

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 16 日現在

機関番号：13601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26870240

研究課題名(和文) 磁性イオン液体を用いた磁場応答性ナノチューブの創製と磁場応答性機構の解明

研究課題名(英文) High magnetic response of carbon nanotube composite with magnetic ionic liquid

研究代表者

二村 竜祐 (FUTAMURA, Ryusuke)

信州大学・先鋭領域融合研究群環境・エネルギー材料科学研究所・研究員

研究者番号：90647223

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では磁性イオン液体をカーボンナノチューブ細孔中に閉じ込めることで高い磁場応答性を示す機能化ナノカーボン材料の合成を目指し、バルクとは異なる磁場応答性についてXRD及び分子シミュレーションによるミクロな視点から解明することを試みた。カーボンナノチューブ及び活性炭素繊維細孔中における1-エチル-3-メチルイミダゾリウム テトラクロロフェレートはバルクとは異なり、3.8 Kでの常磁性-反強磁性転移を示さないことがわかった。磁性イオン液体構造の解析のために、ハイブリッドリバースモンテカルロシミュレーションを適用することで、ナノ細孔中で磁性イオン液体の形成する特異な構造を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We produced nanocarbon (i.e. carbon nanotube and activated carbon fibers) composites with magnetic ionic liquid of 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrachloroferrate. The composites show magnetic response even for magnetic fields of a neodymium magnet. The temperature dependence of magnetic susceptibility of the composites are different from that of the bulk ionic liquid: magnetic phase transition from paramagnetism to antiferromagnetism does not observed at 3.8 K. We applied hybrid reverse Monte Carlo (HRMC) simulation to confined magnetic ionic liquid system for the detailed structural analysis. Anomalous accumulation of tetrachloroferrate anion into the nearest coordination shell surrounding anion in carbon nanopore was observed, implying the unique magnetic behaviors.

研究分野：コロイド科学

キーワード：磁性イオン液体 磁化率測定 常磁性 反強磁性転位 X線散乱測定 リバースモンテカルロシミュレーション カーボンナノチューブ ナノカーボンマテリアル イオン液体

1. 研究開始当初の背景

イオン液体は、構成成分がイオンのみからなる液体である。イオン液体は、水や有機溶媒とは異なる様々な特性を有しており、エネルギー材料などの多くの分野から注目を集めている。近年、浜口らはイオン液体の陰イオンに磁性を示す塩化鉄(III)を用いることで磁石程度の磁場にも応答するイオン液体 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム テトラクロロフェレート(Bmim[FeCl₄])を合成した(図1)。

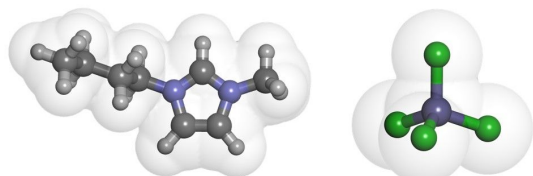


図1 Bmim[FeCl₄]の分子モデル

我々は、この磁性イオン液体を多孔体細孔中に導入することで、多孔性材料に磁性を付与できるのではないかと考えた。

事実ナノカーボン材料で反磁性である活性炭素繊維細孔中に磁性イオン液体を導入することでカーボン材料ごと磁石に引きつけられ、カーボン材料に容易に磁場応答性を付与できた(図2)。ではこの磁性イオン液体の示す磁場に対する振る舞いは、多孔性材料細孔中とバルクとで同じであろうか？

これまでの我々の研究によって、多孔性材料細孔中に閉じ込められた分子集団は、空間的な制限や、細孔による非常に強い相互作用ポテンシャルのために、擬高圧効果などの特異な性質を有することを示してきた。ナノ空間に閉じ込められた磁性イオン液体もバルクとは大きく異なった磁場応答性を示すと考えられる。

