

審査の結果の要旨

氏名 宮田 智衆

正負のイオンのみから構成され、かつ室温付近で液体状態をとる物質を「イオン液体」と呼ぶ。イオン液体は高いイオン密度、イオン伝導性に加えて不揮発性・不燃性を示し、さらに数百度の広い温度範囲で分解せずに液体状態を維持するという独特な性質を有する。このような特徴から、電気化学分野における電解質や、工業分野における潤滑剤や冷却材、さらには化学合成における反応・抽出溶媒や、ガスやバイオマスの吸収・分離溶媒などへの応用が急速に広がっている。

以上のように応用利用研究が盛んになされる一方で、観測される現象を正確に把握し、さらに材料や系の設計指針を立てるためには基礎物性の正確な理解が不可欠である。液体の構造や挙動は微視的に見ると時間的・空間的に不均一、つまり液体を構成する各イオンや分子の挙動は時間や場所によって異なっていると考えられる。つまり液体物性の根本的な起源を知るためには、最小構成単位である各原子や分子の分布および動的挙動を直接追跡することが必要である。しかしながら、これまではこのような高い空間分解能を有する液体解析手法は存在しなかった。

本研究では、原子分解能を有する走査透過型電子顕微鏡法 (STEM) をイオン液体観察に適用することで、イオン液体内部におけるイオンや構造の不均一な分布や挙動を解明することを目的とした。ここで、STEM の一種である環状暗視野 STEM (ADF-STEM) 法は重元素原子を選択的に明るく観察できるという特徴を有するため、本研究ではこの利点を生かして、構成原子もしくは溶質として重元素を含むイオン液体を用意し、その内部の重元素分布および動的挙動を ADF-STEM で直接観察することを基本の研究方針とした。

また、本研究では純粋なイオン液体および溶質を加えたイオン液体それぞれに対して観察を行った。また、ナノドメイン構造もイオン液体物性にかかわる大きな要素であると考えられるため、ドメイン構造を形成するイオン液体と形成しないイオン液体についてもそれぞれ観察を行った。本博士論文の章立ておよび研究内容は次のようになる。

第1章においては、本研究の研究背景、特にイオン液体および本研究で使用する主要な観察手法である ADF-STEM について記述した。

第2章においては、イオン液体観察試料の作製方法について記述した。

第3章においては、イオン液体中に溶解させた溶質イオンの直接観察を行った。第2節においては、まず分子動力学法と ADF-STEM 像シミュレーションにより適切な観察条件の検討を行った。次に、実際に ADF-STEM 観察を行い、イオン液体中での金やヨウ素の観察に成功した。また連続撮影することにより、ナノドメイン構造を形成しないイオン液体 C2mimTFSI 中における金イ

オンの運動を追跡し、その移動がケージ-ジャンプ機構によって起こっていること、この系における金イオンの拡散係数および活性化エネルギーを見積もった。第3節においては、イオン液体 C8mimCl 中における金イオンの分布を観察することで、内部に極性非極性ナノドメイン構造が存在し、かつそれらのサイズや形状が時間的空間的に不均一であることを明らかにした。さらに、幾何学的分割法を使用することで、極性非極性ドメイン構造の可視化を行った。

第4章においては、純粋なイオン液体の直接観察を行った。第2節においては、イオン液体 C8mimBr を観察し、純粋なイオン液体におけるイオン分布およびドメイン構造の直接観察を行った。そこから極性ドメインの幅は約 1nm 以下と小さく、イオン液体内部で曲面と線が連続したネットワーク的な構造を形成していることを明らかにした。さらに極性非極性ドメイン構造が時間的空間的に不均一であることも明らかにした。また、ドメイン構造の骨格はカチオン C8mim⁺が形成しており、Br⁻イオンはその極性ドメイン内部でケージ-ジャンプ機構によりドメイン変形よりも早い時間スケールで運動していることを明らかにした。第3節においては、イオン液体 C2mimTFSI を構成するアニオン分子 TFSI⁻とカチオン分子 C2mim⁺の平均原子番号に差を利用して、TFSI⁻の分子マッピングを行った。

第5章においては、溶質分布と溶媒分布の関係性について解析を行った。ここでは、第4章第2節で観察した、ナノドメイン構造を形成するイオン液体 C8mimBr に、イオン性溶質である金イオンを溶解させて、その溶質イオン分布と極性・非極性ドメイン構造分布の同時観察を行った。その結果、イオン液体においてイオン性溶質が極性ドメインに溶解することを明らかにした。

第6章においては、本博士論文全体の総括を行った。

以上、本博士論文研究ではイオン液体中に存在する重元素原子、軽元素分子分布、極性非極性ナノドメイン構造の実時間・空間直接観察を達成した。これによって、イオンやナノドメイン構造の分布・形状および挙動が時間的空間的に不均一であることを明らかにした。さらに、イオンがケージ-ジャンプ機構によって移動していることや、極性ドメインが約 1nm 以下と狭くイオン液体中でネットワーク的な構造をとっていること、イオン性の溶質が極性ドメインに溶解すること、およびそれらの時空間的な不均一性を視覚的に明らかにした。本研究手法は、イオン液体中におけるイオン分布やナノドメイン構造およびそれらの挙動の観察にとどまらず、界面吸着脱離やナノ粒子成長、液相化学反応といった動的現象の解析などへの応用が期待できるものであり、本論文はその基礎として位置付けることができる。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。