

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ホスホニウム系イオン液体と金電極の界面における希土類金属イオンの電気化学および分光学的研究
Title(English)	Electrochemical and Spectroscopic Study on the Rare-earth Metal Ions at the Phosphonium-based Ionic Liquid and Au Electrode Interphase
著者(和文)	倉知明史
Author(English)	Akifumi Kurachi
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10513号, 授与年月日:2017年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:北村 房男,菅野 了次,川路 均,小泉 武昭,平山 雅章
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10513号, Conferred date:2017/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

博士論文要約

論文題目

『Electrochemical and Spectroscopic Study on the Rare-earth Metal Ions at the Phosphonium-based Ionic Liquid and Au Electrode Interphase (ホスホニウム系イオン液体と金電極の界面における希土類金属イオンの電気化学および分光学的研究)』

本論文は英語で記述され、7 章で構成されており、以下のことが明らかになった。

Chapter 1: Introduction

第 1 章では研究全般の導入として、室温イオン液体および希土類元素の特徴について述べた。また、室温イオン液体を金属の電解析出に応用した例、電極との界面構造について研究した例を示した。さらに、本研究の目的並びに本学位論文の構成について述べた。

室温イオン液体（以下、イオン液体とも言う）は、イオンのみから成る室温（あるいは 100 °C 以下）で液性を示す塩である。イオン液体は難燃性や難揮発性、高イオン伝導性、高電気化学的耐性を有しており、リチウムイオン電池の電解液や有機合成の溶媒として期待されている。また、疎水性や広電位窓を有するイオン液体を利用し、水溶液中では電解析出不可能な卑な金属の電解析出も期待されている。

一方、希土類元素（Sc、Y、La から Lu までの 17 種の元素）は外殻の 5s や 5p、6s 電子に遮蔽された 4f 電子を有しており、磁性、蛍光体材料として利用される工業的に価値の高い元素であり、使用済製品からの希土類元素回収は重要な課題であるが、残念ながらその標準電極電位は-2.2 V (vs. SHE)以下であり、水溶液中での電解析出は理論上困難であり、現在のところ溶媒抽出と熱還元、熔融塩電析が主流である。

近年、耐電気化学耐性が高く、粘性の低い、4 級ホスホニウムカチオンとアミドアニオンから成るイオン液体([P₂₂₂₅][TFSA])を電解浴とした希土類金属電析が報告されているが、特にネオジム磁石材料である Nd および Dy の 3 価イオンの電気化学的還元プロセス、イオン液体中における希土類イオンの溶媒和構造、電極と [P₂₂₂₅][TFSA] の界面構造などに関する知見は十分ではない。これらの知見は使用済製品からの希土類金属回収の実用化に寄与するものと考えられる。本論文では、希土類として Nd および Dy に重点をおき、希土類イオンを含む [P₂₂₂₅][TFSA] と電極の界面構造を明らかにする事を大目的とし、希土類イオンの電気化学的還元プロセスの解明、希土類イオンの溶媒和構造の解明も目的としている。

Chapter 2: General experiment

第 2 章では本研究における実験方法の内、各章に共通するものについてまとめた。イオン液体 [P₂₂₂₅][TFSA] および、金属 TFSA 塩の合成について詳細に述べた。また、溶液の乾燥および水分量測定、Ag | Ag⁺ 参照極の作製法、電気化学測定法についても記述した。

Chapter 3: Electrochemical Behavior of Ferrocene and Oxygen in [P₂₂₂₅][TFSA] Ionic Liquid

第3章ではイオン液体中において代表的に電気化学的挙動が調査されているフェロセン(Fc)と酸素(O₂)について、[P₂₂₂₅][TFSA]中における電気化学的挙動を明らかにした。Fcは電気化学的に可逆な1電子移動反応を示し、[P₂₂₂₅][TFSA]中におけるFcの拡散係数は約 $2.0 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ と算出された。[P₂₂₂₅][TFSA]中におけるO₂は初め-1.2 V vs. Fc/Fc⁺で1電子移動反応によりO₂⁻を生じ、更に低電位の-2.25 V vs. Fc/Fc⁺でO₂²⁻まで還元された。O₂とO₂⁻による均化反応のギブズエネルギーは-110.3 kJ mol⁻¹であり、[EMI⁺]カチオンを有するイオン液体とは異なり ion pairing 効果が小さい事が示唆された。また、O₂/O₂⁻のレドックスピーク電流比より、O₂によるカチオンの分解反応は認められなかった。

Chapter 4: Electrochemistry and Visible Spectroscopic Property of Ln³⁺ in [P₂₂₂₅][TFSA]

