



研究課題名 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

にしで ひろゆき
早稲田大学・理工学術院・教授 西出 宏之

研究分野: 高分子化学

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

【研究の背景・目的】

有機安定ラジカル種の可逆的かつ速い電子授受にはじめて着目し、世界に先駆け合成してきたラジカルポリマーによる高速電荷輸送と高密度電荷貯蔵の発見とその解釈を起点として、 π 共役物性に支配される従来の導電性ポリマーから脱却した、電子交換反応に基く導電・蓄電物質の基礎科学を確立する。その学問的深化を ①効率高い電荷輸送系の創出と ②ヘテロ接合を用いた輸送性の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 (Singly Occupied MO)- π 共役複合系へと一般化する道筋で、有機物性化学の新領域を開拓する。これをもって、持続可能な未来技術と期待される有機エレクトロニクスに一つの突破口を拓くと共に、新型太陽電池や次世代蓄電池など実デバイスに波及する実践的学術として確立する。

【研究の方法】

有機安定ラジカル種の SOMO 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ラジカルポリマーを用いて、数千回以上劣化なく繰返し充放電可能な有機電池を初めて例示したこれまでの成果について、本研究では、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(図1)を切り口とした物理化学の描像を通して、新しい機能性ポリマー開拓のための一般性ある方法論を確立する。

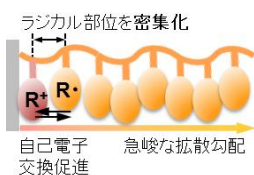


図1 非晶質凝縮系による電荷輸送・貯蔵。

具体的には、高密度化とレドックス勾配制御によって限界に迫る電荷輸送をヘテロ界面の構築・制御により電荷分離へ展開させる方法論で、多様なラジカルポリマーの合成有機化学を基盤とした SOMO- π 共役系や励起種の複合と組合せた推進により、電荷分離・輸送・貯蔵特性をステップアップさせる。これらは幅広い分野に適用できる普遍的概念の抽出から、従来必ずしも解明されていない SOMO- π 複合系の創出や、SOMO 関与の光化学および電子移動反応に基く基礎化学の創製を目的として計画している。

【期待される成果と意義】

電荷分離・輸送・貯蔵を担う新しい機能性ポリマーの創出とそれらの複合制御、分子レベルから界面・バルクスケールまで俯瞰した高次構造により、ラジカル不対電子に期待できる諸物性の増幅と、斬新な光・電子機能ポリマーの基礎科学確立が期待される。これを基盤として電気エネルギーの高密度貯蔵と高出力特性を両立できる次世代ラジカル電池、ヘテロ界面での整流輸送に基づく湿式太陽電池など革新的な有機デバイスへの波及が見込める点に意義がある。具体的には、(1) 電子交換反応の効率化を切り口とする斬新なエネルギー変換・貯蔵化学への展開、(2) 交換反応を支配する因子の解明による革新的電気物性を追究する手法、(3) 安定ラジカル種を関与させた有機光・電気化学の開拓(図2)に学術的特色がある。ポリマーが形成する非晶質凝縮系の描像を通して、単一電子の物性を最大限引き出す着想に独創性あると考えている。シリコンや化合物半導体など無機系材料の廃棄手順の難しさと資源の限界は明白であり、有機ポリマーの波及効果は極めて大きい。

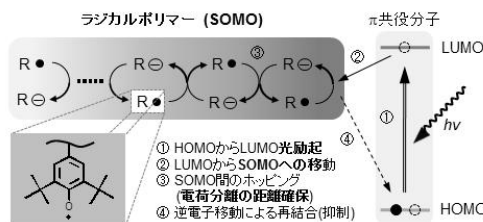


図2 SOMO 関与の交換反応に基く電荷輸送性から光電荷分離特性を引き出すアイデア。

【当該研究課題と関連の深い論文・著書】

- ・ H. Nishide, et al., "Morphology-driven modulation of charge transport in radical/ion containing, self-assembled block copolymer platforms", *Adv. Mater.*, **23**, 5545-5549 (2011).
- ・ H. Nishide, et al., "Radical polymer-wrapped SWNTs at a molecular level: high-rate redox mediation through a percolation network for a transparent charge-storage material", *Adv. Mater.*, **23**, 4440-4443 (2011).

【研究期間と研究経費】

平成 24 年度 - 28 年度
150,300 千円

【ホームページ等】

<http://www.appchem.waseda.ac.jp/~polymer/index.html>