

戦略的創造研究推進事業 CREST
研究領域「元素戦略を基軸とする物質・材料の
革新的機能の創出」
研究課題「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」

研究終了報告書

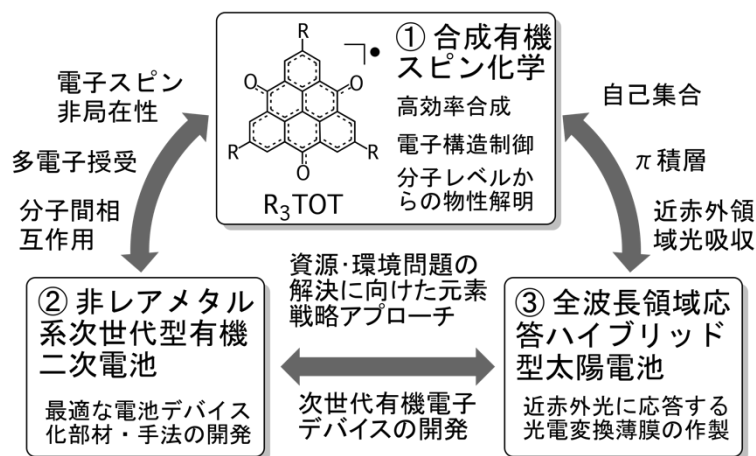
研究期間 平成24年10月～平成30年3月

研究代表者：森田 靖
(愛知工業大学工学部、教授)

§ 1 研究実施の概要

(1) 実施概要

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であるトリオキソトリアンギレン(**TOT**)の新機能を探索する基礎研究と、その機能を活かした有機二次電池および有機薄膜太陽電池といっ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推進した。以下に各項目についての概要を示す。



① 合成有機スピン化学を駆使した新奇分子・機能の創出(森田グループ)

TOT の化学修飾による新規物性の探索について、電子ドナー性置換基を導入した誘導体や **TOT** 骨格の酸素官能基をジシアノメチレン骨格で置き換えたものを合成し、**TOT** 骨格と置換基の電子授受による様々な機能を見出した。また、**TOT** の一次元 π 積層集合体について、分子間 SOMO-SOMO 相互作用に基づく近赤外吸収特性を見出し、さらに中性ラジカルとアニオン種が共存した混合原子価塩の作製に成功し、最大で 100 Scm^{-1} の非常に高い電気伝導性や相転移現象を実現した。**TOT** 骨格を共有結合で連結したポリマーを合成し、特に **TOT** を直接 C-C 結合で連結した二次元 π 共役ポリマーを活物質として用いた二次電池において良好な電池容量・サイクル特性を実現した。さらに **TOT** の酸化還元活性を活用した新たな機能として、**TOT** 誘導体が酸素還元触媒活性を見出し、燃料電池の空気極として作用する可能性があることを明らかにした。

② 非レアメタル系次世代型有機二次電池の開発(森田、辻、中西グループ)

森田グループが合成した各種 **TOT** 誘導体を正極活物質として用い、化学修飾と二次電池特性の相関を調査し、置換基の電子的効果により放電電圧の調整ができることを明らかにした。辻グループが有するカーボンナノチューブ(CNT)の分散技術に応用し、**TOT** と CNT を複合させた正極の作製に成功した。これと Li イオンプレード炭素負極を組み合わせたデバイスにおいて、 100 C (36 秒に一回)という超高速充放電で $35,000$ 回以上の充放電が可能な二次電池を実現した。さらに、実用化を念頭に置いて **TOT** 含有量の増大を試み、CNT 材料や電極作製法などの検討を行うことで、活物質である **TOT** 誘導体を $60 \text{ wt\%}$ 以上含む電極でも 300 mAh/g を超える高い放電容量を達成した。中西グループは **TOT** の特性を活かした様々な新規デバイスの開発について検討を行い、レドックスフロー型、両極性型、蒸着薄膜を用いた薄膜有機二次電池といったデバイス構造において、**TOT** 誘導体が適用可能であることを実証した。

③ 全波長領域応答ハイブリッド型太陽電池の開発(森田、辻グループ)

TOT 誘導体の中性ラジカル種を用いた真空蒸着法による有機薄膜の作製に成功した。また、これらの薄膜において結晶構造で見られた一次元 π 積層カラム構造が維持されており、その配列を蒸着速度や基板との相互作用によって簡便に制御できることを明らかにした。この薄膜を有機薄膜太陽電池の n 型半導体に適用する検討を行い、微弱ながらも光電変換特性を示すことを明らかにした。

(2) 顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

1. “Trioxotriangulene: Air- and Thermally Stable Organic Polycyclic Carbon-Centered Neutral π -Radical without Steric Protection”, Y. Morita, T. Murata, A. Ueda, C. Yamada, Y. Kanzaki, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **2018**, 91, 922–931 (日本化学会 第 33 回学術賞受賞論文)

概要: 縮合多環構造を持つ安定有機中性ラジカルである **TOT** の様々な化学修飾を行い、その電子状態や物性の制御を行った。これらの中性ラジカルはいずれも空気中で高い熱的安定性を示した。また、結晶中では強い SOMO-SOMO 相互作用により一次元 π 積層カラム構造を構築し、近赤外光吸収や高い電気伝導性など、従来の有機中性ラジカルには見られない様々な特異な物性を発現した。これらの知見は、**TOT** を活用した機能開拓において重要な基礎的貢献を果たした。

2. “トリオキシトリアンギュレン連結誘導体の合成と物性”, 鵜飼修作・村田剛志・森田 靖, 第 28 回 基礎有機化学討論会, 九州大学 伊都キャンパス, 2017 年 9 月 7–9 日

概要: **TOT** を一次元ポリマー鎖と複合化させたものや直接連結した二次元 π 共役ポリマーの合成を行った。これらは **TOT** のモノマーと比べて溶解性が著しく低下しており、特に二次元 π 共役ポリマーはあらゆる有機溶媒に対して溶解性を示さなかった。また、このポリマーは π 共役系が二次元的に拡張された結果、室温で 10^{-3} – 10^{-4} Scm⁻¹ 程度の高導電性を示した。二次元 π 共役ポリマーを活物質に用いた二次電池は比較的高い電池容量と良好なサイクル特性を示した。

3. “有機ラジカル化合物の薄膜”, 辻 良太郎・宮田貴裕・伊藤 宏・森田 靖, 株式会社カネカ・学校法人名古屋電気学園, 特開 2017-22287 (特願 2015-139966, 2015 年 7 月 13 日)

概要: **TOT** 中性ラジカルを用いた真空蒸着法による中性ラジカル薄膜の作製に成功した。この薄膜中においては、**TOT** の特異な自己集合能に基づく一次元 π 積層構造が保たれており、さらにその集合構造の配列は基板や蒸着条件を調整することにより制御できることを見出した。これらは、**TOT** を基盤とする近赤外光応答光電流や光電変換デバイスおよび薄膜有機二次電池の開発の進展に大きく寄与する特筆すべき研究成果である。

<科学技術イノベーションに大きく寄与する成果>

1. “非水電解質二次電池に用いる電極シートおよび非水電解質二次電池”, 辻 良太郎・藤崎 めぐみ・森田 靖, 株式会社カネカ・学校法人名古屋電気学園, WO2017/010334, 2016 年 7 月 4 日 (特願 2015-139965, 2015 年 7 月 13 日出願)

概要: **TOT** とカーボンナノチューブを分散させた電極シートを作製し、さらに負極材料を最適化することで二次電池の高性能化を行い、100 C という超高速充放電において 35,000 サイクル以上の高耐久性を持つ高容量有機二次電池を実現した。この充放電速度は従来型の二次電池の 100 倍に相当する速度であり、充電時間の短縮ならびに高出力化を可能にする技術として、日経新聞 朝刊 (平成 28 年 4 月 4 日) にて報道されるなど、大きな反響を集めた。

2. “二次電池”, 中山英樹・中西真二・森田 靖・村田剛志・伊藤 宏・森田美和・辻 良太郎, トヨタ自動車株式会社・学校法人名古屋電気学園・株式会社カネカ, 特願 2017-191718, 2017 年 9 月 29 日出願

概要: 真空蒸着法によって作製した高配向性 **TOT** 中性ラジカル薄膜を正極として用いた薄膜有機二次電池の作製に成功した。この face-on 型の分子配向を持つ薄膜を正極に用いた Li イオン二次電池は導電助剤やバインダーを全く含まない状態でも可逆な充放電特性を示した。**TOT** の酸化還元特性と一次元 π 積層カラムの高い電子輸送能に基づく他に例のない機能であり、**TOT** の電池活物質としての潜在的な能力の高さを実証しており、フレキシブルな薄膜二次電池の開発に大きく貢献する知見である。

3. “二次電池”, 森田 靖・村田剛志・中山英樹・中西真二・村田剛志・辻 良太郎, トヨタ自動車株式会社・学校法人名古屋電気学園・株式会社カネカ, 特願 2017-191732, 2017 年 9 月 29 日出願

概要: **TOT** 誘導体の多段階酸化還元能を活用し、**TOT** 誘導体のリチウム塩を二次電池の正・負両極の活物質として用いた二次電池の開発を行った。**TOT** 誘導体を 80 wt%含む正極および負極と有機電解液を用いた両極性有機二次電池は、平均電圧約 2 V 程度の充放電を示し、電池容量やサイクル特性も良好であった。さらに、ポリマー固体電解質を用いることで二層のパイポーラー積層化にも成功し、高電圧化が可能であることを実証した。

§ 2 研究実施体制

(1) 研究チームの体制について

①「森田」グループ

研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
森田 靖	大阪大学大学院理学研究科 愛知工業大学 工学部	准教授 教授	H24.10～H26.3 H26.4～
村田 剛志	愛知工業大学 工学部	准教授	H27.4～
村田 剛志	同上	特任研究員	H27.2～H27.3
伊藤 宏	同上	特任研究員	H27.2～
江野澤 英穂	同上	特任研究員	H27.3～
藤澤 香織	同上	特任研究員	H28.4～H29.9
小槻 賢志	同上	特任研究員	H28.4～
藤川 鷹王	同上	特任研究員	H29.4～
中村 祐士	同上	特任研究員	H29.4～
西山 淳也	同上	特任研究員	H27.10～H29.5
佐々木 麻由	同上	派遣社員	H26.4～H27.3
鳥居 剛	同上	B4～M2	H26.4～H29.3
安藤 沙也伽	同上	B4～M2	H26.4～H28.6
鍵谷 大輔	同上	B4	H26.4～H27.3
平松 将弥	同上	B4	H27.4～H28.3
大野 悠太	同上	B4～M2	H27.4～
長田 愛深	同上	B4～M2	H27.4～
佐藤 美咲	同上	B4～M2	H27.4～
瀬古 梓	同上	B4～M2	H27.4～
松井 崇昇	同上	B4～M2	H27.4～
鵜飼 修作	同上	B4～M1	H28.4～
大下 拓磨	同上	B4～M1	H28.4～
岡村 宝良	同上	B4～M1	H28.4～
加藤 昂	同上	B4～M1	H28.4～
唐澤 美琴	同上	B4～M1	H28.4～
坪井 翔紀	同上	B4～M1	H28.4～
西川 浩平	同上	B4～M1	H28.4～
森田美和	大阪大学大学院理学研究科 愛知工業大学 工学部	技術補佐員 特任研究員	H24.12～H26.3 H29.1～
西田 辰介	同上	特任研究員	H24.11～H26.3 H26.4～H27.12
菅原 哲	同上	特任研究員	H25.6～H26.3 H26.4～H27.3
小出 太郎	同上	特任研究員	H24.10～H26.3 H26.4～H27.3
信国 浩文	同上	特任研究員	H24.10～H26.3 H27.4～H27.11
宮田 貴裕	同上	特任研究員	H24.10～H26.3 H27.4～H27.8
朝倉 典昭	大阪大学大学院理学研究科	特任研究員	H25.4～H26.3
坂本 圭	同上	技術補佐員	H25.4～H26.3

和佐 英樹	同上	D2~D3	H24.10~H25.9
村山 泰隆	同上	M2	H24.10~H25.3
川上 優貴	同上	B4~M2	H24.10~H25.10
宮井 裕美	同上	B4~M1	H24.10~H25.10
山田 千晶	同上	B4~M2	H26.4~H27.3
服部 一生	同上	B4	H25.1~H26.3

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
- ・ **TOT** ラジカル多孔質シリカを用いた有機二次電池の作製と評価
- ・ 液体電池に用いる可溶性 **TOT** 誘導体の設計・合成
- ・ **TOT** のポリマーの合成と二次電池材料としての活用
- ・ 近赤外光応答 **TOT** 薄膜の作製と最適化
- ・ **TOT** 薄膜の半導体特性評価
- ・ **TOT** 誘導体の酸素還元触媒機能の開拓

②「辻」グループ

研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
辻 良太郎	(株)カネカ Material Solutions Research Engine 基盤技術協働研究所	高度専門研究者	H24.10~
武元 一樹	同上	派遣社員	H26.4~
藤崎 めぐみ	同上	派遣社員	H26.10~
北野 祥平	同上	担当	H29.2~
吉見 智之	(株)カネカ 生産技術研究所	幹部職	H24.10~H25.12
杉山 博昭	同上	担当	H25.4~
赤尾 信介	同上	主任	H24.10~H27.3
麻野 敦資	大阪大学大学院工学研究科	後期博士課程	H24.10~H24.12
大西 芳史	(株)カネカ R&D 企画部 カネカ基盤技術協働研究所	担当	H25.4~H26.9
朝倉 典昭	同上	派遣社員	H26.4~H27.1
信國 浩文	同上	派遣社員	H26.4~H27.3
宮田 貴裕	同上	派遣社員	H26.4~H27.3
森田 美和	同上	派遣社員	H26.4~H28.12

研究項目

- ・ 正極活物質の分子構造の最適化
- ・ **TOT** ラジカル多孔質シリカを用いた有機二次電池の作製と評価
- ・ **TOT**/CNT 分散技術の確立
- ・ **TOT**/CNT 系二次電池の最適化
- ・ Li イオンブレドープ炭素負極を用いた有機二次電池の高性能化
- ・ 近赤外光応答 **TOT** 薄膜の作製と最適化
- ・ **TOT** 薄膜の半導体特性評価
- ・ 有機薄膜太陽電池セルの作製・評価

- ・全波長領域応答ハイブリッド型太陽電池の作製

③「中西」グループ

研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
中西 真二	トヨタ自動車(株)電池研究部	チーフプロフェッショナルエンジニア	H24.10～
中山 英樹	同上	主幹	H24.10～
金井 慶彦	同上	派遣	H28.4～
片山 彰吾	同上	派遣	H28.7～
山口 裕之	同上	基幹職	H24.11～H25.12
古賀 英行	同上	基幹職	H25.4～H25.12
野瀬 雅文	同上	一般	H24.10～H26.9
信原 邦啓	同上	主任	H24.11～H25.6
高橋 伸彬	同上	一般	H24.11～H25.6
船越 和	同上	派遣	H25.4～H28.3
廣岡 瞳	同上	派遣	H26.4～H28.3
田口 真沙実	同上	派遣	H28.4～H28.6

研究項目

- ・ **TOT** 誘導体を用いたポストリチウムイオン二次電池の開発 (Na/Mg 系二次電池)
- ・ レドックスフロー型有機二次電池の開発
- ・ 有機二次電池の充放電過程の可視化
- ・ **TOT** 薄膜を用いた薄膜有機二次電池の開発
- ・ 両極性有機二次電池の開発

(2)国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

CREST チーム間連携研究

1. 早稲田大学 中井浩巳 教授との共同研究: 森田グループは、**TOT** の一次元 π 積層集合体の分子間相互作用とそれに基づく近赤外光吸収、電子輸送特性、磁氣的相互作用などの興味深い物性・機能を実験的に明らかにした。それらについて、中井グループが独自に開発した先端的な量子化学計算法を用いて理論・計算化学的側面から解明した。**TOT** の近赤外光吸収が一次元カラム構造内での強い **SOMO-SOMO** 相互作用に由来して起こることを明らかにした。さらに、分割統治法を駆使することで、60 量体までの積層構造の量子化学計算を達成しており、実測データと一致する光吸収特性を再現できた。TDDFT 法による 60 量体での計算は現時点での計算科学におけるチャンピオンデータである。また、相互作用の成分分割についても検討を行い、**TOT** の一次元積層構造内での分子間相互作用から π - π および **SOMO-SOMO** 相互作用を抽出する方法を確立した。さらに、結合エネルギー密度解析による磁氣的相互作用の微視的解析や、カラム中のキャリア移動度の計算など、**TOT** の一次元積層構造が発現する各物性を調査し、その機構を明らかにした。
2. 東京大学 松尾 豊 特任教授との共同研究:**TOT** の蒸着薄膜を用いた薄膜太陽電池セルの作製と光電変換特性評価を行った。しかし、**H₃TOT** 及び **Br₃TOT** 蒸着膜を活性層として用いた薄膜太陽電池は光電変換特性を示さなかった。また空間電荷制限電流 (SCLC) 法を用いた電子移動度測定を行ったが、**H₃TOT** 及び **Br₃TOT** 蒸着膜はオーミックな挙動を示し、制限電流は観測されなかった。
3. 北海道大学 島田敏宏 教授との共同研究:真空蒸着法が適用できない(*t*-Bu)₃**TOT** 誘導体についてアミンとの錯体形成を利用した新しい薄膜形成法の開発を行った。さらに、この手法で

は条件によりラジカル薄膜および錯体薄膜の作り分けが可能であり、錯体薄膜についてn型半導体特性を示すことを明らかにした。

CREST 外の研究者との共同研究

1. 大阪大学 桑原裕司 教授・赤井 恵 助教との共同研究:**TOT** の蒸着薄膜について、FET 特性の測定を行ったが、**H₃TOT** 及び **Br₃TOT** 蒸着膜は FET 特性を示さなかった。
2. 静岡大学 下村 勝 教授との共同研究:**TOT** の中性ラジカル結晶および混合原子価塩について、X 線光電子分光測定を行い、**TOT** 骨格上の電荷により結合エネルギーが変化することを明らかにした。単結晶あるいは薄膜状態での **TOT** 骨格の電子構造を分析することで、導電性などの各種機能の解明に有益な成果である。
3. SPring-8との共同研究(池本有佳 博士):**TOT** の中性ラジカルおよび混合原子価結晶について、SPring-8 の高輝度赤外放射光装置(BL43IR)を用いた偏光赤外スペクトルの測定を行った。一次元積層構造内の強い **SOMO-SOMO** 間相互作用に基づく近赤外光吸収が、積層方向にのみ観測されることを明らかにした。
4. SPring-8 との共同研究(星野真人 博士、竹内晃久 博士):充放電前後の **TOT/CNT** コンポジット電極について、高分解能 X 線マイクロ CT(BL20XU)による非破壊観察を実施した。電極シートの作製条件や充放電条件を変えたサンプル 31 種類を分析し、充放電の過程で **TOT** 結晶構造が崩れてアモルファス状に変化する現象を突き止めた。この構造変化が充放電容量の初期低下の原因の一つと考え、**TOT** オリゴマー化などの分子設計へ展開した。

§ 3 研究実施内容及び成果

3. 1 合成有機スピン化学を駆使した新奇分子・機能の創出

研究代表者等は「開殻グラフェンフラグメント」を基盤とする安定有機中性ラジカル物質・機能探索を行い、ほとんど未開拓であった「電子スピン非局在型」の開殻有機分子についての学術的基礎を蓄積してきた。本プロジェクトでは、我々が独自に開発した **TOT** を基本骨格とし、その化学修飾の多様性に基づく電子機能の開拓と、次世代有機材料の材料設計指針の創出を目指した。特に、多段階酸化還元能を利用した高容量二次電池の開発(研究項目[2])、一次元積層カラムの電子輸送特性を基盤とする近赤外光応答光電変換薄膜(研究項目[3])やキラリティーの導入・新奇導電物性の探索に焦点をあて、その合成検討と物性・機能を解明した。

