

17. 非晶質共役高分子ネットワークの創製と新規材料探索の高速化

慶應義塾大学理工学部 教授 緒明 佑哉

概要

本研究は、複数の共役モノマーの同時多発的な重合で得られる非晶質共役高分子ネットワークにより、高分子材料の広大な探索空間を開拓し、資源リスクフリーなエネルギー関連材料、高強度材料等の開発を迅速に実現できる手法の確立を目指す。小規模実験データに適用可能なマテリアルズインフォマティクス(MI)やハイスループット手法を組み合わせ、最少実験数で高効率に目的とする構造や性能の実現を目指す。目的となる構造や機能を設定した上でその予測モデルの構築、候補となる多種のモノマーの組み合わせを提示するとともに一括して重合・精製し、有望な組み合わせをスクリーニングする一般化可能なスキームを確立した。例えば、グラフィチック構造を多数含んだ非晶質共役高分子ネットワーク、すなわち非晶質グラフェンおよび酸化グラフェン類似構造を得た。連続的な Diels-Alder 反応による非晶質共役高分子ネットワークを合成しうる共役モノマーの組み合わせを複数選定し、それらのコンビナトリアル重合実験により有望な組み合わせを抽出した。合成直後の積層構造をはく離することで、単層～数層の非晶質グラフェンおよび酸化グラフェンが得られた。さらに、これらをフィラーとして複合した樹脂を作製し、高強度化できることを確かめた。以上の例のように、多様な共役モノマーの組み合わせによる新たな非晶質共役高分子ネットワークの探索・創製、機能開拓・性能向上が期待される。特に、貴財団の助成によりマイクロ波加熱合成装置を導入することができ、反応性の低いモノマーでも重合できるようになったため、新規高分子の探索範囲を拡大させることができた。

背景および目的

機能分子・部位を含む高分子材料は、我々の日常生活に必要不可欠である。高分子説の提唱から約 100 年が経過し、様々な高分子材料が開発されてきた。「分子のつながり・集まり方」として高分子の構造に注目すると、典型的な鎖状（主鎖型・側鎖型）、網目（ラダー・ネットワーク）、分岐などにはじまり、近年では、多孔性配位高分子(MOF)や共有結合有機骨格(COF)などが存在する。高分子の分解や再利用に関する研究と並行して、新規な高分子材料の構造やその創製に関する研究も重要であることに変わりはない。本研究では、新しい高分子の構造「非晶質共役高分子ネットワーク」について、特に効率的な物質探索と合成、性能向上手法の構築を目指す。

筆者らのこれまでの研究で、機能部位を含む複数の共役モノマー分子を組み合わせランダムな共重合を起こすと、これらの共役モノマーを組み込んだネットワーク構造として非晶質共役高分子ネットワークが得られることを見出してきた(図 1)¹⁻³。これは、精密に設計された機能部位となるモノマーの制御された重合や自己組織化により、規則的な構造をもつ高分子材料の設計とは異なり、以下のような特徴がある。(1) 単一のモノマーの重合と異なり、共役モノマーの無数の組み合わせによって、広大な探索空間を開拓可能である。(2) 非晶質なネットワーク構造が基本であり、高次構造を形成しにくく構造-機能相関が理解しやすい。(3) 機能部位の凝集が低減されつつ分子が動ける構造により、機能部位の効率的な利用による高性能化が期待できる。以上のような特徴をもつ新しい高分子の構造として、また、その材料・機能開拓の可能性をもっている¹。しかし、多数のモノマーの組み合わせやその組成比は無限に存在するため、これらを全て合成して構造や機能を評価することは現実的に難しい。そこで本研究では、申請者がこれまで開発してきた小規模実験データに適用可能なマテリアルズイン

フォマティクス(MI)やハイスループットな実験手法と組み合わせ⁴、非晶質共役高分子ネットワークによる高速な新規物質探索手法を構築することを目指す。

方法

本研究では、非晶質共役高分子ネットワークの物質探索に関する3つの基盤となる手法を確立する。手法1では予測モデル構築と新規物質抽出を行う。文献や実験で得られた小規模データをもとに、機械学習と化学的考察を併用することで、電池性能などの目的とする性能に関する予測モデルを構築する。手法2では、手法1のモデルをもとに新たなモノマーの組み合わせについて、合成可否判定と性能予測を高効率に行うコンビナトリアル重合のスキームを確立する。手法3では、得られた非晶質共役高分子ネットワークは共役骨格の凝集・スタッキングが予想されるため、これを適切に分散・ナノ構造化することで材料として扱えるようにする。

