

業績

励起子・電荷キャリアダイナミクスの分光研究に基づく高分子光・電子機能への応用展開

Polymer Optoelectronic Applications Based on Spectroscopic Studies on Exciton and Charge Carrier Dynamics

おおきたひで お
大北英生

京都大学大学院工学研究科・教授 (博士 (工学))

共役高分子半導体における励起子および電荷キャリアダイナミクスの解明とそれらの各素過程の高効率化は、有機薄膜太陽電池や有機EL等の有機エレクトロニクス材料の高性能・高効率化に必須の課題である。大北英生氏は、この問題に対して光物理的な素過程を時間分解分光測定法により分子レベルで解明するとともに、それに基づき実デバイスにおける光・電子機能の向上を実現することで、基礎から応用にわたる新しい研究分野を切り拓いた。とくに、高分子太陽電池の分野においては、過渡吸収分光法による光電変換素過程の解明のみならず、三元ブレンド高分子太陽電池など革新的なアプローチを提案・実証し、同分野の新たな展開に大きく貢献した。以下にその概要を紹介する。

1. 高分子系の励起子・電荷キャリアダイナミクスの解明

高分子系における励起子や電荷キャリア等の素過程を分子の実時間スケールにて観測するために時間分解測定が広く用いられるが、測定条件により観測されるダイナミクスは大きく影響を受ける。大北氏は、この重要性をいち早く認識し、適切な励起光強度条件の下で目的とする素過程のダイナミクスを検討してきた。その結果、ps以下の時間域に対して、禁制遷移の三重項励起子の生成を励起直後において発見し、非緩和の高励起一重項励起子からの超高速一重項分裂であることを実証した。サブnsの時間域に対しては、従来困難であった結晶性共役高分子薄膜の結晶相における一重項励起子の拡散ダイナミクスの選択的な観測を実現し、結晶相固有の励起子拡散定数を定量評価するとともに拡散の空間次元性が一次元であることを見いだした。また、 μs の時間域に対しては、ドナー・アクセプターのブレンド膜における電荷キャリアの二分子再結合ダイナミクスが拡散律速再結合に比べて2桁以上抑制されていることを明らかにした。このように広範な時間域にわたる励起子や電荷キャリア等の素過程を解明することにより、高分子系の光・電子機能の分子設計指針を導いた。

2. 三元ブレンド高分子太陽電池の開発

高分子太陽電池は、光照射により生成する電子と正孔を輸送する電子アクセプター性材料と電子ドナー性

材料の二種類の二元ブレンド膜が基本構造である。しかし、有機材料の吸収波長域は限定的であるので、広範な波長域にわたる太陽光を二種の材料だけで捕集するのは限界があった。大北氏は、近赤外域に吸収帯を有する近赤外色素を第三成分として導入した三元ブレンド高分子太陽電池を開発し、光捕集域を簡便に拡大できることを実証するとともにその分子論的な発電機構の解明にも成功した。また、三元ブレンド膜において近赤外色素が界面に自発的に偏在する機構も解明し、第三成分の導入位置を表面エネルギーにより任意に制御することに成功した。さらに、近赤外域および可視光域に吸収帯を有する二種類の共役高分子を用いた三元ブレンド太陽電池を開発し、光捕集波長域の拡大により光電流が増加するだけでなく、電荷輸送の指標となる曲線因子も向上することを見だし、各種分光測定を基に主鎖の平面性が向上した結果として電荷輸送特性が向上していることを明らかにした。

3. 高分子太陽電池の光電変換素過程の解明

高分子太陽電池では励起子から電荷に解離するためには、ドナー・アクセプター界面におけるエネルギー準位差(オフセット)が必要と考えられてきたが、大北氏はHOMO準位の異なる種々のドナー性共役高分子とフルレン誘導体アクセプター分子からなるブレンド膜における電荷生成を過渡吸収測定により系統的に検討し、ドナー・アクセプター界面でのエネルギーオフセットに応じて電荷生成効率が変化することを実証した。さらに、過渡吸収分光測定により発電素過程をフェムト秒からマイクロ秒にかけて実時間で直接観測し、高分子太陽電池の発電素過程で最も重要な電荷解離効率の定量評価にいち早く成功した。その結果、結晶性の高い共役高分子ほど高い電荷解離効率を示すことを明らかにした。

