

# 博士論文の内容の要旨

氏名	大塚隼人
学位名	博士（理学）
学位授与年月日	2020年9月30日
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

(博士論文の内容の要旨)

イオン液体 (IL) はイオンのみから構成される常温で液体の塩である。IL を構成するイオンは比較的嵩高い構造を有し、分子間の相互作用はクーロン力が支配的である。IL は固体ではイオン性結晶であるにも関わらず、構成イオンの構造の嵩高さゆえに、融点は 393 K 以下と低い。イオンの非対称性のため、液体で不均一な構造を形成しているとも言われている。IL は構成するイオンの構造の柔軟性が高く、イオンが様々な配座を持つため結晶多形が存在することも知られている。本研究では磁場や微小空間における閉じ込め効果が IL の相挙動に与える影響を検討した。

相転移は一般的に物質の状態が与えられた温度・圧力条件下で最も低いギブズエネルギーを持つ相へと転移する現象である。珍しい現象ではあるが、相転移の中には液相と液相の間の相転移も知られており、純物質では水、ケイ素、リンなどで確認されている。相転移の検出方法の一つに 1950 年代に Workman と Reynolds によって発見された凍結電位がある。凍結電位は希薄な水溶液を凍結した時に固体と液体の界面に電位差が生じる現象で、特定のイオンが水中に選択的に取り込まれることが電位発生の一つのメカニズムとされている。一方イオンを含まない純水の凍結でも電位が発生することから、水分子自身の双極子の配列も原因の一つと考えられている。したがって電位測定により、相転移を鋭敏に検出できると考えられる。

本研究では非磁性の IL の一つである *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 (TMPA TFSI) 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、磁場の印加に伴う相転移を検証した。TMPA TFSI に磁場を作用させた時に、磁場のないときとは異なる状態に変化することが磁場中電位測定から示唆された。この状態変化で磁化率やベルデ定数が変化したため電位の発生は電極界面近傍の変化ではなく、バルク相の形成であることが示唆された。磁場の印加によって高磁場側に形成した相 (磁場誘起相) を液体窒素で瞬間凍結し、融解過程の示差走査熱量を測定するとゼロ磁場で瞬間凍結した TMPA TFSI とは異なる融解挙動を示した。磁場誘起相を瞬間凍結した固体にはゼロ磁場で凍結した固体には見られない吸熱ピークが 285 K 付近に現れた。磁場中でのラマンペクトルから磁場の印加によって TFSI アニオンの配座が一部トランス体からシス体へ変化したことがわかり、285 K 付近の吸熱ピークは固体中での 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と推察される。磁場誘起相は TFSI アニオンのシス体の比率がゼロ磁場の相よりも高く、通常の液相とは異なる構造や物性を示したが、高磁場でも液体状態を保持していたため、3 T 以上の磁場の印加により IL の液-液相転移が誘起されることを見出した。

活性炭やシリカゲル、ゼオライトはナノメートルサイズの細孔を多く有する多孔性物質である。多孔性物質は比表面積が大きいと多くの分子を構造内に保持することができる。ナノメートルサイズの細孔に閉じ込められた物質はバルクとは異なる性質を示すことが知られており、近年多孔性カーボン中の単分子層サイズのスリット型ナノ細孔に閉じ込められた IL が非クーロ的な構造を形成することが報告された。

液相吸着法により磁性 IL1-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<sub>4</sub>) を 4 nm 程度のメソ孔を有する SBA-15 の細孔に導入し、微小空間中の IL の相挙動を導入体の磁気モーメントの変化と X 線散乱測定により検討した。バルクの *emim* FeCl<sub>4</sub> では 285.0 K と 291.1 K に現れた凝固・融解に伴う磁気モーメントの変化が細孔中では検出されなかった。活性炭内の 2 nm 以下の細孔中の水、アルコール等でも同様の現象が報告されており、制限された空間内ではバルクで形成されるような三次元構造が形成できないためだと考えられる。またバルクの *emim* FeCl<sub>4</sub> は 3.8 K に常磁性から反強磁性への転移を示すネール温度を示したが SBA-15 の細孔中ではネール温度が現れなかった。細孔中では三次元構造を形成できず、秩序磁性を発現できなかったと推察される。さらにキュリーワイスプロットから細孔中では 120 K よりも低温ではワイス

温度 $\theta$ は $-3.7$  K とバルクと近い値を示したが、 $120$  K より高温側では $\theta = -66.5$  K と負に大きな値を示した。 $120$  K より高温側で負に大きなワイス温度を示したことから反強磁性相互作用を生むような構造の形成が示唆された。バルクでは通常冷却に伴って密度が増大すると考えられるが、細孔中の emim FeCl<sub>4</sub> は温度の低下に伴いより疎な構造を示した。ネール温度以下のバルク emim FeCl<sub>4</sub> が示す反強磁性は FeCl<sub>4</sub> アニオンの Fe 原子間の Cl 原子を介した超交換相互作用によってもたらされるといわれており、 $120$  K 以上の温度では分子間の距離が近いこと超交換相互作用が生じるが、温度の低下とともに分子間距離が離れ、反強磁性様の構造は消えて常磁性に転じたと考えられる。