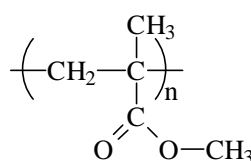


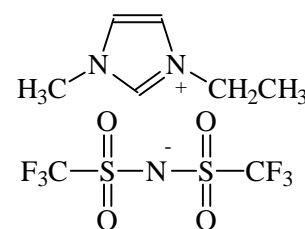
【序】イオン液体はイオンのみで構成されている液体であり、不揮発性、不燃性、高いイオン伝導性といった特性を持つことから、グリーンケミストリーや電気化学への応用が期待されている。そのイオン液体にビニルモノマーを溶かし、重合させると、ポリマーの網目の中にイオン液体が閉じ込められたゲルが得られる。このゲルはイオンゲルと称され^[1]、アクチュエータなどの新規材料として注目されている。

本研究ではイオン液体：EMITFSI (1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide)

高分子：PMMA (Polymethylmethacrylate) の系を用いた。このイオンゲルは開放条件下においてもその機能を保持し、高いイオン伝導性を示す。また、網目高分子と EMITFSI は完全相溶系であるにもかかわらず、イオン液体組成の低いイオンゲルにおいて、 T_g 付近



PMMA



EMITFSI

の構造緩和時間とイオンの伝導緩和時間が Decoupling した挙動を示すこと、イオン液体組成が高くなるにつれて Coupling する挙動へと移行することが報告されている^[1,2]。様々な組成のイオンゲルを小角 X 線散乱 (SAXS) 法にて構造解析を行い、網目高分子中にイオン液体分子がどのように散在しているか考察した。

【実験】本研究におけるイオンゲルは表面処理を施したフィルム間で重合されており、各ゲルの組成比 (モル) は [EMITFSI] / MMA = 0/10、1/9、2/8、3/7、4/6、5/5 の 6 サンプルである。測定は高エネルギー加速器研究機構 (KEK) の放射光共同利用実験施設 (PF) 内 BL 15A 小角 X 線散乱測定ステーションにて行った。X 線の波長は 1.50 Å、試料から次元検出器 (PSPC) までの距離は 2400 mm、露光時間は 1200 s である。

【結果と考察】図 1 に得られた小角 X 線散乱強度を示す。散乱強度を比較すると、イオン液体濃度が増加するに従い、散乱強度が増加した。本測定では吸収係数を正確に求めるために特別に組み上げた装置を用いた。その結果、ポリマーのみでは散乱がゼロに近く、散乱曲線は平坦であるため、バックグラウンド補正は精度よく行われていると判断される。

次に散乱体の具体的な大きさを比較するために散乱強度から Guinier plot (図 2) を導いた。ここでの散乱体は球であると仮定し、Guinier plot の傾きにより粒子の半径 R を見積もった (図 3)。その解析結果を図 4 に示す。すると、イオン液体組成 (mole fraction) の低い 0.1~0.3 では R は小さな値を示し、0.3~0.4 の間で急激な粒子成長が見られた。小角 X 線散乱は試料のメゾスケールの電子密度の差により生ずるものである。よって今回の高分子とカチオンは電子密度の差があまりないことを考慮すると、散乱体となっているのはアニオンであることが予想される。低組成の R は、Van der Waals 半径から見積もったアニオンの半径^[3] (図 4 の破線) とほぼ同じであることから、ここではイオン液体同士の凝集は見られず、ポリマー中で均一な分散をしており、0.3~0.4

