

早稲田大学 理工学術院／ナノ・ライフ創新研究機構
小柳津研一 教授

機能性高分子、特に高密度レドックス高分子を用いた有機電池、水素キャリア高分子、高屈折率高分子、低誘電損失高分子の開発と将来的な社会実装に向けた応用研究に取り組む。近年は、マテリアルズ・インフォマティクスによる材料開発にも積極的に挑戦している。2013年科学技術分野の文部科学大臣表彰、2022年高分子学会賞を受賞。



エネルギー課題解決に、有機高分子で挑む

持続可能な社会の実現に向けた世界的な潮流の中、今後ますます高速・高密度化への要求が高まる電力貯蔵、水素貯蔵、高速通信などに対して、希少金属資源に依らず、環境調和型で安全かつサステナブルな機能性材料が求められています。そのひとつの解として私たちは、有機性高分子を提案しています。これまでの社会では、作る・使う・廃棄する、ということを繰り返してきましたが、今後は使ったものをできる限り再利用することがより一層求められます。その点で、環境適合性があり重金属フリーな化学物質である有機物からなり、かつ基本的に分解性を有している有機高分子材料は、時代の要請に適った材料であるといえます。そのため特に、目的に合う分子機能を持たせた有機高分子の研究が現在非常に盛んに行われています。

その中で私たちは、電池を構成する活物質や、水素を貯蔵する水素キャリア材料を、有機高分子で実現することを目指しています。また並行して、従来の限界を超えた高屈折率高分子や低誘電損失高分子を創出することにも挑戦しています。具体的な研究テーマとしては、大きく二つあります。一つ目はエネルギーの貯蔵・変換に関わる機能性高分子です。電気や水素を溜めるといのは、すなわち、化学エネルギーに変換し材料の中に可逆的に蓄えることです。それができる機能性高分子をデザインして創製する研究ということになります。二つ目は光学特性や誘電性に関わる機能性高分子の研究開発です。ここでいう光学特性は、可視光線に対して透明で屈折率が非常に高い高分子材料のことで、薄いレンズとして用いたり、発光デバイスの表面に薄く形成させるだけで光の取り出し効率を高めたりする効果が期待できます。誘電性に関しては、高速通信向けに、誘電損失が小さい材料を産学連携で共同開発しており、実用化に向けて邁進しています。



図1 エネルギー貯蔵を担う機能性高分子の設計と応用

研究室で培ってきた高分子合成法で、新しい材料をデザイン

屈折率や誘電率には、電子がどれくらい分極するかという物性関わっているのですが、この分極を制御する独自の的方法論や合成法を私たちは有しており、様々な有機機能性材料の創製に応用しています。従来から当該合成法を用いて耐熱性に優れたエンジニアリングプラスチックの研究に取り組んできており、その過程で、ポリ(フェニレンスルフィド)にヒドロキシ基を導入することで透明かつ屈折率が高い材料になることが分かっていました。水素結合性によって高分子鎖間の隙間が小さくなって材料の密度が上がることで、屈折率が増加します。そのため、水素結合性に着目して材料探索を進めた結果、ポリ(チオウレア)に行きつきました。チオウレアに含まれる硫黄原子は分極しやすく、一般的な水素結合よりも「無秩序な」分極性水素結合を形成する性質を持ちます。この性質を利用し、分子設計によって高分子化することで、可視光域で屈折率1.8超かつ高透過率(92%)を有する材料を創製するに至っています(Adv. Funct. Mater. 2024, DOI: 10.1002/adfm.202404433)。

また、ミュンヘン工科大学Rubén Costa教授との共同研究により、ポリ(チオウレア)の溶液を発光電気化学セルに薄膜コーティングすること

で、その高屈折率により発光効率を向上させることも実現できました。さらに、ジアミン化合物を添加して50℃で加熱するだけで分解することも可能ですから、循環性や再利用性に優れた材料でもあります。非常に将来有望な材料であると思っていますので、今後さらに精密な制御により安定的に性能を引き出せるように研究を進めていきたいです。

