

博士論文の要旨及び審査結果の要旨		
氏名	渡辺 日香里	
学位	博士（理学）	
学位記番号	新大院博（理）第 448 号	
学位授与の日付	令和 2 年 3 月 23 日	
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当	
博士論文名	Free energy picture on the proton conduction in protic ionic liquid (プロトン性イオン液体のプロトン伝導に関する自由エネルギー描像)	
論文審査委員	主査	教授・梅林 泰宏
	副査	准教授・後藤 真一
	副査	教授・大鳥 範和
	副査	教授・渡邊 正義
<p>博士論文の要旨</p> <p>イオン液体は、イオンのみからなる室温で液体の物質であり、非プロトン性イオン液体およびプロトン性イオン液体、無機イオン液体、溶媒和イオン液体の 4 種類に分類される。Brønsted 酸塩基の共役イオンの組み合わせからなるプロトン性イオン液体(PILs)は、解離可能な水素を持ち、中低温領域で作動する無加湿燃料電池電解質として期待されている。プロトン性イオン液体中のプロトン伝導性は、電池の充放電電流密度と密接に関係し、エネルギー密度向上に大きく影響する。水中のプロトンジャンプとして知られる Grotthuss 機構では、プロトンが H_3O^+ の水和としての水素結合の形成と切断だけで輸送され、溶液中の電荷輸送として極めて効率的である。そこで、Grotthuss 機構のような特異的プロトン伝導を示す PIL の探索が行われている。Grotthuss 機構から明らかのように、溶液中の特異的プロトン伝導には水素結合ネットワーク構造が重要な役割を果たす。典型的なイオン液体を構成する陽イオンの 1 つにイミダゾリウムがあり、溶液物性などが報告されているものの、液体構造を報告している例はほとんどない。一方、PIL 中のプロトン移動の指標として、Angell らは、PIL を構成する酸 HA および塩基の共役酸 HB^+ の水溶液中の酸解離定数の差として定義される $\Delta\text{p}K_a$ を提案している。加えて Angell は、$\Delta\text{p}K_a$ の小さな液体は、PILs 中のイオン種濃度が低く、したがってイオン伝導性も低い、“poor ionic liquids”であると述べている。$\Delta\text{p}K_a$ は水溶液中での酸解離定数を用いて定義されており、水和による寄与が含まれる。神崎らは PIL の自己解離反応 $\text{HB}^+ + \text{A}^- \rightleftharpoons \text{B} + \text{HA}$ の解離定数 K_s を直接 pH を測定することで決定した。超酸から弱酸に至る種々の酸からなる <i>N</i>-イミダゾリウム(C_1Im)系 PIL の $\text{p}K_s$ を決定したところ、酢酸(AcOH)などの弱酸からなる混合液体中の化学種のほとんどが電気的中性分子であり、熱力学的にイオン液体ではないことを報告した。土井らは、$\text{C}_1\text{Im}-\text{AcOH}$ 等量混合液体では、陰イオン共役酸 AcOH から陽イオン共役塩基 C_1Im へのプロトン移動で生じるイオン種 C_1hIm^+ および AcO^- がほぼ存在しないことを分光学的に明らかにし、それにも関わらず有意なイオン伝導性を示すことから、このような液体を擬プロトン性イオン液体 (<i>p</i>PIL) と呼び特異的プロトン伝導機構が働くことを提案している。</p> <p>電解質溶液中のイオン伝導について、電解質が溶液中でイオンに解離することで、電気伝導に寄与するという電離説が Arrhenius により提唱され、このことは一般的に信じられてきた。溶液中の極限モルイオン伝導率と粘性率の積が定数であるという Walden 則はイオン液体の物性評価の指標として今もなお多くの研究者に用いられているが、<i>p</i>PIL 中で起こりうる特異的プロトン伝導はこれらの古典電解質溶液論では説明することができない。</p>		

本学位論文では、イミダゾリウム系 PIL の液体構造と *N*-メチルイミダゾール酢酸系 *p*PIL 中のプロトン伝導機構を明らかにするとともに、PIL 中のプロトン伝導に関する概念を自由エネルギープロファイルにより一般化することを目的に研究が行われた。本論文は、全 7 章で構成されており、それぞれの章は以下の通り記述されている。

第 1 章序論、第 2 章実験および理論的計算に関する方法論が詳細に述べられている。

第 3、4 章では、共通イオンからなる一連の *N*-メチルイミダゾリウム系プロトン性イオン液体について、X 線散乱実験と分子動力学(MD)シミュレーションを組み合わせた手法により、液体構造を明らかにし、結果と考察が述べられている。

第 5 章では *N*-メチルイミダゾール酢酸系 *p*PIL の液体構造と特異的なプロトン伝導機構に関して述べられ、さらに、直線自由エネルギー関係(LFER)に基づくプロトン伝導機構に関する概念の一般化が提案されている。

第 6 章では *N*-メチルイミダゾール酢酸系 *p*PIL を構成する酸の酸性度を変化させた系のイオン伝導機構について述べられ、第 5 章で提案された LFER に基づくプロトン伝導の概念の実験的証明が試みられた。

第 7 章では、本研究で得られた結果の要約を要約し、結論が述べられている。

審査結果の要旨

提出された学位申請論文は、全編英語で執筆され、分子論に立脚し、実験および理論的計算によるアプローチからプロトン性イオン液体および擬プロトン性イオン液体の液体構造とプロトン伝導機構について論じたうえで、自由エネルギーに基づくプロトン伝導について体系化と一般化を試みた研究である。

第 1 章では、本研究の行われた背景について述べ、関連分野における問題点や課題が指摘されている。第 2 章では、本研究で用いた実験および理論計算法といった方法論が詳細に述べられている。

第 3 章では、共通陰イオンからなる一連のイミダゾリウム系プロトン性イオン液体 (PIL) の力場を開発し、これを用いて液体構造解析を行い、イミダゾリウム系 PIL 中で観測された水素結合は Atkin らの分類でいう強い水素結合であることを示している。

第 4 章では、超酸である $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ や $(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{NH}$ と *N*-メチルイミダゾールからなる PIL について、Raman 分光によるスペシエーション分析から、これらがプロトン性イオン液体であることを分光学的に明らかにしている。さらに、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ からなる PIL 中の水素結合は、“強い水素結合”であることを明らかにしている。

第 5 章では、*N*-メチルイミダゾール酢酸系擬プロトン性イオン液体(*p*PIL)について、液体構造と自己拡散係数および誘電緩和測定からプロトン伝導機構を調査し、酢酸の回転によりプロトンが輸送される特異的なプロトン伝導が働くことを見出した。さらに、PIL 中のプロトン伝導を説明するため、直線自由エネルギー関係 (LFER) に基づく新たな概念を提案している。

第 6 章では、*N*-メチルイミダゾール酢酸系 *p*PIL について、酢酸の酸性度を変化させた場合のイオン伝導機構を明らかにしている。酸性度を変化させると溶液中のプロトン伝導が Grotthuss 機構のような特異的なイオン伝導から Vehicle 機構に変化することを見出し、自由エネルギーに基づいてプロトン伝導が体系化できることを示している。7 章では、本論文で得られた結論が総括された。

以上の成果は、燃料電池電解質に資する特異的なイオン伝導機構をもつ新規プロトン伝導液体の探索に有用であるに留まらず、古典的なイオン伝導論では説明できない特異的なイオン伝導の一般化を先導することが期待でき、学術的にも独創的と言える。

よって、本論文は、博士（理学）の学位論文として十分であると認定した。