

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 16 日現在

機関番号：32689

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25620179

研究課題名(和文)ラジカルポリマーノ共役系のその場構築と高速電荷貯蔵

研究課題名(英文)In-situ Formation of Radical/p-Conjugated Polymer Blends for Rapid Charge-Storage

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：安定有機ラジカルのSOMO(Singly Occupied Molecular Orbital)上の電子交換反応に基づく局在型電荷授受と、共役(HOMO-LUMO)のドーピングに基づく非局在型電荷伝播を組み込んだ有機蓄電材料の創出を目的とした。気相(酸化)重合に着目し、予めラジカル(反応活性種)を酸化剤で不活化することで重合阻害なく導電性高分子(例えばPEDOT)をその場(in-situ)形成、得られたラジカルポリマーノ共役系機能材料を電極としたウェアラブルな全有機二次電池へと展開した。また気相重合を拡張し有機半導体のその場形成法としても提示した。

研究成果の概要(英文)： We proposed the combination of "charge-storage" based on redox reaction of durable organic radicals (SOMO) and "charge-conduction" through π -conjugation (HOMO-LUMO) to yield new energy-storage materials. Especially, we focused on vapor-phase oxidative polymerization (VPP) as a facile method for in-situ preparation of π -conjugated polymers. Prior to VPP process, chemical oxidants such as Fe(OTs)₃ were mixed with nitroxide radical polymers to convert the corresponding oxoammonium salts, to suppress the radical inhibition of oxidative polymerization of EDOT. The obtained p- and n-type radical polymers/PEDOT blend was utilized as cathode- and anode-active materials, respectively, leading to the metal-free, wearable rechargeable battery. In-situ VPP method using oxidant vapors such as iodine also produced organic donor layer toward organic solar cells.

研究分野：高分子化学

キーワード：気相重合 導電性高分子 ラジカル 二次電池 電極活物質 電荷貯蔵 電荷輸送 複合材料

1. 研究開始当初の背景

安定有機ラジカル(例えばニトロキシド)の安定かつ迅速な電荷授受能に着目、密度高く側鎖に置換した「ラジカルポリマー」群を高出力の全有機二次電池の電極活物質として世界に先駆け展開してきた(*Science*, **2008**, 319, 737; *Adv. Mater.*, **2009**, 21, 1627; *Adv. Mater.*, **2011**, 23, 751)。それを契機に、安定ラジカルの機能展開は、レドックス活性光学ポリマー(米 Reynolds)、超分子錯体(独 Schubert)、湿式太陽電池の電荷輸送物質(瑞 Grätzel、豪 Spiccia)、2次元双安定物質(米 Advincula)、芳香族縮環系の新物質探索(阪大・森田)など、有機エレクトロニクス分野における新たな可能性を拓いていた。一方、導電性高分子の領域では、豪 Monash 大学 Winther-Jensen 准教授(B. Winther-Jensen, *Science*, **2008**, 321, 671)が「気相重合ポリチオフェン(PEDOT)」において従来値を大きく上回る高い導電性(1000 S/cm)を報告していた。そこで、ラジカルポリマーの非導電性を補う導電性カーボンの代替し、複合体を新たな蓄電物質として創出すべく Winther-Jensen らとの共同を開始した。

2. 研究の目的

安定有機ラジカルの SOMO(Singly Occupied Molecular Orbital)上の電子交換反応に基づく局在型電荷授受と、共役(HOMO-LUMO)のドーブに基づく非局在型電荷伝播を組み込んだ有機蓄電材料の創出を目的とした。気相(酸化)重合法を鍵として、ラジカル(反応活性種)存在下で進行する高分子合成法を開拓し、導電性高分子をその場(in-situ)形成、得られたラジカルポリマー/共役系機能材料をウェアラブルな全有機二次電池へと展開することを目指した。また気相重合を拡張し有機半導体のその場形成法として提示した。

