

酸化還元活性な有機結晶と導電性高分子の 複合化と電荷貯蔵への応用

2017 年 8 月

佐 藤 宏 亮

学位論文 博士（工学）

酸化還元活性な有機結晶と導電性高分子の
複合化と電荷貯蔵への応用

2017 年 8 月

慶應義塾大学大学院理工学研究科

佐 藤 宏 亮

目次

第1章 序論

1

1-1 緒言

1-2 高分子材料の形態制御

1-2-1 高分子材料の各スケールにおける形態制御と手法

1-2-2 導電性高分子の形態制御と手法

1-3 導電性高分子の機能と応用

1-3-1 導電性高分子の特性

1-3-2 導電性高分子による複合体とその応用

1-4 有機材料を用いた電荷貯蔵

1-4-1 電荷貯蔵デバイスの原理

1-4-2 導電性高分子の電極材料への応用

1-4-3 有機低分子の電極材料への応用

1-4-4 有機材料による電荷貯蔵の現状と課題

1-5 本研究の概要

1-6 参考文献

第2章 階層構造ホストを用いた複合体

32

2-1 背景

2-1-1 メソクリスタルと階層構造

2-1-2 階層構造をもつ材料の応用

2-1-2 多孔性と導電性を両立した材料

2-2 目的

2-3 実験方法

2-4 結果および考察

2-4-1 ポリピロール階層構造体の作製と電気化学特性

2-4-2 階層構造複合体の作製と電気化学特性

2-5 結論

2-6 参考文献

第3章 反応誘起相分離を用いた複合体

62

3-1 背景

3-1-1 高分子の相分離

3-1-2 反応誘起相分離

3-1-3 結晶成長の理論

- 3-2 目的
- 3-3 実験方法
- 3-4 結果と考察
 - 3-4-1 重合と結晶成長の同時進行による相分離構造の作製
 - 3-4-2 相分離構造を有する複合体の電気化学特性
- 3-5 結論
- 3-6 参考文献

第4章 結晶表面重合を用いた複合体

81

- 4-1 背景
 - 4-1-1 コア-シェル構造を有する材料の応用
 - 4-1-2 共連続構造を有する材料の応用
- 4-2 目的
- 4-3 実験方法
- 4-4 結果と考察
 - 4-4-1 結晶表面重合による複合体の作製
 - 4-4-2 重合と溶解の同時進行による複合体の作製
 - 4-4-3 共連続構造を有する複合体の電気化学特性
- 4-5 結論
- 4-6 参考文献

第5章 転写構造を有する導電性高分子の合成

99

- 5-1 背景
 - 5-1-1 固体の酸化剤を用いた導電性高分子の重合
 - 5-1-2 有機酸化剤を用いた導電性高分子の重合
- 5-2 目的
- 5-3 実験方法
- 5-4 結果と考察
 - 5-4-1 結晶表面重合による導電性高分子の作製
 - 5-4-2 結晶表面重合による導電性高分子の電気化学特性
- 5-5 結論
- 5-6 参考文献

第6章 総括

119

6-1 導電性高分子の形態制御と複合体の作製

6-2 複合体の構造と電気化学特性

6-3 今後の展望と課題

本研究に関連した発表

謝辞

第 1 章

序論

1-1 緒言

科学技術の絶え間のない先進と持続可能な社会システムの実現のために、有機物からなる機能性材料の設計とその応用には、これまで以上の発展が期待されている。資源・環境・エネルギー問題への関心は年々高まっており、現代社会を支える様々なデバイスを有機材料で置き換えることができれば、有限な金属資源という制約からの解放が、部分的といえども達成できる。機能性有機材料の分野においては、有機半導体・導電性高分子・刺激応答性分子・有機磁性結晶など広範な研究が展開されており、機能性の発現においては分子構造・結晶構造が鍵となる。これまでの機能性有機材料の開発にあたっては、分子設計を中心とした分子スケールの議論が中心にあり、その基盤であり発展でもあった。しかし、機能性有機材料の研究は、物性の発現に焦点を当てた基礎的なものから、応用を目標とした新たなフェーズに移りつつある。電荷輸送や物質拡散の過程が本質にある応用においては、ヘテロ界面の構造や物質拡散の経路の確保といった、材料の形態形成を適切に行うことで特性の向上が期待できる。従来の分子スケールの議論に偏重した研究に留まらない、ナノ・マイクロメートルスケールの形態・構造に着目した研究によって、機能性有機材料の更なる特性を引き出すことが可能である。

「電気を流すプラスチック」こと導電性高分子の発見は、有機物による電子機能材料という一大分野を切り開いた。有機エレクトロニクスにおける導電性高分子の応用は、導電材料・蓄電デバイス・太陽電池・光機能素子と多岐に渡り、1970年代後半から今日に至るまで脈々と発展を続けている。特に、導電性高分子の蓄電デバイスへの応用に関しては、可逆な酸化還元活性と導電性の両立が可能な材料であることから、高速な充放電を指向したデバイス開発の主角として注目されてきた。可逆なドーピング・脱ドーピングに由来する蓄電容量は、形態制御による向上の余地こそあるものの、よく知られた材料についてはドーピングの限界から計算される理論容量の頭打ちが見えつつある。一方で、有機材料を用いた蓄電デバイスに関して、酸化還元活性な有機低分子の応用に注目が集まりつつある。キノン/ハイドロキノンに代表される電気化学的に可逆な変換が可能なレドックスシステムは、多電子反応に由来する高い電荷貯蔵密度や、分子設計による反応電位の制御といった利点を有する。一方で、有機低分子材料の電極への応用に当たっては、低導電性および電解液への溶出という大きな課題を抱えている。ここで、導電性高分子と有機低分子結晶を組み合わせることで、双方の欠点を補完した電極材料を作製することが可能ではないかと筆者は考えた。ナノスケールの形態制御という視点のもとに、導電性高分子と有機低分子結晶の複合体を設計することで、電気化学特性の向上した有機電極材料の作製が期待される。

本研究では、導電性高分子の形態制御手法の開拓と、それに基づいた有機結晶と導電性高分子の複合体の作製を行った。得られた機能性有機材料の複合体について、ナノスケールにおける形態と電気化学特性との相関を検討した。

1-2 高分子材料の形態制御

1-2-1 高分子材料の各スケールにおける形態制御と手法

(1) ミリメートル以上のスケールの形態制御

高分子材料は、モノマーの分子設計と各種の重合法によって、ポリマーの分子構造・分子量を制御し、材料の物理的・化学的な性質を非常に広範囲にわたりチューニングできる材料である。ポリマーの分子構造、重合度、配向性、相分離構造といった種々の条件が、マクロスケールでの特性を左右する。ポリマー単体の特性の制御に加えて、機能性官能基の付与やポリマーブレンドといった手法も組み合わせることで、用途に適した性質を持つ材料を作製可能であることが、今日の高分子材料の隆盛の礎にある。

高分子材料は、金属やセラミクスのようなハードマテリアルに対し、ソフトマテリアルとして知られる。ソフトマテリアルの最大の長所は、その加工のしやすさにある。成形、製膜、紡糸と、そのマクロ形態は自在に制御可能であり、現存する材料系の中でも随一の加工性を有する。生産加工の技術の発展により、多くの樹脂やプラスチックは熱・圧力を制御して熔融状態とし、型に圧入することで、任意の形状に加工することができるようになった。一般に射出成形といわれるこの技術により、ミリメートル以上の領域での形態の制御は、産業レベルで広く行われている。^[1-1]ポリスチレンのような汎用樹脂や、ポリカーボネートのようなエンジニアリングプラスチックとして用いられる材料は熱可塑性であり、この形態形成の手法をとることができる。一方、エポキシ樹脂のような熱硬化性樹脂では、一度重合してしまうと熔融して形態を変えることができない。このような樹脂は、合成段階で型に入れて成型するため、重合と形態形成とが同時に進行するプロセスをとる。いずれも、熔融状態のポリマーや原料となるモノマーが導入可能な金型を用いることで、数百マイクロメートルから最大で数十メートルスケールの形態の制御を達成している。

(2) サブマイクロメートル以上のスケールの形態制御

高分子材料のマイクロメートルスケールの形態制御になると、熔融後の型の転写というトップダウン法によるものだけでは対応できなくなる。例えば、10 μm の単分散な粒径のポリマー粒子を数十 kg 単位で生産することは困難である。このように、粒子の集合体として試料を得たり、マイクロメートルスケールの構造を構築したりするには、物理化学的な基礎に立脚した手法が必要になってくる。ポリマー粒子の粒径に制御については古くから研究され、分散安定剤を用いた懸濁重合によって、マイクロメートルスケールでの単分散なポリマー微粒子の作製が行われている。^[1-1,2]

相分離を利用する形態制御法の中でも、径のそろった粒子をつくる際には、貧溶媒法がよく用いられる。貧溶媒法は、良溶媒に溶解したポリマーの溶液を、大量の貧溶媒に注ぐことでポリマー相を析出させる手法である。相分離が発生する過程では、貧溶媒中でポリマー粒子の核が析出し成長するというプロセスをとるため、用いる溶媒の組み合わせと比率、ポリ

マー溶液の濃度、攪拌条件などの制御によって粒子径を制御できる。^[1-3] また、ポリマーを良溶媒と貧溶媒の混合溶媒に溶かした後に、蒸気圧の高い良溶媒を蒸発させて相分離を発生させる手法も知られている(Fig. 1-2-1)。

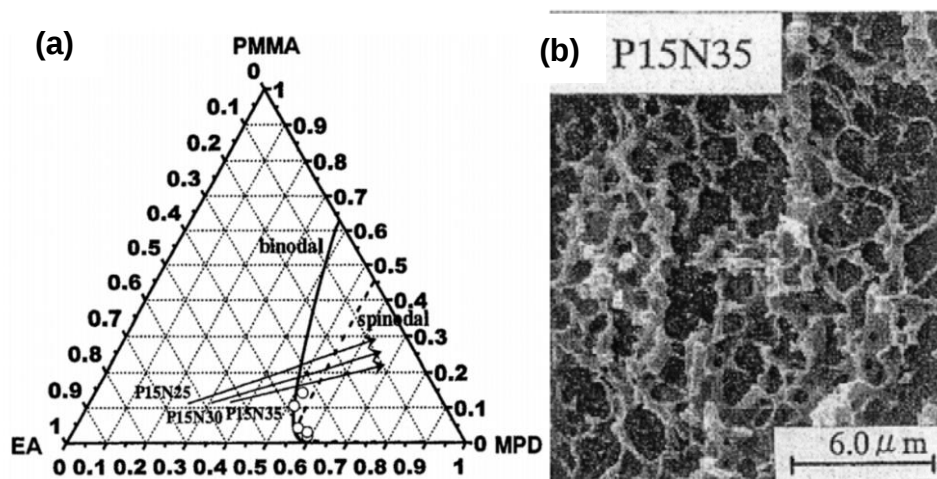


Fig. 1-2-1. (a) Phase diagram of poly(methylmethacrylate) (PMMA) / ethylacetate(EA) / 2-methyl-2,4-pentanediol system. (b) SEM image of porous PMMA film. ^[1-4] Copyright 2002 Wiley Periodicals.

(3) ナノスケールの形態制御

多くの有機高分子はソフトマテリアルであり変形しやすく、ナノスケールの構造を形成し維持するには様々な工夫がいる。表面積の増大、すなわち表面エネルギーの上昇に起因した変形・凝集・融合により、高分子材料のナノ構造は容易に崩れてしまう。^[1-5] また、高分子にとってナノスケールとは一分子鎖のスケールでもある。つまり、微視的な分子レベルの配向や分子鎖のスタッキング状態の化学の視点と、巨視的な形状・形態の材料学の視点が共存するスケールなのである。

ポリマーナノ粒子の作製法としては、乳化重合による粒径の厳密な制御が知られている。界面活性剤などの分子は、溶液中の濃度・温度などの条件によって、ミセルやラメラといった分子集合体を形成する。^[1-6] この分子集合体の内部で材料合成をすることで、サイズの制御や異方性の付与が可能となる。ラジカル重合性のモノマーを用いて、開始剤濃度・界面活性剤濃度・モノマー濃度などの条件により、粒子径がきわめて高精度で制御されたポリマー粒子を得ることができる。^[1-2,7] また、棒状ミセルを形成する界面活性剤を用いることで、ナノロッド状やナノチューブ状の高分子が合成された例がある。^[1-8]

相分離法を用いる場合には、ブロック共重合体を用いたマイクロ相分離現象を利用することでナノ構造の形成が可能である。ラメラ構造の厚さやシリンダー構造の直径など、構造体の大きさを分子鎖の長さに応じて制御することができる。^[1-9] 分子設計により構造を制御できるという点で、高分子一分子と高分子材料の形態のスケールが同じことを利用した好例

である。課題は、分子設計・合成の煩雑さや、自己組織化現象であるゆえの相分離条件の探索の難しさがある。シリンダーのような異方性がある構造では、同方向を向いたドメインのサイズの拡大や異方性の制御などが課題となっている。結晶性ポリマーと非晶性ポリマーの共重合体を用いる、液晶性をもつ構造を高分子鎖末端に導入するなど、分子設計による研究が続いている。^[1-10]

テンプレート法とは、空間をもつ材料内にモノマーを充填しての重合、多孔性材料の細孔などを利用し浸透させて重合することで、鋳型となった構造を反映した構造をもつポリマー材料を得る手法である。^[1-11] 超分子や界面活性剤の分子集合体をテンプレートとして用いる方法は、ソフトテンプレート法と呼ばれる。主に無機材料固体のテンプレートを用いた形態制御法は、ハードテンプレート法と呼ばれる。事前にテンプレートの作製が必要のためソフトテンプレート法に比べ操作が煩雑ではあるが、物質の種類を問わず多様な形態形成が可能である。ポリマーでは溶液や融液をテンプレートへ導入し形態形成が行われる。また、テンプレート表面や内部で重合を行いながら形態形成を行う手法も取られる。球状粒子としてシリカやポリスチレンを用いることで、中空球を作製することができる。^[1-12] シリンダー状の細孔をもつアルミナやシリカの利用で、均質なロッド状粒子が合成されている(Fig. 1-4-12)^[1-13]。モンモリロナイトなどの層状化合物を用いたナノシート^[1-14]や、カーボンナノチューブを用いたチューブ状の形態形成が報告されている。

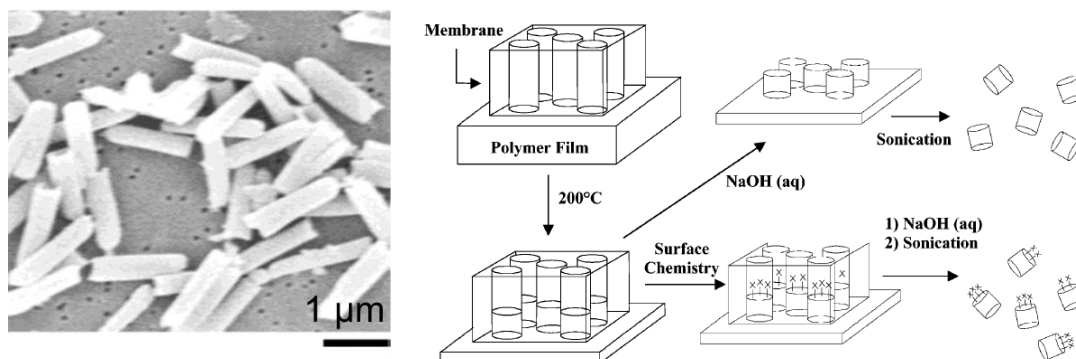


Fig. 1-2-2. Polystyrene nanorods fabricated by alumina template and schematic illustration of templating method for replicated polymer material. ^[1-13] Copyright 2003 American Chemical Society.

1-2-2 導電性高分子の形態制御と手法

(1)導電性高分子の重合法

ポリピロール(PPy)やポリアニリン(PAni)などの導電性高分子を重合して得るためには、共役系を有するモノマーを用いて、共役系が維持されたまま連続的につながる反応を起こしたり、重合後の脱離反応などを用いて共役系を形成したりする必要がある。ポリアセチレンのように有機金属錯体触媒を用いた配位重合により形成されるもの、ポリパラフェニレン

のように酸化的にカップリング反応で重合されるものが、導電性高分子の始まりから今に至るまで検討されている。特に、ピロール(Py)やチオフェン(Th)のようなヘテロ芳香族のモノマーを重合させる際には、従来のカップリング反応によるアプローチに加え、電解重合と化学酸化重合の手法を用いることができる。^[1-15,16]ポリフェニレンビニレンなどの共役環とビニル基が連続したポリマーを得るには、脱離基としてテトラヒドロチオフェンを有するパラキシレン誘導体からの脱離反応を利用することで、重合反応および共役系形成反応を進行させる手法がとられる。^[1-16] また、3位が置換されたThなどをモノマーとして、主鎖の head-tail の関係が規則的なものを得るには、触媒を用いたカップリングの手法が欠かせない。^[1-16] 電解重合は、電気化学セル中にモノマーを溶解し、陽極酸化反応によりアノード上でモノマーのカチオンラジカルを発生させて重合する手法である。^[1-17] 規則性が比較的高く、通じた電流量に応じた厚さの膜状のポリマーが得られる。一方で、集電体上に生成するため、形状に制限があるほか、生成ポリマーの単離に難がある。化学酸化重合では、モノマーと酸化剤の反応により連続したカチオンカップリングを発生させる。大量生産に有効であり、ある程度均一な粒径の粒子が得られるほか、ドーパントアニオンを共存させることで重合時にドーピングも同時に行うことができる。さらに、界面活性剤や多孔性テンプレートを用いることで、形態制御を行うことができる。^[1-16] 導電性高分子の多くは不溶不融であることから、重合と同時の形態制御が重要である。

(2)導電性高分子の形態制御法

導電性高分子の電解重合では、モノマー濃度・印加電位・電解質・共存分子などの電解条件を変化させることで、形態の制御が報告されている。例えば、パルス電解重合により隙間のある構造をつくることで、電解液の浸透を促し電気化学特性の向上に成功している。^[1-18]

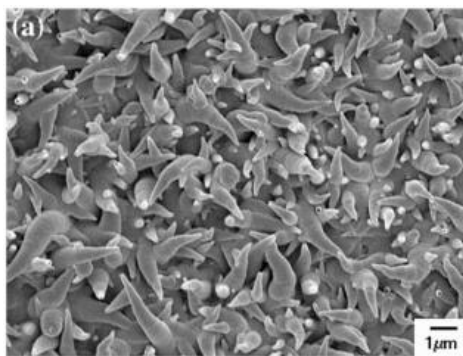


Fig. 1-2-3. Horn shape PPy synthesized by pulse electrochemical polymerization.^[1-18] Copyright 2010 Springer Nature.

化学酸化重合では、形態制御剤として、界面活性剤や水溶性高分子を用いるものが報告されている。^[1-19] 粒径の制御では、界面活性剤を用いて最小で数 nmのPPyを得たものから^[1-20]、水溶性高分子の添加により粒径の10 μm程度までの粗大化が報告されており、^[1-19b,21]あ

る程度の広い範囲で粒径の制御は可能である。異方的な構造の作製に関しても、柱状ミセルを形成する界面活性剤の存在下での化学酸化重合が有効であり、ワイヤ状やチューブ状のPPyやPAniが合成されている。^[1-22] ソフトテンプレートの手法の射程は広く、種々の形態が得られるが、PPyと界面活性剤の分離が難しいことや再現性に欠けるという課題がある。

Table 1-2-1. Typical morphogenesis of conductive polymers.

Material	Synthetic approach	Morphology	Ref
PPy	electrochemical polymerization with surfactant	Helical wire	1-23
PPy	surfactant template	hollow horn	1-24
PPy	hydrogel-assisted	rosary-like	1-25
PPy	surfactant template	long wire	1-26
PPy	surfactant template	nanowire	1-27
PPy	MnO ₂ template	nanotube	1-28
PAni			
PPy	interface polymerization	sheet consisting of nanoparticles	1-29
PPy	MnO ₂ template	nanofiber	1-30
PAni			
PPy	CaCO ₃ template	hollow particle	1-31
PPy	surfactant template	hierarchical ladder	1-32
PPy	porous coordination polymer	porous anisotropic particle	1-33
PTh	template		
PPy	surfactant	nanodot	1-20
PPy	alumina template	nanorod	1-34
PAni			
PPy	Crystal template	nanosheet	1-35
PAni			

PPy	Electrochemical polymerization with surfactant	nanobelt	1-36
PPy PAni	typical chemical oxidation method	micrometer particle	1-37

先行研究におけるPPyを中心とした形態制御の例をTable. 1-2-1に示す。テンプレート法はおよそ3種に大別でき、先述のソフトテンプレート法、アルミナや多孔性配位高分子を用いたハードテンプレート法、 MnO_2 や V_2O_5 を用いた酸化剤内包テンプレート法となる。ハードテンプレート法では、事前にテンプレートの作製が必要なためソフトテンプレート法に比べ操作が煩雑ではあるが、物質の種類を問わず多様な形態形成が可能である。3次元構造や階層構造など複雑な形態を利用することで、材料の高度な形態形成や機能化が期待されている。テンプレート表面や内部で重合を行いながら形態形成を行うことで、転写構造が得られる。酸化剤内包テンプレートのように、テンプレートが別の役割を兼ねる手法も報告されているが、多くは複合体の文脈で扱われている。遷移金属酸化物の例が多く報告されているほか、鉄や銅のイオン結晶を用いることで、PPyに限らずPAni・PEDOT・PThの様々な導電性高分子で粒子集積からなるシートを作製した例がある。^[1-29] これらの手法では、金属種の残留や過酸化の問題が生じており、金属フリーかつ還元電位の制御できる酸化剤内包テンプレートが求められる。しかし、有機酸化剤を用いたテンプレート法は報告されていない。

1-3 導電性高分子の機能と応用

1-3-1 導電性高分子の特性

導電性高分子とは、高分子主鎖や側鎖の π 共役電子に由来した、半導体・導体の性質を示すポリマーである(Fig. 1-3-1)。1970年代のポリアセチレンの高導電率の発見以来、導電性という電気を流す有機物として一大分野に成長し今日に至る。^[1-15,16] シリコン、金属、酸化物半導体といった無機材料の独擅場であったエレクトロニクス分野に、共役系を有する有機物という一大分野を開拓した功績は大きい。

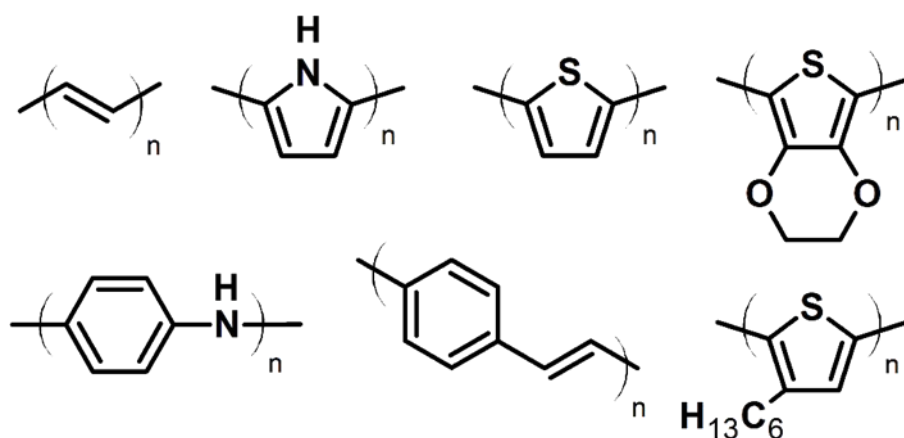


Fig. 1-3-1. Molecular structures of conductive polymers.

導電性高分子の特性は、共役系の可逆なドーピングに深く依存して変化する。ドーパントをドーピングして電子状態を変えることで、絶縁体-金属転移を起こし、電気伝導性が飛躍的に向上することが知られている。ドーパントは高分子鎖から電子を奪うアクセプタと電子を与えるドナーがある。導電性高分子のドーパントとしては、一般的にはアクセプタドーパントであるヨウ素や有機アニオンが用いられる。ドーピングが進行するにつれて、導電性高分子の価電子帯の準位から電子がアクセプタにとらえられ、価電子帯の上端にホールが形成される。構造式上では、電子の欠乏によってカチオンラジカルが生じ、これがポリピロール鎖にわたって部分的に非局在したポーラロンとなる。このポーラロンがキャリアとして電気伝導に寄与する(Fig.1-3-3)。

ポリピロール(PPy)は高い電気伝導率を有する導電性高分子であり、空気・熱に対する安定性を有する。二次電池・コンデンサ・センサーなどへの応用が数多く提案され、特にコンデンサは実用化されている。ポリピロールは、窒素を含む複素環式五員環芳香族化合物であるピロール(Py)を重合することで合成することができる。重合方法として、塩化鉄(Ⅲ)、塩化銅(Ⅱ)などの酸化剤による化学重合法である酸化重合法、または電気化学的に陽極酸化して重合する電解重合法が一般的に用いられる。

酸化重合法においては、ピロールの酸化によるカチオンラジカル種が生成したのち、活

性種間のカップリング反応でピロールが重合される(Fig.1-3-4)。酸化重合法において実際に合成されるポリピロールは、ピロール環が 2,5 位置で連結した直鎖構造ではなく、2,3 位置での結合などが発生することによって枝分かれ構造が生まれ、主鎖が架橋しあった構造を有している。ゆえに化学重合法で合成したポリピロールは、電解重合法において合成される、2,5 位置で連結した直鎖構造を持つポリピロールに比べて、共役系の発達が悪く、電気伝導性に劣ると言われている。[1-16]

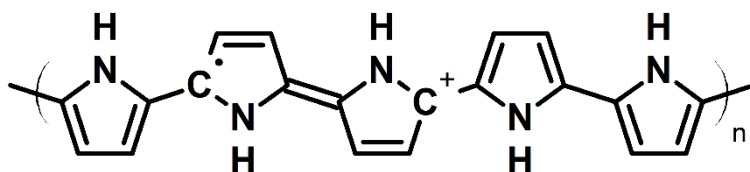


Fig.1-3-3. Polaron state contributing charge transfer in doped PPy .

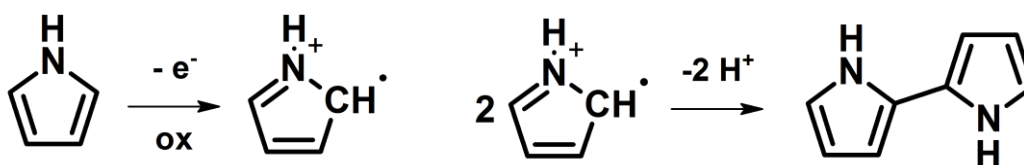


Fig. 1-3-4. Oxidative polymerization of Py.

1-3-2 導電性高分子による複合体とその応用

(1)導電性高分子と無機材料の複合体

導電性高分子は、無ドーパ状態では半導性、ドーパ状態では導電性を示す。有機半導体として PEDOT を用いて、ZnO と複合して半導体 p-n 接合を作製し、エレクトロルミネセンスを観測した例がある。[1-38] 導電性高分子/金属酸化物複合体電極材料への応用も広く行われている。導電性高分子と金属酸化物の複合体では、金属酸化物表面に導電性高分子を被覆したり、導電性高分子マトリクスに金属酸化物粒子を担持したりすることで、電極上への集積状態における導電性を確保できる。CuO や Co₂O₃ など電極触媒活性はあるものの導電性に欠ける材料をナノ粒子化して、PPy や PEDOT に担持することで、電極触媒として利用する例が多数報告されている。[1-39] 電荷貯蔵を指向した複合体電極の開発においても、金属酸化物に導電性を付与するというコンセプトは有効である。PPy/V₂O₅ のコアシェル構造の複合化により、レート特性を改善したリチウムイオン電池の電極は 1990 年代後半には既に報告されている。[1-40] また、PEDOT/MnO₂ の複合体による MnO₂ よりもレート特性の向上したキャパシタへの応用が報告されている。[1-41]

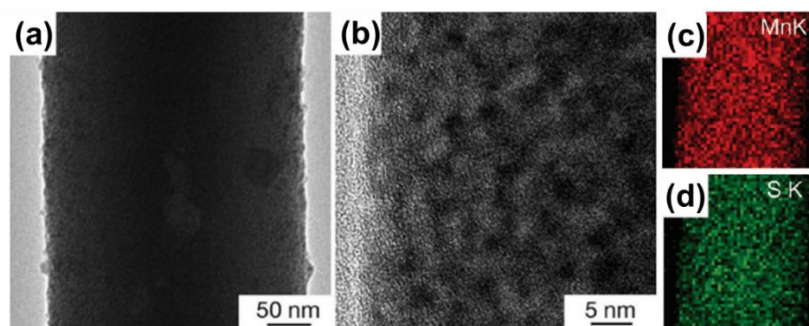


Fig. 1-3-5. TEM images (a,b) and EDX elemental mapping of Mn (c) and S (d) of PEDOT/MnO₂ composite.^[1-41] Copyright 2010 American Chemical Society.

(2)導電性高分子とカーボン材料の複合体

導電性高分子とナノカーボン材料の複合体でよく知られているものは、透明導電膜への応用である。^[1-42] 透明性の高い PEDOT/PSS 薄膜中にグラフェンを分散させることで、高い導電性と透明性を実現している。還元型酸化グラフェン(rGO)と PPy や PEDOT からなるヒドロゲルも報告されており、導電性高分子が rGO の表面で重合しグラフェン薄層間を繋ぐことで、水中でのゲルネットワーク化を促進している。^[1-43] ネットワーク構造に由来する多孔性・高比表面積を利用し、ガスセンサーとして応用されている。電極材料においては、導電性高分子と、高導電性のナノカーボン材料を組み合わせた複合体のキャパシタへの応用がなされている(Fig. 1-3-3)。^[1-44] ナノカーボンを集電体として扱うならば、多孔性の集電体に導電性高分子を担持したものとみなせるため、導電性高分子の性能を最大限引き出す複合構造を作製しているともいえる。さらに、PPy/MnO₂/CNT という三相系の複合体も作製されており、MnO₂ 由来のファラデー容量が加算され、電気化学特性の向上が報告されている。^[1-45]

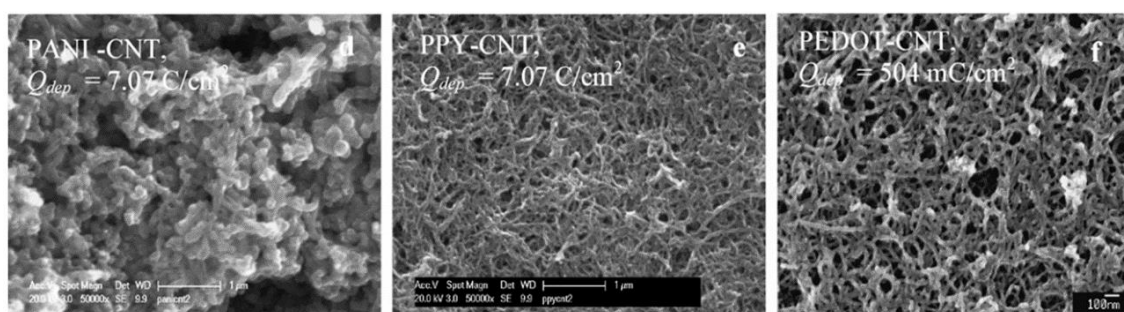


Fig. 1-3-6. SEM images of the surfaces of CNT composite films with PANi, PPy and PEDOT. ^[1-44] Copyright 2007 Elsevier Ltd.

(3)導電性高分子と有機材料の複合体

導電性高分子と有機高分子の組み合わせで最も知られているものは、PEDOT-PSSであろう。電子受容性ドーパントとしてポリスチレンスルホン酸(PSS)を用いて、PEDOTから電子を

引き抜いてドーピングすることで、高い溶解性・水分散性を獲得し、簡易な溶液法プロセスで導電性薄膜の作製を可能にした。^[1-46] 一方で、導電性高分子とその他の高分子の二相からなる複合体材料については、報告例が少ない。導電性高分子二相、または導電性高分子とホール輸送性を有する有機結晶のバルクヘテロ接合については、有機エレクトロニクス分野で盛んに研究されているものの^[1-47]、二相だけで機能を持つような複合体としての扱いはされていない。

電極材料への応用について、酸化還元活性な高分子とPPyの複合体が報告されている。分子内に多数の芳香族水酸基を有する天然資源であるリグニンと、PPyを複合させた電極について、リグニンのカテコール部位の反応を利用した高い容量が報告されている(Fig. 1-3-7)。^[1-48] また、PPyやPEDOTの側鎖にキノン誘導体を結合させた高分子も合成され、電荷貯蔵のための電極として評価されている(Fig.1-3-8)。^[1-49] しかし、分子設計の過程で分子量が増大し理論容量が大きく低下しているほか、PEDOTのみの電極と比べてレート特性やサイクル特性が悪く、今後の向上の余地は大きい。

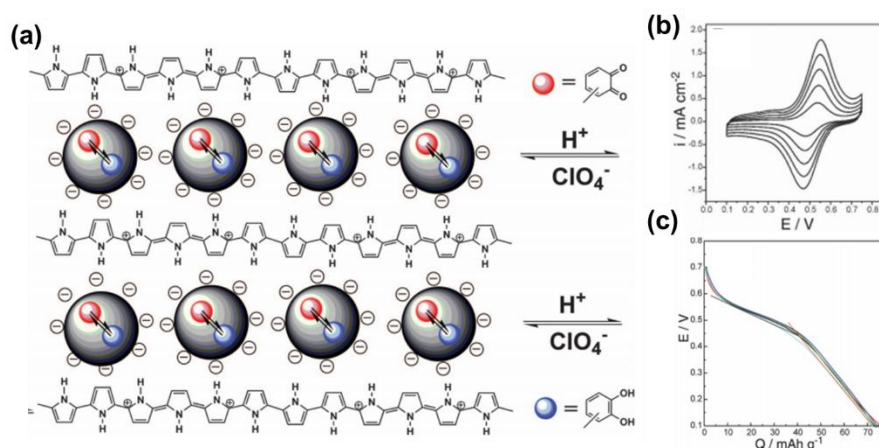


Fig. 1-3-7. PPy/lignin composite for charge storage. (a) Schematic illustration of PPy/lignin composite. CV (b) and discharge curve (c) of the PPy/lignin. ^[1-48] Copyright 2012 The American Association for the Advancement of Science.

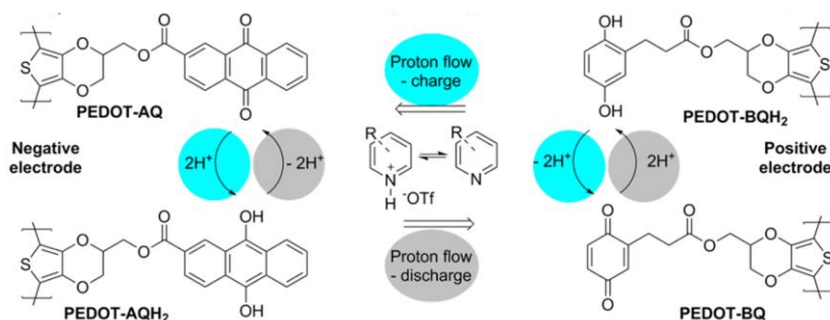


Fig. 1-3-8. Organic battery by using PEDOT with quinone pendant groups. ^[1-49] Copyright 2017 American Chemical Society.

1-4 有機材料を用いた電荷貯蔵

1-4-1 電荷貯蔵デバイスの原理

(1) 二次電池による電荷貯蔵

電荷の貯蔵とは、回路に繋ぐと起電力を生じ電流が取り出せる機能を持つ素子の作製と活用にある。コンデンサや電気化学キャパシタなど物理現象をベースとするものもあるものの、その中心にあるデバイスは二次電池である。これは二つのレドックス対を用いた電気エネルギーの化学エネルギーへの変換により、電荷の貯蔵を達成するシステムである。電池の構成材料を大きく分けると、正極・負極・電解液の三つに分けられる(Fig. 1-4-1)。電池に蓄えられるエネルギーは、正極と負極の組み合わせにより定まる。正極及び負極に用いられる活物質が有する主要なパラメータは、反応容量と反応電位である。電池に蓄えられる重量当たりエネルギー量は、電極の容量と放電電位の積として表される。このとき、各電極の容量は活物質の組成と駆動させる反応の電子数により以下の式で決まる。

$$\text{Specific Capacity}(\text{C g}^{-1}) = nF / M_w \cdots (1-4-1)$$

n : 反応電子数 / -、 M_w : 分子量もしくは反応に対応する構造の式量 / g mol^{-1} 、

F : ファラデー定数 ($= 96485 \text{ C mol}^{-1}$)

容量の向上のためには、軽元素または小さい式量で構成された活物質を用いることや、多電子反応を利用することが必要となる。電池の放電電位は、正極活物質と負極活物質で発生するレドックス反応の電位の差で決まる。従来のリチウムイオン電池では、正極および負極の半反応式および電位は充電過程ならば以下になる。この二つのレドックス反応の電位差が、電池の放電電圧である。エネルギー密度は容量と放電電位の積であるので、より電位差の大きい正極活物質・負極活物質の組み合わせを用いることが、エネルギー密度向上の戦略である。現状実用されているリチウムイオン電池では、 10^2 Wh kg^{-1} 程度のエネルギー密度となっている。

(正極): $\text{LiCo(III)O}_2 \rightarrow \text{Co(IV)O}_2 + \text{Li}^+ + \text{e}^-$ (3.7 V vs. Li/Li^+)

(負極): $\text{C}_6 + \text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{LiC}_6$ (0.1 V vs. Li/Li^+)

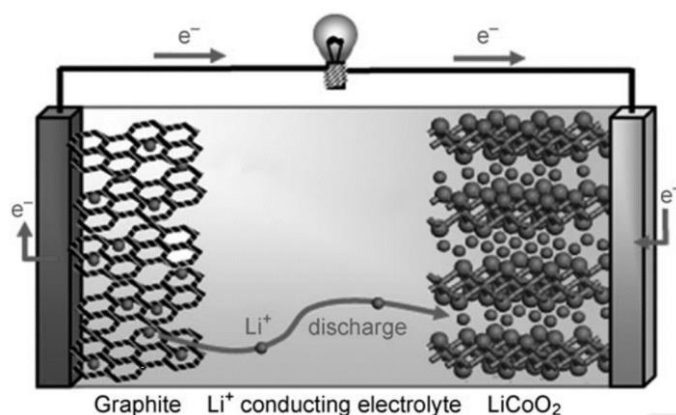


Fig. 1-4-1. Schematic illustration of typical lithium ion battery system. ^[1-50] Copyright 2008 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

電荷貯蔵デバイスの特性について、近年では車載の回生装置やグリッドシステムへの応用を見据えて、高出力特性についても重視されるようになってきた。高出力な電池とは、充放電を高速に行うことが可能なものであり、パワー密度(W kg^{-1})で評価される。これは、放電容量・電圧が一定ならば、充放電の反応電流密度(A g^{-1})に比例する。これを二次電池の枠組みで達成するためには、導電性の活物質の利用や、助電材を交えた電子伝導パス・イオン拡散パスの形成を目指した構造の最適化などが求められる。エネルギー密度とパワー密度を用いて、電荷貯蔵デバイスの特徴を表した図はラゴンプロットと呼ばれている(Fig. 1-4-2)。これをみると、従来のキャパシタ、もしくはコンデンサと、リチウムイオン二次電池や鉛蓄電池との間に、ギャップがあることが分かる。電池とコンデンサの間の領域にある電荷貯蔵デバイスを、電気化学キャパシタと呼び、近年急速に研究が展開している分野である。

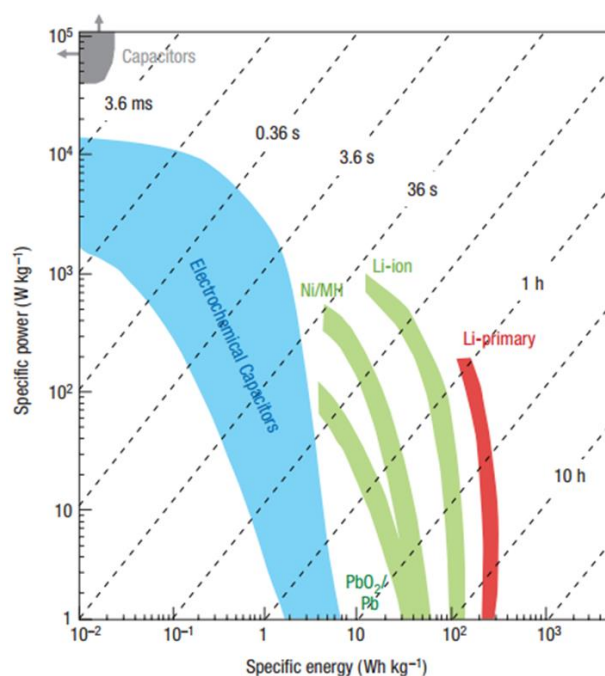


Fig. 1-4-2. Ragone plot of charge storage devices. ^[1-51] Copyright 2008 Nature Publishing Group.

(2)電気化学キャパシタ

電気化学キャパシタとは、先述のように高速で電気エネルギーの出し入れが可能なデバイスである。電気化学キャパシタ・スーパーキャパシタ・レドックスキャパシタ・ハイブリッドキャパシタなどと、しばし用語が混乱している向きがあるが、電荷貯蔵の原理から言えば、以下の3種に分けられる。すなわち、物理的な過程で電気二重層のみに電荷を蓄える電気二重層キャパシタ(EDLC)と、速い電気化学反応をする活物質を用いたレドックスキャパシタ、および両者を合わせて用いるものである。^[1-52]

電気二重層とは、電極と電解液の界面において電位差により誘電分極が生じている界面層であ

る。電気化学セル内の陽極と陰極に対し電位差を与えると、ファラデー過程がないならば、陽極ではアニオンが界面に局在し、陰極ではカチオンが局在して誘電分極する。この誘電体として機能している、電解液中の正負どちらかのイオンが偏在する層を電気二重層と呼ぶ。この電気二重層に蓄えられる電荷 Q およびエネルギー E は、静電容量 C を用いて、以下の式(1-4-2), (1-4-3)で表される。また、典型的なキャパシタおよび電池の電位応答の模式図を Fig. 1-4-3 に示す。

$$Q = C \Delta V = \int I dt, \quad E = 1/2 C (\Delta V)^2 \quad \cdots (1-4-2, 1-4-3)$$

C : 静電容量、 Q : 貯蔵電荷、 ΔV : 電位差 I : 電流、 E : 電気エネルギー

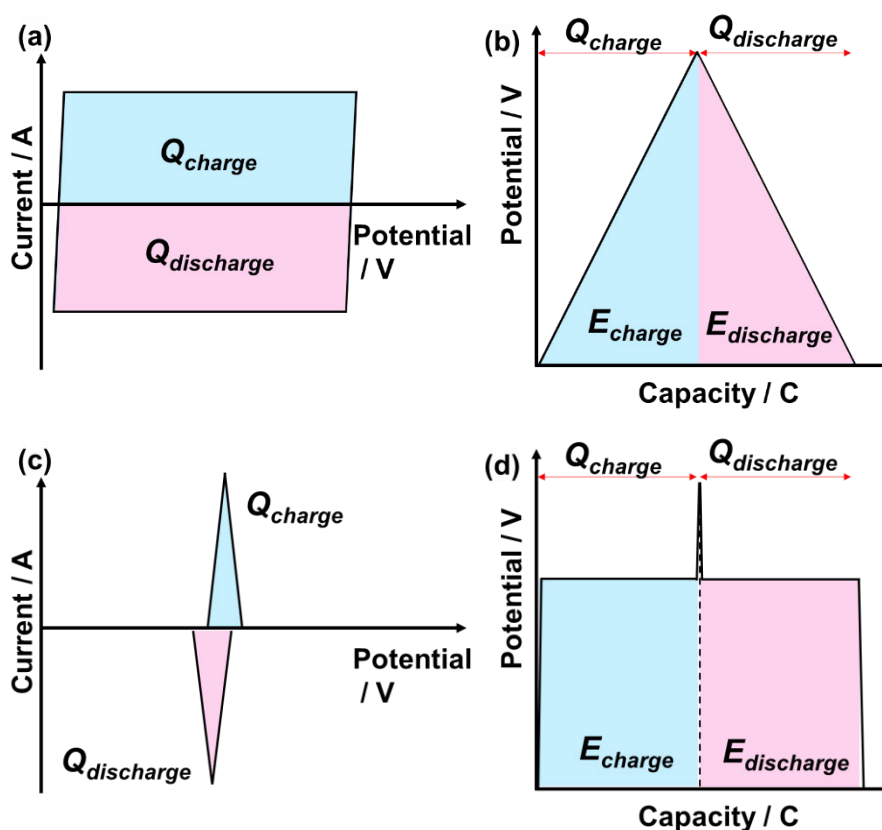


Fig. 1-4-3. Electrochemical behavior of capacitor (a,b) and battery (c,d).