以上のように、大北英生氏は時間分解分光測定を駆使して広範な時間域にわたって高分子系の励起子や電荷キャリア等の素過程を解明するとともに、三元ブレンド高分子太陽電池という新たな高分子系の光・電子機能を開拓した。これらの業績は国内外で高い評価を得ており、高分子化学への学術的ならびに応用展開への貢献は顕著であるため、高分子学会賞に値すると認められた。

業績

特殊構造高分子の精密合成と特性評価

Precise Synthesis and Characterization of Architecturally Complex Polymers



さとうとしゆみ
佐藤敏文

北海道大学大学院工学研究院・教授 (博士 (工学))

機能性高分子の設計において、高分子鎖のかたちの制御は線状高分子とは異なる物性や機能を付与できることから重要な構造要素として認識されつつある。中でも、環状や星型、クラフト型、(マルチ)ブロック型などの特殊構造高分子はユニークな物性・機能を発現することから注目を集めている。しかし、これらの特殊構造高分子の既存の精密合成法は限られており、機能はおろか「構造—諸物性」の相関の理解すら進んでいない。佐藤敏文氏は特殊構造高分子の基礎的な物性解明を目指し、さまざまなアプローチで構造明確な特殊構造高分子の合成研究を展開してきた。以下にその概略を紹介する。

1. 多環状高分子の簡便合成法の開発

多環状高分子の合成例は手塚らやMonteiroらにより報告されているが例が少なく、生成高分子の系統的な機能・物性解析を可能とする簡便かつ効率的な精密合成法が求められていた。佐藤氏はこれらの課題を解決するべく単環状および多環状高分子の独創的で革新的な種々の精密合成法を開発し、生成高分子の系統的な機能・物性解析も明らかにした。また、単環状、8の字型、三つ葉型、四つ葉型、かご型、タッドポール型構造を有するブロック共重合体の系統的な精密合成も行い、これらの系統的な物性解析も成功した。

2. 分子内架橋法による単分子ナノ粒子の簡便合成法の開発

架橋性部位をもつ線状高分子の分子内架橋法により、粒子サイズが制御されたシングルナノ粒子の簡便合成法を見いだした。また、この方法をブロック共重合体に応用することで、ヤヌス型シングルナノ粒子のワンステップ合成にも成功した。さらに、分子内架橋法をブロック共重合体の相分離に応用することにより、新たな微細構造化技術を見いだした。この技術は、高分子の特殊構造による新しい微細構造化の提案であり、「相分離構造の微細化」と「非対称性ラメラ構造の構築」を可能にする優れた方法である。

3. 特殊構造ブロック共重合体のワンステップ合成法の開発

高機能ポリエステル等の簡便かつ汎用的な合成手法の開発を目指し、触媒にアルカリ金属カルボン酸塩を用いて、環状モノマー混合物の重合が自動で切り替わる“セルフスイッチ重合”の開発を行った。具体的には、

環状酸無水物、環状エーテル、環状エステルの混合物を用いた無溶媒重合において、「環状酸無水物と環状エーテルの開環交互共重合」と「環状エステルの開環重合」が自動で切り替わり、構造が明確な(マルチ)ブロック共重合体を得る方法論を見いだした。また、この合成法を基に、4種類の環状酸無水物、L-ラクチド、ブチレンオキシドを用いたセルフスイッチ重合を行うことで、構造が明確な11ブロックからなるマルチブロック共重合体のワンステップ合成にも成功した。

4. 星型ブロック共重合体の精密合成

リビング重合とアジド-アルキンクリック反応の組み合わせにより、分子量と組成比を厳密に制御したスターブロック型とミクトーム型星型ポリマーの系統的な精密合成を行い、詳細な機能・物性解析を行った。また、星型ステレオブロックポリ乳酸と星型ホモ乳酸を合成し、各高分子構造と融点・結晶化度などの相関も明らかにした。

