



Title	イオン-シアノ基双極子相互作用を利用した機能性液晶材料の研究
Author(s)	諏訪, 俊一
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第16367号
Issue Date	2025-03-25
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k16367
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/94941
Type	doctoral thesis
File Information	SUWA_Shunichi.pdf



イオン-シアノ基双極子相互作用を利用した
機能性液晶材料の研究

北海道大学大学院総合化学院

諏訪俊一

2025 年 3 月

目次

1	第1章	1
1.1	液晶	3
1.2	超分子液晶とイオン	5
1.3	イオン性液晶伝導体	6
1.4	ソフトアクチュエータ	11
1.5	電気活性ポリマー(EAP : electroactive polymer)アクチュエータ ..	13
1.6	本研究の目的と内容	19
1.6.1	本研究の目的.....	19
1.6.2	本論文の概要と構成.....	20
1.7	参考文献	24
	第2章.....	33
2.1	緒言	35
2.2	実験セクション	39
2.2.1	全般.....	39
2.2.2	材料.....	40
2.2.3	合成.....	41
2.2.3.1	N-(4-シアノフェニル)-3,4,5-トリ(ドデシルオキシ)ベンズアミド (1) の合成.....	41

2.2.3.2 4-シアノフェニル-3,4,5-トリ(ドデシルオキシ)ベンゾエート(2)の合成	42
2.2.4 化合物 1 とイオン液体の混合物の調製	42
2.2.5 イオン伝導率測定	43
2.2.6 サイクリックボルタンメトリー測定	43
2.3 結果と考察	44
2.3.1 液晶特性	44
2.3.2 分子間相互作用	52
2.3.3 カラムナーLC 材料の配向と異方性イオン輸送特性	54
2.4 結論	62
2.5 参考文献	64
第 3 章	75
3.1 緒言	77
3.2 実験セクション	80
3.2.1 全般	80
3.2.2 材料	81
3.2.3 化合物 1(C4CN)と 2(C5CN)の合成	81
3.2.3.1 5-[4-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)フェノキシ]ペンタンニトリル(1)の合成	81
3.2.3.2 6-[4-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)フェニルオキシ]ヘキサニトリル (2)の合成	82

3.2.4	CN/LiTFSI(x) 錯体の調製.....	83
3.2.5	液晶電解質／モノマー複合体の調製および光重合.....	84
3.2.6	イオン伝導率測定.....	85
3.2.7	自立型 PEDOT:PSS フィルムの調製.....	85
3.2.8	アクチュエータ素子の作製.....	86
3.2.9	作動性能試験.....	86
3.2.10	サイクリックボルタンメトリー測定.....	87
3.3	結果と考察	87
3.3.1	材料設計.....	87
3.3.2	液晶特性.....	89
3.3.3	液晶電解質／アクリレート系ビニルモノマーの光重合.....	99
3.3.4	液晶電解質／ポリマー複合体の特性評価.....	101
3.3.5	イオン輸送特性.....	105
3.4	結論	112
3.5	参考文献	113
第4章		121
4.1	緒言	123
4.2	実験セクション	124

4.2.1	全般.....	124
4.2.2	材料.....	125
4.2.3	CNA (4-トランス-(4-(4-シアノブトキシ)フェニル)シクロヘキシル 4-(((6-アクリロイルオキシ)ヘキシル)オキシ)ベンゾエート; 化合物 1) の合成.....	125
4.2.4	CNA/LiTFSI(x)錯体の調製.....	128
4.2.5	液晶電解質膜の調製.....	128
4.2.6	イオン伝導率の測定.....	129
4.2.7	自立型 PEDOT:PSS フィルムの作製.....	130
4.2.8	アクチュエータの作製.....	130
4.2.9	作動性能試験.....	130
4.2.10	サイクリックボルタンメトリー測定.....	131
4.3	結果と考察	132
4.3.1	材料設計.....	132
4.3.2	液晶特性.....	133
4.3.3	液晶性高分子フィルムの特性評価.....	138
4.3.4	イオン輸送特性.....	139
4.3.5	アクチュエータの作動特性.....	141

4.4	結論	147
4.5	参考文献	149
第 5 章		153
5.1	総括	155
5.2	今後の展望	157
研究業績一覧		161
謝辞		162

第 1 章

序章

1.1 液晶

液晶材料はディスプレイをはじめとする数多くの電子デバイスに応用されており、特にディスプレイに関しては誰もが毎日使用するデバイスで、街も液晶ディスプレイで溢れている。最近では駅のホームドアにまで液晶ディスプレイが取り付けられている。「液晶」と言えばディスプレイのことを指すほどに民主化されている。スマートフォンの液晶ディスプレイが割れたら、「液晶が割れた」と一般的には言われるが、わざわざ、「液晶ディスプレイが割れた」という人はあまりいない。そのくらい、「液晶」と言えば、＝「ディスプレイ」というように世の中には浸透している。液晶ディスプレイは応用の一つとして大きな成功を収め、その過程から様々な基幹技術を生み出してきた。まさに液晶ディスプレイの産業化によって市民権を獲得してきたと言える。

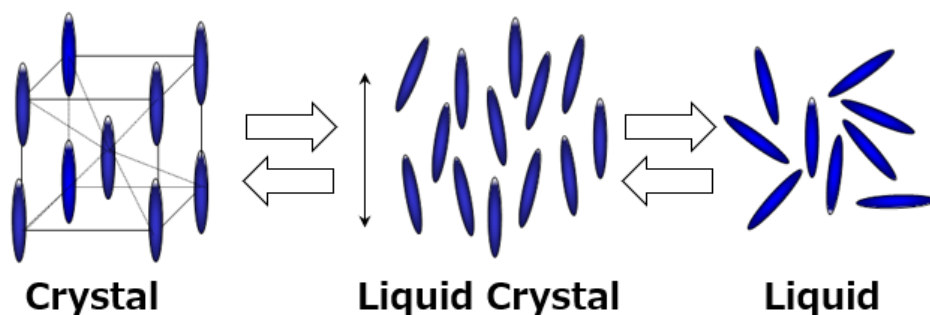


図 1.1 結晶相、液晶相、および等方相状態の分子配列

液晶（LC）相は、等方相（液体）と結晶相（固体）の中間に位置する相で、

その性質は等方相と結晶相の性質を併せ持つ（図 1.1）。等方相においては、構成要素は位置的または配向的な長距離秩序を持たず流動性があり、対称性の観点からは全対称である。一方、結晶においては、並進的な長距離秩序を持ち配向秩序も持つ場合もあり、その構成要素には流動性がない。液晶においては、構成要素は流動性と位置秩序や配向秩序といった長距離秩序を持ち、対称性の観点からは液体と異なり全対称ではない。液晶材料は等方相のように流動し、結晶のような異方性を持っている。液晶相は、位置および配向の秩序に関して様々な相に分類することができる。これらの秩序は、電場や磁場、せん断応力、配向膜などの外的な異方性刺激に応答する²⁻⁵。液晶相の特性、つまり自己組織化構造、柔軟性、高い外部電場応答性、およびマクロ的に異方性の特性を利用して、さまざまなアプリケーションに応用できる⁶⁻¹¹（図 1.2）。これらの特性により、LC 相はディスプレイなどの光学デバイスで使用されている。多数ある液晶相の中で、ディスプレイや光学デバイスで使われている液晶はその殆どがネマチック液晶であるが、まだ実用化されていない多彩な液晶相を考慮すると¹²、液晶の開発はまだ始まったばかりである。一方で、長い年月をかけて培われてきた生体を形成する分子は、多くの液晶状態が機能的に使われている。たとえばタンパク質、チキン質、セルロースなどでそのいずれもが棒状形態を持ち液晶状態を示す¹³。このことか

らも、自然環境で使われている液晶状態を人工的に利用することは必然であると考えられる。

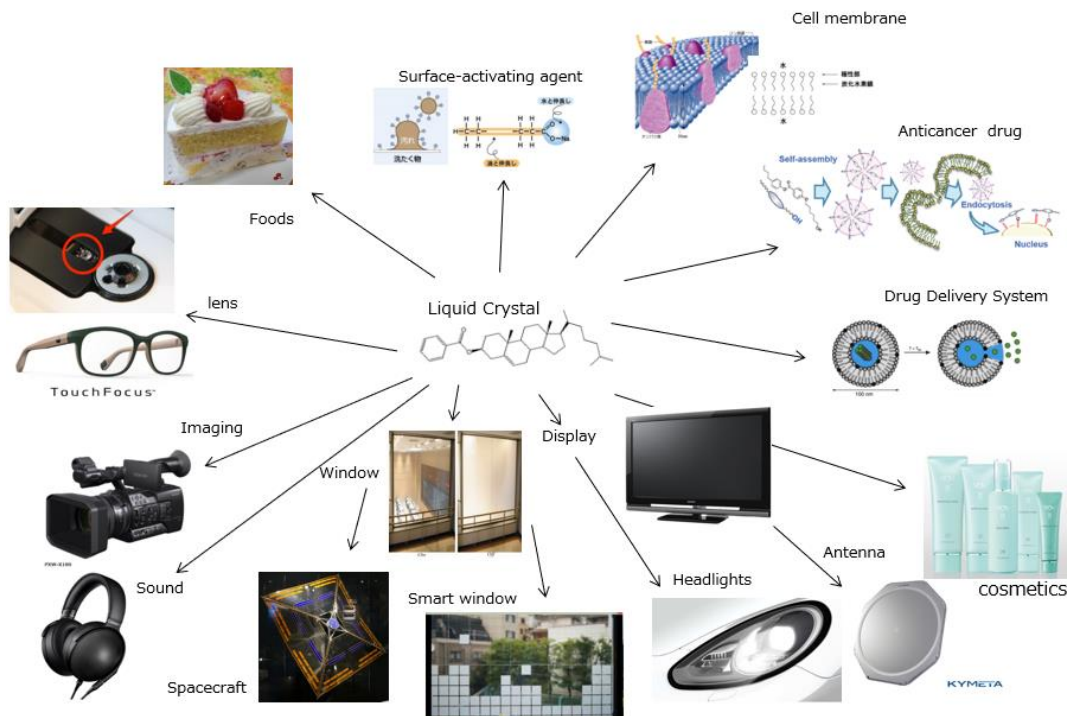


図 1.2 様々な液晶材料の展開

1.2 超分子液晶とイオン

超分子¹⁴は、個々の分子が様々な分子間力（非共有結合）によって自発的に相互作用した集合体である。超分子では、分子同士に様々な相互作用が働いている。例えば、静電相互作用、双極子-双極子相互作用、水素結合、疎水性相互作用などで、分子同士が互いに認識をしながら、あたかも複数の分子が一つの分子、または集合体として存在していて液晶との概念が似ている。超分子も生体分子に見ることができる。たとえば、水素結合やイオン相互作用

用などは、生体分子の中で情報伝達、エネルギー伝達、センシングなどの様々な役割を果たしている。これに対して、ディスプレイで用いられるような液晶材料は主にネマチック液晶であるが、分子長軸方向に対して沿う方向もしくは垂直な方向に極性基（主に、シアノ基かフルオロ基）が付与されている程度で、水素結合やイオン性といった特徴は見当たらない¹。ディスプレイでは、特にイオンに関しては逆に不純物としての扱いがなされている¹⁵⁻¹⁹。薄膜トランジスタ（TFT）駆動によるディスプレイが開発されて以来、液晶材料に対して電圧保持率の要求が高まったためである。イオン性化合物の存在下では、電流が流れて電圧保持率が下がってしまう、つまり、液晶セル内で液晶にかかる実効値電圧が低下することで、透過率が下がり、表示不具合となるためである。このことから、一時期は液晶ディスプレイの主役であったシアノ系液晶はその極性の高さにより周囲からイオン性不純物を取り込みやすいとされ、フッ素系液晶材料にその座を奪われた。シアノ系液晶はイオン性化合物と相互作用をし易いということは、逆に、シアノ系液晶もしくはシアノ系化合物とイオンとを相互作用させると新しい展開が開かれる可能性がある、と考えることができる。

1.3 イオン性液晶伝導体

液晶は相転移を伴い様々な相を形成するが、通常、温度によって相が変

化するサーモトロピック液晶と溶媒の添加量に応じて相が変化するリオトロピック液晶に分類される。イオン伝導性液晶はさらに別の側面を持つ。一つは、非イオン性液晶分子とイオン塩の2種類の分子による複合体であり、もう一つはイオン性液晶と呼ばれる、陽イオン、陰イオン、双性イオン部位を分子そのものに含む液晶分子である。さらに、複合体である前者では、非イオン性であって液晶性もない分子ではあるが、イオンと相互作用をするような極性部位を持たせることで、イオン塩と相互作用することでイオン伝導性液晶となる場合もある。これらのイオン性液晶導電体は、1次元から3次元までのイオンチャネル構造を形成する²⁰⁻²⁴ (図 1.3)。さらに、様々なイオン性液晶伝導体が開発され、電池や半導体、電気化学デバイスに向けた電解質として提案されている²⁵⁻²⁷。

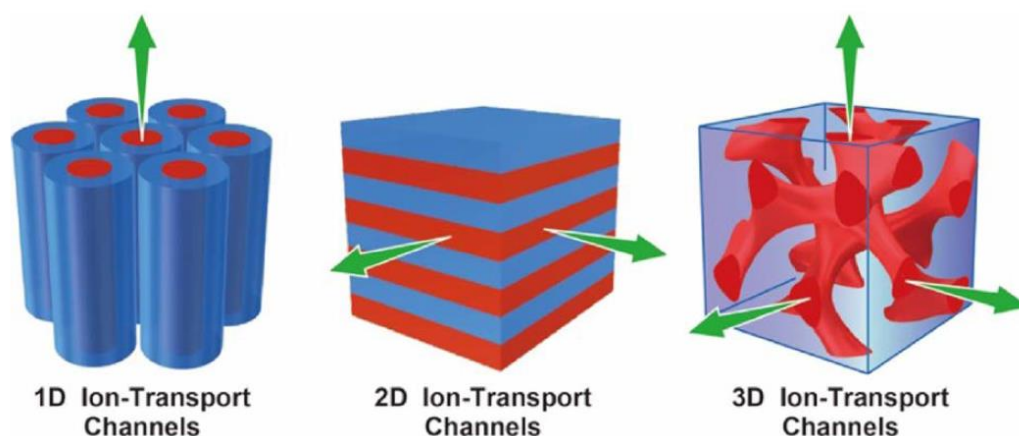


図 1.3 ナノ相分離液晶構造の図。それぞれ 1 次元、2 次元、3 次元のイオンチャネルを持つ。赤の部分がイオン輸送部位、青の部分はイオン絶縁部位である。

一次元のイオンチャネルを形成する例として、Cao と Yoshio は双性イオンを利用した分子を提案した²⁸。この分子は扇状の形状で、イオン液体と混合すると一次元のイオンチャネルを持つカラムナー液晶を発現させる。カラムの中心部分に双性イオンが向き、疎水部が円弧上に広がる形状である。イオン液体はカラムの中心部分、つまり双性イオン側に閉じ込められる形になり、カラム内でのイオンの移動が容易になる（図 1.4）。ただし、カラムが配向していない状態であるため、ドメイン間でのイオンの移動が困難になり、イオン伝導度は 10^{-7}Scm^{-1} を超える程度である。

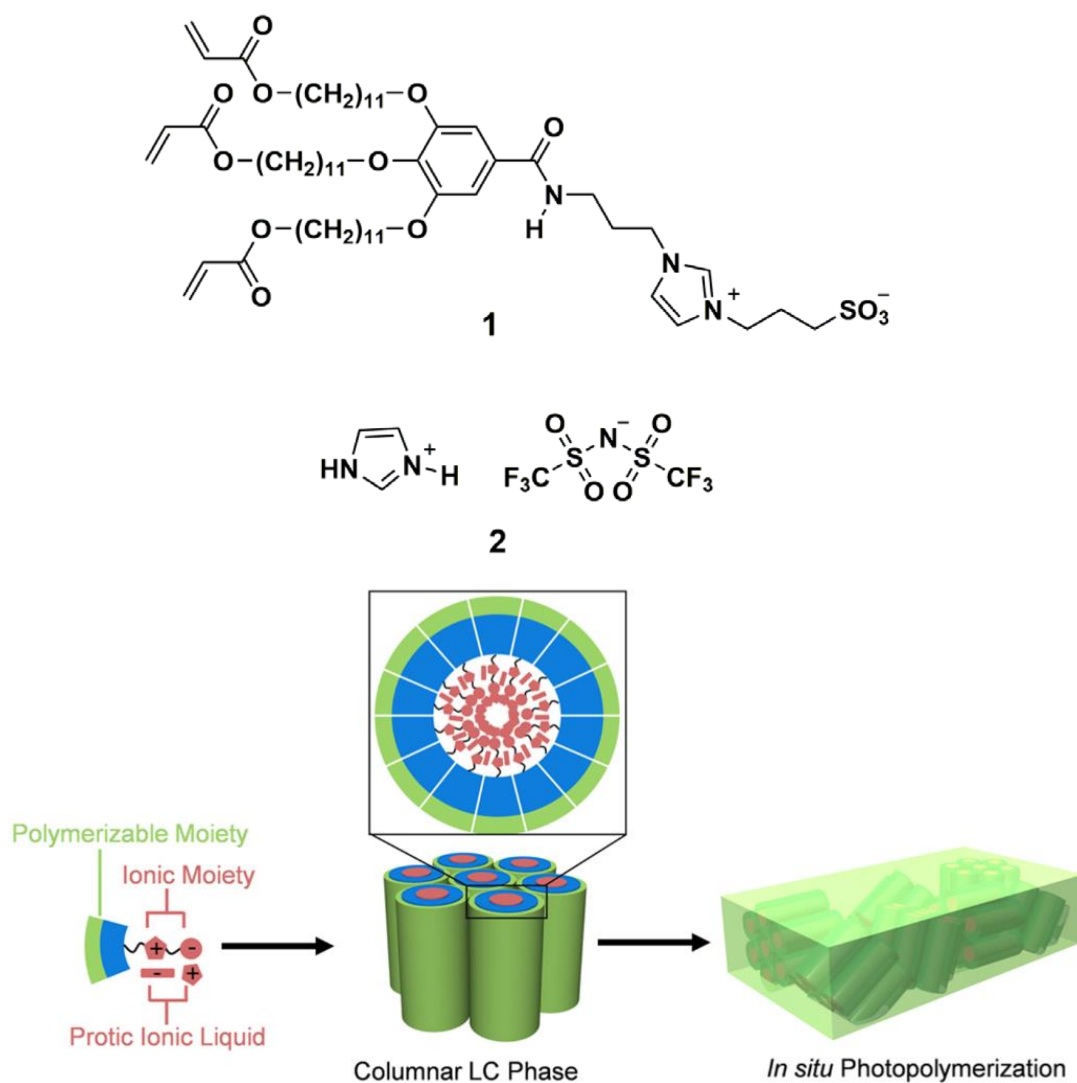


図 1.4 双性イオン液晶を利用した 1D イオンチャネル²⁸

二次元のイオンチャネルを形成する例として、Liu と Yoshio らはリン酸エステル部位をもつ棒状分子を提案した²⁹。この棒状分子は室温で液体であるが、リチウムビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド（LiTFSI）と混ぜると、室温でスメクチック A 相を発現した。イオン伝導度は 10^{-4}Scm^{-1}

という非常に高い値である。スメクチック A 相はイオンチャンネルが二次元であるため、各ドメイン間のイオンチャンネルの接続が良く、効率的なイオン伝導パスが形成されていると考えられる。

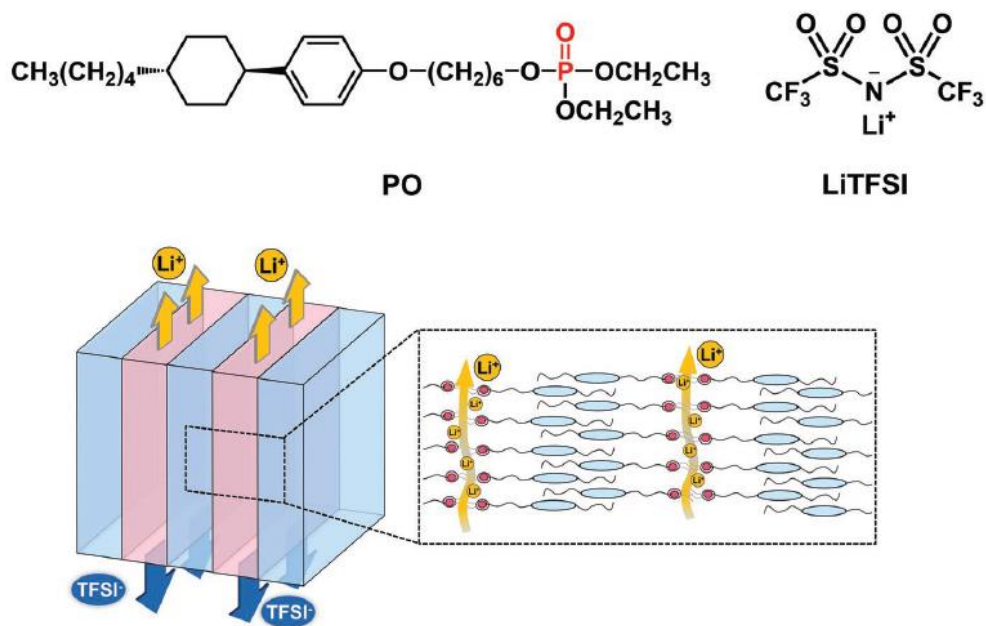


図 1.5 リン酸エステル部位をもつ棒状分子によるスメクチック A 相の形成²⁹

三次元のイオンチャンネルを形成する例として、Wu と Yoshio は双性イオンを利用した例²⁸と同様にカラムナー液晶ではあるが、親イオン性部位と疎イオン性部位を逆にした扇状分子を提案した²²。この分子はイオン液体である 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート (EMI_mBF₄) と混合し、同様にカラムナー液晶を形成するが、イオンチャンネルはカラムの

中心ではなく外側であるため三次元のイオンチャネルとなる。このような構造にすることで、イオンパスが途切れることなくイオンが伝導することができ、イオン伝導率は 10^{-5}Scm^{-1} という高い値を示した。

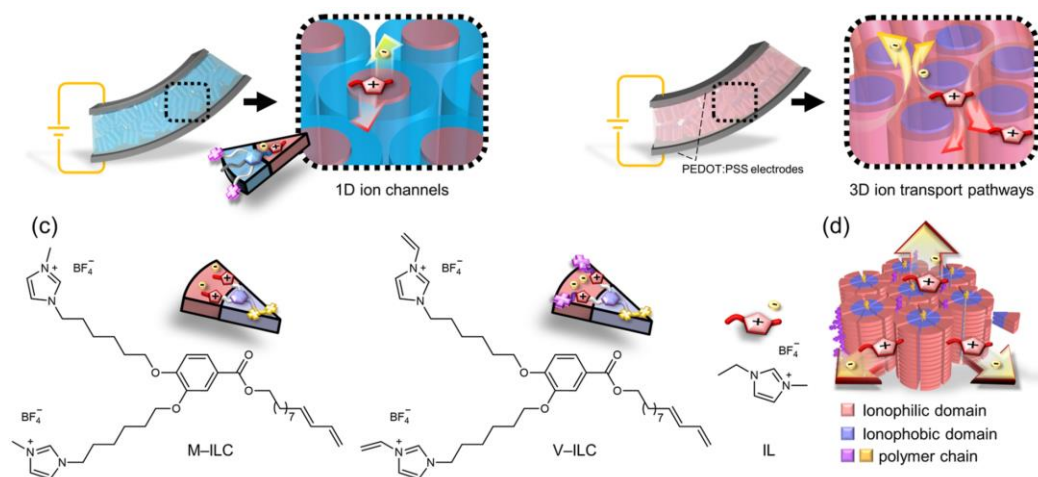


図 1.6 カラムの外側にイオンパスを形成したカラムナリ液晶相²²

イオンの伝導性能を決める要因としては、イオンの解離度や粘度等の影響があるが、イオンチャネルの構造も、イオンの伝導性に大きな影響を与える一つの要因と言える。

1.4 ソフトアクチュエータ

アクチュエータとは、モータ、油空圧シリンダ、圧電素子、空気圧作動アクチュエータ、といった、「動き」を作り出すデバイスの総称である。アクチュエータは、様々なものを動かし仕事をする道具として社会の様々な面で使われている。現在一般的に用いられている代表的なアクチュエータは、

電磁アクチュエータ、油空圧アクチュエータ、圧電アクチュエータである。

この中で最も頻繁に用いられているのは電磁アクチュエータである。ロボットやメカトロニクス機器の駆動モータ、小型携帯情報機器搭載のバイブレータ等の小型モータ、ハイブリッドカーや電気自動車の電磁モータ等、際限がない。このように電磁アクチュエータだけを取り上げても現在の社会に不可欠なデバイスであることが判る。

一方で次世代のアクチュエータに対しては、人間親和性から、ロボット自体が人間のようにソフトで、柔軟な動きが要求される。これらの要求を満たすには、駆動装置としてのモータを脱却して、柔軟に変形するソフトアクチュエータの開発が望まれる。例えば、医療・福祉の分野では、相手を傷つけずに柔らかく動作するソフトアクチュエータが望まれる。従来機械と言えば、精度、速度、出力を目指して開発が進められてきた。これに対して生体と接する機械では、人体との親和性のある柔らかいアクチュエータが必要となる。ソフトアクチュエータの実現は、手術や検査、介護だけでなく、消費電力が小さく信頼性の高いマイクロアクチュエータや超薄型アクチュエータが安価に提供されれば、ハプティクスへの応用にも繋がる。

1.5 電気活性ポリマー(EAP : electroactive polymer)アクチュエータ

電気活性ポリマー(EAP :electroactive polymer)は電氣的に形状や体積を変化させることができるポリマーの総称である。EAP を利用したアクチュエータは小型化が容易で、柔らかさや微細な形状を可能とするため人との親和性が高く実装が容易である。また、入力信号の大きさ、位相、周波数等を制御することで、人の手の能力を超える複雑で細かい作業が可能になる。高分子材料の優れた成形性や柔らかさを活かして、生物模倣ロボットやマイクロマシン、人と直接接触するロボットによる医療・福祉分野での応用の期待ができる。EAP アクチュエータには様々なタイプがあるが、電場やクーロン力を駆動源とする非イオン性のものと、イオン拡散を駆動源とするイオン性の2つの種類に分類することができる。

非イオン性 EAP アクチュエータにはさらに種類があり、誘電エラストマーアクチュエータ (DEA : dielectric elastomer actuator)、強誘電体ポリマーアクチュエータ (FPA : ferroelectric-polymer actuator)、液晶エラストマーアクチュエータ (LCE :liquid-crystal elastomer)等に分類することができる。

イオン性 EAP アクチュエータには、イオン導電性ポリマー (CP : ionic conjugated polymer)、イオン導電性高分子・貴金属接合体 (IPMC : ionic polymer-metal composite) 等が含まれる。

非イオン性 EAP アクチュエータとイオン性 EAP アクチュエータの基本的なメカニズムの違いは、その性能に直結している。非イオン性 EAP アクチュエータである、誘電エラストマーアクチュエータは非イオン性 EAP アクチュエータの中でも製作コストが安く、また電氣的エネルギーを機械的エネルギーに変換する効率が非常によいアクチュエータであり、静電力によって駆動するため誘電型人工筋肉とも呼ばれている。また、逆駆動することによる電気エネルギーは再生可能エネルギーの新しい回収手段としても注目を集めている³⁰。

誘電エラストマーアクチュエータ (DEA : dielectric elastomer actuator) の基本的な動作メカニズムは、アクリル系エラストマー、シリコーン、ポリウレタンなどの材料全体に適用された静電力によって引き起こされる (図 1.2)³¹⁻³³。電極間に数 kV の電圧 ($10 \sim 100 \text{V}/\mu\text{m}$) を印加すると、静電力 (マクスウェル応力) によって、2つの電極は互いに引き付けられ、エラストマー材料の柔軟性により面方向に大きく伸長する。電圧をオフにすると、エラストマー材料は元の形状に戻る。大変形 (100%以上の歪み)、高速応答 (数 ms 程度) が特徴で、生体筋を超える大きな出力を得ることが可能である。構造は単純であるため、ミリメートルからメートルオーダーまで多彩なサイズ・形状の素子を作製することが可能である。発生圧力は印加電圧の 2 乗に

比例する。単体の素子は入力電圧の極性に依存しないため、単方向の動作となる。しかしながら、駆動電圧が高いため小型デバイスへの適用やウェアラブルとしての活用のためには課題がある。

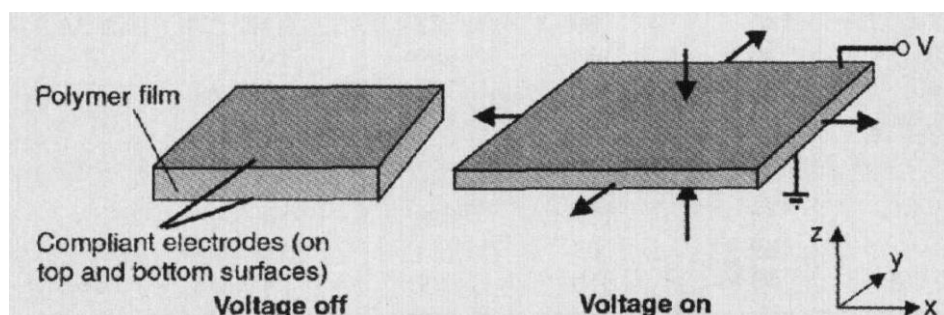


図 1.7 誘電エラストマーアクチュエータの動作原理

イオン性 EAP アクチュエータの中で特に代表的なものは、イオン導電性高分子・貴金属接合体 (IPMC : ionic polymer-metal composite) である。IPMC は 2 つの柔軟な金属電極の間にイオン導電性高分子電解質を挟み接合した 3 層構造から構成される。通常、電極としては金や白金などの貴金属が用いられる³⁴⁻³⁶。電極間に電圧を印加すると、電解質内になる陽イオンと水和した溶媒分子が陰極側に移動する。このとき、移動に伴い、陽イオンと水和した溶媒分子は電極と電解質の界面に蓄積される。結果素子内に体積変化が起こりアクチュエータは変形する。応答特性は高分子材料や陽イオン、溶媒の種類によっても変化する。駆動電圧は 2 V 程度にもかかわらず大きな変形を得ることができる。イーメックス株式会社が開発した魚型のロボットは、世界初の EAP 商品と言われている。さらに、能動カテーテル、点字ディスプレイ

プレイ、可変焦点レンズなどが開発されている。IMPC は通常、水などの溶媒を含んだ電解質ゲルが膨張した状態で用いられる必要があるが、不揮発性のイオン液体を用いれば空気環境でも使用できる。IPMC には、電極材料が高価であるという課題がある。

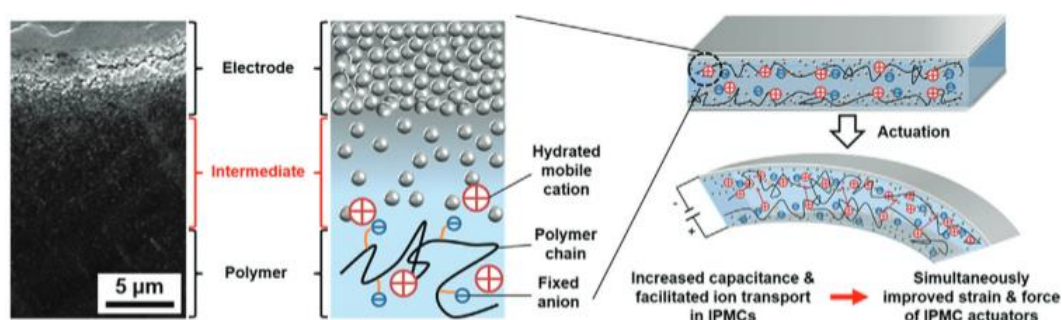


図 1.8 イオン導電性高分子・貴金属接合体 (IPMC :ionic polymer-metal composite) の構造と動作原理³⁵

電極材料が高価である IPMC の課題を克服できるイオン性 EAP アクチュエータとして、導電性ポリマー (CP) アクチュエータや、電極部にポリマーとカーボンナノチューブ、イオン液体を用いた、バッキーゲルアクチュエータ (ナノカーボン高分子アクチュエータ)³⁷ がある。バッキーゲルアクチュエータは、溶媒中に材料を分散させ、キャスト法を用いることで作成できる。電極層、電解質層を順に塗布して作成することも可能で、3D プリンターを用いて作成することも可能である³⁸。

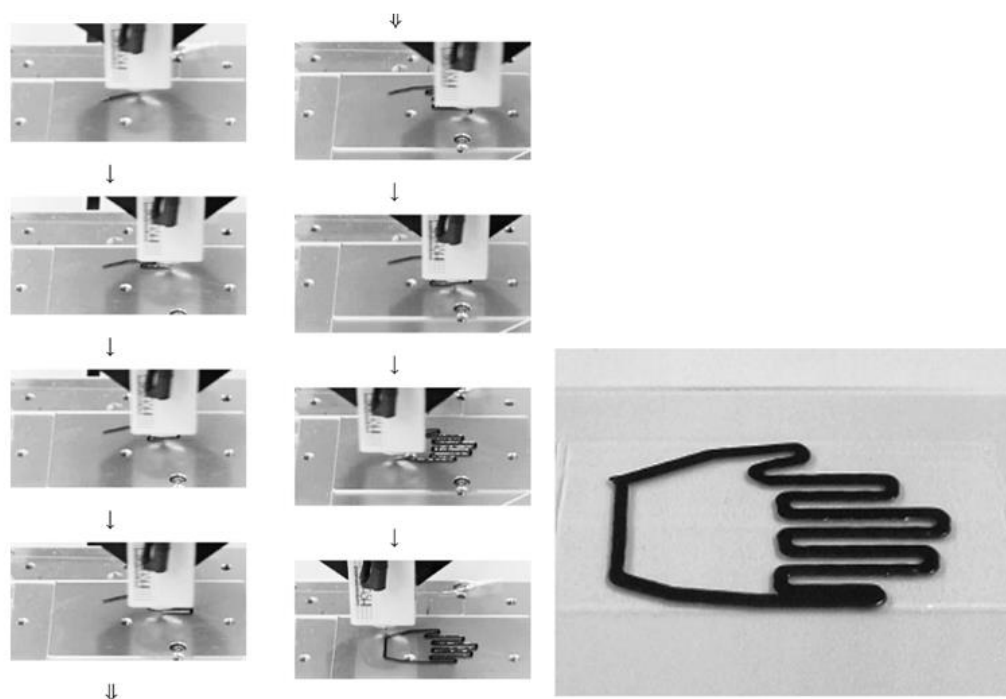


図 1.9 3D プリンターで手の形のアクチュエータを印刷する様子³⁸

その他電極材料としては、グラフェン³⁹⁻⁴¹、活性炭⁴²など様々な材料を利用することができる。その中でも、PEDOT:PSS ((3,4-エチレンジオキシチオフェン)-ポリスチレンスルホン酸) は入手が容易で、高電気伝導度を得られる。商品化されている PEDOT:PSS は分散水溶液とすることで、コーティング、インクジェット、3D プリンティングなどで容易に塗布作成することができ、幅広く使用されている⁴²⁻⁴⁸。この中でも、凍結乾燥バクテリアセルロースと PEDOT:PSS 電極をベースにした高性能電気活性ハイブリッドアクチュエータ⁴⁸における PEDOT:PSS 導電層は、簡単な浸漬乾燥法を使用して凍結乾燥バクテリアセルロースの上面と下面に堆積できる。

