

令和 4 年 6 月 16 日現在

機関番号：32689

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2021

課題番号：17H03072

研究課題名(和文) 高分子の双安定性に立脚したエネルギー変換物質の開拓

研究課題名(英文) Development of Energy Conversion Materials Based on Bistability of Polymers

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) 13,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、電気化学的な可逆性を示す電荷授受席を高密度に置換した非晶質ポリマーにおける電荷の輸送・貯蔵過程を基礎的に追究し、高分子のレドックス双安定性に関する一般性ある概念を導出することを目的として展開した。

具体的には、電荷授受席として適用できる化学構造を整理し、これを当重量小さく(モノマー単位で密度高く)有するポリマーを合成した。また、共役系を組み込んだ分子レベルの複合電極を用いると、電荷輸送効率が高まることを示した。これらを基盤に、電荷の高密度貯蔵や高速充電を可能とする電位駆動メディエータなど多様な実例を見出し、レドックス双安定性に特徴づけられた機能性高分子の一群として定着させた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、有機ポリマーによる電荷貯蔵を可能とする基本的な考え方であるレドックス双安定性の概念確立とその有用性の実証を通して、有機物に蓄電を担わせる方法を示した点に学術的意義がある。従来の無機材料における廃棄手順の難しさと資源の限界は明白であり、有機物の波及効果と意義は大きい。特に顕著な特性を示した実例として、一連のn型(すなわち電気的中性分子からポリアニオンを与える)ポリマーが挙げられる。その繰返し単位の分子量Mを低く抑え、電位を指標に起電力Uを高めることによってエネルギー密度(= nFU/ (M))を増加させると、ロッキングチェア型電荷補償により高電圧・高容量を担うことが明確になった。

研究成果の概要(英文)：The present study was performed with the aim of fundamental understanding of the charge transport and storage processes in amorphous polymers with densely substituted charge-transfer sites that exhibit electrochemical reversibility. The research also aimed at deriving a generalized concept of redox bistability of polymers.

Specifically, we have organized chemical structures applicable as charge transfer sites and synthesized polymers with small equivalent weights (i.e. high density in monomer units). We also showed that the charge transport efficiency is enhanced by using molecular-level composite electrodes incorporating π -conjugated systems. Based on these findings, we have developed various examples of redox-bistable polymers such as potential-driven mediators that enable high-density charge storage and fast charging, and established them as a group of functional polymers characterized by redox bistability.

研究分野：高分子化学

キーワード：電荷授受 電荷貯蔵 双安定性 レドックス 有機活物質

1. 研究開始当初の背景

本研究の開発当初において、有機高分子による蓄電を目指して主に研究されていた導電性高分子は、その特性がドーパ率の限界によって低くとどまっており、また、ジスルフィドを中心としたレドックス活性分子は反応速度律速により出力特性が低く、高速・大容量を両立できる新しい設計コンセプトが必要になっていた。リチウム金属酸化物等を代替しうる、安全で低環境負荷の有機活物質に対する期待は当時から高く、透明性や賦型性にフォーカスした高分子、フロー電池活物質、太陽電池メディエータなど有機高分子での新展開が始まっていたものの、それらの性質を総合的に説明できる基礎原理や分子設計指針は必ずしも明確になっていなかった。

これらの背景にあったポイントは、対 Li 基準の貴な電位で可逆的に電荷保持できる有機分子が少ないことである。これは中性からカチオンを与えるいわゆる「p 型レドックス席」に比べ、アニオンを与える負電荷蓄積に相当する「n 型席」の設計が難しいためである。当時検討されていた低分子キノン類の低いサイクル特性は、研究代表者らの高密度キノイド含有高分子ほか多様な高分子への拡張に繋がっており、レドックス活性を双安定物質としての高分子固体（ゲル）で容量高く発揮させる方法論の確立が期待されていた。特に、研究代表者は広く n 型レドックス活性分子を検討した結果、過酸化水素の製造触媒としても用いられる高いロバスト性を持ったアントラキノン (AQ) が有用であることを見だし、モノマー単位当たり密度高く導入した非晶質高分子を用いてレドックス勾配駆動の負電荷蓄積能が理論容量まで引き出せることを、本研究の基盤として明確にしていた。すなわち、AQ をモノマー単位当たり高密度で含有する非共役高分子は、定量的電子授受 (100%近いドーパ率)、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、充放電可能な双安定物質を与えることを本研究の手がかりとして得ていた。これが高速・繰返し充放電を担う有機負極だけでなく、Li イオン電池の正極としても適用可能であると着想し、本計画を立案した。

非晶質固体から電気を取り出す方法において、n 型レドックス席の設計に加え、界面が分子レベルで設計された導電助剤の介在こそ有効との知見も、有機高分子からエネルギー変換・貯蔵に相応した電流取出しを可能とする手掛りとして本研究に取り入れた。電子欠損複素環とポリエーテルを組み合わせ対 Li 極基準で 3V を超える高電圧を達成した成果を基盤の一つに据えて、交換反応に基づく輸送現象の解明や、交差反応を組合せた応答制御など、双安定性に立脚した物性開拓に踏み込むことを研究開始時に視野に入れて展開した。

