、微粒子は通常分散媒中でブラウン運動をしており、その動きは大きな粒子になると遅くなり、小さな粒子になるほど速くなる。このブラウン運動により透明溶液といえども系中にはマイクロに密度や濃度の揺らぎが存在し不均一になっているので、光を照射すると散乱が起こる。この揺らぎによる入射光の散乱が光散乱であり、光散乱は完全に均一な媒質中では起こらない。媒質中の不均一性により散乱された光は、微粒子の運動に応じて入射光と散乱光の振動数がずれるドップラーシフトが起こる。この振動数変化は媒質中の不均一さ自身が運動し揺らいでいるために広がりをもつ。この入射光振動数に対する散乱光振動数のシフト幅や散乱光強度の変化を解析することで、微粒子の粒径やダイナミクス（運動、緩和時間、拡散係数など）を知ることができる。この手法のことを DLS という。

DLS 測定では、サンプルにレーザー光を照射し、測定対象物のブラウン運動に対応した散乱光の揺らぎを検出している。**(Figure S3-1, left)** 屈折率が均質な液体は、液体を構成している各分子から散乱された光がお互いに打ち消しあうため光を散乱

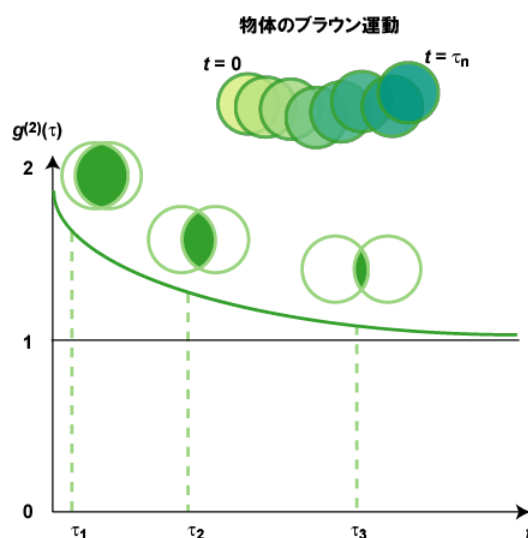


**Figure S3-1.** (left) The schematic drawing of DLS equipment. (right) The Fluctuation of light scattering.

しない。しかし、液体が微粒子の分散系であり、微粒子が分散媒中でブラウン運動をしていると散乱光の波数は粒子の運動に応じて散乱光強度も変化し、DLS の検出面には **Fig. S3-2, right** のようなボイリングと呼ばれるチカチカとした散乱光の揺らぎの干渉像が観測される。検出開口 ( $\ll \Delta\rho$ : スペックルサイズ) における散乱光の時間に対する波数変動および強度変動を解析することで、微粒子のダイナミクスについての情報が得られる。その散乱光強度の時間変化を測定することで自己相関関数を得る。

自己相関関数とはある基準時刻（たとえば  $t = 0$ ）と  $t = \tau_1, \tau_2, \tau_3, \dots$  の間での粒子の重なりあいの度合いを時間の関数として表したものである。**Figure S3-2** に示すように、 $\tau$  が小さい時には粒子はあまり移動していないため散乱強度の変化は小さく、高い相関を示す。しかし、 $\tau$  が大きくなると粒子の位置は不確定になるため、散乱強度もランダムに変化し相関はほとんど見られなくなる。このため得られた自己相関関数は指数関数的な減少関数となる。

散乱強度の揺らぎは、光子相関法により自己相関関数として定量化できる。散乱光は微弱光の検出に優れた光電子増倍管などによって検出される。微弱な光は光子パルスとして測定され、相関計により光子パルス信号から散乱光の自己相関関数が計算される。相関計では入力された光パルスを計測し、一定の時間間隔  $\tau$  で積算し、平均をとる。この操作を測

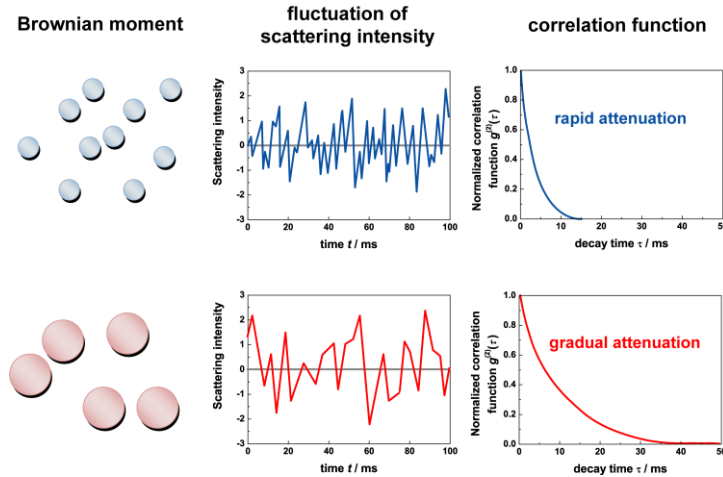


**Figure S3-2.** Conceptual diagram of auto-correlation function.

定時間内で何度も繰り返すことで散乱光強度の時間相関関数  $g^{(2)}(\tau)$  が得られる。自己相関関数は任意の時間  $t$  における散乱光強度  $I(t)$  を基準として  $\tau$  時間後の散乱強度  $I(t + \tau)$  についての相関を次のように表す。

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle I(t) \cdot I(t + \tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} \quad (\text{S3-1})$$

ここで、 $\langle \rangle$  は「ある時点で系に対して平均を取る」ことであるアンサンブル平均を表す。観測された散乱光強度の時間的な揺らぎは、**Figure S3-3** のように粒子系により変動する様子が異なる。



**Figure S3-3.** The model for the relation of Brownian motion, fluctuation of scattering intensity and correlation function.

つまり、小さな粒子の場合は減衰が速い自己相関関数が、大きな粒子の場合は減衰が遅い自己相関関数が得られる。DLS 測定において、実験から得られるのは時間についての散乱強度の 2 次の相関関数  $g^{(2)}(\tau)$  である。 $g^{(2)}(\tau)$  は光電場の 1 次の相関関数  $g^{(1)}(\tau)$  と次のような関係にある。

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + \beta |g^{(1)}(\tau)|^2 \quad (\text{S3-2})$$

ここで、 $\beta (0 < \beta < 1)$  は装置や測定条件により決まる定数である。(S3-2) 式は Siegert の関係式と呼ばれる散乱光電場と光散乱強度のそれぞれの相関関係を結びつける式である。

$g^{(1)}(\tau)$  は、単分散粒子が分散した希薄溶液の場合には

$$g^{(1)}(\tau) = \exp(-\Gamma\tau) \quad (\text{S3-3})$$

となる。 $\Gamma$  は散乱体の減衰定数（緩和速度）であり、

$$\Gamma = Dq^2 \quad (\text{S3-4})$$

である。ここで、 $D$  は散乱体の拡散係数、 $q$  は散乱ベクトルである。 $q$  は真空中での光源の波長  $\lambda_0$ 、溶媒の屈折率  $n_0$ 、散乱角  $\theta$  を用いて

$$|q| = 4\pi \frac{n_0}{\lambda_0} \sin \frac{\theta}{2} \quad (\text{S3-5})$$

と表される。 $D$  には濃度依存性があり、濃度ゼロ極限での拡散係数  $D_0$  に外挿することにより、Stokes-Einstein の式で表現される分散体の流体力学的半径  $R_h$  に関係づけられ、

$$R_h = \frac{k_B T}{6\pi\eta D_0} \quad (\text{S3-6})$$

となる。ここで、 $T$ は測定温度、 $\eta$ は溶媒の粘度である。このとき注意として Stokes-Einstein 式では散乱体は剛体球であると仮定していることに留意する必要がある。

また、粒径に分布がある場合、 $g^{(1)}(\tau)$ は粒径分布関数  $G(\Gamma)$ を用いて、

$$g^{(1)}(\tau) = \int_0^\infty G(\Gamma) \exp(-\Gamma\tau) d\Gamma \quad (\text{S3-7})$$

となる。

$G(\Gamma)$ が未知の場合、 $\exp(-\Gamma\tau)$ を展開した cumulant 法を用いる。まず、 $g^{(1)}(\tau)$ を  $\Gamma$ についてのモーメント  $\langle \Gamma \rangle$  展開を行うと、

$$g^{(1)}(\tau) = \int_0^\infty G(\Gamma) \exp(-\Gamma\tau) d\Gamma = \int_0^\infty G(\Gamma) \frac{(-\Gamma\tau)^m}{m!} d\Gamma = \sum_{m=0} \frac{\langle \Gamma \rangle^m}{m!} (-\tau)^m \quad (\text{S3-8})$$

となる。ここで  $g^{(1)}(\tau)$ ではなく  $\ln g^{(1)}(\tau)$ に対して cumulant 展開と呼ばれる同様の展開を行うと、

$$\ln g^{(1)}(\tau) = \sum_{m=1} \frac{K_m}{m!} (-\tau)^m \quad (\text{S3-9})$$

となる。ここで、 $K_m$  は  $m$  次の cumulant である。モーメント展開と cumulant 展開の  $\tau$  についての係数比較により以下のような情報が得られる。

$$K_1 = \langle \Gamma \rangle, K_2 = \langle \Gamma^2 \rangle - \langle \Gamma \rangle^2, K_3 = \langle \Gamma^3 \rangle - 3\langle \Gamma \rangle \langle \Gamma^2 \rangle + \langle \Gamma \rangle^3 \quad (\text{S3-10})$$

したがって、cumulant 法を用いると、

$$\text{平均: } \langle \Gamma \rangle = K_1 \quad (\text{S3-11})$$

$$\text{分散: } \langle \Gamma^2 \rangle - \langle \Gamma \rangle^2 = K_2 \quad (\text{S3-12})$$

というように、cumulant 展開の係数で分布情報が簡単に評価できる。具体的には  $\ln g^{(1)}(\tau)$ を  $\tau$  についての多項式でフィッティングし、その係数から  $K_m$ を得る。

$$\ln g^{(1)}(\tau) = -K_1\tau + \frac{1}{2!}K_2\tau^2 - \frac{1}{3!}K_3\tau^3 + \dots \quad (\text{S3-13})$$

この  $K_1$ は粒子 (分子) の平均サイズ、 $K_2$ は粒子 (分子) の分散、 $K_3$ は分子の非対称性を表す。これらの値を用いて  $R_h$ の分布 (多分散指数) を表すこともできる ( $K_2/K_1^2$ )。通常  $K_4$ まで含めてフィッティングすれば  $K_1$ 、 $K_2$ について十分信頼できる結果が得られる。

さらに、溶液中に複数成分の粒子が存在しているときは、下記の式を用いて得られる double exponential 式にフィッティングさせてそれぞれの成分の  $\Gamma$ を求める。

$$g^{(1)}(t) = A_1 \exp(-K_1\tau) + A_2 \exp(-K_2\tau) \quad (\text{S3-14})$$

また、解析法には CONTIN 解析もある。これは、 $g^{(1)}(\tau)$ が  $G(\Gamma)$ のラプラス変換形となっていることを利用し、 $g^{(1)}(\tau)$ を逆ラプラス変換することで粒径分布関数  $G(\Gamma)$ を評価する方法である。CONTIN とはドイツの S. W. Provencher 博士によって考案されたデータ解析プログラムであり、最小の平均自乗残差に対して正則条件と呼ばれる付加条件を課して得られるものである。CONTIN 解析は線形回帰法であり、自己相関関数を解析範囲によって決まる分割区間を指数関数の組み合わせによって表現する方法である。分割区間  $k$  での粒子径  $R_i$  による  $g^{(1)}(\tau)$ は次式で与えられる。

$$g^{(1)}(t) = \sum_i \{A_i \exp(-aDKt_k/2R_i)\} \quad (\text{S3-15})$$

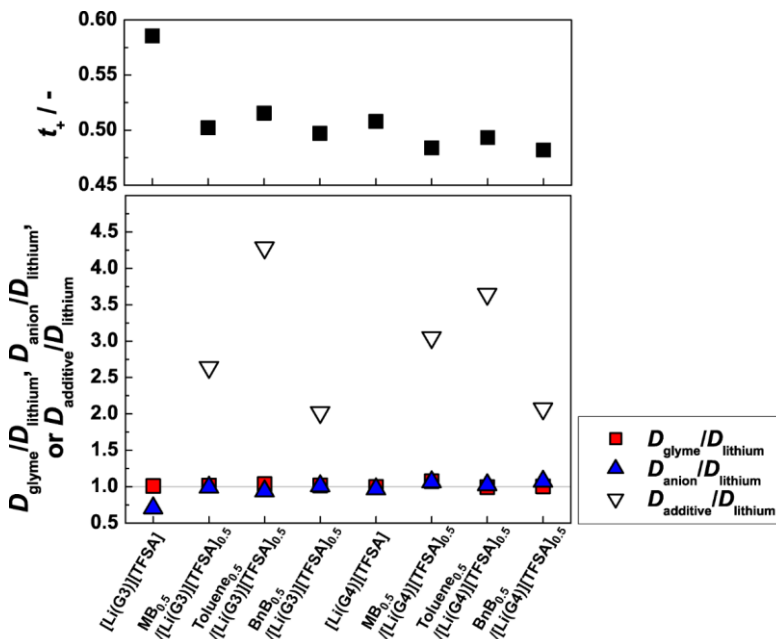
ここで、 $a$  は粘性係数、温度などを含む定数である。計算はすべての分割について行われ、振幅  $A_i$  が次式を最小にするように行われる。

