

信州大学審査学位論文

強磁場下および微小空間中の
イオン液体の相転移

令和2年9月

信州大学大学院総合工学系研究科

物質創成科学専攻

大塚 隼人

目次

第 1 章 序論

1-1. 相転移	1
1-2. イオン液体の構造と特徴	3
1-3. 磁場と磁気科学	5
1-4. 多孔性物質と吸着現象	7
1-5. 本研究の目的	9

第 2 章 反磁性イオン液体の磁場誘起液－液相転移

2-1. 緒言	10
2-1-1. 液－固相転移と凍結電位	10
2-1-2. 液－液相転移	11
2-1-3. 反磁性物質の磁場応答	12
2-1-4. 目的	13
2-2. 実験	14
2-2-1. イオン液体	14
2-2-2. イオン液体の電位測定	15
2-2-2-1. 一定温度での磁場掃引によって発生する電位の測定	15
2-2-2-2. 凍結電位測定による凝固点の決定	18
2-2-3. 磁気モーメント測定	19
2-2-3-1. 磁気モーメントの磁場強度変化	20
2-2-3-2. 磁気モーメントの温度変化	20
2-2-4. ファラデー回転角測定	21
2-2-5. 示差走査熱量測定	23
2-2-5-1. 磁場中での TMPA TFSI の凝固点と融点の決定	23
2-2-5-2. 磁場掃引による TMPA TFSI の熱量変化測定	23
2-2-5-3. 磁場中の TMPA TFSI の比熱測定	23
2-2-5-4. 磁場中で瞬間凍結した TMPA TFSI の融解 DSC 曲線の測定	24

2-2-6.	Raman 散乱の磁場中測定	25
2-2-6-1.	Raman 散乱の磁場強度変化	25
2-2-6-2.	Raman 散乱の経時変化	26
2-2-6-3.	Raman スペクトルの多変量解析	27
2-2-7.	磁場中でのイオン液体の状態変化のその場観察	27
2-3	結果と考察	28
2-3-1.	一定温度での磁場掃引による電位発生	28
2-3-2.	TMPA TFSI の凍結電位.....	30
2-3-3.	磁場の印加による TMPA TFSI の磁化率変化.....	32
2-3-4.	液－固相転移に伴う磁化率変化と凝固点の決定	33
2-3-5.	TMPA TFSI の磁場－温度相図.....	34
2-3-6.	TMPA TFSI のファラデー回転.....	35
2-3-7.	示差走査熱量測定	36
2-3-7-1.	磁場掃引による TMPA TFSI の熱量変化測定.....	36
2-3-7-2.	磁場中の TMPA TFSI の比熱測定.....	37
2-3-7-3.	磁場中で瞬間凍結した TMPA TFSI の融解 DSC 曲線.....	38
2-3-8.	TMPA TFSI のラマンスペクトル.....	41
2-3-8-1.	ラマンスペクトルの磁場強度変化	41
2-3-8-2.	ラマンスペクトルの経時変化	46
2-3-9.	磁場誘起相の状態確認	48
2-4.	結論	49

第 3 章 SBA-15 の細孔中における磁性イオン液体の相挙動

3-1.	緒言	50
3-1-1.	微小空間中の分子の挙動	50
3-1-2.	磁性イオン液体	51
3-1-3.	目的	51
3-2.	実験.....	52
3-2-1.	試薬	52

3-2-2.	emim FeCl ₄ の細孔への導入時間の検討.....	53
3-2-3.	細孔充填率の異なるハイブリッド体の合成	54
3-2-4.	窒素吸着等温線測定	54
3-2-5.	紫外可視吸収スペクトル測定	54
3-2-6.	SQUID 測定	55
3-2-7.	X 線散乱測定.....	56
3-2-7-1	未修飾の SBA-15 とバルク emim FeCl ₄ の X 線散乱測定.....	56
3-2-7-2	低温におけるハイブリッド体の X 線散乱測定.....	57
3-3.	結果と考察	58
3-3-1.	液相吸着法による磁性イオン液体の細孔への導入時間の検討	58
3-3-2.	ハイブリッド体の細孔充填率	60
3-3-3.	細孔中の emim FeCl ₄ の磁気特性.....	65
3-3-3-1.	磁気モーメントの磁場強度依存性	65
3-3-3-2.	磁気特性の温度変化	67
3-3-4.	細孔中の emim FeCl ₄ の構造.....	72
3-4.	結論	76

第 4 章 総括

参考文献

謝辞

第1章 序論

1-1. 相転移^[1]

相転移には一次相転移と二次相転移があり、固体、液体、気体の物質の三態間の状態変化は一次相転移である。図 1-1 は物質の三態を示す圧力-温度相図で、実線は各相の境界を示しており、境界線上では両側の相が共存している。液相と気相の境界線は黒丸で示した臨界点 (P_c, T_c) で途切れ、それ以上の温度では両相の区別はつかなくなる。液相の密度 ρ_L と気相の密度 ρ_G の差 $\Delta\rho = \rho_L - \rho_G$ は液体-気体の臨界点に関する秩序変数で臨界点ではゼロになる。一次相転移では密度や構造などの秩序変数の不連続な変化がおり、一次相転移では転移熱が発生する。一方、二次相転移はある秩序変数が連続的にゼロになり転移熱は発生しない。磁気相転移や常伝導から超伝導状態への転移などが代表的な二次相転移として知られている。

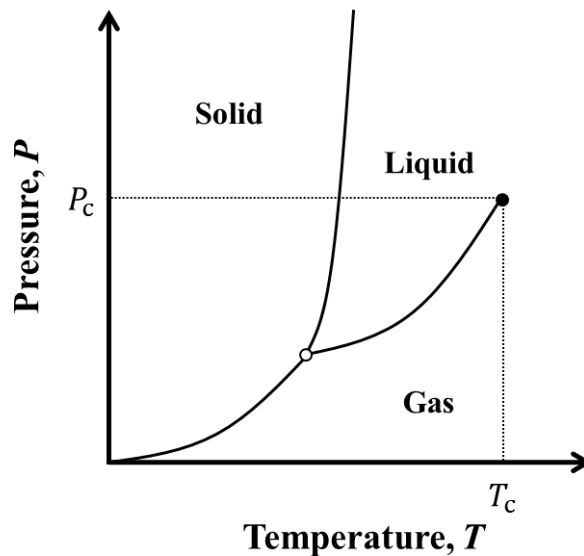


図 1-1. 圧力-温度相図. 白丸で三重点, 黒丸で臨界点 (P_c, T_c) を示した.

熱力学的な観点からエーレンフェストがこれらの二つの相転移をギブズエネルギーの温度に関する 1 階微分が不連続であるものを一次相転移, 1 階微分が連続で 2 階微分が不連続かあるいは発散を示す相転移を二次相転移と定義した。物質は与えられた温度・圧力の条件下でギブズエネルギーの一番低い安定相として存在する。温度や圧力が変化するとき、各

相のギブズエネルギーは変化しギブズエネルギーの低い相へと相転移が起こる。一次相転移と二次相転移のギブズエネルギーの変化は図 1-2 のように異なる振る舞いを示す。一次相転移では相転移点 (T_{trs}) を境に二つの相のギブズエネルギーの温度変化の傾きが変わり、 T_{trs} でギブズエネルギーの低い相が Phase A から Phase B に入れ変わり相転移が起こる。破線で示した延長線は各相の過熱状態と過冷却状態を表しており、その温度における準安定状態である。二次相転移では温度上昇に伴って Phase C から T_{trs} を経て Phase D へと相転移する場合でも傾きは連続である。一次相転移ではギブズエネルギーの微分値であるエントロピーや体積、磁化等に不連続な変化が起こり、二次相転移ではその変数の微分値である比熱や圧縮率、磁化率が不連続な変化を示す。

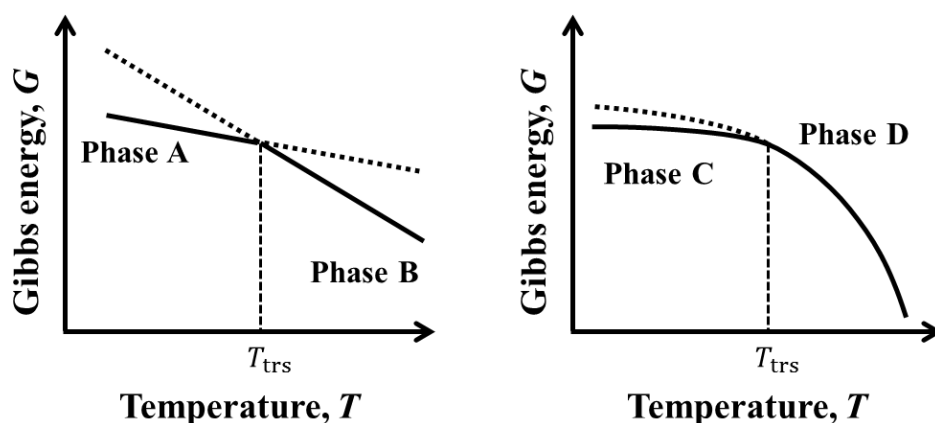


図 1-2. 一次相転移（左）と二次相転移（右）における相のギブズエネルギーの温度変化.

1-2. イオン液体の構造と特徴

イオン液体 (Ionic Liquid; IL) は常温・常圧で液体であるカチオンとアニオンの内の一方、ないしは両方が有機物の塩である。構成するイオンの嵩高さのため、イオン間に働くクーロン力が小さいことや、構成イオンの構造の柔軟性すなわち多数の立体配座が許されることに由来するエントロピーの増大の寄与により、融点が通常の塩に比べ非常に低い。IL の一般的な特徴として高いイオン伝導性、蒸気圧がほとんどゼロであること、広い電位窓、高い熱安定性、比較的低粘度であることなどが挙げられる^[2,3]。これらの特徴から有機反応の溶媒^[3]や電池の電解質溶液などの反応場として利用されている。

IL の物性や構造に関する研究は IL の反応場としての応用研究に比べると少ない。IL の構造に関する知見は 2003 年に Holbrey らや濱口らによる単結晶 IL の X 線回折やラマン散乱を用いた構造解析の結果から得られている^[4-9]。図 1-3 に代表的な IL 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリドの結晶構造を示した^[3]。彼らはイオンの構造の柔軟性により、いくつかの結晶多形が存在することを示唆した。さらに濱口らは遅い相転移や構造緩和が起こることを言及し、固体構造に見られるイオンの構造が液相においてもある程度保持されていることを示唆した。また液相の IL はカチオンの炭化水素鎖を主とする疎水基同士が集合した非極性のドメインと極性部位がつくるドメインのマイクロな分離構造をもつことが報告さ

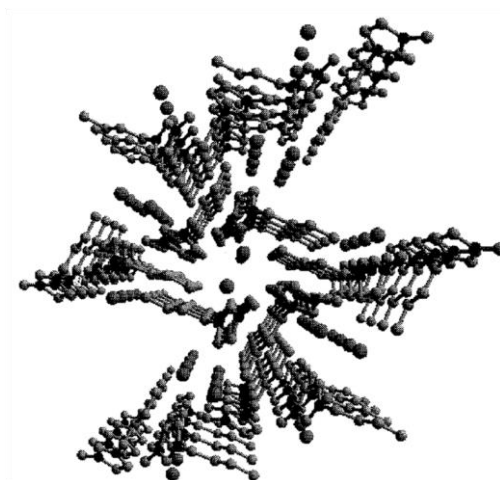


図 1-3. 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリドの結晶構造^[7].

れている^[10-12]。構造多様性やドメイン構造は IL の物性に大きく寄与し、数十 K におよぶ過冷却状態や前駆融解現象^[13]などをもたらしており、IL の特異な相転移の要因となっている。

IL のデザイン性の高さは近年 IL が様々な分野で利用されている一つの要因で、カチオンとアニオンの組み合わせにより、無数の IL がデザイン可能である。目的に合った特定の官能基を導入し、欲しい機能を付与した “Task-specific” IL を作ることができる。例えば温室効果ガスの一つである二酸化炭素の吸収剤としてアミノ基を導入した IL や^[14]、セルロースを溶解する IL^[15]などが合成された。常磁性を示す IL はアニオンに鉄、コバルト、マンガンイオンなどの常磁性を示す金属を含み、弱い磁場にも引き寄せられる^[16-23]。その他にもカチオンに常磁性金属を含むメタロセン系常磁性 IL も報告されている^[22,23]。

1-3. 磁場と磁気科学

磁場は半永久的に磁場を発生する地磁気始まり、日常生活でも使用するフェライト磁石やネオジム磁石など、身近に存在する。我々は磁場を見ることはできないが、日常でこのエネルギーをしばしば感じるであろう。上で述べたようなものを永久磁石というが、導体に電気を通ずることで発生する磁場を利用した電磁石も身近な存在である。これらの磁石の磁場の強さは、図 1-4 に示したように地磁気 0.00005 T に対しフェライト磁石は 0.1 T 程度、ネオジム磁石は 1 T 程度である。電磁石の磁場の強さは電流の大きさやコイルの巻き数などに依存し、釘にエナメル線を巻いて自作したような電磁石では高々 1 T 程度だが、図中に示したような大型の電磁石では 3 T の磁場を発生するものもある。また医療現場で使われる MRI も磁場を利用した技術で、超伝導磁石が使われている。超伝導磁石は液体ヘリウム温度まで下げた超伝導状態の導体に電流を流すことで強い磁場を得ている。超伝導磁石が発生する磁場は電磁石よりも強く、10 T を超える磁場を発生するものもある。さらに電磁石と超伝導磁石を組み合わせたハイブリッド磁石は 30 T やそれ以上の磁場を発生する。



図 1-4. 代表的な磁石の種類とその磁場強度.

磁場は物質透過性が高く、環境負荷の少ないクリーンなエネルギー源であるため、材料プロセス分野をはじめ、科学の研究にしばしば応用されてきた。こうした磁気科学の研究は液体ヘリウムを使用しない冷凍機のみで運用できる超伝導磁石が開発されたことを皮切りに 1990 年代半ばから日本で盛んにおこなわれるようになった^[24]。超伝導磁石の普及で通常は磁場と弱い相互作用しか示さない反磁性体に関する研究も進み、水や生体膜も磁気科学の研究の対象となっている。2000 年のイグ・ノーベル受賞で知られるカエルの磁気浮上^[25]はカエルの体内の水分によって起こる(図 1-5)。水は反磁性体であるため、磁場に対して反発力を受け、16 T 超伝導磁石の勾配磁場中では反発力が重力とつり合い、カエルが無重力状態のように空中に浮遊する。このように強磁場を用いて物質を磁気浮上させ、仮想無重力空間として利用する研究も行われている。現在磁気科学分野では材料プロセスのみならず生体や化学反応への磁場効果など研究対象は多岐にわたる。



図 1-5. 16 T 超電導磁石の勾配磁場中でのカエルの磁気浮上^[25].

1-4. 多孔性物質と吸着現象

粘土鉱物やゼオライト、シリカゲル、活性炭はナノメートルサイズの細孔を多くもつ多孔性材料として知られている。細孔への気体分子の吸着挙動は細孔径 w によって異なる。細孔は細孔径によって以下の表 1-1 のように分類される^[26,27]。ウルトラマイクロ孔とスーパーマイクロ孔は合わせてマイクロ孔とも呼ばれるが、窒素分子の二層分の厚みである 0.7 nm を境界として 2015 年に International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) により細かく分類された。2015 年の新 IUPAC 勧告では American Society for Testing and Materials のナノの定義に従い、100 nm 以下の細孔に対し新たにナノ細孔という呼称を認めた。ただし細孔体への気体吸着の分野では吸着機構の特殊性などから 5 nm 以下の細孔をナノ細孔と呼ぶことが多く、異なるナノ細孔の定義があるため^[28]、この呼称を用いる際には注意が必要である。

表 1-1. 細孔の分類^[26,27]

Pore type	Pore width, w
ウルトラマイクロ孔	~ 0.7 nm
マイクロ孔	0.7 nm ~ 2 nm
スーパーマイクロ孔	0.7 nm ~ 2 nm
メソ孔	2 nm ~ 50 nm
マクロ孔	50 nm ~
(ナノ細孔)	~ 100 nm)

分子の吸着等温線は細孔の形状や表面の特性によって八つのタイプに分類される^[27]。従来は I~VI 型の六つに分類されていたが^[26]、2015 年の新しい定義ではマイクロ孔への吸着等温線に対応する I 型とメソ孔への吸着に対応する IV 型を二つに分けたことで図 1-6 のように八つのタイプに分類されることとなった。I 型では細孔の大きさによって二つのタイプが区別され、IV 型の(a), (b)はそれぞれヒステリシスの有無で区別される。I(a)型はゼオライト

で、I(b)型はカーボン材料で多く見られる。また吸着と脱着におけるヒステリシスも図 1-7 のように分類され、H2 型のヒステリシスは2つに分けられた。このように近年新たな分類が生まれていることは多孔性材料に関する研究が盛んに行われ、特に多様な細孔構造がある有機金属構造体 (MOF) /多孔性配位高分子 (PCP) の研究が活発になったことにも関連している。

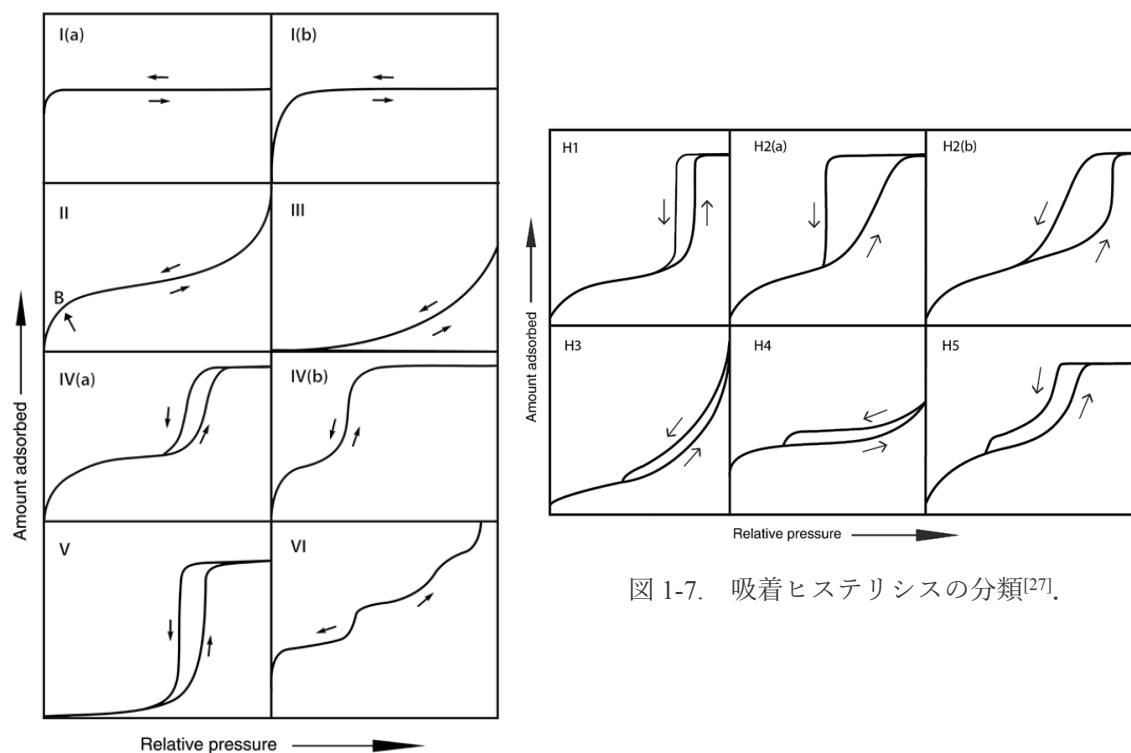


図 1-6. 吸着等温線の分類^[27].

図 1-7. 吸着ヒステリシスの分類^[27].

1-5. 本研究の目的

本研究では構造の柔軟性や、比較的長距離の秩序構造を有する IL に強磁場や微小空間による制約効果を与えたときの IL の相転移挙動について検討する。IL は第三の液体とも呼ばれ、水や有機溶媒に代わる化学反応の反応場としての応用が期待されている。外場により IL の構造を制御することで化学反応の反応性の向上などが期待される。

第 2 章では反磁性の IL の磁場によって引き起こされる液-液相転移について検討した。液-液相転移は実験的にはいくつかの純物質において報告されているが、1000 °C以上の高温や 1 GPa 以上の高圧などの過酷な条件下でしか見つかっていない珍しい現象である。また磁場により液-液相転移を起こした前例はまだない。磁場は系に均一に働く外場であり、比較的簡便に得られるクリーンなエネルギー源であるため、磁場による IL の構造制御は IL の応用可能性を拓げるきっかけになりうる。そこで IL に強磁場を印加し、その時に発生する電位および、磁化率や熱量変化、ラマンスペクトルを測定し、磁場の印加に伴う IL の液-液相転移を検証した。

第 3 章では多孔性物質の細孔中の擬高圧環境下における磁性 IL の構造や物性、および相挙動について検討した。磁性 IL と多孔性材料を組み合わせ、磁場や温度などの外場によるスイッチングが可能な材料の開拓を目指し、細孔中の磁性 IL の磁性および構造の解明を目的とし、磁氣的性質の測定と X 線構造解析により細孔中で見られる特異な相挙動について検討した。

第2章 反磁性イオン液体の磁場誘起液－液相転移

2-1. 緒言

2-1-1. 液－固相転移と凍結電位

液相が固相に相転移すると液相は流動性を失い、液相と固相の間には界面が形成される。固相では結晶構造が形成されるため、液相から固相への相転移で X 線や中性子の回折パターンにシャープなピークが現れる。構造の変化以外にも相転移に伴って密度や磁化率などの物性値も不連続な変化を示す。

液相から固相への相転移の検出方法の 1 つとして凍結電位が知られている。凍結電位は塩の希薄水溶液を凍結した時に氷と水の界面を挟んで発生する電位で、1950 年に Workman と Reynolds によって初めて報告され、雷の発生^[29]や植物の凍結障害^[30]との関連が指摘された。これまでいくつかの凍結電位に関する理論が報告されており^[31,32]、凍結電位発生メカニズムは以下のように考えられている。希薄溶液の凍結電位は塩の濃度や溶質の種類によって異なる挙動を示すことから、特定のイオンが氷中に選択的に取り込まれ、氷と水の界面で電荷の偏りが生じ電位が発生すると考えられている^[33-35]。電位は氷の成長とともに、デンドライト成長した樹状氷と反対電荷を持つ間隙水の凍結によって緩和する^[33]。図 2-1 に $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ 塩化リチウム水溶液の凍結電位の時間変化を示した。図上部には下の電極から 2 mm 離れた場所の温度と、形成された氷の長さの時間変化を示してある。電位は水溶液が凝固し、電極上に生成した氷の薄膜に塩化物イオンが選択的に取り込まれて発生する。凝固による潜熱が氷の成長を阻害し、氷と水の界面でのイオンの拡散によって、電荷分離が緩和される。その後氷のデンドライト成長とともに電位は増大し、正に帯電した溶液の凍結により二つ目の電位ピークが緩和される。電位は極大値を取ったのち、最終的に氷の中でプロトンが伝導することで緩和して、氷が電極に達したところでゼロになる。一方でイオンを含まない純

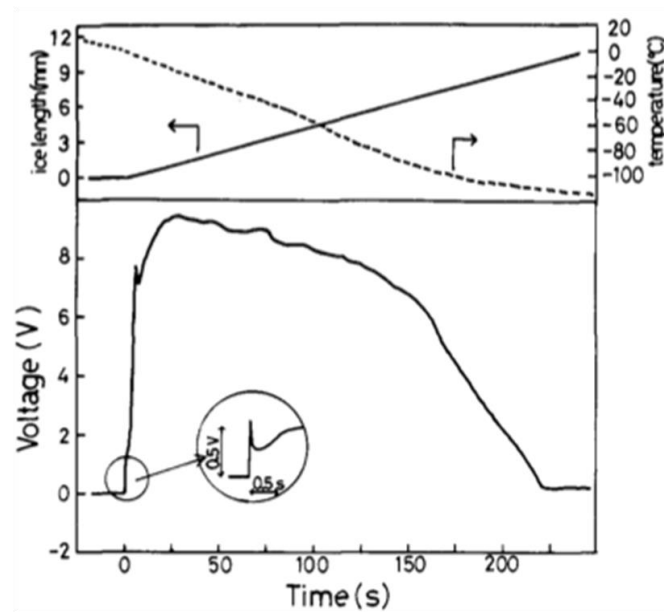


図 2-1. 5×10^{-4} M LiCl 水溶液の凍結電位の時間変化（下）と下の電極から 2 mm 離れた場所の温度と、氷の長さの時間変化（上）^[33].

