

令和 6 年 6 月 6 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究

研究期間：2022～2023

課題番号：22K14732

研究課題名（和文）持続可能な電荷貯蔵に向けた有機・高分子レドックス材料の結合と分解の化学

研究課題名（英文）Chemistry of Binding and Decomposition of Organic and Polymeric Redox Materials for Sustainable Charge Storage

研究代表者

岡 弘樹 (Kouki, Oka)

東北大学・多元物質科学研究所・講師

研究者番号：50907376

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：地球環境負荷の低減に向けて、材料として環境適度な合成法に加え、使用後に原料へ分解できる持続可能な材料の開発が望まれている。本研究では、可逆に酸化還元する部位をもつ有機レドックス高分子における授受反応に基づく電荷・水素の輸送・貯蔵現象（機能）を起点として、そこに新たに“材料分解”の観点を加えた。安定なエネルギー貯蔵を可能とする強固な結合・構造の形成と使用後の温和な分解との相関を解明し、両立させることでレドックスに係る持続可能な有機・高分子材料を設計した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来、有機・高分子材料の研究は、安定な機能の発揮に向けた強固な結合・構造の形成に注力されてきたため、分解に関してはほとんど未開拓であった。他の材料と比較した際の有機・高分子材料の優位性を明示するため、材料機能そのものに加え分解に着目し、電荷貯蔵能と温和な分解の相関解明を達成するという目標に独自性があり、学術的意義がある。電荷貯蔵能と温和な分解を両立した有機・高分子材料の設計に創造性があり、同材料を用いたりサイクル可能な有機デバイスを構築することに社会的意義がある。

研究成果の概要（英文）：In order to reduce the burden on the global environment, it is desirable to develop sustainable materials that can be decomposed into their raw materials after use, in addition to environmentally friendly synthesis methods for materials. In this study, we added the perspective of "material decomposition" to the material preparation. We clarified the correlation between the formation of strong bonds and structures that enable stable energy storage and gentle decomposition after use, and designed sustainable organic and polymer materials related to redox by achieving both.

研究分野：高分子材料

キーワード：機能性有機材料

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

持続可能な社会実現に向けた資源の有効利用の観点から、機能材料として、安定にその機能を発揮できる強固な結合・構造だけでなく、使用後に原料へ分解できる再利用性に関心が高まっている。可逆に酸化還元する部位をもつ有機分子・高分子・構造体は、授受反応に基づき素早く電荷を輸送・貯蔵できるなど、その機能が着目され、基礎解明および応用に向けた研究・開発が進んでいる。そこで、有機・高分子機能材料の設計に、安定な機能に向けた強固な結合・構造の形成に加え、“材料分解”の観点を加えることで、電荷貯蔵能と温和な分解との相関を解明でき、これらを両立した持続可能な材料の設計法を確立できると着想した。

2. 研究の目的

レドックス能をもつ有機分子・高分子・構造体を対象に、

- (1) 温和な条件での分解法を開拓することで、
- (2) 電荷貯蔵能との相関を明らかにし、両者を両立させた有機・高分子材料の新設計法を確立
- (3) リサイクル可能な革新的機能材料と環境適合なデバイスの創製

へと繋げ、「持続可能な電荷貯蔵に向けた有機・高分子レドックス材料の結合と分解の化学」を構築する。

3. 研究の方法

(1) これまでの研究開発で酸化・還元体が双安定な有機レドックス分子・高分子を対象として、確かな文献調査(図 1)をもとに、低温熱処理や電解質水溶液への浸漬など温和な条件で分解する分子要件を解明した。

