

令和元年6月25日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K15076

研究課題名（和文）リチウムイオン電池の安全性向上に寄与する温度応答性バイオマスオルガノゲルの創成

研究課題名（英文）Development of biomass-based thermoresponsive organogels contributing to the enhanced safety of lithium-ion batteries

研究代表者

上高原 浩（Kamitakahara, Hiroshi）

京都大学・農学研究科・教授

研究者番号：10293911

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,800,000円

研究成果の概要（和文）：既に熱応答性超分子ヒドロゲルを形成することが判明している分子構造に基づき、バイオマス資源を基本骨格としたオルガノゲルの創成を目指した。オルガノゲル形成に寄与すると考えられる官能基を2種類選択し、分子量の違い、置換パターンの違いが有機溶媒への分子の溶解性や会合状態の温度依存性に与える影響を検討した。その結果、有機溶媒中で温度に反応して会合状態が変化する化合物1種を見出した。残念ながら、温度応答性オルガノゲルを形成する化合物を見出すことは出来なかったが、本研究で行った研究戦略に基づき新しい化合物が目的の物性を示す可能性は残されている。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究期間内でリチウムイオン二次電池の媒体中で熱ゲル化する化合物を合成することは出来なかったが、本研究で確立した特殊な置換様式を有するセルロース誘導体の合成戦略、合成法は、幅広いセルロース誘導体合成を今後達成する上で学術的に重要である。本研究は極めて難易度の高い挑戦的研究であり、達成できた際の社会的インパクトは大きい。その意味で、本研究で得られた基礎的なデータを蓄積することは社会的な意義を持つ。

研究成果の概要（英文）：The purpose of this research is to develop biomass-based thermoresponsive organogels contributing to the enhanced safety of lithium-ion batteries. Cellulose derivatives with diblock structure were coupled with two functional groups at the end of the molecules to afford several compounds with different substitution patterns and molecular weight. As the results, one compounds showed thermoresponsive aggregation behavior in an organic solvent. A compound with thermoresponsive gelation behavior was not found. However, possibilities to find such a compound remain in the future, based on the research strategy.

研究分野：木材化学

キーワード：セルロース誘導体 ゲル化

1. 研究開始当初の背景

エネルギー有効利用の観点から、電気エネルギーの蓄積技術の研究は極めて重要である。リチウムイオン二次電池(以後、Li イオン電池とする)は近年の小型の電気製品だけでなく、自動車や航空機にまで搭載され、社会的に不可欠な製品として利用されている。しかしながら、ボーイング 787 の Li イオン電池事故が世界的に影響を与えた事実から判るように、安全性向上の努力が続けられている。Li イオン電池が不安定になる要因として 1. 過充電、2. 加熱、3. 内部短絡があり、3. は秒単位で熱暴走に至る、外部制御不可能な事象と認識されている。その安全対策として、1. 電池構成材料(有機溶媒、黒鉛、バインダ)の改良、2. 電極内部のイオン、電子の流れの制御に関する研究が行われているが、解決には至っていない。

申請者らはこれまでに市販のメチルセルロース水溶液が示す可逆的熱ゲル化(60 付近でゲル化、室温付近でゾル)に関する研究を行い、10 以上連続した 2,3,6-tri-O-methyl-β-D-glucose 残基と無保護のセロピオースからなるジブロック構造体の水溶液は、市販のメチルセルロース水溶液同様に LCST を有しゲル化することを見いだした。(Nakagawa, A.; Fenn, D.; Koschella, A.; Heinze, T.; *Kamitakahara, H., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, (2011) **49** (23), 4964-4976., Nakagawa, A.; Fenn, D.; Koschella, A.; Heinze, T.; *Kamitakahara, H., *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, (2011) **49** (21), 1539-1546.) そのゲル化機構を詳細に検討した結果、分子が自己組織化し超分子構造を形成し、熱応答性ヒドロゲルとなることがわかった。(Nakagawa, A.; Steiniger, F.; Richter, W.; Koschella, A.; Heinze, Th.; *Kamitakahara, H. (2012) *Langmuir* **28** (34), 12609-12618.) 更に、疎水部(メチルセルロース部)と親水部(未保護セロオリゴ糖)の長さのバランスを変化させれば、熱応答温度を制御できること、疎水部と親水部との結合はグリコシド結合でなくともマクロナ物性(熱可逆的ゲル化能)は維持されること(A. Nakagawa, *H. Kamitakahara, T. Takano: *Cellulose* (2012), **19** (4), 1315-1326.) が判った。

