

# Development of Liquid-Crystalline Self-Organized Electrolytes for Energy Devices

その他のタイトル	エネルギーデバイスのための液晶性自己組織化電解質の開発
学位授与年月日	2018-03-22
URL	<a href="http://doi.org/10.15083/00078101">http://doi.org/10.15083/00078101</a>

## 論文の内容の要旨

論文題目 Development of Liquid-Crystalline Self-Organized  
Electrolytes for Energy Devices  
(エネルギーデバイスのための液晶性自己組織化電解質の開発)

氏 名 小沼 平

有機分子は、自己組織的にナノレベルで制御された集合構造を形成するため、これを活かした新規機能性材料の開発が盛んに行われている。代表的な自己組織化材料である液晶は、液体と固体の間に存在する中間相で、流動性と秩序性を有している。この両特性を活かした液晶材料の中でも、イオン伝導性液晶は、ナノ構造イオン伝導パスを形成することから、エネルギーデバイス向けの新たな電解質材料として期待される。本論文では、持続的社会的実現に向けて中核を担うと目されるリチウムイオン電池及び燃料電池に着目し、これらへの応用が期待されるリチウムイオン及びプロトン伝導性液晶材料について述べている。

第一章では、序論としてイオン伝導性液晶材料について概観し、本研究の目的について述べている。

第二章では、非共有的相互作用を利用した液晶性リチウムイオン伝導体の伝導度向上と電解質性能について述べている。環状カーボネート部位を有する液晶分子、運動性の高いと期待されるカーボネート分子およびリチウム塩からなる三成分系電解質に関して、その液晶性及びイオン伝導性や充放電特性などの電解質特性について報告している。三成分系電解質は、室温を含む広い温度範囲においてスメクチック液晶相を発現し、カーボネート分子が層状の液晶ナノ構造の中に組織化されていることを示している。交流インピーダンス法を用いたイオン伝導度測定により、三成分系電解質におけるカーボネート分子の重量分率増大に伴い、伝導度が増大することを明らかにしている。さらに、リチウムイオン電池の電極材料と液晶電解質からなる電気化学セルの充放電の結果を示しており、液晶電解質のイオン伝導度が電池の出力特性に密接な関係性があることを明らかにしている。非共有的相互作用を利用することで、液晶性リチウムイオン伝導体の伝導度向上及びリチウムイオン電池の室温作動を含む出力特性の向上が可能であるという結論を導いている。

第三章では、フッ素化オリゴエチレンオキシド部位を有する化合物及びそれ

らのリチウム塩との複合体の液晶性及びイオン伝導性について述べている。フッ素化オリゴエチレンオキシド部位をスペーサーとして部分構造に有し、末端にカーボネート部位を有する液晶材料について報告している。フッ素置換基を有さない液晶分子と比較して、フッ素化液晶分子はより低い温度で等方相からスメクチック相への相転移を示したことから、フッ素化による液晶相への効果を示している。また、リチウム塩との複合体のイオン伝導性に関して、フッ素化分子は非フッ素化分子と比較して低いイオン伝導度を示すことを明らかにしている。フッ素化分子におけるリチウムイオンの解離とイオン伝導は、主に末端のカーボネート部位によってのみもたらされているためと考察している。

第四章では、ポリオキシメタレート/有機塩基液晶性複合体のナノ構造制御とプロトン伝導について述べている。強酸性ポリオキシメタレートのリンタングステン酸とイミダゾール部位を有する扇型有機塩基分子の複合化した液晶性プロトン伝導体について報告している。有機塩基分子の分子構造及び複合化するリンタングステン酸との比率に依存して、複合体はカラムナー相、双連続キュービック相、スメクチック A 相をとることを明らかにし、液晶相構造が複合体中における親イオン性部位と疎イオン性部位との体積バランスによって左右されていると推察している。また、リンタングステン酸の比率が増加するにつれて、等方相への相転移温度が上昇することを見出している。これは複合体中の酸塩基イオン対の増大に伴う分子間静電相互作用の増大によって、分子配列が安定化したためであると考察している。さらに、X 線回折測定及び透過型電子顕微鏡観察により、有機塩基分子とリンタングステン酸がナノ相分離した構造を有していることを明らかにしている。加えて、カラムナー相の複合体に対して、せん断応力を印加することにより、マクロスコピックなカラム集合体の一軸配向・ポリオキシメタレートの一次元配列が可能であることを見出している。これら複合体について、交流インピーダンス法を用いたイオン伝導度測定により、液晶構造に依存した異方的なイオン伝導挙動を示すことを明らかにしている。

第五章では本論文の結言を述べている。第四章までの研究結果を総括し、今後の展望について述べている。

以上のように本論文では、分子構造と分子間相互作用を設計し、液晶分子の自己組織化を利用することで、新規なリチウムイオン及びプロトン伝導材料の開発について述べている。これらの結果は、エネルギーデバイスのための革新的電解質の開発へ向けた知見となるものであり、材料化学分野の進展に寄与するものと考えられる。