

早稲田大学大学院 先進理工学研究科

博士論文概要

論文題目

Charge Transport Analysis and Interfacial Design in Radical Polymer
Composite Electrodes
ラジカルポリマー複合電極での電荷移動の解明と界面構造の構築

申請者

Sunao	Yoshihara
義原	直

応用化学専攻 高分子化学研究

2010年 12月

近年、コンピュータネットワーク上などにおいて様々なサービスが提供されるユビキタス社会化の急速な進行に伴い、ICカードやRFIDなどのユビキタスデバイス開発への要求が高まっており、これらのデバイスに内蔵可能、かつ高速充電が可能な薄型有機ラジカル電池が注目を集めている。有機ラジカル電池は、正極活物質としてニトロキシドラジカル部位を有するラジカル材料を適用し、有機ラジカル化合物の酸化還元を充放電反応に応用している二次電池であり、従来にない高パワー密度を可能にすると共に、電極活物質に重金属を用いる従来の二次電池と比較して環境負荷の小さい斬新な電池と位置づけられる。充放電レート特性や繰り返し安定性の高さは、ニトロキシドラジカル/オキソアンモニウムカチオンをレドックス対とするp型ラジカルの電気化学的に可逆な酸化還元を、電荷補償イオン移動を妨げないゲル状ポリマーマトリクスと組合せた分子設計に依っているが、一方でエネルギー密度は高々20 Wh/L程度であり、電池容量の向上が急務となっている。このような容量面での限界はラジカルポリマーが電子伝導性に乏しいことに起因すると考えられ、有機ラジカル電池を実用可能なレベルに到達させる方策として高い導電性および大面積を特徴とする超極細炭素繊維を導電付与剤として添加し、ラジカルポリマーと複合化することが有効と考えられる。ラジカルポリマー/炭素繊維複合電極を正極に用いることで、充放電に関与できるラジカルサイトの割合を増加させ、電極内の電荷移動抵抗を低下させることが可能となり、結果としてエネルギー密度を向上させることができる。電気二重層キャパシタと同等かそれ以上のパワー密度にあたる100 Wh/Lとリチウムイオン電池の1/3程度のエネルギー密度に相当する10 kW/Lが原理的に可能と見積もられ、高いパワー密度とエネルギー密度を両立させた革新的な特徴を実現しうる。有機ラジカル電池の性能は正極組成・構造に最も依存すると考えられるが、これまではラジカルポリマーの分子構造設計によるレドックスサイトの高密度化に力点が置かれ、活物質層における導電付与剤の分散状態やラジカルポリマーとの界面構造、集電体との相互作用など、充放電特性に直結する本質的な因子は十分に研究されていなかった。このような背景のもと、導電付与剤である炭素繊維とラジカルポリマーとの界面構造、炭素繊維の分散状態など、スケールを俯瞰した活物質層の構造設計により、ラジカルポリマーの性質を最大限引き出せるとの着想とその成果が本研究の骨子を形成している。

本論文では目標性能を有する有機ラジカル電池を開発すべく、正極に用いるラジカルポリマー/炭素繊維複合電極の電荷移動を解明し、電池の充放電性能との相関を明確にすること、ラジカルポリマー/炭素繊維複合電極の電荷移動律速過程を明らかにすること、律速過程の効率向上を電池全体の性能向上に結び付けることを目的とした。

本論文は6章から構成されており、第1章は序論、第2章ではラジカルポリマー/炭素繊維複合電極における電荷移動過程を解析し、ラジカルサイトの酸化還

元時における複合電極内の律速電荷移動過程を示した。第3章では複合電極/集電体間における電子移動過程に着目し、該過程に影響を与える因子を明らかにした。第4章では各種集電体のモルフォロジー観察、物理物性解析、元素組成分析を行い、各因子が複合電極/集電体間における電子移動過程に与える影響を明らかにした。第5章では複合電極/集電体間における電子移動効率の向上を目的とし、複合電極/集電体間に導電補助層を導入することを提案し、導電補助層の設計を行なった。第6章では成果を取りまとめ、本分野の今後を展望した。各章の概要は以下のとおりである。

第1章では、安定ラジカルおよび安定ラジカルを有する高分子の酸化還元特性についてまとめると共に、薄型有機ラジカル電池における現在の特性および課題についてとりまとめ、ユビキタスデバイスの総説、高パワー密度化と高エネルギー密度化を達成可能な有機ラジカル電池設計への方法論についても言及した。最後に、高パワー密度、高エネルギー密度を併せ持つ薄型有機ラジカル電池の開発に向けた、本論文の位置づけと目的を明記した。