水を凍結した時にも 100 V を超える電位が発生し、これは水分子自身の双極子の配列による氷と水の界面の電位差であると推定されている^[36]。

水溶液系の凍結電位の発見に先立って、より一般的な相転移に伴う電気的現象が見出された。Costa Ribeiro によってパラフィンやナフタレンなどの誘電体の凍結や融解によって固相と液相の界面に電流が発生し、固体の量や生成速度に対する依存性が報告された^[37]。Costa Ribeiro はこの現象を説明するために固-液界面での電気二重層の形成を提案した。相転移で固相が生成すると荷電粒子の相間の移動速度の差や界面への吸着能、および双極子の配列、固相と液相の電荷密度の差で電気二重層が形成されると仮定している。またこの現象と固体誘電体中の構造欠陥の相関があることも指摘している。

2-1-2. 液-液相転移

液-液相転移 (LLPT; Liquid-Liquid Phase Transition)は純物質の水^[38]、リン^[39]、ケイ素^[40]、Pb^[41]、Co^[42]や、Pb-Sn^[43]、Co-Sn^[44,45]、Co-B^[46]合金などの液体で観測される。LLPT は特殊な液体に限った現象ではなく、過冷却状態の液体など、ネットワークを形成するような液体で起

こると言われている^[47]。LLPT は密度やマイクロ構造の変化を伴い、秩序変数の不連続な変化が起こる一次の相転移である^[48]。純物質系以外でも 1950 年代に高分子の溶液中でおこるコアセルベーション^[49]と呼ばれる液-液相分離が見出された。LLPT は高温・高圧条件下の液体においてよく観測されるため実験的に困難な上に、液-固相転移などに比べ変化も小さく、相分離など顕著な変化を示さないため検出が難しい。常温・常圧で液体である IL は室温付近に融点を持ち、かつ広い過冷却域を持つため、高温・高圧条件のような厳しい実験条件を必要とせず、液-液相転移を検出できると考えられる。またクーロン力が支配的な IL はイオン同士のネットワークを持ち、液-液相転移を起こす可能性がある。

2-1-3. 反磁性物質の磁場応答

すべての物質は磁性をもち無秩序磁性と秩序磁性に大別される。秩序磁性は結晶や金属中でよく見られ、外部磁場の有無にかかわらず物質内部に磁気モーメントが生じる。一方、無秩序磁性は外部磁場への応答性の強弱で常磁性体と反磁性体に分類される。磁場への応答性は

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H} \quad (1)$$

で示されるように外部磁場 \mathbf{H} に応じて物質に生じる磁化 \mathbf{M} は、磁化率 χ を係数として比例する。正の磁化率をもつ物質は常磁性体で外部磁場と同じ向きに磁化し、負の磁化率をもつ反磁性体は逆向きに磁化する。多くの有機化合物は反磁性体で、磁場への応答は微弱ではあるものの 10 T 級の強磁場には応答する。反磁性物質の磁場への応答の一つに磁気配向が知られている。磁気配向は分子の構造を反映してもたらされ、炭化水素の鎖状や環状の構造をもつ反磁性異方性分子は磁気配向する。例えば C-C 単結合は負の磁化率を持ち磁場の方向に対して直交方向に配向するが、C-C 二重結合は正の磁化率を持ち磁場方向に対して平行に配向する。ベンゼン環を持つ物質では π 電子が環の炭素原子間を自由に移動できるため、大きな反磁性の異方性を示す。例えばグラファイトでは面に垂直な方向が面方向に比べ 57 倍ほど大きな反磁性磁化率を持つ^[24]。分子が磁気軸に対して垂直と平行な方向にそれぞれ χ_{\perp}

と $\chi_{//}$ の磁化率を持つとき系中の分子数 N 、系の体積 V 、磁束密度 B に依存して、分子は磁気配向により式(2)でえられるエネルギーの安定化を受ける。

$$E_{\text{mag}} = -\frac{NVB^2}{2\mu_0}(\chi_{\perp} + \chi_{//} \cos^2 \theta) \quad (2)$$

分子は熱による攪乱を受けるが、強磁場中では磁場印加方向に対してある程度配向する。磁気エネルギーにより得られる安定化は数 μJ 程度で磁気配向は定量的には説明できないが、構造的な高い液晶や脂質膜、高分子など^[50-53]では磁気配向の効果が協同的に働き磁場効果が現れると考えられている。分子中に存在する磁気異方性を有する長い炭素鎖は磁気配向を引き起こす一因である。ILの構造は異方的であるため分子が磁気配向し、磁場による効果が系全体に協同的に働いてILが組織化し、性質の異なるドメインを形成すると期待される。また磁場がギブズエネルギーを変えることによる水の融点の変化も知られている^[54]。そのため磁場の印加によるILの相転移温度の変化も期待される。

2-1-4. 目的

本章ではカチオンのプロピル基やアニオンが構造の多様性を示す、反磁性のIL N,N,N -トリメチル- N -プロピルアンモニウムビストリフルオロメタンスルホニルイミドに強磁場を印加したときに起こる相転移を、相転移に鋭敏に応答する電位測定を用いて検出を試みた。また磁場を印加して起こる相転移は磁氣的性質の変化も伴うと考えられたため、磁気モーメントを測定した。さらに相転移に伴う構造や物性の変化を分光測定や熱測定からも検討した。

2-2. 実験

2-2-1. イオン液体

イオン液体 *N,N,N*-トリメチル-*N*-プロピルアンモニウムビストリフルオロメタンサルホニルイミド (TMPA TFSI) (水分 <50ppm) は関東化学(株)より購入したものをを使用した。TMPA TFSI の主な物性値を表 2-1 に示す。

表 2-1. イオン液体 TMPA TFSI の主な物性値^[54]

項目	TMPA TFSI
式量, M	382.34
密度, $d / \text{g cm}^{-3}$	1.434
電気伝導度, $\sigma / \text{mS cm}^{-1}$	3.2
粘度, η / cP	72
融点, T_m / K	292

2-2-2. イオン液体の電位測定

2-2-2-1. 一定温度での磁場掃引によって発生する電位の測定

IL の電位測定には図 2-2 に示したような自作のセルを使用した。セルの断面図を図 2-3 に示した。熱電対を下側の白金電極部分とテフロンスリーブの上側の白金ディスク電極付近に配置してセルを組み立て、セルの上からパスツールピペットで IL を 0.5 ml 入れた（セル底面から高さが約 15 mm）。白金ディスク電極は ϕ 0.5 mm の白金線を内径 ϕ 0.6 mm ガラスキャピラリーに入れ、ガスバーナーで熱して封じた。その後ガラスで封じた端面をヤスリで研磨し、端面に白金線の表面（ ϕ 0.5）を出し、次いで #180, 500, 1000, 2000 のカーボランダムで順次研磨し表面を平滑にした。図 2-4 のように超伝導磁石（JASTECH(株)製 JMJD-6T150E1 または住友重機械工業(株)製 HF10-100VHT-4）のボア内にペルチェ素子（(株)ジーマックス製 FPH1-12707AC）と水冷の真鍮製ヒートシンクを組み合わせた冷却システムを設置した。ボア内に設置したペルチェ素子の上面にセラミックグリースを塗布したのちにセルを乗せ、軽く擦り合わせることでセルとペルチェ素子を密着させた。白金ディスク電極をセルの上側から挿入し、極間距離が 13 mm になるように設置し、上の電極と下の電極をそれぞれエレクトロメーター（ケースレーインストルメンツ(株)製 Keithley 617）の正極と負極に接続した。上の電極近傍の液体部と下の電極近傍に設置した 2 つの熱電対で温度を測定した。

TMPA TFSI の温度を一定に保ち、磁場を掃引したときに発生する電位を測定した。超伝導磁石のボアに設置したステンレス製ウォータージャケットに温調した水を循環させ、ボアの上下を断熱材で覆って、ボア内の温度を一定に保った。ボア内に設置したセル中の IL の温度変化が ± 0.3 K 以下になったところで電位と温度の測定を開始した。ベースライン測定のため 3 分以上測定したのちに超伝導磁石を表 2-2 の到達磁場強度まで励磁した。励磁終了後 10 分間磁場を保持し、その後消磁しながら測定を継続した。次いで他の温度に設定し、再度電位を測定した。測定温度も表 2-2 に示した。

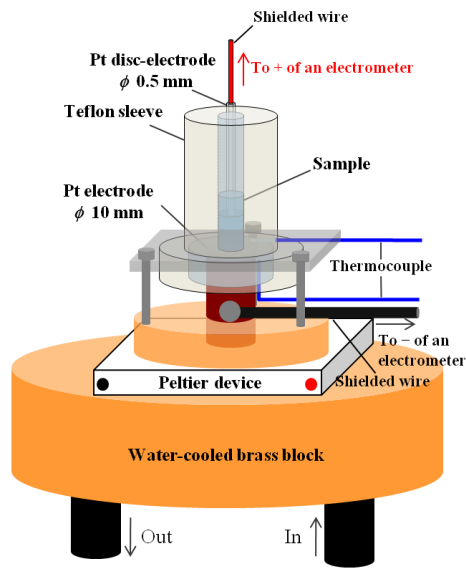


図 2-2. 電位測定に用いた自作セル. セルは内径 6 mm のテフロンスリーブの底部に白金電極を配した構造で, IL を入れたのち上から自作の白金ディスク電極 (ϕ 0.5) を挿入して用いた. セルは下側に設置した真鍮製の台に固定し, その台をペルチェ素子に圧着して, IL をセルの下方から冷却した.

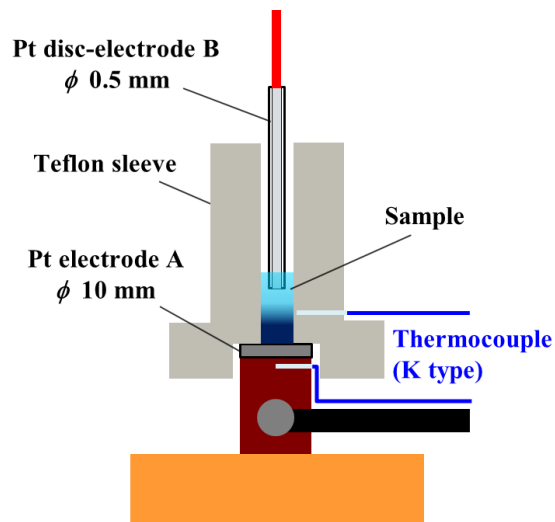


図 2-3. 電位測定に用いた自作セルの断面図.

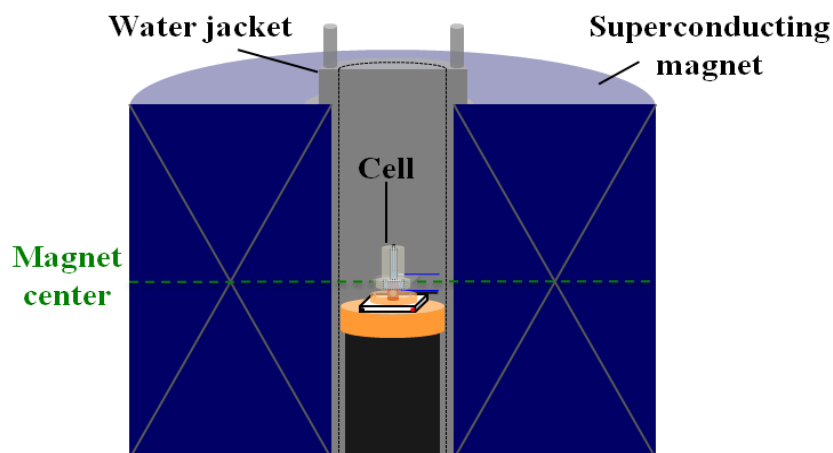


図 2-4. 磁場中相間電位測定システム. 冷却システムをマグネットボアの下から入れて塩ビ管で底上げをして, 磁場中心の位置に IL が来るように設置した. 測定中超伝導磁石のボアに設置したウォータージャケットとセルの下のヒートシンクには温調した水を循環させた.

表 2-2. 定温の TMPA TFSI に磁場掃引によって発生する電位測定条件

試料	TMPA TFSI
測定温度, T / K	283, 289, 294, 295, 296, 298, 300, 303, 305, 310
到達磁場強度, B / T	6, 10
励磁速度, $\frac{dB}{dt} / \text{T min}^{-1}$	0.3 あるいは 0.37
消磁速度, $\frac{dB}{dt} / \text{T min}^{-1}$	0.3 あるいは 0.37

2-2-2-2. 凍結電位測定による凝固点の決定

超伝導磁石を任意の磁場強度に励磁し、各磁場強度における凍結電位を 2-2-2-1 の電位測定に使用したセルで測定した。ペルチェ素子によって TMPA TFSI をセルの下方から 293 K から冷却速度 0.33 K min^{-1} で冷却した。約 258 K まで冷却したらペルチェ素子への電流供給をやめて冷却を終了し、ペルチェ素子の下のヒートシンクとウォータージャケットに $303 \pm 0.5 \text{ K}$ の水を循環させ、IL を 303 K に 30 分間保持した。測定終了後、再び試料温度を $293 \pm 0.5 \text{ K}$ に保ち、0 から 6 T の間で磁場強度を変え同様の手順で FP 測定をした。

表 2-3. TMPA TFSI の凍結電位の測定条件

試料	TMPA TFSI
磁場強度, B / T	0, 3, 4, 6
冷却速度, $\frac{dT}{dt} / \text{K min}^{-1}$	0.33

2-2-3. 磁気モーメント測定

Quantum Design 社製ポリカーボネートカプセル (PC カプセル) (図 2-5) を中身が空の状態ですたを閉め、図 2-5 のように Quantum Design 社製のストローの下から 66 mm の位置に来るようにひと回り径の小さい市販のストローをカプセルの上下に設置した。さらにストローの上端・下端を Quantum Design 社製のアダプタークォーツパドルとキムワイプでそれぞれ固定した。アダプタークォーツパドルを専用のサンプルロッドに取り付け、Quantum Design 社製磁気特性測定装置 MPMS3 のチャンバー内に挿入しブランクを測定した。ブランク測定後、PC カプセルを取り出し、TMPA TFSI をパスツールピペットで 80 μL (約 100 mg) 入れた。TMPA TFSI の入った PC カプセルを真空デシケーターに入れ、ロータリーポンプを用いて 10^{-1} Pa で 15 分間真空引きした。その後ブランク測定の時と同様にして、TMPA TFSI の入った PC カプセルをストローの下から 66 mm の位置に固定して測定に用いた。

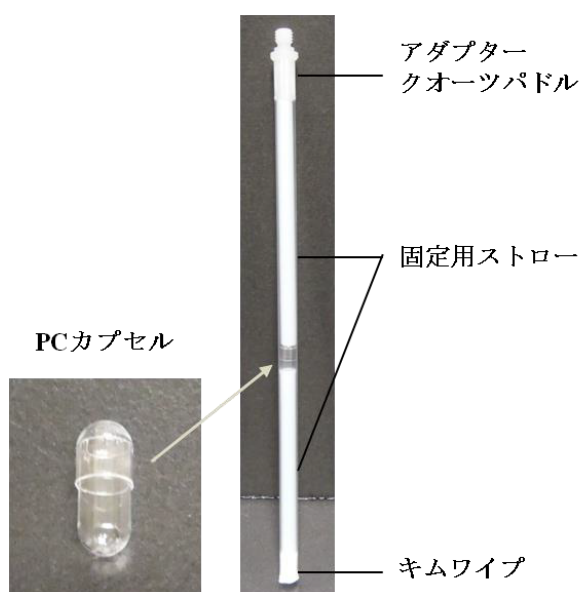


図 2-5. 磁気モーメント測定に用いた PC カプセル (左) と PC カプセルのサンプルホルダーへの設置の様子 (右)。測定装置 MPMS3 のチャンバー内に挿入するための専用のサンプルロッドに取り付けるアダプタークォーツパドルにストローを取り付け、ひと回り径小さいストローをカプセルの上下に設置し、さらにストローの下端をキムワイプで押さえ下から 66 mm の位置に試料を固定した。

2-2-3-1. 磁気モーメントの磁場強度変化

TPMA TFSI の磁気モーメント m の磁場強度変化 (m - B 曲線) を MPMS3 によって測定した。TPMA TFSI を入れた PC カプセルをストローの下から 66 mm の位置に来るように固定して専用のサンプルロッドに取り付け MPMS3 のチャンバー内に挿入した。試料挿入後 0.1 T に励磁し試料の中心合わせを行い、その後消磁した。測定は試料振動型磁力計 (VSM) モードで行い、振動数は 14 Hz, 振幅は 2 mm に設定した。測定を行った磁場強度などの条件を表 2-4 に示す。

表 2-4. 磁気モーメントの磁場強度変化測定の内容

試料	TPMA TFSI
測定温度, T / K	243, 268, 283, 296, 298, 303, 308, 320
磁場範囲, B / T	0 – 7
磁場掃引速度, $\frac{dB}{dt} / T \text{ min}^{-1}$	0.3

2-2-3-2. 磁気モーメントの温度変化

TPMA TFSI の磁気モーメント m の温度変化 (m - T 曲線) を MPMS3 によって測定した。試料の設置方法は m - B 曲線測定と同様に行った。測定は VSM モードで行い、振動数は 14 Hz, 振幅は 2 mm に設定した。測定の内容を表 2-5 に示す。

表 2-5. 磁気モーメントの温度変化測定の内容

試料	TPMA TFSI
測定磁場強度, B / T	0.07, 0.5, 1, 5, 6, 7
温度範囲, T / K	320 – 240
温度変化速度, $\frac{dT}{dt} / K \text{ min}^{-1}$	2, 1.5, 1, 0.5, 0.33

2-2-4. ファラデー回転角測定

ファラデー回転角の測定システムの写真と概略図を図 2-6 と 2-7 に示す。光学系をソーラボ製の製品を用いて組み立て、セルホルダーとフォトダイオードの固定具を 3D プリンターで作成した (図 2-6)。光源には 405 nm の Thorlabs 製のレーザーCPS405 を使用し、集光したレーザー光を光ファイバーで超伝導磁石のボアに導き、写真の左側のコリメーションレンズを通じて平行光としてセルホルダーに設置した石英セル (10×10 mm) 中の試料に照射した。光は試料に当たる前にセルホルダー左端に設置した Edmund optics 製の偏光板 (12.5 mm) を通ったのちに試料を通過し、Thorlabos 製の検光子 (25.4 mm) を通ってフォトダイオードで検出された。この観察システムをウォータージャケットで 298 ± 0.2 K に恒温とした超伝導磁石のボア内に図 2-7 のように設置した。検光子はボアから少し出るように設置し、検光子を回して最大 10 T の各磁場強度での消光位角を測定した。磁場は 0 から 10 T に励磁した後、10 T の磁場中で 16 時間保持した後に消磁した。測定は各磁場強度に到達後 10 分以内に測定した。



図 2-6. 磁場中ファラデー回転角測定装置写真.

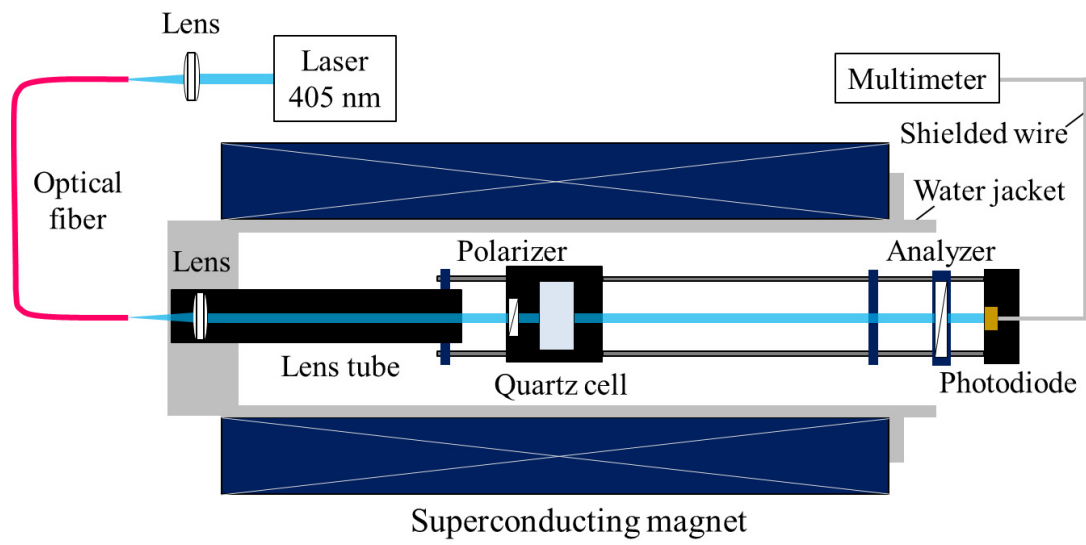


図 2-7. 磁場中ファラデー回転角測定装置概略図.

2-2-5. 示差走査熱量測定

2-2-5-1. 磁場中での TMPA TFSI の凝固点と融点の決定

容量 15 μL のアルミニウムパン (Al Pan) に TMPA TFSI を 9.12 mg を入れパンを封じた。リファレンスとして 23.78 mg のアルミナを同容量の Al Pan に入れて封じた。測定には非磁性の炉をもつ特別仕様の示差走査熱量計(株)リガク製 DSC8230 を用い、炉を超伝導磁石のボア内に設置して、磁場中で示差走査熱量 (DSC) 曲線をその場測定した。温度を 300 K に保ちながら測定する磁場強度, 0 T および 0.5 T または 6 T に励磁した。300 K から 255 K まで温度を 0.33 K min^{-1} で下げ、255 K で 5 分保持したのち、305 K まで温度を 0.33 K min^{-1} で昇温した。

2-2-5-2. 磁場掃引による TMPA TFSI の熱量変化測定

2-2-5-1 で用いた試料と同一の試料を使用し、磁場を掃引した時の熱量変化を DSC8230 で測定した。試料温度を 298 K で一定に保ち、磁場強度を 0.3 T min^{-1} で掃引しながら熱量変化を測定した。

2-2-5-3. 磁場中の TMPA TFSI の比熱測定

比熱の違いにより 2 つの液体を区別するため、DSC8230 を用いて磁場中で熱量を測定した。0 T での比熱は SEIKO 製の DSC6100 でも測定した。DSC 測定から熱容量は以下の式(3)を用いて算出した。アルミナの比熱は $0.779 \text{ J/g}\cdot\text{K}$ である。

$$Y_s = (C_r - C_s) \frac{dT}{dt} \quad (3)$$

Y_s : ベースラインの位置[mW]

C_r : リファレンスの熱容量[J/K]

C_s : サンプルの熱容量[J/K]

dT/dt : 昇温速度 [K/s]

測定には Al Pan (15 μl) に試料として TMPA TFSI を 20 mg 入れ、リファレンスとしてアルミナを 23.78 mg 入れた。各磁場強度で 296 K から 323 K まで昇温速度 1 K min^{-1} で温度掃引し

て TMPA TFSI の DSC 測定をし、液体状態の 300 K における比熱を決定した。磁場中で測定する際は 296 K で $B/T=0, 1, 2, 4, 6$ に励磁した後 30 分以上保持し、296 K から 323 K まで昇温速度 1 K min^{-1} で温度掃引して磁場中での比熱を決定した。

2-2-5-4. 磁場中で瞬間凍結した TMPA TFSI の融解 DSC 曲線の測定

サンプル準備

20 mg の TMPA TFSI を 70 μl の Al Pan に入れフタをした。リファレンスとしてアルミナを同じサイズの Al Pan に 57.75 mg 入れフタをした。これらのパンをそれぞれマイクロチューブに入れてステンレス恒温槽で温度を $298 \pm 0.1 \text{ K}$ に保持した超伝導磁石のボアの中に保持し、温度が恒温に達した後、6 T の磁場を印加した。その後試料を磁場中で任意の時間保持したのち磁場中で液体窒素に 5 分間浸けて瞬間凍結した。6 T の磁場中での保持時間 $t_{\text{ex}}^{6\text{T}}/\text{h}$ が 1, 3, 12, 16, 20, 26, 36 の 7 種類の磁場中凍結サンプルを作製した。 $t_{\text{ex}}^{6\text{T}}/\text{h} = 0$ のサンプルとしてゼロ磁場中で $298 \pm 0.1 \text{ K}$ に温度恒温した試料 TMPA TFSI を同様の手順で液体窒素を用いて瞬間凍結した。凍結した TMPA TFSI は測定まで液体窒素中で保管した。磁場中で瞬間凍結した TMPA TFSI の DSC 曲線を以下に示す条件で測定した。

試料の設置と測定方法

試料を液体窒素から取り出し、窒素をオーバーフローさせた炉内に素早く試料を設置した。このとき試料が 285 K を超えないように注意し、また結露しないようにも注意した。測定装置は DSC6100(SEIKO)を使用し、測定温度範囲は 26 h の試料のみ 250 K から 310 K の広い範囲で測定し、その他は 280 K から 298 K の範囲で測定した。昇温速度は 0.1 K min^{-1} にした。

