

# 機能性レドックスポリマー

研究代表者 西出 宏之  
(理工学術院総合研究所 特任研究教授)

## 1. 研究概要・目的

可逆的かつ速い電子授受能もつ有機高分子に初めて着目し、世界に先駆けて合成してきたレドックスポリマーによる高速電荷輸送と高密度電荷貯蔵の発見とその応用を本研究は起点として、電子交換反応に基づくエネルギー機能有機高分子の確立とその応用を目的として継続展開している。具体的には、レドックスポリマーでの電荷授受を「電荷分離・輸送・貯蔵」の新機能として捉え、分子レベルから界面まで俯瞰した高次構造により機能増幅させ (1)次世代太陽電池として目されるペロブスカイト太陽電池に独自のレドックスポリマーなどを初めて組み込み、その効果を実証し、軽量・フレキシブルで変換効率 20%の太陽電池としてアピール (2)卑な電位もつレドックスポリマーでの全有機二次電池での高い出力電圧とナノシート型電池の試作 (3)水素キャリアとしてのレドックスポリマーの拡張と光水分解への波及 で成果を得た。

## 2. 主な研究業績

### 2. 1. ポリマー足場ペロブスカイト層からなる太陽電池

有機アミンハロゲン化鉛ペロブスカイト光電変換層の形成に当たり、その足場として各種ポリマーを組み込んだ。一般的な有機ポリマーをペロブスカイト形成時に添加すると、電流値は激減する。しかし、ポリフッ化ビニリデンはペロブスカイト結晶粒塊の界面に偏在し、補強バインダーとして働き、構成されたセルは効率 19%で発電した。フレキシブル基板上に形成した同ペロブスカイト層は繰り返しの折り曲げでも崩壊せず (図 1)、性能を保った。

チタニア電荷輸送層とペロブスカイト層の界面改善にポリビニルカルバゾール/フラーレンは有効であることを見出し、光電変換効率 21.1% (トップセルでは 22%) を達成した (図 2)。TEMPOラジカルポリマーを足場とするペロブスカイトでも効果を得つつある。

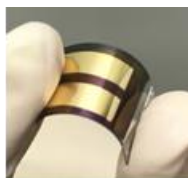
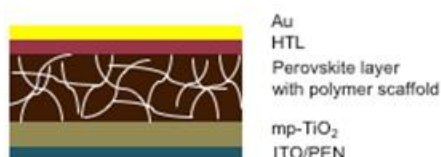


図1. フレキシブル基板上に作製した  
ポリフッ化ビニリデン足場ペロブスカイト太陽電池

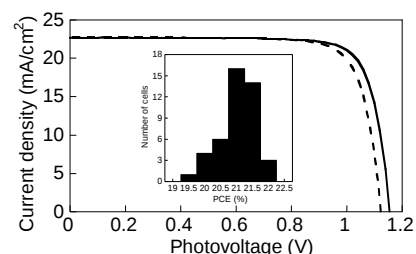


図 2. ポリビニルカルバゾール/フラーレン処理したセルの  
光電変換特性

## 2. 2. 卑な電位もつレドックスポリマーでの高い出力電池とナノシート型電池

レドックス高分子として TEMPO ポリマーを対象に、少量のカーボンナノチューブ・ネットワークとの複合電極を効率高く作動させるに成功し、他に類例のない  $1 \text{ A/cm}^2$  超の高い電流密度（既報値の 100 倍近い）と高い容量と  $3 \text{ mAh/cm}^2$  を実証した。親水性の TEMPO ポリマーのナノ粒子、キノンポリマーナノ粒子の水分散液を正負極とする、高エネルギー密度でかつ環境適合なレドックスフロー電池をはじめて構成するとともに、ナノ粒子内での高密度電荷の交換（拡散係数として  $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ ）と貯蔵を解明した。

