

機能性レドックスポリマー

研究代表者 西出 宏之
(先進理工学部 応用化学科 教授)

1. 研究課題・目的

可逆的かつ速い電子授受能をもつ有機高分子「レドックスポリマー」にはじめて着目し、独自に合成してきたラジカルポリマーによる高速電荷輸送と高密度な電荷貯蔵の描像とその応用を起点として、 π 共役電子物性に支配される従来の導電性ポリマーから脱却した、電子交換反応に基づく導電・蓄電物質「レドックスポリマー」の科学の確立、その新たな機能を開拓することを目的としている。本プロジェクトは、レドックスポリマーでの電子授受を有機材料での「電荷分離・輸送・貯蓄」の新機能として捉え、分子レベルから界面まで俯瞰した高次構造により機能を増幅し、斬新な電子機能性有機材料として展開している。具体的には、(1)アニオン部位を有するレドックスポリマーによるロッキングチェア型有機二次電池、(2)レドックスポリマー負極による高容量化可能な有機空気二次電池、(3)レドックスポリマー微粒子を活物質として用いたレドックスフロー電池、などである。これをもって持続可能な未来技術と期待されながら具体化の決め手を欠いていた有機エレクトロニクスに一つの突破口を拓くと共に、次世代蓄電池など実デバイスに波及する、実践的物質群として「機能性レドックスポリマー」を確立したく展開している。

2. 主な研究成果

2.1 アニオン部位をもつレドックスポリマーとロッキングチェア型有機二次電池

アニオン部位をもつ TEMPO(テトラメチルピペリジニルオキシラジカル)ポリマーは正極として、Li 負極と組み合わせることで、Li イオンのみが電極間を移動するロッキングチェア型の充放電挙動を示し、電解液の削減による高エネルギー密度での電荷貯蔵が可能となると考えた。TEMPO 置換ポリマーのロッキングチェア型酸化還元挙動に基づくリチウムイオン電池の高容量、高出力化を指向して TEMPO 置換メタクリレートと高解離性のアニオン部位を有するスチレントリフルオロメタンスルホニルイミドとの共重合体 (P(TMA-co-TFSI)) を新たに合成し、モノマー反応性比より、共重合体が電荷補償に有利なランダム組成であることを明らかにした。また、電子授受にともなう電極の質量変化より、リチウムイオン電池で一般的なカーボネート系溶媒中での、ロッキングチェア型の充放電挙動を実証した。さらに、Li を負極として試作セルを作製したところ、高起電圧 3.7V での可逆な充放電と、高い電流密度 30 C (2 分) での高速充放電を認めた。

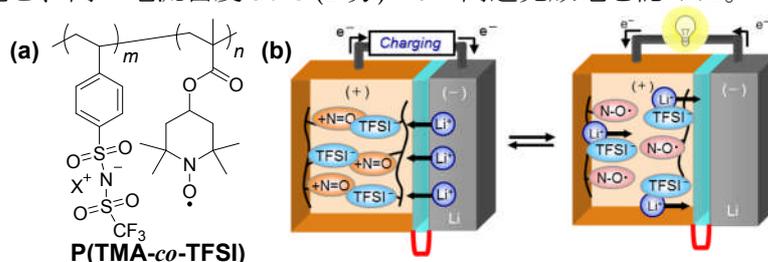


図 1 トリフルオロメタンスルホニルイミド (TFSI) 部位を含有する TEMPO 高分子(a)および TFSI 部位による電荷補償をともなう酸化還元(b)

2.2 ポリアントラキノンを負極とした有機空気二次電池

環境適合性、単一活物質による軽量化・大容量が期待される空気電池は、二次電池としての試みも多くなされている。当研究室では、これまでも電子受容型の酸化還元能もつアントラキノンのポリマーを開発してきた。電解液との親和性向上を見込み主鎖骨格にエーテル骨格を採用し、複合電極のポリマー比率を従来から大幅な向上を目指したアントラキノンポリマーPAQE を新規に合成し、空気二次電池の負極活物質特性を評価した。PAQE 電極(カーボンナノチューブ 10%含有)を負極に用いた有機空気二次電池は、高容量(120 mAh/g)を示し、かつ 100 サイクル以上繰り返し充放電可能であった。

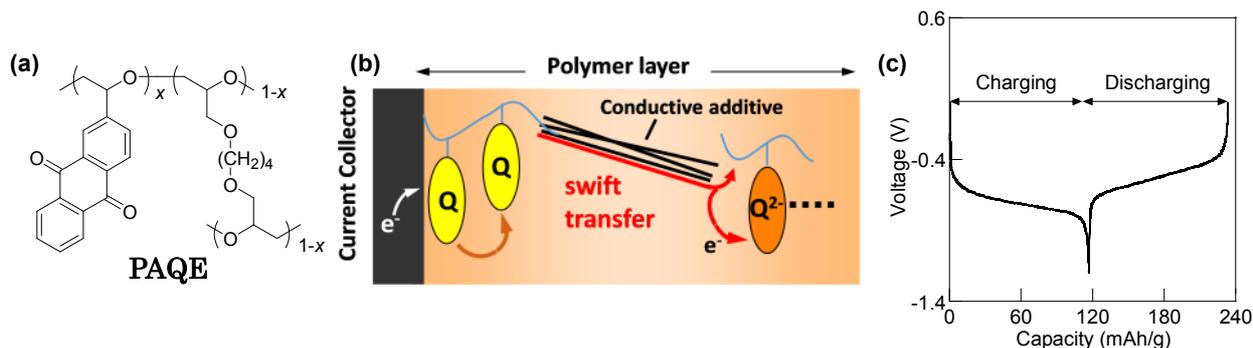


図 2 PAQE(a)、PAQE 層内での迅速な電子移動(b)、PAQE を負極とした有機空気二次電池の充放電挙動(c)