1) 無置換 **TOT** の合成と基礎物性の探索(森田グループ)

研究開始以前には **TOT** の三角形の炭素骨格の3つの頂点に様々な置換基を持つ誘導体を合成し、その物性や機能を明らかにしていた。一方で、置換基を持たない **H₃TOT**(図 3-1-1-1a)については過去に Allison らによりアニオン種の合成が行われているが、中性ラジカル合成と物性調査は行われていなかった(Allison, G. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2062)。 **H₃TOT** はその安定性や物性について基礎学術的な関心およびインパクトを持つだけでなく、最も分子量が小さな **TOT** 誘導体であり、二次電池の高容量化の観点からも興味を持たれる。

それまでに合成していた **TOT** 誘導体の合成法をもとに、市販のベンゼン誘導体から5段階、全収率 57%で **H₃TOT** を合成できた。この中性ラジカルは固体・溶液状態で室温・大気下で安定であり、大気中での分解点が 170 °C 以上(不活性ガス下では 350 °C 以上)と高い熱的安定性を示した。X 線結晶構造解析の結果、この中性ラジカルは **TOT** 誘導体で一般的に見られる一次元 π 積層カラムを形成していた(図 3-1-1-1b)。カラム内では多中心炭素-炭素結合による強い分子間 SOMO-SOMO 相互作用をしており、~1000 nm に吸収極大を持つ近赤外光吸収を与えた。また、結晶構造中ではカラム間に C-H...O 水素結合が形成されており(図 3-1-1-1c)、3次元ネットワークにより結晶構造が強固になった結果、**H₃TOT** は多くの有機溶媒に対して極めて難溶性を示した。

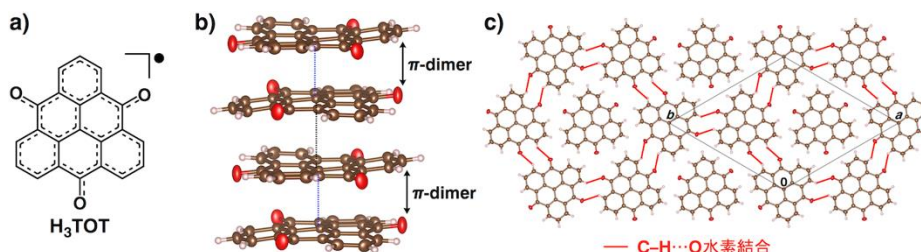


図 3-1-1-1. a) **H₃TOT** の分子構造。 **H₃TOT** の結晶構造: b) 一次元カラム構造, c) カラム間分子間相互作用

2) **TOT** ラジカル多孔質シリカの合成(森田グループ)

Pd 触媒を用いたクロスカップリング反応により、**TOT** 骨格周辺の三つのハロゲン原子をアルコキシシリル基に変換し、さらに重合反応・ラジカル化を経て **TOT** ラジカル多孔質シリカの合成に成功した(図 3-1-2-1a)。電子顕微鏡観察の結果、重合体は **TOT** の骨格を壁面に含む格子面間隔 5.9 nm の周期構造を有する多孔質構造体であった(図 4-1-2-1b)。小角 XRD 測定および窒素ガス吸脱着等温線からも、周期的かつ高密度に集積化した細孔性構造体を形成していることが示された。

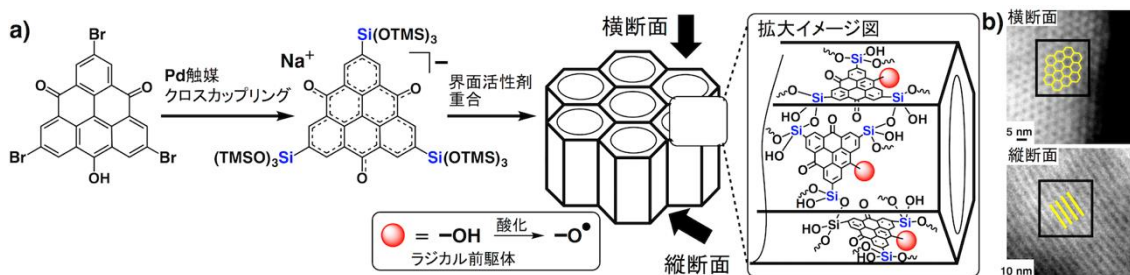


図 3-1-2-1. a) **Br₃TOT** のラジカル前駆体からシリルエーテル体、縮重合を経た、**TOT** を内包した多孔質シリカの合成と、b) 多孔質 **TOT** シリカの電子顕微鏡画像

一方、広角 XRD 測定から細孔壁内部は非晶質であり、TOT 骨格同士は互いに孤立した状態にあることが推測された。この物質を用いた二次電池の特性評価では比較的良好な特性が得られたものの、剛直な構造体から予測されたほどの大きな向上は見られなかった(詳細は 3-2-2 節)。

3) 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(森田グループ)

TOT の臭素置換体のラジカル前駆体を共通の出発原料として用い、遷移金属触媒を用いたクロスカップリング反応を検討することで、TOT の三角形の炭素骨格の3つの頂点に、オリゴチオフェン類、テトラチアフルバレン骨格、アミノ基などを導入した誘導体の合成に成功した(図 3-1-3-1a)。電気化学測定から、これらの分子は TOT が本来持つ4段階の酸化還元波に加えて、置換部位を含むより多段階の酸化還元挙動を示した。また、オリゴチオフェン置換体について、溶液の電子スペクトル測定より、チオフェン鎖の延長により置換基の電子供与性が強まり、分子内電荷移動帯に帰属される近赤外光吸収が低エネルギー側に大きくシフトした。特に、チオフェンの三量体で置換した誘導体は 1700 nm 付近に吸収極大を持つ幅広(吸収端は~2500 nm)で、モル吸光係数が約 $10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ の強い吸収帯を示した(図 3-1-3-1b)。近赤外光を吸収する有機分子については、ポルフィリンリボン(12 量体, ~3500 nm)や巨大炭化水素シート($\text{C}_{222}\text{H}_{42}$, ~1400 nm)などが知られるが、この分子のように比較的コンパクトな構造でここまで低エネルギーの光を吸収する分子はほとんど知られていない。このような分子は、 π 積層ラジカルポリマーの電子輸送能と組み合わせることで、近赤外光を利用した光電変換デバイスや光応答センサーなどへの応用が期待できる。

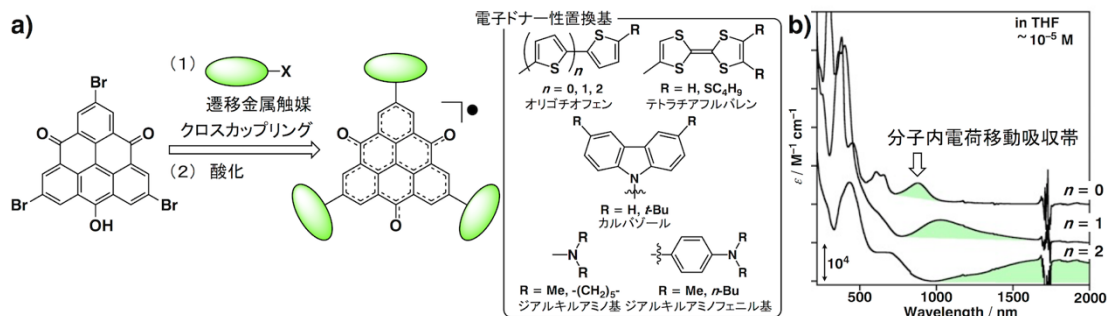


図 3-1-3-1. a) 電子ドナー性置換基を導入した TOT 誘導体の合成スキーム、b) オリゴチオフェン置換体 ($n = 0-2$) の溶液電子スペクトル

4) 電子ドナー・アクセプター部位の導入(森田グループ)

TOT の酸素原子を2つあるいは3つを、強い電子アクセプター官能基であるジシアノメチレン基で置換した誘導体 **1**, **2** の合成に成功した(図 3-1-4-1a)。これらの中性ラジカルでは電子スピンのジシアノメチレン基を含む骨格全体に非局在化しており(図 3-1-4-1b)、*tert*-ブチル基で立体的に保護した **1a** や **2a** だけでなく、嵩高い置換基を持たない **1b** も母核である TOT と同様に高い安定性を示した。電気化学測定からは置換基の強い電子吸引性により酸化還元電位が大きく高電位側にシフトしていること、3置換体 **2a** では置換基の電子受容能も関わることにより、酸化還元の多段階性が大幅に向上していることを明らかにした(図 3-1-4-1c)。嵩高い *tert*-ブチル基を持たない **1b** について X 線結晶構造解析を行い、 π 積層に基づく一次元カラム構造や C-H...N 型のカラム間相互作用を明らかにした(図 3-1-4-1d)。また、**1b** を用いた二次電池の作製・評価を行い、正極活物質として高い性能を有することを明らかにした。

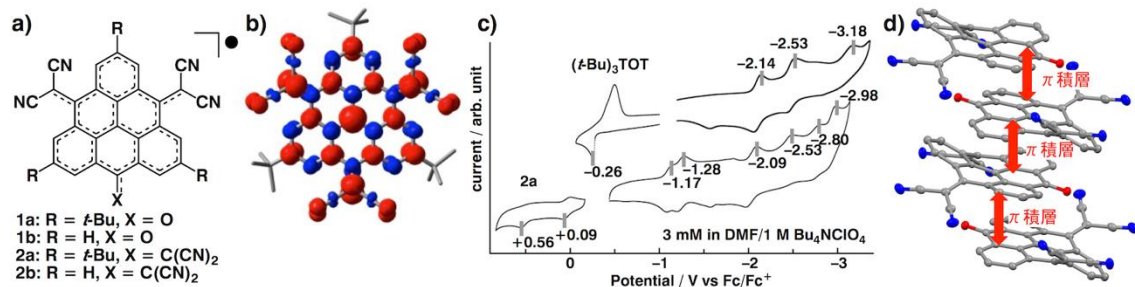


図 3-1-4-1. a) ジシアノメチレン置換体 **1**, **2** の分子構造、b) **2a** の電子スピン密度分布、c) **2a** のサイクリックボルタンメトリー、d) **1b** の結晶中における一次元カラム構造

5) 導電性一次元 π 積層ポリマーの開発(森田グループ)

Br₃TOT や **Cl₃TOT** を含む様々な **TOT** 誘導体について、電解酸化法による混合原子価塩の作製を行った。サイズや対称性を変えた対カチオンを種々検討し、高導電性の混合原子価塩を得た。対イオンにより一次元カラム内・外における相互作用が制御され、様々な積層構造と物性を与えた。特に、Li⁺イオンと **Cl₃TOT** の組み合わせの混合原子価塩は、積層様式が異なる2種類の均一なカラム構造を形成した(図 3-1-5-1)。この塩は電気伝導度測定において室温伝導度 120 S cm⁻¹ という、金属的な導電物性を示す電荷移動錯体と同水準の高い導電性を示した。

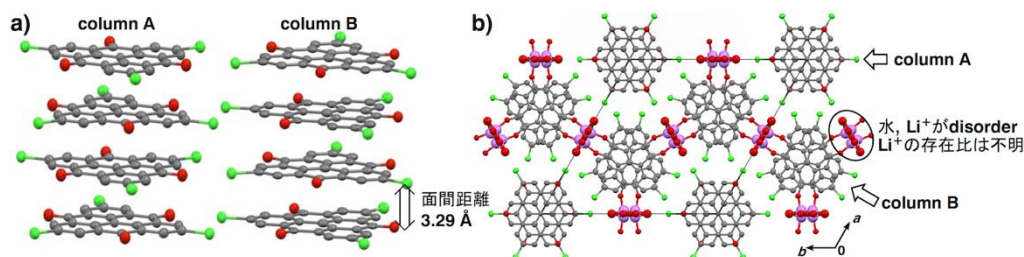


図 3-1-5-1. Li⁺と **Cl₃TOT** からなる混合原子価塩の結晶構造。a) 一次元 π 積層カラム, b) 結晶構造を積層方向(c 軸)から投影した図。

電気伝導性とキラリティーの融合による複合機能の発現を目指して、**TOT** 骨格の置換基 R 部分に不斉炭素を有する官能基として、キラルなアルコキシ基、アミド基、オキサゾリン環を導入した誘導体を合成した(図 3-1-5-2a)。アルコキシ体の X 線結晶構造解析の結果、キラルな結晶構造を持ち、分子間 SOMO-SOMO 相互作用により集積化して一次元カラム構造を形成していた(図 3-1-5-2b)。また、**3a** の中性ラジカル種とアニオン種を固相あるいは溶液中で混合することによる混合原子価塩の作製を試みた。現段階では良質の単結晶試料の作製には至っていないが、電子スペクトルにおいて 3000 cm⁻¹ の赤外光領域に分子間電荷移動吸収帯を示したことから(図 3-1-5-2c)、混合原子価塩の生成が強く示唆され、高導電性を発現することが期待される。

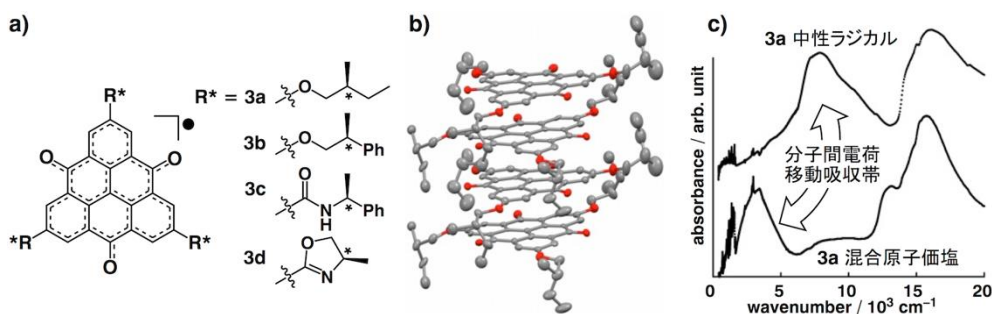


図 3-1-5-2. a) キラルな置換基を有する **TOT** 誘導体 **3a-3d** の分子構造と b) **3a** の結晶中における一次元 π 積層カラム構造, c) アニオン種との直接混合により得られた混合原子価塩の固体電子スペクトル

上記のキラル置換基の導入に加え、不斉炭素を持つアンモニウム塩を組み合わせたキラル混合原子価塩の合成も行った。キラルアンモニウムと **Br₃TOT** および **Cl₃TOT** を組み合わせたものについて、室温伝導度が 10 S cm⁻¹ 程度の高導電性の混合原子価塩が得られた(図 3-1-5-3)。特に **Br₃TOT** の塩については、260 K 付近で比抵抗が不連続に大きくなる半導体-半導体転移が観測

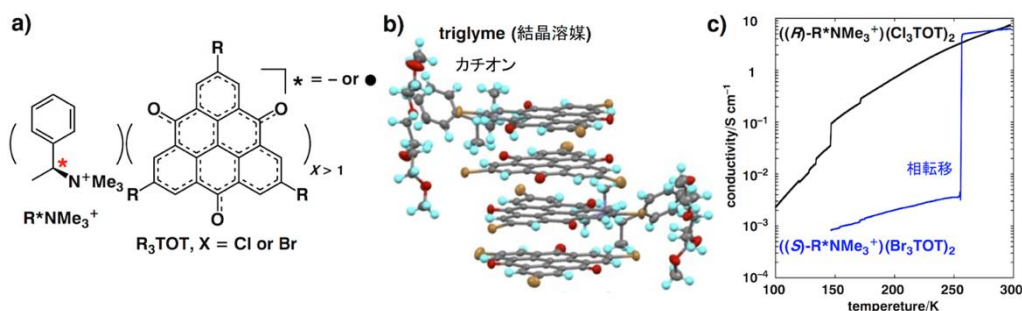


図 3-1-5-3. a) キラルなアンモニウムと R_3TOT の分子構造, b) Br_3TOT のキラルアンモニウム塩の結晶中における一次元 π 積層カラム構造, c) 混合原子価塩の電気伝導性の温度変化

された(図 3-1-5-3c)。予備的なデータであるが、この光学活性体で起きる転移がラセミ体では発現しないことが明らかになっており、キラリティーが結晶構造や物性に与えた影響に興味を持たれる。

6) TOT のポリマー担持と二次電池材料としての活用(森田・辻グループ)

有機分子を用いた二次電池において、サイクル特性を低下させる主な要因の一つが活物質の電解液への溶出である。この問題を克服するため、TOT を一次元炭化水素ポリマー鎖と複合化させ、活物質の溶解性を抑制することを検討した。TOT のモノブロモ体の前駆体をスチレン骨格とカップリングした後にポリマー化し酸化することで TOT 骨格が平均で8個繋がったオリゴマーの合成に成功した(図 3-1-6-1a)。これを用いた二次電池は良好なサイクル特性を示した(図 3-1-6-1b)。また、TOT の π 積層をポリマー鎖内で固定化・整列させて、さらに積層面間隔の制御も考えた。TOT に重合基を導入、重合したオリゴマー(四量体～五量体)の合成に成功した(図 3-1-6-2)

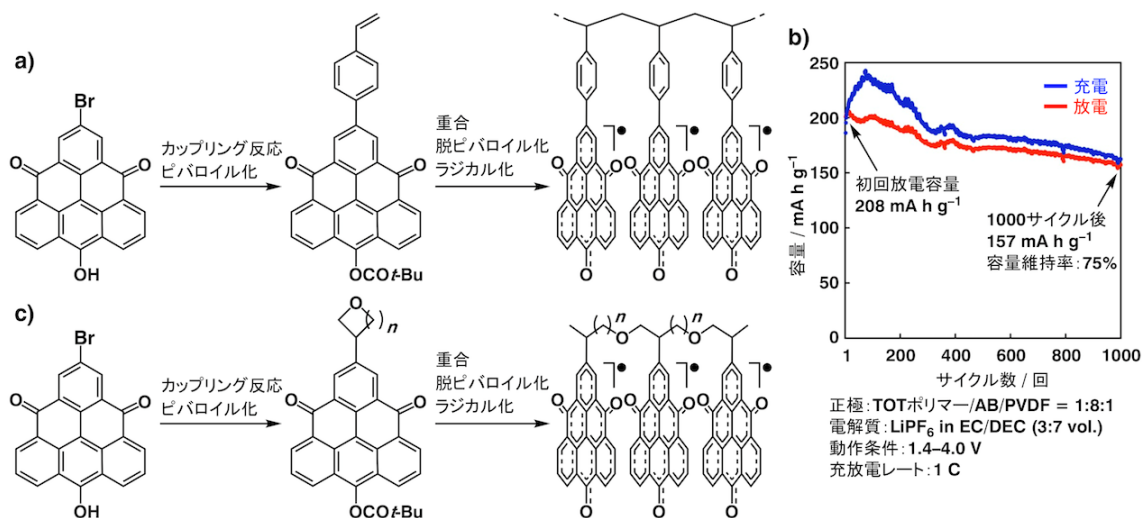


図 3-1-6-1. a) TOT-ポリスチレン複合体の合成スキームと b) 二次電池のサイクル特性, c) TOT-エポキシまたはオキセタン開環重合体の合成スキーム

3. 2 非レアメタル系次世代型有機二次電池の開発

希少金属元素であるコバルトの酸化物を有機分子に置き換える元素代替にとどまらず、従来型二次電池の性能を凌駕する次世代有機二次電池の開発を目指した。TOT の多電子レドックス特性を利用し、柔軟な分子設計による容量増大および電位コントロールにより、二次電池の高性能化について検討した。導電助剤など周辺材料を含めた電極構造の最適化の他、液体の電極活物質によるレドックスフロー電池や蒸着薄膜を用いた薄膜電池、両極性電池など、従来にない新しい電池構造の構築も試みた。

