

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 27 日現在

機関番号：32689

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2012

課題番号：21550120

研究課題名（和文） n型レドックスポリマーの創出と有機負極活物質への応用

研究課題名（英文） Development of n-type redox polymers and their application to organic anode-active materials

研究代表者

小柳津 研一（OYAIZU KENICHI）

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：90277822

研究成果の概要（和文）：ポリイミドを分子レベルで炭素繊維と複合化させることによりモノマー単位当たりでレドックス活性が発現することを見出し、その可逆な酸化還元を二次電池の負極反応と捉え、全有機電池の動作を実証した。これをもとに、有機レドックス席を究極の密度で安定に有するポリマーを幅広く合成し、物質移動過程の解明と制御に基づく膜抵抗の低減により迅速かつ大容量の電子移動過程を達成するとともに、イオン輸送性を高めた新しい活物質の設計により、電解質および電解液の大幅な削減を可能とし、有機負極活物質として具体化した。

研究成果の概要（英文）：Polyimides were found to exhibit excellent redox capability per repeating unit when they were made into a carbon nanocomposite layer at a molecular level. The reversible redox reaction obtained by placing the polyimide/carbon composite layer on a current collector was applied to the charge-storage process of anodes in organic batteries. A variety of polymers with an ultimate density of organic redox-active sites were synthesized, and their basic properties as the anode-active materials were determined. Enhanced charge transfer process accomplished by the precise control of mass-transfer process led to rapid and large-capacity charge storage with the polymers. A design strategy of electrode-active materials with excellent ionic migration processes was proposed, which allowed significant reduction of the amount of electrolytes in batteries.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
2011年度	600,000	180,000	780,000
2012年度	300,000	90,000	390,000
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：機能性高分子、有機電池、電極活物質、電荷貯蔵、ポリイミド

1. 研究開始当初の背景

有機材料を用いた電極活物質は、1980年代前半のドーブ・脱ドーブに基づく導電性高分子や、同後半からの有機ジスルフィド化合物に関する研究例がある。しかし、電荷キャ

リヤの非局在化度が大きい導電性高分子は数 10%のドーブ率によりエネルギー容量が小さく、レドックス反応の遅いジスルフィド類はレート特性に劣るので、高速・大容量化のための全く新しい設計コンセプトが待望

されていた。これら正極活物質に対し負極側では、還元状態で電荷を保持できる有機分子が極めて少ないため、全有機二次電池の具体化に決め手を欠く現状にあった。高エネルギー密度の負極材料として実用されているリチウム系無機材料を代替しうる、安全性高く環境負荷の小さい有機負極材料に対する期待が高まっていた。

2. 研究の目的

ポリイミドを初めてレドックスポリマーに利用する申請者の着想は、炭素繊維複合電極を用いた大きなレドックス容量の観測により手掛かりを得て、軽量かつ成型性に優れた有機材料の特徴に基づく高いエネルギー密度（理論容量 140 mAh/g 以上）と、イミド骨格の高速電子移動（電極反応の標準反応速度定数 $k_0 \approx 10^{-1}$ cm/s 桁）に由来するパワー密度をあわせ持つ負極活物質として、他に類例のない有機二次電池実現への突破口を開いた。本研究は、イミドおよびキノイドユニットを含有するポリマー膜の電子移動と、それともなうイオン輸送現象の全容解明により、有機二次電池の具体化に不可欠な革新的負極活物質を創出することを目的とした。ポリイミドやポリキノンの電子移動に関する基礎化学に立脚した合理的分子設計により、卑な電位 ($E < -0.5$ V vs. Ag/AgCl) で可逆性高く ($k_0 > 10^{-2}$ cm/s)、かつ繰返し 1000 サイクル以上還元・再酸化可能なポリマー膜を創製し、安全かつ環境適合でもある有機二次電池の斬新な負極材料を提供することを狙いとされた。

