早稲田大学大学院 先進理工学研究科

博士論文審査報告書

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　7 月

グリーン・サステイナブルケミストリーの旗のもと、環境に適合し、持続可能な社会実現に沿った化学技術の重要性が認識されつつある。電池の分野においても、水銀不使用、繰り返し使用可能な二次電池の開発・定着、さらにはリサイクルなど、わが国は世界を先導してきた。特に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二次電池は、携帯型電子機器の電源をはじめとして広く社会に普及し、さらなる高出力・高容量化、長寿命化を目指した研究が続いている。また一方で、これら二次電池が適用される領域を、例えばインテリジェントカード・タグやペーパーディスプレーなどユビキタス用途に拡げるべく、薄型でフレキシブルな蓄電デバイスを構成しうる新規蓄電材料、すなわち電極活物質の探索も盛んである。新しい蓄電材料として、可逆な酸化還元反応を与える有機化合物に着目し、その酸化還元過程での電子の授受を蓄電機能として捉え、電極活物質として蓄電・充放電デバイスを構築する研究にも関心が集まっている。その一つの候補にラジカルポリマーを電極活物質とした有機ラジカル電池がある。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、貯蔵が可能であり、高出力、長寿命を特徴とする二次電池が試作・評価されている。

このような背景のもと、申請者は有機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概念を組み込み、高出力、長寿命かつ環境適合型の充放電デバイスとしての展開・評価を目的として、実験研究を進めた。本論文において申請者はラジカルポリマーから成る有機電極を、高いモル伝導率を有し、かつ不燃性である電解質水溶液と組み合わせることにより、イオン拡散を含むラジカル電池の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達成しようと着想した。具体的には、室温大気下および水中においても可逆的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、ラジカルポリマーの水電解質中における電気化学的挙動を体系的に明らかにするとともに、高分子電極と水電解質からなる有機二次電池を試作し、その充放電特性および環境適合性の向上を実証している。本論文における充放電過程の高速化と安全性確保の道筋は、機能性高分子の化学およびグリーン・サステイナブルケミストリーの両面から価値ある成果といえる。

本論文は 7 章から構成されており、以下に各章の要点と評価を述べる。

第 1 章では、有機材料を活物質とする二次電池の従来研究も含め充放電デバイスの特性および課題について要領よく概説するとともに、グリーンケミストリーの考え方にもとづく材料・デバイス設計の方法論について的確に記述している。また、本研究で取り上げた安定ラジカルおよびラジカルポリマーの酸化還元特性について従来知見を整理し、電極活物質への応用展開における未解決点とあわせ記述することで、本論文の位置づけと目的が簡潔かつ

要領よくまとめられている。

第 2 章では、テトラメチルピペリジンオキシル(TEMPO)が置換したポリビニルエーテル誘導体の合成および水中における電気化学特性について記述している。申請者は、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 基を側鎖として置換したポリビニルエーテル化合物を容量高い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試行錯誤のもと、三フッ化ホウ素-ジエチルエーテル錯塩を開始剤としたカチオン重合により、ラジカル濃度高く合成に成功している。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ている。この結果は、水電解質中において TEMPO 置換ポリビニルエーテル相中のすべてのラジカル(レドックス席)が活性で、高速に電荷伝播可能な均一な状態になっていることを示した知見であり、高分子化学の立場から波及するところは多い。また、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あり、電流密度高い充放電試験でも 1000 サイクル後も初期容量をほぼ維持している。さらに、3 秒充電においてもほぼ全容量の充電をアピールしている。親水性ラジカルポリマーと水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を示す価値高い成果である。

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組成の影響、負極に亜鉛を用いた試作セルについて実験結果をとりまとめている。TEMPO 置換ポリビニルエーテルは pH1–8 において安定に酸化還元し、電荷補償イオンの選択が充放電特性に影響を与えることをはじめて明らかにしている。これらの知見をもとに試作された TEMPO 置換ポリビニルエーテル正極、亜鉛負極、塩化亜鉛/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 の起電力を示し、500 回充放電も可能であった。これは水電解質型ラジカル電池の動作を初めて実証した意義ある内容である。

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、GSCN(グリーン・サステイナブルケミストリーネットワーク)が提唱する i-Messe 評価法に従い、健康安全、災害安全の両面から定量的に位置付けしている。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ことが示されている。またラジカルポリマーは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、さらに不燃性の水電解質とともに使用することから、災害の面においても安全であることを主張している。これら評価手順は前例がほとんどなく、申請者の国内外の学会発表は関心を呼び、

発表賞で表彰されていることは高く評価できる。

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述べられている。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正極に対して充分な起電力の期待できる負極活物質高分子としてポリデシルビオロゲンを分子設計し、収率高く合成している。塩化ナトリウム水溶液からなる両極有機型二次電池は両高分子の酸化還元電位の差に相当する1.2 Vの起電力を与えるとともに、充放電サイクル特性の向上も実証している。また、この両極高分子と電解質水溶液からなる二次電池では、有害物質の環境への排出量減少が期待されるアセスメント結果も明示されている。高分子負極の採用が充放電特性と環境適合性の向上に共に寄与するという、意義ある内容となっている。

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議論している。電極活物質ポリマーのより高い親水性の視点からTEMPO置換ポリアクリルアミドを分子設計し、対応するビニルモノマーのラジカル重合とラジカル発生を経て、収率高く得られている。TEMPO置換ポリアクリルアミドは水中において0.7 Vに可逆な酸化還元を与えるとともに40%近い体積膨潤度を示し、1 μmを超える膜厚においても定量的な酸化還元容量が得られている。また、一万回充放電後も初期容量の85%以上が維持、その高いサイクル特性が明らかにされている。これら成果は、有機材料ならではの分子設計にもとづく進歩であり、高く評価できる。

第7章では、本研究の成果を総括し、その将来展望として水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ている。

以上のように、本論文は安定ラジカルを有する一連の親水性高分子を新しく合成し、水電解質中における電気化学的挙動をはじめて体系的に明らかにするとともに、高分子電極と水電解質からなる高速充放電可能かつ安全な有機充放電デバイスとしての展開をまとめたもので、高分子合成と機能性有機材料の化学において新しくかつ重要な知見と言える。よって本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。

2009年 7月

審査員（主査）早稲田大学 教授 工学博士(早稲田大学) 西出 宏之

早稲田大学 教授 博士(工学)早稲田大学 本間 敬之

早稲田大学 准教授 博士(工学)早稲田大学 小柳津 研一