

## 磁性イオン液体:磁石にくっつく不思議な液体

東京大学大学院理学系研究科 奥野将成・濱口宏夫

### 1. はじめに

筆者らがイオン液体についての研究を進める中で見出し、「磁石にくっつく液体」として注目を集めている『磁性イオン液体』<sup>1,2)</sup>について簡単に紹介する。

磁性にまつわる現象は、磁石の発見以来人々の心をひきつけてきた。近年では超伝導磁石の開発・高性能化により、数十テスラという非常に強い磁場を発生させることができるようになった。その結果、磁場に対する応答が非常に小さな物質の強磁場下での振る舞いを調べることができるようになった。超強磁場下において、反磁性物質である水の表面が割れこむ「モーゼ効果」<sup>3)</sup>、常磁性物質である硫酸銅水溶液の表面が盛り上がる「逆モーゼ効果」<sup>4)</sup>、低温における液体酸素と気体酸素の界面の磁場への応答<sup>5)</sup>、物質の磁化率の違いを利用して流体中で物質を安定に浮上させる「磁気アルキメデス効果」<sup>6,7)</sup>などがその例である。

一方、常温で磁場に対して強く応答する流体として「磁性流体」がよく知られている<sup>8)</sup>。磁性流体は界面活性剤を付着させた強磁性ナノ粒子を溶媒に懸濁した混合物質であり、強磁性を示す流体として振舞う。元来宇宙服のシール材としてアメリカで開発され、現在も数多くの研究が行われているが、磁性流体中のコロイド粒子である強磁性ナノ粒子は互いに凝集・沈殿して相分離してしまうという難点がある。

これに対して、『磁性イオン液体』は極めて安定な物質であり、磁性流体のように相分離を起こすことがない。常温の液体としてはこれまで考えられなかった大きな磁化率を持っており、市販されている永久磁石程度の磁場で、磁石に強く応答する様子を見ることができる。

### 2. イオン液体の構造研究と磁性イオン液体の発見

イオン液体とはプラスとマイナスのイオンのみから構成されているにもかかわらず、常温付近で安定に液体として存在する化合物の総称である。イオン液体は通常の分子液体とは異なり、揮発しない、燃

えない、液体としての温度範囲が広く凍りにくい、といった液体として特異な性質を持っており、近年基礎・応用の両面から数多くの研究がなされている。しかし構造や物性といったイオン液体の本質を明らかにする研究はまだ少ないのが現状である。

筆者らはイオン液体の構造に興味を持って研究を進め、その結果一つの作業仮説に行き着いた。それは、イオン液体を構成するカチオンとアニオンが局部的にドメイン構造を作っており、ちょうど液体と結晶の中間的な秩序構造を持っている、というものである(図1)。

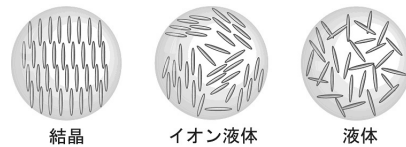


図1 イオン液体のドメイン構造(筆者らの作業仮説)

この作業仮説が正しければ、結晶で発現するようなマクロな物性が液体でも部分的に発現すると考えられる。その物性のひとつとして磁性を取り上げ、磁性アニオンを持つイオン液体に関する研究を行った結果、磁性イオン液体という大変面白いものに遭遇した<sup>1)</sup>。

### 3. 磁性イオン液体の合成, 同定, 磁性

最初の磁性イオン液体、塩化鉄(III)酸1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム  $\text{bmim}[\text{FeCl}_4]$  (図2)は次のようにして合成された。

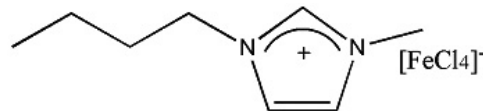


図2 塩化鉄(III)酸1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム  $\text{bmim}[\text{FeCl}_4]$

[1] イオン液体、塩化1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム  $\text{bmimCl}$  の結晶と無水塩化鉄(III)の粉末結晶を等モルで混合した。そうすると発熱固相反応が起こり、薄茶色の液体が得られた。

[2] 同様に  $\text{bmimCl}$  の結晶と塩化鉄(III)六水和物の

結晶を等モルで混合した。吸熱固相反応が起こり、暗褐色の液体と水が生成した。

これらの方法によって得られた暗褐色の液体についてラマンスペクトルを測定することで、これらが  $\text{bmim}^+$  カチオンと  $\text{FeCl}_4^-$  アニオンを含む  $\text{bmim}[\text{FeCl}_4]$  であるということが示された。また、元素分析においても  $\text{bmim}[\text{FeCl}_4]$  の組成と一致する結果を得た。