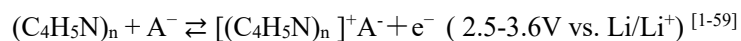
EDLC の蓄電性能を決める静電容量は、電気二重層の表面積、すなわち活物質の表面積に比例する。このため、活性炭に代表される多孔性材料が一般的な EDLC に用いられている。活性炭における高比表面積化の取り組みの結果、その比表面積は $3000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ で頭打ちになっている。^[1-53] 加えて、比表面積が $2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ を超えたあたりから、比表面積の増加に対する電気二重層容量の増加は鈍化する。これは、約 1 nm の電気二重層の厚さよりも小さいマイクロ孔の増加により比表面積が増加していくためである。細孔構造の最適化などの工夫による容量の増加は図られているものの、電気二重層による蓄電容量の限界は見えつつある。規則的なメソ孔を有する活性炭の単極測定において、 200 F g^{-1} の容量が報告されている。^[1-54]

レドックスキャパシタとは、速いファラデー反応を起こす活物質を利用したキャパシタである。実用化されている活性炭電気二重層キャパシタ(EDLC)において、比表面積の頭打ちによる容量限界が指摘されていることを背景とし、次世代キャパシタとして開発が進んでいる。アルミ電解コンデンサとリチウムイオン電池(LiB)の中間のエネルギー密度・出力密度を持つデバイスとして、携帯機の補助電源や、自動車のエネルギー回生装置、大規模グリッドシステムの基盤電源などの需要がある。電池と比べて高速な充放電が求められるため、水系の電解液で高速なファラデー反応を起こす活物質が検討されている。提案されている活物質には、無機物では水酸化コバルトなどの遷移金属水酸化物、二酸化マンガンなどの遷移金属酸化物があり、層状の結晶構造に由来する速い表面反応を利用している。^[1-51,55] そして、有機物では導電性高分子が注目されている。

現在、実用化まで至っているのは導電性の層状化合物である酸化ルテニウムを用いたレドックスキャパシタのみであるが、高価なため普及はしていない。^[1-56] また、リチウムイオン電池系において正極を活性炭に代えたリチウムイオンキャパシタ(LiC)の開発と普及により、現在ではレドックスキャパシタの開発は下火である。^[1-57] しかし LiC は、正極活性炭の比表面積の限界、有機電解質による安全性の低さやメンテナンス頻度の多さ、希少なリチウムの利用による高コストなど、従来の EDLC およびリチウムイオンバッテリーの抱えていたデメリットをそのまま引き継いでいる。小規模・中規模のモジュールへの導入は進んでいるが、大規模化には難がある。このため、電解質の固体化も比較的容易であり、発火する危険がなくメンテナンス頻度も低い水系電解液を用いるレドックスキャパシタを、大規模化に向け省コストで作製する技術が求められている。

1-4-2 導電性高分子の電極材料への応用

導電性高分子は、ドーブ・脱ドーブに対応する可逆な酸化還元活性を有する。電荷貯蔵を指向した電極材料への応用の歴史は長く、導電性高分子の起源たるポリアセチレンからしてリチウムイオン電池への応用が研究されていた。^[1-58] 導電性高分子の可逆な酸化還元反応は、そのドーブ・脱ドーブ反応に対応する。電位を貴に掃引した時には、導電性高分子の主鎖から電子が引き抜かれ、同時に電解液中のアニオンがドーブされる。電位を卑に掃引した際には、電子が注入され、アニオンが活物質から出ていってアンドーブが起こる。PPy の場合の酸化還元反応式は以下のようなになる。



この主鎖の酸化は、完全還元状態からポリマーが分解する直前まで段階的に進行し、連続的な反応電位をとる。十分に高重合度の PPy の場合、モノマーユニットの 33 %が限界とされ、PAni では 50 %が限界である^[1-60a]。活物質としての導電性高分子が蓄えられる総電荷、すなわち理論容量は、モノマーユニットの分子量と最大ドーブ率から計算できる(式 1-4-1)。PPy では 133 mA h g^{-1} である。導電性高分子の重量当たりの理論容量は、モノマーの分子量が小さいほど、最大ドーブ可能量が高いほど増えるため、おもに PPy や PAni について研究されている。特に、PAni を正極とした

リチウムイオン電池は実用化にまで至っている。

電極活物質としての導電性高分子の魅力は、有機物であることと導電性と酸化還元活性を併せ持つところにある。導電性高分子によるレドックスキャパシタでは、有機物の利用による低環境負荷というメリット、フレキシビリティや透明性の付与、電子導電性を活かした高速出力密度に期待が集まっている。具体的な化合物としては、PPy や PAni で高容量が達成されており、炭素材料との複合化や形態制御による容量の向上が研究されている。^[1-55]特に、他の物質との複合化については、導電性を示す直鎖状になるような酸化条件に制限がある^[1-16,61]PAni よりも、モノマーの酸化電位の低さから重合条件が幅広い PPy の利用の方が盛んである。

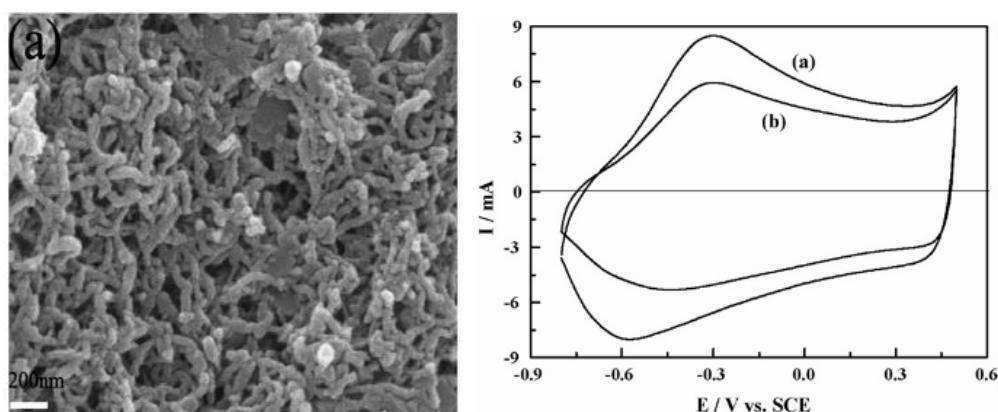


Fig. 1-4-4. SEM image of the PPy nanowire by chemical polymerization with surfactant and enhancement of specific capacity. ^[1-27] Copyright 2007 Elsevier Ltd.

1-4-3 有機低分子の電極材料への応用

機能性有機低分子の中には、酸化・還元が可逆に起きる化合物がある。例えば、青色の染料・色素として古くから用いられるインジゴや、酸化還元指示薬として用いられる *N,N'*-ジフェニルベンチジンがよく知られている。これらの化合物は、一定の反応電位で水素付加などがおこって分子構造が変化し、酸化体が還元体になる反応、またはその逆反応を起こす。このような可逆に酸化還元を起こす化合物のうち、もっとも単純な骨格をもつものはキノン類である(Fig. 1-4-5)。

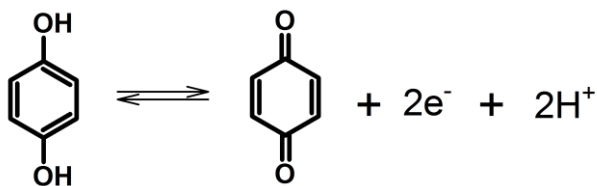
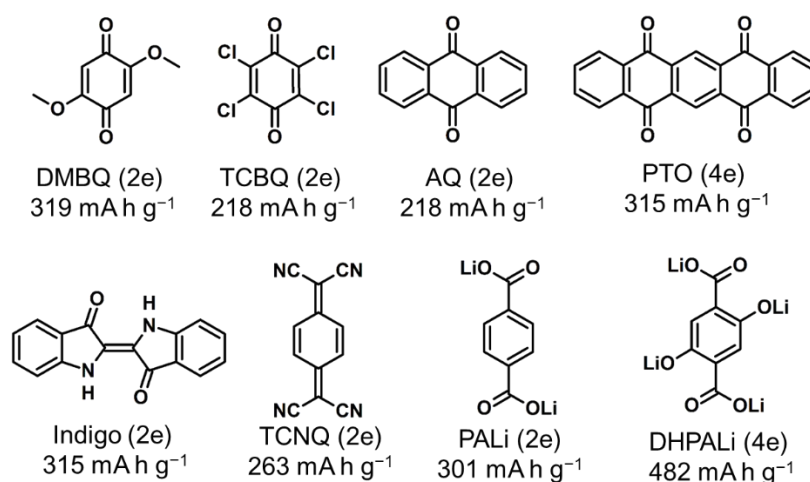


Fig. 1-4-5. Reversible redox reaction of benzoquinone/hydroquinone.

可逆な酸化還元が可能なことを利用し、蓄電デバイスへの応用についても研究されている。有機結晶を用いて水系電解液で二次電池を作製したという 1972 年の Sandstade らの報告を端緒としている。^[1-62] それより現在まで、酸化還元活性を有する分子の二次電池への応用は、電極材料開発の傍流を歩んできた。^[1-60] これまでに研究されてきた分子を Scheme 1-4-1 に示す。キノン類の代表であるベンゾキノンは、低分子量で可逆な 2 電子反応を起こすことから、理論容量が 496 mA h g^{-1} に達する魅力的な材料である。分子量の増加により理論容量は低下するが、例えばアントラキノンにおいて、 0.02 A g^{-1} の電流密度で 205 mA h g^{-1} の容量が報告されている (Fig. 1-4-6)。^[1-63] この容量は、コバルト酸リチウムの容量が 140 mA h g^{-1} であることを考えると十分高い。キノン類の反応電位は置換基によって制御可能であり、AQ では $2.3 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$ 程度だが、電子吸引基を有する TCBQ では約 3 V と高い。フタル酸の誘導体では、 1.0 V – 1.5 V と低い電位で反応する。^[1-64] フタル酸とキノンを組み合わせた構造のジヒドロキシベンゼンジカルボン酸では、電位は離れるものの 4 電子反応で 480 mA h g^{-1} の高容量を有する。^[1-65] 反応するイオン種も、リチウムイオンに限らずナトリウムイオンにも活性であり、弱い結晶場を反映してイオン半径の大きいイオンの固体内拡散が比較的容易である。^[1-60,62] ジメトキシベンゾキノンでは、マグネシウムイオン電池の正極として機能することが分かっている。^[1-66]



Scheme 1-4-1. Molecular structures applied to charge storage in previous studies.^[1-60]

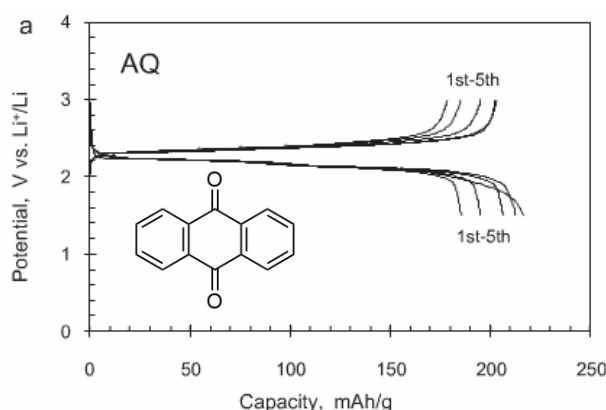


Fig. 1-4-6. Charge-discharge curve of anthraquinone crystal.^[1-63] Copyright 2012 Elsevier Ltd.

キノンなど有機低分子をリチウムイオン電池の正極として用いる際、欠点となるのは低い電子伝導性および電解液中への溶解である。^[1-60-62]分子設計によるサイクル特性・安定性の改善、容量改善・レート特性の向上を目指したポリマー化や形態制御の手法などが研究途上にある。インジゴへのスルホン酸の修飾により、有機電解液中でのサイクル特性が改善した例^[1-67]、 π 共役平面を広げることでカラム上にスタックした結晶を誘導し、溶解性を下げた例がある。非晶性のポリマーの側鎖にキノン類を結合させることでレート特性を向上させた例^[1-68]、キノン誘導体の結晶をナノシート化することでレート特性を向上させた研究^[1-65]がある。

(2)酸化還元活性な有機分子の複合化による電荷貯蔵デバイスへの応用

従来まで、キノン類をリチウムイオン電池の正極に用いる研究が多くなされている。先述のように、有機低分子を結晶のまま電極活物質として用いる場合、結晶格子の束縛や電子伝導性の低さにより酸化還元反応はきわめて遅くなる。このため、高いレートで直接活物質として用いるには難がある。また、還元体は親水性の OH 基を持つため、高極性電解液に溶解してしまうという課題もある。

これらの課題を解決しつつ、キノン系の有機分子を蓄電システムに組み込む研究が近年進んでいる。有力な手段として、電解液にレドックス活性なキノン類を溶解させるというものがある。EDLC 系の電解液にハイドロキノンを溶解させ、正負両極の電極表面でレドックスさせることで容量が向上させるという報告がされた(Fig. 1-4-7)。^[1-69]ポリアニリンを用いたレドックスキャパシタの電解液にハイドロキノンを投入した場合、静電容量が 416 F g^{-1} から 524 F g^{-1} に改善されるとともに、サイクル安定性が向上し 50000 サイクル後でも 100 % 近い容量を維持した。^[1-70]ハイドロキノンは 1 価と 2 価の価数変化が可能な柔軟な有機アニオンであることから、導電性高分子が酸化還元する際の対アニオンとして用いると、サイクル安定性に寄与することが言及されている。^[1-71]

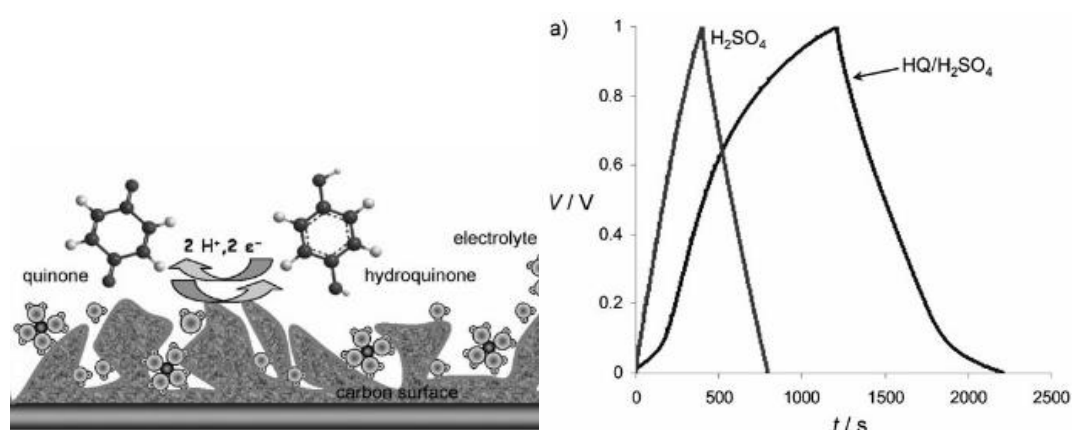


Fig. 1-4-7. Schematic illustration of enhanced EDLC with acidic electrolyte containing dissolved BQ and its chronopotentiogram. ^[1-69] Copyright 2011 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

電解液中の溶存させる手法以外にも、レドックスキャパシタの電極に有機低分子を修飾して用いる研究もある。例えば、活性炭の表面にカテコールを結合させたもの^[1-72]、活性炭に非晶質状態で担持させたもの^[1-73]など、EDLC に用いられる活性炭に有機低分子を修飾・複合されたものが報告されている(Fig. 1-4-8)。このとき用いられる活性炭をナノチューブ状に形態制御することで、容量が向上した研究が知られている。^[1-74] また、グラフェンオキシドをハイドロキノン(HQ)やその誘導体で還元し、還元型酸化グラフェン/HQ 複合体を作製したものがある。^[1-75] 水系で用いられる有機低分子の複合体電極としては、 10 A g^{-1} で 100 mAh g^{-1} とこの組み合わせが最高値を報告している。また、キノン誘導体を修飾したカーボン電極が、リチウムイオン電池の正極へ応用された例も報告されている。^[1-73] 例えば、アントラキノンをカーボンナノチューブへ気相から吸着担持させたもの、溶液から活性炭に導入・担持したものが研究されており、サイクル特性に課題があるもののキノンの高い利用率に由来する高容量を有することが示されている。

QN と PPy の組み合わせもいくつか報告されている。電解重合中に HQ を共存させて PPy/HQ を作製した例では、HQ により容量の向上が見られる。しかし、最初の数サイクルで HQ がアニオン交換で脱離してしまう。^[1-76a] BQ 粒子を PPy でコートし、電極として評価した研究も報告されている(Fig.1-4-9)^[1-76b]。この粒子は、 0.5 A g^{-1} で 85 F g^{-1} (28 mAh g^{-1}) の容量しか発揮しておらず、電気化学特性は低い。

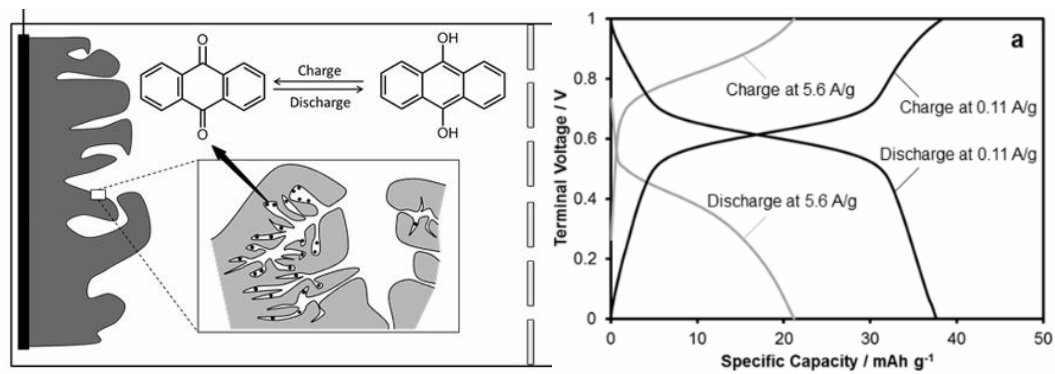


Fig. 1-4-8. Schematic illustration of QN / activated carbon electrode and charge-discharge curve of the composite redox capacitor devices.^[1-73b] Copyright 2014 Springer Nature.

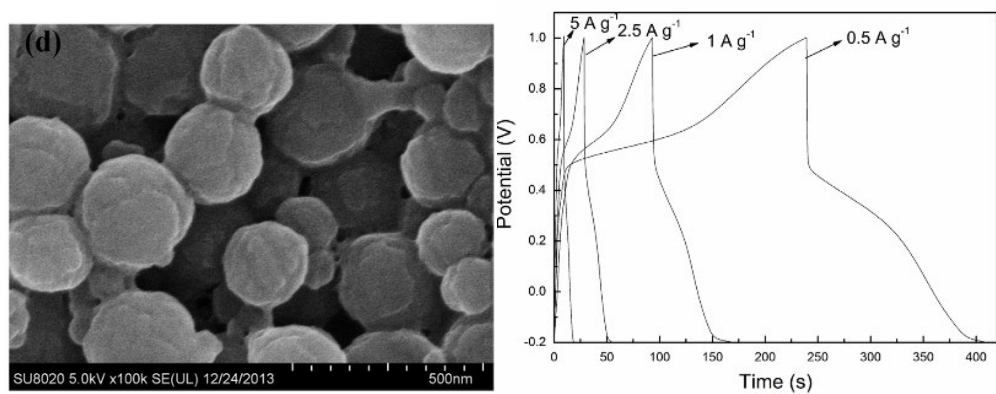


Fig. 1-4-9. SEM image of PPy coated BQ particles and their charge-discharge curves.^[1-76b] Copyright 2015 Elsevier Ltd.

QN とナノカーボン材料の複合体を用いてキャパシタを作製している先行研究を Table 1-4-1 に示す。先述のように rGO/HQ で最も高い電気化学特性を示しているほか、活性炭/AQ や rGO/AQ などが報告されている。

Table 1-4-1. Electrochemical properties of quinone derivatives loaded on nanocarbon matrices. The specific capacity was measured by charge-discharge test.

Specific capacity / mA h g ⁻¹	Current density / A g ⁻¹	Active material	Electrolyte	Ref
25	5.6	Anthraquinone (AQ) adsorbed on activated carbon	0.5 M H ₂ SO ₄ aq	1-73b
90	10	AQ adsorbed on activated carbon with the hierarchical tube structure	1 M H ₂ SO ₄ aq	1-74

100	10	Hydroquinone (HQ) adsorbed on graphene oxide	1 M H ₂ SO ₄ aq	1-75
43	10	2-Aminoanthraquinone grafted on graphene oxide	1 M H ₂ SO ₄ aq	1-77
94	10	AQ adsorbed on graphene framework	1 M H ₂ SO ₄ aq	1-78
31	10	AQ adsorbed on activated carbon	1 M H ₂ SO ₄ aq	1-79
66	10	Bisphenol A adsorbed on graphene hydrogel	1 M H ₂ SO ₄ aq	1-80
41	8	2-tert-butyl-hydroquinone adsorbed on graphene oxide	1 M H ₂ SO ₄ aq	1-81
52	10	Lignin adsorbed on reduced graphene oxide network	1 M H ₂ SO ₄ aq	1-82

Table 1-4-2. Electrochemical properties of quinone derivatives loaded on nanocarbon matrices. The specific capacity was measured by cyclic voltammetry.

Specific capacity / mA h g ⁻¹	Potential sweep rate / mV s ⁻¹	Active material	Electrolyte	Ref
92	100	2,5-dimethoxy-benzoquinone adsorbed on reduced GO	1 M H ₂ SO ₄ aq	1-83
49	50	Catechol grafted on activated carbon	1 M H ₂ SO ₄ aq	1-84
57	100	9,10-phenanthrorenequinone modified on carbon fiber	0.5 M H ₂ SO ₄ aq	1-85
45	50	9,10-phenanthrorenequinone modified on carbon onion	0.5 M H ₂ SO ₄ aq	1-86
67	50	Antracenetetraone grafted on Pica carbon	1 M H ₂ SO ₄ aq	1-87

1-4-4 有機材料による電荷貯蔵の現状と課題

以上に述べたように、有機材料を用いた電荷貯蔵のための材料開発は、導電性高分子であれば水系のキャパシタ、有機低分子結晶であればリチウムイオン電池の正極材やナノカー

ボンと複合して水系キャパシタに用いられている。

酸化還元活性と導電性を両立した材料として、導電性高分子が未だ魅力的な材料であるのは間違いない。しかし、いくつかの課題が長年のリチウムイオン電池への応用研究の過程で明らかになってきている。実用化までこぎつけたポリアニリン正極リチウムイオン電池が、もはやコバルト酸リチウムをはじめとした無機材料に取って代わられている理由はいくつかある。第一に、酸化分解反応の発生によるドープ率の限界により、多くの材料で蓄電容量の限界が既に分かっている。第二に、繰り返し特性の限界がある。不安定な酸化状態に長くおいておくと、共役構造が消失し劣化が進んでしまう。第三に、正極として用いる場合、酸化に伴ってアニオンが脱挿入する機構であることから、一般的なりチウムイオン電池の負極とロッキングチェア型のイオン脱挿入を行うことが出来ない。低電位においてアニオンの脱挿入を起こす材料系の探索はあまり進んでいない。以上の課題により、導電性高分子のみを用いて高容量の実現を目指すという方針は過去のものになりつつある。現在では、レドックス活性と導電性との両立を利用した、一定の容量を保ったまま高速で充放電可能なデバイスへの応用が期待されている。また、導電性を活かして複合体の一部として導電性ドメインへの活用をねらう方針は有効である。いずれも、導電性高分子の形態制御による特性の向上や複合体の作製手法の確立が求められる。

一方で、有機低分子や有機結晶を用いた電荷貯蔵の応用は発展途上である。現状、有機低分子の結晶をそのまま電極活物質に用いることは、低導電性と溶解性のため困難とされている。解決のためのアプローチは大きく分けて3つある。すなわち、1)分子設計や結晶構造設計、2)高分子化、3)複合化である。複合化に関して、これまではナノカーボン表面への分子吸着を利用した複合化が行われている。導電性の材料を用いて電極上に有機低分子活物質を固定するというスキームが、電極への利用に有効であることは知られつつある。しかし、導電性ドメインとして用いられる材料は活性炭およびナノカーボンに限られてきた。その複合の様式はホストカーボン材料の表面への物理吸着に過ぎず複合状態は明瞭ではない。その単純さゆえにホストとなるカーボン材料が決まれば、吸着させるだけで理想の構造を得ることができてしまうため、現状以上の発展性を見出すのは困難である。さらに、グラフェンやカーボンナノチューブの分散状態の制御は目下研究途上であり、実用的な集積状態における形状のコントロールが容易とは言えない。導電性ドメインと有機結晶の複合構造の形成について、形態制御が可能な導電性材料を用いることで、形態に由来した電気化学特性の向上を検討することが、有機分子を利用した電極開発の次の一手であると考えられる。

1-5 本研究の概要

前節までの背景を踏まえて、本研究の概要を以下に示す。本研究の着想は、階層構造の形成による機能の向上の発見にある。無機結晶の階層的な集積体や、階層構造を付与した汎用ポリマーが吸着材として有用であることを見出した、本研究の前身にあたる研究を、第2章の背景にまとめた。^[1-88,89] 第2章から第4章では、ポリピロール(PPy)とベンゾキノン誘導体結晶(QN)を用いた複合体について、その作成法と電気化学特性の評価について述べた。第5章では、複合体中の PPy を単離して、導電性高分子のみについて形態と電気化学特性との関係を検討した。

第2章: 階層構造ホストを用いた複合体 ^[1-90]

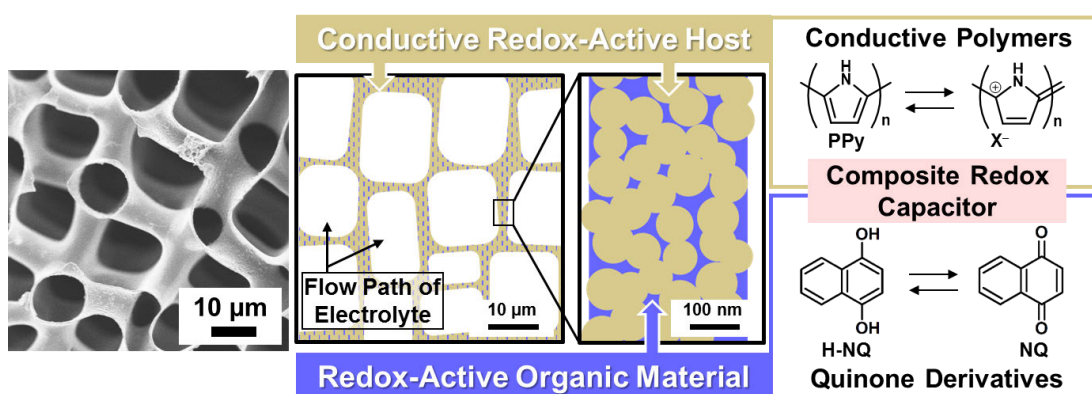


Fig. 1-5-1. Graphical abstract for chapter 2: The host-guest composite composed of the hierarchical PPy and redox-active organic crystal.

先行研究において、有機結晶を電極材料として応用する際には、分子設計や分子吸着による複合などのアプローチが探索されていた。ナノ-マイクロメートルスケールの形態が制御された有機結晶やその複合体について、電極への応用の報告例は少ない。本研究では、階層構造を有する PPy を用いて、その一次粒子の隙間に NQ が導入された構造のホスト-ゲスト複合体を作製した。このような構造を作製することで、バルク状態では低導電性により反応しない NQ が、容量の向上に寄与することを見出した。

第3章: 反応誘起相分離を用いた複合体 ^[1-91]

先行研究において、有機結晶と導電性高分子がナノスケールで複合化した構造を得るための方法は確立されていない。本研究では、PPy と QN の複合構造を得るために、反応誘起相分離の手法を提案した。Py モノマーに QN を溶解した前駆体溶液を無溶媒条件下で酸化剤と接触させることで、結晶成長と重合を同時進行させ、相分離させた。得られた複合体では、高電流密度でも DCNQ が反応し、容量が向上することが確認された。

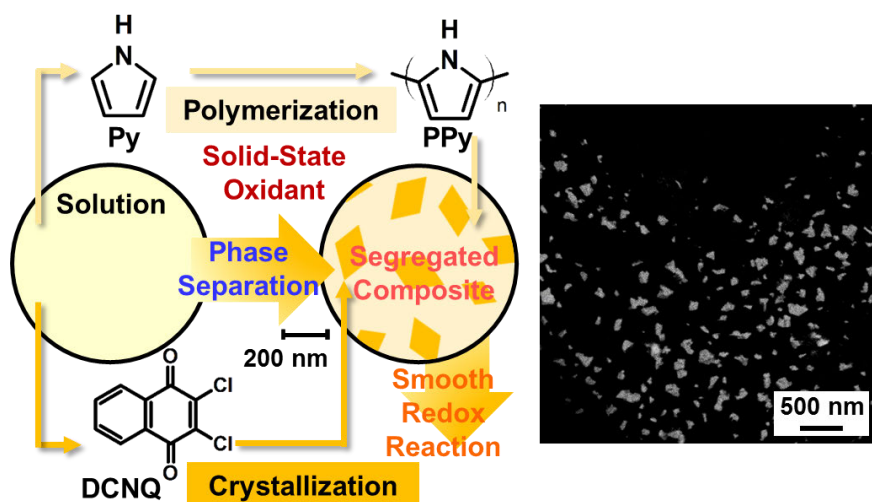


Fig. 1-5-2. Graphical abstract for chapter 3: Phase separation induced by simultaneous crystallization and polymerization for redox-active sea-island composite.

第4章: 結晶表面重合を用いた複合体^[1-87]

酸化還元活性なドメインと導電性ドメインを有する複合体において、導電性ドメインの果たす役割は電子輸送であり、高電流密度における電気化学特性に直結する。PPy がマイクロメートルスケールでの連続構造を有し、同時に QN と PPy の界面が広い複合構造を形成することで、さらなる電気化学特性の向上が叶うと考えられる。本研究では、CMBQ 結晶集積体に Py モノマー蒸気を供給することで、結晶間へのモノマー浸透を通じて酸化剤の溶解と重合を同時進行させ、共連続構造を有する複合体を作製した。得られた複合体の電気化学特性は、先行研究におけるナノカーボン/QN 複合体で報告されたものの最高値に匹敵した。

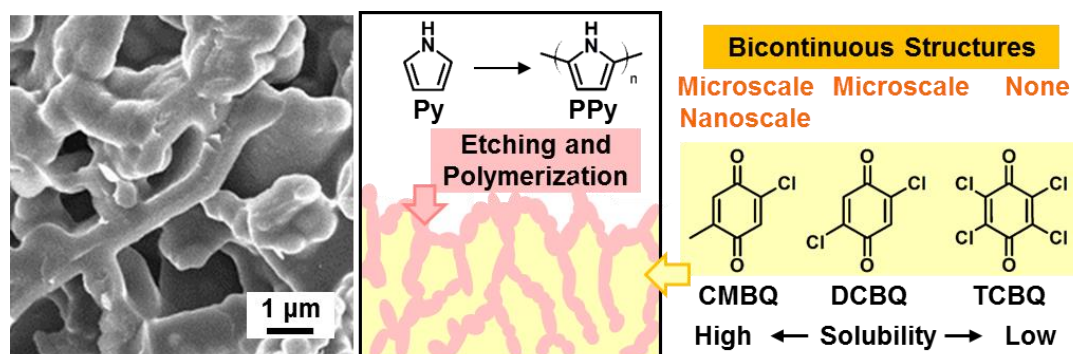


Fig. 1-5-3. Graphical abstract for chapter 4: Bicontinuous composite by the reactive template method that serves oxidative agent and reaction field for polymerization.

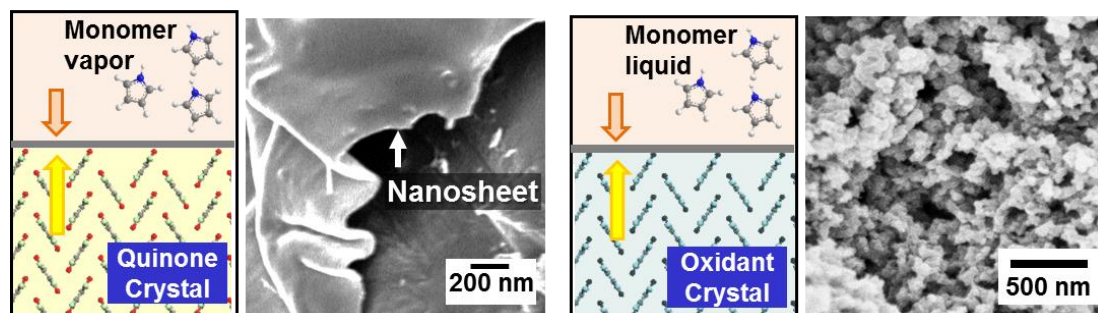
第5章: 転写構造を有する導電性高分子の合成^[1-88]

Fig. 1-5-4. Graphical abstract for chapter 5: Morphology controlled PPy synthesized on oxidant crystal surfaces.

不溶・不融である導電性高分子の形態の後発的な制御は困難であり、系統的に制御された構造を有する PPy の合成、および形態と電気化学特性の比較はあまり行われていない。本研究において、複合体を作製する手法を開拓する過程で、階層構造 PPy や酸化剤結晶表面重合によるナノ粒子集積構造など、種々の形態を有する PPy が作製された。また、複合体より QN を選択除去することで、転写構造を有する PPy の作製に成功した。ナノ構造とマイクロメートルスケールの構造に着目して、PPy の形態と電気化学特性の関係を検討した。

第6章：総括

本研究において得られた結果から、複合体の作製プロセスや形態と電気化学特性の関係について検討し、形態制御された有機物による電極材料の展望をまとめた。

本論文の各章の位置づけを Fig. 1-5-5 に示す。形態制御に基づいた PPy/QN 複合体の作製について、第2章から第4章において3種の組成・手法・構造の複合体を示した。電気化学特性の向上のため、PPy ホストの形態の階層構造化・重合条件の変更による PPy の形態の制御・複合体のマイクロメートルスケールの構造の制御、といった方針のもと、複合化の手法を導入し複合体を設計した。第5章では、複合体から QN ドメインを選択除去した転写構造 PPy について、特にこれまで報告の少ない有機酸化剤を用いた重合条件ものを中心に分析した。その組成・形態に由来する特性が、複合体の電気化学特性の向上に寄与していることを明らかにした。

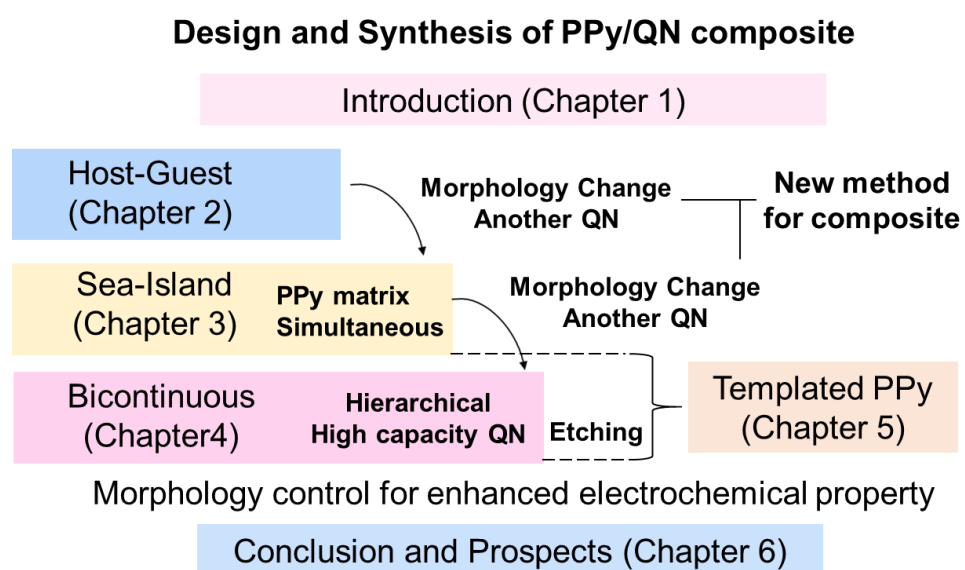


Fig. 1-5-5. Schematic abstract describing the relationship between the chapters of the thesis.

参考文献

【1-2】

- [1-1] 高分子学会編、高分子加工 one point、共立出版、**1993**.
- [1-2] 室井壮一 著、川口春馬 編、ポリマーコロイド、共立出版、**1989**.
- [1-3] (a) 日本化学会編、実験化学講座 第五版、丸善、**2004**; (b) H. Yabu, A. Tajima, T. Higuchi, M. Shimomura, 表面科学, **2007**, 28, 277
- [1-4] H. Matsuyama, M. Tachibana, T. Maki, M. Teramoto, *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, 86, 13.
- [1-5] 高分子学会 編、基礎高分子化学、東京化学同人、**2006**.
- [1-6] 角田光男、界面活性剤の機能と利用技術、CMC 出版、**2006**.
- [1-7] W. V. Smith, R. H. Ewart, *J. Chem. Mater.* **1948**, 16, 592.
- [1-8] C. He, C.H. Yang, Y.F. Li, *Synth. Met.* **2003**, 139, 539.
- [1-9] (a) M. Matsen, F. Bates, *Macro Molecules*, **1996**, 29, 1091; (b) C. Park, J. Yoon, E. L. Thomas, *Polymer*, **2003**, 44, 6725; (c) 竹中幹人, 長谷川博一、ブロック共重合体の自己組織化技術の基礎と応用、CMC 出版、2013
- [1-10] Y. Liu, *Macromolecules*, **2003**, 36, 21.
- [1-11] (a) C. R. Martin, *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 61; (b) S. J. Hurst, E. K. Payne, L. Qin, C. A. Mirkin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 2672.
- [1-12] (a) Y. Yang, Y. Chu, F. Yang, Y. Zhang, *Mater. Chem. Phys.*, **2005**, 92, 164; (b) J. Liu, Y. Lin, L. Liang, J. A. Voigt, D. L. Huber, Z. R. Tian, E. Coker, B. Mckenziel, M. J. Mcdermott, *Chem. Eur. J.*, **2003**, 9, 3.
- [1-13] J. Song, *Macromolecules*, **2003**, 36, 4253.
- [1-14] I. Ahmad, M. Hussain, K. Seo, Y. Choal, *J. App. Polymer Sci.*, **2010**, 116, 4759.
- [1-15] (a) H. Shirakawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2574; (b) G. Inzelt, *Conducting Polymers A New Era in Electrochemistry*, Springer Nature, **2012**; (c) J. Roncail, *Macromol. Rapid Commn.* **2007**, 28, 1761.
- [1-16] 吉野勝美、小野田光宣、高分子エレクトロニクス、コロナ社、**1996**.
- [1-17] 淵上寿雄、有機電気化学 ー基礎から応用までー、コロナ社、**2012**.
- [1-18] J. Zhang, L. Kong, H. Li, Y. Luo, L. Kang, *J. Mater. Sci.* **2010**, 45, 1947.
- [1-19] (a) J. Jyongsik, C. Mincheol, Y. Hyeonseok, *Adv. Mater.* **2005** 17; (b) S. Percec, C. Bolas, L. Howe, D.J. Brill, J. Li, *J. Polym. Sci. A* **2012**, 50, 4966.
- [1-20] J. Jang, J. H. Oh, G. D. Stucky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 4016
- [1-21] Y. Wang, W. Zhong, X. Ning, Y. Li, X. Chen, Y. Wang, Y. Yong, W. Yang, *J. Nanosci. Nanotech.*, **2013**, 13, 238.
- [1-22] (a) M. Omastova, M. Trchova, J. Kovarova, J. Stejskal, *Synth. Met.* **2003**, 138, 447; (b) Y. Shi, L. Peng, Y. Ding, Y. Zhao, G. Yu, *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, 44, 6684.

- [1-23] T. Hatano, A.-H. Bae, M. Takeuchi, N. Fujita, K. Kaneko, H. Ihara, M. Takafuji, S. Shinkai, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 47.
- [1-24] M. Li, L. Yang, Y. Zhang, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 1191.
- [1-25] Y. Shi, L. Pan, B. Liu, Y. Wang, Y. Cui, Z. Bao, G. Yu, *J. Mater. Chem.* **2014**, *2*, 6086.
- [1-26] W. Lei, P. He, Y. Wang, S. Zhang, F. Dong, H. Liu, *Electrochim. Acta* **2014**, *132*, 112.
- [1-27] Q. Wu, K. He, H. Mi, X. Zhang, *Mat. Chem. Phys.* **2007**, *101*, 367.
- [1-28] (a) J. Wang, B. Wei, F. Kang, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 199; (b) D. P. Dubal, Z. C. Huertas, R. Holze, and P. G. Romero, *Electrochim. Acta.*, 2016, **191** 346.
- [1-29] K. Kuwabara, Y. Oaki, R. Muramatsu, H. Imai, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 9698.
- [1-30] L. Pan, L. Pu, Y. Shi, S. Song, Z. Xu, R. Zhang, Y. Zheng, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 461.
- [1-31] R. Wannapob, M. Vagin, I. Jeerapan, and W. Mak, *Langmuir*, 2015, **31**, 11904.
- [1-32] Y. Han, X. Qing, S. Ye, Y. Lu, *Synthetic Metals* **2010**, *160*, 115.
- [1-33] N. Yanai, T. Uemura, M. Ohba, Y. Kadowaki, M. Maesato, M. Takenaka, S. Nishitsuji, H. Hasegawa, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9883
- [1-34] V. M. Cepak, C. R. Martin, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1363.
- [1-35] S. S. Jeon, H. H. An, C. S. Yoon, S. S. Im, *Polymer*, **2011**, *52*, 652.
- [1-36] D. P. Dubal, S. H. Lee, J. G. Kim, W. B. Kim, C. D. Lokhande *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 3044.
- [1-37] (a) J. Pecher, S. Mecking, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6260, (b) Y.E. Whang, J.H. Han, T. Motobe, T. Watanabe, S. Miyata, *Synth. Met.* **1991**, *45*, 151.

【1-3】

- [1-38] C.-Y. Chang, F.-C. Tsao, C.-J. Pan, G.-C. Chi, H.-Ta Wang, J.-J. Chen, F. Ren, D. P. Norton, S. J. Pearton, K.-H. Chen, L.-C. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 173503.
- [1-39] H. N. Cong, K. E. Abbasi, P. Chartier, *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, 525.
- [1-40] F. Leroux, G. Goward, W. P. Power, L. F. Nazar, *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *144*, 3886.
- [1-41] R. Liu, J. Duay, S. B. Lee, *ACS Nano*, **2010**, *4*, 4299.
- [1-42] W. Hong, Y. Xu, G. Lu, C. Li, G. Shi, *Electrochem. Commun.* **2008**, *10*, 1555.
- [1-43] H. Bai, K. Sheng, P. Zhang, C. Lia, G. Shi, *J. Mater. Chem.*, **2011**, *21*, 18653.
- [1-44] C. Peng, J. Jin, G. Z. Chen, *Electrochim. Acta* **2007** *53*, 525.
- [1-45] Y. Hou, Y. Cheng, T. Hobson, J. Liu, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 2727.
- [1-46] M. Lefebvre, Z.G. Qi, D. Rana, P. G. Pickup, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 262.
- [1-47] Y.J. He and Y.F. Li, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 1970.
- [1-48] G. Milczarekl, O. Inganäs, *Science*, **2012**, *335*, 6075.
- [1-49] R. Emanuelsson, M. Sterby, M. Strømme, and M. Sjödn, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 4828.

【1-4】

- [1-50] P. G. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 2930.
- [1-51] P. Simon, Y. Gogotsi, *Nat. Mater.* **2008**, 7, 845.
- [1-52] 直井勝彦, 西野敦, 森本剛、電気化学キャパシタ ―基礎・材料・応用―、エヌ・ティー・エス、**2001**.
- [1-53] (a) L.L. Zhang, X.S. Zhao, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 2520; (b) 稲垣道夫、解説・カーボンファミリー―それぞれの多様性とその評価―、アグネ承風社、**2001**.
- [1-54] W. Xing, S.Z. Qiao, R.G. Ding, F. Li, G.Q. Li, Z.F. Yan, H.M. Cheng, *Carbon* **2006**, 44, 216.
- [1-55] G. Snook, P. Kao, A. Best, *J. Power Sources*, **2011**, 196, 112.
- [1-56] S. Makino, W. Sugimoto, *Electrochemistry*, **2015**, 83 42.
- [1-57] 石川正司、リチウムイオンキャパシター技術と材料、CMC 出版、**2010**.
- [1-58] (a) B. Scrosati, A. Padula, G. C. Farrington, *Solid State Ionics* **1983**, 9, 447; (b) D. Fauteux, R. Koksang, *J. Appl. Electrochem.* **1993**, 23, 1.
- [1-59] L. Qie, L.X. Yuan, W.X. Zhang, W.M. Chen, Y.H. Huang, *J. Electrochem. Soc.* **2012**, 159, 1624.
- [1-60] (a) Z. P. Song and H. S. Zhou, *Energy Environ. Sci.* **2013**, 6, 8, (b) Y. L. Liang, Z. L. Tao and J. Chen, *Adv. Energy Mater.* **2012**, 2, 742.
- [1-61] J. Stejskal, P. Kratochvil, A. D. Jenkins, *Polymer* **1996**, 37, 367
- [1-62] H. Alt, H. Binder, A. Köhling and G. Sandstede, *Electrochim. Acta*, **1972**, 17, 873.
- [1-63] M. Yao, S. Yamazaki, H. Senoh, T. Sakai, T. Kiyobayashi, *Mater. Sci. Eng. B* **2012**, 117, 483.
- [1-64] M. Armand, S. Grugeon, H. Vezin, S. Laruelle, P. Ribière, P. Poizot and J.-M. Tarascon, *Nat. Mater.* **2009**, 8, 120.
- [1-65] S. Wang, L. Wang, K. Zhang, Z. Zhu, Z. Tao, J. Chen, *Nano Lett.* **2013**, 13, 4404.
- [1-66] B. Pan, D. Zhou, J. Huang, L. Zhang, A. K. Burrell, J. T. Vaughey, Z. Zhang, C. Liao, *J. Electrochem. Soc.* **2016**, 163, 580.
- [1-67] M. Yao, K. Kuratani, T. Kojima, N. Takeichi, H. Senoh, T. Kiyobayashi, *Sci Rep.* **2014**, 4 3650.
- [1-68] (a) T. Nokami, T. Matsuo, Y. Inatomi, N. Hojo, T. Tsukagoshi, H. Yoshizawa, A. Shimizu, H. Kuramoto, K. Komae, H. Tsuyama, J. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 19694; (b) W. Choi, D. Harada, K. Oyaizu and H. Nishide *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 19839.
- [1-69] S. Roldán, C. Blanco, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 1699.
- [1-70] D. Vonlanthen, P. Lazarev, K. See, F. Wudl, A. Heeger, *Adv. Mater.* **2014**, 26, 5095.
- [1-71] D. Kim, J. Choi, S. Kim, H. Cho, C. Kim, *Synth. Met.* **1997**, 84, 161.
- [1-72] Z. Algharaibeh, P. Pickup, *Electrochem. Commun.* **2011**, 13, 147.
- [1-73] (a) G. Yang, Y. Zhang, Y. Huang, M. I. Shakir and Y. Xu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, 18, 31361; (b) T. Tomai, S. Mitani, D. Komatsu, Y. Kawaguchi, I. Honma, *Sci Rep* **2014**, 4 3591.
- [1-74] X. Chen, H. Wang, H. Yi and X. Wang, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, 118, 8262.
- [1-75] Y. Xu, Z. Lin, X. Huang, Y. Wang, Y. Huang and X. Duan, *Adv. Mater.* **2013**, 25, 5779.

- [1-76] (a) M.R. Arcila-Velez, M. E. Roberts, *Chem. Mater.* **2014**, 26, 1601; (b) C. Chen, X. Fu, W. Fan, T. Ma, Z. Wang, S. Miao, *Mater. Lett.* **2015**, 138, 279.
- [1-77] Q. Wu, Y. Sun, H. Bai and G. Shi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 11193
- [1-78] N. An, F. Zhang, Z. Hu, Z. Li, L. Li, Y. Yang, B. Guo and Z. Lei, *RSC Adv.*, **2015**, 5, 23942
- [1-79] G. Pognon, T. Brousse, L. Demarconnay, D. Bélanger, *Journal of Power Sources*, **2011**, 196, 4117
- [1-80] H. Hu, Z. Hu, X. Ren, Y. Yang and R. Qiang, *Chin. J. Chem.*, **2015**, 33, 199.
- [1-81] H. Wang, H. Wu, Y. Chang, Y. Chen and Z. Hu, *Chin. Sci. Bull.* **2011**, 56, 2092.
- [1-82] S.-K. Kim, Y. K. Kim, H. Lee, S. B. Lee, H. S. Park, *ChemSusChem* **2014**, 7, 1094.
- [1-83] M. Boota, C. Chen, M. Bécuwe, L. Miao, Y. Gogotsi, *Energy Environ. Sci.* **2016**, 9, 2586.
- [1-84] G. Pognon, C. Cougnon, D. Mayilukila, D. Bélanger, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, 4, 3788.
- [1-85] M. Zeiger, D. Weingarth, V. Presser, *ChemElectroChem* **2015**, 2, 1117.
- [1-86] D. M. Anjos, J. K. McDonough, E. Perre, G. M. Brown, S. H. Overbury, Y. Gogotsi, V. Presser, *Nano Energy* **2013**, 2, 702.
- [1-87] S. Isikli, R. Díaz, *J Power Sources* **2012**, 206, 53.

【1-5】

- [1-88] K. Sato, Y. Oaki, D. Takahashi, K. Toshima, H. Imai, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 5034.
- [1-89] K. Sato, Y. Oaki, H. Imai, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 7919.
- [1-90] K. Sato, Y. Oaki, H. Imai, *Chem. Lett.* **2016**, 45, 324.
- [1-91] K. Sato, Y. Oaki, H. Imai, *NPG Asia Mater.* **2017**, 9, e377.
- [1-92] K. Sato, M. Arayasu, H. Masaki, H. Imai, Y. Oaki, *Chem. Commun.* **2017**, 53, 7329..
- [1-93] K. Sato, H. Masaki, M. Arayasu, Y. Oaki, H. Imai, *ChemPlusChem* **2016**, 82, 177.

