

早稲田大学大学院 先進理工学研究科

# 博士論文概要

## 論文題目

Synthesis of Hydrophilic Radical Polymers  
and their Application to  
an Organic Secondary Battery  
親水性ラジカルポリマーの合成と  
有機二次電池への展開

申請者

Kenichiroh	Koshika
小鹿	健一郎

応用化学専攻 高分子化学研究

2009年 5月

「持続可能な社会を目指す化学技術—グリーン・サステイナブルケミストリー」の重要性が認識されつつある。電池の分野においても、マンガン電池、アルカリ電池の水銀不使用化、リチウムイオン電池やニッケル水素電池をはじめとする繰り返し使用可能な二次電池の開発などが進められている。特に二次電池は携帯型電子機器の電源をはじめとして広く普及し、さらなる高出力化、長寿命化を目指した研究が続いている。また一方で、上記二次電池に続く高性能蓄電デバイスを目指した新規蓄電材料の探索も盛んである。新しい蓄電材料として、可逆な酸化還元能を有する有機化合物に着目し、その酸化還元能を電子の授受機能としてとらえ、電極活物質として応用する研究が始まっている。ラジカルポリマーを電極活物質として用いたラジカル電池は、高出力、長寿命を特長とする有機二次電池である。ラジカルポリマーは酸化還元活性なラジカル部位を側鎖にもつ有機高分子で可逆かつ迅速な電子の授受により、電荷の伝達、貯蔵が可能である。

本論文では、ラジカル電池の設計にグリーン・サステイナブルケミストリーのコンセプトを組み込むことで、高出力、長寿命かつ環境適合型の有機二次電池の創製を目指した。ラジカルポリマー電極を高いモル電気伝導率を有し、かつ不燃性である水系電解質と組み合わせることで、ラジカル電池のイオン拡散を含む充放電過程の高速化と電池発火・爆発への危険性の低減を同時に試みた。従来報告のラジカルポリマーは全て親油性であり、水系電解質と組合せた例は皆無であった。これは水系電解質では、親油性高分子の深部まで浸透することができず、充電時に電荷補償イオンをレドックス席に充分供給することが不可能であったためである。このため室温大気下および水中においても安定に酸化還元可能な有機ラジカル種を選択、高い密度でこれらが置換した一連の親水性高分子を合成した。これらの合成した親水性高分子により、ラジカルポリマーの水系電解質中における電気化学的挙動を初めて体系的に明らかにし、高分子電極と水系電解質からなる高速充放電可能かつ安全な有機二次電池としての展開を目指した。

本論文は7章から構成されており、第1章は序論、第2章では水中で可逆な酸化還元能を示す2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-N-オキシド(TEMPO)置換ポリビニルエーテルの合成および電気化学特性についてまとめた。第3章ではTEMPO置換ポリビニルエーテルの酸化還元特性のpH、電解質濃度、電解質種類の依存性について明らかにした。第4章ではTEMPO置換ポリビニルエーテルを含むラジカルポリマーの電極活物質としての安全性を明らかにした。第5章ではラジカルポリマー電極と塩化ナトリウム水溶液からなる水系電解質型ラジカル電池を初めて試作し、その高い電池特性および環境適合性を実証した。第6章では水系電解質型高性能正極としてTEMPO置換ポリアクリルアミドを合成し、電極活物質高分子と電解質との相容性と充放電特性の関係を明らかにした。第7章では成果を取りまとめ、本分野の今後を展望した。各章の概要は以下のとおりである。

第1章では、現在普及している二次電池についてその特性および課題について

とりまとめ、次にグリーンケミストリーの総説と材料・デバイス設計へ応用の方法論について言及した。最後に、安定ラジカルおよび安定ラジカルを有する高分子の酸化還元特性について整理し、電極活物質への応用展開について未解決点とあわせ言及し、本論文の位置づけと目的を明記した。

第2章では、TEMPO置換ポリビニルエーテルの合成および水中における電気化学特性について記した。水中で安定な酸化還元能を示す電極活物質として、親水性高分子として知られるポリビニルエーテル主鎖に水中で安定な酸化還元を示すTEMPO側鎖を置換したポリ(2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-N-オキシル-4-ビニルエーテル)を最大実効容量135 mAh/gの電極活物質として分子設計した。TEMPO置換ポリビニルエーテルは三フッ化ホウ素-ジエチルエーテル錯塩を開始剤にもちいたカチオン重合によりラジカル濃度高く得られた。湿式法で集電体上に成膜したTEMPO置換ポリビニルエーテルは水中において0.7 V (vs. Ag/AgCl)に化学的に可逆な酸化還元波を示し、導電付与剤としての炭素を添加することなく、1 μmの膜厚においても定量性高く酸化還元容量が得られた。この結果からTEMPO置換ポリビニルエーテルは、水系電解質中においても、電解質が高分子深部まで浸透し、全てのレドックス席が活性で、高速電荷伝播可能な均一な状態になっていると考えられる。TEMPO置換ポリビニルエーテル電極の充放電特性は極めて安定で、60 Cにおける充放電サイクル試験では1000サイクル後も初期容量の75%以上の容量を維持し高い安定性を示した。高速充放電試験においても定量性高く充放電し、特に1200 Cにおける充電においても97%以上の容量が充電されていることが示された。一方、同様の充電試験を有機電解質中で行った場合その充電容量は約30%程度に留まった。これらの結果から親水性ラジカルポリマーと水系電解質の組み合わせが、高速充放電において効果的であることが明らかになった。

