

氏名	渡口 繁
学位の種類	博士 (理学)
学位記番号	甲 第 1 0 8 号
学位授与の日付	平成 2 8 年 3 月 2 0 日
学位授与の要件	信州大学学位規程第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	液液界面におけるフラーレンの光反応を利用した 光電気化学蓄電池の開発とその光化学反応の電気化学的研究
論文審査委員	主査 教授 樋上 照男 教授 金 継業 教授 尾関 寿美男 准教授 巽 広輔 教授 尾関 徹 (兵庫教育大学)

## 論 文 内 容 の 要 旨

ニトロベンゼン (NB) 中において、フラーレン ( $C_{60}$ ) は Tetraphenylborate ( $TPB^-$ ) 共存下で照射されると、一重項励起状態 ( ${}^1C_{60}^*$ ) を経て三重項励起状態 ( ${}^3C_{60}^*$ ) となり、 $TPB^-$  を酸化して陰イオンラジカル ( $C_{60}^{\cdot-}$ ) を生成する。 $C_{60}^{\cdot-}$  は還元剤であるが、酸素などの酸化剤と反応しない限り安定である。本研究では、 $C_{60}$  の光化学反応に着目し、 $C_{60}^{\cdot-}$  の安定性を利用した光電池 (光電気化学蓄電池, PEC) の開発及びその改善を行うとともに、互いに混ざり合わない二つの溶液相の界面である液液界面での電子移動反応を研究した。液液界面の電気化学における電流は、界面を横切るイオン移動と二相内の物質間の電子移動による。今までにイオン移動はよく研究されてきたが、界面での電子移動は限られた系以外の研究例は少なく、照射下での研究は更に少ない。

第一部では、照射により生成する  $C_{60}^{\cdot-}$  を利用した PEC を開発し、その性能の評価及び改善を行った。PEC は、 $C_{60}$  と  $TPB^-$  を含む NB 相と酸化剤を含む水相を隔膜により仕切り、両相に電極を挿入して作製した。NB 相への照射によって生成した  $C_{60}^{\cdot-}$  は NB 相の電極に電子を渡し、この電子は外部回路を通過して水相の電極において酸化剤を還元する。この反応は自発的で、PEC の発電の原理である。一方、NB 相の  $C_{60}^{\cdot-}$  は安定であるため、光エネルギーを  $C_{60}^{\cdot-}$  という物質の状態に蓄積する。従って、PEC は  $C_{60}^{\cdot-}$  が存在する限り発電可能で、この意味で蓄電機能をもつ。水相の酸化剤としてヨウ素 ( $I_3^-/I^-$ ) 及び鉄 ( $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ ) などの酸化還元対を用いた。ヨウ素系及び鉄系 PEC の暗電流は小さく全電流の 7% 程度であったが、ヨウ素系 PEC では電池内部の隔膜を通して NB 相にヨウ素が拡散したため、最終的には鉄系 PEC を採用した。鉄系 PEC の放電特性や蓄電特性を電流-電圧曲線を測定して評価したところ、開放電圧は約 1200 mV、短絡電流は約 2.3 mA であった。また、光電池の性能評価の指標であるフィルファクターは 0.3 であった。フィルファクターは 1 に近いほど内部損失が小さく、取り出せる電気エネルギーが多い。PEC では油相として NB を用いるため、内部抵抗が高く大きなフィルファクターは得られなかったが、内部抵抗を低減するためにセルを薄型化したところ、フィルファクターは 0.43 まで改善された。 $C_{60}^{\cdot-}$

-は  $\text{Fe}^{3+}$  に電子を渡した後  $\text{C}_{60}$  に戻るが、電子供与体として働く TPB- は電子供与後、不可逆的に分解する。そのため、現在の PEC は一次電池としての機能しかもたない。PEC を二次電池として機能させるためには、TPB- に代わる、電気化学的に再生可能な電子供与物質の探索が必要である。

第二部では、光照射により生成した NB 相の  $\text{C}_{60}^{\cdot-}$  と水相の酸化剤との界面電子移動を確かめ、その機構を明らかにした。水相の酸化剤には  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  を用い、NB 相には予め光を照射して  $\text{C}_{60}^{\cdot-}$  を生成させた溶液を用いて、液液界面のボルタンメトリーにより電流-電位曲線を測定するとともに NB 及び水相の可視・近赤外吸収スペクトル測定によりこの反応を検討した。ボルタンメトリーにおいて、NB 相に  $\text{C}_{60}^{\cdot-}$  を含まない場合は、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  の有無にかかわらず電流は観測されなかったが、NB 相に  $\text{C}_{60}^{\cdot-}$  を含む場合には  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  が存在してもしなくても電流が観測された。ただし、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  が存在したときの電流は存在しなかったときに比べ大きかった。これらの電流の差は NB 相中の  $\text{C}_{60}^{\cdot-}$  と水相中の  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  の界面での電子移動によると考えられる。一方、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  が存在しなかったときに観測された電流は、TPB- の分解生成物の一つである  $[\text{PhB}(\text{OH})_3]^-$  の NB 相から水相へのイオン移動による。 $\text{C}_{60}^{\cdot-}$  は近赤外領域に特徴的な吸収帯をもつため、近赤外吸収スペクトル測定によりその存在が容易に確認できる。近赤外吸収スペクトル測定により  $\text{C}_{60}^{\cdot-}$  の存在を確かめた NB 相を、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  を含む水相と混合すると  $\text{C}_{60}^{\cdot-}$  の吸収帯は消滅した。これは NB 相中の  $\text{C}_{60}^{\cdot-}$  が水相中の  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  によって酸化されたことを示し、界面電子移動が支持される。さらに、酸化剤として酸 ( $\text{H}^+$ ) を用いたときも  $\text{C}_{60}^{\cdot-}$  の吸収帯が消滅した。このことは NB 相中の  $\text{C}_{60}^{\cdot-}$  が水相中の  $\text{H}^+$  によって酸化されたことを示し、これも界面電子移動を支持する。以上、NB 相中の  $\text{C}_{60}^{\cdot-}$  は  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  のみならず  $\text{H}^+$  との界面電子移動も起こすこと及びその機構を明らかにした。以上のように光化学反応により生成する  $\text{C}_{60}^{\cdot-}$  に着目し、液液界面での新しい電子移動反応を明らかにするとともに、その安定性を利用した光電池を提案し、その諸性質を検討するとともに改善した。