第2章では、正極活物質として安定なレドックス対を有するポリ(ニトロキシドラジカル)を骨格にもつポリ(2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-N-オキシリル-4-ビニルエーテル)、正極活物質への電子授受効率向上を担う炭素繊維として気相法炭素繊維を採用し、ITO ガラスをはじめとする各種集電体上に各種組成、各種膜厚のラジカルポリマー/炭素繊維複合電極を作製した。該電極の交流インピーダンス測定により得られるナイキストプロットから算出した複合電極の電荷移動抵抗は複合電極中のラジカルポリマー/炭素繊維複合電極の組成により異なることが明らかになった。複合電極の電荷移動抵抗を低下させることが複合電極の酸化還元効率の向上につながるという仮説のもとに、低下させるべき律速電荷移動過程を明らかにすること、複合電極の電荷移動抵抗低下が複合電極の酸化還元効率の向上につながることを実証することが本章の目的である。複合電極の電荷移動抵抗への寄与が推測される電荷移動過程として、1)複合電極内ラジカルサイト間の電荷ホッピング過程、2)ラジカルポリマー/炭素繊維間の電子移動過程、3)炭素繊維間の電子移動過程、4)炭素繊維/集電体間の電子移動過程を列挙し、複合電極の電荷移動抵抗への各過程の寄与について各種組成、構造の複合電極の各種測定条件における交流インピーダンス測定結果により議論した。交流インピーダンス測定により算出された複合電極の電荷移動抵抗が Mott-Davis モデルに示される測定環境温度依存の電荷ホッピング挙動と一致しなかったことより、複合電極が示す電荷移動抵抗への過程 1) の寄与が小さいことが明らかとなった。ラジカルポリマー/炭素繊維混合比率を調整した複合電極が示す電荷移動抵抗がラジカルポリマー/炭素繊維比率に依存するラジカルポリマー/炭素繊維間の接触面積と相関を示さなかったことより、複合電極が示す電荷移動抵抗への過程 2) の寄与が小さいことが明らかとなった。膜厚の異なる同一組成複合電極の電荷移動抵抗が導電

性発現機構の一説であるパーコレーションモデルの挙動に一致しなかったことより、複合電極が示す電荷移動抵抗への過程 3) の寄与が小さいことを明らかとなった。そして、材質の異なる集電体上に形成した同一組成複合電極の電荷移動抵抗が大きく変化したことにより、複合電極が示す電荷移動抵抗への過程 4) の寄与が大きいたことを明らかになった。また、ナイキストプロットより算出される電荷移動抵抗が複合電極の充放電特性と相関をもち、充放電特性向上には複合電極の電荷移動抵抗を低下させることが妥当な方策であることが示唆された。

第 3 章では、第 2 章で明らかになった律速電荷移動過程である炭素繊維 / 集電体間の電子移動過程について詳細検討を行った。炭素繊維 / 集電体間の電子移動過程への影響が考えられる因子としては、集電体の体積抵抗率、および仕事関数、複合電極の仕事関数、複合電極の集電体への密着性などが挙げられる。集電体への密着性が異なる複合電極が示す電荷移動抵抗が大きく異なることより、複合電極 / 集電体間の密着性が複合電極の示す電荷移動抵抗に大きな影響を与えることが明らかになった。

第 4 章では、集電体として酸化インジウムスズ (ITO) フィルムに着目し、走査型プローブ顕微鏡 (SPM)、操作型電子顕微鏡 (FE-SEM) による各種 ITO フィルム表面のモルフォロジー観察、X 線蛍光分析による ITO フィルム表面の元素組成分析、および表面自由エネルギー、表面抵抗などの物理物性解析を行った。また、各種 ITO フィルム上の形成した複合電極の交流インピーダンス測定、充放電測定などの各種電気化学測定を行い、同一組成の複合電極であっても集電体に用いる ITO フィルム種によって異なる電気化学特性を示すことを明らかにしたと共に、ITO フィルム集電体のモルフォロジー、元素組成、および物理物性と該集電体上複合電極の各種電気化学特性との相関関係を明確にした。

第 5 章では、一般的なリチウムイオン二次電池の集電体として用いられるアルミシート上に形成した複合電極の電荷移動抵抗を低下させる方策として集電体 / 複合電極間への導電補助層導入を提案、および検討した。導電補助層に導入する導電材料として形状が異なる繊維状カーボン、粒状カーボン、グラファイトに着目し、ラジカルポリマーと炭素繊維の複合電極 / 各種導電材料を用いた導電補助層 / アルミシートの積層構造正極を作製した。前記積層構造正極の交流インピーダンス測定、充放電測定などの各種電気化学測定を行い、同一組成の複合電極であっても用いる導電補助層の違いにより異なる電気化学特性を示すことを明らかにしたと共に、正極活物質の導電補助を目的とする導電補助層に用いるカーボンの最適形状を明らかにし、最適な導電補助層の設計を行った。

第 6 章では、ラジカルポリマー / 炭素繊維複合電極での電荷移動を解明し、界面構造の構築により高パワー密度、かつ高エネルギー密度の薄膜有機ラジカル電池実現の可能性を実証した本研究成果を総括し、その将来展望として薄膜有機ラジカル二次電池のさらなる高機能化について言及した。

早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

氏名 義原 直 印

(2010年 11月 10日現在)

