

ナノ・エネルギー研究

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

次々世代のエネルギー課題に対し、研究者らが本学で培ってきたナノ材料を活用して、解決に挑戦するいくつかの道筋を提示することを目的とする。研究組織としては、本学 SGU (スーパーグローバル大学創成支援プログラム) ナノ・エネルギー拠点でのグローバルかつ高水準の研究活動を起点に、リーディング理工学博士プログラム「エネルギー・ネクスト」研究や J X T G エネルギーとの共同研究 (理工総研・包括連携協定) などにおける若手人材育成を通じた研究展開も取り込み、国際的な共同研究にも力点を置き展開している。

具体的には、ユビキタスで環境適応な次世代二次電池として注目されている有機柔軟電池やポケットに入れて運べるプラスチック水素キャリア、ポスト有機 EL ディスプレイとして期待されているフレキシブル・省エネ照明デバイスである LEC 素子 (発光電気化学セル) などを共同研究開発しており、2017 年度の成果は以下に列举した。なお、これらの研究成果は、国際共同・産学協同の枠組み作りとしても取りまとめ、SGU、リーディング理工学博士プログラムに反映させ、理工総研で本学に波及させる。

2. 主な研究成果

2. 1. 電荷および水素を輸送・貯蔵できる有機高分子 (研究代表者: 西出宏之)

超分子構造体を与えるシクロヘキサジアミンに、電荷授受席となる TEMPO ラジカルを導入した有機分子を新しく合成し、電解質を含んだ凝固体ゲルを形成させた。電荷 (電子) 輸送能もつバンドルが 3 次元にネットワークを構成しており、電荷の拡散定数は $10^{-7}\text{cm}^2/\text{s}$ と均一溶液での一桁上となった。カーボンなどの導電補助剤の添加無しに、 $50\mu\text{m}$ 厚み超えて働く純有機の導電体となった。加熱によりゲルは均一溶液となり、冷却により可逆的に超分子導電体に戻った。電極材として充放電セルも実証した[1]。

水素を安全かつ効率高く貯蔵・運搬・放出できる材料の研究開発は水素エネルギー技術の喫緊のテーマのひとつである。芳香族キノンポリマーが容易に水添しアルコールポリマーとなり、加温により水素を放出して水素保持・放出可能なキャリアとして働くことを発見した。不揮発、無毒、安全、軽量、成形可能なプラスチックが広く水素キャリアの対象となりうるための分子設計をとりまとめ提言した[2]。

2. 2. 光や熱エネルギーを機械的エネルギーに変換するフォトメカニカルおよびサーモメカニカル結晶 (研究分担者: 朝日透)

光エネルギーや熱エネルギーを機械的エネルギーに変換できる物質としてフォトメカニカル結晶及びサーモメカニカル結晶が注目されている。フォトメカニカル結晶であるキラルアゾベンゼン結晶が 145°C で相転移し、わずかに屈曲することが分かった。さらに、細長い板状結晶

を転移温度を挟んで加熱・冷却を繰り返すと、結晶も屈曲を繰り返し、尺取り虫のようにゆっくりと歩いているような動きをすることを見出した[3]。

2. 3. 省エネプロセスによる高性能高分子の創製と有機ポリマー太陽電池の機能向上 (研究分担者：小柳津研一)

ジフェニルジスルフィドの酸化重合により結晶性の高いポリフェニレンスルフィド樹脂が生成することを明らかにし、分岐・欠陥のない直鎖構造を明確にした[4]。また、安定ラジカル種であるニトロキシドラジカルの酸化体に相当するオキソアンモニウムカチオンが、ペロブスカイト太陽電池のホール輸送層を形成するトリアリルアミンポリマーの酸化ドーパントとして有用であることを明らかにし、高い光電変換効率と長い寿命を実証した[5]。

2. 4. 実用化目指した有機発光デバイスの展開 (研究分担者：錦谷禎範)

発光電気化学セル(LEC)は駆動電圧が低く、単純な素子構造で低コストであるため、有機ELに続く次世代の有機発光素子と目されている。白色発光するLEC素子を具体化する一法として、銀ナノクラスターを用いた色変換層(青⇒赤)が有効であることを実証するとともに、その波長変換機構を明らかにした[6]。また、青色発光共役高分子電解質にドーパントとして赤色発光燐光材料を添加することにより、演色性の非常に良い白色発光を得ることができた[7]。

2. 5. 高機能ナノ構造体形成とエネルギーデバイス応用 (研究分担者：本間敬之)

大規模太陽電池形成のためのシリコン薄膜電析プロセスの高度化のため、その析出反応過程を詳細に検討した。軌道放射光源を用いたX線反射率計測を中心とした手法を用いた解析により、まず基板表面にSi-Cl多量体が形成され、これが前駆体となり薄膜形成が進行するメカニズムを明らかにした[8]。また革新型蓄電池として着目されているZn二次電池電極反応における微細構造形成状態を詳細に解析し、種々の因子の相関性を明らかにした[9]。さらに電極表面の高度解析のため、プラズモンセンサを用いたラマン顕微鏡による微細孔内の反応種挙動のその場解析手法を確立した[10]。

