

## 論文内容要旨 (和文)

平成31 年度入学 大学院博士後期課程

有機材料システム専攻

氏 名 丸山 祐樹



論文題目 Development of the Transferable Porous Composite Electrodes for Symmetric Battery Fabrication Technique  
 (転写可能な多孔質コンポジット電極の構築とシンメトリック電池システム応用)

高度化した通信・情報技術により、あらゆるヒト・モノのデータをクラウドに集約するInternet of Things (IoT)デバイスと、それを駆使したビッグデータ解析を主軸とするSociety 5.0が注目されている。ヒト・モノの形状に合わせてIoTデバイスのデザインが多様化する中で、その動力源たる電池もまた、デバイス機能を阻害することなく、対象物の形状に適応させる必要がある。そのため、対象物表面に直接電池を構築する技術(直接構築法)が多数報告されており、本研究でもこの技術に注目した。しかし、それら既存の技術(印刷法、ディスペンサー法、スプレー法)は、電極インク(電子材料を含む液体)を対象物表面に塗工・固化させる工程が必須であるため、塗工時の液だれや電池活物質層の薄膜化(高容量獲得には厚膜が必要)が課題とされている。また固化においても熱/光処理が必要であり、基材や電子回路を損傷させる危険性が懸念された。

そこで本研究では、任意形状にデザイン可能な粘着性電池材料テープ(集電極層と活物質層)を着想し、それを対象物に直接貼付・転写する新規直接構築法の確立を目指した。特に、転写を実現するため、テープ材料側基板からの電池材料の剥離性と対象物への電池材料の接着性を制御すべく、それらの接触界面の研究を中心に進めた。また本技術による電池作製工程をさらに簡略化するため、同一の電極で正負極共に構築可能な電池システムであるシンメトリック電池への応用も目指した。

本論文は下記の5章より構成されており、内容は以下のとおりである。

第1章では上述の研究背景を詳細に記載した。具体的には、多様化しているIoTデバイス形状に対して既存の電池作製技術が抱える課題と、本研究のコンセプトについて述べた。

第2章では、マンガン-亜鉛一次電池システムを電池モデルとして、粘着性電池材料テープの作製法の確立に取り組んだ。テープ材料基板として、フレキシブル性、耐熱性、耐久性に優れるシリコーン紙(シリコーン樹脂とセルロースの複合フィルム)に着目した。酸素プラズマエッチング処理によりその表面樹性が制御可能であることを見出し、照射時間を電極層の種類に合わせて最適化することで、電池材料層の塗工性を維持しながら剥離可能にする表面処理条件を見出した。また、70°Cに加熱することで粘着作用をもたらす熱融着性樹脂poly(ethylene-co-acrylic acid)は有機溶媒 $\alpha$ -terpineolに対して良好な溶解性を持ち、その溶液は5°Cに冷却するとゲル化した。この特徴的なレオロジーを利用して、電池材料層の上に7  $\mu$ mの薄い粘着層を形成することに成功した。上記2つのテクニックを基に作製したマンガン正極、亜鉛負極およびカーボン集電極テープは、曲面やフィルム端といった、従来電池の構築が困難であったデッドゾーンに貼り付けるこ

とが出来た。実用性を示すために、マスクデバイスの開発が盛んであることを背景に、マスクのフレームに電池を構築できることを実証した。また、試験用並列型電池は、実用が見込まれる容量値( $1 \text{ mAh cm}^{-2}$ )を超える $1.8 \text{ mAh cm}^{-2}$ のエネルギー密度を発揮した。

第3章では、シンメトリック電池システムへ応用されている、ポリアニリン型レドックスキャパシタに着目した。ポリアニリン電極は実用化するうえで、エネルギー面密度の向上と、配線との接続が課題であった。そこで前者は厚く成膜可能な多孔質カーボン材料を開発することで、後者は熱融着性樹脂PEAAIによるテープ化技術を応用することで、課題解決に取り組んだ。ポリアニリン修飾厚膜多孔質カーボン複合材料の電気化学的性能を最適化したのちに、銀電線パターン表面に転写した電極の電池特性を評価した。その結果、このポリアニリン修飾厚膜カーボン複合材料電極は $6.3 \text{ F cm}^{-2}$ の容量密度を発揮した。これは私の知る限り世界最高値であった。