1) 正極活物質の分子構造の最適化(森田・辻・中西グループ)

有機活物質の性能を最大限に引き出すためのデバイス化条件をまず検討した。活物質の粒径や分布が電池特性に与える影響を調べるため、乾式ペレット法での電極作製時にボールミルによる攪拌・粉碎を行った。その結果、活物質と導電助剤の粒径が小さくなり分布が揃うことで、導電助剤と活物質の間の導電パスが効率良く形成され、電池容量を向上できた。

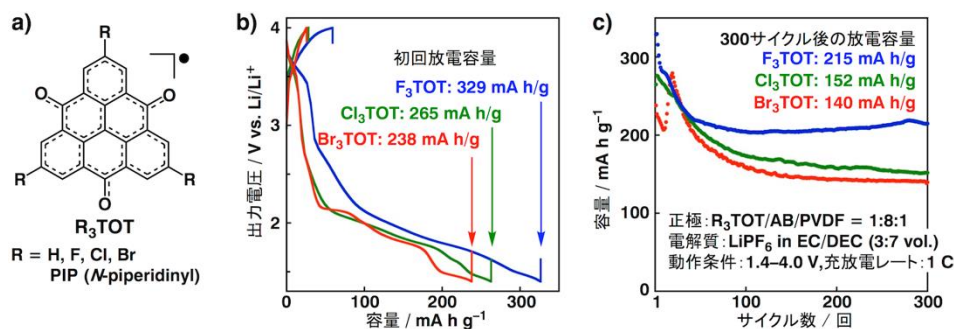


図 3-2-1-1. a) 本節で検討した R_3TOT 誘導体の分子構造。ハロゲン置換体を活物質に用いたコイン型電池の電池特性。赤線: Br_3TOT , 緑線: Cl_3TOT , 青線: F_3TOT , b) 初回の充放電カーブの比較, c) サイクル特性

ハロゲン置換 TOT 誘導体 R_3TOT (R = F, Cl, Br, 図 3-2-1-1a) の電池特性のスクリーニング検討を実施した。 F_3TOT は、 Br_3TOT や Cl_3TOT に比べ分子量が小さく、理論容量が大きくなると予想された。また、いずれも結晶中で三次元ネットワーク構造を形成しており、活物質の電解液への溶出の抑制、すなわちサイクル特性の向上に繋がると期待される。この様な観点から、3種類の活物質を用いて同一の条件で作製したコイン型電池の初回放電容量を比較すると、予想通り F_3TOT を用いたコイン型電池が最も高い放電容量を示した(図 3-2-1-1b)。サイクル特性について、いずれの電池でも 300 回の充放電後も初回放電容量の 60%程度の放電容量を維持した(図 3-2-1-1c)。これらの結果は、我々の提唱している電池性能の向上に向けた分子レベルの設計指針が有効であることを実証する成果である。

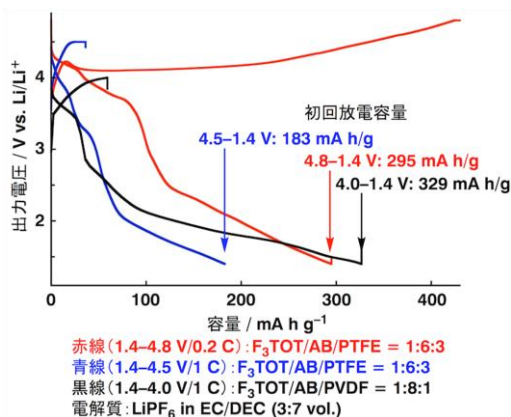


図 3-2-1-2. F_3TOT を活物質に用いた二次電池の様々な電圧範囲での初回の充放電曲線

有機活物質の性能を最大限に引き出すためのデバイス条件最適化に向けて、電圧範囲の上限を探索した。それぞれ電子供与性・吸引性置換基を持つピペリジン置換 TOT 誘導体 (PIP) $_3TOT$ および F_3TOT を正極活物質に用いた。これまでと同様の電池部材を用い、(PIP) $_3TOT$ について放電範囲を 4.0–2.0 V から 4.5–2.0 V に広げて行った。しかし、電気化学測定で観測された置換基の酸化還元由来する充放電が観測されず、電池電圧および容量の向上は得られなかった。一方、 F_3TOT を活物質とする電池を用い、最大で 4.8–1.4 V の電圧範囲で充放電試験を行ったところ、従来よりも高電位側の 4.2 V 付近に新たなプラトーが観測された。その結果、4.5–1.4 V で走引した時より放電容量が増加し、出力電圧が向上した(図 3-2-1-2)。このことから、電子吸引性置換基の導入が電池電圧の向上につながるという、研究代表者らの仮説を実証する結果が得られた。

様々な TOT 誘導体の中で分子量が最も小さく、最大の理論容量を持つ無置換 TOT (H_3TOT , 図 3-2-1-1a, 理論容量 334 mAh/g) を正極活物質とする二次電池の性能評価を行った。電圧範囲 4.0–1.4 V の充放電では、理論値に近い大きな放電容量 (322 mAh/g, 0.2 C) と、高い安定性に基づく良好なサイクル特性が得られた(図 3-2-1-3)。以上の結果から、その後は総合的に良好な特性を示す H_3TOT を基本的な正極活物質としてデバイス構造の最適化を図った。また、電圧範囲を 4.8–1.4 V まで広げたところ、高電位側の 4.3 V 付近に新たなプラトーが観測され、より高電位側で

も充放電可能であることを明らかにした(図 3-2-1-3c)。サイクル特性は不十分であるものの、これにより平均電圧が 0.5 V 上昇した。現時点では検証は行えていないが、この過程には **TOT** 中性ラジカルからカチオン種への酸化反応が関与していると考えられる。

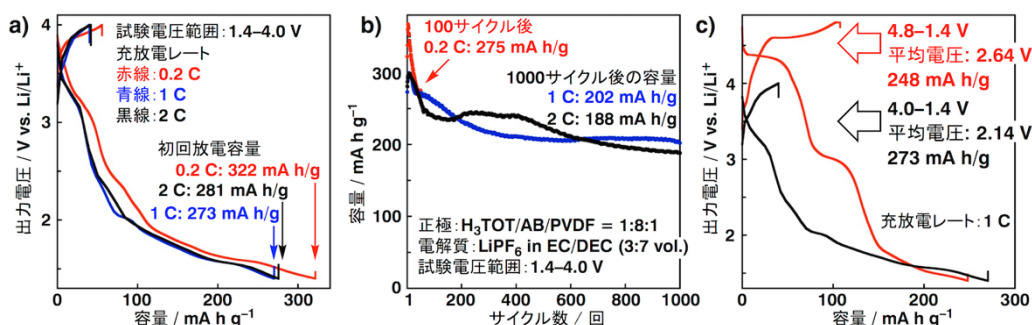


図 3-2-1-3. H_3TOT を活物質に用いた二次電池の様々な充放電速度での電池特性。a) 初回の充放電曲線, b) サイクル特性。c) 高電圧充放電における充放電曲線

TOT 誘導体の中でも H_3TOT は大きな放電容量を示し、有望な電池活物質である。更に H_3TOT は他の **TOT** 誘導体に比べて、X 線の回折パターンが非常にシャープであり、X 線を用いた構造解析に適していると考えられた(図 3-2-1-4)。そこで、 H_3TOT を用いた電池デバイスについて、in-situ X 線回折(XRD)測定を行った。図 3-2-1-5 の断面図に示すように、透過型の XRD 測定を行うために治具には透過させる部分の部材を極力減らす工夫がされている。電極中の活物質の挙動を解析するため、導電助材である AB を 10 wt% まで減らして電極を作製した。図 3-2-1-6 に示すように、0.5 V まで放電させた場合、最初の 3 V 付近でのプラトー領域では(110)ピークはシフトしないが、(012)ピークが低角度側へシフトし、層間が広がることが示唆された。1.5 V 付近のプラトー領域では、(012)ピーク付近が2つに分裂し、2 相存在することが示唆された。0.5 V の状態と試験前の状態を比べると、ピークのシフト量から(110)面間隔は約 2.1%収縮し、(012)面間隔は約 2.5%膨張することが示された。さらに 4 V まで充電させた場合、結晶性が低下して特に(012)ピークはブロードになるが、4 V 到達時には結晶性が回復した。しかし、試験前のピークと比べると低角側にシフトしており、ピークもブロードであるため、構造の可逆性は良いとは言えない。

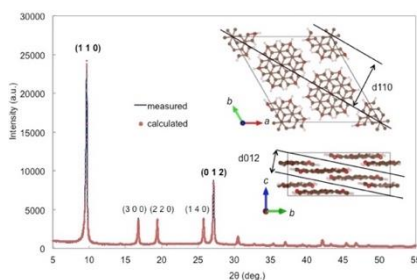


図 3-2-1-4. H_3TOT の X 線回折パターン

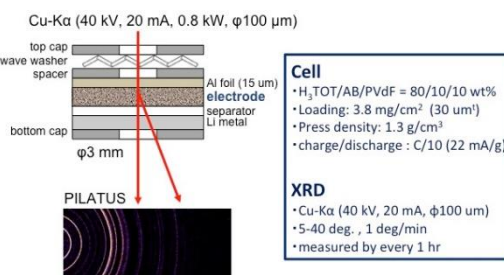


図 3-2-1-5. in-situ XRD 測定の模式図

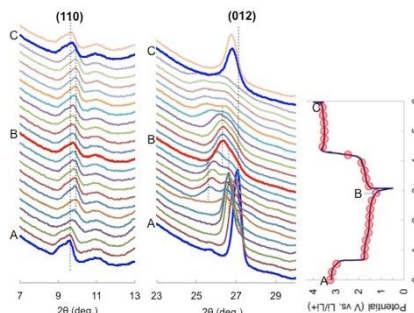


図 3-2-1-6. 0.5–4 V の領域での充放電過程における in-situ XRD 回折パターン

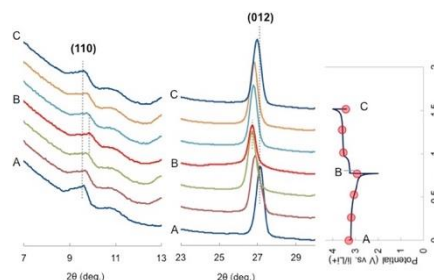


図 3-2-1-7. 2–4 V の範囲での充放電過程における in-situ XRD 回折パターン

3 V でのプラトー領域のみで充放電を行った場合の構造変化を調べた(図 3-2-1-7)。先ほどの結果と同様に、3 V のプラトー領域では単相しか存在せず、2 V の状態と試験前の状態を比べると、ピークのシフト量から(110)の面間隔は約 2.1%収縮し、(012)の面間隔は約 1.2%膨張していることが明らかになった。2 V で折り返して充電した場合は、0.5 V の場合と比較しても構造の可逆性も良いことが示唆された。以上の結果から 3 V のプラトー領域では、単相の可逆な反応であるが、1.5 V のプラトー領域を経ると、不可逆な 2 相反応が生じてしまっていることが明らかになった。

2) TOT ラジカル多孔質シリカを用いた二次電池の作製と評価(森田・辻グループ)

研究項目の 1-2 で合成した TOT ラジカル多孔質シリカを電極活物質とする二次電池の作製および特性評価を行った。多孔質シリカを活物質に用いた電池は、①多量化がもたらした活物質の難溶化によるサイクル特性の向上、②大きな比表面積を持つ細孔構造による効率的な Li イオンの移動が可能になると考えられる。

TOT ラジカル多孔質シリカ : AB : PTFE = 1 : 8 : 1 の混合比でペ

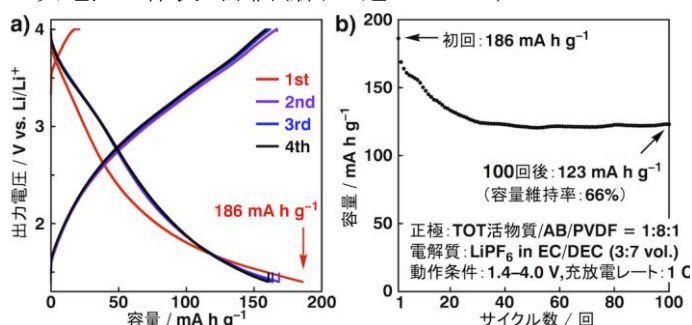


図 3-2-2-1. TOT ラジカル多孔質シリカを用いた二次電池の電池特性。a) 充放電曲線, b) サイクル特性

レット状にした正極を用いた。初回の放電容量が 186 mA h/g で、理論容量 (224 mA h/g) に近い容量を示し、多孔質シリカ中でも TOT 骨格に由来する多段階酸化還元能を充放電に活用できることを明らかにした(図 3-2-2-1a)。一方、100 サイクル後の容量維持率は 66%で剛直な構造体から予測されたほどの大きな向上は見られなかった(図 3-2-2-1b)。細孔壁中の TOT 骨格の配向・配列に問題があり、TOT の電子授受および細孔内のイオンのスムーズな移動を妨げているためと考えられ、性能向上のためには細孔内における TOT 骨格の配列に規則性を持たせることが必要である。しかし、細孔構造および細孔内部における TOT の配列の制御が困難であり、二次電池活物質として当初想定した性能は見込めないことから、一旦この検討は中止することにした。

3) TOT 誘導体を用いたポストリチウムイオン二次電池の開発(森田・中西グループ)

ポストリチウムイオン二次電池 (Na イオン二次電池、Mg イオン二次電池) の電極活物質として TOT 誘導体を適用する可能性について検討した。

3-1) Na イオン二次電池

資源リスクや低コスト化などの観点から Na イオン二次電池の研究開発が世界中で進んでいるが、未だ優れた特性を有する負極材料が見出されていない。そこで、TOT 誘導体の Na イオン二次電池の負極材料への適応検討を行った。森田グループが合成した4種類の TOT 誘導体、(*t*-Bu)₃TOT, F₃TOT, (PIP)₃TOT, (COONa)₃TOT アニオン体を用い、導電材 AB 及び結着剤 PVDF を 1:8:1 の重量比で混合したものをペースト状にし、アルミ箔上に塗布・乾燥したのち、ロールプレスで圧延して負極を作製した。対極に Na 金属を用い、NaPF₆ の 1 M EC/DMC 溶液を電解液としてコインセルを作製した。TOT が 4 電子反応した場合の容量を理論容量として、充放電レート 1 C で、電圧範囲 0.7–1.7 V で 100 回の繰り返し充放電を行った。充放電試験の結果を図 3-2-6-1 に示した。F₃TOT と (PIP)₃TOT は容量が非常に小さく、負極としては不適であった。(*t*-Bu)₃TOT は

初回は比較的大きな容量を示すものの、充放電サイクルに伴う容量の低下が著しいことがわかった。これらに対し、(COONa)₃TOT アニオン体を活物質として用いた場合は、充放電を繰り返しても容量低下の割合が小さく、比較的良好なサイクル特性を示した。しかし、容量が 60 mAh/g 程度と低いために現在開発した TOT 誘導体では、Na イオン二次電池用負極には適さないと結論付けた。

3-2) Mg イオン二次電池

近年、Mg イオン二次電池に関して研究開発が活発化しているが、Mg イオンが挿入脱離できる活物質は限られており、新規な活物質材料が求められている。そこで、TOT 誘導体の Mg イオン二次電池の活物質材料への適応可能性を検討するべく、PC 系またはグライム系電解液と合金負極を用いた測定系で電気化学測定を行った。図 3-2-6-2a には、Mg イオン伝導性電解液を用い、 $(t\text{-Bu})_3\text{TOT}$ を活物質とした場合の CV 測定の結果を示す。この結果から $-0.1 \sim -0.2$ V に還元電流ピークが、 0.1 V に酸化電流ピークが認められ、電気化学反応を起こしていることを示唆したが、電流値が Li イオン伝導性電解液を用いて試験した場合 (図 3-2-6-2b) と比べて非常に小さく、抵抗が大きいために実際に充放電試験を行っても反応容量を得ることができなかった。CV 測定では電気化学反応が認められることから、電解液や TOT 体の最適化を図れば改善される可能性はあるものの、現段階では Mg イオン二次電池の活物質としての適応は困難であると考えられる。以上の結果から、TOT 誘導体の Na イオン二次電池および Mg イオン二次電池への適用では、突出した特徴を出すことが極めて難しいと判断した。

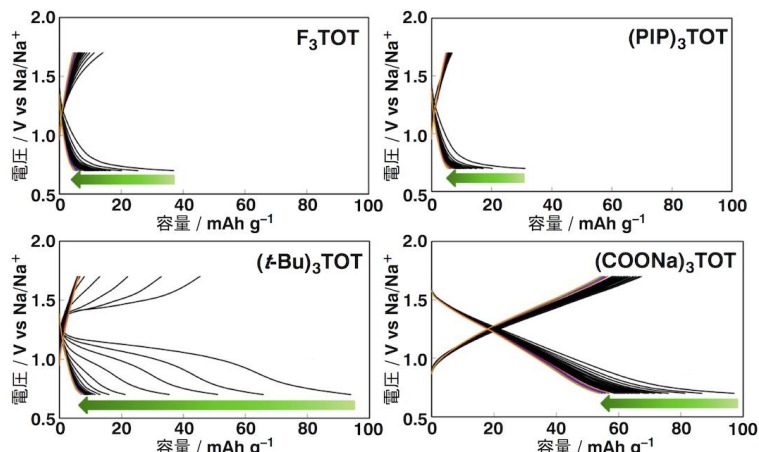


図 3-2-6-1. TOT 誘導体を Na イオン二次電池用負極として用いた二次電池の充放電曲線

4) レドックスフロー型有機二次電池の開発 (森田・中西グループ)

有機二次電池において、活物質の電解液への溶出はサイクル特性を低下させる主要な要因の一つである。そこで我々は発想を逆転させ、活物質が溶液状態のまま動作する電池デバイスとすることにより、サイクル特性を飛躍的に向上できると考え、固体電極と電解液で構成される従来型の二次電池に対し、溶液状態の正極と負極が、Li イオンのみが通る隔膜を介して接したレドックスフロー型の二次電池への適用を検討した。static 型セル (図 3-2-7-1a) およびレドックスフロー型 (図 3-2-7-1b) のセルを設計・作製し、モデル化合物を用いて充放電が可能であることを実証した。TOT の電解液への溶解性を向上させるため、長鎖アルキル鎖を導入した誘導体を設計・合成した。エステル結合を介して3つのアルキル鎖を導入した **1** (図 3-2-7-2a) は triglyme などの高極性溶媒に 0.1 M 程度の溶解性を示した。static 型セルを用いた溶液状態での充放電試験において、可逆的な充放電の進行が確認され、可溶性 TOT がレドックスフロー電池に適用可能であることが実証された (図 3-2-7-2b)。一方、レドックスフロー型セルを用いた場合は、溶解性が十分でないために電解液中で TOT が凝集してしまい、充放電は確認できなかった。

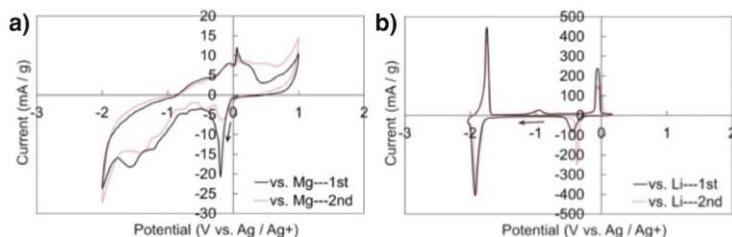


図 3-2-6-2. $(t\text{-Bu})_3\text{TOT}$ を電極とした場合の a) Mg イオン二次電池および b) Li イオン二次電池のサイクリックボルタモグラム