結果および考察

手法1に関する取り組みでは、筆者らがこれまで確立してきた小規模データに対する実験主導MIを活用し⁴、リチウムイオン二次電池の有機正・負極活物質について性能予測モデルを構築した。50前後の化合物に対して反応電位や容量等の文献値または実測値を収集し、小規模なデータセットを作成した。これを訓練データとし、機械学習を用いたスパースモデリングと研究者の経験・考察を融合することで、少数の本質的な記述子を選び、これらから構成される解釈性の高い性能予測モデルを構築した。本研究では、既に構築している正・負極に関する容量予測モデルについて^{5,6}、データの追加や記述子の見直しによって予測精度を高め、アップデートを行った⁷。得られた予測モデルに対し、他の機械学習アルゴリズムを使ったモデル構築との比較や、テストデータを用いた検証により、本手法の優位性について検証した。小規模データに対しては、本手法が過学習に陥ることなく、解釈性と精度を兼ね備えたモデルを構築できていることがわかった(図1)。また、実際に合成の候補となるモノマーを正・負極に対して、各種のデータベースから選定することができた。

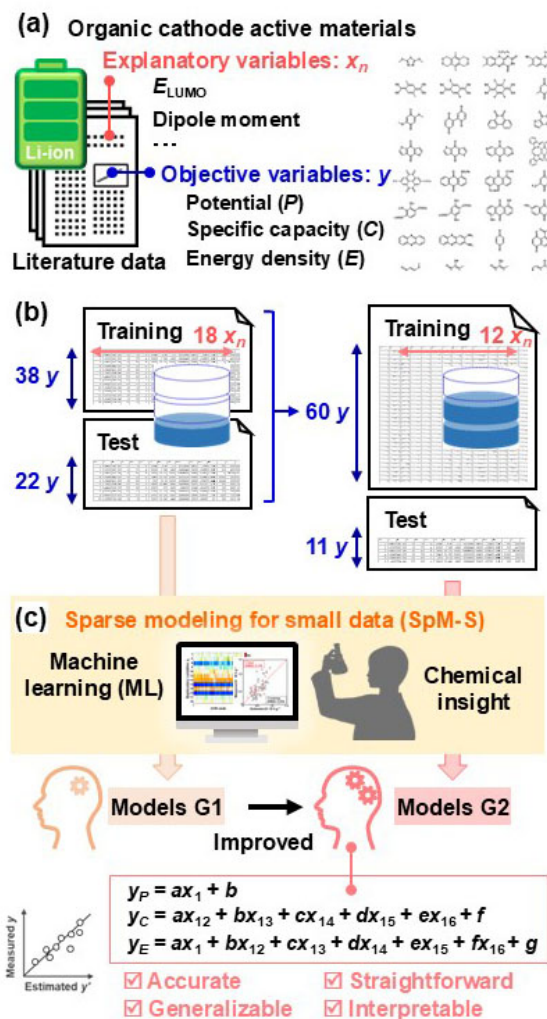


図 1. Schematic illustration of the present work. (a) Preparation of the data sets including the explanatory (x_n) and objective (y) variables from literature data. (b) Data sizes for the previous models G1 (left) and present models G2 (right). (c) Model construction method (upper) and improvement of the models from G1 to G2 (lower). Reproduced with permission from Ref. 7).

手法 2,3 に関しては一体的に取り組み、非晶質グラフェン類似構造の合成と強化プラスチック作製への応用、リチウムイオン二次電池正・負極活物質の発見が可能となった。このとき、コンビナトリアル重合として、複数の共役モノマー原料の組み合わせを準備し、本助成金で購入させて頂いたオートサンブラを搭載したマイクロ波加熱合成に一括して投入することで、人手を介さずに網羅的な合成・探索を行った。共役モノマーは安定な構造も多いため、溶媒存在下、の 200 °C, 1 時間のマイクロ波加熱を標準的な合成条件とし、その後残存モノマーやオリゴマーの除去のために 200 °C, 16 時間で真空乾燥を行った。手法 1 で構築したモデルによる予測結果を参照しつつ選定したモノマーの組み合わせを活用し、コンビナトリアル重合によって非晶質グラフェン類似構造⁸、リチウムイオン二次電池正・負極活物質の効率的探索を行った。

