

イオン液体(C₄mim)PF₆の熱容量測定において 観測される部分的な秩序状態

¹福岡大理

○小池拓嗣¹, 井手籠輝也¹, 渡辺啓介¹, 柁宜田啓史¹

Partially ordered state of ionic liquid (C₄mim)PF₆ observed by heat capacity measurement

○Takushi Koike¹, Teruya Idegomi¹, Keisuke Watanabe¹, Keishi Negita¹
¹Department of Chemistry, Fukuoka University, Japan

【Abstract】 Ionic liquids (ILs) are composed of bulky cation and anion, and have characteristic properties such as low melting point and low vapor pressure. Scientifically, it has been suggested that there is a crystal-like order even in the liquid state. In the present study, heat capacities of ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate (C₄mim)PF₆ have been measured as a function of temperature. When cooled rapidly and then C_p was measured on heating, a normal glass transition ($T_g = 194$ K) was observed. While cooled slowly, an exothermic heat due to crystallization was observed. In this case, on heating, C_p showed a broad glass transition around T_g , indicating that not only a crystal but also a partial glass is formed. Based on these results, we will discuss the partially ordered state of this ionic liquid.

【序】 イオン液体は嵩高いカチオンとアニオンからなるイオン性の化合物である。低融点、不揮発性などの性質を持ち、液体であるにもかかわらず、固体のような秩序が存在することが指摘されている[1]。本研究では、イオン液体 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate (C₄mim)PF₆を取り上げ、熱容量測定を行った。この物質の熱的性質は C_p や DSC 測定で研究されてきたが[2, 3]、相関係については明らかにされていないことが多い。本研究では、断熱型熱量計を用い、この物質の相関係を明らかにし、指摘されているような部分的な秩序状態[4]が存在するかどうか焦点をあてて研究を行った。

【実験】 試料の(C₄mim)PF₆には Merck 社製のもの(純度: 99.8%以上)を 4.5612 g 使用した。試料中に含まれる水を取り除くために、真空状態(< 10⁻³ torr)で約 2 日間、脱水した。含まれる水分量を Karl Fischer 法で測定すると、154 ppm であった。熱容量は自作の断熱型熱容量測定装置を用いて測定した。冷却には冷凍器(SRGK-408D, 住友重機)を使用し、断熱条件を達成するために、断熱シールドと試料セルの温度を断熱コントローラで等しくし、系内をロータリポンプ(GVD-050A, ULVAC)とターボ分子ポンプ(PT-50, 島津製作所)で 10⁻⁶ torr より高真空にした。試料セルに Joule 熱を与え、その際の試料セルの温度上昇から、熱容量を求めた。温度測定はスーパーサーモメータ(1594A, Fluke)を、Joule 熱は電流発生器(6228A, Keithley)を用いて発生させた。また、装置とコンピュータを GPIB または RS-232C で接続し、HP-BASIC を使った Program で熱容量を自動測定した。

【結果と考察】 Fig. 1 は、熱容量測定を行った際の熱履歴を示したものである。破線は冷却を表し、青: ~4 K/min、緑: ~0.8 K/min、赤: ~0.01 K/min の冷却速度である。実線

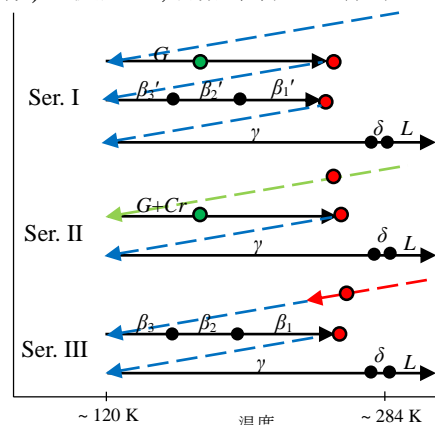


Fig. 1: 熱履歴と熱容量測定
破線: 冷却過程 実線: 熱容量測定
緑丸: ガラス転移 赤丸: 発熱挙動
黒丸: 相転移

は昇温方向での熱容量測定を表しており、緑丸:ガラス転移、赤丸:発熱挙動、黒丸:相転移である。 G と L は、それぞれ、ガラスと液体相で、 $\beta, \gamma, \delta, Cr$ は結晶相である。