また磁場中保持による効果を明らかにするためのモデル的実験として磁場とゼロ磁場にそれぞれ 0.5 h 保持した TMPA TFSI を瞬間凍結してゼロ磁場で瞬間凍結したものをリファレンスとして差 DSC 曲線を測定した。測定は上に示した手順と同様の手順で行った。

2-2-6. Raman 散乱の磁場中測定

2-2-6-1. Raman 散乱の磁場強度変化

磁場中 in situ Raman 測定装置の概略図を図 2-8 に示す。TMPA TFSI を清浄なバイアルに入れ、真空デシケーター内に置きロータリーポンプで 1 時間半真空引きし前処理を施した。10 × 10 mm の五面透過の石英セルに前処理をした TMPA TFSI を 1 mL 入れ、セルの壁面に熱電対を貼り付けてから研究室作成のデルリン製のセルホルダーに入れた。セルの下方に In Photonics 製の非磁性のラマンプローブ（焦点距離 5 mm）を石英セルの底面から 3 mm の距離になるように固定した。セルを試料が磁場中心に来るように、セルホルダーを木製の固定具を用いて超伝導磁石のボア内に挿入し磁場中心に設置した。超伝導磁石のボアはステンレス製のウォータージャケットで温度制御し、ボアの上端と下端に断熱材を配置して温度を 298 ± 0.1 K に保った。約 1 時間恒温を待ち 298 ± 0.1 K で安定したところでセルの底面から励起光を照射し、ラマンスペクトル測定を開始した。ラマン散乱装置は Ocean Optics 社製 QE65000 を用い、励起波長 785 nm のレーザー光を用いた。磁場中にセルを静置し磁場強度を 0 T から 10 T の間で変えて、各磁場強度でのラマンスペクトルを測定した。積分時間は 15 秒、積算回数は 3 回で測定した。

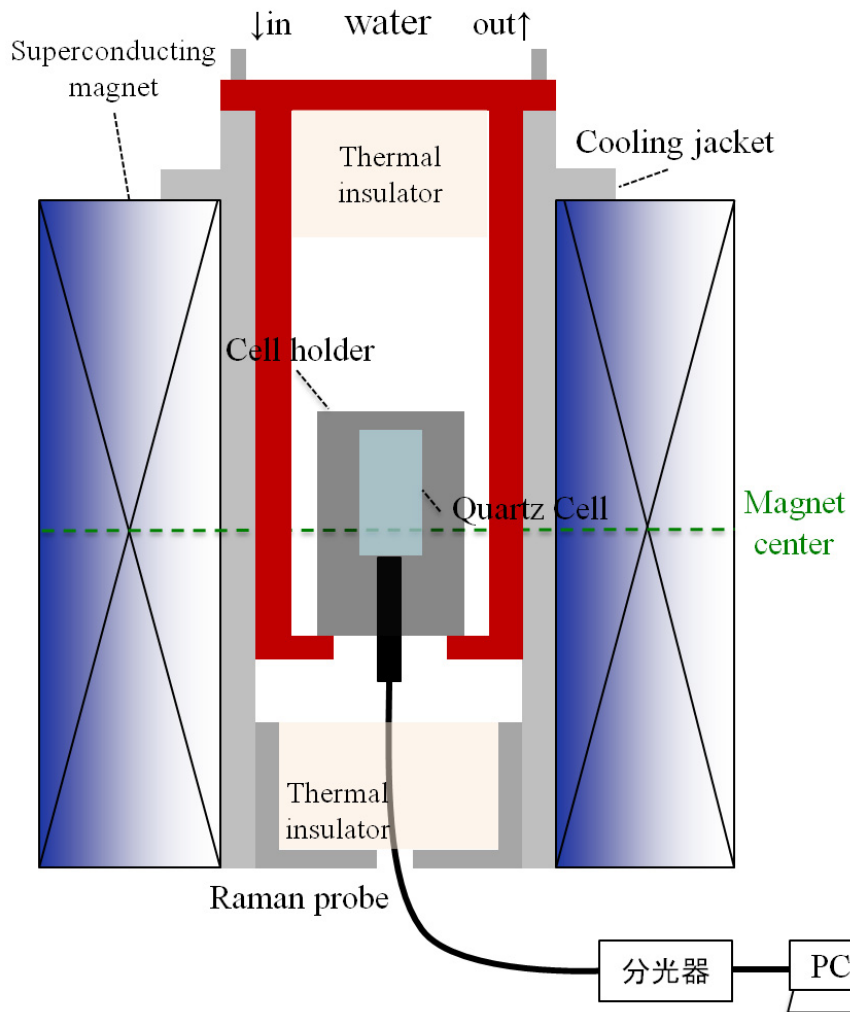


図 2-8. 磁場中 in situ Raman 測定の装置概略図. 木製の固定具にセルホルダーを設置し, 超伝導磁石のボアの上から挿入し IL が磁場中心に来るように設置した. ラマンプローブはボアの下側から入れ, セルホルダーに設置した石英セルの底面から 3 mm の距離になるように固定した. ボアの上端と下端は断熱材で覆いボア内の恒温が保たれるようにした.

2-2-6-2. Raman 散乱の経時変化

磁場の印加に伴う TMPA TFSI の構造変化を検討するため, ラマンスペクトルの時間変化を磁場中でその場測定した。2-2-6-1 と同様の手順で磁場中心に TMPA TFSI を置き, 約 1 時間温度恒温を待ち 298 ± 0.1 K で安定したところでラマンスペクトル測定を開始した。測定開始と同時にレーザー照射と温度測定を開始した。0T で 1 時間温度保持した後に掃引速度

0.3 T min⁻¹で6 Tまで励磁した。6 Tで10時間保持したのち、0.3 T min⁻¹で0 Tに消磁した。消磁後0 Tで12時間保持した。6 Tと消磁後の0 Tでの保持時間を除くすべての過程で1分おきにラマンスペクトルを測定した。ラマン散乱測定の積分時間は5秒、積算回数は3回とした。

2-2-6-3. Raman スペクトルの多変量解析

磁場中 in situ Raman 測定したラマンスペクトルを多変量解析で解析した。笹原らによって用いられた手法^[56]を参考に TMPA TFSI のラマンスペクトルを、それぞれのスペクトルに対してベースライン補正とオートスケールをかけた後、純成分を2成分として orthogonal projection approach (OPA)^[57,58]でスペクトル分解した。成分分解したスペクトルをもとにそれぞれの条件におけるラマンスペクトルの各成分の比率を multivariate curve resolution with alternative least square (MCR-ALS)^[56,57,59-62]から算出した。

2-2-7. 磁場中でのイオン液体の状態変化のその場観察

10 × 10 mm の石英セルに TMPA TFSI を入れた。超伝導磁石のボアを水平方向にして、磁場中心に木製の台を設置し、その上にセルを載せた。3 m ほど離れた位置にカメラを設置し、セルにピントが合うように焦点を合わせた。ゼロ磁場で TMPA TFSI の入ったセルを撮影したのちに超伝導磁石を6 Tに励磁した。6 Tの磁場中で15分間静置したのち、6 Tでの TMPA TFSI を撮影した。その後超伝導磁石を消磁して再度ゼロ磁場での TMPA TFSI を撮影した。

2-3. 結果と考察

2-3-1. 一定温度での磁場掃引による電位発生

TMPA TFSI の温度を一定に保って磁場を掃引した時の電位変化を測定した。295 ± 0.5 K での測定結果を横軸を磁場強度，縦軸を電位として図 2-9 に示す。

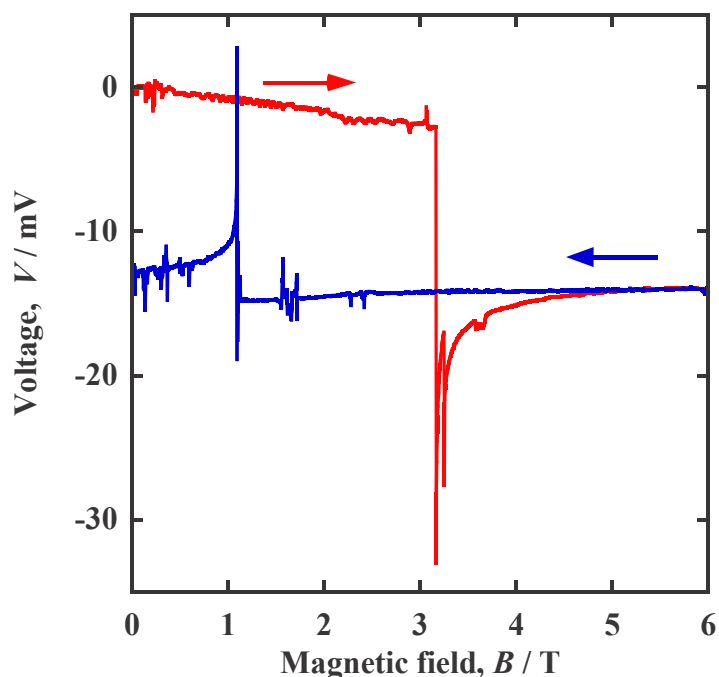


図 2-9. 295 K における磁場誘起電位. 温度を 295 ± 0.5 K に保ち，磁場強度を 0.3 T min⁻¹ で 0 T から 6 T まで連続的に変化させた. 赤線で励磁過程を，青線で消磁過程を示した.

0 T から 6 T まで磁場を 0.3 T min⁻¹ で掃引すると磁場強度が 3.0 T で負の電位ピーク (-33 mV) が発生し，ピークはその後緩和して，ピークの発生前の電位変化の延長線の値と比べて 10 mV 低下した値となった。このピーク電位を磁場誘起電位と呼び，磁場誘起電位の発生した時の磁場強度をしきい磁場強度 (B_{th}) と呼ぶ。消磁過程においても 1 T 付近で電位が正側に発生し，この状態変化がヒステリシスを持って充放電過程のように進行することがわかった。図 2-10 には 289 K での磁場誘起電位の検出結果を例示した。289 K では励磁過程において 4.0 T で電位が発生し，消磁過程では 295 K で見られるような電位の大きな変化

は見られなかった。295 K では 6 T で保持している間、電位はほとんど変化しなかったが、289 K では 6 T で保持している間に低下した電位が、ほぼ 0 mV に戻った。ここには 2 つの温度で磁場誘起電位を検出した結果を示したが、磁場誘起電位は必ず検出できるわけではなく、現在の実験条件では 50% の確率で検出された。

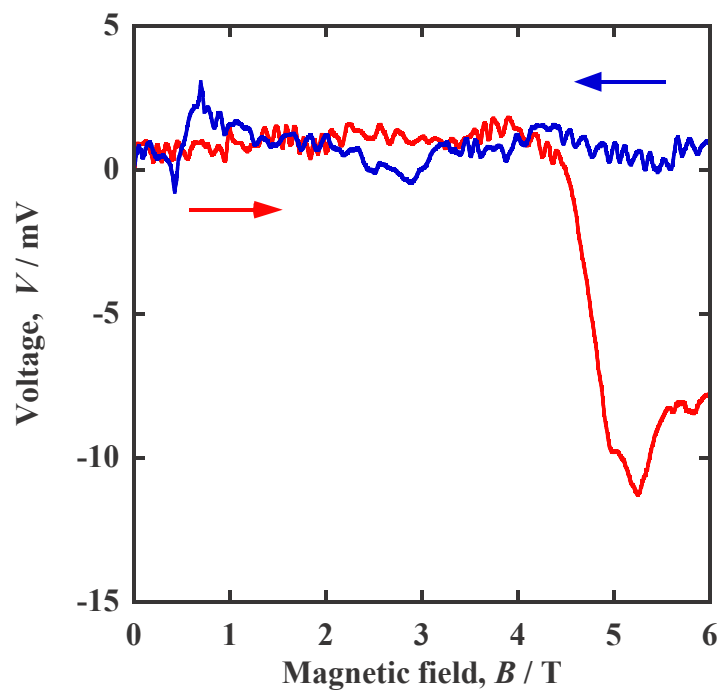


図 2-10. 289 K における磁場誘起電位. 温度を 289 ± 0.5 K に保ち、磁場強度を 0.3 T min^{-1} で 0 T から 6 T まで連続的に変化させた. 赤線で励磁過程を、青線で消磁過程を示した.

2-3-2. TMPA TFSI の凍結電位

TMPA TFSI をセル底部の電極から 0.33 K min^{-1} で冷却すると、凝固に伴って図 2-11 のような電位が発生した。図の上部には IL の温度 T_l/K およびセル底部の電極温度 T_{el}/K を示した。セル底部が 264.4 K のとき試料は凝固し、電位は凝固によって約 30 mV 低下した。凝固によって発生した負の電位を V_{FP} と呼ぶ。電位が発生したとき、凝固に伴う潜熱の放出によって試料温度が上昇した。 V_{FP} の発生後、時間とともに緩やかに電位が負に増加した。鋭いピークはピークの符号や再現性の点からノイズと考えられる。

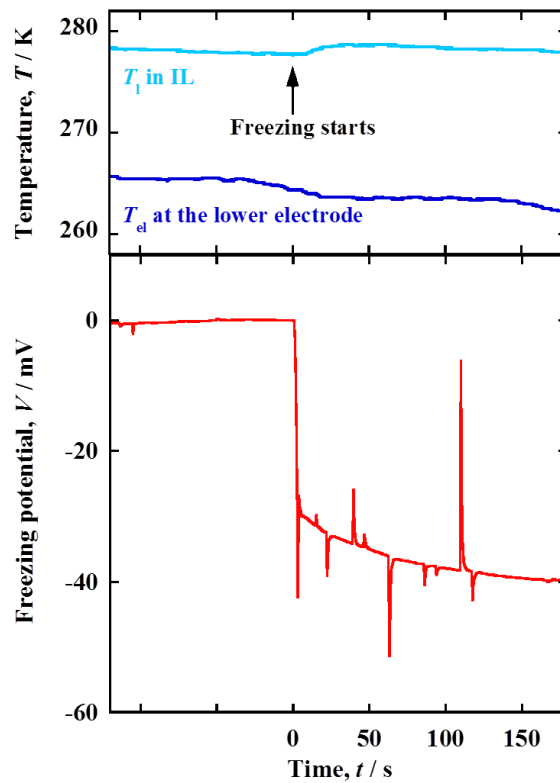


図 2-11. ゼロ磁場での TMPA TFSI の凍結電位 (0 T). 下方の電極の温度 T_{el}/K を 0.33 K min^{-1} で低下させた。電位と同時に T_{el}/K と上方の電極近傍の温度 T_l/K を測定した。凝固が始まった時の時刻を 0 s とし、その電位を電位ゼロとした。

磁場中での TMPA TFSI の凍結電位を静磁場中で測定した。磁場中での TMPA TFSI の凍結電位を図 2-12 に示す。3 T の磁場中での電位の時間変化は 0 T のそれとよく似ており、TMPA TFSI が $T_{cl}/K = 266.8$ で凝固し、電位が約 30 mV 低下した。3 T においても時間経過とともに電位は負に増大していき、150 s 後には電位が -40 mV に達し、その後一定の値となった。6 T の磁場中での電位の時間変化も同様であったが、264.8 K での凝固直後に電位は -45 mV に達し、0 T, 3 T, 6 T の順に電位が負に大きくなった。凝固前後の不連続な電位の低下を凍結電位 V_{FP} とした。凝固に伴う潜熱の放出による試料温度の上昇は、図 2-12 の上図に示したように、どの磁場強度においても同様であった。凍結電位測定から TMPA TFSI の凝固点を決定した。

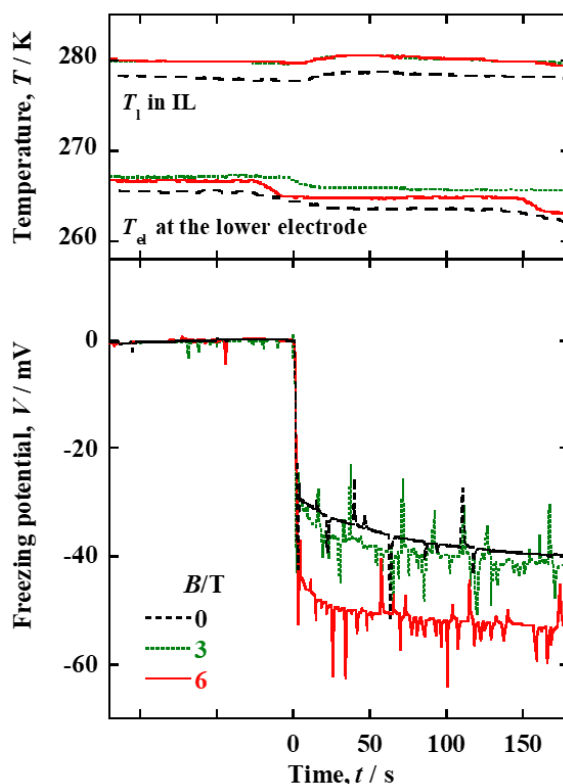


図 2-12. 静磁場中での TMPA TFSI の凍結電位の磁場強度依存性と T_{cl} と T_l の時間変化。電位と同時に T_{cl}/K と T_l/K を測定した。凝固が始まった時の時刻を 0 s とし、その電位を電位ゼロとした。磁場強度 B/T : 黒破線; 0, 緑点線; 3, 赤実線; 6.

2-3-3. 磁場の印加による TMPA TFSI の磁化率変化

一定温度 298 ± 0.01 K で磁場を掃引したときの磁気モーメント m の変化 (m - B 曲線) を図 2-13 に示した。磁場を高磁場側に掃引すると、0 T から最大 7 T まで一貫して磁場強度の増大に伴って磁気モーメントは減少した。0 T から 1.5 T までと、4.5 T から 7 T までの 2 つの区間でそれぞれ最小二乗法を用いて線形近似し、その直線の傾きから磁化率を算出した。低磁場側と高磁場側で得られた磁化率はそれぞれ $-153.8 \mu\text{emu mol}^{-1}$ と $-157.2 \mu\text{emu mol}^{-1}$ で B_{th} 以上の磁場強度の領域では低磁場側のそれよりも小さくなった。このことから磁場で誘起された相は磁氣的性質の異なる相であることが示唆された。

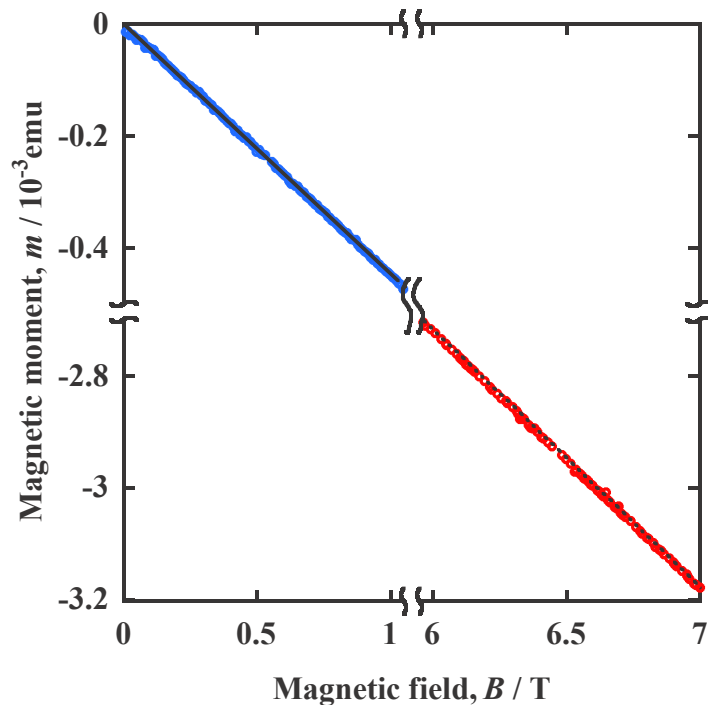


図 2-13. 298 K における m - B 曲線. 黒の実線は 0 T から 1.5 T までの低磁場側における近似直線で黒の点線は 5.5 T から 7 T までの高磁場側における近似直線を示す.

2-3-4. 液-固相転移に伴う磁化率変化と凝固点の決定

TMPA TFSI の凍結への磁場効果を検討するため、磁気モーメント m の温度変化を調べた。得られた磁気モーメント m から式量 $M (= 382.34)$ を用いてモル磁化率 $\chi_{\text{mol}}/\text{emu mol}^{-1} (= \frac{\mu_0 m}{B} M)$ を求め、温度に対してプロットした。 χ - T 曲線を図 2-14 に示す。TMPA TFSI を 0.33 K min^{-1} で冷却していくと凝固点 $T_f/\text{K} = 265.5$ で凝固して、磁化率が $2.4 \times 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1}$ だけ不連続に低下した。250 K まで冷却したのちに 0.33 K min^{-1} で昇温していくと凝固点より 30 K ほど高い約 293.0 K で融解し、磁化率が一度極小を示したのちに急激に上昇した。融解過程で磁化率が上昇している間に 295.2 K で磁化率が一度大きく減少し、再度上昇した。296.9 K で融解が終了し磁化率が冷却プロセスにおける値にほぼ回復した。融解過程の磁化率の変化は、2 T, 5 T, 6 T に保持して 0.33 K min^{-1} で昇温した χ - T 曲線でも同様であった。TMPA TFSI の融解は融解過程の磁化率の増加が単調増加でないことから、数段階で進行していることが考えられる。

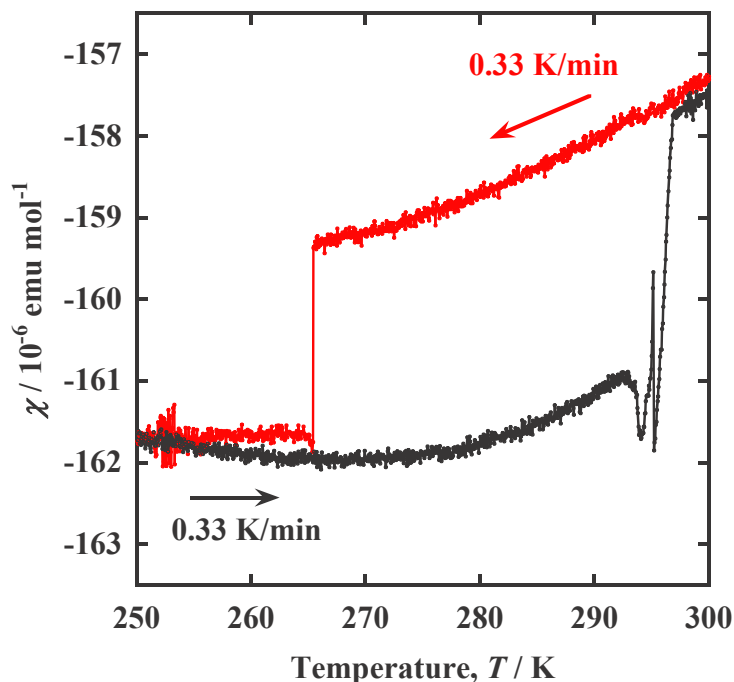


図 2-14. 0.5 T の磁場中における TMPA TFSI の χ - T 曲線. 0.5 T に保持して、温度 T/K を温度変化速度 0.33 K min^{-1} で磁気モーメント m を測定し、磁化率 χ を求めて温度に対してプロットした。

2-3-5. TMPA TFSI の磁場－温度相図

これまでの温度掃引と磁場掃引で検出された相転移の結果から得た磁場と温度の相図が図 2-15 である。電位測定と磁気モーメント測定の結果に加え、DSC 測定により決定した凝固点とラマンスペクトルから決めた B_{th} も同じ図に入れた。それぞれの測定で決定した相転移温度は互いによく一致し、図に示されたような相境界線を描くことができた。TMPA TFSI は磁場と温度変化によって固相に加えて 2 種の液相が存在することがわかった。高磁場側で現れた磁場誘起相 (MFI phase) は通常の液相よりもいくぶん大きな反磁性磁化率を持つ。この 2 つの液相の構造・物性の違いを次項から検討する。