2. 研究の目的

電荷授受席を高密度に凝縮させた非晶質高分子における電荷輸送・貯蔵過程を追究し、高分子の双安定性に関する一般的概念を導出することを本研究の目的とした。これを電荷の高密度貯蔵 (エネルギー蓄積)、電位駆動メディエータ (超高速蓄電)、ポテンシャル勾配による輸送制御 (信号増幅) など多様な実例に展開し、双安定性に特徴づけられた機能性高分子の一群を開拓することを目指した。特に、キノイド置換高分子を負極として空気二次電池を実証した成果を起点に、電子交換に立脚した蓄電現象に関わる基礎化学を追究した。

具体的には、Li イオン電池の有機正極として働く高分子を ①斬新な n 型レドックス席の創出と電荷貯蔵過程における ②電子・イオン輸送の解明により普遍化し、③複合電極の構造制御に立脚した高速輸送性を、ロッキングチェア型電荷補償性を持たせた ④多様な電荷蓄積形態の実証を経て ⑤超高密度有機活物質の創出へと繋げる道筋で、斬新なエネルギー変換物質として確立することを計画した。

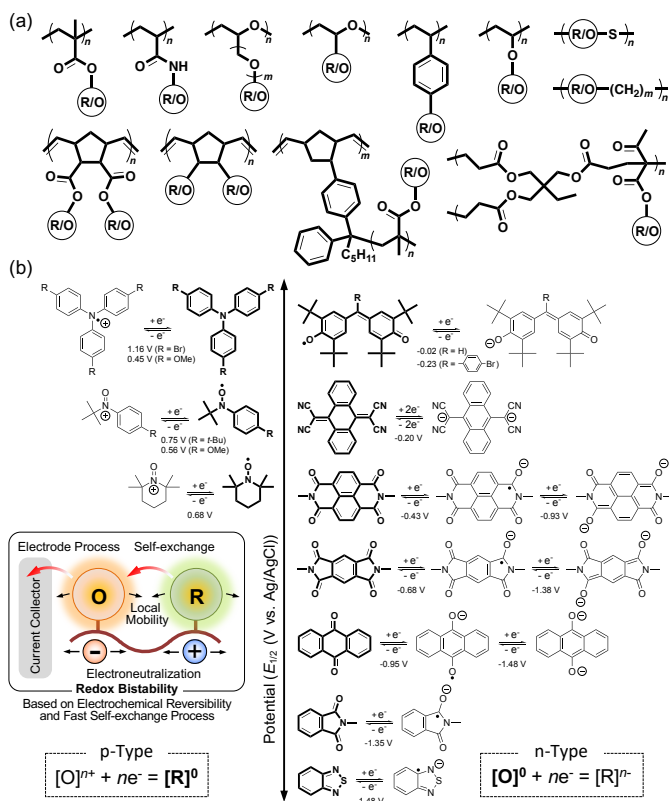


図 1. 本研究で開拓した電気化学的雙安定性を有するレドックス席を置換した高分子の例と、交換反応に基づく電荷の輸送・貯蔵(蓄電)機構。

3. 研究の方法

キノイド置換高分子からなる有機負極を用いて空気二次電池を動作実証した成果を手掛かりに、広く高分子の電気化学的安定性を追求し、有機 Li イオン電池における高密度電荷蓄積、メディエータとして用いた超高速蓄電、ポテンシャル勾配駆動の整流・信号増幅などエネルギー変換に関わる諸機能を実証することで、レドックス安定性の全容解明を目指した。特に、レドックス凝縮相を形成する高分子を Li イオン補償によるエネルギー貯蔵物質と捉え、電荷蓄積密度の制御に踏み込む基礎化学と、画期的な有機 Li イオン電池の創出が見込める方法論として、下記の計画に沿って推進することとした。(1) 対 Li 極基準で 3 V 以上の高電圧を担う授受席を集積させた双安定物質を創出する。(2) ロッキングチェア型電荷補償過程に基づく多様な電荷貯蔵形式を実デバイスで達成する。(3) 高速・高密度蓄電を可能とする有機 Li イオン電池を多様な有機正極で例示し、高密度エネルギー貯蔵を担う有機物質として実証する。

4. 研究成果

4-1. 高密度蓄電を担う斬新な双安定物質の創出

4-1-1. Li 負極に適合する電子授受席の設計

電子授受席として適用でき、Li/C などリチウム系負極・電解液条件に合致する骨格として、化学的ロバスト性の高い AQ およびその類似骨格 (図 1) に加え、キノン還元体のリチウム塩における酸素原子と Li イオン間の多点相互作用が高い電気化学的可逆性に繋がることを実証したフェナントレンキノン類 (PQ) について、Li イオン電池の電解液 (電解質 Li 塩を含む EC/DEC および GBL などエステル系溶媒の溶液) での電極反応速度を明らかにし、溶媒因子との相関を明確にした。n 型レドックス反応の電位と化学構造の相関 (図 1(b)) を明確にし、有機正極に適したレドックス席を絞り込んだ。充電状態 (還元体) の安定度は、想定された多点静電結合に基づくことを一般性ある知見として確立した。次いで、ピリジンなど電子欠損複素環が縮合した多環式キノン類に焦点を絞り、対 Li 負極で高電圧を発生可能な貴電位を有する n 型席を明確にした。これらを総合して、電子授受席として適用できる化学構造について、有効な候補物質を整理した。

