

平成 30 年度博士論文

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)

平成 30 年 9 月

理工学研究科 物質工学系専攻

大橋 亜沙美

目次

第一章 緒言 (研究の背景と目的)	
1-1 有機フッ素化合物	6
1-1-1 ペルフルオロアルキル基を有する化合物	7
1-1-2 疎水相互作用	8
1-2 無機フッ素化合物	9
1-3 超分子	9
1-3-1 ゲル	10
1-3-2 高分子ゲルと低分子ゲル	11
1-3-3 低分子ゲル化剤	12
1-3-4 液晶ゲル	14
1-3-5 ペルフルオロアルキル基を有するゲル化剤	14
1-4 電気化学デバイス	15
1-4-1 リチウムイオン電池	15
1-4-2 電気化学デバイス用材料とフッ素化合物	20
1-4-3 リチウムイオン電池用電解液	21
1-4-4 ゲル電解質	22
1-5 クロスカップリング反応	24
1-6 本研究の目的と論文構成	24
1-6-1 本研究の目的	24
1-6-2 本論文の構成	24
References	26
第二章 2-アルコキシ-6-[4-(2-ペルフルオロヘキシル)エチルチオフェニル]ナフタレンの 合成と物理化学的性質	
2-1 緒言	31
2-2 実験	31
2-2-1 合成	31
2-2-2 測定・評価法	33
2-3 結果と考察	34
2-3-1 液晶性	34
2-3-2 ゲル化能	37
2-4 まとめ	39
References	39

第三章 ペルフルオロアルキル部位およびスルホニルフェニル部位を有する新規低分子ゲル化剤の合成と物性

3-1 緒言	40
3-2 実験	40
3-2-1 合成	40
3-2-2 測定・評価法	46
3-3 結果と考察	47
3-3-1 ゲル化能	47
3-3-2 ゲルの形態	51
3-3-3 ゲルのレオロジー解析	52
3-3-4 ゲル化剤の配向	53
3-4 まとめ	56
References	57

第四章 ペルフルオロアルキル部位およびスルホニルフェニル部位を有する新規低分子ゲル化剤を用いた非水電解質およびリチウムイオン電池

4-1 緒言	58
4-2 実験	58
4-2-1 合成・調製	58
4-2-2 測定・評価法	59
4-3 結果と考察	62
4-3-1 電解液に対するゲル化能	62
4-3-2 電解液の性能評価	63
4-3-3 電解液の安全性評価（燃焼試験）	67
4-3-4 電解液の安全性評価（保液性）	67
4-3-5 リチウムイオン電池の充放電特性の評価	69
4-3-6 電池安全性の評価—過充電電池のリチウムデンドライト析出観察	73
4-3-7 電池安全性の評価—過充電時の電池発火・破裂挙動の観察	75
4-4 まとめ	80
References	81

第五章 ペルフルオロアルキル部位およびスルホニルビフェニル部位を有する新規低分子ゲル化剤の合成と物性

5-1 緒言	82
5-2 実験	82
5-2-1 合成	82

5-2-2 測定・評価法	90
5-3 結果と考察	93
5-3-1 ゲル化能	93
5-3-2 ゲルの形態	97
5-3-3 ゲルの構造解析	99
5-3-4 ゲルの形成挙動	102
5-3-5 ゲルのレオロジー解析	108
5-4 まとめ	109
References	110

第六章 ペルフルオロアルキル部位およびスルホニルビフェニル部位を有する新規低分子ゲル化剤を用いた非水電解質およびリチウムイオン電池

6-1 緒言	111
6-2 実験	111
6-2-1 合成・調製	111
6-2-2 測定・評価法	112
6-3 結果と考察	116
6-3-1 電解液に対するゲル化能	116
6-3-2 電解液の性能	117
6-3-3 リチウムイオン電池の充放電特性の評価	119
6-3-4 リチウムイオン電池の電気化学特性	122
6-3-5 リチウムイオン電池安全性の評価—外力に対する電解液の保液性	123
6-3-6 リチウムイオン電池安全性の評価—加熱に対する電解液の保液性	125
6-3-7 リチウムイオン電池安全性の評価—過充電電池のリチウムデンドライト析出観察	125
6-3-8 リチウムイオン電池安全性の評価—過充電電池の短絡試験	129
6-3-9 リチウムイオン電池安全性の評価—過充電負極と電解液との反応挙動	131
6-3-10 リチウムイオン電池安全性の評価—過充電正極の安全性への寄与	133
6-3-11 リチウムイオン電池安全性の評価—過充電電池の発火・破裂試験	134
6-4 まとめ	136
References	137

第七章 ペルフルオロアルキル部位およびスルホニルビフェニル部位を有する新規低分子ゲル化剤の合成

7-1 緒言	138
7-2 基本合成スキームの検討	138

7-3 量産製法の検討	140
7-3-1 フルオロアルキル化工程	140
7-3-2 オキソン酸化工程	141
7-3-3 鈴木カップリング反応工程	144
7-3-4 全工程のタイムチャート	146
第八章 結言	
8-1 本論文で得られた結果	148
8-2 本論文のまとめ	149
8-3 今後への提言	149
謝辞	152

第一章 緒言 (研究の背景と目的)

1-1 有機フッ素化合物¹⁾

フッ素はハロゲン原子のひとつであり、電気陰性度はあらゆる原子の中で最も大きい。さらに、原子半径（ファンデルワールス半径）は水素の次に小さい。すなわち、C-F 結合エネルギーは大きく、C-F 結合距離は短い。それは、フッ素の価電子軌道は水素の軌道よりも 5 eV も低いため、有機分子の C-H の水素をフッ素に置換した C-F の分子軌道は水素に比べて低く、安定したものとなることによる。これは、有機フッ素化合物の電子は、非フッ素化合物に比べてより強く原子核による安定化を受けていることを示し、この軌道上の電子は揺らぎにくく、電子分極は小さくなる。そのため、有機フッ素化合物の電子分極により発生する分子間力は小さくなる。一方、有機フッ素化合物の R-F の分子軌道のエネルギー準位はフッ素の価電子軌道に近く、フッ素の価電子軌道に電子が流れていること、すなわちフッ素原子の強い電子吸引力とそれによる電荷分布への影響を意味する。

また、有機フッ素化合物は剛直で柔軟性が乏しいという特徴がある。そのため、フッ素を用いると、熱的、化学的、電気化学的安定性が高く、特異な表面活性を有する化合物を形成できる。そして、形成したフッ素化合物は、耐薬品性、耐熱性、耐候性、非粘着性、撥水撥油性、低摩擦性、電気絶縁性などを示し、また、屈折率や誘電率が低い性質も示すことができる。例えば、撥水撥油性は、有機分子中にフッ素原子が導入されると極性分子との相互作用が低下するために疎水性が著しくなり、逆に親油性が高くなることで生じる。これらの特性に基づき、フッ素化合物は高分子材料（例えば超耐候性塗料、超耐久性フィルムなど）、エネルギー材料（二次電池、燃料電池材料など）、光学材料（光ファイバー、レンズなど）、半導体冷却材料、医薬医療（高脂血症治療薬、陽電子断層撮影法など）、農薬などの様々な分野で応用されている。

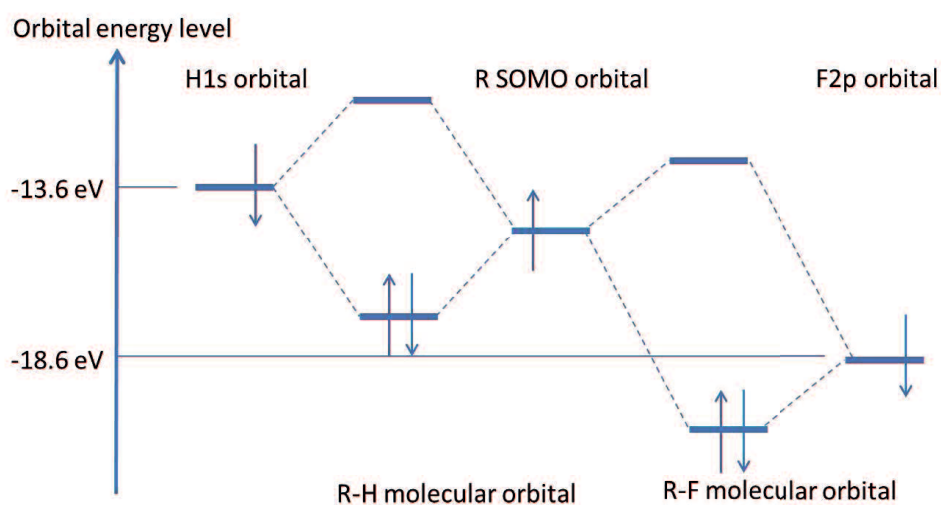


Figure 1-1. Orbital energy diagram of organofluorine compound.

1-1-1 ペルフルオロアルキル基を有する化合物¹⁾

アルキル基の水素原子がすべてフッ素原子に置換されたものをペルフルオロアルキル基という。フッ素は水素原子より大きく、原子間距離が近くなるため、ペルフルオロアルキル基を有する化合物（ペルフルオロ化合物）は、フッ素原子同士の反発が生じ、剛直な構造をとりやすい。剛直な構造は、結晶等の配向性の高い構造を形成しやすい。また、フッ素原子の電気陰性度の大きさとファンデルワールス力の小ささに基づき、低電子分極となることの影響を受けやすい。ペルフルオロ化合物の電子分極の小ささを示す物性として屈折率がある。一般的な有機溶媒の屈折率が 1.4~1.6 前後であるのに対して、ペルフルオロ化合物の屈折率は 1.3 前後である。また、ペルフルオロ化合物の沸点は低い。沸点は分子量と水素結合から見積もられるがそれよりもかなり低くなる。分子量の大きな分子は分子間力の起源である揺らぐことのできる電子を多く持つため、一般的には分子量に応じて沸点は高くなる。一方、ペルフルオロ化合物では電子の数は増えても軌道の原子核による安定化により、電子は揺らぎにくくなり、分子量からの予想値よりも低くなる。そして、ペルフルオロ化合物の沸点と屈折率とは相関する。

ペルフルオロ化合物は水や有機溶媒と相互作用しにくく、それらに溶解しにくいという特徴も有する。液体同士の場合には内部エネルギーの大きさや種類が近いと相溶しやすく、相溶性を示すパラメータとしてヒルデブランドの δ 値²⁾が知られている。この値は水が 50、一般的な有機溶媒が 20 前後であるのに対してペルフルオロアルカンでは 12 前後であり際立って低い。そのため、ペルフルオロ化合物は水相からも有機層からも追い出され、相分離し、フルオラス相を形成する。「フルオラス」という言葉の定義は 2002 年になされている³⁾。このようなフルオラス相は、単に水相や有機層から追い出されて形成されるのではなく、積極的な「フルオロ親和力」が働いているようにも見える⁴⁾。フルオロ親和力の疑似的な凝集作用を疎水相互作用⁵⁾と呼ぶこともある。ペルフルオロ化合物は水相にも有機層にも難溶であるが水相への溶解度がより低い。そのため、水相と有機相が共存する環境下では相対的には有機相への溶解度が向上したように見えることがある。

以上より、ペルフルオロ化合物は、難溶解性で、配向性が高い凝集構造を形成しやすい特徴を有する。近年は、ペルフルオロアルキル鎖は特有なねじれ構造を形成し、隣接するペルフルオロアルキル基と効率的に凝集できる凝集モデルも提案されており、フッ素特有の様々な性質を総合して理解する理論も構築されつつある。

ペルフルオロ化合物は C-F 結合の安定性から、熱・紫外線・酸化雰囲気での安定性が高くなると共に、フッ素原子あるいは C-F 結合の分極率の小ささから、誘電率や体積抵抗率も小さく、絶縁性に優れる。熱的・化学的安定性はペルフルオロ化合物の大きな特長であり、それを応用した代表例がポリテトラフルオロエチレンである。

そのほか、対応するアルキル基と比較し、表面張力が著しく低い、生物学的に不活性なものが多い、といった特徴がある。アルキル基の表面張力は多くの場合 20 dyn/cm 以上であるがペルフルオロアルキル基の表面張力は 10 数 dyn/cm である。固体においてもフルオロ

カーボン表面の臨界表面張力は低い。たとえばポリエチレンが 31 dyn/cm であるのに対し、ポリテトラフルオロエチレンは 8 dyn/cm である。さらに、ペルフルオロアルキル化合物は天然には全く存在しないこと、また高酸化状態にあることから、一般に生物に対して不活性であることも特徴である。



Figure 1-2. Molecular structure of perfluoroalkyl chain.

なお、ペルフルオロ化合物としては工業的には、ペルフルオロオクタン酸 (PFOA) やペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) が知られている。また、ペルフルオロアルキル基を構造内に含むフッ素テロマーも用いられている。ただし、長鎖のペルフルオロ化合物は安定性が非常に高いので、環境中で分解されにくく、高い蓄積性がある点、直線性が高いペルフルオロ化合物は、生体に取り込まれやすい点が問題となっている。従って、米国環境保護庁が 2006 年に PFOS や PFOA に関する削減プログラムを発表し⁶⁾、世界の主要フッ素化学メーカーはそれに参加している。

ユニークで様々な応用が期待できるペルフルオロ化合物であるが、環境への負荷を十分に理解した上でその特徴をいかした使用をすることが肝要である。

1-1-2 疎水相互作用⁵⁾

一般に水和したイオンやエタノールなどの極性分子は水に溶けやすい。このような水と親和しやすい性質を親水性という。これに対し、メタンやエタンのような無極性分子は水にはほとんど溶けない。このように水と親和しにくい性質を疎水性という。疎水性分子や疎水性基を有する分子を水中にいれると、多くの場合、単に溶けないというだけではなく、疎水性分子や疎水性基が互いに接した状態をとり、水分子との接触面積をできるだけ減らそうとする。その結果、疎水性分子種が互いに寄り集まり、分子間に結合力が作用しているように見える。このように、水中で水に親和しない疎水性分子や疎水性基が集合する変化の原因(駆動力)を疎水相互作用という。この作用は疎水性分子同士が結果として集まっているだけであるが、あたかも積極的な相互作用が生じているようにも見える。溶媒として水ではなく、有機溶媒を用いる場合には親溶媒性/疎溶媒性などと呼ぶこともあるが、疎水性分子や疎水性基は疎溶媒性分子や疎溶媒基であることも多いため、対象が有機溶媒であっても、疎水相互作用と呼ぶことも多い。前述のペルフルオロアルキル基は疎水性であって疎溶媒性でもあるため、有機溶媒に対しても「疎水相互作用を示す」と言われる。この相互作用がフルオラス親和力となる。

なお、同一分子中にペルフルオロアルキル基と、親水性基を有する分子を設計すると、その疎水／親水の程度に基づきミセルを形成することができる。

1-2 無機フッ素化合物¹⁾

無機フッ素化合物はイオン性結晶から分子性化合物まで種々の化学結合を持つものがある。フッ素原子を含む化合物は電気陰性度の高さとイオンの強い分極能から様々な特性を示す。例えば強い酸化性、強い分子性、強い溶媒和性、イオン伝導性を示す。強い酸化性は高い酸化還元電位に対応するものであり、電気化学デバイスには好適である。強い分子性により、 BF_4^- 、 PF_6^- イオンが安定に存在できること、 LiF の溶媒和性の高さはリチウムイオン電池電解質として無機フッ素化合物を用いることの優位性を示す。

1-3 超分子⁷⁾

化学結合で複数の原子が集積したものを分子と呼ぶのに比して、分子間相互作用で複数の分子が集積した高秩序の集合体を超分子、または超分子ポリマーと呼ぶ。超分子は分子間非共有結合性の相互作用によって結びつけられ、組織化された構造を有する。一般的な高分子は共有結合で形成されているため、その点が異なる。非共有結合の緩い相互作用で形成される超分子構造は外力（例えば、熱、圧力、光、電気など）によって、構造形成と崩壊を可逆的に繰り返すことができる。非共有結合性の相互作用は水素結合に代表され、そのほかにも例えば、ファンデルワールス相互作用、静電相互作用、 π - π スタッキング、双極子相互作用、配位結合などがある。前述のペルフルオロアルキル鎖に由来する疎水相互作用もこれに含まれる。代表的な分子間相互作用を表 1-1 に示す。分子間相互作用の強さはその相互作用によって得られる自由エネルギー変化で判断することができる。引力的な相互作用はいずれもエンタルピー寄与による発熱的な相互作用であり、相互作用が強いということはエンタルピー変化が負に大きいことを意味する。一方、斥力的な相互作用はエントロピー変化に由来するものである。

超分子の物理・化学的な性質は個々の分子に由来する性質のみならず、分子集合系全体で独自の新しい性質も有する。

Table 1-1. Intermolecular interactions for supramolecular structure formation.

引力的な相互作用	共有結合 配位結合
	水素結合 CH/ π 相互作用
	電荷移動相互作用
	静電相互作用
	双極子による相互作用 イオン-双極子相互作用 双極子-双極子相互作用 双極子-誘起双極子相互作用 分散力
斥力的な相互作用	疎水相互作用

超分子としては例えば、ホスト-ゲスト複合体⁸⁾がある。ある特定の場（空孔）を持つ分子（ホスト）に非共有結合で別の分子（ゲスト）が適合して結合し、ホスト-ゲストが一体となった塊（複合体）が生じる。そこには、ホストが特定のゲストのみを取り込む分子認識がはたらいている。ホスト-ゲスト複合体の代表例は、天然には酵素と基質、人工系ではクラウンエーテルと金属イオンなどがある。クラウンエーテルはアルカリ金属イオンを強く認識し、配位する。様々な環サイズを持つクラウンエーテルによって、アルカリ金属種の区別も可能である。さらには、エーテル基の酸素の代わりに様々なヘテロ原子を導入することでイオン認識能を変化させることもできる。種々のホスト-ゲストの組み合わせから、種々の分子カプセル、分子モーター等の分子システムが提案されている。また、超分子の別の例として、ロタキサンがある。ロタキサンとは大環状コンポーネントに直鎖状のコンポーネントが通った状態で、直鎖状コンポーネントの両末端に嵩高い置換基を配置し、直鎖状コンポーネントが大環状コンポーネントから抜けられなくなった状態のインターロック分子のことであり、これは各コンポーネント間に相互作用を働かせた超分子構造を持つ。その他、各種の超分子ポリマー⁹⁾、金への配位を用いた超分子などの例がある¹⁰⁾。さらには液晶性を示す超分子ポリマーでは、超分子の会合の程度で液晶相温度範囲や光学的性質を制御している¹¹⁾。後述する「ゲル化剤」が形成するネットワークも超分子ポリマーのひとつである。

超分子は、温度や圧力、溶媒種などによって、可逆的に状態変化を誘起することができるため、自己修復材料などへの応用も検討されている。

1-3-1 ゲル¹²⁾

コロイド分散系の分散粒子間に強い結合力が働き、重力程度の外力によっては破壊されない網状組織をつくってゼリー状に固化した状態を「ゲル」という。溶媒に対して不溶で三次元網目構造を有する。これに対して液状のコロイド分散系をゾルという。ゼラチンや寒天のつくるゲルが代表的であるが、豆腐、こんにやくなどの食品、生物体材料や土壌のある部

分もゲルである。分散質であるゲル化剤が分散媒中で超分子構造（繊維状ネットワーク）を形成し、それらの超分子構造中に分散媒が取り込まれることで、系全体として固化（ゲル化）する。ゲルの学術的定義は、(1) 2成分以上の成分で構成されるコヒーレントなコロイド分散系であり、(2) 柔軟物か固体の特徴としての力学挙動を示し、(3) 分散質、分散媒の両方も全試料系に連続的に広がっている状態である、と言われる。

ゲルの代表的な分類は以下の通りである。

①ゲル化剤による分類

- ・高分子ゲル（ポリマーゲル）：ゲル化剤が高分子であるもの
- ・低分子ゲル：ゲル化剤が低分子化合物であるもの

②分散媒による分類

- ・ヒドロゲル：分散媒成分として水をもつもの
- ・オルガノゲル（オイルゲル）：分散媒成分として有機溶媒をもつもの
- ・キセロゲル：分散媒が空気であるもの

③ゲル化の機構による分類

- ・化学ゲル：鎖状の高分子が共有結合で架橋されて形成されたゲル
形成したゲルはゾルに戻ることはなく、ゾル-ゲルの相転移は不可逆性である。
- ・物理ゲル：ゲル化剤が非共有結合性の相互作用で架橋されて形成されたゲル
ゲル化剤は鎖状の高分子であっても、低分子化合物であってもよい。
ゾル-ゲルの相転移は可逆性である。

一般的に、高分子ゲルはヒドロゲルであり化学ゲルであることが多く、低分子ゲルはオルガノゲルで物理ゲルであることが多い。

単一のゲル化剤が会合して形成するゲルもあれば、複数種のゲル化剤化合物が反応することで形成するゲルもある。また、ホスト-ゲスト構造によってゲル化する例もある。

1-3-2 高分子ゲル¹²⁾¹³⁾と低分子ゲル¹⁴⁾

高分子ゲルは、架橋された高分子（又はオリゴマー）が三次元の網目構造となり、内部に水などの流体を保持したものを言う。例えば、ゼリーやこんにゃくなどの食品、紙おむつなどの高吸水性樹脂、コンタクトレンズなどが高分子ゲルであり、これらはヒドロゲルでもある。また、後述する電気化学デバイス用途でも高分子ゲルが用いられており、これらにはオルガノゲルも用いられる。高分子ゲルの機能は、高分子の分子構造と架橋後のゲルの構造で決定する。高分子同士の架橋は共有結合であることが多く、化学ゲルが形成されやすいが、高分子同士の架橋が非共有性の相互作用であれば、物理ゲルが形成できる。高分子（又はオリゴマー）は分子量分布や屈曲性鎖の効果により結晶性が低いいため、長期に放置しても結晶化せずにゲルとして安定に存在することができる。

低分子ゲルは、低分子のゲル化剤が非共有結合性の相互作用で繊維状の超分子構造を形

成することでゲルとなる。低分子ゲルは油処理，化粧品，医療・医薬，塗料・インキ，電子デバイス，液晶等で用いられている。

通常，低分子化合物を溶媒に加熱溶解させた後に冷やすと結晶が析出する（再結晶）か，一様な溶液の状態を保持するかのいずれかである。しかし，稀に放冷過程で溶液からゲルが形成する場合があります，このような挙動を示す物質が低分子ゲルである。形成したゲルを加熱すると元の均一な溶液に戻る。結晶化は分子が三次元的に秩序構造を形成することで起こるのに対し，ゲル化は二次元的な配列で繊維状の構造体が形成し，それが三次元的に広がることで引き起こされる。結晶化とゲル化の共通する特徴は，水素結合，ファンデルワールス力， $\pi-\pi$ 相互作用などの非共有的な相互作用が駆動力になっている点である。

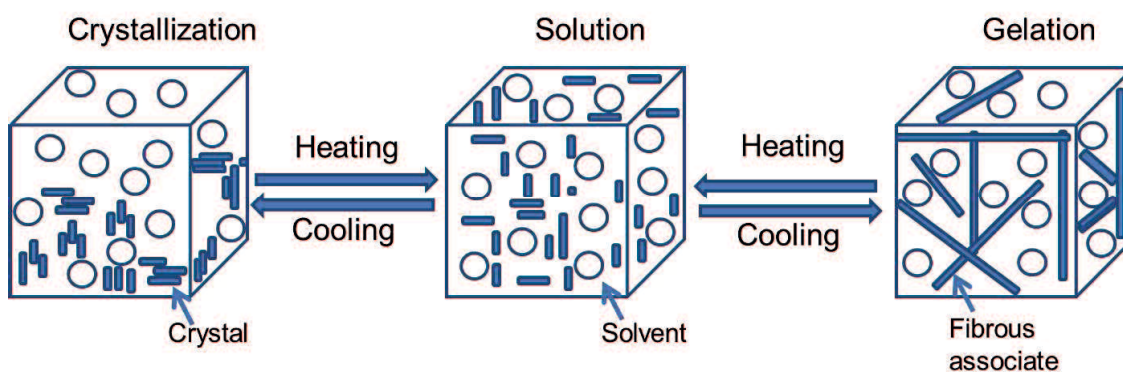


Figure 1-3. Relationship between gelation and crystallization.

1-3-3 低分子ゲル化剤¹⁴⁾

低分子ゲルは一般的に以下の特性を示す。

(1) 加熱時に容易に溶け，放冷時に瞬時にゲル化する。このような熱的な相転移は可逆的に起こる。

(2) 50 g L^{-1} 以下の比較的少量の添加でゲル化する。

(3) 形成されたゲルは熱可逆的なゾル - ゲル相転移を示す。

(4) ゲル化の原動力は非共有結合的な相互作用である。

上記の「低分子ゲル」の性能を満たすための低分子ゲル化剤として

- (①) 非共有結合性の相互作用による巨大繊維状構造の形成
- (②) 非共有結合性の相互作用による繊維状構造間の結合・三次元化
- (③) 準安定状態であるゲルを安定化させ結晶化を妨げる要因の保持を満たす必要がある。

非共有結合性の相互作用は，上述の「超分子」の項で述べたとおりであるが，ゲル化に用いられる相互作用は「水素結合」と「芳香環のスタッキング作用」が主に用いられる。分子構造としては環構造と長鎖のアルキル基を持つものが多い。環にヘテロ原子や水酸基等の

水素結合部位を導入し、環の水素結合力とスタッキング作用をゲル化の推進力にするものもあるが、長鎖アルキル基の一部に水素結合性部位を導入し、環のスタッキング作用とアルキル基の水素結合力をゲル化の推進力にしている例が多く見られる。

具体的にはアミノ酸誘導体やコレステロール誘導体などがよく知られている。

以下に代表的な低分子ゲル化剤を示す。

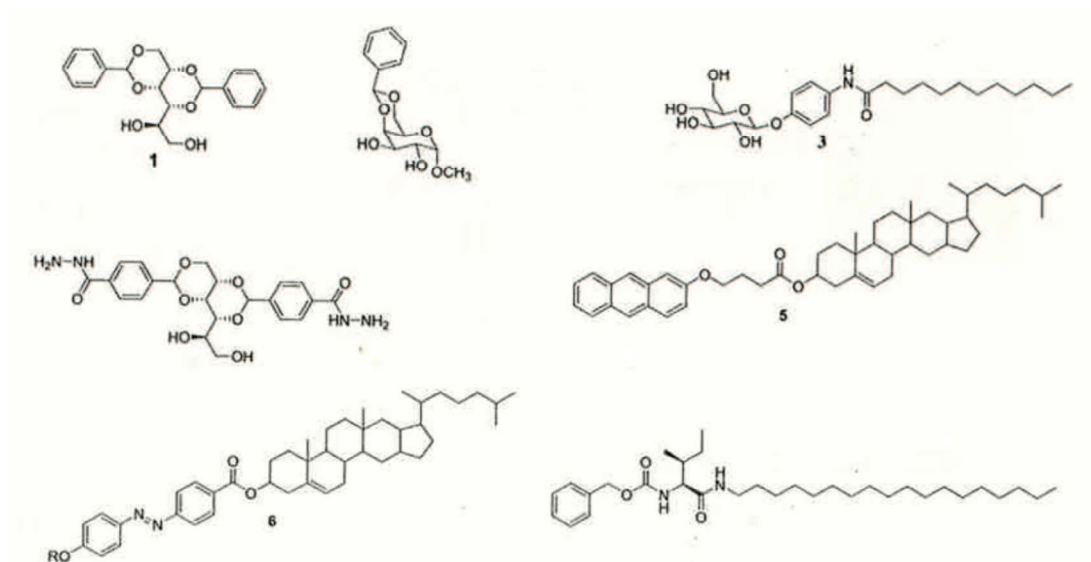


Figure 1-4. Typical examples of low-molecular-mass gelators.

なお、低分子化合物は結晶化が熱力学的に安定な現象であり、準安定状態であるゲルの形成は通常は起こらない。従ってゲル化剤の分子設計は難しく、ゲル化剤の分子設計は偶然に依りがちである。しかし偶然であっても、新規なゲル化剤が発見されれば、その主要部位がゲル化に寄与すると考えることができ、さらに新たなゲル化剤の発見に繋げることができる。

また、ゲル化に際してはゲル化剤同士の相互作用とともに、ゲル化剤と溶媒との相互作用も重要である。ゲル化剤とゲル化溶媒との関係性について、溶媒の各種物性などとの相関が報告されている。従来は溶媒の誘電率や双極子モーメント、水-オクタノール分配係数、**Kamlet-Traft** パラメータなどを用いて評価されていたが¹⁵⁾、最近では **Hansen** 溶解度パラメータ¹⁶⁾を用いて、低分子ゲル化剤に基づくゲル化現象を考察している例もある。今後の系統だった解釈が待たれる。

さらには、ゲル化機構の詳細な検討やゲル化の速度論的解析も行われており¹⁷⁾、低分子ゲルは低分子化合物が複数の階層的秩序構造を形成し、その構造は非常に短時間に形成することがわかってきている。

このような低分子ゲル化剤は、単に溶媒を効率的にゲル化できるゲル化剤の開発等の観点のみならず、ゲルの機能化という観点からの応用研究もおこなわれるようになってきている。例えば、熱以外の物理刺激で相転移を起こすゲル、各種センサー、バイオマテリアル、光・

電子材料等への展開検討などである。また、低分子ゲル化剤を用いたヒドロゲル¹⁸⁾や両親媒性ゲル¹⁹⁾も見出されており、応用の幅はますます広がっている。

1-3-4 液晶ゲル²⁰⁾

液晶は流動性と異方性とを兼備し、液晶相とは結晶相と等方性液体相との中間の性質を示す中間相のことである。液晶分子は直線性に優れる棒状構造または平面性に優れる盤状構造であり、いずれも剛直な部位と柔軟性のある末端基を有する。液晶相は分子配向から、ネマチック相、スメクチック相、コレステリック相、ディスコチック相などが知られており、層構造を有するスメクチック相は、層の形状からその中がさらに細かく分類されている。

近年、液晶相を示す分子の中にもゲル化能を示す分子が存在することが見出されており、このような分子は液晶ゲルを形成する。液晶ゲルを形成するゲル化剤は液晶相としてコレステリック相又はディスコチック相を示すものが多い。そして、例は少ないもののネマチック相やスメクチック相などを示すゲル化剤も見出されつつある。例えば、ゲル化能を有する化合物に基づくスメクチック液晶は一般的なスメクチック液晶と比較して秩序性が高くなる、などの特徴がある。液晶性を示す材料とゲル化能を示す材料の分子構造は似ている傾向にあるため、既存の液晶分子の中にゲル化能を示す分子がまだ多く存していることが予想できる。分子設計が難しいと言われている低分子ゲル化剤であるが、液晶性とゲル化能の関係を明らかにできれば、液晶の分子設計をゲル化剤の分子設計に応用することが期待できる。

1-3-5 ペルフルオロアルキル基を有するゲル化剤²¹⁾

ペルフルオロアルキル基には疎水相互作用に基づく凝集性、配向性があることを先に述べた。そのためペルフルオロ化合物は低分子ゲル化剤の骨格構造の候補となり得る。実際にペルフルオロ化合物でゲル化能を有するものが見出されつつある。これらはペルフルオロアルキル基の有する凝集力を使ったり、それと他の相互作用とを併用したりしてゲル化能を発現させている。以下にペルフルオロ化合物のゲル化剤の例を示す。しかし、研究例も研究グループもまだ多くはない。なお、ペルフルオロ化合物がゲル化能を示すためには、ある一定以上の長さのペルフルオロアルキル基が必要である。

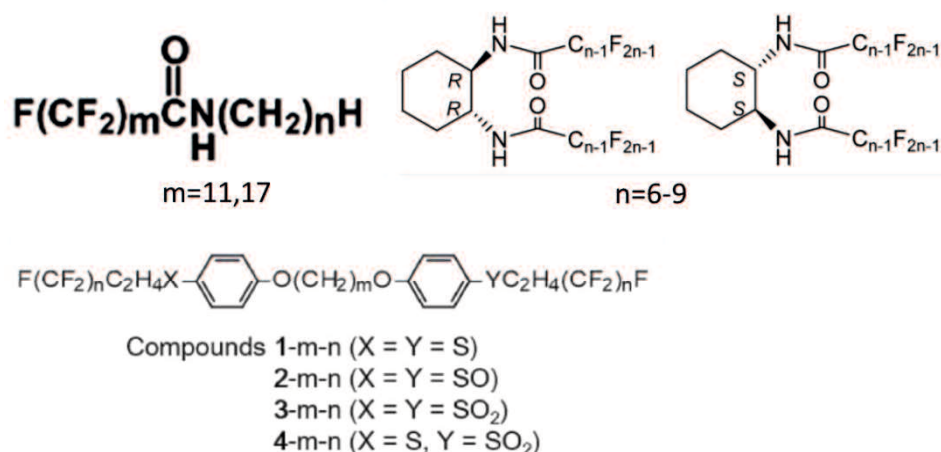


Figure 1-5. Examples of gelators having perfluoroalkyl moieties.

1-4 電気化学デバイス

電子やイオンのやりとりにより電気エネルギーと化学エネルギーを変換するデバイスを電気化学デバイスという。蓄電や発電用途として広く用いられており、分散型エネルギー社会が進むにつれ、各種デバイスの重要性は増している。電気化学デバイスには蓄電池、キャパシタ、燃料電池、太陽電池などがあり、さらには圧電素子や熱電変換素子なども電気化学デバイスの例である。蓄電デバイスである蓄電池（二次電池）としては、リチウムイオン電池、鉛蓄電池、ニッケル水素電池などがあり、キャパシタ（コンデンサ）としては電気二重層キャパシタやリチウムイオンキャパシタなどがある。キャパシタは電池に比べて急速充放電が可能であることが特徴である。特に、リチウムイオンキャパシタは電気二重層キャパシタとリチウムイオン二次電池の特徴を兼備するデバイスとして開発され、興味を持たれている²²⁾。二次電池のひとつである、鉛蓄電池は自動車に必ず使用されるため、従来から将来にわたって重要な電池である。近年のアイドリングストップシステムを搭載した自動車の普及に伴い、鉛蓄電池の使われ方が近年変化しており、鉛蓄電池への要請も変化している²³⁾。他の二次電池としては、ニッケル-カドミウム電池を経由してニッケル水素電池が提案され、ハイブリッド自動車用電池として普及した。現在、二次電池の代表例となっているリチウムイオン電池については後述する。蓄電デバイスは電気自動車などの環境対応車の普及に伴い、市場の爆発的な拡大と要求性能の向上が見込まれており、ポストリチウムイオン電池となる革新電池、先進電池やキャパシタの検討も積極的に行われているようになっている²⁴⁾。発電デバイスである燃料電池は、方式によって水素型、炭化水素型、アルコール型などがある。家庭用定置用や燃料電池自動車用に提案されている。

1-4-1 リチウムイオン電池²⁵⁾

使い切り型の一次電池に対してリチウムイオン電池は充放電可能な二次電池に分類される。従来の二次電池は水系であったが、リチウムイオン電池は非水系である。水に比べて分

解電圧が高い有機溶媒を使用することで電池性能の向上を達成している。一方、可燃性の非水溶媒を用いるためにそれに基づく課題もある。既存の一次電池と二次電池の位置づけを図に示す。リチウムイオン電池が開発されるまでは「非水系の二次電池」は存在しなかった。リチウムイオン電池の開発経緯は Ref. 26 が詳しい。

Table 1-1. Types of primary and secondary batteries²⁶⁾.

	Aqueous electrolyte battery	Nonaqueous electrolyte battery (high voltage, capacity)
Primary battery (disposable)	Mn dry cell, Alkaline dry cell	Metallic lithium battery
Secondary battery (rechargeable)	Lead-acid battery, Nickel-cadmium battery, Nickel-metal hydride battery	Lithium-ion battery

リチウムイオン電池は他の二次電池と比較して小型、軽量、高電圧、メモリー効果なしという特徴がある。それは、小型、軽量化は体積エネルギー密度及び重量エネルギー密度が他の二次電池と比較して大きいことに基づく。そのことを表 1-2 及び図 1-6 で他の代表的な二次電池と比較した。リチウムイオン電池よりもさらにエネルギー密度が高い二次電池としてリチウム金属電池がある。これは負極に金属リチウムを用いたものであるが、安全上の観点から、二次電池として現在は実用化できていない²⁷⁾。金属リチウムを負極に用いた各種二次電池は次世代電池として研究されており、2030年頃の商用化が見込まれている²⁸⁾。

Table 1-2. Properties of the various secondary batteries²⁹⁾.

電池の種類	サイズ	重量 (g)	容量 (Ah)	公称電圧 (V)	体積エネルギー密度 (Wh/L)	重量エネルギー密度 (Wh/kg)
リチウムイオン	18650 φ18.3mm×65mm	44	2.4	3.7	520	201
ニッケルカドミウム	Dサイズ φ34mm×60mm	152	5.0	1.2	110	39
ニッケル水素	Dサイズ φ34mm×60mm	178	9.0	1.2	195	61
鉛	182×127×202mm	9500	32	12	82	40

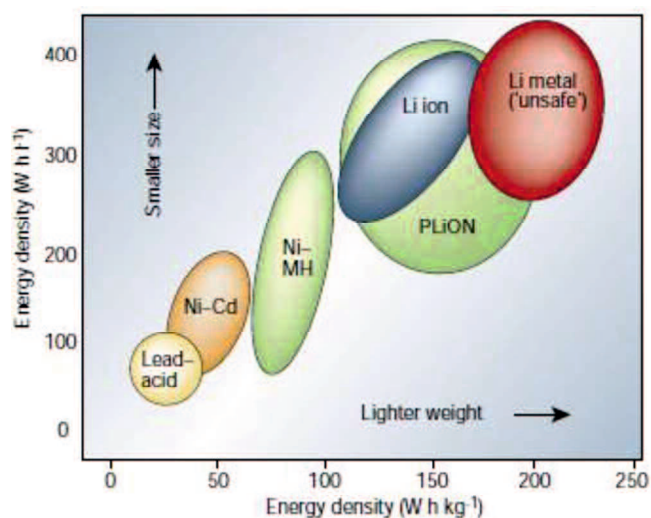
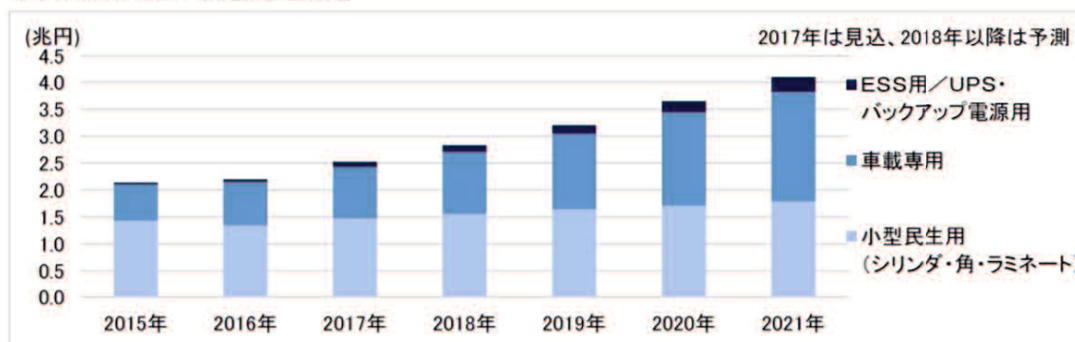


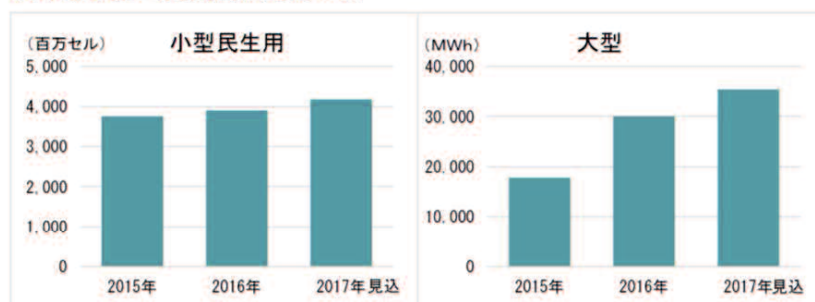
Figure 1-6. Comparison of the various battery technologies in terms of volumetric and gravimetric energy density³⁰.

また、従来、リチウムイオン電池は携帯電話やノートパソコン等の民生用途で用いられていたが、最近ではスマートフォンやタブレット端末、電気自動車等へ用途が広がっている。リチウムイオン電池が搭載されている電子機器や工業機器は多いが、それらはリチウムイオン電池の存在によって発展してきたと言っても過言ではない。そして、最近では電気自動車等の自動車にもリチウムイオン電池に用いられるようになっており、その更なる発展が期待されている。これまで「電気自動車の時代が来る」と言われながら一方で懐疑的な見解もあったが、愈々その懐疑を払拭できつつある。図 1-7 に富士経済が示すリチウムイオン電池の市場予測を示す。民生用の市場規模も伸びてはいるものの、自動車用途の伸びが著しいことがわかる。特に、「EV バス」が走るようになった中国での伸びが著しい。自動車用途の拡大は、中国のみならず、欧州での環境規制強化に代表される環境意識が世界的に高まっていることによると考える。小型民生用途も伸びてはいるが今後伸びていく主流は自動車用途であることがわかる。電池部材についても、主要 4 部材とその他部材のいずれも伸びていくことがわかる。従って、リチウムイオン電池及びリチウムイオン電池部材の開発に当たっては自動車用途を見据えることが肝要である。なお、正極の割合が高いのは正極にはレアメタルが用いられていることによる。

◆リチウムイオン二次電池世界市場



◆リチウムイオン二次電池中国市場 (数量ベース)



◆リチウムイオン二次電池材料世界市場

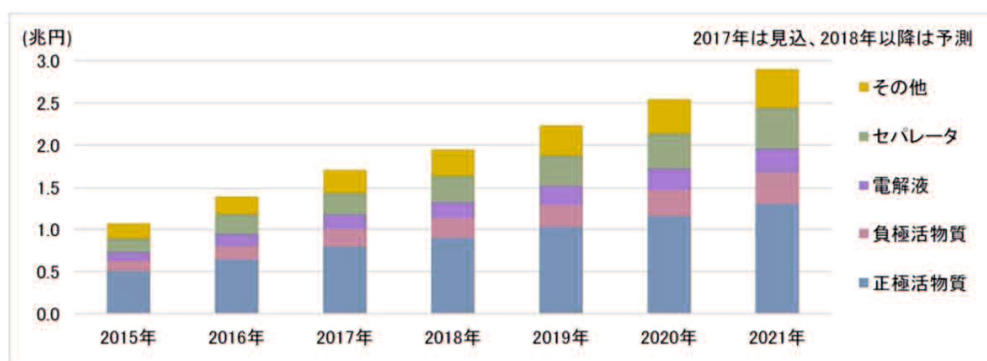


Figure 1-7. Market forecast of Li ion battery.

リチウムイオン電池の形態は主に図 1-8 の 4 種で設計されている。従来の民生用途では円筒缶構造の電池が使われることが多かった。例えばノートパソコン用の電池では円筒缶構造の電池がほとんどである。ところが新規用途では円筒型構造の電池に加えて角型構造やパウチ型の電池も使用されるようになってきている。角型電池やパウチ型電池では多数重ねたときに、円筒缶電池と比べてデッドスペースが少なくなること、放熱バランスがよいことから広がるようになってきている。加えて、パウチ型の電池は外装の簡易さから軽量化に寄与する一方で安全性に懸念が残る課題がある。これらの事情から各社様々な思想で電池を設計している。例えば電気自動車で先行するメーカーで比較すると、米国テスラモーターズは円筒型電池を使用している³¹⁾が、日産自動車はパウチ型の電池³²⁾を用いている。また、トヨタ自動車は角型電池を視野に入れている旨が発表³³⁾された。各社の思想に基づき、当面は

各種形態の電池が共存すると思われる。

電気自動車用途では航続距離を伸ばすために、従来以上に高容量の電池が要請されることとなる。また、広範な温度条件で使用できることや圧力や遠心力などの外力への耐性も従来以上に求められる。電池を高容量化するほど安全性のリスクが高まるため、高容量化の要請とあわせて一段と安全化の向上が必要となる。リチウムイオン電池は一度熱暴走が開始すると途中で止めることができない。従って、熱暴走の機構³⁴⁾の正確な理解とそれを防止する多重安全構造の構築が必須である。

以上より、リチウムイオン電池は商用化されてから 20 年以上が経過しているが、まだまだ改良の余地があると言える。

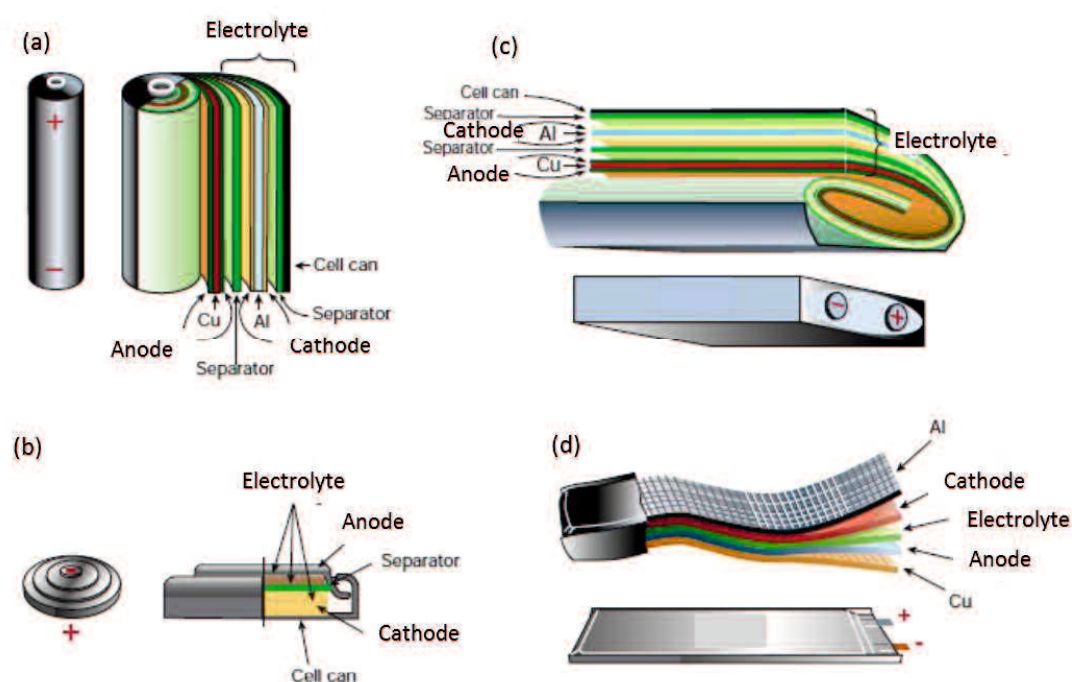


Figure 1-8. Shape and components of various Li ion battery³⁰⁾.

(a) Cylindrical, (b) Coin, (c) Prismatic, (d) Flat.

リチウムイオン電池は「リチウムを吸蔵・脱離し得る正極活物質と負極活物質を用いたトポ化学反応に基づく非水系二次電池」であり、充放電には化学的反応を伴わないことが特徴である。構成は正極、負極、電解液、セパレータを主要 4 部材とする。正極は集電体の金属箔（アルミニウム箔等）に正極活物質を塗工している。正極活物質にはリチウム含有金属酸化物が主に使用され、金属はコバルト、ニッケル、マンガンのいずれか、又はそれらの複合が用いられることが多い。高容量化のためにはよりリチウム含有量が多い構造が有利である。そのため、リチウム過剰型と呼ばれる固溶体型の正極活物質、ニッケルとマンガンを含むスピネル構造の正極活物質が候補材として提案されている³⁵⁾。別の形態としてリチウム含有のリン酸系化合物が使用されることもある。負極は集電体の金属箔（銅箔等）に負

極活物質を塗工している。負極活物質はカーボン材料が主に使用される。中でも黒鉛が使用されることが多い。粒径や結晶形などの性質が異なる複数のカーボン材料の混合材料が用いられることもある。高容量化のためにはよりリチウムの受け入れ性が高い材料が有利であり、最近ではカーボンに代えて、又は併用してシリコン材料が検討されている³⁶⁾。別の形態としてチタン酸リチウムなどの金属化合物が用いられることもある。正極及び負極活物質を集電体に塗工する際には必要に応じて導電助剤を混合し、バインダーを含む電極剤溶液を調製して塗工する。高容量化のためには単位体積・単位重量当たり活物質量を多くする必要があり、電極材の組成、塗工膜厚、密度などの最適化が行われる。電解液はリチウムイオン源となるリチウム塩とそれを溶解・移動できる溶媒を含む。詳細は後述する。セパレータは正極と負極とを電氣的に遮断しつつ、イオン伝導性を有し、さらに電解液中で安定性が高い材料として、ポリオレフィン製微多孔膜が用いられることが多い。ポリオレフィンとしてはポリエチレンやポリプロピレンが使用される。また、高容量化のために薄膜化も進められている。ポリオレフィン微多孔膜はその製法から湿式膜と乾式膜に分類され、両者では微多孔構造が異なる。安全性と耐酸化性の向上のために、ポリオレフィン膜の表面にセラミック塗工をすることも多い³⁷⁾。他にも機能性の有機物をポリオレフィン微多孔膜の上に塗布したセパレータが使用されたり、ポリオレフィン製の微多孔膜以外として、耐熱性の高分子（例えば芳香族ポリアミド）を用いたり、各種高分子の不織布を用いたり、セルロース（紙）を用いたりする例がある。ポリオレフィンをセパレータに用いれば、その熱特性によって電池にシャットダウン機構を付与できるため、安全性に寄与する。

リチウムイオン電池はこれらの材料の最適な摺合せによって達成している。

1-4-2 電気化学デバイス用材料とフッ素化合物

フッ素化合物は電気化学的安定性やイオン伝導性等の性能から電気化学デバイス用の材料として様々な使用されている。例えばリチウム一次電池では電解質（塩）や電極材として、燃料電池では固体高分子電解質膜として使用されている。固体高分子型燃料電池は低温作動性、高出力、取扱い容易性を特徴とし、含フッ素イオン交換膜が電解質膜として使用されている³⁸⁾。これらは電気化学デバイスを駆動するためのキーマテリアルである。また、太陽電池の保護膜やバックシート、原子力発電のウラン燃料製造、キャパシタなどにもフッ素材料が使用されている。

その中でもリチウムイオン電池では電池の様々な部材でフッ素材料が用いられている。例えば、電解質（塩）、電解液溶媒、電解液添加剤（SEI（Solid electrolyte interface）形成剤、難燃剤）、電極のバインダーに用いられ、後述の高分子ゲル化剤にも用いられている。電解質にはルイス酸性のフッ素化合物（ BF_3 、 PF_5 など）とフッ化リチウムとの錯形成で得られるリチウム錯体フッ化物（ LiBF_4 、 LiPF_6 など）又は、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム塩（ $\text{LiOSO}_2\text{CF}_3$ ）やそのイミド塩（ $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ ）などの有機リチウム塩が用いられるが、いずれもフッ素化合物である。電解液溶媒や添加剤として例えば含フッ素エーテ

ルや含フッ素リン酸エステルなどの有機フッ素化合物が用いられる。有機化合物のフッ素置換は耐酸化性を向上させる一方で還元電位の上昇を起こす。そのためフッ素化合物は耐酸化性の電解液³⁹⁾や良好な SEI 形成剤⁴⁰⁾として機能する。また、難燃剤としても使用される。電極バインダーや高分子のゲル化剤としては PVdF および PVdF を含む共重合体が頻用されている。さらには正極材料へフッ素を導入することで正極の耐酸化性を向上させる試みもなされている。それはバルクへのフッ素導入⁴¹⁾、活物質表面のフッ素修飾⁴²⁾の両者からの検討がされている。このようにリチウムイオン電池とフッ素化合物は親和性が高い。リチウムイオン電池は長期にわたり多数回の充放電を繰り返して使用されるものであるから、その間の安定性が求められ、その構成材料として新規な材料を採用する場合には安定性の確認のハードルが高く、実績のある骨格、官能基等を有している材料が安心であると判断される傾向にある。従って、リチウムイオン電池に適用される新規材料を開発するに当たり、フッ素化合物はそのユニークな特性と共に、電池材料としての実績の点からも着目すべき材料である。

1-4-3 リチウムイオン電池用電解液⁴³⁾

前述のとおり、電解液は、リチウムイオンを溶解、移動できる材料である。言い換えると有機溶媒にリチウムイオンを溶解したイオン伝導体である。電解液に対する要求特性は①電気伝導性が高いこと、②電極に対する化学的・電気化学的安定性が高いこと、③使用可能温度領域が広いこと、④安全性が高いこと、である。また、価格の安さも必要である。リチウムイオン電池の開発当初は、負極に対する電気化学的安定性を達成することが課題であった。しかし最近では電池を高エネルギー密度にするために、電池を高電圧で駆動する要請が強くなり、その場合に電解液の正極に対する電気化学的安定性が課題になることも多い。電解液は非プロトン性溶媒であるカーボネート溶媒にリチウム塩と機能性添加剤を溶解した構成が一般的である。主に用いられるカーボネート溶媒は環状カーボネートとして、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、鎖状カーボネートとして、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートがある。誘電率と粘度のバランスのため、環状カーボネートと鎖状カーボネートとの混合溶媒が好適に用いられる。そのほか、各種エーテル系溶媒が併用されることもある。例えば、 γ -ブチロラクトンは沸点が高いため、高温使用の電池で使用される。電解質であるリチウム塩は無機塩である LiPF_6 が用いられることがほとんどであるが、高温安定性の点から LiBF_4 が用いられたり、分子安定性等の観点から有機のリチウム塩が用いられたりすることもある。有機のリチウム塩としては例えば、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホン)イミド (LiTFSI)、リチウムビス(ペンタフルオロエタンスルホン)イミド (LiBETI) などが検討されている。機能性添加剤⁴⁴⁾として、電極に対する電解液安定性を高めるためにビニレンカーボネート (VC)⁴⁵⁾とフルオロエチレンカーボネート (FEC)⁴⁶⁾が頻用されている。また、エチレンサルファイト (ES) や 1,3-プロパンスルホン (PS) などの含 SO 化合物⁴⁶⁾が用いられることもある。こ

れらは主に負極に作用し、電解液との良好な界面を形成するために用いられる添加剤である。一方、正極に作用する添加剤としては、チウムビス(オキサレートボレート)(LiBOB)やその類似化合物、1,3-プロペンスルトン(PRS)などがその例として知られている⁴⁷⁾。そのほかにも低温での性能を向上させるための添加剤(プロピオン酸エステル等)、過充電防止、燃焼抑制等の安全性向上のための添加剤なども用いられることがある。過充電防止剤には含ビフェニル化合物⁴⁸⁾が多く用いられ、難燃剤としては含フッ素化合物や含アミド化合物が多く用いられる⁴⁹⁾。電解液を固化するための高分子(ゲル化剤)も機能性添加剤のひとつである。

そして、リチウムイオン電池の電解液は有機溶媒であり、異常時に燃焼するリスクがあるため、安全性の確保は非常に重要な課題である。そのため、電池には幾重もの安全性機構を備えている。例えばPTC素子や外部保護回路が各電池には備えられている。外部保護回路は、過充電時の充電の停止、過放電時の放電の停止、外部短絡などの大電流放電の停止の機能を有している。電解液溶媒として、燃焼性の低いフッ素溶媒⁵⁰⁾やイオン液体⁵¹⁾を使用する検討も安全性向上の一環として行われている。

1-4-4 ゲル電解質

電気化学デバイス用の電解液には、通常液体の電解液と共に、電解液を固体化させた電解液も使用されている。リチウムイオン電池では電解液の固体化により、①セパレータが不要又は薄膜化できる、②不燃、難燃など安全性が向上する、③電極との一体化により信頼性が向上する、④電極間距離を短くできる(小型化、高エネルギー密度化)、ことが期待できる。さらには流動性の液体を有しないことで電池形状の自由度やデバイス内での電池配置の自由度が増す効果もある。固体化された電解液には(1)無機固体電解質⁵²⁾、(2)高分子固体電解質⁵³⁾、(3)ゲル電解質⁵⁴⁾があり、(1)と(2)は溶媒を含まない固体電解質である。その中でも(1)は不燃性の無機物から構成されるため安全性の高さは抜群であり、酸化物や硫化物の電解質が主に検討されている。従来の無機固体電解質は液体の電解液と比較して桁違いにイオン伝導が低い課題があったが、固体電解質は最近精力的に検討されており、液体の電解液と遜色のないイオン伝導性を示す電解質も複数見出されている⁵⁵⁾。そして、無機固体電解質は有機物よりも酸化還元が強いため、高電圧駆動の電池用にも期待されている。実用化に向けては電解質と電極との界面接着性の向上が必要であるものの、次世代の電池として現在有望視されている。(2)はイオン伝導性の低さが課題である。特に、ガラス転移温度(T_g)以下では急激に運動性が低下するため、高分子の T_g 以上で駆動する必要がある。イオン性塩を溶解し、イオン伝導性を示す高分子として、ポリアルキレンオキシド系などが提案されているが、常温で液体の電解液に相当するイオン伝導性は達成できていない。過去には精力的に検討されていたが、最近(1)が実現性を帯びてきたことから、(1)にその座は奪われつつあるようにも見られる。(3)は高いイオン伝導性を保持できるゲル電解質として開発され、事業化されている。ゲル電解質で用いる高分子はポリアルキレンオキシド以外に、ポリアク

リロニトリルやポリメチルメタクリレート、ポリビニルピロリドン、ポリフッ化ビニリデン、ポリ（フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン）などが提案されてきた。その中で、ポリ（フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン）（PVdF-HFP）を用いたリチウムイオン電池用のゲル電解質は Bellcore が最初に発表し、事業化した⁵⁶⁾。共重合比や分子量を最適化しながら現在最も広く使われている高分子であり、市販の電池にも多く搭載されている。所謂「ポリマー電池」と言うときには PVdF-HFP を用いたゲル電解質が使用されている電池を示すことが多い。PVdF-HFP は結晶相とアモルファス相を含有するが、結晶相が多いほど機械的強度が高くなり、ゲル化しにくくなる。一方、アモルファス相が多いほど機械的強度は低下するが、ゲル化しやすくなる。また、ゲル中に含有する有機溶媒量が多くなるとイオン伝導性は向上するが、機械的強度は低下する。このような特性を有する PVdF-HFP を用いた電解質は、イオン伝導性の低下が少ないこと、(1)や(2)と比較すると劣るものの、液体の電解液に比べれば安全性が優れることから好適に使用されている。

また、最近では高いキャリア密度と大きな移動度を両立させるため、高分子とイオン液体とからなるイオンゲルも高分子ゲル電解質として提案されている。

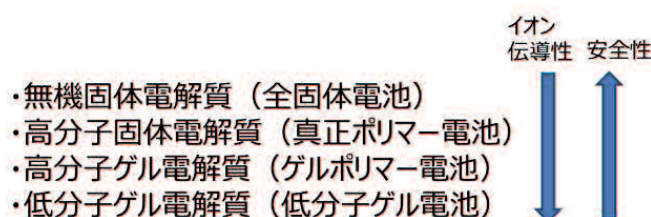


Figure 1-8. Classification of Solidified Li ion battery electrolyte.

