

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(工学), 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 (Engineering), 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)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻: Department of	物質電子化学	専攻	申請学位(専攻分野): Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(工学)
学生氏名: Student's Name	倉知 明史		指導教員(主): Academic Advisor(main)	北村 房男	
			指導教員(副): Academic Advisor(sub)		

要旨(和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本学位論文は、主に電気化学測定および分光測定を利用し、希土類金属を含むホスホニウム型イオン液体と金電極界面の構造を明らかにしようとする一連の研究をまとめたものである。イオン液体はその広い電位窓を利用して卑な金属を電解析出させる事が可能であり、その応用が期待されているが、基礎的な観点からの研究は十分ではない。本学位論文では界面選択性の高い表面増強赤外分光法を用いた「その場」測定を行い、4 級ホスホニウム型カチオンを有するイオン液体 triethyl-pentylphosphonium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide ($[P_{2225}][TFSA]$) と金電極界面構造の電位依存性を初めて明らかにした。また、イオン液体に溶解した 3 価希土類イオンが電極界面構造およびその電位依存性に与える影響を明らかにした。

本学位論文は以下の 7 章から構成されている。

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、電極と室温イオン液体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。

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 $[P_{2225}][TFSA]$ 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。

第 3 章では代表的なイオン液体中において電気化学反応が調査されているフェロセン(Fc)と酸素(O_2)について、 $[P_{2225}][TFSA]$ 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 電子移動過程を示し、同イオン液体中における拡散係数は約 $2.0 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ と算出された。一方、 $[P_{2225}][TFSA]$ 中における O_2 は、まず $-1.2 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$ で 1 電子還元により O_2^- を生じ、更に低電位の $-2.25 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$ で O_2^{2-} まで還元された。 O_2 と O_2^{2-} による均化反応のギブズエネルギーは $-110.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ であり、 $[EMI]^+$ カチオンを有するイオン液体とは異なりイオンペア効果が小さい事が示唆された。また、 O_2/O_2^- のレドックスピークの電流比より、 O_2 によるカチオンの分解は認められなかった。

第 4 章では $[P_{2225}][TFSA]$ 中における Eu^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Dy^{3+} 各イオンの電気化学的挙動を明らかにした。 Eu^{3+} 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。 Dy^{3+} および Nd^{3+} は $-2.0 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$ 付近で 1 段階 3 電子移動反応により Dy^0 および Nd^0 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 $-3.0 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$ 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 $Dy^{3+}/[P_{2225}][TFSA]$ 溶液中における金電極上のゼロ電荷電位 (pztc) は neat な $[P_{2225}][TFSA]$ よりも 250 mV 正側にシフトしており、 Ln^{3+} 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。

第 5 章ではイオン液体 $[P_{2225}][TFSA]$ を構成する $[P_{2225}]^+$ カチオン及び $[TFSA]^-$ アニオン、ならびにそれらのイオンペアについて量子化学計算を実施した。これまであまり使用されてこなかった $\omega B97X\text{-D}$ 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 Ln^{3+} 濃度依存性より、La、Nd、Eu、Dy、Yb の $[TFSA]^-$ アニオン溶媒和数は Ln^{3+} 濃度が 0.1 M 以下では 5 であり、 Ln^{3+} 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。 Ln^{3+} 濃度が 0.1 M 以上では溶媒和数が

減少し、 $[\text{Ln}(\text{TFSA})_4]^-$ となることが明らかになった。その際、 Ln^{3+} と相互作用をもつ $[\text{TFSA}]^-$ アニオンの $\delta_s(\text{CF}_3)$ 、 $\nu(\text{CS})$ 、 $\omega(\text{SO}_2)$ 、 $\nu_s(\text{SNS})$ 振動モードの吸収バンドピーク波数は Ln の原子番号順 ($\text{La} < \text{Nd} < \text{Eu} < \text{Dy} < \text{Yb}$) に高波数側へシフトした。このことより、 Ln^{3+} と $[\text{TFSA}]^-$ の結合エネルギーが Ln^{3+} のイオン半径に依存していることが判明した。

第 6 章ではイオン液体 $[\text{P}_{2225}][\text{TFSA}]$ 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研究例はない。手法として、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 微粒子を真空蒸着させ、赤外光の入射により微粒子周辺の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 の $[\text{P}_{2225}][\text{TFSA}]$ 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、電位に対する明瞭なヒステリシスが観察された。また、その入れ替えには印加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、 $[\text{P}_{2225}]^+$ の脱着には数時間のオーダーを要することが判明した。また、SEIRAS の表面選択律より、 $[\text{TFSA}]^-$ は pztc より正の電位で 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。溶液中に Ln^{3+} が存在する場合、 Ln^{3+} と相互作用している $[\text{TFSA}]^-$ は-0.3 V から-0.9 V の領域で脱着し、-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、界面近傍に Ln^{3+} が存在しており、イオン液体 | Au 電極界面の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示唆された。

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。

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).

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻：物質電子化学 専攻
Department of
学生氏名：倉知 明史
Student's Name

申請学位(専攻分野)：博士 (工学)
Academic Degree Requested Doctor of
指導教員(主)：北村 房男
Academic Advisor(main)
指導教員(副)：
Academic Advisor(sub)

要旨(英文 300 語程度)
Thesis Summary (approx.300 English Words)

Electrodeposition of rare-earth (RE) metals using room-temperature ionic liquids (RTILs) for electrolyte bath is an important process to recover RE elements from industry waste. The interphase molecular structure between an RTIL and a substrate electrode during the electrochemical reduction of RE metal ions is still unclear, though the elucidation of the structure is an important issue for fundamental understanding of the electrode reaction process. In this thesis, I report a series of systematic study on the quaternary phosphonium cation based RTIL ([P₂₂₂₅][TFSA]: triethyl-pentylphosphonium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide) and an Au electrode interphase during the electrochemical reduction of trivalent RE metal ions by using electrochemical and in situ spectroscopic measurements.

This thesis consists of seven chapters. In Chapter 1, fundamental information on RE elements and RTILs were described. In Chapter 2, general experimental procedures commonly utilized in the following chapters were described. Experimental results and discussion were reported in Chapter 3 to 6. In Chapter 3, the electrochemical behavior of ferrocene and dioxygen was studied. The potential of zero total charge of neat [P₂₂₂₅][TFSA] at a polycrystalline Au electrode was also investigated. The electrochemical behavior of RE³⁺ ions were reported in Chapter 4. It was revealed that electrochemical reduction of trivalent neodymium and dysprosium ions were totally irreversible one-step three-electron transfer process. The density functional theory calculation was performed in Chapter 5. The solvation number of RE³⁺ ions in [TFSA]⁻ anion based RTILs were also investigated in this Chapter. It was suggested that the solvation number of RE³⁺ depended on the concentration of RE³⁺ and [TFSA]⁻ anions. In Chapter 6, interphase molecular structure at an Au electrode in [P₂₂₂₅][TFSA] in the presence or absence of Ln³⁺ ion was reported. It was suggested that the rare-earth metal ions itself contributed to the interphase structure and that the electrode surface was covered by the cations which consisting the RTIL before the electrodeposition of rare-earth metal. In Chapter 7, general summary and conclusions of this thesis were stated.

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).