極めて卑な電位をもつジベンゾチオフェンスルホンに着目し、その高分子体(ポリビニルジベンゾチオフェンスルホン)を新規に合成した(図 3)。これを負極、TEMPO ポリマー正極の全有機電池で、 $2.6 \text{ V}$  超の出力電圧と  $500 \text{ mWh/g}$  超の高いエネルギー密度を明示した(図 3)。また親水性レドックス高分子、生理食塩水、生体適合性セパレータ・封止ポリマーから、厚み  $1 \mu\text{m}$  以下のナノシート型の電池を作製し、電池性能とあわせ、数倍伸縮可能、皮膚付着性から、幅広い展開の可能性を示した(図 4)。

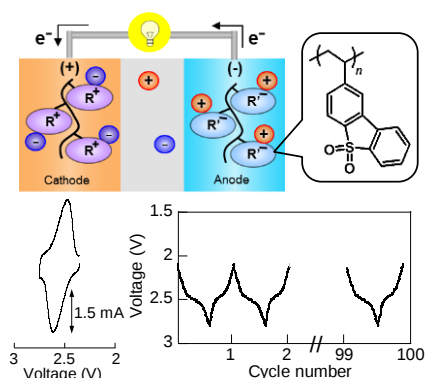


図3. ベンゾチオフェン高分子を負極とした全有機電池

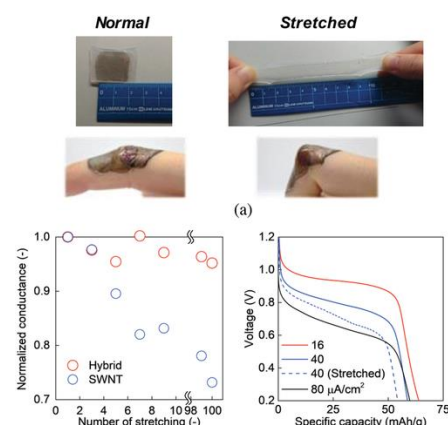


図4. 厚み  $1 \mu\text{m}$  以下のナノシート型の電池

## 2. 3. 水素キャリアとしてのレドックスポリマーの拡張と新たな波及

コンパクト分子構造で密度高いポリビニルフルオレノン設計・合成した(図 5)。その電荷および水素（プロトン）の交換反応と水素発生 ( $110 \text{ mL/g}$ ,  $1.0 \text{ wt}\%$ ) を明らかにした。水分子の高分子内および界面での特性を前提として理解するため、汎用 NMR 法と（高分子のモデルとなる）疎水性分子の添加により、初めて水クラスターの立方 8 量体構造と水素結合の役割を、クラスター寿命、安定性、物性など含め定量的に明らかにした(図 6)。あわせ高分子によるレドックス、水電解、光水分解に波及する全く新しい成果も得つつある。

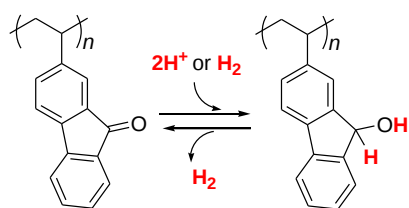


図5. ポリビニルフルオレノンと水素貯蔵

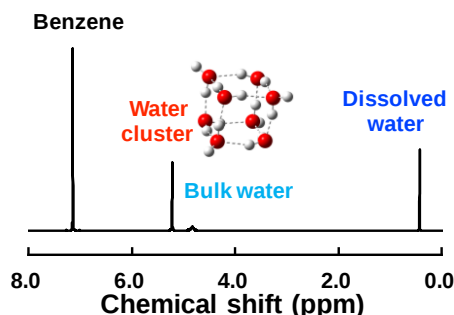


図6. 疎水性溶媒中での水の  $^1\text{H}$ -NMR スペクトルと立方 8 量体構造の水クラスター

### 3. 共同研究者 (MS ゴシック、太字、11 ポイント)

小柳津 研一 (理工学術院・応用化学科・教授)、須賀 健雄 (理工学術院・応用化学科・専任講師)、岡 弘樹 (学振特別研究員)