そして、(3)では低分子ゲル化剤を用いたゲル電解質も検討されている⁵⁷⁾。しかし、すべて研究段階に留まっており、実用化されている例はまだない。低分子ゲル化剤は有機溶媒のゲル化を得意としているため、リチウムイオン電池用電解液のゲル化剤として潜在的には有望であるが、低分子ゲル化剤は高分子と比較して複雑な分子構造を有しており、安価で簡易に合成できないものが多いこと、水素結合性基を有する化合物が多く、それが電気化学的安定性低下の原因になり、長期の充放電安定性に対する不安が払拭できていないことが主な課題である。なお、低分子ゲル化剤を用いた電解液では、イオン液体を低分子ゲル化剤でゲル化する検討が先行している⁵⁸⁾。イオン液体は導電性が高く、電気化学的に比較的安定であり、難燃性と不揮発性を有することから、各種電気化学デバイス用途への展開可能性がある。従来は、一般的な有機溶媒に対してゲル化能が認められたゲル化剤をイオン液体用途へ展開するというアプローチが取られていたが、最近ではイオン液体に特化したゲル化剤の開発も進められている。

また、電気化学デバイス用電解液という観点では、色素増感太陽電池用電解液でも、低分子ゲル化剤を用いたゲル電解質の検討が行われている⁵⁹⁾。

1-5 クロスカップリング反応⁶⁰⁾

有機合成で、炭素-炭素結合を形成する反応をカップリング反応と言う。その中でも異種の 2 つの原料から炭素-炭素結合を形成する反応をクロスカップリング反応と言う。炭素カチオンを形成する化合物と炭素アニオンを形成する化合物とを反応させることで sp^3 炭素同士の結合を形成する反応は古くから広く知られていたが、 sp^2 炭素同士の結合は sp^3 炭素同士の結合に比べて形成しにくく、その形成反応は困難である時代が続いていた。

1972 年にパラジウムやニッケルを触媒に用いることで芳香族炭素同士の結合が形成できることが見つけられ⁶¹⁾、「熊田-玉尾カップリング」と名付けられた。その後、熊田-玉尾カップリングで用いられていたマグネシウムを亜鉛に変えた「根岸カップリング」、スズを使う「Stille（または右田-小杉-Stille）カップリング」、銅を使ってアセチレンを結合させる「菌頭カップリング」などが提案された。そして、他のクロスカップリング反応で用いていた、有機金属化合物を有機ホウ素化合物に変えた「鈴木カップリング（または鈴木-宮浦カップリング）」⁶²⁾が提案されるにいたった。

有機ホウ素化合物は有機金属化合物よりもカップリング相手を選ばないという利点があり、多くの場合には保護などを必要としない。また、水や空気等に対する安定性が高く、工業的に扱いやすい。そのため鈴木カップリングは、ビアリール構造の形成として現在最も汎用の合成法である。鈴木カップリングが見出されたことで、天然物の全合成、液晶材料や各種エレクトロニクス材料の合成、医薬品の合成等、芳香族部位を有する化合物の合成が飛躍的に進んだ。

1-6 本研究の目的と論文構成

1-6-1 本論文の目的

本研究では「フッ素を用いた電気化学デバイス用の新規機能材を提案する」ことを目的としている。そして具体的には、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達成することを第一の目的とした。ゲル化の推進力としてペルフルオロアルキル基の疎水相互作用に基づく凝集力を用いれば、水素結合に頼らないゲル化が達成できる。水素結合を有しないゲル化剤は長期の化学的安定性、電気化学的安定性に優れるゲル化剤になると期待できる。それによって、応用範囲の広いゲル化剤になると考えた。そして、そのゲル化剤を用いて実際に電気化学デバイスへの応用可能性を提案することを第二の目的とした。具体的にはリチウムイオン電池用電解液をゲル化したゲル電解質を作製し、電気化学的特性と電池安全性を評価し、その適用性を提案することを目指した。

1-6-2 本論文の構成

第一章 緒言

まず、本研究の背景である、フッ素化合物、ゲル化剤/ゲル、電気化学デバイス（リチウムイオン電池）についての前提や現状を整理した。ペルフルオロ化合物のユニークな特性、

低分子ゲル化剤の現状，リチウムイオン電池用電解液への要求を示すことで，本研究の意義を明確にし，本研究の目的を示した。

第二章 2-アルコキシ-6-[4-(2-ペルフルオロヘキシル)エチルチオフェニル]ナフタレンの合成と物理化学的性質

ペルフルオロアルキル基を有する新規ゲル化剤を提案し，ペルフルオロアルキル基がゲル化能に対して効果を示すことを実証した。ペルフルオロアルキル基の相互作用を使用することで非水素結合性のゲル化剤を達成すると共に，液晶性も示した。ゲル化能と液晶性との関係を考察した。

第三章 ペルフルオロアルキル部位およびスルホニルフェニル部位を有する新規低分子ゲル化剤の合成と物性

ペルフルオロアルキル基を有する新規なゲル化剤としてスルホニルフェニル基を有するゲル化剤を提案した。ペルフルオロアルキル基及びアルキル基の炭素数とゲル化能の関係を調べ，ゲル化できる溶媒種の傾向を検討した。そして，ゲル化能と形成したゲルの形態との関係を調べた。また，形成する繊維状構造体の内部形態の解析を試みた。

第四章 ペルフルオロアルキル部位およびスルホニルフェニル部位を有する新規低分子ゲル化剤を用いた非水電解質およびリチウムイオン電池

第三章で提案したゲル化剤を用いてリチウムイオン二次電池電解液用のゲル電解質を実際に作製し，その電池性能と安全性を評価した。電解液の性能としてイオン伝導性に対応する拡散性能の評価，燃焼抑制と漏液抑制能を評価した。電池の性能として各種充放電試験と過充電試験を行った。過充電試験では過充電時のデンドライト形状から短絡抑制能を評価し，また，実際に発火・破裂挙動を追跡した。

第五章 ペルフルオロアルキル部位およびスルホニルビフェニル部位を有する新規低分子ゲル化剤の合成と物性

第三章で得られた結果を元に，さらにゲル化能が高いゲル化剤を設計するため，分子骨格をフェニルからビフェニルにしたゲル化剤を設計した。第三章と同様に分子構造とゲル化能の関係等を調べた後，ゲルの構造解析や形成機構の解明を目指した。それぞれ，各分子の配列から超分子のマクロ構造までの階層構造に対応して解析した。さらに，ゲル化剤が繊維状構造を形成する動的挙動の追跡を行った。

第六章 ペルフルオロアルキル部位およびスルホニルビフェニル部位を有する新規低分子ゲル化剤を用いた非水電解質およびリチウムイオン電池

第五章で提案したゲル化剤を用いてリチウムイオン二次電池電解液用のゲル電解質を作

製し、その電池性能と安全性を評価した。電池性能は第四章と同様の評価に加え、SEI 形成剤としての可能性をも評価した。電池安全性としては加圧、加熱に対する漏液抑制能の評価、過充電時のリチウムデンドライト形状の観察と、短絡抑制や反応性低下の挙動を実際に測定した。また、第四章同様の過充電による発火・破裂試験も実施した。

第七章 ペルフルオロアルキル部位およびスルホニルビフェニル部位を有する新規低分子ゲル化剤の合成

ゲル化剤として有用な、第五章で設計した化合物の量産製法の検討を行った。第五章の製造条件では量産に適合しない工程を実験室の検討で改善した後に、量産試作を行い、その適合性を判断し、残課題を示した。

第八章 結言

本論文で明らかにしたことをまとめ、本研究の意義を総括した。そして、今後取り組むべき課題を整理した。

References

- 1) 石川 延男, *有機合成化学協会誌*, **42**, 770-774 (1984). 独立行政法人 日本学術振興会 フッ素化学第 155 委員会 「フッ素化学入門 2010 基礎と応用の最前線」 三共出版 (2010).
- 2) J.-L. M. Abboudm, R. Notario, *Pure Appl. Chem.*, **71**, 645-718 (1999).
- 3) J. A. Gladysz, D.P. Curran, *Tetrahedron*, **58**, 3823-3825 (2002).
- 4) J. Kvivala, T. Briza, O. Paleta, K. Auerova, J. Cermak, *Tetrahedron*, **58**, 3847-3854 (2002). M. Duan, H. Okamoto, V. F. Petrov, S. Takenaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **72** 1637-1642 (1999).
- 5) T. V. Chalikian, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 12566-12578 (2001). A. Y. B. -Naim “Hydrophobic Interactions” Springer Science & Business Media (2012).
- 6) <http://www.epa.gov/oppt/pfoa/pubs/stewardship/index.html>.
- 7) C. O. Dietrich-Buchecker, J. P. Sauvage, *Bioorganic Chemistry Frontiers.*, **2**, 195 (1991). D. S. Lawrence, T. Jiang & M. Levett, *Chem. Rev.*, **95**, 2229-2260 (1995). L. Brunsveld, B. J. B. Folmer, E. W. Meijer, & R. P. Sijbesma, *Chem. Rev.*, **101**, 4071-4097 (2001). J. -M. Lehn, *Polymer international*, **51**, 825-839 (2002). 日本化学会 「化学の要点シリーズ 超分子化学」 共立出版 (2017).
- 8) http://square.umin.ac.jp/aoki530t/prorogu_daigaku/cyoubunshi1.htm.
- 9) 橋爪 章仁 原田 明, *ネットワークポリマー* **30**, 273 (2009).
- 10) M. -C. Daniel & D. Astruc, *Chem. Rev.*, **104**, 293-346 (2004).
- 11) A. Ciferri, *Liq. Cryst.*, **26**, 489-494 (1999). C. T. Imrie, *Trends Polym. Sci.*, **3**, 22-29

- (1995). T. Odijk, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 1, 337-340 (1996). P. Van der Schoot, *J. Phys. II.*, 5, 243-248 (1995). A. Ciferri, *Liq. Cryst.*, 26, 489-494 (1999).
- 12) 長田 義仁, 梶原 莞爾, 「ゲルハンドブック」エヌ・ティー・エス (2003). 高分子学会, 「高分子基礎科学 One Point 高分子ゲル」 共立出版 (2017).
- 13) 増田 善彦, 高分子, 48, 416-419 (1999). 吉田 亮著 高分子学会編集「高分子ゲル」 共立出版 (2004).
- 14) P. Terech, R. G. Weiss, *Chem. Rev.*, 97, 3133-3159 (1997). 杉安 和憲, 藤田 典史, 新海 征治, *有機合成化学協会誌*, 63, 359-369 (2005). S. S. Babu, V. K. Praveen, A. Ajayaghosh *Chem. Rev.*, 114, 1973-2129 (2014). K. Hanabusa, M. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 89, 174-182 (2016). 鈴木 正浩, 「低分子ゲルの開発と応用」シーエムシー出版 (2016).
- 15) P. Curcio, F. Allix, G. Pickaert, B. J. -Grégoire, *Chem. Eur. J.*, 17 13603-13612 (2011).
- 16) Y. Lan, M. G. Corradini, X. Liu, T. E. May, F. Borondics, R. G. Weiss, M. A. Rogers, *Langmuir*, 30, 14128-14142 (2014). Y. Lan, M. G. Corradini, R. G. Weiss, S. R. Raghavan, M. A. Rogers, *Chem. Soc. Rev.*, 44, 6035-6058 (2015).
- 17) E. Dickinson, *J. Chem. Soc., Faraday T rans.*, 93, 111-114 (1997). X. Huang, S. R. Raghavan, P. Terech, R. G. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 15341-15352 (2006).
- 18) L. A. Estroff, A. D. Hamilton, *Chem. Rev.*, 104, 1201-1217 (2004).
- 19) M. Suzuki, M. Nanbu, M. Yumoto, H. Shirai, K. Hanabusa, *New J. Chem.*, 29, 1439-1444 (2005). D. Koda, T. Maruyama, N. Minakuchi, K. Nakashima, M. Goto, *Chem. Commun.*, 46, 979-981 (2010).
- 20) Y. Morita, K. Kawabe, F. Zhang, H. Okamoto, S. Takenaka, H. Kita, *Chem. Lett.*, 34, 1650-1651 (2005). K. Kubo, H. Takahashi, H. Takeuchi, *J. Oleo. Sci.*, 55, 545-549 (2006). P. Zhang, H. Wang, H. Liu, M. Li, *Langmuir*, 26, 10183-10190 (2010).
- 21) M. George, S. L. Snyder, P. Terech, C. J. Glinka, R. G. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 10275-10283 (2003). T. Yajima, E. Tabuchi, E. Nogami, A. Yamagishi, H. Sato, *RSC Adv.*, 5, 80542-80547 (2015). T. Yoshida, T. Hirakawa, T. Nakamura, Y. Yamada, H. Tatsuno, M. Hirai, Y. Morita, H. Okamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 88, 1447-1452 (2015). B. Cao, Y. Kaneshige, Y. Matsue, Y. Morita, H. Okamoto, *New J. Chem.*, 40, 4884-4887 (2016).
- 22) A. Yoshino, T. Tsubata, M. Shimoyamada, H. Satake, Y. Okano, S. Mori, S. Yata, *J. Electrochem. Soc.*, 151, 12, A2180-A2182 (2004). 宮川 里咲, 羽藤 之規, 稲川 昌子, 井上 光司, 関 大介, *NEC 技報*, 63, 70-74 (2010). 長谷部 章雄, *炭素*, 256, 33-40 (2013).
- 23) 高田 利通, 門馬 大輔, 古川 淳, *FB テクニカルニュース*, 62, 15-18 (2006). 高田 利通, 古川 淳, *FB テクニカルニュース*, 64, 43-48 (2008). 和田 秀俊, 細川 正明, 大前 孝夫, *GS Yuasa Technical Report*, 9, 16 (2012). 石川 雅健, 小林 俊貴, 稲垣 賢, 洲脇 弘典, 坪井 祐一, 岩口 善人, 大前 孝夫, *GS Yuasa Technical Report*, 10, 29 (2013). 原田 岬, 杉江 一宏, *Panasonic Technical Journal*, 56, 56-58 (2010). 和田 圭一, 大越 哲郎, 大津 公二,

佐々木 一哉, 箕浦 敏, 小暮 耕二, *新神戸テクニカルレポート*, 20, 17-21 (2010). 大津 公二, 瀬和 格, 大越 哲郎, 箕浦 敏, 高橋 悟, 戸塚 正寿, *新神戸テクニカルレポート*, 22, 15-28 (2012).

24) <http://www.nedo.go.jp/content/100559230.pdf>.

<http://www.nedo.go.jp/content/100863584.pdf>.

<http://www8.cao.go.jp/cstp/tyousakai/juyoukadai/energy/17kai/siry01-1-1.pdf>.

25) 芳尾 真幸, 小沢 昭弥, 「リチウムイオン二次電池 第二版 材料と応用」, 日刊工業新聞社 (2007). B. Scrosati, J. Garche, *J. Power Sources*, 195, 2419-2430 (2010). V. Etacheri, R. Marom, R. Elazari, G. Salitra, D. Aurbach, *Energy Environ. Sci.*, 4, 3243-3262 (2011).

26) 吉野 彰, 「リチウムイオン電池物語-日本の技術が世界でブレイク」シーエムシー出版 (2004). A. Yoshino, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51, 5798-5800 (2012).

27) M. Dollé, L. Sannier, B. Beaudoin, M. Trentin & J.-M. Tarascon, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 5, A286-A289 (2002).

28) 独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構 NEDO 二次電池技術開発ロードマップ 2013 (Battery RM2013) (2015).

29) http://www.baysun.net/ionbattery_story/lithium03.html#story3.

30) J. -M. Tarascon & M. Armand, *Nature*, 414, 359-367 (2001).

31) <https://jp.reuters.com/article/l3n0lv08j-panasonic-tesla-idJPITYEA1P01420140226>. G. Berdichevsky, K. Kelty, JB Straubel & E. Toomre, “The Tesla Roadster Battery System”, Tesla Motors (2006 (Updated 2007)).

32) 日本特許第 4158440 号公報, 日本特許第 4661020 号公報.

33) <http://news.panasonic.com/jp/press/data/2017/12/jn171213-2/jn171213-2.html>.

34) P.G. Balakrishnan, R. Ramesh, T. P. Kumar, *J. Power Sources*, 155, 401-414 (2006). Q. Wang, P. Ping, X. Zhao, G. Chu, J. Sun, C. Chen, *J. Power Sources*, 208, 210-224 (2012). H. U. E.-Hernandez, R. M. Gustafson, M. Papadaki, S. Sachdeva, M. S. Mannan, *J. Electrochem. Soc.*, 163, A2691-A2701 (2016). X. F., M. Ouyang, X. Liu, L. Lu, Y. Xia, X. He, *Energy Storage Materials*, 10, 246-267 (2018).

35) Z. Lu, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 149, A 815-A822 (2002). K. Kang, Y. S. Meng, J. Bréger, C. P. Grey, G. Ceder, *Science*, 17, 311, 977-980 (2006). M. Kundurac, J. F. A.-Shara, G. G. Amatucci, *Chem. Mater.*, 18, 3585-3592 (2006). Manthiram, K. Chemelewskia, E. -S. Lee, *Energy Environ. Sci.*, 7, 1339-1350 (2014).

36) I. S. Kim, P. N. Kumta, *J. Power Sources*, 136, 145-149 (2004). U. Kasavajjula, C. Wang, A. J. Appleby, *J. Power Sources*, 163, 1003-1039 (2007). H. Wu, Y. Cui, *Nano Today*, 7, 414-429 (2012).

37) J.-A. Choi, S. H. Kim, D. -W. Kim, *J. Power Sources*, 195, 6192-6196 (2010). X. Huang, *J. Solid State Electrochemistry*, 15, 649-662 (2011).

- 38) B. Smitha, S. Sridhar, A.A. Khan, *J. Membrane Science*, 259, 10-26 (2005). Y. Wang, K. S. Chen, J. Mishler, S. C. Cho, X. C. Adroher, *Applied Energy*, 88, 981-1007 (2011).
- 39) G. Nagasubramanian, C. J. Orendorff, *J. Power Sources*, 196, 8604-8609 (2001). L. Hu, Z. Zhang, K. Amine, *Electrochem. Commun.*, 35, 76-79 (2013). Z. Zhang, L. Hu, H. Wu, W. Weng, M. Koh, P. C. Redfern, L. A. Curtiss, K. Amine, *Energy Environ. Sci.*, 6, 1806-1810 (2013).
- 40) R. McMillan, H. Slegel, Z.X Shu, W. Wang, *J. Power Sources*, 81-82, 20-26 (1999).
- 41) K. Kubo, M. Fujisawa, S. Yamada, S. Arai, M. Kanda, *J. Power Sources*, 68, 553-557 (1997). S. Yonezawa, T. Okayama, H. Thuda, M. Takashima, *J. Fluorine Chem.*, 87, 141-143 (1998). S. Okada, S. Sawa, M. Egashira, J. Yamaki, M. Tabichi, H. Kageyama, T. Konishi, A. Yoshino, *J. Power sources*, 97-98, 430-432 (2001).
- 42) Y. -K. Sum, S. -W. Cho, S. -T. Myung, K. Amine, J. Prakash, *Electrochimica Acta.*, 53, 1013-1019 (2007). B.- C. Park, H.- B. Kim, S. -T. Myung, K. Amine, I. Belharouak, S. -M. Lee, Y. -K. Sum, *J. Power Sources*, 178, 826-831 (2008).
- 43) Kang Xu, *Chem. Rev.*, 104, 4303-4417 (2004). Y. Sasaki, *Electrochemistry*, 76, 2-15 (2008).
- 44) S. S. Zhang, *J. Power Sources*, 162, 1379-1394 (2006).
- 45) D. Aurbach, K. Gamolsky, B. Markovsky, Y. Gofer, M. Schmidt, U. Heider, *Electrochimica Acta.*, 47, 1423-1439 (2002). H. Ota, Y. Sakata, A. Inoue, S. Yamaguchi, *J. Electrochem. Soc.*, 151, A1659-A1669 (2004). J. C. Burns, R. Petibon, K. J. Nelson, N. N. Sinha, A. Kassam, B. M. Way, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 160, A1668-A1674 (2013).
- 46) G. H. Wrodnigg, J. O. Besenhard, M. Winter, *J. Electrochem. Soc.*, 146, 470-472 (1999).
- 47) G. V. Zhuang, K. Xu, T. R. Jow, P. N. Ross Jr., *Electrochem. Solid-State Lett.*, 7, A224-A227 (2004). N. -S. Choi, K. H. Yew, H. Kim, S. -S. Kim, W. -U. Choi, *J. Power Sources*, 172, 404-409 (2007).
- 48) L. Xiao, X. Ai, Y. Cao, H. Yang, *Electrochimica Acta.*, 49, 4189-4196 (2004). H. Lee, J. H. Lee, S. Ahn, H. - J. Kim, J. -J. Cho, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 9, A307-A310 (2006). M. Q. Xu, L. D. Xing, W. S. Li, X. X. Zuo, D. Shu, G.L. Li, *J. Power Sources*, 184, 427-431 (2008).
- 49) C. J. Orendorff, G. Nagasubramanian, T. N. Lambert, K. R. Fenton, C. A. Apblett, C. R. Shaddix, M. Geier, E. P. Roth, SANDIA REPORT "Advanced Inactive Materials for Improved Lithium-Ion Battery Safety", Sandia National Laboratories (2012).
- 50) G. Nagasubramanian, C. J. Orendorff, *J. Power Sources*, 196, 8604-8609 (2011).
- 51) H. Matsumoto, H. Sakaebe, K. Tatsumi, *J. Power Sources*, 160, 1308-1313, (2006). S.

- Seki, Y. Kobayashi, H. Miyashiro, Y. Ohno, A. Usami, Y. Mita, N. Kihira, M. Watanabe, N. Terada., *J. Phys. Chem. B*, 110, 10228-10230 (2006). A. Lewandowski, A. S' - Mocek, *J. Power Sources*, 194, 601-609 (2009).
- 52) P. Knauth, *Solid State Ionics*, 180, 911-916 (2009).
- 53) W. H. Meyer, *Adv. Mater.*, 10, 439-448 (1998). 金村 聖志, *機能材料*, 30, 6-11 (2010). 新谷 武士, *機能材料*, 30, 12-18 (2010).
- 54) J. Y. Song, Y. Y. Wang, C. C. Wan, *J. Power Sources.*, 77, 183-197 (1999). A. M. Stephan, *Euro. Polym. J.*, 42, 21-42 (2006). 松本幸三, 遠藤 剛, 勝田 耕平, 李 軫, 山田 欣司, *JSR TECHNICAL REVIEW* 120 1-6 (2013). 中島 薫, *機能材料*, 30, 27-32 (2010).
- 55) N. Kayama, K. Homma, Y. Yamanaka, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto, A. Mitsui, *Nat. Mater.*, 10, 682-686 (2011). Y. Seino, T. Ota, K. Takada, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *Enrgy Environ. Sci.*, 7, 627-631 (2014). A. Hayashi, A. Sakuda, M. Tatsumisago, *Front. Energy Res.*, 4, 25 (2016).
- 56) A. S. Gozdz, C. N. Schmutz, J. M. Tarascon, *U. S. Patent.*, 5296318 (1994). A. S. Gozdz, C. N. Schmutz, J. M. Tarascon, P. C. Warren, *U. S. Patent.*, 5418091 (1995). A. S. Gozdz, J. M. Tarascon, P. C. Warren, *U. S. Patent*, 5460904 (1995). J.-M. Tarascon, A.S. Gozdz, C. Schmutz, F. Shokoohi, P. C. Warren, *Solid State Ionics*, 86-88 49-54 (1996).
- 57) K. Hanabusa, K. Hiratsuka, M. Kimura, H. Shirai, *Chem. Mater.*, 11, 649-655 (1999). K. Hanabusa, D. Inoue, M. Suzuki, M. Kimura, H. Shirai, *Poly. J.*, 31 1159-1164 (1999).
- 58) M. A. Susan, T. Kaneko, A. Noda, M. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 4976-4983 (2005).
- 59) F. Placin, J.-P. Desvergne, J. -C. Lassegues *Chem. Mater.*, 13, 117-121 (2001). W. Kubo, T. Kitamura, K. Hanabusa, Y. Wada, S. Yanagida, *Chem. Commun.*, 374-375 (2002).
- 60) N. Miyaura, A. Suzuki *Chem. Rev.*, 95, 2457-2483 (1995).
- 61) K. Tamao, K. Sumitani, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 4374-4376 (1972). K. Tamao, Y. Kiso, K. Sumitani, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 9268-9269 (1972).
- 62) N. Miyaura, K. Yamada, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.*, 20, 3437-3440 (1979). A. Suzuki, *J. Organomet. Chem.*, 576, 147-168 (1999).

第二章 2-アルコキシ-6-[4-(2-ペルフルオロヘキシル)エチルチオフェニル]ナフタレンの合成と物理化学的性質

2-1 緒言

ゲル化剤へのペルフルオロアルキル基の導入は、自己組織化を高めるための方法として有用であり、ペルフルオロアルキル基を有する液晶性化合物は多く知られていること¹⁾、ペルフルオロアルキル基を有する有機ゲル化剤もいくつか提案、調製されていること²⁾を第一章で述べた。ペルフルオロアルキル基はアルキル基とは異なるゲル化能を有する。また、4-[2-(ペルフルオロアルキル)アルコキシ]基を有する化合物は液晶性（スメクチック液晶）を示すことは以前から報告されているが³⁾、ゲル化能にも寄与することも近年わかってきた⁴⁾。それらの結果に基づき、本章ではアルキル基と芳香環とをスルフィドで接続した化合物を設計した（図 2-1）。この化合物を合成し、液晶性とゲル化能を評価した。

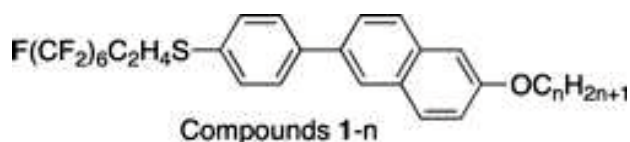
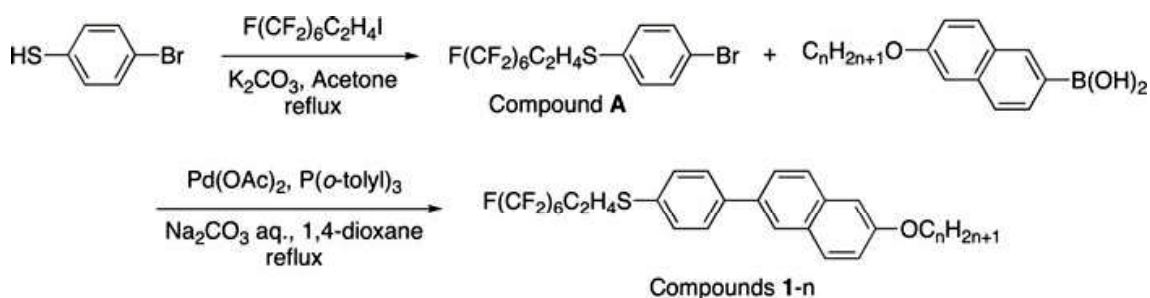


Figure 2-1. Molecular structure of low-molecular-mass gelators in this chapter.

2-2 実験

2-2-1 合成

スキーム 2-1 に従って化合物 **1-n** を合成した。合成手順は以下の通りである。化合物 **1-n** および合成中間体は IR, ¹H NMR スペクトル, 高分解質量スペクトル (HRMS) によって同定した。以下に合成結果を示す。



Scheme 2-1. Synthetic scheme for Compounds **1-n**.

○4-[2-(ペルフルオロヘキシル)エチルスルファニル]ブロモベンゼン (A)の合成

ヨウ化-2-(ペルフルオロヘキシル)エチル (30.02 g, 63.33 mmol), 4-ブロモベンゼンチオール (11.96 g, 63.29 mmol), 炭酸カリウム (13.29 g, 96.16 mmol), アセトン 100 mL を 300 mL のフラスコに加え、該混合物を 1 日間還流させた。その後反応混合物を室温に冷却した。次に、飽和塩化ナトリウム水溶液 100 mL を反応混合物に加えた後、酢酸エチル 100

mL で 3 回抽出した。有機層を合わせ、硫酸マグネシウムで乾燥後、硫酸マグネシウムを濾過し、濾液をロータリーエバポレータで減圧濃縮した。得られた生成物をエタノールで再結晶して 4-[2-(ペルフルオロヘキシル)エチルスルファニル]ブロモベンゼン (A) (32.41 g, 60.76 mmol) を無色粉末として収率 96% で得た。mp. 43~44 °C, IR (KBr disc): $\nu = 1248-1140 \text{ cm}^{-1}$, $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.33-2.43$ (2H, m), 3.09-3.12 (2H, m), 7.23 (2H, d, $J = 8.5 \text{ Hz}$), 7.46 (2H, d, $J = 8.5 \text{ Hz}$) ppm, HRMS (ESI): m/z calcd. for $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{BrF}_{13}\text{S}$, [M-H]– 532.9244; found 532.9285.

○2-メトキシ-6-[4-(2-ペルフルオロヘキシル)エチルスルファニル]フェニルナフタレン (化合物 1-1) の合成

4-[2-(ペルフルオロヘキシル)エチルスルファニル]ブロモベンゼン (化合物 A) (13.38 g, 25.00 mmol), 6-メトキシ-2-ナフチルボロン酸 (5.00 g, 24.75 mmol), 炭酸ナトリウム (5.30 g, 50.00 mmol), 酢酸パラジウム (0.05 g, 0.9 mol%), トリス(2-メチルフェニル)ホスフィン (0.15 g, 2 mol%), 1,4-ジオキサン 40 mL, 水 40 mL を 200 mL のフラスコに入れ、窒素雰囲気下で 12 時間還流させた。その後反応混合物を室温に冷却した。次に飽和塩化ナトリウム水溶液 100 mL を反応混合物に加えた後、クロロホルム 100 mL で 3 回抽出した。有機相を合わせ、硫酸マグネシウムで乾燥後、硫酸マグネシウムを濾過し、濾液をロータリーエバポレータで減圧濃縮した。得られた生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出液: クロロホルム) で精製し、および再結晶化 (エタノール: トルエン = 8 : 2) により化合物 1-1 (14.55 g, 23.76 mmol) を無色結晶として収率 95% で得た。IR (KBr disc): $\nu = 1236-1188 \text{ cm}^{-1}$, $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.40-2.50$ (2H, m), 3.12–3.15 (2H, m), 3.95 (3H, s), 7.17 (1H, d, 2.4 Hz), 7.18 (1H, dd, $J = 10.9, 2.4 \text{ Hz}$), 7.47 (2H, d, $J = 8.5 \text{ Hz}$), 7.68 (2H, d, $J = 8.5 \text{ Hz}$), 7.69 (1H, dd, $J = 10.9, 2.4 \text{ Hz}$), 7.79 (1H, d, $J = 9.8 \text{ Hz}$), 7.81 (1H, d, $J = 9.8 \text{ Hz}$), 7.97 (1H, d, $J = 2.4 \text{ Hz}$) ppm, HRMS (ESI): m/z calcd. for $\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{OF}_{13}\text{S}$, [M-H]– 611.0714; found 611.0712.

○2-エトキシ-6-[4-(2-ペルフルオロヘキシル)エチルスルファニル]フェニルナフタレン (化合物 1-2) の合成

4-[2-(2-ペルフルオロヘキシル)エチルスルファニル]ブロモベンゼン (化合物 A) (1.24 g, 2.31 mmol), 6-エトキシ-2-ナフチルボロン酸 (0.50 g, 2.31 mmol), 炭酸ナトリウム 0.49 g, 4.63 mmol, 酢酸パラジウム (0.01 g, 2 mol%), トリス(2-メチルフェニル)ホスフィン (0.03 g, 4 mol%), 1,4-ジオキサン 40 mL, 水 40 mL を 200 mL のフラスコに入れ、それらの混合物を窒素雰囲気下で 12 時間還流した。その後反応混合物を室温に冷却した。次に飽和塩化ナトリウム水溶液 100 mL を反応混合物に加え、クロロホルム 100 mL で 3 回抽出した。有機相を合わせ、硫酸マグネシウムで乾燥後、硫酸マグネシウムを濾過し、濾液をロータリーエバポレータで減圧濃縮した。得られた生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出液: クロロホルム) および再結晶化 (エタノール: トルエン = 8 : 2) により化合物 1-2 (1.26 g, 2.01 mmol) を無色粉末として収率 87% で得た。IR (KBr disc): $\nu = 2980, 2936$,

1238–1211 cm^{-1} , $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 1.50 (3H, t, J = 7.0 Hz), 2.40–2.50 (2H, m), 3.12–3.15 (2H, m), 4.17 (2H, q, J = 6.7 Hz), 7.17 (1H, d, 2.4 Hz), 7.18 (1H, dd, J = 10.9, 2.4 Hz), 7.47 (2H, d, J = 8.5 Hz), 7.68 (2H, d, J = 8.5 Hz), 7.69 (1H, dd, J = 10.9, 2.4 Hz), 7.79 (1H, d, J = 9.8 Hz), 7.81 (1H, d, J = 9.8 Hz), 7.97 (1H, d, J = 2.4 Hz) ppm.

○2-ヘキシルオキシ-6-[4-(2-ペルフルオロヘキシル)エチルスルファニル]フェニルナフタレン (化合物 **1-6**)の合成

4-[2-(2-ペルフルオロヘキシル)エチルスルファニル]ブロモベンゼン (化合物 **A**) (1.18 g, 2.20 mmol), 6-ヘキシルオキシ-2-ナフチルボロン酸 (0.90 g, 3.30 mmol), 炭酸ナトリウム (0.63 g, 5.94 mmol), 酢酸パラジウム (0.01 g, 2 mol%), トリス (2-メチルフェニル) ホスフィン (0.03 g, 4 mol%), 1,4-ジオキサン 40 mL, 水 40 mL を 200 mL のフラスコに入れ, それらの混合物を窒素雰囲気下で 12 時間還流した。その後反応混合物を室温に冷却した。次に飽和塩化ナトリウム水溶液 100 mL を反応混合物に加え, クロロホルム 100 mL で 3 回抽出した。有機相を合わせ, 硫酸マグネシウムで乾燥後, 硫酸マグネシウムを濾過し, 濾液をロータリーエバポレータで減圧濃縮した。得られた生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出液: クロロホルム) および再結晶化 (エタノール: トルエン = 8 : 2) により化合物 **1-6** (0.24 g, 0.132 mmol) を無色粉末として収率 6 % で得た。IR (KBr disc): ν = 2932, 2860, 1238–1182 cm^{-1} , $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 0.93 (3H, t, J = 6.7 Hz), 1.38 (2H, quin, J = 3.7 Hz), 1.52 (2H, quin, J = 7.3 Hz), 1.86 (2H, quin, J = 7.6 Hz), 2.40–2.50 (2H, m), 3.12–3.15 (2H, m), 4.09 (2H, t, J = 6.7 Hz), 7.17 (1H, d, J = 2.4 Hz), 7.18 (1H, dd, J = 10.9, 2.4 Hz), 7.47 (2H, d, J = 8.5 Hz), 7.68 (2H, d, J = 8.5 Hz), 7.69 (1H, dd, J = 10.9, 2.4 Hz), 7.79 (1H, d, J = 9.8 Hz), 7.81 (1H, d, J = 9.8 Hz), 7.97 (1H, d, J = 2.4 Hz) ppm, HRMS (ESD): m/z calcd. for $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{OF}_{13}\text{S}$, $[\text{M} - \text{H}]^-$ 681.1497; found 681.1497.

2-2-2 測定・評価法

セイコーSSC-5200DSC を用いて転移温度および潜熱を測定した。インジウム (99.9 %) を較正標準物質 ($\text{mp} = 156.6\text{ }^\circ\text{C}$, 28.4 J/g) として使用した。DSC サーマグラムは $5\text{ }^\circ\text{C/分}$ の昇温又は降温プログラムで得た。液晶性はメトラ製サーモコントロールを備えたニコン POH 偏光顕微鏡システム (FP-900) を用いて評価した。ガラス表面間にホモジニアス配向又はホメオトロピック配向を形成するために, ガラス板にポリイミド (Tore SP-810) 又は臭化セチルトリメチルアンモニウムをそれぞれ塗布した。 $^1\text{H NMR}$ スペクトルはテトラメチルシランを内部標準として JEOL JNM-LA500 分光光度計を用いて測定した。IR スペクトルは Shimadzu Prestige-21 赤外分光計を用いて測定した。合成物の純度は HPLC により分析した。

ゲル化試験は次のように行った。秤量した化合物をマイクロチューブ (11 mm ϕ) 中で有機溶媒と混合し, 固体が溶解するまで加熱した。得られた溶液を室温まで冷却し, 次いでゲル化を目視で確認した。ガラス管を反転した時に液体がチューブの壁を流れ落ちる挙動が

見られなかったとき、「ゲルが形成した」と判断した。ゲルが形成されたとき、最低のゲル化濃度 (Minimum gelation concentration, MGC) を測定することによってゲル形成能を定量的に評価した。MGC は室温でのゲル化に必要な化合物の濃度として測定した。走査型電子顕微鏡 (SEM) 像は JEOL JSM-6510LA を用いて得た。サンプルは有機溶媒を真空乾燥して調製したキセロゲルを用い、(JEOL JFC-1600) を用いて白金蒸着し、10 kV の加速電圧を用いて二次電子画像 (SEI) を得た。

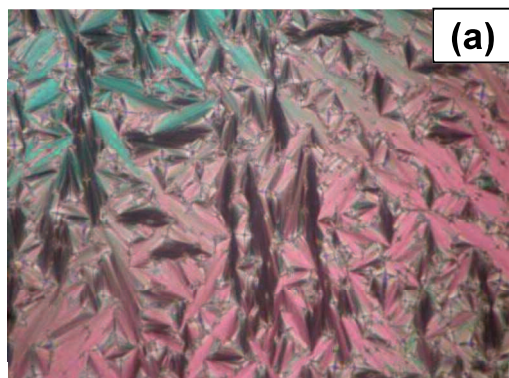
2-3 結果と考察

2-3-1 液晶性

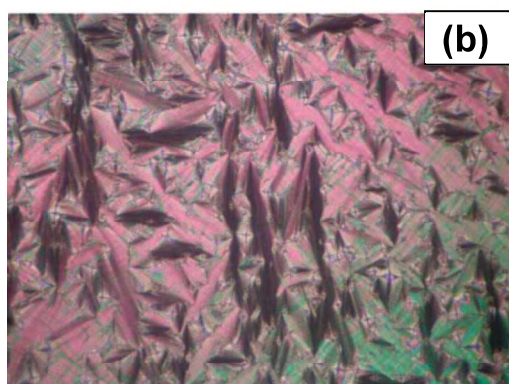
化合物 **1-n** の液晶性は DSC 測定および偏光顕微鏡観察によって確認した。化合物 **1-1** の DSC サーモグラムでは、昇温時のサンプルが熔融して液晶相への転移、液晶相中での相転移、液晶相から等方相への相転移現象に対応する温度はそれぞれ 144 °C, 170 °C および 192 °C であり、吸熱性を示した。降温時は 189 °C, 166 °C および 110 °C で発熱の相転移温度を示した。偏光顕微鏡で得られたテクスチャを図 2-2 に示す。偏光顕微鏡観察は、ホモジニアス配向ガラス表面下では典型的なフォーカルコニックテクスチャが得られ、ホメオトロピック配向ガラス表面上では典型的なホメオトロピックテクスチャ (交差偏光顕微鏡下の暗部) が見られた。冷却時、フォーカルコニックテクスチャの崩壊は 166 °C で観察され、同時にホメオトロピックガラス表面下のホメオトロピックテクスチャが観察された。両液晶相は分子の直交配列を有すると仮定することができる。従って、液晶相はスメクチック A (SmA) および B (SmB) 相であると判断した。

化合物 **1-6** については、等方性液体からの冷却過程において同様のフォーカルコニックテクスチャが観察され、図 2-3 (a) に示すように上部液晶相は SmA 相であると同定した。

化合物 **1-6** の低分子液晶相も図 2-3 (b) に示すように壊れたフォーカルコニックテクスチャを示したが、液晶相はホメオトロピックガラス表面下にシュリーレンテクスチャーを有していた。これはスメクチック C (SmC) 相を示唆するものであった。



(a)



(b)

Figure 2-2. Polarized micrographs for Compound **1-1** (a) at 180 °C and (b) at 155 °C.

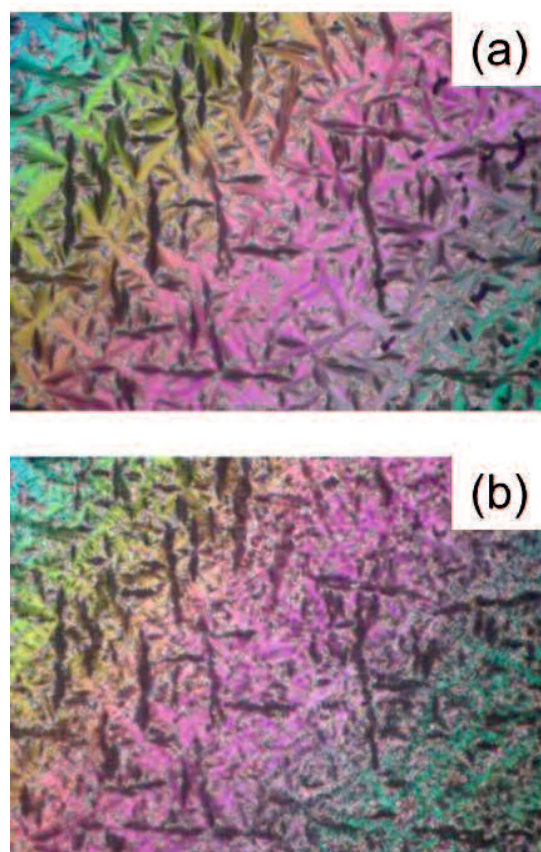


Figure 2-3. Polarized micrographs for Compound **1-6** (a) at 145 °C and (b) at 130 °C.

化合物 **1-n** の転移温度と潜熱は表 2-1 と表 2-2 の通りであり，化合物 **1-1** の SmB-SmA および SmA-I 相転移の潜熱はそれぞれ， 9.1 kJ mol^{-1} と 9.7 kJ mol^{-1} であった。化合物 **1-2** でも傾向は同様であり，SmB-SmA および SmA-I の相転移の潜熱はそれぞれ 8.6 kJ mol^{-1} および 11.2 kJ mol^{-1} であった。化合物 **1-6** は SmA-I 転移の潜熱は，化合物 **1-1** および **1-2** の場合と同様の 9.6 kJ mol^{-1} であると同定した。一方，他のスメクチック相-SmA 遷移の潜熱は 0.1 kJ mol^{-1} と同定された。これは SmB-SmA 遷移と同定するには値が小さすぎるため，他のスメクチック相は SmB ではないと考える。

他のスメクチック相-SmA 遷移の潜熱の値が小さいことは，他のスメクチック相が SmC 相であると同定するとその結果と矛盾がないと考える。

Table 2-1. Transition temperatures for Compounds **1-n** (°C).

Compounds	C		SmB		SmC	SmA		I
1-1	●	144	●	170	-	●	192	●
1-2	●	153	●	171	-	●	203	●
1-6	●	140	-		(●134)	●	171	●

Table 2-2. Latent heats for Compounds **1-n** (kJ/mol).

Compounds	m.p.	SmB-SmA	SmC-SmA	SmA-I
1-1	20.8	9.1	5.2	9.7
1-2	20.2	8.6	8.3	11.2
1-6	20.1		(0.1)	9.6

Parentheses indicate a monotropic transition (Both Table 2-1 and Table 2-2).

2-3-2 ゲル化能

続いて化合物 **1-n** のゲル化能の結果を示す。いくつかの有機溶媒中で物理ゲル（熱可逆的ゲル）を形成した。そこで、それらの有機溶媒中での化合物 **1-1** および化合物 **1-6** のゲル化試験を行った。

表 2-3 は、有機溶媒中の化合物 **1-1** および化合物 **1-6** のゲル化試験の結果である。化合物 **1-1** は、オクタン、トルエン、エタノール、1-オクタノール、アセトニトリル、プロピレンカーボネート (PC), γ -ブチロラクトン (GBL) 中でゲル化し、それぞれの MGC は 0.6, 5.0, 0.5, 0.6, 0.4, 0.2, 0.4 wt% であった。また、*N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) 中では沈殿した。一方、化合物 **1-6** はトルエンに可溶であり、表 2-3 に示すように化合物 **1-1** と類似の濃度で各種の溶媒中でゲルを形成した。従って化合物 **1-n** のゲル化能は、分子末端のアルキル鎖長にほとんど依存しない結果であった。図 2-4 は化合物 **1-1** および化合物 **1-6** を用いた PC ゲルの濃度に対するゾル-ゲル転移温度のプロットである。

PC ゲルのゾル-ゲル転移温度は、化合物 **1-1** および化合物 **1-6** の濃度に従って上昇した。化合物 **1-1** を 1 wt% 添加したゲルの場合、ゾル-ゲル転移温度は約 60 °C であった。そして、化合物 **1-6** のゾル-ゲル転移温度は、化合物 **1-1** のゾル-ゲル転移温度よりも高かった。化合物 **1-6** の方が添加量に対するゾル-ゲル相転移温度の変化が大きかった。これらの結果は、末端アルキル鎖長はゾル-ゲル転移温度に重要な影響を与えることを示している。

Table 2-3. MGC for Compound **1-1** and Compound **1-6**.

Solvents	Gelators	
	1-1	1-6
n-Octane	0.6	0.8
Toluene	5.0	5.0
Ethanol	0.5	0.8
1-Octanol	0.6	1.0
Acetonitrile	0.4	0.8
DMF	Precipitated	0.5
Propylene carbonate	0.2	0.4
Butyrolactone	0.4	0.4

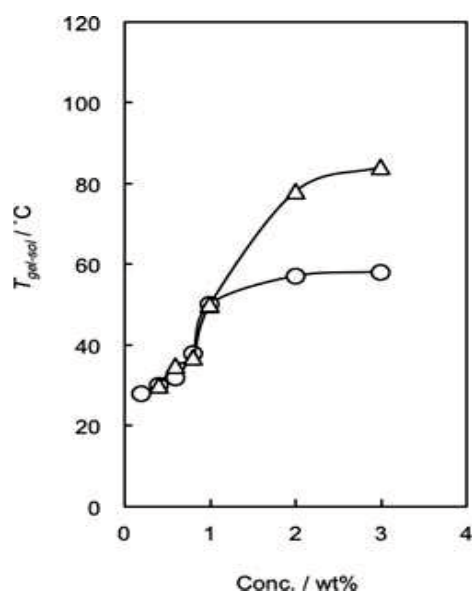


Figure 2-4. Plots for sol-gel transition temperatures of propylene carbonate gel against concentration of Compound **1-1** (circle) and Compound **1-6** (triangle).

最後に、ゲルの形態を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した。化合物 **1-6** を 3 wt% 添加して形成した PC ゲルから調製されたキセロゲルの写真を図 2-5 に示す。ゲルは、 μm オーダーの直径を有する繊維状ネットワーク構造を形成していることがわかった。

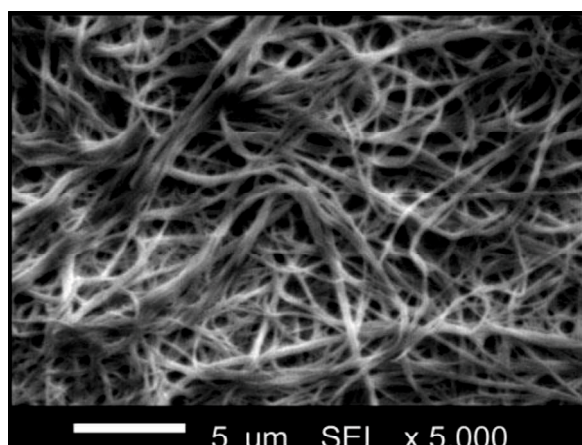


Figure 2-5. SEM image for xerogel prepared from propylene carbonate gel (x5000).

2-4 まとめ

末端アルキル基が有する分子間相互作用は、液晶性およびゲル化能を示すための重要な役割を果たすことがわかった。ペルフルオロヘキシルエチル基はゲル化能に不可欠である。

液晶性を示す構造がゲル化に影響があることが示唆されたことも興味深い。なお、この化合物はスルフィドを有しており、長期の電気化学的安定性には不安が残る。スルフィドを有しない新規なゲル化剤の設計が次の課題である。

References

- 1) M. Hird, *Chem. Soc. Rev.*, 36, 2070-2095 (2007).
- 2) M. George, S. L. Snyder, P. Terech, C. J. Glinka, R. G. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 10275-10283 (2003). T. Yajima, E. Tabuchi, E. Nogami, A. Yamagishi, H. Sato, *RSC Adv.*, 5, 80542-80547 (2015). T. Yoshida, T. Hirakawa, T. Nakamura, Y. Yamada, H. Tatsuno, M. Hirai, Y. Morita, H. Okamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 88, 1447-1452 (2015).
- 3) M. Duan, H. Okamoto, V. F. Petrov, S. Takenaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 72, 1637-1642 (1999). M. Duan, H. Okamoto, V. F. Petrov, S. Takenaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 71, 2735-2739 (1998). M., Yano, T. Taketsugu, K. Hori, H. Okamoto, S. Takenaka, *Chem., Eur. J.*, 10, 3991-3999 (2004).
- 4) B. Cao, Y. Kaneshige, Y. Matsue, Y. Morita, H. Okamoto, *New J. Chem.*, 40, 4884-4887 (2016). B. Cao, S. Hayashida, Y. Morita, H. Okamoto, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 632, 49-56 (2016).

第三章 ペルフルオロアルキル部位およびスルホニルフェニル部位を有する新規低分子ゲル化剤の合成と物性

3-1 緒言

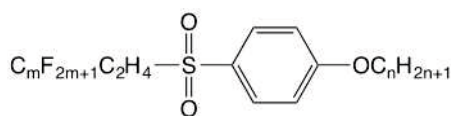
前章でペルフルオロアルキル鎖を有する新規なゲル化剤を提案した。過去の研究においてもペルフルオロアルキル基を有する化合物がゲル化剤として有用であることが示されている¹⁾²⁾。ペルフルオロアルキル基は化学的、電気化学的に安定性が高いため、それを有するゲル化剤を用いて形成したゲルは安定性の向上が期待できる。しかし現在提案されているペルフルオロアルキル基を有するゲル化剤には、反応性の官能基や活性水素、不対電子など、長期の安定性を阻害する部位を併せ持つものも多い。

そこで、本章では、反応性が低く、各種用途で有用なペルフルオロアルキル基を有するゲル化剤を設計した。それには簡易な構造で高いゲル化能を示すことを目指した。設計したゲル化剤を合成し、合成したゲル化剤を用いて形成したゲルの形態・構造解析を行った。そして、分子構造、ゲルの構造、ゲル化能の関係を考察した。

3-2 実験

3-2-1 合成

本章では図 3-1 に示すゲル化剤を設計し、合成した。ペルフルオロアルキル基、アルキル基及びフェニル基を有し、また、接続部をスルホンとした。前章の化合物の接続部はスルフィドであったが、より反応性が低い構造にするためにスルホンを選択した。なお、スルフィドよりもスルホンの方が溶媒に溶解しにくく、結晶化しやすい傾向にある。本章化合物に類似する分子構造であり、ペルフルオロアルキル基及び芳香族部位を複数持つような化合物では、スルフィドではゲル化してもスルホンではゲル化せずに結晶化する挙動が見られている²⁾。



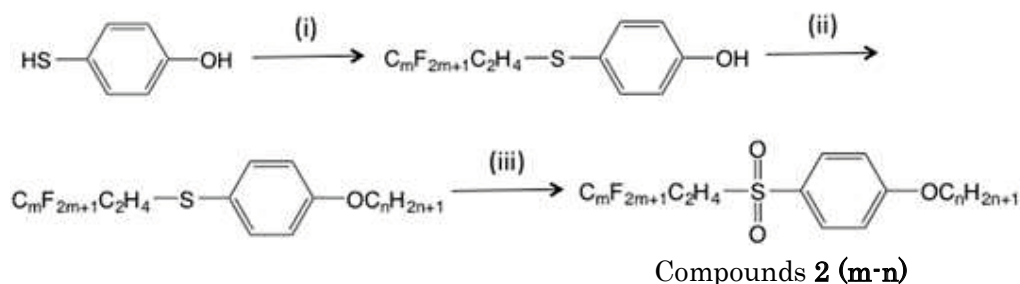
Compounds 2 (m-n)

Figure 3-1. Molecular structure of low molecular-mass gelators in this chapter.

ゲル化剤の合成ルートはスキーム 3-1 の通りに設計し、実施した。芳香環に対してペルフルオロアルキル基を導入する反応は前章と同じであるが、前章とは条件の変更を検討した。それは、還流に 1 日要することと、カラムクロマトグラフィーで精製しなければならないことは負荷が大きく、多くの化合物を合成するには適さないと考えたためである。具体的にはアセトンよりも加熱時の安定性が高い溶媒として 1,2-ジメトキシエタンと 3-ペンタノンを使用し、反応時間を短縮化した。それによって不要な副反応が生じにくくなり、精製も簡

略化することができた。ペルフルオロアルキル基を導入する工程は比較的低温かつ短時間で進行するため、留去しやすさの点から、1,2-ジメトキシエタンを溶媒として使用した。アルキル基を導入する工程は高温にする必要があったので、高温に適した溶媒である 3-ペンタノンを使用した。

各サンプルは両分子末端の炭素数で命名し、 m (ペルフルオロアルキル炭素数) $-n$ (アルキル炭素数) で表記する。



Scheme 3-1. Synthetic scheme for Compounds **2** ($m-n$), reagents and conditions; (i) $C_mF_{2m+1}C_2H_4I$, K_2CO_3 , 1,2-dimethoxyethane, 50 °C for 5 hours, (ii) $C_nH_{2n+1}Br$, K_2CO_3 , 3-pentanone, 120 °C for 5 hours, (iii) H_2O_2 , CH_3COOH , 70 °C for 2 hours.

