



Design of Catalytic Reactions and Functional Materials Using Redox Properties of Metal Complexes and Organic Molecules

須黒, 雅博

(Degree)

博士 (工学)

(Date of Degree)

2009-09-25

(Date of Publication)

2009-12-25

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲4748

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1004748>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



氏 名	須黒 雅博
博士の専攻分野の名称	博士（工学）
学 位 記 番 号	博い第 4748 号
学位授与の 要 件	学位規則第 5 条第 1 項該当
学位授与の 日 付	平成 21 年 9 月 25 日

【 学位論文題目 】

Design of Catalytic Reactions and Functional Materials Using Redox Properties of Metal
Complexes and Organic Molecules （金属錯体と有機分子のレドックス特性を用いる触媒反応と機能性材料の設計）

審 査 委 員

主 査	教 授	森 敦紀
	教 授	西野 孝
	教 授	水畑 穰
	教 授	林 昌彦

遷移金属触媒を用いる炭素-炭素結合形成反応は、農業、医薬品、電子材料などの合成に用いられる極めて有用な反応である。現在、反応剤として有機ホウ素化合物や有機スズ化合物が利用されているが、コスト、毒性、安全性などの点においてまだ課題がある。そこで著者は、他の有機典型金属化合物として有機ケイ素化合物に着目した。有機ケイ素化合物は、有機スズ化合物よりも低毒性であり、有機ホウ素化合物よりも安価な化合物であるが、有機ホウ素化合物や有機スズ化合物に比べて炭素-炭素結合形成反応に対する反応性が低いため、現在の炭素-炭素結合形成には有機ホウ素の反応 (Suzuki-Miyaura カップリング反応) が多く用いられている。

我々に身近な有機ケイ素化合物としてはポリシロキサン (シリコーン) が挙げられる。シリコーンは、シリコーンオイル、シリコーンゴム、グリース、柔軟剤など我々の生活に広く普及している有用な化合物であるが、有機合成反応の反応剤としてはほとんど利用されていない。しかしながら、入手が容易であり、かつ空気中で安定に取り扱うことができ、しかも低毒性なシリコーンは、有機合成反応の反応剤として有用であると考えられる。そこで著者は、シリコーンを反応剤とする新しい炭素-炭素結合形成反応の開発を目指した。

一方、リチウムイオン二次電池は携帯電話やノートパソコンなど多くのモバイル機器に用いられているが、現在活物質として利用されているコバルト酸リチウム (LiCoO_2) はコストの高さ、毒性、熱暴走の危険性、コバルト資源の枯渇など多くの問題も有している。リチウムイオン二次電池の価格や生産量は、コバルトの産出量や埋蔵量にも大きな影響を受けるため、今後リチウムイオン二次電池が電気自動車に搭載されるようになると、この影響はますます大きくなると考えられている。

我々は、2001年に有機ラジカル化合物を正極活物質に用いる新しい二次電池「有機ラジカル電池」を報告した。有機ラジカル電池は、有機化合物を活物質に用いる重金属フリーな電池であり、低環境負荷が期待できる。また、コバルトよりも入手容易な有機化合物を活物質に用いるため、継続的な供給が可能である。そこで著者は、有機ラジカル電池の実用化に向け、高容量化と高出力化を目指した。

本論文は、序章及び第1章～6章から構成されている。序章では「遷移金属触媒を用いる炭素-炭素結合形成反応」と「有機ラジカル電池」についての近年の報告例、現在の技術課題をまとめた。さらに、1章では、シリコーンを有機合成の反応剤に用いる新

規合成反応について記した。2章では、ニトロキシドラジカル置換シリコーンを二次電池の正極活物質として用いる検討について述べた。3章では、シリコーン骨格よりも電池の高容量化が見込まれるニトロキシドラジカル置換ビニルエーテルポリマーの合成と電池特性について記した。4章では、ニトロキシドラジカル置換ビニルエーテルポリマーにトリエチレンオキシド鎖を導入した共重合体の高出力特性を記した。5章では、ラジカルポリマーを高濃度で含有する高容量かつ高出力な電極の簡便な作製方法について述べた。以下に、各章の概要を記す。