第 2 章

階層構造ホストを用いた複合体

2-1 背景

2-1-1 メソクリスタルと階層構造

(1) メソクリスタルとその性質

「メソクリスタル」とは、2005年に H. Cölfen らによって提唱された概念である。結晶学的に配向したナノ結晶の集合構造、およびその構造をもつ材料のことをメソクリスタルと呼ぶ(Fig. 2-1-1)。^[2-1]単位ユニットが組織化された構造に対して提唱された概念であることから、メソクリスタルとは本質的に階層的な構造である。メソクリスタルの形成については、複数の機構が提唱されている。メソクリスタル構造を形成する過程として、ナノ結晶同士が結晶面を合わせたオリエンティッドアタッチメントによって組織化されるもの、ミネラルブリッジを介して逐次的にユニット結晶がエピタキシャルに結晶成長して形成するもの、ナノ結晶が外的な力によって整列し配向構造が安定となるもの、などの経路があるとされる。

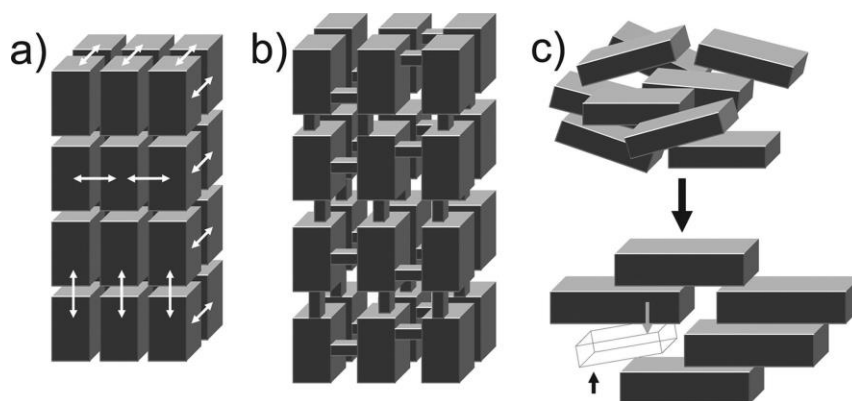


Fig. 2-1-1. Schematic illustrations of the mesocrystal formation.

(a) Orientation of nanocrystals driven by the interaction between crystal surfaces, (b) Epitaxial growth of nanocrystals connected by mineral bridge, (c) Staking of nanoplates by space limitation^[2-1] Copyright 2008 John Wiley & Sons, Ltd.

メソクリスタルの代表的な性質は、マクロスケールでは単結晶的でありながら、ミクロスケールでは単位結晶として機能することを基にして顕れる。ナノ結晶の集積からなるメソクリスタルは、高い比表面積をもつこと、ナノサイズの細孔を持つことなどから、メソポーラス材料とみなすことができる。一方で、マクロスケールでは単結晶として扱うこともできる。単結晶的な性質は、機械特性や光学特性において、単位結晶の単なる凝集構造とは異なる特性をもたらす。

メソクリスタルの応用に関して、その高い比表面積やナノ結晶を利用したものが数多く報告されている^[2-2]。金属酸化物のような光触媒機能を持つ材料からなるメソクリスタル

は、触媒反応に活性な表面を広く持ち、構成ナノ結晶間に反応に関与する物質の拡散経路を確保できる構造である。TiO₂では光触媒活性の向上が報告されている。^[2-2b]同様に、イオンの可逆な脱挿入が可能な金属酸化物からなるメソクリスタルは、ナノ結晶化によるイオンの固体内拡散長の減少と、イオンの輸送経路の確保が可能な構造である。リン酸鉄リチウムのようなリチウムイオン電池の正極材料で、レート特性の向上が報告されている。^[2-2c]ペリレン誘導体など有機半導体メソクリスタルでは、ナノ結晶表面にドナーとなる分子が吸着することでキャリア注入され、電流が流れるようになる。これを利用し、気相の物質のセンシングが可能であることが報告されている。これはマクロスケールの導電性という単結晶的性質と、ナノ構造由来の比表面積の広さの両方を活用している例である。^[2-2d]他のメソポーラス材料と同様に、有機物質の保持が可能なことを活かし、ドラッグデリバリーなどの物質の輸送に関わるホスト材料としても可能性が検討されている。^[2-2e]

(2)メソクリスタルとバイオミネラルの階層構造

近年、電子顕微鏡・原子間力顕微鏡などの分析技術の発展に伴い、いくつかのバイオミネラルには共通したナノ構造が存在することが報告されている。^[2-3]しかし、試料の作製方法や分析手段によって異なるモデルが提案されており、統一的な見解はない。この中で有力視されているモデルに、バイオミネラルの横断的な観察結果と結晶成長の視点から導かれたものがある。それは、有機物によって包まれた数十 nm のナノ結晶が、ミネラルブリッジで一部繋がりながら配向成長するというモデルである。(Fig. 2-1-2)。

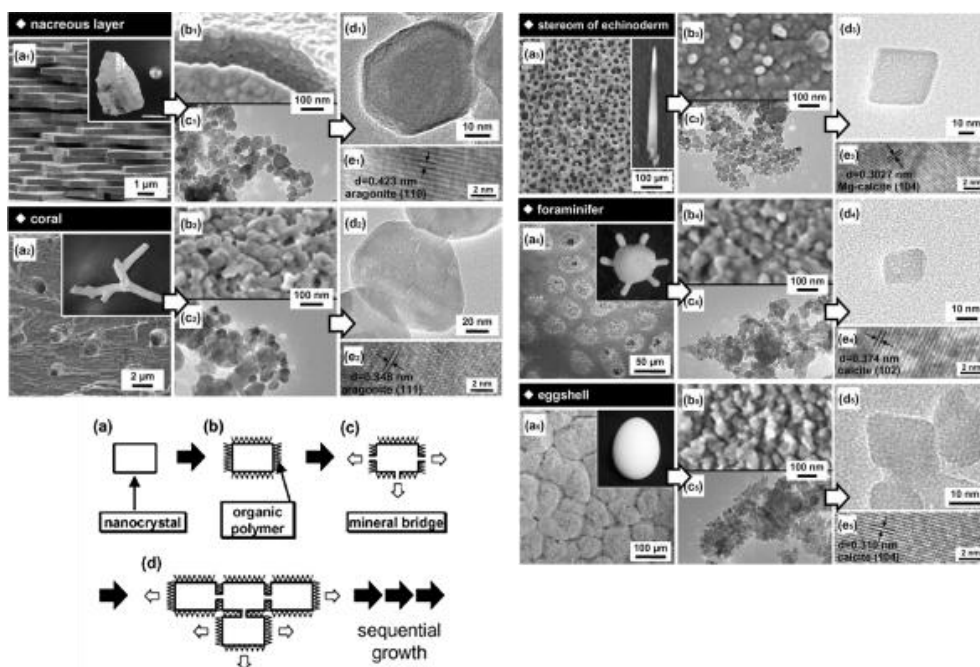


Fig. 2-1-2. SEM images of nanostructures observed on biominerals and schematic illustrations of formation process of mesocrystal structure via sequential crystal growth.^[2-3a] Copyright 2005 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA

このようなミネラルブリッジを介したエピタキシャル成長により形成されるバイオミネラルは、メソクリスタル構造を有すると言える。なおこのモデルでは、単位ユニットであるナノ結晶が、ミネラルブリッジを介して逐次的に成長することで、ボトムアップ的にバイオミネラルが構成されるというプロセスである。このモデルならば、バイオミネラルが単結晶の様な配向性を保ちながら、スポンジ状などの曲面をもった複雑な階層構造を作りだすことを説明できる。

バイオミネラルの特徴として、多様な形態と階層性を持っていることや、メソクリスタルの有する空隙に生体高分子などの有機物が存在する有機無機複合体であることが挙げられる。生物はタンパク質や多糖類といった生体有機高分子を作り出し、バイオミネラルの成長に寄与させることで、鉱物の形態を精緻に制御し、微細構造に由来する種々の機能を持たせていると考えられている。その機能は、生体の保護(貝殻や被殻など)、捕食器具(岩表面の付着物の切削、餌となる貝殻の穿孔のための歯舌など)、イオンの貯蔵(骨や胃石など)というように、種により様々である。とりわけ、バイオミネラルの中にみられる高強度を生む構造は、軽量で優れた機械特性を持つ材料のモデルとして知られる。^[2-4]

高い階層性を有するバイオミネラルの例として、ウニのつくる殻やトゲがある。ウニは殻板に包まれており、殻上に存在する乳頭状の部分にはトゲが連結されている(Fig. 2-1-3)。ウニのトゲは筋肉によって任意の方向に動かすことが可能である。成長に伴ってトゲも成長し、種により数センチメートルから数十センチメートルまで伸長する。近年では歯についても分析が行われている。これらはいずれも、5~10 mol %程度のマグネシウムを含むマグネシウムカルサイトにより構成されている。また、有機物としてアスパラギン酸やグルタミン酸に富んだ水溶性タンパク質を含有しており^[2-5]、これがトゲの形成プロセスに関わっているとされる。殻、トゲともにスポンジ状の構造を持ち、殻ならば表面に対して、またトゲならば伸長方向に対して結晶軸が配向していることが報告されている。^[2-6]

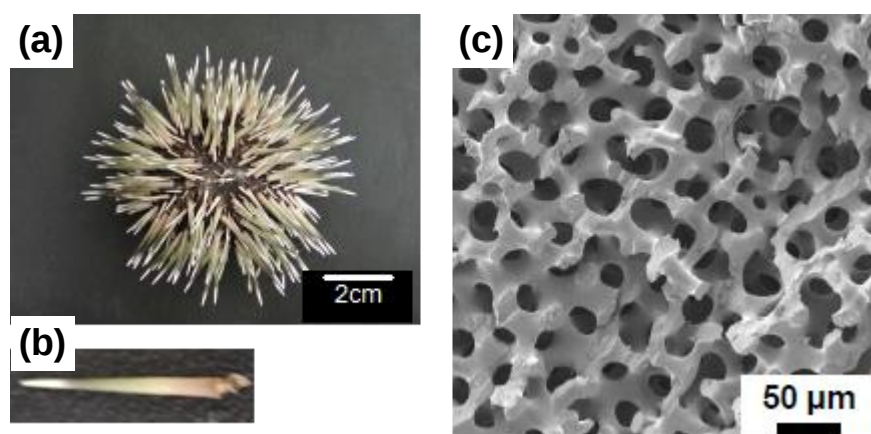


Fig. 2-1-3. Morphology of sea urchin. digital photograph of a sea urchin (a) and a sea urchin spine (b), SEM image of sponge structure in the spine (c).

(3) バイオミネラルをテンプレートとした多孔性材料の作製

バイオミネラル中の階層構造を利用し、テンプレートとして活用する研究が行われている。生物の構造を模倣して類似構造を作製し、その形態由来の特性を評価する研究は盛んな一方^[2-7]、バイオミネラルを直接テンプレートとして用いた例は少ない。^[2-8]例えば、イワガニの殻中において、炭酸カルシウム結晶間に複合されたキチンをエッチングしてテンプレートとして用いた例では、シリコンのナノアレイが合成された。^[2-8a]また、ウニトゲのマクロな構造を転写することで、スポンジ状の階層構造を有する金ナノシートが合成された。^[2-8b]さらに、メソクリスタルの一次構造である結晶間隙に注目することで、階層構造をそのまま転写することによる高分子の形態形成が行われた。ウニのトゲのナノ空間中にモノマーを導入し、重合を行うことで有機高分子であるポリピロール(PPy)の形態形成が報告された(Fig. 2-1-5)。^[2-9]得られた構造はもとのウニのトゲと同様にナノ粒子で構成された 10 μm 程度の細孔を持ったスポンジ形態を有し、マクロなトゲ状形態も保持されていた。バイオミネラル類似構造体などについても同様の手法で PPy のスポンジ形態やシート状形態が作製された^[2-9b]。階層性の高いメソクリスタルをテンプレートとして活用することで、ナノ構造や 3 次元の複雑な階層構造を作製することが可能である。

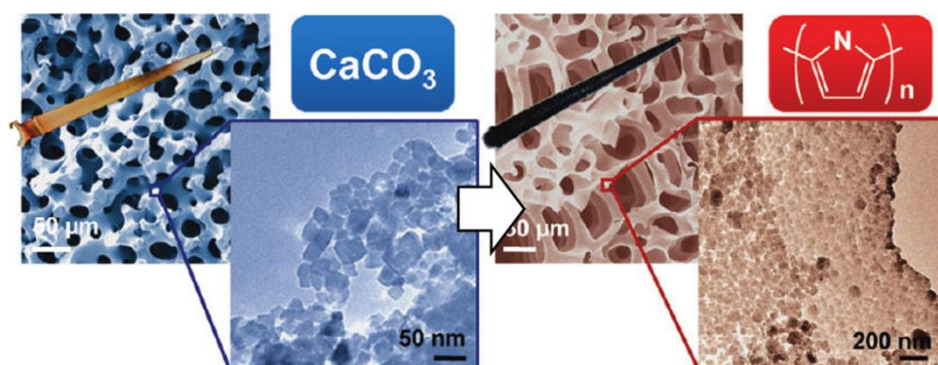


Fig. 2-1-4. The hierarchical structure of the sea urchin spine and the PPy architecture. ^[2-9a] Copyright 2013 American Chemical society.

2-1-2 階層構造をもつ材料の応用

(1) 階層構造と物質輸送

階層化された構造は、機能性材料の特性の向上に有効とされている。材料の構造は、スケールにより異なった役割を有し、材料の特性の変化に寄与する。例えば、シングルナノメートル以下のスケールの構造を形成することで、量子サイズ効果によって、融点やバンドギャップなど材料の組成や分子レベルの存在状態に由来する特性が変化する。一般にナノスケールと称されるスケールでは、比表面積の顕著な増加や、材料内部におけるイオン拡散距離の低下、細孔内の溶質の拡散などが生じる。サブマイクロメートルスケールないしそれ以上の構造は、共存する気相・液相の浸

透や流動の経路として機能する。機能性材料の特性向上に関して、本質的に物質の移動が伴う応用の場合、物質移動や共存する気相・液相の浸透を促進するナノメートルからマイクロメートルスケールの階層構造が有効とされる。電解液の浸透が必要な電極材料や、接触する気体の流路が必要なガス処理などにおいては、マイクロメートルスケールの空隙を有する材料が有用である。さらに、触媒担体や電極触媒、吸着材といった材料では、対象の化学種と相互作用できる活性点の密度が特性の向上に寄与するため、ナノスケールの構造による表面積の増加が特性に寄与する。このようなナノスケールの構造が本質的な材料においても、実用的な系における特性の向上を図るためには、マイクロメートルスケールの構造によって、隣接する液相や気相の流路を確保することが必要である。例えば、バルクの粒子にナノ構造のみを持たせた構造の吸着材では、拡散距離が長いために、吸着平衡に至るまでにかかる時間が長くなってしまう。蓄電に用いられる電極材料についても、高電流密度における容量の改善のためには、ナノ構造化による反応界面の増加や拡散距離の短縮だけではなく、マイクロメートルスケールの空隙を形成して電解液の浸透を促すことが重要である。すなわち、高比表面積と物質移動経路の両立が可能な階層構造を形成することは、材料の特性向上の戦略として有効である。(Fig. 2-1-5)

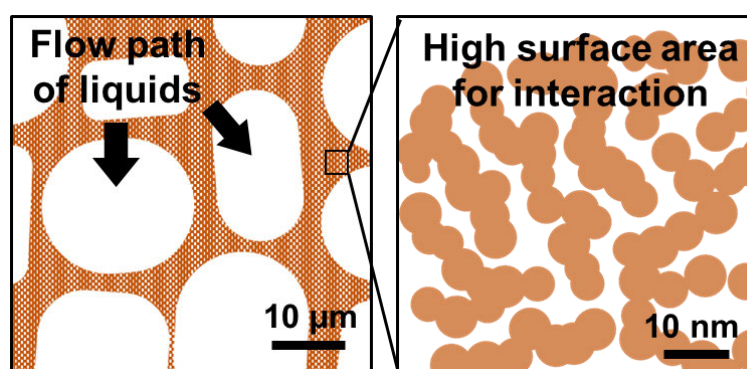


Fig. 2-1-5. Schematic illustration of the hierarchical structure with the coexistence of the mass transfer on micrometer scale and the interaction on the surface.

筆者の研究において、階層構造かつ高比表面積なメソクリスタルが、クロマトグラフィーの固定相として有用であることを見出している。クロマトグラフィーでは、ターゲットとなる溶存化学種の固定相と相互作用の強さの差が、固定相の充填層の通過における移動距離の差に反映されることを利用して分離する。クロマトグラフィーの担体に要請される条件には、高い表面積、吸着に活性な表面の存在、機械的および化学的な安定性などがある。担体が高い比表面積を有することは、移動相に溶存する化学種の固定相との吸着・分配の頻度が増えることで、理論段数の向上につながる。しかし、単に担体の粒径を微細化することによってこれを達成すると、実用する上で困難を生じる。コゼニー・カルマンの式より、粒子の充填層を流れる液体の圧力損失は充填粒子粒径の二乗に反比例することが知られている。^[2-10]すなわち、充填粒子径を十分の一としたときに、同じ流速を実現するためには、移動相に百倍の圧力をかける必要がある。ナノ粒子を担体として用いた際には、高

表面積といえども移動相が流れないためにクロマトグラフィーの担体としては使えない。実際、通常の重力流下カラムに用いられる担体の粒径は $100\ \mu\text{m}$ 前後であり、高速液体クロマトグラフィーにおいても $2\sim5\ \mu\text{m}$ の担体を用いている。これらの担体にはシングルナノメートルスケールの空孔が開いており、 $500\ \text{m}^2\text{g}^{-1}$ 以上の比表面積を有している。すなわち、高比表面積に寄与する一次構造と、移動相の流路となる二次構造の両立、階層構造を持つことが、クロマトグラフィー固定相担体の条件である。

メソクリスタル構造を有するバイオミネラルとして、ホタテ類の貝殻を分析し、粉碎した粉末をクロマトグラフィーの担体として用いた。この貝殻の構造は、数十 nm のナノ結晶が配向集積し、 $1\ \mu\text{m}$ 程度の太さの繊維状の二次構造をつくっていた。このバイオミネラルの粉末は、マイクロメートルスケールの構造を有することによる移動相の流路と、nm スケールの一次構造を有することによる表面積の確保を両立できることから、固定相担体として有効であった(Fig. 2-1-6)。

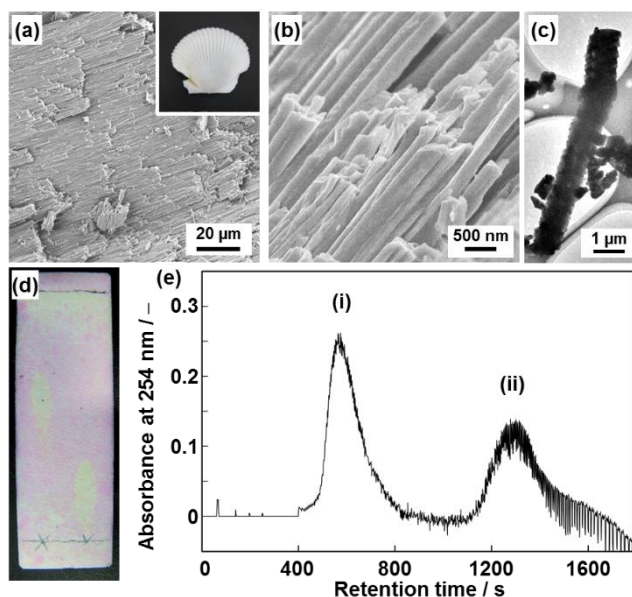


Fig. 2-1-6. (a-c) SEM images and TEM image of a scallop shell, (d) thin-layer chromatography plate composed of the ground scallop shell after separation process, (e) chromatogram by separation column packed by the ground scallop shells. Copyright 2015 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

筆者の研究において、階層構造を付与した汎用高分子材料が疎水性吸着剤として有用であることを見出している。メソクリスタル構造を有するウニのトゲ(Fig. 2-1-3)をテンプレートとして、階層構造を有するポリスチレン(PS_t)を作製した。得られた PS_t は、テンプレートの構造を転写し、 $10\ \mu\text{m}$ 程度のスポンジ状の空間を有しており、スポンジ構造を構成するフレームは、 $20\sim70\ \text{nm}$ 程度の粒子からなる階層構造となっていた。この階層構造を有する PS_t は、水溶液からの吸着試験において、クレゾールや水溶性色素の吸着量が PS_t ナノ粒子より向上した。この吸着量の増加は、一次粒子の粒径が小さいことによる比表面積の増加と、マイクロメートルスケールの構造の有無により説明でき

る。特に、階層構造 PSt の 10 μm スケールの構造は、毛細管現象を促進して水溶液の浸透を容易にし、迅速な水溶液への沈降に寄与した。PSt ナノ粒子では、水溶液表面に吸着し沈降したものはわずかにあり、吸着材として用いるには不適當であった。階層構造 PSt の水溶性有機分子吸着量は、一部濃度領域で市販品のそれに匹敵した。以上より、階層構造を有する PSt が、疎水性吸着剤として有用であることが分かった。

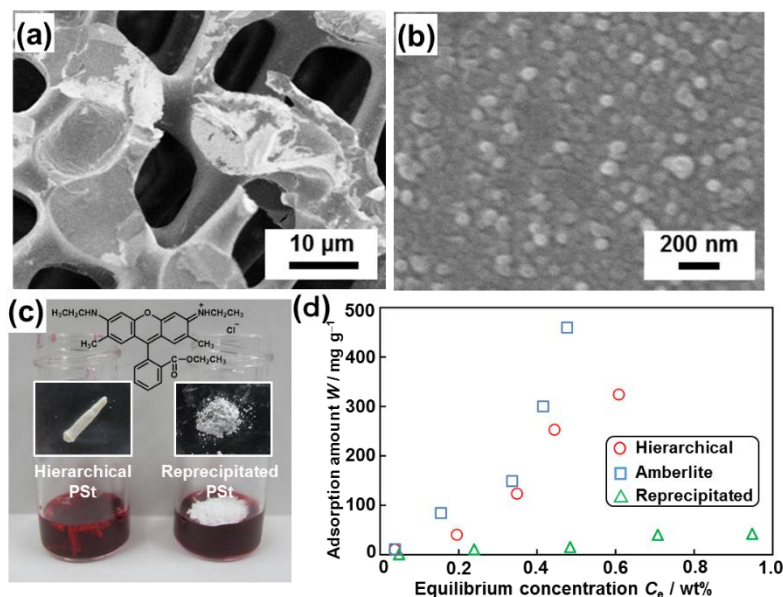


Fig. 2-1-7. (a-b) SEM images of hierarchical PSt, (c) digital photograph showing the difference of the behavior of hierarchical PSt and PSt nanoparticles on the aqueous solution, (d) adsorption isotherms of the hierarchical PSt and reference samples. Copyright 2015 Royal Society of Chemistry.

2-1-3 多孔性と導電性を両立した材料

(1) 多孔性材料とその応用

多孔質材料の定義は、「大小さまざまな細孔(nm 以下から mm 以上まで)を有する固体物質、材料の総称」である。材質は金属・金属酸化物・カーボン等有機材料、およびそれらの組み合わせによるものなど多様である。多孔質材料の物性は材質及び細孔の形状によって決まることから、構造により機能を発現する材料の好例といえる。ナノ～マイクロオーダーレベルの細孔を有する多孔質材料は、電極材料、吸着分離、触媒担体、断熱剤、有機-無機複合体などの分野において広く研究されている。これらの特性を制御するに辺り重要なパラメータの一つに細孔の大きさがある。細孔の分類について、IUPAC の定義により、マイクロ孔(~ 2 nm)、メソ孔(2 $\sim$ 50 nm)、マクロ孔(50 nm $\sim$)の 3 種がある。メソ孔以下の孔径をもつ材料は、材料開発にあたって注目を集めている。メソ孔のスケールは、分子の平均自由行程や分子集合体・高分子の大きさなどのスケールに合致する。このような空間においては、

低分子・イオンの移動や脱挿入は可能であるが、高分子では配向や運動の制限が起こる。また、バルクとは異なる分子の集積状態になり、種々の量子サイズ効果が発現する領域でもある。ホストとして分子サイズの領域のコントロールによる、新しい物性の発現・分析・応用のためには、メソ孔スケールの細孔を持つ材料が欠かせない。メソポーラスシリカ、多孔性配位高分子、活性炭など、ナノレベルの構造設計において重要な位置にある材料として研究されている。また、マクロ孔スケールの構造についても、機械特性物質拡散の経路や隣接する溶液の流動経路としてはたらく。物質の拡散過程を伴う応用に当たっては、材料の多孔化は特性向上のための重要な因子である。

(2)多孔性と導電性

1章3節で述べたように、導電性と多孔性・高比表面積を併せ持つ材料は、他の物質と組み合わせることで電荷移動経路の形成に寄与し、電気化学特性の向上に寄与することが期待される。導電性と多孔性の両立が可能な材料として、多孔化した金属、導電性の多孔性配位高分子^[2-11]、ナノカーボン材料などが研究されている。多孔化した金属では、ブロックコポリマーや多孔性シリカによるテンプレート法や、合金の相分離と選択的溶解などにより、多孔質な貴金属材料の作製が報告されている。^[2-12] プラチナやロジウムなどを多孔化することで、触媒としての機能が向上したという研究が数多くなされている。しかし、重金属であるために比表面積は低く、電荷貯蔵のための電極材料への応用はほとんどなされていない。

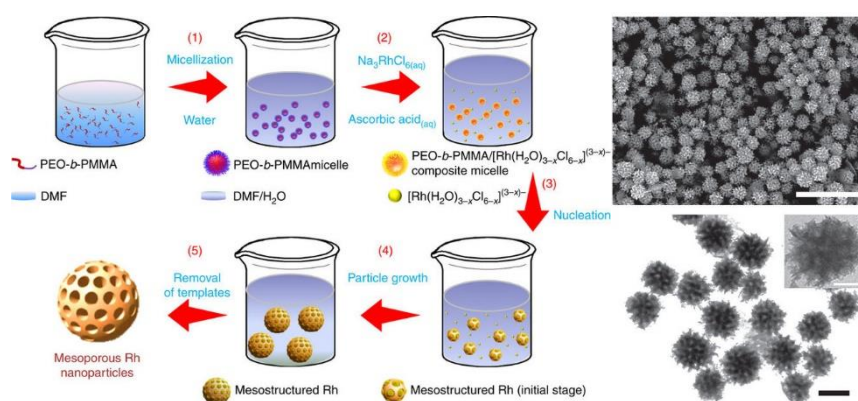


Fig.2-1-8. (a) Schematic illustration of the synthesis route for mesoporous rhodium particles, (b) SEM image, (c) TEM image of mesoporous rhodium.^[2-11b] Copyright 2017 Springer Nature.

一方、活性炭、カーボンナノチューブ、還元型酸化グラフェンといったナノカーボン材料について、電荷貯蔵のための電極材料への応用研究は盛んである。^[2-13] 例えば、活性炭の高い比表面積に由来した高い電気二重層容量を活用することで、電気二重層キャパシタやリチウムイオンキャパシタが蓄電デバイスとして実用化されている。また、導電性と多孔性に着目し、複合体電極材料のホストとしての応用がされている。^[2-14] このような応用に当た

っては、集電体上に塗工される電極材料は、実用的には～数百 μm の厚さで用いる。電気化学特性の向上に有効なマクロなスケールの導電性は、炭素材料中に連続した sp^2 平面がいかにかに大きいスケールで広がっているかに影響される。この点から、導電性が高いのはグラファイトであるが、多孔性・高比表面積な構造に加工することは容易ではない。一方、活性炭では賦活による多孔化過程で sp^2 平面は寸断され、マイクロメートルスケールの連続性は失われてしまう。このように、従来のカーボン材料における多孔質と導電性の両立は困難とされてきた。^[2-13] 導電性と多孔性の両立には、グラフェンが互いに端部で結節しつつ分散した構造が理想とされている。^[2-13] しかし、単層グラフェンの量産・多層でのスタッキング抑止などが困難であることにより、現状では還元型酸化グラフェンを用いて導電性かつ高表面積の構造が模索されている。

多孔質な導電性高分子の作製は、電極材料やセンサーとしての応用における特性の向上のために重要である。モノマーの分子設計により、分岐・ネットワーク状の分子構造を形成することで、共役系を維持したまま $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ を超える高い表面積を有する高分子が合成されている(Fig. 2-1-9)。^[2-15] PPy の場合、従来法の液相重合においては μm スケールの不定形粒子となる。1-2-2 節で述べたように、比表面積の上昇を目指して形態制御が行われている。界面活性剤の存在下で重合することにより、最小で数 nm までの粒径の微細化が報告されているが、比表面積の値の報告はない。^[2-16] 窒素吸着法などにより微細構造を付与した導電性高分子の比表面積を評価した例は少なく、多孔性配位高分子中で作製した PPy について、 $90 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ の値が報告されている。^[2-17] ウニのトゲを転写して作製された階層 PPy では、窒素吸着法による測定は行われていないものの、 50 nm 程度の一次粒径を持つことより、 $90 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 程度の比表面積が見積もられている。

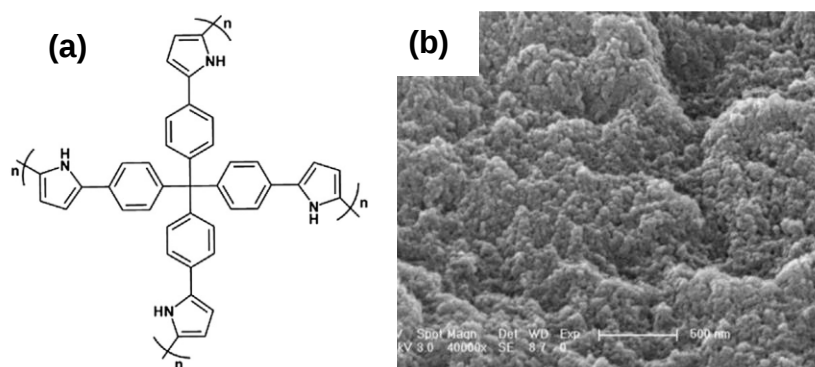


Fig. 2-1-9. Molecular structure (a) and SEM image (b) of microporous conductive polymers.

Copyright 2013 Elsevier Ltd.^[2-15]

2-2 目的

(1)階層構造PPyと有機低分子からなるホスト-ゲスト複合体の作製と複合状態の分析

メソクリスタルの転写によるポリピロールは、ナノ粒子からなる階層構造を持っており、多孔性の導電性高分子材料とみなすことができる。ポリピロール粒子の集積構造のナノ空間に有機活物質が内包された構造の複合体を作製する。複合体について分光分析・電気化学測定を行い、有意に複合化していることを示す。階層的に形態制御されたPPyをホストとして用いることで、複合体を作製可能であることを示す。

(2)階層構造PPy/有機低分子複合体電極の電荷貯蔵のための電極としての評価

酸化還元活性な有機低分子を蓄電デバイスとして利用する場合、低い電子伝導性と電解液中への溶出が問題とされている。不溶性の導電性高分子構造体の一次粒子間隙に、有機低分子活物質を閉じ込めることで、電解液中への溶出の抑制と電子伝導性の付与ができると考えられる。このように設計した複合体を、電荷貯蔵に用いる活物質として評価し、複合前後で比較する。

2-3 実験方法

2-3-1 試薬

Table 2-3-1. 実験に用いた試薬

試薬(reagents)	純度(purity)	製造元(company)
NaClO : sodium hypochlorite	min. 5.0 %	Kanto Chemical
Pyrrole (Py)	99.0 %	Kanto Chemical
CuCl ₂ · 2H ₂ O : copper(II) chloride dehydrate	99.0 %	Wako Chemical
2-PrOH : 2-propanol	99.7 %	Kanto Chemical
1,4-naphthoquinone (NQ)	95.0 %	TCI

各試薬は、追加の精製操作など行わず市販品をそのまま用いた。ナガウニ(*Echinomitra mathaei*)のトゲは、次亜塩素酸水溶液に 24 h 浸漬することで有機物を除去し、純水で洗浄して 60 °C で乾燥したものを用いた。

2-3-2 PPy 転写体の作製

(1) 転写体の作製

既報^[2-9]に従い、バイオミネラルのメソクリスタル構造中の間隙に充填された構造の複合体を作製した。複合体の作製には、ナガウニトゲの次亜塩素酸処理試料および焼成バイオミネラル試料を用いた。まず、ナガウニトゲを Py に浸漬し 25 °C で 48 時間静置した。試料をピンセットで取り出して、キムワイプに余剰の Py を吸い取らせた。次に、Py を導入した試料を 0.1 mol dm⁻³ の CuCl₂ プロパノール溶液中に浸漬し、25 °C で 24 時間静置し重合させた。試料をピンセットで回収した後、60 °C 乾燥機内で 24 時間乾燥させた。以上の操作により得られたナガウニトゲ-PPy 複合体を、十分量の 0.2 mol dm⁻³ の塩酸に 24 時間浸漬して炭酸カルシウム部を溶解させ、凍結乾燥により PPy 転写体を得た。

(2) NQ との複合

・溶液法

作製した PPy 転写体 21 mg を、NQ 9 mg をアセトン 3 cm³ に溶解した溶液に加えた。超音波を 30 min 当てて、内部にアセトン溶液を浸み込ませた。次に、60 °C 恒温槽に 30 min 静置し、アセトンを気化させて PPy/NQ 溶液法複合体を得た。

・融液法

PPy 転写体を、130 °C に加熱して融解させた NQ の融液に 30 min 浸漬した。引き上げた後、余剰の融液をキムワイプに吸い取らせ、PPy/NQ 融液法複合体を得た。

・気相法

PPy 転写体 21 mg と NQ 14 mg を、二口なすフラスコに入れ、ゴム栓と三方コックで密閉した。常温でフラスコを 30 min 脱気した後、140 °C の恒温槽に 10 min 入れることで NQ

を気化させた。その後フラスコを取り出し、下部を水に浸して冷却し、NQ を PPy 転写体周辺に析出させた。加熱→冷却の操作を3度繰り返し、PPy/NQ 気相法複合体を得た。

(3) 複合体試料の分析

・電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM)

NaClO 処理ユニットゲを、導電性テープでアルミニウム製 SEM 台に張り付けた。各試料は、また、各試料は OSMIUM COATER (真空デバイス, HPC-1S) を用いて、表面に約 3 nm のオスミウムコーティングを行って導電性を確保した。FESEM(HITACHI S-4700)、または FESEM(FEI Sirion)を用いて、加速電圧 3 kV で形態の観察を行った。

・電界放出型透過電子顕微鏡 (FE-TEM)

PPy 転写体の観察を、FE-TEM(FEI Tecnai G20)により行った。各試料や結晶をメノウ乳鉢ですりつぶし、エタノールを加えて分散させた。この分散液をコロジオン膜貼付グリッドに滴下してサンプルを作製し、観察した。

・熱重量分析 (TG)

複合体中の NQ 含有量を測定するため、各条件での複合体約 5 mg を用いて TG/DTA (Seiko, TG/DTA7200)による TG 分析を行った。TG の測定条件は、空气中で温度範囲は室温付近から 1000 °C まで、昇温レート 10 °C min⁻¹ で空気条件とした。

・赤外分光測定(IR)

NQ の複合を確認するため、FT-IR(Jasco, FT-IR-4200)を用いて PPy と NQ の複合体の赤外吸収スペクトルを得た。粉碎した PPy/NQ ユニットゲ複合体および転写体を用い、KBr 法により測定した。

・X 線回折測定(XRD)

PPy-NQ の複合体について、結晶性を調べるため XRD で分析した。粉碎した試料をホルダーにセットし、XRD (Rigaku, Mini Flex II)を用いた。CuK α 線(40 kV/60 mA)で 3-60 degree の範囲を 6 deg min⁻¹ のスキャン速度で測定した。

2-3-3 電気化学測定

電気化学測定のための電極は、集電体に Ti メッシュ(0.1 mm 厚、100 mesh)を用いて、湿式法で作製した。PPy 複合体・助電材の CB・結着剤の PVDF を 8:1:1 の重量比で混合し、適量の NMP を加えたペーストを集電体に塗付した。電極一枚当たりのペーストの量は 2 mg 程度であり、塗布した面積は約 1 cm² であった。

電気化学測定として、サイクリックボルタンメトリー(CV)および繰り返しクロノポテン

シヨメトリー(充放電測定)を行った。電気化学測定装置(Hokuto Denko, HSV-100)を用いて、電位掃引速度を 1 mV s^{-1} ~ 50 mV s^{-1} として CV を測定した。充放電測定には充放電装置(Hokuto Denko, HJ1001SD8)を用い、測定における定電流値は、PPy/NQ 複合体の全量を重さの基準として 0.1 A g^{-1} ~ 5 A g^{-1} とした。電解液は 1 mol dm^{-3} の KCl または H_2SO_4 を用いた。NQ の還元体の溶解を抑制するため、複合体電極を電気化学測定する場合は硫酸電解液を用いた。対極には Pt 蒸着 Si 基板、参照極には内部液を飽和 KCl 溶液とした Ag/AgCl 電極 (+0.199 mV vs.SHE)を用いた。測定した電位の範囲は、 -0.2 V から 0.6 V とし、測定は 25°C で行った。電極の静電容量は、次式に従い計算した。

$$(\text{Specific capacity}) = 1/m \cdot Q / \Delta V = \int I dt / \Delta V \quad \dots(2-3-1)$$

m : 電極上の活物質質量、 Q : 電極での総反応電荷、 V : 走査電位、 I : 電流

2-4 結果と考察

2-4-1 ポリピロール階層構造体および複合体の作製

(1) ポリピロール転写体の作製と分析

PPy 転写体の SEM 像を Fig. 2-4-1 に示す。先行研究における報告通り、次亜塩素酸処理ウニトゲテンプレートのスポンジ状骨格の表面において、50~100 nm 程度の粒子の集積からなるシート状の構造(Fig. 2-4-1c)が形成していた。PPy 転写体の TEM 像と粒子径分布を Fig. 2-4-2 に示す。TEM 像(Fig. 2-4-2a)より、PPy の粒子の集積によりシート状になっていることが分かった。粒径分布(Fig. 2-4-2b)より、50 nm 前後の PPy 粒子の集積からなっていることが分かった。

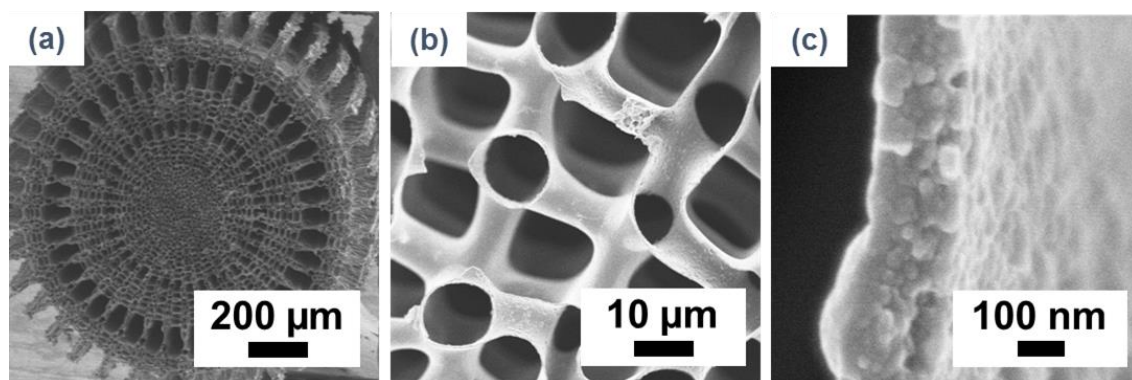


Fig. 2-4-1. (a-c) SEM images of PPy architecture. Copyright 2016 The Chemical Society of Japan.

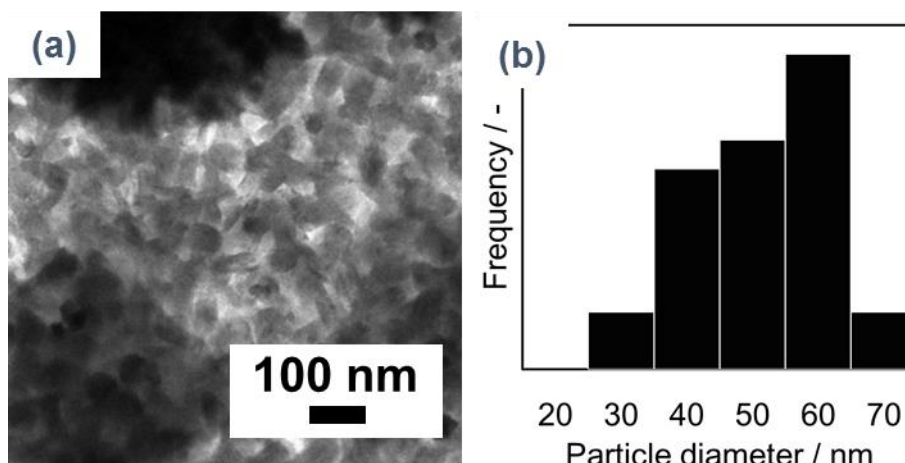


Fig. 2-4-2. (a) TEM image of the PPy architecture, (b) particle size distribution of the PPy architecture from the TEM images. Copyright 2016 The Chemical Society of Japan

PPy 転写体において 1M KCl 水溶液を電解質とした時の CV 曲線を Fig. 2-4-3 に示す。ボルタモグラムは矩形に近い形状となり、連続した電位で反応していた。電位の掃引速度が 5

mV s^{-1} , 50 mV s^{-1} と上昇すると、ボルタモグラムの形状は傾斜していった。

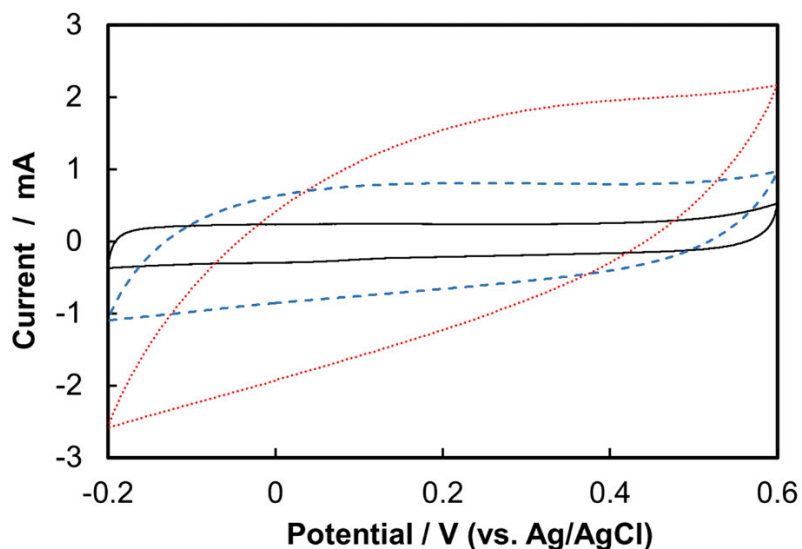


Fig. 2-4-3. Cyclic voltammogram of the PPy architecture (i) 1 mV s^{-1} (ii) 5 mV s^{-1} , (iii) 50 mV s^{-1} in 1 mol dm^{-3} KCl aq as electrolyte.

PPy 転写体およびリファレンスサンプルの 1 mol dm^{-3} の KCl 水溶液を電解液とした時の CV より算出した、静電容量のレート特性を Fig. 2-4-4 に示す。また、充放電測定により算出した 1 mol dm^{-3} の硫酸を電解液としたときのレート特性を Fig. 2-4-5 に示す。

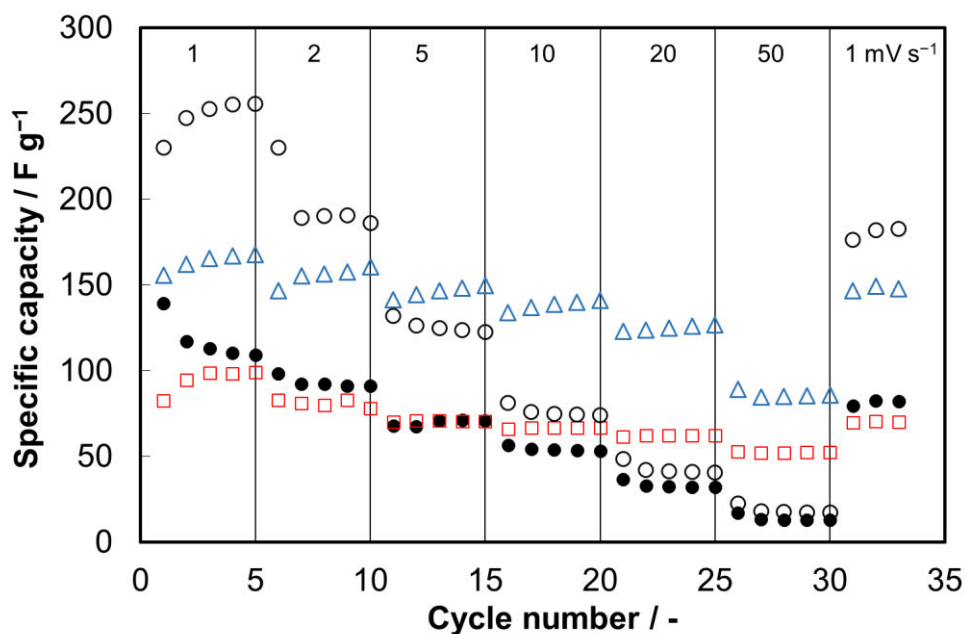


Fig. 2-4-4. Specific capacities of PPy samples in 1 mol dm^{-3} KCl aq as electrolyte. ○: PPy architecture, ● PPy architecture from calcined template, △ PPy nanoparticles, □ PPy microfiber.

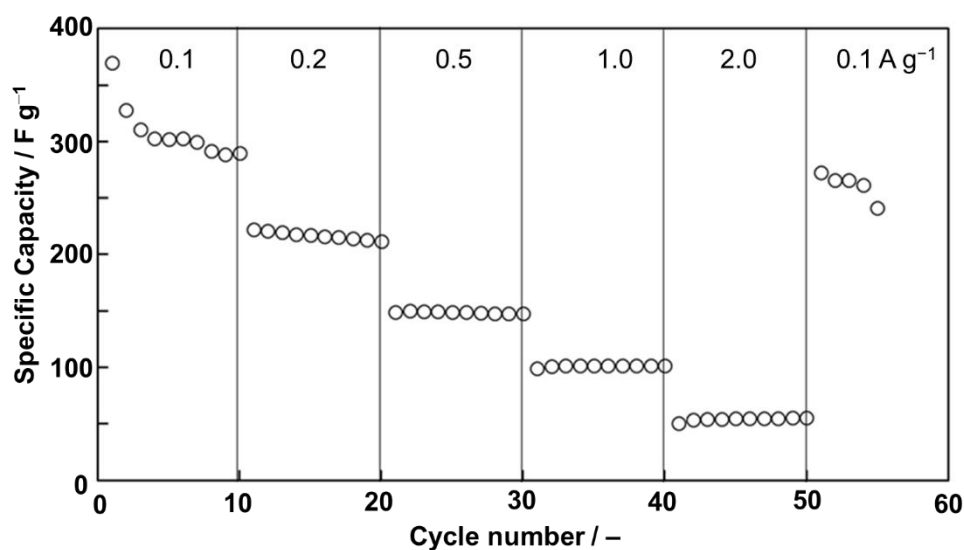


Fig. 2-4-5. Specific capacity of the PPy architecture in 1 mol dm⁻³ H₂SO₄ aq as electrolyte.