具体的には、イミド類およびキノン類を含む有機レドックス席の電子移動過程の確立を基盤として、LUMO のエネルギーレベルと還元状態の化学安定度をバランスさせる設計により、究極の密度でかつ安定にレドックス席を有するポリマーを幅広く合成した。また、物質移動過程の解明と制御に基づく膜抵抗の低減により、ポリマー内での迅速かつ大容量の電子移動過程を達成した。さらに、イオン輸送性を高めた新しい活物質の設計により、電解質および電解液の大幅な削減を可能とした。

これら基礎的追究から得られる知見を総合し、有機二次電池を構成する負極活物質として具体化することを本研究の目的とした。

3. 研究の方法

ポリイミド/炭素繊維複合電極の電子移動に関する基礎化学の確立と、電極活物質としてのさらなる高性能化により、ポリイミドの新しい機能として確立するだけでなく、同様に卑な電位で安定なレドックス特性が期待できるキノン類へ拡張する方法で、リチウム二次電池に匹敵するエネルギー密度とキャ

パシタのパワーレートをあわせ持った次世代の有機二次電池の創製を目指して研究展開した。具体的には、以下の研究項目を設定して成果集積した。

(1) ポリイミドおよびポリキノン/炭素繊維複合電極の電気化学の確立。(2) レドックス部位の LUMO レベル制御による負極活物質の設計。(3) ポリマーの精密合成と複合電極の最適化。(4) 電子・イオン輸送現象の解明と制御。(5) 次世代二次電池に向けた有機電極ファブリケーション。

4. 研究成果

(1) ポリイミドおよびアントラキノン含有ポリマーの有機電気化学の確立

イミドやアントラキノンから誘導されるアニオン種の化学安定度を増加させ、斬新なレドックス活性種として確立することにより、卑な電位で電気化学的に可逆応答を示す新しいレドックスポリマーを創出させた。イミド類は -1 V vs. Ag/AgCl 付近で一電子還元され、アニオンラジカルの後続反応抑制に効く非プロトン性条件下において、可逆性高いレドックス応答が観測された。キノンの 2 電子移動は、同条件下 -0.8 ~ -1.2 V において異なる酸化還元電位で段階的に生起し、セミキノンラジカル $Q^{\cdot-}$ への第 1 還元波に続きジアニオン Q^{2-} を与える第 2 波が観測された。これらの有機電極反応を可逆性高く生起させるために、キノン酸素原子との水素結合形成が有効な手段であることを様々な実例をもとに確立した。電荷貯蔵材料として長期使用に耐えうる化学安定性を具えた骨格として、イミドに加えキノン類の中で突出した高い化学安定度を示すアントラキノンに着目し、適切な置換位置にアシルアミノ基などのプロトンドナー性置換基を導入した。これらが還元体の安定化に寄与することを結合次数の解析、電極反応速度に基づく可逆性に関する考察などから実証した。

(2) LUMO 制御による負極活物質の設計

分子内水素結合性基を有するイミドおよびアントラキノンの LUMO レベルに着目し、電極反応の速度定数、酸化還元電位（電池の出力電圧）およびレドックス容量との相間を明確にした。レドックス席の標準酸化還元電位を実測し、溶媒、ポリマー主鎖および不純物（水や酸素など）との電子移動を抑制し得る電位域を把握することによって、負極活物質に適したレドックス席を絞り込んだ。