$$\sum_i \{g^{(1)}(t_i)_m - g^{(1)}(\tau)\}^2 \quad (\text{S3-16})$$

ここで、第 1 項は測定値を第 2 項はモデル関数を示している。

### モデル化合物/SIL 溶液の錯体安定性

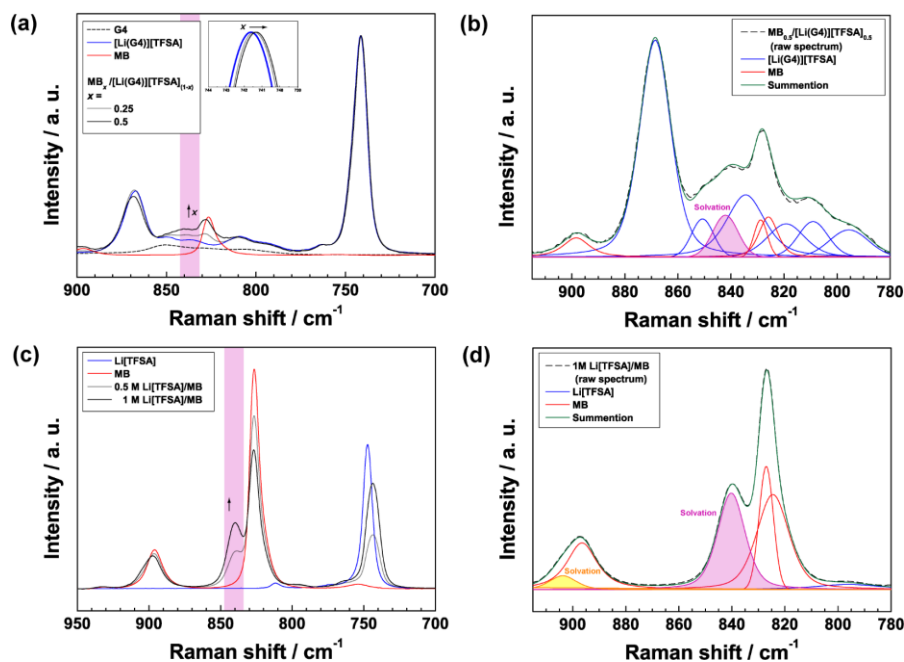
MB, toluene, BnB と SIL の混合溶液の自己拡散係数比の結果を **Figure S3-4** に示す。下付きの添え字はモル比を表し、図中の結果は全て SIL との等モル比混合溶液から得られたものである。測定結果から、 $D_{\text{glyme}}/D_{\text{lithium}} \cong 1$  であり、SIL カチオンの錯体は安定に存在していることが確認された。SIL よりも添加した溶媒分子の方が速く拡散しており、 $\text{toluene} > \text{MB} > \text{BnB}$  の順に拡散係数比が大きい。溶液の粘度、溶媒分子と SIL の相互作用の強さ、分子の大きさが影響していると考えられる。



**Figure S3-4.** Diffusion coefficient data of components in [Li(G3)][TFSA], [Li(G4)][TFSA], and model compound/SIL solutions evaluated by PGSE-NMR technique at 30 °C

### MB-Li<sup>+</sup> の相互作用

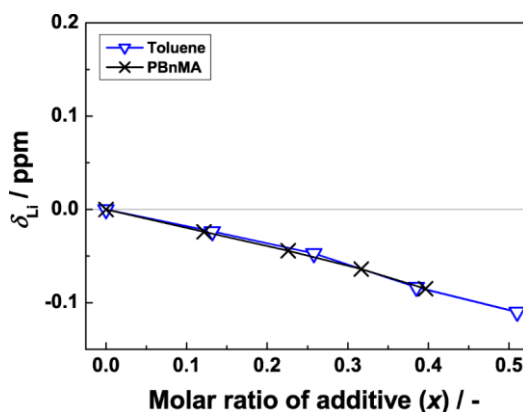
MB/[Li(G4)][TFSA]、Li[TFSA]/MB 溶液のラマン分光測定の結果をそれぞれ **Figure S3-5** (a), (c) に示す。また構成成分についてスペクトルを deconvolution した結果を **Figure S3-5** (b), (d) に示す。両溶液共に、混合を進めていくと 840  $\text{cm}^{-1}$  付近に非構成成分由来のピークが現れる。Gaussian によって得られた結果と比較し、これは 825  $\text{cm}^{-1}$  付近に現れるエステルの C-O-C 伸縮振動が Li<sup>+</sup> との溶媒和によってシフトした bond peak であると考えられる。すなわち、MB のエステル結合と Li<sup>+</sup> が相互作用していると結論づけた。<sup>21</sup>



**Figure S3-5.** Raman spectra of (a) MB/[Li(G4)][TFSA] and (c) Li[TFSA]/MB solutions at several additive concentrations at 30 °C. The spectra of MB<sub>0.5</sub>/[Li(G4)][TFSA]<sub>0.5</sub> and 1 M Li[TFSA]/MB solutions were deconvoluted to [Li(G4)][TFSA], Li[TFSA], MB, and the others. (b), (d)

### [Li(G3)][TFSA] 溶液の <sup>7</sup>Li-NMR 測定結果

Toluene/[Li(G3)][TFSA]、PBnMA/[Li(G3)][TFSA] の <sup>7</sup>Li-NMR 測定による Li<sup>+</sup> のピークシフトを Figure S3-6 に示す。[Li(G4)][TFSA] 溶液同様、toluene の添加によりピークは高磁場側へとシフトした。また PBnMA の添加も同様に高磁場側へのシフトを示し、Li<sup>+</sup> と高分子側鎖芳香環の垂直な相互作用が確認できた。



**Figure S3-6.** The summary of chemical shifts of Li<sup>+</sup> signal in the toluene/[Li(G3)][TFSA] and PBnMA/[Li(G3)][TFSA] solutions at 30 °C. The molar ratio  $x$  of the PBnMA solution is calculated based on the BnMA monomer unit.

### 溶液中の高分子の拡がり と 拡散係数

ある高分子溶液における高分子の拡散係数と、その拡がり  
を考える。大まかな傾向は、高分子がよりコンパクトに畳ま  
ってれば拡散係数は大きくなる（溶液中をより早く拡散  
する）であろうし、同じ分子量でも逆に伸び広がってけれ  
ば、拡散係数は小さくなる（遅い  $D$ ）。

また Stokes-Einstein の式 (S3-6) より  $D \propto R_h$  であり、 $R_h$   
は回転半径 ( $R_g$ ) や根平均二乗両末端間距離 ( $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ ) と比例  
関係にある。

$$\langle r^2 \rangle^{1/2} \propto R_g \propto R_h \quad (\text{S3-17})$$

ここで溶液中における高分子の拡散係数と形態の関係に関  
して考える。

#### 1) 完全な剛体球の場合

溶液中で高分子が完全に剛体球として振舞う場合、この高分子が空間を占める体積 ( $V$ ) は流体力学的半径  
 $R_h$  を用いて以下の式で表され、式 (S3-6) より、

$$V = 4\pi R_h^3 / 3 = \frac{4\pi(k_B T)^3}{(6\pi\eta D_0)^3} \quad (\text{S3-18})$$

とかける。また、この剛体球の体積は分子量に比例する。式 (S3-17)、(S3-18) より、

$$M.W. \propto V \propto D_0^{-3} \quad (\text{S3-19})$$

$$D \propto (M.W.)^{-1/3} \quad (\text{S3-20})$$

よって、 $D$  と  $M.W.$  の両対数プロットを取ると傾きは  $-0.33$  に近い値になる。

#### 2) 柔軟鎖の場合

柔軟鎖(自由連結鎖もしくは自由回転鎖)における末端間二乗平均距離は①式で表される。

$$\langle r^2 \rangle^{1/2} = n^{1/2} b \quad (\text{S3-21})$$

しユニット数  $n$  は分子量と比例関係にあるため、式 (S3-17)、(S3-6) より

$$R_h \propto n^{1/2} \propto (M.W.)^{1/2} \quad (\text{S3-22})$$

$$D \propto R_h^{-1} \propto (M.W.)^{-1/2} \quad (\text{S3-23})$$

よって、 $D$  と  $M.W.$  の両対数プロットを取ると傾きは  $-0.5$  となる。

#### 3) 剛直鎖 (棒状高分子) の場合

仮想的な棒状高分子の  $\langle r^2 \rangle^{1/2}$  は、セグメント長  $b$  と繰り返しユニット数  $n$  の積で表される。

$$\langle r^2 \rangle^{1/2} = \frac{1}{2} n b \quad (\text{S3-24})$$

式 (S3-17)、(S3-6) より

$$D \propto (\langle r^2 \rangle^{1/2})^{-1} \propto n^{-1} \propto (M.W.)^{-1/2} \quad (\text{S3-25})$$

よって、 $D$  と  $M.W.$  の両対数プロットを取ると傾きは  $-1$  となる。

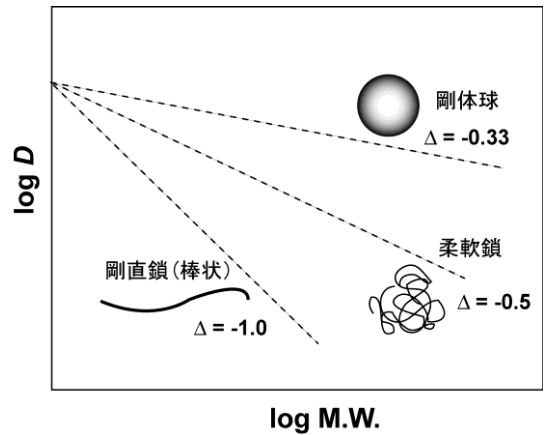


Figure S3-7. Image of the conformation depending on  $D$  and  $M_n$  in polymer solutions.



### 3. 6. 参考文献

- (1) Holbrey, J. D.; Reichert, W. M.; Nieuwenhuyzen, M.; Sheppard, O.; Hardacre, C.; Rogers, R. D. Liquid Clathrate Formation in Ionic Liquid-Aromatic Mixtures. *Chem. Commun.* **2003**, No. 4, 476–477.
- (2) Łachwa, J.; Bento, I.; Duarte, M. T.; Lopes, J. N. C.; Rebelo, L. P. N. Condensed Phase Behaviour of Ionic Liquid–benzene Mixtures: Congruent Melting of a [emim][NTf<sub>2</sub>] $\cdot$ C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> Inclusion Crystal. *Chem. Commun.* **2006**, No. 23, 2445–2447.
- (3) Matsugami, M.; Fujii, K.; Ueki, T.; Kitazawa, Y.; Umebayashi, Y.; Watanabe, M.; Shibayama, M. Specific Solvation of Benzyl Methacrylate in 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide Ionic Liquid. *Anal. Sci.* **2013**, *29*, 311–314.
- (4) Fujii, K.; Ueki, T.; Hashimoto, K.; Kobayashi, Y.; Kitazawa, Y.; Hirotsawa, K.; Matsugami, M.; Ohara, K.; Watanabe, M.; Shibayama, M. Microscopic Structure of Solvated Poly(benzyl Methacrylate) in an Imidazolium-Based Ionic Liquid: High-Energy X-Ray Total Scattering and All-Atom MD Simulation Study. *Macromolecules* **2017**, *50*, 4780–4786.
- (5) Ueki, T.; Arai, A. A.; Kodama, K.; Kaino, S.; Takada, N.; Morita, T.; Nishikawa, K.; Watanabe, M. Thermodynamic Study on Phase Transitions of Poly(benzyl Methacrylate) in Ionic Liquid Solvents. *Pure Appl. Chem.* **2009**, *81*, 1829–1841.
- (6) Dougherty, D. A. The Cation- $\pi$  Interaction. *Chem. Rev.* **2012**, *97*, 1303–1324.
- (7) Khanmohammadi, A.; Raissi, H.; Mollania, F.; Hokmabadi, L. Molecular Structure and Bonding Character of Mono and Divalent Metal Cations (Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Be<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, and Ca<sup>2+</sup>) with Substituted Benzene Derivatives: AIM, NBO, and NMR Analyses. *Struct. Chem.* **2014**, *25*, 1327–1342.
- (8) Hassan, A.; Dinadayalane, T. C.; Leszczynski, J. Effect of Ring Annulation on Li<sup>+</sup>-Benzene Interaction: A Computational Study. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *443*, 205–210.
- (9) Kahn, M. G. C.; Banerjee, S.; Wong, S. S. Solubilization of Oxidized Single-Walled Carbon Nanotubes in Organic and. *Nano Lett.* **2002**, *2*, 7–10.
- (10) Gottlieb, H. E.; Kotlyar, V.; Nudelman, A. NMR Chemical Shifts of Common Laboratory Solvents as Trace Impurities In the Course of the Routine Use of NMR as an Aid for Organic Chemistry , a Day-to-Day Problem Is the Identifica- Tion of Signals Deriving from Common Contaminants Literature , but the. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512–7515.
- (11) 小原真司, 鈴谷賢太郎. SPring-8 高エネルギー X 線回折ビームライン BL04B2 におけるランダム系物質の単色高エネルギー X 線回折. 放射光 **2001**, *14*, 365–375.
- (12) Hess, B.; Kutzner, C.; Van Der Spoel, D.; Lindahl, E. GRGMACS 4: Algorithms for Highly Efficient, Load-Balanced, and Scalable Molecular Simulation. *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 435–447.
- (13) 柴山充弘; 佐藤尚弘; 岩井俊昭; 木村康之. 光散乱法の基礎と応用; 講談社, 2014.
- (14) 第24回散乱研究会テキスト; 大塚電子株式会社, 2012.
- (15) 第29回散乱研究会テキスト; 大塚電子株式会社, 2017.
- (16) Ueno, K.; Murai, J.; Ikeda, K.; Tsuzuki, S.; Tsuchiya, M.; Tatara, R.; Mandai, T.; Umebayashi, Y.; Dokko, K.; Watanabe, M. Li<sup>+</sup> Solvation and Ionic Transport in Lithium Solvate Ionic Liquids Diluted by Molecular Solvents. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 15792–15802.

