

Title	熱処理導電性高分子の電子物性と二次電池応用に関する研究
Author(s)	魯, 永培
Citation	大阪大学, 1995, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/39148
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について <a>〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	魯 永 培
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 11884 号
学位授与年月日	平成7年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科電子工学専攻
学位論文名	熱処理導電性高分子の電子物性と二次電池応用に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 吉野 勝美 教授 濱口 智尋 教授 児玉 慎三 教授 藤岡 弘 教授 尾浦憲治郎 教授 寺田 浩詔 教授 溝口理一郎 教授 西原 浩功 教授 白川 功

論文内容の要旨

本論文は熱処理導電性高分子の電子物性と二次電池応用に関する研究をまとめたもので、本文6章から構成されている。

第1章では熱処理導電性高分子の熱処理による構造や物性の変化に関するこれまでの知見を総括すると共に、二次電池の電極活性物質としての機能応用の可能性について考察し本論文の目的を明らかにしている。

第2章では絶縁性高分子ポリテフタル酸ジヒドラジドフィルムの炭化・黒鉛化について詳しく調べ、良質の黒鉛になるための黒鉛前駆体の環状化過程や炭素六網面对の配向性及び出発物質の分子構造との関連性について明らかにしている。

第3章ではポリテフタル酸ジヒドラジドフィルムの炭化過程や黒鉛化過程における電気的・磁氣的性質の変化を測定し、電気伝導機構の変化を明らかにすると共に1,500℃以下の様々な熱処理で作製した炭素材料へ電気化学的にカオチンおよびアニオンドーピングを行い、炭素材料の熱処理温度がドーピング効果にどの様に影響を与えるかについて検討している。

第4章ではポリテフタル酸ジヒドラジドフィルムを熱処理温度1300℃で作製した炭素材料と2,800℃で作製した黒鉛材料を電極材料として用いて、電気化学的な充電と放電における炭素及び黒鉛の電気的・構造的性質の変化をin situ 測定法で調べ、電極内部におけるインターカランの振る舞いを考察し黒鉛内部における電解液の分解反応による黒鉛構造の変化を明らかにしている。

第5章ではリチウムイオンと親和性が強い12クラウン4を電解液に添加した際の黒鉛構造や導電率の変化をin situ 法で測定し、黒鉛内部でのリチウム吸蔵メカニズムを明らかにすると共に12クラウン4によって黒鉛内部で起こる副反応の抑制効果を解明している。

第6章では、第1章から第5章までの成果をまとめ本論文の結論としている。

論文審査の結果の要旨

本論文はエレクトロニクス材料として期待される熱処理導電性高分子の電子物性と電気化学物性、更にその二次電

池応用に関する基礎研究をまとめたもので得られた主な成果を要約すると次の通りである。

- (1) 絶縁性高分子ポリテフタル酸ジヒドラジドフィルムの熱処理による炭化・黒鉛化について詳しく調べ、良質の黒鉛になるための条件および出発物質の分子構造との関連性を明らかにしている。熱処理温度600℃以下においてはポリテフタル酸ジヒドラジドフィルムの脱水反応及びオキサジアゾールリングの分解によるフェニルカルボニルアミド及びベンゾニトリルの生成が観測され、600℃以上では窒素を含む異種環状化合物からなる炭素六網面体が形成されることを見出している。1,000~1,700℃の領域では炭素六網面体からの窒素の脱離と共に炭素同士の結合が進行し炭素六網面体の2次元的な広がりが増大に現れ、1,700℃以上からは炭素六網面体の面内結晶の成長とそれらの3次元配列が急速に進行していることを明らかにしている。
- (2) ポリテフタル酸ジヒドラジドフィルムの炭化過程や黒鉛化過程における電氣的・磁氣的性質の変化を測定し、電気伝導機構の変化を明らかにしている。1,500℃以下の様々な処理温度で作製した炭素材料への電気化学的カチオンおよびアニオンドーピングが処理温度にどのような影響を受けるかについて明らかにしている。2,800℃処理で得られる黒鉛試料の導電率は $1.6 \times 10^4 \text{ S/cm}$ であり、高分子の熱処理によって得られる黒鉛材料の中で最高値であることを見出している。600℃以下での導電率の上昇は局在化した荷電キャリアの増加によるものであり、3次元のバリアブルレンジホッピング伝導機構が期待されることを示している。また600~1,000℃での導電率の増加はキャリア濃度の増大とキャリア移動度の増大の両方に起因するものであり、この温度領域での電気伝導は金属伝導と3次元のバリアブルレンジホッピング伝導の両者が関与していることを示している。1,700℃以上のg値の大きな異方性と導電率の特徴的な上昇は炭素六網面体の3次元配置によるものであり、熱起電力もグラファイト特異のバンド構造を反映することを明らかにしている。
- (3) ポリテフタル酸ジヒドラジドフィルムを1,300℃で熱処理して作製した炭素材料と2,800℃で作製した黒鉛材料を電極材料として用いて、電気化学的な充電と放電における炭素及び黒鉛材料の電氣的性質と構造の変化をin situ測定法で調べている。電極内部におけるインターカレントの振る舞いを考察し黒鉛内部における電極液の分解反応による黒鉛構造の変化について検討している。最初の放電の際に黒鉛材料の導電率は黒鉛界面と電解液の間の電子伝導により大きく増加するが、炭素材料の導電率は炭素層へのインターカレーション効果とインターカレントや格子の乱れによるキャリア散乱効果が重なって現れるので複雑な変化を示すことを見出している。
- (4) 最初の放電においてのみ現れる黒鉛材料のX線プロファイルの特徴的な二つのピークは、黒鉛内部における電解液の分解反応と密接に関係があることを見出している。黒鉛材料におけるインターカレントの拡散係数は充放電サイクルに対してほぼ一定であるが、炭素材料の拡散係数は活性化型であり、インターカレントの出入りによる結晶構造の破壊は炭素材料の方が激しく起こることを明らかにしている。
- (5) リチウムイオンと親和性が強い12クラウン4を電解液に添加した際の黒鉛構造や導電率の変化をin situ法で測定し、黒鉛内部でのリチウム吸蔵メカニズムを明らかにすると共に12クラウン4によって黒鉛内部で起こる副反応の抑制効果を解明している。電解液に12クラウン4を添加することで最初の充放電における不可逆容量が大きく減少すること、セル電圧及び抵抗の平坦部分は大幅に縮小し放電容量も減少することを明らかにしている。黒鉛内部における電解液の分解反応による特徴的なX線回折ピークが12クラウン4を添加することによって完全に消え、黒鉛内のステージ構造がより秩序的になること、更に、黒鉛構造の可逆的な変化が可能となることを明らかにしている。

以上のように、熱処理導電性高分子の電子物性及び電気化学特性を明らかにし、二次電池負極物質としてすぐれた性質を有していることを示しており、電子工学に寄与するところが大きい。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。