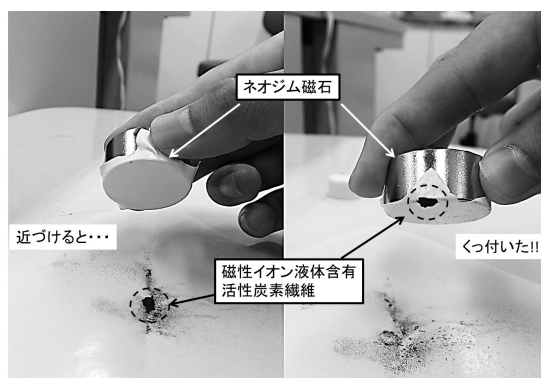


図2 磁石に引きつけられる磁性イオン液体含有活性炭素繊維

2. 研究の目的

カーボンナノチューブは一次元のシリンダー細孔を有しており、細孔軸方向に磁性イオンの電子スピンの配向することにより『カーボンナノチューブ磁石』を形成することが期待できる。またカーボンナノチューブに限

らず、ナノカーボン材料は様々なナノ空間を有しており、イオン構造の空間制御による磁場応答性の研究に適している。

本研究ではカーボンナノチューブをはじめとしたナノカーボン材料細孔中に磁性イオン液体を導入した複合材料を調製し、細孔中での磁性イオン液体状態を明らかにすることにより磁場応答性機構の解明を目指した。

3. 研究の方法

ナノカーボン材料として、カーボンナノチューブと活性炭素繊維を用いた。活性炭素繊維は、賦活時間を制御することで細孔径がオンゲストロームオーダーで制御できるために、細孔径依存性の研究に適している。これらナノカーボンに、イオン液体を導入した試料を調製し、SQUID装置を用いた磁化率測定および放射光施設 SPring-8 にて X 線散乱測定を行った。

4. 研究成果

(1)ナノカーボン細孔中の磁性イオン液体の磁場応答性

磁性イオン液体である 1-エチル-3-メチルイミダゾリウム テトラクロロフェレート(Emim[FeCl₄])の質量磁化率の温度依存性について図3に示した。Emim[FeCl₄]は291 Kで結晶化し、さらに3.8 Kで常磁性から反強磁性に転移することが報告されている。磁化率の温度変化で見られる3.8 Kでの屈曲点はこの常磁性 - 反強磁性転移を示している(ネール温度)。一方、非常に興味深いことにカーボンナノチューブ細孔中の Emim[FeCl₄]ではこの屈曲点は見られなかった。このことはナノカーボン細孔中において常磁性 - 反強磁性への相転移は起こらず、イオン液体がバルクとは大きく異なった相挙動を示すことを意味している。

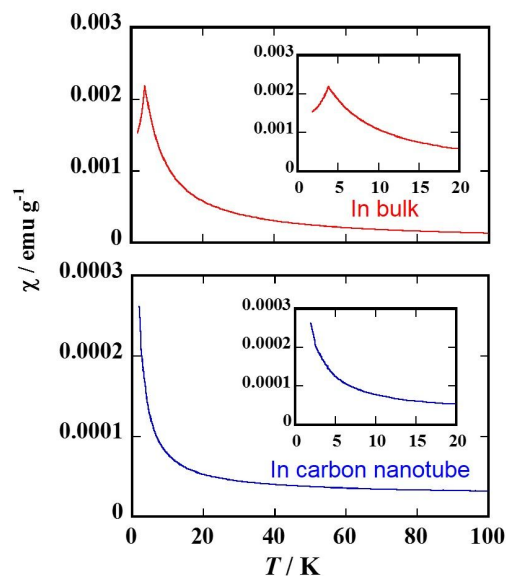


図3 バルク及びカーボンナノチューブ細孔中の Emim[FeCl₄]の磁化率の温度依存性

細孔径 w の異なる活性炭素繊維 A10 ($w = 0.86$ nm) 及び A20 ($w = 1.1$ nm) を用いて、磁性イオン液体 1mol あたりの磁化率の細孔径依存性と細孔充填率依存性について検討を行った(図 4)。ナノチューブ系と同様 A10 及び A20 系においても充填率に関わらず、3.8 K で常磁性 反強磁性転移を示さなかった。細孔充填率 $\phi = 1$ について比べると、3.8 K 以上の温度では、細孔径に関わらず磁化率がバルクより小さくなった。しかしながら、細孔径の小さな A10 の磁化率は細孔径の大きな A20 と比べてバルクの値に近くなり、単純な細孔径依存性ではないことがわかる。さらに非常に興味深いことに、細孔径に関わらず、磁性イオン液体の示す磁化率は、細孔充填率が小さくなるに従い大きくなった。これらのことは細孔中でイオン液体が形成する特異なナノ構造が磁化率に大きく影響を与えることを示唆している。