5. 糖鎖を有するブロック共重合体の精密合成

リビング重合とアジド-アルキンクリック反応の組み合わせにより、糖鎖を有するブロック共重合体や星型共重合体の系統的な精密合成を達成し、固体中でのマイクロ相分離構造と溶液中での自己組織化について明らかにした。具体的には、マルトヘプタオースとポリカプロラクトンからなる星型共重合体のマイクロ相分離構造のドメイン間隔が、同程度の分子量と組成比をもつ線状ブロック共重合体の20~30%ほどに減少することを明らかにし、10 nm以下の微細周期間隔を実現した。また、オリゴ糖とポリブチルアクリレートからなるABA型ブロック共重合体や星型共重合体を用いることにより、高伸縮性を有するトランジスター型有機メモリデバイスの開発も行った。さらに、オリゴ糖とポリデカノラクトンからなる天然物由来ABA型およびA₂BA₂型ブロック共重合体が高いエラストマー性能を示すことも明らかにした。

以上のように佐藤敏文氏は、従来は困難とされてきた多くの特殊構造高分子の精密合成を実現させ、高分子合成分野において先導的役割を果たし、また、高分子産業分野での特殊構造高分子の利用の可能性を大きく広げてきた。その業績は国内外で高い評価を得ており、高分子科学に大きく貢献することから、高分子学会賞(科学)に値すると認められた。

業績

遷移金属錯体触媒によるオレフィンメタセシス重合を基盤とした新規ポリマーの創製

Synthesis of New Polymers by Olefin Metathesis Polymerization Using Transition Metal Complex Catalysts



のむらことひろ
野村琴広

東京都立大学大学院理学研究科・教授 (博士 (工学))

環状オレフィンの開環メタセシス重合 (ROMP) や非環式ジエンメタセシス (ADMET) 重合は、高分子機能材料の合成における重要な基盤技術である。既存触媒が抱える懸案事項を解決する高性能分子触媒の開発が重要と認識される一方、ほかの遷移金属元素での触媒の報告例はきわめて限定される。野村琴広氏は、既存触媒による重合法で得られるポリマー末端の定量的な末端官能基化を基盤とした集積型の新規高分子機能材料の精密合成・材料開発、さらに従来触媒では不可能な反応を実現する高性能分子触媒の設計・創製と特徴を活かした新規材料の創製に関する、国際評価の高い多くの研究成果を達成している。以下にその概要を紹介する。

1. オレフィンメタセシス重合による定量的な末端官能基化に基づく高機能ポリマーの合成

Schrock型モリブデン錯体触媒によるリビングROMPは定量的な開始剤効率で進行し、さらに成長末端とアルデヒドとの停止 (Wittig型) 反応が定量的に進行する点に注目し、末端官能基を起点とするグラフト化やマクロモノマーの合成・重合法を確立した。さらに、同触媒を用いるリビング重合による星型ポリマーのOne-Pot合成と末端官能基化手法を確立し、末端 (表面) 官能基の相互作用に基づく特異な発光材料や固定化触媒等の新規材料を創製した。

Grubbs型ルテニウム錯体触媒を用いるジビニル芳香族化合物のADMET重合により、欠陥や不純物の混在のない、高立体規則性 (all-trans) で両末端がすべてビニル基となる高分子量ポリマーの合成法を確立した。さらに末端基とモリブデン触媒とのメタセシス反応とつづく各種アルデヒドとの反応により、末端官能基化共役ポリマーの精密合成法を確立した。とくにオリゴチオフェンやポルフィリン、BODIPYを末端に有する共役ポリマーでは、主鎖と末端官能基との相互作用 (エネルギー移動) に基づく特異な発光特性が発現した。とくにBODIPY置換ポリマーは強白色発光特性を示した。モリブデン触媒によるADMET重合では異なる末端官能基を有する共役ポリマーを定量的に与えることを実証し、末端官能基効果を活かした集積型の新規機能材料を創製した。