にかけてイオン液体同士が凝集し始めていることが明らかとなった。

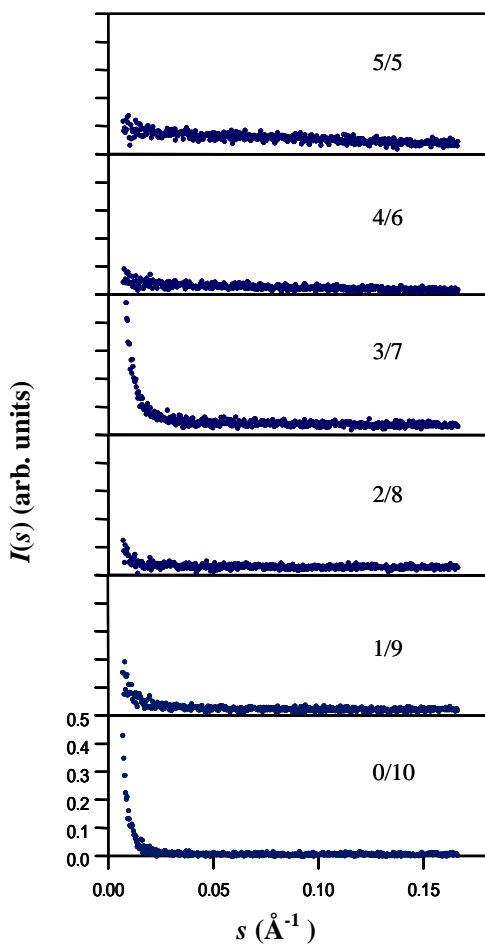


図 1. 小角 X 線散乱強度

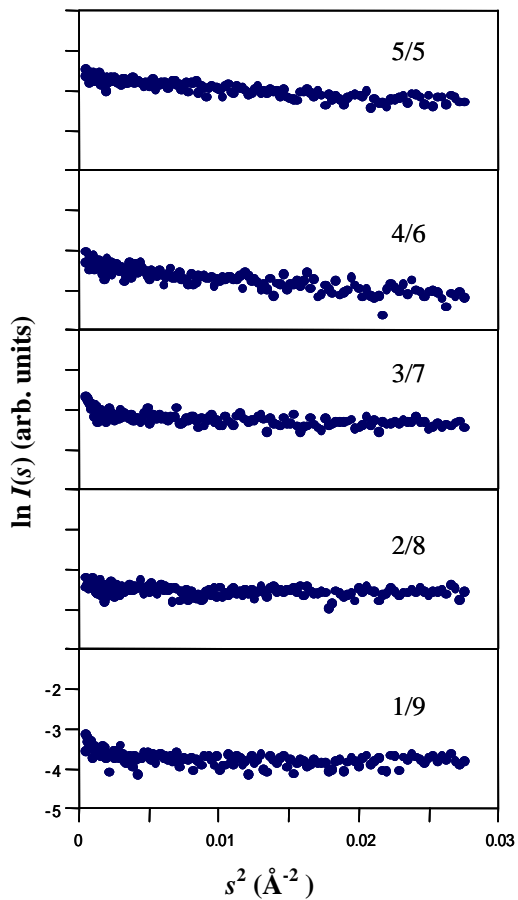


図 2. Guinier プロット

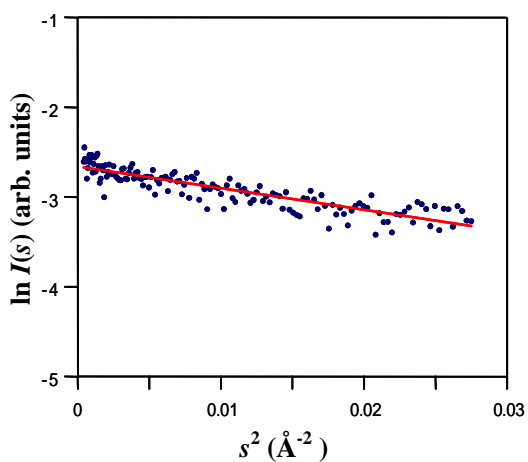


図 3. fitting の様子 (5/5)

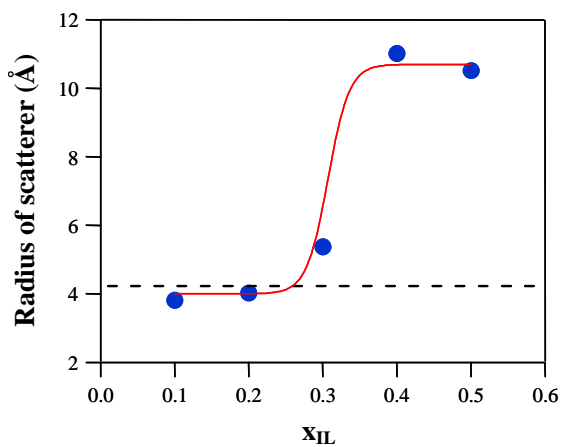


図 4. 散乱体の半径の濃度依存性
(破線はアニオンの半径)

【参考文献】

- [1] S. Seki, M. A. B. H. Susan, T. Kaneko, H. Tokuda, A. Noda, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 3886-3892
- [2] M. A. B. H. Susan, T. Kaneko, H. Tokuda, A. Noda, M. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 4976-4983
- [3] M. Ue, A. Murakami, S. Nakamura, *J. Ele. Chem. Soc.*, 2002, **149**, A1385-A1388