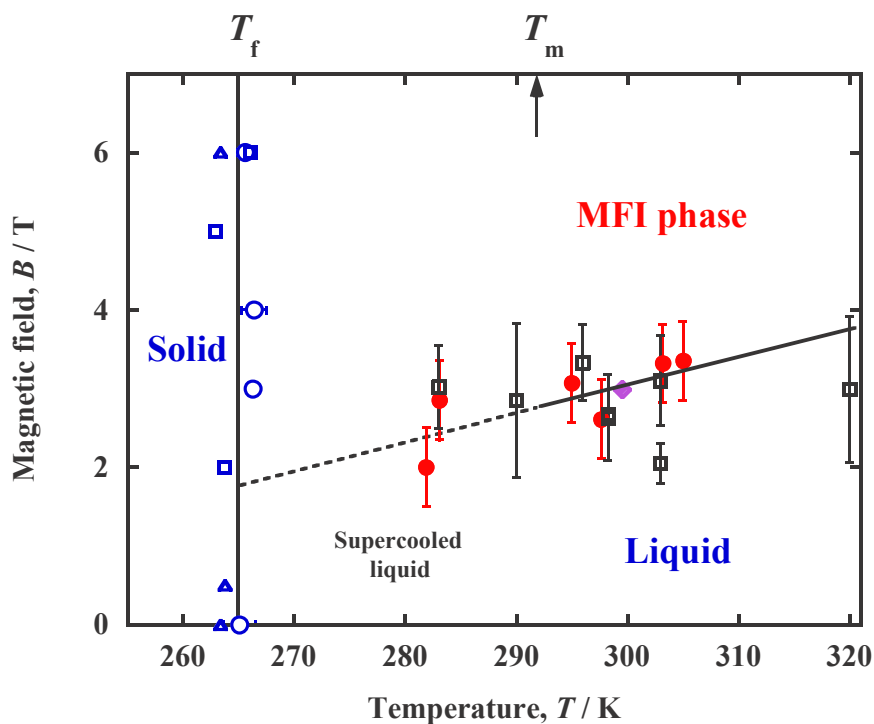


図 2-15. TMPA TFSI の磁場－温度相図。凝固点は凍結電位 (○) と磁気モーメント (□), DSC (△) によって決定した。 B_{th} は電位 (●) と磁気モーメント (□), ラマンスペクトル (◆) 測定から決定した。

2-3-6. TMPA TFSI のファラデー回転

液-液相転移に伴うバルクの物性変化を検討するため 298 ± 0.2 K でファラデー回転角を磁場中でその場測定した結果を図 2-16 に示す。 B_{th} 以上とそれ以下の領域における直線の傾きからベルデ定数を算出した。ベルデ定数 V はファラデー回転角 θ の磁場強度依存性を示す以下の式(4)から検討される。

$$\theta = VBl \quad (4)$$

B は磁場強度, l は光路長である。低磁場, 高磁場側のベルデ定数はそれぞれ $16.9 \text{ rad T}^{-1}\text{m}^{-1}$ と $10.0 \text{ rad T}^{-1}\text{m}^{-1}$ であった。ベルデ定数は分子固有の値で, B_{th} を境に値が変化したことから液-液相転移で分子の配座や配置が変わったと考えられる。

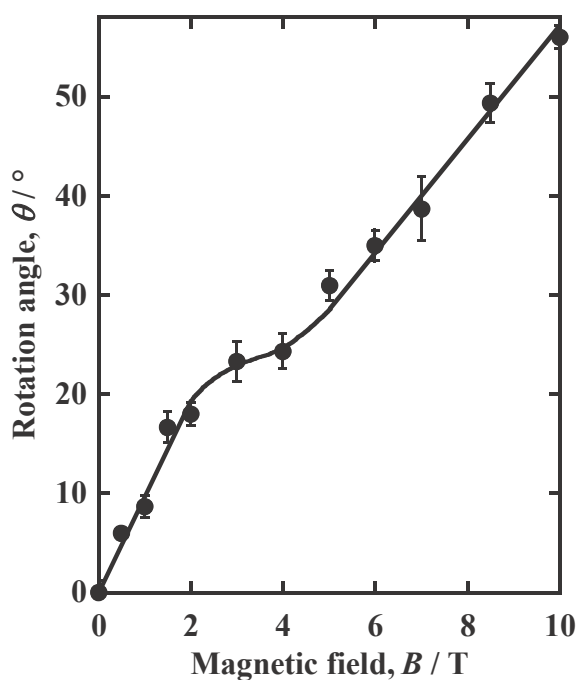


図 2-16. 298 ± 0.2 K での TMPA TFSI のファラデー回転角の磁場強度依存性.

2-3-7. 示差走査熱量測定

2-3-7-1. 磁場掃引による TMPA TFSI の熱量変化測定

試料を 298 K で温度一定に保ちながら磁場を掃引したときの TMPA TFSI の DSC 曲線を 図 2-17 に示した。これまでの種々の測定から磁場誘起相はバルクの相であることが示唆されたので、この相転移に伴って熱の出入りがあるはずである。しかしながら今回の実験では相転移に伴う熱収支を確認することができなかった。これは磁場中 in situ DSC 測定の装置は感度が低く、また液-液相転移に伴う熱の出入りも小さいためだと考えられる。

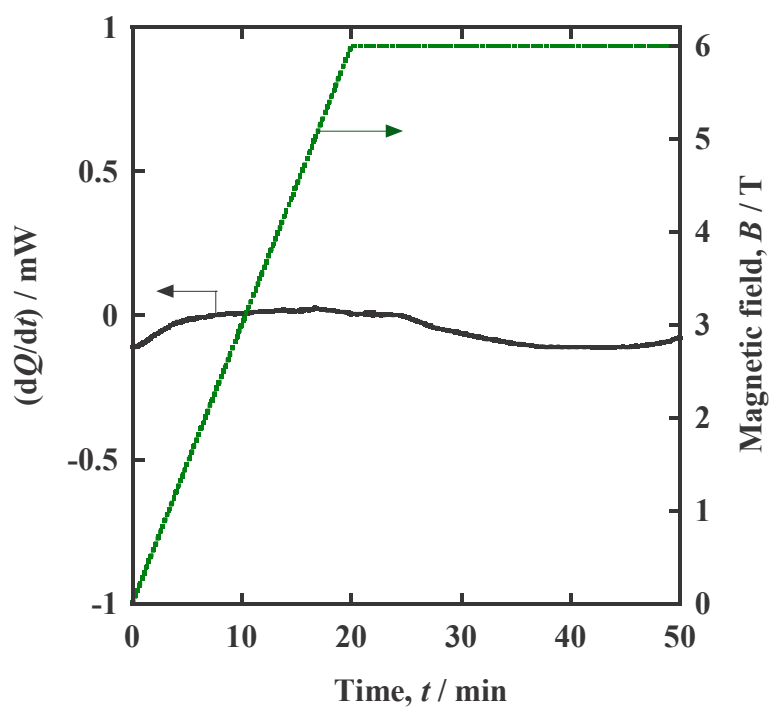


図 2-17. 298 K で温度一定に保って磁場強度を変えたときの TMPA TFSI の熱量（黒実線）と磁場強度（緑破線）の時間変化.

2-3-7-2. 磁場中の TMPA TFSI の比熱測定

液相と固相間の相転移をはじめとする一次相転移は秩序変数の不連続な変化を示すため、 B_{th} を境に比熱が変化する可能性がある。磁場中で温度掃引速度 1 K min^{-1} で測定した DSC 曲線から得られた比熱の磁場強度依存性を図 2-18 に示した。300 K における比熱は SEIKO 製の DSC から 0 T で $2.25 \text{ J (g}\cdot\text{K)}^{-1}$ と決定された。リガク製の DSC を用いて磁場中の比熱を求めたところ 0 T での比熱は $2.29 \text{ J (g}\cdot\text{K)}^{-1}$ と SEIKO の結果と概ね一致した。しかしリガク製の DSC の感度が低くエラーバーが大きくなり、比熱の磁場強度依存性においても有意な差は得られなかった。

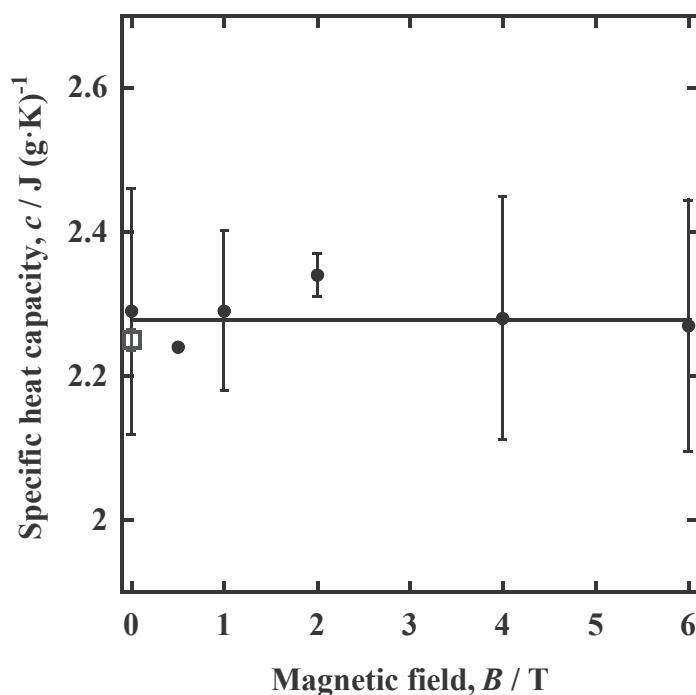


図 2-18. 各磁場強度における TMPA TFSI の比熱容量. 各点は平均値を表し、エラーバーは標準偏差の大きさを示している. ●: リガク製 DSC8230, □: SEIKO 製 DSC6100.

2-3-7-3. 磁場中で瞬間凍結した TMPA TFSI の融解 DSC 曲線

2-3-7-1 で in situ DSC では液-液相転移に伴う熱量変化が検出できなかったことを示したが、磁場誘起相とゼロ磁場の液相のエネルギー状態を検討するため、それぞれの相の構造を保持した準安定固体の融解に伴う熱量変化を測定した。298 ± 0.1 K で温度恒温に達した TMPA TFSI をゼロ磁場と 6 T の磁場中でそれぞれ 0.5 h 保持した後に液体窒素で瞬間凍結した。ゼロ磁場で瞬間凍結した TMPA TFSI をリファレンスとして、6 T の磁場中で瞬間凍結した TMPA TFSI との差 DSC 曲線を図 2-19 に示した。差 DSC 曲線から液相と磁場誘起相を瞬間凍結した固体が異なる融解挙動を示したことが分かる。顕著な変化は 2 つあり、1 つは 292 K 付近に見られる融解のピークの低温シフトで、もう 1 つは 285 K 付近のピークの出現である。この図からは定量的な議論はできないためリファレンスをアルミナにして、磁場誘起相と通常の液相の状態変化を検討した。磁場中での保持時間を変えて瞬間凍結した TMPA

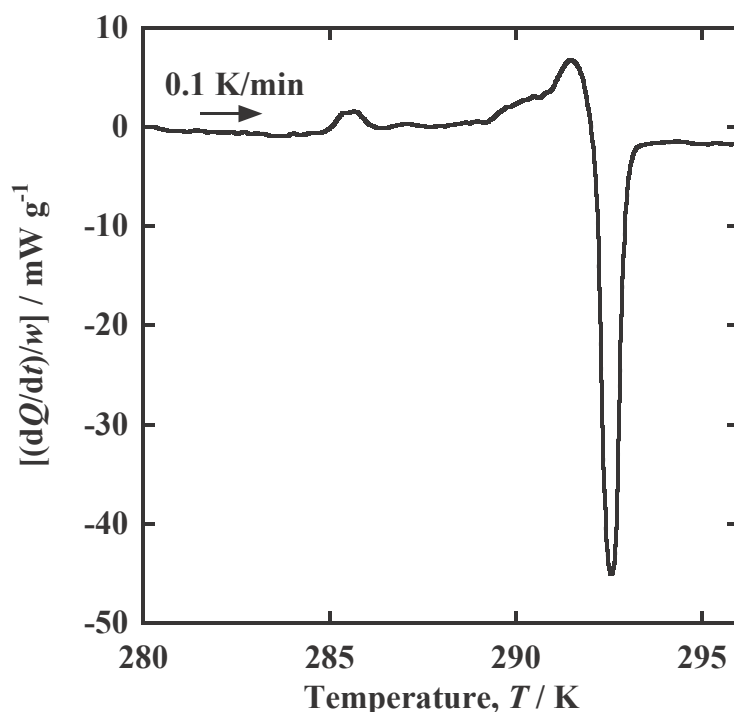


図 2-19. 298 ± 0.1 K でゼロ磁場と 6 T の磁場中で 0.5 h 時間保持した後液体窒素で瞬間凍結した TMPA TFSI 固体の差 DSC 曲線. ゼロ磁場で瞬間凍結した TMPA TFSI をリファレンスとした.

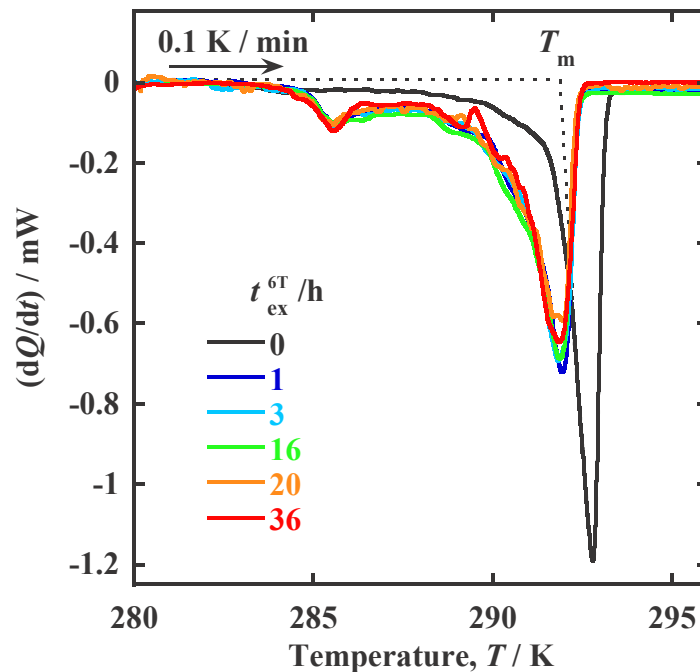


図 2-20. 298 ± 0.1 K で異なる時間(t_{ex}^{6T}) 6 T の磁場中で保持した後に液体窒素で瞬間凍結した TMPA TFSI の DSC 曲線. T_m は $t_{\text{ex}}^{6T}/\text{h}=0$ の TMPA TFSI の融点を示している.

TFSI の融解 DSC 曲線を図 2-20 に示した。0 T ではほとんど確認できないほど小さい 285 K 付近のピークが $t_{\text{ex}}^{6T}/\text{h}=1$ では、はっきりと表れた。また融点は低温シフトし、保持時間の増加に伴って低温側のピークは増大、高温側のピークは減少している傾向が見られた。融点 T_m の磁場中での保持時間依存性を図 2-21 に示した。 T_m は保持時間とともに低温シフトし、3 h で 1.0 K 低下して一定温度 290.8 K に達した。またこの図から 1 時間経過したところで相転移が 7 割程度完了していることが示唆された。

次に融解エンタルピーの保持時間依存性を図 2-22 に示した。低温側のピークをピーク 1、高温側のピークをピーク 2 と呼びそれぞれの転移エンタルピーを ΔH_1 と ΔH_2 として、それらの合計は ΔH_{all} とした。 ΔH_{all} は磁場中での保持によって少し減少した。保持時間が長くなるにつれて ΔH_1 と ΔH_2 はそれぞれ増大、減少した。

磁場中で瞬間凍結した TMPA TFSI はゼロ磁場で瞬間凍結した TMPA TFSI とは有意に異なるプロファイルを示したことから、磁場誘起相と通常の液相は異なる構造を持つと考えられる。先行研究で TFSI アニオンのシス体からトランス体への構造緩和に由来するピークが 285 K 付近に出現すると報告されており^[63]、低温側に現れたピーク 1 は TFSI アニオンのシス体からトランス体への構造緩和と考えられる。

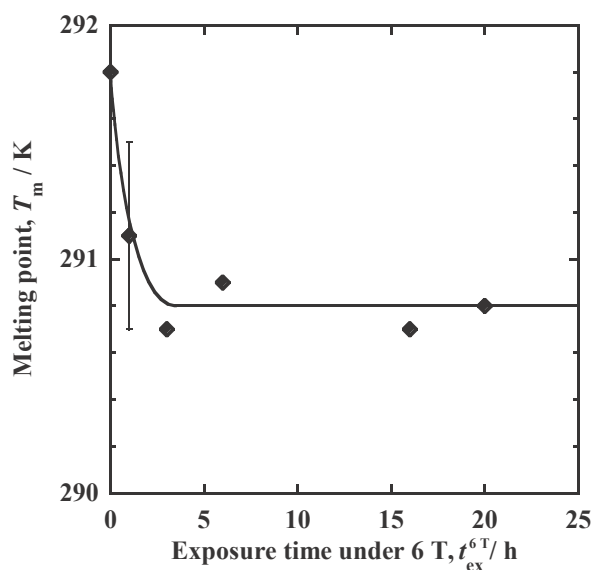


図 2-21. TMPA TFSI の準安定固体の融点の磁場中での保持時間依存性.

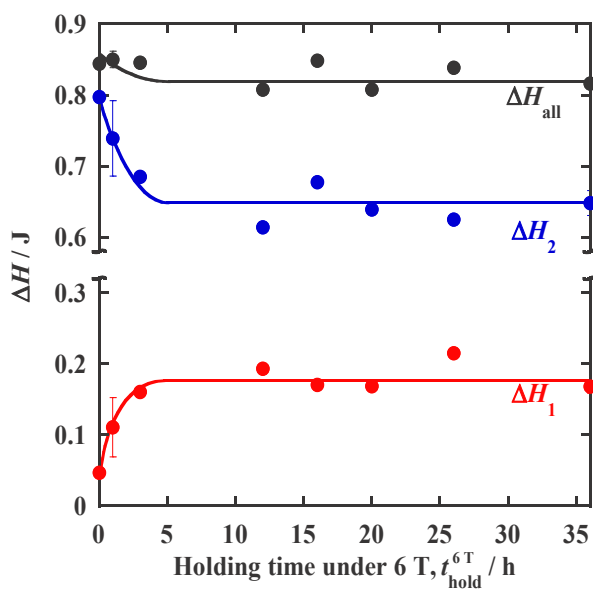


図 2-22. ピーク 1 とピーク 2 の融解エンタルピー ΔH_1 , ΔH_2 とそれらの合計 ΔH_{all} の磁場中での保持時間依存性.

2-3-8. TMPA TFSI のラマンスペクトル

2-3-8-1. ラマンスペクトルの磁場強度変化

磁場の印加による TMPA TFSI の構造変化をラマンスペクトルから検討した。図 2-23 に 298 ± 0.2 K で測定したラマンスペクトルを示した。表 2-6 に TFSI の帰属^[64-67]を、表 2-7 に Spartan による DFT 計算の結果と文献^[68]を参考にした TMPA のピークの帰属を示した。TMPA カチオンと TFSI アニオンの構造を図 2-24 に示した。ラマンスペクトルの磁場の印加による変化は小さく各ピークは重なって見える。そこで各磁場強度でのスペクトルから 0 T のスペクトルを差し引いてスペクトルの強度差 $\Delta I (= I_B - I_{0T})$ を得た。波数に対するスペクトルの強度差を図 2-25 に示した。

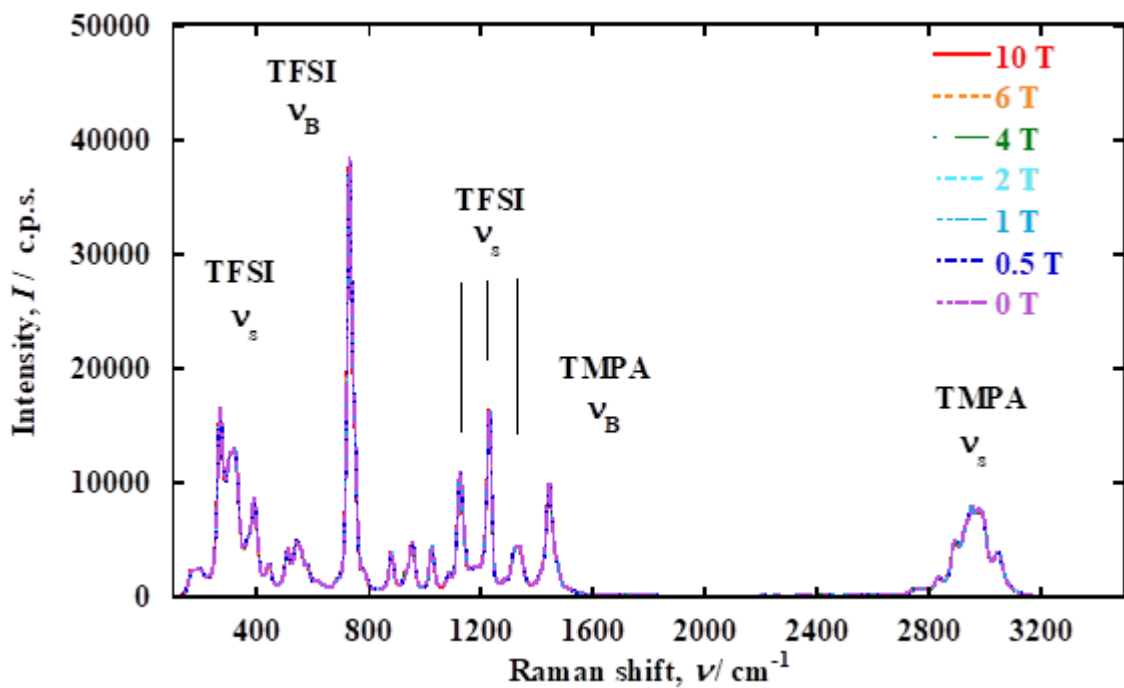


図 2-23. 磁場中の TMPA TFSI のラマンスペクトル。

表 2-6. TFSI のピーク帰属^[64-67]

ν / cm^{-1}	Vibration mode
280	CF ₃ Rocking
310, 325	SO ₂ Twisting
340, 350	SO ₂ Rocking
400, 405	SO ₂ Wagging
550	SO ₂ Bending(s)
570	CF ₃ Bending(a)
590	SO ₂ Bending(a)
740	CF ₃ Bending(s)
1130	SO ₂ Stretching(a)
1200, 1240	CF ₃ Stretching(a, s)
1330, 1350	SO ₂ Stretching(s)

記号：s； 対称， a； 反対称

表 2-7. TMPA のピーク帰属^[68]

ν / cm^{-1}	Vibration mode
1000 付近	C-C Stretching
1400 付近	C-H Bending
3000 付近	C-H Stretching

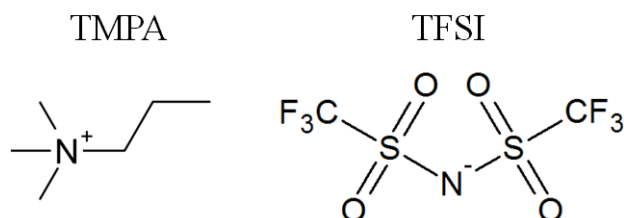


図 2-24. TMPA と TFSI の分子構造.