4-1-2. レドックス高分子の合成と有機電気化学の解明

選定された電子授受席を当重量小さく (モノマー単位で密度高く) 有する高分子を合成した。電子的相互作用を遮断しうる非共役主鎖 (図 1(a)) を選択し、フェナントレンキノン置換体などを分子量高く合成、レドックス活性を高分子膜として容量高く引き出した。容量密度はサイクリックボルタモグラムの積分値より導出し、理論容量に近い実測値を示すことを明らかにした。これらをもとに、双安定性を発揮する膜厚と電解液等の限界条件を明確にした。電位に相応した電圧発生、電極反応速度を反映したレート特性を確かめ、試作セルで正極活物質としての安定性・耐久性も明らかにした。

4-2. 双安定性に関わる支配因子の解明

合成した高分子層の電子授受を解析し、高速電荷輸送可能な双安定物質を開拓した。電極上に形成された n 型高分子層の電子授受が、電子授受席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はパルス電解電流に Cottrell 式を適用して求め、Dahms-Ruff 式により自己電子交換の二次反応速度定数を算出した。AQ 類や PQ 類の速い外圏的電子移動が、高分子層中でも大きな速度定数を与えることを実証し、高速電荷輸送可能な双安定物質を創出した。また、実測容量がレドックス席数とほぼ直線関係にある条件を明らかにし、電気的安定性として理想的振舞いを示す範囲を定めた。

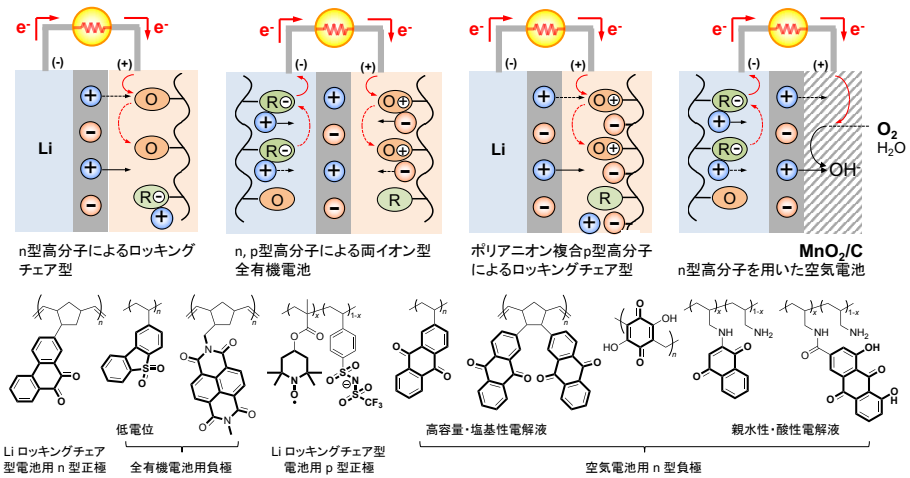


図 2. 有機二次電池の展開. p 型, n 型, バイポーラ型レドックス席における電荷補償イオンの多様性に基づき、全有機二次電池, ポールレス電池, 空気二次電池を動作実証。

4-3. 高出力を可能とする複合物質の創出

電荷の高度輸送性を旨して共役鎖を組込む方法論の追究から、斬新な電荷輸送・貯蔵高分子を創出した。電荷と補償イオンの拡散距離を制御するため、 π 共役系を組み込んだ分子レベルの

複合電極を用いて電荷輸送効率を高めた。これを拡張して、キノイドを電荷授受席とする双安定高分子と多様な π 共役高分子からなる複合電極を作製し、界面での電子移動過程を解明した。最も良好な結果が得られた一例として、キノイド置換高分子が電解質中で形成する膨潤ゲルにおいて、その場電解重合可能なモノマーを置換したプレポリマーを合成し共役鎖を形成させたところ、導電パス形成に伴う電荷授受席の反応性が著しく向上することを明らかにした。

4-4. ロッキングチェア型電荷補償に基づく多様な電荷貯蔵形式の実証

有機正極として設計された n 型双安定高分子を、Li⁺電荷補償に着目して Li イオン電池の正極に用い、Li 負極に適合した電解液条件で充放電に伴い Li⁺のみが極間移動するロッキングチェア型電池として試作・動作実証した (図 2)。充放電の物質収支に基づき電解液量をイオン伝導性の確保に必要な最小限まで削減できる利点を明確にし、高エネルギー密度を可能とする斬新な電荷貯蔵形式を例示した。

