

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 10 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13639

研究課題名(和文)ポルフィリン類縁体の二次電池への利用

研究課題名(英文)Exploitation of porphyrinoids for secondary batteries

研究代表者

忍久保 洋 (SHINOKUBO, Hiroshi)

名古屋大学・工学研究科・教授

研究者番号：50281100

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：反芳香族ポルフィリンであるノルコロールに様々な置換基を導入し、その酸化還元特性を制御することを試みた。ノルコロールに電子求引基や電子供与基を導入すると不安定化し、化合物を単離することができなかった。しかし、電子求引基と電子供与基の両方を導入した場合には、目的化合物を安定に単離することができた。また、置換基により電気化学特性を制御できることが分かった。一方、優れた酸化還元特性をもつ環拡張ポルフィリンを電極活物質として用いてリチウム二次電池を作成した。その結果、比較的良好なサイクル特性を示すことが分かったが、その性能はノルコロールニッケル錯体を電極活物質として用いた場合には及ばなかった。

研究成果の概要(英文)：We have attempted to control the redox property of antiaromatic norcorrole derivatives by introducing a variety of substituents. Introduction of two electron-donating aryl groups or electron-withdrawing aryl groups significantly destabilized norcorroles. However, installation of both electron-donating and electron-withdrawing aryl groups allowed isolation of novel norcorrole derivatives as stable compounds. We have also elucidated redox properties of norcorrole derivatives, which were substantially influenced by the introduced substituents.

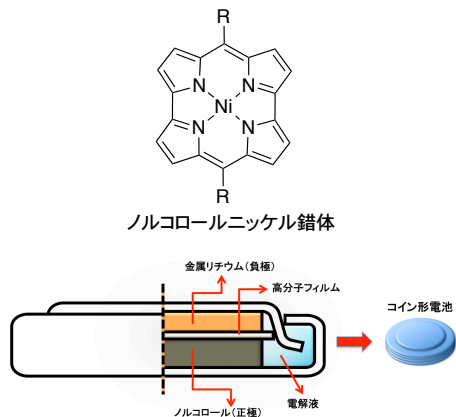
研究分野：有機化学

キーワード：ポルフィリン 二次電子 蓄電池 酸化還元 反芳香族 活物質 電子化合物

1. 研究開始当初の背景

何度でも繰り返し充電可能な大容量二次電池の開発は、持続型社会を実現する上で重要である。有機ラジカルを用いた二次電池(有機ラジカル電池)が注目されている。これらは、ラジカル種の安定した酸化還元特性にもとづいている。一方、我々は反芳香族ポルフィリンであるノルコロールニッケル錯体において、容易かつ安定に二電子酸化・二電子還元が進行することを見いだした。そこで、ノルコロールニッケル錯体をリチウム二次電池の電極活物質として用いると、高い容量(200 mAhg⁻¹)と繰り返し耐久性(200回以上)を示すことを見いだした。

一般に、ポルフィリン類縁体は安定な酸化還元特性を示すものが多いため、ノルコロール以外にも優れた特性を示すものがあると考え、本研究を着想した。有機化合物を用いる高性能二次電池が開発できれば、軽量で柔軟な有機化合物の特性を活かした新たな用途が開拓できるなど、ポルフィリン化学に新展開をもたらすという学術面だけでなく、実用面でも波及効果が期待できると考えた。



2. 研究の目的

本研究では、安定な酸化還元特性をもつポルフィリン類縁体を活用した二次電池を開発し、高い充電容量と繰り返し耐久性を実現する電極活物質を創成することを目的とした。様々な構造をもつポルフィリン類縁体を、それらの基礎物性と関連づけながらスクリーニングすることによって、電極活物質の性能に重要な因子を明らかにすることを目指した。

