

有機物で創るやわらか電池

早稲田大学先進理工学研究科 西出 宏之

はじめに

乾電池やコイン電池など、「電池は堅いもの」というのが常識であるが、折り曲げや切り貼り可能でいかなる形にもフィットするようになれば、幅広い用途が予想される。しかし、電池はエネルギーの缶詰であるが故に、柔らかい電池を作るのは簡単ではない。充電時における高いエネルギー密度や応力変形に耐え、短絡や構成成分の漏出なく安全保存できるようにするには、リチウムイオン電池など従来の電池の薄膜化の手法では限界があり、電気を蓄える活物質のブレークスルーが不可欠である。著者らは有機高分子を用いて、柔らかい電池の実現にも繋がる電荷の輸送・貯蔵に関わる新しい考え方を提案している。^{1,2)}

酸化還元(レドックス)部位を繰返し単位として密度高くもつ有機高分子、レドックスポリマーでは、電子授受の可逆的な反応が迅速かつ密集した状態で起こるため、電荷が連続的に受け渡され巨視的な電流となり、最終的に電荷が貯蔵、電池としてみれば蓄電される(図1)。この反応は可逆的であり、もとに戻る際に蓄積された電荷がすべて放出される。レドックスポリマーが電荷の輸送と貯蓄を担っており、電解質で可塑化されたレドックスポリマー内での対イオンの拡散が速やかに追隨していること、電荷輸送の駆動力は濃度勾配で、均質なアモルファスなポリマーとして大きな流束の拡散電流として取り出せることが要点となっている。

不対電子の迅速・可逆なレドックス反応

不対電子をもつラジカル分子は、短寿命の反応中間体など一般的には化学反応性が極めて高く、「もの」としては扱い難い有機化合物である。不対電子を立体的に保護するなどの分子構造により、室温大気下でも十分な寿命ある化学的にロバストな安定ラジカル分子となる。不対電子がNO上に存在するニトロキシド($\text{>N-O}\cdot$, ドットは不対電子を示す、代表例はTEMPO: テトラメチルピペリディノキシル)、酸素中心のフェノキシルやガルビノキ

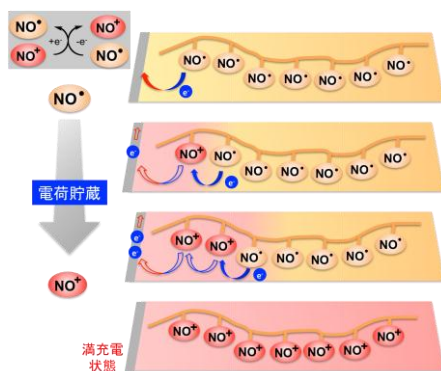


図1 自己電子交換の繰返しによる電荷輸送(電流と蓄電)

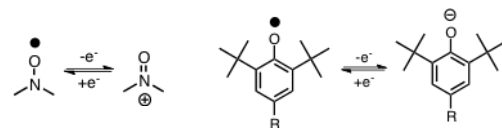


図2 ラジカル分子の一電子授受によるカチオン、アニオンの可逆的な生成。

シル、窒素上にあるトリアリールアミニウムカチオンなどの安定ラジカル分子が知られている。安定ラジカル分子も本来の高い反応性は内在している。著者らはラジカル分子の一電子授受反応に着目した¹⁴⁾。例えばニトロキシドラジカルは一電子酸化されてオキソアンモニウムカチオンになり、還元されラジカル不対電子が再生する(図2)。共役有機分子でのp型のドーピング(ホールキャリアの生成)に対応する。一方、フェノキシラジカルは、一電子還元されフェノラートアニオンに変換され、酸化により容易にラジカルに戻る、n型ドーピング(キャリア電子の生成)に当るレドックスが生起する。

不対電子もつ中性ラジカルを出発とした一電子移動であるので、酸化・還元体、すなわちp、nドープ体として化学的に安定な有機カチオン、アニオンが生成する。結果として、電荷キャリア濃度は分子単位の極限まで高められる。電荷キャリアとして化学的に安定性に乏しいラジカルカチオンまたはラジカルアニオンを生成する共役(高)分子でのドーピング過程とは異なる。すなわち安定ラジカル分子の一電子授受は電池の正・負極の反応へと適用できる。

電子移動反応は有機物としては例外的に極めて速い。例えば集電体との不均一な速度定数で $10^0\text{cm}^2/\text{s}$ 。参照 アスコルビン酸のレドックスでは 10^4 、チオール/ジスルフィドでは 10^8 ⁵⁾。ラジカル分子の電子授受が化学構造の大きな変化をともしない単純な一電子授受によるからであり、後述する迅速な電荷輸送および高速充放電の第一要件となっている。

ラジカルポリマーでの電荷の伝播と蓄積

安定ラジカル部位を繰り返し単位にもつ高分子を、著者らはラジカルポリマーと呼び、レドックスポリマーを代表する一群として合成してきた³⁹⁾。エネルギー準位と荷電容量の軸にマッピングして例示した(図3)。

