

機能性レドックスポリマー

研究代表者 西出 宏之
(先進理工学部 応用化学科 教授)

1. 研究課題・目的

可逆的かつ迅速な電子授受能をもつ有機高分子「レドックスポリマー」にはじめて着目し、独自に合成してきたラジカルポリマーによる高速電荷輸送と高密度な電荷貯蔵とその応用を起点として、 π 共役電子物性に支配される従来の導電性有機材料から脱却した、電子交換反応に基づく導電・蓄電物質「レドックスポリマー」の科学の確立、その新たな機能を開拓することを目的としている。本プロジェクトは、レドックスポリマーでの電子授受を有機材料での「電荷分離・輸送・貯蓄」の新しい機能として捉え、分子レベルから界面まで俯瞰した高次構造により機能を増幅し、斬新な電子機能性有機材料として、実用につなげるべく実践的に展開している。2016 年度では具体的には、(1)ラジカルポリマーの湿式ダイオード特性、(2)ラジカルポリマーを電荷輸送メディエータとした色素増感太陽電池、(3)まったく新しい水素キャリアとしてのレドックスポリマー、などである。実践的物質群として「機能性レドックスポリマー」を確立したく展開している。

2. 主な研究成果

2. 1 ラジカルポリマーの湿式ダイオード特性

安定ラジカル種などのレドックス基 R を密度高く有する有機ポリマーを、電荷輸送・貯蔵を担う湿式デバイスの構成物質として展開した (図 1a)。電荷の輸送・蓄積は電荷補償プロセスに支配され、電極電位に迅速かつ定量的に応答し、自己電子交換を介して数ミクロン厚の層が全体で充放電特性を示すことを明らかにした。電荷輸送性は電子交換速度定数 k_{ex} にもより、電極反応の速度定数 k_0 の増加にともない k_{ex} も $10^8 \sim 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 桁に達し、高い R 濃度と良質な薄層形成能から大電流密度を与えることが分かった。レドックス電位の異なる 2 種ポリマーを積層した素子では、両者の交差反応が一方向に進み電位差を閾値とした整流性 (比 20 以上) が実現できた (同 b)。さらにゲート電極を介在させたトランジスタ特性や、液晶電解質との組み合わせによる導電スイッチも報告した。

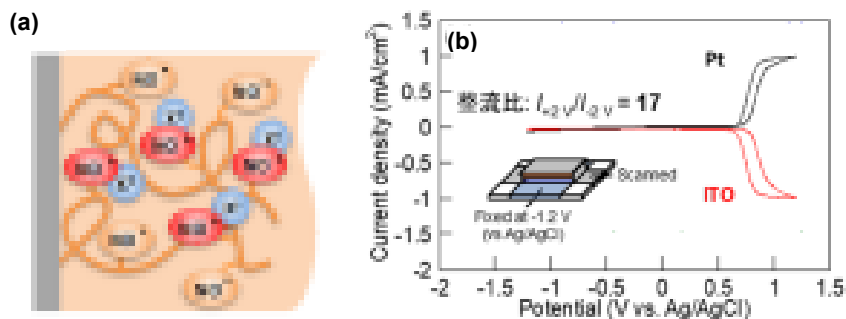


図 1 (a) NO ラジカルと酸化体(NO^+)の電子交換に基づく電荷輸送. (b) 湿式ダイオードの動作実証.

2. 2 ラジカルポリマーを電荷輸送メディエータとした色素増感太陽電池

安定ラジカル種の優れたレドックス特性を活用し、これを電荷輸送メディエータとした色素増感太陽電池 (DSSC) で変換効率を大幅に向上させた。2016 年度は引き続き、有機色素の相互作用に注目した分子設計により、高特性を与える条件を明確にした。具体的には、 π 共役クロモフォアの遷移双極子モーメントを光負極側に向けた設計により、インドリン共役フルオレンを合成し、骨格に導入した長鎖アルキル基と中性 TEMPO ラジカルとの疎溶媒和力が逆電子移動抑制に効くことを明確にし、純有機メディエータを用いた擬固体 DSSC で初めて効率 11% を突破する分子設計として確立した (図 2)。



図 2 π 共役クロモフェアと TEMPO ラジカルによる光電荷分離。

DSSC と有機電池を融合した蓄電一体型 DSSC (図 3) では、レドックス容量に合致した光充放電が実証された。

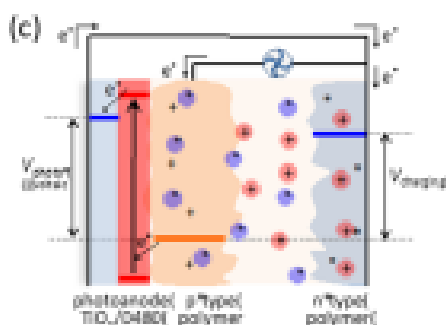


図 3 光負極と蓄電性負極からなる蓄電一体型 DSSC。

2. 3 まったく新しい水素キャリアとしてのレドックスポリマー

有機電池の負極活物質の一つとして合成した芳香族ケトン高分子であるフルオレノンポリマーの充電型(アニオン体)が、サイクル図 4 のように容易にプロトン付加して安定な水素化体フルオレノールポリマーに変化し、しかも触媒存在下の加温により水素が発生してくることを見出した。これを起点に、有機ハイドライドに次ぐ、まったく新しい水素キャリアとして芳香族ケトン高分子を提案、その機能を実証した。レドックス高分子による可逆・定量的で密度高い負電荷の貯蔵を、水素付加・発生体を与える、すなわち水素キャリアを実現する手法としたものである。これは汎用プラスチックのような安定性、安全性、利便性をエネルギーキャリアに持ち込むものである。揮発・漏れ、毒性が無く、また貯蔵安定性が極めて高い樹脂ならではの利点もつ、有機高分子での水素吸蔵・発生を初めて提示した。