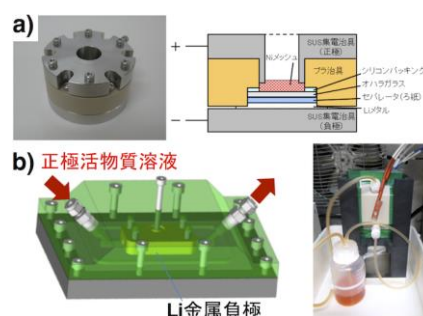


図 3-2-7-1. a) static 型液体電池モデルセルの外観と構造模式図。b) レドックスフロー型電池モデルセルの模式図と動作中の写真

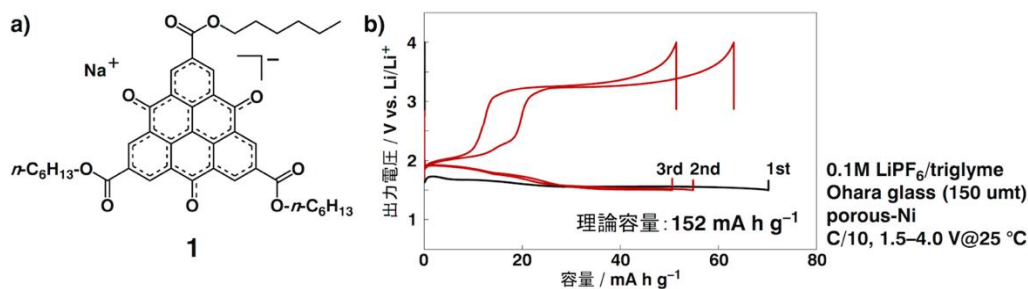


図 3-2-7-2. a) アルコキシカルボニル基を有する可溶性 TOT 誘導体 1 の分子構造。b) static 型セルを用いた 1 の溶液の充放電曲線

さらに溶解性を向上させるため、ベンゼン環を介して合計6つのアルキル鎖を導入した分子を合成した。特にトリエチレングリコールメチルエーテル(TEG)を導入した誘導体 2 (図 3-2-7-3a) は中性ラジカル・アニオン塩いずれの状態でも常温で液体であり、さらに各種有機溶媒に任意の比率で混和した。2 について static 型モデルセルを用いてレドックスフロー電池の実現可能性を検討した。その結果、液相での充放電が可能であることは判明した (図 3-2-7-3b)。しかし、高分子量のため反応容量が小さく、高粘性であることが入出力特性の低下を招いている事が分かった。以上より、現分子設計での TOT 誘導体のレドックスフロー電池への適用は困難という結論に至った。

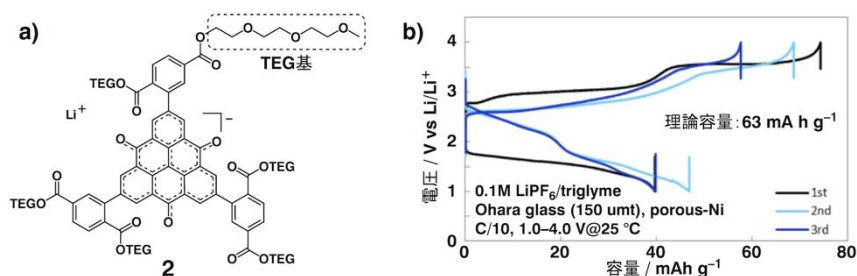


図 3-2-7-3. a) TEG 鎖を導入した TOT 誘導体 2, b) static 型モデルセルを用いた 2 溶液の充放電挙動

3. 3 全波長領域応答ハイブリッド型太陽電池の開発

1) 近赤外光応答 TOT 薄膜の作製と最適化(森田・辻グループ)

Br₃TOT および **H₃TOT** は真空蒸着法により薄膜の作製が可能であった。これらの真空蒸着膜は、蒸着速度によりその形態を大きく変えることが SEM 観察より明らかになった。酸化皮膜付きシリコンあるいはガラス基板上の **Br₃TOT** 蒸着膜 (図 3-3-1-1 a-c) は、低蒸着速度 (~0.5 Å/s) では繊維状の構造体 (編目状構造膜) を与えた。蒸着速度を徐々に上げると基板垂直方向へ配向し (絨毯表面膜)、高蒸着速度 (>5 Å/s) では緻密に配向した膜が得られた (高凝集膜)。

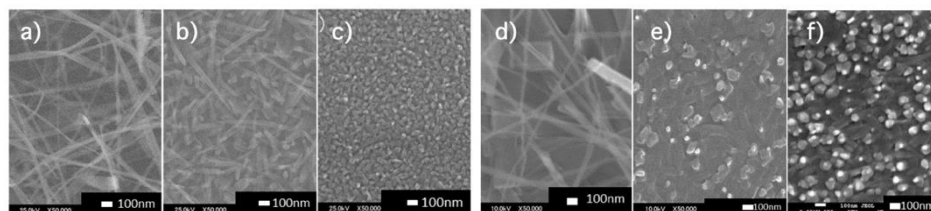


図 3-3-1-1. TOT 蒸着膜の SEM 画像: **Br₃TOT** (a) 編目状構造膜, (b) 絨毯表面膜, (c) 高凝集膜: **H₃TOT** (d) 針状/板状膜, (e) 板状堆積膜, (f) 高凝集膜

この分子配向は各種分光分析でも明らかとなった (図 3-3-1-2)。ガラス基板に対して垂直方向に

測定した紫外可視近赤外吸収スペクトルでは、**Br₃TOT** の一次元カラム構造に由来する 1260 nm の近赤外吸収は蒸着速度が増加するに従って減少し、高凝集膜ではほとんど吸収がみられなかった。これは **TOT** の一次元カラム構造がガラス基板に対してほぼ垂直に配向していることを示している。酸化皮膜付きシリコン上の高凝集膜の XRD 測定では out-of-plane 測定で一次元カラムの積層方向に由来する周期構造が、in-plane 測定ではカラム間の周期構造が観測されたことから、**Br₃TOT** の高凝集膜では **TOT** 平面が基板に対して平行な face-on 配向が示唆された。編目状構造膜の分光感度測定では、弱いながらも長波長領域まで分光感度が検出された。

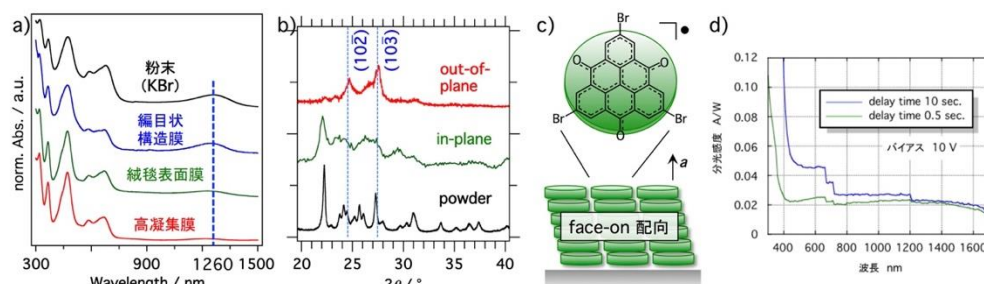


図 3-3-1-2. **Br₃TOT** 蒸着膜の (a) 電子スペクトル, (b) XRD スペクトル, (c) 模式図, (d) 分光感度

一方、酸化皮膜付きシリコンあるいはガラス基板上の **H₃TOT** 蒸着膜(図 3-3-1-1d-f)は、低蒸着速度(~ 0.5 Å/s)では板状の構造体と細長い針状の構造体の混合膜(針状/板状膜)を与えた。蒸着速度を徐々に上げると板状の構造体の粗い集合体(板状堆積膜)を、高蒸着速度(>5 Å/s)では緻密に配向した膜(高凝集膜)が得られた。ガラス基板に対して垂直方向に測定した紫外可視近赤外吸収スペクトルでは、**H₃TOT** の一次元カラム構造に由来する 1030~1100 nm の近赤外吸収が観測された(図 3-3-1-3a-c)。これは **TOT** の一次元カラム構造がガラス基板に対して平行に配向していることを示している。酸化皮膜付きシリコン上の高凝集膜の XRD 測定では in-plane 測定で一次元カラムの積層方向に由来する周期構造が、out-of-plane 測定ではカラム間の周期構造が観測されたことから、**H₃TOT** の高凝集膜では **TOT** 平面が基板に対して垂直な edge-on 配向の薄膜が得られたことが示唆された。

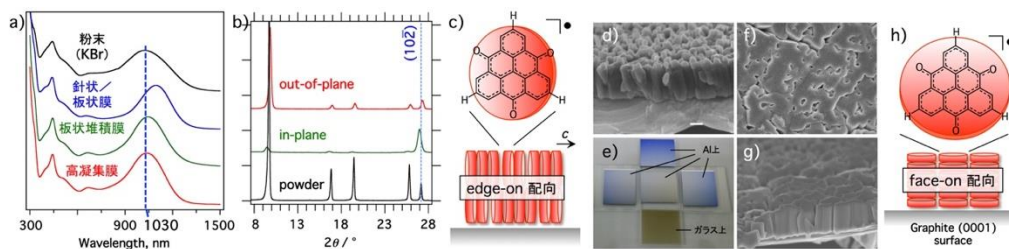


図 3-3-1-3. **SiO₂** 基板上 **H₃TOT** 蒸着膜の(a) 電子スペクトル, (b) XRD スペクトル, (c) 模式図, (d) **Ag** 基板上の **H₃TOT** 蒸着膜の断面 SEM 像 (e) **Al** およびガラス基板上の **H₃TOT** 蒸着膜 (f), (g) グラファイト(0001)面上の **H₃TOT** 蒸着膜の SEM 像および (h) **H₃TOT** 積層構造の模式図

真空蒸着法による **TOT** 薄膜について、種々の基板・電極・薄膜上での **TOT** 薄膜の作製・分析・最適化を行った(図 3-3-1-3d-h)。電極として用いられる **Au** や **Ag** 蒸着膜、およびドナー性高分子である **P3HT** などの薄膜上に **H₃TOT** や **Br₃TOT** を真空蒸着することにより、カラム状の構造体を形成させることに成功した。一方、イオン化ポテンシャルの高い **Al** や **Fe** 電極上では **TOT** 蒸着膜が還元された。基板としてグラファイトを用いた場合、**H₃TOT** が π 平面を基板に対して平行に揃える形で配列した、ほぼ完全な face-on 配向の結晶性薄膜を形成していることが明らかとなった。この **TOT**-グラファイトコンポジット膜はトヨタグループによって薄膜電池への応用を行った(3.2.8.)。

溶液プロセスによる薄膜作製は有機薄膜太陽電池作製において極めて重要である。森田グループより開発された(*n*-BuO)₃TOT は一部の有機溶媒に易溶であり、スピコート法やキャスト法による薄膜作製が可能であった。さらに、(*n*-BuO)₃TOT とドナー性高分子である P3HT との混合物の溶液からスピコート法でバルクヘテロ構造を有する薄膜が得られた(図 3-3-1-4.)。

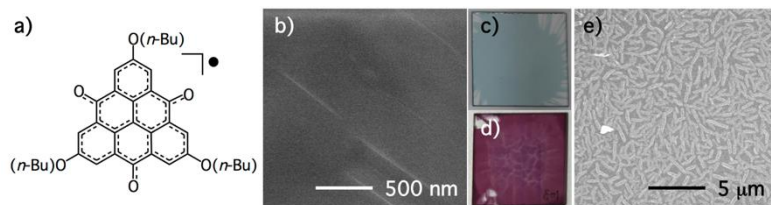


図 3-3-1-4. (*n*-BuO)₃TOT (a) の (b) キャスト膜の表面 SEM 像, (c) スピコート薄膜 (d), (e) (*n*-BuO)₃TOT/P3HT のバルクヘテロ膜とその表面 SEM 像

結晶状態やスプレー塗布膜で近赤外応答および *n* 型半導体特性を有することが明らかとなっている(*t*-Bu)₃TOT は、真空蒸着法では還元体が生じる、一般的な有機溶媒には十分に溶解しないなど、薄膜化が困難であった。そこで、(*t*-Bu)₃TOT 薄膜を得る方法として真空蒸着で得られた還元体薄膜を空気酸化する方法(酸化法)、トリフルオロ酢酸あるいはアミンに溶解させて溶液状態から薄膜を得る方法(TFA 法・アミン法)をそれぞれ開発した(図 3-3-1-5)。

以上のように、種々の置換基を有する TOT 中性ラジカルについて薄膜化を達成した。得られた薄膜は TOT の中性ラジカル集合体に特徴的な近赤外吸収を有していた。

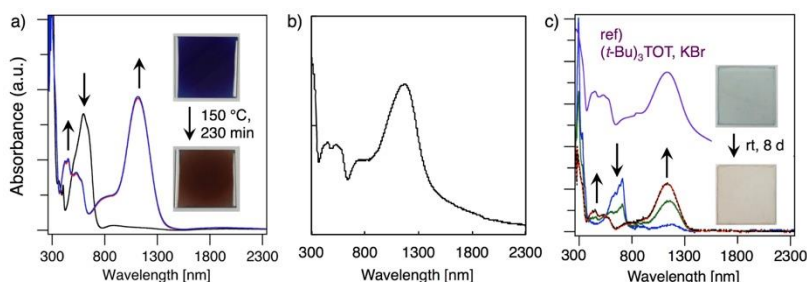


図 3-3-1-5. (*t*-Bu)₃TOT 薄膜の作製 (a) 酸化法による薄膜の変化と吸収スペクトルによる追跡, (b) TFA 法で作製した(*t*-Bu)₃TOT 薄膜の吸収スペクトル, (c) アミン法による薄膜の変化と吸収スペクトルによる追跡

2) 有機薄膜太陽電池セルの作製・評価(森田・辻グループ)

まず、代表的な有機薄膜太陽電池である P3HT/PCBM 系の PCBM を TOT に置換する戦略で太陽電池素子の作製を行った。**Br₃TOT** の網目状構造膜を利用した擬バルクヘテロ層を有する ITO/PEDOT:PSS/P3HT:**Br₃TOT**/Al 構造の太陽電池を作製し、その光電変換効率(AM 1.5 G 相当擬似太陽光強度 100 mW/cm²、素子面積 ~0.24 cm²、以下同様)は最大で 0.0014%であった。

この極めて低い光電変換効率の原因の一つとして、TOT 中性ラジカルが負極材料である Al と反応することが明らかとなったので、TOT と Al との間にホールブロッキング層として BPhen 蒸着膜を挿入した結果、可溶性 TOT である(*n*-BuO)₃TOT と P3HT のバルクヘテロ層を活性層とする太陽電池で最大 0.0045%の光電変換効率を示した。さらに、北大・島田教授との共同研究(3.4.3)で開発したアミン法で作製した(*t*-Bu)₃TOT と P3HT のバルクヘテロ層を活性層とする太陽電池では、最大で 0.012%の光電変換効率を得られた(図 3-3-3-1)。逆型太陽電池素子構造への適用を試みたが、最大で 0.007%の光電変換効率に留まった。

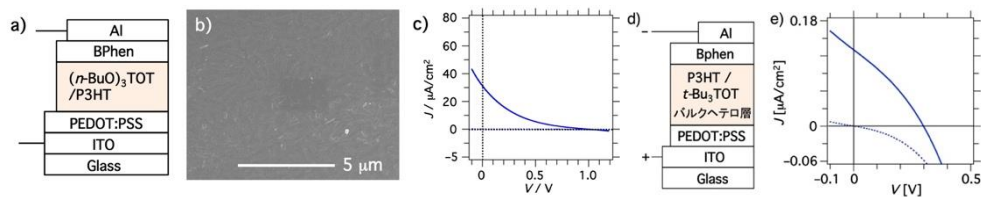


図 3-3-3-1. $(n\text{-BuO})_3\text{TOT}$ バルクヘテロ層を活性層とする含 TOT 順型太陽電池。(a) 素子構造, (b) BPhen 層表面 SEM 画像, (c) 光電変換特性図; $(t\text{-Bu})_3\text{TOT}/\text{P3HT}$ バルクヘテロ層を活性層とする順型太陽電池 (d) 素子構造, (e) I-V 曲線

構造の大きく異なる素子構造として、東学・松尾教授との CREST チーム間連携研究で、 H_3TOT 及び Br_3TOT を n 層あるいは p 層として利用した太陽電池素子を作製・評価したが、いずれの素子でも光電変換特性は認められなかった(図 3-3-3-2, a)。高い導電性を有する H_3TOT をペロブスカイト型太陽電池の電子輸送層として利用することを試みたが、参照とする TiO_2 電子輸送層の場合と比較して光電変換と比較して光電変換特性は低下した(図 3-3-3-2, b-c)。

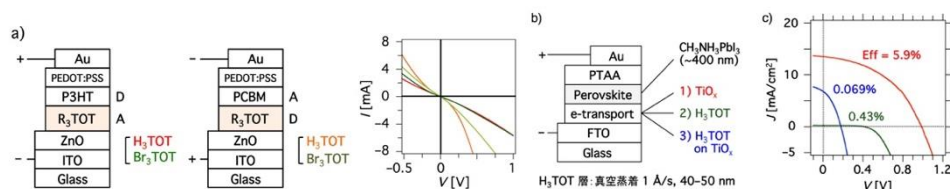


図 3-3-3-2. TOT を活性層とした順型・逆型有機薄膜太陽電池とその光電変換特性 (a) および H_3TOT を電子移動層とするペロブスカイト型太陽電池の素子構造(b)と I-V 曲線(c)

以上のように素子構造を改良することにより光電変換効率の改善を達成することが可能であったが、一方でその値は一般的な有機薄膜太陽電池と比較して極めて低いものであった。この原因として固体状態での TOT ラジカルの特殊なエネルギー構造が考えられる(*npj Quantum Mater.*, 2017, 2, No.27)。特に、カラム構造形成により LUMO 準位 ($E_{\text{LUMO}} = -4.4 \sim -4.8 \text{ eV}$) は代表的な n 型半導体である PCBM ($E_{\text{LUMO}} = -3.7 \text{ eV}$) よりも極めて低い。そのため、P3HT の LUMO からの電子移動や負極への電子移動が効率的に行えないことが考えられる。

4. 4 CREST チーム間共同研究

1) 早稲田大学 中井浩巳 教授との共同研究

森田グループが解明した TOT 誘導体の一次元 π 積層集合体における分子間相互作用とそれに基づく近赤外光吸収、電子輸送特性、磁氣的相互作用について、理論・計算化学的側面からの物性解析と原理解明を行った。TOT の近赤外光吸収が一次元カラム構造内での強い SOMO-SOMO 相互作用に由来することを理論的に証明した(図 3-4-1-1a,b)。さらに、TDDFT 法に分割統治法を組み合わせることで、60 量体までの積層構造について実測データと一致する光吸収特性を再現できた(図 3-4-1-1c)。また、相互作用の成分分割や結合エネルギー密度解析による微視的解析についても検討し、TOT の一次元積層構造内での積層様式と磁氣的あるいは軌道間相互作用の大きさについて相関を明らかにした。カラム中のキャリア移動度についても検討を行い、積層構造と移動度の相関を明らかにした。この研究により、TOT が発現する一次元積層構造の各物性に関する基礎的性質が明らかとなり、TOT を用いた有機二次電池や薄膜太陽電池の開発のための材料の最適化に向けた知見が蓄積された。

