

氏 名	津 田 哲 哉
学位(専攻分野)	博 士 (エネルギー科学)
学位記番号	エ ネ 博 第 30 号
学位授与の日付	平 成 13 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	エ ネ ル ギ ー 科 学 研 究 科 エ ネ ル ギ ー 基 礎 科 学 専 攻
学位論文題目	Synthetic and Physicochemical Studies on Room Temperature Molten Halide Systems (ハライド系室温溶融塩に関する合成化学的および物理化学的研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 伊 藤 靖 彦 教 授 八 尾 健 教 授 片 桐 晃

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、エネルギー変換プロセスならびにエネルギー変換材料創製のための反応媒体として期待される「室温溶融塩」について、新規な室温溶融塩の合成を試みるとともに、各種室温溶融塩の物理化学的特性を研究した結果をまとめたものであり、8章から成っている。

第1章は序論であり、室温溶融塩に関する従来の研究を塩化アルミニウム系とフッ化物系に分けて説明することにより、それぞれの系の持つ特徴を整理し、本研究の背景と目的を述べている。また、本論文の内容について総括的に説明している。

第2章では、 AlCl_3 -EMICl [EMICl:1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロライド] 酸性溶融塩 ($N>0.500$: N は AlCl_3 のモル分率) 中での LaCl_3 の溶解反応の機構を誘導結合型プラズマ発光分析(ICP)やラマン分光分析などを用いて明らかにしている。また、 LaCl_3 飽和 AlCl_3 -EMICl酸性溶融塩 ($N=0.667$) に Al_2Cl_7^- アニオンからのアルミニウムの析出を抑制する LiCl や EMI^+ カチオンの還元を抑制する SOCl_2 を添加すると -2.0V (vs. Al(III)/Al) 付近で定電位電解によりランタンが析出することをX線光電子分光分析やICPによって明らかにしたうえで、その析出過程を理論的に説明している。さらに、 LiCl および SOCl_2 添加前の LaCl_3 飽和 AlCl_3 -EMICl酸性溶融塩から得られたアルミニウムの電析物がきわめて平滑であることも見出している。

第3章では、塩化アルミニウム系溶融塩の物理化学的性質が酸性度によって大きく異なることから、 AlCl_3 -EMICl塩基性溶融塩 ($N=0.400$) でも第2章同様の検討を行い、 LaCl_3 の溶解度は酸性浴を用いた場合よりも10倍程度高くなることを見出している。さらに、パラジウム電極を用いてサイクリックボルタンメトリーを行うと、Pd-La合金形成に起因する電流の増加が観察され、電流の増加が観察された電位域では353K以下でパラジウムとランタンの固溶体、393Kで Pd_3La が形成されることや、その形成速度に温度依存性があることをX線回折法により明らかにしている。

第4章では、第2章で観察された LaCl_3 飽和 AlCl_3 -EMICl酸性溶融塩 ($N=0.667$) 中でアルミニウムが平滑に電析する現象の原因について、電気化学的手法を用いて解明している。まず、 LaCl_3 添加前後のカソード分極曲線の比較を行い、添加後にはアルミニウムの析出過電圧が上昇することを示し、この過電圧の上昇が LaCl_3 添加による溶融塩の酸性度の変化によるものでないことを理論的に証明した。そのうえで、この過電圧上昇を説明するため、クロノアンペロメトリーによる析出機構の解明を行い、 LaCl_3 添加前後でアルミニウムの析出機構が異なることを明らかにしている。さらに、析出物の表面形態が著しく変化することも走査型電子顕微鏡による観察により、明らかにしている。これらの結果から、 LaCl_3 添加時のアルミニウム析出過電圧の上昇と析出機構や表面形態の変化に密接な関係があることを指摘している。

第5章では、EMIClと無水フッ化水素の反応によって新規なHF系室温溶融塩「 $\text{EMIF} \cdot 2.3\text{HF}$ 」を合成し、これが大気中ならびにパイレックスガラス中で安定であることを明らかとした。また、導電率測定により、水溶液系 [例えば 1M-KCl : $111\text{mScm}^{-1}(298\text{K})$] と同程度の導電率 [$100\text{mScm}^{-1}(298\text{K})$] を持つことを見出すとともに、赤外分光分析ならびにラマン分光分析により、この溶融塩中のアニオン種が平面構造を持った H_2F_3^- および H_3F_4^- であることを明らかにしてい