一方、Li イオン電池の安全性向上のためには、電子の流れを高温で遮断することが有効であるという情報を得、上記ジブロック型セルロース誘導体から温度応答性オルガノゲルを形成できれば、社会的に重要性の高い課題に貢献できると判断するに至った。

2. 研究の目的

リチウムイオン二次電池の安全性を向上させる方法として、電解液の導電性を制御し熱暴走を抑制する材料-電解液を高温でゲル化し、室温でゾルとなるセルロース誘導体-の開発を目的とする。これまでに申請者らが開発に成功している、水溶液を高温でゲル化させ、室温付近でゾル化させるブロック的メチル化セルロース誘導体(温度応答性ヒドロゲル)の化学構造を元に、詳細な化学構造-物性-性能評価を研究期間である4年間に行い、バイオマス成分からなる世界初の熱応答性を有する非イオン性オルガノゲルを開発する。本研究が成功すれば、バイオマスの高付加価値利用に繋がり、リチウムイオン二次電池の安全性が向上し、21世紀の人類の生活に与えるインパクトは極めて大きい。また、疎水性薬物のドラッグデリバリーなど多方面への応用が期待できる。

同時に、本研究では図1-3に示す、セルロース誘導体の還元末端グルコース残基のC1位、非還元末端グルコース残基のC4位に異なる機能的官能基を導入し、クリック反応、保護基の除去の後、コンビナトリアルケミストリーの概念を適用し、複数の化合物群を同時合成する方法論を確立することも本研究の目的の一つである。この基礎的な新規セルロース誘導体合成戦略は、ABCD-テトラブロックコポリマーの合成に繋がるため、セルロース化学分野では極めて意義深い。

3. 研究の方法

(1) 天然セルロースから、ベンジルセルロース、メチルセルロースを調製し、更に還元末端に反応性官能基であるアジド基、プロパルギル基を、非還元性末端には水酸基を導入した。これらの反応条件の最適化をパーソナル有機合成装置を用いて行った。なお、セルロースの反応に先立ち、モデル反応としてセロピオース誘導体の合成を行った。

(2) 次に、分子末端の一つだけ存在する水酸基に疎水性のエステル基を導入した。初めにパルミトイル化(C16アシル化)あるいは1-ピレンブチロイル化を行った。

(3) 二種のエステル基導入の有無により異なるベンジルセルロースとメチルセルロース誘導体とのクリック反応を行った。最後に、Pd(OH)₂ on Carbon を用いてベンジル基を除去し、目的のセルロース誘導体を得た。

(4) 得られた化合物群の EMC (ethyl methyl carbonate), DMC (dimethyl carbonate), EC (ethylene

carbonate) + DMC + EMC = 30/40/30 vol% の 3 種類の溶媒への溶解性等を評価した。加えて、溶質の温度応答性、ゲル化能も評価した。

4. 研究成果

(1) 4 糖化合物の合成

初めに、セルロース誘導体のモデル化合物としてセロピオース誘導体の合成と、それに続くブロック的メチル化セロテトラオース類縁体の合成を行った。化合物の化学構造は NMR 分析、MALDI-TOF MS 分析により決定した。その結果、ブロック的メチル化 4 糖誘導体の合成に成功し得た。

