

研究シーズ探索プログラム 研究課題別評価書

1. 研究課題名

有機 π 電子物質を用いた蓄電デバイスの創出

2. 研究代表者

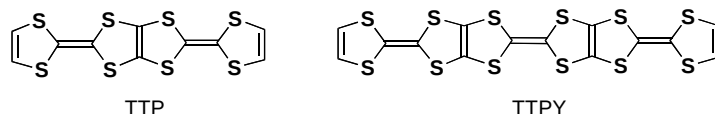
御崎 洋二(愛媛大学 大学院理工学研究科 教授)

3. 研究シーズ探索成果の概要

幾つかの新規 TTP および TTPY 型分子系として、 π 電子系で拡張された TTPY 類縁体、デンドラレン部位を有する TTP および TTPY 型分子、チオフェン環で拡張された融合型 TTF 四量体および五量体の合成に成功した。得られた分子の電気化学的性質について検討したところ、多くの分子において酸化還元部位である 1,3-ジチオール環の数に対応した酸化還元波が観測された。得られた分子を電極活物質として用いた電池の充放電特性について検討したところ、エチレンジチオ基で置換された拡張型 TTPY 誘導体が4電子酸化還元での充放電を 2500 回繰り返した後でも初期容量の 60%を維持する、といった極めて良好なサイクル特性を示す事を見出した。酸化種の結晶構造を明らかにするために、ベンゼンをスペーサーとした拡張型 TTF ダイマーのジカチオン塩を合成し、分子がベンゼン環に由来する立体障害を避けるように拡張 TTF 部位の短軸方向に分子半分ずれながら積層し、対アニオンが拡張 TTF 部位から成るカラムとベンゼン環に囲まれた空隙に存在することを明らかにした。

4. 研究シーズ探索のねらい

本研究は次世代の蓄電デバイス用活物質として用いられる新規な有機材料の開拓を目的とする。具体的には、二分子および三分子のテトラチアフルバレン(TTF)が融合した TTP および TTPY 骨格を有する様々な分子系を合成し、それらの酸化還元挙動を解明すると共に充電状態における蓄電デバイス中の活物質の構造・充放電機構を解明し、1) 高エネルギー密度化、2) 酸化状態・還元状態両方における有機活物質の安定化、3) 有機溶媒に対する活物質の耐溶解性の実現、を図る。



5. 研究シーズ探索の方法と成果

5.1 方法

- 1)TTP、TTPY の様々な化学修飾について検討しながら標的分子を設計する。設計した分子について、合理的な合成法を考案する。
- 2)考案された合成法に従って新規な TTP、TTPY 系分子の合成を行う。進捗状況次第で合成法については柔軟に変更を行う。本研究代表者らにより既に開発済みの TTP、TTPY 系分子についても電池特性を明らかにするため新たに合成を行う。
- 3)得られた新規分子の溶液中および固体中における酸化還元挙動をサイクリックボルタメトリー法等の電気化学的測定法により解明する。
- 4)TTP、TTPY 系分子を用いた電池を作成し電池特性を評価する。

- 5) 充電状態における蓄電デバイス中の活物質の構造を XRD 測定により明らかにすると共に、別途活物質の酸化種の単結晶を作製し、その構造解析データと比較を行う。
- 6) 得られた知見をフィードバックし、より高い機能を有する分子設計を行う。
- 7) 上記サイクルで研究を進めながら、非常に有望な物質群であるものの未踏の領域にある、四分子以上の TTF が融合した高次 TTP 分子系の合成についても併せて検討を行う。

5. 2 成果

(1) 一連の TTP および TTPY 誘導体の電池特性を明らかにするために、 π 電子系が拡張された TTPY 類縁体(1~4)の合成を行った。サイクリックボルタンメトリー(CV)法により、これらの電気化学的性質について検討したところ、1~3 は2対の二電子酸化還元波と2対の一電子酸化還元波を示し、ヘキサカチオンを生成する事が明らかとなった。一方、4 の酸化還元過程は3対の二電子移動過程から成ることが明らかとなった。これらのうち、1 のメチルチオ体(1a)とエチレンジチオ体(1b)の電池特性について検討したところ、1 は同じ置換基をもつ TTPY 誘導体よりも充電時における酸化種の電解液への溶出が抑制されること、メチルチオ基よりも環状構造を有するエチレンジチ基を導入する方が充電時における電極分子の溶出が抑制できることが明らかとなった。実際、1b では6電子酸化状態では生成したヘキサカチオンが電解液へ溶出するものの、2電子および4電子酸化状態では非常に高い可逆性を示す(図1)。1b について充放電の繰り返し特性を TTPY と比較したところ、1b の方がより良好な繰り返し特性を示し、4電子酸化還元での充放電を2500 回繰り返した後も初期容量の60%を維持する事を見出した(図1)。

