

氏名（本籍地）	小山 良尋
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	博甲第 9788 号
学位授与年月日	令和3年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査研究科	数理物質科学研究科
学位論文題目	アルキル鎖を有するイオン液体の立体構造変化を伴う高压相転移挙動

主査	筑波大学 教授	工学博士	松石 清人
副査	筑波大学 准教授	博士(理学)	丸本 一弘
副査	筑波大学 准教授	博士(工学)	鈴木 義和
副査	筑波大学 講師	博士(理学)	高橋 美和子
副査	防衛大学校 教授	博士(工学)	阿部 洋

論 文 の 要 旨

イオン液体は有機カチオンと無機または有機アニオンから構成される常温で液体状態を保つ塩であり、構成イオンの組み合わせにより、分子性液体が有する種々の相互作用を組み合わせることが可能である。近年、高压材料科学において、高压下での液体の分子間相互作用の設計が重要であることが指摘されており、イオン液体の高压相転移挙動の解明は高压下で利用される潤滑油や圧力媒体等への応用に向けた基礎研究としてだけでなく、液体の複合的な分子間相互作用の圧力への応答性を理解する目的においても、非常に重要な研究テーマである。先行研究では、イオン液体のカチオンのアルキル鎖のコンフォメーションが高压下におけるイオン液体の相転移挙動に深く関わっていることが指摘されてきた。そこで、審査対象論文では、アルキル鎖を有するイオン液体について、カチオンだけでなく、アニオンにもコンフォメーション平衡が存在する系に着目して、高压下におけるイオン液体の相転移挙動を決定する要因は何か、カチオンとアニオンのコンフォメーション変化が高压相転移挙動にどのような影響があるのか、を明らかにすることを目的としている。

審査対象論文では、直鎖アルカンの *n*-octane(*n*-C8)、アルキル鎖を有し、カチオンとアニオンにコンフォメーション平衡を持つイオン液体 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ([C_{*n*}min][TFSI])、1-alkyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ([Pyr1_{*n*}][TFSI])、及び 1-alkyl-3-methylimidazolium perfluorobutanesulfonate ([C_{*n*}mim][PFBS])の4つの液体物質について、高压下における相転移挙動とコンフォメーション変化をラマン測定と XRD 測定によって調べている。本論文は4章から構成されている。第1章では、研究の背景および研究の目的が述べられている。第2章では、試料、圧力発生装置、圧力検定方法、高压ラマン散乱と高压 X 線回折の測定方法、それらの解析方法について記されている。第3章では、上記4つの物質の実験結果と考察が述べられている。

第3章1節では、*n*-C8 の結果からは、*n* = 5 ~ 7 まではアルキル鎖長が長くなることで高压相転移を低圧側にシフトさせることがわかっていたが、*n* = 8 もその延長上にあることを明らかにしている。2節と3節では、

[C_nmim][TFSI]と[Pyr1_n][TFSI]の相転移挙動の傾向について述べられており、圧力に対してカチオンとアニオンのコンフォメーションを変化させることで結晶化を妨げてガラス化し、大気圧の液体状態で存在する不均一な構造が保持されることを明らかにしている。また、カチオンにアルキル鎖を有するイオン液体では、高圧下でガラス化する場合、イオン液体のクーロン力とアルキル鎖間の packing 効果といった競合する2つの効果が、アルキル鎖長が $n=5$ よりも短いものではクーロン力が、アルキル鎖長が $n=5$ よりも長いものではアルキル鎖間の packing 効果が相対的に強くなることが共通する特徴であると述べている。4節では、[C₄mim][PFBS]が高圧下で結晶化し、さらなる加圧によって結晶-結晶転移を起こすことを見出している。この結果から、棒状で非対称な PFBS アニオンのコンフォメーション変化が加圧に対して複雑な相転移を引き起こす原因となっていることを明らかにしている。

第4章では、本研究の結論が述べられている。カチオンとアニオンにコンフォメーションが存在するイオン液体の高圧相転移挙動には、カチオンとアニオンの相互作用が強い場合は高圧下で結晶化を起こしやすく、相互作用が弱い場合は高圧下でガラス化する傾向があると結論づけている。

審 査 の 要 旨

[批評]

アルキル鎖を有するイオン液体においては、これまでカチオンのアルキル鎖のコンフォメーションが高圧下のイオン液体の相転移挙動に深く関わっていることは分かっていた。そこで、本研究では、カチオンだけでなくアニオンにもコンフォメーション平衡が存在する3つの系 ([C_nmim][TFSI]、[Pyr1_n][TFSI]、[C₄mim][PFBS])に着目し、直鎖アルカンの n -C8 と併せて4つの液体物質系において高圧ラマン散乱分光法と高圧 XRD 法を駆使した実験と詳細なスペクトル解析並びにリードベルト解析を行っている。その結果、カチオンとアニオンのコンフォメーション変化が高圧相転移挙動にどのような影響を与えるかを統一的に理解することに成功している。この点は高く評価できる。

まず、イオン液体においては、アルキル鎖長の増加によってアルキル鎖の密度効果が大きくなり、アルキル鎖長が $n=5\sim 6$ 付近を境に、以下ではイオン性(クーロン力)が、以上では有機性(packing 効果)が支配的となり、ガラス化圧力などの高圧相転移挙動が変化することを先行研究の結果も踏まえて再確認している。次に、カチオンとアニオンの両方でコンフォメーション変化が生じることで、液体状態で存在するナノ不均一構造がガラス化しても保持されることや高圧下で多数の結晶相が現れる等の興味深い特徴を明らかにしている。さらに、アニオンとカチオンの相互作用エネルギーが小さいイオン液体では高圧下でガラス化しやすく、大きいものでは結晶化しやすいことも見出している。このような高圧下での複合的分子間相互作用の系統的な議論と解明は、イオン液体の学術研究分野に貢献する重要な知見であり、当該研究分野へのインパクトが大きいと判断できる。

本論文は、アルキル鎖を有するイオン液体のなかでもカチオンだけでなくアニオンにもコンフォメーション平衡が存在する系の高圧相転移挙動の解明に取り組み、丁寧で詳細な実験と慎重な解析に基づいてまとめられたものである。本論文で明らかとなった一連のイオン液体の高圧相転移挙動の結果は、今後イオン液体の潤滑油等への実用化に向けた研究に貢献すると共に、液体の複合的分子間相互作用の圧力応答性を理解する上で重要で貴重な知見を提供しており、本論文は優れた博士論文であるといえる。

〔最終試験結果〕

令和3年2月19日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。