次いで、レドックス席を酸化型と還元型の両酸化状態で同定し、活物質としての化学安定性や耐久性を明らかにした。

(3) ポリマー合成と複合電極の特性評価

選定されたイミドおよびキノンをレドッ

クス席として当重量小さく（モノマー単位で密度高く）有する主鎖型およびペンダント型ポリマーを、従来の合成例も参考にしながら新規に設計した。キノンがポリシロキサン、脂肪族および共役系主鎖に結合したポリマーが合成されているが、還元状態で膜が電解質中に溶出するなどの理由で、繰り返し安定なレドックス応答は得られていなかった。電荷貯蔵材料として検討されたジアミノアントラキノン電解重合生成物やポリ(アントラキノンジイル)などの共役ポリマーでは、プロトン移動の関与と共役系を介したサイト間相互作用が原因で、可逆性高いレドックス反応が達成されていなかった。アシルアミド置換体として唯一レドックス特性が調べられているポリピロール *N*-位置換ポリアントラキノン、主鎖ポリピロールの剛直性によりレドックス容量が低下した。これらの問題点を解決するため、レドックス席間の電子的相互作用を遮断する非共役主鎖骨格を選択し、レドックス特性をポリマー膜として容量高く引き出せる構造を工夫した。レドックス当重量に基づく理論容量を算出し、高い電荷貯蔵密度が期待できる主鎖型およびペンダント型ポリマーを選定した。全有機電池のプロトタイプにおける正極に用いた PTMA (112 mAh/g) を基準として、より高い理論容量が得られる骨格を設計した。成膜性、構造安定性、電気化学活性を考慮し、セミキノンラジカルの安定度の向上とキンヒドロゲン生成の抑制が期待できる主鎖構造としてポリメタクリレート、ポリスチレン、ポリ(ビニルエーテル)、ポリエーテル、ポリノルボルネンを選び、これらを分子量高く合成する方法を明らかにした。

負極活物質として有用性が明らかになったポリマーの一例として、単純な分子構造の2-ビニルアントラキノンがラジカル重合により高分子量体を与え、レドックス部位をモノマー単位当り側鎖に有する高容量ポリマーであることを見出した。 E_0 および k_0 の調節に働く置換基を導入した誘導体へ幅広く拡張するとともに、電解質中への溶出抑制のため、架橋構造の導入が有効であることを明確にした。 E_0 に相応した起電力発生、 k_0 を反映した充放電レート特性を確かめ、試作セルで負極活物質としての安定性・耐久性を明らかにした。

(4) 電子・イオン輸送現象の解明と制御

集電極上に形成させたポリマー層の電子・対イオン移動過程をインピーダンス法により解析し、高い充放電速度（優れたレート特性）との相関を明確にした。これをもとに負極組成および組合せる電解液を設計して、高性能有機二次電池を創出した。

次いでキノイド置換ポリエーテル類へ展

開し、キノン部位の還元に際し電荷補償のため導入される対カチオン種について、ポリエーテル相互作用に基づく高速拡散経路を形成させた。有効レドックス層として働くポリマー膜厚を実測容量から正確に把握し、対イオンの拡散性向上が不活性層の低減に繋がることを実証した。さらに、交換電流密度を指標として様々な材質の電極基板を用いてポリマーとの接触界面の影響を明らかにした。電荷移動抵抗を交流インピーダンスの周波数依存性から決定し、一次構造や膨潤度との相関を解明した。高速電位パルス法や電気化学水晶振動子マイクロバランス法を用いた電気化学応答とあわせ、膜内輸送現象の全容を解明し、高速・高容量の斬新な活物質として位置づけた。

(5) 次世代二次電池に向けた有機電極ファブ리케이션

得られた活物質と導電性部材である炭素繊維の複合化について検討し、バインダーの種類と量、界面構造、耐久性など、最適条件を明確にした。導電性部材として、気相成長炭素繊維、カーボンブラック、各種ナノカーボンを検討し、ポリマーと高い親和性を保った複合電極組成を確立した。これらを総合し、正極活物質 (PTMA など) と組み合わせ得られる全有機二次電池の動作試験を実施し、定電流充放電特性、サイクル特性、耐久試験の結果をもとに、負極ポリマーの設計にフィードバックさせた。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 16 件) (全て査読付)