PPy 転写体は、低レート域では容量は大きい(0.1 A g⁻¹: 300 F g⁻¹)ものの、高レート域では容量が減少(1 A g⁻¹: 100 F g⁻¹)するため、レート特性が悪い。電解液を KCl 水溶液、硫酸とした場合は類似の傾向を示した。リファレンスとした液相合成 PPy では、レートが 50 mV s⁻¹ の時、1 mV s⁻¹ と比べ 30 %程度の容量低下が確認された。

リファレンスとして用いた PPy 標品および液相合成 PPy の SEM 像を Fig. 4-4-6 に示す。電解重合による PPy 標品はサブ μm 程度の幅のフィブリルからなり、PPy 転写体と同条件で液相合成した PPy は粒径 200 nm 前後の粒子であった。

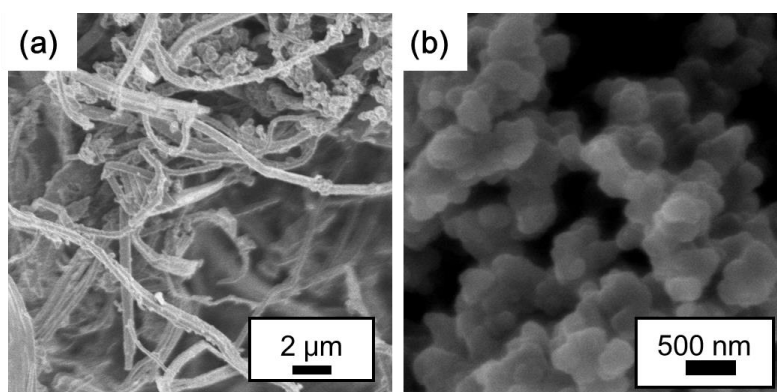


Fig. 2-4-6. SEM images of commercial PPy microfiber (a), and PPy nanoparticles (b).

(2) PPy 転写体の電気化学特性

本研究で作製した PPy 転写体は、低レート域で高い静電容量をもつものの、高レートになると急速に容量が低下していた(Fig. 2-4-4, 5)。作製した PPy 転写体の構造を整理すると、

単位ユニットである一次構造から数えて、以下の4つの階層に分けられる。すなわち、1) 50 nm 前後のナノ粒子、2) 300 nm 厚のシート、3) 10 μm 径のチューブが連なったスポンジ構造、4) 500 μm ~ 数十 mm スケールのトゲ状の4つである。このうち、電気化学特性に有意なスケールは一次構造の粒子および二次構造のシートであると考えられる。

実際、電気化学測定に当たり作製した電極の表面の SEM 像は Fig. 2-4-7 のようになっている。電極作製に伴う粉砕により、PPy 転写体は幅数 μm ~ 10 μm 程度のシートないしチューブ片にちぎれている。すなわち、三次以降のチューブ・スポンジ・トゲの構造は崩壊している。また、助電材の CB 粒子およびファイバー状にのびた結着剤 PVDF がシート間やチューブ内に確認できる。

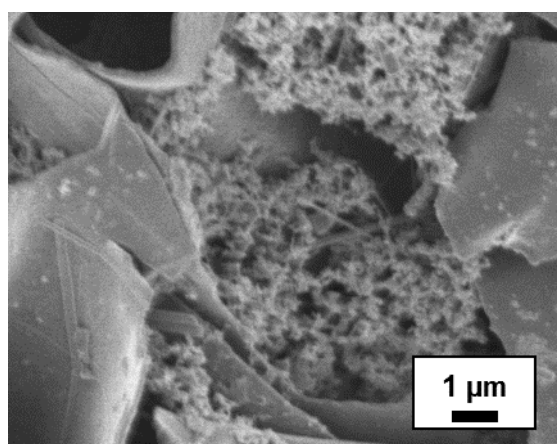


Fig. 2-4-7. The PPy/CB/PVDF electrode coated on a current corrector.

PPy 転写体の容量が向上した原因およびレート特性が悪い原因を、PPy の電気化学反応の律速となるアニオン拡散の容易さから考察する。これまでに、表面積が広く拡散が容易な形状の PPy を作製することで、静電容量やレート特性が向上したことが報告されている。本研究で作製された PPy 転写体は 50 nm 前後のナノ粒子で構成されていることより、静電容量が向上した。実際、粒径 200 nm 程度の液相合成 PPy、直径 500 nm ~ 1000 nm のファイバーからなる PPy 標品と、構造のスケールが大きくなるほど、容量は低下していた (Fig. 2-4-4)。

対して、高レート域では PPy 転写体の容量と液相合成 PPy の容量が逆転している。ここで、低レート域ではシート内部へのアニオン拡散が可能であったが、高レートではシート表面の PPy 粒子のみが反応に寄与すると考える。これは、一次粒子間の間隙が狭いため、アニオン拡散の経路として有効ではないことを意味する。このとき、先述の活物質の形状から考えると、PPy 転写体のシートの構造は、厚さは 300 nm、面内方向は数 μm ~ 数十 μm に広がっているという構造である。このため、粒径 200 nm の粒子である液相合成 PPy や、直径 500 nm の長いファイバーである PPy 標品に、比表面積で劣る。PPy 転写体の二次構造以上が電気化学反応過程で有効になるという仮定に立つと、PPy 転写体のレート特性の悪化が説明できる。また、導電性高分子の酸化還元過程では、マトリクス内にアニオンが脱挿入されるた

めに体積変化が生じることが知られている。この体積変化によって一次粒子間隙が潰れてしまうために、PPy 転写体では高レートまで測定した際のサイクル特性が悪いことが考えられる(Fig. 2-4-4)。加えて、粒子の集積構造であることによる粒間抵抗の存在のため、PPy 転写体によるシートの導電性は、通常の PPy よりも低下していることが推定される。これも、高レート域での反応効率の悪さに寄与すると考えられる。

以上より、PPy 転写体をレドックスキャパシタとして評価した場合、ナノ構造化による静電容量の向上という効果があるものの、その効果は低レートにおけるもののみと限定的であった。一次粒子が凝集してシートを構成しているために、高レートでは一次粒子の間隙が有効ではなく、階層構造による利点は見いだせなかった。

2-4-2 階層構造複合体の作製と電気化学特性

(1) PPy/NQ 溶液法複合体

PPy/NQ 溶液法複合体の SEM 像を Fig. 2-4-8 に示す。複合後も、ホストとなった PPy 転写体のスポンジ状構造・シート状構造を保っていた。

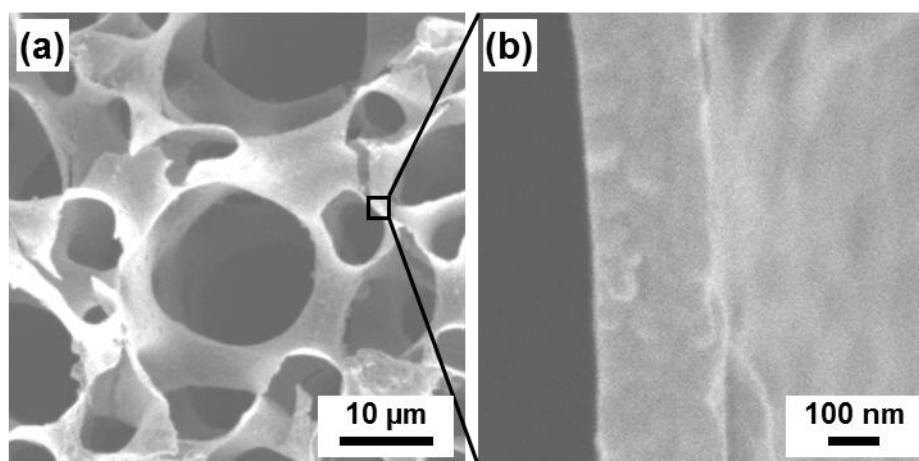


Fig. 2-4-8. SEM images of PPy/NQ. Copyright 2016 The Chemical Society of Japan.

PPy 標品、NQ、PPy-NQ 溶液法複合体の IR スペクトルを Fig. 2-4-9 に示す。PPy-NQ 溶液法複合体の吸収ピークはすべて PPy と NQ の吸収ピークに帰属された。NQ の吸収ピークについて、NQ 標品のものと複合体中の NQ のものを比較すると、C=O 伸縮などのピークのシフトは観測されなかった。作製過程で化学的な変化がないことが確認された。

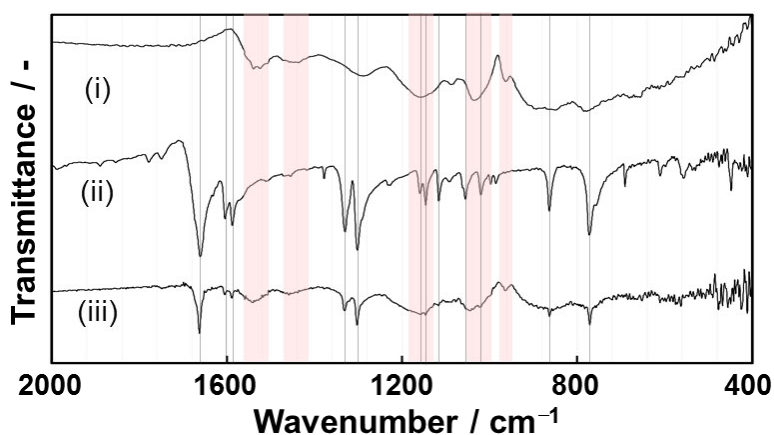


Fig. 2-4-9. IR spectra of PPy architecture (i), NQ (ii), PPy/NQ (iii). The absorption bands marked with red band are ascribed to PPy. The absorption peaks marked with gray line are ascribed to NQ. Copyright 2016 The Chemical Society of Japan.

PPy 標品、NQ 標品と PPy-NQ 融液法複合体の TG 曲線を Fig. 2-4-10 に示す。200 °C 付近の重量減少は NQ の分解に帰属され、PPy/NQ 溶液法複合体中の NQ は 28 wt% 程度と見積もられた。

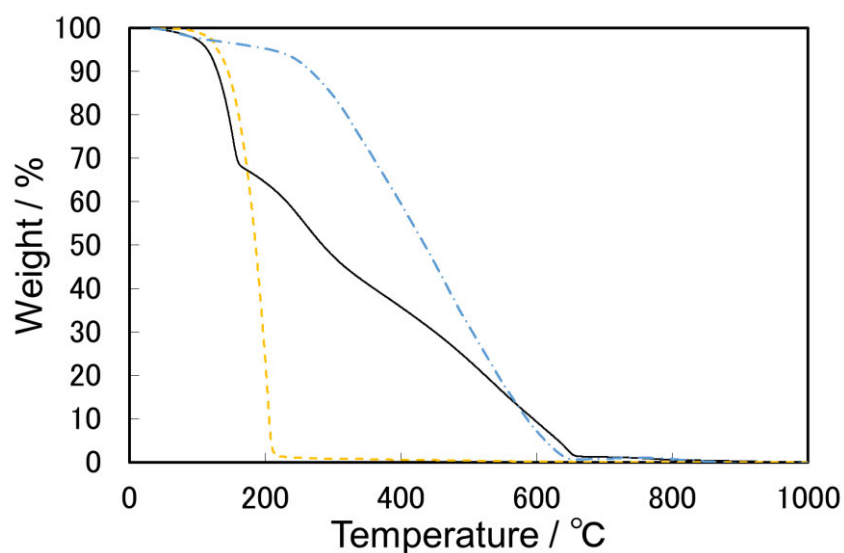


Fig. 2-4-10. TG curves of the PPy/NQ and reference samples. — PPy/NQ, ··· commercial PPy, - - - commercial NQ crystal.

PPy/NQ 複合体の XRD プロファイルを Fig. 2-4-11 に示す。導入した NQ に由来するピークが確認された。

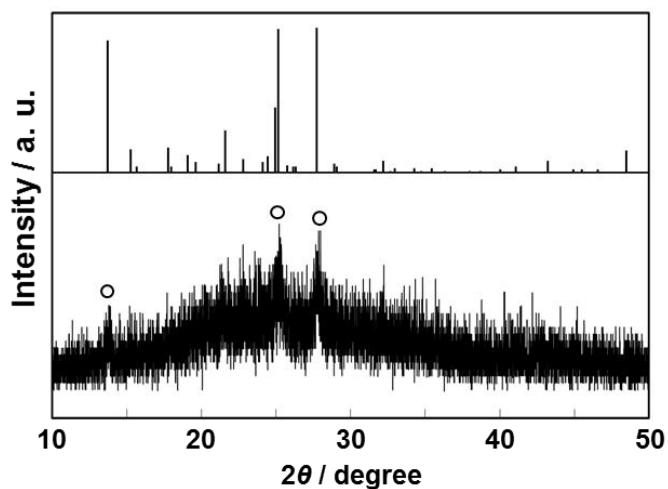


Fig. 2-4-11. XRD pattern of the PPy/NQ. The bars in the panel represent the peak positions of NQ with their relative intensities in the ICDD card (00-040-1946). Copyright 2016 The Chemical Society of Japan.

PPy 転写体および PPy/NQ 溶液法複合体の 1 mol dm^{-3} 硫酸を電解液とした時の CV 曲線を Fig. 2-4-12 に示す。複合体では、 0.29 V に酸化ピーク、 0.21 V に還元ピークがあらわれた。文献値との比較より、NQ のレドックスによるものと帰属された。

PPy 標品、PPy 転写体、PPy-NQ 溶液法複合体の静電容量のサイクル数による変化を Fig. 2-4-13 に示す。複合体では転写体と比べ容量が 18 %程度向上しており、また多数サイクルしたのちの劣化が少なくなった。

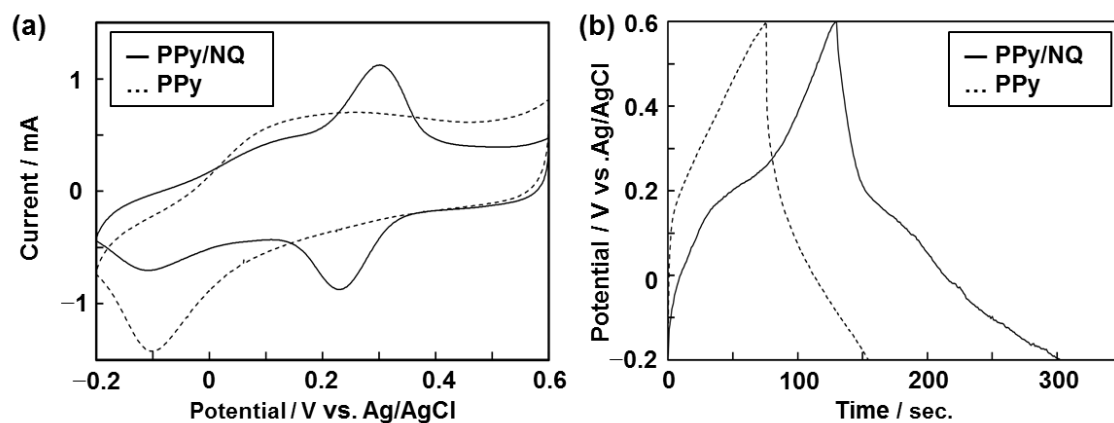


Fig. 2-4-12. (a) Cyclic voltammogram of (i) PPy architecture (ii) PPy/NQ at 1 mV s^{-1} of sweep rate. (b) Chronopotentiogram of (i) PPy architecture (ii) PPy/NQ at 1.0 A g^{-1} of current density in the $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4 \text{ aq}$ as electrolyte. Copyright 2016 The Chemical Society of Japan.

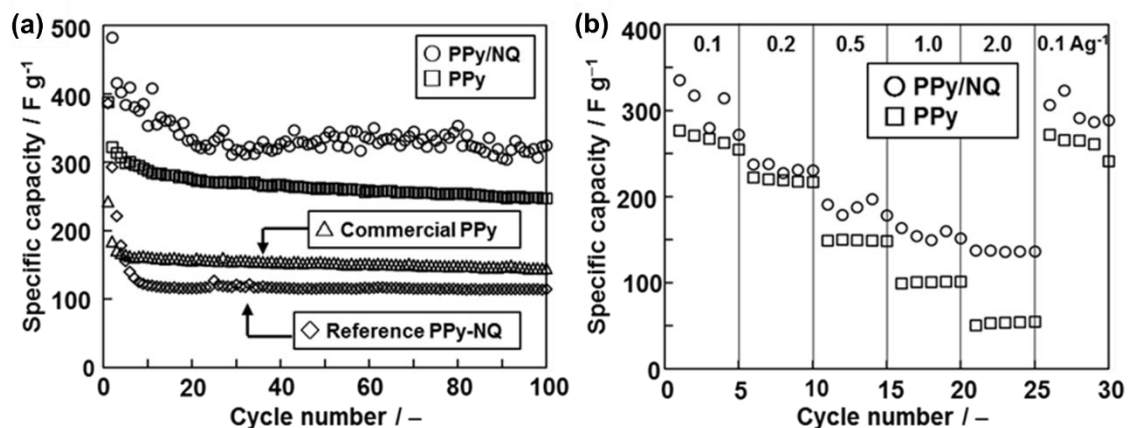


Fig. 2-4-13. (a) Specific capacities of PPy samples on multi cycle charge discharge. (b) Specific capacities of PPy samples at different current densities. ○ PPy/NQ, □ PPy architecture, △ commercial PPy, ◇ reference mixture sample of PPy and NQ. Copyright 2016 The chemical Society of Japan.

(2) PPy-NQ 融液法複合体

PPy-NQ 融液法複合体の TG 曲線を Fig. 2-4-14 に示す。200 °C 付近の重量減少は NQ の分解に帰属され、PPy/NQ 融液法複合体中の NQ は 88 wt% 程度と見積もられた。

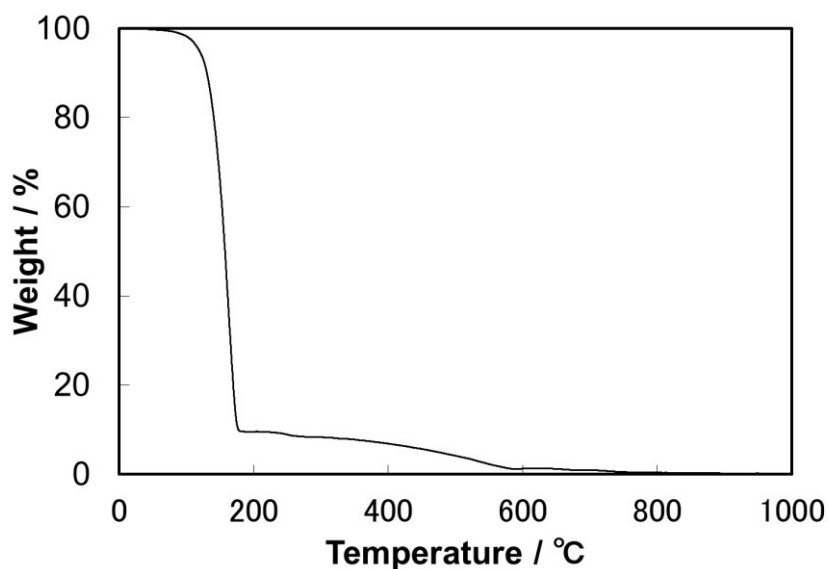


Fig. 2-4-14. TG curve of PPy/NQ composite via melt-state incorporation.

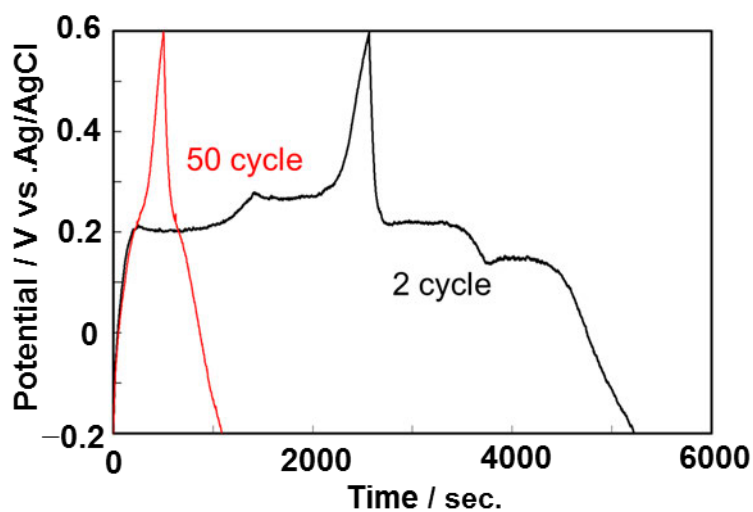


Fig. 2-4-15. Chronopotentiograms of the PPy/NQ composite via melt-state incorporation. — 2nd cycle, — 50th cycle.

Fig. 2-4-15 に PPy-NQ 融液法複合体の CP 曲線を示す。初期の数サイクルでは、NQ に由来する 0.20 V と 0.26 V のレドックスによるプラトーが観察されたが、50 サイクルまでにそのピークは消失した。また、測定後に電解液の着色が確認された。

(3)PPy-NQ 気相法複合体

Fig. 2-4-16 に気相法により作製した PPy/NQ 複合体の TG 曲線を示した。TG 曲線より、PPy-NQ 気相法複合体中の NQ は 39 wt%程度と見積もられた。

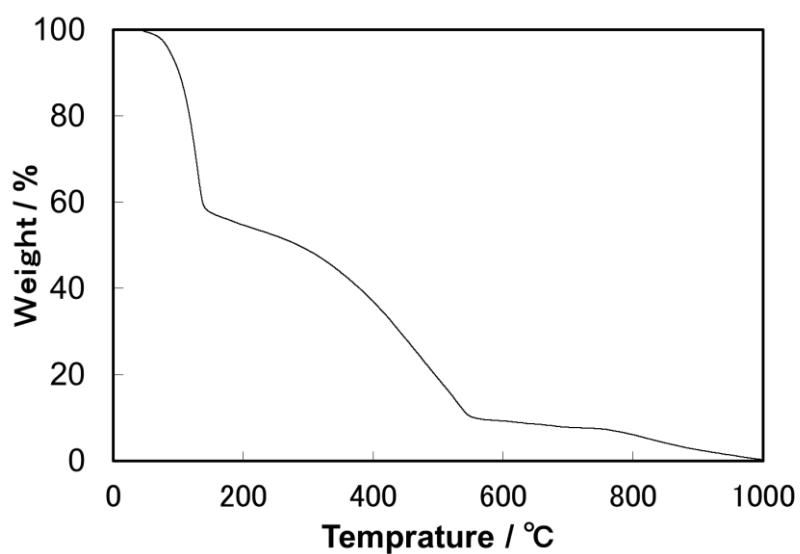


Fig. 2-4-16. TG curve of the PPy/NQ composite via vapor-state incorporation.

PPy 気相法複合体の 10 サイクル目の CP 曲線を Fig. 2-4-17 に示す。0.26 V 付近に NQ の酸化反応および還元反応に由来するプラトーが確認された。電流密度 0.1 A g^{-1} における PPy 気相法複合体の 100 サイクルまでの容量変化を Fig. 2-4-18 に示す。PPy-NQ 気相法複合体では、100 サイクルまでは PPy 転写体よりも容量が向上している。しかし、初期容量からの劣化が確認されサイクル特性が悪いことが分かる。なお、測定後の電解液のわずかな着色が確認された。

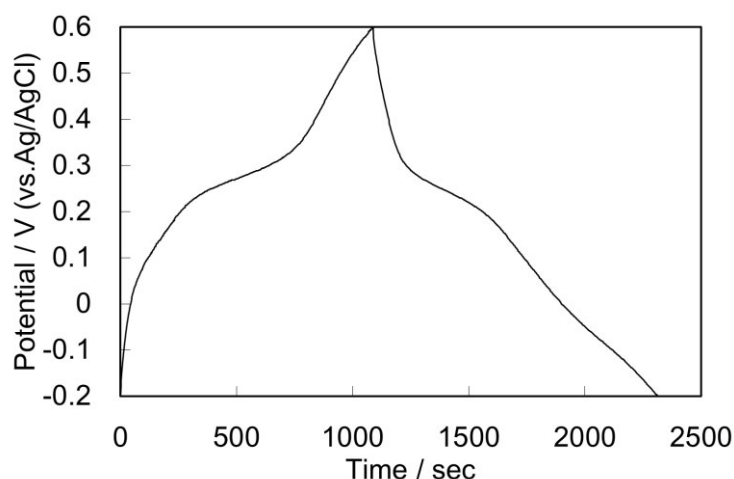


Fig. 2-4-17. Chronopotentiogram of the PPy/NQ composite via vapor-state incorporation at 0.1 A g^{-1} of current density.

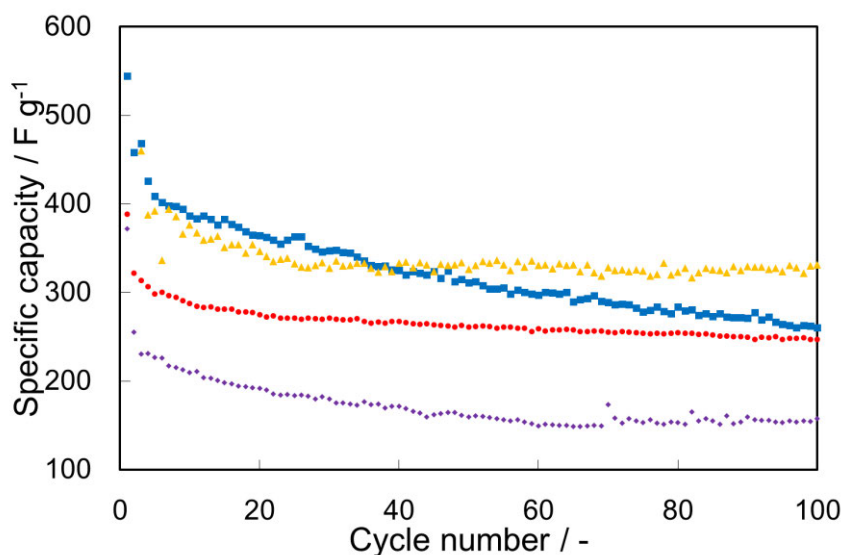


Fig. 2-4-18. PPy/NQ composites and reference samples. PPy architecture (red circles), PPy/NQ via solvent state incorporation (yellow triangles), PPy/NQ via vapor state incorporation (blue squares), commercial PPy microfiber (purple diamonds).

(4) 複合体の作製法による組成および電気化学特性の差

今回、3種の手法でPPy転写体とNQの複合体を作製した。PPy転写体について、PPy転写体は粒子の集積構造であり、その充填様式を最密充填構造と仮定すると、空隙率は約26%となる。一般にPPyの密度は約 1.3 g cm^{-3} 、NQの密度は 1.42 g cm^{-3} であることから、粒子間にNQが充填されたときの複合体中のNQは28 wt%程度と見積もられる。作製法ごとの複合体中のNQの量は、溶液法で28 wt%、融液法で88 wt%、気相法で38 wt%と算出された(Fig. 2-4-10, 14, 16)。溶液法について、NQの複合量は先の推定値とほぼ一致しており、PPy粒子の間にNQが析出したと判断された。導電性のPPy粒子の間に存在することから、含有しているNQのうちの多くが、酸化還元反応にあたり電子伝導のサポートを受けられると考えられる。

融液法については、NQの複合量が推定の3倍以上と多く、シート表面やスポンジ構造を埋めるようにNQが析出していた。また、NQのようなキノン類は、還元剤の存在下で加熱することで電荷移動錯体になることが知られている。電荷移動錯体への転移に伴って融点が増加するため、複合過程で褐色結晶となって容器やPPy転写体の表面に析出した。先行研究において、メソクリスタルの粒子間隙に有機結晶融液を導入する際には、高温にして粘度を低下させることが重要とされている。^[2-18] NQを電荷移動錯体の状態で融液とするには、電荷移動錯体の融点である166°C以上を保つ必要がある。NQの分解は180~190°C付近であるため(Fig. 2-4-10)、安定に電荷移動錯体の融液にすることは困難と考えられる。また、PPy標品のTG曲線(Fig. 2-4-10)では、200°Cまでに3%の重量減少が認められる。これはオリゴマーなどの分解や揮発が原因と考えられるため、200°C近い温度ではホストとなるPPy転写体の構造変化などが予想される。以上より、融液によるNQのPPyへの導入法は、複合体の作製に有効な手法ではないと考えられる。

気相法については、NQの複合量は39%と当初の予測よりも多かった。PPy転写体の一次粒子間隙に入らない過剰のNQは、PPy転写体の骨格表面に析出したと考えられる。気相法では融液法での結果をもとに、脱気することでNQを150°C、10 minですばやく昇華させた。そして、PPy転写体のある容器下部を冷却することでNQを析出させた。結果的にNQの結晶が析出する場所は、核生成点とNQ蒸気の供給により決まる。系が冷却されていくときには、不均一核生成がガラス容器壁面やPPy転写体の表面で起きると考えられる。この時には、一次構造のナノ粒子間に浸透したNQ蒸気によってシート内部にも核生成が起こる。しかし、その後の成長はNQ蒸気の供給量によるため、NQ蒸気は粒子間隙の内部まで届かず、主にPPy転写体のシート表面におけるNQの成長に用いられたと考えられる。以上のNQの気相からの析出モデルから、気相法ではPPy転写体の一次粒子間隙にはNQが疎に充填され、二次構造のシート表面に多く析出したと考えられる。電気化学測定の結果より、シート表面のNQは繰り返し充放電過程で溶出していると予想される。サイクル特性こそ悪いものの複合体は転写体よりも高容量であり、一次粒子間隙に析出したNQは電気化学反応に寄与したと考えられる。

(5) 複合による容量の向上

PPy/NQ 複合体では、PPy 転写体と NQ の両方のレドックスにより蓄電する。このような異種の物質を組み合わせた複合体の理論容量は、その組成により決まる。前節で述べたように、一次粒子の間隙に NQ を導入するというモデルで複合体を設計すると、予想される NQ の最大の複合量は 28 %程度である。PPy の理論容量は 33 %ドープまで進行するとして 136 mAh g^{-1} であると報告されている^[2-19]。ただし、水系の電解液の電位窓では、完全還元状態・完全酸化状態まで PPy は反応できないため、先行研究における PPy の容量は 90 mAh g^{-1} 程度で頭打ちとなっている。一方、固体状態の NQ は反応電位 0.41 V (vs. SHE) において 2 電子反応し、その容量は 339 mAh g^{-1} と計算できる。理想的に、PPy-NQ 複合体を NQ が 28 %として作製できたとすると、その理論容量は 160 mAh g^{-1} となる。電位差 0.8 V でこの電荷総量が蓄電されたとすると、静電容量は 720 F g^{-1} と計算される。前提として、PPy 転写体の静電容量は 0.1 A g^{-1} において 270 F g^{-1} であり、先行研究で報告された PPy のみを活物質としたキャパシタの理論値の 45 %程度であった。前々節での考察より、高レートでは一次粒子間隙が拡散経路にならず容量が低下したと考えられるが、低レートでも比較的低い値であった。これは、電極表面との物理的な接触面積の小ささや、 μm スケールに広がるシート・チューブ構造により助電剤との混合の均一性が損なわれていることなどを原因として、集電体上のペーストの巨視的な導電性が乏しいためと考えられる。

本研究で作製した溶液法の複合体について、PPy と NQ の両方が反応していることが CV 曲線(Fig. 2-4-11)より読み取れる。また、NQ の酸化還元挙動について、NQ の水溶液を測定した CV(Fig. 2-4-19)と比較する。液相中では、NQ は一段階酸化と二段階酸化が異なる電位で発生している。一方、複合対中では NQ のピークがブロードになっていた(Fig. 2-4-11)。アントラキノン結晶を作用極として容量を測定した先行研究^[2-19]でも、ピークが 1 つになってブロードになっていたことから、PPy/NQ 複合体では固体状態で NQ がレドックスしたと判断される。

PPy/NQ 溶液法複合体の容量は 1 サイクル目で 460 F g^{-1} となり、10 サイクル目以降は 330 F g^{-1} 程度で安定していた(Fig. 2-4-17)。初期の容量減少は PPy 転写体でも確認される。複合前の PPy 転写体では 270 F g^{-1} 程度であり、約 22 %容量が改善した。複合体の組成は PPy が 72 wt%と NQ が 28 wt%であること(Fig. 2-4-9)より、複合体中の PPy 転写体が複合化の影響を受けずにレドックスしたとすると、静電容量のうち PPy による寄与は 200 F g^{-1} 程度と算出される。また、残りの 28 wt%の NQ の寄与は 130 F g^{-1} 程度となる。ここで、28%の NQ がすべて容量に寄与したとすると、理論的には 420 F g^{-1} となるため実測と大きく異なる値となる。以上より、PPy-NQ 複合体において導入された NQ の電気化学反応へ寄与した割合は 32 %程度と計算される。これは、PPy 転写体の一次粒子間隙以外で結晶を組んだ NQ が反応に寄与しなかったことや、PPy 一次粒子間隙による閉じ込めが不十分であった NQ が電解液中に溶出したためと考えられる。PPy/NQ 溶液法複合体のサイクル特性について、10 サイクル目を基準とした 100 サイクル目の容量維持率は 90 %であり、

87%である PPy 転写体と比べて複合体では改善されていた。PPy の電気化学的レドックス過程において、電解液にハイドロキノン溶解しておくことで、サイクル特性が向上したことが報告されている。^[2-20]この場合、レドックス過程で PPy 内部にとりこまれるハイドロキノンが電離したアニオンが、1価・2価の状態を取れる有機アニオンであるためと考察されている。本研究における PPy/NQ 溶液法複合体でも、水への溶解度は低いものの、電極反応近傍に NQ の還元体アニオンが存在することで、PPy 転写体に比べてサイクル特性の向上がなされたと考えられる。

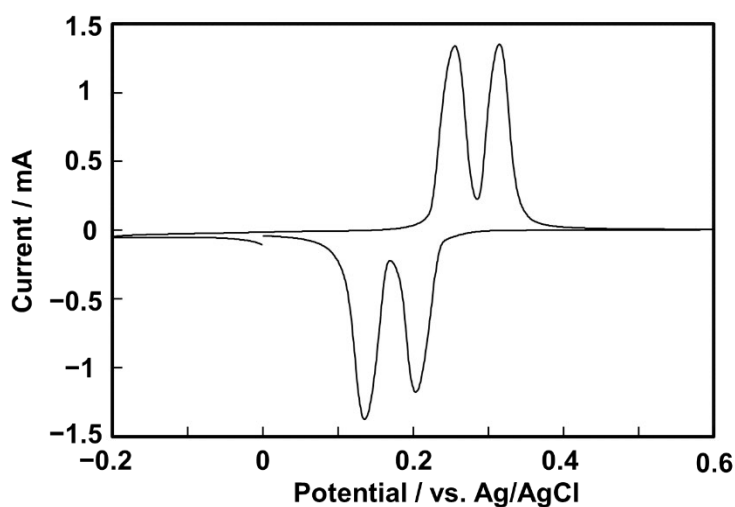


Fig. 2-4-19. Cyclic voltammogram of saturated 1,4-dihydroxy-naphthalene aqueous solution in 1 mol dm⁻³ H₂SO₄ as electrolyte at 5 mV s⁻¹ of potential sweep rate.

2-5 結論

(1)階層構造PPyの電気化学的挙動の分析

メソクリスタルの構造を転写した階層構造PPyは、ナノ粒子から構成される階層構造をもつ材料である。低レート域では合成PPyや市販PPyより高い容量を示し、一次粒子の間隙をアニオンが拡散でき、一次粒子の表面による高い比表面積が活用された。しかし、高レート域では静電容量が低下した。一次粒子が密に集積しシート状の二次構造をつくるため、シート内部が拡散パスとならないことが示唆された。以上より、メソクリスタルの転写により得られた階層構造PPyは、低レートでは容量の改善が見られるものの、レート特性が悪い活物質であった。

(2)PPy転写体と有機低分子のホスト-ゲスト複合体の作製

PPy階層構造転写体の一次粒子間隙に、有機低分子活物質が導入された複合体を作製した。試薬のPPyとNQの混合物とは異なり、PPy転写体の内部に導入されたNQは、電気化学的に可逆に酸化還元を起こした。繰り返し酸化還元過程で、複合体の分解は確認されなかった。階層構造をもつメソクリスタル転写体は、複合体のビルディングブロックとして機能し、有効な複合構造を作製することが可能であった。

(3)PPy転写体と有機低分子との複合体の電極活物質としての容量・特性の向上

PPy 転写体を用いた PPy/NQ 複合体では、キャパシタとして評価した際の静電容量の向上が達成された。複合体の内部に導入された NQ の酸化還元による電子授受が静電容量に寄与した。また、溶出のためにバルク NQ では数サイクル程度しか電極上で反応しないにも関わらず、複合体では 100 サイクル以上も顕著な容量の減少が見られなかった。複合体を形成することで、NQ を電極活物質として用いることができた。

2-6 参考文献

- [2-1] (a) H. Cölfen, M. Antonietti, “Mesocrystals and Nonclassical Crystallization”, John Wiley & Sons, Ltd, England, **2008**, (b) F. Meldrum, H. Cölfen, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 4332.
- [2-2] (a) L. Zhou, P O’Brien, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 620, (b) P. Tartaj, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 256, (c) I. Bilecka, A. Hintennach, I. Djerdj, P. Novak, M. Niederberger, *J. Mater. Chem.* **2009** *19*, 5125, (d) M. Huang, U. Schild, M. Kumke, M Antonietti, H Cölfen, *J. Am. Chem. Soc.* **2010** *132*, 3700, (e) H. Espinosa, A. Juster, F. Latourte, O. Loh, D. Gregorie, D. Pablo, *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 173.
- [2-3] (a) Y. Oaki, H. Imai, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 6571. (b) Y. Oaki, H. Imai, *Small*, **2006**, *2*, 66.
- [2-4] (a) 森本信男, 砂川一郎, 都城秋穂, 鉱物学, 岩波書店, 1975, (b) 北村光孝, *Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan*, **2001**, *8*, 515, (c) M. Rousseau, E. Lopez, P. Stempfle, M. Brendle, L. Franke, A. Guetted, R. Naslain, X. Bourrate, *Biomaterials*, **2005**, *26*, 6254, (d) 渡辺哲光, バイオミネラリゼーション, 東海大学出版, 1997.
- [2-5] (a) S. Albeck, J. Aizenberg, L. Addadi, S. Weiner *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 11691.
- [2-6] (a) I. Sethmann, G. Wörheide, *Micron*, **2008**, *39*, 209, (b) B. M. Heatfield, *Journal of Morphology*, **1971**, *134*, 57 (c) D. M. Raup, *Journal of Paleontology*, **1962**, *36*, 793.
- [2-7] (a) T. Kato, A. Sugawara, N. Hosoda, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 869, (b) S.-H. Yu, H. Cölfen, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 2124, (c) Y. Oaki, A. Kotachi, T. Miura, H. Imai, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 1633.
- [2-8] (a) H. Yao, G. Zheng, W. Li, M. T. McDowell, Z. Seh, N. Liu, Z. Lu, Y. Cui, *Nano Letters* **2013** *13*, 154, (b) F. C. Meldrum, R. Seshadri. *Chem. Commun.* **2000**, *29*, 554, (c) R. J. Park, F. C. Meldrum, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1167.
- [2-9] (a) Y. Oaki, M. Kijima, H. Imai, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8594, (b) M. Kijima, Y. Oaki, Y. Munekawa, H. Imai, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 2284.
- [2-10] 化学工学会、化学工学一解説と演習、槓書店、**2006**.
- [2-11] L. Sun, M. G. Campbell, M. Dincă, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 3566.
- [2-12] (a) V. Malgras, H. A.-Esfahani, H. Wang, B. Jiang, C. Li, K. C.-W. Wu, J. H. Kim, Y. Yamauchi, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 993, (b) B. Jiang, C. Li, Ö. Dag, H. Abe, T. Takei, T. Imai, M. S. A. Hossain, M. T. Islam, K. Wood, J. Henzie, Y. Yamauchi, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 15581.
- [2-13] (a) 田中一義, 東原秀和、篠原久典、“炭素学”、化学同人、**2011**, (b) J. Lee, J. Kim, T. Hyeon, *Adv. Mater.*, **2006**, *18*, 2073
- [2-14] (a) X. Chen, H. Wang, H. Yi and X. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 8262, (b) M. Boota, C. Chen, Ma. Bécuwe, Ling Miao and Y. Gogotsi, *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9*, 2586, (c) Y. Xu, Z. Lin, X. Huang, Y. Wang, Y. Huang and X. Duan, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 5779.

- [2-15] Y. Yang, Q. Zhang, J. Zheng, S. Zhang, *Polymer* **2013**, 54, 3254
- [2-16] J. Jang, J. H. Oh, G. D. Stucky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 4016
- [2-17] T. Uemura, Y. Kadowaki, N. Yanai, S. Kitagawa, *Chem. Mater.* **2009**, 21, 4096
- [2-18] Y. Munekawa, Y. Oaki, K. Sato, H. Imai, *Nanoscale*, **2015**, 7, 3466.
- [2-19] M. Yao, S. Yamazaki, H. Senoh, T. Sakai, T. Kiyobayashi, *Mater. Sci. Eng. B* **2012**, 177, 483.
- [2-20] D. Y. Kim, J. H. Choi, S. H. Kim, H. N. Cho, C. Y. Kim, *Synth. Met.* **1997**, 84, 161.

第 3 章

反応誘起相分離を用いた複合体

3-1 背景

3-1-1 高分子の相分離

相分離という現象は、均一な1相系が、温度や光などの外部刺激によって2相ないしそれ以上に分かれる現象をいう。一般に2種の高分子は難相溶性であり、混合液は一定の温度条件のもとマクロスケールでの相分離を起こす。このような非相溶性のポリマー混合系は、上限臨界溶液温度(Upper critical solution temperature, UCST)・下限臨界溶液温度(Lower critical solution temperature, LCST)をもつ相図を取りやすい。均一相になる温度で異種ポリマーを混合し、温度制御により1相から2相に分離させるという熱誘起法による相分離が専ら行われる。相分離の様式は大きく二種に分けられ、熱により誘起された非平衡状態が、バイノーダル域にある場合には核生成と成長モデル、スピノーダル域にある場合にはスピノーダル分解モデルで進行する。前者では、揺らぎにより均一系内に単相からなる核が生じ、周囲から同一成分が流入して成長するモデルである。反応系内には一方の相の核と他相の間の界面が生じ、この界面への組み込みや拡散の過程が形態を決める。核生成の位置や時間に規則性がないことから、最終的には少量成分が島となって多量成分中に分散した海-島状の形態をとることが多い。後者は、系が核生成・成長モデルよりも平衡から離れた状態に遷移することで誘起し、化学ポテンシャルの最小化に向けて周期的な濃度の偏りが増幅されることで相が分離する。上記のような相分離の様式は、高分子混合系の熱力学の基礎となるフローリー・ハギンズ理論から、理論的な形状が導かれている。^[3-1]

先述のように2種の高分子は難相溶性であり混合液は一定の温度条件のもとマクロスケールでの相分離を起こす。このような2種の高分子をグラフト重合やブロック重合によりブロック共重合化することで、一つの相が分子鎖長程度のスケールで束縛されたマイクロ相分離を起こすようになる。混合系において片方のポリマーの組成が増えるにしたがい、相分離様式はドット・シリンダー・ラメラと変化する。その境界付近ではジャイロイド構造などの規則的な構造があらわれることが報告されている。^[3-2]

従来の相分離の技術では、最小でもサブマイクロメートルスケールでの分離構造を得るにとどまっていたが、マイクロ相分離では共重合体の重合度に応じて制御された大きさの構造をナノスケールで得られる。得られる形状は先述のようにドット・シリンダー・ラメラと決まった形状になる(Fig. 3-1-1)。^[3-3] ポリエチレンオキシド/液晶性メソゲン置換ポリメタクリル酸のコポリマーにおいて、均一かつ大面積なシリンダー配列を有する相分離構造が達成されている(Fig. 3-1-2)。^[3-4] また、相分離構造の作製後、二種のポリマーのうち片方を選択的溶解させることで、メソ孔スケールの細孔をもつ多孔構造が合成された(Fig. 3-1-3)^[3-5]。また、シリンダー状の相分離構造を利用し、シリンダー部の溶解による規則性多孔膜の作製^[3-6]、逆にシリンダー部の取り出しによるナノロッドの作製も行われている^[3-6]。また、貧溶媒法と組み合わせることで、積層ラメラ構造をもつナノ粒子が作製され、その選択的溶解によるポリマーナノディスクの合成が報告されている^[3-7]。

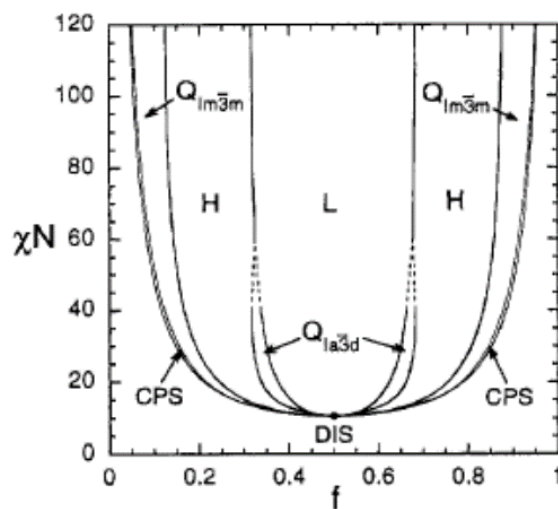


Fig. 3-1-1. phase diagram for conformationally symmetric diblock melts. ^[3-3].

Copyright 1996 American Chemical Society.

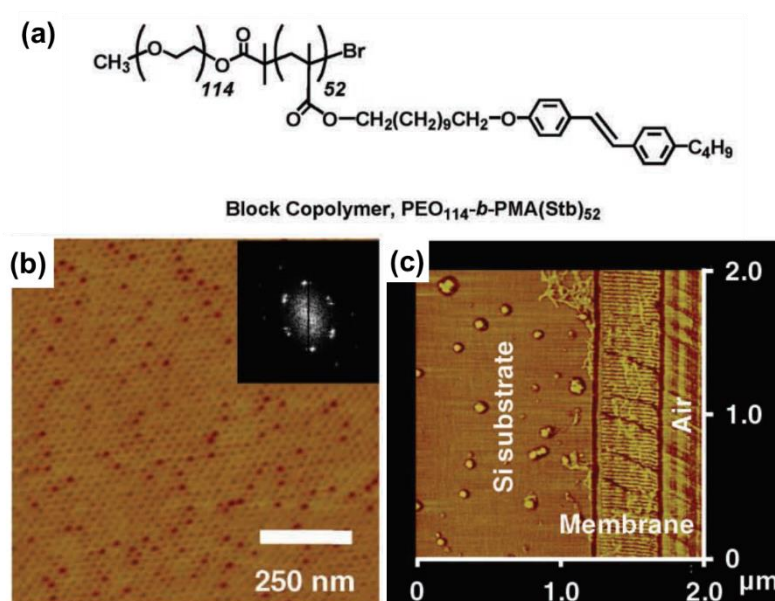


Fig. 3-1-2. (a) Molecular structure of PEO₁₁₄-b-PMA(Stb)₅₂ block copolymer, (b) AFM image and its fast Fourier transform (FFT) pattern of the PEO₁₁₄-b-PMA(Stb)₅₂ film, (c) AFM cross sectional image of the PEO₁₁₄-b-PMA(Stb)₅₂ film. ^[3-4] Copyright 2011 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

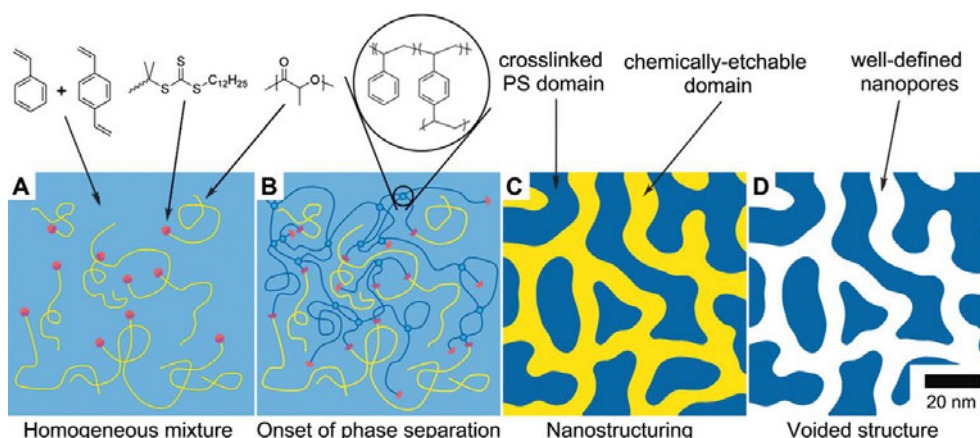


Fig. 3-1-3. Schematic illustration of micro phase separation induced by polymerization.^[3-5]

Copyright 2013 American Association for the Advancement of Science.

