

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 ㉞ 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 Nd ³⁺ 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 Keio University	Student Identification Number 80946855	SURNAME, First name FUKUI, Ryuta
Title Study on the mechanism of electrodeposition of metals in hydrophobic ionic liquids		
Abstract <p>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.</p> <p>In chapter 1, the background and the purpose of this study are described.</p> <p>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.</p> <p>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.</p> <p>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.</p> <p>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.</p> <p>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.</p> <p>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.</p> <p>Chapter 8 summerizes this study with the perspectives for the further work.</p>		

目次

第 1 章 緒言	
1-1 電析とは	1
1-2 イオン液体を用いる金属の電析	2
1-2-1 イオン液体とは	2
1-2-2 イオン液体の性質	2
1-2-3 クロロアルミネート系イオン液体	4
1-2-4 クロロジネート系および金属ハロゲン化物を構成化学種とするイオン液体	6
1-2-5 非クロロアルミネート系のイオン液体	6
1-3 TFSA ⁻ 系イオン液体	7
1-3-1 TFSA ⁻ 系イオン液体の特徴	7
1-3-2 TFSA ⁻ 系室温イオン液体を用いた電析の現状と課題	9
1-4 イオン液体-電極界面の構造と電極反応との関連	12
1-5 イオン液体中におけるナノ粒子の作製	14
1-6 本研究の目的	15
1-7 本論文の構成	16
第 1 章参考文献	18
第 2 章 TFSA ⁻ 系イオン液体からの Co 電析における添加剤の効果	35
2-1 緒言	35
2-1-1 TFSA ⁻ 系イオン液体からの Co 電析	35
2-1-2 本章における検討の目的	35
2-2 実験方法	36
2-2-1 試薬	36
2-2-2 器具	36
2-2-3 イオン液体 BMPTFSA の合成	37
2-2-4 BMPTFSA の評価	38
2-2-5 Co(TFSA) ₂ の合成	39
2-2-6 電気化学測定系	40
2-2-7 電解液の調製	40
2-2-8 電析物のキャラクタリゼーション	40
2-3 結果および考察	41
2-3-1 サッカリンの添加	41
2-3-2 クマリンの添加による Co 電析反応への影響	41

2-3-3 チオ尿素 (TU) の添加による Co 電析反応への影響	43
2-4 結論	47
第 2 章 参考文献	49
第 3 章 Co 電析におけるイオン液体構成カチオン種の影響	63
3-1 緒言	63
3-1-1 TFSA ⁻ 系イオン液体からの Co 電析における電気二重層構造の影響	63
3-1-2 本章における検討の目的	63
3-2 実験方法	64
3-2-1 試薬	64
3-2-2 器具	65
3-2-3 各種試薬の合成	65
3-2-4 電気化学測定系	65
3-2-5 電解液の調製	66
3-2-6 電析物のキャラクタリゼーション	66
3-3 結果および考察	66
3-3-1 各イオン液体中における Co の電析	66
3-3-2 イオン液体中における Co 電析の電位決定要因の検討	67
3-4 結論	69
第 3 章参考文献	70
第 4 章 TFSA ⁻ 系イオン液体からの Ag 電析における電位の影響	76
4-1 緒言	76
4-1-1 TFSA ⁻ 系イオン液体からの Ag 電析	76
4-1-2 本省における検討の目的	76
4-2 実験方法	77
4-2-1 試薬	77
4-2-2 器具	77
4-2-3 イオン液体の合成	77
4-2-4 イオン液体の評価	79
4-2-5 AgTFSA の合成	80
4-2-6 電気化学測定系	80
4-2-7 電解液の調製	80
4-2-8 電析物のキャラクタリゼーション	80
4-3 結果および考察	81
4-3-1 BMPTFSA 中における Ag 電析	81

4-3-2 その他のイオン液体中における Ag 電析	83
4-4 結論	85
第 4 章参考文献	86
第 5 章 TFSA ⁻ 系イオン液体からの電析による金属ナノ粒子の作製	96
5-1 緒言	96
5-1-1 イオン液体を用いたナノ粒子の作製	96
5-1-2 イオン液体中におけるナノ粒子の分散メカニズム	96
5-1-3 本章における検討の目的	97
5-2 実験方法	97
5-2-1 試薬	97
5-2-2 器具	97
5-2-3 イオン液体の合成	97
5-2-4 イオン液体の評価	99
5-2-5 AgTFSA および Co(TFSA) ₂ の合成	99
5-2-6 電気化学測定系	99
5-2-7 電解液の調製	99
5-2-8 ナノ粒子の観察	99
5-3 結果および考察	99
5-3-1 BMPTFSA 中での電析による Ag および Co ナノ粒子の作製	99
5-3-2 電析による Ag ナノ粒子の作製条件と生成粒子の関連性	101
5-4 結論	102
第 5 章参考文献	104
第 6 章 TFSA ⁻ 系イオン液体中における Pb の電極反応	112
6-1 緒言	112
6-2 実験方法	112
6-2-1 試薬	112
6-2-2 器具	113
6-2-3 イオン液体 BMPTFSA の合成	113
6-2-4 Pb(TFSA) ₂ の合成	113
6-2-5 Pb(TFSA) ₂ の評価	114
6-2-6 電気化学測定系	115
6-2-7 電解液の調製	115
6-2-8 電析物のキャラクタリゼーション	115
6-3 結果および考察	116

6-3-1 BMPTFSA 中における Pb の電極反応	116
6-4 結論	122
第 6 章参考文献	124
第 7 章 TFSA ⁻ 系イオン液体中における Nd の電極反応	136
7-1 緒言	136
7-2 実験方法	136
7-2-1 試薬	136
7-2-2 器具	136
7-2-3 イオン液体 BMPTFSA の合成	137
7-2-4 Nd(TFSA) ₃ の合成	137
7-2-5 Nd(TFSA) ₃ の評価	138
7-2-6 電気化学測定系	139
7-2-7 電解液の調製	139
7-2-8 電析物のキャラクタリゼーション	139
7-3 結果および考察	140
7-4 結論	141
第 7 章参考文献	142
第 8 章 総括	147
8-1 TFSA ⁻ 系イオン液体からの Co 電析における添加剤効果	147
8-2 Co 電析におけるイオン液体構成カチオン種の影響	147
8-3 TFSA ⁻ 系イオン液体からの Ag 電析における電位の影響	147
8-4 TFSA ⁻ 系イオン液体からの電析による金属ナノ粒子の作製	148
8-5 TFSA ⁻ 系イオン液体中における Pb の電極反応	148
8-6 TFSA ⁻ 系イオン液体中における Nd の電極反応	148
8-7 全体総括	148
8-8 今後の展望と課題	149
本論文に関する研究発表	150
謝辞	152

第1章 緒言

1-1 電析とは

電析とは、イオン伝導体中に溶解した金属イオンを、電子伝導体である電極の表面で電気化学反応を利用して還元し、金属相として析出させることを指す。



電析は常温・常圧で行える唯一の金属相形成法であり、電析速度およびその駆動力である過飽和度を、電流および過電圧により自由に制御可能であるという特徴を有する[1]。電析は単に「金属相形成技術」としてのみならず、「金属薄膜形成技術」あるいは「微細構造体形成技術」として応用され、発展を遂げてきた[2]。金属薄膜形成技術として電析を捉えた場合、競合する技術として蒸着、スパッタが挙げられるが、これらの方法に対して電析は用いる装置が比較的安価で、常温・常圧環境下で実施でき、成膜速度が速い点において優れている[2]。これらの利点から、電析を金属薄膜形成プロセスとして考えた際に、装置コスト・運用コストの面で有利となる可能性があり、実際に様々な金属薄膜が電析により形成され、利用されている。また、電析は薄膜形成以外にも金属精錬などに応用されており、エレクトロニクスやエネルギー分野をはじめ、現代社会を支える重要な基盤技術となっている。

電析を実施する際には、析出させる金属のイオンを溶解した電解液が必要となる。電解液として最も一般的なものは電解質水溶液である。参考までに、水溶液中で電析可能な金属を Fig. 1-1 に示す[1-3]。大部分の遷移金属およびその周辺元素が単体または合金という形で電析可能であるが、一部の遷移金属、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類元素は酸化還元電位が極めて卑であるため、酸性水溶液中では (1-2)、塩基性水溶液中では (1-3) に示す還元反応：



が優先的に進行し、金属として電析することが不可能となる。また、水溶液中で電析可能な金属であっても、上記水素発生反応との競合により電流効率の低下、得られた金属皮膜の粗化、水素の吸収による金属皮膜の機械強度低下などの問題がしばしば発生する。

以上に述べた問題点から、水よりも還元分解しにくい非水系電解液の開発が進められてきた。現状、水溶液中で電析不可能な金属は、熔融塩を用いて電析されることが多い(熔融塩電解)[2,3]。しかしながら、熔融塩からの電析は高温プロセスとなるため、装置お

よびそのランニングコストは水溶液を用いる場合と比べて高い。また有機溶媒を用いる電析[3]に関しては、特許[4]や論文[5-13]などでの報告例はあるものの、火気に対する危険性やコストの問題からいずれも商業利用には至っていない。以上のことから、常温で使用可能であり、安全性が高く、電位窓の広い非水系電解液が開発されれば、電析の利用範囲の拡大が期待できると考えられる。

1-2 イオン液体を用いる金属の電析

本研究では、イオン液体を電解液に用いた金属電析について検討している。以下に、イオン液体およびそれを電析に用いるメリットについて説明する。

1-2-1 イオン液体とは

「イオン液体とは何か」という問題に対して、その定義が多くの研究者により提唱されており[14]、統一的な定義は定まっていないが、「イオンのみで構成された液体」という条件を含む場合が多い。本論文では、イオン液体の定義を「イオンのみで構成された液体」とし、さらに室温で液体状態であるものを「室温イオン液体」と称する。

現在では数多くの室温イオン液体を構成するカチオンおよびアニオンが報告されているが、イオン液体として報告されているものは500種を超え[15]、10億(1 billion)種のイオン液体が構成可能であるとも言われている[16]。最初の報告は1914年、Waldenによる ethylammonium nitrate ($[C_2H_5NH_3^+][NO_3^-]$)系(融点: 12°C)である[17]。

1-2-2 イオン液体の性質

イオン液体は、様々なカチオンとアニオンとの組み合わせにより調製可能で、その際選択するイオン種によりその物理的な性質が決定される。ここで言う物理的な性質とは融点、粘度、イオン伝導率、水との相溶性、電位窓などであるが、いずれもイオン液体を電解液として利用する場合に重要な特性となる。イオン液体は、組み合わせるイオン種の選択により、水や有機溶媒と比較して以下の特徴を有するものを調製できる。

- 1) 蒸気圧が極めて低く、難揮発性である
- 2) 難燃性である
- 3) 熱安定性が高い
- 4) 電位窓が広い
- 5) イオン濃度が高く、支持電解質を用いずともイオン伝導性を有する
- 6) 粘度が高い

1～5の特徴は、イオン液体の電気化学的応用を考えた場合に、水および有機溶媒と比較して有利となる可能性がある。このため、本研究で検討した電析のほかにも、リチウム二次電池[18-21]や色素増感太陽電池[22-25]、燃料電池[26-29]などにイオン液体を

用いる研究は数多く報告されている。一方で 6 の特徴に関しては、物質輸送過程が水および有機溶媒系と比較して遅くなることに由来して反応電流が小さくなり、電気化学的な応用を考えた場合に不利となる可能性がある。

イオン液体の物理的な性質がどのような要素により決定されるかについては、統一的な理論は現在のところ確立されていないものの、いくつかの傾向が見受けられる。例えば、イオン液体の融点は、イオンの対称性、イオンのサイズ、イオンの構造の自由度、イオンの構造中の電荷分布などのパラメータの影響を受ける[29-31]。イオン液体が高温の熔融塩同様に「イオンのみからなる液体」であるならば、イオン液体は「熔融したイオン結晶」と解釈できる。イオン結晶の融点が、それを構成するカチオンとアニオンの間の相互作用の強さで決まると考えれば、その相互作用を弱めることで融点が低下するものと考えられる。イオンの対称性やサイズ、電荷分布などのパラメータはいずれもカチオン・アニオン間の相互作用の強さに影響を与えると予想され、これらのパラメータと融点との間に関連性が見出されるものと考えられる。そのほか、ガラス転移温度または融点が低いほど粘度が低く、イオン伝導率が高いことや[32]、イオン液体の還元方向の電気化学的安定性とカチオンの LUMO との間に相関があること[33]などが報告されている。イオン液体の個々の物理的な性質について、詳細は文献を参考にされたい[34,35]。また、イオン液体を用いた電析について、イオン液体の物理的性質と絡めてまとめた文献などもある[36,37]。

最後に、イオン液体を利用する際に重要となる毒性について述べる。イオン液体の毒性については、ヒトやラットの細胞、各種細菌などを用いて評価したという報告がなされている[38-40]。Couling らは、*Vibrio fischeri* および *Daphnia Magna* の EC50 を各種イオン液体で検討しており、その報告によると *Vibrio fischeri* に対するイオン液体の EC50 の値はその化学構造によりおよそ 10^{-3} から 200 mmol dm^{-3} と非常に大きく異なるものの、 0.5 から 5 mmol dm^{-3} 程度のものが多い。また、1-n-octyl-3-methylpyridinium bromide の EC50 は $2.75 \times 10^{-3} \text{ mmol dm}^{-3}$ と小さな値であったが、ピリジニウムやイミダゾリウムの環状骨格に長いアルキル鎖が付加したような構造のカチオンからなるイオン液体では、特に EC50 が小さい傾向が見られた。この理由について著者らは、ピリジニウムやイミダゾリウムの基本骨格に長いアルキル鎖が付加することで両親媒性が増し、リン脂質二重膜へ浸透しやすくなるためと推測している[41]。イオン液体の毒性を有機溶媒と比較すると、アセトニトリル (589 mmol dm^{-3} [42]) やピリジン ($7.41 \text{ mmol dm}^{-3}$ [41]) よりも高く、ベンゼン ($1.62 \text{ mmol dm}^{-3}$ [42]) およびフェノール ($0.32 \text{ mmol dm}^{-3}$ [42]) と同程度であった。以上のことから、イオン液体の毒性は有機溶媒のそれと同程度またはやや高く、特にピリジニウムやイミダゾリウムの骨格に長いアルキル鎖が付加したような構造を有するものについては特に注意が必要であると考えられる。

以降、イオン液体の紹介とそれらの電析への応用について述べる。

1-2-3 クロロアルミネート系イオン液体[43,44]

クロロアルミネート系イオン液体は、イオン液体研究としては比較的初期に、主に Al およびその合金の電析への応用を目的として検討されてきた。1951年に、Harley らにより AlCl_3 と ethylpyridinium bromide の混合物が室温で液体となることが報告された[45]。この AlCl_3 を含むイオン液体は一般にクロロアルミネート系と呼ばれるが、1970年代末ごろから金属電析を中心にこのクロロアルミネート系イオン液体の研究が行われるようになった。クロロアルミネート系イオン液体は AlCl_3 とアルキルイミダゾリウム、アルキルピリジニウム、四級アンモニウムなどのハロゲン化物を不活性ガス雰囲気下で混合することにより容易に合成できる。

1979年に Osteryoung らにより報告された AlCl_3 と BPCl ($\text{BP}^+ = 1\text{-butylpyridinium chloride}$) からなる $\text{AlCl}_3\text{-BPCl}$ 系[32]は、 BP^+ の還元分解電位が比較的貴なため電位窓が狭く、また金属 Al により BP^+ が還元されてしまうことが指摘されており[46,47]、電析に適した電解液とは言い難い。その後、1982年に Wilkes らが半経験的分子軌道法の一つである MNDO 法 (MNDO = Modified neglect of differential overlap) を用いて alkyimidazolium が比較的還元分解しにくいことを見出し、 $\text{AlCl}_3\text{-EMICl}$ ($\text{EMI}^+ = 1\text{-ethyl-3-methylimidazolium}$) 系が室温イオン液体となることを示している[48,49]。カチオン種が BP^+ から EMI^+ になったことによりイオン液体の還元分解電位は -1.4 V から -2.4 V (いずれも vs. $\text{Fc}|\text{Fc}^+$) と約 1 V 下がり[43]、さらに粘度の低下によるイオン伝導率の向上も見られた。この後のクロロアルミネート系の検討は、この $\text{AlCl}_3\text{-EMICl}$ 系を中心に行われている。

クロロアルミネート系イオン液体は、その組成によりルイス酸性を制御できるという興味深い性質を有する。クロロアルミネート系の組成とその性質について、Table 1.1 にまとめる。

Table 1.1 The composition of chloroaluminate ionic liquids and their properties.

Molar ratio of AlCl_3	Lewis acidity	Electrochemical potential window (-) (+)	Reaction of the reductive decomposition of ionic liquid
0.5 <	Basic	—————	Decomposition of R^{+*}
0.5	Neutral	—————	Decomposition of R^{+*}
0.5 >	Acidic	—————	$4[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^- + 3\text{e}^-$ $\rightarrow \text{Al} + 7[\text{AlCl}_4]^-$

* R^+ : イオン液体構成カチオン (BP^+ , EMI^+ など)

クロロアルミネート系は AlCl_3 と有機塩化物の混合比によりそのルイス酸性が変化し、それに伴って還元分解電位や金属塩を添加した場合のその溶存状態が変化する。クロロアルミネート系イオン液体に、金属塩として塩化物 (MCl_n) を添加することを考えた場合、塩基性の系では電解液中に free な Cl^- が存在するため、その Cl^- がルイス塩基として金属イオンに配位して塩化物錯体を形成する。



この場合、 MCl_{n+m}^{m-} から M への電析反応が R^+ の還元分解電位よりも貴な電位で起こるのであれば、金属として M が電析できる可能性がある。塩基性の系は酸性の系よりも還元側の電位窓が広いと、単な酸化還元電位を有する金属の電析に有利であることが期待されるが、一般に金属の塩化物錯体は非常に安定であり中心金属イオンを 0 価まで還元することは困難なため、塩基性の系が単な酸化還元電位を有する金属の電析に適しているとは一概には言えない。

一方酸性の系では、フリーな Cl^- がおらず、 Al^{3+} の一部は $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ や $[\text{Al}_3\text{Cl}_{10}]^-$ などの多量体を形成している[50-52]。これらのルイス酸性が MCl_n よりも弱い場合には、 MCl_n から Cl^- を奪い取るように作用する。 $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ が反応に関与する場合を例にとると、この反応は以下のように表現される。



上記反応を経て金属塩化物から Cl^- が奪い取られることにより、中心金属イオンが溶解前よりも熱力学的に不安定な状態で電解液内に存在できることは大きな特徴である。 M が電析可能かどうかは、 MCl_{n-m}^{m+} から M への電析反応が $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ の還元反応 ($4 [\text{Al}_2\text{Cl}_7]^- + 3 e^- \rightarrow \text{Al} + 7 [\text{AlCl}_4]^-$) よりも貴な電位で起こるかどうかによる。 $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ の還元反応よりも単な電位、あるいは近い電位で電析する金属では、 Al との合金として電析できる場合がある。

クロロアルミネート系イオン液体は組成により電位窓および金属種の溶存状態が制御できるという点で興味深く、電析用電解液への応用が盛んに検討された。検討された金属種は非常に多岐にわたっており、 Li [53-63], Li-Na [63], Na [53,56,58,59,64-69], Mg-Al [70], Al [45,71-94], Al-Ti [95,96], Al-Cr [82], Al-Cr-Ni [97], Al-Mn [98], Al-Mn-Mo [99], Al-Fe [100], Al-Co [100-105], Al-Ni [100,105-107], Al-Cu [100,108,109], Al-Zn [110], Al-Zr [111], Al-Nb [112], Al-Mo [84], Al-Ag [100,113], Al-Sb [114,115], Al-La [116], Al-Pt [76], K [53], Ca [117], Fe [59,118-120], Co [121], Ni [119,120,122], Cu [100,108,120,123-127], Zn [93,110,128,129], Ga [130], Ga-As [131], Ge [105], Sr [117], Pd [132,133], Ag [91,113,134-136], Cd [93,137,138], In [139], Sn [140], Sb [141,142], Te [143], La [116,144], Nd [57], Au [145],

Hg[146], Tl[147], Pb[148,149], Bi[150] の各種単体および合金の電析, および電析に付随する電気化学的データに関して報告がなされている. アルカリ金属やアルカリ土類金属は, 還元側電位窓の広い塩基性もしくは中性の系を用いても電位窓が不十分で, 単にこれらのハロゲン化物を溶解しただけでは析出は不可能であるが, HCl や SOCl_2 を添加すると, 安定な被膜を形成して析出・溶解反応を観測することができる.

以上述べたように, クロロアルミネート系イオン液体は主に電析用の電解液として非常に興味を持たれながら, 水分に対して非常に不安定で, さらに加水分解反応自体の激しさから安全性に欠けるという大きな欠点があったため, いずれの金属電析も実用化には至っていない.

1-2-4 クロロジネート系および金属ハロゲン化物を構成化学種とするイオン液体

AlCl_3 以外の金属ハロゲン化物をその構成化学種とするイオン液体についても, 電析に応用した報告例がある. これらは電析したい金属のハロゲン化物を用いてイオン液体を構成し, 電析用の電解液として利用する. 塩基性のクロロアルミネート系では, その還元側電位窓が Al の電析反応に制限されるが, Al 以外の金属ハロゲン化物で酸性のイオン液体を構成した場合にも, 同様にイオン液体を構成する金属種の電析反応が電解液の還元分解反応となる. 中でも ZnCl_2 を構成化学種とするクロロジネート系イオン液体は, クロロアルミネート系と比較して水との反応性が低く, より安全な電解液であることから, 検討例が多い. クロロジネート系では, Mg-Zn[151,152], Co[153], Zn[154-160], Zn-Fe[161], Zn-Co[153,162-164], Zn-Co-Dy[165], Zn-Ni[166,167], Zn-Cu[168], Zn-Ag[169], Zn-Cd[170], Zn-Sn[155], Zn-Sb[171], Zn-Te[172], Zn-Pt[172,174], Zn-Au[175], Mo[176,177], Cd[170], Sn[155], W[178], Pt[172] の電析あるいは電極反応が報告されている. ただしこのクロロジネート系はイオン液体の中では比較的粘度が高く, 例えば $\text{CoCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-EMICl}$ 系では 70°C における粘度が $200\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上と報告されている[164]. 同じ EMI^+ カチオンを有する他のイオン液体と同じ温度で粘度を比較すると EMIBF_4 および EMITFSA ($\text{TFSA}^- = \text{bis}(\text{trifluoromethylsulfonyl})\text{amide} : [\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]^-$) では $10\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 程度である[173]. 粘度が高い故に電流密度が小さい, あるいは電析反応の電流効率が低いといった点が, クロロジネート系では問題視される. これらの問題点を解決するために, 浴の温度を上げる ($50 - 120^\circ\text{C}$), あるいはエチレングリコール, グリセリン, アセトニトリルなどの有機溶媒を添加するといった対策がしばしば取られる. ZnCl_2 以外には GaCl_3 [131,179,180], NbCl_5 [181-183], InCl_3 [184], SnCl_2 [185]などを用いた系が報告されている.

1-2-5 非クロロアルミネート系のイオン液体

1992 年, 従来のクロロアルミネート系と異なり水分に対して安定な EMIBF_4 が

Wilkes らにより報告された[186]. その後, BF_4^- 以外にも TFSA^- , PF_6^- , $[\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$, $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$, など, イオン液体を構成できる様々なアニオンが報告されるようになると, 従来イオン液体研究の中心を担っていた電気化学や熔融塩化学, 溶液化学などをバックグラウンドに持つ研究者に加えて, 有機化学や高分子化学, バイオサイエンスの研究者などもイオン液体を取り扱うようになった. そして現在, イオン液体に関する研究は非常に幅広い分野の研究者により行われている.

TFSA^- 系に関しては後ほど詳細を述べる. TFSA^- 以外のアニオンからなる非クロロアルミネート系イオン液体は多岐にわたるが, 電析の検討は主に BF_4^- , PF_6^- , trifluoromethanesulfonate ($[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$: OTf), $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$, TFSA^- をアニオンとするイオン液体で行われている. 具体的な金属としては Mg[187-189], Al[190,191], Si-Ge[192], Sb[193,194], Sn[190,195], Mn[190], Co[196], Ni[190], Cu[190,191,197], Zn[190], Ge[104,198-202], Pd[203], Pd-Ag[204], Pd-In[205], Pd-Au[203], Ag[206,207], Cd[208], Cd-Te[209], In[194], In-Sb[194], Pt[210], Au[203], Pb[211] の電析を伴う電気化学的挙動についての検討が行われている.

1-3 TFSA^- 系イオン液体

本研究では, 非クロロアルミネート系の一種である TFSA^- 系イオン液体を選択し使用した. 以下, TFSA^- 系イオン液体の特徴と電析との関連, また TFSA^- 系イオン液体を選択した理由について述べる[212-217].

TFSA^- 系イオン液体は 1995 年, Koch らにより報告された[212]. この TFSA^- を含むイオン液体は疎水性 (水と相分離する) で, かつ他のアニオンを有するイオン液体と比較して粘度が低い傾向がある. TFSA^- 系以外の疎水性のアニオンは PF_6^- , $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3^-$ などが報告されているが[218], これらはいずれも TFSA^- 系と比較して粘度が高い. なお, 近年, 疎水性かつ粘度の低いイオン液体を調製可能なアニオン種として bis(fluorosulfonyl) ($[(\text{FSO}_2)_2\text{N}]^-$: FSI $^-$)[219,220], $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ [221]などが報告されているが, これらのイオン液体の基礎的な物性や電気化学的な応用に関する報告例がまだ非常に少なく, 比較検討するための電析に関する基礎データがほとんどないことから, 本研究においては検討対象外としている.

1-3-1 TFSA^- 系室温イオン液体の特徴および選択した理由

本論文にて検討した TFSA^- 系イオン液体の特徴, ならびに電析を検討するにあたってこの系を選択した理由を以下に述べる.

1) 疎水性である

TFSA^- 系は疎水性であり, 水と反応しない点に加えて, 合成過程で混入した水分を除去しやすいという利点がある. 水分がイオン液体に混入すると, 水に由来する反応電

流が観測されるのみならず、その電位窓が狭まることが指摘されており[43,222-226]、水分の除去が容易な TFSA⁻ 系イオン液体は広い電位窓を確保しやすい。実際に、本研究で中心的に用いた BMPTFSA (BMP⁺ = butylmethylpyrrolidinium) では 120 °C, 1 - 10 Pa 程度の条件で 24 h の減圧乾燥を行うとその含水量が数 ppm (質量比) 程度にまで下がるのに対して、BMIBF₄ (BMI⁺ = 1-butyl-3-methylimidazolium) では 110 °C, 10 Pa 以下で 48 h の真空乾燥を行っても 4000 ppm (質量比) 以上の水分が残留し、さらに水に由来すると考えられる反応電流が観測されることが報告されている[227]。広い電位窓を確保することは、金属の電析をより広い電位範囲で検討できることに繋がるため、本研究においては非常に重要である。

2) 粘度が低く、イオン伝導率が高い

Table 1.2 に BMI⁺ (BMI⁺ = 1-butyl-3-methylimidazolium) をカチオンとする様々なイオン液体の粘度およびイオン伝導率を示すが、TFSA⁻ 系は粘度が比較的 low、またイオン伝導率も比較的高い。粘度が低いことにより反応種の輸送速度が大きくなるとともに、イオン伝導率が高いために比較的 IR ドロップが小さく、大きな反応電流を得やすいと考えられる。

Table 1.2 Viscosities of several ionic liquids consisting of BMI⁺ at 293 K[34].

Anion	TFSA ⁻	BF ₄ ⁻	PF ₆ ⁻	[CF ₃ SO ₃] ⁻	[CF ₃ CO ₂] ⁻	[C ₄ F ₉ SO ₂] ⁻	[C ₃ F ₇ CO ₂] ⁻
Viscosity / mPa s	52	233	312	90	73	373	182
Ionic conductivity / mS cm ⁻¹	3.9	1.73	1.4	3.7	3.2	0.45	1.0

TFSA⁻ 系イオン液体の粘度が低い理由の一つは、TFSA⁻ 末端の -CF₃ 基がアニオン全体の電荷を非局在化し、隣り合うカチオンとアニオン間の相互作用を弱めているためと考えられている[228,229]。

3) ドナー性が低い

Yamagata らは、Yb(III) | Yb(II), Eu(III) | Eu(II) および Sm(III) | Sm(II) の酸化還元電位から、TFSA⁻ のドナー数 (DN) を 7 ± 2 と見積もっている[230]。この値はアセトニトリル (DN ≈ 14) やジメチルスルホキシド (DMSO) (DN ≈ 30) など他の溶媒と比べて小さい値であり[231]、TFSA⁻ 自体のカチオンに対する配位能は小さいと考えられる。したがって TFSA⁻ 系イオン液体中では、TFSA⁻ 以外の化学種が配位した錯体を形成する

ことが比較的容易であり、金属電析を行う際に様々な溶存状態で検討することが可能となる。また、TFSA⁻ 自体のドナー性の低さから、TFSA⁻ が配位した金属錯体の酸化還元反応の電位が比較的貴になりやすく、析出電位が卑な金属の電析には有利なものと予想される。

以上が TFSA⁻ 系イオン液体の特徴である。本研究では、他のアニオンの異なるイオン液体と比較して水に対して安定で、広い電位窓を確保しやすく、粘度が比較的低いといった特徴に着目し、TFSA⁻ 系を選択して電析の検討を行った。

1-3-2 TFSA⁻ 系室温イオン液体を用いた電析の現状と課題

これまでに、TFSA⁻ 系イオン液体中で電析が検討された金属についてまとめる。

1) アルカリ金属：Li[232-252], Na[234,248,250,253], K[232,234,248,250,254], Rb[234,248,250], Cs[234,248,250,255]

Li の電析については、Li 二次電池への応用を目指した研究例が非常に多く報告されている。ただし、Li は析出電位が極めて卑な金属であり、イオン液体の電位窓の範囲内で析出・溶解反応をスムーズに行うことは難しい。そこで、様々な添加剤を加えて安定な被膜を作り、イオン液体の分解を防ぎながら Li の析出・溶解反応を行うことが検討されている。さらに Li を負極、LiCoO₂ を正極、イオン液体を電解液に用いて電池を実際に組んで充放電試験を行った例[256]、イオン液体中での Li⁺ の溶存状態を検討した例[257]などが報告されている。

その他のアルカリ金属に関しても、イオン液体の電位窓の範囲内で析出・溶解反応をスムーズに行うことは困難であるが、Na, K, Rb, Cs について、有機系のイオン液体中で電析を検討した報告例のほか、それぞれの TFSA 塩自体を溶融させて電解液とし、それを用いて析出・溶解反応が検討されている[250]。中でも、NaTFSA-KTFSA 混合物の溶融塩を用いた二次電池については京都大学と住友電気株式会社が共同研究を行っており、「溶融塩電解液電池」としてすでにプレスリリースされている[258]。

2) アルカリ土類金属：Mg[189,249,259-263]

アルカリ土類金属の電析について、TFSA⁻ 系イオン液体で検討を行った例は Mg のみが報告されている。様々なイオン液体で Mg 電析の検討が行われているが、添加剤などを用いずに Mg 金属の電析が可能であると示した報告はほとんどない。Wang らは、BMIPF₆ と PP₁₃TFSA (PP₁₃⁺ = methylpropylpiperidinium) を混合し、Mg 塩として Mg(CF₃SO₃)₂ を溶解したイオン液体で電析を行い、Mg 金属が得られたことを XRD パターンにより示しているが、電析条件が明示されておらず、電析に使用したイオン液体は黄色かったと述べており、不純物の混入が疑われる[187]。Mg の電析は有機溶媒を用

いた系でも困難であることが知られており, Grignard 試薬を溶解した THF からの電析が報告されている[260]. この知見を応用して, Grignard 試薬を有機溶媒に溶解しさらにイオン液体を添加した系からの Mg 電析が試みられており[259], 実際に析出・溶解反応に由来するとみられる酸化還元電流がサイクリックボルタンメトリーにより観察されているほか, 電析物が得られることなどが報告されている. また, Mg-Zn 合金の電析について検討した例がある[263].

その他のアルカリ土類金属に関しては電析の報告はないが, TFSA⁻系イオン液体中におけるアルカリ土類金属の溶存状態について検討した報告がある. Babai らは (BMP)₂[Ca(TFSA)₄], (BMP)₂[Sr(TFSA)₄] および (BMP)₂[Ba(TFSA)₄] の結晶構造を解析し, Ca²⁺, Sr²⁺ および Ba²⁺ の TFSA⁻系イオン液体中における溶存状態が [Ae(TFSA)₄]²⁻ (Ae²⁺ = Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺) であることを推定している[264].

3) 遷移金属

TFSA⁻系で遷移金属の電析について検討した例は非常に多岐にわたっており, Mn[265-267], Mn-Cu[265], Fe[268,269], Co[196,270-273], Co-Sm[273], Co-Pt[274], Ni[268,275,276], Cu[191,265,277-281], Cu-Sn[277,282], Zn[263,283-285], Pd[286-288], Ag[289-296], Au[297-300], Hg[266,301] で検討が行われている. Ta は常温での TFSA⁻系イオン液体中での電析は困難であるが[302-307], Zein El Abedin らは 200 °C での電析により得られた析出物は Ta に帰属される X 線回折 (XRD) パターンを示したことから, 金属として Ta が得られたと報告している[308]. また, 実用上のメリットが非常に大きい Ti は精力的に電析の研究が行われているものの, 金属として得られたという証拠は示されていない[309-314]. また, 電析が可能であるという報告は上記のとおり多いものの, 析出反応の平衡電位や反応種の拡散係数など, 電気化学的な基礎データに関する報告例は極めて少ない.

4) ランタノイド・アクチノイド

La[315,316], Sm[315], Eu[315], Th[317], U[318,319] については, 金属電析に関する報告がある.

Bhatt らは, TMBATFSA (TMBA⁺ = *N,N,N*-trimethyl-*n*-butylammonium) に La(TFSA)₃(H₂O)₃, Sm(TFSA)₃(H₂O)₃ および Eu(TFSA)₃(H₂O)₃ を溶解し, La(III) → La, Sm(II) → Sm および Eu(II) → Eu の還元反応が観測されるものの, 一方でそれぞれの金属の酸化溶解反応は観察されず, その理由は系内に混入している水分が析出した金属と反応し, 金属表面が酸化されて不動態化するためであると述べている[315]. また Legeai らは OMPTFSA (OMP⁺ = octylmethylpyrrolidinium) に La(NO₃)₃ を溶解した系で定電位陰極還元を行い, La を含む電析物が得られることを報告している[316].

Th については, TMBATFSA に HTh(TFSA)₅(H₂O)₂ を溶解した系で検討が行われて

いる[317]. Th(IV) → Th が観測可能であり, その反応電位と TMBATFSA 中におけるフェロセン | フェロセニウム (Fc | Fc⁺) の反応電位の差が, DMSO 中の Th(IV) | Th と Fc | Fc⁺ の差に近いと述べている.

U については, PP₁₃TFSA に U(TFSA)₄ を溶解した系で, U が電析可能であることを電析物の XRD パターンにより示した結果が報告されている[318]. また, TMBATFSA 中で UCl₆²⁻ が U(IV) → U(III) → U(II) → U(0) と順次還元可能であることを報告した文献もある[319]. U(0) まで還元可能であると述べている文献はこの2件のみであるが, TFSA⁻系イオン液体中で UO₂ まで還元可能であるという報告例がいくつも見受けられる[320-322].

ランタノイドおよびアクチノイドの電析について, TFSA 系で可能であることを示した報告例は以上であるが, Yb[230,323], Np[324] および Pu[324] では電析に至らないものの, それぞれの錯体の酸化還元反応に関する報告例がある.

5) その他の金属

1) - 4) 以外の金属については, Al[89,191,307,308,325-334], Si[308,334-345], Ga[346], Ge[192,302,337-339,343,344,346,347], Se[278], In[278], Sn[195,348,349] で電析についての報告がある. Al と Si に関しては比較的報告例が多いので詳説する.

・ Al

TFSA⁻系での Al 電析を検討した例は数多く報告されているが, 反応メカニズムや Al³⁺ の溶存状態などは非常に複雑であり, 不明な点が多い. Al 電析を検討するにあたり, Al³⁺ をどのような塩として, どの程度の濃度でイオン液体に導入するかが重要であることがわかっている. Zein El Abedin らは, BMPTFSA に AlCl₃ を溶解すると, AlCl₃ 濃度が 1.5 M までは単相の溶液となり, この系からは Al は電析不可能であるが, AlCl₃ 濃度が 1.6 ~ 2.7 M では2相に分離し, この系の上相からは Al が電析可能であることを得られた電析物の XRD パターンにより示している (下相からは Al の電析は不可能)[325]. EMITFSA に AlCl₃ を溶解した場合も, BMPTFSA と同様に 2.5 M 以上では2相に分離し, 上相からのみ Al の電析が可能であることが報告されている[89]. また, Al(TFSA)₃ を EMITFSA および BMPTFSA に溶解した系では, Al の電析は不可能であることが報告されており[326], イオン液体中での Al の溶存状態が極めて重要であるものと考えられる. Eiden ら[326] はシミュレーション, ²⁷Al NMR および ラマン分光を用いて BMPTFSA および EMITFSA に AlCl₃ を溶解した系における Al の溶存状態について検討している. その報告によると, BMPTFSA に AlCl₃ を 1.6 M 加えた2相分離系において, 上相は主に BMPAlCl₄ と Al(TFSA)₃ から, 一方の下相はフリーな TFSA⁻ と Al(TFSA)₃ からなっており, AlCl₄⁻ は下相にわずかに含まれるのみである. また EMITFSA に AlCl₃ を 3 M 程度溶解すると 2 相に分離し, 上相は主に

EMIAI₄ から、下相は Al(TFSA)₃ のみからなっており、これらの系では [AlCl₂(TFSA)₂]⁻ が電析反応の反応種であると考えられている。Rocher ら[327]、および Rodopoulos ら[328] は同様の方法で反応種の溶存状態について検討しており、前者は [AlCl₂(TFSA)₂]⁻ もしくは [AlCl₃(TFSA)]⁻、後者は [AlCl₃(TFSA)]⁻ が反応種であると主張している。

・ Si

TFSA 系イオン液体中における Si の電析に関する報告は多い。Katayama らは (EMI)₂SiF₆ を EMITFSA に溶解して定電位陰極還元を行い、Si を含む薄膜が得られることを報告している [335]。Nishimura らは TMHATFSA (TMHA⁺ = trimethylhexylammonium) に SiCl₄ を溶解した系で電析を行い、電析物のラマンスペクトルから amorphous な Si が得られることを報告している[336]。また、Si-Ge 合金の電析を目的とし、SiCl₄ と GeCl₄ を溶解した TFSA⁻ 系イオン液体で電析を試みた報告などもある[337,338]。

以上に示したように、TFSA⁻ 系イオン液体における電析の検討は非常に多岐にわたっている。まとめると、金属の電析挙動は、

- 1) 結晶質の金属が電析可能である ex) Ag, Pd, Au, Sn, Pb
- 2) 金属が電析可能であるが常温では非晶質となる ex) Co, Fe, Ni, Mn
- 3) 電析物は得られるが反応に不明な点が多い ex) Ti, Ta, Al

のように分類できる。なぜ非晶質の金属が得られるのか、どのような要素が金属の電析挙動を決定しているのかについては、電析に関する基礎データが少なく系統的な議論が不十分なため、明確な理由は現在のところ不明である。

これまでに述べたように TFSA⁻ 系イオン液体を用いた電析に関する研究例自体は多いものの、それらの研究は金属の種類による電析の可・不可を議論するにとどまるものが多い。反応種の溶存状態や電析反応の酸化還元電位などの基礎データよりも、電析ができるという実績の追及が重視される傾向にある。特に、電析を検討する際に用いられる参照極が報告例によって大きく異なっており、どのような電極反応を参照極として利用しているのかが不明な系も多く、金属が析出する電位の比較も現状では難しい。電析反応を解析するための基礎研究が現状では不十分であり、将来的に実用プロセスとするためには一層の基礎データの充実が必須となっている。

1-4 イオン液体-電極界面の構造と電極反応との関連

イオン液体中での電析において、金属によっては電析の過電圧が極端に大きい、あるいは得られる電析物が非晶質の金属であるなど、水溶液では見られないような現象が指摘されて

いる。このイオン液体中での特異な電析挙動と、イオン液体中における電気二重層構造との間に関連性があることが近年指摘されている。Katayama らは $\text{Co}(\text{TFSA})_2$ を溶解した BMPTFSA 中の Co 電析反応において、アセトンを添加剤として加えることにより電析の過電圧が減少することを報告しているが、その理由は反応種の溶存状態が $[\text{Co}(\text{TFSA})_3]^-$ から $[\text{Co}(\text{H}_3\text{COCH}_3)_n]^{2+}$ へ変化して反応種の正味の電荷が正となり、負に帯電した電極表面に近づくことができるようになるためと考察している[271]。また、BMPTFSA 中における Ni の電析においても、類似の結果を報告している[276]。Zein El Abedin らは、EMITFSA および BMPTFSA 中での Al 電析において、得られた電析物の粒径や電析物の溶解反応に、イオン液体を構成するカチオンの電極表面への吸着が関与していることを指摘している[331]。今後様々な金属の電析をイオン液体中で行うにあたり、金属電析における電気二重層構造の影響については必須の基礎的な知見になると考えられるが、報告例がまだ少ないことから、本研究ではこの電気二重層構造の影響について重点的に検討している。

電極反応への電気二重層の構造の影響を理解する上で、イオン液体中における電気二重層の構造そのものを理解することは極めて重要である。イオン液体はイオンのみからなる液体であるとともに、極めてイオン強度の高い液体であることから、イオン液体中の電気二重層構造は、水溶液中におけるそれとは大きく異なるものと考えられている。その物理的性質には非常に興味を持たれており、実際に水溶液や有機電解液のような希薄溶液系とは異なる特異な界面構造を示唆する結果が得られている。その一つに、界面構造の周期性がある。原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて、イオン液体中の固体表面から垂直方向への距離に対してカンチレバーに作用する力をプロットすると、作用する力は周期的な "jump" を伴いながらその表面からの距離が近くなるにつれて増大し、さらにその "jump" の周期がイオン液体を構成するイオン種、あるいはアニオンとカチオンのサイズの和に非常に近いことが指摘されている[350-354]。この結果は、イオン液体中では固体表面付近にカチオンまたはアニオンが集積しており、カチオン集積層とアニオン集積層が交互に積み重なって界面を形成していることを示唆していると考えられている。さらに、電極に電位を印加した状態で同様の測定を行うと、カンチレバーはより強い力を受けることが報告されており、これは電位の印加によって集積状態にあるイオン種が電極表面とより強く相互作用するためであると考えられている[354]。

また、分光学的手法を用いて電極-イオン液体界面の構造を検討した例も多い[355-357]。Zhou らは、Sum frequency generation (SFG: 和周波発生) 振動分光法を用い、Pt 電極の電位を変化させながら *in situ* で Pt-BMIOTf の界面に存在する化学種について検討し、貴な電位域で観察された OTf⁻ に由来する吸収が卑な電位域では非常に弱くなること、またその変化にはヒステリシスを伴うことなどを報告しており[358]、界面に存在するイオンが電位に依存して変化することが示唆されている。また Baldelli らは、同じく SFG を用いて Pt-BMIBF₄ 界面に存在する化学種について検討を行い、電位により表面に存在するイオン種が変化すること、さらに BMI⁺ の配向が変化することなどを報告している[359]。

なお、電極-イオン液体界面に生じる電気二重層の微分容量や電気毛管曲線を求め、電気

二重層の構造について検討を行った例も多い。Nanjundiah らは、滴下水銀電極 (dropping mercury electrode : DME) を用いて $\text{EMIC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{EMIN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{EMICF}_3\text{SO}_3$ および EMIBF_4 の電気毛管曲線を作成しており、アニオンによる多少の差はあるものの、いずれのイオン液体においても電気毛管極大が観察されている[360]。また、Costa らも同様に DME を用いて EMITFSA , BMITFSA , HMITFSA ($\text{HMI}^+ = 1\text{-hexyl-3-methylimidazolium}$) の電気毛管曲線を求めているが、電気毛管曲線における極大点、すなわち電気毛管極大を示した電位は、Hg 電極で測定した微分容量を電位に対してプロットしたその曲線 (C-E plot) 上の極小点と一致していない[361]。この報告に限らず、DME により求められた電気毛管極大と C-E plot における極値が一致しないという結果がしばしば見受けられる[362,363]。また、著者の研究室では過去に多結晶 Pt 電極を用いて BMPTFSA 中における電気二重層容量の測定を行っているが、得られた電気二重層容量は各電位で $10 \mu\text{F cm}^{-2}$ 程度と電位による変化は誤差範囲内であり、ほとんど電位依存性がないという結果を得ている[227]。多結晶金属電極や glassy carbon 電極では、微分容量測定時に露出した表面の結晶配向等により測定結果が変化する可能性があり、またイオン液体中において既存の水溶液系で用いられる電気二重層モデルを用いて正確な解析を行うことは困難であると考えられる。したがって、微分容量を電位に対してプロットした結果からゼロ電荷電位 (potential of zero charge : PZC) を推定した報告例は多いが、その結果が正確なイオン液体-電極界面の構造を捉えているとは考えにくく、微分容量の測定結果から正確な電気二重層構造を捉えるためには、新規なイオン液体中の電気二重層モデルの構築が必要である。

1-5 イオン液体中におけるナノ粒子の作製

近年、イオン液体が様々なナノ粒子を安定剤なしに分散させる性質を有することが注目されている。安定剤が不要であることから、比較的不純物の少ない微粒子分散系が構築できる可能性に興味を持たれており、作製方法によってはイオン液体とナノ粒子のみからなる分散系も実現できると考えられている。イオン液体中のナノ粒子を触媒として利用する有機合成反応や光触媒、蛍光体などへの応用を目指し、化学還元法[364] や熱分解法[365]、レーザーアブレーション法[366]、さらにイオン液体へのスパッタ[367-369]、金属イオンを溶解したイオン液体へのガンマ線[370] および電子線の照射[371]、プラズマ電解[372] など、様々な方法で金属、あるいは金属酸化物のナノ粒子の作製が試みられている。ナノ粒子のサイズは作製条件に依存して変化するが、一般には数 nm ~ 100 nm 程度である。真空系を利用するスパッタやプラズマ電解といった手法は、装置系が複雑かつ高価になるというデメリットがあるものの、蒸気圧が極めて低いというイオン液体特有の性質を生かしたナノ粒子作製手法であると言える。

イオン液体中のナノ粒子が安定に分散可能な一方で、イオン液体中のナノ粒子の回収が困難であることがしばしば指摘される。イオン液体中に分散したナノ粒子の安定性は高く、またイオン液体を蒸発させることが不可能なこともあって、分散媒を蒸発させるような回収方法は難

揮発性のイオン液体には適用できない。ナノ粒子を凝集させる添加剤の導入[373] やイオン液体の昇温によりナノ粒子を凝集させることが検討されている[374,375]。著者の研究室においても、アセトンやエタノール、アセトニトリルなどの添加や遠心分離による微粒子の回収を試みているが[376]、これまでのところまとまった量の回収には成功していない。ナノ粒子が分散したイオン液体そのものを利用する場合には回収方法は問題にならないが、イオン液体中で作製したナノ粒子を取り出して使用する場合には、回収方法の確立は必須であると考えられる。

上述のように、ナノ粒子の作製方法は多岐にわたって報告されているが、なぜイオン液体中で微粒子が安定に分散状態を保つことが可能なのか、そのメカニズムについては議論が不十分である。数少ない報告例を紹介するが、Salas らは、 $(\eta^4\text{-1,5-cyclooctadiene})(\eta^6\text{-1,3,5-cyclooctatriene})\text{ruthenium(0)}$ (Ru(COD)(COT)) を溶解した BMITFSA に H_2 を還元剤として通じて Ru ナノ粒子を生成させた後、1-octylamine を添加する (Ru(COD)(COT) に対して 20 ~ 50 mol % 程度) と、生成当初 1 nm 程度の粒径だった Ru ナノ粒子が 10 ~ 100 nm 程度に凝集することを報告している。さらに、 Ru(COD)(COT) の還元反応過程で 1-octylamine を添加しても、凝集は起こらないとも述べている。この凝集の理由について、NMR や熱分析、シミュレーションによる解析結果から、Ru ナノ粒子が分散した BMITFSA に 1-octylamine を添加すると、ナノ粒子表面に 1-octylamine のアミノ基が配位し、アルキル鎖がナノ粒子の外側に向かう形となって、そのアルキル鎖同士の相互作用によりナノ粒子が凝集したと考察している[377]。また Redel らは化学還元により BMIBF_4 中に Au ナノ粒子を作製し、この系の ^{19}F NMR および DFT 計算 (DFT = Density functional theory) によるシミュレーションの結果から、Au ナノ粒子表面と BF_4^- の F 原子が優先的に相互作用していることを推測している[364]。イオン液体中におけるナノ粒子の分散安定性について、ナノ粒子とイオン液体の界面の構造に着目して検討した試みはこれらのようにわずかにはあるものの、報告例が少なく詳細な理由はまだ不明瞭で、さらなる検討が必要となっている。異なるイオン液体を用いた場合や、温度などのナノ粒子作成条件等により、得られるナノ粒子のサイズが異なることはしばしば報告されているが、イオン液体の構造および物性と生成するナノ粒子のサイズとの相関について系統的に検討した例や、イオン液体がナノ粒子を分散させるメカニズムについて言及した報告例はほとんどなく、得られるナノ粒子のサイズや量、形状などを制御するためには、さらなる基礎的な検討が必要であると考えられる。

1-6 本研究の目的

これまでに述べたように、 TFSA^- 系室温イオン液体は水よりも広い電位窓を持ち、難燃性であるため有機溶媒よりも安全性に優れ、室温付近で液体となるため、新規な電析用電解液としての応用が期待できる。一方でこれまでに TFSA^- 系イオン液体では金属電析の検討が行わ

れているものの、電気化学的なデータや反応種の溶存状態など、基礎的な知見は不十分である。また、イオン液体中では電気二重層の構造が電極反応に影響を与えることが近年指摘されているが、電析反応のメカニズムを左右する大きな要素であるにも関わらず、それを考慮に入れながら電析反応について検討した例はほとんどない。これらの現状を踏まえ、本研究では、イオン液体中の金属電析反応に関する基礎データの充実と、電気二重層構造が電析反応に与える影響に関する知見を得ることを本研究の目的とし、Co, Ag, Pb などの電析反応について、基礎的な視点から検討した。

1-7 本論文の構成

第2章では、イオン液体中における電析反応と電気二重層構造の関連について、電気二重層構造を変化させる、また反応種の溶存状態を変化させる、以上の二つの方向性から検討を行った。金属としては Co を用いた。Co 電析反応が起こる電位付近では、電極表面にカチオンが集積していることが予想される。この状態では負の電荷を有する反応種が電極表面に近づくことが困難であり、 $[\text{Co}(\text{TFSA})_3]^-$ のような溶存種からの電析においては大きな過電圧が要求されるものと考えられる。このカチオンが集積した電気二重層構造自体に変化を与える、あるいは正の電荷を有する反応種を導入して電析を行った際の、Co 電析反応における過電圧や表面形態の変化について、添加剤を導入することにより検討した。

第3章では、カチオンの異なるイオン液体中で Co の電析を検討した。イオン液体を構成するカチオンが異なれば、それに応じて電気二重層の構造も変化することが期待できる。Co の電析反応への電気二重層構造の影響について、イオン液体を構成するカチオンと電析物である Co 表面との相互作用に着目し、検討した。

第4章では、電気二重層の構造を電位により変化させた場合の電析反応への影響について、Ag の電析反応を用いて検討した。電気二重層の構造には電位依存性があり、貴な電位ではアニオンが、卑な電位ではカチオンが電極表面に集積しやすいことが知られている。Ag の電析反応は Co と異なり比較的貴な電位で起こるため、広い電位範囲で Ag の電析が可能であることに着目し、Ag 電析を様々な電位で行い、その際の表面形態や電流効率の変化などについて検討を行った。

第5章では、電析による金属ナノ粒子の作製について検討した。すでに述べたように、イオン液体が様々なナノ粒子を安定剤なしに分散させる性質があることが知られている。すでにイオン液体中での電析により Pd および Ni ナノ粒子が作製可能なことが判明しているが、そのメカニズム等には不明な点が多く、また他の金属でナノ粒子を電析により作製したという報告例がほとんどない。そこで、Ag を用いて様々なイオン液体でナノ粒子を調製し、反応のメカニズムについて考察した。Ag はすでにイオン液体中での金属電析に関して知見が多く、またそのナノ粒子が表面プラズモン共鳴により可視光を吸収することが知られている。また、Co の

ナノ粒子の作製についても合わせて試みた。

第 6 章では、これまでに TFSA⁻ 系での検討例がない Pb 電析について検討した。電気化学的な基礎データを新たに得るとともに、第 3 章で得た Ag 電析における電気二重層構造の影響について、Pb を用いても検討を行った。

第 7 章では、これまでに室温イオン液体系での電析に関する検討例がない新たな金属種として Nd を選択し、電析について検討した。

第 8 章では、以上の結果を総括し、本論文の成果をまとめるとともに、今後の課題と展望について示した。

第1章 参考文献

-
- [1] 春山志郎 著, 表面技術者のための電気化学, 丸善 (2001).
- [2] 渡辺徹 編, ナノ・プレーティング, 日刊工業新聞社 (2004).
- [3] 財団法人新世代研究所 編, 湿式プロセスハンドブック, 日刊工業新聞社 (1996).
- [4] 松本 泰道, 鎌田 海, *Japan Patent Kokai* 2003-129275 (8, May, 2003).
- [5] A. Suzaki and T. Watanabe, *J. Japan Inst. Metals*, **64**, 869 (2000).
- [6] T. Yoshimura and S. Noguchi, *J. Met. Finish. Soc. Jpn.*, **18**, 333 (1967).
- [7] S. Yoshio, *J. Met. Finish. Soc. Jpn.*, **37**, 369 (1986).
- [8] S. Biallazor and A. Lisowska-Oleksiak, *J. Appl. Electrochem.*, **20**, 590 (1990).
- [9] Y. Tsuru, T. Takagi, and S. Kobayashi, *J. Met. Finish. Soc. Jpn.*, **46**, 1130 (1995).
- [10] O. Yamamoto and Y. Takeda, *J. Met. Finish. Soc. Jpn.*, **37**, 362 (1986).
- [11] N. Usuzuka, H. Yamaguchi, and T. Watanabe, *Mater. Sci. Eng.*, **99**, 105 (1988).
- [12] Y. Sato, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **46**, 1094 (1990).
- [13] Y. Matsuda, T. Fujii, N. Yoshimoto, A. Morita, and M. Yoshiga, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **43**, 37 (1992).
- [14] K. Ui, M. Ueda, R. Hagiwara, and J. Mizuhata, *Molten Salts (Kyoto, Jpn.)*, **47**, 114 (2004).
- [15] K. N. Marsh, J. A. Boxall, and R. Lichtenthaler, *Fluid Phase Equil.*, **219**, 93 (2004).
- [16] M. J. Earle and K. R. Seddon, *Pure Appl. Chem.*, **72**, 1391 (2000).
- [17] P. Walden, *Bull. Acad. Imp. Sci. St. Petersb.*, 405 (1914).
- [18] H. Sakaebe and H. Matsumoto, *Electrochem. Commun.*, **5**, 597 (2003).
- [19] P. C. Howlett, D. R. Macfarlane, and A. F. Hollenkamp, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **7**, A97 (2004).
- [20] P. C. Howlett, N. Brack, A. F. Hollenkamp, M. Forsyth, and D. R. Macfarlane, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, A595 (2006).
- [21] M. Ishikawa, T. Sugimoto, M. Kikuta, E. Ishiko, and M. Kono, *J. Power Sources*, **162**, 658 (2006).
- [22] D. Shi, N. Pootrakulchote, G. Renzhi, J. Guo, Y. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, and P. Wang, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 17046 (2008).
- [23] Y. Cao, J. Zhang, Y. Bai, R. Li, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, and P. Wang, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 13775 (2008).
- [24] D. Kuang, S. Ito, B. Wenger, C. Klein, J. Moser, R. Humphry-Baker, S. M. Zakeeruddin, and M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 4146 (2006).
- [25] R. Kawano and M. Watanabe, *Chem. Commun.*, **2005**, 2107 (2005).
- [26] S. Y. Lee, A. Ogawa, M. Kanno, H. Nakamoto, T. Yasuda, and M. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 9764 (2010).
-

