

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

2008 年度

開放環境科学専攻 環境・資源・エネルギー科学専修

立川 直樹

# 目次

省略記号	x
<b>1章 序論</b>	<b>1</b>
1-1 イオン液体	1
1-2 TFSI <sup>-</sup> 系室温イオン液体	3
1-3 TFSI <sup>-</sup> 系イオン液体中における金属化学種の電極反応	4
1-3-1 金属電析	4
1-3-2 リチウムイオン二次電池	4
1-3-3 レドックスフロー電池	5
1-3-4 湿式太陽電池	5
1-3-5 温度差電池	5
1-3-6 金属化学種の電極反応を用いた溶媒パラメータの評価	6
1-4 本研究の目的	6
1-5 本論文の構成	7
1-6 参考文献	8
<b>2章 イオン液体/白金電極界面の電気二重層構造</b>	<b>14</b>
2-1 緒言	14
2-1-1 はじめに	14
2-1-2 電気二重層構造と電極反応速度	14
2-2 実験方法	15
2-2-1 試薬	15
2-2-2 機器	15
2-2-3 BMPTFSI の合成	16
2-2-4 BMPTFSI の評価	17
2-2-5 電気化学的測定	17
2-3 BMPTFSI/Pt 電極界面の電気二重層構造	18
2-3-1 電気二重層容量	18
2-3-2 BMPTFSI/Pt 電極界面の電気二重層構造	19
2-4 参考文献	22

<b>3章 フェロセンの電極反応速度</b>	<b>26</b>
3-1 緒言	26
3-2 実験方法	27
3-2-1 試薬	27
3-2-2 機器	27
3-3 フェロセンの電極反応速度	27
3-3-1 BMPTFSI 中における $\text{Fe}(\text{Cp})_2$ の電気化学的挙動	27
3-3-2 BMPTFSI 中における $\text{Fe}(\text{Cp})_2$ および $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+$ の拡散係数	28
3-3-3 BMPTFSI 中における $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+/\text{Fe}(\text{Cp})_2$ の電荷移動速度	29
3-3-4 TFSI 系イオン液体中における $\text{Fe}(\text{Cp})_2$ の電気化学的挙動	31
3-3-5 TFSI 系イオン液体中における $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+/\text{Fe}(\text{Cp})_2$ の拡散	32
3-3-6 TFSI 系イオン液体中における $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+/\text{Fe}(\text{Cp})_2$ の電荷移動速度	33
3-4 参考文献	37
<b>4章 金属錯体の電極反応速度</b>	<b>46</b>
4-1 緒言	46
4-2 実験方法	47
4-2-1 試薬	47
4-2-2 機器	47
4-2-3 $\text{Fe}(\text{TFSI})_2$ の合成	47
4-2-4 $\text{BMPCl}$ の合成	48
4-2-5 $\text{BMP}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ の合成	48
4-3 BMPTFSI の粘性率	48
4-4 金属錯体の電極反応速度	49
4-4-1 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}/[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の電極反応速度	49
4-4-2 $[\text{FeCl}_4]^-/[\text{FeCl}_4]^{2-}$ の電極反応速度	52
4-4-3 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ の電極反応速度	55
4-4-4 金属錯体の拡散に対する電荷の影響	57
4-5 電極反応の活性化過程	57
4-5-1 拡散の温度依存性	57
4-5-2 電荷移動速度の温度依存性	58
4-6 参考文献	61

<b>5章 金属 TFSI 塩の電極反応速度</b>	<b>73</b>
5-1 緒言	73
5-2 実験方法	75
5-2-1 試薬	75
5-2-2 機器	75
5-2-3 $M(\text{TFSI})_2$ ( $M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ および $\text{Zn}$ ) の合成	76
5-2-4 $\text{Eu}(\text{TFSI})_3$ の合成	76
5-3 BMPTFSI 中における $M(\text{II})$ の溶存状態	76
5-3-1 TFSI <sup>-</sup> 系イオン液体中における $M(\text{II})$ の溶存状態の検討例	76
5-3-2 $\text{Mn}(\text{II})$ の分光学	77
5-3-3 $\text{Fe}(\text{II})$ の分光学	78
5-3-4 $\text{Co}(\text{II})$ の分光学	79
5-3-5 $\text{Ni}(\text{II})$ の分光学	80
5-3-6 $\text{Cu}(\text{II})$ の分光学	82
5-3-7 $M(\text{II})$ の溶存状態と分光化学系列	83
5-3-8 電子雲拡大系列における TFSI <sup>-</sup>	83
5-3-9 $M(\text{II})$ のモル吸光係数	84
5-4 $M(\text{II})/M$ の熱力学と電極反応速度	84
5-4-1 $\text{Mn}(\text{TFSI})_2$ の電極反応	84
5-4-2 $\text{Fe}(\text{TFSI})_2$ の電極反応	85
5-4-3 $\text{Co}(\text{TFSI})_2$ の電極反応	88
5-4-4 $\text{Ni}(\text{TFSI})_2$ の電極反応	88
5-4-5 $\text{Cu}(\text{TFSI})_2$ の電極反応	88
5-4-6 $\text{Zn}(\text{TFSI})_2$ の電極反応	89
5-4-7 $M(\text{II})/M$ の酸化還元電位の予測	90
5-4-8 酸化還元電位の熱力学的考察	91
5-4-9 $\text{Zn}(\text{II})/\text{Zn}$ の酸化還元電位の溶媒比較	94
5-4-10 $\text{Fe}(\text{III})$ および $\text{Fe}(\text{II})$ の溶媒和エネルギーと Born の式	95
5-4-11 $\text{Eu}(\text{III})/\text{Eu}(\text{II})$ の電極反応	96
5-4-12 $\text{Eu}(\text{II})$ および $\text{Eu}(\text{III})$ の発光	97
5-4-13 金属 TFSI 塩の拡散	98
5-5 参考文献	100

<b>6章 金属レドックス反応を用いた応用例</b>	<b>126</b>
6-1 金属錯体を用いたレドックス電池	126
6-1-1 緒言	126
6-1-2 実験方法	127
6-1-3 鉄-ピペリジン錯体の電気化学的挙動	127
6-1-4 鉄-ピペリジン錯体を用いたレドックス電池	127
6-2 イオン液体を用いたスズ電析への応用	128
6-2-1 緒言	128
6-2-2 実験方法	129
6-2-3 スズ電極のアノード溶解	129
6-2-4 スズ電析	130
6-2-5 Sn(II)/Sn の式量電位	130
6-2-6 スズ電析の初期過程	131
6-2-7 Sn(II) の拡散と溶存状態	132
6-3 参考文献	134
<b>7章 結論</b>	<b>143</b>
7-1 本研究の成果	143
7-1-1 イオン液体/白金電極界面の電気二重層構造	143
7-1-2 金属化学種の酸化還元電位と溶存状態	143
7-1-3 金属化学種の拡散現象	143
7-1-4 金属レドックス反応の電荷移動速度	144
7-1-5 電気化学プロセスへの応用	145
7-2 今後の課題	145
<b>本論文に関する研究発表</b>	<b>146</b>
<b>謝辞</b>	<b>148</b>

# 省略記号

本論文で用いた略称を示す.

## Cations and anions of ionic liquids

Abbreviation	Meaning
BETI <sup>-</sup>	bis(perfluoroethylsulfonyl)imide
BMI <sup>+</sup>	1-butyl-3-methylimidazolium
BMP <sup>+</sup>	1-butyl-1-methylpyrrolidinium
BP <sup>+</sup>	1-butylpyridinium
EMI <sup>+</sup>	1-ethyl-3-methylimidazolium
PP13 <sup>+</sup>	1-methyl-1-propyl-piperidinium
TFSI <sup>-</sup>	bis(trifluoromethylsulfonyl)imide
TMHA <sup>+</sup>	trimethylhexylammonium

## Compounds

Abbreviation	Meaning
bpy	2,2'-bipyridine
Cp	cyclopentadienyl
Fe(Cp) <sub>2</sub>	ferrocene

## Standard abbreviations

Abbreviation	Meaning
CV	cyclic voltammetry
EIS	electrochemical impedance spectroscopy
LFSE	ligand field stabilization energy
M	metal

本論文で用いた省略記号を示す.

Roman symbols		
Symbol	Meaning	Usual units
$C$	(a) capacitance	F
	(b) concentration	$\text{mol dm}^{-3}$ , $\text{mol cm}^{-3}$
$C_D$	capacitance of the diffuse layer	F
$C_H$	capacitance of the Helmholtz layer	F
$C_O$	concentration of oxidized species	$\text{mol dm}^{-3}$ , $\text{mol cm}^{-3}$
$C_R$	concentration of reduced species	$\text{mol dm}^{-3}$ , $\text{mol cm}^{-3}$
$D$	diffusion coefficient	$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
$E$	potential	V
$E^0$	formal potential	V
$E_s^0$	absolute electrode potential	V
$E_{a(D)}$	the activation energy for the diffusion coefficient	$\text{kJ mol}^{-1}$
$E_{a(k^0)}$	the apparent activation energy for the heterogeneous rate constant	$\text{kJ mol}^{-1}$
$E_{a(\eta)}$	the activation energy of the viscosity	$\text{kJ mol}^{-1}$
$f$	frequency of a sinusoidal oscillation	$\text{s}^{-1}$
$F$	Faraday constant	$\text{C mol}^{-1}$
$\Delta G^0$	standard Gibbs free energy change of the reaction	$\text{kJ mol}^{-1}$
$\Delta G^\ddagger$	standard Gibbs free energy of activation	$\text{kJ mol}^{-1}$
$\Delta G_{\text{IP}}^0$	the Gibbs free energy of ionization	$\text{kJ mol}^{-1}$
$\Delta G_{\text{solv}}^0$	the Gibbs free energy of solvation	$\text{kJ mol}^{-1}$
$\Delta G_s^0$	the Gibbs free energy change of the electrochemical reaction associated with the absolute electrode potential	$\text{kJ mol}^{-1}$
$\Delta H^\ddagger$	standard enthalpy of activation	$\text{kJ mol}^{-1}$
$k^0$	heterogeneous rate constant	$\text{cm s}^{-1}$
$K_P$	precursor equilibrium constant	cm
$n$	number of transferred electrons	none
$N$	molar fraction of $\text{AlCl}_3$	none
$R$	(a) gas constant	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
	(b) resistance	$\Omega$

Symbol	Meaning	Usual units
$R_{ct}$	charge-transfer resistance	$\Omega$
$R_{sol}$	solution resistance	$\Omega$
$\Delta S^\ddagger$	standard entropy of activation	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$t$	time	s
$T$	absolute temperature	K
$z$	charge	none
$Z$	impedance	$\Omega$
$Z_{im}$	imaginary part of impedance	$\Omega$
$Z_{Re}$	real part of impedance	$\Omega$
$Z_W$	Warburg impedance	$\Omega$

## Greek symbols

Symbol	Meaning	Usual units
$\Delta_o$	ligand field splitting parameter	$\text{cm}^{-1}$
$\varepsilon$	molar absorptivity	$\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$
$\varepsilon_0$	permittivity of free space	$\text{F m}^{-1}$
$\varepsilon_r$	dielectric constant of the medium	none
$\eta$	viscosity	cP
$\kappa_{el}$	electronic transmission coefficient	none
$\nu_n$	nuclear frequency factor	$\text{s}^{-1}$
$\tau_L$	longitudinal relaxation time of a solvent	s



# 1 章 序論

## 1-1 イオン液体

イオン液体 (ionic liquid) の定義は研究者によって異なる [1]. 本論文ではカチオンとアニオンのみで構成される液体をイオン液体と定義する. その中でも, 室温以下の温度で液体となるものは, しばしば, 室温イオン液体 (room-temperature ionic liquid) と呼ばれる [2, 3]. 多くの室温イオン液体は熱安定性にも優れているため, Fig. 1-1 に示すように広い温度域で液体状態を示す [4, 5]. また, 熱安定性に加え, 難揮発性, イオン伝導性など, 通常の子性溶媒にはない特性を有するため, 新たな電解質, 有機合成用媒体, 溶媒抽出, 潤滑剤などへの応用が期待されている.

最初の室温イオン液体である ethylammonium nitrate (融点は 12 °C) は 1914 年に Walden により報告された [6]. 1948 年には Hurley らが, 最初のクロロアルミネート系イオン液体を報告した [7]. クロロアルミネート系イオン液体は, ハロゲン化アルミニウムを有機ハロゲン化合物と混合して得られる液体である. ハロゲン化アルミニウムと有機ハロゲン化合物との混合モル比により液体のルイス酸塩基性を調節できるが, 吸湿性が高いため大気中での取り扱いが困難である. 一方, 非クロロアルミネート系イオン液体は, 大気中で安定である. 1992 年に Wilkes らは非クロロアルミネート系イオン液体であるテトラフルオロホウ酸 ( $\text{BF}_4^-$ ) と 1-ethyl-3-methylimidazolium ( $\text{EMI}^+$ ) との混合物を報告した [8]. それ以来, 多くのカチオンとアニオンとの組み合わせからなるイオン液体が合成された. Fig. 1-2 に代表的なカチオンおよびアニオンの構造を示す.

イオン液体は従来の水溶液・有機溶媒と比較し, 以下の特徴を有する

- 分子性溶媒を含まない
- 難揮発性
- 難燃性
- 液体温度範囲が広い.
- イオン伝導性を有する.
- イオン濃度が高い. (1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (BMPTFSI) の場合,  $[\text{BMP}^+] = 3.3 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $[\text{TFSI}^-] = 3.3 \text{ mol dm}^{-3}$ )

- ・ 電気化学的に安定 (分解電圧が高い).

これらの特徴から, 様々な電気化学プロセスへの応用が期待されている. しかし, 水溶液や有機溶媒に比べ粘性が高いため, イオンや反応種の物質輸送の点で不利となる. Table 1-1 にイオン液体および通常溶媒の粘性率を示す [5, 9, 10]. カチオンとアニオンの組み合わせでイオン液体の粘性率が影響されることがわかる. カチオンを BMI<sup>+</sup> (1-butyl-3-methylimidazolium) に固定して考えると, 組み合わせるアニオンによって粘性率は TFSI<sup>-</sup> < CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup> < CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> < BF<sub>4</sub><sup>-</sup> < BETI<sup>-</sup> < PF<sub>6</sub><sup>-</sup> (BETI<sup>-</sup>: bis(perfluoroethylsulfonyl)imide) の順で増大する. 実用を考えた場合, イオン液体を構成するイオン種を選択が重要となる.

Table 1-1 Viscosities of various ionic liquids and solvents.

System	Viscosity at 30 °C / cP	Reference
BMITFSI	40	[9]
BMICF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub>	58	[9]
BMICF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	64	[9]
BMIBF <sub>4</sub>	75	[9]
BMIBETI	87	[9]
BMIPF <sub>6</sub>	182	[9]
BPTFSI <sup>a</sup>	49	[9]
BMPTFSI	60	[9]
( <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N-TFSI	77	[9]
H <sub>2</sub> O	0.7973	[10]
Acetonitrile	0.341	[5]
Benzene	0.564	[5]

<sup>a</sup> BP<sup>+</sup> = 1-butylpyridinium

## 1-2 TFSI<sup>-</sup> 系室温イオン液体

本研究では、アニオンが TFSI<sup>-</sup> で構成されるイオン液体に注目した。1996 年に Bonhôte らは TFSI<sup>-</sup> とイミダゾリウム系カチオンからなる最初の TFSI<sup>-</sup> 系イオン液体を報告した [11]。上述のように TFSI<sup>-</sup> 系イオン液体は他のアニオンをもつイオン液体に比べて粘性率が低い傾向を示す。イオン液体の運動性について、イオン液体のガラス転移温度や融点から推定されることがあり、ガラス転移温度や融点が高いほど粘性が低くなる傾向が知られている [12, 13]。ガラス転移温度や融点を低下させる要因として、定性的には、(1) カチオン構造を非対称性にする、(2) イオン種にコンフォメーションの自由度を増大させる、(3) 構成イオン種を大きくしさらに非局在構造を導入することにより電荷密度を低下させることなどが知られている。TFSI<sup>-</sup> は異なる 2 つのコンフォメーションが考えられており [14-16]、また S-N-S 骨格で電荷が非局在化している [17, 18]。そのため、他のアニオン種に比べ、自由度が高いと考えられている。また、TFSI<sup>-</sup> のイオンサイズは BETI<sup>-</sup> に比べ小さいため、van der Waals 力が小さくなる [19]。これらの理由から、カチオン-アニオン相互作用が弱まり、TFSI<sup>-</sup> 系イオン液体のガラス転移温度や融点が低下すると考えられている。

TFSI<sup>-</sup> 系イオン液体の物理化学的性質は組み合わせるカチオンによっても変化する。電気化学的応用を考えた場合、カチオンの選択について電気化学的安定性とイオン伝導率が特に問題となる。代表的なカチオンとして、イミダゾリウム系、ピリジニウム系、ピロリジニウム系、ピペリジニウム系、アンモニウム系が挙げられる。それぞれのカチオンについての電気化学的電位窓を Table 1-2 にまとめる [12, 20, 21]。脂肪族系 (ピロリジニウム系、ピペリジニウム系、アンモニウム系) に比べ、芳香族系 (イミダゾリウム系、ピリジニウム系) の方が電気化学的電位窓は狭くなる。還元分解安定性はカチオンの LUMO との相関性が

Table 1-2 Electrochemical potential windows of TFSI<sup>-</sup>-based ionic liquids.

System	Electrochemical potential window / V	Electrode	Scan rate / mV s <sup>-1</sup>	Reference
EMITFSI	4.5 <sup>a</sup>	Glassy carbon	50	[12]
BPTFSI	3.9 <sup>a</sup>	Glassy carbon	50	[12]
BMPTFSI	> 5.5	Glassy carbon	100	[20]
PP13-TFSI <sup>b</sup>	5.8 <sup>a</sup>	Glassy carbon	50	[21]
( <i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N-TFSI	5.6 <sup>a</sup>	Glassy carbon	50	[12]

<sup>a</sup> The anodic and cathodic limits are defined as the potential where the limiting current densities reach  $\pm 0.5 \text{ mA cm}^{-2}$ .

<sup>b</sup> PP13<sup>+</sup> = 1-methyl-1-propyl-piperidinium

指摘されており [22], 目的によってカチオンを選択することが重要となる.

さらに, TFSI<sup>-</sup> 系イオン液体は疎水性を示す. 電気化学測定において 数十 ppm レベルの水分量の増大で, イオン液体の電位窓が狭くなることが報告されている [12, 23, 24]. Matsumoto は, 100 °C で真空乾燥 (10<sup>-4</sup> Torr) すると, EMITFSI の水分量は 20 ppm 以下になることを報告し, 残留した水分がイオン液体の電気化学的安定性に影響を及ぼさないことを見出している [12]. 一方, アニオン種が BF<sub>4</sub><sup>-</sup> の場合, BMIBF<sub>4</sub> を 110 °C で 48 h 真空乾燥 (10 Pa 以下) を行った後も, 4000 ppm 以上水分が残留し, 水由来の酸化還元電流が観測された (Fig. 1-3). イオン液体の電気化学的安定性を十分に発現させるためにも, 疎水性の TFSI<sup>-</sup> 系イオン液体は, 水分を除去しやすいという点で優れている.

### 1-3 TFSI<sup>-</sup> 系イオン液体中における金属化学種の電極反応

これまで TFSI<sup>-</sup> 系室温イオン液体中における金属化学種の電極反応は, (1) 金属電析, (2) リチウムイオン二次電池, (3) レドックスフロー電池, (4) 湿式太陽電池への応用を目的に検討されてきた.

#### 1-3-1 金属電析

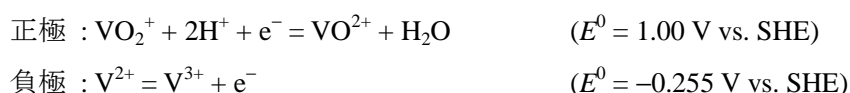
イオン液体からの金属電析は, イオン液体の還元安定性を利用して, 水溶液から電析不可能な金属や合金を得ることを目的に研究されている [12, 25-27]. これまで TFSI<sup>-</sup> 系イオン液体からの電析された金属および合金を Fig 1-4 に示す [21, 28-46]. イオン液体からの電析は通常溶媒からの電析と比較して, 反応過電圧が大きく, 物質輸送速度が遅いことが報告されている. これら反応速度に関するパラメータは金属化学種の溶存状態や電気二重層構造に関連すると考えられるが, 系統的な報告はなく定量的な議論はされていない.

#### 1-3-2 リチウムイオン二次電池

イオン液体を用いたリチウムイオン二次電池は, イオン液体の難燃性・難揮発性を利用して, 有機溶媒に代わる安全な電解液として研究されている. Li(I)/Li の酸化還元電位が EMI<sup>+</sup> の還元分解電位に比べて卑であるため [21, 47], 対カチオンには還元分解安定性に優れているアンモニウム系, ピロリジニウム系, ピペリジニウム系が用いられる場合が多い. 例えば, LiTFSI/PP13-TFSI (PP13<sup>+</sup>: 1-methyl-1-propyl-piperidinium) イオン液体を電解液に, 正極に LiCoO<sub>2</sub>, 負極に Li 金属を用いた場合, 理論容量で充放電が可能であり, クーロン効率が 97 % 以上であることが報告されている [21]. イオン液体をリチウムイオン二次電池に適用する場合の一般的な課題として, (1) 高い粘性によるイオン輸送の遅さ, (2) イオン液体の電極への染み込み, (3) 電極界面での SEI (Solid Electrolyte Interface) 膜や電気二重層構造の情報が乏しい点などが挙げられる.

### 1-3-3 レドックスフロー電池

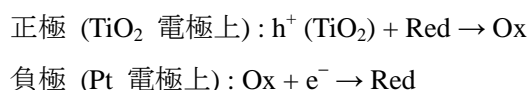
レドックスフロー電池は電解液に溶存する金属イオン種の酸化還元反応を正極および負極反応に用いる電池で、電力貯蔵用の大型二次電池として期待されている。現在実用化されているバナジウム系レドックスフロー電池は以下のような電極反応が用いられている。



これらの反応の電解液には水溶液を用いており、水の分解電圧による制限を受けることから、起電力が 1.2 ~ 1.3 V となる [48]。このレドックスフロー電池のエネルギー密度を向上させるため、TFSI<sup>-</sup> 系イオン液体を用いたレドックスフロー電池が提案された [36, 49, 50]。これまで TFSI<sup>-</sup> 系イオン液体中において、正極や負極に用いる金属化学種の酸化還元反応の候補として、Fe(III)/Fe(II), Sm(III)/Sm(II), Eu(III)/Eu(II) および Yb(III)/Yb(II) の電極反応が検討された [36, 49, 50]。

### 1-3-4 湿式太陽電池

Koshizawa らは、難揮発性の特徴を利用し、イオン液体を電解液に用いた湿式太陽電池を提案した [51, 52]。電解液に金属化学種を溶解した BMPTFSI イオン液体を用い、n-TiO<sub>2</sub> 電極界面での電気化学的挙動が検討されている。電池を構築した場合、以下のような反応が起こる。



この電池は再生型湿式太陽電池として期待される。TiO<sub>2</sub> の Fermi 準位と金属化学種の酸化還元電位の差で起電力が決まるため、電池構築のためにイオン液体中における金属化学種の熱力学的な検討が必要となる。また、半導体/イオン液体界面の構造や反応速度が電池の性能を左右するパラメータとなる。

### 1-3-5 温度差電池

温度差電池は、熱エネルギーを電気エネルギーに直接返還する発電方法のひとつである。酸化還元電位が温度によって変化するレドックス対を含む電解液を用い、高温側電極および低温側電極の間で生じる電位差で電池の起電力が決まる。イオン液体は液体温度域が水

溶液に比べ広いため、イオン液体を温度差電池の電解液に用いた場合、大きな温度差をつけることが可能になるため、大きな起電力が期待される [53]. これまで、いくつかの鉄錯体の酸化還元電位の温度依存性が報告されている [53].

### 1-3-6 金属化学種の電極反応を用いた溶媒パラメータの評価

また、これらの金属化学種の電極反応から TFSI<sup>-</sup> 系イオン液体のいくつかの溶媒パラメータも明らかになった. 代表的な溶媒パラメータに Gutmann の提案したドナー・アクセプターが知られている [54]. ドナー数およびアクセプター数は溶媒の塩基性や酸性の尺度を示し、溶媒和エネルギーや水素結合など多くの化学現象がドナー・アクセプターにより整理された. Yamagata らは BMPTFSI 中における Yb(III)/Yb(II), Eu(III)/Eu(II) および Sm(III)/Sm(II) の酸化還元電位から TFSI<sup>-</sup> のドナー数を評価し、通常の溶媒に比べドナー数が小さく、TFSI<sup>-</sup> はカチオンに対する配位能が低いことを報告した [49]. さらに、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  の酸化還元電位から、カチオンの異なるいくつかの TFSI<sup>-</sup> 系イオン液体のアクセプター数を報告した [50].

## 1-4 本研究の目的

上述のように TFSI<sup>-</sup> 系イオン液体中における金属化学種の電極反応を利用した応用が提案されている. しかし、その電極反応速度に関する検討例は少ない. そこで本研究では、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検討した.

外圏型反応機構のレドックス反応を例に挙げると、電極反応プロセスは (1) 電解液内部から電極表面への反応物の移動 (物質輸送過程), (2) 反応物と電極の間での電子授受 (電荷移動過程), (3) 電極表面から電解液内部への生成物の移動 (物質輸送過程) からなり、電極反応速度はもっとも遅い過程 (律速過程) によって決まる. 本研究では、これらの過程を定量的に議論するために、拡散係数と電荷移動速度について検討し、さらに実際に電極反応が起こる場であるイオン液体/電極界面の電気二重層に対しても考察を加えた.

これまで TFSI<sup>-</sup> 系イオン液体/電極界面について、Nanjundiah らは水銀滴下電極を用いた電気毛管曲線から、イオン液体の電気二重層容量を求め、EMITFSI の二重層容量として  $11.7 \mu\text{F cm}^{-2}$  と報告している [55]. また、Baldelli らは電気化学インピーダンス法や和周波発生分光法 (SFG) を用いて、電極/イオン液体界面の電気二重層が一イオン程度の厚さであると考察している [56-58]. TFSI<sup>-</sup> 系イオン液体中における物質輸送現象について、これまで Mn(II) [35], Fe(II) [36],  $[\text{FeCl}_4]^-$  [50],  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  [50],  $\text{Fe}(\text{Cp})_2$  (Cp=cyclopentadienyl) [50, 59-66],  $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+$  [60, 62, 65], フェロセン誘導体 [63],  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (bpy=2,2'-bipyridine) [66], Co(II) [37],  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^+$  [65], Cu(I) [67], Zn(II) [35], Pd(II) [41], Ag(I) [42], Cs(I) [43], Sm(III) [49], Eu(III) [49], Yb(III) [49] の拡散係数が電気化学的手法により測定されている. 拡散係数は

$10^{-7} \sim 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  程度で、イオン液体の高い粘性率により、拡散係数は水溶液や有機溶媒などの通常の溶媒中に比べ 1 ~ 2 桁小さくなると考察されている。一方、金属化学種の電荷移動速度の測定例は少ない。その原因のひとつに IR ドロップによる電位制御の難しさが考えられる。電荷移動速度に関する報告例は、 $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+/\text{Fe}(\text{Cp})_2$  [62, 63, 66]、フェロセン誘導体 [63]、 $\text{Ag(I)}/\text{Ag}$  [42] および  $\text{Cs(I)}/\text{Cs(Hg)}$  [43] に関する研究のみである。このようにイオン液体中における電荷移動速度の値は通常の有機溶媒に比べ小さいことは実測されているが、イオン液体中において電荷移動速度定数が小さくなる要因は定量的に理解されていない。

そこで、本研究では、イオン液体中における金属化学種の電極反応速度やその活性化過程を調べ、電極反応速度に対するイオン液体の粘性率などの物理化学的性質の寄与を検討することを目的とした。

## 1-5 本論文の構成

第 2 章では、電極反応速度の検討に先立って、イオン液体/電極界面の電気二重層構造について検討した。白金電極/イオン液体界面について電気化学インピーダンス法を用い、電気二重層容量やその電位依存性から電気二重層構造を推定した。

第 3 章では TFSI<sup>-</sup> 系イオン液体中におけるフェロセンの電極反応速度を検討した。フェロセンは電子移動過程において外圏型機構によって進行するため、電極反応速度はフェロセン周囲の媒体の影響を受けることが予想される。そこで、3 種類のカチオンの異なるイオン液体を用い、電極反応速度とイオン液体の物性との相関について考察した。電極反応速度の測定には、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 IR ドロップの影響が小さいと考えられる電気化学的手法を用いた。

第 4 章ではイオン液体中においても外圏型反応機構で酸化還元反応が起こることが期待される鉄錯体の電荷移動速度や拡散係数を測定した。3 章の知見を発展させ、電荷移動速度の活性化パラメータを検討した。また、拡散係数の測定から、物質輸送過程において、電荷をもつ錯体とイオン液体との相互作用を検討した。

第 5 章では、金属の TFSI<sup>-</sup> 塩を溶解した BMPTFSI イオン液体中における金属化学種の電極反応について検討した。電気化学的測定と分光学的測定から、2 価金属イオン種の溶存状態と酸化還元電位との関係について熱力学的に考察した。さらに溶存状態と拡散係数との関係についても検討した。

第 6 章は、TFSI<sup>-</sup> 系イオン液体を電解液に用いた応用例としてレドックス電池および金属電析について検討した。さらに、4 および 5 章の知見から、Sn(II) の溶存状態の検討も行った。

第 7 章では、以上の結果を総括し、本論文の成果をまとめ、今後の課題について示した。

## 1-6 参考文献

- [1] 宇井幸一, 上田幹人, 萩原理加, 水畑穰, *溶融塩および高温化学*, **47**, 114 (2004).
- [2] T. Welton, *Chem. Rev.*, **99**, 2071 (1999).
- [3] M. C. Buzzeo, R. G. Evans, and R. G. Compton, *ChemPhysChem*, **5**, 1106 (2004).
- [4] H. Tokuda, K. Ishii, M. A. B. H. Susan, S. Tsuzuki, K. Hayamizu, and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 2833 (2006).
- [5] J. A. Riddick, and W. B. Bunger, *Organic Solvents, Physical Properties and Methods of Purification*, 3rd ed., Wiley, Interscience, New York, (1970).
- [6] Walden, *P. Bull. Acad. Imp. Sci. St Petersburg*, **8**, 405 (1914).
- [7] F. H. Hurley, U. S. Patent, 2446331, (1948).
- [8] J. S. Wilkes, and M. J. Zaworotko, *Chem. Commun.*, 965 (1992).
- [9] H. Tokuda, S. Tsuzuki, M. A. B. H. Susan, K. Hayamizu, and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 19593 (2006).
- [10] 日本化学会編, 化学便覧 基礎編 II 改訂 5 版, 丸善, p. 39 (2004).
- [11] P. Bonhôte, A-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, and M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, **35**, 1168 (1996).
- [12] H. Ohno (Ed.), *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, (2005).
- [13] M. Hurato, H. Sugimoto, and H. Ohno, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 4168 (2000).
- [14] K. Fujii, T. Fujimori, T. Takamuku, R. Kanzaki, Y. Umebayashi, and S. Ishiguro, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 8179 (2006).
- [15] M. Deetlefs, C. Hardacre, M. Nieuwenhuyzen, A. A. H. Padua, O. Sheppard, and A. K. Soper, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 12055 (2006).
- [16] K. Fujii, Y. Soejima, Y. Kyoshoin, S. Fukuda, R. Kanzaki, Y. Umebayashi, T. Yamaguchi, S. Ishiguro, and T. Takamuku, *J. Phys. Chem. B*, **112**, 4329 (2008).
- [17] D. R. MacFarlane, J. Sun, J. Golding, P. Meakin, and M. Forsyth, *Electrochim. Acta*, **45**, 1271 (2000).
- [18] C. M. Forsyth, D. R. MacFarlane, J. J. Golding, J. Huang, J. Sun, and M. Forsyth, *Chem. Mater.*, **14**, 2103 (2002).
- [19] B. D. Fitchett, T. N. Knepp, and J. C. Conboy, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, E219 (2004).
- [20] D. R. MacFarlane, P. Meakin, J. Sun, N. Amini, and M. Forsyth, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 4164 (1999).
- [21] H. Sakaebe, and H. Matsumoto, *Electrochem. Commun.*, **5**, 594 (2003).



- [22] M. C. Kroon, W. Buijs, C. J. Peters, and G.-J. Witkamp, *Green Chem.*, **8**, 241 (2006).
- [23] 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).
- [24] B. D. Fitchett, T. N. Knepp, and J. C. Conboy, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, E219 (2004).
- [25] S. Z. E. Abedin, and F. Endres, *ChemPhysChem*, **7**, 58 (2006).
- [26] A. P. Abbott, and K. J. McKenzie, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, 4265 (2006).
- [27] F. Endres, A. P. Abbott, and D. R. MacFarlane (Ed.), *Electrodeposition from Ionic Liquids*, Wiley-VCH, Weinheim (2008).
- [28] Y. Katayama, T. Morita, M. Yamagata, and T. Miura, *Electrochemistry*, **71**, 1033 (2003).
- [29] K. Murase, and Y. Awakura, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **29**, 55 (2004).
- [30] G. T. Cheek, W. E. O'Grady, S. Z. E. Abedin, E. M. Moustafa, and F. Endres, *J. Electrochem. Soc.*, **155**, D91 (2008).
- [31] S. Z. E. Abedin, E. M. Moustafa, R. Hempelmann, H. Natter, and F. Endres, *ChemPhysChem*, **7**, 1535 (2006).
- [32] S. Z. E. Abedin, N. Borissenko, and F. Endres, *Electrochem. Commun.*, **6**, 510 (2004).
- [33] N. Borisenko, S. Z. E. Abedin, and F. Endres, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 6250 (2006).
- [34] I. Mukhopadhyay, C. L. Aravinda, D. Borissov, and W. Freyland, *Electrochim. Acta*, **50**, 1275 (2005).
- [35] P.-Y. Chen, and C. L. Hussey, *Electrochim. Acta*, **52**, 1857 (2007).
- [36] M. Yamagata, N. Tachikawa, Y. Katayama, and T. Miura, *Electrochemistry*, **73**, 564 (2005).
- [37] R. Fukui, Y. Katayama, and T. Miura, *Electrochemistry*, **73**, 567 (2005).
- [38] K. Murase, K. Nitta, T. Hirato, and Y. Awakura, *J. Appl. Electrochem.*, **31**, 1089 (2001).
- [39] T. Katase, R. Kurosaki, K. Murase, T. Hirato, and Y. Awakura, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **9**, C69 (2006).
- [40] K. Murase, R. Kurosaki, T. Katase, H. Sugimura, T. Hirato, and Y. Awakura, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, D612 (2007).
- [41] Y. Bando, Y. Katayama, and T. Miura, *Electrochim. Acta*, **53**, 87 (2007).
- [42] E. I. Rogers, D. S. Silvester, S. E. W. Jones, L. Aldous, C. Hardacre, A. J. Russell, G. Davies, and R. G. Compton, *J. Phys. Chem.*, **111**, 13957 (2007).
- [43] P.-Y. Chen, and C. L. Hussey, *Electrochim. Acta*, **49**, 5125 (2004).
- [44] S. Z. E. Abedin, H. K. Farag, E. M. Moustafa, U. Welz-Biermann, and F. Endres, *Phys. Chem. Phys. Chem.*, **7**, 2333 (2005).
- [45] A. I. Bhatt, I. May, V. A. Volkovich, D. Collison, M. Helliwell, I. B. Polovov, and R. G. Lewin, *Inorg. Chem.*, **44**, 4934 (2005).

- [46] A. I. Bhatt, N. W. Duffy, D. Collison, I. May, and R. G. Lewin, *Inorg. Chem.*, **45**, 1677 (2006).
- [47] J. Fuller, R. T. Carlin, and R. A. Osteryoung, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 3881 (1997).
- [48] M. Skyllas-Kazacos, M. Rychcik, R. G. Robins, A. G. Fane, and M. A. Green, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 1057 (1986).
- [49] M. Yamagata, Y. Katayama, and T. Miura, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, E5 (2006).
- [50] M. Yamagata, N. Tachikawa, Y. Katayama, and T. Miura, *Electrochim. Acta*, **52**, 3317 (2007).
- [51] Y. Katayama, S. Koshizawa, and T. Miura, *214th Meeting of the Electrochemical Society*, Abs#3024, (2008).
- [52] S. Koshizawa, Y. Katayama, and T. Miura, *Proc. 8th International Symposium on Molten Salt Chemistry and Technology*, p.829 (2008).
- [53] T. Migita, N. Tachikawa, Y. Katayama, and T. Miura, *Proc. 8th International Symposium on Molten Salt Chemistry and Technology*, p.172 (2008).
- [54] V. Gutmann, *The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions*, Plenum Press, New York (1978).
- [55] C. Nanjundiah, S. F. McDevitt, and V. R. Koch, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 3392 (1997).
- [56] S. Baldelli, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 13049 (2005).
- [57] C. Aliaga, and S. Baldelli, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 18481 (2006).
- [58] S. Baldelli, *Acc. Chem. Res.*, **41**, 421 (2008).
- [59] Y. Katayama, M. Yukumoto, M. Yamagata, T. Miura, and T. Kishi, *Proc.6th International Symposium on Molten Salt Chemistry and Technology*, p.190 (2001).
- [60] M. C. Lagunas, W. R. Pitner, J.-A. van den Berg, and K. R. Seddon, *ACS Symposium Series, Am. Chem. Soc.*, **856**, p. 421 (2003).
- [61] C. A. Brooks, and A. P. Doherty, *Electrochem. Commun.*, **6**, 867 (2004).
- [62] M. Matsumiya, M. Terazono, and K. Tokuraku, *Electrochim. Acta*, **51**, 1178 (2006).
- [63] N. Fietkau, A. D. Clegg, R. G. Evans, C. Villagrán, C. Hardacre, and R. G. Compton, *ChemPhysChem*, **7**, 1041 (2006).
- [64] C. Comminges, R. Barhdadi, M. Laurent, and M. Troupel, *J. Chem. Eng. Data*, **51**, 680 (2006).
- [65] E. I. Rogers, D. S. Silvester, D. L. Poole, L. Aldous, C. Hardacre, and R. G. Compton, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 2729 (2008).
- [66] T. D. Dolidza, D. E. Khoshtariya, P. Illner, L. Kulisiewicz, A. Delgado, and R. van Eldik, *J. Phys. Chem. B*, **112**, 3085 (2008).
- [67] T. Katase, K. Murase, T. Hirato, and Y. Awakura, *J. Appl. Electrochem.*, **37**, 339 (2006).

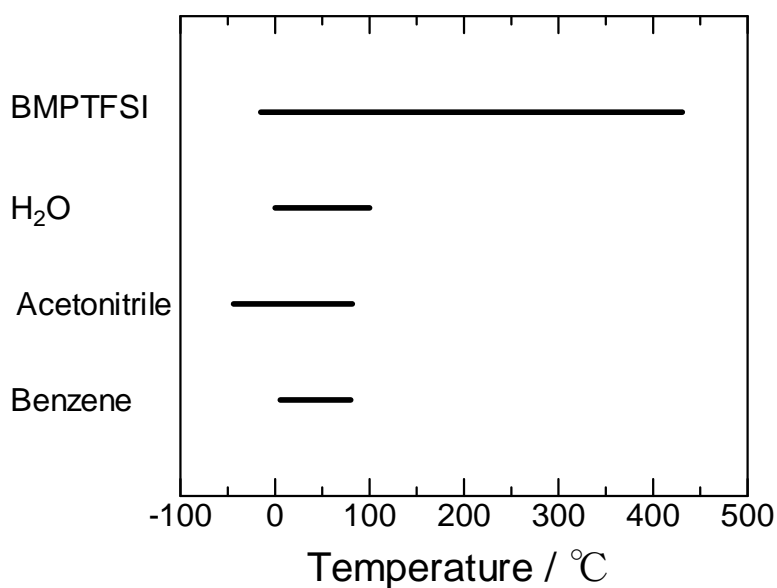


Fig. 1-1 The temperature range of the liquid state of BMPTFSI (1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide) and various solvents [4, 5].

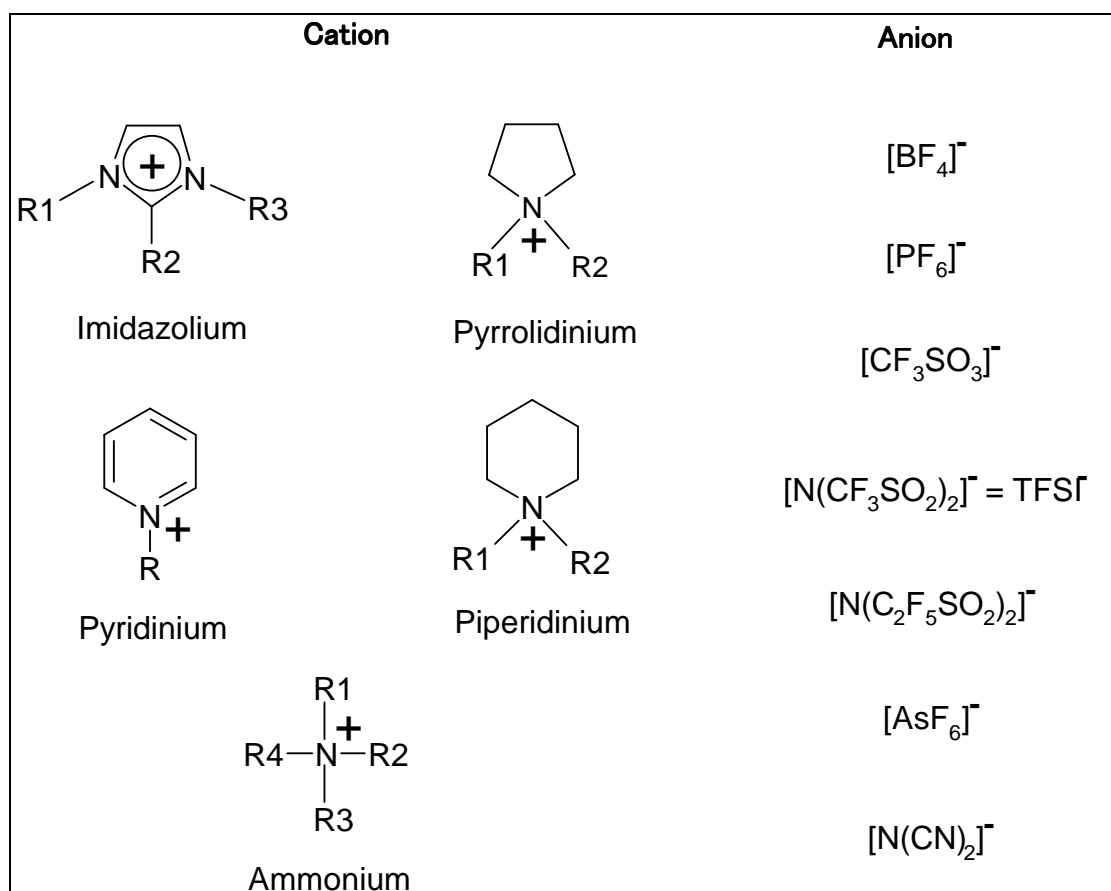


Fig. 1-2 Structures for commonly occurring cations and anions.

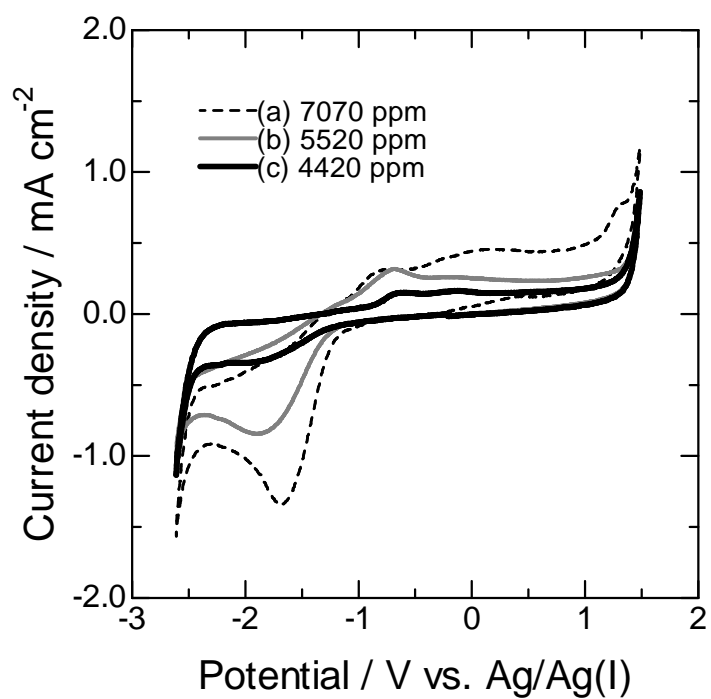


Fig. 1-3 Cyclic voltammograms of a Pt electrode in BMIBF<sub>4</sub> containing different concentrations of water (in ppm) at 25 °C. Scan rate : 50 mV s<sup>-1</sup>. (a) BMIBF<sub>4</sub> used as received, (b) BMIBF<sub>4</sub> dried under vacuum at 80 °C for 24 h, and (c) BMIBF<sub>4</sub> dried under vacuum at 110 °C for 48 h.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H																	He
2	Li <sup>[21, 28]</sup>	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg <sup>[29,30]</sup>										Al <sup>[31]</sup>	Si <sup>[32,33]</sup>	P	S	Cl	Ar	
4	K	Ca	Sc	Ti <sup>[34]</sup>	V	Cr	Mn <sup>[35]</sup>	Fe <sup>[36]</sup>	Co <sup>[37]</sup>	Ni <sup>[29]</sup>	Cu <sup>a)</sup>	Zn <sup>[29,35]</sup>	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd <sup>[41]</sup>	Ag <sup>[42]</sup>	Cd	In	Sn <sup>[39,40]</sup>	Sb	Te	I	Xe
6	Cs <sup>[43]</sup>	Ba	Lanthanide	Hf	Ta <sup>[44]</sup>	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Actinide															
	Lanthanide	La <sup>[45]</sup>	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm <sup>[45]</sup>	Eu <sup>[45]</sup>	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
	Actinide	Ac	Th <sup>[46]</sup>	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

a) Ref. [29, 38–40]

Fig. 1-4 The elements (in gray) which can be deposited from TFSI<sup>-</sup>-based ionic liquids.

## 2 章 イオン液体/白金電極界面の電気二重層構造

### 2-1 緒言

#### 2-1-1 はじめに

外圏型電子移動反応と見なせる金属錯体の電極反応速度に影響を与える因子として、(1) 酸化還元対の種類、(2) 電解液、(3) 電気二重層構造、(4) 温度などが挙げられる。本章では、3 および 4 章で行う電極反応速度の検討に先立って、電極/イオン液体界面で構成される電気二重層構造を推定した。

#### 2-1-2 電気二重層構造と電極反応速度

電極上での金属錯体の反応は外圏型電子移動反応と内圏型電子移動反応とに分類される。内圏型電子移動は、反応種と電極が配位子を共有し、このような架橋配位子を通して電子移動が起こる反応機構である。水素発生の電極反応は電極に吸着して反応が進行する内圏型電子移動反応の典型例であり、水素電極反応速度は電極材料に依存する [1]。一方、外圏型電子移動は、反応種の第一配位圏は変化しないまま、反応種が電極の外部 Helmholtz 層で電極と電子授受を行う。外圏型電子移動反応の速度に対する電極材料の影響は一般に小さく、その影響は電気二重層構造、吸着種などの二次的な因子によるものが支配的である。

TFSI<sup>-</sup>系イオン液体中における電気二重層構造の検討例は少なく、Nanjundiah らによる電気二重層容量の測定の報告があるのみである [2]。本章では、電気二重層容量の検討に先立ち、合成したイオン液体を評価した。その後、イオン液体/白金電極界面の電気二重層構造を検討した。電気化学インピーダンス法から電気二重層容量を求め、その電位依存性などから電気二重層構造を推定した。さらに、推定された電気二重層の厚みから、外圏型電子移動反応の電極反応速度に与える影響を考察した。

## 2-2 実験方法

### 2-2-1 試薬

本章で用いた試薬類を Table 2-1 に示す.

Table 2-1 List of chemical reagents used in Chapter 2.

Reagent	Company	Purity
Acetonitrile	Junsei Kagaku	> 99.5 %
1-methylpyrrolidine	Tokyo Kasei	> 95 %
1-bromobutane	Tokyo Kasei	> 98 %
Ethyl acetate	Junsei Kagaku	> 99.5 %
Lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, LiTFSI	Kanto Denka Kogyo	
Dichloromethane	Junsei Kagaku	> 99.0 %
HYDRANAL Coulomat AG	Hayashi Junyaku	
Silver nitrate	Kanto Kagaku	99 %

### 2-2-2 機器

本章で用いた機器類を示す.

#### (a) 真空ライン

固体試料から揮発性の溶媒および水分を取り除くため、真空ラインで真空乾燥（真空度が 10 Pa 以下に達するまで）を行った。真空ポンプは回転ポンプ (SATO VAC INC., TSW-50) を用い、真空度はピラニゲージ (DIAVAC LIMITED, PT-3P) で測定した。

#### (b) グローブボックス (美和製作所, DB0-1K-SH)

真空乾燥したすべての試料は乾燥アルゴン雰囲気グローブボックス内で取り扱いおよび保存をした。グローブボックスの環境は  $\text{H}_2\text{O} < 1 \text{ ppm}$  に保たれている。

#### (c) カールフィッシャー水分計 (Metrohm, 831 KF Coulometer)

カールフィッシャー試薬を用いて電量滴定方式で水分量を測定できる。カールフィッシャー試薬にはヒドロナール・クーロマツ AG を用いた。本研究では合成した BMPTFSI 中に含まれる水分量を測定した。

(d)  $^1\text{H-NMR}$  (Varian MERCURY plus 300)

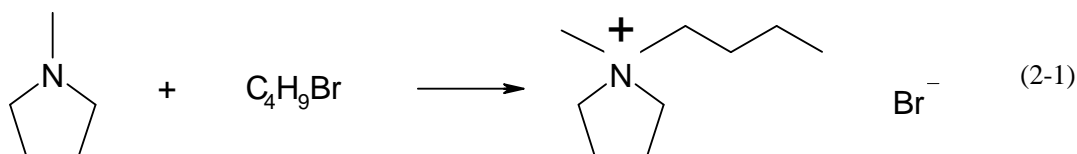
$^1\text{H-NMR}$  測定から有機化合物の構造の同定ができる. 本研究では合成した BMPTFSI に含まれる  $\text{BMP}^+$  カチオンの構造同定および不純物の有無を確認した. 重水素化溶媒には *d*-chloroform を用いた.

(e) 電気化学的測定 (北斗電工, HABF1510m および Princeton Applied Research, PARSTAT 2263)

詳細は 2-2-5 項参照.

### 2-2-3 BMPTFSI の合成

BMPBr (1-butyl-1-methylpyrrolidinium bromide) の合成反応を式 (2-1) に示す [3].



気相をアルゴンに置換した三口丸底フラスコに 1-メチルピロリジン (50 mL, 0.48 mol) とアセトニトリル (200 mL) を入れ, 圧力平衡形滴下ロートから 1-ブロモブタン (52 mL, 0.48 mol) を  $20 \text{ mL h}^{-1}$  で滴下し加え, 滴下完了後, 6 時間攪拌した. 反応終了後, BMPBr のアセトニトリル溶液に酢酸エチルを加えることで BMPBr を晶析させた. これを再びアセトニトリルに溶解し, 酢酸エチルを加えて再結晶させた. この再結晶を 2 回繰り返す. 得られた BMPBr を真空ラインにて  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ , 24 時間減圧乾燥することで無色粉体の BMPBr が得られた.