この  $\text{bmim}[\text{FeCl}_4]$  に磁石を近づけると、予想していたよりずっと激しく磁石にひきつけられることがわかった。図3に  $\text{bmim}[\text{FeCl}_4]$  が、磁石(半径1cm, 中心磁束密度0.55Tのネオジウム磁石)に引き寄せられる様子を示す。磁石の影響がないときには平坦であった磁性イオン液体が、磁石が近づき磁場が加わるにつれて盛り上がり、液体ドームが形成される。

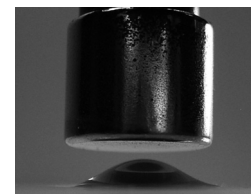


図3  $\text{bmim}[\text{FeCl}_4]$  が磁石に  
応答して液体ドームを  
形成する様子

また、図4に示すように、水中に沈んでいた  $\text{bmim}[\text{FeCl}_4]$  に磁石を近づけると、 $\text{bmim}[\text{FeCl}_4]$  が引き寄せられて浮上することも確認された。

他の液体でこのような顕著な磁場に対する応答を見ようとすると、超伝導磁石を用いた超強磁場を必要としたが、磁性イオン液体の場合は強力な永久

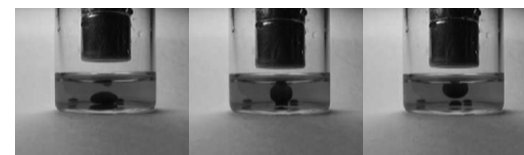


図4 水中の  $\text{bmim}[\text{FeCl}_4]$  が磁石に  
応答して浮上する様子

磁石を用いる程度で同様の現象を見ることができ。これは磁性イオン液体が通常の液体に比べて非常に大きな磁化率を持った液体であることを示している。SQUID法による実験で、 $\text{bmim}[\text{FeCl}_4]$  は300Kで  $40.6 \times 10^{-6} \text{ emu g}^{-1}$  という大きさの質量磁化率を持つことがわかった。

### 4. 未来材料としての磁性イオン液体

常温で液体であり磁場への応答が非常に大きいという磁性イオン液体の性質を利用し、(超伝導磁石のような大掛かりな装置を必要とせずに)永久磁石を

用いた様々な応用の可能性が考えられる。図5は、磁性イオン液体、 $\text{bmim}[\text{FeCl}_4]$  中で、窒素ガスを気泡としてガラスのキャピラリー管の先端から噴出したときの、気泡の磁石に対する応答の様子を示す。

磁石が近づくとそれに反発するように窒素ガスの気泡の軌道が湾曲することがわかる。これは、大きな磁化率を持っている磁性イオン液体中であると、

磁化率が小さな物質は相対的に負の磁化率を持っているとみなすことができ、磁石に反発するように運動すると考えることができる。磁性イオン液体中の物質が磁石に反発する大きさは、外部から与える磁束密度およびその勾配、物質の密度、磁化率によって決まる。したがって、磁束を調節することによる液体中の物質輸送、物質の密度や磁化率に応じた分配などが磁性イオン液体の登場により可能となるかも知れない。



図5  $\text{bmim}[\text{FeCl}_4]$  中の  $\text{N}_2$  の  
気泡が磁石に反発する様子

したがって、磁束を調節することによる液体中の物質輸送、物質の密度や磁化率に応じた分配などが磁性イオン液体の登場により可能となるかも知れない。

磁性イオン液体の研究は今まさに始まったばかりであり、その応用に関する全体像を俯瞰するのは時期尚早である。今から5年、10年の間に、磁性イオン液体に関する多くの研究がなされ、その結果さまざまな場面での応用が実現されている可能性が高いと筆者らは考えている。

参考文献

- 1) S. Hayashi and H. Hamaguchi: Chem. Lett. 33 (2004) 1590.
- 2) S. Hayashi, S. Saha and H. Hamaguchi: IEEE Transactions on Magnetics. 42 (2006) 12.
- 3) N. Hirota, T. Homma, H. Sugawara, K.Kitazawa, M. Iwasawa, S. Ueno, H.Yokoi, Y. Kakudate, S. Fujiwara and M. Kawamura: Jpn. J. Appl. Phys. 34 (1995) 991.
- 4) 廣田憲之, 菅原宏治, 北沢宏一: 固体物理 32 (1995) 146.
- 5) M. Takeda and K. Nishigaki: Phys. Rev. A. 43 (1991) 2081.
- 6) N. Hirota, Y. Ikezoe, H. Uetake, T. Kaihatsu, T.Takayama and K.Kitazawa: RIKEN Rev. 44 (2002) 159.
- 7) Y. Ikezoe, N. Hirota, J. Nakagawa and K. Kitazawa: Nature. 393 (1998) 750.
- 8) 武富荒, 近角聡信:『磁性流体』日刊工業新聞社