-
- [27] R. Hagiwara, T. Nohira, K. Matsumoto, and Y. Tamba, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **8**, A231 (2005).
- [28] Y. Tani, T. Nohira, T. Matsumoto, and R. Hagiwara, *Electrochim. Acta*, **56**, 3852 (2011).
- [29] J. Thomson, P. Dunn, L. Holmes, J. Beliere, C. A. Angell, and D. Gervasio, *ECS Trans.*, **13**, 21 (2008).
- [30] P. Wasserscheid and W. Keim, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **39**, 3772 (2000).
- [31] P. Wasserscheid and T. Welton (Ed.), *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim (2003).
- [32] J. Robinson and R. A. Osteryoung, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 323 (1979).
- [33] M. C. Kroon, W. Bujis, C. J. Peters, and G. J. Witkamp, *Green Chem.*, **8**, 241 (2006).
- [34] M. Galinski, A. Lewandowski, and I. Stępnia, *Electrochim. Acta*, **51**, 5567 (2006).
- [35] S. Zhang, N. Sun, X. He, X. Lu, and X. Zhang, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **35**, 1475 (2006).
- [36] A. P. Abbott and K. McKenzie, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, 4265 (2006).
- [37] F. Endres and S. Zein El Abedin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, 2101 (2006).
- [38] R. F. M. Frade, and C. A. M. Afonso, *Hum. Exp. Toxicol.*, **29**, 1038 (2010).
- [39] M. Kumar, N. Trivedi, C. R. K. Reddy, and B. Jha, *Chem. Res. Toxicol.* **24**, 1882 (2011).
- [40] R. J. Bernot, E. E. Kennedy, and G. A. Lamberti, *Environ. Toxicol. Chem.*, **24**, 1759 (2005).
- [41] D. J. Couling, R. J. Bernot, K. M. Docherty, J. K. Dizon, and E. J. Maginn, *Green Chem.*, **8**, 82 (2006).
- [42] K. L. E. Kaiser, and V. S. Palabrica, *Water Pollut. Res. J. Can.*, **26**, 361 (1991).
- [43] H. Ohno (Ed.), *Electrochemical aspects of Ionic Liquids*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken (2005).
- [44] F. Endres, *ChemPhysChem*, **3**, 144 (2002).
- [45] F. H. Hurley and T. P. Wier Jr., *J. Electrochem. Soc.*, **98**, 207 (1951).
- [46] R. J. Gale and R. A. Osteryoung, *Inorg. Chem.*, **18**, 1603 (1979).
- [47] R. J. Gale and R. A. Osteryoung, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 2167 (1980).
- [48] J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, and C. L. Hussey, *Inorg. Chem.*, **21**, 1263 (1982).
- [49] R. A. Carpio, L. A. King, R. E. Lindstrom, J. C. Nardi, and C. L. Hussey, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 1644 (1979).
- [50] G. Franzen, B. P. Gilbert, G. Pelzer, and E. Depauw, *Org. Mass. Spectrom.*, **21**, 443 (1986).
- [51] S. Takahashi, N. Koura, M. Murase, and H. Ohno, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **82**, 49 (1986).
-

-
- [52] A. K. Abdul-Sada, A. M. Greenway, K. R. Seddon, and T. Welton, *Org. Mass. Spectrom.*, **24**, 917 (1989).
- [53] C. Scordilis-Kelley, J. Fuller, and R. T. Carlin, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 694 (1992).
- [54] C. Scordilis-Kelley, J. Fuller, and R. T. Carlin, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 1606 (1993).
- [55] C. Scordilis-Kelley, J. Fuller, and R. T. Carlin, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 873 (1994).
- [56] D. M. Ryan, E. R. Schumacher, and T. L. Riechel, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 908 (1996).
- [57] M. Lipsztajn and R. A. Osteryoung, *Inorg. Chem.*, **24**, 716 (1985).
- [58] J. Fuller, R. T. Carlin, and R. A. Osteryoung, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 3632 (1995).
- [59] J. Fuller, R. T. Carlin, and R. A. Osteryoung, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, L145 (1996).
- [60] K. Ui, K. Yamamoto, K. Ishikawa, T. Minami, K. Takeuchi, M. Itagaki, K. Watanabe, and N. Koura, *J. Power Sources*, **183**, 347 (2008).
- [61] N. Koura, K. Iizuka, Y. Idemoto, and K. Ui, *Electrochemistry (Tokyo, Jpn.)*, **67**, 706 (1999).
- [62] K. Nobuyuki and K. Ui, *Keikinzoku (Tokyo, Jpn.)*, **47**, 267 (1997).
- [63] K. P. Doyle, C. M. Lang, K. Kim, and P. A. Kohl, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, A1353 (2006).
- [64] G. E. Gray, P. A. Kohl, and J. Winnick, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 3636 (1995).
- [65] K. Kim, C. Lang, R. Moulton, and P. A. Kohl, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A1168 (2004).
- [66] T. L. Riechel and J. S. Wilkes, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 977 (1992).
- [67] G. E. Grey, J. Winnick, and P. A. Kohl, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2262 (1996).
- [68] C. M. Lang, K. Kim, L. Guerra, and P. A. Kohl, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 19454 (2005).
- [69] K. Kim, C. M. Lang, and P. A. Kohl, *J. Electrochemical. Soc.*, **152**, E56 (2005).
- [70] M. Morimitsu, N. Tanaka, and M. Matsunaga, *Chem. Lett.*, 1028 (2000).
- [71] R. T. Carlin, W. Crawford, and M. Bersch, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 2720 (1992).
- [72] J. Robinson and R. A. Osteryoung, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 122 (1980).
- [73] B. J. Welch and R. A. Osteryoung, *J. Electroanal. Chem.*, **118**, 456 (1981).
- [74] P. K. Lai and M. Skylas-Kazacos, *J. Electroanal. Chem.*, **248**, 431 (1988).
- [75] Q. Liao, W. R. Pitner, G. Stewart, C. L. Hussey, and G. R. Stafford, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 936 (1997).
- [76] A. P. Abbott, C. A. Eardley, N. R. S. Farley, G. A. Griffith, and A. Pratt, *J. Appl. Electrochem.*, **31**, 1345 (2001).
- [77] F. Endres, M. Bukowski, R. Hempelmann, and H. Natter, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 3428 (2003).
- [78] Y. Zhao and T. J. Vandernoot, *Electrochim. Acta*, **42**, 3 (1997).
- [79] T. J. Melton, J. Joyce, J. T. Maloy, J. A. Boon, and J. S. Wilkes, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 3865 (1990).
-

-
- [80] R. T. Carlin and R. A. Osteryoung, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 1409 (1989).
- [81] T. P. Moffat, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, L115 (1994).
- [82] M. R. Ali, A. Nishikata and T. Tsuru, *Electrochim. Acta*, **42**, 2347 (1997).
- [83] G. R. Stafford, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 945 (1994).
- [84] T. Tsuda, C. L. Hussey, and G. R. Stafford, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, C379 (2004).
- [85] G. R. Stafford, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 635 (1989).
- [86] F. Endres, M. Bukowski, R. Hempelmann, and H. Natter, *Angew. Chem.*, **115**, 3550 (2003).
- [87] F. Endres, M. Bukowski, R. Hempelmann, and H. Natter, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **42**, 4328 (2003).
- [88] Q. X. Liu, S. Zein El Abedin, and F. Endres, *Surf. Coat. Technol.*, **201**, 1352 (2006).
- [89] Q. X. Liu, S. Zein El Abedin, and F. Endres, *J. Electrochem. Soc.*, **155**, D357 (2008).
- [90] T. Jiang, M. J. Chollier, G. Dube, A. Lasia, and G. M. Brisard, *Surf. Coat. Technol.*, **201**, 1 (2006).
- [91] C. A. Zell, F. Endres, and W. Freyland, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 697 (1999).
- [92] J. J. Lee, B. Miller, X. Shi, R. Kalish, and K. A. Wheeler, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 3370 (2000).
- [93] C. J. Dymek, Jr., G. F. Reynolds, and J. S. Wilkes, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 1658 (1987).
- [94] L. H. S. Gasparotto, A. Prowald, N. Borisenko, S. Zein El Abedin, A. Garsuch, and F. Endres, *J. Power Sources*, **196**, 2879 (2011).
- [95] T. Tsuda, C. L. Hussey, G. R. Stafford, and J. E. Bonevich, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, C234 (2003).
- [96] C. L. Aravinda, I. Mukhopadhyay, and W. Freyland, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**, 5225 (2004).
- [97] M. Ueda, H. Ebe, and T. Ohtsuka, *Electrochemistry (Tokyo, Jpn.)*, **73**, 739 (2005).
- [98] H. C. De Long, J. A. Mitchell, and P. C. Trulove, *High. Temp. Mater. Proc.*, **2**, 507 (1998).
- [99] T. Tsuda, C. L. Hussey, and G. R. Stafford, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, C620 (2005).
- [100] R. T. Carlin, H. C. De Long, J. Fuller, and P. C. Trulove, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 1598 (1998).
- [101] R. T. Carlin, P. C. Trulove, and H. C. De Long, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2747 (1996).
- [102] J. A. Mitchell, W. R. Pitner, and C. L. Hussey, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3448 (1996).
- [103] M. R. Ali, A. Nishikata, and T. Tsuru, *Electrochim. Acta*, **42**, 1819 (1997).
- [104] C. A. Zell and W. Freyland, *Langmuir*, **19**, 7445 (2003).
- [105] W. Freyland, C. A. Zell, S. Zein El Abedin, and F. Endres, *Electrochim. Acta*, **48**, 3053 (2003).
-

-
- [106] W. R. Pitner, C. L. Hussey, and G. R. Stafford, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 130 (1996).
- [107] M. R. Ali, A. Nishikata, and T. Tsuru, *J. Electroanal. Chem.*, **513**, 111 (2001).
- [108] B. J. Tierney, W. R. Pitner, J. A. Mitchell, C. L. Hussey, and G. R. Stafford, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 3110 (1998).
- [109] Q. Zhu and C. L. Hussey, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, C395 (2001).
- [110] W. R. Pitner and C. L. Hussey, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 3095 (1997).
- [111] T. Tsuda, C. L. Hussey, G. R. Stafford, and O. Kongstein, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, C447 (2004).
- [112] N. Koura, T. Kato, and E. Yumoto, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn. (Hyomen Gijutsu)*, **45**, 805 (1994).
- [113] Q. Zhu, C. L. Hussey, and G. R. Stafford, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, C88 (2001).
- [114] C. L. Aravinda and W. Freyland, *Chem. Commun.*, **2006**, 1703 (2006).
- [115] O. Mann, C. L. Aravinda, and W. Freyland, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 21521 (2006).
- [116] T. Tsuda, T. Nohira, and Y. Ito, *Electrochim. Acta*, **46**, 1891 (2001).
- [117] Y. S. Fung and W. B. Zhang, *J. Appl. Electrochem.*, **27**, 857 (1997).
- [118] C. Nanjundiah, K. Shimizu, and R. A. Osteryoung, *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 2474 (1982).
- [119] T. M. Laher and C. L. Hussey, *Inorg. Chem.*, **21**, 4079 (1982).
- [120] S. Pye, J. Winnick and P. A. Kohl, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 1933 (1997).
- [121] C. L. Hussey and T. M. Laher, *Inorg. Chem.*, **20**, 4201 (1981).
- [122] R. J. Gale, B. Gilbert, and R. A. Osteryoung, *Inorg. Chem.*, **18**, 2723 (1979).
- [123] F. Endres and A. Schweizer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 5455 (2000).
- [124] T. M. Laher and C. L. Hussey, *Inorg. Chem.*, **22**, 3247 (1983).
- [125] J. J. Lee, B. Miller, X. Shi, R. Kalish, and K. A. Wheeler, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, C183 (2001).
- [126] C. L. Hussey, L. A. King, and R. A. Carpio, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 1029 (1979).
- [127] C. Nanjundiah and R. A. Osteryoung, *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 1312 (1983).
- [128] Y. F. Lin and I. W. Sun, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 1054 (1999).
- [129] J. Dogel and W. Freyland, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 2484 (2003).
- [130] P. Y. Chen, Y. F. Lin, and I. W. Sun, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 3290 (1999).
- [131] M. W. Verbrugge and M. K. Carpenter, *AIChE J.*, **36**, 1097 (1990).
- [132] I. W. Sun and C. L. Hussey, *J. Electroanal. Chem.*, **274**, 325 (1989).
- [133] H. C. De Long, J. S. Wilkes, and R. T. Carlin, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 1000 (1994).
- [134] X. H. Xu and C. L. Hussey, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 1295 (1992).
- [135] F. Endres and W. Freyland, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 10229 (1998).
- [136] T. M. Laher and C. L. Hussey, *Inorg. Chem.*, **22**, 1279 (1983).
-

-
- [137] M. A. M. Noel and R. A. Osteryoung, *J. Electroanal. Chem.*, **293**, 139 (1990).
- [138] M. A. M. Noel and R. A. Osteryoung, *J. Electroanal. Chem.*, **284**, 413 (1990).
- [139] S. Y. Liu and I. W. Sun, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 140 (1997).
- [140] X. H. Xu and C. L. Hussey, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 618 (1993).
- [141] D. A. Habboush and R. A. Osteryoung, *Inorg. Chem.*, **12**, 1726 (1984).
- [142] M. Lipsztajn and R. A. Osteryoung, *Inorg. Chem.*, **24**, 3492 (1985).
- [143] E. G. S. Jeng and I. W. Sun, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 2369 (1997).
- [144] T. Tsuda, T. Nohira, and Y. Ito, *Electrochim. Acta*, **47**, 2817 (2002).
- [145] X. H. Xu and C. L. Hussey, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 3103 (1992).
- [146] X. H. Xu and C. L. Hussey, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 1226 (1993).
- [147] E. G. S. Jeng and I. W. Sun, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 1196 (1998).
- [148] C. L. Hussey and X. Xu, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 1886 (1991).
- [149] F. X. Wang, G. B. Pan, Y. D. Liu, and Y. Xiao, *Chem. Phys. Lett.*, **488**, 112 (2010).
- [150] L. Heerman and W. D'Olieslager, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 1372 (1991).
- [151] T. Iwagishi, K. Sawada, H. Yamamoto, K. Koyama, and H. Shirai, *Electrochemistry (Tokyo, Jpn.)*, **71**, 318 (2003).
- [152] H. Yamamoto, Y. Masuno, H. Shirai, and K. Koyama, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn. (Hyomen Gijutsu)*, **57**, 84 (2006).
- [153] M. Z. An, P. X. Yang, C. N. Su, A. Nishikata, and T. Tsuru, *Chin. J. Chem.*, **26**, 1219 (2008).
- [154] Y. F. Lin and I. W. Sun, *Electrochim. Acta*, **44**, 2771 (1999).
- [155] J. F. Huang and I. W. Sun, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, E299 (2003).
- [156] J. M. Yang, Y. T. Hseih, T. T. Chu-Tien, and I. W. Sun, *J. Electrochem. Soc.*, **158**, D235 (2011).
- [157] S. I. Hsiu, J. F. Huang, I. W. Sun, C. H. Yuan, and J. Shiea, *Electrochim. Acta*, **47**, 4367 (2002).
- [158] K. Koyama, T. Iwagishi, H. Yamamoto, H. Shirai, and H. Kobayashi, *Electrochemistry (Tokyo, Jpn.)*, **70**, 178 (2002).
- [159] T. Iwagishi, H. Yamamoto, K. Koyama, H. Shirai, and H. Kobayashi, *Electrochemistry (Tokyo, Jpn.)*, **70**, 671 (2002).
- [160] D. Borissov, A. Pareek, F. U. Renner, and M. Rohwerder, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 2059 (2010).
- [161] J. F. Huang and I. W. Sun, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, C8 (2004).
- [162] N. Koura, T. Endo, and Y. Idemoto, *J. Non-Cryst. Solids.*, **205-207**, 650 (1996).
- [163] P. Y. Chen and I. W. Sun, *Electrochim. Acta*, **46**, 1169 (2001).
- [164] N. Koura, S. Matsumoto, and Y. Idemoto, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn. (Hyomen Gijutsu)*, **49**,
-

- 1215 (1998).
- [165] H. Y. Hsu and C. C. Yang, *Z. Naturforsch., B*, **58**, 139 (2003).
- [166] N. Koura, Y. Suzuki, Y. Idemoto, T. Kato, and F. Matsumoto, *Surf. Coat. Technol.*, **120**, 169 (2003).
- [167] J. M. Yang, S. P. Gou, and I. W. Sun, *Chem. Commun.*, **2010**, 2686 (2010).
- [168] P. Y. Chen, M. C. Lin, and I. W. Sun, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 3350 (2000).
- [169] F. H. Yeh, C. C. Tai, J. F. Huang, and I. W. Sun, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 5215 (2006).
- [170] J. F. Huang and I. W. Sun, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, E348 (2002).
- [171] O. Mann and W. Freyland, *Electrochim. Acta*, **53**, 518 (2007).
- [172] J. F. Huang and I. W. Sun, *Electrochim. Acta*, **49**, 3251 (2004).
- [173] A. Noda, K. Hayamizu, and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 4603 (2001).
- [174] J. F. Huang and I. W. Sun, *Chem. Mater.*, **16**, 1829 (2004).
- [175] J. F. Huang and I. W. Sun, *Adv. Funct. Mater.*, **15**, 989 (2005).
- [176] K. Nitta, M. Mashima, K. Kitagawa, S. Inazawa, K. Kitagawa, T. Nohira, and R. Hagiwara, *SEI Technical Review (Osaka, Jpn.)*, **176**, 84 (2010).
- [177] T. Nohira, K. Kitagawa, R. Hagiwara, K. Nitta, M. Majima, and S. Inazawa, *Electrochemistry (Tokyo, Jpn.)*, **77**, 687 (2009).
- [178] T. Nohira, K. Kitagawa, R. Hagiwara, K. Nitta, M. Mashima, and S. Inazawa, *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn. (Tokyo, Jpn.)*, **35**, 35 (2010).
- [179] S. P. Wicelinski, R. J. Gale, and J. S. Wilkes, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 262 (1987).
- [180] M. K. Carpenter and M. W. Verbrugge, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 123 (1990).
- [181] N. Koura, T. Umabayashi, Y. Idemoto, and G. Ling, *Electrochemistry (Tokyo, Jpn.)*, **67**, 684 (1999).
- [182] N. Koura, G. Ling, and H. Ito, *Hyomen Gijutsu (Tokyo, Jpn.)*, **46**, 1162 (1995).
- [183] G. Ling and N. Koura, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn. (Hyomen Gijutsu)*, **48**, 454 (1997).
- [184] M. K. Carpenter and M. W. Verbrugge, *J. Mater. Res.*, **9**, 2584 (1994).
- [185] G. Lin and N. Koura, *Denki Kagaku (Tokyo, Jpn.)*, **65**, 149 (1997).
- [186] J. S. Wilkes and M. J. Zaworotko, *Chem. Commun.*, 965 (1992).
- [187] P. Wang, Y. NuLi, J. Yang, and Z. Feng, *Surf. Coat. Technol.*, **201**, 3783 (2006).
- [188] Z. Feng, Y. NuLi, J. Wang, and J. Yang, *Appl. Surf. Sci.*, **252**, 8086 (2006).
- [189] G. T. Cheek, W. E. O'Grady, S. Zein El Abedin, E. M. Moustafa, and F. Endres, *J. Electrochem. Soc.*, **155**, D91 (2008).
- [190] M. J. Deng, P. Y. Chen, T. I. Leong, I. W. Sun, J. K. Chang, and W. T. Tsai, *Electrochem. Commun.*, **10**, 213 (2008).
- [191] S. Zein El Abedin, M. Pölleth, S. A. Meiss, J. Janek, and F. Endres, *Green Chem.*, **9**, 549 (2007).

-
- [192] R. Al-Salman, M. A. Zoubi, and F. Endres, *J. Mol. Liq.*, **160**, 114 (2011).
- [193] M. H. Yang and I. W. Sun, *J. Appl. Electrochem.*, **33**, 1077 (2003).
- [194] M. H. Yang, M. C. Yang, and I. W. Sun, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, C544 (2003).
- [195] B. C. M. Martindale, S. E. Ward Jones, and R. G. Compton, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 1827 (2010).
- [196] S. Schaltin, P. Nockemann, B. Thijs, K. Binnemans, J. Fransaer, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **10**, D104 (2007).
- [197] P. Y. Chen and I. W. Sun, *Electrochim. Acta*, **45**, 441 (1999).
- [198] Endres and C. Schrodtr, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 5517 (2000).
- [199] F. Endres, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 3165 (2001).
- [200] F. Endres and S. Zein El Abedin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 1640 (2002).
- [201] F. Endres and S. Zein El Abedin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 1649 (2002).
- [202] F. Endres, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **5**, C38 (2002).
- [203] F. Y. Su, J. F. Huang, and I. W. Sun, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, C811 (2004).
- [204] C. C. Tay, F. Y. Su, and I. W. Sun, *Electrochim. Acta*, **50**, 5504 (2005).
- [205] S. I. Hsiu, C. C. Tai, and I. W. Sun, *Electrochim. Acta*, **51**, 2607 (2006).
- [206] Y. Katayama, S. Dan, T. Miura, and T. Kishi, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, C102 (2001).
- [207] P. He, H. T. Liu, Z. Y. Li, Y. Liu, X. D. Xu, and J. H. Li, *Langmuir*, **20**, 10260 (2004).
- [208] P. Y. Chen and I. W. Sun, *Electrochim. Acta*, **45**, 3163 (2000).
- [209] S. I. Hsiu and I. W. Sun, *J. Appl. Electrochem.*, **34**, 1057 (2004).
- [210] P. He, H. Liu, Z. Li, and J. Li, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, E146 (2005).
- [211] A. I. Bhatt, A. M. Bond, and J. Zhang, *J. Solid-State Electrochem.*, **11**, 1593 (2007).
- [212] V. R. Koch, C. Nanjundiah, G. Battista Appetecchi, and B. Scrosati, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, L116 (1995).
- [213] P. Bonhôte, A. P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, and M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, **35**, 1168 (1996).
- [214] V. R. Koch, C. Nanjundiah, G. Battista Appetecchi, and B. Scrosati, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, L116 (1995).
- [215] D. R. MacFarlane, J. Sun, J. Golding, P. Meakin, and M. Forsyth, *Electrochim. Acta*, **45**, 1271 (2000).
- [216] H. Matsumoto, M. Yanagida, K. Tanimoto, M. Nomura, Y. Kitagawa, and Y. Miyazaki, *Chem. Lett.*, 922 (2000).
- [217] J. Sun, D. R. MacFarlane, and M. Forsyth, *Electrochim. Acta*, **48**, 1707 (2003).
- [218] J. Ranke, A. Othman, P. Fan, and A. Müller, *Int. J. Mol. Sci.*, **10**, 1271 (2009).
- [219] Y. Wang, K. Zaghbi, A. Guerfi, F. F. C. Bazito, R. M. Torresi, and J. R. Dahn, *Electrochim. Acta*, **52**, 6346 (2007).
-

-
- [220] H. Noritomi, K. Suzuki, M. Kikuta, and S. Kato, *Biochem. Eng. J.*, **47**, 24 (2009).
- [221] U. Welz-Biermann, N. Ignatyev, E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner, (Merck GmbH, Darmstadt, Germany). Patent WO 2004/072089 A1 (2004).
- [222] U. Schröder, J. D. Wadhawan, R. G. Compton, F. Marken, P. A. Z. Suarez, C. S. Consorti, R. F. de Souza, and J. Dupont, *New J. Chem.*, **24**, 1009 (2000).
- [223] B. D. Fitchett, T. N. Knepp, and J. C. Conboy, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, E219 (2004).
- [224] G. P. Jin, J. Li, Y. Lu, F. Meng, T. Luo, and J. Liu, *Microchim. Acta*, **168**, 325 (2010).
- [225] M. V. Migliorini, R. K. Donato, M. A. Benvegna, J. Dupont, R. S. Gonçalves, and H. S. Schrekker, *Catal. Comm.*, **9**, 971 (2008).
- [226] H. Matsumoto, H. Kageyama, and Y. Miyazaki, *Electrochemistry (Tokyo, Jpn.)*, **71**, 1058 (2003).
- [227] 立川直樹, 慶應義塾大学大学院理工学研究科博士論文 (2009).
- [228] I. Rey, P. Johansson, J. Lindgren, J. C. Lassegues, J. Gorndin, and L. Servant, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 3246 (1998).
- [229] J. Huang and A. F. Hollenkamp, *J. Phys. Chem.*, **114**, 21840 (2010).
- [230] M. Yamagata, Y. Katayama, and T. Miura, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, E5 (2006).
- [231] V. Gutmann 著, 大瀧仁志・岡田勲 訳, ドナーとアクセプター 溶液反応の分子間相互作用, 学会出版センター (1983).
- [232] J. A. Vega, J. Zhou, and P. A. Kohl, *J. Electrochem. Soc.*, **156**, A253 (2009).
- [233] H. Sano, H. Sakaebe, and H. Matsumoto, *J. Power sources*, **196**, 6663 (2011).
- [234] R. Wibowo, L. Aldous, E. E. Ward Jones, and R. G. Compton, *Chem. Phys. Lett.*, **492**, 276 (2010).
- [235] X. G. Sun and S. Dai, *Electrochim. Acta*, **55**, 4618 (2010).
- [236] S. Liu, N. Imanishi, T. Zhang, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto, and J. Yang, *J. Electrochem. Soc.*, **157**, A1092 (2010).
- [237] V. Borgel, E. Markevich, D. Aurbach, G. Semrau, and M. Schmidt, *J. Power Sources*, **189**, 331 (2009).
- [238] G. H. Lane, A. S. Best, D. R. MacFarlane, M. Forsyth, P. M. Bayley, and A. F. Hollenkamp, *Electrochim. Acta*, **55**, 8947 (2010).
- [239] K. Liu, Y. X. Zhou, H. B. Han, S. S. Zhou, W. F. Feng, J. Nie, H. Li, X. J. Huang, M. Armand, and Z. B. Zhou, *Electrochim. Acta*, **55**, 7145 (2010).
- [240] A. Lewandowski and A. Swiderska-Mocek, *J. Appl. Electrochem.*, **40**, 515 (2010).
- [241] M. Yoshizawa-Fujita, D. R. MacFarlane, P. C. Howlett, and M. Forsyth, *Electrochem. Commun.*, **8**, 445 (2006).
- [242] A. S. Best, A. I. Bhatt, and A. F. Hollenkamp, *J. Electrochem. Soc.*, **157**, A903 (2010).
- [243] S. Fang, Y. Jin, S. Hirano, K. Tachibana, and S. Katayama, *Electrochim. Acta*, **56**, 4663
-

- (2011).
- [244] B. Joseph, K. A. Venkatesan, K. Nagarajan, T. G. Srinivasan, and P. R. V. Rao, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **287**, 167 (2011).
- [245] L. H. S. Gasparotto, N. Borisenko, N. Bocchi, S. Zein El Abedin, and F. Endres, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**, 11140 (2009).
- [246] T. Ruther, J. Huang, and A. F. Hollenkamp, *Chem. Commun.*, **2007**, 5226 (2007).
- [247] Y. Katayama, T. Morita, M. Yamagata, and T. Miura, *Electrochemistry (Tokyo., Jpn.)*, **71**, 1033 (2003).
- [248] R. Wibomo, L. Aldous, and S. E. W. Jones, *ECS Trans.*, **33**, 523 (2010).
- [249] O. Shimamura, N. Yoshimoto, M. Matsumoto, M. Egashira, and M. Morita, *J. Power Sources*, **196**, 1586 (2011).
- [250] K. Kubota, K. Tamaki, T. Nohira, T. Goto, and R. Hagiwara, *Electrochim. Acta*, **55**, 1113 (2010).
- [251] R. Wibowo, S. E. Ward Jones, and R. G. Compton, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 12293 (2009).
- [252] A. I. Bhatt, I. May, V. A. Volkovich, M. E. Hetherington, B. Lewin, R. C. Thied, and N. Ertok, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2002**, 4532 (2002).
- [253] R. Wibowo, L. Aldous, E. I. Rogers, S. E. Ward Jones, and R. G. Compton, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 3618 (2010).
- [254] R. Wibowo, L. Aldous, R. M. J. Jacobs, N. S. A. Manan, and R. G. Compton, *Chem. Phys. Lett.*, **509**, 72 (2011).
- [255] P. Y. Chen and C. L. Hussey, *Electrochim. Acta*, **49**, 5125 (2004).
- [256] H. Sakaebe and H. Matsumoto, *Electrochem. Commun.*, **5**, 594 (2003).
- [257] Y. Umebayashi, T. Yamaguchi, S. Fukuda, T. Mitsugi, M. Takeuchi, K. Fujii, and S. Ishiguro, *Anal. Sci.*, **24**, 1297 (2008).
- [258] *SEI World (住友電工広報誌)*, **409**, 3 (2011).
- [259] N. Yoshimoto, M. Matsumoto, M. Egashira, and M. Morita, *J. Power Sources*, **195**, 2096 (2010).
- [260] N. Liu, L. Wang, Y. Wu, and L. Wang, *Int. J. Mod. Phys. B*, **23**, 838 (2009).
- [261] N. Amir, Y. Vestfrid, O. Chusid, Y. Gofer, and D. Aurbach, *J. Power Sources*, **174**, 1234 (2007).
- [262] H. Yamamoto, H. Kinoshita, H. Shirai, M. Morishita, and K. Koyama, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn. (Hyomen Gijutsu)*, **57**, 540 (2006).
- [263] H. Yamamoto, H. Kinoshita, H. Shirai, M. Morishita, and K. Koyama, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn. (Hyomen Gijutsu)*, **57**, 75 (2006).
- [264] A. Babai and A. V. Mudring, *Inorg. Chem.*, **45**, 3249 (2006).
- [265] P. Y. Chen, M. J. Deng, and D. X. Zhuang, *Electrochim. Acta*, **54**, 6935 (2009).

-
- [266] E. I. Rogers, B. Sljukic, C. Hardacre, and R. G. Compton, *Electroanalysis*, **20**, 2603 (2008).
- [267] J. K. Chang, C. H. Huang, W. T. Tsai, M. J. Deng, I. W. Sun, and P. Y. Chen, *Electrochim. Acta*, **53**, 4447 (2008).
- [268] Y. Zhu, Y. Katayama, and T. Miura, *ECS Trans.*, **33**, 537 (2010).
- [269] M. Yamagata, N. Tachikawa, Y. Katayama, and T. Miura, *Electrochemistry (Tokyo, Jpn.)*, **73**, 564 (2005).
- [270] R. Fukui, Y. Katayama, and T. Miura, *Electrochemistry (Tokyo, Jpn.)*, **73**, 567 (2005).
- [271] Y. Katayama, R. Fukui, and T. Miura, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, D534 (2007).
- [272] P. Nockemann, M. Pellens, K. Van Hecke, L. Van Meervelt, J. Wouters, B. Thijs, Evert Vanecht, T. N. Parac-Vogt, H. Mehdi, S. Schaltin, J. Fransaer, S. Zahn, B. Kirchner, and K. Binnemans, *Chem. Eur. J.*, **16**, 1849 (2010).
- [273] A. Ispas, M. Buschbeck, S. Pitula, A. Mudring, M. Uhlemann, A. Bund, and F. Endres, *ECS Trans.*, **16**, 119 (2009).
- [274] Y. Wang and H. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 5316 (2005).
- [275] Y. Zhu, Y. Katayama, and T. Miura, *Electrochim. Acta*, **55**, 9019 (2010).
- [276] Y. Zhu, Y. Katayama, and T. Miura, *Electrochim. Acta*, **54**, 7502 (2009).
- [277] K. Murase, K. Nitta, T. Hirato, and Y. Awakura, *J. Appl. Electrochem.*, **31**, 1089 (2001).
- [278] S. Zein El Abedin, A. Y. Saad, H. K. Farag, N. Borissenko, Q. X. Liu, and F. Endres, *Electrochim. Acta*, **52**, 2746 (2007).
- [279] N. R. Brooks, S. Schaltin, K. Van Hecke, L. V. Meervelt, K. Binnemans, and J. Fransaer, *Chem. Eur. J.*, **17**, 5054 (2011).
- [280] F. Qiu, A. W. Taylor, S. Men, I. J. Villar-Garcia, and P. Licence, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 1982 (2010).
- [281] A. Chen, E. I. Rogers, and R. G. Compton, *Electroanal.*, **21**, 29 (2009).
- [282] T. Katase, R. Kurosaki, K. Murase, T. Hirato, and Y. Awakura, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **9**, C69 (2006).
- [283] E. Azaceta, R. Marcilla, D. Mecerreyes, M. Ungureanu, A. Dev, T. Voss, S. Fantini, H. Grande, G. Cabañero, and R. Tena-Zaera, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 13433 (2011).
- [284] E. Azaceta, R. Tena-Zaera, R. Marcilla, S. Fantini, J. Echeberria, J. A. Pomposo, H. Grande, and D. Mecerreyes, *Electrochem. Commun.*, **11**, 2184 (2009).
- [285] H. Yamamoto, H. Kinoshita, M. Kimura, H. Shirai, and K. Koyama, *Electrochemistry (Tokyo, Jpn.)*, **74**, 370 (2006).
- [286] Y. Katayama, Y. Bando, and T. Miura, *Trans. Inst. Met. Finish*, **86**, 205 (2008).
- [287] Y. Bando, Y. Katayama, and T. Miura, *Electrochim. Acta*, **53**, 87 (2007).
- [288] M. Matsumiya, S. Suda, K. Tsunashima, M. Sugiya, S. Kishioka, and H. Matsuura, *J.*
-

- Electroanal. Chem.*, **622**, 129 (2008).
- [289] Y. Katayama, T. Miura, and T. Kishi, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn. (Hyomen Gijutsu)*, **52**, 64 (2001).
- [290] A. Basile, A. I. Bhatt, A. P. O'Mullane, and S. K. Bhargava, *Electrochim. Acta*, **56**, 2895 (2011).
- [291] N. Serizawa, Y. Katayama, and T. Miura, *Electrochim. Acta*, **56**, 346 (2010).
- [292] M. C. Tsai, D. X. Zhuang, and P. Y. Chen, *Electrochim. Acta*, **55**, 1019 (2010).
- [293] N. Serizawa, Y. Katayama, and T. Miura, *J. Electrochem. Soc.*, **156**, D503 (2009).
- [294] S. Arimoto, H. Kageyama, T. Torimoto, and S. Kuwabata, *Electrochem. Commun.*, **10**, 1901 (2008).
- [295] E. I. Rogers, D. S. Silvester, S. E. Ward Jones, L. Aldous, C. Hardacre, A. J. Russel, S. G. Davies, and R. G. Compton, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 13957 (2007).
- [296] T. Murakami, Y. Kogo, K. Waku, H. Hayashi, and A. Kishimoto, *Electrochemistry (Tokyo, Jpn.)*, **77**, 645 (2009).
- [297] B. Bozzini, E. Tondo, A. Bund, A. Ispas, and C. Mele, *J. Electroanal. Chem.*, **651**, 1 (2011).
- [298] L. M. A. Monzon, F. Byrne, and J. M. D. Coey, *J. Electroanal. Chem.*, **657**, 54 (2011).
- [299] J. Ding, J. Wu, D. R. MacFarlane, W. E. Price, and G. Wallace, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10**, 5863 (2010).
- [300] I. Kaminska, J. Niedziolka-Jonsson, A. Roguska, and M. Opallo, *Electrochem. Commun.*, **12**, 1742 (2010).
- [301] N. S. A. Manan, L. Aldous, Y. Alias, R. G. Compton, M. C. Lagunas, and C. Hardacre, *J. Phys. Chem. B*, **115**, 2574 (2011).
- [302] F. Endres, O. Höfft, N. Borisenko, L. H. Gasparotto, A. Prowald, R. Al-Salman, T. Carstens, R. Atkin, A. Bund, and S. Zein El Abedin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 1724 (2010).
- [303] S. Zein El Abedin, H. K. Farg, E. M. Moustafa, U. Welz-Biermann, and F. Endres, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **7**, 2333 (2005).
- [304] A. Ispas, B. Adolphi, A. Bund, and F. Endres, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 1793 (2010).
- [305] C. Arnould, J. Delhalle, and Z. Mekhalif, *J. Electrochem. Soc.*, **156**, K186 (2009).
- [306] N. Borisenko, A. Ispas, E. Zschippang, Q. Liu, S. Zein El Abedin, A. Bund, and F. Endres, *Electrochim. Acta*, **54**, 1519 (2009).
- [307] S. Zein El Abedin, *Trans. Inst. Met. Finish*, **86**, 220 (2008).
- [308] S. Zein El Abedin and F. Endres, *Acc. Chem. Res.*, **40**, 1106 (2007).
- [309] S. Zein El Abedin, U. Welz-Biermann, and F. Endres, *Electrochem. Commun.*, **7**, 941 (2005).

-
- [310] I. Mukhopadhyay, C. L. Aravinda, D. Borissov, and W. Freyland, *Electrochim. Acta*, **50**, 1275 (2005).
- [311] A. A. Ayi, V. Kahre, P. Strauch, J. Girard, K. M. Fromm, and A. Taubert, *Monatsh. Chem.*, **141**, 1273 (2010).
- [312] F. Endres, S. Zin El Abedin, A. Y. Saad, E. M. Moustafa, N. Borissenko, W. E. Price, G. G. Wallace, D. R. MacFarlane, P. J. Newman, and A. Bund, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10**, 2189 (2008)
- [313] J. Ding, J. Wu, D. R. MacFarlane, W. E. Price, and G. Wallace, *Electrochem. Commun.*, **10**, 2117 (2008).
- [314] Y. Katayama, K. Ogawa, and T. Miura, *Electrochemistry (Tokyo, Jpn.)*, **73**, 576 (2005).
- [315] A. I. Bhatt, I. May, V. A. Volkovich, D. Collison, M. Helliwell, I. B. Polovov, and R. G. Lewin, *Inorg. Chem.*, **44**, 4934 (2005).
- [316] S. Legeai, S. Diliberto, N. Stein, C. Boulanger, J. Estager, N. Papaiconomou, and M. Draye, *Electrochem. Commun.*, **10**, 1661 (2008).
- [317] A. I. Bhatt, N. W. Duffy, D. Collison, I. May, and R. G. Lewin, *Inorg. Chem.*, **45**, 1677 (2006).
- [318] Ch. Jagadeeswara Rao, K. A. Venkatesan, K. Nagarajan, T. G. Srinivasan, and P. R. Vasudeva Rao, *J. Nucl. Mater.*, **408**, 25 (2011).
- [319] S. I. Nikitenko, C. Cannes, C. Le Naour, P. Moisy, and D. Trubert, *Inorg. Chem.*, **44**, 9497 (2005).
- [320] P. Girifhar, K. A. Venkatesan, S. Subramaniam, T. G. Srinivasan, and P. R. Vasudeva Rao, *J. Alloys Comp.*, **448**, 104 (2008).
- [321] Ch. Jagadeeswara Rao, K. A. Venkatesan, K. Nagarajan, and T. G. Srinivasan, *Radiochim. Acta*, **96**, 403 (2008).
- [322] V. V. Smolenskii, A. L. Bove, N. P. Borodina, A. V. Bychkov, and A. G. Osipenko, *Radiochemistry*, **46**, 583 (2004).
- [323] A. Babai, S. Pitula, and A. Mudring, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **31**, 4933 (2010).
- [324] S. I. Nikitenko and P. Moisy, *Inorg. Chem.*, **45**, 1235 (2006).
- [325] S. Zein El Abedin, E. M. Moustafa, R. Hempelmann, H. Natter, and F. Endres, *Electrochem. Commun.*, **7**, 1111 (2005).
- [326] P. Eiden, Q. Liu, S. El Zein Abedin, F. Endres, and I. Krossing, *Chem. Eur. J.*, **15**, 3426 (2009).
- [327] N. M. Rocher, E. I. Izgorodina, T. R  ther, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, T. Rodopoulos, M. D. Horne, and A. M. Bond, *Chem. Eur. J.*, **15**, 3435 (2009).
- [328] T. Rodopoulos, L. Smith, M. D. Horne, and T. R  ther, *Chem. Eur. J.*, **16**, 3815 (2010).
- [329] E. M. Moustafa, S. Zein El Abedin, A. Shlurankov, E. Zschippang, A. Y. Saad, A. Bund,
-

- and F. Endres, *J. Phys. Chem. B.*, **111**, 4693 (2007).
- [330] C. Lecoer, J. M. Tarascon, and C. Guery, *J. Electrochem. Soc.*, **157**, A641 (2010).
- [331] S. Zein El Abedin, E. M. Moustafa, R. Hempelmann, H. Natter, and F. Endres, *Chem. Phys. Chem.*, **7**, 1535 (2006).
- [332] F. Bebensee, L. Klarhöfer, W. Maus-Friedrichs, and F. Endres, *Surf. Sci.*, **601**, 3769 (2007).
- [333] S. Zein El Abedin, *Z. Phys. Chem.*, **220**, 1293 (2006).
- [334] F. Bebensee, N. Borissenko, M. Frerichs, O. Höfft, W. Maus-Freidrichs, S. Zein El Abedin, and F. Endres, *Z. Phys. Chem.*, **222**, 671 (2008).
- [335] Y. Katayama, M. Yokomizo, T. Miura, and T. Kishi, *Electrochemistry (Tokyo, Jpn.)*, **69**, 834 (2001).
- [336] Y. Nishimura, Y. Fukunaka, T. Nishida, T. Nohira, and R. Hagiwara, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **11**, D75 (2008).
- [337] R. Al-Salman, X. Meng, J. Zhao, Y. Li, U. Kynast, M. M. Lezhnina, and F. Endres, *Pure. Appl. Chem.*, **82**, 1673 (2010).
- [338] R. Al-Slamon, S. Zein El Abedin, and F. Endres, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10**, 4650 (2008).
- [339] F. Martineau, K. Namur, J. Mallet, F. Delavoie, F. Endres, M. Troyon, and M. Molinari, *Mater. Sci. Eng.*, **6**, 012012 (2009).
- [340] S. Zein El Abedin, N. Borissenko, and F. Endres, *Electrochem. Commun.*, **6**, 510 (2004).
- [341] J. Mallet, M. Molinari, F. Martineau, F. Delavoie, P. Fricoteaux, and M. Troyon, *Nano Lett.*, **8**, 3468 (2008).
- [342] N. Borissenko, S. Zein El Abedin, and F. Endres, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 6250 (2006).
- [343] R. Al-Salman, J. Mallet, M. Molinari, P. Fricoteaux, F. Martineau, M. Troyon, S. Zein El Abedin, and F. Endres, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10**, 6233 (2008).
- [344] R. Al-Salman and F. Endres, *J. Mater. Chem.*, **19**, 7228 (2009).
- [345] Y. Katayama and T. Miura, *Yoyuen Oyobi Koon Kagaku (Kyoto, Jpn.)*, **45**, 61 (2002).
- [346] L. H. S. Gasparotto, N. Borisenko, O. Höfft, R. Al-Salman, W. Maus-Friedrichs, N. Bocchi, S. Zein El Abedin, and F. Endres, *Electrochim. Acta*, **55**, 218 (2009).
- [347] R. Al-Salman, S. Zein El Abedin, and F. Endres, *ECS Trans.*, **16**, 975 (2008).
- [348] N. Serizawa, Y. Katayama, and T. Miura, *Electrochemistry (Tokyo, Jpn.)*, **77**, 630 (2009).
- [349] N. Tachikawa, N. Serizawa, Y. Katayama, and T. Miura, *Electrochim. Acta*, **53**, 6530 (2008).
- [350] R. G. Horn, D. F. Evans, and B. W. Ninham, *J. Phys. Chem.*, **92**, 3531 (1988).
- [351] R. Atkin and G. G. Warr, *J. Phys. Chem.*, **111**, 5162 (2007).
- [352] R. Hayes, G. G. Warr, and R. Atkin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 1709 (2010).

-
- [353] F. Endres, O. Hofft, N. Borisenko, L. H. Gasparotto, A. Prowald, R. Al-Salman, T. Carstens, R. Atkin, A. Bund, and S. Zein El Abedin, *Phys. Chem. Ichem. Iphys.*, **12**, 1724 (2010).
- [354] R. Hayes, N. Borisenko, M. K. Tam, P. C. Howlett, F. Endres, and R. Atkin, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 6855 (2011).
- [355] K. Nakajima, A. Ohno, and K. Kimura, *Nucl. Instr. and Meth. B*, **267**, 605 (2009).
- [356] C. Aliaga, G. A. Baker, and S. Baldelli, *J. Phys. Chem. B*, **112**, 1676 (2008).
- [357] C. Aliaga, C. S. Santos, and S. Baldelli, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9**, 3683 (2007).
- [358] W. Zhou, S. Inoue, T. Iwahashi, K. Kanai, K. Seki, T. Miyamae, D. Kim, Y. Katayama, and Y. Ouchi, *Electrochem. Commun.*, **12**, 672 (2010).
- [359] S. Baldelli, *Acc. Chem. Res.*, **41**, 421 (2008).
- [360] C. Nanjundiah, S. F. McDevitt, and V. R. Koch, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 3392 (1997).
- [361] R. Costa, C. M. Pereira, and F. Silva, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 11125 (2010).
- [362] M. T. Alam, M. M. Islam, T. Okajima, and T. Ohsaka, *Electrochem. Commun.*, **9**, 2370 (2007).
- [363] M. M. Alam, M. M. Islam, T. Okajima, and T. Ohsaka, *J. Phys. Chem.*, **112**, 2601 (2008).
- [364] E. Redel, M. Walter, R. Thomann, C. Vollmer, L. Hussein, H. Scherer, M. Kruger, and C. Janiak, *Chem. Eur. J.*, **15**, 10047 (2009).
- [365] P. Migowski, D. Zanchet, G. Machado, M. A. Gelesky, S. R. Teixeira, and J. Dupont, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 6826 (2010).
- [366] H. Wender, M. L. Andreatza, R. R. B. Correia, S. R. Teixeira, and J. Dupont, *Nanoscale*, **3**, 1240 (2011).
- [367] E. Vanecht, K. Binnemans, J. W. Seo, L. Stappers, and J. Fransaer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 13565 (2011).
- [368] H. Wender, L. F. de Oliveira, P. Migowski, A. F. Feil, E. Lissner, M. H. G. Pechtl, S. R. Teixeira, and J. Dupont, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 11764 (2010).
- [369] T. Suzuki, K. Okazaki, S. Suzuki, T. Shibayama, S. Kuwabata, and T. Torimoto, *Chem. Mater.*, **22**, 5209 (2010).
- [370] T. Tsuda, S. Seino and S. Kuwabata, *Chem. Commun.*, **2009**, 6792 (2009).
- [371] A. Imanishi, M. Tamura, and S. Kuwabata, *Chem. Commun.*, **2009**, 1775 (2009).
- [372] M. Brettholle, O. Höfft, L. Klarhöfer, S. Mathes, W. Maus-Friedrichs, S. Zein El Abedin, S. Krischok, J. Janek, and F. Endres, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 1750 (2010).
- [373] G. Salas, C. C. Santini, K. Philippot, V. Collière, B. Chaudret, B. Fenet, and P. F. Fazzini, *Dalton Trans.*, **40**, 4660 (2011).
- [374] T. Tsuda, T. Kurihara, Y. Hoshino, T. Kiyama, K. Okazaki, T. Torimoto, and S. Kuwabata, *Electrochemistry (Tokyo, Jpn.)*, **77**, 693 (2009).
-

- [375] K. Okazaki, T. Kiyama, T. Suzuki, S. Kuwabata, and T. Torimoto, *Chem. Lett.*, **38**, 330 (2009).
- [376] 松谷 修, 慶應義塾大学大学院修士論文 (2010).
- [377] G. Salas, A. Podgoršek, P. S. Campbell, C. C. Santini, A. A. H. Pádua, M. F. Costa Gomes, K. Philippot, B. Chaudret, and M. Turmine, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 13527 (2011).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1	H																	He	
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
6	Cs	Ba	L	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
7	Fr	Ra	A																
Lanthanide			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
Actinide			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

Fig. 1-1 The elements which can be deposited from the aqueous solution. ■ : Obtained as the elemental substances, ▨ : obtained as a constituent of alloys[1-3].

第2章 TFSA⁻系イオン液体からの Co 電析における添加剤の効果

2-1 緒言

2-1-1 TFSA⁻系イオン液体からの Co 電析

Co は磁性材料, 耐食性材料の構成元素として重要であり, それらは特に薄膜としてその機能を利用されることが多い. 第1章で述べたように, めっきは安価な装置で複雑な形状の部材であってもその表面に均一な薄膜を形成可能であることから, Co を含む薄膜の形成方法として広く用いられている. しかしながら, 水溶液中における Co の酸化還元電位は水素発生よりも卑であるため, 水溶液を用いるめっきにおいては常に水素発生の影響を考慮しながらめっき条件を決定しなければならない. この水素発生を原理上回避できることから, 水溶液と比べて還元側の電位窓が広いイオン液体を選択し, Co のめっきに応用する研究が多くなされてきた[1-12].

著者らの過去の検討により, 疎水性のアミド系イオン液体の一種である BMPTFSA 中で Co が電析可能であること, 電析反応の過電圧が非常に大きいこと, 得られた Co は金属であるものの非晶質であることなどが明らかとなった[13]. BMPTFSA 中における Fe[14] および Ni[15] の電析においても, 過電圧が大きい, あるいは得られる金属が非晶質となるという結果が報告されている. これらの金属電析において大きな過電圧が要求される理由には, 電析反応時の電気二重層構造が関わっていると考えられる. イオン液体中における電気二重層の構造が, 電位に依存して変化することについて, すでにいくつかの報告例がある[16,17]. Co, Fe, Ni はいずれも $-1.8\text{ V vs. Ag|Ag(I)}$ 付近で電析が可能であるが, このような比較的卑な電位域においては, 電極の負電荷を補償するため表面に正電荷を有するイオン液体構成カチオンが集積していると考えられ, それによって電極から反応種への電子移動過程や, 電極表面における析出金属の核生成過程, 表面拡散過程が阻害される可能性がある. 実際, Al[18], Si[19], Ni[15] の BMPTFSA 中における電析において, 電極表面への BMP⁺ の吸着が表面形態に影響を与えることを示唆する結果が報告されている. また, Co(TFSA)₂ を溶解した BMPTFSA にて Co の電析を行う際に少量のアセトンを追加すると, Co 電析反応の過電圧が著しく低減することが明らかになっている[20]. この理由は, アセトンの添加により Co²⁺ の配位環境が [Co(TFSA)₃]⁻ [21] から [Co(H₃COCH₃)_n]²⁺ に変化し, 反応種の正味の電荷が正となって電極表面に近づくことが可能になったためと考えられている.

2-1-2 本章における検討の目的

以上述べたように, イオン液体中においては反応種の配位環境, および電気二重層の構造が, 電析反応に影響を与えることを示唆する結果が得られている. そこで本研究では, 反応種の配位環境, ならびに電析反応時の電気二重層構造を意図的に変化させた際

の影響について検討した。具体的手法としては、クマリン、チオ尿素 (TU)、サッカリンを少量添加することを試みた。それぞれの化学構造を Fig. 2-1 に示す。これらの物質は、めっきの世界では「光沢剤」あるいは「レベラー」と呼ばれるものの一種で、電極の表面に吸着して電析物の表面形態を変化させることが知られており[22-27]、本研究においても水溶液中と同様に電極表面へ特異吸着して電気二重層の構造に影響を与えることが期待される。なお、イオン液体中での電析においても添加剤の効果を検討した例はあり[3,7,28-30]、実際に電気化学的挙動や電析物の表面形態が変化するということが報告されているが、これらの検討では総じて多量の添加剤を加えている場合が多い。特に添加剤として溶媒を大量に添加することは電解液を希釈することになり、今回の「電気二重層の構造」「反応種の配位環境」に影響を与えるために添加剤を加えるという目的とは趣旨が異なる。また、有機溶媒には可燃性のものが多く、添加によりイオン液体が本来持つ難燃性・難揮発性といった利点を損ねる可能性がある。

2-2 実験方法

2-2-1 試薬

本章で用いた試薬を Table 2.1 に示す。

Table 2.1 List of the chemical reagents.

Reagent	Producer	Purity
1-Methylpyrrolidine	Tokyo Kasei Kogyo	> 99 %
Butyl bromide	Tokyo Kasei Kogyo	> 99 %
Acetonitrile	Junsei Chemical	> 99.5 %
Ethyl acetate	Junsei Chemical	> 99.5 %
Lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (LiTFSA)	Kanto Chemical	> 99.7 %
Dichloromethane	Junsei Chemical	> 99.5 %
Cobalt(II) carbonate, CoCO ₃	Kanto Chemical	43 - 48 % as Co
Bis(trifluoromethylsulfonyl)amide acid (HTFSA)	Kanto Chemical	> 99 %
Coumarin	Tokyo Kasei Kogyo	> 99 %
Thiourea (TU)	Tokyo Kasei Kogyo	> 99 %
Saccharin	Tokyo Kasei Kogyo	> 99 %

2-2-2 器具

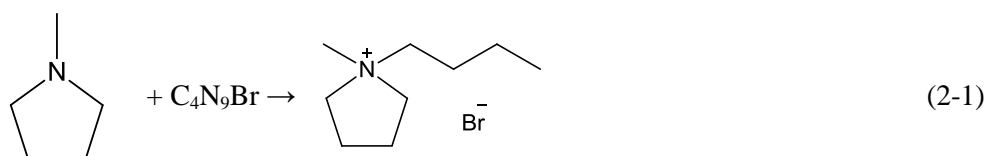
本章で用いた実験機器、器具類をまとめて Table 2.2 に示す。

Table 2.2 List of the instruments used in this chapter.