第3章では、TEMPO置換ポリビニルエーテルの酸化還元に対する電解質条件(pH、支持塩濃度、支持塩種類)の影響および負極に亜鉛を用いた試作セルについて記した。TEMPO置換ポリビニルエーテルはpH1-8の酸性および中性条件で安定な酸化還元能を示した。支持塩濃度の減少にともないの酸化還元電位はNernstの式に従い、傾き59 mVで対数濃度に比例して上昇し、TEMPO置換ポリビニルエーテルの酸化還元過程に電荷補償イオンが大きく影響を与えていることを示唆した。次に電荷補償イオンをCl<sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>と異なる条件で測定したTEMPO置換ポリビニルエーテルの電荷移動抵抗は、イオン半径の小さいCl<sup>-</sup>の電荷移動抵抗が最も小さく、充放電レート特性においても最も高いレートを示したことから、電荷補償イオンの選択が高い充放電特性を実現する上で重要であることが明らかとなった。以上の結果をもとに試作したTEMPO置換ポリビニルエーテル正極、亜鉛負極、塩化亜鉛および塩化アンモニウム水溶液からなる二次電池は両極の酸化還元電位の差に相当する1.7 Vの起電力で、500サイクル以上を繰

り返し充放電し、水系電解質型ラジカル電池の駆動を初めて実証した。

第4章では、TEMPO置換ポリビニルエーテルを含むラジカルポリマーの電極活物質としての安全性について、健康安全、災害安全の両面から評価した。健康安全の面では、ラジカルポリマーは水に不溶かつ不揮発性であるため生体侵入性が低く、人体に健康被害を与える可能性が低いと評価された。災害安全の面では、ラジカルポリマーは室温大気下で極めて安定であり、分解による有害物質への変性や有毒ガスの発生の危険性が低く、また、充放電時の酸化還元反応も非発熱で進行するため、発火、爆発事故の危険性が極めて低いと評価された。

第5章では、両極ラジカルポリマーからなる二次電池の作製およびその特性について記した。水中で安定な酸化還元能を示し、TEMPO置換ポリビニルエーテルに対して十分な起電力の期待できる酸化還元種としてピオロゲンを選択し、4,4'-ビピリジルと1,10-ジプロモデカンのメンシュトキン反応によりポリデシルピオロゲンを負極活物質高分子として合成した。TEMPO置換ポリビニルエーテル正極、ポリデシルピオロゲン負極および塩化ナトリウム水溶液からなる両極有機型二次電池を作製した。両極有機型二次電池は両高分子の酸化還元電位(0.7 V, -0.6 V (vs. Ag/AgCl))の差に相当する1.3 Vの起電力を示した。1000サイクル充放電後も初期容量の65%以上の容量を維持した。また、両極有機型二次電池は第3章で記載した亜鉛負極型二次電池に比べ、負極の亜鉛から高分子への変更に伴う、環境適合性の向上および廃棄時のゴミの削減が期待されるという評価がi-Messeをもちいた環境適合性アセスメントの結果として得られた。

第6章では、TEMPO置換ポリアクリルアミドの合成および水中における電気化学特性について記した。電極活物質ポリマーの親水性の制御による充放電特性の向上を目的としてTEMPO置換ポリアクリルアミド、ポリ(2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-N-オキシル-4アクリルアミド)を最大実効容量119 mAh/gの電極活物質として分子設計した。TEMPO置換ポリアクリルアミドはアゾビスイソブチロニトリルを開始剤にもちいたラジカル重合および、続く*m*-クロロ過安息香酸による定量的なラジカル発生を経て、収率高く得られた。TEMPO置換ポリアクリルアミドはTEMPO置換ポリビニルエーテルに比べ約2倍の体積膨潤度(40%)を示した。TEMPO置換ポリアクリルアミドは水中において0.7 V (vs. Ag/AgCl)に化学的に可逆な酸化還元波を示し、マイクロオーダーの膜厚においても定量性高く酸還元容量が得られた。また、充放電過程は極めて安定であり、充放電サイクル試験では2000サイクル後も初期容量の70%以上の容量を維持し、その高いサイクル特性が明らかとなった。

第7章では、親水性ラジカルポリマーの合成およびその水中における電気化学特性の解明にもとづく有機二次電池への応用を実証した本研究成果を総括し、その将来展望として水系電解質型有機二次電池のさらなる高性能化および環境適合性の向上について言及した。