

イオン液体[bmim][Tf₂N]の低温熱容量

(東工大応セラ研) 藤本淳二, ○阿竹 徹, 山田 洋平, 東條壮男, 川路 均

【序】イオン液体は蒸気圧が非常に低く、かつ粘性が比較的低いなどの性質を持ち、そのような特徴を活かした応用研究が盛んである。そのため、これらの性質の発現機構の解明といった基礎的研究の重要性が高まっている。そこでイオン液体の特徴である低融点の起源を始め、熱力学的挙動を明らかにする目的で、代表的なイオン液体である 1-butyl-3-methylimidazolium tri (fluoromethylsulfonyl)imide ([bmim][Tf₂N])について、液体ヘリウム温度から液体に至る広い温度範囲で熱容量測定を行った。結晶相、液相、過冷却液相およびガラス状態の熱容量を測定し、融解エントロピーなどを求め、種々の熱力学関数の絶対値を決定するとともに、熱的挙動について詳細に調べた。さらに、1-*R*-3-methylimidazolium (*R*=アルキル基)の塩について、アルキル基を変化させたときの性質の変化について考察した。

【実験】[bmim][Tf₂N]について関東化学㈱社製の高純度試料を用いた。まずグローブボックス内で試料容器に導入後、24時間真空排気し、熱交換用のHeガス10kPaを導入してそのまま封入した試料の熱容量測定を行った(試料1)。同じ試料を用いて freeze and thaw 法により試料中にとけ込んでいた空気を完全に排除し、さらに80℃で20時間真空排気した後、外気に触れさせることなく、試料容器にHe交換ガス10kPaとともに封入した(試料2)。熱容量測定は、研究室既設の断熱型熱量計を用い、試料1は13~330K、2は54~300Kの温度範囲で行った。試料の質量は、それぞれ15.7917g(0.0376878mol)、11.4508g(0.0273051mol)であった。

【結果と考察】[bmim][Tf₂N]の熱容量測定の結果をFig. 1に示す。試料1, 2の熱容量は測定全温度領域で一致した。●印はガラス状態および過冷却液体の熱容量である。液相は220Kまで比較的安定に過冷却し、昇温方向で熱容量測定が可能であった。また冷却方向では容易に過冷却し、ガラス状態となった。これを液体He温度から加熱方向で測定すると、182Kにガラスから過冷却液体への大きな熱容量ジャンプを伴うガラス転移現象が観測された。さらに温度を上昇させると、約200Kで結晶化が起こった。ガラス転移温度は融点のほぼ2/3となり、一般的なガラス形成物質における関係 $T_g \sim (2/3)T_{fus}$ とほぼ一致した。○印は結晶および液体の熱容量であり、270.4Kに融解が

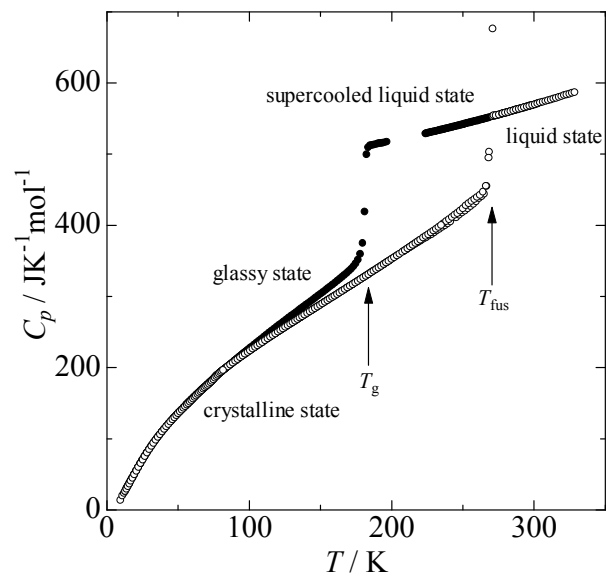


Fig. 1. Heat capacity of [bmim][Tf₂N]. open circle; crystalline and liquid states, closed circles; glassy and supercooled liquid state.