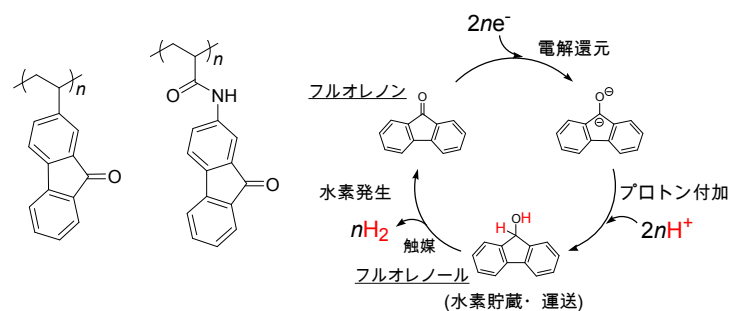


図4 フルオレノンポリマーと水素貯蔵・輸送・発生サイクル.

以上、レドックス活性なポリマーの分子構造と機能の相関を明らかにし、新しい電子機能有機材料として開拓している。

3. 共同研究者

小柳津 研一 (理工学術院・応用化学科・教授)

4. 研究業績

4.1 学術論文

1. K. Sato, R. Mizukami, T. Mizuma, H. Nishide, K. Oyaizu, "Synthesis of Dimethyl-Substituted Polyviologen and Control of Charge Transport in Electrodes for High-Resolution Electrochromic Displays", *Polymer*, **9**, 86 (2017).
2. H. Tokue, T. Murata, H. Agatsuma, H. Nishide, K. Oyaizu, "Charge-Diecharge with Rocking-Chair-Type Li⁺ Migration Characteristics in a Zwitterionic Radical Copolymer Composed of TEMPO and Trifluoromethanesulfonylimide with Carbonate Electrolytes for a High-Rate Li-Ion Battery", *Macromolecules*, **50**, 1950-1958 (2017).
3. K. Sato, S. Uchida, S. Toriyama, S. Nishimura, K. Oyaizu, H. Nishide, Y. Nishikitani, "Low-Cost, Organic Light-Emitting Electrochemical Cells with Mass-Producible Nanoimprinted Substrates Made Using Roll-to-Roll Methods", *Adv. Mater. Tech.* (2017).
4. H. Tokue, K. Kakitani, H. Nishide, K. Oyaizu, "Redox Mediation through TEMPO-Substituted Polymer with Nanogap Electrodes for Electrochemical Amplification", *Chem. Lett.*, **2017**, 46-49 (2017).
5. R. Kato, T. Oya, Y. Shimazaki, K. Oyaizu, H. Nishide, "A Hydrogen Storable Quinaldine Polymer: Its Ni-Electrodeposition-assisted Hydrogenation and Subsequent Hydrogen Evolution", *Polym. Int.*, **66**, 647-652 (2017).
6. H. Tokue, K. Kakitani, H. Nishide, K. Oyaizu, "Electrochemical Current Rectification with Cross Reaction at a TEMPO/viologen-substituted Polymer thin-layer Heterojunction", *RSC Adv.*, **6**, 99195-99201 (2016).
7. R. Kato, K. Toshimasa, T. Egashira, T. Oya, K. Oyaizu, H. Nishide, "A Ketone/alcohol Polymer for Cycle of Electrolytic Hydrogen-fixing with Water and Releasing under Mild Conditions", *Nat. Comm.*, **7**, 13032 (2016).
8. M. Suzuka, N. Hayashi, T. Sekiguchi, K. Sumioka, M. Takata, N. Hayo, H. Ikeda, K. Oyaizu, H. Nishide, "A Quasi-Solid State DSSC with 10.1% Efficiency through Molecular Design of the Charge-Separation and -Transport", *Sci. Rep.*, **6**, 28022 (2016).

9. Y. Sasada, S.J. Langford, K. Oyaizu, H. Nishide, “Poly (norbornyl-NDIs) as a Potential Cathode-active Material in Rechargeable Charge Storage Devices”, *RSC Adv.*, **6**, 42911-42916 (2016).

4.2 招待講演

1. H. Nishide, “An Alcohol Polymer for Safe and Clean Hydrogen-Storage and -Release”, International Symposium of Innovation on Polymer Science and Technology, Medan (Indonesia), 2016. 11.
2. H. Nishide, “An Alcohol Polymer for Safe and Clean Hydrogen-Storage and -Release”, International Symposium on Advanced Polymer Materials, Cheju (Korea), 2016. 10.

4.3 学会および社会的活動

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

5. 研究活動の課題と展望

機能性レドックスポリマーの実学的な応用展開を世界に先駆けいくつか実証しており、その波及効果は大きいと考えている。