- (17) Richards, R. J.; Torgerson, A.; Berglund, K. A.; Uusi-Penttilä, M. S.; Richards, R. J.; Torgerson, B. A.; Berglund, K. A. Spectroscopically Determined Dielectric Constants for Various Esters. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1994**, *36*, 510–512.
- (18) Khanmohammadi, A.; Raissi, H.; Mollania, F.; Hokmabadi, L. Molecular Structure and Bonding Character of Mono and Divalent Metal Cations ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , and  $\text{Ca}^{2+}$ ) with Substituted Benzene Derivatives: AIM, NBO, and NMR Analyses. *Struct. Chem.* **2014**, *25*, 1327–1342.
- (19) Fujii, K.; Soejima, Y.; Kyosholin, Y.; Fukuda, S.; Kanzaki, R.; Umebayashi, Y.; Yamaguchi, T.; Ishiguro, S. I.; Takamuku, T. Liquid Structure of Room-Temperature Ionic Liquid, 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Bis-(Trifluoromethanesulfonyl) Imide. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 4329–4336.
- (20) Fujii, K.; Kohara, S.; Umebayashi, Y. Relationship between Low-Q Peak and Long-Range Ordering of Ionic Liquids Revealed by High-Energy X-Ray Total Scattering. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 17838–17843.
- (21) Burba, C. M.; Frech, R. Spectroscopic Measurements of Ionic Association in Solutions of  $\text{LiPF}_6$ . *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 15161–15164.



## 4章 イオン種の影響及び PBnMA 類縁体の挙動

### 4.1. 緒言

3章にて LCST 相転移における熱力学パラメータにふれたが、IL 中の値は水系の挙動と比較すると著しく小さい。<sup>1</sup>したがって高分子の構造や IL のカチオン、アニオン種によって  $T_c$  が非常に影響を受けやすい。例えば PBnMA/[C<sub>2</sub>mim][TFSA] の  $T_c$  が 105 °C であるのに対し、高分子側鎖ベンゼン環とエステル結合間の炭素数が 1 つ多い、poly(phnylethyl methacrylate) (PPhEtMA) を用いた PPhEtMA/[C<sub>2</sub>mim][TFSA] の  $T_c$  は 42 °C へと低下する。<sup>2</sup> (Figure 4-1, Table 4-1: 1a, 1g) これはベンゼン環との相互作用がエンタルピー的に低下したためであると中性子散乱法を用いて報告されている。<sup>3</sup> (エントロピー的には差はない。) また電子供与性基である MeO (1e)、電子求引性基である F (1f) を PBnMA の  $m$  位に有する高分子はどちらも  $T_c$  を低下させる傾向にある。エネルギー的に様々推察はできるが未だ確証は得られていない。

さらにイミダゾリウムカチオン上のアルキル鎖を伸長すると  $T_c$  は上昇する。この傾向はポリエーテル/[C<sub>n</sub>mim][TFSA] 溶液でも見られる。<sup>2</sup> これはアルキル側鎖間のスタッキングが IL バルク中に存在しているため、高分子との混合によるエントロピー低下分がさほど大きくないためであると考えられている。<sup>4,5</sup>

カチオン-PBnMA、カチオン-[TFSA]<sup>-</sup> の相互作用は競争的であり、アニオンのルイス塩基性が強くなる程非相溶性になる。<sup>2,6,7</sup> アゾベンゼンのような光異性化する構造を IL に組み込むと、cis-trans という微小な転移だけでも  $T_c$  は変化する。<sup>8</sup>

また、高分子鎖とランダム共重合体化することによっても光異性化制御  $T_c$  をコントロールすることができる。一般に、ランダム共重合体では構成している高分子の物性 (相溶性を含む) が平均化された形で現れる。一方でブロック共重合体中の各セグメントの物性はセグメントを構成する個々の高分子の物性に強く依存する。しかしながら IL 系では隣接する高分子によっても物性が左右される結果が出ている。<sup>9-12</sup>

本性では PBnMA 類縁体/[Li(G4)][TFSA] を始めとし、カチオンの構造変化、アニオンの構造変化、相溶性高分子とのブロック共重合体化をそれぞれ相溶性を比較した。またその因子についてそれぞれ評価した。

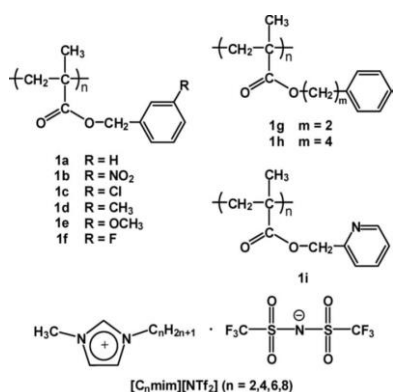


Figure 4-1. Structures of poly(benzyl methacrylate) derivatives and ILs.<sup>2</sup>

Table 4-1. LCST solubility behavior of 3 wt% solutions of polymethacrylates (1a-i) in [C<sub>n</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] (n = 2, 4, 6, 8) from 30 to 250 °C.<sup>2</sup>

	[C <sub>2</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	[C <sub>4</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	[C <sub>6</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	[C <sub>8</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]
1a	105 °C	158 °C	225 °C	soluble
1b	insoluble	insoluble	insoluble	insoluble
1c	insoluble	insoluble	insoluble	insoluble
1d	insoluble	insoluble	insoluble	162 °C
1e	54 °C	130 °C	soluble	soluble
1f	87 °C	168 °C	soluble	soluble
1g	42 °C	118 °C	218 °C	soluble
1h	insoluble	insoluble	144 °C	242 °C
1i	soluble	soluble	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Not determined.

## 4.2. 実験

### 4.2.1. 高分子、モデル化合物の合成

#### Material

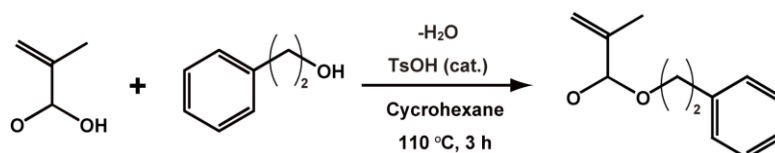
- Acrylic acid: MW = 72.1 g mol<sup>-1</sup>, *d* = 1.05 g mL<sup>-1</sup>, m. p. = 14 °C, b. p. = 141 °C (東京化成)
  - Methacrylic acid: MW = 86.1 g mol<sup>-1</sup>, *d* = 1.02 g mL<sup>-1</sup>, m. p. = 16 °C, b. p. = 197 °C (東京化成)
  - Isobutyric acid: MW = 88.1 g mol<sup>-1</sup>, *d* = 0.95 g mL<sup>-1</sup>, m. p. = -47 °C, b. p. = 154 °C (東京化成)
  - 2-phenyl-1-ethanol (PhEtOH): MW = 122.2 g mol<sup>-1</sup>, *d* = 1.02 g mL<sup>-1</sup>, m. p. = -27 °C, b. p. = 220 °C (東京化成)
  - 3-phenyl-1-propanol (PhPrOH): MW = 136.2 g mol<sup>-1</sup>, *d* = 1.01 g mL<sup>-1</sup>, m. p. < -18 °C, b. p. = 235 °C (東京化成)
  - *m*-fluorobenzyl-1-ethanol (*m*FBnOH): MW = 126.1 g mol<sup>-1</sup>, *d* = 1.16 g mL<sup>-1</sup>, b. p. = 201 °C (Aldrich)
  - *m*-methoxybenzyl-1-ethanol (*m*MeOBnOH): MW = 138.2 g mol<sup>-1</sup>, *d* = 1.11 g mL<sup>-1</sup>, b. p. = 250 °C (東京化成)
  - *m*-methylbenzyl-1-ethanol (*m*MeBnOH): MW = 122.2 g mol<sup>-1</sup>, *d* = 1.02 g mL<sup>-1</sup>, m. p. < -20 °C, b. p. = 216 °C (東京化成)
  - 
  - *p*-methoxyphenol (MEHQ): MW = 124.1 g mol<sup>-1</sup>, m. p. = 172 °C, b. p. = 287 °C (東京化成)
  - Phenotiazine (PT): MW = 199.3 g mol<sup>-1</sup>, *d* = 1.36 g mL<sup>-1</sup>, m. p. = 182 -185 °C, b. p. = 371 °C (和光純薬)
  - Silica gel 60N (particle): (関東化学)
  - 2-phenylethyl isobutyrate (PhEtB): MW = 192.3 g mol<sup>-1</sup>, *d* = 0.99 g mL<sup>-1</sup>, b. p. = 264 °C (東京化成)
- Ar 置換後グローブボックス内に移し、molecular sieves と混合、2 日以上吸湿させた後上澄みを使用した。

その他の試薬、SIL、PBnMA に関しては 2、3 章同様である。

#### モノマーの合成

モノマーである benzyl acrylate (BnA) phenyl ethyl methacrylate (PhEtMA)、phenyl propyl methacrylate (PhPrMA)、*m*-fluorobenzyl methacrylate (*m*FBnMA)、*m*-methoxy benzyl methacrylate (*m*MeOBnMA)、*m*-methyl methacrylate (*m*MBnMA) は 3 章同様 Fischer-ester 合成反応にて作製した。

例として PhEtMA の合成過程を述べる。(Scheme 4-1) ナスフラスコに PhEtOH、methacrylic acid (1.2 eq. based on PhEtOH)、cyclohexane、TsOH · H<sub>2</sub>O (0.015 eq. based on PhEtOH)、重合禁止剤として MEHQ (0.005 eq. based on PhEtOH)、PT (0.005 eq. based on PhEtOH) を加え、ディーンスターク管とジムロート冷却管を取り付け、110 °C のオイルバスで加熱還流した。反応の進行はディーンスターク管に回収した H<sub>2</sub>O の収量から判断した。



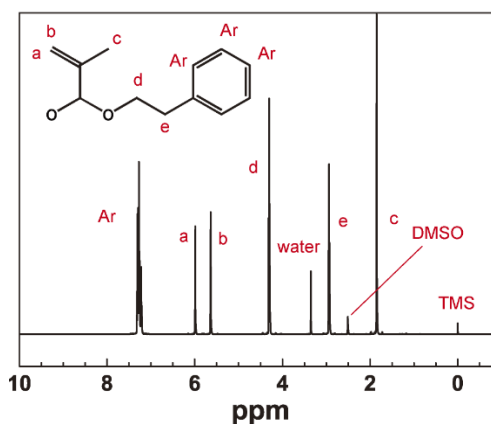
Scheme 4-1. Synthesis of PhEtMA monomer by Fischer esterification reaction.

反応終了後、NaHCO<sub>3</sub> saturated aq. で中和し、生成物を dichloromethane に抽出 (3 回) した。適量の MgHSO<sub>4</sub> と混合し残留水分を除去した後、MgHSO<sub>4</sub> を濾過で除き、エバポレーターで濃縮した。その後 silica gel 及び

hexane : ethyl acetate = 95 : 5 (vol) の混合溶液 (溶離液) を用いたオープンカラムクロマトグラフィーにより分取した。試料は薄層クロマトグラフィー (thin-layer chromatography: TLC) を用いて分画し ( $R_f = 0$  (MEHQ, PT), 0.172 (PhEtOH), 0.463 (PhEtMA)), エバポレーターで濃縮後、室温で真空乾燥することにより目的生成物を得た。

得られた物質の  $^1\text{H-NMR}$  の結果を **Figure 4-2** に示す。

この結果から、出発物質及び酸触媒、重合禁止剤、溶媒<sup>13</sup>が除去されていることを確認した。(TsOH:  $\delta$ (ppm) from TMS in  $\text{DMSO-}d_6 = 2.30$  (s,  $\text{CH}_3\text{-Ar}$ ), 4.83 (s, S-OH), 7.08–7.18 (m, H-Ar: *o*), 7.43–7.53 (m, H-Ar: *m*)) (MEHQ:  $\delta$  (ppm) from TMS in  $\text{DMSO-}d_6 = 3.65$  (s,  $\text{CH}_3\text{-O}$ ), 6.66–6.68 (m, H-Ar: *m*), 6.73–6.75 (m, H-Ar: *o*), 8.91 (s, Ar-OH)) (PT:  $\delta$ (ppm) from TMS in  $\text{DMSO-}d_6 = 6.67\text{--}6.99$  (m, H-Ar), 8.60 (s, NH) さらにイオン化質量分析 (JMS-600、JEOL) により分子イオンピークの  $m/z$  が分子量と一致していることを確認した。今回の高分子合成は禁水性の為、molecular sieves と共にバイアルに入れて冷蔵庫にて保管、2 日以上吸湿させた後上澄みを使用した。



**Figure 4-2.**  $^1\text{H-NMR}$  spectrum in  $\text{DMSO-}d_6$  of PhEtMA.

### モデル化合物の合成

モノマー合成と同様である。重合禁止剤は用いず、isobutyric acid との反応によって得た。Molecular sieves と共にバイアルに入れて冷蔵庫にて保管、2 日以上吸湿させた後上澄みを回収した。さらに Ar 置換後グローブボックス内に移し、再度 molecular sieves と混合、2 日以上吸湿させた後上澄みを使用した。