観測された。また、融点直下の結晶相では複雑な融解前駆現象が観測された。Fig. 2 で示すように、◎印は過冷却液体状態から結晶化させた場合であり、○印はその結晶をさらに昇温して試料の一部を融解させた後に冷却して再結晶化させた場合である。これらの熱容量には差があり、後者の熱容量が前者よりも大きかった。このような現象は熱履歴の違いによって異なる熱容量を持つという報告と一致した¹⁾。部分融解法による純度決定の結果、純物質の融点は 270.40 K、各試料の純度は試料 1 で 99.91 %、試料 2 で 99.96 % となった。融解エンタルピーは 24.03 kJmol⁻¹ であり、融解エントロピーは 88.88 JK⁻¹mol⁻¹ と見積もられた。一方、アルキル鎖の長いヘキシル基をもつ[hmim][Tf₂N]²⁾では融解エントロピーは 104.2 JK⁻¹mol⁻¹ と約 20 % も大きいにも関わらず、融点は 272.1 K と 1.7 K (0.6 %) しか変化していない。これはアルキル鎖が長くなったことによる凝集エネルギーの増加量と、融解エントロピーが増加量とが相殺し、融点がほとんど変化しなかったものと考えられる。

一方、Fig. 3 で示すように、結晶相において 60 K および 75 K 付近に新たに熱異常が観測された。この温度域は窒素の融点と沸点に極めて近いので、試料中に溶け込んでいる空気が熱異常となって現れる可能性も考えられたが、空気を完全に排除した試料 2 でも観測されたことから、これらの熱異常は[bmim][Tf₂N]の本質であると考えられる。また、これらの熱異常ではガラス転移に特徴的な緩和現象が観測されたことから、結晶相において何らかの不規則性が存在し、それが温度の低下により凍結してガラス状態になっていると考えられる。

参考文献

- 1) A.V. Blokhin, Y.U. Paulechka, G.J. Kabo, *Thermochimica Acta*, **445**, 75 (2006).
Y.U. Paulechka, A.V. Blokhin, G.J. Kabo, A.A. Strechan *J. Chem. Thermodynamics*, **39**, 866 (2007).
- 2) Y. Shimizu, Y. Ohte, Y. Yamamuro, K. Saito and T. Atake, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 13970 (2006).

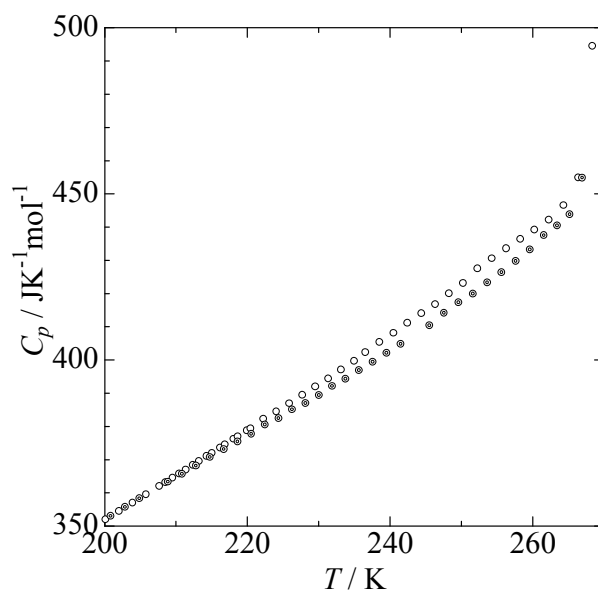


Fig. 2. Heat capacity of [bmim][Tf₂N] crystals.

○; as-crystallized sample from the supercooled liquid state, triangle; recrystallized sample from the partially melted sample.

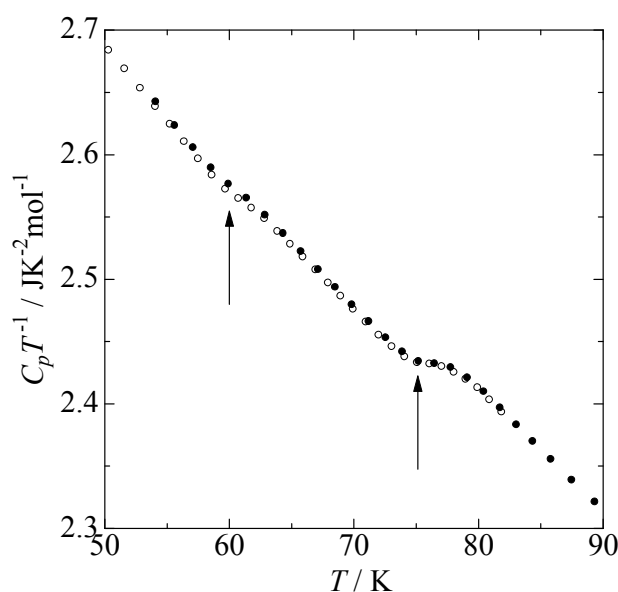


Fig. 3. Heat capacity of [bmim][Tf₂N] crystals. open circle; sample 1, closed circle; sample 2.