

17) 20-13

早稲田大学大学院理工学研究科

博士論文概要

論文題目

新しい高分子導電体の合成と物性 イオウを含む高分子物質と
(Synthesis and Physical Properties on 利用したフロッツ電池用
Novel Conductive Polymers 固体電解質と正極物質)

申請者

趙 俊相

(Jun-Sang Cho)

応用化学専攻 高分子化学研究

2000 年 10 月

電子、プロトン、アルカリ金属イオンなどを電荷輸送媒体とする高分子導電体は、エレクトロニクス領域で広く活用される重要な機能材料となる。この分野に関する科学と工学は発展する情報社会の基盤となる各種新素材として、強力に開発研究が推進され、いわゆる軽薄短小技術の最先端を担っている。高度多機能集積体としての情報器機は極度に小型化され、要すれば端子で簡便に大型計算機に接続、あるいは携帯型を精密な情報処理や画像通信機器に随時接続して、必要な情報解析に利用するなどが可能となっている。

申請者は初め企業研究所において、微小キャパシタ展開に新技術を適用して成功したのを契機として、一連の高分子導電体の展開と物性評価の追求が、具体的社会貢献の方向につながるとして、基礎志向の研究展開をまとめた内容が本論文である。

高分子電解質としてのポリスルホン酸類と、極性高分子類の複合系についてのプロトン伝導の検討、更に、それらとポリアニリン類との複合体についての導電特性の解明を行い、更にまた、高エネルギー密度の二次電池用正極物質としてジスルフィド基を導入したポリアニリン誘導体について、レドックス活性と電子移動過程の検討から、電子経路を明確にした高分子導電体の合成と物性評価が本論文の骨子となっている。

本論文は7章より構成されている。第1章では高分子導電体の分類、伝導機構、物性評価として最新の研究動向をまとめた総論である。導電性高分子の機能を利用した電子デバイス（電池、キャパシタ、トランジスタ、センサなど）、特に二次電池用の高分子電解質および高分子電極材料について、最近の進歩を解説すると共に、本研究の狙いを詳しく述べている。

第2章は最も小さい正電荷のプロトンが伝導する固体（高分子固体電解質）が、新しい耐熱性非含水物質として展開できる可能性についての、根拠を示す内容である。プロトン伝導体は含水系にて従来工業的に利用されており、比較的高いプロトン伝導度を得られるが、100℃以上で急激な伝導度の低下をみる。従って、非含水系の要請が高い。解離度の極めて高い超有機酸であるパーフルオロアルキルスルホン酸（FBSA；パーフルオロブチルスルホン酸，FOSA；パーフルオロオクチルスルホン酸）をプロトン源に用い、ガラス転移温度（ T_g ）が低く、且つ高誘電率と耐酸性を併せ持つポリアルキレンカーボネート（PAC，PEC；ポリエチレンカーボネート，PPC；ポリプロピレンカーボネート，PBC；ポリブチレンカーボネート）を導電経路とした高分子ゲル（複合体）について、プロトン伝導特性を検討した。例えば（FOSA/PPC）：3/1の複合系では、FOSAの高いプロトン密度とPPCの高い相溶性に加え、セグメント運動も大きいため、非含水系にてプロ

トン伝導度、 1.9×10^{-5} （ Scm^{-1} 、30℃）、 1.1×10^{-3} （ Scm^{-1} 、200℃）が得られる。この値は従来有効な材料として知られているナフイオン膜（du pont 社）よりも高い安定度と、非含水系ではプロトン伝導度が2桁以上高くなることが明らかにされた。

第3章では極めて耐熱度に優れたポリチオフェニレン（PTP）骨格に導入されたポリスルホニウム塩類、あるいは、PTPとポリスルホニウム塩を発煙硫酸中で処理して得られるポリチオフェニレンスルホン酸（PTPSA）の複合体などについてのプロトン伝導を明らかにした。PACのアルキル鎖長や組成比の異なる複合体について非含水系と含水系のプロトン伝導度を比較検討したところ、PTPSA/PAC複合体は柔軟な膜として、PTPSAの混合比および測定温度の増加に伴い分子セグメント運動が拡大しプロトン密度、プロトン伝導度が向上する。特に重量比（PTPSA/PBC）：（3/1）の複合体は、非含水系でも 1.5×10^{-5} （ Scm^{-1} 、30℃）の比較的高いプロトン伝導度を示した。これは低分子量体PBCの末端ヒドロキシ基によるPTPSAの解離度増加による。他方、含水系ではプロトン伝導度は 7.1×10^{-2} （ Scm^{-1} ）まで向上し、100℃以上の高温においても伝導度低下を認めないので、PTPSAを用いたプロトン伝導体の耐熱度向上が明確にされた。