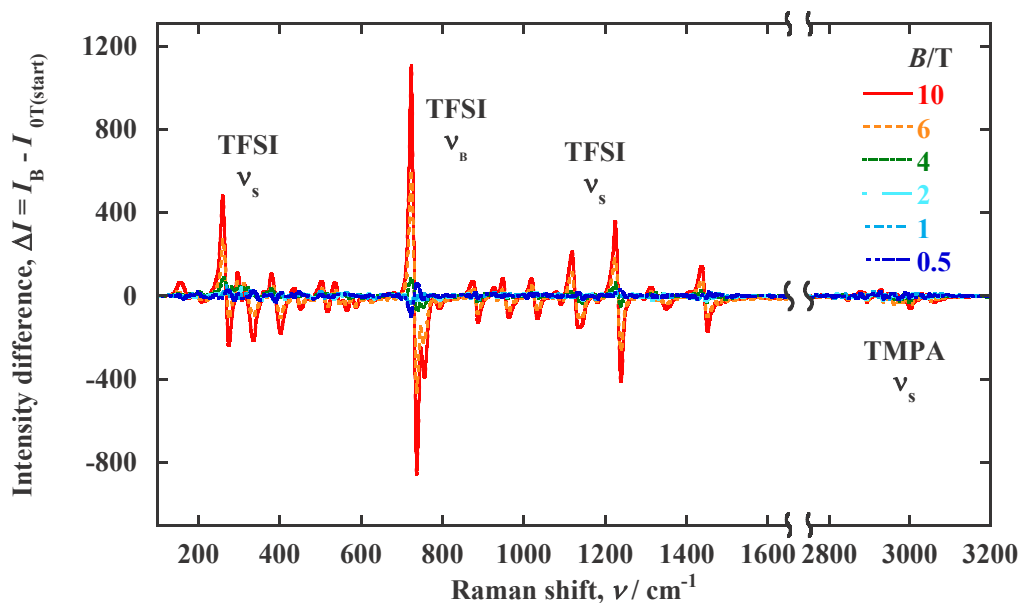


図 2-25. 300 ± 0.2 K で測定した TMSI TFSI 液体の各磁場強度におけるラマンスペクトルとゼロ磁場でのラマンスペクトルの差スペクトル。

TFSI の C-F の変角振動に由来する 740 cm⁻¹ 付近の拡大図と SO₂ の伸縮振動に由来する 1100 cm⁻¹ のピーク、TMSI の C-H 伸縮に由来する 3000 cm⁻¹ 付近のピークを拡大して図 2-26 に示した。C-F の変角振動に由来する 740 cm⁻¹ 付近のピークでは磁場強度の増大に伴って低端数側が増大し、高端数側が減少した。この領域のラマンバンドは TFSI アニオンのシス体由来するピークがトランス体由来するピークより低端数側に現れると報告されており^[66,67] 磁場の印加による TFSI アニオンのコンフォメーション変化が示唆された。1100 cm⁻¹ のピークも 740 cm⁻¹ 付近のピークと同様の变化を示したが、3000 cm⁻¹ 付近のピークは磁場強度の

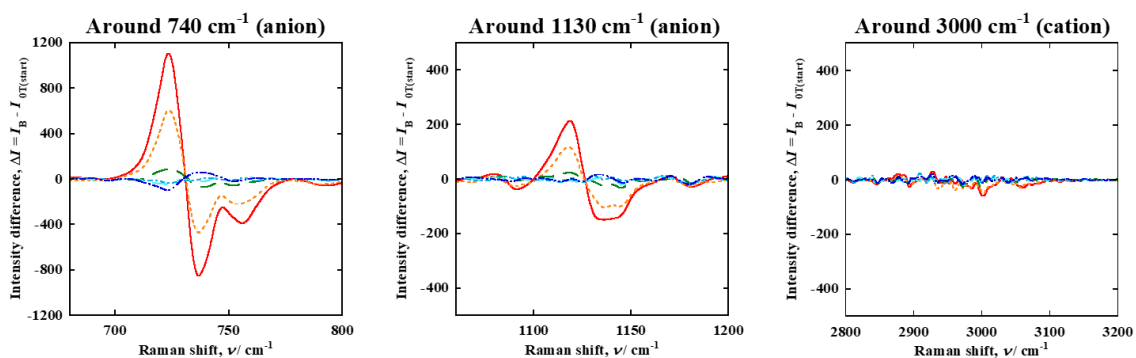


図 2-26. 図 2-25 のラマン散乱スペクトルの差スペクトルの 400-700 cm⁻¹ (a) と 2800-3100 cm⁻¹ (b) の拡大図。縦軸の差スペクトルの強度差 $\Delta I (= I_B - I_{0T})$ は図 2-25 と同様。

増大に伴う変化は現れなかったことから磁場が TFSI アニオンの構造を変えたことが磁場誘起相転移の一因と考えられる。差スペクトルのいくつかのピーク強度を磁場強度に対してプロットすると図 2-27 のようになった。磁場強度に対するラマンスペクトルの変化は磁場強度の増大に対してピーク強度が増大するタイプと減少するタイプ、変化しないタイプの三種類に大別できる。この図からも磁場の印加によってシス体に由来するピーク強度は磁場強度の増大に対して増加、トランス体由来のピークは減少、カチオン由来のピークには変化が現れず、磁場の印加による TFSI アニオンのエネルギー的に安定な状態であるトランス体からシス体へのコンフォメーション変化が示唆された。

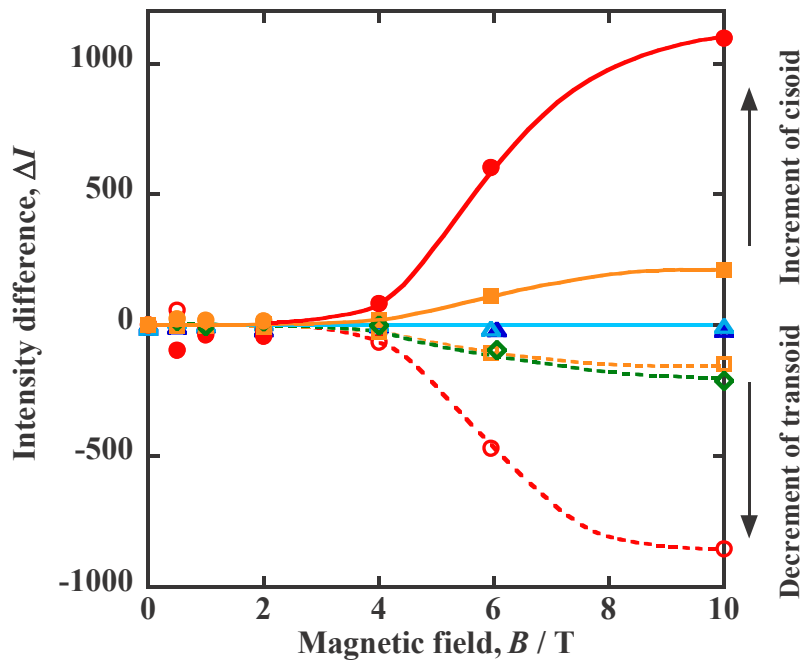


図 2-27. 差スペクトルの強度の三種類の磁場強度依存性. TFSI: SO₂ twisting; ◇ (336 cm⁻¹; transoid), CF₃ bending; ● (724 cm⁻¹; cisoid), ○ (737 cm⁻¹; transoid), SO₂ stretching; ■ (1119 cm⁻¹; cisoid), □ (1136 cm⁻¹; transoid), TMPA: ▲ (1445 cm⁻¹), △ (2956 cm⁻¹).

図 2-23 のスペクトルを多変量解析を用いて、2 つの成分にスペクトル分解した。それぞれの純成分のスペクトルを図 2-28 に示した。この純成分のスペクトルをもとに各磁場強度における成分の比率を算出し磁場強度に対して図 2-29 にプロットした。しきい磁場以下で

はトランス体様の構造が 78%程度あったのに対し、強い磁場を超えたあたりでトランス体の比率が減少し 10 T では 49%になった。

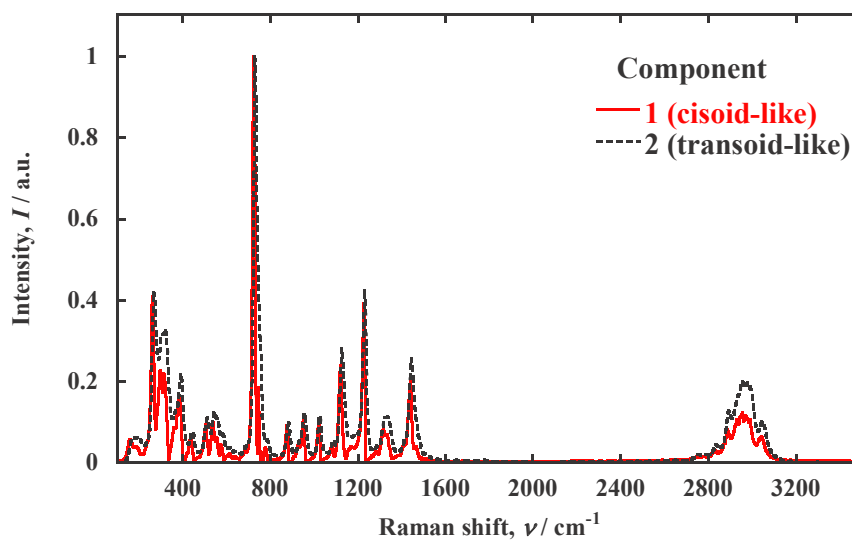


図 2-28. ラマンスペクトルのスペクトル分解の結果. 赤の実線はシス体様の構造由来, 黒の破線はトランス体様構造由来のピークを示している.

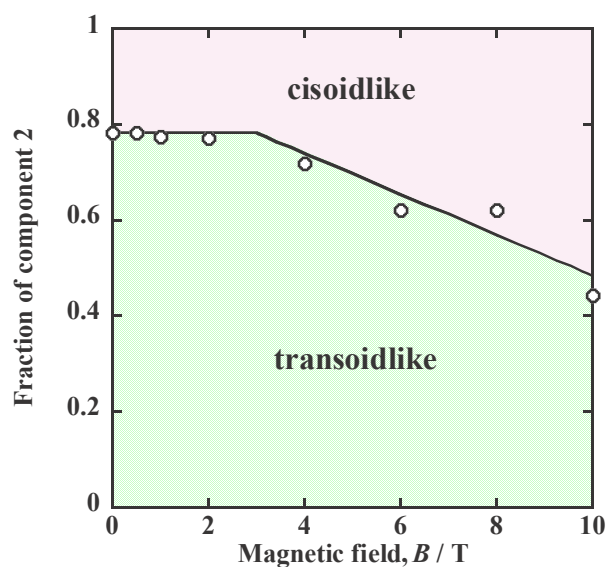


図 2-29. シス体様とトランス体様の構造の各磁場強度における比率.

2-3-8-2. ラマンスペクトルの経時変化

TMPA TFSI に磁場を印加したときのラマンスペクトルの経時変化を長いタイムスケールで測定した。すべてのスペクトルについて多変量解析を用いて 2 成分にスペクトル分解し、2-3-8-1 と同様の手法でそれぞれの成分の割合を算出し、図 2-30 に成分の比率を時間に対してプロットした。この図の時間軸を拡大したプロファイルを図 2-31 に示した。図 2-30 と図 2-31 にはラマンスペクトル測定中の試料温度の時間変化も示した。図 2-30 からラマンスペクトル測定開始と同時に試料にレーザーを照射し始めたため、試料温度が急激に上昇し、それに伴ってシス体の比率が増加しているのがわかる。図 2-31 の左図から $t/\text{min} = 60$ から温度はほぼ一定になっており、シス体の比率の増加は $t/\text{min} = 30$ から横ばいで $t/\text{min} = 60$ まで一定値を示した。このシス体の割合の増加は測定開始時に試料にレーザーを照射し始めて試料温度が上昇したためであると考えられる。 $t/\text{min} = 60$ で磁場を印加したことによってシス体の割合は再度増大し、6 T に到達してから 5 分後の $t/\text{min} = 85$ でシス体の割合が極大値 0.62 まで増加し、その後シス体の比率は減少し始めおよそ 30 分経過後の $t/\text{min} = 110$ で平衡値に達した。この過程における各成分の比率の変化は磁場の印加による変化だけでなく温度上昇による変化も重なっているため、平衡値が決められない。そこで消磁過程に着目した。消磁過程における比率の変化は励磁の時ほど磁場強度の変化に鋭敏ではなく消磁を開始しても比率の変化はなかった。0 T 到達後 30 分くらいでシス体の比率が減少しはじめ、70 分程で平衡値 0.42 に達した。この間の温度変化は $302.5 \pm 0.2 \text{ K}$ でほぼ一定であるから、 $302.5 \pm 0.2 \text{ K}$ における平衡値は 6 T で 0.52、0 T で 0.42 と推定される。 $t/\text{min} = 1400$ での 0 T の平衡値が磁場印加前の値に戻っていないが、これは温度が異なるためだと考えられる。このようにして 300 K の平衡値ではないが高磁場で低磁場よりもシス体の比率が高いという傾向が再現された。磁場誘起相の形成までには 6 T 到達からは約 30 分、通常の液相への相転移の完了には 0 T 到達から約 70 分要することが示唆された。

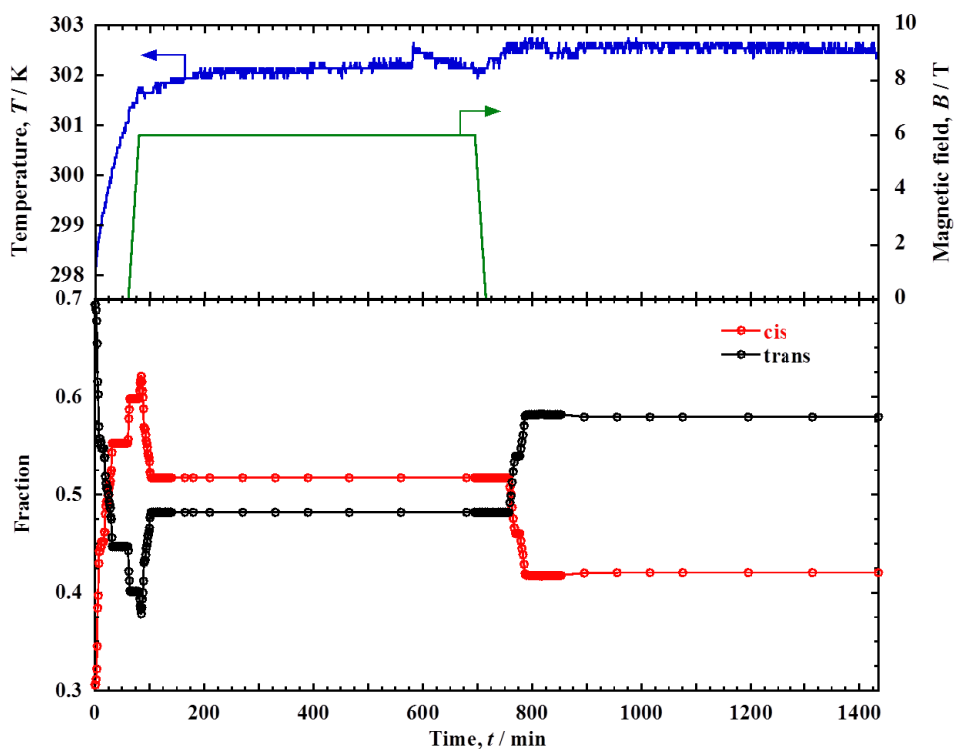


図 2-30. TFSI アニオンのシス体（下図，赤）とトランス体（下図，黒）の比率の時間変化と試料温度（上図，青）および磁場強度（上図，緑）の時間変化. $t/\text{min}=0$ でレーザー照射開始した.

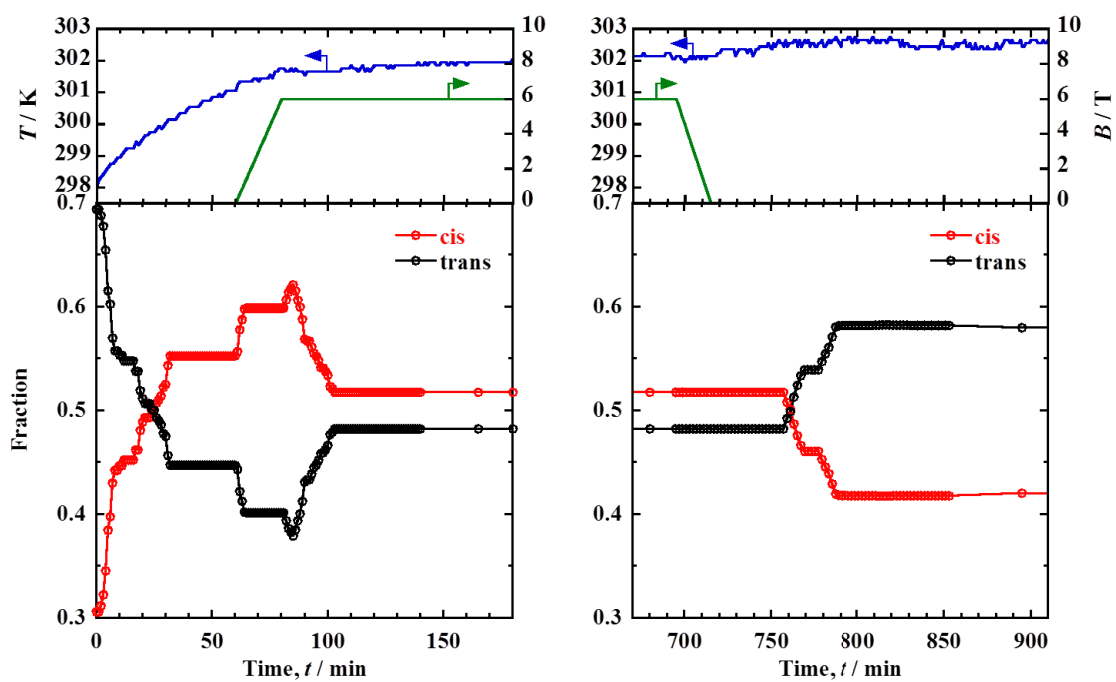


図 2-31. 図 2-29 の拡大図. 左: $t/\text{min}=0 \sim 180$, 右: $t/\text{min}=670 \sim 910$.

2-3-9. 磁場誘起相の状態確認

磁場誘起電位は、IL が温度一定で磁場掃引したとき、 B_{th} で状態が変化することを示唆する。高磁場領域で検出された状態が IL のバルクの状態、すなわち相に由来することを実証するために、磁場中の IL の様子を目視した。図 2-32 に示すように、 B_{th} 以上の磁場印加による相分離や色の変化は見られず、セルを傾けた写真から、どちらも液相であることを確認した。

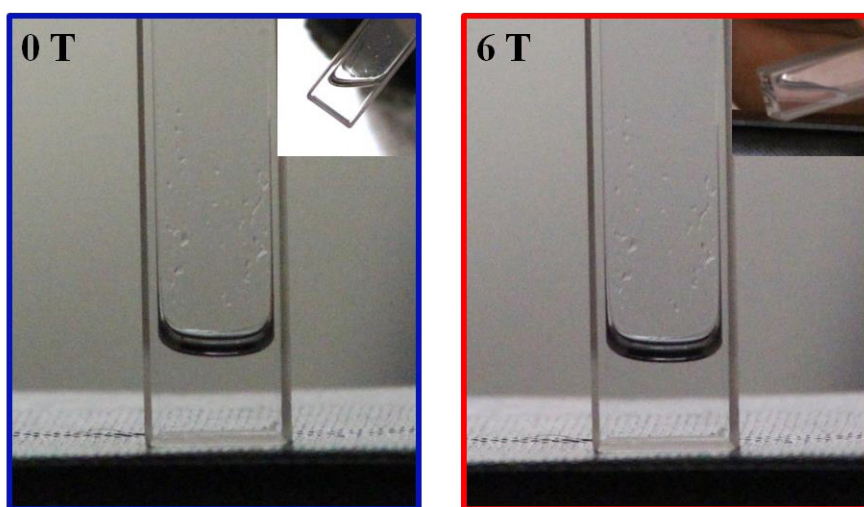


図 2-32. 0 T と 6 T の磁場中での TMPA TFSI をその場撮影した写真. TMPA TFSI を 10×10 mm の石英セルに入れ超伝導磁石のボア内に設置し、カメラ（Canon 製 EOS Kiss X7）を超伝導磁石から 3 m 程度離れたところに三脚に設置して撮影をした. 左右の図はそれぞれ 0 T と 6 T の磁場中における TMPA TFSI の様子を示している.

2-4. 結論

TMPA TFSI に 3 T 以上の磁場を印加すると、磁化率やベルデ定数の変化を伴う相転移起こり、電気化学測定によりこの変化を *in situ* で検出した。高磁場でも液体状態を保持しており、バルクの物性が変化したことからこの相転移が液-液相転移であることが示唆された。磁場で誘起された液-液相転移は構造の変化を伴い、ラマンスペクトルから、熱力学的に安定なアニオンのトランス体の一部が 3 T 以上の磁場の印加によって不安定なシス体に変化したことがわかった。磁場の印加によってアニオンのコンフォメーションの比率が変化し、相転移が起こったと考えられる。磁場が物質に及ぼすエネルギー変化は非常に小さく、アニオンのトランス体からシス体へのコンフォメーション変化に必要なエネルギーは約 3 kJ mol^{-1} であり、磁気エネルギーより桁数大きいため磁気エネルギーによって 1 つのアニオンのコンフォメーション変化は起こせないが、磁場の効果が系全体に協同的に働いて相転移が誘起されたと思われる。

また TMPA TFSI の液-液相転移に要する時間は比較的長いことが分かった。熱測定の結果によれば平衡に至るには 3 時間ほど要するが、1 時間ほどで相転移が 7 割程度起こっていることが示唆された。電気化学測定によって液-液相転移が 50% の確率でしか検出できなかったのも、行った条件下では相転移が起こっていなかったと考えられ、説明ができる。しかしラマンスペクトルで見積もられた平衡時間は熱測定によって示唆された平衡時間よりも短く見積もられた。これはそれぞれの変化の磁場感受性の違いによるものと考えられ、構造の変化は比較的速やかに起こるため平衡までの時間が短く見積もられたが、熱物性や磁化率、電位などの変化は磁場の印加に対して鈍感に応答したため、平衡までの時間が長かったと考えられる。本研究で行った種々の物性測定の結果から、磁場誘起相としての性質を發揮するには相転移は 7 割程度完了していれば十分であると考えられ、そのため 1 時間磁場にさらせば磁場誘起相としての効果が期待できる。

第3章 SBA-15の細孔中における磁性イオン液体の相挙動

3-1. 緒言

3-1-1. 微小空間中の分子の挙動

ナノメートルサイズの細孔内では分子が空間による制約や細孔壁からの大きなポテンシャル場および擬高圧効果などの影響を受け、バルクとは異なる構造や物性を示すことが知られている^[69-74]。カーボンのナノ細孔中に閉じ込められた水分子は細孔壁との相互作用による安定化を受けギブズエネルギーが下がり、融点が低下する。細孔中の水分子はカーボンの疎水的な細孔表面に囲まれて構造化し、バルクとは異なり室温でも氷に構造に近い構造を示すと言われている^[72,73]。さらにその氷の構造はバルクでの最安定構造である氷 Ih ではなく Ic に近いと報告されている^[74]。細孔中の磁性分子の研究も過去にいくつかなされている^[71,75]。分子はナノ空間ではバルクのような結晶構造をとれないが、局所的に構造化したクラスターが存在するため、細孔中特有のランダム磁性に起因する反強磁性が発現すると言われている^[71]。さらに近年では活性炭の数ナノメートル程度の細孔中での IL の構造が調べられ、IL はイオン 1 分子程度の大きさの細孔中では IL で支配的なクーロン相互作用が崩され、イオンペアを形成しない超イオン状態を示すことが示唆された^[76]。細孔内の分子はバルクとは異なる構造を示し、特異な相挙動や磁気特性を示すと期待される。

3-1-2. 磁性イオン液体

磁性イオン液体 (MIL) は 2004 年に濱口らによって室温で常磁性を示す 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムテトラクロロフェラート (bmim FeCl_4) が初めて報告された^[16]。以降様々な MIL が合成されている^[16-23]。MIL の磁性は 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラクロロフェラート (emim FeCl_4) について詳細に検討されている^[77-79]。この MIL は 3.8 K まで冷却すると常磁性から反強磁性への磁気相転移を示す。常磁性から反強磁性への転移温度はネール温度と呼ばれ、3.8 K 以下の温度では emim FeCl_4 は Cl 原子を介した Fe 原子間の超交換相互作用によって反強磁性を発現すると考えられている^[80,81]。

3-1-3. 目的

本章では磁性イオン液体 emim FeCl_4 を液相吸着法によって規則性メソ細孔を有する SBA-15^[82] の細孔中に導入し、細孔中における emim FeCl_4 の相挙動をバルクと比較検討した。 emim FeCl_4 細孔中ではバルクとは異なる構造を示すと考えられ、細孔中の特異な構造由来の新奇な磁性が発現することが期待される。SBA-15 の細孔中の emim FeCl_4 の構造および磁気特性について X 線散乱測定と磁気モーメント測定から検討した。

3-2. 実験

3-2-1 試薬

本研究に使用した試薬の一覧を表 3-1 に示した。研究に使用した磁性イオン液体 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラクロロフェラート(emim FeCl₄)の主な物性値を表 3-2 に示した。

表 3-1. 使用した試薬の純度と購入先一覧

Reagent	Purity (wt%)	Pore size	Pore volume	Purchased from
SBA-15 (Lot:MKCG7812)	>99.9	4 nm	0.7-0.9 cm ³ g ⁻¹	Sigma Aldrich Co. LLC.
MCM-41 (Lot:MKBV0934V)	—	2.1-2.7 nm	0.98 cm ³ g ⁻¹	Sigma Aldrich Co. LLC.
emim FeCl ₄	> 98.0			Kanto reagent
Acetonitrile	>99.5			FUJIFILM Wako Pure Chemical Corp.