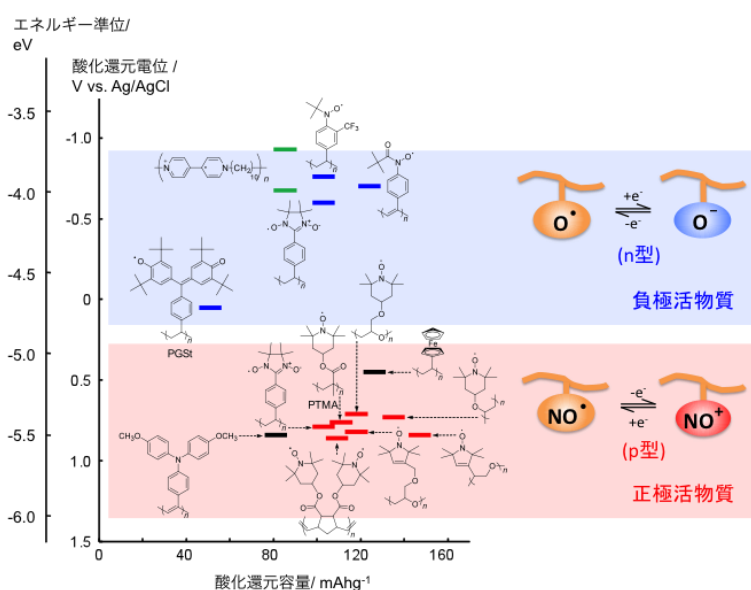


図3 p型、n型のラジカルポリマーと一電子授受によるカチオン、アニオンの可逆的な生成。

ラジカルポリマーは電解質液で少し膨潤させて集電体上に塗布して、電子授受に供せられる。ポリマーゲル内に数Mの高い濃度で存在するラジカル席間(席間の距離 10\AA 以下)の、速やかな自己電子交換反応は、ポリマーとして固定化されているにも拘わらず反応速度定数として 10^{67}M/s と速やかで⁵⁾、電子授受のギアサイ

クルは高速で作動する(図4)。電荷は効率よくホッピングして輸送され、拡散定数として $10^8\text{cm}^2/\text{s}$ に達する。電子移動とは言え、繰り返す化学反応を介して電荷輸送され、電流として観測されるのである。また電荷の蓄積容量も $100\text{--}200\text{mAh/g}$ と有機材料としては高い。

勿論、電子授受すなわち電荷の生成・蓄積は、レドックス活性な低分子化合物でも可能である。なぜ高分子が必要なのか。レドックス席を集電体上に固定して、自己放電を排除するためであるが、それ以外に高分子の効果は次にあげられる。レドックス席の濃度が高く、高い蓄電容量と電荷の高速拡散に繋がる。可塑化したソフトマターで、電荷補償する対イオンの易移動性が担保されている¹¹⁾。また非晶質として充放電にともなう大きな変形、発熱がないのも利点である。薄層~厚膜がともに可能で、電流量、容量に巾がとれる。集電体との接着性高く、界面抵抗が低い¹²⁾。成形性や湿式製法は言うまでもない。

全有機でフレキシブルな充放電デバイス

p型、n型のレドックスポリマーをそれぞれ正・負極として(図3右)、電解質を挟めば全有機電池となる(図5)。無定形のポリマーの特徴を生かし、フレキシブルな薄型電池として折り曲げや貼り付けが可能で、いかなる形にも組み込める。迅速な電子授受反応による高速充放電可能(数秒あれば充分)が売りで、ゲル状態のラジカルポリマーが電荷蓄積を担うため、膨潤収縮がほとんどなく、サイクル特性良く充放電が繰り返せる。親水性のラジカルポリマーを電極とし、食塩水を電解質としたLiフリーの全有機電池では、安全かつ環境適合ばかりでなく、1秒充放電の高出力が実証されている¹³⁾。容量はリチウムイオン電池に劣るものの(数分の一)キャパシタに匹敵する高出力が可能となっており、特性を活かした用途が模索されている¹⁴⁾。湿式法・印刷工程により簡便に積層しての電池作製も試験されている。

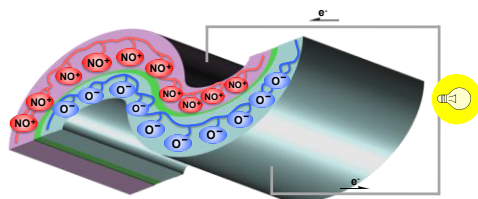


図5 全有機フレキシブルペーパー電池。正・負極は異なるレドックス電位をもち、その電位差が電池電圧となる。

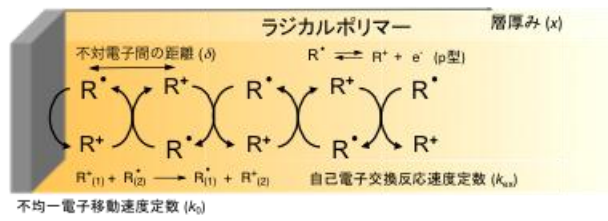


図4 レドックスポリマーでの電荷の伝播。集電体上に、電解質を含みアモルファスで均質なポリマー層(1 μm 前後)。層内に高密度に存在するラジカル席間の自己交換反応により、濃度勾配を駆動力に電荷が伝達。

