

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

Development of Novel Photo- and Electro-functional
Polymers by SOMO Design of Organic Radicals

課題番号：24225003

西出 宏之 (NISHIDE HIROYUKI)

早稲田大学・理工学術院・教授



研究の概要

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、電子交換が非共役鎖のペンダント基間で促進された非晶質な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た普遍性ある知識基盤を構築し、密度高く局在化させた不対電子の授受を切り口とした物理化学の描像を通して、新しい機能として体系化するとともに、革新的有機デバイスに直結する実践的化学を拓く。

研究分野：化学

キーワード：機能性高分子、高分子物性

1. 研究開始当初の背景

代表者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超高速・pn パイポーラ性など新物性への展開に加え、SOMO- π 複合系への一般化が可能であると着想し、本研究を立案した。

2. 研究の目的

(1) 電子交換に基づく導電現象の物理化学の確立、(2) ラジカルポリマーの合成有機化学の開拓、(3) エネルギー変換の学理に基づく実践的学術の展開 を目的とした。

3. 研究の方法

電子交換反応に基づく導電・蓄電物質の基礎科学の確立と深化を、①大流束電荷輸送系の創出と②ヘテロ接合を用いた流束制御を基軸とした現象の普遍化により計り、③有機ラジカル種の拡充による超高速化やpnパ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、有機物性化学の新領域を開拓している。

4. これまでの成果

(1) 電子交換に基づく導電現象の確立 安定ラジカル種などのレドックス基 R を密度高く含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ている (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興味深い挙動を明らかにした。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 $10^{8-9} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 桁に達し、高い R 濃度と良好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の観測を経て、レドックス電位の異なる 2 種ポリマーの積層による整流性 (ダイオード特性) を導出し、さらにゲート電極を介在させたトランジスタ特性の実証に至っている。

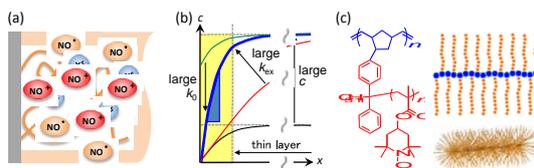


図 1. (a) NO ラジカルと酸化体 (NO⁺) の電子交換に基づく電荷輸送. (b) 薄層化による大流速実現 (c) 電荷輸送の高効率化に向けた構造制御例.

(2) 光電変換系の確立 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) の変換効率を大幅に向上させ、現時点での世界最高値を純有機 DSSC で更新の手がかりを掴んでいる。アザアダマンタン-Nオキシルを用いた高効率の達成に手応えを得て、TEMPO 媒介エータ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) ラジカルポリマーの合成化学 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、不對電子密度の低下なく分子量高いポリマーを合成した。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、ロバスタ性の高いアントラキノン置換ポリマーが高容量極として有用であった。次いで、ブラシ、グラフト、ネットワークなど主鎖の次元制御と精密架橋の適用が、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 1c) 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描像できた。分子サイズの離散性は、多孔膜を用いた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。

また、多官能モノマーから得られる架橋体が活物質として有用であることを明らかにしている。TEMPO 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。僅か 10% 弱の導電助剤を複合するのみで実測電気容量が繰り返し単位の構造に基づく計算容量密度と正確に一致し、ポリマー層全体が電極反応に関与する実例を拡張した。

(4) SOMO- π 共役複合系の開拓 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、例えばインドリン色素-ビオロゲン連結分子で効率高い光電変換を実証した。これを基にインドリン共役フルオレン骨格に導入した長鎖アルキル基と中性 TEMPO の疎溶媒和力が逆電子移動抑制に効くことを明確にし、純有機媒介エータを用いた DSSC で初めて効率 11% を突破する分子設計として確立した。

(5) 斬新な蓄電デバイスの実証 有機活物質間の電位差に基づく起電力の妥当性とパワー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などで高速レート特性と 10^4 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 では、レドックス容量に合致した光充放電が実証された。

(6) 高分子水素キャリアの創製 有機負極活物質としての有用性を見出したフルオレノン (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ている。

5. 今後の計画

(1) SOMO が関与する光電気化学の確立、
(2) ラジカルポリマー/液相界面の構築による電荷分離・輸送、
(3) ラジカルポリマーによる光電変換の確立

6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む)

- 1) 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*, **47**, 8611-8617 (2014).
- 2) 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.*, **3**, 703-707 (2014).
- 3) 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 interface between dissimilar redox polymers", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 4043-4049 (2014).
- 4) T. Sukegawa, A. Kai, K. Oyaizu, H. Nishide, "Synthesis of pendant nitronyl nitroxide radical-containing poly(norbornene)s as ambipolar electrode-active materials", *Macromolecules*, **46**, 1361-1367 (2013).
- 5) 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.*, **51**, 10177-10180 (2012).
- 6) 第 66 回日本化学会賞, 「有機ラジカル高分子の創製と機能開拓」, 西出宏之, 2014 年 3 月.
- 7) 平 25 年度科学技術分野の文部科学大臣表彰科学技術賞, 「ラジカル高分子の創製と電荷輸送および蓄電素子に関する研究」, 西出宏之, 小柳津研一, 2013 年 4 月.