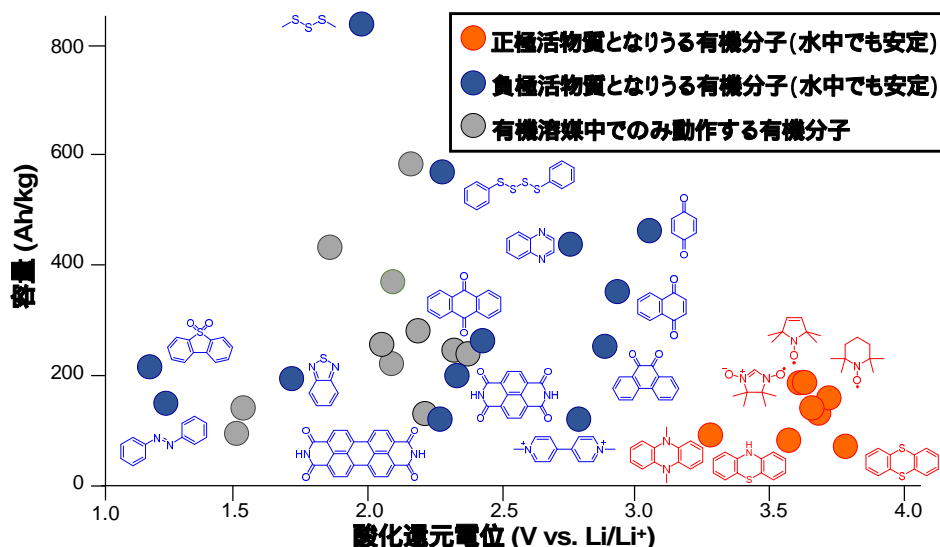


図1 電極材料の候補となる有機レドックス分子

(2) (研究 1)で明らかにした温和な分解を可能とする分子要件をもとに、レドックス能をもつ分子・高分子・構造体を新たに合成した。

(3) (研究 1)、(研究 2)で明らかにした電荷貯蔵能と温和な分解を両立される分子要件を有機・高分子材料の設計にフィードバックし、分子設計、分解条件を最適化することで、100 回以上リサイクル可能な電極活物質を創製した。

4. 研究成果

文献調査および予備実験をもとにスクリーニングし、有機分子としてフェナジンおよびピオロゲンを選出した（図2）。ともに電解質水溶液中にて可逆に酸化還元可能であった。

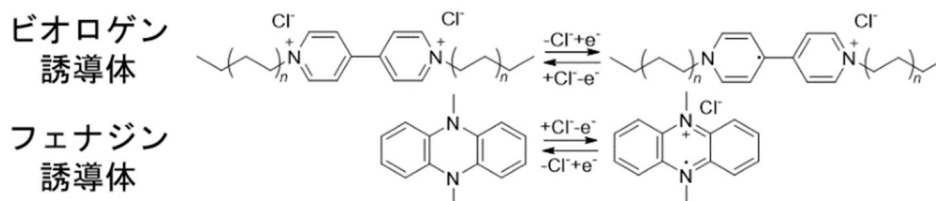


図2 図1要件(1), (3)を満たす2種の有機分子

さらに、ピオロゲン誘導体（図2上）が温和な低温熱処理（ $\sim 200^\circ\text{C}$ ）で分解、安定的に85%以上の高収率で原料を再生することを見出した（図3）。ピオロゲン・フェナジン誘導体ともに窒素原子に導入するアルキル鎖長の調整により、動作中の電解質への溶出を防ぐこともできた。

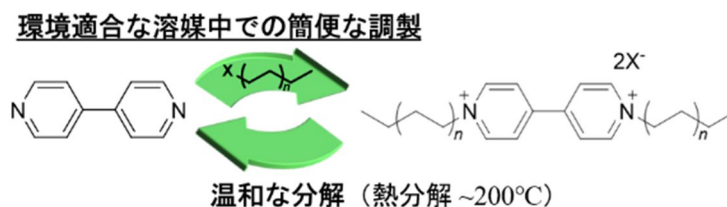


図3 ピオロゲン誘導体の調製と高収率な分解 概要図

ピオロゲン誘導体およびフェナジン誘導体などの有機レドックス分子の多くは自らに導電性がないため、導電助剤である数%のカーボンとの混合物を調製し、電極を作製した。作製した電極の電気化学特性を評価した。例えば、ピオロゲン誘導体/炭素複合電極（図4）は3 M NaCl水溶液中で可逆に酸化還元（充放電）し、分子量に応じた理論通りの容量を示した（図4左下）。さらに、60 C（1分間で放電）のような高い出力の場合でも、ほぼ理論通りの容量を維持した（図4右下）。また、サイクル特性評価では、同電極は、100サイクル後も理論容量の95%以上を維持し、初期の50サイクル以降は劣化がなかった。

