

論文 / 著書情報
Article / Book Information

| | |
|-------------------|---|
| 題目(和文) | 電気化学ヘテロダイン検出振動和周波発生 分光法の実現および電解質溶液/電極界面構造のその場観察 |
| Title(English) | Realization of Electrochemical Heterodyne-Detected Vibrational Sum Frequency Generation Spectroscopy and In-situ Observation of Interface Structure of Electrolyte/Electrode Interfaces |
| 著者(和文) | 佐山篤 |
| Author(English) | Atsushi Sayama |
| 出典(和文) | 学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11375号, 授与年月日:2020年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:大島 康裕,田原 太平,腰原 伸也,北島 昌史,沖本 洋一,山崎 優一 |
| Citation(English) | Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11375号, Conferred date:2020/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,, |
| 学位種別(和文) | 博士論文 |
| Category(English) | Doctoral Thesis |
| 種別(和文) | 論文要旨 |
| Type(English) | Summary |

論文要旨

THESIS SUMMARY

| | | | | | |
|---|----------|----------|--|-----------------|--------|
| 系・コース： Department of Graduate major in | 化学 化学 | 系 コース | 申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested | 博士 Doctor of | （ 理学 ） |
| 学生氏名： Student's Name | 佐山 篤 | | 指導教員（主）： Academic Supervisor(main) | 大島 康裕 | |
| | | | 指導教員（副）： Academic Supervisor(sub) | 田原 太平 | |

要旨（和文 2000 字程度）

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本研究では、界面選択的な非線形分光法であるヘテロダイン検出振動和周波発生分光法を、これまでに適用されていなかった電解質溶液/電極界面へと適用するための手法の開発を行った。これによって、ヘテロダイン検出振動和周波発生分光法を電解質溶液/電極界面で実現し、電極電位に依存した界面構造について分子論的に議論した。

電解質溶液/電極界面は電気化学反応における唯一の反応場であり、その構造や反応機構を分子論的に明らかにすることは、電気化学の基礎的な理解だけではなく、次世代電池開発などの応用面においても重要である。しかしながら、電解質溶液/電極界面における分子論的な知見はほとんど得られていない。これは、界面が物質と物質の境界という極めて限られた領域であることから、その領域にのみ存在する分子を選択的に計測することが困難であることが根本的な理由にある。

ヘテロダイン検出振動和周波発生分光法は二次非線形分光法のひとつであり、本質的に界面選択的な分光手法である。ヘテロダイン検出を用いることにより、二次非線形感受率の虚数部分 ($\text{Im}\chi^{(2)}$) が得られるため、スペクトルを直感的に解釈できる。また、スペクトル中のピークの符号から、分子配向を実験的に決定できるという他の分光手法にはない利点がある。この手法はこれまでに主に空気/水界面や空気/単分子層/水界面に適用され、それらの界面構造やダイナミクスについて多くの知見を与えてきた。しかしながら、この手法は電解質溶液/電極界面のような複雑かつ現実的な系には適用されていなかった。これは、ヘテロダイン検出において必須となる位相基準を、電気化学環境下で測定する手法がこれまでになかったためである。そこで、電気化学環境下で位相基準を測定する、その場参照法を開発した。また、これを適用できる分光電気化学セルも開発し、電極電位を制御した状態で分光計測ができるようにした。さらに、ヘテロダイン検出振動和周波発生分光法を典型的な電解質溶液/電極界面へと適用し、その界面構造について明らかにした。

以下、各章ごとに要約する。第 1 章では研究の背景として界面研究の中における和周波発生分光法を用いた研究、その中でも電解質溶液/電極界面への適用について、過去の研究と問題点についてまとめた。

第 2 章では、本研究で用いたヘテロダイン検出振動和周波発生分光法の基となる和周波発生分光法の原理について述べた。

第 3 章では、ヘテロダイン検出振動和周波発生分光の原理および実験手法、さらにその場参照法や開発した分光電気化学セルについて記述した。その場参照法が電気化学環境下で適切に働くことを検証するために行った、すでに分子配向が明らかになっている自己集合単分子膜を対象とした空気中と溶液中での測定についても記述する。この実験で、両者でスペクトル形状や位相に大きな差がないことを確認し、その場参照法が溶液中での位相基準として問題なく働くことを検証した。