3. 研究の方法

共役モノマーの(化学・電解)酸化重合では、安定有機ラジカル共存下で重合阻害が懸念されるため、反応条件を最適化し、気固界面で反応が進行する「気相酸化重合」を鍵反応として p, n 型ラジカル高分子層の中へ導電性高分子(例えば PEDOT)をその場(in-situ)形成する手法を確立する。組成、ドーブ率、電気伝導度などを評価するとともに、p, n 型ラジカルの酸化還元電位(エネルギー準位)と導電性高分子の電位窓(HOMO-LUMO)を対応させ、高速電荷伝播を可能とする蓄電物質を創出する。

また、不織布など非導電性基材の上に p, n 型ラジカルポリマー/PEDOT 複合層を気相重合により形成、それぞれを正・負極活物質としたフレキシブルな全有機二次電池を作製、電池特性を評価する。

一方、メタルフリーな酸化剤、例えば揮発性で気相からも供給可能な NOPF₆、ヨウ素に

変更し、予めモノマーを塗布することで、適用できる共役モノマー構造範囲の大幅な拡張を試みる。「気相」脱ドーブを組み合わせることで共役高分子半導体の新たな構築法として確立する。光電変換特性についてもあわせて評価する。

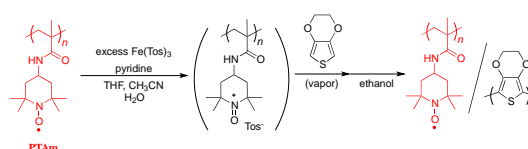
4. 研究成果

(1) 気相重合を用いた 共役高分子・ラジカルポリマー複合層の形成

気相重合は、予め化学酸化剤(例えば p-トルエンスルホン酸鉄(III)(Fe(OTs)₃)を所定量塗布した基板をモノマー(EDOT)雰囲気下に置くことで、モノマー蒸気が基板上的酸化剤層に浸透していき、基板上で PEDOT が望みの膜厚(数十 nm-数 μm)でその場形成できる。レドックス高分子として p, n 型ラジカルポリマーを選択、PEDOT との複合化を検討した。

酸化重合はラジカル機構を経るため、例えば p 型のニトロキシドラジカルポリマー存在下では重合阻害される。そこで予めニトロキシドポリマーと Fe(OTs)₃を混合、酸化体のオキソアンモニウムへと誘導し一時的に不活化することで重合阻害を回避し、気相重合後にアルコールで洗浄することで簡便にラジカルが再生できることを見出した(Scheme 1)。

一方、n 型ラジカルポリマーとして知られるガルビノキシルポリマーについては前駆体であるヒドロガルビノキシポリマーを用いて気相重合し、その後、塩基性下で化学酸化することでラジカル/PEDOT 複合層を得た。酸化剤とラジカルポリマーの仕込み比を制御することで組成比の異なる複合層を数ミクロン厚で簡便に形成できた。



Scheme 1. ニトロキシドポリマー(PTAm)共存下での EDOT の気相酸化重合

(2) 共役高分子・ラジカルポリマー複合層の電気化学特性

組成比と導電性の相関、異方性、界面積高い導電パス構築の観点から蓄電物質として電気化学特性を検討した。通常ラジカルポリマーのみでは導電性がないため膜厚 100-200nm と薄膜での評価が主であったが、本手法では数ミクロン厚でも高い電流密度での酸化還元反応、電荷貯蔵が可能であった(図 1, 30 秒で充放電可)。基材として PET ファイバーの不織布に形成した PEDOT の SEM 像は多孔性かつ均一に PET ファイバーを覆い(図 2b)、得られた p, n 型/PEDOT 複合電極を両極として、セパレーターと電解液(イオン液体など)を挟みフレキシブルな全有機二次電池を作製することに成功した(図 2a, c)。

