

# 博士論文概要

## 論文題目

Synthesis of Graft Radical Polymers on Inorganic Surfaces via  
Controlled Polymerization for Charge -Transport and -Storage

精密重合により無機表面に合成した  
グラフトラジカルポリマーとその電荷輸送・保持

申請者

高橋	克行
Katsuyuki	TAKAHASHI

応用化学専攻 高分子化学研究

2012年12月

グラフト高分子は異なる材料と化学結合を介して接合した高分子であり、高分子、微粒子や無機固体など組み合わせに制限はなく、機能の複合、界面の制御、配向や整列による新しい機能の創出など、多くの研究領域で注目されている。特にラジカル重合、開環重合、付加重合において、精密重合法が開発されてから、無機固体表面上に高い密度で高分子鎖がグラフトした材料の合成とその機能発現、例えばセンサー、有機太陽電池、トランジスタ、触媒などへの応用が最近数多く報告されている。またニトロキシド媒介ラジカル重合、原子移動ラジカル重合 (Atom Transfer Radical Polymerization: ATRP)、可逆的付加開裂連鎖移動重合 (Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization: RAFT)、開環メタセシス重合 (Ring-Opening Metathesis Polymerization: ROMP)などを適用および組み合わせることで、一連の高分子ブラシやグラフト高分子が合成され、グラフト高分子鎖の配向整列などによる高機能化や界面エネルギー準位の制御、またパターンニング、ナノ寸法での界面構造の形成など研究が広がっている。

このような背景のもと、本論文では高温無加湿下でも高いプロトン解離性を有する有機酸や、室温大気下で迅速かつ可逆な酸化還元能を有する安定有機ラジカルが、高い密度で存在することで発現するイオンや電荷の輸送・貯蔵に着目した。一連の精密重合法と無機基板との化学結合を応用して、スルホン酸や 2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシド (TEMPO) をビニル基側鎖にもつグラフト高分子の合成法を確立するとともにその特性評価、有機デバイスへの適用を目標とした。従来のプロトン伝導性高分子や酸化還元性高分子ではその多くが縮合系の高分子群であり、配向性や酸化還元状態に依存した特性を示す一方、ビニル基側鎖にスルホン酸や安定有機ラジカルもつ高分子はアモルファスな構造に由来する高い膨潤性や柔軟性を有するため、高い密度でのグラフト重合に有利であると申請者は考えた。高い密度で高分子鎖をグラフトするため、スルホン酸の高い酸性で芳香族高分子を溶解、ガンマ線照射し合成する放射線誘起グラフト重合 (Radiation Induced Graft Polymerization) を見つけ出した。また重合開始末端を基板表面に化学的に導入し界面上で高分子を成長させる Grafting from 法、化学結合可能な官能基を有する高分子をあらかじめ合成してから表面と反応させる Grafting onto 法を使い分けプロトン伝導や、電荷輸送・保持能もつ基板を作製し、有機エネルギーデバイスへの応用の可能性を明らかにした。

本論文は 7 章から構成されており、第 1 章は序論、第 2 章ではスルホン酸グラフト高分子の合成とプロトン伝導について議論した。第 3 章では Grafting from 法による TEMPO 置換高分子ブラシの合成と電気化学特性を明らかにした。第 4 章、第 5 章では Grafting onto 法を用いた TEMPO 置換高分子ブラシとブロック型の TEMPO 置換高分子を基板上に導入、電荷輸送能の発現を目標とした。第 6 章ではプラズマを用いた水素製造について、反応低温化とエネルギー効率について検討した。第 7 章では成果を取りまとめ、本分野の今後を展望した。各章の概

要は以下の通りである。

第 1 章では、無機金属やヘテロ界面へ有機化合物を化学的に固定した一連の複合基板について、その化学構造、導入修飾方法、最新の応用展開を概説するとともに、未解明な点や未着手の課題を整理し、本論文の目的とするグラフト高分子合成の意義を明記した。特に、プロトン伝導性高分子電解質や酸化還元性高分子を修飾した無機基板のグラフト様式・密度と機能の相関や応用の可能性についてまとめた。また本論文で扱う重合法についても総括した。

