

# 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

固相/凝固相でありながら極めて速い電子授受能もつ有機高分子レドックスポリマーに世界で初めて着目し、分子科学として「電荷分離・輸送・貯蔵」の機構解明と幅広い機能応用を目的としている。電荷授受を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、最終年次として、(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での効果 (2)レドックスポリマーから成る全有機二次電池での新しい性能 (3)水素キャリアとしての拡張と光水分解への波及 (4)まったく新しい酸素バリアフィルムの創出 で成果を得た。

## 2. 主な研究業績

### 2. 1. 太陽電池ペロブスカイト層へのレドックスポリマー添加による酸化劣化防止

有機アミン/ハロゲン化鉛のペロブスカイト光電変換層を形成する時に、レドックスポリマー（ポリ TEMPO メタクリレート）を少量添加しておくこと、その酸化還元能により、光照射下での空気酸素によるペロブスカイトの分解劣化を著しく抑制できることを見出し、その機作とあわせ明らかにした（図 1）。またポリビニールフェノールを用いてペロブスカイト層表面を改質すると、界面での電荷分離を促進し、開放電圧 1.14V また光電変換効率 22%を達成でき（図 2）、レドックスポリマーの効果としてアピールした。

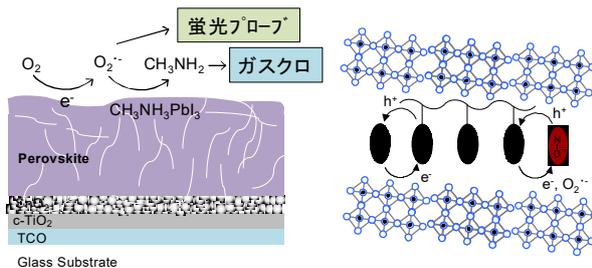


図1. 活性酸素によるペロブスカイト分解劣化を抑制するポリTEMPOメタクリレートの添加効果

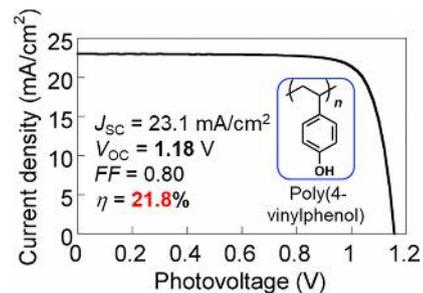


図2. ポリビニールフェノールで表面改質したペロブスカイト太陽電池の光電変換特性

### 2. 2. Li イオン電池正極での電荷メディエーションと高速充電

TEMPO、さらにはより貴な電位 4.1 - 4.3V (対 Li) もつチアントレン高分子を新たに合成し、これがリチウム鉄さらにはコバルト酸化物粉末と相容し、カスケード様に電荷移動をメディエートすることを実証した（図 3）。出力電圧 5V 級で、かつ高速充電（数分でかつ過電圧無）を可能とするレドックスポリマーの用途とその際の分子設計の指針となった。このほか全有機電池の例を、ベンゾイルピリジニウムを負極レドックス部位とした組み合わせでも報告し、独自のやわらか電池として

一般化した。



図3. 電位のカスケードと電荷移動を  
メディエートするレドックスポリマー

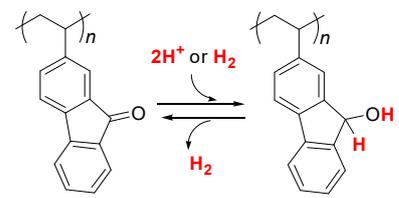


図4. ポリ(ビニルフルオレノール/フルオレノン)と水素固定/水素ガス発生

### 2. 3. 水素キャリアとしてのレドックスポリマーの拡張

水素キャリアの提示では、まずポリ(ビニルフルオレノール/フルオレノン)を対象に、温和な条件下でのイリジウム触媒による脱水素・水素ガス発生と、共存する水からのプロトン取り込みによる水素化・水素固定を、その可逆サイクルとあわせ定量的に解析し(図4)、新しい水素キャリア高分子としての利点と未解決点を明らかにした。ジヒドロベンゾキノンとアルデヒドの縮合反応からワンステップで、ポリ(ジヒドロキシベンゾキノン)を合成し(図5)、可逆なレドックスとそれとともに2プロトン(水素)の授受を明らかにし、空気電池の電極活物質としての新しい展開とした。

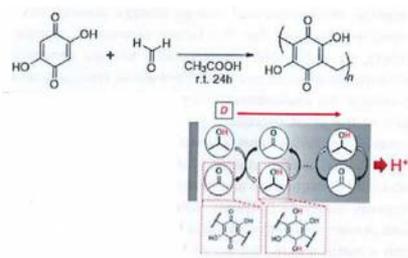


図5. レドックスポリマーとしてのポリ(ジヒドロキシベンゾキノン)



図6. 酸素バリア能もつ透明フィルム

### 2. 4. レドックスポリマーから成る酸素バリアフィルム

空気酸素によりレドックスし活性酸素を発生させ、かつ毒性低い鉄錯体を微量触媒として高分子内に分散固定した、ポリブタジエンおよびポリノルボルネンの透明・強靭なフィルムを作成した(図6)。これを包装フィルムとして試験したところ、外部からの酸素の侵入を1か月に亘って200-300mL(フィルム1g当り)阻止でき、既存の鉄粉など脱酸素剤を内部に封入することなく、それらの数倍に当たり、しかも湿度にも依存しない画期的な酸素除去・バリア能を示した(図7)。空気中の酸素が鉄触媒のレドックス能により活性酸素に変換され、これが高分子フィルム内を伝播して、不飽和炭化水素高分子の酸化反応として固定される機作を明らかにした(図8)。