第4章はPTPSAをポリアニリン（PAn）の添加物（dopant）とした場合の特性解析の内容である。PTPSAを支持塩とする水溶液中でアニリンのサイクリックボルタンメトリー（CV：cyclic voltammetry）法による電解酸化重合は、酸化電位 0.8 V（vs. SCE）で掃引回数の増加と共にレドックス活性である濃紫色のPAn膜の生成が認められる。また、掃引速度の増加に比例してPAnの電流値が増加した。PTPSA/PAnの仕込比を変化させて化学酸化重合を実施し、キャスト法で得られた複合膜は、可とう性膜が得られる。PTPSAの混合比の増大に伴い紫外-可視（UV-vis）吸収測定により、キノイド吸収（640 nm）の減少と、ポーラロンバンド（860 nm）の出現が認められ、PTPSAのドーピング効果が確認された。複合体の電子伝導度は室温で 1.5 （ Scm^{-1} ）、170℃では 0.3 （ Scm^{-1} ）を示した。大気中 150℃、24時間後も伝導度の低下を認めず、低分子酸（HCl， H_2SO_4 ）あるいはポリスチレンスルホン酸（PSS）添加物型のPAn複合膜よりも、高い耐熱度が観測された。

第5章では優れたレドックス活性を持つジスルフィド基を置換した場合の高分子導電体の分子設計と合成に関する内容をまとめている。ジスルフィド結合高分子は、優れた2電子レドックス特性を持つため、高エネルギー密度の二次電池用の正極活物質として期待されている。しかし、電導性に乏しいため Graphite などの導電補助材料の混合が必要となり、ジスルフィド基の高エネルギー密度の特長

を打消す結果となる。PAn は比較的高い電子伝導度と安定度を有する高分子導電体であるが、これに置換基としてジスルフィド基をアニリンに導入した形の誘導体を合成して検討した。2,3-ジメチルニトロベンゼンから 2,3-ビス（チオメチル）アニリン（BTMA_n）の高効率の合成経路を確立し、各種分析法による同定と電子状態（添加剤の脱離状態）と共役構造（キノイドおよびベンゼノイドの割合）を明らかにした。また、電気化学測定法によるジスルフィド結合のレドックス変化を確認した。BTMA_n 単独の化学酸化重合では分子量（ M_w ）300-500 のオリゴマー生成に留まるが、電解酸化重合では掃引回数増加に伴いアニリンの酸化ピークのほか、新しい酸化還元ピークの出現と電極上に黄色の付着物が確認されたものの、高分子膜は得られない。これは側鎖のジスルフィド基が立体障害のため重合成長が抑制されるためと考察される。

第 6 章は BTMA_n とアニリンを酸性水溶液中で混合し、水溶性ラジカル開始剤を添加して、分子内にジスルフィド基を持つ新しい導電性高分子の創製に関する内容である。単量体組成比や重合条件などの検討から、生成共重合体の物性および電気化学的特性について整理した。共重合体は前章の分析に加えて、固体 ^{13}C -NMR、X 線光電子分光法（XPS）および元素分析（C, H, N, S, Halogen）などの定量分析の結果から、共重合体組成と夫々の単量体の反応性比を明らかにした。仕込組成比とほぼ対応した共重合体組成比が得られており、理想的な共重合反応特性を示した。共重合組成 BTMA_n/An=1/1 の場合、伝導度は硫酸添加系では $6.7 \times 10^{-3} \text{ (Scm}^{-1}\text{)}$ 、カンファースルホン酸添加系では $5.1 \times 10^{-2} \text{ (Scm}^{-1}\text{)}$ と比較的高値が得られた。興味深いことにジスルフィド結合のレドックスと PAn のレドックスが共役する傾向が求められており、新たなレドックス活性を有するジスルフィド基含有ポリアニリンが合成となった。

第 7 章では高分子プロトン電解質と高分子ジスルフィドを利用する二次電池を作成して全高分子固体型プロトン二次電池を作成し、具体的な評価を行った内容と将来展望について述べている。また、高分子ジスルフィド化合物をリチウムイオン二次電池用の正極活物質としての利用を試み、優れた容量特性と充放電寿命が予備的知見として確認された。更にコンピュータシミュレーションにより新しいジスルフィド置換アニリンの設計についても紹介し、これを用いた高分子導電体を用いた高エネルギー密度の達成と環境保全や資源保全を考慮にいたした高分子正極材料の展望についてまとめている。

（以上）