合成原料は以下のメーカーの試薬を使用した。

- ・ ヨウ化-2-(ペルフルオロデシル)エチル : Daikin Industries (現在は販売終了)
- ・ ヨウ化-2-(ペルフルオロヘキシル)エチル, ヨウ化-2-(ペルフルオロブチル)エチル : Daikin Industries
- ・ 4-メルカプトフェノール, 1-ブロモアルカン : 東京化成工業 (株)
- ・ 1,2-ジメトキシエタン, 3-ペンタノン, 炭酸カリウム, 酢酸, 過酸化水素 : 和光純薬工業 (株)

得られた合成品 (中間生成物を含む) は 1H NMR と ^{19}F NMR を用いて同定した。

以下に合成結果を記す。

○4-[2-(ペルフルオロデシル)エチルチオ]フェノールの合成

ヨウ化-2-(ペルフルオロデシル)エチル (21.23 g, 31.5 mmol), 4-メルカプトフェノール (3.78 g, 30 mmol), 炭酸カリウム (6.21 g, 45 mmol), 1,2-ジメトキシエタン (100 mL) を 200 mL のなすフラスコに入れ, その混合物を 50 °C で 5 時間加熱攪拌した。その後室温まで冷却し, 固体を濾過で除いた。得られた濾液をロータリーエバポレータで濃縮後, 真空乾燥を行い, 4-[2-(ペルフルオロヘキシル)エチルチオ]フェノール (22.26 g, 33.11 mmol) を収率 100 % で淡茶色固体を得た。 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.35 (2H, m), 3.01 (2H, m), 6.81 (2H, d, J = 8.0 Hz), 7.35 (2H, d, J = 8.0 Hz) ppm.

○4-[2-(ペルフルオロヘキシル)エチルチオ]フェノールの合成

ヨウ化-2-(ペルフルオロヘキシル)エチル (14.93 g, 31.5 mmol), 4-メルカプトフェノール (3.78 g, 30 mmol), 炭酸カリウム (6.21 g, 45 mmol), 1,2-ジメトキシエタン (100 mL) を

200 mL のフラスコに入れ、該混合物を 50 °C で 5 時間加熱攪拌した。その後室温まで冷却し、固体を濾過で除いた。得られた濾液をロータリーエバポレータで濃縮後、真空乾燥を行い、4-[2-(ペルフルオロヘキシル)エチルチオ]フェノール (14.94 g, 31.63 mmol) を淡茶色固体として収率 100 % で得た。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.34 (2H, m), 2.97 (2H, m), 6.79 (2H, d, *J* = 8.0 Hz), 7.29 (2H, d, *J* = 8.0 Hz) ppm; ¹⁹F NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = -126.97 (2F, m), -123.97 (2F, m), -123.56 (2F, m), -122.61 (2F, m), -114.56 (2F, m), -81.91 (3F, m) ppm

○4-[2-(ペルフルオロブチル)エチルチオ]フェノールの合成

ヨウ化-2-(ペルフルオロブチル)エチル (11.78 g, 31.5 mmol), 4-メルカプトフェノール (3.78 g, 30 mmol), 炭酸カリウム (6.21 g, 45 mmol), 1,2-ジメトキシエタン 100 mL を 200 mL のフラスコに入れ、該混合物を 50 °C で 5 時間加熱攪拌した。その後室温まで冷却し、固体を濾過で除いた。得られた濾液をロータリーエバポレータで濃縮後、真空乾燥を行い、4-[2-(ペルフルオロブチル)エチルチオ]フェノール (11.78 g, 31.64 mmol) を淡茶色固体として収率 100 % で得た。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.32 (2H, m), 2.96 (2H, m), 6.17 (1H, s), 6.78 (2H, d, *J* = 8.0 Hz), 7.27 (2H, d, *J* = 8.0 Hz) ppm; ¹⁹F NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = -126.79 (2F, m), -124.91 (2F, m), -114.70 (2F, m), -82.05 (3F, m) ppm.

○4-[2-(ペルフルオロデシル)エチルチオ]ヘキシルオキシベンゼンの合成

4-[2-(ペルフルオロデシル)エチルチオ]フェノール (9.75 g, 14.5 mmol), 1-ブロモヘキサノン (2.48 g, 15 mmol), 炭酸カリウム (3.11 g, 22.5 mmol), 3-ペンタノン 50 mL を 100 mL のフラスコに入れ、該混合物を 120 °C で 5 時間加熱攪拌した。その後室温まで冷却し、固体を濾過で除いた。得られた濾液をロータリーエバポレータで濃縮後、真空乾燥を行い、4-[2-(ペルフルオロデシル)エチルチオ]ヘキシルオキシベンゼン (10.45 g, 13.81 mmol) を白色固体として収率 95 % で得た。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.92 (3H, m), 1.27-1.55 (16H, m), 1.78 (2H, m), 2.35 (2H, m), 2.98 (2H, m), 3.94 (2H, m), 6.86 (2H, d, *J* = 8.0 Hz), 7.37 (2H, d, *J* = 8.0 Hz) ppm.

○4-[2-(ペルフルオロヘキシル)エチルチオ]デシルオキシベンゼンの合成

4-[2-(ペルフルオロヘキシル)エチルチオ]フェノール (3.65 g, 7.73 mmol), 1-ブロモデカノン (3.65 g, 16.5 mmol), 炭酸カリウム (1.56 g, 11.3 mmol), 3-ペンタノン 50 mL を 100 mL のフラスコに入れ、該混合物を 120 °C で 5 時間加熱攪拌した。その後室温まで冷却し、固体を濾過で除いた。得られた濾液をロータリーエバポレータで濃縮後、真空乾燥を行い、4-[2-(ペルフルオロヘキシル)エチルチオ]デシルオキシベンゼン (4.31 g, 7.03 mmol) を淡茶色固体として収率 91 % で得た。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.88 (3H, m), 1.34-1.55 (14H, m), 1.79 (2H, m), 2.36 (2H, m), 3.00 (2H, m), 3.94 (2H, m), 6.88 (2H, d, *J* = 8.0 Hz), 7.35 (2H, d, *J* = 8.0 Hz) ppm

○4-[2-(ペルフルオロヘキシル)エチルチオ]オクチルオキシベンゼンの合成

4-[2-(ペルフルオロヘキシル)エチルチオ]フェノール (3.65 g, 7.73 mmol), 1-ブロモオク

タン (3.19 g, 16.5 mmol), 炭酸カリウム (1.56 g, 11.3 mmol), 3-ペンタノン (50 mL) を 100 mL のフラスコに入れ, 該混合物を 120 °C で 5 時間加熱攪拌した。その後室温まで冷却し, 固体を濾過で除いた。得られた濾液をロータリーエバポレータで濃縮後, 真空乾燥を行い, 4-[2-(ペルフルオロヘキシル)エチルチオ]オクチルオキシベンゼン (4.12 g, 7.05 mmol) を淡茶色固体として収率 91 % で得た。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.89 (3H, m), 1.29-1.55 (10H, m), 1.78 (2H, m), 2.35 (2H, m), 2.98 (2H, m), 3.94 (2H, m), 6.86 (2H, d, *J* = 8.0 Hz), 7.36 (2H, d, *J* = 8.0 Hz) ppm.

○4-[2-(ペルフルオロヘキシル)エチルチオ]ヘキシルオキシベンゼンの合成

4-[2-(ペルフルオロヘキシル)エチルチオ]フェノール (6.85 g, 14.5 mmol), 1-ブロモヘキササン (2.48 g, 15 mmol), 炭酸カリウム (3.11 g, 22.5 mmol), 3-ペンタノン 50 mL を 100 mL のフラスコに入れ, 該混合物を 120 °C で 5 時間加熱攪拌した。その後室温まで冷却し, 固体を濾過で除いた。得られた濾液をロータリーエバポレータで濃縮後, 真空乾燥を行い, 4-[2-(ペルフルオロヘキシル)エチルチオ]ヘキシルオキシベンゼン (7.66 g, 13.77 mmol) を淡茶色固体として収率 95 % で得た。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.91 (3H, m), 1.34-1.54 (6H, m), 1.78 (2H, m), 2.33 (2H, m), 2.97 (2H, m), 3.94 (2H, m), 6.85 (2H, d, *J* = 8.0 Hz), 7.36 (2H, d, *J* = 8.0 Hz) ppm.

○4-[2-(ペルフルオロプロピル)エチルチオ]デシルオキシベンゼンの合成

4-[2-(ペルフルオロプロピル)エチルチオ]フェノール (2.99 g, 7.6 mmol), 1-ブロモデカン (1.99 g, 9 mmol), 炭酸カリウム (1.56 g, 11.3 mmol), 3-ペンタノン 25 mL を 100 mL のフラスコに入れ, 該混合物を 120 °C で 5 時間加熱攪拌した。その後室温まで冷却し, 固体を濾過で除いた。得られた濾液をロータリーエバポレータで濃縮後, 真空乾燥を行い, 4-[2-(ペルフルオロプロピル)エチルチオ]デシルオキシベンゼン (3.85 g, 7.51 mmol) を淡茶色固体として収率 99 % で得た。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.88 (3H, m), 1.28-1.56 (14H, m), 1.78 (2H, m), 2.35 (2H, m), 2.98 (2H, m), 3.94 (2H, m), 6.86 (2H, d, *J* = 8.0 Hz), 7.36 (2H, d, *J* = 8.0 Hz) ppm.

○4-[2-(ペルフルオロプロピル)エチルチオ]ヘキシルオキシベンゼンの合成

4-[2-(ペルフルオロプロピル)エチルチオ]フェノール (5.89 g, 10.3 mmol), 1-ブロモヘキササン (2.48 g, 15 mmol), 炭酸カリウム (3.11 g, 22.5 mmol), 3-ペンタノン 50 mL を 100 mL のフラスコに入れ, 該混合物を 120 °C で 5 時間加熱攪拌した。その後室温まで冷却し, 固体を濾過で除いた。得られた濾液をロータリーエバポレータで濃縮後, 真空乾燥を行い, 4-[2-(ペルフルオロプロピル)エチルチオ]ヘキシルオキシベンゼン (6.29 g, 13.78 mmol) を淡茶色固体として収率 92 % で得た。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.90 (3H, m), 1.34-1.45 (6H, m), 1.78 (2H, m), 2.33 (2H, m), 2.98 (2H, m), 3.94 (2H, m), 6.86 (2H, d, *J* = 8.0 Hz), 7.35 (2H, d, *J* = 8.0 Hz) ppm.

○4-[2-(ペルフルオロデシル)エチルチオ]ヘキシルオキシベンゼン (化合物 **2 (10-6)**) の合成

4-[2-(ペルフルオロプロチル)エチルチオ]ヘキシルオキシベンゼン (10.45 g, 13.8 mmol), 35%過酸化水素水 (6 mL, 69.8 mmol), 酢酸 100 mL を 300 mL のフラスコに入れ, 70 °C で 2 時間攪拌した。その後反応液に水を入れて固体を析出させた後に減圧濾過を行った。濾過後に得られた固体を酢酸エチルに加熱溶解し, 再結晶を行った。析出した固体を減圧濾過, 真空乾燥を行い, 4-[2-(ペルフルオロデシル)エチルスルホニル]ヘキシルオキシベンゼン (8.44 g, 10.7 mmol) を淡黄色固体として収率 78% で得た。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.91 (3H, m), 1.35-1.55 (6H, m), 1.82 (2H, m), 2.57(2H, m), 3.29 (2H, m), 4.04 (2H, m), 7.04 (2H, d, *J* = 8.0 Hz), 7.83 (2H, d, *J* = 8.0 Hz) ppm; ¹⁹F NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = -126.54 (2F, m), -123.57 (2F, m), -123.13 (2F, m), -122.16 (10F, m), -113.99 (2F, m), -81.20 (3F, m) ppm.

○4-[2-(ペルフルオロヘキシル)エチルスルホニル]デシルオキシベンゼン (化合物 **2 (6-10)**) の合成

4-[2-(ペルフルオロヘキシル)エチルチオ]デシルオキシベンゼン (4.19 g, 6.8 mmol), 35%過酸化水素水 (2.7 mL, 31.4 mmol), 酢酸 35 mL を 200 mL のフラスコに入れ, 70 °C で 2 時間攪拌した。その後反応液に水を入れて固体を析出させた後に減圧濾過を行った。濾過後に得られた固体を酢酸エチルに加熱溶解し, 再結晶を行った。析出した固体を減圧濾過, 真空乾燥を行い, 4-[2-(ペルフルオロヘキシル)エチルスルホニル]デシルオキシベンゼン (3.69 g, 5.72 mmol) を白色固体として収率 83% で得た。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.88 (3H, m), 1.27-1.55 (14H, m), 1.81 (2H, m), 2.57 (2H, m), 3.29 (2H, m), 4.04 (2H, m), 7.03 (2H, d, *J* = 8.0 Hz), 7.83 (2H, d, *J* = 8.0 Hz) ppm; ¹⁹F NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = -126.61 (2F, m), -123.63 (2F, m), -123.33 (2F, m), -122.36 (2F, m), -114.00 (2F, m), -81.24 (3F, m) ppm.

○4-[2-(ペルフルオロヘキシル)エチルスルホニル]ノニルオキシベンゼン (化合物 **2 (6-9)**) の合成

4-[2-(ペルフルオロヘキシル)エチルチオ]フェノール (3.65 g, 7.73 mmol), 1-ブロモノナン (3.72 g, 18 mmol), 炭酸カリウム (1.56 g, 11.3 mmol), 3-ペンタノン 50 mL を 200 mL のなすフラスコに入れ, その混合物を 120 °C で 5 時間加熱攪拌した。その後室温まで冷却し, 固体を濾過で除いた。得られた濾液をロータリーエバポレーターで濃縮し, 真空乾燥を行った。次に, 35%過酸化水素水 (2.7 mL, 31.4 mmol) と酢酸 50 mL をフラスコに入れ, 70 °C で 2 時間攪拌した。その後反応液に水を入れて固体を析出させた後に減圧濾過を行った。濾過後に得られた固体を水で 2 回洗浄した後に真空乾燥を行い, 4-[2-(ペルフルオロヘキシル)エチルスルホニル]ノニルオキシベンゼン (3.03 g, 6.08 mmol) を白色固体として収率 79% で得た。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.88 (3H, m), 1.29-1.56 (12H, m), 1.81 (2H, m), 2.57(2H, m), 3.29 (2H, m), 4.04 (2H, m), 7.04 (2H, d, *J* = 8.0 Hz), 7.83 (2H, d, *J* = 8.0 Hz) ppm; ¹⁹F NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = -126.62 (2F, m), -123.66 (2F, m), -123.37 (2F, m), -122.38 (2F, m), -114.04 (2F, m), -81.25 (3F, m) ppm.

○4-[2-(ペルフルオロヘキシル)エチルスルホニル]オクチルオキシベンゼン (化合物 **2 (6-8)**) の合成

4-[2-(ペルフルオロヘキシル)エチルチオ]オクチルオキシベンゼン (4.12 g, 7.1 mmol), 35 %過酸化水素水 (2.7 mL, 31.4 mmol), 酢酸 35 mL を 200 mL のフラスコに入れ, 70 °C で 2 時間攪拌した。その後反応液に水を入れて固体を析出させた後に減圧濾過を行った。濾過後に得られた固体を酢酸エチルに加熱溶解し, 再結晶を行った。析出した固体を減圧濾過, 真空乾燥を行い, 4-[2-(ペルフルオロヘキシル)エチルスルホニル]オクチルオキシベンゼン (3.33 g, 5.4 mmol) を白色固体として収率 77 % で得た。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.89 (3H, m), 1.29-1.55 (10H, m), 1.81 (2H, m), 2.57 (2H, m), 3.29 (2H, m), 4.04 (2H, m), 7.04 (2H, d, *J* = 8.0 Hz), 7.83 (2H, d, *J* = 8.0 Hz) ppm; ¹⁹F NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = -126.58 (2F, m), -123.64 (2F, m), -123.34 (2F, m), -122.36 (2F, m), -114.01 (2F, m), -81.26 (3F, m) ppm.

○4-[2-(ペルフルオロヘキシル)エチルスルホニル]-2-エチルヘキシルオキシベンゼン (化合物 **2 (6-8brn)**) の合成

4-[2-(ペルフルオロヘキシル)エチルチオフェノール (3.65 g, 7.73 mmol), 2-エチルヘキシルブロマイド (3.48 g, 18 mmol), 炭酸カリウム (1.56 g, 11.3 mmol), 3-ペンタノン 40 mL を 200 mL のフラスコに入れ, その混合物を 120 °C で 5 時間加熱攪拌した。その後室温まで冷却し, 固体を濾過で除いた。得られた濾液をロータリーエバポレータで濃縮後, 真空乾燥を行った。その後, 35 %過酸化水素水 (2.7 mL, 31.4 mmol) と酢酸 50 mL をフラスコに入れ, 70 °C で 2 時間攪拌した。反応混合物に水を入れて固体を析出させた後に減圧濾過を行った。濾過後に得られた固体を水で 2 回洗浄した後にヘキサンで 3 回洗浄し, 真空乾燥を行い, 4-[2-(ペルフルオロヘキシル)エチルスルホニル]-2-エチルヘキシルオキシベンゼン (4.27 g, 6.92 mmol) を白色固体として収率 90 % で得た。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.95 (6H, m), 1.34-1.65 (8H, m), 1.79 (1H, m), 2.60 (2H, m), 3.32 (2H, m), 3.95 (2H, m), 7.05 (2H, d, *J* = 8.0 Hz), 7.84 (2H, d, *J* = 8.0 Hz) ppm; ¹⁹F NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = -126.62 (2F, m), -123.63 (2F, m), -123.34 (2F, m), -122.36 (2F, m), -114.04 (2F, m), -81.25 (3F, m) ppm.

○4-[2-(ペルフルオロヘキシル)エチルスルホニル]ヘキシルオキシベンゼン (化合物 **2 (6-6)**) の合成

4-[2-(ペルフルオロヘキシル)エチルチオ]ヘキシルオキシベンゼン (7.66 g, 13.8 mmol), 35 %過酸化水素水 (6 mL, 69.8 mmol), 酢酸 70 mL を 200 mL のフラスコに入れ, 70 °C で 2 時間攪拌した。その後反応液に水を入れて固体を析出させた後に減圧濾過を行った。濾過後に得られた固体を酢酸エチルに加熱溶解し, 再結晶を行った。析出した固体を減圧濾過後, 真空乾燥を行い, 4-[2-(ペルフルオロヘキシル)エチルスルホニル]ヘキシルオキシベンゼン (7.22 g, 12.2 mmol) を白色固体として収率 89 % で得た。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.91 (3H, m), 1.34-1.56 (6H, m), 1.83 (2H, m), 2.57 (2H, m), 3.29 (2H, m),

4.04 (2H, m), 7.04 (2H, d, $J=8.0$ Hz), 7.83 (2H, d, $J=8.0$ Hz) ppm; ^{19}F NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = -126.59$ (2F, m), -123.61 (2F, m), -123.32 (2F, m), -122.35 (2F, m), -114.00 (2F, m), -81.26 (3F, m) ppm.

○4-[2-(ペルフルオロブチル)エチルスルホニル]デシルオキシベンゼン (化合物 **2 (4-10)**)
の合成

4-[2-(ペルフルオロブチル)エチルチオ]デシルオキシベンゼン (3.85 g, 7.51 mmol), 35 % 過酸化水素水 (2.8 mL, 32.6 mmol), 酢酸 35 mL を 200 mL のフラスコに入れ, 70 °C で 2 時間攪拌した。その後反応液に水を入れて固体を析出させた後に減圧濾過を行った。得られた固体をヘキサン / 酢酸エチルの混合液体(10 vol / 1 vol) に溶解し, シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し(展開溶媒: ヘキサン / 酢酸エチル 混合液体(10 vol / 1 vol))。4-[2-(ペルフルオロブチル)エチルスルホニル]デシルオキシベンゼン (3.59 g, 6.59 mmol)を白色固体として収率 88 % で得た。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.88$ (3H, m), 1.28-1.59 (14H, m), 1.82 (2H, m), 2.59 (2H, m), 3.29 (2H, m), 4.04 (2H, m), 7.03 (2H, d, $J=8.0$ Hz), 7.83 (2H, d, $J=8.0$ Hz) ppm; ^{19}F NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = -126.50$ (2F, m), -124.58 (2F, m), -114.26 (2F, m), -81.47 (3F, m) ppm.

○4-[2-(ペルフルオロブチル)エチルスルホニル]ヘキシルオキシベンゼン (化合物 **2 (4-6)**)
の合成

4-[2-(ペルフルオロブチル)エチルチオ]ヘキシルオキシベンゼン (6.29 g, 13.8 mmol), 35 % 過酸化水素水 (6 mL, 69.8 mmol), 酢酸 70 mL を 200 mL のフラスコに入れ, 70 °C で 2 時間攪拌した。その後反応混合物に水を入れて固体を析出させた後に減圧濾過を行った。得られた固体をヘキサン / 酢酸エチルの混合液体(10 vol / 1 vol) に溶解し, シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し (展開溶媒: ヘキサン / 酢酸エチルの混合液体 (10 vol / 1 vol)), 4-[2-(ペルフルオロブチル)エチルスルホニル]ヘキシルオキシベンゼン (5.87 g, 12.0 mmol)を白色固体として収率 87 % で得た。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.91$ (3H, m), 1.34-1.55 (6H, m), 1.81 (2H, m), 2.57(2H, m), 3.29 (2H, m), 4.04 (2H, m), 7.03 (2H, d, $J=8.0$ Hz), 7.83 (2H, d, $J=8.0$ Hz) ppm; ^{19}F NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = -126.49$ (2F, m), -124.59 (2F, m), -114.24 (2F, m), -81.48 (3F, m) ppm.

3-2-2 測定・評価法

ゲル化能は以下の通りに評価した。液体と秤量したゲル化剤とをガラス製バイアルスクリュー (NICHIDENRIKA-GLASS, 20 mL) 中で混合し, 液体が溶解するまで加熱した。得られた液体を室温まで降温し, その降温過程を目視で観察した。降温した時に不動で単相になれば, そのサンプルは「ゲル化能を有する」と評価した。ゲル化能を有さないサンプルは降温すると固液分離をしたり, 液体の単相になったりした。降温後にガラス製バイアルスクリューを反転させて, 液体が染み出さないことを確認した。ゲルが形成されたとき, 25 °C でのゲル化に必要なゲル化剤の最小濃度である MGC を決定することによ

り、ゲル形成能を定量的に評価した。ゲルの安定性は、MGC で形成したゲルとゲル化剤を溶媒に対して 5 wt% 添加して形成したゲルを 3 日間室温で静置し、3 日後に目視で判断した。ゲル-ゾル相転移温度 ($T_{\text{gel-sol}}$) は、所定量の溶媒とゲル化剤との混合物を、全てのゲル化剤が溶解するまで加熱した後に測定した。加熱して得られた液体を 25 °C に降温し、混合物をゲルにした。その後、ゲルを 50 °C に加熱し、5 分間静置した。5 分でゲルがゾルに変わったとき、 $T_{\text{gel-sol}}$ は 50 °C 未満であると判断した。ゲルが 5 分後にゾルに変化しなかったとき、ゲルを 55 °C に加熱し、ゲルを 5 分間静置した。この操作を 5 °C ごとに繰り返し、ゾルへの温度ゲルが変化する点を見つけ、その温度を $T_{\text{gel-sol}}$ と判定した。

溶媒へ溶解しているゲル化剤の濃度は ^{19}F NMR の -122.5 ppm のピーク面積で測定した。このピークはペルフルオロアルキル基の CF_2 に帰属する。LiPF₆ の正確な濃度のサンプルを基準として、LiPF₆ のピーク面積 (-74.8 ppm) とゲル化剤のピーク面積比から溶解したゲル化剤濃度を評価した。この測定には 400 MHz の ECA400 (JEOL) を使用した。

ゲルの形態は走査型電子顕微鏡 (SEM) (日立製 S-4700) で観察した。プロピレンカーボネートを溶媒として形成したゲルから溶媒を除去 (凍結乾燥) した、キセロゲルの二次電子像を加速電圧 2.0 kV, 作動距離 20 mm で観察した。装置内では冷却された金属ブロック上に、ゲルサンプルを載せたカーボン支持膜を有する銅グリッドを載せており、真空チャンバーで減圧を維持した。

ゲルの粘弾性測定はレオメーター ((株) ユービーエム製 Rheosol-G1000) に半径 40 mm のプレートを設定し、0.01 Hz から 10.0 Hz まで掃引して測定した。

ゲル化剤の配向状態の考察のために上記で作成したキセロゲル及びゲル化剤粉末の X 線電子分光測定 (XPS) を行った。装置はサーモエレクトロンの ESCALAB250 を用いた。C, F, S, O の相対元素濃度比からゲル化剤分子の配向状態を推察した。

さらに、ゲル化剤の配向状態を計算機シミュレーションから考察した。計算は分子動力学 (MD) シミュレーションを行った。使用ソフトウェアは構造モデリングに SciMaps3.1 を、MD シミュレーションに Lammmps を用い、力場パラメータとして pcff を用いた。シミュレーション温度は 300 K とし、シミュレーションプロトコルは以下の通りとした。

「初期構造発生→分子力学計算でエネルギー緩和→定温定容 (NVT) 条件で 100ps の緩和計算→定温低圧 (1 bar, NP) 条件で 5 ns 計算→NVT 条件で 3 ns 計算→データサンプリング」

3-3 結果と考察

3-3-1 ゲル化能

溶媒としてプロピレンカーボネートを用いたときの MGC と形成したゲルの安定性を評価した結果を表 3-1 に示す。溶媒に対して 5 wt% 添加してもゲル化せずに液体のままであったものは「溶液」とした。m の値が大きい化合物ほど少量で溶媒をゲル化することができ

た。また、化合物 **2 (10-6)** や化合物 **2 (8-8)** を用いると、調製後 30 分以内でゲルを形成できたが、化合物 **2 (6-n)** や化合物 **2 (4-n)** を用いるとゲルが形成する場合であっても、ゲル化のためには調製後 1 時間以上必要であることが確認できた。m の値によってゲル化能が異なることから、「ペルフルオロアルキル基に基づく疎水相互作用をゲル化の推進力とする」というコンセプトに基づくゲルが形成できたものと考えている。n の値もゲル化能に寄与したが、m の方がより影響が大きかった。n については偶数と奇数の違いも検討したが、偶奇効果を示唆するような結果はなかった。さらに、アルキル基を 2-エチルヘキシル基にして分枝を導入した化合物 **2 (6-8(brn))** は、同じ炭素数で分枝を有さない化合物 **2 (6-8)** よりもゲル化能が低かった。そのため、分子が棒状であることもゲル化能には重要であり、棒状形状だからゲルのネットワーク構造が形成しやすいことがわかった。これらのゲル化剤は芳香環に対して、パラ位に 2 種のアルキル基を有する構造であり、液晶材料に似た構造である。このゲル化剤は液晶性の化合物ではないが、液晶配向に似た機構でゲルのネットワークを形成していると推察する。

また、MGC と形成したゲルの安定性は相関した。高いゲル化能を有する化合物に基づくゲルほど長期にわたって安定したゲルとなる。

Table 3-1. Gelation abilities of Compounds **2 (m-n)**.

Compound 2 (m-n)	MGC (wt%)	Stability (MGC)	Stability (5 wt%)
10-6	0.3	A	A
8-8	1.0	N.D.	N.D.
6-10	3.0	A	A
6-9	3.0	A	A
6-8	3.0	B	A
6-8(brn)	Solution	-	-
6-6	Solution	-	-
4-10	5.0	B	B
4-6	Solution	-	-

A: Good stability, no change from initial state B: Inferior of stability, a little solid-liquid separation

MGC におけるゾル-ゲル相転移温度を測定すると、化合物 **2 (10-6)** では 70 °C であり、化合物 **2 (6-n)** では 60 °C であり、化合物 **2 (4-n)** では 55 °C であった。ゲル化能が高いゲル化剤を用いたゲルほど、添加したゲル化剤が少ないにも関わらず、相転移温度が高くなった。また、ゲル化能と保存安定性とは相関した。特に、プロピレンカーボネート溶媒に 1 wt% の化合物 **2 (10-6)** を加えて形成したゲルは室温で 1 ヶ月以上静置しても固液分離をしたりゲル化剤が溶解したりする挙動は見られなかった。それは 室温より約

50 °C以上高い相転移温度を有しているため、室温ではゲルの安定性が高くなると推測している。さらに、化合物 **2 (10-6)** でゲル化したゲルは、80 °Cと 30 °Cとの間で 50 回以上のゾル - ゲル相転移を繰り返してもゲル化能が低下したり、液が変質（着色・増粘等）したりすることはなかった。従って、このゲル化剤は高温での劣化が少なく、温度耐性も有する。

表 3-2 に各種溶媒に対する MGC を示す。各ゲル化剤は非プロトン性極性溶媒に対して高いゲル化能を示し、低極性溶媒に対してはゲル化能を示さなかった。これらに基づき、溶媒の誘電率と各ゲル化剤の MGC との関係を図 3-2 に整理した。このプロットより、ゲル化剤のアルキル鎖長に関わらず、高誘電率の溶媒に対しゲル化能が高い傾向があることがわかる。水に対しては、温度を 100 °C以上にしても溶解せず、ゲル化能の評価ができなかった。水は誘電率が高すぎであったのだろう。ゲル化剤と溶媒との相互作用を示すパラメータは他にもあるが³⁾、それらは水素結合性を因子に含むことが多い。本ゲル電解質は水素結合性が低いため、水素結合性とは関係ない、誘電率で整理することが適切であると考えた。

Table3-2. Gelation abilities of Compounds **2 (m-n)** for various solvents.

Solvent	MGC (wt%)			
	10-6	8-8	6-10	4-10
Propylene carbonate	0.3	1.0	3.0	5.0
γ -butyrolactone	1.0	1.6	3.5	5.0
Acetonitrile	2.0	2.5	4.0	7.0
N,N-Dimethylformamide	1.0	No data	No data	No data
Ethanol	1.6	Precipitated	Solution	Solution
Ethyl methyl carbonate	Solution	Solution	Solution	Solution
Toluene	3.6	No data	No data	No data
Cyclohexane	Solution	No data	No data	No data

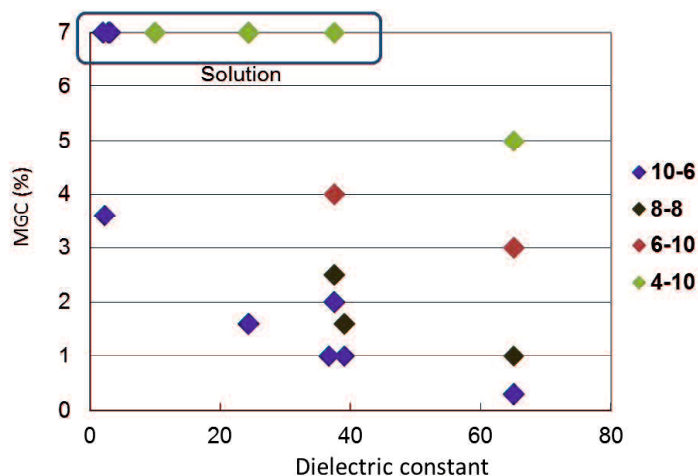


Figure 3-2. Relationship of MGC with dielectric constant of solvents.

図 3-3 は、所定量のゲル化剤を添加したときのプロピレンカーボネート中の溶解ゲル化剤の濃度を示す。 ^{19}F NMR を用いてそれら进行评估した。全てのサンプルは $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ではゲル状態であったが、溶解しているゲル化剤の濃度はゲル化剤によって異なった。溶解せずに固体様の挙動を示すゲル化剤がゲルのネットワークを形成するのに寄与すると考えるので、ゲル化剤の溶解量が少ないほどゲル化能が高いと判断できる。化合物 **2 (10-6)** の大部分は溶媒に溶解しておらず、高いゲル化能と高い安定性を示す結果を支持している。そしてゲル化剤の添加量を増やしても溶解量が増えることはなかった。なお、すべてのサンプルは $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ではゾル状態になるが、この温度でもすべてのゲル化剤が溶媒に溶解しているものではなく、多くは固体様として存在していた。そのため、ゾル状態になるのはゲル化剤が溶解することによるものではないことがわかった。溶解ゲル化剤の量はゾル状でもサンプルによって異なっており、特に化合物 **2 (10-6)** は高温にしてもほとんどが溶解していない。

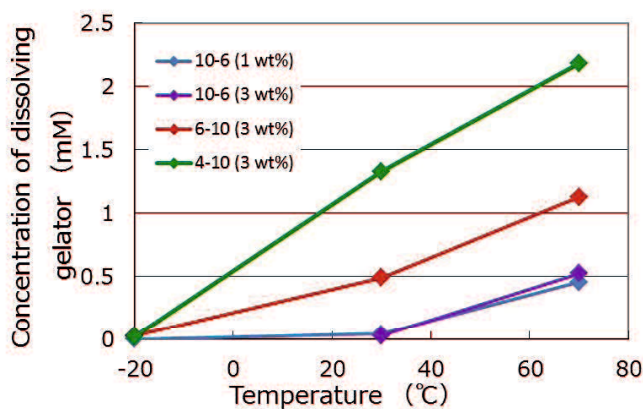


Figure 3-3. Concentrations of dissolving gelator in propylene carbonate.

3-3-2 ゲルの形態

形成したゲルについて、ゲル化剤が形成している超分子構造を理解するため、その形態観察を試みた。図 3-4 にキセロゲルの繊維状構造を観察した走査型電子顕微鏡 (SEM) 像を示す。これらのゲルはプロピレンカーボネートに化合物 **2 (10-6)** または化合物 **2 (6-10)** を添加して形成したゲルを凍結乾燥して調製したものである。溶媒を含むゲルとキセロゲルとが全く同じ構造であることの確認はできていないが、キセロゲルは短時間で溶媒を除去して調製したので、溶媒を含むゲルと類似の構造を維持しているものと推定している。

ここで、化合物 **2 (10-6)** に基づくゲルは薄く均一な繊維状構造体が成長していたが、化合物 **2 (6-10)** に基づくゲルが形成する構造は太さおよび長さが不均一な繊維状や棒状の構造であった。この差がゲル化能の相違の理由であると考えられる。均一な繊維状構造を形成するものほどゲル化能が高いと言える。また、両サンプルとも螺旋構造と筒状構造が見られた。この構造はペルフルオロ化合物がフッ素元素間の立体障害によって自発的に螺旋を巻く性質があることと関係するのかもしれないがその詳細機構はわかっていない。なお、分子構造と螺旋の方向、ゲル化能との関係なども未確認であり、今後の課題である。

図 3-5 は、プロピレンカーボネートに対する種々の量の化合物 **2 (10-6)** を添加して形成したキセロゲルの SEM 画像である。ゲル化剤を 0.15 % 添加して作製したサンプルはゾル状態であるが、これは不定型な構造が多く、一部分に繊維状構造が形成されていた。この不定型な形態構造の一部がプロピレンカーボネートに溶解し、ゲル化に寄与していない成分であると考えている。そして、形成している繊維状構造が少ないため、ゲル化せずにゾル状であった。一方、ゲル化剤を 1 % 添加したサンプルと 3 % 添加したサンプルでは不定型な構造が少なく、繊維状構造がネットワークを形成できていると考えている。また、繊維状構造の形態はゲル化剤の添加濃度に依存せずに同様の構造であるように見えた。

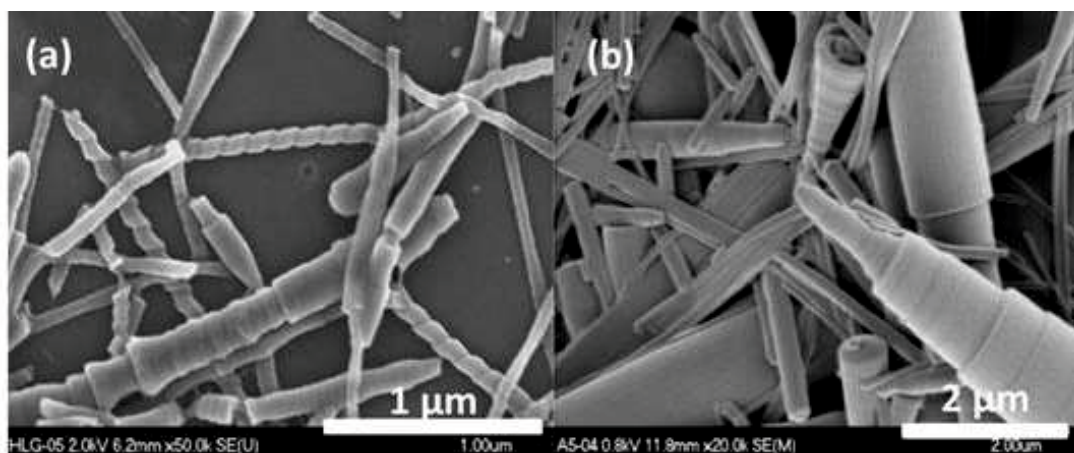


Figure 3-4. SEM images of xerogels. (a): 1 wt% Compound **2 (10-6)**,
(b): 3 wt% Compound **3 (6-6)**.

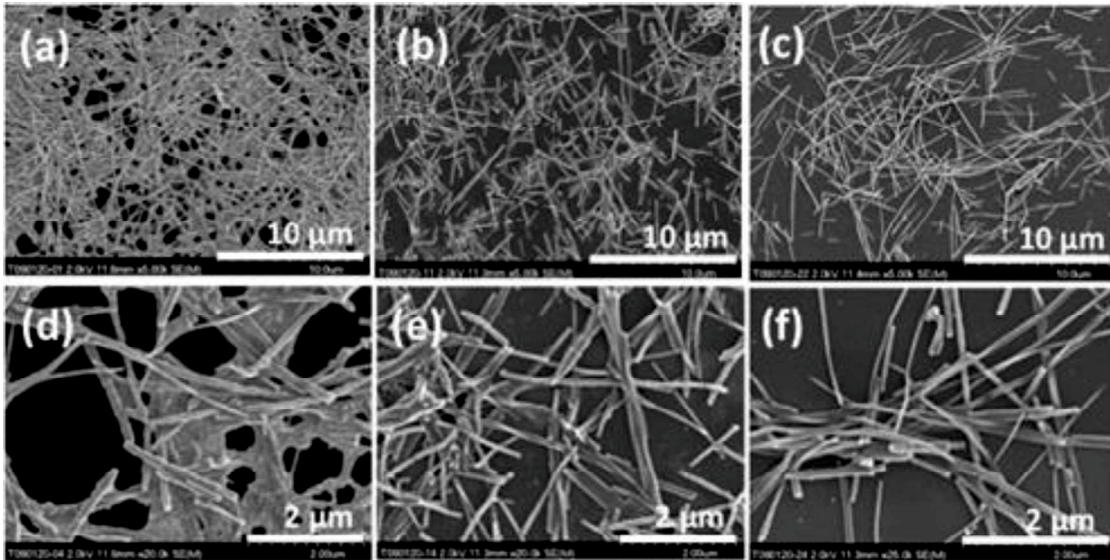


Figure 3-5. SEM images of xerogels by Compound **2 (10-6)**; (a), (d): 0.15 wt%,
(b), (e): 1 wt%, (c), (f): 3 wt%; (d), (e), (f): Magnifications of (a), (b), (c).

3-3-3 ゲルのレオロジー解析

ゲルの動的挙動を評価するために、化合物 **2 (10-6)** をプロピレンカーボネートに添加して形成したゲルのレオロジー解析を行った。図 3-6 に 25 °Cにおける貯蔵弾性率 (G') と損失弾性率 (G'') の周波数依存性を示す。測定範囲はプラトー領域であり、 G' は G'' よりも常に高い値を示していた。このことは化合物 **2 (10-6)** が棒状であることを示唆している。

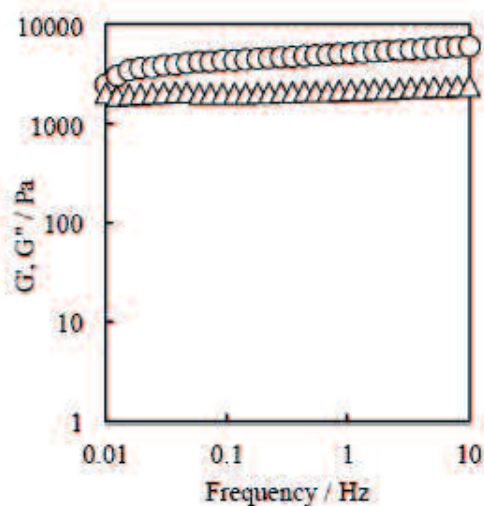


Figure 3-6. Frequency dependence of the storage modulus;
○: Storage modulus, △: Loss modulus.

3-3-4 ゲル化剤の配向

化合物 **2 (10-6)** に基づく繊維状構造で、どのようにゲル化剤分子が配列しているのかを確認するためにキセロゲルの XPS 測定で相対元素濃度を測定した。そして溶媒と混合していないゲル化剤の「粉」と比較した。まず、ペルフルオロアルキル基が表面に析出している場合、アルキル基が表面に析出している場合、ランダムな場合（繊維の径方向に分子が配列）の理論元素濃度を計算し（表 3-3）、その後実測をした（表 3-4）。比較サンプルである「粉」の測定結果は、ランダム状態の計算結果とアルキル基が表面に析出し分子が交互に配列している結果との中間の結果を示した。ゲル化剤の粉はゲルを形成していないため、配向はしていないはずであるが、完全にランダムではなかったのはゲル化剤合成後の精製条件の影響を受けているものと考えられる。精製（再結晶）時にアルキル基が表面に出やすい結晶成長をしたのであろう。一方、キセロゲルの表面はランダム配列と比べて F の濃度が高く、ペルフルオロアルキル基が表面に析出している場合と計算結果がよく一致した。従って、このゲルは繊維構造の表面にペルフルオロアルキル基が多く存在するように配向した会合になっていることがわかった。また、分子鎖の配向による計算結果差は少なかつたために確証は持てないものの、分子が交互方向に配列しているよりは、同一方向に配列しているものが多いと考えている。なお、XPS は表面分析であるため、繊維構造内部まで同じような配列が維持されているかの確認はできていない。他の測定を併用すると詳細がわかると思われる。

Table 3-3. Simulation results of relative atomic concentration of gelator surfaces (Compound **2 (10-6)**).

配向状態	Relative atomic concentration (atomic%)					[F]/[S]
	[C]		[F]	[O]	[S]	
	CF	SO ₂ +HC				
CF鎖が最表面, 分子が同一方向に配向 (CF-SO ₂ -CH/CF-SO ₂ -CH/CF-SO ₂ -CH)	23	18	52.9	4.6	1.6	33.4
CF鎖が最表面, 分子が交互方向に配向 (CF-SO ₂ -CH/CH-SO ₂ -CF/CF-SO ₂ -CH)	21.4	22.1	50.8	4.2	1.5	34.7
CH鎖が最表面, 分子が同一方向に配向 (CH-SO ₂ -CF/CH-SO ₂ -CF/CH-SO ₂ -CF)	17.4	36.3	36	8.2	2.1	17.5
CH鎖が最表面, 分子が交互方向に配向 (CH-SO ₂ -CF/CF-SO ₂ -CH/CH-SO ₂ -CF)	19.4	30.5	41.9	6.4	1.7	24
配向なし	20.4	28.6	42.9	6.1	2	21

CF: C₁₀F₂₁⁻, SO₂: -C₂H₄SO₂⁻, CH: -ph-OC₆H₁₃

Table 3-4. XPS analysis of relative atomic concentration of gelator surfaces.

	Relative atomic concentration (atomic%)					[F]/[S]
	[C]		[F]	[O]	[S]	
	CF	CHOS				
Xerogel	42.8		51.2	4.4	1.6	32.4
	23.3	19.5				
Powder of gelator	47.8		44.8	5.7	1.8	24.6
	20.7	27.1				

この結果で、同一分子であっても結晶を形成する場合とゲル化する場合では構造体の表面に現れる官能基や分子の配向の仕方が異なっていたことが示された。それぞれの場合での安定な表面状態が異なっていることを示している。なお、この表面官能基の差は「ゲル」と「結晶」の形態の差によるものなのか、ゲルや結晶を形成する際に用いた溶媒との親和性による差によるものなのかはわかっていない。溶媒種を変えてゲルや結晶を形成したときにどうなるかの確認をすることで結論したい。

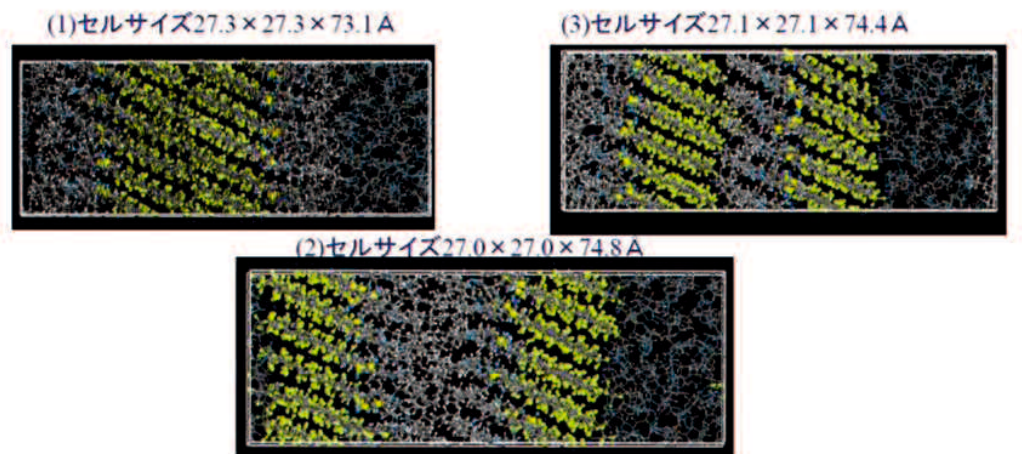
なお、XPSで測定したサンプルはキセロゲルであるため、含溶媒ゲルでも上記構造をとることの妥当性を判断するため、分子動力学シミュレーションにて構造安定性の計算をした。具体的には、化合物 **2 (10-6)** が二分子層を形成してプロピレンカーボネート中で存在するときのトータルエネルギーから安定構造を求めた。化合物 **2 (10-6)** は $5 \times 5 \times 2$ 分子層で配列し、プロピレンカーボネートは 100 分子として求めた。

図 3-7 に計算した分子の配向と計算結果のスナップショットを示す。ペルフルオロアルキル基がプロピレンカーボネートに接している構造、アルキル基がプロピレンカーボネートに接している構造に対し、化合物 **2 (10-6)** 分子が同一方向に配列する構造と交互に配列する構造を初期状態として、その構造の安定性を計算したところ、いずれも安定に存在できることがわかった。なお、エネルギーの値は(1), (2), (3)の順に安定であるように見えるが、これは前提条件を変えると結果が変わる程度の差であった。このことから、XPSで得られた、「繊維状構造体の表面にはペルフルオロアルキル基が表面に析出している」形態の確からしさを示した。

Molecular arrangement (A)

- (1) CH鎖-芳香環-CF鎖 CF鎖-芳香環-CH鎖 PC
- (2) CF鎖-芳香環-CH鎖 CH鎖-芳香環-CF鎖 PC
- (3) CH鎖-芳香環-CF鎖 CH鎖-芳香環-CF鎖 PC

Snapshot (B)



Energy level (C)

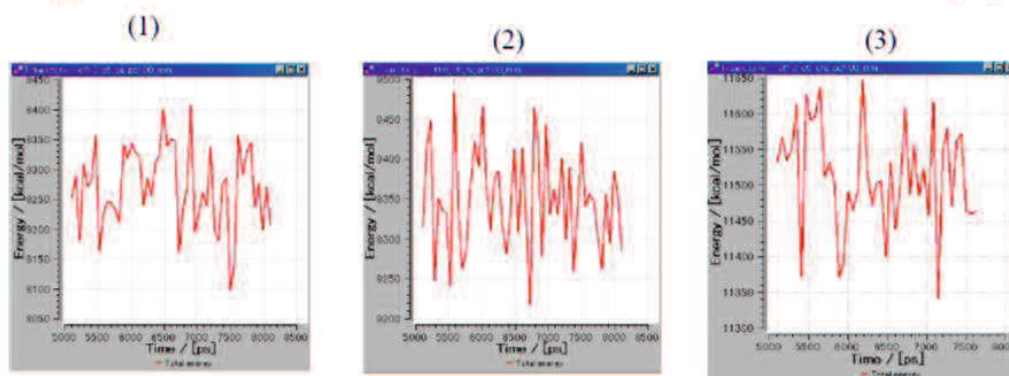


Figure 3-7. MD Simulations of Compound **2 (10-6)** arrangement,
(A): Molecular arrangement of initial states,
(B): Snapshots after simulation, (C): Energy changings in simulation.

なお、化合物 **2 (10-6)** の孤立分子はスルホン部位で屈曲した構造をとり、分子長は約 2.6 nm であることもあわせて計算で求めた。

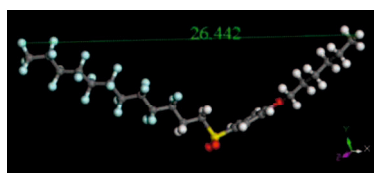


Figure 3-8. Stable structure of isolated molecule by quantum-chemistry calculation.

そして、化合物 **2 (6-6)** でも同様に計算すると、どの並びでもシミュレーション時間内に層構造が崩れてしまい、安定に存在できないことがわかった (図 3-9)。このことは化合物 **2 (6-6)** がゲル化能を示さなかったことと一致し、MD 法でのシミュレーションがゲル化能の考察に有効であることの裏付けとなった。

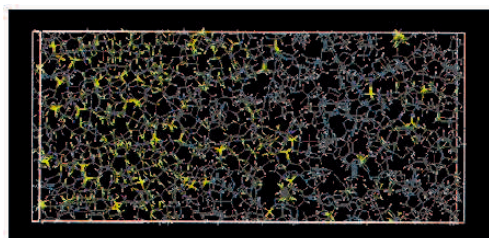


Figure 3-9. Snapshot of Compound **2 (6-6)** arrangement after simulation.

なお、含フッ素ゲル化剤を含む溶液を塗工して乾燥すると超撥水表面が得られるという報告がある⁴⁾。この超撥水表面はフッ素鎖に基づくものであると考察できることから、含フッ素ゲル化剤に基づくキセロゲルの表面は一般的にフッ素部位が優先的に現れる、と行うことができると考える。そしてその結果に本章の結果は矛盾しない。また、本ゲル化剤に基づくキセロゲルも超撥水表面の形成に使用することができるであろう。超撥水表面の形成はアプリケーションの一つになるかもしれない。

3-4 まとめ

本章では新規な、ペルフルオロ基を有するゲル化剤を提案し、合成、評価を行い、これらのゲル化剤が、様々な有機溶媒で高いゲル化能と安定性を示すことを見出した。また、これらのゲル化剤は分子構造が簡易であるため、合成が簡単であることも有意である。

本章のゲル化剤はペルフルオロアルキル基、アルキル基共に長く、直線性の高い分子ほど高いゲル化能を示すことがわかった。また、形成したゲルは径が 100 nm～数 100 nm の繊維状構造の会合体であり、最表面にペルフルオロアルキル基が析出している構造であった。

また、これらのゲル化剤は活性水素や反応性官能基を持たず、化学的・電気化学的安定性に不安が少ないものであるため、電気化学デバイスへの応用でも期待ができると考える。そこで、実際にそれを検討することが次の課題である。

なお、最もゲル化能が高かったのは化合物 **2 (10-6)** であり、ペルフルオロアルキル基の炭素数は 10 である。炭素数 8 以上のペルフルオロ化合物は PFOA や PFOS の規制対照物質に近い性能を示したり、それらの原料物質になったりする恐れがあるため、現在では流通がかなり少ない。本章のゲル化剤の合成原料も現在では入手が限られている。そのため、ペルフルオロアルキル基の炭素数を減らしても、本章のゲル化剤と同程度のゲル化能を示すゲル化剤を設計することも次の課題である。そのためにはゲル化の機構に関する考察を深めることも必要である。

References

- 1) M. George, S. L. Snyder, P. Terech, C. J. Glinka, R. G. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 10275-10283 (2003). T. Yajima, E. Tabuchi, E. Nogami, A. Yamagishi, H. Sato, *RSC Adv.*, 5, 80542-80547 (2015). B. Cao, Y. Kaneshige, Y. Matsue, Y. Morita, H. Okamoto, *New J. Chem.*, 40, 4884-4887 (2016). B. Cao, S. Hayashida, Y. Morita, H. Okamoto, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 632, 49-56 (2016).
- 2) T. Yoshida, T. Hirakawa, T. Nakamura, Y. Yamada, H. Tatsuno, M. Hirai, Y. Morita, H. Okamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 88, 1447-1452 (2015).
- 3) P. Curcio, F. Allix, G. Pickaert, B. J.-Gregoire, *Chem. Eur. J.*, 17, 13603-13612 (2011). Y. Lan, M. G. Corradini, X. Liu, T. E. May, F. Borondics, R. G. Weiss, M. A. Rogers, *Langmuir*, 30, 14128-14142 (2014). Y. Lan, M. G. Corradini, R. G. Weiss, S. R. Raghavan, M. A. Rogers, *Chem. Soc. Rev.*, 44, 6035-6058 (2015).
- 4) M. Yamanaka, K. Sada, M. Miyata, K. Hanabusa, K. Nakano, *Chem. Commun.*, 21, 2248-2250 (2006). A. Raghavanpillai, S. Reinartz, K. W. Hutchenson, *J. Fluorine Chem.*, 130, 410-417 (2009). A. Raghavanpillai, V. Franco, *Chem. Mater.*, 18, 2974-2981 (2006).

第四章 ペルフルオロアルキル部位およびスルホニルフェニル部位を有する新規低分子ゲル化剤を用いた非水電解質およびリチウムイオン電池

4-1 緒言

前章で、ペルフルオロアルキル基を有する新規なゲル化剤を提案し、それは高いゲル化能を有すると共に熱的安定性に優れることを示した。また、そのゲル化剤は水素結合やイオン性の官能基などの反応性が高い構造を有していないため、化学的・電気化学的な安定性も優れると期待できる。フッ素化合物は電気化学デバイスと親和性が高いことも諸言で述べたとおりである¹⁾。

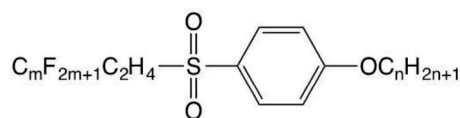
近年、リチウムイオン電池は高容量化が進んでおり、安全性への要請は高まっている²⁾。安全性を向上させるひとつの手法として、電解液のゲル化、固体化がある³⁾。そこで本章では、前章で検討したゲル化剤をリチウムイオン電池電解液のゲル化剤として適用する検討を行い、電池特性と安全性について考察した。

4-2 実験

4-2-1 合成・調製

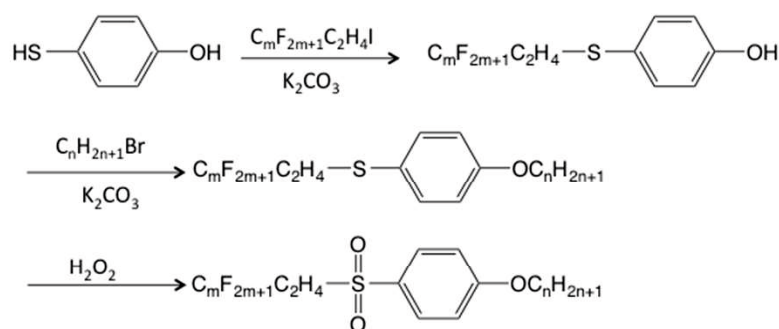
本章では図 4-1 に示すゲル化剤を用いた。このゲル化剤は前章で合成したものである。そして、前章同様に、ペルフルオロアルキル基の炭素数を m 、アルキル基の炭素数を n として m - n と呼ぶ。本章では高いゲル化能を示す化合物 **2 (10-6)** を主に用いた。ゲル化剤の合成はスキーム 4-1 に従い、前章と同じように合成した。

環状カーボネートと鎖状カーボネートの混合溶媒に LiPF_6 を溶解した電解液を対照電解液とした。ゲル化剤と対照電解液とを混合し、加熱してゲル化剤を溶解した後、冷却することでゲル電解質を調製した。電解液溶媒と電解質は全てキシダ化学の電池グレードの製品を用いた。



Compounds **2 (m-n)**

Figure 4-1. Chemical structure of low-molecular-mass gelator in this chapter.



Scheme 4-1. Synthetic scheme of Compounds **2** (**m·n**) gelator.

