

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 20 日現在

機関番号：32689

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25288056

研究課題名(和文) 高密度エネルギー貯蔵を可能とする有機負極ポリマーの創出

研究課題名(英文) Development of Organic Anode-active Polymers for High-density Energy Storage

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,600,000円

研究成果の概要(和文)：キノン類の可逆的かつ速い電子授受に着目し、高密度アントラキノン置換ポリマーによるn型電荷輸送の実現とこれを有機負極とする有機空気二次電池の実証を起点として、電子交換反応に立脚した導電・蓄電現象に関わる基礎化学を確立した。具体的には、有機負極として働くポリマーの拡充を、斬新なn型レドックス席の創出と電荷輸送・貯蔵過程における電子・イオン輸送の解明により計り、ヘテロ接合界面での交差反応に基く整流性の発現を、ロッキングチェア型電荷補償やp・nバイポーラ性を持たせた、多様な電荷貯蔵形態の実証を経て、超高密度蓄電物質の創出へと繋げる道筋で、エネルギー変換に関連した有機物性化学を開拓した。

研究成果の概要(英文)：Electron-transfer processes of quinones characterized by their electrochemical reversibility and rapid reaction rates were employed to develop organic anode-active materials for energy storage, based on electron self-exchange reactions in the polymer layer. Polymers bearing anthraquinones as pendant group per repeating unit gave rise to highly efficient charge transport properties to allow fabrication of organic rechargeable air battery, giving insight into the nature of n-type charge storage with the polymers. The polymers were developed according to (i) design of novel n-type redox-active groups, (ii) analyses of electron- and ion-transport processes, (iii) precise control of these processes for rectification at heterojunctions, and (iv) establishment of charge storage with polymers characterized by rocking-chair-type migration of electroneutralizing ions and bipolar charging capabilities, which led to (v) rational design of a series of high-density energy-storable polymers.

研究分野：高分子化学

キーワード：有機負極 電子交換 電荷貯蔵 交差反応 整流素子 キノン 電荷補償イオン 充放電

1. 研究開始当初の背景

レドックス活性な有機分子を用いた電極活物質は、資源の制約なく安全で低環境負荷の有機物ならではの特徴を有するため、Liイオン電池における無機酸化物正極の代替材料としての期待が益々高まっている。ニトロキシドなど有機安定ラジカル種を置換したポリマーを電極活物質とする高出力のラジカル電池は、このような有機蓄電物質の可能性を示す例として多様なレドックス活性物質の開拓に波及している。

これらの背景にある問題点として、有機負極つまり卑な電位で可逆的に電荷保持できる有機分子の例が少ないことが挙げられる。これは正極側のp型レドックス(酸化ドープ)に比べ、負極に適したn型レドックス(還元ドープ)席の設計が難しいため、例えばラジカル電池で広く検討されたガルピノキシル負極でも、繰り返し充放電特性の低下に繋がる溶出や不可逆反応を抑制するため、電解液等の選択が重要になっていた。我々はこれまで、ラジカル種だけでなく広くn型レドックス活性分子について検討した結果、レドックス不活性なポリイミドが導電助剤との分子レベルでの複合によりイミド席当たりの容量を発現することを見出し、イミドの化学安定度を活かした有機負極の一例として確立した。このような予備検討を経て、絶縁体である有機ポリマーでも導電体との界面制御によってレドックス勾配駆動の電荷輸送性を理論容量まで引き出せることが明らかになり、有機負極を拡充するための手応えが得られた。

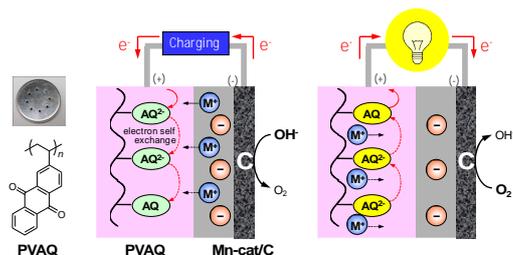


Fig. 1 画期的なサイクル特性を示した有機空気二次電池。初期容量は対理論値 98%、電圧 0.8 V にて 300 回充放電後も初期容量の 90% 以上を維持、10 秒での高速充放電も可。