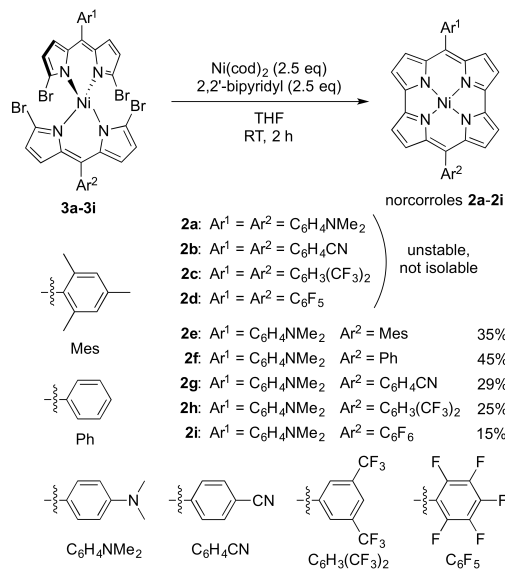
3. 研究の方法

まず、ノルコロールニッケル錯体を用いた二次電池の性能向上を目指して、様々な置換基をもつ安定なノルコロール誘導体の開発を行った。電子供与基および電子求引基をノルコロールニッケル錯体に導入し、その効果を吸収スペクトル測定や電気化学測定によって評価した。一方、ポルフィリン類縁体として環拡張ポルフィリンを電極活物質として用いる二次電池を作成し、性能評価を行った。

4. 研究成果

反芳香族ポルフィリンであるノルコロールの周辺に様々な置換基を導入し、その酸化還元特性を制御することを試みた。ノルコロールに電子求引基や電子供与基だけを導入すると大きく不安定化し、化合物を単離することができなかった。これは、電子求引基のため LUMO が低下し、あるいは電子供与基のために HOMO が上昇し、化合物が酸化や求核攻撃に対して不安定になったためと考えた。しかし、ノルコロールに電子求引基と電子供与基の両方を導入した場合には、適度に分子軌道に対して摂動を与えることができ、目的化合物を安定に単離することができた。

つぎに、導入した電子求引基と電子供与基の効果を調べるため、紫外可視赤外吸収スペクトル測定および電気化学測定を行った。吸収スペクトル測定からは、電子供与基の導入により長波長領域に新たな吸収帯が現れることが分かった。スペクトルの溶媒依存性や分子軌道計算の結果から、電子供与基からノルコロールへの電荷移動相互作用が存在することが明らかになった。また、酸化還元電位も置換基の種類に応じて変化することが明らかになった。以上のことから、置換基の導入により光学特性や電気化学特性を制御できることが分かった。



さらに、導入した置換基は結晶中でのパッキング構造に大きく影響を与える。その結果、ノルコロール誘導体の固体物性が大きく置換基に依存することが分かった。現在、これらの新規反芳香族ポルフィリン誘導体の二次電池への利用を試みている。

一方、優れた酸化還元特性をもつ環拡張ポルフィリンを電極活物質として用いてリチウム二次電池を作成した。電池の構成としては、ノルコロール電池の場合と同じものを作成した。作成した電池の性能を評価したところ、比較的良好な充電容量およびサイクル特性を示すことが分かった。しかし、その性能

はノルコロールニッケル錯体を電極活物質として用いた場合には及ばなかった。酸化種および還元種の安定性の向上が必要であることが分かった。今後、置換基のチューニングにより性能の向上を図る。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計4件)

- ① T. Yoshida, D. Sakamaki, S. Seki, H. Shinokubo, Enhancing the low-energy absorption band and charge mobility of antiaromatic Ni(II) norcorroles by their substituent effects
Chem. Commun. **2017**, 53, 1112-1115.
DOI: 10.1039/C6CC09444A (査読有)
- ② Y. Tanaka, T. Yoneda, K. Furukawa, T. Koide, H. Mori, T. Tanaka, H. Shinokubo, A. Osuka, A Stable Organic π -Radical of a Zinc(II)-Copper(I)-Zinc(II) Complex of Decaphyrin
Angew. Chem. Int. Ed. **2015**, 54, 10908-10911.
DOI: 10.1002/anie.201505130 (査読有)
- ③ J.-Y. Shin, S. Hiroto, H. Shinokubo, Macrocyclic dipyrin dimer bridged by ethylene and dioxyphenylene linkers
J. Porphyrins Phthalocyanines **2015**, 19, 135-139.
DOI: 10.1142/S108842461450093X (査読有)
- ④ A. Shiegn, T. Matsuno, S. Hiroto, H. Shinokubo, Indolyindolinone: Easily Accessible, Tunable, and Wide-Range Absorbing Dyes
Chem. Lett. **2015**, 44, 1703-1705.
DOI: 10.1246/cl.150815 (査読有)

