

早稲田大学大学院 先進理工学研究科

博士論文審査報告書

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

2011年2月

ICカードやアクティブRFIDなどの薄型電子機器を駆動しうる軽量かつ柔軟性のある高容量充放電デバイスへの要求が近年高まっており、このような電源の候補の一つとして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/オキソアンモニウムカチオンをレドックス対とするp型ラジカルポリマーを適用し、このポリマーの酸化還元反応を充放電に応用している二次電池である。ラジカル席の電極反応は、拡散律速で後続化学反応をとまわず電子の授受だけが生起する理想的可逆系であるため、高パワー密度と高エネルギー密度を期待できると共に、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電池と位置づけられている。しかし、ラジカルポリマー自体は電子伝導性が乏しく、単独で十分な電池容量を確保することは困難である。ラジカルポリマーを用いた二次電池を実用可能なレベルに到達させる方策として、高導電性、大表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、充放電に関与できるラジカルサイトを増加させ、正極内の電荷の移動抵抗を低下させることで、パワー密度、およびエネルギー密度を向上させることが不可欠の要素となっている。将来的には電気二重層キャパシタと同等以上のパワー密度、リチウムイオン電池の1/3程度のエネルギー密度をターゲットとしており、パワー密度とエネルギー密度を兼ね備える点で革新的な特徴を持つことが期待される。電池性能は正極の組成・構造などに依存するところが大きいですが、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、正極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構造因子は十分に研究がなされていなかった。

このような背景のもと申請者は、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すことが出来ると着想した。申請者は本論文で、有機ラジカル電池のさらなる性能向上を目的として、正極に用いるラジカルポリマー/炭素繊維複合電極における電荷の律速移動過程の解明、律速過程と充放電性能との相関解明、律速過程における電荷の移動効率の向上に焦点を絞り、ポリマー/導電体複合材料における電荷輸送・貯蔵現象にかかわる基本原理の導出と、それに立脚した電極設計指針の確立に果敢に取り組んだ。

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の移動過程の解析方針と酸化還元時における律速過程の存在が述べられ、全体の問題提起が行われている。第3章では複合電極/集電体間における電子移動に着目し、これに対する支配因子を明確にしている。第4章では各種集電体のモルフォロジー観察、物性解析、元素組成分析などを行い、複合電極/集電体間における電子移動を電極構造と相関させて明らかにしている。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て、複合電極 / 集電体間に導電補助層を導入することを着想し、最適な導電補助層を設計するとともにその効果を明らかにしている。第 6 章では成果を取りまとめ、本分野の今後を展望している。各章の評価を以下に述べる。

第 1 章では、有機安定ラジカルおよびこれをモノマーユニットあたりに置換したラジカルポリマー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の現状と課題を概観し、高パワー密度、高エネルギー密度が要求される社会背景について言及している。これらの特性を両立しうる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が述べられ、研究全体の方向性が明確に示されている。

第 2 章では、正極活物質として安定な酸化還元対を有するニトロキシドラジカルを骨格にもつポリ(テトラメチルピペリジンオキシルビニルエーテル)を用い、正極活物質への電子授受効率を高める導電付与剤として気相法炭素繊維を組み合わせ、酸化インジウムスズ (ITO) ガラスをはじめとする各種集電体上に形成した多様な組成・膜厚のラジカルポリマー / 炭素繊維複合電極における電荷の移動過程解析を行っている。複合電極における電荷の移動抵抗を低下させることが複合電極全体の酸化還元効率の向上につながるという仮説のもと、低下させるべき電荷の律速移動過程を明らかにすること、この移動抵抗の低下が効率向上に直結することの実証を目指して、直流・交流分極法を用いて解析している。複合電極における電荷の移動抵抗への寄与が推測される素過程として、(1) 複合電極内ラジカルサイト間の電荷ホッピング、(2) ラジカルポリマー / 炭素繊維間の電子移動、(3) 炭素繊維間の電子移動、(4) 炭素繊維 / 集電体間の電子移動を列挙し、各過程の寄与について電極組成・構造を系統的に変えた複合電極の交流インピーダンス応答をもとに議論している。複合電極における電荷の移動抵抗が Mott-Davis モデルに示される温度依存の電荷ホッピング挙動と一致しないことより、(1) の寄与は十分小さいと判断している。ラジカルポリマー / 炭素繊維の混合比率を調整した複合電極における電荷の移動抵抗が、電極組成の影響を強く受けるべきラジカルポリマー / 炭素繊維間の接触面積と明確な相関を示さないこと、膜厚の異なる複合電極における電荷の移動抵抗が炭素繊維ネットワークの形成を示唆するパーコレーションモデルに基づく導電挙動に合致しないことより、(2) および (3) の寄与も小さいことが論じられている。これに対し、材質の異なる集電体上に形成された複合電極における電荷の移動抵抗が顕著に変化したことより、(4) が最大の支配因子であると結論付けている。このような論理構築の過程で、Nyquist プロットから求まる電荷の移動抵抗が複合電極の充放電特性と直接相関をもつことを確実にし、電池特性向上に向けた正極設計指針の一つを明確にしたことは、ポリマー / 導電体複合材料に関する一般性ある知見として評価できる。

第 3 章では、第 2 章で明確になった律速過程について詳細な検討を行って

いる。炭素繊維 / 集電体間の電子移動過程に影響を与える因子が、集電体や複合電極の体積抵抗率、仕事関数ではないことを明らかにし、むしろ複合電極 / 集電体間の密着性と相関があるという興味深い知見を見出している。

第4章では、集電体としてITOフィルムに着目し、SPMやFE-SEMを組み合わせた多角的な顕微観察によるモルフォロジー観察、X線蛍光分析による元素組成分析、および、表面自由エネルギーや表面抵抗などの基礎物性解析を行っている。また、各種ITOフィルム上に形成した複合電極の直流・交流分極応答、充放電挙動などを解析し、電極構造との相関について普遍的知見を抽出することによって、充放電特性向上を目的とした集電体の設計方針を明らかにしたことは、学術的に意義ある成果と認められる。

第5章では、リチウムイオン二次電池の集電体に用いられるアルミシート上に形成させた複合電極における電荷の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の導入を提案している。形状が異なる繊維状カーボン、粒状カーボン、グラファイトを主剤とする導電補助層を導入した積層複合電極の総合的な解析から、電池特性向上に最適な導電補助剤の形状、導電補助層の組成などを明らかにしており、実用化を見据えた基礎知見として高く評価できる。

第6章では、ポリマー / 導電体複合材料における電荷移動を解明し、最適界面構造の構築により電池性能向上が可能であることを実証した本研究成果を総括するとともに、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ている。

以上のように、本論文は複合材料の特性解析から構造と機能の相関解明に切り込み、高速・高密度充放電を可能とする基本原理と理想的電極構造の設計指針を導出するとともに、これらが実際に特性向上につながったことを論理的にまとめており、機能性高分子をデバイスに応用するための高分子の電気物性に関わる重要な成果であると評価できる。よって本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものとして認める。

2011年1月

審査員(主査)	早稲田大学 教授 工学博士(早稲田大学)	西出 宏之
	早稲田大学 准教授 博士(工学)早稲田大学	小柳津 研一
	早稲田大学 准教授 博士(工学)早稲田大学	門間 聰之