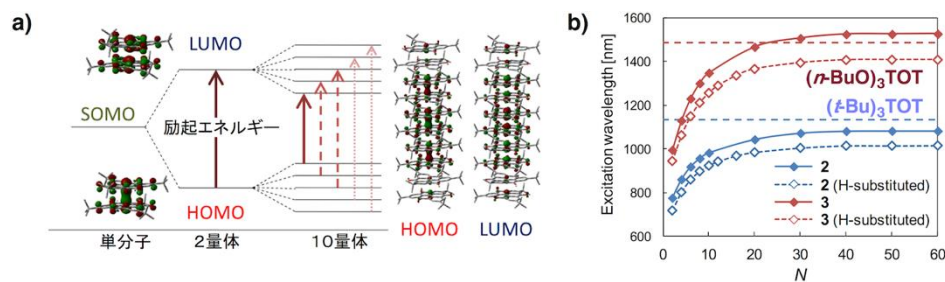


図 3-4-1-1. a) $(t\text{-Bu})_3\text{TOT}$ の一次元カラムにおいて、 π -ダイマーの SOMO-SOMO 相互作用により2つの新たな分子軌道が生成し、さらに積層することその間の励起エネルギー(吸収光エネルギー)が小さくなる様子。b) $(t\text{-Bu})_3\text{TOT}$ と $(n\text{-Bu})_3\text{TOT}$ の 2-60 量体までの吸収光波長を分割統治法により計算した結果

2) 東京大学 松尾 豊 特任教授との共同研究

TOT の蒸着薄膜を用いた薄膜太陽電池セルの作製と電気化学特性評価を行った。 H_3TOT および Br_3TOT を活性層として使い、種々のドナーあるいはアクセプター分子と組み合わせ有機薄膜太陽電池の作製を行ったが、いずれも光電変換特性が見られなかった。空間電荷制限電流 (SCLC) 法を用いた TOT のキャリア移動度評価では、電子移動度測定で制限電流が観測されず、 H_3TOT および Br_3TOT が一般的な有機半導体と比較して高いキャリア移動度を有することが示唆された。一方、 $(t\text{-Bu})_3\text{TOT}$ を含む TOT 薄膜では n 型半導体特性が確認された。

3) 北海道大学 島田敏宏 教授との共同研究

$(t\text{-Bu})_3\text{TOT}$ ラジカルがアミンと可溶性の錯体を形成することを明らかにした。イソプロピルアミンやジイソプロピルアミンを用いると、溶液プロセスからアミンの脱離を伴った $(t\text{-Bu})_3\text{TOT}$ の薄膜が得られた。一方、ヘキシルアミンとの錯体はブレードコート法により錯体薄膜の作製が可能であり、得られた薄膜は空气中で安定な n 型半導体特性(キャリア移動度: $4.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$)を示した(図 3-4-3-1)。これは、生じた $(t\text{-Bu})_3\text{TOT}$ アニオンが低い LUMO を有し、またその LUMO に電子が入ったラジカルジアニオンが安定に存在するという TOT の多段階還元能に由来すると考えられる。

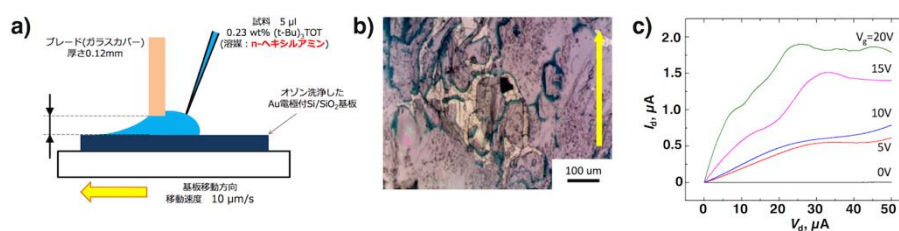


図 3-4-3-1. $(t\text{-Bu})_3\text{TOT}$ ・アミン錯体薄膜を活性層とする FET 素子 a) ブレードコート法による薄膜作製の模式図, b) $(t\text{-Bu})_3\text{TOT}$ ・アミン錯体薄膜の光学顕微鏡写真, c) FET の I-V 曲線

§ 4 成果発表等

(1) 原著論文発表 (国内(和文)誌 2 件、国際(欧文)誌 14 件)

<国内>

1. 森田 靖・西田辰介・朝倉典昭・信国浩文, “ポストリチウムイオン二次電池への挑戦:有機化合物が持つ多電子レドックス能の活用”, *Electrochemistry*, Vol. 82, No. 8, pp. 667-681, **2014**. (doi.org/10.5796/electrochemistry.82.677)
2. 森田 靖・西田辰介・村田剛志, 「レアメタルを使わない二次電池の実現に向けた新しい有機電極活物質のサイクル特性向上」, *月刊 MATERIAL STAGE*, Vol.15, No.5, pp. 56-60, **2015**

<国際>

1. Ueda, A.; Wasa, H.; Nishida, S.; Kanzaki, Y.; Sato, K.; Shiomi, D.; Takui, T.; Morita, Y., “An Extremely Redox-Active Air-Stable Neutral π -Radical: Dicyanomethylene-Substituted Triangulene with a Threefold Symmetry”, *Chem. Eur. J.*, Vol. 18, pp. 16272–16276, **2012** (DOI: 10.1002/chem.201203755)
- *2. Nishida, S.; Yamamoto, Y.; Takui, T.; Morita, Y., “Organic Rechargeable Batteries with Tailored Voltage and Cycle Performance”, *ChemSusChem*, Vol. 6, pp. 794–797, **2013** (DOI: 10.1002/cssc.201300010)
3. Ueda, A.; Wasa, H.; Nishida, S.; Kanzaki, Y.; Sato, K.; Takui, T.; Morita, Y., “A Dicyanomethylene-Substituted Triangulene: Effects of Molecular-Symmetry Reduction and Electron-Accepting Substituents on a Fused Polycyclic Neutral π -Radical System”, *Chem. Asian J.*, Vol. 8, pp. 2057–2063, **2013** (DOI: 10.1002/asia.201300471)
4. Nishida, S.; Kawai, J.; Moriguchi, M.; Ohba, T.; Haneda, N.; Fukui, K.; Fuyuhiko, A.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Nakasuji, K.; Morita, Y., “Control of Exchange interactions in π Dimers of 6-Oxophenalenoxyl Neutral π Radicals: Spin-Density Distributions and Multicentered-Two-Electron Bonding Governed by Topological Symmetry and Substitution at the 8-Position” *Chem. Eur. J.*, 19, pp. 11904–11915, **2013** (DOI: 10.1002/chem.201301783)
5. Nishida, S.; Fukui, K.; Morita, Y., “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, pp. 500–505, **2014** (DOI: 10.1002/asia.201301188)
6. Kojima, T.; Yamada, T.; Yakiyama, Y.; Ishikawa, E.; Morita, Y.; Ebihara, M.; Kawano, M., “The Diversity of Zn(II) Coordination Networks Composed of Multi-Interactive Ligand TPHAP[−] via Weak Intermolecular Interaction”, *CrystEngComm*, Vol. 16, No. 28, pp. 6335–6344, **2014** (doi: 10.1039/C3CE42382D)
7. Tateishi, K.; Negoro, M.; Nishida, S.; Kagawa, A.; Morita, Y.; Kitagawa, M., “Room Temperature Hyperpolarization of Nuclear Spins in Bulk”, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, Vol. 111, No. 21, pp. 7527–7530, **2014**. (doi: 10.1073/pnas.1315778111)
8. Chopin, N.; Pilet, G.; Morita, Y.; Médebielle, M., “Trifluoromethyl-derived Enaminones and Their Difluoroboron Complexes: Synthesis, Crystal Structure and Electrochemistry Properties”, *J. Fluorine Chem.*, Vol. 167, pp. 211–225, **2014**. (doi:10.1016/j.jfluchem.2014.07.005)

9. Yakiyama, Y.; Lee, G. R.; Kim, S. Y.; Matsushita, Y.; Morita, Y.; Park, M. J.; Kawano, M., "Formation of Nanometer-Thick Water Layer at High Humidity on Dynamic Crystalline Material Composed of Multi-Interactive Molecules", *Chem. Commun.*, Vol. 51, No. 31, pp. 6828–6831, **2015**. (doi: 10.1039/C5CC01568E)
10. Koo, J. Y.; Yakiyama, Y.; Kim, J.; Morita, Y.; Kawano, M., "Redox Active Diazaphenalenyl-based Molecule and Neutral Radical Formation", *Chem. Lett.*, Vol. 44, No. 8, pp. 1131–1133, **2015** (doi: 10.1246/cl.150410)
11. Kinoshita, K.; Kawakami, T.; Morita, Y.; Saito, T.; Yamanaka, S.; Okumura, M.; Yamaguchi, K., "Theoretical Studies on the Magnetic and Conductive Properties of Crystals Containing Open-Shell Trioxotriangulene Radicals", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, Vol. 89, No. 3, pp. 315–333, **2015**. (doi: 10.1246/bcsj.20150322)
12. Koo, J.-Y.; Yakiyama, Y.; Lee, G.-R.; Lee, J.; Choi, H. C.; Morita, Y.; Kawano, M. "Selective Formation of Conductive Network by Radical-Induced Oxidation", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 138, No. 6, pp. 1776–1779, **2016** (doi: 10.1021/jacs.5b12355)
- *13. Ikabata, Y.; Wang, Q.; Yoshikawa, T.; Ueda, A.; Murata, T.; Kariyazono, K.; Moriguchi, M.; Okamoto, H.; Morita, Y.; Nakai, H., "Near-infrared absorption of π -stacking columns composed of trioxotriangulene neutral radicals", *npj Quantum Mater.*, Vol. 2, No. 27, **2017** (doi:10.1038/s41535-017-0033-8)
- *14. Morita, Y.; Murata, T.; Ueda, A.; Yamada, C.; Kanzaki, Y.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T. "Trioxotriangulene: Air- and Thermally Stable Organic Polycyclic Carbon-Centered Neutral π -Radical without Steric Protection", *Bull. Chem. Soc. Jpn.* Vol. 91, No. 6, 922–931, **2018** (doi: 10.1246/bcsj.20180074)

(2) その他の著作物(総説、書籍など)

1. 森田 靖, 有機中性ラジカルの π 電子科学, 『CSJ カレントレビュー12 未来材料を創出する π 電子系の科学』, Part II 研究最前線 11 章, pp. 120–126, 公益財団法人日本化学会 編, 株式会社化学同人, 2013 年 3 月 30 日発行
2. 森田 靖, 安定開殻有機分子を活用した次世代型二次電池, 第二次先端ウォッチング調査: 融合領域の創成 分子エレクトロニクスから分子スピントロニクスへの展望, pp. 21–24, 公益財団法人日本化学会 学術研究活性化委員会, 平成 25 年 3 月発行
3. 西田辰介・森田 靖, 有機分子スピンバッテリーの開発, リチウムに依存しない革新型二次電池, 4 章 4.1, pp. 119–129, 株式会社エヌ・ティー・エス, 2013 年 5 月 8 日発行
4. 西田辰介・森田 靖・工位武治, 「開殻型」有機分子の化学 –分子スピン制御による新機能発現–, 現代化学 2013 年 6 月号, pp. 34–39, 株式会社東京化学同人, 2013 年 5 月 15 日出版
5. 森田 靖・西田辰介, “電子スピン非局在型炭素中心中性ラジカルの電子スピン物性と有機二次電池への応用”, 固体物理 特集号 “分子性固体の新物性・新機能 I. 物質開発・機能”, 第 49 巻, 第 4 号, pp. 23–24, 株式会社アグネ技術センター, 2014 年 4 月 15 日出版

6. 森田 靖・西田辰介, “有機合成化学による二次電池用 電極活物質の開発現況と展開”, *化学装置*, 2014 年 8 月号, pp. 45–50, 株式会社工業通信 化学装置編集部, 2014 年 8 月 1 日出版
7. 西田辰介・森田 靖, “縮合多環炭素中心型中性 π -ラジカル・分子スピン電池”, *CSJ カレントレビュー 16「スピン化学が拓く分子磁性の展開」* Part II, 研究最前線 4 章, pp. 70–78, 株式会社 化学同人 日本化学会編, 2014 年 8 月 1 日出版
8. 森田 靖, 「分子スピン電池: 多電子授受能を活用した有機二次電池への挑戦」, *電池技術*, 第 27 巻, pp. 67–73, 2015
9. Nishida, S.; Morita, Y., "Air-Stable Redox-Active Neutral Radicals: Topological Symmetry Control of Electronic-Spin, Multicentered Chemical Bonding, and Organic Battery Application", *Organic Redox Systems: Synthesis, Properties, and Applications*; Nishinaga, T. Ed.; Wiley, Section 6, pp. 177–244, **2015**
10. Nakazawa, S.; Nishida, S.; Sato, K.; Toyota, K.; Shiomi, D.; Morita, Y.; Sugisaki, K.; Hosseini, E.; Maruyama, K.; Yamamoto, S.; Kitagawa, M.; Takui, T., "Molecular Spin Qubits: Molecular Optimization of Synthetic Spin Qubits, Molecular Spin AQC and Ensemble Spin Manipulation Technology", *Principles and Methods of Quantum Information Technologies, (Series Title: Lecture Notes in Physics)*; Yamamoto, Y.; Semba, K. Eds.; Springer, Chapter 28, pp. 605–624, **2016** (doi: 10.1007/978-4-431-55756-2)
11. Kitagawa, M.; Morita, Y.; Kagawa, A.; Negoro, M., "Quantum Information Processing Experiments using Nuclear and Electron Spins in Molecules", *Principles and Methods of Quantum Information Technologies, (Series Title: Lecture Notes in Physics)*; Yamamoto, Y.; Semba, K. Eds.; Springer, Chapter 27, pp. 587–603, **2016** (doi: 10.1007/978-4-431-55756-2)
12. 村田剛志・森田 靖, 「有機中性 π ラジカルの近赤外光吸収」, *月刊化学*, Vol.72, No.12, pp. 66–67, **2017**

(3) 国際学会発表及び主要な国内学会発表

① 招待講演 (国内会議 31 件、国際会議 15 件)

〈国内〉

1. 森田 靖, “分子スピン電池: 電子スピンおよび結晶構造制御に基づくアプローチ”, 第 51 回電子スピンサイエンス学会年会 (SEST2012) ミニシンポジウム「エキゾチックな分子磁性の研究最前線」, 札幌コンベンションセンター, 2012 年 11 月 1–3 日
2. 森田 靖, “空気中でも安定な有機中性ラジカルの新展開: 基礎学術と二次電池への応用”, 第 21 回 大阪大学理学研究科技術職員研修プログラム, 大阪大学理学研究科, 2012 年 11 月 9 日
3. 森田 靖, “空気中でも安定な有機中性ラジカルの新展開: 基礎学術と創電・蓄電デバイスへの展開”, 特定非営利活動法人 科学工学技術委員会 講演会, ホテル阪急インターナショナル, 2012 年 11 月 18 日
4. 森田 靖, “電子スピン非局在型の安定な有機中性ラジカルの新展開: 基礎物性とコバルトフリ

ー高性能 Li イオン二次電池への挑戦”，九州大学大学院薬学研究院機能分子合成化学セミナー，九州大学，2012 年 11 月 30 日

5. 森田 靖，“空気中でも安定な有機中性ラジカルの新展開：基礎物性と二次電池への応用”，京都大学大学院工学研究科 分子工学コロキウム 空気中でも安定な有機中性ラジカルの新展開：基礎物性と二次電池への応用，京都大学，2012 年 12 月 18 日
6. 森田 靖，“開殻グラフェンフラグメント：空気中でも安定な有機中性ラジカル在设计・合成と蓄電デバイスへの展開”，炭素材料学会セミナー，東京 総評会館，2013 年 1 月 18 日
7. 森田 靖，“レアメタルフリーの高性能分子スピン電池の開発”，大阪スマートエネルギー・ビジネスシーズコンペ受賞者発表会，東京ビッグサイト，2013 年 2 月 1 日
8. 森田 靖，“電子スピン非局在型中性ラジカルの新展開”，東北大学卓越大学院研究会「金属錯体の固体物性最前線 –金属錯体と固体物性物理と生物物性の連携新領域を目指して–」，東北大学，2013 年 2 月 4-6 日
9. 森田 靖，“80 年代を鈴木先生と過ごして：有機合成化学から量子物理まで”，未来を拓く有機化学 新方法論と新戦略の創成シンポジウム，ホテルクラウンパレス神戸，2013 年 2 月 23 日
10. 森田 靖，“新有機材料の設計・基礎物性と応用技術「空気中でも安定な有機ラジカルの基礎物性と二次電池活物質への応用」，Workshop of new material and application in telecom products (通信製品新材料応用ワークショップ) (華為社 主催)，神奈川県横浜市 コンカード横浜，2013 年 9 月 27 日
11. 森田 靖・山田千晶・村田剛志，“多中心炭素－炭素結合により形成される π 積層ラジカルポリマーの構造と物性”，第 22 回有機結晶シンポジウム，北海道大学，2013 年 10 月 30 日-11 月 1 日
12. 森田 靖，“空気中でも安定な有機中性ラジカルの基礎物性と二次電池活物質への応用”，触媒・電池元素戦略研究拠点 第 3 回公開シンポジウム，京大 桂キャンパス，2013 年 11 月 14 日
13. 森田 靖，“分子スピン電池：有機ラジカルの基礎物性と二次電池への応用”，有機エレクトロニクス材料研究会 第 202 回研究会「有機合成化学が拓く物性科学」(有機エレクトロニクス材料研究会主催，フォトポリマー懇話会共催)，東京 新宿 NS ビル，2014 年 1 月 23 日
14. 森田 靖，“電子スピン非局在型炭素中心中性ラジカルの新展開”，第 1 回「東北大学リーディング大学院 (物質)」研究会，東北大学，2014 年 2 月 21-23 日
15. 森田 靖，“分子スピン電池：多電子授受能を活用した有機二次電池への挑戦”，日本学術振興会 研究開発専門委員会「産業応用をめざした新物質機能の設計と実証」，蓄電デバイスの現状と展望，大阪 ホテル阪急エキスポパーク，2014 年 3 月 22-23 日
16. 森田 靖，“空気中でも安定な炭素中心型 π 共役中性ラジカル：基礎物性と電池活物質への

応用: Air-stable Carbon-centered π -Conjugated Neutral Radicals: Fundamentals and Application for Electrode-active Materials”, 日本磁気学会 第 196 回研究会「有機/分子磁性材料の現状と今後の展開」, 中央大学駿河台記念館(東京都), 2014 年 5 月 16 日