3-1-2 反応誘起相分離

反応誘起相分離とは、一般的に熱誘起を用いる高分子の相分離現象に対して、化学反応によって相分離を誘起する手法である。例えば、ポリマーAのモノマーに対し、ポリマーBを溶解させた状態で重合することで、系を二相安定領域に遷移させる手法や、エポキシ樹脂の前駆体ポリマーなど、熱などで後発的に架橋できるポリマーで混合一相系をつくり、架橋反応の進行により二相系安定領域に遷移させる手法などがある。^[3-2] このような手法を取ることで、LCSTやUCSTを持たない二相系のポリマーブレンドに対して、相分離構造の形成ができる。反応誘起相分離で作製される構造は、多くは熱有機相分離で得られる構造に類似するが、島部分がネットワーク構造を取ったり、多量成分が島になったりと通常の相分離には見られない構造をとる例が知られている。^[3-2,8] このような特殊な構造は、相分離過程においてポリマーの粘性が律速となり、界面の最小化に至る前に構造が凍結することで現れると考えられている。互いに不溶な二相からなる相分離構造を得る場合、一相の前駆体より化学反応を用いて二相安定な組成に遷移させて相分離を誘起することは有効な手法であるといえる。

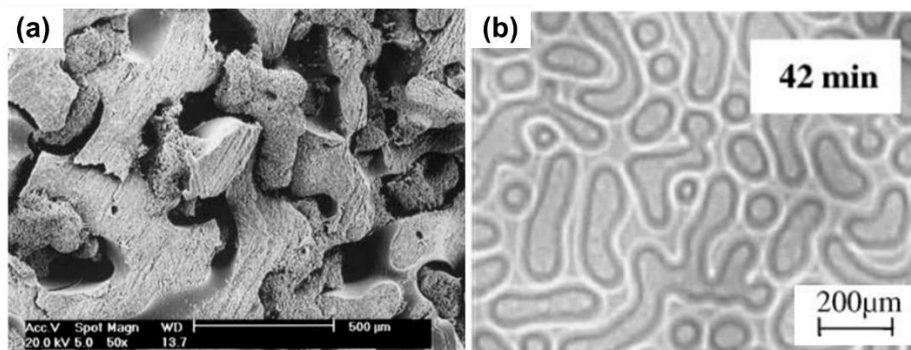


Fig. 3-1-4. (a,b) The bicontinuous structure formed by reaction induced phase separation in diglycidyl ether of bisphenol A/ polycaprolactones blends. ^[3-8a] Copyright 2005 Elsevier Ltd.

3-1-3 結晶成長の理論

結晶成長とは、広義には相分離現象の一種であり、均一相から結晶性を有する固相が発生する現象である。^[3-9]代表例として溶液相からの溶質の結晶成長を考えると、その過程は主に以下の三つのステップに分けられる。1)温度や濃度の変化による過飽和な溶液相の発生、2)ゆらぎをきっかけとする結晶核の生成、3)結晶相の成長。結晶成長の発生の是非や進行のモードは、溶液中の溶質の濃度から計算される過飽和度 $\Delta\mu$ により決まる。

$$\Delta\mu = \mu - \mu_0 = RT(\ln c - \ln c_0) = RT \ln (c/c_0) \quad \dots\dots (3-1-1)$$

μ : 溶液の化学ポテンシャル、 μ_0 : 飽和溶液の化学ポテンシャル、 c : 溶液の濃度、
 c_0 : 飽和溶液の濃度、 R : 気体定数、 T : 温度

結晶成長の始点となる過飽和な溶液相が出現するためには、溶質と溶媒からなる均一相の溶液に対し、外的刺激による相内の化学ポテンシャルの変化がおこる必要がある。例えば、温度の低下による溶質の飽和濃度の低下、乾燥による溶媒の気化などが過飽和状態への遷移のトリガーとなる。過飽和状態になった溶液相においては、熱揺らぎなどにより、溶質の結晶核が生成する。この時、一つの核が生成後に消滅するか成長するか否かは、臨界核半径を超えたかどうかで決まる。新相の形成時の表面積の増大による表面エネルギー増加と、体積の増加によるエネルギー低減が釣り合ったときの半径が、臨界核半径である。臨界核半径を超える大きさの核が生じることで、結晶成長による新相の形成が始まる。結晶成長の進行モードは、核生成と成長に大きく分けられる。過飽和度が核生成領域にあるうちは、新相の結晶核生成が優先し、溶質は核生成に消費される。溶質が核生成に消費されて過飽和度が低下し、核生成頻度の低下する結晶成長域に入ると、生成した核に溶質が組み込まれる成長モードになる。結晶核は溶質の取り込みに伴って肥大化し、この過程において形状が定まる。やがて系は平衡に至り、溶質から生成した結晶相と飽和溶液との二相が存在する状態となる。最終的な結晶の形態に最も影響するものは、結晶成長過程において過飽和度がどのように変化したかである。溶質の量が一定の場合、核生成モードが長く続くほど系内の結晶の数は多くなるために、一つ当たりの大きさは小さくなる。すなわち、微小サイズの結晶を得るためには、過飽和度を核生成優先の領域まで急激に遷移させる、または高過飽和状態に長くとどめることが肝要である。また、結晶の成長モードにおいても、溶質の結晶への組み込み過程や拡散過程などのどこが律速となるかで、大きさや外形が変化する。例えば、対称性の悪い有機分子の場合、結晶相への組み込み過程が遅くなり、対称性の良い結晶と比べ成長が抑制される傾向にある。^[3-10]

3-2 目的

(1) 重合と結晶成長の同時進行による反応誘起相分離法の提示

一般に不溶不融である導電性高分子と、酸化還元活性な有機結晶とは、均一な一相溶液からの相分離のような一般的な手法によって複合化することはできない。そこで、導電性高分子モノマーに有機結晶を溶解させた一相溶液を前駆体として、モノマーの酸化重合をトリガーとした反応誘起相分離の手法を提案する。前駆体溶液内で、溶媒の酸化重合によるポリマーの生成と溶質である有機結晶の結晶成長の同時進行を起こすことにより、二相分子構造を形成させる(Fig. 3-2-1)。モノマーとしてピロール、有機結晶としてQNを用い、得られた相分離構造について分析する。重合に用いる酸化剤の種類や、QNの種類の変更により、得られる構造がどのように変化するか検討する。

(2) 相分離構造を有するPPy転写体とQNからなる複合体の電気化学特性の評価

酸化還元活性な有機低分子を蓄電デバイスとして利用する場合、低い電子伝導性と電解液中への溶出が問題とされている。不溶性の導電性高分子をマトリクスとして、酸化還元活性な有機結晶が分散した海-島構造を形成することで、電解液中への溶出の抑制と電子伝導性の付与ができると考えられる(Fig. 3-2-1)。反応誘起相分離を用いて上記の構造を形成した複合体を、電荷貯蔵に用いる活物質として評価し、複合前後で比較する。

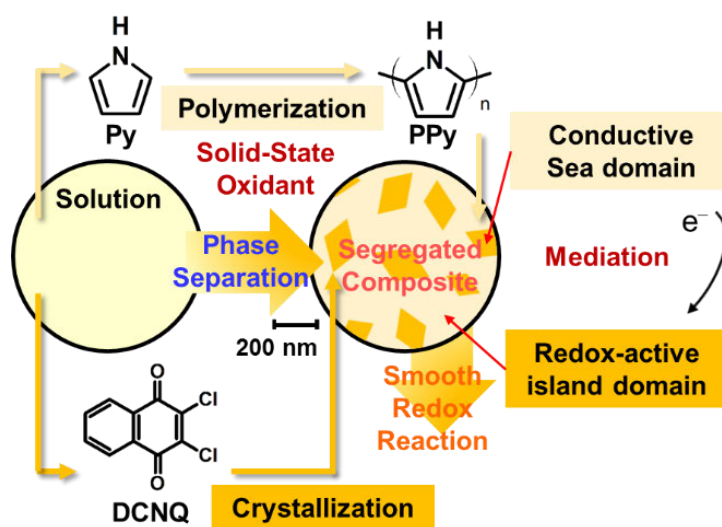


Fig. 3-2-1. Schematic illustration of reaction induced phase separation through simultaneous crystallization and polymerization.

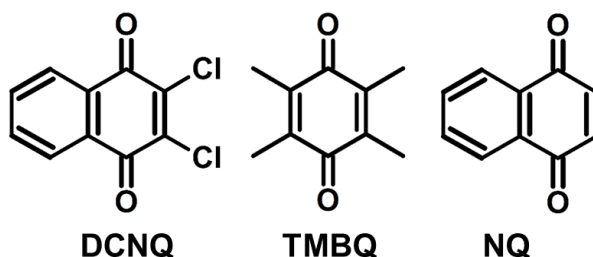
3-3 実験方法

3-3-1 試薬

Table 3-3-1 実験に用いた試薬

試薬(reagents)	純度(purity)	製造元(company)
Pyrrole	99.0 %	TCI
CuCl ₂ ·2H ₂ O : copper(II) chloride dihydrate	99.0 %	Wako Chemical
CuSO ₄ ·5H ₂ O : copper (II) sulfate pentahydrate	99.0 %	Wako Chemical
FeCl ₃ : iron (III) chloride anhydrate	98.0 %	Junsei Chemical
FeCl ₃ ·6H ₂ O: iron (III) chloride hexahydrate	98.0 %	Kanto Chemical
Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O : iron (III) nitrate nonahydrate	99.0 %	Kanto Chemical
K ₂ S ₂ O ₈ : potassium peroxodisulfate	98.0 %	Wako Chemical
2,3-dichloro-1,4-naphthoquinone(DCNQ)	95.0 %	TCI
Tetramethyl-1,4-benzoquinone (TMBQ)	98.0 %	TCI
1,4-naphthoquinone (NQ)	95.0 %	TCI

各試薬は、追加の精製を行わず市販のものをそのまま用いた。



Scheme 3-3-1. Molecular structure of QN used in the present section.

3-3-2 混合液の重合による相分離構造の作製

(1) 複合体の作製

ピロールに QN を溶解させた前駆体溶液 1 cm³ と、5 g の無機酸化剤粉末とを乳鉢に入れ、常温で 5 min 混合・粉碎した。得られた黒色の粉末を 100 cm³ の 1 mol dm⁻³ の HCl 水溶液に入れ、無機成分を溶解させた。孔径 0.2 μm の濾紙を用いて濾過し、60 °C で 1 day 乾燥し、PPy/QN 試料を得た。無機酸化剤として、CuCl₂·2H₂O、および FeCl₃·6H₂O を用いた。QN として、NQ、DCNQ、TMBQ を用いた。参照試料として、ピロールのみを前駆体溶液をした場合についても重合を行った。CuCl₂·2H₂O、CuSO₄·5H₂O、FeCl₃、FeCl₃·6H₂O、Fe(NO₃)₃·9H₂O、K₂S₂O₈ を酸化剤として用いた。

(2) 複合体の分析

- ・電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM)

複合体などの各試料は導電テープで SEM 台に固定した。OSMIUM COATER (真空デバイス, HPC-1S) を用いて、表面に約 3 nm のオスミウムコーティングを行って導電性を確保した。FESEM(JEOL, JSM-4200)を用いて、加速電圧 3 kV で形態の観察を行った。反射電子像については、加速電圧 1.5 kV で FESEM(Carl Zeiss, MERLIN VP compact)により画像を得た。

・示差熱重量同時測定装置 (TG/DTA)

複合体中の DCNQ 含有量を測定するため、各条件での複合体約 5 mg を用いて TG/DTA (Seiko, TG/DTA7200)による TG 分析を行った。TG/DTA の測定条件は、空气中で温度範囲は室温付近から 1000 °C まで、昇温レート 20 °C min⁻¹で空気条件とした。

・赤外分光測定(IR)

QN の複合を確認するため、FT-IR(Jasco, FT-IR-4200)を用いて複合体など各試料の赤外吸収スペクトルを得た。粉碎した試料を用い、KBr 法により測定した。

・X 線回折測定(XRD)

複合体について、結晶性を調べるため XRD で分析した。粉碎した試料をホルダーにセットし、XRD (Rigaku, Mini Flex II)を用いた。CuK α 線(40 kV/60 mA)で 3-60 degree の範囲を 6 deg min⁻¹ のスキャン速度で測定した。

3-3-3 電気化学測定

電気化学測定のための電極は、集電体に Ti メッシュ(0.1 mm 厚、100 mesh)を用いて、湿式法で作製した。複合体・助電材の CB・結着剤の PVDF を 8:1:1 の重量比で混合し、適量の NMP を加えたペーストを集電体に塗付した。電極一枚当たりのペーストの量は 2 mg 程度であり、塗付した面積は約 1 cm²であった。

電気化学測定として、サイクリックボルタンメトリー(CV)および充放電測定を行った。CV の電位掃引速度は、1 mV s⁻¹ ~ 50 mV s⁻¹、充放電測定における定電流値は複合体の全量を基準として 0.2 A g⁻¹ ~ 5 A g⁻¹ とした。電解液は 1 mol dm⁻³ の H₂SO₄ を用いた。対極には Pt ワイヤ、参照極には内部液を飽和 KCl 溶液とした Ag/AgCl 電極(+0.199 mV vs.SHE)を用いた。測定した電位の範囲は、-0.2 V から 0.6 V とし、測定は 25°Cで行った。電極の静電容量は、次式に従い計算した。

$$(\text{Specific capacity}) = 1/m \cdot (Q / \Delta V) = 1/m \cdot \int I dt / \Delta V \quad \dots(3-3-1)$$

Q : 電極での総反応電荷、 V : 走査電位、 I : 電流、 m :電極上の活物質質量

3-4 結果と考察

3-4-1 重合と結晶成長の同時進行による相分離構造の作製

(1) 相分離構造を有する複合体の分析

PPy/DCNQ 複合体の電子顕微鏡像を Fig. 3-4-1 に示す。二次電子像(Fig.3-4-1a)では、50-200 nm 程度の粒子の集積体のように判断され、PPy ドメインと DCNQ ドメインの明確な区別はつかない。同位置の反射電子像(Fig. 3-4-1b)において、ファセットを有する高コントラストのドメインが DCNQ 結晶と判断される。低コントラストの PPy ドメインを拡大すると、50 nm 程度の PPy 粒子の集積からなっていることが分かった(Fig. 3-4-1c)。島に当たる 137 ± 47 nm の DCNQ ドメインが、 50.6 ± 8.4 nm 粒子の集積からなる PPy ドメインに分散した海-島構造であることが分かった。

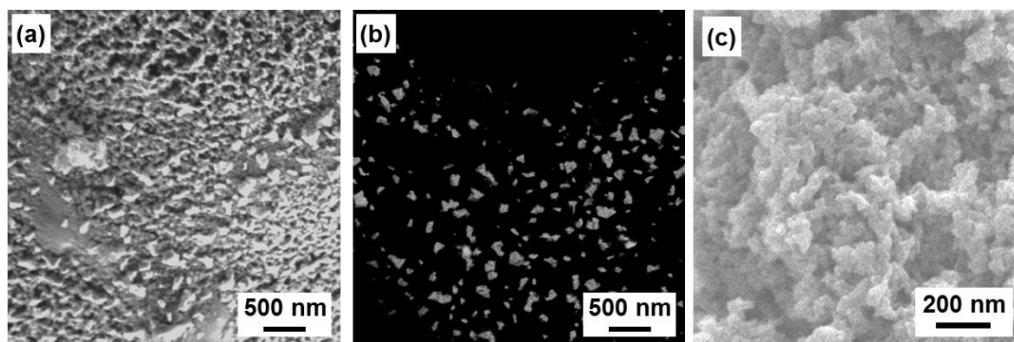


Fig. 3-4-1. (a) SEM images of the PPy/DCNQ composite, (b) backscattered electron image of the PPy/DCNQ composite, (c) magnified SEM image of sea domain. Copyright 2017 Springer Nature.

PPy/DCNQ 複合体の IR スペクトルを Fig. 3-4-2 に示す。PPy 標品、DCNQ 標品との比較により、PPy/DCNQ 複合体は PPy と DCNQ の混合物であることが分かった。Py の酸化重合の過程で、DCNQ と Py 間で化学的な変化は起こっていないことを示す。

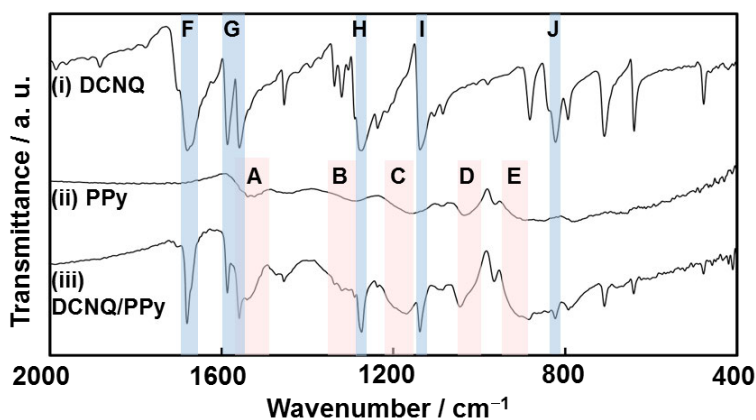


Fig. 3-4-2. IR spectra of DCNQ (i), commercial PPy (ii), DCNQ/PPy (iii). The absorption bands (A–E) were ascribed to PPy and (F–J) were ascribed to DCNQ. Copyright 2017 Springer Nature.

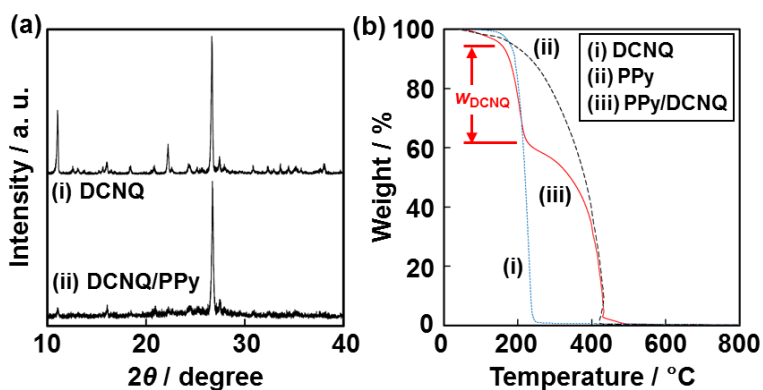


Fig. 3-4-3. (a) XRD patterns of bulk DCNQ (i), DCNQ/PPy (ii). (b) TG curves of commercial DCNQ(i), commercial PPy (ii), DCNQ/PPy (iii). Copyright 2017 Springer Nature.

DCNQ/PPy 複合体の XRD パターンより、複合体中の DCNQ ドメインは結晶であることが分かった(Fig. 3-4-3a)。 $2\theta=26.9^\circ$ の回折ピークよりシェラー式で求めた結晶子サイズは、約 80 nm であり、電子顕微鏡像で観察された DCNQ ドメインが単結晶ないし数個の結晶子からなっていることを示した。TG 分析より、DCNQ/PPy 中の DCNQ の組成は 35 wt%と算出された(Fig. 3-4-3b)。前駆体中の DCNQ は 33%であったことから、複合化・洗浄過程で DCNQ および Py の損失はなく、仕込み比を維持して複合化ができることが分かった。

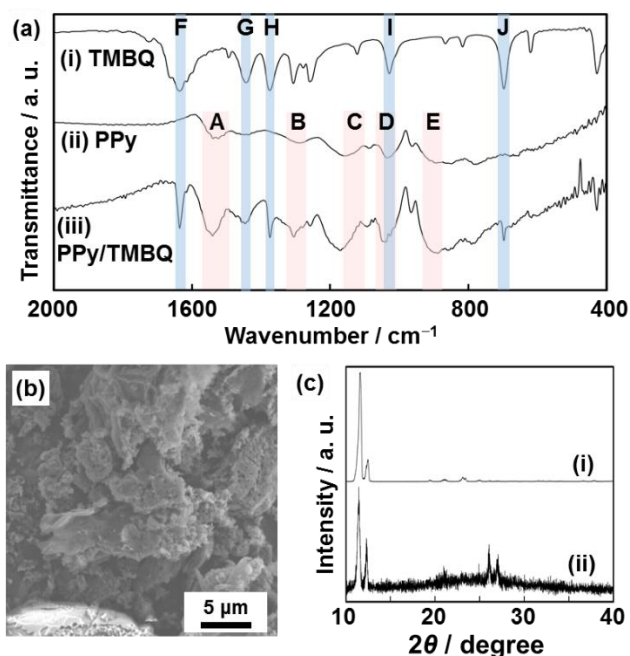


Fig.3-4-4. (a)IR spectra of commercial TMBQ(i), commercial PPy (ii) and TMBQ/PPy (iii). The absorption bands (A–E) were ascribed to PPy and (F–J) were ascribed to TMBQ. (b) SEM image of PPy/TMBQ, (c) XRD patterns of bulk TMBQ (i) and TMBQ/PPy (ii). Copyright 2017 Springer Nature.

DCNQ のかわりに TMBQ を用いて作製した PPy/TMBQ の SEM 像より、PPy/TMBQ 複合体では、幅 $1\text{ }\mu\text{m}$ 程度の平板状の TMBQ が、PPy マトリクスと混合した状態になっていることが分かった。PPy/TMBQ 複合体の IR スペクトルを Fig. 3-4-4b に示す。PPy 標品、TMBQ 標品との比較により、PPy/TMBQ 複合体は PPy と TMBQ の混合物であることが分かった。Py の酸化重合の過程で、TMBQ と Py 間で化学的な変化は起こっていないことを示す。XRD パターンより、複合体中で TMBQ は結晶であることが分かった(Fig. 3-4-4c)。

DCNQ のかわりに NQ を用いて作製した、PPy/NQ 複合体の IR スペクトルを Fig. 3-4-5 に示す。PPy 標品、NQ 標品との比較により、複合体中に PPy は含まれているものの、NQ の吸収ピークのシフトやブロードニングが起こっていた。これは、Py の酸化重合の過程で、NQ と Py 間で化学的な変化が起こったことを示す。予想される構造としては、2 位や 3 位にピロールが置換したナフトキノン誘導体の生成や、PPy への共有結合による組み込みが考えられる。^[3-11]

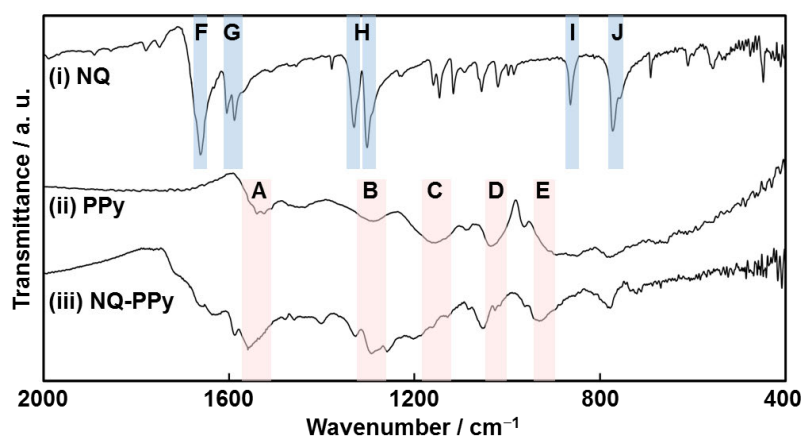


Fig. 3-4-5. IR spectra of NQ (i), commercial PPy (ii), NQ/PPy (iii). The absorption bands (A–E) were ascribed to PPy. The absorption bands (F–J) were ascribed to NQ. Copyright 2017 Springer Nature.

前駆体溶液として QN を含まない Py のみを用い、無機酸化剤の種類を変えた時の PPy の形態および IR スペクトルを Fig. 3-4-6 に示す。得られる PPy の粒子径は、 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ で 50 nm、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ で 100 nm、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ で 200nm、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ で 100nm、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ で 100 nm 程度の粒子となった。IR スペクトルより、各サンプルの吸収ピークは PPy 標品と一致した。いずれの PPy サンプルでも、 1700 cm^{-1} 付近に C=O 結合の伸縮由来の吸収が見られ、酸化重合過程で過酸化が起こったことを示す。 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を用いた際には、 1410 cm^{-1} 付近にニトロ基に由来する吸収が確認された。

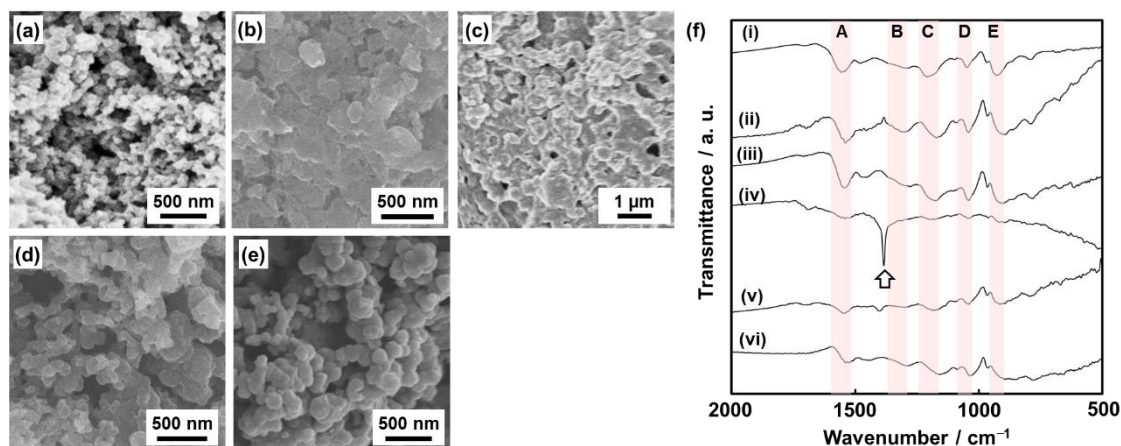


Fig. 3-4-6. (a-e) SEM images of the resultant PPy generated on $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (a), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (b), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (c), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (d), $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (e). (f) IR spectra of PPy samples generated $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (i), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (ii), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (iii), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (iv), $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (v) and commercial PPy (vi). Absorption bands (A–E) were ascribed to PPy. Copyright 2017 Springer Nature.

(2)反応誘起相分離による形態形成と用いる酸化剤およびQNについて

本研究で提案する反応誘起相分離は、重合の進行をトリガーとして結晶成長が起こることが本質である。結晶成長の前段階である過飽和状態が、界面重合によってモノマーが消費されることによる溶媒の減少によって誘起される。十分量の酸化剤によってモノマーが全てポリマーに転化したときに、反応は終了し生成物は二相となる。この相分離のスケールを決めるものは、島をつくる溶質成分の結晶成長である。結晶成長の理論より、過飽和な状態への遷移を高速に起こすことで、多核生成を誘起し結晶径は小さくなる。溶媒の消費速度はすなわち酸化重合の速度であるので、溶媒の界面における酸化重合を高速化することが、スケールの微小化の一戦略であると考えられる。また、前駆体溶液の濃度を飽和濃度にすることで、重合によるモノマー消費にともなう過飽和度の上昇が速いと考えられる。

PPy/DCNQ 複合体の 100 nm スケールの海-島構造を一次構造とすると、二次構造の大きさは均一ではなく、1 μm から 100 μm までの大きさの不定形であった。作製過程において、無機酸化剤と前駆体溶液の混合・粉碎および無機成分除去の過程があるためと考えられる。マクロな形態の制御として、水中に Py 相の液滴が分散したような分散重合の系を用いれば、粒径の均一化や分散安定剤による制御が可能と考えられる。^[3-12]しかし、固体酸化剤を用いたことによる酸化種の迅速な供給が出来なくなるため、一次構造のスケールは大きくなることが予測される。

界面重合に用いる無機酸化剤により、生成する PPy の粒子径は変化した。界面重合による PPy の作製は、酸化剤との界面付近のモノマー溶液相において不溶性の PPy が生成して粒子として析出する現象であり、広義の相分離現象の一つである。結晶成長の理論を敷衍す

ると、酸化重合の反応速度の増加は、反応場における PPy の濃度を増大させ、PPy の粒形成を促進することが考えられる。すなわち、酸化重合の速度の増大により、PPy 粒子の多核生成によって粒径の減少が起こることが推察される。酸化還元反応の微視的な速度は、酸化剤の還元電位と還元剤の酸化電位の差を駆動力として増大する。今回用いた酸化種の、溶液相での酸化還元電位は、 $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ で 0.52 V vs SHE、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ で 0.77 V vs. SHE、 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/2\text{SO}_4^{2-}$ で 1.96 V vs. SHE とこの順に高くなる。^[3-13] 先行研究により、固体酸化剤で Py の酸化重合を進行させた際、酸化電位と目視で見積もった反応速度に関係があることが報告されている。^[3-14] しかし、本研究で作製した PPy の粒径は酸化電位と対応しておらず、高還元電位の酸化剤ほど小粒径という傾向はなかった。界面での酸化重合の実際の過程は、酸化種と還元種の電子移動だけではなく、各反応物の拡散過程も含む。液相にあるモノマーではなく、固相中の酸化種の拡散が、律速になると考えられる。この固体内拡散は、酸化種の大きさや価数・カウンターアニオン種・水和水の有無・還元体結晶性などにより変化する。用いる酸化剤と PPy 粒径の関係については、イオン結晶内の拡散現象をベースとした界面反応の速度論をもとに詳細な検討が必要と考えられるため、今後の課題とする。

QN を変えた場合の IR の変化より、DCNQ や TMBQ では副反応が進行せず、二相の混合物として PPy/QN 複合体が得られた。一方、NQ を用いた場合の複合体では、IR の吸収ピークのシフト・ブロードニングや、複合体のアセトン洗浄時の着色により、副反応による化合物の生成が見られた。副生成物の発生を抑止するため、本研究で用いる反応誘起相分離法には、活性なカルボニルの α 位を置換基で修飾した DCNQ や TMBQ のような QN を用いる必要があると考えられる。また、相分離法に用いる QN について組成の制御という観点からみると、複合体中の QN の上限が飽和濃度で定まるために、モノマーに対する溶解度が高い QN を用いることが望ましい。反応誘起相分離法に用いる QN の条件をまとめると、副反応を抑制する置換基が必須であり、加えて溶媒としてのモノマーに溶解しやすいこと、および結晶性が悪く成長時に組み込みによる結晶径の肥大化が遅いこと、が望ましいといえる。QN 骨格に対して左右非対称に置換基がついた DCNQ は、副反応の抑制および結晶性の悪さという点で、本法への要請にこたえた分子構造であると言える。

3-4-2 相分離構造を有する複合体の電気化学特性

(1) 複合体の電気化学測定

作製した DCNQ/PPy 複合体の CV および充放電曲線を Fig.3-4-7 に示す。PPy 標品およびバルク DCNQ の CV との比較より、PPy/DCNQ では PPy の酸化還元由来する電位変化に対して連続的な電流が 0 V から 0.6 V に、DCNQ に由来する酸化還元ピーク電流の両方が見られた。複合体中の DCNQ 酸化ピークおよび還元ピークの分離より求めた過電圧は、0.15 V であった。バルクの DCNQ での過電圧は 0.25 V であったことから、複合体中の DCNQ は低い過電圧で電気化学反応が進行した。

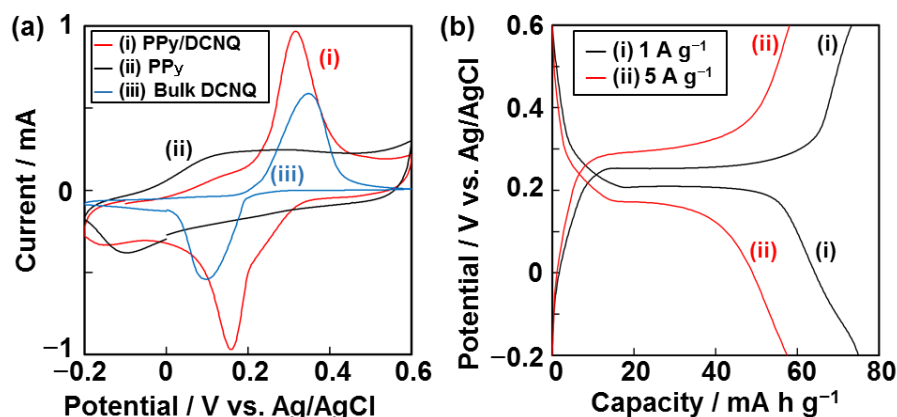


Fig. 3-4-7. (a) Cyclic voltammogram of the PPy/DCNQ (i), PPy (ii) and bulk DCNQ (iii) at 1 mV s⁻¹ of potential sweep rate. (b) Charge-discharge curve of PPy/DCNQ at 1 A g⁻¹(i) and 5 A g⁻¹ of current density. Copyright 2017 Springer Nature.

PPy/DCNQ の充放電曲線は、CV と一致した挙動を示し、PPy に由来する連続した電流と DCNQ に由来するプラトーからなっていた。1 A g⁻¹における容量は 75 mA h g⁻¹であり、5 A g⁻¹でも 58 mA h g⁻¹の容量を保っていた。

PPy/DCNQ およびリファレンスサンプルの各電流密度における容量を Fig. 3-4-8 に示す。0.2 A g⁻¹の電流密度で、102 mA h g⁻¹の容量が観測された。

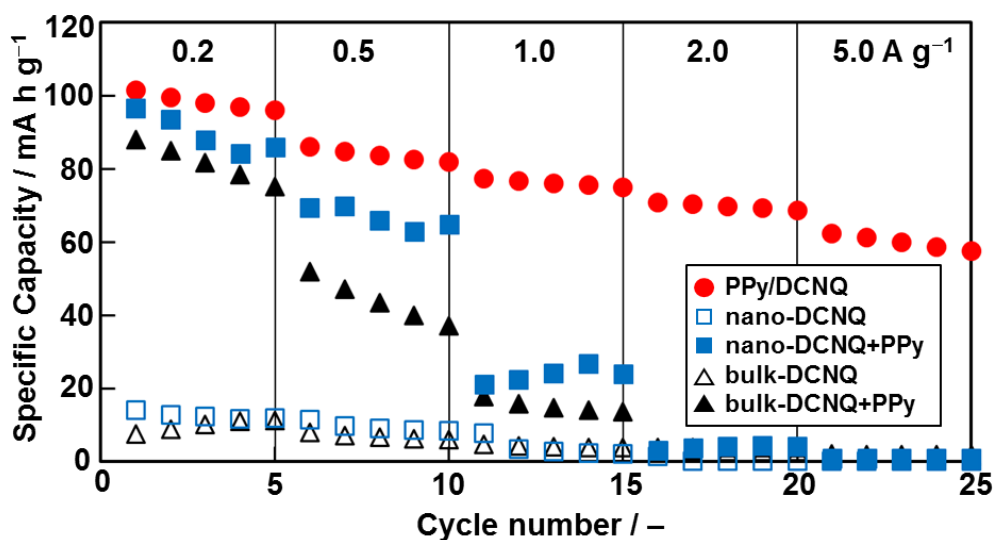


Fig. 3-4-8. Specific capacities of PPy/DCNQ and reference samples. ●: PPy/DCNQ, ■: mixture of nano-DCNQ and PPy, ▲: mixture of bulk-DCNQ and PPy, □: nano-DCNQ, △: bulk-DCNQ on different current densities. Copyright 2017 Springer Nature.

(2) 複合体の形態と電気化学特性

本研究で作製した PPy/DCNQ は、 5 A g^{-1} において 60 mA h g^{-1} の容量を発揮した。作製した PPy/DCNQ が有する構造を整理すると、1) 50 nm 前後の PPy ナノ粒子(海-島構造の海の一次構造)、2) 100 nm の DCNQ 結晶(海-島構造の島)、3) 数 μm ~数十 μm の不定形となる。このうち、電気化学特性に有意な構造は、PPy ナノ粒子の集積およびその中に分散した DCNQ 結晶であると考えられる。比較サンプルとして用いた、PPy マイクロファイバー、DCNQ バルク結晶、DCNQ ナノ粒子、の形態を Fig. 3-4-9 に示す。PPy マイクロファイバーは直径 500 nm 程度の繊維、DCNQ バルク結晶は一辺 $10 \mu\text{m}$ 程度の結晶、DCNQ ナノ結晶は一辺 500 nm 程度の結晶であった。

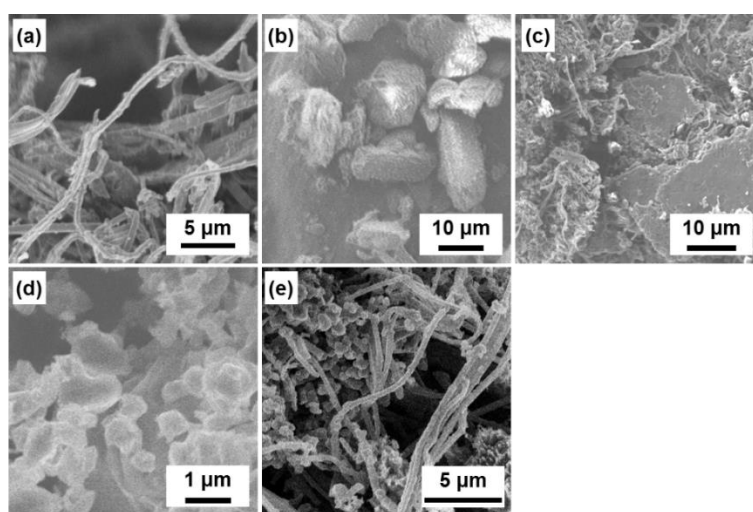


Fig. 3-4-9. SEM images of reference samples. (a) commercial PPy microfiber, (b) bulk DCNQ, (c) mixture of PPy microfiber and bulk DCNQ, (d) DCNQ nanoparticles, (e) mixture of PPy microfiber and DCNQ nanoparticles. Copyright 2017 Springer Nature.

電気化学特性(Fig. 3-4-8)より、DCNQ のみを活物質に用いた場合、その粒径に関わらず 20 mA h g^{-1} 以下の低い容量を示した。DCNQ の理論容量は 236 mA h g^{-1} であることから、その利用率は 10% 以下であった。これは低導電性によるものと考えられ、導電助剤を全量の $10 \text{ wt}\%$ しか添加しない電極の作製条件では、DCNQ の電気化学的な反応はほとんど起こらなかった。PPy 標品と DCNQ の混合物試料は、低電流密度において容量が向上し、 0.2 A g^{-1} では DCNQ ナノ結晶を用いた混合物で 90 mA h g^{-1} 、DCNQ バルク結晶を用いたもので 80 mA h g^{-1} 程度となった。 0.5 A g^{-1} では、両者の差は 30 mA h g^{-1} 程度とさらに大きくなった。この差は、ナノ結晶とバルク結晶では PPy との接触面積が異なるためと考えられる。PPy 標品が助電剤としてはたらし、低導電性の DCNQ ナノ結晶の電気化学反応を促進したと考えられる。しかし、電流密度が 2.0 A g^{-1} 以上に大きくなると、容量は 20 mA h g^{-1} 以下の低い容量となった。この容量は PPy 標品のものと大差なく(Fig. 3-4-10)、PPy 標品が助電剤として機

能していないことが考えられる。先述の接触面積の少なさが影響していると考えられる。また、混合物中では DCNQ ナノ結晶は凝集して局在して分布していることから、均一な混合状態になっていない。混合物の高電流密度における容量の下降は、その複合構造が均一でないことによるものと考えられる。一方で、相分離構造を有する複合体では、高電流密度においても DCNQ および PPy の反応が観測された(Fig. 3-4-8)。複合体の容量から、PPy の容量への寄与を除いて計算した DCNQ の利用率は、 5.0 A g^{-1} の電流密度において 54 % となった。

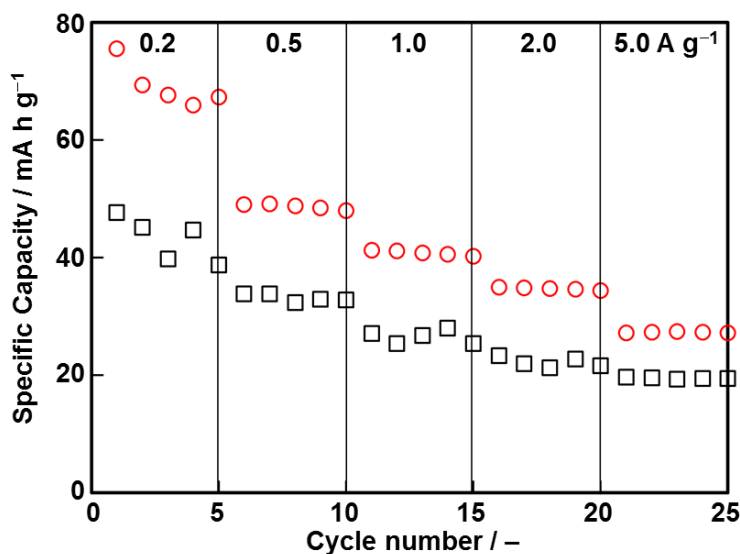


Fig. 3-4-10. Specific capacities of PPy after removal of DCNQ from PPy/DCNQ (○) and commercial PPy microfiber (□) on different current density. Copyright 2017 Springer Nature.

高電流密度において利用率の上昇を達成するためには、導電性とイオン拡散性の両立が求められる。本研究における複合体では、導電性ドメインである PPy に、活物質である 100 nm の DCNQ ナノ結晶が分散した構造である。これを参照試料である DCNQ ナノ結晶と PPy 標品の混合物と比べると、1)DCNQ 結晶の結晶径がより小、2)DCNQ 結晶が分散している、3)PPy の一次構造が小かつ密といった違いがある。DCNQ の結晶サイズについて、結晶サイズが小さいほうが、DCNQ 結晶内のイオン拡散および電子伝導距離の短縮に有効である。比較に用いた DCNQ ナノ結晶は一般的な貧溶媒法により作製し、およそ 500 nm 程度の粒径となった。貧溶媒法は、少量の良溶媒と多量の貧溶媒の混合によって過飽和度を急上昇させ、多核生成を誘起することで小結晶径の有機結晶を得る手法である。本研究で提案する相分離法では、酸化重合を用いて溶媒量を減少させ、過飽和状態へ系を遷移させる。重合反応の終了までの時間は目測の巨視的なものでも数秒であり、反応界面付近の微視的なものではより短いと考えられる。この条件下の結晶成長によって、一般的な貧溶媒法によるもの以下の粒径の DCNQ を達成できたといえる。DCNQ 結晶の分散について、通常の DCNQ ナノ

結晶と PPy の混合物では、DCNQ ナノ結晶は凝集してしまう。PPy/DCNQ 複合体において、凝集しないこと理由は、結晶の形成と溶媒の転化が同時に起こるという過程にある。生成する DCNQ 結晶間にある溶媒は、反応終了時には添加して固体の PPy になるため、結晶の凝集が抑制された。結果として、海-島構造が実現したと考えられる。PPy の一次構造について、PPy/DCNQ 複合体では、50 nm 程度の粒子の集積により二次構造を構成している。粒界抵抗の存在により、マクロなスケールでの導電性に関しては、連続構造を有する PPy よりも低下すると考えられる。一方、PPy 相は緊密な充填状態ではなく、50 nm の PPy 粒子間にも隙間があることが SEM 像よりわかる。この隙間が DCNQ の反応に必要なプロトン拡散の経路となったと考えられる。以上の比較より、複合体における電気化学特性の向上は、各構成材の形態とその複合状態に由来するといえる。複合体の実際の電極上の電気化学反応過程において、どの段階が律速となったか特定できていない。一般に有機低分子結晶の利用の障害となっているものは低導電性である。^[3-15] 本研究では、利用率の低い DCNQ 結晶を、海-島構造の島として導電性高分子中に組み込むことで、高い利用率を実現できた。

3-5 結論

(1) 酸化重合と結晶成長を同時進行させることで誘起される相分離現象

モノマーであるピロールにQNを溶解させた溶液を、溶媒の非存在下で重合することで、重合と結晶成長を同時進行させた。一相の溶液が、QN結晶相とPPy高分子相の二相からなる海-島構造に分離した。QNドメインのサイズは、対称性の低いQN分子を用いることにより減少した。PPyドメインを構成する粒子は、重合に用いる固体酸化剤により異なる粒径となった。塩化銅(II)二水和物を固体酸化剤として用いた場合において、PPy相の粒径は50 nm以下と最も小さくなった。重合と結晶成長により一相の溶液が二相の固相に分かれる相分離現象が、ナノスケールの形態制御と複合化に応用できることを提案した。

(2) 相分離構造を有する複合体における電気化学特性の向上

海としてのPPy一次粒子間隙に、島として100 nm程度のDCNQ結晶が分散した構造の海-島複合体を、水系で用いる蓄電のための電極活物質として評価した。10 μm 以上の粒径のDCNQバルク結晶では利用率が5 %未満となる5 Ag^{-1} の電流密度においても、PPy/DCNQ複合体では40 %以上のDCNQの利用が可能であった。第二章で報告したホスト-ゲスト構造を有する複合体よりも、電気化学特性が向上した。導電性のドメインと、活物質として機能するドメインとがナノスケールで相分離した海-島構造が、電気化学特性の向上に寄与することを示した。

3-6 参考文献

- [3-1] (a) P. J. Flory, *J. Chem. Phys.* **1941**, 9, 660; (b) M.L Huggins, *J. Chem. Phys.* **1941**, 9, 440; (c) F. Bates, *Science* **1991**, 251, 898.
- [3-2] (a) 日本化学会, 実験化学講座 第五版, 丸善, **2004** ;(b)扇澤敏明、高分子基礎科学 one point 7 構造 I: ポリマーアロイ、高分子学会 編、共立出版、**2014**; (c) B. Majumdar, H. Keskkula, D.R. Paul, *Polymer* **1994**, 35, 3164.
- [3-3] M. Matsen, F. Bates, *Macromolecules*, **1996**, 29, 1091.
- [3-4] T. Yamamoto, T. Kimura, M. Komura, Y. Suzuki, T. Iyoda, S. Asaoka, H. Nakanishi, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, 21, 918.
- [3-5] M. Seo, M. Hillmyer, *Science* **2012**, 336, 1422.
- [3-6] Y. Liu, *Macromolecules*, **2003**, 36, 21.
- [3-7] H. Yabu, A. Tajima, T. Higuchi, M. Shimomura, 表面科学, **2007**, 28, 277.
- [3-8] (a) G. V. Poel, S. Goossens, B. Goderis, G. Groeninckx, *Polymer* **2005**, 46, 10758; (b) T. Kojima, T. Ohnaga, T. Inoue, *Polymer* **1995**, 36, 2197.
- [3-9] 黒田登志雄、結晶は生きている—その成長と形の変化のしくみ (ライブラリ物理の世界 (3))、サイエンス社、**1984**.
- [3-10] I. Weissbuch, R. Popovitz-Biro, M. Lahav, L. Leiserowitz, *Acta Cryst. B* **1995**, 51, 115.
- [3-11] K.K. Prasad, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 15, 1361.
- [3-12] Q. Wu, K. He, H. Mi, X. Zhang, *et al. Mat. Chem. Phys.* **2007**, 101, 367.
- [3-13] 日本化学会、化学便覧 基礎編 改訂 5 版、丸善、**2004**.
- [3-14] S. Palaniappan, P. Manisankar, *Mater. Chem. Phys.* **2010**, 122, 1517.
- [3-15] Z.P. Song, H.S. Zhou, *Energy Environ. Sci.* **2013**, 6, 2280.

