

内容の要旨及び審査結果の要旨

【書式 1 1】

2020 年 1 月 24 日

氏名 (本籍)	金子 和義
学位の種類	博士 (工学)
学位記番号	甲 第 171 号
学位記の授与日	2020 年 3 月 18 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 創価大学大学院学則第 31 条第 2 項該当 創価大学学位規則第 3 条の 3 第 1 項該当
論文題目	Physicochemical Properties of a Pocket Existing in an Ionic Liquid
論文審査機関	工学研究科委員会
論文審査委員	主査委員 工学博士 清水 昭夫 印 委員 博士 (工学) 井田 旬一 印 委員 博士 (工学) 吉村 幸浩 印

<論文の内容の要旨>

イオン液体は、不燃性、低揮発性、高い熱安定性、高いイオン伝導性などのユニークな特性を持つため近年注目されている。通常液体は均一系として扱われるが、一部のイオン液体は、ナノスケールの極性および非極性ドメインで構成される独自のナノ不均一構造を持つことが報告されている。さらに、液体中にもかかわらず空隙 (孔) が存在することが示唆されている。これまで溶液化学では液体中に孔が存在することはあまり考えられておらず、液体中に存在する孔の性質を明らかにすることは溶液化学の新たな知見として重要である。本論文では、イオン液体中に存在する孔の性質、さらにイオン液体に水やアルコールを加えたときに孔の中でその水やアルコールがどのような物性を示すかを明らかにすることを目的とし、(1) 屈折率に基づいてイオン液体水混合溶液の巨視的特性を調べた結果と (2) 典型的なイオン液体に水または大きさを系統的に変えたアルコールを混合させてイオン液体内に存在する孔の大きさおよび孔の中に存在する水およびアルコールの物理化学的性質、(3) イオン液体のアルキル鎖長を変えることで孔の疎水性を変えるとその中に存在する水の物理化学的性質がどのように変化するか静的および動的視点から系統的に調べた結果が述べられている。

本論文は 5 章から構成されている。第 1 章は総合序論として、イオン液体の性質、歴史、重要性、イオン液体二成分溶液の性質や体系的に物性を明らかにすることの意義について述べられている。第 2 章では、屈折率に基づいてイオン液体水混合液の巨視的物化学的性質がイオン液体の種類にどのように依存するか調べ、本研究にて使用した全てのイオン液体の理想的な屈折率と実験で得た屈折率の差を規格化するとイオン液体濃度依存性は非常によく一致した。従って、イオン液体水混合液の巨視的な性質はイオン液体の種類によってほとんど変化しないことを明らかにした結果が述べられている。第 3 章では物性が良く研究されているイオン液体 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate 中の孔の大きさの推定と孔の中の水およびアルコールの性質について述べられている。具体的には水または系統的にアルキル鎖長を変えたアルコールをイオン液体に混合し、体積変化を調べた。その結果、少なくとも 100 \AA^3 程度の孔が存在することを示した。また、水およびアルコール 20 mol% 以下では動的 (自己拡散係数) および静的 (化学シフト) にみてイオン液体の孔に入っていることが示された。さらに、動的な巨視的 (粘度) 性質と微視的 (自己拡散係数) 性質から水とアルコールはイオン液体とはある程度独立に運動し、孔と孔の間を速く動いていることを明らかにした結果が示されている。第 4 章では孔を構成しているイオン液体 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate のアルキル鎖の炭素数を系統的に最大

炭素数を 10 まで変えることで孔の疎水性を変えるとその中の水の物理化学性質がどのように変化するかを述べている。その結果、全てのイオン液体において水を加えても 70 mol%以下では体積がほとんど変化せず、イオン液体のアルキル鎖の炭素数を 10 まで増やして疎水性を高くしても孔が存在すると共にその中に水が入ることが明らかにされた。また、動的（自己拡散係数）および静的（化学シフト）観点から孔の中の水の動きはイオン液体の疎水性が増加するに従って抑制されることを見つけた結果が述べられている。第 5 章では、総合考察として、イオン液体水またはアルコール混合溶液の巨視的および微視的な視点からイオン液体中の孔の性質について本論文の総括的な結論が述べられている。

本論文の内容の一部は、下記の査読制度を有する権威ある学術雑誌に 3 編が掲載されているとともに、国際学会でポスター賞を 2 件受賞しており、本論文の研究結果が国際的にも評価されている事を示している。

1. Kazuyoshi. KANEKO, Yukihiro YOSHIMURA and Akio SHIMIZU.

Water concentration dependence of the refractive index of various ionic liquid-water mixtures. *Journal of Molecular Liquid*. Vol. 250: pp. 283-286, 2018.

2. Kazuyoshi. KANEKO, Koji SAIHARA, Yuichi MASUDA, Yukihiro YOSHIMURA and Akio SHIMIZU.

Dynamic properties of water molecules in ionic liquid/water mixture with various alkyl chain length. *Journal of Molecular Liquid*. Vol. 264: pp. 337-342, 2018.

3. Kazuyoshi KANEKO, Takahiro MORI, Shuji HATTORI, Takahiro TAKEKIYO, Yuichi MASUDA, Yukihiro YOSHIMURA and Akio SHIMIZU.

Dynamic and static properties of mixtures of 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate and Alcohols with Various Alkyl Chain Lengths. *Journal of Molecular Liquid*. Vol. 295: 111718, 2019.

< 論文審査結果の要旨 >

イオン液体は非常にユニークな液体で溶液化学的に興味深い対象であると共に、不揮発性・難燃性・高い伝導性などをもつことから様々な分野への応用が期待されている。その中で溶液化学の大きなトピックスであり様々な議論がなされているものとしてイオン液体中の“孔”の問題がある。しかし、そのサイズはどれくらいなのか、水などを混ぜた場合に孔の中で水がどのような性質を持つかについての知見はほとんど進んでいなかった。本論文ではまず孔を構成するイオン液体を固定して水およびアルコールのアルキル鎖長を系統的に変えて体積変化を調べることでイオン液体中に存在する孔のサイズを推定することに成功した。さらにイオン液体と孔の中の水およびアルコールとの相互作用および孔の中の水やアルコールが孔と孔の間を移動していることを自己拡散係数から定量的に示した。さらに、孔の疎水性を系統的に変えることでその中の水の物理化学的性質がどのように影響されるか明らかにした。マクロに見れば均一だがミクロに見れば不均一構造でさらに一般的な液体では想像しがたい大きな孔が存在すると示唆されているがその孔の性質および水やアルコールと混合するとそれらがどのような状態で存在するかモデルを提案することができた。これまで混沌としていたイオン液体中の孔の性質およびその中の水やアルコールの性質に関する詳細な知見を提供することができ、イオン液体の物理化学的性質の解明に大きく貢献する。以上のことから、本論文は博士（工学）として十分な価値を有するものと認める。

最終試験の結果の要旨

【書式12】

2020年1月24日

フリガナ 申請者氏名	カネコ カズヨシ 金子 和義	専攻名	環境共生工学専攻
審査委員会委員	主査委員	清水 昭夫	印
	委員	井田 旬一	印
	委員	吉村 幸浩	印

要旨

審査委員3名により、学位論文の内容および関連する学問分野に関して口頭で試問を行った。その結果、申請者が博士（工学）としての十分な学力と研究能力を有するものと判定された。よって、審査委員会は最終試験の結果を合格と認定した。