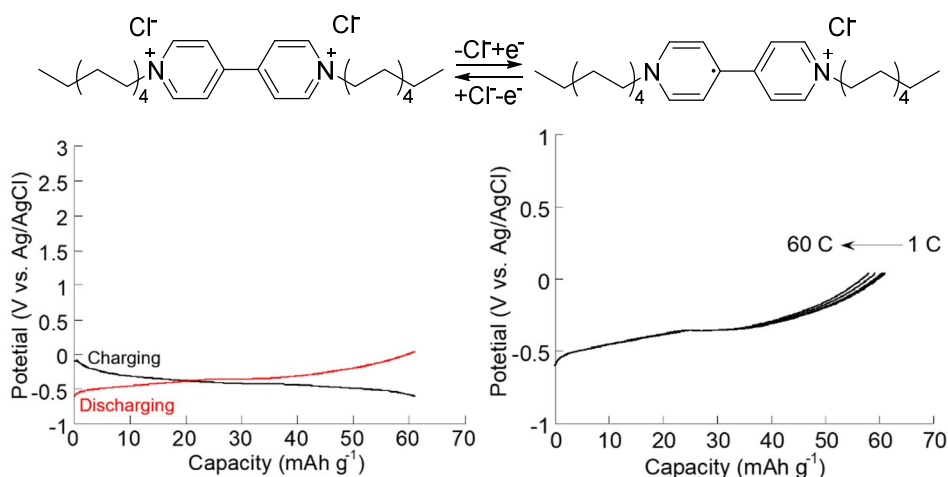


図4 ピオロゲン誘導体/炭素複合電極の電気化学特性

以上から、電荷貯蔵能と温和な分解を両立した持続可能な有機材料を設計できた。

これらの成果は、国内特許として2022年8月に出願済みであり、ハイインパクトな国際科学

誌において査読され、現在修正中である。これらの成果は、国内外で高く評価され、既に、国際会議での招待講演 2 件、公益財団法人 船井情報科学振興財団 船井研究奨励賞 の受賞などに繋がっている。今後、同成果を高分子材料に展開することで、プラスチックのリサイクル技術へも貢献したい。