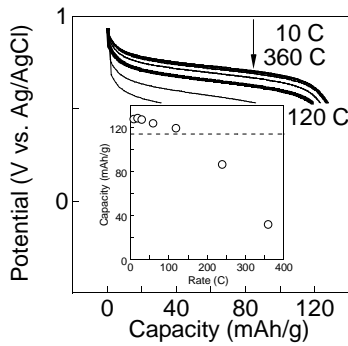


図 1. 各電流密度(10–120 C)での PTAm/PEDOT 複合電極(膜厚 5 μm)の放電挙動

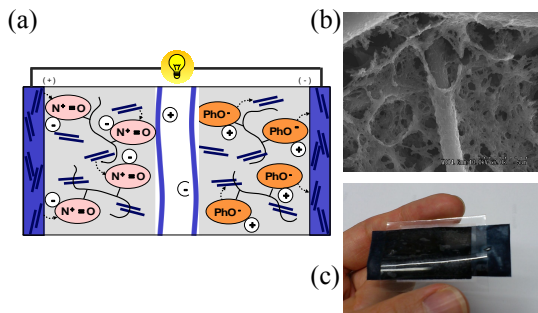


図 2. (a)セル構成と(b)PET ファイバー上に気相重合した PEDOT 電極、(c)フレキシブルな全有機二次電池

(3) n 型レドックスポリマーとの準位調節

負極活物質として卑な酸化還元準位を持つ n 型レドックスポリマー(ポリガルビノキシスチレン、ポリピオロゲン等)を供する際、複合化した気相重合ポリマーの脱ドーブによる導電性の低下が懸念される。各 n 型ポリマーの準位に合わせ電位窓を調節した 共役高分子を選択することが重要である。ポリピオロゲンに合わせ、ポリ(3,5-エチレンジオキシピロール)(PEDOP)を選択し、導電経路と電荷貯蔵能を合わせ持つ負極活物質として全有機二次電池へと展開した。

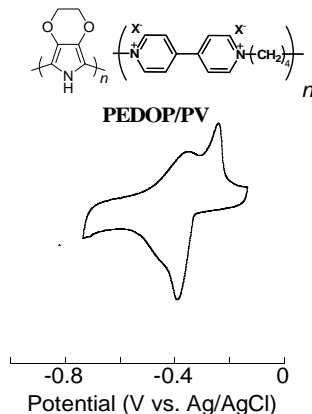


図 3. PEDOP/ポリピオロゲン(PV4)複合膜のサイクリックボルタモグラム

(4) 気相重合 PEDOT 膜の異方導電性

気相重合 PEDOT をくし形電極および二電

極で挟んだ単層素子を用いて水平及び垂直方向の導電率を評価したところ、水平方向の導電率は垂直方向よりも 3-4 桁高い異方導電性を示した。また、市販 PEDOT/PSS を比べ、水平・垂直いずれも 3 桁高い導電率で、スタックし水平方向に形成される PEDOT ドメインが低分子ドーマントの OTos を介して積層した構造をとることで高分子ドーパント PSS よりも阻害が小さいことに由来すると考えた。

(5) 気相重合/脱ドーブによる高分子半導体の形成

ターチオフェンのクロロホルム溶液をガラス基板上にスピンコート後、密閉容器内で NOPF₆ または I₂ 蒸気の雰囲気下で気相重合した。エタノールによる洗浄、ヒドラジンによる脱ドーブを経て、無置換ポリチオフェンの赤色の薄膜を得た。膜は各有機溶媒に不溶で、I₂ を酸化剤とした場合、UV-vis-NIR スペクトルでは長波長側に光吸収の肩ピークが現れ、共役長の伸長および高い秩序性が示唆された(図 4a)。XPS スペクトルでは、I 由来のピークがエタノール洗浄により消失し(図 4b)、NOPF₆ より容易に酸化剤の除去が可能であることがわかった。