式 (2-2) のように BMPBr を 目的のアニオンを有する LiTFSI を用いて, アニオン交換をすることで BMPTFSI イオン液体が得られる.



BMPBr と化学量論比よりやや過剰量の LiTFSI とをグローブボックス内で秤量した. これに蒸留水を入れ, 攪拌し, 静置すると BMPTFSI 層と水層とに分離する. デカンテーションによって, LiBr を含む水層を取り除いた. 得られた BMPTFSI 層は分液ロートに移し, ジクロロメタンと水を加えた. BMPTFSI はジクロロメタン層に, LiBr は水層に溶解し, 分離できる. 抽出を 3 回繰り返す, エバポレータでジクロロメタンを除去した. さらに,



120 °C, 24 時間真空乾燥を行い, 無色透明の BMPTFSI を得た. BMPTFSI はグローブボックス内で保管した.

#### 2-2-4 BMPTFSI の評価

H<sub>2</sub>O やハロゲンの残留によってイオン液体の電気化学安定性 [4-6] や物性 [5, 7-10] は変化する. ここでは, BMPTFSI の構造および不純物 (Br<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O) の有無の確認を行った. BMPTFSI の H のみに帰属可能なピーク [11] が得られ, 不純物は検出限界以下であるといえる. BMPTFSI に含まれる H<sub>2</sub>O の量は Karl Fisher 法により, 20 ppm 以下であった. BMPBr を溶解した BMPTFSI においては 0.0 および 0.5 V vs. Ag/Ag(I) 付近に Br<sup>-</sup> の酸化に起因する 2 段階の酸化電流が観察される [12] が, Fig. 2-1 に示した BMPTFSI 中における白金電極のサイクリックボルタモグラム (電気化学的測定方法は 2-2-5 項参照) では Br<sup>-</sup> の酸化に相当する酸化電流が観測されず, BMPTFSI に含まれる Br<sup>-</sup> は電気化学的手法での検出下限以下といえる. また, イオン液体中の Br<sup>-</sup> の検出に電気化学的手法以外で, イオン液体と接触させた水層に AgNO<sub>3</sub> 水溶液を添加する方法がある [13]. 本研究では 10 mL の BMPTFSI に 20 mL の水を混合, 静置後, 水層に AgNO<sub>3</sub> を 0.5 g 添加したが, AgBr の沈殿は観測されなかった.

#### 2-2-5 電気化学的測定

電気化学的測定は三電極式セルを用い, 25 °C で Ar 雰囲気グローブボックス内で行った. 電気化学測定はサイクリックボルタンメトリー (CV) および 電気化学インピーダンス法を行った. インピーダンスのスペクトル解析には ZSimpWin (Princeton Applied Research, Rev. 3.21) を用いた.

##### (a) 三電極式セル

作用極 : Pt 電極 ( $7.85 \times 10^{-3}$  または  $7.07 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ ) を用いた.

Pt 電極 ( $7.85 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ ) は, 直径 1 mm の Pt 線と Cu 線とを溶接し, テフロン製熱収縮チューブで側面を被覆した. Pt の断面のみを露出させ円盤状平板電極とした. Pt 電極 ( $7.07 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ ) は, 直径 3 mm の Pt 棒と Cu 棒とをばねで固定し, エポキシ樹脂を用いて側面を被覆した Pt の断面のみを露出させ円盤状平板電極とした.

電気化学測定に先立って, 電極の前処理を行った. まず, Pt 電極を 2000 番のエメリー紙で研磨した後, 粒子径 1.0 μm のアルミナ研磨液を用い, 表面が平滑で鏡面状になるまで磨いた. 磨き終わったら蒸留水ですすぎ, 蒸留水中で超音波洗浄してから, 測定に使用した.

参照極 : 120 °C, 48 時間真空乾燥した AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> を BMPTFSI に溶解し,  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  の

Table 2-2 Condition for the electrochemical impedance spectroscopy.

Holding time before experiment	1 h at a fixed potential
Potential range	1.0 V ~ -2.5 V (from 1.0 V to -2.5 V)
Frequency	100 kHz - 0.1 Hz
Amplitude	10 mV (Peak to peak)

AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>/BMPTFSI 溶液を調製した. 参照極本体はガラス管の一方を BMPTFSI 含浸した多孔質ガラスでしきり, AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>/BMPTFSI 溶液を注入した. Ag 線と Cu 線をはんだ付けし, Ag 線部分を AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>/BMPTFSI 溶液に浸漬した. 本論文では Ag/Ag(I) と表記する.

対極 : Pt を用いた. 直径 1 mm の Pt 線と Cu 線とを溶接し, テフロン製熱収縮チューブで溶接部位を被覆した.

## 2-3 BMPTFSI/Pt 電極界面の電気二重層構造

### 2-3-1 電気二重層容量

イオン液体に BMPTFSI を用い, Pt 電極界面における電気二重層容量を検討した. Fig. 2-1 の BMPTFSI 中における Pt 電極のサイクリックボルタモグラムにおいて, -2.5 ~ 1.0 V の範囲でファラデー反応に伴う電流は観測されなかったことから, この電位域は理想分極性領域と見なせる.

BMPTFSI 中において電気化学インピーダンス法により, 電気二重層容量を測定した. 測定条件を Table 2-2 に示す. -0.5 V の設定電位で得られた Bode プロットを Fig. 2-2 に示す. インピーダンス  $Z$  は周波数  $f \rightarrow \infty$  のとき周波数に依存せず一定の値を示し,  $f \rightarrow 0$  では勾配 1 の直線を示した. この Bode プロットは RC 等価回路に特徴的な周波数応答であり, 理想分極性領域において, 等価回路の成分 R および C はそれぞれ溶液抵抗  $R_{sol}$  および電気二重層容量  $C$  に対応する. RC 等価回路に基づいて解析すると, -0.5 V における Pt 電極上の電気二重層容量  $C$  は  $(9.3 \pm 0.5) \mu\text{F cm}^{-2}$  で, 溶液抵抗  $R_{sol}$  は  $(636 \pm 36) \Omega$  であった. この電気二重層容量の値は, 水銀滴下電極から得られた EMITFSI (EMI<sup>+</sup> = 1-ethyl-3-methylimidazolium) の電気二重層容量 ( $11.7 \mu\text{F cm}^{-2}$ ) とほぼ同程度であった [2].

他の設定電位についても RC 等価回路で解析し, 溶液抵抗と電気二重層容量の電位依存性を検討した. Fig. 2-3 に溶液抵抗の電位依存性を示す. 溶液抵抗は電極の配置と電解液のイオン伝導率に依存し, 電位には依存しないパラメータであるが, Fig. 2-3 に示すように, 溶液抵抗は電位に依存せず, ほぼ一定の値を示した. Fig. 2-4 に電気二重層容量の電位依存性を示す. 電気二重層容量は各電位において  $10 \mu\text{F cm}^{-2}$  程度で, 誤差範囲内で電位に依存

しない一定の値を示した.

### 2-3-2 BMPTFSI/Pt 電極界面の電気二重層構造

電気二重層構造を Stern のモデルに基づいて考察する. Stern のモデルは, 容量  $C_H$  をもつ Helmholtz 型の固定二重層と, その外側に容量  $C_D$  をもつ二重層の拡散領域が広がっている構造 (拡散二重層) で構成される.  $C_H$  と  $C_D$  は全電気二重層容量  $C$  の共役成分であり, 以下の式 (2-3) に従う.

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_D} \quad (2-3)$$

溶液中のイオン分布およびイオンの周囲の静電ポテンシャルに関する Debye-Hückel 理論に類似した式 (2-4) から, 拡散二重層の容量を試算することができる [14].

$$C_D = \left( \frac{2z^2 F^2 c \epsilon_0 \epsilon_r}{RT} \right)^{1/2} \cosh \left[ \frac{zF(\phi_{x'} - \phi^s)}{2RT} \right] \quad (2-4)$$

ここで,  $z$  は電荷,  $c$  は電解質濃度 ( $c_+ = c_- = c$  である.  $c_+$  および  $c_-$  はカチオンおよびアニオン濃度),  $\epsilon_r$  は媒質の比誘電率,  $\epsilon_0$  は真空の誘電率,  $\phi^s$  は溶液相内部の電位,  $\phi_{x'}$  は電極面へのイオンの最近接距離  $x'$  における電位である. 式 (2-4) によると, イオン濃度が高くなると,  $C_D$  の値が大きくなるため,  $C$  に対して  $C_H$  の寄与が大きくなることが式 (2-3) からわかる. イオン液体中においても水溶液中における同様なモデルが適用できると仮定すると, 高いイオン濃度である BMPTFSI 中における電気二重層容量  $C$  は  $C_H$  で決定されると考えられる. また, Helmholtz 層の容量は,

$$C_H = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{d} \quad (2-5)$$

で与えられる. ここで  $d$  は向かい合って存在する電荷間の距離,  $\epsilon_r$  は電気二重層内の比誘電率である. 式 (2-5) から  $d$  や  $\epsilon_r$  が一定であれば,  $C_H$  は電位に依存しない. 一方, 式 (2-4) によると,  $C_D$  は電位に依存する. 得られた電気二重層容量が電位に依存していない結果は, BMPTFSI/Pt 界面における電気二重層は Helmholtz 層のみで構成されていることを支持する. 全電気二重層容量が  $10 \mu\text{F cm}^{-2}$  のとき, Weingärtner らによって報告されている

Table 2-3 Ionic radius of BMP<sup>+</sup> and TFSI<sup>-</sup>.

Ions	Ionic radius / nm	Reference
BMP <sup>+</sup>	0.342 <sup>a</sup> , 0.375 <sup>b</sup>	[17-19]
TFSI <sup>-</sup>	0.325 <sup>b</sup> , 0.326 <sup>a</sup> , 0.381 <sup>b</sup>	[19, 20]

<sup>a</sup> Estimated by MM2 calculation.

<sup>b</sup> Estimated by crystallographic data.

BMPTFSI の比誘電率 ( $\epsilon_r = 11.7$ ) を用いると [15], 式 (2-5) から電気二重層の厚み  $d$  は 1 nm と計算される. ただし, 電極界面でのイオンの配向や, バルクと電気二重層における誘電率の差異は考慮していない. 例えば水の場合, 水の誘電率は 80 であるが, Bockris らは誘電飽和の影響から内部 Helmholtz 層における誘電率を 6 と見積もった [16]. BMPTFSI 中においても Helmholtz 層における比誘電率がバルクのそれに比べて小さいことも予想されるため, それを考慮すると, 電気二重層の厚みは 1 nm 以下であると考えられる. BMP<sup>+</sup> および TFSI<sup>-</sup> の大きさは, 球と仮定した場合の半径は, およそ 0.3 ~ 0.4 nm (Table 2-3) であるため [17-20], イオン液体/Pt 電極界面における電気二重層構造は, イオン 1 層分の内部 Helmholtz 層で構成されることが考えられる. Baldelli らも同様な検討から, イオン液体/電極界面の二重層はほぼイオン 1 層で構成されることを示している [21-23].

外圏型反応機構の電極反応の速度に対して, 反応種が電極と電子授受を行う距離は電子のトンネル確率に依存するため重要な要素である. 後述の電荷移動速度の関係式 (3-16) に含まれる電子透過係数  $\kappa_{el}$  は以下の式 (2-6) で表される [24].

$$\kappa_{el}(x) = \kappa_{el}^0 \exp(-\beta x) \quad (2-6)$$

ここで,  $x$  はトンネル現象が起こる距離,  $\beta$  はトンネル現象の障壁の高さなどに関する係数,  $\kappa_{el}^0$  は定数である. 100% の確率で電子授受に際して電子のトンネル効果が起こりうるとき, 断熱的電子移動と呼ばれ, そのとき  $\kappa_{el}(x) \rightarrow 1$  となる. 電子移動過程が外圏型反応機構である反応種はイオン 1 層隔てた外部 Helmholtz 層まで近づき, そこで電極と電子授受を行うため, BMPTFSI/Pt 電極界面において電子授受を行う反応種と電極との距離は 1 nm 以下程度であると推定される. Khoshtariya らは, 自己組織化膜 (SAM) を用いた電極反応速度の研究で, 1 nm 以下のとき断熱的電子移動で反応が進行すると報告している [25-27]. 本論文では, 電気二重層の厚みが 1 nm 以下と見積もられたことから, 外圏型電子移動反応は, 断熱的電子移動反応が進行すると仮定して 3 および 4 章の電極反応の検討を行う. 電極反応

におけるトンネル効果の確率と電気二重層構造の関係について、イオン液体構成イオン種の大きさを変化させるなどの方法で、電子移動距離を変化させた場合の検討が今後、必要である。

## 2-4 参考文献

- [1] B. E. Conway, and J. O'M. Bockris, *J. Chem. Phys.*, **26**, 532 (1957).
- [2] C. Nanjundiah, S. F. McDevitt, and V. R. Koch, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 3392 (1997).
- [3] N. Tachikawa, Y. Katayama, and T. Miura, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, F211 (2007).
- [4] U. Schröder, J. D. Wahhawan, 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).
- [5] B. D. Fitchett, T. N. Knepp, and J. C. Conboy, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, E219 (2004).
- [6] H. Ohno (Ed.), *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, (2005).
- [7] K. R. Seddon, A. Stark, and M.-J. Torres, *Pure. Appl. Chem.*, **72**, 2275 (2000).
- [8] J. A. Widegren, A. Laesecke, and J. W. Magee, *Chem. Commun.*, 1610 (2005).
- [9] J. A. Widegren, E. M. Saurer, K. N. Marsh, and J. W. Magee, *J. Chem. Thermodyn.*, **37**, 569 (2005).
- [10] S. Zhang, N. Sun, X. He, X. Lu, and X. Zhang, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **35**, 1475 (2006).
- [11] S. A. Forsyth, K. J. Fraser, P. C. Howlett, D. R. MacFarlane, and M. Forsyth, *Green Chem.*, **8**, 256, (2006).
- [12] M. Yamagata, N. Tachikawa, Y. Katayama, and T. Miura, *Electrochem. Acta*, **52**, 3317 (2007).
- [13] H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, M. A. B. H. Susan, and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 16593 (2004).
- [14] 玉虫伶太 著, 電気化学 第二版, 東京化学同人, p.171 (1991).
- [15] H. Weingärtner, P. Sasisanker, C. Daguinet, P. J. Dyson, I. Krossing, J. M. Slattery, and T. Schubert, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 4775 (2007).
- [16] J. O'M. Bockris, M. A. V. Devanathan, and K. Müller, *Proc. Roy. Soc. (London) A*, **274**, 55 (1963).
- [17] M. Ue, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 3336 (1994).
- [18] M. Ue, A. Murakami, and S. Nakamura, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A1385 (2002).
- [19] H. Tokuda, K. Ishii, M. A. B. H. Susan, S. Tsuzuki, K. Hayamizu, and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 2833 (2006).
- [20] I. Krossing, J. M. Slattery, C. Daguinet, P. J. Dyson, A. Oleinikova, and H. Weingrtner, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 13427 (2006).
- [21] S. Baldelli, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 13049 (2005).
- [22] C. Aliaga, and S. Baldelli, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 18481 (2006).
- [23] S. Baldelli, *Acc. Chem. Res.*, **41**, 421 (2008).

- [24] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York (2001).
- [25] D. E. Khoshtariya, T. D. Dolidze, L. D. Zusman, and D. H. Waldeck, *J. Phys. Chem. A*, **105**, 1818 (2001).
- [26] D. E. Khoshtariya, J. Wai, H. Liu, H. Yue, and D. H. Waldeck, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 7704 (2003).
- [27] D. E. Khoshtariya, T. D. Dolidze, S. Seifert, D. Sarauli, G. Lee, and R. van Eldik, *Chem. Eur. J.*, **12**, 7041 (2006).

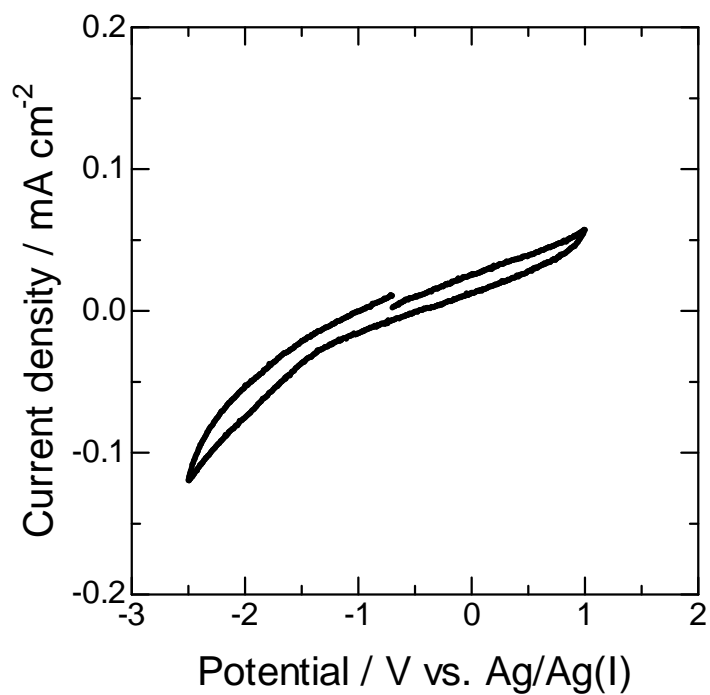


Fig. 2-1 Cyclic voltammogram of a platinum electrode in BMPTFSI at 25 °C. Scan rate; 10 mV s<sup>-1</sup>.

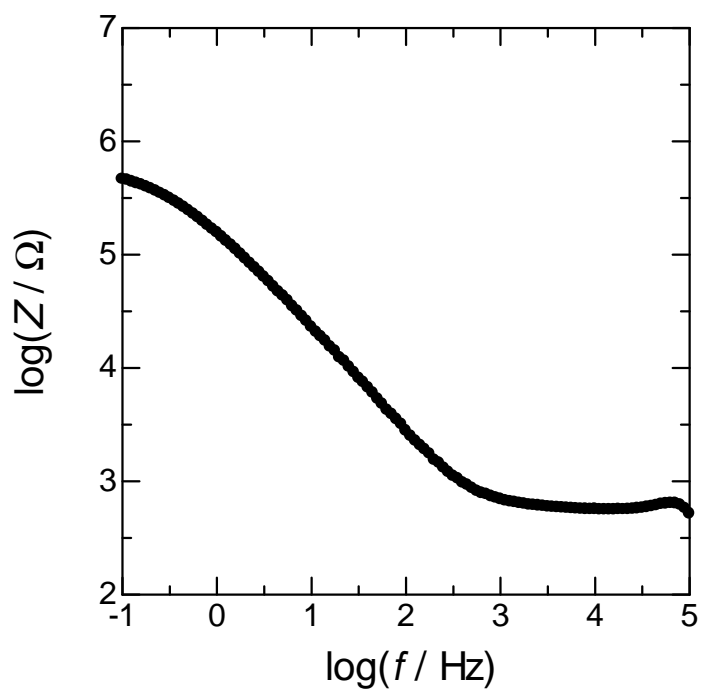
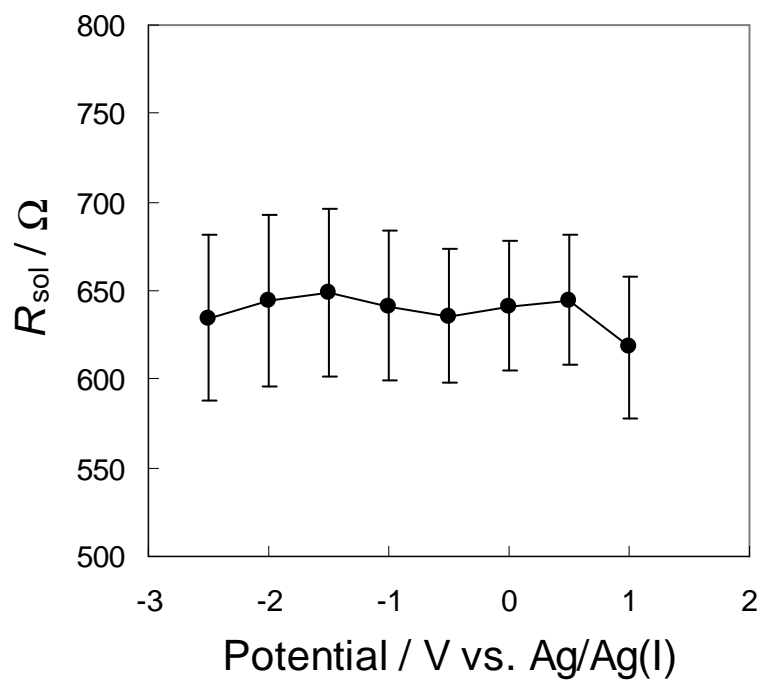
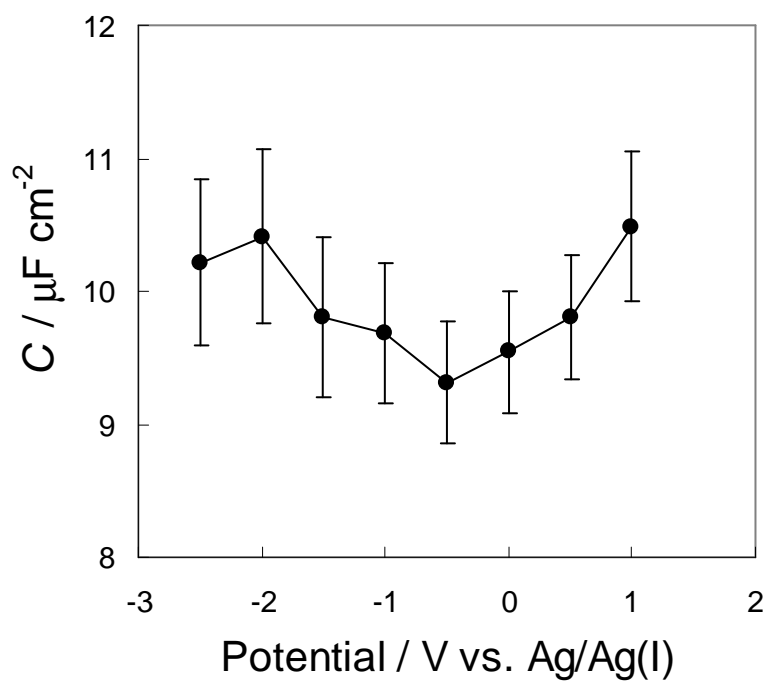


Fig. 2-2 Bode plots of a platinum/BMPTFSI interface at -0.5 V vs. Ag/Ag(I) (Impedance ( $Z$ ) vs. frequency ( $f$ )).



Fig. 2-3 Dependence of the solution resistance ( $R_{sol}$ ) on potentials.Fig. 2-4 Dependence of the capacitance ( $C$ ) on the potentials at a platinum/BMPTFSI interface.

## 3 章 フェロセンの電極反応速度

### 3-1 緒言

$[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+/\text{Fe}(\text{Cp})_2$  (Cp = cyclopentadienyl) のレドックス反応は以下のように示される.



この電極反応は外圏型機構であることが知られている.  $\text{Fe}(\text{Cp})_2$  および  $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+$  のそれぞれを溶媒 R から溶媒 S へ移す場合の溶媒和エネルギー  $G_{\text{solv}}^0$  の差は, 溶媒間移行 Gibbs エネルギー  $\Delta G_t^0(\text{R} \rightarrow \text{S})$  と呼ばれ, 以下のように示される.

$$\Delta G_t^0(\text{Fe}(\text{Cp})_2, \text{R} \rightarrow \text{S}) = G_{\text{solv}}^0(\text{Fe}(\text{Cp})_2, \text{S}) - G_{\text{solv}}^0(\text{Fe}(\text{Cp})_2, \text{R}) \quad (3-2)$$

$$\Delta G_t^0([\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+, \text{R} \rightarrow \text{S}) = G_{\text{solv}}^0([\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+, \text{S}) - G_{\text{solv}}^0([\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+, \text{R}) \quad (3-3)$$

ここで,  $\Delta G_t^0(\text{Fe}(\text{Cp})_2, \text{R} \rightarrow \text{S})$  および  $\Delta G_t^0([\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+, \text{R} \rightarrow \text{S})$  は  $\text{Fe}(\text{Cp})_2$  および  $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+$  の溶媒間移行 Gibbs エネルギーである.  $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+$  と  $\text{Fe}(\text{Cp})_2$  は大きく, 対称的な形でほとんど同じ構造をもつため, 溶媒 R から溶媒 S への溶媒間移行 Gibbs エネルギー  $\Delta G_t^0(\text{R} \rightarrow \text{S})$  は

$$\Delta G_t^0([\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+, \text{R} \rightarrow \text{S}) = \Delta G_t^0(\text{Fe}(\text{Cp})_2, \text{R} \rightarrow \text{S}) \quad (3-4)$$

であると仮定できるため,  $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+/\text{Fe}(\text{Cp})_2$  のレドックス電位は溶媒に依存しないと考えられている. IUPAC は  $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+/\text{Fe}(\text{Cp})_2$  のレドックス電位を非水溶液中における基準電極電位 (Reference redox system) として推奨している [1].

Katayama はイオン液体中においても基準電極電位として  $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+/\text{Fe}(\text{Cp})_2$  を用いることを提案している [2].  $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+/\text{Fe}(\text{Cp})_2$  はイオン液体中で可逆な電極反応を示すことが報告されており, 電極反応速度に関して  $\text{Fe}(\text{Cp})_2$  や  $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+$  の拡散係数 [3-11] や電荷移動速度 [6, 7, 11] が報告されている. 本章では, BMPTFSI, EMITFSI ( $\text{EMI}^+ =$

1-ethyl-3-methylimidazolium) および PP13-TFSI (PP13<sup>+</sup> = 1-methyl-1-propyl-piperidinium) を用い、イオン液体中における拡散係数や電荷移動速度を測定した。その結果から、[Fe(Cp)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>/Fe(Cp)<sub>2</sub> の電極反応速度とイオン液体の物性との相関について検討した。

## 3-2 実験方法

### 3-2-1 試薬

本章で用いた試薬類を Table 3-1 に示す。

Table 3-1 List of chemical reagents used in Chapter 3.

Reagent	Company	Purity
Ferrocene	Kanto Kagaku	> 98.0 %
1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	Kanto Kagaku	
1-methyl-1-propyl-piperidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	Kanto Kagaku	

### 3-2-2 機器

本章で用いた機器類を示す。

(a) 電気化学的測定 (北斗電工 HABF1510m, Princeton Applied Research PARSTAT 2263)

詳細は 2-2-5 項参照。

(b) 紫外可視分光光度計 (日本分光, V-530)

0.1 または 1 cm の光路長の密閉型石英セルを用い、イオン液体の吸収スペクトルを測定した。

(c) 振動式粘度測定 (山一電機, VM-1G)

イオン液体および [Fe(Cp)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>/Fe(Cp)<sub>2</sub> を溶解したイオン液体の粘性率を測定した。

## 3-3 フェロセンの電極反応速度

### 3-3-1 BMPTFSI 中における Fe(Cp)<sub>2</sub> の電気化学的挙動

Fig. 3-1 に 0.01 mol dm<sup>-3</sup> Fe(Cp)<sub>2</sub> を溶解した BMPTFSI の Pt 電極上, 25 °C におけるサイクリックボルタモグラムを示す。すでに報告されているように -0.4 V 付近に可逆な 1 電子反応が観察された [9]。ここで, H 型セルを用い, 電気化学的に [Fe(Cp)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> の導入を試みた。0.01 mol dm<sup>-3</sup> Fe(Cp)<sub>2</sub> を含む BMPTFSI 中で [Fe(Cp)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> への酸化が起こる -0.2 V で白金電極を用い, 定電位バルク電解を行った。Fig. 3-2 は電解中の開回路電位のプロットである。電流効率がほぼ 100 % で Fe(Cp)<sub>2</sub> から [Fe(Cp)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> への酸化反応が進行している場

Table 3-2 Absorption spectra of ionic liquids containing  $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+$ .

System	Wavelength	Reference
	/ nm	
BMPTFSI	616	This study
BMIPF <sub>6</sub>	617	[4]

合、電位 ( $E$ ) と濃度 ( $C$ ) との間には以下の Nernst の式が成り立つ。

$$E = E^{0'} + \frac{2.303RT}{nF} \log \frac{C_O}{C_R} \quad (3-5)$$

ここで、 $E^{0'}$  は式量電位、 $C_O$  および  $C_R$  は通電電気量から計算された酸化体および還元体の濃度、 $R$  は気体定数、 $T$  は絶対温度、 $n$  は反応電子数、 $F$  はファラデー定数である。Fig. 3-2 で得られた傾きは  $0.057 \text{ V decade}^{-1}$  で、式 (3-5) から計算される  $0.059 \text{ V decade}^{-1}$  とほぼ一致した。この結果に基づき、以下では電流効率を 100 % として、バルク電解における通電電気量から  $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+$  の濃度を決定した。 $\text{Fe}(\text{Cp})_2$  および  $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+$  の濃度がそれぞれ  $0.005 \text{ mol dm}^{-3}$  となったところでバルク電解を終了し、速度論的パラメータを求めるための測定溶液とした。電解前の溶液はオレンジ色だったが、 $\text{Fe}(\text{Cp})_2$  および  $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+$  を共存させた溶液は青色へ変化した。Fig. 3-3 に  $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+/\text{Fe}(\text{Cp})_2/\text{BMPTFSI}$  の溶液調製直後および 48 時間後の紫外可視吸収スペクトルを示す。 $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+$  の吸収は charge transfer band に対応する吸収ピークが 616 nm 付近に観測された [12]。有機溶媒中において、溶存酸素が  $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+$  を分解することが知られている [12-14]。しかし、BMPTFSI 中において、48 時間放置しても溶液の吸収スペクトルの変化が観測されなかったため、 $\text{Fe}(\text{Cp})_2$  および  $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+$  は BMPTFSI 中で安定に存在できると判断した。また、Lagunas らが報告 [4] した BMIPF<sub>6</sub> 中における  $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+$  の吸収波長との一致も確認した (Table 3-2)。

### 3-3-2 BMPTFSI 中における $\text{Fe}(\text{Cp})_2$ および $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+$ の拡散係数

Fig. 3-4 に  $\text{Fe}(\text{Cp})_2$  と  $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+$  をそれぞれ  $0.005 \text{ mol dm}^{-3}$  を溶解した BMPTFSI 中における Pt 電極上のクロノアンペロメトリーを行った結果を示す。自然浸漬電位からより高電位に電位をステップさせたとき、ステップ電位が  $-0.3 \text{ V}$  より貴な電位域でステップ電位に依存しない酸化電流が観測された。したがって、 $-0.3 \text{ V}$  より貴なステップ電位で Cottrell 条件が成立すると考えられる。一方、低電位へステップさせた場合、 $-0.5 \text{ V}$  より卑な電位域で、Cottrell の式の条件を満たす電流が観測された。Fig. 3-5 に Cottrell プロットを

示す. Cottrell プロットの傾きから, 以下に示す半無限一次元拡散の Cottrell 式を用いて,  $\text{Fe}(\text{Cp})_2$  および  $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+$  の拡散係数  $D$  を求めた.

$$j(t) = \frac{nFD^{1/2}C^*}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (3-6)$$

ここで,  $j(t)$  は時間  $t$  における電流密度,  $C^*$  は反応種のバルク濃度を表す. Cottrell プロットは原点を通る直線が得られ, 傾きから 25 °C における  $\text{Fe}(\text{Cp})_2$  および  $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+$  の拡散係数はそれぞれ  $(3.4 \pm 0.6) \times 10^{-7}$  および  $(2.1 \pm 0.2) \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  と求めた.  $\text{Fe}(\text{Cp})_2$  の拡散係数の値は, Yamagata らの報告した値 ( $3.3 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) と一致した [9].

### 3-3-3 BMPTFSI 中における $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+/\text{Fe}(\text{Cp})_2$ の電荷移動速度

電気化学インピーダンス法を用い,  $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+/\text{Fe}(\text{Cp})_2$  の電荷移動速度定数および交換電流密度を求めた. 印加する交流の電圧の振幅が  $\pm 5 \text{ mV}$  と小さい場合は, ほとんど設定電位近傍の変化のみとみなすことができる. このような条件下では設定電位における電極反応を乱すことなく界面インピーダンスを求めることができる. Fig. 3-6 に  $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+$  と  $\text{Fe}(\text{Cp})_2$  をそれぞれ  $0.005 \text{ mol dm}^{-3}$  を溶解した BMPTFSI 中における Pt 電極上 25 °C での Nyquist プロットを示す. 自然浸漬電位にて変調電圧 (Peak to peak) が 10 mV, 周波数範囲は 100 kHz から 100 mHz で行った. 高周波数域で半円が得られ, 低周波数域に傾き 45° の直線が観測された. この Nyquist プロットは電荷移動および拡散過程からなる典型的なレドックス反応に特徴的な応答であり, このレドックス反応のインピーダンスは Fig. 3-7 のような Randles 型等価回路で解析できると考えられる. 電荷移動抵抗  $R_{ct}$  は界面を通るファラデー電流,  $C$  は電気二重層容量である.  $Z_w$  は Warburg インピーダンスと呼ばれ, 線型半無限拡散を仮定した物質移動系に対する拡散インピーダンスである. フィッティングにより,  $R_{ct} = 175 \pm 6 \Omega$  が得られた.

Randles 型等価回路のインピーダンスは次のように電気化学系と対応している.

$$Z = R_{sol} + \frac{1}{j\omega C + \frac{1}{R_{ct}}} \quad (3-7)$$

$$= R_{sol} + \frac{R_{ct}}{1 + \omega^2 C^2 R_{ct}^2} - j \frac{\omega C R_{ct}^2}{1 + \omega^2 C^2 R_{ct}^2} \quad (3-8)$$

高周波数域で得られた半円の直径は電荷移動抵抗  $R_{ct}$ , 高周波域側で実軸と交わる交点は溶

液抵抗  $R_{\text{sol}}$  に対応する。高周波数域においては物質移動の寄与は小さく、ファラデーインピーダンスは電荷移動抵抗が支配的となる。電荷移動過程に対しては、次の Butler-Volmer の式が成り立つ。

$$i = i_0 \left[ \exp\left(\frac{\alpha nF(E - E^{0'})}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-(1-\alpha)nF(E - E^{0'})}{RT}\right) \right] \quad (3-9)$$

ここで、 $i$  は電流、 $i_0$  は交換電流密度、 $E$  は電位、 $E^{0'}$  は式量電位、 $\alpha$  は移動係数である。 $|E - E^{0'}|$  が小さいとき (3-9) 式は次のように書き換えられる ( $x$  が小さければ、 $e^x = 1 + x$ 、 $e^{-x} = 1 - x$  と近似できる.)。

$$i = i_0 \left( \frac{nF(E - E^{0'})}{RT} \right) \quad (3-10)$$

(3-10) 式の  $(E - E^{0'})/i$  は抵抗の次元を有し、電荷移動抵抗と等価で次の (3-11) 式が成り立つ。

$$R_{\text{ct}} = \frac{RT}{nFi_0} \quad (3-11)$$

また、交換電流密度は次式のように表すことができる。

$$i_0 = nFk^0 C_{\text{O}}^{1-\alpha} C_{\text{R}}^{\alpha} \quad (3-12)$$

ここで  $k^0$  は電荷移動速度定数 ( $\text{cm s}^{-1}$ )、 $C_{\text{O}}$  および  $C_{\text{R}}$  はそれぞれ酸化体および還元体の濃度、 $\alpha$  は移動係数を表す。(3-11) および (3-12) 式から、 $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+/\text{Fe}(\text{Cp})_2$  の電荷移動速度定数は  $(4.3 \pm 0.2) \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$  であった。また、交換電流密度は  $4.1 \pm 0.2 \text{ mA cm}^{-2}$  であった。

Fawcett らは 極性溶媒中の電荷移動速度の総論において、アセトニトリル中における  $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+/\text{Fe}(\text{Cp})_2$  の電荷移動速度定数は  $1 \sim 4 \text{ cm s}^{-1}$  (25 °C 付近) の範囲が信頼できる値であると示している [15]。25 °C における  $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+/\text{Fe}(\text{Cp})_2$  の電荷移動速度定数はアセトニトリル中における速度定数に比べ 2 桁小さかった。これまで、外圏型機構の電極反応速度と媒体の粘性率との関連について、遷移状態理論に基づきいくつか検討されている [15-27]。これらの研究によると、電荷移動速度と粘性率  $\eta$  には次の (3-13) 式のような関

Table 3-3 Diffusion coefficients for Fe(Cp)<sub>2</sub> and viscosities of various ionic liquids at 25 °C.

System	Diffusion coefficient / 10 <sup>-7</sup> cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	Viscosity / cP	Reference
EMITFSI	6.5 ± 0.2	31	This study
BMPTFSI	3.4 ± 0.6	71	This study
PP13-TFSI	1.6 ± 0.2	129	This study
BMITFSI	3.0	50 <sup>a</sup>	[4]
BMIPF <sub>6</sub>	0.79	260 <sup>a</sup>	[4]
BMICF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	0.61	84 <sup>a</sup>	[4]
EMITFSI	5.3	32 <sup>a</sup>	[10]
BMITFSI	3.8	50 <sup>a</sup>	[10]
BMPTFSI	2.3	75 <sup>a</sup>	[10]
BMICF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	2.4	84 <sup>a</sup>	[10]
BMIBF <sub>4</sub>	1.8	99 <sup>a</sup>	[10]
BMIPF <sub>6</sub>	0.59	260 <sup>a</sup>	[10]

<sup>a</sup> Viscosity for the neat ionic liquid at 25 °C from ref [28-30].

係があることが知られている。

$$k^0 \propto \eta^{-1} \text{ (or } k^0 \propto \eta^{-\theta}, \theta \text{ is the positive fraction less than 1.)} \quad (3-13)$$

したがって、[Fe(Cp)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>/Fe(Cp)<sub>2</sub> の電荷移動速度定数が BMPTFSI 中で他の媒体に比べ小さかったのは BMPTFSI の粘性率が高いためであると考えられる。

### 3-3-4 TFSI<sup>-</sup>系イオン液体中における Fe(Cp)<sub>2</sub> の電気化学的挙動

Fig. 3-8 に 0.010 mol dm<sup>-3</sup> Fe(Cp)<sub>2</sub> を溶解した TFSI<sup>-</sup> 系イオン液体中における白金電極のサイクリックボルタモグラムを示す。[Fe(Cp)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>/Fe(Cp)<sub>2</sub> のレドックス反応は可逆な電極反応であった。アノードピーク電流密度の大きさは

EMITFSI > BMPTFSI > PP13-TFSI

の順であり、イオン液体中における Fe(Cp)<sub>2</sub> の拡散速度の違いを反映している。また、[Fe(Cp)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>/Fe(Cp)<sub>2</sub> の酸化還元電位はイオン液体の種類によらず、-0.4 V と一定の値を示し

Table 3-4 The diffusion coefficients ( $D$ ) for  $\text{Fe}(\text{Cp})_2$  and  $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+$  and the ratio of  $D([\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+)/D(\text{Fe}(\text{Cp})_2)$  in ionic liquids and acetonitrile at 25 °C.

System	$D(\text{Fe}(\text{Cp})_2)$ / $10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$D([\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+)$ / $10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$D([\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+)/D(\text{Fe}(\text{Cp})_2)$	Ref.
EMITFSI	$6.5 \pm 0.2$	$4.2 \pm 0.2$	0.65	This study
BMPTFSI	$3.4 \pm 0.6$	$2.1 \pm 0.2$	0.62	This study
PP13-TFSI	$1.6 \pm 0.2$	$1.0 \pm 0.1$	0.63	This study
EMITFSI	5.3	3.9	0.73	[10]
BMITFSI	3.8	2.65	0.70	[10]
BMPTFSI	2.3	1.55	0.67	[10]
BMICF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	2.4	1.8	0.76	[10]
BMIBF <sub>4</sub>	1.8	1.3	0.71	[10]
BMIPF <sub>6</sub>	0.59	0.31	0.52	[10]
BMIPF <sub>6</sub>	0.79	0.31	0.39	[4]
BPCI-AlCl <sub>3</sub> ( $N=0.5$ ) <sup>a</sup>	$8.9^b$	$6.8^b$	$0.76^b$	[31]
Acetonitrile	262	214	0.82	[32]

<sup>a</sup>  $N$  is the molar fraction of  $\text{AlCl}_3$ .

<sup>b</sup> at 40 °C

た。したがって、 $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+$  と  $\text{Fe}(\text{Cp})_2$  の溶媒和 Gibbs エネルギーの差はイオン液体のカチオンの種類に依存しないと考えられる。

### 3-3-5 TFSI<sup>-</sup> 系イオン液体中における $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+/\text{Fe}(\text{Cp})_2$ の拡散

BMPTFSI 中の場合と同様に、クロノアンペロメトリーにより、EMITFSI および PP13-TFSI 中において  $\text{Fe}(\text{Cp})_2$  および  $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+$  の拡散係数を求めた。Fig. 3-9 (a) および (b) に Cottrell の式が成り立つ条件に電位ステップさせた場合の Cottrell プロットを示す。Table 3-3 にイオン液体中における  $\text{Fe}(\text{Cp})_2$  の拡散係数をまとめる [4, 10]。拡散する化学種の速度が粘性抵抗に比例すると仮定できる場合、Stokes-Einstein の式は以下のように拡散係数  $D$  と粘性率  $\eta$  の関係を与える。

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta a} \quad (3-14)$$



ここで、 $a$  は拡散種の Stokes 半径、 $k$  は Boltzmann 定数である。Fig. 3-10 に  $\text{Fe}(\text{Cp})_2$  の拡散係数と粘性率の逆数の関係を示した。Stokes-Einstein の式で与えられるように拡散係数は粘性率の逆数に比例した。したがって、 $\text{Fe}(\text{Cp})_2$  の拡散は粘性抵抗の影響を受けており、Stokes-Einstein の式に従っていると考えられる。

Table 3-4 に  $\text{Fe}(\text{Cp})_2$  および  $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+$  の拡散係数および  $D([\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+)/D(\text{Fe}(\text{Cp})_2)$  ( $D([\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+)$  は  $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+$  の拡散係数、 $D(\text{Fe}(\text{Cp})_2)$  は  $\text{Fe}(\text{Cp})_2$  の拡散係数) を示す [4, 10, 31, 32]。TFSI<sup>-</sup> 系イオン液体中における  $D([\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+)/D(\text{Fe}(\text{Cp})_2)$  は 0.62 ~ 0.65 の値となり、 $\text{Fe}(\text{Cp})_2$  の方が拡散係数は大きい。 $\text{Fe}(\text{Cp})_2$  と  $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+$  はシクロペンタジエニル配位子に囲まれて、溶媒の影響を受けにくいとされている。また、 $\text{Fe}(\text{Cp})_2$  と  $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+$  の錯体の大きさに違いがないと考えられる [33]。しかし、 $D([\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+)$  が  $D(\text{Fe}(\text{Cp})_2)$  に比べ小さくなっているのは、 $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+$  が 1 価になったことで TFSI<sup>-</sup> と静電的相互作用するためであると考えられる。他のイオン液体中においても、 $D([\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+)/D(\text{Fe}(\text{Cp})_2)$  は 1 を下回り、TFSI<sup>-</sup> 系イオン液体中では 0.62 ~ 0.73 の範囲であり、アニオン種が異なる場合は、0.39 ~ 0.76 となることが知られている [4, 10, 31]。その原因は  $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+$  とアニオンとの静電的な相互作用と考察されている [4, 10, 31]。アセトニトリル中においても同様に、 $D([\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+)/D(\text{Fe}(\text{Cp})_2) < 1$  が報告されているが [32]、イオン液体中の方が  $D([\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+)/D(\text{Fe}(\text{Cp})_2)$  の値は小さく、クーロン相互作用が顕著であると示唆される。したがって、濃厚イオン溶液であるイオン液体中における電荷をもつ化学種の拡散について、化学種の大きさだけでなく、静電的な相互作用も考慮しなければならないと考えられる。

### 3-3-6 TFSI<sup>-</sup> 系イオン液体中における $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+/\text{Fe}(\text{Cp})_2$ の電荷移動速度

BMPTFSI の場合と同様、電気化学インピーダンス法により、 $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+/\text{Fe}(\text{Cp})_2$  の電荷移動速度定数を求めた。Fig. 3-11 (a) および (b) に  $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+/\text{Fe}(\text{Cp})_2/\text{EMITFSI}$  および  $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+/\text{Fe}(\text{Cp})_2/\text{PP13-TFSI}$  中における Nyquist プロットを示す。Randles 型等価回路で解析すると、電荷移動速度定数は Table 3-5 のようになる。 $\text{Fe}(\text{Cp})_2$  および  $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+$  の溶媒和エネルギーの差に違いは観測されず、イオン液体のカチオン種によって  $\text{Fe}(\text{Cp})_2$  および  $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+$  の溶存状態に違いはないと考えられるが、電荷移動速度定数の大きさはイオン液体の種類に依存した。

電荷移動速度の媒体依存について、遷移状態理論に基づいて検討する。遷移状態理論では、ポテンシャルエネルギー面上の最も起こりやすい反応経路の最高点にある活性錯合体が、遷移状態を通過すれば生成物を形成すると考える。反応物質 A と B の反応では、A と B が活性錯合体  $\text{T}^\ddagger$  と平衡状態にあり、次のように進行する。



反応速度は障壁の頂点にある活性錯合体の濃度と障壁を通過する頻度との積になる。反応座標の方向での振動類似の運動が振動数  $\nu$  で起こるとすると、活性錯合体が障壁を越える頻度も  $\nu$  となる。エネルギー障壁を越える全ての活性錯合体は反応すると仮定すると、反応速度  $k$  は、

$$k \propto \nu \quad (3-15)$$

の関係が得られる。

遷移状態理論を用いると、電極反応速度  $k^0$  は以下のように与えられる [34].

$$k^0 = K_p \kappa_{el} \nu_n \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) \quad (3-16)$$

ここで、 $K_p$  は前駆体平衡定数、 $\kappa_{el}$  は透過係数、 $\nu_n$  は核頻度因子、 $\Delta G^\ddagger$  は活性化 Gibbs エネルギーである。 $K_p$  は

$$K_p = \frac{C_{surf}}{C^*} \quad (3-17)$$

で与えられる。 $C^*$  ( $\text{mol cm}^{-3}$ ) は反応種バルク濃度である。 $C_{surf}$  は  $\text{mol cm}^{-2}$  の次元で、電極表面における前駆体の濃度である。電極反応において、前駆体は電子移動が可能な距離に存在する反応種のことである。 $\kappa_{el}$  は電気二重層構造と関連するパラメータで、0 から 1 までの値を取り、 $\kappa_{el} = 1$  のとき、断熱反応と呼ばれ、遷移状態を通過すれば電子移動の確率が 100% 起こることを意味する。2 章で述べたように、イオン 1 層で構成されると推定されたイオン液体/電極界面における電気二重層において、電子移動は断熱過程で起こると予想されるため、本研究では、 $\kappa_{el} = 1$  であると仮定した。一方、 $\nu_n$  ( $\text{s}^{-1}$ ) はエネルギー障壁を越える頻度を表し、結合の振動および反応種周囲の運動性に関連する。 $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+/\text{Fe}(\text{Cp})_2$  は酸化体と還元体で金属-配位子の距離の違いが小さいため、電子移動に先立って遷移状態になるための障壁が小さい。この場合、 $\nu_n$  は媒体の縦緩和時間  $\tau_L$  と次式のように関係する [34].

$$\nu_n \propto \frac{1}{\tau_L} \quad (3-18)$$

Table 3-5 The heterogeneous rate constants ( $k^0$ ) for  $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+/\text{Fe}(\text{Cp})_2$  and the viscosities ( $\eta$ ) of the media at 25 °C.

System	$k^0$ / $10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$	$\eta$ / cP	Reference
EMITFSI	1.5 ± 0.8	31	This study
BMPTFSI	0.43 ± 0.02	71	This study
PP13-TFSI	0.23 ± 0.11	129	This study
Acetonitrile	430 <sup>a</sup>	0.341 <sup>c</sup>	[19]
Acetone	289 <sup>a</sup>	0.303 <sup>b</sup>	[19]
Butyronitrile	84 <sup>a</sup>	0.515 <sup>c</sup>	[19]
1,2-Dichloroethane	56 <sup>a</sup>	0.730 <sup>c</sup>	[19]
Dichloromethane	100 <sup>a</sup>	0.393 <sup>c</sup>	[19]
Dimethylformamide	58 <sup>a</sup>	0.802 <sup>b</sup>	[19]
Dimethylsulphoxide	29 <sup>a</sup>	1.996 <sup>b</sup>	[19]
Propylene carbonate	22 <sup>a</sup>	2.53 <sup>b</sup>	[19]
Tetrahydrofuran	20 <sup>a</sup>	0.460 <sup>b</sup>	[19]
Methanol	220 <sup>a</sup>	0.551 <sup>b</sup>	[19]
Ethanol	79 <sup>a</sup>	1.083 <sup>b</sup>	[19]
1-Propanol	40 <sup>a</sup>	1.943 <sup>b</sup>	[19]

<sup>a</sup> The  $k^0$  values were estimated from ref. [19] using the activation energy ( $20 \text{ kJ mol}^{-1}$  [15]).

<sup>b</sup> Viscosity for the neat solvent at 25 °C from ref. [35].

<sup>c</sup> Viscosity for the neat solvent at 30 °C from ref. [35].

$\tau_L$  は媒体の粘性率  $\eta$  と比例関係にある. すると,

$$v_n \propto \frac{1}{\tau_L} \propto \frac{1}{\eta} \quad (3-19)$$

と書ける. したがって, 電荷移動速度定数は

$$k^0 \propto \frac{1}{\eta} \quad (3-20)$$

の関係となる。したがって、TFSI<sup>-</sup> イオン液体中において、[Fe(Cp)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>/Fe(Cp)<sub>2</sub> の電荷移動速度が以下の順であったのは、粘性率を反映しているためであると考えられる。

電荷移動速度 : EMITFSI > BMPTFSI > PP13-TFSI

粘性率 : EMITFSI < BMPTFSI < PP13-TFSI

また、イオン液体中における電荷移動速度を有機溶媒中における値と比較した (Table 3-5) . イオン液体中における [Fe(Cp)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>/Fe(Cp)<sub>2</sub> の電荷移動速度は小さかった. Fig. 3-12 に  $\log k^0$  と  $\log \eta^{-1}$  をプロットした. 傾きが 1.1 でほぼ比例関係にあるため, (3-20) 式を反映していると考えられる. したがって, 粘性の高いイオン液体中における [Fe(Cp)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>/Fe(Cp)<sub>2</sub> の電荷移動過程において, 反応種周囲のイオン液体の運動性が低いため, 遷移状態になるために障壁を越える頻度が小さくなると考えられる. そのため, 電荷移動速度定数が有機溶媒に比べ小さくなると考えられる.