4-2-2 測定・評価法

○ゲル化能の評価

様々な組成の対照電解液を調製し、調製した電解液に対して、所定量のゲル化剤を混合し、加熱溶解した。その後、室温に降温してゲルを調製した。ゲル化能の評価は前章と同様の方法で実施した。

○電解液の性能

電解質のイオン伝導性評価は、磁場勾配 NMR により、 ^7Li とアニオン分子に基づく ^{19}F の拡散係数を測定することで行った。また、 ^1H の拡散係数およびゲル化剤分子に基づく ^{19}F の拡散係数も評価した。磁場勾配 NMR の測定は JEOL 製の ECA400 (400 MHz) と磁場勾配パルスが 13 T/m の GR プローブを用いた。 ^7Li とアニオン分子に基づく ^{19}F の拡散係数は大きな値を示すほどイオン伝導性が高いと推測できる。

なお、イオン伝導性は AC インピーダンス法で求めることが多いが NMR を用いても測定できる⁴⁾。ただし、AC インピーダンス法では、電気化学的に不活性な成分は検出せず、理想的な拡散挙動を検出するわけではないため、全ての成分を検出する NMR 法とは誤差が生じる。一般的には、塩の解離の割合を α とすると、拡散係数 D は $D_{\text{NMR}} \doteq D_{\text{AC}} \times \alpha$ の式が成り立つ。1 M 程度のリチウム塩を溶解した電解液では乖離度が 0.1~0.6 程度になることが多い⁵⁾。

また、AC インピーダンスでイオン伝導性を評価する場合には、電極の選択も重要である。電極との“相性”で結果は異なることがある。しかも、本検討では、ゲル化剤と電極との相性も勘案しなければならず、因子が多くなってしまう。そのため、本検討では電極に依らない結果を得るために NMR 法を選択した。

なお、高分子ゲル電解質のイオン伝導性の指標として拡散係数を使用している例もあり⁶⁾、磁場勾配 NMR による拡散係数の測定はイオン伝導性の評価として有用な方法のひとつであると考ええる。

○電解液の安全性

電解液の安全性は電解液を支持体に含浸させ加圧したときの保液性と電解液の燃焼試験で評価した。

保液性は、支持体としてポリプロピレン製の不織布（ $5\text{ cm}^2 \times 0.012\text{ cm}$ ，空孔率 73 %）を用い、それに電解液を含浸させ、 4 kgf/cm^2 まで加圧した時の不織布の重量変化によって求めた。円筒型のリチウムイオン電池の標準使用環境でかかる上限圧力が 4 kgf/cm^2 程度であることが多いことを参考に、本検討でも 4 kgf/cm^2 まで加圧した。不織布を用いたのは、一般の微多孔膜セパレータよりも空隙が多いことで、実験結果差をわかりやすくするためである。

加圧は油圧ポンプで行った。加圧後に周囲に染みだした電解液を拭き取り、重量測定を行った。加圧法は図 4-2 の通りである。

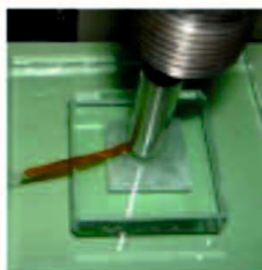


Figure 4-2. Pressurization method of electrolyte retention.

燃焼試験は 1 mL の電解液を含浸させたガラス濾紙（ $13\text{ mm} \times 125\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ ）を用いて図 4-3 のように行った。サンプルの大きさは、高分子材料の燃焼試験の基準である「UL 水平試験」を参考にした。濾紙の一端を治具で固定し、逆端に炎を近づけ、炎が濾紙の全体に広がるまでに要する時間を測定した。装置は東洋精機製作所の MCM-2 を用いた。炎が広がるまでの時間が長いほど延焼遅延となり、安全性が高いと判断する。

なお、炎をサンプルに近づけてもサンプルが着火しない場合、そのサンプルは「不燃」であると言い、炎が濾紙の全体に広がらずに途中で消える場合、そのサンプルは「自己消火性」を有すると言う。

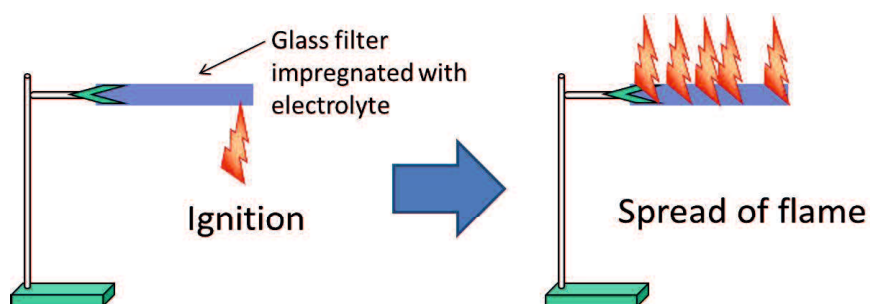


Figure 4-3. Flame test method.

○電池作製

電池試験には定格容量が 6 mAh のコインセルと定格容量が 45 mAh の単層パウチセル、定格容量が 720 mAh の積層パウチセルを用いた。コインセルは 2 cm^2 の円盤状の正極と負

極の間にポリエチレン製のセパレータを挟んだ構造のものを用いた。単層パウチセルは 5.0 cm×3.0 cm の正極と 5.2 cm×3.2 cm の負極の間にポリエチレン製セパレータを挟む構造で作成した。積層パウチセルは両面塗工の電極を用いた。8 枚の正極（それぞれ 5.0 cm×2.8 cm）と 9 枚の負極（それぞれ 5.2 cm×3.0 cm）を間にポリエチレン製のセパレータを挟みながら交互に積層した。正極板は正極活物質のコバルト酸リチウムと PVdF バインダーと導電性のアセチレンブラックとの混合物をアルミニウム集電体に塗工して作成した。負極板は負極活物質の人造黒鉛と PVdF バインダーとアセチレンブラックとの混合物を集電体である銅箔に塗工して作成した。両電極とも塗工後は十分に乾燥させ、その後所定の厚みと電極密度になるようにプレスして完成させた。ポリエチレン製セパレータは旭化成のハイポア ND420 を用いた。電極 - セパレータ積層体に対し、電極とセパレータの空孔を満たすように電解液を注液し、セルをシールすることで試験用電池を完成させた。

○充放電試験

充放電試験はアスカ電子の充放電機 (ACD-01) を双葉化学の恒温槽 (PLM-63S) に接続して行った。電解液を注液し、封止した後の電池は 25 °C でコンディショニングを行った。パウチセルではコンディショニング後に一度電池を開封し、発生したガスを除去した後に再封止して電池の完成とした。コンディショニングでは 0.2 C の CC-CV 充電を 4.2 V まで行い（総充電時間：8 時間）、10 分間の休止の後に 2.75 V まで 0.2 C の CC 放電を行った。このときの充放電容量を初充放電容量とした。コンディショニングが終了した電池で様々な試験を行った。

最初に、単層パウチセルと積層パウチセルを用いて AC インピーダンス法による内部抵抗測定を実施した。測定周波数は 20000-0.1 Hz であり、振幅は 10 mV である。続いて、コインセルと単層パウチセルを用いて 25 °C のレート試験を行った。コインセルでのレート試験は 1 C の CC-CV 条件で 4.2 V まで充電し、10 分間の休止の後に様々なレートの CC 条件 (0.33 C, 0.5 C, 1 C, 2 C, 3 C) で 3.0 V まで放電することで行った。パウチセルでのレート試験は 0.2 C の CC-CV 条件で 4.2 V まで充電を行い、10 分間の休止の後に様々なレート (0.2 C, 0.5 C, 1 C, 2 C, 3 C) の CC 条件で 2.75 V まで放電することで行った。各放電の後は 0.2 C で追加の放電を行い、完全に放電をしたことを確認したのちに次の充電を行った。レート試験の後は単層パウチセルで AC インピーダンス測定を行い、初期からの抵抗上昇分を評価した。低温レート試験はコインセルを用いて行った。充電は 25 °C の 1 C で行い、放電は様々なレート (0.33 C, 0.5 C, 1 C) と温度 (-20 °C, -10 °C, 0 °C) で行った。その後、25 °C と 60 °C の充電サイクル試験をコインセルで行った。4.2 V までの CC-CV 充電と 3.0 V までの CC 放電を充放電共に 1 C で繰り返した。

○電池安全性

セルの安全性試験として過充電試験を実施した。単層パウチセルでは過充電時に負極表面に析出する Li デンドライト形状を観察し、積層パウチセルでは過充電時の発火挙動を試験した。Li デンドライトの形態は、コンディショニング後のセルを 1 C の CC 条件で 4.5 V

まで充電し、ドライ環境下でセルを解体し、負極表面と断面を光学顕微鏡で観察した。発火挙動の試験では満充電後の積層パウチセルを 2.5 C と 3 C の CC-CV 条件でさらに充電することで実施した。セルが発火したり、爆発したり、充電が停止したりするなどの異常な状態になったところで試験は終了した。過充電時の電圧、電流、温度、セルの厚みをモニターした。

なお、45 mAh のセルでは過充電状態にしても発火せず、720 mAh のセルは過充電状態では発火することを対照電解液で事前に確認してからゲル電解質の評価を進めた。

4-3 結果と考察

4-3-1 電解液に対するゲル化能

化合物 **2 (10-6)** をゲル化剤として用いたときの様々な電解液組成での最低ゲル化濃度 (MGC) を表 4-1 に示す。本ゲル化剤は高極性な溶媒を多く含む電解液で高いゲル化能を示し、それは前章と同様の傾向であった。エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの体積比 1:2 の混合溶媒に LiPF_6 を 1M 溶解した液は標準的な電解液組成であるので、これを対照電解液として以降の評価に用いることとした。この電解液に対する MGC は 0.5 % であった。

また、添加するゲル化剤の濃度が高いほど、ゲル-ゾル相転移温度も高くなることは低分子ゲル化剤によるゲルの特徴である。そのため、ゲル化剤の濃度を変化させることにより、所望の相転移温度を有するゲルを得ることができる。リチウムイオン電池は 50 °C 以上の高温に置かれることもあるので、相転移温度は 60 °C 以上にする必要がある。一方、相転移温度が非常に高い場合は、取り扱い性が悪いものとなる。従って、相転移温度は電解液溶媒成分の沸点以下である、約 100 °C 未満に設定することが好ましい。そこで化合物 **2 (10-6)** を用いて、添加量に基づく相転移温度を評価した。



Figure 4-4. Gel electrolyte used in this chapter (1M- LiPF_6 , EC/EMC =1/2).

Table 4-1. MGCs of Compound **2 (10-6)** for various electrolytes.

	MGC (wt%)
1M-LiPF ₆ EC/EMC=1/2 (v/v)	0.5
1M-LiPF ₆ EC/EMC=3/7 (v/v)	0.7
1.5M-LiBF ₄ EC/EMC/ γ BL=1/1/2 (v/v/v)	1.5
1.5M-LiBETI EC/EMC/ γ BL=1/1/2 (v/v/v)	1.5
1M-LiPF ₆ PC	0.5
1M-LiPF ₆ EMC	Dissolution

EC: Ethylene carbonate, EMC: Ethyl methyl carbonate, BL: γ -Butyrolactone, PC: Propylene carbonate.

Table 4-2. Phase transition temperatures of Compound **2 (10-6)**.

Concentration of Compound 2 (10-6) (wt%)	0.3	1.0	3.0	5.0
Sol-gel transition temperature (°C)	65.3	67.5	69.4	72.8

4-3-2 電解液の性能評価

表 4-3 に磁場勾配 NMR で測定した各種温度における電解質成分の拡散係数を示す。⁷Li の拡散係数が Li イオンの伝導性、¹⁹F が対アニオンのイオン伝導性を反映する。ゲル化剤の添加量が 0% である対照電解液と、ゲル化剤を 1 wt% 含むゲル電解質での ⁷Li と ¹⁹F の拡散係数は、広い温度範囲で同程度であった。しかし、ゲル化剤を 3 wt% 添加したゲル電解質ではわずかにそれらの拡散性が低下した。ゲル電解質は、-20 °C と 30 °C ではゲル状態であり、70 °C でゾル状態である。ゲル化しているにも関わらず、対照電解液とゲル電解質が類似のイオン伝導性を示すことは特徴である。それは、ゲル化剤の添加量が、電解質のイオンの移動を阻害しないほどに少ないものであったためであると考えられる。なお、ゾル状ほど、対照電解液とゲル電解質での性状が類似するため、ゲル化剤の添加量によらず、拡散係数がより近い値になると考えていたが、結果は逆であった。これは、高温になって電解液とゲル化剤が一樣になっていることで、液粘度が上昇の影響が大きくなったと考えている。

これに基づき、図 4-5 の通りにアレニウスプロットを求めるとほぼ直線性を示し、イオンの移動をゲル化剤が阻害しないことを裏付けた。

一般的に、高分子のゲル化剤を用いた高分子ゲル電解質では、低分子ゲル化剤を用いたゲル電解質よりも多くのゲル化剤を電解液中に添加する必要があるため、対照電解液と同程

度のイオン伝導性を示すことは困難となる。さらに、高分子はガラス転移温度 (T_g) を有し、 T_g 以下の低温域でのイオンの移動をより阻害する傾向がある。そのため、広い温度範囲で拡散係数が低下しないという挙動は、低分子ゲル化剤に基づくゲル電解質が有する大きな利点であると言える。また、 ^1H の拡散係数から溶媒の拡散性も求めたが、溶媒の移動もゲル化によって特段阻害されてはいないことがわかった。

この結果は低分子ゲル化剤を用いたゲル電解質に特異的であることを確認するため高分子ゲル電解質との比較を行った。高分子ゲル電解質のゲル化剤として、電池用グレードとして市販の PVdF-HFP を用いてゲル電解質を調製した。ゲル化剤の添加量は対照電解液に対する MGC である、15 wt%とした。この電解液での拡散係数を同じ方法で求めた。結果を表 4-4 に示す。この時、高分子ゲル化剤に基づくゲル電解質ではイオンの拡散性が、明らかに対照電解液及び化合物 **2 (10-6)** に基づくゲル電解質と比較して低下しており、低分子ゲル化剤に基づくゲル電解質のような結果にはならなかった。従って、本系のゲル電解質の優位性を示すことができた。特に高温域で差が大きかった。低温域では高分子のゲル化剤も低分子のゲル化剤も固体様の構造体を形成し、その構造間を電解液成分は拡散できる。そのため、両ゲル電解質での拡散係数差は、単純にゲル化剤の添加量の違いであると考ええる。一方高温域では、ゲル化剤も熔融したり溶解したりして液体と一様になるが、この時に高分子のゲル化剤と低分子ゲル化剤とでは、添加量の違いのみではなく、分子量に基づく増粘効果の差も見られる。従って、両ゲル電解質の拡散係数差が高温域でより大きくなっているものと考ええる。電池の実用性能としては低温領域に着目しがちであるが、電解質の基本性能としては高温領域にも着目すべきであることがわかった。

Table 4-3. Diffusion coefficients of each electrolyte component.

Temperature	Concentration of Compound 2 (10-6)	Nuclear species				
		^7Li (Li^+)	^{19}F (PF_6^-)	^{19}F (Gelator)	^1H (EC)	^1H (EMC)
-20°C	0	4.83E-11	7.57E-11	—	1.04E-10	1.30E-10
	1	4.16E-11	6.10E-11	3.99E-11	8.91E-11	1.12E-10
30°C	0	1.98E-10	3.12E-10	—	4.38E-10	4.99E-10
	0.2	1.78E-10	3.08E-10	1.69E-10	4.19E-10	4.83E-10
	1	1.79E-10	3.02E-10	1.39E-10	4.04E-10	4.93E-10
	3	1.73E-10	2.71E-10	1.09E-10	3.54E-10	4.13E-10
70°C	0	7.89E-10	9.77E-10	—	1.25E-09	1.60E-09
	0.2	1.02E-09	1.23E-09	8.07E-10	1.51E-09	1.60E-09
	1	5.77E-10	7.81E-10	5.22E-10	1.14E-09	1.27E-09
	3	3.61E-10	5.59E-10	2.91E-10	7.54E-10	8.67E-10

Table 4-4. Diffusion coefficients of polymer gel electrolyte components.

Electrolyte	Temperature	Nuclear species				
		$^7\text{Li} (\text{Li}^+)$	$^{19}\text{F} (\text{PF}_6^-)$	$^1\text{H} (\text{EC})$	$^1\text{H}(\text{MEC})$	Li transport number
Control electrolyte	-20 °C	4.83E-11	7.57E-11	1.04E-10	1.3E-10	0.39
	30 °C	1.98E-10	3.12E-10	4.38E-10	4.99E-10	0.39
	70 °C	7.89E-10	9.77E-10	1.25E-09	1.6E-09	0.45
Polymer gel electrolyte	-20 °C	2.45E-11	4.65E-11	6.70E-11	8.09E-11	0.34
	30 °C	1.34E-10	2.06E-10	2.99E-10	3.48E-10	0.39
	70 °C	2.87E-10	3.83E-10	6.24E-10	7.20E-10	0.43

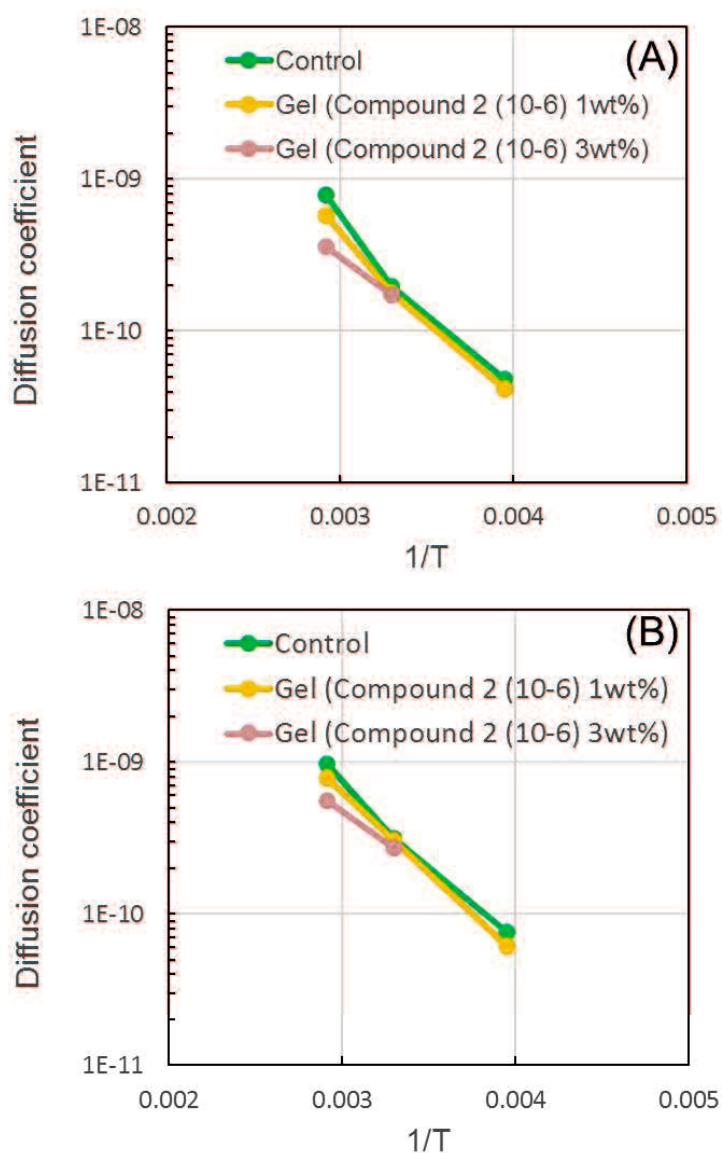


Figure 4-5. Arrhenius plots based on diffusion coefficient of electrolyte components.

(A): ^7Li (B): ^{19}F .

なお、一般的に有機電解液において、同じ電解液中では溶媒が常に最も速く拡散し、アニオン、リチウムの順番になることが知られている。即ち、各成分の拡散係数を D とすると、 $D_{\text{solvent}} > D_{\text{anion}} > D_{\text{Li}}$ の順になると言われており⁴⁾、今回の評価でもその通りになった。そして、リチウムよりもさらに低い値ながらゲル化剤も拡散していることがわかった。拡散係数は粘度の逆数に比例することから、溶解しているゲル化剤は溶媒やイオンよりも粘度が高いと推察できる。すなわち、よりイオン伝導性を高めるためには溶解しているゲル化剤が少ない方が有利である。

さて、拡散係数から溶媒和構造を推定することもできる⁷⁾。 D は以下の Stokes-Einstein の式で与えられる。

$$D = kT / c \pi \eta r_s$$

k : ボルツマン定数, η : 粘性率, r_s : 拡散半径

上式より、拡散係数は粘性率と拡散半径の積に反比例する。ここで、溶液中のリチウムイオンと溶媒は同じ粘性下にありながら異なる拡散係数を示し、 $D_{\text{solvent}} > D_{\text{Li}}$ の関係にある。また、同じ粘性下にあるならば、拡散半径が小さいほど拡散係数は大きくなる必要がある。すなわちとリチウムイオンの拡散半径は溶媒の拡散半径よりも大きく、それが溶媒和構造を示唆している。上式において η も含めて定数項としてまとめると

$$D_{\text{solvent}} / D_{\text{Li}} = r_{\text{Li}} / r_{\text{solvent}}$$

となる。そこで、本章の電解液（ゲル化剤 1 wt%）について各温度の D_{solvent} と D_{Li} の値を求めた。本系はエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートが体積比 1:2 の混合溶媒であり、拡散係数に対する両溶媒の寄与度は混合比であると、仮定した。結果、 -20°C では対照電解液とゲル電解質で同じ値を示し、 Li の溶媒和構造は全く同じであることが示唆された。一方、 30°C と 70°C ではゲル電解質では 1.1 倍程度の、わずかな違いが認められた。

高温ほど電解液とゲル化剤が一様に混合された状態になることから、電解液成分の拡散半径に対するゲル化剤の影響が大きくなると推察できるが、この結果はそれを支持するものであった。

Table 4-5. Diffusion diameters of solvent and Li.

Temperature	Concentration of Compound 2 (10-6)	$D_{\text{solvent}}/D_{\text{Li}}$
-20 °C	0 %	2.51
	1 %	2.51
30 °C	0 %	2.42
	1 %	2.59
70 °C	0 %	1.88
	1 %	2.13

4-3-3 電解液の安全性評価（燃焼試験）

ゲル化剤が溶媒を保持することでの燃焼抑制を期待して、燃焼試験を行った結果を表 4-6 に示す。これによると、ゲル電解質にすると燃焼遅延効果が見られ、また、形成する炎の大きさも小さくなっていた。そのため、ゲル電解質を用いることで電池異常時の安全性を向上させられる可能性がある。しかし、不燃にすることはできなかった。そこで、電解液の引火点をセタ密閉式の試験で測定すると、ゲル電解質も対照電解液も 26.5 °C で同じであった。ゲル化では引火点を変化させることはできず、そのことと不燃にはできなかったことと対応すると考える。すなわち、低分子ゲル化剤と電解液との相互作用は電解液の蒸気圧を変えるほど強固なものではないことがわかった。このことはゲル化によってイオン伝導性（拡散係数）が低下しない結果とも矛盾しないと言える。

続いて、難燃剤として汎用の⁸⁾、トリス (2,2,2-トリフルオロエチル) ホスファイト (TFEP) をゲル化剤と併用する検討を行うと、燃焼遅延効果が向上する結果が得られた。TFEP は電解液に対して 20 % 程度以上添加することで燃焼抑制効果として、自己消火性を示すことが知られているが、ゲル電解質に適用するとその半分の量で自己消火性を示した。なお、TFEP はそれから発生する F 含有のガスに基づく窒息効果が難燃化に寄与するが、ゲル化剤と TFEP との相互作用により、TFEP の放出速度を適性化できたとも推定できる。(TFEP は液体であり、化合物 2 (10-6) によってゲル化できる。) TFEP はカーボネート溶媒よりも抵抗が高く、イオン伝導性が低いため、電池特性の観点からは添加量が少ない方が好ましい。ゲル化剤と併用することで少ない TFEP 量で燃焼抑制効果を示すことには意味がある。

Table 4-6. Flame spread times of flame tests.

	Control electrolyte	Control electrolyte with flame retardant	Gel electrolyte	Gel electrolyte with flame retardant
Concentration of Compound2 (10-6) (wt%)	—	—	1.0	1.0
Concentration of TFEP (wt%)	—	10.0	—	10.0
Flame spread time (s)	17.4	20.3	40.3	Self-extinguish

4-3-4 電解液の安全性評価（保液性）

電解液保液性の結果を表 4-7 に示す。電解液保液性は加圧前後の不織布の重量変化から算出した。流動性が低いゲル電解質は対照電解液と比較して漏液しにくくなると仮定した。ゲル電解質を含有した不織布を加圧したところ、1 kgf/cm² 程度の低圧印加ではほとんど漏液が見られなかったが、それ以上に加圧すると徐々に漏液が見られた。一方、対照電解液では 1 kgf/cm² 未満の加圧から漏液が見られた。ここで、不織布は加圧によって空隙率が減少し、保液可能な電解液量が減少する。そこで、4 kgf/cm² で不織布を加圧したときの空隙を計算したものを表 4-8 に示す。そして、表 4-8 の値を用いて電解液の実質的な保液量を計算

した結果を表 4-9 に示した。これにより、対照電解液では漏液によって、液枯れが生じているのに対し、ゲル電解質は不織布のすべての空隙を満たしていることがわかった。これは電池の安全性および信頼性に寄与する。ゲル電解質で、保液率が 100 %を超えているのは不織布最表面のゲル状の電解液の拭き取りを十分に行うことが難しかったことによる。また漏液時は液体のみが絞り出されるのではなく、「ゲル状」で漏液した。従って、このゲル電解質は加圧によってもゲル化剤と電解液が分離することはなく、ゲル化剤と電解液との親和性は失われない。このように、ゲル状であれば、たとえ漏液しても、周辺環境への広がりが抑制できるため、漏液しても対照電解液より安全性が高いと考える。今回の試験では、漏液をわかりやすくするために不織布を用いたが、微孔を有するリチウムイオン電池セパレータでも同様の現象が期待できる。

Table 4-7. Electrolyte retention comparison between before and after application of pressure (4 kgf/cm²).

	Control electrolyte		Gel electrolyte (Compound 2 (6-6) 3wt%)	
	g	ml	g	ml
Impregnating electrolyte amount	0.0383	0.0460	0.0387	0.0464
Leakage electrolyte amount	0.0231	0.0277	0.0102	0.0122
Residual electrolyte amount	0.0152	0.0182	0.0285	0.0342
Electrolyte retention (%)	39.69		73.64	

Table 4-8. Property of non-woven fabric for electrolyte retention test.

	Before pressurization	After pressurization
Porosity (%)	73	59
Porosity retention (%)	100	80.8
Available impregnating electrolyte amount (g)	0.0264	0.0214
Available impregnating electrolyte amount (ml)	0.0318	0.0257

Table 4-9. Real electrolyte retention by pressurization after the revision based on the non-woven porosity.

	Control electrolyte		Gel electrolyte (Compound 2 (6-6) 3wt%)	
	g	ml	g	ml
Real amount of electrolyte retention	0.0152	0.0182	0.0285	0.0342
Real ratio of electrolyte retention by pressurization (%)	70.99		133.11	

4-3-5 リチウムイオン電池の評価

初充放電容量と充放電効率の結果を表 4-10 に示す。定格容量の異なるいずれのセルでも、所定の充放電ができており、また、対照電解液とゲル電解質ではほぼ差がない結果が得られた。そのため、これらのセルは各種電池評価に使用して問題ないと判断した。固体様の電解液を用いる場合には電極と電解液との界面の接着性が足りずに、抵抗が極端に増大したり、充放電容量が低下したりすることがあるが、このゲル電解質ではそれが問題になることはなく、スムーズに充放電ができる界面が形成できたとと言える。

続いて、コインセルと単層のパウチセルを用いてレート試験を行った。放電レートに従って放電容量が低下する挙動は対照電解液とゲル電解質とで同様であった。次にコインセルでの低温での放電レート試験を行った。この結果もゲル電解質と対照電解液ではほぼ同じであった。これらの結果は温度に寄らずイオン伝導性 (${}^7\text{Li}$ および ${}^{19}\text{F}$ の拡散係数) がゲル電解質と対照電解液ではほぼ同じであったことに対応する。固体様の電解液でありながら低温でも放電特性が低下しないのは低分子ゲル化剤を用いたときの特徴である。そして、AC インピーダンス法で測定した内部抵抗の結果を表 4-11 に示す。単層のパウチセルではバルク抵抗を示す 20000 Hz での抵抗値が 0.3 Ω で、これはゲル電解質と対照電解液ではほぼ同じであった。拡散を含む反応抵抗 (R_r , 0.1 Hz~20,000 Hz) については、高周波領域の円弧はゲル電解質と対照電解液ではほぼ同じであったが、低周波領域の円弧はゲル電解質でやや大きくなる傾向にあった。内部抵抗はいずれの電解液でもレート試験前後で大きく変化することはなかった。これらにより、ゲル化剤は単層のパウチセルでは大きな抵抗成分にはならないと考えた。一方、積層のパウチセルを用いた場合は拡散を含む反応抵抗がゲル電解質で高くなった。このことは電解液の、電極やセパレータへの含侵が不十分であったことに起因すると考えている。ただし、ゲル電解質でレート試験の結果が悪化することはないので、この抵抗増大は出力特性に影響を与えるほど大きなものではないと考えている。それでも、長期の信頼性の点を鑑み、ゲル電解質を十分に含侵させる注液条件を決定することは次の課題である。

Table 4-10. First charge-discharge properties.

	Control electrolyte			Gel electrolyte (Compound 2 (10-6) 3wt%)		
	Charging capacity (mAh)	Discharging capacity (mAh)	Coulombic efficiency (%)	Charging capacity (mAh)	Discharging capacity (mAh)	Coulombic efficiency (%)
Coin cell (6 mAh)	6.2	6.1	98.39	6.2	6.1	98.39
Single layered pouch cell (45 mAh)	49.24	48.45	98.39	47.20	46.57	98.68
Multi layered pouch cell (720 mAh)	729.04	721.25	98.93	726.40	713.55	98.23

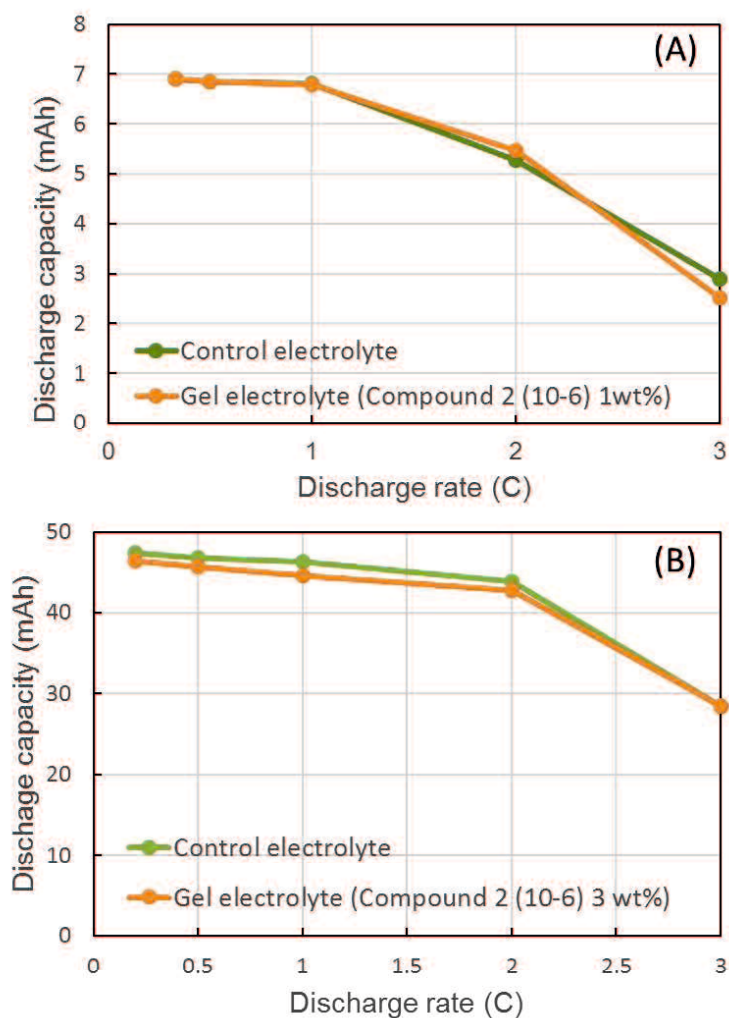


Figure 4-6. Discharge capacities at various discharge rates at 25 °C. Rated capacity (A): 6 mAh (Coin cell), (B): 45 mAh (Single layered pouch cell).

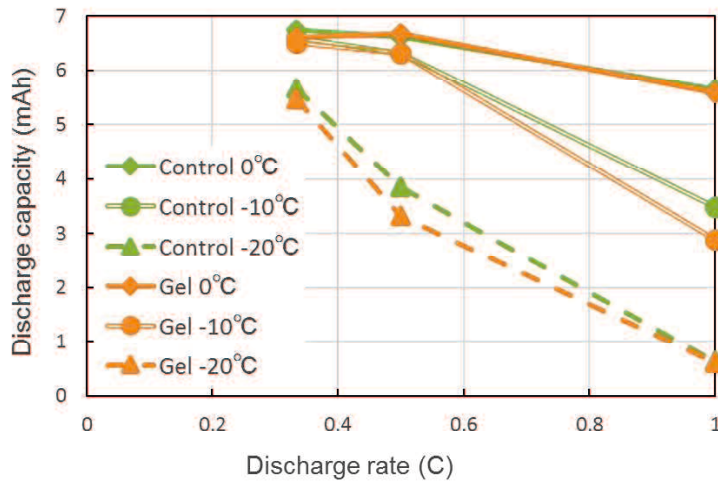


Figure 4-7. Discharge capacities at various discharge rates (low temperatures).

Table 4-11. AC impedance analysis before and after rate tests.

		Control electrolyte			Gel electrolyte (Compound 2 (10-6) 3wt%)		
		Single layered cell		Multi layered cell	Single layered cell		Multi layered cell
		Before rate test	After rate test		Before rate test	After rate test	
Internal resistance (Ω)	20000 Hz	0.2868	0.3380	0.0234	0.3694	0.3874	0.0866
	1000 Hz	0.3840	0.4225	0.0285	0.4868	0.5690	0.1161
	0.1 Hz	0.9252	1.0210	0.0653	1.6405	1.6059	0.2723
	Rr	0.6384	0.6831	0.0419	1.2711	1.2185	0.1858

次にコインセルを用いて 25 °C と 60 °C の充放電サイクル試験を行った。放電容量及び放電容量維持率はいずれの温度でも対照電解液とゲル電解質とで同程度であり、ゲル化による電池性能低下は見られなかった。これも添加しているゲル化剤が少ないためにリチウムイオン伝導性を妨げなかったことによると考えている。なお、微差ではあるものの、25 °C ではゲル化剤が少ないほど初期の放電容量が多いが、ゲル化剤が多いほど 100 サイクルの放電容量維持率は優れる結果であった。この結果はゲル化剤が電極界面に作用していることを示唆している。つまり、ゲル電解質では、ゲル化剤が電極へ作用する反応により、初期の放電容量が微減するが、その後はゲル化剤が電極へ作用することで電解液の反応や分解が抑えられるためにサイクル放電容量の低下が抑制できると判断できる。どちらの電極にどのように作用しているかを直接追跡することはできていないが、この充放電条件では正極での電解液分解はほとんど無視できるので、負極での電解液分解が抑制できていたと考えている。また、 $T_{gel-sol}$ に近い温度である 60 °C でもゲル電解質で顕著な性能低下が見られなかった。このことは充放電サイクル中に少なくともゲル状を保つ温度領域ではゲル化剤

の分解や劣化がほとんど見られないことを示している。つまり、本章検討のコンセプトである、化学的・電気化学的安定性が達成できていることを裏付けている。また、100 サイクルの充放電サイクル試験後のセルを解体して観察したところ、ゾル化していたり、固液分離をしていたりする挙動は見られていなかったため、長期安定性もあることがわかった。

なお、リチウムイオン電池は、特に民生用途では一時的に高温に曝される使用状態があり得る。従ってゾル状の温度に一定時間曝されたときの安定性は別途確認する必要があると考えている。

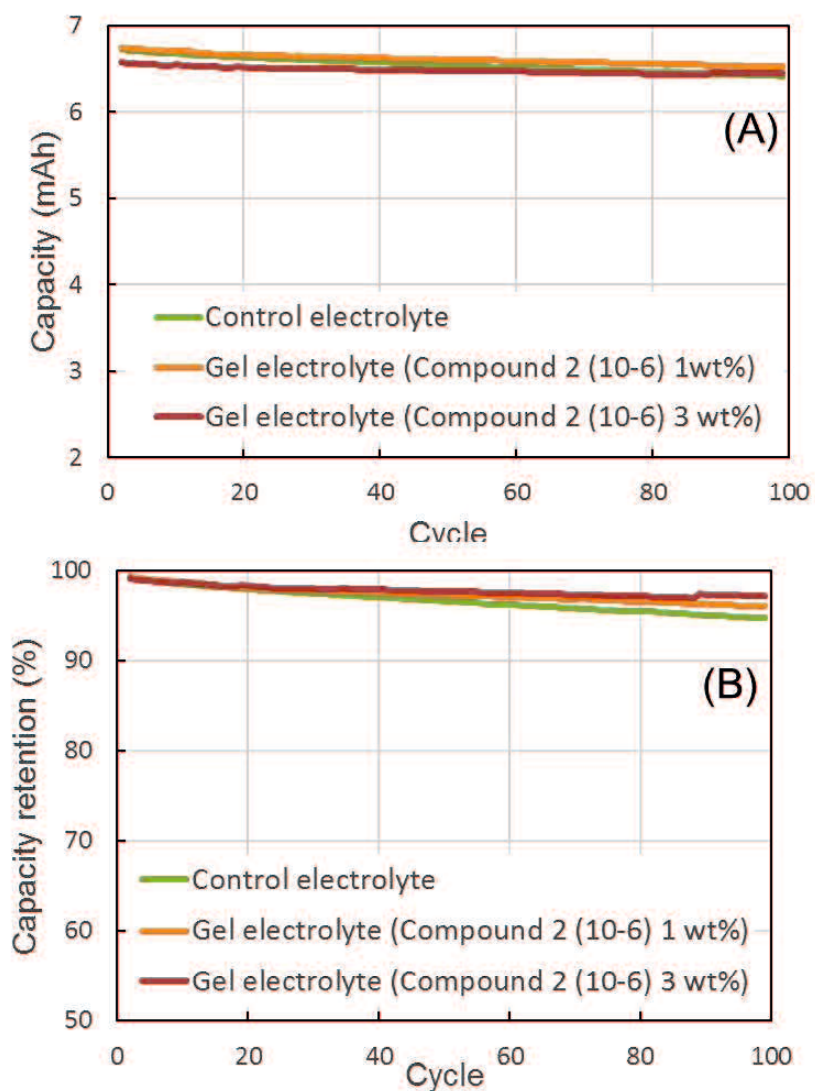


Figure 4-8. Charge-discharge cycle performance (25 °C). (A): Discharge capacities, (B): Discharge capacity retentions by charge-discharge cycles.

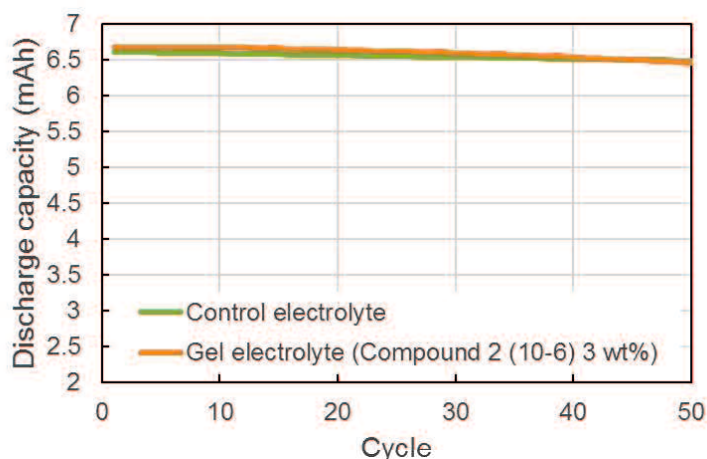


Figure 4-9. Discharge capacity by charge-discharge cycles (60 °C).

4-3-6 リチウムイオン電池安全性の評価—過充電電池のリチウムデンドライト析出観察

図 4-10 と 4-11 に過充電した単層パウチセルを解体したときの負極の光学顕微鏡観察写真を示す。負極の表面観察から、正極に対向している面ではリチウムが析出していることがわかる。それはリチウム含有量が多いほど炭素が高光沢になることから確認できる。このことは過充電環境下では想定される現象であり、試験条件が正しかったことを示している。また、デンドライトがセパレータに到達している様子は見られず、観察に適した条件で充電できたことも確認できた。

ここで、ゲル電解質ではほとんどすべてのリチウム過剰炭素は丸みを帯びた形状であるが、対照電解液でのリチウム過剰炭素は尖った形状となっている。そこで負極断面観察でリチウム析出形状を詳細に観察した。対照電解液を用いたセルでは針状のデンドライトが観察でき、表面は $\pm 5 \mu\text{m}$ 程度の不均一な凹凸が見られた。一方、ゲル電解質を用いるとリチウムの析出はほぼ平坦であり、不均一性は見られなかった。これはゲル電解質の固体様の性質によってデンドライトの針状成長は抑制されたものと考えられる。また、光学顕微鏡写真で線の長さから面積に換算すると両者ではリチウム析出部の面積が 10~100 倍異なることがわかった。針状のデンドライトはセパレータを破り、セルが短絡する原因になり得、また、表面積の大きなデンドライトは反応性が高く、電解液分解を促進するリスクも高まる。さらには電流集中による電池信頼性の低下、長期特性の低下をもたらすことも想定される。そのため析出したリチウムが平坦に成長するゲル電解質を用いたセルは安全性と信頼性が向上したものになると言える。

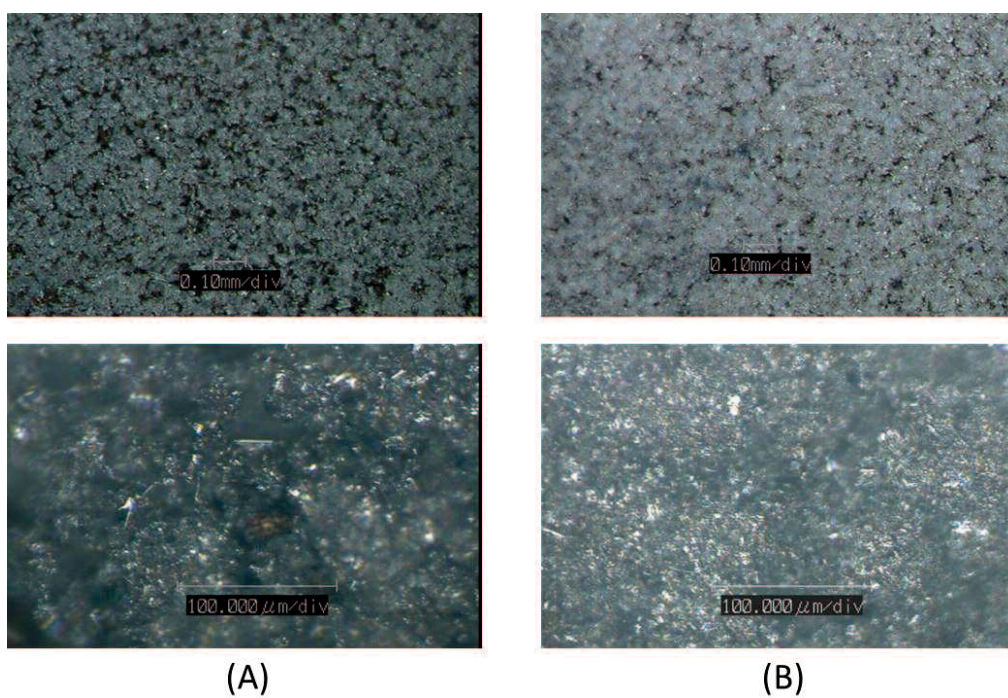


Figure 4-10. Anode surfaces of overcharged cells by optical microscope.
 (A): Control electrolyte, (B): Gel electrolyte (Compound **2 (10-6)**: 3 wt%).

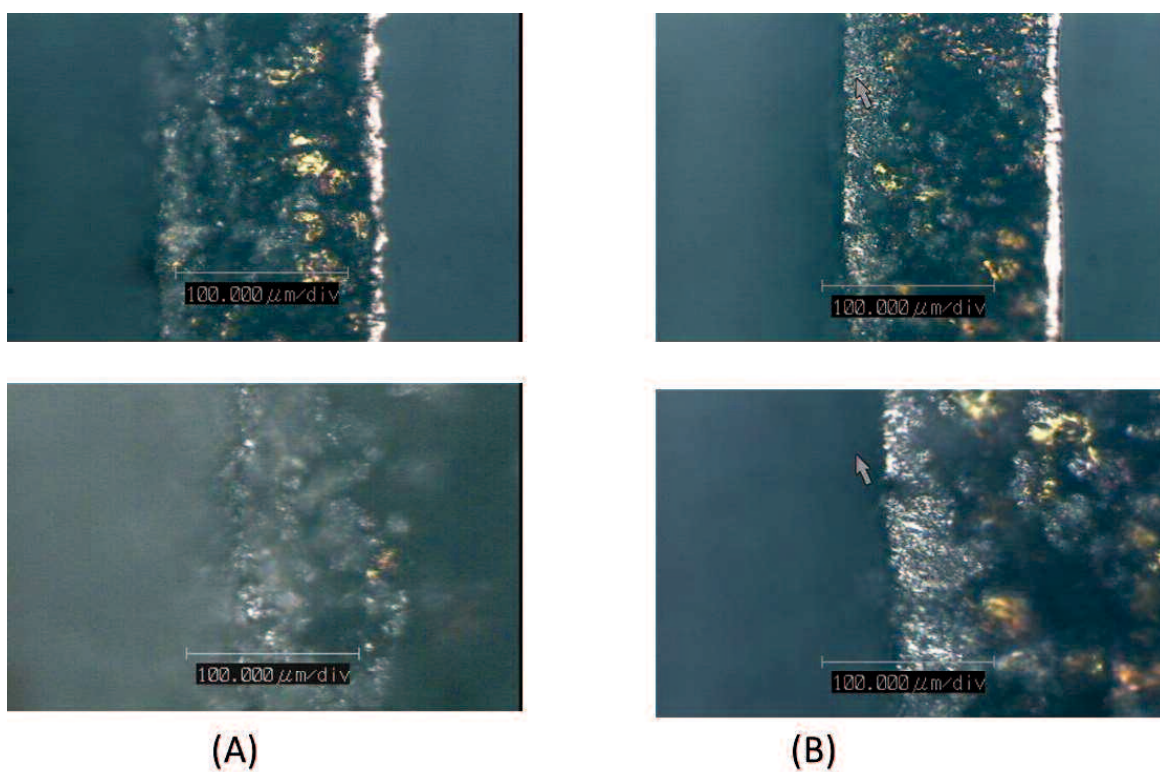


Figure 4-11. Anode cross-sections of overcharged cells by optical microscope.
 (A): Control electrolyte, (B): Gel electrolyte (Compound **2 (10-6)**: 3 wt%).

4-3-7 リチウムイオン電池安全性の評価—過充電時の電池発火・破裂挙動の観察

続いて、積層パウチセルの過充電試験時の SOC に対する電圧、電流、温度、厚みの挙動を図 4-12, 4-13 に示す。電解液に難燃剤を含有させると燃焼抑制効果が見られることが電解液の燃焼試験で分かったので、ゲル化剤と難燃剤とを併用した試験も実施した（対照電解液に対して化合物 **2 (10-6)** を 3 wt%, TFEP を 10 wt% 添加して調製）。3 C で充電したとき、SOC が約 150 % を超えると、充電に伴いセル温度上昇とセル厚みの変化（ガス発生）が見られた。さらに充電を続けると、これらのセルは破裂発火した。ここまでは対照電解液を用いたセルとゲル電解質を用いたセルでの挙動は同じであった。その後セルが最高温度に達して爆発した後、対照電解液を使用したセルはしばらくの間、不安定な電圧挙動を示した。セルが爆発した後も電圧があるのは、短絡電流が生じていることが示唆される。これはデンドライトに由来する短絡であると考えられる。一方、ゲル電解質を用いたセルでは電池爆発後の電圧は 0 V に維持されており、短絡が発生していないことを示している。これはゲル電解質ではリチウムの析出が平滑であったことに由来していると考えられる。ゲル電解質でも燃焼を制御することはできなかったが、炎の大きさは明らかに小さくなり、燃焼後もセル形態を維持した（図 4-14）。従って、燃焼をマイルドにすることができたと考えている。さらに、TFEP を併用したゲル電解質は、セルの最高到達温度を下げる効果をも示した。（表 4-12）これらの効果は、電解質の燃焼試験の結果とも対応するものであり、電解液の燃焼遅延効果が電池の安全性向上に寄与していると言える。

次に充電レート 2.5 C での過充電試験の結果を示す。セルの破裂・発火は、3 C 充電条件時と同様にすべてのセルで見られた。2.5 C の過充電試験でも、ゲル電解質と難燃剤を含むゲル電解質では、破裂発火後の不安定な電圧が見られず、炎の大きさが小さくなっており、3 C での過充電時と同様の効果が見られた。さらに、対照電解液では着火時にセルの内部全体が一挙に燃焼したが、ゲル電解質ではセル開口部から噴出したガスが燃焼する挙動が燃焼時のビデオ観察により確認できた。そのため、ゲル電解質では燃焼時の炎が小さかったものだとわかった。加えて、破裂に至る前のセルの厚みが増す段階では、ゲル電解質にすると厚みの増加が約 6 °C 分遅くなることが確認できた。これは、ゲル電解質ではガス発生が遅くなることを意味する。なお、充電レート 2 C で過充電すると、ゲル電解質を用いたセルだけではなく、対照電解液を用いたセルでも破裂・発火しなかった。そのため、充電の速度に関わらず、電解質のゲル化のみによるセルの完全な難燃化は難しいと考えた。それには 2 つの理由があると考えられる。第一に、電解質の不燃化がゲル電解質では達成できておらず、燃焼抑制効果が不十分であったことであり、第二に、電解質以外にもセルの中には電極のバインダーやセパレータ等の可燃物があり、それらの燃焼をとめることができなかったことである。

ゲル電解質や難燃剤を含むゲル電解質を用いると、過充電時の安全性を向上させることができることが確認できた。しかし、燃焼を完全に抑制するには至っておらず、更なる安全性の向上は今後の検討課題である。

Table 4-12. Maximum achieving temperature of overcharging cells.

		Control electrolyte	Gel electrolyte	Gel electrolyte with flame retardant
Temperature (°C)	3C charge	570.3	551.6	523.7
	2.5C charge	573.1	586.5	537.4

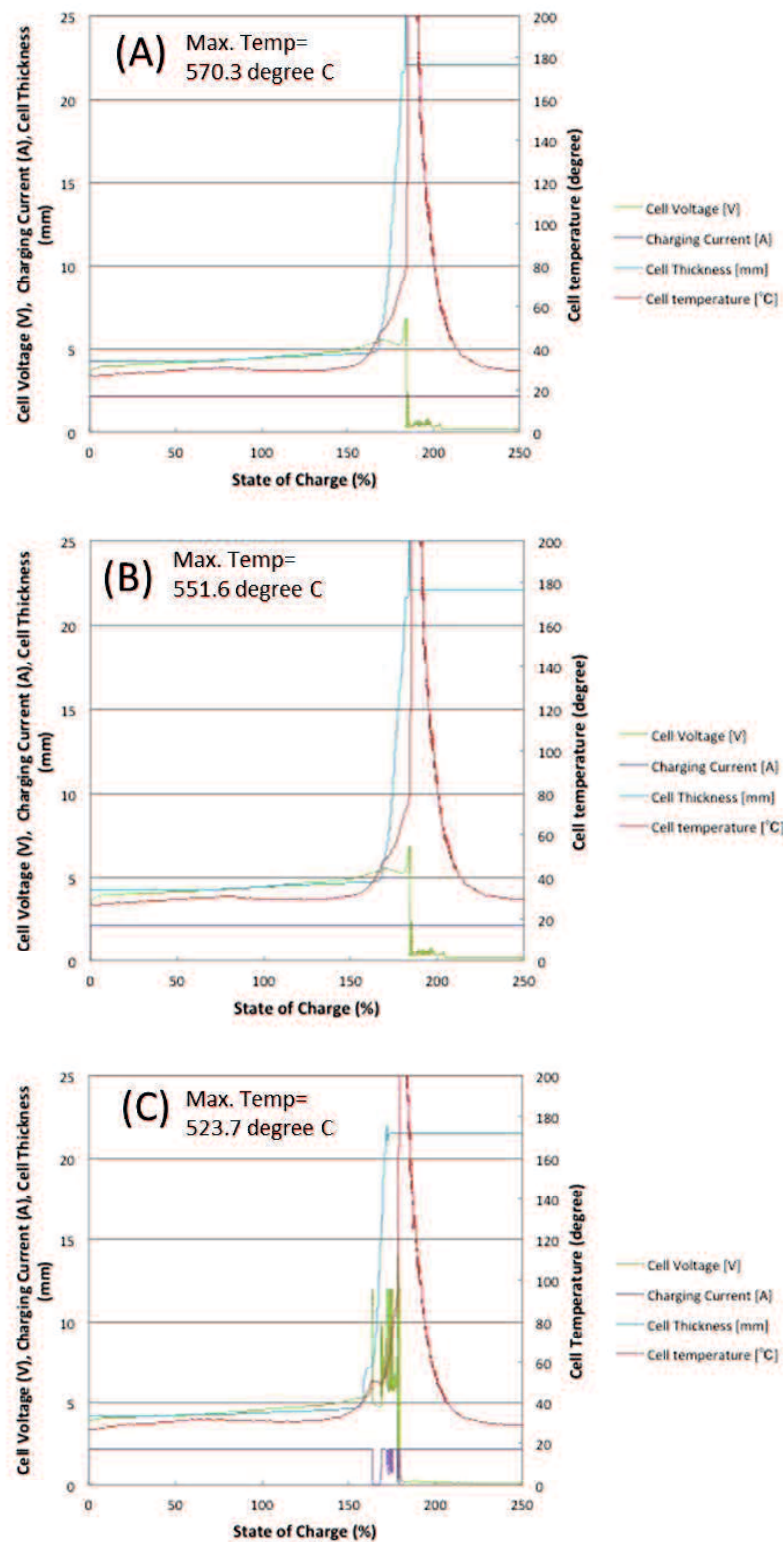


Figure 4-12. Thermal runaway behavior by overcharge test at 3 C.
 (A): Control electrolyte, (B): Gel electrolyte (Compound **2 (10-6)**: 3 wt%),
 (C): Gel electrolyte with flame retardant (TFEP: 10wt%).

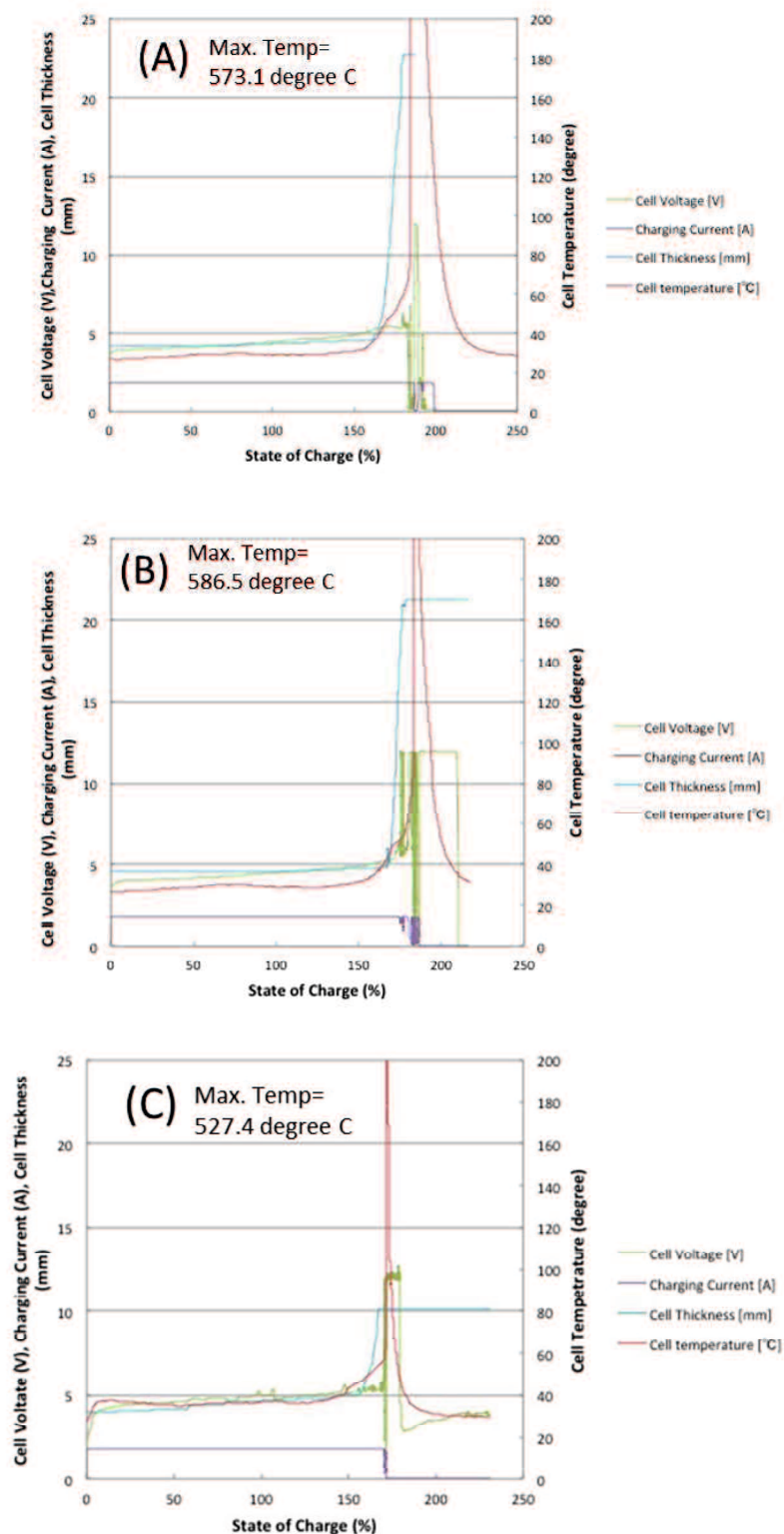


Figure 4-13. Thermal runaway behavior by overcharge test at 2.5 C.
 (A): Control electrolyte, (B): Gel electrolyte (Compound **2 (10-6)**: 3 wt%),
 (C): Gel electrolyte with flame retardant (TFEP: 10 wt%).

