

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、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」の科学の確立と、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。2017年度では具体的には、(1)ラジカルポリマー/カーボンナノチューブ複合体と超高出力電極としての実証、(2)無機酸化物とラジカルポリマーのナノ複合化による極めて高いレドックス容量、(3)新しい水素キャリアとしてのレドックスポリマーの展開、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/カーボンナノチューブ複合体と超高出力電極

親水性高分子鎖に安定ラジカル TEMPO を高密度で導入したラジカルポリマー ポリ(TEMPO 置換アクリルアミド)を合成し、高結晶性カーボンナノチューブとのナノ複合体をはじめて作製し、その電荷輸送・貯蔵過程を解明した (図 1a)。酸化還元席間の迅速な自己電子交換 ($k_{\text{ex}} > 10^5 \text{ s}^{-1}$) と自己組織化的に三次元連続構造を形成するナノチューブの長距離電荷輸送の相乗効果に基づき、二次電池電極としては例外的に大きな出力電流 1 A/cm^2 超を達成した (図 1b)。電子受容性のアントラキノンをポリエチレンイミン分岐鎖中に密度高く導入したレドックス高分子も新規に合成、正極としての TEMPO ポリマーと組み合わせフレキシブル二次電池を試作した (図 1c)。これら親水性レドックス高分子は、電解液として高いイオン伝導度と安全性を有する食塩水とも親和性が高く、ポリマー内での迅速なイオンの輸送に基づき数分以内での高速充放電を実現できた。

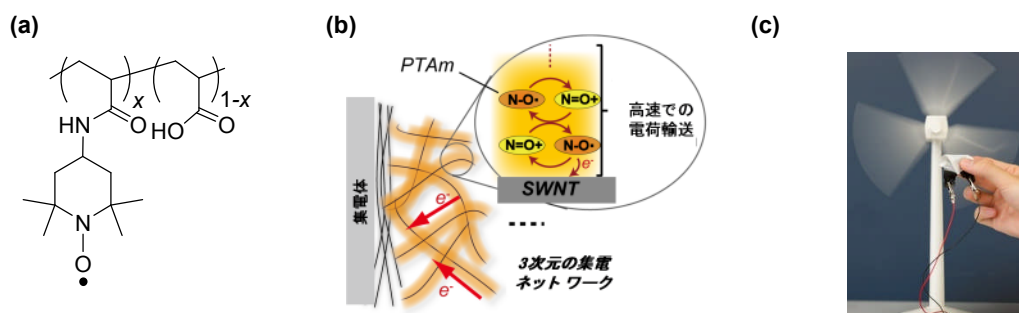


図 1 (a) 親水性ラジカルポリマーの例. (b) ラジカルポリマー/カーボンナノチューブ複合体中での高速電荷輸送. (c) 全有機二次電池の動作実証.

2. 2 リチウム含有無機酸化物とのナノ複合化と高密度レドックス

ラジカルポリマーの優れた電荷輸送能と結着性に着目し、高いエネルギー密度を有するリチウム含有無機酸化物とのナノレベル複合化による高密度レドックスを実現した。例えば、リチウムイオン電解液との親和性を高めたポリ(TEMPO 置換ビニルエーテル) (図 2a)とコバルト酸リチウムの複合体は”ペーパーライク”な機械特性、つまり 1 GPa を超える強靱なヤング率と曲率半径数 mm 以下の繰り返し曲げ耐性を保持しつつ、フレキシブル電極としては世界最高の充放電容量 (>300 mAh/cm³)を示した (図 2b)。ラジカルポリマーの高い電荷輸送能と弾性に由来し、動的応力の印加条件においても影響受けず定量的な充放電応答を得られた。以上、従来より課題となっていた電極の応力耐性と高密度化のトレード・オフを本質的に解決可能なアプローチとして、結着剤としても機能するラジカルポリマーのナノ複合化の有効性を明らかにした。

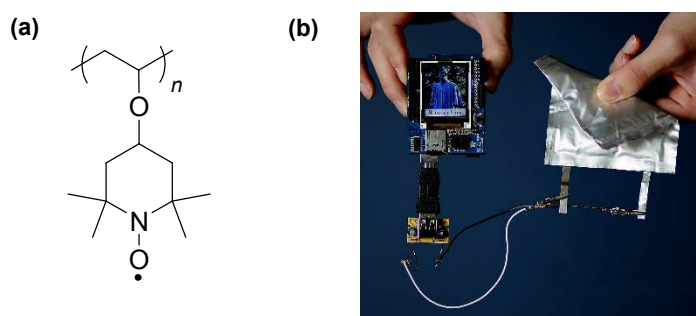


図 2 (a) 有機溶媒と高い親和性を示すポリ(TEMPO 置換ビニルエーテル).
(b) 無機酸化物との複合による高密度充放電

2. 3 新しい水素キャリアとしてのレドックスポリマー

レドックスポリマーの凝縮相での電荷交換反応を水素交換反応に拡張し、有機高分子に水素の輸送・貯蔵能を付与する類例ない試みを展開している。芳香族ケトン高分子であるフルオレノンポリマーおよび窒素複素環式高分子であるキナルジンポリマーを合成し、微弱な電圧印加により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およびヒドロキナルジンポリマーに変化し、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実証した。これは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高分子の提案である。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、「ポケットに入れて持ち運べる」水素運搬プラスチックとして提示している。

