

(福岡大院・理) ○中島 寛子、関根 慶、柁宜田 啓史

1. 序論

断熱法を用いて熱容量を測定すると信頼性の高いデータが得られるが、装置は大型となり試料交換などに煩雑な操作が必要となる。当研究室では小型で測定操作が簡単な断熱型熱容量測定装置の作製を試みてきたが、本研究ではそれを発展させ、冷凍器を用いることによって 30 K から 350 K の温度範囲で精度・確度の高い熱容量を断熱法で測定できる装置を作製し、イオン液体 (bmim)PF₆ (1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate) の熱容量を測定した。イオン液体は常温でイオンに解離して液体として存在する塩であり、伝導性が高い、熱的・化学的に安定である、蒸気圧が非常に小さい、粘性が比較的低い、難燃性である、電位窓が広いなどの性質を持つ[1-3]。このイオン液体の熱的性質については、ガラス転移が存在し、融解過程でスパイク状の発熱現象が出現するなどの報告がされているが[1,2]、それらの詳細については现阶段では明らかにされていないことが多い。本研究ではイオン液体(bmim)PF₆の熱容量を測定し、その熱的性質を明らかにすることを試みた。

2. 実験

(i) 試料

試料には Merck 社製の純度が 99.7 % の (bmim)PF₆ を使用した。熱容量測定に用いた試料の質量は 5.585 g である。

(ii) 装置

図 1 は、作製した断熱型熱容量測定装置の構成を示したものである。断熱条件を達成するために、ロータリーポンプ (GVD-050A, ULVAC 社) とターボ分子ポンプ (PT-50, 三菱重工株式会社) で測定部を $\sim 10^{-6}$ torr の高真空にし、試料容器と断熱シールド間の温度差を熱電対で検出し、その温度差が数 mK 以内になるように断熱コントローラで制御した。ジュール熱は電流発生器 (2400, KEITHLEY) からの電流を試料容器に取り付けたヒーターに流して発生させ、その際の温度変化は ITS-90 国際温度目盛りで較正された白金抵抗温度計 (S1059PA, Minco 社) の抵抗値を自動抵抗温度計ブリッジ (5840D, Tinsley 社) で測定することで求めた。また、測定部の冷却には住友重機製

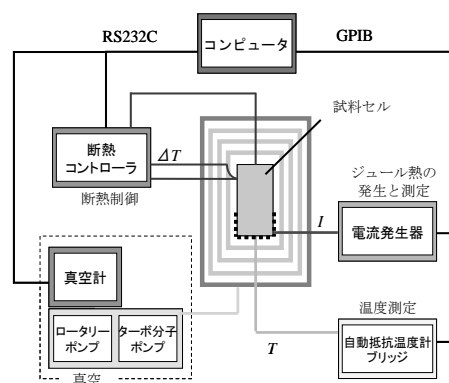


図 1. 装置構成図

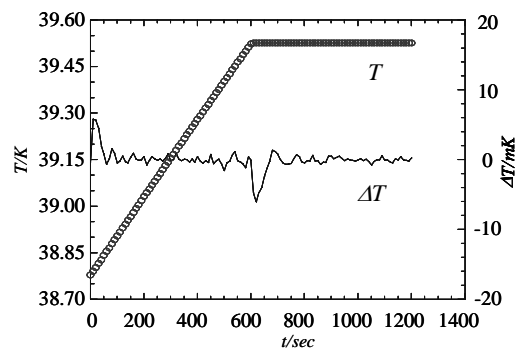


図 2. 38K 付近でジュール熱を与えた際の試料セルの温度 T と温度差 ΔT (試料セル-断熱シールド間) の時間依存性

の小型 GM 冷凍器 SRGK-408D (1st stage : 40 K, 2ndstage : 4.2 K) を用い、コールドヘッドの振動の温度測定への影響を軽減するために防振機構を設けた。熱容量の測定は、測定器とコンピュータを RS232C または GPIB インターフェイスで接続し、HP-BASIC プログラムを用いて自動で行えるようにした。図 2 は、39 K 付近でヒーター電流 (7 mA) を 600 秒間流し、その後電流を切った際の試料セルの温度 T と試料セル-断熱シールド間の温度差 ΔT の時間依存性を測定した結果である。通電時間とともに試料セルの温度 T が直線的に上昇し、ヒーターを切った後の温度が変化しないことから、断熱法による熱容量測定が低温まで可能であることが確認できた。また、温度測定には冷凍器の振動による影響はほとんど観測されなかった。

