

(続紙 1)

京都大学	博士 (工 学)	氏名	鮑 一帆 (BAO YIFAN)
論文題目	Molecular-Level Understanding of Ionic Liquid/Solid Interfaces: Atomic Force Microscopy Study (原子間力顕微鏡によるイオン液体/固体界面の分子レベル解析)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は、イオン液体と固体との界面構造を原子間力顕微鏡 (Atomic force microscopy; AFM) より分子スケールで解析した一連の研究成果をまとめたものであり、全6章からなる。</p> <p>第1章は序論であり、まず固体基板上の室温イオン液体 (Room-temperature ionic liquid; RTIL) およびその界面溶媒和構造について、これまでの歴史的背景と現状がまとめられている。RTILの物理化学的特性 (難揮発性・難燃性・熱安定性・電気化学的安定性) およびその応用分野について述べ、RTIL/固体界面分析の重要性について述べている。さらに、表面電荷密度と RTIL 溶媒和構造の関連性と、RTIL 溶媒和構造に対する金属イオンの影響という二点について分析する意義が述べられている。さらに、走査プローブ顕微鏡 (Scanning Probe microscopy; SPM) および AFM の歴史を概説し、RTIL/固体界面分析における AFM の歴史と重要性、ならびに技術的課題を紹介している。</p> <p>第2章では、まず AFM の歴史と測定原理について概説し、その測定モードとしてコンタクトモード AFM、振幅変調 (AM) AFM、周波数変調 (FM) AFM を紹介している。本論文で用いる FM-AFM については、本研究で使用したフォースセンサである qPlus センサおよびその変位検出のための電子回路を含む装置構成について詳述している。また、計測値である周波数シフト (Δf) を相互作用力に変換する方法論や FM-AFM におけるノイズについても述べられている。</p> <p>第3章では、リチウムイオン電池の代表的な負極材料の一つであるスピネル型チタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LTO) (111)面と、RTIL の一つである 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ($[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$)との界面を、FM-AFM により分析した結果について述べられている。まず $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ 中での LTO(111)面の原子分解能表面形状分析に成功したことが記されている。さらに、二次元 Δf マッピングにより $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]/\text{LTO}(111)$ 界面に層状のコントラストが存在することが示され、基板上に溶媒和層が存在することが示唆された。層の間隔 (~0.75 nm) は $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ のイオンペア直径と一致しており、これは基板に垂直なカチオン層とアニオン層が交互に存在することで説明された。これらの結果より、RTIL/固体界面のサブ nm スケール分析に qPlus センサを用いた FM-AFM が有用であることが示されている。</p> <p>第4章では、RTILの界面溶媒和構造に固体の表面電荷密度が与える影響について分子スケールで詳細に分析した結果が述べられている。固体試料として、アルカリハライドの一つであるヨウ化ルビジウム (RbI) を用い、表面電荷密度の低いRbI(100)面と表面電荷密度の高いRbI(111)面を作成した。特にRbI(111)面については、RTIL中における液相エピタキシー法による作成技術を確立した。RTILには $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ および 1-methyl-1-propylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ($[\text{C}_3\text{mpyr}][\text{NTf}_2]$)を用いた。その結果、</p>			

