

京都大学	博士 (工学)	氏名	井口 翔太
論文題目	Studies on Electrochemical Reactions Using Concentrated Aqueous Electrolytes (濃厚電解質水溶液環境における電気化学反応に関する研究)		

(論文内容の要旨)

本論文は、電気化学プロセスへの応用が期待されている濃厚電解質水溶液環境における、いくつかの電気化学反応に関する研究テーマに取り組んだ内容である。具体的には、自由水の減少が亜鉛電析反応に影響を与えるメカニズムの解明、白金電極上における水素吸着・脱離挙動と水分子の状態との関係性の解明、多孔質シリコン電極のナノ細孔における溶液状態と金属イオンの反応性の評価、といった濃厚電解質水溶液を用いた電気化学反応に関する実験的な基礎評価をまとめたものであり、緒論、3つの章、ならびに結論から構成されている。

緒論 (第1章) では、濃厚電解質水溶液が一般に、希薄水溶液に比べて水 (溶媒分子) の電気化学安定性に優れるため、新たな電気化学の反応場として注目されていることを述べた。ここでは、水溶液系における溶質イオンと水分子の相互作用が溶質イオンに大きく依存することを指摘した。溶質濃度が増すことによって溶質イオンとの相互作用をもつ水分子の比率が高まり、相互作用をもたない水分子 (自由水) は減る。濃厚電解質水溶液環境で水が関連する電気化学反応が溶質イオンに大きく影響され得るのはその結果であることを述べた。一方、近年は濃厚電解質水溶液の電気化学プロセスへの工学応用が盛んに試みられているものの、そのような環境において顕在化する水分子と溶質イオン間の相互作用に関する基礎的理解が不足している現状に触れ、濃厚電解質水溶液環境下の電気化学反応に対し、溶質イオンが与える影響を解明する研究の必要性を強調した。

第2章では、比較的卑な電極電位をもつために水素析出 (吸着や水素ガス発生) と競合する亜鉛電析反応をモデルに選び、濃厚電解質水溶液で発現する自由水の減少が金属電析反応の結晶化過程に与える影響を調べた。硫酸亜鉛 ($ZnSO_4$) 水溶液と $Zn(Tf_2N)_2$ 水溶液 ($Tf = SO_2CF_3$) を用いて、溶液特性の評価と電析実験を行った。濃厚 $Zn(Tf_2N)_2$ 水溶液において、水分子間の水素結合網の破壊が生じ、かつ濃厚 $ZnSO_4$ 水溶液と比べて自由水が実際に減少していることを分光学的に解明した。自由水が減少した濃厚 $Zn(Tf_2N)_2$ 水溶液を用いた場合のみ、六方晶の基底面に配向した電析亜鉛が得られた。この基底面配向が、 Tf_2N^- アニオンの電極表面への特異吸着によるものではなく、自由水の減少に起因することを実験的に確かめた。水溶液からの金属電析に関する従来の経験的知見から考え、自由水の減少は電析反応を促していることがわかった。濃厚電解質水溶液における自由水の減少はプロトン還元を抑制するため、濃厚 $Zn(Tf_2N)_2$ 水溶液において電極上の吸着水素原子は減少すると考えられる。自由水の減少が電析亜鉛の基底面配向をもたらしたのは、吸着水素原子の減少によって吸着金属イオンの表面拡散や電析金属の核成長が促進され、最も小さな表面自由エネルギーをもつ基底面の基板水平方向への成長に適した状況が実現したためと考察した。これらの結果・考察により、濃厚電解質水溶液における自由水の減少が浴分解 (水素析出) 反応と金属電析反応との競合関係を変え、電析金属の表面性状に影響をおよぼすことが示された。

第3章では、濃厚電解質水溶液環境における水分子の状態が水素析出反応に与える影響を理解することを目的として、濃厚リチウム (Li) 塩水溶液をモデルに、白金電極上の水素原子の吸着・脱離挙動を調べた。塩化リチウム ($LiCl$)、 $LiTf_2N$ 、 $LiClO_4$ の3種類のLi塩を用いて、水分子の状態、および水素原子の吸着・脱離挙動をそれぞれ分光測定と電気化学測定によって調べた。3種類のLi塩溶液において、バルク pH と溶質濃度を統一し、その条件で吸着・脱離挙動のLi塩依存性を相互に比べたところ、水素原子の吸着電位は溶質に依存しない一方で、脱離電位は $LiTf_2N$ および $LiClO_4$ を用いた場合と $LiCl$ を用いた場合で著しく異なっていた。水素原子の吸着・脱離反応にはプロトンま

たは OH^- イオンが関与するため、電極近傍の局所 pH が吸着・脱離挙動に影響を与える。つまり、この異なる脱離挙動は電極近傍の局所 pH が用いた Li 塩に依存することを反映している。水分子の状態に着目したところ、濃厚 LiTf_2N 水溶液と濃厚 LiClO_4 水溶液では水分子間の水素結合網が破壊されていた。水溶液中ではプロトンと OH^- は水素結合網を経由してホッピング伝導する。水素原子の吸着・脱離反応の Li 塩依存性は、溶質イオンによる水素結合網の破壊がこの伝導を阻害し、電極近傍の局所 pH に影響を与えたために生じたと考察した。これらの結果・考察により、溶質イオンが水分子と相互作用し、それが水素結合網の破壊におよぶか否かによって、同じ濃厚電解質水溶液環境でも水素発生・吸着反応に大きな違いが現れる一例が示された。