1. K. Nakahara, K. Oyaizu, H. Nishide, "Electrolyte Anion-assisted Charge Transportation in Poly(oxoammonium cation/nitroxyl radical) Redox Gels", *J. Mater. Chem.*, **22**, 13669-13673 (2012). DOI: 10.1039/c2jm31907a.
2. N. Chikushi, H. Yamada, K. Oyaizu, H. Nishide, "TEMPO-substituted Polyacrylamide for an Aqueous Electrolyte-typed and Organic-based Rechargeable Device", *Sci. Chin. Chem.*, **55**, 822-829 (2012). DOI: 10.1007/s11426-012-4556-3.
3. K. Oyaizu, H. Nishide, "Macromolecular Complexes Leading to High Performance Energy Devices", *Macromol. Symp.*, **317-318**, 248-258 (2012). DOI: 10.1002/masy.201200012.
4. N. Sano, M. Suzuki, W. Tomita, K. Oyaizu, H. Nishide, "Indoline Dye-coupled Polyviologen: Its Electrochemical Property and

- Electropolymerization”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51**, 10NE17 (2012). DOI: 10.1143/JJAP.51.10NE17.
5. F. Kato, A. Kikuchi, T. Okuyama, K. Oyaizu, H. Nishide, “Nitroxide Radical Molecules as Highly Reactive Redox Mediators in Dye-sensitized Solar Cells”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **124**, 10324-10327 (2012). DOI: 10.1002/ange.201205036.
 6. K. Oyaizu, T. Sukegawa, H. Nishide, “Dual Dopable Poly(phenylacetylene) with Nitronyl Nitroxide Pendants for Reversible Ambipolar Charging and Discharging”, *Chem. Lett.* (Editor’s Choice), **40**, 184-185 (2011). DOI: 10.1246/cl.2011.184.
 7. T. Suga, S. Sugita, H. Ohshiro, K. Oyaizu, H. Nishide, “P- and N-Type Bipolar Redox-active Radical Polymer: Toward Totally Organic Polymer-based Rechargeable Devices with Variable Configuration”, *Adv. Mater.*, **23**, 751-754 (2011). DOI: 10.1002/adma.201003525.
 8. X. Zhuang, H. Yu, Z. Tang, K. Oyaizu, H. Nishide, X. Chen, “Polymerization of Lactic O-Carboxylic Anhydride Using Organometallic Catalysts”, *Chin. J. Polym. Sci.*, **29**, 197-202 (2011). DOI: 10.1007/s10118-010-1013-7.
 9. S. Yoshihara, H. Katsuta, H. Isozumi, M. Kasai, K. Oyaizu, H. Nishide, “Designing Current Collector/composite Electrode Interfacial Structure of Organic Radical Battery”, *J. Power Sources*, **196**, 7806-7811 (2011). DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.10.092.
 10. K. Oyaizu, W. Choi, H. Nishide, “Functionalization of Poly(4-chloromethylstyrene) with Anthraquinone Pendants for Organic Anode-active Materials”, *Polym. Adv. Technol.*, **22**, 1242-1247 (2011). DOI: 10.1002/pat.1968.
 11. W. Choi, S. Ohtani, K. Oyaizu, H. Nishide, K. E. Geckeler, “Radical Polymer-wrapped SWNTs at a Molecular Level: High-rate Redox Mediation through a Percolation Network for a Transparent Charge-storage Material”, *Adv. Mater.*, **23**, 4440-4443 (2011). DOI: 10.1002/adma.201102372.
 12. W. Choi, D. Harada, K. Oyaizu, H. Nishide, “Aqueous Electrochemistry of Poly(vinylanthraquinone) for Anode-active Materials in High-density and Rechargeable Polymer/Air Batteries”, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 19839-19843 (2011). DOI: 10.1021/ja206961t.
 13. K. Nakahara, K. Oyaizu, H. Nishide, “Organic Radical Battery Approaching Practical Use”, *Chem. Lett.* (Highlight Review), **40**, 222-227 (2011). DOI: 10.1246/cl.2011.222.
 14. K. Oyaizu, A. Hatemata, W. Choi, H. Nishide, “Redox-active Polyimide/carbon Nanocomposite Electrodes for Reversible Charge Storage at Negative Potentials: Expanding the Functional Horizon of Polyimides”, *J. Mater. Chem.*, **20**, 5404-5410 (2010). DOI: 10.1039/c0jm00042f.
 15. K. Oyaizu, T. Kawamoto, T. Suga, H. Nishide, “Synthesis and Charge Transport Properties of Redox-active Nitroxide Polyethers with Large Site Density”, *Macromolecules*, **43**, 10382-10389 (2010). DOI: 10.1021/ma1020159.
 16. K. Oyaizu, H. Nishide, “Radical Polymers for Organic Electronics: A Radical Departure from Conjugated Polymers?”, *Adv. Mater.*, **21**, 2339-2344 (2009). DOI: 10.1002/adma.200803554.
- [学会発表] (計 2 件)
1. K. Oyaizu, “Polymers for Energy Storage”, POLYCHAR 21, World Forum on Advanced Materials, 2013.3.11-15, Gwangju (Korea) (招待講演).
 2. K. Oyaizu, “Polymers for Energy Storage Ecomaterials”, The 1st International Symposium on Polymer Ecomaterials (PEM 2012), 2012.8.19-23, Changchun (China) (招待講演).
- [図書] (計 6 件)
1. H. Nishide, K. Oyaizu, “Organic Batteries”, Encyclopedia of Sustainability Science and Technology, ed by R. A. Meyers, Springer, New York (2012). ISBN 978-0-387-89469-0.
 2. K. Oyaizu, H. Nishide, “Polyradicals in Batteries”, Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology and Materials, ed by C. Chatgililoglu, A. Studer, Wiley, Chichester (2012). ISBN:

