



Title	Voltammetric and In Situ Spectroscopic Investigations on the Electrochemical Dynamics of Trioxotriangulene Neutral Radicals on Graphite Electrode Surfaces
Author(s)	北野, 祥平
Citation	大阪大学, 2023, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/92992
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏 名 (北 野 祥 平)	
論文題名	Voltammetric and <i>In Situ</i> Spectroscopic Investigations on the Electrochemical Dynamics of Trioxotriangulene Neutral Radicals on Graphite Electrode Surfaces (グラファイト電極表面におけるトリオキソトリアンギュレン中性ラジカルの電気化学ダイナミクスに関するボルタンメトリーおよびその場分光による解析)
論文内容の要旨	
再生可能エネルギーの普及に伴ってエネルギー貯蔵システムに対する需要が高まっており、リチウムイオン電池 (Lithium-ion battery; LIB) はそのエネルギー密度の高さから、高容量のバッテリーエネルギー貯蔵システムを実現する二次電池として期待されている。LIBの正極活物質は遷移金属酸化物が主流であるが、資源枯渇や安全性リスク等を抑制する代替材料として有機活物質の研究が進められており、本博士論文では、その中の1つであるトリオキソトリアンギュレン (Trioxotriangulene; TOT) に着目して研究を進めた。TOTは25π電子系をもつスピン非局在型の安定な中性ラジカルで、多段階の酸化還元能を有するが、価数によって電解液への溶解度が大きく異なるため、酸化還元に伴う分子集合体の構造変化に関する微視的な描像は未解明な部分が多く残されている。本研究では、ボルタンメトリーによる電気化学評価とその場分光を用いて、グラファイト電極表面におけるTOT中性ラジカルの電気化学ダイナミクス解析に取り組んだ。 TOTモノアニオンを含む電解液を用いてモノアニオンと中性ラジカルとの間の酸化還元挙動を解析した結果、グラファイト電極表面においてface-on配向 (分子のπ平面が電極表面に対して平行) の中性ラジカル結晶は可逆的にモノアニオンへの還元および溶解が起こる一方で、edge-on配向 (π平面が電極表面に対して垂直) の結晶は十分に負の電位でも還元されず溶解しないことが見出された。さらに、face-on配向の中性ラジカル結晶からモノアニオンに還元されて溶出する過程では、結晶の先端だけでなく途中の部分からも還元および溶解が起こり、結晶が折れて電極から切り離されてしまうため、還元されない割合が増加する要因となっていることが明らかとなった。 以上のように、本論文は、電気化学環境下でのグラファイト電極表面におけるTOT中性ラジカル結晶の配向と酸化還元活性に関するメカニズムを提案しており、高効率な電子移動を達成する電極の設計指針に資するものである。	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (北 野 祥 平)			
論文審査担当者	(職)		
	氏 名		
	主 査	教 授	福井 賢一
	副 査	教 授	中西 周次
	副 査	教 授	草本 哲郎
論文審査の結果の要旨 本博士論文は、有機正極活物質の1つであるトリオキシトリアンギュレン (Trioxotriangulene; TOT) の導電助剤ともなるグラファイト電極上での酸化還元時に伴う結晶化・溶出の分子論的描像の解明を目指したものである。TOTはスピン非局在型の安定な中性ラジカルであり、4電子4段階の酸化還元能を有するため、高容量な有機正極活物質として有望視されているが、充放電時の電解液へのTOTの溶出に起因すると考えられるサイクル特性の悪化という課題があった。本研究では、電気化学的評価と<i>in situ</i>電気化学赤外分光法を用いて、グラファイト電極上におけるTOT中性ラジカルの電気化学的ダイナミクスの解析に取り組んでいる。TOTモノアニオンを含む電解液中でのTOT中性ラジカルの結晶化・溶出段階の走査型電子顕微鏡観察では、正の電位においてTOT中性ラジカルが柱状結晶として析出し、分子π平面が電極に平行 (face-on配向) な直立した結晶は可逆的にモノアニオンへの還元および溶解が起こる一方で、分子π平面が電極に垂直 (edge-on配向) な横倒しになった結晶は十分に負の電位でも還元されず溶解しないことが見出された。さらに、<i>in situ</i>電気化学赤外分光測定では、中性ラジカル結晶が析出する電位において、電解液中のモノアニオンが低濃度の場合はface-on配向が生成する一方、高濃度の場合はface-on配向に加えてedge-on配向が生成すること、さらにグラファイト電極基板に垂直に配向した中性ラジカル柱状結晶からモノアニオンに還元されて溶出する過程では、結晶の先端だけでなく、途中の部分からも還元および溶解が起こり、結晶が折れて電極から切り離されてしまうため、還元されない割合が増加する要因となっていることが明らかとなった。以上のように、本論文ではグラファイト電極表面におけるTOTの電気化学ダイナミクスの分子スケールの描像が示され、有機正極活物質として解決すべき課題が明瞭になった。よって、博士 (理学) の学位論文として価値のあるものと認める。			