第1章では、耐熱性シリコーンとして知られているポリ (メチルフェニルシロキサン) を炭素-炭素結合形成反応の反応剤として用いる検討を行った。その結果、パラジウム触媒を用いて反応を行うことで、ケイ素上のフェニル基が、目的とする化合物に導入できることを明らかにした。その際、酸化銀やフッ化テトラブチルアンモニウム (TBAF) が反応を促進させること、さらには、シリコーンのモノマーである環状シロキサンを用いても同様の反応が進行することを明らかにした。著者はさらに、フェニル基の代わりにアルケニル基が置換するシリコーンを用いても、アルケニル基が導入出来ることを見出した。

第2章では、シリコーンを有機ラジカル電池の活物質として利用するために、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-N-オキシド (TEMPO) をシリコーンに導入する検討を行った。その結果、Si-H結合を有するポリ (メチルヒドロシロキサン) (PMHS) と TEMPO 誘導体 (オレフィンまたはアルコール) を白金やロジウムなどの遷移金属触媒存在下反応させることで、シリコーンに TEMPO ラジカルが導入できることを見出した。

さらに、得られた TEMPO 置換シリコーンポリマーを活物質とするコインセルの充放電試験により、TEMPO 置換シリコーンポリマーは繰り返し充放電が可能であり、シリコーンが二次電池の正極活物質として利用出来ることを見出した。また、電池のサイクル特性を評価した結果、シリコーン系材料は優れたサイクル特性を示すことも明らかにした。

一方、ビニルエーテルは、ユニットあたりの分子量がこれまでに報告されているメタクリレートや第2章で検討したシリコーンよりも小さいため、電池の高容量化が見込まれる。しかしながら、ビニルエーテルの合成には、高温高压の危険な反応 (Reppe 反応) や触媒として水銀を使用する毒性の高い反応を用いる必要があり、合成が困難であった。

(氏名：須黒 雅博 NO. 4)

著者は、近年報告されたイリジウム触媒存在下、酢酸ビニルとアルコールを反応させる方法を参考に、酢酸ビニルと TEMPO のアルコールである 4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-*N*-オキシド (TEMPO-OH) を反応させることで、簡便に TEMPO 置換ビニルエーテルが合成できることを見出した。さらに、合成したビニルエーテルモノマーのカチオン重合により、TEMPO 置換ポリビニルエーテル (PTVE) が合成出来ることも見出した。また、合成したポリマー (PTVE) を活物質とするコインセル評価により、PTVE はメタクリレート骨格やシリコーン骨格よりも高い容量が得られることを明らかにした。第 3 章では、TEMPO 置換ポリビニルエーテルの合成方法と合成したポリマー (PTVE) を電極活物質とするコインセル特性について記した。

二次電池に求められる性能としては、まず高容量化が挙げられるが、近年特にハイレートやハイパワー放電特性が重要になっている。第 4 章では、有機ラジカル電池のハイレートおよびハイパワー放電特性の更なる改善を目的とした。

ポリ(エチレンオキシド) (PEO) は、高いリチウムイオン伝導性を有するポリマーとして知られている。著者は、TEMPO 置換ビニルエーテルとエチレンオキシド置換ビニルエーテルを共重合させることで、PTVE の側鎖にトリエチレンオキシド鎖 (またはエチレンオキシド鎖) が導入出来ることを見出し、さらに、PTVE に 2 mol % のトリエチレンオキシド鎖を導入することで、ホモポリマーに比べてハイレートおよびハイパワー放電特性が向上することを見出した。また、ポリマーと電解液から成るポリマーゲルのイオン伝導度を測定した結果、トリエチレングリコール置換ポリマーのイオン伝導度は、ホモポリマーのイオン伝導度よりも大きな値が得られ、ポリマー鎖中にトリエチレンオキシド鎖を導入することは、ハイレートおよびハイパワー放電特性の改善に効果があることを見出した。