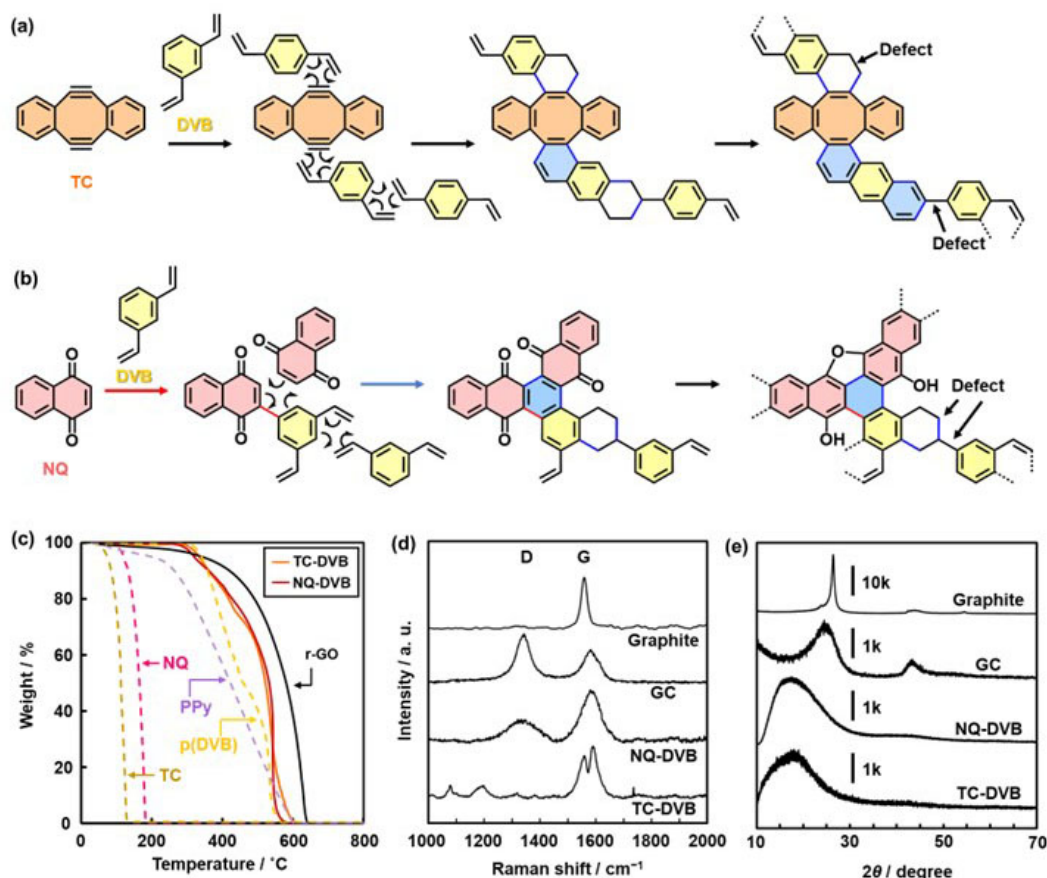


図 2. TC-DVB and NQ-DVB amorphous conjugated polymer networks as graphene and GO analogs, respectively. (a,b) Synthetic schemes of TC-DVB (a) and NQ-DVB (b). (c–e) TG curves (heating rate: 10 K min⁻¹) (c), Raman spectra (d), and XRD patterns (e) of TC-DVB, NQ-DVB, and references. Reproduced from ref. 8) with permission (Copyright 2025, American Chemical Society).