最近、植物油とグルコースから誘導される非共役ジ

エンのADMET重合により、既報より格段に機械特性に優れた高分子量ポリマーの合成法を確立した。

2. メタセシス重合のための高性能バナジウム・ニオブ錯体触媒の創製

元素戦略上有利な第一遷移系列元素であるバナジウム錯体、とくにイミド配位子とアニオン性配位子からなる最高酸化数5価錯体に注目し、独自の高性能分子触媒を設計・創製した。さらに触媒設計の基本概念を同族のニオブ錯体にも適応した。

ノルボルネンなどの環状オレフィンのROMPにおいて、従来触媒より高い触媒活性を示すバナジウムやニオブ錯体触媒、(従来触媒では不可能な) 高温でも高い触媒活性・高立体 (*cis*) 特異性を示すバナジウム錯体触媒を設計・創製した。バナジウム触媒では、立体特異性を保持しつつ、連鎖移動剤による分子量・末端制御が可能で、配位子の修飾により tacticity 制御 (*cis*, *syndiotactic* ポリマーの合成) も達成した。さらに、前周期遷移金属触媒では報告例の希少な、低歪みの環状オレフィンのROMPが進行し、バナジウム触媒では高温リビング重合、ニオブ触媒では高温でも99%の*cis*特異性を示した。ニオブ触媒では、ほかの遷移金属分子触媒では報告例のない、2置換アセチレンの重合が進行し、リビング挙動を示した。

従来触媒によるマクロモノマーのROMP (grafting through法) で得られる bottlebrush ポリマー (BBP) のオレフィン二重結合は *cis*-/*trans*-混合物で、合成条件も室温付近にほぼ限定される。バナジウム触媒による立体特異的リビング重合では、50~80°Cでも98→99%の*cis*-選択性を有するBBPが合成可能となった。長鎖アルキル鎖を有するBBPでは、*cis*-/*trans*-選択性 (得られるポリマーのモルホロジー) の違いにより異なる熱物性を示した。

以上、野村琴広氏は、オレフィンメタセシス重合の特徴を活かした定量的な末端官能基化を基盤とする新規機能材料の創製や従来触媒では達成できない重合反応を実現する独自の高性能バナジウム・ニオブ錯体触媒の創製に関する、国内外で評価の高い独創性・先導性に秀でた研究成果を多数報告している。したがって、高分子学会賞 (科学) に値するものと認められた。

業績

動的結合を利用した高分子材料の機能化

Functionalization of Polymers Using Dynamic Bonds



よしえ なおこ
吉江尚子

東京大学生産技術研究所・教授 (博士 (工学))

近年、高分子に可逆反応や分子間相互作用による動的結合を組み込んだ構造可変な新規材料の研究が活発に行われている。動的結合を有する分子鎖に張力が加わると、そのエネルギーは主として結合力の小さな動的結合の切断に使われ、通常の共有結合は保存される。この挙動は強靱材料や自己修復能材料の開発に非常に有用である。しかし、強度と動的な機能の両立の困難さ、使用できる環境の制限、塑性変形のしやすさなど克服すべき課題も山積している。吉江尚子氏は、動的結合の選択に加えて、その配置や周囲のマトリックス高分子の階層構造も含めた統合的な分子デザインにより、この課題に挑み、動的機能を有するさまざまな材料を開発してきた。以下にその概要を紹介する。

1. 柔軟な多重水素結合のエントロピー寄与を利用した動的機能開発

ウレイドピリミジノン基 (UPy) のような相補的な多重水素結合は、強い水素結合として、数多くの超分子ポリマーや物理架橋高分子に応用されてきた。一方で、吉江氏は、単結合 C-C に結合したビシナルジオール基 (VD) が、相補的多重水素結合とは明確に異なる振る舞いをするを見いだした。UPy による水素結合は、その最安定構造が明確に一つに決まる硬い結合であるのに対し、VD の水素結合には、C-C 単結合周りの回転の自由度から、複数の安定配置がある。さらに、安定配置間の転移が比較的容易に起きることから、柔軟な多重水素結合と呼ぶことができる。この柔軟性は、slow なダイナミクスに支配され、最安定構造への緩和が制限された高分子でとくに大きな効果を発揮する。エンタルピー的な強さだけを追求した従来の硬い多重水素結合とは一線を画すと同時に、高分子科学においてとくに有意義な概念であるということが出来る。加えて、VD 以外でも、二つ以上の水素結合性官能基が近くに存在すれば同様の効果が得られることから、今後、分子設計について大きな展開が期待される。