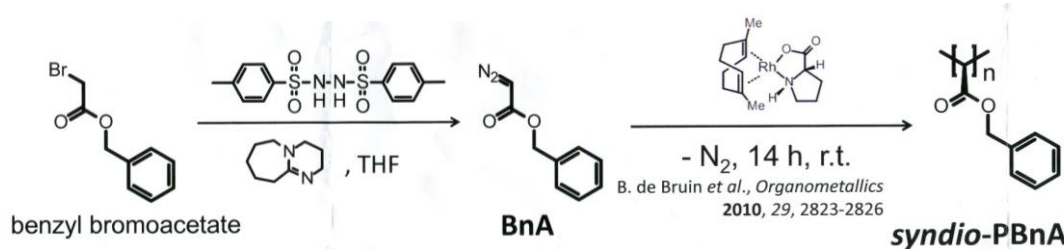
### 高分子の合成

合成は 2 章同様である。 $T_g$  が低い高分子 (polyBnA(PBnA)、polyPhEtMA(PPhEtA)、polyPhPrMA (PPhPrMA)) は再沈殿後、デカンテーション操作により回収した。

また、poly(benzyloxycarbonyl methylene) (*syndio*-PBnA) は東京農工大学 敷中一洋助教授より提供されたものを用いた。合成手順は **Figure 4-3**、分子量、分子量分布は **Table 4-2** に示す通りである。

**Table 4-2.** Molecular weight and PDI of *syndio* PBnA.

$M_n$ / kDa	PDI
118	3.84



**Scheme 4-2.** Synthesis of *syndio*-PBnA.

#### 4.2.2. IL の合成及び調製

##### Material

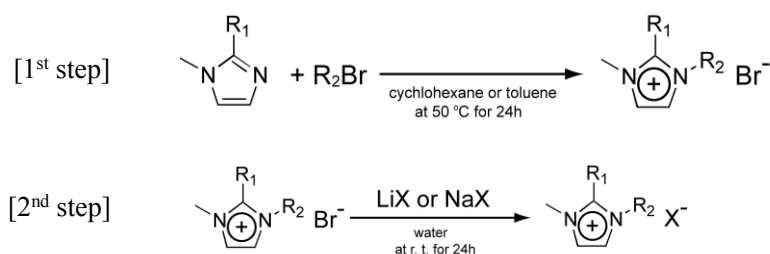
- Methylimidazole: MW = 82.1 g mol<sup>-1</sup>, *d* = 1.04 g mL<sup>-1</sup>, b. p. = 198 °C (東京化成)  
CaH<sub>2</sub>を加えて Ar 雰囲気下、40°C で 1 晩予備乾燥後、減圧蒸留を行い Schlenk 管に回収しドライボックス中、常温で保管した。
- Bromoethane: MW = 109.0 g mol<sup>-1</sup>, *d* = 1.47 g mL<sup>-1</sup>, b. p. = 37–40 °C (東京化成)
- 2-propanol: MW = 60.1 g mol<sup>-1</sup>, *d* = 0.78 g mL<sup>-1</sup>, m. p. = -90 °C, b. p. = 82 °C (和光純薬)
- 0.1 mM silver(I) nitrate aqueous solution (AgNO<sub>3</sub> aq.): (和光純薬)
- Lithium bis(pentafluoroethanesulfonyl)imide (Li[BETI]): MW = 387.1 g mol<sup>-1</sup> (関東化学)  
加熱真空乾燥しグローブボックス内に保管した。
- Lithium perchlorate (LiClO<sub>4</sub>): MW = 106.4 g mol<sup>-1</sup> (Aldrich)  
加熱真空乾燥しグローブボックス内に保管した。

##### 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide ([C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]) の合成

合成は既知の手法を参考に行った。(Scheme 4-3) Ar 雰囲気下で 1-methylimidazole と cyclohexane (1-methylimidazole : cyclohexane = 1 : 1 (vol)) を三ツロフラスコに加え、系を氷浴にて冷却した。ここに、側管付き滴下ロートを用いて bromoethane (1.1 eq.) をゆっくりと滴下し、4 級化反応を行った。0 °C ~ r. t. で 24 h 攪拌し白色固体が得られた。濾過後、2-propanol (良溶媒)/ethyl acetate (貧溶媒) を用いて再結晶を行った (3 回)。回収後、真空乾燥を行った。

得られた [C<sub>2</sub>mim]Br を適量の純水に溶解し、Li[TFSA]水溶液 (1.1 eq.) を三角フラスコ中で混合しメタセシス反応を行った。室温で 24 h 攪拌後、液-液の相分離状態が形成された。下層 (非水相) をデカンテーションにより回収し、dichloromethane で希釈した後に純水で洗浄操作を繰り返した。(洗浄後の水層に硝酸銀水溶液を数滴加えても白濁が生じなくなった後、さらに 2 回) 得られた有機相をエバポレーターにて濃縮し、60 °C で加熱真空乾燥を行い、無色透明の粘性液体を得た。

合成された [C<sub>2</sub>mim][TFSA] はグローブボックス内にて保管した。またキャラクタリゼーションは <sup>1</sup>H-NMR (in DMSO-*d*<sub>6</sub>) により行った。(δ (ppm) from TMS = 1.42 (t, -CH<sub>3</sub>: N-Et), 3.85 (s, -CH<sub>3</sub>: N-Me), 3.85 (q, -CH<sub>2</sub> -: N-Et), 7.68 (t, -CH -: imidazolium, H(5)), 7.77 (t, -CH -: imidazolium, H(4)), 9.10 (s, -CH -: imidazolium, H(2)))



Scheme 4-3 Synthesis procedure of ILs.

### ***[Li(G4)][BETI]*, *[Li(G4)]ClO<sub>4</sub>* の調製**

G4 と Li 塩を等量になるようバイアルに量りとり、60 °C で 24 時間以上攪拌し、無色透明な液体、*[Li(G4)][BETI]*、*[Li(G4)]ClO<sub>4</sub>* を得た。

### **4. 2. 3. 試料溶液の調製**

#### ***PBnMA* 類縁体、モデル化合物*[Li(G4)][TFSA]* 溶液の調製**

2、3 章同様、グローブボックス内にて共溶媒法、あるいは直接混合により作成した。

#### ***PBnMA/[Li(G4)]<sub>(1-x)</sub>[C<sub>2</sub>mim]<sub>x</sub>[TFSA]* の調製**

2 章同様、THF を共溶媒として 10 wt% *PBnMA/[C<sub>2</sub>mim][TFSA]* 溶液を共溶媒法により得た。グローブボックス内にて 10 wt% *PBnMA/[Li(G4)][TFSA]* 溶液と重量比で直接混合することにより *PBnMA/[Li(G4)]<sub>(1-x)</sub>[C<sub>2</sub>mim]<sub>x</sub>[TFSA]* 溶液を調製した。用いた *PBnMA* の  $M_n$  は 59.0 kDa である。

#### ***PBnMA/[Li(G3)<sub>x</sub>(G4)<sub>(1-x)</sub>][TFSA]* の調製**

2 章同様調製された 10 wt% *PBnMA/[Li(G3)][TFSA]* 溶液と 10 wt% *PBnMA/[Li(G4)][TFSA]* 溶液を重量比で直接混合することにより得た。また、*[Li(G3)][TFSA]* の比率が大きい溶液は粘性が高く、直接混合では均一化が困難であった為、dichloromethane を用いて再度共溶媒法にて混合溶液を調製した。

#### ***PBnMA/[Li(G4)][TFSA]<sub>(1-x)</sub>[BETI]<sub>x</sub>*, *PBnMA/[Li(G4)][TFSA]<sub>(1-x)</sub>ClO<sub>4x</sub>* の調製**

2 章同様調製されたグローブボックス内にて共溶媒法を用いて得た。

### **4. 2. 4. 測定**

#### ***DSC* 測定**

3 章同様、サンプル作製、測定した。3 章の結果を基に高分子濃度は 10 wt%、測定温度は 5 °C min<sup>-1</sup>、0 から 200 °C の範囲で昇温過程のみで行った。100 °C 以下に  $T_g$  を示す溶液の測定には Ag 製のセルを用いた。

#### **<sup>7</sup>Li-NMR 測定**

3 章同様、JEOL-AL 400 NMR を用い測定した。

#### **動的光散乱 (Dynamic light scattering: DLS) 測定<sup>14-16</sup>**

3 章同様に測定した。

#### **屈折率測定**

3 章同様に測定した。

#### **粘度測定**

DLS 解析に必要な IL の粘度は静的粘弾性法を用いて測定した。測定原理は supporting information にて述べる。装置はレオメーター Physica MCR301 (Anton Paar)、測定治具として直径 50 mm のコンプレートを用いた。温



度調節にはフード (H-PTD200) 付のペルチェ型温度制御システムを使用した。温度範囲は 0–160 °C ([C<sub>2</sub>mim][TFSA])、0–100 °C (SIL) とし、15 分の温度安定待ちの後、0.1 s<sup>-1</sup> で 2 分間の一定剪断、対数間隔で 0.1–1000 s<sup>-1</sup> の剪断を順に印加した

### 4.3. 結果・考察

#### 4.3.1. PBnMA 類縁体/[Li(G4)][TFSA] の相溶性

Table 4-3 に PBnMA 類縁体/SIL の相溶性をまとめた。まず、メタクリレート骨格のメチル基が H となっている PBnA は [Li(G4)][TFSA] に対して完全に相溶する結果となった。メチル基による立体障害が取り払われることで主鎖の炭素結合の回転抑制が軽減され、高分子の運動性が上がった為と考えられる。このような主鎖骨格の影響は [C<sub>2</sub>mim][TFSA] 溶液でも見られ、PBnA ( $T_c = 130\text{ }^\circ\text{C}$ ) > PBnMA ( $T_c = 105\text{ }^\circ\text{C}$ ) であった。この 2 者の差は約 20  $^\circ\text{C}$  であるのに対し、[Li(G4)][TFSA] 中では 200  $^\circ\text{C}$  まで完全に相溶してしまうと構造による影響が大きい。また同様に、poly(butyl methacrylate) (PBuMA) も [C<sub>2.4</sub>mim][TFSA] 中で LCST を示す<sup>12,17</sup>が、poly(butyl methacrylate) (PBuMA) も [C<sub>2.4</sub>mim][TFSA] 中で LCST を示すが poly(butyl acrylate) (PBuA) は完全相溶系である。

次に syndio PBnA について調査を行った。この高分子は主鎖の炭素全てにエステル側鎖が付加されている高分子である。<sup>18</sup> Figure 4-5 に X 線散乱によって得られた syndio poly(methoxycarbonyl methylene) (syndio-PMA) の構造を示すが、主鎖は非常に剛直な構造をとっている。<sup>19,20</sup> 今度は高分子鎖の運動が低下することで SIL に対して非相溶となる結果に至った。

ベンゼン環とエステル結合の伸長は相溶性を上げる効果となった。[C<sub>2</sub>mim][TFSA] 系では  $T_c$  が低下する<sup>6,21</sup>ため、逆の傾向である。[C<sub>2</sub>mim][TFSA] 系では側鎖ベンゼン環との相互作用が主と考えられているため、このベンゼン環の電子密度と相関があるが、SIL 系では、エステル骨格とも相互作用しているため、①エステルの電子密度の上昇、②側鎖の組み合わせの緩和が高分子側鎖-カチオン間の相互作用増加に効いていると予測される。Figure 4-6 にモデル化合物/SIL 溶液の <sup>7</sup>Li-NMR の結果を示すが、BnB 溶液に対して PhEtB 溶液のピークは低磁場側へとシフトしている。 $\alpha$  はそれほど変わらない為、[Li(G4)]<sup>+</sup>-[TFSA]<sup>-</sup>間の距離がほとんど変わらないと仮定すると、このシフトは Li<sup>+</sup>がエステル構造に近づくことによってベンゼン環の中心上からずれ、逆向きの環電流効果の影響を受けた為と考えられる。エステル構造からベンゼン環の距離がより遠い PhPrB 溶液は BnB 溶液とピーク位置がほとんど変わらないことがこの節をより保障している。

電子求引性の F を導入した場合、これも完全相溶系となった。Fluorobenzene 上の電子密度は F に偏っているが、ベンゼン環上の電子密度がマイナスになるわけではない。<sup>22</sup> また、<sup>7</sup>Li-NMR の測定結果より、BnB 溶液と

Table 4-3. Solubility of PBnMA derivatives in [Li(G4)][TFSA].

