

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

学位論文題目	ペルフルオロアルキル鎖を有する新規な低分子ゲル化剤の設計, 物性評価及び電気化学デバイスへの応用
氏 名	大橋 亜沙美

本研究では, ペルフルオロアルキル基と芳香環を有する新規な低分子ゲル化剤を設計し, 合成, 物性評価を行った。そして, それを用いて非水電解液をゲル化した, ゲル電解質の電気化学デバイスへの応用可能性を検討した。

従来の低分子ゲル化剤は水素結合がゲル化の主たる推進力となっているものがほとんどである。しかし, 長鎖のペルフルオロアルキル鎖の疎水相互作用と芳香環の π スタッキング相互作用をゲル化の主たる推進力とした新規なゲル化剤も近年提案されつつあることから, 本研究でもそれらを用いることで, 簡易な構造ながら非常に高いゲル化能を示す, 新規なゲル化剤が見出されると仮説を立て, 分子設計・合成した。そして得られた化合物を用いてゲル化能の評価, 形成したゲルの構造解析やメカニズム検証を行った。その後, 電気化学デバイス用ゲル電解質への応用検討を行った。このようなゲル化剤を用いることで電気化学特性と安全性を兼備する材料が達成できると考えた。

具体的には, 最初にペルフルオロヘキシル鎖とフェニルビフェニル部位を有する化合物 (Comp1) を設計・合成して物性評価を行った。この化合物は種々の有機溶媒に対してゲル化能を示し, 当初仮説は正しいことが確認できた。合わせて, 非フルオロのアルキル鎖もゲル化能に影響を与えることがわかった。また, Comp1 は液晶性 (スメクチック液晶) を示すという興味深い結果も得られたので, ゲル化能を示す分子構造と液晶性との関係も考察した。(第二章)

続いて, 上記に基づき, ペルフルオロアルキル鎖と非フルオロのアルキル鎖を伸長することで, 芳香環をフェニル基のみにした化合物 (Comp2) を設計した。Comp2 もゲル化能を示し, Comp1 では 1%以上添加しないとゲル化できなかった有機溶媒も含めて広範な有機溶媒をゲル化できた。Comp2 でもフルオロアルキル鎖と非フルオロのアルキル鎖長がゲル化能及びゲルのモルフォロジーに影響があり, いずれも長鎖が好ましいことがわかった。(第三章)

さらなるゲル化能の向上を目指し, Comp2 のフェニル基をビフェニル基に変えた新たな化合物を設計した (Comp3)。Comp3 は Comp2 よりも短いペルフルオロアルキル鎖およびアルキル鎖長でゲル化能を示すことができた。Comp3 はほとんどすべての有機溶媒に対して高いゲル化能を示し, Comp1 や Comp2 よりも良好であったので, Comp3 を用いてゲルの構造解析やゲル化の挙動追跡を行った。ゲル化剤濃度を変えるとゲル-ゾル相転移温度は変わるものの, 形成するゲルの形態は変化がないこと, それらは径が約 80nm で非常に長い繊維状構造体が絡まったものであること, 低結晶性であることなどがわかった。また, 相転移は温度に敏感であり, 秒単位の速度で起こることもわかった (第五章)。

なお Comp2 及び Comp3 は液晶性を示さなかった。これらは芳香環の剛直性が液晶性には足りなかったと考える。

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

学位論文題目	ペルフルオロアルキル鎖を有する新規な低分子ゲル化剤の設計, 物性評価及び電気化学デバイスへの応用
氏 名	大橋 亜沙美

そして、Comp2, Comp3は反応性の高い官能基を有さないことから、酸化還元(=充放電)に強い化合物であると考え、電気化学デバイスへの応用、具体的には非水電解液をゲル化するゲル化剤へ適用する検討を行った。

カーボネート溶媒とリチウム塩を有するリチウムイオン電解液に対して、Comp2やComp3を添加し、「ゲル電解質」を作製した。既存のリチウムゲル電解質はポリマー型のゲル化剤を用いており、低分子ゲル化剤を用いたリチウムゲル電解質は全く新規なものである。このゲル電解質を用いて充放電試験を行うと、ゲル化していない液体の電解液と遜色のない充放電特性(低温～室温～高温)が得られた。これは、リチウムイオンはゲル中であっても液体中と同じように移動できることを意味する。(実際にLiと対アニオンのFの拡散係数がゲル電解質と液体の電解液で同程度であることを確認。)また、長期の充放電サイクル試験でもゲル化剤に由来する性能低下は見られず、充放電中にゲル化剤が分解したり、好ましくない電気回路が形成されたりすることはなく、電池材料として適合することを見出した。

そして、本ゲル電解質は外力に対する漏液や燃焼を抑制する安全性向上効果が見られたのでパウチ型のセルを作製して、各種安全性試験を行った。加圧・振動・加熱に対する液保持性が向上すること、過充電時の負極リチウム電析が平滑になることを確認した。このリチウム電析形態は短絡抑制と発熱遅延につながることがわかった。そして実際に過充電試験での電池の発火・破裂試験を実施しても、本ゲル電解質を用いた電池では発火・破裂規模を小さくしたり、抑制したりする効果が見られた。これらの安全性を向上させる効果はComp2よりもComp3でより高いことがわかった(第四章・第六章)。

最後にComp3の合成法を提示した(第七章)。

以上、本研究では低分子ゲル化剤に基づく検討を行った。高いゲル化能を有するペルフルオロアルキル鎖を有するゲル化剤を見出し、その物性評価、応用検討を行った。これによって、低分子ゲル化剤の可能性を広げることができた。

学位論文審査の結果及び最終試験の結果報告書

(博士後期課程博士用)