第 3 章において電池の高容量化、第 4 章において電池の高出力化を目指し、新しい活物質を設計、合成することで電池特性が向上することを明らかにした。しかしながら、電池の容量は電極中に含有される活物質質量とその割合に依存するため、活物質を高容量化させただけでは、実際の電池容量は大きくならない。そこで著者は、第 5 章において、電池の高容量化と高出力化を同時に満たす実用的な電池の開発を目指した。その結果、水を溶媒とする電極作製プロセスにより高ラジカル含有電極 (ラジカル含有率 80 wt%) が作製出来ることを見出し、さらに、作製した高ラジカル含有電極を正極に用いる電池

(氏名：須黒 雅博 NO. 5)

の高出力評価を行った結果、作製した 80 wt%電極はこれまでに得られた電極で容量が最も大きく、ハイレート放電も可能であることを明らかにした。

第 6 章では終章として第 1 章～5 章を総括し、二次電池の活物質として遷移金属の代わりに有機化合物を用いることによる環境問題やエネルギー問題への今後の展望について記した。

氏名	須黒雅博		
論文 題目	Design of Catalytic Reactions and Functional Materials Using Redox Properties of Metal Complexes and Organic Molecules (金属錯体と有機分子のレドックス特性を用いる触媒反応と機能性材料の設計)		
審査委員	区 分	職 名	氏 名
	主 査	教 授	森 敦 紀
	副 査	教 授	西 野 孝
	副 査	准 教 授	水 畑 穰
	副 査	教 授	林 昌 彦
	副 査		

印

要 旨

本研究は、Design of Catalytic Reactions and Functional Materials Using Redox Properties of Metal Complexes and Organic Molecules (金属錯体と有機分子のレドックス特性を用いる触媒反応と機能性材料の設計)と題し英文で書かれており、序章、本論5章、および総括から構成され、金属錯体および有機分子の酸化・還元特性を利用した触媒反応設計、機能材料設計について論じられている。

遷移金属触媒を用いる炭素-炭素結合形成反応は、農薬、医薬品、電子材料などの機能材料合成に用いられる極めて有用な反応である。現在、炭素-炭素結合形成反応の反応剤としては、有機ホウ素化合物や有機スズ化合物が利用されているが、コスト、毒性、安全性などの点においてはまだ課題がある。そこで著者は、有機ケイ素化合物に着目した。有機ケイ素化合物は、低毒性であり、有機ホウ素化合物や有機スズ化合物に比べても大きな優位性がある。しかしながら、有機ケイ素化合物は、有機ホウ素化合物や有機スズ化合物に比べて炭素-炭素結合形成反応に対する反応性が低いため、いまだに有機ホウ素の反応(Suzuki-Miyaura カップリング反応)のように盛んには用いられていない。

一方、我々に身近な有機ケイ素化合物としてはポリシロキサン(シリコーン)が挙げられる。シリコーンは、シリコーンゴム、グリース、柔軟剤などとして我々の生活にも広く普及している。シリコーンは、有用な化合物として利用されているが、有機合成反応の反応剤としてはほとんど利用されていない。しかしながら、入手が容易であり、かつ空气中で安定に取り扱うことができ、しかも低毒性なシリコーンは、有機合成反応の反応剤として有用であると考えられる。そこで著者は、シリコーンを反応剤とする新しい炭素-炭素結合形成反応の開発を目指した。

