

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 30 日現在

機関番号：32689

研究種目：基盤研究(S)

研究期間：2012～2016

課題番号：24225003

研究課題名(和文)有機ラジカルのSOMO制御による新しい光・電子機能性ポリマーの開拓

研究課題名(英文)Development of Novel Photo- and Electro-functional Polymers by SOMO Design of Organic Radicals

研究代表者

西出 宏之(Nishide, Hiroyuki)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：90120930

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 150,300,000円

研究成果の概要(和文)：有機安定ラジカル種のSOMO(Singly Occupied MO)が関与する電極反応の多くが酸化・還元いずれも安定に単離・精製可能な閉殻分子を与えることを見出し、非晶質な場での電子交換が高分子鎖のペンダント基間で促進されたラジカルポリマーを対象に、繰返し充放電可能な有機電池を初めて例示した成果を起点に、その学術的意義を咀嚼して普遍性ある知識として構築し、密度高く局在化させたSOMOとその不対電子の授受を切り口とした物理化学を描像し、新たな光・電子機能として体系化するとともに、新規な有機蓄電デバイスや色素増感太陽電池の実証を通して実践的化学を提示した。

研究成果の概要(英文)：We have been focusing on reversible and rapid electron-transfer processes of organic robust radicals and developing "radical polymers" as a new class of functional polymers. The present research described the chemistry of materials for charge-transport and -storage exploiting redox gradient-driven electron self-exchange reactions. The research was broadened by developing highly efficient transporting systems and precisely designing transport properties. The electroactive polymers were explored by pursuing new characteristics along expanding the radical species, besides a SOMO (singly-occupied MO)-conjugated system. The research provided a breakthrough for organic photovoltaic and rechargeable devices.

研究分野：応用化学

キーワード：高分子合成 有機ラジカル 機能性高分子 蓄電 光電変換

1. 研究開始当初の背景

代表者らが見出した高出力ラジカル電池は高速・大容量を実現しうる画期的な有機二次電池として、有機電極活物質に関する研究を活性化するとともに、広くエネルギー貯蔵を担う機能性高分子の創出をはじめ、他分野にも波及していた。有機電池の実証によりラジカルポリマーの合成化学自体も関心を惹き、精密重合の適用も着手されていた。

電極活物質としてのラジカルポリマーは、高速・繰返し充放電だけでなく、輸送電荷の流束制御や分子設計による高い電流密度、pnバイポーラ性など新しい機能物性への展開に加え、SOMO- π 複合系への展開が可能であると着想し、本研究を立案した。

2. 研究の目的

有機ラジカルポリマーに独特の密度高い SOMO 不対電子を制御して、電荷の分離・輸送・貯蔵の新しい機能を実証しその基礎化学を確立することを目的とした。その深化を、(1) 電子交換に基づく導電現象の物理化学描像、(2) ラジカルポリマーの合成有機化学の開拓、(3) エネルギー変換の指針に基づく実践的な展開 として実施した。

3. 研究の方法

非晶質な高分子の場合での電子交換反応に基づく導電・蓄電物質の基礎科学の確立を、①大流束電荷輸送系と②ヘテロ接合を用いた整流を軸とした現象の普遍化により計り、③有機ラジカル種の合成的な拡充による超高速化や pn バイポーラ性など新規物性も活用して、④SOMO- π 共役複合系へと広げる道筋で、有機物性化学の新しい領域に踏み込んだ。

4. 研究成果

(1) 電子交換に基づく導電現象の実例拡張と制御 安定ラジカル種などのレドックス基 R を密度高く有する有機ポリマーを、電荷輸送・貯蔵を担う湿式デバイスの構成物質として展開した (図 1a)。電荷の輸送・蓄積は電荷補償プロセスに支配され、電極電位に迅速かつ定量的に応答し、自己電子交換を介して数ミクロン厚の層が全体で充放電特性を示すことを明らかにした。電荷輸送性は電子交換速度定数 k_{ex} で決まり、電極反応の速度定数 k_0 の増加にともない k_{ex} も $10^8 \sim 9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 桁に達し、高い R 濃度と良質な薄層形成能から大電流密度を媒介できることが分かった (同 b)。R 濃度と層厚に合致したメディエーション電流が連続的な限界電流として観測された (同 c)。レドックス電位の異なる 2 種ポリマーを積層した素子では、両者の交差反応が一方向に進み電位差を閾値とした整流性 (比 20 近い) が実現できた (同 d)。さらにゲート電極を介在させたトランジスタ特性や、液晶電解質との組み合わせによる導電スイッチも試験した。