山口大学大学院理工学研究科

報告番号	理工博甲 第 760 号	氏名	大橋 亜沙美
最終試験担当者	主 査	岡本 浩明	
	審査委員	笠谷 和男	
	審査委員	堤 宏守	
	審査委員	鬼村 謙二郎	
	審査委員	山吹 一大	
<p>【論文題目】ペルフルオロアルキル鎖を有する新規な低分子ゲル化剤の設計、物性評価及び電気化学デバイスへの応用 (Molecular design and characterization of novel low-molecular-mass gelators with perfluoroalkyl unit and their application for electrochemical devices)</p>			
<p>【論文審査の結果及び最終試験の結果】</p> <p>本論文ではフッ素化合物を用いた新規な機能性材料とその電気化学デバイスへの展開についての研究成果をまとめたものである。具体的にはペルフルオロアルキル鎖を有する新規低分子ゲル化剤とそれらをリチウムイオン電池用電解液へ応用した研究成果についてまとめている。</p> <p>第一章では、緒言として本論文・研究の背景と目的について説明されている。背景技術としては特に、本研究の題材となる「低分子ゲル化剤とそれに基づくゲル」「フッ素材料」「リチウムイオン電池及びその電解液」を中心に述べられている。</p> <p>第二章では、本研究成果のひとつである、低分子ゲル化剤（化合物1）の合成と物性評価結果が示された。化合物1はゲル化能と液晶性とを兼備する物質であり、両者の関係性が明らかになった。</p> <p>第三章では、低分子ゲル化剤（化合物2）を提案し、その合成と物性評価ならびに解析結果が示された。具体的には、長鎖のペルフルオロアルキル鎖の導入で高いゲル化能を示す化合物が達成された。アルキル鎖長とゲル化能との関係、ゲルのモルフォロジーとゲル化能との関係などが明らかになり、ペルフルオロアルキル鎖を有するゲル化剤の有用性が示された。</p> <p>第四章では、化合物2をリチウムイオン電池用電解液に適用した検討結果が示された。低分子ゲル化剤をリチウムイオン電池用電解液に用いた例は過去に少ない。化合物2を電解液に適用することで、電池特性を低下させることなく安全性（保液性と発火抑制性）を付与することができることが示された。</p> <p>第五章では、化合物2よりもさらにゲル化能が高い低分子ゲル化剤（化合物3）が提案され、その合成と物性評価ならびに解析結果が示された。化合物3はほとんどすべての有機溶媒をゲル化でき、その効果の高さがわかった。また、ゲルの構造解析や生成挙動の解析を行うことで、ゲル化能が高い化合物を用いるほど、形成するゲルの構造が均一で緻密であること、ゲルの構造には「棒状」と「層状」の2種の規則性があること、温度に対して感度が高く、瞬時に相転移をすること、などの結果が得られた。</p> <p>第六章では、化合物3をリチウムイオン電池用電解液に適用した検討結果が示された。それによって、第四章同様に、電池特性と安全性とを両立した電池が提案された。第四章で得られた安全性の結果を元に詳細検討を行い、圧力に対する保液性は「セパレータ部位での漏液抑制」であること、加熱に対しても保液性があること、Li電析形態の平滑化が電池短絡抑制と電解液分解の抑制に寄与することが明確になった。そして、それらの作用を総合化することで過充電異常時の電池発火・破裂を抑制できることが示された。低分子ゲル化剤に基づくゲルでは初めて達成した結果である。</p> <p>第七章では、化合物3の工業的な製造法の検討が示された。</p> <p>第八章では、各章での検討結果の総括と本論文のまとめ、今後の課題について述べられた。</p>			

公聴会は参加者約 20 名の元で行われ、本研究・論文の目的、本研究での検討結果、まとめの 3 部構成で、本研究の検討結果は第五章と第六章の内容を中心に発表された。具体的には、化合物 3 がゲル化剤として有用であること、その構造・機構の説明、化合物 3 をリチウムイオン電池電解液材料として用いたときの電池特性と安全性について述べていた。

質問は、ゲル化の機構・形成したゲルの構造に関するものが多かった。特にゲル化剤分子の配列に関する質問が多く、「棒状」と「層状」の規則性についての妥当性に関する質問が複数あったが、X 線散乱測定の結果や表面元素分析の結果などの積み重ねてきた実験事実に基づく妥当な回答をしていた。

また、リチウムイオン電池への適用に関しては、高温時にはゾル状になる系で、発火を抑制できる機構についての質問があったが、ゾル化に到る前に暴走を抑制していることを説明していた。

その他、ゲル化能に関する質問、分子設計に関する質問等もあったが、実験事実及びそこから得られる考察に基づき適切な回答をしていた。

以上により、本研究は、独創性、有効性、実用性に優れ、博士（工学）の論文に十分値するものと判断した。

論文内容および審査会、公聴会での質問に対する応答などから、最終試験は合格とした。

尚、主要な関連論文の発表状況は下記の通りである。

※査読付き論文（2 編）

1. Tomohiro Yoshida, Asami Ohashi, Yuki Morita and Hiroaki Okamoto, Synthesis and physico-chemical properties of 2-alkoxy-6-[4-(2-perfluorohexyl)ethylthiophenyl]naphthalene, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **647**, 299-306 (2017).
2. Asami Ohashi, Nobuyuki Uematsu, Natsuki Tsukiyama, Yuki Morita and Hiroaki Okamoto, Synthesis and Gelation Ability of 1-(Perfluoroalkylethylthio)-4-alkoxybenzene Derivatives as Rod-shaped Organic Gelators without a Hydrogen-bonding Group, *Chemistry Letters*, **47**, 810-813 (2018).