第4章では、有機ラジカル活物質2, 2, 6, 6-tetramethylpiperidinyloxy radical (TEMPO)系二次電池のシンメトリック化に関して記述した。TEMPOはp型反応が可逆的に進行する一方で、有機溶媒系電解液中ではn型反応は不可逆であったために、シンメトリック電池システムは報告されていなかった。本研究ではTEMPO系シンメトリック二次電池システムの創成を目指して、n型反応を可逆化させる電解液を探索した。その結果、イオン液体(常温で液状の塩)にその効果があることを見出した。TEMPOの電気化学的速度論解析の結果を示しながらシンメトリック化の可能性について考察した。

第5章では本論文を総括し、本技術の応用展望を記述した。

本論文では、デバイスの機能・形状が多様化しているエレクトロニクスの時流の中で、動力源たる電池を適合させるべく、任意形状にデザイン可能な粘着性電池材料テープを開発した。従来回路素子が搭載されていなかった、曲面やフィルム端等のデッドゾーンに注目し、この電池材料テープを用いれば電池を構築可能であることを実証した。また、より簡易な電池構築を目指して、ポリアニリン系および有機ラジカルTEMPO系シンメトリック電池システムに着目した。エネルギー密度において課題があった電池システムであったが、多孔質カーボン複合材料を用いることで解決が可能であると結論付けた。

## 論文内容要旨 (英文)

平成 31 年度入学 大学院博士後期課程

有機材料システム専攻

氏 名 Yuki Maruyama



論 文 題 目 Development of the Transferable Porous Composite Electrodes for Symmetric Battery Fabrication Technique

Development of Internet of Things (IoT) devices which transmit data from humans and/or things to the cloud has been promoted worldwide in order to achieve both economic development and solutions to social issues in Society 5.0. Various designs of IoT devices including their power source of batteries have been proposed to be conformable to the shape of humans and objects without interfering with the device functions. One of the strategies to fabricate such shape-conformable batteries for the IoT devices is direct construction of the batteries on the surface of the object by means of the printing, dispenser, or spray-based techniques. However, such techniques have required the coating and heating/ irradiating light of the thick electrode layer on the surface of the object to obtain high energy density, which may cause dripping of the electrode ink during the fabrication process.

In this thesis, I came up with the idea of the adhesive electrode tape for fabricating battery components with arbitrary design on the surface of objects. The adhesive tape was composed of the electrode layer covered by the thin heat-melt adhesive and conductive layer on the flexible silicone-based substrate film. In order to control the peelability of the electrode layer from the substrate and the adhesiveness of the electrode to the object, I focused on the research of engineering their contact interface. In addition, I studied the application of this tape to the fabrication of symmetric battery system, which is composed of the same compositions of positive and negative electrodes, to achieve the simple battery fabrication technique.

In Chapter 1, I summarized the background of this study.

In Chapter 2, I established the adhesive electrode tape described above by adopting the manganese-zinc primary battery system as a model battery system.

In Chapter 3, I developed the highly capacitive and transferable polyaniline electrode for the symmetric

redox capacitor by using my original porous carbon composites.

In Chapter 4, I studied electrochemical properties of organic radical compound, 2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy radical (TEMPO), in ionic liquids with aiming to create an organic radical TEMPO-based symmetric secondary battery system.

Finally, I summarized this thesis and describes the prospects for application in near future in Chapter 5.