第4章では、ナノ空間内の濃厚電解質水溶液における溶液状態と電気化学反応の理解を目的として、多孔質シリコンがもつ疎水性ナノ細孔内への疎水性カチオンの濃縮挙動について、疎水性カチオンのバルク濃度（ナノ細孔外の部分における濃度）に対する依存性を調べた。疎水性カチオンを含む水溶液に多孔質シリコンを浸漬し、シリコンの酸化反応とプロトンの還元反応の混成電位によって決まる自然浸漬電位を実測したところ、バルク濃度が高くなるほど卑な電位を示し、ナノ細孔内の pH が局所的に上昇している様子が示唆された。細孔内の pH 上昇 (OH^- 濃度の増大) の原因は、疎水性をもつ電極表面近傍に疎水性の溶質が自発的に濃縮する表面誘起相転移にあり、この相転移によって細孔内に疎水性カチオンが過剰に浸透した状態において電気的中性を保つためと理解される。熱分析によってナノ細孔内の水溶液の融解挙動を調べたところ、細孔内の疎水性カチオン濃度が実際にバルク濃度よりも高いこと、およびバルク濃度が高い場合に細孔内の OH^- 濃度がより増大する挙動がみられた。すなわち、バルク濃度増大がナノ細孔内への疎水性カチオンの濃縮挙動を増強することがわかった。さらに、ナノ細孔内に疎水性カチオンが濃縮した溶液環境における金属カチオンの反応性について、そこでの局所 pH の上昇を使った加水分解によって細孔内への金属水酸化物の析出充填を試みることで検証・議論した。バルク水溶液の熱力学平衡からの単純な予測では、金属水酸化物が析出するのに十分なほどにまで細孔内の局所 pH が上昇しているにもかかわらず、金属水酸化物の析出は起こらなかった。つまり、ナノ細孔内に疎水性カチオンが濃縮した溶液環境においては、金属カチオンの反応性が低下していることが示された。この反応性の低下の原因は、疎水性細孔における金属カチオンの安定性増大や水分子間の水素結合網の強化、またさらに、反応に関与しない疎水性カチオンが高濃度で存在する状況で生じる速度論的塩効果によって発現するためと考察した。そのため、細孔内の金属水酸化物の析出は速度論的に抑制されたと説明した。これらの結果・考察によって、ナノ空間特有の溶液状態によって溶液バルクとは異なる電気化学反応が生じることが示された。

結論（第5章）では、本論文で述べた研究成果について総括するとともに、工学的な意義について述べた。

氏名	井口 翔太
----	-------

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、濃厚電解質水溶液環境における電気化学反応に関する研究の成果をまとめたものであり、緒論および3つの章、ならびに結論から構成されている。

緒論では、濃厚電解質水溶液の特長とその電気化学プロセスへの応用例を述べるとともに、濃厚電解質水溶液環境において顕在化する水分子と電解質間の相互作用が、電気化学反応に与える影響の解明が求められている点について述べられている。

第1章では、濃厚電解質水溶液環境で生じる自由水の減少が金属亜鉛の電析挙動に与える影響を、分光測定ならびに電気化学測定によって調べている。ここでは、自由水が減少した濃厚電解質水溶液でのみ、基底面配向した電析亜鉛が得られた。この現象を、濃厚電解質水溶液環境における水素吸着反応と金属電析反応の競合関係に基づいて議論し、自由水の減少にともなう水素原子の減少が電析亜鉛の結晶成長を促したことを見いだした。これらの研究により、溶液化学の観点から濃厚電解質水溶液環境における金属電析メカニズムを定性的に検討するための有用な指針を得ている。

第2章では、濃厚電解質水溶液における白金電極上の水素原子の吸着・脱離挙動を、電気化学測定によって調べている。濃厚電解質水溶液環境における水分子の状態を分光測定によって調べ、水素原子の吸着・脱着挙動との関係も議論している。水分子間の相互作用の有無に対応した、異なる水素の吸着・脱離挙動が観測され、水分子間の相互作用に関わるイオン伝導パスの変化が電極近傍の局所 pH 状態に違いをもたらすことが示唆された。一連の研究は、濃厚電解質水溶液中の水分子の挙動の重要性を示し、濃厚水溶液に用いる溶質（電解質塩）を適切に選択するための指針を与えている。

第3章では、多孔質シリコン電極の疎水性ナノ細孔内に疎水性イオンが自発的に濃縮する表面誘起相転移に対する、疎水性イオンのバルク濃度依存性を、電気化学測定および熱分析によって調べている。疎水性イオンのバルク濃度増大によって相転移は強まり、細孔内の局所 pH が増大することを明らかにした。また、局所 pH の増大による細孔内への金属水酸化物の充填を試みたが、バルクの熱力学平衡から予測される金属水酸化物の析出は生じず、ナノ細孔内の水溶液における金属イオンは溶液バルクと比べて反応性が低下していることを見出した。これらの研究により、狭小空間に濃厚電解質水溶液を適用するための指針を得ている。

結論では、本論文で得られた研究成果と今後の展望について簡潔に述べている。

以上、本論文では、濃厚電解質水溶液環境における電気化学反応について、金属電析挙動、水素吸着・脱離挙動、ナノ空間内における溶液安定性という視点で幅広く研究を遂行し、それぞれにおいて課題解決のための提言を述べている。これらの成果は、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、令和3年2月18日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

要旨公開可能日：令和3年 6月 23日以降