

学位論文審査の結果の要旨

氏名	加藤 南
審査委員	主査 御崎 洋二 副査 内藤 俊雄 副査 八尋 秀典 副査 林 実

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

審査結果の要旨

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、キサントレン部位を有する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ている。

第二章では、アントラキノイド骨格を挿入したTTP誘導体(TTPAQ)の合成に成功し、それらが、大きなコンフォメーション変化を含む酸化還元過程を示すことを見出している。また、TTPAQのチオメチル体のラジカルカチオン塩のX線構造解析に成功すると共に、バンド計算および伝導度測定を行い、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を明らかにしている。

第三章では、立体障害を小さくし、導電性の向上を図る目的で、アントラキノイド部位と末端の1,3-ジチオール環をキサントレン部位に置換したTTP誘導体(TTPXT)の合成に成功している。TTPXT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、TTPAQに比べ室温伝導度が6桁向上した、半導体であることを見出している。

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の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LiCoO₂(150 mAh/g)を上回ること、初回エネルギー密度が700 mWh/gと良好な結果を示すことを見出している。

る。

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三量体の合成を行い、それらの性質と二次電池における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三量体の溶解度は、同じ置換基を有するTTPYよりも溶解度が低下すること、これを用いた電池は、最高酸化状態(+6価)においても活物質が溶出することなく、良好なサイクル特性を示すことを明らかにしている。

第六章では、アクセプター部位として、ジシアノアントラキノジメタンを有する融合型ドナー・アクセプター分子系の合成に成功している。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を見出し、その結果、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を明らかにしている。

第七章では、正極活物質として、導電性の向上による活物質配分率増大を目指し、ドナー・アクセプター縮合型分子として、ドナー部位にTTP、アクセプター部位にp-ベンゾキノンあるいはナフトキノンに有するTTPQおよびTTPNQの合成に成功している。TTPQのチオメチル体(DTM-TTPQ)の室温伝導度は 10^{-3} S/cmであり、中性状態における有機化合物としては高い伝導性を示すことを見出している。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を示すこと、初回エネルギー密度は810 mWh/gに達することを明らかにしている。放電容量の活物質配分率依存性について検討したところ、活物質量を50%に増やしても10%の場合の80%の容量を保持することを見出している。

第八章では本研究を総括している。

以上、本論文において、融合型TTF分子系に適切な化学修飾を施すことにより、分子性導体や二次電池の活物質材料として十分有望であることが明らかにされており、得られた研究成果は構造有機化学、固体物性化学、電気化学、材料化学等の研究分野の発展に大きく貢献するものと考えられる。よって本論文は博士(工学)の学位論文に値する事を認める。