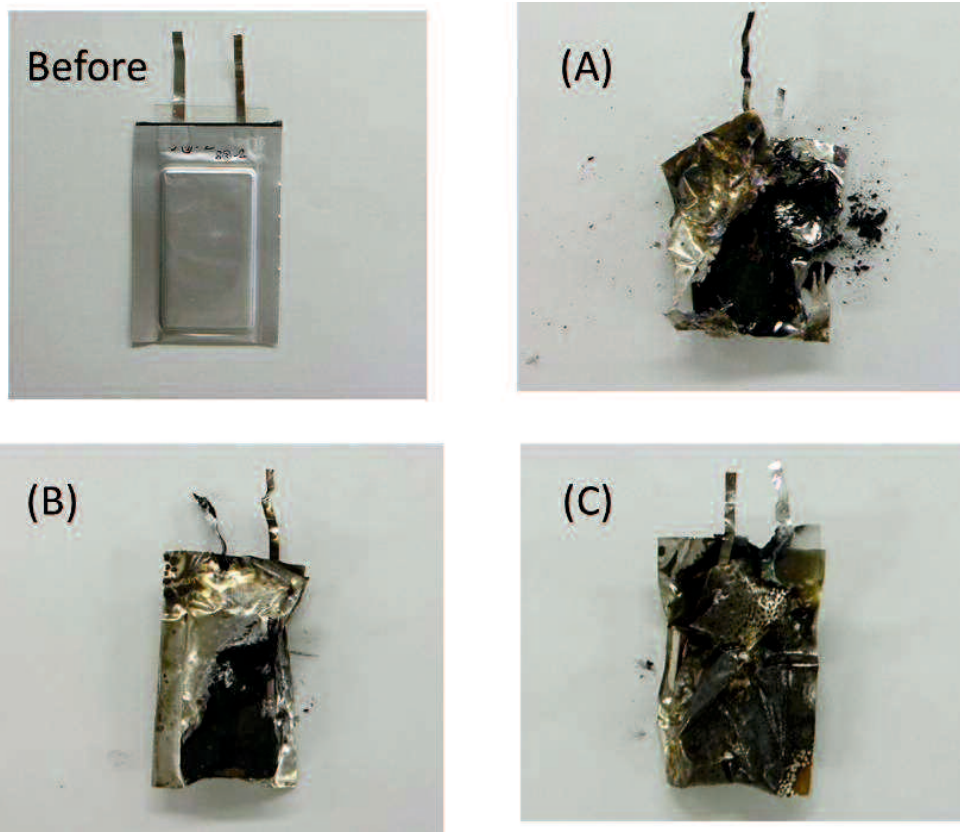


Figure 4-14. Cell form after overcharge test at 3 C.

(A): Control electrolyte, (B): Gel electrolyte (Compound **2 (10-6)**: 3 wt%),
 (C): Gel electrolyte with flame retardant (TFEP: 10 wt%)

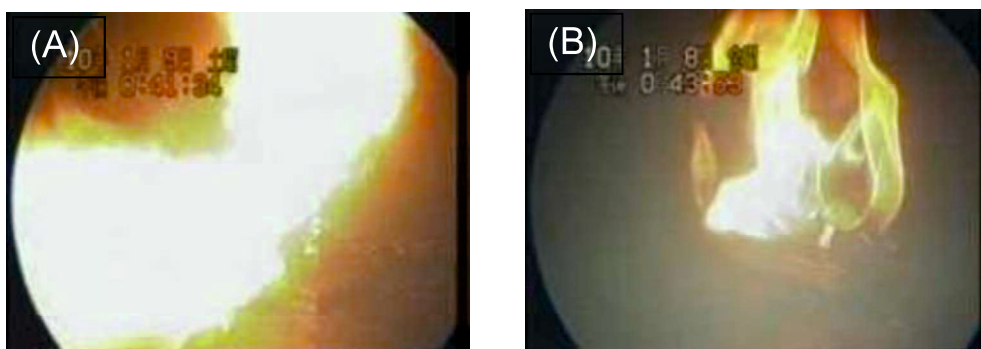


Figure 4-15. Flame behavior in the overcharge test at 3 C.

(A): Control electrolyte, (B): Gel electrolyte (Compound **2 (10-6)**: 3 wt%).

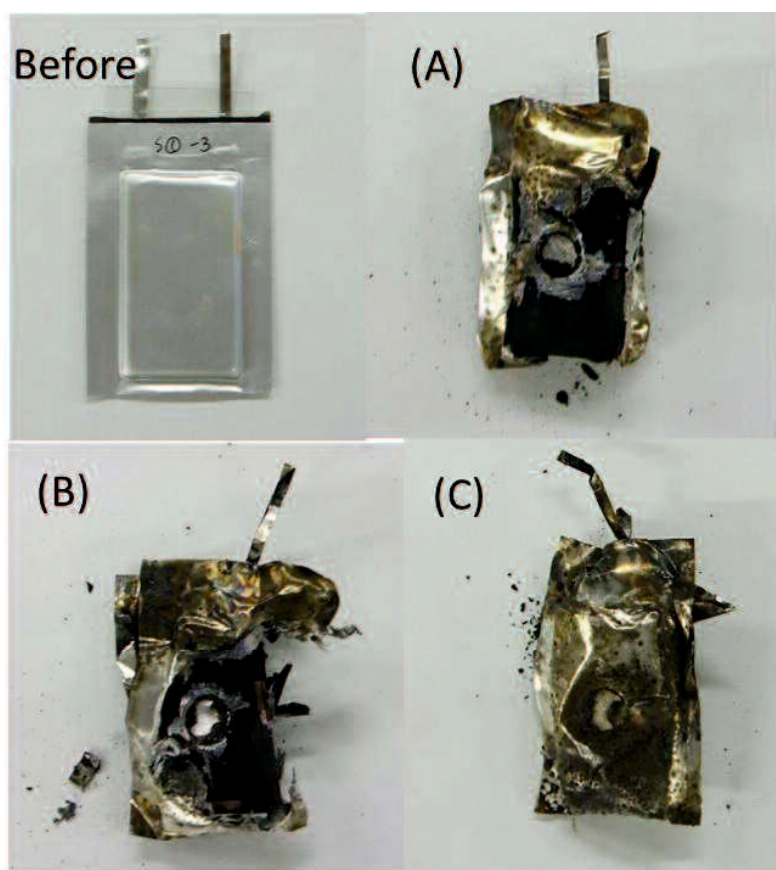


Figure 4-16. Cell form after overcharge test at 2.5 C.

(A): Control electrolyte, (B): Gel electrolyte (Compound 2 (10-6): 3 wt%),
(C): Gel electrolyte with flame retardant (TFEP: 10 wt%).

4-4 まとめ

本章では、前章で設計、合成した新規なペルフルオロアルキル基を有する低分子ゲル化剤を用い、そのリチウムイオン電池への適合性を検討した結果を示した。電解液としては、イオン伝導性を低下させることなく燃焼遅延効果を付加でき、電池としては充放電特性を低下することなく、異常時の安全性を向上させることができた。イオン伝導性は高分子のゲル化剤を用いて形成したゲル電解質に勝ることも確認した。イオン伝導性や電池性能を保持できたのは少量の添加でゲル化ができる低分子ゲル化剤の特徴であり、また、本章のゲル化剤が酸化還元に強い構造であったことに由来すると考える。また、電解液に極少量溶解しているゲル化剤の拡散性は非常に小さく、溶解ゲル化剤が少ないほどリチウムイオン伝導性には有利であろうことが示唆された。安全性については、ゲルの形状、ゲル化剤の分子構造、ゲル化剤と電解液との相互作用などに基づき、漏液抑制や燃焼遅延効果を示すことができた。また、難燃剤と併用するとさらに効果が高まった。難燃剤は抵抗増大を引き起こすため、多量に使用すると電池性能の点では不利である。本章のゲル電解質を用いれば難燃剤の量を減らせる点でも効果がある。ただし、本章のゲル電解質では難燃化や不燃化までにはいた

らず、もう一段の安全性向上が次の課題である。

References

- 1) 日本学術振興会 フッ素化学第 155 委員会 「フッ素化学入門 2010 基礎と応用の最前線」 三共出版 (2010).
- 2) S. -T. Myung, B. -C. Park, J. Prakash, I. Belharouak, K. Amine, *Nature Materials*, 8, 320-324 (2009). M. Hu, X. Pang, Z. Zhou, *J. Power Sources*, 237, 229-242 (2013).
- 3) J.Y. Song, Y.Y. Wang, C.C. Wan, *J. Power Sources*, 77, 183-197 (1999). A. M. Stepha, *Euro. Polym. J.*, 42, 21-42 (2006). A. M. Stephan, K.S. Nahm, *Polymer*, 47, 5952-5964 (2006). P. Knauth, *Solid State Ionics*, 180, 911-916 (2009). J.W. Fergus, *J. Power Sources*, 195, 4554-4569 (2010).
- 4) K. Hayamizu, Y. Aihara, S. Arai, C. G. Martinez, *J. Phys. Chem. B.*, 103, 519-524 (1999). Y. Aihara, K. Sugimoto, W. S. Price, K. Hayamizu, *J. Chem. Phys.*, 113, 1981-1991 (2000). 早水 紀久子, 相原 雄一, *Electrochemistry*, 75, 75-79 (2007).
http://diffusion-nmr.jp/wordpress/wp-content/uploads/2014/06/NMR_20140120.pdf
- 5) Y. Aihara, T. Bando, H. Nakagawa, H. Yoshida, K. Hayamizu, E. Akiba, W. S. Price, *J. Electrochem.Soc.*, 151, A119-A122 (2004). K. Hayamizu, Y. Aihara, S. Aria, C. Garcia-Martinez, *J. Phys. Chem. B.*, 103, 519-524 (1999).
- 6) K. Hayamizu, Y. Aihara, S. Arai, W. S. Price, *Solid State Ionics*, 107, 1-12 (1998). K. Hayamizu, Y. Aihara, A. Arai, W. P. Price, *Electrochimica Acta.*, 45, 1313-1319 (2000).
- 7) <https://www.j-resonance.com/corporate/images/application/nmr/nm131015.pdf>
- 8) S.S Zhang, K Xu, T.R Jow, *J. Power Sources*, 113, 166-172 (2003). D.H. Doughty, E.P. Roth, C.C. Crafts, G. Nagasubramanian, G. Henriksen, K. Amine, *J. Power Sources*, 146, 116-120 (2005). T. -H. Nam, E. -G. Shim, J. -G. Kim, H.-S. Kim, S. -I. Moon, *J. Power Sources*, 180, 561-567 (2008).

第五章 ペルフルオロアルキル部位およびスルホニルビフェニル部位を有する新規低分子ゲル化剤の合成と物性

5-1 緒言

ペルフルオロアルキル基に基づく簡易な分子構造で強力なゲル化能を示すゲル化剤を第三章で提案した。また、非水素結合性官能基からなるゲル化剤では、電池材料などの耐酸化還元性を求められる用途でも使用ができるゲル化剤になり、ゲル化剤の応用範囲が広がることを前章で述べた。そこでさらにゲル化剤の分子設計を進展させ、より高いゲル化能を示すペルフルオロアルキル基を有するゲル化剤が設計できればますます応用が広がると考えた。また、第三章で設計した高いゲル化能を示す化合物はペルフルオロアルキル基の炭素数が10である。第三章のゲル化剤及びその原料化合物は直接の規制対象物質ではないが、長鎖のペルフルオロアルキル基を有する化合物は規制対象物質の類似化合物であるとして入手や使用が難しくなる傾向にある¹⁾。このような背景からも、新規なゲル化剤の設計は必須である。

本章では、ペルフルオロアルキル基を有するゲル化剤の検討を進展させ、所望のゲル化能を示すゲル化剤を設計するための指針を与えるべく、さらにゲル化能が高いゲル化剤を設計、合成し、そのゲルの構造やゲル化の機構を検討した。

5-2 実験

5-2-1 合成

本章では図5-1の構造のゲル化剤を設計し、検討した。液晶材料のメソゲンとして一般的なビフェニルはゲル化にも有効であるのではないかと考えてビフェニル体を設計した。化合物**3**はスキーム5-1に従って合成した。各サンプルは両分子末端の炭素数で命名し、 m (ペルフルオロアルキル炭素数)- n (アルキル炭素数)で表記する。化合物**2**は比較サンプルであり、第三章で合成したものを使用した。

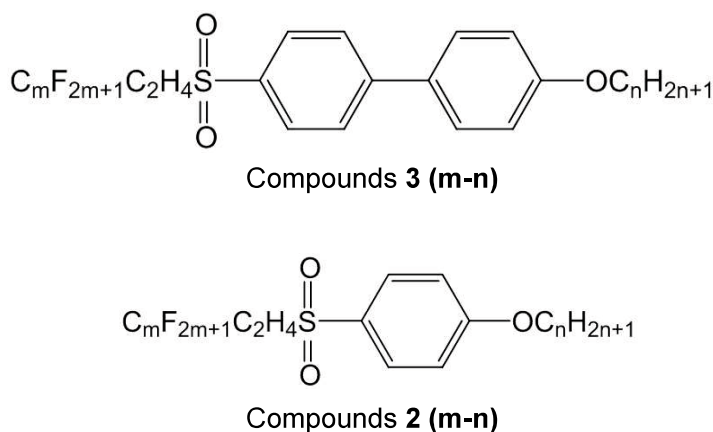
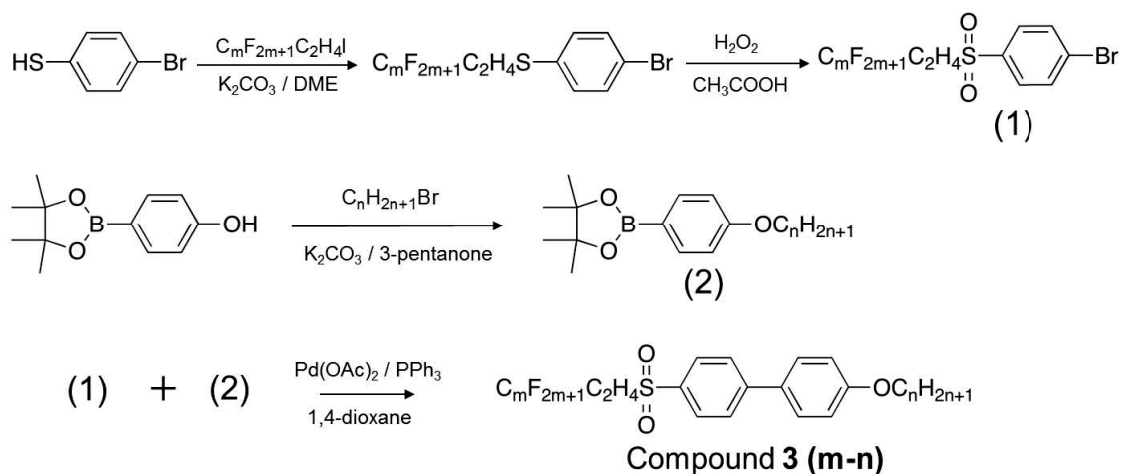


Figure 5-1. Chemical formula of gelators in this chapter.



Scheme 5-1. Synthetic scheme of Compounds 3 (m-n).

化合物 **2** の合成時は最後の工程で酸化を行ったが、化合物 **3** の合成では早い工程で酸化を行った。それは、ビフェニル化するとゲル化能を示しやすくなることを予測したためである。ゲル化能を示す化合物を用いた合成反応は条件に制約が生じる上、精製の負荷も大きくなるため、できるだけ後ろの工程までゲル化能を示す化合物が生成しないようにしたいと考えた。そのため、ビフェニル化を最終工程にした。

なお、ペルフルオロアルキル化及びアルキル化、酸化のどの工程も化合物 **2** の合成と同じ試薬や溶媒を用いており、ほぼ同じ反応時間で進行した。従って、化合物 **2** と化合物 **3** との合成の違いはビフェニル化のためのクロスカップリング反応の有無である。

合成原料には以下で購入したものを使用した。

- ・ヨウ化 2-(ペルフルオロアルキル)エチル, p-ブロモチオフェノール, 1-ブロモアルカン, 4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ヒドロキシベンゼン; 東京化成工業 (株)
 - ・炭酸ナトリウム, 1,2-ジメトキシエタン, 3-ペンタノン, 過酸化水素水 酢酸, 炭酸カリウム, トリフェニルホスフィン。酢酸パラジウム, 1,4-ジオキサン: 和光純薬工業 (株)
- 得られた合成物 (中間生成物を含む) は $^1\text{H NMR}$ と $^{19}\text{F NMR}$ を用いて同定した。また, GC のピーク面積から合成物の純度を求めた。

以下に合成結果を記す。

○4-[2-(ペルフルオロヘキシル)エチルチオ]-4'-ブロモベンゼンの合成,

窒素雰囲気下, 200 mL のフラスコに p-ブロモチオフェノール 11.34 g (60 mmol) を投入し, そこに溶媒としてジメトキシエタン 70 mL を添加した。さらに, ヨウ化 2-(ペルフルオロヘキシル)エチル 29.86 g (63 mmol) と炭酸カリウム 12.42 g (90 mmol) とを投入して 50 °C に加温して 3 時間攪拌した。それを室温に戻した後, 溶液中に残っている固体を吸引濾過にて除去した。固体を除去した後の濾液を減圧下で濃縮した。濃縮により高粘度の油状物が

得られたので、その後、50 °Cで真空乾燥を行い、残存する溶媒と未反応物を留去した。その結果、32.82 gの合成物が得られた。合成物の¹H NMR, ¹⁹F NMR測定にて4-[2-(ペルフルオロヘキシル)エチルチオ]-4'-ブロモベンゼンが生成していることを確認した。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.37 (2H, m), 3.11 (2H, m), 7.22 (2H, d, *J* = 8.0 Hz), 7.45 (2H, d, *J* = 8.0 Hz) ppm; ¹⁹F NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = -126.60 (2F, m), -123.54 (2F, m), -123.33 (2F, m), -122.35 (2F, m), -113.65 (2F, m), -81.26 (3F, m) ppm; GC: 97.8 % (8.76分)

○4-[2-(ペルフルオロヘキシル)エチルスルホニル]-4'-ブロモベンゼンの合成

窒素雰囲気下、200 mLのフラスコに4-[2-(ペルフルオロヘキシル)エチルチオ]-4'-ブロモベンゼン 32.82 gの氷酢酸 100 mL溶液に35%の過酸化水素水 26 mL (300 mmol)を加えて、70 °Cのオイルバスで2時間攪拌を行った。そこに水を加えた後、生じた白色固体を吸引濾過により濾過し、その固体に水を加えて2回洗浄し、さらにヘキサンを加えて1回洗浄した。更に減圧下、90 °Cで乾燥して白色固体を得た (26.34 g, 収率 75%)。合成物の¹H NMR, ¹⁹F NMR測定で4-[2-(ペルフルオロヘキシル)エチルスルホニル]-4'-ブロモベンゼンが生成していることを確認した。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.60 (2H, m), 3.33 (2H, m), 7.80 (4H, m) ppm; ¹⁹F NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = -126.63 (2F, m), -123.58 (2F, m), -123.37 (2F, m), -113.66 (2F, m), -81.26 (3F, m) ppm, GC: 98.2 % (10.28分)

○4-[2-(ペルフルオロブチル)エチルチオ]-4'-ブロモベンゼンの合成,

窒素雰囲気下で2Lのフラスコにp-ブロモチオフェノール 100 g (529 mmol)を投入し、そこに溶媒としてジメトキシエタン 660 mLを添加した。さらに、ヨウ化2-(ペルフルオロブチル)エチル 208 g (556 mmol)と炭酸カリウム 110 g (794 mmol)とを投入して50 °Cに加温して3時間攪拌した。室温に冷却後、反応混合物中に残っている固体を吸引濾過にて除去した。濾液を減圧下で濃縮すると高粘度の油状物が得られ、さらに50 °C、真空下で残存する溶媒と未反応物を留去した。その結果、221 gの合成物が得られた。合成物の¹H NMR測定等にて4-[2-(ペルフルオロブチル)エチルチオ]-4'-ブロモベンゼンが生成していることを確認した。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.37 (2H, m), 3.10 (2H, m), 7.22 (2H, d, *J* = 8.0 Hz), 7.45 (2H, d, *J* = 8.0 Hz) ppm; ¹⁹F NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = -126.52 (2F, m), -124.73 (2F, m), -114.90 (2F, m), -81.48 (3F, m) ppm; GC: 97.8 % (8.76分)

○4-[2-(ペルフルオロヘキシル)ブチルスルホニル]-4'-ブロモベンゼンの合成

窒素雰囲気下、2Lのフラスコに4-[2-(ペルフルオロブチル)エチルチオ]-4'-ブロモベンゼン 221 gの氷酢酸 1000 mL溶液に35%の過酸化水素水 230 mL (2650 mmol)を加えて、70 °Cのオイルバスで2時間攪拌を行った。そこに水を加えた後、生じた白色固体を吸引濾過により濾過し、その固体に水を加えて2回洗浄し、さらにヘキサンを加えて1回洗浄した。更に減圧下、90 °Cで乾燥して白色固体を得た (158.26 g, 収率 78%) 合成物の¹H NMR測定等にて4-[2-(ペルフルオロヘキシル)ブチルスルホニル]-4'-ブロモベンゼンが生成していることを確認した。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.60 (2H, m), 3.35 (2H, m), 7.82 (4H, m) ppm; ¹⁹F NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = -126.55 (2F, m), -124.77 (2F, m), -114.86 (2F, m),

-81.60 (3F, m) ppm; GC: 99.2 %(9.33 分)

○4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)エトキシベンゼンの合成

窒素雰囲気下, 200 mL のフラスコに 4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ヒドロキシベンゼン 4.4 g (20 mmol)及び 3-ペンタノン 70 mL を投入し, 室温で撹拌した後, そこにさらに 1-ブロモエタン 2.72 g (25 mmol)と炭酸カリウム 4.14 g (30 mmol)とを投入して 120 °C のオイルバスで 11 時間還流した。それを室温に戻した後, 残っている固体を吸引濾過にて除去した。固体を除去した後の濾液を減圧下で濃縮すると茶色の油状物が 6.87 g 得られたので, それを真空乾燥 (80 °C)にして固体状の化合物が得られた。合成物の ¹H NMR 測定にて 4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)エトキシベンゼンが生成していることを確認した。

○4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ブトキシベンゼンの合成

窒素雰囲気下, 200 mL のなすフラスコに 4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ヒドロキシベンゼン 4.4 g (20 mmol)及び 3-ペンタノン (70 mL)を投入し, 室温で撹拌した後, そこにさらに 1-ブロモブタン 3.42 g (25 mmol)と炭酸カリウム 4.14 g (30 mmol)とを投入して 120 °C のオイルバスで 11 時間還流した。それを室温に戻した後, 残っている固体を吸引濾過にて除去した。固体を除去した後の濾液を減圧下で濃縮すると茶色の油状物が 6.87g 得られ, さらに真空乾燥 (80 °C)により固体状の化合物が得られた。合成物の ¹H NMR 測定にて 4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ブトキシベンゼンが生成していることを確認した。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ =0.97 (3H, m), 1.33 (12H, m), 1.48 (2H, m), 1.75 (2H, m), 3.98 (2H, m), 6.88 (2H, d, *J*= 8.0 Hz), 7.73 (2H, d, *J*= 8.0 Hz) ppm

○4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ヘキシルオキシベンゼンの合成

窒素雰囲気下, 200 mL のなすフラスコに 4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ヒドロキシベンゼン 4.4 g(20 mmol)及び 3-ペンタノン 70 mL を投入し, 室温で撹拌した後, そこにさらに 1-ブロモヘキサン 4.13 g(25 mmol)と炭酸カリウム 4.14 g(30 mmol)とを投入して 120 °C のオイルバスで 11 時間還流した。それを室温に戻した後, 残っている固体を吸引濾過にて除去した。固体を除去した後の濾液を減圧下で濃縮すると茶色の油状物が 6.87 g 得られたので, それを真空乾燥(80 °C)にして固体状の化合物が得られた。合成物の ¹H NMR 測定にて 4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ヘキシルオキシベンゼンが生成していることを確認した。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ =0.88 (3H, m), 1.32 (12H, m), 1.45 (6H, m), 1.76 (2H, m), 3.96 (2H, m), 6.87 (2H, d, *J*= 8.0 Hz), 7.73 (2H, d, *J*= 8.0 Hz)ppm; GC: 98.5 %(13.74 分)

○4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)オクチルオキシベンゼンの合成

窒素雰囲気下, 200 mL のなすフラスコに 4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ヒドロキシベンゼン 4.4g(20 mmol)及び 3-ペンタノン 70 mL を投入し, 室温で撹拌した後, そこにさらに 1-ブロモオクタン 4.82 g (25 mmol)と炭酸カリウム 4.14 g (30

mmol)を投入して 120 °Cのオイルバスで 11 時間還流した。それを室温に戻した後、残っている固体を吸引濾過にて除去した。固体を除去した後の濾液を減圧下で濃縮すると茶色の油状物が 6.87 g 得られたので、それを真空乾燥(80 °C)にして固体状の化合物が得られた。合成物の ¹H NMR 測定にて 4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)オクチルオキシベンゼンが生成していることを確認した。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.88(3H, m), 1.30(12H, m), 1.43(10H, m), 1.79(2H, m), 3.98 (2H, m), 6.88 (2H, d, *J* = 8.0 Hz), 7.73 (2H, d, *J* = 8.0 Hz) ppm, GC: 98.6 %(15.71 分)

○4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ドデシルオキシベンゼンの合成

窒素雰囲気下、200 mL のフラスコに 4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ヒドロキシベンゼン 4.4g (20 mmol)及び 3-ペンタノン 70 mL を投入し、室温で撹拌した後、さらに 1-ドデカン 6.23 g (25 mmol)と炭酸カリウム 4.14 g (30 mmol)とを投入して 120 °Cのオイルバスで 11 時間還流した。それを室温に戻した後、残っている固体を吸引濾過にて除去した。固体を除去した後の濾液を減圧下で濃縮すると茶色の油状物が 6.87 g 得られたので、それを真空乾燥 (80 °C)して固体状の化合物が得られた。合成物の ¹H NMR 測定にて 4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ドデシルオキシベンゼンが生成していることを確認した。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.88(3H, m), 1.30(12H, m), 1.43(18H, m), 1.77(2H, m), 3.97 (2H, m), 6.88 (2H, d, *J* = 8.0 Hz), 7.73 (2H, d, *J* = 8.0 Hz) ppm

○4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)テトラデシルオキシベンゼンの合成

窒素雰囲気下、200 mL のフラスコに 4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ヒドロキシベンゼン 4.4 g (20 mmol)及び 3-ペンタノン 70 mL を投入し、室温で撹拌した後、そこにさらに 1-ブロモテトラデカン 6.93 g (25 mmol)と炭酸カリウム 4.14 g (30 mmol)とを投入して 120 °Cのオイルバスで 11 時間還流した。それを室温に戻した後、残っている固体を吸引濾過にて除去した。固体を除去した後の濾液を減圧下で濃縮すると茶色の油状物が 6.87 g 得られたので、それを真空乾燥 (80 °C) にして固体状の化合物が得られた。合成物の ¹H NMR 測定にて 4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)テトラデシルオキシベンゼンが生成していることを確認した。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.88(3H, m), 1.31(12H, m), 1.44(22H, m), 1.77(2H, m), 3.97 (2H, m), 6.89 (2H, d, *J* = 8.0 Hz), 7.73 (2H, d, *J* = 8.0 Hz) ppm

○化合物 **3 (6-2)**の合成

4-[2-(ペルフルオロヘキシル)エチルスルホニル]-4'-ブロモベンゼン 27.7 g (48.8 mmol), 4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)エトキシベンゼン 12.2 g (49.3 mmol), 酢酸パラジウム 2.2 mg (0.0098 mmol), トリフェニルホスフィン 9.0m (0.034 mmol), 炭酸ナトリウム 52 g (488 mmol), 1,4-ジオキサン 450 mL 及び蒸留水 250 mL を 2 L のフラスコで混合し、反応系周囲の雰囲気を窒素ガスに置換した後、反応液を大気下、95

で 40 分間攪拌した。次いで、放冷して得られた析出物を水で 2 回洗浄し、更にヘキサンで 2 回洗った。その後、溶媒留去を経て、白色固体の状態で作成物を 27.0 g 得た。¹H NMR 等で化合物 **3 (6-2)** であることを確認した (収率 91 %)。

○化合物 **3 (6-4)** の合成

4-[2-(ペルフルオロヘキシル)エチルスルホニル]-4'-ブロモベンゼン 27.7 g (48.8 mmol), 4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ブトキシベンゼン 13.6 g (49.3 mmol), 酢酸パラジウム 2.2 mg (0.0098 mmol), トリフェニルホスフィン 9.0 mg (0.034 mmol), 炭酸ナトリウム 52 g (488 mmol), 1,4-ジオキサン 450 mL 及び蒸留水 250 mL を 2 L のなすフラスコで混合し、反応系周囲の雰囲気窒素ガスに置換した後、反応液を大気下、95 °C で 40 分間攪拌した。次いで、放冷して得られた析出物を 2 回洗浄し、更にヘキサンで 2 回洗った。その後、溶媒留去を経て、白色固体の状態で作成物を 28.6 g 得た。¹H NMR, ¹⁹F NMR で化合物 **3 (6-4)** であることを確認した (収率 92 %)。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 1.00 (3H, m), 1.51 (2H, m), 1.81 (2H, m), 2.64 (2H, m), 3.36 (2H, m), 4.03 (2H, m), 7.01 (2H, d, *J* = 8.0 Hz), 7.56 (2H, d, *J* = 8.0 Hz), 7.77 (2H, d, *J* = 8.0 Hz), 7.95 (2H, d, *J* = 8.0 Hz) ppm; ¹⁹F NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = -126.62 (2F, m), -123.60 (2F, m), -123.34 (2F, m), -122.37 (2F, m), -114.02 (2F, m), -81.25 (3F, m) ppm, GC: 93.8 % (19.21 分)

○化合物 **3 (6-6)** の合成

4-[2-(ペルフルオロヘキシル)エチルスルホニル]-4'-ブロモベンゼン 27.7 g (48.8 mmol), 4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ヘキシルオキシベンゼン 15 g (49.3 mmol), 酢酸パラジウム 2.2 mg (0.0098 mmol), トリフェニルホスフィン 9.0 mg (0.034 mmol), 炭酸ナトリウム 52 g (488 mmol), 1,4-ジオキサン 450 mL 及び蒸留水 250 mL を 2 L のなすフラスコで混合し、反応系周囲の雰囲気窒素ガスに置換した後、反応液を大気下、95 °C で 40 分間攪拌した。次いで、放冷して得られた析出物を水で 2 回洗浄し、更にヘキサンで 2 回洗った。その後、溶媒留去を経て、白色固体の状態で作成物を 29.4 g 得た。¹H NMR, ¹⁹F NMR で化合物 **3 (6-6)** であることを確認した (収率 91 %)。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 0.92 (3H, m), 1.48 (6H, m), 1.81 (2H, m), 2.65 (2H, m), 3.33 (2H, m), 4.02 (2H, m), 7.01 (2H, d, *J* = 8.0 Hz), 7.56 (2H, d, *J* = 8.0 Hz), 7.76 (2H, d, *J* = 8.0 Hz), 7.95 (2H, d, *J* = 8.0 Hz) ppm; ¹⁹F NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = -126.62 (2F, m), -123.60 (2F, m), -123.35 (2F, m), -122.36 (2F, m), -114.01 (2F, m), -81.25 (3F, m) ppm; GC: 99.1 % (20.50 分)

○化合物 **3 (6-8)** の合成

4-[2-(ペルフルオロヘキシル)エチルスルホニル]-4'-ブロモベンゼン 27.7 g (48.8 mmol), 4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)オクチルオキシベンゼン 16.38 g (49.3 mmol), 酢酸パラジウム 2.2 mg (0.0098 mmol), トリフェニルホスフィン 9.0 mg (0.034 mmol), 炭酸ナトリウム 52 g (488 mmol), 1,4-ジオキサン 450 mL 及び蒸留水 250 mL を 2 L のなすフラスコで混合し、反応系周囲の雰囲気窒素ガスに置換した後、反応液を大気

下, 95 °Cで 40 分間攪拌した。次いで, 放冷して得られた析出物を 2 回水で洗浄し, 更にヘキサンで 2 回洗った。その後, 溶媒留去を経て, 白色固体の状態に合成物を 31.4 g 得た。¹H NMR, ¹⁹F NMR で化合物 **3 (6-8)**であることを確認した (収率 93 %)。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 0.88 (3H, m), 1.48 (10H, m), 1.80 (2H, m), 2.65 (2H, m), 3.35 (2H, m), 4.02 (2H, m), 7.01 (2H, d, *J* = 8.0 Hz), 7.56 (2H, d, *J* = 8.0 Hz), 7.77 (2H, d, *J* = 8.0 Hz), 7.95 (2H, d, *J* = 8.0 Hz) ppm; ¹⁹F NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = -126.62 (2F, m), -123.60 (2F, m), -123.34 (2F, m), -122.36 (2F, m), -114.01 (2F, m), -81.25 (3F, m) ppm; GC: 98.2 % (22.06 分)

○化合物 **3 (6-12)**の合成

4-[2-(ペルフルオロヘキシル)エチルスルホニル]-4'-ブロモベンゼン 27.7g (48.8 mmol), 4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ドデシルオキシベンゼン 19.15 g (49.3 mmol), 酢酸パラジウム 2.2 mg (0.0098 mmol), トリフェニルホスフィン 9.0mg (0.034 mmol), 炭酸ナトリウム 52 g (488 mmol), 1,4-ジオキササン 450 mL 及び蒸留水 250 mL を 2 L のフラスコで混合し, 反応系周囲の雰囲気窒素ガスを置換した後, 反応液を大気下, 95 °Cで 40 分間攪拌した。次いで, 放冷して得られた析出物を水で 2 回洗浄し, 更にヘキサンで 2 回洗った。その後, 溶媒留去を経て, 白色固体の状態に合成物を 32.9 g 得た。¹H NMR, ¹⁹F NMR で化合物 **3 (6-12)**であることを確認した (収率 90 %)。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 0.89 (3H, m), 1.47 (18H, m), 1.83 (2H, m), 2.64 (2H, m), 3.36 (2H, m), 4.02 (2H, m), 7.02 (2H, d, *J* = 8.0 Hz), 7.56 (2H, d, *J* = 8.0 Hz), 7.79 (2H, d, *J* = 8.0 Hz), 7.99 (2H, d, *J* = 8.0 Hz) ppm; ¹⁹F NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = -126.61 (2F, m), -123.60 (2F, m), -123.35 (2F, m), -122.36 (2F, m), -114.01 (2F, m), -81.25 (3F, m) ppm;

○化合物 **3 (6-14)**の合成

4-[2-(ペルフルオロヘキシル)エチルスルホニル]-4'-ブロモベンゼン 27.7 g (48.8 mmol), 4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)テトラデシルオキシベンゼン 21 g (49.3 mmol), 酢酸パラジウム 2.2 mg (0.0098 mmol), トリフェニルホスフィン 9.0 mg (0.034 mmol), 炭酸ナトリウム 52 g (488 mmol), 1,4-ジオキササン 450 mL 及び蒸留水 250 mL を 2 L のフラスコで混合し, 反応系周囲の雰囲気窒素ガスを置換した後, 反応液を大気下, 95 °Cで 40 分間攪拌した。次いで, 放冷して得られた析出物を水で 2 回洗浄し, 更にヘキサンで 2 回洗った。その後, 溶媒留去を経て, 白色固体の状態に合成物を 34.1 g 得た。¹H NMR, ¹⁹F NMR で化合物 **3 (6-14)**であることを確認した (収率 90 %)。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 0.88 (3H, m), 1.48 (22H, m), 1.80 (2H, m), 2.63 (2H, m), 3.35 (2H, m), 4.02 (2H, m), 7.00 (2H, d, *J* = 8.0 Hz), 7.56 (2H, d, *J* = 8.0 Hz), 7.76 (2H, d, *J* = 8.0 Hz), 7.95 (2H, d, *J* = 8.0 Hz) ppm; ¹⁹F NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = -126.62 (2F, m), -123.59 (2F, m), -123.34 (2F, m), -122.35 (2F, m), -114.01 (2F, m), -81.25 (3F, m) ppm

○化合物 **3 (4-2)**の合成

4-[2-(ペルフルオロブチル)エチルスルホニル]-4'-ブロモベンゼン 22.8 g (48.8 mmol), 4-

(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)エトキシベンゼン 12.2 g (49.3 mmol), 酢酸パラジウム 2.2 mg (0.0098 mmol), トリフェニルホスフィン 9.0 m (0.034 mmol), 炭酸ナトリウム 52 g (488 mmol), 1,4-ジオキサン 450 mL 及び蒸留水 250 mL を 2 L のフラスコで混合し, 反応系周囲の雰囲気窒素ガスを置換した後, 反応液を大気下, 95 °C で 40 分間攪拌した。次いで, 放冷して得られた析出物を 2 回洗浄し, 更にヘキサンで 2 回洗った。その後, 溶媒留去を経て, 白色固体の状態合成物を 22.3 g 得た。¹H NMR で化合物 **3 (4-2)** であることを確認した (収率 90%)。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 1.43 (3H, m), 2.64 (2H, m), 3.35 (2H, m), 4.03 (2H, m), 7.00 (2H, d, *J* = 8.0 Hz), 7.56 (2H, d, *J* = 8.0 Hz), 7.76 (2H, d, *J* = 8.0 Hz), 7.94 (2H, d, *J* = 8.0 Hz) ppm

○化合物 **3 (4-4)** の合成

4-[2-(ペルフルオロプロチル)エチルスルホニル]-4'-ブロモベンゼン 22.8 g (48.8 mmol), 4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ブトキシベンゼン 13.6 g (49.3 mmol), 酢酸パラジウム 2.2 mg (0.0098 mmol), トリフェニルホスフィン 9.0 m (0.034 mmol), 炭酸ナトリウム 52 g (488 mmol), 1,4-ジオキサン 450 mL 及び蒸留水 250 mL を 2 L のフラスコで混合し, 反応系周囲の雰囲気窒素ガスを置換した後, 反応液を大気下, 95 °C で 40 分間攪拌した。次いで, 放冷して得られた析出物を 2 回洗浄し, 更にヘキサンで 2 回洗った。その後, 溶媒留去を経て, 白色固体の状態合成物を 23.8 g 得た。¹H NMR, ¹⁹F NMR で化合物 **3 (4-4)** であることを確認した (収率 91%)。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 1.00 (3H, m), 1.51 (2H, m), 1.81 (2H, m), 2.65 (2H, m), 3.35 (2H, m), 4.03 (2H, m), 7.01 (2H, d, *J* = 8.0 Hz), 7.56 (2H, d, *J* = 8.0 Hz), 7.76 (2H, d, *J* = 8.0 Hz), 7.95 (2H, d, *J* = 8.0 Hz) ppm; ¹⁹F NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = -126.50 (2F, m), -122.50 (2F, m), -114.24 (2F, m), -81.46 (3F, m) ppm

○化合物 **3 (4-6)** の合成

4-[2-(ペルフルオロプロチル)エチルスルホニル]-4'-ブロモベンゼン 22.8 g (48.8 mmol), 4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ヘキシルオキシベンゼン 15 g (49.3 mmol), 酢酸パラジウム 2.2 mg (0.0098 mmol), トリフェニルホスフィン 9.0 m (0.034 mmol), 炭酸ナトリウム 52 g (488 mmol), 1,4-ジオキサン 450 mL 及び蒸留水 250 mL を 2 L のフラスコで混合し, 反応系周囲の雰囲気窒素ガスを置換した後, 反応液を大気下, 95 °C で 40 分間攪拌した。次いで, 放冷して得られた析出物を 2 回洗浄し, 更にヘキサンで 2 回洗った。その後, 溶媒留去を経て, 白色固体の状態合成物を 25.6 g 得た。¹H NMR, ¹⁹F NMR で化合物 **3 (4-6)** であることを確認した (収率 93%)。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 0.93 (3H, m), 1.48 (6H, m), 1.81 (2H, m), 2.65 (2H, m), 3.35 (2H, m), 4.02 (2H, m), 7.01 (2H, d, *J* = 8.0 Hz), 7.56 (2H, d, *J* = 8.0 Hz), 7.76 (2H, d, *J* = 8.0 Hz), 7.94 (2H, d, *J* = 8.0 Hz) ppm; ¹⁹F NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = -126.50 (2F, m), -122.56 (2F, m), -114.24 (2F, m), -81.46 (3F, m) ppm

○化合物 **3 (4-8)** の合成

4-[2-(ペルフルオロプロチル)エチルスルホニル]-4'-ブロモベンゼン 22.8 g (48.8 mmol), 4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)オクチルオキシシベンゼン 16.38 g (49.3 mmol), 酢酸パラジウム 2.2 mg (0.0098 mmol), トリフェニルホスフィン 9.0 mg (0.034 mmol), 炭酸ナトリウム 52 g (488 mmol), 1,4-ジオキササン 450 mL 及び蒸留水 250 mL を 2 L のフラスコで混合し, 反応系周囲の雰囲気窒素ガスを置換した後, 反応液を大気下, 95 °C で 40 分間攪拌した。次いで, 放冷して得られた析出物を 2 回洗浄し, 更にヘキサンで 2 回洗った。その後, 溶媒留去を経て, 白色固体の状態合成物を 27.2 g 得た。¹H NMR, ¹⁹F NMR で化合物 **3 (4-8)** であることを確認した (収率 94 %) で。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 0.88 (3H, m), 1.48 (10H, m), 1.80 (2H, m), 2.65 (2H, m), 3.35 (2H, m), 4.01 (2H, m), 7.01 (2H, d, *J* = 8.0 Hz), 7.56 (2H, d, *J* = 8.0 Hz), 7.76 (2H, d, *J* = 8.0 Hz), 7.94 (2H, d, *J* = 8.0 Hz) ppm; ¹⁹F NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = -126.50 (2F, m), -122.36 (2F, m), -114.20 (2F, m), -81.48 (3F, m) ppm; GC: 98.7 % (21.59 分)

○化合物 **3 (4-14)** の合成

4-[2-(ペルフルオロプロチル)エチルスルホニル]-4'-ブロモベンゼン 22.8 g (48.8 mmol), 4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)テトラデシルオキシシベンゼン 21 g (49.3 mmol), 酢酸パラジウム 2.2 mg (0.0098 mmol), トリフェニルホスフィン 9.0 mg (0.034 mmol), 炭酸ナトリウム 52 g (488 mmol), 1,4-ジオキササン 450 mL 及び蒸留水 250 mL を 2 L のフラスコで混合し, 反応系周囲の雰囲気窒素ガスを置換した後, 反応液を大気下, 95 °C で 40 分間攪拌した。次いで, 放冷して得られた析出物を水で 2 回洗浄し, 更にヘキサンで 2 回洗った。その後, 溶媒留去を経て, 白色固体の状態合成物を 29.7 g 得た。¹H NMR, ¹⁹F NMR で化合物 **3 (4-14)** であることを確認した (収率 90 %)。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 0.88 (3H, m), 1.45 (22H, m), 1.80 (2H, m), 2.60 (2H, m), 3.34 (2H, m), 4.00 (2H, m), 7.01 (2H, d, *J* = 8.0 Hz), 7.56 (2H, d, *J* = 8.0 Hz), 7.76 (2H, d, *J* = 8.0 Hz), 7.94 (2H, d, *J* = 8.0 Hz) ppm; ¹⁹F NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = -126.50 (2F, m), -122.35 (2F, m), -114.20 (2F, m), -81.48 (3F, m) ppm

5-2-2 測定・評価法

ゲル化能は以下の通りに評価した。液体と秤量したゲル化剤とをガラス製バイアルスクリュー (NICHIDENRIKA-GLASS, 20 mL) 中で混合し, 液体が溶解するまで加熱した。得られた液体を室温まで降温し, その降温過程を目視で観察することで行った。降温した時に不動で単相になれば, そのサンプルは「ゲル化能を有する」と評価した。ゲル化能を有さないサンプルは降温すると固液分離をしたり, 液体の単相になったりした。降温後にガラス製バイアルスクリューを反転させて, 液体が染み出さないことを確認した。ゾル-ゲル相転移温度も同様に目視で評価した。アルミニウム製のブロックヒーターで 100 °C 以上に昇温してゾル化させたサンプルを 100 °C から 5 °C ずつ降温し, 各温度で 5 分間静置した。静置 5 分後にゲル化していたものはその温度が相転移温度であると判断した。

液体中へ溶解するゲル化剤量は ^{19}F NMR で評価した。F の標準にはリチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（LiTFSI）を用い、振動数 372.46 MHz の装置で測定した。

ゲルの形態は走査型電子顕微鏡（SEM）（S-4700（日立））で観察した。形成したゲルから溶媒を除去（凍結乾燥）した、キセロゲルの加速電圧 1.0 kV での二次電子像を観察した。装置内では冷却された金属ブロック上に、ゲルサンプルを載せたカーボン支持膜を有する銅グリッドを載せており、真空チャンバーで減圧を維持した。

ゲルの構造は X 線散乱法と動的光散乱法にて解析した。X 線散乱測定は超小角 X 線散乱測定（USAXS）、小角 X 線散乱測定（SAXS）、広角 X 線散乱測定（WAXS）で行った。

SAXS&WAXS の静的測定は 100 °C 以上に加熱してゾルにしたサンプルを室温まで降温し、数日静置した後に行った。装置はリガク製の Nano Viewer を用い、X 線波長 $\lambda = 0.154$ nm、光学系としてポイントコリメーションを用いた。試料の厚みは 1 mm、測定は 900 秒とした。検出器には PILATUS 100K を用いた。この時、検出器の位置を変えて 3 回測定することでほぼ正方形に近いエリアを測定した。カメラ長は層構造と結晶一次構造を同時に測定できる条件である 98 mm とした。二次元検出器で得られた散乱パターン $I_{obs}(\theta, \phi)$ に対して式 1 のように円環平均することで 1 次元散乱プロファイル $I_{obs}(\theta)$ を得た。

$$I_{obs}(\theta) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{I_{obs}(2\theta, \phi) - I_{BG}}{\cos^3 \theta} d\phi$$

θ : 散乱角, ϕ : 方位角, I_{BG} : IP バックグラウンド値

その後、円環変換した 1 次元プロファイルに対し、空セル散乱補正、絶対強度補正を行った。絶対強度補正では、測定時間 $time$ 、試料厚み th （X 線照射体積）、透過率 Tr 、装置定数 C の補正が行われる。

$$I(\theta) = \frac{C}{th} \left[\frac{I_{obs, sample}(\theta)}{time_{sample} Tr} - \frac{I_{obs, empty}(\theta)}{time_{empty}} \right]$$

$I(\theta)$: 空セル散乱, 絶対強度補正済みの散乱強度

$I_{obs}(\theta)$: 補正前散乱強度（1 次元プロファイル）

ゲルの構造形成を追跡するために時分割の動的測定を実施した。

SAXS での時分割測定は上記と同じ装置を用い、同じ処理をした。時分割測定条件は 6 秒測定 x 100 回であり、温度ドロップは 100 °C で 5 分加熱後に所定温度までドロップさせた。

温度ドロップ測定装置は図 5-2 の通りである。

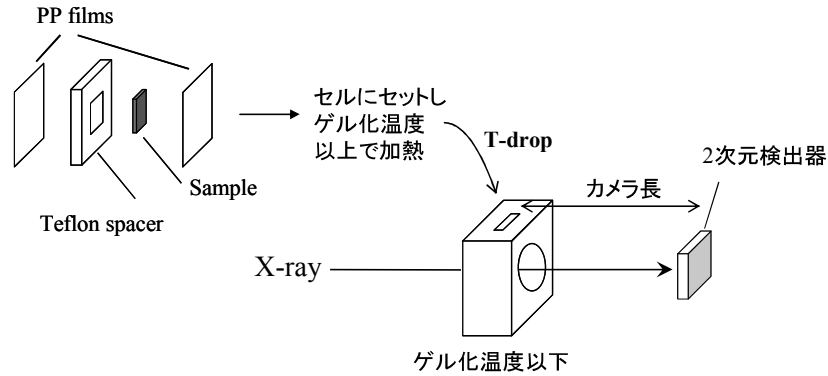


Figure 5-2. Temperature-drop measurement method of SAXS.

USAXSの時分割測定ではSPring8の装置であるBL03XUを用い、X線波長0.2 nm, カメラ長4433mm, 検出器にII+CCDを用いた。時分割測定条件(露光時間/1サイクル)は0.25秒/1秒または5秒であり、そのサイクルを $t=630$ 秒まで実施した。温度ドロップの条件はSAXSと同じように実施した。

ゲルのマクロ構造を解析するために走査型顕微光散乱装置を用いた、動的光散乱測定を行った。ゲルの光散乱測定を行う上での課題はゲル網目の不均一性による非エルゴード性にある²⁾。そこで今回は入射光の集光部と散乱光の検出部に対物レンズを用いることにより散乱体積を直径数 μm まで絞り、かつ走査機構によって測定位置を変えながら多点での動的光散乱測定を行い、アンサンブル平均を取ることでこの課題を解決した。光源は半導体レーザーの532 nmの光を用い、散乱角は 40° , 60° , 90° で行った。検出器は光電子増倍管を用いた。1測定あたり10箇所でのアンサンブル平均を求めた、測定時間は各点で90秒とした。各サンプルは 120°C まで昇温した後、 30°C , 60°C , 70°C に急冷した。1測定あたり10箇所の時間平均自己相関関数 $g^{(2)}_t(\tau)$ を測定し、下記式によって散乱電場のアンサンブル平均自己相関関数 $g^{(1)}_{\text{en}}(\tau)$ を算出した。

$$g^{(1)}_{\text{en}}(\tau) = \frac{\left\langle \langle I(t) \rangle_t \gamma^{-1} \sqrt{1 + g^{(2)}_t(\tau) - g^{(2)}_t(0)} \right\rangle_{\text{sp}}}{\langle I(t) \rangle_{\text{en}}}$$

ここで I は散乱光強度、 γ は装置定数、 $\langle \dots \rangle_t$, $\langle \dots \rangle_{\text{sp}}$, $\langle \dots \rangle_{\text{en}}$ はそれぞれ時間平均、空間平均、アンサンブル平均を表す。

また、今回の測定では、 $g^{(2)}_t(\tau)$ に含まれる動的揺らぎの成分に着目し、以下の式によって $g^{(2)}_t(\tau)$ の成分のうち時間的に減衰する成分だけを抽出、規格化して $\Delta g^{(1)}_{\text{en}}(\tau)$ を算出した。

$$\Delta g^{(1)}_{\text{en}}(\tau) = \frac{g^{(1)}_{\text{en}}(\tau) - g^{(1)}_{\text{en}}(\infty)}{g^{(1)}_{\text{en}}(0) - g^{(1)}_{\text{en}}(\infty)} = \frac{\left\langle \langle I(t) \rangle_t \sqrt{1 + g^{(2)}_t(\tau) - g^{(2)}_t(0)} \right\rangle_{\text{sp}} - \left\langle \langle I(t) \rangle_t \sqrt{2 - g^{(2)}_t(0)} \right\rangle_{\text{sp}}}{\langle I(t) \rangle_{\text{en}} - \left\langle \langle I(t) \rangle_t \sqrt{2 - g^{(2)}_t(0)} \right\rangle_{\text{sp}}}$$

更に, 得られた $\Delta g_{en}^{(1)}(\tau)$ を逆ラプラス変換し, アンサンブル平均の緩和時間分布 $P_{en}(\tau)$ を求めた。 $P_{en}(\tau)$ は系の内部の緩和時間の分布を表しており, ゲル中での超分子構造体の運動モードの分布を反映している。

ここで, ゲルの形成の各階層構造に対して, 一般的に用いられる光散乱の方法を表 5-1 に示す。

Table 5-1. Hierarchical structure of gel.

$q (\text{\AA}^{-1})$	$\Lambda (\text{\AA})$	Method				Hierarchical structure of gel
$10^{-5} \sim 10^{-4}$	$10^5 \sim 10^6$				LS	Size of spherocrystal
$10^{-4} \sim 10^{-3}$	$10^4 \sim 10^5$			USAX		Fractal aggregate
$10^{-3} \sim 10^{-2}$	$10^3 \sim 10^4$		SAX			(Length of fiber)
$10^{-2} \sim 10^{-1}$	$10^2 \sim 10^3$					
$10^{-1} \sim 10^0$	$10^1 \sim 10^2$	WAX				
$10^0 \sim$	$10^0 \sim 10^1$					

q : Wavenumber vector of scattering light, Λ : Size of structure

ゲル化剤の配向状態を考察するために, 計算機シミュレーションとして分子動力学シミュレーション (MD) を行った。使用ソフトウェアは構造モデリングに SciMaps3.1 を, MD シミュレーションに Lammmps を用い, 力場パラメータとして pcff を用いた。シミュレーション温度は 300 K とし, シミュレーションプロトコルは以下の通りとした。「初期構造発生→分子力学計算でエネルギー緩和→定温定容 (NVT) 条件で 100 ps の緩和計算→定温低圧 (1 bar, NP) 条件で 5 ns 計算→NVT 条件で 3 ns 計算→データサンプリング」

レオロジー分析は温度分散測定を行った。TA インストルメントの ARES を備えた溶媒散乱防止キャップを備えた平行プレートにサンプルを置いた。130 °C まで昇温したサンプルを 1 °C/分で 40 °C まで降温しながら角振動数 1 rad/s で測定した。

5-3 結果と考察

5-3-1 ゲル化能

本ゲル化剤を用いてプロピレンカーボネートをゲル化させるときの MGC とその時のゾル-ゲル相転移温度を表 5-1 に示す。骨格にビフェニル基を有する化合物 **3** でもフェニル基を有する化合物 **2** と同様にペルフルオロアルキル基及びアルキル基が長いものほど高いゲル化能を示した。このことによって化合物 **3** でも分子両端のアルキル鎖が共にゲル化に寄与することが示された。すなわち, それぞれのアルキル鎖が疎溶媒性の相互作用で凝集することがゲル化の駆動力になっていることを示唆している。なお, n が非常に大きな化合物 **3** ($n=12, 14$) も合成したが, それらはプロピレンカーボネートと混合した後に 120 °C まで

昇温しても溶媒に溶解しなかったため、それ以上の評価は行わなかった。疎溶媒に基づく凝集力が高くなり過ぎ、120 °Cのエネルギーでは溶解できなかったものと推察する。また、「ゲル化には m と n の比の適切な比があり、 n を大きくすると溶媒へ溶解しやすい傾向が見られる。」ことを推測していたが、今回の検討の範囲ではそのような結果にはならず、 m も n も大きくするほど溶媒に溶解しにくい傾向であった。 n が短い化合物は、 $m=6$ の化合物 **3** で、 n を短くしても高いゲル化能を示し、 $n=1$ や $n=2$ の化合物もゲル化能を示した。一方、 $m=4$ の化合物は n を短くすると高温時に溶媒に溶解し、降温すると再結晶で固体が析出する挙動であった。ゲル化と再結晶はどちらも規則的な分子配列構造を形成するという点では類似する現象であり、化合物 **3** は n の値に関わらず、規則的な高次構造を形成することがわかった。さらに、 $m=6$ の化合物は n のアルキル基をイソプロピル基として分枝構造にしてもゲル化能を示した。化合物 **2** では分枝構造はゲル化能を低下させる傾向であったことと対照的であり、そのことも化合物 **3** のゲル化能の高さを示している。

また、化合物 **2 (6-n)** と化合物 **3 (6-n)** とを比較すると化合物 **2 (6-n)** でゲル化能を示すためにはより大きな n を有する必要があった。ここで、化合物 **2 (6-n)** では n を長くしても化合物 **3** 相当のゲル化能を示すことができず、高いゲル化能のためには m を長くする必要があった。これらの結果から、芳香環の構造もゲル化能に寄与することが明確である。芳香環が有するスタッキング作用は液晶のメソゲンとしても有名であるように、超分子構造を形成する駆動力となることが知られている。芳香環が多いビフェニル型で高いゲル化能を示すことはそれに類似する効果であると考えられる。更に、芳香環は単素環ではなく複素環を持つ化合物であっても、ゲル化能を有することも確認できた。今回はひとつの芳香環をピリジン環にする検討しか行っていないが、どのヘテロ原子をどの位置に配置するかによってゲル化能が変わる可能性があると考えている。

Table 5-2. MGC and sol-gel phase transition temperature of MGC gel
in propylene carbonate.