## 3-4 参考文献

- [1] G. Gritzner, and J. Kuta, *Pure Appl. Chem.*, **56**, 461 (1984).
- [2] H. Ohno (Ed.), *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, (2005).
- [3] Y. Katayama, M. Yukumoto, M. Yamagata, T. Miura, and T. Kishi, *Proc. 6th International Symposium on Molten Salt Chemistry and Technology*, p.190 (2001).
- [4] M. C. Lagunas, W. R. Pitner, J.-A. van den Berg, and K. R. Seddon, *ACS Symposium Series, Am Chem. Soc.*, **856**, p. 421 (2003).
- [5] C. A. Brooks, and A. P. Doherty, *Electrochem. Commun.*, **6**, 867 (2004).
- [6] M. Matsumiya, M. Terazono, and K. Tokuraku, *Electrochim. Acta*, **51**, 1178 (2006).
- [7] N. Fietkau, A. D. Clegg, R. G. Evans, C. Villagrán, C. Hardacre, and R. G. Compton, *ChemPhysChem*, **7**, 1041 (2006).
- [8] C. Comminges, R. Barhdadi, M. Laurent, and M. Troupel, *J. Chem. Eng. Data*, **51**, 680 (2006).
- [9] M. Yamagata, N. Tachikawa, Y. Katayama, and T. Miura, *Electrochim. Acta*, **52**, 3317 (2007).
- [10] E. I. Rogers, D. S. Silvester, D. L. Poole, L. Aldous, C. Hardacre, and R. G. Compton, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 2729 (2008).
- [11] T. D. Dolidze, D. E. Khoshtariya, P. Illner, L. Kulisiewicz, A. Delgado, and R. van Eldik, *J. Phys. Chem. B*, **112**, 3085 (2008).
- [12] I. Noviantri, K. N. Brown, D. S. Fleming, P. T. Gulyas, P. A. Lay, A. F. Masters, and L. Phillips, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 6713 (1999).
- [13] M. Sato, T. Yamada, and A. Nishimura, *Chem. Lett.*, 925 (1980).
- [14] J. K. Bashkin, and P. J. Kinlen, *Inorg. Chem.*, **29**, 4507 (1990).
- [15] W. R. Fawcett, and M. Opallo, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **33**, 2131 (1994).
- [16] X. Zhang, J. Leddy, and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3719 (1985).
- [17] X. Zhang, H. Yang, and A. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 1916 (1987).
- [18] S. U. M. Khan, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **85**, 2001 (1989).
- [19] A. S. Baranski, and K. Winkler, *J. Electroanal. Chem.*, **313**, 367 (1991).
- [20] J. N. Richardson, J. Harvey, and R. W. Murray, *J. Phys. Chem.*, **98**, 13396 (1994).
- [21] R. Pyati, and R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 1743 (1996).
- [22] Y. Fu, A. S. Cole, and T. W. Swaddle, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 10410 (1999).
- [23] K. Winkler, N. McKnight, and W.R. Fawcett, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 3575 (2000).
- [24] D. E. Khoshtariya, T. D. Dolidze, D. Krulic, N. Fatouros, and D. Devilliers, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 7800 (1998).

- [25] D. E. Khoshtariya, T. D. Dolidze, L. D. Zusman, D. H. Waldeck, *J. Phys. Chem. A*, **105**, 1818 (2001).
- [26] W. Miao, Z. Ding, and A. J. Bard, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 1392 (2002).
- [27] M. Matsumoto, and T. W. Swaddle, *Inorg. Chem.*, **43**, 2724 (2004).
- [28] H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, M. A. B. H. Susan, and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 16593 (2004).
- [29] H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, M. A. B. H. Susan, and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 6103 (2005).
- [30] H. Tokuda, K. Ishii, M. A. B. H. Susan, S. Tsuzuki, K. Hayamizu, and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 2833 (2006).
- [31] Z. J. Karpinski, C. Nanjundiah, and R. A. Osteryoung, *Inorg. Chem.*, **23**, 3358 (1984).
- [32] H. Ikeuchi, and M. Kanakubo, *Electrochemistry*, **69**, 34 (2001).
- [33] J. T. Hupp, and M. J. Weaver, *Inorg. Chem.*, **23**, 3639 (1984).
- [34] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York (2001).
- [35] J. A. Riddick, and W. B. Bunger, *Organic Solvents, Physical Properties and Methods of Purification*, 3rd ed., Wiley, Interscience, New York, (1970).

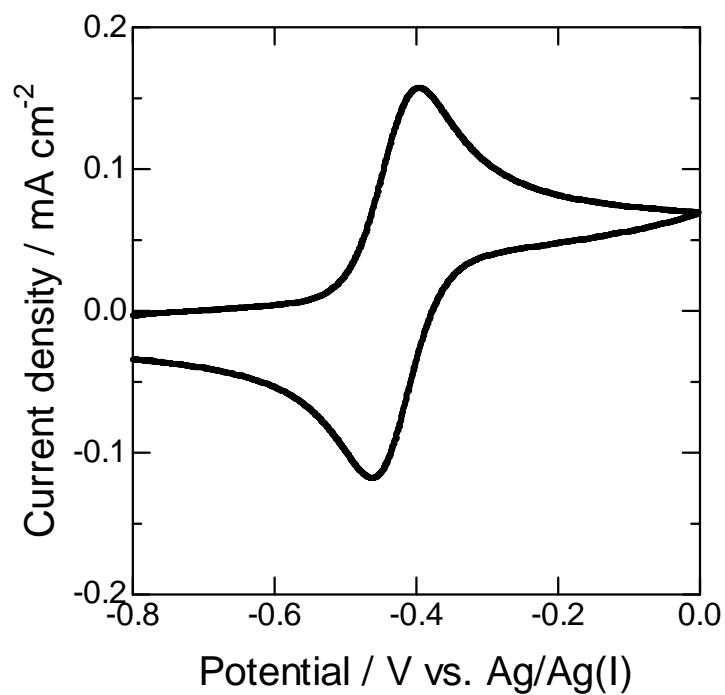


Fig. 3-1 Cyclic voltammogram of a platinum electrode in BMPTFSI containing  $0.01 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{Fe}(\text{Cp})_2$  at  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Scan rate;  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .

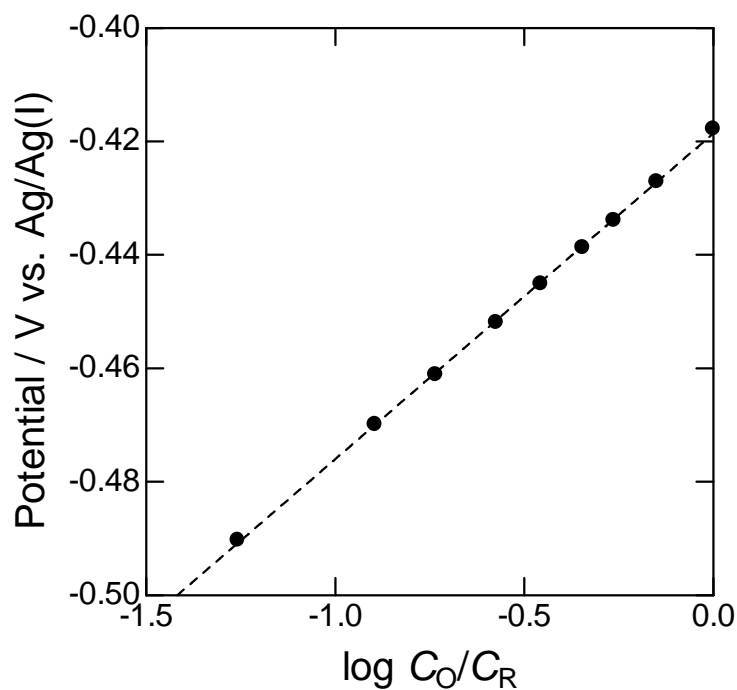


Fig. 3-2 Open circuit potentials of a platinum electrode during intermittent potentiostatic oxidation of  $\text{Fe}(\text{Cp})_2$  to  $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+$  in BMPTFSI at  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

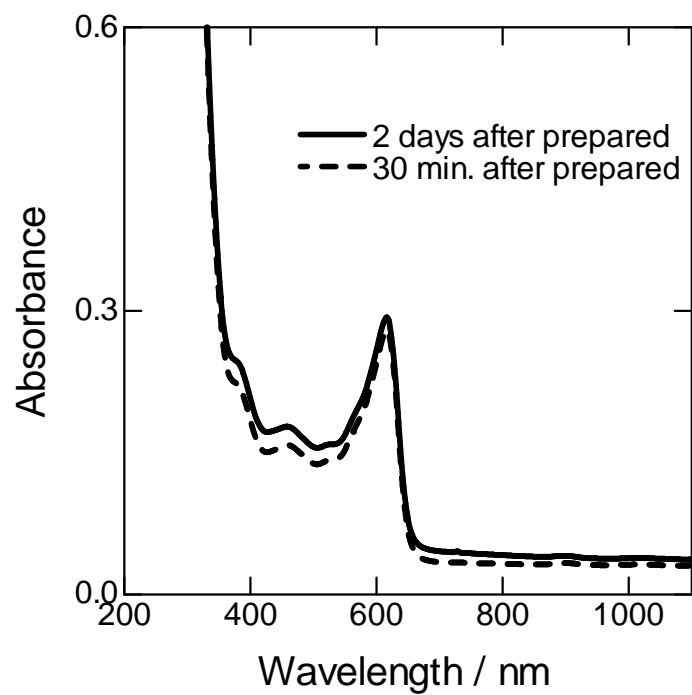


Fig. 3-3 Absorption spectra of BMPTFSI containing  $0.005 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Fe(Cp)}_2$  and  $0.005 \text{ mol dm}^{-3} [\text{Fe(Cp)}_2]^+$ . Optical path length: 0.1 cm (quartz cell).



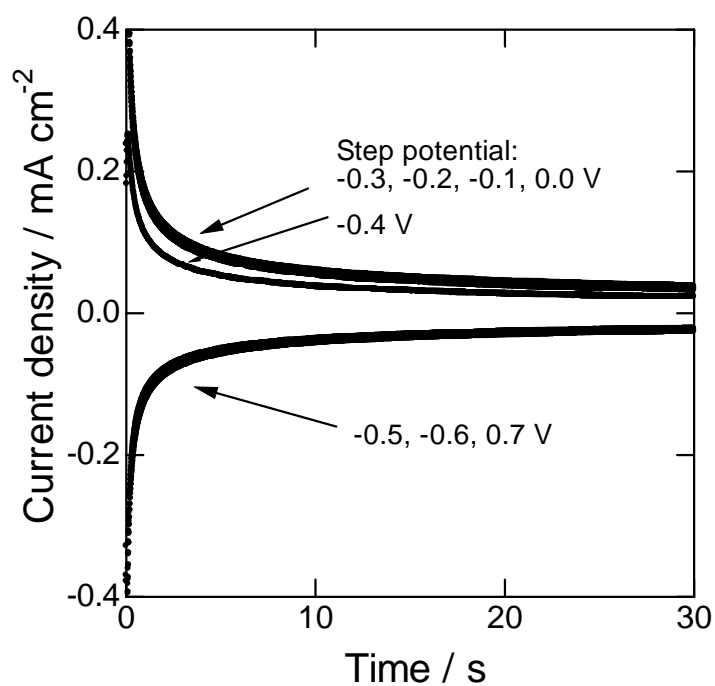


Fig. 3-4 Chronoamperograms in BMPTFSI containing  $0.005 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Fe(Cp)}_2$  and  $0.005 \text{ mol dm}^{-3} [\text{Fe(Cp)}_2]^+$  at  $25^\circ\text{C}$ .

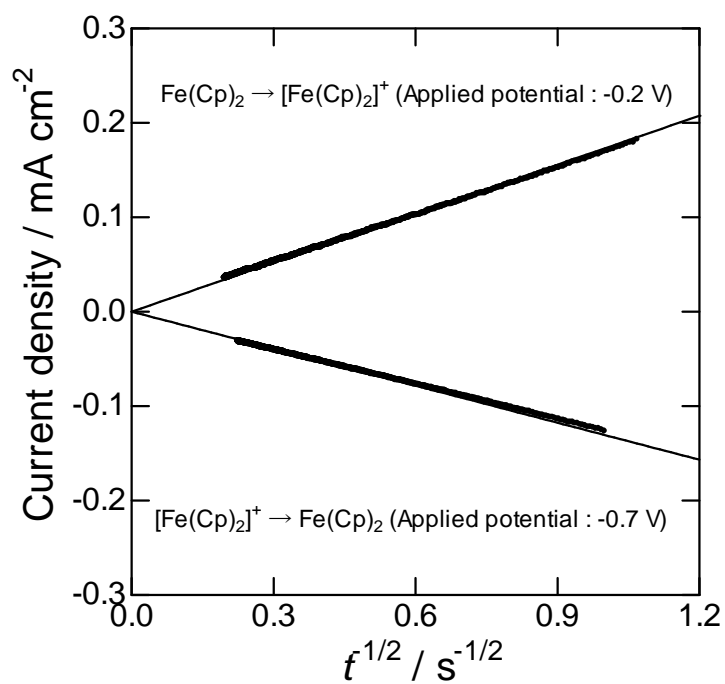


Fig. 3-5 Cottrell plots of a platinum electrode in BMPTFSI containing  $0.005 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Fe(Cp)}_2$  and  $0.005 \text{ mol dm}^{-3} [\text{Fe(Cp)}_2]^+$  at  $25^\circ\text{C}$ .

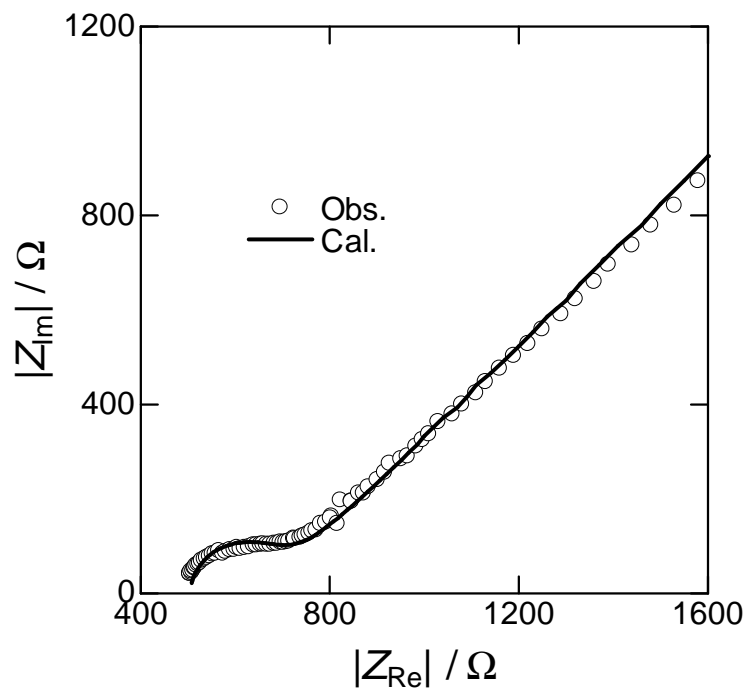


Fig. 3-6 Nyquist plots of a platinum electrode in BMPTFSI containing  $0.005 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Fe(Cp)}_2$  and  $0.005 \text{ mol dm}^{-3} [\text{Fe(Cp)}_2]^+$  at  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

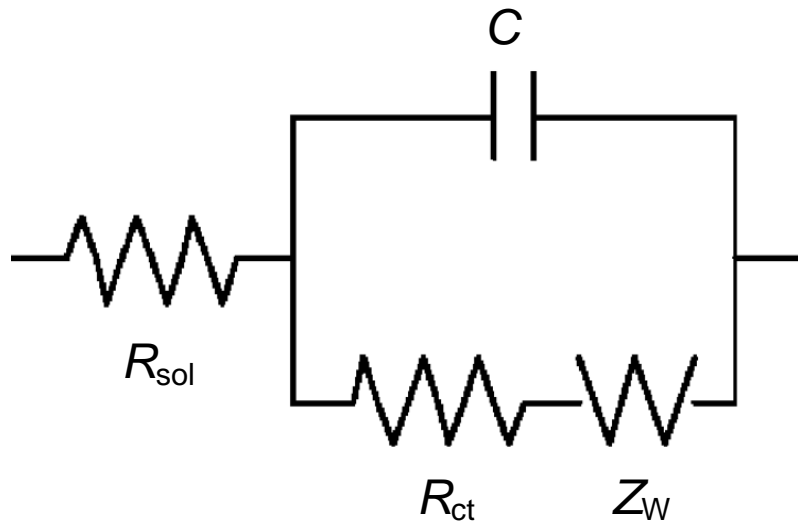


Fig. 3-7 Randles-type equivalent circuit.

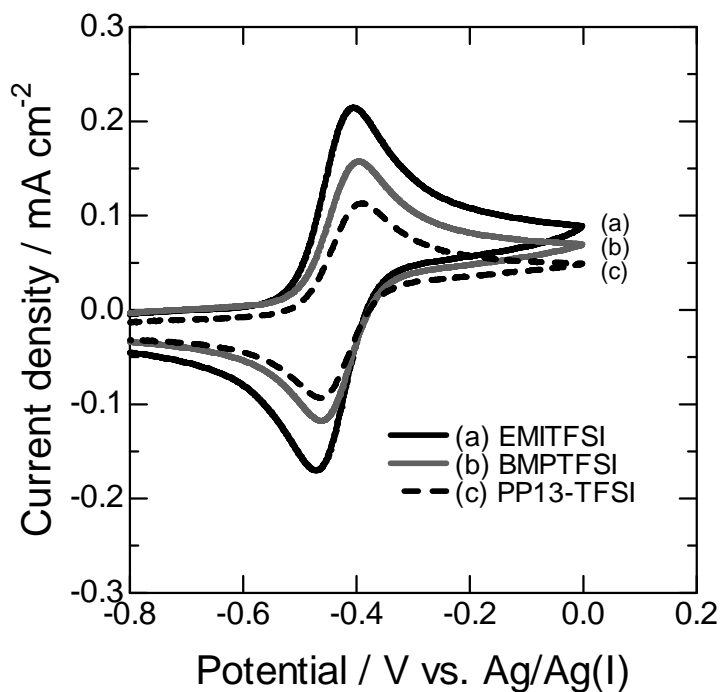


Fig. 3-8 Cyclic voltammograms of a platinum electrode in (a) EMITFSI, (b) BMPTFSI and (c) PP13-TFSI containing  $0.01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Fe(Cp)}_2$  at  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Scan rate;  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .

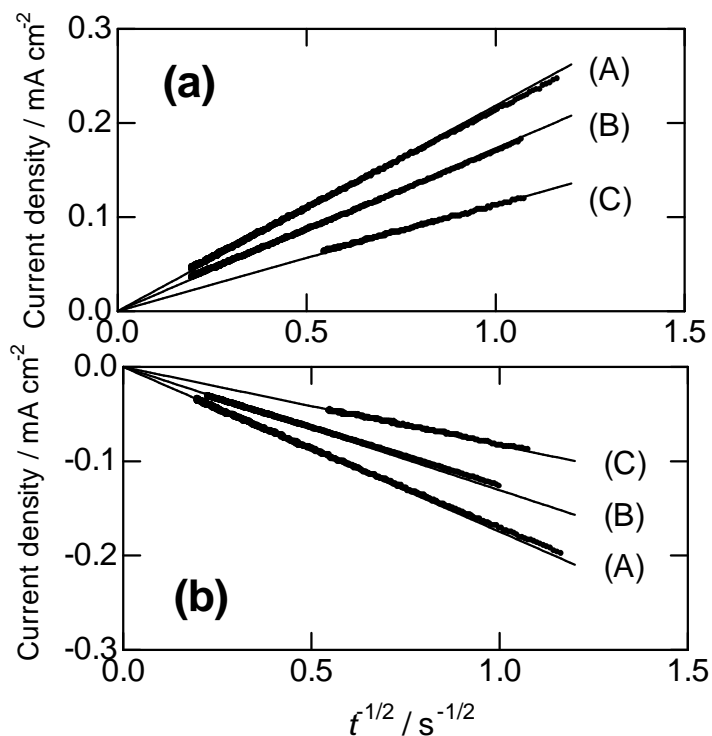


Fig. 3-9 Cottrell plots of a platinum electrode in (A) EMITFSI, (B) BMPTFSI, (C) PP13-TFSI containing  $0.005 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Fe(Cp)}_2$  and  $0.005 \text{ mol dm}^{-3} [\text{Fe(Cp)}_2]^+$  at  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . (a) Oxidation of  $\text{Fe(Cp)}_2$ , (b) Reduction of  $[\text{Fe(Cp)}_2]^+$ .

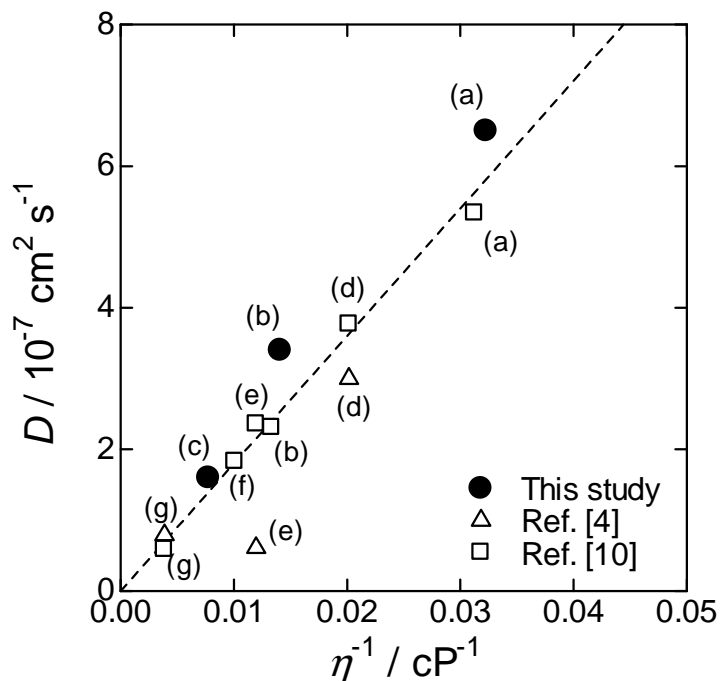


Fig. 3-10 Relationship between the diffusion coefficient ( $D$ ) and the viscosity ( $\eta$ ) of ionic liquids at 25 °C. (a) EMITFSI, (b) BMPTFSI, (c) PP13-TFSI, (d) BMITFSI, (e) BMICF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, (f) BMIBF<sub>4</sub>, (g) BMIPF<sub>6</sub>.

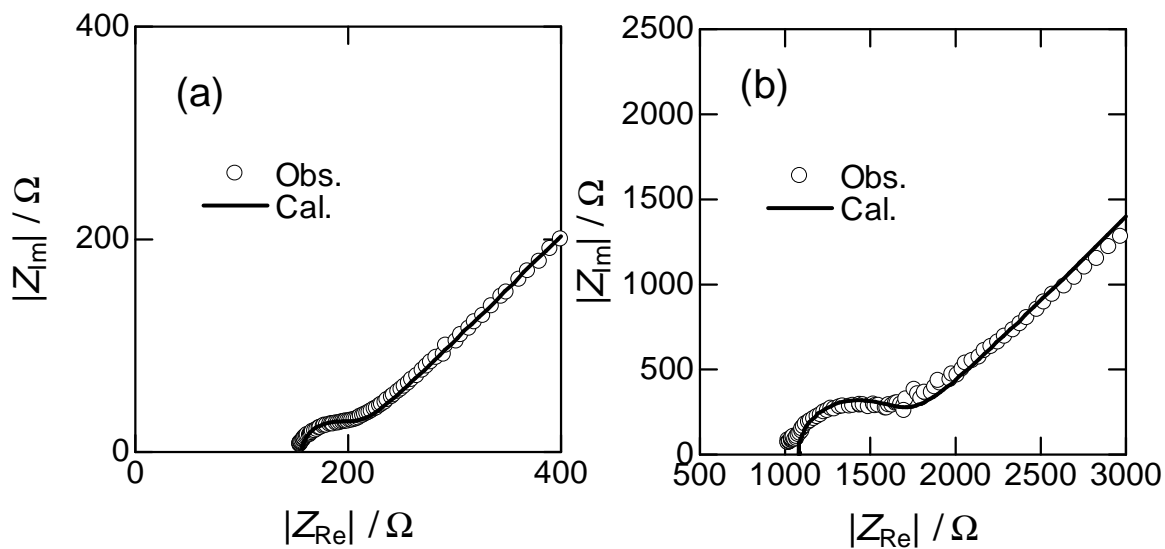


Fig. 3-11 Nyquist plots of a platinum electrode in (a) EMITFSI, (b) PP13-TFSI containing 0.005 mol  $\text{dm}^{-3}$   $\text{Fe}(\text{Cp})_2$  and 0.005 mol  $\text{dm}^{-3}$   $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+$  at 25 °C.

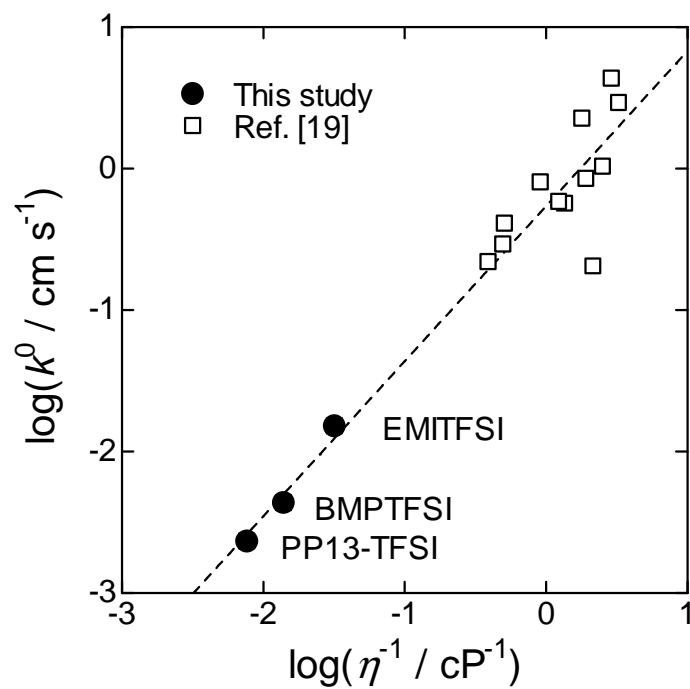


Fig. 3-12 Relationship between the heterogeneous rate constants ( $k^0$ ) for  $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+/\text{Fe}(\text{Cp})_2$  and the viscosity ( $\eta$ ) of the media.

## 4 章 金属錯体の電極反応速度

### 4-1 緒言

本章では、イオン液体中においても外圏型電子移動反応であることが期待される金属錯体の電極反応速度を検討した。

$[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}/[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (bpy = 2,2'-bipyridine) や  $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+/\text{Fe}(\text{Cp})_2$  など、いくつかの鉄錯体のレドックス反応は外圏型電子移動反応であることが知られている。これらの電荷移動速度と溶媒の物性との相関について水溶液や有機溶媒中においていくつか報告されている。Bard らは電気化学的に不活性なスクロースを添加し、粘性率を変化させた水溶液中において、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  の電荷移動速度が粘性率に依存することを示した [1]。Khoshtariya らも同様に、粘性率に対する  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  の電荷移動速度を検討し、式(3-16) で示した核頻度因子が粘性率の影響を受けることを報告している [2, 3]。3 章で触れたが、 $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+/\text{Fe}(\text{Cp})_2$  やフェロセン誘導体に関しても溶媒の縦緩和時間や電荷移動速度の粘性率依存性が議論されている [4-12]。しかし、TFSI<sup>-</sup> 系イオン液体中における  $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+/\text{Fe}(\text{Cp})_2$ 、フェロセン誘導体および  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}/[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$  の電荷移動速度の報告はあるが、[13-15]、イオン液体の物性との相関や活性化過程に関する議論は少ない [15]。Dolidza らは、 $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+/\text{Fe}(\text{Cp})_2$  と  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}/[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$  の電荷移動速度とその圧力依存性および温度依存性を測定し、拡散および電荷移動速度の活性化エネルギーは粘性率の活性化エネルギーとほぼ等しいことを報告している [15]。

一方、TFSI<sup>-</sup> 系イオン液体中における鉄錯体の拡散係数はいくつか測定されており、イオン液体の高い粘性により、拡散係数は水溶液や有機溶媒中に比べて小さくなると考察されている。

本章では、BMPTFSI 中において、可逆な電極反応を示すことが報告 [16, 17] されている  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}/[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 、 $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+/\text{Fe}(\text{Cp})_2$ 、 $[\text{FeCl}_4]^-/[\text{FeCl}_4]^{2-}$  および  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  のレドックス対の電極反応速度およびそれらの温度依存性を測定した。これらの結果から、イオン液体の物理化学的性質が電極反応速度に与える影響を考察した。

## 4-2 実験方法

### 4-2-1 試薬

本章で用いた試薬類を Table 4-1 に示す.

Table 4-1 List of chemical reagents used in Chapter 4.

Reagent	Company	Purity
2,2'-Bipyridine, bpy	Junsei Kagaku	> 99 %
Iron powder	Wako Junyaku	> 99.9 %
Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide acid, HTFSI	Morita Kagaku	
1-Chlorobutane	Tokyo Kasei	> 98 %
Anhydrous iron(II) dichloride, FeCl <sub>2</sub>	Soekawa Kagaku	> 99.9 %
Anhydrous iron(III) trichloride, FeCl <sub>3</sub>	Soekawa Kagaku	> 99.9 %
Potassium hexacyanoferrate(III), K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	Kanto Kagaku	> 98.0 %
Silver nitrate, AgNO <sub>3</sub>	Kanto Kagaku	> 99.9 %
Methanol	Junsei Kagaku	> 99.8 %

### 4-2-2 機器

本章で用いた機器類を示す.

(a) 電気化学的測定 (北斗電工 HABF1510m, Princeton Applied Research PARSTAT 2263)

詳細は 2-2-5 項参照.

(b) 紫外可視分光光度計 (日本分光, V-530)

(c) 振動式粘度測定 (山一電機, VM-1G)

### 4-2-3 Fe(TFSI)<sub>2</sub> の合成

N<sub>2</sub> ガスを通気している HTFSI の水溶液中に過剰量鉄粉を加えると,



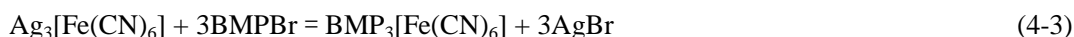
で示される反応が起こる [18]. pH が 5 になるまで反応させた後, 未反応の鉄粉をろ過で取り除いた Fe(TFSI)<sub>2</sub> 水溶液を 70 °C で水分を除去することで無色の固体が得られた. この固体を 160 °C, 48 時間減圧乾燥させ, Fe(TFSI)<sub>2</sub> を得た.

#### 4-2-4 BMPCI の合成

気相をアルゴンに置換した三口丸底フラスコに 1-メチルピロリジンとアセトニトリルを入れ、圧力平衡形滴下ロートから 1-クロロブタンを滴下し加え、滴下完了後、35 °C で 30 時間、攪拌した。反応終了後、BMPCI のアセトニトリル溶液に酢酸エチルを加えることで BMPCI を晶析させた。これを再びアセトニトリルに溶解し、酢酸エチルを加えて再結晶させた。得られた BMPCI を真空ラインにて 120 °C , 24 時間減圧乾燥することで BMPCI を得た。

#### 4-2-5 $\text{BMP}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ の合成

$\text{BMP}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  は以下の反応により合成した [19].



水溶液中で  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  と  $\text{AgNO}_3$  を反応させ、 $\text{Ag}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  の沈殿が得られた。 $\text{Ag}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  を水で洗浄した後、メタノール中で BMPBr と 過剰量  $\text{Ag}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  の反応から  $\text{BMP}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  溶液が得られる。沈殿物の  $\text{Ag}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  と AgBr をろ過で取り除いた  $\text{BMP}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  溶液のメタノールを除去し固体が得られる。この固体を 50 °C, 48 h 減圧乾燥することで  $\text{BMP}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  を得た。

#### 4-3 BMPTFSI の粘性率

粘性は溶液のマクロな物理的性質を表す因子で、イオン伝導率に影響を及ぼすなど、適した電解質溶液の選択のために重要な物性である。Fig. 4-1 に BMPTFSI の粘性率の温度依存性を示す。粘性率は以下に示す Andrade の式に従った。

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{E_a(\eta)}{RT}\right) \quad (4-4)$$

ここで、 $E_a(\eta)$  は粘性率の活性化エネルギー、 $\eta$  は粘性率、 $\eta_0$  は定数である。Fig. 4-1 の傾きから粘性率の活性化エネルギーは 25 kJ mol<sup>-1</sup> であった。BMPTFSI の粘性率の活性化エネルギーの値はこれまで報告されている値 (23 ~ 31 kJ mol<sup>-1</sup>) と同程度であった [20-22]。イオン液体の粘性率に関するこれまでの報告では、以下に示す Vogel-Fulcher-Tamman 型の式で温度依存性が解析されることが多い。



$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{B}{(T - T_0)}\right) \quad (4-5)$$

ここで、 $B$  および  $T_0$  は定数である。しかし、今回の粘性率の測定では、 $25 \sim 60 \text{ }^\circ\text{C}$  と狭い温度域での測定であったため、粘性率は Arrhenius 型の温度依存性を示したと考えられる。

#### 4-4 金属錯体の電極反応速度

##### 4-4-1 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}/[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の電極反応速度

(a)  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}/[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$  の電極反応

$[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}/[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$  のレドックス反応は以下のように示される。



Yamagata らは、BMPTFSI 中で  $\text{Fe}(\text{TFSI})_2$ : bpy を 1:3 のモル比で混合すると、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$  が生成することを電気化学的手法で確認している [17]。本研究においても同様な方法で  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$  を含む BMPTFSI を調製した。

Fig. 4-2 に  $0.05 \text{ mol dm}^{-3}$   $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$  を溶解した BMPTFSI の白金電極上でのサイクリックボルタモグラムを示す。0.3 V 付近に  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}/[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$  の反応にともなう酸化還元電流が観測された。アノード電流ピーク電位とカソード電流ピーク電位の差は 80 ~ 100 mV で、走査速度の増大とともにピーク間電位差が増大した。ピーク間電位差の増大は、IR ドロップが主たる原因であると考えられる。

BMPTFSI に  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}$  を導入するため、 $0.05 \text{ mol dm}^{-3}$   $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$  を溶解した BMPTFSI 中で 2 室セルを用い、0.5 V で定電位バルク電解を行った。Fig. 4-3 は任意の電解時間において、白金電極に対する開回路電位を  $\log \frac{[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}}{[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}}$  に対してプロットしたものである。電位と濃度との間には式 (3-5) の Nernst の式が成り立つ。 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}$  の濃度は電流効率が 100 % であると仮定して、電気量から求めた。開回路電位は  $\log \frac{[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}}{[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}}$  に対して一次関数的に変化し、その傾きは  $0.057 \text{ V decade}^{-1}$  と、式 (3-5) から計算される  $0.059 \text{ V decade}^{-1}$  とほぼ一致した。以降、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}$  の濃度は電気量から計算された値である。また、Fig. 4-3 の切片から式量電位がわかり、BMPTFSI 中における  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}/[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$  の式量電位は、0.29 V であった。

Gutmann のドナー・アクセプターの議論を用い、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}/[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$  の式量電位を検討する。Gutmann は溶媒の電子対供与性および電子対受容性の尺度として、ドナー数およびアクセプター数を定義した [23]。ドナー数は溶媒のルイス塩基性の尺度で、1,2-ジクロロメ

Table 4-2 The potential of  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}/[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$  and the donor number of BMPTFSI and various solvents.

System	Potential / V vs. $\text{Fe}(\text{Cp})_2/[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+$	Donor number	Reference
BMPTFSI	0.72 <sup>a</sup>	7 <sup>b</sup>	This study
Nitromethane	0.727	2.7 <sup>c</sup>	[25]
Acetonitrile	0.670	14.1 <sup>c</sup>	[25]
Propylene carbonate	0.657	15.1 <sup>c</sup>	[25]
Dimethylformamide	0.624	26.6 <sup>c</sup>	[25]

<sup>a</sup> Estimated by the potential of  $\text{Fe}(\text{Cp})_2/[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+$  in  $-0.43$  V vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}(\text{I})$ .

<sup>b</sup> Ref. [26]

<sup>c</sup> Ref. [23]

タン中におけるルイス酸の五塩化アンチモン  $\text{SbCl}_5$  と電子対供与性溶媒 (ルイス塩基) の反応の生成エンタルピーの負の値を  $\text{kcal mol}^{-1}$  単位で表したものである。陽イオンと溶媒との相互作用は一般に高い電荷をもつ酸化体の方が還元体に比べて強いため、溶媒のドナー数の増大で酸化体がより安定化 (溶媒和 Gibbs エネルギーの負の値が大き) される。酸化還元電位は、酸化還元対と溶媒との相互作用によって決まり、以下の式で与えられる。

$$E^{0'} = \frac{\Delta G^0(\text{Ox}) - \Delta G^0(\text{Red})}{nF} \quad (4-7)$$

ここで、 $\Delta G^0(\text{Ox})$  および  $\Delta G^0(\text{Red})$  は酸化体および還元体の生成 Gibbs エネルギーである。ドナー数に対する酸化体および還元体の安定化の相対的な比較と式 (4-7) から、ドナー数の増大で酸化還元電位は負にシフトすると考えられる。Mayer らは、溶媒のドナー数が増大すると、 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}/[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$  (phen = 1, 10-phenanthroline) 錯体の酸化還元電位が卑にシフトすることを報告した [24]。これは、この酸化還元系において、酸化体である  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$  の方が  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$  より、第二配位圏で溶媒と強いと相互作用するためである。bpy は phen と同様に共役二重結合をもち、N 元素で 2 座配位する配位子である。Table 4-2 にいくつかの溶媒中における  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}/[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$  の酸化還元電位をまとめる [23, 25, 26]。なお、電位基準に  $\text{Fe}(\text{Cp})_2/[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+$  の電位を用いた。Fig. 4-4 は  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}/[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$  の電位を溶媒のドナー数に対してプロットしたものである。 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}/[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$  のドナー数依存性と同様に、ドナー数が増大するとともに

Table 4-3 Diffusion coefficients for  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$  in various media at 25 °C.

System	Diffusion coefficient / $10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	Viscosity / cP	Reference
BMPTFSI	$7.1 \pm 0.8$	80	This study
BPCl-AlCl <sub>3</sub> ( $N=0.5$ ) <sup>a</sup>	$26^b$	$24^b$	[27]
H <sub>2</sub> O	360	$0.89^c$	[28]
DMF	360	$0.80^c$	[28]

<sup>a</sup>  $N$  is the molar fraction of AlCl<sub>3</sub>.

<sup>b</sup> at 40 °C.

<sup>c</sup> Viscosity for the neat solution at 25 °C from ref [29].

$[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}/[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$  の酸化還元電位は卑にシフトした。電位とドナー数の間に直線関係が成り立つと仮定すると、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}/[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$  の電位から BMPTFSI のドナー数は、 $3 \pm 2$  と見積もられた。この値は、Ln(III)/Ln(II) (Ln = Eu, Yb, Sm) の電位から見積もった値 ( $7 \pm 2$ ) と比較するとやや小さいが、TFSI<sup>-</sup> のドナー性は低く、カチオンに対する配位能の低い配位子であると考えられる。

#### (b) $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}$ および $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の拡散

$[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}/\text{BMPTFSI}$  の定電位バルク電解により、 $0.025 \text{ mol dm}^{-3}$   $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$  および  $0.025 \text{ mol dm}^{-3}$   $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}$  を溶解した BMPTFSI を用い、クロノアンペロメトリー測定を行った。Fig. 4-5 にそのクロノアンペログラムを示す。0.35 V より貴な電位ステップで、Cottrell 式の条件を満たすと考えられる電流が観測された。一方、還元反応の電流応答は 0.2 V より卑な電位ステップで、Cottrell 条件が成立していると考えられる。Fig 4-6 の Cottrell プロットは原点を通る直線が得られ、Cottrell 式 (3-6) から 25 °C における  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$  および  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}$  の拡散係数はそれぞれ、 $(7.1 \pm 0.8) \times 10^{-8}$  および  $(5.1 \pm 0.8) \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  と求めた。Table 4-3 にいくつかの電解液中における  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$  の拡散係数をまとめる [27, 28]。媒体の粘性率の増大で、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$  の拡散係数は減少することがわかる。したがって、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$  の拡散は媒質の粘性抵抗を受けていると考えられる。 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$  と  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}$  の拡散係数の違いは錯体の電荷の違いと考えられ、詳細は 4-4-4 項で考察する。

#### (c) $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}/[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の電荷移動速度

Fig. 4-7 に  $0.025 \text{ mol dm}^{-3}$   $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$  および  $0.025 \text{ mol dm}^{-3}$   $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}$  を溶解した BMPTFSI 中における Pt 電極上 25 °C での Nyquist プロットを示す。Randles 型等価回路

Table 4-4 The apparent heterogeneous rate constants ( $k^0$ ) for  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}/[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$  in BMPTFSI and various solvents at 25 °C.

System	$k^0$ / $10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$	Viscosity / cP	Reference
BMPTFSI	$9.0 \pm 0.5$	80	This study
H <sub>2</sub> O	$0.8 \times 10^4$	0.89 <sup>a</sup>	[28]
DMF	$1.1 \times 10^4$	0.80 <sup>a</sup>	[28]

<sup>a</sup> Viscosity for the neat solution at 25 °C from ref [29].

で解析し, 3 章で示した式 (3-11) および (3-12) から  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}/[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$  の電荷移動速度定数  $k^0$  を求めたところ  $(9.0 \pm 0.5) \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$  であった. いくつかの電解液中における  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}/[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$  の電荷移動速度定数を Table 4-4 に示した [28].  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}/[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$  の速度定数は, BMPTFSI 中の速度定数は水溶液や有機溶媒中に比べて小さかった.  $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+/\text{Fe}(\text{Cp})_2$  の場合と同様にイオン液体の粘性率が高いために速度定数が小さくなっていると考えられる.

#### 4-4-2 $[\text{FeCl}_4]^-/[\text{FeCl}_4]^{2-}$ の電極反応速度

(a)  $[\text{FeCl}_4]^-/[\text{FeCl}_4]^{2-}$  の電極反応

$[\text{FeCl}_4]^-/[\text{FeCl}_4]^{2-}$  のレドックス反応は以下のように示される.



このレドックス反応の反応機構は外圏型電子移動反応あるいは内圏型電子移動反応であるかは不明である. これまでイオン液体中において  $[\text{FeCl}_4]^-/[\text{FeCl}_4]^{2-}$  は可逆な一電子反応をすることが報告されている [16].

BMPTFSI 中において  $\text{FeCl}_3$  に BMPCl を 1:1 で混合し,  $[\text{FeCl}_4]^-$  を調製した [16]. また,  $[\text{FeCl}_4]^{2-}$  は  $\text{FeCl}_2$  と BMPCl を  $\text{BMPCl}/\text{FeCl}_2 = 2$  のモル比で BMPTFSI に溶解し, 調製した. Fig. 4-8 (a) に  $[\text{FeCl}_4]^-$  を溶解した BMPTFSI の白金電極上のサイクリックボルタモグラムを示す. Yamagata らの報告 [16]と同様に,  $-0.6 \text{ V}$  付近に可逆な酸化還元電流が観測された. また, Fig. 4-8 (b) の  $[\text{FeCl}_4]^{2-}$  を溶解した BMPTFSI の白金電極上のサイクリックボルタモグラムを示す.  $[\text{FeCl}_4]^-/\text{BMPTFSI}$  と同様に  $-0.6 \text{ V}$  付近に酸化還元電流が観測された. 塩基性クロロアルミネート系イオン液体中における報告と同様 [30, 31],  $[\text{FeCl}_4]^-/[\text{FeCl}_4]^{2-}$  の電極反応は拡散に比べ電荷移動速度が速い系であると考えられる.

(b)  $[\text{FeCl}_4]^-$  および  $[\text{FeCl}_4]^{2-}$  の拡散

0.050 mol dm<sup>-3</sup> の  $[\text{FeCl}_4]^{2-}$  および 0.050 mol dm<sup>-3</sup> の  $[\text{FeCl}_4]^-$  を溶解した BMPTFSI 中における Pt 電極上でクロノアンペロメトリーを行った。Fig. 4-9 はそれぞれ  $[\text{FeCl}_4]^-$  および  $[\text{FeCl}_4]^{2-}$  の Cottrell の式が成り立つ条件に電位ステップさせたときの Cottrell プロットである。原点を通る直線が得られ、Cottrell の式から、BMPTFSI 中における  $[\text{FeCl}_4]^-$  および  $[\text{FeCl}_4]^{2-}$  の拡散係数は、 $(1.3 \pm 0.1) \times 10^{-7}$  および  $(6.6 \pm 0.2) \times 10^{-8}$  cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> であった。 $[\text{FeCl}_4]^-$  の拡散係数は Yamagata らの報告した値 ( $1.1 \times 10^{-7}$  cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>) とほぼ一致した [16]。また、 $[\text{FeCl}_4]^-$  および  $[\text{FeCl}_4]^{2-}$  の拡散係数を比較すると、

$$D([\text{FeCl}_4]^-) > D([\text{FeCl}_4]^{2-}) \quad (4-9)$$

であった。Hussey らはクロロアルミネート系イオン液体中において、金属ハロゲン錯体の拡散係数を Stokes-Einstein 積 ( $D\eta/T$ ) で評価した [32]。Table 4-5 のように、金属ハロゲン錯体の拡散係数は電荷が大きくなるほど小さくなり、金属種には依存しなかった。この結果を Hussey らは、アニオン性である金属ハロゲン錯体がイオン液体のカチオンとイオン対形成およびその解離を繰り返す、見かけ上、大きな錯体 “time-averaged solvation” として拡散するためであると考察している。BMPTFSI 中においても  $[\text{FeCl}_4]^-$  に比べ錯体全体の電荷の大きい  $[\text{FeCl}_4]^{2-}$  の拡散係数は小さくなった。これは、 $[\text{FeCl}_4]^{2-}$  の方が、 $[\text{FeCl}_4]^-$  に比べて拡散する際、近傍の BMP<sup>+</sup> とのクーロン相互作用が大きく、拡散に対する抵抗力が増すためであると考えられるが、クロロアルミネート系中と同様にイオン対形成およびその解離を繰り返しているか判断はできない。

(c)  $[\text{FeCl}_4]^-/[\text{FeCl}_4]^{2-}$  の電荷移動速度

Fig. 4-10 に 25 °C における 0.05 mol dm<sup>-3</sup>  $[\text{FeCl}_4]^-$  および 0.05 mol dm<sup>-3</sup>  $[\text{FeCl}_4]^{2-}$  を溶解した BMPTFSI の白金電極上における Nyquist プロットを示す。高周波数域に半円が、低周波数域に傾き 45 ° の直線が得られたため、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}/[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$  や  $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+/\text{Fe}(\text{Cp})_2$  と同様、Randles 型等価回路で解析した。 $[\text{FeCl}_4]^-/[\text{FeCl}_4]^{2-}$  の電荷移動速度定数は  $(1.4 \pm 0.2) \times 10^{-3}$  cm s<sup>-1</sup> であった。

Table 4-5 Stokes-Einstein products ( $D\eta/T$ ) for anionic transition metal halide complexes in BMPTFSI and haloaluminate ionic liquids.

Complex	System	$D\eta/T$ / $10^{-10} \text{ g cm s}^{-2} \text{ K}^{-1}$	Reference
$[\text{FeCl}_4]^-$	BMPTFSI	$3.1 \pm 0.2$	This study
$[\text{FeCl}_4]^{2-}$	BMPTFSI	$1.6 \pm 0.1$	This study
$[\text{FeBr}_4]^-$	Basic EMIBr-AlBr <sub>3</sub>	4.1	[32]
$[\text{FeCl}_4]^-$	Basic EMICl-AlCl <sub>3</sub>	3.8	[32]
$[\text{NbCl}_6]^-$	Basic EMICl-AlCl <sub>3</sub>	3.5	[32]
$[\text{TaCl}_6]^-$	Basic EMICl-AlCl <sub>3</sub>	3.6	[32]
$[\text{FeCl}_4]^{2-}$	Basic EMICl-AlCl <sub>3</sub>	2.2	[32]
$[\text{IrCl}_6]^{2-}$	Basic EMICl-AlCl <sub>3</sub>	1.8	[32]
$[\text{MoCl}_6]^{2-}$	Basic EMICl-AlCl <sub>3</sub>	1.8	[32]
$[\text{NbCl}_6]^{2-}$	Basic EMICl-AlCl <sub>3</sub>	2.1	[32]
$[\text{NbOCl}_5]^{2-}$	Basic EMICl-AlCl <sub>3</sub>	1.9	[32]
$[\text{OsCl}_6]^{2-}$	Basic EMICl-AlCl <sub>3</sub>	2.1	[32]
$[\text{ReCl}_6]^{2-}$	Basic EMICl-AlCl <sub>3</sub>	2.1	[32]
$[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$	Basic EMICl-AlCl <sub>3</sub>	2.0	[32]
$[\text{RuCl}_6]^{2-}$	Basic EMICl-AlCl <sub>3</sub>	1.7	[32]
$[\text{TaCl}_6]^{2-}$	Basic EMICl-AlCl <sub>3</sub>	1.9	[32]
$[\text{TiBr}_6]^{2-}$	Basic EMIBr-AlBr <sub>3</sub>	2.0	[32]
$[\text{TiCl}_6]^{2-}$	Basic EMICl-AlCl <sub>3</sub>	2.2	[32]
$[\text{IrCl}_6]^{3-}$	Basic EMICl-AlCl <sub>3</sub>	1.3	[32]
$[\text{MoCl}_6]^{3-}$	Basic EMICl-AlCl <sub>3</sub>	1.1	[32]
$[\text{OsCl}_6]^{3-}$	Basic EMICl-AlCl <sub>3</sub>	1.5	[32]
$[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{3-}$	Basic EMICl-AlCl <sub>3</sub>	1.2	[32]
$[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]^{3-}$	Basic EMICl-AlCl <sub>3</sub>	1.3	[32]
$[\text{RuCl}_6]^{3-}$	Basic EMICl-AlCl <sub>3</sub>	1.3	[32]
$[\text{TiCl}_6]^{3-}$	Basic EMICl-AlCl <sub>3</sub>	1.6	[32]

<sup>a</sup> Basic EMICl-AlCl<sub>3</sub> and Basic EMIBr-AlBr<sub>3</sub>: Melts that contain more than 0.5 molar fraction of EMIBr or EMICl.

4-4-3  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  の電極反応速度(a)  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  の電極反応

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  のレドックス反応は以下のように示される.



このレドックス反応は、水溶液中で広く研究されている。しかし、イオン液体中における報告は少ない。Yamagata らは TFSI<sup>-</sup> 系イオン液体中において、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  は可逆な一電子反応であることを報告している [16]。また、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  の酸化還元電位が媒体のアクセプター性に依存することから、いくつかの TFSI<sup>-</sup> 系イオン液体のアクセプター数を評価した [16]。

Fig. 4-11 に  $0.050 \text{ mol dm}^{-3}$   $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  を含む BMPTFSI のサイクリックボルタモグラムを示す。Yamagata らの報告と同様、 $-1.5 \text{ V}$  付近で  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  の酸化還元反応にともなう電流が観測された。

(b)  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  および  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  の拡散

BMPTFSI に  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  を導入するため、 $-1.6 \text{ V}$  で定電位バルク電解を行った。Fig. 4-12 に任意の電解時間において、白金電極に対する開回路電位を測定した Nernst プロットを示す。開回路電位は  $\log \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}$  に対して Nernst 応答し、その傾きは  $61 \text{ mV decade}^{-1}$  で、式量電位は  $-1.45 \text{ V}$  であった。

$0.025 \text{ mol dm}^{-3}$   $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  および  $0.025 \text{ mol dm}^{-3}$   $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  を溶解した BMPTFSI 中における Pt 電極上でクロノアンペロメトリーを行った。Cottrell の条件が成立する電位にステップさせたときの電流応答から作成した Cottrell プロットを Fig. 4-13 に示す。Cottrell 式から求めた拡散係数を Table 4-6 にまとめる。BMPTFSI の高い粘性のため、水溶液中

Table 4-6 Diffusion coefficients for  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  and  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  in BMPTFSI and  $\text{H}_2\text{O}$  at  $25^\circ\text{C}$ .