本研究は、これまでの成果を踏まえて、有機負極の設計に見通しを与えたポリビニルアントラキノン (Fig. 1) を基軸としてポリマーの具体例を拡張することにより、有機物による斬新な蓄電形態を実証することを目的とした。具体的には、キノンなど 2 電子 n 型レドックス席をモノマー単位当たり高密度で含有する非共役ポリマーが、定量的電子授受 (100% 近いドープ率)、化学結合の生成・切断を伴わない速い電子移動 (高出力特性)、画期的な安定性 (充放電サイクル寿命) により、充放電可能な有機負極を構成することに着目し、これが非晶質特有の性質とレドックス席の濃度限界 (溶解度) を超えて無定形が

保持された特性を有することから、高速・繰り返し充放電を担う有機負極だけでなく、電荷補償の物質移動制御や空気二次電池への展開に加え、界面制御による p・n バイポーラ性の増幅発現など新物性開拓が可能であると着想し、本計画の立案に至った。

2. 研究の目的

n 型電子交換に基づく導電現象の解明と、電荷輸送を支配する界面化学の追究により、高密度 n 型ポリマーの合成・物性化学の確立とエネルギー変換の高密度化を下記の方法で達成することを本研究の目的とした。

(1) 斬新な n 型レドックス席の創出：負電荷の高密度蓄積すなわち n 型ヘビードーピングが可能なレドックス席と主鎖構造を分子設計し、形成されるレドックス勾配から電荷輸送の駆動力を引き出す。

(2) 電子・イオン輸送の解明：レドックス席間の電荷・物質移動過程を明らかにし、電子交換をポリマー内で長距離にわたって連続的に生起させ、可逆的・高速かつ高密度な電荷貯蔵の要件を明確にする。

(3) ヘテロ接合面のボトムアップ集積：高密度レドックスポリマー層による電荷輸送の概念を拡張し、共役鎖を組込んだ複合系を含め界面制御に基づく高い輸送性を実現する。

(4) 多様な電荷貯蔵形態の実証：n 型ポリマーを Li 負極と組合せたロッキングチェア型電荷補償による高エネルギー密度化、p・n バイポーラ性に基づく極性フリーの電荷貯蔵、酸素極と組合せた空気二次電池、光負極を導入した光空気二次電池など、多様な蓄積形態が可能な電荷貯蔵物質として展開する。

(5) 高密度蓄電物質の創出：有機負極設計の方法論を組合せ、高密度エネルギー変換の例示を通して電荷貯蔵に関わる有機物性化学を開拓する。

3. 研究の方法

卑な電位で作動するレドックス層を形成するポリマーを斬新なエネルギー変換・貯蔵物質と捉え、下記の計画に沿って推進した。

(i) レドックス勾配を駆動力とした高速・長距離電荷輸送を可能とする n 型レドックス席を設計し、非晶質マトリクスに集積させる。(ii) レドックスポリマー層の電子交換に基づく、導電機構を解明する。(iii) ポリマーへの導電固体の複合や、形成されるヘテロ界面での交差反応に基づく高速輸送性、整流性を実証する。(iv) p・n バイポーラ性や制御された電荷補償過程に基づく多様な電荷貯蔵を実デバイスで達成する。(v) 高速・高密度蓄電を可能とする空気二次電池を有機負極で例示し、多様な湿式つまり電気化学素子として実証する。

4. 研究成果

4-1. 斬新な n 型レドックス席の創出

(1) n 型レドックス席の設計：n 型席として

適用でき、電荷保持に耐えうる骨格として、従来知見のあるイミドに加え、過酸化水素製造にも用いられる化学安定度を備えたアントラキノンやその類似骨格に着目し、キノ酸素との水素結合による可逆性の向上や、塩基性下での可逆的1段階2電子反応を確立した。充電状態で高い安定度が期待できる複素環構造やキノイミン類も含め、p・nバイポーラ特性を持つ両性ドーブ可能なレドックス席へ拡張し、有機負極に適したレドックス席を明確にした。