Polymer	Solubility
PBnA	soluble
Syndio PBnA	insoluble
PPhEtMA	LCST (140 $^\circ\text{C}$ )
PPhPrMA	soluble
PmFBnMA	soluble
PmMeOBnMA	LCST (97 $^\circ\text{C}$ )
PmMeBnMA	insoluble

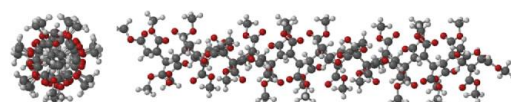


Figure 4-5. Helical conformation elucidated for PMA polymer (36-mer) backbone in top view (left) and side view (right).<sup>19</sup>

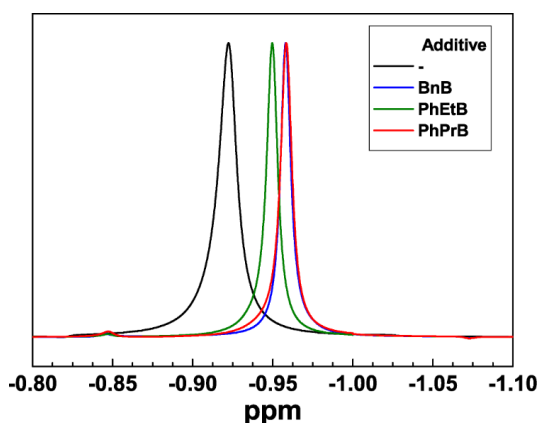
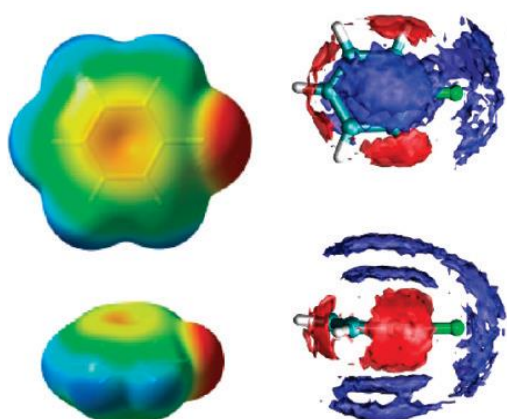


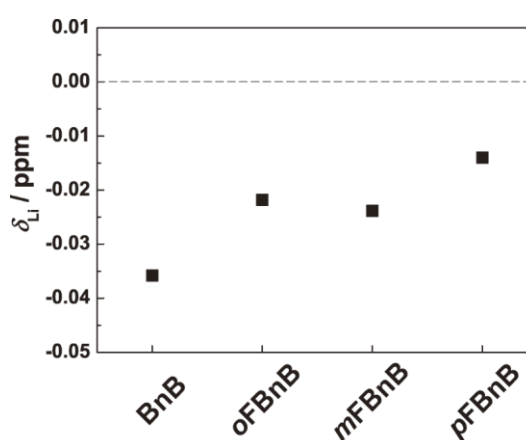
Figure 4-6. <sup>7</sup>Li-NMR spectra of Li<sup>+</sup> in additive<sub>0.5</sub>/[Li(G4)][TFSA]<sub>0.5</sub> solutions.

比較すると F が結合した化合物の溶液中の  $\text{Li}^+$  ピークは低磁場側へシフトしてしまっているが、まだニートの  $[\text{Li}(\text{G4})][\text{TFSA}]$  溶液と比較すると高磁場寄りである。ベンゼン環及びエステルとの相互作用は弱まるが、その分、構造形成性も悪くなった為、エントロピー的に相溶性が高くなったと考えられる。逆に  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{TFSA}]$  系では  $T_c$  が低下するが、東京大学柴山研究室 廣澤らによって F 上に imidazolium 上の 2 位のプロトンが局在化している結果が MD シミュレーションや HEXTS の結果から出ており(未報告)、これがエンタルピー、エントロピーの効果に効いていると考えられる。今後の続報告を期待したい。

電子供与性基の MeO や Me を付加すると今度は相溶性が低下する結果となった。 $\pi$  電子上の電子密度が上がったことにより、構造形成性が上がったと考えられるが確証はない。(エントロピー的效果)



**Figure 4-7.** (left) Electrostatic charge distribution around fluorobenzene, with dipole moments. (right) Spatial distribution functions of 2-H atom of  $[\text{C}_2\text{mim}]^+$  (red) and O atom of  $[\text{TFSA}]^-$  around fluorobenzene in mixtures containing a mole fraction of 0.75 in ionic liquid.<sup>22</sup>

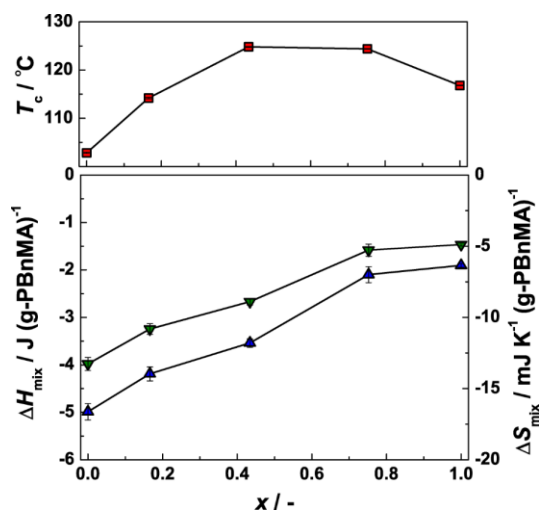


**Figure 4-8.**  ${}^7\text{Li}$ -NMR peak shift of  $\text{Li}^+$  in additive<sub>0.5</sub>/ $[\text{Li}(\text{G4})][\text{TFSA}]_{0.5}$  solutions.

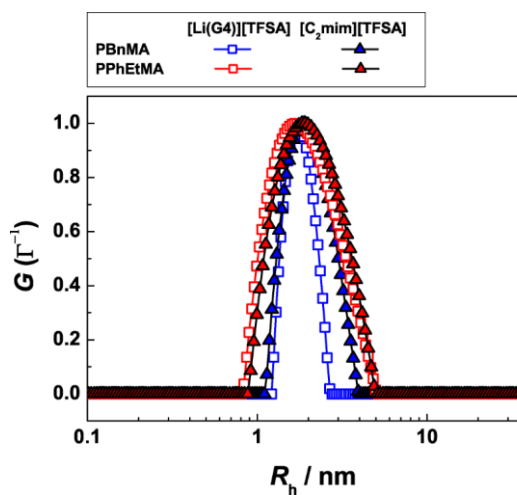
### 4.3.2. カチオンの効果

まず、 $[\text{Li}(\text{G3})][\text{TFSA}]$  と  $[\text{Li}(\text{G4})][\text{TFSA}]$  溶液の比較を行った。DSC の測定結果よりそれぞれの溶液の  $\Delta H_{\text{mix}}$  は  $-3.25$ 、 $-1.90 \text{ J (g-PBnMA)}^{-1}$  であり G3 系は 1.71 倍であった。また  $\Delta S_{\text{mix}}$  は  $-7.73$ 、 $-4.88 \text{ mJ K}^{-1} (\text{g-PBnMA})^{-1}$  であり G3 系は 1.58 倍であった。この結果から  $[\text{Li}(\text{G3})][\text{TFSA}]$  溶液の方が相溶性が高い理由はエンタルピー的に相互作用が高くなっている為であると証明された。また、G4 系でも、等モル比ではなく、Li 塩のモル比があがるにつれて  $T_c$  は高くなる為、妥当であろう。

次に PBnMA が同様に LCST を示す  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{TFSA}]$  溶液との比較を行った。まず、**Figure 4-9** から分かるように、 $[\text{C}_2\text{mim}]$  系は  $[\text{Li}(\text{G4})]$  系の約 2 倍の  $|\Delta H_{\text{mix}}|$  を示す。また、**Figure 4-10** に DLS 測定による  $R_h$  の結果を示すが、 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{TFSA}]$  溶液中の方が膨潤している結果が得られ、DSC の結果と矛盾しない。さらに混合系において  $T_c$  は上に凸の曲線となった。しかし、 $\Delta H_{\text{mix}}$  は線形的に変化しており、高分子と相互作用しているカチオン種は常に交換していると考えられる。したがって最大値をとるような  $T_c$  の変化はイオン種が増えることによるエントロピー的な効果と考えられる。 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{TFSA}]$  と  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{TFSA}]$  溶液の混合では  $T_c$  は濃度に対して線形的に変化する。この違いは、相互作用の形態が  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{TFSA}]$  系と  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{TFSA}]$  系でほとんど変わらないのに対し、 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{TFSA}]$  系と  $[\text{Li}(\text{G4})][\text{TFSA}]$  系では異なる為であると考えられる。



**Figure 4-9.**  $T_c$  and thermodynamic parameters for 10 wt% PBnMA/[Li(G4)]<sub>(1-x)</sub>[C<sub>2</sub>mim]<sub>x</sub> [TFSA] at 5 °C min<sup>-1</sup>.



**Figure 4-10.** Distribution functions of  $R_h$  for 1wt% polymers in two kind of ILs, analyzed by CONTIN method

#### 4.3.3. アニオンの効果

[TFSA]よりもルイス塩基性の高いClO<sub>4</sub>と混合することにより、 $T_c$ は低下した。これは、PBnMAとアニオンがカチオンを奪い合っている状態にあるが、カチオン-アニオン間のイオン結合が弱まったことにより、PBnMA-カチオン間の相互作用が相対的に低下したためであると考えられる。

また、ルイス塩基性の低い[BETI]塩と混合することによっても $T_c$ は低下した。PBnMA-IL間の相互作用が強まるように一見思われるが、DSC測定を行うと $|\Delta H_{mix}|$ が低下する傾向が得られた。しかしながら、 $R_h$ を測定すると[TFSA]系とはほとんど変わらない。相互作用が弱まった原因として、[BETI]-が疎溶媒的なこと、バルキーなことにより高分子とコンタクトする数が減ったためであると推測される。

#### 4.4. まとめ

PBnMA 類縁体の相溶性及びその因子について考察した。またカチオンやアニオンの構造についても議論、評価した。

- ⑤ 高分子 (主鎖) の柔軟性が相溶性の増減に影響する。
- ⑥ 側鎖ベンゼン環とエステル基間のアルキル鎖の伸長は相溶性増加に寄与し、[C<sub>2</sub>mim][TFSA] 溶液系とは対称的である。
- ⑦ ベンゼン環上の官能基の電子求引性、供与性はそのまま高分子の相溶性に直結する。
- ⑧ [C<sub>2</sub>mim][TFSA] 溶液の相転移と比較するとエネルギーパラメータは約 2 分の 1 と非常に小さく、相溶性に構造変化がより強く反映される。
- ⑨ 高分子-カチオン-アニオン間で競合が起きている。

以上のことが実験により示された。

#### 4.5. 参考文献

- (1) Ueki, T.; Arai, A. A.; Kodama, K.; Kaino, S.; Takada, N.; Morita, T.; Nishikawa, K.; Watanabe, M. Thermodynamic Study on Phase Transitions of Poly(benzyl Methacrylate) in Ionic Liquid Solvents. *Pure Appl. Chem.* **2009**, *81*, 1829–1841.
- (2) Kodama, K.; Tsuda, R.; Niitsuma, K.; Tamura, T.; Ueki, T.; Kokubo, H.; Watanabe, M. Structural Effects of Polyethers and Ionic Liquids in Their Binary Mixtures on Lower Critical Solution Temperature Liquid-Liquid Phase Separation. *Polym. J.* **2011**, *43*, 242–248.
- (3) Hirosawa, K.; Fujii, K.; Ueki, T.; Kitazawa, Y.; Littrell, K. C.; Watanabe, M.; Shibayama, M. SANS Study on the Solvated Structure and Molecular Interactions of a Thermo-Responsive Polymer in a Room Temperature Ionic Liquid. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 17881–17889.
- (4) Canongia Lopes, J. N.; Costa Gomes, M. F.; Pádua, A. A. H. Nonpolar, Polar, and Associating Solutes in Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 16816–16818.
- (5) Canongia Lopes, J. N. A.; Pádua, A. A. H. Nanostructural Organization in Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 3330–3335.
- (6) Ueki, T.; Watanabe, M. Polymers in Ionic Liquids: Dawn of Neoteric Solvents and Innovative Materials. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2012**, *85*, 33–50.
- (7) Ueno, K.; Fukai, T.; Nagatsuka, T.; Yasuda, T.; Watanabe, M. Solubility of Poly(methyl Methacrylate) in Ionic Liquids in Relation to Solvent Parameters. *Langmuir* **2014**, *30*, 3228–3235.
- (8) Wang, C.; Ma, X.; Kitazawa, Y.; Kobayashi, Y.; Zhang, S.; Kokubo, H.; Watanabe, M. From Macromolecular to Small-Molecular Triggers: Facile Method toward Photoinduced LCST Phase Behavior of Thermoresponsive Polymers in Mixed Ionic Liquids Containing an Azobenzene Moiety. *Macromol. Rapid Commun.* **2016**, *37*, 1960–1965.
- (9) Chen, Z.; FitzGerald, P. A.; Kobayashi, Y.; Ueno, K.; Watanabe, M.; Warr, G. G.; Atkin, R. Micelle Structure of Novel Diblock Polyethers in Water and Two Protic Ionic Liquids (EAN and PAN). *Macromolecules* **2015**, *48*, 1843–1851.
- (10) Fujii, K.; Ueki, T.; Hashimoto, K.; Kobayashi, Y.; Kitazawa, Y.; Hirosawa, K.; Matsugami, M.; Ohara, K.; Watanabe, M.; Shibayama, M. Microscopic Structure of Solvated Poly(benzyl Methacrylate) in an Imidazolium-Based Ionic Liquid: High-Energy X-Ray Total Scattering and All-Atom MD Simulation Study. *Macromolecules* **2017**, *50*, 4780–4786.
- (11) Kobayashi, Y.; Kitazawa, Y.; Komori, T.; Ueno, K.; Kokubo, H.; Watanabe, M. Self-Assembly of Polyether Diblock Copolymers in Water and Ionic Liquids. *Macromol. Rapid Commun.* **2016**, *37*, 1207–1211.
- (12) Lee, H. N.; Lodge, T. P. Poly (N-Butyl Methacrylate) in Ionic Liquids with Tunable Lower Critical Solution Temperature (LCST). *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 1971–1977.
- (13) Gottlieb, H. E.; Kotlyar, V.; Nudelman, A. NMR Chemical Shifts of Common Laboratory Solvents as Trace Impurities In the Course of the Routine Use of NMR as an Aid for Organic Chemistry , a Day-to-Day Problem Is the Identifica- Tion of Signals Deriving from Common Contaminants Literature , but the. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512–7515.
- (14) 柴山充弘; 佐藤尚弘; 岩井俊昭; 木村康之. 光散乱法の基礎と応用; 講談社, 2014.

