

学位論文 博士（工学）

イオン液体を用いたナノ無機材料合成への  
アプローチ

2018年度

慶應義塾大学大学院理工学研究科

鈴木 綾 美

## 主 論 文 要 旨

報告番号	甲 第	号	氏 名	鈴木 綾美
主 論 文 題 目： イオン液体を用いたナノ無機材料合成へのアプローチ				
<p>イオン液体とは、一般的に融点が100°C以下の塩であり、その優れた特性から二次電池の電解質や潤滑剤として活用されている。熱安定性が高く、イオン性による特殊な反応場を提供できることから、最近では、新規な反応媒質としてのイオン液体の優位性が注目されているが、これまでの研究では有機化合物の合成が対象とされる場合が多かった。イオン液体の優れた性質を活用できれば、無機材料や無機-有機複合材料の製造プロセスにも大きなメリットが得られると考えられる。そこで本研究では、イオン液体の多様な特性に着目し、ナノ無機材料工学の分野における新たな手法の開発と新規な機能材料の創製を目的として、イオン液体を活用した以下の2つの材料工学的なアプローチを行った。</p> <p>第1章では、本研究の背景となるイオン液体や金属酸化物ナノ粒子、粘土鉱物をもちいた複合材料などに関する先行研究や課題を示し、本論文の目的と概要を述べた。</p> <p>第2章では、第1のアプローチとして、イミダゾリウム系イオン液体を加えた反応場を用いて二酸化チタンナノ粒子の高速合成に関する試みを示した。金属酸化物ナノ粒子は、バルク体やマイクロサイズ粒子では発現しない様々な機能を有するため、機能性材料として盛んに研究されている。特に二酸化チタンナノ粒子は、半導体として様々な用途があり、その結晶性や形態が機能に大きく影響することが知られている。光触媒などへの応用に際しては、粒子径5 nm以下の結晶性の高い二酸化チタンナノ粒子が求められるが、既存の方法では、高圧・高温の合成条件が必要であり、高い制御性を維持しながら迅速に合成することが難しかった。ここでは、イオン液体を加えた反応媒質とマイクロ波加熱を組み合わせることで、アルコキシドを原料として粒子径5 nm以下で結晶性の高いナノ粒子の高速合成が実現できることを示した。さらに、イオン液体の高いマイクロ波感受性を利用することで金属酸化物ナノ粒子が短時間で形成されるメカニズムを検討するとともに、二酸化チタンへのニオブのドーピングなどへの適用も可能であることなどから本手法の高い応用性を示唆した。</p> <p>第3章では、第2のアプローチとして、イオン液体を用いた粘土鉱物の単層剥離によるナノシートの合成とその樹脂との複合化について示した。粘土鉱物は、厚さ約1 nmのシリケートナノシートの積層体であり、このナノシートとの複合化によって樹脂の透明性や光学特性を維持しながら機械特性・水蒸気バリア性などの向上が期待される。イオン液体は、そのイオン性と有機分子としての特性から、粘土鉱物をシート状に剥離して樹脂との複合化に利用可能であるが、剥離現象の理解は不十分であり、剥離したシートの解析もおこなわれていなかった。さらに、最近では、樹脂と粘土との複合体に優れた機械的特性や高い耐熱性が求められるようになってきている。そこで、本研究では粘土鉱物として汎用的なモンモリロナイトと様々なイミダゾリウム系イオン液体との相互作用を調べることで、イオン液体による粘土鉱物の単層シート化の可能性を検討した。ここでは、モンモリロナイトの有機溶媒中での分散性を調査し、有機化処理にともなう剥離進行メカニズムと溶媒との親和性について考察した。また、モンモリロナイトの単層剥離には層間に挿入する有機カチオンと分散媒との親和性の検討が重要であることが示唆された。さらに、樹脂との複合化にはイオン液体・溶媒・樹脂の相互作用の考慮が必要であることを見出し、高い耐熱性と樹脂との高い親和性を持つクレイ単層シートの開発に成功した。</p> <p>第4章では、2つのアプローチを通じて本研究で見いだされたナノ無機材料工学分野における新合成法と新規機能材料についての知見を総括した。さらに、それらの知見に基づいて、イオン液体を用いた無機材料合成に関する今後の課題や展望について述べた。</p>				
以上				

**SUMMARY OF Ph.D. DISSERTATION**

Integrated Design Engineering	Student Identification Number	Ayami Suzuki
<b>Syntheses of nanometer-scale inorganic materials using ionic liquid</b>		
<p>Ionic liquids, which are generally cold salts having a melting point below 100°C, are utilized as electrolytes and lubricants because of their excellent characteristics. Recently, ionic liquids have attracted attention as reaction media for the synthesis of nanometer-scale inorganic and inorganic-organic composite materials. The present thesis studies two kinds of engineered approaches to development of novel nanoscale inorganic materials using ionic liquids on the basis of their characteristics.</p> <p>Chapter 1 shows the background, purpose, and outline of the present thesis. Basic information and previous studies about ionic liquids, fabrication of metal oxide nanoparticles, and application of clay minerals are reviewed.</p> <p>Chapter 2 describes the high-speed synthesis of metal oxide nanoparticles using ionic liquid and microwave heating. Metal oxide nanoparticles have been extensively studied as functional materials because of their size-derived various specific properties. In the present study, titanium dioxide nanoparticles are focused as a typical semiconducting material that is used in various application fields, such as photocatalysts and transparent conducting films. Highly crystalline nanoparticles smaller than 5 nm are required to enhance their properties. However, rapid synthesis of titanium dioxide nanoparticles with a high controllability has not been achieved under ambient and soft conditions. Here, the microwave heating system combined with reaction media containing imidazolium-based ionic liquids was investigated to synthesize of nanometer-sized titanium dioxide and niobium-doped titanium dioxide. Size-controlled metal oxide nanoparticles smaller than 5 nm were successfully produced by utilizing the high microwave sensitivity of the imidazolium-based ionic liquids.</p> <p>Chapter 3 describes exfoliation of clay minerals using ionic liquids and fabrication of composites of heat-resistant resin and clay monolayer sheets. Ionic liquids have been used for modification of clay minerals and fabrication of clay-resin composites due to their ionic nature and their properties as organic molecules. Silicate sheets ~1 nm thick that are produced by exfoliation of clay minerals are used to improve the mechanical properties and water-vapor barrier properties of various resins with maintaining their transparency and optical properties. However, the exfoliation phenomena of clay minerals by ionic liquids have not been understood sufficiently. Recently, excellent mechanical properties and high heat-resistance have been required of the clay-resin composite materials. Therefore, the present study clarified the modification process of montmorillonite as a typical clay mineral using various kinds of imidazolium-based ionic liquids. Here, the dispersibility of the clay mineral in an organic solvent was investigated with modification by ionic liquids. The affinity between the organic cation inserted to the interlayer spaces of the clay mineral and the dispersion medium was found to be important for peeling of montmorillonite monolayers. Moreover, high affinity of the ionic liquid, solvent, and resin is required to fabricate the composites consisting of a high heat-resistant resin and clay monolayer sheets.</p> <p>Chapter 4 summarizes new findings on development of novel nanoscale inorganic materials using ionic liquids on the basis of the engineered approaches in the present study. In addition, future problems and prospects concerning the synthesis of inorganic materials using ionic liquids are described.</p>		