Instruments	Model number	Producer
Rotary vacuum evaporator	N-N	EYELA (Tokyo Rikakikai)
Vacuum pump	TSW-50	SATO VAC
Pirani gauge	PT-3P	DIAVAC LIMITED
Glove box	DB0-1K-SH	MIWA MFG
Potentiostat / galvanostat	HABF-501	Hokuto Denko Corporation
Scanning electron microscope (SEM)	Sirion	FEI
Energy dispersive X-ray analysis (EDX)	EDAX	Phoenix
X-ray diffractometer (XRD)	RAD-C	Rigaku
X-ray photoelectron spectrometer (XPS)	JPS-9000 MC	JEOL
UV-vis spectrometer	V-530	JASCO

2-2-3 イオン液体 BMPTFSA の合成[32]

1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bromide (BMPBr) は、以下の反応により合成した。



内部を Ar 置換した三口丸底フラスコに 1-メチルピロリジン 80 ml とアセトニトリル 240 ml を入れ、圧力平衡形滴下ロートを用いて 1-ブロモブタン 80 ml を攪拌しながら 25 ml h⁻¹ 程度の滴下速度で加えた。滴下完了後 6 h 攪拌を続けた。得られた BMPBr のアセトニトリル溶液に 3 倍容の酢酸エチルを加えて BMPBr を晶析させ、桐山ロートと濾紙 (φ 60 mm, No. 4) を用いて吸引濾過し、BMPBr を回収した。この操作を計 3 回行ったのち、得た BMPBr を 120 °C で 24 h 減圧乾燥した。最終的に得た BMPBr は無色であった。BMPBr は非常に吸湿性が高いため、その保管は Ar 雰囲気グローブボックス内で行った。

減圧乾燥した BMPBr を LiTFSA と蒸留水中で混合し、以下のアニオン交換反応により BMPTFSA を得た。



BMPBr と LiTFSA を mol 比で約 1 : 1.1 になるよう Ar 雰囲気グローブボックス内で秤量し、蒸留水を加えて攪拌することにより BMPTFSA を得た。LiTFSA を過剰

とするのは、Br⁻の残留を防ぐためである。BMPTFSAは疎水性で水と相分離し、さらに密度が 1.41 g cm⁻³ [31]と水よりも高いため、攪拌後静置することで容器の底に得られる。デカンテーションにより上相の LiBr を含む水を除去したのち、さらに BMPTFSA 中の LiBr を除去するため、分液漏斗に移して蒸留水とジクロロメタンを加え振とうした。BMPTFSA 中の LiBr は主に水に、BMPTFSA は主にジクロロメタンに溶解するので、この操作により BMPTFSA 中の LiBr を水相に抽出することができる。分液漏斗は振とうしたのち 1 h 静置し、ジクロロメタン相を取り出して水相は捨て、再度分液漏斗にジクロロメタン相を戻して蒸留水を加えた。この操作を計 3 回繰り返したのち、エバポレータを用いてジクロロメタンを除去し、さらに 120 °C、24 h の減圧乾燥を行うことで無色透明の BMPTFSA を得た。

2-2-4 BMPTFSA の評価

合成過程で生じる Li⁺ および Br⁻ の BMPTFSA への混入がないことを確認するため、以下の方法により評価を行った。

(a) Li⁺

Li⁺ の混入に関してはイオンクロマトグラフィーにより検討した。カラムを通じて分離された Li⁺ の検出は伝導率測定により行った。イオンクロマトグラフィーの実施条件を Table 2.3 に示す。

Table 2.3 Condition for ion chromatography for the detection of Li⁺ in BMPTFSA.

	TSKgel IC-Cation I/ II HR (Tosoh)
Main column	4.6 mm (diameter) × 100 mm (length)
	Ion-exchange group : carboxyl
Guard column	TSKgel guardcolumn (Tosoh)
Conductivity detector	CDD-10A (Shimadzu)
Eluent	0.1 mmol dm ⁻³ CH ₃ SO ₃ H aq. + acetonitrile (8:2 v/v)
Column temperature	40 °C
Flow rate	1 ml min ⁻¹
Sample	12 mmol dm ⁻³ BMPTFSA aq.
Amount of injected sample	20 μl

上記の条件での測定により得られたイオンクロマトグラムを Fig. 2-2 に示す。LiBr 水溶液および BMPTFSA にあらかじめ 10 および 50 mmol dm⁻³ の LiTFSA を溶解し、それを用いて 12 mmol dm⁻³ の水溶液を調製して測定したクロマトグラムを合わせて示

した。また、LiBr 水溶液中の Li⁺ の濃度をグラフ中に示した。この条件では Li⁺ に由来するピークが 10.5 min 付近に表れるが、LiTFSA を添加しない BMPTFSA では観察されなかった。BMPTFSA にあらかじめ 10 および 50 mmol dm⁻³ の LiTFSA を加えた場合に観察された Li⁺ に由来するピークの高さをもとに、元の BMPTFSA 中に含まれる Li⁺ 濃度を計算するとおよそ 6 mmol dm⁻³ であった。neat の BMPTFSA ではピークが検出されなかったことから、Li⁺ 濃度は 6 mmol dm⁻³ の可能性もあり、この 6 mmol dm⁻³ という値は含まれる最大の Li⁺ 濃度ということができる。

(b) Br⁻

Br⁻ の混入に関しては紫外可視吸光スペクトルおよびサイクリックボルタンメトリーにより確認を行った。Fig. 2-3 に合成した BMPTFSA と、0.5 および 1 mmol dm⁻³ の BMPBr をあらかじめ溶解した BMPTFSA の吸光スペクトルを合わせて示す。BMPBr を溶解した BMPTFSA では、210 nm 付近に Br⁻ に由来するショルダーが観察されたが、BMPTFSA ではそれが見られなかったことから、合成した BMPTFSA 中の Br⁻ 濃度は 0.5 mmol dm⁻³ (≈ 10 ppm) 以下であることが確認された。

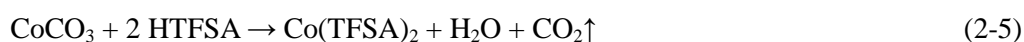
また、Fig. 2-4 に Pt 電極で測定した BMPTFSA のサイクリックボルタモグラムを示す。BMPTFSA 中では (2-3) および (2-4) 式に示す Br⁻ の酸化反応に起因する 2 段階の酸化電流



がそれぞれ 0.0 V (2-3) および 0.5 V (2-4) 付近に観察されることが知られているが[33]、今回の測定ではそのような酸化電流は観測されなかった。この結果からも、合成した BMPTFSA 中の Br⁻ 濃度は非常に低いことが確認された。

2-2-5 Co(TFSA)₂ の合成

BMPTFSA に Co²⁺ を導入するため、Co(TFSA)₂ を以下の反応により合成した。



60 °C に加熱した HTFSA 水溶液に、化学両論比よりも 10 % 程度過剰となる CoCO₃ を加えて攪拌した。CoCO₃ を過剰とするのは Co(TFSA)₂ 中に HTFSA が残留することを防ぐためである。水溶液の pH が 6 - 7 になった時点で反応終了とした。得られた Co(TFSA)₂ 水溶液を濾過して余剰の CoCO₃ を除去し、得られた赤紫色の水溶液から大部分の水を蒸発させた後、さらに 120 °C, 24 h の減圧乾燥を行った。最終的に薄紫色の

Co(TFSA)₂ が粉末として得られた。

2-2-6 電気化学測定系

電気化学測定には三電極式のセルを用いた。使用したセルの模式図を Fig. 2-5 に示す。作用極には Pt または Cu を用いた。Pt 作用極は 3 mm φ の Pt rod (Nilaco) から 1 mm 程度の厚みに切り出したのちバリを除去し、3 mm φ の Cu rod (Nilaco) にはんだを用いて固定した後、シュリンクタイプの FEP 製熱収縮チューブを用いて側面を被覆して端面のみ露出させることにより作製した。Cu 作用極は Pt と同様に 3 mm φ の Cu rod (Nilaco) を熱収縮チューブで被覆し、端面を露出させることにより作製した。なお、いずれの作用極を用いる際にも、鏡面研磨した後に界面活性剤を溶解した塩基性水溶液中で電解脱脂を行い、さらに 10 % H₂SO₄ aq. に浸漬したあと蒸留水ですすぐという操作を前処理として行った。

参照極は、120 °C にて 48 h の減圧乾燥した AgCF₃SO₃ を EMITFSA (EMI⁺ = 1-ethyl-3-methylimidazolium) に 100 mmol dm⁻³ の濃度で溶解した溶液に Ag wire (Sanwa Kinzoku) を浸漬することにより構築した。測定電解液と参照極内部とを BMPTFSA を含浸した多孔質ガラスを用いて仕切ること、相互の液相の浸透を防止する構造とした。本論文では、この参照極を Ag|Ag(I) と表記する。

対極は、1 mm φ の Cu wire と Co (Nilaco) とを溶接し、シュリンクタイプと熱溶融タイプの二層構造になっている熱収縮チューブ (ケムフロー) を用いて Co 部分以外を被覆したものをを用いた。

2-2-7 電解液の調製

測定に用いた電解液は、まず BMPTFSA に Co(TFSA)₂ を溶解し、さらに 120 °C にて 24 h の減圧乾燥を行い、残存する水分を除いた。サッカリン、クマリン、TU を溶解する際には、これら 3 種の添加剤を 40 °C にて 24 h の減圧乾燥を行って水分を除去したのちに、Co(TFSA)₂ を溶解した BMPTFSA に添加した。

2-2-8 電析物のキャラクタリゼーション

電析物のキャラクタリゼーションには SEM, EDX, XPS, XRD を用いた (使用した装置は Table 2.2 参照)。各種電析実験により得た電析物は、イオン液体中から取り出した後、Ar 雰囲気グローブボックス内にてエタノールに 12 h 浸漬することでイオン液体を洗い流し、その後 24 h 静置して余剰のエタノールを蒸発させた後に各種キャラクタリゼーションを行った。

2-3 結果および考察

2-3-1 サッカリンの添加

Fig. 2-6 に、BMPTFSA にサッカリンを 10 mmol dm^{-3} 溶解した際のサイクリックボルタモグラムの、BMPTFSA のみの結果と合わせて示した。-1.6 V 付近に、サッカリンの分解に由来する還元電流が観測された。この系における Co 電析はおよそ -1.8 V 付近で起こることが知られており、サッカリンの還元反応と電位が重なる。このため、BMPTFSA 中で Co 電析反応へのサッカリンの影響について検討することは困難であると考え、サッカリンの検討については行わないこととした。

2-3-2 クマリンの添加による Co 電析反応への影響

a) サイクリックボルタモグラム

Fig. 2-7 に、 $100 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Co}(\text{TFSA})_2$ を溶解した BMPTFSA にさらに 10 mmol dm^{-3} のクマリンを溶解した際のサイクリックボルタモグラムの、 $\text{Co}(\text{TFSA})_2$ のみ、またはクマリンのみを溶解した結果と合わせて示す。なお、このサイクリックボルタモグラムではいずれもカソード方向から先に電位走査を行った。(a) では -2.2 V までしか電位走査を行っていないが、これは (c) に示したように、クマリンの還元分解が -2.3 V 付近に観察されており、それを避けるためである。(b) に示したように、 $\text{Co}(\text{TFSA})_2$ のみを添加した系では、Co の電析および酸化溶解反応が観察されており、これは過去の報告と一致した[13,20]。さらに 10 mmol dm^{-3} のクマリンを添加すると、(a) に示したように Co 電析に由来する還元電流の立ち上がり電位がわずかではあるが貴な方向にシフトし、クマリンの添加により Co 電析反応の過電圧が小さくなったことが示唆された。また、クマリン添加の有無に関わらず、Co 酸化溶解反応の電気量が析出反応のそれと比べて小さくなっているが、これは電極表面からバルクへの Co^{2+} の拡散速度が遅く、この測定における電位走査時間内に酸化溶解反応が完了しなかったことに由来すると考えられる。BMPTFSA 中における Co^{2+} の拡散速度が水溶液などと比較すると遅い上に、電極表面の Co^{2+} 濃度が上昇すると BMPTFSA の粘度が局所的に上昇して拡散速度がさらに下がり、析出反応における Co^{2+} のバルクからの拡散速度と比べて酸化溶解反応における電極表面からバルクへの拡散速度が非常に遅くなるものと考えられる。実際に、イオン液体中における電極表面における局所的な粘度の変化については、Electrochemical quartz chemical microbalance (EQCM) を用いた Ag の析出・溶解反応の解析において報告がある[34]。上記に加えて、BMPTFSA 中で電析した Co は電極表面への密着性が悪く、析出した Co の一部は電極から脱落して酸化溶解反応に関与していない可能性も考えられる。

なお、 $100 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Co}(\text{TFSA})_2$ を溶解した BMPTFSA と、さらに 10 mmol dm^{-3} のクマリンを溶解した BMPTFSA との $27 \text{ }^\circ\text{C}$ における粘度を比較すると、両者とも 87 mPa s であり、クマリンの添加は粘度には影響を与えていないことが確認された。

b) 紫外可視吸光スペクトル

クマリン添加の影響について調べるために、紫外可視吸光スペクトル測定を行った。Fig. 2-8 に、 100 mmol dm^{-3} $\text{Co}(\text{TFSA})_2$ を溶解した BMPTFSA にさらに 10 mmol dm^{-3} のクマリンを添加した際の吸光スペクトルを、 $\text{Co}(\text{TFSA})_2$ のみ、またはクマリンのみを溶解した結果と合わせて示す。クマリン添加の前後で吸光スペクトルは一致しており、クマリンの添加による Co^{2+} の配位環境への影響はないことが示唆された。したがって、クマリンの添加により Co 電析反応の過電圧が小さくなった原因は、配位環境の変化ではないと考えられる。なお、EMITFSA 中に導入した Co^{2+} の配位環境は、3 つの TFSA⁻ から O 原子が 2 つずつ Co^{2+} に配位した $[\text{Co}(\text{TFSA})_3]^-$ であることが報告されており[35]、BMPTFSA に $\text{Co}(\text{TFSA})_2$ を溶解した場合も系内には Co^{2+} への配位子となりうるイオンは TFSA⁻ のみが存在していることから、今回検討した系においても EMITFSA と同様に $[\text{Co}(\text{TFSA})_3]^-$ として Co^{2+} が溶存しているものと考えられ、(a) の 550 nm 付近に見られた吸収は、 $[\text{Co}(\text{TFSA})_3]^-$ の中心金属イオンである Co^{2+} の d-d 遷移に由来するものと考えられる。

c) 定電位陰極還元

クマリン添加時の Co 電析反応への影響についてより詳しく検討するため、Cu を基板に用いて定電流陰極還元を行った。Fig. 2-9 に、定電流陰極還元中の電位の変化を示す。定電流陰極還元中の電位は、クマリンを添加した系では添加しない場合と比較して貴な電位を示したが、 0.1 mmol dm^{-3} という非常に低濃度添加した場合にもその変化が見られた。また、得られた電析物の外観は、クマリンを添加した場合には光沢のある灰色であったが、添加しない場合には無光沢の黒色であった。さらに、電析物の基板への密着性はクマリンを添加した場合の方が常に良好であった。XPS により電析物のキャラクタリゼーションを行ったところ、 Ar^+ によりエッチングを行った後に測定を行うと、クマリン添加の有無に関わらず Co の $2p_{3/2}$ および $2p_{1/2}$ に帰属されるピークが観察されたことから、金属として Co が得られていることが確認された。また、電析物の XRD によるキャラクタリゼーションの結果、クマリン添加の有無に関わらず基板以外に回折線が観察されなかったことから、得られた電析物中の Co 結晶子サイズが極めて小さかったことが示唆された。クマリンを添加しない場合にも、電析により非晶質の Co が得られることはすでに報告している[13]。

Fig. 2-10 に、得られた電析物の SEM 像を示す。クマリンを添加した場合、添加しない場合と比べて表面形態がより平滑であった。クマリンは、水溶液を用いたためつきにおけるレベリング剤の一種であり、極めて低濃度の添加によっても電析物の表面形態を平滑化することが知られている。レベリング剤の作用機構は、レベリング剤が電析物の表面に吸着した場合に電析反応を阻害するが、その吸着が凸部では凹部よりも優先的に起こるために、凸部での電析速度が凹部でのそれに比べて相対的に遅くなり、結果的に

電析物表面の粗さが低下する、と考えられている[22]. また、水溶液中における Co および Co 合金の電析において、電析時の電位が変化するなどクマリンの添加が電析反応に影響を与えることが報告されている[36]. すでに述べたように BMPTFSA 中における Co²⁺ の配位環境はクマリン添加による影響を受けていないことから、BMPTFSA 中で電析した Co の表面形態がクマリンの添加により変化した理由は、水溶液系と同様にクマリンが電析物の表面に吸着したことによると考えられる.

一方で、レベリング剤を添加すると、一般的には電析反応の過電圧は増大する[37,38]. 今回検討した BMPTFSA 中における Co の電析においては、クマリンの添加により過電圧はむしろ減少したが、これは電析反応時に電極と BMPTFSA の界面に形成される電気二重層構造が関係していると考えられる. イオン液体中における電気二重層の構造については多くの文献で検討がなされているが[17,39-42], 水溶液中の電気二重層とは大きく異なる構造であると考えられている. その中で、イオン液体を構成するカチオンおよびアニオンが電極表面に吸着していることがしばしば報告されており[18,43,44], さらにカチオン種が電極表面へ吸着することにより、電子移動、表面拡散および結晶成長などの素過程を阻害し、電極反応や電析物の表面形態に影響を与えることが指摘されている[15,45]. 以上の報告例から、電極表面に吸着したカチオン種が、より吸着性の高い物質により置換された場合、電極反応がよりスムーズに進行するようになる可能性が考えられる. 今回検討した BMPTFSA 中における Co 電析反応において、クマリンの添加により過電圧が減少したのは、クマリン添加前に電極の表面に吸着していた BMP⁺ が添加したクマリンによって置換された影響であるものと考えられる.

2-3-3 チオ尿素 (TU) の添加による Co 電析反応への影響

a) 紫外可視吸光スペクトル

Co(TFSA)₂ を溶解した BMPTFSA に TU を添加したところ、紫色から青緑色へと溶液の色が変化し、Co²⁺ の配位環境の変化が示唆された. そこで、より Co²⁺ の溶存状に関する詳細な検討を行うため、紫外可視吸光スペクトルを測定した. Fig. 2-11 に、100 mmol dm⁻³ Co(TFSA)₂ を溶解した BMPTFSA にさらに 10 mmol dm⁻³ の TU を添加した際の吸光スペクトルを、Co(TFSA)₂ のみ、または TU のみを溶解した結果と合わせて示す. (a) における 550 nm 付近に表れた吸収は、先のクマリンでの検討 (2-3-2 b) 参照) で述べた通り [Co(TFSA)₃]⁺ における d-d 遷移に由来するものである. Co(TFSA)₂ を溶解した BMPTFSA に TU を 10 mmol dm⁻³ ほど加えると、(b) に示したように 307, 348, 625 (sh), 686 および 725 nm 付近に新たな吸収ピークが現れた. これらの吸収ピークは TU のみを溶解した (c) では見られなかった. Co²⁺ と TU からなる錯体は [Co(TU)₂]²⁺ [46], [Co(TU)₃]²⁺ [47], [Co(TU)₄]²⁺ [47,48] および [Co(TU)₆]²⁺ [49] が知られている. Fig. 2-12 に、5 mmol dm⁻³ の Co(TFSA)₂ を溶解した BMPTFSA にさらに様々な濃度の TU を添加した際の吸光スペクトルを示す. それぞれの吸光スペクトルから読

み取った 625, 685 および 720 nm における吸光度をまとめて示すが、これらの波長における吸光度は、5 mmol dm⁻³ の Co(TFSA)₂ に対して TU を 20 mmol dm⁻³ 以上溶解したところで頭打ちになっている。また、Co(TU)₄ClO₄ または Co(TU)₄(NO₃)₂ 溶液の吸光スペクトルは、今回得られた吸光スペクトルと吸収波長が非常に近かった。以上のことから、Co(TFSA)₂ を溶解した BMPTFSA に TU を加えることにより、Co²⁺ の配位環境は [Co(TFSA)₃]⁻ から [Co(TU)₄]²⁺ へ変化したと考えられる。625, 685 および 720 nm 付近で見られた吸収ピークについて、まとめて Table 2.4 に示した。

Table 2.4 Adsorption bands and molar adsorption coefficients (mol⁻¹ dm³ cm⁻¹ in the parenthesis) for [Co(TU)₄]²⁺ in several systems.

System	Adsorption band / nm			Reference	Assignment[46-48]
BMPTFSA	625 (424)	685 (737)	720 (686)	This study	
Butanol	625 sh (-)	688 (585)	725 (535)	[47]	⁴ T _{1(F)} → ⁴ T _{1(P)}
Acetone	641 sh (-)	686 (690)	720 (632)	[48]	

b) BMPTFSA 中における [Co(TU)₄]²⁺ の電気化学的挙動

b-1) サイクリックボルタンメトリー

上記吸光スペクトルの検討から、TU の添加により [Co(TU)₄]²⁺ が BMPTFSA 中で生成することが明らかとなった。そこで、この [Co(TU)₄]²⁺ の電気化学的挙動について検討した。Fig. 2-13 に、100 mmol dm⁻³ の Co(TFSA)₂ と、400 mmol dm⁻³ の TU を BMPTFSA に溶解することにより、BMPTFSA 中に 100 mmol dm⁻³ [Co(TU)₄]²⁺ を導入して測定したサイクリックボルタモグラムを、Co(TFSA)₂ のみ溶解した際の結果と合わせて示す。後述するが、TU 自体の還元分解反応が -2.4 V 付近で起こるため、100 mmol dm⁻³ [Co(TU)₄]²⁺ のサイクリックボルタモグラムにおける折り返し電位は -1.7 V とした。クマリンを添加した際と同様に、[Co(TU)₄]²⁺ では [Co(TFSA)₃]⁻ と比べて Co 電析反応に由来する還元電流がより貴な電位から立ち上がっており、電析の過電圧が減少したことが示唆された。

b-2) 定電流陰極還元

[Co(TU)₄]²⁺ からの Co 電析反応についてより詳細に検討するため、定電流陰極還元による Co 電析を試みた。その際の電位の経時変化を Fig. 2-14 に示す。[Co(TU)₄]²⁺ では [Co(TFSA)₃]⁻ と比べて定常電位がより貴にシフトしており、Co 電析の過電圧は [Co(TFSA)₃]⁻ よりも [Co(TU)₄]²⁺ の方が小さいというサイクリックボルタモグラムと同様の傾向が確認された。水溶液系では、TU の添加によって Co-TU 錯体が形成し、

Co 電析の過電圧が増大することが既に報告されており[50,51], 今回の結果は既報とは逆の傾向を示している. 金属錯体の還元電位は, その化学種の配位環境に依存するが, 水溶液系で TU を添加した場合, Co²⁺ のアコ錯体の配位子である H₂O が TU に置換されて熱力学的により安定な錯体が形成するため, 結果的に Co²⁺ の還元電位は卑な方向にシフトすると考えられる. 今回検討した BMPTFSA 中でも同様に, TFSA⁻ が配位した [Co(TFSA)₃]⁻ よりも, TU の添加によって生成した [Co(TU)₄]²⁺ の方が熱力学的安定性は高いものと考えられる. にもかかわらず, Co 電析反応の電位は [Co(TU)₄]²⁺ の方が [Co(TFSA)₃]⁻ よりも貴であった. この結果は, クマリンと同様, 電気二重層構造の違いに起因するものと考えられる. BMPTFSA 中における Co の電析は, -2.0 V vs. Ag|Ag(I) 付近という比較的卑な電位で起こるが, この様な電位域において電極は負に帯電し, その表面には正の電荷を有するイオン, すなわち BMP⁺ が集積することで電荷を補償し電気二重層を形成していると考えられる. [Co(TFSA)₃]⁻ は負の電荷を有するため, 同じく負に帯電した電極表面とは静電反発により近づくことは困難であり, 電極から離れた位置で電子移動が進行するために, 大きな過電圧が必要であると考えられる. 一方, [Co(TU)₄]²⁺ の場合, 正の電荷を有するため電気二重層の一部を担う形で電極の最表面に近づくことが可能であり, [Co(TFSA)₃]⁻ よりも小さな過電圧で電析反応が起こると考えられる. 同様の効果は, TU の代わりにアセトンを添加した場合にも見られている[20].

電析物のキャラクタリゼーションの結果, XPS により Co が金属として得られていることは確認できたものの, XRD では Co に由来する回折線は得られなかった. 電析物の SEM 像を Fig. 2-15 に示す. クマリンを添加した場合と同様に, TU を含む系から得られた電析物は, TU を含まない系から得られたそれと比べてより平滑であった. TU が Co 電析におけるレベリング剤として作用することについては, 水溶液系で報告がある[52].

b-3) BMPTFSA 中における [Co(TU)₄]²⁺ の拡散係数

[Co(TU)₄]²⁺ の拡散係数を, クロノアンペロメトリーにより見積もった. 50 mmol dm⁻³ [Co(TU)₄]²⁺ を導入した BMPTFSA のクロノアンペログラムを Fig. 2-16 に示す. -1.7 および -1.8 V で電流の軌跡が重なっており, -1.7 V よりも卑な電位域では電極表面における [Co(TU)₄]²⁺ の濃度が 0 になっていることが確認された. なお, -1.9 V の電位を印加した場合は, -1.7 および -1.8 V よりも大きな電流が得られた. これは TU の分解電流を含んでいるためと考えられ, -1.8 V で検討を行うこととした. -1.8 V におけるクロノアンペログラムをもとに, Cottrell の式:

$$j(t) = \frac{nFD^{1/2}C_0}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (2-6)$$

を用いて拡散係数を算出した。 j は電流密度, n は反応電子数, F はファラデー定数, D は拡散係数, C_0 は反応種 (酸化体) の濃度, t は時間である。 Fig. 2-17 に Fig. 2-16 のデータから作成した Cottrell plot を示す。プロットは原点を通る直線となり, 傾きから拡散係数を算出したところ $7.2 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ となった。同様にして $[\text{Co}(\text{TU})_4]^{2+}$ 濃度を 100 mmol dm^{-3} とした場合にも拡散係数を算出したところ, $6.9 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ となった。BMPTFSA 中の $[\text{Co}(\text{TFSA})_3]^-$ の拡散係数 ($[\text{Co}(\text{TFSA})_3]^-$ 濃度は 100 mmol dm^{-3}) は $1.0 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ と報告されており[13], 同濃度で比較した場合, $[\text{Co}(\text{TU})_4]^{2+}$ の方が $[\text{Co}(\text{TFSA})_3]^-$ よりも拡散係数が小さいという結果となった。イオン液体中の化学種の拡散係数は, 粘度の影響を受けることが知られており, $[\text{Co}(\text{TFSA})_3]^-$ と $[\text{Co}(\text{TU})_4]^{2+}$ の差も粘度に由来する可能性がある。27 °C における $[\text{Co}(\text{TU})_4]^{2+}$ および $[\text{Co}(\text{TFSA})_3]^-$ が溶解した BMPTFSA の粘度を測定し, 拡散係数とともに Table 2-5 にまとめた。

Table 2.5 Diffusion coefficients of $[\text{Co}(\text{TU})_4]^{2+}$ and $[\text{Co}(\text{TFSA})_3]^-$, and the viscosities of BMPTFSA containing 100 mmol dm^{-3} of both Co^{2+} complexes at 27 °C.

Species	Concentration / mmol dm^{-3}	Diffusion coefficient / $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$	Viscosity / mPa s	Reference
$[\text{Co}(\text{TU})_4]^{2+}$	100	6.9×10^{-8}	96	This study
$[\text{Co}(\text{TU})_4]^{2+}$	50	7.2×10^{-8}	82	This study
$[\text{Co}(\text{TFSA})_3]^-$	100	1.0×10^{-7}	87	[13]

同じ 100 mmol dm^{-3} という濃度で比較した場合, $[\text{Co}(\text{TU})_4]^{2+}$ の方が $[\text{Co}(\text{TFSA})_3]^-$ よりも粘度が高く, 拡散係数も小さいという結果であるが, 一方で 50 mmol dm^{-3} $[\text{Co}(\text{TU})_4]^{2+}$ では $[\text{Co}(\text{TU})_4]^{2+}$ の方が粘度は低いにもかかわらず, 拡散係数は小さいという結果となった。この結果は, BMPTFSA 中において, $[\text{Co}(\text{TU})_4]^{2+}$ の方が $[\text{Co}(\text{TFSA})_3]^-$ よりも動きにくいことを示唆していると考えられるが, 詳細な議論を行うためには拡散係数や粘度の活性化エネルギーと, 錯体のサイズと合わせて比較・検討を行う必要があると考えられる。

c) 少量の TU を添加した際の影響

Fig. 2-18 に, 100 mmol dm^{-3} の $\text{Co}(\text{TFSA})_2$ を溶解した BMPTFSA に 10 mmol dm^{-3} の TU を添加して測定したサイクリックボルタモグラムの示す。TU を 10 mmol dm^{-3} 添加したことにより, Co 電析に由来する還元電流の立ち上がり電位は貴にシフトしており, 電析の過電圧が減少したことが示唆された。なお, 電析の過電圧の減少は TU 濃度を 0.1 および 1 mmol dm^{-3} とした場合には観察されなかった。2-3-3 b) にて述べた

ように、 10 mmol dm^{-3} の TU の添加により、 $[\text{Co}(\text{TFSA})_3]^-$ の一部は $[\text{Co}(\text{TU})_4]^{2+}$ へと変化していると考えられ、 100 mmol dm^{-3} の $\text{Co}(\text{TFSA})_2$ を溶解した BMPTFSA に 10 mmol dm^{-3} の TU を添加した場合には、 $97.5 \text{ mmol dm}^{-3}$ の $[\text{Co}(\text{TFSA})_3]^-$ と 2.5 mmol dm^{-3} $[\text{Co}(\text{TU})_4]^{2+}$ が混在する系となっていることが推測される。この系にて定電流陰極還元を行った際の電位の経時変化を Fig. 2-19 に示すが、TU の添加によって定常電位は大きく貴にシフトしていることが確認できた。したがって、TU は少量の添加でも Co 電析の過電圧に影響を与えることが明らかとなった。この現象は、TU が電極表面で触媒的に作用したものと推測することで説明できる。先ほどの 2-2-3 b) で述べたように、 $[\text{Co}(\text{TU})_4]^{2+}$ は正の電荷を有するために電極表面に接近することができると考えられるが、 $[\text{Co}(\text{TU})_4]^{2+}$ が電極表面で還元されて Co が電析すると、配位子である TU 分子が反応種から外れ電極近傍の TU 濃度は局所的に高い状態になると推測される。反応種から遊離した TU は、電極付近に存在する $[\text{Co}(\text{TFSA})_3]^-$ と反応して配位子を置換し、新たに生成した $[\text{Co}(\text{TU})_4]^{2+}$ は電極表面で還元される。この $[\text{Co}(\text{TU})_4]^{2+}$ の還元に伴う TU の遊離、電極近傍での遊離した TU の $[\text{Co}(\text{TFSA})_3]^-$ との配位子交換反応、新たに生成した $[\text{Co}(\text{TFSA})_3]^-$ の再還元というサイクルを繰り返すために、少量の TU の添加によっても Co 析出の過電圧が減少したものと考えられる。このサイクルが成立するにはある程度の TU 濃度が必要なために、 0.1 あるいは 1 mmol dm^{-3} という低濃度では、Co 電析の過電圧の減少が見られなかったものと推測される。

Fig. 2-20 に、得られた電析物の SEM 像を示す。 $[\text{Co}(\text{TU})_4]^{2+}$ からの電析と同様に、 10 mmol dm^{-3} の TU の添加によっても、平滑な表面形態を有する電析物が得られており、少量の TU の添加も表面形態の平滑化に効果的であることが確認された。

2-4 結論

BMPTFSA 中における $[\text{Co}(\text{TFSA})_3]^-$ の電気化学的挙動は、クマリンおよび TU の添加により変化した。どちらを添加した場合にも Co 電析反応の電位は貴な方向にシフトし、得られた電析物の表面形態はより平滑なものとなった。電析物の基板への密着性も、双方の添加により向上した。クマリンを添加した場合、 Co^{2+} の配位環境には変化が見られなかったことから、Co の電気化学的挙動が変化した理由は電極表面へのクマリンの吸着であると推測された。一方、TU を添加した場合、 Co^{2+} の配位環境は $[\text{Co}(\text{TFSA})_3]^-$ から $[\text{Co}(\text{TU})_4]^{2+}$ へ変化した。TU の添加により電析の過電圧が減少した理由は、TU の添加により生じた $[\text{Co}(\text{TU})_4]^{2+}$ が正の電荷を有する錯体であり、負に帯電した電極表面に接近することが可能となったためと考えられた。以上のことから、イオン液体からの Co 電析において、電極表面における電気二重層の構造および反応種の配位環境が、電析反応のメカニズムに影響を与えることが見出された。

本章の内容に関連する投稿論文：

"The effect of organic additives in electrodeposition of Co from an amide-type ionic liquid"

R. Fukui, Y. Katayama, and T. Miura, *Electrochim. Acta*, **56**, 1190 (2011).

第2章 参考文献

- [1] C. L. Hussey and T. M. Laher, *Inorg. Chem.*, **20**, 4201 (1981).
- [2] R. T. Carlin, P. C. Trulove, and H. C. De Long, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2747 (1996).
- [3] N. Koura, T. Endo, and Y. Idemoto, *J. Non-Cryst. Solids*, **205**, 650 (1996).
- [4] J. A. Mitchell, W. R. Pitner, C. L. Hussey, and G. R. Stafford, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3448 (1996).
- [5] M. R. Ali, A. Nishikata, and T. Tsuru, *Electrochim. Acta*, **42**, 1819 (1997).
- [6] R. T. Carlin, H. C. De Long, J. Fuller, and P. C. Trulove, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 1598 (1998).
- [7] P. Y. Chen and I. W. Sun, *Electrochim. Acta*, **46**, 1169 (2001).
- [8] H. Y. Hsu and C. C. Yang, *Z. Naturforsch. B: Chem. Sci.*, **58B**, 139 (2003).
- [9] C. A. Zell and W. Freyland, *Langmuir*, **19**, 7445 (2003).
- [10] C. C. Yang, T. H. Wu, and M. F. Shu, *Z. Naturforsch.*, **59b**, 519 (2004).
- [11] S. Schaltin, P. Nockemann, B. Thijs, K. Binnemans, and J. Fransaera, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **10**, D104 (2007).
- [12] M. Z. An, P. X. Yang, C. N. Su, A. Nishikata, and T. Tsuru, *Chin. J. Chem.*, **26**, 1219 (2008).
- [13] R. Fukui, Y. Katayama, and T. Miura, *Electrochemistry (Tokyo, Jpn.)*, **73**, 567 (2005).
- [14] M. Yamagata, N. Tachikawa, Y. Katayama, and T. Miura, *Electrochemistry (Tokyo, Jpn.)*, **73**, 564 (2005).
- [15] Y. L. Zhu, Y. Kozuma, Y. Katayama, and T. Miura, *Electrochim. Acta*, **54**, 7502 (2009).
- [16] W. Zhou, S. Inoue, T. Iwahashi, K. Kanai, K. Seki, T. Miyamae, D. Kim, Y. Katayama, and Y. Ouchi, *Electrochem. Commun.*, **12**, 672 (2010).
- [17] C. Nanjundiah, S. F. McDevitt, and V. R. Koch, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 3392 (1997).
- [18] S. Zein El Abedin, E. M. Moustafa, R. Hempelmann, H. Natter, and F. Endres, *Chem. Phys. Chem.*, **7**, 1535 (2006).
- [19] N. Borissenko, S. Zein El Abedin, and F. Endres, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 6250 (2006).
- [20] Y. Katayama, R. Fukui, and T. Miura, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, D534 (2007).
- [21] K. Fujii, T. Nonaka, Y. Akimoto, Y. Umebayashi, and S. Ishiguro, *Anal. Sci.*, **24**, 1377 (2008).
- [22] S. A. Watson and J. Edwards, *Trans. Inst. Met. Finish*, **34**, 167 (1957).
- [23] T. Mimani and M. Mayanna, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 987 (1993).
- [24] C. Madore and D. Landolt, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3936 (1996).
- [25] C. C. Chang and A. C. West, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 3050 (1960).
- [26] F. E. Luborsky, *IEEE Trans. Magn.*, **5**, 106 (1969).
- [27] M. Mounaga, L. Ricq, and P. Berçot, *J. Appl. Electrochem.*, **38**, 231 (2008).

- [28] F. Endres, M. Bukowski, R. Hempelmann, and H. Natter, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 3428 (2003).
- [29] A. P. Abbott, K. El Ttaib, K. S. Ryder, and E. L. Smith, *Trans. Inst. Met. Finish.*, **86**, 234 (2008).
- [30] A. P. Abbott, F. Qiu, H. M. A. Abood, M. R. Aliac, and K. S. Ryder, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 1862 (2010).
- [31] M. Galinski, A. Lewandowski, and I. Stępniaik, *Electrochim. Acta*, **51**, 5567 (2006).
- [32] N. Tachikawa, Y. Katayama, and T. Miura, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, F211 (2007).
- [33] M. Yamagata, N. Tachikawa, Y. Katayama, and T. Miura, *Electrochim. Acta.*, **52**, 3317 (2007).
- [34] N. Serizawa, Y. Katayama, and T. Miura, *J. Electrochem. Soc.*, **156**, D503 (2009).
- [35] K. Fujii, Y. Nonaka, Y. Akimoto, Y. Umebayashi, and S. Ishiguro, *Anal. Sci.*, **24**, 1377 (2008).
- [36] M. Mounaga, L. Ricq, and P. Berçot, *Surf. Coat. Technol.*, **202**, 1645 (2008).
- [37] C. C. Chang and A. C. West, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 3050 (1997).
- [38] T. Mimani, M. Mayanna, and N. Munichandraiah, *J. Appl. Electrochem.*, **23**, 339 (1993).
- [39] R. Parsons, *Chem. Rev.*, **90**, 813 (1990).
- [40] T. Iwahashi, T. Nishi, H. Yamane, T. Miyamae, K. Kanai, K. Seki, D. Kim, and Y. Ouchi, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 19237 (2009).
- [41] M. T. Alam, M. M. Islam, T. Okajima, and T. Ohsaka, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 16600 (2008).
- [42] S. Baldelli, *Acc. Chem. Res.*, **41**, 421 (2008).
- [43] F. Bebensee, L. Klarhofer, W. Maus-Friedrichs, and F. Endres, *Surf. Sci.*, **601**, 3769 (2007).
- [44] S. Rivera-Rubero and S. Baldelli, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 15133 (2004).
- [45] H. Valencia, M. Kohyama, S. Tanaka, and H. Matsumoto, *J. Chem. Phys.*, **131**, 244705 (2009).
- [46] N. Meneses and C. R. Piriz-Mac-coll, *J. Nucl. Chem.*, **34**, 3711 (1972).
- [47] C. D. Flint and M. Goodgame, *J. Chem. Soc. A*, 1718 (1967).
- [48] F. A. Cotton, O. D. Fault, and J. T. Mague, *Inorg. Chem.*, **3**, 17 (1964).
- [49] G. M. S. El-Bahy, B. A. El-Sayed, and A. A. Shabana, *Vib. Spectrosc.*, **31**, 101 (2003).
- [50] J. Garcia-Torres, E. Gomez, and E. Valles, *J. Appl. Electrochem.*, **39**, 233 (2000).
- [51] I. Tabakovic, S. Riemer, V. Inturi, P. Jallen, and A. Thayer, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 219 (2000).
- [52] R. F. Renner and K.C. Liddell, *J. Appl. Electrochem.*, **32**, 621 (2002).

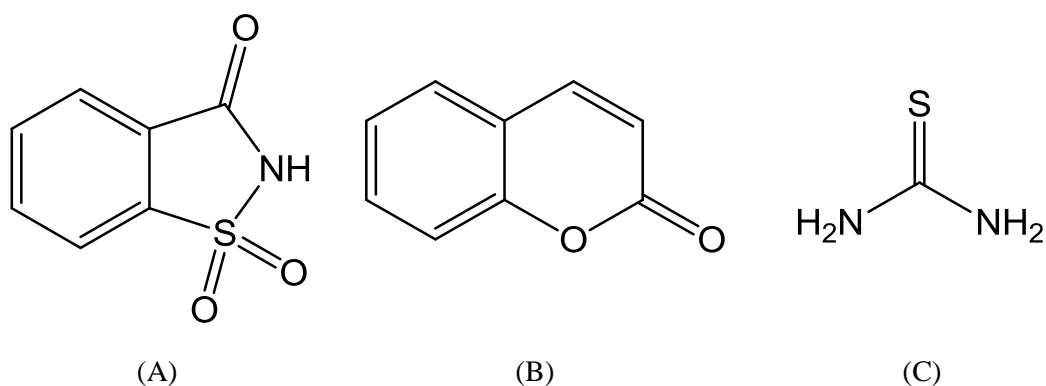


Fig. 2-1 Chemical structure of (A) : saccharin, (B) : coumarin and (C) thiourea (TU).

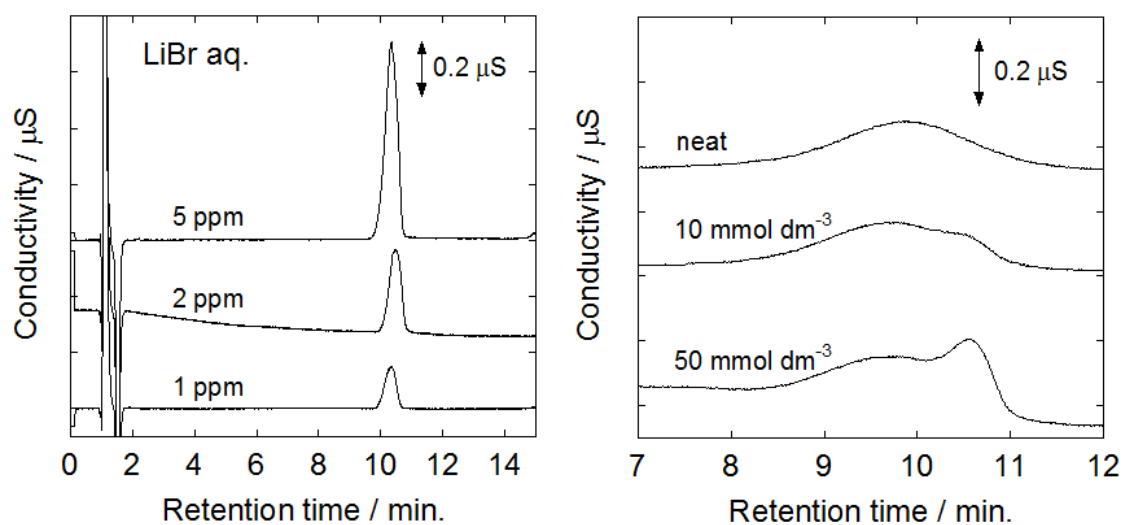


Fig. 2-2 Ion chromatograms of the aqueous solution of LiBr and 12 mmol dm^{-3} BMPTFSA containing LiTFSA. Eluent : mixture of H_2O containing 0.1 mmol dm^{-3} $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ and acetonitrile (8:2 v/v). Flow rate : 1 ml s^{-1} . Column temperature : 40 $^\circ\text{C}$.

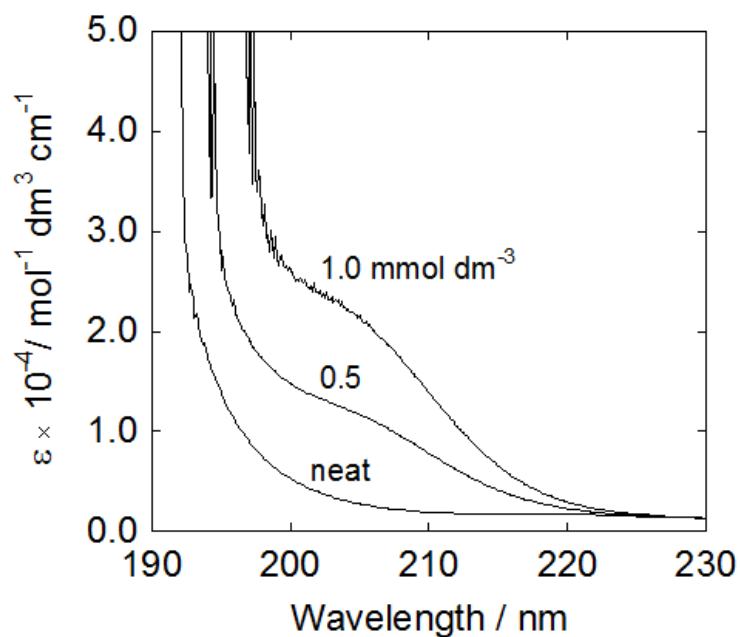


Fig. 2-3 UV-vis spectra of BMPTFSA containing Br⁻ at room temperature.

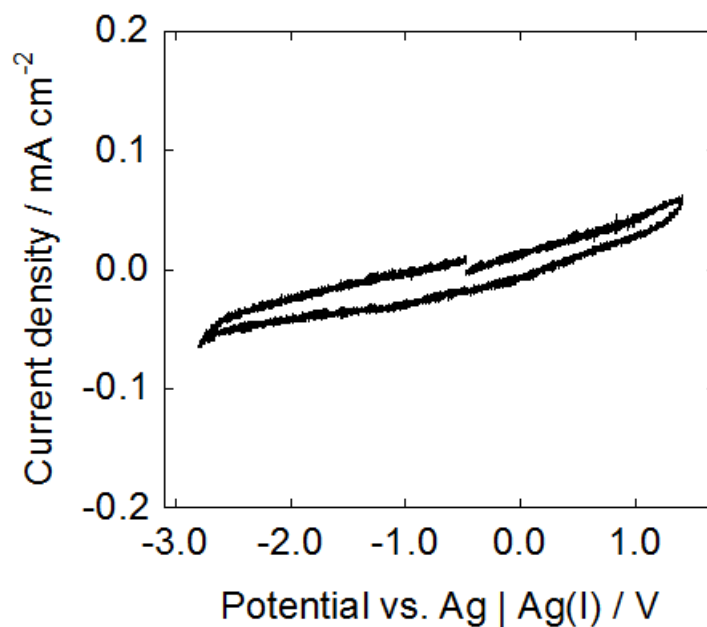


Fig. 2-4 Cyclic voltammograms of a Pt electrode ($A = 0.0707 \text{ cm}^2$) in BMPTFSA at 27 °C. Scan rate: 10 mV s^{-1} .



Fig. 2-5 Schematic illustration of the electrochemical cell. (a) Reference electrode, (b) counter electrode and (c) working electrode.

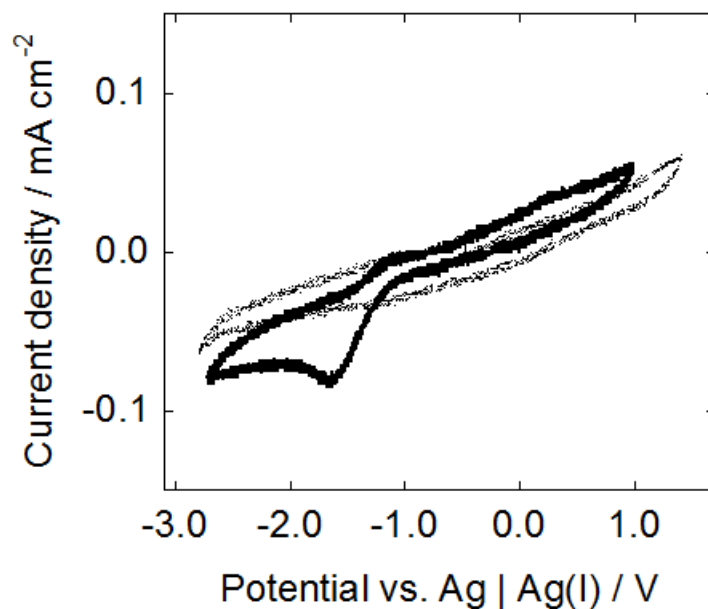


Fig. 2-6 Cyclic voltammograms of a Pt electrode ($A = 0.0707 \text{ cm}^2$) in neat BMPTFSA (light line) and BMPTFSA containing 10 mmol dm^{-3} saccharin (thick line) at $27 \text{ }^\circ\text{C}$. Scan rate: 10 mV s^{-1} .

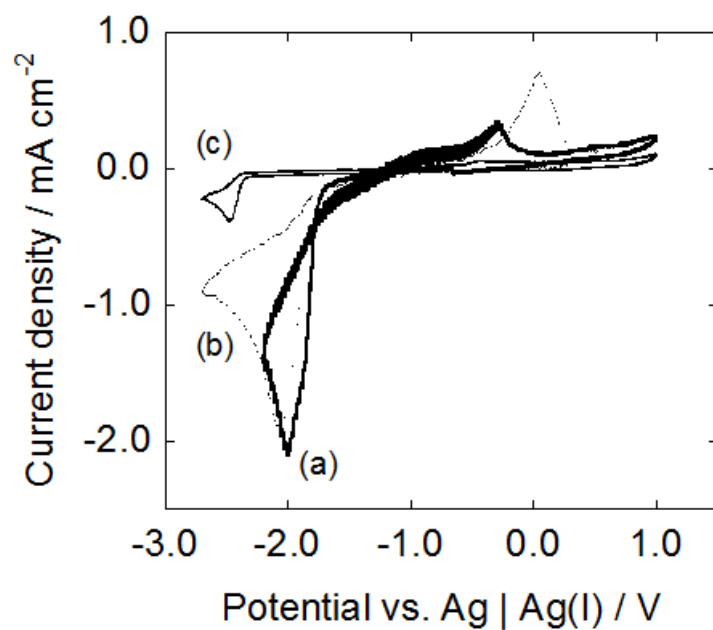


Fig. 2-7 Cyclic voltammograms of a Pt electrode ($A = 0.0707 \text{ cm}^2$) in BMPTFSA containing (a) $100 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Co(TFSA)}_2$ and 10 mmol dm^{-3} coumarin, (b) $100 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Co(TFSA)}_2$ and (c) 10 mmol dm^{-3} coumarin at $27 \text{ }^\circ\text{C}$. Scan rate : 50 mV s^{-1} .

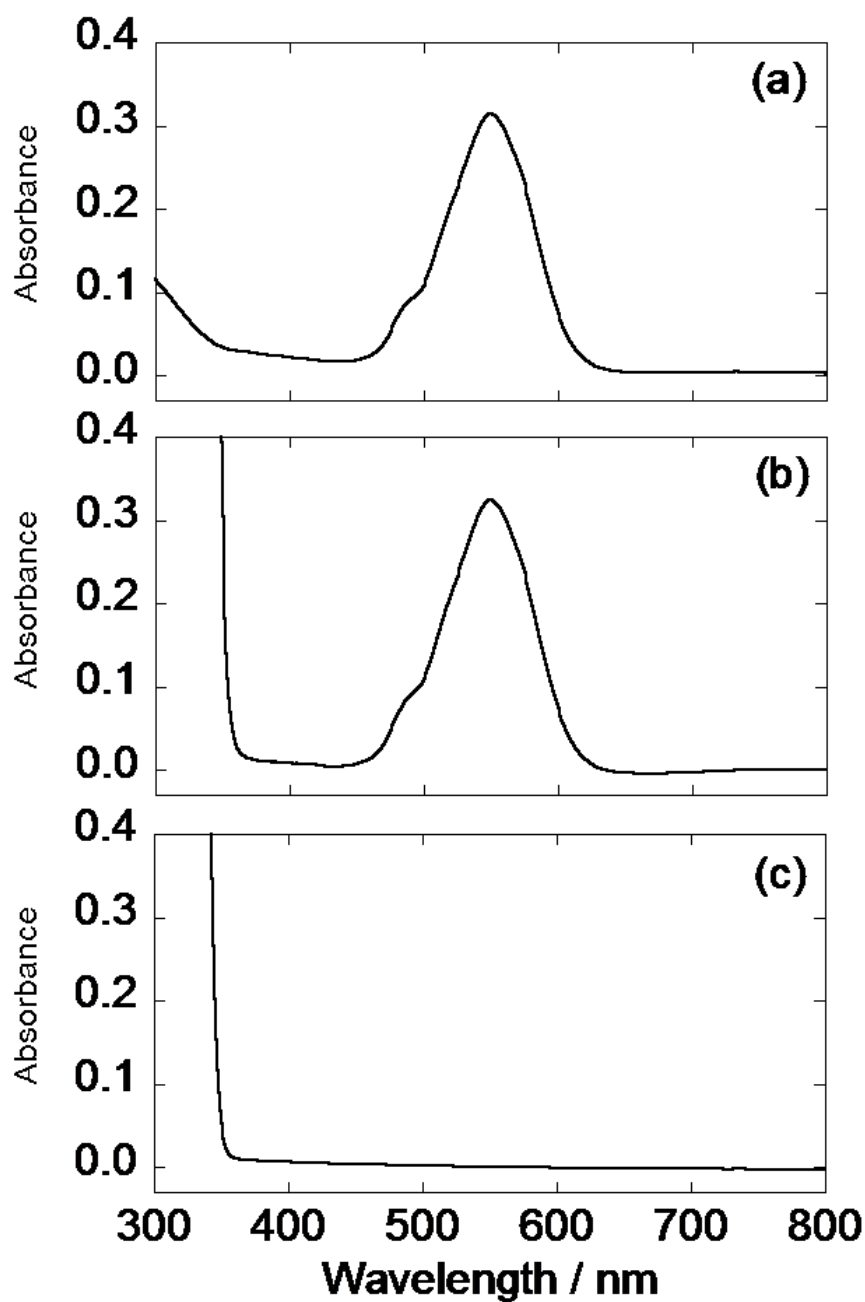


Fig. 2-8 UV-vis spectra obtained in BMPTFSA containing (a) $100 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Co(TFSA)}_2$, (b) $100 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Co(TFSA)}_2$ and 10 mmol dm^{-3} coumarin and (c) 10 mmol dm^{-3} coumarin at room temperature. Light path length : 1 mm.

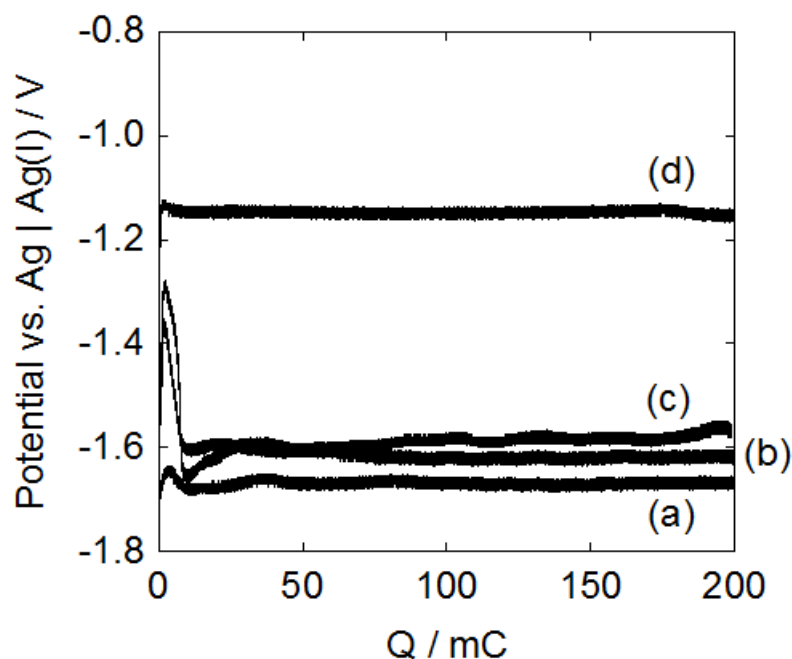


Fig. 2-9 Potential during galvanostatic cathodic reduction on a Cu substrate ($A = 0.0707 \text{ cm}^2$) in BMPTFSA containing $100 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Co}(\text{TFSA})_2$ with (a) 0, (b) 0.1, (c) 1 and (d) 10 mmol dm^{-3} of coumarin at $27 \text{ }^\circ\text{C}$. Current density : -0.05 mA cm^{-2} .