PEDOT:PSS 電極を備えた凍結乾燥バクテリアセルロースアクチュエータは、金属電極を備えた純粋なバクテリアセルロースアクチュエータよりも、電気刺激下での先端変位がはるかに大きい結果を得ている。低入力電圧下での凍結乾燥バクテリアセルロースアクチュエータの大きな曲げ変位は、バクテリアセルロース内部の解離したイオン液体のイオン移動と PEDOT:PSS 電極層の電気化学的ドーピングプロセスの相乗効果によるもので、カソードに流入した電子が還元を起こし、イオン液体の解離したカチオンが PSS と結合し、カソードが膨潤するというメカニズムである。これらのように、イオン性 EAP アクチュエータを開発する上でフレキシブル電極は重要な役割を果たす。

一方で、電解質中のイオンの移動、電解質を保持するポリマーの構造も同様にイオン性 EAP アクチュエータの性能を決める上で重要な役割を果たす。一般的には、陽イオンと陰イオンの対のサイズ差は変位量に影響し、イオン伝導度の値は応答時間に影響し駆動周波数を決定することになる。スムーズなイオンの移動を促す戦略として、イオンチャネルを形成するという指針が考えられる。中でも、ブロック共重合体をベースとしたイオン性 EAP アクチュエータは、イオンチャネルの効果によって応答速度や変位量を大きく進展させている⁴⁹⁻⁵²。しかしながら、ブロック共重合体の合成には、副反

応によるホモポリマーの混入や、分子量分布の広がりの問題は避けられず、サイズや構造を制御するためには高度な合成条件や精度が必要であり大量生産するには適していない。将来的な工業化、商品化を考えたときにはシンプルな材料の構成が望まれる。本論文では、実績豊富なディスプレイ用液晶材料に近い、シンプルなニトリル化合物をベースに、新しい液晶集合体、またイオン性 EAP アクチュエータへの適用について紹介する。

1.6 本研究の目的と内容

1.6.1 本研究の目的

イオン性 EAP アクチュエータの動作メカニズムを考慮すると、電解質層でのイオン移動能力は、高速で大きな作動を実現するために重要な役割を果たす。電解質内の整列したナノチャネルは、高効率のイオン移動への道を開くことができる。この論文の目的は、ニトリルとイオンの相互作用による超分子液晶を創製することである。さらに、ナノ構造のイオン-ニトリル液晶複合材料をイオン性 EAP アクチュエータに導入して、応用分野としての可能性を示すことである。また、ニトリル液晶化合物は液晶ディスプレイとしては古くから産業化されており、イオン-シアノ基相互作用を利用した液晶材料という提案は、イオン-ニトリル液晶複合材料の産業化を加速させる

可能性もある。

1.6.2 本論文の概要と構成

本論文における基本的なコンセプトは、シアノ基を利用しイオンと相互作用させることで、ナノ構造液晶電解質に変換することである。先ず、扇状ニトリル化合物とイオン化合物を組み合わせるとで、1次元のカラムナー液晶相を誘発させた。さらに、棒状ニトリル液晶化合物とイオン化合物を組み合わせることで、2次元のスメクチック超分子液晶相を誘発させた。2次元のスメクチック液晶相においては、1次元のカラムナー液晶相よりも高いイオン移動度が得られることが期待できる。さらに、この組成物を元に高分子分散型液晶（PDLC：Polymer Dispersed Liquid Crystal; 液晶電解質／モノマー複合体）フィルムを作製しアクチュエータに適用した。作製したアクチュエータについては、曲げひずみ、応答時間、発生する力などの作動性能を調査できる。また、PDLCにおいては、ポリマーネットワーク内に液晶組成物を含浸させている状態であるが、フィルム内では液晶が化学的結合によって保持されているわけではない。実用化を見据えると、流動性のある液晶材料がデバイスの外環境と接した状態は好ましくない。そこで、ポリマーネットワークに共有結合として組み込まれるよ

うな棒状ニトリル液晶性モノマーを作製し、フィルム重合時に液晶超分子をポリマーネットワーク内に組み込むように設計することで、液晶超分子が保持された複合フィルムを得ることができる。これらの複合フィルムから形成されたアクチュエータはいずれも大きな変形と高速応答を示す。

本論文は、本章を含み5つの章から成り、次のように構成されている。

第2章では、扇状ニトリル化合物とイオン液体による1次元のカラムナー液晶相を提案した。末端にシアノ基を持ちメソゲンにアミド結合を含む扇状化合物を合成し、2種類のイオン液体と混合することで、それぞれにおいてカラムナー液晶相を発現させた。得られたカラムナー液晶相を摺り配向させることで、カラムを一次元に配向させた組成物が得られた。配向させたカラムナー液晶相のイオン伝導度を調べ、カラムに垂直な方向とカラムに平行な方向のイオン伝導特性の異方性を調べた。さらに、FT-IR測定により、非液晶化合物に特定のイオンを加えることによって超分子を形成し液晶性を発現するメカニズムについて調べた。第2章ではシアノ基を有する低分子カラムナー液晶電解質を用いて、一次元のイオンチャネル形成に成功した。しかし、一次元のイオンチャネルでは、ランダムに配向したカラム間のドメイン境界による一次元イオンチャネルの不連続性が課題となり、高いイオン伝導率を実現するのが困難であった。これを解決する

ため、第3章では、棒状ニトリル化合物による層状構造を形成する低分子スメクチック液晶を設計し、イオン伝導パスの拡張および連続性向上が期待される二次元面のイオンチャネル形成を目指した。また、イオン性 EAP アクチュエータの電解質としての応用に向け、イオン伝導性低分子液晶とビニルモノマーの光重合を用いた液晶／ビニルポリマー複合膜の作製という新手法の開発に取り組んだ。第3章では、シアノ基をイオン伝導部位として活用した新規スメクチック液晶と 1,6-ヘキサンジオールジアクリレートとの混合体の紫外線重合に基づく新しい自立型で柔軟性のある複合フィルムの作製およびこれを活用したアクチュエータ素子の性能について報告する。電解質フィルムは、室温で $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ に達する高いイオン伝導性を示した。2つの PEDOT:PSS 電極で複合フィルムを挟んだアクチュエータ素子は、2 V の交流電圧下で最大 30 Hz の周波数で曲げ応答を実現し、0.1 Hz、2 V の条件下で高い曲げ歪み (0.50%) および高い出力 (0.22 mN) を同時に示した。3章で取り扱った PDLC を利用したイオン液晶性 EAP アクチュエータは、曲げ歪みや高い応答周波数など優れた特性を示したが、使用したイオンは固体の LiTFSI ではあるものの、ポリマーネットワークに内包された液晶電解質が低分子液晶から構成されているため、依然として内部電解質の漏れが課題となり得る。

第4章では、第3章で取り扱ったシアノ基を含むイオン伝導性スメクチック液晶を発展させ、新たに設計した重合基を付与した棒状液晶分子(NCA)と二官能性モノマーと共重合させることで、リチウムイオン伝導性スメクチック液晶を側鎖に持つ高分子で構成される、新しい自立型で柔軟性を備えた高分子液晶電解質について報告する。電極に PEDOT:PSS を用いたアクチュエータ素子は、室温で $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ と高くないイオン伝導性ながら、2 V の交流電圧で最大 70 Hz の周波数において曲げ応答を示した。さらに、このアクチュエータは 0.1 Hz、2 V の条件下で高い曲げ歪み(0.50%)を示した。本研究では、イオンや液晶電解質の漏れという課題を克服しただけでなく、ニトリル系液晶電解質を用いたアクチュエータの性能をさらに向上させることに成功した。

第5章では、この論文の総括とニトリル化合物を利用した超分子液晶とイオン性 EAP アクチュエータの展望を示した。

1.7 参考文献

- [1] 液晶便覧編集委員会, 丸善出版, **2000**
- [2] O. Lehmann, Structure, System und magnetisches Verhalten flüssiger Krystalle und deren Mischbarkeit mit festen, *Ann. Phys.*, **1900**, 2, 649-705.
- [3] Kahn, F. J., Electric-field-induced color changes and pitch dilation in cholesteric liquid crystals, *Phys. Rev. Lett.* **1970**, 24, 209–212.
- [4] D. L. Fishel; Y. Y. Hsu, Extended Range Ambient Temperature Nematic Mesophase in Binary Systems of N- (4 -n- Alkoxybenzylidene) - 4 -n- alkyylanilines, *J. Chem. Soc.*, **1971**, 23, 1557.
- [5] K. Negita, Electrorheological effect in the nematic phase of 4-n-pentyl-4-cyanobiphenyl, *J. Chem. Phys.*, **1996**, 105, 7837.
- [6] R. Funase; Y. Shirasawa; Y. Mimasu; O. Mori; Y. Tsuda; T. Saiki; J. Kawaguchi, On-orbit verification of fuel-free attitude control system for spinning solar sail utilizing solar radiation pressure, *Adv. Space Res.*, **2011**, 48, 1740.
- [7] Ji-Liang, Zhu; Shui-Bin, Ni; Chao, Ping, Chen; Dong-Qing, Wu; Xiao-Long, Song; Chao-Yuan, Chen; Jian-Gang, Lu; Yikai, Su; Han-Ping, D., Shieh, Chiral-induced self-assembly sphere phase liquid crystal with fast switching

- time, *Appl. Phys. Lett.*, **2014**, *104*, 091116.
- [8] A. Takeda; S. Kataoka; T. Sasaki; H. Chida; H. Tsuda; K. Ohmuro; T. Sasabayashi; Y. Koike; K. Okamoto, A Super - High Image Quality Multi - Domain Vertical Alignment LCD by New Rubbing - Less Technology, *Proc. SID 98 Digest*, **1998**, 1077.
- [9] M. Oh-e; K. Kondo, Electro-optical characteristics and switching behavior of the in-plane switching mode, *Appl. Phys. Lett.*, **1995**, *67*, 3895.
- [10] H. Moritake; S. Morita; R. Ozaki; T. Kamei; Y. Utsumi, Fast-Switching Microwave Phase Shifter of Coplanar Waveguide Using Ferroelectric Liquid Crystal, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2007**, *46*, L519.
- [11] Y. Uchida; Y. Takanishi; J. Yamamoto, Controlled Fabrication and Photonic Structure of Cholesteric Liquid Crystalline Shells, *Adv. Mater.*, **2013**, *25*, 3234-3237.
- [12] S. Chandrasekhar; B. K. Sadashiva; K. A. Suresh, Liquid crystals of disc-like molecules, *Pramana*, **1977**, *9*, 471.
- [13] P. J. Flory, Phase equilibria in solutions of rod-like particles, *Proc. Roy. Soc.*, **1956**, *A243*, 73.
- [14] 菅原正; 木村榮一; 村田滋; 堀頭子, 超分子の化学, 裳華房、**2013**

- [15] H. Mada; S. Yoshino, Absorption Current and Impurity Ions in Nematic Liquid Crystal Cells, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1988**, *27*, L1361.
- [16] A. Sugimura; Y. Takahashi; H. Sonomura; H. Naito; M. Okuda, Transient Current Dependent on Nematic Director Orientation, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1990**, *B180*, 313.
- [17] H. Naito; K. Yoshida; M. Okuda; A. Sugimura, Transient charging current in nematic liquid crystals, *J. Appl. Phys.*, **1993**, *73*, 1119.
- [18] J. Nakanowatari; K. Ono, Effect of the Thickness of Alignment Layer on the Low-Frequency Dielectric Dispersion of a Nematic Liquid Crystal, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1996**, *35*, L111.
- [19] C. Colpaert; B. Maximus; A. Meyere, Adequate measuring techniques for ions in liquid crystal layers, *Liquid Crystals*, **1996**, *21*, 133.
- [20] Cao, S.; Aimi, J.; Yoshio, M., Electroactive Soft Actuators Based on Columnar Ionic Liquid Crystal/Polymer Composite Membrane Electrolytes Forming 3D Continuous Ionic Channels, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14* (38), 43701–43710.
- [21] Cao, S.; Liu, C.; Yoshio, M., Ionic Electroactive PEDOT:PSS/Liquid-Crystalline Polymer Electrolyte Actuators: Photopolymerization of

Zwitterionic Columnar Liquid Crystals Complexed with a Protic Ionic Liquid. *Mater. Chem. Front.* **2023**, 7(14), 2828–2838.

[22] Wu, C.-H.; Meng, W.; Iakoubovskii, K.; Yoshio, M., Photocured Liquid-Crystalline Polymer Electrolytes with 3D Ion Transport Pathways for Electromechanical Actuators, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2023**, 15 (3), 4495–4504.

[23] Yoshio, M.; Wu, C.; Liu, C. Mechanically Tough Micellar Cubic Liquid - Crystalline Polymer Electrolytes for Electromechanical Actuators, *Adv. Funct. Mater.* **2024**, 2314087.

[24] Sakuda, J.; Hosono, E.; Yoshio, M.; Ichikawa, T.; Matsumoto, T.; Ohno, H.; Zhou, H.; Kato, T., Liquid-Crystalline Electrolytes for Lithium-Ion Batteries: Ordered Assemblies of a Mesogen-Containing Carbonate and a Lithium Salt, *Adv. Funct. Mater.* **2015**, 25 (8), 1206–1212.

[25] Kato, T.; Yoshio, M.; Ichikawa, T.; Soberats, B.; Ohno, H.; Funahashi, M. Transport of Ions and Electrons in Nanostructured Liquid Crystals, *Nat. Rev. Mater.* **2017**, 2 (4), 17001.

[26] Kato, T.; Uchida, J.; Ichikawa, T.; Sakamoto, T. Functional Liquid Crystals towards the Next Generation of Materials, *Angew. Chem. Int. Ed.*

2018, *57*(16), 4355–4371.

- [27] Cho, B.-K., Nanostructured Organic Electrolytes, *RSC Adv.* **2014**, *4*(1), 395–405.
- [28] Cao, S.; Yoshio, M.; Seki, A. Ion-Conductive Nanostructured Polymer Films Formed by Photopolymerization of Lyotropic Columnar Liquid-Crystalline Monomers, Composed of a Zwitterionic Compound and a Protic Ionic Liquid, *Crystals* **2020**, *10*(4), 276.
- [29] Chengyang, Liu; Siyu, Cao; Masafumi, Yoshio. Ion - Conducting Non - Flammable Liquid Crystal–Polymer Composites for High - Frequency Soft Actuators, *Adv. Funct. Mater.* **2023**, *33*, 2300538.
- [30] Seiki, CHIBA; Ron, PERLINE; Roy, KORNBLUH; Harsha, PRAHLAD; Soctt, STANFORD; Joseph, ECKERLE. New Opportunites in Electric Generation Using Electroactive Polymer Artificial Muscle (EPAM), *Journal of the Japan Institute of Energy*, **2007**, *86*, 743-747.
- [31] Pelrine, Ron; Kornbluh, Roy; Pei, Qibing; Joseph, Jose. High-speed electrically actuated elastomers with strain greater than 100%, *Science*, **2000**, *287*, 836-839.
- [32] Vargantwar, P. H.; Özçam, A. E.; Ghosh, T. K.; Spontak, R. J.,

Prestrain-Free Dielectric Elastomers Based on Acrylic Thermoplastic Elastomer Gels: A Morphological and (Electro)Mechanical Property Study, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, 22 (10), 2100–2113.

- [33] Jomaa, M.; Masenelli-Varlot, K.; Diguët, G.; Seveyrat, L.; Lebrun, L.; Wongtimnoi, K.; Vechambre, C.; Chenal, J.; Cavaillé, J., Modeling of Segmented Pure Polyurethane Electrostriction Behaviors Based on Their Nanostructural Properties, *Polymer*, **2015**, 62, 139–147.
- [34] Wang, H. S.; Cho, J.; Song, D. S.; Jang, J. H.; Jho, J. Y.; Park, J. H. High-Performance Electroactive Polymer Actuators Based on Ultrathin Ionic Polymer–Metal Composites with Nanodispersed Metal Electrodes, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, 9 (26), 21998–22005.
- [35] Zhang, H.; Lin, Z.; Hu, Y.; Ma, J.; Zhang, Y.; Ren, L.; Ren, L. Low - Voltage Driven Ionic Polymer - Metal Composite Actuators: Structures, Materials, and Applications, *Adv. Sci.* **2023**, 10 (10), 2206135.
- [36] Ma, S.; Zhang, Y.; Liang, Y.; Ren, L.; Tian, W.; Ren, L. High - Performance Ionic - Polymer–Metal Composite: Toward Large - Deformation Fast - Response Artificial Muscles, *Adv. Funct. Mater.* **2020**, 30 (7), 1908508.

- [37] Wang, Y.; Sugino, T. Ionic Polymer Actuators: Principle, Fabrication and Applications. In Actuators; Volosencu, C., Ed. *InTech*, **2018**.
- [38] Norihiro, Kamamichia; Toshiharu, Maebab; Masaki, Yamakita; Toshiharu, Mukai, Printing Fabrication of a Bucky Gel Actuator/Sensor and Its Application to Three-Dimensional Patterned Devices, *Advanced Robotics*, **2010**, *24*, 1471–1487 .
- [39] Xie, X.; Qu, L.; Zhou, C.; Li, Y.; Zhu, J.; Bai, H.; Shi, G.; Dai, L. An Asymmetrically Surface-Modified Graphene Film Electrochemical Actuator, *ACS Nano* **2010**, *4* (10), 6050–6054.
- [40] Kotal, M.; Kim, J.; Kim, K. J.; Oh, I.-K. Sulfur and Nitrogen Co-Doped Graphene Electrodes for High-Performance Ionic Artificial Muscles, *Adv. Mater.* **2016**, *28* (8), 1610–1615.
- [41] Nguyen, V. H.; Kim, J.; Tabassian, R.; Kotal, M.; Jun, K.; Oh, J.; Son, J.; Manzoor, M. T.; Kim, K. J.; Oh, I. Electroactive Artificial Muscles Based on Functionally Antagonistic Core–Shell Polymer Electrolyte Derived from PS - b - PSS Block Copolymer, *Adv. Sci.* **2019**, *6* (5), 1801196.
- [42] Imaizumi, S.; Kato, Y.; Kokubo, H.; Watanabe, M. Driving Mechanisms of Ionic Polymer Actuators Having Electric Double Layer Capacitor

Structures, *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116* (16), 5080–5089.

- [43] Wu, Y.; Yang, Y.; Li, C.; Li, Y.; Chen, W., Flexible and Electroactive Textile Actuator Enabled by PEDOT:PSS/MOF-Derivative Electrode Ink, *Front. Bioeng. Biotechnol.* **2020**, *8* (212).
- [44] Wu, Y. J.; Minamikawa, H.; Nakazumi, T.; Hara, Y., Actuation Properties of Paper Actuators Fabricated Using PEDOT/PSS Electrode Films, *J. Oleo Sci.* **2020**, *69* (10), 1331–1337.
- [45] Okuzaki, H.; Takagi, S.; Hishiki, F.; Tanigawa, R., Ionic Liquid/polyurethane/PEDOT:PSS Composites for Electro-active Polymer Actuators, *Sens. Actuators, B* **2014**, *194*, 59–63.
- [46] Põldsalu, I.; Rohtlaid, K.; Nguyen, T. M. G.; Plesse, C.; Vidal, F.; Khorram, M. S.; Peikolainen, A.-L.; Tamm, T.; Kiefer, R., Thin Ink-jet Printed Trilayer Actuators Composed of PEDOT:PSS on Interpenetrating Polymer Networks, *Sens. Actuators, B* **2018**, *258*, 1072–1079.
- [47] Zolfagharian, A.; Kouzani, A. Z.; Khoo, S. Y.; Moghadam, A. A. A.; Gibson, I.; Kaynak, A., Evolution of 3D Printed Soft Actuators, *Sens. Actuators, A* **2016**, *250*, 258–272.
- [48] Kim, S.-S.; Jeon, J.-H.; Kee, C.-D.; Oh, I.-K., Electro-Active Hybrid

Actuators based on Freeze-Dried Bacterial Cellulose and PEDOT:PSS, *Smart Mater. Struct.* **2013**, *22* (8), 085026.

- [49] Green, M. D.; Wang, D.; Hemp, S. T.; Choi, J.-H.; Winey, K. I.; Heflin, J. R.; Long, T. E., Synthesis of Imidazolium ABA Triblock Copolymers for Electromechanical Transducers, *Polymer* **2012**, *53* (17), 3677–3686.
- [50] Gao, R.; Wang, D.; Heflin, J. R.; Long, T. E., Imidazolium Sulfonate-Containing Pentablock Copolymer-Ionic Liquid Membranes for Electroactive Actuators, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (27), 13473–13476.
- [51] Lee, J.-W.; Yu, S.; Hong, S. M.; Koo, C. M., High-Strain Air-Working Soft Transducers Produced from Nanostructured Block Copolymer Ionomer/silicate/ionic Liquid Nanocomposite Membranes, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1* (24), 3784–3793.
- [52] Kim, O.; Kim, H.; Choi, U. H.; Park, M. J., One-Volt-Driven Superfast Polymer Actuators based on Single-Ion Conductors, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 13576.

第2章

ベンゾニトリル誘導体と
イオン液体からなる
異方性イオン伝導性超分子カラムナー液晶

2.1 緒言

超分子の自己組織化は、電子デバイス、光電子デバイス、イオンデバイスなどの先進エネルギー材料を開発するための魅力的なアプローチである¹⁻⁹。特に、分子の流動性と秩序だったナノ構造を併せ持った液晶（LC）分子集合体は、これらの用途の最も有望な候補の1つである⁷⁻⁸。配向処理表面、せん断応力、光、電場、磁場などの外部刺激に反応してマクロ的に配向することで、電荷輸送の促進、偏光発光や伝導性スイッチングの誘発に大きな利点がもたらされる¹⁰⁻¹⁵。

機能性イオン液晶は、バルク半固体状態でのイオンの拡散を促進する配向した経路を持ち、ここ数十年でエネルギー貯蔵および変換デバイス用の潜在的な電解質として大きな注目を集めている¹⁶⁻¹⁸。イオン伝導性 LC 材料のさまざまな設計が報告されており、リチウムイオン電池¹⁹⁻²⁰、色素増感太陽電池²¹⁻²²、燃料電池²³⁻²⁴、アクチュエータ²⁵⁻²⁶などの用途に提案されている。例えば、カチオン性オニウム部分や双性イオン性イミダゾリウムスルホベタイン部分などのメソゲンおよび有機イオン性部分を含むイオン性液晶²⁷の自己組織化により、カルムナー²⁸⁻³⁰、スメクチック³¹⁻³²、およびジャイロイド立方体³³⁻³⁵ LC 材料が得られ、それぞれ 1 次元 (1D)、2D、および 3D イオン輸送経路を提供する。

高イオン伝導性を実現するためのもう 1 つの注目すべき LC 設計は、塩と極性メソゲン分子の非共有結合による 2 成分自己組織化である。例えば、オリゴ

(エチレンオキシド)³⁶⁻³⁷、クラウンエーテル³⁸⁻³⁹、および環状炭酸エステル部分^{19-20,40} は、イオン-双極子相互作用を介してリチウムイオン伝導体を設計するための極性成分として注目されている。2成分自己組織化によるアプローチは、特に LC 相転移温度と伝導率を微調整する点で多くの利点がある。最近、私たちは、イオン-ホスフィンオキシド双極子相互作用を利用して、ジエチルリン酸部分とリチウム塩を含む化合物の自己組織化による新しい 2D リチウムイオン伝導性 LC 材料も開発した⁴¹。この LC 複合体は、室温で $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ の高い伝導率を示し、新しい不燃性で高周波のソフトイオンアクチュエータの開発につながった。

本研究の目的は、イオン-シアノ基双極子相互作用を利用して、1D イオン伝導性を示す新しい超分子カラムナー LC 材料を構築することである。最近、スクシノニトリル⁴² またはアセトニトリル⁴³ 中の高濃度リチウム塩の使用は、高電圧リチウム金属電池の安定動作のための潜在的な代替電解質として大きな注目を集めている。これらのニトリルベースの液体電解質は、高い酸化安定性、熱安定性、イオン解離能力、および不燃性で知られている。しかし、シアノ基-シアノ基双極子相互作用やアリール C-H およびシアノ基水素結合相互作用は、結晶工学⁴⁴⁻⁴⁵ やカラムナー LC モチーフ⁴⁶⁻⁴⁷ における超分子シントンとして使用されているにもかかわらず、イオン-シアノ基相互作用を利用した超分子材料に

関しては、これまでに報告がなかった。シアノ基双極子とイオンの相互作用に基づく自己組織化戦略の開拓は、イオン機能超分子材料の分野を前進させる上で注目すべき課題である。非揮発性有機液体塩であるイオン液体⁴⁸⁻⁵⁰は、イオン性分子と非イオン性分子成分間のナノ相分離構造の形成を通じて、両親媒性分子の LC 相を誘導する強力な溶媒として機能する⁵¹⁻⁵³。扇状の芳香族ニトリル化合物とイオン液体の双極子イオン駆動自己組織化により、新しいカラムナー LC が形成されると予想される (図 2.1)。1D チャネルへのイオン液体の組み込みは、コンデンサやアクチュエータなどのエネルギー貯蔵および変換材料における多様な用途を提供することが期待される。

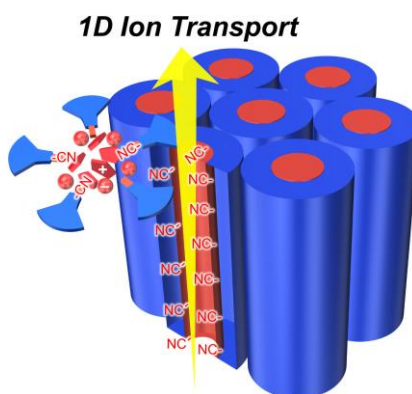


図 2.1 扇状のニトリル化合物とイオンからなるイオン-シアノ基相互作用によって誘起される超分子ヘキサゴナルカラムナー LC 構造の模式図

本研究では、ベンゾニトリルとイミダゾリウム臭化物ベースのイオン液体間のイオン-シアノ基相互作用によって誘起される超分子カラムナー LC 自己集合体の最初の例を示す (図 2.1)。異なるイオン種とイオン含有量がカラムナー集合体の安定性とイオン伝導性に与える影響を調べた。イオン液体とアミド含有ニトリル化合物の混合物は室温でカラムナー LC 相を形成することに成功したが、アミド含有エステル化合物の混合物では液晶相は観察されなかった。より大きな 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム (BMIm) カチオンとアミド含有ニトリル化合物の組み合わせにより、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム (EMIm) カチオンとの組み合わせとは対照的に、カラムナー LC 相の温度範囲が広くなり、イオン伝導率が高くなった。私たちの研究結果は、シアノ基双極子とイオンの相互作用だけでなく臭化物アニオンとアミド NH 水素結合を含む相互作用により、イオン液体を 1D ナノチャネル内に閉じ込めることができることを示している。これらの刺激的な発見は、高電圧バッテリー、コンデンサ、アクチュエータの開発への道を切り拓くと考えられる。

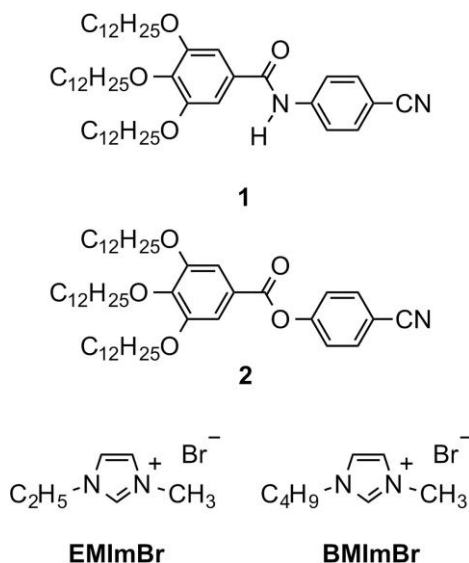


図 2.2 ベンゾニトリル誘導体 1 と 2、およびイミダゾリウムに基づくイオン液体 EMImBr と BMImBr の分子構造

2.2 実験セクション

2.2.1 全般

¹H および ¹³C 核磁気共鳴 (NMR) スペクトルは、それぞれ 400 MHz および 100 MHz で JEOL JNM-AL30/BZ 分光計で測定した。¹H および ¹³C NMR 信号の化学シフト (δ) は ppm で示され、CDCl₃ (¹H = 7.26 ppm、¹³C = 77.00 ppm) または CDCl₃ 溶液の内部標準としてのテトラメチルシラン (δ = 0.00) の残留溶媒を基準とした。高分解能質量スペクトル (HRMS) は、イオン化方法として正気圧化学イオン化 (APCI) を使用して Bruker micOTOF II で測定した。C、H、および N の元素分析は、ELEMENTAR vario EL キューブを使用して実施した。光学顕微鏡写真は、DP22 デジタルカメラと

LINKAM T95-HS、LTS420E 温度制御システムを備えた Olympus BX51N-31P-O3 顕微鏡で撮影した。観察サンプルはクロスニコル偏光子の間に配置した。示差走査熱量測定 (DSC) 測定は、NETZSCH DSC-3500 Sirius システムを使用して、連続アルゴンパージ (40 mL/分) 下で実施した。加熱および冷却速度は 10 °C/min である。X 線回折パターンは、Ni フィルター付き Cu K α 放射線を使用して、Rigaku MiniFlex 600 回折装置で測定した。減衰全反射フーリエ変換赤外 (ATR-FTIR) 測定は、単反射ダイヤモンド ATR モジュールを備えた BRUKER FT-IR ALPHA II 分光計で実施した。

2.2.2 材料

没食子酸メチル、1-ブロモドデカン、4-アミノベンゾニトリル、4-ヒドロキシベンゾニトリル、1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド塩酸塩(EDC)、4-ジメチルアミノピリジン(DMAP)、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム臭化物(EMImBr)、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム臭化物(BMImBr)、無水ジクロロメタンは東京化成工業から購入した。クロロホルム、NH₄Cl、シリカゲルは関東化学から購入した。

2.2.3 合成

2.2.3.1 N-(4-シアノフェニル)-3,4,5-トリ(ドデシルオキシ)ベンズアミド (1)

の合成

3,4,5-トリ(ドデシルオキシ)安息香酸 (2.01g、2.98 mmol)、4-アミノベンゾニトリル (0.359 g、3.04 mmol)、EDC (0.942 g、4.91 mmol)、および DMAP (54.4 mg、0.445 mmol) の混合物を 12.5 mL の無水ジクロロメタン中で、室温で 18 時間攪拌した。得られた混合物をクロロホルムで希釈し、飽和 NH_4Cl 水溶液で洗浄した。有機相を分離し、無水 MgSO_4 で乾燥した。濾過および蒸発後、残渣を、クロロホルムを溶出液とするシリカゲルフラッシュクロマトグラフィーおよびメタノールからの再結晶により精製して、1 を白色固体として得た (2.00 g、2.58 mmol、87 %)。 ^1H NMR (CDCl_3 、400 MHz): 8.26 (s、1H)、8.81 (d、 $J = 8.8$ Hz、2H)、7.62 (d、 $J = 8.4$ Hz、2H)、7.01 (s、2H)、4.02–3.95 (m、6H)、1.80–1.70 (m、6H)、1.50–1.15 (m、54H)、0.88 (t、 $J = 6.4$ Hz、9H)。 ^{13}C NMR (CDCl_3 、100 Hz): 153.17、142.28、141.77、133.18、128.89、119.95、118.89、106.99、105.79、73.56、69.36、31.88、30.28、29.67、29.61、29.55、29.37、29.34、29.29、26.03、22.65、14.07。HRMS(APCI): m/z calcd. for $\text{C}_{50}\text{H}_{83}\text{N}_2\text{O}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 、775.6348;測定値、775.6373。 $\text{C}_{50}\text{H}_{82}\text{N}_2\text{O}_4$ の元素分析計算値 : C、77.47、H、10.66、N、3.61 %。測定値 : C、77.40、H、10.32、

N、3.59 %。

2.2.3.2 4-シアノフェニル-3,4,5-トリ(ドデシルオキシ)ベンゾエート(2)の合成

化合物 2 は、1 と同様の合成手順を使用して、75%(2.29 g、2.95 mmol)の収率で合成した。反応には、3,4,5-トリ(ドデシルオキシ)安息香酸(2.64 g、3.90 mmol)、4-ヒドロキシベンゾニトリル(0.697 g、5.85 mmol)、EDC(1.30 g、6.76 mmol)、および DMAP(47.6 mg、0.39 mmol)が反応物として含まれていた。1H NMR (CDCl₃, 400 MHz): 7.74 (d, J = 8.4 Hz, 2H)、8.38 (s, 2H)、7.34 (d, J = 8.8 Hz, 2H)、4.09 ~ 4.03 (m, 6H)、1.87 ~ 1.73 (m, 6H)、1.51 ~ 1.45 (m, 6H)、1.44 ~ 1.15 (m, 48H)、0.88 (t, J = 6.8 Hz, 9H)。13C NMR (CDCl₃, 100 Hz): 164.17、154.35、153.02、143.48、133.66、123.00、122.82、118.27、109.71、108.63、73.60、69.27、31.89、30.31、29.70、29.67、29.62、29.59、29.53、29.34、26.95、22.66、14.08。HRMS(APCI): m/z calcd. for C₅₀H₈₃N₂O₄ [M+H]⁺, 776.6188; 776.6248 が見つかった。

