

通常、導電性コンポジットが閾値以上のフィラー濃度でポリマーの融点以下では PTC 挙動をまた、ポリマーの融点以上では NTC 挙動を示すことは Column 37 で述べた。この PTC 挙動を活用したものがポリマーサーミスターである。しかし、ポリマーサーミスタは、ポリマーの融点付近での体積膨張によるフィラー間距離の増大による抵抗上昇によっているため、応答が遅いという課題がありまた、抵抗の変化割合も必ずしも要求を十分に満足するものではなかった。今回は、これらの課題の解消にスパイク状（いがぐり状）金属フィラーを用いた導電性コンポジットの開発について紹介する。

Bloor ら¹⁾は導電性フィラーとしてスパイク状 Ni 金属を用いた導電性コンポジット QTC™ の電気特性について報告し、加圧あるいは延伸により電気伝導度が 2×10^{14} 以上も低下するとしている。半径が 10 nm 以下であるスパイクの先端間の局所的な電場は、カーボンブラックなどの球状フィラーに比較してはるかに高く、それが QTC™ の電気伝導度の大きな変化の理由であるとしている。なお、QTC™ は Quantum Tunneling Composite の略語で PERATECH 社によって商品化されているが、ポリマーの種類や組成等の詳細は明らかにされていない。

導電性フィラーとしてのスパイク状 Ni 金属の特性に着目し、Chen ら²⁾はリチウムイオン電池の異常な温度上昇による発火を防止するためのスイッチング素子 TRPS (Thermoresponsive Polymer Switching) を開発している。素子はリチウムイオン電池の電極に張り付けるので、スパイク状 Ni 金属をそのまま用いたのでは、電解液による腐食が起こるので、表面はグラフェンで被覆する必要がある。グラフェンの被覆はそれほど難しいことではなく、トリエチレングリコールと NaOH で Ni 金属の表面を被覆した後、アルゴン気流中で 600 °C に加熱処理してグラフェンを被覆している。Figure 2 に示すように、スパイク状の Ni 金属表面がグラフェンによって一様に被覆されている。Figure 3 は、グラフェンで被覆されたスパイク状 Ni 金属とポリエチレン (PE) あるいはポリプロピレン (PP) とのコンポジットの電気特性と PTC 挙動を示したものである。Figure 3 の a~b より次のことが結論される。

(1) a は、形態の異なる Ni 金属フィラーの添加量と TRPS の電気伝導度の関係を示したもので、球状 Ni に比較しスパイク状 Ni を用いた方がはるかに小さい閾値を示している。また、グラファイト被覆した Ni は被覆前の Ni に比較してより小さい閾値を示しさらに、最終の到達電気伝導度も 50 S/cm と高い。

(2) b は、TRPS の折り曲げによる電気抵抗率の変化割合を示したものである。TRPS が折り曲げによる抵抗率変化が小さくまた、柔軟性に富んだものであることが分かる。

(3) c は、スパイク状 Ni 金属と PE あるいは PP との混合割合を変化した場合の電気抵

抗の変化を示したものである。例えば、PE と 30 vol% のグラフェン被覆スパイキーNi 金属とからなる TRPS は温度が 20 °C から 80 °C (スイッチング温度: T_s) に上昇すると電気抵抗は 8 桁も上昇する。また、これらの結果から、必要とする T_s は組成を最適化することにより可能となることが分かる。

(4) d は、 T_s での電気抵抗の変化の応答時間を示したものである。1 秒以下で電気抵抗が 8 桁も上昇しており、TRPS の応答速度がいかに速いかを物語っている。

実際に TRPS をリチウムイオン電池に装填して、そのサーミスターとしての有効性を検証した結果を Figure 4 に示した。Figure 4 の f から、サーミスターとして電極に装着した TRPS はバッテリー容量の低下を惹起していないことが分かる。また、Figure 4 の h からは、TRPS がサーミスターとして可逆的に作用していることが分かる。

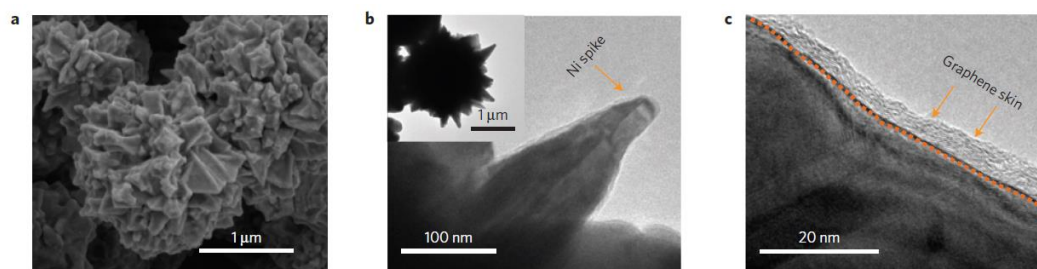


Figure 2 | Structure and composition of graphene-coated nano-spiky Ni and as-fabricated TRPS material. **a**, SEM image of GrNi particles. **b**, TEM image of a single Ni spike with a uniform graphene coating. The inset shows a GrNi particle with a typical nano-spiky structure. **c**, High-resolution TEM of the conformal graphene layer on GrNi with a thickness of 5–10 nm.