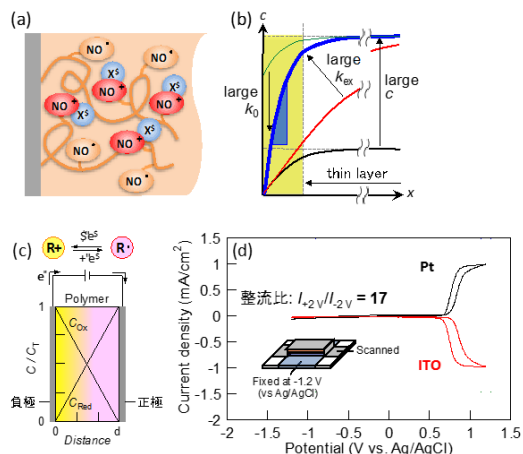


図 1 (a) NO ラジカルと酸化体 (NO+) の電子交換に基づく電荷輸送. (b) 薄層化による大流速実現. (c) 2 極セルでの定量性の実証. (d) 湿式ダイオードの動作実証.

(2) 安定ラジカル種の高速電荷輸送に基づく効率高い光電変換系 安定ラジカル種の優れた電荷輸送性を活用し、これをメディエータとした色素増感太陽電池 (DSSC) で変換効率を大幅に向上させた (11%, 当時世界 2 位)。アザアダマンタン-N-オキシルと有機色素の相互作用に注目した分子設計により、高特性を与える条件を明確にした。

(3) ラジカルポリマーを与える合成有機化学

安定ラジカル種を拡張し、これらが置換したモノマーを用いてラジカルと干渉しない開始剤や生長種を選択することにより、不対電子密度の低下なく分子量高いポリマーを合成した。例えば TEMPO ラジカル置換グリシジルエーテルのアニオン開環重合に 4 官能性開始剤と 2 官能性架橋剤を組み合わせ、電解液への親和性と安定性が格段に向上した高分子量架橋ネットワークを得た (図 2a)。実測容量が繰返し単位の構造に基づく計算容量と正確に一致し、ポリマー層全体が電極反応に関与する実例を拡張した。

電気的な中性分子 R からアニオン R⁻ を与える n 型反応 ($R + e^- \rightleftharpoons R^-$) の実例が少ないことに基づき、R を可逆的 2 電子反応 ($R + 2e^- \rightleftharpoons R^{2-}$) を示すキノン類に拡張した。特に、ロバスト性の高いアントラキノン置換ポリマーを、例えば官能基耐性優れる Grubbs 触媒によるアントラキノン置換ノルボルネンの重合より合成し、大容量負極として有用であった。同じくナフタレンジイミドなど例を拡張した。

次いで、ブラシ、グラフトなど主鎖の次元制御が、ポリマーの充放電特性を引き出すための要件であることを明確にした。例えば、ノルボルネンを末端に有するポリ (TEMPO 置換メタクリレート) マクロモノマーの ROMP により得られた高密度ラジカルブラシ (図 2b) は、粒径分布が単分散性を示し、重合度に対応した均一サイズをもつ単一分子として特徴づけた。分子サイズの離散性は、

孔膜を用いたレドックスフローセルでの定量的かつ可逆的な充放電特性に繋がった。

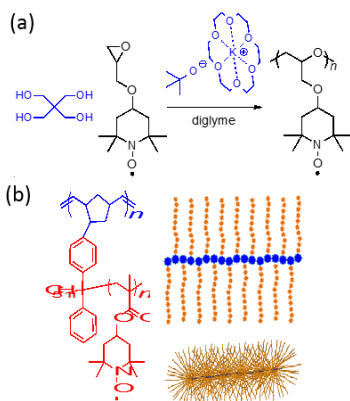


図2 ラジカルポリマーの精密合成.