非晶質グラフェンおよび酸化グラフェン(GO)類似構造は、コンビナトリアル重合によるスクリーニングを経て、それぞれ 5,6,11,12-テトラデヒドロジベンゾ[*a,e*]シクロオクテン(TC)または 1,4-ナフトキノン(NQ)に、ジビニルベンゼン(DVB)を反応させることで得た。C-C 単結合の形成、Diels-Alder 反応、脱水素反応がランダムかつ同時多発的に起こることで、非晶質な共役高分子のネットワークが得られた(図 2)⁶。特に、反応の過程で C-C 単結合やベンゼン環以外の環状構造が導入され、これが共役骨格の欠陥となることでネットワークに構造的な柔軟性とアモルファス性が付与された。不活性雰囲気下の熱重量分析より、TC-DVB(グラフェン類似体)および NQ-DVB(GO 類似体)は、市販の還元型酸化グラフェン(r-GO)に匹敵する約 500 °C までの高い熱安定性を示した。紫外可視吸収スペクトルでは、共役系の広がりを出す赤外領域までの吸収が確認された。ラマンスペクトルはカーボン材料に特徴的な D バンドと G バンドが観測され、そのピークのプロードニングより非晶質であることが示唆された。X 線回折(XRD)により、グラフィチックドメインの積層周期に由来するピークが観測され、層間距離は TC-DVB で 0.49 nm、NQ-DVB で 0.45 nm であり、結晶性グラファイトの 0.34 nm よりも広い間隔でラフに積層していた。さらに、陽電子消滅寿命分光法(PALS)より、理想的なグラフェン構造には存在しない、アモルファス構造特有の自由体積空間がネットワーク内に存在することがわかった。分子動力学(MD)シミュレーションにおいても、単層が湾曲した非平面的な構造をとり、それが不規則に重なり合っている様子が再現され、計算された層間距離も実測値と一致した。これらの積層体は、クロロベンゼン中での超音波処理により容易にはく離することが可能で、厚さ約 1 nm の単層または数層のナノシートとして抽出することができた(図 3)。応用例として、ポリスチレン(PS)中での *in situ* 合成により、NQ-DVB を複合化した強化プラスチックを作製したところ、フィラー

濃度 30 wt % という高濃度での複合が可能となった。この複合体は、純粋な PS(116 MPa) の約 2.8 倍に達する最大 342 MPa の圧縮強度を示した。一般に、カーボンナノチューブ(CNT)や r-GO などのナノカーボンをフィラーとした場合、低濃度でも凝集して強度が低下するのに対し、本研究で得られた NQ-DVB は高い分散性を維持して優れた補強効果を発揮することができた。以上の結果より、コンビナトリアル重合により、非晶質共役高分子ネットワークを発展させ、非晶質なグラフェンや酸化グラフェン類似構造を得ることができた。従来型のグラフェンナノリボンや多環芳香族炭化水素は、完全なグラフェン構造を目指した精密合成であったのに対し、本研究では不完全なグラフェン構造ながらも大量合成可能である点が特徴かつ優位性がある点と言える。