第 4 章では、ヘテロダイン検出振動和周波発生分光法をアセトニトリル/白金電極界面に適用し、得られた界面構造についてまとめた。各電位におけるアセトニトリルの CH 振動および CN 振動バンドの信号強度変化から、分子配向が電極電位に依存して変化していることが明らかになった。また、その符号から正電位において、メチル基が電極側を向く配向をとることが示された。これは窒素原子中の非共有電子対と正に帯電した電極との静電相互作用から、窒素原子側が電極を向くという従来の解釈とはまったく逆の結果であった。その理由について、電解質の陰イオン (CF_3SO_3^-) が電極に吸着することがアセトニトリルの配向に影響するのではないかと仮説を立て、陰イオンの SO_3^- 振動領域のスペクトルを測定した。陰イオンとアセトニトリルの両者に由来するピークは、実験誤差範囲内で電極電位に対する同一の応答を示し、アセトニトリルの配向と陰イオンの吸着に相関があることが検証された。

第 5 章では、ヘテロダイン検出振動和周波発生分光法を、濃厚電解質/白金電極界面系へと適用して得られた結果についてまとめた。濃厚電解質溶液では溶媒の還元分解が抑制されるということが報告されており、次世代電池の開発に向けて注目されている。電解質の濃度が低い条件では、溶媒であるアセトニトリルが分解して生成するシアニドに帰属されるピークが観測された。一方、濃厚電解質条件ではシアニドに帰属されるピークは観測されなかった。陰イオンの振動領域についても測定を行ったところ、低濃度条件では大きな変化が見られなかったが、濃厚条件では新たなピークが立ち上がる様子が観測された。これは濃厚条件下では新たな化合物が界面に生成していることを示している。これまでの研究では、濃厚条件下では陰イオンが分解してできた分解物が電極表面を保護膜のように覆うことで、溶媒であるアセトニトリルの分解が抑制されるという仮説が出されているが、実験結果はこれを支持するものである。

第 6 章では、本研究のまとめと今後の展望について述べた。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

| | | | | |
|--|----------|----------|--|--------------------------|
| 系・コース： Department of, Graduate major in | 化学 化学 | 系 コース | 申請学位 (専攻分野) : Academic Degree Requested | 博士 (理学) Doctor of () |
| 学生氏名 : Student's Name | 佐山 篤 | | 指導教員 (主) : Academic Supervisor(main) | 大島 康裕 |
| | | | 指導教員 (副) : Academic Supervisor(sub) | 田原 太平 |

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

Molecular-level elucidation of structure and electrochemical reactions at electrolyte/electrode interfaces is essentially important not only for understanding fundamental electrochemistry but also for industrial application such as development of next-generation batteries. Despite its importance for both fundamental and applied science, the structure of the electrolyte/electrode interfaces as well as electrochemical reactions has not been studied at molecular-level in most electrochemical systems. This is mainly because that the interface-selective measurements are technically very difficult due to the much less number of interfacial molecules compared to the number of bulk molecules. There are only few experimental methods that can access buried interfaces such as liquid/solid interfaces.

Heterodyne-detected vibrational sum frequency generation (HD-VSFG) spectroscopy is one of the second-order nonlinear spectroscopies and hence an intrinsically interface-selective spectroscopy. HD-VSFG spectroscopy separately provides an imaginary part (Im) and a real part (Re) of a second-order nonlinear susceptibility $\chi^{(2)}$. The $\text{Im}\chi^{(2)}$ spectra can be directly compared to infrared and Raman spectra in the bulk, and the sign of the band provides information about the absolute orientation of interfacial molecules. In particular, the latter is a unique advantage of HD-VSFG spectroscopy over any other interface-selective spectroscopy. HD-VSFG spectroscopy has been mainly applied to air/water and air/monolayer/water interfaces and provided insights about structure and dynamics of those interfaces. On the other hand, although applying HD-VSFG spectroscopy to electrolyte/electrode interfaces has been desired, HD-VSFG spectroscopic measurements of electrolyte/electrode interfaces have not been realized because of difficulty in phase calibration under electrochemical conditions. In this study, HD-VSFG measurements of electrolyte/electrode interfaces are realized by developing a method for the phase calibration under electrochemical conditions and designing a suitable spectro-electrochemical cell. The potential-dependent interface structure of the acetonitrile/platinum interface, a typical electrolyte/electrode interface, and a super-concentrated electrolyte/platinum interface were elucidated by HD-VSFG spectroscopy with the use of the developed method and apparatus.

備考 : 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意 : 論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).