

# 博士論文審査報告書

## 論 文 題 目

In-situ analysis on interfacial nano-structures and  
reactions by using surface-enhanced Raman  
spectroscopy

表面増強ラマン分光法を用いた界面ナノ構造  
および反応プロセスの in-situ 解析

申 請 者

Yingying	SUN
ソン	エイエイ

応用化学専攻 界面電気化学研究

2017 年 2 月

本論文は、表面増強ラマン散乱分光法（SERS）に着目し、固液界面の高分解能解析のための新たな試みについてまとめたものである。特にプラズモンセンサを用いた極めて高感度な手法により、原子分子レベルでの界面構造および界面反応プロセスの解析を実現し、さらにその応用として Li イオン二次電池の電極反応における電極-電解液界面（SEI）被膜の形成機構の検討を行った結果を述べている。

第 1 章では SERS の特徴およびこれを用いた固液界面解析の解析、さらに後述の各章に示される検討の対象である自己組織化単分子膜（SAM）、単層グラフェン（SLG）および SEI 膜に関する概説がまとめられ、既往研究に対する本研究の位置づけが示されている。第 2 章では (3-aminopropyl) triethoxysilane（APTES）-SAM および SLG を対象に SERS 解析を行った結果を述べている。APTES-SAM の解析においては膜厚方向の nm スケールでのプロファイリングが可能であることを示すと共に、通常用いられるストークス線に加えてアンチストークス線の高感度計測も行い、これを基に局所の温度計測が高空間分解能で可能であることを実証している。さらに SLG を対象に局所温度変化と結晶欠陥発生状態の同時解析を行い、その結果から SLG 結晶格子の熱安定性を精密に評価した結果を示している。これらは単原子・単分子層レベルの薄膜の構造および物性の評価が可能な実験的手法を提供するものであり、材料科学の分野に大きく寄与する成果として評価できる。

第 3 章では Li イオン二次電池の特性を左右する因子である SEI 被膜に着目し、その形成機構について上記の SERS 手法を用いて解析した結果が述べられている。実電池に適用されているグラファイト電極および種々の溶媒系を用いたその場観察の結果から、プロピレンカーボネート（PC）を溶媒に用いた場合には安定性の低い SEI 膜が形成され、さらにグラファイト層端部に  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  および  $\text{R-OCO}_2\text{Li}$  が優先的に生成されることを見出している。加えて高配向熱分解グラファイトをモデル電極として用いた詳細な解析から、溶媒種の分解および  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  生成プロセスのモデルを提案している点は、電極反応設計に有益な知見を与えるものとして評価できる。さらに、これらの結果に基づき第 4 章では、SEI 被膜中の  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  に着目して膜中における精密な深さおよび面内方向分布の解析を行い、その生成の原因となる溶媒種の分解反応性に関する詳細な検討を行った結果について述べている。特に多点（11x11 点）同時計測を可能とする手法を適用し、界面領域における SEI 被膜や溶媒分子種の高速度・高分解能解析を実現した点、さらに得られた結果からより詳細な溶媒分子種の反応モデルを提案している点は高く評価できる。第 5 章では、第 2 章から第 4 章で得られた研究成果を総括し、SERS を用いた固液界面反応解析に対する本研究の有用性および展望がまとめて述べられている。

以上の成果は、多様な分野に応用されている固液界面反応のナノレベルからの精密な解析手法に新たなアプローチを加えるものであると共に、エネルギー

ギー分野のキーデバイスであるリチウムイオン二次電池の一層の高度化の進展にも寄与するものとして高く評価できる。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。

2017年2月

審査員

（主査） 早稲田大学教授 博士（工学）早稲田大学 本間 敬之

早稲田大学教授 工学博士（早稲田大学） 黒田 一幸

早稲田大学教授 工学博士（早稲田大学） 菅原 義之

早稲田大学教授 博士（工学）早稲田大学 門間 聰之