

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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	佐山 篤		
		氏名	職名			
論文審査 審査員	主査	大島 康裕	教授	審査員	沖本 洋一	准教授
		田原 太平	特定教授		山崎 優一	准教授
	審査員	腰原 伸也	教授			
		北島 昌史	准教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

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電解質溶液/電極界面へと適用するための手法を開発し、これを用いて電解質溶液/電極界面での測定を実現して電極電位に依存した界面構造について議論した。

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、その微視的構造を明らかにすることは、電気化学の基礎的な理解だけでなく応用面でも重要である。しかし、電解質溶液/電極界面の分子論的な知見はほとんど得られていない。

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。この手法は空気/水界面や空気/単分子層/水界面等に適用されていたが、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。その場参照法の有効性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、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、濃厚条件でのみ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。

以上のように、本論文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初めて電解質溶液/電極界面へ応用したものである。信号光の位相を検出して界面分子の絶対配向の情報を得るというこの方法の特長を生かし、従来法で得られていたものと全く異なる電極の界面構造の描像を得ることに成功しており、界面選択的な非線形分光の分野のみならず、電気化学分野の発展に寄与するものである。このように、本論文は理学的に貢献するところが大きく、博士(理学)の学位論文として十分価値があるものと認められる。

注意: 「論文審査の要旨及び審査員」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。