1. ガラス転移近傍の熱容量

試料を $\sim 4 \text{ K/min}$ で冷却してガラス状態にし、昇温方向で熱容量を測定した結果が Fig. 2(赤)である(Ser. I)。194 K 付近で明瞭なガラス転移が観測され、更に温度を上げていくと、212 K 付近で結晶化による発熱が起こった。一方、試料を $\sim 0.8 \text{ K/min}$ で冷却した場合、冷却過程で、251.1 K 付近で結晶化による発熱が観測された(Ser. II)。その結晶化した試料の熱容量を測定した結果が Fig. 2(青)であり、190 K 付近でブロードなピークが観測された。このガラス転移で、ガラスと結晶が混在した状態から、液体と結晶が混在した状態になったと考えられる。ガラス転移後、更に温度を上げていくと、230 K 付近で結晶化による発熱が観測され、最安定結晶相へ転移した。

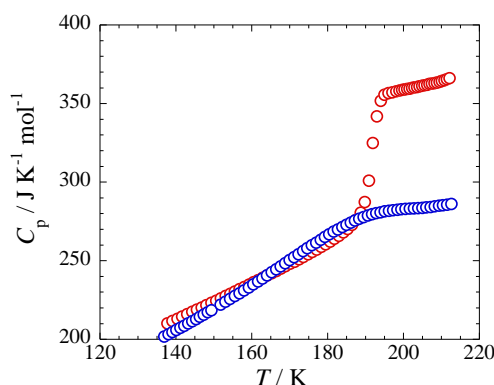


Fig. 2: ガラス転移点近傍の熱容量

2. 準安定結晶相の熱容量

試料を $\sim 0.01 \text{ K/min}$ で冷却した場合には、冷却過程で 246 K 付近に結晶化による大きな発熱が観測された(Ser. III)。その結晶化した試料の熱容量を測定した結果が Fig. 3(赤)である。準安定結晶相間の相転移による明瞭な熱異常が 175 K ($\beta_3 \rightarrow \beta_2$)と 215 K ($\beta_2 \rightarrow \beta_1$)に観測された。二つの転移が観測された後に、更に温度を上げると発熱して最安定結晶相へ転移した。次に、Fig. 2(赤)の発熱後、試料を急冷して熱容量を測定した結果が Fig. 3(青)である。準安定結晶相間の相転移による小さな熱異常が 175 K ($\beta_3' \rightarrow \beta_2'$)と 215 K ($\beta_2' \rightarrow \beta_1'$)に観測された。更に温度を上げていくと、230 K 付近で発熱し、最安定結晶相へ転移した。準安定結晶相の熱容量を比較すると(Fig. 3)、 $\beta_3', \beta_2', \beta_1'$ の熱容量は、 $\beta_3, \beta_2, \beta_1$ の熱容量より小さく、ガラスと結晶が混在した状態を示していると考えられる。

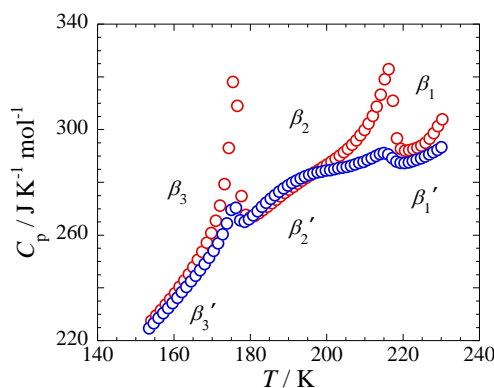


Fig. 3: 結晶化した試料の熱容量

3. 最安定結晶相の熱容量

Fig. 4 は最安定結晶相の熱容量の温度依存性を示したものである。熱容量は融解までは、なだらかに増大するが、融解付近では熱容量は二つのピークに分かれた。 γ 相から δ 相への転移が起こり、その後融解すると考えられる。

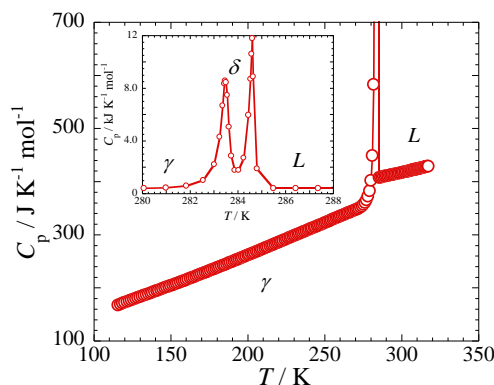


Fig. 4: 最安定結晶相の熱容量

【参考文献】 [1] E. W. Castner Jr. et al., *J. Chem. Phys.* **132** 120901 (2010). [2] G. J. Kabo et al., *J. Chem. Eng. Data* **49** 453 (2004). [3] T. Endo et al., *J. Phys. Chem. B* **114** 407 (2010). [4] H. Hamaguchi et al., *Adv. Chem. Phys.* **131** 85 (2005)