学位論文 博士(工学)

疎水性室温イオン液体中における 金属電析反応機構に関する研究

2011 年度

慶應義塾大学大学院理工学研究科

開放環境科学専攻 環境・資源・エネルギー科学専修

福井 隆太

主 論 文 要 旨

 報告番号
 甲乙第
 号
 氏名
 福井隆太

主論文題目:

疎水性室温イオン液体中における金属電析反応機構に関する研究

(内容の要旨)

本論文では、bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (TFSA) をアニオンとする TFSA 系 イオン液体が、広い電位窓、難燃性、難揮発性、疎水性を有することに着目し、金属電析の電解液に応用することを目的として、TFSA 系イオン液体中での様々な金属の電析反応の解析を行った。金属電析の電解液としては水溶液、あるいは有機電解液が用いられるが、水溶液は電位窓が狭く電析が可能な金属に限りがあること、また有機電解液は可燃性であることが多く安全性に問題があることから、これらの電解液と比較してイオン液体が電析用電解液として有望であると考えられる。イオン液体中での金属電析に関する報告例は多いが、基礎的な検討例は少なく、特に電気二重層の構造や金属イオン種の配位環境の反応との関連について検討したものは非常に少ない。

第1章では、本研究の背景および目的について述べ、全体の構成について説明した.

第2章では、TFSA⁻ 系イオン液体中でのコバルトの電析について、添加剤を加えた際の電析反応への影響について検討した。添加剤が電極表面に吸着することで電気二重層の構造が変化し、電析の過電圧が変化すること、また配位環境の変化によっても過電圧が影響を受けることを明らかにした。

第3章では、カチオンの異なる4種類のイオン液体を用いてコバルトの電析について検討した。異なるカチオンを用いた場合に電気二重層を構成するイオン種が変化し、それによって電析反応の電位が大きく変化することを明らかにした。

第4章では、TFSA⁻ 系イオン液体中での銀の電析における電位の影響について検討した。電析時の印加電位に依存して電気二重層を構成するイオン種が変化し、表面形態や電析初期の核生成・成長過程がその影響を受けることを明らかにした。

第5章では、イオン液体中での電析による金属ナノ粒子の作製について検討した. イオン液体中では、分散安定剤などの添加剤を用いることなく銀およびコバルトのナノ粒子が電析により作製可能であることを示し、また銀ナノ粒子のサイズや生成量が使用するイオン液体により変化することを明らかにした.

第6章では、これまでにイオン液体中での検討例がほとんどなかった鉛の電析反応について検討した。鉛の電析が可能であること、また電析反応の式量電位、反応種の拡散係数などを明らかにした。

第7章では、これまでにイオン液体中での報告例がないネオジムの電析について、TFSA 系イオン液体を用いて検討した。ネオジムの基礎的な酸化還元挙動、ならびに Nd³⁺ を電気化学的に還元することで、元素としてネオジムを含む析出物が得られることを示した。

第8章では、本研究の内容を総括するとともに、今後の課題と展望について示した.

SUMMARY OF Ph.D. DISSERTATION

School	Student Identification	SURNAME, First name
Keio University	Number	FUKUI, Ryuta
	80946855	

Title

Study on the mechanism of electrodeposition of metals in hydrophobic ionic liquids

Abstract

The mechanism of electrodeposition of metals has been studied in the ionic liquids consisting of bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (TFSA⁻), which has many advantages in electrodeposition, such as wide electrochemical potential window, less flammability and high ionic conductivity. The electrodeposition of metals has been investigated in the ionic liquids consisting of TFSA⁻ from a fundamental point of view because of lack of the basic data.

In chapter 1, the background and the purpose of this study are described.

In chapter 2, the electrodeposition of Co was investigated with several additives. The overpotential of electrodeposition of Co was influenced by not only the adsorption of the additive but also the coordination environment of the reactive species.

In chapter 3, the electrodeposition of Co was studied in ionic liquids consists of different cations. The potential of Co electrodeposition was different among the ionic liquids since the structure of the electric double layer changed depending on the cation.

In chapter 4, the potential dependence of electrodeposition of Ag was investigated. The morphology of deposited Ag and the nucleation behavior changed depending on the potential because of the change of the electric double layer structure.

In chapter 5, Ag and Co nanoparticles are prepared by electrodeposition. The amount and the size of the obtained nanoparticles depended on the condition of the electrodeposition, such as the potential and quantity of electricity.

In chapter 6, electrodeposition of Pb, which has not been reported in the ionic liquids consisting of TFSA⁻ was studied. Pb was obtained by the electrodeposition in the ionic liquid. The formal potential of Pb(II) | Pb and the diffusion coefficient of Pb(II) were determined. The potential dependence of the morphology of Pb and the nucleation behavior were observed in the same way as Ag.

In chapter 7, the electrodeposition of Nd was studied in ionic liquid. The electrodeposit containing Nd was obtained by the electrodeposition in the ionic liquid.

Chapter 8 summerizes this study with the perspectives for the further work.