

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	大環状キノン化合物ピラー[6]キノンの合成と酸化還元特性
Title(English)	Synthesis and Redox Properties of the Macrocyclic Quinone Compound Pillar[6]quinone
著者(和文)	廣畑智紀
Author(English)	Tomoki Hirohata
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第12421号, 授与年月日:2023年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:稲木 信介,富田 育義,吉沢 道人,平山 雅章,中園 和子
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12421号, Conferred date:2023/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 応用化学	系 コース	申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(工学)
学生氏名： Student's Name	廣畑 智紀		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main)	稲木 信介	
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub)	富田 育義	

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は「Synthesis and Redox Properties of the Macrocyclic Quinone Compound Pillar[6]quinone (大環状キノン化合物ピラー[6]キノンの合成と酸化還元特性)」と題し、英語で書かれ、全 6 章から構成されている。

第 1 章「General Introduction」では、電解合成法による電極上への有機薄膜形成法、大環状化合物 Pillar[n]arene および Pillar[n]quinone の化学、有機キノン化合物の有機二次電池への応用例を体系的に紹介したうえで、ターゲット化合物である六角形大環状キノン化合物ピラー[6]キノン (P[Q]₆) に期待される特性を示し、本研究の意義と目的について論述した。

第 2 章「Facile Synthesis and Crystal Structures of Pillar[6]quinone」では、電解酸化法・化学酸化法それぞれの手法を用いて、前駆体分子 1,4-ジヒドロキシピラー[6]アレーン(P[HQ]₆)を酸化することにより P[Q]₆ の合成を検討した。先行研究において、P[HQ]₆ を酸化する際に生じる反応中間体であるキンヒドロロン錯体の安定性が高いため、P[Q]₆ の合成は実現されていなかった。そこで、反応系の酸化力およびキンヒドロロン錯体の溶解性に着目し、条件検討を行った。電解酸化法では、反応電位を高く設定し酸化力を向上させることにより、P[Q]₆ に由来する六角柱状の結晶を析出させることに成功した。単結晶 X 線構造解析の結果、P[Q]₆ 結晶は分子間の CH-O 相互作用に由来する六角形分子が密に配列したハニカム構造を形成していることが明らかとなった。さらに、化学酸化法では、キンヒドロロン錯体が可溶なヘキサフルオロイソプロパノールを反応溶媒として用いることにより、P[Q]₆ の大量合成に成功した。

第 3 章「Morphologically Controlled Electrochemical Assembly of Pillar[6]quinone Crystals through the Interaction with Electrolytes」では、電解酸化法に使用する支持電解質のカチオン種を変更することにより、電極上に得られる P[Q]₆ 結晶の形状制御を試みた。反応条件の検討により、アルキルアンモニウム塩を電解質として使用した際には、そのアルキル鎖長に応じて、得られる結晶の形状が変化することを見出した。また、アルカリ金属塩を用いた場合には、そのカチオン種による形状制御が可能であった。この現象のメカニズムを解明するため、まず、DFT 計算により P[Q]₆ の分子間相互作用エネルギーを算出することにより、P[Q]₆ の結晶成長方向を推定した。さらに、NMR 測定による解析の結果、アンモニウムカチオン種は P[HQ]₆ と、アルカリ金属カチオン種は P[Q]₆ とそれぞれ相互作用することがわかり、特定のカチオン種が P[Q]₆ 結晶の成長方向を制限し、それによって結晶形状が変化したことが示唆された。

