

(様式 11)

平成 27 年 2 月 16 日

学 位 論 文 審 査 要 旨 (課程博士)

東京農工大学大学院工学府長 殿

審査委員	主査	大野 弘幸	印
	副査	朝倉 哲郎	印
	副査	中村 暢文	印
	副査	養王田正文	印
	副査	富永 洋一	印
	副査		印

学位申請者	生命工学専攻 平成 24 年度入学 学籍番号 12831205
	氏 名 鶴巻 晃子
申請学位	博 士 (工学)
論文題目	Basic studies and functional design of fluorinated polymer/ionic liquid composites フルオロポリマー/イオン液体コンポジットの基礎物性解析と機能設計
論文審査要旨 (2000 字程度)	
<p>フルオロポリマーは耐熱性、耐薬品性、耐候性に優れており、様々な産業で利用されている。また、電圧印加に対する安定性にも秀でており、固体電解質のマトリクスとしての展開も期待されている。しかし、フルオロポリマーは表面自由エネルギーが低く、他の分子と相互作用しにくいいため、機能材料とのコンポジットを設計することが難しい。本論文では、フルオロポリマーと組み合わせる機能材料としてイオン液体に着目している。イオン液体を適切に設計することで、フルオロポリマーと均一に混ざり、かつイオン液体がブリードアウトしない新規コンポジットを報告した。</p> <p>第 1 章では、高分子をマトリクスとした機能材料に関して、従来の設計指針をまとめた。数ある高分子マトリクスの中でのフルオロポリマーの位置づけを示し、期待される応用展開をまとめた。また、添加塩としてのイオン液体の物性をまとめた。イオン液体は高解離性の塩であり、種々の固体電解質の添加塩として利用されている。さらに、イオン液体は有機塩であり構造の選択肢が多様である。これを考慮し、イオン構造を適切にデザインすれば、フルオロポリマーと均一に混合できる添加塩を設計できる可能性があることを示し、本学位論文の意義を述べた。</p>	

第 2 章では、機能材料のマトリクスとして汎用されている poly(ethylene oxide) (PEO), poly(acrylic acid)、poly(vinylpyrrolidone)、poly(methyl methacrylate)などをターゲットとし、イオン液体とのコンポジットを設計した。まず、PEO をマトリクスとして用い、均一なコンポジットを得るための要件を整理した。PEO を溶解できないような親和性の低いイオン液体に PEO を少量添加しても、成分同士が相分離するために均一なコンポジットを得ることが出来なかった。一方、PEO を室温で溶解できるイオン液体を用いた場合には、コンポジットは液体となった。加熱条件下でのみ PEO を溶解できる程度の親和性を持つイオン液体とのコンポジットはサーモトロピックなゲルとなった。相転移温度以下での伝導度はイオン液体単体の 100 分の 1 程度であったが、ゲル状の材料としては比較的高い値であった。ゲルの示差走査熱量測定より、マイクロ相分離構造が形成されていることがイオン伝導に寄与していることを認めた。適度な親和性の高分子とイオン液体を組み合わせることでマイクロな相分離を経て、イオン伝導性と形状安定性を両立できるコンポジットの設計指針を得た。

第 3 章では、フルオロポリマーとの適度な親和性を有するイオン液体を探索するために、各種フルオロポリマーの溶解試験を行った。Poly(vinylidene fluoride) (PVdF)は比較的イオン液体に溶解しやすかったが、poly(tetrafluoroethylene) (PTFE)に代表されるパーフルオロポリマーの溶解は非常に困難であった。そこで、イオン液体との親和性が高かった PVdF 系のポリマーを基礎としたコンポジットを設計した。PVdF を加熱条件下で溶解できるイオン液体を添加塩とすると、透明で均一な薄膜が得られ、リチウムイオン伝導材料として展開できることを示した。

第 4 章では、フルオロポリマーとの親和性の向上を期待して親フッ素性のイオン液体を設計した。フルオロポリマーのモデル化合物としてフルオロアルカンを使用し、各種イオン液体への溶解度を算出した。フルオロアルカンは、オニウムカチオンとフッ素含有率の高いアニオンを組み合わせたイオン液体 (tributyl(hexyl)phosphonium heptadecafluorooctanesulfonate($[P_{4446}]C_8F_{17}SO_3$)など)へ溶解することを認めた。

第 5 章では、3, 4 章の親和性評価に基づき、イオン液体とフルオロポリマーの親和性とコンポジットの物性との相関を議論した。マトリクスには、3 章でコンポジットを作製した PVdF の他に、poly(ethylene-co-tetrafluoroethylene) (ETFE), PTFE を選択した。一般的なイオン液体は PVdF や ETFE 中に均一に分散したが、PTFE とのコンポジットを作製したところブリードアウトした。しかし、フルオロアルカンの溶解度が高かった $[P_{4446}]C_8F_{17}SO_3$ を添加塩とすることで、イオン液体のブリードアウトの無いコンポジットを設計できることを示した。このコンポジットのイオン伝導度を評価したところ、イオン液体単体に匹敵するイオン伝導度を保持していることを認めた。

第 6 章では、得られた成果を要約し、その意義を述べた。これらの結果は、通常の電解質溶液はブリードアウトするような PTFE でも機能材料のマトリクスにできることを示しており、その意義は極めて高いと判断された。