京都大学	博士 (工 学)	氏名	鮑 一帆 (BAO YIFAN)
<p>電荷密度の低いRbI(100)面では、RTIL/アルカリハライド(100)界面について以前に報告された単分子層モデルとは異なる多層溶媒和構造が観測され、RTILにおける溶媒和構造の正確なキャラクター化には高空間分解能技術を用いることが重要であることが明らかになった。一方、高電荷密度であるRbI(111)面では、表面電荷が1つの対イオン層で補償できる最大電荷を超え、最初の対イオン層の上にさらに対イオン層が形成されるcrowded層が見つかった。このようなcrowded層は、一般的なRTILと電極との界面では表面電荷密度を十分に高めることができないため、ほとんど観察されてこなかったことから、この実験系の有用性が示された。また、RTILを構成するカチオンが溶媒和構造に与える影響について詳細に分析した結果についても述べられている。</p> <p>第5章では、LTO(111)/[C₂mim][NTf₂]界面構造に対するRTILへの金属塩添加の影響について述べられている。金属塩として、Li[NTf₂]、K[NTf₂]、Mg[NTf₂]の3種類を添加し、それにより界面溶媒和構造がどのように変化するかが詳細に分析されている。第3章で述べたように金属塩を添加しない場合は連続した層状の界面溶媒和構造が観察されたのに対し、Li[NTf₂]を添加した場合は部分的に断絶した層状コントラストが観察された。電気化学インピーダンス測定と組み合わせることにより、この層状コントラストの断絶は界面でのLi⁺イオンの脱離と挿入によるものと結論づけられた。この結果はK[NTf₂]およびMg[NTf₂]添加[C₂mim][NTf₂]では界面溶媒和構造の断絶が確認されなかったという結果により、さらに強く支持された。</p> <p>第6章は結論であり、本論文で得られた成果について要約するとともに、本論文で得られた成果をもとにした将来展望について述べられている。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は室温イオン液体(Room-temperature ionic liquid; RTIL)と固体との界面構造を原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy; AFM) により分子スケールで分析した一連の研究成果をまとめたものである。本論文の主な研究成果を以下に示す。

1. スピネル型チタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; LTO) (111)面と RTIL の一つである 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ($[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$)との界面構造を qPlus センサを用いた周波数変調 (FM-)AFM により分析スケールで分析した。その結果、 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ 中における LTO(111)面の原子スケール表面形状分析および二次元周波数シフトマッピングによる分子スケール界面溶媒和構造分析を実現し、界面構造を明らかにするとともに本手法の有用性を示した。
2. RTIL 界面溶媒和構造に固体表面電荷密度が与える影響について、AFM により分析した。試料として、アルカリハライドの一つであるヨウ化ルビジウム (RbI) 結晶を用い、表面電荷密度の低い(100)面と高い(111)面を分析した。特に、(111)面については、イオン液体中でのマイカ基板への液相エピタキシャル成長による、(111)面が露出した RbI 結晶成長法を確立した。イオン液体はマイカなどの帯電表面においてイオンペアサイズを周期とする層状の密度分布 (溶媒和構造) をとることが知られていたが、表面電荷密度の極めて低い、無極性面である(100)面上においても層状の溶媒和構造をとることを実験的に示した。また、表面電荷密度の高い(111)面上においては、RTIL 構成イオンの高高さ由来するイオンの Crowding を可視化した。Crowding の存在は理論的には指摘されてきたが、実験的に示した研究例はほとんどなく、AFM によりその存在が実証された。さらに、RTIL 構成カチオンが界面溶媒和構造に与える影響についても明らかにした。
3. RTIL がリチウムイオン電池 (LIB) の電解液として研究されていることに着目し、RTIL への金属塩添加が界面溶媒和構造に与える影響について AFM により分析した。電極材料には実用 LIB 負極材料である LTO を用いた。その結果、金属塩を添加しない RTIL および K 塩添加 RTIL においては層状の溶媒和構造が可視化された一方、Li 塩添加 RTIL においては溶媒和構造が部分的に乱れることが明らかとなった。絶縁体基板上での対照実験ならびに電気化学インピーダンス計測の結果、Li 塩添加 RTIL /LTO 界面における Li イオンの脱挿入が溶媒和構造の乱れの原因であることが示され、溶媒和構造分析により電極材料の Li 脱挿入をナノスケールで分析できる可能性が示唆された。

以上のように、本論文では、イオン液体/固体界面の分子スケール構造分析について著しい成果を成し遂げ、多くの材料工学的知見を得た。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6年2月20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。