

研究成果報告書

研 究 題 目		イオン液体ゲル電解質に構造最適化した非プロトン性有機ゲル化剤の開発と電気化学キャパシタへの応用	実 施 年 度
			平成 2 5 年度から平成 2 6 年度
代 表 研 究 者	所 属	山口大学大学院・理工学研究科	
	氏 名	岡 本 浩 明	印
1. 研究の目的・背景 近年、電気化学キャパシタやリチウムイオン電池等の有機電解液を含む高エネルギーデバイスエネルギー密度や出力密度をさらに高める方法として、大電流化を可能とするイオン伝導度の高い高分子ゲル電解質の開発が盛んに行われている。この高分子ゲル電解質は構造成材としての高分子に有機電解液を含浸したもので、高分子に孔構造あるいは層構造を付与することでイオン伝導度が上昇することが知られている。ところが、これらの孔構造・層構造（微細構造）は高分子電解質の機械的強度の低下に繋がることから、高いイオン伝導度と機械的強度が両立する最適な微細構造が求められている。 そこで本研究では、5 %程度の添加量でイオン性の電解液のゲル化が可能な新規な非プロトン性有機ゲル化剤を開発するとともに、イオン伝導度や耐電圧性等の優れた電気化学物性と高い熱安定性が両立したイオン性液体の有機ゲル電解質を開発する。 本研究で開発する有機ゲル化剤は、水素結合性官能基が分子内に存在しないことから、高い電気化学安定性を持つことが予測される。このため、形成したイオン性液体の有機ゲル電解質は、電解液の漏液や流出を防ぐ安全性を保持した上で、高いイオン伝導度と電気化学的安定性が達成可能である。そのために、本研究課題では、以下の特長を有する非プロトン性有機ゲル化剤を開発する。 ・ 非プロトン性に起因する高い電気化学的安定性 ・ イオン性の電解液を 5 %未満の添加量でゲル化する高いゲル形成能力 ・ 多様な有機溶媒に対するゲル化能を持つ汎用性 この有機ゲル化剤を高誘電率な有機電解液に添加することで 95%以上の有機電解液を含んだ有機ゲル電解質を構築する。			

2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

ペルフルオロアルキル基を有するビフェニル化合物を基本骨格として、末端置換基の異なる有機ゲル化剤（化合物 **1**）を合成し、各種有機溶媒における最低ゲル化濃度（室温でゲルを維持する最低濃度）を検討した。それらの結果を下の表にまとめた。

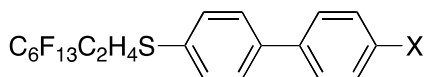


図 化合物 **1** の分子構造

Compounds

1a; X=CN

1b; X=OCF₃

1c; X=OCH₃

1d; X=OC₁₂H₂₅

1e; X=2,6-dimetyloctyloxy

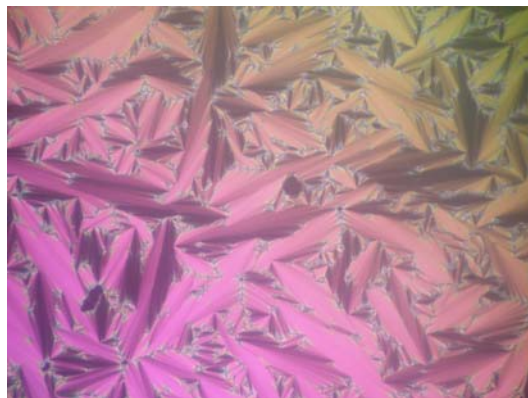
表 化合物 **1** の最低ゲル化濃度（wt%）

Organic solvents	化合物 1 （濃度，wt%）				
	1a	1b	1c	1d	1e
Ethanol	P (3.0)	S (3.0)	I (3.0)	G (0.3)	P (5.0)
1-Octanol	S (3.0)	S (3.0)	G (0.6)	G (1.5)	S (5.0)
Acetonitrile	S (3.0)	S (3.0)	I (3.0)	G (0.4)	P (4.0)
Propylene carbonate	P (3.0)	S (3.0)	G (0.7)	G (0.2)	G (2.0)
γ-Butyrolactone (GBL)	P (3.0)	S (3.0)	G (3.0)	G (0.2)	V (3.5)

P, S, I, **G**, V はそれぞれ沈殿、ゾル、不溶、ゲル、粘性液体の状態を示す。

電子求引性置換基をもつ化合物 **1a** および **1b** は各種有機溶媒をゲル化することは出来ず、沈殿もしくはゾル状態となった。一方、化合物 **1c** および **1d** はプロピレンカーボネートやγ-ブチロラクトンなどの高誘電率有機溶媒を概ね 1wt%未満の添加量にてゲル化することができた。

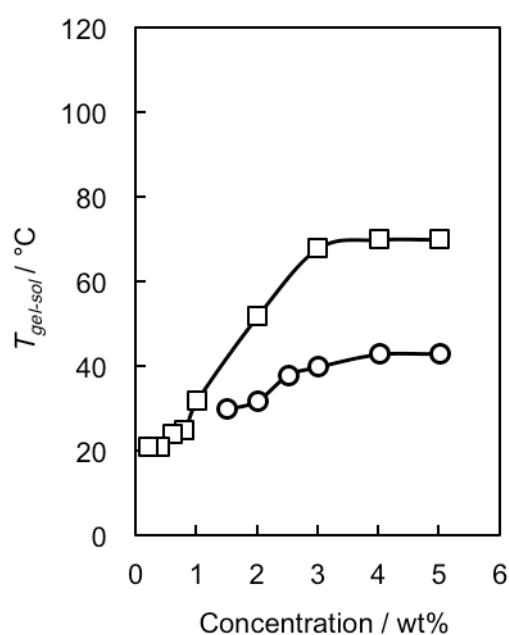
一方、化合物 **1a** は過冷却状態において液晶相（スメクチック A 相）を示すことが、偏光顕微鏡観察から分かった。このスメクチック A 相（90℃）偏光顕微鏡写真を下に記す。