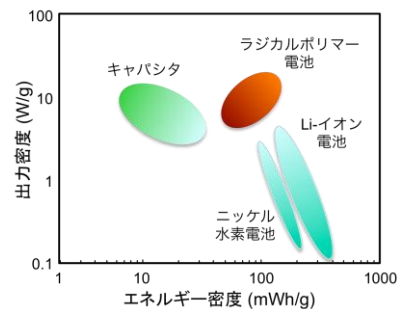


図6 電池としての位置づけ

p型、n型の電子授受がともに発現する同一ポリマーを両極としたポールレス電池¹⁵⁾、無色レドックスポリマーから組み立てた透明電池¹⁶⁾など、有機物ならではのかわった電池も作られている。

電荷の分離、輸送、貯蔵を担う有機材料

色素分子の薄層と p 型、n 型レドックスポリマー層で挟んで光照射すると、電荷分離と引き続く電荷輸送により光電変換素子となる(図 7)¹⁷⁾。ポリマー電池は一定(作動)電位で高速充放電し、フル充電・放電状態を明確にとれ(オン-オフ)、また充電状態を保持できる(保持力)。書き換え、保存可能な有機ポリマーメモリー¹⁸⁾が、また一電子レドックスで色調変

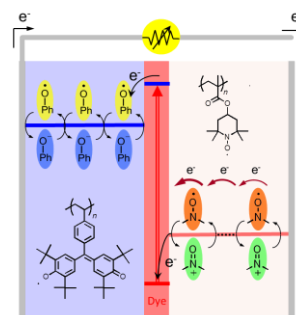


図 7 p型、n型レドックスポリマーで色素層を挟んでなる湿式太陽電池。

化するレドックスポリマーを用いればエレクトロクロミック表示素子¹⁹⁾が試作できる。

ラジカルポリマーに代表されるレドックスポリマーの本質は、金属の伝導電子や導電性ポリマー中で非局在化したキャリアによる電気伝導と異なり、同種または異種のレドックス席間で交換される電子を巨視的な電流として取り出せるとの新しい着想にある。湿式での電荷分離と輸送が鍵となる有機高分子での挑戦である。

引用文献

- 1) Nishide H, Oyaizu K, *Science*, 319, 737-738 (2008)
- 2) Oyaizu K, Nishide H, *Adv. Mater.*, 21, 2339-2344 (2009)
- 3) Nishide H, Iwasa S, Pu Y, Suga T, Nakahara K, Satoh M, *Electrochim. Acta*, 50, 827-831 (2004)
- 4) Nishide H, Suga T, *Electrochem. Soc. Interface*, 14, 32-36 (2005)
- 5) Oyaizu K, Ando Y, Konishi H, Nishide H, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 14459-14461 (2008)
- 6) Suga T, Konishi H, Nishide H, *Chem. Commun.*, 1730-1732 (2007)
- 7) Oyaizu K, Kawamoto T, Suga T, Nishide H, *Macromolecules*, 43, 10382-10389 (2010)
- 8) Suga T, Ohshiro H, Oyaizu K, Nishide H, *Adv. Mater.*, 21, 1627-1630 (2009)
- 9) Ibe T, Frings RB, Lachowicz A, Kyo S, Nishide H, *Chem. Commun.*, 46, 3475-3477 (2010)
- 10) Choi W, Oyaizu K, Nishide H, *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 19839-19843 (2011)
- 11) K. Nakahara, K. Oyaizu, Nishide H, *J. Mater. Chem.*, 22, 13669-13673 (2012)
- 12) Yoshihara S, Isozumi H, Kasai M, Yonehara H, Ando Y, Oyaizu K, Nishide H, *J. Phys. Chem. B*, 114, 8335-8340 (2010)
- 13) Koshika K, Sano N, Oyaizu K, Nishide H, *Chem. Commun.*, 836-838 (2009)
- 14) Nakahara K, Oyaizu K, Nishide H, *Chem. Lett.*, 2011, 40, 222-227 (2011)
- 15) Suga T, Sugita S, Oyaizu K, Nishide H, *Adv. Mater.*, 23, 751-754 (2011)
- 16) Choi W, Ohtani S, Oyaizu K, Nishide H, Geckeler K, *Adv. Mater.*, 23, 4440-4443, (2011)

- 17) Kato F, A. Kikuchi, T. Okuyama, Oyaizu K, Nishide H, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51, 10177-10180 (2012)
- 18) Yonekuta Y, Susuki K, Oyaizu K, Honda K, Nishide H, *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 14128-14129 (2007)
- 19) Y. Takahashi, N. Hayashi, Oyaizu K, K. Honda, Nishide H, *Polym. J.*, 40, 763-767 (2008)