Compound3 (m-n)		n					
		2	4	6	8	12	14
m	4	solid-liquid separation ¹⁾	2.0 <65	1.0 65	0.5 75	—	solid-liquid separation ²⁾
	6	0.8 70	0.5 80	<0.5 90	<0.5 95	solid-liquid separation ²⁾	solid-liquid separation ²⁾

Compound2 (m-n)		n	
		6	10
m	4	—	sol ³⁾
	6	sol ³⁾	3.0 70
	10	<0.5 90	—

Upper line, MGC; Lower line, Phase transition temperature.

- 1) It became solution under heating, but phase separation at room temperature.
- 2) Gelator did not dissolve in solvent under heating (120 °C).
- 3) Gelator dissolved in solvent at room temperature. (>10 wt%).

続いて、溶媒にプロピレンカーボネートを用いた時の化合物 **3** の添加量と相転移温度の関係を化合物 **2** と比較して示す。添加量に伴って相転移温度は高くなるのは低分子ゲル化剤の特徴であり、今回もその傾向を示した。ゲル化剤の添加量で相転移温度が変わるのは添加濃度が高いほどゲル化剤繊維が形成するネットワーク構造が密になるため、その構造を崩壊させるためにはより高いエネルギー（即ち高い温度）が必要になるためである。なお、化合物 **2** と比べて化合物 **3** の方が添加量に伴う相転移上昇の程度が大きかった。それは、化合物 **2** と比べて化合物 **3** は繊維状構造同士の相互作用がより強くなっていることを示していると考えられる。ゲル化剤のアルキル基の炭素数と添加量で所望の相転移温度を示すゲルを調製できるが、化合物 **3** ではより広範な相転移温度でゲルを設計できる。

また、ゲル化剤をプロピレンカーボネートに対して 1 wt% 添加して形成したゲルを、室温で 1 ヶ月以上静置したが、長期間保存しても固液の相分離が起こったり、ゲル化剤が溶解した溶液になったりすることはなく、初期の形態を保持した。相転移温度と室温との差が十分にあることで高い安定性を示したと考えている。

Table 5-3. Sol-gel phase transition temperatures of gels

		Compound 3 (m-n)				Compound 2 (m-n)
		4-8	6-4	6-6	6-8	10-6
Concentration of gelator (wt%)	0.5	45 °C	55 °C	60 °C	60 °C	65 °C
	1.0	60 °C	70 °C	75 °C	75 °C	70 °C
	3.0	70 °C	90 °C	95 °C	95 °C	70 °C
	5.0	90 °C	100 °C	100 °C	100 °C	75 °C

次に、様々な有機溶媒に対するゲル化能を評価すると、本ゲル化剤はほとんどの有機溶媒に対して高いゲル化能を示した。その中でも非プロトン性の極性溶媒に対してより高いゲル化能を示した。それは、ペルフルオロアルキル鎖の示す疎溶媒相互作用がゲル化の主な推進力になっているという考察とも、第三章の結果とも矛盾しない。

続いて、プロピレンカーボネートをゲル化したサンプルを用いて、溶媒中に溶解しているゲル化剤の濃度を測定した。表 5-5 により、いずれのゲルでも溶媒に対する溶解量は非常に少なかった。即ち、ほとんどのゲル化剤は固体様に存在していることがわかった。しかし、化合物 2 (10-6) は他よりも溶媒への溶解量が多く、ゲル化能が高い化合物ほど溶媒への溶解量が少なかった。低分子ゲル化剤は固体様に存在しているゲル化剤が超分子構造を形成することでゲルを形成するため、溶解しているゲル化剤が少ない方が有利である。また、温度を高くするとゲル化剤の溶解量は多くなったが、ゾル状の温度まで昇温しても、大半のゲル化剤は溶解していなかった。即ち、低分子ゲル化剤を用いたゲルが「ゾル状になる」とは全てのゲル化剤が溶解することではなく、溶解していないゲル化剤も含めて流動性を示すことであると言える。これらの結果は第三章の結果とほぼ同じである。さらに昇温すると溶解するゲル化剤量は増え、液粘度は下がっていくものと推察する。

Table 5-4. MGC in various solvent (wt%).

Solvent	Galator		
	Compound 3 (6-6)	Compound 2 (10-6)	Compound 2 (6-10)
Propylene carbonate	<0.5	<0.5	3
Acetonitrile	0.5	2	4
γ -Butyrolactone	0.5	2	3.5
N-Methylpyrrolidone	0.5	2.5	4
Ethanol	1	3	Solution
2-propanol	1	3	Solution
Ethyl methyl carbonate	5	Solution	Solution
Hexane	Low solubility ¹⁾	Low solubility ¹⁾	Low solubility ¹⁾
Water	Insolubility ²⁾	Insolubility ²⁾	Insolubility ²⁾

- 1) It became solution under heating, but phase separation at room temperature.
 2) Gelator did not dissolve in solvent under heating.

Table 5-5. Gelator concentration that dissolved in propylene carbonate (mM).

m-n	Compound 3		Compound 2	
	6-6	4-8	10-6	6-10
Gelator amount	1 wt%	1 wt%	1 wt%	3 wt%
30 °C	0.051 (0.003 %)	0.077 (0.004 %)	0.043 (0.003 %)	0.493 (0.026 %)
	Gel			
70 °C	0.442 (0.024 %)	0.557 (0.027 %)	0.455 (0.030 %)	1.128 (0.061 %)
	Gel			Sol

5-3-2 ゲルの形態

次に各種ゲル化剤を用いてプロピレンカーボネートをゲル化して得られたサンプルを凍結乾燥して形成したキセロゲルの形態を SEM で観察した。SEM では、ゲル化剤が繊維状に成長した構造が見られた。ゲル化剤種による形態の違いを比較すると、図 5-3 の通り、ゲル化能が高いサンプルほど繊維状構造体は細く、長く、均一であった。低分子ゲル化剤に

基づく溶媒のゲル化はゲル化剤が一次元や二次元の低次元で会合し、それが絡まることで三次元構造を形成することに惹起されることが知られている。従って、細く、長く、均一な繊維状構造ほど効率的に会合し、高いゲル化能を示すことが推察できる。

また、化合物 **3 (6-6)** で、添加濃度を変化させて SEM 観察をした。その結果、添加濃度に従って形成される繊維状構造が密になる様子が見られたが、添加濃度を変えても繊維状構造の長さや太さはほとんど変化せず、MGC 以下（溶液状態）であっても繊維状構造を形成していた。MGC 以下でのゲル化剤は溶媒を保持するには繊維状構造が疎であるものと考えられる。「添加濃度が低いときには繊維状構造を形成していない。」わけではないことがわかった。

第三章で観察した、化合物 **2 (10-6)** のキセロゲルはゲル化剤が低濃度の時には溶融しているような状態が見られたが、化合物 **3 (6-6)** を用いたゲルではゲル化剤が低濃度であってもそのような様子は見られなかった。このことも、添加量が少なくても繊維状構造を形成できる化合物 **3 (6-6)** は、そうではない化合物 **2 (10-6)** と比べてゲル化能が高いことを示唆している。

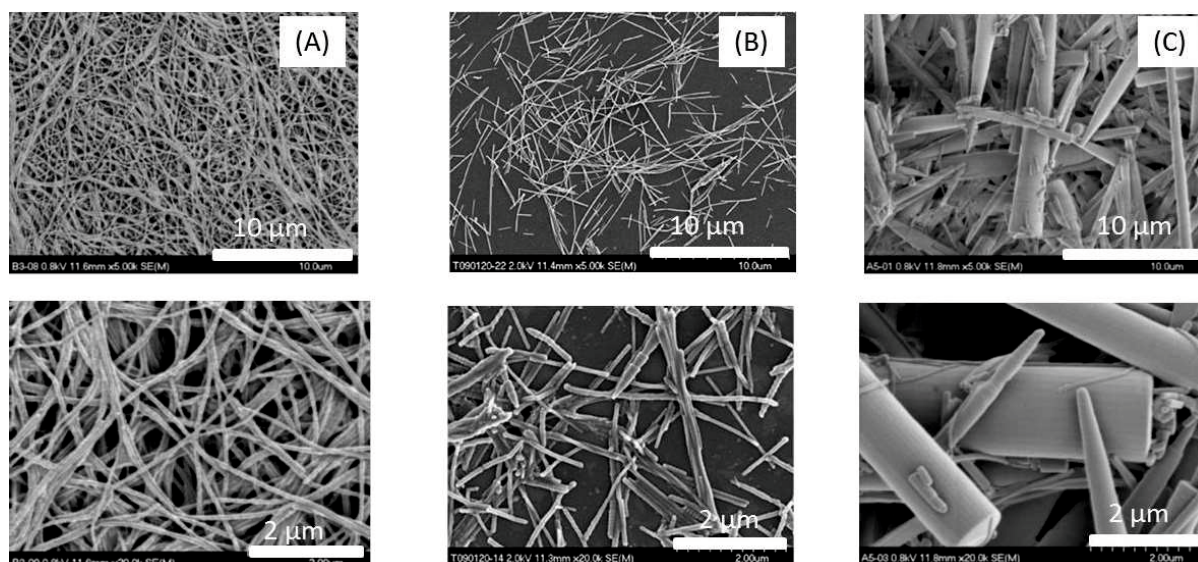


Figure 5-3. SEM images of xerogels by various gelators (Additive amount: 3 wt%).
(A): Compound **3 (6-6)**, (B): Compound **2 (10-6)**, (C): Compound **2 (6-10)**.

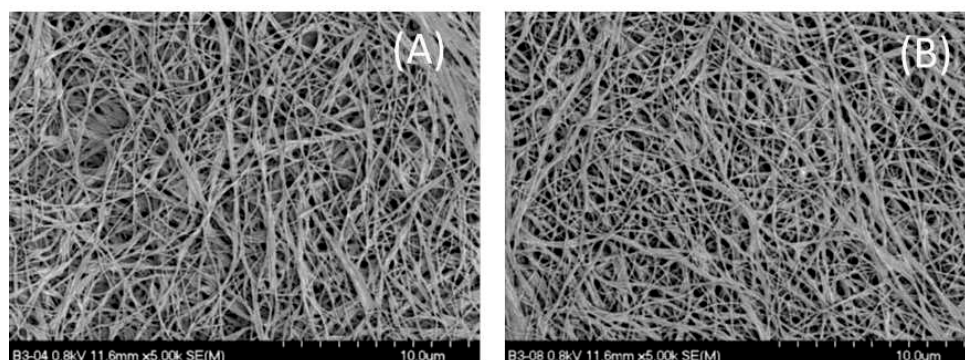


Figure 5-4. SEM images of xerogels by Compound **3 (6-6)** (A): 1 wt%, (B), 3 wt%.

5-3-3 ゲルの構造解析

ゲル化剤が繊維状構造体を形成していることが SEM で観察できたため、光散乱によってその構造解析を行った。ゲル化剤には化合物 **3 (6-6)** を用いた。

まず、ゲル化剤の添加濃度を変化させたサンプルで USAX & SAXS 測定を行った。図 5-5 に結果を示す。横軸は散乱ベクトル q であり、 q は以下の式で求めた。

$$q = 4\pi n_0 \sin(\theta/2) / \lambda \quad n_0 : \text{屈折率 (X線に対してはすべての物質でほぼ1)}$$

この結果によると全てのサンプルでのピーク形状は類似しており、添加濃度に関わらず同じ構造を形成することがわかった。周期的なピークが得られたので、SEM で見られた繊維状構造を反映した棒状の構造を仮定してカーブフィッティングを行った。それによると、径が約 80 nm の棒状構造の近似曲線とよく一致した。特にピーク位置はかなり高次までよく一致した。これは SEM で見られた繊維状構造と同スケールである。そのため、キセロゲルと含溶媒のゲルの形態はほぼ同じであることが推察できる。さらに、USAXS パターンは強度が等方的な円状であった。この対称性は棒状構造が等方的に分布している構造を反映しており、液晶のような配向性は有していないことがわかった。このことも SEM で見られた構造と矛盾しない。

また 2 nm^{-1} 付近にはフィッティングと一致しないピークが見られた。これを詳細に解析するために SAXS & WAXS の測定を行った結果を図 5-6 に示す。それによると、層構造を示唆する周期的なピークが高次まで見られた。以下のブラッグの式より計算した相関距離 d は 2.9 nm であり、2.9 nm 周期の層構造が存在することがわかった。

$$d = 2\pi / q_m \quad q_m : \text{1次ピークにおける } q$$

これはほぼゲル化剤の分子長に相当することから、繊維状構造は 2.9 nm の分子が連なって形成されていることがわかる。また、分子が交互方向に連なって層構造を形成している場合には 2 分子単位ごとのピークも見られることが予想されるが、今回はそのようなピークがなかったため、分子は同一方向に配列して層を形成している可能性が高い。これは、第三章で実施した、化合物 **2(10-6)** によるキセロゲルの XPS 測定から得られた仮説とも一致する。また、 $2\theta > 14^\circ$ の広角領域に結晶性に由来すると思われるピークショルダーが見られたが、結晶化測定などを行うことができない非常に小さなものであった。そのため、このゲル化剤が形成する構造の結晶性は非常に低いこともわかった。

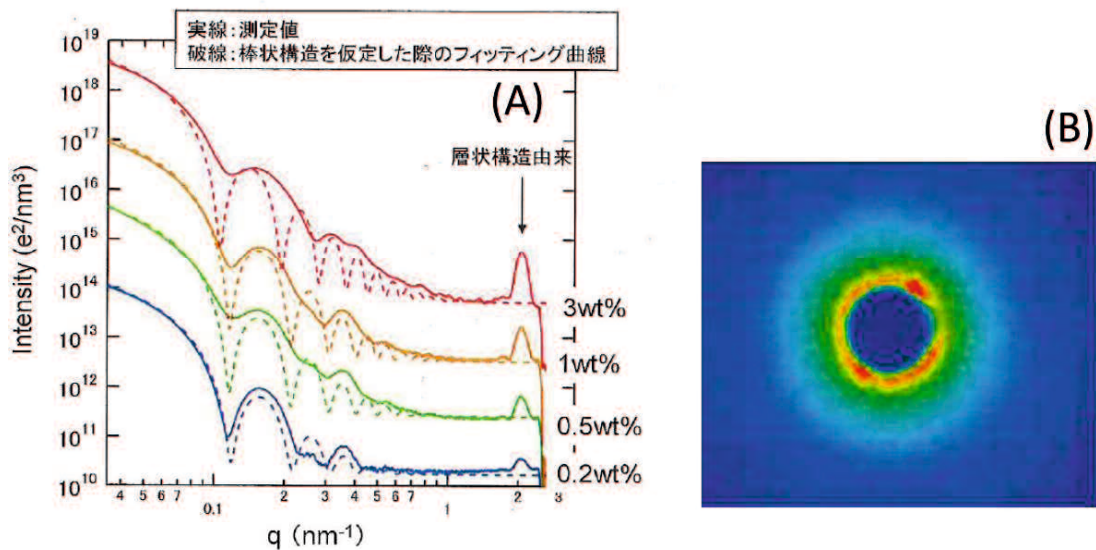


Figure 5-5. USAXS and SAXS measurements of propylene carbonate gels by Compound **3 (6-6)**.

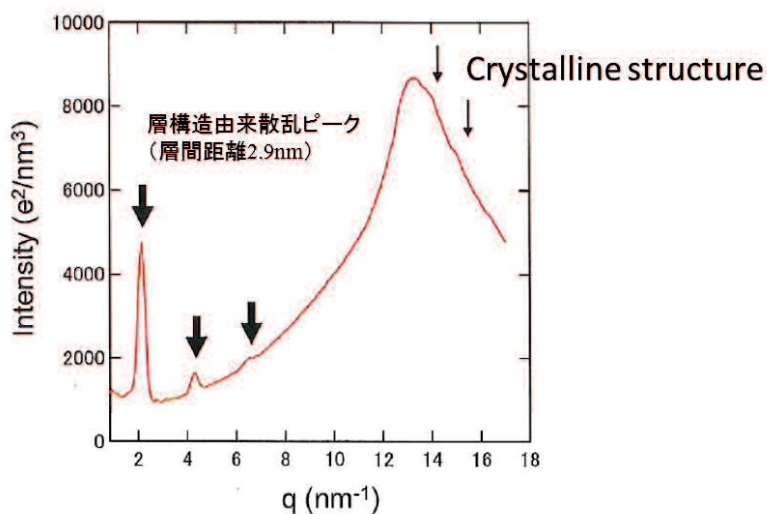


Figure 5-6. SAXS and WAXS measurements of propylene carbonate gels by Compound **3 (6-6)**.

このような構造の安定性を判断するため、第三章と同様に分子動力学シミュレーションを行った。結果のスナップショットを図 5-7 に示す。結果、化合物 **3 (6-6)** についても層構造は安定に存在できることが計算からもわかった。また、ゲル化能の異なる各種ゲル化剤でシミュレーションをした結果を表 5-6 に示す。シミュレーション結果と実験結果は比較的良好に一致したので、シミュレーションによってゲル化能を推定することができる。今回のシミュレーションで化合物 **3 (4-8)** の安定性は化合物 **3 (6-6)** より劣る結果となった。実際の実験では化合物 **3 (4-8)** と化合物 **3 (6-6)** の安定性差がわからなかったが、長期的には差が出る

可能性がある。従って、ペルフルオロアルキル基は炭素数 6 のものが潜在的に優れると判断し、今後の評価では炭素数 6 の化合物を優先して選択することとした。

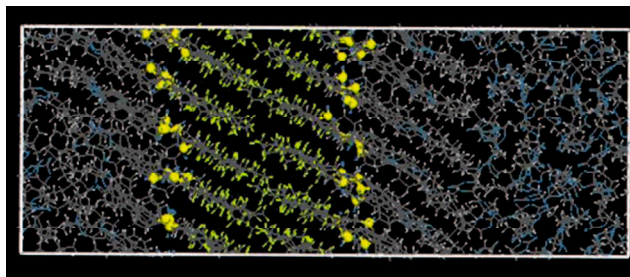


Figure 5-7. Snapshot of Compound 3 (6-6) arrangement after MD simulation.

Table 5-6. Stabilities of bilayerd structure in propylene carbonate by MD simulations

Gelator	Stability of layered structure by simulation	Gelation ability (MGC in propylene carbonate)
Compound 2 (10-6) Compound 3 (6-6) Compound 3 (6-8)	Very stable	<0.5
Compound 3 (4-8)	Stable	<0.5
Compound 2 (6-10)	Disarrayed	3.0
Compound 2 (6-6)	Unstable (Unable to form layered structure)	Solution

続いて動的光散乱法での緩和を観測することで、X 線散乱で観測できる構造よりも大きな構造の解析を行った。その結果、ゲル化剤濃度に関わらず、30 °Cでは $\Delta g^{(1)}_{en}(\tau)$ に緩和の観測が認められず、この温度では構造が強固に固定され、繊維状構造体の運動は制限されていた。一方、70 °Cまで昇温するとゲル化剤の濃度によって挙動に差が見られた。3 %添加したサンプルでは緩和が認められなかったが、1 %添加や0.5 %添加のサンプルでは緩和時間が 10^{-3} ~1 秒付近に非常に遅い緩和モードが認められた。すなわち 3 wt%以上の濃度では高温度までゲルの運動が制限されると推定される。ゲル化剤濃度が 0.5 %のサンプルでは、散乱角度に従って緩和時間が短時間にシフトする角度依存性が認められたことから、構造体の並進拡散運動が見られたものと推定する。この時、相関長は構造体の見かけの流体力学的半径を表していると考えられる。

相関長は緩和時間分布のピークトップより求めた τ_{max} から計算した。溶媒の屈折率として 1.4 を使用した。

$$\xi = \frac{q^2 k_B T}{6\pi\eta} \tau_{\max}$$

k_B : ボルツマン係数 T : 絶対温度 η : 溶媒の粘性係数 (今回は 0.5 mPa・s を使用)

ゲル化剤を 1% 添加したときの相関長は 3 μm を超えており、ゲル化剤を 0.5% 添加したときと比較して約 10 倍異なる非常に大きな構造体が形成されていることがわかった。ゲル化剤の添加量によって相関長は異なるのは、相転移温度との関係で考察した。ゲル化剤を 3 wt% 添加したゲル電解質は測定温度の 70 $^{\circ}\text{C}$ ではゲル状であるため、運動性が低くて相関長が求められなかったのに対して、ゲル化剤を 1 wt% 添加したゲル電解質は相転移温度の直上であるため、分子サイズと比して巨大な相関長での運動性が見られ、ゲル化剤を 0.5 wt% 添加したゲル電解質は完全にゾル状であるために、ゲル化剤を 1 wt% 添加したゲル電解質と比べて短い相関長での運動性が見られた。しかし、ゲル化剤を 1 wt% 添加したサンプルであっても、その相関長は分子サイズと比べるとまだ非常に長い。これはゾルでも分子がレベルで均一に溶解しているのではなく、多くの分子が連なった構造で溶融し、運動していることを示唆している。このことは NMR で測定した、ゲル化の溶解量の結果と一致する。さらに、1% 添加のサンプルでは相関長が非常に短い速い緩和モードも見られた。この速い緩和モードで示された相関長はゲルの構造そのものに由来するにしてはあまりにも小さいものである。これはゲル化剤が少ないときには見られなかったことも鑑み、ゲルの網目間のブラウン運動や、棒状超分子構造体の回転拡散等の速い運動モードに起因していると推定される。

Table 5-7. Correlation length of each motion mode by dynamic light scattering (70 $^{\circ}\text{C}$).

		Gelator: 0.5 %		Gelator: 1.0 %	
	Scattering angle ($^{\circ}$)	Slow mode	Fast mode	Slow mode	Fast mode
Correlation length (nm)	40	600	-	2900	0.3
	60	230	-	3100	1.1
	90	120	-	3100	0.3
	Average	320	-	3030	0.6

5-3-4 ゲルの形成挙動

このような繊維状構造体の棒状構造、層状構造のそれぞれの構造を形成するのに要する時間を見積もるために時分割 X 線測定を行った。USAXS や SAXS でピークが見られない 120 $^{\circ}\text{C}$ までサンプルを加熱しその後ゲル化する温度まで温度ドロップをさせ、構造形成にかかる過程を測定した。まず、ゲル化剤 3% 添加のサンプルを 25 $^{\circ}\text{C}$ まで降温したときの構造形成過程を SAXS で追跡した。結果を図 5-8 に示す。測定開始後すぐにピークが検出され、温度ドロップ 45 秒で強度は飽和した。従って棒状構造は温度ドロップ後瞬時に形成開

始し、45 秒以内に終了することがわかった。また、そのサンプルを 8 日後に改めて測定してもピーク変化がなく、一度形成した構造は温度変化をさせない限りはそれ以上の構造変化をしないこともわかった。

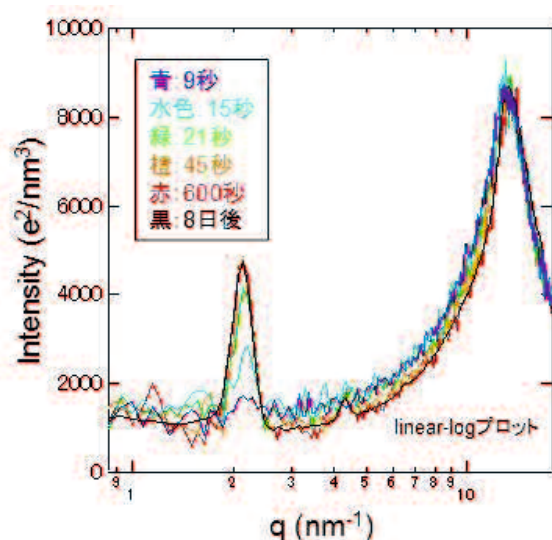


Figure 5-8. Time-division USAXS and SAXS measurement of gels (Compound **3 (6-6)** amount: 3 wt%).

ここでサンプル温度と SAXS のピーク強度比の関係を求めるとサンプル温度とピーク強度は相関しており、構造形成は温度変化に敏感に追従することがわかった。構造形成終了時のサンプル温度は約 40 °C であり、ドロップ速度で構造形成速度を調整できるものと思われる。

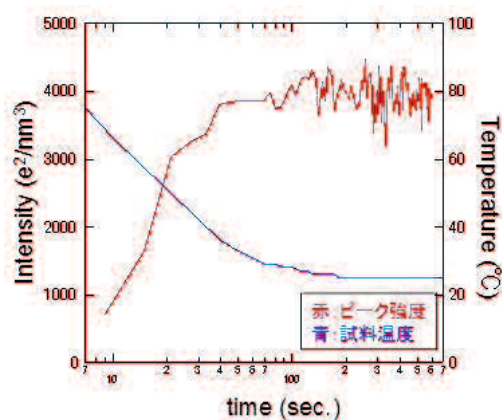


Figure 5-9. Change in peak intensity of $q=2.1 \text{ nm}^{-1}$ and sample temperature after temperature drop to RT.

次に USAXS でも同様に温度ドロップで構造形成挙動を追跡した。本系はゲル状態において、溶媒との電子密度差 $\Delta\rho_e$ の棒状構造を形成していると仮定して解析を行った。棒状構造間に相関は存在せず、棒状構造は体積分布が Schultz-Zimm 分布に従う半径分布を持っていると仮定した。また、棒状構造の長さは無限大と仮定して計算を行った。長さが数 100 nm 程度以上の場合には無限大と仮定しても本測定 q 領域の散乱にはほとんど影響しないことが知られている。

フィッティング式は以下の理論散乱式で求めた。

$$I(q) = \Delta\rho_e^2 N \int_0^\infty P(a) [V(a)\Phi(qa)]^2 da + I_b(q)$$

$$\Phi(qa) = \frac{2J_1(qa)}{qa}$$

N : 単位体積中の棒状構造の個数, a : 棒状構造の半径, $V(a)$: 半径 a の棒状構造の体積
 $I_b(q)$: バックグラウンド散乱, $J_1(x)$: 1 次の Bessel 関数

Schultz-Zimm 分布式

$$P(x) = \frac{P'(x)/V(x)}{\int P'(x)/V(x) dx}$$

$$P'(x) = \frac{M^M}{\Gamma(M)x_0^M} x^{M-1} \exp\left(-\frac{M}{x_0} x\right)$$

$$M = \sigma^{-0.5} \quad x_0: \text{平均値} \quad \sigma: \text{標準偏差}/x_0$$

なお、上記のフィッティング式では内部に構造は存在しないと仮定しているおり、棒状構造の内部に規則的な構造が存在する場合にはその分の誤差が生じる。

先ず、100 °C 以上に加熱したサンプルを室温にドロップした後の USAXS 測定を行い、次にその試料を再び 100 °C 以上に加熱した後に 75 °C にドロップした後の USAXS 測定を行った。二水準の温度で測定することでドロップの深さによる形成構造差を追跡した。完全にゲル化する室温へのドロップと相転移温度に近い 75 °C へのドロップを行うことで、ゲルの構造を形成する途中を追跡できると考えた。図 5-10 に温度ドロップ後の USAXS パターンを示す。室温にドロップしたときにはドロップ直後からほぼ等方的な散乱パターンが得られ、生成した構造に異方性がなく、時間が経過しても変化はしないことがわかった。このパターンは図 5-5 の SAXS の結果と類似する。一方、75 °C にドロップしたときには 120 秒程度までは等方的な弱い散乱強度が見られたが、その後、異方性を持って散乱強度が増加した。しかし、長さ数 100 nm 以上ある棒状構造が異方性のない状態で生成し、その後回転し、時間とともに一定方向に配向するとは考えにくい。そこで、構造形成初期は棒状構造の長さが

短く、時間とともに長くなり、且つそれらがある方向に配向していくものと推定している。それは、光散乱には、棒状構造の長さが無限大の場合には軸に垂直方向にしか現れないが、長さが短い場合にはそれ以外の方向にも現れるという特徴があること、径と長さが同程度の場合には構造が球に近くなるためほとんど等方的に近い散乱となることから考えた。なお、配向の程度や方向はサンプルを置く基板に依存することを確認した。配向の少ない構造や無配向の等方的な構造を形成することも基板の選定によれば可能である。室温へのドロップの場合には構造形成が早すぎるため、基板によらず等方的になるが、75 °Cへのドロップの時には基板の状態を反映する時間があるものとする。

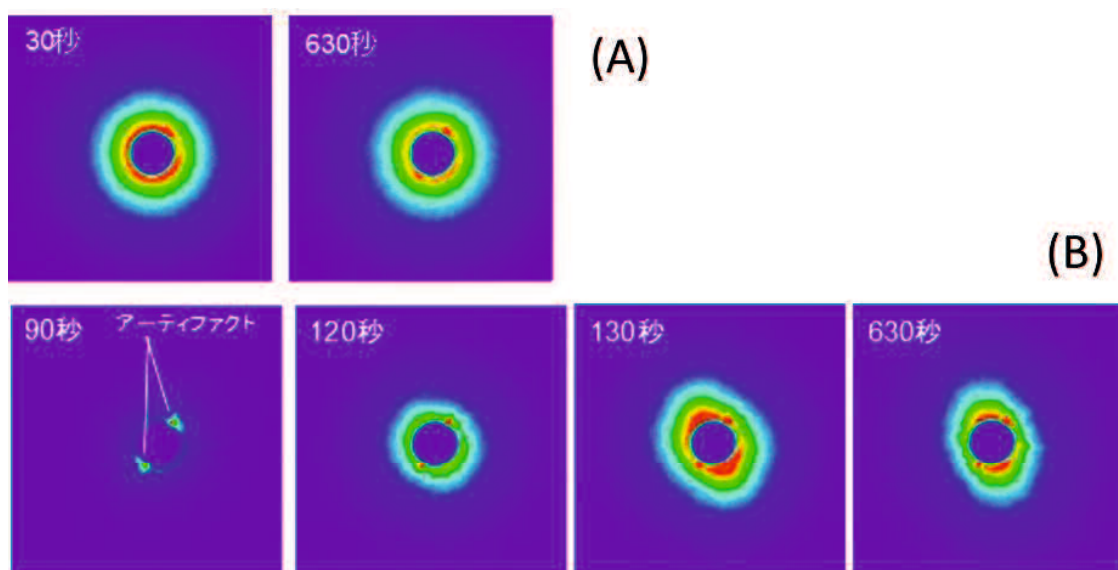


Figure 5-10. USAXS patterns after temperature drop of gels (A): Drop to RT, (B): Drop to 75 °C.

続いて円環平均 USAXS プロフィールの時間変化を図 5-11 に示す。室温にドロップしたとき、75 °Cにドロップしたとき共に得られた散乱プロフィールに対して棒状構造の理論散乱式でフィッティングを行った。室温にドロップしたときには温度ドロップ直後に構造形成されることがわかったが、その過程は捉えられなかった。この時間スケールは SAXS 測定での結果と一致するものであった。また、 $t=630$ 秒の構造サイズは 76 nm 程度である。75 °Cにドロップしたときには、90 秒まではほとんど散乱がなく、100 秒から散乱強度が増加し、130 秒でほぼ平衡に達した。この時、散乱プロフィールの形状の大きな変化はなく、平行移動であった。最終的な構造サイズは 25 °Cへの温度ドロップの時とほぼ同じであった。なお、 $q > 0.1 \text{ nm}^{-1}$ で実測とフィッティング曲線で差異が存在するが、これはフィッティングの際に棒状構造の内部に存在する構造を考慮していないためであるとする。

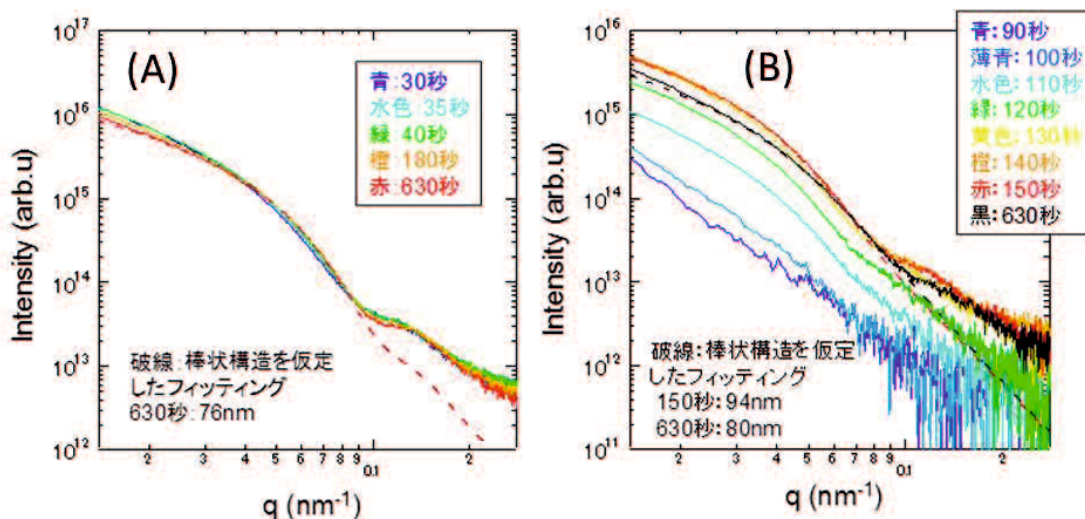


Figure 5-11. Changes in circular average USAXS profile of gels by temperature drop
 (A): Drop to RT, (B): Drop to 75 °C.

75 °Cへの温度ドロップ後の異方性を有するサンプルを用いて SAXS 測定を行った。異方性のあるサンプルでの SAXS と USAXS を比較することで繊維状構造の棒状構造と層状構造との関係を考察できると考えた。SAXS の結果を図 5-12 に示す。SAXS 測定は 25 °C で実施した。SAXS でも図 5-10(B)と同様の異方性が見られ、層状構造の周期由来の散乱、棒状構造の形状由来の散乱とも同方向（ほぼ 11 時方向）が強くなっていた。X 線散乱では、棒状構造ではその軸方向と垂直方向に散乱が現れ、層状構造ではその層の法線方向に散乱が現れるので繊維状構造体は、棒状構造の軸と垂直方向と層状構造の法線方向が同方向になっていることがわかった。従って、棒状構造の中の層状構造は図 5-13 のような年輪構造になっていると考えることができる。第三章ではキセロゲルの XPS 測定から同様の形態を推定したが、今回、溶媒を含んだゲルではその構造を散乱光から直接確認することができた。なお、層状構造の周期は 2.9 nm、棒状構造の直径は 75~100 nm 程度であることも明確になった。

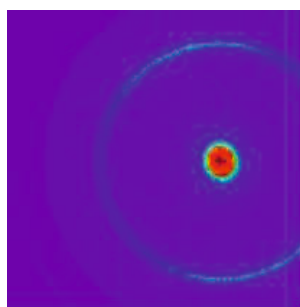
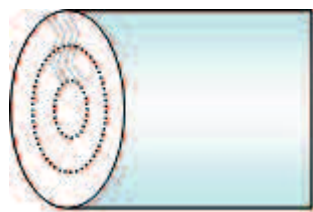


Figure 5-12. SAXS pattern after temperature drop to 75 °C.



層構造を形成する分子は同一方向に配列する。

Figure 5-13. Probable layered structures in a lod structure.

続いて室温への温度ドロップは同ゲル化剤 1% のサンプル, 0.5% のサンプルでも行い, 温度に対する構造成長のゲル化剤濃度依存性を評価した。ここで構造成形の指標 X は Invariant の Q から以下の式を用いて算出した。

$$X = (Q - Q^0) / (G_{\max} - Q^0)$$

結果, 構造成成が開始するまでの時間は添加剤濃度依存性が認められ, ゲル化剤の濃度によって構造成成の核ができるまでの時間が異なることがわかった。しかし, 構造成成が始まると構造成長にかかる時間はどれもほぼ同じであり, ゲルの構造成長速度には濃度依存性がないことがわかった。

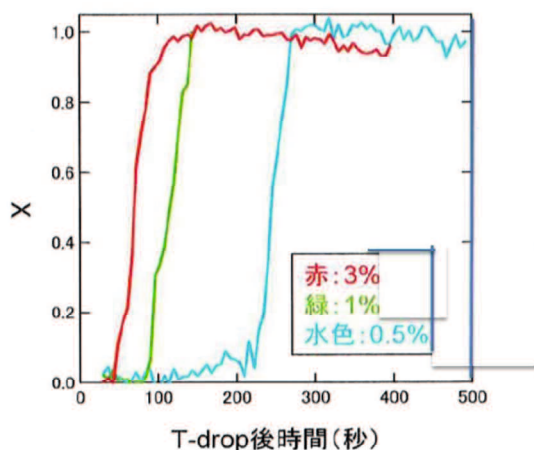


Figure 5-14. Correlation between gelator amounts and structure forming time by time-division USAXS and SAXS measurement of gels.

以上をまとめると繊維状構造体の形成は以下のように進行すると推定できる。

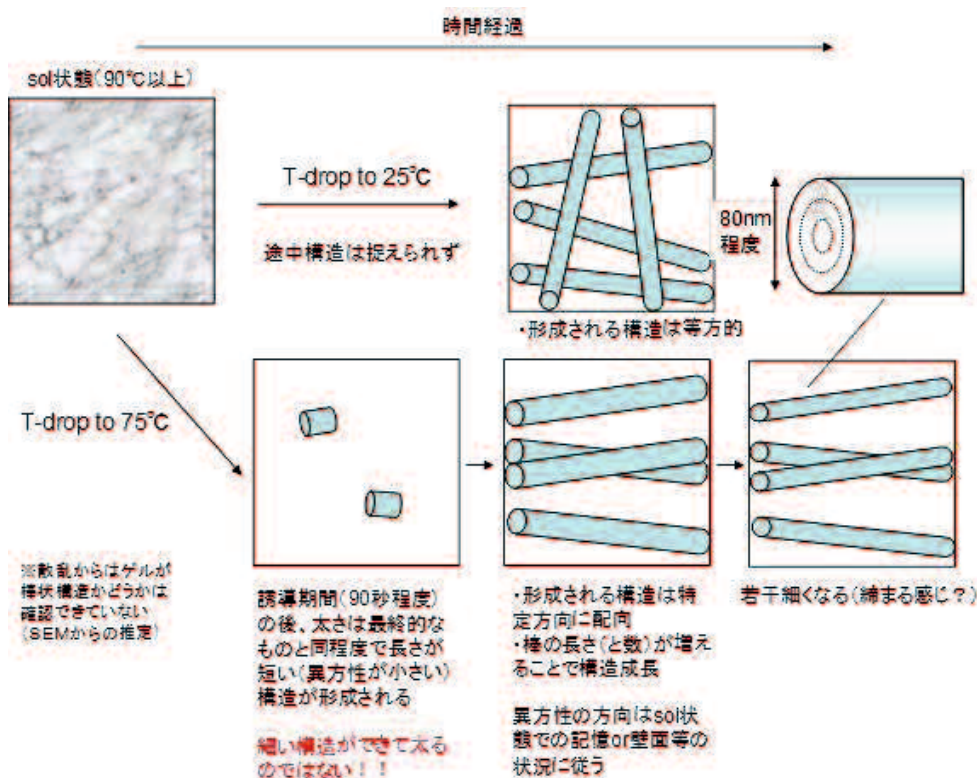


Figure 5-15. Probable formation mechanism of fibrous structures.

5-3-5 ゲルのレオロジー解析

最後に化合物 **3 (6-6)** とプロピレンカーボネートとを用いて形成したゲルのレオロジー解析を行った。図 5-16 に貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G'' の温度分散測定の結果を示す。ゾル-ゲル相転移は目視でも判断できるがレオロジーで評価を行うとより正確な値が得られると言われている。一般にゾル状態では貯蔵弾性率 G' は非常に低く、ゲル状態になると急激に増加して弾性的な挙動を示す。そこで、 G' と G'' が交差する温度が相転移温度であると判断できる³⁾。 G' と G'' が交差する温度はゲル化剤濃度が 1 wt% の時には 78 °C、ゲル化剤濃度が 3 wt% の時には 92 °C であった。これは先に述べた目視で判断した相転移温度と近い値である。ここで、相転移温度付近では粘弾性変化が急激に起こっていることがわかる。すなわちこのゲルは温度に敏感で、温度変化に対して瞬時に相転移をするものであると言える。先に、時分割 X 線散乱測定で温度ドロップ後間もなく構造を形成していることがわかったと述べたが、この結果はそれと同じことを示す。なお、周波数分散測定も実施したが、 G'' に明確な周波数依存性が観測されず、 G' は G'' よりも常に大きな値を示していた。それは第三章の化合物 **2 (10-6)** の結果と同じであり、化合物 **3 (6-6)** が形成している構造は棒状であることの裏付けとなった。

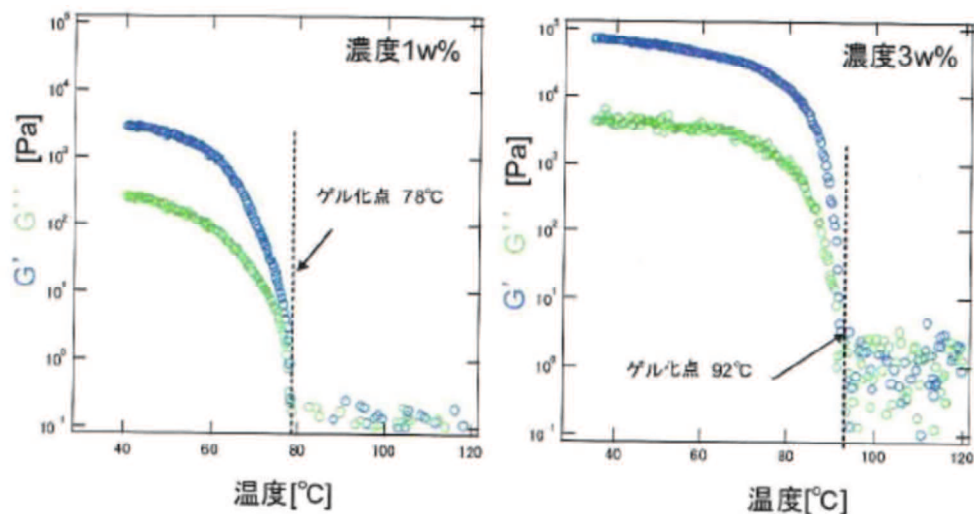


Figure 5-16. Temperature dispersion rheology measurements (Compound **3 (6-6)** in propylene carbonate).

5-4 まとめ

本章では、高いゲル化能を示す、ペルフルオロアルキル基を有するゲル化剤を合成し、その特性評価を行った。様々な有機溶媒に対して高いゲル化能を示し、第三章で提案したゲル化剤と比較しても高いゲル化能であった。第三章で提案したゲル化剤の課題であったペルフルオロアルキル鎖の短鎖化達成と、第三章のゲル化剤と比較してゲル化能の向上を達成した。

このゲル化剤ではペルフルオロアルキル鎖に基づく疎水相互作用と芳香環が有するスタッキング相互作用がゲル化の主たる推進力になっていることが示唆された。そして、形成したゲルのゲル化剤に基づく超分子構造は、2.9 nm の分子が連なって約 80 nm の径を形成し、その径を持つ長い繊維が絡まっているものであり、その構造はゲル化剤の添加濃度や温度履歴に影響を受けるものではなかった。その繊維状の構造はゲル状では運動性が制限され、ゾル状では添加濃度に応じたサイズの構造体を形成していることが示唆された。また、この構造形成は温度に敏感であり、相転移温度以下に降温されると非常に短い時間幅で形成されることがわかった。構造形成は、まず 80 nm の核ができ、それが長く成長していく、という過程を経ることが推定された。

本章のゲル化剤は簡易な構造ながら非常に高いゲル化能を示す本化合物でありこれを用いた様々なアプリケーションが期待できる。さらに、芳香環の選択や両アルキル鎖の選定など分子設計のさらに詳細な検討を行うことで、ゲル化の目的に応じたゲル化剤の提案に繋がると考えている。

References

- 1) http://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/int/1_chousairai_besshi1.pdf.
<http://www.epa.gov/oppt/pfoa/pubs/stewardship/index.html>.
- 2) http://softmatter.jp/document/061221/pdf_seminar01/R106_A01mshibayama.pdf.
- 3) M. Djabourov, J. Leblond, P. Papon, *J. Phys. France*, 49, 319-332 (1988).

第六章 ペルフルオロアルキル部位およびスルホンルビフェニル部位を有する新規低分子ゲル化剤を用いた非水電解質およびリチウムイオン電池

6-1 緒言

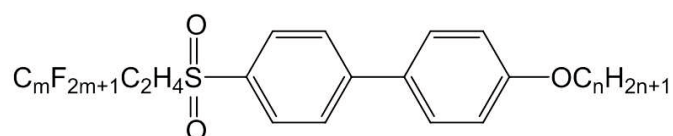
前章で、ペルフルオロアルキル鎖を有する新規なゲル化剤を提案し、非常に高いゲル化能が発現すると共にゲル化の機構を明らかにした。また、第四章でペルフルオロアルキル部位を有するゲル化剤がリチウムイオン電池電解液のゲル化剤として有用であることを見出した。前章のゲル化剤はその性能の高さから、第四章のゲル電解質を上回る性能の電解液が達成できることが期待できる。そこで、前章で検討したゲル化剤をリチウムイオン電解液のゲル化剤として適用する検討を行った。

6-2 実験

6-2-1 合成・調製

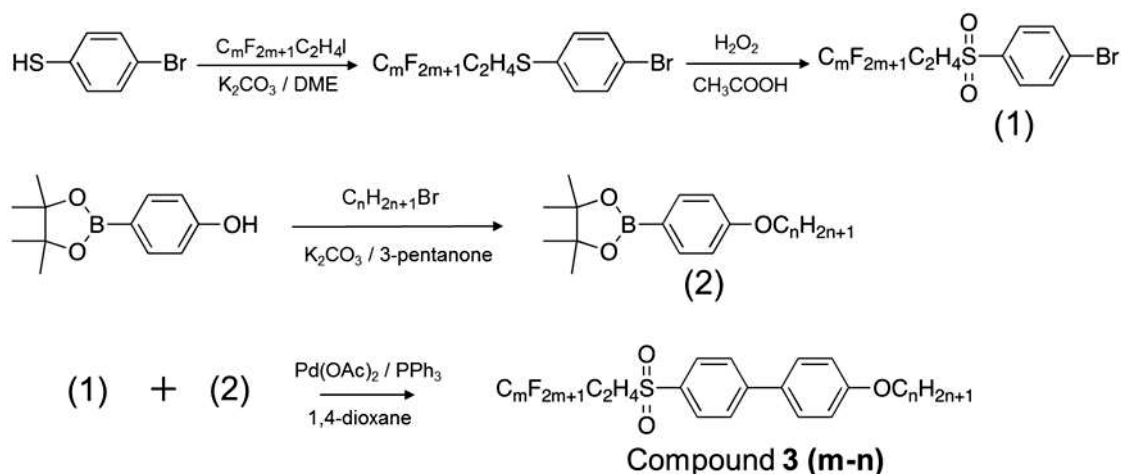
本研究では図 6-1 に示すゲル化剤を用いた。これらのゲル化剤はペルフルオロアルキル基、エチルスルホン鎖、ビフェニル部位、アルコキシ基を有する。これらのゲル化剤はペルフルオロアルキル基の炭素数を m 、アルキル基の炭素数を n として $m\cdot n$ と表記する。ゲル化剤の合成はスキーム 6-1 に従い、前章と同じように合成した。

環状カーボネートと鎖状カーボネートの混合溶媒に LiPF_6 を溶解した電解液を対照電解液とした。ゲル化剤と対照電解液とを混合し、加熱してゲル化剤を溶解した後、冷却することでゲル電解質を調製した。電解液溶媒と電解質塩はキシダ化学の電池グレードの製品を用いた。



Compounds 3 ($m\cdot n$)

Figure 6-1. Chemical formula of gelators in this chapter.



Scheme 6-1. Synthetic scheme of gelators.

6-2-2 測定・評価法

○ゲル電解質の調製，ゲル化能の評価

対照電解液としてはエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートを体積比 1:2 又は 3:7 で混合した混合溶媒に対して LiPF_6 を 1M 溶解したものをを用いた。対照電解液に対して，所定量のゲル化剤を混合し，加熱溶解した。その後，室温に降温してゲルを調製した。ゲル化能の評価は前章と同様の方法で実施した。

○電解液の性能

電解質のイオン伝導性評価は，磁場勾配 NMR による， ^7Li と ^{19}F の拡散係数を測定することで行った。磁場勾配 NMR の測定は JEOL 製の ECA400 (400 MHz) と磁場勾配パルスが 13 T/m の GR プローブを用いた。大きな拡散係数を示すほどイオン伝導性が高いと判断できる。また，溶媒の拡散性を示す ^1H の拡散係数およびゲル化剤分子の拡散性を示す ^{19}F の拡散係数も評価した。

○電池作製

電池試験は定格容量が 3 mAh のコインセルと定格容量が 45 mAh の単層パウチセルを用いた。安全性試験には定格容量が 45 mAh の単層パウチセルまたは定格容量が 720 mAh の積層パウチセルを用いた。コインセルは 2 cm² の円盤状の正極と負極の間にポリエチレン製のセパレータを挟んだ構造のものを用いた。単層パウチセルは 5.0 cm × 3.0 cm の正極 5.2 cm × 3.2 cm の負極の間にポリエチレン製セパレータを挟む構造で作成した。積層パウチセルでは両面塗工の電極を用いた。8 枚の正極（それぞれ 5.0 cm × 2.8 cm）と 9 枚の負極（それぞれ 5.2 cm × 3.0 cm）を間にポリエチレン製の不織布を挟みながら交互に積層した。正極活物質のニッケル・コバルト・マンガン混合リチウム酸化物またはコバルト酸リチウムと PVdF バインダーと導電性のアセチレンブラックとの混合物をアルミニウム集電体に塗工して正極板とした。負極活物質の人造黒鉛と PVdF バインダーとアセチレンブラックと

の混合物を集電体の銅箔に塗工して負極板とした。両電極とも塗工後は十分に乾燥させ、その後所定の厚みと電極密度になるようにプレスして完成させた。ポリエチレン製セパレータには旭化成のハイポア ND420 を用いた。電解液を電極セパレータ積層体の空孔を埋めるように注液し、セルをシールすることで試験用電池を完成させた。

○電池特性－充放電性能試験－

充放電試験はアスカ電子の充放電機 (ACD-01) を双葉化学の恒温槽 (PLM-63S) に接続して行った。電解液を注液した後の電池は 25 °C でコンディショニングを行った。パウチセルではコンディショニング後に一度電池を開封し、発生したガスを除去した後に再封止して電池の完成とした。コンディショニングは 0.2 C の CC-CV 充電を 4.2 V まで行い (総充電時間 : 8 時間), 10 分間の休止の後に 2.75 V まで 0.2 C の CC 放電を行った。このときの充放電容量を初充放電容量とした。コンディショニングが終了した電池で様々な試験を行った。

電池試験はコインセルで 25 °C のレート試験をまず行った。1 C の CC-CV 条件で 4.2 V まで充電し, 10 分間の休止の後に様々なレートの CC 条件 (0.33 C, 0.5 C, 1 C, 2 C, 3 C) で 3.0 V まで放電することで行った。その後低温レート試験を行った。25 °C 1 C で充電を行い, 様々なレート (0.33 C, 0.5 C, 1 C) と温度 (-20 °C, -10 °C, 0 °C) で放電を行った。コインセルでは, 25 °C と 60 °C の充電サイクル試験も行った。それぞれ 4.2 V までの CC-CV 充電と 3.0 V までの CC 放電を繰り返した。充放電共に 1 C で実施した。

電解液の劣化を追跡するために, 単層パウチセルを用いた高温保存試験を実施した。CC-CV 条件で 4.2 V に満充電したセルを 50 °C で 28 日間保管した。その後 1 C CC 条件で 3 V まで放電することで残存容量を測定し, 再び 1 C CC-CV 条件で 4.2 V まで充電した後に 1 C CC 条件で放電することで復帰容量を測定した。残存容量, 復帰容量共に多いほど劣化が起こっていないと推察できる。

○電池特性－電気化学測定

電気化学測定としてサイクリックボルタンメトリー (CV) 法での試験を実施した。装置はソーラトロン社の電気化学測定システムを用い, 三電極法で測定した。作用極は充放電試験と同じ正極又は負極を用い, 対極には金属 Li を用いて実施した。

○電池安全性－外力に対する保液性

電極面に平板で圧力を印加させた際の内部抵抗変化で評価した。具体的には単層パウチセルの電極部へ弾性体シートを置き, その部分へ加圧プレス機にて圧力を印加しつつ内部抵抗の変化を AC インピーダンス法でその都度測定した。印加した圧力は 5 kgf/cm² から 200 kgf/cm² の範囲である。圧力を変更する毎にその圧力を 10 分間維持してから内部抵抗を測定した。低圧領域の圧力値は圧力センサーで, 高圧領域の圧力値はポンプゲージでモニターした。第四章では不織布を用いて加圧による重量変化で保液性の評価を行ったが, 本章ではより実電池に近い形態での評価を試みた。

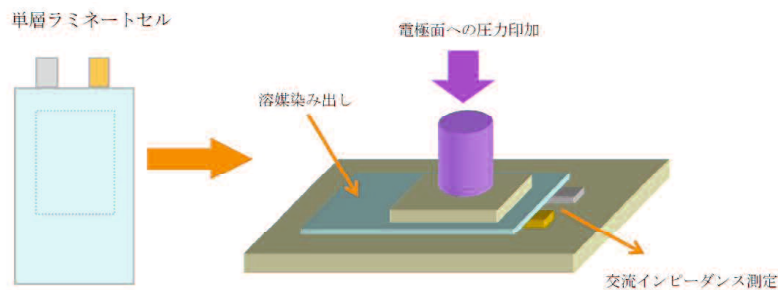


Figure 6-2. Test method of electrolyte retention by pressure.

