

(続紙 1)

京都大学	博士（エネルギー科学）	氏名	金谷 崇系
論文題目	Ionic liquids containing fluoro- and oxofluorocomplex anions of transition metals（遷移金属フルオロおよびオキソフルオロ錯アニオンを含むイオン液体）		
(論文内容の要旨)			
本論文は、電気化学デバイス用電解質、均一系触媒、磁性流体、および同位体分離などへの応用が期待される遷移金属フルオロ錯アニオンを含む新規イオン液体を合成し、その物性を明らかにすることを目的としており、8章で構成されている。 第1章は序論で、イオン液体の一般的特徴を述べ、その電気化学デバイス用電解質や有機溶媒代替物質などとしての利用について述べている。その上で、新規イオン液体の合成について論じている。 第2章では、実験に用いた薬品の取扱い、分析方法および電気化学測定法について述べている。 第3章では、<i>N</i>-alkyl-<i>N</i>-methylpyrrolidinium (RMPyr, R = E: ethyl, B: butyl, H: hexyl))および<i>N</i>-butylpyridinium (BPy) カチオンとフルオロ錯アニオン (BF₄⁻, PF₆⁻, SbF₆⁻, NbF₆⁻, TaF₆⁻, WF₇⁻)の組み合わせで得られる塩の物性について報告している。特に本章では、ピロリジニウムをカチオンとした塩の物理化学的性質を中心に議論している。合成された一連の塩のうち、BMPyrカチオンの塩が比較的低融点を示すことを見出した。そこで、BMPyrNbF₆, BMPyrTaF₆ およびBMPyrWF₇ に注目し、それらの電位窓を調べたところ、検討した一連の塩の中で最も融点の低いBMPyrTaF₆ (323 K)の電位窓は約5 V (343 K)であり、イミダゾリウムをカチオンとする場合よりも広い電位窓を示した。なお、イオン導電率および粘性率はそれぞれ5.8 mS cm⁻¹ (338 K) および70 cP (338 K)であった。これら一連の物性の検討により、BMPyrTaF₆ が電気二重層キャパシタをはじめ、電気化学デバイス用の電解質として有望であることが明らかになった。 第4章ではバナジウムおよびモリブデンを含むイオン液体の合成について検討している。出発物質としてVF₅およびMoF₆を用いた場合、その高い酸化力によってカチオンが分解されるが、VOF₃およびMoOF₄を用いることで、VOF₄⁻ またはMoOF₅⁻ アニオンとしてこれらの遷移金属をイオン液体に導入することに成功した。室温で液体であるEMImMoOF₅ のイオン導電率、粘性率、および電位窓はそれぞれ5.1 mS cm⁻¹, 86 cPおよび1.7 Vであった。EMImVOF₄ 結晶中において、VOF₄⁻アニオンは、隣接するVOF₄⁻アニオンとの間に弱いV…F相互作用を形成することで二量体 ((VOF₄⁻)₂) を形成している。このV…F相互作用のためV1-F4結合は他の3つのV-F 結合よりも長いことがわかった。さらに、V…F 相互作用はVSEPR理論から予測される三方両錐型構造をひずませるため、VOF₄⁻ アニオンが酸素原子を頂点とする四角錐型構造をとることもわかった。さらにBPyMoOF₅の加水分解で得られた(BPy)₂Mo₂O₄F₆中に			

おける二核錯アニオン $\text{Mo}_2\text{O}_4\text{F}_6^{2-}$ の構造を初めて決定している．このアニオンは、ほぼ同じ長さの四本の架橋 Mo-F 結合 ($2.1691(12)$ Åと $2.1829(11)$ Å) を含み、2つの酸素原子 (O1およびO2) は互いにシス位を占め、架橋フッ素原子とほぼ同一平面上でトランス位にあることがわかった．ここで得られたイオン液体は、均一系触媒としての利用が期待される．

第5章ではヘキサフルオロウラネートアニオン(UF_6^-)を含むイオン液体の合成および物性について検討している．EMIm UF_6 およびBMIm UF_6 は、室温で液体となる．EMIm UF_6 のイオン導電率および粘性率は、室温においてそれぞれ 7.9 mS cm^{-1} および 59 cP であった．白金電極上におけるカソードリミットおよびアノードリミットは Ag^+/Ag 基準でそれぞれ -0.9 V および $+1.4 \text{ V}$ であった．これらの結果より、本イオン液体が向流電気泳動法による同位体分離用電解質として有望であると結論している．