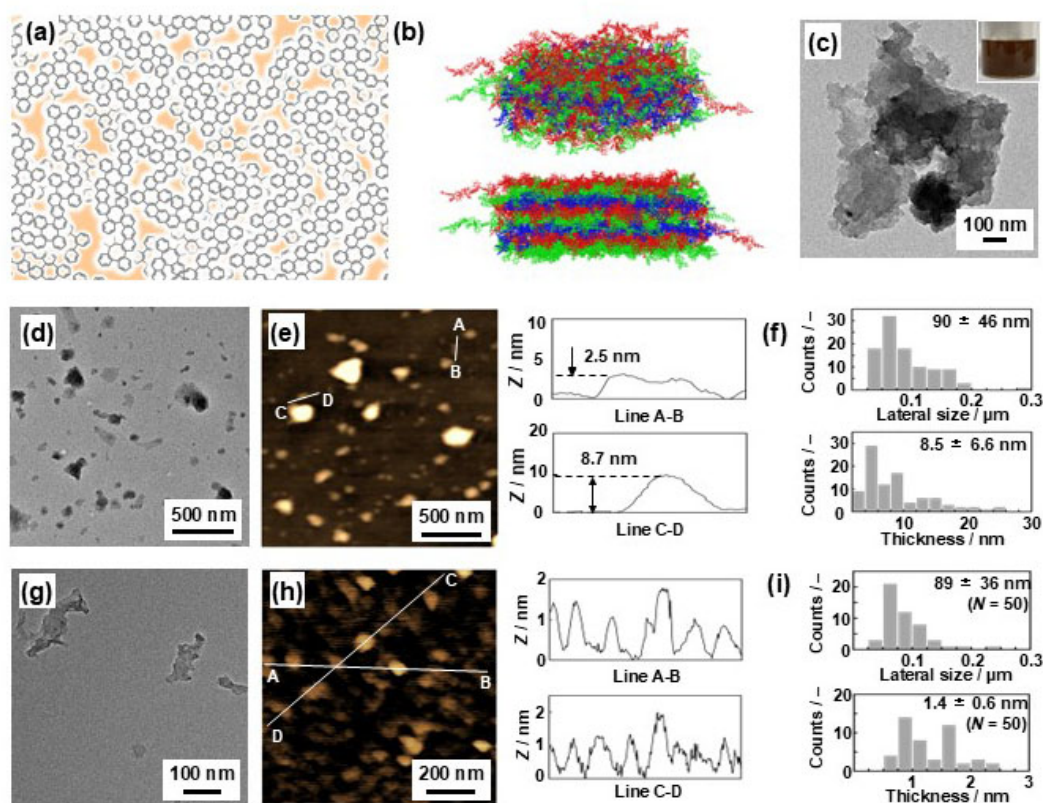


図 3. Layered structure of TC-DVB and its exfoliation into the nanosheets. (a) Schematic illustration of the network structures with the colored interspace corresponding to the free-volume space. (b) Diagonal (upper) and side (lower) views of the stacked structure for second-to-eighth layers after the calculation. (c) TEM image after the exfoliation in chlorobenzene for 5 min. (d) TEM image. (e) AFM image (left) and representative height profiles (right) of the thinner (upper) and thicker (lower) nanoflakes. (f) Distribution of the lateral size (upper) and thickness (lower) estimated from TEM and AFM images, respectively. (g) TEM image (g), AFM image and its height profiles (h), and size distribution (i) of the thinner TC-DVB after the centrifugation. Reproduced from ref. 8) with permission (Copyright 2025, American Chemical Society).

リチウムイオン二次電池正・負極活物質の効率の探索では、負極について報告する。本研究では、花の香気成分という電気化学とは異なる探索空間から、容量予測モデルを活用することで、新規な活物質候補を効率的に見出した。具体的には、約 2000 種類の香気成分から初期スクリーニングで抽出された 62 化合物に対し、予測モデルによる容量の予測値、入手容易性、安定性を考慮して 8 つの候補化合物を選定した。実際に評価したところ、1,4-ジクロロベンゼン(F5)および 6-メチル-2-ピリジンカルボキシアルデヒド(F12)が、負極として優れた機能を示すことを見出した(図 4)。特に 1,4-ジクロロベンゼンは、電流密度 100 mA g^{-1} において 532 mA h g^{-1} という高容量を示した。これは、ベンゼン環への超リチオ化に起因するものと考えられ、従来の知見や直感だけでは到達

し得ないシンプルかつ新しいタイプの反応部位の発見であった。さらに、これら発見した化合物の構造類似体について探索したところ、上述の 6-メチル-2-ピリジンカルボキシアリドの類似体としてピロール-2-カルボキシアリド誘導体(F12-D)の重合体(pF12-D)は、単一のモノマーにも関わらず、複数の副反応を伴った重合により非晶質共役高分子ネットワーク化することがわかった。この重合体は、電流密度 100 mA g^{-1} において 934 mA h g^{-1} という高容量を示すことがわかった。これは、既報の中でもトップレベルに位置づけられる。低分子化合物の活物質は、電解液への溶解が課題となるが、ポリマー化により不溶化と共役系の伸長による導電性向上が実現できた。本研究では、高容量化合物の効率的な発見により予測モデルを使った探索の有用性が示され、また、単一モノマーからであっても非晶質共役高分子ネットワークが形成できることがわかった点で意義が大きい。

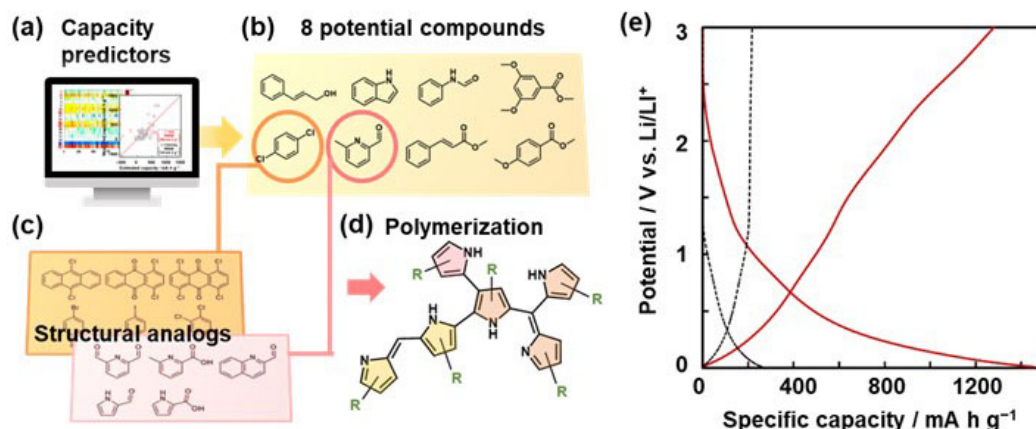


図 4. Py-CHO amorphous conjugated polymer network. (a,b) Extraction of eight potential compounds using the capacity predictors. (c) Additional exploration of the structural analogues. (d) Polymerization of the discovered Py-CHO. (e) Charge-discharge curves of the polymerized Py-CHO (solid line) and reference conductive carbon (dashed line) for subtraction of the capacity originating from the conductive carbon itself. Reproduced from ref. 9) with permission from the Royal Society of Chemistry.