続いて遠心力に対する漏液試験を実施した。注液した単層パウチセルに対し、セル表面に 0.2 mm φ の孔を 9 箇所開孔した。それを遠心分離機にセットし、1000 rpm (100G 相当) で 5 分間回転した。取り出したセル表面を不織布でふき取り、遠心力印加前後のセル重量を測定し、その重量減少量から保液率を求めた。なお、初期注液量は 1.0 g である。

○電池安全性—加熱に対する保液性

電極部分にコイルスプリング収縮量で 1 kgf/cm² の圧力を印加する拘束治具を用いてセルをセットした。セル形状はガス溜まりを設けてガス発生挙動が測定可能な形にした。満充電した電池に対して、室温から 150 °C まで、5 °C/分で昇温して、そのセル膨張部の厚さ変化を測定した。そして、四角錐台(切頭四角錐) 体積計算法で、およそのガス発生量を換算した。

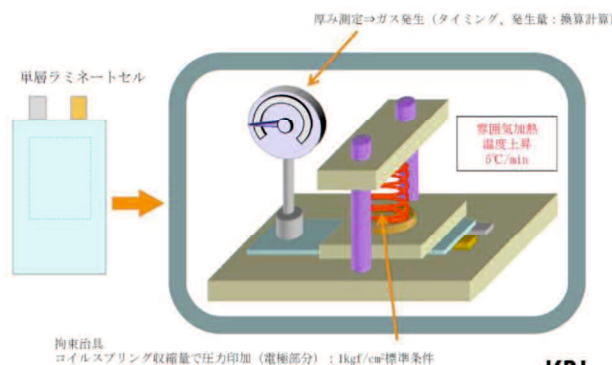


Figure 6-3. Test method of electrolyte retention by temperature

○電池安全性—過充電時のデンドライト観察

セルの安全性試験として過充電試験を実施した。まず、単層パウチセルでは過充電時に負極表面に析出する Li デンドライト形状を観察した。第四章でゲル電解質にすると Li デンドライトが平滑になることを示したが本章の電解質でも同様の評価を実施した。本章では、充電条件による効果の有無も評価した。本試験のセルでは負極容量を約 15 % 多く設定した。従って充電率が 115 % を超えるとリチウムの電析が始まる。又、170 % 以上の過充電をする

と電解液の分解が活発化してしまうことが知られているため、充電率は 130 %と 150 %にした。この充電率であれば十分なデンドライトが見られながらも電解液が分解する前に止めることができると考えた。コンディショニングをした電池に対して、3.0 V から 1 C または 3 C の CC 充電で所定の充電率まで充電した。Li デンドライト形態の観察は、過充電後に乾燥環境下でセルを解体し、負極表面と断面を光学顕微鏡で観察した。乾燥環境とは露点 -60 °C 以下(水分 10 ppm 以下)に設定したドライルームである。正負極電極の分離までは、ドライルーム内の簡易チャンバーにアルゴンガスを流し込んだ雰囲気で作業した。解体後の光学顕微鏡観察も全てドライルーム内にて実施した。

○電池安全性ー過充電時の短絡挙動

Li デンドライト形状と安全性の関係を調べるため、過充電電池を加圧して短絡挙動を評価した。この試験では内部ガス発生状況も把握するため、本試験に用いた単層パウチセルのアルミラミネート外装にはガス溜まりを設けた。このガス溜まり部の厚みを測定することによりガス発生挙動が測定可能となる。なお、電極部分にはコイルスプリング収縮量で一定の圧力印加 (1 kgf/cm²) が可能な拘束治具を用いている。セパレータにはポリプロピレン製微孔膜 (透気度 200 秒, 膜厚 25 μm) とポリエチレンテレフタレート製不織布 (目付 21 g/cm², 膜厚 32 μm) を用いた。コンディショニング後に完全放電した電池を用い、3 C の CC-CV 条件で充電を行った。不織布セパレータでは 3 C の充電に加えて 1 C の CC-CV 条件での充電も実施した。短絡に基づく電圧降下又は CV に到達したところで過充電を終了した。

○電池安全性ーリチウムデンドライトの反応性評価

電解液種によって Li デンドライト形状が異なるが、その形状が実際に安全性向上に関与することを実証するため、過充電電極と電解液との高温での反応を発熱挙動で評価した。

まず、デンドライト観察試験と同様の正極・負極を準備し、250 mAh 設計の積層パウチセルを作製した。(両面塗工の正極 4 枚と負極 3 枚での 6 面对向) セパレータには、高温でも閉塞しにくいセルロース製の薄膜を用いた。電解液は高温でも揮発しにくい溶媒である、γ-ブチロラクトンに 1 M の LiPF₆ を溶解したものを対照電解液とし、対照電解液に対してゲル化剤を 1.5 wt% 溶解させたものをゲル電解質とした。ゲル化剤を 1.5 %にしたのはゲル化能とハンドリング性の両立の観点による。これらの電解液を用いたセルをコンディショニングした後に 1 C で 150 %までの過充電処理を行い、ドライ環境下で、正極のみを剥離した。負極/電解質・セパレータの 3 セットを取り出し、新たなラミネート外層体に挿入し、封口して評価用のハーフセルを作製した。続いて、前記ハーフセルを、電極に一定圧力 (1 kgf/cm²) 印加可能な拘束治具にセットし、1 °C/分で 165 °C まで昇温し、そのときのセル温度変化とガス発生挙動を測定した。なお、この試験は図 6-4 に示した「リチウムドーブ電極の発熱挙動テスト」¹⁾を参考に実施した。この方法を用いると、ある程度の容量を持った電極で、自己発熱の度合を測定すると同時に、内部でガスが発生するタイミングや反応に基づく発生ガス量を評価できる。DSC などに比較して、実電池に近い環境で測定できる

ことが特徴である。

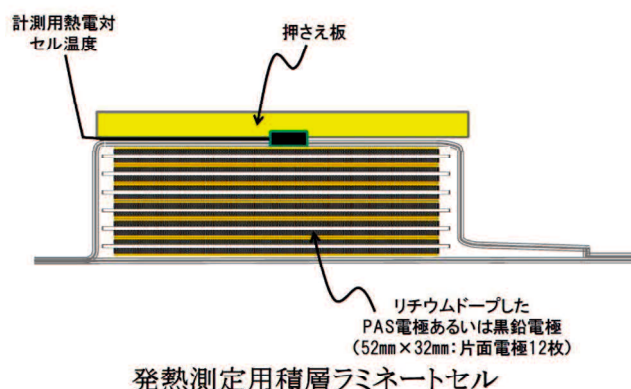


Figure 6-4. Test method of exothermal behavior of Li-doped electrode¹⁾.

この試験を実施するに際しては、過充電処理を実施したセルはそれぞれ 2 つずつ作成した。一方は解体した後に光学顕微鏡で Li の析出挙動を観察するのに用い、もう一方を反応性評価に使用した。これまでの評価とは電解液が異なるため、Li 析出の形態が異なることを懸念し、顕微鏡観察も行った。セル解体のドライ条件、光学顕微鏡観察の条件はこれまでの他の評価と同様の方法で実施した。

○電池安全性－(過)充電正極の発熱挙動

ゲル電解質にすることで正極側への安全性の寄与に関して DSC を用いて評価した。ニッケル・マンガン・コバルト正極系のコインセルを用い、電池評価用のセルと同じ構成のセルを作製し、同様のコンディショニングを行った。その後、1 C の CC-CV 充電で充電率 100 % まで充電したセルと、充電率 200 % まで過充電したセルを作製した。充電を終えたセルをドライ環境下で解体して負極とセパレータを分離した。得られた正極/電解液複合体を所定のサイズに裁断し、DSC で室温から 350 °C まで昇温して発熱温度と発熱量を評価した。ゲル電解質は、対照電解液に対してゲル化剤として化合物 **3 (6-6)** を 3 wt% 添加して調製した。

○電池安全性－発火試験

発火試験は満充電後した積層パウチセルを 0.75 C, 20 V の CC-CV の充電条件で実施した。セルが発火したり、爆発したり、充電が停止したりするなどの異常な状態になったところで試験は終了した。電圧、電流、温度、セルの厚みのモニターにより挙動を追跡した。

6-3 結果と考察

6-3-1 電解液に対するゲル化能

ゲル化剤として化合物 **3 (6-6)** を用いた。このゲル化剤はエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートを体積比 1:2 及び 3:7 で混合したいずれの対照電解液に対しても MGC が 0.2 wt% であった。また、形成したゲルは 1 ヶ月以上静置しても変化がなく、第四

章のゲル電解質と遜色なく、高い安定性を示すゲルであると判断した。図 6-5 はエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートを 1:2 で混合した溶媒を用いたゲル電解質の外観である。以降の評価は、原則、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートを 1:2 で混合し、 LiPF_6 を 1M 溶解した溶液を対照電解液とした。

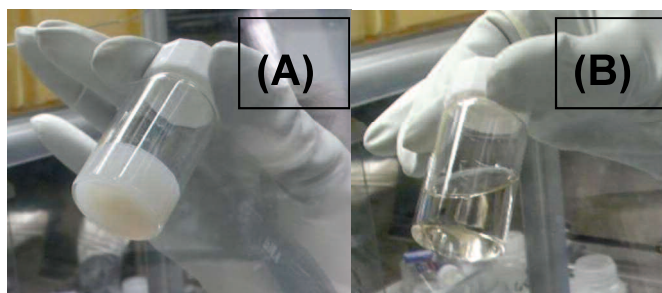


Figure 6-5. Gel-sol phase transition behavior of gel electrolyte used in this chapter.

(A): Gel, (B): Sol.

6-3-2 電解液の性能

ゲル化剤を 3 wt% 添加したゲル電解質での、電解質成分のイオン伝導性として拡散係数の結果を表 6-1 に示す。2 種類のゲル化剤を用いたが、どの電解液成分も、どちらのゲル化剤を用いたゲル電解質でもほぼ同じ拡散性を示す結果であった。また、対照電解液との差も小さく、イオン伝導性は対照電解液と遜色ないことが窺えた。なお、化合物 **2 (10-6)** を 3% 添加したゲル電解質と比較して化合物 **3 (6-6)** を添加したゲル電解質の方が全体に高い拡散性を示した。化合物 **2 (10-6)** の拡散性能でも電池特性として差が出ることはなかったが、より拡散性が高い化合物 **3 (6-6)** の方が電池材料としては有利であると考えられる。また、化合物 **3 (6-6)** 自体も非常に小さな拡散係数を示したが、化合物 **2 (10-6)** よりも大きな値であった。即ち、化合物 **3 (6-6)** を用いたゲル電解質の方がやや粘性が低く、Li や F の拡散性が高まったと考える。なお、化合物 **3 (4-8)** では $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ の拡散が Li よりもはやい結果となった。また、図 6-3 のアレニウスプロットで拡散の活性化エネルギーを比較すると、化合物 **3 (6-6)** を用いたゲル電解質のプロットでは Li も F も対照電解液のプロットとほぼ同じ傾きを示した。一方、化合物 **2 (10-6)** では特に Li のプロットで他より傾きが小さい結果であった。すなわち、化合物 **3 (6-6)** を用いたゲル電解質のイオン伝導性は対照電解液とほぼ同じであり、化合物 **2 (10-6)** を用いたゲル電解質に対しても同等以上になることが確認できた。これに基づき、化合物 **3 (6-6)** を用いたゲル電解質で各種電池試験に進めることとした。

ゲル電解質でも電解液の各構成成分の拡散性は変化しないことが対照電解液種に依らないことを確認するために、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトンの混合溶媒に LiBF_4 を 1.5M 溶解させた電解液でも電解液各成分の拡散係数を求める実験を行った。この時も対照電解液とゲル電解質とはほぼ同じ結果であった。

Table 6-1. Diffusion coefficients of each electrolyte component.

Electrolyte	Temperature	Nuclear species					
		${}^7\text{Li} (\text{Li}^+)$	${}^{19}\text{F} (\text{PF}_6^-)$	${}^{19}\text{F}$ (Comp. 3)	${}^1\text{H} (\text{EC})$	${}^1\text{H} (\text{MEC})$	Li transport number
Control electrolyte	-20 °C	4.83E-11	7.57E-11	-	1.04E-10	1.3E-10	0.39
	30 °C	1.98E-10	3.12E-10	-	4.38E-10	4.99E-10	0.39
	70 °C	7.89E-10	9.77E-10	-	1.25E-09	1.6E-09	0.45
Gel electrolyte Compound 3 (6-6)	-20 °C	3.94E-11	6.18E-11	3.79E-11	8.34E-11	1.08E-10	0.39
	30 °C	2.05E-10	2.94E-10	1.72E-10	4.11E-10	4.75E-10	0.41
	70 °C	5.76E-10	7.08E-10	4.32E-10	9.97E-10	1.09E-09	0.45
Gel electrolyte Compound 3 (4-8)	-20 °C	3.98E-11	6.42E-11	4.52E-11	9.02E-11	1.18E-10	0.38
	30 °C	2.08E-10	3.09E-10	1.72E-10	4.21E-10	4.96E-10	0.4
	70 °C	6.78E-10	8.72E-10	6.00E-10	1.07E-09	1.17E-09	0.44

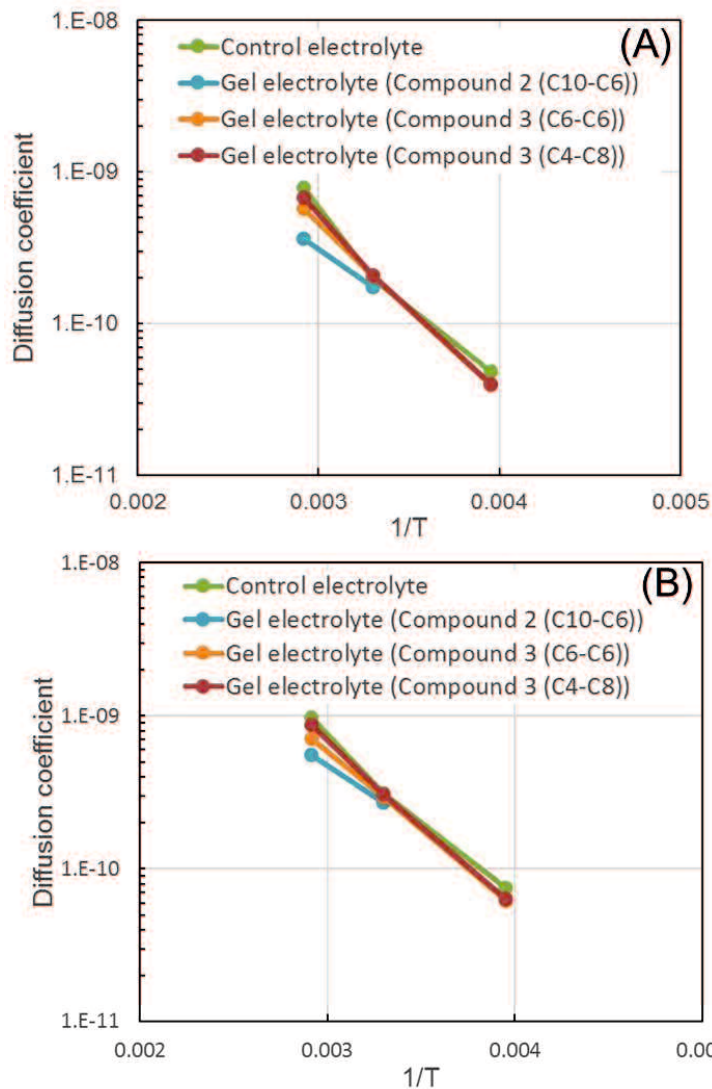


Figure 6-6. Arrhenius plots based on diffusion coefficient of electrolyte components.

(A): ${}^7\text{Li} (\text{Li}^+)$, (B): ${}^{19}\text{F} (\text{PF}_6^-)$, Gelator: 3 wt%.

6-3-3 リチウムイオン電池の充放電特性の評価

ゲル電解質を用いた電池と対照電解液を用いた電池のレート試験結果及びサイクル試験結果を示す。レート試験は 25 °C 及び低温で行い、いずれもゲル電解質と対照電解液とで大きな差は見られず、出力に問題がないことを確認した。低温での性能低下もなかった。低温の試験は 25 °C、0.5 C 放電時の放電容量を 100 % としたときの放電容量維持率で示している。サイクル試験は 25 °C と高温で行った。この範囲においては電池特性が低下することはなく、充放電に伴ってゲル化剤やゲル電解質が劣化したり変質したりしないことがわかった。従って、本章のゲル電解質でも充放電性能に与える影響は少ない。この結果もゲル化剤は添加量が少ないため、イオン伝導を阻害することなく、また、ゲル化剤には高反応性基が含まれないため、電池性能を低下させる反応も見られなかったと考える。化合物 **3 (6-6)** を用いたゲル電解質は化合物 **2 (10-6)** を用いたゲル電解質と比較してゲル化能が高い分、より固体に近い性質を持っており、その分電池性能低下が生じることが懸念であったが、そのようなことはなかった。すなわち、電極・電解液の界面接着性不足による界面抵抗増加や、それに基づく電池性能低下は見られなかった。ここで、第四章で見られたような、ゲル化剤の量を増やすにしたがって、25 °C でのサイクル容量維持率が向上する傾向は今回の試験でもわずかに見られた。第四章ほど顕著な結果ではなかった理由は用いている電池系が異なり、本章の電池系は第四章の電池系の半分の定格容量であるためである。容量が小さい分、差が見えにくかったものと考えている。

また、高温サイクル試験は 50 サイクルで終了させているが、それは、コインセルでのサイクル試験を長期に行うと、電極の劣化に起因する容量低下が見られたり、余剰電解液の影響が見られたりして、評価としての信頼性が足りなくなるためである。そこで、長期耐久性を確認するために高温での電池保存試験を実施した。満充電状態で保存した電池の残存容量と復帰容量を評価した。残存容量が多いほど自己放電が少なく、回復容量が多いほど劣化が少ないと考える。結果、残存容量も回復容量も対照電解液とゲル電解質で差がなく、長期使用でゲル電解質が劣化しないことの裏付けとなった。

なお、レート試験、サイクル試験、高温保存試験のいずれも評価用電池の正極活物質にはニッケル・マンガン・コバルト複合のリチウム酸化物を用いた。

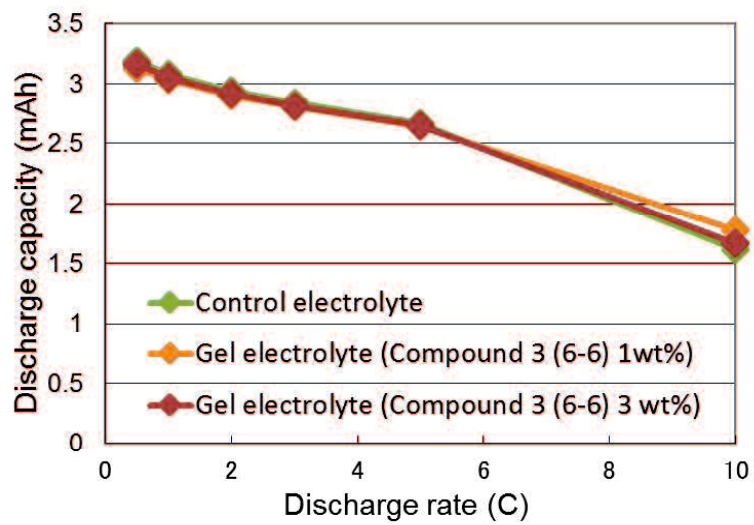


Figure 6-7. Discharge capacities at various discharge rate (25 °C).

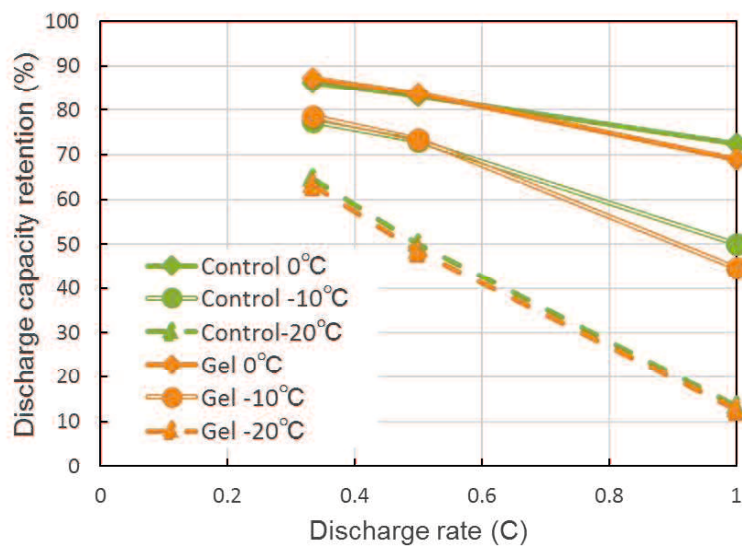


Figure 6-8. Discharge capacity retentions at various discharge rates (low-temperature).

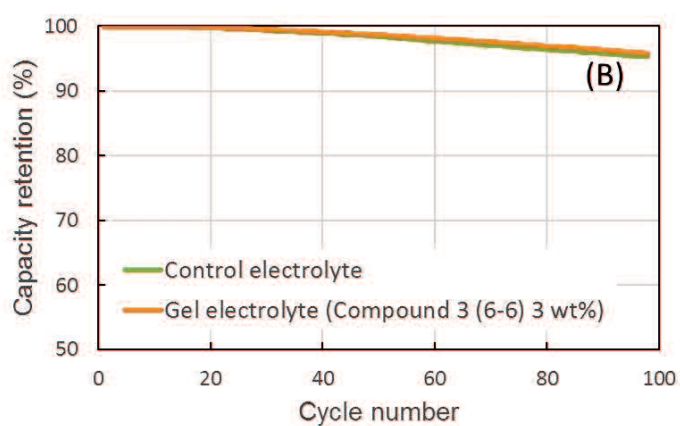
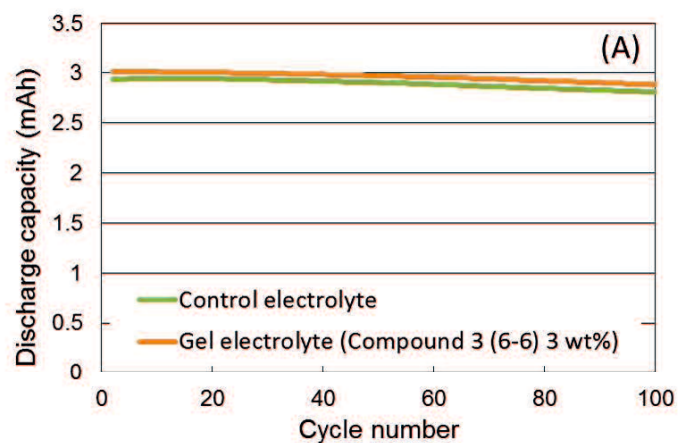


Figure 6-9. Discharge capacity (A) and capacity retention (B) by charge-discharge cycle (25 °C).

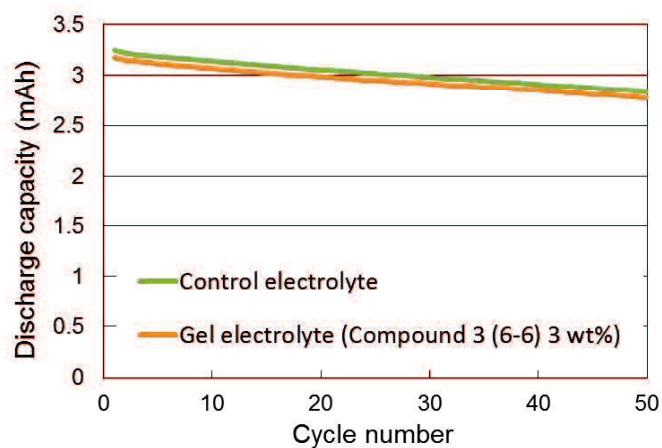


Figure 6-10. Discharge capacity by charge-discharge cycle (60 °C).

Table 6-2. Discharge capacity after high-temperature storage test.

	Residual capacity (%)	Recovery capacity (%)
Control electrolyte	64.4	78.4
Gel electrolyte	63.7	77.1

6-3-4 リチウムイオン電池の電気化学特性

リチウムイオン電池では電解液の分解を抑制するために負極表面の制御が重要である。そのために、コンディショニング時に電解液成分の一部を分解させ、負極表面に SEI (Solid electrolyte interface) と呼ばれる薄膜を形成させることでそれ以上の電解液分解を抑制し、安定な充放電ができるようにする。良好な SEI を形成されるために、電解液添加剤としてビニレンカーボネート (VC) やフルオロエチレンカーボネート (FEC), あるいは含 SO 化合物などが用いられており²⁾, VC は二重結合が, FEC は C-F が良好な SEI に寄与すると考えられている。本章のゲル化剤は SO や CF など, SEI 形成剤としての共通の構造を有することから, ゲル化能に加えて SEI 形成の機能も持たせることができるのではないかと考えた。そこで, サイクリックボルタンメトリーでその可能性を追跡した。その結果, 酸化側 (正極), 還元側 (負極) とともに対照電解液では見られない, ゲル化剤の分解に由来すると推定できるピークが見られた。還元側は 1 サイクル目で 1.3-1.4 V で分解ピークが検出され, これは既存の負極添加剤分解ピークとほぼ同じであった。また, 2 サイクル目からはピークがほぼ見られなくなり, ゲル化剤は分解し続けるわけではなく, SEI の形成が示唆された。今回の試験では実セルよりも遥かに容量が小さい電池を用いているため, 対照電解液でも良好なサイクル性能を示し, SEI の形成による電池性能向上効果は明確ではなかったが, 実セルでは明確な差が見られる可能性があると考えている。一方, 正極側はゲル電解質で 4.5 V 付近でピークが検出されたが, それより低電圧では特段目立ったピークは見られなかった。今回の電池試験は 4.2 V までの充電であったため, この分解は充放電性能に影響しなかったと考える。なお, 近年は電池を高エネルギー密度化するために「高電圧正極」を用いて 4.5 V 以上まで充電する検討も盛んである³⁾。そのような電池では正極で電解液の酸化分解が起り続けることが課題になっており, その改善のひとつのアプローチとして正極にも SEI を形成することが提案されている⁴⁾。このゲル電解質は 1 サイクル目の高電圧域でゲル化剤の一部が分解し, 3 サイクル目以降は安定することから, 正極 SEI の形成が示唆される。従って, 高電圧で駆動する電池でも, 対照電解液よりもゲル電解質で充放電性能が向上することが期待できる。

また, この試験より, 初充放電時にゲル化剤の一部が分解することがわかった。そのため, 「安全性向上」電解液を達成するためには MGC よりも, ゲル化剤を多めに導入する必要がある。

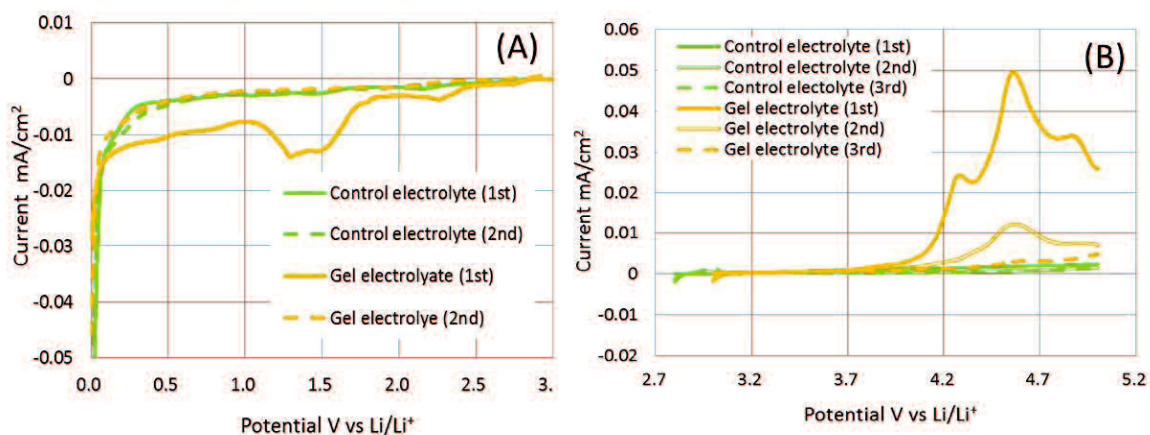


Figure 6-11. Electrochemical analysis by cyclic voltammogram.

(A): Redox side (Carbon electrode), (B): Oxidation side (LiNiCoMnO₂ electrode).

6-3-5 リチウムイオン電池安全性の評価—外力に対する電解液の保液性

電池安全性試験として、まず、保液性を評価した。ゲル電解質の第一の特徴は漏液抑制である。そこで、化合物 **3 (6-6)** を用いたゲル電解質での漏液抑制能を評価した。この評価には正極活物質がコバルト酸リチウムの単層のパウチセルを用いた。漏液して電極やセパレータへの液が不足すれば内部抵抗が上昇するので、セル電極面加圧時の AC インピーダンスをモニターした。ゲル電解質は化合物 **3 (6-6)** を 3 wt% 添加して調製した。その結果、およそバルク抵抗を示す 20,000 Hz の抵抗では最高 200 kgf/cm² 条件の際に対照電解液では抵抗増加率が 197 %であったのに対し、ゲル電解質では 175 % (液系より -22 %) であった。なお、1,000 Hz の抵抗では更にその差が大きく、対照電解液では抵抗増加率が 186 % に対しゲル電解質では 136 % であった。一方、拡散を含む反応抵抗である 0.1 Hz-20000 Hz の抵抗値では両系とも 175 % 程度で大きな差が見られなかった。この周波数帯による差は、漏液箇所を示唆する。バルク抵抗が両電解液で差が大きかったことは、ゲル電解質ではセパレータ域での漏液を抑える効果が高かったと言える。拡散を含む反応抵抗は主に電極電解液界面抵抗を示しており、その漏液抑制効果も認められはしたが、セパレータ域での漏液抑制に比べると小さいものであった。言い換えると、対照電解液で最も漏液しやすいのがセパレータ域であることがわかった。本測定条件では両電解液共に 50 kgf/cm² 程度の圧力印加までは内部抵抗が徐々に低くなり、それ以上の圧力で内部抵抗が増加していく傾向が見られた。低圧印加で抵抗が低くなったのは、加圧によって電極間距離が近付いたためであると考えている。

なお、実際に自動車等へ搭載される電池は多数の電池が積み重なった状態で固定され、圧力がかかった状態になることから、加圧時に漏液を抑制できる効果は大きな意味がある。

また、上記圧力印加後にセルをドライルーム内で解体したところ外装の余剰部 (液染み出

し部)に電解液が染み出していることを確認した。そこで素早く外装体を切断して周囲への染み出し分を拭き取り、正極、セパレータ、負極のみの重量を測定することで加圧後の電解液保持率を計算した。加圧後に残った電解質の対照電解液系とゲル電解質系との重量差より、電極、セパレータの空隙率から理論上計算上される元の注液含浸量に対する保持率を求めた。その結果ゲル電解質系が対照電解液系より約10%多く保持しており、ゲル電解質では実際に漏液が抑制できていることを重量変化からも確認した。

続いて、遠心力による漏液を評価した。実電池での漏液因となる外力として大きな影響があるのが遠心力だと言われている。この評価用セルの正極活物質にはニッケル・マンガン・コバルト複合のリチウム酸化物を用いた。電池のピンホールから漏液することを模擬し、穴をあけたセルに遠心力を与える試験を行った。ゲル電解質は化合物 **3 (6-6)** を 3 wt% 添加して調製した。その結果、試験後の保液率に明らかな差があり、遠心力に対してもゲル電解質は強いことがわかった。ここで、ゲル電解質での漏液物は液体ではなく、ゲル状であった。液が絞り出されなため、たとえ漏液しても周囲への広がりが小さくなる。そのため、ゲル電解質では漏液量が減ることと漏液物がゲル状であることの二面で安全性向上になっている。今回の試験では実際の電池で生じる可能性があるピンホール(小穴)よりもかなり大きな穴をあけている。従って、ゲル状であると実セルではますます漏れにくいと期待できる。なお、今回、遠心力を受けている瞬間がゲル状になっているかゾル状になっているかは確認していないが、遠心力印加を停止したら瞬時にゲルに戻るゲル電解質であるためそれは実質的な差にはならないであろう。

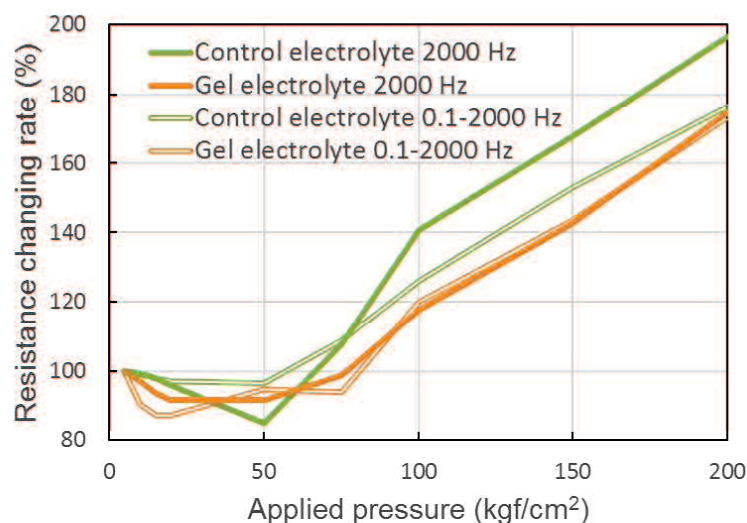


Figure 6-12. Resistance changing rate by pressure.

Table 6-3. Electrolyte retention of centrifugalized cells.

	Injection Weight (g)	Leakage Weight (%)	Remaining Rate
Control electrolyte	1.000	0.427	57.3
Gel electrolyte	1.000	0.025	97.5

6-3-6 リチウムイオン電池安全性の評価—加熱に対する電解液の保液性

保液性試験と同様のセルと治具を用い、固定した満充電電池を加熱することで評価した。標準電解液、ゲル電解質とも約 105 °Cより電池膨張（＝ガス発生）が始まったが、その後の膨張速度は異なった。加熱されていく段階において、対照電解液系に対するゲル電解質系でのガス発生量の比率が、100～105 °Cで 27～32%，110 °Cで 24%，115～120 °Cで 13%，125 °Cで 7%と高温になるに従い低下していた。換言すると、対照電解液に対しゲル電解質では同量のガスを発生させる温度 m は約 20 °C高めで、温度が高い程その差も広がる傾向があった。

この結果より、ゲル化剤と溶媒との相互作用により溶媒蒸気圧を上昇させる効果が見られたと考える。これは化合物 **2 (10-6)** を用いたゲル電解質では見られなかった結果であり（第四章参照）、化合物 **3 (6-6)** を用いたゲル電解質ならではの効果であると言える。熱暴走抑制に寄与する重要な結果である。

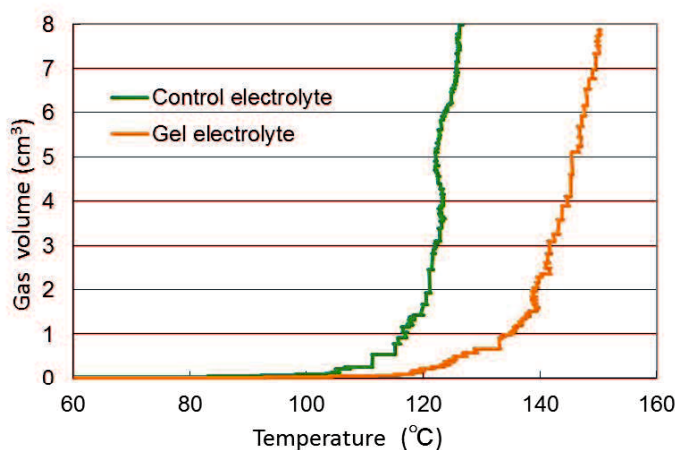


Figure 6-13. Generated gas volume by heating of full charged cells.

6-3-7 リチウムイオン電池安全性の評価—過充電電池のリチウムデンドライト析出観察

第四章同様に、過充電電池の解体解析を行った。正極活物質がコバルト酸リチウムの単層型のパウチセル用い、単層パウチセルの過充電セルを解体したときの負極の光学顕微鏡観

察写真を示す。まず、充電率 130 %で充電レートを変えて観察をした。負極の表面観察から、正極に対向している面では均一にリチウムが析出していることが今回も確認できた。リチウム含有率が高い状態の炭素と思われる特有の黄金色が見られている。

対照電解液でも電析物がセパレータを貫通する挙動は見られず、試験条件として適切であったと考えた点も第四章と同様である。1 C 充電の場合には、負極表面を覆う様にリチウムが析出している状態に大きな差は無いが、対照電解液では直径 1~3 μm 、長さ 10~15 μm の針状析出物が点在していた。3 C 充電では、対照電解液、ゲル電解質共に負極表面を覆う状態がより不均一となり、リチウムが充電された黒鉛負極の黄金色が見える部分の割合が増えていた。又、1 C で見られた針状析出物が、対照電解液系においてより多く確認された。

断面観察についてはゲル電解質では、1 C、3 C 充電共にほぼ平滑にリチウムが析出し、大きな凹凸は無かった。対照電解液では、1 C、3 C 充電とも 5~20 μm 程度の凹凸があり、ところどころには長さ 10 μm 以上に成長した針状の析出物が分散し、ゲル電解質と比較して明らかにその凹凸は大きかった。しかし、充電レートによる析出形態の違いは見られなかった。

従って、過充電レートに関わらず、リチウムデンドライト成長形状は対照電解液に対するゲル化剤添加系電解質の樹状成長抑制効果が見られた。

続いて充電率を 150 %にしたときの光学顕微鏡結果を示す。この系においても、負極表面観察からは、ゲル電解質での析出物は薄く広く堆積した形状であるのに対して、対照電解液での析出物は尖った部分の多い星状の粒子が多数孤立した状態であることが見て取れた。断面観察ではこれまでの系と比較して、ゲル電解質での平滑性は同様であったが、対照電解液での凹凸が激しかったため、相対的に平滑化効果が高まっていると判断できる。凹凸を画像ソフト処理すると、稜線長はゲル電解質で標準電解液の数 10 分の 1 になっていた。表面積にすると数 100 分の 1 になっていると推定できる。光学顕微鏡の限界で観察はできなかったが、凹凸表面にはさらに微細な凹凸が存在しているはずである。そのため、顕微鏡で見えている以上に標準電解液とゲル電解質では表面積差があるものと推察できる。それはゲル化能の高さに由来すると考察し、これにより、短絡や発火のリスクがますます低減できるものとする。また、凹凸が少なければ電流偏在をさせにくく、長期サイクルの信頼性も期待できる。実験室レベルのコインセルでは、他の要因での電池劣化が先に始まるため、今回の電池評価ではこの結果を支持する評価までの充放電試験はできなかったが、実電池においては大きな効果が期待できると考えている。リチウムの針状析出を抑制できれば、セパレータを薄くしたりセパレータの空孔率を高くしたりすることも可能となり、それは電池の容量向上を向上させる点から有効である。

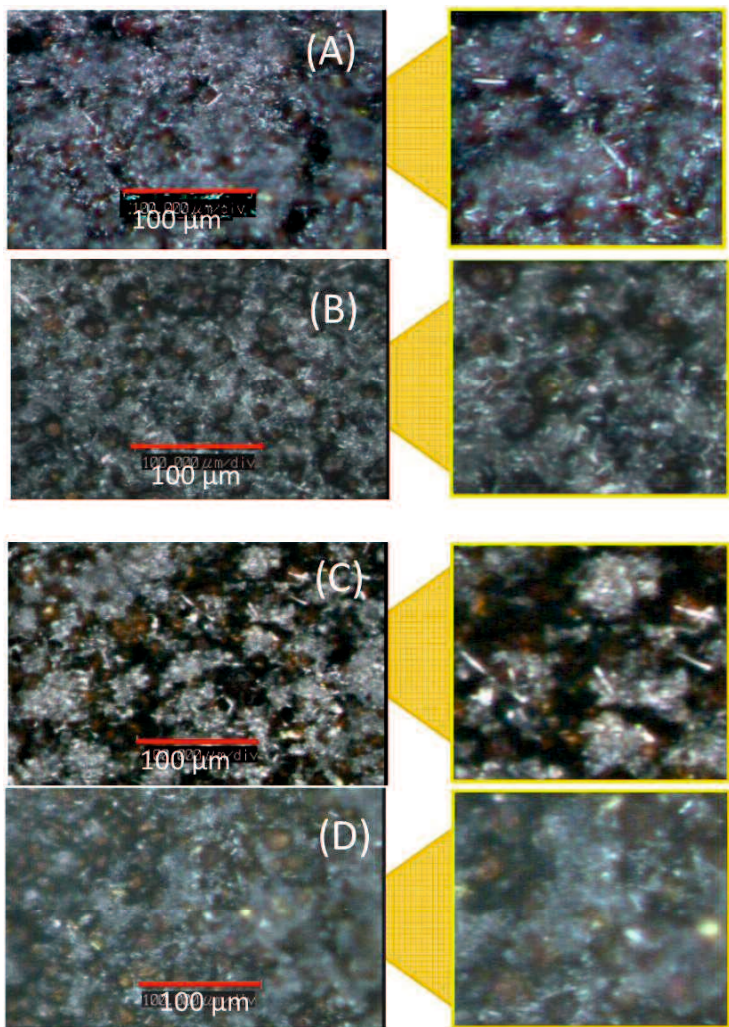


Figure 6-14. Anode surface of overcharged cell by optical microscope.
(A): Control electrolyte (1 C), (B): Gel electrolyte (1 C),
(C): Control electrolyte (3 C), (D): Gel electrolyte (3 C).

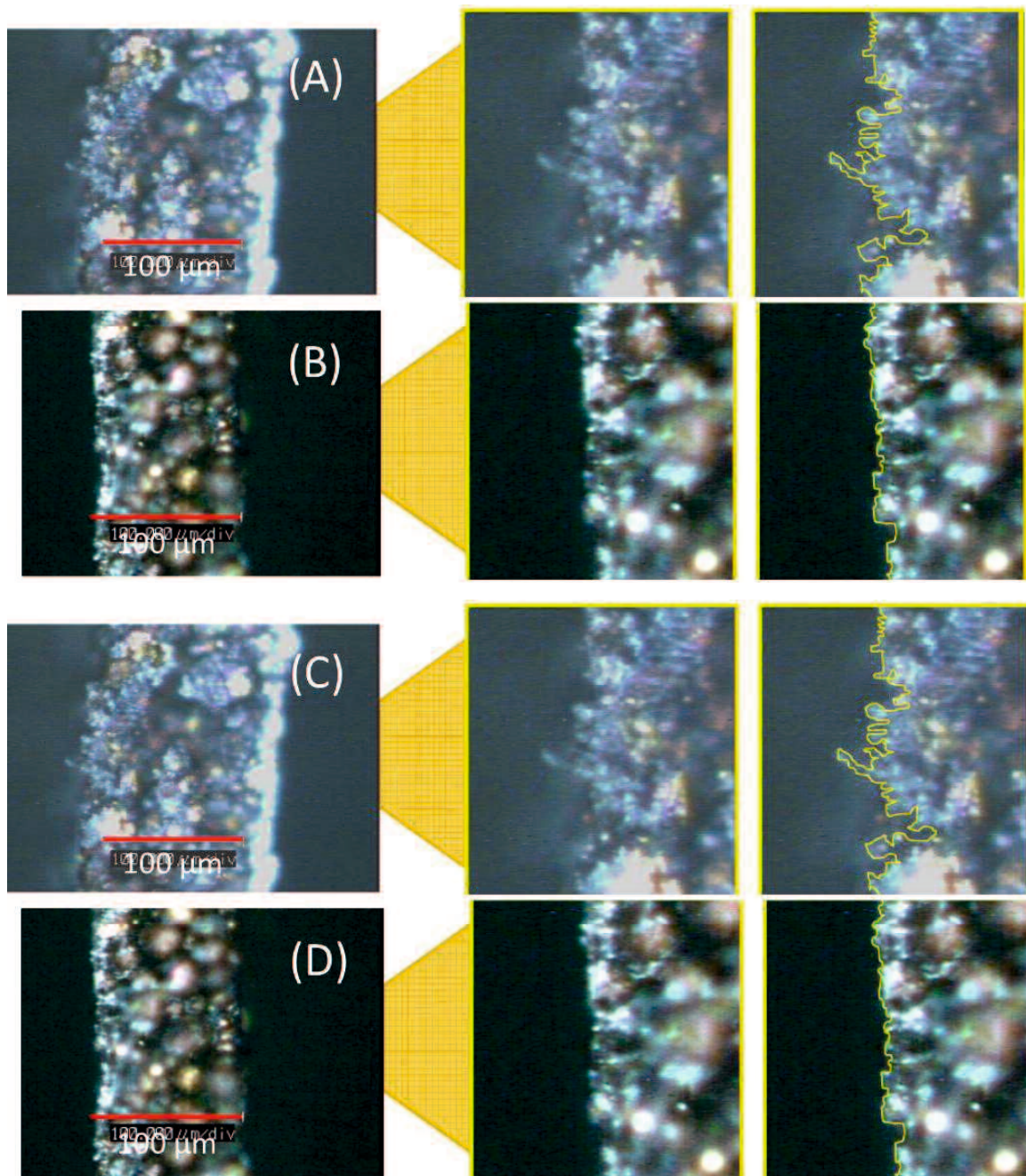


Figure 6-15. Anode cross section of overcharged cell by optical microscope.

(A): Control electrolyte (1 C), (B): Gel electrolyte (1 C),
 (C): Control electrolyte (3 C), (D): Gel electrolyte (3 C).

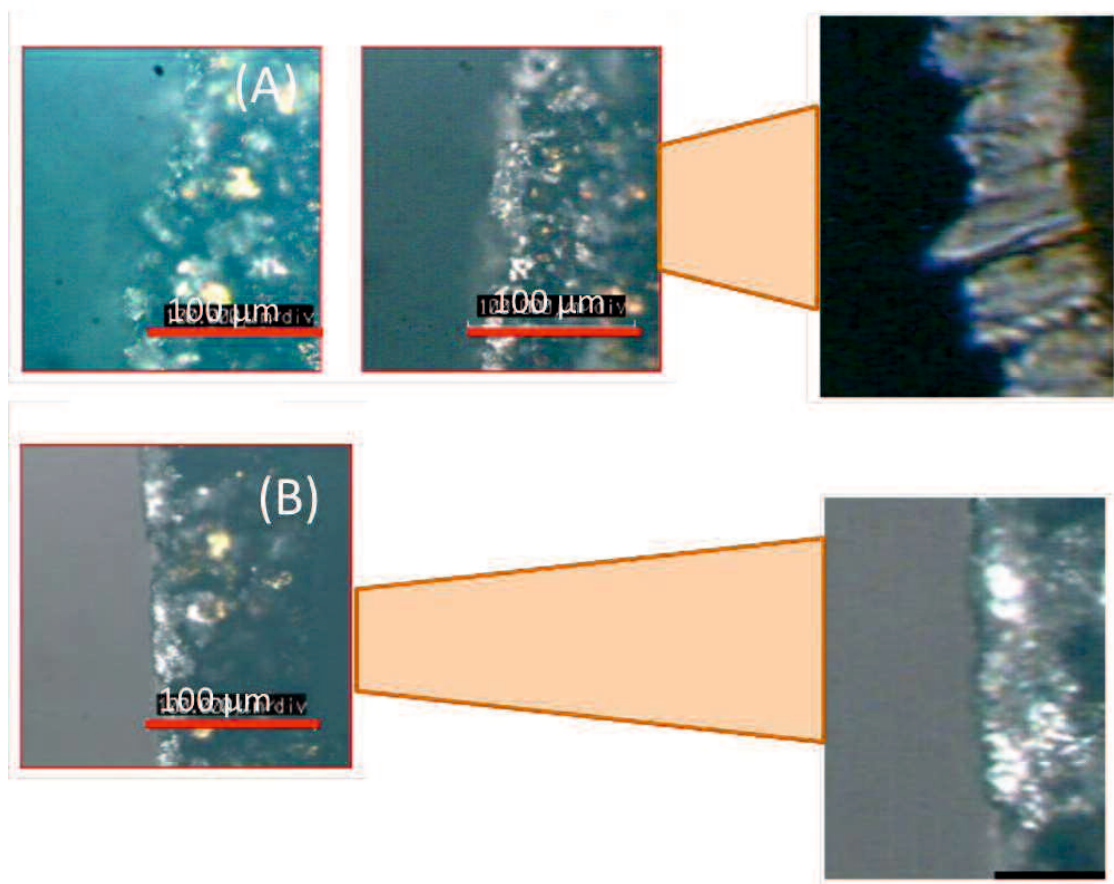


Figure 6-16. Anode cross section of overcharged cell by optical microscope (1 C, 150 %).
(A): Control electrolyte, (B): Gel electrolyte.

6-3-8 リチウムイオン電池安全性の評価—過充電電池の短絡試験

ゲル電解質ではLiデンドライトの針状成長が抑制できていることがわかったため、実際に短絡挙動を評価した。まず、正極活物質としてコバルト酸リチウムを、セパレータとしてポリプロピレン製微多孔膜を用いた電池を作製し、満充電した後にさらに過充電した。対照電解液を用いた電池では170%付近でCV充電に切り替わり、電圧が上昇したが、200%付近で元の電圧に戻った。ここで短絡（微短絡）が生じたと考える。その後、徐々に電圧は低下し、300%付近で完全に短絡し、電池として機能しなくなった。一方、ゲル電解質を用いた電池では300%付近まで順調にCC充電が続き、CV充電に切り替わることができ、電圧が低下することなく、短絡は生じていなかった。今回の試験は発熱が小さく、熱暴走には至らない（エネルギー密度が低い）電池を用いているため、短絡しても電池が機能しなくなるだけであるが、実際の電池では短絡すると発火に至る可能性が高くなるので、それを抑制しているゲル電解質は意味がある。

また、今回の試験では充電率に対する温度の挙動は両電解液で同じであったにも関わらず、厚みは対照電解液の方が大きな値になった。この温度域はカーボネート溶媒の沸点以下

であるため、溶媒そのものの揮発による体積増大は少ない。そのためこれは過充電によって電解液が酸化分解して生じた気体成分であると考えられる。従ってゲル電解質は溶媒の分解も抑制していることがわかった。それは、析出したリチウムが平滑になったことで表面積が小さく、分解反応の起点が減少したためであると考察する。

続いて、セパレータとしてポリエチレンテレフタレート製不織布を用いて同様の実験を行った（正極活物質はコバルト酸リチウム）。より粗大な孔を不均一に有する不織布セパレータでも短絡抑制の効果が見られればゲル電解質の効果の大きさを示すことができる。不織布セパレータを用いた場合には電池の厚み上昇が見られなかったため（粗大な孔があり、そこからガスが抜けるため）、電圧の挙動だけをモニターし、電圧降下が見られた点を短絡した点であると判断した。3 C の過充電条件では不織布セパレータを用いた場合にはゲル電解質を用いても短絡をほとんど抑制することはできなかった。しかし 1 C の過充電条件では短絡を遅くすることができ、不織布セパレータでも短絡抑制効果は見られた。不織布のような不均一な大孔径セパレータを用いると充放電で電流集中が生じ、不安定な充放電挙動になりやすい。このゲル電解質を用いればそのような電池での充放電信頼性を保持できることにも寄与すると考える。また、不織布セパレータ以外でも、薄膜、大孔径のポリオレフィン微多孔膜セパレータや紙セパレータなどでも短絡抑制が期待でき、展開は広がる。

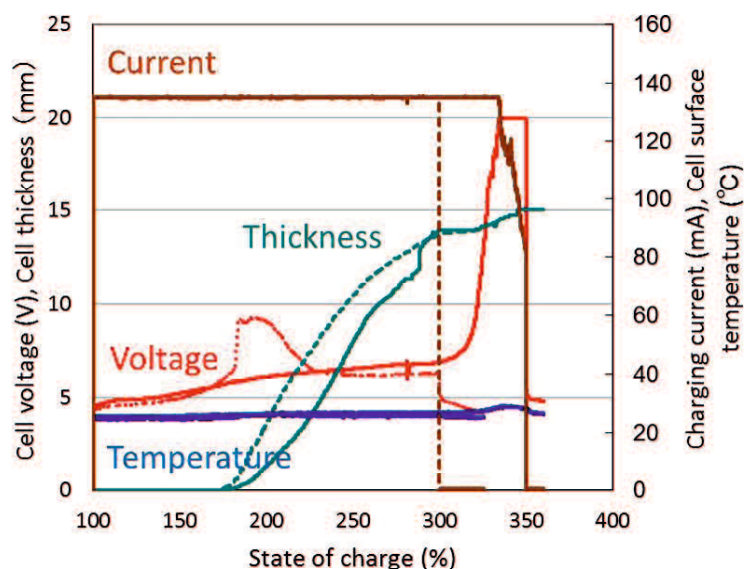


Figure 6-16. Cell short behavior by overcharge (PP membrane separator).

(Dotted line: Control electrolyte, Solid line: Gel electrolyte)

Table 6-4. Cell short behavior by overcharge (PET non-woven separator).

	Charging rate	@Short		OCV
		SOC	Voltage	
Control electrolyte	3 C	110 %	4.58 V	4.48 V
	1 C	118 %	4.52 V	4.46 V
Gel electrolyte	3 C	111 %	4.74 V	4.62 V
	1 C	170 %	4.88 V	4.87 V

6-3-9 リチウムイオン電池安全性の評価—過充電負極と電解液との反応挙動

まず、過充電後の負極の形態の光学顕微鏡観察写真を示す。この評価では正極活物質にコバルト酸リチウムを用いた。これまでの評価はカーボネート溶媒を用いていたのに対し、この評価はγ-ブチロラクトンを用いているが、これまでと同様にLiの析出形態が対照電解液とゲル電解質では異なることが確認できた。従って、評価に適したセルが作製できたと判断した。ただし、ゲル化剤量を3 wt%から1.5 wt%に減らした影響であると推定するが、これまでのゲル電解質よりは凹凸が多くみられる構造であった。これに基づき、実際に反応性試験を実施した。結果を表6-5に示す。

電池温度に対する電池の厚み変化を測定すると、対照電解液では112℃で、ゲル電解質では119℃で厚みの増加が開始した。電極を併存させない、電解液のみではガスの発生がない（揮発がない）ことは試験前に確認しており、この厚み増加は、負極析出リチウムと電解質との反応によるガス発生に起因していると考えられる。電池の厚みから四角錐台（切頭四角錐）体積法で、およそのガス発生量を換算すると、同等ガス量が発生する温度は対照電解液よりもゲル電解質でおよそ7℃高かった。電池の温度に対する電池厚みを図6-19に示す。電池の厚みが上昇し始めたときの傾きが反応開始時のガス発生の際であり、ゲル電解質ではそれを約2/3に抑制することができた。また、ガス発生量が一定になってからの傾きを外挿することで反応温度を求めたところ、ゲル電解質では反応温度が約7.5℃低くなった。これらによって、ゲル電解質の負極では電解液との反応が遅くなったり、反応性が低下したりしていることが確認でき、Li析出形態の制御は反応性の制御になることがわかった。ただし、反応が開始すると、その後の両電解液のガス発生速度はほぼ同じであった（図6-19の実線の傾きがほぼ平行）。電解液分解反応は連鎖的に進行し、析出形態に関わらず激しいものになることがわかった。そのため、反応が開始する前に暴走を止める必要がある。

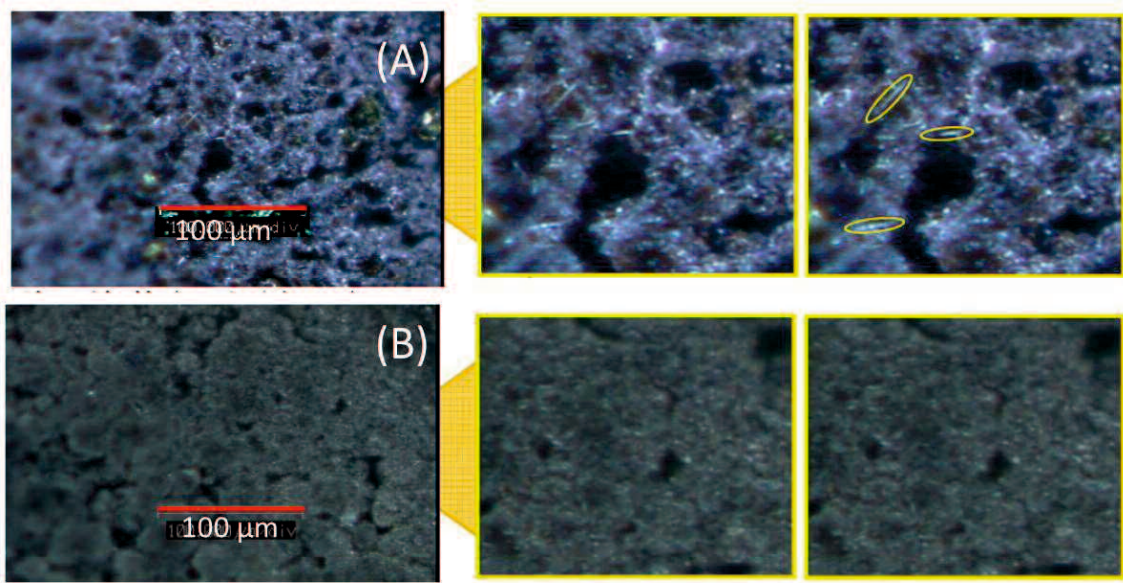


Figure 6-17. Anode surface of overcharged cell by optical microscope.
 (A): Control electrolyte, (B): Gel electrolyte.

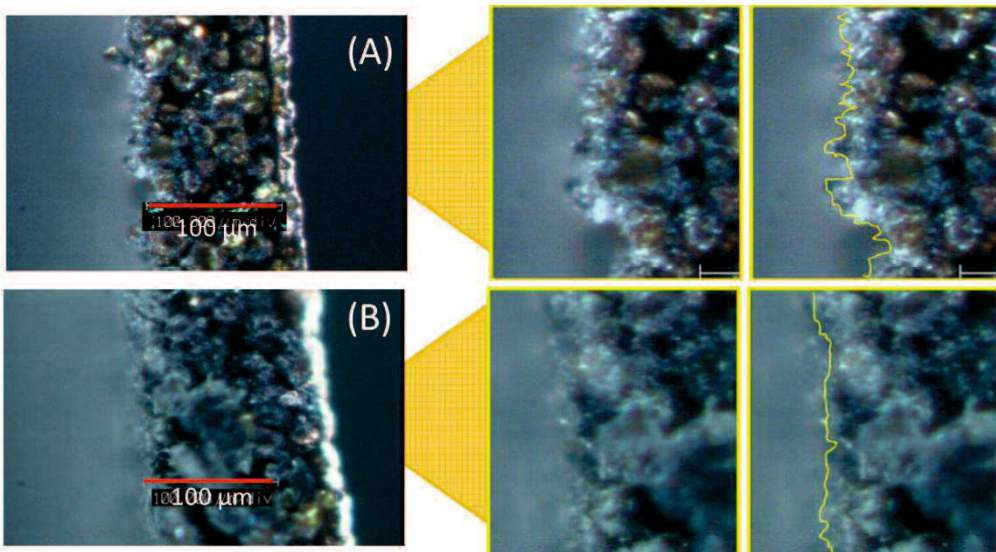


Figure 6-18. Anode cross-section of overcharged cell by optical microscope.
 (A): Control electrolyte, (B): Gel electrolyte.

Table 6-5. Generated gas amounts by heating.