17. 森田 靖, “電子スピン非局在型炭素中心中性ラジカルの新展開”, 2014 年度 錯体化学手の会 夏の学校, サンシャイン白子(千葉県長生郡白子町), 2014 年 8 月 1-3 日
18. 森田 靖, “分子スピン電池: 多電子授受能を活用した有機二次電池への挑戦”, 電池技術委員会, ホテル日航福岡(福岡市), 2014 年 9 月 17 日
19. 森田 靖, “ポストリチウムイオン二次電池への挑戦: 有機化合物が持つ多電子レドックス能を活用した分子スピン電池”, 愛工大テクノフェア 2014, 愛知工業大学(愛知県豊田市), 2014 年 11 月 21 日
20. 森田 靖, “有機二次電池および太陽電池への応用を志向した可溶性安定有機中性ラジカルの合成”, 愛知工業大学総合技術研究所 第 9 回(平成 26 年度プロジェクト共同研究)シンポジウム, 愛知工業大学総合技術研究所, 2015 年 6 月 23 日
21. 村田剛志, “有機 π 電子系を基盤とする分子集合体の設計・合成とその新機能の開拓”, 平成 27 年度 有機合成化学協会東海支部 若手研究者のためのセミナー, 名古屋工業大学, 2015 年 7 月 11 日
22. 森田 靖, “電子スピン非局在型炭素中心中性ラジカルの新展開”, 高知大学理学部 特別講演, 高知大学, 2015 年 9 月 1 日
23. 森田 靖, “電子スピン非局在型炭素中心中性ラジカルの新展開”, 九州大学大学院総合理工学府特別講演, 九州大学, 2015 年 12 月 4 日
24. 森田 靖, “Synthesis and Material Challenges of Open-Shell Organic π -Electronic Molecules and their Aggregates”, 日本化学会第 96 春季年会, 同志社大学 京田辺キャンパス, 2016 年 3 月 24-27 日
25. 森田 靖, “電子スピン非局在型炭素中心中性ラジカルの新展開”, 三重大学大学院工学研究科特別講演, 三重大学, 2016 年 7 月 1 日
26. 森田 靖, “電子スピン非局在型炭素中心中性ラジカルの新展開”, 東京工業大学 大学院理工学研究科 化学専攻 講演会, 東京工業大学 大岡山キャンパス, 2016 年 7 月 8 日
27. 森田 靖, “電子スピン非局在型炭素中心中性ラジカルの設計・合成と材料応用”, 第 33 回触媒化学融合研究センター講演会, 産業技術総合研究所, 2016 年 7 月 15 日
28. 森田 靖, “電子スピン非局在型炭素中心中性ラジカルの設計・合成と材料応用”, 新潟大学 コアステーション「ユビキタスグリーンケミカルエネルギー(UGCE)連携教育研究センター」第 7 回研究シンポジウム, 新潟大学 五十嵐キャンパス, 2017 年 3 月 14 日

29. 森田 靖, “分子スピン電池:有機化学者によるポストリチウムイオン二次電池への挑戦”, 2017 年有機エレクトロニクス講習会「ウェアラブルデバイス向けのパワーソース」, 化学会館(東京お茶の水), 2017 年 10 月 6 日
30. 森田 靖, “有機中性ラジカルを活物質とするリチウムイオン二次電池の新展開”, (株)豊田中央研究所「愛知工業大学 森田靖先生 ご講演会」, (株)豊田中央研究所, 2018 年 4 月 13 日
31. 森田 靖, “有機中性ラジカルを活物質とするリチウムイオン二次電池の新展開”, 電気化学会電池技術委員会 新電池構想部会 第 103 回講演会「エコフレンドリー電池のための有機電極材料」, 千里ライフサイエンスセンター サイエンスホール, 2018 年 4 月 24 日

〈国際〉

- *1. Morita, Y., “Molecular Spin Battery: Tailor-made Rechargeable Battery Based on Air-stable Neutral Radicals”, International Conference on Molecule-based Magnets (ICMM2012), Orlando, Florida 米国, 2012 年 10 月 7–11 日
2. Morita, Y., “Air-stable Carbon-centered π -Conjugated Neutral Radicals: Fundamentals and Application”, 6th-Pacific Symposium on Radical Chemistry (6th-PSRC), Vancouver, Canada, 2013 年 6 月 16–20 日
- *3. Morita, Y., “Synthetic Organic Spin Chemistry: Fundamentals and Materials Challenges of Air-stable π -Extended Neutral Radicals”, National University of Singapore Seminar, National University of Singapore, Singapore, 2013 年 8 月 19 日
- *4. Morita, Y.; Murata, T.; Yamada, C., “ π -Stacked Radical Polymer: Transport Properties of Trioxotriangulene Neutral Radical Derivatives”, 15th Asian Chemical Congress, Resort World Sentosa, Singapore, 2013 年 8 月 19–23 日
5. Morita, Y., “ π -Stacked Radical Polymer: Transport Properties of Trioxotriangulene Neutral Radicals”, Seminar in Anorganische, Analytische und Physikalische Chemie, Department of Chemistry and Biochemistry, University of Berne, Switzerland, 2013 年 9 月 9 日
6. Morita, Y., “ π -Stacked Radical Polymer: Transport Properties of Trioxotriangulene Neutral Radicals”, Seminar in Chemistry Department, Department of Chemistry, University of Fribourg, Switzerland, 2013 年 9 月 10 日
7. Morita, Y., “Synthetic Organic Spin Chemistry: Materials Challenges of Air-stable π -Extended Neutral Radicals for Electrical Conductive Materials”, Seminar in Chemistry Department, Université d'Angers, France, 2013 年 9 月 12 日
8. Morita, Y., “ π -Stacked Radical Polymer: Transport Properties of Trioxotriangulene Neutral Radicals”, Seminar in Chemistry Department, Matière Condensée et Systèmes Electroactifs, Institut des Sciences Chimiques de Rennes, Université Rennes 1et CNRS, Rennes, France, 2013 年 9 月 13 日
9. Morita, Y., “Synthetic Organic Spin Chemistry: Materials Challenges of Air-stable π -Extended

Carbon-centered Neutral Radicals”, Organisch-Chemisches Kolloquium, University of Basel, University of Basel(スイス), 2014 年 7 月 7 日

- *10. Morita, Y.; Yamada, C.; Torii, T.; Murata, T., “Synthetic Organic Spin Chemistry: Materials Challenges of Air-stable π -Extended Carbon-centered Neutral Radicals”, International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT 2015), Suntec Singapore Convention Centre, Singapore, 2015 年 6 月 28–7 月 3 日
- *11. Morita, Y.; Yamada, C.; Torii, T.; Murata, T., “Transport Properties of π -Stacked Radical Polymer Based on Trioxotriangulene Neutral Radicals”, Symposium #109 “Frontiers of Molecular Magnetism”, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015), Honolulu, 2015 年 12 月 15–20 日
- *12. Morita, Y.; Nobukuni, H.; Murata, T.; Keishima, M.; Tsuji, R., “Air-stable Carbon-centered Neutral Radicals: Challenges for Electrode-active Materials”, Symposium #309 “Nitroxide Radicals: Synthesis and Functional Bio-/Nanomaterials”, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015), Honolulu, 2015 年 12 月 15–20 日
- 13. Morita, Y.; Tsuji, R.; Fujisaki, M.; Nobukuni, H.; Keishima, M.; Murata, T., “Molecular Spin Battery Based on Air-stable Carbon-centered Neutral Radicals”, 2nd Annual World Congress of Smart Materials-2016 (WCSM-2016), Singapore, 2016 年 3 月 4–6 日
- 14. Morita, Y.; Nobukuni, H.; Nishiyama, J.; Murata, T.; Keishima, M.; Fujisaki, M.; Tsuji, R., “Molecular Spin Battery Composed of Air-stable Neutral Radicals and Graphite”, Collaborative Conference on 3D and Materials Research (CC3DMR) 2016, Incheon/Seoul, South Korea, 2016 年 3 月 4–6 日
- 15. Morita, Y.; Nishiyama, J.; Nobukuni, H.; Murata, T.; Keishima, M.; Fujisaki, M.; Tsuji, R., “Molecular Spin Battery Composed of Air-stable Neutral Radicals”, Taiwan-Japan Symposium on Chemistry Directed Towards Future Energy Conversion and Storage, 九州大学筑紫キャンパス, 2017 年 2 月 24 日

② 口頭発表 (国内会議 33 件, 国際会議 5 件)

〈国内〉

- 1. 村山泰隆・上田 顕・村田剛志・神崎祐貴・佐藤和信・工位武治, 森田 靖, “空気中でも安定なスピン非局在型中性ラジカル: トリオキソトリアンギュレンに対する置換基効果”, 第 102 回有機合成シンポジウム, 早稲田大学国際会議場, 2012 年 11 月 8–9 日
- 2. 森田 靖, “巨大 π 電子系有機中性ラジカルの分子自由度設計: 電子ドナー性および電子アクセプター性官能基の導入”, 新学術領域研究「分子自由度」第7回領域会議, 東京大学 小柴ホール, 2013 年 3 月 1–3 日
- 3. 村山泰隆・上田 顕・村田剛志・森田 靖, “アルキルアミノ基を導入したトリオキソトリアンギュレン型中性ラジカルの合成と物性”, 日本化学会第 93 春季年会, 立命館大学 びわこ・くさつキャンパス, 2013 年 3 月 22–25 日
- 4. 森田 靖・和佐英樹, “光学活性な電子スピン非局在型安定中性ラジカルの創出と物性開拓”,

新学術領域研究□感応性化学種が拓く新物質科学 第2回公開シンポジウム, 九州大学医学部百年記念講堂, 2013 年 6 月 10–11 日

5. 森田 靖・山田千晶・村田剛志, “混合原子価分子結晶: 中性ラジカルとアニオンから成る一次元積層体と物性”, 第 24 回基礎有機化学討論会, 学習院大学, 2013 年 9 月 5–7 日
6. 山田千晶・村田剛志・森田 靖, “混合原子価分子結晶: 中性ラジカルとアニオンから成る一元積層体と物性”, 日本化学会第 94 春季年会, 名古屋大学 東山キャンパス, 2014 年 3 月 27–30 日
7. 朝倉典昭・信国浩文・森田 靖, “塩素置換トリオキソトリアンギュレン誘導体を用いた分子スピンの電池のデバイス作製条件の検討”, 日本化学会第 94 春季年会, 名古屋大学 東山キャンパス, 2014 年 3 月 27–30 日
8. 信国浩文・朝倉典昭・森田 靖, “臭素置換トリオキソトリアンギュレン誘導体を用いた分子スピンの電池のデバイス作製条件の検討”, 日本化学会第 94 春季年会, 名古屋大学 東山キャンパス, 2014 年 3 月 27–30 日
9. 武元一樹, 村田剛志, 辻 良太郎, 森田 靖, “トリオキソトリアンギュレン誘導体の合成および置換基効果”, 日本化学会第 95 春季年会(口頭 A 講演), 日本大学理工学部 船橋キャンパス, 2015 年 3 月 26–29 日
10. 山田千晶, 鳥居 剛, 村田剛志, 森田 靖, “トリオキソトリアンギュレンを基盤としたキラルな混合原子価塩の構造と物性”, 日本化学会第 95 春季年会(口頭 A 講演), 日本大学理工学部 船橋キャンパス, 2015 年 3 月 26–29 日
11. 信国浩文, 朝倉典昭, 森田美和, 辻 良太郎, 森田 靖, “開殻型有機分子を用いたテラーメイド二次電池: トリオキソトリアンギュレンの分子修飾による高容量化”, 日本化学会第 95 春季年会(口頭 B 講演), 日本大学理工学部 船橋キャンパス, 2015 年 3 月 26–29 日
12. 村田剛志・山田千晶・鳥居 剛・森田 靖, “トリオキソトリアンギュレン中性 π ラジカルを基盤とする導電性分子集合体の合成と物性”, 第 107 回有機合成シンポジウム, 慶應義塾大学薬学部, 2015 年 6 月 9–10 日
13. 森田 靖, “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”, CREST「元素戦略を基軸とする物質・材料の革新的機能の創出」領域 平成 27 年度領域全体会議, 長野県信州 松代ロイヤルホテル, 2015 年 8 月 22–23 日
14. 宮田貴裕・辻 良太郎・森田美和・森田 靖, “真空蒸着によるスピン非局在型中性ラジカル TOT の薄膜形成及びその物性”, 第 26 回 基礎有機化学討論会, 愛媛大学・松山大学, 2015 年 9 月 24–26 日
15. 伊藤 宏・宮田貴裕・森田美和・辻 良太郎・村田剛志・森田 靖, “スピン非局在型安定有機中性ラジカルの蒸着薄膜形態制御と電子物性”, 日本化学会第 96 春季年会, 同志社大学 京田辺キャンパス, 2016 年 3 月 24–27 日

16. 鳥居 剛・平松将弥・村田剛志・森田 靖, “縮合多環 π ラジカルが構築する一次元 π 積層ラジカルポリマーによるキラル混合原子価塩の開発”, 日本化学会第 96 春季年会, 同志社大学京田辺キャンパス, 2016 年 3 月 24-27 日
17. 西山淳也・信国浩文・森田美和・辻 良太郎・村田剛志・森田 靖, “安定有機中性ラジカルおよびグラファイトから成る有機二次電池”, 日本化学会第 96 春季年会, 同志社大学 京田辺キャンパス, 2016 年 3 月 24-27 日
18. 安藤沙也伽・西田辰介・古川 貢・村田剛志・森田 靖, “ジシアノメチレン部位を有する縮合多環安定中性ラジカルの電子物性および結晶構造”, 日本化学会第 96 春季年会, 同志社大学 京田辺キャンパス, 2016 年 3 月 24-27 日
19. 江野澤英穂・村田剛志・森田 靖, “長鎖アルキル基を導入したトリオキソトリアンギュレン誘導体の合成と物性”, 日本化学会第 96 春季年会, 同志社大学 京田辺キャンパス, 2016 年 3 月 24-27 日
20. 森田 靖, “溶液プロセスによるデバイス化を目指した可溶性トリオキソトリアンギュレンの合成”, 愛知工業大学総合技術研究所 第 10 回(平成 27 年度プロジェクト共同研究)シンポジウム, 愛知 工業大学 総合技術研究所, 2016 年 6 月 17 日
21. 村田剛志・西山淳也・藤崎めぐみ・森田美和・辻 良太郎・森田 靖, “安定中性ラジカルを用いた有機二次電池の高性能化を目指した電極構造の検討”, 第 27 回基礎有機化学討論会, 広島国際会議場, 2016 年 9 月 1-3 日
22. 鳥居 剛・村田剛志・森田 靖, “キラル部位を組み込んだ導電性一次元 π 積層ラジカルポリマーの構築”, 日本化学会第 97 春季年会, 慶應大学日吉キャンパス, 2017 年 3 月 16-19 日
23. 西山淳也・森田美和・藤崎めぐみ・辻 良太郎・村田剛志・森田 靖, “安定有機中性ラジカルを用いた有機二次電池の高性能化”, 電気化学会第 84 回大会, 首都大学東京, 2017 年 3 月 25-27 日
24. 小槻賢志・辻 良太郎・村田剛志・森田 靖, “大気安定中性ラジカルのトリオキソトリアンギュレン誘導体の酸素還元触媒活性”, 電気化学会第 84 回大会, 首都大学東京, 2017 年 3 月 25-27 日
25. 村田剛志, “近赤外光応答半導体材料を目指した D- π -A 型有機色素の設計と合成”, 愛知工業大学総合技術研究所 第 11 回(平成 28 年度プロジェクト共同研究)シンポジウム, 愛知工業大学 総合技術研究所, 2017 年 6 月 16 日
26. 森田 靖, “液相で動作する二次電池デバイスの開発を目指したトリオキソトリアンギュレンの設計と合成”, 愛知工業大学総合技術研究所 第 11 回(平成 28 年度プロジェクト共同研究)シンポジウム, 愛知工業大学 総合技術研究所, 2017 年 6 月 16 日
27. 森田 靖, “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”, CREST「元素戦略を基軸とする物質・材料の革新的機能の創出」領域 平成 29 年度領域全体会議, JST 東京本部

地下大会議室, 2017 年 6 月 29 日

28. 伊藤 宏・山川貴恵・島田敏宏・森田美和・辻 良太郎・村田剛志・森田 靖, “トリオキシソトリアンギュレン安定有機中性ラジカル誘導体薄膜の作製・構造と電子物性”, 第 28 回 基礎有機化学討論会, 九州大学 伊都キャンパス, 2017 年 9 月 7-9 日
29. 伊藤 宏・中山英樹・中西真二・森田美和・辻 良太郎・村田剛志・森田 靖, “安定有機中性ラジカルを用いた有機薄膜二次電池”, 第 58 回電池討論会, 福岡国際会議場, 2017 年 11 月 14- 16 日
30. 岡村宝良・村田剛志・森田 靖, “硫黄原子を骨格内部に有する縮合多環有機中性 π ラジカルの合成と性質”, 日本化学会第 98 春季年会, 日本大学理工学部 船橋キャンパス, 2018 年 3 月 20-23 日
31. 鵜飼修作・村田剛志・森田 靖, “トリオキシソトリアンギュレン π 共役ポリマーの合成と物性”, 日本化学会第 98 春季年会, 日本大学理工学部 船橋キャンパス, 2018 年 3 月 20-23 日
32. 瀬古 梓・村田剛志・森田 靖, “窒素原子を導入したトリオキシソトリアンギュレン誘導体の構造と物性”, 日本化学会第 98 春季年会, 日本大学理工学部 船橋キャンパス, 2018 年 3 月 20-23 日
33. 村田剛志・伊藤 宏・森田美和・辻 良太郎・森田 靖, “有機活物質 100%の二次電池 : 安定有機中性ラジカルの積層性と導電性の活用”, 日本化学会第 98 春季年会, 日本大学理工学部 船橋キャンパス, 2018 年 3 月 20-23 日

〈国際〉

1. Morita, Y.; Murata, T.; Yamada, C., “ π -Stacked Radical Polymer: Transport Properties of Trioxotriangulene Neutral Radical Crystals”, EUCHEM Conference on Organic Free Radicals and the Annual Meeting of the COST Action CM1201, プラハ(チェコ), 2014 年 6 月 29 日-7 月 4 日
2. Morita, Y.; Murata, T.; Yamada, C., “Mixed Valence Salts of Carbon-centered Neutral Radicals”, 5th International Meeting on Spin in Organic Semiconductors (SpinOS2014), 兵庫県姫路市, 2014 年 10 月 13-17 日
3. Tsuji, R.; Fujisaki, M.; Nobukuni, H.; Morita, Y., “Carbon-Centered Neutral Radicals / Carbon Nanotube Composite Cathodes for High-performance Li-ion Rechargeable Batteries”, Symposium #291 Challenge for Rare Element-free Functional Material” The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015), Honolulu, 2015 年 12 月 15-20 日
4. Miyata, T.; Tsuji, R.; Keishima, M.; Morita, Y., “Thin Films of Electronic-spin Delocalized Neutral Radical: Morphology and Photoelectronic Properties”, Symposium #291 “Challenge for Rare Element-free Functional Material”, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015), Honolulu, 2015 年 12 月 15-20 日

5. Murata, T.; Torii, T.; Morita, Y., “Mixed-Valence Conductive One-dimensional π -Stacking Columnar Salts of Trioxotriangulene Neutral π -Radicals with Chiral Counteranions”, 12th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets (ISCOM2017), 宮城県 蔵王, 2017 年 9 月 24–29 日

③ ポスター発表 (国内会議 38 件, 国際会議 10 件)
(国内)

