

氏 名	いし まつ りょう いち 石 松 亮 一
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	工 博 第 2943 号
学位授与の日付	平 成 20 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 物 質 エ ネ ル ギ ー 化 学 専 攻
学位論文題目	Electrocapillarity at the Interface between the Room-temperature Ionic Liquid and Water (イオン液体と水との界面における電気毛管性)
論文調査委員	(主 査) 教 授 垣 内 隆 教 授 小 久 見 善 八 教 授 江 口 浩 一

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、イオン液体と水との二相界面の電気二重層構造について、電気毛管性、すなわち相間電位差を規制した条件下における界面張力の溶液組成依存性の研究、および、同条件下で、光第二高調波発生を用いて界面におけるイオン液体構成イオンの配向性の研究を行って得られた成果をまとめたものであり、序章のほかに研究結果をまとめた6章からなる。

第1章は、イオン液体、テトラヘキシルアンモニウム ビストリフルオロメチルスルフォニルイミド、と塩化リチウム水溶液との間に形成された電気化学的に分極可能な界面について電気毛管性測定を行い、得られた電気毛管曲線の熱力学的解析から、 $\text{Li}^+$ と $\text{Cl}^-$ の特異吸着は無視でき、水相側の電気二重層構造はGouyの拡散二重層モデルで記述されることを明らかにしている。

第2章は、イオン液体を構成するカチオンが界面活性を有する場合、イオン液体相内部および界面において水相の親水性アニオンとイオン対が生じることを初めて見いだしている。その結果、水相からイオン液体相へのアニオンの促進移動により分極電位領域が減少すると同時に、界面に吸着したイオン対が水相側の電気二重層構造を変えることを明らかにした。また、アルキルイソキノリニウムカチオンの一連のアニオンのイオン対形成の強さは、ホフマイスター系列に従うことを明らかにしている。

第3章では、界面が電気化学的に分極可能な範囲が広さは界面の電気化学的性質を研究する上で重要であることに鑑み、第2章の研究結果を指針として、水相側のハロゲンイオンとのイオン対生成の弱いイオン液体を設計することにより、1V以上の分極電位領域を持つイオン液体 | 水系を実現することができることを示している。

第4章では、イオン液体相の組成を界面活性を持たないテトラヘプチルアンモニウムと界面活性なテトラデシルイソキノリニウムとし、両者の混合比を系統的に変えて電気毛管性を測定することにより、イオン液体側から界面への界面活性カチオンの特異吸着が起きることを初めて明らかにし、テトラデシルイソキノリニウムの吸着が超当量的に生じていることを見いだしている。

第5章では、界面活性カチオンの構造がイオン液体 | 水界面およびイオン液体内部における、親水性イオンとのイオン対生成に与える影響について、定量的に考察し、界面イオン対生成の強さとイオン液体内部でのイオン対生成の強さとは、区別して扱う必要があることを明らかにした。この事実は、イオン液体-水二相系の設計における指針となるものである。

第6章では、イオン液体 | 水界面におけるイオン液体を構成するカチオンの配向角の相間電位依存性について光第二高調波発生 (SHG) を用いて検討し、アルキルフェニルピリジニウムの場合、200mVにわたる分極領域内において、カチオンの配向角は相間電位によらず一定であり、この配向角は水相側のハロゲンイオンとの界面イオン対形成によっても影響を受けないことを明らかにしている。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、化学および工学の広い分野で応用が期待されている新しい液液二相系であるイオン液体と水との二相界面の電気二重層構造について、電気毛管性（界面張力と相間電位差の関係）測定を中心に研究を行い、得られた成果をまとめたものである。その内容は以下のように要約される。

1. イオン液体、テトラヘキシルアンモニウム ビストリフルオロメチルスルフォニルイミド、と塩化リチウム水溶液との界面の電気毛管性測定を行い、電気毛管曲線を熱力学的に解析することにより、 $\text{Li}^+$ と $\text{Cl}^-$ の特異吸着は無視でき、水相側の電気二重層構造はGouyの拡散二重層モデルで記述されることを明らかにしている。
2. イオン液体を構成するカチオンが界面活性を有する場合、イオン液体相および界面において水相の親水性アニオンとイオン対が生じることを見いだしている。その結果、水相からイオン液体相へのアニオンの促進移動により分極電位領域が減少すると同時に、界面に吸着したイオン対が水相側の電気二重層構造を変えることを明らかにした。また、カチオンの構造とイオン対生成の相対的な強さについて調べている。逆にイオン対生成を避けるようにイオン液体を設計することにより、1 V以上の分極電位領域を実現している。
3. イオン液体を構成する界面活性イオンのイオン対生成および界面活性を、2成分混合イオン液体を用いて定量的に明らかにしている。
4. イオン液体|水界面におけるイオン液体を構成するカチオンの配向角の相間電位依存性について光第二高調波発生(SHG)を用いて検討し、200mVの分極領域内でカチオンの配向角は相間電位によらず一定であり、この配向角は界面イオン対形成によっても影響を受けないことを明らかにしている。

以上、本論文は、イオン液体と水との二相界面の構造を解明したものであり、得られた結果は、イオン液体|水界面が関わる工学分野において、イオン液体—水二相系の設計と特性解析のための有力な指針を与え、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成20年2月26日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。