

主 論 文 要 旨

報告番号	① 乙 第	号	氏 名	立川 直樹
主 論 文 題 目 :				
疎水性室温イオン液体中における金属化学種の電極反応速度				
(内容の要旨)				
<p>本論文では、難燃性、難揮発性など様々な特徴をもつイオン液体の中でも、水分に対して化学的に安定であり、疎水性を示す bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (TFSI) をアニオンとする系に着目し、種々の電気化学プロセスの新たな電解質として応用することを目的として、TFSI 系イオン液体中における様々な金属化学種の電極反応速度とイオン液体の物性との相関について詳細に検討している。</p> <p>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ている。</p> <p>第 2 章では、電極反応速度の検討に先立って、実際に電極反応が起こる場所であるイオン液体／電極界面について検討している。BMPTFSI (BMP⁺ = 1-butyl-1-methylpyrrolidinium) イオン液体／白金電極界面について電気化学インピーダンス法を用いて電気二重層容量やその電位依存性を調べ、イオン液体における電気二重層の構造を推定している。</p> <p>第 3 章では、カチオンの異なるいくつかのイオン液体中におけるフェロセンの電極反応速度について検討している。クロノアンペロメトリーや電気化学インピーダンス法などの手法を用いてフェロセンの拡散係数や電荷移動速度などを評価し、Stokes-Einstein 式から予想されるように、電荷を持たないフェロセンの拡散係数はイオン液体の粘性率に依存すること明らかにしている。一方、電荷を持つフェロセニウムの拡散に関して、イオン液体の粘性率だけでなく、イオン液体構成イオンとの静電的相互作用が拡散に影響を与えることを見いだしている。また、測定された電荷移動速度について遷移状態理論にもとづいて考察し、電荷移動速度もイオン液体の粘性率の影響を受けることを明らかにしている。</p> <p>第 4 章では、外圏型電子移動反応をすることが期待されるいくつかの鉄錯体の電極反応速度の検討を行っている。第 3 章と同様に、電荷をもつ錯体の拡散はイオン液体との静電的相互作用の影響をうけることを見出している。また、鉄錯体の拡散の活性化エネルギーが BMPTFSI の粘性率の活性化エネルギーと同程度であったことから、拡散現象は媒体の流動と類似した活性化障壁を有することを明らかにしている。また、電荷移動速度の活性化エネルギーについても検討を行い、前指数項に含まれる核頻度因子の温度依存性に注目して考察している。</p> <p>第 5 章では、M(TFSI)₂ 塩 (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn および Eu) を溶解した BMPTFSI イオン液体中における M(II) の電極反応について検討している。電気化学的測定と分光学的測定から、2 価の金属イオン種の溶存状態と M(II)/M の酸化還元電位との関係について熱力学的に考察している。さらに、M(II) の溶存状態と拡散係数との関係についても検討している。</p> <p>第 6 章では、TFSI 系イオン液体の応用例として、レドックス電池および金属電析について述べている。イオン液体中における鉄錯体のレドックス反応を用いることによって、水溶液系のバナジウムレドックス電池の 2 倍の起電力を有するレドックス電池の構築が可能であることを見出している。また、金属電析については、BMPTFSI 中におけるスズ電析が可能であることを見だし、さらに Sn(II) の溶存状態や拡散についても検討を行っている。</p> <p>第 7 章では、以上の結果を総括して、本論文の成果をまとめると同時に、今後の課題について述べている。</p>				