

協会賞(学術的なもの)

森田 靖氏 (愛知工業大学工学部・教授)



(業績)「縮合多環型安定有機中性ラジカルの基礎学術と電子材料応用」

TEMPO 類縁体は空気中でも安定な有機中性ラジカルであり、無数の研究例が報告されている。嵩高い置換基の立体保護効果により速度論的に安定化されており、電子スピンの分子骨格の一部に局在化する「スピン局在型」中性ラジカルである。一方、電子スピンの分子骨格全体に一定のトポロジー的対称性をもって広く非局在化している「スピン非局在型」に分類される安定な有機中性ラジカルはごく限定された存在であった。森田靖氏は、この稀有な物質群の化学合成に挑戦し、縮合多環型の 25π 共役電子系をもつ一群のトリオキソトリアンギュレン(TOT)中性ラジカル誘導体の設計・合成に成功した。そして、これらの化合物が有する各種の斬新な基礎物性を明らかにし、その成果に基づく革新的な材料応用も実現した。以下に代表的な研究業績を示す。

1. 導電性 π 積層ラジカルポリマーの合成

TOT 中性ラジカルは、電子スピンの非局在性に基づく熱力学的安定化効果により、空気中での分解点が摂氏 300 度程度と高度に安定化されている。また、嵩高い置換基の導入が不要であることから立体化学的に分子間相互作用が容易であり、多重 SOMO-SOMO 相互作用により一次元カラム構造体(π 積層ラジカルポリマー)を形成する。そして、単一成分純有機物として世界トップレベルの極めて高い電気伝導性を示した。さらに、中性ラジカルとモノアニオン種が共存した混合原子価状態にある単結晶の合成にも成功し、電気伝導性を 10^3 倍から 10^5 倍に劇的に向上させた。また、TOT 中性ラジカル結晶の光物性についても検討し、異方性高い近赤外光吸収能とその発現機構を実験および理論両面から実証した。

2. 高電気伝導性配向制御中性ラジカル薄膜の合成

TOT 中性ラジカルの高い熱的安定性は真空蒸着法による製膜化を可能とした。SiO₂ や ITO などを基板とした場合は edge-on 配向膜が、グラファイトを基板とした場合は face-on 配向膜が高選択的に得られ、用いる基板に応じた配向制御を実現した。また、 π 積層カラムの方向に基づく顕著な電気伝導度の異方性も具現化した。中性ラジカル薄膜に関するこれらの実験結果は世界初である。

3. 酸素還元反応電極触媒能の創成

様々な置換基をもつ TOT 中性ラジカル誘導体を合成し、acetylene black および Nafion と混合して触媒イン

クを調製し、酸素雰囲気下、アルカリ性水溶液における酸素還元反応(ORR)電極触媒能について検討した。その結果、3 個のピペリジル基をもつ誘導体が二電子還元電極触媒能において、白金に迫る高い活性と良好なサイクル安定性を示すことを見出し、構造が明確な単一成分純有機物としては世界初の顕著な ORR 電極触媒能を実現した。また、この触媒活性が残留金属に依存していないことを、ICP 発光分光分析法を用いて明確に示しただけでなく、触媒活性における構造-活性相関を初めて実験的に具現化した。

4. 有機リチウムイオン二次電池の高容量化

TOT を正極活物質とする LIB の大幅な性能向上を目指し、CNT の分散化と TOT との複合化に挑戦した。従来開発した TOT 正極では、TOT の正極中の含有割合は 10% とかなり低かったが(*Nat. Mater.* 2011)、CNT と複合化した bucky paper においては、含有割合 90% でも充放電が効果的に進行した。TOT 中性ラジカル自体の高い電気伝導性に加え、充放電状態において生成する混合原子価状態における高い電気伝導性がこの顕著な性能の鍵であり、有機 LIB セル全体の重量当たりの電池容量としては世界最高を実現した。

5. 活物質 100% の正極をもつ薄膜 LIB 合成

TOT 中性ラジカルの配向制御薄膜を正極活物質として用いた LIB セルを合成した。炭素材料等の導電助剤や電極内物質を結着させるためのバインダー等を一切含まない「活物質 100% 正極」電池であり、ニッケルやコバルト等の無機酸化物電池を含めて世界で初めての電池セルである。集電体に対する TOT の一次元カラム配向性に依存した出力特性やサイクル特性を具現化した。

以上のように森田靖氏は、精密有機合成化学と物性有機化学を融合・深化させ、「スピン非局在型電子構造」を有する空気中でも安定な縮合多環型の中性ラジカル群の化学合成に成功し顕著な物性を明らかにした。さらにこれら基礎学術を発展させ特異な性能を有する有機電子材料も具現化しており、国際的にも高く評価されている。よって、同氏の業績は有機合成化学協会賞に相応しいものと認める。

[略歴]平成元年 名古屋大学大学院理学研究科博士後期課程修了

現在 愛知工業大学工学部 教授