(2) 中分子量領域のセルロース誘導体の合成

ベンジルセルロース誘導体の合成：

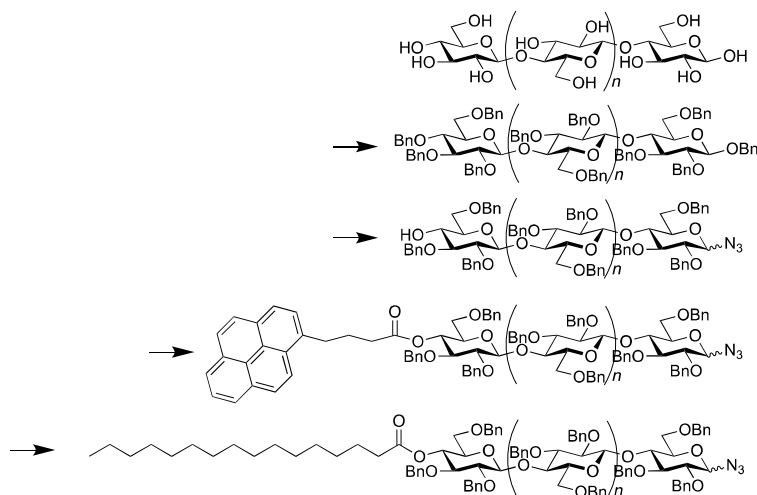


図 1. ベンジルセルロース誘導体の合成

リン酸加水分解セルロースを出発原料として、ベンジル化セルロースを調製した。次いで、還元性末端グルコース残基の C1 位にアジド基を導入することに成功した。これまで、この反応は、セルロースアセテート、メチルセルロースに適用し、セルロース分子末端のアジド化に成功していた。今回、中性、接触還元条件下で除去することが可能な一時的保護基であるベンジル基で保護されたセルロース誘導体の分子末端にアジド基を導入することに成功したことから、今後新しいセルロース誘導体の合成に与える影響は大きい。また、非還元性末端グルコース残基に残存する C4 位水酸基にエステル基を導入した。このエステル基は溶媒への溶解性に大きく影響する官能基である。本研究では 2 種類のエステル基の導入を行ったが、今後異なるエステル基の導入により異なる溶解性を有する化合物の合成が可能となる。ベンジルセルロース誘導体として、エステル基が導入されていない化合物、1-ピレンブチロイル化誘導体、パルミトイル化誘導体の三種類を得た。

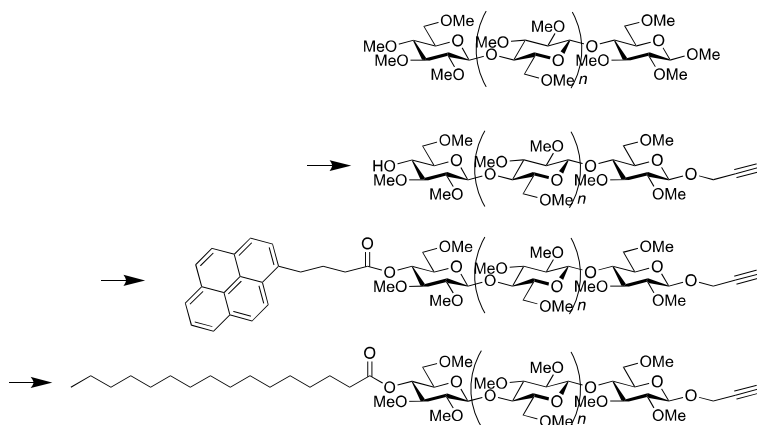


図 2. メチルセルロース誘導体の合成

メチルセルロース誘導体の合成：

市販のメチルセルロースを完全メチル化し、我々の開発した方法(Kamitakahara, H., Suhara, R., Yamagami, M., Kawano, H., Okanishi, R., Asahi, T., Takano, T. (2016) A versatile pathway to end-functionalized cellulose ethers for click chemistry applications. *Carbohydrate Polymers*, 151, 88-95)に従って、メチルセルロースの還元性末端グルコース残基の C1 位にプロパルギル基を導入した。次いで、ベンジルセルロースと同様に非還元性末端グルコース残基に残存する C4 位水酸基にエステル基を導入した。メチルセルロース誘導体として、エステル基が導入されていない化合物、1-ピレンブチロイル化誘導体、パルミトイル化誘導体の三種類を得た。