第 2 章では、無加湿下でも高いプロトン伝導性と成膜性を示す高分子の合成を目指して、イオン交換容量(Ion Exchange Capacity: IEC)高く(IEC > 3.0 meq/g)かつ水に溶出しないスルホン酸高分子を高い密度でグラフトした高分子膜を合成、その基礎熱物性とプロトン伝導性を明らかにした。高純度に精製した酸型ビニルスルホン酸モノマーが剛直な骨格のポリエーテルエーテルケトンを溶解することを見つけ、この性質を利用して放射線誘起グラフト重合によりポリビニルスルホン酸-グラフト-ポリエーテルエーテルケトン膜をワンポットで極めて簡便に合成した。合成したスルホン酸グラフト膜は高い IEC と成膜性を両立し、Nafion117 に匹敵する高いプロトン伝導性を湿潤・乾燥両条件で発現した。またスルホン酸誘導体の一つ、電子求引性かつ共役構造をもつスルファミド酸高分子をモノマーから初めて合成した。無加湿下で高いプロトン伝導性( $10^{-3}$ - $10^{-4}$  S cm<sup>-1</sup>)を示し、支持多孔体へ含浸させた膜を用いて燃料電池を試作、性能を評価した。

第 3 章では、Grafting from 法として表面開始 ATRP をインジウム-スズ酸化物(Indium Tin Oxide)基板上に適用し、TEMPO 置換ポリメタクリレートブラシを合成した。2,2,6,6-テトラメチルピペリジルメタクリレートの前駆体モノマーとし、溶媒、配位子、反応時間から ATRP による重合条件を検討し、単分散( $M_w/M_n < 1.4$ )で前駆体高分子が合成される条件を決定した。6-(2-ブロモ-2-メチルプロパノイロキシ)ヘキシルホスホン酸を ITO 表面に化学修飾、表面開始 ATRP を実施し、続く化学酸化を経て TEMPO 置換ポリメタクリレートをグラフト重合した。X 線光電子分光、赤外反射吸収分光、接触角などよりグラフト鎖が密度高く(約 0.2 鎖/nm<sup>2</sup>)、ITO 表面から垂直ブラシ状に生成していることを明らかにした。サイクリックボルタンメトリーでは酸化還元電位  $E_{1/2} = 0.80$  V に可逆な酸化還元波が現れ、電荷保持容量はグラフトした高分子の分子量に比例して増加し、基板上的の定量的な重合、ラジカル発生が示された。充放電測定では流出せずサイクル安定性は高かった。クロノアンペロメトリーの Cottrell プロットより算出した自己電子交換反応速度は  $10^6$  M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> で、化学結合による高分子鎖の基板上への固定により速い電荷輸送特性を示した。

第 4 章では、Grafting onto 法を用いて、同定された TEMPO 置換高分子を高い密度でグラフトするために RAFT 重合とヘテロ界面でのアミド縮合を組み合わせ、TEMPO 置換ポリアクリルアミドブラシを簡便に合成する方法を確立した。

カルボキシル基末端を有する TEMPO 置換ポリアクリルアミドを RAFT 重合より低分散度 ( $M_w/M_n < 1.3$ ) で制御よく合成し、アミン修飾金基板へアミド縮合によりグラフトした。X 線光電子分光、赤外反射吸収分光、接触角などより TEMPO 基の導入を確認し、サイクリックボルタンメトリーでは酸化還元電位  $E_{1/2} = 0.67$  V に可逆な酸化還元波を示した。算出したグラフト密度は第 3 章の表面開始 ATRP により合成した TEMPO 置換ポリメタクリレートブラシと同程度を示し ( $> 0.15$  鎖/nm<sup>2</sup>)、ブラシ状の構造は原子間力顕微鏡観察からも支持された。

