

## 学位論文の審査結果の要旨

本論文は電気化学的応用を念頭に置いた機能性有機ゲル化剤について研究したものである。

第1章ではゲルおよび電池の歴史と現状について論じている。近年、ハイブリッドソフトマテリアル(ゲル)は興味深い材料特性から、大きな注目を集めている。ハイブリッドソフトマテリアルは界面活性剤、ポリマー、ナノ粒子をゲル化剤分子に導入することにより、物理的および機械的特性を改善することができる。燃料電池、スーパーキャパシタ、色素増感型太陽電池、再充電可能なリチウム電池の応用に対し導電性ゲルは優れた機能性材料として期待されている。従来の二次電池には、鉛、カドミウム、コバルトといった金属化合物が電極材料に用いられている。一方、新しい電極材料の開発が進められており、有機化合物への蓄電の可能性も検討されてきた。有機化合物は軽量性、容易な分子デザインなど様々な特性があり有機蓄電材料の開発が期待される。本章は数十年間のラジカル電池およびゲル電解質の開発を紹介し、ゲルが軟質電池など電荷貯蔵材料に潜在的な応用があることを示した点で意義がある。

第2章ではラジカルを有するゲル化剤の特性について論じている。TEMPOを含む目的化合物はFT-IRやNMR、元素分析などを駆使し、目的の生成物であることを確認した。化合物のゲル化テストによって得た最小ゲル化濃度を指標として、ゲル化能力を比較検討した。特に電解質として高沸点溶媒には優れたゲル化能力が観察された。AFMおよびTEM観察により3次元網目構造の繊維状会合体の形成を証明し、ゲルの内部構造を解明した。サイクリックボルタンメトリーテストから安定な酸化還元性を確認した。走査速度に依存する酸化と還元ピークのシフトは化合物の極化に起因すると考察した。

第3章では電解液に電解質を添加することによって作製したゲル電解質について詳細に論じている。グラファイトをゲル化の補助剤として添加し1 M LiBF<sub>4</sub>/PC および 1 M LiBF<sub>4</sub>/γ-BL ゲル電解質を作製した。化合物間の水素結合がゲル化の駆動力であることをFT-IRテストによって証明した。電子顕微鏡観察ではキセロゲル中に均一な繊維が観察された。グラファイトの添加量によってゲル強度は低下することはない、ゲル-ゾル相転移温度もグラファイトの添加量には依存しなかった。グラファイトの存在が水素結合およびファンデルワールス力に影響していないことを証明した。ゲル電解質のイオン伝導度はゲルに伴いわずかにしか減少しないことから、ゲル化剤分子がイオンの移動を妨害しないと考察した。グラファイトを含有するゲル電解質の伝導度はグラファイトの添加量と共に増加した。これはグラファイト間のπ-電子によって起因し、(bmim)BF<sub>4</sub>とLiBF<sub>4</sub>の解離が促進するためと主張している。ゲル化によってわずかに減少したイオン伝導度はグラファイトの添加によって回復し、グラファイトを含有するゲル電解質の活性化エネルギーはグラファイトの添加量と共に低下し電気化学的安定性が確認された。

第4章ではTEMPO含有ゲル化剤の電気化学特性について論じている。TEM観察では三次元網目構造の存在を確認した。リチウムイオンを含有するゲルは、リチウムイオンがゲル化の繊維形成を妨害するためゲル化能力とゲル強度が低下した。ゲル化剤の添加量を調整することにより、要求に適合する強度のゲルを作製できることを明らかにした。TEMPO含有ゲル化剤の電気化学特性結果はこの化合物が電池などの電荷貯蔵材料の正極材料に有用であることを示した。

本論文は電気化学的応用を念頭に置いた機能性有機ゲル化剤について研究したものであり、低分子ゲル化剤が電池材料として有用であることを示した。また、電池の正極材料として低分子ゲル化剤を研究した点でも学術的価値を有している。

以上のことから、本論文は学位論文として十分に認められるものと判断した。

## 公 表 主 要 論 文 名

Zhong Wang, Seiya Fujisawa, Masahiro Suzuki, Kenji Hanabusa, Low Molecular Weight Gelators Bearing Electroactive Groups as Cathode Materials for Rechargeable Batteries, *Macromol. Symp.*, **2016**, *364*, 38-46. DOI: 10.1002/masy.201500138.

Zhong Wang, Seiya Fujisawa, Masahiro Suzuki, Kenji Hanabusa, Easy preparation of graphite-containing gel electrolytes using a gelator and characterization of their electrochemical properties, *Soft Mater.*, **2017**, *3*, 214-221. DOI: 10.1080/1539445X.2017.1324489.

Zhong Wang, Seiya Fujisawa, Masahiro Suzuki, Kenji Hanabusa, Functional gelators as cathode materials for lithium-ion batteries, *J. Fiber Sci. Technol.*, **2018**, *74*, 47-53.