2.2.4 化合物 1 とイオン液体の混合物の調製

化合物 1 の結晶性固体を、必要量の EMImBr または BMImBr とともに

2 mL ガラスバイアルに加えた。これらの混合物をクロロホルムとメタノールの混合溶媒に溶解し、溶媒を 40 ° C で 2 時間かけて徐々に蒸発させた。残った残留物を真空オーブンで 100 ° C で 5 時間乾燥させた。乾燥したサンプルは、偏光光学顕微鏡検査と、DSC、XRD、IR、イオン伝導率の測定に使用した。

2.2.5 イオン伝導率測定

交流インピーダンス測定は、Metrohm Autolab PGSTAT128 N アナライザー（周波数範囲: 100 Hz~10 MHz、印加電圧: 10 mV）を使用して行った。測定セルは、片面のガラス基板に楕形の金電極をパターニングしたサンドイッチ型セルで構成されている。インピーダンスデータは冷却時に取得し、定位相要素と並列 RC 要素からなる等価回路によってフィッティングした。イオン伝導率 (σ) は $\sigma = d/(R \cdot S)$ として計算した。ここで、 σ は伝導率 (S cm^{-1})、 d はサンプルの厚さ (cm)、 S はサンプル面積 (cm^2) である。バルク抵抗 (R) の値は、ナイキスト線図のインピーダンスの実軸上の半円の切片から得た。イオン伝導率は、KCl 水溶液 (Hanna Instruments、HI7033L、 $84 \mu\text{S cm}^{-1}$) で較正された楕形金電極のセル定数 (cm^{-1}) の $1/R (\Omega^{-1})$ 倍として計算した。異方性伝導率測定は、各方位のサンプルごとに各温度で 3 回繰り返し行った。

2.2.6 サイクリックボルタンメトリー測定

1/BMImBr(x) のサイクリックボルタンモグラムの測定のために、Swagelok

タイプの 2 電極セル (2E-Cell-SUS、Eager Corporation) を使用した。カラムナー相のサンプルは、集電体として 2 枚のステンレス鋼板で挟んだ。電流 - 電圧プロファイルは、CH Instruments 電気化学分析装置 (モデル: 611E) を使用して取得した。

2.3 結果と考察

2.3.1 液晶特性

化合物 1 とイオン液体 (EMIImBr または BMImBr) の混合物 (図 2.2) の LC 特性は、偏光顕微鏡 (POM)、示差走査熱量測定 (DSC)、X 線回折法 (XRD) などの分析技術を組み合わせて評価した。これらの混合物は、1/EMIImBr(x) または 1/BMImBr(x) と表記する。ここで、x はイオン液体のモル% を示す。

化合物 1 単独では、液晶性は示されなかった。しかし、 $x = 30 \sim 60$ モル% のイオン液体と組み合わせると、カラムナー (Col) LC 相が観察される。例えば、1/EMIImBr(40) と 1/BMImBr(40) は、図 2.3 に示すように、室温でカラムナー相特有の扇形の組織特性を示す。1/EMIImBr(60) と 1/BMImBr(60) の場合、POM 下のカラムナー LC 組織内にイオン液体の微小液滴が少量観察されたが、これはマクロな相分離の結果であると考えられる。図 2.4 に示す状態図は、冷却プロセス中にイオン液体含有量が 60 mol% まで増加したときの 1/EMIImBr(x) と

1/BMImBr(x)の相転移挙動を示している。等方性液体 (Iso) からカラムナー相への転移は DSC 測定では識別できなかったため、相転移温度は POM 観察によって確認した (図 2.5, 図 2.6) 。 1/EMImBr(x) および 1/BMImBr(x) の相転移は、冷却プロセス中のみモノトロピック液晶相を示す。x = 30~60 mol % において 1/BMImBr(x) のカラムナー相の温度範囲は、x = 30~60 mol % における 1/EMImBr(x) のカラムナー相の温度範囲よりも広がっている。たとえば、1/BMImBr(50) は 58~10°Cでカラムナー相を示すが、1/EMImBr(50) の カラムナー相は冷却時に 52~17°Cで観察される。1/BMImBr(x)において カラムナー相の安定性が高まったのは、EMIm カチオンと比較してバルクな BMIm カチオンによってもたらされる流動性の向上によるものと考えられる。

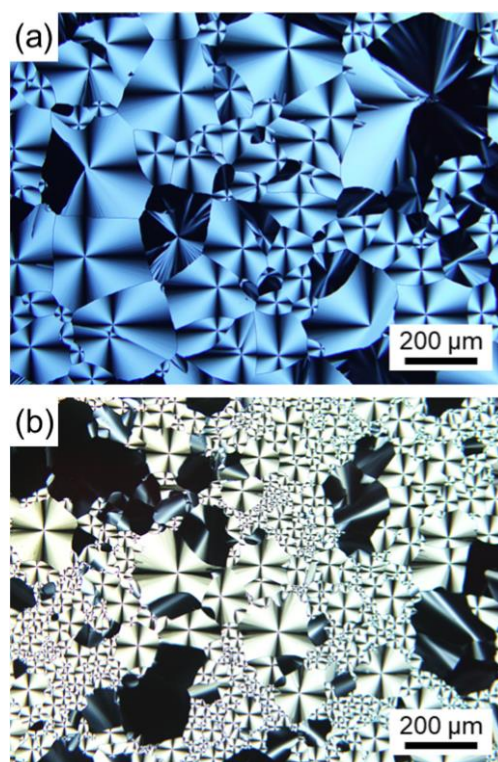


図 2.3 室温での (a) 1/EMImBr(40) および (b) 1/BMImBr(40) の POM 画像

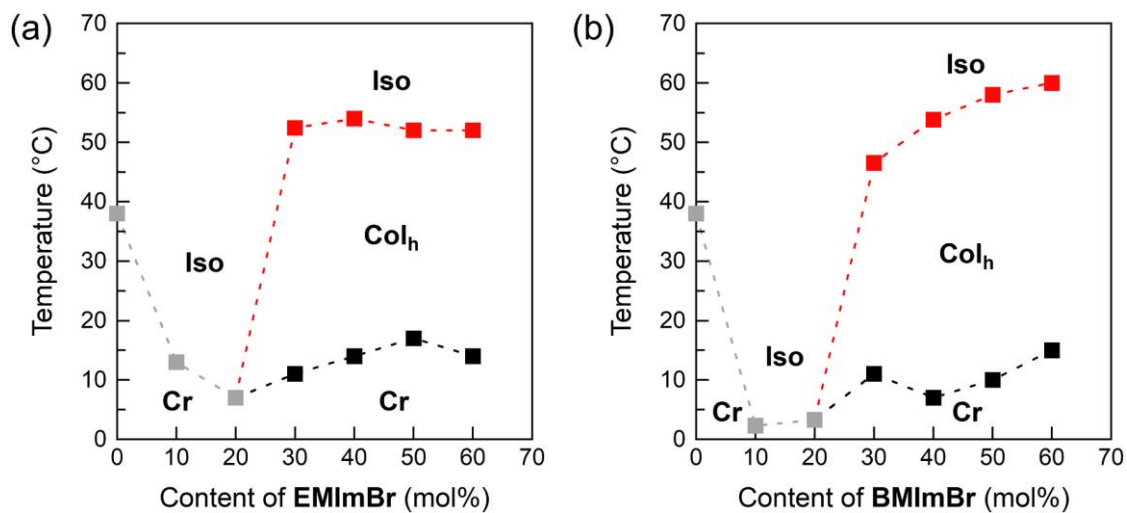


図 2.4 冷却時の (a) 1/EMImBr(x) および (b) 1/BMImBr(x) の相転移挙動。Iso: 等方性液体、Col: カラムナー相、Cr: 結晶相。転移温度は、スキャン速度 10°C/min での DSC サーマグラムのパークトップによって決定した

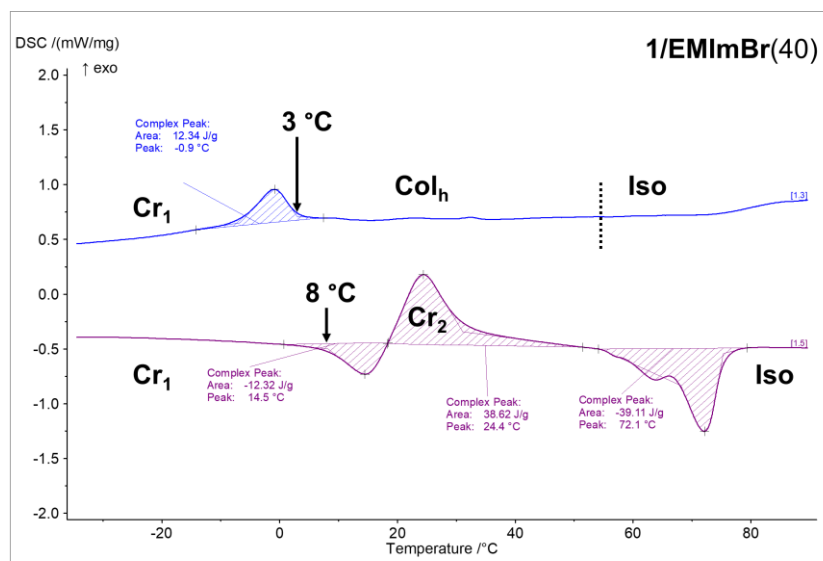


図 2.5 1/EMImBr(40)の DSC サーマグラム。点線は偏光光学顕微鏡による観察で確認した Iso-Colh 相転移を示す

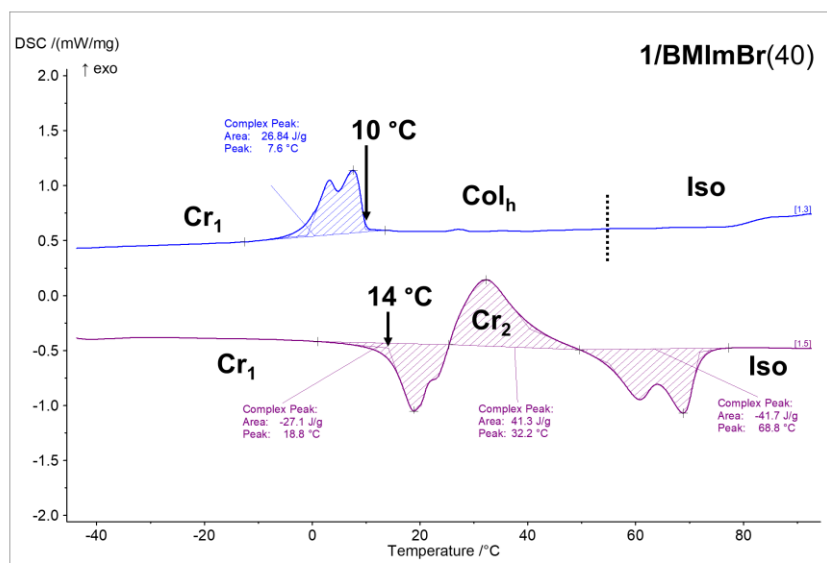


図 2.6 1/BMImBr(40)の DSC サーマグラム。点線は偏光光学顕微鏡による観察で確認した Iso-Colh 相転移を表す。

カラムナーLC 構造を確認するために、XRD 測定を実施した。35°Cにおける 1/EMImBr(30)の代表的な XRD パターンを図 2.7(a)に示す。小角領域では、逆 d 間隔比が $1:\sqrt{3}:2$ である 38.8、22.5、19.5Å に 3 つのピークが現れる。これらのピークは、2 次元六方格子の柱からの(100)、(110)、(200)回折に帰属できる。柱間距離(a)は、次の式より 45.0Å と計算される： $a = 2 \langle d_{100} \rangle / \sqrt{3}$ 、 $\langle d_{100} \rangle = (d_{100} + \sqrt{3}d_{110} + 2d_{200})/3$ 。1/EMImBr(x) の a 値は、EMImBr の含有量が増加するにつれて増加する傾向がある(35 ° C での 1/EMImBr(30) では $a = 45.0 \text{ Å}$ 、35 ° C での 1/EMImBr(40) では $a = 45.3 \text{ Å}$ 、45 ° C での

1/EMImBr(50) では $a = 49.3 \text{ \AA}$ 。同様に、1/BMImBr(x) ($x = 30\text{--}50$) の XRD 測定では、六方格子の配列が確認されている。35 ° C での 1/EMImBr(30) の XRD パターンを図 2.7(b) に示す。混合物中の BMImBr の含有量が増加すると、柱間距離が増加し、1/BMImBr(30) では 35 ° C で $a = 44.7 \text{ \AA}$ 、1/BMImBr(40) では 35 ° C で $a = 47.0 \text{ \AA}$ 、1/BMImBr(50) では 35 ° C で $a = 49.1 \text{ \AA}$ となる。

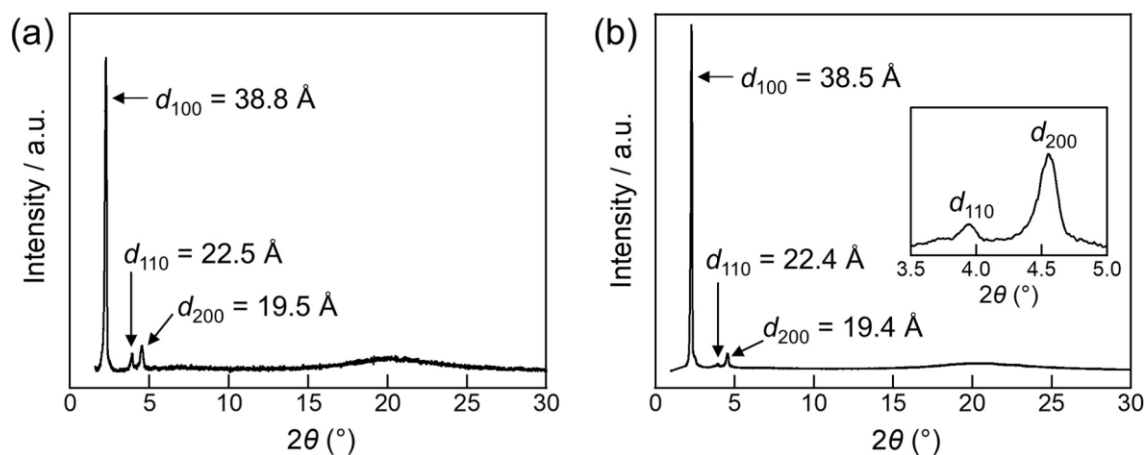


図 2.7 35°Cでの (a) 1/EMImBr(30) および (b) 1/BMImBr(30) の XRD パターン

1/BMImBr(x) の柱の各断面スライス内の分子の推定数は約 5~6 個であった(表 2.1)。1/BMImBr(x) の柱の各断面スライス内の分子数 (n) は、次の式を使用して推定した。

$$n = (\sqrt{3}NAa2h\rho)/2M$$

ここで、 NA はアボガドロ数 ($6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)、 a は柱間距離 ($x = 50$ の場合、 $a = 49.1 \text{ \AA}$)、 ρ は密度 (1.0 g cm^{-3} と仮定)、 M は分子量 ($x = 50$ の場合、 $M = 994.34$)、 h は地層の平均高さである。 h の値は、 $2\theta = 20^\circ$ のハローの位置に基づいて $4.4 \text{ \AA}$ であると仮定した。

表 2.1 1/EMImBr(x) および 1/BMImBr(x) のカラムの断面スライス内の計算による推定分子数

Materials	Number of Compound 1	Number of Ionic Liquid
1/EMImBr(50)	6	6
1/EMImBr(40)	5	3
1/EMImBr(30)	5	2
1/BMImBr(50)	6	6
1/BMImBr(40)	5-6	3-4
1/BMImBr(30)	5	2

これらの結果は、イオン液体が自己組織化柱に組み込まれ、イオンとシアノ基の双極子の相互作用を通じて柱の中央に 1D イオンチャネルを形成する可能性があることを示唆している(図 2.8)。

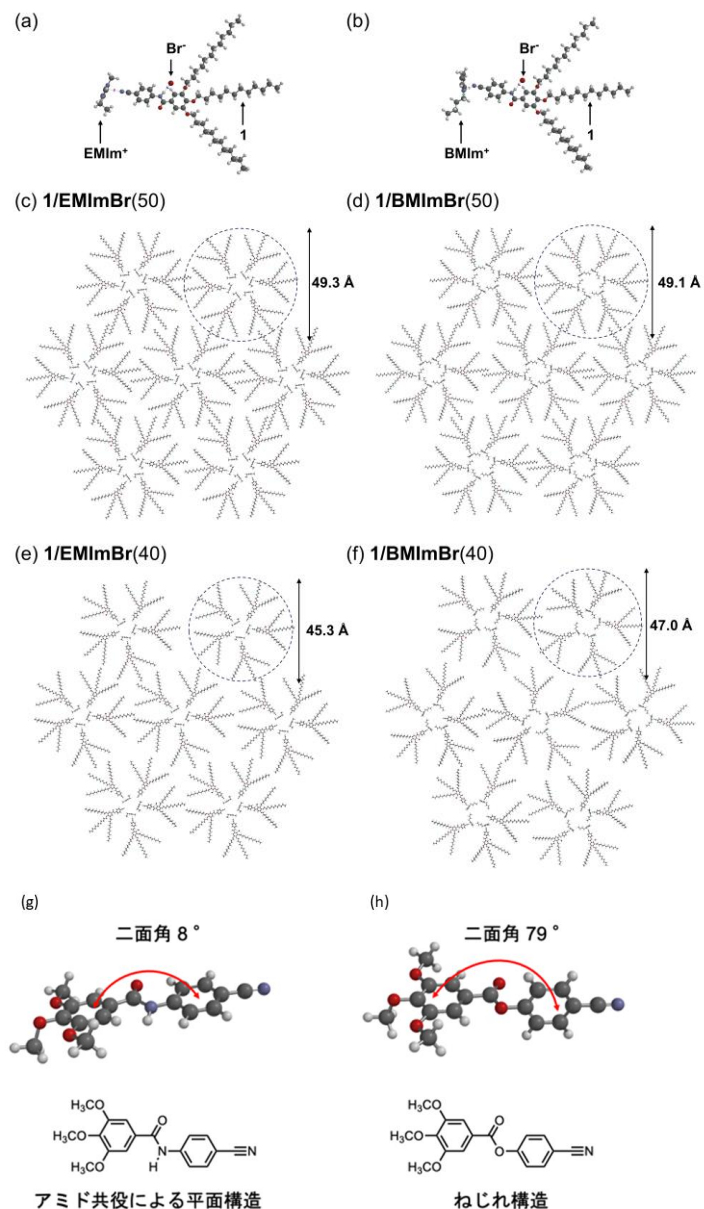


図 2.8 DFT 計算 (Calculation in Gas Phase, B3LYP, 6-31G*) による (a) 1 と EMIImBr の相互作用、および (b) 1 と BMImBr の相互作用、それぞれの計算による自己組織化構造。(c-f) は、 $x = 40$ および 50 の場合の 1/EMIImBr (x) および 1/BMImBr (x) の推定される超分子の配列状態を示す。(g, h) は計算によって得られた二面角の値

イオン液体中のアニオンの選択は、液晶性の発現に重要な役割を果たす。化合物 1 と、テトラフルオロボレート、トリフルオロメタンスルホネート、またはビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミドアニオンを含むイオン液体との混合物は、いかなる液晶相も示さない。しかし、水溶性イオン液体である EMIm ジシアナミドと組み合わせると、ヘキサゴナルカラムナー相が誘導される。さらに、1 のアミド基をエステル基に置き換えた化合物 2 を合成した（図 2.2）。同様に、さまざまなイオン液体との混合物の液晶性を調べた。しかし、液晶相は観察されなかった。DFT 計算（Calculation in Gas Phase, B3LYP, 6-31G*）によると、アミド化合物では共役によって2つのベンゼン環が平面になるのに対し（二面角 8° ）、エステル結合では捻れる（二面角 79° ）と計算された。ベンゼン環の平面性と $\text{N-H} \cdots \text{Br}^-$ の水素結合が液晶性の発現に寄与していると考えられる。カラムナー液晶相の発現は、カチオン-シアノ基双極子相互作用だけでなく、アニオン - アミド結合などの分子間水素結合によっても影響を受けると考えられる。

2.3.2 分子間相互作用

赤外分光法を用いて、1/EMImBr(x)、および 1/BMImBr(x)内の分子間相互作用を分析した。結果は、イオン液体の添加により、イオン-シアノ基双極子相互作用が形成され、アミド基間の分子間水素結合が弱まることを示唆した。図

2.9 は、バルク中の 1、1/EMIImBr(50)、および 1/BMIImBr(50)の IR スペクトルを示す。1 のスペクトルでは、CN 伸縮ピークが 2229 cm^{-1} で観察される（図 2.9(a)）。しかし、EMIImBr を添加すると、ピークは 2227 cm^{-1} にシフトし、BMIImBr を添加すると、さらに 2222 cm^{-1} にシフトする。CN 伸縮バンドのこれらの低波数シフトは、シアノ基とイミダゾリウム陽イオンとの相互作用による結合長の増加に起因すると考えられる。

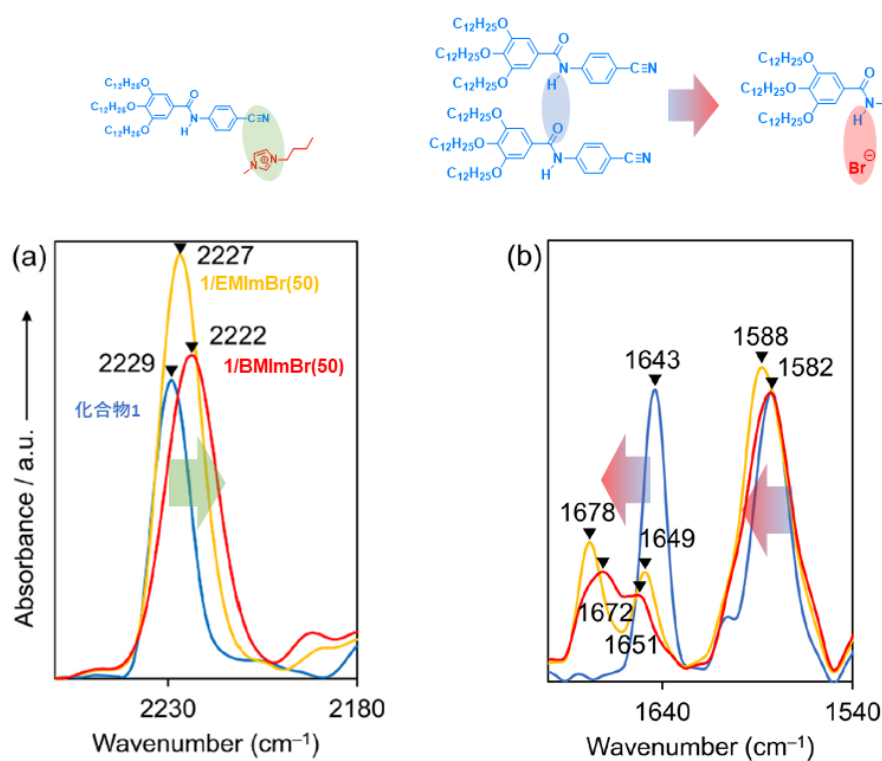


図 2.9 室温でのバルク中の 1 (青線)、1/EMIImBr(50) (黄線)、および 1/BMIImBr(50) (赤線) の赤外線スペクトル: (a) CN 伸縮振動、(b) C=O 伸縮および NH 変角振動

化合物 1 の $\text{C}=\text{O}\cdots\text{HN}$ 水素結合の存在は、 1643 cm^{-1} で観測されたピークの分析によって確認される (図 2.9(b))。1/EMIImBr(50) の $\text{C}=\text{O}$ 伸縮ピークは、 1678 cm^{-1} と 1649 cm^{-1} の 2つの明確なピークに分解される。これらのピークは、それぞれ遊離カルボニル基、および Br アニオンに配位した NH 基と弱い相互作用を受けるカルボニル基に起因する。同様に、1/BMIImBr(50)では、 $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動は 1672 cm^{-1} と 1651 cm^{-1} の 2つのピークに分かれている。これらの結果は、イオン液体の添加により分子間アミド水素結合ネットワークが部分的に破壊される証拠を提供している。化合物 1 のアミド II NH 変角バンドは 1582 cm^{-1} に現れ、水素結合した NH 基の存在を示している。EMIImBr(50)の NH 変角バンドは 1588 cm^{-1} への高波数シフトを示しており、これは $\text{NH}\cdots\text{Br}$ アニオン水素結合の形成に起因すると考えられる。さらに、イオン液体を化合物 1 と混合すると、 1570 cm^{-1} のイミダゾリウム環の伸縮振動ピークが 1560 cm^{-1} のショルダーピークにシフトする。これはシアノ基との相互作用を示している可能性を示している。柱状 LC 相の誘導は、イミダゾリウムカチオンとシアノ基間のイオン-双極子相互作用によって引き起こされ、同時に分子間アミド水素結合がわずかに弱まると考えられる。

2.3.3 カラムナーLC 材料の配向と異方性イオン輸送特性

LC 電解質のイオン伝導率は、電気化学 AC インピーダンス分光法を使用し

て測定した。測定セルは、ガラス基板上にパターニングした楕形金電極と対向ガラスで構成されている。最初に、LC サンプルを加熱して等方性液体サンプルを準備した。次に、サンプルをホットプレート上の電極間に充填し、対向ガラスを被せた。セルを等方化温度以下に冷却すると、サンプルはカラムナー液晶に転移し、電極間でカラムがランダムに配向した (図 2.10(a))。

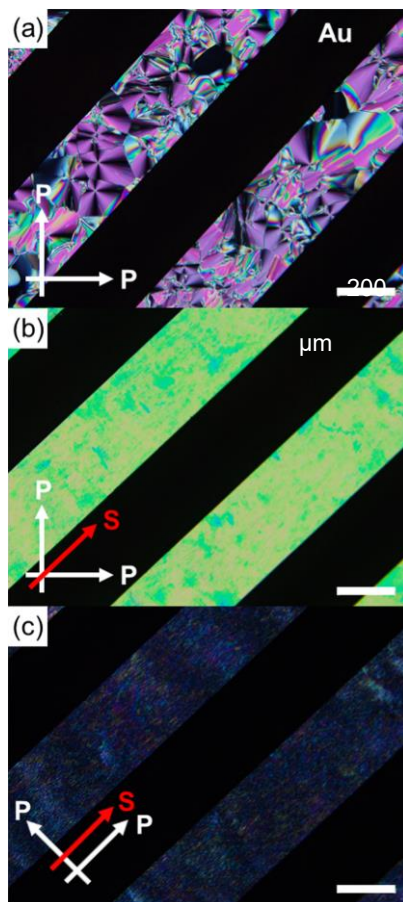


図 2.10 室温での楕形金電極間における 1/EMIImBr(30) の POM 画像: (a) カラムのランダム配向状態、(b) クロスニコル偏光子の下で電極に垂直な方向を向いたカラムの水平配向状態、(c) (b) の配向状態でクロスニコルを保持したまま偏光子を 45° 回転させた場合。スケールバーは $200 \mu\text{m}$ である。赤線の方法 S はせん断方向を示す

カラムナー液晶の 1 次元イオン輸送特性を調べるために、ランダムに配向したカラム組成物を 2 方向（電極に平行および垂直）にせん断配向させた。この配向プロセスにより、挟まれたガラス基板内でカラムナー液晶の均一な水平

配向が達成された。せん断方向に平行なカラムの配向は POM 観察によって確認され、クロスニコル偏光子を 45° 回転させると、配向したサンプル 1/EMImBr(30) の組織が複屈折によって明から暗に交互に変化する (図 2.10(b) および (c))。したがって、これらの配向サンプルでは、カラムに平行な方向とカラムを横切る方向の両方でイオン伝導率を測定できる。

図 2.11 は、配向させた 1/EMImBr(50) のイオン伝導率の温度依存性の変化を示している。カラムナー液晶サンプルを 45°C でせん断配向し、その後 25°C に冷却した後に、加熱プロセス中の異方性導電率の測定を行った。カラム軸に平行な導電率 ($\sigma_{||}$) は、カラム軸に垂直な導電率 ($\sigma_{\perp}$) よりも大きくなっている。これは、絶縁アルキル鎖がカラムを横切るイオン拡散を阻害する効果によるものである。LC サンプルが約 55°C に加熱されて等方性液体相になると、導電率の異方性は消える。これらの結果は、EMImBr が柱の中心に組織化されて 1D イオンチャネルを形成していることを示唆している。

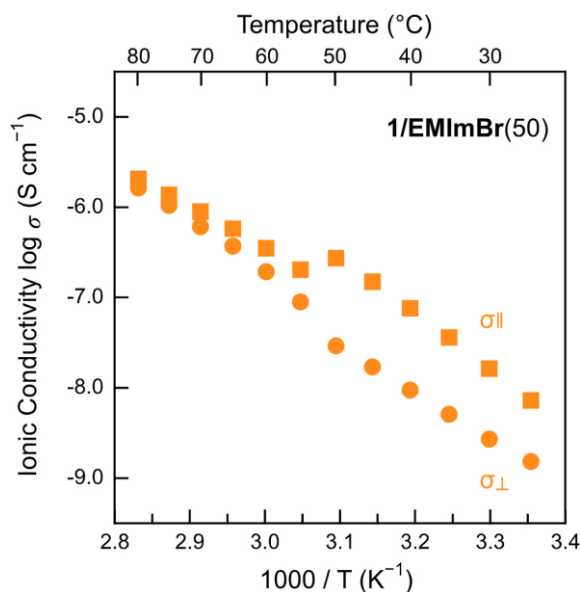


図 2.11 1/EMIImBr(50) の温度依存イオン伝導率。四角印はカラム軸に平行な方向 (||) の伝導率を表し、丸印はカラムを横切る方向 (⊥) の伝導率を示す

イオンの種類と含有量が異方性イオン伝導率に与える影響を、イオン液体 $x = 30 \sim 50 \text{ mol\%}$ の 1/EMIImBr(x) および 1/BMIImBr(x) で調べた(図 2.12)。伝導率は冷却過程で測定した。すべての配向カラムナーLC サンプルで、カラムに平行な方向の伝導率はカラムを横切る方向の伝導率を上回った。 $\sigma_{||}$ の伝導率の値は、混合物中のイオン液体の含有量が増加するにつれて増加した。注目すべきことに、1/BMIImBr(x) の伝導率は、BMIIm カチオンのサイズが大きいのにもかかわらず、1/EMIImBr(x) の伝導率よりも高くなった。例えば、図 2.5(b)に示す 1/BMIImBr(50)における $\sigma_{||}$ の伝導率の値は $10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ のオーダーで、図

2.5(a)に示す $1/\text{EMImBr}(50)$ の値の約 5~8 倍である。さらに、 25°C での $1/\text{BMImBr}(50)$ の異方性の大きさ ($\sigma_{||}/\sigma_{\perp}$) は 11 で、 $1/\text{EMImBr}(50)$ の約 2 倍である。これらの結果は、 $1/\text{EMImBr}(50)$ の IR 分析によって裏付けられているように、 $1/\text{EMImBr}(x)$ の $\text{NH}\cdots\text{Br}$ アニオン水素結合を介したアニオン輸送の妨害に起因する可能性がある。

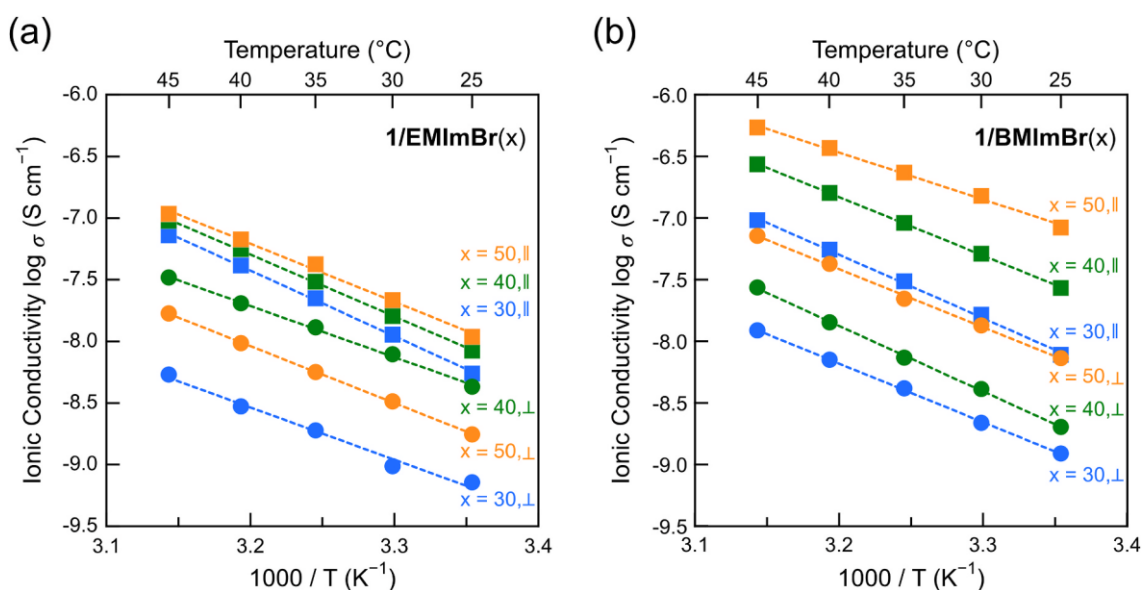


図 2.12. (a) $1/\text{EMImBr}(x)$ および (b) $1/\text{BMImBr}(x)$ の異方性イオン伝導率の温度依存性。四角のマーカはカラム軸に平行な方向 ($//$) の伝導率を、丸のマーカはカラムを横切る方向 ($\perp$) の伝導率をそれぞれ示す。オレンジ色の記号は $x = 50$ 、緑色の記号は $x = 40$ 、青色の記号は $x = 30$ である

さらに、より大きな BMIm カチオンは、EMIm カチオンと比較して、カラム全体の輸送において大幅な妨害を受ける。 $1/\text{BMImBr}(x)$ の最大異方性は x

= 40 で得られたが、1/EMIImBr(x) の最小異方性は $x = 40$ で観測された。

1/EMIImBr(40) と 1/BMIImBr(40) で観測された異方性に関するこれら相反するように思われる結果は、伝導メカニズムの違いではなく、これらのカラムナー液晶の配向性の違いに起因する。1/EMIImBr(40) は、せん断力を手動で適用したときに柱の整列が悪く、検査したサンプルの中で最も均質性が低いため、最も小さな伝導性異方性を示した(図 2.13)。