4-5. 高密度エネルギー貯蔵物質の創出

高い電荷貯蔵密度を与えた一連の n 型高分子を用いて、有機 Li イオン電池の電極構成による高密度エネルギー貯蔵を実現した。高分子の繰返し単位の分子量 M を低く抑え、電位を指標に起電力 U を高めることによって重量エネルギー密度 ($=nFU/\Sigma(M)$) を増加させた。次いで、ポリビニルフェナントレンキノンなどの高密度 n 型活物質を正極活物質とした有機 Li イオン電池の構成 (-)Li|LiTFSI, EC/DEC|PVPQ/C(+) で、蓄電に関わる反応種が Li イオンと有機高分子のみであることを明確にし ($\Sigma(M)=fw(\text{Li}+M)$)、導電助剤の含量を抑えた複合電極で高いエネルギー密度を引き出せることを明らかにした。これにより、ロッキングチェア型電荷補償による n 型電荷蓄積を担う特徴を有し、高電圧かつ高容量特性を備えた高分子の一群を創出した。

4-6. 双安定高分子を用いた超高速蓄電

高分子の電気化学的雙安定性は、これを電子移動メディエータとした既存の無機系活物質 (リチウム金属酸化物など) の高速蓄電を可能とすることを明らかにした。メディエータとして電位が適合した非晶質高分子を、無機活物質と導電助剤あるいは集電体の界面に密着性よく配置することにより、複合電極の抵抗低減とメディエーションに基づく加速効果を実証した (図 3)。チアントレン類が多くのリチウム金属酸化物より貴な電位で電気的雙安定性を示すことを明らかにし、これを手掛かりに多様な無機活物質と組み合わせて、その有用性を幅広く確立した。

高品質高分子を、無機活物質と導電助剤あるいは集電体の界面に密着性よく配置することにより、複合電極の抵抗低減とメディエーションに基づく加速効果を実証した (図 3)。チアントレン類が多くのリチウム金属酸化物より貴な電位で電気的雙安定性を示すことを明らかにし、これを手掛かりに多様な無機活物質と組み合わせて、その有用性を幅広く確立した。

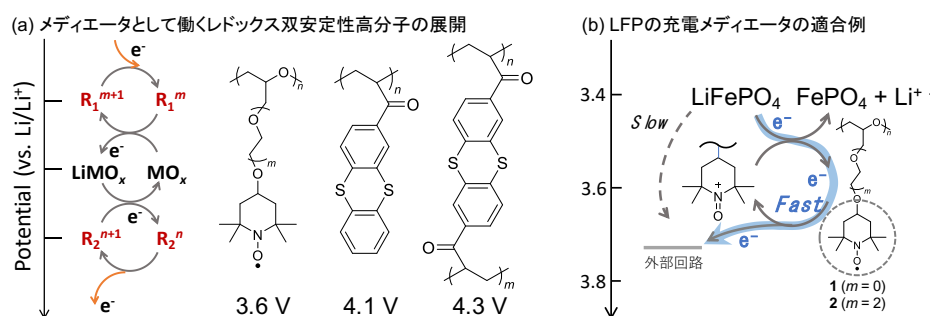


図 3. (a) レドックス双安定性高分子をメディエータとしたリチウムイオン電池正極の高速充電の設計法. (b) 高分子と LFP ハイブリッド電極の高レートにおける充放電 (高分子/LiFePO₄/SWNT = 20/70/10 (w/w/w) または LiFePO₄/SWNT = 9/1) の実証例.

トレン類が多くのリチウム金属酸化物より貴な電位で電気的雙安定性を示すことを明らかにし、これを手掛かりに多様な無機活物質と組み合わせて、その有用性を幅広く確立した。

以上を総合して、高出力を可能とする斬新な複合物質の創出に取り組んだ結果、電位やイオンの拡散性などを因子として電荷授受席と共役系の複合化の効果を明確にすることができた。これまでにない電荷貯蔵物質として、界面が分子レベルで構造制御された授受席/ π 共役鎖複合体を対象に、バルクでの (すなわち電極全体としての) 電荷輸送・貯蔵特性を初めて明らかにした。また、ロッキングチェア型電荷補償に基づく多様な電荷貯蔵形式を実証し、有機正極の充放電に伴い実際に Li イオンのみが極間移動するロッキングチェア型電池として動作することを確かめた。この蓄電形態は、Li 金属酸化物からなる Li イオン電池とまったく同一であり、充放電の物質収支に基づき電解液量をイオン伝導性の確保に必要な最小限まで削減できることを実験的に明らかにした。