目的化合物のコンビナトリアル合成：

ベンジルセルロース誘導体 3 種、メチルセルロース誘導体 3 種をクリック反応により結合させ、合計 $3 \times 3 = 9$ 通りの化合物を合成することに成功した。その後、9 種類の化合物に対して、Pd(OH)₂ on Carbon を用いたベンジル基除去反応を行ったが、置換パターンによっては生成物を得ることが出来なかった。化合物の構造に合った適切な反応条件の探索は今後の課題である。しかしながら、約半数の化合物のベンジル基除去には成功し、最終目的化合物の合成を達成した。これまでに合成を達成した低分子化合物の合成法を中分子領域のセルロース誘導体合成にまで拡張することに成功したことは、本研究の成果として意義深い。

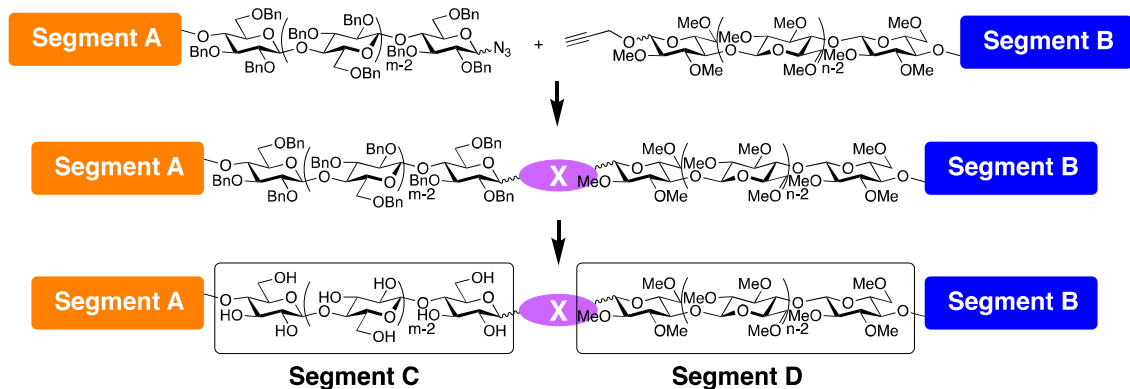


図 3. 本研究の合成化合物合成ルート

図 3 で示す合成ルートの特徴は以下の通りである。Segment C および Segment D のセルロースあるいはセルロース誘導体の重合度 (m, n) をコントロールできる。さらに、Segment A, Segment B には異なる機能性官能基を自在に導入することができる。そのため、溶解性などの物性を自在に制御できる。

化合物の有機溶媒への溶解性と熱応答性：

はじめに、4 糖誘導体の有機溶媒への溶解性と熱応答性を検討した。動的光散乱法 (DLS) により、溶液中における化合物の会合サイズを分析し、原子間力顕微鏡 (AFM) により、会合体の形態を観察した。その結果、化合物の NMR スペクトル分析、MALDI-TOF MS 分析により、目的化合物の合成に成功したことを確認した。また、DLS 測定、および AFM 観察により、化合物分子は有機溶媒中で自己組織化していることが判った。

更に、2 種類の化合物のうち 1 種は有機溶媒中で熱応答性を示した。有機溶媒中で会合し、かつ温度応答性を示す化合物が見出されたことは意義深い。

そこで、低分子のセルロース誘導体モデルから中分子領域のセルロース誘導体の合成へと展開し、分子量の違いが溶液物性に与える影響について調べた。なお、化合物の化学構造は核磁気共鳴 (NMR) 装置を用いて分析した。