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
1. 論文	<p>1. Improving Charge/Discharge Properties of Radical Polymer Electrodes Influenced Strongly by Current Collector/Carbon Fiber Interface <i>Journal of Physical Chemistry B</i>, 114, 8335-8340 (2010) <u>Sunao Yoshihara</u>, Hiroshi Isozumi, Masanori Kasai, Hisatomo Yonehara, Yuko Ando, Kenichi Oyaizu, Hiroyuki Nishide</p> <p>2. Designing Current Collector/Composite Electrode Interfacial Structure of Organic Radical Battery <i>Journal of Power Source</i>, (掲載決定) <u>Sunao Yoshihara</u>, Haruhiko Katsuta, Hiroshi Isozumi, Masanori Kasai, Kenichi Oyaizu, Hiroyuki Nishide</p> <p>3. Conducting Layer Design between Current Collector/Composite Electrode Interface <i>Journal of Power Source</i>, (投稿中) <u>Sunao Yoshihara</u>, Haruhiko Katsuta, Yoshinori Katayama, Hiroshi Isozumi, Masanori Kasai, Kenichi Oyaizu, Hiroyuki Nishide</p> <p>4. Charge/Discharge Properties of Radical Polymer Electrodes Influenced by Current Collector <i>Electrochimica Acta</i>, (投稿中) <u>Sunao Yoshihara</u>, Haruhiko Katsuta, Yoshinori Katayama, Hiroshi Isozumi, Masanori Kasai, Kenichi Oyaizu, Hiroyuki Nishide</p>
2. 講演	<p>1. タッチパネルを支える材料開発: - 銀ペースト - 第3回 P&I 研究会シンポジウム (2010.10, 東京) <u>義原 直</u></p> <p>2. グラビアオフセット印刷方式向け導電インキの開発 (社)日本印刷学会 第123回 春期研究発表会 (2010.6, 東京) <u>義原 直</u>, 岡本 朋子, 千手 康弘, 片山 嘉則</p> <p>3. Electron Transfer Processes in Radical-Polymer/Carbon-Fiber Composite Electrodes The 1st FAPS Polymer Congress (2009. 10, Nagoya) <u>Sunao Yoshihara</u>, Hiroshi Isozumi, Masanori Kasai, Hisatomo Yonehara, Yuko Ando, Kenichi Oyaizu, Hiroyuki Nishide</p> <p>4. ラジカルポリマー/炭素繊維複合電極の電荷移動特性 高分子討論会 (2008.9, 大阪) <u>義原 直</u>, 五十住 宏, 笠井 正紀, 米原 祥友, 安藤 裕子, 小柳津 研一, 西出 宏之</p>

早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
3.特許	<p>1. 「導電性銀ペースト、導電性パターンの形成方法及び導電性パターン印刷」 特願 2010-178538 岡本 朋子, 義原 直, 千手 康弘, 片山 嘉則</p> <p>2. 「導電性銀ペースト、導電性パターンの形成方法及び導電性パターン印刷」 特願 2010-178539 岡本 朋子, 義原 直, 千手 康弘, 片山 嘉則</p> <p>3. 「導電性インキ及び導電性パターン形成方法」 特願 2009-187221 義原 直, 千手 康弘, 片山 嘉則, 五十住 宏, 笠井 正紀</p> <p>4. 「レジストインキ及びレジストパターン形成方法」 特願 2009-181451 千手 康弘, 義原 直, 片山 嘉則</p> <p>5. 「水性スクリーンインク」 特願 2009-98910 江幡 良子, 千手 康弘, 義原 直, 片山 嘉則</p> <p>6. 「パターン形成方法」 特願 2009-115463 千手 康弘, 義原 直, 片山 嘉則</p> <p>7. 「透明電極の製造方法、透明電極及びそれに用いる導電インキ及び撥液性透明絶縁インキ」 特開 2010-165900 義原 直, 笠井 正紀, 小峰 浩毅, 五十住 宏</p> <p>8. 「分散型無機エレクトロルミネッセンスパネル及び分散型無機エレクトロルミネッセンス複合パネル」 特開 2010-135175 柴田 栄治, 浅古 浩司, 大芦 啓之, 五十住 宏, 義原 直</p> <p>9. 「エッチングレジスト用インクおよびそれを用いたレジストパターンの形成方法」 特開 2010-116525 義原 直, 笠井 正紀, 五十住 宏</p> <p>10. 「カラーフィルタの製造方法」 特開 2009-294401 笠井 正紀, 堀江 純一郎, 義原 直</p>

早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
	<p>11. 「ニッケルインキの製造方法、ニッケルインキパターンの形成方法、及び積層セラミックコンデンサの製造方法」 特開 2009-138030 笠井 正紀, 五十住 宏, <u>義原 直</u>, 末永 渉, 菅野 勉</p> <p>12. 「分散型無機エレクトロルミネッセンスパネル」 特開 2009-238423 佐藤 利文, 内田 孝幸, 柴田 栄治, <u>義原 直</u></p> <p>13. 「分散型無機エレクトロルミネッセンスパネル」 特開 2009-16297 笠井 正紀, <u>義原 直</u>, 五十住 宏, 柴田 栄治</p> <p>14. 「凸版反転印刷法にて形成された高アスペクト比印刷物およびその作成方法」 特開 2009-39907 三瀬 幸吉, 笠井 正紀, 五十住 宏, <u>義原 直</u></p>