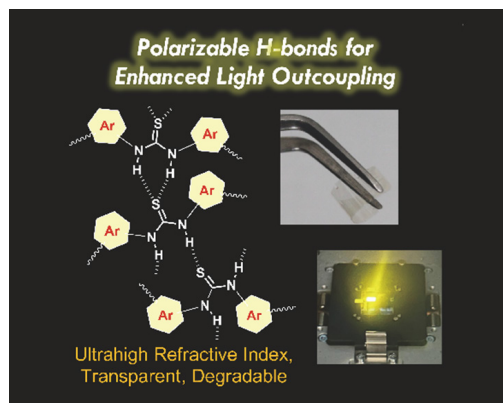


図2 分解性を有する透明・高屈折率高分子

社会実装に向けて、化学の力で未来を描く

私たちは、「役立つ化学・役立てる化学」として応用化学を追究することを重視しています。例えば水素貯蔵ポリマーであれば、分子レベルで反応性が良好なだけでなく、1gや1kgといったポリマー材料全体つまりモノとして化学反応により水素を蓄え、化学的に安定して保持し、さらにその後ある条件下ではきちんと水素を放出してくれる材料を開拓するところまでを第1段階として考えています。水素貯蔵ポリマーに水素を吹き付けることで表面から内側に向けて濃度勾配を作ると、交換反応によって内側までバケツリレーのように水素(2個のプロトンと2個の電子)が運ばれて行き、材料全体として水素を蓄えることができます。私たちの開発した材料では、水素貯蔵密度も水素吸蔵合金に匹敵するところまで性能が上がってきています。これも有機材料で自由に分子設計できるからこそ得られる成果だと思っています。私は化学屋として、分子を設計しているときが最も楽しいです。成果が出ると、もっと、次は、と学生と一緒にになってわくわくしています。最近では、マテリアルズ・インフォマティクスの手法も積極的に活用しています。とはいえ最初は非常に泥臭く、論文から実験データを抽出して500件ほどのデータベースを構築しました。データがある程度集まると、材料の物性予測に利用できるようになり、材料探索の効率化が進んでいます。アナログとデジタルと、良いところをうまく取り入れながら、未来社会に役立つ材料の開拓を進めています。

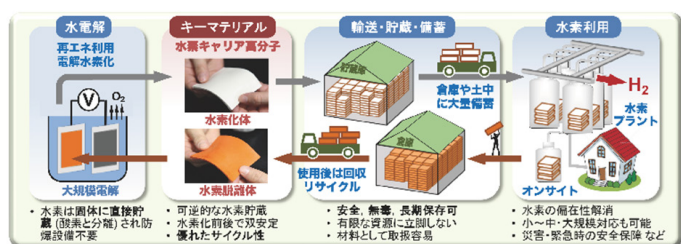


図3 水素キャリア材料としての高分子

また、将来、水素をエネルギーキャリアとして用いる社会がくることを想定して、この水素キャリアポリマーをどのような形で社会に実装していくのかということも考えています。そのひとつとして、乾電池あるいはコピー用紙のように、コンビニやスーパーなどで手軽に購入でき、使い終わったら家庭や事業所単位で交換してリサイクルルートに乗せら



れるような、分散型のエネルギーキャリアとして展開できるのではないかと期待しています。都合の良いことに、水素を溜めているときと放出したときとでは色が変わりますので、化学に詳しくない一般の方でも、見た目を使い終わりの判断ができます。まだ思い付きの域ではありますが、水素用の新しいインフラを用意する必要もありませんので、これまでの大規模集中型から小規模分散型の水素エネルギーへ無理なく移行できるかもしれません。今後も、社会に役立つ有機高分子を積極的に提案していきたいと考えています。

参考文献

- [1] R. Kato, K. Yoshimasa, 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", *Nature Commun.*, 7, 13032 (2016). DOI: 10.1038/ncomms13032 (Open Access)
- [2] K. Sato, R. Ichinoi, R. Mizukami, T. Serikawa, Y. Sasaki, J. Lutkenhaus, H. Nishide, K. Oyaizu, "Diffusion-cooperative Model for Charge Transport by Redox-active Nonconjugated Polymers", *J. Am. Chem. Soc.*, 140, 1049-1056 (2018). DOI: 10.1021/jacs.7b11272
- [3] K. Hatakeyama-Sato, T. Tezuka, M. Umeki, K. Oyaizu, "Al-assisted Exploration of Superionic Glass-type Li⁺ Conductors with Aromatic Structures", *J. Am. Chem. Soc.*, 142, 3301-3305 (2020). DOI: 10.1021/jacs.9b11442
- [4] S. Watanabe, K. Oyaizu, "Designing Ultrahigh-refractive-index Amorphous Poly(phenylene sulfide)s Based on Dense Intermolecular Hydrogen-bond Networks", *Macromolecules*, 55, 2252-2259 (2022). DOI: 10.1021/acs.macromol.1c02412
- [5] K. Hatakeyama-Sato, K. Oyaizu, "Redox: Organic Robust Radicals and Their Polymers for Energy Conversion/Storage Devices", *Chem. Rev.*, 123, 11336-11391 (2023). DOI: 10.1021/acs.chemrev.3c00172
- [6] S. Watanabe, L. M. Cavinato, V. Calvi, R. van Rijn, R. D. Costa, K. Oyaizu, "Polarizable H-bond Concept in Aromatic Poly(thiourea)s: Unprecedented High Refractive Index, Transmittance and Degradability at Force to Enhance Lighting Efficiency", *Adv. Funct. Mater.*, 2404433 (2024). DOI: 10.1002/adfm.202404433
- [7] K. Oyaizu, "Reversible and High-density Energy Storage with Polymers Populated with Bistable Redox Sites", *Polym. J.*, 56, 127-144 (2024). DOI: 10.1038/s41428-023-00857-7