これらの知見は、高分子の分子レベルでの電荷授受が実際にマクロな (電極レベルでの) 性能を支配していることを明確にするとともに、高効率蓄電の方法論として有効であることを示した。すなわち、有機活物質の設計は電荷授受席の高密度化と無定形固体としての凝縮相の実現によるだけでなく、さらに電荷授受と電子伝導の融合を見据えた展開が有用であることを示しており、この分野における今後の研究展開に有用な示唆を与えている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計41件（うち査読付論文 39件 / うち国際共著 9件 / うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Wang Yu, Hasegawa Yui, Serikawa Takuma, Oyaizu Kenichi, Nishide Hiroyuki	4. 巻 56
2. 論文標題 Ultrahigh oxygen-scavenging norbornene copolymers bearing imidazolyl iron complexes for fabricating active and sustainable packaging films	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 964 ~ 967
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9cc08788e	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Wang Yu, Nakamura Ryota, Suga Takeo, Li Shengtao, Ohki Yoshimichi, Nishide Hiroyuki, Oyaizu Kenichi	4. 巻 2
2. 論文標題 Facile Synthesis of Isotactic Polyacrylonitrile via Template Polymerization in Interlayer Space for Dielectric Energy Storage	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Polymer Materials	6. 最初と最後の頁 775 ~ 781
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsapm.9b01074	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Hatakeyama-Sato Kan, Tezuka Toshiki, Umeki Momoka, Oyaizu Kenichi	4. 巻 142
2. 論文標題 AI-Assisted Exploration of Superionic Glass-Type Li ⁺ Conductors with Aromatic Structures	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 3301 ~ 3305
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.9b11442	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Oka Kouki, Furukawa Shuhei, Murao Saki, Oka Tatsuya, Nishide Hiroyuki, Oyaizu Kenichi	4. 巻 56
2. 論文標題 Poly(dihydroxybenzoquinone): its high-density and robust charge storage capability in rechargeable acidic polymer-air batteries	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 4055 ~ 4058
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CC00660B	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hatakeyama Sato Kan, Tezuka Toshiki, Ichinoi Rieka, Matsumono Satoshi, Sadakuni Karin, Oyaizu Kenichi	4. 巻 13
2. 論文標題 Metal Free, Solid State, Paperlike Rechargeable Batteries Consisting of Redox Active Polyethers	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ChemSusChem	6. 最初と最後の頁 2443 ~ 2448
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cssc.201903175	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hatakeyama-Sato Kan, Akahane Tomoki, Go Choitsu, Kaseyama Takahiro, Yoshimoto Takuji, Oyaizu Kenichi	4. 巻 5
2. 論文標題 Ultrafast Charge/Discharge by a 99.9% Conventional Lithium Iron Phosphate Electrode Containing 0.1% Redox-Active Fluorinated Polymer	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Energy Letters	6. 最初と最後の頁 1712 ~ 1717
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acseenergylett.0c00622	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Oka Kouki, Strietzel Christian, Emanuelsson Rikard, Nishide Hiroyuki, Oyaizu Kenichi, Str?mme Maria, Sjdin Martin	4. 巻 13
2. 論文標題 Conducting Redox Polymer as a Robust Organic Electrode Active Material in Acidic Aqueous Electrolyte towards Polymer?Air Secondary Batteries	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ChemSusChem	6. 最初と最後の頁 2280 ~ 2285
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cssc.202000627	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Suwa Koki, Suga Takeo, Oyaizu Kenichi, Segawa Hiroshi, Nishide Hiroyuki	4. 巻 10
2. 論文標題 Phenolic antioxidant-incorporated durable perovskite layers and their application for a solar cell	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 MRS Communications	6. 最初と最後の頁 312 ~ 316
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1557/mrc.2020.25	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Oka Kouki, Kaiwa Yusuke, Furukawa Shuhei, Nishide Hiroyuki, Oyaizu Kenichi	4. 巻 2
2. 論文標題 Reversible Hydrogen Fixation and Release under Mild Conditions by Poly(vinylquinoxaline)	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Polymer Materials	6. 最初と最後の頁 2756 ~ 2760
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsapm.0c00338	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Wang Yu, Oyaizu Kenichi, Nishide Hiroyuki	4. 巻 92
2. 論文標題 Allylic hydrocarbon polymers complexed with Fe(II)(salen) as a ultrahigh oxygen-scavenging and active packaging film	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Pure and Applied Chemistry	6. 最初と最後の頁 871 ~ 882
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1515/pac-2020-0102	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hatakeyama-Sato Kan, Umeki Momoka, Tezuka Toshiki, Oyaizu Kenichi	4. 巻 2
2. 論文標題 Charge-Transfer Complexes for Solid-State Li+ Conduction	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Electronic Materials	6. 最初と最後の頁 2211 ~ 2217
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.0c00393	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hatakeyama-Sato Kan, Oyaizu Kenichi	4. 巻 1
2. 論文標題 Integrating multiple materials science projects in a single neural network	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Communications Materials	6. 最初と最後の頁 49
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s43246-020-00052-8	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Oka Kouki, L?fgren Rebecka, Emanuelsson Rikard, Nishide Hiroyuki, Oyaizu Kenichi, Str?mme Maria, Sj?din Martin	4. 巻 7
2. 論文標題 Conducting Redox Polymer as Organic Anode Material for Polymer Manganese Secondary Batteries	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ChemElectroChem	6. 最初と最後の頁 3336 ~ 3340
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/celec.202000711	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Oka Kouki, Kaiwa Yusuke, Kataoka Miho, Fujita Ken ichi, Oyaizu Kenichi	4. 巻 2020
