

平成 22 年 4 月 11 日現在

研究種目：基盤研究（S）

研究期間：2007～2011

課題番号：19105003

研究課題名（和文） ラジカルポリマーの SOMO 設計と全有機二次電池の創製

研究課題名（英文） SOMO Design of Radical Polymers for Development of Fully Organic Rechargeable Batteries

研究代表者

西出 宏之（NISHIDE HIROYUKI）

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：90120930

研究代表者の専門分野：高分子化学

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・高分子物性

1. 研究計画の概要

有機ラジカルポリマーを電極活物質として、「有機ラジカル電池」のプロトタイプを試作、軽量かつ成型性に優れる有機材料の特徴に基づく高いエネルギー密度と、ラジカル種の高速度電子移動に由来するパワー密度をあわせもつ、類例のない電池特性を予備的に実現している。本研究は、有機ラジカル種の電子移動とそれとともなうイオン輸送特性の解明に基づく革新的有機電極材料の創出と、SOMO（半占有分子軌道）経由の有機電子移動に関する基礎化学開拓を目的とする。有機ラジカル種の基礎化学に立脚した合理的分子設計により、エネルギー密度と出力パワーを向上させ、安全・環境適合の次世代二次電池として提示する。

2. 研究の進捗状況

(1) 安定ラジカル種の有機電極反応 閉殻構造を有する有機分子の電極反応は、一電子酸化還元により不安定な開殻電子配置（ラジカル）を経由するため、不可逆な応答が観測される。化学的に安定なラジカル種を対象とすれば、SOMO 経由で可逆的電極反応が幅広く観測されるとの着想を、ニトロキシド、ニトロニルニトロキシド、ガルビノキシル、フェノキシルなど安定ラジカル種を用いた具体例の拡張により普遍的知見として導出した。

(2) ラジカルポリマーの主鎖骨格 安定ラジカル種を置換したメタクリレート、アクリルアミド、スチレン、エポキシド、ノルボルネンなどをラジカルの失活なく重合させるため、開始剤との組み合わせを明らかにし、不對電子を高い密度で含むモノマーの重合化

学を開拓した。例えば、オキシラニル基が直結した 5 員環ニトロキシドは $\text{ZnEt}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系開始剤により副反応なく配位アニオン重合して高分子量体を与え、酸化還元容量の最高値更新となる高容量ポリマーを与えた。

ラジカルポリマーを集電体に被覆固定した高分子層が可逆的応答を示し、 10^4 回以上の繰返し酸化還元を行っても容量低下がないこと、電荷補償イオンの物質移動が電気容量に相応した量で履歴なく観測されることを実証し、高密度レドックスポリマーの理想形に近い振舞いを明らかにした。

(3) SOMO レベルと軌道分布のマッピング 酸化還元電位とレドックス容量から、p 型（中性カチオンの酸化還元）および n 型（中性アニオン）ラジカル双方の分布を把握するとともに、p 型の電位が 0.8 V 付近に密集していること、n 型として動作するラジカル種の種類が比較的少ないことなど、全有機二次電池を構成する上での知見を集積した。

(4) 非共役系での湿式導電現象 ラジカルレドックス席を高密度で含有するポリマーが、優れた電荷輸送特性を有することを見出した。例えば、有機安定ラジカルである TEMPO を置換したポリノルボルネン は、TEMPO 部位がそれ自身の溶解度を超えて濃縮されたゲルを形成し、可逆的・高密度な電荷貯蔵に付随して高速・長距離電荷輸送が可能であった。電極反応の速度定数が極めて大きいため、外圍機構による自己電子交換速度定数も大きく、濃度勾配を駆動力とする電荷輸送が高速かつ長距離に亘って連続生起することを実証した。このような分子設計により、化学反

応の繰返しによる電荷輸送をマクロな導電現象として引き出せることを確立した。

(5) ラジカル電池の高性能化 試作コイン型電池で、仕込みラジカル量に合致した充放電容量が観測され、ラジカル関与の電極反応の定量性を実デバイスでも発揮できた。電極反応が極めて速いこと、非晶質ラジカルポリマーの膨潤性に基いて電荷補償イオンの物質移動が容易で電荷拡散が効率高く行われることにより、電流密度 100 C でも放電容量は 1 C 時の 90%以上、全容量を数秒で放電しても容量・電位がほぼ維持されるなど、画期的な充放電特性を実証した。

