



Title	Elucidation of Electronic and Molecular Structures of Ionic Liquids Located Near Metal Ions and Electrodes Using Attenuation Total Reflection Far-Ultraviolet and Deep-Ultraviolet Spectroscopy
Author(s)	今井, 雅也
Citation	大阪大学, 2021, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/82321
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

論 文 内 容 の 要 旨

氏 名 (今 井 雅 也)	
論文題名	Elucidation of Electronic and Molecular Structures of Ionic Liquids Located Near Metal Ions and Electrodes Using Attenuation Total Reflection Far-Ultraviolet and Deep-Ultraviolet Spectroscopy (減衰全反射遠紫外深紫外分光法を用いた金属イオンおよび電極近傍に存在するイオン液体がもつ電子・分子構造の解明)
論文内容の要旨 イオン液体は、不揮発性、難燃性、高いイオン伝導性といった特徴をもつため、安全で高効率なリチウムイオン電池 (LIB) 用電解液としての応用が期待されている。その駆動メカニズムは、イオン液体がLi^+周りや電極界面で形成するnmオーダーの局所構造やダイナミクスに支配されているが、その全貌は不明である。本論文では減衰全反射遠紫外深紫外 (ATR-FUV-DUV) 分光法と分子シミュレーションを用いて、金属イオンと電極近傍に局在するイオン液体の電子・分子構造の解明に取り組んだ。 本論文で明らかとなったことは、以下2点である。①金属イオンとしてLi^+、Ag^+を含むイオン液体のスペクトルを測定し、溶媒和圏の電子状態解明を試みた。量子化学計算による帰属の結果、溶媒和構造に特徴的な基底・励起状態を解明した。また、電子状態の観点でLi^+が影響を及ぼしたアニオン数 (電子状態配位数) を多変量解析で算出した結果、中心Li^+が周囲のアニオンの電子状態に与える影響が、第1溶媒和圏より外側に広がることが明らかとなった。②ATR-FUV-DUV分光装置に電気化学セットアップを組み合わせた測定系を作製し、電極電位に応じた界面イオン液体のスペクトル測定と帰属を試みた。電極近傍に存在するイオン液体の電子遷移吸収は、印加電圧に対して数分遅れて応答することが判明し、表面垂直双極子選択則とMD計算に基づくと、この挙動が電極最近接層に存在するイオン液体の遅い配向変化に由来することが示唆された。 本論文を通じて、イオン液体系LIBの材料設計指針を構築する上で重要な電子・分子構造の知見が提供された。また、電子状態をターゲットにした新たな定量的解析手法の確立、電子遷移吸収に着目した界面分光法の開拓にも至り、本分光法の適用範囲の拡張にも大きく貢献した。	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (今 井 雅 也)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教 授	福井 賢一
	副 査	教 授	中西 周次
	副 査	教 授	宮坂 博

論文審査の結果の要旨

安全かつ高効率なリチウムイオン電池(LIB)用の電解液として、イオン液体が注目されている。イオン液体系LIBの高性能化のためには、その電池駆動メカニズムの中でもエネルギーキャリアである Li^+ の電極界面での溶媒和/脱溶媒和過程の詳細も解明が求められている。この過程は、(i) Li^+ 周りでイオン液体 (アニオン) が形成する溶媒和構造、(ii) イオン液体が電極界面で形成する局所構造、に支配されていると考えられる。本論文は、界面選択的な電子状態情報を与える減衰全反射遠紫外深紫外 (ATR-FUV-DUV) 分光法と分子の電子状態や界面での配向・運動性を評価する分子シミュレーションを用いて、金属イオンと電極近傍に局在するイオン液体の電子・分子構造の解明に取り組んだものである。

上記(i)について、 Li^+ 、 Ag^+ を含むイオン液体のATR-FUV-DUVスペクトルを測定し、 Li^+ が電子状態に影響を及ぼしたアニオン数 (電子状態配位数)を多変量解析で算出した結果、第1溶媒和圏にある4つのアニオンに加えて、その外側に位置するもう1つのアニオンまで影響が及んでいることを明らかにした。

また、上記(ii)について、電極電位に応じた界面イオン液体のATR-FUV-DUVスペクトルの測定および分子動力学計算も併用した解析を通して、電極最近接層に存在するイオン液体が電位変化より数分遅れて配向変化を起こすことが明らかになった。

以上、本論文により、界面近傍に位置する電解液の電子状態情報が得られる新たな定量的その場解析手法が構築され、イオン液体系LIBの材料設計指針を与えるような成果が今後も期待される。よって、本論文は博士 (理学) の学位論文として価値のあるものと認める。