2. 論文標題 A Polymer Sheet Based Hydrogen Carrier	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 European Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 5876 ~ 5879
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejoc.202001004	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Watanabe Seigo, Oyaizu Kenichi	4. 巻 93
2. 論文標題 Methoxy-Substituted Phenylsulfide Polymer with Excellent Dispersivity of TiO2 Nanoparticles for Optical Application	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 1287 ~ 1292
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20200170	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Miyake Junpei, Ogawa Yasunari, Tanaka Toshiki, Ahn Jinju, Oka Kouki, Oyaizu Kenichi, Miyatake Kenji	4. 巻 3
2. 論文標題 Rechargeable proton exchange membrane fuel cell containing an intrinsic hydrogen storage polymer	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Communications Chemistry	6. 最初と最後の頁 138
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s42004-020-00384-z	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Wylie Luke, Blesch Thomas, Freeman Rebecca, Hatakeyama-Sato Kan, Oyaizu Kenichi, Yoshizawa-Fujita Masahiro, Izgorodina Ekaterina I.	4. 巻 8
2. 論文標題 Reversible Reduction of the TEMPO Radical: One Step Closer to an All-Organic Redox Flow Battery	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Sustainable Chemistry & Engineering	6. 最初と最後の頁 17988 ~ 17996
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acssuschemeng.0c05687	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Oka Kouki, Muraio Saki, Kobayashi Kazuki, Nishide Hiroyuki, Oyaizu Kenichi	4. 巻 3
2. 論文標題 Charge- and Proton-Storage Capability of Naphthoquinone-Substituted Poly(allylamine) as Electrode-Active Material for Polymer?Air Secondary Batteries	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6. 最初と最後の頁 12019 ~ 12024
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.0c02178	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 小柳津研一	4. 巻 69
2. 論文標題 有機ポリマー電池の研究動向	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 高分子	6. 最初と最後の頁 104 ~ 106
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 畠山 歙, 小柳津研一	4. 巻 40
2. 論文標題 AIを活用した新規イオン伝導性高分子の探索と開発	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 機能材料	6. 最初と最後の頁 33 ~ 45
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hatakeyama-Sato Kan, Tezuka Toshiki, Nishikitani Yoshinori, Nishide Hiroyuki, Oyaizu Kenichi	4. 巻 48
2. 論文標題 Synthesis of Lithium-ion Conducting Polymers Designed by Machine Learning-based Prediction and Screening	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 130 ~ 132
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.180847	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Hatakeyama-Sato Kan, Nagano Takashi, Noguchi Shiori, Sugai Yota, Du Jie, Nishide Hiroyuki, Oyaizu Kenichi	4. 巻 1
2. 論文標題 Hydrophilic Organic Redox-Active Polymer Nanoparticles for Higher Energy Density Flow Batteries	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Applied Polymer Materials	6. 最初と最後の頁 188 ~ 196
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acspap.8b00074	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hatakeyama Sato Kan, Wakamatsu Hisato, Yamagishi Kento, Fujie Toshinori, Takeoka Shinji, Oyaizu Kenichi, Nishide Hiroyuki	4. 巻 15
2. 論文標題 Ultrathin and Stretchable Rechargeable Devices with Organic Polymer Nanosheets Conformable to Skin Surface	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Small	6. 最初と最後の頁 1805296 ~ 1805296
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/smll.201805296	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Wylie Luke, Oyaizu Kenichi, Karton Amir, Yoshizawa-Fujita Masahiro, Izgorodina Ekaterina I.	4. 巻 7
2. 論文標題 Toward Improved Performance of All-Organic Nitroxide Radical Batteries with Ionic Liquids: A Theoretical Perspective	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Sustainable Chemistry & Engineering	6. 最初と最後の頁 5367 ~ 5375
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acssuschemeng.8b06393	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Perticarari Sofia, Grange Elodie, Doizy Tom, Pellegrin Yann, Quarez Eric, Oyaizu Kenichi, Fernandez-Ropero Antonio Jesus, Guyomard Dominique, Poizot Philippe, Odobel Fabrice, Gaubicher Jo?l	4. 巻 31
2. 論文標題 Full Organic Aqueous Battery Based on TEMPO Small Molecule with Millimeter-Thick Electrodes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 1869 ~ 1880
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemmater.8b03282	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Okada Wataru, Suga Takeo, Oyaizu Kenichi, Segawa Hiroshi, Nishide Hiroyuki	4. 巻 2
2. 論文標題 Perovskite/TiO2 Interface Passivation Using Poly(vinylcarbazole) and Fullerene for the Photovoltaic Conversion Efficiency of 21%	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6. 最初と最後の頁 2848 ~ 2853
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.9b00162	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hatakeyama-Sato Kan, Ichinoi Rieka, Sasada Yoshito, Sasaki Yusuke, Oyaizu Kenichi, Nishide Hiroyuki	4. 巻 48
2. 論文標題 n-Type Redox-active Benzoylpyridinium-substituted Supramolecular Gel for an Organogel-based Rechargeable Device	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 555 ~ 557
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.190085	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kato Ryo, Oka Kouki, Yoshimasa Keisuke, Nakajima Masataka, Nishide Hiroyuki, Oyaizu Kenichi	4. 巻 40
2. 論文標題 Reversible Hydrogen Releasing and Fixing with Poly(Vinylfluorene) through a Mild Ir Catalyzed Dehydrogenation and Electrochemical Hydrogenation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Macromolecular Rapid Communications	6. 最初と最後の頁 1900139 ~ 1900139