System	Complex	Diffusion coefficient / $10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	Viscosity / cP	Reference
BMPTFSI	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$6.0 \pm 0.9$	80	This study
BMPTFSI	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$1.8 \pm 0.5$	80	This study
$\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	774	$0.89^a$	[33]
$\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	662	$0.89^a$	[33]

<sup>a</sup> Viscosity for the neat solution at  $25^\circ\text{C}$  from ref [29].

[33] に比べ、2桁程度小さい値を示したと考えられる。また、水溶液中と同様に、

$$D([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}) > D([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}) \quad (4-11)$$

であった。電荷の影響による拡散係数の違いの考察は4-4-4項で述べる。

### (c) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ の電荷移動速度

Fig. 4-14 に  $0.025 \text{ mol dm}^{-3} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  および  $0.025 \text{ mol dm}^{-3} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  を溶解した BMPTFSI 中における Pt 電極上で Nyquist プロットを示す。Randles 型の等価回路で解析すると電荷移動速度定数は  $(1.8 \pm 0.1) \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$  と求めた。Table 4-7 にまとめるように、Randles [34] および Bard [1] らは水溶液中における  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  の電荷移動速度を  $10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$  程度と報告しており、BMPTFSI 中に比べて2桁ほど大きかった。Fig. 4-15 に  $\log k^0$  vs.  $\log \eta^{-1}$  のプロットを示す。傾きは1.3で比例関係とはいえないが、粘性率の増大に伴って  $k^0$  が減少した。フェロセンの場合と同様(3章参照)、反応過程における反応種周囲のイオン液体の運動性が低いことが電荷移動速度の遅い原因となっていると示

Table 4-7 The apparent heterogeneous rate constants ( $k^0$ ) and viscosities ( $\eta$ ) for  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  in BMPTFSI and various solvents at 25 °C.

System	Additives (dextrose) g/100 mL of H <sub>2</sub> O	$k^0$ / $10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$	$\eta$ / cP	Method	Ref.
BMPTFSI	-	$1.8 \pm 0.1$	80	EIS <sup>a</sup>	This study
H <sub>2</sub> O/0.5 M K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	1300 <sup>b</sup>	1.00 <sup>c</sup>	EIS <sup>a</sup>	[34]
H <sub>2</sub> O/0.5 M K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	560	1.00	RDE <sup>d</sup>	[1]
H <sub>2</sub> O/0.5 M K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.2	560	1.00	RDE <sup>d</sup>	[1]
H <sub>2</sub> O/0.5 M K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.0	540	1.04	RDE <sup>d</sup>	[1]
H <sub>2</sub> O/0.5 M K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5.0	430	1.16	RDE <sup>d</sup>	[1]
H <sub>2</sub> O/0.5 M K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20	300	1.97	RDE <sup>d</sup>	[1]
H <sub>2</sub> O/0.5 M K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	40	160	3.47	RDE <sup>d</sup>	[1]
H <sub>2</sub> O/0.5 M K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	55	55	5.31	RDE <sup>d</sup>	[1]

<sup>a</sup> EIS : Electrochemical impedance spectroscopy

<sup>b</sup> At 20 °C.

<sup>c</sup> Estimated by ref. [1]

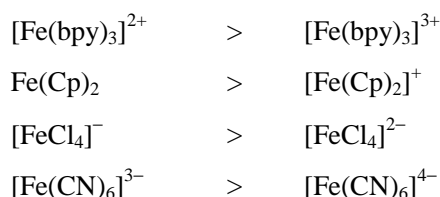
<sup>d</sup> RDE : Rotating-disk electrode voltammetry.



唆される. Bard らも水溶液中における  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  の電荷移動速度の粘性率依存性に関して, Marcus 理論では考慮されていない, 溶媒の dynamics の重要性を指摘している [1].

#### 4-4-4 金属錯体の拡散に対する電荷の影響

ここまでの測定で鉄錯体の拡散係数は以下のような順序となる.



$[\text{FeCl}_4]^-$  や  $[\text{FeCl}_4]^{2-}$  の大きさが明らかではないが, レドックス対同士で比較した場合, 鉄錯体は価数によらず, ほぼ同じサイズであるとみなせる [35]. しかし, いずれのレドックス対においても錯体全体の電荷が大きくなるほど, 拡散係数は小さくなることが確認された. 極性溶媒中において, 電荷をもつ化学種の拡散に対して, 媒体の粘性による抵抗力だけでなく, 溶媒の再配向の緩和過程にともなう溶媒-溶質間の誘電的相互作用による抵抗力を加えて議論される [36]. イオン液体は分子性溶媒と異なりイオンのみで構成されるため, 金属錯体-イオン液体の相互作用は静電的相互作用が支配的であると考えられ, この相互作用が極性溶媒で指摘される誘電摩擦に類似した抵抗を示すと考えられる [36]. したがって, イオン液体中において電荷をもつ化学種の拡散について, イオン液体構成イオンとのクーロン相互作用の抵抗も考慮しなければならないと考えられる.

### 4-5 電極反応の活性化過程

#### 4-5-1 拡散の温度依存性

Fig. 4-16 に鉄錯体を溶解した BMPTFSI の白金電極上におけるサイクリックボルタモグラムの温度依存性を示す. いずれの錯体についても, 酸化ピーク電流および還元ピーク電流は温度の上昇とともに増大した. 可逆な系ではピーク電流は拡散に依存するため, 電流ピークの増大は鉄錯体の拡散係数が増大したためであると考えられる.

Fig. 4-17 (a)-(d) に鉄錯体を溶解した BMPTFSI の Cottrell プロットの温度依存性を示す. いずれも原点を通過する直線が得られ, 傾きから Cottrell の式を用い拡散係数を求めた. Fig. 4-18 に示す Arrhenius プロットのように, 鉄錯体の拡散係数は温度の上昇とともに増大した. 拡散係数は以下に示す Arrhenius 型の式に従った.

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_{a(D)}}{RT}\right) \quad (4-12)$$

ここで、 $E_{a(D)}$  は拡散の活性化エネルギー、 $D_0$  は温度に無関係な定数を示す。粘性率は Arrhenius 型の温度依存性を示したと考えられる。Table 4-8 にまとめるように、拡散の活性化エネルギーは 19 – 29 kJ mol<sup>-1</sup> で、粘性率の活性化エネルギー (25 kJ mol<sup>-1</sup>) と同程度であった。拡散の活性化エネルギーも粘性率の活性化エネルギーも、化学種が周囲の媒体から移動するために最小限獲得しなければならないエネルギーと解釈される。したがって、拡散と粘性率は良い相関関係を示し、いずれの移動現象も類似した活性化障壁を有すると考えられる。

#### 4-5-2 電荷移動速度の温度依存性

Fig. 4-19 に Nyquist プロットから得られた電荷移動速度定数の Arrhenius プロットを示す。電荷移動速度定数  $k^0$  は式 (4-13) に示す Arrhenius 型の温度依存性を示した。

$$k^0 = A \exp\left(-\frac{E_{a(k^0)}}{RT}\right) \quad (4-13)$$

ここで  $E_{a(k^0)}$  は電荷移動速度定数の見かけの活性化エネルギー、 $A$  は定数である。Table 4-9 に  $E_{a(k^0)}$  をまとめた。 $[\text{FeCl}_4]^-/[\text{FeCl}_4]^{2-}$  の  $E_{a(k^0)}$  は、外圏型電子移動反応である  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}/[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+/\text{Fe}(\text{Cp})_2$  および  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  の  $E_{a(k^0)}$  に比べて

Table 4-8 The activation energies ( $E_{a(D)}$ ) for the diffusion coefficients in BMPTFSI.

Complexes	$E_{a(D)} / \text{kJ mol}^{-1}$
$[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}$	29
$[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$	28
$[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+$	19
$\text{Fe}(\text{Cp})_2$	20
$[\text{FeCl}_4]^-$	24
$[\text{FeCl}_4]^{2-}$	24
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	22
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	25

大きかった。[FeCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>/[FeCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> の大きな活性化エネルギーは、[FeCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>/[FeCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> の電極反応機構が外圏型電子移動ではないためと推測される。一方、外圏型電子移動反応については、(3-16) 式が適用できると考えられる。(3-19) 式より、核頻度因子は粘性率の逆数とほぼ比例関係にあるため、核頻度因子の温度依存性は (4-14) および (4-15) 式のように表わされる。

$$v_n \propto \frac{1}{\tau_L} \propto \frac{1}{\eta} = \frac{1}{\eta^0} \exp\left(-\frac{E_{a(\eta)}}{RT}\right) \quad (4-14)$$

$$v_n \approx v_n^0 \exp\left(-\frac{E_{a(\eta)}}{RT}\right) \quad (4-15)$$

ここで、 $\eta^0$  と  $v_n^0$  は定数である。また、活性化 Gibbs エネルギー  $\Delta G^\ddagger$  は、標準エンタルピーとエントロピーの変化により、次のように表される。

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (4-16)$$

ここで、 $\Delta H^\ddagger$  は活性化エンタルピー、 $\Delta S^\ddagger$  は活性化エントロピーである。(3-16)、(4-15) および (4-16) 式を組み合わせると、(4-17) 式が与えられる。

$$k^0 = K_P \kappa_{el} v_n^0 \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger + E_{a(\eta)}}{RT}\right) \quad (4-17)$$

式(4-13) と (4-17) の比較から、見かけの活性化エネルギー ( $E_{a(k^0)}$ ) は  $\Delta H^\ddagger$  と  $E_{a(\eta)}$  の和で表すことができる。[Fe(bpy)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>/[Fe(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>、[Fe(Cp)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>/Fe(Cp)<sub>2</sub> および [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>/[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> の電荷移動速度の見かけの活性化エネルギーは、BMPTFSI の粘性率の活性化エネルギーとほぼ同程度であった。したがって、 $E_{a(k^0)}$  に対して  $E_{a(\eta)}$  の寄与が支配的であると考えられる。一方、溶媒を誘電性の連続体とみて導かれる  $\Delta H^\ddagger$  の寄与は分子性溶媒を含まないイオン液体中においては小さいことが示唆された。

今回の電極反応は断熱過程で進行すると仮定したが、その仮定が成り立たない場合や錯体自体の構造の再配向の活性化障壁が大きい場合、 $\tau_L^{-1}$  は  $\tau_L^{-\theta}$  ( $\theta$  は  $0 < \theta < 1$  の係数) に修正することが提案されている [9]。その場合、以下のように書き換えられる。

$$k^0 = K_P \kappa_{cl} \nu_n^0 \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger + \theta E_{a(\eta)}}{RT}\right) \quad (4-18)$$

したがって、 $E_{a(k^0)}$  に対する粘性率の寄与を過大評価している可能性がある。しかし、 $\theta$  の影響について検討の余地はあるが、イオン液体中における外圏型電子移動反応について、粘性抵抗がまねくイオン液体の運動性の低さが主たる活性化障壁の因子であると考えられる。

Table 4-9 The heterogeneous rate constants ( $k^0$ ) at 25 °C and apparent activation energies ( $E_{a(k^0)}$ ) for  $k^0$  in BMPTFSI and some solvents.

Reaction	System	$10^3 k^0$ / cm s <sup>-1</sup>	$E_{a(k^0)}$ / kJ mol <sup>-1</sup>	Ref.
[Fe(bpy) <sub>3</sub> ] <sup>3+</sup> /[Fe(bpy) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup>	BMPTFSI	0.90 ± 0.05	24	This study
[Fe(Cp) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> /Fe(Cp) <sub>2</sub>	BMPTFSI	4.3 ± 0.2	18	This study
[FeCl <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> /[FeCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	BMPTFSI	1.4 ± 0.2	40	This study
[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> /[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup>	BMPTFSI	0.18 ± 0.01	26	This study
[Fe(bpy) <sub>3</sub> ] <sup>3+</sup> /[Fe(bpy) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup>	BMITFSI	3.6	23	[15]
[Fe(Cp) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> /Fe(Cp) <sub>2</sub>	BMITFSI	5.3	23	[15]
[Fe(Cp) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> /Fe(Cp) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH	1.55 × 10 <sup>3a</sup>	22.4	[7]
[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> /[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup>	H <sub>2</sub> O	1.3 × 10 <sup>b</sup>	16	[34]

<sup>a</sup> At 12 °C.

<sup>b</sup> At 20 °C.

## 4-6 参考文献

- [1] X. Zhang, J. Leddy and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3719 (1985).
- [2] D. E. Khoshtariya, T. D. Dolidze, D. Krulic, N. Fatouros, and D. Devilliers, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 7800 (1998).
- [3] D. E. Khoshtariya, T. D. Dolidze, L. D. Zusman, D. H. Waldeck, *J. Phys. Chem. A*, **105**, 1818 (2001).
- [4] T. Gennett, D. F. Milner, and M. J. Weaver, *J. Phys. Chem.*, **89**, 2787 (1985).
- [5] M. J. Weaver, and T. Gennett, *Chem. Phys. Lett.*, **113**, 213 (1985).
- [6] S. U. M. Khan, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **85**, 2001 (1989).
- [7] A. S. Baranski, and K. Winkler, *J. Electroanal. Chem.*, **313**, 367 (1991).
- [8] L. K. Safford, and M. J. Weaver, *J. Electroanal. Chem.*, **331**, 857 (1992).
- [9] W. R. Fawcett, and M. Opallo, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **33**, 2131 (1994).
- [10] J. N. Richardson, J. Harvey, and R. W. Murray, *J. Phys. Chem.*, **98**, 13396 (1994).
- [11] W. Miao, Z. Ding, and A. J. Bard, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 1392 (2002).
- [12] M. Matsumoto, and T. W. Swaddle, *Inorg. Chem.*, **43**, 2724 (2004).
- [13] M. Matsumiya, M. Terazono, and K. Tokuraku, *Electrochim. Acta*, **51**, 1178 (2006).
- [14] N. Fietkau, A. D. Clegg, R. G. Evans, C. Villagrán, C. Hardacre, and R. G. Compton, *ChemPhysChem*, **7**, 1041 (2006).
- [15] T. D. Dolidza, D. E. Khoshtariya, P. Illner, L. Kulisiewicz, A. Delgado, and R. van Eldik, *J. Phys. Chem. B*, **112**, 3085 (2008).
- [16] M. Yamagata, N. Tachikawa, Y. Katayama, and T. Miura, *Electrochim. Acta*, **52**, 3317 (2007).
- [17] M. Yamagata, Doctor's thesis, Keio University (2006).
- [18] M. J. Earle, B. J. Mcauley, A. Ramani, K. R. Seddon, and J. M. Thomson, WO 02072260.
- [19] G. Gritzner, K. Danksagmüller, and V. Gutmann, *J. Electroanal. Chem.*, **72**, 177 (1976).
- [20] O. O. Okoturo, and T. J. VanderNoot, *J. Electroanal. Chem.*, **568**, 167 (2004)
- [21] R. G. Evans, A. J. Wain, C. Hardacre, and R. G. Compton, *ChemPhysChem*, **6**, 1035 (2005).
- [22] Y. Katayama, K. Sekiguchi, M. Yamagata, and T. Miura, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, E247 (2005).
- [23] V. Gutmann, *The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions*, Plenum Press, New York (1978).
- [24] U. Mayer, A. Kotočová, and V. Gutmann, *J. Electroanal. Chem.*, **103**, 409 (1979).
- [25] S. Sahami, and M. J. Weaver, *J. Electroanal. Chem.*, **122**, 155 (1981).
- [26] M. Yamagata, Y. Katayama, and T. Miura, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, E5, (2006).

- [27] S. Sahami, and R. A. Osteryoung, *Inorg. Chem.*, **23**, 2511 (1984).
- [28] T. Saji, T. Yamada, and S. Aoyagui, *J. Electroanal. Chem.*, **61**, 147 (1975).
- [29] J. A. Riddick, and W. B. Bunger, *Organic Solvents, Physical Properties and Methods of Purification*, 3rd ed., Wiley, Interscience, New York, (1970).
- [30] C. L. Hussey, L. A. King, and J. S. Wilkes, *J. Electroanal. Chem.*, **102**, 321 (1979).
- [31] C. Nanjundiah, K. Shimizu, and R. A. Osteryoung, *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 2474 (1982).
- [32] C. L. Hussey, I.W Sun, S. K. D. Strubinger, and P. A. Barnard, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 2515 (1990).
- [33] H. Ikeuchi, and M. Kanakubo, *J. Electroanal. Chem.*, **493**, 93 (2000).
- [34] J. E. B. Randles, and K. W. Somerton, *Trans. Faraday Soc.*, **48**, 937 (1952).
- [35] J. T. Hupp, and M. J. Weaver, *Inorg. Chem.*, **23**, 3639 (1984).
- [36] J. O'M. Bockris, and A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, 2nd Ed., p. 454 Plenum Press, New York (1998).

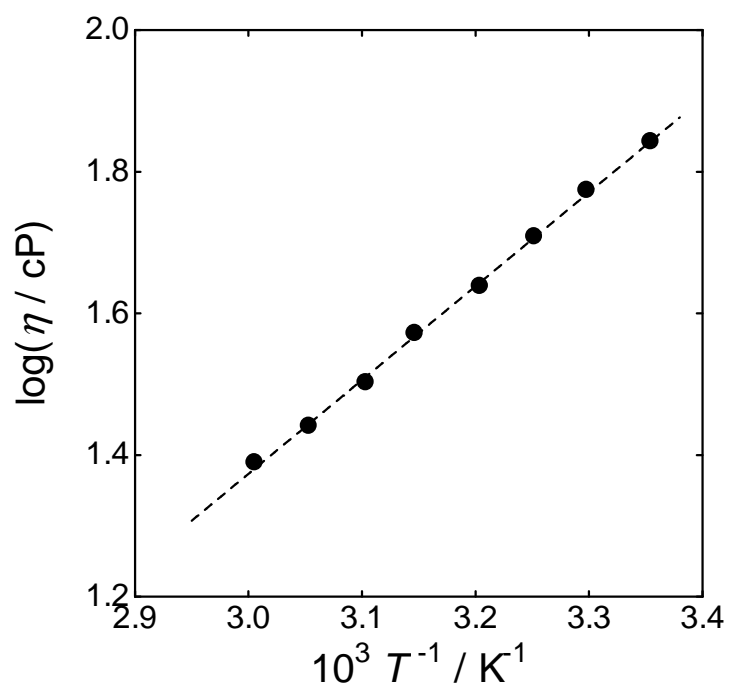
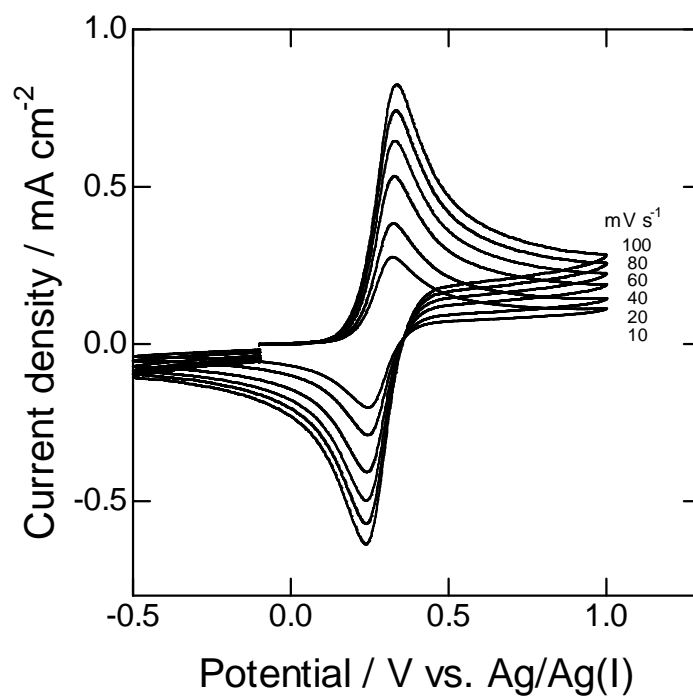


Fig. 4-1 Temperature dependence of viscosity of BMPTFSI.

Fig. 4-2 Cyclic voltammograms of a platinum electrode in BMPTFSI containing  $0.05 \text{ mol dm}^{-3}$   $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$  at  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ; scan rate: 10, 20, 40, 60, 80 and  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .

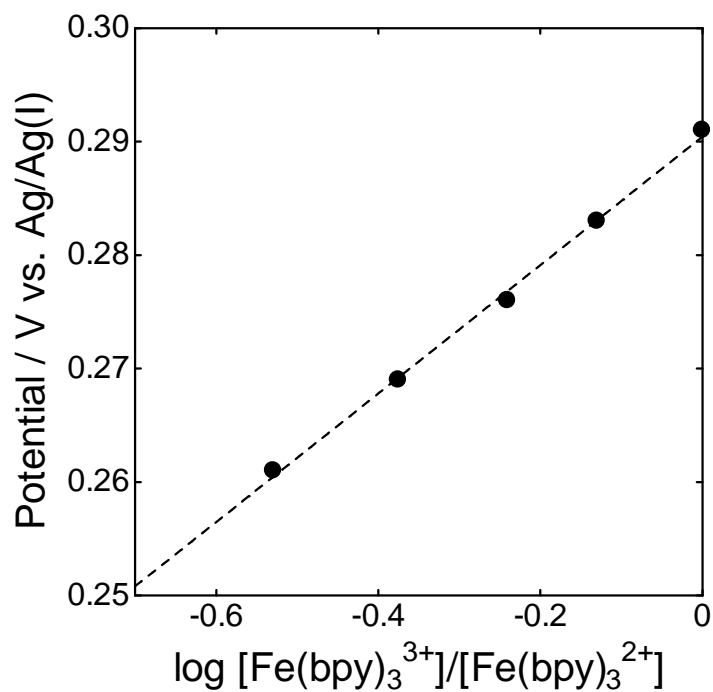


Fig. 4-3 Open circuit potentials of a platinum electrode during intermittent potentiostatic oxidation of  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$  to  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}$  in BMPTFSI at 25 °C.

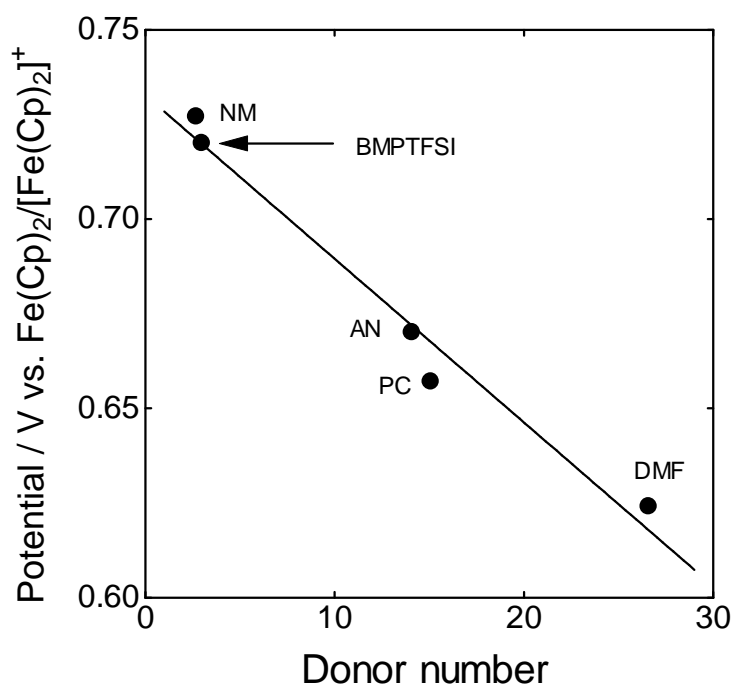


Fig. 4-4 Relationship between the redox potentials of  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}/[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$  and the donor numbers of the solvents.



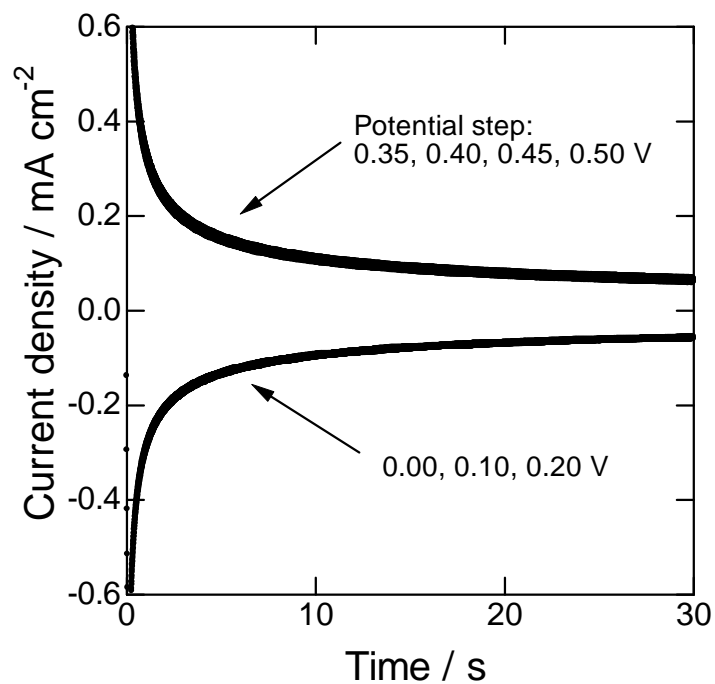


Fig. 4-5 Chronoamperograms in BMPTFSI containing  $0.025 \text{ mol dm}^{-3} [\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$  and  $0.025 \text{ mol dm}^{-3} [\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}$  at  $25^\circ\text{C}$ .

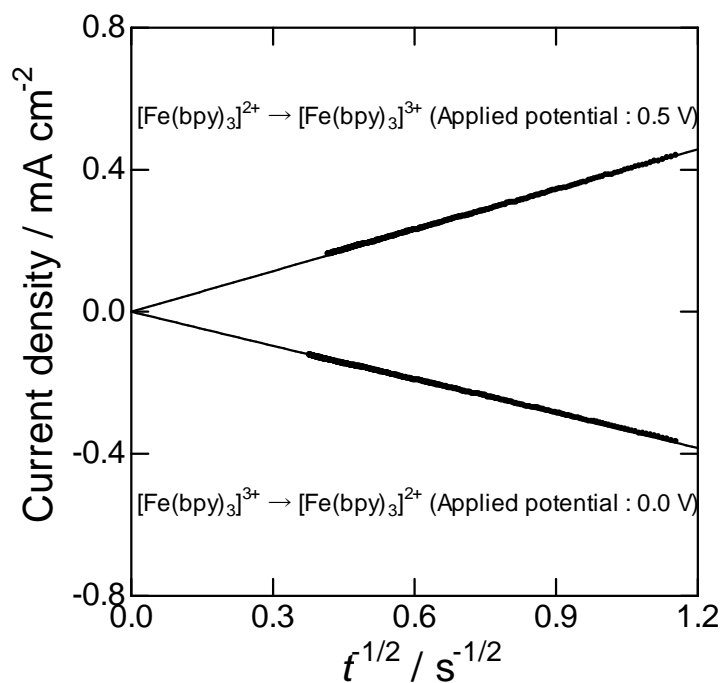


Fig. 4-6 Cottrell plots of a platinum electrode in BMPTFSI containing  $0.025 \text{ mol dm}^{-3} [\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$  and  $0.025 \text{ mol dm}^{-3} [\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}$  at  $25^\circ\text{C}$ .

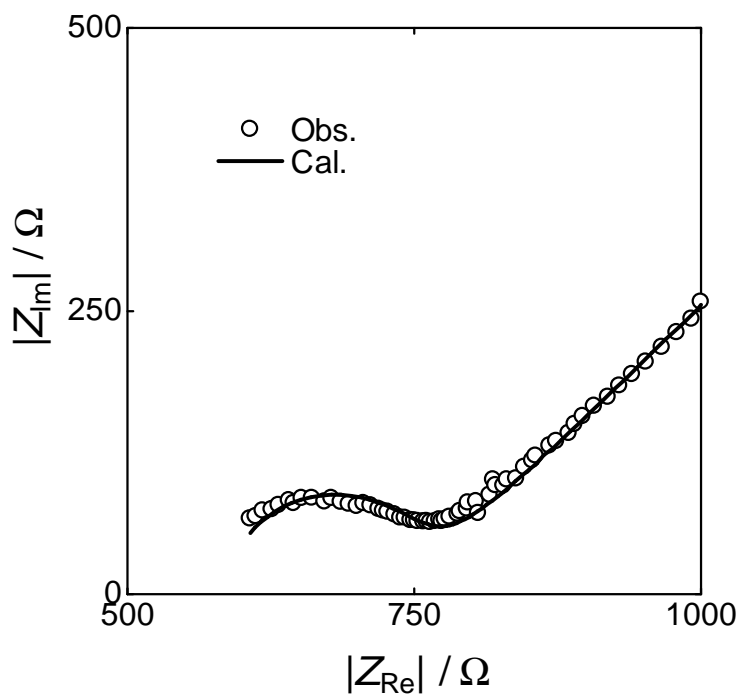


Fig. 4-7 Nyquist plots of a platinum electrode in BMPTFSI containing  $0.025 \text{ mol dm}^{-3} [\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$  and  $0.025 \text{ mol dm}^{-3} [\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}$  at  $25^\circ\text{C}$ .

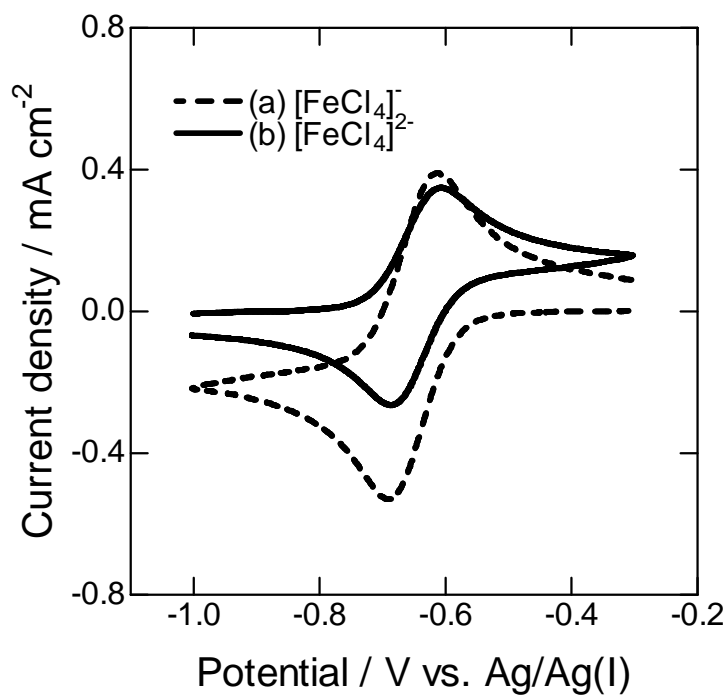


Fig. 4-8 Cyclic voltammograms of a platinum electrode in (a) BMPTFSI containing  $0.05 \text{ mol dm}^{-3} [\text{FeCl}_4]^-$  and (b) BMPTFSI containing  $0.05 \text{ mol dm}^{-3} [\text{FeCl}_4]^{2-}$  at  $25^\circ\text{C}$ ; scan rate:  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .

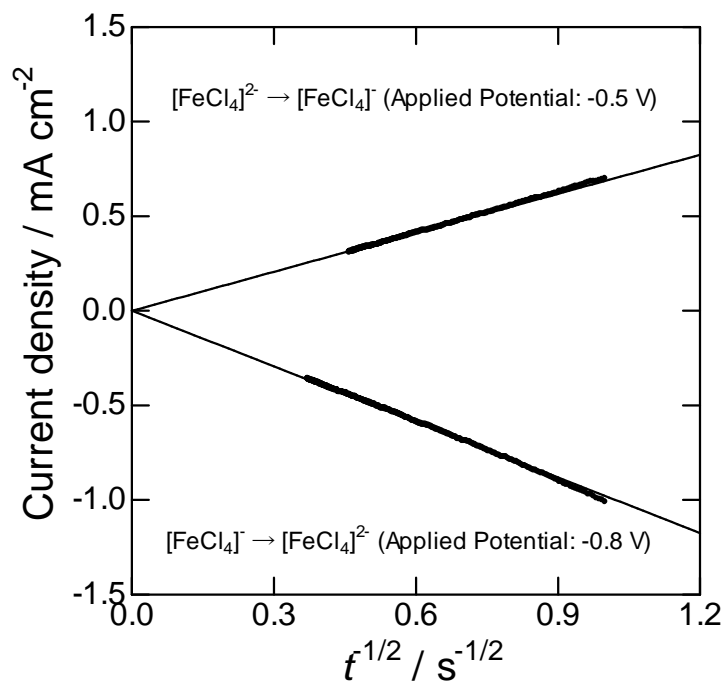


Fig. 4-9 Cottrell plots of a platinum electrode in BMPTFSI containing  $0.05 \text{ mol dm}^{-3}$   $[\text{FeCl}_4]^-$  and  $0.05 \text{ mol dm}^{-3}$   $[\text{FeCl}_4]^{2-}$  at  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

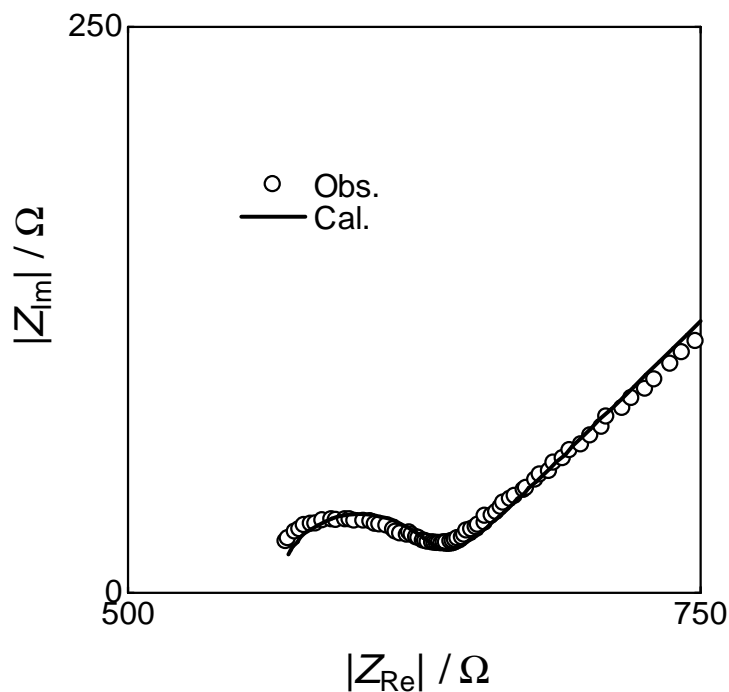


Fig. 4-10 Nyquist plots of a platinum electrode in BMPTFSI containing  $0.05 \text{ mol dm}^{-3}$   $[\text{FeCl}_4]^-$  and  $0.05 \text{ mol dm}^{-3}$   $[\text{FeCl}_4]^{2-}$  at  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

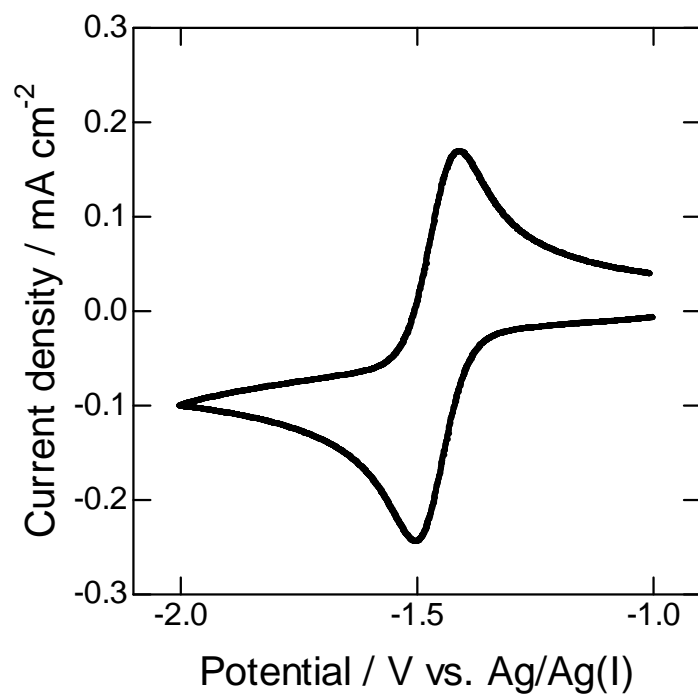


Fig. 4-11 Cyclic voltammogram of a platinum electrode in BMPTFSI containing  $0.05 \text{ mol dm}^{-3}$   $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  at  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ; scan rate:  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .

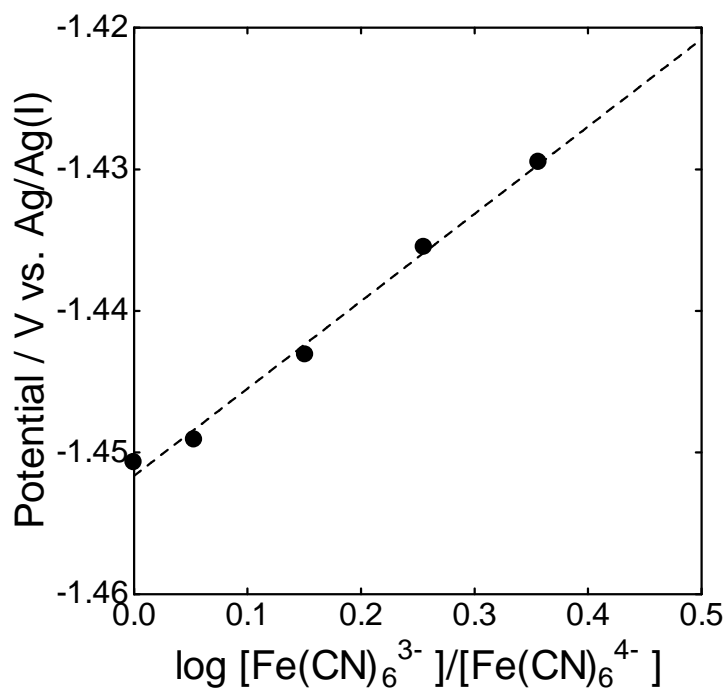


Fig. 4-12 Open circuit potentials of a platinum electrode during intermittent potentiostatic oxidation of  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  to  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  in BMPTFSI at  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

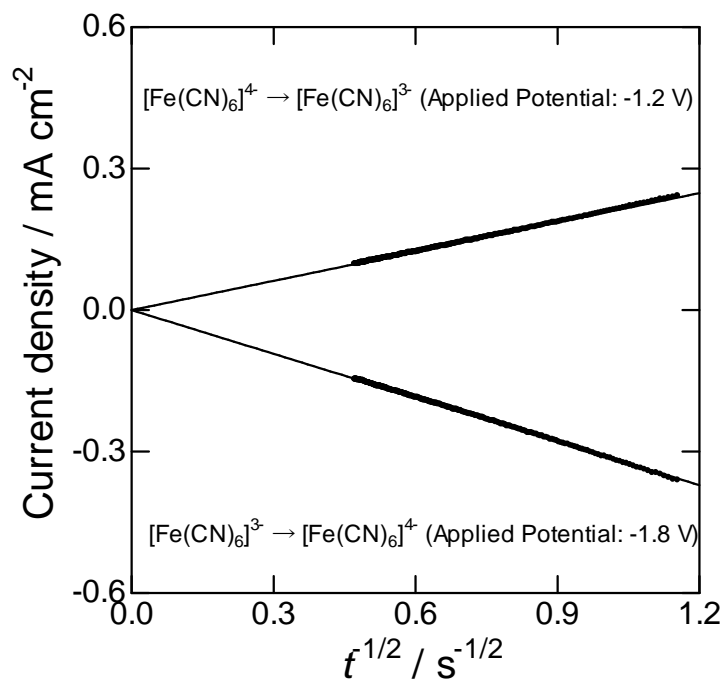


Fig. 4-13 Cottrell plots of a platinum electrode in BMPTFSI containing  $0.025 \text{ mol dm}^{-3} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  and  $0.025 \text{ mol dm}^{-3} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  at  $25^\circ\text{C}$ .

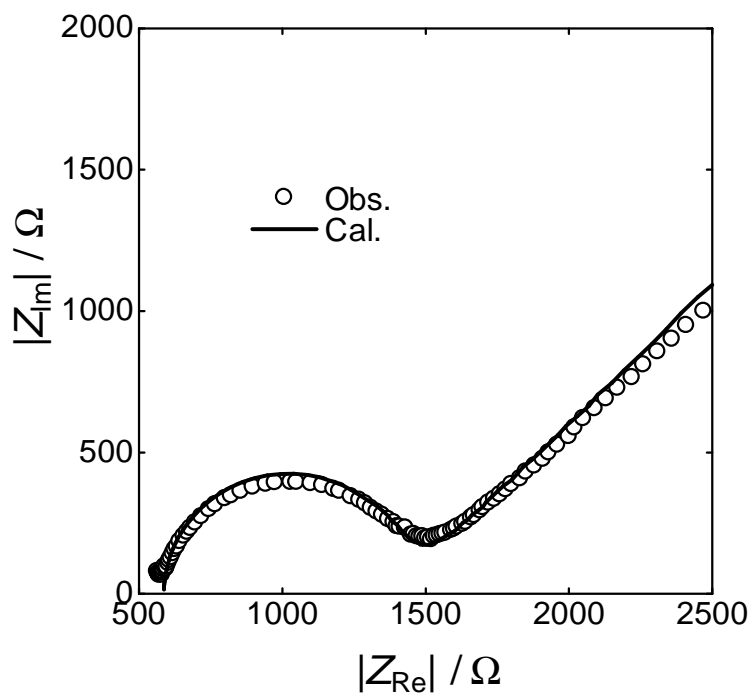


Fig. 4-14 Nyquist plots of a platinum electrode in BMPTFSI containing  $0.025 \text{ mol dm}^{-3} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  and  $0.025 \text{ mol dm}^{-3} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  at  $25^\circ\text{C}$ .

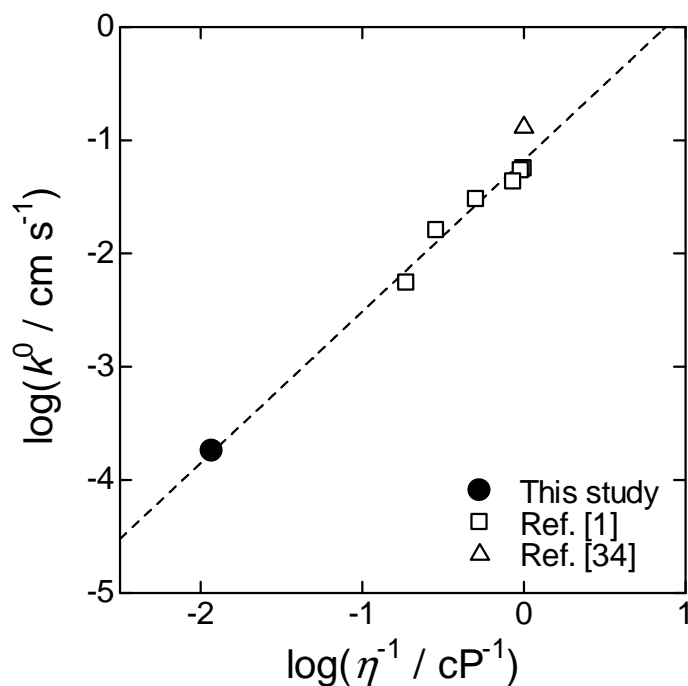


Fig. 4-15 Relationship between the heterogeneous rate constants ( $k^0$ ) for  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  and the viscosity ( $\eta$ ) of the media.

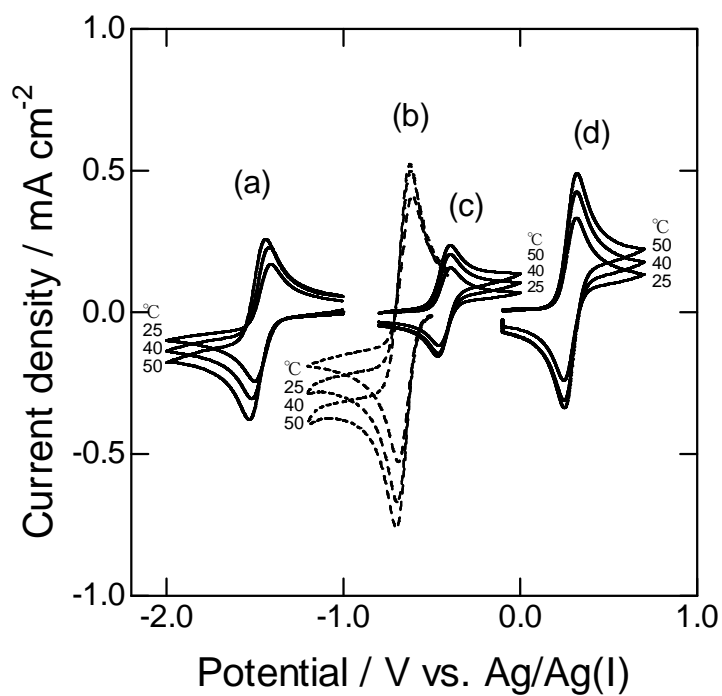


Fig. 4-16 Cyclic voltammograms of a platinum electrode in BMPTFSI containing iron redox couples at various temperatures. (a)  $0.05 \text{ mol dm}^{-3} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ , (b)  $0.05 \text{ mol dm}^{-3} [\text{FeCl}_4]^-$ , (c)  $0.01 \text{ mol dm}^{-3} \text{Fe}(\text{Cp})_2$ , (d)  $0.05 \text{ mol dm}^{-3} [\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ .

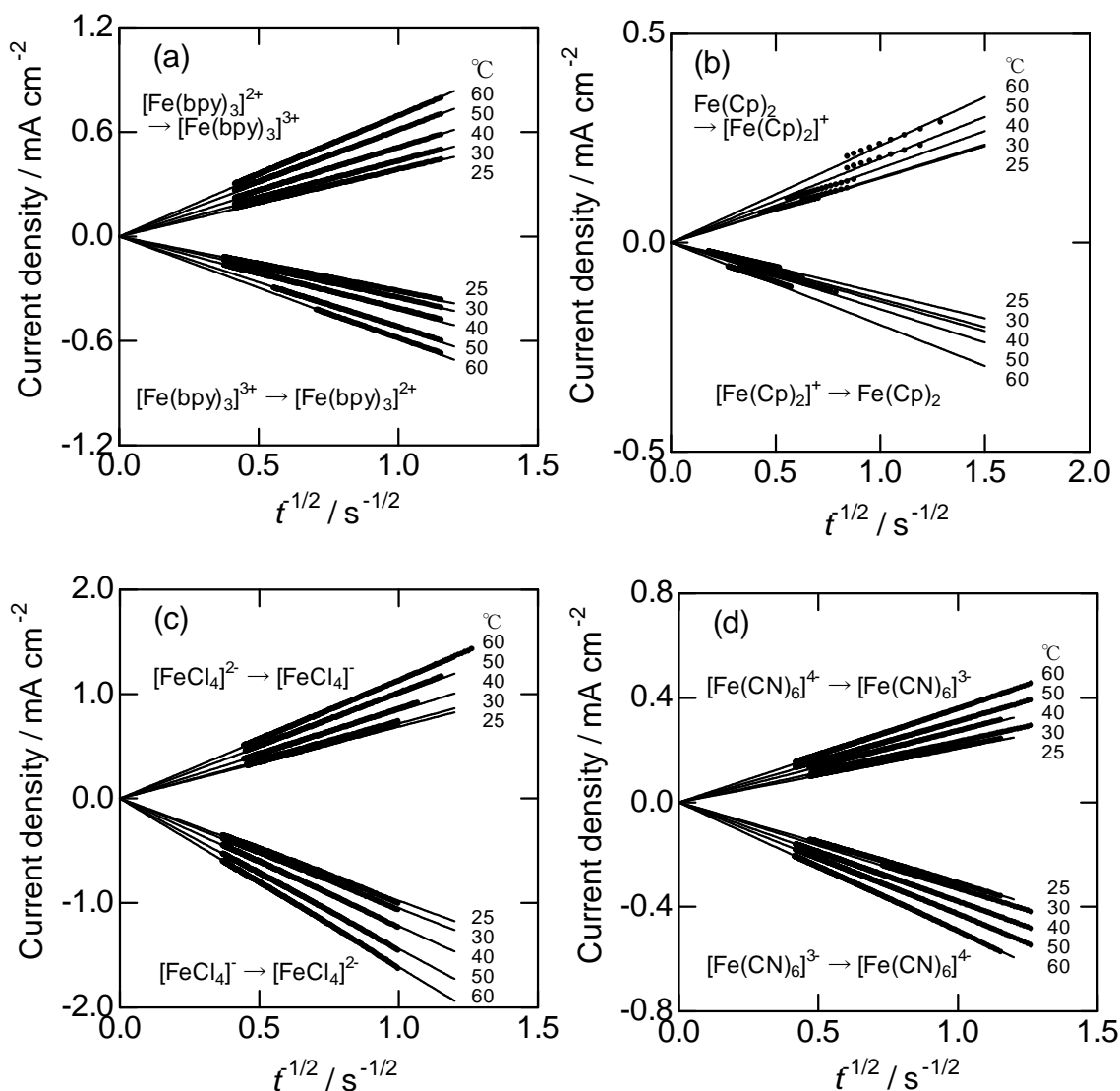


Fig. 4-17 Cottrell plots of a platinum electrode in BMPTFSI containing iron redox couples at various temperatures. (a)  $0.025 \text{ mol dm}^{-3}$   $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$  and  $0.025 \text{ mol dm}^{-3}$   $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}$ , (b)  $0.005 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{Fe}(\text{Cp})_2$  and  $0.005 \text{ mol dm}^{-3}$   $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+$ , (c)  $0.050 \text{ mol dm}^{-3}$   $[\text{FeCl}_4]^-$  and  $0.050 \text{ mol dm}^{-3}$   $[\text{FeCl}_4]^{2-}$ , (d)  $0.025 \text{ mol dm}^{-3}$   $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  and  $0.025 \text{ mol dm}^{-3}$   $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ .

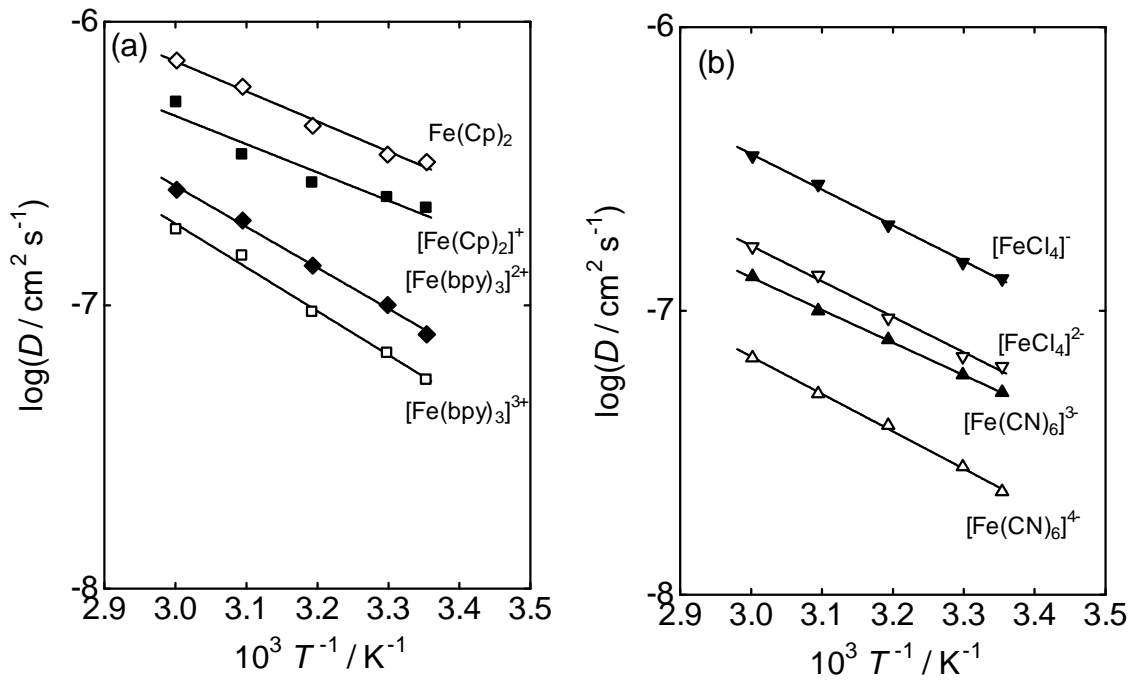


Fig. 4-18 Arrhenius plots for the diffusion coefficients ( $D$ ) of (a)  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+$  and  $\text{Fe}(\text{Cp})_2$  and (b)  $[\text{FeCl}_4]^-$ ,  $[\text{FeCl}_4]^{2-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  and  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  in BMPTFSI.