(4) SOMO- π 共役複合系による高効率光電変換 π 共役クロモフォアを連結した電荷輸送層は、遷移双極子モーメントを光負極側に向けた設計により、例えばインドリン共役フルオレンを合成し、骨格に導入した長鎖アルキル基と中性 TEMPO ラジカルの疎溶媒和力が逆電子移動抑制に効くことを明確にし、純有機メディアータを用いた擬固体 DSSC で初めて効率 10% を突破する分子設計として確立した (図 3)。

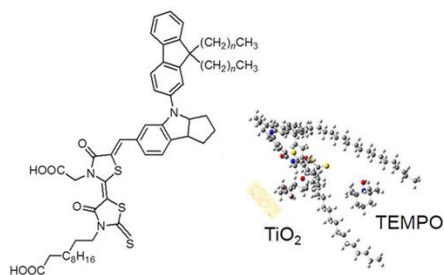


図3 π 共役クロモフェアと TEMPO ラジカルによる光電荷分離.

(5) ラジカルポリマーを電荷貯蔵物質とする新しいデバイスの実証 ラジカルポリマーの電位差に基づく起電力の妥当性と出力密度の支配因子を明らかにし、バイポーラ特性 ($R^- \leftarrow R \rightarrow R^+$) を有するラジカル R を両極に用いたポールレス (正負極の区別がない) 電池、ポリアントラキノン負極からなる空気二次電池 (図 4ab) など試験した。またリチウムイオン補償アニオンと TEMPO ラジカル共重合体でロッキングチェア機構と電解液低減によるコンパクトな電池を提示した。10⁴ 回以上の充放電サイクルが達成された。

DSSC と有機電池を融合した蓄電一体型 DSSC (図 4c) では、レドックス容量に合致した光充放電が実証された。

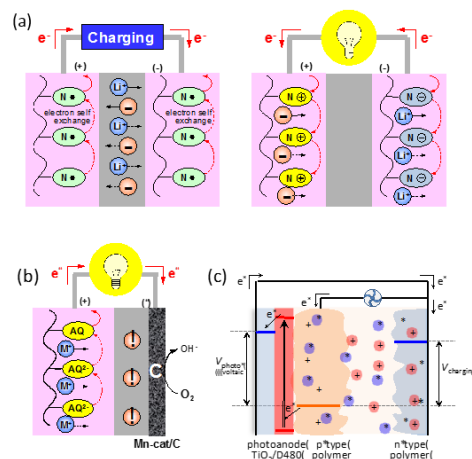


図4 (a)ポールレス電池. (b) 有機空気二次電池. (c) 光負極と蓄電正負極からなる蓄電一体型 DSSC.

(6) 電解水素化に基づく高分子水素キャリアの提唱 有機負極活物質としての有用性を見出したフルオレン (FN) 置換ポリマーの可逆的な負電荷貯蔵 ($FN + 2e^- \rightleftharpoons FN^{2-}$) を、水素付加体 (フルオレノール FNO) を与える電解水素化の方法 ($FN^{2-} + 2H^+ \rightarrow FNO$) として拡張し、FNO が H₂ を発生して FN を再生するサイクルが高分子の場で進行することを見出した。これを基に高分子固体での電荷輸送を水素輸送へ展開し、従来にない高分子水素キャリアとして提案した (図 5)。

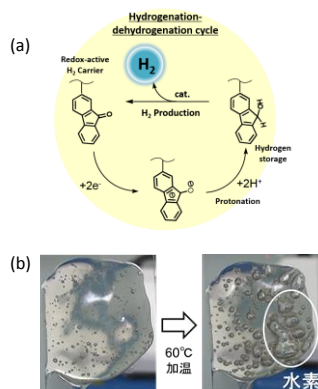


図5 (a)水素キャリア高分子と(b) H₂ 発生.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 49 件)

① H. Tokue, T. Murata, H. Agatsuma, H. Nishide, K. Oyaizu, "Charge-Discharge with Rocking-Chair-Type Li Migration Characteristics in a Zwitterionic Radical Copolymer Composed of TEMPO and Trifluoromethanesulfonylimide with Carbonate Electrolytes for a High-Rate Li-Ion Battery", *Macromolecules*, 査読有、50, 2017, 1950-1958

DOI: 10.1021/acs.macromol.6b02404

② 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 Communications, 査読有、7, 2017, 1-7

DOI: 10.1038/ncomms13032

③ M. Suzuka, N. Hayashi, T. Sekiguchi, K. Sumioka, M. Takata, N. Hayo, H. Ikeda, K. Oyaizu, H. Nishide, "A Quasi-Solid State DSSC with 10.1% Efficiency through Molecular Design of the Charge-Separation and-Transport", Scientific Reports, 査読有、6, 2017, 1-7