第6章では、BMPyrTFSA中における NbF_6^- (29.2 mM)、 WF_7^- (61.8 mM)および VOF_4^- (17.0 mM)の拡散係数について検討している． 298 K でこれらの値はそれぞれ、 1.3×10^{-7} 、 7.5×10^{-8} 、および $2.5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ であった．また、ストークス半径はそれぞれ、 0.23 、 0.38 、および 0.12 nm であった．なお、サイクリックボルタモグラムから、 NbF_6^- 、 WF_7^- および VOF_4^- の還元反応はそれぞれ、可逆、準可逆および非可逆過程に従うことが示唆された．

第7章ではBMImTFSA 中における UF_6^- の Pt 電極上での還元反応について調べた結果、非可逆過程に従うことが示された．さらに -1.5 V (vs. Ag^+/Ag)での定電位電解によって得られた電解液のUV分光により、U(IV)が生成していることが確認され、U(V) がU(IV) に一電子反応によって還元されていると結論された ($\text{UF}_6^- + \text{e}^- \rightarrow \text{UF}_6^{2-}$)．なお、拡散係数およびストークス半径はそれぞれ $8.7 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ および 0.46 nm であった．ここで得られた結果は、向流電気泳動法を用いたウラン同位体分離プロセス構築の上で重要な電気化学パラメータを与えている．

第8章は結論であり、本論文で得られた成果について要約してある．

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、電気化学デバイス用電解質、均一系触媒、磁性流体、および同位体分離などへの応用が期待される遷移金属フルオロ錯アニオンを含む新規イオン液体を合成し、その物性を明らかにすることを目的としている。主な結果は以下の通りである。

N-alkyl-*N*-methylpyrrolidinium (RMPyr, R = E: ethyl, B: butyl, H: hexyl))および*N*-butylpyridinium(BPy)カチオンとフルオロ錯アニオン(BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , NbF_6^- , TaF_6^- , WF_7^-)の組み合わせで得られる一連の塩で、最も融点の低い塩である BMPyrTaF₆ (323 K)の電位窓は約5 V (343 K)であり、電気化学デバイス用電解質として優れた性質を示した。

バナジウムおよびモリブデンを含むイオン液体として、 VOF_4^- または MoOF_5^- などの酸化フッ化物アニオンの形でこれらの遷移金属元素をイオン液体へ導入することに成功した。特にEMImMoOF₅ (EMIm = 1-ethyl-3-methylimidazolium)は室温で液体となった。さらに単結晶構造解析法を用いて $(\text{VOF}_4^-)_2$ と $\text{Mo}_2\text{O}_4\text{F}_6^{2-}$ の2種類の新しいアニオンの構造決定を行った。これらのアニオンではそれぞれ非対称の $\text{V}\cdots\text{F}\cdots\text{V}$ と対称の $\text{Mo}\cdots\text{F}\cdots\text{Mo}$ 結合により二量体が形成されていることが明らかになった。

ウランを UF_6^- としてイオン液体へ導入することに成功するとともに、これらの物性についても報告している。イミダゾリウム系カチオンとの組み合わせでは室温イオン液体が得られ、その物理化学的性質を検討し、向流電気泳動法によるウラン同位体分離用電解質として有望であることを明らかにした。

これら遷移金属フルオロおよびオキソフルオロ錯アニオンの室温における電気化学的挙動について、電気化学的手法を用い、イオン液体中における電気化学パラメータの決定を行っている。ここでは特に NbF_6^- , WF_7^- , VOF_4^- および UF_6^- のイミド系イオン液体中における還元挙動に注目して、反応電子数および拡散係数の測定を行い、ここで得られるデータからストークス半径を求め、過去の報告などと比較することにより考察を加えている。

これら、遷移金属フルオロ錯アニオンを含むイオン液体の合成および物性に関する検討は、イオン液体の各種応用への展望を見出す内容であり、特にウランを含むイオン液体の合成およびその還元挙動に関する考察は、向流電気泳動法を用いたウラン同位体分離技術の開発に貢献するものと期待される。以上の内容により、本論文は博士の学位審査の請求に値すると認める。また、修了に必要な単位を修得済みであることを確認した。よって、本論文は博士(エネルギー科学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成23年1月25日に実施した論文内容とそれに関連した試問の結果、合格と認めた。

論文内容の要旨及び審査の結果の要旨は、本学学術情報リポジトリに掲載し、公表とする。特許申請、雑誌掲載等の関係により、学位授与後即日公表することに支障がある場合は、以下に公表可能とする日付を記入すること。

要旨公開可能日： 年 月 日以降