主　論　文　要　旨

報告番号	甲　乙　第　　号	氏　名	山縣　雅紀

主 論 文 題 目：

疎水性室温溶融塩中におけるランタニドおよび鉄化学種の電気化学的挙動

（内容の要旨）

アニオンに bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ($TFSI^-$)を有する室温溶融塩（イオン液体）は，広い電気化学電位窓をもち，イオン伝導性，難燃性，不揮発性といった特徴に加えて，加水分解もせず疎水性を示す．このため大気中での取り扱いが容易で，様々な電気化学デバイスへの応用のみならず，様々な反応媒体としての応用も期待されている．本研究では $TFSI^-$系室温溶融塩中におけるランタニドおよび鉄の酸化還元挙動を明らかにし，非水系レドックスフロー二次電池の構築を例に，種々の電気化学プロセスへの応用の可能性を検討した．

第 1 章は序論であり，本研究の背景と目的をまとめ，本論文の構成について述べた．

第 2 章では BMPTFSI (BMP^+ = I-*n*-butyl-1-methylpyrrolidinium)および EMITFSI (EMI^+ = 1-ethyl-3-methylimidazolium)において，ランタニド元素 (Ln = Eu，Sm および Yb) の酸化還元反応について検討した．具体的には Ln(III)/Ln(II)の酸化還元電位，Ln(III)の拡散係数，電極反応の可逆性などをサイクリックボルタンメトリー，クロノポテンショメトリー，クロノアンペロメトリーなどの電気化学的手法を用いて検討した．それらの結果に基づき，BMPTFSI および EMITFSI 中における Eu(III)/Eu(II)，Yb(III)/Yb(II)および Sm(III)/Sm(II)の酸化還元反応はいずれも準可逆的あるいは非可逆的な電極反応であること，Ln(III)と $TFSI^-$との間には強い相互作用が存在しそれらの錯体を形成している可能性があること，Ln(III)/Ln(II)の酸化還元反応は電極に依存し，BMP^+の電極への特異吸着の可能性があることなどを明らかにした．さらに，これらの酸化還元電位から $TFSI^-$のドナー性について考察した．一方，同じ系において Yb(III)に Cp^- (cyclopentadienyl)が配位した錯体のレドックス反応 $YbCp_3/YbCp_3^-$についても検討を行い，$TFSI^-$のドナー性は Cp^-に比べて低いこと，および $TFSI^-$より十分小さな配位子の錯体を形成させれば電荷移動速度が増大することなどを確認し，先に得られた考察の検証を行った．

第 3 章では，BMPTFSI 中における鉄の電気化学的挙動について検討した．BMPTFSI 中における Fe(III)/Fe(II)の電極反応は準可逆的であり，また Fe(II)の拡散係数の検討結果から，ランタニドの場合と同様に Fe(II)と $TFSI^-$との間に強い相互作用があることを明らかにした．さらに鉄金属の析出および溶解反応についても検討し，結晶性の低い鉄の析出物が得られることを示した．

第 4 章では，Fe(II)を含む BMPTFSI に $TFSI^-$に比べてドナー性の高い配位子である Br^-，Cl^-，Cp^-および CN^-を導入することで鉄錯体を形成させ，その電気化学的反応について検討した．これらの三価および二価の鉄錯体間の電極反応はいずれも可逆的な外圏反応であることを見いだし，それらの酸化還元電位は配位子のドナー性に依存していることを確認した．各々の鉄錯体の拡散係数は鉄錯体の大きさに依存し，おおむねストークス・アインシュタイン式に従うことを示した．さらに，いくつかの四級アンモニウムカチオンからなる室温溶融塩中で，$Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$の電極反応について調べ，その酸化還元電位から各々のカチオンのアクセプター性を明らかにした．一方，配位子としてビピリジン(bpy)を添加した場合，Fe(II) / bpy のモル比が 1 / 3 の場合には，$Fe(bpy)_3^{2+}$ / $Fe(bpy)_3^{2+}$および低原子価錯体の酸化還元反応が観測されることを明らかにした．Fe(II) / bpy > 1 / 3 の場合には比較的平滑な鉄の電析物が得られ，bpy の添加が鉄の析出現象に影響を与えることを見いだした．

第 5 章は総括であり，本研究で得られた知見および今後の展望について述べた．