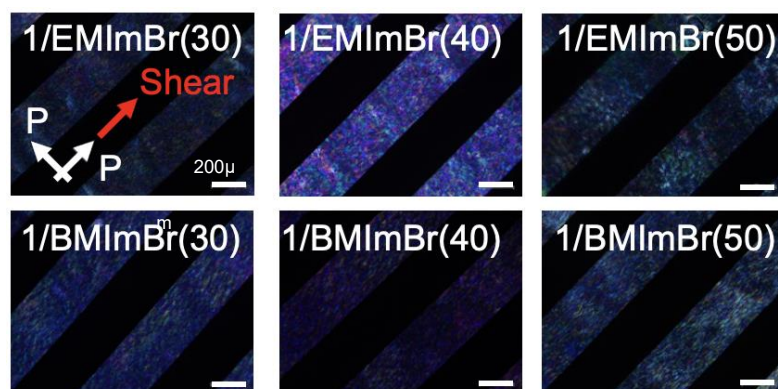


図 2.13 35°Cにおいて、クロスニコル偏光子の下でせん断配向したサンプルの偏光顕微鏡画像 (P)。スケールバーは 200 μ m

温度依存のイオン伝導率は、アレニウスの式 $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/RT)$ で近似できる。ここで、 σ_0 は頻度因子、 E_a はイオン伝導の見かけの活性化エネルギー、 R は気体定数、 T は絶対温度である。線形回帰の R 二乗値は 0.999 であった。活性化エネルギーは、直線 ($\ln \sigma$ vs. $1/T$) の傾き ($-E_a/R$) から推定した。 $\sigma_{||}$ から推定された活性化エネルギーは、イオン含有量が増加すると減少した。

1/EMIImBr(30)、1/EMIImBr(40)、1/EMIImBr(50)の E_a 値はそれぞれ 102、96、90 kJ mol^{-1} であり、1/BMIImBr(x)の値 ($x = 30$ の場合は 99 kJ mol^{-1} 、 $x = 40$ の場合は 91 kJ mol^{-1} 、 $x = 50$ の場合は 73 kJ mol^{-1}) よりも高い。カラムの中央に閉じ込められたこれらのイオン液体は、図 2.1 に示すように、1次元に配置されたシアノ基を通るホッピング機構によって輸送されるものと想定される。

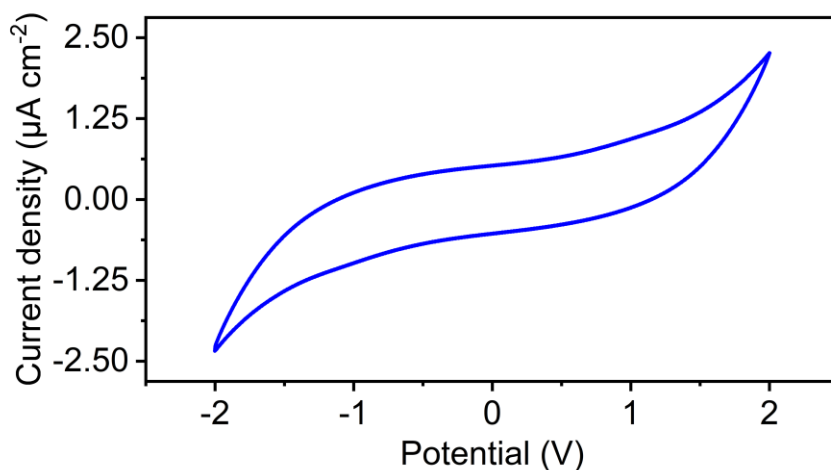


図 2.14 室温で+2~-2V の電圧範囲、走査速度 50mV s⁻¹ で測定した Colh 相の 1/BMIImBr(50)のサイクリックボルタモグラム

以前の研究では、イミダゾリウムベースのプロトン性イオン液体とジヒドロキシプロピル 3,4-ジドデシルオキシベンザミドからなる 1D 異方性イオン伝導性超分子柱状 LC 材料が報告されている⁵²。水素結合混合物は、40°Cで $10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ のオーダーの導電率を示し、これは 1/BMIImBr(50) の導電率に匹敵する。

しかし、以前の LC 電解質のアルコール部分は電気化学的に酸化される可能性がある。電解質の電氣的安定性は、電気デバイス用途にとって重要である。LC 相での 1/BMIImBr(50) の安定した電圧ウィンドウを評価するために、室温でサイクリックボルタモグラムを調べた。 $\pm 2\text{ V}$ の電位範囲では、顕著な酸化還元反応は観察されなかった (図 2.14)。イオン-シアノ基相互作用に基づくこれらの電気化学的に安定した超分子 LC 電解質は、エネルギー変換の新たな可能性への道を開く可能性がある。

2.4 結論

本研究において、イオン-双極子相互作用によって推進される革新的な一連の柱状 LC アセンブリを開発した。これらの組成物は、テーパー形状のベンゾニトリルと臭化イミダゾリウムベースのイオン液体で構成され、イオン液体はカラムの中心に自己組織化される。超分子カラムナー液晶のマクロ的な配向は、金電極を備えたガラスセルに挟まれた LC サンプルに手動でせん断力を加えることによって達成され、その結果、材料は異方性の 1D イオン伝導特性を示した。これらの新しい電解質は、 $\pm 2\text{ V}$ の安定した電気化学ウィンドウを示した。イオン-シアノ基相互作用を利用するこのシンプルな LC 設計コンセプトは、コンデンサやイオンアクチュエータなどのイオンデバイスの電解質として使用できる可能性があるだけでなく、超分子ソフトマテリアルの開発の新たな展開を基盤

として、本研究で得られた分子間相互作用や自己組織化の知見を応用し、多機能性や応答性を備えた次世代材料の創出に繋がる。本研究は、医療、エネルギー、環境といった多岐にわたる分野での応用可能性を広げるとともに、持続可能な社会の実現に向けた新たな道を切り開くものである。

2.5 参考文献

- [1] Dumele, J. Chen, J.V. Passarelli, S.I. Stupp, Supramolecular energy materials, *Adv. Mater.* 32 (17) (2020), 1907247.
- [2] H. Chen, J.F. Stoddart, From molecular to supramolecular electronics, *Nat. Rev. Mater.* 6 (2021) 804–828.
- [3] A.P.H.J. Schenning, E.W. Meijer, Supramolecular electronics; nanowires from self- assembled -conjugated systems, *Chem. Commun.* 26 (2005) 3245–3258.
- [4] T. Fukino, H. Yamagishi, T. Aida, Redox-responsive molecular systems and materials, *Adv. Mater.* 29 (25) (2017), 1603888.
- [5] A.S. Tayi, A. Kaeser, M. Matsumoto, T. Aida, S.I. Stupp, Supramolecular ferroelectrics, *Nat. Chem.* 7 (2015) 281–294.
- [6] N. Yanai, N. Kimizuka, Recent emergence of photon upconversion based on triplet energy migration in molecular assemblies, *Chem. Commun.* 52 (31) (2016) 5354–5370.
- [7] J. Uchida, B. Soberats, M. Gupta, T. Kato, Advanced functional liquid crystals, *Adv. Mater.* 34 (23) (2022), 2109063.
- [8] K. Salikolimi, A.A. Sudhakar, Y. Ishida, Functional ionic liquid crystals,

- Langmuir 36 (40) (2020) 11702–11731.
- [9] K. Sato, T. Muraoka, K. Kinbara, Supramolecular transmembrane ion channels formed by multiblock amphiphiles, *Acc. Chem. Res.* 54 (19) (2021) 3700–3709.
- [10] T. Seki, New strategies and implications for the photoalignment of liquid crystalline polymers, *Polym. J.* 46 (2014) 751–768.
- [11] K. Hisano, M. Aizawa, M. Ishizu, Y. Kurata, W. Nakano, N. Akamatsu, C.J. Barrett, A. Shishido, Scanning wave photopolymerization enables dye-free alignment patterning of liquid crystals, *Sci. Adv.* 3 (11) (2017), e1701610.
- [12] K. Zhao, L. Zhang, J. Hu, Varied alignment methods and versatile actuations for liquid crystal elastomers: a review, *Adv. Intell. Syst.* 4 (3) (2022), 2100065.
- [13] M. Funahashi, Chiral liquid crystalline electronic systems, *Symmetry* 13 (4) (2021) 672.
- [14] Y. Wang, J. Shi, J. Chen, W. Zhu, E. Baranoff, Recent progress in luminescent liquid crystal materials: design, properties and application for linearly polarized emission, *J. Mater. Chem. C* 3 (31) (2015) 7993–8005.
- [15] K. Sato, T. Yamasaki, T. Mizuma, K. Oyaizu, H. Nishide, Dynamic switching of ionic conductivity by cooperative interaction of polyviologen and

- liquid crystals for efficient charge storage, *J. Mater. Chem. A* 4 (9) (2016) 3249–3252.
- [16] T. Kato, M. Yoshio, T. Ichikawa, B. Soberats, H. Ohno, M. Funahashi, Transport of ions and electrons in nanostructured liquid crystals, *Nat. Rev. Mater.* 2 (2017), 17001.
- [17] B.-K. Cho, Nanostructured organic electrolytes, *RCS Adv* 4 (1) (2014) 395–405.
- [18] Q. Ruan, M. Yao, D. Yuan, H. Dong, J. Liu, X. Yuan, W. Fang, G. Zhao, H. Zhang, Ionic liquid crystal electrolytes: Fundamental, applications and prospects, *Nano Energy* 106 (2023), 108087.
- [19] J. Sakuda, E. Hosono, M. Yoshio, T. Ichikawa, T. Matsumoto, H. Ohno, H. Zhou, T. Kato, Liquid-crystalline electrolytes for lithium-ion batteries: ordered assemblies of a mesogen-containing carbonate and a lithium salt, *Adv. Funct. Mater.* 25 (8) (2015) 1206–1212.
- [20] T. Onuma, E. Hosono, M. Takenouchi, J. Sakuda, S. Kajiyama, M. Yoshio, T. Kato, Noncovalent approach to liquid-crystalline ion conductors: high-rate performances and room-temperature operation for Li-ion batteries, *ACS Omega* 3 (1) (2018) 159–166.

- [21] D. Högberg, B. Soberats, S. Uchida, M. Yoshio, L. Kloo, H. Segawa, T. Kato, Nanostructured two-component liquid-crystalline electrolytes for high-temperature dye-sensitized solar cells, *Chem. Mater.* 26 (22) (2014) 6496–6502.
- [22] C. Wang, X. Li, J. Zhou, W. Tian, J. Ji, S. Tan, Y. Wu, Interconnection of smectic domains by polyethylene oxide networks for long-range conducting channels towards efficient and thermally stable dye-sensitized solar cells, *Nanoscale* 12 (43) (2020) 22202–22209.
- [23] J. Luo, Q. Yang, S. Tan, C. Wang, Y. Wu, Anisotropic polymer membranes retaining nanolayered hydrogen sulfate anions for enhanced anhydrous proton conduction, *J. Membr. Sci.* 662 (2022), 120975.
- [24] J. Luo, Q. Yang, S. Tan, C. Wang, Y. Wu, Mesomorphic polymer hydrogel stabilizing ionic surfactant self-assembly for fuel cells, *Ind. Eng. Chem. Res.* 61 (25) (2022) 8792.
- [25] C.-H. Wu, W. Meng, K. Iakoubovskii, M. Yoshio, Photocured liquid-crystalline polymer electrolytes with 3D ion transport pathways for electrochemical actuators, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 15 (3) (2023) 4495–4504.

- [26] S. Cao, C. Liu, M. Yoshio, Ionic electroactive PEDOT:PSS/liquid-crystalline polymer electrolyte actuators: photopolymerization of zwitterionic columnar liquid crystals complexed with a protic ionic liquid, *Mater. Chem. Frontiers* 7 (14) (2023) 2828–2838.
- [27] K. Goossens, K. Lava, C.W. Bielawski, K. Binnemans, Ionic liquid crystals: versatile materials, *Chem. Rev.* 116 (8) (2016) 4643–4807.
- [28] M. Yoshio, T. Mukai, H. Ohno, T. Kato, One-dimensional ion transport in self-organized columnar ionic liquids, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (4) (2004) 994–995.
- [29] M.R. Imam, M. Peterca, U. Edlund, V.S.K. Balagurusamy, V. Percec, Dendronized supramolecular polymers self-assembled from dendritic ionic liquids, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 47 (16) (2009) 4165–4193.
- [30] J. Litterscheidt, J.S. Bandar, M. Ebert, R. Forschner, K. Bader, T.H. Lambert, W. Frey, A. Bühlmeier, M. Brändle, F. Schulz, S. Laschat, Self-assembly of aminocyclopropenium salts: en route to helical ionic liquid crystals, *Angew. Chem. Int. Ed.* 59 (26) (2020) 10557–10565.
- [31] O.H.J. Kouwer, T.M. Swager, Synthesis and mesomorphic properties of rigid-core ionic liquid crystals, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (45) (2007) 14042–

14052.

- [32] J. Sakuda, M. Yoshio, T. Ichikawa, H. Ohno, T. Kato, 2D assemblies of ionic liquid crystals based on imidazolium moieties: formation of ion-conductive layers, *New J. Chem.* 39 (6) (2015) 4471–4477.
- [33] T. Ichikawa, M. Yoshio, A. Hamasaki, T. Mukai, H. Ohno, T. Kato, Self-organization of room-temperature ionic liquids exhibiting liquid-crystalline bicontinuous cubic phases: formation of nano-ion channel networks, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (35) (2007) 10662–10663.
- [34] M.A. Alam, J. Motoyanagi, Y. Yamamoto, T. Fukushima, J. Kim, K. Kato, M. Takata, A. Saeki, S. Seki, S. Tagawa, T. Aida, “Bicontinuous cubic” liquid crystalline materials from discotic molecules: a special effect of paraffinic side chains with ionic liquid pendants, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (49) (2009) 17722–17723.
- [35] G. Park, K. Goossens, T.J. Shin, C.W. Bielawski, Dicyanamide salts that adopt smectic, columnar, or bicontinuous cubic liquid-crystalline mesophases 24 (24) (2018) 6399–6411.
- [36] K. Kishimoto, T. Suzawa, T. Yokota, T. Mukai, H. Ohno, T. Kato, Nano-segregated polymeric film exhibiting high ionic conductivities, *J. Am. Chem.*

Soc. 127 (44) (2005) 15618–15623.

- [37] M.L. Nguyen, H.-J. Kim, B.-K. Cho, Ionic effects on the self-assembly, molecular dynamics and conduction properties of a 1,2,3-triazole-based amphiphile, *J. Mater. Chem. C* 6 (36) (2018) 9802–9810.
- [38] V. Percec, G. Johansson, J. Heck, G. Ungar, S.V. Batty, Molecular recognition directed self-assembly of supramolecular cylindrical channel-like architectures from 6,7,9,10,12,13,15,16-octahydro-1,4,7,10,13-pentaoxabenzocyclopentadecen-2-ylmethyl 3,4,5-tris(p-docecyloxybenzyloxy)benzoate, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* (1993) 1411–1420.
- [39] J. Chen, Y. Sun, W. Zhao, J. Liu, J. Fang, T. Xu, D. Chen, Ion and hole dual-channel transport columnar mesomorphic organic electronic materials with high anisotropic conductivities based on supramolecular discotic ionic liquid crystals, *J. Mater. Chem. C* 9 (11) (2021) 3871–3881.
- [40] H. Shimura, M. Yoshio, A. Hamasaki, T. Mukai, H. Ohno, T. Kato, Electric-field-responsive lithium-ion conductors of propylenecarbonate-based columnar liquid crystals, *Adv. Mater.* 21 (16) (2009) 1591–1594.
- [41] C. Liu, S. Cao, M. Yoshio, Ion-conducting non-flammable liquid crystal–

- polymer composites for high-frequency soft actuators, *Adv. Funct. Mater.* 33 (25) (2023), 2300538.
- [42] P.-J. Alarco, Y. Abu-Lebdeh, A. Abouimrane, M. Armand, The plastic-crystalline phase of succinonitrile as a universal matrix for solid-state ionic conductors, *Nat. Mater.* 3 (2004) 476–481.
- [43] Y. Yamada, K. Furukawa, K. Sodeyama, K. Kikuchi, M. Yaegashi, Y. Tateyama, A. Yamada, Unusual stability of acetonitrile-based superconcentrated electrolytes for fast-charging lithium-ion batteries, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (13) (2014) 5039–5046.
- [44] G.R. Desiraju, Supramolecular synthons in crystal engineering—a new organic synthesis, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 34 (21) (1995) 2311–2327.
- [45] T. Yokoyama, S. Yokoyama, T. Kamikado, Y. Okuno, S. Mashiko, Selective assembly on a surface of supramolecular aggregates with controlled size and shape, *Nature* 413 (2001) 619–621.
- [46] I.A. Levitsky, K. Kishikawa, S.H. Eichhorn, T.M. Swager, Exciton coupling and dipolar correlations in a columnar liquid crystal: photophysics of a bent-rod hexacatenar mesogen, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (11) (2000) 2474–2479.
- [47] D. Miyajima, F. Araoka, H. Takezoe, J. Kim, K. Kato, M. Takata, T. Aida,

- Ferroelectric columnar liquid crystal featuring confined polar groups within core-shell architecture, *Science* 336 (6078) (2012) 209–213.
- [48] D.R. MacFarlane, N. Tachikawa, M. Forsyth, J.M. Pringle, P.C. Howlett, G. D. Elliott, J.H. Davis Jr., M. Watanabe, P. Simon, C.A. Angell, Energy applications of ionic liquids, 7(1), *Energy Environ. Sci.* (2014) 232–250.
- [49] M. Watanabe, M.L. Thomas, S. Zhang, K. Ueno, T. Yasuda, K. Dokko, Application of ionic liquids to energy storage and conversion materials and devices, *Chem. Rev.* 117 (10) (2017) 7190–7239.
- [50] H. Ohno, M. Yoshizawa-Fujita, Y. Kohno, Functional design of ionic liquids: unprecedented liquids that contribute to energy technology, bioscience, and materials science, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 92 (4) (2019) 852–868.
- [51] M. Yoshio, T. Mukai, K. Kanie, M. Yoshizawa, H. Ohno, T. Kato, Layered ionic liquids: anisotropic ion conduction in new self-organized liquid-crystalline materials, *Adv. Mater.* 14 (5) (2002) 351–354.
- [52] A. Yamashita, M. Yoshio, B. Soberats, H. Ohno, T. Kato, Use of a protic salt for the formation of liquid-crystalline proton-conductive complexes with mesomorphic diols, *J. Mater. Chem. A* 3 (45) (2015) 22656–22662.
- [53] T. Ichikawa, M. Yoshio, S. Taguchi, J. Kagimoto, H. Ohno, T. Kato, Co-

organisation of ionic liquids with amphiphilic diethanolamines: construction of 3D continuous ionic nanochannels through the induction of liquid-crystalline bicontinuous cubic phases, Chem. Sci. 3 (6) (2012) 2001–2008.

第3章

ニトリル系有低分子液晶電解質
／光重合ビニルポリマー複合フィルムを使
用したイオン活性ポリマーアクチュエータ

3.1 緒言

熱、湿度、光、または電界などの外部刺激によって機械的作業を生み出すことができるソフトポリマーアクチュエータは、ソフトロボット、バイオニクス、ハプティクスデバイスの分野で大きな注目を集めている¹⁻⁶。誘電エラストマー、液晶エラストマー、電子伝導性およびイオン伝導性ポリマーなど、さまざまなポリマーがアクチュエータ向けの材料として検討されてきている。ソフトポリマーアクチュエータの中でも、2つの電極の間に挟まれたイオン伝導膜で構成されるイオン性 EAP アクチュエータは、軽量で製造が容易であることに加え、作動の正確な電気制御、2 V 未満の低入力電圧での大きく速い変形、静音性といった多くの利点があり、他のソフトポリマーアクチュエータと比較して特に魅力的である⁷⁻¹²。イオン性 EAP アクチュエータの曲げ性能を向上させるため、さまざまなイオン伝導性ポリマーが研究されてきた¹³⁻²³。

イオン性 EAP アクチュエータの進展の一例として、イオン液体を含むナノ構造ポリマー電解質の使用が挙げられる。ブロック共重合体²⁴⁻²⁶、液晶²⁷⁻³²、共有結合有機フレームワーク³³の自己組織化によって、階層的に整列したイオンナノチャンネルが形成され、イオン輸送が促進されることが示されている。

前章では、シアノ基を有する低分子カラムナー液晶電解質を用いて、一次元のイオンチャンネル形成に成功した。しかし、一次元のイオンチャンネルでは、ランダ

ムに配向したカラム間のドメイン境界による一次元イオンチャネルの不連続性が課題となり、高いイオン伝導率を実現するのが困難であった。これを解決するため、本章では、棒状ニトリル化合物による層状構造を形成する低分子スメクチック液晶を設計し、イオン伝導パスの拡張および連続性向上が期待される二次元面のイオンチャネル形成を目指した。また、イオン性 EAP アクチュエータの電解質としての応用に向け、イオン伝導性低分子液晶とビニルモノマーの光重合を用いた液晶／ビニルポリマー複合膜の作製という新手法の開発に取り組んだ。

ディスプレイ用液晶とポリマーの複合化は、古くから研究が進められてきた。高分子マトリックス中に誘電性ネマチック液晶ドロップレットが分散した複合材料は、ポリマー分散型液晶 (PDLC; Polymer Dispersed Liquid Crystal) ³⁴ と呼ばれる。液晶ドロップレットは、電圧無印加時にランダム状態 (ノーマルモード) または配向状態 (リバースモード) をとり、2 枚の透明電極に挟まれた PDLC 素子は、電場印加によって透明状態と光散乱状態を高速に切り替えることができる。この特性を活かし、透明ディスプレイやプライバシー保護建材、車載用天窓として実用化されている。一方、従来の構造ではポリマー中に液晶ドロップレットが閉じ込められていたが、ポリマー量を減らすことで連続した液晶ドメインを有する素子の作製も可能である。PDLC は液晶とポリマーの複合材料として

多様な形態が提案されており、使用部材、液晶特性（ネガ・ポジ型）、配向モード、配向膜の使用など、技術範囲は多岐に渡る³⁵⁻³⁶。

本研究では、イオン伝導性液晶中に分散させたアクリルモノマーを重合相分離させる新しい手法により、三次元ポリマーネットワークを形成した。この手法により、イオン伝導性液晶とポリマーがそれぞれ連続したドメイン構造を形成した複合膜を作製し、イオン伝導率の向上を目指した。本手法の利点として、液晶電解質にモノマーを別途添加することで設計の自由度が高まる点、製膜時に溶媒を使用しないため、製造プロセス中に膜厚を GAP 材で制御できる点が挙げられる。

本章では、シアノ基をイオン伝導部位として活用した新規スメクチック液晶と 1,6-ヘキサンジオールジアクリレートとの混合体の紫外線重合に基づく新しい自立型で柔軟性のある複合フィルムの作製およびこれを活用したアクチュエータ素子の性能について報告する。電解質フィルムは、室温で $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ に達する高いイオン伝導性を示した。2 つの PEDOT:PSS 電極で複合フィルムを挟んだアクチュエータ素子は、2 V の交流電圧下で最大 30 Hz の周波数で曲げ応答を実現し、0.1 Hz、2 V の条件下で高い曲げ歪み (0.50%) および高い出力 (0.22 mN) を同時に示した。

3.2 実験セクション

3.2.1 全般

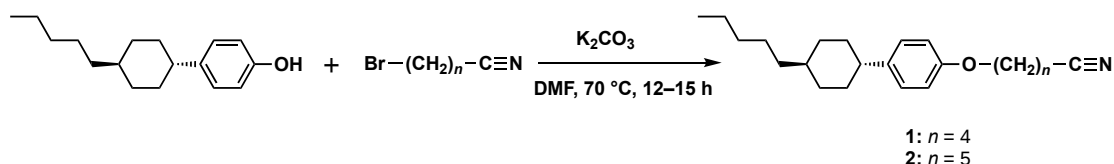
^1H および ^{13}C 核磁気共鳴 (NMR) スペクトルは、それぞれ 400 MHz および 100 MHz で JEOL JNM-AL30/BZ 分光計で測定した。 ^1H および ^{13}C NMR スペクトルの化学シフト (δ) は ppm で示され、 CDCl_3 中の残留溶媒 ($^1\text{H} = 7.26$ ppm、 $^{13}\text{C} = 77.00$ ppm) または内部標準としてのテトラメチルシラン ($\delta = 0.00$) を基準とした。高分解能質量スペクトル (HRMS) は、イオン化法として正大気圧化学イオン化 (APCI) を使用して Bruker micrOTOF II で記録した。DP22 デジタルカメラを備えた偏光光学顕微鏡 (POM) (オリンパス BX51N-31P-O3 顕微鏡) および温度制御システム (LINKAM T95-HS、LTS420E) を用いて液晶光学組織の観察を行った。 Ni フィルター付き $\text{Cu K}\alpha$ 線を使用した Rigaku MiniFlex 600 回折計を用いて、 $2\theta = 1\sim 30^\circ$ の角度範囲で X 線回折パターンを測定した。Bruker ALPHA II 分光計を使用して、フーリエ変換赤外吸収 (FT-IR) スペクトルを測定した。NETZSCH DSC-3500 Sirius システムを使用して、示差走査熱量測定 (DSC) を実施した。加熱および冷却速度は $10^\circ\text{C}/\text{min}$ である。走査型電子顕微鏡 (SEM) (Hitachi S-4800 FE-SEM) を使用して、ポリマー膜の表面形態を観察した。Spartan20 (Wavefunction, Inc.) を使用して DFT 計算 (Calculation in Gas Phase, B3LYP, 6-31G*) を行った。

3.2.2 材料

6-Bromohexanenitrile ($\text{Br}(\text{CH}_2)_5\text{CN}$)は Sigma-Aldrich から購入した。5-Bromovaleronitrile ($\text{Br}(\text{CH}_2)_4\text{CN}$)は Meck から購入した。4-(*trans*-4-Pentylcyclohexyl)phenol, 1-(3-dimethylaminopropyl)-3-ethylcarbodiimide hydrochloride (EDC), 4-dimethylaminopyridine (DMAP), anhydrous DMF, anhydrous CH_2Cl_2 , and lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI)は東京化成工業 (TCI) から購入した。 K_2CO_3 、無水 MgSO_4 、クロロホルム、酢酸エチル (酢酸エチル)、およびヘキサンは関東化学 (Cica) から購入した。PEDOT:PSS (Clevios PH1000) は Heraeus から購入した。

3.2.3 化合物 1(C4CN)と 2(C5CN)の合成

化合物 1, 2 の合成スキームをスキーム 3.1 に示す。



スキーム 3.1 化合物 1 (C4CN), 2(C5CN)の合成スキーム

3.2.3.1 5-[4-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)フェノキシ]ペンタンニトリル(1)の合成

4-(*trans*-4-pentylcyclohexyl)phenol (5.00 g 、 20.3 mmol) 、 5-bromovaleronitrile (4.00 g、24.7 mmol)、および K_2CO_3 (5.61 g、40.6 mmol)

を 100 mL フラスコに加えた。空気をアルゴンで置き換えた後、無水 DMF (25 mL) をフラスコに注入した。得られた混合物を 70 °C で 15 時間攪拌した。次に、反応混合物を酢酸エチルで希釈し、飽和 NH₄Cl 水溶液で洗浄した。有機相を分離し、MgSO₄ で乾燥させ、濾過した。溶媒を減圧下留去した後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサン/CHCl₃ グラジエント = 10/0～7/3）で精製し、続いて冷凍庫内でメタノールから再結晶化して、化合物 **1** (5.62 g, 17.1 mmol) を白色固体として得た（収率：84%）。

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.11 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 6.80 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 3.95 (t, J = 5.2 Hz, 2H), 2.43–2.37 (m, 3H), 1.91–1.80 (m, 8H), 1.32–1.22 (m, 11H), 1.06–0.97 (m, 2H), 0.89 (t, J = 7.2 Hz, 3H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ = 156.64, 140.21, 127.54, 119.44, 114.01, 66.44, 43.59, 37.28, 37.17, 34.46, 33.50, 32.11, 28.09, 26.55, 22.62, 22.35, 16.80, 14.03. HRMS(APCI): m/z 計算値 C₂₃H₃₅NO [M]⁺: 341.2719; 測定値: 341.2730。

3.2.3.2 6-[4-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)フェニルオキシ]ヘキサン

ニトリル (2) の合成

4-(*trans*-4-pentylcyclohexyl)phenol (7.54 g 、 30.6 mmol) 、 6-bromohexanenitrile (5.39 g, 30.6 mmol)、および K₂CO₃ (8.46 g, 61.2 mmol)

を 100 mL フラスコに加えた。空気をアルゴンで置き換えた後、無水 DMF (25 mL) をフラスコに注入した。得られた混合物を 70 °C で 12 時間攪拌した。次に、反応混合物を酢酸エチルで希釈し、飽和 NH₄Cl 水溶液で洗浄した。有機相を分離し、MgSO₄ で乾燥させ、濾過した。溶媒を減圧下留去した後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサン/CHCl₃ グラジエント = 10/0～7/3）で精製し、続いて冷凍庫内でメタノールから再結晶化して、化合物 **2** (8.66 g, 25.4 mmol) を白色固体として得た（収率：83%）。

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.11 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 6.81 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 3.97 (t, J = 5.2 Hz, 2H), 3.70–3.63 (m, 1H), 2.43 (t, J = 6.8 Hz, 2H), 2.07 (d, 11.6 Hz, 2H), 1.98 (s, 1H), 1.94–1.80 (m, 6H), 1.56–1.34 (m, 4H).
¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ = 156.91, 140.21, 127.62, 119.60, 114.18, 67.25, 43.72, 37.37, 37.29, 34.56, 33.63, 32.20, 28.51, 26.64, 25.44, 25.18, 22.69, 17.11, 14.09. HRMS(APCI): m/z 計算値 C₂₂H₃₃NO [M]⁺: 327.2562、測定値: 327.2552。 .