2. 6. 共役高分子を光トリガーとする電気化学有機素子 (研究分担者：Winther-Jensen, Bjorn)

導電性高分子ポリ(エチレンジオキシチオフェン)(PEDOT)被覆した乳酸ポリマー繊維からなる膜を作成し、その三次元的な繊維ネットワークを実証した。生体適合性ある有機電極としての可能性を提示した[11]。同じくPEDOTおよびポリチオフェンを、光照射下で導電性が増減するセンサーとして組み込んだトランジスタゲートとしての試験を実証し、ナノ構造もつ有機高分子の新しい適用を示した[12]。

3. 共同研究者

朝日 透 (先進理工学部・生命医科学科・教授)

小柳津 研一 (先進理工学部・応用化学科・教授)

錦谷 禎範 (先進理工学研究科・先進理工学専攻・教授)

本間 敬之 (先進理工学部・応用化学科・教授)

WINTHER-JENSEN, Bjorn (先進理工学研究科・先進理工学専攻・教授)

また、SGU ナノ・エネルギー拠点としてジョイントアポイント教授である ADVINCULA, Rigoberto(米ケースウェスタンリザーヴ大学、教授)、LONG, Timothy(米バージニア工科大学、教授)をいずれも 3 ヶ月滞在で受け入れ、米国での最近の研究動向を直接密度高い交流により反映させた。

4. 研究業績

- [1] Y. Sasada, R. Ichinoi, K. Oyaizu and 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”, *Chem. Mater.*, **29**, 5942-5947 (2017).
- [2] R. Kato and H. Nishide, “Polymers for Carrying and Storing Hydrogen”, *Polym. J.*, **50**, 77-82 (2018).
- [3] T. Taniguchi, H. Sugiyama, H. Uekusa, M. Shiro, T. Asahi and H. Koshima, “Walking and Rolling of Crystals Induced Thermally by Phase Transition”, *Nat. Commun.*, **9**, 538 (2018).
- [4] F. Aida, N. Takasu, Y. Takatori, H. Nishide and K. Oyaizu, "Synthesis of Highly Crystallized Poly(1,4-phenylene sulfide) via Oxygen-oxidative Polymerization of Diphenyl Disulfide", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **90**, 843-846 (2017).
- [5] H. Maruo, S. Tanaka, M. Takamura, K. Oyaizu, H. Segawa and H. Nishide, “Oxoammonium Cation of TEMPO: A Very Efficient Dopant for Hole-transporting Triaryl Amines in a Perovskite Solar Cell”, *MRS Commun.*, **8**, 122-126 (2018).
- [6] Y. Nishikitani, D. Takizawa, S. Uchida, Y. Lu, S. Nishimura, K. Oyaizu and H. Nishide, “Ag Nanocluster-Based Color Converters for White Organic Light-Emitting Devices”, *J. Appl. Phys.*, **122**, 184302 (2017).
- [7] Y. Nishikitani, K. Suga, S. Uchida, S. Nishimura, K. Oyaizu and H. Nishide, “High-color-rendering-index White Polymer Light-emitting Electrochemical Cells based on Ionic Host-guest Systems: Utilization of Blend Films of Blue-fluorescent Cationic Polyfluorenes and Red-phosphorescent Cationic Iridium Complexes”, *Org. Electron.*, **51**, 168-172 (2017).
- [8] Y. Tsuyuki, T. Fujimura, M. Kunimoto, Y. Fukunaka, P. Pianetta and T. Homma, “Analysis of Cathodic Reaction Process of SiCl₄ during Si Electrodeposition in Ionic Liquids”, *J. Electrochem. Soc.*, **164**, D994-D998 (2017).
- [9] T. Otani, Y. Fukunaka and T. Homma, “Effect of Lead and Tin Additives on Surface Morphology Evolution of Electrodeposited Zinc”, *Electrochim. Acta*, **242**, 364-372 (2017).
- [10] T. Homma, A. Kato, M. Kunimoto and M. Yanagisawa, “Direct Observation of the Diffusion Behavior of an Electrodeposition Additive in Through-silicon via Using in situ Surface Enhanced Raman Spectroscopy”, *Electrochem. Commun.*, **88**, 34-38 (2018).
- [11] J.B. Marroquin, H.A. Coleman, M.A. Tonta, K. Zhou, B. Winther-Jensen, J. Fallon, N.W. Duffy, E. Yan, A.A. Abdulwahid, J.J. Jasieniak, J.S. Forsythe and H.C. Parkington, “Neural Electrodes Based on 3D Organic Electroactive Microfibers”, *Adv. Funct. Mater.*, **28**, 1700927 (2018).
- [12] B. Kolodziejczyk, C.H. Ng, X. Strakosas, G.G. Malliaras, and B. Winther-Jensen, “Light Sensors and Opto-logic Gates Based on Organic Electrochemical Transistors”, *Mater.*

Horiz., **5**, 93-98 (2018).

5. 研究活動の課題と展望

本プロジェクトで得られた知見をナノ・エネルギー研究として発展させ、また、海外企業も含め連携活動を推進していく。