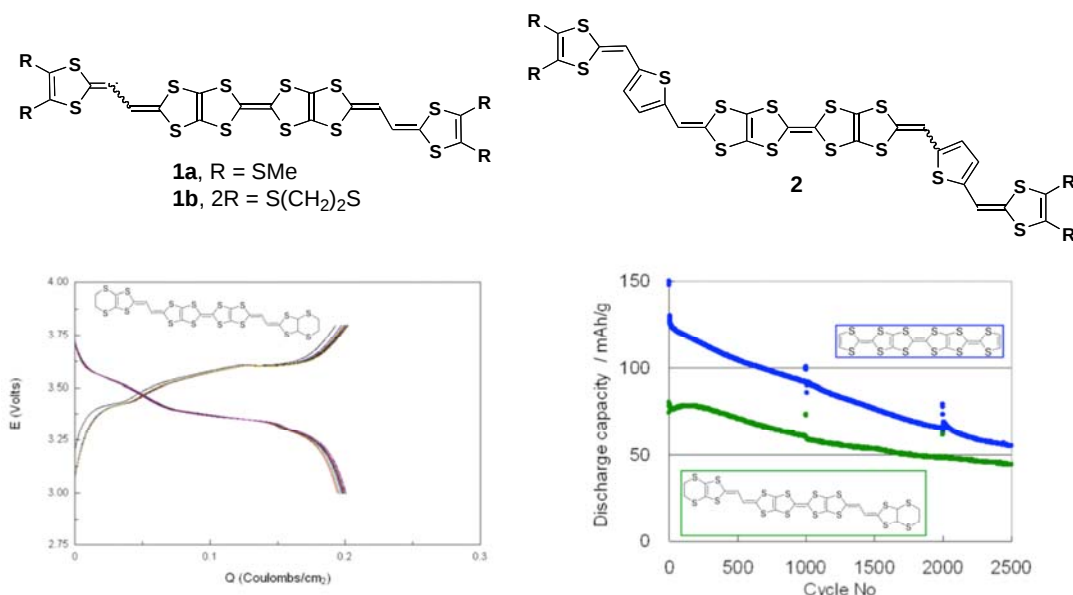
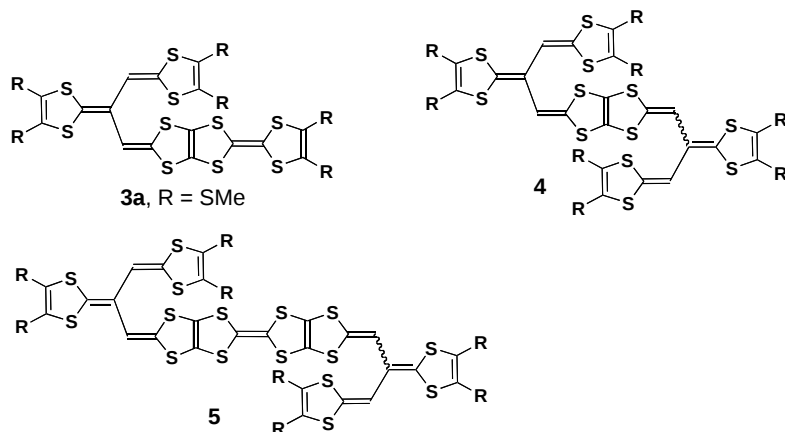
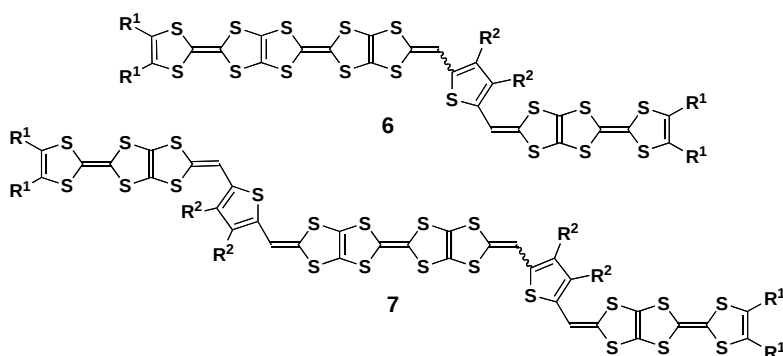


図1. 1b を電極活物質として用いた電池の充放電特性

(2) 分子に非平面性を導入する事による高分子量化を目指し、デンドラレン骨格を有する TTP 系分子 (3、4)および TTPY 系分子(5)の合成に成功し、それらの電気化学的性質について検討した。3 のメチルチオ体(3a)の電池特性について検討したところ、初回の充放電サイクルにおいて 3a が電解液に溶出するため良好な繰り返し特性は観測されなかった。



