

(第 6 号様式)

## 学位論文審査の結果の要旨

氏 名	山内 智和
審査委員	主 査 御崎 洋二 副 査 八尋 秀典 副 査 林 実 副 査 奥島 鉄雄

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

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三量体の合成、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。酸化還元特性に関しては、CV法により、第1酸化還元波の形状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すことを明らかにした。いくつかの誘導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製し、性能評価を行ったところ、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)と同程度であった。また、作動電圧を少し低くして利用電子数を抑えることによりサイクル特性が飛躍的に向上することを見出した。

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。活物質の割合を増加させて充放電を行っても容量の低下は見られないことから、非平面構造による多次元的な分子配列が二次電池における活物質配分量増大に有効であることを見出した。

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求引性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。TTF と 2 つのジシアノメチレン含有[3]デンドラレンが融合した分子の充放電特性を調べたところ、初回放電容量は 189 mAh/g と高容量を示し、10 サイクル後の放電容量は初回満放電の 84% を保持することを見出した。

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。ドナー部位として TTF、アクセプター部位として 2 つのナフタザリンが融合した分子の合成に成功した。それ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充放電特性を評価したところ、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。

第六章ではジベンゾ TTF と 2 つのベンゾキノンから成るドナー・アクセプター融合型三量体の合成と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で最大電子が利用できていないため、電解液や電圧の検討を行うことで、より高い容量の実現が期待できる。

第七章では本研究を総括している。

以上、本論文において、TTF 分子系に適切な化学修飾を施すことにより、二次電池の正極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。