(2) n型ポリマーの合成と有機電気化学の解明：選定されたレドックス席を当重量小さく(モノマー単位で密度高く)有するポリマーを合成した。従来知見を踏まえレドックス席同士が相互作用しない非共役主鎖を選択し、レドックス活性をポリマー膜として容量高く引き出した。また、当重量に基づく理論容量から、高い電荷貯蔵密度が期待できる主鎖構造を設計した。n型レドックス席の反応性に関する知見をもとに、これらと干渉しない開始剤や生長種(例えばレドックス電位が充分卑な2-ピニルアントラキノンはAIBNを開始剤として高分子量体に生長)を明らかにした。

これらの結果、ポリマー層全体での可逆的な電荷蓄積を担う主鎖構造として、ポリノルボル年骨格が特に有用であることが分かった。例えば、2-ヨードアントラキノンと2-ピナコルボロン酸アントラキノンからタンデム鈴木カップリング反応により得られるアントラキノン二置換体をモノマーとするROMPにより分子量高く得られたポリマー($M_n = 3.3 \times 10^5$, $M_w/M_n = 1.5$, 構造式に基づく理論容量 = 212 mAh/g)は、空気二次電池の負極に用いると0.67 Vの起電力を発生しながら200 mAh/g以上の電荷貯蔵容量を500サイクル保持し、塩基性水溶液を電解液とする有機二次電池の負極活物質として極めて有用であった(Fig. 2)。

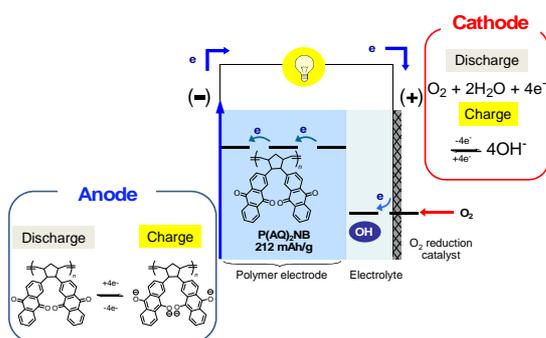


Fig. 2 高容量とサイクル特性を両立した有機空気二次電池の例。

ポリマーの電解質中への溶出は、架橋構造を導入することにより抑制された。電荷蓄積密度に相当するレドックス容量はCVの積分値より求め、繰り返し単位構造の分子量により決まる理論容量と比較した。n型酸化還元電位 E_n^{\ddagger} に対応した起電力発生、電極反応の

速度定数 k_0 に基づく優れた充放電レート特性を確認し、試作セルを用いて負極活物質としての安定性・耐久性を明らかにした。

4-2. 電子・イオン輸送の解明

(1) 有機負極を構成する複合電極の特性解明：得られたポリマーを導電助剤である炭素繊維と複合し、バインダーの種類と量、集電体との界面構造、耐久性など最適条件を明確にした。導電助剤として気相成長炭素繊維(VGCF)、カーボンブラック、CNTなど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を創出した。

(2) 電子・イオン輸送現象の解明と制御：電極上に形成したn型ポリマー層のレドックスは、レドックス席(R^{+0})の反応性だけでなく、溶媒分子の浸透性や、電荷補償イオンの分配係数および拡散性に支配されることを明確にした。膜内の電荷拡散係数 D はパルス電解電流に Cottrell 式を適用して求め、Dahms-Ruff 式 ($D = k_{ex} \delta^2 C/6$, ただし δ レドックス席間距離、 C ポリマー層でのレドックス席濃度)により自己電子交換の二次反応速度定数 k_{ex} を求めた。キノ類の大きな電極反応速度(k_0)が、ポリマー層中でも迅速な電子交換速度(k_{ex})を与えることを実証し、高速電荷輸送可能なn型層を創出した。また、実測容量がレドックス席の数と直線関係にある条件を明らかにし、レドックス系としての理想的振舞いを示す範囲を把握した。

4-3. ヘテロ接合面のボトムアップ集積

n型ポリマーの電荷輸送性を向上させるため、共役鎖を組み込んだ複合系について検討し、適切な導電性ポリマーを選択することにより電荷輸送効率が顕著に高まることを明らかにした。例えば、n型ポリマーが電解質中で形成する膨潤ゲルにおいて、その場合可能なアニリン等のモノマーを置換したブレポリマーを用いて、分子レベルで共役鎖を組み込むことにより、導電パス形成に伴って複合電極の抵抗が低減し、レドックス部位がポリマー層全体で厚みに依らず活性を保つことが分かった。また、n型ポリマーを用いて、電位の異なる接合面での交差反応に基づく整流性を引き出すことにより、ポリマー層を電極で挟んだ構成からなる整流素子として動作実証した。