- (15) 第24回散乱研究会テキスト; 大塚電子株式会社, 2012.
- (16) 第29回散乱研究会テキスト; 大塚電子株式会社, 2017.
- (17) Hoarfrost, M. L.; He, Y.; Lodge, T. P. Lower Critical Solution Temperature Phase Behavior of Poly(*n*-Butyl Methacrylate) in Ionic Liquid Mixtures. *Macromolecules* **2013**, *46*, 9464–9472.
- (18) Hetterscheid, D. G. H.; Hendriksen, C.; Dzik, W. I.; Smits, J. M. M.; Van Eck, E. R. H.; Rowan, A. E.; Busico, V.; Vacatello, M.; Van Axel Castelli, V.; Segre, A.; Jellema, E.; Bloemberg, T. G.; De Bruin, B. Rhodium-Mediated Stereoselective Polymerization Of “carbenes.” *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9746–9752.
- (19) Tokita, Masatoshi Shikinaka, K.; Hoshino, T.; Fujii, K.; Milkami, J. M.; Koshimizu, N.; Sakajiri, K.; Kang, S. K.; Watanabe, J.; Shigehara, K. Thermotropic Behavior of Syndiotactic Polymethylenes with Blkyloxycarbonyl Bide Bhains. *Polymer (Guildf)*. **2013**, *54*, 995–998.
- (20) Koshimizu, N.; Aizawa, Y.; Sakajiri, K.; Shikinaka, K.; Shigehara, K.; Kang, S.; Tokita, M. Thermotropic Behavior of Syndiotactic Polymethylenes with  $\omega$ -[4-(Trans-4-Pentylcyclohexyl)phenoxy]alkyloxycarbonyl Side Chains. *Macromolecules* **2015**, *48*, 3653–3661.
- (21) Ueki, T. Stimuli-Responsive Polymers in Ionic Liquids. *Polym. J.* **2014**, *46*, 646–655.
- (22) Shimizu, K.; Gomes, M. F. C.; Padua, A. A. H.; Rebelo, L. P. N.; Lopes, J. N. C. On the Role of the Dipole and Quadrupole Moments of Aromatic Compounds in the Solvation by Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 9894–9900.





## 5章 リチウム二次電池電解質への適用

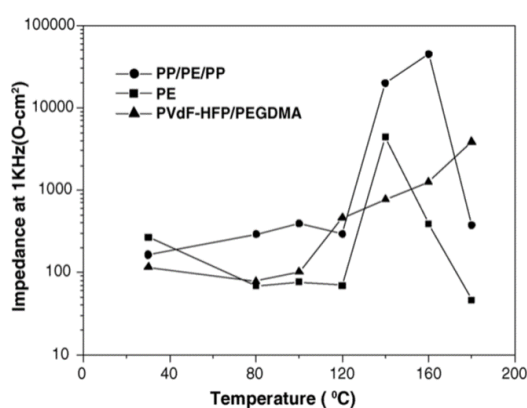
### 5.1. 緒言

一般的な電池内に存在する正極・負極の隔離相の構成で分類すると液体電解質、ゲル SPE、真性 SPE の3つに分類される。液系の電解質を使用する電池では紙、不織布、微多孔膜、ガラスマットなど多種多様な材料が隔離剤 (セパレータ) として使用されている。現在市販されている電池には電解液に可燃性有機溶剤を使用するため、安全に対する種々の配慮がなされている。<sup>1</sup> 何らかの理由で電池温度が上昇・暴走した場合、微多孔フィルムを融解閉塞させて電極間のイオンの流れを遮断 (シャットダウン) し、電池反応を停止させ、電池の安全を保持させる機能がある。これらシャットダウン特性に要求される特性を追記する。

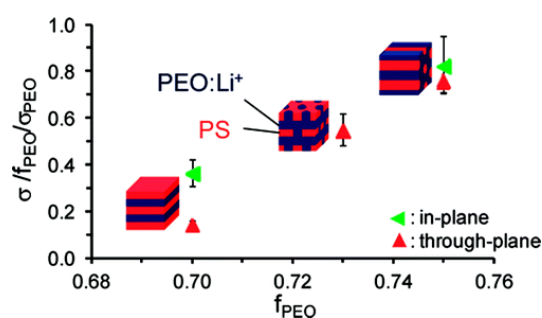
- ① 設定温度で迅速にシャットダウンし、リチウムイオンの流れを遮断できること。
- ② シャットダウンした後も、膜が収縮や被膜して正極と負極が直接短絡するのを防止し、絶縁を維持すること。

熱的な特性としては低シャットダウン温度、高ショート温度、高温高突き刺し強度、低熱収縮率等がある。シャットダウンは、温度が低いことおよび速度が迅速であることが重要である。速度が緩慢あるいは不完全な場合、たとえシャットダウンしても発熱原因となる。セパレータがシャットダウンしても暫く内部温度は上昇するため、破膜温度が高いことは重要である。シャットダウン温度とショート温度の差が大きいほど、より安全性の高いセパレータであり、これを実現するためには技術的に様々な心位がなされている。

このように隔離相の温度応答相転移挙動はシャットダウン特性の機構として広く受け入れられている。セパレータに着目すると、前述の通りポリオレフィン系や PVdF-HFP が 100 °C 付近に持つ融点による細孔の閉塞が広く利用されている。<sup>1,2</sup> (Figure 5-1) 固体電解質としては PEO のように融点を持つ材料をイオン伝導相として用いた場合、固相-液相転移でイオン輸送の活性化エネルギーが大きく異なる為、イオン伝導度が大きく変化する。<sup>3</sup> 自己支持相とイオン伝導相が共存する固体電解質系では Young や Singh らが Li salt/polystyrene-*b*-poly(ethylene oxide) を用いて、そのモルフォロジー及び方向性がイオン伝導度にどのように寄与するか報告し



**Figure 5-1.** Impedance of polyolefin separators (PP/PE/PP and PE) and PVdF-HFP/PEGDMA electrolyte at different temperature. (PP: polypropylene, PE: polyethylene, PEGDMA: poly(ethylene glycol dimethacrylate).<sup>2</sup>

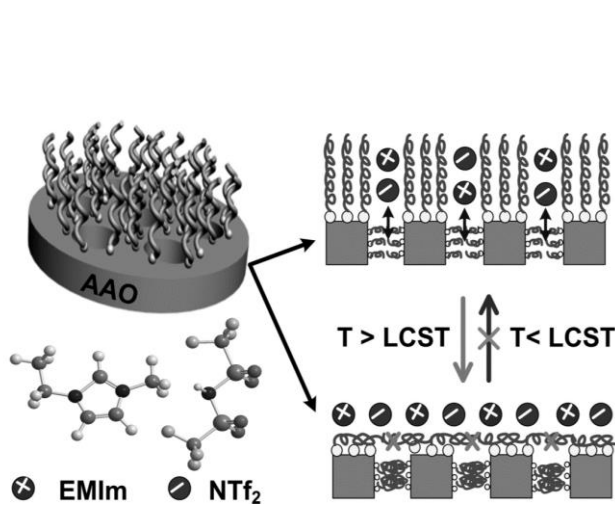


**Figure 5-2.** Ionic conductivity profiles of LiClO<sub>4</sub>-doped PEO and PS-PEO samples at [EO]:[Li] = 24:1.<sup>4</sup>

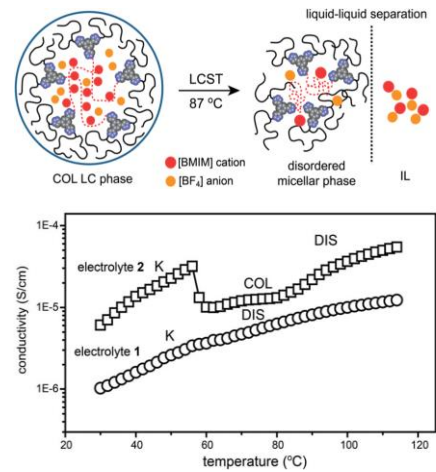
ている。<sup>4,5</sup> 他にも Chen らは集電体と電極間に Ni particle/polyethylene 複合体を塗布し、polyethylene の融解により Ni particle 間のコンタクトを阻害して電気伝導をコントロールするという興味深い研究行っている。<sup>6</sup>

このような流れを受けて、LCST 相転移挙動もシャットダウン機構の候補として数報、報告がある。例えば Zhou らは PBNMA を多孔質アルミナ上に成長させて[C<sub>2</sub>mim][TfSA] と複合化すると、高温域で細孔が凝集した高分子によって閉塞するためイオン伝導を阻害することが可能となると示している。<sup>7</sup> (Figure 5-3) また、PEO/[C<sub>2</sub>mim]BF<sub>4</sub> をイオン伝導相とする液晶の LCST 相転移を利用した報告がある。<sup>8</sup> (Figure 5-4) しかしながらこのような報告は Li<sup>+</sup>のような電気化学反応を生じる塩を含まず、あくまで”イオン液体を利用した”電解質に留まっている。というのも Kelly らが実際に PEO/[C<sub>2</sub>mim]BF<sub>4</sub> に LiBF<sub>4</sub> の添加を試みているが塩溶効果により Li 塩の濃度上昇に伴い T<sub>c</sub>が急激に上昇してしまう為である。<sup>9</sup>

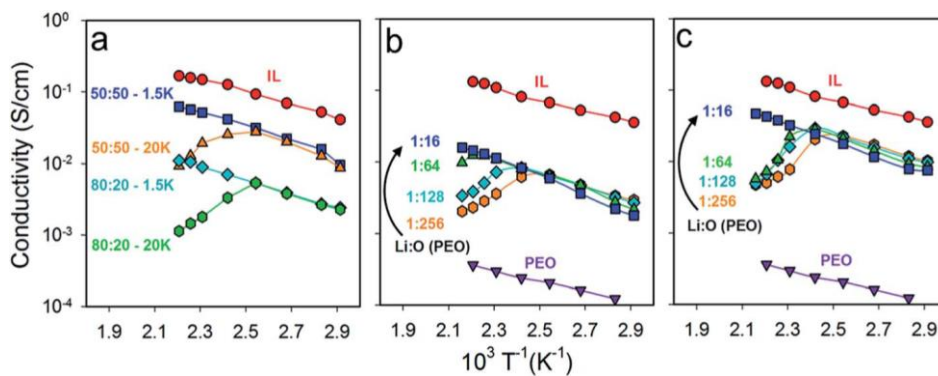
本報告で用いている PBNMA/SIL は Li<sup>+</sup>を予め高濃度で含んだ電解質であるため、リチウム二次電池電解質のシャットダウン特性への適用という面ではより現実的であるといえる。本章では 4 章で報告した知見を基に T<sub>c</sub>を制御し、電解質への適用を試みたので報告する。



**Figure 5-3.** Schematic representation of the phase behavior of 2 at the LCST and ion conductivity data of electrolytes 1 and 2 as a function of temperature.<sup>7</sup>



**Figure 5-4.** Schematic representation of the phase behavior of 2 at the LCST and ion conductivity data of electrolytes 1 and 2 as a function of temperature.<sup>8</sup>



**Figure 5-5.** Schematic representation of the phase behavior of 2 at the LCST and ion conductivity data of electrolytes 1 and 2 as a function of temperature.<sup>9</sup>

## 5.2. 実験

### 5.2.1. 電池作製

現在広く用いられているリチウムイオン二次電池には、正極活物質に lithium cobalt(III) oxide ( $\text{LiCoO}_2$ ) を始めとする遷移金属酸化物のリチウム化合物、負極活物質にはグラファイトのような炭素材料が用いられている。その充放電反応は、放電時にはグラファイトから  $\text{Li}^+$  が電解質中に放出され、電解質中を通してコバルト酸化物の構造内に挿入する。充電時には  $\text{Li}^+$  が正極のコバルト酸化物から脱離して、グラファイトの層間に入るインターカレーション反応が起こる (Figure 5-6)。汎用正極活物質  $\text{LiCoO}_2$  中のコバルトは資源的な制約がある上、高価である。将来のリチウムイオン二次電池の需要を満たすことが困難であると予想され、資源的に豊富で比較的安価なマンガン、ニッケル、鉄などから成る  $\text{LiMn}_2\text{O}$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiFePO}_4$  が有力な代替候補として期待されている。

$\text{Li metal} | [\text{Li}(\text{G4})][\text{TFSA}] | \text{LiCoO}_2$  の酸化反応電位は 4.0 V 付近と高いが、glyme の酸素原子の HOMO エネルギーレベルが低下し酸化安定性が向上しているため SIL は電解液として適用可能である。しかしながらこれはあくまで 30 °C の結果であり、シャットダウン特性の評価において正極活物質として  $\text{LiCoO}_2$  を用いるのは困難であると考えられる。なぜなら高温になることによって錯体の安定性が低下して glyme の酸化安定性が低下する、また、バインダーの酸化安定性も低下するためである。したがって本報告では 3.4 V 付近に酸化還元電位を有する lithium iron phosphate ( $\text{LiFePO}_4$ ) を正極活物質として用いた。

### Material

- $\text{LiFePO}_4$ : LC300 / C5-2 (住友大阪セメント)
- Acetylene black (AB): (電気化学工業)
- Carboxy methyl cellulose (CMC): (CMC2200) (ダイセル)

### コンポジット (シート) 電極作製

コンポジット電極は以下の手順により作成した。まずバインダーとなる CMC を純水に溶解させ、3 wt% CMC aq. とし、2 日以上静置することにより均一溶液を作成した。活物質と導電助剤 (AB) を量り取り、メノウ乳鉢にて全体が均一になるように 20 分混練した。その後、バイアル瓶に移し、3 wt% CMC aq. を所定量添加し、攪拌機 (あわとり練太郎、THINKY) にて攪拌、脱泡し均一スラリーを得た。(攪拌 25 min、脱泡 5 min) スラリーを Al 集電体に適量注ぎ、プリントアプリーケーター (K Control Coater、RK Print Coat Instruments Ltd.) にてギャップ 100  $\mu\text{m}$  で均一に塗布し、送風機付きのオーブンをを用いて 100 °C、24 h 以上乾燥を行った。その後  $\phi=15.95$  mm のポンチにて電極を打ち抜き、電極層の重量・厚みを測定した。42 MPa でプレス後、再度 80 °C、24 h 乾燥し用いた。

コンポジット電極上の活物質量は約 2.1  $\text{mg cm}^{-2}$ 、理論容量 714  $\mu\text{Ah/cell}$  であった。

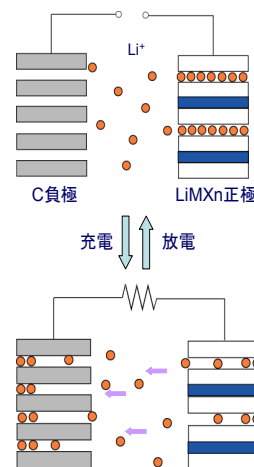


Figure 5-6. Conceptual scheme of lithium ion battery with [ $\text{LiCoO}_2$  | electrolyte | graphite].