3.2.4 CN/LiTFSI(x) 錯体の調製

CN（スキーム 3.1 に示した化合物 **1** および化合物 **2** を等モルで混合した液晶組成物）と LiTFSI をそれぞれ秤量し、2 mL のガラスバイアルに加え、アセトンに溶解した。CN:LiTFSI の混合モル比が 5:5、6:4、7:3、8:2、9:1 にな

るように調整した。溶媒をゆっくり蒸発させ、その後、60 °Cで 24 時間、減圧下で乾燥することによって、液晶混合組成物を得た。

3.2.5 液晶電解質／モノマー複合体の調製および光重合

液晶電解質／モノマー複合体として低分子液晶電解質を保持するためのポリマーを形成するモノマーとして、市販のアクリレート系ビニルモノマー（表 3.1）を用いた。CN/LiTFSI(50)に対して、各モノマーが 20 wt%となるように 2 mL ガラスバイアルに秤量し、アセトンに溶解した。さらに、ラジカル重合開始剤（2,2-dimethoxyacetophenone）、熱重合重合禁止剤（4-methoxyphenol）をそれぞれ、モノマーの総量に対して 1.0 wt%、0.1 wt%を加えた。これらの混合溶液を 50 °Cに加熱して溶媒を 12 時間蒸発させ、その後 30 °Cで 24 時間、減圧下で乾燥することで混合組成物を得た。

液晶電解質／ビニルポリマー複合フィルムの作製は以下の手法で行った。60 μm 厚のポリイミドテープをスペーサーとして用い、ガラス基板の 2 端に貼り付け、ポリイミドテープ間のガラス基板上に混合組成物を適量滴下塗布した。混合組成物が相分離を起こさず等方性液体相になる 100 °Cに設定し、ポリイミドテープを貼ったガラスの対向側からガラスで挟み、四端をクリップで固定した。この状態で紫外光を照射（HAL-C100 朝日分光製；300-400nm バンドパスフィルターを適用）した。紫外光は照度が 8.0 mW/cm²（照度計 DENSAN UVK-40M；

360 nm に感度ピークを持つ) となるように設定し、210 秒照射した。照射量は 1680 mJ である。

3.2.6 イオン伝導率測定

測定セルは、直径 3 mm の穴がけられた 60 μm の厚みのポリイミドテープスペーサーを備えた一対の ITO 電極で構成される。CN/LiTFSI(x) の液晶サンプルは、挟まれたセルの穴に位置する。電極の両端はインピーダンスアナライザー (周波数範囲: 100 Hz~10 MHz、印加電圧: 5 mV) に接続されている。インピーダンスデータは、位相定数要素と並列 RC 要素で構成される等価回路によってフィッティングを行った。バルク抵抗 R_b (Ω) は、ナイキスト線図のインピーダンスの実軸上の半円の切片から得た。液晶電解質／モノマー複合体についても同じ測定セルを使用して導電率を測定した。イオン導電率 σ は、式 $\sigma = d/(R_b \cdot S)$ によって計算した。ここで、 σ は導電率 (S cm^{-1})、 d はサンプルの厚さ (cm)、 S はサンプル面積 (cm^2) である。

3.2.7 自立型 PEDOT:PSS フィルムの調製

PEDOT:PSS 水溶液 (Clevios™ PH1000) とエチレングリコールを 9:1 の体積比で混合し、500 rpm で 2 時間攪拌した。混合物 (2.2 mL) をガラス基板上の 7 cm $\times$ 7 cm の所定の領域に滴下し、オーブンで 80 $^{\circ}\text{C}$ で 5 時間乾燥させた。次に、脱イオン水を PEDOT:PSS フィルムの領域に滴下し、得られたゼラチン

状フィルムを静かに剥がした。得られたフィルムをテフロンプレート上で平らにし、再度乾燥オーブンに入れ、真空下で 120 °C で 6 時間乾燥させた。得られた PEDOT:PSS フィルムの電気伝導率は、4 点プローブメーター (Loresta-GX、MCP-T700 Nittoseiko Analytech Co., Ltd., Japan) で測定したところ、 470 S cm^{-1} であった。

3.2.8 アクチュエータ素子の作製

CN/LiTFSI(50)/ポリマー複合膜を 2 枚の PEDOT:PSS フィルムで挟み、40 °C でプレスした (AS ONE 社、小型ホットプレス機 H300-10D)。アクチュエータの寸法は、長さ 20mm、幅 5mm、厚さ $77 \mu\text{m}$ であった。

3.2.9 作動性能試験

アクチュエータは、ポテンシオスタット (Hokuto Denko, HAL3001A) に接続された 2 つのステンレス鋼電極の間に銅箔を介して固定した。ファンクションジェネレータ (YOKOGAWA FG400 30MHz) によって生成された交流矩形電圧は、ポテンシオスタットによって制御した。レーザー変位計 (Keyence、LK-HD500) を使用して、アクチュエータの曲げ性能を測定した。デジタルロガー (HIOKI LR8880) を使用して、電圧、電流、変位の信号を記録した。作動の写真と動画は、USB 顕微鏡カメラ (サンワサプライ、400-CAM058、Japan) で記録した。1~30 Hz の周波数範囲でのピーク間歪み (ε) は、次の式 $\varepsilon = 2 \delta d \times$

$100/(\delta^2 + L^2)$ で計算した³⁷。ここで δ はピーク間変位 (mm)、 d はアクチュエータ厚み (mm)、 L はアクチュエータのクランプ端からレーザー照射点までの距離(mm)である。0.1 Hz での大型曲げアクチュエータの歪み値は、レーザー変位計での測定域を超えるため、曲げアクチュエータの写真から次式 $\varepsilon = \kappa d'$ を使用して推定した。ここで κ (mm⁻¹)は曲率、 d' (mm)はアクチュエータの厚さの半分の値である³⁸。

3.2.10 サイクリックボルタンメトリー測定

アクチュエータのサイクリックボルタモグラムを測定するために、Swagelok タイプの 2 電極セル (2E-Cell-SUS、Eager Corporation)を使用した。アクチュエータは、集電体として 2 枚のステンレス鋼板の間に挟んだ。電流-電圧プロファイルは、CH Instruments electrochemical analyzer (モデル: 611E) を使用して取得した。比静電容量は、次式を使用して計算した: $C_s = \int IdV / (2\nu SV)$ 。ここで、 C_s (F cm⁻²) はアクチュエータの比静電容量、 I (A) は応答電流、 ν (V s⁻¹) は電圧の掃引速度、 S (cm²) は電極面積、 V (V) は電圧幅である。

3.3 結果と考察

3.3.1 材料設計

本研究では、室温でスメクチック液晶相を形成するリチウムイオン伝導性を示す新規ニトリル系電解質の開発を目指して、棒状メソゲン化合物 **1** (C4CN)

およびメソゲン化合物 **2** (C5CN) (図 3.3) を設計・合成した。液晶性発現のための棒状メソゲン基として、分子凝集結晶化の低減が期待できる二環の *trans*-シクロヘキシルフェニル基を採用した。このメソゲン基にメチレンスパーサーを介してリチウムイオン配位が期待できるシアノ基を導入した。さらに、メチレン鎖長の異なる分子 **1** と **2** を混合することにより、分子ゆらぎを高めて結晶化を抑制し液晶相を安定化させることを狙った。

これらの棒状メソゲン化合物と複合化するリチウム塩として、アニオンに電子求引性パーフルオロ基をもつリチウム塩 **3** (リチウムビス (トリフルオロメチルスルホニル) イミド (LiTFSI)) を選択した。この塩は、アニオンの非局在化によりリチウムイオンの解離が促進されることが知られており、リチウムイオン電池の支持電解質として広く利用されている。

上記の液晶電解質と複合化するアクリレート系ビニルモノマーとして、メソゲン化合物との相溶性を考慮し、図 3.3 に示す芳香環を有する単官能性ベンジルアクリレート **BA** (ビスコート#160)、長鎖アルキル基を有する単官能性ドデシルアクリレート **DA**、二官能性の 1,6-ヘキサンジオールジアクリレート **HDDA**、三官能性のトリメチロールプロパントリアクリレート **TMPA** (ビスコート#360)、サーモトロピック液晶性を示す **RM82** (2-methyl-1,4-phenylene bis(4-((6-

(acryloxyloxy)hexyl)oxy)benzoate) を選定した。また、光ラジカル重合開始剤として、2,2-dimethoxyacetophenone、熱重合禁止剤として 4-methoxyphenol を用いた。

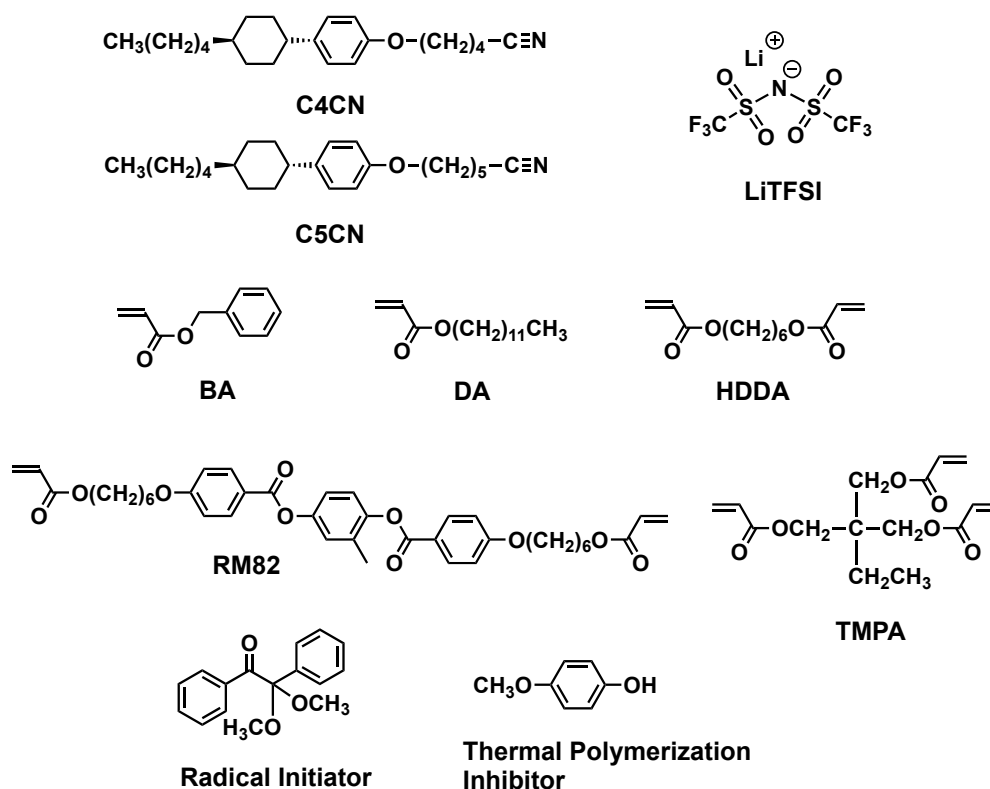


図 3.1 メソゲン含有ニトリル化合物(1: C4CN、2: C5CN)、リチウム塩(3: LiTFSI)、アクリル系ビニルモノマー(BA, DA, HDDA, RM82, TMPA)、光ラジカル重合開始剤、および重合禁止剤の分子構造。

3.3.2 液晶特性

棒状ニトリル化合物 C4CN および C5CN は、合成直後は室温で結晶として得

られた。この結晶を 60°C以上に加熱して液体状態にした後、冷却すると、室温でスメクチック液晶相を示した。しかし、液晶状態を長時間室温で静置すると結晶化することが分かった。そこで、メチレン鎖長の異なる C4CN と C5CN とを混合し、分子パッキングを抑制することで、室温でのスメクチック液晶状態の安定化を図った。期待通り、C4CN と C5CN の等モル混合物 (CN と命名) は、室温を含む幅広い温度範囲で安定的に液晶相を形成することが明らかとなった。

図 3.4(A)に冷却過程および加熱過程の C4CN、C5CN、CN の相転移温度を示す。C4CN 単体は、冷却過程で 50~30°Cでスメクチック A 相、30~10°Cでスメクチック B 相を形成する。メチレン鎖長の長い C5CN 単体では、C4CN 単体よりも液晶形成温度範囲が低温側にシフトし、45~-30°Cで液晶相を発現する。一方、当モル混合体 CN では、単体よりも広い温度範囲の 48~-40°Cまで液晶相を発現させることができ、しかも室温での結晶化は見られなかった。

次に、棒状ニトリル化合物と LiTFSI の混合物(C4CN/LiTFSI(x)および C5CN/LiTFSI(x)、ここで x は混合物中の LiTFSI の mol%)、ならびに混合ニトリル液晶 CN と LiTFSI の等モル混合物 (CN/LiTFSI(50)) を調製した。それらの液晶特性を、偏光顕微鏡(POM)観察、示差走査熱量測定(DSC)によって調べた。これらの熱相転移挙動を図 3.4(A)および図 3.4(B)にまとめた。ニトリル化合物および混合組成物 CN は、最大 50mol%の LiTFSI とマクロ相分離すること

なく相溶し、メソゲン化合物単体よりも幅広い温度範囲でスメクチック液晶相が形成されることが分かった。

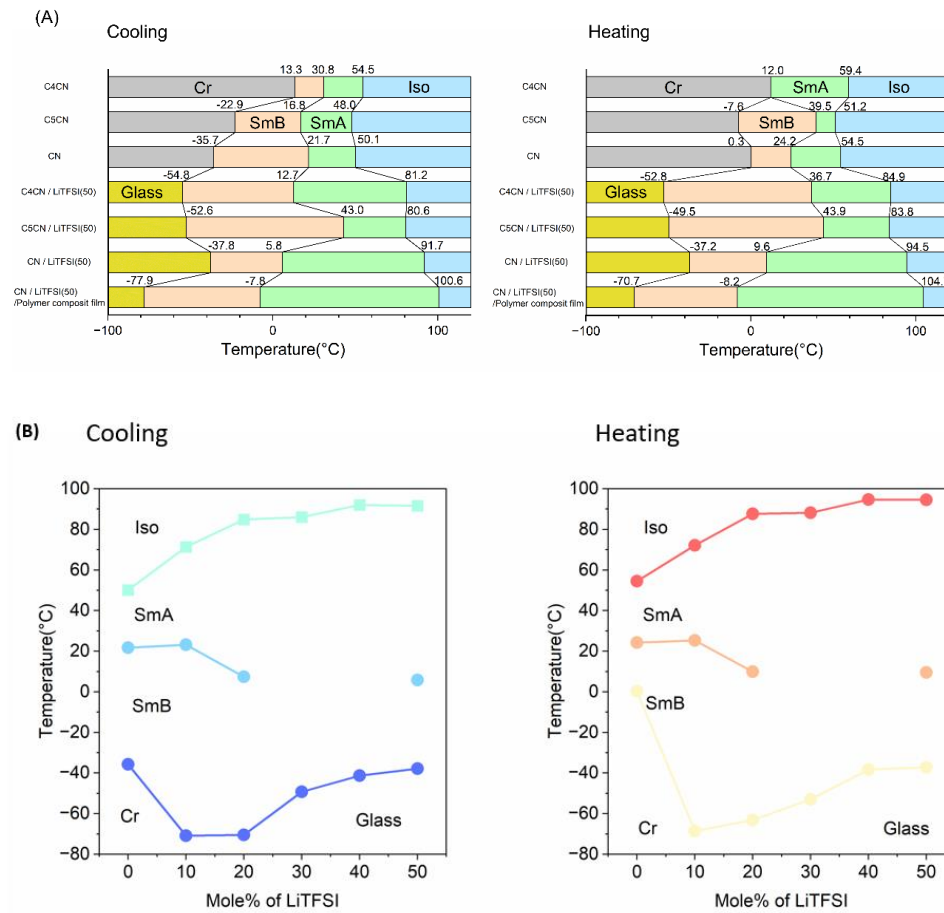


図 3.2 (A)C4CN、C5CN、および CN (C4CN と C5CN を mol 比 1 : 1 で混合した組成物)、またそれぞれに LiTFSI を 50 mol%添加した混合物、および CN/LiTFSI(50)の液晶電解質 80 wt%を含む HDDA 20 wt%のポリマー分散型液晶フィルムの冷却時および加熱時の相転移挙動。相転移温度は DSC チャートのピークトップの値、ガラス転移点については Middle point をそれぞれ測定値とした。図中、Iso : 等方相、SmA : スメクチック A 相、SmB : スメクチック B 相、Cr : 結晶、Glass : ガラス状態をそれぞれ示す。(B) CN/LiTFSI(X)、X = 0~50 における、冷却時および加熱時の相転移挙動

混合組成物 CN は、最大 50mol% の LiTFSI と混合し液晶相を形成する。図 3.2 は、冷却時、および加熱時の CN を成す各組成物と LiTFSI の混合物の状態図を示している。混合組成物 CN は冷却時、および加熱時に室温 (25°C) で SmA 相であり、冷却によって 21 °C 未満で SmB 相が形成される。混合組成物 CN を成す 2 つの化合物 (メソゲンとシアノ基を繋ぐアルキル鎖長に対応して、それぞれ C4CN, C5CN とする) はそれぞれ単体で液晶相を示すが、C4CN は冷却時に室温で SmB 相、C5CN は冷却時に室温で SmA 相加熱時に SmB 相を示す。SmB 相は SmA 相より秩序が高いため粘性が高くなり硬くなる。アクチュエータへの適用を考えた場合 SmB 相より SmA 相の方が適している。このため、室温でより安定した SmA 相を得るために、C4CN と C5CN を mol 比 1 : 1 で混合した組成物 CN を調整し、基準の液晶組成物とした。

組成物 CN を成す C4CN, C5CN それぞれに LiTFSI を添加した C4CN/LiTFSI(50)、C5CN/LiTFSI(50)は、同様に液晶相の温度は広がるものの、C4CN/LiTFSI(50)は加熱時に SmB 相、C5CN/LiTFSI(50)は加熱時、冷却時にそれぞれ SmB 相を示す。より安定した SmA 相を得るためには、C4CN, C5CN いずれも欠くことのできない化合物である。

さらに、混合液晶 CN に LiTFSI を添加した効果を調べた (図 3.2(B))。液晶
組成物 CN のみは室温で SmA 相であ

り、冷却によって SmB 相および結晶
が形成される。これに対して LiTFSI
を添加した組成はより広い温度で
SmA 相を示し、クロスニコル下の偏光

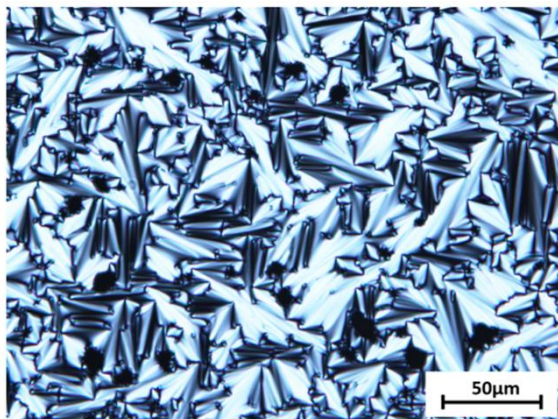


図 3.3 CN/LiTFSI(50)の 30°C

顕微鏡観察ではフォーカルコニック
組織が確認できる (図 3.3)。リチウム
塩の添加による液晶相の熱安定化は、

における SmA 相の POM 像

リチウムイオンとシアノ基のイオン-双極子相互作用によるものと考えられる。
LiTFSI の添加量に伴い SmA-Iso 相転移温度が上昇し、20 mol%以上では室温で
安定した SmA 相を示す。SmA 相は分子運動が大きいいため、SmB 相よりも高い
イオン伝導性を示すことが予想される。

SmA 相の層構造を確認するために、X 線回折(XRD)測定を行った。
CN/LiTFSI(50)の代表的な XRD パターンを図 3.4 (A) に示す。 d 値の逆数の比
が 1:2:3 である 51.4 Å、25.9、および 17.2 Å の回折ピークが見られる。これら
のピークはそれぞれ (001)、(002)、(003)面からの回折に対応し、約 52 Å の 層
間距離を持つ層状構造が形成されていると考えられる。この値は、DFT 計算

(Calculation in Gas Phase, B3LYP, 6-31G*) によって見積もられる完全に伸長した C4CN および C5CN の分子長(図 3.5(A)、C4CN: 22.5 Å、C5CN: 23.9 Å)の 2 倍よりも大きい値であることから、SmA 相においてバイレイヤー構造(図 3.5(B))が形成されていると判断される。さらに、 d_{100} 値は、混合物中の LiTFSI の含有量が増加するにつれて徐々に増加する(図 3.4 (B))。これらの結果は、バイレイヤー構造において向かい合ったシアノ基からなる極性 2D 配列に LiTFSI が組み込まれ、二次元面イオンチャンネルが形成されていることを示唆している(図 3.5(B))。

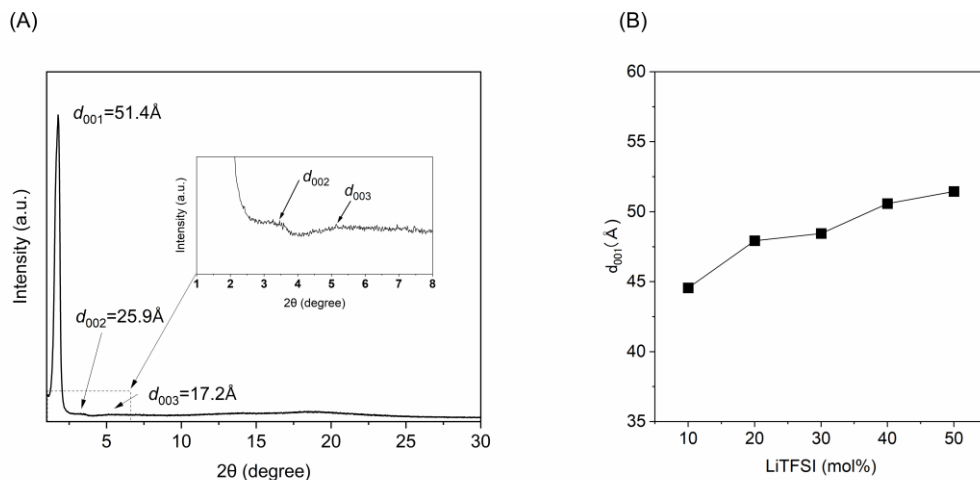


図 3.4 (A)30 °C での CN/LiTFSI(50) の XRD パターンおよび
(B)CN/LiTFSI(x)の層間隔 d_{100} 値の塩濃度依存性

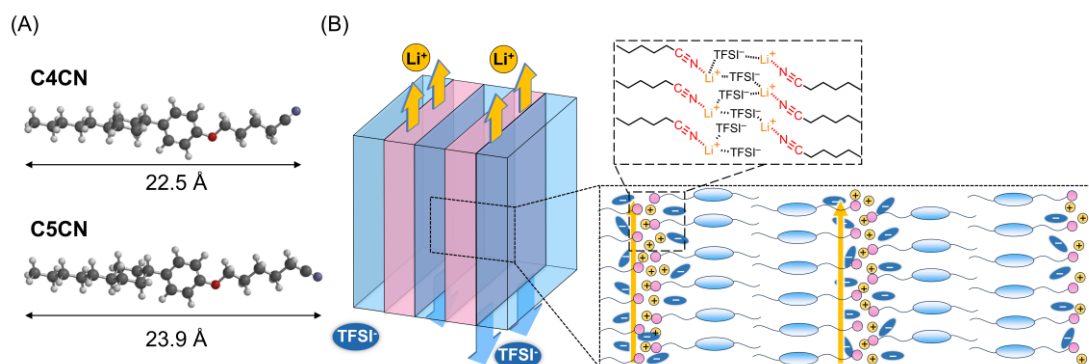


図 3.5 (A)密度汎関数理論 DFT (Calculation in Gas Phase, B3LYP, 6-31G*)

計算した C4CN および C5CN の分子長および(B)CN/LiTFSI(50)の SmA 相に
おける分子集合構造のモデル

混合液晶 CN と LiTFSI の分子間相互作用をより深く理解するために、室温で LiTFSI、CN、および CN/LiTFSI(50)のフーリエ変換赤外(FTIR)吸収スペクトルを測定した。CN の $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸縮振動は、LiTFSI の添加により 2245 cm^{-1} から 2256 cm^{-1} および 2270 cm^{-1} に高波数シフトし、分裂している。この LiTFSI の添加による $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸縮ピークの分裂は、シアノ基とリチウム塩との異なる 2 つの配位形成に対応したものと考えられる。さらに、純粋な LiTFSI で観測される TFSI アニオンの SO_2 対称および非対称振動ピーク (1343 、 1323 、および 1127 cm^{-1}) は、CN/LiTFSI(50) では高波数 (1348 、 1325 、および 1131 cm^{-1}) にシフ

トしている。これらの結果は、LiTFSI が CN に溶解し、イオン-双極子相互作用を介してシアノ基と錯体を形成していることを示唆している。

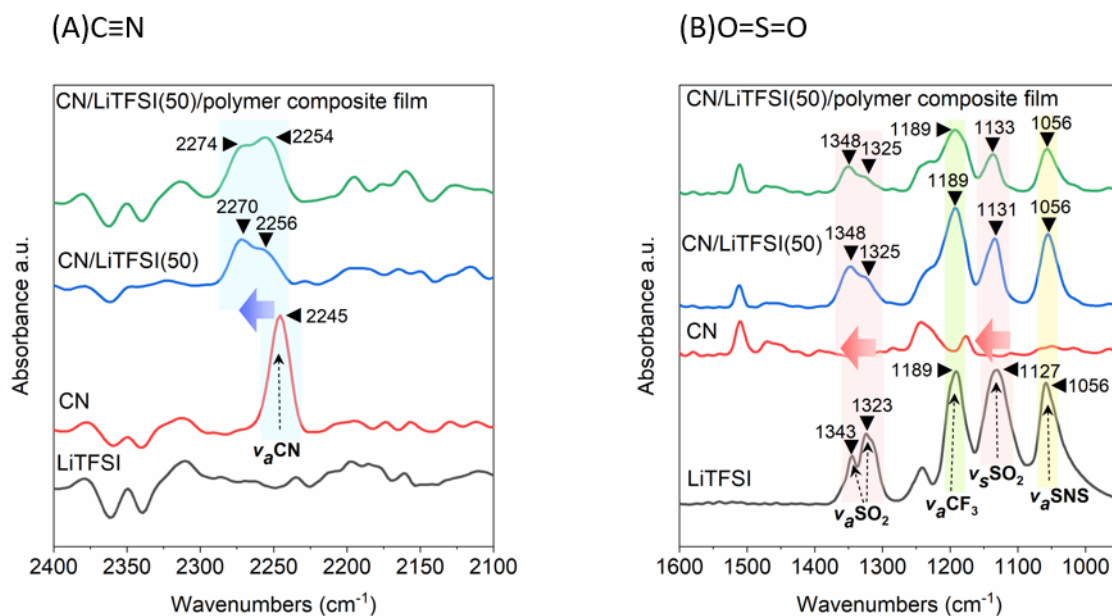


図 3.6 LiTFSI、CN、CN/LiTFSI(50)、CN/LiTFSI(50)/ポリマー複合膜の

FT-IR スペクトル：(A) $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸縮振動領域、(B) SO_2 伸縮振動領域

CN、および CN/LiTFSI(50)のフーリエ変換赤外(FTIR)吸収スペクトルの測定結果を検証するために、Spartan20 を使用して CN、および CN/LiTFSI(50)のモデル構造および IR 吸収スペクトルの DFT 計算 (Calculation in Gas Phase, B3LYP, 6-31G*) を行った (図 3.7)。イオンを含まない CN のみでは、シアノ基の双極子をキャンセルするようにダイマーを形成させた際に 2250cm^{-1} に吸収ピークが見られた。また、CN/LiTFSI(50)錯体構造において、IR 吸収スペクト

ルは 2281cm^{-1} と 2260cm^{-1} の二つが確認されたが、これらは TFSI⁻ の立体配座の違いによって Li^+ の 4 配位構造が変化し、CN 伸縮振動が分裂したためと考えられる。これらのシミュレーション結果は FTIR 吸収スペクトルの測定結果を支持している。また、スクシノニトリルと LiFSA による結晶構造においても Li^+ を中心とした 4 配位構造が報告されている³⁹。本研究においては、ニトリルと TFSI⁻ による 4 配位構造が確認された。

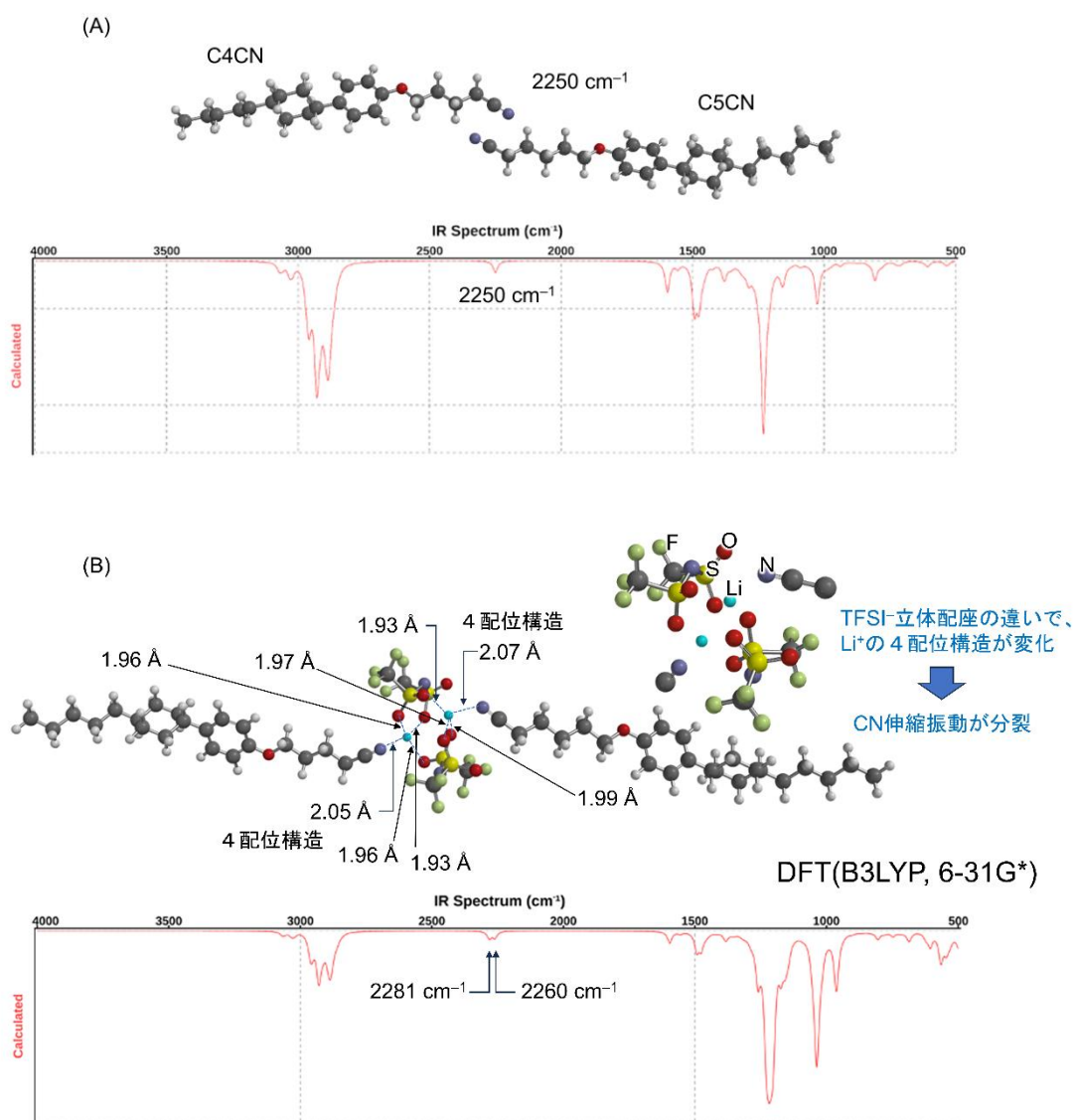


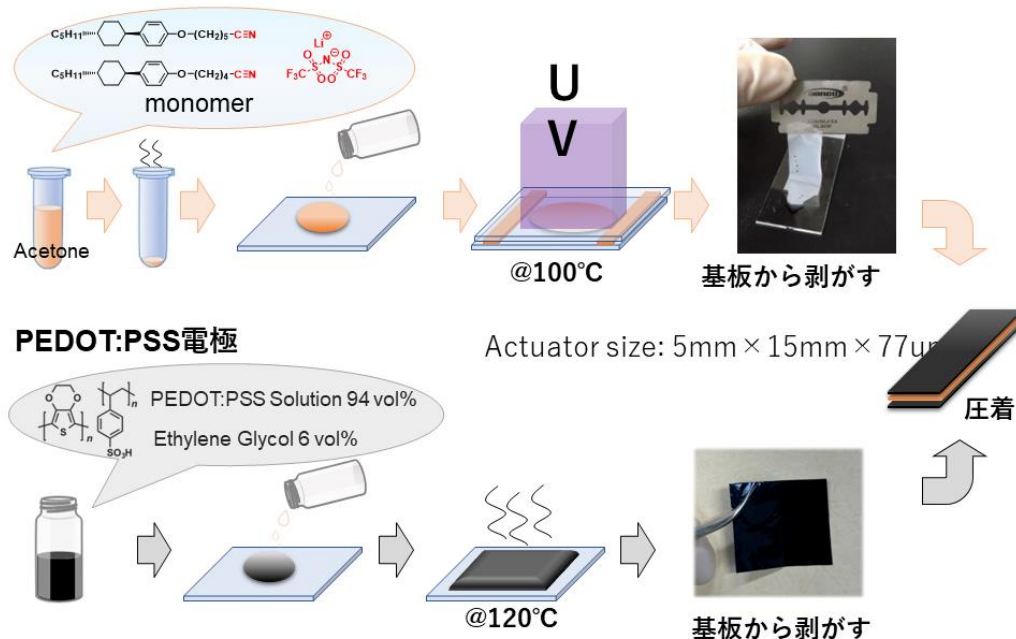
図 3.7 IR 吸収スペクトルのシミュレーション結果。(A) イオンを含まない CN のみで、ダイマーを形成したときの IR 吸収スペクトル。(B) LiTFSI と CN の配位構造と IR 吸収スペクトル。 .