第 4 章

結晶表面重合を用いた複合体

4-1 背景

4-1-1 コア-シェル構造を有する材料の応用

コア-シェル構造とは、異なる二相からなる材料の構造の様式であり、コア材の外表をシェル剤が完全に被覆している状態である(Fig. 4-1-1)。

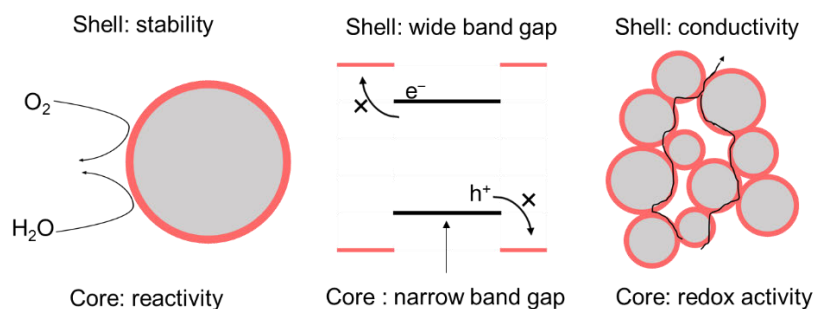


Fig. 4-1-1 Schematic illustration of core-shell structure and the effects for properties.

一般的に、コア材を作製してから、不均一核生成やコーティングによりシェル材をコア材表面に位置選択的に生成することでこの構造を得ることができる。^[4-1] その構造の形成することの大きな意義は、コア材の表面の改質にある。化学的に不安定なコア材を、安定なシェル材で被覆することで、酸化などを原因とする欠陥の生成などの劣化に対する防護の作用が期待できる。元来凝集しやすいナノ粒子の表面をシェル材で改質することで、分散安定性の向上ができる。^[4-1,2] 半導体からなる蛍光体ナノ粒子では、表面をよりバンドギャップの広いシェル材で覆うことで、励起電子・ホール移動を制限して表面欠陥由来の失活を防ぎ、蛍光量子収率の向上が報告されている。^[4-3] 電極材料では、導電性のシェル層を有するコア-シェル粒子を用いることにより、電極上への集積体中で導電パスを形成させ、レート特性の向上が行われている。例えば、リチウムイオン電池正極材に対し、カーボンや導電性高分子をコーティングしてコア-シェル構造をつくることで、導電性が確保され電気化学特性が向上した例が知られている。^[4-4]

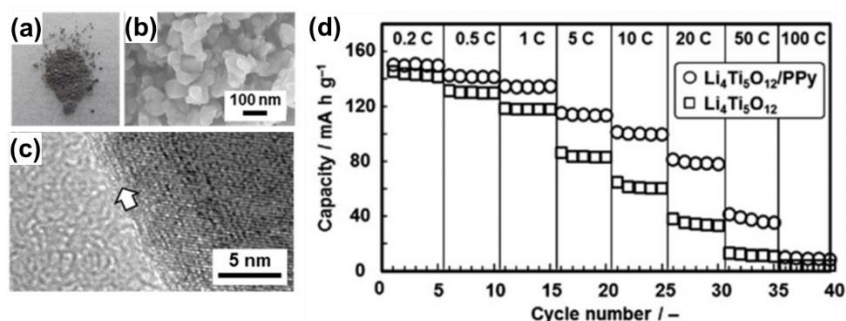


Fig. 4-1-2. Core-shell particles composed of $Li_4Ti_5O_{12}$ and PPy. (a) Digital photograph, (b) SEM image, and (c) TEM image of core-shell particle. (d) Specific capacity of core-shell $Li_4Ti_5O_{12}/PPy$ and raw $Li_4Ti_5O_{12}$ on different current densities.^[4-4a] Copyright 2014 Royal Society of Chemistry.

4-1-2 共連続構造を有する材料の応用

共連続構造とは、異なる二相からなる材料の構造の様式であり、一定の範囲において両方の相が、連続して存在している状態である。積層ラメラや同軸構造も、範囲を絞れば両相ともに連続であることから、広義には共連続構造の一種であると考えられるが、一般に共連続構造とは異方性のないものをいう。

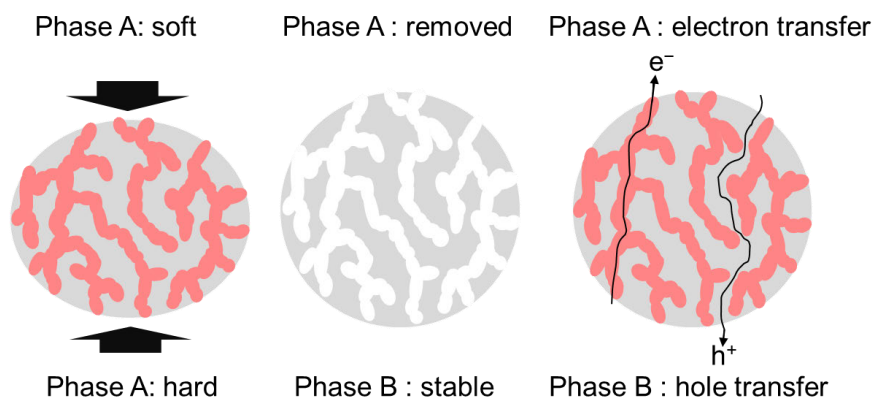


Fig. 4-1-3 Schematic illustration of bicontinuous structure and its effect for properties.

ある相が異相に取り囲まれて孤立した状態にならず、単独でネットワークを形成するため、一つの相内を伝導する電子やイオンが長距離を移動できることに長所がある。例えば、半導体の p-n 接合部を共連続に貫入した構造とすることで、異相の接触面積の増大と、ホールや電子の輸送経路の両立が可能である。有機太陽電池のバルクヘテロ結合のナノ構造化に用いた例がある。^[4-5] 高分子材料の二相系の場合、スピノーダル分解の過程で共連続構造を生じることを利用し、相分離の手法によってこの構造を形成することができる。^[4-6] 液晶性の分子の自己集合により、ジャイロイド構造を形成しイオン輸送チャンネルを有する高分子膜の作製も報告されている。^[4-7] 剛性の異なる異種材料の共連続構造の形成による機械的な強度の向上や^[4-8]、選択的な溶解による連通孔を有する多孔体の作製が報告されている。^[4-9] 異相の接触界面の広さおよび構成相の連続性は、界面で生じる反応や物質移動が本質にある応用に用いられる材料において、特性の向上のための有効な戦略と考えられる。

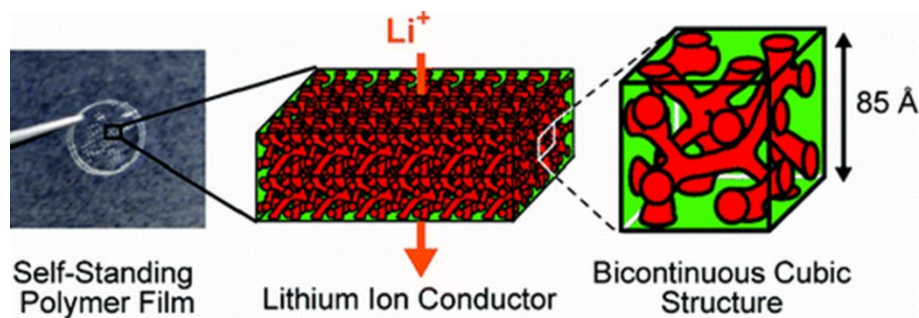


Fig. 4-1-4. Bicontinuous structure of liquid-crystalline (LC) compounds based on a polymerizable ammonium moiety in the polymer film.^[4-7a] Copyright 2011 American Chemical Society.

4-2 目的

(1)表面における導電性高分子の重合を用いたコア-シェル構造および共連続構造を有するPPy/QN複合体の作製

酸化剤の表面に気相からモノマーを供給して重合反応を起こす手法を導入することで、導電性高分子の有機酸化剤結晶へのコーティングが可能である。QNをコアとするコア-シェル構造の複合体を作製し、その形態について調査する(Fig. 4-2-1a)。また、酸化剤の結晶の集合体にPPyをコーティングすることにより、コア部およびシェル部が繋がった共連続構造を有する複合体が作製可能であると考えられる(Fig. 4-2-1b,c)。有機酸化剤の溶解性を置換基の変更により制御し、得られた複合体の形態の違いを検討する。

(2)コア-シェル構造・共連続構造を有するPPy/QN複合体の電気化学特性の評価

作製したコア-シェル構造を有するPPy/QN複合体および共連続構造を有するPPy/QN複合体について、電気化学特性を評価する。バルク結晶や混合物と比べて、利用率がどの程度向上したか複合体の形態をもとに考察する。第2章、第3章で作製した複合体との比較のうえ、電気化学特性に有効な構造について検討する。第3章で作製したPPy/DCNQ複合体と比べ、マイクロメートルスケールの構造を有することで、さらなる電気化学特性の向上が期待できる。

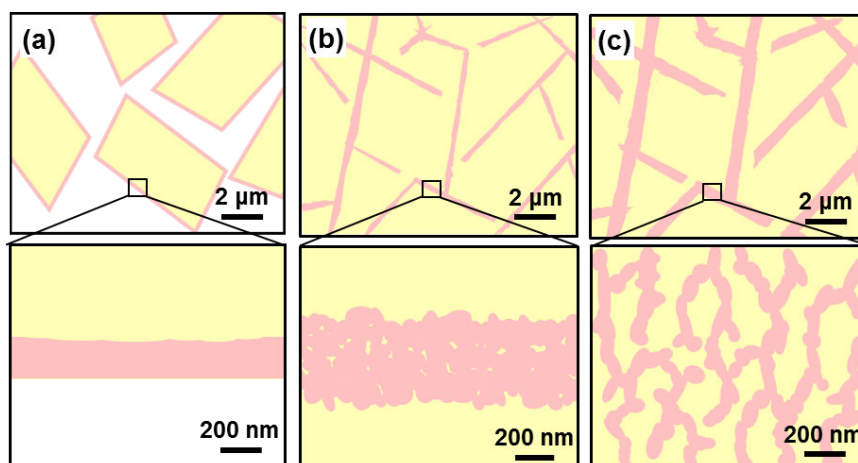


Fig. 4-2-1. Schematic illustrations of PPy/QN core-shell composite and bicontinuous PPy/QN composites. (a) core-shell structure through surface polymerization, (b) micrometer scale bicontinuous structure through the surface polymerization and the monomer penetration between oxidant crystals, (c) both nanometer and micrometer scale structure through surface polymerization, the monomer penetration between oxidant crystals, and etching of the template.

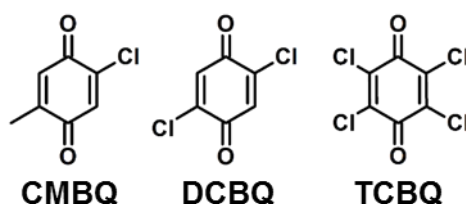
4-3 実験方法

(1) 試薬

Table 4-3-1 実験に用いた試薬

試薬(reagents)	純度(purity)	製造元(company)
Tetrachloro-1,4-benzoquinone(TCBQ)	98.0 %	TCI
2,5-dichloro-1,4-benzoquinone (DCBQ)	95.0 %	TCI
2-chloro-5-methyl-1,4-benzoquinone (CMBQ)	95.0 %	TCI
Pyrrole (Py)	98.0 %	TCI

有機結晶およびモノマーの精製操作はせず、市販の試薬をそのまま用いた。



Scheme 4-3-1. Molecular structures of QN used in Chapter 4.

(2)導電性高分子の固相気相界面重合

反応容器として容積 60 cm³ のガラス瓶を用いた。反応容器内部に、1 cm³ の Py を入れた容積 2 cm³ のガラス管と、酸化剤結晶(TCBQ、DCBQ、CMBQ)の 400 mg を直接接触しないように設置した。酸化剤結晶は、市販の粉体をそのまま用いたもの、または直径 13 mm のペレット作製機を用いて、厚さ 2 mm 程度のペレットにしたものを封入した。反応容器を密閉して、60 °C の恒温槽内に 8-72 h 静置して反応させた。反応後のペレットを回収し、60 °C の開放環境に数分置いて余剰のモノマーを揮発させ、PPy/QN 複合体を得た。

(3) PPy/QN 複合体の分析

・赤外分光測定(IR)

ピロールの重合を確認するため、FT-IR(Jasco, FT-IR-4200)を用いて生成したペレットの赤外吸収スペクトルを得た。試料は KBr の粉体と混合したのち、ペレットを成形して測定した。

・光学顕微鏡(OM)

作製した PPy/QN 複合体について、ペレットの断面を光学顕微鏡(Keyence, VHX-1000)を用いて観察した。

・電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM)

作製した PPy 試料を、導電性テープでアルミニウム製 SEM 台に固定した。各試料は OSMIUM COATER (真空デバイス, HPC-1S) を用いて、表面に約 3 nm のオスミウムコーティングを

行って導電性を確保した。FESEM(HITACHI、S-4700 または JEOL、JSM4200)を用いて、加速電圧 3 kV で形態の観察を行った。

・X線回折測定(XRD)

PPy-NQ の複合体について、結晶性を調べるため XRD で分析した。粉碎した試料をホルダーにセットし、XRD (Rigaku, Mini Flex II)を用いた。CuK α 線(40 kV/60 mA)で 3-60 degree の範囲を 6 deg min⁻¹ のスキャン速度で測定した。

・熱重量分析(TG)

複合体中の QN 含有量を測定するため、各条件での複合体約 5 mg を用いて TG/DTA (Seiko, TG/DTA7200)による TG 分析を行った。TG の測定条件は、空气中で温度範囲は室温付近から 1000 °C まで、昇温レート 10 °C min⁻¹ で空気条件とした。

・電気化学測定

電気化学測定のための電極は、集電体に Ti メッシュ(0.1 mm 厚、100 mesh)を用いて、湿式法で作製した。PPy/CB/PVDF を 8:1:1 の重量比で混合し、適量の NMP を加えて作製したペーストを集電体に塗付した。塗付後 60 °C で 1 day 乾燥したのちの、電極一枚当たりのペーストの量は 2 mg 程度であり、塗付面積は約 1 cm² であった。

電気化学測定として、充放電測定装置(Hokuto Denko, HJ1001SD8)を用いて充放電測定を行った。充放電測定における定電流値は複合体の全量を基準として 0.2 A g⁻¹ ~ 20 A g⁻¹ とし、電解液は 1 mol dm⁻³ の H₂SO₄ 水溶液を用いた。対極には Pt ワイヤ、参照極には内部液を飽和 KCl 溶液とした Ag/AgCl 電極(+0.199 mV vs.SHE)を用いた。測定した電位の範囲は、-0.2 V から 0.6 V とした。

4-4 結果と考察

4-4-1 結晶表面重合による複合体の作製

(1) PPy/TCBQ 複合体の分析

TCBQ 粉末に気相より Py を供給し、反応時間 24 h で作製されたコア-シェル複合体の SEM 像を Fig.4-4-1 に示す。コアとなる TCBQ 結晶は、厚さ約 1 μm であり、幅が 10 μm から 100 μm のプレート状の形態であった。重合後は、厚さ約 150 nm の PPy シェル層が、TCBQ を被覆している様子が観察された。

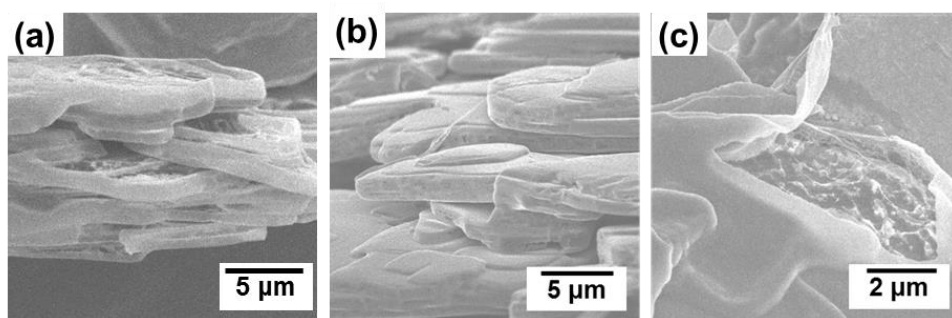


Fig. 4-4-1. SEM images of the pristine TCBQ (a) and the TCBQ/PPy composite (b,c) The peeled PPy shell layer was observed in panel (c). Copyright 2017 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

反応時間 24h の PPy/TCBQ 複合体の XRD パターンおよび TG 曲線を Fig.4-4-2 に示す。XRD パターンより、TCBQ 結晶が一部テトラクロロヒドロキノン(TCHQ)結晶に変化していることが分かった。TG 曲線より、PPy/TCBQ 複合体中の PPy 量は 37 wt%と算出された。

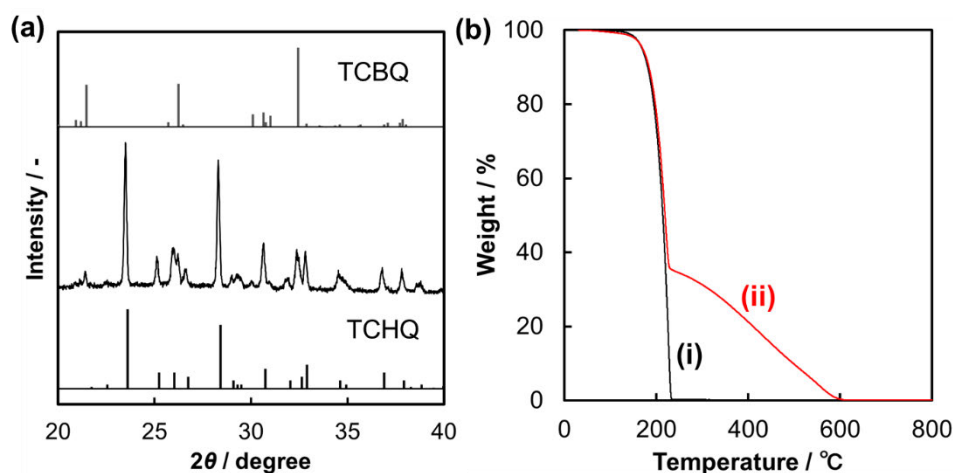


Fig. 4-4-2. (a) XRD pattern of PPy/TCBQ composite. the upper and lower bars represent the peak positions of TCBQ and tetrachloro-hydroquinone with their relative intensity in the ICDD cards of 00-037-1800 and 00-034-1788, respectively. (b) TG curve of TCBQ (i), PPy/TCBQ (ii).

(2) PPy/DCBQ 複合体および PPy/CMBQ 複合体の分析

DCBQ 粉末および CMBQ 粉末の結晶の光学顕微鏡像を Fig. 4-4-3 に示す。DCBQ・CMBQ の結晶は、いずれも数 μm から最大で 100 μm 程度バルク結晶であった。各結晶より作製した PPy/DCBQ、PPy/CMBQ の SEM 像を Fig. 4-4-4 に示す。なお、DCBQ および CMBQ に由来するドメインは観察時の真空雰囲気中で昇華しており、PPy のみが確認された。DCBQ では厚さ 300 nm、幅 5 μm 程度のシート状の PPy、CMBQ では 5 μm から 10 μm 程度の不定形の PPy が観察された。いずれも、元の結晶の形状を反映したコア-シェル構造にはなっていない。DCBQ・CMBQ を用いた場合、固気界面での重合反応と、モノマー蒸気の凝縮による結晶の溶解と昇華が同時に進行することから、TCBQ のように均一なシート状の PPy を得ることはできなかったと考えられる。

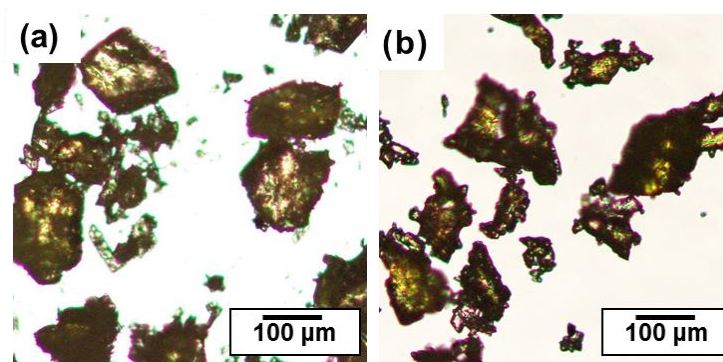


Fig. 4-4-3. Optical micrograph images of DCBQ crystal (a) and CMBQ crystal (b).

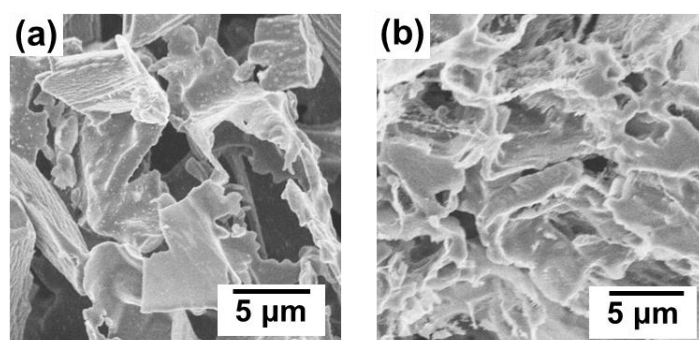


Fig. 4-4-4. SEM images of PPy/DCBQ (a) and PPy/CMBQ composite (b).

(3) コア-シェル構造 PPy/TCBQ 複合体の電気化学特性

PPy/TCBQ 複合体の 1 A g^{-1} における充放電曲線および電流密度ごとの容量を Fig. 4-4-5 に示す。PPy/TCBQ 複合体では、 56 mAh g^{-1} の容量を示した。参照試料である TCBQ バルク結晶では 2 mAh g^{-1} 以下とほとんど反応しないことから、シェル層である PPy の存在が、TCBQ の電気化学的な反応を促進したと言える。電流密度の変化による容量をみると、

PPy/TCBQ では 0.2 A g^{-1} では 100 mA h g^{-1} を超える容量が観測されたが、 5.0 A g^{-1} では 20 mA h g^{-1} と著しい低下が見られた。PPy シェルによるマクロな電子移動経路の形成により、低電流密度では反応率が向上したものの、電気化学反応の律速が TCBQ 内の電子移動またプロトン拡散過程となり、容量が低下したと考えられる。コアになっている TCBQ は厚さ $1 \mu\text{m}$ 程度の結晶であり、さらなる電気化学特性の向上のためには、複合体中の有機低分子結晶ドメインのナノ構造化が重要と考えられる。

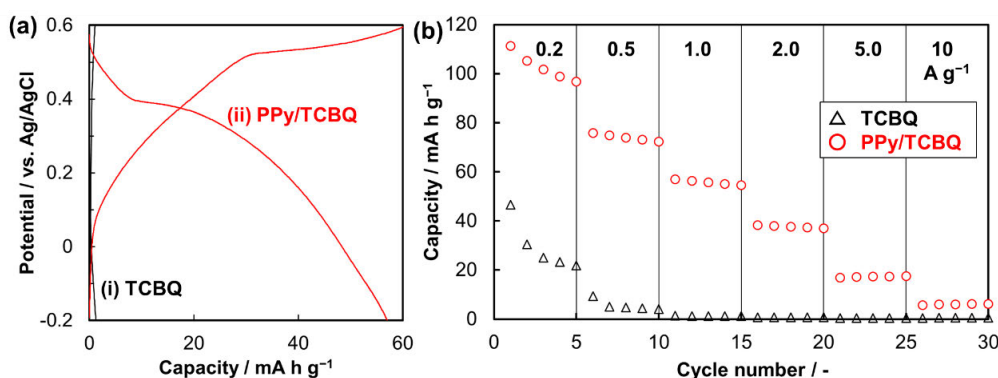


Fig. 4-4-5. (a) Charge-discharge curve of (i) TCBQ, (ii) PPy/TCBQ on 1 A g^{-1} of current density. (b) Specific capacities of TCBQ (triangles) and PPy/TCBQ (circles) on different current densities.

4-4-2 重合と溶解の同時進行による複合体の作製

(1) PPy/CMBQ 複合体・PPy/DCBQ 複合体の分析

CMBQ ペレットの光学顕微鏡像、およびそれを用いて反応時間 24h で得られた複合体の光学顕微鏡像および SEM 像を Fig. 4-4-6 に示す。反応前の CMBQ のペレットは、 $0.5 \mu\text{m}$ から $5 \mu\text{m}$ 程度の黄色結晶から形成されており (Fig. 4-4-6a)、反応後には結晶の粒界部分に黒色のドメインが形成していた (Fig. 4-4-6b)。複合体の一部では、CMBQ ドメインが消失している場所も存在した。 60°C 下の反応系内で、CMBQ に由来する有機結晶の付着がペレット以外の場所に確認されたことから、複合体の形成時・形成後に黄色の CMBQ ドメインが昇華により複合体から消失したことが考えられる。SEM 像では、黄色の CMBQ ドメインは完全に昇華し、幅が最大で $1 \mu\text{m}$ 程度の黒色の連続したネットワーク状のドメインのみが観察された (Fig. 4-4-6c)。このネットワーク状の構造体の隙間は $0.5 \mu\text{m}$ から $10 \mu\text{m}$ であり、反応前のペレットを構成していた結晶の大きさと対応していた。結晶間隙にモノマー蒸気が侵入し重合することで、この構造が生じたと考えられる (Fig. 4-4-6d)。なお、複合体中で CMBQ ドメインは一部昇華している。ネットワークを構成するシート状のドメインについて、SEM 観察時の真空中では滑らかな表面を有しているが (Fig. 4-4-6e)、アセトンによる洗浄後は 200 nm 程度の連結粒子の集積からなる構造を有していた (Fig. 4-4-6f)。洗浄後は構造体の厚さが 300 nm 程度と収縮していたことから、この構造は PPy と CMBQ およびその還元体が複合し

て存在していたと考えられる(Fig. 4-4-6g)。この PPy リッチなシート状ドメインに複合されている有機低分子は、真空下では昇華しないものの、アセトンには溶解する。CMBQ 還元体であるクロロメチルヒドロキノンの融点は 175 °C と、CMBQ の 103°C と比べ高いことから、真空下でも昇華しにくいことが予想される。以上より、PPy/CMBQ ではマイクロメートルスケールの CMBQ 結晶ドメインと PPy/CMBQ 複合ドメインが連続構造として存在し、PPy/QN 複合ドメインは PPy ナノ粒子と CMBQ の還元体がナノ構造を持って複合していると考えられる。

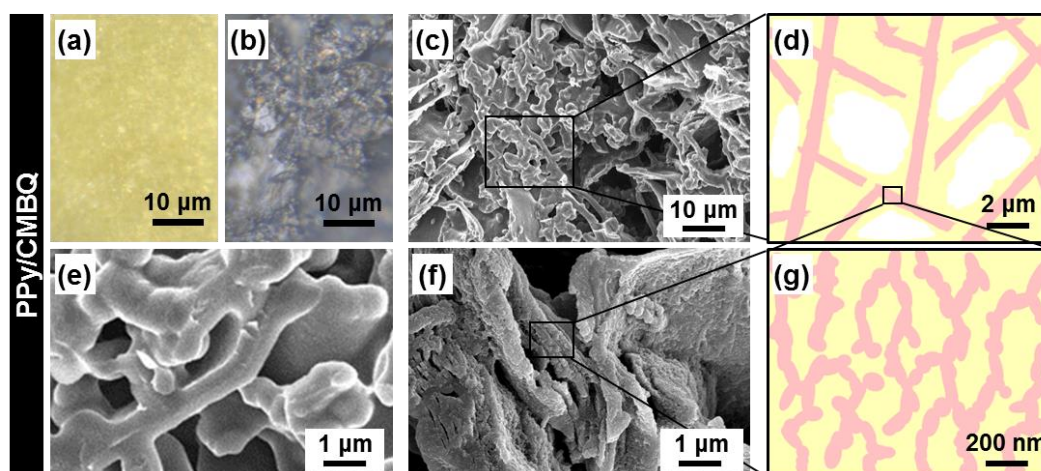


Fig. 4-4-6. (a,b) Cross-sectional optical-microscopy images of the pellet consisting of CMBQ crystals before (a) and after (b) the diffusion of Py monomer. (c,d) SEM image (c) and schematic illustration (d) of the microscale bicontinuous structure. (e,f) Magnified SEM images of the PPy/CMBQ composite before (e) and after (f) the immersion in acetone. (g) Schematic illustration of the nanoscale bicontinuous structure. Copyright 2017 Royal Society of Chemistry.

DCBQ ペレットの光学顕微鏡像、およびそれを用いて反応時間 24 h で得られた複合体の光学顕微鏡像および SEM 像を Fig. 4-4-7 に示す。反応前の DCBQ のペレットは、1 μm から 5 μm 程度の黄色結晶から形成されており(Fig. 4-4-7a)、反応後には結晶の粒界部分に黒色のドメインが形成していた(Fig. 4-4-7b)。SEM 像では、黄色の DCBQ ドメインは昇華し、幅が最大で 0.5 μm 程度の黒色の連続したネットワーク状のドメインのみが観察された(Fig. 4-4-7c)。このネットワーク状の構造体の隙間は 1 μm から 10 μm であり、反応前のペレットを構成していた結晶の大きさと対応していた。結晶間隙にモノマー蒸気が侵入し重合することで、この構造が生じたと考えられる(Fig. 4-4-7d)。ネットワークを構成するシート状のドメインについて、真空下の SEM 像と(Fig. 4-4-7e)、アセトンによる洗浄後の観察とでは形状に違いはなく、100 nm から 200 nm の粒子の集積からなる構造を有していた(Fig. 4-4-6f)。この構造体は PPy/CMBQ とは異なり、PPy ナノ粒子のみの集積により形成されていると考えられる(Fig. 4-4-6g)。

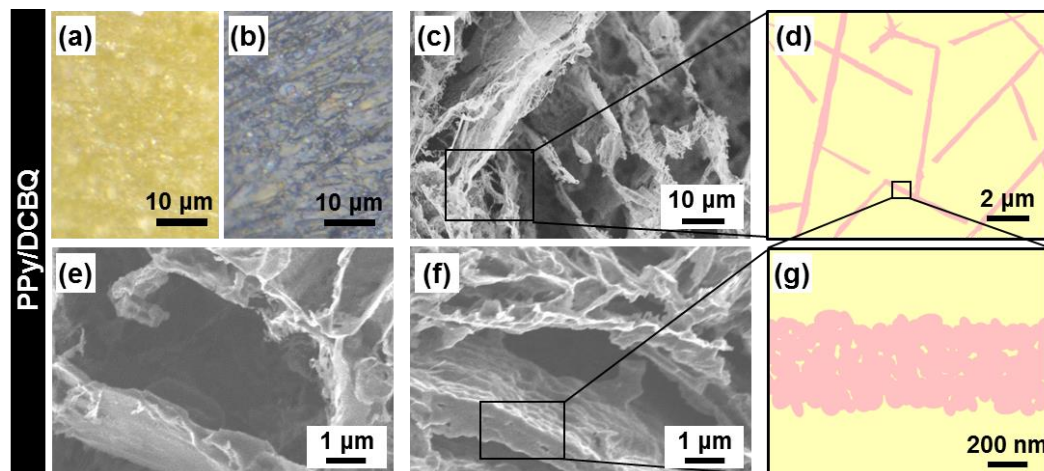


Fig. 4-4-7. (a,b) Cross-sectional optical-microscopy images of the pellet consisting of DCBQ crystals before (a) and after (b) the diffusion of Py monomer. (c,d) SEM image (c) and schematic illustration (d) of the microscale bicontinuous structure. (e,f) Magnified SEM images of the PPy/DCBQ composite before (e) and after (f) the immersion in acetone. (g) Schematic illustration of the framework consisting of the densely packed PPy nanoparticles. Copyright 2017 Royal Society of Chemistry.

得られた複合体の IR スペクトルおよび XRD パターンを Fig. 4-4-8 に示す。IR スペクトルより、PPy/CMBQ 複合体では CMBQ およびその還元体由来の吸収と PPy に由来する吸収が、PPy/DCBQ 複合体では DCBQ およびその還元体由来の吸収と PPy に由来する吸収がそれぞれ確認された (Fig. 4-4-8a)。XRD パターンより、複合体中には CMBQ・DCBQ の酸化体と還元体が共存していることが分かった (Fig. 4-4-8b)。光学顕微鏡において観察された数 μm の QN 結晶のみからなるドメインと、PPy と QN が複合したドメインの共存を支持する結果となった。TG 分析より、複合体の組成を算出した (Fig. 4-4-9)。PPy/CMBQ では、複合体中に 40 wt% の PPy、マイクロメートルスケールの QN 結晶ドメインに 29 wt%、ナノ構造中に 31 wt% の CMBQ を含むと推定される。複合体の作製に用いた CMBQ が、全て重合に用いられたとすると、CMBQ と PPy の重量比はおよそ 7:3 と計算される。しかし、CMBQ:PPy の実測値は 5:5~6:4 であり、CMBQ の昇華によって計算値と実測値が異なっていると考えられる。一方、PPy/DCBQ では、QN 結晶ドメインに 76 wt%、連続構造ドメインに 24 wt% の PPy が存在すると考えられる。

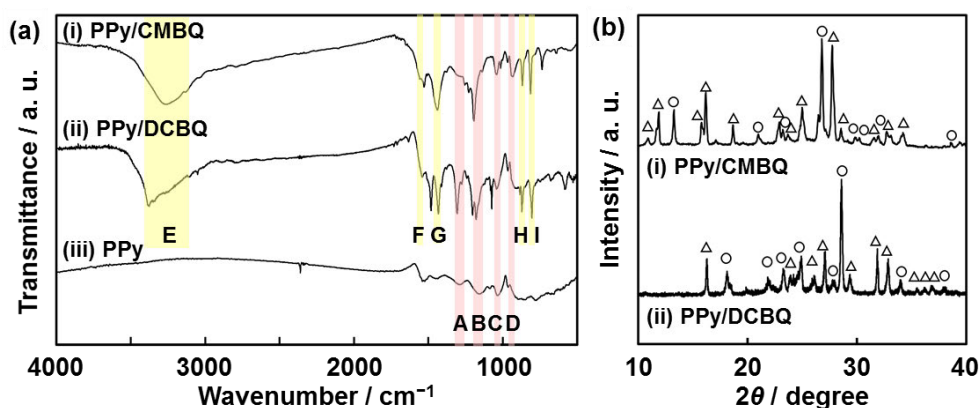


Fig. 4-4-8. (a) IR spectra of PPy/CMBQ (i), PPy/DCBQ (ii), and commercial PPy (iii). The absorption bands A–D and E–I were assigned to those of PPy and QN, respectively. (b) XRD patterns of the PPy/CMBQ (i) and PPy/DCBQ (ii). The diffraction peaks were assigned to those of the original quinone derivatives (circles) and the reduced hydroquinone states (triangles). Copyright 2017 Royal Society of Chemistry.

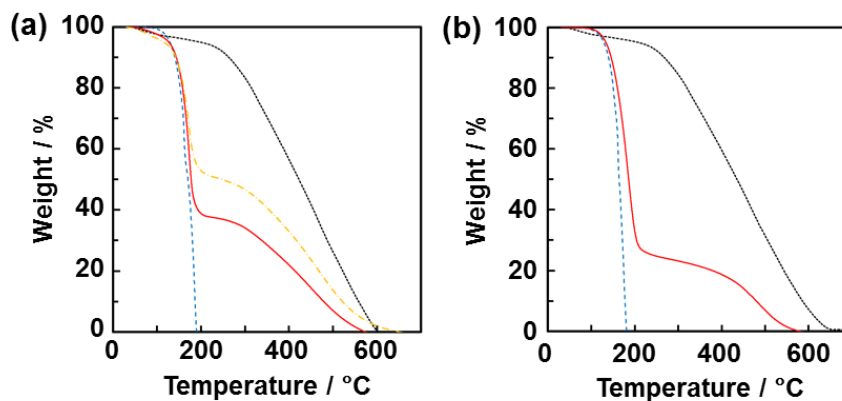


Fig. 4-4-9. (a) TG curves of PPy/CMBQ (red solid line), CMBQ (blue hashed line), PPy (black dotted line), PPy/CMBQ after vacuumed (yellow chain line). (b) TG curves of PPy/DCBQ (red solid line), DCBQ (blue hashed line), PPy (black dotted line) Copyright 2017 Royal Society of Chemistry.

(2) PPy/TCBQ 複合体の分析

TCBQ ペレットの光学顕微鏡像および反応時間 24h で得られた複体の光学顕微鏡像および SEM 像を Fig. 4-4-10 に示す。反応前の CMBQ のペレットは、5 μm から 50 μm 程度の黄色結晶から形成されており (Fig. 4-4-10)、反応後ではペレットの表面付近 100 μm のみに黒色の PPy が生成した (Fig. 4-4-6b)。SEM 像よりペレット表面に厚さ 150 nm 程度のシート状の PPy が観察され (Fig. 4-4-6c,d)、粉末の TCBQ を用いた時と類似の挙動を示した。TCBQ では、DCBQ や CMBQ と異なり、ペレットの内部まで Py が侵入しなかった。TCBQ では、モ

ノマーに対する溶解性が低く、昇華性も CMBQ や DCBQ より低いため、結晶間へのモノマー蒸気の侵入が起こりづらいと推測される。60 °C で 24 h の今回の条件では、集積した TCBQ 結晶と PPy の複合はペレットの表面付近のみで起こったと考えられる。

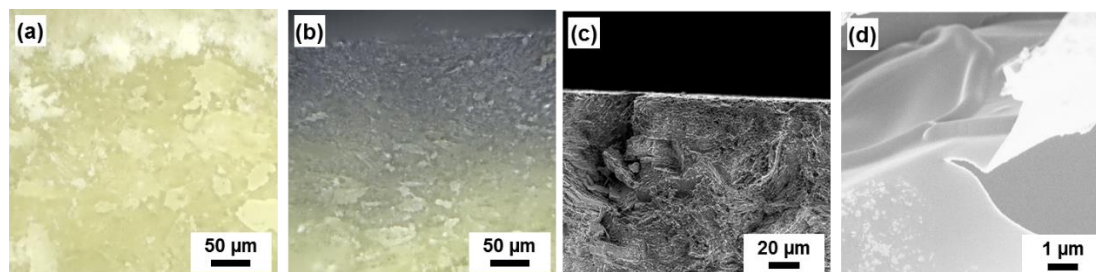


Fig. 4-4-10. (a,b) Cross-sectional optical microscopy images of the original TCBQ pellet (a) and that after the polymerization (b). (c,d) SEM images of the TCBQ/PPy before (c) and after (d) dissolution of TCBQ by acetone. Copyright 2017 Royal Society of Chemistry. Copyright 2017 Royal Society of Chemistry.

4-4-3 共連続構造を有する複合体の電気化学特性

(1) PPy/CMBQ 複合体・PPy/DCBQ 複合体の電気化学特性

PPy/CMBQ 複合体について、CV および充放電曲線を Fig.4-4-11 に示す。複合体の CV と市販 PPy・CMBQ バルク結晶の CV との比較より、PPy/CMBQ では CMBQ に由来する酸化還元ピークと、PPy に由来する電位の変化に対し連続的な酸化還元電流の両方が確認された。充放電曲線においても、0.35 V から 0.45 V にかけての反応が CMBQ に帰属され、同様の電極反応が起こったと判断された。PPy/DCBQ についても、PPy および DCBQ の双方の反応が起こったと考えられる。PPy/DCBQ と CMBQ 結晶を比較すると、PPy の存在により充電曲線と放電曲線のプラトローの差から読み取った過電圧が、0.27 V から 0.15 V に減少した。マイクロメートルスケールの連続した構造を有する PPy との複合により、過電圧が減少したと考えられる。PPy/CMBQ 複合体および参照試料の電流密度による容量の変化を Fig. 4-4-12 に示す。PPy/CMBQ では 0.2 A g^{-1} において最大で 120 mA h g^{-1} の容量を示した。また、電流密度が 100 倍の 20 A g^{-1} においても 80 mA h g^{-1} の容量を維持した。この条件の充放電にかかる時間は 15 秒程度であり、高出力な電荷貯蔵デバイスとのための活物質として有用であるといえる。一方で、PPy/DCBQ では 1st サイクルの還元では 158 mA h g^{-1} の容量を示すが、2nd サイクルでは 72 mA h g^{-1} と急落している。これは、DCBQ の電解液への溶出によるものであると考えられる。溶解について、QN の還元体のヒドロキノンの方が、フェノール性水酸基の影響で酸化体より水系の溶液に溶解しやすい。DCBQ/PPy では、マイクロメートルスケールの PPy のため、1st サイクルで DCBQ の還元は効率よく進んだと考えられる。しかし、ナノスケールの複合構造は有していないため、DCBQ の電極への保持や過電圧の大

幅な減少による分解の抑制はできなかったと考えられる。

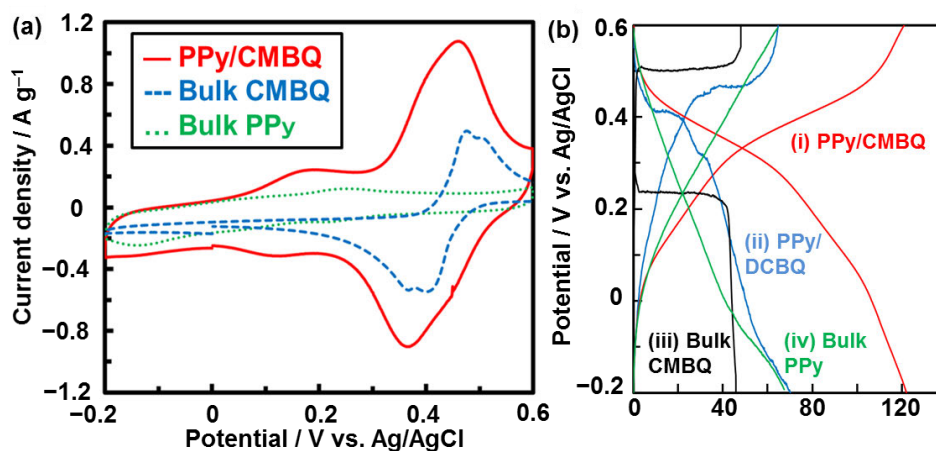


Fig. 4-4-11. (a) CV of PPy/CMBQ (red solid line), bulk CMBQ (blue hashed line) and bulk PPy (green dotted line) on 1 mV s^{-1} of potential sweep rate. (b) charge-discharge curve of PPy/CMBQ (i), PP/DCBQ (ii), Bulk CMBQ (iii), Bulk PPy (iv) at 0.2 A g^{-1} of current density. Copyright 2017 Royal Society of Chemistry.

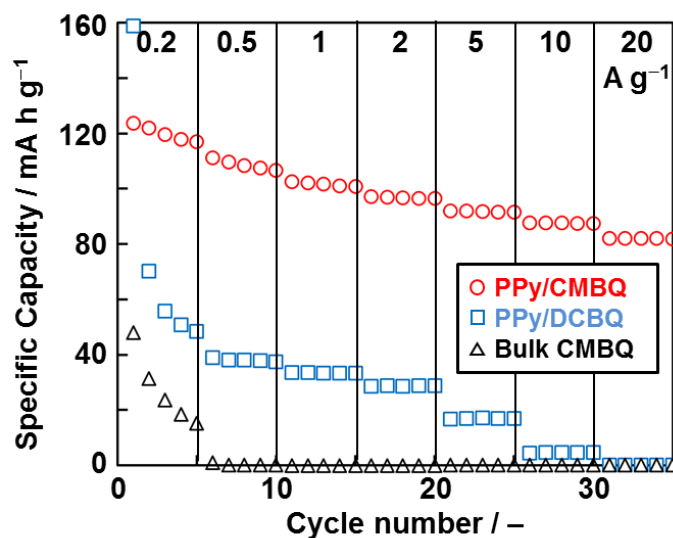


Fig. 4-4-12. Specific capacities of PPy/CMBQ (circles), PPy/DCBQ (squares), bulk CMBQ (triangles) on different current densities.

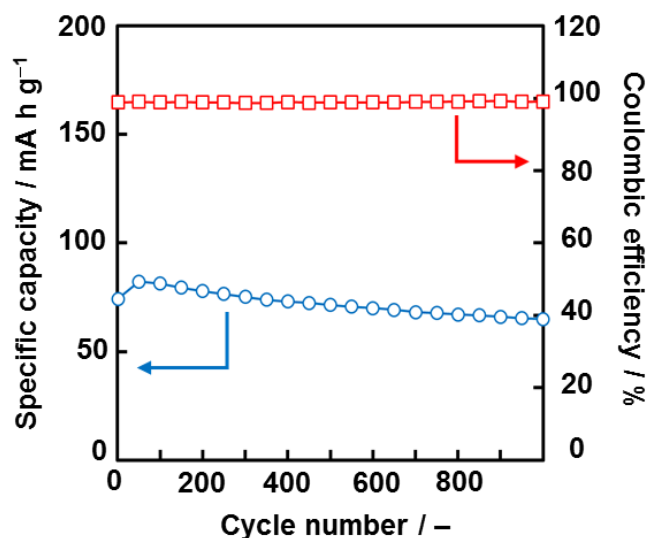


Fig. 4-4-13. Cycle stability (blue circles in the left axis) and coulombic efficiency (red squares in the right axis) of the PPy/CMBQ composite at 5 A g⁻¹.