表 3-2. emim FeCl₄ の物性値

項目	emim FeCl ₄
式量, M	308.81
密度, $d / \text{g cm}^{-3}$	1.4580
電気伝導度, $\sigma / \text{mS cm}^{-1}$	18 ^[18]
粘度, η / cP	14 (303 K) ^[18]
融点, T_m / K	291
モル磁化率, $\chi_{\text{mol}} / \text{emu mol}^{-1}$	1.42×10^{-2} ^[19]

3-2-2. emim FeCl₄の細孔への導入時間の検討

本研究ではアセトニトリル(ACTN)を溶媒としてSBA-15の細孔中に磁性イオン液体 emim FeCl₄を液相吸着法で導入した。200 mg の SBA-15 を洗浄したバイアルに入れ、真空加熱乾燥器を用いてロータリーポンプで真空引き ($P < 10^{-1}$ Pa) しながら 393 K で 6 時間前処理を施してから使用した。前処理時間は真空条件下で 393 K で加熱しながら重量変化を測定して決定した。購入したままの emim FeCl₄ を 1 g, 20 ml のメスフラスコにとり、脱水処理を施した ACTN を加えて 20 ml とした (0.16 M)。この溶液と脱水処理を施した ACTN, 前処理済みの SBA-15 が入ったバイアルを 298 ± 0.1 K の恒温槽に 1 時間以上つけた。2 ml の ACTN または emim FeCl₄-ACTN 溶液を褐色バイアルにそれぞれ入れ 298 ± 0.1 K の恒温振とう水槽につけた。1 Hz で ACTN および溶液を入れたバイアルを振とうし, ACTN のみを入れた SBA-15 は吸着時間を 24 h とし, emim FeCl₄-ACTN 溶液を入れた SBA-15 は反応時間 t_r を 1.5, 3, 6, 12, 24, 36 h と変え計 7 つのサンプルを調製した。液相吸着後, ガラス繊維ろ紙を用いてアスピレーターでハイブリッド体を吸引ろ過した。その後ハイブリッド体を 1 ml ずつ 10 ml の ACTN で洗浄し, 15 分間吸引ろ過した。吸引ろ過後デシケーター内で一晩以上静置した後に真空加熱乾燥を用いて $P < 10^{-1}$ Pa の真空下, 393 K で 6 時間乾燥した。ハイブリッド体の合成に使用した機器の一覧を表 3-3 に示した。

表 3-3. 使用した機器の型番と社名一覧

装置	型番	社名
恒温振とう水槽	T-2S	THOMAS KAGAKU Co., Ltd.
真空加熱乾燥器	DP22	Yamato Scientific Co., Ltd.
ロータリーポンプ	GVD-050A	ULVAC KIKO Inc.
ダイアフラムポンプ	DAU-20	ULVAC KIKO Inc.
マッフル炉	NMF-12AD	ISUZU SEISAKUSHO Co., Ltd.

3-2-3. 細孔充填率の異なるハイブリッド体の合成

ハイブリッド体の細孔充填率を変えるため液相吸着時間を 24 時間に固定して濃度を変えた合成を試みた。合成に先立ち SBA-15 は 393 K で 6 時間、ロータリーポンプで真空引きしながら真空加熱乾燥し前処理した。前処理した SBA-15 を 200 mg, 褐色のバイアルに入れ、ここに濃度 0.05, 0.1, 0.15, 0.5, 0.8 M の emim FeCl₄-ACTN 溶液を 4 ml 入れ、298 ± 0.1 K の恒温振とう水槽につけ 24 時間、1 Hz で振とうした。反応後 3-2-2 と同様の操作でハイブリッド体をろ過・洗浄および乾燥した。

3-2-4. 窒素吸着等温線測定

未修飾の SBA-15 と emim FeCl₄ を導入した SBA-15 の窒素吸着等温線を高感度ガスアナライザー (Quantachrome Instruments 製 Autosorb iQ) を用いて測定した。内径 9 mm のストレートタイプのセルに SBA-15 を 20.7 mg またはハイブリッド体を 20 mg 入れて、測定前に 393 K, 10⁻⁵ Pa 以下で 6 時間試料を前処理した。前処理後吸着質に窒素ガス (大陽日酸株) G3 grade (99.9995 vol%) を用いて 77 K で吸着等温線を測定した。得られた吸着等温線から BET 法で試料の細孔径, 細孔容積, 比表面積を算出した。

3-2-5. 紫外可視吸収スペクトル測定

emim FeCl₄-ACTN 溶液と液相吸着後のろ液の紫外可視 (UV-vis) 吸収スペクトルを紫外可視近赤外分光光度計 (日本分光株製 V-670) で測定した。測定には光路長 1 mm のセルを使用し、マイクロシリンジを用いて溶液をセルに入れた。測定の波長範囲は 750 nm から 450 nm でレスポンスは medium にした。

3-2-5. SQUID 測定

第 2 章でも使用した磁気特性測定装置 MPMS3 を用いて SBA-15 とハイブリッド体の磁気モーメントを測定した。測定は温度一定で磁場強度を掃引する m - B 測定と磁場強度一定で温度を掃引する m - T 測定の 2 種類を行った。粉末試料のセルには図 3-1 に示した Quantum Design 社製 P125E VSM 粉末ホルダーを使用し、未修飾の SBA-15 は 2.2 mg、ハイブリッド体は 6 mg をセルに詰めた。バルクの emim FeCl₄ の測定にはデルリン製のシールセル (Quantum Design 社製 ACMS サンプルロッド) を使用した。emim FeCl₄ をパスツールピペットで 9.0 mg、シールセルに測りとった。それぞれの試料は測定前に真空デシケーターにイれダイアフラムポンプで 1.5 h 以上真空引きした。粉末セルは真鍮製のセルホルダーにはめてから、シールセルはアダプターを介して付属のロッドに取り付け、チャンバーに挿入した。測定前に磁場強度 0.1 T で DC scan モード (スキャン時間 4 s) を使用して試料中心合わせを行った。常磁性サンプルは磁化が極大になる位置, 反磁性サンプルは極小になる位置を中心とした。粉末サンプルは VSM 法, (振幅 2 mm, 振動周期 14 Hz) 液体サンプルは DC scan (スキャン幅 40 mm, スキャン時間 4 s) を用いて測定した。すべての試料について m - B 測定は 298 K と 1.8 K で磁場強度 7 T から -7 T の範囲で 0.02 T sec⁻¹ で掃引し, m - T 測定は 0.1 T の磁場下で 300 K から 1.8 K の温度範囲を 2 K min⁻¹ で掃引した。



図 3-1. P125E VSM 粉末ホルダー.

3-2-7. X線散乱測定

3-2-7-1. 未修飾の SBA-15 とバルク emim FeCl₄ の X線散乱測定

液相吸着していない未修飾の SBA-15 とバルクの emim FeCl₄ の X線散乱測定を X線回折装置（株式会社リガク製 RINT-Ultima3）を用いて行った。セルは図 3-2 に示したステンレス製のバッチセルを使用し、擬似平行法を利用した透過法で測定した。バッチセルの光路長は 1 mm で窓材には厚さ 4.5 μm または 50 μm のルミラー膜（東レ株式会社）を使用した。測定条件を下の表 3-4 にまとめて示す。

表 3-4. XRD 測定条件

$\lambda_{\text{Mo K}\alpha}$	0.07107 nm
Tube voltage	50 kV
Tube current	30 mA
Method	Transmission
Temperature	298 K
Range	4.63 – 135 nm ⁻¹
Sampling	0.01° step ⁻¹
Scan speed	5° min ⁻¹
Detector	Scintillation detector or D/teX
Integration	10 times



図 3-2. バッチセル。

3-2-7-2 低温におけるハイブリッド体の X 線散乱測定

クライオスタットを使用してハイブリッド体の X 線散乱を温度を変えて測定した。測定に使用したセルは図 3-3 の銅製のセルで、厚さ 1 mm の銅板の凹部の両面に厚さ 4.5 μm のルミラー膜をエポキシ樹脂で貼り付けた。0.5 M の emim FeCl₄-ACTN 溶液から合成したハイブリッド体 42 mg をセルに入れ、粉がこぼれないように上部に石英ウールを詰めた。セルをクライオスタット（岩谷瓦斯(株)製 CRT-006）内の密閉可能なセルホルダーに設置した。セルホルダー内は雰囲気制御できるようにガスラインに接続されており、X 線照射部分は Be 窓でできている。セルホルダーをクライオスタットの外筒の中に取り付け、外筒をロータリーポンプで真空引きした。コンプレッサーを起動してセル内部を冷却し、ヒーターを用いて温度制御した。測定は $T/\text{K} = 50, 70, 90, 110, 130, 150, 180, 298$ の 8 つの温度で行いそれぞれ温度は $\pm 0.1 \text{ K}$ で制御した。ブランクとして emim FeCl₄ を含まない ACTN に含浸して合成したハイブリッド体の X 線散乱測定を $298 \pm 0.1 \text{ K}$ で測定した。



図 3-3. 低温 X 線散乱測定セル.

3-3. 結果と考察

3-3-1. 液相吸着法による磁性イオン液体の細孔への導入時間の検討

まず未修飾の SBA-15 と濃度 0.16 M の emim FeCl₄-ACTN 溶液への浸漬時間 t_f を変えたハイブリッド体の窒素吸着等温線を図 3-4 に示した。等温線はいずれも IUPAC の定義する IV(a)型を示し、相対圧 0.6 付近にメソ孔への毛管凝縮による立ち上がりが見られ、脱着過程

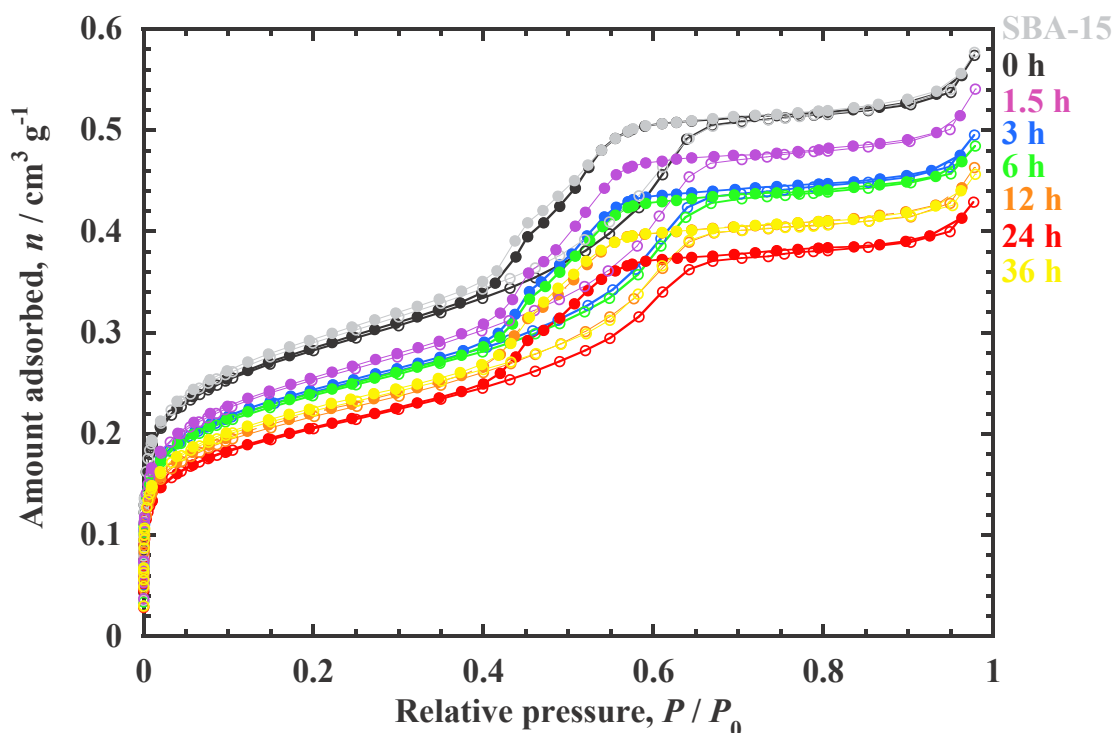


図 3-4. 未修飾の SBA-15 と濃度 0.16 M の emim FeCl₄-ACTN 溶液への浸漬時間 t_f を変えたハイブリッド体の窒素吸着等温線. 未修飾の SBA-15; 灰色, $t_f/h=0$; 黒, 1.5; 紫, 3; 青, 6; 黄緑, 12; 橙, 24; 赤, 36; 黄.

では H2 (b)型のヒステリシスが現れた。未修飾の SBA-15 の等温線を、BET 法を用いて解析すると比表面積が 303.5 m² g⁻¹、全細孔容量が 0.519 cm³ g⁻¹、細孔径が 3.6 nm と算出された。次にハイブリッド体の窒素吸着等温線について見る。浸漬時間の異なるハイブリッド体を異なる色で示した。図中の $t_f/h=0$ は、ACTN のみに SBA-15 をつけたハイブリッド体を意味する。浸漬時間 t_f の増大に伴って窒素吸着量が減少しているのがわかる。一方でメソ孔への毛管凝縮による立ち上がり位置は変化せず、どの試料でも細孔径は約 3.6 nm と見積もられ

た。等温線をもとにメソ孔およびマイクロ孔、全細孔容量を算出し、横軸 t_r に対してプロットした (図 3-5)。マイクロ孔容量は DR プロットから求め、全細孔容量からマイクロ孔容量を差し引いてメソ孔容量を求めた。図 3-5 からどの細孔についても 0 から 12 時間の間は緩やかに減少し、およそ 24 時間後には飽和値に達した。このことから SBA-15 への emim FeCl₄ の液相吸着の平衡時間を 24 時間と決定した。

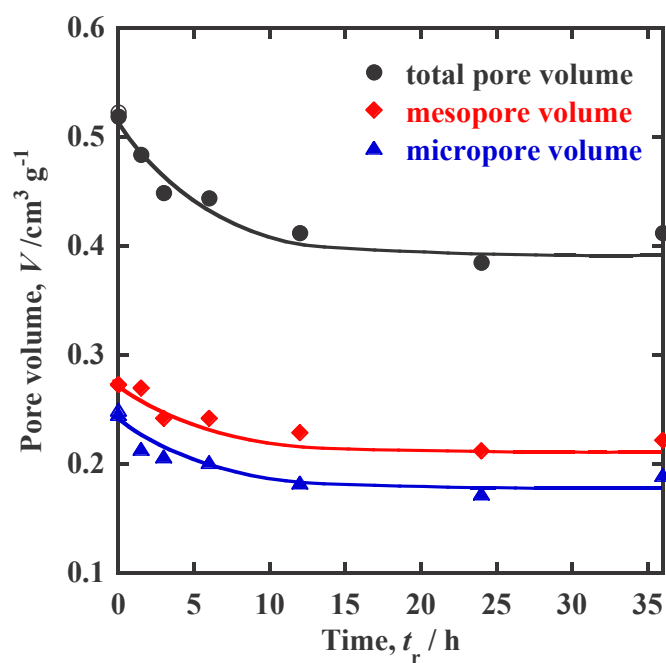


図 3-5. 細孔容量の経時変化. 全細孔容量; ●, メソ孔容量; ◆, ミクロ孔容量; ▲.

3-3-2. ハイブリッド体の細孔充填率の検討

次に液相吸着の時間を 24 時間で固定し、溶液の濃度を変えて合成したハイブリッド体について検討する。ハイブリッド体の細孔充填率 ϕ を液相吸着前後の溶液の濃度から見積もった。0.5 M emim FeCl₄-ACTN 溶液の吸収スペクトル吸光度を図 3-6 に示す。低波長領域の大きな吸収とともに 529.5 nm に吸収極大が見られた。この吸収極大を用いて検量線を引き、ろ液の濃度を決定した。図 3-7 に液相吸着前の仕込み溶液および液相吸着後のろ液の 529.5 nm の吸光度と検量線を示した。529.5 nm での吸光度が液相吸着の前後で低下したことから、SBA-15 への emim FeCl₄ の吸着が確かめられた。検量線をもとにろ液の濃度を算出し、細孔充填率を以下の式(5)で算出した。

$$\phi = \frac{\frac{M}{\rho} V_{\text{soln}} (c_{\text{pre}} - c_{\text{ads}})}{V_{\text{pore}}} \quad (5)$$

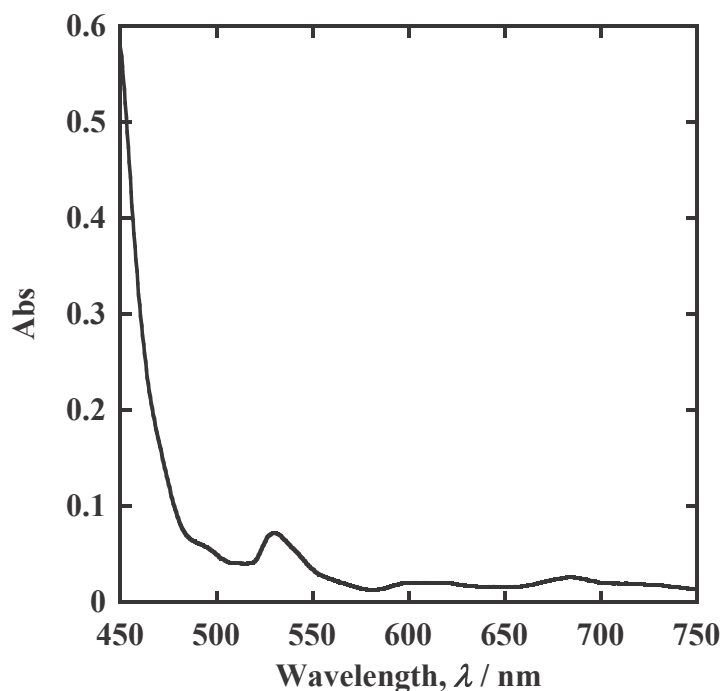


図 3-6. 0.5 M emim FeCl₄-ACTN 溶液の吸光度.

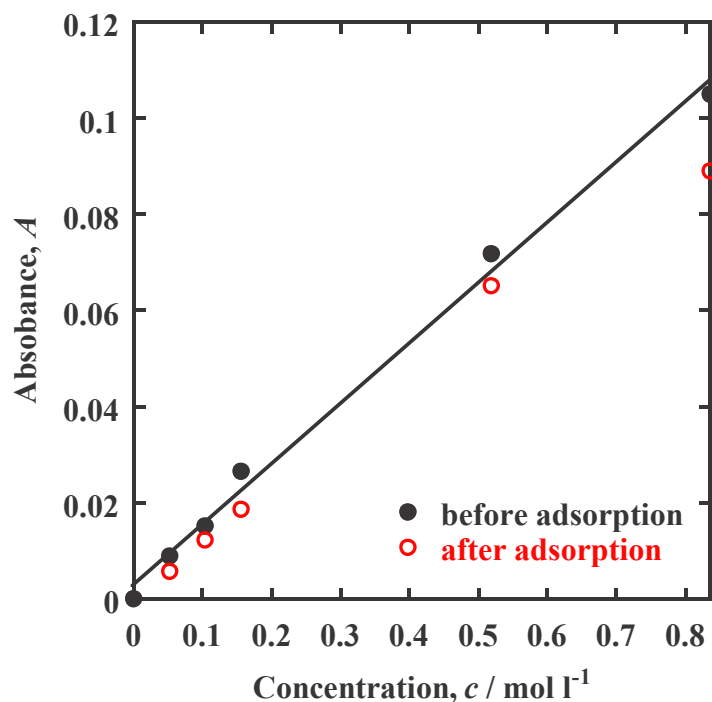


図 3-7. 仕込み溶液(before adsorption)と吸着後のろ液(after adsorption)の 529.5 nm の吸光度.

M と ρ はそれぞれ emim FeCl₄ の式量と密度で V_{soln} は液相吸着に使用した溶液の体積, c_{pre} と c_{ads} は仕込み溶液とろ液の濃度を示している。 V_{pore} は吸着媒の細孔容積である。式(5)に数値を代入すると,

$$\phi = \frac{\frac{308.81 \text{ g mol}^{-1}}{1.458 \times 10^3 \text{ g dm}^{-3}} 4 \times 10^{-3} \text{ dm}^{-3} (c_{\text{pre}} - c_{\text{ads}})}{V_{\text{pore}}} \quad (6)$$

が得られ, 最終的に以下の形の式(7)を得た。

$$\phi = \frac{0.847 \times 10^{-3} (\text{dm}^3)^2 \text{ mol}^{-1} (c_{\text{pre}} - c_{\text{ads}})}{V_{\text{pore}}} \quad (7)$$

細孔充填率の液相吸着の平衡濃度に対するプロットを図 3-8 に示した。細孔の充填は低濃度から速やかに起こり, そこから一度変化が緩やかになった。その後に高濃度でもう一度立ち上がりを見せた。仕込み濃度と細孔充填率 ϕ の一覧を表 3-5 に示した。emim FeCl₄ の細孔へ

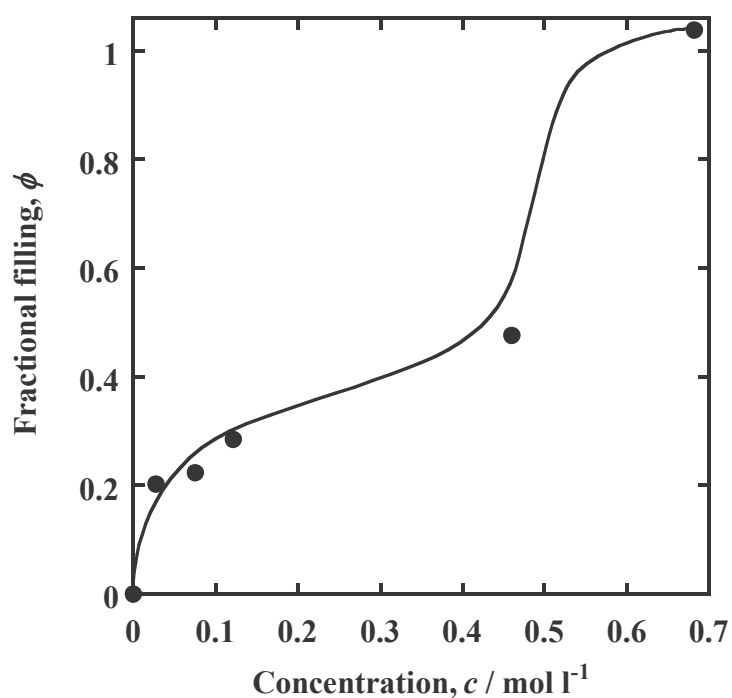


図 3-8. UV-vis スペクトルから求めた各仕込み濃度のハイブリッド体の細孔充填率.

の入り方を窒素吸着等温線から詳細に検討した。仕込み溶液の濃度を変えて得たハイブリッド体の窒素吸着等温線を図 3-9 に示した。

表 3-5. それぞれの仕込み濃度のハイブリッド体の細孔充填率

仕込み濃度, c/M	0.027	0.075	0.12	0.46	0.68
細孔充填率, ϕ	0.20	0.22	0.29	0.48	1.04

図 3-9 の吸着等温線の縦軸は吸光度から算出した細孔充填率をもとにハイブリッド体中のシリカ重量を求め、シリカ重量で吸着量を規格化した量である。細孔充填率の増大とともに系統的に窒素吸着量が減少した。吸着等温線からそれぞれの細孔容量を算出し吸着平衡濃

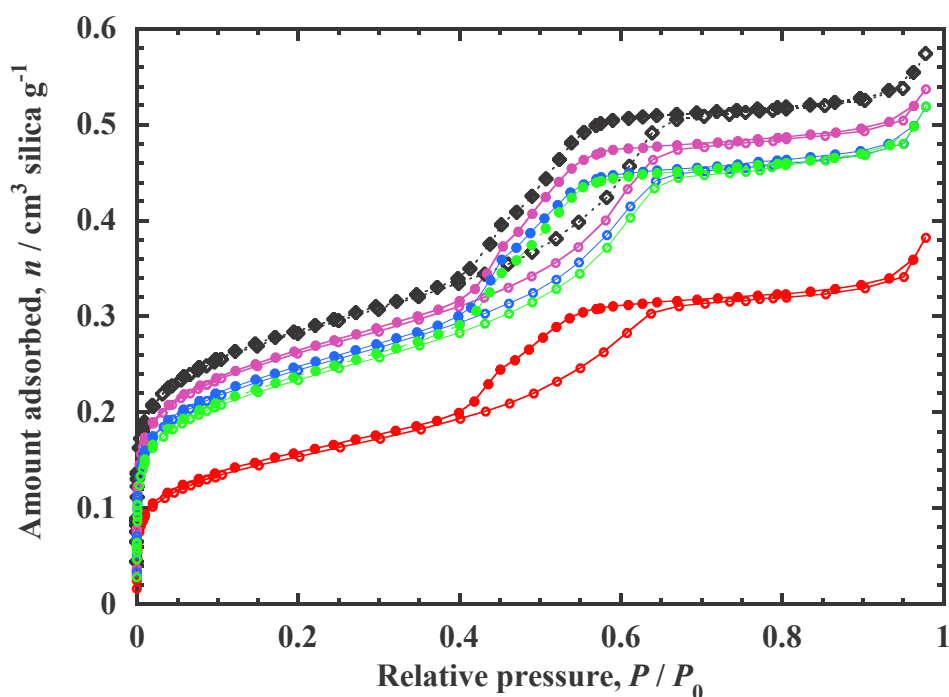


図 3-9. ハイブリッド体の窒素吸着等温線（濃度依存性）. 縦軸の吸着量はハイブリッド体中のシリカ重量で規格化してある. $\phi = 0$ (黒), $\phi = 0.20$ (紫), $\phi = 0.22$ (水色), $\phi = 0.29$ (黄緑), $\phi = 0.48$ (赤). 中抜きと中塗りはそれぞれ吸着枝と脱着枝を示している.