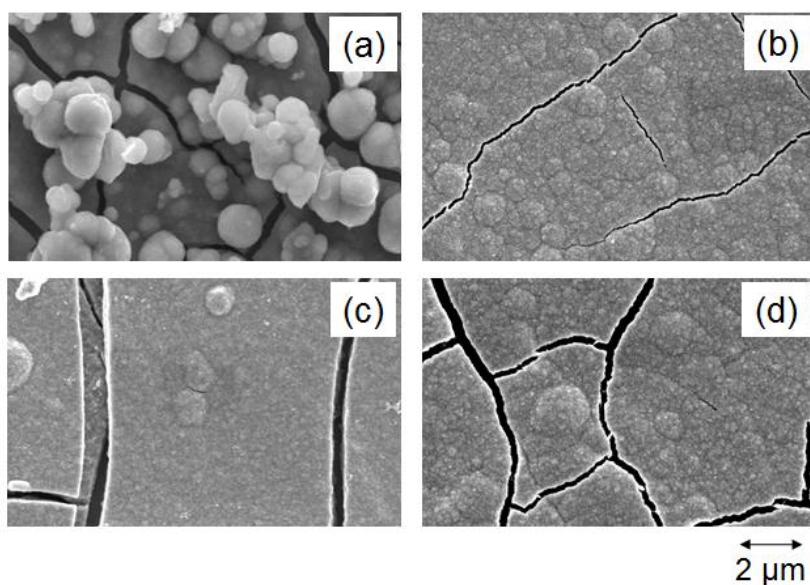


Fig. 2-10 SEM images of the electrodeposit obtained by a galvanostatic cathodic reduction on a Cu substrate ($A = 0.0707 \text{ cm}^2$) in BMPTFSA containing $100 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Co}(\text{TFSA})_2$ with (a) 0, (b) 0.1, (c) 1 and (d) 10 mmol dm^{-3} of coumarin at $27 \text{ }^\circ\text{C}$. Current density : -0.05 mA cm^{-2} , applied electric charge : 2.83 C cm^{-2} .

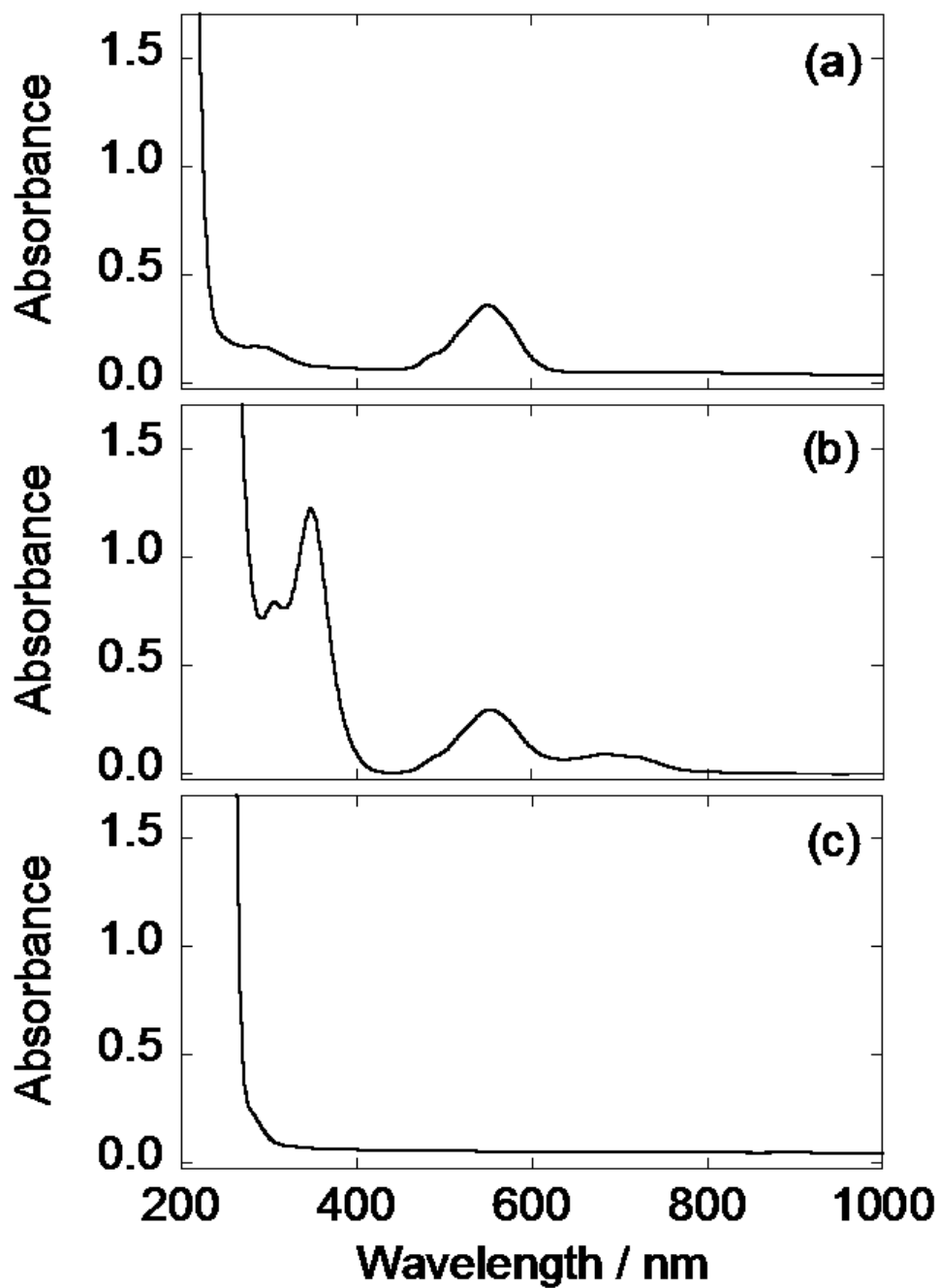


Fig. 2-11 UV-vis spectra obtained in BMPTFSA containing (a) $100 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Co(TFSA)}_2$, (b) $100 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Co(TFSA)}_2$ and $10 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ TU}$ and (c) $10 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ TU}$ at room temperature. Light path length : 1 mm.

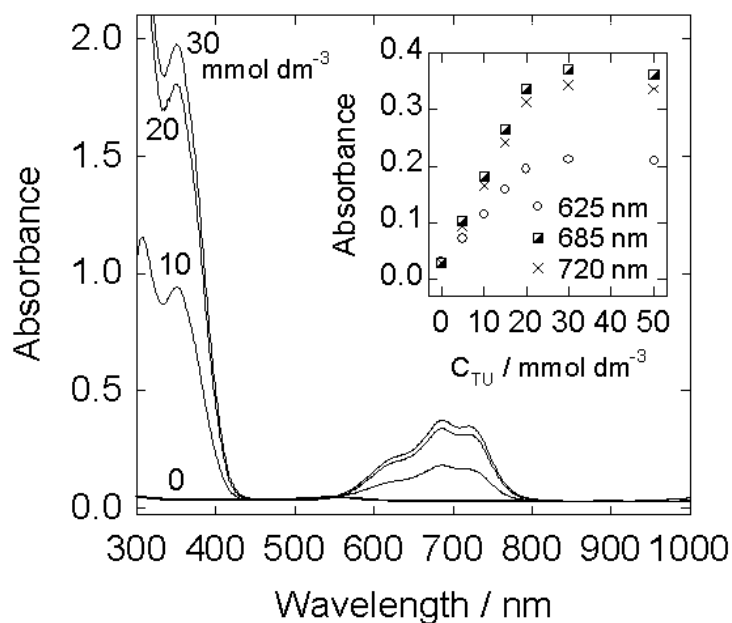


Fig. 2-12 Absorption spectra of BMPTFSA containing 5 mmol dm⁻³ Co(TFSA)₂ with 0, 10, 20 and 30 mmol dm⁻³ TU. The inset shows the dependence of the absorbance of the bands at 625, 685 and 720 nm on the concentration of TU (C_{TU}) at room temperature. Light path length : 1 mm.

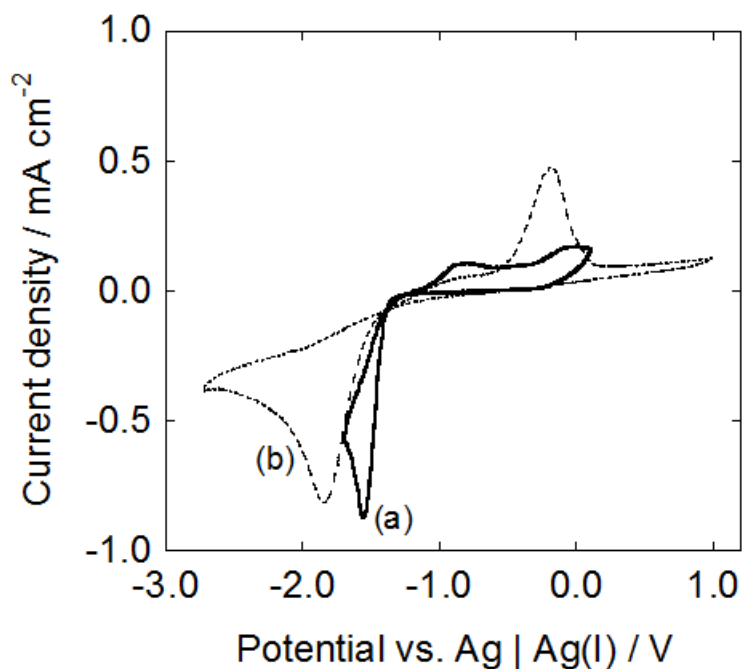


Fig. 2-13 Cyclic voltammograms of a Pt electrode (A = 0.0707 cm²) in BMPTFSA containing (a) 100 mmol dm⁻³ [Co(TU)₄]²⁺ and (b) 100 mmol dm⁻³ [Co(TFSA)₃]⁻ at 27 °C. Scan rate : 10 mV s⁻¹.

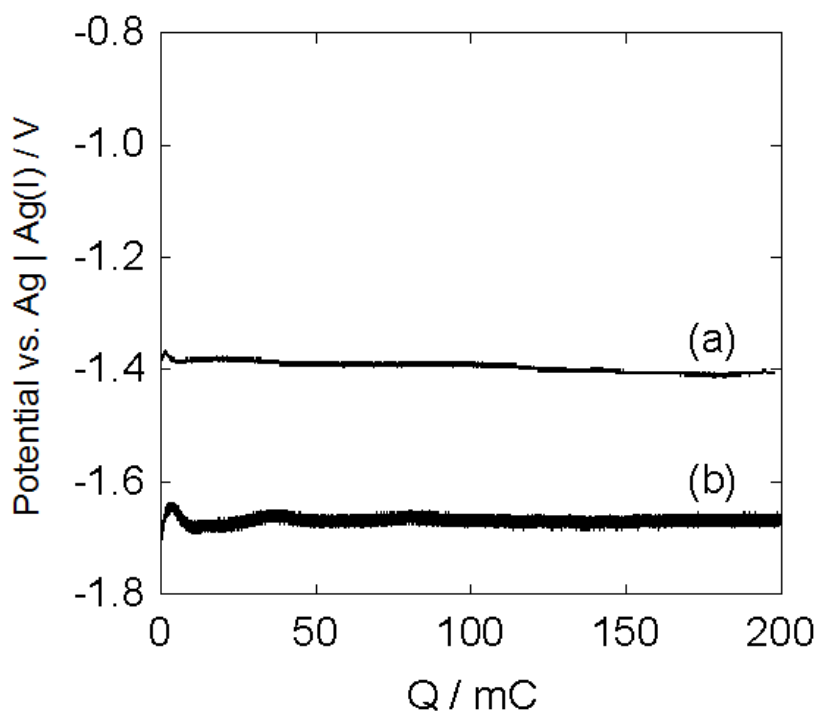


Fig. 2-14 Potential during galvanostatic cathodic reduction on a Cu substrate ($A = 0.0707 \text{ cm}^2$) in BMPTFSA containing (a) $100 \text{ mmol dm}^{-3} [\text{Co}(\text{TU})_4]^{2+}$ and (b) $100 \text{ mmol dm}^{-3} [\text{Co}(\text{TFSA})_3]^-$ at 27°C . Current density : -0.05 mA cm^{-2} .

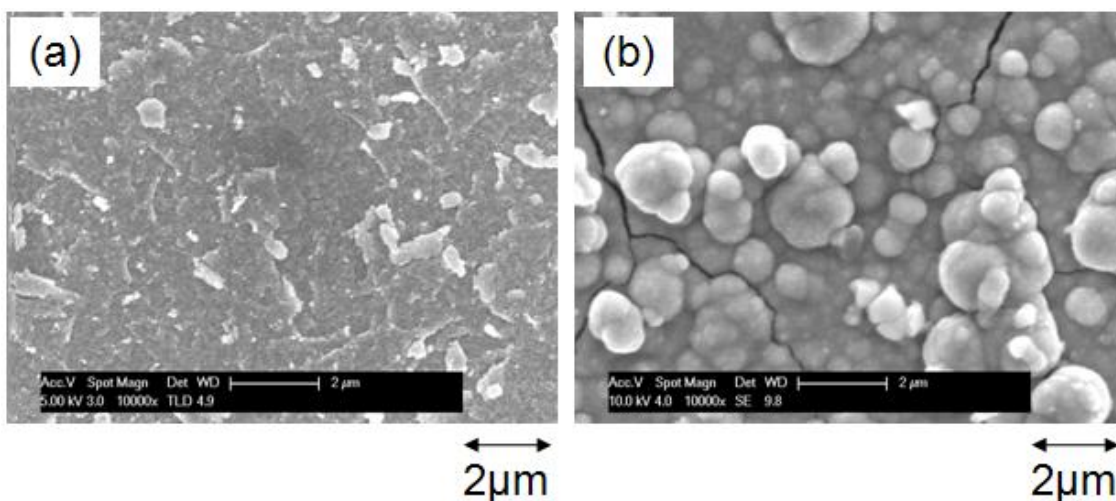


Fig. 2-15 SEM images of the electrodeposit obtained by a galvanostatic cathodic reduction on a Cu substrate ($A = 0.0707 \text{ cm}^2$) in BMPTFSA containing (a) $100 \text{ mmol dm}^{-3} [\text{Co}(\text{TFSA})_3]^-$ and (b) $100 \text{ mmol dm}^{-3} [\text{Co}(\text{TU})_4]^{2+}$ at 27°C . Current density : -0.05 mA cm^{-2} , applied electric charge : 2.83 C cm^{-2} .

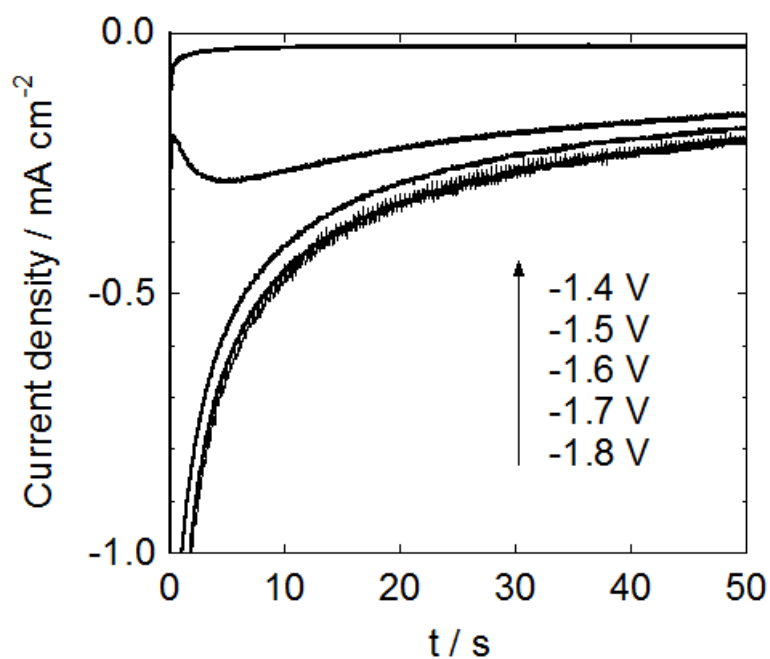


Fig. 2-16 Chronoamperograms of a Pt electrode ($A = 0.0707 \text{ cm}^2$) in BMPTFSA containing $50 \text{ mmol dm}^{-3} [\text{Co}(\text{TU})_4]^{2+}$ at $27 \text{ }^\circ\text{C}$.

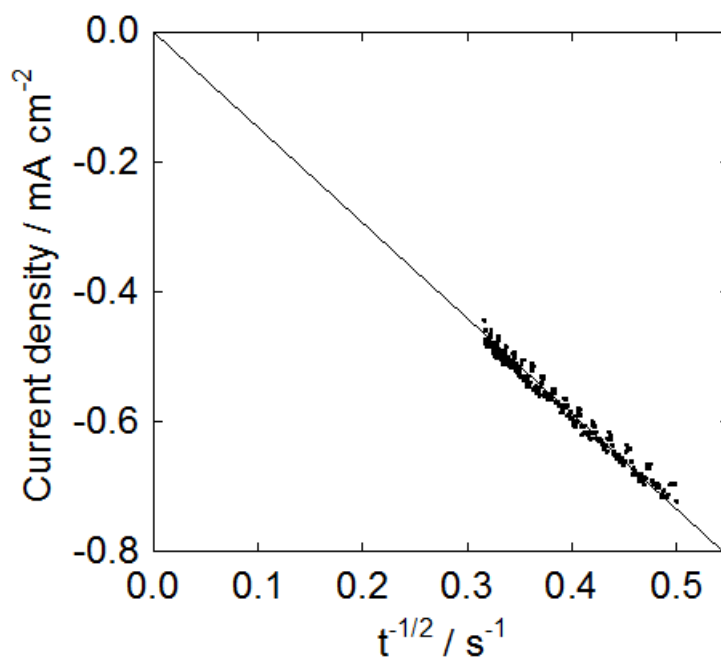


Fig. 2-17 Cottrell plots calculated from the data of chronoamperogram (Fig. 2-14) of a Pt electrode ($A = 0.0707 \text{ cm}^2$) in BMPTFSA containing $50 \text{ mmol dm}^{-3} [\text{Co}(\text{TU})_4]^{2+}$ at $27 \text{ }^\circ\text{C}$. Applied potential : -1.8 V .

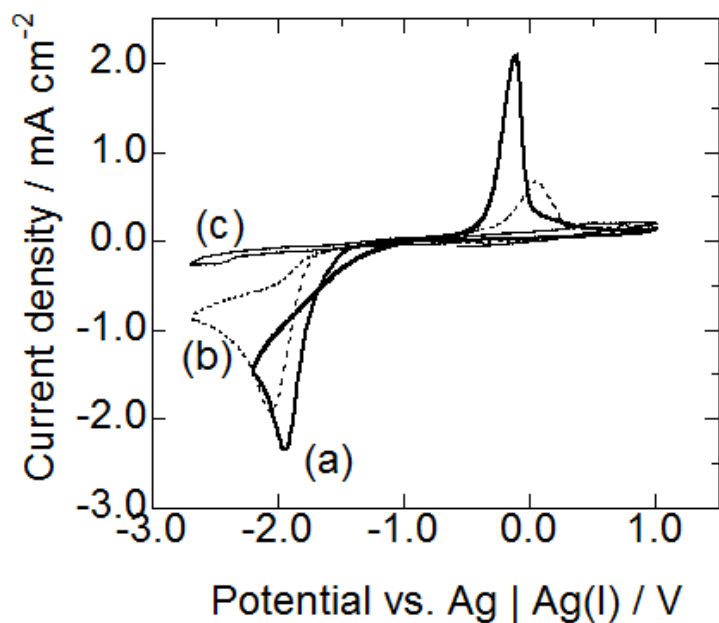


Fig. 2-18 Cyclic voltammograms of a Pt electrode ($A = 0.0707 \text{ cm}^2$) in BMPTFSA containing (a) $100 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Co(TFSA)}_2$ and $10 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ TU}$, (b) $100 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Co(TFSA)}_2$ and (c) $10 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ TU}$ at $27 \text{ }^\circ\text{C}$. Scan rate : 50 mV s^{-1} .

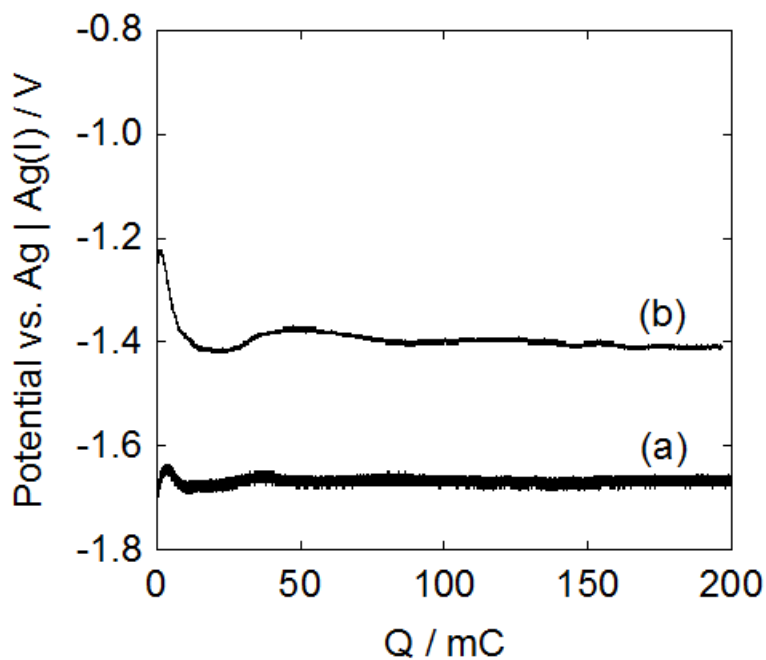


Fig. 2-19 Potential during galvanostatic cathodic reduction on a Cu substrate ($A = 0.0707 \text{ cm}^2$) in BMPTFSA containing (a) $100 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Co(TFSA)}_2$ and (b) $100 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Co(TFSA)}_2$ and $10 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ TU}$ at $27 \text{ }^\circ\text{C}$. Current density : -0.05 mA cm^{-2} .

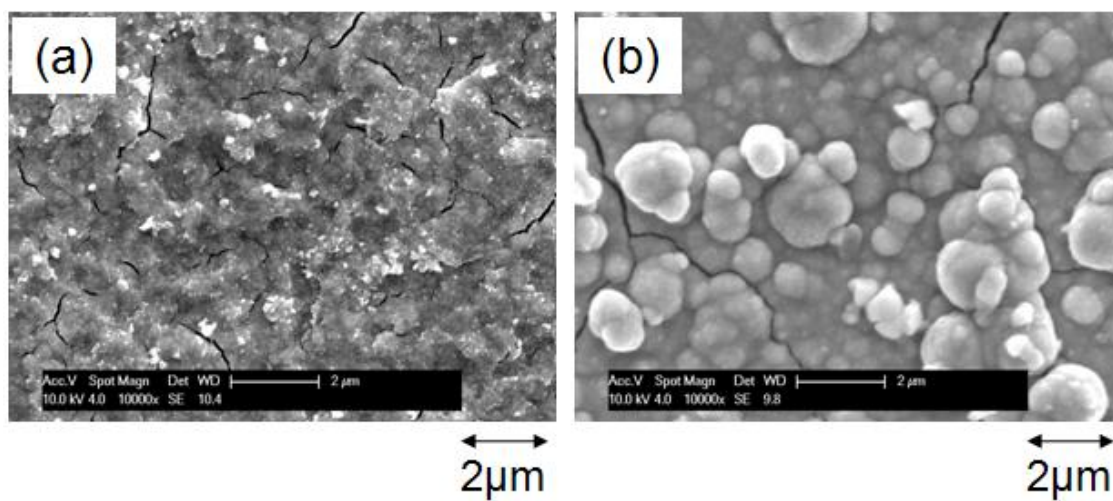


Fig. 2-20 SEM images of the electrodeposit obtained by a galvanostatic cathodic reduction on a Cu substrate ($A = 0.0707 \text{ cm}^2$) in BMPTFSA containing (a) $100 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Co}(\text{TFSA})_2$ and $10 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ TU}$ and (b) $100 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Co}(\text{TFSA})_2$ at $27 \text{ }^\circ\text{C}$. Current density : -0.05 mA cm^{-2} , applied electric charge : 2.83 C cm^{-2} .

第3章 Co 電析におけるイオン液体構成カチオン種の影響

3-1 緒言

3-1-1 TFSA⁻系イオン液体からの Co 電析における電気二重層構造の影響

第2章にて、BMPTFSA 中での Co 電析において、電気二重層構造に変化を与える、Co²⁺ 溶存種が電極表面に近づけるように配位環境を変化させるといった方法により、Co 電析の過電圧が下がることを示した。その中で、クマリンの添加により過電圧が低下するという結果を得た。BMPTFSA 中で Co の電析を行うと、比較的卑な電位で反応が進行するため、電極表面はカチオンが集積した状態となっていると考えられる[1]が、クマリンという吸着性物質を添加することにより、電極表面に存在していた BMP⁺ はクマリンに一部置換され、それが電析反応に影響を与えたものと推測される。この結果から、クマリン以外にも電極表面に存在する化学種によっては電析反応の過電圧や得られる電析物の表面形態などが変化する可能性がある。

これまでに、著者の研究室にて BMPTFSA 中における Sn への Li のドーブ・脱ドーブ反応を検討し、10 mmol dm⁻³ の C13TFSA (C13⁺ = 1-methoxymethyl-1-methylpyrrolidinium) の添加によって反応の界面抵抗が減少したという結果が得られており、その理由は電極表面の BMP⁺ が C13⁺ に置換されたためと考察されている[2]。構造中のアルキル鎖に酸素原子を含むかどうかは BMP⁺ と C13⁺ の主な違いであるが、有機電解液あるいはイオン液体中では、Li⁺ は酸素原子を有する分子と相互作用しやすいことが知られており[3-5]、電極表面における C13⁺ 中の酸素原子と Li⁺ との間の相互作用がドーブ・脱ドーブ反応に何らかの影響を与えているものと考えられる。Co の電析とは大きく異なる電極反応であるが、電極表面における電気二重層の構造が、電極反応に影響を与えたという点では重要な知見であると考えられる。

3-1-2 本章における検討の目的

上記の Sn への Li のドーブ・脱ドーブ反応の例に見られるように、電極表面に存在するイオン種の変化によって、電極反応に影響を受ける可能性がある。第2章での検討で、クマリンを添加した場合には、電極表面にクマリンが吸着したものと考えられるが、残念ながらクマリンが電極表面に吸着したという直接的な証拠は得られていない。また、これまでにイオン液体中での電極反応において、カチオンを変化させた際の影響について検討した例は少ない[6,7]。そこで本章では、Co 電析を異なるカチオンを有するイオン液体で行い、その影響について検討した。Co 電析反応は -2.0 V 付近という電極表面にカチオンが集積すると思われる卑な電位で進行するため、イオン液体のカチオンを変えた場合には、電気二重層が全く異なるカチオンで構成されることになる。BMPTFSA 以外のカチオンを有するイオン液体として、今回は BMITFSA, DEMETFSA

(DEME⁺ = diethylmethyl(2-methoxyethyl)aminium) および C13TFSA を用いた。これらのイオン液体のカチオンの構造を Fig. 3-1 に示す。これらのイオン液体を選択した理由は、C13TFSA が Sn への Li ドープ・脱ドープ反応において界面抵抗を下げる効果があったことに加えて、BMITFSA はイミダゾリウム環内に π 電子を、DEMETFSA および C13TFSA は構造中に酸素原子を持ち、クマリンと共通の構造をそれぞれに有していることから、電析中の Co 表面と相互作用することが期待できると考えた点にある。

3-2 実験方法

3-2-1 試薬

本章で用いた試薬を Table 3.1 に示す。

Table 3.1 List of the chemical reagents.

Reagent	Producer	Purity
1-Methylpyrrolidine	Tokyo Kasei Kogyo	> 99 %
Butyl bromide	Tokyo Kasei Kogyo	> 99 %
1-Butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (BMITFSA)	Kanto Chemical	
Diethylmethyl(2-methoxyethyl)aminium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (DEMETFSA)	Kanto Chemical	
1-Methoxymethyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (C13TFSA)	Otsuka chemical	
Acetonitrile	Junsei Chemical	> 99.5 %
Ethyl acetate	Junsei Chemical	> 99.5 %
Lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (LiTFSA)	Kanto Chemical	> 99.7 %
Dichloromethane	Junsei Chemical	> 99.5 %
Bis(trifluoromethylsulfonyl)amide acid (HTFSA)	Kanto Chemical	> 99 %
Silver trifluoromethylsulfonate (AgOTf)	Kanto Chemical	> 99 %

3-2-2 器具

本章で用いた実験機器, 器具類をまとめて Table 3.2 に示す.

Table 3.2 List of the instruments used in this chapter.

Instruments	Model number	Producer
Rotary vacuum evaporator	N-N	EYELA (Tokyo Rikakikai)
Vacuum pump	TSW-50	SATO VAC
Pirani gauge	PT-3P	DIAVAC LIMITED
UV-vis spectrometer	V-530	JASCO
Glove box	DB0-1K-SH	MIWA MFG
Potentiostat / galvanostat	HABF-501	Hokuto Denko Corporation
Scanning electron microscope (SEM)	Sirion	FEI
Energy dispersive X-ray analysis (EDX)	EDAX	Phoenix
X-ray diffractometer (XRD)	RAD-C	Rigaku

3-2-3 各種試薬の合成

a) BMPTFSA の合成

BMPTFSA の合成は, 2-2-3 (第2章) に記載の方法により行った.

b) Co(TFSA)₂ の合成

Co(TFSA)₂ の合成は, 2-2-5 に記載の方法により行った.

3-2-4 電気化学測定系

電気化学測定には二種類の三電極式のセルを用いた. クロノアンペロメトリーには (A) のセル ($A = 0.0707 \text{ cm}^2$) を, サイクリックボルタンメトリーおよび定電位陰極還元には (B) のセル ($A = 0.283 \text{ cm}^2$) をそれぞれ使用した. 本章で使用したセルの模式図を Fig. 3-2 に示す. 作用極には glassy carbon (Tokai carbon, GC-20S) または Co (Nilaco) を用いた. なお, glassy carbon 作用極は, 鏡面研磨した後に界面活性剤を溶解した塩基性水溶液中で電解脱脂を行い, さらに 10 % H_2SO_4 aq. に浸漬したあと蒸留水ですすぐという操作を前処理として行った. Co 作用極の前処理は, 鏡面研磨した後に界面活性剤を溶解した塩基性水溶液中で電解脱脂を行い, 蒸留水ですすぐという操作を行った.

参照極は, 120 °C にて 48 h の減圧乾燥した AgCF_3SO_3 を EMITFSA ($\text{EMI}^+ = 1\text{-ethyl-3-methylimidazolium}$) に 100 mmol dm^{-3} の濃度で溶解した溶液に Ag wire (Sanwa Kinzoku) を浸漬することにより構築した. 測定電解液と参照極内部とを BMPTFSA を含浸した多孔質ガラスを用いて仕切ることで, 相互の液相の浸透を防止す

る構造とした。本論文中では、この参照極を $\text{Ag}|\text{Ag(I)}$ と表記する。

対極には、Co wire (Nilaco) または Co plate (Nilaco) を用いた。Co wire は $1\text{ mm } \phi$ の Cu wire と溶接し、シュリンクタイプと熱溶融タイプの二層構造になっている熱収縮チューブ (ケムフロー) を用いて Co 部分以外を被覆したものをを用いた。

3-2-5 電解液の調製

測定に用いた電解液は、BMPTFSA, BMITFSA, DEMETFSA および C13TFSA に Co(TFSA)_2 を溶解したのち、 $120\text{ }^\circ\text{C}$ にて 24 h の減圧乾燥を行い、残存する水分を除いてから用いた。

3-2-6 電析物のキャラクタリゼーション

電析物のキャラクタリゼーションには SEM, EDX, XRD を用いた (使用した装置は Table 3.2 参照)。各種電析実験により得た電析物は、イオン液体中から取り出した後、Ar 雰囲気グローブボックス内にてエタノールに 12 h 浸漬することでイオン液体を洗い流し、その後 24 h 静置して余剰のエタノールを蒸発させた後に各種キャラクタリゼーションを行った。

3-3 結果および考察

3-3-1 各イオン液体中における Co の電析

a) サイクリックボルタモグラム

Fig. 3-3 に、 100 mmol dm^{-3} Co(TFSA)_2 を溶解したイオン液体のサイクリックボルタモグラムを示す。このサイクリックボルタモグラムではカソード方向から先に電位走査を行った。 -2.0 V 付近に Co 電析に由来する還元電流、 0.0 V 付近に電析した Co の溶解に由来する酸化電流がそれぞれ観測された。Co 電析に由来する還元電流の大きさがイオン液体により多少異なっているが、これはイオン液体の粘度の違いによるものと考えられる。還元電流の立ち上がり電位については、サイクリックボルタモグラムで見ると顕著な差異は見られなかった。一方、電析した Co の酸化溶解反応については、イオン液体の種類に依存して異なった。BMITFSA では酸化電流が小さく、またピークが見られていない。EMITFSA に Co(TFSA)_2 を溶解して測定したサイクリックボルタモグラムにも見られていることから[8]、イミダゾリウム骨格を有するイオン液体特有の傾向であると考えられる。また、DEMETFSA では酸化ピークが二つ見られた。作用極は glassy carbon であるため合金形成は起こり得ず、現時点では理由は不明である。

b) 定電位陰極還元

Fig. 3-4 に、 $100 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Co(TFSA)}_2$ を溶解したイオン液体中で定電流陰極還元を行った際の電位の経時変化を示す。なお、ここで設定した -0.05 mA cm^{-2} という電流密度は、拡散限界電流よりもはるかに小さい電流であり、ここでの電析反応は拡散律速条件下で進行していない。サイクリックボルタモグラムでは明確な違いは見られなかったが、定電流陰極還元における電位には明確な差が表れた。定常電位は BMPTFSA が最も卑で、BMITFSA, DEMETFSA, C13TFSA の順に貴であった。得られた電析物の表面形態を Fig. 3-5 に示す。BMPTFSA および DEMETFSA では粒状かつ凹凸の大きい析出物が得られ、一方 BMITFSA および C13TFSA では比較的表面形態は平滑であった。このように、定電流陰極還元における電位のみならず、表面形態にもイオン液体を構成するカチオンに依存して違いが見られた。

イオン液体のカチオンによって Co の電析挙動が変化した理由について考察する。金属電析反応は、Fig. 3-6 に示したようなメカニズム、すなわち、

- (1) 反応種の電極表面への拡散
- (2) 配位子の脱離
- (3) 電極から電析金属イオンへの電子移動
- (4) 核生成 または (5) 結晶成長

の素過程を経て進行するものと考えられている[9]。定電流条件で電析を行う際の電位は、電極反応の平衡電位とこれら素過程における過電圧の総和により決定されるが、反応が拡散律速でない場合、(2) の配位子の脱離過程には反応種の配位環境およびイオン液体の粘度が、(4) の核生成および (5) の結晶成長過程には電気二重層の構造、言い換えれば電極表面に存在するイオン種がそれぞれ影響すると考えられる。そこで、(2)、(4) および (5) の過程に影響を与えると考えられる反応種の配位環境、イオン液体の粘度および電気二重層の構造について検討する。

3-3-2 イオン液体中における Co 電析の電位決定要因の検討

a) 各イオン液体の紫外可視吸光スペクトル

Co^{2+} の各イオン液体中における配位環境について検討するため、紫外可視吸光スペクトルの測定を行った。Fig. 3-7 に、 $100 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Co(TFSA)}_2$ を溶解したイオン液体の紫外可視吸光スペクトルを示す。各イオン液体で吸光スペクトルはほぼ一致したことから、ここで測定した 4 種のイオン液体中における Co^{2+} の配位環境はいずれも $[\text{Co(TFSA)}_3]^-$ [10] であることがわかった。したがって、電析時の電位がイオン液体により異なった理由は、 Co^{2+} の配位環境とは関連性がないことが示唆された。

b) 各イオン液体の粘度

イオン液体中における金属錯体の電荷移動速度定数が、イオン液体の粘度上昇に伴っ

て小さくなることがすでに報告されており[11,12], その理由は反応種の周囲におけるイオン液体の運動性が低く, 遷移状態に達するために障壁を超える頻度が小さくなるためと考察されている. イオン液体中の Co 電析反応においても, 同様に電荷移動速度がイオン液体の粘度の影響を受け, 結果的に過電圧がイオン液体によって異なるという結果を招いている可能性がある. そこで, 各イオン液体の粘度と, 定電流陰極還元中の電位との関連性について検討した. Table 3.3 に, 金属イオンを含まない各イオン液体の粘度をまとめて示す.

Table 3.3 Viscosities of the ionic liquids at 25 °C.

Ionic liquid	Viscosity / mPa s	Reference
BMPTFSA	76	[13]
BMITFSA	47	[13]
DEMETFSA	69	[14]
C13TFSA	40	[15]

Table 3.3 の結果より, 粘度の大小関係は

$$(大) \text{ BMPTFSA} > \text{ DEMETFSA} > \text{ BMITFSA} > \text{ C13TFSA} \quad (小)$$

であり, 一方で定電流陰極還元時の電位の順序は

$$(卑) \text{ BMPTFSA} < \text{ BMITFSA} < \text{ DEMETFSA} < \text{ C13TFSA} \quad (貴)$$

であった. 粘度が高いほど過電圧が大きくなり, 結果として定電流陰極還元時の電位は卑になると予想されるが, 実際に粘度の大小関係と電位の順序は一致していない. 特に, BMITFSA と DEMETFSA は粘度が比較的異なるにも関わらず, 定電流陰極還元時の電位は比較的近い値となった. したがって, 定電流陰極還元時の電位が粘度によって決定されていると結論付けることはできず, 何か異なる要因が電位を決定しているものと推測される.

c) 電析反応中の電気二重層構造の影響

すでに第2章で述べたように, イオン液体中では電極反応の過電圧が電気二重層構造の影響を受けると考えられる. Co の電析が起こるような比較的卑な電位ではカチオンが電極表面に集積して電気二重層を構成していると考えられることから, カチオンの異なるイオン液体を用いた場合には, それぞれで異なる電気二重層構造をとることにな

る。ここまでの検討で、反応種の配位環境およびイオン液体の粘性では定電流陰極還元時の電位の違いを説明できなかった。したがって、この電気二重層構造がイオン液体によって異なることが、定電流陰極還元時の電位に影響を与えている可能性が考えられる。そこで、電気二重層構造が電析反応の電位に与える影響を調べるため、今回用いたイオン液体を任意の割合で混合し、同様の条件で電析を行った際の電位の変化について検討した。Fig. 3-8 に、BMITFSA と C13TFSA とを混合した系で定電流陰極還元を行った際の、電位の経時変化を示す。C13TFSA のみで電析を行った場合、定常時の電位は約 -1.3 V であるが、モル分率として 0.25 以上の BMITFSA が含まれる場合には定常時の電位は約 -1.55 V と、BMITFSA 単独で定電流陰極還元を行った場合とほぼ等しい電位を示した。BMITFSA および C13TFSA 中における Co^{2+} の配位環境は同じであること、また定電流陰極還元時の電位は混合割合に応じた段階的な変化ではなく、BMITFSA の存在の有無により電位が決まるという双方の実験事実から、 C13^+ よりも BMI^+ が電極表面と優先的に相互作用し、電析時の電位に影響を与えたものと考えられる。Fig. 3-9 に、それぞれのイオン液体で得られた電析物の SEM 像を示す。あまり明確ではないが、電析物の表面形態は BMITFSA が存在する系では比較的粒状で、C13TFSA のみの系では平滑であり、電位のみならず電析物の表面形態も BMITFSA が系内に存在するか否かに依存して表面形態が変化した可能性が示唆された。以上のように、イオン液体中の Co 電析においては、電気二重層を構成するカチオンの種類、あるいはその存在比率によって電析の過電圧や表面形態に影響をおよぼす可能性が示唆された。また、今回 BMITFSA と C13TFSA を混合した系で Co 電析を行い、電位が BMI^+ の存在によって決定されたという結果から、 BMI^+ と C13^+ のどちらのカチオンがより Co と強く相互作用するかを推定した。同様に 2 種のイオン液体を任意の割合で混合した系で金属電析を行い、その際の電位がどちらのイオン液体の影響をより強く受けるかを調べることによって、イオン液体を構成するイオン種と金属表面との相互作用の強さの評価に活用できる可能性があると考えられる。

3-4 結論

イオン液体中での Co 電析について、BMPTFSA, BMITFSA, DEMETFSA および C13TFSA の 4 種類のイオン液体を用いて検討した。定電流陰極還元時の電位および電析物の表面形態は、イオン液体のカチオンにより異なった。 Co^{2+} の配位環境がいずれのイオン液体中でも同じであったこと、定電流陰極還元時の電位と粘度との相関が一致しなかったことから、イオン液体を構成するカチオンと電析時の電極表面との相互作用により、電位や電析物の表面形態が変化した可能性が示唆された。以上のことから、イオン液体からの金属電析においては、電極とイオン液体界面に存在するイオンの種類が、電析反応のメカニズムに影響を与える要素であることを明らかにした。

第3章 参考文献

- [1] W. Zhou, S. Inoue, T. Iwahashi, K. Kanai, K. Seki, T. Miyamae, D. Kim, Y. Katayama, and Y. Ouchi, *Electrochem. Commun.*, **12**, 672 (2010).
- [2] 宮下宗大, 慶應義塾大学大学院修士論文 (2010).
- [3] T. Abe, H. Fukuda, Y. Iriyama and Z. Ogumi, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A1120 (2004).
- [4] D. Brouillette, D. E. Irish, N. J. Taylor, G. Perron, M. Odziemkowski, and J. E. Desnoyers, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 6063 (2002).
- [5] M. Herstedt, M. Smirnov, P. Johansson, M. Chami, J. Grondin, L. Servant, and J. C. Lassègues, *J. Raman Spectrosc.*, **36**, 762 (2005).
- [6] N. Serizawa, Y. Katayama, and T. Miura, *Electrochim. Acta*, **56**, 346 (2010).
- [7] N. Tachikawa, Y. Katayama, and T. Miura, *J. Electrochem. Soc.*, **12**, F39 (2009).
- [8] 片山 靖, 茂木陽介, 美浦 隆, 2002 年電気化学会第 69 回大会講演要旨集, 1L19 (2002).
- [9] 春山志郎 著, 表面技術者のための電気化学, 丸善 (2001).
- [10] K. Fujii, Y. Nonaka, Y. Akimoto, Y. Umebayashi, and S. Ishiguro, *Anal. Sci.*, **24**, 1377 (2008).
- [11] N. Tachikawa, Y. Katayama, and T. Miura, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, F211 (2007).
- [12] N. Tachikawa, Y. Katayama, and T. Miura, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **12**, F39 (2009).
- [13] O. O. Okoturo and T. J. VanderNoot, *J. Electroanal. Chem.*, **568**, 169 (2004).
- [14] Z. B. Zhou, H. Matsumoto, and K. Tatsumi, *Chem. Eur. J.*, **11**, 752 (2005).
- [15] Z. B. Zhou, H. Matsumoto, and K. Tatsumi, *Chem. Eur. J.*, **12**, 2196 (2006).

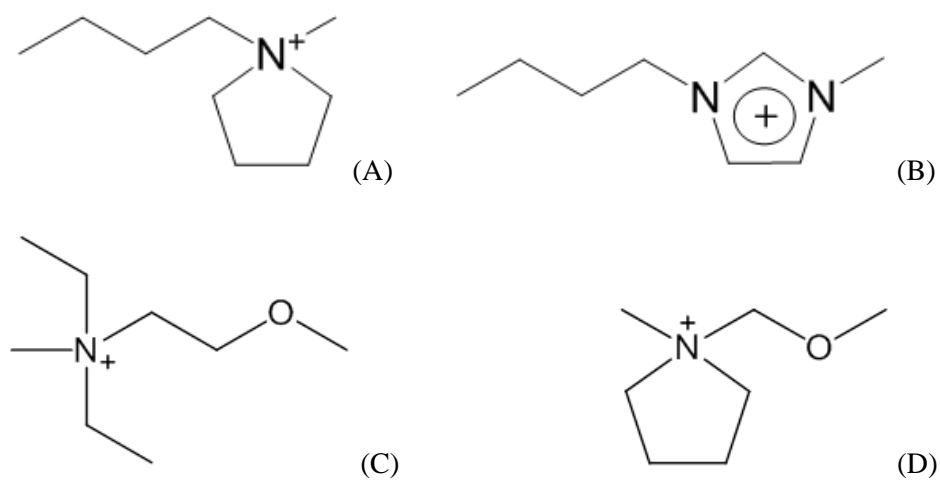


Fig. 3-1 Chemical structure of the cations of the ionic liquids used in this study. (A) BMP^+ , (B) BMI^+ , (C) DEME^+ and (D) C13^+ .

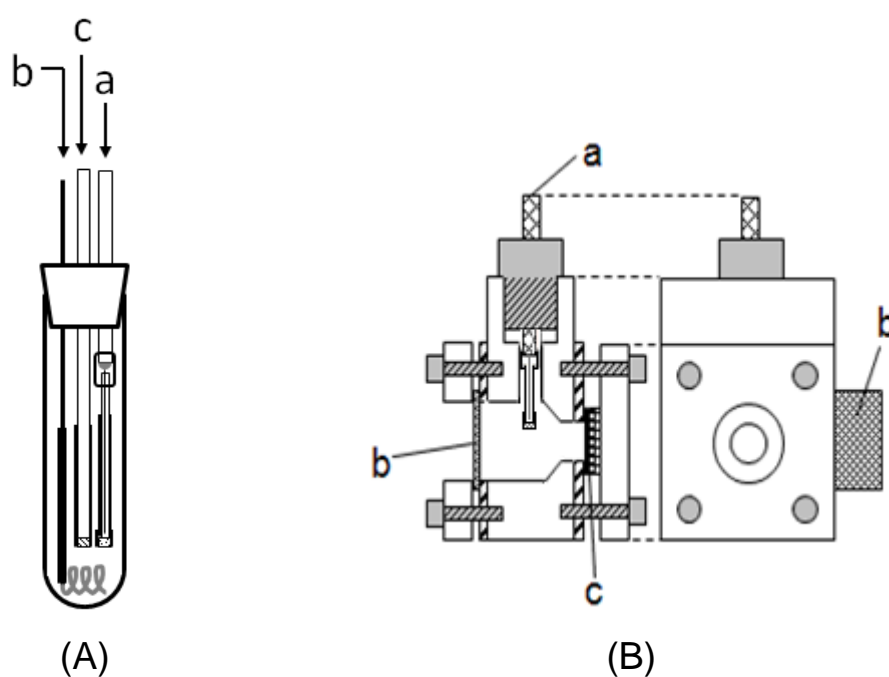


Fig. 3-2 Schematic illustration of the electrochemical cell for (A) cyclic voltammetry and (B) potentiostatic cathodic reduction. (a) Reference electrode, (b) counter electrode and (c) working electrode.

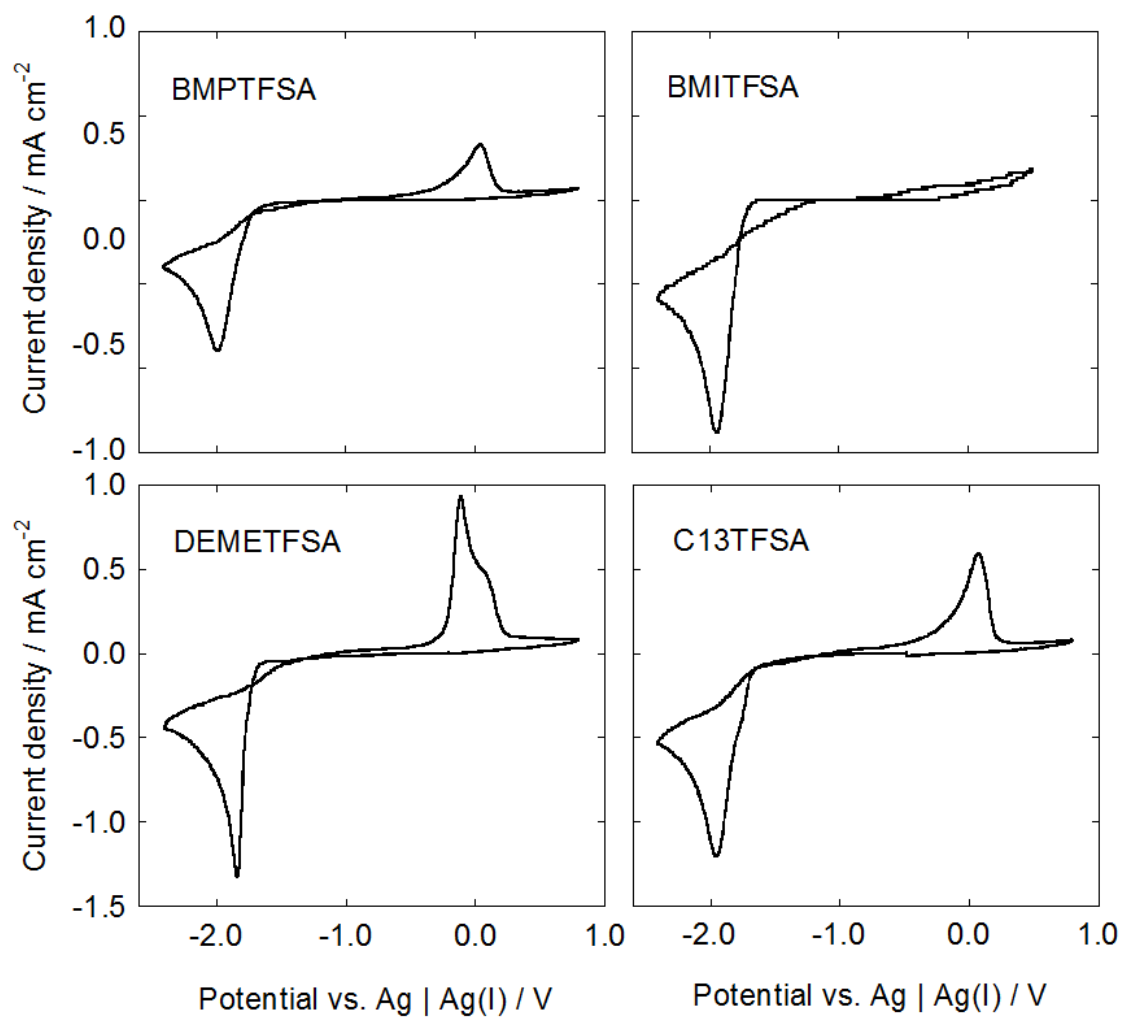


Fig. 3-3 Cyclic voltammograms of a glassy carbon electrode ($A = 0.0707 \text{ cm}^2$) in the ionic liquids containing $100 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Co(TFSA)}_2$ at $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Scan rate: 10 mV s^{-1} .

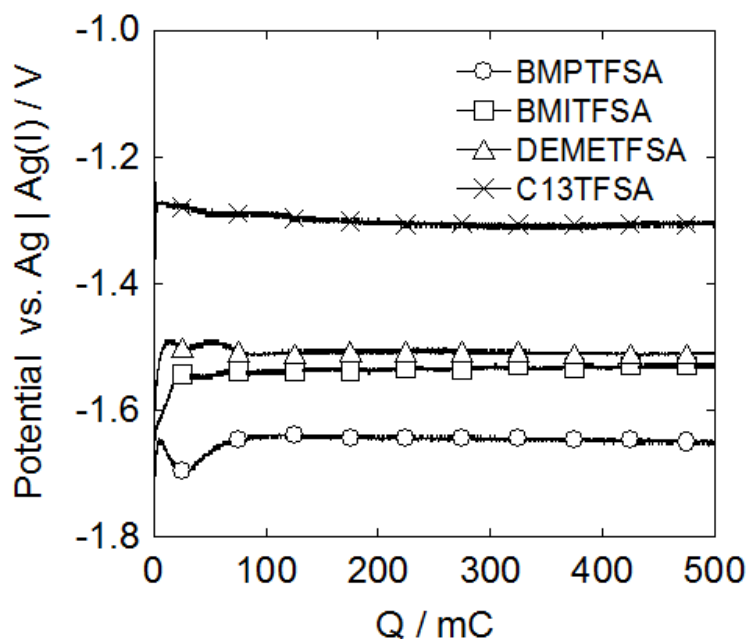


Fig. 3-4 Potential during galvanostatic cathodic reduction on a Co substrate ($A = 0.283 \text{ cm}^2$) in the ionic liquids containing $100 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Co}(\text{TFSA})_2$ at $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Applied current density : -0.05 mA cm^{-2} .

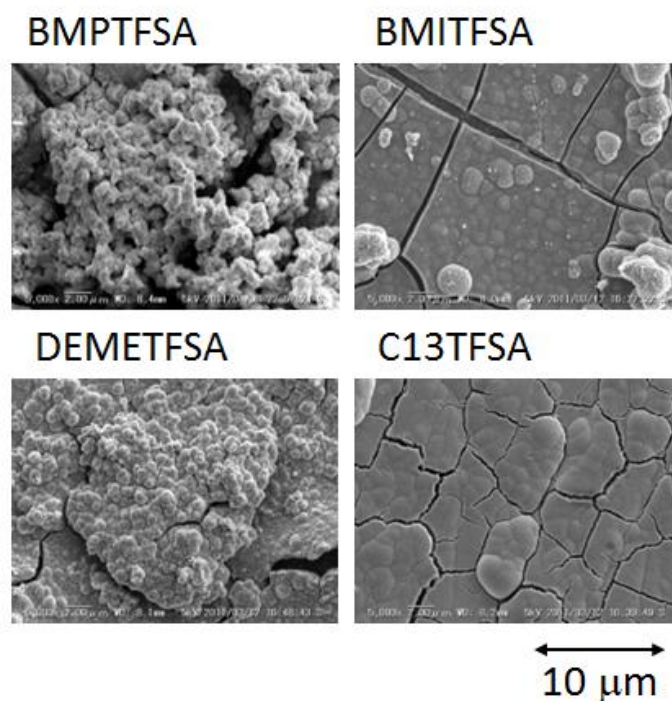


Fig. 3-5 SEM images of the electrodeposit obtained by a galvanostatic cathodic reduction on a Co substrate ($A = 0.283 \text{ cm}^2$) in the ionic liquids containing $100 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Co}(\text{TFSA})_2$ at $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Applied current density : -0.05 mA cm^{-2} , applied electric charge : 1.77 C cm^{-2} .

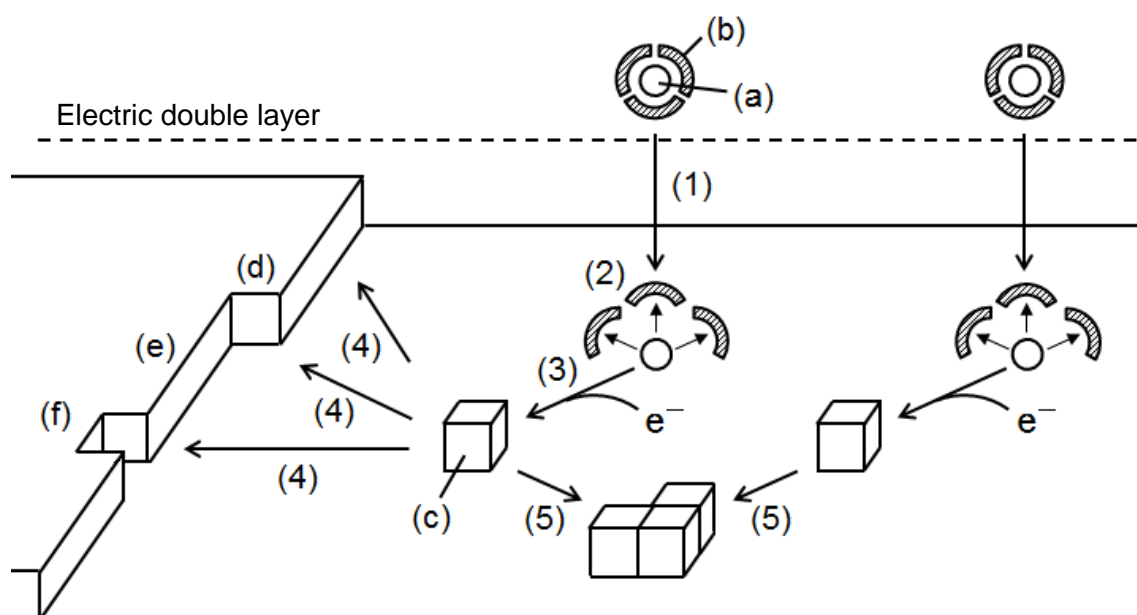


Fig. 3-6 Schematic illustration of the mechanism of metal deposition. (a) Metal ion, (b) ligand, (c) ad-atom, (d) kink, (e) step, (f) edge, (1) diffusion of the electroactive species, (2) dissociation of the ligands, (3) charge transfer, (4) crystallization and (5) nucleation.