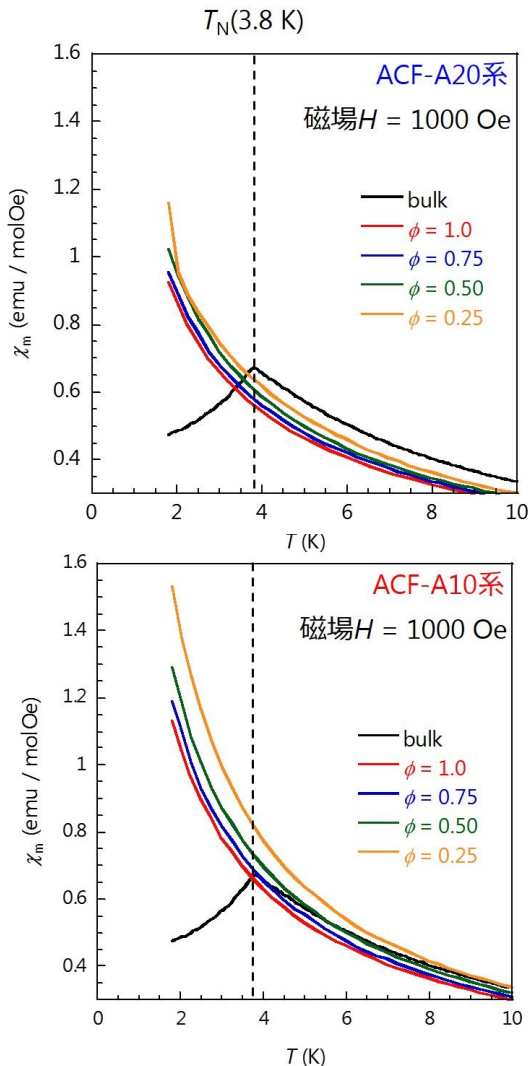


図 4 A20 及び A10 細孔中の Emim[FeCl₄] の磁化率の温度変化の細孔充填率 (ϕ) 依存性

(2) イオン液体構造解析

イオン液体は純物質であるが、カチオンとアニオンが存在するために、一般的な液体の構造解析に用いられる動径分布解析のみか

らでは十分な情報が得られない。本研究では信州大学学術研究院理学系飯山拓准教授と協力して、hybrid reverse Monte Carlo (HRMC) シミュレーション法をナノカーボン細孔中のイオン液体構造の解析に適用した。まず、一般的なイオン液体である、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム ビス(トリメタンスルフォニル)イミド (EmimTFSI) を用いて検討を行った。図 5 に HRMC シミュレーションから得られるバルク及び 0.7 nm の細孔径を持つカーバイドドライドカーボン (CDC) 細孔中の EmimTFSI のスナップショットと、図 6 に成分別の動径分布関数を示した。バルクでは、2.5 nm 程度の距離まで異種イオン間と同種イオン間のピークが交互に並んだ構造を形成していることがわかる。このことは、イオン間に働くクーロン相互作用に由来する。CDC 細孔中ではそれらのピークが長距離側にシフトしており、さらにアニオンの第一配位圏 (0.5 nm) における同種イオン密度の増加が見られた。これらのことは、カーボンナノ空間においてイオン間構造が 1) 空間的な制限及び、2) カーボン細孔壁による静電遮蔽効果のためにバルクとは大きく異なることを示している。