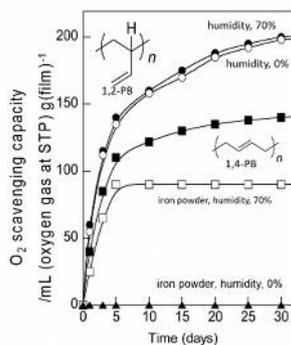


図7. フィルムによる酸素吸収曲線

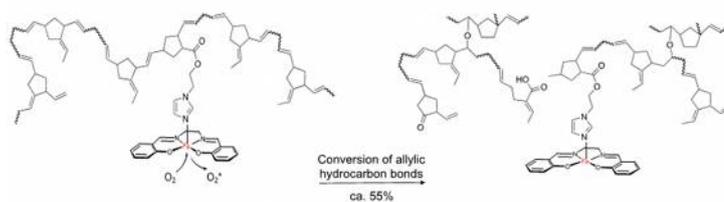


図8. レドックスによる活性酸素の発生とフィルムでの酸化反応として固定

### 3. 共同研究者

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. Kouki Oka, Shuhei Furukawa, Saki Muraio, Tatsuya Oka, Hiroyuki Nishide, Kenichi Oyaizu, "Poly (dihydroxybenzoquinone): Its High-density and Robust Charge Storage Capability in Rechargeable Acidic Polymer-air Batteries", *Chem. Commun.*, **56**, 4055-4058 (2020).
2. Yang Feng, Yui Hasegawa, Takeo Suga, Hiroyuki Nishide, Liuqing Yang, George Chen, Shengtao Li, "Tuning Conformational H-Bonding Arrays in Aromatic/Alicyclic Polythiourea Toward High Energy-Storable Dielectric Material", *Macromolecules*, **52**, 8781-8787 (2019).
3. Kouki Oka, Christian Strietzel, Rikard Emanuelsson, Hiroyuki Nishide, Kenichi Oyaizu, Maria Stromme, Martin Sjodin, "Characterization of PEDOT-Quinone Conducting Redox Polymers in Water-in-salt Electrolytes for Safe and High-energy Li-ion Batteries", *Electroche. Commun.*, **105**, 106489-106489 (2019).
4. Yu Wang, Motoharu Shoda, Ayako Hisama, Kenichi Oyaizu, Hiroyuki Nishide, "Oxygen Scavenging and Oxygen Barrier Poly (1, 2 - butadiene) Films Containing an Iron - Complex Catalyst", *Macromol. Chem. Phys.*, **220**, 1900294 (2019).
5. Ryo Kato, Kouki Oka, Keisuke Yoshimasa, Masataka Nakajima, Hiroyuki Nishide, Kenichi Oyaizu, "Reversible Hydrogen Releasing and Fixing with Poly (Vinylfluorene) through a Mild Ir - Catalyzed Dehydrogenation and Electrochemical Hydrogenation", *Macromol. Rapid Commun.*, **40**, 1900139 (2019).
6. Kan Hatakeyama-Sato, Tomomi Masui, Takuma Serikawa, Yusuke Sasaki, Wonsung Choi, Seok-Gwang Doo, Hiroyuki Nishide, Kenichi Oyaizu, "Nonconjugated Redox-Active Polymer Mediators for Rapid Electrocatalytic Charging of Lithium Metal Oxides", *ACS Applied Energy Materials*, **2**, 6375-6382 (2019).
7. Kan Hatakeyama-Sato, Rieka Ichinoi, Yoshito Sasada, Yusuke Sasaki, Kenichi Oyaizu, Hiroyuki Nishide, "n-Type Redox-active Benzoylpyridinium-substituted Supramolecular Gel for an Organogel-based Rechargeable Device", *Chem. Lett.*, **48**, 555-557 (2019).

#### 4.2 基調・招待講演

1. H. Nishide, “Solar-Driven Water Splitting with a Specialty Polymer”, 8th Int Symp on Specialty Polymers, Karaganda, Aug (2019).
2. H. Nishide, “Macromolecular Complexes as an Advanced Functional Polymer”, 18th IUPAC Int Symp on Macromolecule-Matal Complexes, Moscow, June (2019).
3. H. Nishide, “Radical Polymers as an Organic Charge-transport and Energy-storage Material”, Organic Battery Days 2019, Jena, June (2019)
4. H. Nishide, “Polythiophenes for Solar-Driven Water Splitting”, 6th FAPS Polymer Congress, Taipei, Oct (2019).
5. H. Nishide, “Polythiophenes for Solar-Driven Water Splitting”, 12nd East Asian Symp on Polymer for Advanced Technologies, Pusan, June (2019).

#### 4.3 特許出願

1. 西出宏之、岡弘樹、ビヨーン ウインザー ジェンセン, 過酸化水素の製造法, 2019-175028, 2019
2. 西出宏之、岡弘樹、ビヨーン ウインザー ジェンセン, 水素の製造方法, 2020-5878, 2020

#### 4.4 学会および社会的活動

(一社)産業競争力懇談会(COCN)にて推進テーマ「エネルギー革新のMI」リーダーとして、同報告書のとりまとめと開示、公開フォーラムでの講演、各府省庁意見交換会で発信。日本化学連合元会長、The Federation of Asian Polymer Societies (FAPS)元会長として、化学とその課題につき講演。

### 5. 研究活動の課題と展望

ペロブスカイト太陽電池での応用成果は、NEDO「次世代太陽電池の基盤技術」(同代表, 2015-20) 最終年度報告としてとりまとめに含めた。科研費・基盤研究 A「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」(同代表, 2018-20) は 2020 年度が最終年度に当り、そこでは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道筋を報告する。以上、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」をアピールし、次の関連する大型プロジェクトにバトタッチする。