

酸化還元活性な有機結晶と導電性高分子の 複合化と電荷貯蔵への応用

2017 年 8 月

佐 藤 宏 亮

主 論 文 要 旨

No.1

報告番号	甲	第	号	氏 名	佐藤 宏亮
主 論 文 題 名：					
酸化還元活性な有機結晶と導電性高分子の複合化と電荷貯蔵への応用					
(内容の要旨)					
<p>機能材料の特性向上には、ナノからマイクロメートルにおける形態制御や複合化が重要である。キノン誘導体(QN)などの酸化還元活性な有機低分子は、省資源かつ高容量な電荷貯蔵への応用が期待されている。しかし、これらの有機低分子の固体結晶は、低導電性と溶解性のために電極活物質としての利用が困難であった。先行研究では、分子設計による導電性の向上やカーボン材料への担持など、分子レベルでの構造と特性の関係が検討されていたものの、ナノメートル以上のスケールでの形態制御が特性におよぼす影響は十分検討されていない。一方、ポリピロール(PPy)などの π 共役高分子は、酸化還元活性と導電性を有しているものの、剛直な主鎖骨格に由来して不溶・不融のため形態制御が容易ではない。本研究では、PPy/QN 複合体の作製とナノからマイクロメートルのスケールにおける形態制御を行い、両成分の活用による高容量電荷貯蔵の実現を目指した。</p> <p>第1章では、本研究の背景と先行研究について概説し、位置づけと目的を述べた。</p> <p>第2章では、階層構造 PPy へ QN を導入することで作製したホスト-ゲスト構造の複合体について述べた。導入された QN は、約 50 nm の PPy ナノ粒子の間隙に存在していた。複合体内で導電性高分子に囲まれた QN は、電解液への溶出が抑制され、充放電反応を観測することができた。</p> <p>第3章では、結晶成長と重合が同時進行することで誘起される相分離によって作製した海-島構造を有する複合体について述べた。相分離によって、約 100 nm の QN 相が約 50 nm の粒子からなる PPy 相に分散した海-島構造が得られた。海-島構造を有する複合体は、高電流密度においても両成分の充放電反応が観測されるようになり、ホスト-ゲスト構造の複合体よりも電気化学特性が向上した。</p> <p>第4章では、溶解と重合の同時進行による、共連続構造を有する複合体について述べた。厚さ約 1 μm のシートがネットワーク状に連結した構造は、約 200 nm の連結した PPy 粒子の間隙に QN ナノ結晶が複合した構造で構成されていた。このような階層的な構造を有する複合体は、容量、くり返し特性、高速充放電特性のいずれにおいても海-島構造複合体よりも優れた電気化学特性を示した。これは、QN を利用した電荷貯蔵に関するこれまでの報告の中で、最も高い容量と高速充放電特性を示す材料の一つであった。</p> <p>第5章では、PPy/QN 複合体作製後の PPy を単離し、PPy の形態と電気化学特性について検討した。ナノ構造とマクロな連続構造を両立することが、特性の向上に有効であることを示した。</p> <p>第6章では、本研究を総括し、有機材料を用いた電荷貯蔵の今後の展望を述べた。</p>					

Thesis Abstract

No. _____

Registration Number	<input checked="" type="checkbox"/> "KOU" <input type="checkbox"/> "OTSU" No.	Name	SATO, Kosuke
Thesis Title Design and Synthesis of Redox-active Organic Crystal / Conductive Polymer Composites for Charge Storage			
Thesis Summary <p>Design and synthesis of composite materials realize new functionality and improved property beyond the components. Redox-active small organic molecules, such as quinone (QN) derivatives, have potentials for sustainable charge storage system. However, the redox-active organic crystals are not fully applied to the active materials for charge storage because of their high solubility and low conductivity. Previous studies focused on the molecular structures to achieve the dispersion in molecular level. The effects of the morphologies from nanoscopic to macroscopic scales on the properties were not studied in previous works. π-Conjugated polymers, such as polypyrrole (PPy), have both redox activity for charge storage and conductivity for charge transportation. However, it is not easy to control the morphologies due to the low solubility and processability. In this thesis, new methods were developed for formation of the PPy/QN composites with the controlled morphologies from nanometer to micrometer scales. The morphology control of the composites contributed to enhancement of electrochemical properties based on the redox reaction of both the components.</p> <p>Chapter 1 summarizes the background and previous works related to this work.</p> <p>Chapter 2 shows the host-guest composite by incorporation of QN into the hierarchical PPy. The QN was incorporated in the interspaces between the PPy nanoparticles around 50 nm in size. The redox reactions of both QN and PPy were observed on the composites.</p> <p>Chapter 3 mentions the sea-island composite of QN and PPy through a new phase separation induced by simultaneous crystallization and polymerization. The QN nanocrystals 100 nm in size were dispersed in the conductive matrix of the PPy nanoparticles 50 nm in size. The smooth redox reaction of the both components was observed even at the high current density.</p> <p>Chapter 4 shows simultaneous polymerization and etching to obtain the bicontinuous composite of QN and PPy. The network of the sheets around 1 μm in thickness consisted of the nanocomposites of the connected PPy particles 200 nm with incorporation of QN nanocrystals in the interspace. The improved electrochemical property of the hierarchical bicontinuous composite was one of the highest electrochemical properties in previous reports about charge storage based on QN.</p> <p>Chapter 5 shows the morphology-property relationship of the PPy samples after removal of the QN domain from the composites. The nanostructures and the micrometer-scale continuous structure have effects on the enhancement of the electrochemical properties.</p> <p>Chapter 6 summarizes the results and describes the future prospects of organic charge storage.</p>			