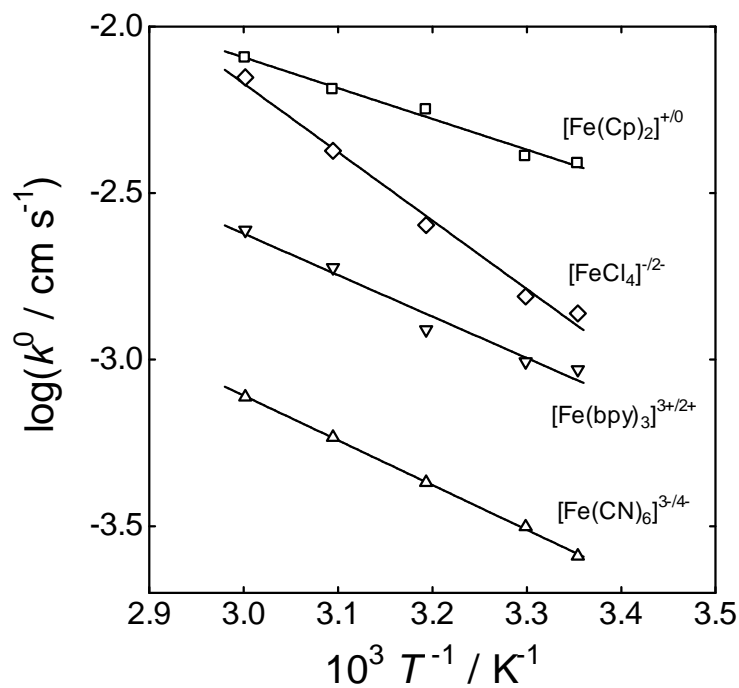


Fig. 4-19 Arrhenius plots for the apparent heterogeneous rate constants ( $k^0$ ) of  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}/[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+/\text{Fe}(\text{Cp})_2$ ,  $[\text{FeCl}_4]^-/[\text{FeCl}_4]^{2-}$  and  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  in BMPTFSI.



## 5 章 金属 TFSI 塩の電極反応速度

### 5-1 緒言

水溶液からの電析は、蒸着などのドライなプロセスに比べて、複雑な形状へ均一なめっきが可能であること、また比較的安価であることなどの理由から、表面処理の分野で用いられている。しかし、通常の金属電析浴である水溶液からの電析は水素発生との競合による電流効率の低下や、水の電気化学的電位窓による制限により卑な金属の電析が困難であるといった問題が挙げられる。水溶液に比べ、電位窓の広い有機溶媒の使用も研究されているが、有機溶媒の揮発性や可燃性から実用には適さない。イオン液体を用いた金属電析は、広い電位窓、難燃性、難揮発性から、新たな電析浴として期待されている。

Table 5-1 にまとめるように、TFSI 系イオン液体からの金属電析はすでに報告されている [1-20]。目的の金属の多くは、ハロゲン化物塩もしくは TFSI 塩で導入される。本章で扱う Mn, Fe, Co, Ni, Cu および Zn についていずれの金属も、イオン液体に金属の TFSI 塩を導入した系について電析可能であることが報告されている [3, 9-14]。

Gutmann によると、溶媒の電子供与性の尺度であるドナー数が増加した場合、2 価の金属イオンの溶媒和エネルギーが増大するため、金属(II)/金属の酸化還元電位は負に移行する [21]。ドナー数は  $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{TFSI}^-$  であるので [21, 22]、ハロゲン化物塩に比べて TFSI の塩で金属塩を導入した方が、高い電位で金属の析出が可能となることが予想される。

イオン液体は電析浴の支持電解質として期待されるものの速度論的および熱力学的なデータが少ない。これらの議論を困難にしている原因に

- (1) 目的の金属が析出するか否かの議論が中心である。
- (2) 参照極に Pt や Ag 擬似参照など熱力学的に定義することが困難な参照電極を使用しているため、電位の比較ができない。
- (3) 目的とする金属にもよるが、電析過程の過電圧が極めて大きいため、酸化還元電位を決定できない。
- (4) IR ドロップが無視できないため、適切な手法を用いないと誤った測定データが得られる。

などが挙げられる。金属電析を目的としてイオン液体を用いるためには、体系的な理解が

望まれる。

本章では,  $M(\text{TFSI})_2$  塩 ( $M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$  および  $\text{Zn}$ ) を溶解した BMPTFSI 中における金属化学種  $M(\text{II})$  の物質輸送現象を中心とした電極反応速度および酸化還元電位の熱力学的検討を行う。また,  $\text{Eu}(\text{II})$  や  $\text{Eu}(\text{III})$  の拡散挙動についても扱い, 溶存状態と拡散現象の関連を考察した。

ただし, 本論文では,  $M(\text{TFSI})_2$  塩をイオン液体に導入した金属化学種の表記を  $M(\text{II})$  とする。例えば,  $\text{Fe}(\text{TFSI})_2$  塩をイオン液体に導入した場合の鉄(II) 化学種は  $\text{Fe}(\text{II})$  と表記される。

Table 5-1 Metal deposition from ionic liquids

Metal or metal alloy	Metal salt	Ionic liquid	Ref.
Li	LiTFSI	BMPTFSI	[1, 2]
Mg	$\text{Mg}(\text{TFSI})_2$	TMHATFSI	[3, 4]
Al	$\text{AlCl}_3$	BMPTFSI	[5]
Si	$\text{SiCl}_4$	BMPTFSI	[6, 7]
Ti	$\text{TiCl}_4$	BMITFSI	[8]
Mn	Anode dissolution of Mn	$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3(\text{CH}_3)\text{N-TFSI}$	[9]
Fe	$\text{Fe}(\text{TFSI})_2$	BMPTFSI	[10]
Co	$\text{Co}(\text{TFSI})_2$	BMPTFSI	[11]
Ni	$\text{Ni}(\text{TFSI})_2$	TMHATFSI	[3]
Cu	$\text{Cu}(\text{TFSI})_2$	TMHATFSI	[3, 12]
Zn	$\text{Zn}(\text{TFSI})_2$	TMHATFSI	[3]
Zn	Anode dissolution of Zn	$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3(\text{CH}_3)\text{N-TFSI}$	[9]
Pd	$\text{PdBr}_2$	BMPTFSI	[15]
Ag	$\text{AgTFSI}, \text{AgNO}_3, \text{AgCF}_3\text{SO}_3$	BMPTFSI	[16]
Cs(Hg)	Anode dissolution of Cs	$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3(\text{CH}_3)\text{N-TFSI}$	[17]
Ta	$\text{TaF}_5$	BMPTFSI	[18]
La	$\text{La}(\text{TFSI})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$(n\text{-C}_4\text{H}_9)(\text{CH}_3)_3\text{N-TFSI}$	[19]
Sm	$\text{Sm}(\text{TFSI})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$(n\text{-C}_4\text{H}_9)(\text{CH}_3)_3\text{N-TFSI}$	[19]
Eu	$\text{Eu}(\text{TFSI})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$(n\text{-C}_4\text{H}_9)(\text{CH}_3)_3\text{N-TFSI}$	[19]
Th	$\text{Th}(\text{TFSI})_4(\text{HTFSI})$	$(n\text{-C}_4\text{H}_9)(\text{CH}_3)_3\text{N-TFSI}$	[20]
Mn-Zn	Anode dissolution of Mn and Zn	$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3(\text{CH}_3)\text{N-TFSI}$	[9]
Cu-Sn	$\text{Sn}(\text{TFSI})_2$	$(n\text{-C}_6\text{H}_{13})(\text{CH}_3)_3\text{N-TFSI}$	[13, 14]

## 5-2 実験方法

### 5-2-1 試薬

本章で用いた試薬を Table 5-2 に示す.

Table 5-2 List of chemical reagents used in Chapter 5.

Reagent	Company	Purity
Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide acid, HTFSI	Morita Kagaku	
Manganese(II) carbonate <i>n</i> -hydrate, $\text{MnCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	> 99.9 %
Iron powder, Fe	Wako Junyaku	> 99.9 %
Cobalt(II) carbonate, $\text{CoCO}_3$	Kanto Kagaku	
Nickel(II) carbonate, basic, $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Kanto Kagaku	
Zinc powder, Zn	Koujundo Kagaku	> 99.9 %
Europium(III) oxide, $\text{Eu}_2\text{O}_3$	Soekawa Kagaku	> 99.9 %

### 5-2-2 機器

本章で用いた機器を示す.

(a) 電気化学的測定 (北斗電工, HABF1510m)

詳細は 2-2-5 項参照.

(b) 紫外可視分光光度計 (日本分光, V-530) および 紫外可視近赤外分光光度計 (日本分光, V-570)

(c) 振動式粘度測定 (山一電機, VM-1G)

(d) 環境制御走査型電子顕微鏡 (SEM, NIKON XL-30ESEM)/エネルギー分散 X 線分光分析装置 (EDX, EDAX Phoenix)

(e) X 線回折装置 (XRD, Rigaku RAD-C)

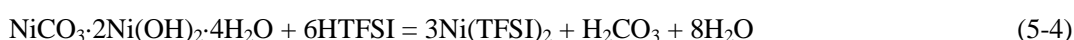
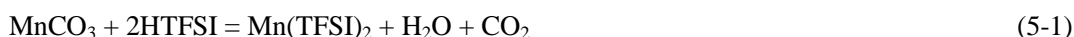
(f) X 線光電子分光装置 (XPS, JOEL JPPS-9000MC)

(g) 蛍光光度計 (日立, F-4500)

全面透明の蛍光セルを用い, Eu(II)/BMPTFSI および Eu(III)/BMPTFSI の発光スペクトルを測定した.

### 5-2-3 M(TFSI)<sub>2</sub> (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu および Zn) の合成

金属の TFSI<sup>-</sup> 塩は金属電析や有機合成触媒を目的に合成されている。一般に、金属の TFSI<sup>-</sup> 塩は金属酸化物、金属炭酸塩、金属水酸化物と、HTFSI の反応から合成される。M(TFSI)<sub>2</sub> (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) は以下の方法により合成した [12, 23, 24].



未反応の金属、金属酸化物もしくは金属炭酸塩をろ過で取り除いた M(TFSI)<sub>2</sub> 水溶液の水分を除去し固体が得られる。この固体を 130 °C, 24 h 真空乾燥 (Fe(TFSI)<sub>2</sub> の場合は 160 °C) することで M(TFSI)<sub>2</sub> が得られた。

### 5-2-4 Eu(TFSI)<sub>3</sub> の合成

Eu(TFSI)<sub>3</sub> は以下の反応により合成した [22].



未反応の Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> をろ過で取り除いた Eu(TFSI)<sub>3</sub> 水溶液の水分を除去し固体が得られる。この固体を 130 °C, 24 h 真空乾燥することで Eu(TFSI)<sub>3</sub> が得られた。

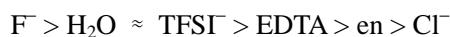
## 5-3 BMPTFSI 中における M(II) の溶存状態

### 5-3-1 TFSI<sup>-</sup> 系イオン液体中における M(II) の溶存状態の検討例

TFSI<sup>-</sup> 系イオン液体中において Mn(II), Co(II), Ni(II) および Zn(II) の溶存状態はすでにいくつか検討されている [25, 26]. Katayama らは BMPTFSI 中の Co(II) の紫外可視吸収スペクトルの形状やモル吸光係数の検討から、Co(II) は 3 つの TFSI<sup>-</sup> が O 原子の部分で 2 座配位した八面体構造をとると、報告している [25]. また, Fujii らは Raman 分光法や赤外分光法から、Mn(II), Co(II), Ni(II) および Zn(II) も八面体六配位構造をとることを明らかにしている [26].

## 5-3-2 Mn(II) の分光学

Fig. 5-1 に  $0.2 \text{ mol dm}^{-3}$  Mn(II) を含む BMPTFSI の吸収スペクトルを示す. 類似したスペクトル形状を示した  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  の吸収帯との相対的な比較から, Table 5-3 に示すように,  $24900 \text{ cm}^{-1}$  の吸収は  ${}^4A_{1g}, {}^4E_g \leftarrow {}^6A_{1g}$  遷移に対応すると考えられる [27]. Table 5-4 に孤立イオン  $\text{Mn}^{2+}$  や 八面体 Mn(II) 錯体との遷移エネルギーの比較を示す [27]. 遷移エネルギーは錯体の方が常に小さく, エネルギー減少の程度は電子雲拡大系列で説明される. 電子雲拡大系列は金属と配位子間の共有結合性の尺度を表し, 小さな遷移エネルギーは d 電子が配位子上に非局在化されている程度が大きいことを示している. Table 5-4 から, 次のような系列ができる.



ここで, EDTA はエチレンジアミン四酢酸イオン, en はエチレンジアミンである. この系列は, 配位原子の共有結合性の傾向と定性的に一致するといわれ [27], Pauling の電気陰性度 (Pauling の電気陰性度; F: 3.98, O: 3.44, N: 3.04, Cl: 3.16 [28]) と逆の順序



にほぼ一致する.  $\text{TFSI}^-$  の電子雲拡大系列は, N 原子で配位するエチレンジアミンより小さく, O 原子で配位する  $\text{H}_2\text{O}$  とほぼ一致した. このことは, Raman 分光法により Mn(II) は  $\text{TFSI}^-$  の O 元素と配位結合するとの結果 [26] と一致する. したがって, イオン液体中において,  $\text{TFSI}^-$  の O が 2 座配位した八面体型  $[\text{Mn}(\text{TFSI})_3]^-$  として溶存していると考えられる.

Table 5-3 Absorption spectrum of BMPTFSI containing  $0.2 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{Mn}(\text{TFSI})_2$ .

Wavenumber / $10^3 \text{ cm}^{-1}$	Wavelength / nm	Assignment
24.9	401	${}^4A_{1g}, {}^4E_g \leftarrow {}^6A_{1g}$

Table 5-4 Transition energy of free Mn<sup>2+</sup> and some Mn(II) complexes.

Complex	Transition energy / 10 <sup>3</sup> cm <sup>-1</sup>
[Mn(TFSI) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	24.9
Mn <sup>2+</sup> (free ion)	26.8
MnF <sub>2</sub>	25.3
[Mn(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>	25.0
[MnCl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>	24.7
[Mn(EDTA)] <sup>2-</sup>	24.0
[Mn(en) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup>	23.8
MnCl <sub>2</sub>	23.7

### 5-3-3 Fe(II) の分光学

Fig. 5-2 に 0.1 mol dm<sup>-3</sup> Fe(II) を含む BMPTFSI の吸収スペクトルを示す. 吸収スペクトルは [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> や [Fe(DMSO)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> (DMSO = ジメチルスルフォキシド) と形状が類似しており, 吸収帯の位置が全体的にシフトしていることが観測された [27, 29]. Table 5-5 に高スピン八面体六配位として帰属した吸収バンドを示す. 8200 cm<sup>-1</sup> の吸収バンドは,

$${}^5E_g \leftarrow {}^5T_{2g} = \Delta_0 \approx 8200 \text{ cm}^{-1} \quad (5-8)$$

に帰属できる [27]. ここで  $\Delta_0$  は配位子場分裂パラメータである. 6700 cm<sup>-1</sup> 付近で観測されたスペクトルの肩は Jahn-Teller 効果によるものと考えられるため, 真の  $\Delta_0$  は 6700 と 8200 cm<sup>-1</sup> の間にあると考えられる. また, Jahn-Teller 効果による肩吸収の観測から, Fe(II) は正八面体構造からやや歪んだ溶存状態であることが予想される. 既報 [26] の M(II) (M = Mn, Co, Ni, Zn) の溶媒和研究と同様, Fe(II) は TFSI<sup>-</sup> で配位された [Fe(TFSI)<sub>3</sub>] で溶存していると考えられる.  $\Delta_0$  を他の配位子と比較すると, 次のように序列される [27].

Table 5-5 Absorption spectrum of BMPTFSI containing 0.1 mol dm<sup>-3</sup> Fe(TFSI)<sub>2</sub>.

Wavenumber / 10 <sup>3</sup> cm <sup>-1</sup>	Wavelength / nm	$\epsilon$ / M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>	Assignment
8.2	1214	3.0	${}^5E_g \leftarrow {}^5T_{2g}$

$\Delta_0$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) の比較 :  $\text{CN}^- > \text{H}_2\text{O} > \text{DMSO} > \text{TFSI}^-$

したがって、TFSI<sup>-</sup> は H<sub>2</sub>O や DMSO に比べ、弱配位子場をとりやすいといえる。錯体形成にともなう配位子場安定化エネルギー (LFSE) は高スピン Fe(II) の場合、

$$\text{LFSE} = 0.4 \Delta_0 \quad (5-9)$$

で表されるため、Fe(II) の全溶媒和エネルギーに対する配位子場安定化エネルギーの寄与は H<sub>2</sub>O や DMSO に比べ、小さいと考えられる。

#### 5-3-4 Co(II) の分光学

Fig. 5-3 に  $0.05 \text{ mol dm}^{-3}$  Co(II) を含む BMPTFSI の吸収スペクトルを示す。Co(II)/BMPTFSI のスペクトルは、 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  や  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  の吸収帯の数やその相対的な位置が類似していた [27]。Table 5-6 に高スピン八面体六配位として帰属した吸収バンドを示す。田辺-菅野ダイアグラムを用いて、配位子場分裂パラメータ  $\Delta_0$  および Racah パラメータ  $B$  を検討する。Fig. 5-3 から得られた吸収帯のエネルギー比は

$$\frac{{}^4T_{1g} \leftarrow {}^4T_{1g}}{{}^4T_{2g} \leftarrow {}^4T_{1g}} = \frac{18100}{6500} = 2.8 \quad (5-10)$$

となる。この比は田辺-菅野ダイアグラムによると、次のように対応する。

$$\frac{\Delta_0}{B} = 9.2 \quad (5-11)$$

$$\frac{{}^4T_{2g} \leftarrow {}^4T_{1g}}{B} = \frac{6500}{B} = 7.9 \quad (5-12)$$

したがって、Co(II)/BMPTFSI に対して、次の値が得られる。

$$B = 830 \text{ cm}^{-1} \quad (5-13)$$

$$\Delta_0 = 7600 \text{ cm}^{-1} \quad (5-14)$$

Table 5-6 Absorption spectrum of BMPTFSI containing  $0.05 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Co(TFSI)}_2$ .

Wavenumber / $10^3 \text{ cm}^{-1}$	Wavelength / nm	$\epsilon$ / $\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	Assignment
6.5	1530	3.7	${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4T_{1g}$
13.1	764	1.3	${}^4A_{2g} \leftarrow$
18.1	551	31	${}^4T_{1g} \leftarrow$

Co(II) の  $B$  値は,  $\text{Co}^{2+}$  の孤立イオンに対する数値 ( $1120 \text{ cm}^{-1}$ ) に比べて減少した.  $\Delta_0$  を他の配位子と比較すると, 以下のように序列される [27].

$$\Delta_0 (\text{cm}^{-1}) \text{ の比較 : en} > \text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O} > \text{TFSI}^-$$

したがって, Fe(II) と同様に TFSI $^-$  は  $\text{H}_2\text{O}$  より弱配位子場をとりやすい配位子といえる. 紫外可視吸収スペクトル [25] や Raman 分光 [26] の既報と同様に TFSI $^-$  系イオン液体中で Co(II) は  $[\text{Co(TFSI)}_3]^-$  で溶存していると考えられる.

### 5-3-5 Ni(II) の分光学

Fig. 5-4 に  $0.05 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Ni(II)}$  を含む BMPTFSI の吸収スペクトルを示す. Ni(II)/BMPTFSI のスペクトルは,  $[\text{Ni(H}_2\text{O)}_6]^{2+}$  や  $[\text{Ni(NH}_3)_6]^{2+}$  の吸収帯の数やその相対的な位置が類似していた [27]. これまでの報告と同様に, Ni(II) は BMPTFSI 中で  $[\text{Ni(TFSI)}_3]^-$  のように溶存していると考えられる [26]. Table 5-7 に八面体六配位として帰属した吸収バンドを示す. Ni(II) のスペクトルを田辺-菅野ダイアグラムによって考察する. 次の比

$$\frac{{}^3T_{1g} \leftarrow {}^3A_{2g}}{{}^3T_{1g} \leftarrow {}^3A_{2g}} = \frac{23300}{12300} = 1.9 \quad (5-15)$$

に適合するように, 田辺-菅野ダイアグラムを用いると, 次の値が得られる.

$$\frac{\Delta_0}{B} = 7.8 \quad (5-16)$$



Table 5-7 Absorption spectrum of BMPTFSI containing  $0.05 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Ni(TFSI)}_2$ .

Wavenumber / $10^3 \text{ cm}^{-1}$	Wavelength / nm	$\epsilon$ / $\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	Assignment
7.2	1397	3.5	${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}$
12.3	816	5.5	${}^3T_{1g} \leftarrow$
14.6	686	—	${}^1E_g \leftarrow$
23.3	430	17.3	${}^3T_{1g} \leftarrow$

$$\frac{{}^3T_{1g} \leftarrow {}^3A_{2g}}{B} = \frac{12300}{B} = 13.5 \quad (5-17)$$

これらから次の値が得られる.

$$\Delta_0 = 7100 \text{ cm}^{-1} \quad (5-18)$$

$$B = 910 \text{ cm}^{-1} \quad (5-19)$$

$\text{Ni}^{2+}$  の孤立イオンの  $B$  の値は  $1030 \text{ cm}^{-1}$  である.  $B$  は金属と配位子間の共有結合性の大きさに依存する. 孤立イオンと比べて  $B$  値が減少する程度は, 電子雲拡大系列  $\beta$  で表される. BMPTFSI 中において  $\beta$  は次のように示される.

$$\beta = \frac{\text{錯体の Racah パラメータ } B}{\text{孤立イオンの Racah パラメータ } B} = \frac{910}{1030} = 0.88 \quad (5-20)$$

と計算された. Table 5-8 に  $\text{Ni(II)}$  錯体について, いくつかの配位子における  $\beta$  の値を示す.  $\beta$  の大きさに従って以下のような電子雲拡大系列ができる [27].



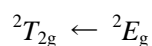
TFSI<sup>-</sup> が序列の上位にきたことは, TFSI<sup>-</sup> と  $\text{Ni(II)}$  との配位結合は, 共有結合性の寄与が小さいと考えられる. また,  $\text{Mn(II)}$  の場合と同様に  $\text{H}_2\text{O}$  と近い値を示したことから,  $[\text{Ni(TFSI)}_3]^-$  は TFSI<sup>-</sup> の O 原子と  $\text{Ni(II)}$  の配位であると考えられる.

Table 5-8 The  $\beta$  values of several ligands of Ni(II).

Ligand	$\beta$
TFSI <sup>-</sup>	0.88
F <sup>-</sup>	0.91
H <sub>2</sub> O	0.89
NH <sub>3</sub>	0.84
en	0.72
Cl <sup>-</sup>	0.70

### 5-3-6 Cu(II) の分光学

Fig. 5-5 に  $0.01 \text{ mol dm}^{-3}$  Cu(II) を含む BMPTFSI の吸収スペクトルを示す. Table 5-9 に八面体六配位として帰属した吸収バンドを示す [27]. 錯体が完全な八面体型であれば遷移は



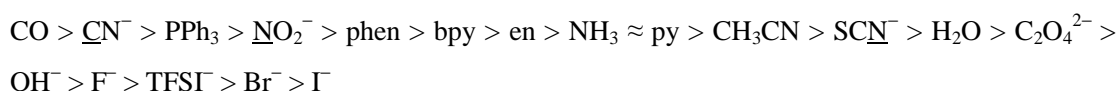
のみである. しかし観測された吸収帯は  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  の場合と同様にきわめて幅広いバンドが観測された. これは Jahn-Teller 効果のために, 歪んでいると考えられる. Jahn-Teller 効果のために真の  $\Delta_0$  の決定は難しいが,  $\Delta_0$  は約  $10900 \text{ cm}^{-1}$  付近であると考えられる.

Table 5-9 Absorption spectrum of BMPTFSI containing  $0.01 \text{ mol dm}^{-3}$  Cu(TFSI)<sub>2</sub>.

Wavenumber / $10^3 \text{ cm}^{-1}$	Wavelength / nm	$\epsilon$ / $\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	Assignment
10.9	921	26	${}^2T_{2g} \leftarrow {}^2E_g$

### 5-3-7 M(II) の溶存状態と分光化学系列

Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) の吸収スペクトルは測定波長 200 ~ 2000 nm の範囲でいずれも八面体六配位に特徴的な吸収スペクトルを示した. 一般に通常溶媒中において TFSI<sup>-</sup> はドナー数が小さいため, 金属イオンに配位せず, TFSI<sup>-</sup> の分光学的パラメータは評価できない. しかし, 溶媒を含まず BMP<sup>+</sup> と TFSI<sup>-</sup> のみしか存在しないイオン液体中では TFSI<sup>-</sup> が M(II) に配位し, [M(TFSI)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> のように溶存していると考えられる. 吸収スペクトルから, いずれの金属イオンについても BMPTFSI 中でそれぞれのイオンに対する  $\Delta_0$  値が得られた. ある金属の八面体型錯体について, 配位子をいろいろ変えて吸収スペクトルから  $\Delta_0$  値を求め,  $\Delta_0$  値の増加の順序に従って配位子をならべると, 一般にその序列は金属を変えても一定である. その序列は, 分光化学系列として知られており, 配位子としての TFSI<sup>-</sup> を加えると以下のようなになる (下線をつけた原子は両座配位子における供与体原子を表す) [30].



ただし, PPh<sub>3</sub> はトリフェニルホスフィン, phen は 1,10-フェナントロリン, bpy は 2,2'-ビピリジン, py はピリジンである. TFSI<sup>-</sup> は分光化学系列において下位に位置することがわかる. 配位子の分光化学系列は, 金属と配位子の結合の共有性に関係した電子雲拡大系列とは関係ない. 多くの因子が合わさって決まる系列なので, 分極率, 双極子モーメント, 配位子の電荷, あるいは配位子の電気陰性度で説明することはできない [27]. しかし, d 軌道を分裂させる能力の順に並べた分光化学系列から,  $\Delta_0$  値の小さい TFSI<sup>-</sup> は, 錯形成にともなう配位子場安定化エネルギーが小さい配位子であると考えられる.

### 5-3-8 電子雲拡大系列における TFSI<sup>-</sup>

電子雲拡大系列は, 配位子と金属イオンとの共有結合性の尺度である.  $\beta$  は以下のように表される.

$$\beta = \frac{B(\text{錯体})}{B(\text{孤立イオン})} \quad (5-21)$$

ここで,  $B$  は Racah のパラメータである. 通常, 孤立イオンに比べて  $B$  値は減少し, 小さな  $\beta$  値の錯体はかなり共有結合性を帯びていることを示している. BMPTFSI 中における Co(II) や Ni(II) の吸収スペクトルから TFSI<sup>-</sup> の  $\beta$  値を求めることができ, 次のように電

子雲拡大系列に含めることができる [27].



この系列は、配位子の供与原子の電気陰性度とはほぼ逆の傾向を示すため、金属イオンと配位している TFSI<sup>-</sup> の配位原子を推定することができる。Co(II)/BMPTFSI および Ni(II)/BMPTFSI の  $\beta$  値について、いずれも O 原子で配位する H<sub>2</sub>O と近い値を示すことから、TFSI<sup>-</sup> の O 原子を配位原子として金属イオンと配位していると考えられる。

### 5-3-9 M(II) のモル吸光係数

M(TFSI)<sub>2</sub> のモル吸光係数は、[M(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> の強度よりも大きかった。これは [M(TFSI)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> が対称心を欠いているためであり、通常の見積りでは禁制となっている d-d 遷移がある程度許容されるためであると考えられる。

## 5-4 M(II)/M の熱力学と電極反応速度

### 5-4-1 Mn(TFSI)<sub>2</sub> の電極反応

Fig. 5-6 に 0.050 mol dm<sup>-3</sup> Mn(TFSI)<sub>2</sub> を溶解した BMPTFSI 中における白金電極上のサイクリックボルタモグラムを示す。-2.4 V 付近に Mn(II) から Mn への反応にともなうカソード電流が、-1 V 付近に Mn から Mn(II) への反応にともなうアノード電流が観測された。また、-2.3 V 付近におけるサイクリックボルタモグラムは金属析出時の核生成に特徴的な電流のループが観測された。還元電位と酸化電位の差が 1 V 以上と、電位差が広いことから Mn(II)/Mn の電極反応は非可逆反応であると考えられる。Chen らは同様に (n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)N-TFSI 中において Mn(II)/Mn の電極反応は非可逆であることを報告している [9].

Fig. 5-7 に 25 ~ 200 °C の温度範囲において、0.050 mol dm<sup>-3</sup> Mn(TFSI)<sub>2</sub> を溶解した BMPTFSI 中のサイクリックボルタモグラムを示す。温度の上昇により、カソードおよびアノード電流値は増大し、ピーク間電位差は減少した。一般に、金属電析過程において、温度の上昇で、電荷移動速度・拡散・核生成速度・結晶成長速度が増大する。そのため、電流値の増大およびピーク間電位差の減少が観測されたと考えられる。また、温度の上昇にともない、カソードピーク電位は貴な方向にシフトした。一方、アノードピーク電位は -1 V 付近で、温度依存性が小さかった。このことから、Mn(II)/Mn の広いピーク間電位差は析出過電圧が大きいためであると考えられ、Mn(II)/Mn の酸化還元電位はアノード電位付近にあると考えられる。

200 °C のサイクリックボルタモグラムにおいて、25 °C の測定では観測されないアノード

電流が  $-0.5$  V 付近に観測された。白金作用極との Pt-Mn 合金の溶解反応にともなう電流の可能性はあるが、詳細はさらなる調査が必要である。

#### 5-4-2 Fe(TFSI)<sub>2</sub> の電極反応

Fig. 5-8 に  $0.00, 0.05, 0.10$  および  $0.20$  mol dm<sup>-3</sup> の Fe(TFSI)<sub>2</sub> を溶解した BMPTFSI の Pt 電極上  $25$  °C におけるサイクリックボルタモグラムを示す。ブランクには観測されない 2 組のアノード/カソード電流が、 $1.1/1.0$  V および  $-0.5/-2.0$  V に観測された。それぞれのピーク電流密度は Fe(TFSI)<sub>2</sub> 濃度とともに増大したことから、鉄の酸化還元に起因する電流と考えられる。

##### (a) Fe(II)/Fe の電極反応

$0.10$  mol dm<sup>-3</sup> の Fe(TFSI)<sub>2</sub> を含む BMPTFSI で  $-0.05$  mA cm<sup>-2</sup> 定電流陰極還元を行ったところ、常磁性を示す黒色粉体の析出物が得られた。析出物を無水アセトンで洗浄した後、SEM, EDX, XPS および XRD 測定を行った。SEM 観察 (Fig. 5-9) では、平滑な表面にクラックがある形態が認められた。EDX の元素分析では鉄元素を含むことも確認できたが炭素や酸素なども含まれていた。Fig. 5-10 の XPS スペクトルでは、アルゴンエッチング 90 s で鉄の 0 価に帰属できるスペクトルが観測されたため、BMPTFSI から鉄金属が電析したと考えられる (Table 5-10)。アルゴンエッチングをしない場合、0 価の鉄が得られていないのは XPS の測定を行う前に大気中に暴露したため析出した鉄が酸化されたためと考えられる。XRD では析出物に帰属できるスペクトルを観測できなかったため結晶性の低い鉄が得られたと考えられる。BMPTFSI からの Co [11, 25], Ta [18] 電析でも同様に XRD で回折線が得られないという報告がされているが、浴の温度を上昇させれば結晶性の金属が得られることも合わせて論じられている。これらの結果から、サイクリックボルタモグラムで観察された  $-1.9$  V の還元電流は Fe(II) から Fe(0) への析出、 $-0.5$  V の酸化電流は Fe から Fe(II) への溶解と考えられる。ピーク間電位差がおよそ  $1.4$  V と極めて広く、また、

Table 5-10 Binding energy for iron and iron oxides.

Species	Binding energy / eV
This deposit	710.5
This deposit after Ar <sup>+</sup> beam for 90s	706.9
Fe 2p <sub>3/2</sub>	706.75
FeO 2p <sub>3/2</sub>	709.2 - 710.2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2p <sub>3/2</sub>	710.7 - 711.0
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 2p <sub>3/2</sub>	711.2

作用極に Fe を用いた場合 Fe(II)/Fe が可逆電位を示さないため、Fe(II)/Fe の電極反応は非可逆な (電荷移動速度が遅い) 電極反応と考えられる。

Fig. 5-11 に 25 ~ 200 °C の温度範囲において、0.050 mol dm<sup>-3</sup> Fe(TFSI)<sub>2</sub> を溶解した BMPTFSI 中のサイクリックボルタモグラムを示す。温度の上昇で、カソードおよびアノード電流値は増大した。温度上昇で Fe(II)/Fe の電極反応の可逆性は向上し、200 °C において、Fe(II)/Fe の酸化還元電位は -0.4 V 付近にあると考えられる。

### (b) Fe(III)/Fe(II) の電極反応

上述の Fig. 5-8 における 1.1 V の酸化電流は Fe(II) の Fe(III) への酸化、1.0 V の還元電流はアノード走査過程で生成した Fe(III) の還元反応と考えられる。そこで、H 型セルで白金電極を用い、定電流バルク電解によって、酸化体を生成させたときの Pt 電極における開回路電位の変化を Fig. 5-12 に示す。電解における Fe(II) の初期濃度は 0.1 mol dm<sup>-3</sup> で Fe(II) の濃度 ( $C_{\text{Fe(II)}}$ ) および Fe(III) の濃度 ( $C_{\text{Fe(III)}}$ ) は電流効率が 100 % として計算した。電位  $E$  と濃度との間には (3-5) 式の Nernst の式 (3 章参照) が成り立つ。勾配が 0.060 V decade<sup>-1</sup> であったため、酸化反応は 1 電子反応で進行し、酸化生成物は Fe(III) とわかる。バルク電解には 44.5 h を要したが、この時間スケールで Fe(III) は安定に存在したと考えられる。さらに直線の切片から Fe(III)/Fe(II) の式量電位は 1.07 V であった。Fig. 5-13

Table 5-11 The potential of Fe(III)/Fe(II) and the donor number of various electrolytes.

System	Potential / V vs. Fe(Cp) <sub>2</sub> /[Fe(Cp) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	Donor number	Reference
BMPTFSI	1.5 <sup>a</sup>	7 <sup>b</sup>	This study
BPCI-AlCl <sub>3</sub> ( $N=0.667$ ) <sup>c</sup>	1.7 <sup>d</sup>	-15.0 <sup>e</sup>	[31]
DMSO	-0.1 <sup>f</sup>	29.8 <sup>g</sup>	[32]
DMF	0.2 <sup>f</sup>	26.6 <sup>g</sup>	[33]
Acetonitrile	1.2	14.1 <sup>g</sup>	[34]

<sup>a</sup> Estimated by the potential of Fe(Cp)<sub>2</sub>/[Fe(Cp)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> in -0.43 V vs. Ag/Ag(I).

<sup>b</sup> Ref. [22]

<sup>c</sup>  $N$  is the molar fraction of AlCl<sub>3</sub>.

<sup>d</sup> Estimated by the potential of Fe(Cp)<sub>2</sub>/[Fe(Cp)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> in 0.27 V vs. Al/Al(III) [35].

<sup>e</sup> Ref. [36].

<sup>f</sup> Estimated by the potential of Fe(Cp)<sub>2</sub>/[Fe(Cp)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> in 0.37 V vs. SHE [37].

<sup>g</sup> Ref. [21].

および Table 5-11 に様々な溶媒中における Fe(III)/Fe(II) の式量電位と溶媒のドナー数の関係を示す [21, 22, 31-37] . ただし鉄化学種の第一配位圏に溶媒が配位しているものに限定了. 溶媒のドナー数が大きくなると酸化還元電位が低電位側にシフトすることが知られており [21] , Fe(III)/Fe(II) のレドックス対に関しても同様にドナー数と酸化還元電位の相関性がみられた. BMPTFSI 中における Fe(III)/Fe(II) の式量電位が比較的高電位であることは, BMPTFSI のドナー数が低いことを反映していると考えられる.

0.05 mol dm<sup>-3</sup> Fe(TFSI)<sub>2</sub>/BMPTFSI で Fe(III)/Fe(II) 電位域に限定したサイクリックボルタモグラムでは Fig. 5-14 のように酸化還元のピーク電流密度は電位走査速度  $v$  とともに増大した. 酸化ピーク電位と還元ピーク電位との中間の電位は, 1.08 V で上述の式量電位 (1.07 V) とほぼ一致した. 電位走査速度が 0.5 mV s<sup>-1</sup> と遅い場合ではピーク間電位差が 0.073 mV と可逆的な 1 電子反応 (理論的に, 可逆な電極反応なら 0.057 mV を示す) に比べ広いため, Fe(III)/Fe(II) は準可逆あるいは非可逆な電極反応と考えられるが, 測定結果に IR ドロップを含むため断定できない.

Fe(II) の拡散係数 ( $D$ ) を求めるため, クロノアンペロメトリーを行った. Fig. 5-15 は 0.05 mol dm<sup>-3</sup> Fe(TFSI)<sub>2</sub>/BMPTFSI 中において自然浸漬電位からより高電位に電位をステップさせたときのクロノアンペログラムである. ステップ電位が 1.3 V より貴な電位域で Cottrell の式が成り立つと考えられる. 拡散限界電流が得られる電位の電流応答に対して Cottrell プロットをとると, Fig. 5-16 のような原点を通る直線が得られた. Cottrell の式 (3-6) から拡散係数を求めると, 25 °C で Fe(II) の拡散係数は  $1.1 \times 10^{-7}$  cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> であった. Table 5-12 に H<sub>2</sub>O および DMSO の溶媒に対して Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> を溶解したときの拡散係数と溶液の粘性率をまとめた [32]. Fe(II) は溶媒和され, それぞれの溶媒で溶存状態は異なるが, 拡散の大きさを決定する主な要因は媒体の粘性抵抗であると考えられる.

Table 5-12 Diffusion coefficient ( $D$ ) and viscosity ( $\eta$ ) for Fe(II) species in BMPTFSI, H<sub>2</sub>O and DMSO.

System	$10^6 D$ / cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	$\eta$ / cP	Reference
BMPTFSI	0.11	89	This study
H <sub>2</sub> O	4.2	1.0	[32]
DMSO	0.43	8.4	[32]

### 5-4-3 Co(TFSI)<sub>2</sub> の電極反応

Katayama らは Co(TFSI)<sub>2</sub>/BMPTFSI の電極反応の温度依存性を報告した [25]. 報告によると, 温度の上昇で拡散や電荷移動速度が増大するため, ピーク電流値が増大, さらに, Co(II)/Co の可逆性が向上した. 特に, Co(II) から Co への金属析出にともなう過電圧が小さくなっているのに対して, Co から Co(II) への溶解にともなう電位はあまり変化していない. これらのことから, Co(II)/Co の酸化還元電位は金属溶解の電位である  $-0.2$  V 付近であると考えられる. また, BMPTFSI 中における Co(II) の拡散係数は  $25$  °C において  $1.0 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  と報告されている [11].

### 5-4-4 Ni(TFSI)<sub>2</sub> の電極反応

Fig. 5-17 に  $25$  °C における  $0.050 \text{ mol dm}^{-3}$  Ni(TFSI)<sub>2</sub>/BMPTFSI のサイクリックボルタモグラムを示す.  $-1.7$  V 付近に Ni(II) から Ni への析出反応にともなうカソード電流が,  $0.3$  V 付近に Ni から Ni(II) への溶解反応にともなうアノード電流が観測された. 他の金属種と同様にピーク間電位差が広いことから, Ni(II)/Ni の反応は電荷移動過程が物質輸送過程に比べ遅い反応であると考えられる. Fig. 5-18 および 5-19 にクロノアンペログラムおよびその Cottrell プロットを示す.  $-1.8$  V より, 卑な電位のステップにおいて, Cottrell の条件に従う電流が観測された. また, Cottrell プロットから, Ni(II) の拡散係数は  $1.0 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  と Fe(II) や Co(II) と同程度の値であった [10, 11].

Fig. 5-20 に  $0.050 \text{ mol dm}^{-3}$  Ni(TFSI)<sub>2</sub> を溶解した BMPTFSI 中における白金電極上のサイクリックボルタモグラムの温度依存性を示す. カソードピーク電流の電位は温度に大きく影響されたのに対して, アノードピーク電流の電位はほぼ変化しなかった. 温度上昇による可逆性の向上は, 析出過電圧の低下による寄与が大きいと推測される. 一方, Ni 金属アノード溶解の過電圧は室温においても小さく, ほぼ可逆電位付近でアノード溶解が進行していると考えられる.

### 5-4-5 Cu(TFSI)<sub>2</sub> の電極反応

Fig. 5-21 に  $25$  °C における  $0.010 \text{ mol dm}^{-3}$  Cu(TFSI)<sub>2</sub> を含む BMPTFSI のサイクリックボルタモグラムを示す.  $0.8$  および  $-0.1$  V 付近に 2 つのアノード電流が観測された. Murase らは Cu(II)/TMHATFSI の系で Cu(II) および Cu(I) が安定に溶存でき, I<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sup>-</sup> を参照極に用い,  $1.3$  V 付近に Cu(II)/Cu(I),  $0.5$  V 付近に Cu(I)/Cu の反応に観測されることを報告している [12]. Table 5-13 に酸化ピーク電位の比較を示した. BMPTFSI 中で観測された 2 つの酸化還元電位は, TMHATFSI 中で報告されている Cu(II)/Cu(I) および Cu(I)/Cu の電位とほぼ一致したことから, BMPTFSI 中においても, 2 つの酸化還元反応はそれぞれ Cu(II)/Cu(I) および Cu(I)/Cu に対応していると考えられる.



Table 5-13 The potential of Cu(II)/Cu(I) and Cu(I)/Cu in BMPTFSI and TMHATFSI.

Ionic liquid	BMPTFSI	TMHATFSI
	Potential <sup>a</sup> / V vs. Fe(Cp) <sub>2</sub> /[Fe(Cp) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	Potential <sup>b</sup> / V vs. Fe(Cp) <sub>2</sub> /[Fe(Cp) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
1st wave <sup>c</sup>	~1.2	~1.1
2nd wave <sup>c</sup>	0.2	0.3

<sup>a</sup> Estimated by the potential of Fe(Cp)<sub>2</sub>/[Fe(Cp)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> in -0.43 V vs. Ag/Ag(I).

<sup>b</sup> Estimated by the potential of Fe(Cp)<sub>2</sub>/[Fe(Cp)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> in 0.16 V vs. I<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sup>-</sup> [12].

<sup>c</sup> Anodic peak potential.

Fig. 5-22 および 5-23 にクロノアンペロメトリーおよびその Cottrell プロットを示す。Cu(II) から Cu への反応が進行する電位域をステップ電位として、測定を行った。-0.5 V より、卑な電位のステップにおいて、Cottrell の条件に従った。また、Cottrell プロットから、Cu(II) の拡散係数は  $1.6 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  と Fe(II), Co(II) および Ni(II) と同程度の値であった。

Fig. 5-24 に 50 ~ 200 °C における  $0.010 \text{ mol dm}^{-3}$  Cu(TFSI)<sub>2</sub>/BMPTFSI の白金電極上のサイクリックボルタモグラムを示す。温度上昇にともなって、カソードおよびアノード電流値は増大したことから、Cu(II)/Cu(I) や Cu(I)/Cu の電極反応速度は増大していると考えられる。

#### 5-4-6 Zn(TFSI)<sub>2</sub> の電極反応

Fig. 5-25 に 25 °C における  $0.050 \text{ mol dm}^{-3}$  Zn(TFSI)<sub>2</sub>/BMPTFSI のサイクリックボルタモグラムを示す。-1.8 V 付近に Zn(II) から Zn への析出反応にともなうカソード電流が、-0.9 V 付近に Zn から Zn(II) への溶解反応にともなうアノード電流が観測された。(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)N-TFSI 中における Zn(II)/Zn 電極反応と同様に [9], BMPTFSI 中において 0.9 V 程度とピーク間電位差が広いことから、Zn(II)/Zn の反応は非可逆反応であると考えられる。Fig. 5-26 および 5-27 にクロノアンペログラムおよびその Cottrell プロットを示す。-2.0 V より、卑な電位のステップにおいて、拡散限界電流が観測された。また、Cottrell プロットから、Zn(II) の拡散係数は  $1.2 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  であり、他の 2 価金属化学種と同程度の値であった。

Fig. 5-28 に  $0.050 \text{ mol dm}^{-3}$  Zn(TFSI)<sub>2</sub> を溶解した BMPTFSI 中における白金電極上のサイクリックボルタモグラムの温度依存性を示す。カソードピーク電位の電位は温度依存性が大きかったのに対して、アノードピーク電位の電位は温度に依存しなかった。200 °C にお

いて、ピーク間電位差が 0.3 V 程度 (25 °C では 1.0 V 程度) となり, Zn(II)/Zn 電極反応の可逆性は向上した. 200 °C BMPTFSI 中における Zn(II)/Zn の酸化還元電位は -0.9 V 付近であると考えられる.

#### 5-4-7 M(II)/M の酸化還元電位の予測

上述のように, 金属(II)/金属の酸化還元反応はいずれも非可逆な反応であった. Fe(II)/Fe の電極反応の項で示したように可逆 (または平衡) 電位を示さないほど電荷移動過程は遅い. したがって, 金属(II)/金属の酸化還元電位を決定できないため, 金属析出反応における熱力学および速度論的議論を困難にする. そこで本項では, 昇温時のサイクリックボルタモグラムから金属(II)/金属の酸化還元電位を推定し, その妥当性を紫外可視吸収スペクトルのデータを含め考察した.

M(II) (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu および Zn(II)) のサイクリックボルタモグラムにおいて, いずれもアノード溶解電位の温度依存性は小さく, 析出過電圧が小さくなる傾向であった. ここで, 酸化還元電位決定方法に曖昧さは残るが, M(II)/M の酸化還元電位は金属溶解にもなうアノードピーク電流の電位にあると推定した. ただし, Ag/Ag(I) 参照電極を用いた場合の Cu(II)/Cu の酸化還元電位は, 以下の熱力学的関係から求めた.

$$\Delta G^0(\text{Cu}) + \Delta G^0(\text{Ag(I)}) - \Delta G^0(\text{Cu(II)}) - \Delta G^0(\text{Ag}) = -2FE^0(\text{Cu(II)/Cu}) \quad (5-22)$$

$$\Delta G^0(\text{Cu(I)}) + \Delta G^0(\text{Ag(I)}) - \Delta G^0(\text{Cu(II)}) - \Delta G^0(\text{Ag}) = -FE^0(\text{Cu(II)/Cu(I)}) \quad (5-23)$$

$$\Delta G^0(\text{Cu}) + \Delta G^0(\text{Ag(I)}) - \Delta G^0(\text{Cu(I)}) - \Delta G^0(\text{Ag}) = -FE^0(\text{Cu(I)/Cu}) \quad (5-24)$$

$$\Delta G^0(\text{Cu}) = \Delta G^0(\text{Ag}) = 0 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (5-25)$$

$$E^0(\text{Cu(II)/Cu(I)}) = 0.6 \text{ V vs. Ag/Ag(I)} \quad (5-26)$$

$$E^0(\text{Cu(I)/Cu}) = -0.2 \text{ V vs. Ag/Ag(I)} \quad (5-27)$$

ここで,  $\Delta G^0(\text{Cu(II)})$ ,  $\Delta G^0(\text{Cu(I)})$ ,  $\Delta G^0(\text{Cu})$ ,  $\Delta G^0(\text{Ag(I)})$  および  $\Delta G^0(\text{Ag})$  は標準生成 Gibbs エネルギーであり,  $E^0(\text{Cu(II)/Cu})$ ,  $E^0(\text{Cu(II)/Cu(I)})$  および  $E^0(\text{Cu(I)/Cu})$  は, 酸化還元電位である. 式 (5-22) ~ (5-27) を用いると,

$$E^0(\text{Cu(II)/Cu}) = 0.2 \text{ V vs. Ag/Ag(I)} \quad (5-28)$$

と計算される. Table 5-14 に電気化学的測定から推定された BMPTFSI 中における M(II)/M の酸化還元電位をまとめる. Fig. 5-29 に BMPTFSI 中および水溶液中における M(II)/M の酸化還元電位を示す. 酸化還元電位は BMPTFSI 中および水溶液中 [28] で同様な傾向を

Table 5-14 Prediction of potential of M(II)/M in BMPTFSI and the standard electrode potential in H<sub>2</sub>O.

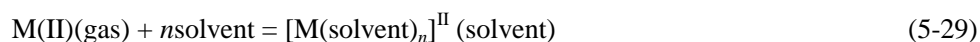
Reaction	BMPTFSI	H <sub>2</sub> O
	Potential <sup>a</sup> / V (200 °C) vs. Ag/Ag(I)	Potential <sup>b</sup> / V (25 °C) vs. SHE
Mn(II)/Mn	-1.07	-1.18
Fe(II)/Fe	-0.43	-0.44
Co(II)/Co	-0.20	-0.277
Ni(II)/Ni	-0.18	-0.257
Cu(II)/Cu	0.19	0.340
Zn(II)/Zn	-0.88	-0.7626

<sup>a</sup> Anodic peak potential<sup>b</sup> Standard electrode potential from ref. [28].

示し, Cu(II)/Cu の酸化還元反応が最も貴な電位となった.

#### 5-4-8 酸化還元電位の熱力学的考察

M(II)/M の酸化還元電位は, M(II) の溶媒和エネルギーと関連する. 溶媒和エネルギー  $\Delta G_{\text{solv}}^0(\text{M(II)})$  は, 次の過程のエネルギーである.



$\Delta G_{\text{solv}}^0(\text{M(II)})$  は, Fig. 5-30 のような Born-Haber サイクルから, 次のように計算される.

$$\Delta G_{\text{solv}}^0(\text{M(II)}) + \Delta G_s^0(\text{M(II)/M}) + \Delta_f G^0(\text{M, g}) + \Delta G_{\text{IP}}^0 = 0 \quad (5-30)$$

ここで,  $\Delta G_{\text{solv}}^0(\text{M(II)})$  は M(II) の溶媒和エネルギー,  $\Delta G_s^0(\text{M(II)/M})$  は絶対電極電位による M(II)/M 電極反応の Gibbs エネルギー変化,  $\Delta_f G^0(\text{M, g})$  は気体 M の標準生成 Gibbs エネルギー,  $\Delta G_{\text{IP}}^0$  はイオン化エネルギーである. また,  $\Delta G_s^0(\text{M(II)/M})$  は式 (5-31) で与えられる.