[学会発表] (計13件)

- ① 川島 弘之, 野澤 遼, 福岡 崇規, 廣戸 聡, 忍久保 洋, 反芳香族ノルコロールの新規周辺官能基化反応の開発, 第46回中

部化学関係学協会支部連合秋季大会,
2015/11/8, 三重大学 (津)

- ② 川島 弘之, 野澤 遼, 廣戸 聡, 忍久保 洋, 反芳香族ノルコロールの新規周辺官能基化反応の開発, 日本化学会第96春季年会, 2016/3/25, 同志社大学 (京田辺)
- ③ 吉田 拓矢, 古山 溪行, 忍久保 洋, 小林長夫, テトラアザポルフィリン五価リン錯体の一電子還元による安定19 π ポルフィリノイドの生成, 第26回基礎有機化学討論会, 2015/9/24, 愛媛大学 (松山)
- ④ 吉田 拓矢, 廣戸 聡, 忍久保 洋, Studies of Substituent Effects on Antiaromatic Norcorroles, IGER 2015 年度年次報告会 2016年1月8日, 名古屋大学 (名古屋)
- ⑤ 吉田 拓矢, 廣戸 聡, 忍久保 洋, 置換基効果を利用した反芳香族ノルコロールの物性発現, 日本化学会第96春季年会, 2016/3/25, 同志社大学 (京田辺)
- ⑥ J.-Y. Shin, T. Yamada, H. Yoshikawa, K. Awaga, H. Shinokubo, Antiaromatic norcorrole batteries, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015, 2015/12/16, Honolulu
- ⑦ H. Shinokubo, Synthesis, Property, and Application of Antiaromatic Porphyrins, ICMAT2015 & IUMRS-ICA 2015, 2015/6/30, Singapore
- ⑧ H. Shinokubo, Syntheses and Properties of Novel Porphyrinoids from Dipyrins, The Seventh East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials (EAS7), 2015/9/2, Osaka
- ⑨ Ji-Young Shin, A study on organic batteries using porphyrinoid electrodes, Pre-ICMM2016, 2016/9/2, Nagoya

- ⑩ H. Shinokubo, Synthesis and Properties of Antiaromatic Porphyrins, 229th ECS Meeting, 2016/5/31, San Diego
- ⑪ 忍久保 洋, 合成化学から生活を豊かにする機能性マテリアル創出へ！ 第6回 CSJ 化学フェスタ, 2016/11/15, タワーホール船堀 (東京)
- ⑫ 忍久保 洋, 反芳香族ポルフィリンの合成と物性, 京都大学大学院理学研究科, 2016/12/28, 京都大学 (京都)
- ⑬ N. Faialaga, S. Ito, J.-Y. Shin, H. Shinokubo, A facile synthesis of novel expanded porphyrinoids: BisNi(II) complexes of dicyanovinylene-di(meso-aryl)dipyrromethane, 日本化学会第97春季年会, 2017/3/18, 慶応大学 (横浜)

[図書] (計2件)

- ① H. Shinokubo, Synthesis of Novel Porphyrinoids from Dipyrins, In *Chemical Science of p-Electron Systems*, (T. Akasaka, A. Osuka, S. Fukuzumi, H. Kandori, Y. Aso, Eds.) Springer, 2015, pp. 243-255.
- ② S. Hiroto, H. Shinokubo, Syntheses and Properties of Antiaromatic Porphyrinoids, In *Handbook of Porphyrin Science*, Vol. 37, World Scientific, 2016, pp. 233-302.

[その他]

研究室ホームページ

<http://www.apchem.nagoya-u.ac.jp/hshino/top.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

忍久保 洋 (SHINOKUBO, Hiroshi)

名古屋大学・工学研究科・教授

研究者番号：50281100