PPy/CMBQ 複合体電極の 5 A g⁻¹におけるサイクル特性およびクーロン効率について Fig.4-4-13 に示す。PPy/CMBQ では、1000 サイクル後にも初期容量の 89 %の容量を保っていた。各サイクルのクーロン効率は 99 %以上であり、安定した充電・放電の挙動を繰り返すことが確認された。50 サイクル程度まで容量が上昇しているのは、PPy の酸化・還元に伴う体積変化によって集電体上での複合体の集積状態が変化したためと考えられる。以降の容量の減少について、クラックの生成や活物質の剥落の発生や、それらが起こることによるクーロン効率の急落は観測されなかったことから、容量の低下は主として化学的な要因によると考えられる。PPy についてはドーブ状態の PPy が不安定であることに由来する不可逆的な反応によるもの^[4-10]、CMBQ については電解液への溶出によるものなどが考えられる。

(2)共連続構造の形成による電気化学特性の向上

第2章および第3章において、導電性高分子により有機結晶の反応率が向上することが分かった。本章で作製した PPy/CMBQ の形態の特徴は、PPy が連続構造を有することであり、粒子の集積からなる階層構造 PPy(第2章)、PPy ナノ粒子の集積によるマトリクス(第3章)とは PPy の形態が異なる。PPy/CMBQ の高電流密度における容量の飛躍的な向上は、この導電性ドメインの連続構造にあると考えられる。

複合体中の導電性高分子ドメインは、電気化学反応の電子移動過程を促進する。電流が流れるためには、真の電気化学反応場である活物質から集電体まで、電子の移動経路が連続して存在している必要がある。電子移動経路が存在していたとしても、抵抗が大きい場合には、電流密度の上昇に伴い反応に必要な過電圧が大きくなる。すなわち、粒界抵抗の大きい粒子集積体からなる導電性ドメインでは、その役割を十全に発揮できない。PPy/CMBQ では、

PPy の共連続構造の存在により高いレート特性を発揮したといえる。今後の課題ではあるが、電子移動の抵抗はインピーダンス測定などを用いたさらなる検討が求められる。

導電性ドメインのマクロな形状も、特性の向上のためには有効なものが求められる。本研究のように導電性の低い活物質の利用を指向する場合、複合した導電性ドメインは、電極上の活物質を遍く集電体に接続する必要がある。PPy/CMBQ のマイクロメートルスケールの複合状態は、数 μm の CMBQ 結晶と、結晶間に侵入したモノマーの重合によるネットワーク状の導電性高分子ドメインに相分離した構造である。ここで、 0.2 A g^{-1} における充放電曲線から見積もられた CMBQ ドメインの容量は 80 mA h g^{-1} である。理論容量と組成から見積もられる理論容量は 204 mA h g^{-1} であり、この時の反応率は 40 %に過ぎない。複合体中に存在する CMBQ は、マクロな PPy ネットワーク間にある数 μm のバルク結晶として存在するものと、PPy の連結粒子からなる導電性ドメインにナノスケールで組み込まれたものとが存在する。この反応率は、ナノ構造に組み込まれた CMBQ または導電性ドメインとの界面付近に存在する CMBQ のみが反応しているためと考えられる。

4-5 結論

(1)有機酸化剤結晶を用いた反応性テンプレート法によるPPy/QNの作製と形態の変化

有機酸化剤としてCMBQ、DCBQ、TCBQを用いて複合体を合成した。溶解性の低いTCBQをテンプレートに用いた場合、結晶表面で選択的にPPyが生成し、コア-シェル構造のPPy/TCBQ複合体が作製できた。一方、溶解性の高いDCBQおよびCMBQを結晶の集合体としてテンプレートに用いた場合、結晶間にモノマー蒸気が侵入して重合することで、マイクロメートルスケールの共連続構造が形成した。さらに、テンプレートの溶解と昇華が同時進行するCMBQでは、PPyリッチドメイン内に、CMBQとPPyのナノメートルスケールの複合構造が共存した。有機酸化剤の溶解性の制御と、テンプレートとして用いる際の集合状態により、複合体を得ることができた。

(2)共連続構造複合体による電気化学特性の向上

本研究で作製したPPy/CMBQ複合体は、 10 A g^{-1} において 90 mA h g^{-1} の容量を有していた。PPy/CMBQは、これまで報告された有機低分子を用いた電極活物質の中でも最大の電気化学特性を発揮するものの一つであった。連続的なネットワークを形成するPPyドメインは、マクロなスケールでの導電経路を形成する。それぞれナノ構造をもって複合したPPyとCMBQの間では、効率的に電子の移動が起き、PPyが電子移動経路の形成に寄与できる構造であったと考えられる。PPy/CMBQ複合体において観測された高い電気化学特性は、共連続なマイクロメートルスケールの構造と、ナノスケールの複合状態の両立により実現していると考えられる。

第 5 章

転写構造を有する導電性高分子の合成

5-1 背景

5-1-1 固体の酸化剤を用いた導電性高分子の重合

導電性高分子の酸化重合において、重合の反応場を限定して形態を制御することは、その起源からして有効なアプローチである。ポリアセチレンにおいて初めて導電性が測定された背景には、高濃度の触媒を含む溶液に対し気相からアセチレンを供給することで、膜状の生成物が得られたことがある。^[5-1] 導電性高分子の多くは、剛直な共役系を主鎖とする構造から不溶不融であり、その形態は重合の際に同時に制御することが求められている。本節では、酸化剤を固体のまま用いて、固液または固気の界面で導電性高分子の重合を行った研究について述べる。

固相の酸化剤を用いた導電性高分子の重合法として、液相のモノマーとペルオキソ二硫酸カリウムを常温で粉碎混合するメカノケミカル法が報告されている。^[5-2] 数分の短時間のうちに 100 nm 程度の PPy のナノ粒子が収率よく生成し、酸化剤の除去も簡単であるという利点がある。また、ポリマー樹脂中に酸化剤を包埋し、モノマーを含む溶液に浸漬することで表面において酸化重合する手法も報告されている。導電性のシェル層を有するポリマーラテックスの作製が可能である。^[5-3] 基材の表面に塩化鉄を塗布し、モノマー蒸気を供給することで PPy を製膜する手法は、酸化剤の固体層表面での重合を利用していることから、固体の酸化剤の利用と見做せる。^[5-4] この手法では、ガラス表面に 150 S cm^{-1} の高伝導率の PPy 層を得ることに成功している。

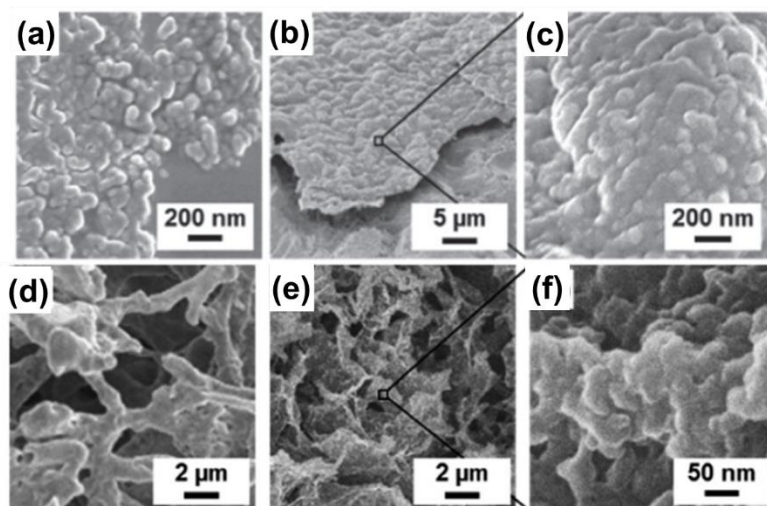


Fig.5-1-1. Polyaniline hierarchical sheets (a–c) and PPy hierarchical sponge (d–f) generated by interface polymerization between inorganic oxidant crystal and monomer vapor.^[5-5] Copyright 2015 Royal Society of Chemistry.

以上の研究には、固液混合でありその重合の過程がよく分かっていないことや、コーテ

ィングの手法であり生成した導電性高分子相のみに注目して評価するという観点がないこと、といった課題がある。そこで、無機酸化剤結晶の表面にモノマーの蒸気を気相から供給することで固気界面での重合を起こし、シート状のポリアニリンやPPyを得る手法が報告された。^[5-5] 時間経過による島状構造からシート状構造への形態の変遷や、その一次構造がナノ粒子であることが明らかになっている。しかし、この手法によるPPyシートには、酸化剤由来の金属種の残留や過酸化による共役系の消失により、導電性が $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ と低いという欠点がある。より穏和な条件を用いた手法により、この欠点が解消される可能性がある。

5-1-2 有機酸化剤を用いた導電性高分子の重合

第1章で述べたように、導電性高分子の重合法の中でも化学酸化重合の果たす役割は大きい。ヘテロ芳香族モノマーの連続的なカップリングによる共役高分子の重合法は、1980年代から精力的に研究され、収量や導電性の観点から、種々のモノマー・酸化剤の組み合わせと反応条件の探索が行われた。^[5-6] 極性溶媒に溶解した塩化鉄(III)や塩化銅(II)、ペルオキソ二硫酸塩などが高分子の合成に有効であることが見出されてきた。^[5-6,7] 当時、脱水素による酸化反応を起こす酸化剤として、クロラニルやDDQを用いたPPyやPEDOTの重合が検討されていた。^[5-8] これらの先行研究によると、有機酸化剤を用いて液相での酸化重合が可能であり、重合されたPPyにクロラニルの還元体アニオンがドーピングした状態で得られることが分かっている。^[5-8] 一方で、副反応を生じること、収量が少ないこと、 $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ の低導電性などが欠点として報告されていた(Fi. 5-1-2)。^[5-8] 近年の研究では、DDQを用いて重合したPEDOTとDDQコンプレックスを透明導電膜に応用したものがあり、液相より支持膜と合わせて製膜することで、 17 S cm^{-1} の導電率を報告している。^[5-9] 以上のように、これまでの有機酸化剤を用いた研究は、液相での重合に限られていた。有機酸化剤を固体のまま用いて重合した例はなく、導電性・収量・形態に関しての報告はない。

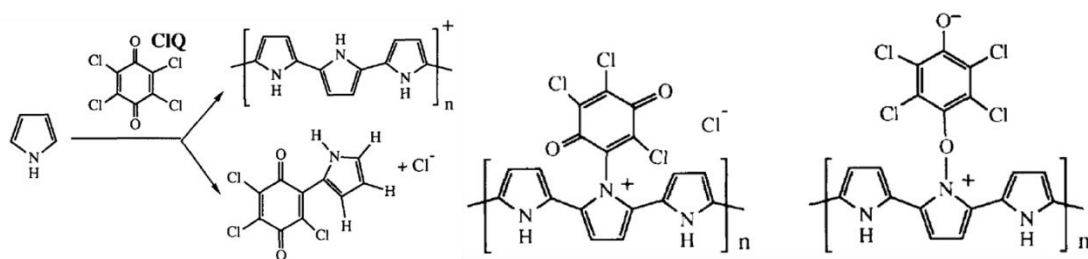


Fig. 5-1-2. Oxidative polymerization and side reaction of Py with TCBQ.^[5-8c] Copyright 1994 Elsevier Ltd.

5-2 目的

(1)無機酸化剤結晶や有機酸化剤結晶を用いた界面重合によるPPyの作製および合成条件・形態の検討

PPy/QN複合体を作製する過程で、合成手法や酸化剤の変更により様々な形態のPPyを作製した。これらのPPyは、複合体のビルディングブロックであり、電気化学特性の向上のための重要な役割を担う。PPyの形態制御は後発的には不可能であり、PPy/QN複合体の形態の制御や複合化のコントロールの可否は、PPyをいかに望みの形状に重合することができるかに依拠している。先行研究での報告例の少ない酸化剤結晶を反応場として用いたPPyの形態形成について検討し、結晶を用いた導電性高分子の形態制御の可能性を提示する(Fig. 5-2-1)。

(2)様々な形態を有するPPyを活物質として評価し、形態と電気化学特性の関係を検討する。

固体酸化剤の利用により、様々な形態を有するPPyが得られた。第2章から第4章において、複合体のビルディングブロックとしてPPyが電気化学特性の向上に寄与したことは判明しているが、PPyのみの形態がその電気化学特性にどのように影響するかは調べられていない。本章では、酸化剤結晶との界面重合で生成した各種のPPyについて、キャパシタの電極として電気化学特性を評価する。形態と電気化学特性の関係について検討する。

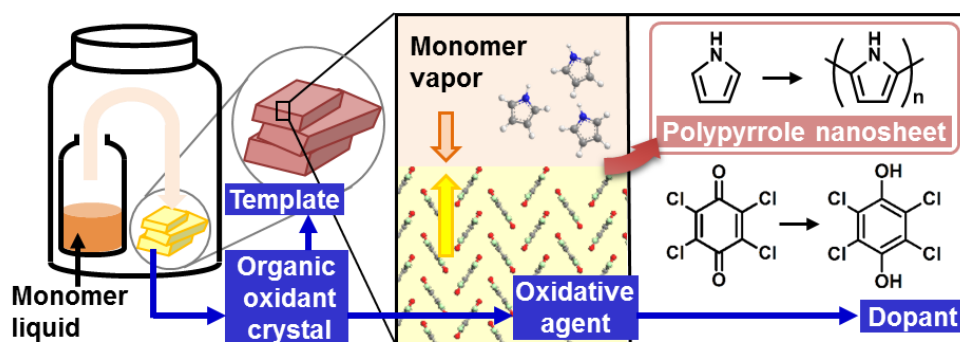


Fig. 5-2-1. Schematic illustration of the experimental setup for reactive template method and the oxidative polymerization on organic oxidant crystal.

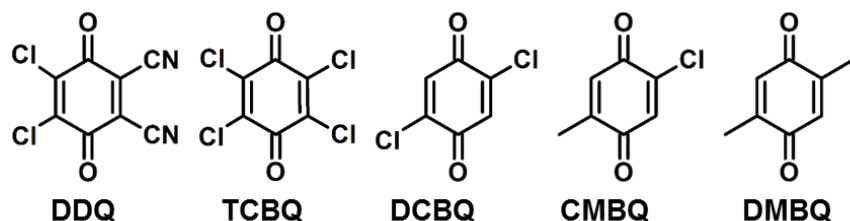
5-3 実験方法

(1) 試薬

Table 5-3-1. Materials used in this chapter.

試薬(reagents)	純度(purity)	製造元(company)
Tetrachloro-1,4-benzoquinone(TCBQ)	98.0 %	TCI
2,5-dichloro-1,4-benzoquinone (DCBQ)	95.0 %	TCI
2-chloro-5-methyl-1,4-benzoquinone (CMBQ)	95.0 %	TCI
1,4-benzoquinone (BQ)	98.0 %	Kanto Chemical
2,5-dimethyl-1,4-benzoquinone (DMBQ)	95.0 %	TCI
CuCl ₂ ·2H ₂ O: copper (II) sulfate dihydrate	99.0 %	Wako Chemical
CuSO ₄ ·5H ₂ O: copper (II) sulfate pentahydrate	99.0 %	Kanto Chemical
Pyrrole (Py)	98.0 %	TCI
3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT)	98.0 %	TCI

モノマーの精製操作はせず、市販の試薬をそのまま用いた。CuSO₄·5H₂O は、既報に基づいて凍結乾燥によりシート状に形態制御して用いた。^[5-5]



Scheme 5-3-1. Molecular structures of QN used in Chapter 5.

(2)導電性高分子の固相気相界面重合

反応容器として容積 60 cm³ のガラス瓶を用いた。反応容器内部に 1.0 cm³ の Py または EDOT を入れた容積 2 cm³ のガラス管と、酸化剤結晶(TCBQ、DCBQ、CMBQ、BQ、DMBQ、CuSO₄·5H₂O)を 100 mg を設置した。反応容器を密閉して、60 °Cの恒温槽内に 24 h 静置して反応させた。反応後の粉末を回収し、十分量のアセトンに浸漬して酸化剤を溶解させた。孔径 0.2 μm のメンブレンを用いて濾過したのち、60 °Cで 1 day 乾燥してポリマーを得た。参照試料として、第3章と同様の手順で CuCl₂·2H₂O と Py の固液界面重合による PPy を作製した。

(4) PPy の分析

・赤外分光測定(IR)

ピロールの重合を確認するため、FT-IR(Jasco, FT-IR-4200)を用いて生成した黒色粉体の赤外吸収スペクトルを得た。試料は KBr の粉体と混合したのち、ペレットを成形して測定した。

・CHN 分析

作製した PPy 試料中の元素濃度を、元素分析装置 (Elementar, vario EL)を用いて定量した。

・電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM)

作製した PPy 試料を、導電性テープでアルミニウム製 SEM 台に固定した。各試料は OSMIUM COATER (真空デバイス, HPC-1S) を用いて、表面に約 3 nm のオスミウムコーティングを行って導電性を確保した。FESEM(HITACHI、S-4700 または JEOL、JSM4200)を用いて、加速電圧 3 kV で形態の観察を行った。

・電界放出型透過電子顕微鏡 (FE-TEM)

TCBQ 上で作製した PPy の観察を、FE-TEM(FEI, Tecnai G2)により行った。試料をメノウ乳鉢ですりつぶし、エタノールを加えて分散させた。この分散液をコロジオン膜貼付グリッドに滴下して観察サンプルを作製し、観察した。

・導電率測定

ペレット作製機を用いて、直径 13 mm、100-500 μm 程度の厚さの PPy ペレットを作製した。ペレットの抵抗値を四探針法により測定した。ペレットの厚さは光学顕微鏡(KEYENCE, VX-1000)により測定した。

・電気化学測定

電気化学測定のための電極は、集電体に Ti メッシュ(0.1 mm 厚、100 mesh)を用いて、湿式法で作製した。PPy/CB/PVDF を 8:1:1 の重量比で混合し、適量の NMP を加えて作製したペーストを集電体に塗付した。塗付後 60 $^{\circ}\text{C}$ で 1 day 乾燥したのちの、電極一枚当たりのペーストの量は 2 mg 程度であり、塗付面積は約 1 cm^2 であった。

電気化学測定として、充放電測定を行った。充放電測定における定電流値は 0.2 A g^{-1} ~ 20 A g^{-1} とし、電解液は 1 mol dm^{-3} の H_2SO_4 水溶液を用いた。対極には Pt ワイヤ、参照極には内部液を飽和 KCl 溶液とした Ag/AgCl 電極(+0.199 mV vs.SHE)を用いた。測定した電位の範囲は、-0.2 V から 0.6 V とした。

5-4 結果と考察

5-4-1 結晶表面重合による導電性高分子の作製

(1) 固相気相界面重合で得られた PPy の分析

有機酸化剤結晶として DDQ、TCBQ、DCBQ ペレット、CMBQ ペレット、DMBQ を用いた時のドーパ率、収率を各 QN の還元電位とともに Table 5-4-1 に示す。なお、BQ を用いた際は副反応によりベンゾキノン部とピロール環が直接結合し縮環した化合物が得られた。^[5-10] DMBQ を用いた時は、洗浄工程で固形物が残らず、PPy の生成は確認されなかった。QN の誘導体を用いた PPy の生成には、0.36 V 以上の還元電位を有することが必要と考えられる。PPy のドーパ率は、CHN 分析より PPy と QN 還元体アニオンの混合物として計算したものである。一般に、導電性高分子のドーパ率を向上させるためには、より高還元電位の酸化剤を作用させる必要がある。DDQ におけるドーパ率が TCBQ よりも向上した理由は、両者の還元電位の差によるものである。しかし、DCBQ や CMBQ では、30 %以上のドーパ率となっており、酸化電位に対応していない。副反応により PPy 主鎖に共有結合した DCBQ や CMBQ の存在が考えられる。^[5-10] ドーパ率を考慮して算出した PPy の収率は、いずれの酸化剤ベースでいずれも 50 %を超えており、十分な収率で PPy を得ることができたと言える。

QN 上で生成した PPy の IR スペクトルを Fig. 5-4-1 に示す。DDQ、TCBQ、DCBQ、CMBQ を用いて作製した PPy は、いずれもよく似た IR 吸収を示した。本研究で DDQ により合成した PPy において観測されるシアノ基の吸収ピークは 2250 cm^{-1} から 2200 cm^{-1} に低波数シフトしており、PPy 内で DDQ は還元体 2 価アニオンとして存在していることを示唆する。^[5-14] TCBQ を用いた固相界面重合の PPy と、TCBQ のトルエン溶液から作製した PPy とでは IR スペクトルに差は見られず、反応系によらず同様に重合が起こったと考えられる。参照試料として既報に基づいて $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ により作製した PPy では、 1680 cm^{-1} 付近に C=O 伸縮振動に由来する吸収が観測され、主鎖の過酸化が生じていることが推定された。有機酸化剤を用いたアプローチにより、過酸化を防ぐことができたと考えられる。

Table 5-4-1. Yield and dope rate of PPy generated from DDQ, TCBQ, DCBQ, CMBQ, DMBQ.

	DDQ	TCBQ	DCBQ	CMBQ	DMBQ
Reduction potential $E / \text{V vs. Ag/AgCl}$	0.64	0.46	0.43	0.36	0.32
Dope rate / %	36	22	35	31	-
PPy yield / %	57	77	59	51	-

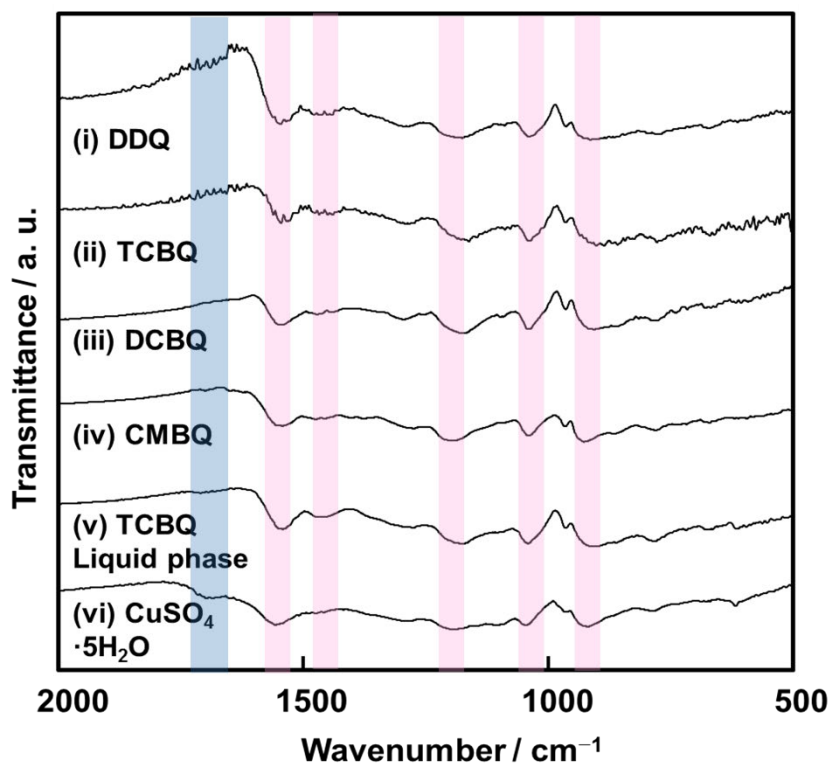


Fig. 5-4-1. IR spectra of generated PPy on DDQ (i), TCBQ (ii), DCBQ pellet (iii), CMBQ (iv), and generated in toluene solution containing TCBQ (v), and reference PPy on inorganic oxidant (vi) described in previous study. ^[5-5] The absorption bands marked as red bands are ascribed to PPy. The absorption band marked as blue band is derived from C=O stretching vibration.

TCBQ および CMBQ により得られた PPy の導電率は、それぞれ 4.9 S cm^{-1} および $2.6 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ であった。ドーブ処理済みの市販品を同様の方法で測定すると、 5.9 S cm^{-1} となった。TCBQ 上で作製した PPy では、重合時にドーピングが同時に進行し、市販品に匹敵する導電率を有していたといえる。

(2) 転写構造 PPy の形態

TCBQ を用いて反応時間 24 h で得られた PPy の SEM 像を Fig. 5-4-3 に示す。第 4 章で詳述した PPy/TCBQ 複合体より、コア部の TCBQ がエッチングされた中空状の構造が観察された (Fig. 5-4-3b)。表面で生成した PPy ナノシートの厚さは $142 \pm 107 \text{ nm}$ であり、中空構造が隣と融合しているものや、中空構造が崩壊し単独のシートとして存在するものが観察された。DDQ, DCBQ, CMBQ を用いて作製された PPy シートの SEM 像を Fig. 5-4-3 に示す。DDQ では、厚さ $565 \pm 106 \text{ nm}$ の厚さのシートが生成していた。DCBQ では、厚さ nm 程度で、 100 nm 程度のフレーク状粒子の集積からなるシートを形成していた。CMBQ では、 200 nm 程度の粒子が連結して厚さ 500 nm 程度のシートを形成していた。DDQ では

過電圧が大きくとれるため、酸化電位の差による反応速度が生じたと推測される。DCBQ や CMBQ のペレットを用いると、粒子の集積からなるシートが得られた。酸化剤表面が溶解したのちに重合することにより、このような形状になったと考えられる。

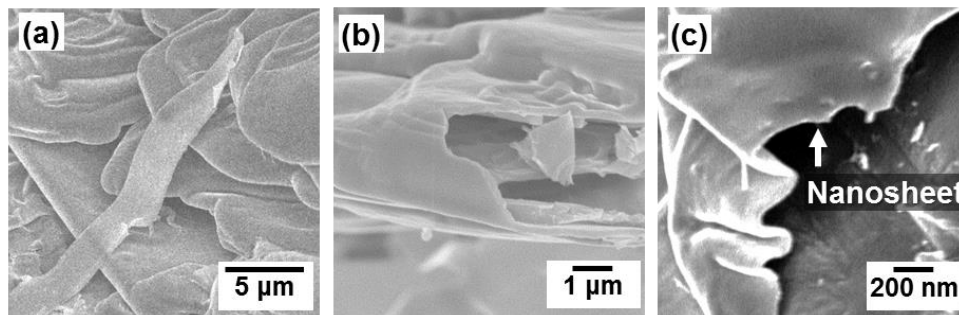


Fig. 5-4-2. (a-c) SEM images of PPy hollow nanosheets generated on TCBQ. Copyright 2017 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

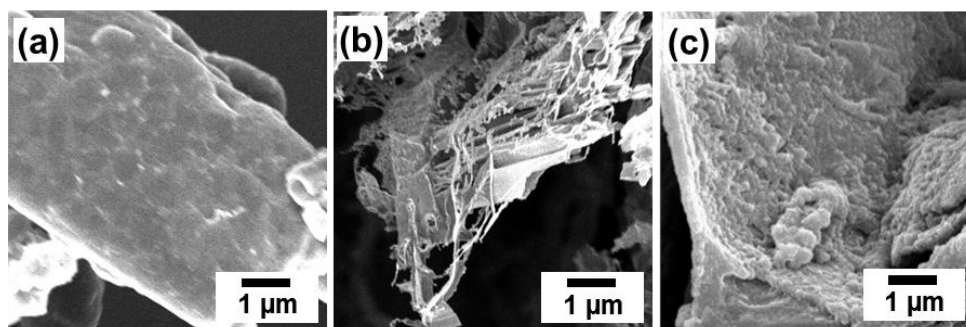


Fig. 5-4-3. SEM images of the PPy generated on DDQ (a), DCBQ (b), CMBQ (c). Copyright 2017 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

TCBQ を用いた固体気体界面重合の進行について、24 h までの反応時間における生成物の TG 曲線を Fig. 5-4-4 に示す 220 °C 付近から始まる PPy の分解より、PPy の生成量を計算することができる。0 h から 24 h において、PPy の生成量は 38 % まで増加した。1 mol の TCBQ が全て反応した場合 PPy 生成量は 1 mol と推測されるが、実際は重合後の PPy の酸化にも消費されるため、ドーパされた PPy の生成量は 0.78 mol となる。分子量を考慮して反応後の PPy と TCHQ の重量比を計算すると、TCHQ:PPy=65:35 となり、実測値と一致している。反応時間の異なる PPy/TCBQ 試料の XRD パターンを Fig. 5-4-5 に示す。反応時間 0 h においては TCBQ 結晶のみのパターンが観測されたが、時間経過とともに還元体である TCHQ の回折パターンの強度増加が観測され、24 h で TCBQ 由来のピークは全て消失している。これは、Py 蒸気下において、還元反応の進行とともに TCBQ 結晶から TCHQ 結晶へとマクロな形状を維持したまま変化していることを示す。微視的にみると、Py に接触する部位は固気界面付近に限られるはずである。生成する PPy が両面とも滑らかなシートであることから、TCBQ が溶解して結晶内部までモノマーが浸透したのちに重合したわけではな

い。界面でしか起こらない還元反応を経由して、厚さ $1\text{ }\mu\text{m}$ の TCBQ がおよそ全て反応に関与することが可能であり、高い収率につながったと考えられる。Fig. 5-4-5b に示した、XRD より見積もった TCHQ の生成と TG より見積もった PPy の生成量反応は反応時間に対応し増加している。従来、酸化剤として固相を用いた時には界面における局所反応をモデルとするため、固相内部まで簡単には反応せず、溶液相でないと高い収率は達成できないと考えられてきた。本研究の結果からは、固気相界面を通じて有機酸化剤結晶全体が反応に寄与することが明らかになった。有機結晶であり結晶場が弱い環境下で、熱拡散により界面付近まで酸化体が輸送されることが原因と考えられる。このようにモノマーに対し低溶解度の有機酸化剤を用いた時の重合の形式は、酸化剤を用いた化学酸化重合でありながら、界面で膜またはシート状の導電性高分子が得られることから、定電位電解重合に類似した反応モデルが考えられる (Fig. 5-4-6)。重合過程において、酸化剤およびテンプレートとしてはたらく TCBQ の形態は維持されており、XRD より還元体結晶が生成していることが確認されている。電解重合において、PPy 膜厚の成長、すなわち Py の既存 PPy 表面での酸化は、既に生成した PPy を電子メディエーターとして進行する。今回の TCBQ 表面における PPy 膜の成長においても、同様の過程で進行していることが推測される。

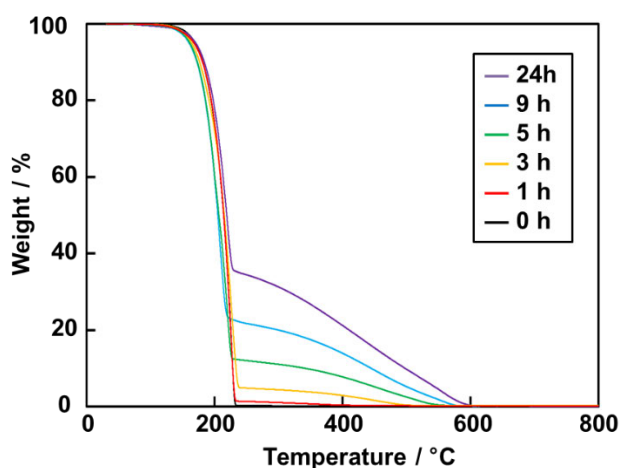


Fig. 5-4-4. TG curve of the PPy/TCBQ on different reaction time. Weight degradations around 190°C and from 220°C to 600°C were ascribed to TCBQ and PPy, respectively. Copyright 2017 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

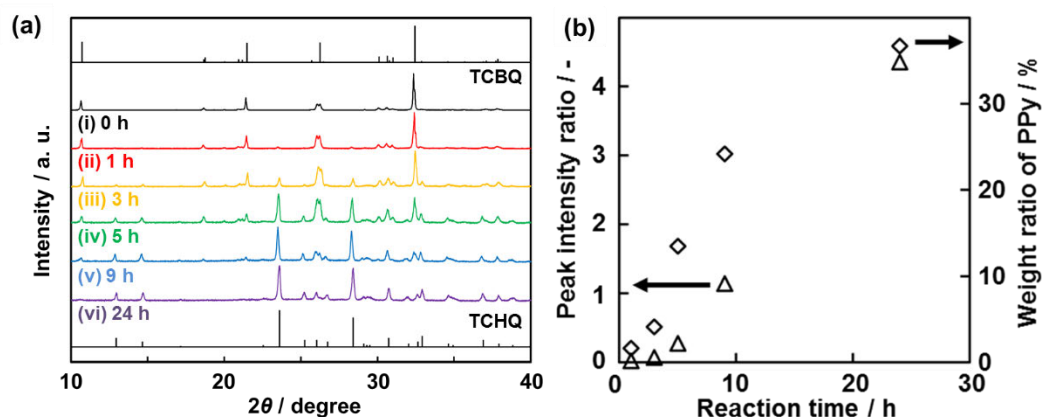


Fig.5-4-5. (a) XRD patterns of PPY/TCBQ on different reaction time. The upper and lower bars in the panel (a) represent the peak positions of the original TCBQ and the reduced TCHQ, respectively. (b) Relationships of conversion ratio of TCBQ and weight content of generated PPY versus reaction time. The peak intensities of the (003) planes for TCBQ at $2\theta = 32.6^\circ$ and the (111) plane for TCHQ at $2\theta = 23.6^\circ$ were used for calculation of the intensity ratio. The weigh content of the PPY was estimated from the TG analysis. Copyright 2017 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

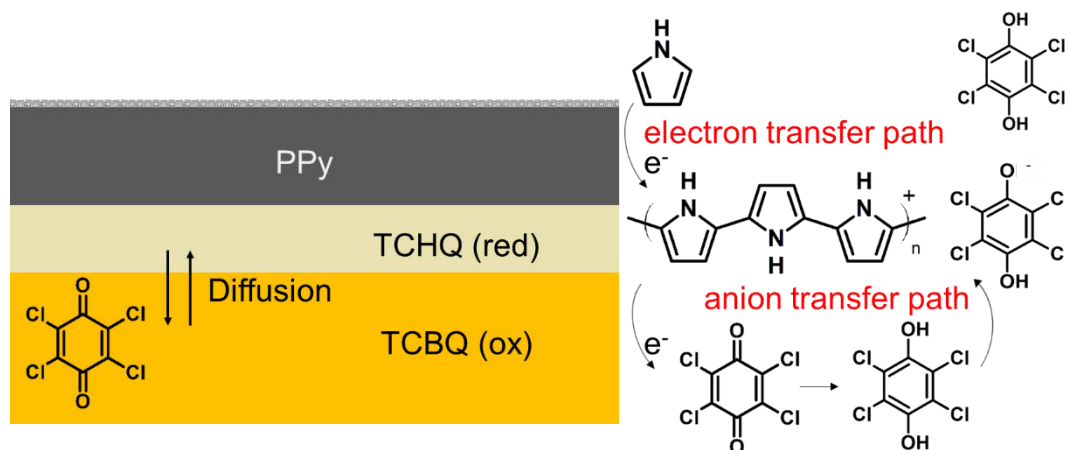


Fig. 5-4-6. Schematic illustration of polymerization mechanism of PPY on TCBQ crystal.

5-4-2 結晶表面重合による導電性高分子の電気化学特性

(1) PPY ナノシートの電気化学特性

TCBQ により得られた反応時間 24 h の PPY ナノシートの充放電曲線を Fig. 5-4-7 に示す。電位に対して直線的に容量が上昇してゆくキャパシタ的な挙動であることが分かった。5 A g^{-1} における容量は、PPY 標品が 11 mA h g^{-1} であるのに対し 47 mA h g^{-1} と向上した。

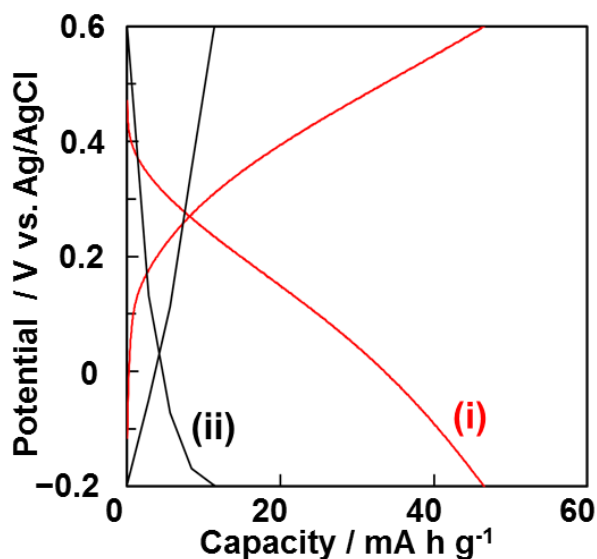


Fig. 5-4-7. Charge-discharge curve of PPy nanosheets generated on TCBQ (i) and commercial PPy (ii) at 5 A g^{-1} of current density. Copyright 2017 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

TCBQ、DCBQ、CMBQ、DDQ、TCBQ 液相、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を用いて作成した PPy の各電流密度における容量を Fig. 5-4-8 に示す。電気化学特性は、TCBQ、DCBQ、DDQ、CMBQ の順で高くなり、TCBQ 上で作製した PPy ナノシートでは、 1 A g^{-1} で 320 F g^{-1} となった。形態と電気化学特性の関係の詳細は、後節で検討する。

第2章で詳述したメソクリスタル転写による階層構造 PPy、第3章で作製した固液界面重合による PPy 連結ナノ粒子、PPy 標品のマイクロファイバーについて、SEM 像(再掲)および電気化学特性を示す。50 nm 程度の連結ナノ粒子である CuCl_2 上で重合した PPy が最もよい電気化学特性を示したが、その容量は 1.0 A g^{-1} で 185 F g^{-1} 程度であり、TCBQ 上で作製した PPy ナノシートの 0.6 倍となった。

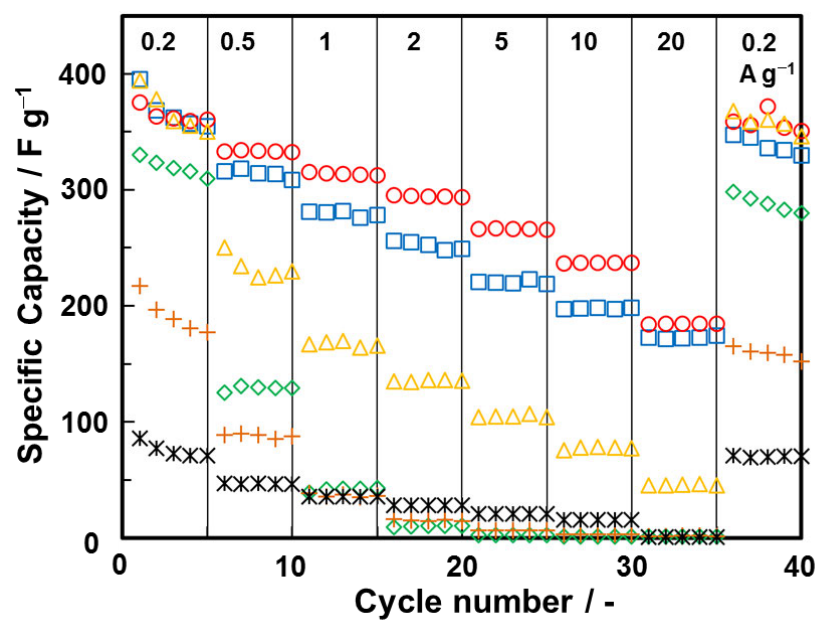


Fig. 5-4-8. Specific capacities of PPy nanosheets on TCBQ (red circles), DCBQ (blue squares), CMBQ (green diamonds), DDQ (yellow triangles), CuSO₄·5H₂O (orange plus) and nanoparticles obtained by TCBQ toluene solution (black asterisks).

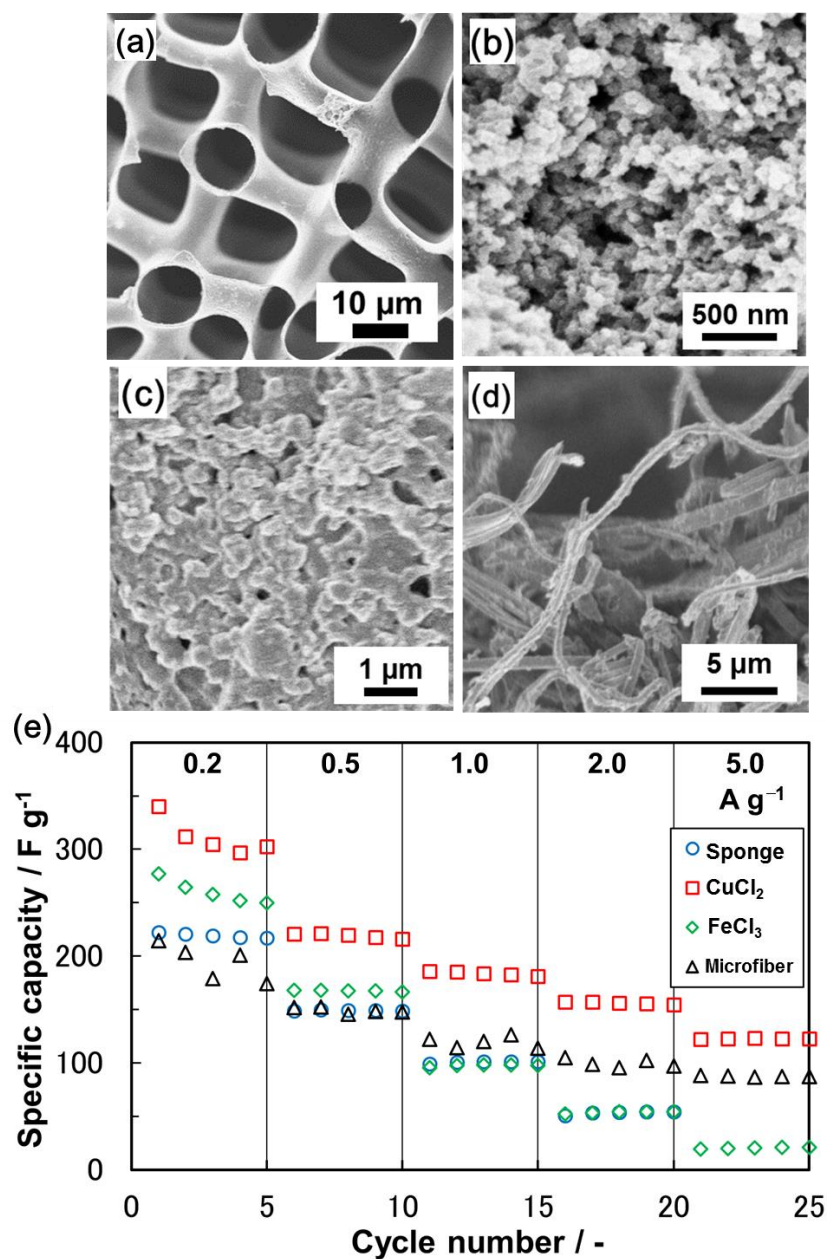


Fig. 5-4-8. Resultant PPy with a variety of morphologies (a–d) and their electrochemical properties (e). SEM images of hierarchical sponge replicated from mesocrystal ((a), blue circles in panel (e)), Connected nanoparticles generated on CuCl₂ ((b), red squares in panel (e)), sub-micrometer particles generated on FeCl₃ ((c), green diamonds in panel (e)), commercial microfiber ((d), black triangles in panel (e)). Panel (a): Copyright 2016 The Chemical Society of Japan. Panel (b,c): Copyright 2017 Springer Nature.

(2)導電性高分子の形態と電気化学特性

導電性高分子の電極材料への応用について、形態制御によって特性が向上したという報

告は多くなされている。^[5-11] 電極材料の例に漏れず、良好な特性を得るために目指すべき構造は、イオン輸送経路および電子輸送経路の確保と反応界面の拡大に集約される。その中で、具体的に理想の構造として提示されているものは多くないが、配向したナノワイヤや、ゲルを経由して作製されたネットワーク構造などで高い特性が報告されている。^[5-11b,c] これらに共通するものは、集電体までの連続した構造の導電性高分子相と、1次元のナノ構造である。本研究で作製した PPy の形態はナノシートおよびナノ粒子であり、このうちナノシートは2次元のナノ構造を有する構造として、電極上で先述の条件を満たした集積状態を取りうると考えられる。

本研究において、TCBQ 結晶上で作製されたナノシートが最も向上した電気化学特性 (320 F g^{-1} , 1 A g^{-1}) を示した。一方で、TCBQ で液相合成した 50 nm の粒子や、 CuCl_2 上で合成した 50 nm の連結ナノ粒子では、 1 A g^{-1} で 60 F g^{-1} 、 180 F g^{-1} と低い値となった。さらに、二次構造が厚さ 200 nm シートであっても一次粒子が 50 nm 程度のメソクリスタル転写 PPy では 1 A g^{-1} で 100 F g^{-1} となった。以上より、一次構造がナノ粒子である場合、または無機酸化剤を用いて重合した場合は、電気化学特性が低下したと考えられる。Fig.5-4-9 に電気化学反応過程の反応物輸送を示した。PPy のマクロな連続性が寄与するのは、このうち活物質から集電体への電子の移動過程であると考えられる。ナノ粒子と比べ、数十 μm スケールに広がったナノシートでは電極内でスタッキングし、粒界が集電体表面から活物質塗付層の表面まで、連続的な電荷の移動パスを形成しやすくなる。電子移動過程が電気化学反応過程において律速となる電流域ならば、ナノシート構造を形成することによって特性の向上が可能である。

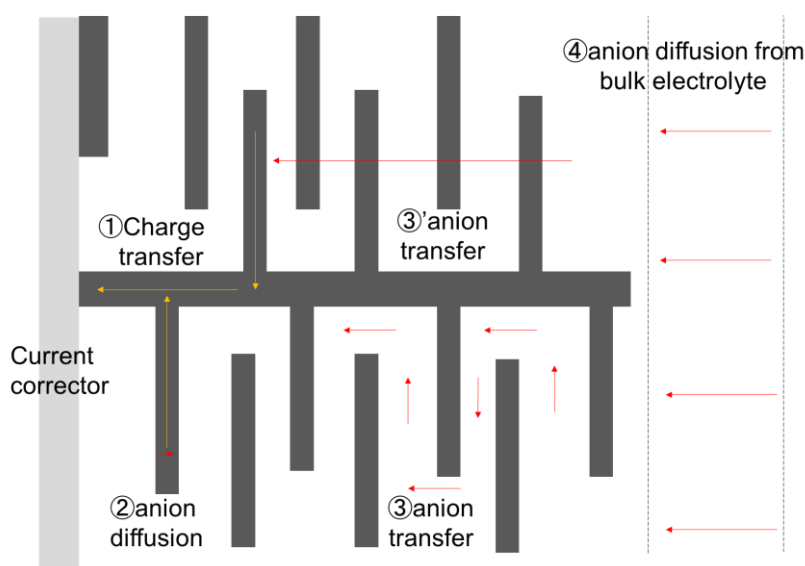


Fig. 5-4-9. Schematic illustration of electrochemical oxidation process.

