

(第3号様式)(Form No. 3)

## 学位論文要旨 Dissertation Summary

氏名 (Name) 山内 智和

論文名: カルコゲン原子を利用した多電子酸化還元系の合成と有機二次電池への応用

(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。本研究では有機二次電池の高性能化を指向した様々なTTFの合成を行い、電気化学的性質や充放電特性の評価を行った。

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9,10-アントラキノイド拡張された融合型TTFオリゴマーの合成、それらの電気化学的性質を調べるとともに、正極活物質として用いた二次電池の電池特性評価を行った。酸化還元特性はCV法により、第1酸化還元波が掃引速度によって変化し、コンフォメーション変化を有した特異な酸化還元挙動を示した。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。初回放電容量は155 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)と同程度であり、サイクル特性は良好な結果が示すことを明らかとした。

第三章ではオンサイトクーロン反発の低減と電解液に対する耐溶解性の向上に期待し、ジチエニルメチレンをスペーサーとしたTTF融合型[3]デンドラレンの合成を行った。CV法により、電位窓内に7電子が関与した酸化還元波を観測し、オンサイトクーロン反発の低減が示唆された。二次電池の活物質として利用したところ、初回放電容量は138 mAh/gを示した。しかし、活物質の割合を増加させて充放電を行っても容量に変化はなく、活物質の高伝導性が示唆された。よって、非平面構造による多次元的な分子配列が二次電池において有効であることを明らかとした。

第四章では正極活物質の高容量化を目的として、ドナー分子にアクセプター部位を挿入した分子系を合成、その電気化学的性質、電池特性の関係について記述している。合成に成功した分子は[3]デンドラレンに電子吸引力のジシアノメチレン基を有する。酸化還元特性はCV法に

より、ジシアノメチレン由来の酸化還元波が低電位で、ドナー部位の最高酸化状態での電位が高電位側で観測された。初回放電容量は 189 mAh/g の高容量を示し、分子の大型化が活物質として有効であることを明らかとした。

第五章では正極活物質として、従来当研究室で注目してきたドナー系分子に代わるドナー・アクセプター融合型分子を合成し、その電気化学的性質と電池特性の関係について記述している。ドナー部位に TTF、アクセプター部位にナフタザリンを有する融合型 TTF の合成に成功した。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 263 mAh/g の高容量を示した。また、初回エネルギー密度は 763 mWh/g と高エネルギー密度化に成功し、ドナー・アクセプター融合型分子が高容量または高エネルギー密度化を目指すために、重要な分子骨格であることを明らかとした。

第六章ではベンゾキノンと TTF から成るドナー・アクセプター融合型分子を合成し、電池特性について記述している。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 251 mAh/g の容量を示し、初回エネルギー密度は 703 mWh/g であった。電池の作動電圧範囲内に最大電子が利用できていないため、電解液や電圧の検討などでより高容量が期待できる。

第七章では本研究を総括している。研究結果より、TTF は様々な化学修飾により新たな物性を発現するため、二次電池次の活物質としての応用が期待できると言える。有機二次電池に関する研究は初期段階であり、正極材料として作動するかを見たに過ぎず、解析が進んでいない。今後、性能向上を目指すには充放電前後の正極活物質の変化や、新たな電解液や導電助剤の組み合わせを検討していく必要があると言える。本論文で述べた、酸化状態における構造なども充放電特性の要因となっているため、より細かな分子設計が必要になってくる。これまで述べたのは TTF 誘導体のほんの一部に過ぎず、今後新たな機能性の発現に期待が出来ると言える。

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。