それら化合物の溶解性を比較したところ、望みの溶解度パラメーターを有する有機溶媒に溶解しやすい化合物が見出された。すなわち、分子末端の官能基が存在しなければ、望みの溶解度パラメーターを有する有機溶媒に溶解しないため、ジブロック型セルロース誘導体の分子末端に存在する官能基 (セグメント A, あるいは B) が有機溶媒への溶解性に影響を与えることが判明した。

さらに、上記結果を踏まえ、Li イオン電池電解液用の有機溶媒、数種への合成化合物の溶解性を検討した。その結果、合成化合物の一部に溶解性があることを確認し、Li イオン電池電解液に添加可能な化合物の化学構造を絞り込むことができた。しかしながら、残念ながら現時点では合成した化合物でオルガノゲルを形成する化合物は見出せなかった。

また、分子末端に疎水基であるエステル基を持たないジブロック型メチルセルロースは Li イ

オン電池電解液用の有機溶媒に溶解性を示さないことから、本研究の合成戦略、すなわち分子末端に疎水性のエステル基を導入し有機溶媒溶解性を向上させる戦略は間違っていなかった。しかしながら、中分子量領域のセルロース誘導体分子の有機溶媒中での会合挙動と熱応答性について十分な知見を得ることは出来ていない。

総括

本研究終了時点においても、有機溶媒中で熱ゲル化する非イオン性化合物に関する報告は見当たらないため、極めて難易度が高い研究目標であったと言える。本研究で合成した化合物群は少ないが、本研究により達成された基本的な合成スキームは一般性が高く、本研究で得た基礎的な知見を元に多種多様な親水-疎水バランスを有する誘導体の合成に結びつく。そのため、セルロース誘導体の基礎研究に関する新規な知見の蓄積という観点から見て本研究で得られた成果は意義深い。将来的に望みの物性を有するセルロース誘導体が得られる可能性は残されている。

近年、我々は熱応答性の超分子ヒドロゲルを形成するジブロック型メチルセルロースの合成に関して幾つかの成果を得ており (Yamagami, M.; Kamitakahara, H.; Yoshinaga, A.; Takano, T., Thermo-reversible supramolecular hydrogels of trehalose-type diblock methylcellulose analogues. *Carbohydr. Polym.* **2018**, 183, 110-122.; Suhara R.; Yamagami M.; Kamitakahara H.; Yoshinaga A.; Tanaka Y.; Takano T., Methylcelluloses end-functionalized with peptides as thermoresponsive supramolecular hydrogelators, *Cellulose*, **2019**, 26 (1), 355-382.) 親水性ブロックとして糖鎖だけでなくオリゴアミノ酸の導入も可能であることを明らかにしている。これらの成果を熱応答性オルガノゲル合成に生かす必要がある。

以上、本研究ではジブロック型メチルセルロース誘導体をヘテロテレケリックポリマーとして捉え、セルロース分子鎖の非還元性末端に選択的にエステル基を導入する方法を確立できた。すなわち、本研究で確立した方法は、セルロース系 A-B-C-D テトラブロックコポリマー合成への第一歩と言える。本研究で確立した化合物合成法は柔軟性が高く、極めて多様な化合物群を合成することが可能である。本研究で用いた、所謂コンビナトリアルケミストリー手法はセルロース化学分野においても有用性が高く、目的化合物のスクリーニングに適していることがわかった。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0件)

〔学会発表〕(計 0件)

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0件)

名称 :

発明者 :

権利者 :

種類 :

番号 :

出願年 :

国内外の別 :

取得状況 (計 0件)

名称 :

発明者 :

権利者 :

種類 :

番号 :

取得年 :

国内外の別 :

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.fukugou.kais.kyoto-u.ac.jp/>

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8桁）：

(2)研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。