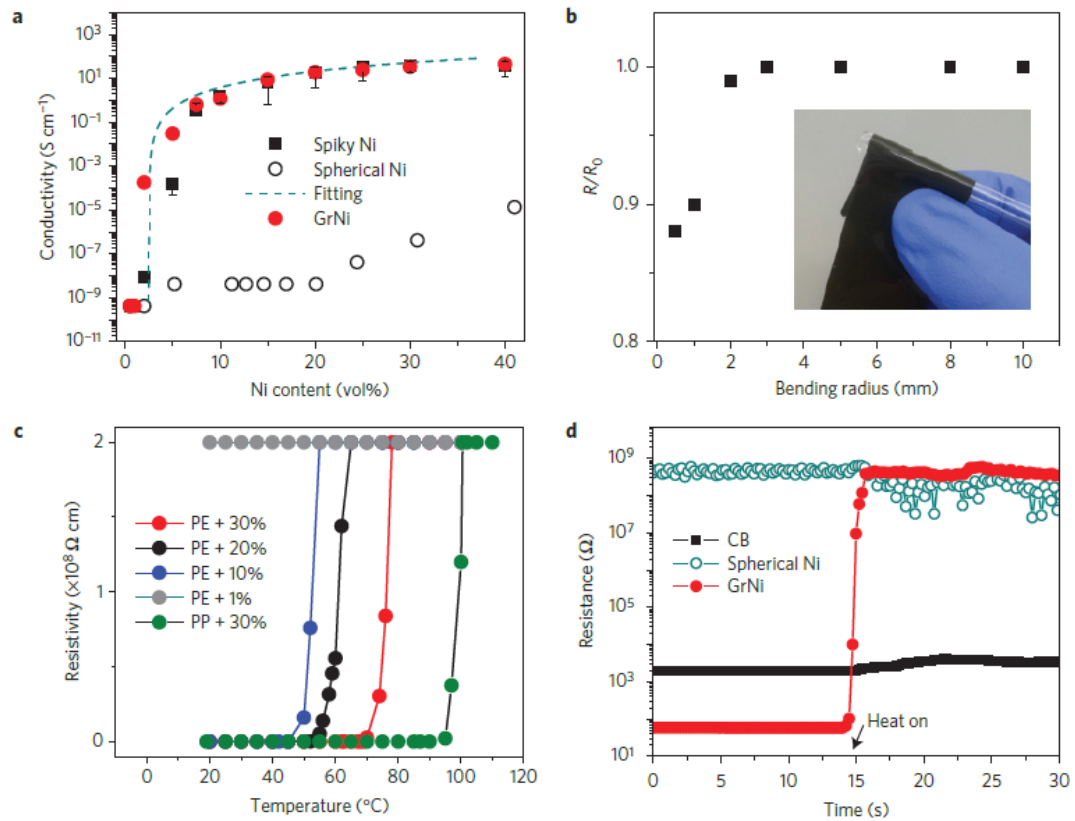


Figure 3 | Physical properties of TRPS film. **a**, TRPS film conductivity as a function of the volume fraction for different conductive particle fillers (spiky Ni, GrNi and spherical Ni). **b**, Dependence of the relative resistance of a freestanding TRPS film (~50 μm) on its bending radius. Inset shows the TRPS film rolled on a glass tube with a diameter of 4 mm. **c**, Resistivity changes of different TRPS films as a function of temperature. The resistivity of PE/GrNi with a 1 vol% loading of GrNi remained large at 20–90 °C owing to an insufficient number of conductive pathways. **d**, Dependence of resistance on time for PE-based composites with different conductive fillers on heating. The resistance of PE/GrNi increased by 108 in <1 s.

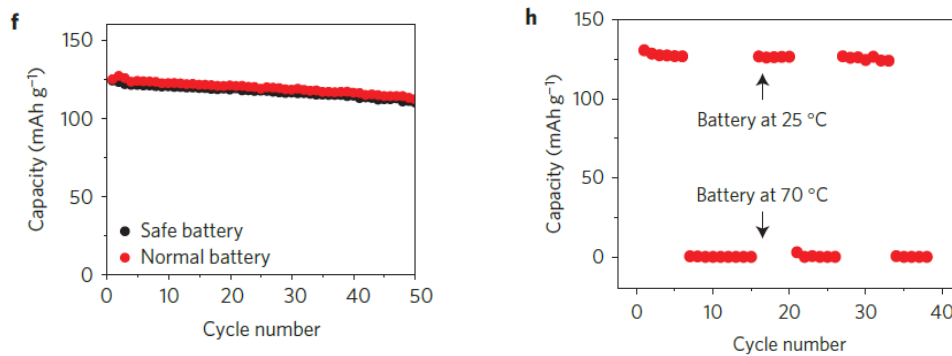


Figure 4 | Battery performance. **f**, Cycling behaviour of normal and safe LiCoO₂ batteries at 25 °C in the potential window of 3.0–4.3 V. They show similar specific capacities ~125mAh/g) and capacity retention (~95% after 50 cycles), indicating the excellent electrochemical stability of the PE/GrNi on the cathode side. **h**, Capacity summary of the safe LiCoO₂ battery cycling between 25 °C and shut-down. The near-zero capacity at 70 °C indicates full shut-down.

文 献

- 1) D. Bloor et al., Metal–polymer composite with nanostructured filler particles and amplified physical properties. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 88, 102103
- 2) Z. Chen et al., Fast and reversible thermoresponsive polymer switching materials for safer batteries. *Nature Energy* 2016, 1, 1