(3) 四つ以上の TTF 系分子が融合した高次 TTP 類縁体の設計と合成戦略について検討し、1 個のチオフェン環が挿入された融合型 TTF 四量体(6)および2個のチオフェン環が挿入された融合型 TTF 五量体(7)の合成に成功した。メキシチオフェンが挿入された 6、7 のヘキシルチオ体($R^1 = SC_6H_{13}$ 、 $R^2 = OCH_3$)について溶液中における電気化学特性について検討したが、7 については一部不明瞭な酸化還元波が観測されたため詳細な酸化還元過程を決定するには至っていない。一方、7 については4対の二電子酸化還元波と2対の一電子酸化還元波が観測され、4段階の二電子移動過程によりオクタカチオンが生成した後、2段階の一電子移動過程でデカカチオンが生成すると考えている。



6. 自己評価

有機蓄電デバイスの創出を目指した研究は国内外の幾つかのグループで行われつつあるが、分子性物質を研究対象としているグループの大部分はエネルギー密度の向上を重視し、電池の寿命を強く意識した研究は十分には行われていなかった。本研究課題ではエネルギー密度の向上を図るだけでなく、電極活物質として用いる有機化合物が有機溶媒に溶ける、という宿命的な問題に真っ向から取り組んだものである。その結果、フル充電でないものの、分子性物質としては2000回を超える充放電後も初期容量の60%を維持するといった極めて高い耐久性を達成できた事は1年間という限られた期間内での取り組みとしては上出来と思っている。一方で、最高酸化状態においては電極活物質として用いた有機物質の溶出を抑える事ができない事も明らかとなった。しかしながら、本研究を通じて得られた知見を基に分子設計・合成・構造物性解析・分子設計へのフィードバック、という研究サイクルを今後も地道に続ける事により、上記の問題点はかなり解決できるものと期待している。

7. PO の見解

π 共役系電子をもつ伝導性分子を用いた蓄電デバイスは非常に面白い。導電性分子の研究コ

コミュニティでは、応用を考えているひとはほとんどいなかったが、ひょっとすると役に立つかもしれない。勿論既存の無機系の蓄電デバイスと比べると有機故の問題点もあるが、まずは 常識的な電池コミュニティの評価にまかすのではなく、非常識な蓄電デバイスコミュニティを形成することが必要である。御崎グループ以外にもこの分野への参入を増やすことが大事である。電池特性については、基本的にメーカーに任すのがよい。大学は物質の多様性を確保することが第一義である。また当該分野の研究リーダーのひとりとして、積極的・継続的にデーターを公開して、参入者が増えるように努力していただきたい。

8. 研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

Synthesis and Properties of 1, 3-Dithiole[5]dendralenes with Two Thiophene Spacers, H. Horiuchi, Y. Misaki, *Chem. Lett.*, **39**, 989-991 (2010) 査読有, doi:10.1246/cl.2010.989”

(2)特許出願

研究期間累積件数: 0 件

発 明 者:
発明の名称:
出 願 人:
出 願 日:

(3)口頭発表

①学会

国内 7 件、 海外 0 件

- 1) デンドラレン骨格で拡張された TTP 系ドナーの合成と電気化学的性質、梶原祥弘、白旗 崇、宮本久一、御崎洋二、第 21 回基礎有機化学討論会 3p55
- 2) フランを挿入した 1、3-ジチオール[n]デンドラレンの合成と性質、渡邊美穂、堀内裕章、白旗 崇、宮本久一、御崎洋二、第 21 回基礎有機化学討論会 3p5
- 3) ベンゼン挿入型 1、3-ジチオール[4]デンドラレンの酸化状態における構造、堀内裕章、中村健一、村上佑季子、白旗 崇、宮本久一、長谷川真士、真崎康博、御崎洋二、第 21 回基礎有機化学討論会 3p57
- 4) ベンゼン環を挿入した 1、3-ジチオール[4]デンドラレンの合成、構造と性質、山本加代子、堀内裕章、中村健一、村上佑季子、白旗 崇、長谷川真士、真崎康博、御崎洋二、第 37 回有機典型元素化学討論会 o24
- 5) アントラキノイドを含む高次拡張型 TTP 系の合成と性質、尾木大祐、藤田悠介、白旗 崇、御崎洋二、日本化学会第 91 春季年会発表予定
- 6) 3つのチオフェンをスペーサーとした 1、3-ジチオール[n]デンドラレンの合成と性質、堀内裕章、白旗 崇、御崎洋二、日本化学会第 91 春季年会発表予定
- 7) 新しい TTP ダイマーの合成と性質、木村晴佳、白旗 崇、御崎洋二、日本化学会第 91 春季年会発表予定
- 8) アルキレンジチオ架橋を有する TTF オリゴマーの合成と性質、橋本有未、芝亮太、馬場優美、中村健一、白旗 崇、御崎洋二、長谷川真士、真崎康博、日本化学会第 91 春季年会発表予定

②その他

国内 0 件、 海外 0 件

(4)その他の成果(受賞、著書、招待講演、特記事項等)

該当なし