2. 硬い多重水素結合を用いた動的特性強化

硬い多重水素結合についても、結合強度の高さや、高密度下でスタッキングしてさらに強固な結合となるという特徴を活かして、過渡的な架橋として振舞う孤立した二量体と (疑似) 永久架橋として振舞う凝集した二量体を共存させた相分離デザインを提示した。この

デザインにより、実際にきわめて高い靱性と疲労回復性を有する材料を創出できることを実証するとともに、トリブロック共重合体型熱可塑性エラスマーへも応用した。このような機能性材料を、共重合連鎖に少しの工夫を加えるだけで実現できた意義は大きい。

3. 水応答性の動的機能材料

地球上のあらゆる場所に存在する水を刺激源として修復する材料は大変魅力的である。吉江氏は、ルイス塩基を配位した正四面体型ボロン酸エステルに着目するとともに、材料全体の疎水性と動的結合の分散性を高めることにより、水中、とりわけ海水中で安定的に使用可能で、その場で自発的に修復する材料を開発した。加えて、東京の年間平均湿度の下で、大気中の水蒸気を刺激源として修復する室温自発修復材料の開発にも成功した。同湿度下では、水分子の存在がプレス成型を可能にすることも明らかにしており、生活環境下に普遍的に存在する水蒸気を利用した新たな材料設計戦略を提示した。

ボロン酸エステルの疎水性の高さを利用した生分解のタイミング制御への応用にも着手している。理想的な生分解性プラスチックは、自然環境中に放出されたら速やかに生分解が進むと同時に、使用環境では分解しないという、相反する条件を満たす必要がある。吉江氏は迅速な生分解を示す分子量数千程度のプレポリマーをボロン酸エステルで鎖長延長することにより、水 (海水) 中での生分解の開始を遅延させることに成功した。分解開始後には海水中で迅速に分解が進行することも確認している。この成果は、迅速に生分解する材料の分解の遅延制御という新たなアプローチの提案に相当する。

4. 熱応答性の動的機能材料

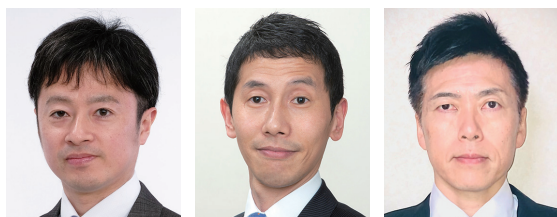
吉江氏は熱応答性機能材料でも多くの成果を挙げている。これらは、結晶化と架橋形成のタイミング制御による硬/軟物性変換、架橋の分布制御による多形状記憶、穏やかな加熱で修復する高強度材料など、いずれも新規性の高い分子設計の提案となっている。

以上のように吉江尚子氏は、動的結合を組み込んだ高分子に対して、動的結合の形成/解離を分子鎖全体の構造/構造変化と関連付けて考察することにより、さまざまな特徴ある動的機能材料を開発してきた。その高分子科学に対する貢献は顕著であることから、高分子学会賞 (科学) に値すると認められた。

業績

ナノ構造制御による超高強度炭素繊維の開発

Ultrastrong Carbon Fibers via Nnanoscale Tailoring



わたなべ じゅん
渡邊 潤
東レ(株)

たなか ふみ ひこ
田中文彦
東レ(株)

なかに たつ や
中谷達也
東レ(株)

1. 背景

1959年のポリアクリロニトリル (PAN) 系炭素繊維の発明から64年が経過し、炭素繊維の性能向上とともに活躍の場を広げてきている。炭素繊維が市販された当初の1970年では2.7 GPaの引張強度であったが、1977年には4.0 GPa、1980年代に急激に引張強度を向上させ、1986年に引張強度7.1GPaまで到達している。その後、引張強度7 GPaの“トレカ”T1100Gが量産化されたことで複合材料製品の需要が拡大している。また、市場からは軽量化への要求が続いており、さらなる炭素繊維の高性能化が待望されていた。