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/marc.201900139	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Oka Kouki, Strietzel Christian, Emanuelsson Rikard, Nishide Hiroyuki, Oyaizu Kenichi, Str?mme Maria, Sjdin Martin	4. 巻 105
2. 論文標題 Characterization of PEDOT-Quinone conducting redox polymers in water-in-salt electrolytes for safe and high-energy Li-ion batteries	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Electrochemistry Communications	6. 最初と最後の頁 106489 ~ 106489
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.elecom.2019.106489	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Wang Yu, Shoda Motoharu, Hisama Ayako, Oyaizu Kenichi, Nishide Hiroyuki	4. 巻 220
2. 論文標題 Oxygen Scavenging and Oxygen Barrier Poly(1,2 butadiene) Films Containing an Iron Complex Catalyst	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Macromolecular Chemistry and Physics	6. 最初と最後の頁 1900294 ~ 1900294
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/macp.201900294	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hatakeyama-Sato Kan, Masui Tomomi, Serikawa Takuma, Sasaki Yusuke, Choi Wonsung, Doo Seok-Gwang, Nishide Hiroyuki, Oyaizu Kenichi	4. 巻 2
2. 論文標題 Nonconjugated Redox-Active Polymer Mediators for Rapid Electrocatalytic Charging of Lithium Metal Oxides	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6. 最初と最後の頁 6375 ~ 6382
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.9b01007	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Suwa Koki, Oyaizu Kenichi, Segawa Hiroshi, Nishide Hiroyuki	4. 巻 12
2. 論文標題 Anti Oxidizing Radical Polymer Incorporated Perovskite Layers and their Photovoltaic Characteristics in Solar Cells	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ChemSusChem	6. 最初と最後の頁 5207 ~ 5212
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cssc.201901601	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Oka Kouki, Kato Ryo, Oyaizu Kenichi, Nishide Hiroyuki	4. 巻 28
2. 論文標題 Poly(vinylidenedithiophenesulfone): Its Redox Capability at Very Negative Potential Toward an All Organic Rechargeable Device with High Energy Density	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Advanced Functional Materials	6. 最初と最後の頁 1805858 ~ 1805858
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adfm.201805858	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Suwa Koki, Tanaka Suguru, Oyaizu Kenichi, Nishide Hiroyuki	4. 巻 67
2. 論文標題 Arylamine polymers prepared via facile paraldehyde addition condensation: an effective hole-transporting material for perovskite solar cells	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Polymer International	6. 最初と最後の頁 670 ~ 674
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/pi.5545	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hatakeyama-Sato Kan, Wakamatsu Hisato, Katagiri Ryu, Oyaizu Kenichi, Nishide Hiroyuki	4. 巻 30
2. 論文標題 An Ultrahigh Output Rechargeable Electrode of a Hydrophilic Radical Polymer/Nanocarbon Hybrid with an Exceptionally Large Current Density beyond 1 A cm ²	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Advanced Materials	6. 最初と最後の頁 1800900 ~ 1800900
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adma.201800900	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nishikitani Yoshinori, Cho Tetsuyuki, Uchida Soichi, Nishimura Suzushi, Oyaizu Kenichi, Nishide Hiroyuki	4. 巻 83
2. 論文標題 Polymer-Based White-Light-Emitting Electrochemical Cells with Very High Color-Rendering Index Based on Blue-Green Fluorescent Polyfluorenes and Red-Phosphorescent Iridium Complexes	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ChemPlusChem	6. 最初と最後の頁 463 ~ 469
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cplu.201800198	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 T. Kawai, S. Nakao, H. Nishide, K. Oyaizu	4. 巻 91
2. 論文標題 Poly(diphenanthrenequinone-substituted norbornene) for Long Life and Efficient Lithium Battery Cathodes	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Bull. Chem. Soc. Jpn.	6. 最初と最後の頁 721-727
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20170420	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 K. Sato, R. Ichinoi, R. Mizukami, T. Serikawa, Y. Sasaki, J. Lutkenhaus, H. Nishide, K. Oyaizu	4. 巻 140
2. 論文標題 Diffusion-cooperative Model for Charge Transport by Redox-active Nonconjugated Polymers	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 J. Am. Chem. Soc.	6. 最初と最後の頁 1049-1056
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.7b11272	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 H. Maruo, S. Tanaka, M. Takamura, K. Oyaizu, H. Segawa, H. Nishide	4. 巻 8
2. 論文標題 Oxoammonium Cation of TEMPO: A Very Efficient Dopant for Hole-transporting Triaryl Amines in a Perovskite Solar Cell	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 MRS Commun.	6. 最初と最後の頁 122-126
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1557/mrc.2017.135	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 K. Sato, T. Mizuma, H. Nishide, K. Oyaizu	4. 巻 139
2. 論文標題 Command Surface of Self-organizing Structures by Radical Polymers with Cooperative Redox Reactivity	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 J. Am. Chem. Soc.	6. 最初と最後の頁 13600-13603
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.7b06879	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 K. Sato, T. Yamasaki, H. Nishide, K. Oyaizu	4. 巻 49
2. 論文標題 Grafted Radical Polymer Brush for Surface-driven Switching of Chiral Nematic Liquid Crystals	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Polym. J.	6. 最初と最後の頁 691-693
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/pj.2017.43	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計20件 (うち招待講演 18件 / うち国際学会 5件)