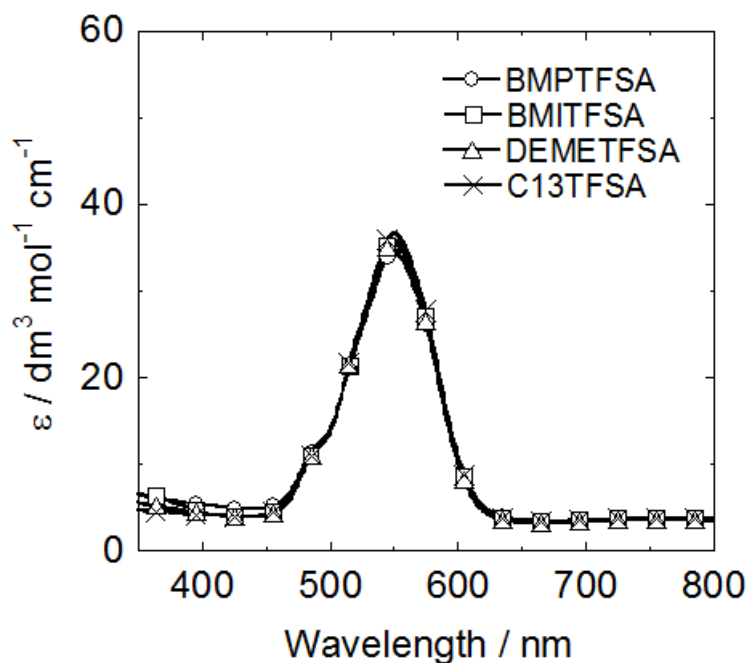


Fig. 3-7 UV-vis spectra obtained in the ionic liquids containing $100 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Co(TFSA)}_2$ at room temperature.

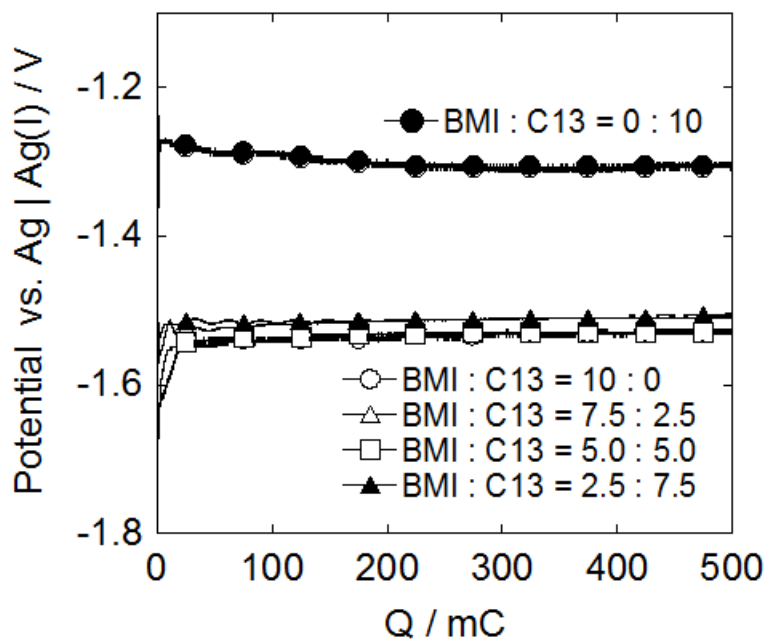


Fig. 3-8 Potentials observed during galvanostatic cathodic reduction on a Co substrate ($A = 0.283 \text{ cm}^2$) in BMITFSA-C13TFSA mixture containing $100 \text{ mM Co(TFSA)}_2$. Applied current density : -0.05 mA cm^{-2} . Mixing ratios (v/v) are given.

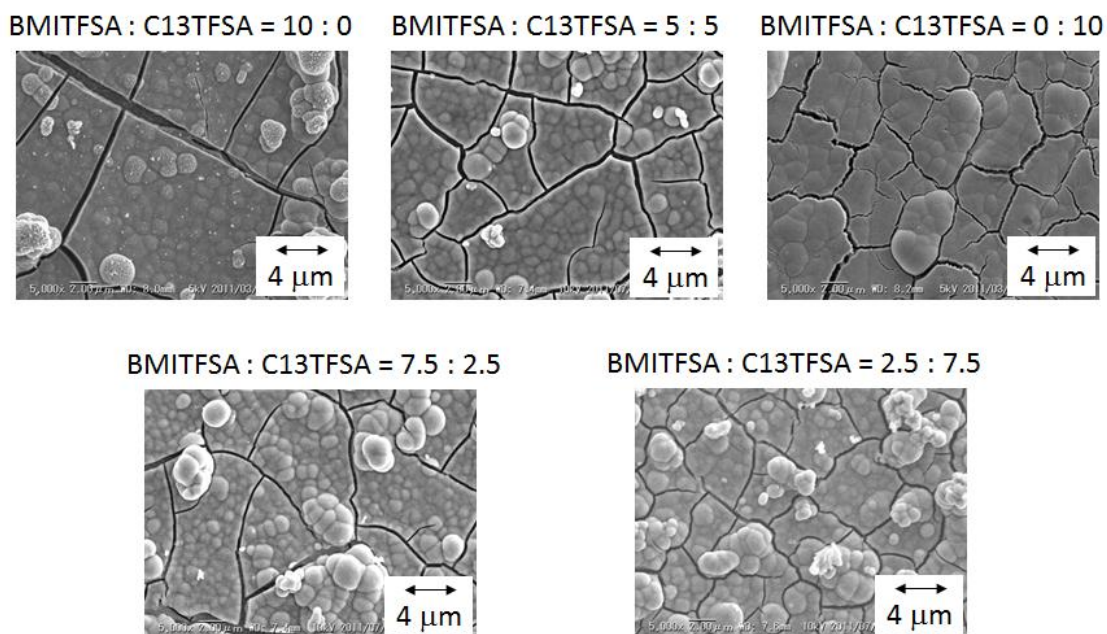


Fig. 3-9 SEM images of the electrodeposit obtained by a potentiostatic cathodic reduction on a Co substrate ($A = 0.283 \text{ cm}^2$) in BMITFSA-C13TFSA mixture containing $100 \text{ mM Co(TFSA)}_2$. Applied current density : -0.05 mA cm^{-2} , applied electric charge : 1.77 C cm^{-2} . Compositions are given in volume ratio.

第4章 TFSA⁻系イオン液体からの Ag 電析における電位の影響

4-1 緒言

4-1-1 TFSA⁻系イオン液体からの Ag 電析

すでに述べたように、電析は安価な装置で複雑な形状の部材の表面に均一な薄膜を形成可能であることから、様々な金属の薄膜の形成方法として広く用いられている。水溶液を用いる電析においては、金属の電析と水素発生との競合がしばしば問題になるため、原理上水素発生が起こらない電解液を用いた電析方法が検討されてきた。イオン液体は、構成イオン種の選択により還元側電位窓の広い非プロトン性電解液を調製可能であり、さらに難燃性、難揮発性、常温で液体となるなどの性質を有することから、新たな電析用の電解液として有望視されている。そして数あるイオン液体の中でも、TFSA⁻をその構成アニオンとする TFSA⁻系イオン液体は疎水性を有し、大気中での取扱いが容易であることから、著者の研究室をはじめ特に電析に関する報告例は多い。

すでに TFSA⁻系イオン液体中での金属電析に関する報告が多くなされているが[1-9]、電析のメカニズムについて詳しく検討した例は少ない。近年、イオン液体中での金属電析反応が、電極-イオン液体界面における電気二重層の構造の影響を受けることが指摘されている。Co[10] および Ni[11] の電析においては、電析の過電圧は非常に大きく、得られる電析物は金属であるものの非晶質であることが報告されている。これらのケースでは、電析反応が比較的卑な電位域で進行するため、イオン液体のカチオン種が電極表面に吸着して集積層を成しており、それによって電子移動、核生成、結晶成長、表面拡散などの電析反応の素過程の進行を妨げていると考察されている。

4-1-2 本章における検討の目的

上記のように、電気二重層の構造は電析反応において重要であり、電気二重層構造と電析反応との関連性について検討することは、イオン液体中の電析反応を詳しく理解する上で有意義な知見が得られると推測される。イオン液体中の電気二重層構造は電位に依存して変化することが報告されていることから[12]、電位を操作して電気二重層の構造を変化させ、その際の電析反応への影響について調査することで、電気二重層構造と電析反応との関連性について検討できると考えられる。しかしながら Co および Ni の電析が起こる電位域はイオン液体の還元分解電位に近いとため、印加できる電位域が狭く、上記の検討を行うことは困難である。そこで、本研究では、種々のイオン液体からの Ag の電析に対する電位の影響について検討することとした。すでにイオン液体中で Ag の電析を行った例は数多く報告されており、電析に関する基礎データが比較的多い金属である[13-25]。TFSA⁻系イオン液体中では Ag 電析は比較的貴な電位で起こることが知られており、イオン液体の還元分解電位と Ag 電析開始電位とは 2 V 以上

離れていることから、幅広い電位範囲での Ag 電析が検討可能である。

なお、当然ながら電析時の印加電位を変化させた場合、電荷移動律速となるような条件下では電位に依存して電流が変化し、反応速度自体が変化してしまうため、電気二重層構造の影響のみを抽出して検討することができない。そこで本研究では、Ag 電析反応が拡散律速となるような電位域内で電位を変化させ、電析物の表面形態や初期核生成・成長過程への影響について検討した。

また、Ag 電析に使用したイオン液体を TEM 観察したところ、直径数 nm から数 10 nm の Ag ナノ粒子の生成が確認できた。電析でナノ粒子を作製可能であることは非常に興味深い。このイオン液体中での電析によるナノ粒子の作製については、第5章にて詳説する。

4-2 実験方法

4-2-1 試薬

本章で用いた試薬を次ページの Table 4.1 に示す。

4-2-2 器具

本章で用いた実験機器、器具類をまとめて次ページの Table 4.2 に示す。

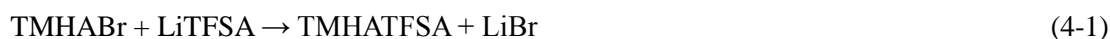
4-2-3 イオン液体の合成

a) BMPTFSA の合成

BMPTFSA の合成は、2-2-3 (第2章) に記載したものと同様の方法により行った。

b) TMHATFSA の合成

TMHATFSA は BMPTFSA と同様、TMHABr と LiTFSA を蒸留水中で混合し、以下のアニオン交換反応により BMPTFSA を得た。



TMHABr と LiTFSA との混合比およびその後の抽出、乾燥操作は BMPTFSA と全く同様の方法で行った。

Table 4.1 List of the chemical reagents.

Reagent	Producer	Purity
1-Methylpyrrolidine	Tokyo Kasei Kogyo	> 99 %
Butyl bromide	Tokyo Kasei Kogyo	> 99 %
Tetramethylhexylammonium bromide (TMHABr)	Kanto Chemical	
1-Butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (BMITFSA)	Kanto Chemical	
1-Butyl-3-methylimidazolium trifluoromethylsulfonate (BMIOTf)	Kanto Chemical	
Acetonitrile	Junsei Chemical	> 99.5 %
Ethyl acetate	Junsei Chemical	> 99.5 %
Lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (LiTFSA)	Kanto Chemical	> 99.7 %
Dichloromethane	Junsei Chemical	> 99.5 %
Silver(I) oxide, Ag ₂ O	Junsei Chemical	> 99.0 %
Bis(trifluoromethylsulfonyl)amide acid (HTFSA)	Kanto Chemical	> 99 %
Silver trifluoromethylsulfonate (AgOTf)	Kanto Chemical	> 99 %

Table 4.2 List of the instruments used in this chapter.

Instruments	Model number	Producer
Rotary vacuum evaporator	N-N	EYELA (Tokyo Rikakikai)
Vacuum pump	TSW-50	SATO VAC
Pirani gauge	PT-3P	DIAVAC LIMITED
Glove box	DB0-1K-SH	MIWA MFG
Potentiostat / galvanostat	HABF-501	Hokuto Denko Corporation
Scanning electron microscope (SEM)	Sirion	FEI
Energy dispersive X-ray analysis (EDX)	EDAX	Phoenix
X-ray diffractometer (XRD)	RAD-C	Rigaku

4-2-4 イオン液体の評価

Li⁺ および Br⁻ のイオン液体への混入がないことを確認するため, BMPTFSA と同様の方法により評価を行った. 以下詳細を示す.

(a) Li⁺

Li⁺ の混入に関してはイオンクロマトグラフィーにより検討した. BMPTFSA については 2-2-4 にて既に 10 mmol dm⁻³ 以下であることを確認済みである. 本章で用いた BMPTFSA 以外のイオン液体にて得られたイオンクロマトグラムを Fig. 4-1 に示す. 各イオン液体にあらかじめ 10 および 50 mmol dm⁻³ の LiTFSA を溶解し, それを用いてイオン液体の水溶液を調製して測定したクロマトグラムも合わせて示した. イオンクロマトグラフィーの実施条件は BMPTFSA の場合と同様である. この条件では Li⁺ に由来するピークが 10.5 min 付近に表れる (第2章 Fig. 2-2 参照). 各イオン液体にあらかじめ 10 および 50 mmol dm⁻³ の LiTFSA を加えた場合に観察された Li⁺ に由来するピークの高さをもとに, 元のイオン液体中に含まれる最大の Li⁺ 濃度を計算すると, BMITFSA ではおよそ 7 mmol dm⁻³, TMHATFSA では 13 mmol dm⁻³, BMIOTf では 8 mmol dm⁻³ であった.

(b) Br⁻

Br⁻ の混入に関しては紫外可視吸光スペクトルおよびサイクリックボルタンメトリーにより確認を行った. BMPTFSA については 2-2-4 にて既に 0.5 mmol dm⁻³ 以下であることを確認済みである. Fig. 4-2 に TMHATFSA と 0.5 および 1 mmol dm⁻³ の BMPBr をあらかじめ溶解したイオン液体の吸光スペクトルを合わせて示す. 0.5 mmol dm⁻³ 以上の BMPBr を含む TMHATFSA では 210 nm 付近に Br⁻ に由来するショルダーが観察されるが, TMHATFSA ではそれが見られなかったことから, TMHATFSA 中の Br⁻ 濃度は 0.5 mmol dm⁻³ (≈10 ppm) 以下であることが確認された.

Fig. 4-3 に 1 mmol dm⁻³ の BMPBr を溶解した BMITFSA および BMIOTf の吸光スペクトルを合わせて示す. BMITFSA および BMIOTf の場合には, イミダゾリウム環の吸収帯と Br⁻ の吸収帯が重複しているため, イミダゾリウム系のイオン液体ではこの方法で Br⁻ の混入を確認することはできなかった.

今回, Ag の電析を行うに当たって, Ag⁺ イオン源として AgTFSA または AgOTf をイオン液体に溶解しているが, いずれのイオン液体に Ag 塩を溶解した場合にも, 沈殿の生成は肉眼では観察されなかった. Br⁻ がイオン液体中に存在していた場合, AgBr が沈殿として生成すると考えられる. したがって, 今回用いたイオン液体中の Br⁻ 濃度は, 少なくとも目視確認できる沈殿の生成量以下であったと言える.

4-2-5 AgTFSA の合成

TFSA⁻系イオン液体に Ag⁺を導入するため、既報[23]を参考に AgTFSA を合成した。



HTFSA 水溶液に、化学両論比よりも 10 % 程度過剰となる Ag₂O を加えて攪拌した。Ag₂O を過剰とするのは AgTFSA 中に HTFSA が残留することを防ぐためである。得られた AgTFSA 水溶液を濾過して余剰の Ag₂O を除去し、得られた無色透明の水溶液から大部分の水を蒸発させた後、さらに 90 °C, 24 h の減圧乾燥を行った。最終的に白色の AgTFSA が粉末として得られた。なお、AgTFSA 合成過程では、試料の感光を防ぐため、光を可能な限り遮断して行った。

4-2-6 電気化学測定系

電気化学測定には二種類の三電極式のセルを用いた。本章で使用したセルの模式図を Fig. 4-4 に示す。クロノアンペロメトリーには (A) のセル ($A = 0.0707 \text{ cm}^2$) を、サイクリックボルタンメトリーおよび定電位陰極還元には (B) のセル ($A = 0.283 \text{ cm}^2$) をそれぞれ使用した。作用極には glassy carbon (Tokai carbon, GC-20S) を用いた。作用極は、使用前に鏡面研磨して界面活性剤を入れた塩基性水溶液中で電解脱脂を行い、さらに 10 % H₂SO₄ aq. に浸漬したあと蒸留水ですすぐという操作を前処理として行った。

参照極は、測定電解液に Ag wire (Sanwa Kinzoku) を直接浸漬することにより構築した。本論文中では、この参照極を Ag|Ag(I) と表記する。

対極には、Ag wire (Sanwa Kinzoku) または Ag plate (Nilaco) を用いた。

4-2-7 電解液の調製

測定に用いた電解液は、BMPTFSA, BMITFSA および TMHATFSA に AgTFSA を、BMIOTf には AgOTf を溶解し、さらに Ag 塩を溶解したイオン液体を 60 °C にて 24 h の減圧乾燥を行うことで残存する水分を除いたあと用いた。電解液の調製中は可能な限り光を遮断した。なお、本章ではイオン液体中に存在する Ag⁺ 溶存種を Ag(I) と称することとする。

4-2-8 電析物のキャラクタリゼーション

電析物のキャラクタリゼーションには SEM, EDX, XRD を用いた (使用した装置は Table 4.2 参照)。各種電析実験により得た電析物は、イオン液体中から取り出した後、Ar 雰囲気グローブボックス内にてエタノールに 12 h 浸漬することでイオン液体を洗い流し、その後 24 h 静置して余剰のエタノールを蒸発させた後に各種キャラクタリ

ゼーションを行った。

4-3 結果および考察

4-3-1 BMPTFSA 中における Ag 電析

a) サイクリックボルタモグラム

Fig. 4-5 に、 100 mmol dm^{-3} AgTFSA を溶解した BMPTFSA のサイクリックボルタモグラムを示す。このサイクリックボルタモグラムではカソード方向から先に電位走査を行った。-0.7 V 付近に還元電流、0.4 V 付近に酸化電流がそれぞれ観測され、既報[13]の結果と一致したことから、それぞれ Ag 電析に由来する還元電流および 0.4 V 付近にて電析した Ag の溶解に由来する酸化電流であると考えられる。-0.25 V にて定電位陰極還元を行い、得られた電析物の XRD パターンが金属の Ag と一致したことから、この還元電流が Ag の電析に由来することが確認された。

b) 定電位陰極還元

Fig. 4-6 に、 100 mmol dm^{-3} Ag(I) を含む BMPTFSA 中で -0.25, -0.4, -0.8, -1.2 および -1.6 V にて定電位陰極還元を行った際の電流密度の経時変化を示す。定常電流の大きさは -0.25 V と -0.4 V でほぼ一致したことから、これらの電位域では Ag の電析反応速度が Ag(I) の拡散により律速されており、なおかつ電極表面における反応種濃度が 0 になっているものと考えられる。なお、-1.2 V よりも卑な電位を印加した場合には、電流密度が時間とともに増大している。これは後述するが、電析物の表面形態が非常に粗くなっており、表面積が増大したことに由来すると考えられる。

Fig. 4-7 に、様々な電位で得られた電析物 (Ag) の SEM 像を示す。Fig. 4-6 にて示したように、これらの電位はいずれも拡散律速となる電位であり、反応速度は電位に依存しないはずであるが、その表面形態は印加した電位により大きく異なった。大きな過電圧を与えた系、すなわちより卑な電位で得られた電析物はデンドライト的であるが、比較的貴な電位で得られた電析物は比較的粒状に近い表面形態であった。ここで見られた表面形態への電位依存性は、電極あるいは電析物表面のカチオン・アニオンの存在比率に由来するものと考えられる。イオン液体中の電極-イオン液体界面における電気二重層構造についてはいくつか報告があり[12,26-32]、電極表面へのカチオン種の集積が電析物の表面形態や電極反応に影響することを指摘している例もある[10,11,33]。

BMPTFSA 中の glassy carbon または Ag 電極のゼロ電荷電位 (Potential of zero charge : PZC) は明らかになっていないが、アニオンとカチオンのサイズが同程度であれば、PZC 付近では電気二重層中のカチオンの存在比率は 0.5 に近いと考えられ、電位を卑な方向へと変化させた場合、BMPTFSA 中のカチオン種、すなわち BMP^+ の存在比率は増大すると推測される。このように、電極表面におけるイオン種の存在比率が電位に依存

して変化したために、電析した Ag の表面形態が電位に依存して変化したものと考えられる。-0.25, -0.4 および -0.8 V においては、これらの電位が比較的 PZC に近いために電極表面におけるアニオンとカチオンの存在比率が比較的等しく、またイオンと電極表面との相互作用も比較的弱いため、結晶の成長が等方的となって粒状の電析物が得られたのに対し、-1.2 および -1.6 V ではカチオンの存在比率が高まっており、さらに電極表面とカチオンの静電的引力が強くなり強固に表面と相互作用したために、デンドライトという異方性の析出物が得られたものと考えられることができる。

c) 電析初期過程の解析

BMPTFSA からの Ag 電析における初期核生成・成長過程について、クロノアンペログラムを Scharifker らの報告した方法[34]で解析し、検討した。この方法は、電析反応が拡散律速条件のもと、三次元核生成モデルにしたがって進行するものとして、核生成速度と核成長速度を相対的に比較するものである。核生成速度と核成長速度の一方が極端に大きく、他方を無視できると仮定した場合に得られる instantaneous または progressive という2種のプロットと、対象となる電析反応のクロノアンペログラムを解析して得られるプロットとを比較する。

Table 4.3 The rate of instantaneous and progressive nucleation and the theoretical formula of both cases[35].

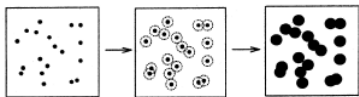
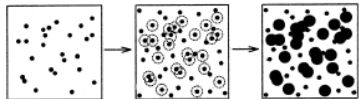
	Reaction rate	Theoretical formula
	Crystal growth >> Nucleation	
Instantaneous		$\left(\frac{j}{j_m}\right)^2 = \frac{1.9542}{t/t_m} \left\{1 - \exp\left[-1.2564\left(\frac{t}{t_m}\right)\right]\right\}^2$
	Nucleation >> Crystal growth	
Progressive		$\left(\frac{j}{j_m}\right)^2 = \frac{1.2254}{t/t_m} \left\{1 - \exp\left[-2.3367\left(\frac{t}{t_m}\right)^2\right]\right\}^2$

Table 4.3 に示した理論式における j は電流密度、 t は時間、 j_m および t_m は、クロノアンペログラムにおいて二重層充電電流の後に現れる電流ピークにおける電流密度とその時間を示す。この電流ピークは電析時の核生成に特有のものであり、基板と析出金属が異なる元素である場合の電析においては、電気二重層の充電後いったん電流が減衰する。電析が進行するためには、電極表面の析出金属原子 (ad-atom) が一定以上の過飽

和度に達して核が生成する必要がある、電圧印加直後から一定の過飽和度に達するまでには遅延が生じる。この過飽和度は電析反応の過電圧（正確には結晶化過電圧）に依存して変化するため、大きな過電圧を与えれば、過飽和度の増大が早くなり、電流ピークも早い時間に出現する。

得られたクロノアンペログラムを Fig. 4-8 に示す。先ほど述べたように、核生成に特有の電流ピークが観測され、またこの系においては大きな過電圧を与えた場合、すなわちより卑な電位を印加した場合には、電流ピークの出現時間が早くなっている。また、 -0.25 V を印加した場合には、電流ピークの出現時間が非常に遅く、電流ピークの現れる時間では反応種の拡散が溶液の自由対流の影響を受けていると考えられたため、検討対象外とした。一方、 -1.2 V よりも卑な電位を印加した場合には、電流ピークが電気二重層の充電電流に埋もれてしまい解析困難なため、同様に解析を行っていない。Fig. 4-9 は、Fig. 4-8 に得られているクロノアンペログラムをもとに $(t/t_m) - (j/j_m)^2$ プロットを作成し、instantaneous および progressive の理論式から導かれるプロットと合わせて示したものである。 $-0.4, -0.6, -0.8\text{ V}$ を印加した場合、instantaneous と progressive の中間的なプロットとなった。一方、 -1.0 V を印加した場合には instantaneous な核生成におけるプロットと一致した。これは核成長速度が核生成速度よりも圧倒的に早いことを示唆しており、反応種である Ag(I) の拡散速度は電位に依存しないにも関わらず、核生成過程への電位の影響が見られた。拡散律速条件下では、電析反応において電位に依存して変化する要素は電気二重層の構造以外には考えにくいことから、表面形態の電位依存性と同じようにこの結果も、電気二重層構造の変化に起因するものと考えられる。すなわち、電極表面におけるカチオンの存在比率が電極電位が卑になるにつれて高まり、さらによりカチオンが電極表面に強く相互作用するようになって、電析における核生成過程に影響を与えるようになったものと考えられる。

4-3-2 その他のイオン液体中における Ag 電析

4-3-1 にて、BMPTFSA 中の Ag 電析反応が、拡散律速条件下にも関わらず表面形態が電位に依存して変化することが明らかとなった。その理由は電気二重層構造が電位に依存して変化し、卑な電位域ではカチオンの存在比率が高まるとともに電極との強い相互作用を受け、電極表面での電極反応の素過程を妨げるためであろうと考察した。そこで本項では、BMITFSA, TMHATFSA および BMIOTf を用い、BMPTFSA と同様に電析反応への電位の影響について検討を行った。

a) サイクリックボルタモグラム

Fig. 4-10 に、 $100\text{ mmol dm}^{-3}\text{ AgTFSA}$ を溶解した BMITFSA, TMHATFSA および $100\text{ mmol dm}^{-3}\text{ AgOTf}$ を溶解した BMIOTf のサイクリックボルタモグラムを示す。このサイクリックボルタモグラムでも、カソード方向から先に電位走査を行った。また、比較

のために BMPTFSA での結果 (Fig. 4-5) も合わせて示した. -0.7 V 付近に Ag 電析に由来する還元電流, 0.4 V 付近に電析した Ag の溶解に由来する酸化電流がいずれのイオン液体でも観測され, BMPTFSA とほぼ同様の結果となった. TMHATFSA で得られたサイクリックボルタモグラムでは反応電流が小さくなっているが, これは TMHATFSA が他のイオン液体よりも粘度が高いことに由来すると考えられる.

b) 定電位陰極還元

Fig. 4-11 に, $100\text{ mmol dm}^{-3}\text{ AgTFSA}$ を溶解した BMITFSA, TMHATFSA および $100\text{ mmol dm}^{-3}\text{ AgOTf}$ を溶解した BMIOTf にて $-0.25, -0.4, -0.8, -1.2$ および -1.6 V にて定電位陰極還元を行った際の電流密度の経時変化を示す. いずれのイオン液体でも定常電流の大きさは -0.25 V と -0.4 V でほぼ一致したことから, これらの電位域では Ag の電析反応速度は Ag(I) の拡散律速となっているものと考えられる. また, 比較的卑な電位を印加した場合には, 電流密度が時間とともに増大しており, これは BMPTFSA で言及したように電析物の表面形態が非常に粗くなっており, 表面積が増大したことに由来すると考えられる.

Fig. 4-12 に, 様々な電位で得られた電析物 (Ag) の SEM 像を示す. BMPTFSA と同様, BMITFSA, TMHATFSA および BMIOTf を用いた場合にも, より卑な電位で電析を行った場合に, 粒状からデンドライト状に変化していくという傾向が見受けられた. 卑な電位域でデンドライト状の電析物が得られるという傾向は, BMPTFSA と同様により卑な電位ではカチオン種の存在比率が高まった影響を反映した結果と考えられる. BMPTFSA, BMITFSA および TMPATFSA (TMPA⁺ = tetramethylpropylammonium) という3種類の TFSA⁻系イオン液体中では, -0.015 mA cm^{-2} という今回電析を実施した電流密度よりも小さな電流密度での電析により得られた Ag の表面形態が, カチオンに依存せず非常に近いものとなることが報告されている[23]. 一方で, BMPTFSA, BMITFSA および TMHATFSA 中で -0.25 V にて得られた電析物の表面形態は, BMIOTf 中で -0.25 V にて得られたそれと比べて明らかに異なった. この結果は, 卑な電位域ではカチオンの影響が表面形態に現れたように, -0.25 V という貴な電位域ではアニオンの影響が表れたと考えられる. カチオンの電極表面における存在比率が卑な電位域では高まるように, 貴な電位域ではアニオンの存在比率が高まることが予想される. そして BMPTFSA, BMITFSA および TMHATFSA と, BMIOTf ではイオン液体を構成するアニオンが TFSA⁻ および OTf⁻ と異なるため, その影響が -0.25 V という比較的貴な電位域で得られた電析物の表面形態に反映されたものと考えられる.

また, BMPTFSA, BMITFSA および TMHATFSA と異なるカチオンのイオン液体を用い, 卑な電位で電析を行った場合には, いずれもデンドライト状の似通った表面形態となっていた. 貴な電位における電析で, アニオンが TFSA⁻ および OTf⁻ と異なった場合に表面形態の変化が確認されたことは, 電極表面とカチオンの相互作用の電析への影

響は、アニオンのそれと比較すると小さいことを示していると考えられる。以上のように、イオン液体中での Ag 電析においては、電極表面におけるイオン種の存在比率が、表面形態や電析初期過程などに影響を与えることが明らかとなった。

4-4 結論

イオン液体中での Ag 電析について、BMPTFSA, BMITFSA, TMHATFSA および BMIOTf の 4 種類のイオン液体を用いて検討した。電析により得られた Ag の表面形態は、拡散律速条件下においても電位に依存して変化した。また、電析初期における核生成・成長挙動も電位に依存して変化した。以上のことから、電極および電析物の表面に存在するイオン種により、電析物の表面形態や電析初期過程が影響を受けることが示唆され、イオン液体からの電析において、電極および電析物の表面とイオン液体の界面に生じる電気二重層の構造が、電析反応機構に影響を与える可能性が見出された。

本章に関する投稿論文：

"The Influence of Potential on Electrodeposition of Silver and Formation of Silver Nanoparticles in Some Ionic Liquids" R. Fukui, Y. Katayama, and T. Miura, *J. Electrochem. Soc.*, **158**, D567 (2011).

第4章 参考文献

- [1] S. Z. E. Abedin, E. M. Moustafa, R. Hempelmann, H. Natter, and F. Endres, *Electrochem. Commun.*, **7**, 1111 (2005).
- [2] F. Bebensee, L. Klarhofer, W. Maus-Friedrichs, and F. Endres, *Surf. Sci.*, **601**, 3769 (2007).
- [3] N. Borisenko, S. Z. E. Abedin, and F. Endres, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 6250 (2006).
- [4] S. Z. E. Abedin, N. Borisenko, and F. Endres, *Electrochem. Commun.*, **6**, 510 (2004).
- [5] S. Z. E. Abedin, U. Welz-Biermann, and F. Endres, *Electrochem. Commun.*, **7**, 941 (2005).
- [6] S. Z. E. Abedin, H. K. Farag, E. M. Moustafa, U. Welz-Biermann, and F. Endres, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **7**, 2333 (2005).
- [7] S. Z. E. Abedin, A. Y. Saad, H. K. Farag, N. Borisenko, Q. X. Liu, and F. Endres, *Electrochim. Acta*, **52**, 2746 (2007).
- [8] M.J. Deng, P.Y. Chen, and I.W. Sun, *Electrochim. Acta*, **53**, 1931 (2007).
- [9] J. K. Chang, C. H. Huang, W. T. Tsai, M. J. Deng, I. W. Sun, and P. Y. Chen, *Electrochim. Acta*, **53**, 4447 (2008).
- [10] Y. Katayama, R. Fukui, and T. Miura, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, D534 (2007).
- [11] Y. L. Zhu, Y. Kozuma, Y. Katayama, and T. Miura, *Electrochim. Acta*, **54**, 7502 (2009).
- [12] W. Zhou, S. Inoue, T. Iwahashi, K. Kanai, K. Seki, T. Miyamae, D. Kim, Y. Katayama and Y. Ouchi, *Electrochem. Commun.*, **12**, 672 (2010).
- [13] N. Serizawa, Y. Katayama, and T. Miura, *J. Electrochem. Soc.*, **156**, D503 (2009).
- [14] P. He, H. Liu, Z. Li, Y. Liu, X. Xu, and J. Li, *Langmuir*, **20**, 10260 (2004).
- [15] Y. Katayama, S. Dan, T. Miura, and T. Kishi, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, C102 (2001).
- [16] S. Arimoto, M. Sugimura, H. Kageyama, T. Torimoto, and S. Kuwabata, *Electrochim. Acta*, **53**, 6228 (2008).
- [17] R. T. Carlin, H. De Long, J. Fuller, and P. C. Trulove, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 1598 (1998).
- [18] C. C. Tai, F. Y. Su, and I.-W. Sun, *Electrochim. Acta*, **50**, 5504 (2005).
- [19] A. I. Bhatt and A. M. Bond, *J. Electroanal. Chem.*, **619–620**, 1 (2008).
- [20] Q. Zhu, C. L. Hussey, and G. R. Stafford, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, C88 (2001).
- [21] D. Borisso, C. L. Aravinda, and W. Freyland, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 11606 (2005).
- [22] E. I. Rogers, D. S. Silvester, S. E. Ward Jones, L. Aldous, C. Hardacre, A. J. Russell, S. G. Davies, and R. G. Compton, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 13957 (2007).
- [23] N. Serizawa, Y. Katayama, and T. Miura, *Electrochim. Acta*, **56**, 346 (2010).
- [24] X. H. Xu and C. L. Hussey, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 1295 (1992).
- [25] S. Z. E. Abedin and F. Endres, *Electrochim. Acta*, **54**, 5673 (2009).

- [26] R. Parsons, *Chem. Rev.*, **90**, 813 (1990).
- [27] C. Nanjundiah, S. F. McDevitt, and V. R. Koch, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 3392 (1997).
- [28] T. Iwahashi, T. Nishi, H. Yamane, T. Miyamae, K. Kanai, K. Seki, D. Kim, and Y. Ouchi, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 19237 (2009).
- [29] M. T. Alam, M. M. Islam, T. Okajima, and T. Ohsaka, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 16600 (2008).
- [30] S. Baldelli, *Acc. Chem. Res.*, **41**, 421 (2008).
- [31] S. Z. E. Abedin, E. M. Moustafa, R. Hempelmann, H. Natter, and F. Endres, *Chem. Phys. Chem.*, **7**, 1535 (2006).
- [32] S. Rivera-Rubero, and S. Baldelli, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 15133 (2004).
- [33] H. Valencia, M. Kohyama, S. Tanaka, and H. Matsumoto, *J. Chem. Phys.*, **131**, 244705 (2009).
- [34] B. Scharifker and G. Hills, *Electrochim. Acta*, **28**, 879 (1983).
- [35] B. J. Hwang, R. Santhanam and Y. L. Lin, *Electrochim. Acta*, **46**, 2843 (2001).

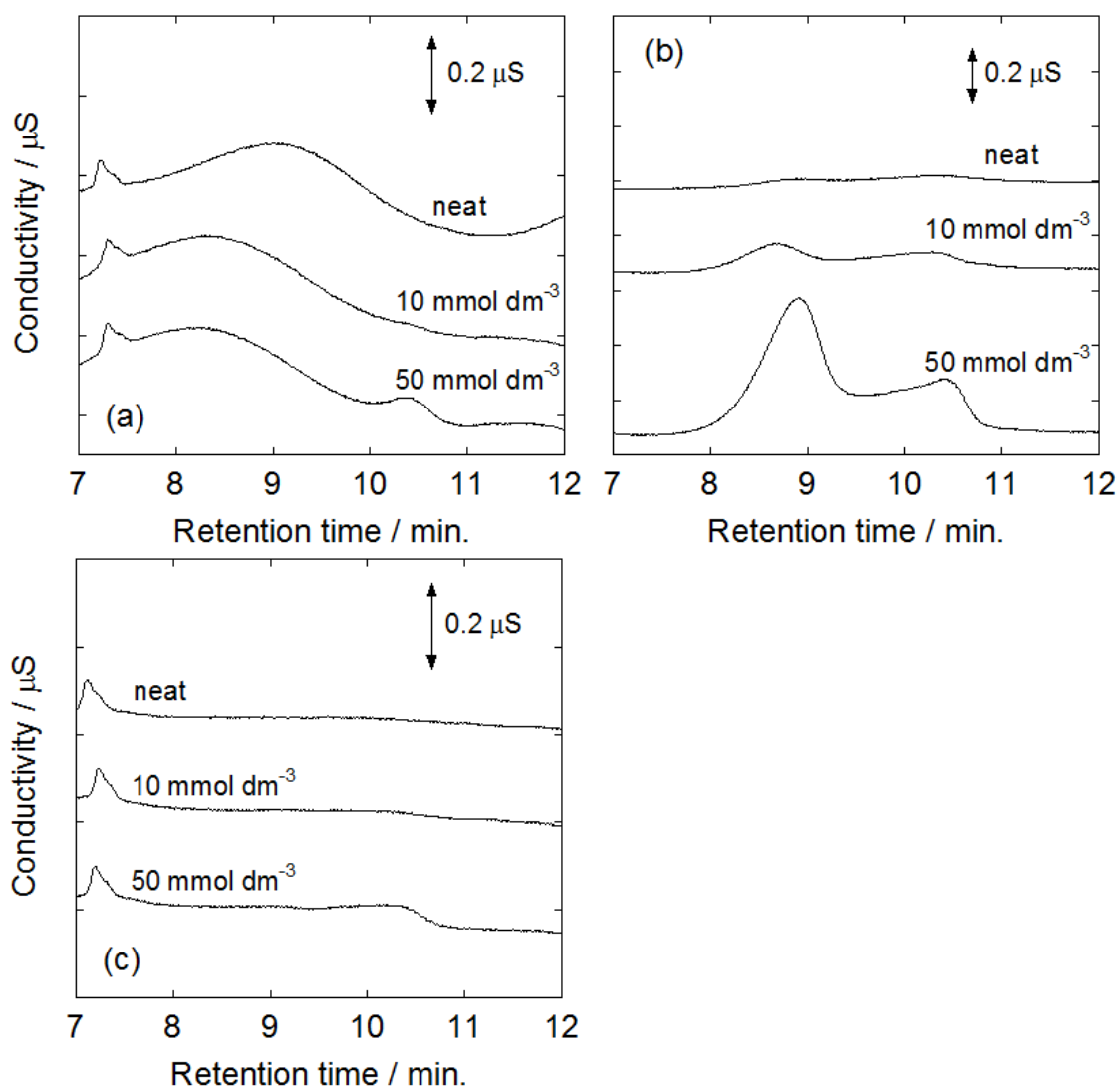


Fig. 4-1 Ion chromatograms of the aqueous solutions of (a) 15 mmol dm^{-3} BMITFSA, (b) 6 mmol dm^{-3} TMHATFSA and (c) 15 mmol dm^{-3} BMIOTf containing various concentrations of LiTFSA. Eluent : mixture of H_2O containing 0.1 mmol dm^{-3} $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ and acetonitrile (8:2 v/v). Flow rate : 1 ml s^{-1} . Column temperature : $40 \text{ }^\circ\text{C}$.

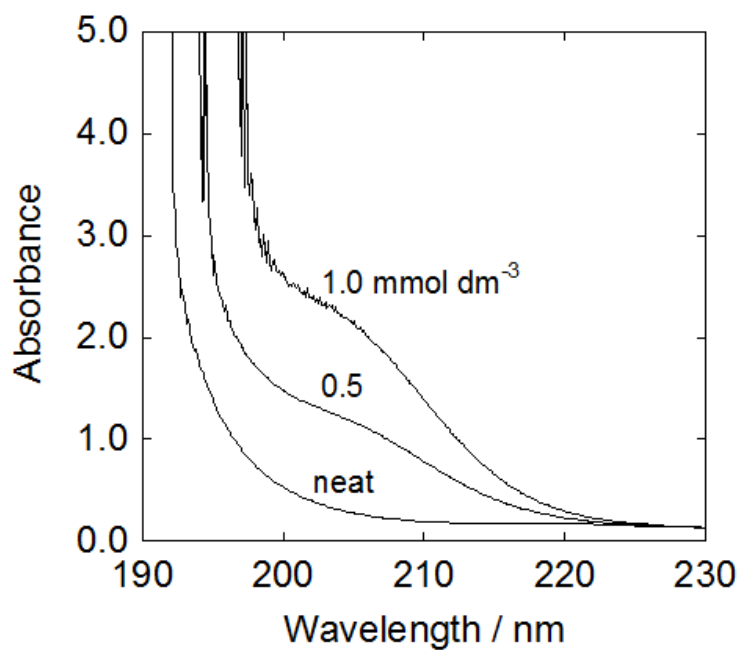


Fig. 4-2 UV-vis spectra of TMHATFSA containing Br⁻ at room temperature.

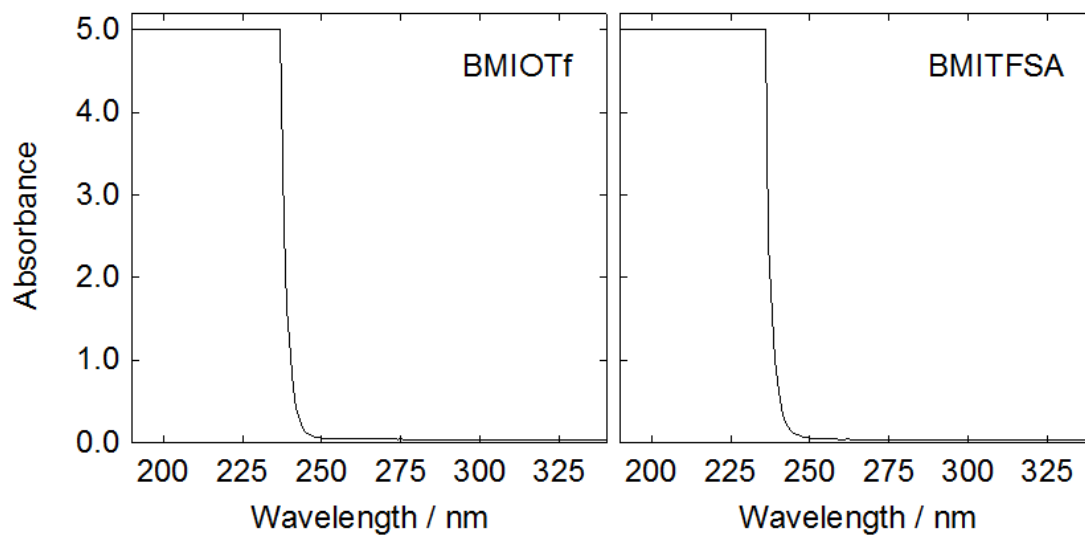


Fig. 4-3 UV-vis spectra of BMITFSA and BMIOTf containing 1 mmol dm⁻³ Br⁻ at room temperature.

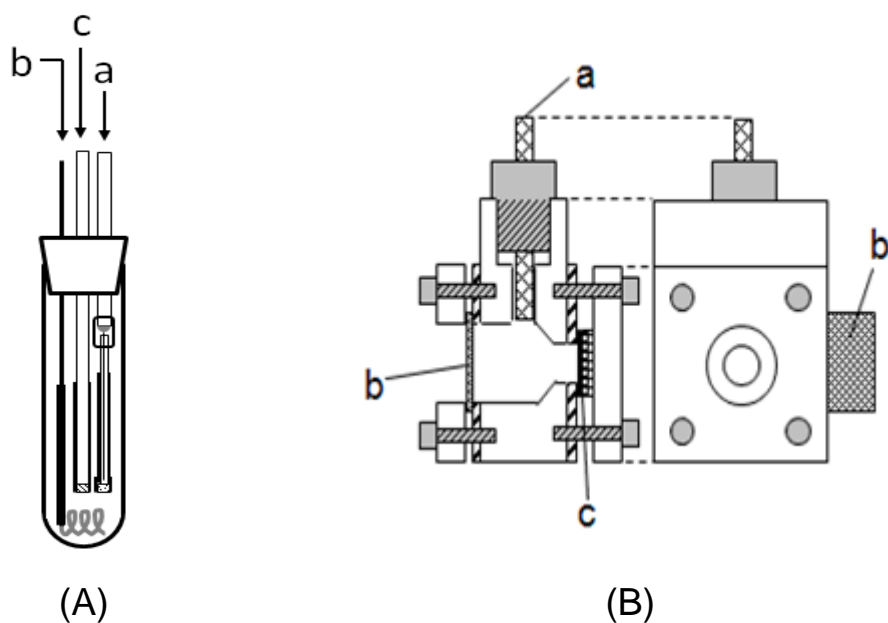


Fig. 4-4 Schematic illustration of the electrochemical cell for (A) chronoamperometry and (B) cyclic voltammetry and potentiostatic cathodic reduction. (a) Reference electrode, (b) counter electrode and (c) working electrode.

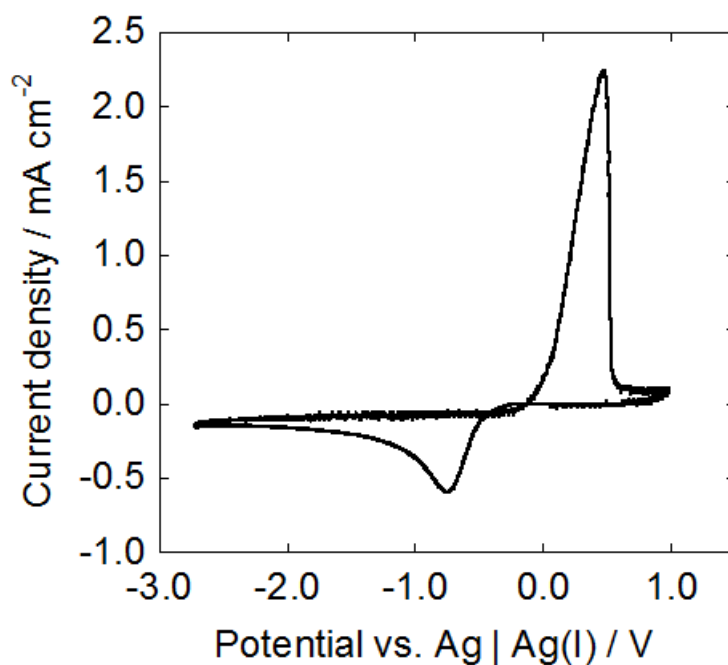


Fig. 4-5 Cyclic voltammogram of a glassy carbon electrode ($A = 0.283 \text{ cm}^2$) in BMPTFSA containing $100 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Ag(I)}$ at $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Scan rate: 10 mV s^{-1} .

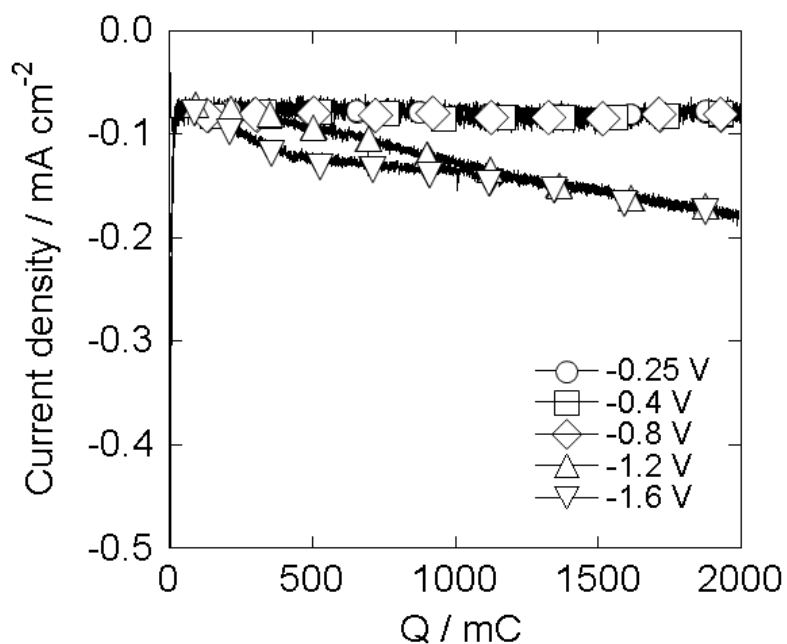


Fig. 4-6 Potential during potentiostatic cathodic reduction on a glassy carbon substrate ($A = 0.283 \text{ cm}^2$) in BMPTFSA containing $100 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Ag(I)}$ at $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

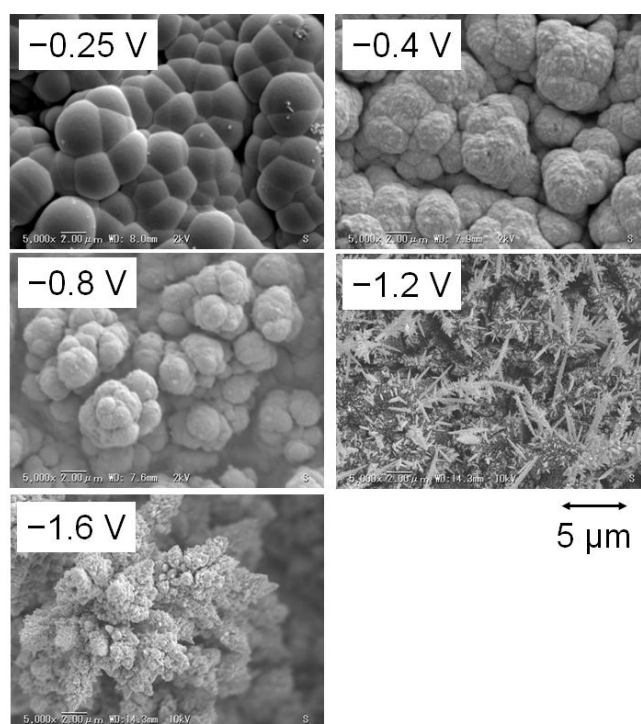


Fig. 4-7 SEM images of the electrodeposits obtained by potentiostatic cathodic reduction on a glassy carbon substrate ($A = 0.283 \text{ cm}^2$) in BMPTFSA containing $100 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Ag(I)}$ at $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Applied electric charge : 7.07 C cm^{-2} .

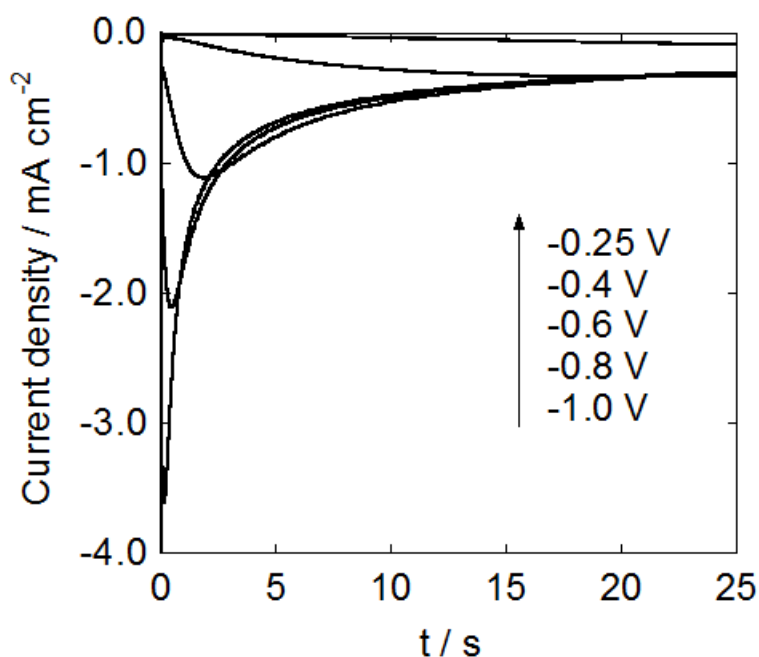


Fig. 4-8 Chronoamperograms of a glassy carbon electrode ($A = 0.0707 \text{ cm}^2$) in BMPTFSA containing $100 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Ag(I)}$ at $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

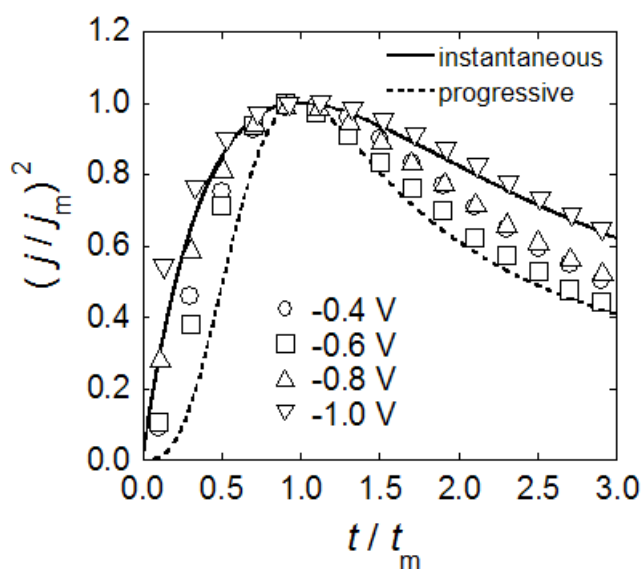


Fig. 4-9 Plots of $(j/j_m)^2$ vs. (t/t_m) prepared from the chronoamperograms of a glassy carbon electrode ($A = 0.0707 \text{ cm}^2$) in BMPTFSA containing $100 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Ag(I)}$ at $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (Fig. 4-8). The theoretical curves for the instantaneous and progressive nucleation mechanisms were also superimposed.

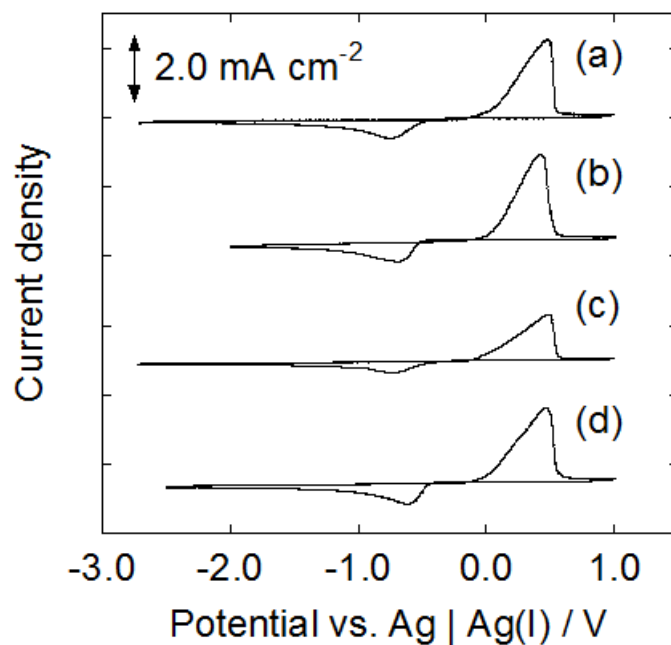


Fig. 4-10 Cyclic voltammograms of a glassy carbon electrode ($A = 0.283 \text{ cm}^2$) in (a) BMPTFSA, (b) BMITFSA, (c) TMHATFSA and (d) BMIOTf containing $100 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Ag(I)}$ at $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Scan rate: 10 mV s^{-1} .