4-4. 多様な電荷貯蔵形態の実証

有機負極として設計されたn型ポリマーを、カチオン電荷補償に着目して正極側に用い、より卑な電位を有する金属負極(例えばLi)と組合せて、充放電に伴い Li^+ イオンのみが両極間を移動するロッキングチェア型電池を試作・動作実証した。具体的には、Liイオン電池に用いられる有機電解液($LiPF_6$ を含むEC/DECやGBLなど)と高い親和性を有するアントラキノン置換ポリエーテルを新しく合成した。2-ヒドロキシアントラキノン

とエピクロロヒドリンから得られたエポキシ置換体の開環重合や、高分子量ポリエピクロロヒドリン ($M_n = 7 \times 10^5$) への直接導入 (Fig. 3) などによって得られたポリマー (導入率 60%、理論容量 110 mAh/g) は、Li 系有機電解液中で $E_n^f = -0.71$ および -0.97 V (vs. Ag/AgCl) において可逆的な充放電特性を示し、100 mAh/g 以上の酸化還元容量を 50 サイクル保持した。これを用いた有機 Li 電池の動作実証を経て、n 型ポリマーの正極活物質としての有用性を明らかにした。

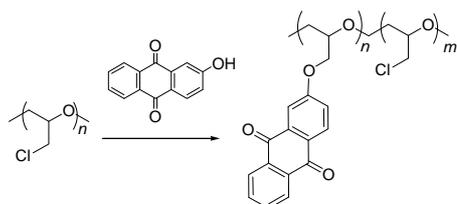


Fig. 3 有機 Li 電池の正極活物質として設計されたアントラキノン置換ポリエーテルの例。

4-5. 高密度蓄電物質の創出

高い電荷貯蔵密度を与えた n 型ポリマーを用いて、空気二次電池 (Fig. 1) および有機 Li 電池の構成で高密度エネルギー貯蔵を達成した。レドックス当重量 M_{eq} と E_n^f を指標に起電力 U を高めることによって重量エネルギー密度 ($= nFU/\Sigma(M_{eq})$) を増加させる手法で、これまでの有機物における最高値を更新 (219 Wh/kg) した。

以上の研究を総合して、有機ポリマーによる電荷蓄積に関する合理的設計に基づいた新物質合成とそれに適合したデバイスの提案により、エネルギー変換の高密度化に資する知見を得た。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 30 件)