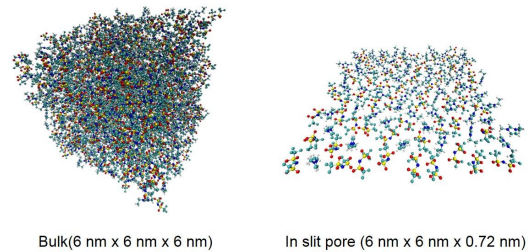


図 5 HRMC シミュレーションより得たスナップショット

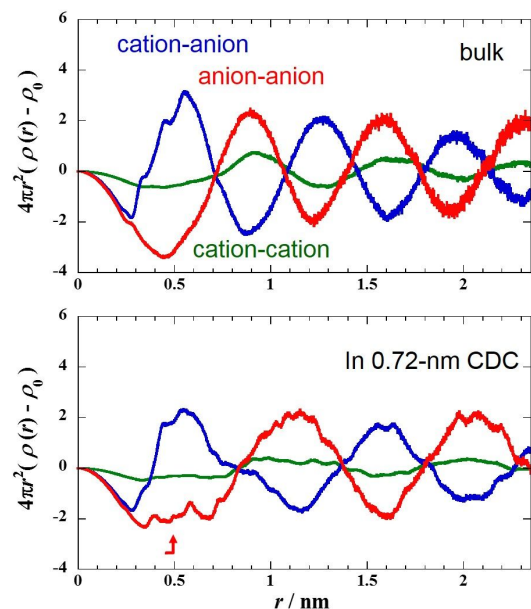


図 6 HRMC シミュレーションより得た各成分別の動径分布関数

(3) 磁性イオン液体の構造解析

磁性イオン液体である Emim[FeCl₄] に対して、放射光施設 SPring-8 にて X 線散乱測定を行った。X 線散乱プロファイルをフーリエ変換して得た、電子動径分布関数を図 7 に示した。Emim[FeCl₄] の動径分布関数で見られる 0.4 nm 以下の二つのピークは [FeCl₄]⁻ イオンの分子内構造に由来する。分子間構造に由来するピークは 0.7 nm 付近に第一ピークが見られるが、これは以下に示すようにイオン液体構造の第一隣接距離を表していない。

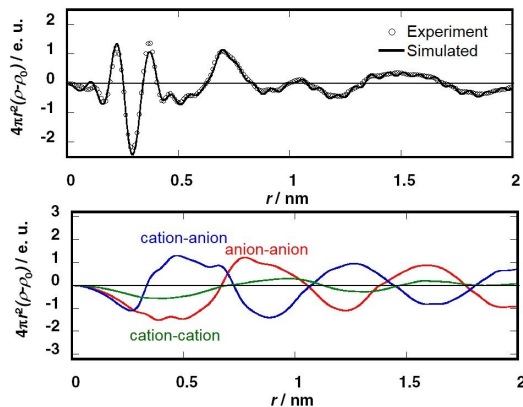


図 7 (上) Emim[FeCl₄] の動径分布関数と HRMC により得た動径分布関数 (下) HRMC シミュレーションにより得た各成分別の動径分布関数

HRMC シミュレーションによって得られる各成分の動径分布関数より、アニオン カチオン間の第一隣接ピークは 0.5 nm、アニオンアニオン間の第一ピークは 0.75 nm 付近にあることがわかる。HRMC 解析によって、0.7 nm 付近のピークは、アニオン カチオン間の動径分布関数のピークとアニオンアニオン間の動径分布の谷の足し合わせによって生じる分子間距離には由来しないピークであることがわかる。磁性イオン液体構造の解析における HRMC シミュレーションの有効性が示された。

(4) 磁性イオン液体のナノカーボン細孔中での構造解析

HRMC シミュレーションを用いて A20 細孔中の Emim[FeCl₄] の構造について、検討を行った(図 8)。バルクと比べ、A20 細孔中において 0.5 nm 付近のアニオンアニオン間の隣接密度が増加する傾向が見られた。磁気モーメントを有する [FeCl₄]⁻ イオン間が隣接することにより、磁気モーメント間の相互作用が働くことが予測され、磁化率測定で確かめられたバルクとは異なる磁場依存性は、これらに由来すると結論付けられる。