る。さらに、核磁気共鳴を用いた測定により、カチオン種の構造が無水フッ化水素の添加前後で変化しないことやアニオン間の HF 交換速度が非常に高いことなども確かめている。一方、熱重量法や示差熱分析による熱安定性の評価も行い、353K 以下ではアニオンからの HF の解離による重量変化がないことも示している。

第 6 章では、第 5 章で得られた知見をさらに系統的に検討するため、1-エチル-3-ブチルイミダゾリウムクロライド [BMICl], 1-メチルイミダゾール [MeIm], 1-ブチルピリジニウムクロライド [BPCl] を用いて、第 5 章と同様の検討を行い、いずれの室温溶融塩も $\text{XF} \cdot 2.3\text{HF}$ [$\text{X}:\text{BMI}^+, \text{MeIm}^+, \text{BP}^+$] で表されることを示した。また、これらが大気中ならびにパイレックスガラス中で安定であることを明らかにしたうえで、いずれの導電率も従来の同種カチオンのフッ化物系室温溶融塩よりもかなり高い値を示すこと、さらには、これらの塩を含む一連のフッ化物系室温溶融塩の粘度と当量導電率の間にワルデン則が成り立つことを見出している。

第 7 章では、種々のモノマーと EMIF $\cdot$ 2.3HF の相溶性を確認した後、過酸化ベンゾイルを用いてラジカル重合を行い、ポリ2-ヒドロキシエチルメタクリレートと EMIF $\cdot$ 2.3HF から構成される透明な新型ゲル電解質を合成することに成功している。さらに、このゲル電解質について、電気化学的手法を用いて物理化学的性質の評価を行い、従来のゲル電解質と比較して導電率が著しく高くなることや、電気化学窓が EMIF $\cdot$ 2.3HF と同程度であることなどを明らかにした。これらの結果により、この新型ゲル電解質は電池、電気二重層キャパシタ、エレクトロクロミックセルなどへの応用が期待できるとしている。

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いる。

論文審査の結果の要旨

本論文は、エネルギー変換プロセスならびにエネルギー変換材料創製のための反応媒体として期待される「室温溶融塩」について、新規な室温溶融塩の合成を試みるとともに、各種室温溶融塩の物理化学的特性を研究した結果をまとめたものであり、得られた主な成果は以下の通りである。

- (1) LiCl と SOCl_2 を添加した LaCl_3 飽和 AlCl_3 -EMICl 酸性室温溶融塩を反応媒体として用い、定電位電解による La の析出に成功している。また、La の単独析出は LiCl と SOCl_2 を添加した LaCl_3 飽和酸性溶融塩でのみ可能であることを理論および実験の両面から明らかにしている。
- (2) LaCl_3 飽和 AlCl_3 -EMICl 塩基性溶融塩では、定電位電解によって Pd 電極上に Pd-La 合金を形成できること、その組成や形成速度に温度依存性があることを見出している。
- (3) AlCl_3 -EMICl 酸性溶融塩への LaCl_3 の添加前後で、Al 電析の析出形態が著しく変化する特異な現象を見出し、その析出機構を解明している。
- (4) イミダゾリウム塩およびピリジニウム塩と無水 HF の反応によって種々の新規な HF 系室温溶融塩を合成し、これが大気中ならびにパイレックスガラス中で安定であること、さらには、水溶液系 [例えば $1\text{M-KCl}:111\text{mS cm}^{-1}(298\text{K})$] と同程度の導電率 [例えば EMIF $\cdot$ 2.3HF: $100\text{mS cm}^{-1}(298\text{K})$] を持つことを見出すとともに、この溶融塩中のアニオン種が平面構造を持った H_2F_3^- および H_3F_4^- であることを明らかにしている。
- (5) ポリ2-ヒドロキシエチルメタクリレートと EMIF $\cdot$ 2.3HF 室温溶融塩とから構成される新型ゲル電解質を合成し、従来のゲル電解質と比較して導電率が著しく高くなることを見出している。

以上要するに本論文は、 AlCl_3 -EMICl 室温溶融塩中での La(III)イオンの電気化学挙動の解明を通して、La 析出、Pd-La 合金形成、Al の平滑電析などの新しい方法を提案する一方で、無水 HF を用いた新規な室温溶融塩の合成に成功し、その優れた物理化学的特性を分光学的ならびに電気化学的な手法を用いて解明するとともに、これを構成成分とする新型ゲル電解質の合成にも成功したものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。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13年2月5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。