スメクチック A 相の偏光顕微鏡写真

このスメクチック A 相のラメラ構造と有機ゲルの形成の関連性は明らかではないが、いずれも低分子量化合物からの「分子集合体」の形成であることから、分子間力相互作用の観点から、非常に興味もたれる結果と言える。

一方、低分子量化合物から形成した有機ゲルは、加熱・冷却によりゾル・ゲルに転移する物理ゲルであり、化合物の添加量や溶媒の種類によって、ゾル-ゲル転移温度は変化することが知られている。そこで、化合物 **1d** から形成した 1-オクタノールゲル (○) および有機電解液として汎用されているプロピレンカーボネートゲル (□) のゾル-ゲル転移温度を化合物 **1d** の濃度に対してプロットした。化合物 **1d** の濃度上昇に伴ってゾル-ゲル転移温度も上昇し、3wt%程度の濃度で一定となった。この時、1-オクタノールゲルの場合は 40℃程度であったが、プロピレンカーボネートゲルの場合は 70℃程度のゾル-ゲル転移温度を示した。一般にリチウムイオン二次電池用の電解質塩として使われている LiPF₆ は、80℃程度から熱分解が始まるといわれていることから、70℃程度のゾル-ゲル転移温度は実用上の問題はない。



化合物 **1d** から形成した有機ゲルのゾル-ゲル転移温度

以上の結果から、本研究の遂行により、当初目標であった 5 %未満の添加量を遥かに凌駕する 1 %程度でのゲル化を達成することができた。さらに、形成した有機ゲルのゾル-ゲル転移温度は、70℃程度であり、実用上は支障のないゾル-ゲル転移温度を達成した。

3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

設備備品費（申請時：300,000 円）

- ・デジタルマスフローコントローラ（取付込）248,850 円

○小計：248,850 円

消耗品費（申請時：1,100,000 円）

- ・試薬類、実験室小物類など、819,518 円

○小計：819,518 円

旅費（申請時：300,000 円）

・INTERNATIONAL CONFERENCE □ON□FLUORINE CHEMISTRY 2014 での研究成果発表、横浜（2泊3日、53,960 円）

- ・2014 日本液晶学会討論会での研究成果発表、松江（3泊4日、63,360 円）

- ・第4回 CSJ 化学フェスタでの研究成果発表、東京（3泊4日、88,120 円）

- ・第37回フッ素化学討論会での研究成果発表、大阪（2泊3日、59,760 円）

○小計：265,200 円

学会参加登録費（申請時：0 円）

- ・INTERNATIONAL CONFERENCE □ON□FLUORINE CHEMISTRY 2014、30,432 円

- ・2014 日本液晶学会討論会、15,000 円

- ・第4回 CSJ 化学フェスタ、14,000 円

- ・第37回フッ素化学討論会、7,000 円

○小計：66,432 円

4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

本研究課題では、以下の特長を有する非プロトン性有機ゲル化剤を開発した。

- ・ 非プロトン性に起因する高い電気化学的安定性
- ・ イオン性の電解液を5%未満の添加量でゲル化する高いゲル形成能力
- ・ 多様な有機溶媒に対するゲル化能を持つ汎用性

さらに、これらの研究成果では、現在実用化しているリチウムイオン二次電池用の支持電解質（LiPF₆）の分解温度程度まで安定に存在する有機ゲルを構築できた。

一方、最近の報告（一般社団法人電池工業会）によれば、電池に関するトラブルの97%以上が電解液の漏液に関連しており、そのトラブルは増加傾向にあるとのことである。これは、従来技術による漏液対策では不十分である事を示唆しており、本研究課題の更なる発展により、有機ゲル電解質の漏液に起因した火災・爆発等を未然に防ぐ技術として確立すべきである。

5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

- (1) Tomohiro Yoshida, Seiji Tsutsumi, Tomofumi Hayamkawa, Masahiro Miura, Yuki Morita and Hiroaki Okamoto
Synthesis and physico-chemical properties of 4-(2-perfluorohexy)ethylthio-4'-X-biphenyl compounds
INTERNATIONAL CONFERENCE □ON□FLUORINE CHEMISTRY 2014
TOKYO（横浜、2014年5月）
- (2) 吉田知弘、三浦雅大、森田由紀、岡本浩明
ペルフルオロアルキル基を持つ新規なビフェニル化合物の液晶性とゲル化能
2014 日本液晶学会討論会（松江、2014年9月）
- (3) 吉田知弘、堤誠時、早川智史、三浦雅大、森田由紀、岡本浩明
新規な 4-{(2-ペルフルオロヘキシル)エチルチオ}ビフェニル誘導体の合成と物性
第4回 CSJ 化学フェスタ（東京・タワーホール船堀、2014年10月）
- (4) 桐木壮登、吉田知弘、森田由紀、岡本浩明
ヘキサメチレン基を分子中央にもつペルフルオロアルキル化合物の合成とゲル物性
第37回フッ素化学討論会（大阪、2014年10月）