第 4 章「Study on Reduction and Lithiation Behavior of Pillar[6]quinone by Voltammetric Measurement and Theoretical Calculation」では、複数のキノンユニットを含む P[Q]₆ のレドックス特性に着目し、還元挙動およびリチオ化挙動について、各種ボルタンメトリー測定と理論計算により調査した。ボルタンメトリー測定結果より、P[Q]₆ は隣接するキノンユニット間での静電反発を避けるようなユニークな多段階還元挙動を示し、DFT 計算結果と概ね一致した。また、P[Q]₆ のリチオ化反応において、最初の 6 電子還元では、挿入される Li⁺が隣接するキノンユニットのカルボニル基間で O-Li-O の架橋構造を形成し、続く 6 電子還元では、環状構造の外側に配位結合を形成することが明らかになった。また、P[Q]₆ 二分子系におけるリチオ化挙動の計算を試みたところ、分子間での O-Li-O の架橋構造が観測された。すなわち、固体状態の P[Q]₆ のリチオ化では、分子内だけでなく分子間での Li⁺配位が予想される。

第 5 章「Development of Pillar[6]quinone-based Cathode Active Materials for Lithium-ion Batteries」では、P[Q]₆ を有機二次電池の正極活物質として、液体電解質を用いたコインセル型リチウムイオン電池および無機固体電解質を用いた全固体リチウム電池を作製した。多孔性モノリスカーボンを正極としたコインセル型電池では、容量こそ小さいながらも安定した充放電挙動を示すことがわかった。さらに、無機固体電解質を用いた全固体リチウム電池では、0.1 C で 322 mAh/g という高い初期容量を示した。これらの結果は P[Q]₆ の正極活物質としての有用性、および有機二次電池の設計に新たな知見を与えるものである。

第 6 章「General Conclusion」では、本博士論文を総括した。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 応用化学	系 コース	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	（工学）
学生氏名： Student's Name	廣畑 智紀		指導教員（主）： Academic Supervisor(main)	稲木 信介	
			指導教員（副）： Academic Supervisor(sub)	富田 育義	

要旨（英文 300 語程度）

Thesis Summary (approx.300 English Words)

This thesis focuses on the novel hexagonal symmetrical molecule, pillar[6]quinone (P[Q]₆), which is a candidate for organic active materials for lithium ion batteries due to its good redox properties and densely packed crystal structure. The author attempted to establish synthetic methods for P[Q]₆ using chemical and electrochemical oxidation, and investigated its redox properties.

In Chapter 2, the author successfully achieved the first synthesis and characterization of P[Q]₆ by increasing the oxidation power in the electrochemical oxidation of its precursor, pillar[6]hydroquinone (P[HQ]₆). The chemical oxidation method was also developed by using a good solvent for the quinhydrone complex generated as a reaction intermediate. Structural analysis of P[Q]₆ crystals obtained on the electrodes by the electrochemical oxidation method revealed a dense hexagonal packing honeycomb structure derived from intermolecular CH-O interactions.

In Chapter 3, the author achieved morphology control of P[Q]₆-based crystals by changing the cationic species of electrolytes in the electrochemical oxidation method. When alkylammonium cation species were used as electrolytes, the morphology of the obtained crystals changed depending on the type of alkyl chains. DFT calculations revealed that the P[Q]₆ crystal has strong intermolecular interactions in the z-axis direction, suggesting that the morphology changed as the cation species suppressed the crystal growth in the z-axis direction.

In Chapter 4, the reduction and lithiation behavior of P[Q]₆ was investigated by various voltammetric measurements and DFT calculations. P[Q]₆ exhibited a unique multi-step reduction behavior that avoids electrostatic repulsion between adjacent quinone units. In the lithiation reaction of P[Q]₆, Li⁺ inserted in the first six-electron reduction bridged the carbonyl groups of the adjacent quinone units, while coordination bonds were formed outside the macrocycles in the subsequent six-electron reduction. In addition, the calculation of the lithiation behavior in the P[Q]₆ bimolecular system revealed an intermolecular O-Li-O bridge structure.

In Chapter 5, lithium-ion batteries were prepared using P[Q]₆ as the cathode active material. A coin cell-type battery with liquid electrolyte and an all-solid-state battery with inorganic solid electrolyte were fabricated. In both batteries, stable charge-discharge behavior was observed, indicating that P[Q]₆ can act as a cathode active material.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).