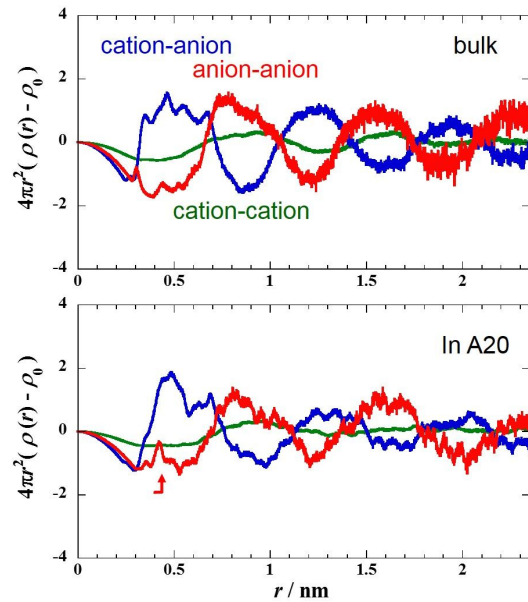


図 8 HRMC シミュレーションより得た各成分別の動径分布関数

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 2 件)

A. Morelos-Gómez, M. Fujishige, S. Magdalena Vega-Díaz, I. Ito, T. Fukuyo, R. Cruz-Silva, bc F. Tristán-López, c K. Fujisawa, T. Fujimori, R. Futamura, K. Kaneko, K. Takeuchi, T. Hayashi, Y. A. Kim, M. Terrones, M. Endo and M. S. Dresselhaus. High electrical conductivity of double-walled carbon nanotube fibers by hydrogen peroxide treatments. *J. Mater. Chem. A*, **4**, 74-82 (2016) 査読有

DOI: 10.1039/C5TA06662J

R. Futamura, S. Ozeki and T. Iiyama. An X-ray investigation of the adsorption of methane, water, and their mixtures in carbon micropores. *Carbon*, **85**, 8-15 (2015) 査読有

DOI: 10.1016/j.carbon.2014.12.043

[学会発表](計 7 件)

二村電祐、高崎優真、飯山拓、P. Simon、金子克美“カーボンナノ空間におけるイオン液体の同種イオンの異常近接構造状態 静電遮蔽効果によるイオン間クーロン反発の抑制”日本化学会第 96 春季年会(2016) 2016.3.24、同志社大学

二村電祐、高崎優真、飯山拓、P. Simon、金子克美“カーボンナノ空間においてイオン液体が形成する同種イオンの異常近接構造”第 42 回炭素材料学会年会、2015.12.2、関西大学

R. Futamura, Y. Takasaki, T. Iiyama, T. Fujimori, Y. Gogotsi, M. Biggs, J.

Ségolini, P. Simon, K. Kaneko "Contraction of anion-anion and cation-cation distances of ionic liquids in nanometer pores of carbon materials by coulombic screening effect." The sixteen international conference on the science and application of nanotube, 2015.6.29, Nagoya University

R. Futamura, T. Iiyama, Y. Takasaki, T. Fujimori, P. Simon, Y. Gogotsi, K. Kaneko "A Super Ionic Structure of 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Bis(trifluoromethanesulfonyl) Imide in Conductive Carbon Nanospaces" The 7th international workshop characterization of porous materials: from angstroms to millimeters, 2015.5.3 Florida

二村竜祐、高崎優真、飯山拓、藤森利彦、Patrice Simon、Yury Gogotsi、金子克美、"カーボンナノ空間がイオン液体構造に与える影響 静電遮蔽効果によるイオン間クーロン相互作用の抑制"日本化学会第 95 春季年会(2015) 2015.3.26、日本大学

R. Futamura, Y. Takasaki, T. Iiyama, T. Fujimori, Y. Gogotsi, M. Biggs, J. Segalini, P. Simon and K. Kaneko.

"Contraction of Anion-Anion and Cation-Cation Distances of 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethanesulfonyl) imide in Subnanometer Pore of Carbon Materials." The 4th Symposium on Further Challenges for Carbon Based Nanoporous Materials, 2015.3.18, 長野市ホテルメトロポリタン長野

高崎優真、二村竜祐、飯山拓、金子克美、浜崎亜富、尾関寿美男、"多孔性ナノカーボンにおける磁性イオン液体 Bmim[FeCl₄]₂ の構造解明" 第 28 回日本吸着学会研究発表会、2014.10.23、北海道大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

二村 竜祐 (FUTAMURA, Ryusuke)

信州大学・先鋭領域融合研究群環境・エネルギー材料科学研究所・研究員

研究者番号：90647223

(2) 研究協力者

飯山 拓 (IIYAMA, Taku)

信州大学・学術研究院理学系・准教授

研究者番号：30313828