

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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

## 論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第		号	学位申請者氏名		廣畑 智紀	
		氏名	職名		氏名	職名	
論文審査 審査員	主査	稲木 信介	教授	審査員	中菌 和子	准教授	
	審査員	富田 育義	教授				
		吉沢 道人	教授				
		平山 雅章	教授				

## 論文審査の要旨 (2000 字程度)

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、大環状化合物ピラー[n]アレーンおよびピラー[n]キノンの化学、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ピラー[6]キノン(P[Q]<sub>6</sub>)に期待される特性を示し、本研究の意義と目的について述べている。

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]<sub>6</sub>)を酸化することによりP[Q]<sub>6</sub>の合成を検討している。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]<sub>6</sub>に由来する六角柱状の結晶を析出させることに成功している。単結晶 X 線構造解析により、P[Q]<sub>6</sub>は、三次元的な分子間の CH-O 相互作用を示し、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を明らかにした。さらに、化学酸化法では、反応中間体や生成物が可溶性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]<sub>6</sub>の大量合成に成功している。

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]<sub>6</sub> 結晶の形状制御を目的としている。条件検討の結果、アルキルアンモニウム塩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ている。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]<sub>6</sub> の結晶成長方向を推定している。また、NMR 解析の結果、アンモニウムカチオン種は P[HQ]<sub>6</sub> と相互作用することがわかり、特定のカチオン種が P[Q]<sub>6</sub> 結晶の成長方向を制限し、結晶形状が変化することを明らかにしている。

第4章「Study on Reduction and Lithiation Behavior of Pillar[6]quinone by Voltammetric Measurement and Theoretical Calculation」では、P[Q]<sub>6</sub> 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調査している。ボルタンメトリー測定結果より、P[Q]<sub>6</sub> 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多段階還元挙動を示し、DFT 計算結果と概ね一致することを見出している。また、P[Q]<sub>6</sub> のリチオ化反応において、挿入される Li<sup>+</sup> が隣接するキノンユニットのカルボニル基間で O-Li-O の架橋構造を形成することを明らかにしている。さらに、P[Q]<sub>6</sub> 二分子系におけるリチオ化挙動の計算を試みた結果、分子間での Li<sup>+</sup> の配位構造を観測し、固体状態でのリチオ化挙動に関する知見を得ている。

第5章「Development of Pillar[6]quinone-based Cathode Active Materials for Lithium-ion Batteries」では、P[Q]<sub>6</sub> を有機二次電池の正極活物質として、電解液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の作製に成功している。多孔性カーボンを正極とするコインセル型電池では、容量が小さいながらも安定した充放電挙動を示すことを見出している。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有することを明らかにしている。これらの結果は、P[Q]<sub>6</sub> の正極活物質としての有用性を示し、有機二次電池の新たな設計指針を与えるものである。

第6章「General Conclusion」では、本研究を総括するとともに、今後の展望について述べている。

これを要するに、本論文は、新規大環状キノン化合物の合成法を確立し、電気化学特性を解明するとともに、有機二次電池材料として応用が可能であることを実証していることから、工学上貢献するところが大きい。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として十分な価値があるものと認められる。

注意:「論文審査の要旨及び審査員」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。