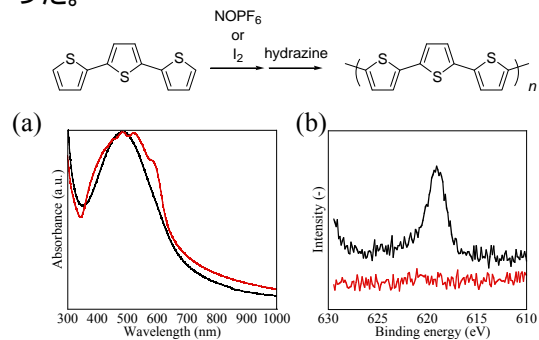


図 4. ターチオフェンの気相重合と(a)UV, (b) XPS スペクトル

フラレン PC₇₁BM をアクセプターとし、気相重合ポリチオフェンをドナーとして形成、作製した有機薄膜太陽電池では光電変換特性が約 1%に留まり、準位調節及びモルフォロジー最適化の必要性が示唆された。

(6) 結論および将来展望

気相酸化重合法の適用により、従来複合化が困難であったラジカルポリマーと導電性高分子を組み合わせた新しい蓄電物質として、メタルフリーかつフレキシブルな全有機二次電池を構成できた。また、従来低い溶解性のために形成が困難であった無置換の共役高分子の薄膜も簡単にその場形成でき、新たな有機半導体層としての応用展開が期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者に

は下線)

〔雑誌論文〕(計 2 件)

1. A. Golriz, T. Suga, H. Nishide, R. Berger, J. S. Gutmann, “Phenothiazine-functionalized Redox Polymers for a New Cathode-Active Material”, RSC Advances, 2015, 5, 22947-22950. 査読有
2. T. Sukegawa, H. Omata, I. Masuko, K. Oyaizu, H. Nishide, “Anionic Polymerization of 4-Methacryloyloxy-TEMPO Using an MMA-Capped Initiator”, ACS Macro Letters, 2014, 3, 240-243. 査読有

〔学会発表〕(計 8 件)

1. 国内研究会、依頼講演、須賀健雄、ラジカル高分子の精密合成と電荷貯蔵・輸送材料への展開、第 32 回高分子学会千葉地域活動若手セミナー、千葉、2015.3.9.
2. 国際学会、招待講演、H. Nishide, “Redox Polymers for Organic-Based Energy-Related Devices”, International Polymer Conference 2014, Tsukuba, 2014.12.2-5.
3. 国際学会、招待講演、H. Nishide, “Organic Radical Batteries”, Gesellschaft Deutscher Chemiker, Jena, 2014.9.14-17.
4. 国際学会、招待講演、H. Nishide, “Charge-Transport and -Storageable Redox Polymers”, International Conference on Polymer Chemistry 2014, Shanghai, 2014.6.4-7.
5. 国際学会、招待講演 T. Suga, “In-situ Formation of Conjugated Polymers via Vapor-Phase Oxidative Polymerization”, International Conference on Polymer Chemistry, PC2014, Shanghai, 2014.6.4-7.
6. 国内学会、学会発表、中嶋亮太、岡崎史哲、須賀健雄、西出宏之、「気相酸化重合による無置換ポリセレノフェンの形成と光電変換特性」第 3 回化学フェスタ 2013、東京、2013.10.22-23.
7. 国際学会、招待講演、H. Nishide, “Radical Polymers toward Organic-Based Rechargeable Batteries”, 4th International Advanced Biomaterials Symposium, Changchun, 2013.9.29-30.
8. 国際学会、口頭発表、T. Suga, F. Okazaki, R. Nakajima, B. Winther-Jensen, H. Nishide, “In-situ Preparation of Conducting/Radical Polymer Electrodes for Efficient Energy-Storage/-Transport”, RSC ISACS12, Challenges in Chemical Renewable Energy, Cambridge, 2013.9.3-6.(申請 300 件中口頭発表 11 件に選ばれる)

〔図書〕(計 1 件)

1. 須賀健雄、西出宏之、「ラジカルポリマー電池」高分子ナノテクノロジーハンドブック、エヌ・ティー・エス、2014, pp881-885.

6 . 研究組織

(1) 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

(2) 研究分担者

須賀健雄 (SUGA, Takeo)
早稲田大学・高等研究所・助教
研究者番号：10409659