3.3.3 液晶電解質／アクリレート系ビニルモノマーの光重合

上記の示した液晶電解質 CN/LiTFSI(50)に 20 wt%のアクリレート系ビニルモノマー、ラジカル重合開始剤(モノマーに対して 1.0 wt%)、および熱重合禁

止剤(モノマーに対して 0.1 wt%)を混合した試料に紫外線を照射後、基板から剥がした試料の観察を行った (図 3.8 (A))。単官能モノマーの BA や DA および 3 官能モノマーTMPA を用いた場合には、粘りけのある半固体となり自立性フィルムは形成されなかった (図 3.8(B))。一方、2 官能の HDDA や RM82 と液晶電解質とを複合化した場合には、液晶電解質を保持した自立性のフィルムが得られた (図 3.8(C))。HDDA 複合体は柔らかくしなやかなフィルムであったのに対して、RM82 複合体は硬く脆いフィルムとなった。したがって、柔軟な変形が可能なアクチュエータ作製を目指し、HDDA を液晶電解質と複合化するモノマーとして選定した。

(A) 液晶電解質フィルム



(B)



(C)



図 3.8 液晶電解質フィルム及び、PEDOT:PSS フィルムの作成プロセス (A)

液晶電解質/モノマーの紫外線照射後にガラス基板から剥離した試料の写真：(B)

CN/LiTFSI(50)/BA、(C) CN/LiTFSI(50)/RM82。

3.3.4 液晶電解質／ポリマー複合体の特性評価

液晶電解質に 20 wt% の HDDA を添加した試料の光重合に関して、高分子複合膜の作製温度の効果を調べた。室温の液晶状態で重合した場合には、液晶電解

質と高分子ネットワークの分散性が不均一となり、図 3.9 に示すように成膜が困難であった。

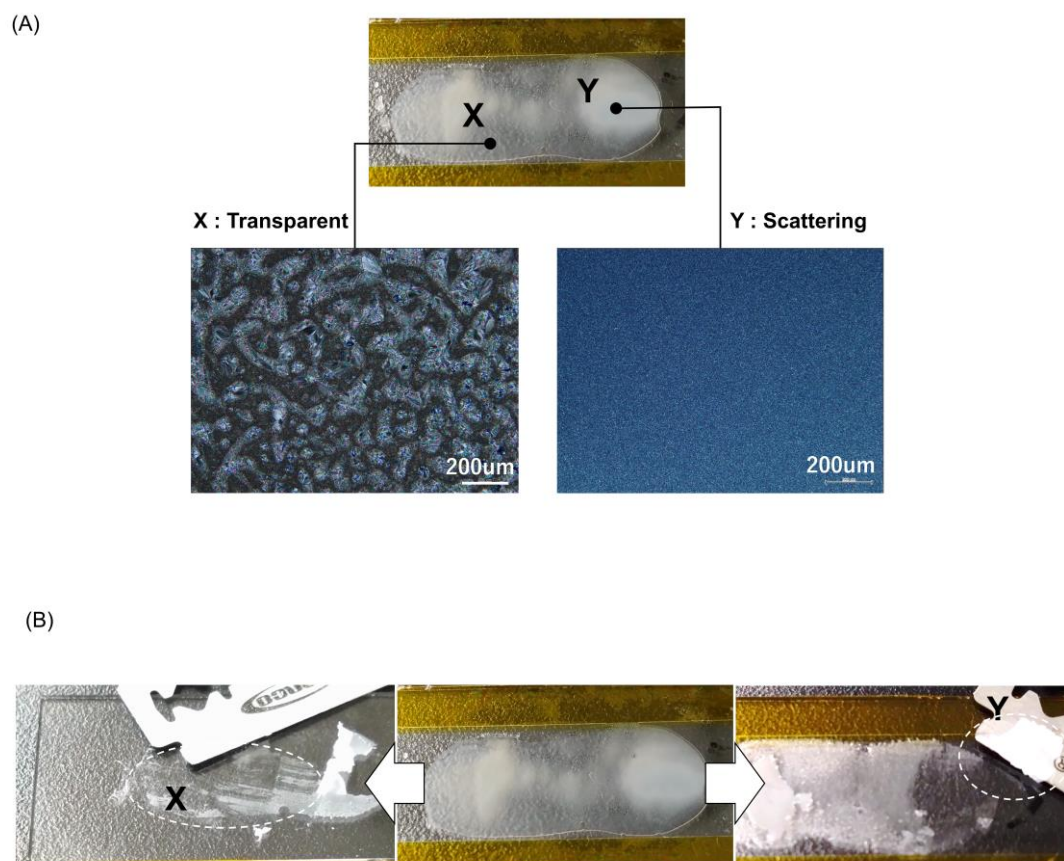


図 3.9 (A) 液晶電解質/HDDA 複合体を室温で重合したときに得られる
フィルムの写真および偏光顕微鏡像：液晶と高分子とがマクロスケール相分離
している箇所(透明)とミクロスケールで複合化した均質な個所(散乱)が存在、
(B) 不均一構造の液晶／高分子複合体の剥離過程の写真。

一方、液晶電解質/HDDA 混合体を 100 °C に加熱して、等方性液体とした後に光重合を行うことで、図 3.10 に示すように、機械的に丈夫でスムーズな表面をもつ白濁した複合膜が得られた。高分子ネットワーク内で可視光波長サイズの液晶ドメインがランダム配向することで、光散乱が起こるためと考えられる。

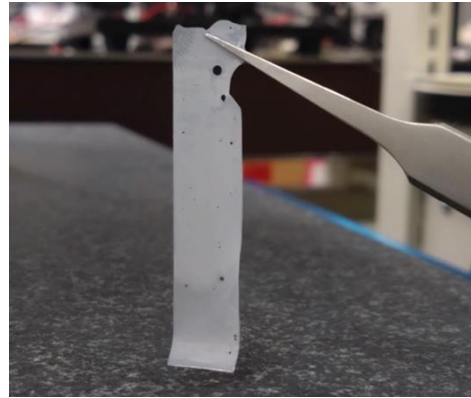


図 3.10

CN/LiTFSI(50)/HDDA 複合体の 100°Cにおける光重合の後に得られる液晶電解質/高分子複合膜の写真

この液晶電解質／ポリマー複合体は、冷却時に 105°Cで Iso-SmA 相転移を示し（図 3.2(A)）、純粋な CN/LiTFSI(50)の液晶形成温度範囲よりも広くなることが分かった。液晶電解質／ポリマー複合体では、室温でフォーカルコニック組織（図 3.11(A)）が観察されるが、純粋な CN/LiTFSI(50)と比べるとドメインサイズは小さい（図 3.3）。液晶電解質／ポリマー複合体の XRD パターンも周期的な回折ピークを示し、層状構造を維持していることが確認できる（図 3.11(B)）。液晶電解質／ポリマー複合体の層間隔 d 値は、同じ温度での純粋な CN/LiTFSI(50)の値よりもわずかに減少しているが、これはポリマーの存在により SmA 形成の層外変動が抑制されるためと考えられる。

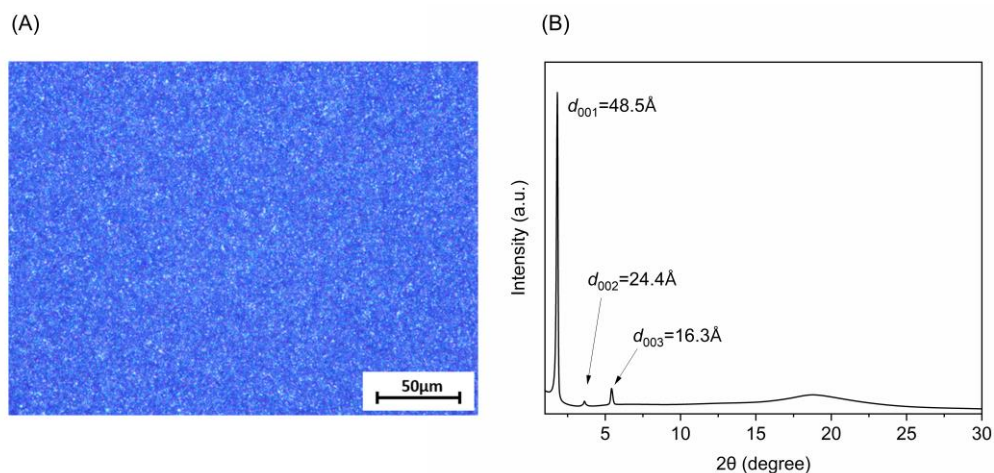


図 3.11 30°Cでの液晶電解質／ポリマー複合体（CN/LiTFSI(50) 80wt%、HDDA 20wt%）における(A)POM 像、(B)XRD パターン。

電解質フィルムの構造についてさらに詳しく知るために、CN/LiTFSI(50)/ポリマー複合体フィルムを無水エタノールに浸して複合体から液晶電解質を取り除いた。残留フィルムの表面の FE-SEM 観察 (図 3.12)から、一様な多孔質構造が形成されていることが確認できる。細孔径は 200～500 nm 程度である。顕微鏡写真と比較をすると、この細孔径

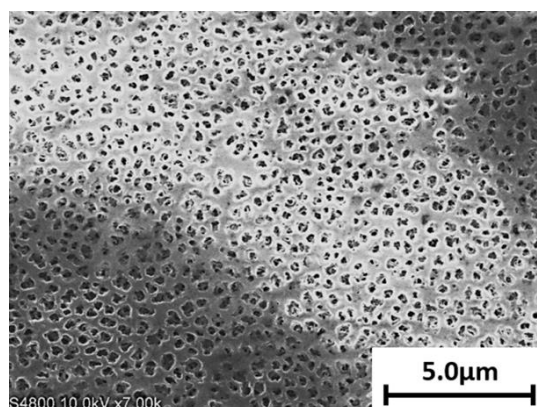


図 3.12

CN/LiTFSI(50)/HDDA 重合膜から液晶電解質を溶媒除去して得られる多孔質膜の走査型電子顕微鏡像

のサイズは液晶のドメインサイズとほぼ同程度であることが判る。

さらに、フィルターを使用してデッドエンドろ過モードで膜を通過する溶媒の透過実験により、フィルム全体の多孔質構造の連続性が確認できた（図3.13）。CN/LiTFSI(50)とポリマーの混合重量比が 8:2 の複合フィルムは水を容易に透過する。これらの結果は、20wt%のポリマーを含む液晶電解質／モノマー複合体がミクロ相分離構造を形成し、液晶電解質が連続多孔質ポリマー構造に固定化されていることを示唆している。

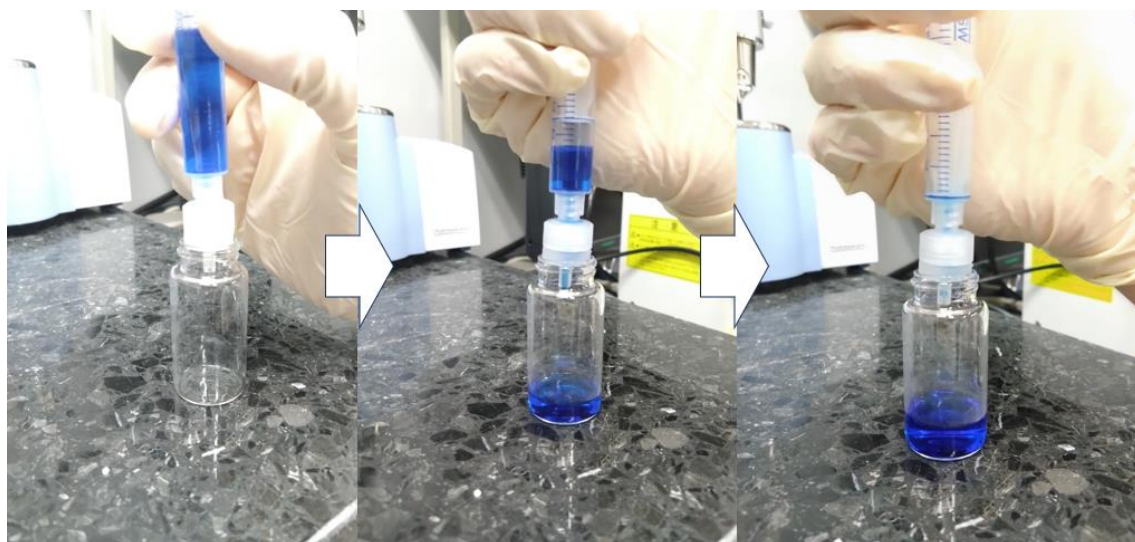


図 3.13 液晶電解質／モノマー複合フィルムの溶媒浸透実験

3.3.5 イオン輸送特性

ガラス基板上にインジウムスズ酸化物 (ITO) 電極を成膜した一対の電極を用いて、定電位交流 (AC) インピーダンス法によって液晶電解質のイオン伝導率の測定を行った。2つの電極間のサンプルの厚さは 60 μm に固定した。測定セル

では、CN/LiTFSI (X) は SmA 相でランダム配向を示す。図 3.14(A)は、CN/LiTFSI (X) の室温イオン伝導率を LiTFSI のモル%の関数として示している。イオン伝導率はリチウム塩含有量の関数として単調に増加するのは注目値する。CN/LiTFSI (50) は、 $9.8 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ の最大室温伝導率を示した。これらのスメクチック液晶電解質は、室温で $10^{-6} \sim 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ のオーダーの伝導率を示した類似の環状カーボネートベースの SmA 相とほぼ同等のイオン伝導率を示した³⁸。

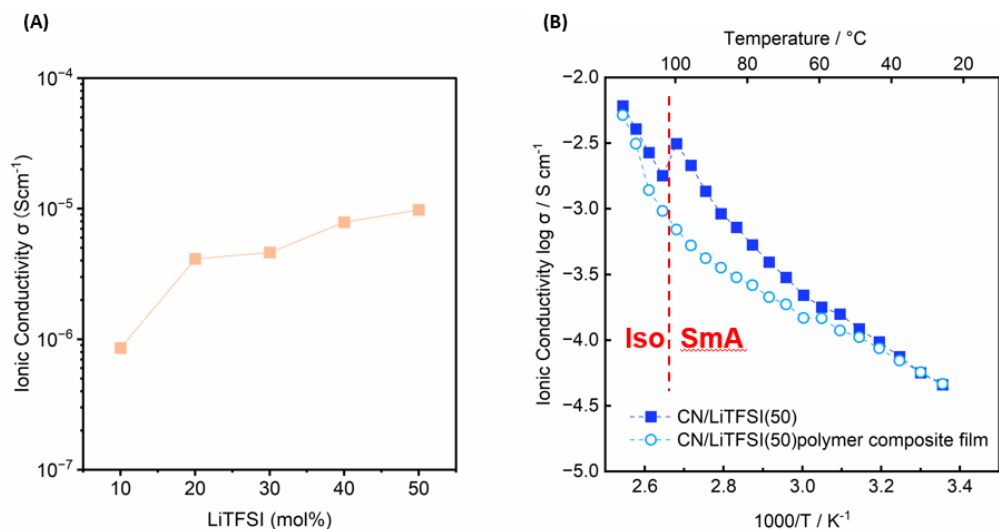


図 3.14 (A) CN/LiTFSI(X) (X = 10–50) の室温でのイオン伝導率と LiTFSI 含有量の関係。(B) CN/LiTFSI(50) および CN/LiTFSI(50)/ポリマー複合膜のイオン伝導率の温度依存性。

CN/LiTFSI(50) および 20wt% ポリマーを含む液晶電解質／モノマー複合材

料の伝導率の温度依存性を降温過程にて測定を行った（図 3.14(B)）。液晶電解質は、SmA-Iso 相転移で伝導率が低下するが、これは SmA 相で形成された 2D イオン伝導経路が破壊されたことを示している。一方で、液晶電解質／モノマー複合フィルムはこのような伝導率の低下が見られない。これは、重合相分離によって形成されたポリマーと液晶の混合物が自己組織化して、ナノ相分離構造を形成したためであると考えられる。液晶電解質／モノマー複合フィルムでは、ナノ相分離構造となっているため、液晶のドメインが小さい。つまり、SmA 相の 2 次元のイオンチャネルパスが短くなっていると考えられる。

3.3.6 アクチュエータの作動特性

2 枚の PEDOT:PSS 電極の間に挟まれた CN/LiTFSI(50) 液晶電解質／モノマー複合フィルム（80 wt% 液晶電解質と 20wt% ポリマー）をベースにしたアクチュエータを作成した。アクチュエータの寸法は、長さ 20 mm、幅 5 mm、厚さ 77 μm であった。PEDOT:PSS 電極と電解質のイオン性と柔軟性により、接着による安定した接触が実現し、作動中に電極の剥離は観察されなかった。液晶電解質／モノマー複合アクチュエータの作動応答、安定性、サイクリックボルタモグラムの図 3.15 に示す。1D および 3D イオン輸送経路を形成する以前のイオン液体を含む LC アクチュエータと比較して、²⁹⁻³⁰ 新しく開発された液晶電解質／モノマー複合アクチュエータは、優れた作動性能を示した。

図 3.15(A)は、0.01 Hz の周波数で 2 V の AC 電圧をかけたアクチュエータの写真である。アクチュエータの上面は操作電極に接続され、もう一方の面はポテンシオスタットの参照電極と短絡した対電極に接続されている。アクチュエータは陽極側に対して曲げ動作を示した。アクチュエータの最大曲げ曲率(κ)は、0.1 Hz の周波数で上部電極に -2 V を印加したときに 0.065 mm^{-1} に達する。液晶複合アクチュエータの Peak to Peak の曲げ歪は、曲率から 0.50%と計算された。液晶電解質／モノマー複合アクチュエータのこの曲げひずみは、1次元チャンネルを形成する光架橋イオン性カラムナー液晶ポリマーアクチュエータ（空气中で 0.1 Hz、2 V で 0.03%）²⁹ や、3次元イオン輸送経路を持つ光硬化逆カラムナー液晶ポリマーアクチュエータ（空气中で 0.1 Hz、2 V で 0.35%）³⁰ よりも大きい。さらに、研究対象の液晶電解質／モノマー複合アクチュエータは、最大 30 Hz の高周波数応答を示す。一方、イオン液体を含む 1D および 3D イオン伝導性 LC アクチュエータの応答限界は 1 Hz であった。図 3.15 に示すように、1～30 Hz の周波数範囲における液晶電解質／モノマー複合アクチュエータの Peak to Peak 変位は、クランプ端から 6 mm の位置でレーザー変位計によって測定した。アクチュエータは 30 Hz の周波数まで応答し、周波数が増加するにつれて変位が減少する。液晶電解質／モノマー複合アクチュエータの 0.01、1、30 Hz での振幅は、それぞれ、9.37mm、0.19 mm、0.02 mm である。また、

この液晶高分子アクチュエータは、図 3.16 に示すように、2 V、0.1 Hz で 0.2mN の力を生成することができた。しかしながら、同じ 2 次元のイオンチャンネルを形成するリン酸系の低分子液晶電解質を用いた液晶・ポリマー複合アクチュエータと比べると、0.1Hz で 2 V の電圧下で 0.63%の曲げ歪み、最大 80Hz の高周波での応答を示すなど優れた報告がなされている³¹。この要因の一つは、リン酸系の液晶電解質による伝導度が 10^{-4}Scm^{-1} であることに加え、液晶・ポリマー複合材料として用いた高分子が、直鎖型の高分子であることも要因と考えられる。本研究では 2 官能のモノマーを用いており、重合相分離させることで 3 次元のネットワーク構造を構築する。これは直鎖型の高分子と比べると変形の自由度が低くなる。今回事前検証として単官能のモノマーも検討を行ったが、良質なフィルムは得られなかった。改善策としては、2 官能のモノマー量を減らし、単官能のモノマーを入れるような組成にすることなどが考えられる。

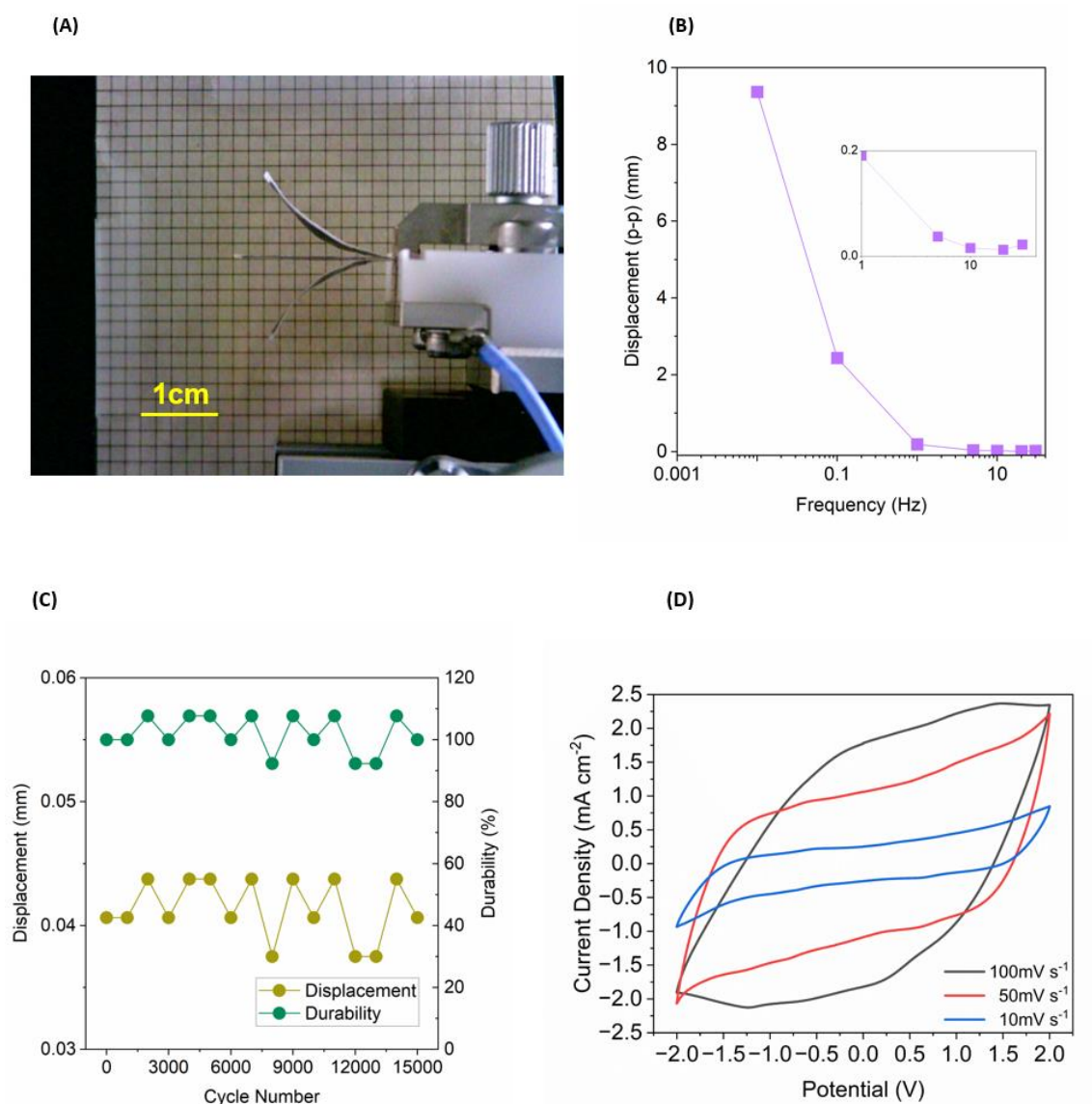


図 3.15 (A) 0.1 Hz で ± 2 V の電圧を印加したクチュエータ動作の写真。LC-ポリマー複合電解質の厚さは $77 \mu\text{m}$ 。(B) ± 2 V の矩形波電圧を印加した際の 1~30 Hz の周波数範囲での変位。変位は、クランプ端から 6mm の位置でレーザー変位計を用いて測定した。(C) 1 Hz および ± 2 V でのアクチュエータのサイクル安定性。(D) スキャン速度 10、50、100 mV s^{-1} でのアクチュエータのサイクリックボルタンメトリープロファイル。

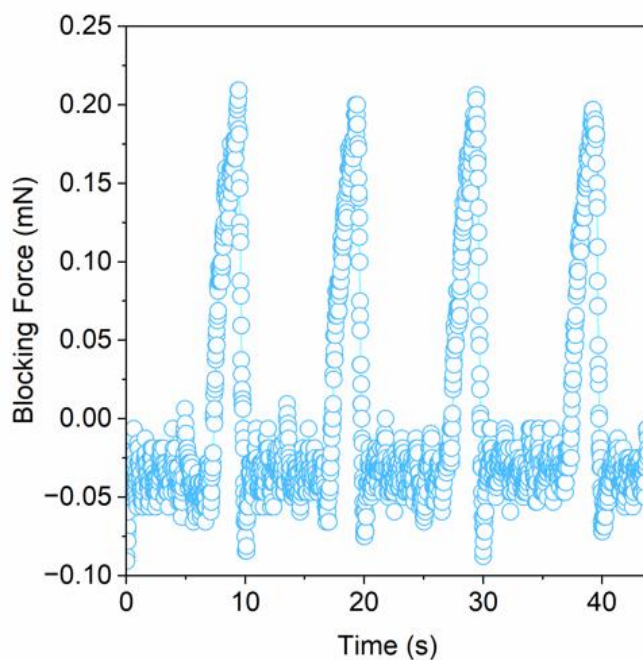


図 3.16 厚さ $77\mu\text{m}$ のアクチュエータの、 0.1 Hz で 2 V の交流電圧下での力

さらに、液晶電解質／モノマー複合アクチュエータは、 1 Hz で 2 V の下で長期サイクル安定性も示し、 $14,400$ サイクル (4 時間) 後もひずみの劣化はなく、 $\pm 10\%$ 以内の変位量に収まっている (図 3.15(C))。

作動メカニズムをよりよく理解するために、アクチュエータのサイクリックボルタモグラム (CV) を、 2 電極構成を使用して、 $\pm 2\text{ V}$ の電位範囲で掃引速度 $10\sim 100\text{ mV s}^{-1}$ で調べた (図 3.15(D))。スキャン速度が速いほど、電流密度が大きくなる。V-I 曲線は、基本的に酸化還元ピークのない箱型の容量波を示す。電極の特定の電荷容量は、スキャン速度 10 mV s^{-1} で 26.1 mF cm^{-2} と推定される。

3.4 結論

シアノ基を有する棒状メソゲン分子 CN と LiTFSI からなる新しいイオン伝導性 液晶材料を開発した。これらの材料は、2D イオン輸送経路を持つサーモトロピック SmA 相を形成した。CN と LiTFSI の等モル 複合体は、室温で $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ のイオン伝導率を示した。混合重量比 8:2 の 液晶電解質とアクリルポリマーの重合相分離による自己組織化により、均質な多孔質ポリマーネットワークと連続液晶相からなるナノ相分離構造が誘導され、純粋な 液晶電解質の高いイオン伝導率が維持されることが分かった。柔軟で機械的に堅牢な液晶-ポリマー複合材料が イオン性 EAP アクチュエータの電解質として機能できることを示した。注目すべきことに、PEDOT:PSS 電極を使用した液晶-高分子複合アクチュエータは、高いひずみ (0.1 Hz で 0.50%)、1~30 Hz の範囲の広い周波数応答、良好な出力 (0.22 mN)、および 2 V の AC 電圧を印加した状態での安定したサイクル性を示した。シアノ基を用いた重合相分離ナノ構造ポリマー電解質ベースのアクチュエータでこれらの特性を組み合わせるのは前例のないことである。イオン伝導性の低分子液晶材料とポリマーのナノ相分離に基づく本研究の材料設計は、次世代のイオン電気活性アクチュエータやウェアラブル触覚デバイスの開発に新たな道を開く可能性がある。

3.5 参考文献

- [1] Zhai, Y.; Wang, Z.; Kwon, K.-S.; Cai, S.; Lipomi, D. J.; Ng, T. N., Printing Multi-Material Organic Haptic Actuators. *Adv. Mater.* **2021**, *33* (19), 2002541.
- [2] Hines, L.; Petersen, K.; Lum, G. Z.; Sitti, M., Soft Actuators for Small-Scale Robotics. *Adv. Mater.* **2017**, *29*(13).
- [3] Martins, P.; Correia, D.; Correia, V.; Lanceros-Mendez, S., Polymer-Based Actuators: Back to the Future. *PCCP* **2020**, *22* (27), 15163–15182.
- [4] Dong, Y. Q.; Yeung, K. W.; Tang, C. Y.; Law, W. C.; Tsui, G. C. P.; Xie, X. L., Development of Ionic Liquid-Based Electroactive Polymer Composites Using Nanotechnology. *Nanotechnol. Rev.* **2021**, *10* (1), 99–116.
- [5] Chang, L. F.; Liu, Y. F.; Yang, Q.; Yu, L. F.; Liu, J. Q.; Zhu, Z. C.; Lu, P.; Wu, Y. C.; Hu, Y., Ionic Electroactive Polymers Used in Bionic Robots: A Review. *J. Bionic Eng.* **2018**, *15* (5), 765–782.
- [6] Chen, D.; Pei, Q., Electronic Muscles and Skins: A Review of Soft Sensors and Actuators. *Chem. Rev.* **2017**, *117*(17), 11239–11268.
- [7] Terasawa, N.; Asaka, K. High-Performance Hybrid (Electrostatic Double-Layer and Faradaic Capacitor-Based) Polymer Actuators Incorporating

- Nickel Oxide and Vapor-Grown Carbon Nanofibers. *Langmuir* **2014**, *30*(47), 14343–14351.
- [8] Mukai, K.; Asaka, K.; Hata, K.; Otero, T. F.; Oike, H. High-Speed Carbon Nanotube Actuators Based on an Oxidation/Reduction Reaction. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*(39), 10965–10971.
- [9] Shi, Y. X.; Wu, Y.; Wang, S. Q.; Zhao, Y. Y.; Li, T.; Yang, X. Q.; Zhang, T. Soft Electrochemical Actuators with a Two-Dimensional Conductive Metal–Organic Framework Nanowire Array. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*(10), 4017–4023.
- [10] Kim, O.; Kim, S. J.; Park, M. J. Low-Voltage-Driven Soft Actuators. *Chem. Commun.* **2018**, *54*(39), 4895–4904.
- [11] Kotal, M.; Kim, J.; Tabassian, R.; Roy, S.; Nguyen, V. H.; Koratkar, N.; Oh, I. K. Highly Bendable Ionic Soft Actuator Based on Nitrogen-Enriched 3D Hetero-Nanostructure Electrode. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*(34), 1802464.
- [12] Liu, L.; Wang, C.; Wu, Z.; Xing, Y. Ultralow-Voltage-Drivable Artificial Muscles Based on a 3D Structure MXene–PEDOT:PSS/AgNWs Electrode. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14*(16), 18150–18158.
- [13] Lu, C.; Yang, Y.; Wang, J.; Fu, R.; Zhao, X.; Zhao, L.; Ming, Y.; Hu, Y.; Lin,

- H.; Tao, X.; Li, Y.; Chen, W. High-Performance Graphdiyne-Based Electrochemical Actuators. *Nat. Commun.* **2018**, *9*(1), 752.
- [14] Kim, J.; Bae, S.; Kotal, M.; Stalbaum, T.; Kim, K. J.; Oh, I. Soft but Powerful Artificial Muscles Based on 3D Graphene–CNT–Ni Heteronanostructures. *Small* **2017**, *13*(31), 1701314.
- [15] Sugino, T.; Shibata, Y.; Kiyohara, K.; Asaka, K. Actuation Mechanism of Dry-Type Polymer Actuators Composed by Carbon Nanotubes and Ionic Liquids. *Sens. Actuators B Chem.* **2018**, *273*, 955–965.
- [16] Wu, Y.; Zhao, X.; Shang, Y.; Chang, S.; Dai, L.; Cao, A. Application-Driven Carbon Nanotube Functional Materials. *ACS Nano* **2021**, *15*(5), 7946–7974.
- [17] Wu, G.; Hu, Y.; Liu, Y.; Zhao, J.; Chen, X.; Whoehling, V.; Plesse, C.; Nguyen, G. T. M.; Vidal, F.; Chen, W. Graphitic Carbon Nitride Nanosheet Electrode-Based High-Performance Ionic Actuator. *Nat. Commun.* **2015**, *6*(1), 7258.
- [18] Wu, G.; Wu, X.; Xu, Y.; Cheng, H.; Meng, J.; Yu, Q.; Shi, X.; Zhang, K.; Chen, W.; Chen, S. High - Performance Hierarchical Black - Phosphorous - Based Soft Electrochemical Actuators in Bioinspired Applications. *Adv. Mater.* **2019**, *31*(25), 1806492.

- [19] Roy, S.; Kim, J.; Kotal, M.; Tabassian, R.; Kim, K. J.; Oh, I. Collectively Exhaustive Electrodes Based on Covalent Organic Framework and Antagonistic Co - Doping for Electroactive Ionic Artificial Muscles. *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *29*(17), 1900161.
- [20] Mahato, M.; Tabassian, R.; Nguyen, V. H.; Oh, S.; Nam, S.; Kim, K. J.; Oh, I. Sulfur - and Nitrogen - Rich Porous π - Conjugated COFs as Stable Electrode Materials for Electro - Ionic Soft Actuators. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*(46), 2003863.
- [21] Monobe, H.; Tsuchiya, N.; Yamamura, M.; Mukai, K.; Sugino, T.; Asaka, K. Actuation and Blocking Force of Carbon Nanotube/Polymer Actuator with Platelet-Shaped Graphene. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2020**, *59*(SD), SDDF08.
- [22] Wang, T.; Wang, T.; Weng, C.; Liu, L.; Zhao, J.; Zhang, Z. Engineering Electrochemical Actuators with Large Bending Strain Based on 3D-Structure Titanium Carbide MXene Composites. *Nano Res.* **2021**, *14*(7), 2277–2284.
- [23] Dias, J. C.; Correia, D. M.; Costa, C. M.; Ribeiro, C.; Maceiras, A.; Vilas, J. L.; Botelho, G.; de Zea Bermudez, V.; Lanceros-Mendez, S. Improved Response of Ionic Liquid-Based Bending Actuators by Tailored Interaction with the Polar Fluorinated Polymer Matrix. *Electrochim. Acta* **2019**, *296*,

598–607.

- [24] Imaizumi, S.; Kokubo, H.; Watanabe, M. Polymer Actuators Using Ion–Gel Electrolytes Prepared by Self–Assembly of ABA–Triblock Copolymers. *Macromolecules* **2012**, *45* (1), 401–409.
- [25] Tianyu, W.; Wang, D.; Zhang, M.; Heflin, J. R.; Moore, R. B.; Long, T. E. RAFT Synthesis of ABA Triblock Copolymers as Ionic Liquid–Containing Electroactive Membranes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4* (12), 6552–6559.
- [26] Kim, O.; Shin, T. J.; Park, M. J. Fast Low–Voltage Electroactive Actuators using Nanostructured Polymer Electrolytes. *Nat. Comm.* **2013**, *4*, 2208.
- [27] Rajapaksha, C. P. H.; Feng, C.; Piedrahita, C.; Cao, J.; Kaphle, V.; Lüssem, B.; Kyu, T.; Jákli, A. Poly(ethylene glycol) Diacrylate Based Electro-Active Ionic Elastomer. *Macromol. Rapid Commun.* **2020**, *41* (6), 1900636.
- [28] Cao, S.; Aimi, J.; Yoshio, M. Electroactive Soft Actuators Based on Columnar Ionic Liquid Crystal/Polymer Composite Membrane Electrolytes Forming 3D Continuous Ionic Channels. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14* (38), 43701–43710.
- [29] Wu, C.-H.; Meng, W.; Yoshio, M. Low-Voltage-Driven Actuators Using

Photo-Cross-Linked Ionic Columnar Liquid-Crystalline Polymer Films. *ACS Mater. Lett.* **2022**, *4* (1), 153–158.

[30] Wu, C.-H.; Meng, W.; Iakoubovskii, K.; Yoshio, M. Photocured Liquid-Crystalline Polymer Electrolytes with 3D Ion Transport Pathways for Electromechanical Actuators. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2023**, *15* (3), 4495–4504.

[31] LIU Chengyang; CAO Siyu; YOSHIO Masafumi. Ion - Conducting Non - Flammable Liquid Crystal–Polymer Composites for High - Frequency Soft Actuators. *Adv. Funct. Mater.* **2023**, *33* (25), 2300538.

[32] LIU Chengyang; YOSHIO Masafumi. Ionic Liquid Crystal–Polymer Composite Electromechanical Actuators: Design of Two-Dimensional Molecular Assemblies for Efficient Ion Transport and Effect of Electrodes on Actuator Performance. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **2024**, *16* (21), 27750–22760

[33] Yu, F.; Ciou, L. H.; Chen, S.; Poh, W. C.; Chen, J.; Chen, J.; Haruethai, K.; Lv, J.; Gao, D.; Lee, P. S. Ionic Covalent Organic Framework based Electrolyte for Fast–Response Ultra–Low Voltage Electrochemical Actuators. *Nat. Comm.* **2022**, *13*, 390.

- [34] J. W. Doane, N. A. Vaz, B. -G. Wu and S. Zimmer, Field controlled light scattering from nematic microdroplets, *Appl. Phys. Lett.*, **1986**, *48*, 269,
- [35] R. A. M. Hikmet, Electrically induced light scattering from anisotropic gels, *J. Appl. Phys.*, **1990**, *68*, 9, 4406.
- [36] R. Yamaguchi, Y. Waki and S. Sato, Wide Viewing Angle Properties in Nematic Liquid Crystal/ UV Curable Liquid Crystal Composite Films with Some Aligned-Modes, *J. Photopoly.*, **1997**, *10*, 1, 19.
- [37] Cao, D.; Martinez, J. G.; Hara, E. S.; Jager, E. W. H. Biohybrid Variable - Stiffness Soft Actuators That Self - Create Bone. *Adv. Mater.* **2022**, *34* (8), 2107345.
- [38] Alici, G.; Huynh, N. N. Predicting Force Output of Trilayer Polymer Actuators. *Sens. Actuators Phys.* **2006**, *132* (2), 616–625.
- [39] Kaijun, Yuan; Hongtao, Bian; Yuneng, Shen; Bo, Jiang; Jiebo, Li; Yufan, Zhang; Hailong, Chen; Junrong, Zheng. Coordination Number of Li⁺ in Nonaqueous Electrolyte Solutions Determined by Molecular Rotational Measurements. *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 3689–3695.

