

「元素戦略を基軸とする物質・材料の革新的機能の創出」
平成 24 年度採択研究代表者

H24 年度 実績報告

森田 靖

大阪大学大学院理学研究科・准教授

安定な有機ラジカルの蓄電および光電変換材料への応用

§1. 研究実施体制

(1)「森田」グループ

① 研究代表者: 森田 靖 (大阪大学大学院理学研究科、准教授)

② 研究項目

- ・TOT ラジカル多孔質シリカの合成
- ・電子ドナー部位を配した分子内電荷移動型誘導体の合成
- ・電子ドナー・アクセプター部位の導入
- ・導電性一次元 π 積層ポリマーの開発
- ・正極活物質の分子構造の最適化
- ・近赤外光応答 TOT 薄膜の作製と最適化

(2)「辻」グループ

① 主たる共同研究者: 辻 良太郎 (株式会社カネカ R&D 企画部カネカ基盤技術協働研究所、幹部職)

② 研究項目

- ・CNT/TOT 分散技術の確立
- ・n型半導体特性評価

(3)「中西」グループ

① 主たる共同研究者: 中西 真二 (トヨタ自動車株式会社東富士研究所、基幹職)

② 研究項目

- ・Na/Mg 系ビーカーセルの作製と評価
- ・新規蓄電デバイスのコンセプト確立

§2. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(3-1)に対応する)

(1)「森田」グループ

本研究課題を推進する上で根本となる新しい安定開殻有機分子の開発に取り組み、種々の **TOT** 誘導体の合成に成功した。「**TOT** ラジカル多孔質シリカの合成と基礎物性の解明」では、アルコキシシリル基を導入した **TOT** 誘導体をモノマーに用い各種重合条件を検討し、格子面間隔 5.9 nm の周期構造を有する多孔質構造体の合成に成功した。また、「電子ドナー部位を配した分子内電荷移動型 **TOT** 誘導体の合成」では、**Br₃TOT** のラジカル前駆体とオリゴチオフエンのボロン酸との鈴木カップリングを検討し、オリゴチオフエン基を導入した **TOT** 誘導体の合成に成功した(図 1)。さらに、「電子ドナー・アクセプター部位の導入」では、電子アクセプター部位であるジシアノメチレン基を **TOT** 骨格に導入した誘導体の合成に成功し、母体骨格である **TOT** の四段階の酸化還元挙動を多段階化することに成功した(図 1)¹⁾。「**TOT** 誘導体から構成される導電性一次元 π 積層ポリマーの開発」では、**Cl₃TOT** アニオン塩を用いた電解酸化法を検討し、一次元カラム中にアニオン種と中性ラジカル種が共存した混合原子価塩の作製に新たに成功した。このように、本研究課題の鍵となる物質の設計・合成と基礎物性の創出に意欲的に取り組むことで着実に成果が出つつある。

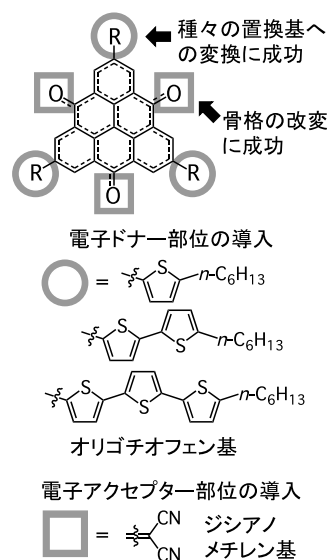


図 1. 合成に成功した誘導体

上記の研究で創出した新たな分子システムの活用を志向した研究項目として「高電圧・高サイクル特性の実現を目指した正極活物質の分子構造の最適化」および「近赤外光応答 **TOT** 薄膜の作製と最適化」に取り組んだ。前者では、大阪大学吹田キャンパス内に新たに確保した研究実験スペースで従来から行ってきた電池デバイス化手法を強化し、その上で電極活物質の性能を最大限に活用するための各種部材の最適化に着手した。また後者では、(*t*-Bu)₃TOT 薄膜の光電気伝導応答性を温度制御下で測定し、光に由来する成分と照射に伴う温度上昇に由来する成分の分離を試みた。現在は太陽電池への利用を視野に光電流特性の波長依存性について分光感度測定を予定している。

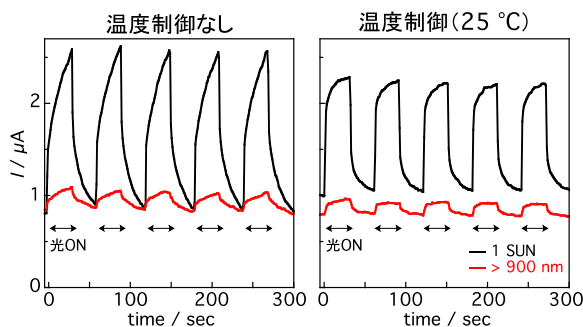


図 2. 温度制御なしおよび温度制御下での (*t*-Bu)₃TOT 薄膜の光電流応答

(2)「辻」グループ

次世代有機二次電池開発の一環として、従来の正極導電助剤を CNT に置き換える研究を行った。今年度は CNT 分散技術の確立を検討した。表面を負に帯電させた多層 CNT と、正に帯電したリン酸ジルコニウム(ZrP)ナノプレートを混合し凝集状態の CNT を分散した。界面活性剤添加後、pH 調節により ZrP を沈殿させ CNT 分散液を得た。透過型電子顕微鏡(TEM)写真より CNT が1本1本独立していることが分

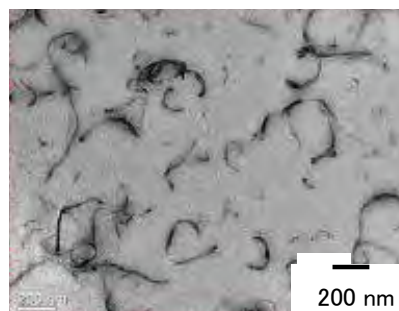


図3. 分散後のCNTのTEM画像

かる(図3)。スプレー塗布により製膜した CNT 分散体の透過率および導電性評価を実施した(光線透過率 85%T @ 900 nm、シート抵抗 $4.7 \times 10^5 \Omega/\square$)。CNT ネットワーク形成が不十分で導電性が低く今後改善が必要である。n型半導体としての特性評価については、Time-of-Flight (TOF)測定が可能な平坦膜が得られていない。また TOT を用いたバルクヘテロ構造太陽電池素子の作製を試みたが、ほとんど発電が認められなかった。空気中での素子作製や粉末混合によるジャンクション形成の難しさなどが問題と捉えており、H24 年度導入したグローブボックスを用いて素子作製を試みる。

§3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

- 論文詳細情報

1. Akira Ueda, Hideki Wasa, Shinsuke Nishida, Yuki Kanzaki, Kazunobu Sato, Daisuke Shiomi, Takeji Takui and Yasushi Morita, “An Extremely Redox-Active Air-Stable Neutral π Radical: Dicyanomethylene-Substituted Triangulene with a Threefold Symmetry”, Chem. Eur. J., 18, 16272, 2012 (DOI: 10.1002/chem.201203755)
2. Shinsuke Nishida, Yosuke Yamamoto, Takeji Takui, and Yasushi Morita, “Organic Rechargeable Batteries with Tailored Voltage and Cycle Performance”, ChemSusChem in press (DOI: 10.1002/cssc.201300010)

(3-2) 知財出願

- ① 平成 24 年度特許出願件数(国内 0件)

② CREST 研究期間累積件数(国内 0件)