以上より、小規模データをもとにした予測モデルの構築や改良、合成可否判定と性能予測を高効率に行うコンビナトリアル重合のスキームの確立、得られた非晶質共役高分子ネットワークのナノ構造化に関する手法の確立ができ、今後の発展の基盤を築くことができた。関連の成果は、4 報の原著論文での発表、1 報の解説記事に掲載された。改めて、本研究に助成を頂きました三菱財団ご関係の皆様にご礼申し上げます。

(完)

発表論文

- 1) Haruka Tobita, Kosuke Sakano, Hiroaki Imai, Yusuke Yamashita, Yuya Oaki*, “Data-driven finding of organic anode active materials for lithium-ion batteries from natural flower scent products using capacity predictors” *Journal of Materials Chemistry A* **2025**, *13*, 36116–36124.
- 2) Tomoki Sakuma, Ryoichi Sato, Akihiro Yamaguchi, Hiroaki Imai, Noriyoshi Arai, Yuya Oaki*, “Synthesis of Amorphous Graphene and Graphene Oxide Analogues” *Journal of the American Chemical Society* **2025**, *147*, 11564-11573.
- 3) Sayaka Hirai, Tomoki Sakuma, Yuki Tokura, Hiroaki Imai, Ryo Seishima, Kohei Shigeta, Koji Okabayashi, *Yuya Oaki, “Free Volume Space of Polymers as A New Functional Nanospace: Synthesis of Guest Polymers”

Macromolecular Rapid Communications **2025**, *46*, 2400980.

- 4) Ika Yamamoto, Yasuhiko Igarashi, Hiroaki Imai, Taisei Sakata, Shuntaro Miyakawa, Shino Yoshizaki, Takaya Saito, Yuya Oaki*, “Performance Prediction Models with Improved Accuracy and Generalizability for Organic Cathode-Active Materials of Lithium-Ion Battery”
Batteries & Supercaps **2025**, *8*, e202500288.
- 5) *Yuya Oaki, Kosuke Sato, “Amorphous conjugated polymer networks as an emerging class of polymer nanostructures”
RSC Applied Polymers **2025**, *3*, 78-91.

引用文献

- 1) Y. Oaki, K. Sato, RSC Appl. Polym. 2025, 3, 78.
- 2) J. Suzuki, A. Ishizone, K. Sato, H. Imai, Y. J. Tseng, C. H. Peng, Y. Oaki, Chem. Sci. 2020, 11, 7003.
- 3) W. Hamada, M. Hishida, R. Sugiura, H. Tobita, H. Imai, Y. Igarashi, Y. Oaki, J. Mater. Chem. A 2024, 12, 3294.
- 4) Y. Oaki, Y. Igarashi, Bull. Chem. Soc. Jpn. 2021, 94, 2410.
- 5) K. Sakano, Y. Igarashi, H. Imai, S. Miyakawa, T. Saito, Y. Takayanagi, K. Nishiyama, Y. Oaki, ACS Appl. Energy Mater. 2022, 5, 2074.
- 6) H. Tobita, Y. Namiuchi, T. Komura, H. Imai, K. Obinata, M. Okada, Y. Igarashi, Y. Oaki, Energy Adv. 2023, 2, 1014.
- 7) R. Yamamoto, Y. Igarashi, H. Imai, T. Sakata, S. Miyakawa, S. Yoshizaki, T. Saito, Y. Oaki, Batteries & Supercaps 2025, 8, e202500288.
- 8) T. Sakuma, R. Sato, A. Yamaguchi, H. Imai, N. Arai, Y. Oaki, J. Am. Chem. Soc. 2025, 147, 11564.
- 9) H. Tobita, K. Sakano, H. Imai, Y. Yamashita, Y. Oaki, J. Mater. Chem. A 2025, 13, 36116.