### ***PBnMA/Li(G4)[TFSA]<sub>(1-x)</sub>[BETI]<sub>x</sub>* 作製**

2、4 章参照。溶液の相転移のみでシャットダウン特性を可能にしようとするためとある程度高分子濃度が必要となるため、本測定は 15 wt % で行った。

### **電池作製**

アルゴン雰囲気下のグローブボックス中にて、コンポジット電極、試料溶液、セパレータ (GA55、 $\phi=17$  mm、Advantec)、試料溶液、Li 金属 ( $\phi=17$  mm) の順に重ねて 2032 型のコインセルを作製した。(Figure 5-7)

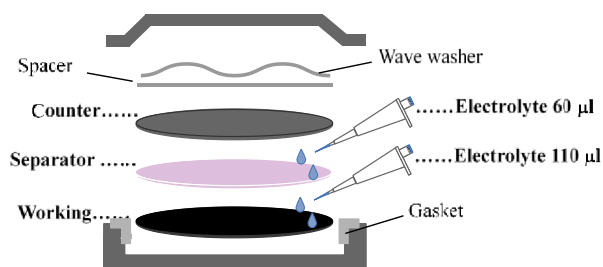


Figure 5-7. The images of coin cell 2032.

### **5.2.2. 測定**

#### **DSC 測定**

3 章参照。

#### **イオン伝導度測定**

2 章参照。

#### **充放電試験**

2 極式コインセル、Princeton Applied Research 社製 EG8/G PAR, VMP2 Multi Potentiostat を用いて測定を行った。OCV で 50 °C、12h 安定待ちした後、定電流充放電試験を行った。電流密度 0.2 C、カットオフ電位 2.5–4.0 V vs. Li/Li<sup>+</sup>とし、測定前に測定温度、OCV で 1h 安定待ちを行ったうえで 60–110 °C の範囲で 3 サイクルずつ、ステップ昇温測定した。

#### **Cyclic voltammetry (CV) 測定**

2 極式コインセル、Princeton Applied Research 社製 EG8/G PAR, VMP2 Multi Potentiostat を用いて測定を行った。OCV で 1h 安定待ちした後、掃引速度 0.1 mV s<sup>-1</sup> で 2.6 V → 3.8 V → 2.6 V と掃引した。30 °C で 3 サイクル測定後、40–100 °C の範囲で 10 °C 間隔、1 サイクルずつステップ昇温測定した。

### 5.3. 結果・考察

#### 5.3.1. [Li(G4)][TFSA]を電解質とした際の温度依存性

高分子溶液の評価に移る前に、Li metal | [Li(G4)][TFSA] | LiFePO<sub>4</sub> が高温領域で充放電可能か調査した。Figure 5-8 に定電流充放電試験の測定結果を示す。60 °C では放電容量 140 mAh g<sup>-1</sup> であり、理論容量 170 mAh g<sup>-1</sup> の 82% と高い値を示した。本報告では高温領域の測定であるため、100 °C においても十分な力学強度を有する CMC を用いた<sup>10</sup>(Figure 5-9) のだが、クーロン効率は 94 % であり、CMC をバインダーとする複合電極を用いた値としては妥当な値であった。<sup>11</sup> さらに昇温すると徐々にクーロン効率は低下し、その後 110 °C で放電容量が発現しなくなった。充放電カーブから Li 金属の短絡に由来するノイズがみられないこと、充電容量が増加していることから SIL あるいはバインダーの酸化分解が影響したと考えられる。

以上より CMC バインダーを使用することで 100 °C まではシャットダウン特性の評価に値する温度域であるといえる。

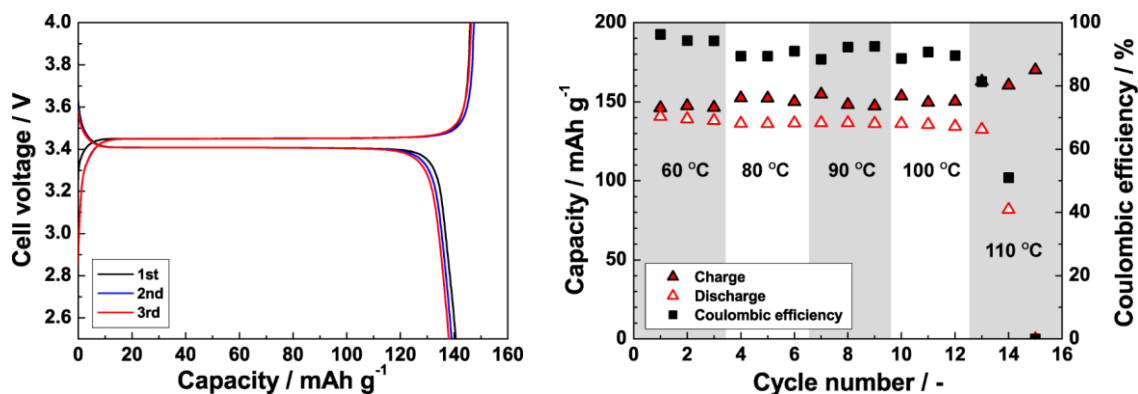


Figure 5-8. Charge/discharge capacity (left) and coulombic efficiency (right) of Li metal | [Li(G4)][TFSA] | LiFePO<sub>4</sub> at several temperatures.

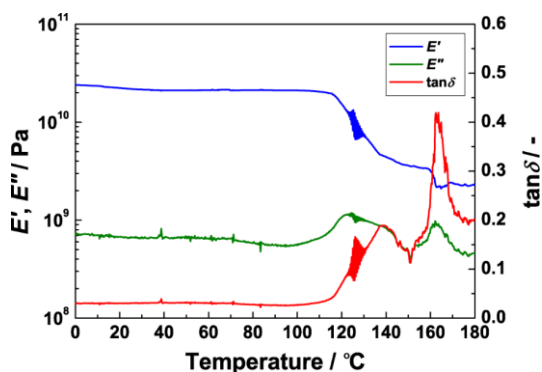


Figure 5-9. Storage modulus (E'), loss modulus (E''), and loss tangent (tan δ) for CMC membrane at 1 Hz. The heating ratio is 1 Hz.

### 5.3.2. PBnMA/[Li(G4)][TFSA]<sub>(1-x)</sub>[BETI]<sub>x</sub> 溶液

まず Table 5-1 に DSC によって測定された 15 wt% PBnMA/[Li(G4)][TFSA]<sub>(1-x)</sub>[BETI]<sub>x</sub> 溶液の  $T_c$  を示す。4 章で述べた様に [BETI]<sup>-</sup> の濃度増加に伴って  $T_c$  が低下している。x = 0.25 以上では室温で非相溶となった。

次にイオン伝導度の測定を行った。Figure 5-10 に [Li(G4)][TFSA]、[Li(G4)][BETI]、15 wt% PBnMA/[Li(G4)][TFSA]<sub>(1-x)</sub>[BETI]<sub>x</sub> の測定結果を示す。[Li(G4)][BETI] は [Li(G4)][TFSA] と比較してアニオンがバルキーであるが故にイオンのキャリア密度が低く、 $\sigma$  が低下する結果となっている。また  $T_m = 23\text{ }^\circ\text{C}$  であることから低温では抵抗が非常に高い。<sup>12</sup> 高分子溶液は  $T < T_c$  において [BETI]<sup>-</sup> の濃度を増加させてもほとんど  $\sigma$  は変化しなかった。そして 2 章同様、 $T_c$  より少し高い温度領域では相転移が生じているにも関わらず VTF 式によるフィッティング線よりも高い  $\sigma$  を示した。さらに高温になると約  $0.5\text{ mS cm}^{-1}$  の低下を示す。これは高分子粒子同士が凝集し始めて、電極上を被覆し、伝導を阻害したためであると考えられる。しかしながら PEO/[C<sub>2</sub>mim]BF<sub>4</sub> 溶液の LCST 相転移における変化<sup>9</sup> と同様にあまり大きい変化とは言えない。

Table 5-1 Thermodynamic properties of various polymer solutions with LCST phase behavior.

x =	Pan	$T_c$ / $^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{mix}}$ / J (g-PBnMA) <sup>-1</sup>	$\Delta S_{\text{mix}}$ / mJ K <sup>-1</sup> (g-PBnMA) <sup>-1</sup>
0	Al	114.5	-2.20	-5.68
0.1	Ag	90.9	-1.49	-4.09
0.2	Ag	76.2	-0.99	-2.84

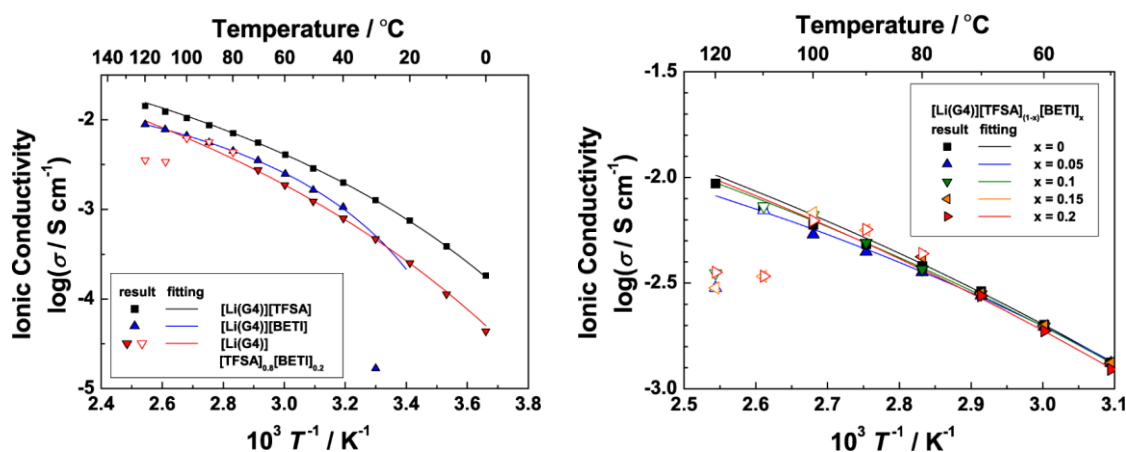
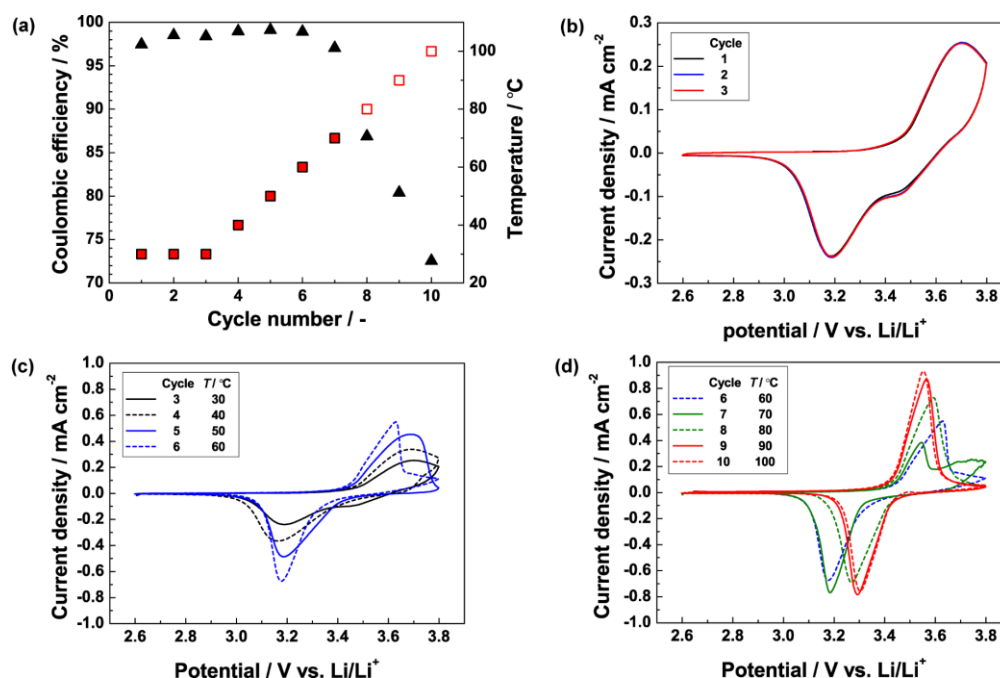


Figure 5-10. Arrhenius plots of ionic conductivity of [Li(G4)][TFSA], [Li(G4)][BETI], and PBnMA/[Li(G4)][TFSA]<sub>(1-x)</sub>[BETI]<sub>x</sub> solutions at several concentration.  $M_n$  of PBnMA in solutions was 59.0 kDa. The closed symbol indicate the solution state, and the open symbol indicates the phase separated state. VTF fitting was conducted on the closed symbols.