1. K. Sato, T. Yamasaki, T. Mizuma, K. Oyaizu, H. Nishide, Dynamic Switching of Ionic Conductivity by Cooperative Interaction of Polyviologen and Liquid Crystals for Efficient Charge Storage, *J. Mater. Chem. A*, 査読有, Vol. 4, 2016, pp. 3249-3252. DOI: 10.1039/c6ta00320f.
2. J. Xiang, K. Sato, H. Tokue, K. Oyaizu, C.-L. Ho, H. Nishide, W.-Y. Wong, M. Wei, Synthesis and Charge-discharge Properties of Organometallic Copolymers of Ferrocene and Triphenylamine as Cathode Active Materials for Organic-battery Applications, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 査読有, Vol. 2016, 2016, pp. 1030-1035. DOI: 10.1002/ejic.201501169.
3. F. Aida, Y. Takatori, D. Kiyokawa, K. Nagamatsu, K. Oyaizu, H. Nishide, Enhanced Catalytic Activity of Oxovanadium Complexes in Oxidative Polymerization of Diphenyl Disulfide, *Polym. Chem.*, 査読有, Vol. 7, 2016, pp. 2087-2091. DOI: 10.1039/c5py01980j.
4. Y. Sasada, S. J. Langford, K. Oyaizu, H. Nishide, Poly(norbornyl-NDIs) as a Potential Cathode-active Material in Rechargeable Charge Storage Devices, *RSC Adv.*, 査読有, Vol. 6, 2016, pp. 42911-42916. DOI: 10.1039/C6RA06103F.
5. Z. Meng, K. Sato, T. Sukegawa, K. Oyaizu, C.-L. Ho, J. Xiang, Y.-H. Feng, Y. H. Lo, H. Nishide, W.-Y. Wong, Metallopolyyne Polymers with Ferrocenyl Pendant Ligands as Cathode-active Materials for Organic Battery Application, *J. Organomet. Chem.*, 査読有, Vol. 812, 2016, pp. 51-55. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2015.11.019.
6. M. Suzuka, N. Hayashi, T. Sekiguchi, K. Sumioka, M. Takata, N. Hayo, H. Ikeda, K. Oyaizu, H. Nishide, A Quasi-solid State DSSC with 10.1% Efficiency through Molecular Design of the Charge-Separation and -Transport, *Sci. Rep.*, 査読有, 2016, in press.
7. F. Aida, K. Oyaizu, Emerging Organosulfonium Electrophiles as Unique Reagents for Carbon-sulfur Bond Formation: Prospects in Synthetic Chemistry of Organosulfur Compounds, *Chem. Lett.* (Highlight Review), 査読有, Vol. 45, 2016, pp. 102-109. DOI: 10.1246/cl.151035.
8. M. Suzuka, S. Hara, T. Sekiguchi, K. Oyaizu, H. Nishide, Kinetic Control of Electron Transfer at Doped Zinc Oxide/redox-active Molecule Interface for Photocurrent Rectification, *Chem. Lett.*, 査読有, Vol. 44, 2015, pp. 41-43. DOI: 10.1246/cl.140872.
9. T. Sukegawa, K. Sato, K. Oyaizu, H. Nishide, Efficient Charge Transport of a Radical Polyether/SWCNT Composite Electrode for an Organic Radical Battery with High Charge-storage Density, *RSC Adv.*, 査読有, Vol. 5, 2015, pp. 15448-15452. DOI: 10.1039/c4ra15949g.
10. K. Oyaizu, H. Tatsuhira, H. Nishide, Facile Charge Transport and Storage by a TEMPO-populated Redox Mediating Polymer Integrated with Polyaniline as Electrical Conducting Path, *Polym. J.*, 査読有, Vol. 47, 2015, pp. 212-219. DOI: 10.1038/pj.2014.124.
11. H. Maruo, K. Oyaizu, H. Nishide, Electrochemical Formation of a Polyviologen-ZnO Composite with an Efficient Charging Capability, *Chem. Lett.*, 査読有, Vol. 44, 2015, pp. 393-395. DOI: 10.1246/cl.141125.
12. T. Kawai, K. Oyaizu, H. Nishide,

