

| | |
|--------------|---|
| Title | SYNTHESIS, ELECTRICAL PROPERTIES AND APPLICATIONS OF ELECTRICALLY CONDUCTING POLYMERS HAVING A PENDANT PERYLENYL GROUP |
| Author(s) | 全, 一鍊 |
| Citation | 大阪大学, 1992, 博士論文 |
| Version Type | |
| URL | https://hdl.handle.net/11094/37900 |
| rights | |
| Note | 著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。 |

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

| | |
|---------------|---|
| 氏名 | 全 一 鍊 |
| 博士の専攻分野の学位記番号 | 博士（工学） 第 10266 号 |
| 学位授与年月日 | 平成 4 年 3 月 25 日 |
| 学位授与の要件 | 学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科 プロセス工学専攻 |
| 学位論文名 | SYNTHESIS, ELECTRICAL PROPERTIES AND APPLICATIONS OF ELECTRICALLY CONDUCTING POLYMERS HAVING A PENDANT PERYLENYL GROUP (ペリレン基を側鎖に含む導電性高分子の合成, 電気的性質および機能材料への応用) |
| 論文審査委員 | (主査) 教授 城田 靖彦 (副査) 教授 柳田 祥三 教授 横山 正明 教授 高椋 節夫 教授 新原 皓一 |

論 文 内 容 の 要 旨

本研究は、ペリレン環を側鎖に有する新規非共役系導電性高分子の開発と機能材料への応用を目指して、新規高分子であるポリ(3-ビニルペリレン)およびポリ(3-ペリレンニルメチルメタクリラート)を合成し、合成した高分子の電気化学的ドーピングを行い、ドーピングした高分子の構造と電気的性質を明らかにするとともに、合成した高分子の二次電池正極材料への応用を検討した。

第一章では、これまでほとんど研究例のない、ペリレン環を側鎖に有する高分子として、次の2種類の新規高分子、ポリ(3-ビニルペリレン)およびポリ(3-ペリレンニルメチルメタクリラート)を合成し、得られた高分子のキャラクタリゼーションを行なった。

第二章では、新しい種類の導電性高分子の開発を目指して、3-ビニルペリレンの電解重合、ポリ(3-ビニルペリレン)の電気化学的ドーピング、およびポリ(3-ペリレンニルメチルメタクリラート)のヨウ素蒸気による化学的ドーピングを行い、ペリレン環を側鎖に有する新規非共役系導電性高分子を合成した。3-ビニルペリレンの電解酸化重合およびポリ(3-ビニルペリレン)の陽極酸化に基づく電気化学的ドーピングによって得られる高分子は、支持電解質のアニオン部(CIO₄⁻)をドーパントとするペリレン環の部分酸化されたラジカルカチオン塩であり、一部架橋構造を含むことを明らかにした。得られた高分子は、ドーピング率65-85%で、10⁻⁵-10⁻⁴ S cm⁻¹の室温電導度を示し、非共役系導電性高分子の中では比較的高いドーピング率と電導度を示すことを明らかにした。

第三章では、放電電圧の平坦性に優れるとともに、高い電流密度での充放電が可能な大容量のリチウム二次電池の開発を目指して、ポリ(3-ビニルペリレン)およびポリ(3-ペリレンニルメチルメタクリラート)を正極、リチウムを負極に用いる二次電池を作製し、その充放電特性について検討した。ポ

リ(3-ビニルペリレン)-グラファイト複合電極を用いる二次電池は、 0.8 mA cm^{-2} の電流密度においても良好な放電電圧の平坦性と90%以上の高いクーロン効率、良好な繰り返し安定性を示し、ポリ(3-ビニルペリレン)が二次電池用電極材料として機能することを明らかにした。

論文審査の結果の要旨

導電性高分子は、新しい機能材料として興味もたれ、基礎、応用の両面から活発に研究されている。これまで主に全 π 共役系導電性高分子に関して研究が行われており、非共役系導電性高分子に関する研究はほとんどなされていなかった。非共役系高分子は、物質の多様性、安定性、易加工性、光導電性、標準酸化還元電位がドーピング率に依存しないという特徴をもっており、光・電子機能材料として興味もたれる。

本論文は、新しい導電性高分子の合成と物性解明および、機能材料への応用を目的として、ペリレン環を側鎖に有する新規非共役系高分子の合成とドーピングによる導電性高分子への変換を行ない、ドーブした高分子の構造と電気的性質を明らかにするとともに、合成した高分子の二次電池正極材料への応用を検討した結果をまとめたものであり、その結果を要約すると次のとおりである。

- (1) これまでほとんど研究例のない、ペリレン環を側鎖に有する2種類の新規高分子の合成に成功している。
- (2) 3-ビニルペリレンの電解重合、ポリ(3-ビニルペリレン)の電気化学的ドーピングおよびポリ(3-ペリレンニルメチルメタクリラート)のヨウ素蒸気による化学的ドーピングによって、ペリレン環を側鎖に有する新規非共役系導電性高分子を合成できることを見いだしている。3-ビニルペリレンの電解酸化重合およびポリ(3-ビニルペリレン)の陽極酸化に基づく電気化学的ドーピングによって得られる高分子は、支持電解質のアニオン部(ClO_4^-)をドーパントとするペリレン環の部分酸化されたラジカルカチオン塩であり、一部架橋構造を含むこと、また、 $10^{-5} - 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ の室温電導度(ドーピング率: 65-85%)を示し、これまでに検討した非共役系導電高分子の中で比較的高い電導度とドーピング率を示すことを明らかにしている。
- (3) ポリ(3-ビニルペリレン)-グラファイト複合電極を用いる二次電池は、 0.8 mA cm^{-2} の電流密度においても良好な放電電圧の平坦性と90%以上の高いクーロン効率ならびに良好な繰り返し安定性を示し、ポリ(3-ビニルペリレン)が二次電池用電極材料として期待がもてることを明らかにしている。

以上のように、本論文はペリレン環を側鎖に有する新規高分子の合成に成功するとともに、それらを電気化学的および化学的にドーブすることによって導電性高分子に変換できることを見いだしている。また、得られた高分子の構造、電子物性およびこれらを用いるリチウム二次電池の特性を明らかにしており、基礎、応用の両面から高分子化学、有機材料化学の発展に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。