

京都大学	博士（工学）	氏名	ZHANG SHIWEI
論文題目	Structure and dynamics at the electrode interface of ionic liquids studied using electrochemical surface plasmon resonance (電気化学表面プラズモン共鳴法を用いるイオン液体   電極界面における構造およびダイナミクスの研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、電気化学表面プラズモン共鳴法（SPR）を分子動力学（MD）シミュレーションや複数の電気化学測定法と組み合わせ用い、イオン液体（IL）の電極界面における電気二重層（EDL）の構造とダイナミクスを詳細に調べた研究の成果をまとめたものであり、序論、本論 5 章、および結論で構成されている。</p> <p>第 1 章では、電気化学 SPR を使用し、金電極界面における 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (<math>[C_4mim^+][TFSA^-]</math>)の静的な微分容量の相対値を評価している。SPR 共鳴角の変化 <math>\Delta\theta_{SPR}</math> から静的な微分容量の評価を実現するために、<math>\Delta\theta_{SPR}</math> と界面屈折率の関係を表す理論式から、電極表面における電荷密度変化と <math>\Delta\theta_{SPR}</math> の線形関係を表すモデル式を構築している。<math>[C_4mim^+][TFSA^-]</math>を実験対象とし、負の電位変動に対する界面ダイナミクスが比較的速いことを検証した上で、<math>\Delta\theta_{SPR}</math> の静的な電位依存性を得て、<math>\Delta\theta_{SPR}</math> がゼロ電荷電位（PZC）周辺で傾きが最大値となるシグモイド型であることを明らかにしている。この <math>\Delta\theta_{SPR}</math> の電位微分により、静的な微分容量が電位に対して Camel 型となり、平均場格子ガスモデルによる予測と一致することを明らかにしている。</p> <p>第 2 章では、MD シミュレーションを導入し、第 1 章で得られた静的微分容量の相対値から金電極界面における <math>[C_4mim^+][TFSA^-]</math>の静的微分容量を定量的に評価している。そのために、表面電荷密度とイオン濃度分布の電位依存性を all-atom モデルの MD シミュレーションから得ている。第 1 章の電気化学 SPR の結果と比較することにより、第一層イオンが <math>\Delta\theta_{SPR}</math> に与える寄与が第二層以降に比べて非常に大きいことを発見している。PZC での金電極界面における <math>[C_4mim^+][TFSA^-]</math>の静的微分容量を <math>35 \mu F \cdot cm^{-2}</math>と評価している。また、<math>C_4mim^+</math>と <math>TFSA^-</math>の電極表面における配向と配座について、電位依存性を詳細に解析している。さらに、負電位において、一層目イオンである <math>C_4mim^+</math>のブチル基が二層目の <math>C_4mim^+</math>が一層目に近づき sublayer となるスペースを提供するものの、<math>C_4mim^+</math>よりもかさ高い <math>TFSA^-</math>には提供できないことを発見している。それ故に、電極界面におけるイオン多層構造の層間隔および規則性にイオン構造が影響を与えることを明らかにしている。</p> <p>第 3 章では、電気化学 SPR により得られるイオン再配向ダイナミクスに関する情報が第 2 章で得られた界面構造と関連することを発見し、PZC から離れた電位で顕著になる界面誘電飽和現象を実験的に確認している。電気化学 SPR に電位パルス法を組み合わせた実験手法を開発し、実施している。<math>[C_4mim^+][TFSA^-]</math>を実験対象とし、イオン再配向がイオン再配列よりも緩和が非常に速いことを利用し、イオン再配向に関連する <math>\Delta\theta_{SPR}</math> 応答を抽出している。その電位依存性は Bell 型となり、第 1 章と第 2 章の結果との比較により、PZC から離れた電位において強い界面電場に誘起される緻密な EDL 構造がイオン再配向を抑制することを示している。このイオン再配向の抑制は IL の界面</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	ZHANG SHIWEI
------	--------	----	--------------