- 978-0-470-97125-3.
3. 小柳津研一, 西出宏之, “有機ラジカル電池”『最先端電池と材料』, 最先端材料システムワンポイントシリーズ, 高分子学会編, 共立出版 (2012), 第 7 章, pp. 81-88. ISBN: 978-4-320-04429-6.
 4. K. Oyaizu, “Molecular Catalysis for Fuel Cells”, Energy Production and Storage: Inorganic Chemical Strategies for a Warming World, ed by R. H. Crabtree, Wiley, Chichester (2011), pp. 253-263. ISBN: 978-0-470-74986-9.
 5. K. Oyaizu, H. Nishide, “Mesoscale Radical Polymers: Bottom-up Fabrication of Electrodes in Organic Polymer Batteries”, Advanced Nanomaterials, ed by K. Geckeler, H. Nishide, Wiley-VCH, Weinheim (2010), pp. 319-332. ISBN: 978-3-527-31794-3.
 6. 小柳津研一, 西出宏之, “有機ラジカル電池の展望”『高性能蓄電池』, エヌ・ティー・エス (2009), pp. 361-370. ISBN: 978-4-86043-263-8.

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

名称: ジシアノアントラキノンジイミンポリマー、電荷貯蔵材料、電極活物質、電極及び電池

発明者: 西出宏之、小柳津研一、吉本卓司

権利者: 早稲田大学、日産化学工業

種類: 特許

番号: 特願 2011-50453

出願年月日: 2011 年 3 月 8 日

国内外の別: 国内

名称: 空気電池

発明者: 西出宏之、小柳津研一、崔源成、原田大輔

権利者: 早稲田大学

種類: 特許

番号: 特願 2009-276909

出願年月日: 2009 年 12 月 4 日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.appchem.waseda.ac.jp/~polymer/index.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

小柳津研一 (Kenichi Oyaizu)

早稲田大学・理工学術院・教授
研究者番号: 90277822

(2)研究分担者

西出宏之 (Hiroyuki Nishide)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号: 90120930

(3)連携研究者

なし