DOI: 10.1038/srep28022

④ K. Sato, T. Yamasaki, T. Mizuma, K. Oyaizu, H. Nishide, "Dynamic switching of ionic conductivity by cooperative interaction of polyviologen and liquid crystals for efficient charge storage", J. Mater. Chem. A, 査読有、4, 2016, 3249-3252

DOI: 10.1039/C6TA00320F

⑤ T. Kawai, K. Oyaizu, H. Nishide, "High-Density and Robust Charge Storage with Poly(anthraquinone-substituted norbornene) for Organic Electrode-Active Materials in Polymer-Air Secondary Batteries", Macromolecules, 査読有、48, 2015, 2429-2434

DOI: 10.1021/ma502396r

⑥ M. Suzuka, S. Hara, T. Sekiguchi, K. Oyaizu, H. Nishide, "Polyviologen as the charge-storage electrode of an aqueous electrolyte- and organic-based dye-sensitized solar cell", Polymer, 査読有、68, 2015, 353-357

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.02.044>

02.044

⑦ H. Tokue, K. Oyaizu, T. Sukegawa, H. Nishide, "TEMPO/Viologen Electrochemical Heterojunction for Diffusion-Controlled Redox Mediation: A Highly Rectifying Bilayer-Sandwiched Device Based on Cross-Reaction at the Interface between Dissimilar Redox", ACS Appl. Mater. Interfaces, 査読有、6, 2014, 4043-4049

DOI: 10.1021/am405527y

⑧ T. Sukegawa, H. Omata, I. Masuko, K. Oyaizu, H. Nishide, "Anionic Polymerization of 4-Methacryloyloxy-TEMPO Using an MMA-Capped Initiator", ACS Macro Lett., 査読有、3, 2014, 240-243

DOI: 10.1021/mz400644y

⑨ T. Sukegawa, I. Masuko, K. Oyaizu, H. Nishide, "Expanding the dimensionality of polymers populated with organic robust radicals toward flow cell application: Synthesis of TEMPO-crowded bottlebrush polymers using anionic polymerization and ROMP", Macromolecules, 査読有、47, 2014, 8611-8617

DOI: 10.1021/ma501632t

⑩ T. Suga, M. Sakata, K. Aoki, H. Nishide, "Synthesis of pendant radical-

and ion-containing block copolymers via ring-opening metathesis polymerization for organic resistive memory", ACS Macro Lett., 査読有、3, 2014, 703-707

DOI: 10.1021/mz500273z

⑪ T. Sukegawa, A. Kai, K. Oyaizu, H. Nishide, "Synthesis of pendant nitronyl nitroxide radical-containing poly(norbornene)s as ambipolar electrode-active materials", Macromolecules, 査読有、2013, 1361-1367

DOI: 10.1021/ma302278h

⑫ F. Kato, A. Kikuchi, T. Okuyama, K. Oyaizu, H. Nishide, "Nitroxide radical molecules as highly reactive redox mediators in dye-sensitized solar cells", Angew. Chem. Int. Ed., 査読有、51, 2012, 10177-10180 (2012).

DOI: 10.1002/anie.201205036

[学会発表] (計 34 件)

[図書] (計 4 件)

① 小柳津研一、西出宏之、"高分子ラジカル電池"「分子磁性の新展開」、2014、化学同人(東京)

② H. Nishide, K. Oyaizu, "Organic Batteries", Encyclopedia of Sustainability Science and Technology, ed by R. A. Meyers, 2012, Springer, Berlin

③ K. Oyaizu, H. Nishide, "Polyradicals in Batteries", Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology and Materials, ed by C. Chatgililoglu, A. Studer, 2012, Wiley, New York

[産業財産権]

○取得状況 (計 3 件)

①名称: 水素担体および水素発生方法
発明者: 西出宏之、小柳津研一、須賀健雄、吉政慶介、加藤遼
権利者: 学校法人早稲田大学
種類: 国際特許
番号: WO 2015/005280 A1
取得年月日: 2015 年 1 月 15 日
国内外の別: 国外

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西出 宏之 (NISHIDE, Hiroyuki)
早稲田大学・理工学術院・教授
研究者番号: 90120930

(2) 研究分担者

小柳津 研一 (OYAIJU, Kenichi)
早稲田大学・理工学術院・教授
研究者番号: 90277822

(3) 連携研究者

錦谷 禎範 (NISHIKITANI, Yoshinori)

早稲田大学・理工学術院・教授(任期付)
研究者番号： 50708625