1. 発表者名 小柳津研一
2. 発表標題 蓄エネ機能高分子の設計: 有機電池と水素キャリア高分子
3. 学会等名 2020年度水素・燃料電池材料研究会講座 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小柳津研一
2. 発表標題 機械学習による全固体リチウムイオン電池用電解質の設計
3. 学会等名 第10回CSJ化学フェスタ (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小柳津研一
2. 発表標題 水素を貯める高分子
3. 学会等名 第69回高分子討論会 (特定テーマ依頼発表)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小柳津研一
2. 発表標題 蓄エネ機能高分子の設計: 有機電池・水素キャリアの最新動向
3. 学会等名 プリンテッドデバイス技術研究会第25回技術交流会(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小柳津研一
2. 発表標題 有機電極活物質を用いた二次電池・レドックスフロー電池
3. 学会等名 電気化学会第396回電池技術委員会講演会(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小柳津研一
2. 発表標題 機能高分子設計のための機械学習とその実践(イオン伝導性などを例として)
3. 学会等名 NEC生産財Value Chainセミナー,「研究開発領域のデジタル化とMIの取組について」(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小柳津研一
2. 発表標題 イオン伝導性高分子設計のための機械学習とその実践
3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ,「量研特別企画: データ科学・インフォマティクスは高分子機能性材料研究に利用できるか?」(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小柳津研一
2. 発表標題 有機系蓄電池の電荷貯蔵機構と将来性
3. 学会等名 応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小柳津研一, 畠山歓
2. 発表標題 蓄工ネ機能高分子の設計と有機電池の新展開（特定テーマ依頼発表）
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Oyaizu
2. 発表標題 Redox-active Polyelectrolytes for Organic Fast-charging Batteries
3. 学会等名 16th International Symposium on Polymer Electrolytes (ISPE-16) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 K. Oyaizu
2. 発表標題 Polymers for Efficient Charge and Hydrogen Storage
3. 学会等名 Organic Battery Days (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小柳津研一
2. 発表標題 分子構造の解析
3. 学会等名 高分子学会関東支部『高分子のための機器分析セミナー』（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 K. Oyaizu
2. 発表標題 Polymers for Organic Rechargeable Batteries
3. 学会等名 1st G' L' owing Polymer Symposium in KANTO (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小柳津研一
2. 発表標題 レドックス活性高分子を用いた有機二次電池
3. 学会等名 日本学術振興会情報科学用有機材料第142委員会『インテリジェント有機材料部会第140回研究会，有機2次電池開発のいま』（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小柳津研一
2. 発表標題 蓄電機能高分子の分子設計と電極活物質への応用
3. 学会等名 高分子学会関東支部第94回千葉地域活動高分子研究交流講演会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 K. Oyaizu
2. 発表標題 Polymers for High-density and Fast Charging Batteries
3. 学会等名 Organic Battery Days (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 K. Oyaizu
2. 発表標題 Polymers for Redox Flow Batteries and Mediated Charging
3. 学会等名 IUPAC 17th International Symposium on Macromolecular Complexes (MMC-17) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 小柳津研一
2. 発表標題 機能性高分子の新展開と未来社会への貢献
3. 学会等名 日本化学会関東支部第28回茨城地区研究交流会 (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 小柳津研一
2. 発表標題 有機二次電池: 高速・大容量蓄電を担う有機系活物質の設計
3. 学会等名 電気化学会第85回大会, シンポジウムS4: 『有機電気化学の進化と多様性』 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小柳津研一
2. 発表標題 高密度レドックス高分子を用いた高速・大容量蓄電
3. 学会等名 日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会（招待講演）
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計4件

1. 著者名 小柳津研一	4. 発行年 2020年
2. 出版社 東京化学同人	5. 総ページ数 1
3. 書名 “ラジカル電池”，『基礎高分子科学』第2版，高分子学会編（分担執筆）	

1. 著者名 小柳津研一	4. 発行年 2020年
2. 出版社 三共出版	5. 総ページ数 20
3. 書名 “エネルギー変換材料”，錯体化学会フロンティア選書『フロンティア機能高分子金属錯体』，山元公寿，西原寛編（分担執筆）	

1. 著者名 K. Oyaizu, H. Nishide	4. 発行年 2019年
2. 出版社 CRC Press/Taylor & Francis	5. 総ページ数 13
3. 書名 “Redox-active Polymers as an Organic Energy Storage Material”，in Handbook of Conducting Polymers	

1. 著者名 小柳津研一	4. 発行年 2017年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 11
3. 書名 レドックスフロー電池の開発動向, 野崎健, 佐藤縁監修	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------