1. 山田千晶・村田剛志・森田 靖, “トリオキソトリアンギュレンが構築する混合原子価塩の構造と物性”, 日本化学会第 93 春季年会, 立命館大学 びわこ・くさつキャンパス, 2013 年 3 月 22–25 日
2. 宮井裕実・朝倉典昭・村田剛志・上田 顕・森田 靖, “1,3-フェニレン架橋ビス(トリオキソトリアンギュレン)ラジカルアニオン塩の結晶構造と電子スピン構造”, 日本化学会第 93 春季年会, 立命館大学 びわこ・くさつキャンパス, 2013 年 3 月 22–25 日
3. 川上優貴・西田辰介・上田 顕・村山泰隆・村田剛志・神崎祐貴・佐藤和信・工位武治・森田 靖, “長鎖アルキル部位を有するトリオキソトリアンギュレン安定中性ラジカルの合成研究”, 日本化学会第 93 春季年会, 立命館大学 びわこ・くさつキャンパス, 2013 年 3 月 22–25 日
4. 森田 靖, “空気中でも安定な中性ラジカルの新展開: テーラーメイド型高容量分子スピン電池の開発”, 第 2 回 JACI/GSC シンポジウム (第 13 回 GSC シンポジウム), 大阪 メルパルク大阪, 2013 年 6 月 6–7 日
5. 山田千晶・村田剛志・森田 靖, “トリオキソトリアンギュレンが構築する混合原子価塩の構造と物性”, 第 24 回基礎有機化学討論会, 学習院大学, 2013 年 9 月 5–7 日
6. 宮井裕実・朝倉典昭・村田剛志・上田 顕・森田 靖, “1,3-フェニレン架橋ビス(トリオキソトリアンギュレン)ラジカルアニオン塩の結晶構造と電子スピン構造”, 第 24 回基礎有機化学討論会, 学習院大学, 2013 年 9 月 5–7 日
7. 小出太郎・村田剛志・与座健治・森田 靖, “トリオキソトリアンギュレンを基盤とした多孔性金属錯体の合成と物性”, 第 24 回基礎有機化学討論会, 学習院大学, 2013 年 9 月 5–7 日
8. 小出太郎・村田剛志・与座健治・森田 靖, “ 26π 縮合多環芳香族非局在型アニオンと金属イオンから成る多孔性金属錯体”, 錯体化学会第 63 回討論会, 琉球大学, 2013 年 11 月 2–4 日
9. 森田 靖・辻 良太郎・中西真二, “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”, CREST・さがけ「元素戦略」領域合同第1回公開シンポジウム, 東京国際フォーラム, 2013 年 11 月 29 日
10. 王 祺, 五十幡康弘, 森田 靖, 中井浩巳, “Photo-absorption Properties of π -Stacking Structures of Trioxotriangulene Derivatives”, 第 17 回理論化学討論会, 名古屋大学 東山キャンパス ES 総合館, 2014 年 5 月 22–24 日
11. 森田 靖, 辻 良太郎, 中西真二, “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”, 元素戦略/希少金属代替材料開発 第9回合同シンポジウム, 東京国際フォーラム, 2015

年 2 月 24 日

12. 安藤沙也伽, 西田辰介, 森田 靖, “トリアンギュレン骨格にジシアノメチレン基を導入した開殻型電子アクセプターの設計と合成”, 日本化学会第 95 春季年会, 日本大学理工学部 船橋キャンパス, 2015 年 3 月 26-29 日
13. 鳥居 剛, 山田千晶, 村田剛志, 森田 靖, “モノブロモ置換トリオキソトリアンギュレン中性ラジカルの結晶構造”, 日本化学会第 95 春季年会, 日本大学理工学部 船橋キャンパス, 2015 年 3 月 26-29 日
14. 鍵谷大輔, 菅原 哲, 森田 靖, “アルコキシカルボニル基を導入したトリオキソトリアンギュレンの合成と物性”, 日本化学会第 95 春季年会, 日本大学理工学部 船橋キャンパス, 2015 年 3 月 26-29 日
15. 信国浩文, 朝倉典昭, 森田美和, 辻 良太郎, 森田 靖, “開殻型有機分子を用いたテーラード二次電池:トリオキソトリアンギュレンの分子修飾による高容量化”, 日本化学会第 95 春季 年会(ATP ポスター発表), 日本大学理工学部 船橋キャンパス, 2015 年 3 月 26-29 日
16. 藤崎めぐみ・辻 良太郎・森田 靖, “TOT 有機ラジカル二次電池の高性能化”, CREST「元素戦略を基軸とする物質・材料の革新的機能の創出」領域 平成 27 年度領域全体会議, 長野県 信州松代ロイヤルホテル, 2015 年 8 月 22-23 日
17. 伊藤 宏・宮田貴裕・村田剛志・森田 靖・森田美和・辻 良太郎, “トリオキソトリアンギュレン中性ラジカル真空蒸着薄膜の構造制御と電気特性”, CREST「元素戦略を基軸とする物質・材料の革 新的機能の創出」領域 平成 27 年度領域全体会議, 長野県 信州松代ロイヤルホテル, 2015 年 8 月 22-23 日
18. 鳥居 剛・山田千晶・村田剛志・森田 靖, “キラルな置換基を導入したトリオキソトリアンギュレン誘導体の電子スピン物性”, 第 26 回 基礎有機化学討論会, 愛媛大学・松山大学, 2015 年 9 月 24-26 日
19. 森田美和・伊藤 宏・宮田貴裕・辻 良太郎・森田 靖, “安定有機中性ラジカルの自己組織化真空蒸着膜”, 第 26 回 基礎有機化学討論会, 愛媛大学・松山大学, 2015 年 9 月 24-26 日
20. 安藤沙也伽・西田辰介・村田剛志・古川 貢・森田 靖, “トリアンギュレン骨格に二個のジシアノメチレン部位を組み込んだ電子スピン非局在型安定中性ラジカルの構造と物性”, 第 54 回 電子スピンサイエンス学会年会(SEST2015), 新潟市・朱鷺メッセ, 2015 年 11 月 2-4 日
21. 藤崎めぐみ・辻 良太郎・森田美和・村田剛志・森田 靖, “安定有機中性ラジカルを正極活物質とする二次電池の高性能化”, 日本化学会第 96 春季年会, 同志社大学 京田辺キャンパス, 2016 年 3 月 24-27 日
22. 松井崇昇・村田剛志・森田 靖・辻 良太郎・武元 一樹, “トリオキソトリアンギュレン中性ラジカルのオリゴマーの合成と物性”, 日本化学会第 96 春季年会, 同志社大学 京田辺キャンパス, 2016 年 3 月 24-27 日

23. 平松将弥・鳥居 剛・村田剛志・森田 靖, “光学活性なアンモニウムカチオンを含むトリオキソトリアンギュレンの混合原子価塩の結晶構造と物性”, 日本化学会第 96 春季年会, 同志社大学 京田辺キャンパス, 2016 年 3 月 24-27 日
24. 森田美和・宮田貴裕・伊藤 宏・辻 良太郎・村田剛志・森田 靖, “安定有機中性ラジカルの自己組織化真空蒸着膜”, 日本化学会第 96 春季年会, 同志社大学 京田辺キャンパス, 2016 年 3 月 24-27 日
25. 森田 靖・西山淳也・信国浩文・村田剛志・森田美和・藤崎めぐみ・辻 良太郎, “有機中性ラジカルおよびグラファイトから成るフルセル有機二次電池”, 第 5 回 JACI/GSC シンポジウム, ANA クラウンプラザホテル神戸, 2016 年 6 月 2-3 日
26. 江野澤英穂・村田剛志・森田 靖, “ポリエーテル鎖を導入したトリオキソトリアンギュレン誘導体の合成と酸化還元挙動”, 第 27 回基礎有機化学討論会, 広島国際会議場, 2016 年 9 月 1-3 日
27. 伊藤 宏・森田美和・辻 良太郎・村田剛志・森田 靖, “スピン非局在型安定有機中性ラジカル薄膜の形態と光電子物性”, 第 27 回基礎有機化学討論会, 広島国際会議場, 2016 年 9 月 1-3 日
28. 村田剛志・西山淳也・森田美和・藤崎めぐみ・辻 良太郎・森田 靖, “安定有機中性ラジカルを活物質とする有機二次電池の高性能化研究”, 日本化学会第 97 春季年会 ATP ポスター講演, 慶應大学日吉キャンパス, 2017 年 3 月 16-19 日
29. 瀬古 梓・村田剛志・森田 靖, “窒素原子置換トリオキソトリアンギュレン誘導体の合成研究”, 日本化学会第 97 春季年会, 慶應大学日吉キャンパス, 2017 年 3 月 16-19 日
30. 坪井翔紀・村田剛志・森田 靖, “ホスホン酸を置換基として導入したトリオキソトリアンギュレン誘導体の合成”, 日本化学会第 97 春季年会, 慶應大学日吉キャンパス, 2017 年 3 月 16-19 日
31. 岡村宝良・村田 剛志・森田 靖, “硫黄原子組み込み型トリオキソトリアンギュレン類縁体の合成”, 第 28 回 基礎有機化学討論会, 九州大学 伊都キャンパス, 2017 年 9 月 7-9 日
32. 大下拓磨・村田剛志・森田 靖, “トリオキソトリアンギュレン 3 量体の合成研究”, 第 28 回 基礎有機化学討論会, 九州大学 伊都キャンパス, 2017 年 9 月 7-9 日
33. 坪井翔紀・村田剛志・森田 靖, “ホスホノ基で修飾したトリオキソトリアンギュレン誘導体における置換基効果”, 第 28 回 基礎有機化学討論会, 九州大学 伊都キャンパス, 2017 年 9 月 7-9 日
34. 西川浩平・村田剛志・森田 靖, “光学活性なアミド基を有するトリオキソトリアンギュレン誘導体の合成と物性”, 第 28 回 基礎有機化学討論会, 九州大学 伊都キャンパス, 2017 年 9 月 7-9 日

35. 加藤 昂・村田剛志・森田 靖, “窒素官能基を分子骨格周辺に導入したトリオキソトリアンギュレンの合成と物性”, 第 28 回 基礎有機化学討論会, 九州大学 伊都キャンパス, 2017 年 9 月 7-9 日
36. 鵜飼修作・村田剛志・森田 靖, “トリオキソトリアンギュレン連結誘導体の合成と物性”, 第 28 回 基礎有機化学討論会, 九州大学 伊都キャンパス, 2017 年 9 月 7-9 日
37. 唐澤美琴・村田剛志・森田 靖, “金属イオンを対カチオンに含むトリオキソトリアンギュレン誘導体の混合原子価塩の合成と物性”, 日本化学会第 98 春季年会, 日本大学理工学部 船橋キャンパス, 2018 年 3 月 20-23 日
38. 西川浩平・村田剛志・森田 靖, “キラルなオキサゾリン環を導入したトリオキソトリアンギュレン誘導体の合成と物性”, 日本化学会第 98 春季年会, 日本大学理工学部 船橋キャンパス, 2018 年 3 月 20-23 日

〈国際〉

1. Nakanishi, S.; Nakayama, H.; Nose, M.; Iba, H.; Morita, Y., “Electrochemical Properties of Stable Organic Radicals for Rechargeable Na Ion Battery”, 224th The Electrochemical Society (ECS) Meeting, San Francisco, California, 2013 年 10 月 27 日-11 月 1 日
2. Yamada, C.; Murata, T.; Morita, Y., “Purely Organic Mixed Valence Salts of Trioxotriangulene Neutral Radicals: Structures and Physical Properties”, CEMS International Symposium on Supramolecular Chemistry and Functional Materials 2013, 東大 武田先端知ビル武田ホール, 2013 年 12 月 15-17 日
3. Wang, Q.; Ikabata, Y.; Morita, Y.; Nakai, H., “Photo-absorption properties of trioxotriangulene derivatives with one-dimensional columnar structures”, 9th International Workshop on Quantum Systems in Chemistry, Physics and Biology (QSCP-XIX), 淡江大学(台湾), 2014 年 11 月 11-17 日
4. Wang, Q.; Ikabata, Y.; Yoshikawa, T.; Ueda, A.; Murata, T.; Kariyazono, K.; Okamoto, H.; Morita, Y.; Nakai, H., “Photo-absorption Property Investigation of π -Stacked Trioxotriangulene Derivatives”, Recent Advances in Electronic Structure Theory (RAEST2015), Recent Advances in Electronic Structure Theory (RAEST2015), 2015 年 6 月 1-6 日
5. Wang, Q.; Ikabata, Y.; Yoshikawa, T.; Ueda, A.; Murata, T.; Kariyazono, K.; Okamoto, H.; Morita, Y.; Nakai, H., “Theoretical and Experimental Investigations on Near-infrared Absorption of Trioxotriangulene Derivatives with π -Stacked Columnar Structures”, Symposium #142 “Recent Progress in Molecular Theory for Excited-state Electronic Structure and Dynamics” The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015), Honolulu, 2015 年 12 月 15-20 日
6. Ito, H.; Miyata, T.; Keishima, M.; Tsuji, R.; Murata, T.; Morita, Y., “Vapor-Deposited Thin-films of Trioxotriangulene Neutral Radicals: Self-Assembled Structure and Electronic Properties”, CEMS International Symposium on Supramolecular Chemistry & Functional Materials 2016 (CEMSupra2016), 東京大学伊藤謝恩ホール, 2016 年 1 月 13-14 日
7. Morita, Y.; Ito, H.; Murata, T.; Keishima, M.; Tsuji, R., “Neutral π -Radical Thin-films Based on

Trioxotriangulene by Vapor-deposition Method”, 15th International Conference on Molecule-based Magnets (ICMM2016), 仙台国際センター, 2016 年 9 月 4-8 日

8. Murata, T.; Yamada, C.; Torii, T.; Morita, Y., “One-dimensional π -Stacked Assemblies Based on Chiral Trioxotriangulene Neutral π -Radicals”, 15th International Conference on Molecule-based Magnets (ICMM2016), 仙台国際センター, 2016 年 9 月 4-8 日
9. Morita, Y.; Ito, H.; Murata, T.; Morita, M.; Tsuji, R.; Morita, Y., “Molecular Arrangement and Conducting Properties in Vapor Deposited Thin-Films of Trioxotriangulene Neutral π -Radicals”, 12th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets (ISCOM2017), 宮城県 蔵王, 2017 年 9 月 24-29 日
10. Murata, T.; Ito, H.; Nakayama, H.; Nakanishi, S.; Morita, M.; Tsuji, R.; Morita, Y., “Organic Rechargeable Battery Using Thin-Films of Trioxotriangulene Neutral Radical”, CEMS International Symposium on Supramolecular Chemistry & Functional Materials 2018 (CEMSupra2018), 東京大学 伊藤国際学術センター, 2018 年 1 月 9-10 日

(4)知財出願

①国内出願 (14 件)

1. ナトリウムイオン電池用活物質およびナトリウムイオン電池, 森田 靖・中西真二, 国立大学法人大阪大学・トヨタ自動車株式会社, 出願日 2014 年 6 月 5 日, 特願 2014-116575 (特開 2015-230829、特許第 5952342 号)
2. 活物質, それを用いたナトリウムイオン電池およびリチウムイオン電池, 森田 靖・中西真二, 国立大学法人大阪大学・トヨタ自動車株式会社, 出願日 2014 年 6 月 5 日, 特願 2014-116581 (特許第 6270634 号)
3. 有機ラジカルポリマーおよび二次電池, 朝倉典昭・辻 良太郎・森田 靖, 株式会社カネカ・学校法人名古屋電気学園, 出願日 2015 年 2 月 20 日, 特願 2015-032072 (特開 2016-153457)
4. アリールリチウム化合物の製造方法, 武元一樹・辻 良太郎・森田 靖, 株式会社カネカ・学校法人名古屋電気学園, 出願日 2015 年 3 月 17 日, 特願 2015-053670 (特開 2016-172702)
5. 非水電解質二次電池に用いる電極シートおよび非水電解質二次電池, 辻 良太郎・藤崎めぐみ・森田 靖, 株式会社カネカ・学校法人名古屋電気学園, 2015 年 7 月 13 日, 特願 2015-139965 (WO2017/010334)
6. 有機ラジカル化合物の薄膜, 辻 良太郎・宮田貴裕・伊藤 宏・森田 靖, 株式会社カネカ・学校法人名古屋電気学園, 出願日 2015 年 7 月 13 日, 特願 2015-139966 (特開 2017-22287)
7. 有機ラジカル化合物を含む非水電解液二次電池, 辻 良太郎・藤崎めぐみ・森田 靖・信国浩文, 株式会社カネカ・学校法人名古屋電気学園, 出願日 2016 年 2 月 18 日, 特願 2016-029176 (特開 2017-147157)
8. トリオキソトリアンギュレンを側鎖として有する重合体ならびに二次電池, 辻 良太郎・武元一樹・森田 靖・村田剛志・信国浩文, 株式会社カネカ・学校法人名古屋電気学園, 出願日

2016 年 3 月 22 日, 特願 2016-057188

9. TOT 化合物およびそれを利用した非水電解液二次電池, 辻 良太郎・武元一樹・森田 靖・村田剛志, 株式会社カネカ・学校法人名古屋電気学園, 出願日 2016 年 8 月 9 日, 特願 2016-156770
10. 酸素還元触媒, 辻 良太郎・小槻賢志・村田剛志・森田 靖, 株式会社カネカ・学校法人名古屋電気学園, 出願日 2017 年 3 月 14 日, 特願 2017-049230
11. トリオキソトリアンギュレン系中性ラジカル化合物の錯体, 森田 靖・村田剛志・伊藤 宏・島田敏宏・柳瀬 隆・辻 良太郎, 学校法人名古屋電気学園・国立大学法人北海道大学・株式会社カネカ, 出願日 2017 年 7 月 20 日, 特願 2017-141105
12. 二次電池, 中山英樹・中西真二・森田 靖・村田剛志・伊藤 宏・森田美和・辻 良太郎, トヨタ自動車株式会社・学校法人名古屋電気学園・株式会社カネカ, 出願日 2017 年 9 月 29 日, 特願 2017-191732
13. 二次電池, 中山英樹・中西真二・森田 靖・村田剛志・辻 良太郎, トヨタ自動車株式会社・学校法人名古屋電気学園・株式会社カネカ, 出願日 2017 年 9 月 29 日, 特願 2017-191718
14. 非水電解質二次電池の正極、非水電解質二次電池およびその製造方法, 森田 靖・村田剛志・北野祥平・辻 良太郎, 株式会社カネカ・学校法人名古屋電気学園, 出願日 2018 年 3 月 28 日, 特願 2018-062576
- 15.