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

令和 4 年 2 月 9 日

有機材料システム研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 ..... 時任 静士 ..... 印  
 副査 ..... 高橋 辰宏 ..... 印  
 副査 ..... 落合 文吾 ..... 印  
 副査 ..... 長峯 邦明 ..... 印  
 副査 ..... 松井 弘之 ..... 印

学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

論文申請者	有機材料システム専攻 氏名 丸山 祐樹		
論文題目	Development of the Transferable Porous Composite Electrodes for Symmetric Battery Fabrication Technique ( 転写可能な多孔質コンポジット電極の構築とシンメトリック電池システム応用 )		
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	令和 4 年 1 月 24 日～ 令和 4 年 2 月 1 日
論文公聴会	令和 4 年 2 月 1 日	場 所	工学部 10 号館 4 階 405 大会議室
最終試験結果	合格	最終試験年月日	令和 4 年 2 月 1 日

学位論文の審査結果の要旨 (1,000 字程度)

近年、Internet of Things (IoT) 社会のニーズに合わせてデバイスの機能と形状は多様化している。本論文はデバイス上に電池を直接構築させることを目的として、粘着性多孔質電池材料テープの開発と、シンメトリック電池システム(正極と負極ともに同一の電極から構築されるシステム)への応用を目指したものであり、計5章から構成されている。その概要と審査結果について下記に示す。

第1章では、研究の背景と本論文の目的および各章の概要について記述されている。IoT デバイス用動力源としての電池に求められる機能、デザイン、そして既報の電池作製技術が抱える課題と本研究のコンセプトについて記載されている。

第2章では、マンガン-亜鉛一次電池システムをモデルとして、粘着性多孔質電池材料テープの作製法の確立を中心に記載されている。フレキシブル基板から剥離し対象物へ多孔質電池材料層を転写させるため、その基板の表面を改質する手法、及び導電性粘着層の成膜方法について述べている。また、セパレータ/電解液と多孔質電極の界面形成を簡便化すべく、圧縮するだけで多孔質電極を膨潤可能な、電解液含有のスポンジ状セパレータについても併せて記載されている。さらに、これらの材料を用いて医療用マスクに搭載する応用が記載されている。

第3章では、第2章の技術を応用し、転写可能かつ高容量のポリアニリン修飾多孔質電極材料について記載されており、シンメトリックレドックスキャパシタへの応用可能性が考察されている。カーボン材料の更なる多孔質化と厚膜化を両立する材料構成と作製方法を確立し、ポリアニリン修飾時のエネルギー面密度を世界最高値まで向上させている。

第4章では、イオン液体電解液中での有機ラジカル活物質 2, 2, 6, 6-tetramethylpiperidinyloxy radical (TEMPO) の p 型および n 型反応の酸化還元電位と速度定数を電気化学的に評価し、シンメトリック二次電池へむけた課題と可能性を議論している。

第5章では、第1章から第4章までの研究内容の総括と本技術の応用展望を述べ、本論文をまとめている。

本論文は工学における学術的探究と有機エレクトロニクスへの貢献という観点から、博士(工学)の学位を授与するのに十分であると判断された。また、本研究成果は、学術論文(2報掲載済み)に基づいてまとめられており、当該専攻の審査基準も満たしている。以上を総合的に判断し、研究成果および研究内容ともに工学的貢献が十分に認められたため合格と判断した。

なお本論文は、研究倫理又は利益相反等に係る学内規則に基づく手続きは必要ありません。

最終試験の結果の要旨

最終試験は、50分の学位論文内容の口頭発表、および40分の質疑応答により実施した。発表では、はじめに研究の背景および課題と目的を述べ、その後に研究内容について詳細に説明がなされた。具体的には、任意形状にデザイン可能な粘着性電池材料テープの開発と、そのシンメトリック電池システムへの応用の可能性についてである。質疑応答では、粘着性電池材料テープの性能、多孔質カーボン材料-ポリアニリン複合フィルムの微視的構造、およびTEMPOとイオン液体の相互作用に関する質問があった。これに対して、申請者は適切かつ具体的に回答できた。よって、博士の学位を授与するのに十分な知識と能力を有していると判断し、最終試験を合格と判断した。