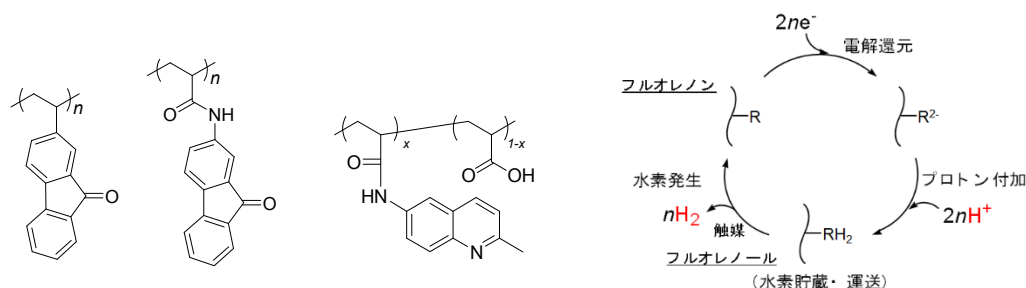


図 4 フルオレノンおよびキナルジンポリマーと水素貯蔵・輸送・発生サイクル.

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、新しい特にエネルギーデバイスに供しうる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. H Maruo, S Tanaka, M Takamura, K Oyaizu, H Segawa, H Nishide, "Oxoammonium cation of 2, 2, 6, 6-tetramethylpiperidin-1-oxyl: a very efficient dopant for hole-transporting triaryl amines in a perovskite solar cell", *MRS Communications* **8**, 122-126 (2018).
2. Kan Sato, Rieka Ichinoi, Ryusuke Mizukami, Takuma Serikawa, Yusuke Sasaki, Jodie Lutkenhaus, Hiroyuki Nishide, Kenichi Oyaizu, "Diffusion-cooperative model for charge transport by redox-active nonconjugated polymers", *Journal of the American Chemical Society*, **140**, 1049-1056 (2018).
3. R Kato, H Nishide, "Polymers for carrying and storing hydrogen", *Polymer Journal*, **50**, 77 (2018).
4. S Maniam, K Oka, H Nishide, "N-Phenyl naphthalene diimide pendant polymer as a charge storage material with high rate capability and cyclability", *MRS Communications*, **7**, 967-973 (2017).
5. Mario E Flores, Toshimichi Shibue, Natsuhiko Sugimura, Hiroyuki Nishide, Ignacio Moreno-Villoslada, "Aggregation Number in Water/n-Hexanol Molecular Clusters Formed in Cyclohexane at Different Water/n-Hexanol/Cyclohexane Compositions Calculated by Titration ¹H NMR", *The Journal of Physical Chemistry B*, **121**, 10285-10291 (2017).
6. K Sato, T Yamasaki, H Nishide, K Oyaizu, "Grafted radical polymer brush for surface-driven switching of chiral nematic liquid crystals", *Polymer Journal*, **49**, 691 (2017).
7. K Sato, T Mizuma, H Nishide, K Oyaizu, "Command Surface of Self-Organizing Structures by Radical Polymers with Cooperative Redox Reactivity", *Journal of the American Chemical Society*, **139**, 13600-13603 (2017).
8. Y Sasada, R Ichinoi, K Oyaizu, H Nishide, "Supramolecular Organic Radical Gels Formed with 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl-Substituted Cyclohexanediamines: A Very Efficient Charge-Transporting and -Storable Soft Material", *Chemistry of Materials*, **29**, 5942-5947 (2017)
9. R Kato, T Oya, Y Shimazaki, K Oyaizu, H Nishide, "A hydrogen - storing quinaldine polymer: nickel - electrodeposition - assisted hydrogenation and subsequent hydrogen evolution", *Polymer International*, **66**, 647-652 (2017).
10. K Sato, R Katagiri, N Chikushi, S Lee, K Oyaizu, JS Lee, H Nishide, "Totally Organic-based Bendable Rechargeable Devices Composed of Hydrophilic Redox Polymers and Aqueous Electrolyte", *Chemistry Letters*, **46**, 693-694 (2017).

4.2 基調講演

1. H. Nishide, "Polymer-Perovskite Hybrids: their Structures and Photovoltaic Performance", 8th IUPAC Symposium on Macromolecular Architectures, Sochi (Russia), 2017. 6.
2. H. Nishide, "Organic Polymers for Chemically Carrying and Storing Hydrogen", 5th FAPS International Polymer Congress, Cheju (Korea), 2017. 10.
3. H. Nishide, "Redox Polymers for Energy Devices", 8th International Conference on Materials Engineering, Akita, 2017.10.

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有機電池、太陽電池、水素キャリアなどへの実学的な展開を世界に先駆け実証しており、その評価と波及は大きい。