- High-density and Robust Charge Storage with Poly(anthraquinone-substituted norbornene) for Organic Electrode-active Materials in Polymer-Air Secondary Batteries, *Macromolecules*, 査読有, Vol. 48, 2015, pp. 2429-2434.
DOI: 10.1021/ma502396r.
13. Y. Nishikami, T. Konishi, R. Omoda, Y. Aihara, K. Oyaizu, H. Nishide, Oxygen-enriched Electrolytes Based on Perfluorochemicals for High-capacity Lithium-oxygen Battery, *J. Mater. Chem. A*, 査読有, Vol. 3, 2015, pp. 10845-10850.
DOI: 10.1039/c5ta02219c.
 14. K. Sato, T. Sukegawa, K. Oyaizu, H. Nishide, Synthesis of Poly(TEMPO-substituted Glycidyl Ether) by Utilizing *t*-BuOK/18-crown-6 for an Organic Cathode-active Material, *Macromol. Symp.*, 査読有, Vol. 351, 2015, pp. 90-96.
DOI: 10.1002/masy.201300224.
 15. F. Aida, Y. Takatori, D. Kiyokawa, K. Nagamatsu, H. Nishide, K. Oyaizu, PPS Synthesis via Oxidative Polymerization of Diphenyl Disulfide: Mechanistic Insight into the Selective Formation of 1,4-Thiophenylene Chain, *Chem. Lett.*, 査読有, Vol. 44, 2015, pp. 767-769.
DOI: 10.1246/cl.150146.
 16. K. Takahashi, K. Korolev, K. Tsuji, K. Oyaizu, H. Nishide, E. Bryuzgin, A. Navrotsky, I. Novakov, Facile Grafting-onto-preparation of Block Copolymers of TEMPO and Glycidyl Methacrylates on an Oxide Substrate as an Electrode-active Layer, *Polymer*, 査読有, Vol. 68, 2015, pp. 310-314.
DOI: 10.1016/j.polymer.2015.02.043.
 17. M. Suzuka, S. Hara, T. Sekiguchi, K. Oyaizu, H. Nishide, Polyviologen as the Charge-storage Electrode of an Aqueous Electrolyte- and Organic-based Dye-sensitized Solar Cell, *Polymer*, 査読有, Vol. 68, 2015, pp. 353-357.
DOI: 10.1016/j.polymer.2015.02.044.
 18. F. Aida, S. Yamaguchi, Y. Takatori, K. Nagamatsu, D. Kiyokawa, K. Oyaizu, H. Nishide, Vanadyl-TrBR₄-Catalyzed Oxidative Polymerization of Diphenyl Disulfide, *Macromol. Chem. Phys.*, 査読有, Vol. 216, 2015, pp. 1850-1855.
DOI: 10.1002/macp.201500154.
 19. T. Sukegawa, H. Omata, I. Masuko, K. Oyaizu, H. Nishide, Anionic Polymerization of 4-Methacryloyloxy-TEMPO Using an MMA-capped Initiator, *ACS Macro Lett.*, 査読有, Vol. 3, 2014, pp. 240-243.
DOI: 10.1021/mz400644y.
 20. R. Kato, F. Kato, K. Oyaizu, H. Nishide, Redox-active Hydroxy-TEMPO Radical Immobilized in Nafion Layer for an Aqueous Electrolyte-based and Dye-sensitized Solar Cell, *Chem. Lett.*, 査読有, Vol. 43, 2014, pp. 480-482.
DOI: 10.1246/cl.131120.
 21. H. Tokue, K. Oyaizu, T. Sukegawa, H. Nishide, TEMPO/viologen Electrochemical Heterojunction for Diffusion Controlled Redox Mediation: A Highly Rectifying Bilayer-sandwiched Device Based on Cross Reaction at Interface between Dissimilar Redox Polymers, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 査読有, Vol. 6, 2014, pp. 4043-4049.
DOI: 10.1021/am405527y.
 22. K. Oyaizu, H. Ikeda, N. Hayo, F. Kato, H. Nishide, Ionic Liquid-inspired Redox Shuttles: Properties of a Ferrocenylimidazolium Salt as an Efficient Mediator for Dye-sensitized Solar Cell, *Chem. Lett.*, 査読有, Vol. 43, 2014, pp. 1134-1136.
DOI: 10.1246/cl.140276.
 23. Y. Sasada, F. Kato, K. Oyaizu, H. Nishide, In-situ Polymerization of Thiophene Derivatives Using a Gas-phase Oxidant to Form a Hole-transporting Layer in Dye-sensitized Solar Cell, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 査読有, Vol. 27, 2014, pp. 347-350.
 24. T. Sukegawa, I. Masuko, K. Oyaizu, H. Nishide, Expanding the Dimensionality of Polymers Populated with Organic Robust Radicals Toward Flow Cell Application: Synthesis of TEMPO-crowded Bottlebrush Polymers Using Anionic Polymerization and ROMP, *Macromolecules* (ACS Editors' Choice), 査読有, Vol. 47, 2014, pp. 8611-8617.
DOI: 10.1021/ma501632t.
 25. I. -S. Chae, M. Koyano, K. Oyaizu, H. Nishide, Self-doping Inspired Zwitterionic Pendant Design of Radical Polymers toward a Rocking-chair-type Organic Cathode-active Material, *J. Mater. Chem. A*, 査読有, Vol. 1, 2013, pp. 1326-1333.
DOI: 10.1039/c2ta00785a.
 26. N. Sano, W. Tomita, S. Hara, C. -H. Min, J. -S. Lee, K. Oyaizu, H. Nishide, Polyviologen Hydrogel with High-rate Capability for Anodes toward an Aqueous Electrolyte-type and Organic-based Rechargeable Device, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 査読有, Vol. 5, 2013, pp. 1355-1361.
DOI: 10.1021/am302647w.
 27. W. Choi, S. Endo, K. Oyaizu, H. Nishide, K. E. Geckeler, Robust and Efficient Charge Storage by Uniform Grafting of TEMPO Radical Polymer around Multi-walled