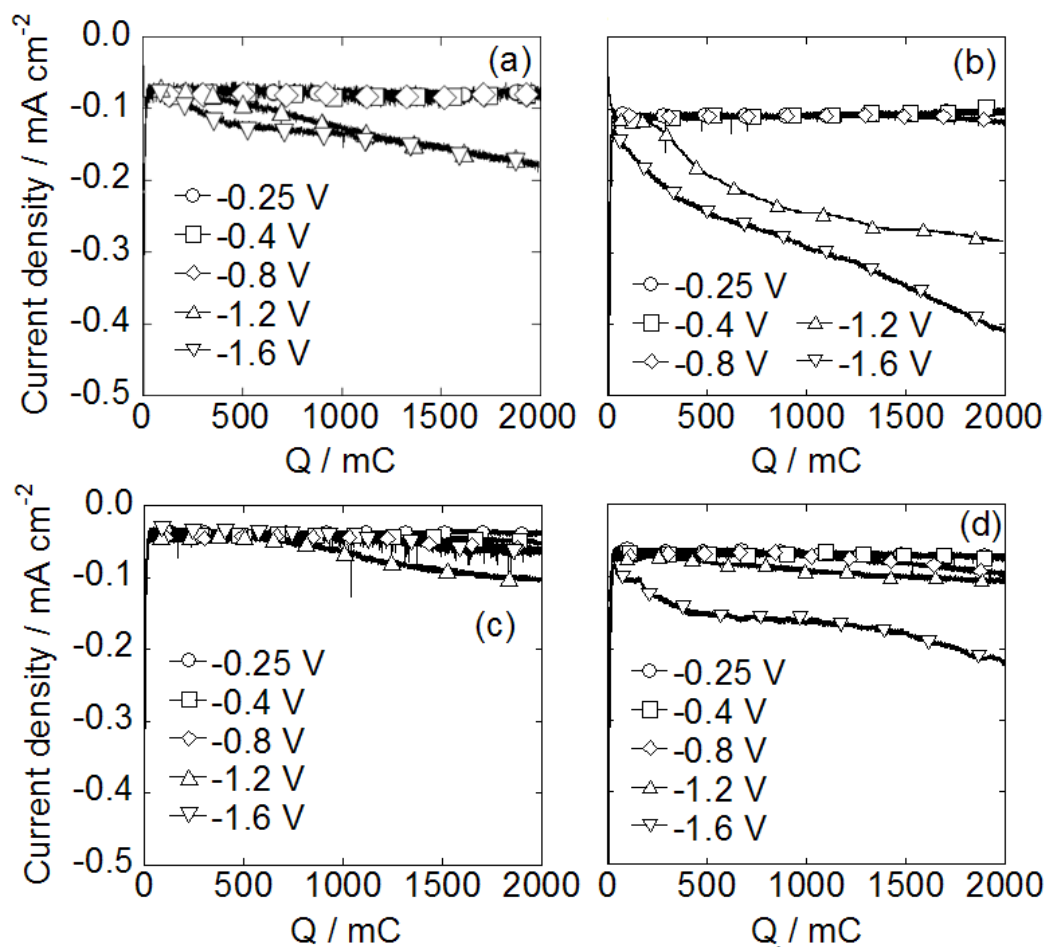


Fig. 4-11 Current density during potentiostatic cathodic reduction on a glassy carbon electrode ($A = 0.283 \text{ cm}^2$) in (a) BMPTFSA, (b) BMITFSA, (c) TMHATFSA and (d) BMIOTf containing 100 mM Ag(I) at 25 °C.

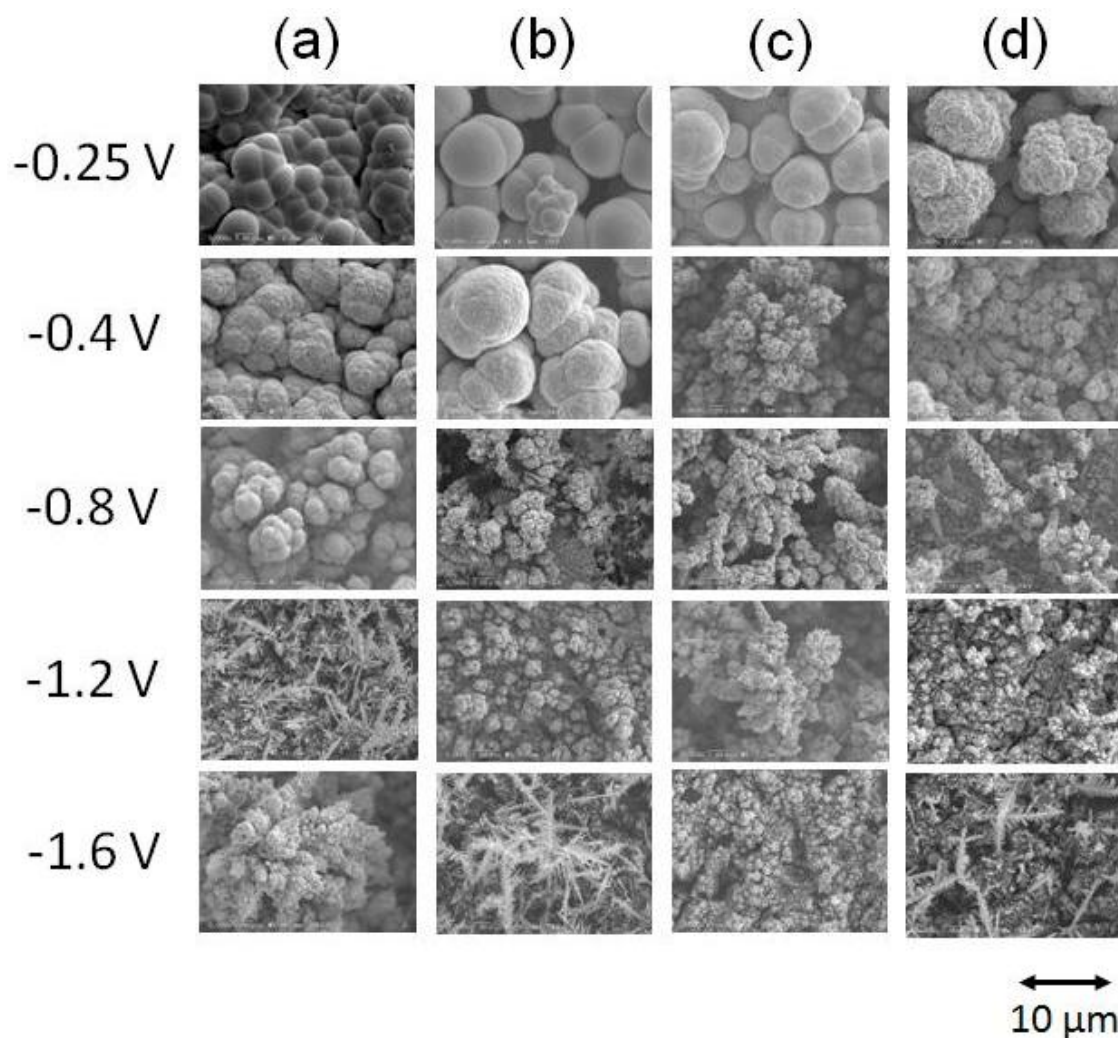


Fig. 4-12 SEM images of the electrodeposits obtained by potentiostatic cathodic reduction on a glassy carbon electrode ($A = 0.283 \text{ cm}^2$) in (a) BMPTFSA, (b) BMITFSA, (c) TMHATFSA and (d) BMIOTf containing 100 mM Ag(I) at 25 °C. Applied electric charge : 7.07 C cm^{-2} .

第5章 TFSA⁻系イオン液体からの電析による金属ナノ粒子の作製

5-1 緒言

5-1-1 イオン液体を用いたナノ粒子の作製

ナノ粒子は大きな比表面積を有すること、また表面プラズモン共鳴 (SPR) に代表されるように特異な光学的性質を有することから、触媒化学やセンサーなどへの応用が期待できる材料として注目されている。数多くのナノ粒子の作製方法が知られているが、近年では作製にイオン液体を用いる方法がしばしば報告されている。水溶液や有機溶媒と違い、イオン液体自体がナノ粒子を安定に分散させる性質を有しているため分散安定剤が不要であり、分散媒体であるイオン液体とナノ粒子のみからなる系を構築できる可能性がある点は非常に興味深い。

すでに 1-5 にて述べたように、イオン液体中でナノ粒子を作製する様々な手法が報告されている。イオン液体中で作製されたナノ粒子の形状は球に近い粒子であることが多いが、比表面積の大きなメソポーラス構造を有するもの[1]や、金属ナノ粒子表面が酸化被膜で覆われたコアシェル粒子[2]なども報告されている。

5-1-2 イオン液体中におけるナノ粒子の分散メカニズム

イオン液体中でナノ粒子を作製する際の条件によって、その際のサイズが変化する。ナノ粒子作成方法が多岐にわたるため報告例が散在しているが、スパッタで作製する際のスパッタ時間[3]、カチオンの有する側鎖の長さ[4]、温度[5]、アニオンのサイズ[6,7]、アニオンの配位能[7]などが生成するナノ粒子のサイズに影響を与えることが指摘されている。また、イオン液体中の局所構造における電場の強さや空隙の大きさが、生成するナノ粒子のサイズを決定していると指摘している報告例などもある[8]。

媒体中での微粒子の分散安定性については、DLVO 理論に基づいて考察されることが多い。微粒子はその大きな比表面積ゆえに大きな表面エネルギーを有し、熱力学的には不安定な状態であるため、分子間力により凝集しようとするが、微粒子の表面が電荷を帯びている場合には、その表面電荷が微粒子間に反発力をもたらす、微粒子の凝集が抑制される。この分子間力と反発力のバランスにより、微粒子が凝集するか否かが決定される。したがって、イオン液体中におけるナノ粒子についても、ナノ粒子表面が電荷を帯び、凝集を抑制しているものと推測される。実際に、イオン液体中に分散したナノ粒子の表面にはアニオンが存在していることを指摘した報告例もある[9,10]。イオン液体中のナノ粒子の分散安定性やサイズがどのような要素によって決定されるのかを明らかにすることは、ナノ粒子のサイズを制御する上で非常に重要な情報になると考えられるが、系統的な検討は不十分であり、さらなる基礎データの蓄積が求められている。

5-1-3 本章における検討の目的

これまでに述べたように、イオン液体中でのナノ粒子作製方法は数多く報告されており、イオン液体を利用して電析によるナノ粒子の作製を試みた報告例[11]もある。しかしながら、イオン液体のみを電解液とする系で電析を行い、ナノ粒子を作製したという報告は極めて少ない。電析による方法では、還元剤を必要としないことから不純物の少ないナノ粒子分散液を調製でき、またスパッタなどのように真空系を必要としないため安価かつ簡易な装置で実施できる可能性がある。実際に著者の所属する研究室にて、BMPTFSA 中での電析により 2 - 3 nm 程度の Pd ナノ粒子が生成することを確認している[12,13]。電析によるナノ粒子やナノワイヤーの作製については、分散安定剤を溶解した水溶液や有機溶媒系でいくつか報告があり[14-20]、イオン液体中でも電析により様々な金属ナノ粒子が作製可能であることが期待される。

また、先に述べたようにイオン液体中でナノ粒子が安定に分散するメカニズムについても、基礎データの不足から十分に解明されておらず、イオン液体の種類やその構造の違いと生成するナノ粒子のサイズとの関係について系統的に検討したようなデータは貴重であると考えられる。以上のような背景から、本章ではイオン液体からの電析による Ag および Co のナノ粒子の作製について、ナノ粒子が作製可能であることを示すとともに、さらに生成するナノ粒子へのイオン液体の構造の影響などについて検討した。

5-2 実験方法

5-2-1 試薬

本章で用いた試薬を、次ページの Table 5.1 に示す。

5-2-2 器具

本章で用いた実験機器、器具類をまとめて次ページの Table 5.2 に示す。

5-2-3 イオン液体の合成

a) BMPTFSA の合成

BMPTFSA の合成は、2-2-3 に記載したものと同様の方法により行った。

b) TMHATFSA の合成

TMHATFSA の合成は、4-2-3 に記載したものと同様の方法により行った。

Table 5.1 List of the chemical reagents.

Reagent	Producer	Purity
1-Methylpyrrolidine	Tokyo Kasei Kogyo	> 99 %
Butyl bromide	Tokyo Kasei Kogyo	> 99 %
Tetramethylhexylammonium bromide (TMHABr)	Kanto Chemical	
1-Butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (BMITFSA)	Kanto Chemical	
1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (EMITFSA)	Kanto Chemical	
1-Butyl-3-methylimidazolium trifluoromethylsulfonate (BMITf)	Kanto Chemical	
Acetonitrile	Junsei Chemical	> 99.5 %
Ethyl acetate	Junsei Chemical	> 99.5 %
Lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (LiTFSA)	Kanto Chemical	> 99.7 %
Dichloromethane	Junsei Chemical	> 99.5 %
Silver(I) oxide, Ag ₂ O	Junsei Chemical	> 99.0 %
Bis(trifluoromethylsulfonyl)amide acid (HTFSA)	Kanto Chemical	> 99 %
Silver trifluoromethylsulfonate (AgOTf)	Kanto Chemical	> 99 %
Cobalt(II) carbonate, CoCO ₃	Kanto Chemical	43 - 48 % as Co

Table 5.2 List of the instruments used in this chapter.

Instruments	Model number	Producer
Rotary vacuum evaporator	N-N	EYELA (Tokyo Rikakikai)
Vacuum pump	TSW-50	SATO VAC
Pirani gauge	PT-3P	DIAVAC LIMITED
Glove box	DB0-1K-SH	MIWA MFG
Potentiostat / galvanostat	HABF-501	Hokuto Denko Corporation
Transmission electron microscopy (TEM)	TECNAI Spirit	FEI
Collodion-supported grid		Oken shoji

5-2-4 AgTFSA および Co(TFSA)₂ の合成

AgTFSA は 4-2-5, Co(TFSA)₂ は 2-2-5 に記載の方法により合成した。

5-2-5 電気化学測定系

電気化学測定には2種類の三電極式のセルを使い分けて用いた。本章で使用したセルの模式図を Fig. 5-2 に示す。作用極には glassy carbon (Tokai carbon, GC-20S) または Pt mesh (Sanwa Kinzoku) を用いた。作用極は、使用前に鏡面研磨して界面活性剤を入れた塩基性水溶液中で電解脱脂を行い、さらに 10 % H₂SO₄ aq. に浸漬したあと蒸留水ですぐという操作を前処理として行った。

参照極に関して、Ag ナノ粒子を作製する際には、電解液に Ag wire (Sanwa Kinzoku) を直接浸漬することにより構築し用いた (4-2-6 と同様)。Co ナノ粒子を作製する際には、120 °C にて 48 h の減圧乾燥した AgCF₃SO₃ を EMITFSA に 100 mmol dm⁻³ の濃度で溶解した溶液に Ag wire (Sanwa Kinzoku) を浸漬することにより構築し用いた。

対極には、Ag ナノ粒子を作製する際には Ag (Nilaco) を、Co ナノ粒子を作製する際には Co (Nilaco) 用いた。

5-2-6 電解液の調製

Ag ナノ粒子作製に用いた電解液は 4-2-7 と同様に、BMPTFSA, BMITFSA, EMITFSA および TMHATFSA に AgTFSA を, BMIOTf には AgOTf を溶解し、さらに Ag 塩を溶解したイオン液体を 60 °C にて 24 h の減圧乾燥により残存する水分を除くことで調製した。電解液の調製中は可能な限り光を遮断した。

Co ナノ粒子作製に用いた電解液は、2-2-7 と同様に BMPTFSA に Co(TFSA)₂ を溶解したのち、さらに 120 °C にて 24 h の減圧乾燥を行うことで調製した。

5-2-7 ナノ粒子の観察

ナノ粒子の観察には TEM を用いた。観察試料は、ナノ粒子が分散した電解液を TEM 観察用のグリッド (Oken Shoji) に滴下した後、アセトニトリルで余剰のイオン液体を除去し、乾燥することで作成した。

5-3 結果および考察

5-3-1 BMPTFSA 中での電析による Ag および Co ナノ粒子の作製

Fig. 5-2 に、100 mmol dm⁻³ の AgTFSA および Co(TFSA)₂ を溶解した BMPTFSA のサイクリックボルタモグラムをそれぞれ示す。測定には Fig. 5-1 [A] に示した一室型のセルを用い、また電位走査はカソード方向から先に行った。すでに 4-3-1 で述べたように、AgTFSA を溶解した BMPTFSA では、-0.7 V 付近に Ag 電析に由来する還元

電流, 0.4 V 付近に電析した Ag の溶解に由来する酸化電流がそれぞれ観測された. また, Co(TFSA)₂ を溶解した BMPTFSA では, -2.0 V 付近に Co 電析に由来する還元電流, 0.0 V 付近に電析した Co の溶解に由来する酸化電流がそれぞれ観測された.

上記サイクリックボルタモグラムにて, それぞれの金属が電析する電位が明らかになったので, 10 mmol dm⁻³ の AgTFSA および Co(TFSA)₂ を溶解した BMPTFSA を用いて, Ag では -1.6 V, Co では -2.0 V にて定電位陰極還元を行った. Fig. 5-3 に定電位陰極還元を行った際の電流値の経時変化を示す. セルは Fig. 5-1 [B] に示した二室型のセルを用い, 反応中には作用極室内を攪拌した. また, ここでは Pt mesh を作用極に用いており, 正確な電極面積がわからないため, 電流値のまま表記した. Ag では約 20 h, Co では約 24 h で電流値がほぼ 0 となり, 系内の反応種濃度がほぼ 0 になったと考えた. 定電位陰極還元を終了したのち, 電解液を TEM 用グリッドにとり, アセトニトリルで洗浄して乾燥させた観察試料を TEM にて観察した. 得られた TEM 像を Fig. 5-4 に示す. いずれの電解液においても, 直径約 5 - 10 nm の何らかの粒状の物質が観察された. Fig. 5-5 に, Ag および Co の EDX 測定結果を示す. (A) はナノ粒子を含む領域で, (B) はそれを含まない領域でそれぞれ測定したものである. (A) では Ag および Co に由来するピークが表れているが, (B) ではそれが全く見られていない. Fig. 5-3 にて示したように, すでに電解液内の Ag⁺ および Co²⁺ の濃度はほぼ 0 になっていると考えられることから, Ag および Co のピークは電析により生成した金属であり, 観察されたナノ粒子がそれぞれの金属であることが示唆された. 以上の結果から, BMPTFSA 中で電析を行うことにより, Ag および Co ナノ粒子が作製可能であることが明らかになった.

イオン液体中で, 分散安定剤なしに電析によって金属ナノ粒子が作製可能である理由について考える. 5-1-3 で触れたように, 水溶液や有機溶媒中に分散安定剤を溶解し, これを電解液に用いてナノ粒子を電析により作製可能であることがすでに報告されている[14-20]. ナノ粒子の生成の鍵となる分散安定剤には, 四級アンモニウム塩やポリエチレングリコール, ポリビニルピロリジノンなどが使われているが, これらはいずれも四級窒素原子をその構造中に有する吸着性物質として知られているものである. また, 今回用いたイオン液体のカチオンの構造中にも四級窒素原子を含んでおり, 化学的構造には共通点がある. さらに第4章で述べたように, 今回電析を行った電位は比較的卑な電位域であり, 電析物表面にカチオンが集積した状態になっているものと考えられる. 以上のことから, イオン液体中で電析によりナノ粒子作製可能なのは, イオン液体のカチオン種が電析物の表面と相互作用することで集積し, それが他のナノ粒子との衝突による凝集を防ぐ障壁, すなわち分散安定剤としての役割を果たしているためと推測される.

5-3-2 電析による Ag ナノ粒子の作製条件と生成粒子の関連性

5-3-1 にて, BMPTFSA 中で電析を行うことにより, Ag および Co ナノ粒子が作製できることを示した. ここでは, 異なるイオン液体を使用する, 電析時の電位を変えるなどの作製条件を変えた際の生成するナノ粒子への影響について検討した.

a) イオン液体の種類の見査

BMPTFSA 以外のイオン液体中で電析を行った際の, Ag ナノ粒子の生成の有無やサイズへの影響について検討した. Fig. 5-6 に, BMITFSA, EMITFSA, TMHATFSA および BMIOTf に AgTFSA または AgOTf を溶解し, -1.6 V にて定電位陰極還元を行った際の電流密度の経時変化を示す. セルは Fig. 5-1 [A] を用いた. なお, Ag 塩の濃度が異なるのは, すべての系で定電位陰極還元時の定常電流値がほぼ等しくなるようにするためであり, 実際に定常電流の値はどの系でも約 -0.1 mA cm^{-2} となっている. 定電位陰極還元後のイオン液体の TEM 像を Fig. 5-7 に示す. いずれの系においても, Ag ナノ粒子の生成が確認された. また, 定電位陰極還元を用いたイオン液体によって粒径が異なることが示唆された.

定電位陰極還元後のイオン液体は, EMITFSA と TMHATFSA では薄茶色を帯びており, それ以外は無色透明であった. 定電位陰極還元前はいずれも無色透明である. Fig. 5-8 に定電位陰極還元後の各イオン液体の吸光スペクトルを示す. Ag や Au ナノ粒子の分散液は, サイズや形状により表面プラズモン共鳴に由来する可視光の吸収が見られることが知られている[21,22]. Fig. 5-9 に示したような, 450 nm 付近に吸収を有する Ag ナノ粒子の粒径は分散媒の誘電率の影響を受けるものの, およそ 20 nm 程度のサイズであると推測される[23-26]. サイズだけで考えれば TEM 像の結果と矛盾しないが, 一方で同程度のサイズの Ag ナノ粒子が得られている BMIOTf や BMITFSA では可視光の吸収が見られなかった. この違いは, イオン液体の誘電的な性質の違い, あるいはナノ粒子の生成量が少なかったことなどに起因すると考えられるが, 詳細な理由の解明にはさらなる検討が必要と考えられる.

b) 印加電位の影響

第4章での検討で, 拡散律速条件下においても電析物の表面形態が電位に依存して変化すること報告した. その理由は, イオン液体のカチオンが電極あるいは電析物の表面と静電的に相互作用するためであると考えられる. ナノ粒子の作製においても, 電析物の表面とイオン液体を構成するカチオンあるいはアニオンとの相互作用が何らかの関連があるのではないかと考え, 拡散律速となる電位範囲内で定電位陰極還元を行い, その際に生成するナノ粒子のサイズや量などについて検討した.

Fig. 5-9 に, 100 mmol dm^{-3} AgTFSA を溶解した BMPTFSA 中で, $-1.6, -1.2, -0.8, -0.4$ および -0.25 V にて定電位陰極還元を行った後の電解液を TEM 観察した結果を示す.

セルは Fig. 5-1 [A] を用いた。いずれの電位においても、直径 5 - 10 nm 程度の Ag ナノ粒子が観察され、そのサイズには電位の依存性はほとんど見られなかった。一方で、より卑な電位で定電位陰極還元を行った場合に、より多くの Ag ナノ粒子が観察される傾向が見られた。なお、定電位陰極還元の前後も電解液の色に変化はなく、無色透明であった。

電位によるナノ粒子生成量の変化について、直接ナノ粒子の生成量を計測することは不可能なので、間接的な方法により検討した。Fig. 5-10 は、4 種のイオン液体を用いて様々な電位で定電位陰極還元を行った際の、見かけの電流効率を電位に対してプロットしたものである。見かけの電流効率とは、定電位陰極還元後に基板上に残った Ag の割合を示すもので、

$$\text{見かけの電流効率} = \frac{\text{定電位陰極還元後の基板の重量} - \text{基板の重量}}{\text{電気量から計算される Ag の生成重量}} \quad (5-1)$$

により計算した。Fig. 5-2 に示したサイクリックボルタモグラムでは、-1.6 から -0.25 V の範囲では Ag 電析以外の還元反応は見られないことから、Ag 電析反応の電流効率はほぼ 100 % であると考えられる。したがって、見かけの電流効率が低下する要因は、基板からの電析物の脱落であると考えられる。以上を踏まえて Fig. 5-10 を見ると、Fig. 5-9 の TEM 像に見られた傾向と同様に、より卑な電位で定電位陰極還元を行った方が、見かけの電流効率は低い、すなわち脱落する Ag が多いという結果になっており、特に -0.8 V よりも卑な電位ではその低下が顕著である。なお、定電位陰極還元により得られた電析物のうち、脱落したすべての電析物がナノ粒子となっているわけではなく、実際に肉眼で確認できる程度の塊状の電析物も存在していた。しかしながら、電極表面からの電析物の脱落のしやすさを評価する上で、見かけの電流効率は一つの指標となりうると考え、ここではそれをもとに議論を進める。電析物の脱落が卑な電位で多かったのは、より卑な電位ではイオン液体のカチオンが電極あるいは電析物の表面に集積しているために、生成した Ag の ad-atom の表面への吸着や表面での結晶成長が阻害されたためと考えられる。カチオンの集積により成長を阻害された Ag の一部は電極の表面から脱離して、それが Ag ナノ粒子としてイオン液体中で安定に分散したものと推測される。以上のように、定電位陰極還元時の電位が、Ag ナノ粒子の生成メカニズムに関連している可能性が示唆された。

5-4 結論

イオン液体中での、Ag および Co ナノ粒子の電析による作製について検討した。

BMPTFSA に AgTFSA または Co(TFSA)₂ を溶解した電解液中で定電位陰極還元を行い、得られた電解液の TEM 観察および EDX の測定結果から、直径 5 - 10 nm のナノ粒子の生成が確認された。また、異なるイオン液体での定電位陰極還元により Ag ナノ粒子を作製し、TEM 観察および吸光スペクトルの測定を行ったところ、イオン液体の種類により異なるサイズのナノ粒子が生成することが確認され、イオン液体の種類がナノ粒子のサイズに影響することが示唆された。さらに、定電位陰極還元時の電位がより卑であるほど電析物の脱落量多かったことから、電極表面へのカチオンの集積が Ag ad-atom の電極表面への吸着や Ag の結晶成長を阻害し、結果的に Ag ナノ粒子がより多く生成したという可能性が示唆された。以上のことから、本章での検討により、電析により Ag および Co のナノ粒子が作製可能であること、ならびに電析によるナノ粒子の作製方法において、生成するナノ粒子のサイズ、ならびにナノ粒子の生成量に影響を与えうる要素を見出すことができた。

本章に関する投稿論文：

"The Influence of Potential on Electrodeposition of Silver and Formation of Silver Nanoparticles in Some Ionic Liquids" R. Fukui, Y. Katayama and T. Miura, *J. Electrochem. Soc.*, **158**, D567 (2011).

第5章 参考文献

- [1] Y. Hou, A. Kong, X. Zhao, H. Zhu, and Y. Shan, *Mater. Lett.*, **63**, 1061 (2009).
- [2] T. Suzuki, K. Okazaki, S. Suzuki, T. Shibayama, S. Kuwabata, and T. Torimoto, *Chem. Mater.*, **22**, 5209 (2010).
- [3] T. Torimoto, K. Okazaki, T. Kiyama, K. Hirahara, N. Tanaka, and S. Kuwabata, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 243117 (2006).
- [4] P. Migowski, G. Machado, S. R. Teixeira, M. C. M. Alves, J. Morais, A. Traverse and J. Dupont, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9**, 4814 (2007).
- [5] T. Gutel, J. Garcia-Anton, K. Pelzer, K. Philippot, C. C. Santini, Y. Chauvin, B. Chaudret, and J. M. Basset, *J. Mater. Chem.*, **17**, 3290 (2007).
- [6] E. Redel, R. Thomann, and C. Janiak, *Inorg. Chem.*, **47**, 14 (2008).
- [7] E. Redel, R. Thomann, and C. Janiak, *Chem. Commun.*, **2008**, 1789 (2008).
- [8] T. Gutel, C. C. Santini, K. Philippot, A. Padua, K. Pelzer, B. Chaudret, Y. Chauvin, and J. M. Basset, *J. Mater. Chem.*, **19**, 3624 (2009).
- [9] A. P. Umpierre, G. Machado, G. H. Fechner, J. Morais, and J. Dupont, *Adv. Synth. Catal.*, **347**, 1404 (2005).
- [10] J. D. Scholten, G. Ebeling, and J. Dupont, *Dalton Trans.*, 5554 (2007).
- [11] A. Safavi, N. Maleki, F. Tajabadi, and E. Farjami, *Electrochem. Commun.*, **9**, 1963 (2007).
- [12] 市橋直晃, 慶應義塾大学大学院修士論文 (2010).
- [13] N. Ichihashi, Y. Katayama, and T. Miura, *3rd Congress on Ionic Liquids*, poster number 101 (2009).
- [14] L. Rodriguez-Sanchez, M. C. Blanco, and M. A. Lopez-Quintela, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 9683 (2000).
- [15] M. L. Rodriguez-Sanchez, M. J. Rodriguez, M. C. Blanco, J. Rivas, and M. A. Lopez-Quintela, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 1183 (2005).
- [16] R. A. Khaydarov, R. R. Khaydarov, O. Gapurova, Y. Estrin, and T. Scheper, *J. Nanopart. Res.*, **11**, 1193 (2009).
- [17] M. Z. Hu and C. E. Easterly, *Mater. Sci. Eng. C*, **29**, 726 (2009).
- [18] H. Ma, B. Yin, S. Wang, Y. Jiao, W. Pan, S. Huang, S. Chen, and F. Meng, *ChemPhysChem*, **5**, 68 (2004).
- [19] J. J. Zhu, X. H. Liao, X. N. Zhao, and H. Y. Chen, *Mater. Lett.*, **49**, 91 (2001).
- [20] M. T. Reetz and W. Helbig, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 7401 (1994).
- [21] S. Link and M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 8410 (1999). S. Link, and M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 4212 (1999).
- [22] W. Rechberger, A. Hohenau, A. Leitner, J. R. Krenn, B. Lamprecht, and F. R. Aussenegg,

Optics Commun., **220**, 137 (2003).

[23] C. Petit, P. Lizon and M. Pileni, *J. Phys. Chem.*, **97**, 12974 (1993).

[24] J. An, D. Wang, Q. Luo, and Z. Yuan, *Mater. Sci. Eng. C*, **29**, 1984 (2009).

[25] Z. Zhang, R. C. Patel, R. Kothari, C. P. Johnson, S. E. Freiburg, and P. A. Aikens, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 1176 (2000).

[26] J. Yguerabide, and E. E. Yguerabide, *Anal. Biochem.*, **262**, 137 (1998).

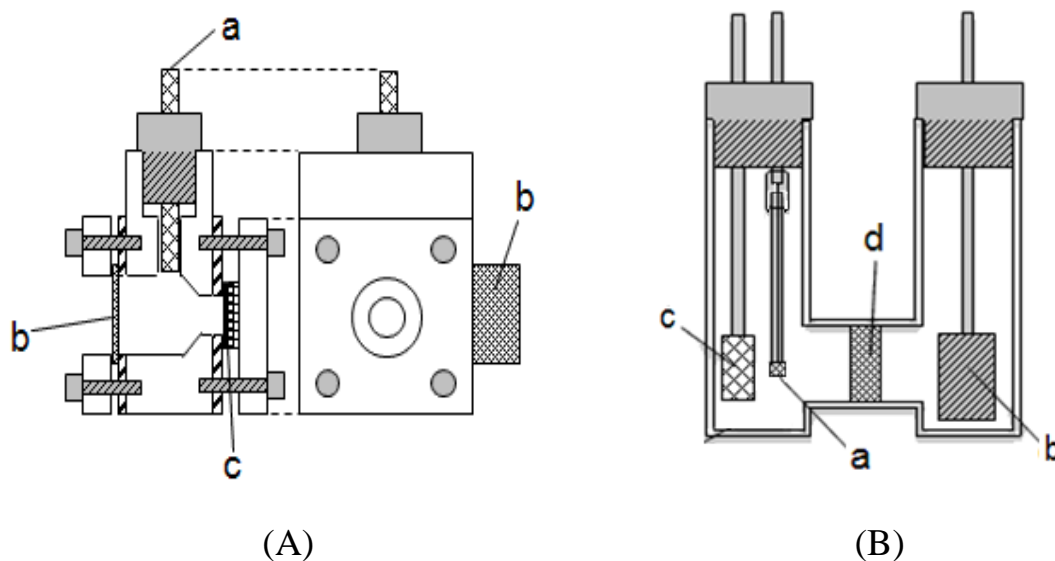


Fig. 5-1 Schematic illustration of the electrochemical cells for potentiostatic cathodic reduction. (a) Reference electrode, (b) counter electrode, (c) working electrode and (d) glass filter.

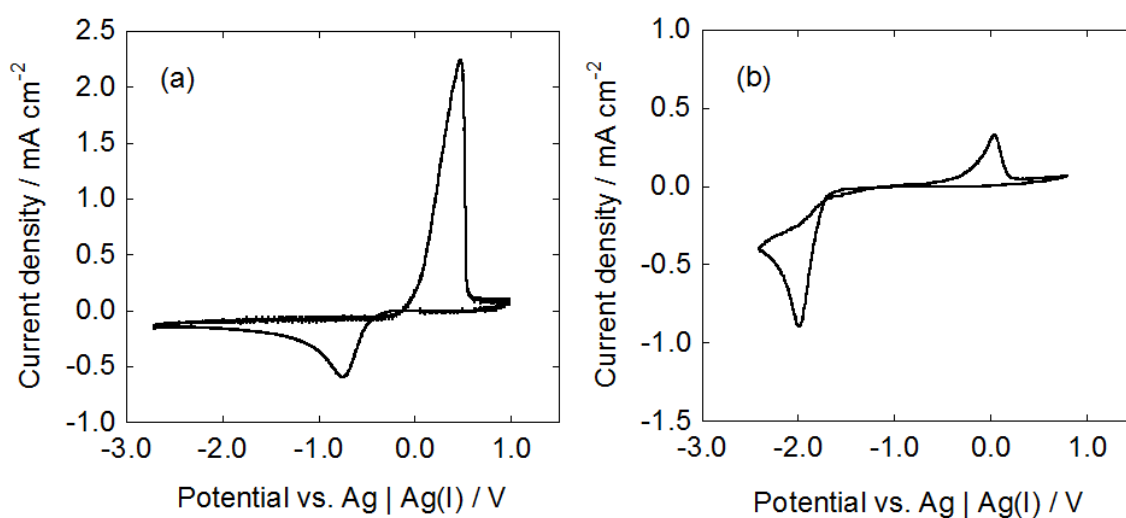


Fig. 5-2 Cyclic voltammograms of a glassy carbon electrode ($A = 0.283 \text{ cm}^2$) in BMPTFSA containing 100 mmol dm^{-3} (a) AgTFSA or (b) $\text{Co}(\text{TFSA})_2$ at $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Scan rate: 10 mV s^{-1} .

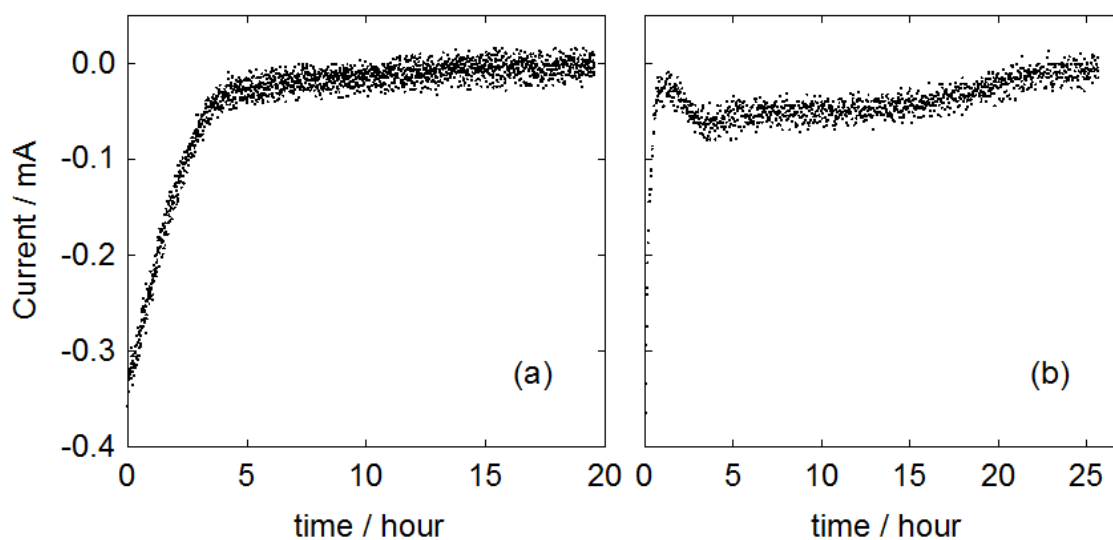


Fig. 5-3 Current during potentiostatic cathodic reduction on a Pt mesh electrode in in BMPTFSA containing 100 mmol dm^{-3} (a) AgTFSA or (b) $\text{Co}(\text{TFSA})_2$ at 25°C . Applied potential : (a) -1.6 V and (b) -2.0 V .

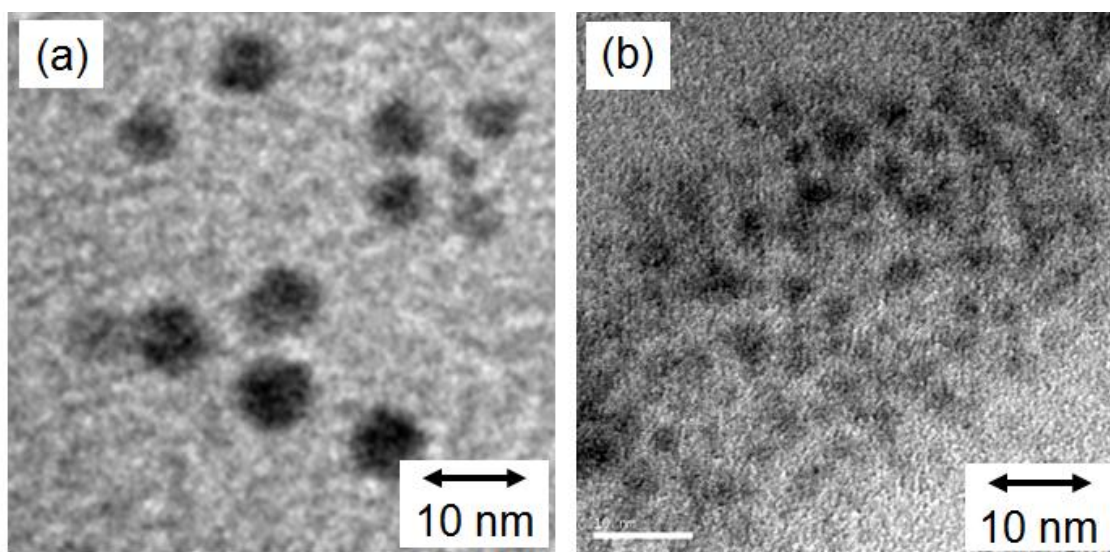


Fig. 5-4 TEM images of electrolytes obtained by potentiostatic cathodic reduction on a Pt mesh electrode in BMPTFSA containing 10 mmol dm^{-3} (a) AgTFSA or (b) $\text{Co}(\text{TFSA})_2$ at 25°C . Applied potential : (a) -1.6 V and (b) -2.0 V .

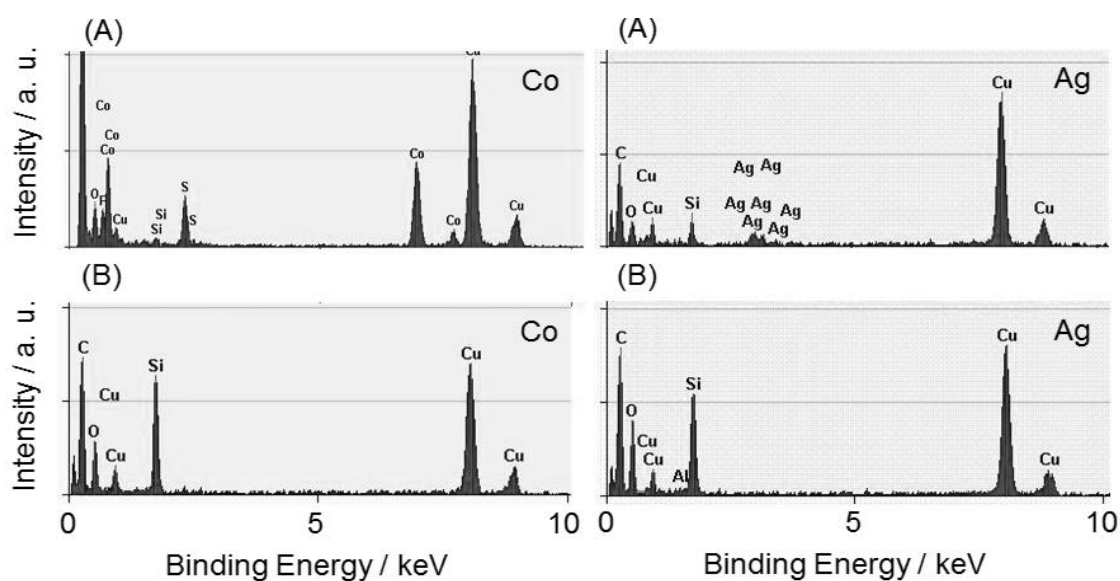


Fig. 5-5 EDX spectra of the TEM samples obtained after potentiostatic cathodic reduction on a Pt mesh electrode in in BMPTFSA containing 10 mmol dm^{-3} AgTFSA or $\text{Co}(\text{TFSA})_2$ at 25°C . (A) Observed data around the particles and (B) observed data without any particles.

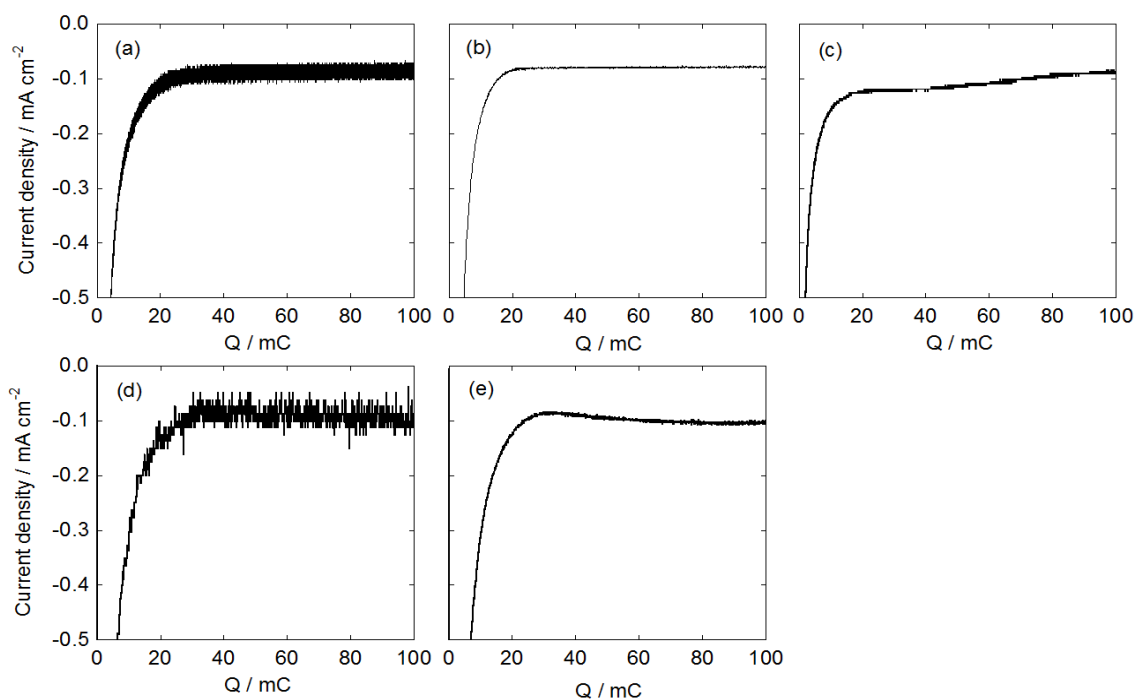


Fig. 5-6 Current density during potentiostatic cathodic reduction on a glassy carbon electrode ($A = 0.283 \text{ cm}^2$) in (a) BMPTFSA containing 100 mmol dm^{-3} AgTFSA, (b) BMITFSA containing 67 mmol dm^{-3} AgTFSA, (c) EMITFSA containing 50 mmol dm^{-3} AgTFSA, (d) TMHATFSA containing 180 mmol dm^{-3} AgTFSA and (e) BMIOTf containing 100 mmol dm^{-3} AgTFSA at 25°C . Applied potential : -1.6 V .

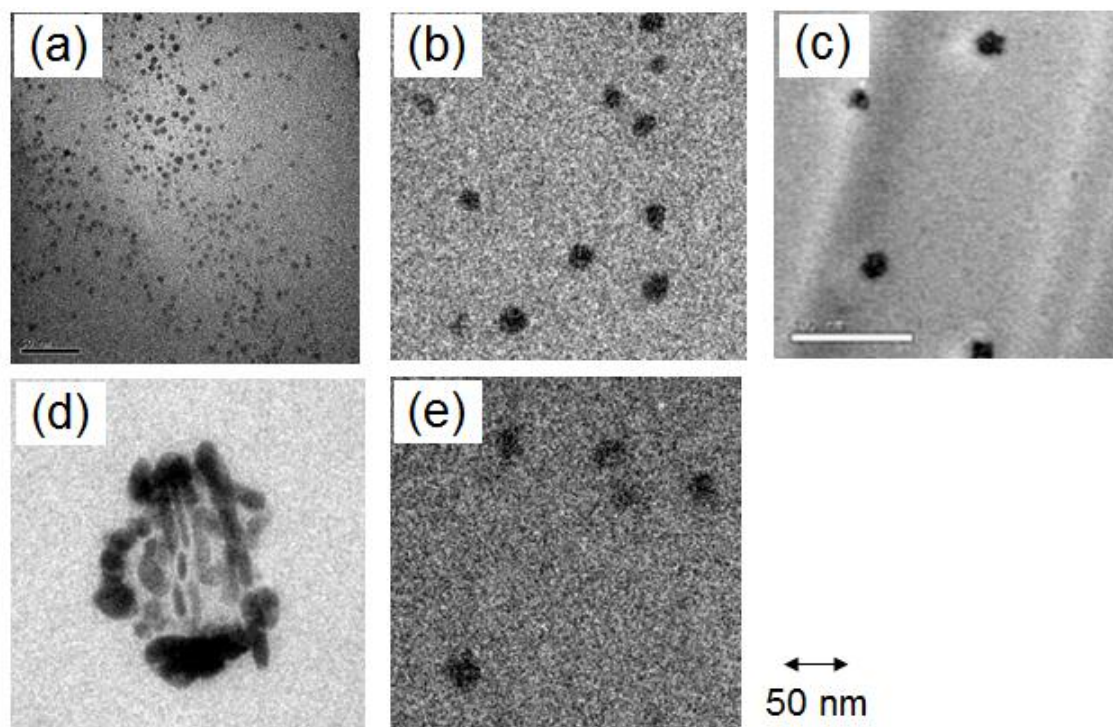


Fig. 5-7 TEM images of the electrolyte obtained by potentiostatic cathodic reduction on a glassy carbon electrode ($A = 0.283 \text{ cm}^2$) in (a) BMPTFSA containing 100 mmol dm^{-3} AgTFSA, (b) BMITFSA containing 67 mmol dm^{-3} AgTFSA, (c) EMITFSA containing 50 mmol dm^{-3} AgTFSA, (d) TMHATFSA containing 180 mmol dm^{-3} AgTFSA and (e) BMIOTf containing 100 mmol dm^{-3} AgTFSA at $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Applied potential : -1.6 V . Applied charge : 7.07 C cm^{-2}

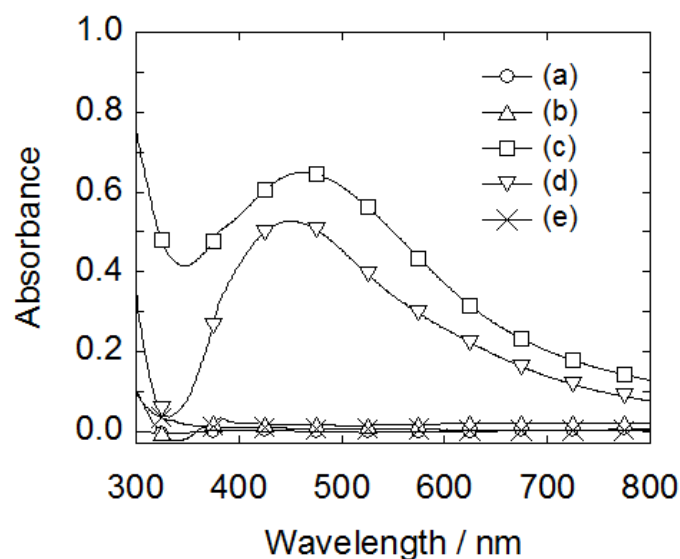


Fig. 5-8 UV-vis spectra of the electrolyte obtained by potentiostatic cathodic reduction on a glassy carbon electrode ($A = 0.283 \text{ cm}^2$) in (a) BMPTFSA containing 100 mmol dm^{-3} AgTFSA, (b) BMITFSA containing 67 mmol dm^{-3} AgTFSA, (c) EMITFSA containing 50 mmol dm^{-3} AgTFSA, (d) TMHATFSA containing 180 mmol dm^{-3} AgTFSA and (e) BMIOTf containing 100 mmol dm^{-3} AgTFSA at $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Applied potential : -1.6 V . Applied charge : 7.07 C cm^{-2} . Light path length : 1 mm .

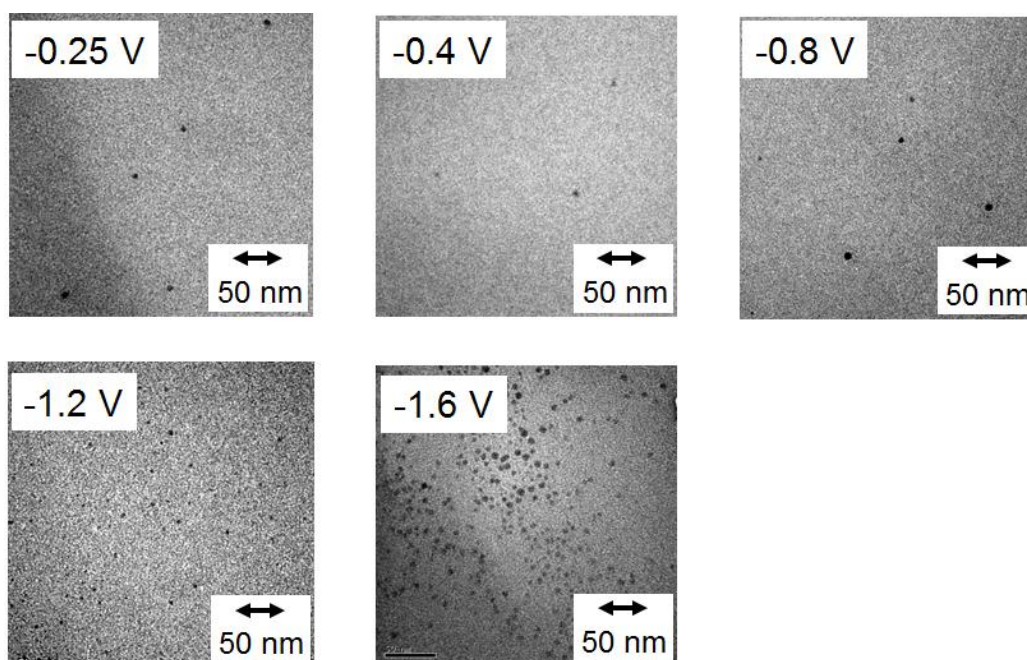


Fig. 5-9 TEM images of the electrolytes obtained by potentiostatic cathodic reduction on a glassy carbon electrode ($A = 0.283 \text{ cm}^2$) in BMPTFSA containing 100 mmol dm^{-3} AgTFSA at $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Applied charge : 7.07 C cm^{-2}

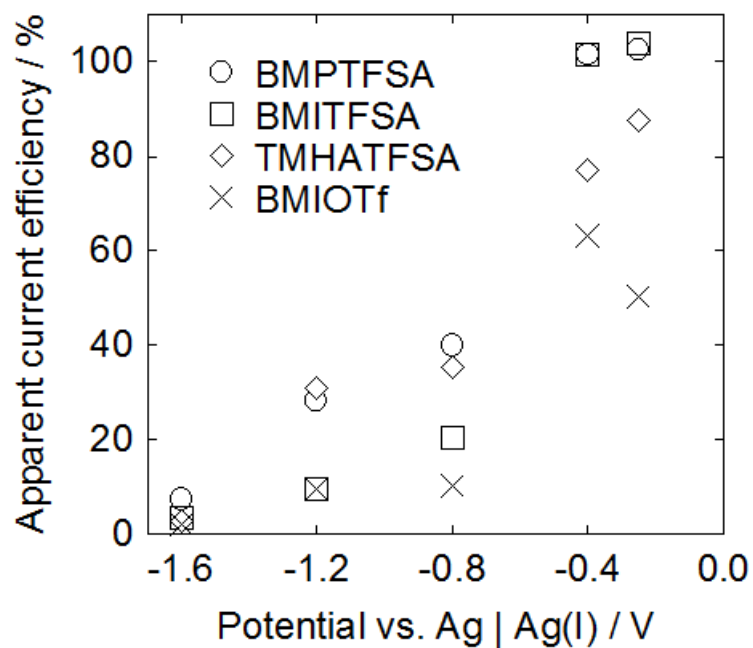


Fig. 5-10 Dependence of the apparent current efficiency on the applied potential for potentiostatic cathodic reduction on a glassy carbon electrode in (a) BMPTFSA, (b) BMITFSA, (c) TMHATFSA and (d) BMIOTf containing 100 mM Ag(I) at 25 °C. Total electric charge : 3.54 C cm⁻².

第6章 TFSA⁻系イオン液体中における Pb の電極反応

6-1 緒言

すでに述べたように、イオン液体の有する広い電位窓、イオン伝導性、難燃性、難揮発性といった特徴に着目し、電析に応用する研究が盛んに行われている。疎水性であるために取扱いが容易な TFSA⁻系では、すでに Ag[1,2], Cu[3,4] Co[5,6], Ni[7,8], Fe[9,10], Mn[11], Pd[12], Sn[13] などの金属で電析の検討が行われており、金属種により過電圧の大小や得られる電析物が結晶質となるか非晶質となるかに違いがあることが明らかになっている。しかしながら、一部金属のイオン液体中での電析に非常に大きな過電圧が必要な理由や、非晶質の金属が得られる理由など不明な点はまだ多く、また電析の検討自体が行われていない金属種もあり、実用プロセスに応用するには基礎的な検討が不十分である。電析反応メカニズムの詳細な解析や、未検討の金属で電気化学的挙動を明らかにするなど、基礎データの積み重ねがまだまだ必要となっている。

Pb に関しては、TFSA⁻系での検討例がなく、クロロアルミネート系イオン液体での報告が数件あるにとどまっている[14-18]。本章では、TFSA⁻系での電析に関する基礎データ蓄積の一環として、いまだ TFSA⁻系で電析の検討がなされていない Pb の電析について、基礎的な検討を行った。

6-2 実験方法

6-2-1 試薬

本章で用いた試薬を Table 6.1 に示す。

Table 6.1 List of the chemical reagents.