3. 結果と考察

イオン液体(bmim)PF₆ を ~0.8 K/min の冷却速度で徐冷すると準安定結晶相が得られ、この準安定結晶相を加熱すると、発熱現象を伴って最安定結晶相に転移する。また、急冷 (~5 K/min) した場合には、結晶相に転移することなくガラス状態へと転移する。図 3 は、最安定結晶相およびガラス状態から温度を上げていった際の熱容量の温度依存性を測定した結果である。最安定結晶相を加熱すると、図のように融解による熱異常のみが観測される。融点は 282.82 K、融解エンタルピーは 20.46 kJ/mol であった。その融解過程では 2 つの熱容量のピークが観測され、融解は 2 段階で進むことが分かった。また、ガラス状態から加熱していくと、192.9 K でガラス転移が観測された。ガラス転移点より高温では過冷却液体となるが、約 210 K 以上では発熱を伴って結晶相に転移する。図 4 は、その発熱現象を捉えたもので、見かけの熱容量にはいくつかの負のピークが観測された。この結果は過冷却液体が結晶化する際に複数の準安定結晶相を経過することを示すものである。これらの準安定結晶相についても熱容量測定を行った結果、特徴的な熱容量の挙動が観測された。以上の結果などを基に、(bmim)PF₆ の熱的性質について考察する。

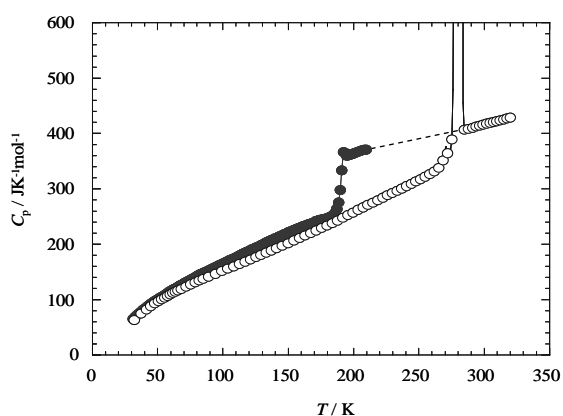


図 3. (bmim)PF₆ の最安定結晶相 (○) およびガラス状態 (●) の熱容量の温度依存性

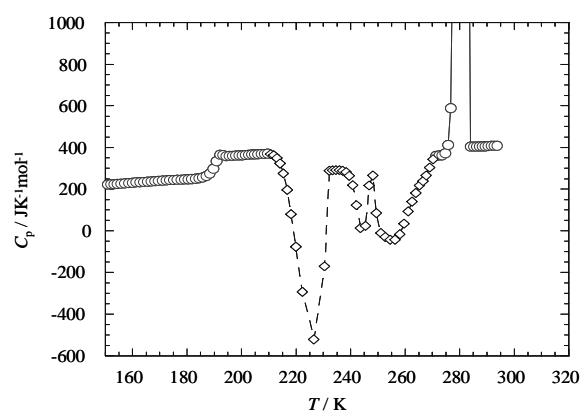


図 4. 過冷却液体で観測される結晶化による発熱現象 (熱容量に負の見かけのピーク (◇) が出現する)

参考文献

1. Xu, et al., *J. Phys. Chem. B* **107** 11749-11756 (2003).
2. Gennady J. Kabo, et al., *J. Chem. Eng. Data* **49** 453-461 (2004).
3. Aliaksei A. Strechan, et al., *J. Chem. Eng. Data* **52** 1791-1799 (2007)