

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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

(博士課程)

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		倉知 明史	
論文審査 審査員		氏 名	職 名		氏 名	職 名	
	主査	北村 房男	准教授	審査員	平山 雅章	准教授	
	審査員	菅野 了次	教 授				
		川路 均	教 授				
		小泉 武昭	准教授				

論文審査の要旨（2000 字程度）

本論文は、”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）と題し、英文で書かれ、7 章から構成されている。

第 1 章「Introduction」では、論文全体に関わる研究の背景および意義・目的などについて述べている。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。本論文では、Nd および Dy に重点をおき、これらのイオンの電気化学的還元プロセスの解明、イオンの溶媒和構造の解明に関する研究を実施している。

第 2 章「General Experimental」では、本研究で用いた実験方法のうち、各章に共通するものについてまとめている。特にイオン液体 [P₂₂₂₅][TFSA] の合成について詳細に述べている。

第 3 章「Electrochemical Behavior of Ferrocene and Oxygen in [P₂₂₂₅][TFSA] Ionic Liquid」では、代表的な電気化学活物質であるフェロセン(Fc)と酸素(O₂)について、それらの電気化学的挙動を明らかにしている。Fc は可逆な 1 電子移動反応を示し、サイクリックボルタンメトリー(CV)およびクロノアンペロメトリー(CA)から Fc の拡散係数を見積もった結果、他のイオン液体中における値とほぼ同じであった。一方 O₂ は -1.2 V vs. Fc/Fc⁺ で 1 電子移動反応により O₂^{•-}を生じ、更に負電位の -2.25 V vs. Fc/Fc⁺ で O₂²⁻まで還元された。O₂ と O₂²⁻ 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。

第 4 章「Electrochemistry and Visible Spectroscopic Property of Ln³⁺ in [P₂₂₂₅][TFSA]」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ている。Eu³⁺ は準可逆な 1 電子移動反応を示し、拡散係数は既報値とほぼ同じであった。一方、Dy³⁺ および Nd³⁺ は電位窓内に 3 つの還元電流ピークが観測されたが、可視吸収スペクトル測定や表面分析の結果、-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 へそれぞれ還元されることを明らかにしている。また [P₂₂₂₅][TFSA] 中における多結晶金電極のゼロ電荷電位(pztc)を実験的に求め、Ln³⁺ イオンが電気二重層構造に与える影響について考察を行っている。

第 5 章「DFT Calculation of P₂₂₂₅⁺TFSA⁻ Ion Pair and Solvation Structure of Ln³⁺ in [P₂₂₂₅][TFSA]」では、[P₂₂₂₅⁺] カチオン及び [TFSA⁻] アニオン、ならびにそのイオンペアの平衡構造について量子化学計算を実施し、実測された赤外吸収スペクトルに現れるバンドの帰属をおこなっている。また、La、Nd、Eu、Dy、Yb 各イオンは Ln³⁺ 濃度が 0.1 M 以下では [Ln(TFSA)₅]²⁻ として存在することを明らかにしている。

第 6 章「Study on the Ionic Liquid | Au Electrode Interphase using in situ Surface Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy」では、表面増強赤外分光法を用いて [P₂₂₂₅][TFSA] と金電極の界面構造の「その場」観察を実施している。その結果、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、pztc よりも負電位から正電位へステップした場合、[P₂₂₂₅⁺] カチオンの脱着には数時間を要することなどを明らかにしている。

第 7 章「General Summary and Conclusions」では、本論文の総括と将来の展望について述べている。これを要するに、本論文はイオン液体中における希土類金属の電析プロセスを電気化学的・分光学的手法を用いて明らかにしたものであり、工学上貢献するところが大きい。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として十分な価値があると認められる。

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。