DSC の測定結果を踏まえて、15 wt% PBnMA/[Li(G4)][TFSA]<sub>0.8</sub>[BETI]<sub>0.2</sub> 溶液を電解質とし、電池を作製した。**Figure 5-11** に二極式コインセルを用いた CV 測定の結果を示す。まず 30 °C においてクーロン効率 97% を超える可逆的な酸化還元反応を示し、3 サイクル目までも安定にサイクルしていた。**(Figure 5-11 (b))** これを昇温すると 30–50 °C までは酸化ピーク電位と還元ピーク電位の差はほとんど変化しないが、溶液粘度の低下によりイオンの拡散が速くなるため電流密度は増加する。60 °C になると還元ピーク電位はほとんど変化しないが酸化ピーク電位が急激に卑にシフトする。また 70 °C では拡散過程の後に新たなピーク (?) の立ち上がりが生じる。LCST の相転移では多孔表面のような界面程  $T_c$  が低いということが言われている。したがって複合電極上では 50 °C 付近から相転移が始まっていると推測される。また、3.6 V よりも貴な電位は複合電極が高分子による被覆によって拡散が阻害された影響であると考えられる。さらに昇温すると溶液は相分離を生じて IL-rich 相を物質が拡散するため還元側の反応電位が急激に貴にシフトする。相転移挙動を通して DSC で見積もられた  $T_c$  を境にクーロン効率は徐々に低下する結果となった。



**Figure 5-11.** (a) The result of coulombic efficiency. The open symbols of temperature exhibit phase separated state. (b)-(d) CV curves of Li metal | 15 wt% PBnMA/[Li(G4)][TFSA]<sub>0.8</sub>[BETI]<sub>0.2</sub> | LiFePO<sub>4</sub> at several temperatures.

#### 5.4. まとめ

まず、Li metal | [Li(G4)][TFSA] | LiFePO<sub>4</sub>がの定電流充放電試験において 100 °C までは安定に電池が作動し、これ以下の温度域はシャットダウン特性の評価に値すると確認された。次にアニオンを調製することで 100 °C 以下に  $T_g$  を有する高分子溶液が確認された。イオン伝導度は相転移によって若干低下するもの十分な値とはいえない。しかし CV 測定によって反応電位の変化やクーロン効率の低下が認められた。



## 5.5. 参考文献

- (1) 金村聖志. *No ポリマーバッテリーII*; シーエムシー出版, 2003.
- (2) Cheng, C. L.; Wan, C. C.; Wang, Y. Y.; Wu, M. S. Thermal Shutdown Behavior of PVdF-HFP Based Polymer Electrolytes Comprising Heat Sensitive Cross-Linkable Oligomers. *J. Power Sources* **2005**, *144*, 238–243.
- (3) Berthier, C.; Gorecki, W.; Minier, M.; Armand, M. B.; Chabagno, J. M.; Rigaud, P. Microscopic Investigation of Ionic Conductivity in Alkali Metal Salts-Poly(ethylene Oxide) Adducts. *Solid State Ionics* **1983**, *11*, 91–95.
- (4) Young, W. S.; Epps, T. H. Ionic Conductivities of Block Copolymer Electrolytes with Various Conducting Pathways: Sample Preparation and Processing Considerations. *Macromolecules* **2012**, *45*, 4689–4697.
- (5) Singh, M.; Odusanya, O.; Wilmes, G. M.; Eitouni, H. B.; Gomez, E. D.; Patel, A. J.; Chen, V. L.; Park, M. J.; Fragouli, P.; Iatrou, H.; Hadjichristidis, N.; Cookson, D.; Balsara, N. P. Effect of Molecular Weight on the Mechanical and Electrical Properties of Block Copolymer Electrolytes. *Macromolecules* **2007**, *40*, 4578–4585.
- (6) Chen, Z.; Hsu, P.-C.; Lopez, J.; Li, Y.; To, J. W. F.; Liu, N.; Wang, C.; Andrews, S. C.; Liu, J.; Cui, Y.; Bao, Z. Fast and Reversible Thermoresponsive Polymer Switching Materials for Safer Batteries. *Nat. Energy* **2016**, *1*, 15009.
- (7) Zhou, Y.; Guo, W.; Cheng, J.; Liu, Y.; Li, J.; Jiang, L. High-Temperature Gating of Solid-State Nanopores with Thermo-Responsive Macromolecular Nanoactuators in Ionic Liquids. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 962–967.
- (8) Noh, M.; Cho, B.-K. Phase Behavior and Ionic Conductivity of Dendron-coil-dendron Block Copolymer/ionic Liquid Electrolytes. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 39058.
- (9) Kelly, J. C.; Gupta, R.; Roberts, M. E. Responsive Electrolytes That Inhibit Electrochemical Energy Conversion at Elevated Temperatures. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 4026–4034.
- (10) Roth, E. P.; Doughty, D. H.; Franklin, J. DSC Investigation of Exothermic Reactions Occurring at Elevated Temperatures in Lithium-Ion Anodes Containing PVDF-Based Binders. *J. Power Sources* **2004**, *134*, 222–234.
- (11) Zheng, H.; Liu, G.; Song, X.; Ridgway, P.; Battaglia, V. Optimization of Ratio and Amount of CMC/SBR Binder for a Graphite Anode. *Meet. Abstr.* **2010**, *MA2010-02*, 200.
- (12) Ueno, K.; Yoshida, K.; Tsuchiya, M.; Tachikawa, N.; Dokko, K.; Watanabe, M. Glyme-Lithium Salt Equimolar Molten Mixtures: Concentrated Solutions or Solvate Ionic Liquids? *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 11323–11331.



## 6章 総括

本研究では低温相溶-高温相分離型の温度応答性挙動を示す高分子/溶媒和イオン液体溶液の基礎物性及び発現機構の解明、及びリチウム二次電池の温度制御への適用検討を目的とし、調査を行った。

2章ではまず高分子/SIL 溶液の転移挙動の基礎的な調査結果を示した。透過率測定を用い、挙動の可逆性、高分子の分子量・濃度の依存性について議論した。続いてグライム-Li<sup>+</sup>錯体の安定性に焦点を置き評価した。PBnMA との複合化後もグライム-Li<sup>+</sup>錯体の維持を保障するため、3種の測定から評価した。まず Raman 分光法から得られる、錯体形成の指紋領域から、高分子濃度変化後もピークが減衰しない事を確認した。次に磁場勾配 NMR 法により構成種の自己拡散係数を測定した。この結果からリチウムに対するグライムの自己拡散係数比( $D_{\text{glyme}}/D_{\text{lithium}}$ ) が高分子濃度、温度によらずほぼ 1 をとり、Li<sup>+</sup>とグライムが協同拡散していることが示された。最後に熱重量測定からはニートの SIL 同様の優れた熱安定性結果が得られた。これは昇温過程において高分子から溶媒が“SIL”として脱離(相分離)し、さらにフリーなグライムがほとんど存在しないまま分解へ移行したと解釈できる。以上を踏まえ、グライム-Li<sup>+</sup>錯体の維持及び PBnMA/SIL 溶液の LCST 挙動を明確にした。

3章では温度応答性挙動発現メカニズムの解明を多角的に行った。LCST 挙動のメカニズムは、高分子水溶液を含めて従来より混合の Gibbs エネルギー ( $\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - \Delta S_{\text{mix}} \cdot T$ )を用いて説明されてきた。低温相溶-高温相分離の挙動は昇温過程において、 $\Delta G_{\text{mix}}$  が負から正へ転じることでありと解釈され、これを満たすには  $\Delta H_{\text{mix}} - \Delta S_{\text{mix}}$  が共に負の値をとることを意味する。つまり高分子と溶媒が発熱的に混和し、相互になんらかの構造形成性溶媒和が求められる。本章では①発熱的な溶媒和、②構造形成性溶媒和、さらに③昇温過程における高分子鎖の動的な挙動について深く議論し、挙動メカニズムの確証に迫った。まず①は示差走査熱量測定(DSC)により評価し、昇温過程、つまり相分離過程において発熱ピークとして観測された。またこの値はこれまでに LCST を示すと報告された高分子/水溶液の値の約 20 分の 1、PBnMA/[C<sub>2</sub>mim][TFSA]溶液の値の約 2 分の 1 であり、非常に弱い相互作用が介入していると示唆された。②は <sup>7</sup>Li-NMR より Li<sup>+</sup>の存在環境を測定することにより評価した。この結果から高分子濃度増加に伴いピークが高磁場側へとシフトする結果が得られ、PBnMA 側鎖芳香環の環電流効果を受けていることが明らかとなった。つまり芳香環に対して Li<sup>+</sup>カチオンが垂直に配位していることを示唆する結果が得られた。さらに高エネルギー X 線全散乱(HEXTS)及び分子動力学シミュレーションにより BnMA モノマー周囲の Li<sup>+</sup>カチオン存在確率を計算したところ、芳香環上及びエステル基の O 原子周囲に存在していることが明らかとなった。モノマー溶液ではエステル基周囲が混み合っていないため Li<sup>+</sup>カチオンが接近し易く、また Raman 分光法や <sup>7</sup>Li-NMR、HEXTS の結果も高分子溶液とはわずかに異なるこれを示唆する結果が得られているしたがってシミュレーション結果は <sup>7</sup>Li-NMR の結果から得られた仮説と矛盾していない。③は動的な光散乱法(DLS)を用いて高分子鎖の広がりについて議論した。低温では柔軟鎖のように振る舞っているが、相転移温度以下のある温度を境に収縮し、剛体球へ転移振る舞うような結果が得られた。このような挙動は PBnMA/[C<sub>2</sub>mim]溶液でも確認されており、比較して議論を進めた。

3章の結果より高分子/IL 溶液の LCST 挙動を支配する熱力学的パラメータは水溶液系に比べて非常に小さいことが分かり、僅かな構造の変化が PBnMA/[C<sub>2</sub>mim][TFSA]溶液よりもより顕著に影響されることを 4章で報告した。DSC、DLS、を用いて追跡し、検討を行った。

これら 4つの章で取り上げた研究成果をもとに 5章で電気化学デバイスへの導入をこころみた。特に

溶媒和イオン液体を溶媒とする温度応答性高分子を見出せたことは、今後の高分子電解質や機能性材料を設計する上で大きな利点となる。溶媒和イオン液体は大容量の次世代二次電池への応用展開が積極的に検討されている。相転移現象を用いた電解質の機能化については数報、報告が出始めており、今後期待できる分野である。

## 報文

### 本論文を構成する原著投稿論文

1. “Thermo-sensitive Phase Separation Behavior of Poly(benzyl methacrylate)/Solvate Ionic Liquid Solutions”  
Yumi Kobayashi, Yuzo Kitazawa, Kei Hashimoto, Takeshi Ueki, Hisashi Kokubo, Masayoshi Watanabe,  
*Langmuir*, **33**, 14105–14114 (2017).
2. “Self-assembly of Polyether Diblock Copolymers in Water and Ionic Liquids”,  
Yumi Kobayashi, Yuzo Kitazawa, Takahiro Komori, Kazuhide Ueno, Hisashi Kokubo, and Masayoshi Watanabe,  
*Macromolecular Rapid Communications*, **37**, 1207–1211 (2016).

### 参考論文

1. “Micellization/Demicellization Self-Assembly Change of ABA Triblock Copolymers Induced by a Photoswitchable Ionic Liquid with a Small Molecular Trigger”  
Caihong Wang, Kei Hashimoto, Jiaheng Zhang, Yumi Kobayashi, Hisashi Kokubo, Masayoshi Watanabe,  
*Macromolecules*, **50**, 5377-5384 (2017).
2. “Microscopic Structure of Solvated Poly(benzyl methacrylate) in an Imidazolium-Based Ionic Liquid: High-Energy X-ray Total Scattering and All-Atom MD Simulation Study”  
Kenta Fujii, Takeshi Ueki, Kei Hashimoto, Yumi Kobayashi, Yuzo Kitazawa, Kazu Hirosawa, Masaru Matsugami, Koji Ohara, Masayoshi Watanabe, Mitsuhiro Shibayama  
*Macromolecules* **50**, 4780–4786 (2017).
3. “From Macromolecular to Small-Molecular Triggers: Facile Method toward Photoinduced LCST Phase Behavior of Thermoresponsive Polymers in Mixed Ionic Liquids Containing an Azobenzene Moiety”  
Caihong Wang, Xiaofeng Ma, Yuzo Kitazawa, Yumi Kobayashi, Shiguo Zhang, Hisashi Kokubo, Masayoshi Watanabe,  
*Macromolecular Rapid Communications*, **37**, 1960-1965 (2016).
4. “Adsorption of Polyether Block Copolymers at Silica-Water and Silica-Ethylammonium Nitrate Interfaces”  
Zhengfei Chen, Yumi Kobayashi, Grant Webber, Kazuhide Ueno, Masayoshi Watanabe, Gregory Warr, Rob Atkin  
*Langmuir*, **31**, 7025-7031 (2015).
5. “Micelle Structure of Novel Diblock Polyethers in Water and Two Protic Ionic Liquids (EAN and PAN)”  
Zhengfei Chen, Paul A. FitzGerald, Yumi Kobayashi, Kazuhide Ueno, Masayoshi Watanabe, Gregory G. Warr, Rob Atkin, *Macromolecules*, **48**, 1843-1851 (2015)

### 総説

1. 北沢侑造、上木岳士、小林優美、渡邊正義  
“ブロック共重合体の自己集合を利用したイオンゲル”  
ネットワークポリマー, **37**, 41-51 (2016)