

博 士 論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

氏名	大塚 隼人
学位名	博士 (理学)
学位番号	乙 第 17号
論文題目	強磁場下および微小空間中のイオン液体の相転移
論文審査委員	主査 飯山 拓 金 継業 大木 寛 太田 哲 加納 博文 (千葉大学)

(博士論文審査の結果の要旨)

イオン液体は常温で液体の塩であり、その特異な物性が注目を集め、産業への応用が期待されている。本論文はこのイオン液体を対象として、強磁場下、および微小空間中での相転移について検討している。論文は強磁場下で発現するイオン液体の液-液相転移、および微小空間中での磁性イオン液体の特異な磁性変化を見出し、それについて論じている。

論文の前半は、イオン液体 **TMPA TFSI** に対し強磁場を印加した際に生じる液-液相転移について論じている。測定手法の多くを、強磁場下で適用させるために申請者自身が装置の設計、組み立てを行い、適切な形で実験結果を得ることに成功している。その結果、磁場印加によって液-液相転移が生じることを明らかとしている。これは世界でも初めての成果である。報告ではさらにこの相転移が **TFSI** アニオンのシス-トランス転移と関係していることを明らかとしており、分子論的な議論まで踏み込んでおり、学問的な意義が高いと言える。

論文の後半では、イオン液体 **emim FeCl₄** をメソポーラスシリカに導入し、その磁性について論じている。実験は適切な方法で行われている。磁化率測定によって、**emim FeCl₄** が細孔内で、温度上昇とともに反強磁性的な振る舞いを生じるという特異な磁性を示すことを明らかとしている。また、同じ系について **XRD** 測定を行い、細孔内でのアニオン間距離が温度上昇とともに小さくなっていることも見出した。特異な磁性が、この分子間構造の特異な温度依存性と関連していることを明らかとした。微小空間中での物性については強い関心もたれており、有意義な結果であると言える。

審査は提出された論文、および論文目録、7月31日の審査会を基に行った。審査会では下記のような質問が出され、いずれも適切な応答が申請者から行われた。

- 磁場中で生じる液-液相転移は2次相転移と考えてよいか。→直接的な証拠はまだ得られていないが、1次相転移と考えている。
- 磁場中で生じる液-液相転移について、比熱測定は行ったか。→行ったが、測定装置の感度では相転移を検出できなかった。
- 磁場中で生じる液-液相転移について、密度の変化は生じているか。→測定を試みたが、検出できなかった。本系での相転移は密度変化は小さいものと考えられる。
- 磁場中で生じる液-液相転移について、シス体、トランス体のモデル構造と測定結果は合致しているか。→行ったが、相転移は100%のシス-トランス転移を伴うものではなく、計算は難しかった。
- 細孔内の磁性イオン液体について、分子間距離が温度上昇とともに近づくというのはこれまでに酸素分子等で得られた結果と逆であり、面白い。
- 細孔内の磁性イオン液体について、充填率が50%程度の系を中心に検討されているが、他の充填率ではどのような結果が得られると予想されるか。→他の充填率についても実験を行っている。低充填率の系でも興味深い結果が得られている。今後結果を取りまとめたい。
- 温度とともに分子間距離が縮まるドライビングフォースは何か。→メソポーラス固体の

表面構造が関係していると考えられる。

- 磁場中で生じる液-液相転移について、アニオンの構造変化が原因だという話だったが、どのくらい一般的な現象であると考えられるか。他のアニオンではこのような相転移が生じるか。→液-液相転移の有無自体がイオン液体の構造に依存していると考えられる。その意味でも、本研究で液-液相転移を見つけ出した意義は大きい。
- 磁場中で生じる液-液相転移について、界面は生じていると考えられるか？→凍結電位が観測できたことから、界面が形成されていると考えられる。
- 界面電位差測定のような、電気測定は可能であるか。→興味深い指摘であり、今後検討したい。

審査の結果、上記のように論文が新規の知見を含んでいることが認められた。特に、実験の多くが、申請者自身が装置の組み立てや *in situ* 化を行い、実行している点が高く評価された。また、審査対象論文が確かに出版され、掲載誌がホワイトリストに該当していることを確認した。

以上により、本論文は学位論文として妥当であると判断された。

(公表主要論文名)

- “Magnetic-Field-Induced Liquid Phase Transformation of an Ionic Liquid N,N,N-Trimethyl-N-propylammonium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide”
Hayato Otsuka, Atom Hamasaki, Taku Iiyama, Sumio Ozeki
The Journal of Physical Chemistry Letters, 2020, 11, 21-25.
DOI: 10.1021/acs.jpcllett.9b03217
- “Configurational evidence for antiferromagnetic interaction in disordered magnetic ionic liquids by X-ray scattering-aided hybrid reverse Monte Carlo simulation”
Ryusuke Futamura, Yuma Takasaki, Hayato Otsuka, Sumio Ozeki, Katsumi Kaneko, Taku Iiyama
Journal of Molecular Liquids, 2020, 311, 113321-113327.
DOI: 10.1016/j.molliq.2020.113321