### 4. 研究業績 (所属・すべて理工総研として)

#### 4.1 学術論文

1. Kan Hatakeyama - Sato, Hisato Wakamatsu, Kento Yamagishi, Toshinori Fujie, Shinji Takeoka, Kenichi Oyaizu, Hiroyuki Nishide, "Ultrathin and Stretchable Rechargeable Devices with Organic Polymer Nanosheets Conformable to Skin Surface", *Small*, **15**, 1805296 (2019).
2. Kouki Oka, Kanako Noguchi, Takeo Suga, Hiroyuki Nishide, Bjorn Winther-Jensen, "Poly (1, 4 - di (2 - thienyl)) benzene Facilitating Complete Light - Driven Water Splitting under Visible Light at High pH", *Advanced Energy Materials*, **9**, 1803286 (2019).
3. Yang Feng, Takeo Suga, Hiroyuki Nishide, Yoshimichi Ohki, George Chen, Shengtao Li, "How to Install TEMPO in Dielectric Polymers—Their Rational Design toward Energy - Storable Materials", *Macromolecular Rapid Communications*, **40**, 1800734 (2019).
4. Kouki Oka, Toshimichi Shibue, Natsuhiko Sugimura, Yuki Watabe, Bjorn Winther-Jensen, Hiroyuki Nishide, "Long-lived water clusters in hydrophobic solvents investigated by standard NMR techniques", *Scientific Reports*, **9**, 223 (2019).
5. Kan Hatakeyama-Sato, Takashi Nagano, Shiori Noguchi, Yota Sugai, Jie Du, Hiroyuki Nishide, Kenichi Oyaizu, "Hydrophilic Organic Redox-Active Polymer Nanoparticles for Higher Energy Density Flow Batteries", *ACS Applied Polymer Materials*, **1**, 118-196 (2019).
6. Kouki Oka, Ryo Kato, Kenichi Oyaizu, Hiroyuki Nishide, "Poly(vinyldibenzothiophenesulfone): its Redox Capability at Very Negative Potential toward an All-Organic Rechargeable Device with High Energy Density", *Advanced Functional Materials*, **28**, 1905858 (2018).
7. Kan Hatakeyama - Sato, Hisato Wakamatsu, Ryu Katagiri, Kenichi Oyaizu, Hiroyuki Nishide, "An Ultrahigh Output Rechargeable Electrode of a Hydrophilic Radical Polymer/Nanocarbon Hybrid with an Exceptionally Large Current Density beyond 1 A cm<sup>-2</sup>", *Advanced Materials*, **30**, 1800900 (2018).
8. Kouki Oka, Orié Tsujimura, Takeo Suga, Hiroyuki Nishide, Bjorn Winther-Jensen, "Light-assisted electrochemical water-splitting at very low bias voltage using metal-free polythiophene as photocathode at high pH in a full-cell setup", *Energy & Environmental Science*, **11**, 1335-1342 (2018).

#### 4.2 招待講演

1. H. Nishide, "Radical Polymer/ Nanocarbon Hybrid as an Ultrahigh Output Rechargeable Electrode", 8th Int. Symp. Polymer Chemistry, Changchun (China), 2018.
2. H. Nishide, "Ultrathin and Flexible Rechargeable Devices with Organic Polymer Nanosheets", 5th Int. Biomaterials Symp., Changchun (China), 2018.

3. H. Nishide, “Materials Informatics for Enegy-related Functional Polmers”, Polymer Soc. Korea, Fall Meeting, Gyeoagju (Korea), 2018.
4. (基調) H. Nishide, “Redox- active Polymers as an Organic Charge- Trangat and Energy- Storage Material”, 12th Inter. Polymer Conference, Hiroshima, 2018.

#### 4.3 学会および社会的活動

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

### 5. 研究活動の課題と展望

レドックス高分子での交換反応による電荷・水素の輸送と貯蔵の化学を普遍的に描像し、広くエネルギーに関連した有機物理化学の新局面を拓くとともに、本学ならではの実践的物質群として「次世代型機能性レドックスポリマー」を確立する。