(6) 多様な電荷貯蔵形式の実証 n 型ポリマーを Li 負極と組合せた場合、充放電時に電解質のアニオン移動を伴わず Li⁺イオンのみが極間を移動する、いわゆるロッキングチェア型電池として動作し、電解質削減と電池全体でのエネルギー密度向上の方策を明確にした。p、n 型ポリマーを組み合わせた全有機二次電池では、両者の酸化還元電位差に対応する電圧で数百サイクル以上にわたり容量低下なく発電することを実証した。特筆すべき知見として、僅か 0.5 秒 (720 C) でも全電池容量を取りきることが可能で、例えばガルビノキシル (薄黄) の充電時の着色 (紺青) を残容量のインジケータとして利用できるなど、薄型、(半)透明、フレキシブルな全有機二次電池ならではの新しい可能性が見出された。

3. 現在までの達成度

当初の計画以上に進展している。

(理由)

SOMO関与の有機電極反応に関する集積知見に基づいて、ラジカル電池の性能面では当初目標を前倒して達成した。具体的には 出力密度 5 kW/L を達成、高出力パルス放電の安定性を向上 (100 mA で 1 万回以上のパルス繰返し充放電可能)、厚さ 1 mm 以下のコイン型薄型フレキシブル二次電池を試作、1 A の大電流放電や 2 W の高出力特性が可能となった。さらに下記の通り当初の予想を超えた画期的進展が可能となっている。

a. ポリマーの量産体制確立 50 L 製造プラント設計に反応条件の検討など基礎的立場から参画、稼働開始を経て市場供給できるようになった。

b. 国際協働の誘引と触発 ラジカルポリマーの基礎化学確立を契機として海外含め共同研究の提案を多く受け、新展開が始まっている。例えば、T. E. Long (米 Virginia 工大): 精密重合によるプロッ

クコポリマーの合成、R. H. Advincula (米 Houston 大): ナノパターン形成、J.S. Lee (韓国 GIST): リビング重合による高分子量化、M.W. Hearn (豪 Monash 大): 触媒作用、A. Lachowicz (DIC(株)ベルリン研究所): ラジカルコーティング剤、米 SUTI: 有機ラジカルメモリなど。

c. 新しい実用化の切り口の開拓 電荷輸送に関する普遍的概念は、当初予想もしなかった新型湿式太陽電池などエネルギー変換材料にも波及している。

4. 今後の研究の推進方策

計画書記載のポリマーを継続検討すると共に、得られた成果の普遍性を定着させる。新しい n 型ラジカル種、セルフドープ型ポリマーについても検討し、有機ラジカル電池の化学として確立する。

5. 代表的な研究成果

[雑誌論文] (計 20 件、全て査読有り)

- 1) T. Ibe, R. B. Frings, A. Lachowicz, S. Kyo, H. Nishide, "Nitroxide Polymer Networks Formed by Michael Addition: on Site-cured Electrode-active Organic Coating", *Chem. Commun.*, in press (2010).
- 2) K. Oyaizu, H. Nishide, "Radical Polymers for Organic Electronic Devices: A Radical Departure from Conjugated Polymers?", *Adv. Mater.*, **21**, 2339-2344 (2009).
- 3) T. Suga, H. Ohshiro, S. Sugita, K. Oyaizu, H. Nishide, "Emerging N-type Redox-active Radical Polymer for a Totally Organic Polymer-based Rechargeable Battery", *Adv. Mater.*, **21**, 1627-1630 (2009).
- 4) K. Koshika, N. Sano, K. Oyaizu, H. Nishide, "An Ultrafast Chargeable Polymer Electrode Based on the Combination of Nitroxide Radical and Aqueous Electrolyte", *Chem. Commun.*, **7**, 836-838 (2009).
- 5) H. Nishide, K. Oyaizu, "Toward Flexible Batteries", *Science*, **319**, 737-738 (2008).
- 6) K. Oyaizu, Y. Ando, H. Konishi, H. Nishide, "Nernstian Adsorbate-like Bulk Layer of Organic Radical Polymers for High-density Charge Storage Purposes", *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 14459-14461 (2008).
- 7) K. Oyaizu, T. Suga, K. Yoshimura, H. Nishide, "Synthesis and Characterization of Radical-bearing Polyethers as an Electrode-active Material for Organic Secondary Batteries", *Macromolecules*, **41**, 6646-6652 (2008).
- 8) Y. Yonekuta, K. Susuki, K. Oyaizu, K. Honda, H. Nishide, "Battery-inspired, Nonvolatile, and Rewritable Memory Architecture: a Radical Polymer-based Organic Device", *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 14128-14129 (2007).

[学会発表] (計 133 件) 詳細略

[図書] (計 2 件) 詳細略

[産業財産権]

出願状況 (計 13 件) 詳細略

国際出願 3 件 (出願中) 国内 10 件公開

[その他] 読売新聞 (2008.8.17) など。