第4章

ニトリル系高分子液晶電解質を使用した イオン電気活性アクチュエータ

4.1 緒言

イオン性 EAP アクチュエータは、ソフトロボット、バイオメディカルデバイス、ハプティクスなどへの応用で、近年大きな注目を集めている¹⁻⁷。低電圧で大きな変位を生じるイオン性 EAP アクチュエータは、数 $10\text{ V}/\mu\text{m}$ といった高い駆動電場を必要とし、数 μm 変位しか得られない誘電エラストマーと比較して有利である。イオン性 EAP アクチュエータの構成要素としてポリマー電解質は電気力学変換を左右する重要な部材である。従来は、イオン液体ゲルや水和イオンを有する荷電ポリマーが研究されてきた⁸⁻¹⁰。しかし、イオン液体や水の漏れによる耐久性の課題があった。第3章で取り扱った液晶電解質／モノマー複合体を利用したイオン液晶性 EAP アクチュエータは、曲げ歪みや高い応答周波数など優れた特性を示したが、使用したイオンは固体の LiTFSI ではあるものの、ポリマーネットワークに内包された液晶電解質が低分子液晶から構成されているため、依然として内部電解質の漏れが課題となり得る。

本章では、第3章で取り扱ったシアノ基を含むイオン伝導性スメクチック液晶を発展させ、新たに設計した重合基を付与した棒状液晶分子 (NCA) と二官能性モノマーと共重合させることで、リチウムイオン伝導性スメクチック液晶を側鎖に持つ高分子で構成される、新しい自立型で柔軟性を備えた高分子液晶電解質について報告する。電極に PEDOT:PSS を用いたアクチュエータ素子は、室温で 10^{-6} S cm^{-1} と高くないイオン伝導性ながら、 2 V の交流電圧で最大 70 Hz の周波数において曲げ応答を示した。さらに、このアクチュエータは 0.1 Hz 、 2 V の条件下で高い曲げ歪み (0.50%) を

示した。本研究では、イオンや液晶電解質の漏れという課題を克服しただけでなく、ニトリル系液晶電解質を用いたアクチュエータの性能をさらに向上させることに成功した。

4.2 実験セクション

4.2.1 全般

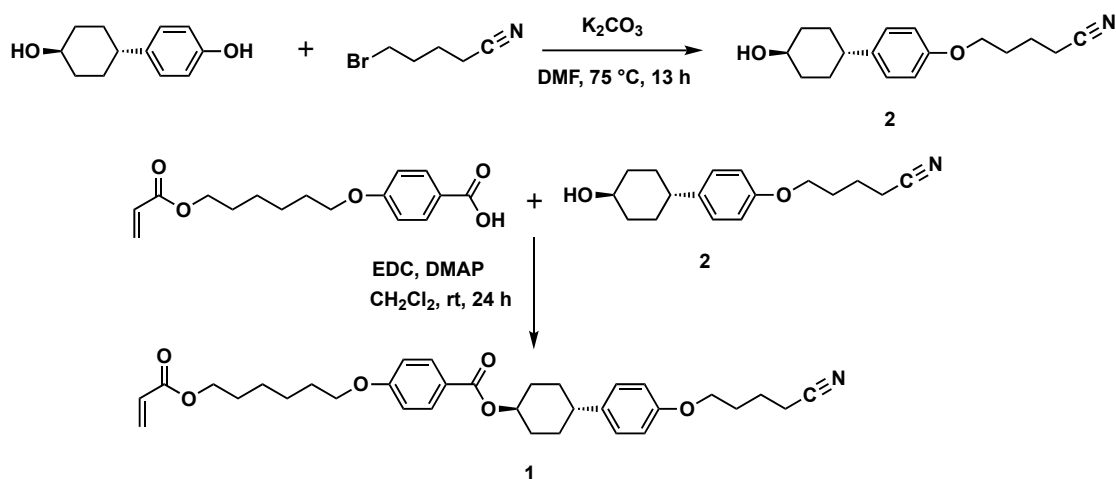
^1H および ^{13}C 核磁気共鳴 (NMR) スペクトルは、それぞれ 400 MHz および 100 MHz で JEOL JNM-AL30/BZ 分光計で測定した。 ^1H および ^{13}C NMR スペクトルの化学シフト (δ) は ppm で示され、 CDCl_3 中の残留溶媒 ($^1\text{H} = 7.26$ ppm、 $^{13}\text{C} = 77.00$ ppm) または内部標準としてのテトラメチルシラン ($\delta = 0.00$) を基準とした。高分解能質量スペクトル (HRMS) は、イオン化法として大気圧化学イオン化 (APCI) を使用して Bruker micrOTOF II で記録した。DP22 デジタルカメラを備えた偏光光学顕微鏡 (POM) (オリンパス BX51N-31P-O3 顕微鏡) および温度制御システム (LINKAM T95-HS、LTS420E) を用いて液晶光学組織の観察を行った。。Ni フィルター付き $\text{Cu K}\alpha$ 線を使用した Rigaku MiniFlex 600 回折計を使用して、 $2\theta = 1\sim 30^\circ$ の角度範囲で X 線回折パターンを測定した。Bruker ALPHA II 分光計を使用して、フーリエ変換赤外 (FT-IR) 吸収スペクトルを測定した。NETZSCH DSC-3500 Sirius システムを使用して、示差走査熱量測定 (DSC) を実施した。加熱および冷却速度は $10^\circ\text{C}/\text{min}$ である。Spartan20 (Wavefunction, Inc.) を使用して DFT 計算 (Calculation in Gas Phase, B3LYP, 6-31G*) を行った。

4.2.2 材料

4-(トランス-4-ヒドロキシシクロヘキシル)フェノールは、富士フイルム和光純薬株式会社から購入した。5-ブロモバレロニトリル($\text{Br}(\text{CH}_2)_4\text{CN}$)は Merck から購入した。4-(((6-(アクリロイルオキシ)ヘキシル)オキシ)安息香酸は Combi-Blocks から購入した。1-(3-ジメチルアミノプロピル)-3-エチルカルボジイミド塩酸塩(EDC), 4-ジメチルアミノピリジン (DMAP)、無水 DMF、無水 CH_2Cl_2 、およびリチウムビス(トリフルオロメタンスルホン)イミド (LiTFSI) は、東京化成工業株式会社 (TCI、日本) から購入した。 K_2CO_3 、無水 MgSO_4 、クロロホルム、酢酸エチル (酢酸エチル)、クロロホルム、およびヘキサンは、関東化学株式会社 (Cica、日本) から購入した。PEDOT:PSS (Clevios PH1000) は Heraeus から購入した。

4.2.3 CNA (4-トランス-(4-(4-シアノブトキシ)フェニル)シクロヘキシル 4-(((6-アクリロイルオキシ)ヘキシル)オキシ)ベンゾエート; 化合物 1) の合成

CNA(4-トランス-(4-(4-シアノブトキシ)フェニル)シクロヘキシル 4-(((6-アクリロイルオキシ)ヘキシル)オキシ)ベンゾエート; 化合物 1)の合成スキームをスキーム 4.1 に示す。



スキーム 4.1 CNA の合成スキーム

4-(*trans*-4-ヒドロキシシクロヘキシル)フェノキシペンタンニトリル (2) の合成: 4-(*trans*-4-Hydroxycyclohexyl)phenol (2.81 g, 14.6 mmol)、5-bromovaleronitrile (2.84 g, 17.5 mmol)、および K₂CO₃ (4.03 g, 29.2 mmol) を 100 mL フラスコに加えた。空気をアルゴンで置き換えた後、無水 DMF (25 mL) をフラスコに注入した。得られた混合物を 75°C で 13 時間攪拌した。次に、反応混合物を酢酸エチルで希釈し、飽和 NH₄Cl 水溶液で洗浄した。有機相を分離し、MgSO₄ で乾燥させ、濾過した。溶媒を減圧下留去した後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (CHCl₃/酢酸エチル グラジエント = 10/0~9/1) で精製し、続いて冷凍庫内で酢酸エチルから再結晶化して、化合物 2 (3.77 g, 13.8 mmol) を白色固体として得た (収率: 95%)。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.11 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 6.81 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 3.97 (t, J = 5.2 Hz, 2H), 3.70–3.63 (m, 1H), 2.43 (t, J = 6.8 Hz, 2H), 2.07 (d, 11.6 Hz, 2H), 1.98

(s, 1H), 1.94–1.80 (m, 6H), 1.56–1.34 (m, 4H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ = 156.82, 138.91, 127.55, 119.49, 114.13, 70.43, 66.49, 42.39, 35.77, 32.54, 28.08, 22.39, 16.86. HRMS(APCI): m/z 計算値 $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_6$ $[\text{M}]^+$, 273.1729; 測定値: 320.1416。測定値は $[\text{M}+46]^+$ であり、シアノ基のベータ炭素の分解によって生じるエチルアンモニウム ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+$) が化合物 **2** に配位して検出されたと考えられる。

4-トランス-(4-(4-シアノブトキシ)フェニル)シクロヘキシル 4-(((6-アクリロイルオキシ)ヘキシル)オキシ)ベンゾエート (**1**)の合成:

化合物 **2** (2.49 g, 9.11 mmol), 4-(((6-(acryloyloxy)hexyl)oxy)benzoic acid (3.19 g, 10.9 mmol), および *N,N*-dimethylaminopyridine (0.12 g, 1.0 mmol)を 100 mL フラスコに加えた。アルゴン雰囲気下で、無水ジクロロメタン 20 mL を加え溶解した。1-Ethyl-3-aminopropylcarbodiimide hydrochloride (EDC) (2.11 g, 11.0 mmol)を室温で加え、24 時間攪拌した。反応混合物をクロロホルムで希釈し、蒸留水で洗浄した。有機相を分離し、 MgSO_4 で乾燥し、濾過した。溶媒を減圧下留去した後、残渣をシリカゲルクロマトグラフィー(ヘキサン/ CHCl_3 = 5/5~1/10)で精製し、目的化合物 **1** (3.26 g, 5.96 mmol)を白色固体として得た(収率: 65%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.00 (d, J = 9.2 Hz, 2H), 7.14 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 6.91 (d, J = 7.2 Hz, 2H), 6.83 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 6.40 (dd, J = 17.4, 1.2 Hz, 1H), 6.12 (dd, J = 17.6, 10.4 Hz, 1H), 5.82 (dd, J = 10.6, 1.6 Hz, 1H), 5.03–4.95 (m, 1H), 4.17 (t, J = 6.4 Hz, 2H), 4.03–3.97 (m,

4H), 2.55–2.48 (m, 1H), 2.44 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H), 2.26–2.17 (m, 2H), 2.10–1.39 (m, 20H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) $\delta = 166.2, 165.82, 162.67, 156.95, 138.63, 131.45, 130.52, 128.46, 127.59, 122.93, 119.48, 114.20, 113.88, 73.06, 67.86, 66.52, 64.39, 42.40, 32.39, 32.09, 28.91, 28.44, 28.13, 25.63, 22.39, 16.89$. HRMS(APCI): m/z 計算値 $\text{C}_{33}\text{H}_{41}\text{NO}_6$ $[\text{M}]^+$, 547.2934; 測定値, 594.2618。測定値は $[\text{M}+46]^+$ であり、化合物 **2** と同様に、シアノ基のベータ炭素の分解によって生じるエチルアンモニウム ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+$) が CNA に配位して検出されたと考えられる。

4.2.4 CNA/LiTFSI(x)錯体の調製

CNA と LiTFSI をそれぞれ秤量し 2 mL のガラスバイアルに加え、クロロホルムに溶解した。CN:LiTFSI の混合モル比が 5:5、6:4、7:3、8:2、9:1 になるようにした。溶媒をゆっくり蒸発させ、その後、60°Cで 24 時間、減圧下で乾燥することによって、液晶性錯体 CNA/LiTFSI(x) (x は LiTFSI のモル濃度) を得た。

4.2.5 液晶電解質膜の調製

CNA/LiTFSI(50)と HDDA(CNA に対して 5 mol%)を秤量し、2 mL ガラスバイアルに加え、クロロホルムに溶解した。さらに、ラジカル重合開始剤 (2,2-dimethoxyacetophenone)、熱重合禁止剤 (4-methoxyphenol) をそれぞれ、CNA と HDDA の総量に対して 1.0 wt%、0.1 wt%を加えた。この溶液を 50 °Cに加熱して溶媒を蒸発し、大気下で 12 時間乾燥した。さらに、30°Cで 24 時間、減圧下で乾燥することで混合組成物を得た。

スペーサーとして 60 μm の厚みのポリイミドテープをガラス基板の2端に貼り付け、ポリイミドテープの間のガラス基板上に混合組成物を適量滴下塗布した。混合組成物が相分離を起こさないよう 130°Cに設定し、混合組成物の厚みが 60 μm になるようにポリイミドテープを貼ったガラスの対向側からガラスで挟み、四端をクリップで固定した。この状態で紫外光を照射（HAL-C100 朝日分光製；300-400nm バンドパスフィルターを適用）した。紫外光は照度が 8.0 mW/cm^2 （照度計 DENSAN UVK-40M；360nm に感度ピークを持つ）となるように設定し、210 秒照射した。照射量は 1680 mJ である。紫外光照射後、高分子電解質膜を基板から剥がした。

4.2.6 イオン伝導率の測定

測定セルは、直径 3 mm の穴が明けられた 60 μm の厚みのポリイミドテープスペーサーを備えた一对の ITO 電極で構成される。CNA/LiTFSI(x)の液晶サンプルを挟まれたセルの穴に導入した。電極の両端はインピーダンスアナライザー（周波数範囲: 100 Hz~10 MHz、印加電圧: 5 mV）に接続されている。インピーダンスデータは、位相定数要素と並列 RC 要素で構成される等価回路によってフィッティングを行った。バルク抵抗 $R_b(\Omega)$ は、ナイキスト線図のインピーダンスの実軸上の半円の切片から得た。高分子液晶電解質膜についても同じ測定セルを使用して導電率を測定した。イオン導電率 σ は、式 $\sigma = d/(R_b \cdot S)$ によって計算した。ここで、 σ は導電率 (S cm^{-1})、 d はサンプルの厚さ (cm)、 S はサンプル面積 (cm^2) である。

4.2.7 自立型 PEDOT:PSS フィルムの作製

PEDOT:PSS 水溶液 (Clevios™ PH1000) とエチレングリコールを 9:1 の体積比で混合し、500 rpm で 2 時間攪拌した。混合物 (2.2 mL) をガラス基板上の 7 cm × 7 cm の所定の領域に滴下し、オーブン中 80°C で 5 時間乾燥した。次に、脱イオン水を PEDOT:PSS フィルムの領域に滴下し、得られたゼラチン状フィルムを静かに剥がした。得られたフィルムをテフロンプレート上で平らにし、再度乾燥オーブンに入れ、真空下 120°C で 6 時間乾燥した。得られた PEDOT:PSS フィルムの電気伝導率は、4 点プローブメーター (Loresta-GX、MCP-T700 Nittoseiko Analytech Co., Ltd., Japan) で測定した。PEDOT:PSS フィルムの電気伝導率は 470 S cm^{-1} であった。

4.2.8 アクチュエータの作製

NA/LiTFSI(50)/HDDA を光重合して得られた液晶高分子膜を 2 枚の PEDOT:PSS フィルムで挟み、ホットプレス機 (AS ONE 社、小型ホットプレス機 H300-10D) を用いて 40°C で圧着した。アクチュエータの寸法は、長さ 15mm、幅 5mm、厚さ $74 \mu\text{m}$ であった。

4.2.9 作動性能試験

アクチュエータは、ポテンシオスタット (Hokuto Denko, HAL3001A) に接続された 2 つのステンレス鋼電極の間に銅箔を介して固定した。ファンクションジェネレータ (YOKOGAWA FG400 30MHz) によって生成された交流矩形電圧は、ポテンショ

スタットによって制御した。レーザー変位計 (Keyence、LK-HD500) を使用して、アクチュエータの曲げ性能を測定した。デジタルロガー (HIOKI LR8880) を使用して、電圧、電流、変位の信号を記録した。作動の写真と動画は、USB 顕微鏡カメラ (サンワサプライ、400-CAM058、Japan) で記録した。1~30 Hz の周波数範囲でのピーク間歪み (ε) は、次の式で計算した¹¹: $\varepsilon = 2\delta d \times 100 / (\delta^2 + L^2)$ 、ここで δ はピーク間変位 (mm)、 d はアクチュエータの厚み (mm)、 L はアクチュエータのクランプ端からレーザー照射点までの距離 (mm) である。0.1 Hz での大きな曲げ歪みの値はレーザー変位計のスポットから外れてしまうため、曲げアクチュエータの写真から次の式を使用して推定した: $\varepsilon = \kappa d'$ 、ここで κ (mm⁻¹) は曲率、 d' (mm) はアクチュエータの厚さの半分の値である¹²。

4.2.10 サイクリックボルタンメトリー測定

アクチュエータのサイクリックボルタモグラムを測定するために、Swagelok タイプの 2 電極セル (2E-Cell-SUS、Eager Corporation) を使用した。アクチュエータは、集電体として 2 枚のステンレス鋼板の間に挟んだ。電流-電圧プロファイルは、CH Instruments electrochemical analyzer (モデル: 611E) を使用して取得した。比静電容量は、式を使用して計算した: $C_s = \int IdV / (2\nu SV)$ 。ここで、 C_s (F cm⁻²) はアクチュエータの比静電容量、 I (A) は応答電流、 ν (V s⁻¹) は電圧の掃引速度、 S (cm²) は電極面積、 V (V) は電圧幅である。

4.3 結果と考察

4.3.1 材料設計

リチウムイオン伝導性を示す液晶高分子電解質フィルムを作製を目指し、棒状メソゲン重合性化合物 (CNA) (図 4.1) を設計・合成した。第 3 章では、棒状メソゲン基を有するニトリル化合物 (CN) が、バイレイヤー構造を有するスメクチック液晶相を形成することを報告した。この知見を基に、本章では、アルキル鎖末端にシアノ基を有する二環メソゲン骨格への光重合基の導入を試みた。そのため、アルキル鎖末端にアクリロイル基を有する市販の安息香酸誘導体とのエステル化という簡便な設計を採用した。

一般に、極性のアクリロイル基をメソゲン化合物に導入すると、立体障害により液晶相が不安定化することが知られている。そこで、CAN の設計では芳香環を拡張し、メソゲン同士の相互作用を強化することで、アクリロイル基導入による液晶相の不安定化を補うことを目指した。

第 4 章と同様に、CNA のシアノ基はリチウムイオンとのイオン-双極子相互作用によって、二次元の面チャンネルの形成が期待される。さらに、二官能性ビニルモノマーの HDDA を添加し、光ラジカル重合を用いて液晶場でナノ構造を固定化することで、二次元イオン伝導パス構造を有し、かつ力学的に堅牢なアクチュエータ用の新しいナノ構造高分子電解質が得られると期待した。このアプローチにより、第 4 章の液

晶電解質の漏れの懸念を解消することが可能となる。

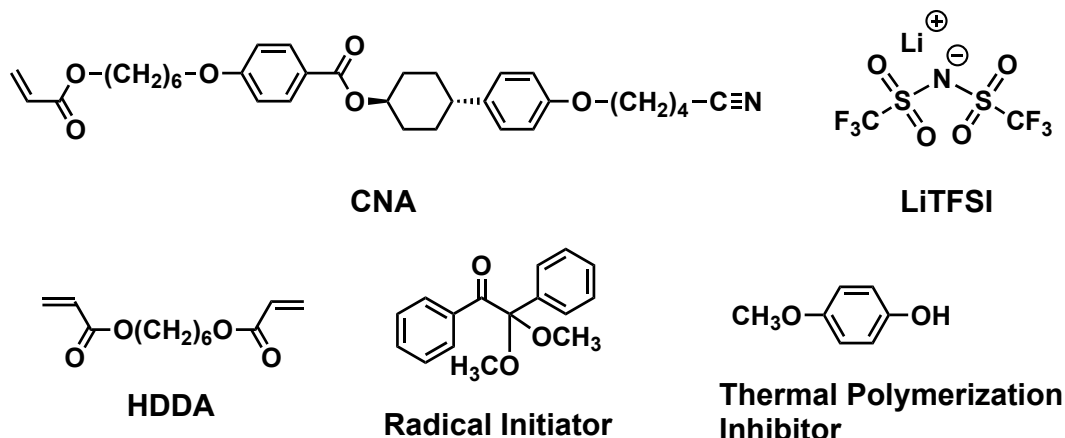


図 4.1 重合性ニトリル液晶化合物(CNA)、リチウム塩(LiTFSI)、二官能性アクリルモノマー(HDDA)、光ラジカル重合開始剤 (2,2-dimethoxyacetophenone)、および熱重合禁止剤(4-methoxyphenol)の分子構造。

4.3.2 液晶特性

重合性化合物 CNA およびリチウム塩複合体 CNA/LiTFSI(x)の液晶特性を偏光顕微鏡(POM)観察、示差走査熱量測定(DSC)、および X 線回折 (XRD)測定によって調べた。

CNA 単体の DSC チャートを図 4.2(A)に示す。冷却過程では、CNA は 128°Cで等方性液体相(Iso)からネマチック相(N)に転移し、112°Cでスメクチック A 相 (SmA)に、さらに 51°Cで結晶相 (Cryst) に転移した。一方、昇温過程では SmA を形成せず、結晶相から N 相への転移が 120°C付近に観察され、その後 128°Cで Iso 相に転移することが明らかとなった。

液晶性モノマーCNA は、最大 50 mol%の LiTFSI と相溶し、幅広い温度範囲で SmA 相を形成することが確認された。例えば、CNA/LiTFSI(10)の SmA—Iso 転移温度は 250°Cに達し、CNA 単体の N—Iso 転移温度 (128°C) よりも大幅に高くなった。ただし、リチウム塩複合体の SmA—Iso 転移は DSC 測定では検出できなかったため、POM 観察により決定した。この液晶相の熱的安定化は、イオン-双極子相互作用によるものであると考えられる。

一方、LiTFSI の濃度が 10 mol%以上になると、塩濃度の増加に伴い SmA—Iso 転移温度が大幅に低下する傾向が見られた。これは、第3章で述べた塩濃度の増加に伴い SmA—Iso 転移温度は上昇する非重合性液晶 CN/LiTFSI(x)とは対照的な結果である。この NCA/LiTFSI(x)における SmA—Iso 転移温度の低下は、極性のアクリロイル基と LiTFSI 間の相互作用による可能性が示唆される。

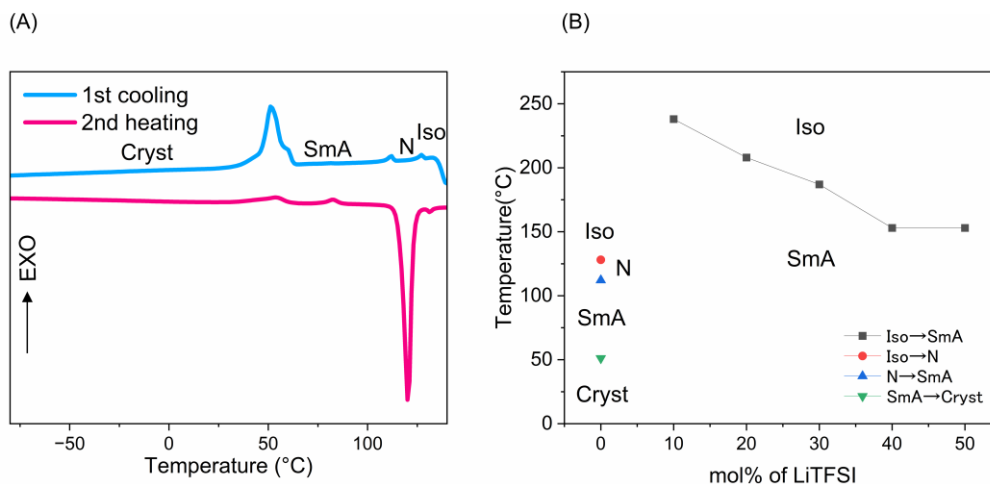


図 4.2 (A)CNA/LiTFSI(x)の DSC チャート、(B)CNA/LiTFSI(x)の冷却過程での相転移温度。Iso：等方相、SmA：スメクチック A 相、N：ネマチック相。

SmA 相の層構造を確認するために、XRD 測定を行った。CNA/LiTFSI(50)の XRD パターン（図 4.3(B)）では、36.3 と 18.4 Å に 2 つ小さなピークを示した。これらの d 値の逆数の比は 1:2 であり、これらのピークはそれぞれ(001)、(002)面からの回折に対応すると考えられ、約 36 Å の層間距離を持つ層状構造の形成が示唆される。この値は、図 4.3(C)に示す完全に伸長した NCA 分子と LiTFSI の等モル錯体に対して DFT 計算による分子長 36.9 Å（Calculation in Gas Phase, B3LYP, 6-31G*）と良い一致を示した。したがって、CN/LiTFSI(50)は SmA 相において、図 4.3(D)に示すモノレイヤーの 2D イオン伝導経路を持つ構造が形成されていると考えられる。

さらに、CN/LiTFSI(x)の SmA 相の層間距離は、塩濃度の増加に伴って線形で増

加することが分かった(図 4.4)。これらの結果は、SmA 相で LiTFSI がシアノ基の極性二次元配列に組み込まれていることを示唆している。

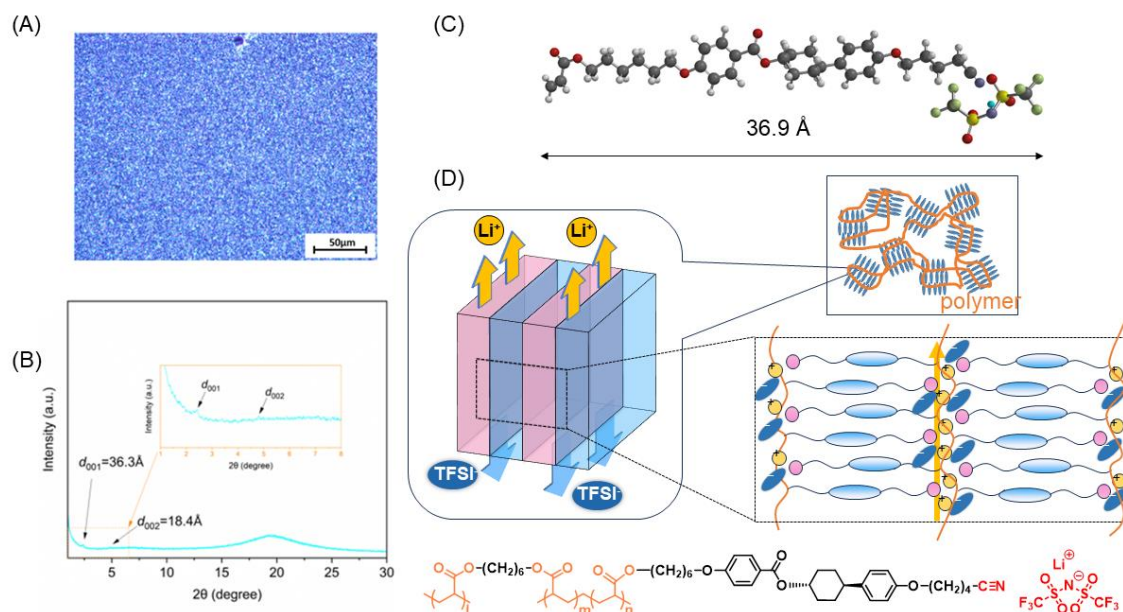


図 4.3 CNA/LiTFSI(50)の(A) 35°Cにおける POM による液晶テクスチャー写真、(B)35°Cにおける XRD パターン、(C) DFT 計算による分子構造、(D) SmA 相の分子集合構造モデル。

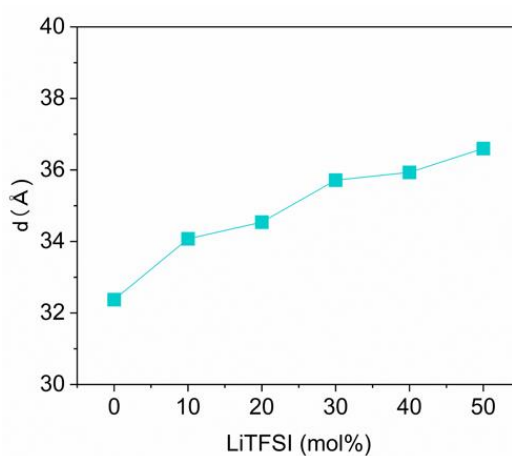


図 4.4 30°Cでの CN/LiTFSI(x)における層間隔 d の値

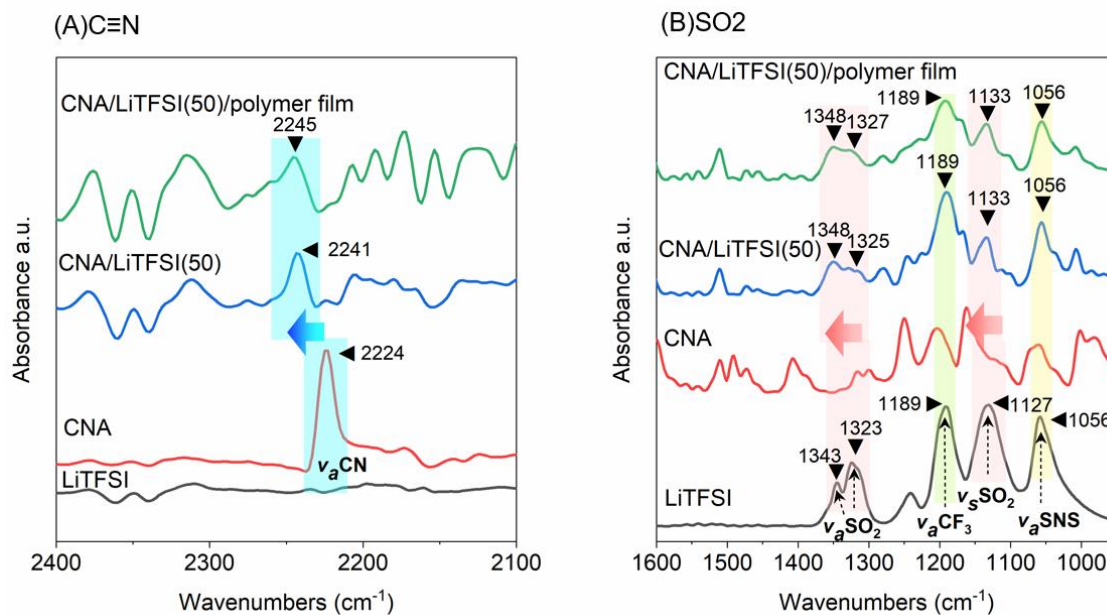


図 4.5 LiTFSI、CNA、CNA/LiTFSI(50)、CNA/LiTFSI(50)/ポリマー膜の FT-IR スペクトル

CNA と LiTFSI の分子間相互作用をより深く理解するために、室温で LiTFSI、CNA、および CN/LiTFSI(50) のフーリエ変換赤外 (FTIR) 吸収スペクトルを測定した。

CNA の $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸縮振動は、LiTFSI の添加により 2224 cm^{-1} から 2241 cm^{-1} にシフトしている。さらに、純粋な LiTFSI で観測される TFSI アニオンの SO_2 対称および非対称振動ピーク (1343 、 1323 、および 1127 cm^{-1}) は、CN/LiTFSI(50) では高波数 (1348 、 1325 、および 1133 cm^{-1}) にシフトしている。これらの結果は、LiTFSI が CN に溶解し、イオン-双極子相互作用を介してシアノ基と錯体を形成することを示唆している。

4.3.3 液晶性高分子フィルムの特性評価

液晶性高分子フィルムは、CNA、LiTFSI、2官能アクリルモノマー（HDDA）、重合開始剤（Benzil Dimethylketal）、および重合禁止剤（p-Methoxyphenol）を含むクロロホルム溶液から溶媒を蒸発させることによって得られた組成物をポリイミドテープによって厚みを調整したガラス基板間に塗布し、紫外光によって重合することによって作成した。重合温度は 130°C である。液晶電解質／モノマー複合体の場合と同様に、HDDA と液晶電解質の相溶性がよくないため、室温で液晶相の状態では重合を試みると壊れやすく良質なフィルムが得られない。得られた液晶性高分子フィルム（CNA/LiTFSI(50)97.5mol%、HDDA 2.5mol%）は、図 4.6(C)に示すように、自立型で白濁したフィルムである。この液晶性高分子フィルムでは、室温でフォーカルコンニク組織（図 4.6(A)）が観察されるが、純粋な CN/LiTFSI(50)と比べるとドメインサイズは同程度でいずれも小さい（図 4.3(A)）。液晶性高分子フィルムの XRD パターンも周期的な回折ピークを示し、層状構造を維持していることが確認できる（図 4.6(B)）。液晶性高分子フィルムの層間隔 d 値は、同じ温度での純粋な CNA/LiTFSI (50) の値よりもわずかに広がっているが、これは重合の過程で CNA のアクリロイル基が他のモノマーと結合し、自由な状態のシアノ基側は制約がないため、SmA の層間隔が広げられるためと考えられる。

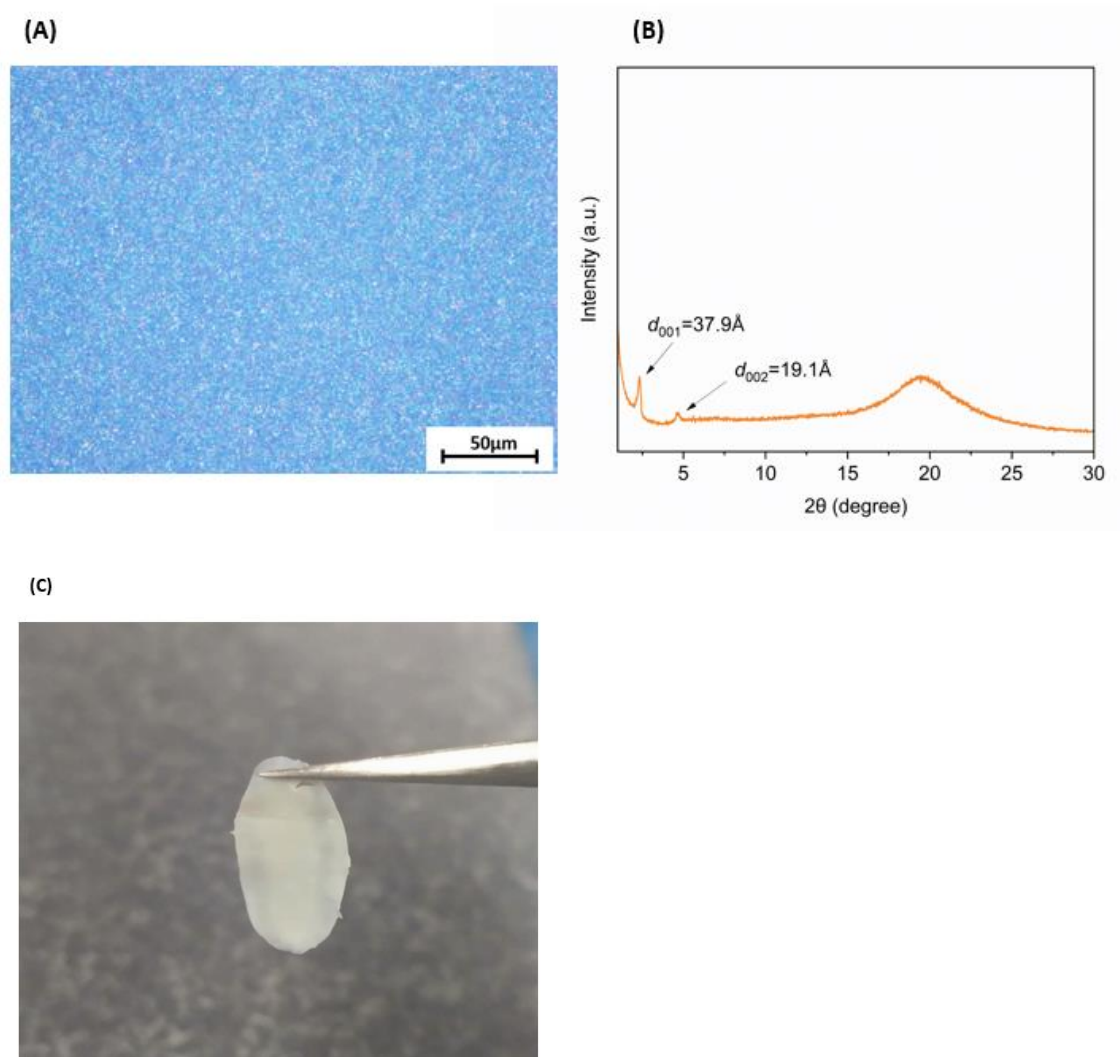


図 4.6 30°Cでの高分子液晶 (CN/LiTFSI(50) 80 wt%、HDDA 20 wt%) における
(A)POM 像、(B)XRD パターン、(C)外観写真