第1章では、耐熱性シリコーンとして知られているポリ(メチルフェニルシロキサン)を炭素-炭素結合形成反応の反応剤として用いる検討を行った。その結果、触媒としてパラジウム錯体を用いて反応を行うことで、ケイ素上のフェニル基が、目的とする化合物に導入できることが明らかになった。その際、酸化銀やフッ化テトラブチルアンモニウム(TBAF)が反応を促進させることも明らかにした。さらに、シリコーンのモノマーである環状シロキサンを用いても同様の反応が進行することを明らかにした。申請者はさらに、フェニル基の代わりにアルケニル基が置換するシリコーンを用いても、アルケニル基が簡便に導入出来ることも見出した。

一方、リチウムイオン二次電池は携帯電話やノートパソコンなど多くのモバイル機器に用いられているが、現在活物質として利用されているコバルト酸リチウム(LiCoO₂)はコスト、毒性、熱暴走の危険性、コバルト資源の枯渇など、多くの問題も有している。リチウムイオン二次電池の価格や生産量は、コバルトの産出量や埋蔵量に大きな影響を受けるため、今後リチウムイオン二次電池が電気自動車に搭載されるようになると、この影響はますます大きくなると考えられている。

申請者の研究グループでは、2001年に有機ラジカル化合物を正極活物質に用いる新しい二次電池「有機ラジカル電池」を報告した。有機ラジカル電池は、有機化合物を活物質に用いているため、重金属フリー、低環境負荷が見込まれる。また、コバルトよりも入手容易な有機化合物を活物質に用いるため、継続的な供給が可能である。申請者は、第1章において、シリコーンを有機合成反応に用いる検討を行ってきた。ケイ素は地球上で豊富に存在するため、シリコーンには枯渇の心配がない。また、シリコーンは、主鎖に結合エネルギーの強いケイ素-酸素結合を有しているために化学的、熱的に極めて安定なポリマーである。そこで著者は、二次電池の活物質としてもシリコーン骨格が利用できるのではないかと考えた。

氏名	須黒雅博
第2章では、シリコーンを有機ラジカル電池の活物質として利用するために、TEMPO ラジカルをシリコーンに導入する検討を行った。その結果、Si-H 結合を有するポリシロキサン (PMHS) と TEMPO 誘導体 (オレフィンまたはアルコール) を遷移金属触媒存在下反応させることで、TEMPO ラジカルがシリコーンに導入できることを見出した。さらに、得られた TEMPO 置換シリコーンポリマーのサイクリックボルタモグラムの測定したところ、3.56 V 付近に可逆的な酸化還元ピークが確認できた。この酸化還元ピークは、TEMPO ラジカルに由来するものである。さらに、TEMPO 置換シリコーンを活物質とするコインセルを作製し、充放電試験を行った結果、シリコーン骨格が有機ラジカル電池の正極活物質として利用出来る事を見出した。さらに、サイクル特性を評価した結果、シリコーン系材料は優れたサイクル特性を示すことを見出した。 第3章において、高容量活物質の設計と合成を行い、新しい高容量の正極活物質 PTVE を得ることが出来た。さらに、第4章において PTVE にトリエチレンオキサイド鎖を導入することで、ハイレート特性とハイパワー特性が向上することを見出した。しかしながら、電池の容量は電極中に含有される活物質量とその割合に依存するため、活物質自体を高容量化させただけでは、実際の電池容量は大きくならない。そこで著者は、電池の高容量化と高出力化を同時に達成した実用的な電池を開発するために、電極中のラジカル含有率を高める検討を行った。その結果、水を溶媒とするラジカル含有率 80 wt%の電極作製プロセスを見出した。さらに、作製したラジカル高含有電極を正極に用いる電池の高出力評価を行った結果、作製した 80 wt%電極はこれまでに得られた電極で容量が最も大きく、ハイレート放電も可能であった。第5章では、ラジカル高含有電極の作製方法とその電池特性について記載している。 以上、本研究は有機分子や金属錯体について、そのレドックス特性を研究したものであり触媒反応や有機機能材料の設計について重要な知見を得たものとして価値ある集積であると認める。よって、学位申請者の須黒雅博は、博士(工学)の学位を得る資格があると認める。	