Reagent	Producer	Purity
1-Methylpyrrolidine	Tokyo Kasei Kogyo	> 99 %
Butyl bromide	Tokyo Kasei Kogyo	> 99 %
Acetonitrile	Junsei Chemical	> 99.5 %
Ethyl acetate	Junsei Chemical	> 99.5 %
Lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (LiTFSA)	Kanto Chemical	> 99.7 %
Dichloromethane	Junsei Chemical	> 99.5 %
Lead(II) oxide, PbO	Kanto Chemical	99.5 %
Bis(trifluoromethylsulfonyl)amide acid (HTFSA)	Kanto Chemical	> 99 %

6-2-2 器具

本章で用いた実験機器, 器具類をまとめて Table 6.2 に示す.

Table 6.2 List of the instruments used in this chapter.

Instruments	Model number	Producer
Rotary vacuum evaporator	N-N	EYELA (Tokyo Rikakikai)
Vacuum pump	TSW-50	SATO VAC
Pirani gauge	PT-3P	DIAVAC LIMITED
Thermogravimetric-differential thermal analysis (TG-DTA)	Thermo plus 8120	Rigaku
Glove box	DB0-1K-SH	MIWA MFG
Potentiostat / galvanostat	HABF-501	Hokuto Denko Corporation
Electrochemical quartz microbalance (EQCM) system	QCA922	Seiko EG&G
Scanning electron microscope (SEM)	Sirion	FEI
Energy dispersive X-ray analysis (EDX)	EDAX	Phoenix
X-ray diffractometer (XRD)	RAD-C	Rigaku
X-ray photoelectron spectrometer (XPS)	JPS-9000 MC	JEOL

6-2-3 イオン液体 BMPTFSA の合成

BMPTFSA の合成は, 2-2-3 に記載したものと同様の方法により行い, その評価は 2-2-4 と同様に行った.

6-2-4 Pb(TFSA)₂ の合成

BMPTFSA に Pb²⁺ を導入するため, Pb(TFSA)₂ を以下の反応により合成した. 合成の方法は 2-2-5 に示した Co(TFSA)₂ とほぼ同様である.



60 °C に加熱した HTFSA 水溶液に, 化学両論比よりも 10 % 程度過剰となる PbO を加えて攪拌した. PbO を過剰に入れるのは, Co(TFSA)₂ の合成と同様に Pb(TFSA)₂ 中に HTFSA が残留することを防ぐためである. 水溶液の pH が 6 - 7 になった時点で反応終了とした. 得られた Pb(TFSA)₂ 水溶液を濾過して余剰の PbO を除去し, 得ら

れた水溶液から大部分の水を蒸発させた後、さらに 130 °C, 24 h の減圧乾燥を行った。最終的に白色の Pb(TFSA)₂ が粉末として得られた。

6-2-5 Pb(TFSA)₂ の評価

a) 純度の確認

合成した Pb(TFSA)₂ の純度の確認を、下記の二通りの方法により行った。

a-1) PbSO₄ 沈殿の秤量[19,20]

Pb(TFSA)₂ を水に溶解し、H₂SO₄ を加えることで生じる PbSO₄ の沈殿を秤量することで、Pb(TFSA)₂ 中の Pb²⁺ の定量を行った。3 回の定量実験の結果、求められた Pb(TFSA)₂ の純度は 105 ± 5.0 % となり、ほぼ 100 % に近い結果となった。

a-2) シュウ酸と過マンガン酸カリウムによる逆滴定[21]

Pb(TFSA)₂ を水に溶解して (COOH)₂ を過剰に加え、Pb(COOH)₂ の沈殿を濾別したあと余剰の (COOH)₂ を KMnO₄ 水溶液で滴定することにより、もとの Pb(TFSA)₂ 水溶液中に存在した Pb²⁺ の定量を行った。溶液の調製や希釈に用いた水は全て煮沸により脱気を行ってから用いた。こちらも 3 回の定量実験の結果、求められた Pb(TFSA)₂ の純度は 93 ± 4.2 % となった。なお、純度 99.0 % 以上の Pb(CH₃COO)₂·3H₂O を用いて同様の操作を行った際には、算出された純度は 97 % という結果になったことから、著者がこの方法で定量を行った際には、純度が低く見積もられるものと考えられる。

a-1) の手法では 105 %、a-2) の手法では 93 % と 2 つの手法により算出された純度には差があるものの、Pb(TFSA)₂ の純度は少なくとも 93 % 以上であることが確認できた。

b) TG-DTA による熱分析

合成した Pb(TFSA)₂ に水が含まれていないか、あるいは昇温とともに蒸発するような成分が不純物として混入していないかを確認するため、Table 6.3 に示す条件で Pb(TFSA)₂ の TG-DTA 測定を行った。

Table 6.3 Conditions for TG-DTA of Pb(TFSA)₂.

Weight of sample / mg	13.7 mg
Temperature / °C	25 - 250
Scan speed / K min ⁻¹	5
Holding time at 30 °C / min	30
Holding time at 250 °C / min	15
Atmosphere	N ₂ (flow at 300 ml min ⁻¹)
Reference	Al ₂ O ₃ in Al pan

6-2-6 電気化学測定系

電気化学測定には 2 種類の三電極式のセルを使い分けて用いた。本章で使用したセルの模式図を Fig. 6-2 に示す。作用極には glassy carbon (Tokai carbon, GC-20S), Pt (Sanwa Kinzoku), Au (EQCM 用, Seiko EG&G) および Pb (Nilaco) を用いた。glassy carbon および Pt 作用極は、使用前に鏡面研磨して界面活性剤を入れた塩基性水溶液中で電解脱脂を行い、さらに 10 % H₂SO₄ aq. に浸漬したあと蒸留水ですすぐという操作を前処理として行った。Au は蒸留水とアセトンで洗浄したのち、乾燥して用いた。

参照極は、120 °C にて 48 h の減圧乾燥した AgCF₃SO₃ を EMITFSA に 100 mmol dm⁻³ の濃度で溶解した溶液に Ag wire (Sanwa Kinzoku) を浸漬することにより構築し用いた。

対極には Pb (Nilaco) を用いた。

6-2-7 電解液の調製

電解液は、2-2-7 と同様に BMPTFSA に Pb(TFSA)₂ を溶解したのち、さらに 120 °C にて 24 h の減圧乾燥を行うことで調製した。なお、本章では、Pb(TFSA)₂ を溶解した BMPTFSA 中における Pb²⁺ 溶存種を Pb(II) と表記する。

6-2-8 電析物のキャラクタリゼーション

電析物のキャラクタリゼーションには SEM, EDX, XPS, XRD を用いた (使用した装置は Table 6.2 参照)。各種電析実験により得た電析物は、イオン液体中から取り出した後、Ar 雰囲気グローブボックス内にてエタノールに 12 h 浸漬することでイオン液体を洗い流し、その後 24 h 静置して余剰のエタノールを蒸発させた後に各種キャラクタリゼーションを行った。

6-3 結果および考察

6-3-1 BMPTFSA 中における Pb の電極反応

a) Pb 電析反応の確認

Fig. 6-3 に、 50 mmol dm^{-3} の $\text{Pb}(\text{TFSA})_2$ を溶解した BMPTFSA のサイクリックボルタモグラムを示す。測定には Fig. 6-2 (A) に示したセルを用い、また電位走査はカソード方向から先に行った。Glassy carbon を電極に用いた場合には、 -1.0 V 付近に還元電流、 -0.5 V 付近に酸化電流がそれぞれ観測された。Fig. 6-2 (B) に示した一室型のセルを用い、glassy carbon 電極にて -1.15 V での定電位陰極還元を行ったところ、電極上に灰色の電析物が得られた。その際の電流密度の経時変化を Fig. 6-4 に示す。電析物の XRD パターンと SEM 写真とをそれぞれ Fig. 6-5 および Fig. 6-6 に示す。得られた XRD パターンが Pb に帰属されたことから、 -1.0 V 付近に見られた還元電流は Pb の電析に由来するものであることがわかった。一方、 -0.5 V 付近に見られた酸化電流は、カソード方向から電位走査を行った場合には観察されたが、アノード方向から電位走査を行った場合には観察されなかったことから、電析した Pb の酸化溶解反応に対応すると言える。一方、Pt を電極に用いた場合には、 -0.7 および -0.1 V 付近にそれぞれ酸化電流が観測された。 -0.7 V では Pb の酸化溶解が、 -0.1 V では Pt-Pb 合金からの Pb の溶出がそれぞれ起こっているものと考えられる。

系の温度を変化させた際の、電析反応の変化について検討した。Fig. 6-7 に、 $298, 313$ および 333 K にて測定したサイクリックボルタモグラムを示す。Pb 電析に由来する還元電流の立ち上がり電位が、電解液の昇温とともに貴な方向にシフトした。同様の傾向は BMPTFSA 中での Co[6] および Ni[8] 電析においても見られており、電析の過電圧が昇温により減少した結果であると考えられる。また、昇温に伴って反応電流の増大も見られているが、これは電解液の粘度が低下したことに由来すると考えられる。

b) EQCM (Electrochemical quartz crystal microbalance) による Pb 析出・溶解反応の解析[22,23]

Pb の電析および酸化溶解反応について、EQCM による測定を試みた。EQCM は、水晶振動子上に設けた作用極を用いて電気化学測定を行い、その際の周波数変化から作用極の質量変化を測定する手法である。作用極の質量変化を *in situ* で測定可能なため、水溶液中での金属電析・溶解反応や腐食、吸脱着現象の解析などに用いられている。イオン液体中ではその高い粘度により、従来の自励式の EQCM での測定は不可能であることが報告されていることから[24]、本研究では他励式の EQCM を用いた。また、この他励式の EQCM では、電極の質量変化のみならず、電極付近における電解液の粘度変化も測定可能である。共振抵抗が電極表面付近の電解液の粘度と密度の積に依存して変化するため、水晶振動子の周波数変化と共振抵抗を同時に測定し、これらから質量変化と粘度の変化を求めることができる。BMPTFSA 中における Ag の電析においてこ

の他励式 EQCM を用い、電極の質量変化、および粘度 (η_L) と電解液の密度 (ρ_L) の積を *in situ* で測定可能であることが既に報告されている[25].

この他励式 EQCM では、測定される全体の周波数変化 (Δf) は以下のように表現できる.

$$\Delta f = \Delta f_m + \Delta f_{\eta\rho} \quad (6-2)$$

Δf_m は電極の質量変化 (Δm) に由来する周波数変化、また $\Delta f_{\eta\rho}$ は η_L と ρ_L の積の変化に由来する周波数変化である. Δf_m と $\Delta f_{\eta\rho}$ はそれぞれ

$$\Delta f_m = -\frac{2f_0^2 \Delta m}{S(\mu_q \rho_q)^{1/2}} \quad (\text{Sauerbrey の式 [26]}) \quad (6-3)$$

$$\Delta f_{\eta\rho} = -f_0^{3/2} \sqrt{\frac{\eta_L \rho_L}{\pi \mu_q \rho_q}} \quad (6-4)$$

となる. f_0 は基準周波数, S は電極の表面積, μ_q は水晶振動子の弾性係数 ($2.95 \times 10^{10} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$), ρ_q は水晶の密度 ($2.95 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$) である. $\eta_L \rho_L$ は、共振抵抗 (R_1) から以下の (6-5) 式により計算される.

$$R_1 = -\frac{S(2\pi f_0 \eta_L \rho_L)^{1/2}}{k^2} \quad (6-5)$$

k は電気機械結合定数 ($0.025 \Omega^{0.5} \text{ kg}^{0.5} \text{ s}^{0.5}$) である. 測定用のセルに電解液を入れる前後での周波数の変化が $\Delta f_{\eta\rho}$ に対応することから、(6-4) 式を用いて $\eta_L \rho_L$ を求め、その値を (6-5) 式に代入することで k を算出した. (6-5) 式において、 R_1 は広範囲で $(\eta_L \rho_L)^{1/2}$ に比例することが知られている[27]. 実際の測定の際には、(6-5) 式に上記のようにして求めた k と実測した R_1 を代入して $\eta_L \rho_L$ を求め、(6-4) 式に代入することで $\Delta f_{\eta\rho}$ を計算し、実測した Δf と (6-2) 式から Δf_m を算出した. 他励式 EQCM では、外部交流電場の周波数を変化させながら水晶を強制的に振動させており、その際の抵抗の最小値が R_1 となる.

上記の他励式 EQCM を用い、サイクリックボルタンメトリーにおける電極の質量および $\eta_L \rho_L$ の変化を追跡した. Fig. 6-8 に、 50 mmol dm^{-3} の $\text{Pb}(\text{TFSA})_2$ を溶解した

BMPTFSA のサイクリックボルタモグラム、電極の質量変化および $\eta_L \rho_L$ の変化を合わせて示す。作用極には Au を用いた。-1.2 V 付近に還元ピーク、-0.5 V 付近に二つの酸化ピークがそれぞれ観測された。先ほどの glassy carbon および Pt での検討から、還元ピークは Au-Pb 合金の形成 および Pb の電析、酸化ピークは電析した Pb の酸化溶解および Au-Pb 合金からの Pb の溶出に対応すると考えられる。電極の質量は、ここで見られた還元電流に対応して -1.2 V 付近で増加しており、Au 電極上への Pb 電析および Pb を取り込むことによる Au-Pb 合金の形成を反映していると言える。また、 $\eta_L \rho_L$ は還元電流の立ち上がりに対応して減少した。これは、Pb 電析反応によって電極表面における Pb(II) の濃度が局所的に低下し、それに伴って電解液の粘度および密度が低下したことに由来すると考えられる。一方、酸化電流が見られた -0.5 V 付近にて、電極質量の減少と $\eta_L \rho_L$ の増大が観察された。これらは、電極表面から Pb が溶出したこと、それに伴って電極表面における Pb(II) 濃度が局所的に増大し、電解液の粘度および密度が上昇したことにそれぞれ対応していると考えられる。同様の結果が、BMPTFSA 中での Ag[25] および Sn[28] の析出・溶解反応の EQCM 測定において観察されている。

通電電気量から計算される析出物の質量と、EQCM から計算される電極の質量変化の整合性について検討した。Fig. 6-9 および Fig. 6-10 に、EQCM の結果 (EQCM) と通電電気量から計算される析出物の質量の変化 (Q-base) を合わせて示した。Fig. 6-9 はサイクリックボルタンメトリー、Fig. 6-10 はクロノアンペロメトリーにおける質量変化を示している。電位を走査した場合、あるいは定電位を印加した場合のどちらにおいても、常に EQCM から計算される質量変化が電気量から計算されるそれよりも大きくなった。BMPTFSA 中での Sn の電析においても、EQCM から計算される質量変化が電気量から計算されるそれよりも大きくなることが指摘されているが[29]、原因については今のところ不明であり、今後さらなる検討が必要であると考えられる。

c) Pb(II) の拡散係数の算出と配位環境の推定

クロノアンペログラムから Cottrell の式を用いて Pb(II) の拡散係数を算出した。Fig. 6-11 に、50 mmol dm⁻³ の Pb(TFSA)₂ を溶解した BMPTFSA のクロノアンペログラムを示す。測定には Fig. 6-2 (A) に示したセルを用いた。-1.0 V よりも卑な電位を印加した場合に電流の軌跡が重なっており、Cottrell 式の成立条件を満たしていることが確認できた。-1.5 V でのクロノアンペログラムを元に、以下に示す Cottrell の式に基づいて作成した Cottrell plot を Fig.6-12 に示す。

$$j(t) = \frac{nFD^{1/2}C}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (6-6)$$

$j(t)$ は時間 t における電流密度, n は反応電子数, F はファラデー定数, D は Pb(II) の拡散係数, C は反応種である Pb(II) の濃度である. Cottrell plot は原点を通る直線上に乗っており, Pb(II) の 50 mmol dm^{-3} の Pb(TFSA)₂ を溶解した BMPTFSA 中における拡散係数を計算すると $0.77 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ と見積もられた. BMPTFSA 中に見積もられた他の金属イオン種の拡散係数と比較するため, Table 6.4 に報告されている値とともにまとめて示す. Pb(II) と同様, すべて TFSA⁻ 塩を溶解した BMPTFSA 中における拡散係数である.

Table 6.4 The diffusion coefficients of metal cationic species in BMPTFSA at 298 K.

Species	$C / \text{mmol dm}^{-3}$	$\eta / \text{mPa s}$	$10^7 D / \text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$	References
Pb(II)	50	96	0.77	This study
Sn(II)	50	—	0.86	[13]
Fe(II)	50	101	1.1	[9]
Ni(II)	100	105	0.9	[8]
Co(II)	100	108	1.0	[5]
Sm(III)	100	134	0.31	[30]
Eu(III)	100	124	0.35	[30]
Yb(III)	100	99	0.36	[30]

今回求めた Pb(II) の拡散係数は, Sn(II), Fe(II), Ni(II) および Co(II) のそれに近く, Sm(III), Eu(III) および Yb(III) の拡散係数よりも大きかった. イオン液体中における金属錯体の拡散係数は, 錯体の構造や価数およびイオン液体の粘度の影響を受けることが知られていることから[31], Pb(II) の配位環境は Sn(II), Fe(II), Ni(II) および Co(II) のそれに似ていると考えられる. BMPTFSA 中における Ni(II) および Co(II) はそれぞれ [Ni(TFSA)₃]⁻ および [Co(TFSA)₃]⁻ と報告されており[32], Pb(II) の配位環境もこれに近いものであることが推測される.

Pb(II) の拡散係数の温度依存性について検討した. Fig. 6-13 に, 50 mmol dm^{-3} の Pb(TFSA)₂ を溶解した BMPTFSA にて, 298, 313 および 333 K で得られたクロノアンペログラムを, また Fig. 6-14 には Fig. 6-13 のデータから作成した Cottrell plot を示す. Fig. 6-7 と同様に, 昇温による粘度低下により電流密度が増大しており, また今回測定したすべての温度において Cottrell plot は原点を通る直線上に乗ることが確認できた. 303 および 323 K でも同様の測定を行い, 拡散係数の値を求めるとともに, それぞれの温度における粘度を別途測定した. 結果を Table 6.5 に示す.

Table 6.5 The diffusion coefficients of Pb(II) and the viscosities of BMPTFSA containing 50 mmol dm⁻³ Pb(TFSA)₂.

Temperature / K	10 ⁷ <i>D</i> / cm ² s ⁻¹	<i>η</i> / mPa s
298	0.77	96
303	0.88	86
313	1.16	60
323	1.56	43
333	1.81	34

これらの値を温度の逆数に対してプロットした結果を Fig. 6-15 に示す. 拡散係数の対数値と温度の逆数は, 以下に示す Arrhenius の式に従い直線関係となった.

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_{a(D)}}{RT}\right) \quad (6-7)$$

$E_{a(D)}$ は拡散の活性化エネルギー, R は気体定数, T は絶対温度, D_0 は定数である. Fig. 6-15 に示したプロットの傾きと (6-7) 式から拡散の活性化エネルギーを見積もったところ, 21 kJ mol⁻¹ となった.

一方, 粘度も同様に Arrhenius 型のプロットとなり, 拡散係数と同様に以下に示す Andrade の式を用いて粘度の活性化エネルギーを算出した.

$$\eta = A \exp\left(-\frac{E_{a(\eta)}}{RT}\right) \quad (\text{Andrade の式}) \quad (6-8)$$

$E_{a(\eta)}$ は粘度の活性化エネルギー, A は定数である. 拡散と同様に粘度の活性化エネルギーを見積もったところ, 25 kJ mol⁻¹ となった. 拡散の活性化エネルギーと粘度の活性化エネルギーは近い値となったことから, BMPTFSA 中における Pb(II) の移動と, BMP⁺ および TFSA⁻ の流動は同等の活性化障壁を有する過程であることが示唆された. なお, ここで求めた 50 mmol dm⁻³ の Pb(TFSA)₂ を溶解した BMPTFSA における粘度の活性化エネルギーは, 既に報告されている BMPTFSA におけるそれとほぼ一致した [33-35].

d) Pb(II) | Pb の式量電位

Pb(TFSA)₂ を様々な濃度で溶解した BMPTFSA への Pb の浸漬電位から, Pb(II) | Pb の式量電位を求めた. Fig. 6-16 にその結果を示す. Pb の浸漬電位は, 以下に示す Nernst の式に従い, Pb(TFSA)₂ の濃度に依存して変化した.

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln C \quad (6-9)$$

ここで E^0 は式量電位, C は Pb(II) の濃度, n は反応電子数, F はファラデー定数である. Fig. 6-16 のプロットの切片より Pb(II) | Pb の式量電位は $-0.68 \text{ V vs. Ag} | \text{Ag(I)}$ と見積もられた. TFSA⁻ 塩を溶解した TFSA⁻ 系イオン液体中における電析反応の式量電位はデータがほとんどないが, 報告されている Sn(II) | Sn の電位よりも 110 mV 卑な電位であった[13]. 水溶液系では Pb(II) | Pb と Sn(II) | Sn の標準電極電位はそれぞれ -0.126 V および -0.138 V となっており, BMPTFSA 中とは大小関係が逆である[36]. 金属の電析・溶解反応の酸化還元電位は, その金属のイオン化エネルギーおよび金属イオンへ配位子が配位することによる安定化エネルギー (配位子が溶媒である場合には溶媒和エネルギー) に依存すると考えられる. 水溶液中での Pb²⁺ および Sn²⁺ の配位環境には諸説あり, それぞれ [Pb(H₂O)₆]²⁺ [37] および [Sn(H₂O)₆]²⁺ [38] が最も有力であると考えられているが, 同じ配位子 (H₂O) の 6 配位錯体であるならば溶媒和エネルギーはほぼ等しいと推測される. したがって, 酸化還元電位は主にイオン化エネルギーにより決定されると考えられ, 実際に 0 価から 2 価へのイオン化エネルギーのより高い Pb (22.45 eV) の方が, Sn (21.98 eV) よりも標準電極電位は貴である[39]. 一方, Table 6.4 に示したように, BMPTFSA 中では Pb(II) と Sn(II) の拡散係数がほぼ同等の値となったことから, BMPTFSA 中における配位環境は類似していると考えられ, TFSA⁻ の配位による安定化エネルギーはほぼ同等であると考えられる. しかしながら, BMPTFSA 中での平衡電位の大小関係は, イオン化エネルギーのそれと逆転しており, この理由についてはイオン化エネルギーと配位による安定化エネルギー以外に, 酸化還元電位に影響を与える要素が含まれているためと考えられるが, より詳細に議論するにはさらなる検討が必要である.

また, プロットの傾きは 31.5 mV dec^{-1} となり, これは 2 電子反応における理論値 (29.6 mV dec^{-1}) とほぼ等しく, この系で -0.8 V 付近に見られた電極反応が



に示す 2 電子反応であることが裏付けられた.

e) 電析反応への電位依存性

電析の初期核生成および核成長過程について、4-3-1 でも用いた Scharifker らの手法を用いて解析を行った[40]. Pb(TFSA)₂ を溶解した BMPTFSA 中におけるクロノアンペログラムは既に Fig. 6-11 に示した. このクロノアンペログラムのデータを Scharifker らの方法で解析した結果と, instantaneous および progressive な場合の理論曲線とを合わせて Fig. 6-17 に示す. 印加電位を -1.0 および -1.1 V とした場合, instantaneous と progressive の中間的なプロットとなったが, -1.2 V よりも卑な電位を印加した場合には, プロットが instantaneous な場合と一致し, この電位域では核成長速度が核生成速度よりも相対的に大きいことが示唆された. Fig. 6-11 のクロノアンペログラムから明らかのように, -1.0 V よりも卑な電位を印加した場合には Pb 電析反応は拡散律速となっており, 反応速度は等しいはずであるが核生成過程への電位の影響が示唆された.

電析の初期過程への電位の影響が示唆されたことから, 電析物の表面形態にも電位の影響があると考え, 定電位陰極還元による電析を行った. Fig. 6-18 に, -1.15 , -1.3 および -1.5 V で定電位陰極還元を行った際に得られた電析物の SEM 像を示す. セルは Fig. 6-2 (B) に示したものをを用いた. -1.15 および -1.3 V で得られた電析物の表面形態は粒状である一方, -1.5 V で得られた電析物はデンドライト的であり, 明らかな電位依存性が見られた. 電析初期過程および電析物表面形態への電位の依存性については, 第 4 章で示したように Ag でも見られた. Ag の電析においては, 電極および電析物表面の電気二重層の構造が電位に依存して変化し, 比較的卑な電位域では電極表面におけるカチオンの存在比率が高まるとともに, 貴な電位域と比べて静電的の相互作用が強まるためにより強く電極表面と相互作用すると考えられる. カチオンと電極表面とがより強く相互作用することによって, 核生成過程や生成した核の表面拡散過程が阻害され, またより貴な電位と比べて Ag の特定の結晶面へのカチオンの吸着がより強くなった結果, 核生成・成長挙動や電析物の表面形態の変化を招いたものと考えた. Pb においても, それと同様の現象が起こったものと考えられる. BMPTFSA 中の Pb 電極における potential of zero charge (PZC) は明らかになってはいないものの, 電極および電析物表面に形成される電気二重層の構造は電位に依存して変化し, アニオンとカチオンの存在比率が変化すると予想される. 拡散律速条件下においても, 電位によって電極表面の環境は変化すると考えられ, その影響が見られたものと考えられる.

6-4 結論

イオン液体中での金属電析に関する基礎データの蓄積を目的とし, BMPTFSA 中における Pb の電極反応について基礎的な検討を行った. その結果, Pb(II) から Pb の電析が可能であること, Pb(II) の拡散係数と拡散の活性化エネルギー, Pb(II) | Pb の平衡電位などを明らかにした. また, Pb(II) と Co(II) や Sn(II) など 2 価の金属イオンの拡散

係数が近い値となったことから、Pb(II) の配位環境がそれらと類似であると推定した。さらに、BMPTFSA 中における Pb 電析反応の初期過程、あるいは得られた電析物の表面形態が電位に依存して変化したことから、BMPTFSA 中での Pb 電析反応が、電極表面に形成される電気二重層の構造に影響を受けることを見出した。TFSA 系イオン液体中での Pb 電析についてはこれまでに報告例がなく、イオン液体中での電析に関する新規な基礎データを得ることができた。

第6章 参考文献

- [1] Y. Katayama, T. Miura, and T. Kishi, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn. (Hyomen Gijutsu)*, **52**, 64 (2001).
- [2] N. Serizawa, Y. Katayama, and T. Miura, *Electrochim. Acta*, **56**, 346 (2010).
- [3] K. Murase, K. Nitta, T. Hirato, and Y. Awakura, *J. Appl. Electrochem.*, **31**, 1089 (2001).
- [4] S. Zein El Abedin, A. Y. Saad, H. K. Farag, N. Borissenko, Q. X. Liu, and F. Endres, *Electrochim. Acta*, **52**, 2746 (2007).
- [5] R. Fukui, Y. Katayama, and T. Miura, *Electrochemistry (Tokyo, Jpn.)*, **73**, 567 (2005).
- [6] Y. Katayama, R. Fukui, and T. Miura, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, D534 (2007).
- [7] Y. Zhu, Y. Katayama, and T. Miura, *Electrochim. Acta*, **55**, 9019 (2010).
- [8] Y. Zhu, Y. Kozuma, Y. Katayama, and T. Miura, *Electrochim. Acta*, **54**, 7502 (2009).
- [9] M. Yamagata, N. Tachikawa, Y. Katayama, and T. Miura, *Electrochemistry (Tokyo, Jpn.)*, **73**, 564 (2005).
- [10] Y. Zhu, Y. Katayama, and T. Miura, *ECS Trans.*, **33**, 537 (2010).
- [11] J. K. Chang, C. H. Huang, W. T. Tsai, M. J. Deng, I. W. Sun, and P. Y. Chen, *Electrochim. Acta*, **53**, 4447 (2008).
- [12] Y. Bando, Y. Katayama, and T. Miura, *Electrochim. Acta*, **53**, 87 (2007).
- [13] N. Tachikawa, N. Serizawa, Y. Katayama, and T. Miura, *Electrochim. Acta*, **53**, 6530 (2008).
- [14] G. T. Cheek and R. A. Osteryoung, *Inorg. Chem.*, **21**, 3581 (1982).
- [15] C. L. Hussey and X. Xu, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 1886 (1991).
- [16] A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed, and P. Shikotra, *Inorg. Chem.*, **44**, 6497 (2005).
- [17] A. I. Bhatt, A. M. Bond, and J. Zhang, *J. Solid-State Electrochem.*, **11**, 1593 (2007).
- [18] F. X. Wang, G. B. Pan, Y. D. Liu, and Y. Xiao, *Chem. Phys. Lett.*, **488**, 112 (2010).
- [19] 日本分析化学会 編, 分析化学便覧 改訂五版 (2001).
- [20] 高木誠司 著, 定量分析の実験と計算 1 定量分析般論 重量分析法 (1967).
- [21] 高木誠司 著, 定量分析の実験と計算 2 容量分析法 (1969).
- [22] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods Fundamental and Application*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, (2001).
- [23] 電気化学協会 編, 電気化学便覧第5版, 丸善 (2000).
- [24] H. Matsumoto, Z.B. Zhou, H. Sakaebe, and K. Tatsumi, *Electrochemistry (Tokyo, Jpn.)*, **73**, 633 (2005).
- [25] N. Serizawa, Y. Katayama, and T. Miura, *J. Electrochem. Soc.*, **156**, D503 (2009).
- [26] G. Sauerbrey, *Z. Phys.*, **155**, 206 (1959).
- [27] H. Muramatsu, E. Tamiya, and I. Karube, *Anal. Chem.*, **60**, 2142 (1988).

- [28] N. Serizawa, N. Tachikawa, Y. Katayama, and T. Miura, *Electrochemistry (Tokyo, Jpn.)*, **77**, 630 (2009).
- [29] 芹澤信幸, 慶應義塾大学大学院修士論文 (2009).
- [30] M. Yamagata, Y. Katayama, and T. Miura, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, E5 (2006).
- [31] M. Yamagata, N. Tachikawa, Y. Katayama, and T. Miura, *Electrochim. Acta*, **52**, 3317 (2007).
- [32] K. Fujii, T. Nonaka, Y. Akimoto, Y. Umebayashi, and S. Ishiguro, *Anal. Sci.*, **24**, 1377 (2008).
- [33] R. G. Evans, A. J. Wain, C. Hardacre, and R. G. Compton, *ChemPhysChem*, **6**, 1035 (2005).
- [34] Y. Katayama, K. Sekiguchi, M. Yamagata, and T. Miura, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, E247 (2005).
- [35] O. O. Okuturo, T. J. VanderNoot, *J. Electroanal. Chem.*, **568**, 167 (2004).
- [36] 電気化学協会 編, 電気化学便覧第5版, 丸善 (2000).
- [37] T. J. Swift and W. G. Savre, *J. Phys. Chem.*, **44**, 3567 (1966).
- [38] H. Ohtaki and T. Radnai, *Chem. Rev.*, **93**, 1157 (1993).
- [39] W. M. Haynes (Ed.), *CRC Handbook of chemistry and physics, 92nd Ed.*, CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton, US (2011).
- [40] B. Scharifker and G. Hills, *Electrochim. Acta*, **28**, 879 (1983).

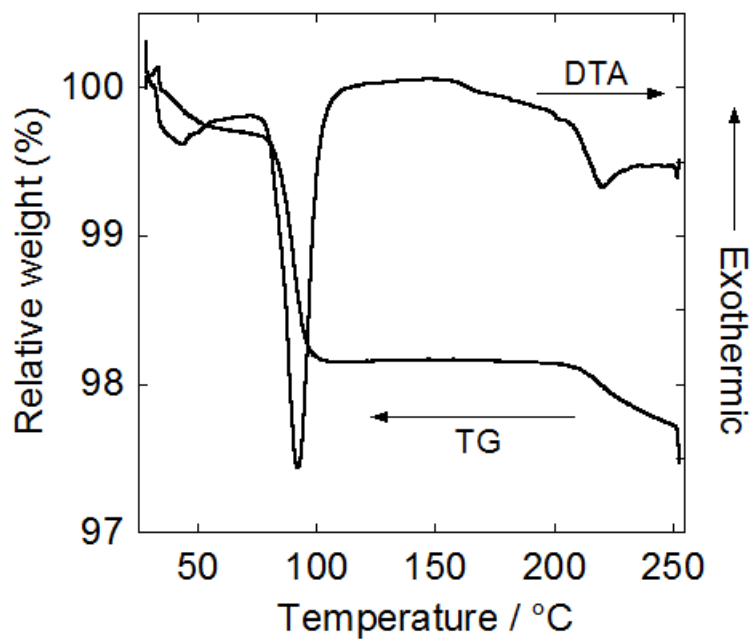


Fig. 6-1 TG-DTA curves of $\text{Pb}(\text{TFSA})_2$. Scan speed : 5 K min^{-1} .

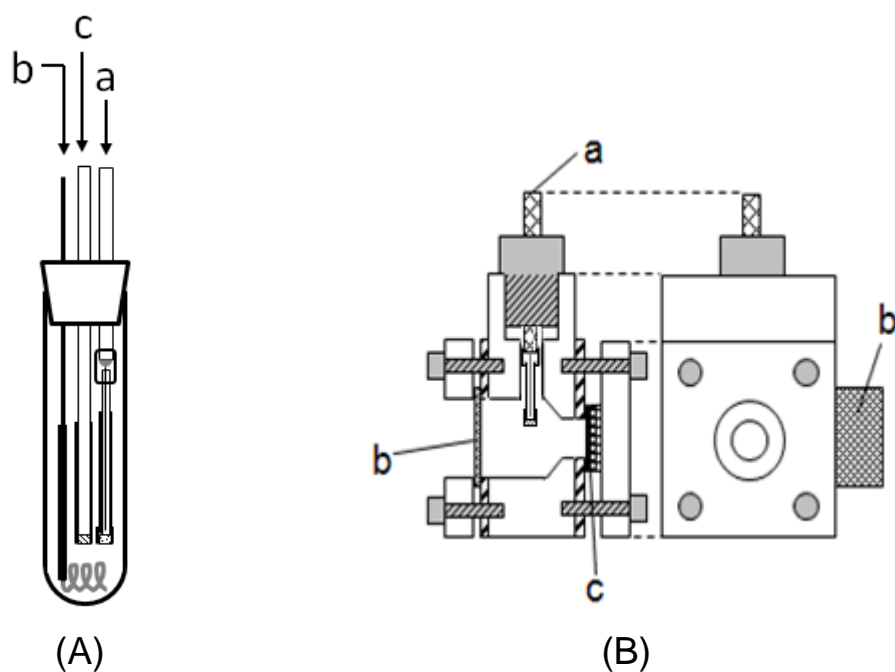


Fig. 6-2 Schematic illustration of the electrochemical cell for (A) cyclic voltammetry and (B) potentiostatic cathodic reduction. (a) Reference electrode, (b) counter electrode and (c) working electrode.

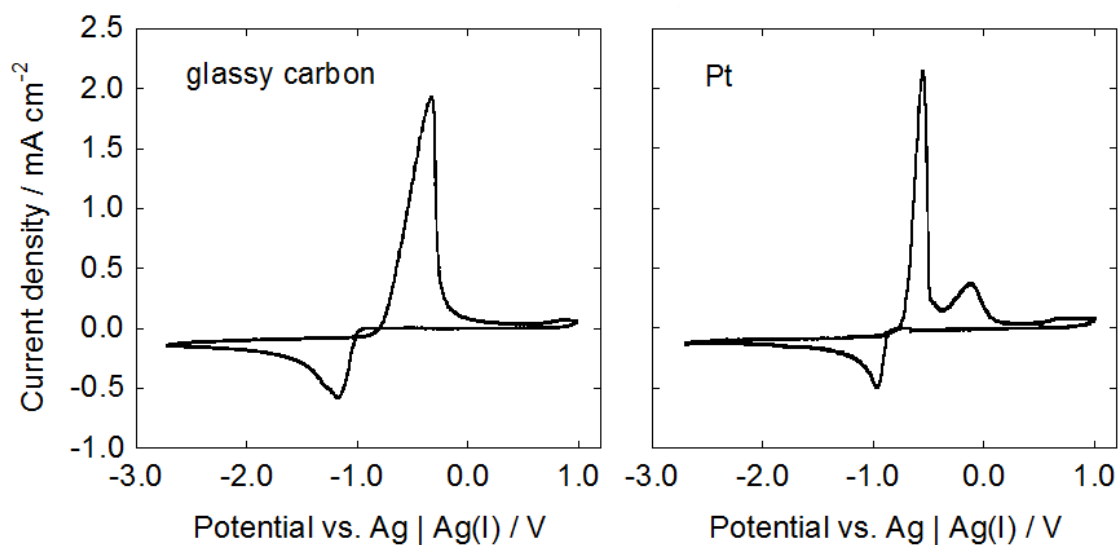


Fig. 6-3 Cyclic voltammograms of a glassy carbon and Pt electrode ($A = 0.0707 \text{ cm}^2$) in BMPTFSA containing $50 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Pb}(\text{TFSA})_2$ at 298 K. Scan rate : 10 mV s^{-1} .

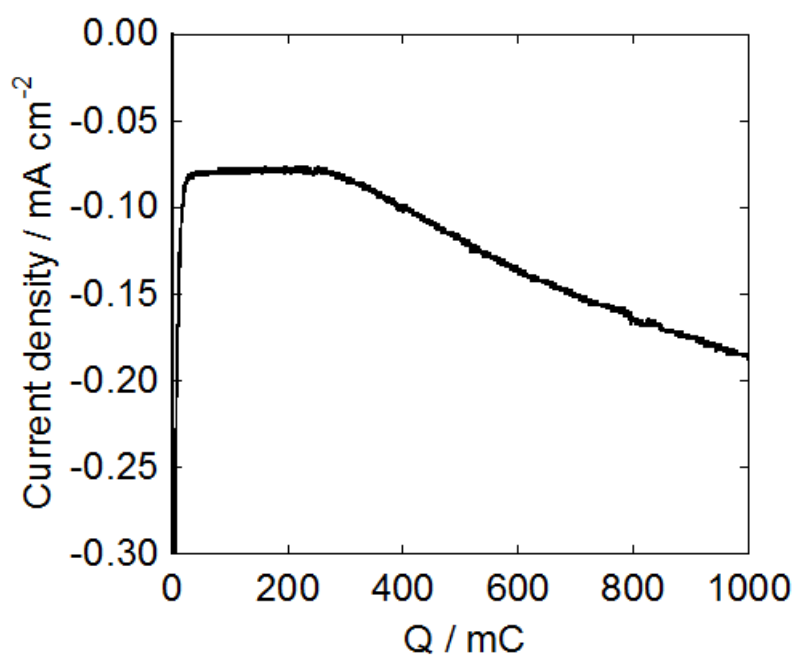


Fig. 6-4 Current density during potentiostatic cathodic reduction on a glassy carbon electrode ($A = 0.283 \text{ cm}^2$) in BMPTFSA containing $50 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Pb}(\text{TFSA})_2$ at 25 °C. Applied potential : -1.15 V .

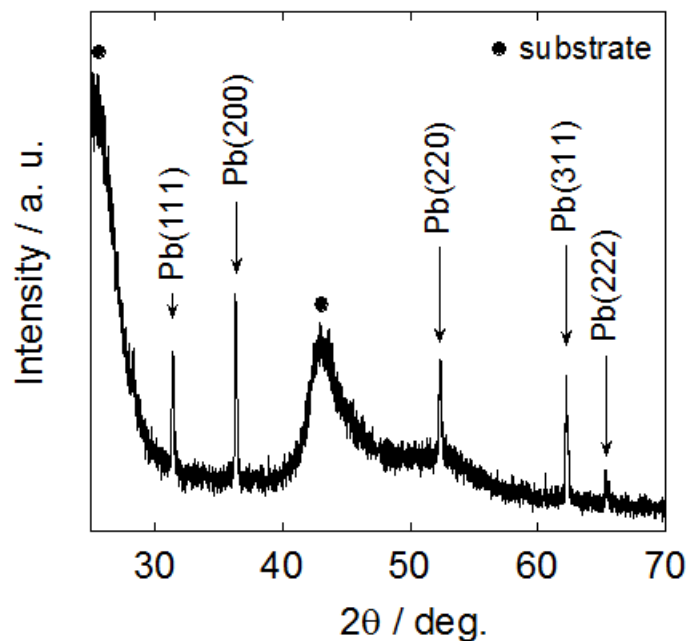


Fig. 6-5 XRD pattern of the electrodeposit obtained by a potentiostatic cathodic reduction on a glassy carbon substrate ($A = 0.283 \text{ cm}^2$) in BMPTFSA containing 50 mmol dm^{-3} $\text{Pb}(\text{TFSA})_2$ at 298 K. Applied potential : -1.15 V , applied electric charge : 3.54 C cm^{-2} .

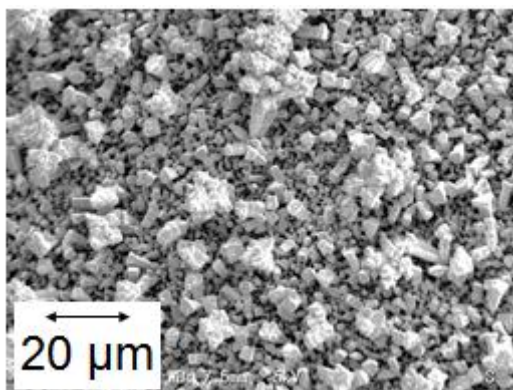


Fig. 6-6 SEM image of the electrodeposit obtained by potentiostatic cathodic reduction on a glassy carbon substrate ($A = 0.283 \text{ cm}^2$) in BMPTFSA containing 50 mmol dm^{-3} $\text{Pb}(\text{TFSA})_2$ at 298 K. Applied potential : -1.15 V , applied electric charge : 3.54 C cm^{-2} .

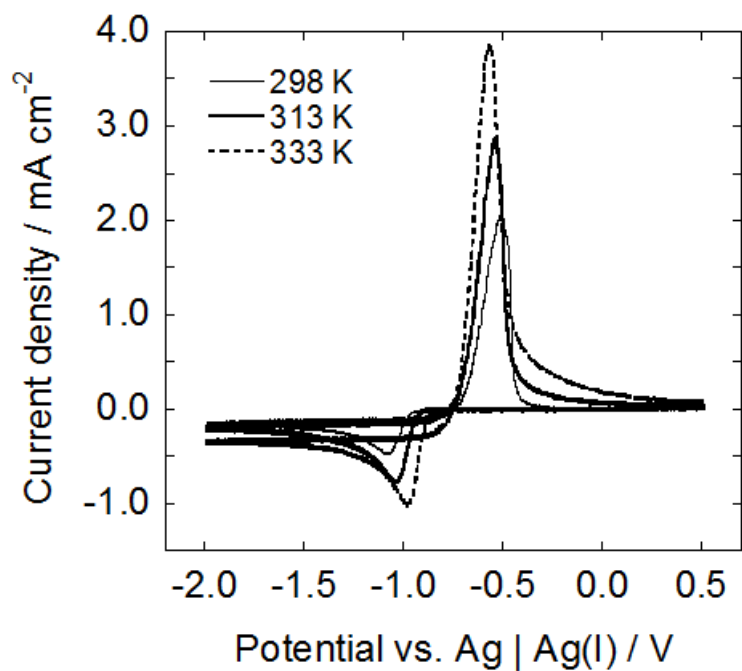


Fig. 6-7 Cyclic voltammograms of a glassy carbon electrode ($A = 0.0707 \text{ cm}^2$) in BMPTFSA containing $50 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Pb}(\text{TFSA})_2$ at 298, 313 and 333 K. Scan rate : 10 mV s^{-1} .

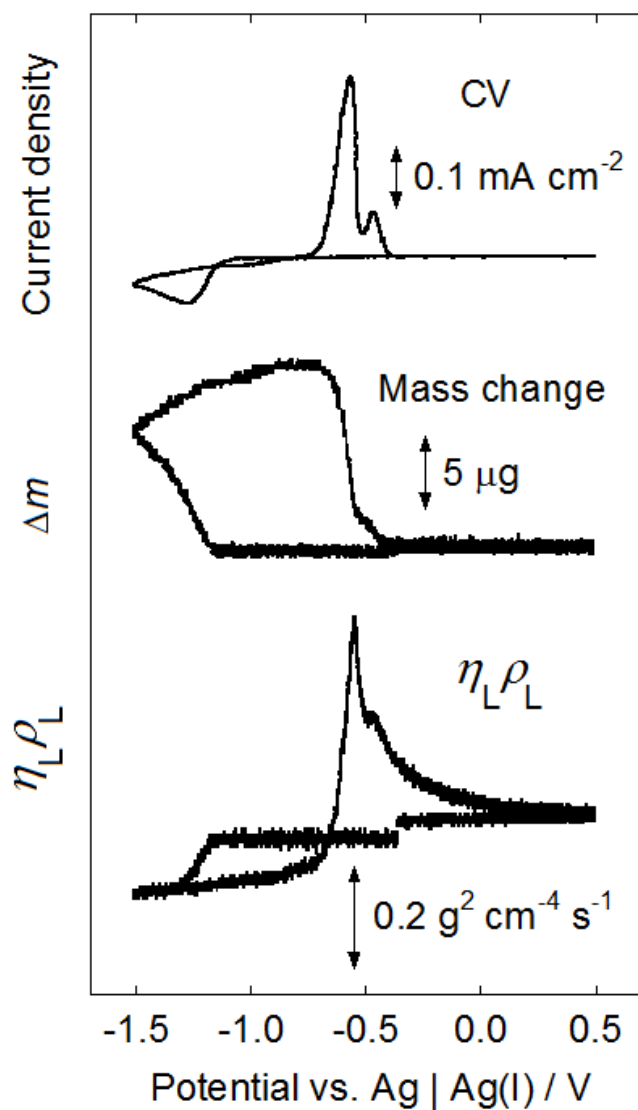


Fig. 6-8 Cyclic voltammogram (CV), the mass change, and the change in the $\eta_L \rho_L$ value in BMPTFSA containing 50 mmol dm^{-3} $\text{Pb}(\text{TFSA})_2$ on a Au ($A = 0.283 \text{ cm}^2$) electrode at 298 K. Scan rate: 1 mV s^{-1} .

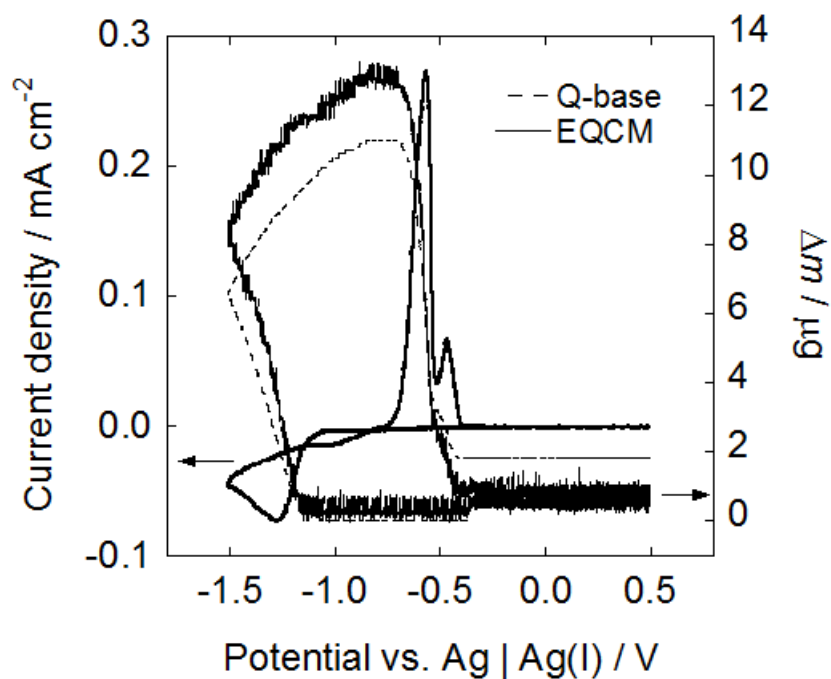


Fig. 6-9 Cyclic voltammogram and the mass change in BMPTFSA containing 50 mmol dm⁻³ Pb(TFSA)₂ on a Au (A = 0.283 cm²) electrode at 298 K. Scan rate: 1 mV s⁻¹.

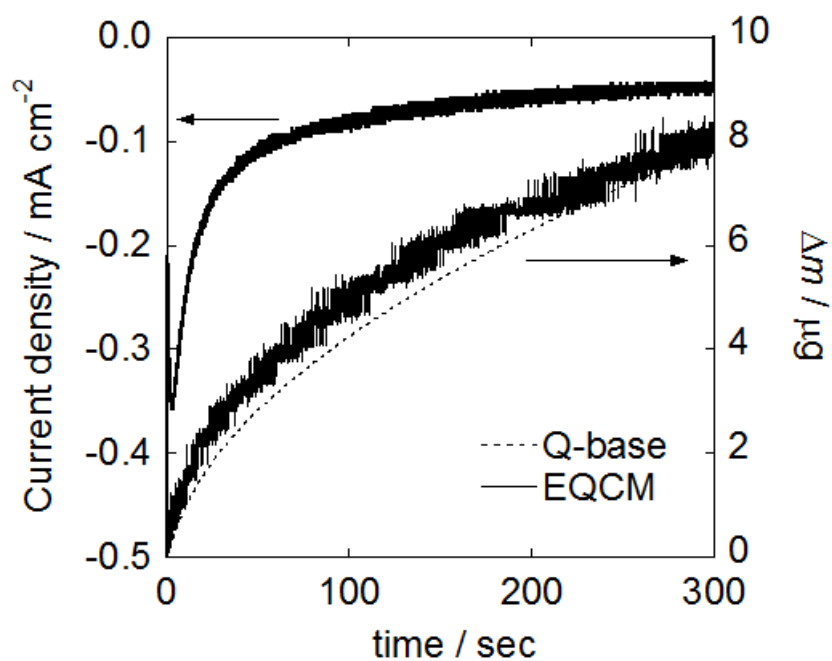


Fig. 6-10 Chronoamperogram and the mass change in BMPTFSA containing 50 mmol dm⁻³ Pb(TFSA)₂ on a Au (A = 0.283 cm²) electrode at 298 K. Applied potential : -1.3 V.

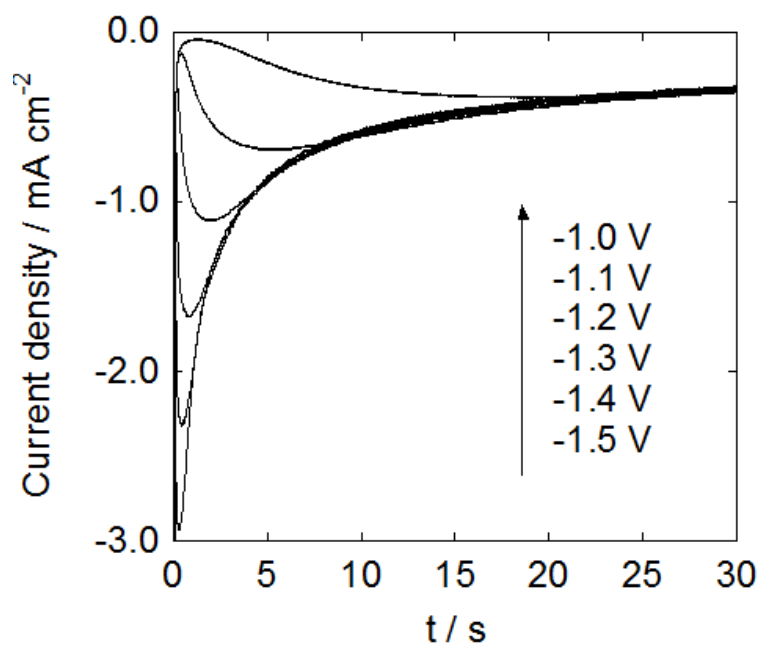


Fig. 6-11 Chronoamperograms of a glassy carbon electrode ($A = 0.0707 \text{ cm}^2$) in BMPTFSA containing $50 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Pb}(\text{TFSA})_2$ electrode at 298 K.

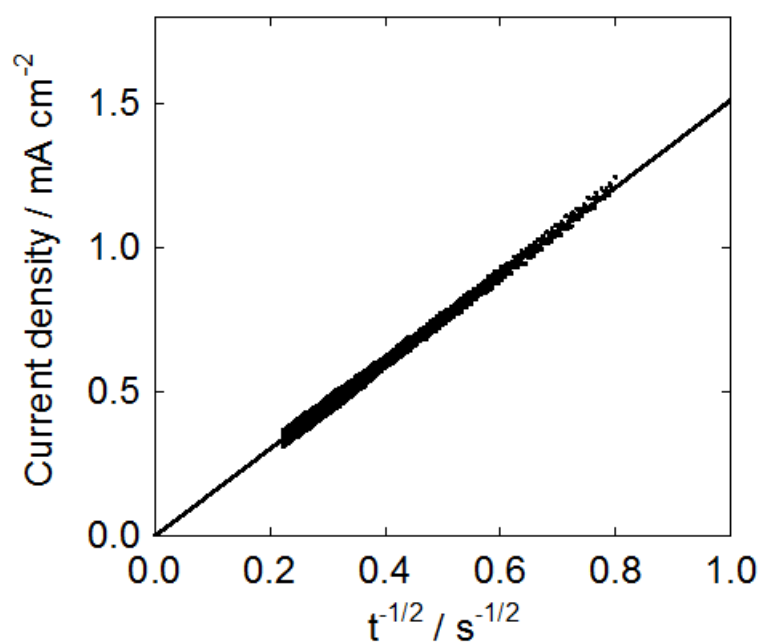


Fig. 6-12 Cottrell plots calculated from the data of chronoamperograms of a glassy carbon electrode ($A = 0.0707 \text{ cm}^2$) in BMPTFSA containing $50 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Pb}(\text{TFSA})_2$ at 298 K. Applied potential : -1.5 V .

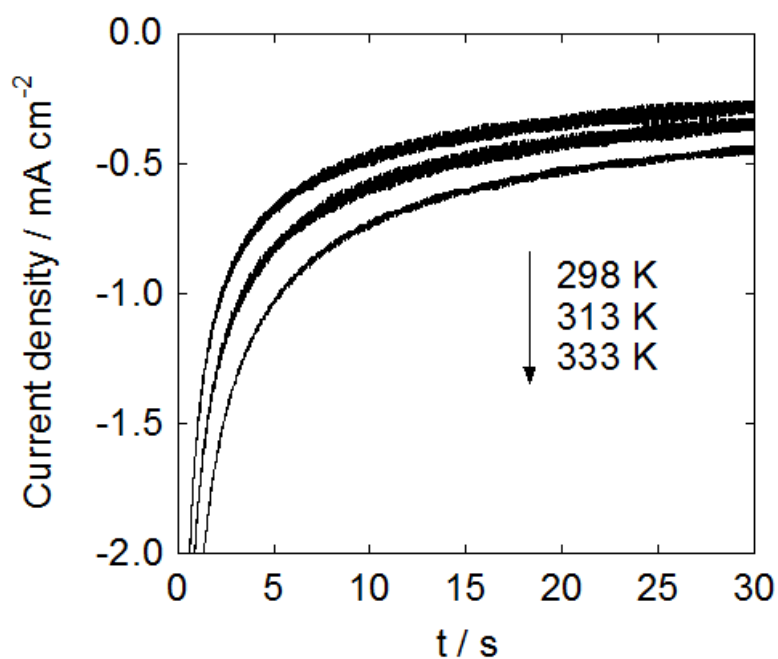


Fig. 6-13 Chronoamperograms of a glassy carbon electrode ($A = 0.0707 \text{ cm}^2$) in BMPTFSA containing $50 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Pb}(\text{TFSA})_2$ at 298, 313 and 333 K. Applied potential : -1.5 V .