度に対して図 3-10 にプロットした。図 3-5 の時間依存性のプロットとは異なり全細孔容量が 2 段階の変化を示した。メソ孔とマイクロ孔それぞれの細孔容量の濃度による変化を見ると、マイクロ孔容量は今回行った濃度範囲では仕込み濃度の増大に対して単調に減少した。一方メソ孔では 0.15 M 以下の低濃度領域では濃度変化に対してメソ孔容量の変化はないが、それ以上の濃度ではメソ孔容量が減じた。液相吸着法による SBA-15 への emim FeCl₄ の吸着はマイクロ孔に優先的に起こり、次いでメソ孔の充填が起こることが示唆された。今回合成したハイブリッド体のうち、 $\phi = 0.48$ のハイブリッド体の磁気モーメントを測定した。

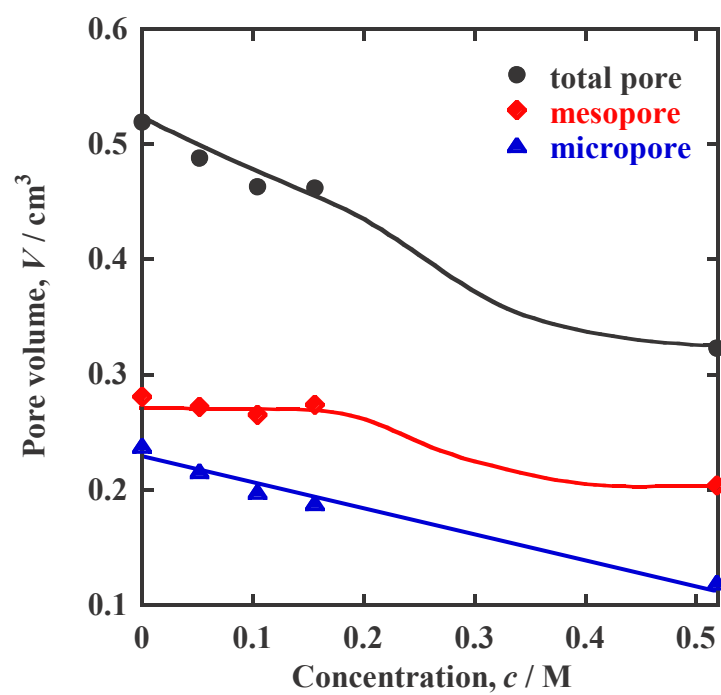


図 3-10. ハイブリッド体の細孔容量の仕込み濃度依存性.

3-3-3. 細孔中の emim FeCl₄ の磁気特性

3-3-3-1. 磁化の磁場強度依存性

バルク emim FeCl₄ と $\phi = 0.48$ のハイブリッド体の 298 K と 1.8 K で測定した磁化の磁場強度依存性 (M - B 曲線) を図 3-11 に示した。縦軸は測定した磁気モーメントを鉄イオン一つ当たりのボーア磁子単位に換算した磁化である。298 K ではバルク、ハイブリッド体ともに常磁性を示した。図 3-12 にはハイブリッド体と emim FeCl₄ を導入していない未修飾の SBA15 の磁気モーメントの磁場強度変化 (m - B 曲線) を示した。298 K で SBA-15 は負の磁化率を示し反磁性であったが、磁性イオン液体の導入により正の磁化率を示す常磁性となった。しかしハイブリッド体の磁化率はバルクの emim FeCl₄ に比べて小さかった。単層カーボンナノチューブの表面への磁性分子の化学修飾によって、反磁性の多孔性物質を常磁性に変える研究が報告されている^[83]。本研究では多孔性物質の細孔に物理吸着により常磁性分子を導入しており、数段階の反応を要する化学修飾による方法よりも、簡便に磁場応答性を付与することができた。

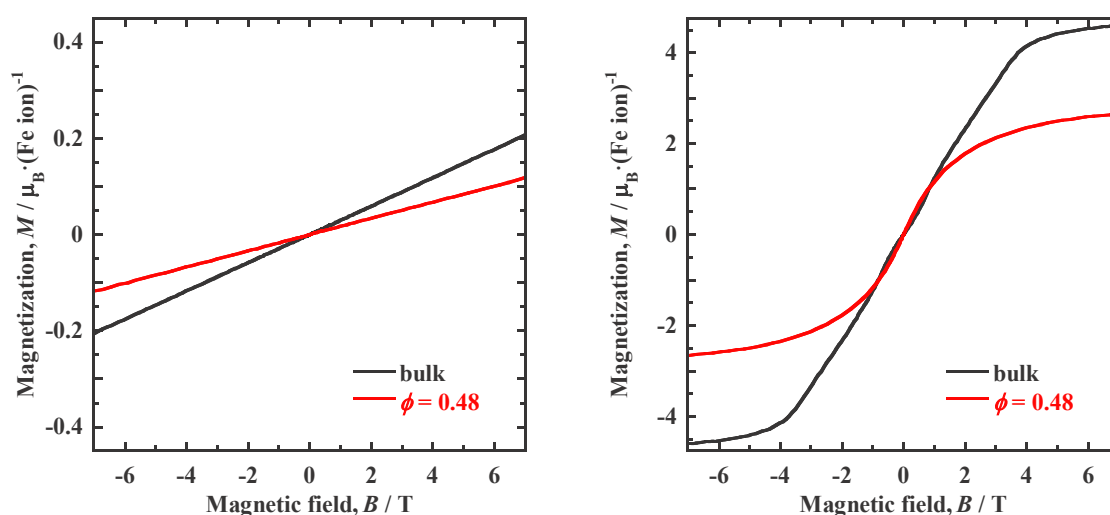


図 3-11. 298 K (左) と 1.8 K (右) におけるバルク emim FeCl₄ (黒) と $\phi = 0.48$ のハイブリッド体 (赤) の M - B 曲線.

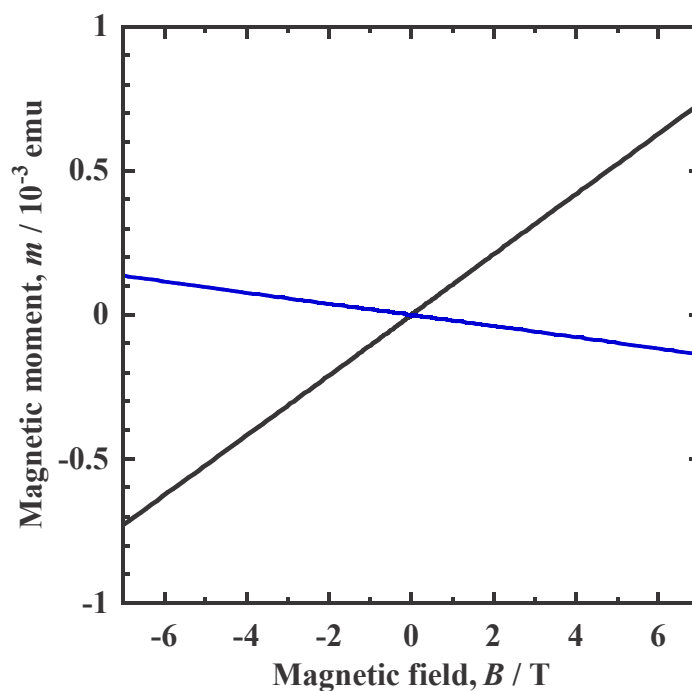


図 3-12. 298 K におけるハイブリット体（黒）と未修飾の SBA-15（青）の m - B 曲線.

1.8 K でもハイブリッド体の磁化はバルクの emim FeCl_4 に比べて小さく、飽和磁化はそれぞれ $2.7 \mu_B/\text{Fe ion}$ と $4.6 \mu_B/\text{Fe ion}$ となった。バルクの emim FeCl_4 の飽和磁化は 3 価の鉄イオンの飽和磁化の値 $5 \mu_B/\text{Fe ion}$ に近い値を示し、参考文献の値と概ね一致した^[77-80]。飽和磁化はバルクの方が大きかったが -0.5 T から 0.5 T の低磁場領域ではハイブリッド体の方が大きな磁化率を示した。ハイブリッド体の飽和磁化はバルクよりも小さいが、小さい磁場強度で磁化が進行することが示唆された。298 K と 1.8 K でハイブリッド体とバルクの emim FeCl_4 が異なる磁化率や飽和磁化を示したことから、細孔中の emim FeCl_4 がバルクとは異なる構造をもつと考えられる。細孔中の emim FeCl_4 の構造について 3-3-4 で検討する。

3-3-3-2. 磁気特性の温度変化

バルクおよびハイブリッド体 ($\phi = 0.48$) の 0.1 T で測定した磁気モーメントの温度変化の結果について、磁気モーメントからモル磁化率を求め、縦軸に磁化率、横軸を温度としたプロットを図 3-13 に示した。図 3-13 には emim FeCl₄ のネール温度 T_N 付近の 1.8 K から 10 K と融点・凝固点付近の 280 K から 300 K の温度範囲を示した。バルクの emim FeCl₄ には 3.8 K に常磁性から反強磁性の転移を示すネール温度が観測され、ネール温度は文献値と一致した [58]。しかしハイブリッド体ではネール温度は現れなかった。この結果は高崎氏が測定した emim FeCl₄-ACF-A10 および ACF-A20 系の結果と同様であった。また図 3-13 の右図で示されるようにバルクで冷却過程と昇温過程に観測された凝固と融解に伴う 285.0 K と 291.1 K での磁化率の変化が細孔中では観測されなかった。細孔中で emim FeCl₄ が凝固しなかったのは、細孔中では emim FeCl₄ が三次元構造を形成できず結晶化できなかったためと考えられる。また細孔中の emim FeCl₄ が結晶化しないために秩序磁性を示さず、ネール温度が観測されなかったと推察される。

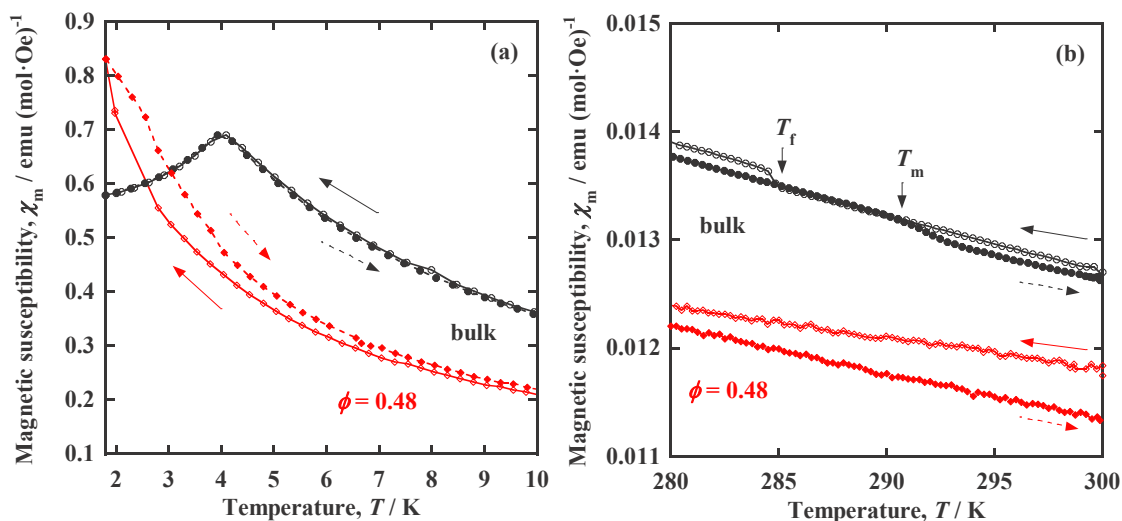


図 3-13. バルク emim FeCl₄ (黒)と $\phi = 0.48$ ハイブリッド体 (赤)の磁化率の温度変化. 0.1 T の磁場強度の下で 300 K から 1.8 K までの温度範囲を 2 K min⁻¹ で温度掃引した. 左図に 1.8 K から 10 K, 右図に 280 K から 300 K の温度範囲を示した. 実線・中抜き; 冷却過程, 破線・中塗り; 昇温過程.

次に縦軸を磁化率の逆数，横軸を温度としたキュリーワイスプロットを図 3-14 に示した。

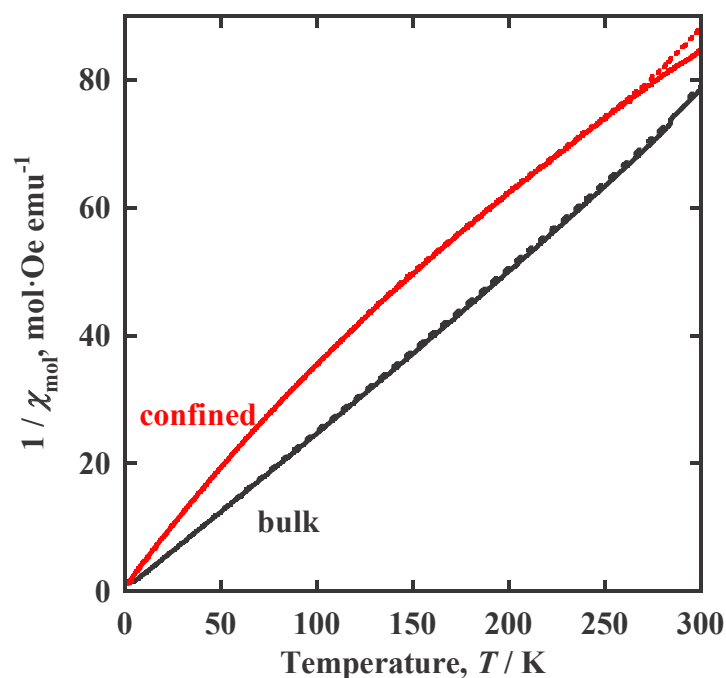


図 3-14. バルク(黒)と細孔中(赤)の emim FeCl₄ のキュリーワイスプロット. 実線; 冷却過程, 破線; 昇温過程.

磁化率の温度に対する関係はワイス温度 θ を用いてキュリーワイス則で表され，常磁性である場合， $\theta = 0$ で磁化率が温度の逆数に比例し，キュリーワイスプロットは直線になる。

$$\chi \propto \frac{1}{T-\theta} \quad (8)$$

またワイス温度は図 3-15 に示すようにキュリーワイスプロットにおいて直線と x 軸との交点の値であり，ワイス温度が正である場合には物質が強磁性的で，負である場合には反強磁性的であると考えられる。図 3-14 ではハイブリッド体の磁気モーメントから ACTN のみに含浸した $\phi = 0$ のハイブリッド体の磁気モーメントを差し引き，細孔中の emim FeCl₄ の磁気モーメントから求めた磁化率の逆数を示してある。図 3-14 をみると黒色の線で示したバルクの emim FeCl₄ は直線的な変化を示した。一方で細孔中の emim FeCl₄ は 120 K 付近に折れ曲がりをもったプロファイルを示した。また破線で示した昇温過程は冷却過程とは異なる

る挙動を示し、270 K 付近で傾きが再び変化した。バルクの emim FeCl₄ の冷却過程のプロファイルを 10 K から 60 K で直線近似するとワイス温度は-1.3 K であった。細孔中の emim FeCl₄ ではプロファイルが折れ曲がっているため、10 K から 60 K と 180 K から 270 K の二つの区間でそれぞれ直線近似すると、冷却過程でのワイス温度はそれぞれ低温領域で $\theta = -3.7$ K、高温領域では $\theta = -66.5$ K であった。先行研究で報告されている Fe³⁺ イオンを含む IL のワイス温度の値は-0.1 K から-4 K の間で^[18,19,77,78,80]バルクの値と細孔中の低温領域での値とおおむね一致した。この結果からバルクの emim FeCl₄ はネール温度以上の測定したすべての温度領域で常磁性を示すのに対して、細孔中では低温領域では常磁性、高温領域では反磁性的要素が強く表れていることが示唆された。細孔中の emim FeCl₄ の各温度領域の

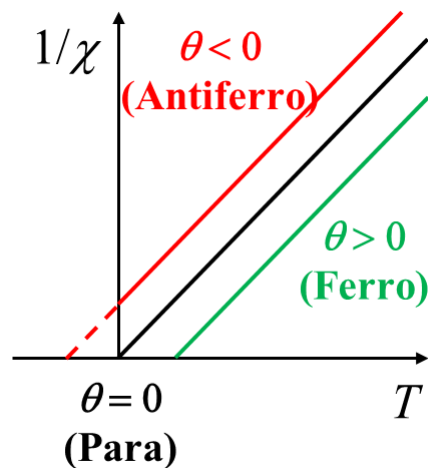


図 3-15. キュリーワイスプロットとワイス温度.

フィッティングから得たワイス温度を表 3-6 にまとめた。冷却過程のワイス温度は 270 K 以上の温度領域で 180-270 K の温度領域より大きくなったが、バルクや 10-60 K よりも小さい値を示した。一方で昇温過程では 270 K 以上の温度領域で正のワイス温度を示した。ワイス温度のみからでは細孔中の磁化率の温度依存性を全て説明できない。そこで縦軸に磁化率に温度をかけた値をとり温度に対してプロットした図 3-16 の $\chi T - T$ 曲線から検討する。

表 3-6. 細孔中の emim FeCl₄ の各温度領域のフィッティングから得たワイス温度

Temperature range	10-60 K	180-270 K	270-300K
Cooling	-3.7 K	-66.5 K	-20.6 K
Heating	-3.1 K	-64.2 K	+8.4 K

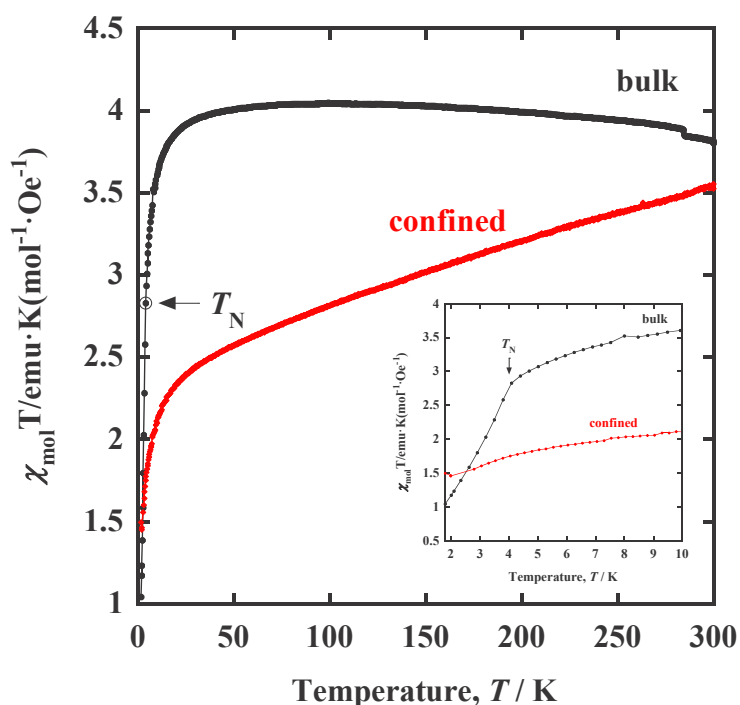


図 3-16. バルク(黒)と細孔中(赤)の emim FeCl₄ の $\chi T - T$ 曲線. この図では冷却過程のみを示し, 右下には 10 K 以下の温度領域の拡大図を示した. ネール温度(T_N)の位置を矢印で示した.

バルクの emim FeCl₄ は温度の低下で結晶化による χT の値の小さい不連続な上昇を経て, ネール温度 T_N に近づくまではほぼ一定の値を示し, 50 K あたりから χT の値が減少しはじめ, T_N を境に急激に低下した. T_N に近づくにつれ, 反強磁性的な相互作用が増えこのようなふるまいが生じたと考えられる. これは常磁性-反強磁性転移を示す物質の典型的なふるまいである. 一方で細孔中の emim FeCl₄ の挙動はバルクとは異なった. 温度の低下とともに χT の値が直線的に減少し, 一定の値を示さなかった. 50 K 以下のふるまいはバルクと

同様であったが、細孔中では T_N がいないため急激な χT の値の減少が見られず、比較的緩やかに減少した。常磁性を示す物質ではバルクの emim FeCl₄ で見られるように磁化率 χ が温度の低下とともに増大していくが、細孔中では反強磁性的相互作用が生じ、 χ の増大が一部キャンセルされたと考えられる。図 3-17 には細孔中の emim FeCl₄ の冷却過程と昇温過程の $\chi T - T$ プロットを示した。この図からは図 3-14 で指摘したように、270 K 付近の冷却過程と昇温過程の違いが明らかである。先ほどの考察と同様に考えると、温度を上げていったとき 270 K までは冷却過程と同様に反強磁性的相互作用の寄与が見られるが、それ以上の温度では値の変化が横ばいになっておりワイス温度の変化からも示されたように反強磁性的な性質の消失が示唆される。これは温度の上昇で細孔中の分子がエネルギーを得て、細孔中で形成されていた特異な構造が乱れランダムな磁気構造に変化し、バルクで見られるような χT の値の温度変化を示したと考えられる。

磁気モーメント測定で観測された磁化率の変化は細孔中の emim FeCl₄ の構造変化に起因すると考えられるため、X 線散乱測定によって細孔中の emim FeCl₄ の構造を検討した。

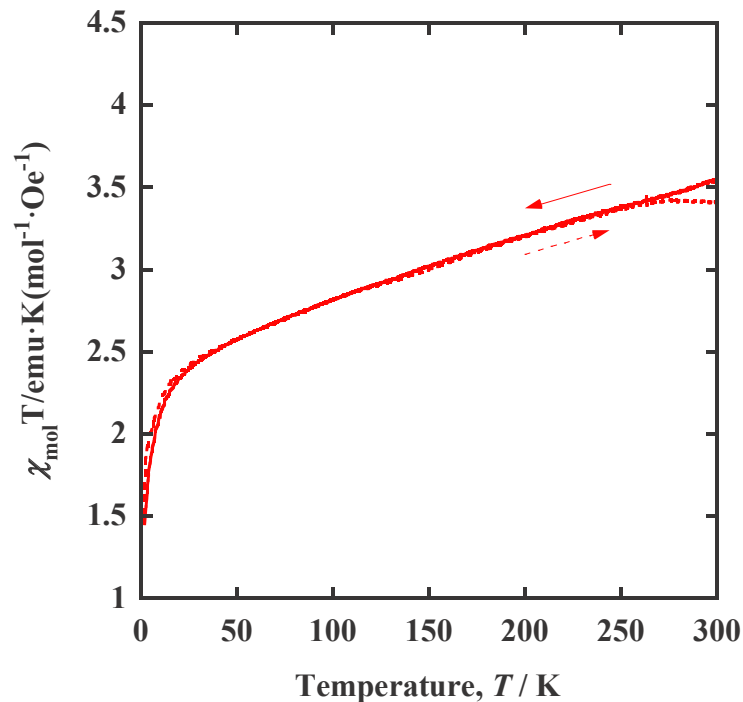


図 3-17. 細孔中の emim FeCl₄ の $\chi T - T$ 曲線. 冷却過程を実線で、昇温過程を破線で示した。

3-3-4. 細孔中の emim FeCl₄ の構造

細孔中の emim FeCl₄ が常磁性－反強磁性転移や凝固を示さなかったことから細孔内の emim FeCl₄ の構造がバルクとは異なることや 120 K 付近で磁気特性の変化を伴う構造変化が起きていることが示唆された。そこでハイブリッド体およびバルク emim FeCl₄ の X 線散乱測定により構造変化を検討した。図 3-18 に $\phi = 0.48$ のハイブリッド体の X 線散乱プロファイルの温度変化を示した。散乱プロファイルの横軸は以下の式(9)で散乱ベクトル Q に変換した。

$$Q = (4\pi \sin \theta) / \lambda \quad (9)$$

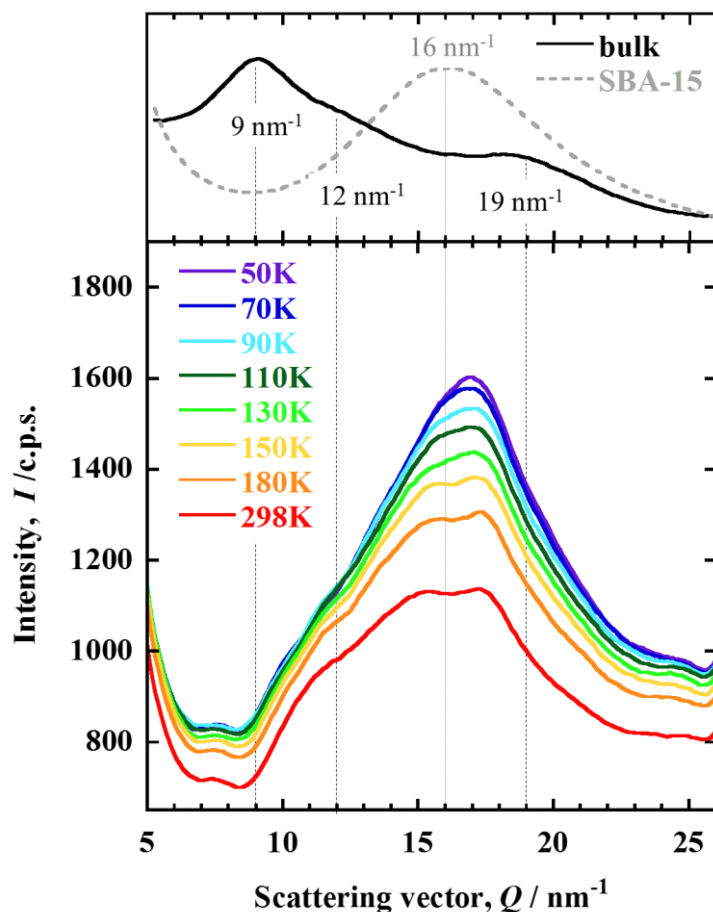


図 3-18. バルク emim FeCl₄ (上図, 黒実線) と未修飾の SBA-15 (上図, 灰色破線) およびハイブリッド体($\phi = 0.48$) (下図) の X 線散乱プロファイル. ハイブリッド体の散乱プロファイルは様々温度で測定した散乱プロファイルを示してある. $T/\text{K} = 298$; 赤, 180; 橙, 150; 黄, 130; 黄緑, 110; 緑, 90; 水色, 70; 青, 50; 紫.