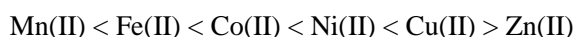
$$-\Delta G_s^0(\text{M}^{II}/\text{M})/nF = E_s^0(\text{M(II)/M}) = E^0(\text{M(II)/M}) + E_s^0(\text{Ag/Ag(I)}) \quad (5-31)$$

Table 5-15 The Gibbs energies and the potential of M(II)/M.

Metal	$\Delta G_{\text{solv}}^0(\text{M(II)}) - 2FE_s(\text{Ag/Ag(I)})$ / kJ mol <sup>-1</sup>	$E^0(\text{M(II)/M})$ / V vs. Ag/Ag(I)	$\Delta_f G^0(\text{M, g})^a$ / kJ mol <sup>-1</sup>	$\Delta G_{\text{IP}}^0$ <sup>a</sup> / kJ mol <sup>-1</sup>
Mn	-2670	-1.07	238.5	2226.4
Fe	-2770	-0.43	370.7	2320.5
Co	-2820	-0.20	380.3	2404.8
Ni	-2910	-0.18	384.5	2489.6
Cu	-2970	0.19	298.6	2703.3
Zn	-2910	-0.88	95.2	2639.6

<sup>a</sup> Ref. [28].

ここで、 $E_s^0(\text{M(II)/M})$  および  $E_s^0(\text{Ag/Ag(I)})$  は M(II)/M および Ag/Ag(I) の絶対電極電位、 $E^0(\text{M(II)/M})$  は Ag/Ag(I) 基準の酸化還元電位である。Table 5-15 に M (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu および Zn) の Gibbs エネルギーと電位をまとめる。各項の値は文献 [28] を参照した。Fig. 5-31 の黒丸は、計算した BMPTFSI 中における M(II) の溶媒和エネルギー  $\Delta G_{\text{solv}}^0(\text{M(II)})$  を原子番号順にプロットしたものである。溶媒和エネルギーの絶対値の大きさは



の順になった。この順序は 2 価の第一遷移金属イオンの錯体の生成定数の序列として知られている Irving-Williams の系列と一致した。イオンがほぼ球対称になっていると考えられる  $d^5$  (Mn(II)) と  $d^{10}$  (Zn(II)) の溶媒和エネルギーについて、原子番号の増大とともにイオン半径が小さくなるため、Mn(II) に比べ Zn(II) は、BMPTFSI 中で安定化されていると考えられる。したがって、Mn(II) と Zn(II) の溶媒和エネルギーの違いは媒体との静電的相互作用が主な要因であると考えられる。しかし、Fig. 5-32 に示すように  $\Delta G_{\text{solv}}^0(\text{M(II)})$  とイオン半径の逆数との関係において、すべてのイオンについて必ずしも良い相関性を示したとはいえない。Mn(II) や Zn(II) に対し、Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) は、配位子場安定化エネルギーにより、より安定化されていると考えられる。八面体型六配位の場合、 $(t_{2g})^x(e_g)^y$  配置の配位子場安定化エネルギー (LFSE) は以下のように与えられる [30].

$$\text{LFSE} = -(-0.4x + 0.6y)\Delta_0 \quad (5-32)$$

Table 5-16 The ligand field stabilization energy (LFSE) of the divalent transition metals in BMPTFSI.

Metal	Electron configuration	LFSE	$\Delta_o$	$x$	$y$
		/ kJ mol <sup>-1</sup>	/ cm <sup>-1</sup>		
Mn(II)	d <sup>5</sup>	0	—	3	2
Fe(II)	d <sup>6</sup>	39	8.2	4	2
Co(II)	d <sup>7</sup>	73	7.6	5	2
Ni(II)	d <sup>8</sup>	102	7.1	6	2
Cu(II)	d <sup>9</sup>	78	10.9	6	3
Zn(II)	d <sup>10</sup>	0	—	6	4

ここで  $\Delta_o$  は配位子場分裂パラメータである。上述の分光測定から得られた BMPTFSI 中における  $\Delta_o$  を Table 5-16 にまとめる。Fig. 5-31 の白丸は、溶媒和エネルギーから配位子場安定化エネルギーを差し引いたプロットである。白丸で示される値は、Mn(II) と Zn(II) を結ぶ直線上にあり、Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) は配位子場安定化エネルギーにより余分に安定化されていることがわかる。配位子場による安定化を補正をすれば、溶媒和エネルギーは原子番号とともに単調に増大した。Jahn-Teller 効果によるひずんだ八面体構造の場合、配位子場による安定化よりさらに大きな安定化が得られるため、Fe(II) および Cu(II) は、Mn(II) と Zn(II) とを結ぶ直線より安定化されていたと推定される。吸収スペクトルおよび熱力学的パラメータが一致することは、熱力学的パラメータ算出に用いた BMPTFSI 中における M(II)/M の酸化還元電位の予測は妥当であったと考えられる。

ただし、配位子場安定化エネルギーは、Mn から Zn までにおける各種イオン間のエネルギー差を説明できるが、以下の理由から、全溶媒和のエネルギーの一部を占めているにすぎないと考えられる。例えば、見積もられている水素電極反応の絶対電極電位の値  $E_s^0(\text{H}^+/\text{H}_2)$  [38]

$$E_s^0(\text{H}^+/\text{H}_2) = (4.44 + 0.02) \text{ V} \quad (5-33)$$

を用い、また、水溶液系からの電位換算に [37],

$$E^0([\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+/\text{Fe}(\text{Cp})_2) = 0.37 \text{ V vs. } E^0(\text{H}^+/\text{H}_2) \quad (5-34)$$

を用いると、BMPTFSI 中における M(II) の溶媒和エネルギーは Table 5-17 のように見積

Table 5-17 The solvation energy,  $\Delta G^0_{\text{solv}}(\text{M(II)})$ , of the transition metals estimated from the absolute electrode potential [38] in BMPTFSI.

Metal	$\Delta G^0_{\text{solv}}(\text{M(II)})$ / kJ mol <sup>-1</sup>	LFSE / kJ mol <sup>-1</sup>
Mn	-1660	0
Fe	-1760	39
Co	-1810	73
Ni	-1900	102
Cu	-1950	78
Zn	-1890	0

もられる。配位子場安定化エネルギーは全溶媒和エネルギーに対し、数 % にしかならない。金属(II)イオンの溶媒和エネルギーの主要因は静電的相互作用であると考えられ、その他の因子として配位子場安定化エネルギーや電子対供与体-受容体の影響が挙げられる。ただし、溶媒和エネルギーの換算に用いた値は、(1) 水素電極反応の絶対電極電位の値  $E^0_s(\text{H}^+/\text{H}_2)$  は 4.4 ~ 4.9 V と報告者によって異なる [38]、(2) 水溶液中で  $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+$  が不安定であるため、水溶液中で測定された  $E^0([\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+/\text{Fe}(\text{Cp})_2)$  を用いることが疑問視されている [39, 40] などの理由で、数値に曖昧さを残す。しかし、0.5 V 程度の誤差は、2 電子反応の場合 96 kJ mol<sup>-1</sup> 相当でしかないため、2000 kJ mol<sup>-1</sup> 程度の溶媒和エネルギーの換算に対して相対的に影響は小さいと考えられる。

#### 5-4-9 Zn(II)/Zn の酸化還元電位の溶媒比較

Gutmann らは、溶媒の電子供与性の尺度としてドナー数を提案し、ドナー数はいくつかの化学現象を説明するに成功している [21]。そのひとつに、金属イオン/金属の電極電位のドナー数依存性がある。この依存性は、上述の式 (5-30) から説明できる。式 (5-30) を変形すると、以下の式が与えられる。

$$E^0_s = \frac{\Delta G^0_{\text{solv}}(\text{M(II)}) + \Delta_f G^0(\text{M, g}) + \Delta G^0_{\text{IP}}}{nF} \quad (5-35)$$

式 (5-35) の右辺において、溶媒に依存する項は  $\Delta G^0_{\text{solv}}(\text{M(II)})$  のみである。ドナー数が増大すると、金属イオンの溶媒和エネルギーの負の値が増加するため、酸化還元電位は低い電位にシフトする。Fig. 5-33 にいくつかの溶媒中における Zn(II)/Zn の酸化還元電位 [41,

42] とドナー数 [21, 22, 36] を示す. ドナー数の増大で, Zn(II)/Zn の酸化還元電位は低い電位にシフトした. BMPTFSI 中において,  $[\text{PdX}_4]^{2-}/\text{Pd}$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$ ) の電位も同様にドナー数の影響が報告されている [15]. クロロアルミネート系を除くと, BMPTFSI 中における Zn(II)/Zn の酸化還元電位は最も高い電位であった. したがって, TFSI $^-$  に配位され溶存している金属イオンは反応過電圧を考慮しなければ高い電位で還元されると考えられる.

#### 5-4-10 Fe(III) および Fe(II) の溶媒和エネルギーと Born の式

Fe(III)/Fe(II) の反応に対応する Gibbs エネルギー変化は, Born-Haber サイクルから, 次のように計算される.

$$\Delta G_{\text{solv}}^0(\text{Fe(III)}) - \Delta G_{\text{solv}}^0(\text{Fe(II)}) + \Delta G_s^0(\text{Fe(III)/Fe(II)}) + \Delta G_{\text{IP}}^0(\text{Fe(II)}) = 0 \quad (5-36)$$

ここで,  $\Delta G_{\text{solv}}^0(\text{Fe(III)})$  および  $\Delta G_{\text{solv}}^0(\text{Fe(II)})$  は Fe(III) および Fe(II) の溶媒和エネルギー,  $\Delta G_s^0(\text{Fe(III)/Fe(II)})$  は絶対電極電位による Fe(III)/Fe(II) 電極反応の Gibbs エネルギー変化,  $\Delta G_{\text{IP}}^0(\text{Fe(II)})$  は気体での 2 価から 3 価へのイオン化エネルギーである. Table 5-18 に Gibbs エネルギーをまとめる. 絶対電極電位の値  $E_s^0(\text{H}^+/\text{H}_2)$  [38] に 4.44 V, また, 水溶液系からの電位換算に,  $E^0([\text{Fe}(\text{Cp})_2]^{+/0}) = 0.37 \text{ V vs. } E^0(\text{H}^+/\text{H}_2)$  [37] を用いた. イオン周囲の媒体を一定誘電率である連続媒体と考えると溶媒和エネルギーは以下の Born 式から与えられる.

$$\Delta G_{\text{solv}}^0(\text{M}^{z+}) = -\frac{z^2 e^2 N_A}{8\pi\epsilon_0 r} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_r}\right) \quad (5-37)$$

ただし,  $ze$  はイオンの電荷,  $r$  はイオン半径,  $N_A$  はアボガドロ数,  $\epsilon_r$  は溶媒の比誘電率,  $\epsilon_0$  は真空の誘電率である. Born 式から Fe(III) と Fe(II) の溶媒和エネルギーの比はイオンの電荷の比から

$$\frac{\Delta G_{\text{solv}}^0(\text{Fe(II)})}{\Delta G_{\text{solv}}^0(\text{Fe(III)})} = \frac{2^2}{3^2} = \frac{4}{9} = 0.444\dots \quad (5-38)$$

と計算される. また, Table 5-18 のようにイオン液体中における電位測定から得られた溶媒和エネルギーの比は

$$\frac{\Delta G_{\text{solv}}^0(\text{Fe(II)})}{\Delta G_{\text{solv}}^0(\text{Fe(III)})} = 0.42 \quad (5-39)$$

Table 5-18 The Gibbs energies of Fe(III)/Fe(II).

$\Delta G_{\text{solv}}^0(\text{Fe(II)})^{\text{a}}$ / kJ mol <sup>-1</sup>	$\Delta G_{\text{solv}}^0(\text{Fe(III)})^{\text{b}}$ / kJ mol <sup>-1</sup>	$\Delta G_{\text{s}}^0(\text{Fe(III)/Fe(II)})^{\text{c}}$ / kJ mol <sup>-1</sup>	$\Delta G_{\text{IP}}^0(\text{M(II)})$ / kJ mol <sup>-1</sup>
-1760	-4150	-570	2960

<sup>a</sup> Calculated by eq. (5-30).

<sup>b</sup> Calculated by eq. (5-36).

<sup>c</sup>  $E_{\text{s}}^0(\text{Fe(III)/Fe(II)}) = 5.88 \text{ V vs. } E_{\text{s}}^0(\text{H}^+/\text{H}_2)$ .

と, Born 式から計算される比の値とほぼ近い値となった. Fe(II) と Fe(III) の溶媒和エネルギーの差異は, 静電的相互作用の寄与が支配的であると考えられる. したがって, 粗い近似としては電気化学的手法から得られる Fe(II) や Fe(III) の溶媒和エネルギーの算出は妥当な値であると考えられる.

#### 5-4-11 Eu(III)/Eu(II) の電極反応

TFSI<sup>-</sup> 系イオン液体中におけるユーロピウムの電極反応はすでに報告されている [22]. Yamagata らは, Eu(III)/Eu(II) の酸化還元電位から BMPTFSI のドナー数を見積もり, Eu(III) の拡散係数を電気化学的手法により求めている. Bhatt らは, [Eu(TFSI)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>] を導入した (*n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N-TFSI で, Eu(III) が金属 Eu まで還元されることを報告している [19]. Nagaishi らは, TFSI<sup>-</sup> 系イオン液体中において, 酸化還元電位や拡散係数を測定し, さらに Eu(III) の発光を報告した [43].

本項では, Eu(III) および Eu(II) の電極反応速度を測定した. Fig. 5-34 にグラシーカーボン電極上における 0.05 mol dm<sup>-3</sup> Eu(TFSI)<sub>3</sub> のサイクリックボルタモグラムを示す. -0.3 V 付近の酸化還元反応は Eu(III)/Eu(II) の反応である. Fig. 5-35 は自然浸漬電位からより低電位に電位をステップさせたときのクロノアンペログラムである. ステップ電位が -0.6 V より卑な電位域で Cottrell の条件に従うと考えられる. Fig. 5-36 に Cottrell プロットを示す. Cottrell の式から Eu(III) の拡散係数は  $3.7 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  と求めた. Eu(III) の拡散係数は, Sm(III) や Yb(III) の拡散係数と同程度で, これらの 3 価ランタニド元素は同様な溶存状態であると考えられる [22].

BMPTFSI に Eu(II) を導入するため, ガラスフィルターで仕切られた H 型セルを用い, 0.05 mol dm<sup>-3</sup> Eu(III)/BMPTFSI について -1.0 V で定電位バルク電解を行った. 電解時の電流は時間とともに減衰し, 初期の定常電流の 1 % 以下の電流になるまで電解を続けた. Eu(III) をすべて Eu(II) に電解するために必要な電気量  $Q_{\text{theo}}$  は, Faraday の法則から, 以下のように計算される.



$$Q_{\text{theo}} = nFVC \quad (5-40)$$

ここで,  $V$  は電解液の体積,  $C$  は Eu(III) の濃度である. 実際の通電電気量  $Q_{\text{exp}}$  と  $Q_{\text{theo}}$  の比は,

$$\frac{Q_{\text{exp}}}{Q_{\text{theo}}} = 0.97 \quad (5-41)$$

であった. したがって, Eu(III) から Eu(II) にほぼ 100 % 還元されたと考えられる. Eu(II) の濃度は電気量から決定した. Fig. 5-37 に グラシーカーボン電極上における Eu(II)/BMPTFSI のサイクリックボルタモグラムを示す.  $-0.3$  V 付近に Eu(III)/Eu(II) の電極反応が観測された. Fig. 5-38 および 5-39 にクロノアンペログラムおよびその Cottrell プロットを示す. 自然浸漬電位から, Eu(II) から Eu(III) への酸化反応が進行する電位域をステップ電位として, 測定を行った.  $0.0$  V より, 貴な電位のステップにおいて, ステップ電位に依存しない電流が観測され, Cottrell 式から Eu(II) の拡散係数は  $3.5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  であった.

#### 5-4-12 Eu(II) および Eu(III) の発光

Eu(II) および Eu(III) はそれぞれ 4f-5d および 4f-4f 遷移にともなう発光をし, 蛍光材料などに応用される. 水溶液中において, 励起されたエネルギーが, ユーロピウム化学種に配位した  $\text{H}_2\text{O}$  の O-H 基の伸縮振動に吸収されるため, 発光強度が抑えられる [44, 45]. TFSI $^-$  系イオン液体中は, 疎水性で  $\text{H}_2\text{O}$  を除きやすいイオン液体であるため, ユーロピウム化学種の発光に適していると考えられる. これまでいくつかの TFSI $^-$  系イオン液体中において, Eu(III) の発光が報告されているが [43, 46-50], Eu(II) の発光に関する報告はない.

Table 5-19 Emission spectrum of BMPTFSI containing  $0.005 \text{ mol dm}^{-3}$  Eu(III).

Wavelength / nm	Assignment
592	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$
616	$\rightarrow ^7\text{F}_2$
660	$\rightarrow ^7\text{F}_3$
694	$\rightarrow ^7\text{F}_4$

Fig. 5-40 は  $0.005 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Eu(III)}$  を溶解した BMPTFSI の励起および発光スペクトルである。Table 5-19 に発光バンドと帰属を示す。他の報告と同様に、4f 軌道電子の遷移に基づく鋭い発光スペクトルを示し、発光波長も溶媒によらず一定であった [43]。これは、4f 軌道はそれより主量子数の大きい 5s, 5p, 5d 軌道より内側にあり、4f 電子が他の電子により遮蔽されているためである。

Fig. 5-41 は電解によって導入された Eu(II)/BMPTFSI の発光スペクトルである。Table 5-20 に  $4f^6 5d^1 \rightarrow {}^8S_{7/2}$  遷移にともなう発光バンドを示す。Eu(III) と異なり、ブロードな発光スペクトルで、発光波長は溶媒に依存した [44, 51]。これは、Eu(II) の発光は、4f-5d 遷移であり、5d 電子は遮蔽効果がなく、周囲の配位子場や溶媒の影響をうけるためであると考えられる。水溶液中で Eu(II) は Eu(II) に O-H 基が配位しているため発光しないが、BMPTFSI 中で配位すると考えられる TFSI<sup>-</sup> は O-H 基を含まないため発光が観測されたと考えられる。

#### 5-4-13 金属 TFSI 塩の拡散

Table 5-21 に BMPTFSI 中における 2 価金属イオンの拡散係数をまとめる。BMPTFSI 中の拡散係数は水溶液や有機溶媒中で報告されている値に比べ 1 ~ 2 桁小さい。これは、イオン液体の粘性が高いためである。また、BMPTFSI 中の拡散係数は拡散種の電荷および大きさに依存する。Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) の拡散係数は、 $\sim 1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  程度で金属イオン種に依存しなかった。吸収スペクトルや Raman 分光測定から、これら金属イオン種の溶存状態は、いずれも八面体型六配位の  $[\text{M}(\text{TFSI})_3]^-$  で溶存すると考えられている [25, 26]。大きさや電荷が同様な溶存状態であるため、拡散係数が金属イオン種に依存しない結果を示したと考えられる。一方、Eu(II) の拡散係数は、Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) の値に比べ、小さかった。Mudring らは、 $[\text{MPP}]_2[\text{Yb}(\text{TFSI})_4]$  (MPP<sup>+</sup> = 1-methyl-1-propylpyrrolidinium) の XRD 測定から、Yb(II) は 4 つの TFSI<sup>-</sup> で配位された  $[\text{Yb}(\text{TFSI})_4]^{2-}$  の状態であると報告している [52]。同じくランタニド元素である Eu(II) が

Table 5-20 Emission spectrum of BMPTFSI containing Eu(II) in various media.

System	Observed band	Reference
	/ nm	
BMPTFSI	424	This study
H <sub>2</sub> O	No emission	[51]
Methanol	489	[44]

Yb(II) と同様の溶存状態であると仮定すると, Eu(II) は  $[\text{Eu}(\text{TFSI})_4]^{2-}$  で溶存していると考えられる. すると,  $[\text{Eu}(\text{TFSI})_4]^{2-}$  は,  $[\text{M}(\text{TFSI})_3]^-$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ ) に比べて, 化学種全体の電荷が大きく, さらに大きい化学種で溶存していることになる. そのため, 拡散に対する抵抗が増し, Eu(II) の拡散係数が小さくなると考察される. 一方, Tang らは  $[\text{BMP}]_2[\text{Eu}(\text{TFSI})_5]$  の結晶構造解析から, Eu(III) は 2 座配位した 4 つの TFSI $\Gamma$  と 1 座配位した 1 つの TFSI $\Gamma$  で配位されると報告した [53]. Eu(III), Yb(III) および Sm(III) は近い拡散係数の値を示し, 似た溶存状態であると考えられる [22]. これら 3 価のランタニドイオンが 2 価の遷移金属イオンに比べ, 小さな拡散係数の値であることは, Eu(II) の場合と同様に拡散種の電荷や大きさから説明できる. しかし, Eu(II) と Eu(III) の拡散係数の比較をするには, 拡散に対する電荷の寄与とサイズの寄与を定量的に考察しなければならない. その議論を可能にするためには, 溶存状態が既知の系, 例えば, Li(I) (溶存状態は  $[\text{Li}(\text{TFSI})_2]^-$  と報告されている [54]) などの拡散係数などのデータ蓄積が望まれる.

Table 5-21 The diffusion coefficients ( $D$ ) of the divalent metal ions in BMPTFSI.

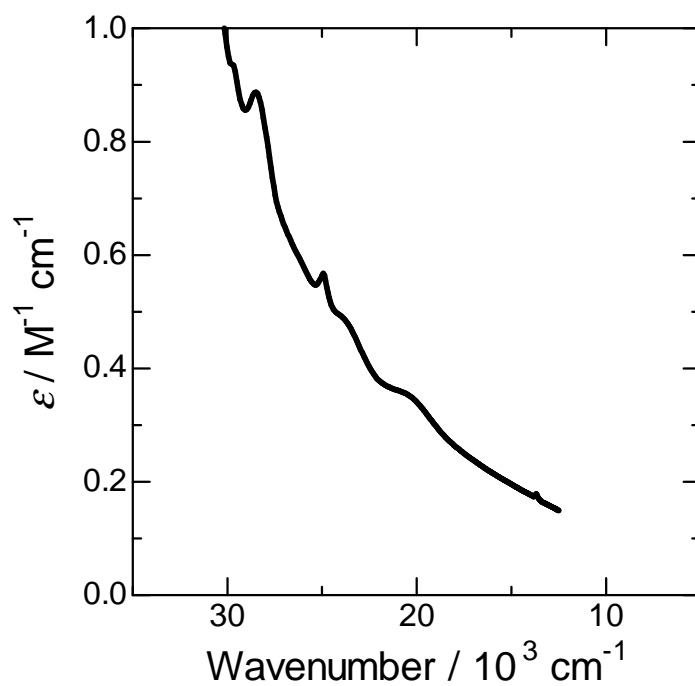
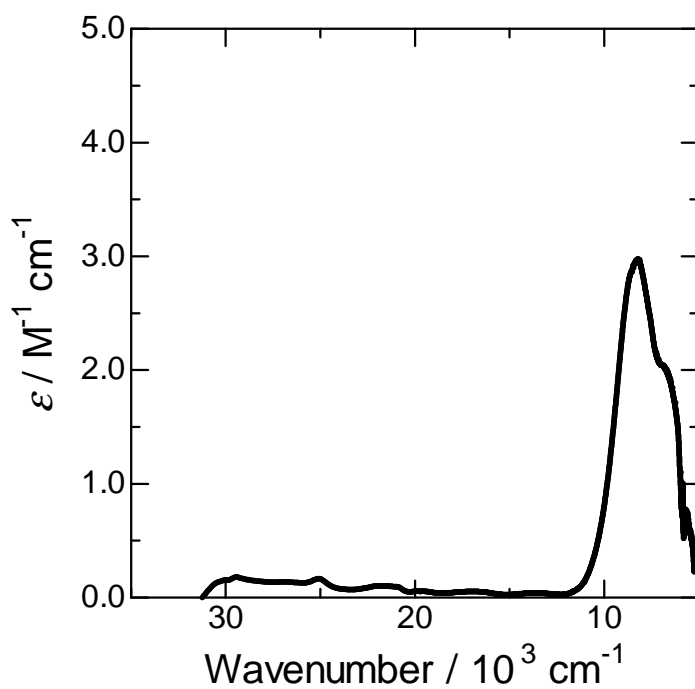
Species	$10^7 D$ / $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	Complex with TFSI $\Gamma$
Fe(II)	1.1	$[\text{Fe}(\text{TFSI})_3]^-$
Co(II)	1.0	$[\text{Co}(\text{TFSI})_3]^-$
Ni(II)	1.0	$[\text{Ni}(\text{TFSI})_3]^-$
Cu(II)	1.6	$[\text{Cu}(\text{TFSI})_3]^-$
Zn(II)	1.2	$[\text{Zn}(\text{TFSI})_3]^-$
Eu(II)	0.35	$[\text{Eu}(\text{TFSI})_4]^{2-}$

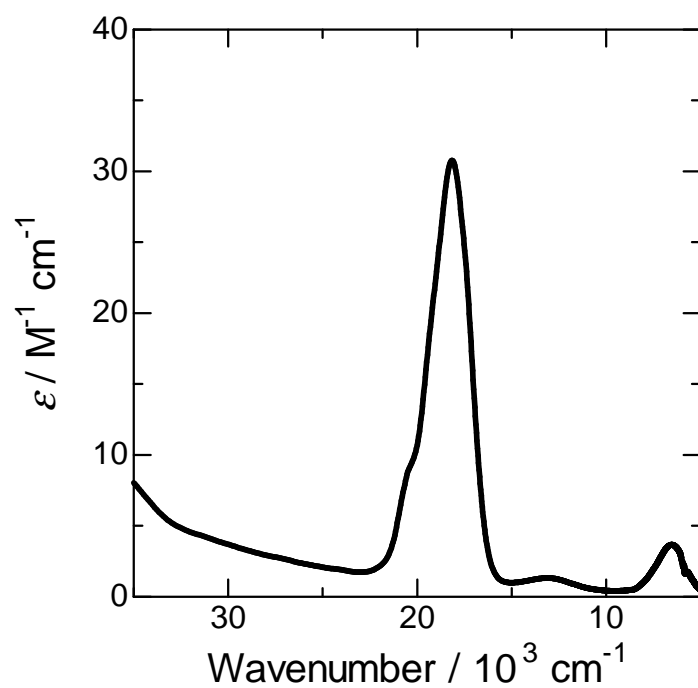
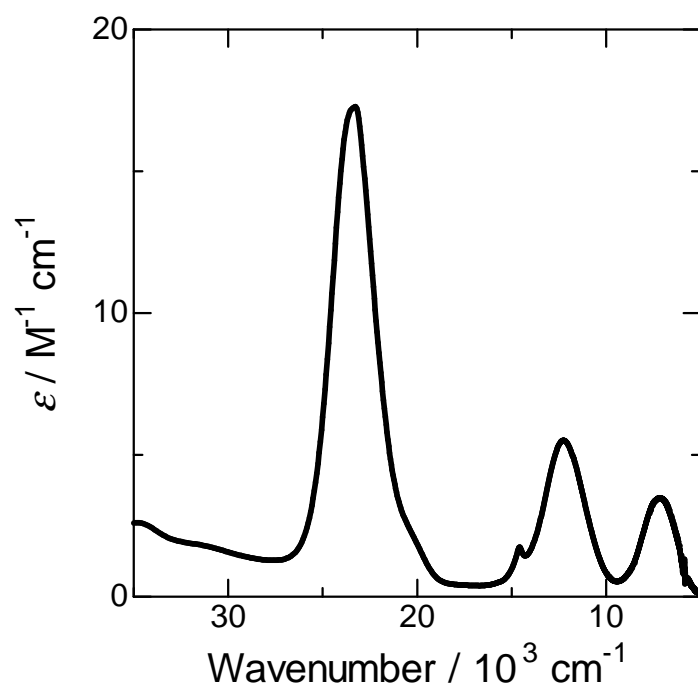
## 5-5 参考文献

- [1] Y. Katayama, T. Morita, M. Yamagata, and T. Miura, *Electrochemistry*, **71**, 1033 (2003).
- [2] H. Sakaebe, and H. Matsumoto, *Electrochem. Commun.*, **5**, 594 (2003).
- [3] K. Murase, and Y. Awakura, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **29**, 55 (2004).
- [4] G. T. Cheek, W. E. O'Grady, S. Z. E. Abedin, E. M. Moustafa, and F. Endres, *J. Electrochem. Soc.*, **155**, D91 (2008).
- [5] S. Z. E. Abedin, E. M. Moustafa, R. Hempelmann, H. Natter, and F. Endres, *ChemPhysChem*, **7**, 1535 (2006).
- [6] S. Z. E. Abedin, N. Borissenko, and F. Endres, *Electrochem. Commun.*, **6**, 510 (2004).
- [7] N. Borisenko, S. Z. E. Abedin, and F. Endres, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 6250 (2006).
- [8] I. Mukhopadhyay, C. L. Aravinda, D. Borissov, and W. Freyland, *Electrochim. Acta*, **50**, 1275 (2005).
- [9] P.-Y. Chen, and C. L. Hussey, *Electrochim. Acta*, **52**, 1857 (2007).
- [10] M. Yamagata, N. Tachikawa, Y. Katayama, and T. Miura, *Electrochemistry*, **73**, 564 (2005).
- [11] R. Fukui, Y. Katayama, and T. Miura, *Electrochemistry*, **73**, 567 (2005).
- [12] K. Murase, K. Nitta, T. Hirato, and Y. Awakura, *J. Appl. Electrochem.*, **31**, 1089 (2001).
- [13] T. Katase, R. Kurosaki, K. Murase, T. Hirato, and Y. Awakura, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **9**, C69 (2006).
- [14] K. Murase, R. Kurosaki, T. Katase, H. Sugimura, T. Hirato, and Y. Awakura, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, D612 (2007).
- [15] Y. Bando, Y. Katayama, and T. Miura, *Electrochim. Acta*, **53**, 87 (2007).
- [16] E. I. Rogers, D. S. Silvester, S. E. W. Jones, L. Aldous, C. Hardacre, A. J. Russell, G. Davies, and R. G. Compton, *J. Phys. Chem.*, **111**, 13957 (2007).
- [17] P.-Y. Chen, and C. L. Hussey, *Electrochim. Acta*, **49**, 5125 (2004).
- [18] S. Z. E. Abedin, H. K. Farag, E. M. Moustafa, U. Welz-Biermann, and F. Endres, *Phys. Chem. Phys. Chem.*, **7**, 2333 (2005).
- [19] A. I. Bhatt, I. May, V. A. Volkovich, D. Collison, M. Helliwell, I. B. Polovov, and R. G. Lewin, *Inorg. Chem.*, **44**, 4934 (2005).
- [20] A. I. Bhatt, N. W. Duffy, D. Collison, I. May, and R. G. Lewin, *Inorg. Chem.*, **45**, 1677 (2006).
- [21] V. Gutmann, *The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions*, Plenum Press, New York (1978).
- [22] M. Yamagata, Y. Katayama, and T. Miura, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, E5 (2006).
- [23] M. J. Earle, B. J. Mcauley, A. Ramani, K. R. Seddon, and J. M. Thomson, WO 02072260.

- [24] T. Katase, T. Onishi, S. Imashuku, K. Murase, T. Hirato, and Y. Awakura, *Electrochemistry*, **73**, 686 (2005).
- [25] Y. Katayama, R. Fukui, and T. Miura, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, D534 (2007).
- [26] K. Fujii, T. Nonaka, Y. Akimoto, Y. Umebayashi, and S. Ishiguro, *Anal. Sci.*, **24**, 1377 (2008).
- [27] D. Sutton 著, 伊藤翼, 広田文彦 訳, 遷移金属錯体の電子スペクトル, 培風館 (1971).
- [28] 日本化学会編, 化学便覧 基礎編 II 改訂 5 版, 丸善, (2004).
- [29] F. C. Frederick, and K. E. Johnson, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 2070 (1981).
- [30] D. F. Shriver, and P. W. Atkins 著, 玉虫伶太, 佐藤弦, 垣花真人 訳, シュライバー無機化学 (上) 第 3 版, 東京化学同人, p.349 (2001).
- [31] C. Nanjundiah, K. Shimizu, and R. A. Osteryoung, *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 2474 (1982).
- [32] M. D. Benari, and G. Hefter, *Electrochim. Acta*, **36**, 471 (1991).
- [33] A. Safavi, and L. Fotouhi, *Microchem. J.*, **60**, 224 (1998).
- [34] D. T. Sawyer, A. Sobkowiak, and J. L. Roberts Jr. 著, 藤嶋昭, 立間徹 訳, 電気化学測定法の基礎, 丸善, p. 376 (2003).
- [35] J. Robinson, and R. A. Osteryoung, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 323 (1979).
- [36] T. A. Zawodzinski Jr., and R. A. Osteryoung, *Inorg. Chem.*, **28**, 1710 (1989).
- [37] D. E. Richardson, *Inorg. Chem.*, **29**, 3213 (1990).
- [38] S. Trasatti, *Electrochim. Acta*, **36**, 1659 (1991).
- [39] I. M. Kolthoff, and M. K. Chantooni Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 7104 (1971).
- [40] M. Alfenaar, *J. Phys. Chem.*, **79**, 2200 (1975).
- [41] G. Gritzner, *J. Phys. Chem.*, **90**, 5478 (1986).
- [42] W. R. Pitner, and C. L. Hussey, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 3095 (1997).
- [43] R. Nagaishi, M. Arisaka, T. Kimura, and Y. Kitatsuji, *J. Alloys Comp.*, **431**, 221 (2007).
- [44] J. Jiang, N. Higashiyama, K. Machida and G. Adachi, *Coord. Chem. Rev.*, **170**, 1 (1998).
- [45] G. R. Choppin and D. R. Peterman, *Coord. Chem. Rev.*, **174**, 283 (1998).
- [46] I. Billard, S. Mekki, C. Gaillard, P. Hesemann, G. Moutiers, C. Mariet, A. Labet, and J.-C. G. Bünzli, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1190 (2004).
- [47] C. Gaillard, I. Billard, A. Chaumout, S. Mekki, A. Ouadi, M. A. Denecke, G. Moutiers, and G. Wipff, *Inorg. Chem.*, **44**, 8355 (2005).
- [48] P. Nockemann, E. Beurer, K. Driesen, R. V. Deun, K. V. Hecke, L. V. Meervelt, and K. Binnemans, *Chem. Commun.*, 4354 (2005).
- [49] S. Arenz, A. Babai, K. Binnemans, K. Driesen, R. Giernoth, A.-V. Mudring, and P. Nockemann, *Chem. Phys. Lett.*, **402**, 75 (2005).
- [50] S. Stumpf, I. Billard, P. J. Panak, and S. Mekki, *Dalton Trans.*, 240 (2007).

- [51] N. Sabbatini, M. Ciano, S. Dellonte, A. Bonazzi, F. Bolletta, and V. Balzani, *J. Phys. Chem.*, **88**, 1534 (1984).
- [52] A. V. Mudring, A. Babai, S. Arenz, and R. Giemoth, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 5485 (2005).
- [53] S. Tang, A. Babai, and A.-V. Murdring, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 7631 (2008).
- [54] Y. Umebayashi, T. Mitsugi, S. Fukuda, T. Fujimori, K. Fujii, R. Kanzaki, M. Takeuchi, and S. Ishiguro, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 13028 (2007).

Fig. 5-1 Absorption spectrum of BMPTFSI containing  $0.2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Mn(TFSI)}_2$ .Fig. 5-2 Absorption spectrum of BMPTFSI containing  $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Fe(TFSI)}_2$ .

Fig. 5-3 Absorption spectrum of BMPTFSI containing  $0.05 \text{ mol dm}^{-3} \text{Co(TFSI)}_2$ .Fig. 5-4 Absorption spectrum of BMPTFSI containing  $0.05 \text{ mol dm}^{-3} \text{Ni(TFSI)}_2$ .



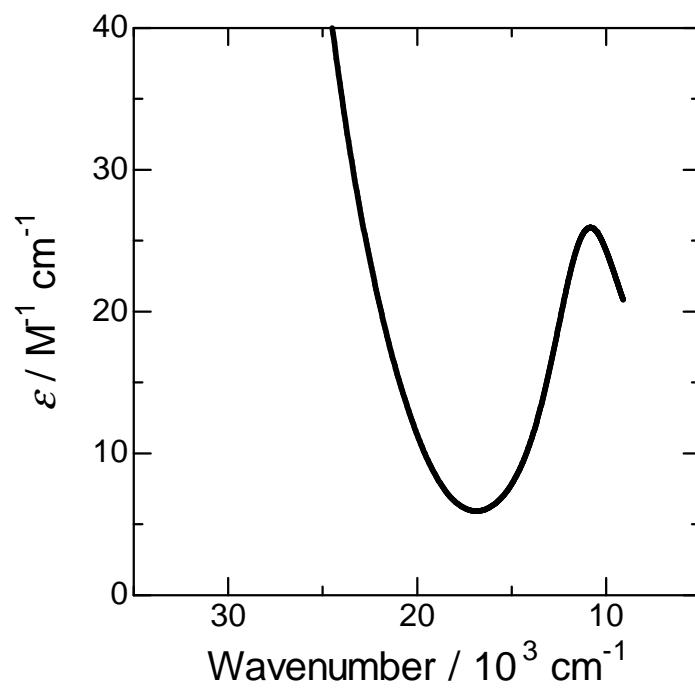


Fig. 5-5 Absorption spectrum of BMPTFSI containing 0.01 mol dm<sup>-3</sup> Cu(TFSI)<sub>2</sub>.

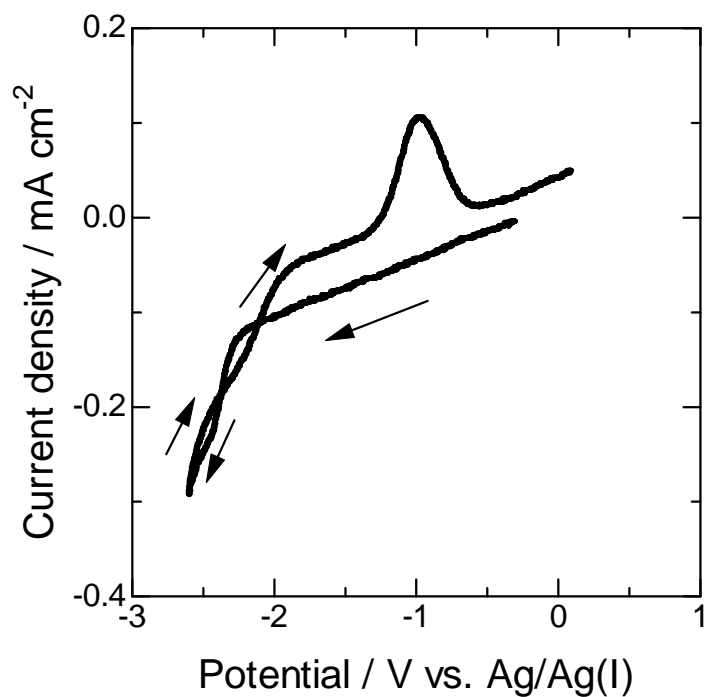


Fig. 5-6 Cyclic voltammogram of a platinum electrode in BMPTFSI containing  $0.05 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{Mn}(\text{TFSI})_2$  at  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Scan rate;  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .

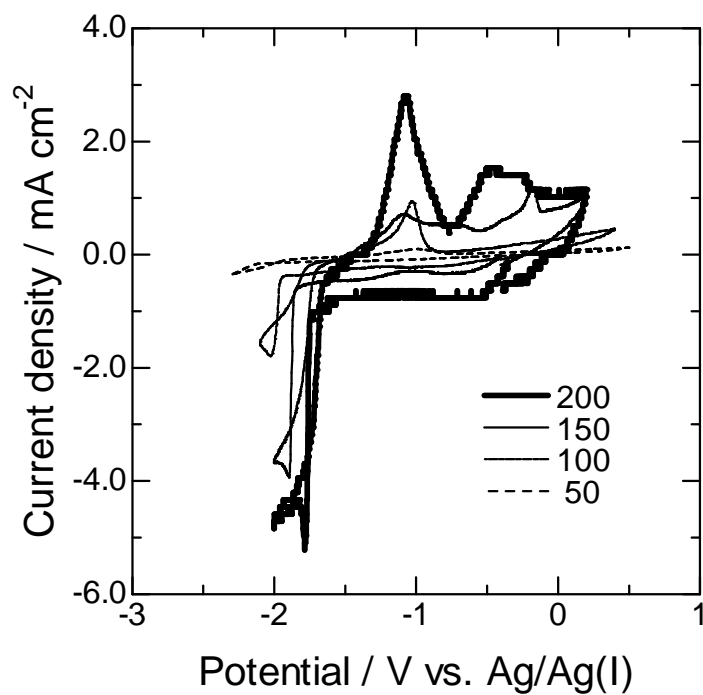


Fig. 5-7 Cyclic voltammograms of a platinum electrode in BMPTFSI containing  $0.05 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{Mn}(\text{TFSI})_2$  at various temperatures (in  $^\circ\text{C}$ ). Scan rate;  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .

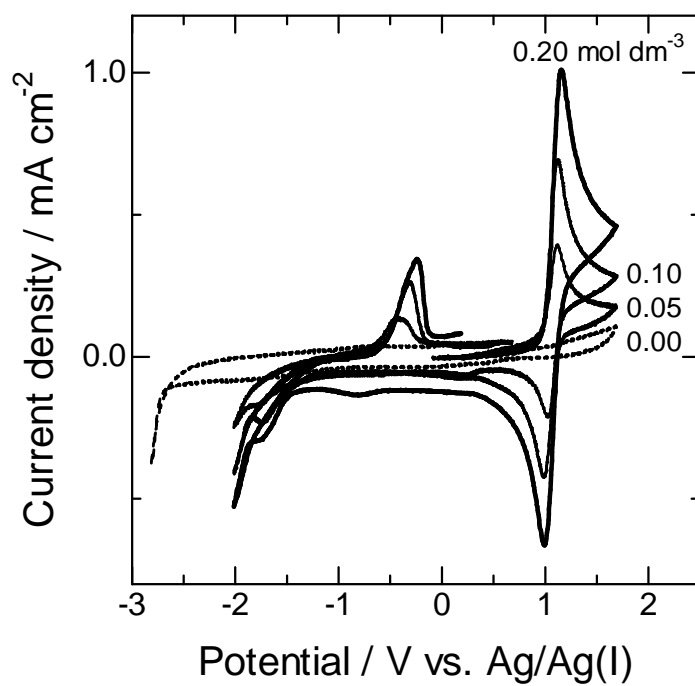


Fig. 5-8 Cyclic voltammograms of a platinum electrode in BMPTFSI containing 0.00, 0.05, 0.10 and 0.20 mol dm<sup>-3</sup> Fe(TFSI)<sub>2</sub>. Scan rate; 10 mV s<sup>-1</sup>.

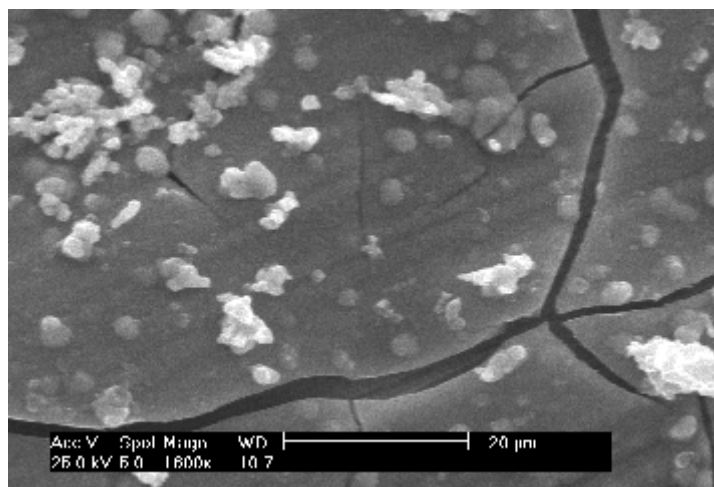


Fig. 5-9 SEM image of a deposit obtained by  $-0.05 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $19.3 \text{ C}$  galvanostatic electrolysis in BMPTFSI containing  $0.10 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Fe(TFSI)}_2$ .

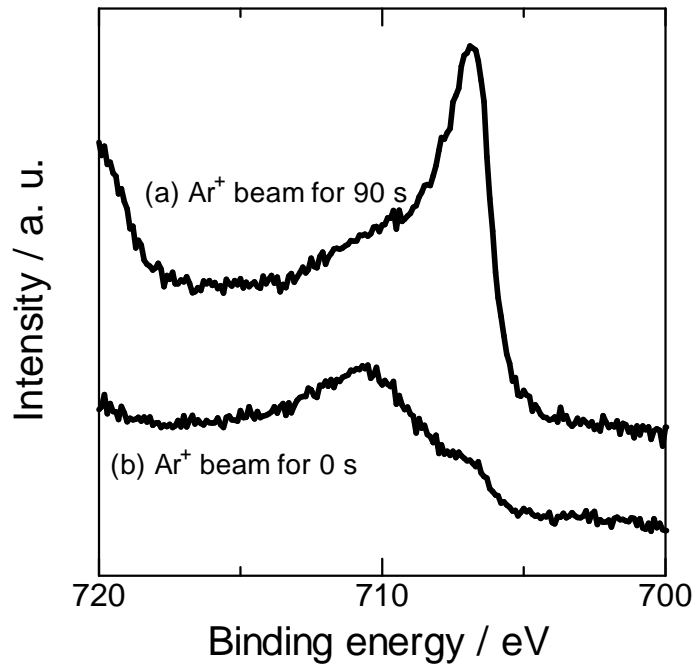


Fig. 5-10 XPS spectra of a deposit obtained by  $-0.05 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $19.3 \text{ C}$  galvanostatic electrolysis in BMPTFSI containing  $0.10 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Fe(TFSI)}_2$ . (a) etched by  $\text{Ar}^+$  beam for 90 s and (b) outermost surface.

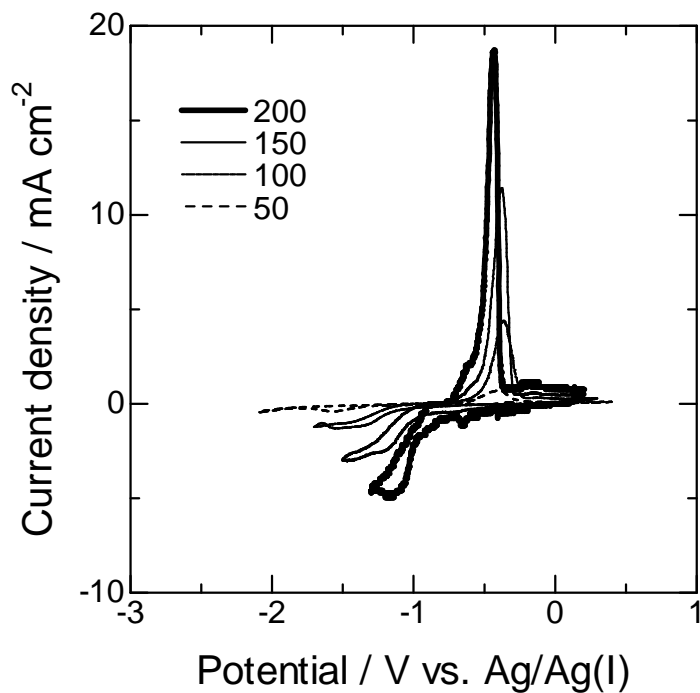


Fig. 5-11 Cyclic voltammograms of a platinum electrode in BMPTFSI containing  $0.05 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{Fe}(\text{TFSI})_2$  at various temperatures (in  $^{\circ}\text{C}$ ). Scan rate;  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .

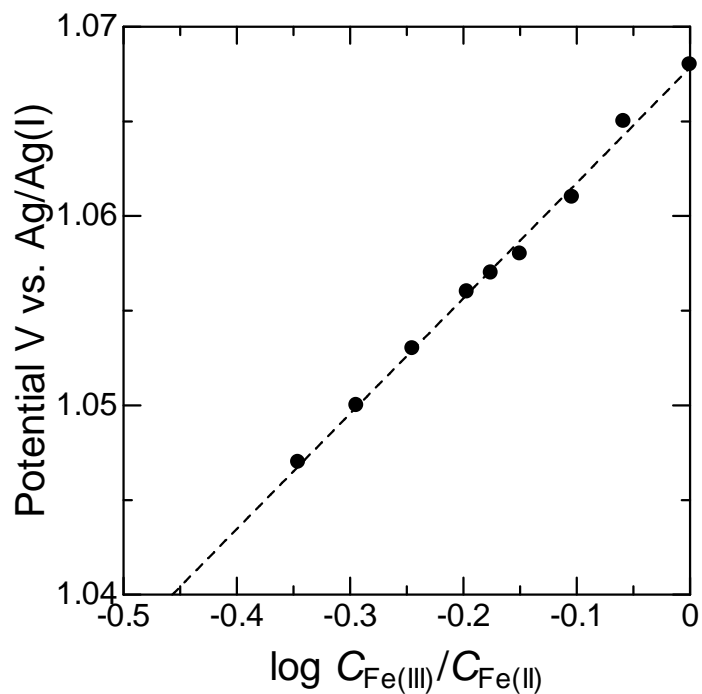


Fig. 5-12 Open circuit potentials of a platinum electrode during intermittent potentiostatic oxidation of  $\text{Fe}(\text{II})$  to  $\text{Fe}(\text{III})$  in BMPTFSI at  $25^{\circ}\text{C}$ .

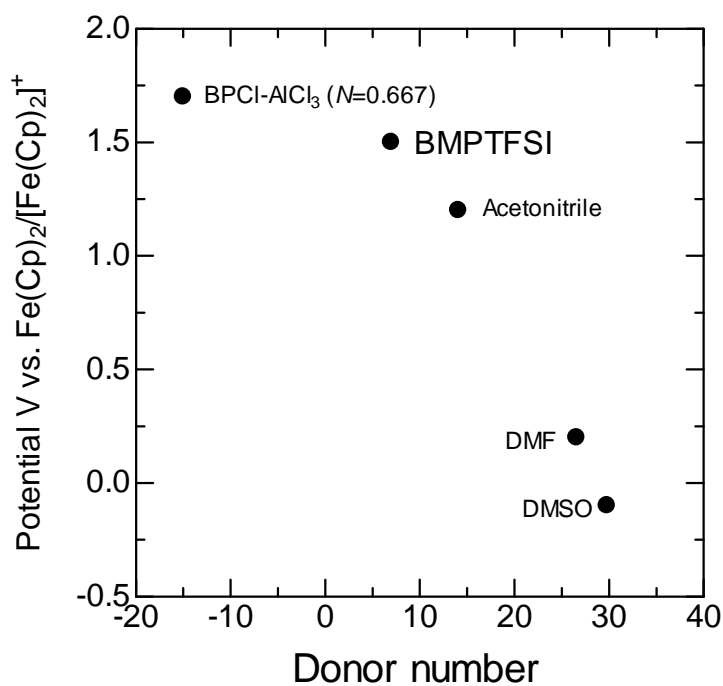


Fig. 5-13 Relationship between the redox potentials of Fe(III)/Fe(II) and the donor numbers of the solvents.