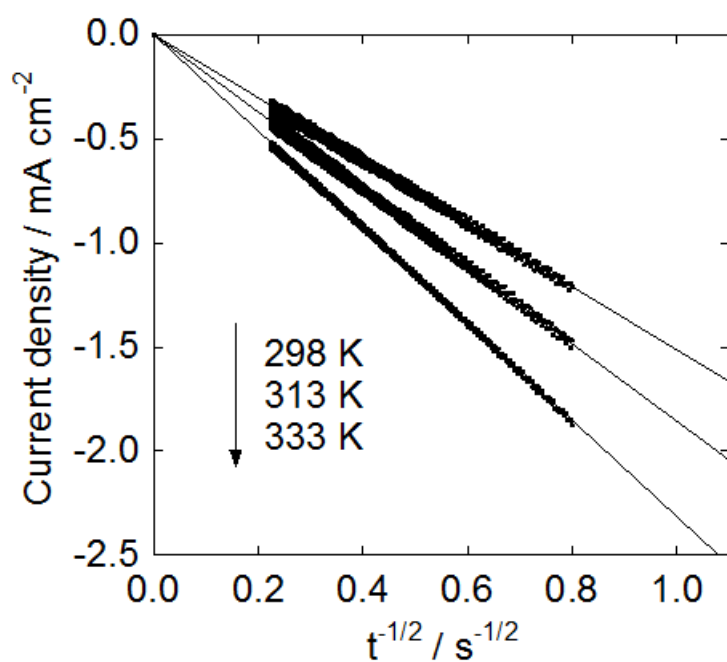


Fig. 6-14 Cottrell plots calculated from the data of chronoamperograms of a glassy carbon electrode ($A = 0.0707 \text{ cm}^2$) in BMPTFSA containing $50 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Pb}(\text{TFSA})_2$ at 298, 313 and 333 K. Applied potential : -1.5 V .

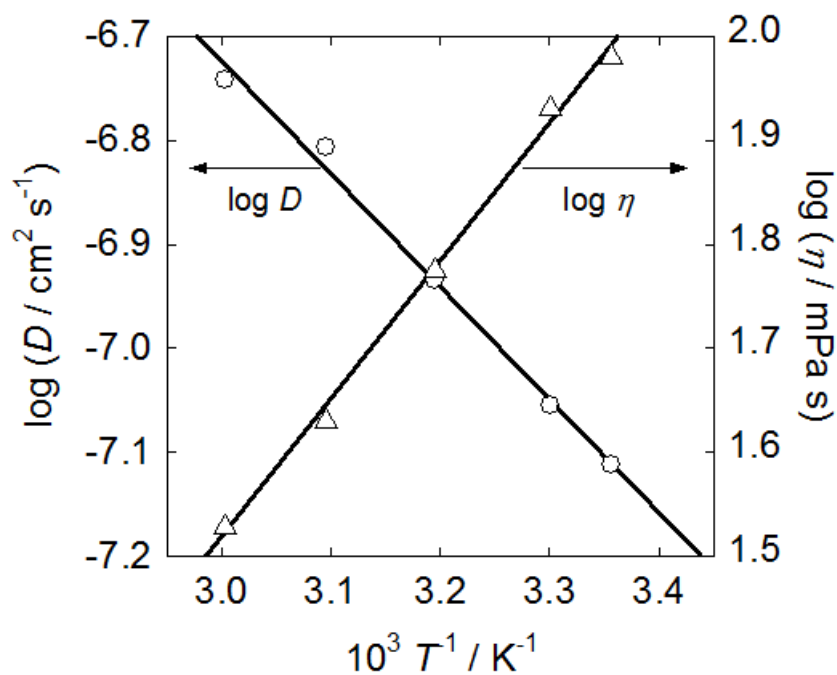


Fig. 6-15 Dependence of the logarithm of the diffusion coefficient and the viscosity of BMPTFSA containing $50 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Pb(TFSA)}_2$ on the reciprocal of temperature.

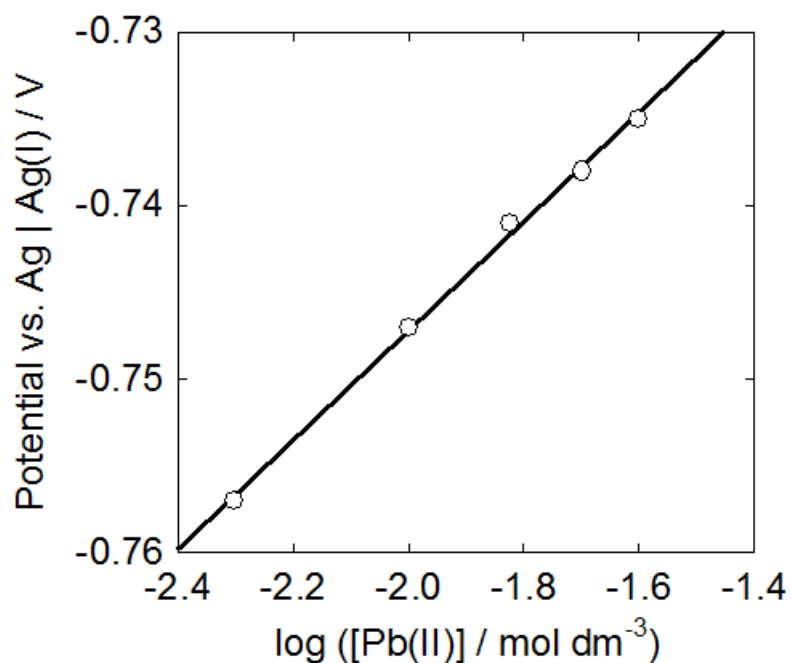


Fig. 6-16 Open circuit potentials observed on Pb electrode at BMPTFSA containing various concentrations of Pb(TFSA)_2 at 298 K.

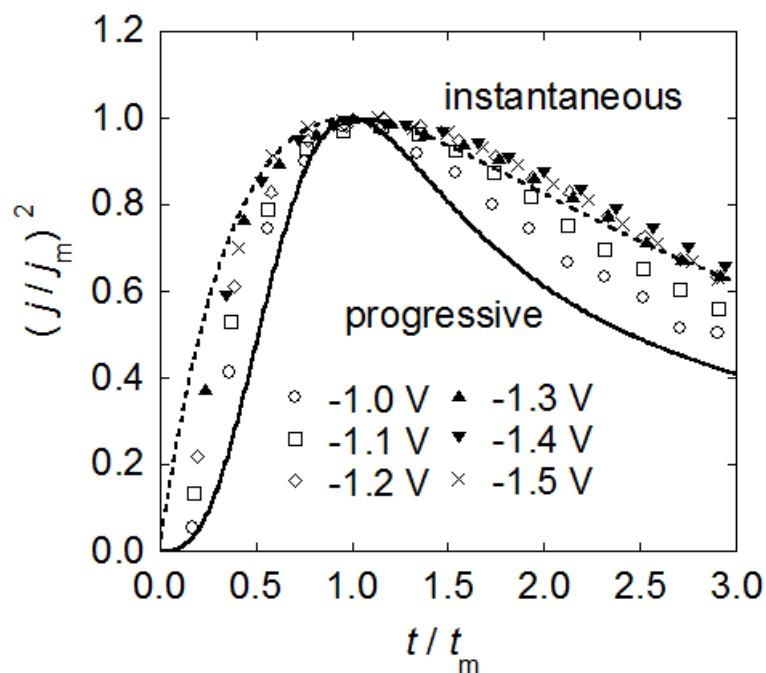


Fig. 6-17 Dimensionless plots of $(j/j_m)^2$ vs. t/t_m by using chronoamperometric data (Fig. 7) obtained at BMPTFSA containing 50 mmol dm^{-3} $\text{Pb}(\text{TFSA})_2$ at 298 K. Theoretical curves of instantaneous (---) and progressive (—) nucleation behavior are given.

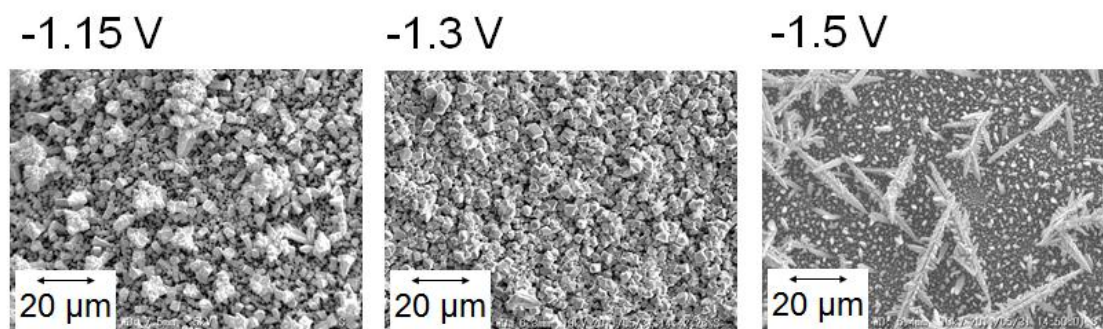


Fig. 6-18 SEM image of the electrodeposit obtained by a potentiostatic cathodic reduction on a glassy carbon substrate ($A = 0.283 \text{ cm}^2$) in BMPTFSA containing 50 mmol dm^{-3} $\text{Pb}(\text{TFSA})_2$ at 298 K. Applied electric charge : 3.54 C cm^{-2} .

第7章 TFSA⁻系イオン液体中における Nd の電極反応

7-1 緒言

希土類元素の一つであるネオジウム (Nd) は、磁性材料や超伝導体材料、レーザーなどに用いられる。特に、近年の精密機器の小型化に伴い、小型で強力なモーターの需要が高まっており、Nd は Nd₂Fe₁₄B に代表される強力な磁性合金の材料として重要となっている[1]。Nd を金属として取り出すには熔融塩電解、あるいは Ca などの金属で還元する方法などが用いられるが[2]、いずれも不活性雰囲気または高温条件を必要とする方法である。常温での電析が可能となれば、上記の方法よりも安価かつ容易な Nd 金属の製造方法となる可能性があるが、水溶液中における $\text{Nd}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Nd}$ の標準電極電位は -2.32 V と非常に卑であるため[3]、水溶液中での電析は不可能である。Nd(III) | Nd と Ag(I) | Ag の標準電極電位の差は水溶液系で約 3.12 V 、 $450\text{ }^\circ\text{C}$ の LiCl - KCl 共晶塩中では約 2.1 V であり[3]、Ag(I) と Nd(III) が同じ配位子に配位されている場合には、Nd(III) | Nd と Ag(I) | Ag の酸化還元電位の差が TFSA⁻系イオン液体中でも水溶液系や LiCl - KCl 共晶塩系と同程度になることが予想される。TFSA⁻系イオン液体の還元分解電位はカチオンに依存するが、約 $-3\text{ V vs. Ag}|\text{Ag(I)}$ であり、TFSA⁻系イオン液体の電位窓内で Nd(III) から Nd へ還元できる可能性があると考えられる。しかしながら、イオン液体中での Nd の電気化学的挙動に関しては、Lipsztajn らが中性のクロロアルミネート系でのサイクリックボルタモグラムの示した例のみで[4]、金属が電析できたという報告はない。そこで本章では、疎水性を有する TFSA⁻系イオン液体 BMPTFSA からの、Nd 電析について検討した。

7-2 実験方法

7-2-1 試薬

本章で用いた試薬を次ページの Table 7.1 に示す。

7-2-2 器具

本章で用いた実験機器、器具類をまとめて次ページの Table 7.2 に示す。

Table 7.1 List of the chemical reagents.

Reagent	Producer	Purity
1-Methylpyrrolidine	Tokyo Kasei Kogyo	> 99 %
Butyl bromide	Tokyo Kasei Kogyo	> 99 %
Acetonitrile	Junsei Chemical	> 99.5 %
Ethyl acetate	Junsei Chemical	> 99.5 %
Lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (LiTFSA)	Kanto Chemical	> 99.7 %
Dichloromethane	Junsei Chemical	> 99.5 %
Neodymium(III) oxide, Nd ₂ O ₃	Kojundo Chemical Laboratory	99.9 %
Bis(trifluoromethylsulfonyl)amide acid (HTFSA)	Kanto Chemical	> 99 %

Table 7.2 List of the instruments used in this chapter.

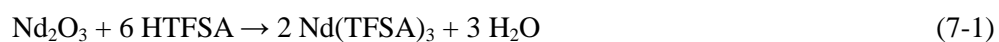
Instruments	Model number	Producer
Rotary vacuum evaporator	N-N	EYELA (Tokyo Rikakikai)
Vacuum pump	TSW-50	SATO VAC
Pirani gauge	PT-3P	DIAVAC LIMITED
Thermogravimetric-differential analysis (TG-DTA)	thermal Thermo plus 8120	Rigaku
UV-vis spectrometer	V-530	JASCO
Glove box	DB0-1K-SH	MIWA MFG
Potentiostat / galvanostat	HABF-501	Hokuto Denko Corporation
X-ray photoelectron spectrometer (XPS)	JPS-9000 MC	JEOL

7-2-3 イオン液体 BMPTFSA の合成

BMPTFSA の合成は、2-2-3 に記載したものと同様の方法により行い、その評価は2-2-4 と同様に行った。

7-2-4 Nd(TFSA)₃ の合成

BMPTFSA に Nd³⁺ を導入するため、過去の報告を参考に[5]. Nd(TFSA)₃ を以下の反応により合成した。



Nd³⁺ が中性水溶液中では不安定なため、Co(TFSA)₂ (2-2-5 参照) や Pb(TFSA)₂ (6-2-4 参

照) のように, Nd₂O₃ 過剰の条件で反応させたあと濾過して水分を蒸発させるという方法では, 最終的に得られた Nd(TFSA)₃ 中に Nd₂O₃ が残留してしまった. そこで, 化学量論比よりも Nd₂O₃ がわずかに少ない条件で 60 °C に加熱した HTFSA 水溶液中で (7-1) 式の反応を行い, その後水溶液の容量が 30 ml 程度になるまで加熱して水を蒸発させたあと Nd₂O₃ を過剰に加えるという手順をとることで, Nd³⁺ が水溶液中に存在する時間を短縮した. 余剰の Nd₂O₃ を濾別したあと, 130 °C, 24 h にて減圧乾燥を行った. 最終的に薄紫色の Nd(TFSA)₃ が粉末として得られた.

7-2-5 Nd(TFSA)₃ の評価

a) 純度の確認

合成した Nd(TFSA)₃ の純度の確認を, 水溶液の紫外可視吸光スペクトル測定により行った. Fig. 7-1 に, 0.1 mol dm⁻³ HCl 水溶液中に Nd(TFSA)₃ を溶解した際の紫外可視吸光スペクトルを示す. 水溶液中で Nd³⁺ は [Nd(H₂O)₈]³⁺ として溶存していると考えられており [6], 今回測定して得られた吸光スペクトルの形状およびピーク波長は過去の報告例とほぼ一致した [7]. また, 865 nm 付近の吸収におけるモル吸光係数と過去の文献で報告されている値との比較を Table 7.3 に示すが, このモル吸光係数の比較から今回合成した Nd(TFSA)₃ の純度は 99.4 % と見積もられた.

Table 7.3 Molar absorptivity of Nd³⁺ in 0.1 mol dm⁻³ HCl aqueous solution.

Reference	Molar absorptivity : $\epsilon / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	Wavelength / nm
This study	3.08	865
[7]	3.10	868

b) TG-DTA による熱分析

合成した Nd(TFSA)₃ 中の水分や昇温とともに蒸発するような成分の存在を確認するため, 次ページの Table 7.4 に示した条件で Nd(TFSA)₃ の TG-DTA 測定を行った.

Fig. 7-2 に, 得られた TG-DTA 曲線を示す. 80 °C 付近から重量減少が始まり, 110 °C 付近に大きな吸熱ピークが見られた. その後は目立った重量変化は見られなかった. 80 °C 付近から表面の吸着水の蒸発が始まり, 110 °C 付近の吸熱ピークが結晶水の蒸発に対応していると考えられる. また, その後目立った重量変化が見られなかったことから, Nd(TFSA)₃ は少なくとも 230 °C までは熱分解しないと考えられる. 実際に, Nd(TFSA)₃ の熱分解温度は 360 °C 付近という報告例がある [5].

Table 7.4 Conditions for TG-DTA of Nd(TFSA)₃.

Weight of sample / mg	13.7 mg
Temperature / °C	25 - 230
Scan speed / K min ⁻¹	5
Holding time at 30 °C / min	10
Holding time at 230 °C / min	15
Atmosphere	N ₂ (flow at 300 ml min ⁻¹)
Reference	Al ₂ O ₃ in Al pan

7-2-6 電気化学測定系

電気化学測定には2種類の三電極式のセルを使い分けて用いた。本章で使用したセルの模式図を Fig. 7-3 に示す。サイクリックボルタンメトリーには (A) のセルを、定電位陰極還元には (B) のセルを使用した。作用極には glassy carbon (Tokai carbon, GC-20S) を用いた。作用極は、使用前に鏡面研磨して界面活性剤を入れた塩基性水溶液中で電解脱脂を行い、さらに 10 % H₂SO₄ aq. に浸漬したあと蒸留水ですすぐという操作を前処理として行った。

参照極は、120 °C にて 48 h の減圧乾燥した AgCF₃SO₃ を EMITFSA に 100 mmol dm⁻³ の濃度で溶解した溶液に Ag wire (Sanwa Kinzoku) を浸漬することにより構築し用いた。

対極には Pt (Sanwa kinzoku) または glassy carbon (Tokai carbon) 用いた。

7-2-7 電解液の調製

電解液は、2-2-7 と同様に BMPTFSA に Nd(TFSA)₃ を溶解したのち、さらに 120 °C にて 24 h の減圧乾燥を行うことで調製した。なお、本章では、Nd(TFSA)₃ を溶解した BMPTFSA 中における Nd³⁺ 溶存種を Nd(III) と表記する。

7-2-8 電析物のキャラクタリゼーション

電析物のキャラクタリゼーションには XPS を用いた (使用した装置は Table 7.2 参照)。各種電析実験により得た電析物は、イオン液体中から取り出した後、Ar 雰囲気グローブボックス内にてエタノールに 12 h 浸漬することでイオン液体を洗い流し、その後 24 h 静置して余剰のエタノールを蒸発させた後にキャラクタリゼーションを行った。

7-3 結果および考察

a) Nd(TFSA)₃ を溶解した BMPTFSA の吸光スペクトル

Fig. 7-4 に, 50 mmol dm⁻³ の Nd(TFSA)₃ を溶解した BMPTFSA の紫外可視吸光スペクトルを示す. 今回得られた Nd(TFSA)₃ を溶解した BMPTFSA の吸光スペクトルと, Nd(OTf)₃ を溶解した EMIOFf および Nd(TOS)₃ (TOS⁻ = CH₃(C₆H₄)SO₃⁻, *para*-toluenesulfonate) を溶解した EMITOS の吸光スペクトルの形状は酷似している[8]. さらに, 水溶液中の [Nd(H₂O)₈]³⁺ と類似しており[6,7], [Nd(H₂O)₈]³⁺ と Fig. 7-4 に示した BMPTFSA 中の Nd³⁺ の配位環境が類似していることが推測される. Mudring らは, NdI₃ を C₁₂MITFSA (C₁₂MI⁺ = 1-dodecyl-3-methylimidazolium) に溶解した場合, [NdI₆]³⁻ と [Nd(TFSA)₄]⁻ が生じると報告している[9]. しかしながら, 塩化物系の高温溶融塩中で測定された [NdCl₆]³⁻ の吸光スペクトルも Fig. 7-4 に示した吸光スペクトルと類似の形状を取っており[10], Nd(TFSA)₃ を溶解した BMPTFSA 中での Nd³⁺ の配位環境は現段階では断定できない. なお, 特にモル吸光係数の大きな 580 nm 付近の吸収は, ⁴I_{9/2} → ⁴G_{5/2} あるいは ⁴I_{9/2} → ²G_{7/2} の電子遷移に相当すると報告されている[11,12].

b) サイクリックボルタモグラム

Fig. 7-5 に, 50 mmol dm⁻³ の Nd(TFSA)₃ を溶解した BMPTFSA のサイクリックボルタモグラムを示す. 測定には Fig. 7-3 (A) に示したセルを用い, また電位走査はカソード方向から先に行った. -1.8 V (C1) および -2.3 V (C2) 付近に小さな還元電流が観測された. -2.6 V 付近から急速に立ち上がるのは BMPTFSA の還元分解によるものである. Nd の電気化学的挙動に関して, イオン液体での検討例はないが, 過去 LiCl-KCl 系の溶融塩中で検討が行われており, Nd(III) は不安定な Nd(II) を経て Nd(0) まで還元可能であり, Nd(II) の不均化反応によっても Nd(0) が生じる[10,13-15]. したがって, Fig. 7-5 で観察された二つの還元電流は, C1 (-1.8 V) が Nd(III) → Nd(II), C2 (-2.3 V) が Nd(II) → Nd(0) にそれぞれ対応するものと推測した.

BMPTFSA 中での Co[16] および Ni[17] の電析反応においては, 昇温により析出反応に由来する還元電流の立ち上がり電位が数 100 mV 程度貴な方向にシフトすることが報告されており, Nd においても同様の現象が観察される可能性があると考え, 昇温してサイクリックボルタンメトリーを測定した. Fig. 7-6 は, 50 mmol dm⁻³ の Nd(TFSA)₃ を溶解した BMPTFSA の温度を 353 および 413 K とした場合のサイクリックボルタモグラムである. 昇温による還元反応電位のシフトはほとんど見られなかった. 電流密度が大きく増大しているのは, BMPTFSA の粘度が昇温により低下したことに由来すると考えられる.

c) 定電位陰極還元

Fig. 7-5 で見られた -1.8 および -2.3 V 付近の還元電流がそれぞれどのような還元

反応に由来するのかを調査するため、 -2.0 および -2.4 V にて定電位陰極還元を行った。Fig. 7-7 に、その際の電流密度の経時変化を示す。サイクリックボルタモグラムで見られたように、電流密度自体は非常に小さいものの、定常的な還元電流が観察された。また、 -2.4 V を印加した場合には、電流密度が時間とともに増大しており、これは Ag (第4章・Fig. 4-6) および Pb (第6章・Fig. 6-4) の電析でも見られたように、表面に電析物が得られたことによる電極面積の増大が原因であると考えられる。定電位陰極還元後の基板の表面を肉眼で観察したところ、 -2.0 V を印加した場合には表面に変化はなかったが、 -2.4 V を印加した場合には灰色・無光沢の電析物が得られた。

定電位陰極還元後の基板の表面を XPS で分析した。得られた XPS スペクトルを Fig. 7-8 に示す。 -2.0 V で定電位陰極還元を行った基板では、 Ar^+ でエッチングを行った後は非常に弱いながらも 1004 および 984 eV 付近にピークが現れており、既報の Nd_2O_3 の Nd 3d5/2 および 3d3/2 に帰属されるピークとほぼ一致した[18]。この結果は、Nd(II) の不均化反応により Nd(0) が生成したことを反映している可能性がある。Nd ではなく Nd_2O_3 となった理由は、XPS の測定室に試料を移動させる際、一度大気にさらす必要があったため、空気中の酸素により酸化されたものと考えられる。一方、 -2.4 V で定電位陰極還元を行った基板では、 Ar^+ エッチングの有無に関わらず、 Nd_2O_3 の Nd 3d5/2 および 3d3/2 に帰属されるピークがはっきりと表れており、元素として Nd を含む電析物が得られたものと考えられる。以上の結果からは、Nd が金属として得られたことを断定できるだけの証拠は得られていないものの、サイクリックボルタモグラムでは Nd(II) \rightarrow Nd(0) と考えられる還元電流が観測されたこと、および -2.4 V での定電位陰極還元により元素として Nd を含む電析物が得られたことから、Nd が電析により得られた可能性はあるものと考えられ、今後更なる検討が求められる。

7-4 結論

イオン液体中での Nd の電析について検討を行った。 $\text{Nd}(\text{TFSA})_3$ を溶解した BMPTFSA におけるサイクリックボルタモグラムでは -2.0 および -2.4 V に二つの還元電流が観測され、過去の報告からそれぞれ Nd(III) \rightarrow Nd(II) および Nd(II) \rightarrow Nd(0) と推測された。それぞれの還元電流が見られた電位付近で定電位陰極還元を行ったところ、 -2.4 V では無光沢な黒色の析出物が得られ、XPS の結果 Nd を含む電析物であることが示唆された。以上の結果から、これまでに報告例のなかったイオン液体中での Nd 電析について基礎的な知見を得るとともに、Nd 電析の可能性を示すことができた。

第7章 参考文献

- [1] H. Tamamura, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn. (Hyomen Gijutsu)*, **60**, 475 (2009).
- [2] 足立吟也, 佐々木正元, 吉田紀史 編, 希土類の材料技術ハンドブック, NTS (2008).
- [3] 電気化学協会 編, 電気化学便覧第5版, 丸善 (2000).
- [4] M. Lipsztajn and R. A. Osteryoung, *Inorg. Chem.*, **24**, 716 (1985).
- [5] D. B. Baudry, A. Dormond, F. Duris, J. M. Bernard, and J. R. Desmurs, *J. Fluorine Chem.*, **121**, 233 (2003).
- [6] M. L. Steele and D. L. Wertz, *Inorg. Chem.*, **16**, 1225 (1977).
- [7] D. C. Stewart and D. Kato, *Anal. Chem.*, **30**, 164 (1958).
- [8] K. Driesen, P. Nockemann, and K. Binnemans, *Chem. Phys. Lett.*, **395**, 306 (2004).
- [9] A. Mudring, A. Babai, S. Arenz, R. Giernoth, K. Binnemans, K. Driesen, and P. Nockemann, *J. Alloys Comp.*, **418**, 204 (2006).
- [10] K. Fukasawa, A. Uehara, T. Nagai, T. Fujii, and H. Yamana, *J. Alloys Comp.*, **509**, 5112 (2011).
- [11] K. Driesen, P. Nockemann, and K. Binnemans, *Chem. Phys. Lett.*, **395**, 306 (2004).
- [12] T. Fujii, T. Nagai, N. Sato, O. Shirai, and H. Yamana, *J. Alloys Compd.*, **393**, L1 (2005).
- [13] P. Souček, R. Malmbeck, E. Mendes, C. Nourry, and J.-P. Glatz, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **286**, 823 (2010).
- [14] H. Yamana, B. G. Park, O. Shirai, T. Fujii, A. Uehara, and H. Moriyama, *J. Alloy Comp.*, **408-412**, 66 (2006).
- [15] K. Fukasawa, A. Uehara, T. Nagai, T. Fujii, and H. Yamana, *J. Alloy Comp.*, **509**, 5112 (2011).
- [16] Y. Katayama, R. Fukui, and T. Miura, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, D534 (2007).
- [17] Y. L. Zhu, Y. Kozuma, Y. Katayama, and T. Miura, *Electrochim. Acta*, **54**, 7502 (2009).
- [18] Y. Uwamino, Y. Ishizuka, and H. Yamatera, *J. Electron Spectros. Relat. Phenom.*, **34**, 67 (1984).

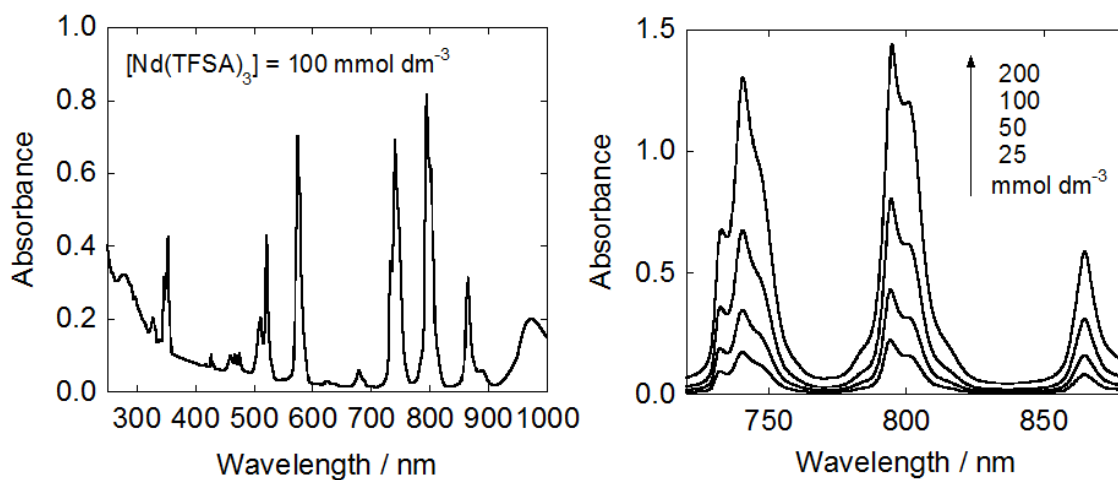


Fig. 7-1 UV-vis spectra obtained in 0.1 mol dm⁻³ HCl aqueous solution containing various concentrations of Nd(TFSA)₃ at room temperature. Light path length : 1 mm.

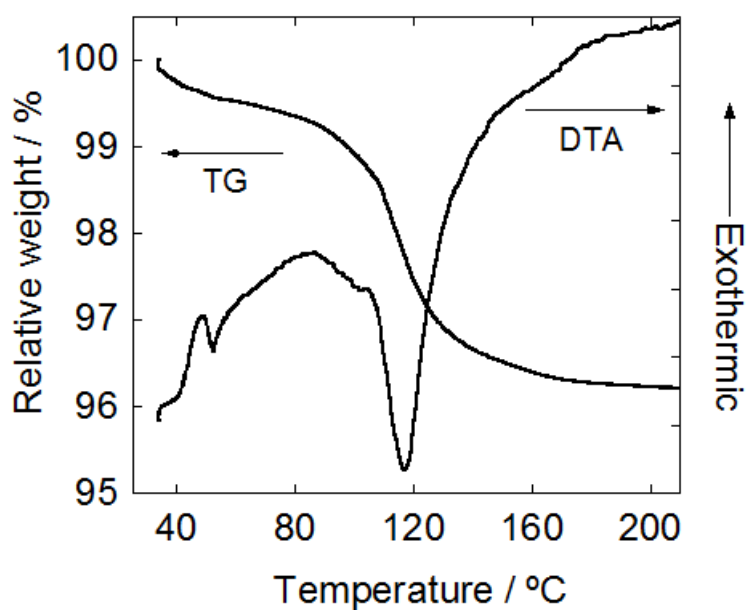


Fig. 7-2 TG-DTA curves of Nd(TFSA)₃. Scan speed : 5 K min⁻¹.

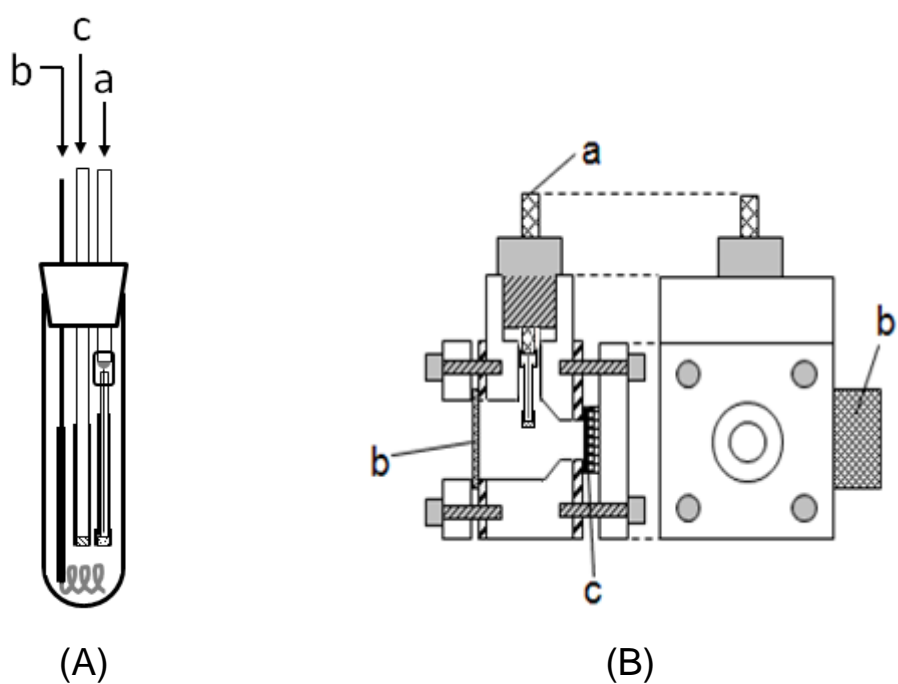


Fig. 7-3 Schematic illustration of the electrochemical cell for (A) cyclic voltammetry and (B) potentiostatic cathodic reduction. (a) Reference electrode, (b) counter electrode and (c) working electrode.

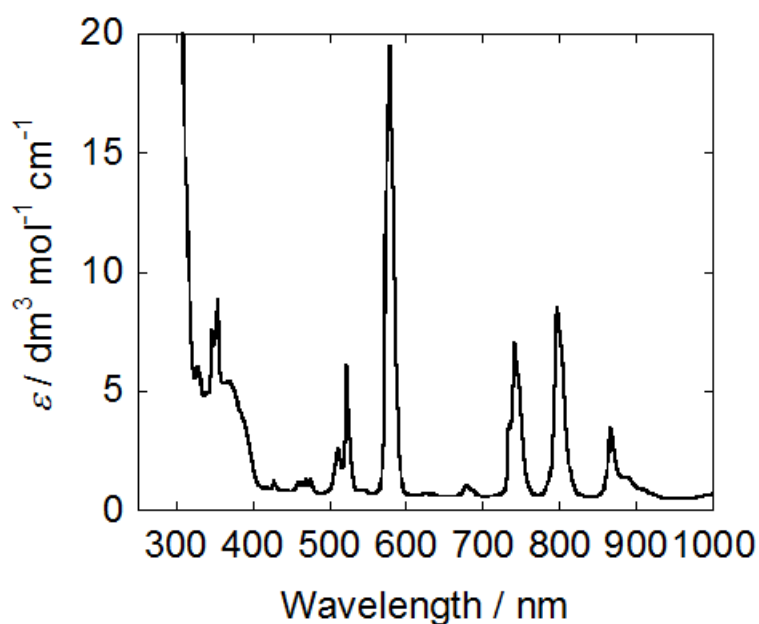


Fig. 7-4 UV-vis spectrum obtained in BMPTFSA containing $50 \text{ mmol dm}^{-3} \text{Nd}(\text{TFSA})_3$ at room temperature.

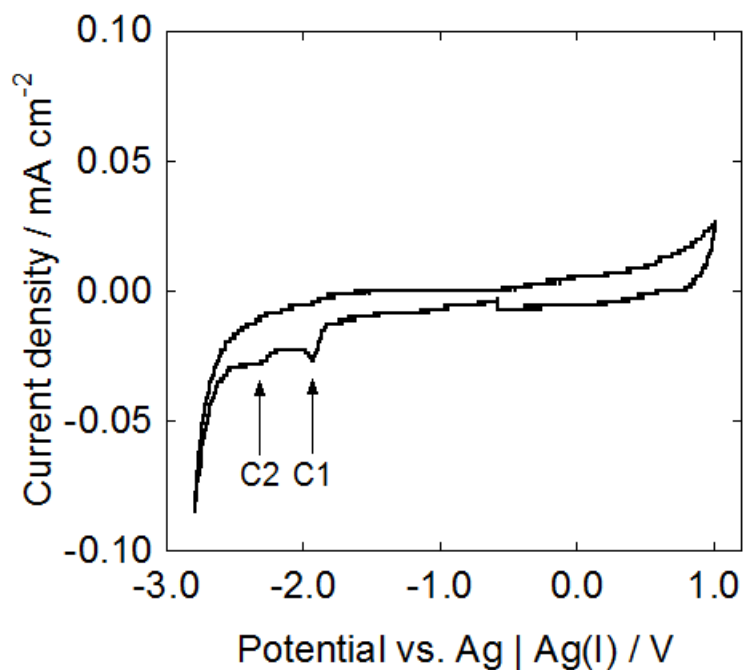


Fig. 7-5 Cyclic voltammogram of a glassy carbon electrode ($A = 0.0707 \text{ cm}^2$) in BMPTFSA containing $50 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Nd(TFSA)}_3$ at 298 K. Scan rate : 10 mV s^{-1} .

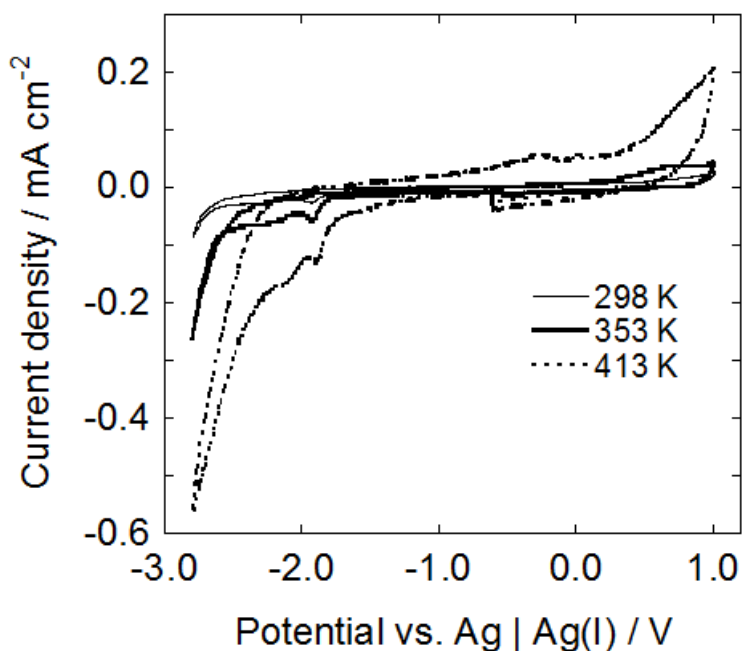


Fig. 7-6 Cyclic voltammograms of a glassy carbon electrode ($A = 0.0707 \text{ cm}^2$) in BMPTFSA containing $50 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Nd(TFSA)}_3$ at 298, 353 and 413 K. Scan rate : 10 mV s^{-1} .

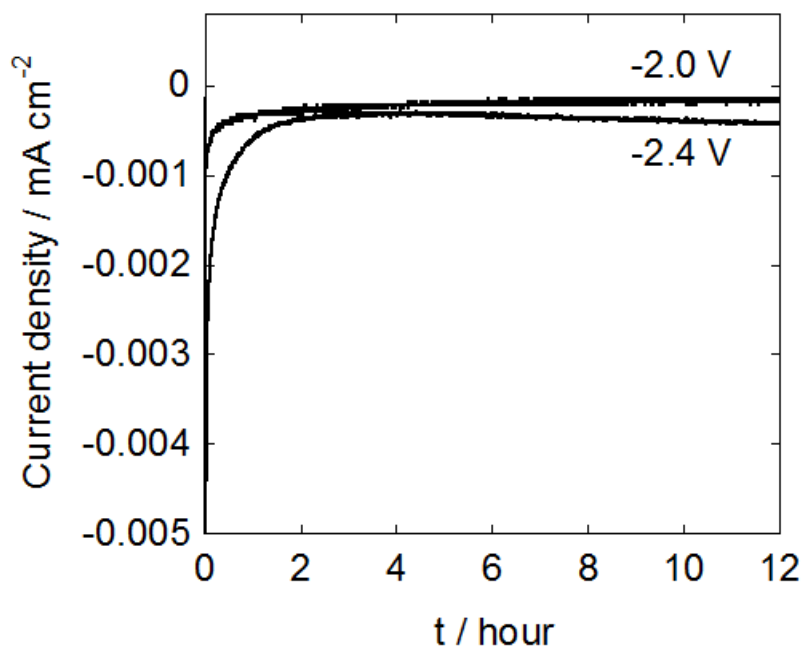


Fig. 7-7 Current density during potentiostatic cathodic reduction on a glassy carbon electrode ($A = 0.283 \text{ cm}^2$) in BMPTFSA containing $50 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Nd}(\text{TFSA})_3$ at $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Applied electric charge : 12.4 mC cm^{-2} (-2.0 V) and 21.6 mC cm^{-2} (-2.4 V).

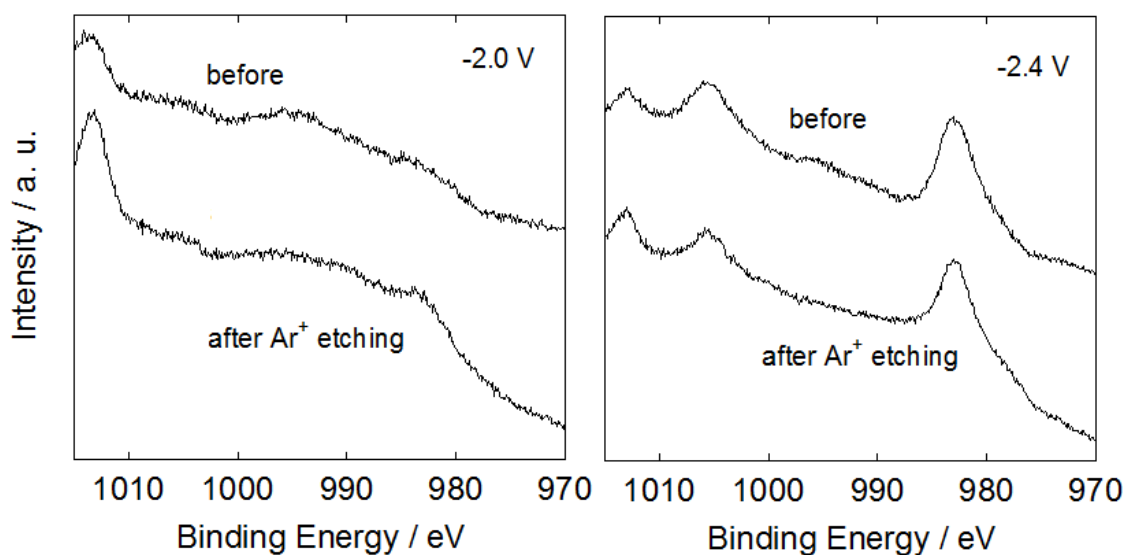


Fig. 7-8 XPS spectra of a glassy carbon electrode ($A = 0.283 \text{ cm}^2$) after potentiostatic cathodic reduction in BMPTFSA containing $50 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Nd}(\text{TFSA})_3$ at $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Applied electric charge : 12.4 mC cm^{-2} (-2.0 V) and 21.6 mC cm^{-2} (-2.4 V).

第8章 総括

本研究では、TFSA⁻系イオン液体からの金属電析について、様々な金属種、イオン液体を用いて検討し、以下の結論を得た。

8-1 TFSA⁻系イオン液体からの Co 電析における添加剤の効果

BMPTFSA 中における Co の電析について、添加剤としてクマリンおよびチオ尿素 (TU) を用いた場合の影響について検討した。クマリンを少量添加した場合、BMPTFSA 中における Co²⁺ の溶存状態に変化はなかったが、電析反応の過電圧は減少した。この結果から、クマリンのような吸着性物質が電極表面に相互作用し、BMP⁺ の集積が抑制されることで電析の過電圧が減少する可能性が見出された。

また、TU を添加した場合、BMPTFSA 中における Co²⁺ の溶存状態が [Co(TFSA)₃]⁻ から [Co(TU)₄]²⁺ へ変化し、電析反応の過電圧が減少した。この結果から、反応種の有する電荷が負から正に変化することで、反応種が電気二重層の構造中に組み込まれる形で電極の最表面にまで接近可能になり、過電圧が減少した可能性が示唆された。

以上の結果から、電極とイオン液体界面に生じる電気二重層の構造は、電析反応の過電圧に影響していることが示唆された。

8-2 Co 電析におけるイオン液体構成カチオン種の影響

イオン液体中での Co 電析について、BMPTFSA, BMITFSA, DEMETFSA および C13TFSA の4種類のイオン液体を用いて検討した。これら4種のイオン液体で定電流陰極還元時の電位および電析物の表面形態はそれぞれ異なった。Co²⁺ の溶存状態はそれぞれのイオン液体中で同一の [Co(TFSA)₃]⁻ であったこと、定電流陰極還元時の電位と粘度のそれぞれの序列が一致しなかったことから、イオン液体による電析時の電位の違いは、それぞれの系における電気二重層の構造の違いに由来するものであることが示唆された。また、BMITFSA と C13TFSA を混合した場合に、BMITFSA の存在によって電析反応の電位が決定されたことから、BMI⁺ と C13⁺ では、BMI⁺ がより優先的に電極表面と相互作用したことが示唆された。

以上の結果から、イオン液体中での電析反応においては、反応種の溶存状態や電解液の粘度以外に、イオン液体を構成するイオンにより形成される電気二重層の構造も、反応速度や得られる電析物の表面形態に影響を及ぼすことが示された。

8-3 TFSA⁻系イオン液体からの Ag 電析における電位の影響

イオン液体中での Ag 電析について、BMPTFSA, BMITFSA, TMHATFSA および BMIOTf の4種類のイオン液体を用いて検討した。電析により得られた Ag の表面形態、ならびに電析初期における核生成・成長挙動は、拡散律速条件下においても電位に

依存して変化した。このことから、イオン液体中においては、添加剤やイオン液体自体の組成を変化させる以外に、電位によって電気二重層の構造を変化させた場合にも、金属電析反応は影響を受け、結果として電析物の表面形態が変化することが見出された。

8-4 TFSA⁻系イオン液体からの電析による金属ナノ粒子の作製

イオン液体中での電析による Co および Ag ナノ粒子の作製について検討した。定電位陰極還元により Co および Ag ナノ粒子が得られたこと、Ag ナノ粒子のサイズおよび生成量はイオン液体の種類によって変化したことから、イオン液体中での電析によりナノ粒子が作製可能であり、得られるナノ粒子のサイズや量をイオン液体の選択により制御できる可能性が示唆された。

8-5 TFSA⁻系イオン液体中における Pb の電極反応

イオン液体中における Pb の電極反応について基礎的な検討を行った。BMPTFSA 中で Pb(II) | Pb の酸化還元対による電極反応が観測可能であること、また Pb(II) の拡散係数、Pb(II) | Pb の式量電位、電析初期の核生成・成長挙動が電位に依存して変化するなどを明らかにし、これまでに TFSA⁻系イオン液体中で報告例のなかった金属の電極反応の基礎データを、新たに得ることができた。

8-6 TFSA⁻系イオン液体中における Nd の電極反応

イオン液体中での Nd 電析の可能性について検討した。Nd(TFSA)₃ を溶解した BMPTFSA 中で Nd(III) → Nd(II), Nd(II) → Nd(0) と考えられる二つの還元反応が観測され、後者と考えられる反応の起こる電位にて定電位陰極還元を行った結果、元素として Nd を含む電析物を得ることができた。イオン液体中でほとんど報告例のなかった Nd という金属の電極反応について報告するとともに、常温での Nd 電析の可能性を示すことができた。

8-7 全体総括

本研究では、イオン液体を用いた電析について、Co, Ag, Pb および Nd を用いて基礎的な見地から検討を行った。その結果、イオン液体中での金属電析反応において、反応種が電極表面に到達可能かどうか、あるいはどのような化学種が電極表面に存在するかといった要素が、金属電析反応の過電圧および電析物の表面形態に影響を与えるということを示した。また、これまでに報告例のなかった、Pb および Nd の電極反応における電気化学的パラメータを示した。さらに、イオン液体を用いた電析の新たな応用として、イオン液体中で Ag および Co のナノ粒子が作製可能であることを見出すとともに、イオン液体を構成するイオン種がナノ粒子のサイズや生成量に影響を与えることを示した。以上のように、イオン液体中での電析反応に関する新規な基礎データ、なら

びに反応に影響を与える因子を明らかにしたことで、本研究がイオン液体中での電析反応の理解の一助となるものと考えられる。

8-8 今後の展望と課題

本研究では、TFSA⁻系イオン液体からの金属電析について、電析反応過程に影響を与えるファクターとして電気二重層の構造について基礎的な視座から指摘するとともに、これまでに報告例がほとんどなかった新たな金属として Pb および Nd の電極反応について検討した。イオン液体を用いた電析を、実用の金属薄膜形成プロセス、あるいは金属の電解採取プロセスとして利用することを考えた場合の課題を著者の視点から述べ、本論文の締めくくりとする。

8-8-1 イオン液体中での電析を困難としている要素のさらなる追求

本研究で検討した Co 以外にも、Fe や Ni など、TFSA⁻系イオン液体では平滑で密着性の良好な電析が困難な金属は多い。本研究にて添加剤がその問題を解決しうる一つの選択肢であることを示すとともに、その原因が電気二重層の構造と反応種の関係性にあることを示唆する結果を得ることができた。しかしながら、電気二重層構造と電析反応との関連についての直接的な証拠が不十分であり、また本研究を含め検討例があまりに少ない。今後は異なる金属種で同様の検討を実施して基礎的な知見を増やすとともに、電気二重層構造を直接的に観察可能な手法を導入して検討を行い、電析が困難である原因を追究し、さらにそれらをいかにして排除するか、その方向性を示していく必要があると考えられる。

8-8-2 新たな金属種での電析の検討

8-8-1 で述べたように、電析が困難な原因を排除するとともに、新たな応用の可能性を示していくこともまた重要であると考えられる。第1章にて、イオン液体中で電析が検討されている金属については述べたが、イオン液体、特に TFSA⁻系イオン液体では未だに電気化学的な検討が報告されていない金属や、報告例が少ない金属は多い。それらの中には、水溶液での電析が不可能な金属が多く含まれており、それらの電析がイオン液体で可能となった場合、現状の電析プロセスの環境負荷あるいはコストの低減に貢献できる可能性がある。新規に金属の電析反応を基礎的な見地から検討することは、単にイオン液体の応用範囲拡大の一助となるだけでなく、学術的にも大いに意義のあることだと考えられる。

本論文に関する研究発表

学術論文発表

1. R. Fukui, Y. Katayama, and T. Miura, "Electrodeposition of cobalt from a hydrophobic room-temperature molten salt", *Electrochemistry (Tokyo, Jpn.)*, **73**, 567 (2005).
2. R. Fukui, Y. Katayama, and T. Miura, "The effect of organic additives in electrodeposition of Co from an amide-type ionic liquid", *Electrochim. Acta*, **56**, 1190 (2011).
3. R. Fukui, Y. Katayama, and T. Miura, "The Influence of Potential on Electrodeposition of Silver and Formation of Silver Nanoparticles in Some Ionic Liquids", *J. Electrochem. Soc.*, **158**, D567 (2011).

国際会議発表

1. N. Tachikawa, R. Fukui, Y. Katayama, and T. Miura, "Electrodeposition of Iron and Cobalt in a Hydrophobic Room-Temperature Molten Salt", 7th International Symposium in Molten Salts Chemistry & Technology, Toulouse, France (2005).
2. Y. Katayama, R. Fukui, and T. Miura, "Electrodeposition of Cobalt from an Imide-type Room-temperature Ionic Liquid", 210th Meeting of the Electrochemical Society, Cancun, Mexico (2006).
3. R. Fukui, Y. Katayama, and T. Miura, "Effects of additives on electrodeposition of cobalt from an amide-type ionic liquid", EUCHEM 2010 Conference on Molten Salts and Ionic Liquids, Bamberg, Germany (2010).
4. R. Fukui, Y. Katayama, and T. Miura, "The influence of potential under diffusion-controlled region on electrodeposition of silver in an amide-type ionic liquid", 218th Meeting of the Electrochemical Society, Las Vegas, U. S. A. (2010).
5. R. Fukui, Y. Katayama, and T. Miura, "Electrodeposition of lead in an amide-type ionic liquid", 9th International Symposium on Molten Salts Chemistry & Technology, Trondheim, Norway (2011).
6. R. Fukui, Y. Katayama, and T. Miura, "Effects of cations on electrochemical behavior of cobalt in amide-type ionic liquids", The 62nd Annual Meeting of the international Society of Electrochemistry, Niigata, Japan (2011).

国内会議発表

1. 福井隆太, 片山 靖, 美浦 隆, 「疎水性室温溶融塩中におけるコバルトの電気化学的挙動」, 第 36 回溶融塩化学討論会, 京都 (2004).
2. 福井隆太, 片山 靖, 美浦 隆, 「疎水性室温溶融塩からのコバルトの電析—パルス法を用いた検討」, 第 37 回溶融塩化学討論会, 神奈川 (2005).
3. 片山 靖, 福井隆太, 美浦 隆, 「疎水性室温イオン液体からのコバルトの電析挙動」, 表面技術協会第 113 回講演大会, 埼玉 (2006).
4. 福井隆太, 片山 靖, 美浦 隆, 「アミド系イオン液体中におけるコバルト電析反応への添加剤効果」, 第 41 回溶融塩化学討論会, 京都 (2009).
5. 福井隆太, 片山 靖, 美浦 隆, 「アミド系イオン液体からのコバルト電析」, 第 2 回「イオン液体の科学」公開シンポジウム, 千葉 (2010).
6. 福井隆太, 片山 靖, 美浦 隆, 「アミド系イオン液体を用いた電析によるコバルトおよび銀微粒子の作製」, 電気化学会第 77 回大会, 富山 (2010).
7. 福井隆太, 片山 靖, 美浦 隆, 「イオン液体を用いた電析による銀微粒子の作製」, 2010 年電気化学秋季大会, 神奈川 (2010).
8. 福井隆太, 片山 靖, 美浦 隆, 「アミド系イオン液体中における鉛の電気化学的挙動」, 第 42 回溶融塩化学討論会, 函館 (2010).
9. 福井隆太, 片山 靖, 美浦 隆, 「アミド系イオン液体中における鉛およびスズの電析」, 第 1 回イオン液体討論会, 鳥取 (2011).
10. 福井隆太, 片山 靖, 美浦 隆, 「アミド系イオン液体中におけるコバルト電析反応に対するカチオン種の影響」, 電気化学会第 78 回大会, 横浜 (2011).

その他論文発表

1. Y. Katayama, R. Fukui, and T. Miura, "Electrodeposition of cobalt from an imide-type room-temperature ionic liquid", *J. Electrochem. Soc.*, **154**, D534 (2007).

謝辞

本論文は、著者が平成 21 年 4 月から平成 23 年 11 月までの間、慶應義塾大学大学院電気化学研究室にて行った研究をまとめたものである。本研究を遂行するにあたり、関わった全ての方にこの場を借りて御礼申し上げる。語彙に乏しく謝意を伝えきれていないことについては御容赦頂きたい。

片山靖准教授には、研究テーマの設定、内容のディスカッションから論文執筆におけるアドバイスなど、研究に関するありとあらゆる面で御指導、サポートを頂いた。また、学位取得後の進路についても相談に乗って頂いた。心より、御礼申し上げます。

美浦隆教授には、研究の方向性について常々鋭い御指摘を頂くとともに、日々の研究室生活や就職に関しても大変御世話になった。厚く御礼申し上げます。

今井宏明教授、栄長泰明教授、奥田知明専任講師には、御多忙の中副査を御引き受け頂き、博士論文執筆に関して非常に有益な示唆、アドバイスを頂いた。この場を借りて謝意を表す。

日々時間に追われながらも、前向きに研究活動を続けられたことに対しては、研究室の先輩・後輩諸氏にサポート頂いた面が大ききと感じており、この場を借りて感謝の意を表したい。石井正司氏には就職に関して有益なアドバイスやサポートを多々頂いた。厚く御礼申し上げます。

関西大学・山縣雅紀助教には、後期博士課程に入学する際にアドバイスを頂くとともに、力強く背中を押して頂いた。心より感謝申し上げます。

また後期博士課程に入学するにあたって退社することとなり、多大な御迷惑をおかけしながらも送り出して頂いた凸版印刷株式会社総合研究所の方々にも感謝申し上げます。在籍中に得た知識や経験は、研究を進める上での基盤となった。将来、恩を返せる機会に巡り合えることを願う。

最後に、「退職して後期博士課程に入学する」という決断を、あらゆる面から支えてくれた両親、家族、友人諸氏に心より感謝の意を表し、本論文の締めくくりとしたい。

平成 23 年 11 月 14 日

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
電気化学研究室

福井 隆太