2.3 レドックス活性なポリマー微粒子を活物質とした蓄電フローセル

中性水電解液中において可逆な酸化還元能を示すポリ(TEMPO 置換アクリルアミド) (PTAm) 微粒子を合成し、フロー下における電荷輸送、貯蔵特性を評価した。分散重合および酸化反応を経て粒径 1 μ m に制御した PTAm 微粒子を合成した。PTAm 微粒子は中性水電解液において可逆な酸化還元を 0.7 V に示し、低粘性かつ高濃度に分散した。PTAm 微粒子をレドックスフロー電池の正極活物質へ適用したところ、理論容量比 98%の充電容量が得られた。長期サイクル後も容量の減少は認められず、PTAm 微粒子が中性水電解液・多孔セパレータを用いたレドックスフロー電池の正極活物質として適用可能であることが示された。

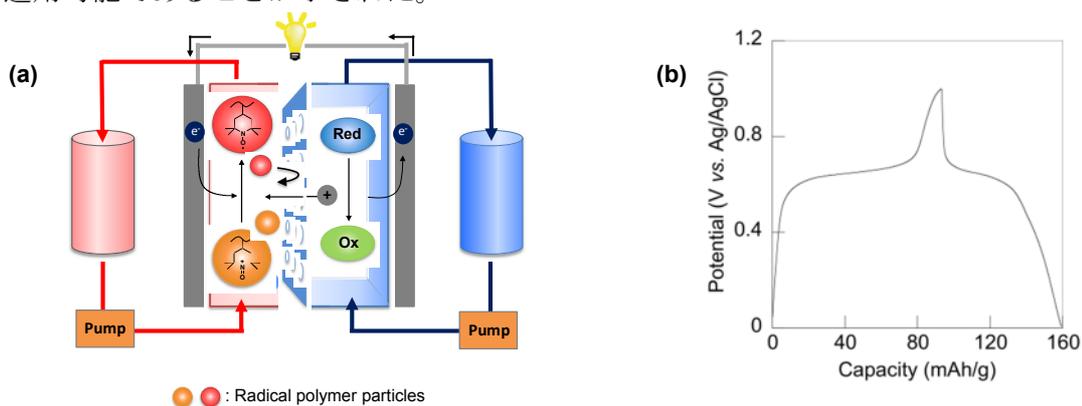


図 3 PTAm 微粒子と多孔質セパレータ膜を用いたレドックスフロー電池(a)、PTAm 微粒子のフロー下での充放電挙動

以上、レドックス活性なポリマーの分子構造と機能の相関を検討し、新しい電子機能有機材料として展開する知見としてまとめている。

3. 共同研究者

小柳津 研一 (理工学術院・応用化学科・教授)

4. 研究業績

4.1 学術論文

1. Y. Nishikami, T. Konishi, R. Omoda, Y. Aihara, K. Oyaizu, H. Nishide, "Oxygen-enriched Electrolytes Based on Perfluorochemicals for High-capacity Lithium-oxygen Batteries", *J. Mater. Chem. A*, **3**, 10845-10850 (2015).
2. T. Suga, K. Aoki, H. Nishide, "Ionic Liquid-Triggered Redox Molecule Placement in Block Copolymer Nanotemplates toward an Organic Resistive Memory", *ACS Macro Lett.*, **4**, 892-896 (2015).
3. 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.*, **47**, 212-219 (2015).
4. 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.*, **216**, 1850-1855 (2015).
5. T. Suga, K. Aoki, T. Yashiro, H. Nishide, "'Click' Incorporation of Radical/Ionic Sites into a Reactive Block Copolymer: A Facile and On-Demand Domain Functionalization Approach toward Organic Resistive Memory", *Macromol. Rapid Commun.*, **37**, 53-59 (2016).
6. 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*, **4**, 3249-3252 (2016).

4.2 招待講演

1. H. Nishide, "Organic Radical Polymers: Their Unique Properties and Potential Applications", Bayer Lectureship Award, Texas A&M Univ., Texas, 2015.
2. H. Nishide, "Redox Polymers for Organic-based Energy-related Devices", 7th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials, Osaka, 2015.9.

4.3 学会および社会的活動

日本化学連合前会長、The Federation of Asian Polymer Societies (FAPS)前会長

5. 研究活動の課題と展望

多種多様な機能性レドックスポリマーの実学的な応用展開を目的としており、その波及効果は産学ともに多いと考えている。