4.3.4 イオン輸送特性

ガラス基板上にインジウムスズ酸化物 (ITO) 電極を成膜した一対の電極を用いて、定電位交流 (AC) インピーダンス法によって液晶電解質のイオン伝導率の測定を行った。2 つの電極間のサンプルの厚さは 60 μm に固定した。測定セルでは、CNA/LiTFSI (X) は SmA 相でランダム配向を示す。図 4.7(A)は、CNA/LiTFSI (X)

の室温イオン伝導率を LiTFSI のモル%の関数として示している。イオン伝導率はリチウム塩含有量の関数として単調に増加している。CNA/LiTFSI (50) は、 $3.1 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ の最大室温伝導率を示した。この値は、室温で $10^{-6} \sim 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ のオーダーの伝導率を示した類似の環状カーボネートベースの SmA 相とほぼ同等のイオン伝導率である¹²。

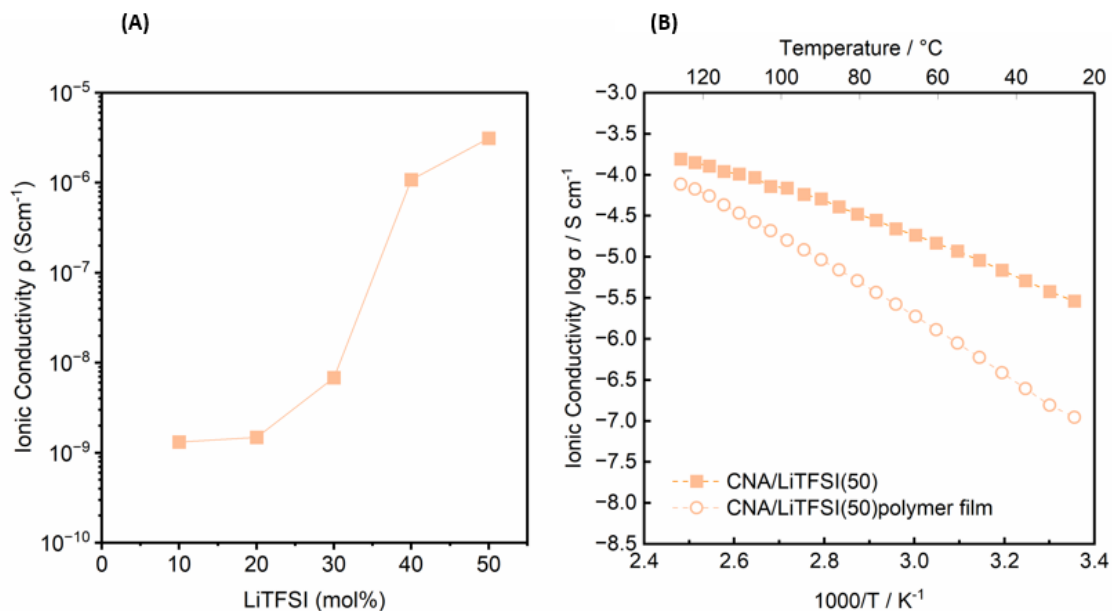


図 4.7 (A) CNA/LiTFSI(X) (X = 10–50) の室温でのイオン伝導率と LiTFSI 含有量の関係。(B) CNA/LiTFSI(50) および CNA/LiTFSI(50)/HDDA 高分子膜のイオン伝導率の温度依存性。

図 4.7(A)の結果より、CNA/LiTFSI(50)の伝導度が高く液晶相も維持されていることから、アクチュエータに適用する組成比とした。CNA/LiTFSI(X)/HDDA の組成では、POM 観察結果より、重合前後共に液晶のドメインが小さい。しかし重合後では

図 4.7(B)にあるように、重合後の方がアレニウスプロットによる傾きが大きくイオンが移動しづらくなっている様子が判る。これは重合前に自己組織化していた SmA 相が、重合によってさらに小さなドメインになり、SmA 相の 2 次元のイオンチャネルパスが短くなっていると考えられる。

4.3.5 アクチュエータの作動特性

2 枚の PEDOT:PSS 電極の間に挟まれた CNA/LiTFSI(50)/HDDA 高分子フィルムをベースにしたアクチュエータを作成した。アクチュエータの寸法は、長さ 15 mm、幅 5 mm、厚さ 74 μ m であった。PEDOT:PSS 電極と電解質のイオン性と柔軟性により、接着による安定した接触が実現し、作動中に電極の剥離は観察されなかった。液晶ポリマー複合アクチュエータの作動応答、安定性、サイクリックボルタモグラムを図 4.8 に示す。1D および 3D イオン輸送経路を形成する以前のイオン液体を含む LC アクチュエータと比較して¹³⁻¹⁴、新しく開発された 液晶性高分子アクチュエータは、優れた作動性能を示した。

図 4.8 (A) は、0.01 Hz の周波数で 2 V の AC 電圧をかけたアクチュエータの写真である。アクチュエータの上面は操作電極に接続され、もう一方の面はポテンシヨスタットの参照電極と短絡した対電極に接続されている。アクチュエータは陽極側に対して曲げ動作を示した。アクチュエータの最大曲げ曲率 (κ) は、0.1 Hz の周波数で上部電極に -2 V を印加したときに 0.075 mm⁻¹ に達する。液晶高分子アクチュ

エータの Peak to Peak の曲げ歪みは、曲率から 0.50%と算出された。液晶高分子アクチュエータのこの曲げ歪みは、1D チャンネルを形成する光架橋イオンカラムナー液晶ポリマーアクチュエータ（空気中で 0.1 Hz、2 V で 0.03%）¹³や、3D イオン輸送経路を持つ光硬化逆カラムナー液晶ポリマーアクチュエータ（空気中で 0.1 Hz、2 V で 0.35%）¹⁴よりも大きい。さらに、研究対象の 高分子液晶アクチュエータは、最大 70 Hz の高周波数応答を示す。一方、イオン液体を含む 1D および 3D イオン伝導性 LC アクチュエータの応答限界は 1 Hz であった。図 4.8(B)に示すように、1~70 Hz の周波数範囲における 液晶ポリマー複合アクチュエータの Peak to Peak 変位は、クランプ端から 8 mm の位置でレーザー変位計によって測定した。アクチュエータは 70 Hz の周波数まで応答し、周波数が増加するにつれて変位が減少する。液晶高分子アクチュエータの 0.01、1、70 Hz での振幅は、それぞれ、11.07mm、0.88 mm、0.009 mm である。また、この液晶高分子アクチュエータは、図 4.9 に示すように、2 V、0.1 Hz で 0.35 mN の力を生成することができた。この値は、液晶電解質／モノマー複合体を適用したアクチュエータによる 0.14 mN よりも高い値である。

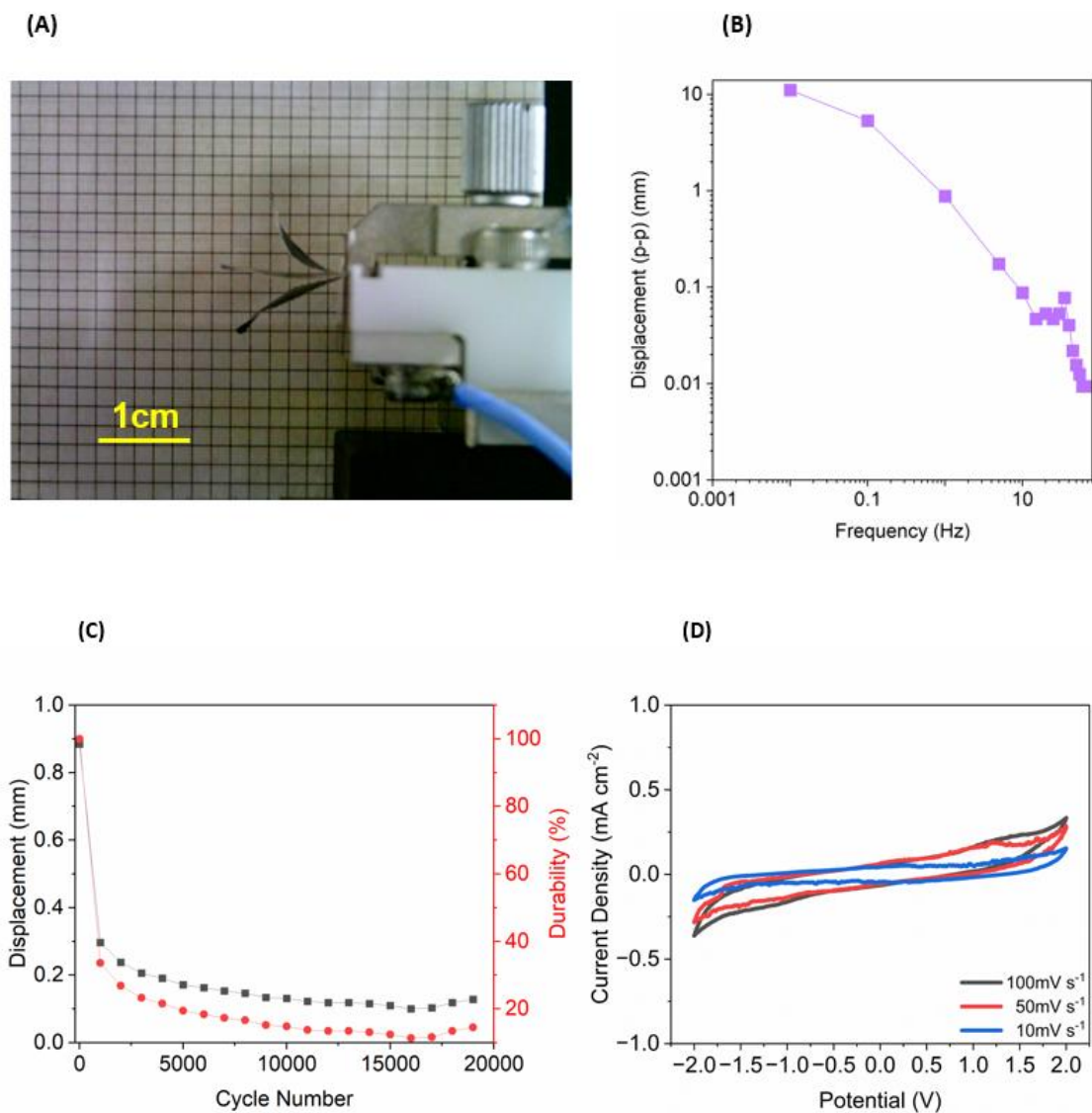


図 4.8 (A) 0.1 Hz で ± 2 V の電圧を印加したクチュエータ動作の写真。液晶高分子電解質の厚さは $64\mu\text{m}$ 。(B) ± 2 V の矩形波電圧を印加した際の 0.01~70Hz の周波数範囲での変位。変位は、クランプ端から 8mm の位置でレーザー変位計を用いて測定した。(C) 1 Hz および ± 2 V でのアクチュエータのサイクル安定性。(D) スキャン速度 10、50、100 mV s^{-1} でのアクチュエータのサイクリックボルタンメトリープロファイル。

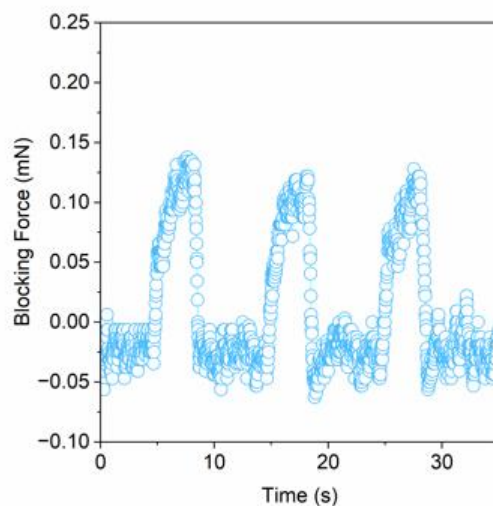


図 4.9 厚さ $74\mu\text{m}$ のアクチュエータの、 0.1 Hz で 2 V の交流電圧下での力

さらに、スメクチック液晶高分子アクチュエータについて、 1 Hz で 2 V の下で長期サイクル安定性の評価を行った。測定を始めてから 1000 サイクルに到達するまでの間に急激に歪の劣化が生じており、その後は $14,400$ サイクル (4 時間) まで、緩やかに歪の劣化が継続している 図 4.8 (C)。

歪の劣化要因を理解するために、CNA/LiTFSI(x), $x=10, 30, 50$ について、組成調合後と 1 日経過後の室温での POM 観察画像を示す(図 4.10)。いずれの組成もテクスチャに変化が見られ、固く結晶化している様子が判る。このことから、初期の SmA 相は過冷却状態によるものと考えられる。

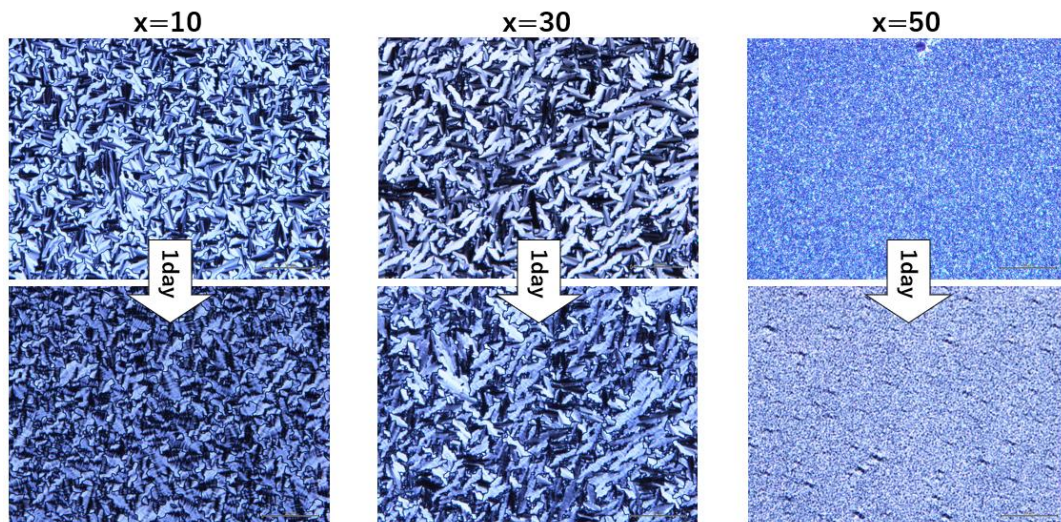


図 4.10 CNA/LiTFSI(x), $x=10, 30, 50$ における顕微鏡写真。

作動メカニズムをよりよく理解するために、アクチュエータのサイクリックボルタモグラム (CV) を、2 電極構成を使用して、 $\pm 2\text{ V}$ の電位範囲で掃引速度 $10\sim 100\text{ mV s}^{-1}$ で調べた図 4.8(D)。スキャン速度が速いほど、電流密度が大きくなる。V-I 曲線は、基本的に酸化還元ピークのない箱型の容量波を示す。電極の特定の電荷容量は、スキャン速度 10 mV s^{-1} で 3.6 mF cm^{-2} と算出される。この電荷容量の値は、3 章で扱った液晶電解質／モノマー複合体を利用したアクチュエータと比べて著しく低い値であるが、液晶電解質／モノマー複合体を利用したアクチュエータと比べて電流が流れておらず電荷が溜まっていないということが判る。それにも関わらず、CNA を用いた高分子液晶アクチュエータは液晶電解質／モノマー複合体を利用したアクチュエータよりも大きな変位を示したことは注目すべきことである。これまで、アクチュエータの特性を上げる指針として、イオンの動きに注目してきた。もちろんイオン

伝導度などのイオンの移動に関するパラメータは重要な指針ではあるが、最終的なアクチュエータの特性を決める要素として他にも検討する余地がある。今回の場合、液晶電解質／モノマー複合体を利用したアクチュエータと比べて、イオンの添加量、イオンと相互作用をする官能基、2官能モノマー材料は同じである。異なる点は、2官能モノマーHDDAの添加量と、ポリマーネットワークの構造である。

まず、2官能モノマーHDDAの添加量であるが、CNAを用いた系ではCNAそのものがアクリロイル基を有しているため、HDDAの添加量は少量でも自立フィルムを得ることができる。一方で液晶電解質／モノマー複合体を利用したアクチュエータでは、自立フィルムを得るためにHDDAによるポリマーネットワーク中に低分子液晶を保持する必要がある。このため、液晶電解質／モノマー複合体を利用したアクチュエータでは、低分子液晶に対して40mol%のHDDAを添加している。一方、CNAを用いた系では、HDDAの添加量がCNAに対して5mol%でも自立フィルムを得ることができる。HDDAは2官能であるためポリマーネットワークを構築し、その量が増えると高分子のマクロな骨格が剛直になる。このため、HDDAを多く含む液晶電解質／モノマー複合体を利用したアクチュエータでは、流れている電流量の割に変位量が小さくなったと思われる。また、CNAを用いた系では、HDDAはCNAと共重合をしているため、ポリマーネットワーク内である程度分散されているが、液晶電解質／モノマー複合体を利用した系では、HDDAが低分子液晶と相分離しHDDAのみでポリマーネットワークを構築している。この点も、2つのアクチュエータの特性に

差が出た要因と考えられる。

4.4 結論

この章では、3章で取り扱ったシアノ基を含むイオン伝導性スメクチック液晶を発展させ、棒状低分子液晶化合物に重合基を付与し、2官能のモノマーと共重合させることにより、イオン伝導性スメクチック液晶を側鎖に持つ高分子で構成される、新しい自立型で柔軟性がある高分子液晶を開発した。これらの材料は、2D イオン輸送経路を持つサーモトロピック SmA 相を形成した。CNA と LiTFSI の等モル液晶複合体は、室温で $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ のイオン伝導率を示した。混合組成比 97.5 : 2.5mol の液晶電解質とアクリルモノマーHDDA の重合により側鎖型の高分子液晶が構築され、液晶電解質による高いイオン伝導率が維持されることが分かった。柔軟で機械的に堅牢な高分子液晶材料が イオン性 EAP アクチュエータの電解質として機能できることを示した。注目すべきことに、PEDOT:PSS 電極を使用した高分子液晶アクチュエータは、高いひずみ (0.1 Hz で 0.50%)、1~70 Hz の範囲の広い周波数応答、良好な出力 (0.14 mN) を示したが、2 V の AC 電圧を印加した状態でのサイクル試験により、得られた SmA 相は過冷却状態によるものと考えられる。ニトリルを用いた高分子液晶電解質ベースのアクチュエータでこれらの特性を組み合わせることで、イオンや液晶電解質の漏れという課題を克服しただけでなく、ニトリル系液晶電解質を用いたアクチュエータの性能をさらに向上させることに成功した。室温における安定した液晶相の維持という課題は残るものの、イオン伝導性的高分子液晶に基づく本研究の

材料設計を発展させることにより、イオン輸送効率の向上や熱的・機械的安定性の確保を実現すると同時に、イオン性 EAP アクチュエータ、エネルギーデバイスやセンサー応用における新たな可能性を切り開くことが期待できる。

4.5 参考文献

- [1] Osada, I.; de Vries, H.; Scrosati, B.; Passerini, S., Ionic-Liquid-Based Polymer Electrolytes for Battery Applications. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55* (2), 500–513.
- [2] Carrico, J. D.; Tyler, T.; Leang, K. K., A Comprehensive Review of Select Smart Polymeric and Gel Actuators for Soft Mechatronics and Robotics Applications: Fundamentals, Freeform Fabrication, and Motion Control. *Int. J. Smart Nano Mater.* **2017**, *8* (4), 144–213.
- [3] Elwan, H. A.; Thimmappa, R.; Mamlouk, M.; Scott, K., Applications of Poly Ionic Liquids in Proton Exchange Membrane Fuel Cells: A review. *J. Power Sources* **2021**, *510*, 29.
- [4] Jeong, J.; Marques, G. C.; Feng, X.; Boll, D.; Singaraju, S. A.; Aghassi-Hagmann, J.; Hahn, H.; Breitung, B., Ink-Jet Printable, Self-Assembled, and Chemically Crosslinked Ion-Gel as Electrolyte for Thin Film, Printable Transistors. *Adv. Mater. Interfaces* **2019**, *6* (21), 1901074.
- [5] Ahn, J.; Gu, J.; Choi, J.; Han, C.; Jeong, Y.; Park, J.; Cho, S.; Oh, Y. S.; Jeong, J.; Amjadi, M.; Park, I. A Review of Recent Advances in Electrically Driven Polymer - Based Flexible Actuators: Smart Materials, Structures, and Their Applications. *Adv. Mater. Technol.* **2022**, *7* (11), 2200041.

- [6] El-Atab, N.; Mishra, R. B.; Al-Modaf, F.; Joharji, L.; Alsharif, A. A.; Alamoudi, H.; Diaz, M.; Qaiser, N.; Hussain, M. M. Soft Actuators for Soft Robotic Applications: A Review. *Adv. Intell. Syst.* **2020**, *2* (10), 2000128.
- [7] Li, M.; Pal, A.; Aghakhani, A.; Pena-Francesch, A.; Sitti, M. Soft Actuators for Real-World Applications. *Nat. Rev. Mater.* **2021**, *7* (3), 235–249.
- [8] Ueki, T.; Watanabe, M. Macromolecules in Ionic Liquids: Progress, Challenges, and Opportunities. *Macromolecules* **2008**, *41*, 3739–3749.
- [9] Fukushima, T.; Asaka, K.; Kosaka, A.; Aida, T. Fully Plastic Actuator through Layer-by-Layer Casting with Ionic-Liquid-Based Bucky Gel. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2005**, *44*, 2410–2413.
- [10] Duncan, A. J.; Leo, D. J.; Long, T. E. Beyond Nafion: Charged Macromolecules Tailored for Performance as Ionic Polymer Transducers. *Macromolecules* **2008**, *41*, 7765–7775.
- [11] Cao, D.; Martinez, J. G.; Hara, E. S.; Jager, E. W. H. Biohybrid Variable - Stiffness Soft Actuators That Self - Create Bone. *Adv. Mater.* **2022**, *34* (8), 2107345.
- [12] Alici, G.; Huynh, N. N. Predicting Force Output of Trilayer Polymer Actuators. *Sens. Actuators Phys.* **2006**, *132* (2), 616–625.
- [13] Wu, C.-H.; Meng, W.; Yoshio, M. Low-Voltage-Driven Actuators Using Photo-

Cross-Linked Ionic Columnar Liquid-Crystalline Polymer Films. *ACS Mater.*

Lett. **2022**, *4* (1), 153–158.

[14] Wu, C.-H.; Meng, W.; Iakoubovskii, K.; Yoshio, M. Photocured Liquid-

Crystalline Polymer Electrolytes with 3D Ion Transport Pathways for

Electromechanical Actuators. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2023**, *15* (3), 4495–

4504.

第5章

総括と今後の展望

5.1 総括

ニトリル化合物は、液晶としてディスプレイや光学素子の分野では古くから産業化されており、産業界では非常に馴染みのある材料である。本論文では、一貫してニトリル化合物とイオンの相互作用を利用した液晶電解質を用いており、その物性、およびイオン性 EAP アクチュエータへの新たな適用に焦点を当てている。中心を成す液晶は、扇状のニトリル化合物が作る 1 次元のイオン伝導性を示すコラムナー液晶から始まり、低分子の棒状ニトリル液晶化合物による二次元のスメクチック液晶、そして、重合基を持つ棒状ニトリル液晶化合物が作るスメクチック液晶を重合させることによって得られた高分子液晶である。さらに、低分子の棒状ニトリル液晶化合物は液晶電解質／モノマー複合体の構造を導入し自立フィルムを得ることで、イオン性 EAP アクチュエータへの適用を試みた。また、重合基を持つ棒状ニトリル液晶化合物についても、2 官能モノマーとの共重合によって自立フィルムを作製し、イオン性 EAP アクチュエータへ適用させた。

扇状のニトリル化合物と臭化イミダゾリウムベースのイオン液体とが作るコラムナー液晶は、コラムの中心にイオン液体が自己組織化され、せん断応力によって配向させることで組成物は異方性の 1D イオン伝導特性を示した。また、これらの新しい電解質は、 $\pm 2\text{V}$ の安定した電気化学ウィンドウを示した。さら

に、液晶性を持たない扇状ニトリル化合物が液晶性を持つ過程は、イミダゾリウムカチオンとシアノ基間のイオン-双極子相互作用によって引き起こされ、同時に分子間アミド水素結合がわずかに弱まることが要因であると推察された。

低分子の棒状ニトリル液晶化合物による二次元のスメクチック液晶は、2官能のモノマーと混合させ重合することで、産業として一般的に用いられている液晶電解質／モノマー複合体の手法を取り入れることで自立フィルムを作製しイオン性 EAP アクチュエータに適用した。得られたアクチュエータは交流電圧 2 V および 0.1Hz で 2.4 mm の変位、0.5%の歪み、0.2mN という大きな力を示し、30Hz まで駆動した。さらに、この結果はこれまで提案されてきたアクチュエータの中でもトップレベルのパフォーマンスである。

重合基を持つ棒状ニトリル液晶化合物による二次元のスメクチック液晶は、2官能のモノマーと混合させ重合することで、高分子イオン性液晶としてフィルムを作製し、EAP アクチュエータに適用した。このアクチュエータは、液晶電解質／モノマー複合体を導入した手法とは異なり、液晶部位は共有結合で高分子に結合されているため、液晶電解質が漏れる心配はない。フィルム内のスメクチック液晶は、バイレイヤーであった液晶電解質／モノマー複合体のフィルムとは異なり、モノレイヤーであった。さらに、伝導度は $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ (液晶電解質／モノマー複合体では $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$) という低い値であるにもかかわらず、

得られたアクチュエータは交流電圧 2 V および 0.1 Hz で 5.3 mm の変位、0.5% の歪み、0.14 mN という大きな力を示した。さらに、70 Hz までの駆動が確認できた。これまで、イオンの伝導率がアクチュエータの性能を決める主要因の一つと考えられてきたが、フィルムを形成するポリマーの構造もアクチュエータの性能を決める上では同様に重要な要素であると言える。

5.2 今後の展望

本研究においては、ディスプレイで実用化されたニトリル系統の化合物を用いた液晶電解質や、スマートウィンドウとして実用化されている液晶電解質／モノマー複合体の手法を取り入れた液晶電解質フィルムなど、産業化という視点からのアプローチで進めてきた。今後の展望についても産業化を見据えた議論をする。

まず、本研究の延長上として、棒状のスメクチック液晶の分子配向がある。二次元のイオンパスを持つイオン性スメクチック液晶は電極面に対して水平配向をした方が、イオン伝導性の観点から有利なのは明らかである。本研究においては適用したモノマーが配向できる温度では相分離を起こすため、水平配向させた状態でのフィルムを得ることはできなかった。まずは、選択するモノマーとしてイオン性液晶組成物と相溶性が良く、液晶性を保持できるモノマーの選択、もしくは開発が必要である。また、配向方法についても様々な検討が必要である。

よく知られた配向方法としては、光配向やラビングがあるが、いずれも主に界面からのアンカリングによって分子配向をさせる手法である。イオン液晶性 EAP アクチュエータで、このような配向手法を適用する場合には、本研究などでは液晶電解質が電極材料と直接接しているため、電極界面が配向膜としての役割を兼ねることになる。このため、配向膜の機能を併せ持ったフレキシブル電極の開発は一つの方向性として考えることができる。例えばラビングの場合、配向膜として実用化されている材料はそのほとんどがポリイミド配向膜である。ポリイミドを使用する理由はその耐摩耗性である。よって、ラビングを適用する場合は、電極表面の部位がラビングによって方向性が揃うだけでなく、膜としてダメージを受けない耐摩耗性も必要となる。また、この耐摩耗性の課題を克服した手法が光配向であるが、光配向用の材料としては、四員環を含むイミド環を用いた分解型の配向膜、シンナメートやカルコンを保持した架橋型の配向膜、そしてアゾベンゼンを用いた異性型の配向膜の大きく 3 種類がある。この中でアゾベンゼンを用いた異性型の配向膜は、駆動を伴う電子デバイス用途としては避けられる傾向がある。それはアゾの異性体の熱的不安定さによるものである。しかしながら、本研究のように配向させた後は重合させて分子配向状態を固定させてしまうようなデバイスにおいては、アゾの不安定さは重合した高分子には影響を及ぼさないため、十分に適用の可能性のあるものと考えられる。

次に、イオン液晶性 EAP アクチュエータの量産を見据えたことを考えたい。

本技術が産業化される際には、大面積化の方向は産業を優位に進める一つの方向性である。先ず、小型のものを造る場合にしても、大面積化によって単価を大きく下げることができる。また、本研究で取り扱ったようなデバイスは、変形を誘発するだけでなく、デバイス表面に電圧を生成することができる。つまり、発電素子としても使うことができる。発電素子として応用する場合には、大面積化の要求が出てくると考えられる。例えば、街中にある幟や旗が発電機になるわけである。そして、大面積化を考える場合の量産技術としては R2R(Roll to Roll) がある。R2R はフレキシブル基板の連続処理を含む製造法の 1 つである。基板は移動する 2 つの材料ロール間を搬送され、追加の工程により連続してフィルムを製造することができる。R2R は、印刷やラミネート、延伸、コーティング、ロールプレス、スリット加工など連続的な生産が必要な産業において重要な技術であり、生産効率向上やコスト削減に大きく貢献することができる。たとえば、光学フィルムや磁気テープなどの生産では、R2R の手法が取られている。磁気テープは、最近 AI データセンター向けのストレージメディアとして再注目されている。フラッシュメモリやハードディスクといったデバイスはまだ歴史が浅く、長期信頼性の観点から磁気テープには遠く及ばない。磁気テープは唯一長期保存可能なメディアである。この磁気テープの製造方法にも、バリウムフェライ

ト磁性体の配向工程が含まれている。磁場配向であるため、液晶の場合どの程度の配向が得られるかは検証の必要があるが、既に大面積を量産できるような設備は用意されていると言ってよいだろう。

本研究で対象としたイオン液晶性 EAP アクチュエータの応用範囲は、バイオメディカルデバイス、触覚デバイス、エネルギーの変換、貯蔵デバイスなど、広範囲に提案されている。実用化にはまだ時間がかかるかもしれないが、現時点から量産、大面積化を見据えた研究開発を行うことが重要である。また、基礎研究においては材料設計やプロセス技術の最適化を進める一方で、応用研究では具体的なデバイス構造や駆動システムの設計に注力し、実環境での性能評価や信頼性試験を通じたフィードバックを取り入れる必要がある。このようなアプローチにより、イオン液晶性 EAP アクチュエータのポテンシャルを最大限に引き出し、次世代デバイスとしての実現可能性を高めることが期待される。

研究業績一覧

Papers:

- (1) SUWA, Shunichi; LIU Chengyang; YOSHIO Masafumi. Anisotropic Ion-Conductive Supramolecular Columnar Liquid Crystals Composed of a Benzonitrile Derivative and Ionic Liquids. *Mater. Today Chem.* **2023**, *34*, 101829.

Conferences:

- (1) 諏訪 俊一, 吉尾 正史. 「イオンーニトリル双極子相互作用を利用したカラムナー液晶性イオン伝導材料の開発.」 (第 72 回高分子学会年次大会. 2023)
- (2) 諏訪 俊一, 吉尾 正史. 「ミクロ相分離構造を有する二次元イオン伝導液晶／ポリマー複合フィルムの構築と電気駆動アクチュエータ機能.」 (第 72 回高分子学会年次大会. 2023)
- (3) 吉尾 正史、諏訪 俊一. 「イオン伝導液晶ゲルの作製とアクチュエータ機能.」 (日本化学会第 104 回春季年会. 2024)

謝辞

本研究に取り組み、学位論文をまとめるまでに、多くの方々のご支援およびご指導を賜りました。お世話になったみなさまに、この場を借りて感謝の意を申し上げます。

はじめに本論文を主査として査読していただきました、佐田和己教授、副査として査読していただきました、佐藤信一郎准教授、白幡直人教授、増田卓也教授には、忙しい中私の研究を審査していただいたことに深く感謝いたします。

指導教員である吉尾正史教授からは、実に様々なことを学ばせていただきまして感謝いたします。実験がスムーズに進まないときには立ち会っていただくだけでなく、実際に作業の手本まで示していただくこともありました。その手さばきは実に鮮やかで長年蓄積された技には驚かされる思いがしました。また、研究の方向性や実験データの解釈で相談をする際には敷居なく受け入れていただき、常に先を見据えた助言には何度も助けていただきました。吉尾教授から学ばせていただいたことは、今後の私の企業生活においても大いに役に立つ場面があると確信しています。

また、同じ研究室の仲間として共に時間を過ごした曹思雨博士、呉哲豪博士、劉成洋博士、相見順子博士、MENG, Wenjing 博士、Iakoubovskii Konstantin 博士、松永泉氏、周波氏に感謝したいと思います。研究についての議論や、時には

お互いの国や生活についてなど様々な話をさせていただき、とても良い刺激を受けることができました。

最後に、会社員としての仕事をしながら博士号取得のための活動に賛同し、私を応援し支えてくれた妻と、二人の娘に感謝します。

諏訪 俊一

2025 年 3 月