

### 3P194 磁性イオン液体[bmim]FeCl<sub>4</sub>の凝固・融解過程における磁場効果

(千葉大院自然科学<sup>1)</sup>, 千葉大教育<sup>2)</sup>, 東大院理<sup>3)</sup> )  
松井仁司<sup>1)</sup>, 東崎健一<sup>2)</sup>, 森田剛<sup>1)</sup>, 林賢<sup>3)</sup>, 濱口宏夫<sup>3)</sup>, 西川恵子<sup>1)</sup>

#### 【序】

塩でありながら常温・常圧で液体である「イオン液体」がその特異な性質から近年注目を集めている。この「イオン液体」はその名の通り有機イオンや錯イオンから構成される『塩』であり、低融点、不揮発性、熱的安定性、高イオン伝導性など、様々な特性を有している。さらに、構成されるカチオンやアニオンの組み合わせを変えることにより無数の「イオン液体」を創製することができ、また官能基を導入することにより機能をデザインできることが最大の魅力である。しかしながら、現在応用面でも利用されつつある「イオン液体」だが、基礎科学的な立場からはその物性がまだ十分に理解されていないのが実情である。

本研究では、これまでに作成された様々な「イオン液体」の中でも、昨年報告された磁性を持つイオン液体[bmim]FeCl<sub>4</sub><sup>1)</sup>を試料とし、市販の装置よりも数十～百倍の感度を持ち、且つ、磁場を印加できる示差走査熱量測定(DSC)装置を用いて熱測定を行い、凝固-融解過程の磁場効果について検討した。これはX線回折、ラマン散乱、EXAFSとともに、低融点を始めとする「イオン液体」の様々な特異性の解明に対する一つの指針となると考えられる。

#### 【実験】

試料の測定には、東崎によって開発された高感度 DSC 装置<sup>2)</sup>を用いた。本装置は通常の DSC 装置とは異なり、サーモモジュールと呼ばれる素子を用いることにより、数十～百倍の感度での測定を可能としている。サーモモジュールはN型・P型が対になった半導体素子から成り、直流電流を流すことによって一方の面から他方の面に熱が移動する Peltier 効果、上面と下面との間に温度差があるときに起電力が生じる Seebeck 効果と呼ばれる2つの効果を有する。

このサーモモジュールの Peltier 効果を生かし、加熱・冷却素子として、また Seebeck 効果を生かし、DSC 信号の検出素子として用いている。さらにサンプルステージが設置されている心臓部は熱容量が大きい銅ブロックを多段にして温度制御による温度変動のノイズを少なくするとともに銅キャップを多数かぶせることにより温度安定性を向上させている。試料は真空中で銅のチューブに封入し、水の混入を防いでいる。

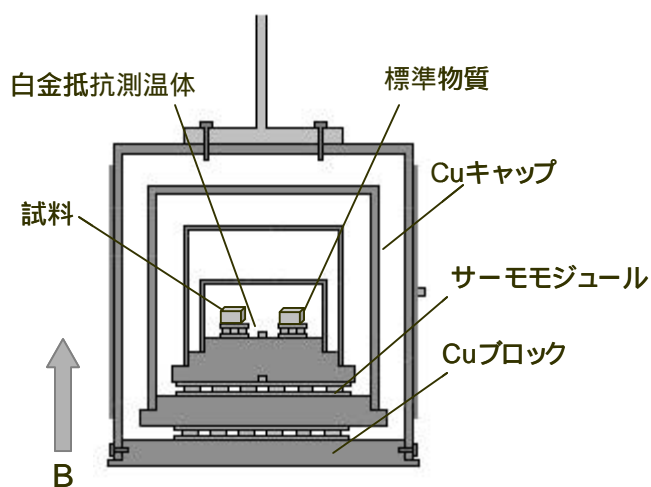


Fig. 1 高感度 DSC 装置内部構造図 (矢印は装置内での磁場方向)

範囲は測定温度 123 ~ 353 K、昇・降温速度は 0.005 K/sec で行った。また、磁場を印加する超伝導マグネットは無冷媒型システム用に設計されており、最大 6 T までの高磁場を発生させることが可能である。

### 【結果・考察】

まず、測定により得られるサーモモジュールの起電力差を装置固有の変換係数により熱流束に変換した<sup>3)</sup>。Fig. 2 に示す結果は磁場を変化させ -150 から 20 まで昇温したときに得られた DSC 信号である。この図において、上向きに現れるピークは発熱の変化、すなわち凝固であり、下部に現れるピークは吸熱の変化、すなわち融解である。この図より、過冷却状態であった [bmim]FeCl<sub>4</sub> が、-40 付近で結晶化し、-10 付近で融解していると考えられる。この図が示すように、磁場の強度に伴い結晶化する温度が高温側にシフトしていることがわかる。このことより、磁場が強くなるに従って [bmim]FeCl<sub>4</sub> が過冷却状態から結晶状態になるまでにより多くの熱的エネルギーが必要となっていると言える。すなわち、磁場なしでイオンが配列し、結晶化しようとする構造と、磁場によるイオン配列の構造が異なっているためと考察される。熱履歴・磁場の印加履歴が凝固・融解に影響を及ぼしている可能性もある。

現在、昇・降温速度を変えるなどさらに異なる条件にて測定を行っており、詳細な事項については当日に報告する予定である。

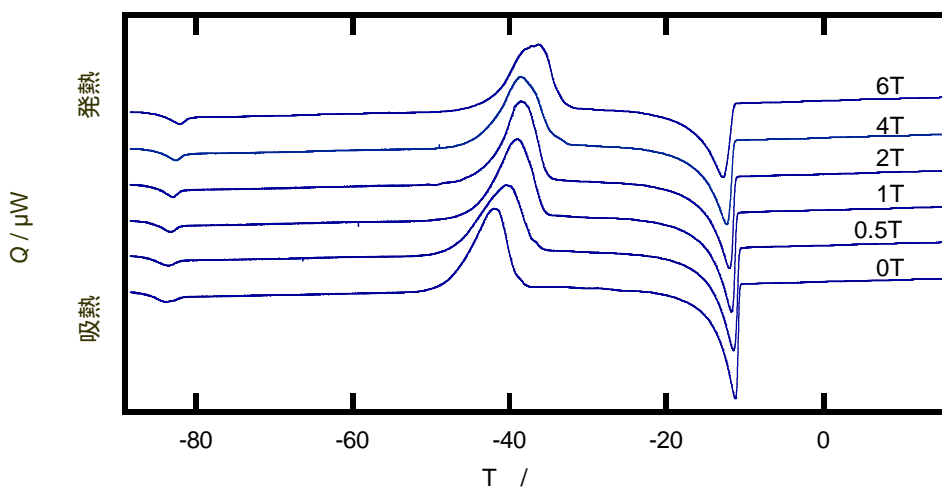


Fig.2 DSC 曲線

### 【参考文献】

- (1) S. Hayashi, H. Hamaguchi, *Chem. Lett.*, **33**, 1590 (2004).
- (2) S. Wang, K. Tozaki, H. Hayashi, S. Hosaka, H. Inaba, *Thermochimica Acta*, **408**, 31, (2003).
- (3) 齋藤安俊 物質化学のための熱分析の基礎 共立出版 (1990).