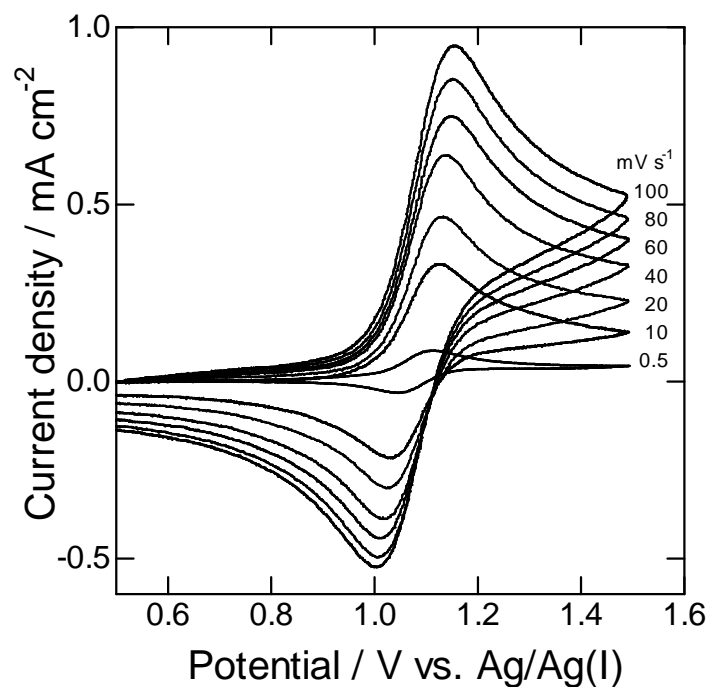


Fig. 5-14 Cyclic voltammograms of a platinum electrode in BMPTFSI containing  $0.05 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{Fe}(\text{TFSI})_2$  at  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ; scan rate:  $0.05, 10, 20, 40, 60, 80,$  and  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .

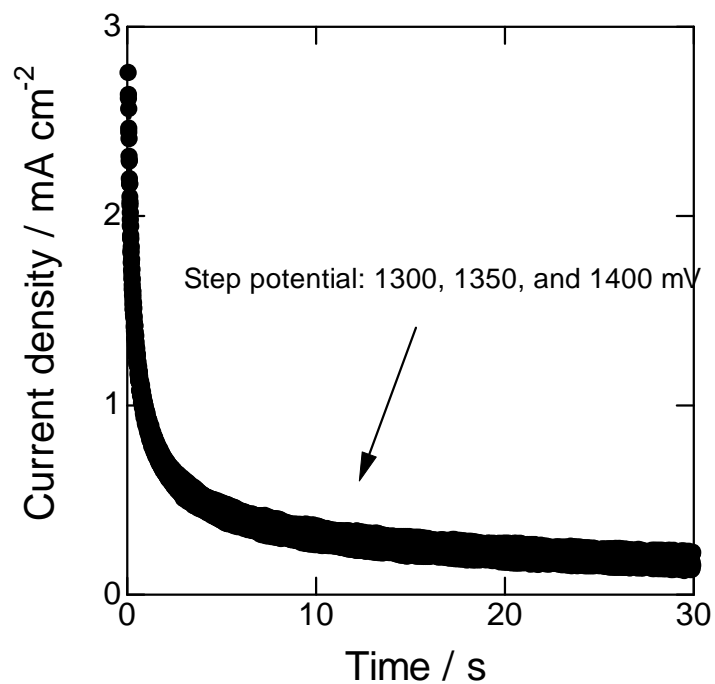


Fig. 5-15 Chronoamperograms in BMPTFSI containing 0.05 mol dm<sup>-3</sup> Fe(TFSI)<sub>2</sub> at 25 °C.

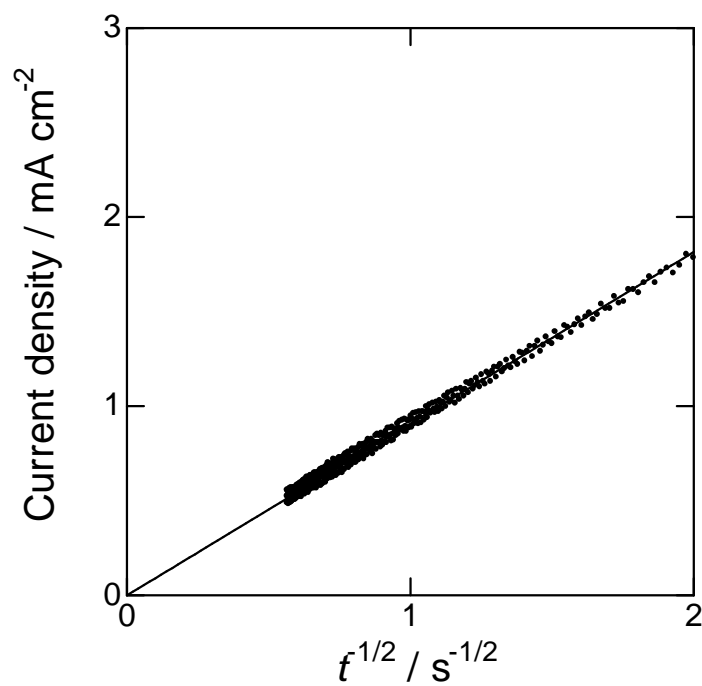


Fig. 5-16 Cottrell plots of a platinum electrode in BMPTFSI containing 0.05 mol dm<sup>-3</sup> Fe(TFSI)<sub>2</sub> at 25 °C. Applied potential; 1.4 V vs. Ag/Ag(I).

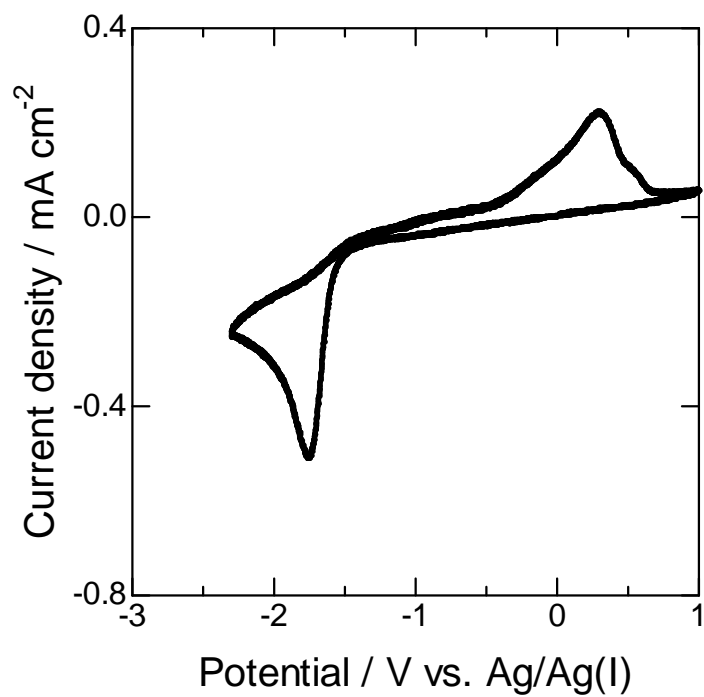


Fig. 5-17 Cyclic voltammogram of a platinum electrode in BMPTFSI containing  $0.05 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{Ni}(\text{TFSI})_2$  at  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Scan rate;  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .



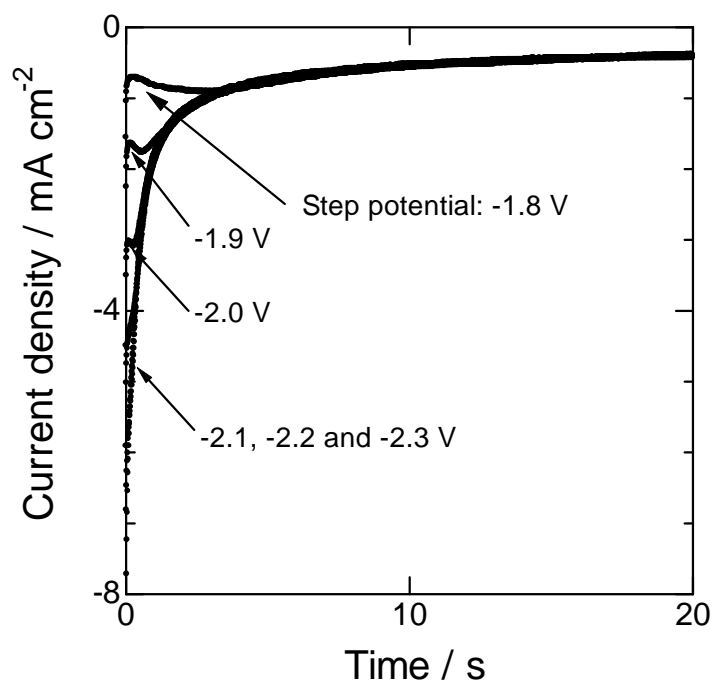


Fig. 5-18 Chronoamperograms in BMPTFSI containing  $0.05 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Ni(TFSI)}_2$  at  $25^\circ\text{C}$ .

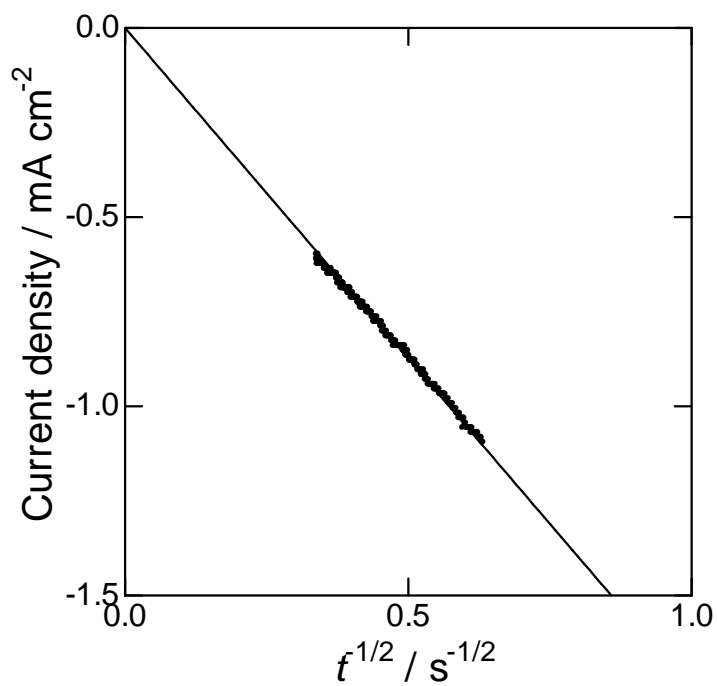


Fig. 5-19 Cottrell plots of a platinum electrode in BMPTFSI containing  $0.05 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Ni(TFSI)}_2$  at  $25^\circ\text{C}$ . Applied potential;  $-2.3 \text{ V vs. Ag/Ag(I)}$ .

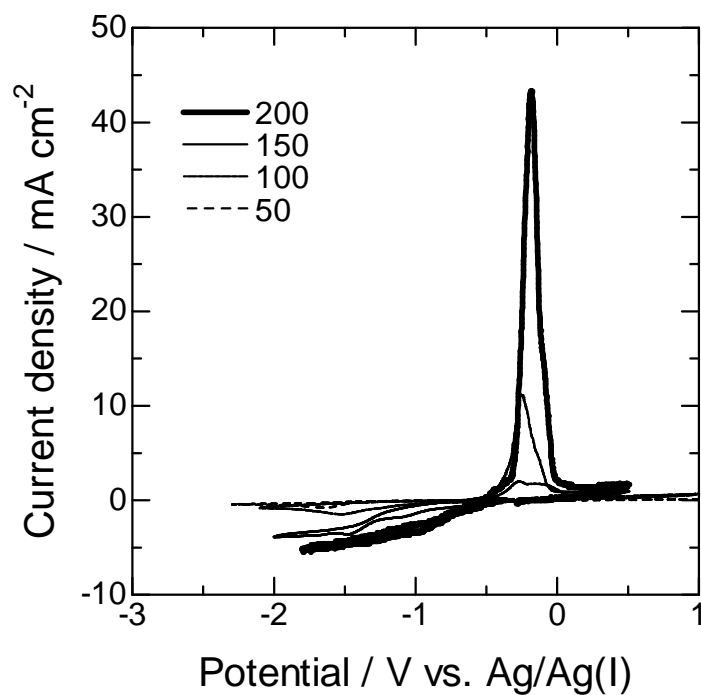


Fig. 5-20 Cyclic voltammograms of a platinum electrode in BMPTFSI containing 0.05 mol dm<sup>-3</sup> Ni(TFSI)<sub>2</sub> at various temperatures (in °C). Scan rate; 10 mV s<sup>-1</sup>.

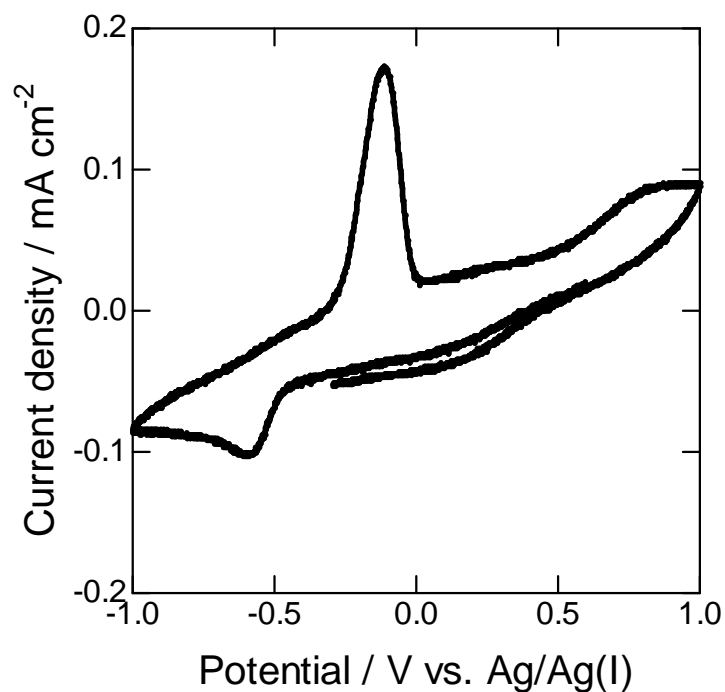


Fig. 5-21 Cyclic voltammogram of a platinum electrode in BMPTFSI containing 0.01 mol dm<sup>-3</sup> Cu(TFSI)<sub>2</sub>, at 25 °C. Scan rate; 10 mV s<sup>-1</sup>.

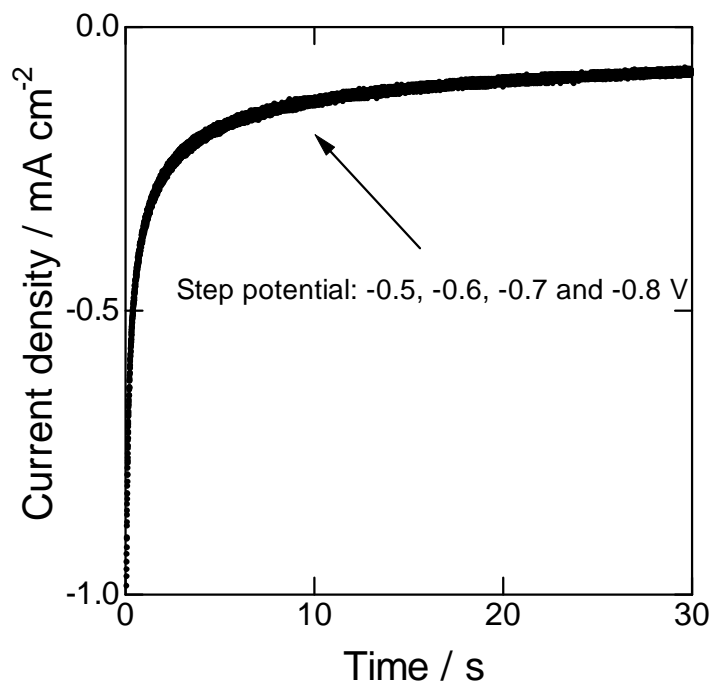


Fig. 5-22 Chronoamperograms in BMPTFSI containing  $0.01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Cu(TFSI)}_2$  at  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

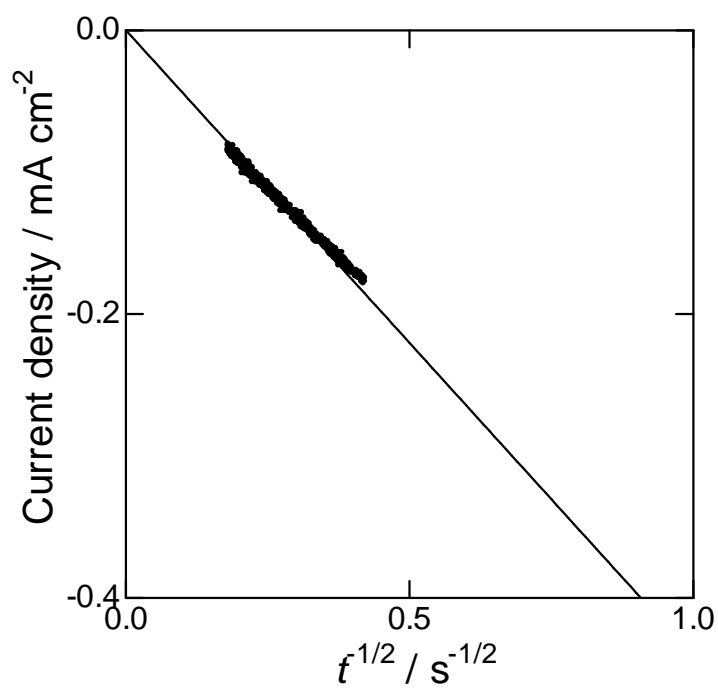


Fig. 5-23 Cottrell plots of a platinum electrode in BMPTFSI containing  $0.01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Cu(TFSI)}_2$  at  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Applied potential;  $-0.8 \text{ V vs. Ag/Ag(I)}$ .

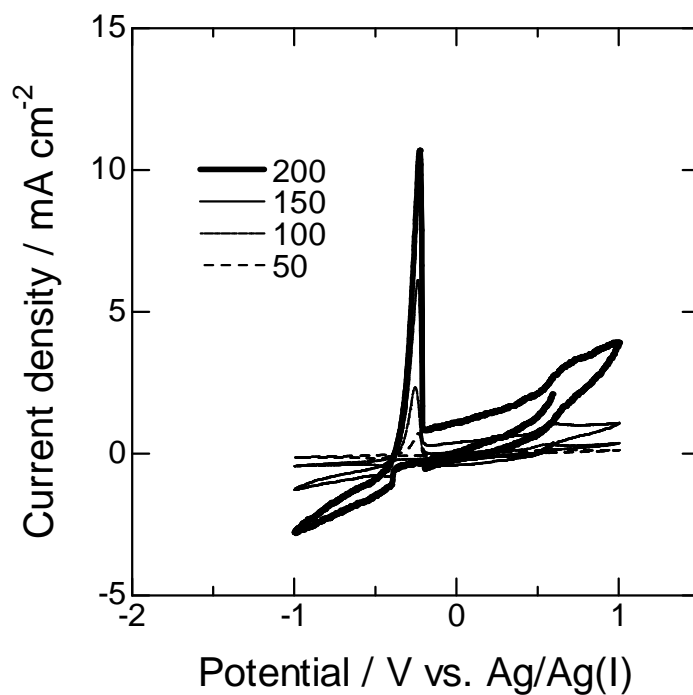


Fig. 5-24 Cyclic voltammograms of a platinum electrode in BMPTFSI containing 0.01 mol dm<sup>-3</sup> Cu(TFSI)<sub>2</sub> at various temperatures (in °C). Scan rate; 10 mV s<sup>-1</sup>.

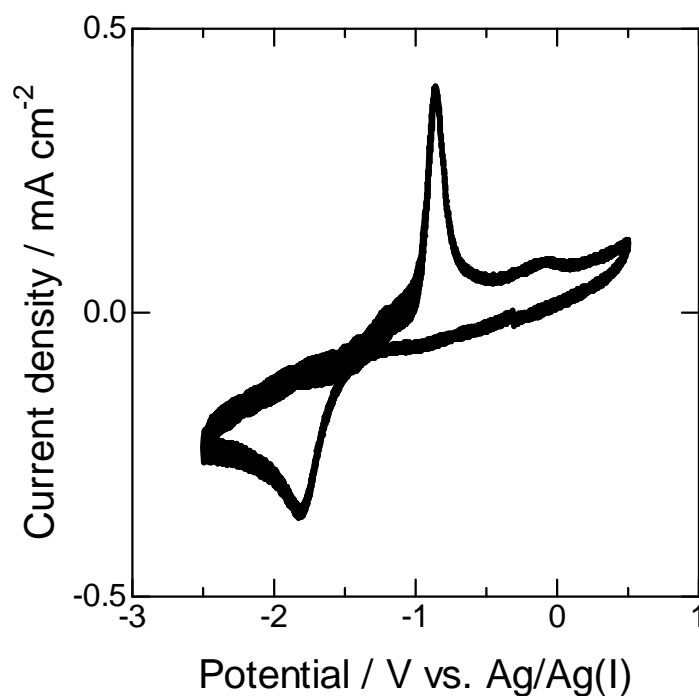


Fig. 5-25 Cyclic voltammogram of a platinum electrode in BMPTFSI containing 0.05 mol dm<sup>-3</sup> Zn(TFSI)<sub>2</sub> at 25 °C. Scan rate; 10 mV s<sup>-1</sup>.

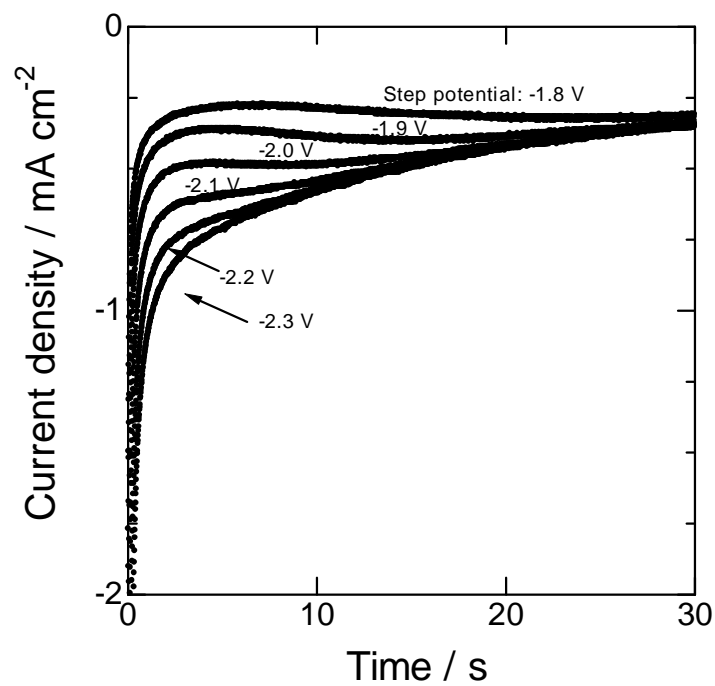


Fig. 5-26 Chronoamperograms in BMPTFSI containing  $0.05 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Zn(TFSI)}_2$  at  $25^\circ\text{C}$ .

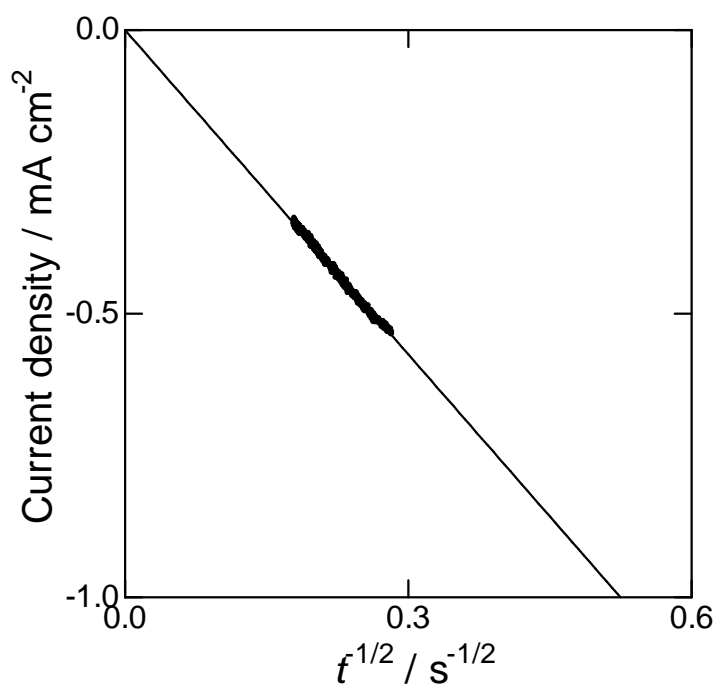


Fig. 5-27 Cottrell plots of a platinum electrode in BMPTFSI containing  $0.05 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Zn(TFSI)}_2$  at  $25^\circ\text{C}$ . Applied potential;  $-2.3 \text{ V vs. Ag/Ag(I)}$ .

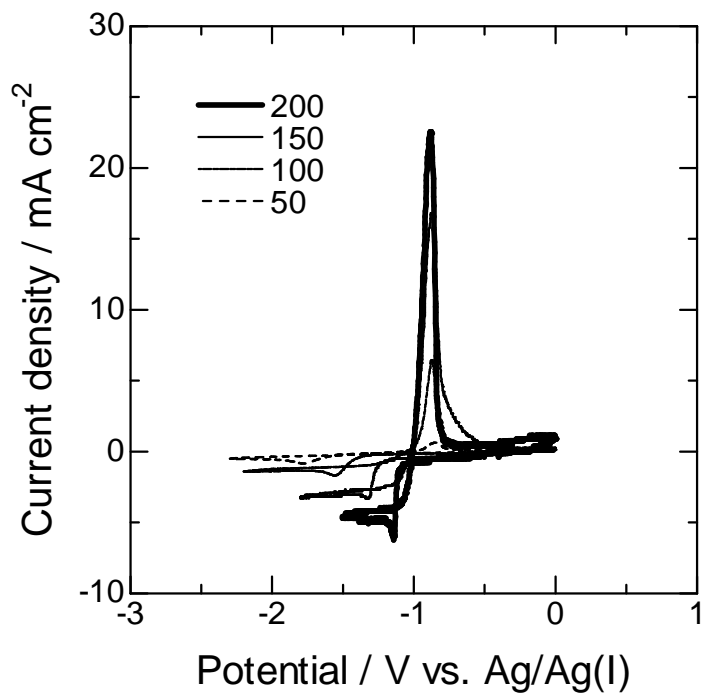


Fig. 5-28 Cyclic voltammograms of a platinum electrode in BMPTFSI containing 0.05 mol dm<sup>-3</sup> Zn(TFSI)<sub>2</sub> at various temperatures (in °C). Scan rate; 10 mV s<sup>-1</sup>.

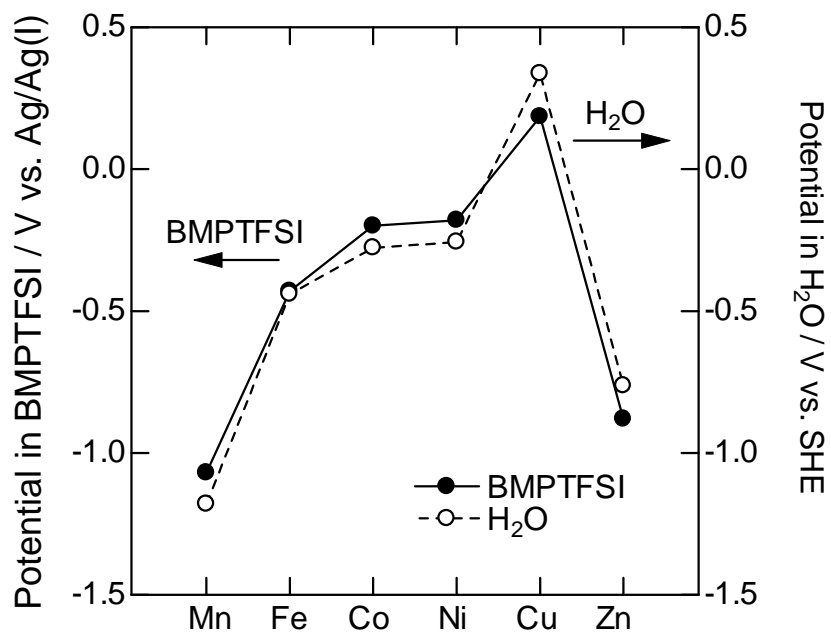


Fig. 5-29 Plots of the potential of M(II)/M in BMPTFSI and H<sub>2</sub>O vs. atomic number.

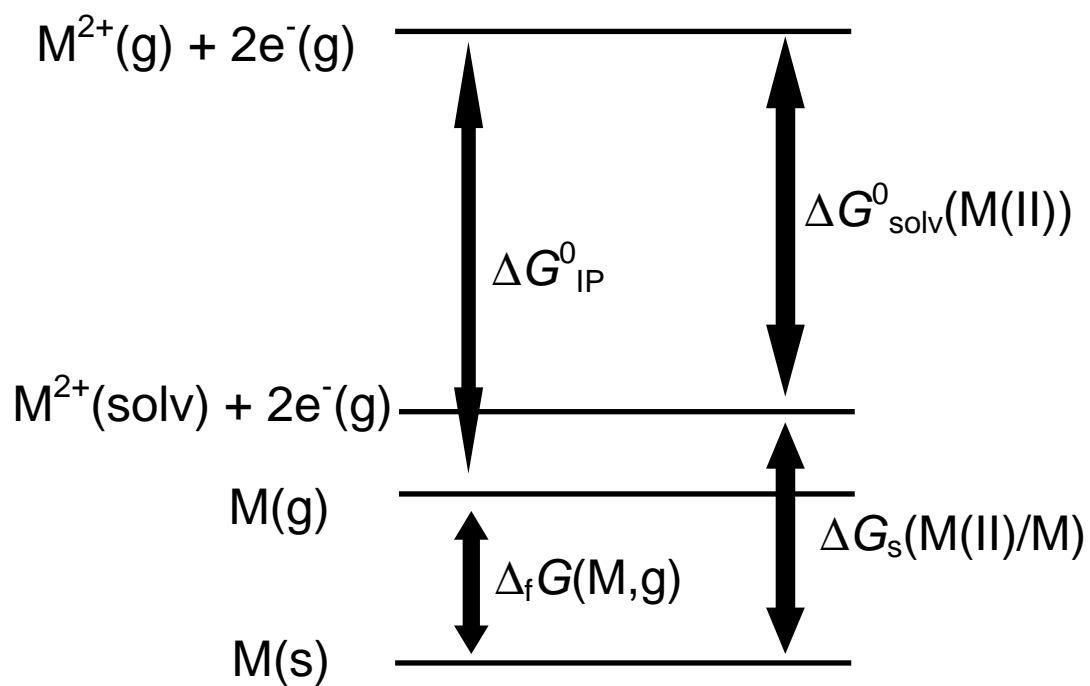


Fig. 5-30 Born-Haber cycle.

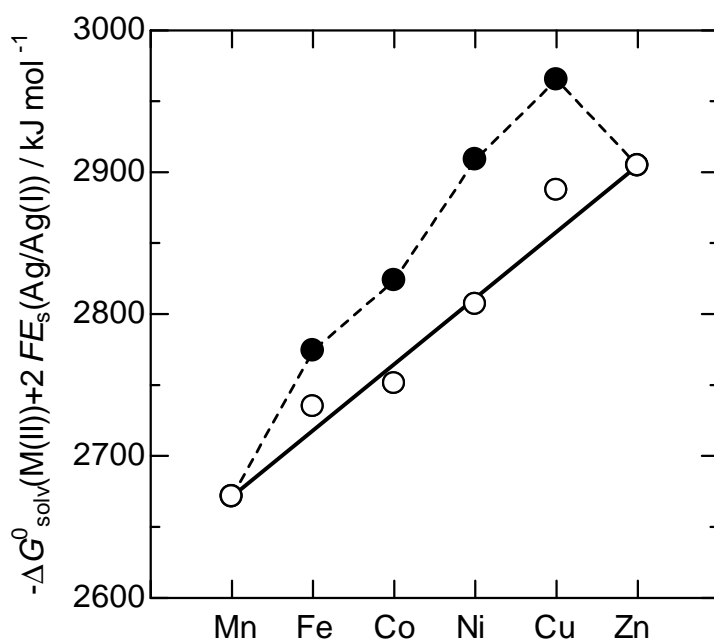


Fig. 5-31 Plots of the solvation energy of the divalent transition metal ions vs. atomic number.

(●) experimental values;

(○) values after subtracting ligand field stabilization energy.

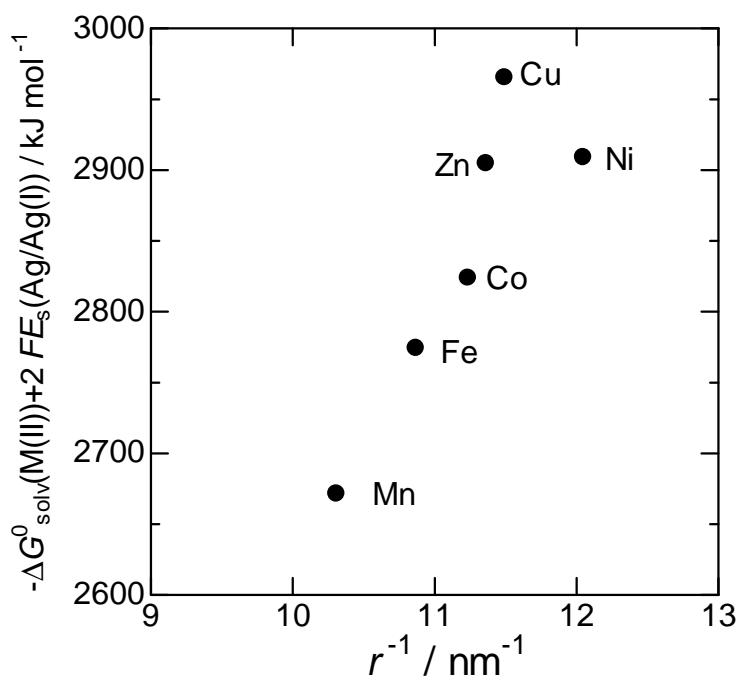


Fig. 5-32 Plots of the solvation energy of the divalent transition metal ions as the inverse the ionic radius ( $r$ ) The ionic radius values were referred to by the high spin octahedral coordination [28].



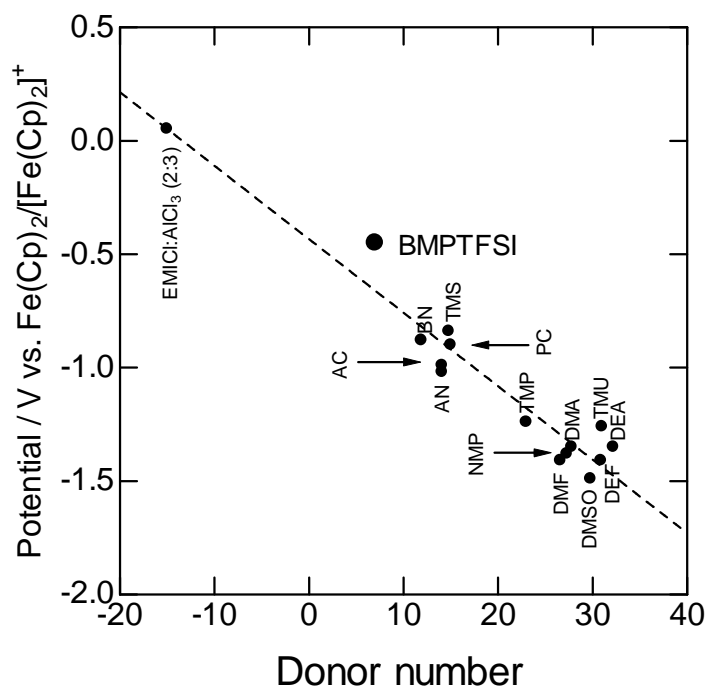


Fig. 5-33 Relationship between the potential of Zn(II)/Zn vs.  $\text{Fe}(\text{Cp})_2/[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+$  in various solvents [41, 42] and the donor number of these solvents [21, 22, 36]. Data for EMICl:AlCl<sub>3</sub> were converted to the potential of  $\text{Fe}(\text{Cp})_2/[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+$  in 0.27 V vs. Al/Al(III) [35].

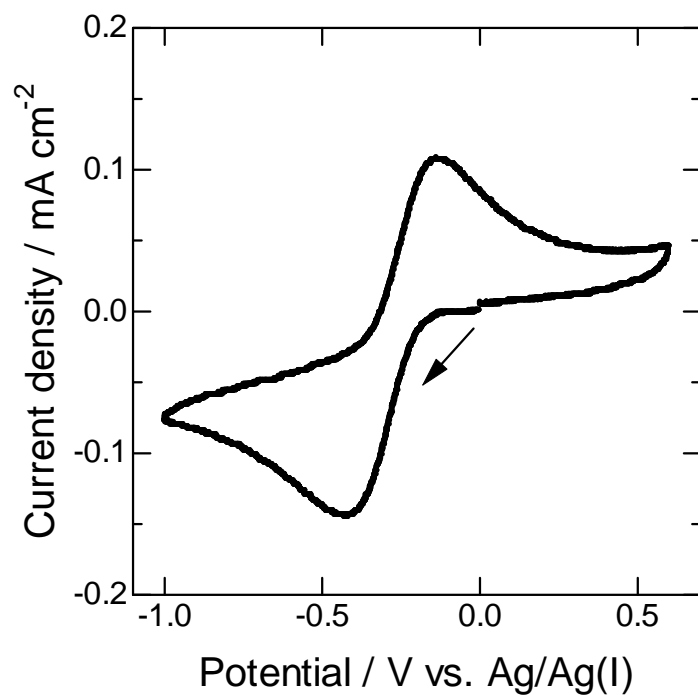


Fig. 5-34 Cyclic voltammogram of a glassy carbon electrode in BMPTFSI containing  $0.05 \text{ mol dm}^{-3}$  Eu(III) at  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Scan rate;  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .

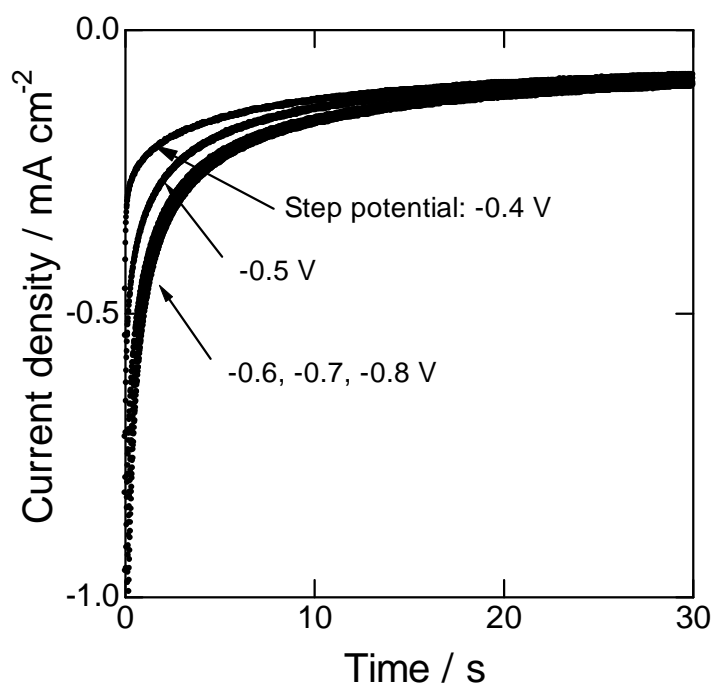


Fig. 5-35 Chronoamperograms in BMPTFSI containing  $0.05 \text{ mol dm}^{-3}$  Eu(III) at  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

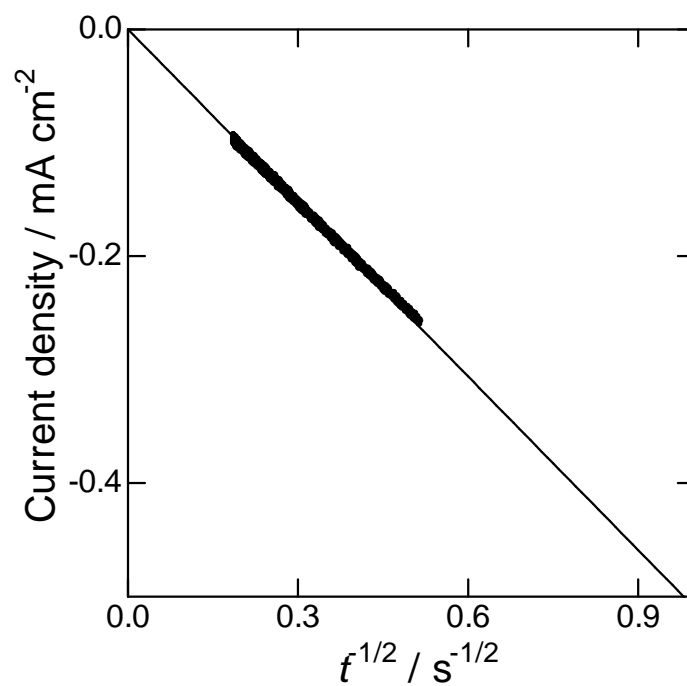


Fig. 5-36 Cottrell plots of a platinum electrode in BMPTFSI containing 0.05 mol dm<sup>-3</sup> Eu(III) at 25 °C. Applied potential; -0.7 V vs. Ag/Ag(I).

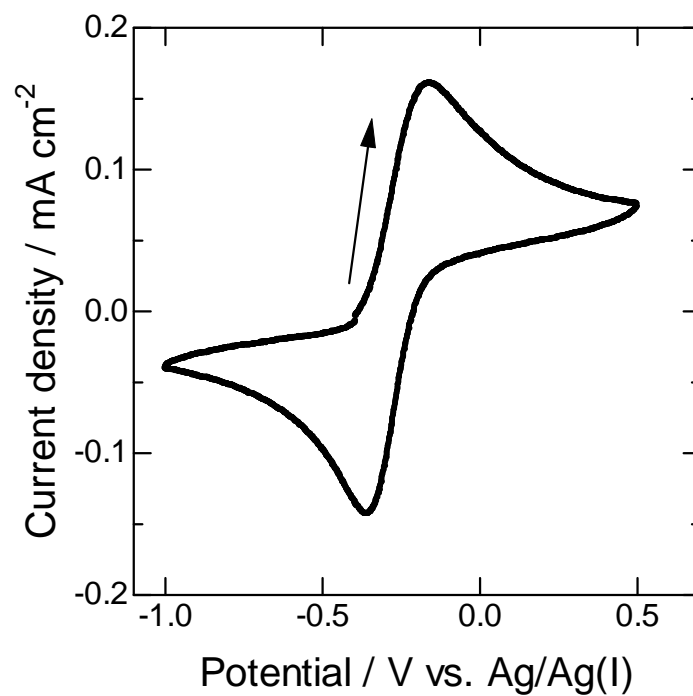


Fig. 5-37 Cyclic voltammogram of a glassy carbon electrode in BMPTFSI containing 0.05 mol dm<sup>-3</sup> Eu(II) at 25 °C. Scan rate; 10 mV s<sup>-1</sup>.

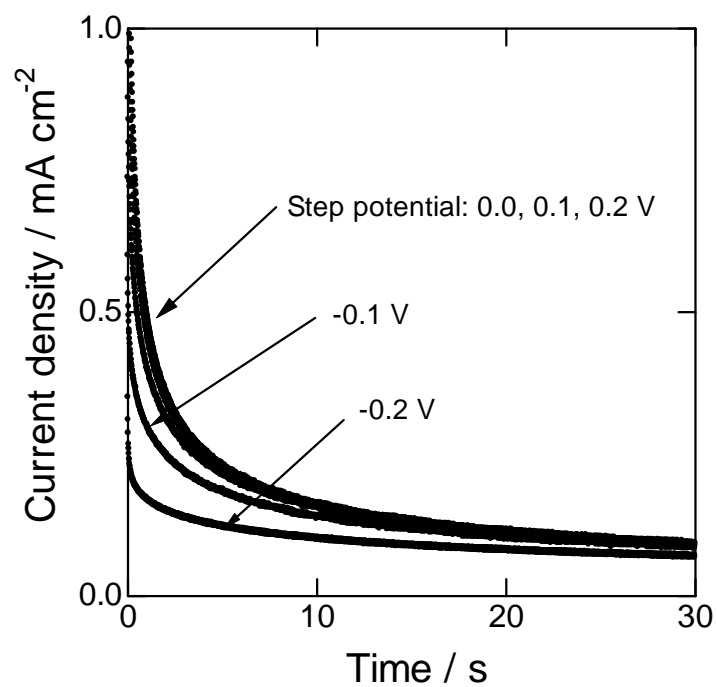


Fig. 5-38 Chronoamperograms in BMPTFSI containing 0.05 mol dm<sup>-3</sup> Eu(II) at 25 °C.

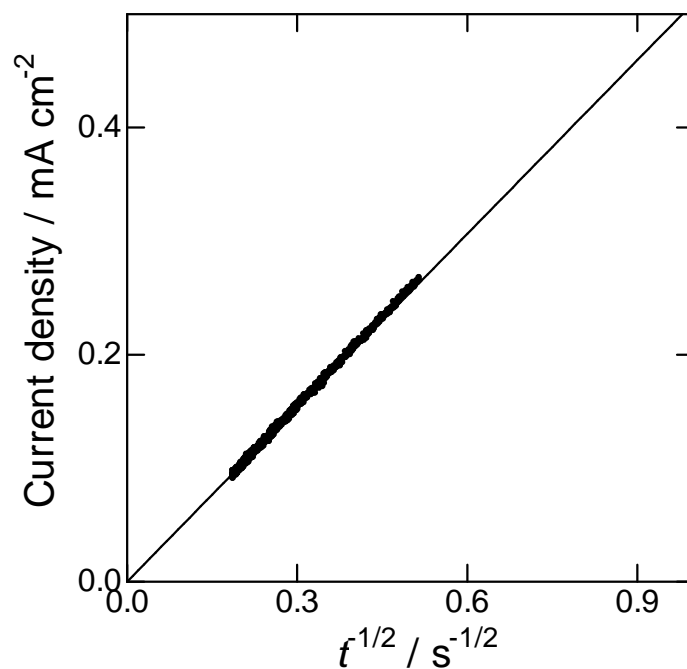


Fig. 5-39 Cottrell plots of a platinum electrode in BMPTFSI containing 0.05 mol dm<sup>-3</sup> Eu(II) at 25 °C. Applied potential; 0.2 V vs. Ag/Ag(I).

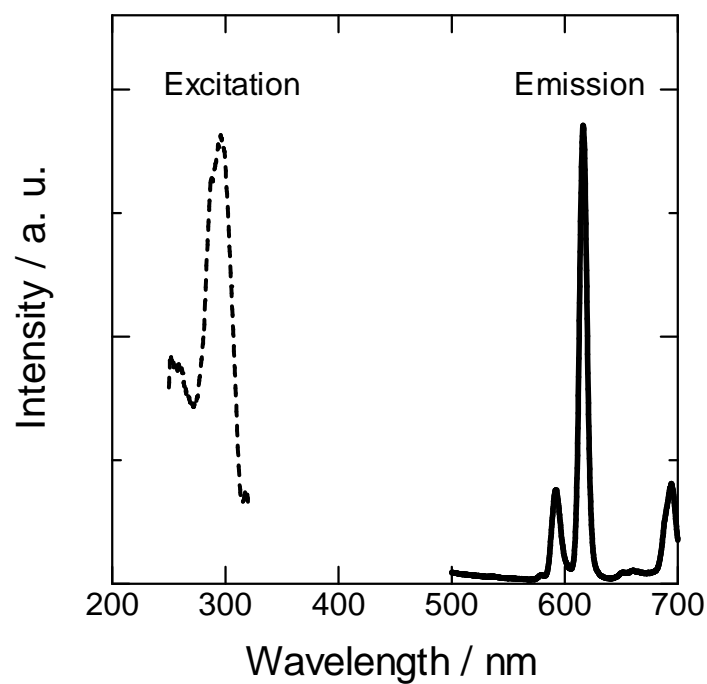


Fig. 5-40 Emission and excitation spectra of BMPTFSI containing  $0.005 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Eu(III)}$ ; excitation wavelength: 300 nm.

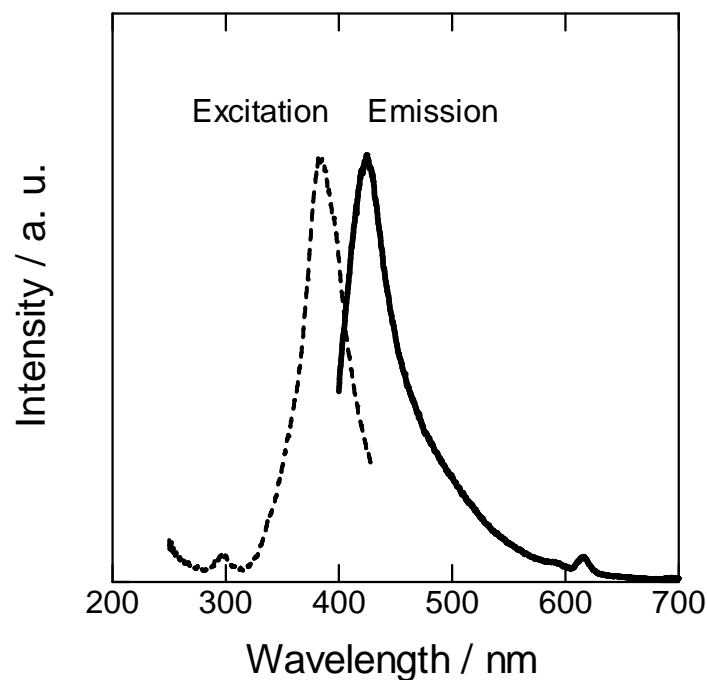


Fig. 5-41 Emission and excitation spectra of BMPTFSI containing  $0.005 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Eu(II)}$ ; excitation wavelength: 387 nm.

