

博士論文の要旨及び審査結果の要旨

氏名 土井 寛之
 学位 博士 (理学)
 学位記番号 新大院博 (理) 第 404 号
 学位授与の日付 平成 28 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 Study on proton conduction in *N*-methylimidazole and acetic acid equimolar mixture liquid
 (*N*-メチルイミダゾール-酢酸等量混合液体のプロトン伝導に関する研究)

論文審査委員 主査 教授・梅林 泰宏
 副査 教授・工藤 久昭
 副査 教授・大鳥 範和
 副査 准教授・丸山 健二
 副査 准教授・神崎 亮 (鹿児島大学)

博士論文の要旨

電解質溶液中の電気伝導について、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、学位論文において提唱され、このことは一般的に信じられてきた。さらに、水溶液中の溶質の運動に関し、Stokes 則や、液体中の極限イオン伝導率と粘性率の積が定数であるという Walden 則、液体の拡散係数と粘性係数の関係式である Stokes-Einstein 式、液体のイオン伝導率と拡散係数の関係式である Nernst-Einstein 式が見出され、これらの関係式は、非水溶液中の溶質の運動についても用いられてきた。このように、従来、電解質溶液のイオン伝導は、古典的な枠組みにより理解されてきた。一方、1900 年代に第 3 の液体である、溶媒をもたず、イオンのみからなるイオン液体が発見され、不揮発性や難燃性、高イオン伝導性といった性質から、環境に調和した化学、グリーンケミストリーの観点で分子性溶媒に代わる新たな溶媒として注目されている。イオン液体は、Angell により、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、中でも 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、イオン液体としての性質に加え、中低温領域で作動する燃料電池のプロトン伝導体やプロトン授受を伴う触媒や酵素反応の溶媒として注目され、世界的に応用研究がなされている。酸としても塩基としても働く両性溶媒である PILs 中では、陽イオン (HB^+) と陰イオン (A^-) 間に分子性溶媒の自己解離反応に相当する $\text{HB}^+ + \text{A}^- \rightleftharpoons \text{B} + \text{HA}$ の反応があり、自己解離定数 $K_s = [\text{HA}][\text{B}]$ が定義できる。 $\text{p}K_s = -\log K_s$ は、溶媒の酸塩基性の定量的指標として水や非水溶媒では多くのデータが蓄積されているものの、イオン液体では実験的困難のため殆ど報告例がない。その一方で、Angell らは、PILs 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から定義される $\Delta\text{p}K_a$ が、PILs 中の分子間もしくはイオン間相互作用の尺度となりうることを提案した。その中で 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。さらに Angell は、イオン伝導性について、溶液の当量伝導率と粘性率の比例関係である Walden 則に基づいた分類を提案し、 $\Delta\text{p}K_a$ の小さな液体は、 HB^+ と A^- が十分に生成せず、同様に、“poor ionic liquids” であると述べている。

その一方で、学位申請者は、仮に液体中のイオン種濃度が低い場合、液体中で生じるイオン間相互作用も小さくなるため、“poor”なイオン液体であると述べられている液体の、イオン1モルあたりのモルイオン伝導率はむしろ高いのではないかと考えた。

そこで、学位申請者は、博士研究課題として、poor ionic liquids とされているプロトン性イオン液体の等量イオン伝導率を明らかにし、本当に poor なモルイオン伝導性を示すプロトン性イオン液体であるのかを再検証することを目的とし、まず PIL の酸塩基性に焦点を絞り、代表的な PIL である *N*-アルキルイミダゾリウム系 PIL について、超酸から弱酸にわたる5種の酸と *N*-メチルイミダゾールからなる一連の PILs について系統的に、電位差滴定法および精密反応熱測定による熱力学的研究を行った。加えて、*N*-メチルイミダゾールと酢酸からなる混合液体のイオン伝導性に着目し、この系について、液体中の溶存化学種の同定や、イオン伝導挙動を調べるため、Raman 分光実験および分子軌道計算や、基礎物性測定を行ない、この系の特異的なイオン伝導挙動を調べた。

本研究では、*N*-メチルイミダゾールと酢酸からなる混合液体のように、Angell の分類で、“poor ionic liquids”とされている液体は、液体中におけるプロトン移動平衡の活性化エネルギー障壁は小さく、特異的にプロトン伝導することが示唆され、Angell の分類を覆すような成果が得られた。

審査結果の要旨

本論文は、「Study on proton conduction in *N*-methylimidazole and acetic acid equimolar mixture liquid」と題し、*N*-メチルイミダゾールと超酸から弱酸にわたる5種の酸との等量混合液体の自己解離反応の反応熱力学に関して、系統的に、電位差滴定法および精密反応熱測定を用いて研究し、さらには、酢酸からなる等量混合液体のイオン伝導性に着目し、Raman 分光実験および分子軌道計算や、基礎物性測定により、この液体中の特異的なプロトン伝導メカニズムについて研究したものである。

第1章では、本研究の行われた背景について述べ、第2章では、本研究で用いた方法論、具体的には電位差滴定法、精密反応熱測定、Raman 分光実験および基礎物性の実験的手法について、また、それらにより得られる測定データの解析法について、さらに、非経験的分子軌道計算について述べている。

第3章では、電位差滴定法および精密反応熱測定による、*N*-メチルイミダゾールと超酸から弱酸にわたる5種の酸との等量混合液体の自己解離反応の反応熱力学について述べている。自己解離定数は、構成イオンの共役酸・塩基の水溶液中の酸解離定数の差 ΔpK_a とよい直線関係を与えるものの、一定の差を持つことを明らかにし、この差が反応種および生成種の水からイオン液体への溶媒間移行 Gibbs 自由エネルギーに基づく結論している。また、酢酸やギ酸からなる混合液体の自己解離定数は非常に小さく、液体中に電気的中性分子が過剰に存在するという重要な知見を得ている。

第4章では、Raman 分光実験および分子軌道計算や、基礎物性測定から、*N*-メチルイミダゾールと酢酸からなる等量混合液体について、分光学的に液体中の溶存化学種が、ほぼ電気化学的中性分子であると同定し、分子軌道計算がこれを支持することを明らかにした。一方、イオン伝導率測定から、この液体における特異的なプロトン伝導機構を提案している。イオン解離しないにもかかわらず、特異的なプロトン伝導挙動を示す液体の発見は、従来の電解質溶液論を覆す。

以上は、分析化学、電気化学、および溶液化学の分野において価値ある業績と認められる。よって、本論文は博士（理学）の博士論文として十分であると認定した。