Amount of increase in cell thickness (mm)	Reduced gas volume (cm ³)	Cell temperature (°C)	
		Control electrolyte	Gel electrolyte
1	0.59	112.2	118.7
2	1.35	113.0	120.1
3	2.11	113.2	120.6
4	2.87	113.8	121.1

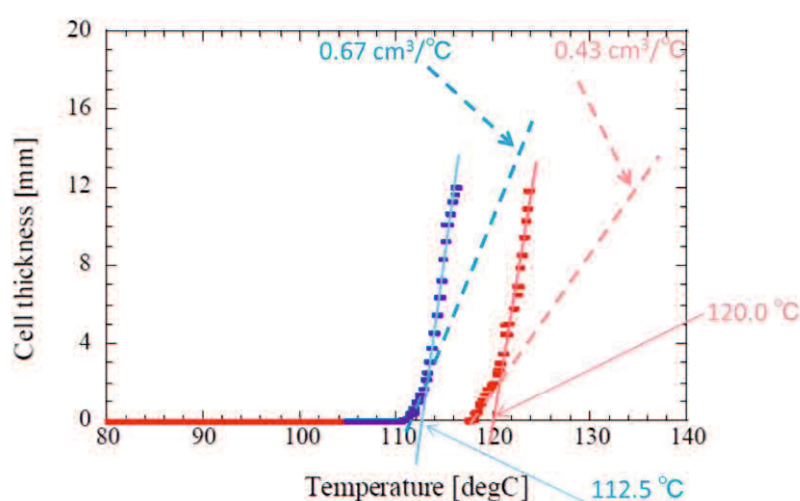


Figure 6-19. Gas generation temperature and generating speed.

6-3-10 リチウムイオン電池安全性の評価—過充電正極の安全性への寄与

これまでの安全性評価結果より、過充電時の負極の Li 析出形態が安全性向上に寄与することがわかった。また、電気化学測定結果ではこのゲル化剤は正極への作用も示唆する結果が得られている。そこで、ゲル化剤が正極へ作用することで安全性を向上させていることも明確にするため、充電正極の DSC 測定を行った。評価用電池の正極活物質にはニッケル・マンガン・コバルト複合のリチウム酸化物を用いた。

その結果、充電率 100 %の満充電時には対照電解液を用いて充電した正極もゲル電解質を用いて充電した正極も 320 °C付近に発熱ピークが現れた。これは正極と電解液との反応に関連するピークであると考えられる。この時、発熱ピーク面積はゲル電解質で小さかった。一方、200 %まで過充電したセルについては、対照電解液を用いた場合には約 270 °Cで発熱開始が見られたが、ゲル電解質を用いた場合には約 310 °Cであり、やはりピーク面積がゲル電解質で小さくなった。このことから、ゲル電解質は正極と電解液との反応を遅らせ、反応を穏やかにするという、正極側への安全性向上も示唆している。電気化学測定で、4.5 V 以上に充電すると正極 SEI が存在することが示唆されたが、それが正極と電解液との直接

接触を避け、電解液の酸化分解を遅らせることに繋がったと判断できる。

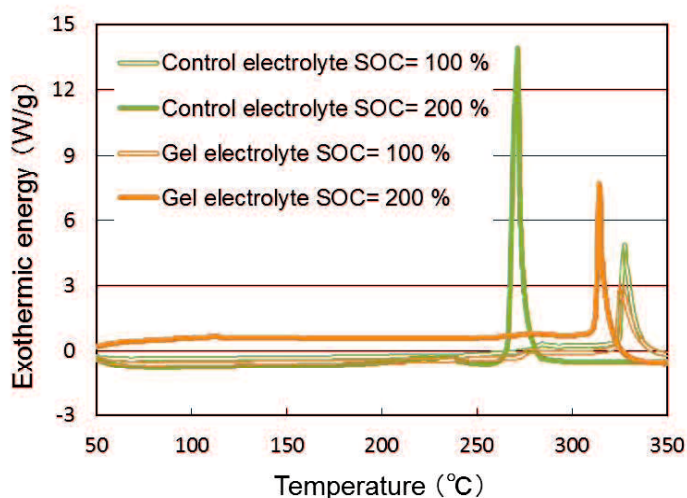


Figure 6-20. DSC thermogram of charging electrolyte and electrolyte complexes.

6-3-11 リチウムイオン電池安全性の評価—過充電電池の発火・破裂試験

過充電時の発火挙動を追跡した。これまでの各種安全性試験の結果を総合し、ゲル電解質を用いると容量の大きな電池での安全性向上が見られるはずであると想定して開始した。この試験では正極にニッケル・コバルト・マンガンの混合リチウム酸化物を用いて実施した。満充電電池に対して、さらに充電を進めていくと150%を超える頃から発熱して温度が徐々に上昇すると共に、ガス発生のために電池の厚みが増した。電池の厚みが増すと電極間距離が離れるため、抵抗が増大して益々温度が上昇したと考える。対照電解液とゲル電解質では温度上昇や厚みの上昇の挙動がほぼ同じであることから過充電初期は同じような環境になっていることが推定できる。すなわち、150℃付近から開始するガス発生の主因は低沸点溶媒の揮発が想定できる。そして、200%を超える頃に、セルの体積の限界まで厚みが増し、厚みのピークに達した。対照電解液はここでセルの一部が開口し、電解液が噴出したものとする。電解液が噴出することで液枯れが生じ、抵抗・電圧の上昇が生じた。そしてその刺激により、温度が急上昇して発火したと見ることができる。外に噴出した電解液は着火しやすく、一気に燃焼した。一方、ゲル電解質ではセルが厚みのピークに達するまでは対照電解液と同じであるが、このときの温度ではまだゲル状を保持できるため、セルが開口しても、「電解液の噴出」にはならなかったと推察する。ただし、抵抗・電圧が増し、少しの発熱はあったが、その後電池として機能しなくなり、それ以上の発熱は起こらずに電池は安全に停止した。試験後の電池を取り出すと、対照電解液の電池では完全に燃焼していたのに対して、ゲル電解質を用いた電池ではセルが膨らみ、使用できない状態になって終了していた。従って、本章のゲル電解質を用いると、過充電時での燃焼を抑制することができることがわかった。この結果は第四章のゲル電解質よりもすぐれるものである。それは、①ゾルー

ゲルの相転移温度がより高いため、電池の厚みが最大になったときに電解液の噴出が少なかった、②ビフェニル構造に有する効果（過充電防止）があった、③電極への作用が異なり、過充電時に有利な SEI が形成できていた、ことのいずれか一つ以上が機能していたと考えている。どの効果も間接的には見られているため、これらの組み合わせで効果を示していたと考えることが適切であると考えている。

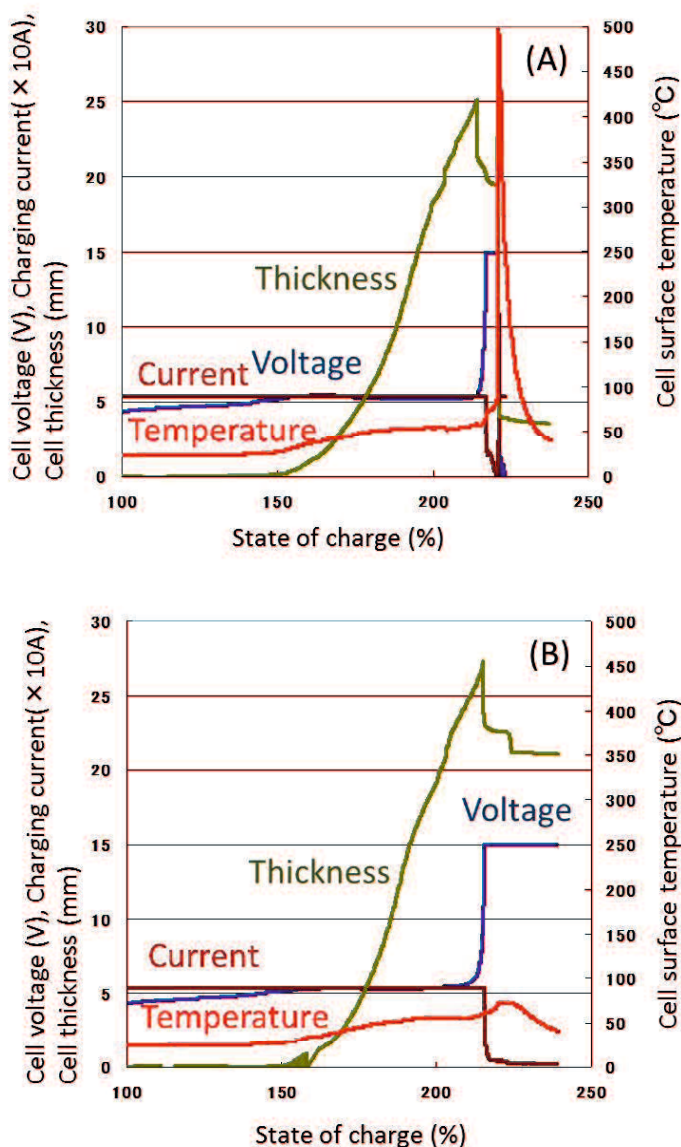


Figure 6-21. Cell behavior of overcharge condition.

(A): Control electrolyte, (B): Gel electrolyte (Compound **3 (6-6)** amount: 3 wt%).

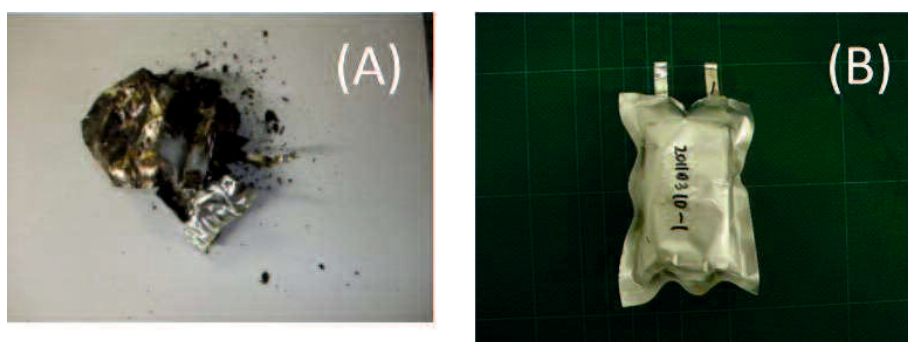


Figure 6-21. Cell form after overcharge. (A): Control electrolyte, (B): Gel electrolyte.

6-4 まとめ

本章では、第五章で設計・合成した、新規なペルフルオロアルキル基を有するゲル化剤をゲル電解質へ展開する検討を実施した。そして、イオン伝導性と電池特性は低下させずに安全性を向上させる電解液・電池を達成できた。

使用しているゲル化剤が電解液に対して少量であるため、イオンの移動を阻害せずに電池特性を維持できたこと、このゲル化剤が反応性官能基を持たないために、ゲル化剤に基づく劣化がなかったことは第四章のゲル化剤（化合物 **2 (10-6)**）に基づく電解液と同様である。加えて、本章では電気化学的測定も実施し、ゲル化剤は 4.5 V 以上になると正極へ作用することが分かった。

本章では保液性と過充電特性に焦点を当てた安全性試験を行った。加圧、遠心力、加熱のいずれに対しても漏液抑制ができた。そのことは安全性の向上はもちろんのこと、電池の信頼性向上にもつながる。漏液抑制は、単に「ゲル」という物理的な形状のみに依るのではなく、本章のゲル化剤は電解液との親和性が高く、外力を受けても固液分離をしにくいことにも由来していると考えられる。また、本章のゲル電解質を用いた電池は過充電してもデンドライトが針状成長せず、平滑な成長であった。このことによって、短絡を抑えられたのはもちろんのこと、過充電負極の表面積減少の効果により、電解液の分解も遅らせることができた。デンドライトが針状にならなければ、薄膜や大孔径膜のセパレータも使用できる。また、ゲル化剤は正極表面へ作用し、SEI のようなものを形成していることが示唆された。それによって発熱を遅らせる効果もあった。そして、総合的な効果により、対照電解液を用いた電池では発火するような過充電条件であってもゲル電解質を用いた電池では発火を抑制することができた。

以上、本章では新規な低分子ゲル化剤を用いたゲル電解質がリチウムイオン電池用電解液として有望であることを示した。

現在、リチウムイオン二次電池は高容量化が求められている。本章のゲル電解質はそれに対して以下の貢献ができると考えている。①高容量化によってより重要になる安全の向上に寄与する、②薄膜や大孔径のセパレータを用いても安定した充放電ができることから体積エネルギー密度向上に寄与できる、③ゲル化剤と正極との相互作用が 4.5 V 以上で起こる

ことから、高電圧充電時の電解液分解を抑制できる可能性がある。

様々な可能性を有する本章のゲル電解質であるが、液体の電解液や高分子ゲル化剤を用いたゲル電解質（ポリマー電池）とは異なる取り扱いになる点もある。実電池の製造プロセスを検討することが次の課題である。

References

- 1) 矢田 静邦 「リチウムイオンキャパシタ(LIC)の部材, 製造, 試験とその最新技術」技術情報協会 (2010).
- 2) S. S. Zhang, *J. Power Sources*, 162, 1379-1394 (2006)
- 3) Z. Lue, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 149, A 815-A822 (2002). K. Kang, Y. S. Meng, J. Bréger, C. P. Grey, G. Ceder, *Science*, 17, 311, 977-980 (2006). M. Kundurac, J. F. A.-Shara, G. G. Amatucci, *Chem. Mater.*, 18, 3585-3592 (2006). Manthiram, K. Chemelewskia, E. -S. Lee, *Energy Environ. Sci.*, 7, 1339-1350 (2014).
- 4) S.-K. Jeong, M. Inaba, R. Mogi, Y. Iriyama, T. Abe & Z. Ogumi, *Langmuir*, 17, 8281-8286 (2001).

第七章 ペルフルオロアルキル部位およびスルホニルビフェニル部位を有する新規低分子ゲル化剤の合成

7-1 緒言

これまでの検討でペルフルオロアルキル基及びスルホニルビフェニル部位を有するゲル化剤が高いゲル化能を示し、リチウムイオン電池の電解液材料としても有用であることがわかった。このゲル化剤は新規化合物であるため、量産に向けては製造法の確立をする必要がある。これまでの検討は実験室で最適化された条件で合成したゲル化剤を使用しており、そのままでは量産プロセスには適さない。そこで製造法の検討を行った。

7-2 基本合成スキームの検討

まずは第五章で確立した製法が有する以下の課題を解決する基本スキームを検討した。
課題①各工程で使用する溶媒が異なるため、工程ごとに反応器を洗浄する負荷がかかる。

②1,4-ジオキサンのような有害性の高い溶媒の使用がされている。

③過酸化水素と酢酸を用いる酸化反応は過酢酸を生じる危険性がある。

そこで、各工程の溶媒を統一し、過酸化水素ではない酸化を検討した。

まず、酸化剤の検討を行った。汎用の酸化剤から次亜塩素酸ナトリウムとオキシソ（ペルオキシモノ硫酸カリウム（ $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ ）を候補として選択した。次亜塩素酸ナトリウムを用いた酸化反応では $\text{S} \rightarrow \text{SO}$ はスムーズに進行したが、 $\text{SO} \rightarrow \text{SO}_2$ の反応が進行せず、温度、pHなどの検討を行っても低い収率しか得られなかった。オキシソを用いた酸化は比較的スムーズであったことからオキシソを酸化剤として用いることとした。なお、オキシソはpHによって安定性が異なるため、扱いには注意が必要であることがわかった。

続いて、溶媒系は親水性溶媒系と疎水性溶媒／水の二相系の2種類で検討し、前者ではアセトニトリルを用いること、後者ではトルエン／水に相間移動触媒を添加することで、全行程の溶媒を統一する製造方法を確立した。

合成にかかる時間、得られる化合物の純度、収率はどちらの方法でも差がほとんどなかったが、二相系で合成することで、反応生成物と副生成物との分離が容易になり、目的物の精製、溶媒回収が簡易になると考え、二相系を選択した。なお、各工程の塩基は炭酸ナトリウム、炭酸カリウムのいずれを使用しても問題ないことも確認しており、塩基も統一することができた。

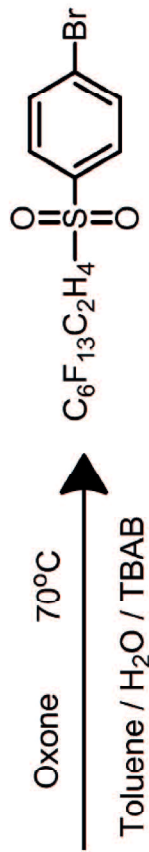
反応スキームを以下に示す。

<Industrial synthetic process of Compound 3>

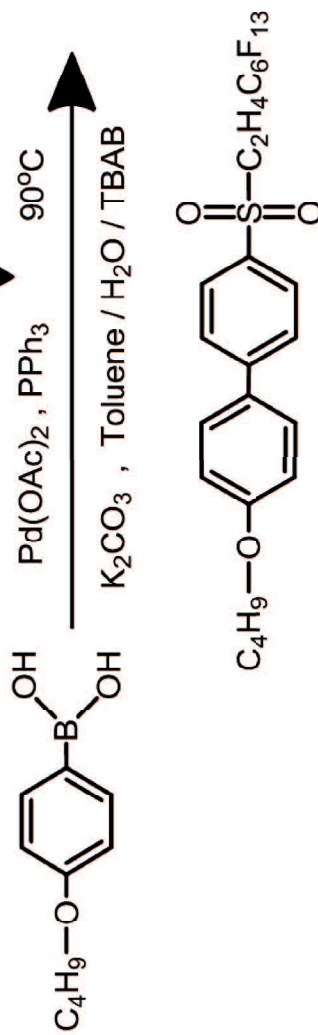
Perfluoroalkylation process



Oxidation process



Cross-coupling reaction process



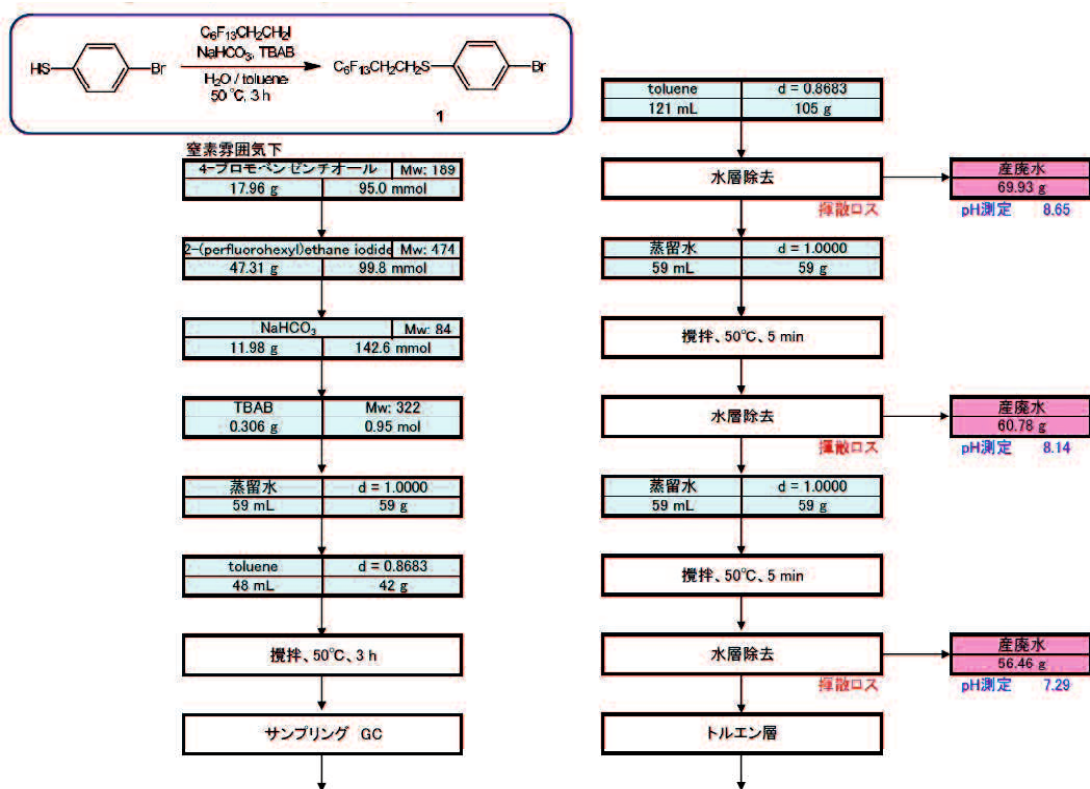
Points

- 全行程の反応溶媒を「トルエン／水／相間移動触媒」とし、一貫貫で合成すること
(精製は最後の1回で済ませる)
- 酸化剤としてOxoneを用い、反応安全性を高めること
- 各工程の反応時間は8時間以内で済ませ、日勤で合成できるようにすること。

7-3 量産製法の検討

7-2 の結果を元に実際に 1 L の反応器を用いて実生産ラインでの製造の可否確認と課題の抽出を行った。各工程の各操作の後にガスクロマトグラフィーの測定を行い、純度と不純物を測定しながら進めた。なお本論文では代表的なガスクロマトグラフのみを載せた。

7-3-1 フルオロアルキル化工程



Scheme 7-1. Perfluoroalkylation process.

反応 3 時間後の反応液をガスクロマトグラフィーで分析すると反応率 100 %であった。

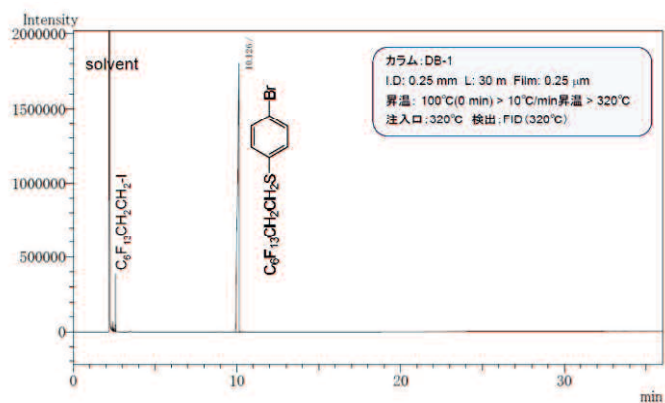


Figure 7-1. Gas chromatograph of toluene solution after reaction.

しかし、反応終了後の水相や洗浄水はチオール臭がしていた。複数回の洗浄を行っているがどの洗浄水もチオール臭がしたので本工程では水相の処理法が課題であることがわかった。そのため、次亜塩素酸ナトリウム等での処理検討が必要である。

また、トルエンのピークも見られており、水中にトルエンが少量残存することも排水処理の点で課題である。

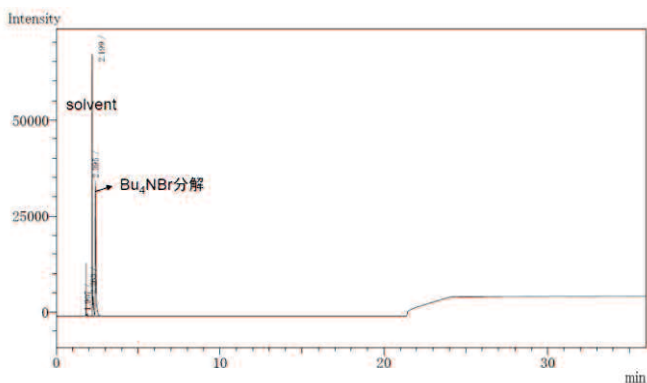
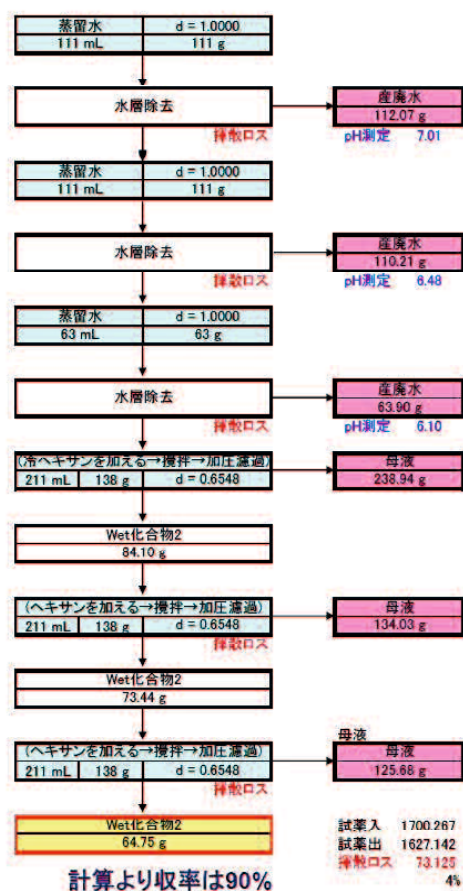
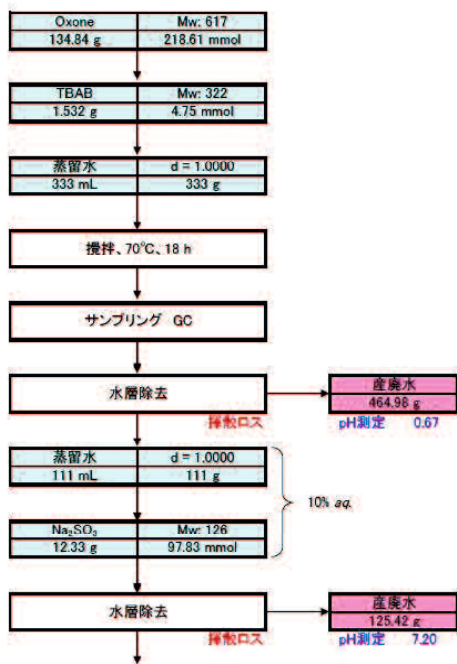
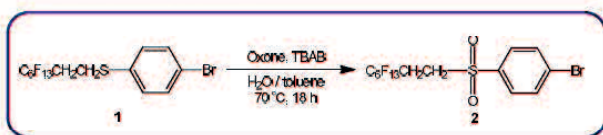


Figure 7-2. Gas chromatograph of water solution after reaction.

7-3-2 オキソン酸化工程

Oxone酸化



Scheme 7-2. Oxidation process.

反応後のガスクロマトグラフィー分析では反応率が 100 %であった。

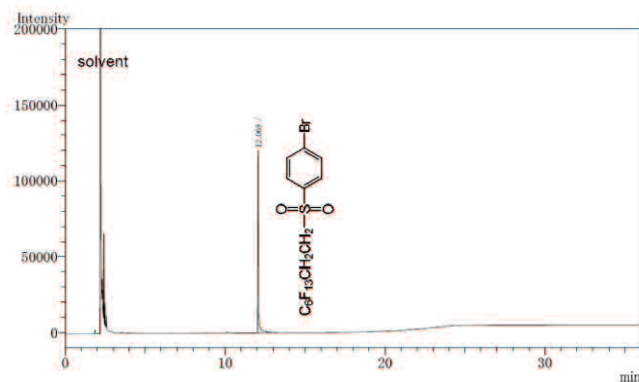


Figure 7-3. Gas chromatograph of toluene solution after oxidation reaction.

しかし、反応率を 100 %にするためには、ペルフルオロ原料化合物に対して等量以上のオキソンを添加する必要があり、反応終了後に活性を持ったオキソンが残る。その活性をなくすためには、次亜塩素酸ナトリウム等での処理検討が必要である。

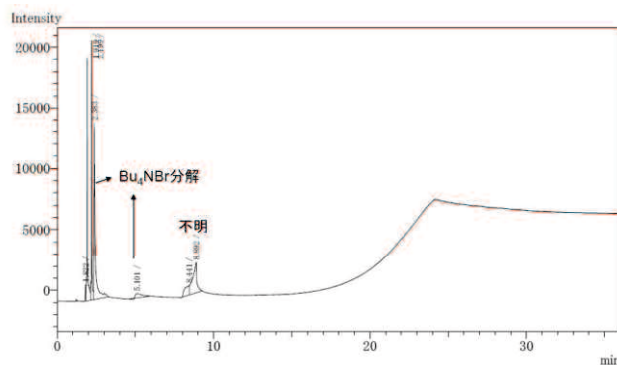


Figure 7-4. Gas chromatograph of water solution after oxidation reaction.

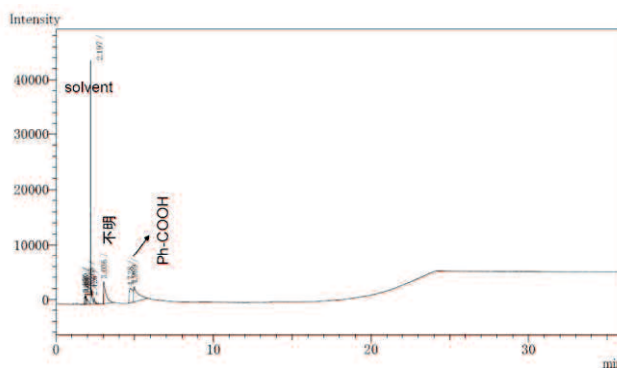


Figure 7-5. Gas chromatograph of water solution after removal of Na₂SO₃.

また、本工程も複数回の洗浄水のいずれにもトルエンが含まれていた。水とトルエンの分離は溶媒回収の点での課題である。

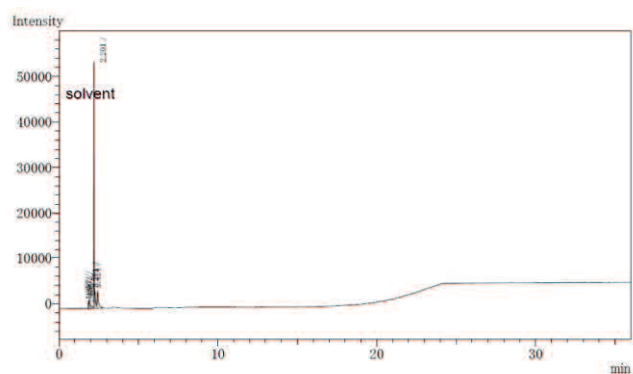


Figure 7-6. Gas chromatograph of cleaning water.

再沈殿後のヘキサン及び複数回の洗浄ヘキサンには合成原料が含まれていた。従って、少量残存する原料はヘキサンで洗浄できることがわかった。

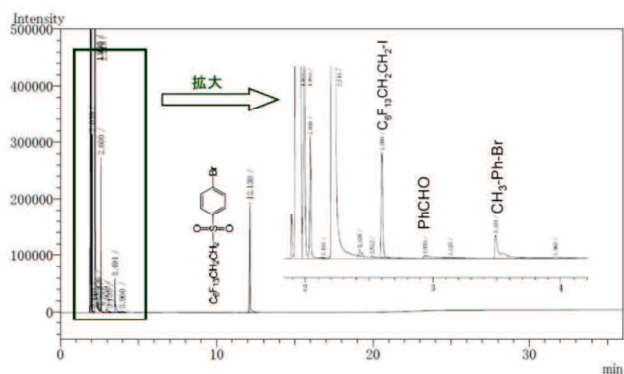


Figure 7-7. Gas chromatograph of mother liquid after reprecipitation by hexane.

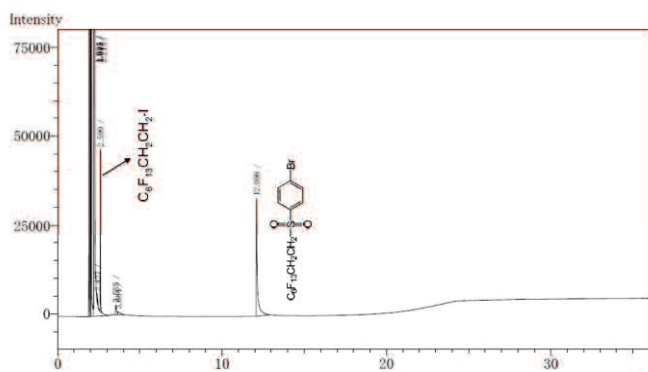


Figure 7-8. Gas chromatograph of cleaning hexane.

得られた Wet 化合物にも特に不純物などはなく、純度が高い化合物が得られた。

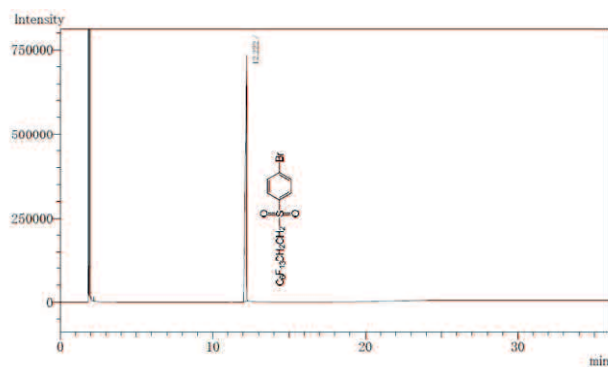
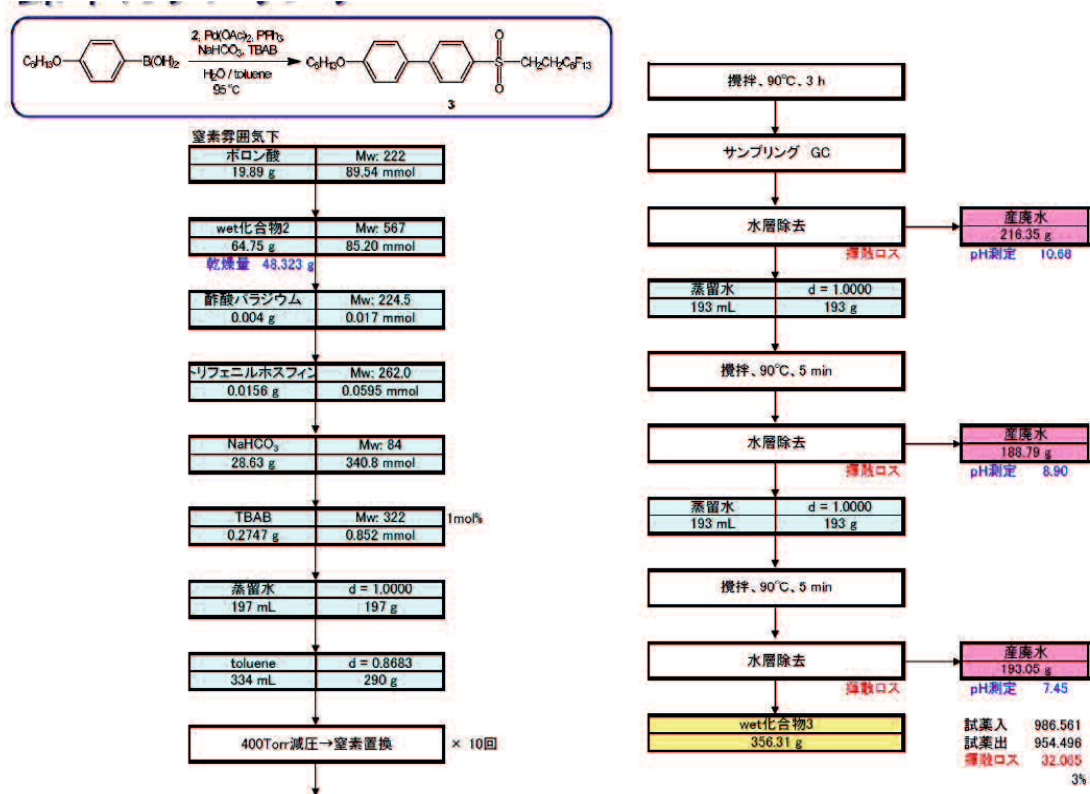


Figure 7-9. Gas chromatograph of wet compound after purification.

7-3-3 鈴木カップリング反応工程



Scheme 7-3. Suzuki coupling process.

反応 3 時間後の液をガスクロマトグラフで測定すると転化率 100 %であった。

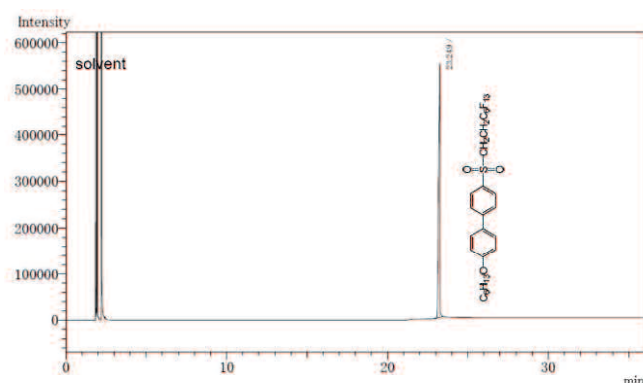


Figure 7-10. Gas chromatograph of toluene solution after coupling reaction.

また、反応後の水相及び複数回の洗浄水にはトルエンが残存していた。この工程でも水とトルエンの分離精製が課題である。

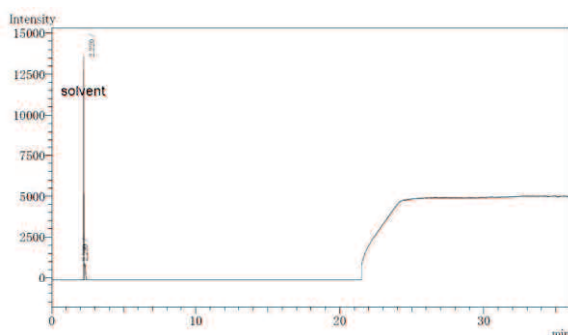


Figure 7-11. Gas chromatograph of water solution after coupling reaction.

以上のとおり、溶媒回収等の課題はあるものの、量産の現実性があることが示せた。また、鈴木カップリング後の精製物はゲル化能を有するため取り扱いが悪くなる。精製を簡単にするために「トッピング」の検討を行ったところ、それによって生産性が向上することもわかった。スキーム 7-3 の wet 化合物 **3 (6-6)** に熱水を加えてトッピングをすると簡単に溶媒除去ができた。また、wet 化合物 **3 (6-6)** をヘキサンで再沈してからトッピングを行うと、ボロン酸原料が完全に除去でき、合成時に過剰にボロン酸原料を添加しても問題ないことがわかった。ただし、トッピングで得られた化合物はヘキサン処理をしない方が取扱いやすいため、トータルプロセスとして、合成時の原料仕込み比や合成後の精製法を決定していきたい。

さらには、反応溶媒のトルエンには精製溶媒のヘキサンが混合した状態で回収されるため、その分留検討と共に、トルエン／ヘキサンの混合溶媒での合成検討を実施した。分留は以下のように実施でき、純度 100 % のトルエンが 27 %、純度 90 % のヘキサンが 73 % の比率で得られた。

また、回収溶媒（トルエン／ヘキサン混合溶媒）を用いて各工程を実施したところ、高純度のトルエンを用いたときと同様に各工程の反応が可能であることを確認した。溶媒の回

収は繰り返すと組成が変わっていく可能性があるため、詳細な検討を追加する必要ではあるが、混合溶媒でも合成できることがわかったことは溶媒精製の負荷を減らせることができて好ましい。

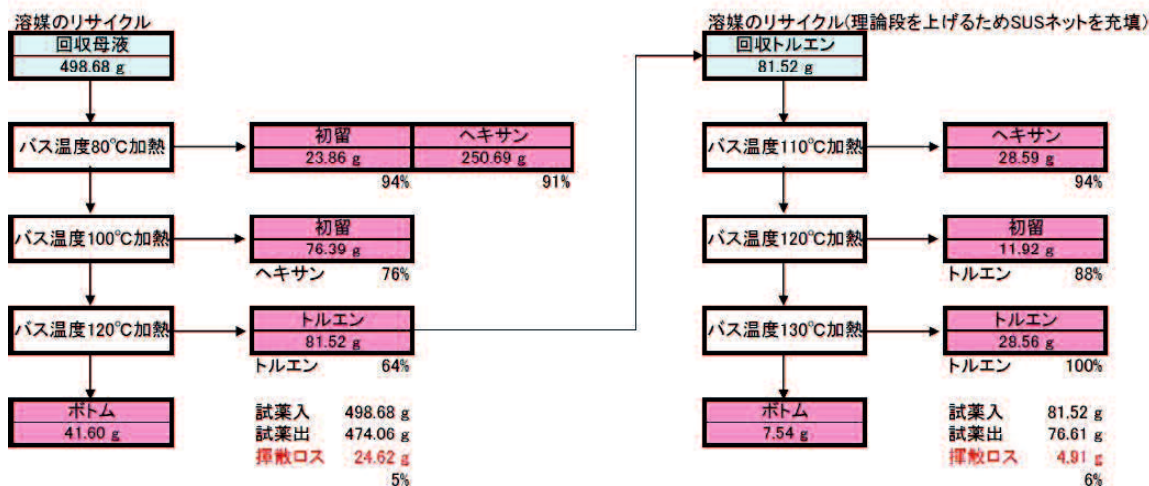


Figure 7-12. Solvent recovery process.

7-3-4 全工程のタイムチャート

以上の工程検討結果に基づき、合成タイムチャートを作成すると以下のような夜勤や高負荷な体系にはならず、現実的なプロセスとなった。しかし、1回の合成が1週間かかるものとなっており、これでは製造コストがかかりすぎる事となる。工程簡略化は課題である。

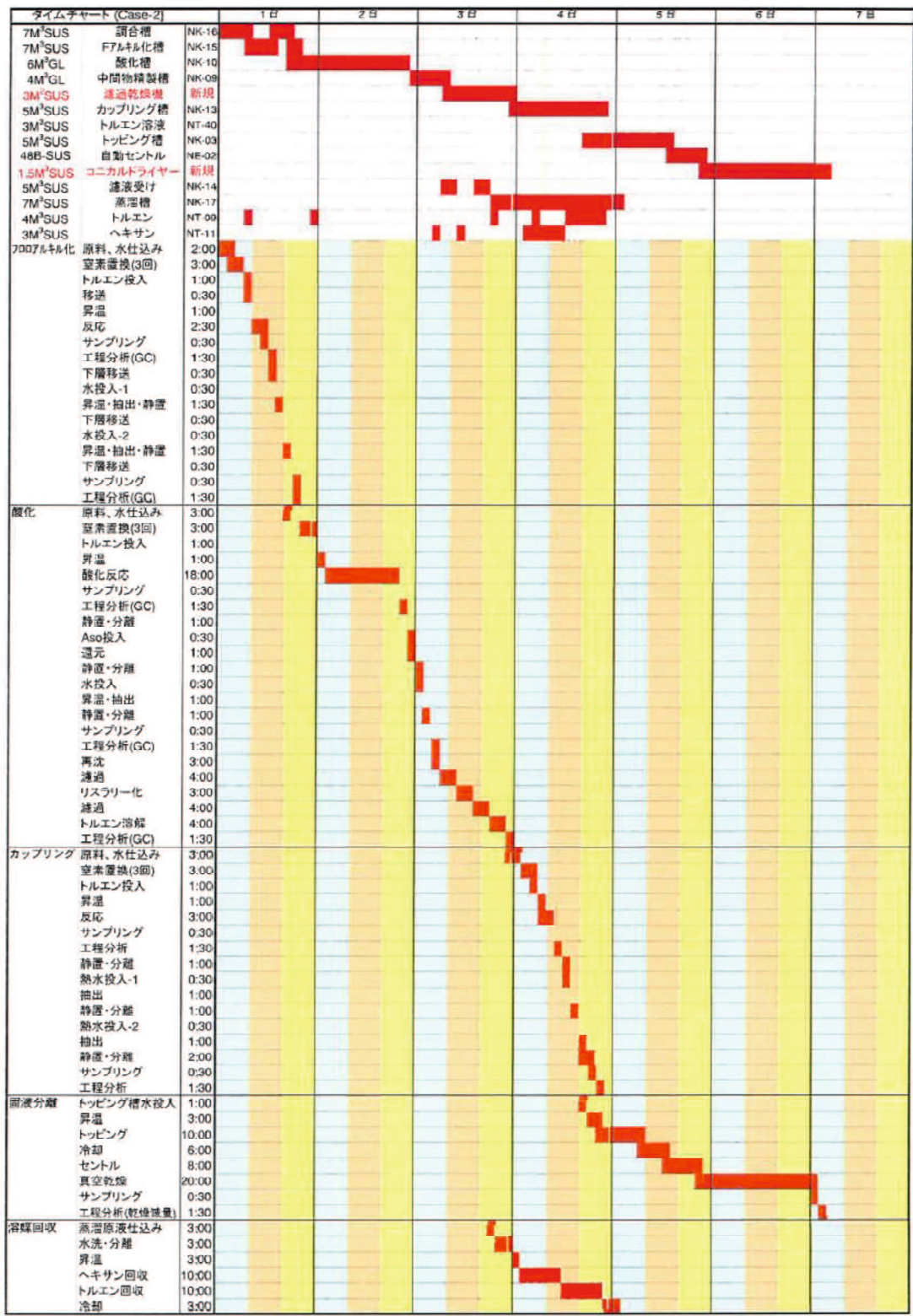


Figure 7-13. Time chart of Compound 3 (6-6) synthetic process.

第八章 結言

8-1 本論文で得られた結果

本研究は「フッ素を用いた電気化学デバイス用の新規機能材を提案する」ことを目的として取り組んだ。具体的には、以下の2点である。

- ①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の達成すること
 - ペルフルオロアルキル鎖の疎水相互作用に基づく凝集力をゲル化の推進力に用い、水素結合に頼らないゲル化を達成する。
- ②①のゲル化剤を用いて実際に電気化学デバイスへの応用可能性を提案すること
 - リチウムイオン電池用電解液をゲル化したゲル電解質を作製し、電気化学的特性と電池安全性を評価し、その適用性を提案する。

本目的を達成するために立てた各章の目的とそれに対する結果を表8-1にまとめる。

なお、いずれの章のゲル化剤もペルフルオロアルキル鎖を有するものであるため、「ペルフルオロアルキル鎖を有する」の記載は省略している。

Table 8-1. Purposes and results of each chapter.

Chapter	Purposes	Results
2	<ul style="list-style-type: none"> ・ペルフルオロアルキル鎖を有する新規液晶性ゲル化剤を提案 ・液晶性とゲル化能の評価 	<ul style="list-style-type: none"> ・液晶性とゲル化能を兼備する化合物の達成 ・液晶性とゲル化能の相関
3	<ul style="list-style-type: none"> ・スルホニルフェニル基を有する新規ゲル化剤の提案 ・分子構造, ゲルの構造, ゲル化能の関係を考察 	<ul style="list-style-type: none"> ・CF鎖の炭素数が10のゲル化剤で各種有機溶媒に対する良好なゲル化能を発現 ・形成したゲルは径が100nm～数100nmの繊維状構造の会合体であり, 最表面にペルフルオロアルキル鎖が析出している螺旋/筍状構造を示唆
4	<ul style="list-style-type: none"> ・3章のゲル化剤をリチウムイオン電池電解液のゲル化剤として適用 ・電池特性と安全性についての評価と考察 	<ul style="list-style-type: none"> ・電解液としてはイオン伝導性を低下させることなく燃焼遅延効果を付加, 電池としては充放電特性を低下することなく, 異常時の安全性を向上 ・難燃剤を併用すると相乗効果あり
5	<ul style="list-style-type: none"> ・スルホニルビフェニル基を有する新規ゲル化剤の提案 ・CF鎖の炭素数8未満で3章ゲル化剤相当のゲル化能 ・ゲルの構造とゲル化の機構を考察 	<ul style="list-style-type: none"> ・Chap.3のゲル化剤の性能相当以上のゲル化能を示すゲル化剤の達成 (ほとんどの有機溶媒に対して少量の添加でゲル化能を発現) ・ゲル化剤に基づく超分子構造は, 2.9nmの分子が層を形成し, 径が80nmの長い繊維の絡まりを示唆 ・構造形成に要する時間は非常に短い
6	<ul style="list-style-type: none"> ・5章のゲル化剤をリチウムイオン電池電解液のゲル化剤として適用 ・4章を上回る電池安全性の達成 ・実電池での異常時発熱・発火抑制 	<ul style="list-style-type: none"> ・電解液, 電池特性はChap.4相当以上を達成 ・各種外的因子に対する漏液抑制と短絡抑制を達成 ・異常時の発熱・発火・燃焼の抑制を達成 ・正極への作用により安全性と電池信頼性向上を示唆
7	<ul style="list-style-type: none"> ・5章のゲル化剤の工業的製法の可能性を提案 	<ul style="list-style-type: none"> ・水/トルエン/相間移動触媒系で一気通貫反応を達成 ・量産試作によりスケールアップ可能性と残課題抽出

本研究の2点の目的は、第二章、第三章、第五章で①を、第四章、第六章で②を達成し

た。また、このゲル化剤の量産化に向けた検討を第七章で実施した。

8-2 本論文のまとめ

本論文は 8-1 に記載した「本研究のまとめ」の内容を具体的かつ詳細に述べたものである。

ペルフルオロアルキル鎖を有する新規なゲル化剤を設計し、ゲル化能の評価とそれをリチウムイオン電池用電解液に展開した結果を示した。

第五章で設計した、スルホニルビフェニル基を有するゲル化剤を用いると、非常に良好なゲル化能と第六章で示したような電池としての性能向上を達成することができた。

8-3 今後への提言

本研究をさらに深耕させ、進捗させるためには以下が課題であると考えている。

① ゲル化剤の設計に関して

ゲル化能の良不良と分子設計の普遍的な理論はない。しかし、本研究及びこれまでの各種研究を通し、「ペルフルオロアルキル基と芳香環を有する化合物」に限定すればゲル化能の知見は蓄積されてきた。分子動力学シミュレーションの有用性もわかった。そこでこれらの化合物の凝集力、溶媒との相互作用の強弱等を整理し、ゲル化能が高い化合物を設計する指針を提案したい。

また、最近手法が提案されている **Material Infomatics (MI)** を分子設計に導入すると有用な情報が得られるのではないかと考える。

② ゲル化剤の合成に関して

本研究で設計したゲル化剤では第五章で合成した化合物 **3 (6-6)** が各種用途、特にリチウムイオン電池電解液用途に対して本命であると考えている。そのため第七章で化合物 **3 (6-6)** の工業的な製造の検討を実施し、課題抽出と製造タイムチャートの作成を行った。そこで、今回見つかった残課題を解決すると共に、更なる低コスト化・短時間化の検討を行い、実現性のある製法の確立を目指したい。廃棄物処理・法規対応等を含めて実施する。

③ ゲルの構造に関して

第五章で X 線散乱法等を用いてゲルの構造解析が可能であること、ゲル化剤は階層的に会合して繊維状構造を形成することがわかった。そこで、この各階層の会合状態のさらに詳細に解析したい。例えば、今回見られている「弱い結晶性」についての考察、繊維状構造の繊維径が「約 80 nm」でほとんど分布を持たずに一様になる機構、繊維状構造の末端の追跡、ゲルが形成するのに要する「短い時間」で起こっている現象の詳細な理解、含溶媒のゲルとキセロゲルの相違点など、詰めていきたい。

④ ゲルの物性評価について

本検討では形成したゲルの、ゲル化能、ゲルの構造や形態、リチウムイオン電池への適用について主眼をおいて実施した。その他のゲルの物性である、力学的特性、光学的特性、表

面特性、刺激応答性、などの基礎的な一般物性は得ていないので、それらも取得していきたい。また、それによって新たな用途が見つけて提案したい。

⑤ 電池製造に関して

現在実験室用の電池では特段の工夫はせずとも問題なく注液できているが、製造ラインでもトラブルなく注液するためには相応の検討が必要である。その方法は、電池メーカーが有している既存の電池製造ラインをできるだけ改造しないで使用できる注液法であることが好ましい。具体的には、実ラインで余剰の電解液をほとんど加えずとも電極・セパレータの空孔が確実に含侵される注液法を確立することである。

なお、本電解質に基づく安全向上効果はパウチ型セルで顕著であるため、パウチセルに限定した注液検討を行うことでよいと考える。実験室では以下の(添付)の方法を検討した。この方法を応用して製造ラインに適合するように検討したい。

⑥ 電池性能に関して

本検討のゲル化剤は高電圧の充放電環境で効果を奏する可能性が示唆されたのでそれを実証したい。正極への作用が示唆されているが、それは正極種によって違いが出る可能性もある。従って、どのような正極種のどのような使用条件(電極密度、電圧、レート、温度等)で効果を奏するのかを明確にしたい。特に充放電の長期信頼性への寄与を、安全性の観点も含めて判断する必要があると考えている。また、性能が悪くなる系や条件を懸念している。そのような場合があるならばそれも見つけておきたい。

⑦ 安全性に関して

リチウムイオン電池の不安全状態は様々なモードがある。本研究では評価していない他の安全性を評価したい。またゲル電解質以外の、他の安全機構と併用することでさらなる安全性向上が見られるかを確認し、結果によっては「他の安全機構」と併用する提案を行いたい。

⑧ ゲルの用途に関して

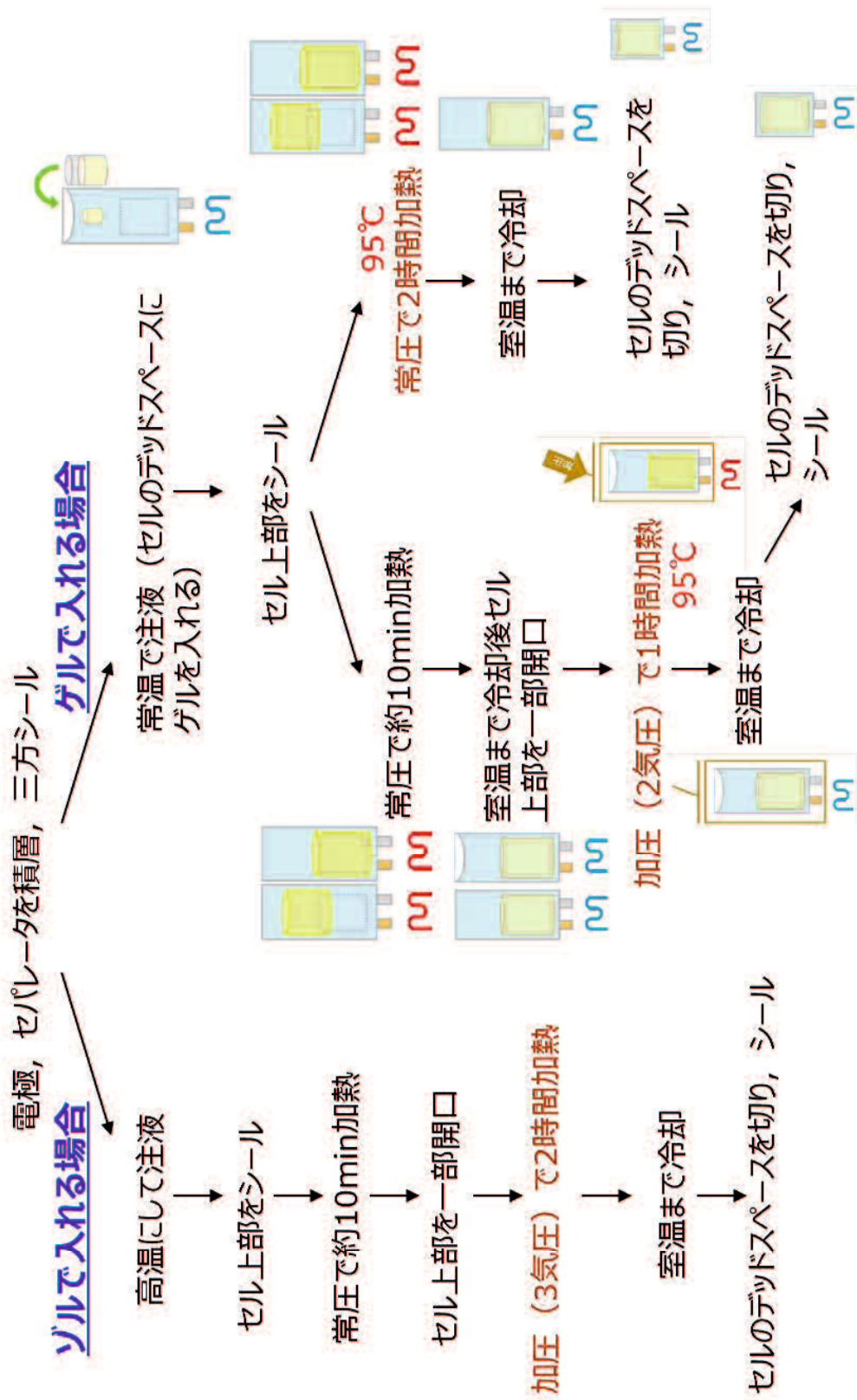
本研究はリチウムイオン電池の電解液に焦点を絞った評価を行った。しかし、潜在的には他の電気化学デバイスへの応用も可能であるはずである。そこで、他の電気化学デバイスへの応用検討を具体的に行いたい。

低分子ゲル化剤を用いたゲルはその特性に基づいて様々な用途に用いられている。本研究のゲル化剤、ゲルも電気化学デバイス以外の用途に適用できる可能性があると考えている。

以上

(添付)

<ゲル電解質の注液法 (3種類の方法を提案) >



謝辞

本研究を実施し、本論文を仕上げるに当たり、多くの方々にご協力をいただきました。関係の皆様に変感謝いたします。

山口大学大学院創成化学研究科 准教授 岡本 浩明 博士 及び研究室の皆様
旭化成株式会社 研究・開発本部 リードエキスパート 植松 信之 博士，セパレータ材料開発部長 石井 義行 博士 及び旧先端電池材料開発センターに在籍されていた皆様に特に感謝いたします。

2018年9月
大橋 亜沙美