電気化学反応過程について、反応を律速するものは電流密度により変わる。特に高電流密度の時は、バルクから電極表面までのイオンの拡散が限界電流を定める。今回の 1 cm^2

に 2 mg の活物質があり、 1 mol dm^{-3} 硫酸中で硫酸水素アニオンの拡散係数を $1.0 \times 10^9 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ とし、拡散層厚さを $10 \text{ }\mu\text{m}$ と仮定すると、拡散限界電流は 5 A g^{-1} 程度となる。電極内にマイクロメートルスケールの微細構造があると、拡散層は合一したり電極層内部に侵入したりして、上記の見積もりからずれる。 5 A g^{-1} 以上の領域ではマイクロメートルスケールの構造と拡散限界電流により時間当たりの反応量が規定されてしまい、電荷の注入に活物質の反応が追従せずに過電圧の上昇を生じる。電極内部の速度について、導電性やアニオン拡散性のない電極材料の場合、助電剤との混合状況による電子移動パスの形成状況や、活物質内部の反応イオン拡散が律速となる。一方で、アニオン拡散性を有する導電性高分子は、活物質内のアニオン拡散は速い。結果として、導電パス中に多くの粒界があるナノ粒子集積体では、マクロな導電性の低下により過電圧が大きくなり、容量が低下したと考えられる。

生成する PPy について、重合が有機・無機の酸化剤のどちらかと形態がナノ粒子・連続的なシートのどちらかで、計 4 通りの組み合わせがある。本研究では、有機酸化剤を用いることで、液相重合でナノ粒子、固気界面重合でナノシートと作り分けることができた。しかし、無機酸化剤を用いた場合には、液相重合でナノ粒子または一次構造が粒子である階層構造、固液界面重合でナノ粒子、固気界面重合でナノ粒子からなるシート[ref]と、一次構造の存在の有無を通り分けることはできなかった。このため、有機酸化剤と無機酸化剤とで生成する PPy の組成の違いによる容量の差は議論できなかった。しかし、 CuCl_2 による 50 nm 粒子 PPy と FeCl_3 による 200-500nm の PPy では、粒径の小さい CuCl_2 による PPy の方が容量は向上した。組成に関して、 FeCl_3 による重合では、枝分かれ構造のような欠陥が多いことが報告されている。^[5-6]レドックス対の酸化電位からみても、鉄イオンでは過電圧が銅イオンや有機酸化剤系より高く、過酸化なども起きやすいと言える。組成の面でも、より還元電位の低い有機酸化剤を用いた PPy の作製が、電気化学特性の向上に寄与できると考えられる。

有機酸化剤の中でも、シート状の連続構造を有するものでは、厚さ 150 nm 程度の TCBQ によるもの、穴の開いたシートである DCBQ によるもの、500nm 以上の厚いシートである DDQ によるもの、粒子集積構造の CMBQ の順で容量が高くなった。DCBQ の多孔性シートの容量は TCBQ によるものに匹敵しており、表面の大きなラフネスの割にはマクロに連続性を有する構造であることが推察される。DDQ による PPy では、厚さが 500 nm と TCBQ による PPy の 3 倍以上であり、シート厚さと幅のアスペクト比が小さい。このため、電極内でのスタッキングによるマクロに連続的な導電パスの作製が十分ではなく、高電流密度における容量が低下したと考えられる。CMBQ に由来するシートは、一次構造が粒子であり、二次構造のシートの厚さも 500 nm と厚いことから、最も容量が低くなったと考えられる。

第 1 章で紹介した、形態制御された PPy をキャパシタの活物質に応用している先行研究で報告されている電気化学特性と^[5-12]、本研究の TCBQ 上で作製した PPy の値を比較した

グラフを Fig. 5-4-10 に示す。なお、CV により値を算出しているものは横軸を電流密度に換算できないため掲載していない。本研究で作製された PPy ナノシートは、化学酸化重合を用いて PPy を形態制御した先行研究の中でも、最も高い電気化学特性を有するものの一つであった。化学酸化重合の先行研究では、低電流密度においても 400 F g^{-1} 程度である。一方で、電解重合で作製したものでは、 600 F g^{-1} 近い容量が報告されている。^[5-13] この 200 F g^{-1} もの差は、PPy の形態の違いと組成による計算の問題に起因している。電解重合ではそもそも集電体から電子輸送パスが通じている場所にしか PPy が生成せず、電極上の PPy が孤立しないで存在していることにより利用率が高いことに由来する。一方、化学酸化重合による PPy と、電解重合により合成される PPy とでは、重量を測定している PPy のドーパ率がことなる。前者で生成する PPy は、基本的に酸化剤の電位にまで酸化され多価カチオンとなった PPy に、アニオンがドーパした状態で得られる。筆者の知る限り、電気化学的な応用に際し、脱ドーパして電荷を持たない PPy に戻して重量測定をしたという記述は見つからなかった。後者では、CV などで重合したのち、重量測定のために取り出すときの電位によりドーパの有無が決まる。その多くは、PPy を中性状態に戻して重量測定をしていると考えられる。本研究で作製した PPy 中には、22 %の TCBQ 還元体アニオンがドーパしている。重量比に直すと、見かけの重量のうちの3割以上が TCBQ 還元体アニオンである。これをもとに真の容量に補正すると、本研究の PPy の容量は 0.2 A g^{-1} で 620 F g^{-1} となった。本研究で作製した PPy ナノシートは、電解重合の先行研究を含めても、これまで報告された PPy キャパシタの電極の有する容量の最高値に匹敵する容量を有する。

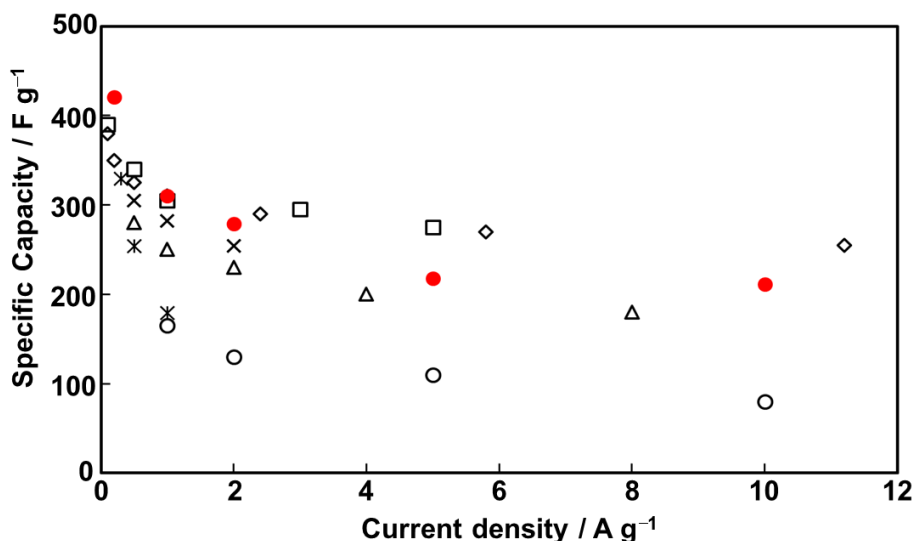


Fig. 5-4-10. The relationship between the current density and the specific capacity in the present work (filled red circle) and the other previous works.^[5-11,12]

Table 5-4-2. Summary of the synthetic method, morphology, and electrochemical performances in previous reports.

Symbol	Capacity / F g ⁻¹	Current / A g ⁻¹	Synthetic approach	Morphology	Potential range / V	note	Ref
●	421	0.2	Organic oxidant crystal	hollow plate of nanosheets	0.8	present work	-
	202	10					
□	396	0.1	surfactant template	hollow horn	0.6		5-12a
	275	5					
◇	380	0.1	hydrogel-assisted	rosary-like	1	gel electrolyte	5-11c
	255	11.2					
*	329	0.3	surfactant template	long wire	1		5-12b
	179	1					
×	305	0.5	surfactant template	nanowire	0.9	KCl aq as electrolyte	5-12c
	254	2					
Δ	280	0.5	MnO ₂ template	nanotube	0.85		5-12d
	180	8					
○	165	1	interface polymerization	sheet consisting of nanoparticles	0.8	KCl aq as electrolyte	5-5
	80	10					
-	605	2	MnO ₂ template	nanofiber	0.8	unknown peak on CV	5-12e
-	390	4	CaCO ₃ template	hollow particle	0.3	too narrow potential range	5-12f

5-5 結論

(1)有機結晶を用いた結晶表面酸化重合による転写構造PPyの合成

酸化剤をTCBQとして気相よりPyを供給することで、結晶表面においてPPyのナノシートが得られた。CMBQなどの溶解性の高いQNを用いることで、粒子の集積からなるシートが得られた。有機酸化剤結晶を反応性テンプレートとして用いることで、PPyの形態制御ができることを提案した。既報で合成された無機結晶表面での重合によるPPyの欠点であった低導電性を克服し、合成後の追加のドーピング操作なしに市販品と同等の導電率を示した。有機酸化剤結晶は置換基の変更といった分子設計により、酸化電位や溶解性の制御が可能であり、結晶成長やテンプレート法により結晶の形状の制御も可能である。以上より、有機酸化剤結晶を用いた反応性テンプレート法による導電性高分子の形態制御法の開発により、さらなる特性の向上が期待できる。

(2)結晶表面重合により形態制御した転写構造PPyの電気化学特性の向上

本研究で合成されたシート状のPPyについて、電気化学特性を調べた。低電流密度における容量は、酸化剤によって異なる傾向があり、過酸化を誘発する無機酸化剤で低い値となった。高電流密度における容量は、粒子の凝集からなるシートと、連続構造を有するシートで顕著な差があらわれた。TCBQ上で合成されたPPyナノシートは、従来報告されてきた化学酸化重合によるPPyで、最も高い容量を有するPPyの一つであった。これは、マイクロメートルスケールの連続構造と、ナノスケールの短いイオン拡散距離を両立していたことによると考えられる。

5-6 参考文献

- [5-1] H. Shirakawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2574.
- [5-2] S. Palaniappan, P. Manisankar, *Mater. Chem. Phys.* **2010**, 122, 1517.
- [5-3] R. A. Zoppi, M-A. D. Paoli, *Polymer* **1996**, 37, 1999.
- [5-4] G. Bidan, B.Ehu, M. Lapkowski, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1988**, 21, 1042.
- [5-5] K. Kuwabara, Y. Oaki, R. Muramatsu, H. Imai, *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 9698.
- [5-6] 吉野勝美, 小野田光宣、高分子エレクトロニクス、コロナ社、**1996**.
- [5-7] L. Rupprecht, *Conductive Polymers and Plastics*, 1st Edition, Elsevier, **1999**.
- [5-8] (a) E. T. Kang, K. G. Neoh, T. C. Tan, Y. K. Ong, *J. Polym. Sci. A* **1987**, 25, 2143. (b) E. T. Kang, K. G. Neoh, T. Matsuyama, H. Yamaoka, *Polym. Commun.* **1988**, 29, 201 (c). E. T. Kang, K. G. Neoh, Y. K. Ong, *Thermochim. Acta* **1991**, 181, 57 (d) J. M. Ribo, C. Acero, *Synth. Met.* **1994**, 66, 299.
- [5-9] M. L. Machala, L. M.-Meskamp, S. Gang, S. Olthof, K. Leo, *Org. Elec.* **2011**, 12, 1518.
- [5-10](a) H.-B. Zhang, L. Liu, Y.-J. Chen, D. Wang, C.-J. Li, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 869.(b) K. K. Prasad, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 15, 1361.
- [5-11] (a) Y. Shi, L. Peng, Y. Ding, Y. Zhao, G.H. Yu, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 6684, (b) K. Wang, H.P. Wu, Y.N. Meng, Z.X. Wei, *Small* **2014**, 10, 14 (c) Y. Shi, L. Pan, B.R. Liu, Y.Q. Wang, Y. Cui, Z.N. Bao, G.H. Yu, *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2, 6086.
- [5-12] (a) M. Li, L. Yang, Y. Zhang, *RSC Adv.* **2015**, 5, 1191; (b) W. Lei, P. He, Y. Wang, S. Zhang, F. Dong, H. Liu, *Electrochim. Acta* **2014**, 132, 112; (c) Q. Wu, K. He, H. Mi, X. Zhang, *Mater. Chem. Phys.* **2007**, 101, 367; (d) J. Wang, B. Wei, F. Kang, *RSC Adv.* **2014**, 4, 199 ; (e) D. P. Dubal, D. C. Huertas, R. Holze, P. G. Romero, *Electrochim. Acta* **2016**, 191, 346; (f) R. Wannapob, M. Y. Vagin, I. Jeerapan, W. C. Mak, *Langmuir* **2015**, 31, 11904.
- [5-13] D. P. Dubal, S. H. Lee, J. G. Kim, W. B. Kim, C. D. Lokhande, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 3044.
- [5-14] J. S. Miller, P. J. Krusic, D. A. Dixon, W. M. Reiff, J. H. Zhang, E. C. Anderson, A. J. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 4459.

第 6 章

総括

第6章 総括

6-1 導電性高分子の形態制御と複合体の作製

本研究では、有機結晶と導電性高分子の複合化について異なる3種の手法を提案した。有機低分子を電極材料に用いる先行研究では、形態を考えないバルク結晶での利用以外に、高分子化や、導電性ナノカーボンへの吸着といった手法が研究されている。先行研究との比較より、本研究で行われた複合化の意義を考える。

導電性高分子と酸化還元活性な有機結晶を組み合わせた複合体の新規性に関して、これまで焦点の当たっていなかった組み合わせであることに疑いはない。酸化還元活性な無機物と導電性高分子・ナノカーボンの組み合わせは多く報告されており、そのコンセプトは導電性のドメインと酸化還元活性だが電子輸送に難がある材料の複合による電気化学特性の向上である(Fig.6-1-1)。しかし、導電性高分子と酸化還元活性有機低分子とを組み合わせる複合体を設計した研究はほとんどない。この理由は、構成する材料が分子構造により機能を得ている有機機能物質であることから、どちらも分子スケールの視点で研究されていたことによる。例えば、導電性高分子側鎖にレドックス活性部位を導入するといった、分子設計による機能の両立を狙ったポリマーが検討されているものの、そのナノ構造ないしそれ以上の構造に注目して制御した例はあまりない。二相からなる複合体についても、その作製や形態制御といった視点はない。有機材料のみで電荷貯蔵を行うためには、電極材料のさらなる特性向上が求められている。そのためには、分子スケールの視点だけでなく、従来の研究において知見の蓄積の薄いナノ-マイクロメートルスケールの形態形成による、特性の向上を試みる意義は大きい。

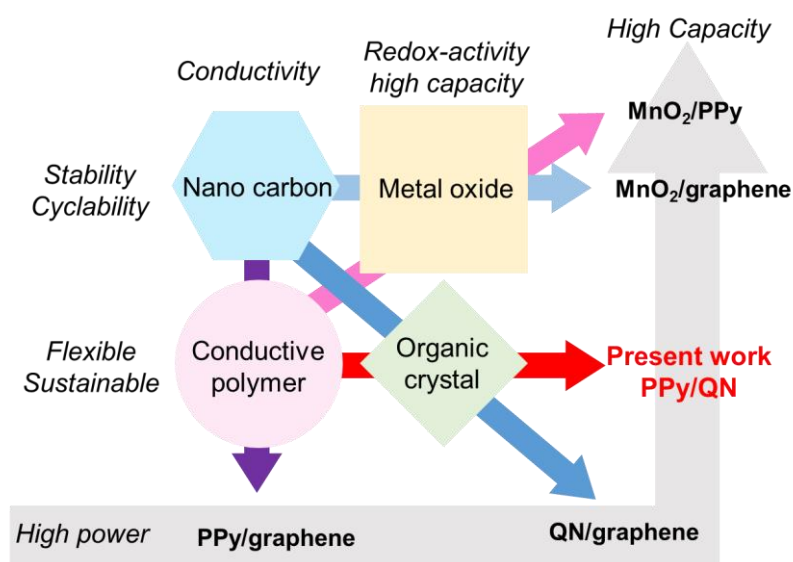


Fig. 6-1-1. A varieties of material combination to design a composite electrode for electrochemical capacitor.

本研究の結果として、導電性高分子と有機結晶の組み合わせには、複合体の作製に関して利点があることを見出すことができた。それは、ソフトマテリアル同士の組み合わせであることにより、複合構造の形成手法の幅が広いことである。重合と同時に形態形成を行う相分離手法や、重合と同時に粒子間への浸透と溶解を進行させる反応性テンプレート法は、導電性高分子と有機低分子結晶だからこそ実施できる手法である。ソフトマテリアルの組み合わせであるからこそ、多様な複合構造を実現できたといえる。

本研究は、階層構造への着目をその端緒としている。今回作製した複合体とその階層構造のスケールを Fig. 6-1-2 に示す。

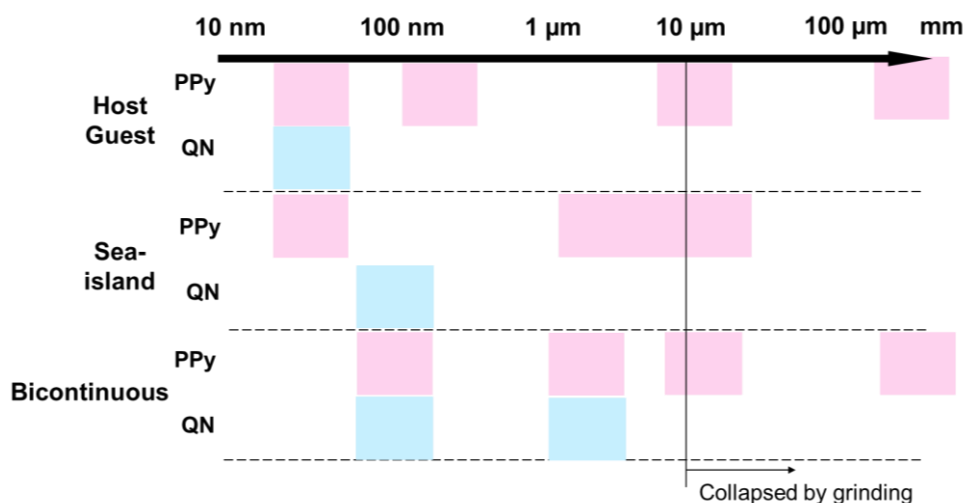


Fig. 6-1-2. Hierarchical structure of the PPy/QN composites in the present work.

PPy の最小単位は、重合時に生成する一次粒子である。無機酸化剤を用いて重合したホスト-ゲスト、海-島構造複合体では 50 nm 程度となり、CMBQ を用いて重合した共連続構造複合体では 200 nm となった。共連続構造の PPy は、CMBQ 結晶を溶解した Py が重合してできたものであることから、互いに連結しており明確な粒界がない。この一次構造の連続性は、無機酸化剤と比べ有機酸化剤の少ない有機酸化剤ならではのものと考えられる。連続構造は粒界抵抗がないことから導電性に大きく寄与し、特性を大きく左右したといえる。この一次構造のスケールは、特に酸化剤の種類により決まると考えられる。液相重合においても、溶媒と酸化剤種により粒子径が変化することが報告されている。相分離法に用いた酸化剤の変更では、50 nm から 200 nm 程度の間で PPy の粒子径が変化していた。PPy の粒子生成のプロセスを、粒子の核が生成したのち成長するモデルで考えると、酸化重合の進行による PPy の生成速度が速いほうが粒子径は小さくなる。しかし、PPy の形成を界面反応のモデルで考えると、モノマーと酸化種の拡散・酸化重合・粒子生成・粒子の離脱の順に進むと考えられるため、酸化重合および粒子生成の速度が速いと拡散の律速になり、モノマーの分子拡散よりも、酸化剤の表面から PPy 粒子が離脱する過程が最も遅いと考えられる。PPy の重合には複数のモノマーおよび酸化剤が必要であることから、実際の反応がどちら

の律速で起こっているかは不詳である。実験結果からは、酸化種が鉄イオン・銅イオン・ペルオキシ二硫酸イオン間での傾向は見られなかったことから、単に酸化剤の還元電位により決まるのではなく、重合反応の拡散過程によって生成物の形状が異なると考えられる。

PPy のマイクロメートルスケールの構造については、用いるテンプレート、反応場によって制御が可能であった。今回用いた手法は、階層性テンプレートの転写によるスポンジ構造、酸化剤の結晶間に生成する相分離によるマトリクス構造、結晶表面重合では反応性テンプレートによる転写構造である。階層性テンプレートについて、QN との複合化を考えると、複合化に寄与するナノ構造を有することが前提にある。ナノ構造とマイクロメートル以上の構造を有する階層性のあるテンプレートであれば、本手法に適用することで形態制御の幅が広がると考えられる。相分離法には、固体液体界面での反応を用いている。酸化剤相と前駆体溶液相の界面を増やすため、酸化剤の粉砕を伴った混合状態で重合したために、二次構造のオーダーは極めて不均質である。酸化剤相をもとから形態制御することは可能だが、界面が少なく酸化種の供給が遅い場合、ナノ構造も不均質になると考えられる。相分離のスケールを決めるものは、反応の進行と結晶成長の同時進行にあることから、ナノ構造の均質性の維持のためには、溶媒としての Py の重合の進行が均一におこる必要があると考えられる。先述のように固液界面の重合プロセスは未詳であり、反応が数秒スケールで終わることから、酸化剤の単結晶の表面を用いて低温下での直接観察が望まれる。相分離手法によるマイクロメートルスケールの形態制御の実現は、その先にあると考えられる。結晶表面重合では、結晶表面に生成するシート、およびその集合によるネットワーク構造が実現した。反応性テンプレートの表面でシートを作製するというコンセプトは、別段新しいものではないが、結晶子間隙への浸透という現象を活用してネットワーク構造を得る手法は、溶解性や昇華性を有する有機結晶テンプレートならではのものである。マイクロメートルスケールの構造は、反応性テンプレートたる有機酸化剤結晶の転写によって形成される。形態制御手法のさらなる拡張は、テンプレートとなる有機結晶の形態制御の先にあると考えられる。

一方で、QN の最小単位は複合体により様々である。ホスト-ゲスト構造では PPy 粒子間または表面に 50 nm 程度のサイズで析出した非晶質、海-島構造の 150 nm 程度の島に相当する結晶、共連続構造では、1 μm のマイクロメートルスケールの結晶と、PPy リッチドメインに複合された 100 nm スケールの結晶ないし非晶質である。いずれも、複合体中で化学的な結合をしているのではなく、物理的にナノ構造をもって PPy 相と絡まっている。PPy 表面近傍では、水素結合や π - π 相互作用によって PPy 相と相互作用をしている QN 分子があると考えられるが、それは全体の一部であると考えられる。一方で有機結晶では、結晶の体積に比例する結晶構造由来の安定化のエネルギーと表面エネルギー損の競合を考えると、結晶内の分子間相互作用が弱いために、ナノ構造化した時に不安定になりやすい。複合のスケールについてより小さいものを目指すならば、界面の設計などが必要になると考えられる。

低導電性有機結晶と導電性高分子の複合構造の作製の射程は長い。ヘテロ接合の様式が

探索されている有機エレクトロニクス分野、高表面積に加え電子移動パスと触媒活性点の両立が求められる電極触媒分野など、導電性が必要な応用分野は数多い。ナノ構造の形成に難がある金属、チューブや薄層など形態制御が発展途上にあるナノカーボンとともに、導電性高分子はこれらの応用の一翼を担う。導電性高分子や有機結晶の形態制御や複合化による機能性材料の形態設計により、特性の向上した材料が生まれると考えられる。

6-2 複合体の構造と電気化学特性

本研究で作製された複合体について、その複合構造・階層構造について検討した。本研究で得られた複合体の電気化学特性の、先行研究との比較を Fig. 6-2-1 に示す。共連続構造を有する PPy/CMBQ 複合体では、ナノカーボンと QN の複合体を作製した先行研究で報告された中でも最高の容量に匹敵する値を有していた。そもそも、活性炭を用いた EDLC において、最大で 200 F g^{-1} 程度の値は報告されており、電位差を 1.2 V とすると 67 mA h g^{-1} がその蓄電電荷になる。次世代キャパシタを目指すうえで、この容量がベンチマークとなる。充放電がおよそ 1 分以内でおきる 5 A g^{-1} 以上の電流密度域、または 20 mVs^{-1} 以上の電位掃引速度において、この値を超えたものは少なく、先行研究の一部と、本研究では PPy/CMBQ のみであった。今回なぜ PPy/CMBQ において高い電気化学特性が得られたのか考察する。

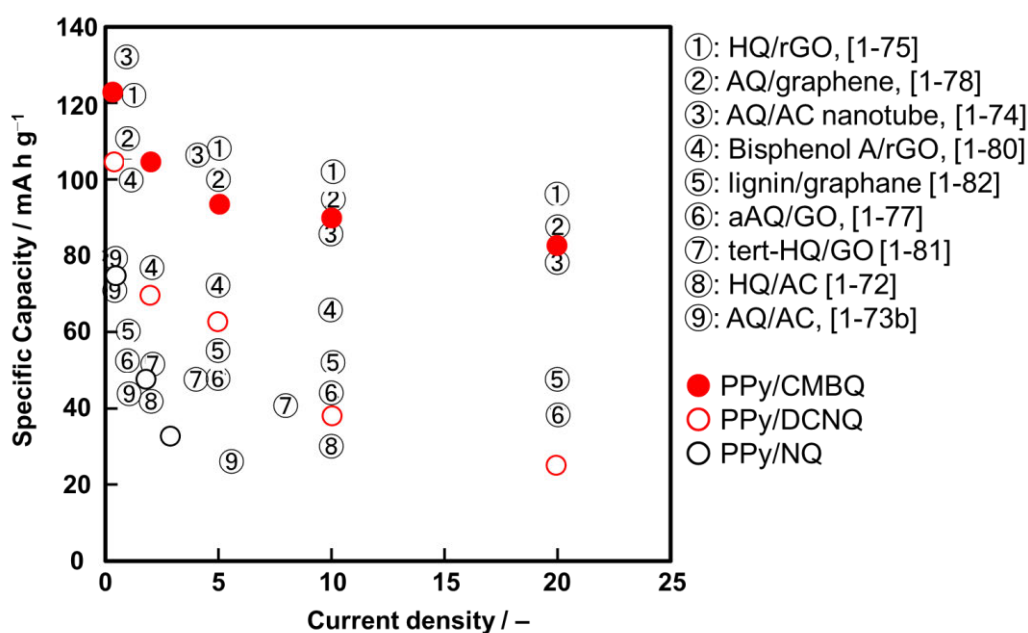


Fig. 6-2-1. Comparison of electrochemical properties of the quinone derivatives / carbon matrices composite and the present PPy/QN composite.

ナノ-マイクロメートルスケールの形態形成において、電気化学特性の向上に寄与するものを以下にまとめた。

- 〈1〉 レドックス部位と電子移動経路・拡散経路の連結
- 〈2〉 活物質内の固体内拡散距離を縮めるためのナノ構造
- 〈3〉 集電体から活物質集積層の末端までマクロな電子移動パスの連続性
- 〈4〉 拡散層が近隣と干渉しないような適度な間隔を有する電解液との広い界面
- 〈5〉 電解液の浸透を促し、反応に伴う体積変化による劣化を緩和する空間

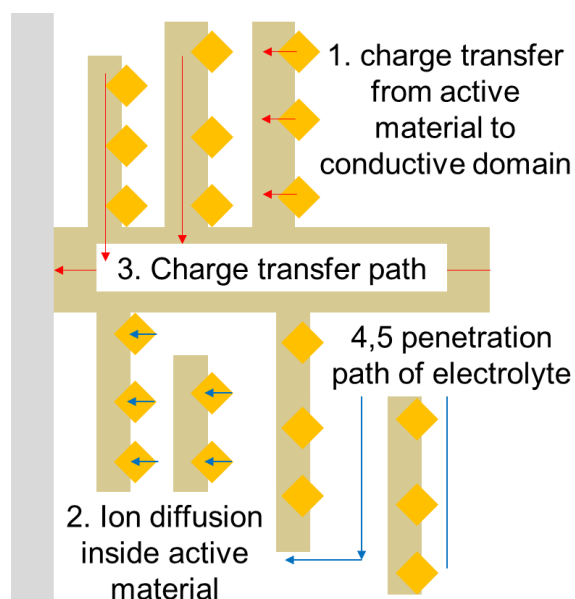


Fig. 6-2-2. Schematic illustration of electrochemical reaction processes and desired structures to facilitate charge and ion transfer.

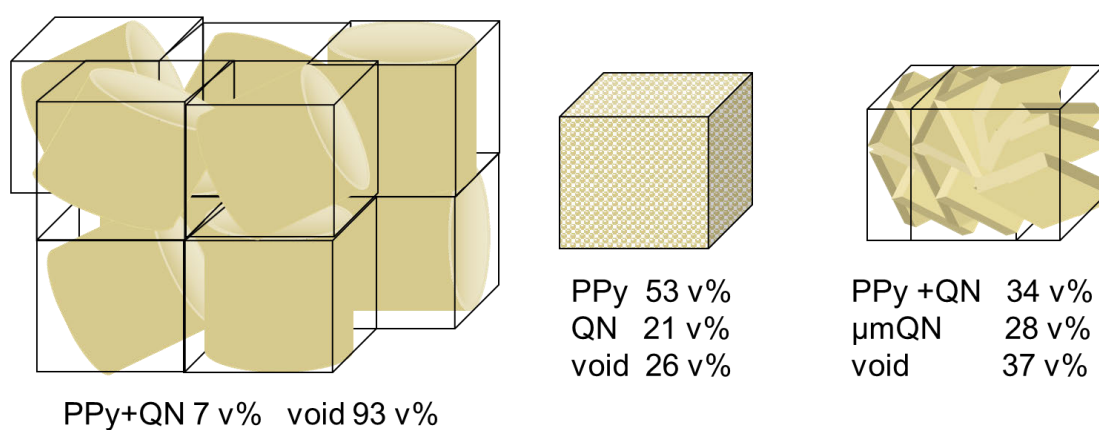


Fig. 6-2-3. Schematic illustration of the μm -scale packing state of PPy/QN composites and their void rate.

ホスト-ゲスト構造では、〈1〉にあたる QN と PPy の接触界面は 50 nm の粒子表面積に相当する。海-島構造では 150 nm、共連続構造では、100 nm 程度の粒子表面積となる。活物質に相当する QN のナノ構造も、QN の粒径に相当しこの長さに準じる。QN と PPy のナノ構造のみに焦点を絞ると、最大で三倍程度の開きがある。

一方で、マイクロメートルスケールの高次構造が寄与する〈3〉から〈5〉については、各複合体により大きな差がある。ホスト-ゲスト構造ではスポンジ構造を反映して、電解液との界面や体積変化を緩和する空間がある。しかし、粒子の集積体であることより、一枚のシート内での導電性は、連続構造のものよりも低下する。厚さ 200 nm のシートはスポンジ構造に由来するチューブ状の形態になって、電極上に集積している。このとき、一つのチューブと隣のチューブの接触面積は、チューブ構造を保っているため小さくなる(Fig. 6-2-3)。チューブの変形を考えないときの空隙率は 93 v%程度であり、集積体のうち PPy/QN 複合ドメインが占める体積は 7 v%に過ぎない。中空のチューブ構造のため、その隣接したチューブ同士の接触の様式を考えると、垂直方向ではシート厚さであり極めて小さく、水平方向ならば円柱の接触に準じると推定される。乾燥時の応力による変形で、ある程度接触面積は増えると考えられるが、電極表面の観察からは、チューブ構造を維持していることが分かっている。単なるシートならば電極上でスタッキングし、ある程度連続したパスを形成すると考えられるが、三次元の構造を有するために、マクロな連続性に難のある構造になってしまった。以上より、ホスト-ゲスト複合体では、隙間は多いものの〈3〉のマクロな電子移動パスの連続性には著しく欠けていると考えられる。相分離による海-島構造では、海となる PPy の二次構造が不均一で定義できないため、この構造の議論の俎上には載せられない。ナノスケールの一次構造に着目して、PPy ナノ粒子・QN ナノ結晶の充填から推測した空隙率は、最密充填のもので近似して 26 v%程度となり、重量比より導電性の PPy 相が占める割合は 53 v%程度となった(Fig. 6-2-3)。このような充填構造では、粒子集積体全体に PPy による導電パスの形成が可能であると考えられる。SEM 像からは疎な粒子の集積状態が見て取れ、〈4〉と〈5〉は満たしていると考えられる。共連続構造では、SEM 像からは〈3〉から〈5〉についていずれも該当すると考えられる。作成時の昇華 CMBQ 量から見積もった PPy/CMBQ の空隙率は 37 v% 程度となり、導電パスとなる PPy リッチドメインの割合は 34 v%となった。同じ重量の複合体を用いたならば、PPy/CMBQ の占める体積はナノ粒子集積体である PPy/DCNQ の 1.2 倍程度でしかなく、シート状のネットワーク構造の PPy リッチドメイン同士の接触を介して低抵抗で電子移動が可能と考えられる。加えて、PPy 相の導電率も電子伝導に寄与していることが考えられる。第 5 章で示した転写構造を有する PPy の比較では、有機酸化剤を用いて穏和な酸化条件で作製した PPy において、市販のドーブ済み PPy に匹敵するバルクの導電率を示した。この測定条件では、粒界抵抗など形態の影響を包含したマクロな導電率が算出される。無機酸化剤を用いる場合と有機酸化剤を用いる場合で、同じ形態の PPy が作製できないため、純粋な PPy 相の導電率、キャリア移動度を測定することはできなかったが、過酸化の有無より有機酸化剤上で作製した PPy の方がキャリア移動度の

高い導電性の高い状態にあると考えられる。実際の電気化学特性からは、共連続構造複合体で最大の容量を示しているため、形態形成の効果、および PPy 相の組成の効果があったと考えられる。

充放電測定において、電極上の活物質のうち反応した割合を表す利用率は、電流密度の上昇とともに減少してゆく。先行研究において、十分量の助電材を用いた系では、バルク結晶でも十分に低い電流密度(20 mA g^{-1})ならば理論容量に近い容量が報告されている。本研究では、一般にキャパシタとして使うことができる高電流密度において、低導電性の QN 結晶を活用することに主眼を置いている。PPy のみの容量と複合体の容量の差分から算出した QN の利用率は、 1 A g^{-1} において PPy/NQ では 19 %、PPy/DCNQ では 69 %、PPy/CMBQ では 56%となった。充放電曲線のプラトー部分から QN 成分の寄与を読み取った時の利用率は、PPy/NQ では 21 %、PPy/DCNQ では 71 %、PPy/CMBQ では 37 %となった。PPy/NQ の利用率の低さについて、先述の考察より PPy/NQ ではそもそも集電体上に集積した活物質のうち、マクロな電子パスの欠如によりその一部しか電気化学反応に使えていないことが考えられる。NQ の利用率の低さは、ホストたる PPy がそもそも全て反応していないことによると考えられる。

PPy/CMBQ では、PPy のみの容量と複合体の容量の差分から計算した利用率と、充放電曲線を各成分に分離して読み取った値とが大きく異なった。PPy/CMBQ 転写 PPy では、容量が複合体の充放電曲線から見積もったものよりも著しく低下している。これは、PPy 相のみを取り出すアセトン洗浄操作において、PPy 一次構造が表出するとともに、シート厚さの半分程度の減少や近傍でのシートの凝集といった、大きな形態変化が起こったことと関連している。PPy/CMBQ 中にナノ構造をもって複合化された CMBQ は、PPy 相の形状を保つ効果を持っていたといえる。実際の反応挙動は、充放電曲線からの読み取りから計算した値のほうが正しく反映していると考ええると、37%になる。PPy/CMBQ では、異相界面が広く PPy からの電子移動がしやすいナノ複合構造中の CMBQ と、マクロな共連続構造を構成する $1 \mu\text{m}$ 程度の CMBQ が存在する。このうち、マクロな共連続構造を構成する $1 \mu\text{m}$ 程度の CMBQ が反応に寄与していないために、利用率がこの程度の値になったと考えられる。SEM の観察下ではマクロな CMBQ ドメインのみが昇華していた理由は明らかではないが、反応に寄与しにくいマクロな CMBQ ドメインを選択的に除去できれば、容量や利用率の向上ができると考えられる。

本研究の電流密度の条件では、QN の利用率の上限は 70 %程度となった。この原因は、以下の二通りが考えられる。一つは反応過電圧によるものである。電極反応において、反応の進行速度すなわち電流密度が一定であれば過電圧が生じ、平衡状態から離れる。純粋な PPy においても、ファラデー過程で進行する以上、必ず反応過電圧は発生する。実測定では、反応進行時の過電圧が上昇しカットオフ電圧に達した時が測定の終点となる。PPy がメディエーションによって QN に電子を伝えるモデルで考えると、QN への電子輸送が間に合わない、反応が追従せず過電圧は増える。このメディエーション過程で重要なものは、PPy と QN

の界面を横切る電流である。すなわち、PPy と QN の界面を通る電子の流束の限界を決める界面の広さにこの電子移動過電圧は左右されと考えられる。もう一つは、電子の移動ではなく反応イオン種のプロトン拡散が律速となる場合である。キノン誘導体またはハイドロキノン誘導体の結晶内部におけるプロトンの固体内拡散係数は、筆者の知る限り測定されていない。本研究における拡散距離は最小で 50 nm 程度と見積もられるが、この固体内拡散に由来する電流密度の上限が、高電流密度域での利用率を制限してしまっていることが考えられる。

複合体のサイクル特性について、本研究で作製した複合体ではバルク結晶と比べて改善がみられている。ナノ構造化により、QN 内のプロトン拡散経路の短縮および界面までの導電パスの短縮が起きている。これにより、高電流密度での利用率の増加、過電圧の低減が達成されていると言える。しかし、電解液中への溶出が主要因であるサイクル特性の悪化に対しては、導電性の向上による説明は難しい。溶出以外に指摘されている劣化の原因に、副反応による QN 構造の不可逆的な変化が挙げられている。実際、バルク結晶を電極として充放電測定を行うと、0.3 V を超える過電圧で電気化学反応が進行、最初の数サイクルで急激な容量の低下、測定後の電解液が着色という挙動がみられる。本研究で用いた NQ や TCBQ は、その還元体であっても賛成水溶液への溶解性は低く、常温で硫酸に対する飽和溶液を作製しても着色は観察されない。溶出の原因は、副反応によって水に可溶で電気化学活性の無い分子が生成し、電解液に溶解したものと考えられる。一方で、複合体では最初の数サイクルでの溶出は観測されず、いずれも 100 サイクル以上繰り返したのちにも QN 由来のレドックスが観測される。以上より、低導電性は大きい過電圧を生み、副反応を誘導してしまうと考えられる。すなわち、複合体では導電性高分子との複合による過電圧の低減によって、サイクル特性の向上を達成したと考えられる。有機低分子結晶の応用に際しての課題は、低導電性と溶解性と言われている。この二つは独立に議論されることが多いが、実際は低導電性が溶出を促進していることが分かった。本研究において、溶出を防ぐためには低導電性を補うことが戦略の一つであることが明らかになったと考えられる。

6-3 今後の展望と課題

有機材料による電荷貯蔵の応用の展望は広い。持続可能な社会に向けた電荷貯蔵を見据えて、省資源かつ安全で、高出力と高容量を兼ね備えたデバイスの作製への道筋は先に続いている。ナノテクノロジーに基づいて機能材料を設計するにあたっては、有効なナノ構造の形成やその最適化の戦略が開発の中軸となる。加えて、特性の向上した材料を作製するためには、基礎性能を引き上げるナノ構造の制御だけに留まらず、材料を実際に活用する段階で特性に寄与するマクロな構造の制御が重要となる。本研究では、階層構造に着目して有機複合体材料を作製することで、電極材料としての特性の向上を目指した。

本研究で得られた複合体電極材料のコンセプトは、PPy によるレドックスキャパシタに対し、PPy と高理論容量の QN の複合による容量の上昇と、複合体の形態制御による出力の上

昇にある。蓄電デバイスの性能は主に容量と出力で評価されるが、容量の観点のみから本研究で作製した電極と最も近い位置にあるのは鉛蓄電池である。単極の容量ではほぼ匹敵する値であり、電解液も硫酸水溶液と共通している。実用的なセルにおけるエネルギー密度の値は、有機低分子の組み合わせの既報で 0.6 V の電位差、鉛蓄電池では 2 V と高電位で放電可能であることを考慮すると、現状では有機複合体電極による蓄電デバイスのエネルギー密度は鉛蓄電池の数十 %程度と考えられる。しかし、出力密度の観点からは、有機複合体電極は鉛蓄電池よりも一桁高い領域にあり、電気自動車や基盤電源のように高速充放電が求められる用途において需要が見込める。今後のエネルギー密度の上昇次第ではあるが、現行の鉛蓄電池の置換を、メタルフリーかつ低環境負荷な有機電池で行えるメリットは非常に大きいと考えられる。

電極材料として高い電気化学特性を発揮するために望まれる条件をスケールの小さい順に以下に挙げる。

- 〈1〉 エネルギー密度を向上させる、重量あたりの反応電子数の多いレドックス部位
- 〈2〉 活物質内の分子スケールのイオン拡散経路
- 〈3〉 電荷移動経路となる電子バンド構造などに由来する導電性
- 〈4〉 レドックス部位と電子移動経路・拡散経路の連結
- 〈5〉 活物質内の固体内拡散距離を縮めるためのナノ構造
- 〈6〉 集電体から活物質集積層の末端までマクロな電子移動パスの連続性
- 〈7〉 拡散層が近隣と干渉しないような適度な間隔を有する電解液との広い界面
- 〈8〉 電解液の浸透を促し、反応に伴う体積変化による劣化を緩和する空間

理想的な電極材料では、以上の要素が過不足なく両立する必要がある。本研究では、複合化とナノ構造化により上記のうち(1)と(3)を満たす材料の組み合わせを用い、(4)から(8)の条件について検討した。本研究により探索された階層性共連続構造は、(4)から(8)の条件をよく満たしていた。さらなる制御と特性評価は可能かもしれないが、二種の物質を組み合わせた複合体における構造の最適化に関して、一定の成功をおさめたといえる。

分子設計により、高容量のレドックス部位・共役系由来の導電性・イオンの固体内拡散経路・導電性とレドックス部位の接続、以上全てを有する材料は、機能性導電性高分子の探索や有機骨格構造の研究の途上でやがて合成されと考えられる。しかし、そのような分子設計のみでは、先述した材料に求められる条件の半分しか達成しえない。実用的な材料の形態設計には、物質移動の観点から材料の形状を整えるという視点が欠かせない。分子設計やイオンの移動といった分子スケールの視点と、より巨視的なナノからマイクロメートルスケールの形態の視点の融合により、理想的な有機電極材料が生まれるであろう。

公刊論文

【本論文と関連した文献】

(1) Sato, K., Oaki, Y., Takahashi, D., Toshima, K. and Imai, H., “Hierarchical CaCO₃ Chromatography: A Stationary Phase Based on Biominerals”, Chemistry - A European Journal, Vol.21, No.13, pp. 5034–5040, (2015).

(2) Sato, K., Oaki, Y. and Imai, H., “A hydrophobic adsorbent based on hierarchical porous polymers derived from morphologies of a biomineral”, Chemical Communications, Vol.51, pp. 7919–7922, (2015).

(3) Sato, K., Oaki, Y. and Imai, H., “Incorporation of Redox-active Guest in Conductive and Redox-active Host: Hierarchically Structured Composite of a Conductive Polymer and Quinone Derivative”, Chemistry Letters, Vol.45, No.3, pp. 324–326, (2016).

(4) Sato, K., Masaki, H., Arayasu, M., Oaki, Y. and Imai, H., “Conductive Polymer Nanosheet generated from Organic Oxidant Crystal”, ChemPlusChem, Vol.82, No.2, pp. 177–180, (2016).

(5) Sato, K., Oaki, Y. and Imai, H., “Phase separation of composite materials through simultaneous polymerization and crystallization”, NPG asia materials, Vol.9, pp. e377, (2017).

(6) Sato, K., Arayasu, M., Masaki, H., Imai, H. and Oaki, Y., “Hierarchical bicontinuous structure of redox-active organic composites and their enhanced electrochemical properties” Chemical Communications, Vol. 53, pp.7329-7332, (2017).

【その他の文献】

(7) Munekawa, Y., Oaki, Y., Sato, K., and Imai, H., “Incorporation of organic crystals into the interspace of oriented nanocrystals: morphologies and properties”, Nanoscale, Vol. 7, No.8, pp. 3466–3473, (2015).

学会発表

【国際会議】

(1) Sato, K.*, Oaki, Y. and Imai, H.

“Hierarchical porous polymers for a hydrophobic adsorbent derived from a biomineral”,

The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu Hawaii USA, December 18, 2015

(2) Sato, K.*, Masaki, H., Arayasu, M., Oaki, Y. and Imai, H.

“Composites of Redox-Active Small Organic Molecules and Conductive Polymers and Their Application to Charge Storage Devices”,

2016 Material Research Society Fall Meeting, (Boston Massachusetts USA), Hynes Convention Center, (2016)

(3) Sato, K.*, Masaki, H., Arayasu, M., Oaki, Y. and Imai, H.

“Synthesis and Morphogenesis of Conductive Polymers on the Surface of Organic Oxidant Crystals”,

The 11th SPSJ International polymer Conference, Fukuoka Japan, December 15, 2016

【国内会議】

(1) 佐藤宏亮*, 宗川裕里加, 緒明佑哉, 今井宏明、

バイオミネラルのメソクリスタル構造を利用した有機結晶の形態制御、

新学術領域「融合マテリアル」第10回若手スクール、(大阪, 2014)

(2) 佐藤宏亮*, 緒明佑哉, 今井宏明、

バイオミネラルのクロマトグラフィーへの応用、

日本化学会秋季事業 第4回CSJ化学フェスタ2014、(日本化学会, 東京, 2014), P7-106

(3) 佐藤宏亮*, 緒明佑哉, 今井宏明、

ナノ結晶間隙を用いた高分子材料および分離材料の作製と応用、

新学術領域「融合マテリアル」第11回若手スクール、(北九州, 2015)

(4) 佐藤宏亮*, 緒明佑哉, 今井宏明、

無機ナノ結晶間隙で作製した有機結晶の熱挙動と階層構造制御、

日本化学会第95回春季年会、(日本化学会, 東京, 2015), 2F1-12

(5) 佐藤宏亮*, 緒明佑哉, 今井宏明、

バイオミネラルの構造を活用した高分子材料の階層構造制御と環境・エネルギー材料への応用、

第 64 回高分子討論会、(高分子学会, 仙台, 2015), 3X10

(6) 佐藤宏亮*, 緒明佑哉, 今井宏明、
バイオミネラルの階層構造を利用した汎用高分子による疎水性吸着材の作製、
日本化学会秋季事業 第 5 回 CSJ 化学フェスタ 2015、(日本化学会, 東京, 2015), P2-114

(7) 佐藤宏亮*, 緒明佑哉, 今井宏明、
An application of hierarchical polypyrrole derived from biominerals for redox capacitor、
第 25 回日本 MRS 年次大会、(MRS-J, 横浜, 2015), C2-O9-012

(8) 佐藤宏亮*, 緒明佑哉, 今井宏明、
固液界面での重合によるキノン誘導体/ポリピロール複合体の作製とレドックスキャパシタ
への応用、
日本化学会第 96 回春季年会、(日本化学会, 京都, 2016), 3D1-17

(9) 佐藤宏亮*, 緒明佑哉, 今井宏明、
Incorporation of Redox-active Organic Molecule into Hierarchical Conductive Polymer : An
Approach to Composite Redox Capacitor、
第 65 回高分子学会年次大会、(高分子学会, 神戸, 2016), 1K16

(10) 佐藤宏亮*, 正木裕隆, 新安美玲, 緒明佑哉, 今井宏明、
酸化剤結晶表面を利用した導電性高分子とキノン誘導体との複合および電極材料への応用、
第 65 回高分子討論会、(高分子学会, 横浜, 2016), 2I11

(11) 佐藤宏亮*, 緒明佑哉, 今井宏明、
固液界面での重合による導電性高分子の形態制御と相分離によるキノン類との複合化、
日本化学会秋季事業 第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2016、(日本化学会, 東京, 2016), P3-126

(12) 佐藤宏亮*, 正木裕隆, 新安美玲, 緒明佑哉, 今井宏明、
“電気化学活性な有機結晶と導電性高分子からなる複合体の作製と電極材料としての応用”、
日本化学会 第 97 春季年会 (日本化学会, 横浜, 2017), 3A3-02

(13) 佐藤宏亮*, 正木裕隆, 新安美玲, 緒明佑哉, 今井宏明、
“有機酸化剤結晶を用いた導電性高分子の形態制御と電気化学特性”、
第 66 回高分子学会年次大会、(高分子学会, 千葉, 2016), 2G20

(14) 正木裕隆*, 佐藤宏亮, 桑原健人, 緒明佑哉, 今井宏明、有機酸化剤結晶表面を活用した導電性高分子の気相固相界面合成と電気化学特性評価、日本化学会第 96 回春季年会、同志社大学、(日本化学会, 京都, 2016)

(15) 新安美玲*, 佐藤宏亮, 緒明佑哉, 今井宏明、結晶表面を利用したポリピロール/キノン誘導体の作製と電気化学特性、第 65 回高分子討論会、(高分子学会, 横浜, 2016)

(16) 正木裕隆*, 佐藤宏亮, 緒明佑哉, 今井宏明、キノン誘導体結晶表面を活用した導電性高分子の気相固相界面合成と電気化学特性評価 日本化学会秋季事業 第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2016、タワーホール船堀、2016 年 11 月

(17) 新安美玲*, 佐藤宏亮, 緒明佑哉, 今井宏明、結晶表面を利用した導電性高分子とキノン誘導体の複合化と電気化学特性 日本化学会秋季事業 第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2016、タワーホール船堀、2016 年 11 月

(18) 正木裕隆*, 佐藤宏亮, 緒明佑哉, 今井宏明、有機酸化剤結晶表面を利用した導電性高分子ナノシートの作製、第 26 回日本 MRS 年次大会、(MRS-J, 横浜, 2016)

謝辞

本研究を無事にまとめられたことを関係各位に感謝します。本研究をなんとか完成までこぎつけることができたのは、指導教員の緒明准教授のおかげです。常々、次の一手や見過ぎていた要素を提示して頂きました。緒明先生の助けなしには順調な仕上がりとは程遠かったと思います。迷惑をかけ通しで、不詳の弟子として頭が上がりません。ありがとうございました。続いて、折にふれ的確な指摘をいただいた今井教授に感謝します。結果の解釈について、表層だけの考察ではなく、深みを与えていただいたと思います。丁寧な議論と真実の探求にこだわる科学者としての姿は、私の目標です。

副査を務めていただきました白鳥先生、吉岡先生に感謝します。お忙しい中、個別のディスカッションの機会まで設けていただき、より博士論文の中身が深まりました。

研究生生活のスタートを支えてくれた先輩方のおかげで、この道を選ぶことができました。ともに成長した同期の皆にも、公私にわたりお世話になり続けています。後輩たちにもさぞ迷惑をかけたと思います。なかでも一緒に研究をした正木君と新安さんには特別の感謝を表します。

最後に、長い学生生活に気を揉みつつも常に見守ってくれた両親に、その多大なる貢献のありがたさを伝えたいと思います。