第4章では[P₂₂₂₅][TFSA]中におけるEu³⁺、Nd³⁺、Dy³⁺の電気化学的挙動を明らかにした。Eu³⁺は文献で報告されている通り準可逆な1電子移動反応を示した。拡散係数は文献値とほぼ同じ $2.4\text{-}2.8 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ であり、希土類イオンは+3の電荷を有するため、イオン液体との静電相互作用が強い事が示唆された。Dy³⁺およびNd³⁺は-2.0 V vs. Fc/Fc⁺付近で1段階3電子移動反応によりDy⁰およびNd⁰へ還元されることが電気化学測定ならびに可視吸収スペクトル測定、定電位電解及び電極の表面分析から判明した。一方で-2.5 V 及び-3.0 V vs. Fc/Fc⁺付近にも還元電流ピークが出現したが、これらはDyおよびNdイオンに関する反応ではないことが示唆された。またDy³⁺/[P₂₂₂₅][TFSA]溶液の金電極上におけるゼロ電荷電位 (pztc) は neat [P₂₂₂₅][TFSA]よりも 250 mV 正側にシフトしており、Ln³⁺イオンが電気二重層構造に関与していることが示唆された。

Chapter 5: DFT Calculation of P₂₂₂₅⁺TFSA⁻ Ion Pair and Solvation Structure of Ln³⁺ in [P₂₂₂₅][TFSA]

第5章ではイオン液体[P₂₂₂₅][TFSA]を構成する[P₂₂₂₅⁺]カチオン及び[TFSA⁻]アニオン、ならびにそのイオンペアについて量子化学計算した結果を示した。これまで使用されてこなかった ωB97X-D 汎関数を使用した計算では、広く用いられる B3LYP 汎関数よりも小さな基底関数で精度の良い結果が得られることが示された。さらに、量子化学計算より赤外吸収バンドの振動モードを明らかにした。また、透過赤外吸収スペクトルのLn³⁺濃度依存性より、La、Nd、Eu、Dy、Ybの[TFSA⁻]アニオン溶媒和数はLn³⁺濃度が0.1 M 以下では5であり、Ln³⁺は[TFSA⁻]型イオン液体中において[Ln(TFSA)₅]²⁻として存在することが判明した。Ln³⁺濃度が0.1 M 以上では溶媒和数が減少し、[Ln(TFSA)₄]⁻となることが明らかになった。その際、Ln³⁺と相互作用をもつ[TFSA⁻]アニオンの δ_s(CF₃)、ν(CS)、ω(SO₂)、ν_s(SNS)振動モードの吸収バンドピーク波数はLnの原子番号順 (La < Nd < Eu < Dy < Yb) に高波数シフトした。従ってLn³⁺と[TFSA⁻]の結合エネルギーがLn³⁺のイオン半径に依存していることが判明した。

Chapter 6: Study on the Ionic Liquid | Au Electrode Interphase using in situ Surface Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy

第6章ではイオン液体[P₂₂₂₅][TFSA]とAu電極の界面構造の解明を目指した。これまでの所、ホスホニウムカチオンを有するイオン液体と電極の界面構造を測定した例はない。界面測定方法として、界面選択性の高い表面増強赤外分光法 (SEIRAS) を利用した。この方法では窓材であるSiプリズムにAu微粒子を蒸着させ、Au微粒子が赤外入射により電場を増強させることで吸着分子の赤外吸収を増強させる事

が可能である。 Ln^{3+} イオンを含まない neat $[\text{P}_{2225}][\text{TFSA}]$ 中では、電極表面のカチオン層とアニオン層の入れ替えに関して、電位に対するヒステリシスが認められた。また、その入れ替えには電位の履歴も影響し、pztc よりも負電位から正電位へ電位ステップした場合、 $[\text{P}_{2225}^+]$ 脱着に係る時間が h オーダー以上であることが判明した。また、SEIRAS の表面選択律より、 $[\text{TFSA}]$ は pztc より正電位で S-N-S 骨格が表面に対して平行な状態で吸着し、pztc 付近では同骨格が電極に対して垂直な状態で存在する事が示唆された。 Ln^{3+} が存在する場合、 Ln^{3+} と相互作用を有する $[\text{TFSA}]$ は -0.3 V から -0.9 V の電位範囲で脱着し、-1.0 V で Au とのみ相互作用を有する $[\text{TFSA}]$ が急速に脱着することが明らかとなった。これら SEIRAS の結果と pztc 測定の結果から、 Ln^{3+} が界面近傍に存在しており、イオン液体 | Au 電極界面構造に影響を与えていることが判明した。また、 Ln^0 電析電位では電極表面が $[\text{P}_{2225}^+]$ により覆われていることから、カチオン種の構造が電析物の表面形態や純度に影響を与える可能性が推測された。

Chapter 7: General Summary and Conclusions

第 7 章では本研究で得られた成果についてまとめ、その意義を述べた。