第 5 章では、酸化物表面で化学結合を形成可能な官能基としてグリシジルエーテル基を選択し、ブロック型の TEMPO およびグリシジル置換メタクリレート ATRP により合成し、ITO 基板へ Grafting onto 法で化学結合させた。一連の分子量と共重合比でブロック共重合体を合成し、拡散配列二次元核磁気共鳴、サイズ排除クロマトグラフィー、電子スピン共鳴、超伝導磁気測定などより、構造を明らかにした。Grafting onto 法より ITO 表面へ結合させたブロック共重合体は厚膜でも迅速で可逆な酸化還元挙動を示し、面積あたりの電気化学容量は 30 mC/cm<sup>2</sup> に至った。クロノアンペロメトリーより算出した電荷輸送能は第 3 章の TEMPO 置換ポリメタクリレートブラシを超える 10<sup>8</sup> M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> の高い自己電子交換反応速度を示した。またグラフトしたブロック共重合体の形状を走査型電子顕微鏡より観察し電荷輸送・保持について議論した。

第 6 章では、プラズマリアクターを用いた水またはメタンの水素製造について、印加エネルギーと製造された水素量について、燃料ガスの湿度、温度、触媒の影響などを検討、低温での水素製造の効率化を目指した。水蒸気のプラズマ分解では水蒸気量の増加に伴い、印加エネルギー効率が増加し湿度 75% で 0.2g/kWh に至った。水素と共に生成される酸素量はモル比で水素と約 2:1 を維持し水を燃料源としていることを示した。メタン/水蒸気混合ガスを燃料とした水素製造ではメタン濃度が高いときエネルギー効率が増加した。また水蒸気量の増加により副生成ガス量は低減した。

第 7 章では、スルホン酸や安定有機ラジカルを置換したグラフト高分子の合成経路と電荷輸送・貯蔵能の本研究成果を総括し、有機エネルギーデバイスにつながる道筋を展望した。

## 早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

氏名 高橋 克行 印

(2013年 2月 現在)

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
1. 論文	<p>○ 1. (報文) Grafted Polyelectrolyte Coatings on Aluminum Surface for Hydrophilic Properties Control <i>Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces</i> <b>48</b>, 184-190 (2012) Evgeny V. Bryuzgin, <u>Katsuyuki Takahashi</u>, Alexander V. Navrotskiy, Hiroyuki Nishide, and Ivan A. Novakov</p> <p>○ 2. (速報) One-pot, Radiation-Induced Graft Polymerization of Vinylsulfonic Acid onto Poly(ether ether ketone) and High Proton Conductivity of its Membrane <i>Chemistry Letters</i> (印刷中) <u>Katsuyuki Takahashi</u> and Hiroyuki Nishide</p>
2. 講演	<p>1. Block Copolymer of TEMPO and Glycidyl Methacrylate Synthesized by Controlled Radical Polymerization and Charge Storage with the Grafted ITO Substrate 9th International Polymer Conference (2012. 12, Kobe) <u>Katsuyuki Takahashi</u>, Yuto Sasaki, Kazumasa Tsuji, Konstantin A. Korolev, Evgeny V. Bryuzgin, Alexander V. Navrotskiy, Ivan A. Novakov, and Hiroyuki Nishide</p> <p>2. Graft Polymerization of Vinylsulfonic Acid onto Polyetherketone and Proton Conductivity of its Membrane 19th Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry (2011. 9, Volgograd) <u>Katsuyuki Takahashi</u> and Hiroyuki Nishide</p> <p>3. Radical Polymer Brushes on Al Prepared by Surface Initiated Polymerization and its Electrode Performance in Rechargeable Device International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (2010. 12, Honolulu) <u>Katsuyuki Takahashi</u>, Evgeny V. Bryuzgin, Alexander V. Navrotskiy, Ivan A. Novakov, and Hiroyuki Nishide</p> <p>4. Graft Polymerization of Sulfonic Acid Monomer onto Poly(ether ketone) and Proton Conductivity of its Membrane 1st FAPS Polymer Congress (2009. 10, Nagoya) <u>Katsuyuki Takahashi</u> and Hiroyuki Nishide</p> <p>5. ポリスチレンスルファミド酸の合成とプロトン伝導 第57回高分子討論会 (2008. 9, 大阪) <u>高橋 克行</u>、<u>岡安 輝之</u>、<u>西出 宏之</u></p> <p>6. ポリスチレンスルファミド酸の合成とそのプロトン伝導 日本化学会第88春季年会 (2008. 3, 東京) <u>高橋 克行</u>、<u>岡安 輝之</u>、<u>西出 宏之</u></p>