

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(大阪大学)」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  $\pi$  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)「森田(愛知工業大学)」グループ (平成26年1月1日～平成26年3月31日)

① 主たる共同研究者:森田 靖 (愛知工業大学工学部、客員教授)

② 研究項目

- ・ 有機合成実験室や各種基礎物性測定装置類の稼働を可能にするための環境整備
- ・ 電気化学的酸化還元装置の立ち上げ

### (3)「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

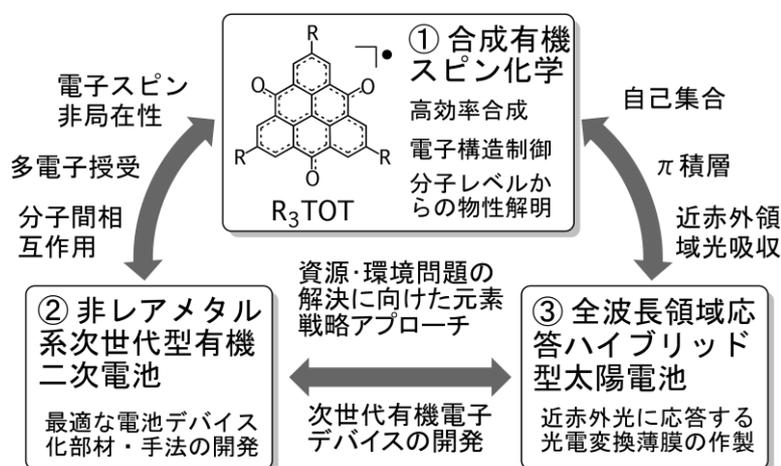
- ・有機薄膜太陽電池セルの作製・評価

#### (4)「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. 研究実施の概要

本研究では、本質的に新しく独創性の高い安定有機ラジカルの新機能を探索する基礎研究と、その機能を活かした次世代有機電子デバイスの開発を目指す応用研究の融合により、資源および環境問題の解決に向けた元素戦略アプローチを強力に推進する。



### <H25年度の成果>

#### ① 合成有機スピン化学を駆使した新規分子の創出

**TOT** ラジカルを構成要素とした多孔質シリカや、電子ドナー性の置換基であるアルキルアミノ基を導入した **TOT** 誘導体の合成に成功し、その基礎物性を調査した。また、**TOT** の自己集合能を活用した導電性一次元  $\pi$  積層ポリマーの合成を行い、純有機物としては非常に高い電気伝導性を持つ混合原子価塩の作製に成功した。

#### ② 非レアメタル系次世代型有機二次電池の開発

ハロゲン置換 **TOT** 誘導体 **X<sub>3</sub>TOT** (X = F, Cl, Br) を活物質に用いて新たに作製したコイン型電池の特性評価を行い、我々の提唱する有機二次電池の設計指針の有効性を改めて実証した。また、エネルギー密度の向上に向けた取り組みとして、CNT の導電助剤への適用を検討し、分散性の高い CNT を用いることにより充放電を繰り返した後の放電容量維持率が高くなる傾向を確認した。さらに、CNT バッキーペーパーの電極への利用の検討では、従来型導電助剤およびバインダーを含まない電極シートにおいても **TOT** の充放電が可能であることを明らかにした。新規蓄電デバイスの開発に向けて、**TOT** 誘導体のナトリウムイオン二次電池用負極としての利用についても検討した。その結果、カルボキシレート基を置換した **TOT** 誘導体がナトリウムイオン二次電池負極の電位領域で、良好なサイクル特性を示した。また、電解液への溶出試験において、

溶解することなく活物質として安定であることを明らかにした。

### ③ 全波長領域応答ハイブリッド型太陽電池の開発

近赤外光応答 **TOT** 薄膜の作製と最適化を目的として、安定中性ラジカルを用いた真空蒸着法による有機薄膜の作製を検討し、繊維状の構造体からなる網目構造を有する蒸着膜の作製に成功した。また、この蒸着膜の有機薄膜太陽電池用バルクヘテロ構造形成に利用する試みにも着手した。

基礎および応用研究の両方を同時に推進する本研究課題に対し、共同チーム間で緊密に連携しながら取り組み、以上の成果を出すことができた。

## § 3. 成果発表等

### (3-1) 原著論文発表

#### 論文詳細情報(国際)

1. Shinsuke Nishida, Yosuke Yamamoto, Takeji Takui, and Yasushi Morita, “Organic Rechargeable Batteries with Tailored Voltage and Cycle Performance”, *ChemSusChem*, 6, 794–797, 2013. (DOI: 10.1002/cssc.201300010)
2. Akira Ueda, Hideki Wasa, Shinsuke Nishida, Yuki Kanzaki, Kazunobu Sato, Takeji Takui, Yasushi Morita, “A Dicyanomethylene-Substituted Triangulene: Effects of Molecular-Symmetry Reduction and Electron-Accepting Substituents on a Fused Polycyclic Neutral  $\pi$ -Radical System”, *Chem. Asian J.*, 8, 2057–2063, 2013. (DOI: 10.1002/asia.201300471)
3. Shinsuke Nishida, Junya Kawai, Miki Moriguchi, Tomohiro Ohba, Naoki Haneda, Kozo Fukui, Akira Fuyuhiko, Daisuke Shiomi, Kazunobu Sato, Takuji Takui, Kazuhiro Nakasuji, Yasushi Morita, “Control of Exchange interactions in  $\pi$  Dimers of 6-Oxophenalenoxyl Neutral  $\pi$  Radicals: Spin-Density Distributions and Multicentered-Two-Electron Bonding Governed by Topological Symmetry and Substitution at the 8-Position” *Chem. Eur. J.*, 19, 11904–11915, 2013. (DOI: 10.1002/chem.201301783)
4. Shinsuke Nishida, Kozo Fukui, Yasushi Morita, “Hydrogen-Bonding Effect on Spin-Center Transfer of Tetrathiafulvalene-Linked 6-Oxophenalenoxyl Evaluated Using Temperature-Dependent Cyclic Voltammetry and Theoretical Calculations”, *Chem. Asian J.*, 9, 500–505, 2014. (DOI: 10.1002/asia.201301188)

5. Tatsuhiro Kojima, Tomofumi Yamada, Yumi Yakiyama, Eri Ishikawa, Yasushi Morita, Masahiro Ebihara, Masaki Kawano, “The Diversity of Zn(II) Coordination Networks Composed of Multi-Interactive Ligand TPHAP<sup>-</sup> via Weak Intermolecular Interaction”, *CryEngCom in press* (DOI: 10.1039/C3CE42382D)