

(第3号様式)(Form No. 3)

## 学位論文要旨 Dissertation Summary

氏名 (Name) 加藤 南

論文名: 融合型TTF骨格を有した多電子酸化還元系の合成と機能性材料への展開  
(Dissertation Title)

有機材料は、自由な構造設計が可能であり、柔軟性や軽さ等、無機材料とは異なる性質を有する。その特徴を活かし、これまでに機能性有機材料として、機能性有機色素、電子材料、磁性材料や光機能性材料等に対し幅広く応用されてきた。二分子および三分子のTTFが縮合したTTP、TTPY分子系は強い分子間相互作用を実現しており、電子材料となる、分子性導体や二次電池の正極活物質材料として研究されてきた。

本論文では、有機超伝導体を指向したTTFオリゴマーとして、アントラキノイド骨格を有するTTP導体、キサンテン部位を有するTTP導体の合成とその物性について、またシクロヘキセン環を有するTTFオリゴマーの合成、単一成分伝導体の合成と有機正極活物質としての特性についての研究成果をまとめたものである。

第一章は、緒言であり、本研究の背景と目的についてまとめた。

第二章では、アントラキノイド骨格を挿入したTTP誘導体(TTP-AQ)の合成、酸化還元挙動や結晶構造について記述している。合成に成功したTTP-AQのチオメチル体のラジカルカチオン塩について、バンド計算および伝導度測定を行ったが、立体障害が大きく、さらに二量化しており低導電性、バンド絶縁体であることがわかった。しかし酸化還元特性について、CV法によると、TTP-AQは第一酸化還元波が掃引速度によって変化することがわかり、コンフォメーション変化をしていることが示唆された。

第三章では、TTPの端の1,3-ジチオール環をキサンテン部位に置換することによって、TTP-AQよりも立体障害を小さくし超伝導を狙った、TTP誘導体(TTP-XT)の合成、酸化還元挙動や結晶構造について記述している。合成に成功した、TTP-XTのチオメチル体のラジカルカチオン塩およびTCNQ錯体についてバンド計算および伝導度測定をおこなったところ、TTP-AQに比べ室温伝導度が6桁向上し、半導体であることがわかった。

第四章では、シクロヘキセン環を挿入した融合型TTF五量体を合成し、それらの電気化学

的性質を調べるとともに、チオメチル体を正極活物質として用いた二次電池の充放電特性について記述している。合成した五量体は10電子酸化還元系である。チオメチル体を正極活物質として用いたコイン型リチウム二次電池を作成し、性能評価を行った。初回放電容量密度はおよそ200 mAh/gであり、現行のリチウムイオン二次電池の正極活物質であるLiCoO<sub>2</sub>(150 mAh/g)を上回った。さらに初回エネルギー密度も700 mWh/gであり、良好な結果が得られた。

第五章では、四章の結果をふまえ、電池特性に対するシクロヘキセン環挿入が及ぼす影響を調べるためにTTPY中に1つのシクロヘキセン環を挿入したTTF三量体の合成、それらの電気化学的性質、チオメチル体を正極活物質として用いた二次電池の充放電特性について記述している。シクロヘキセン環を中心に持つTTF三量体のチオヘキシル体について、同様の置換基を有するTTPYと二硫化炭素に対する溶解性を調べたところ、それぞれ0.11 mg/mlと3.9 mg/mlであり、シクロヘキセン環を有するTTF三量体の方が溶解性が低いことがわかった。電池性能について、シクロヘキセン環を中心に持つTTF三量体はTTPYよりも大きなエネルギー密度(600 mAh/g)を示したが、非対称三量体は初回放電容量も低く、サイクル特性も良好な結果が得られなかった。

第六章では、正極活物質として、従来当研究室において注目してきたドナー系分子に代わるドナー・アクセプター縮合型分子を合成し、その電気化学的性質、伝導性と電池特性の関係について記述している。ドナー部位にTTP、アクセプター部位にp-ベンゾキノンをもつTTPQおよびドナー部位にTTP、アクセプター部位にナフトキノンをもつTTPNQの合成に成功した。TTPQのチオメチル体(DTM-TTPQ)の室温伝導度は $10^{-2}$  S/cmであり、LiCoO<sub>2</sub>には劣るが中性状態における有機化合物としては高い伝導性を示した。DTM-TTPQを正極活物質として用いたコイン型リチウム二次電池の性能評価を行ったところ、初回放電容量は256 mAh/gを示した。また、初回エネルギー密度は780 mWh/gであり、第四章の五量体を上回る性能を示した。

第七章では、電池のサイクル特性の改善を目的として、最高酸化状態での活物質の溶解を抑制するため、第四章から第六章のような平面性の高い剛直な分子系ではなく、非平面な分子系を合成、その電気化学的性質、電導性と電池特性の関係について記述している。合成に成功した化合物はスペーサーとしてアントラキノイド骨格を有しており、電子求引性のジシアノメチレン基をもつ。酸化還元特性はCV法によると、ジシアノメチレン由来の酸化還元波が低電位で観測され、ドナー部位の最高酸化状態での電位が第六章のTTPQなどに比べると高電位側で観測されることがわかった。このことから、この化合物を活物質として用いた場合、電池の作動電圧範囲が大きくなることがわかった。

第八章は総括であり、第二章から第七章の内容を総括し、本研究をまとめている。