- Carbon Nanotubes, *J. Mater. Chem. A*, 査読有, Vol. 1, 2013, pp. 2999-3003.
DOI: 10.1039/c3ta01588b.
28. T. Sukegawa, A. Kai, K. Oyaizu, H. Nishide, Synthesis of Pendant Nitronyl Nitroxide Radical-containing Poly(norbornene)s as Ambipolar Electrode-active Materials, *Macromolecules*, 査読有, Vol. 46, 2013, pp. 1361-1367.
DOI: 10.1021/ma302278h.
29. I. S. Chae, M. Koyano, T. Sukegawa, K. Oyaizu, H. Nishide, Redox Equilibrium of a Zwitterionic Radical Polymer in a Non-aqueous Electrolyte for Novel Li⁺ Host Material in a Li-ion Battery, *J. Mater. Chem. A*, 査読有, Vol. 1, 2013, pp. 9608-9611.
DOI: 10.1039/C3TA12076G.
30. K. Oyaizu, N. Hayo, Y. Sasada, F. Kato, H. Nishide, Enhanced Bimolecular Exchange Reaction through Programmed Coordination of a Five-coordinate Oxovanadium Complex for Efficient Redox Mediation in Dye-sensitized Solar Cells, *Dalton Trans.*, 査読有, Vol. 42, 2013, pp. 16090-16095.
DOI: 10.1039/C3DT51698A.

〔学会発表〕(計9件)

1. K. Oyaizu, F. Aida, H. Nishide, Macromolecular Complexes for Synthesis of Totally Halogen-free and High Molecular-weight Poly(phenylene sulfide) (招待講演), IUPAC 16th International Symposium on Macromolecular Complexes (MMC-16), 2015年8月13日, Wroclaw (Poland).
2. 小柳津研一, ラジカル電池・太陽電池 (招待講演), 電気化学会東北支部第7回みちのく電気化学セミナー, 第45回セミコンファレンス, 第27回東北若手の会, 2014年11月28日, 仙台.
3. 小柳津研一, 電荷輸送性レドックスポリマーによるエネルギー変換 (特定テーマ特別発表), 第63回高分子討論会, 2014年9月25日, 長崎.
4. 小柳津研一, 西出宏之, 有機ラジカル型色素増感太陽電池の高機能化 (依頼講演), 日本化学会第94春季年会, 2014年3月28日, 名古屋.
5. 小柳津研一, 創電・エネルギー貯蔵分野における高分子未来技術 (招待講演), ゴム技術フォーラム, ゴム・エラストマーと資源・エネルギー, 第3回調査委員会, 2014年2月20日, 東京.
6. 小柳津研一, 西出宏之, ラジカルイオン電池の最新動向 (招待講演), 高分子学会第22回ポリマー材料フォーラム, 2013年11月28日, 東京.
7. 小柳津研一, 有機ラジカル型色素増感太陽電池-電荷輸送の基礎と応用 (招待講演), 光化学協会 370-01 光化学応用講座,

次世代光電変換技術への応用, 2013年10月1日, 東京.

8. 小柳津研一, 創電・エネルギー貯蔵分野における高分子未来材料 (招待講演), 第58回高分子夏季大学, 2013年7月18日, 広島.
9. 小柳津研一, ラジカルメディエータを用いた有機太陽電池 (招待講演), 光機能材料研究会第43回講演会, 2013年4月26日, 東京.

〔図書〕(計1件)

1. 西出宏之, 小柳津研一, 高分子ラジカル電池, スピン化学が拓く分子磁性の新展開, CSJ カレントレビュー, 化学同人, 2014, 第5章, pp. 79-85.

〔産業財産権〕

出願状況 (計1件)

名称: ベンゾジチオフェンキノンポリマー, 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, 向井拓史, 原美代子, 吉本卓司
 権利者: 早稲田大学, 日産化学工業(株)
 種類: 特許
 番号: 特開 2013-213201
 出願年月日: 2013年10月17日
 国内外の別: 国内

取得状況 (計0件)

〔その他〕

特になし

6. 研究組織

- (1) 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
- (2) 研究分担者
 なし
- (3) 連携研究者
 なし