誘電率の飽和を意味しており、界面誘電飽和現象を実験的に確認することに成功している。

第4章では、電位ステップに対する電気化学 SPR の  $\Delta\theta_{\text{SPR}}$  応答から、金電極界面における四種の IL のダイナミクスを比較し、界面粘度とイオン再配向を評価している。指数関数を用いた緩和モデルで  $\Delta\theta_{\text{SPR}}$  応答をフィッティングし、イオン再配列に関連する緩慢緩和の緩和時間およびイオン再配向に関連する高速緩和の変化量を評価している。緩和時間から界面におけるモルイオン伝導率を求め、IL のバルク粘度と比べる Walden プロットにより、Walden 関係を評価している。界面におけるモルイオン伝導率とバルク粘度は Walden の理想線から大きく外れており、界面粘度が非常に高いことを明らかにしている。また、イオンが小さいほど、界面粘度とバルク粘度の差が大きくなり、小さいイオンがより緻密な EDL 構造を形成する傾向にあることを明らかにしている。高速緩和の  $\Delta\theta_{\text{SPR}}$  変化量を一層目イオンの双極子モーメントと比較し、相関関係があることを発見している。イミダゾール環を持つ  $\text{C}_4\text{mim}^+$  が双極子モーメントから予想されるよりも明らかに小さい  $\Delta\theta_{\text{SPR}}$  変化量を示したことから、金電極表面との相互作用により  $\text{C}_4\text{mim}^+$  のイオン再配向が抑制されていると考察している。

第5章では、三種の IL について金電極界面における Li の電析過程を電気化学 ESPR により調べ、Li 析出/溶解過程に伴う表面ラフネス変化を定量的に解析している。 $\Delta\theta_{\text{SPR}}$  の時間微分には CV に見られる残余電流の影響がないため、電気化学 SPR が金属電析/溶解を解析するより効果的な実験方法であることを実証している。混合層モデルを用いた反射率シミュレーションにより、金電極表面のラフネスの増加に伴い、電析過程に伴う  $\Delta\theta_{\text{SPR}}$  変化量が増加することを確認している。Li の電析/溶解を繰り返した際の  $\Delta\theta_{\text{SPR}}$  変化を三種の IL で比較し、金電極表面のラフネス変化が異なっていることを明らかにしている。この IL による差を電極表面の EDL における  $\text{Li}^+$  分布の均一性の違いと考察している。

## (論文審査の結果の要旨)

本論文は、電気化学表面プラズモン共鳴法 (SPR) を分子動力学 (MD) シミュレーションや複数の電気化学測定法と組み合わせて用い、イオン液体 (IL) の電極界面における電気二重層 (EDL) の構造とダイナミクスを詳細に調べた研究の成果をまとめたものであり、序論、本論 5 章、および結論で構成されている。

第 1 章と第 2 章では、電極界面におけるイオン液体の構造に着目し、静的な微分容量と構造の電位依存性を調べている。SPR 共鳴角と表面電荷密度の関係式を導出し、その関係式に基づき、電気化学 SPR を用いて 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide ( $[\text{C}_4\text{mim}^+][\text{TFSA}^-]$ ) の金電極界面における静的な微分容量の相対値を評価している。また、グラフェン電極界面における  $[\text{C}_4\text{mim}^+][\text{TFSA}^-]$  の MD シミュレーションを実施し、電気化学 SPR の実験結果と組み合わせて、固液界面での静的な微分容量の評価に初めて成功している。

第 3 章と第 4 章では、電極界面におけるイオン液体のダイナミクスを電気化学 SPR と電気化学的手法を組み合わせて明らかにしている。電気化学 SPR にノーマルパルス法または微分パルス法を組み合わせた実験を開発し、金電極界面における  $[\text{C}_4\text{mim}^+][\text{TFSA}^-]$  のダイナミクスを調べている。その結果、電位がゼロ電荷電位から離れるにつれて界面におけるイオン再配向が妨げられることを明らかにし、界面の誘電飽和現象を実験的に観測することに成功している。さらに、四種の IL について金電極界面におけるイオン再配列を調べ、緩和時間から界面粘度を評価している。界面粘度がバルク粘度より数桁も大きいことを明らかにしている。

第 5 章では、三種の IL について金電極界面における Li の電析過程を電気化学 ESPR により調べ、Li 析出/溶解過程に伴う表面ラフネス変化を定量的に解析している。表面ラフネスは典型的な IL では大きく増加する一方で、Glyme 系溶媒和 IL では変化がより小さいという対照的な結果を得ることに成功しており、電極表面における  $\text{Li}^+$  分布の均一性の違いと考察している。

以上、本論文では、電極界面における IL の EDL 構造を分子レベルで明らかにし、EDL 構造とダイナミクスの詳細を電気化学的観点から解明しており、新規な学術的知見をともなっている。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 4 年 2 月 21 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行い、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。

なお、本論文は、京都大学学位規定第 14 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容の要約したものとすることを認める。