また、当初予期していなかった展開として、可逆なレドックス能を有する有機多孔質材料の創出とデバイスへの展開がある。具体的には、有機レドックス分子の一種であるアントラキノン構成要素とする有機多孔質材料を新合成した。同多孔質材料自体は導電性を持たないため、その空孔内で導電性高分子を重合することで導電性を付与した。同材料は、酸性水電解液中で負極材料としてほぼ理論容量通りで動作した。同材料を負極として使用し、高い出力・耐久性をもつ有機空気二次電池をはじめて実証した (*J. Mater. Chem. A* 2023、Hot paper に選出)。なお、本成果の一部は、スウェーデン・ウプサラ大との共同研究によるものである。これらの成果は、今後の有機多孔質材料の蓄電材料への展開の兆しとなるものであり、今後研究代表者がその蓄電特性および高耐久性を実証することで世界を先導したい。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 9件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Ami Takahiro, Oka Kouki, Tsuchiya Keiho, Tohnai Norimitsu	4. 巻 134
2. 論文標題 Porous Organic Salts: Diversifying Void Structures and Environments	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie	6. 最初と最後の頁 e202202597
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ange.202202597	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Akai Ryota, Oka Kouki, Nishida Ryunosuke, Tohnai Norimitsu	4. 巻 95
2. 論文標題 Controlling the Movability and Excimer Formation of Functional Organic Molecules	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 1111 ~ 1116
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20220107	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Akai Ryota, Oka Kouki, Nishida Ryunosuke, Tohnai Norimitsu	4. 巻 24
2. 論文標題 Systematic arrangement control of functional organic molecules	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 CrystEngComm	6. 最初と最後の頁 4180 ~ 4186
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d2ce00336h	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Akai Ryota, Oka Kouki, Nishida Ryunosuke, Tohnai Norimitsu	4. 巻 95
2. 論文標題 Controlling the Movability and Excimer Formation of Functional Organic Molecules	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 1111 ~ 1116
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20220107	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Ami Takahiro, Oka Kouki, Tsuchiya Keiho, Tohnai Norimitsu	4. 巻 61
2. 論文標題 Porous Organic Salts: Diversifying Void Structures and Environments	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 e202202597
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202202597	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ami Takahiro, Oka Kouki, Tsuchiya Keiho, Kosaka Wataru, Miyasaka Hitoshi, Tohnai Norimitsu	4. 巻 25
2. 論文標題 The introduction of a base component to porous organic salts and their CO2 storage capability	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 CrystEngComm	6. 最初と最後の頁 2321 ~ 2325
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d3ce00086a	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Gunther Tyrann, Oka Kouki, Olsson Sandra Kristina, Ahlen Michelle, Tonai Norimitsu, Emanuelsson Rikard	4. 巻 -
2. 論文標題 Redox-site accessibility of composites containing a 2D redox-active covalent organic framework: from optimization to application	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry A	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d3ta00422h	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Sei Hiroi, Oka Kouki, Sotome Hikaru, Miyasaka Hiroshi, Tohnai Norimitsu	4. 巻 -
2. 論文標題 Cage Like Sodalite Type Porous Organic Salts Enabling Luminescent Molecule's Incorporation and Room temperature Phosphorescence Induction in Air	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Small	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/smll.202301887	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Akai Ryota, Oka Kouki, Dekura Shun, Yoshimi Kazuyoshi, Mori Hatsumi, Nishikubo Ryosuke, Saeki Akinori, Tohnai Norimitsu	4. 巻 14
2. 論文標題 Precise Control of the Molecular Arrangement of Organic Semiconductors for High Charge Carrier Mobility	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 3461 ~ 3467
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.3c00334	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件 (うち招待講演 9件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 岡 弘樹
2. 発表標題 自己紹介と持続可能な機能性有機材料に向けた取り組み
3. 学会等名 産業技術総合研究所 化学プロセス研究部門講演会 (令和4年度第1回) (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 岡 弘樹
2. 発表標題 持続可能な機能性有機材料に向けた 取り組み
3. 学会等名 日東紡績株式会社 162期第1回技術講演会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 岡 弘樹
2. 発表標題 最先端技術の特性から新事業開発を考える ~ 微細藻類と水素を題材に ~
3. 学会等名 超異分野学会 高知フォーラム (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 岡 弘樹
2. 発表標題 革新的な機能性有機材料に向けた取り組み
3. 学会等名 京都大学 人間・環境学研究科 分子・生命環境論講座 分子環境相關論分野 分子環境相關論 清秋セミナー2022 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 岡 弘樹
2. 発表標題 エネルギー問題解決に向けた斬新な機能性有機材料の創製
3. 学会等名 京都工芸繊維大学 純正・応用化学セミナー (2022年度第6回) (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 岡 弘樹
2. 発表標題 次世代の蓄電を担う超環境適合かつ持続可能なオール有機電池の開発
3. 学会等名 大阪大学 連携VC連絡会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 岡 弘樹
2. 発表標題 電荷貯蔵能を有する有機固体材料の展開
3. 学会等名 有機固体若手の会 2022冬の学校 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 岡 弘樹
2. 発表標題 持続可能な社会の実現に向けた機能性有機材料の展開 ~早稲田大学への感謝の気持ちとともに~
3. 学会等名 第42回早桜会懇話会(招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kouki Oka
2. 発表標題 Iodine-vapour-phase polymerization
3. 学会等名 Genius Challenge (Iodine Innovation) by SQM (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 電極用組成物、電極および電池	発明者 岡 弘樹	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2022-138238	出願年 2022年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

研究者ページ https://researchmap.jp/k.oka

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
スウェーデン	Uppsala University			