参照として図の上側にバルクの emim FeCl₄ および未修飾の SBA-15 の 298 K における散乱プロファイルを示した。バルクの emim FeCl₄ と SBA-15 のピーク位置に破線を引き、図に重ねた。バルクの emim FeCl₄ では 9, 12, 19 nm⁻¹ にピークが見られた。ハイブリッド体は emim FeCl₄ と SBA-15 のピークが重なったような散乱プロファイルを示し、温度変化に対して連続的な変化が見られた。バルクの emim FeCl₄ は 285 K で結晶化しシャープなピークを示すが^[78,84]、細孔中の emim FeCl₄ はそのようなシャープなピークは示さず、磁化率の温度変化からも示唆されたように、バルクとは異なる構造をもつことが分かった。温度を下げると 18 nm⁻¹ 付近のピークが低 Q 側にシフトしているようであった。しかしこのピークは SBA-15 のピークが重なっているためにピークシフトが明らかではない。そこで $\phi = 0$ のハイブリッド体の散乱を $\phi = 0.48$ のハイブリッド体の散乱から差し引いた。図 3-19 にセルと $\phi = 0$ および $\phi = 0.48$ のハイブリッド体の散乱プロファイルを示した。すべてのプロファイルにおいて観測されたシャープなピークはセルの Be 窓による散乱である。 $\phi = 0$ と $\phi = 0.48$ のハイブリッド体の散乱プロファイルを比較すると $\phi = 0.48$ のハイブリッド体の方が $\phi = 0$

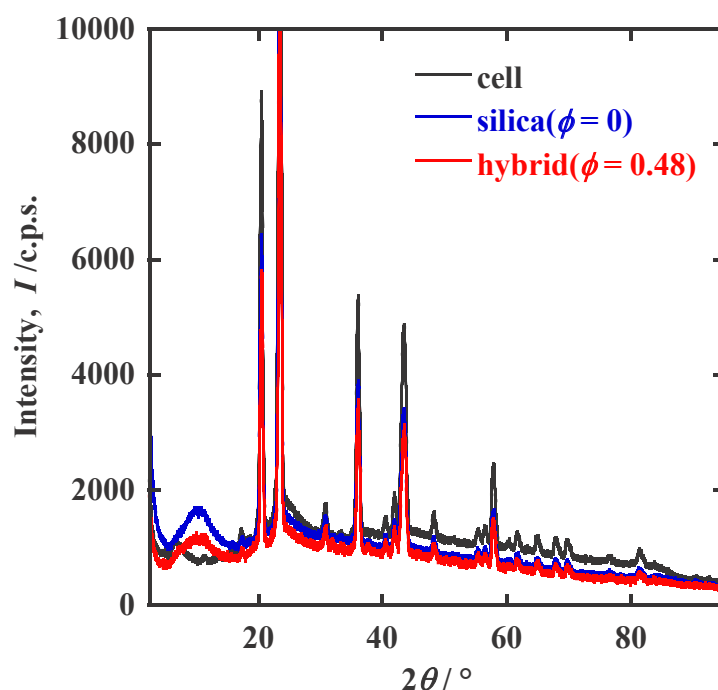


図 3-19. セル (黒) と $\phi = 0$ (青) および $\phi = 0.48$ (赤) のハイブリッド体の X 線散乱プロファイル。

よりも散乱強度が小さかった。これは細孔中の emim FeCl₄ が X 線を強く吸収するためである。それぞれのハイブリッド体からセルの寄与を差し引きし、その後に吸収補正をかけてから吸着媒による散乱の寄与を差し引いた。差し引きして得られた細孔中の emim FeCl₄ の X 線散乱プロファイルを図 3-20 に示した。

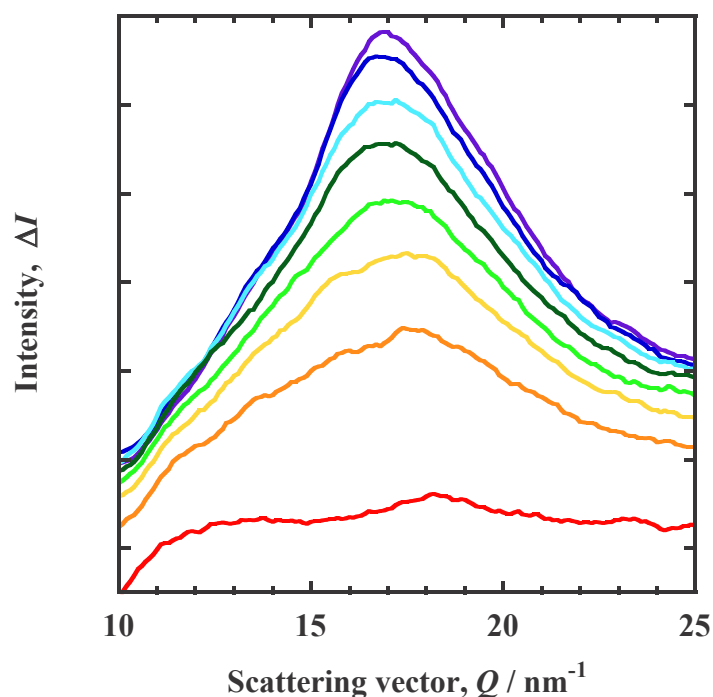


図 3-20. 細孔中の emim FeCl₄ の X 線散乱プロファイル. $T/K=298$; 赤, 180; 橙, 150; 黄, 130; 黄緑, 110; 緑, 90; 水色, 70; 青, 50; 紫.

差し引きをしたプロファイルでは冷却に伴うピークシフトが明らかである。温度の低下とともに 18 nm^{-1} 付近のピークが低 Q シフトし、 130 K で急に变化して 50 K ではピーク位置が 16.7 nm^{-1} になった。これは 120 K 付近で起きた磁気特性の変化が構造変化に伴う変化であることを示唆している。 16.7 nm^{-1} のピークをブラッグの式 $d = 2\pi/Q$ を用いて面間隔 d に換算すると、 $d = 0.376 \text{ nm}$ になる。この距離はバルク emim FeCl₄ の X 線散乱の示差動径分布関数とハイブリッドリバースモンテカルロシミュレーションの結果から、隣接する FeCl₄ イオン間の Cl-Cl 間距離に相当することが示された^[84]。バルクの emim FeCl₄ の Fe 原子は Cl 原子を介した超交換相互作用により反強磁性を示すと報告されており^[80,81]、この距

離に相当するピークのシフトは磁性に強く関与すると考えられる。細孔内では emim FeCl₄ が低温ほど疎な構造となっていたことから、温度の低下とともにアニオン間の距離が広がったことを示しており、細孔中の emim FeCl₄ が高温側で示した反強磁性的なふるまいが低温側で消失した結果を説明できる。

3-4. 結論

SBA-15 の細孔中の emim FeCl₄ はバルクで見られた液-固相転移や磁気相転移を示さずバルクとは異なる構造をもち、特異な磁氣的性質を示した。120 K 以上の高温側では反強磁性様のふるまいを示し、温度が下がると疎な構造となっていくため、バルクと同様に常磁性を示した。さらに細孔中の emim FeCl₄ は高温ほど密な構造であったので、負の熱膨張率を示している可能性がある。通常物質は正の熱膨張率を示すことが多く、近い構造を持つ他の磁性イオン液体 bmim FeCl₄ は正の熱膨張率を示す^[85]ので、emim FeCl₄ もバルクでは正の熱膨張率を示すと考えられるが細孔中では異なる結果が得られた。負の熱膨張率は細孔中に閉じ込められた水の系でも報告されているが^[74]、珍しい例である。これらの磁化率や構造の変化は 120 K 付近で相転移が起きたことを示唆し、分子を細孔内の微小空間に物質を閉じ込めることでバルクでは見られない相転移が誘起されたと考えられる。

第4章 総括

磁場や微小空間における閉じ込め効果の存在下で、イオン液体の新しい相挙動を見出した。第2章では磁場で誘起される液-液相転移について構造や物性の変化を議論した。磁場による相転移の誘起はこれまでもいくつか報告例があったが、液体と液体の間の相転移を磁場で誘起した例はこれまで報告されていない。純物質における液-液相転移は 1000 °C 以上の高温や 1 GPa 以上の高圧などの過酷な条件下でしか見つかっていない珍しい現象であるが、磁場を用いることで比較的穏和な条件下で液-液相転移が誘起できた。さらにイオン液体の液-液相転移は磁場に限らず誘起しうる一般性のある現象であると期待される。TMPA TFSI の磁場誘起相は低磁場とは異なる構造で、極性の変化を伴うコンフォメーション変化が起こったことから溶質の溶解性などが変化する可能性がある。近年イオン液体はたんぱく質の抽出やセルロースの溶解に利用されているので、相転移によってたんぱく質やセルロースの溶解性が変わると、磁場により分離抽出の制御ができるかもしれない。さらに磁場で誘起される液-液相転移は他のイオン液体でも起こりうるので強磁場を用いて様々な物性をもつイオン液体の磁場制御反応場としての応用が期待できる。

第3章では細孔中に導入した磁性イオン液体がバルクでは見られない磁化率や構造の変化を伴う相挙動を示すことを見出した。細孔内の微小空間では emim FeCl₄ がバルクのように三次元構造を形成できないため結晶化しないだけでなく、3.8 K 以下の温度でも反強磁性を示さなかった。細孔中の emim FeCl₄ は温度変化に対し連続的な構造変化を示し、温度の低下に伴いより疎な構造となった。120 K より低温側ではネール温度以上のバルク emim FeCl₄ と同様に常磁性を示したが、120 K よりも高温側では反強磁性様の性質を示した。室温でも反強磁性様の性質を示したことから、バルクでは実現できなかった新たな磁性イオン液体の活用法が見つかるかもしれない。さらに細孔中ではバルクよりも早い磁化の飽和プロセスを示したため、磁性イオン液体を導入した多孔性物質の磁性材料としての応用も期待される。

参考文献

- [1] H. E. Stanley 著, 松野孝一郎訳, 相転移と臨界現象, 東京都書株式会社, **1974**.
- [2] 北爪智哉, 北爪麻己著, イオン液体の不思議, 株式会社工業調査会, **2007**.
- [3] イオン液体研究会監修, イオン液体の化学—新世代液体への挑戦—, 丸善出版, **2012**.
- [4] T. Welton, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071.
- [5] J. D. Holbrey, W. M. Reichert, M. Nieuwenhuyzen, S. Johnston, K. R. Seddon, and R. D. Rogers, *Chem. Commun.*, **2003**, 1636.
- [6] S. Hayashi, R. Ozawa, and H. Hamaguchi, *Chem. Lett.*, **2003**, *32*, 498.
- [7] S. Saha, S. Hayashi, A. Kobayashi, and H. Hamaguchi, *Chem. Lett.*, **2003**, *32*, 740.
- [8] H. Hamaguchi and R. Ozawa, *Adv. Chem. Phys.*, **2005**, *131*, 85.
- [9] H. Katayanagi, S. Hayashi, H. Hamaguchi, and K. Nishikawa, *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, *392*, 460.
- [10] Y. Wang, G. A. Voth, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12192.
- [11] J. N. A. C. Lopes and A. A. Páuda, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 3330.
- [12] A. Triolo, O. Russina, H. Blief, and E. D. Cola, *J. Phys. Chem. B*, **2007**, *111*, 4641.
- [13] K. Nishikawa, S. Wang, and K. Tozaki, *Chem. Phys. Lett.*, **2008**, *458*, 88.
- [14] E. D. Bates, R. D. Mayton, I. Ntai, and J. H. Davis Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 926.
- [15] R. P. Swatloski, S. K. Spear, J. D. Holbrey, and R. D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 4974.
- [16] S. Hayashi and H. Hamaguchi, *Chem. Lett.*, **2004**, *33*, 1590.
- [17] S. Hayashi, S. Saha, and H. Hamaguchi, *IEEE Trans. Magn.*, **2006**, *42*, 12.
- [18] Y. Yoshida, J. Fujii, K. Muroi, A. Otsuka, G. Saito, M. Takahashi, and T. Yoko, *Synth. Met.*, **2005**, *153*, 421.
- [19] Y. Yoshida and G. Saito, *J. Mater. Chem.*, **2006** *16* 1254.
- [20] R. E. Del Sesto, C. Corley, A. Robertson, and J. S. Wilkes, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, *690*, 2536.
- [21] R. E. Del Sesto, T. M. McCleskey, A. K. Burrell, G. A. Baker, J. D. Thompson, B. L. Scott, J. S. Wilkes, and P. Williams, *Chem. Commun.*, **2008**, *447*, 447.
- [22] T. Inagaki and T. Mochida, *Chem. Lett.*, **2010**, *39*, 572.
- [23] T. Inagaki, T. Mochida, M. Takahashi, C. Kanadani, T. Saito, and D. Kuwahara, *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18*, 6795.
- [24] 北澤宏一監修, 磁気科学, アイピーシー, **2002**.
- [25] M. V. Berry and A. K. Geim, *Eur. J. Phys.*, **1997**, *18*, 307.

- [26] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol and T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.*, **1985**, *57*, 603.
- [27] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Oliver, F. Rodrigues-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.*, **2015**, *87*, 1051.
- [28] K. Kaneko and H. Otsuka, *Acc. Mater. Surf. Res.*, **2020**, *5*, 25.
- [29] E. J. Workman and S. E. Reynolds, *Phys. Rev.*, **1950**, *78*, 254.
- [30] P. L. Steponkus, D. G. Stout, J. Wolfe, and R. V. E. Lovelace, *J. Membrane Biol.*, **1985**, *85*, 191.
- [31] B. Gross, *Phys. Rev.*, **1954**, *94*, 1545.
- [32] V. Lefebvre, *J. Colloid Interface Sci.*, **1967**, *25*, 263.
- [33] S. Ozeki, N. Sashida, T. Samata, and K. Kaneko, *Langmuir*, **1991**, *7*, 821.
- [34] S. Ozeki, N. Sashida, T. Samata, and K. Kaneko, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1992**, *88(17)*, 2511.
- [35] N. Maeno and T. Hondoh Ed., *Physics and Chemistry of Ice*, Hokkaido University Press, **1992**, pp.387-394.
- [36] N. H. Fletcher 著, 前野紀一訳, 氷の化学物理, 共立出版, **1974**.
- [37] J. Costa Ribeiro, *An. Acad. Brasil. Cienc.*, **1950**, *22*, 325.
- [38] K. H. Kim, A. Späh, H. Pathak, F. Perakis, D. Mariedahl, K. Amann-Winkel, J. A. Sellberg, J. H. Lee, S. Kim, J. Park, K. H. Nam, T. Katayama, A. Nilsson, *Science* **2017**, *358*, 1589.
- [39] Y. Katayama, T. Mizutani, W. Uysumi, O. Shimomura, M. Yamakata, and K. Funakoshi, *Nature*, **2000**, *403*, 170.
- [40] S. Sastry and C. A. Angell, *Nat. Mater.*, **2003**, *2*, 739.
- [41] H. Jixin, G. Hongxuan, S. Jianjun, T. Xuelei, Z. Chengwei, Q. Xubo, and C. Xichen, *Phys. Lett.*, **2006**, *358*, 171.
- [42] J. Wang, J. Li, R. Hu, H. Kou, and E. Beaugnon, *Appl. Phys. Lett.*, **2014**, *105*, 144101.
- [43] F. Q. Zu, Z. G. Zhu, L. J. Guo, B. Zhang, J. p. Shui, and C. S. Liu, *Phys. Rev. B*, **2001**, *64*, 180203.
- [44] X. Qiu, J. Li, J. Wang, T. Guo, H. Kou, and E. Beaugnon, *Mater. Chem. Phys.*, **2016**, *170*, 261.
- [45] J. Wang, J. Li, R. Hu, H. Kou, E. Beaugnon, *Mater. Lett.* **2015**, *145*, 261.
- [46] J. Wang, Y. He, J. Li, R. Hu, H. Kou, E. Beaugnon, *Mater. Chem. Phys.* **2015**, *149-150*, 17.
- [47] H. Tanaka, *Phys. Rev. E*, **2000**, *62*, 6968.
- [48] 今井正幸著, ソフトマターの秩序形成, シュプリンガー・ジャパン, **2007**.
- [49] H. G. Bungenberg de Jonga and H. R. Kruyt, *Koninkl. Ned. Acad. Wetenschap.* **1929**, *32*, 849.
- [50] T. Kimura, *Mater. Trans.* **2003**, *44*, 2520.
- [51] I. Yamamoto, S. Saito, T. Makino, M. Yamaguchi, T. Takamasu, *Sci. Tech. Adv. Mater.* **2006**, *7*, 322.
- [52] I. Otsuka, H. Abe, S. Ozeki, *Sci. Tech. Adv. Mater.* **2006**, *7*, 327.

- [53] I. Yamamoto, S. Mizusaki, K. Ishikawa, F. Ishikawa, Y. Shimazu, M. Yamaguchi, *J. Alloys Compd.* **2002**, 330-332, 56.
- [54] H. Inaba, T. Saitou, K. Tozaki, H. Hayashi, *J. Appl. Phys.* **2004**, 96, 6127.
- [55] Yizhak Markus, *Ionic Liquid Properties: from molten salts to RTILs*, Springer International Publishing, **2016**.
- [56] S. Sasahara, K. Kaida, S. Ozeki, *Chem. Lett.* **2016**, 45, 895.
- [57] R. Wehrens, *Chemometrics with R*, Springer, Berlin, 2011.
- [58] F. C. Sánchez, M. S. Khots, D. L. Massart, J. O. De Beer, *Anal. Chim. Acta* **1994**, 285, 181.
- [59] *Comprehensive Chemometrics: Chemical and Biochemical Data Analysis*, 1st ed., S. Brown, R. Tauler, B. Walczak, Eds., Elsevier, Amsterdam, 2009.
- [60] W. Windig, J. Guilment, *Anal. Chem.* **1991**, 63, 1425.
- [61] A. de Juan, M. Maeder, M. Martínez, R. Tauler, *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, **2000**, 54, 123.
- [62] R. Tauler, *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **1995**, 30, 133.
- [63] Y. Shimizu, Y. Wachi, K. Fujii, M. Imanari, K. Nishikawa, *J. Phys. Chem. B* **2016**, 120, 5710.
- [64] I. Rey, J. C. Lassègues, J. Grondin, and L. Servant, *Electrochim. Acta.*, **1998**, 43, 1505.
- [65] I. Rey, P. Johansson, J. Lindgren, J. C. Lassègues, J. Grondin, and L. Servan, *J. Phys. Chem. A*, **1998**, 102, 3249.
- [66] M. Herstedt, M. Smirnov, P. Johansson, M. Chami, J. Grondin, L. Servant, J. C. Lassègues, *J. Raman Spectrosc.* **2005**, 36, 762.
- [67] A. Martinelli, A. Matic, P. Johansson, P. Jacobsson, L. Borjesson, A. Fericola, S. Panero, B. Scrosati, and H. Ohno, *J. Raman Spectrosc.*, **2011**, 42, 522.
- [68] F. Capitani, F. Trequattrini, O. Palumbo, P. Roy, P. Postorino, and A. Paolone, *J. Raman Spectrosc.*, **2017**, 48, 1819.
- [69] K. Kaneko, N. Fukazaki, and S. Ozeki, *J. Chem. Phys.* **1987**, 87, 776.
- [70] K. Kaneko, N. Fukazaki, K. Kakei, T. Suzuki, and S. Ozeki, *Langmuir* **1989**, 5, 960.
- [71] H. Kanoh and K. Kaneko, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 5746.
- [72] T. Iiyama, K. Nishikawa, T. Otowa, and K. Kaneko, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 10075.
- [73] T. Iiyama, K. Nishikawa, T. Suzuki, and K. Kaneko, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 274, 152.
- [74] R. Futamura, T. Iiyama, A. Hamasaki, and S. Ozeki, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14, 981.
- [75] T. Matsumura, H. Tanaka, K. Kaneko, M. Yudasaka, S. Iijima, H. Kanoh, *J. Chem. Phys. C* **2007**, III, 10213.
- [76] R. Futamura, T. Iiyama, Y. Takasaki, Y. Gogotsi, M. J. Biggs, M. Salanne, J. Ségalini, P. Simon, and K. Kaneko, *Nature Mat.* **2017**, 16, 1225.
- [77] I de pedro, D. P. Rojas, J. Albo, P. Luis, A. Irabien, J. A. Blanco, J. R. Fernández, *J. Phys. Condens. Matter* **2010**, 22, 296006
- [78] I de pedro, D. P. Rojas, J. A. Blanco, J. R. Fernández, *J. Mag. Mag. Mat.* **2011**, 323, 1254.

- [79] T. Bäcker, O. Breinig, M. Valldor, K. Merz, V. Vasylyeva, A. Mudrig, *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 2564.
- [80] A. García-Saiz, I. de Pedro, J. A. Blanco, J. González, J. R. Fernández, *J. Phys. Chem. B*, **2013**, *117*, 3198.
- [81] A. García-Saiz, P. Migowski, O. Vallcorba, J. Junquera, J. A. Blanco, J. A. González, M. T. Fernández-Díaz, J. Rius, J. Dupont, J. R. Fernández, and I. de Pedro, *Chem. Eur. J.*, **2014**, *20*, 72.
- [82] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science* **1998**, *279*, 548.
- [83] X. Pei, Y. H. Yan, L. Yan, P. Yang, J. Wang, R. Xu, M. B. Chan-Park, *Carbon*, **2010**, *48*, 2501.
- [84] R. Futamura, Y. Takasaki, H. Otsuka, S. Ozeki, K. Kaneko, T. Iiyama, *J. Mol. Liquid*, **2020**, *311*, 113321.
- [85] M. M. Cruz, R. P. Borges, M. Godinho, C. S. Marques, E. Langa, A. P. C. Ribeiro, M. J. V. Lourenço, F. J. V. Santos, C. A. Nieto de Castro, M. Macatrão, M. Tariq, J. M. S. S. Esperança, J. N. Canongia Lopes, C. A. M. Adonso, and L. P. N. Rebelo, *Fluid Ph. Equilibria* **2013**, *350*, 43.

謝辞

本研究を行うにあたって日常生活における姿勢や研究の進展に関して終始ご指導いただきました信州大学尾関寿美男名誉教授、信州大学理学部化学科物理化学研究室飯山拓教授に深く感謝し御礼申し上げます。ならびに研究を進めるうえで実験装置の開発などに関してご助言頂きました信州大学理学部化学科物理化学研究室浜崎亜富准教授、二村竜祐助教、信州大学共通教育機構勝木明夫教授に御礼申し上げます。また研究生活において日常적으로世話になりました信州大学理学部化学科物理化学研究室内の皆様に感謝いたします。

最後に大学での研究生活を送る上で支えて下さった家族全員に深く感謝いたします。

令和2年7月9日

博士学位論文受理年月日

令和2年7月9日