## 6 章 金属レドックス反応を用いた応用例

### 6-1 金属錯体を用いたレドックス電池

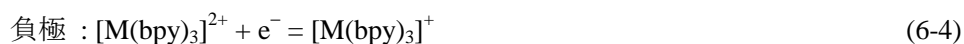
#### 6-1-1 緒言

3 および 4 章で、いくつかの金属錯体がイオン液体中において可逆的な電極反応を示すことを報告した。本章では、イオン液体中における金属錯体レドックス反応を利用したレドックス電池を提案する。

レドックス電池は、サイクル寿命が長く、大容量の二次電池として期待されている。水溶液を用いたバナジウム系レドックスフロー電池は既に実用化されている。バナジウム系レドックスフロー電池の充放電反応は次のように表せる。



起電力が 1.2 ~ 1.3 V と、水の分解電圧による制限を受ける [1]。そこで、Matsuda らは有機溶媒を用いたレドックス電池を提案した [2, 3]。酸化還元対には金属-ビピリジン錯体を採用し、レドックス電池の充放電反応は次式で表せる。



ここで、M は Fe, Ru, Os である。[M(bpy)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> を用いたレドックス電池は、正極、負極ともに同一の錯体を用いるため、セパレータを介して両極電解液が混合しても電池容量が低下しないという特長を有する。この電池は、バナジウム系レドックス電池のおよそ 2 倍の 2.6 V の起電力が報告されている [2, 3]。しかし、有機溶媒は可燃性、揮発性という点で、安全上好ましいとはいえない。一方、イオン液体は、有機溶媒と異なり難燃性、難揮発性である。また、バナジウム系レドックス電池の電解液に用いられている高濃度硫酸は腐食性溶媒であるため、イオン液体を用いると使用可能な金属など部材の選択肢は広がると考えられる。

本項では、イオン液体中において、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$  の電極反応を検討した後、レドックス電池の構築を試みた。

### 6-1-2 実験方法

6-1 項で用いた機器を示す。

(a) 電気化学測定 (北斗電工 HABF1510m)

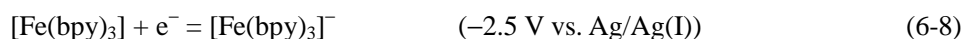
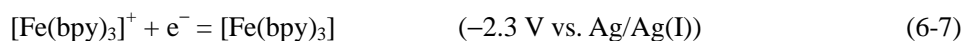
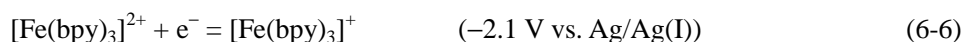
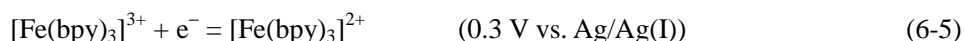
詳細は 2-2-5 項参照。

(b) 充放電測定 (北斗電工 HJ-1001SM8)

Fig. 6-1 のようなセルを用い充放電測定を行った。正極および負極に白金を用い、電解液には、 $0.05 \text{ mol dm}^{-3} [\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}/\text{BMPTFSI}$  を用いた。セパレーターには、ガラスフィルター (Vycor) を用いた。セルのセットアップは大気中で行った。電池容量は、注入した電解液の重量から算出した。充放電は、充電電流を  $10 \mu\text{A}$ 、放電電流を  $3 \mu\text{A}$ 、カットオフ電圧は  $1.0 \sim 3.3 \text{ V}$  の条件で行った。

### 6-1-3 鉄-ビピリジン錯体の電気化学的挙動

Fig. 6-2 に  $0.050 \text{ mol dm}^{-3} [\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$  を溶解した BMPTFSI 中における白金電極上のサイクリックボルタモグラムを示す。有機溶媒中 [4] と同様に、4 つの酸化還元反応が観測され、それぞれ以下の電極反応で表される。



BMPTFSI 中のサイクリックボルタモグラムにおいて  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^+$ 、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]$ 、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^-$  などの低原子価錯体が安定に存在しうる可能性が示された。Tanaka らは、電解生成した低原子価錯体の ESR スペクトルから、鉄の部分だけが電子授受に関与するわけではなく、配位子であるビピリジンも電子授受に関与することを報告している [5]。Quinn らはイオン液体中においてルテニウムビピリジン錯体の低原子価錯体が安定に存在することを報告している [6]。

### 6-1-4 鉄-ビピリジン錯体を用いたレドックス電池

Fig. 6-3 は、電解液に  $0.1 \text{ mol dm}^{-3} [\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}/\text{BMPTFSI}$  を用いたレドックス電池の充放

電曲線である。充電電気量の利用率は 60 % 程度で、充放電効率 (放電容量/充電容量) も 50 % 程度であったが、充放電が可能であることがわかる。充電後の開回路起電力は 2.4 V で、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}/[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$  と  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}/[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^+$  の電位差に対応している。しかし、利用率や充電効率の低さは、4 章で述べたように鉄-ビピリジン錯体の物質輸送の遅さやセパレータを介した自己放電が原因である考えられる。

以上から、イオン液体系レドックス電池の構築の可能性が示された。起電力は 2.4 V とバナジウム系レドックス電池の 2 倍の起電力を有する。しかし、物質輸送などの速度論的問題をはじめ、最適なセル構造やセパレータの検討など解決しなければならない課題は多い。4 章で示したように、温度を高くすることや電荷の小さいレドックス種を選択することによって物質輸送速度の向上につながると考えられる。

## 6-2 イオン液体を用いたスズ電析への応用

### 6-2-1 緒言

イオン液体中における  $\text{Sn(II)}/\text{Sn}$  の電極反応について調べ、スズ電析浴への応用の可能性について検討した。

イオン液体からの金属電析は、水素発生との競合がないため、電流効率が高くなる [7-10]。また、外圏型電子移動反応の例であるが、3 および 4 章で述べたように、イオン液体中における金属錯体の電荷移動過程が遅いため、微細で平滑な電析物が得られることが期待される。そのため、Fig. 1-4 (1 章参照) に示したように、これまで TFSI<sup>-</sup> 系イオン液体からいくつかの金属や合金の電析が検討された。本項では、BMPTFSI からのスズ金属の電析について検討する。スズは、電子部品やリチウムイオン二次電池負極材料などへ応用される。スズ電析の電解液には、アルカリ浴や酸性浴が用いられるが、イオン液体を代替の電解液にすることで、めっきする電子部品の素材の選択の幅は広がる。また、イオン液体からの電析は水溶液からの電析と異なり、スズ表面で酸化皮膜を形成しない。リチウムイオン二次電池にスズ負極を用いる場合、酸化皮膜の還元が不可逆容量になる [11]。イオン液体からの電析は酸化皮膜のないスズ電極作成の方法となりうる。

これまで、いくつかの室温イオン液体中においてスズやその合金電析への応用を目的としてスズ化学種の電極反応が報告された [12-17]。TFSI<sup>-</sup> 系イオン液体中では、Murase らが  $\text{Sn}(\text{TFSI})_2$  を溶解した TFSI<sup>-</sup> 系イオン液体中において、Cu 電極を用い、還元拡散法による Cu-Sn 合金形成を作製し、合金形成はスズの固体内拡散が律速過程であること報告した。[18, 19]。しかしながら、スズ化学種の電気化学的挙動の詳細は明らかにされていない。ここでは、Sn 金属のアノード溶解で BMPTFSI へ導入した系において、 $\text{Sn(II)}/\text{Sn}$  の電極反応およびスズ電析浴への応用について検討した。さらに、拡散係数から  $\text{Sn(II)}$  の溶存状態を推定した。



### 6-2-2 実験方法

6-2 項で用いた機器を示す.

(a) 電気化学測定 (北斗電工 HABF1510m)

作用極には, 白金, 銅, スズ (Nilaco, 99.9 %) を用いた. スズ電極は 2000 番のエメリー紙で研磨した. 銅電極は, 鏡面研磨, アルカリ電解脱脂 (Meltex, Cleaner 160), 10 vol. % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> による活性化処理を行い, 電析に用いた. 対極にはスズを用いた.

(b) 走査型電子顕微鏡 (KEYENCE VE-9800)

(c) X 線回折装置 (Rigaku RAD-C)

(d) X 線分析顕微鏡 (HORIBA, XGT-2700)

電析物の元素分析を行った.

### 6-2-3 スズ電極のアノード溶解

Fig. 6-4 に BMPTFSI 中におけるスズ電極のサイクリックボルタモグラムを示す.  $-0.6$  V より高い電位でスズのアノード溶解と考えられる電流が観測された.  $-0.4$  V 付近でアノード電流ピークが観測され, その電位より貴になると電流は減少した. これは, BMPTFSI に溶解したスズ化学種が電極から分散する過程が律速 (拡散律速) しているためと考えられる. BMPTFSI にスズ化学種を導入するため,  $0.1$  V の定電位でスズ電極のアノード溶解を行った. アノード溶解の過程における反応電子数は, Faraday の法則に従う.

$$n = \frac{M_{\text{Sn}} Q}{\Delta \omega_{\text{Sn}} F} \quad (6-9)$$

ここで,  $M_{\text{Sn}}$  はスズの原子量,  $\Delta \omega_{\text{Sn}}$  はスズ電極の質量減少,  $Q$  は通電電気量である. 実測されたスズ電極の質量減少量から電流効率を 100 % と仮定した場合の反応電子数は  $1.99 \pm 0.02$  となり, スズのアノード溶解による生成物は, Sn(II) であることがわかった. したがって, サイクリックボルタモグラムの  $-0.6$  V 付近の酸化還元反応は Sn(II)/Sn の反応であると考えられる. 定電位にてスズ電極のアノード溶解を行ったところ, 定常的なアノード電流が観測された. また, そのアノード電流値はイオン液体を攪拌することによって増加した. したがって, Fig. 6-4 で示したアノード電流ピーク後の電流減衰は, 酸化皮膜の不動態

Table 6-1 Potential of Sn(II)/Sn and the donor number of various ionic liquids.

System	Potential / V vs. Fe(Cp) <sub>2</sub> /[Fe(Cp) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	Donor number	Reference
BMPTFSI	-0.14 <sup>a</sup>	7 <sup>b</sup>	This study
EMICl-AlCl <sub>3</sub> ( <i>N</i> = 0.667) <sup>c</sup>	0.28 <sup>d</sup>	-15 <sup>e</sup>	[12]
EMICl-AlCl <sub>3</sub> ( <i>N</i> = 0.444) <sup>c</sup>	-1.12 <sup>d</sup>	29 <sup>e</sup>	[12]

<sup>a</sup> Estimated by the potential of Fe(Cp)<sub>2</sub>/[Fe(Cp)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> in -0.43 V vs. Ag/Ag(I).

<sup>b</sup> Ref. [20]

<sup>c</sup> *N* is the molar fraction of AlCl<sub>3</sub>.

<sup>d</sup> Estimated by the potential of Fe(Cp)<sub>2</sub>/[Fe(Cp)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> in 0.27 V vs. Al/Al(III) [21].

<sup>e</sup> Ref. [22]

膜形成ではなく、電極から離散する Sn(II) の拡散律速もしくは溶解した Sn(II) に配位する TFSI<sup>-</sup> の拡散律速であると考えられる。

#### 6-2-4 スズ電析

Fig. 6-5 に 50 mM Sn(II)/BMPTFSI のサイクリックボルタモグラムの示す。スズ電極を作用極に用いた場合と同様に、-0.6 V 付近に Sn(II)/Sn の酸化還元反応が観測された。還元電流は、核生成時に特徴的な電流のループが観測された。カソード電流ピークとアノード電流ピークとのピーク間電位差は、M(II)/M (M = Mn, Fe, Co, Ni, Zn) に比べ、小さかった。さらに後述するように、平衡電位が Nernst の式に従うことから、Sn(II)/Sn の電荷移動速度は、他の M(II)/M に比べ速いと考えられる。一方、サイクリックボルタモグラムから、BMPTFSI の電位窓範囲内で Sn(II) から Sn(IV) への酸化反応は観測されなかった。

ここで、0.05 mol dm<sup>-3</sup> Sn(II)/BMPTFSI 中において、-0.05 mA cm<sup>-2</sup> の定電流で銅電極上へスズ電析を行った。得られた電析物は、平滑で密着性のよいものであった。XRD パターンから、結晶性のよいスズが得られたことがわかった (Fig.6-6)。XRF による分析から、電析物の構成元素はスズと基板である銅であった。Fig. 6-7 に示す電析物の SEM 像に示すように、粒径が 2 ~ 5 μm の緻密な結晶であった。

#### 6-2-5 Sn(II)/Sn の式量電位

スズ電極を用い、いくつかの濃度の Sn(II) を溶解した BMPTFSI を用い、開回路電位を Sn(II) 濃度に対してプロットした。Fig. 6-8 はその Nernst プロットである。Nernst プロットの傾きは、0.032 V decade<sup>-1</sup> で、25 °C における 2 電子反応の傾き (30 mV decade<sup>-1</sup>) とほぼ

Table 6-2 The rate of instantaneous and progressive nucleation.

Process	Nucleation rate	Crystal growth rate
Instantaneous nucleation	Slow	Fast
Progressive nucleation	Fast	Slow

一致した。Sn(II)/Sn の式量電位は  $-0.57$  V であった。Table 6-1 にイオン液体中における Sn(II)/Sn の電極電位をまとめる [12, 20-22]。Born-Haber サイクルによると、金属イオン種の溶媒和エネルギーが増加すると、金属イオン/金属の酸化還元電位は、卑にシフトする (詳細は 5 章)。したがって、Sn(II) の溶媒和エネルギーは

塩基性 EMICl-AlCl<sub>3</sub> ( $N=0.444$ ) > BMPTFSI > 酸性 EMICl-AlCl<sub>3</sub> ( $N=0.667$ )

の順であると考えられる。ここで  $N$  は AlCl<sub>3</sub> のモル比である。溶媒和エネルギーは様々な溶媒パラメーターに影響されるが [23]、Gutmann はドナー数の増大で、金属イオン種が安定化されることを見出している [24]。配位するアニオン種のドナー数は次のような順番となる [20, 22]。

Cl<sup>-</sup> (塩基性 EMICl-AlCl<sub>3</sub>) > TFSI<sup>-</sup> > Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub><sup>-</sup> (酸性 EMICl-AlCl<sub>3</sub>)

したがって、Sn(II)/Sn の酸化還元電位はイオン液体のドナー性を反映していると考えられる。

### 6-2-6 スズ電析の初期過程

Fig. 6-9 に  $0.05 \text{ mol dm}^{-3}$  Sn(II)/BMPTFSI 中における白金電極上のクロノアンペログラムを示す。電位印加直後に、核生成に特徴的なピーク電流が観測された。このピークを拡散律速時の三次元核生成モデルに従って核生成機構を解析した。Table 6-2 に示すように、このモデルは、instantaneous 核生成と progressive 核生成に分類され、核生成速度と結晶成長速度を相対的に比較したものである。Scharifler らは instantaneous 核生成と progressive 核生成に分類し、それぞれの過程は以下のような式に従うと提案している [25]。

$$\left(\frac{j}{j_m}\right)^2 = \frac{1.9542}{t/t_m} \{1 - \exp[-1.2564(t/t_m)]\}^2 \quad (\text{Instantaneous}) \quad (6-10)$$

$$\left(\frac{j}{j_m}\right)^2 = \frac{1.2254}{t/t_m} \left\{1 - \exp\left[-2.3367(t/t_m)^2\right]\right\}^2 \quad (\text{Progressive}) \quad (6-11)$$

ここで、 $j_m$  はピーク電流密度、 $t_m$  は  $j_m$  の時間である。Fig. 6-10 に無次元化電流密度  $(j/j_m)^2$  と無次元化時間  $(t/t_m)$  の関係を示す。無次元化プロットが progressive 核生成を想定した曲線とよく一致したことから、BMPTFSI 中におけるスズ電析の初期過程は、拡散律速のとき、progressive 核生成機構であると考えられる。

### 6-2-7 Sn(II) の拡散と溶存状態

Fig. 6-11 に Fig. 6-9 から得られる Cottrell プロットを示す。Cottrell 式から、Sn(II) の拡散係数は、 $(9.3 \pm 0.7) \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  と求まった。また、Fig. 6-12 に示したクロノアンペログラムは、 $-0.6 \text{ V}$  付近で Sn(II) から Sn へ還元にもなう反応が観測された後、電位は卑にシフトした。Sn(II) の反応が終わるまでの時間が、遷移時間  $\tau$  であり、 $\tau$  と拡散係数  $D$  の関係は、以下の Sand の式で与えられる。

$$\frac{j\tau^{1/2}}{C} = \frac{nFD^{1/2}\pi^{1/2}}{2} \quad (6-12)$$

ここで、 $j$  は電流密度である。Table 6-3 のように、電流値を変えても  $j\tau^{1/2}/C_{\text{Sn(II)}}$  や四分波電位  $E_{\tau/4}$  は変化しなかったため、Sand の式が適用できると考えられる。Sand の式より、BMPTFSI 中における Sn(II) の拡散係数は  $(8.6 \pm 0.4) \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  であった。3, 4 および

Table 6-3 The diffusion coefficients ( $D$ ) of Sn(II), the transition time ( $\tau$ ) and quarter-wave potential ( $E_{\tau/4}$ ) in chronopotentiometry.

$j$ / $\text{mA cm}^{-2}$	$\tau$ / s	$j\tau^{1/2}/C$ / $\text{A s}^{1/2} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}$	$D$ / $10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$E_{\tau/4}$ / V vs. Ag/Ag(I)
0.3	-	-	-	-
0.4	39	50	8.9	-0.61
0.5	25	50	8.9	-0.62
0.6	17	49	8.5	-0.62
0.7	12	48	8.1	-0.63

5 章で観測されたように, BMPTFSI 中における拡散は, 拡散種の大きさや電荷の影響を受ける. Sn(II) の拡散係数は, M(II) (M = Fe, Co, Ni, Cu および Zn) のそれとほぼ同程度で, Eu(II) の拡散係数に比べ大きかった. 5 章で述べたように, M(II) は八面体六配位の  $[M(\text{TFSI})_3]^-$  で溶存していると考えられ, 一方, Eu(II) は  $[\text{Eu}(\text{TFSI})_4]^{2-}$  で溶存していると考えられる. 拡散係数の比較から, Sn(II) は,  $[\text{Sn}(\text{TFSI})_3]^-$  のように溶存していると推測される. 水溶液, アセトニトリル, ジメチルスルフォキシドおよびジメチルホルムアミドでは, Sn(II) は八面体六配位の溶媒和状態であると考えられている [26-29]. 拡散係数から金属化学種の配位状態が推測された. イオン液体中において, 配位環境が金属析出の電荷移動速度に影響を与えるという報告 [25] もあり, 拡散係数と溶存状態に関する知見はイオン液体からの金属電析の研究に寄与するものと考えられる.

## 6-3 参考文献

- [1] M. Skyllas-Kazacos, M. Rychcik, R. G. Robins, A. G. Fane, and M. A. Green, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 1057 (1986).
- [2] Y. Matsuda, Y. Takasu, M. Morita, K. Tanaka, M. Okada, and T. Matsumura, *Denki Kagaku (Electrochemistry)*, **53**, 632 (1985).
- [3] Y. Matsuda, K. Tanaka, M. Okada, Y. Takasu, M. Morita, and T. Matsumura-Inoue, *J. Appl. Electrochem.*, **18**, 909 (1988).
- [4] N. Tanaka, and Y. Sato, *Electrochim. Acta.*, **13**, 335 (1968).
- [5] N. Tanaka, T. Ogata, and S. Niizuma, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46**, 3299 (1973).
- [6] B. M. Quinn, Z. Ding, R. Moulton, and A. J. Bard, *Langmuir*, **18**, 1734 (2002).
- [7] H. Ohno (Ed.), *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, (2005).
- [8] S. Z. E. Abedin, and F. Endres, *ChemPhysChem*, **7**, 58 (2006).
- [9] A. P. Abbott, and K. J. McKenzie, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, 4265 (2006).
- [10] F. Endres, A. P. Abbott, and D. R. MacFarlane (Ed.), *Electrodeposition from Ionic Liquids*, Wiley-VCH, Weinheim (2008).
- [11] M. Winter, and J. O. Besenhard, *Electrochim. Acta*, **45**, 31 (1999).
- [12] X.-H. Xu, and C.L. Hussey, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 618 (1993).
- [13] G. Ling, and N. Koura, *Denki Kagaku (Electrochemistry)*, **65**, 149 (1997).
- [14] J.-F. Huang, and I.-W. Sun, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, E299 (2003).
- [15] M. Morimitsu, Y. Nakahara, Y. Iwaki, and M. Matsunaga, *J. Min. Metall. B*, **39**, 59 (2003).
- [16] M. Morimitsu, Y. Nakahara, and M. Matsunaga, *Electrochemistry*, **73**, 754 (2005).
- [17] A. P. Abbott, G. Capper, K. J. McKenzie, and K. S. Ryder, *J. Electroanal. Chem.*, **599**, 288 (2007).
- [18] T. Katase, R. Kurosaki, K. Murase, T. Hirato, and Y. Awakura, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **9**, C69 (2006).
- [19] K. Murase, R. Kurosaki, T. Katase, H. Sugimura, T. Hirato, and Y. Awakura, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, D612 (2007).
- [20] M. Yamagata, Y. Katayama, and T. Miura, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, E5 (2006).
- [21] J. Robinson, and R. A. Osteryoung, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 323 (1979).
- [22] T. A. Zawodzinski Jr., and R. A. Osteryoung, *Inorg. Chem.*, **28**, 1710 (1989).
- [23] A. J. Parker, *Electrochim. Acta*, **21**, 671 (1976).
- [24] V. Gutmann, *The Donor–Acceptor Approach to Molecular Interactions*, Plenum Press, New

York (1978).

[25] B. Scharifker, and G. Hills, *Electrochim. Acta*, **28**, 879 (1983).

[26] L. A. Avaca, E. R. Gonzalez, and N. R. Stradiotto, *J. Electroanal. Chem.*, **130**, 255 (1981).

[27] S. M. A. Jorge, and N. R. Stradiotto, *Anal. Lett.*, **22**, 1709 (1989).

[28] S. M. A. Jorge, and N. R. Stradiotto, *Anal. Chim. Acta*, **242**, 295 (1991).

[29] H. Ohtaki, and T. Radnai, *Chem. Rev.*, **93**, 1157 (1993).

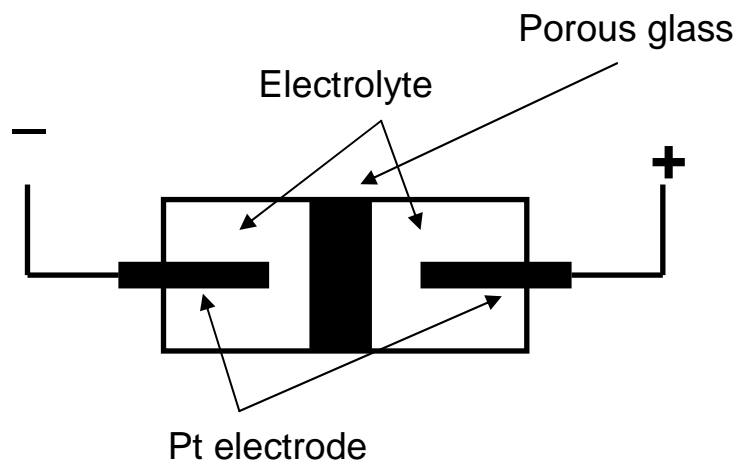
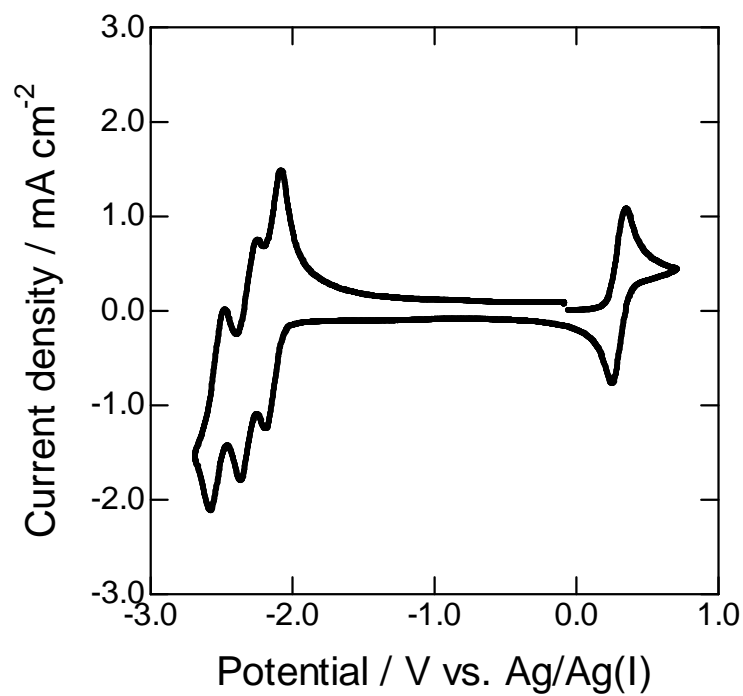


Fig. 6-1 Cell for the redox battery.

Fig. 6-2 Cyclic voltammogram of a platinum electrode in BMPTFSI containing  $0.05 \text{ mol dm}^{-3}$   $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$  at  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ; scan rate:  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .



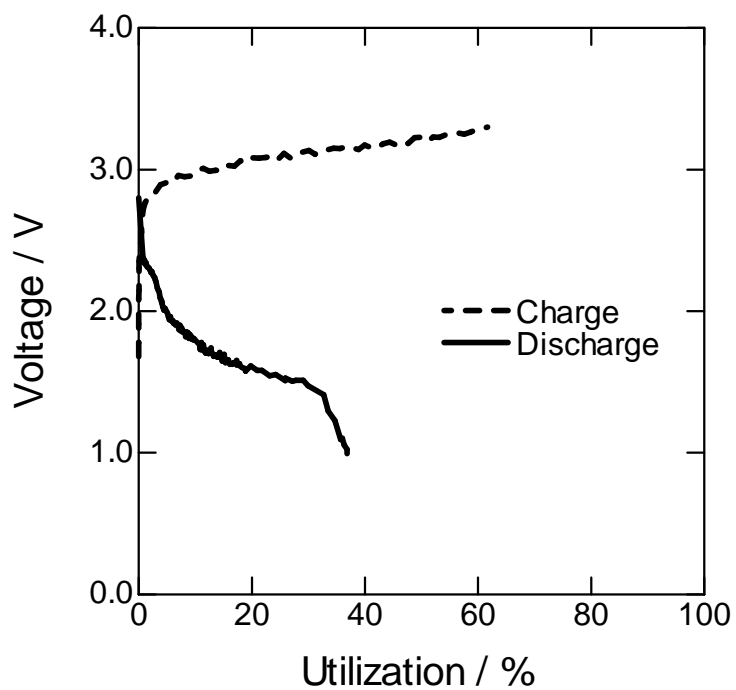


Fig. 6-3 Constant current charge-discharge of  $0.1 \text{ mol dm}^{-3} [\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}/\text{BMPTFSI}$ , charging current  $10 \mu\text{A}$ , discharge current  $-3 \mu\text{A}$  at  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

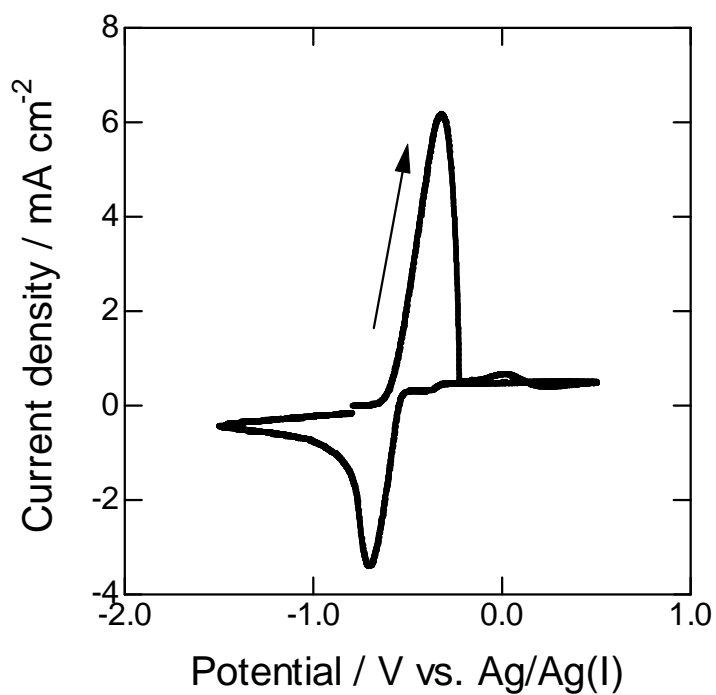


Fig. 6-4 Cyclic voltammogram of a Sn electrode in BMPTFSI at 25 °C; scan rate: 20 mV s<sup>-1</sup>.

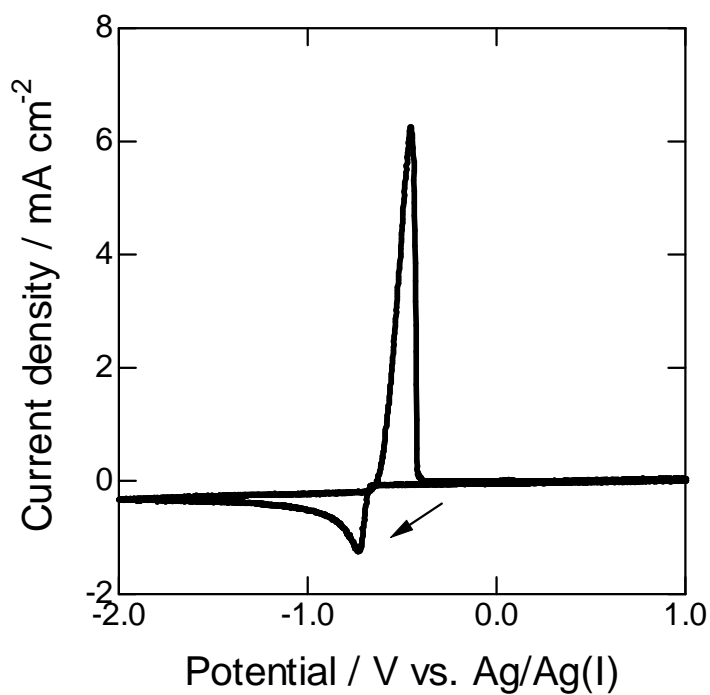


Fig. 6-5 Cyclic voltammogram of a Pt electrode in BMPTFSI containing 0.05 mol dm<sup>-3</sup> Sn(II) at 25 °C; scan rate: 20 mV s<sup>-1</sup>.

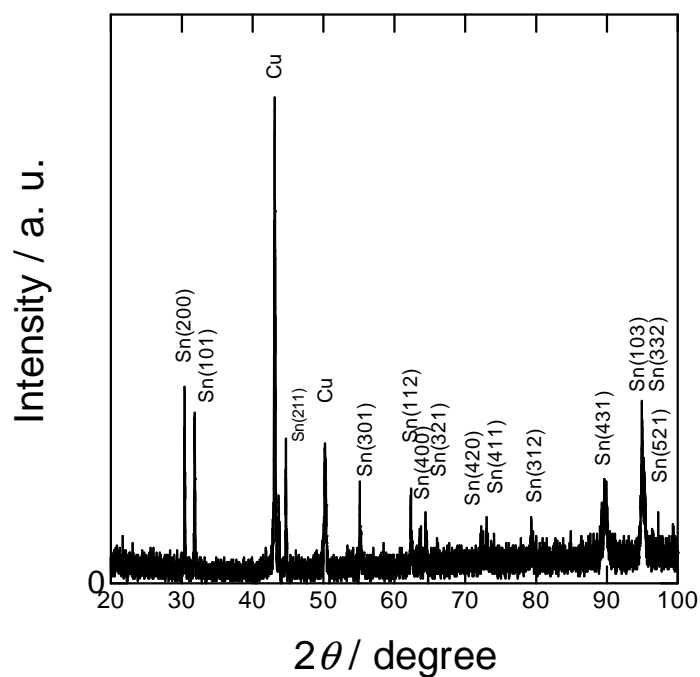


Fig. 6-6 XRD pattern of the deposit obtained on the Cu substrate by the galvanostatic electrodeposition in BMPTFSI containing  $0.05 \text{ mol dm}^{-3}$  Sn(II) at  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . The current density was  $-0.05 \text{ mA cm}^{-2}$  (electric charge:  $3.6 \text{ C cm}^{-2}$ ).

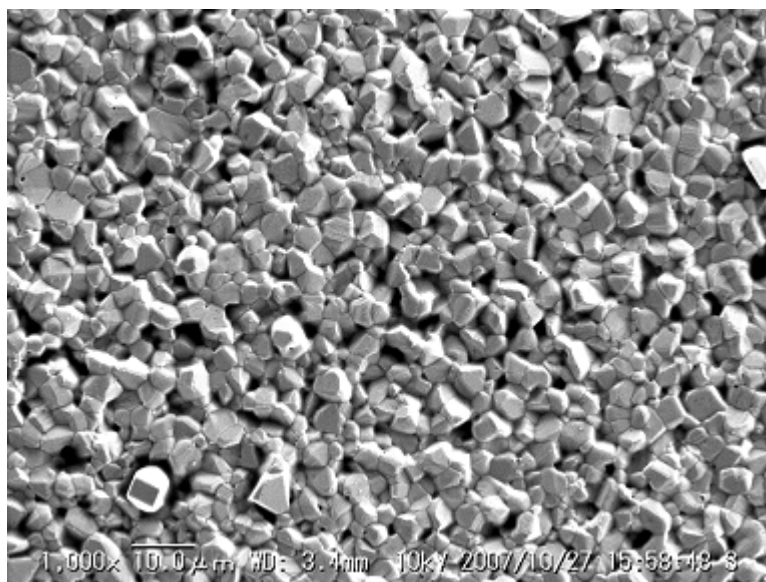


Fig. 6-7 SEM image of the deposit on the Cu substrate by the galvanostatic electrodeposition in BMPTFSI containing  $0.05 \text{ mol dm}^{-3}$  Sn(II) at  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . The current density was  $-0.05 \text{ mA cm}^{-2}$  (electric charge:  $3.6 \text{ C cm}^{-2}$ ).

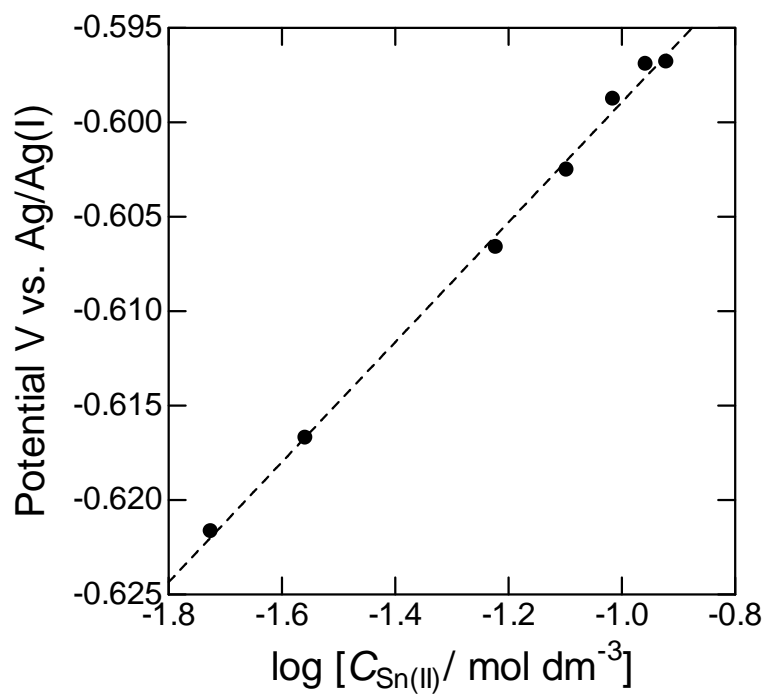
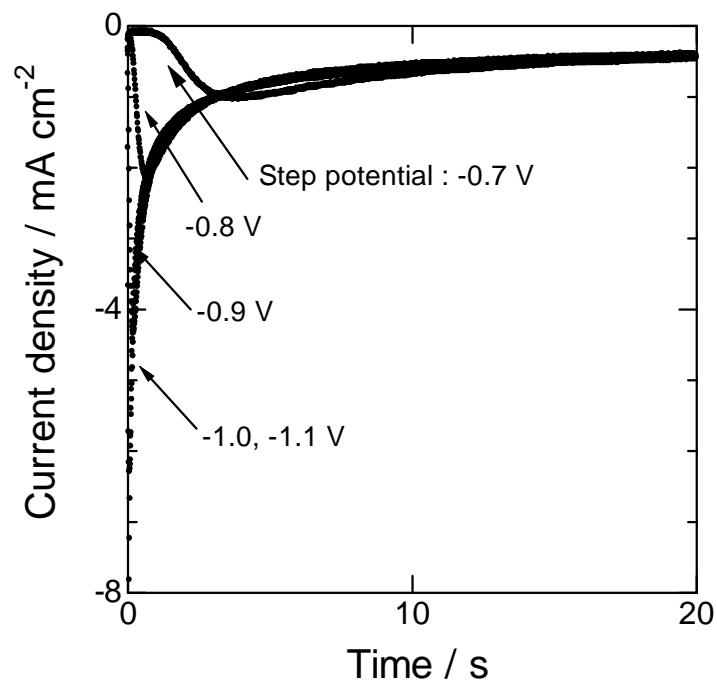


Fig. 6-8 Nernst plot of Sn(II)/Sn couple in BMPTFSI at 25 °C.

Fig. 6-9 Chronoamperograms of a Pt electrode in BMPTFSI containing 0.05 mol dm<sup>-3</sup> Sn(II) at 25 °C.

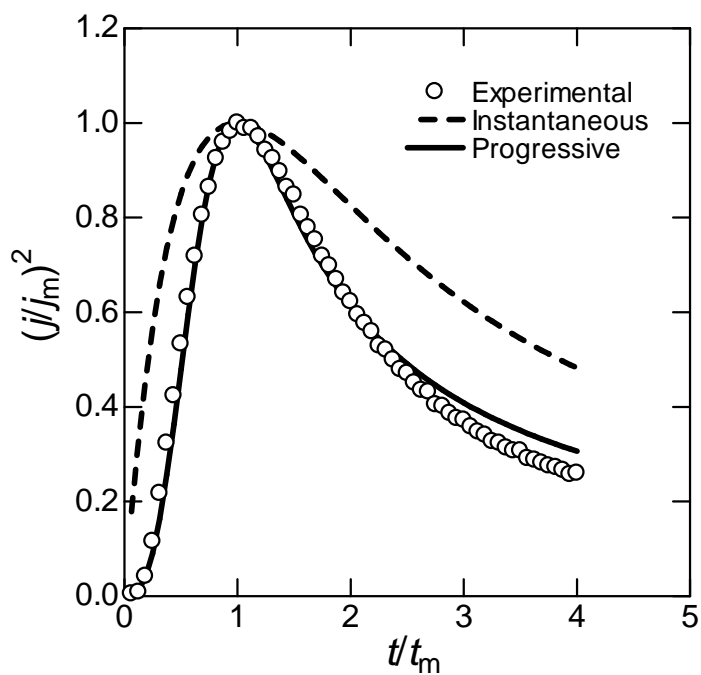


Fig. 6-10 Dimensionless plots of  $(j/j_m)^2$  vs.  $t/t_m$  using the data of Fig. 6-9 (step potential:  $-0.9$  V vs. Ag/Ag(I)).

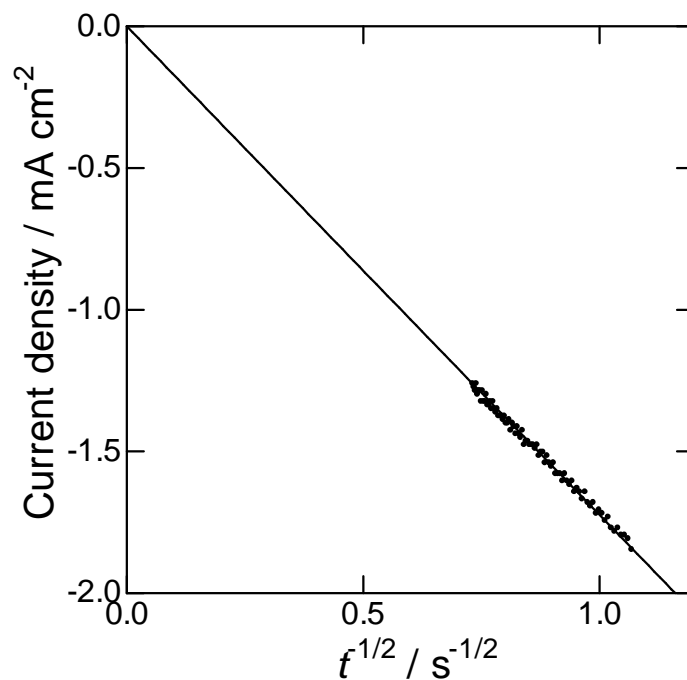


Fig. 6-11 Cottrell plots of a Pt electrode in BMPTFSI containing  $0.05 \text{ mol dm}^{-3}$  Sn(II) at  $25^\circ\text{C}$ . Applied potential;  $-1.1$  V vs. Ag/Ag(I).

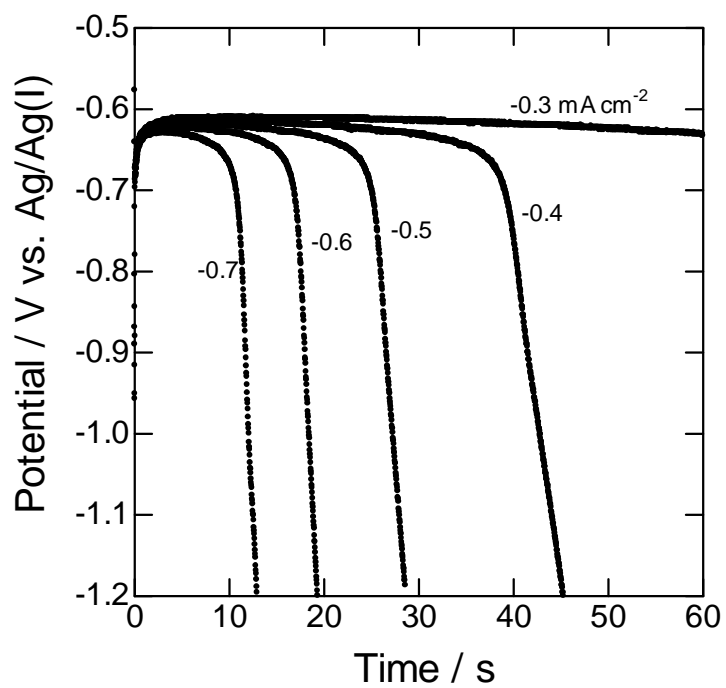


Fig. 6-12 Chronopotentiograms of a Pt electrode in BMPTFSI containing  $0.05 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Sn(II)}$  at  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

# 7 章 結論

## 7-1 本研究の成果

本研究では, TFSI<sup>-</sup> 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検討し, 以下のような結論が得られた.

### 7-1-1 イオン液体/白金電極界面の電気二重層構造

電気化学インピーダンス法を用いて, BMPTFSI/白金電極界面の二重層容量の電位依存性を検討した. 二重層容量が電位に依存しないことから, 濃厚イオン溶液であるイオン液体中において, 二重層容量は Helmholtz 層の容量が支配的であることが明らかとなった. 二重層容量が  $10 \mu\text{F cm}^{-2}$  程度であったことから, 二重層の厚みはイオン 1 層分で構成されると示唆される. この層の外側まで化学種が接近する場合, トンネル効果に基づく電極と化学種の間での電子授受は可能であるといえる.

### 7-1-2 金属化学種の酸化還元電位と溶存状態

分光測定から Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) は BMPTFSI 中において, TFSI<sup>-</sup> の O 原子が 2 座配位した八面体六配位の  $[\text{M}(\text{TFSI})_3]^-$  溶存していることが明らかとなった. また, TFSI<sup>-</sup> が分光化学系列の下位に序列され, 錯形成にともなう配位子場安定化エネルギーが比較的小さい配位子であることが示された.

$\text{M(II)/M}$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$  および  $\text{Zn}$ ) は金属のアノード溶解電流ピークの電位を用いて,  $\text{M(II)}$  の溶媒和エネルギーの検討を行った. 配位子場分裂による安定化エネルギー分を補正すれば, 溶媒和エネルギーは原子番号とともに単調に増大した.

また, TFSI<sup>-</sup> のドナー数が小さいため,  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}/[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ,  $\text{Fe(III)/Fe(II)}$ ,  $\text{Zn(II)/Zn}$  および  $\text{Sn(II)/Sn}$  の酸化還元電位は他の媒体中に比べて高い酸化還元電位を示すことが明らかになった.

### 7-1-3 金属化学種の拡散現象

鉄錯体や  $\text{M(II)}$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Eu}$  および  $\text{Sn}$ ) の拡散係数をクロノアンペロ

メトリーにより評価した.

#### (a) 鉄錯体の拡散

電荷をもたない  $\text{Fe}(\text{Cp})_2$  の拡散は Stokes-Einstein 式で予想されるようにイオン液体の粘性率に依存した. 一方, 電荷をもつ鉄錯体の拡散はイオン液体の粘性抵抗だけでなく, 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が示された. 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が明らかとなった.

#### (b) M(II) の拡散

BMPTFSI 中において  $[\text{M}(\text{TFSI})_3]^-$  で溶存すると考えられる Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) の拡散係数は金属種によらず  $1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  程度であった. 一方, Eu(II) は  $[\text{Eu}(\text{TFSI})_4]^{2-}$  で溶存し, 化学種全体の電荷が大きいため, 拡散係数は  $0.4 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  と小さい値を示したと考えられる. Sn(II) の拡散係数 ( $0.9 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) の値から, Sn(II) は  $[\text{Sn}(\text{TFSI})_3]^-$  の形で溶存していることが示唆される.

### 7-1-4 金属レドックス反応の電荷移動速度

#### (a) 鉄錯体の電荷移動速度

$[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}/[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+/\text{Fe}(\text{Cp})_2$ ,  $[\text{FeCl}_4]^-/[\text{FeCl}_4]^{2-}$  および  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  はいずれも可逆な電極反応を示した. 電気化学インピーダンス法を用いてこれらのレドックス反応の電荷移動速度を評価した. 外圏型電子移動反応をするレドックス種の電荷移動速度は媒体の粘性率に依存した. 遷移状態理論にもとづくと, 反応種周囲のイオン液体の運動性が低いため, 粘性の高いイオン液体中では他の有機溶媒に比べて電荷移動速度が遅いと考えられる. また, 電荷移動速度の温度依存性から,  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}/[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+/\text{Fe}(\text{Cp})_2$  および  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  の電荷移動速度の見かけ活性化エネルギーはイオン液体の粘性率の活性化エネルギーの寄与が支配的であり, Marcus 理論で示される再配向エネルギーの寄与は小さいことが示唆される. 一方,  $[\text{FeCl}_4]^-/[\text{FeCl}_4]^{2-}$  の活性化エネルギーは外圏型電子移動反応をする鉄錯体のそれに比べて大きかったことから, 電極反応機構は外圏型電子移動反応ではないと考えられる.

#### (b) M(II)/M の電荷移動速度

M(II)/M (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu および Zn) の電極反応は平衡電位を示さないほど, 電荷移動速度が遅い反応であることが示された. M(II)/M の酸化還元電位は M のアノード溶解電位付近にあるため, 特に M の析出過電圧が大きいと考えられる. 一方, Sn(II)/Sn は



M(II)/M に比べてピーク間電位差が小さいため、電荷移動速度が比較的速い系であると考えられる。Sn(II)/Sn の電極反応について、拡散律速時の核生成機構を解析したところ、結晶成長速度に比べて核生成速度が速い機構であることが明らかとなった。

#### 7-1-5 電気化学プロセスへの応用

電気化学プロセスへの応用例として、(a)  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}/\text{BMPTFSI}$  を電解液に用いたレドックス電池の構築と (b) スズ電析への応用を示した。 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}/\text{BMPTFSI}$  を用いたレドックス電池はバナジウム系レドックス電池の 2 倍である 2.4 V の起電力が得られた。スズ電析への応用では、BMPTFSI からスズ電析が可能であることを示し、拡散係数から Sn(II) は  $[\text{Sn}(\text{TFSI})_3]^-$  で溶存することが示唆された。

また、レドックス電池やスズの電析に限らず、本研究で得られたイオン液体中における電極反応速度の検討は、リチウムイオン二次電池、様々な金属化学種の電析、湿式太陽電池など金属化学種の電極反応を用いる電気化学プロセスに応用する上でも重要な知見であると考えられる。

#### 7-2 今後の課題

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考察した。これらの基礎データが、電気化学プロセスへの応用において、イオン液体およびレドックス対の選択に役立つと考えられる。しかし、マクロなパラメータである粘性率などの物性を用いて、ミクロなパラメータである拡散係数や電荷移動速度の考察を行ったため、分子レベルで電極反応が理解されたとはいえない。金属化学種-イオン液体間相互作用の微視的なパラメータの定量的な考察をするために、構造や化学的性質の異なるイオン液体を用いた研究が必要であると考えられる。また、NMR 分光法、メスバウアー分光法、Raman 分光法など、金属化学種近傍の情報が得られる手法と組み合わせて、電極反応を理解することも推奨される。

# 本論文に関する研究発表

## 学術論文発表

1. N. Tachikawa, Y. Katayama, and T. Miura, “Electrode Kinetics of Some Iron Complexes in an Imide-Type Room-Temperature Ionic Liquid”, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, F211 (2007).
2. N. Tachikawa, N. Serizawa, Y. Katayama, and T. Miura, “Electrochemistry of Sn(II)/Sn in a Hydrophobic Room-Temperature Ionic Liquid”, *Electrochim. Acta*, **53**, 6530 (2008).

## 国際会議発表

1. Y. Katayama, R. Fukui, N. Tachikawa, and T. Miura, “Electrodeposition of Iron and Cobalt in a Hydrophobic Room-Temperature Molten Salt”, 7th International Symposium on Molten Salts Chemistry & Technology, Toulouse, France, (2005).
2. N. Tachikawa, Y. Katayama, and T. Miura, “Electrode Kinetics of Some Iron Complexes in an Imide-Type Room-Temperature Ionic Liquid”, 210th Meeting of the Electrochemical Society, Cancun, Mexico, (2006).
3. N. Tachikawa, Y. Katayama, and T. Miura, “Heterogeneous Rate Constants for the Redox Reactions of Some Transition Metal Complexes in Imide-Type Room-Temperature Ionic Liquids”, 2nd International Congress on Ionic liquids, Yokohama, Japan, (2007).
4. N. Tachikawa, Y. Katayama, and T. Miura, “Electrode Kinetics of Ferrocenium/Ferrocene in Room-Temperature Ionic Liquids”, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-state Science, Honolulu, U.S.A., (2008).
5. N. Tachikawa, Y. Katayama, and T. Miura, “Electrochemical and Spectroscopic Studies of Europium(II/III) Species in a Hydrophobic Room-Temperature Ionic Liquid”, 2008 Joint Symposium on Molten Salts, Kobe, Japan, (2008).

6. N. Tachikawa, Y. Katayama, and T. Miura, "Electrochemistry of Iron Complexes with 2,2'-bipyridine in an Ionic Liquid for a Redox Battery", 3rd Asian Conference on Electrochemical Power Sources, Seoul, Korea, (2008).

### 国内会議発表

1. 立川直樹, 山縣雅紀, 片山 靖, 美浦 隆, 「イミド系室温溶融塩中における鉄の酸化還元挙動」, 第 36 回溶融塩化学討論会, 京都 (2004).
2. 立川直樹, 片山 靖, 美浦 隆, 「イミド系室温溶融塩中におけるクロムの酸化還元挙動」, 2005 年電気化学秋季大会, 千葉 (2005).
3. 立川直樹, 片山 靖, 美浦 隆, 「イミド系室温溶融塩中における鉄化学種の電極反応速度」, 第 73 回電気化学会, 東京 (2006).
4. 立川直樹, 片山 靖, 美浦 隆, 「イミド系室温イオン液体中における鉄およびコバルトの 2,2'-ビピリジン錯体の電気化学反応」, 第 74 回電気化学会, 千葉 (2007).
5. 立川直樹, 片山 靖, 美浦 隆, 「室温イオン液体中における鉄およびコバルトのシクロペンタジエニル錯体の電極反応速度」, 日本化学会第 1 回関東支部大会, 東京 (2007).
6. 立川直樹, 芹澤信幸, 片山 靖, 美浦 隆, 「イミド系室温イオン液体中におけるスズの酸化還元挙動」, 第 75 回電気化学会, 山梨 (2008).

### その他論文発表

1. M. Yamagata, N. Tachikawa, Y. Katayama, and T. Miura, "Electrochemical Behavior of Iron(II) Species in a Hydrophobic Room-Temperature Molten Salt", *Electrochemistry*, **73**, 564 (2005).
2. M. Yamagata, N. Tachikawa, Y. Katayama, and T. Miura, "Electrochemical Behavior of Several Iron Complexes in Hydrophobic Room-Temperature Ionic Liquids", *Electrochim. Acta*, **52**, 3317 (2007).

## 謝辞

片山靖准教授には、学部・修士・博士課程の 6 年間にわたって、労をいとわず懇切丁寧に指導していただき、研究のおもしろさを刺激させられる数々の貴重な助言をいただいた。厚くお礼申し上げます。

美浦隆教授には、電気化学のいろはを教えていただき、本質をついた有益な助言を惜しみなく提供していただいた。深く感謝する。

山縣雅紀さんには、電気化学測定やイオン液体の取り扱い方などの実践的指導から、研究の道しるべを示していただいた。改めて感謝する。

また、名前を一人ずつ挙げることはとてもできないが、美浦・片山研究室のみんなには、研究においてもそれ以外においてもお世話になり、有益な 6 年間で共有ができた。感謝したい。

最後になったが、あたたかく見守っていただいた両親・兄に深く感謝する。