2. 技術の特徴

炭素繊維内部のナノスケールの微細構造と力学特性との関係を把握し、新たな力学特性発現モデルを構築することでその微細構造の制御技術を獲得した。その結果として破壊が起こりにくい微細構造を実現し、従来対比15%の強度向上を実現した超高強度炭素繊維(強度: 8.0 GPa)を創出した。長さ当たりの重量を示す目付もほかの繊維と遜色なく、生産性も犠牲にせずに到達できていることに価値がある。サイズを小さくするとナノ効果で欠陥が減少して引張強度が向上するが、特許から抽出した過去の炭素繊維においては直径を3 μm 程度まで小さくすることで引張強度8~9 GPaを達成しており、ナノ効果を考慮して単繊維直径を5 μm 相当に換算すると過去品の強度ポテンシャルは7 GPaであった。本技術では単繊維直径を5 μm のまま変化させていないために、直径当たりの引張強度ポテンシャルでも世界最高である。

さらに、単繊維ループ引張法を用いて試長内に含まれる欠陥を極力減らした到達可能強度は最大で18 GPaを示した。この数値は分子動力学法でPAN系炭素繊維をモデル化して計算した到達可能強度の数値である19 GPaとも良く一致している。ナノカーボンの数値にも匹敵するものであり、他素材と比べてもこの炭素繊維は非常に高いポテンシャルをもっていることがわかる。

炭素繊維の強度支配因子はGriffithの式であらわされる欠陥サイズと破壊靱性値であり、今回は後者を中心に高強度化の制御を行った。破壊靱性値向上には、炭素繊維内部の微細構造制御を進め、クラックパスの複

雑化を行った。内部構造制御においては、X線回折で測定される結晶子サイズ以上にグラフェンシートが繊維軸方向に長く発達していることを明らかにした。この知見は、放射光設備SPRing-8のフロンティアソフトマター開発専用ビームラインでの10年以上の知見に基づいている。炭素繊維もある種のナノカーボン強化カーボンといえ、これが、炭素繊維が高強度を示す所以である。上述の力学モデルを用いることで、物性発現のための微細構造設計が可能となり、製造条件の違いによる構造の変化を直接確認することで制御手段獲得に繋がった。

3. 社会的な意義および、市場・将来性・波及効果

新たに開発した炭素繊維は二酸化炭素の発生量を減らす点でカーボンニュートラルに向けて大きな貢献がある。炭素繊維は、輸送機器の軽量化などの部品の設計変更を通じて燃費を継続的に向上するため、資源の採掘から、輸送・製造・使用・廃棄までの全体としてみて、CO₂排出量の削減に貢献できる。炭素繊維協会が結果を公表しているライフサイクルアセスメントでは、航空機の場合、炭素繊維複合材料を50%適用して機体を20%軽くできると、炭素繊維1トン製造時に約20トンのCO₂を排出する一方で、軽量化による使用燃料削減効果が大きくトータルでは1,400トンのCO₂が削減可能である。次世代航空機向けにはさらなる燃費改善のために高性能炭素繊維が要求されており、本技術の展開によりCO₂の削減が進んでいく。

このように社会的な意義の大きな炭素繊維は市場拡大にも直接影響を与え、2021年に対して2035年には3倍を超える数量まで市場拡大することが予測されている。2035年までの市場拡大は、炭素繊維の性能向上があることを市場が前提としたものであり、航空機用途の約5万トン、金額にして2200億円の一部へこの炭素繊維の適用が期待されている。このように、新たな超高強度炭素繊維が数百億円規模の市場を今後10年程度で生み出すと推定される。

謝辞

大阪大学多根正和教授、東北大学岡部朋永教授、東京大学中村栄一特別教授には共同研究を通じて、本技術の基盤となる知見をともに創り上げたことを、ここに深く感謝いたします。