②海外出願 (4 件)

1. Active Material for Sodium Ion Battery, and Sodium Ion Battery, 森田 靖・中西真二, 国立大学法人大阪大学・トヨタ自動車株式会社, 出願日 2015 年 6 月 4 日, 米国出願番号 14/730641
2. Active Material, and Sodium Ion Battery and Lithium Ion Battery Using The Same, 森田 靖・中西真二, 国立大学法人大阪大学・トヨタ自動車株式会社, 出願日 2015 年 6 月 4 日, 米国出願番号 14/730650
3. Electrode Sheet Used in Nonaqueous Electrolyte Secondary Battery and Nonaqueous Electrolyte Secondary Battery, 辻 良太郎・藤崎めぐみ・森田 靖, 株式会社カネカ・学校法人名古屋電気学園, 出願日 2016 年 7 月 4 日, WO2017/010334
4. TOT Compound and Nonaqueous Electrolyte Secondary Battery Using Same, 辻 良太郎・武元一樹・森田 靖・村田剛志, 株式会社カネカ・学校法人名古屋電気学園, 出願日 2017 年 8 月 2 日, WO2018/030237

③その他の知的財産権

特になし

追記：CREST 開始後の関連する特許の取得状況

①国内特許 (7 件)

1. 分子結晶性二次電池, 森田 靖・岡藤武治・佐藤正春, 国立大学法人大阪大学・岡藤武治・日本電気株式会社, 登録日 2013 年 4 月 12 日, 特許第 5240808 号(特願 2006-047614, 出願日 2006 年 2 月 24 日)
2. 電極活物質、及び二次電池, 森田 靖・西田辰介・工位武治・佐藤正春・芥川奈緒, 国立大学法人大阪大学・公立大学法人大阪市立大学・株式会社村田製作所, 登録日 2014 年 2 月 28 日, 特許第 5483523 号(特願 2008-219401, 出願日 2008 年 8 月 28 日)
3. 電極活物質、及び二次電池, 森田 靖・西田辰介・工位武治・佐藤正春・芥川奈緒, 国立大学法人大阪大学・公立大学法人大阪市立大学・株式会社村田製作所, 登録日 2014 年 2 月 28 日, 特許第 5483521 号(特願 2008-206438, 出願日 2008 年 8 月 8 日)
4. 有機半導体素子, 森田 靖・横山正明・柳田祥三・太和田善久・山本憲治・辻 良太郎, 国立大学法人大阪大学・株式会社カネカ, 登録日 2014 年 9 月 19 日, 特許第 5614685 号(特願 2010-540371, 出願日 2009 年 11 月 25 日)
5. 量子誤り訂正方法、量子誤り訂正装置、および、量子情報格納装置, 根来 誠・北川勝浩・森田 靖・西田辰介・藤井啓祐, 国立大学法人大阪大学, 登録日 2013 年 10 月 4 日, 特許第 5376482 号(特願 2013-122846, 出願日 2013 年 6 月 11 日)
6. ナトリウムイオン電池用活物質およびナトリウムイオン電池, 森田 靖・中西真二, 国立大学法人大阪大学・トヨタ自動車株式会社, 登録日 2016 年 6 月 17 日, 特許第 5952342 号(特願 2014- 116575, 出願日 2014 年 6 月 5 日)
7. 活物質, それを用いたナトリウムイオン電池およびリチウムイオン電池, 森田 靖・中西真二, 国立大学法人大阪大学・トヨタ自動車株式会社, 登録日 2018 年 1 月 2 日, 特許第 6270634 号(特願 2014-116581, 出願日 2014 年 6 月 5 日)

②海外出願 (3 件)

1. Organic Semiconductor Material with Neutral Radical Compound of a Trioxotriangulene Derivative as a Semiconductor Material, 森田 靖・横山正明・柳田祥三・太和田善久・山本憲治・辻 良太郎, 国立大学法人大阪大学・株式会社カネカ, 登録日 2015 年 1 月 13 日, US 8933437B2(PCT 13/131,003, 出願日 2009 年 11 月 25 日)
2. Active Material for Sodium Ion Battery, and Sodium Ion Battery, 森田 靖・中西真二, 国立大学法人大阪大学・トヨタ自動車株式会社, 登録日 2017 年 8 月 8 日, US Patent US 9728785 (米国出願番号 14/730641, 出願日 2015 年 6 月 4 日)
3. Active Material, and Sodium Ion Battery and Lithium Ion Battery Using The Same, 森田 靖・中西真二, 国立大学法人大阪大学・トヨタ自動車株式会社, 登録日 2017 年 8 月 8 日, US Patent US 9725396(米国出願番号 14/730650, 出願日 2015 年 6 月 4 日)

(5) 受賞・報道等

- *1. 化学系総合雑誌「Angewandte Chemie」の「Author Profiles」に選出, 森田 靖, 2012 年 12 月 20 日 Web 掲載
- *2. Wiley-VCH 社 Chemistry A European Journal 誌「frontispiece」に選出 (受賞日: 2013 年 7 月 22 日), 受賞題目: Control of Exchange interactions in π Dimers of 6-Oxophenalenoxyl Neutral π Radicals: Spin-Density Distributions and Multicentered–Two-Electron Bonding Governed by Topological Symmetry and Substitution at the 8-Position, Nishida, S.; Kawai, J.; Moriguchi, M.; Ohba, T.; Haneda, N.; Fukui, K.; Fuyuhiko, A.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Nakasuji, K.; Morita, Y., *Chem. Eur. J.*, 19, 11904–11915, **2013** (DOI: 10.1002/chem.201301783)
- 3. 「平成 25 年度 大阪大学総長顕彰 研究部門 (2013 Osaka University Presidential Awards for Achievement)」受賞 (受賞日: 2013 年 8 月 2 日)
- 4. 森田 靖, 平成 26 年度 愛知工業大学学長賞, 学校法人名古屋電気学園 愛知工業大学, 2015 年 4 月 1 日
- 5. 村田剛志, 平成 27 年度 有機合成化学協会東海支部奨励賞, 有機合成化学協会東海支部, 2015 年 7 月 10 日
- 6. 村田剛志, 有機合成化学協会 2015 年日産化学工業 研究企画賞, 公益社団法人 有機合成化学協会, 2015 年 12 月 11 日
- *7. 森田 靖, 第 33 回 日本化学会 学術賞, 公益社団法人 日本化学会, 2016 年 3 月 26 日
- 8. 森田 靖, 平成 27 年度 愛知工業大学学長賞, 学校法人名古屋電気学園 愛知工業大学, 2016 年 4 月 1 日

②マスコミ(新聞・TV等)報道

- 1. プレス発表(大阪大学), 2014 年 5 月 13 日
概要: 位置選択的に重水素原子を導入した *p*-ターフェニル誘導体にペンタセンをドーブした単結晶を用いた、レーザー光とマイクロ波による「光励起三重項状態の電子スピンを用いた動的核偏極法 (Triplet-Dynamic Nuclear Polarization)」により、室温での NMR 信号を 1 万倍以上増大させることに世界で初めて成功した。本研究成果は、化学分析に用いられる NMR 分光や医療に用いられる MRI(核磁気共鳴画像)の飛躍的な高感度化に道を拓く画期的な研究成果である。
- 2. 日本経済新聞 朝刊 12 版 14 面, 「MRI、感度 1 万 阪大、微小ながん発見も」, 2014 年 5 月 13 日, 日本経済新聞電子版, 「MRI の感度 1 万倍以上に 阪大が技術、微小ながん発見も」, 2014 年 5 月 13 日
- 3. 日刊工業新聞 朝刊 14 版 19 面, 「室温でNMR信号増大 阪大 MRI高感度化に貢献」, 2014 年 5 月 13 日, 日刊工業新聞電子版, 「阪大、室温でNMR信号を増大させることに成功–MRI高感度化に貢献」, 2014 年 5 月 13 日, <http://www.nikkan.co.jp/news/nkx0720140513eaal.html>

4. YAHOO! ニュース, 「阪大, 従来よりも何桁も NMR 信号の強度を室温で増大させる技術を開発」, 2014 年 5 月 14 日, <http://headlines.yahoo.co.jp/hl?a=20140514-00000023-mycomj-sci>
5. 読売新聞 朝刊 13 面(読売新聞大阪本社 発行), 「NMR 装置感度1万倍高めた 新薬開発時間 大幅短縮に期待」, 2014 年 6 月 30 日
6. 日本経済新聞 朝刊 13 面, 「充電 100 倍速い電池 カネカと愛知工大 リチウムイオンで」, 2016 年 4 月 4 日
7. プレス発表(愛知工業大学・早稲田大学), 2017 年 6 月 9 日
 概要: トリオキソトリアンギュレン中性ラジカル分子を一次元的に積層させた集合構造「 π 積層ラジカルポリマー」が近赤外光領域の光吸収を起こすことを明らかにした。さらに、量子化学計算によりそのメカニズムを解明するとともに、中井教授らが開発した先端的手法により過去に例のない大規模分子集合系における計算を実施し、実験値を再現することに成功したことを発表した。本研究の成果を応用することで、太陽電池やセンサー、医療検査技術など、近赤外光を用いた様々な応用分野に貢献できる重要な基礎研究であり、今後の材料開発を促進する道標になると期待される。
8. 日本経済新聞 電子版, 「早大と愛知工大、有機分子集合体のトリオキソトリアンギュレンの結晶が近赤外光を強く吸収することを発見」, 2017 年 6 月 9 日
9. 毎日新聞, 「近赤外光を吸収する有機化合物の合成に成功」, 2017 年 6 月 10 日
10. 化学工業新聞, 「有機分子 TOT 近赤外光 強く吸収 早大 愛工大 センサーなど応用へ」, 2017 年 6 月 12 日
11. 日経産業新聞 先端技術面, 「太陽電池 効率化に道 有機分子 近赤外光も吸収 愛工大 など」, 2017 年 7 月 17 日
12. プレス発表(愛知工業大学・早稲田大学), 2018 年 5 月 24 日
 概要: トリオキソトリアンギュレン中性ラジカル分子は、立体保護効果がなくても空气中室温で安定に取り扱うことができる初めての有機中性ラジカルであることを実験的・理論的に明らかにした。さらに、立体的にかさ高い置換基を分子骨格周辺に有していないため、 π 積層やスピン間相互作用に起因する強い自己集合能により固体あるいは溶液中でも分子同士が強固に相互作用することが可能となり、多次元的な集合構造を構築することを明らかにした。この研究で得られた成果は、奇数個の電子から成る有機中性ラジカルという特異な電子スピン状態を有する有機分子に基づく電子機能、リチウムイオン二次電池や単成分純有機電気伝導体、近赤外光応答電気伝導体、燃料電池用酸素還元触媒への応用など、の研究に新しい展開を創出する画期的なものである。
13. 日経産業新聞 先端技術面, 「不安定な分子 壊れにくく 愛工大」, 2018 年 5 月 28 日

③その他

1. 中小企業ビジネス支援サイト J-Net21 のホームページに掲載、「新エネルギーに挑む企業・研

究機関 第 32 回 レアメタル不要のリチウムイオン電池」, 2013 年 3 月 21 日, <http://j-net21.smrj.go.jp/develop/energy/company/2013032101.html>

2. Wiley-VCH 社の ChemistryViews ホームページに掲載 (2013 年 11 月 26 日)、*Chem. Asian J.* に Full Paper として掲載されたテトラシアフルバレン置換 6-オキソフェナレノキシル中性ラジカルについての論文(原著論文 3)が高く評価され、*Chem. Asian J.* の Editor により、著名な化学雑誌出版社である Wiley-VCH 社が運営しているホームページ「ChemistryViews」の記事として採り上げられた。
3. 大阪大学 ホームページ「ResOU(リソウ) 大阪大学の研究の今」2014 年 5 月 13 日(火), 「世界初, 室温で NMR 信号を 1 万倍以上に増大」, http://resou.osaka-u.ac.jp/ja/research/2014/20140513_1
4. 愛知工業大学 ホームページ「WHAT'S NEW」2014 年 5 月 20 日, 森田教授「従来よりも何桁も室温で核磁気共鳴信号の強度を増大させる技術を開発」, <http://www.ait.ac.jp/ps/qn5/guest/news/showbody.cgi?CCODE=01&NCODE=888>
5. AIT NEWS 2014 年 8 月 25 日発行(年3回発行)名古屋電気学園総務部広報課 編集・発行, 「応用化学科の森田靖教授 核磁気共鳴研究で世界に先駆けた成果」
6. 株式会社矢野経済研究所から毎月発刊されている雑誌「Yano E-plus」の 2015 年 3 月号(No.084)に掲載された「次世代二次電池シリーズ-有機二次電池の現状と見通し-」の中で、研究成果が4ページにわたって紹介された
7. 科学雑誌 ニュートン(株式会社ニュートンプレス発行)2015 年 4 月号 112-119 ページ、「進化をつづける「電池」 リチウムイオン電池から次世代電池まで徹底解説」の取材協力者として名前／所属および研究内容が紹介された。また、同記事の掲載は「愛知工業大学 ホームページ「WHAT'S NEW」(2015 年 3 月 5 日)」および「名古屋電気学園 学園だより 第 157 号(名古屋電気学園発行、2015 年 3 月 15 日発行)」に紹介された。
8. 科学雑誌 ニュートン別冊(株式会社ニュートンプレス発行)「マテリアル革命」2015 年 12 月 5 日発行にて、当研究室で開発した有機二次電池に関する紹介記事が掲載された。
9. 愛工大マガジン 2018 (2017 年 5 月発行) 名古屋電気学園総務部広報課 編集・発行、「最先端を切り拓く 愛工大の研究力。」という題目で、森田教授と愛知工業大学工学部電気学科の雪田和人教授による対談が掲載された。愛工大で推進している「グリーンエネルギープロジェクト」についての紹介と共に、その意義や進め方が議論されている。
10. 愛知工業大学 ホームページ「NEWS & TOPICS」2017 年 6 月 9 日、「近赤外光を吸収する有機化合物の合成に成功 森田教授・村田准教授の研究グループ」, <http://www.ait.ac.jp/news/detail/0002640.html>
11. 早稲田大学 ホームページ 2017 年 6 月 9 日, 「有機分子集合体による近赤外光吸収を実現 太陽電池やセンサー, 医療分野における検査技術の開発への貢献に期待」, <https://www.waseda.jp/top/news/51742>

(6)成果展開事例

①実用化に向けての展開

本 CREST プロジェクトは、その計画・開始の時点から民間企業である株式会社カネカおよびトヨタ自動車株式会社の2社との密接な共同研究として取り組んでいる。空気中でも安定な有機中性ラジカルを基盤とする革新的な基礎学術研究から応用開発・産業化までの広い範囲をカバーできる研究者が「協働」している。実用化に向けての具体的な課題や乗り越えなくてはならない問題などを常に正面に見据えている。今後もこれまでの研究スタイルを踏襲・深化させることで、早期の実用化と新産業の創出に向けた具体的な研究活動を進める。また実用化に向けて、得られた研究成果の特許出願と関連する従来出願した特許の権利化をチーム全体で積極的に進めている。

②社会還元的な展開活動

1. 現在 CREST 研究で進めている研究成果の一部について、愛知工業大学 総合技術研究所の「技術シーズ集」にて公開している。

2. 2014 年 11 月 21 日に愛知工業大学八草キャンパス 1 号館において開催された技術シーズ展示会に出展し、技術シーズ・ブース展示を行った。また、『ポストリチウムイオン二次電池への挑戦：有機化合物が持つ多電子レドックス能を活用した分子スピン電池』というタイトルでの講演を行った。

3. 2015 年 8 月 27~28 日に東京国際展示場(東京ビッグサイト)にて開催された展示会「イノベーションジャパン 2015~大学見本市~」の JST ゾーン・低炭素エネルギーコーナーにて、CREST 研究で行っている有機二次電池に関する研究について出展した。産官学の研究者など計 100 名以上に研究成果の紹介や議論を行った。

4. 2015 年 7 月 18 日、ポートメッセ名古屋にて開催された、夢ナビライブ 2015 名古屋会場 学問の講義ライブ(株式会社fromページ 主催、文部科学省 後援)において、「有機物が電池の世界を変える！」というタイトルで高校生約 100 人に有機二次電池に関する研究紹介を行った。

5. 2016 年 7 月 31 日、愛知工業大学 八草キャンパスにて行われた、愛知工業大学 2016 年度 高大連携プログラムの全学年共通講座を担当し、「有機物が電池の世界を変える！」という題目で高校生約 300 人に有機二次電池に関する研究紹介を行った。

5. 2017 年 5 月 25 日に愛知工業大学名電高等学校にて行われた 2017 年度高大連携プログラムの「学科・専攻説明会」において、高校生約 50 人に有機二次電池に関する研究紹介を行った。

§ 5 研究期間中の活動

5. 1主なワークショップ、シンポジウム、アウトリーチ等の活動

年月日	名称	場所	参加人数	概要
2012年11月26日	International Workshop on Open-shell Molecular Systems	大阪大学	30人	フランス ストラスブルク大学の Vincent Robert 教授や国内若手研究者による有機ラジカルに関するワークショップ
2012年12月10日	チーム間意見交換会	早稲田大学	15人	連携研究推進のためのミーティング
2013年5月21日	CREST「元素戦略を基軸とする物質・材料の革新的機能の創出」サイトビジット(非公開)	大阪大学テクノアライアンス棟	22人	サイトビジット、各チームの研究進捗を報告した
2013年8月7日	2nd International Workshop on Open-shell Molecular Systems	大阪大学大学院理学研究科	20人	カナダ ブランドン大学の Martin Lemaire 教授や国内若手研究者によるワークショップ
2013年10月15日	Leipzig 大学 Luise Richter 講演会	大阪大学大学院理学研究科	50人	ドイツ ライプツィヒ大学の Luise Richter 博士による講演会と意見交換会
2013年12月5日	3rd International Workshop on Open-shell Molecular Systems	大阪大学大学院理学研究科	20人	フランス アンジェ大学の Narcis Avarvari 教授や国内若手研究者によるワークショップ
2014年1月17-18日	H25 年度 森田チーム会議(非公開)	トヨタ自動車三ヶ日研修所(静岡県浜松市)	24人	領域総括・アドバイザー・JST 担当者を交えた研究進捗報告のためのミーティング
2014年3月8日	開設 π 電子系有機化合物の基礎物性と材料応用に関するワークショップ	大阪大学大学院理学研究科	11人	東京大学物性研究所 上田顕助教、POSTECH 焼山佑美博士による招待講演と意見交換会
2014年5月20-21日	チーム内ミーティング(非公開)	大阪大学テクノアライアンス棟	20人	研究進捗報告のためのミーティング
2014年10月8-9日	チーム内ミーティング(非公開)	大阪大学テクノアライアンス棟	15人	研究進捗報告のためのミーティング
2014年12月3-4日	H26 年度 森田チーム会議(非公開)	トヨタ自動車名古屋オフィス/愛知工業大学 AIT プラザ	24人	領域総括・アドバイザー・JST 担当者を交えた研究進捗報告のためのミーティング
2015年3月4-5日	チーム内ミーティング(非公開)	大阪大学テクノアライ	15人	研究進捗報告のためのミーティング

		アンス棟		
2015 年 7 月 17 日	「第 6 回 AIT テクノサロ ン」	愛知工業大 学 総合技 術研究所	100 人	東海地域の企業経営者・技 術者を対象とする講演
2015 年 8 月 6-7 日	チーム内ミーティング (非公開)	愛知工業大 学 本山キ ャンパス	30 人	研究進捗報告のためのミー ティング
2015 年 9 月 15 日	JOINT WORKSHOP among Kaneka/SKKU Incubation Center, Yamagata University, Osaka University & Kaneka Fundamental Technology Research	大阪大学	40 人	産学連携促進のためのワー クショップ
2015 年 12 月 25 日	チーム内ミーティング (非公開)	愛知工業大 学 本山キ ャンパス	30 人	研究進捗報告のためのミー ティング
2016 年 1 月 20-21 日	H27 年度 森田チーム 会議(非公開)	箱根仙石原 プリンスホテル	35 人	領域総括・アドバイザー・JST 担当者を交えた研究進捗報 告のためのミーティング
2016 年 5 月 23 日	特別講義	愛知工業大 学 10 号館	100 人	東京大学の中村栄一特任教 授を招聘し、学部学生向け の招待講演を行ってもらった
2016 年 6 月 27 日	チーム内ミーティング (非公開)	大 阪 大 学 テクノアライ アンス棟	15 人	研究進捗報告のためのミー ティング
2016 年 8 月 26-27 日	チーム内ミーティング (非公開)	大 阪 大 学 テクノアライ アンス棟	30 人	研究進捗報告のためのミー ティング
2016 年 11 月 1 日	CREST 元素戦略 森田 チーム研究会	愛知工業大 学 8 号館	30 人	東京工業大学の関根あき子 助教とCREST博士研究員に よる研究会
2016 年 11 月 30 日	愛工大テクノフェア 2016	愛知工業大 学 AIT ブラ ザ	300 人	愛知県内の企業を対象とす る技術展示会。「コバルトフ リー超高速リチウムイオン有機 二次電池」という題目でパネ ルディスカッションした。
2016 年 12 月 20 日	チーム内ミーティング (非公開)	大 阪 大 学 テクノアライ アンス棟	15 人	研究進捗報告のためのミー ティング
2017 年 1 月 24-25 日	H28 年度 森田チーム 会議(非公開)	愛知工業大 学 本山キ ャンパス・八 草キャンパ ス	38 人	領域総括・アドバイザー・JST 担当者を交えた研究進捗報 告のためのミーティング
2017 年 6 月 29 日	チーム内ミーティング (非公開)	大 阪 大 学 テクノアライ アンス棟	15 人	研究進捗報告のためのミー ティング

2017 年 8 月 31 日	H29 年度 森田チーム 会議(非公開)	愛知工業大 学 本山キ ャンパス	30 人	領域総括・アドバイザー・JST 担当者を交えた研究進捗報 告のためのミーティング
2017 年 11 月 8 日	CREST 元素戦略 森田 チーム研究会	愛知工業大 学 8 号館	30 人	大阪大学の焼山佑美准教授 と CREST 博士研究員による 研究会
2018 年 2 月 27 日	チーム内ミーティング (非公開)	愛知工業大 学 本山キ ャンパス	25 人	研究進捗報告のためのミー ティング