

真空中熱重量測定によるイオン液体の 蒸発ダイナミクス解析と蒸発開始温度予測

Thermodynamics of Ionic Liquid Evaporation under Vacuum

神戸大院工¹, 近大高専² ○堀家 匠平¹, 綾野 真人¹, 都野 雅大¹, 小柴 康子¹, 福島 達也¹,
三崎 雅裕^{1,2}, 石田 謙司¹

Kobe Univ.¹, Kindai Univ. Tech. Coll.² ○Shohei Horike¹, Masato Ayano¹, Masahiro Tsuno¹, Yasuko
Koshihara¹, Tatsuya Fukushima¹, Masahiro Misaki^{1,2}, Kenji Ishida¹

E-mail: kishida@crystal.kobe-u.ac.jp

1. はじめに

イオン液体 (ionic liquid; IL) は 100 °C 以下に融点を持つ塩であり、その難揮発性や化学的安定性、難燃性、高イオン伝導性などから第3の液体として注目されている。他の液体と決定的に異なる性質のひとつは難揮発性であり、真空中であっても広い温度域にわたって蒸発挙動を示さないため、真空中で利用できる液体としていくつかのアプリケーションが報告されている¹⁻³。しかし IL を真空中で液体として安定に利用できる温度域は不明であった。当グループはこれまでに、IL の真空中熱重量測定 (thermogravimetry; TG) を行うことでその蒸発挙動を報告してきた⁴。今回、種々の IL について真空中 TG 測定を行い Clausius-Clapeyron プロットを作成することで、イオン間相互作用と蒸発ダイナミクスの関係を調べた。また複数の圧力下での TG データから、任意の圧力下での蒸発開始温度 (液体として利用できる上限温度) を予測する式を新たに導出したので報告する。

2. 実験方法

真空熱天秤装置を用いて、任意の圧力下 (0.005, 50, 5000 Pa) での TG 測定を行った。Figure 1 に本実験で使用した IL を示す。アニオンを TFSI に固定しカチオンのみを変更することで、イオン間相互作用が蒸発ダイナミクスに与える影響を調べた。

3. 結果と考察

Figure 2 に 2 °C·min⁻¹ の昇温速度にて測定した EMI-TFSI の TG データを示す。全ての圧力下にて熱分解温度 (712 K)⁵ 以下で重量減少が完了したため、真空中では分解することなく蒸発することがわかる。重量減少が -1% に到達する温度を蒸発開始温度と定義すると、真空度の増加とともに蒸発開始温度が低下する挙動が見られた (5000 Pa: 566.5 K, 50 Pa: 482.9 K, 0.005 Pa: 439.8 K)。TG データより作成した Clausius-Clapeyron 式は、測定時の周辺圧力によらずお

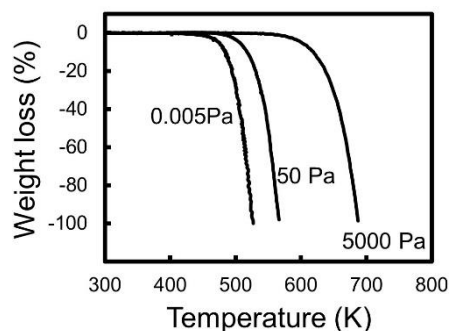


Fig. 2 TG data of EMI-TFSI under various vacuum levels.

よそ $\ln p = -13437/T + 23.3$ に乗り、液体の飽和蒸気圧が周辺圧力によらず温度のみに依存する一般的挙動と一致した (ここで p は飽和蒸気圧、 T は絶対温度)。上記 Clausius-Clapeyron 式の p に周辺圧力 P_b を代入することで、その圧力下での理論沸点 T_b を計算した (5000 Pa: 894 K, 50 Pa: 679 K, 0.005 Pa: 474 K)。この理論沸点 T_b と蒸発開始温度の実測値 T_{onset} ならびに周辺圧力 P_b の間に、

$$\frac{T_{\text{onset}}}{T_{\text{onset}} + T_b} = -0.00681 \cdot \ln P_b + 0.444 \quad (1)$$

の良好な関係があることを見出した。すなわち、ひとたび Clausius-Clapeyron 式を得ることができれば、任意の圧力 P_b における理論沸点 T_b を求めることができ、式(1)から蒸発開始温度 T_{onset} を予測することができる。実際に Fig. 1 に示した他の IL の蒸発開始温度を式(1)から計算したところ、全ての IL について実測値を約 4% の誤差で再現したため、式(1)は、真空中で IL を使用する際の上限温度決定に利用できる⁶。講演では、Fig. 1 に示す IL のイオン間相互作用と蒸発ダイナミクス (エンタルピー、エントロピー) との関係や、蒸発後の IL の構造に関する熱力学的考察も紹介する。

参考文献

- [1] Takeyama et al., *Cryst. Growth Des.* **11**, 2273 (2011).
- [2] Horike et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**, 05FT03 (2014).
- [3] Horike et al., *Chem. Lett.* **45**, 1156 (2016).
- [4] 綾野真人他, 信学技報 **113**, 27, (2013).
- [5] Tokuda et al., *J. Phys. Chem. B* **109**, 6103 (2005).
- [6] Horike et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* (in press).

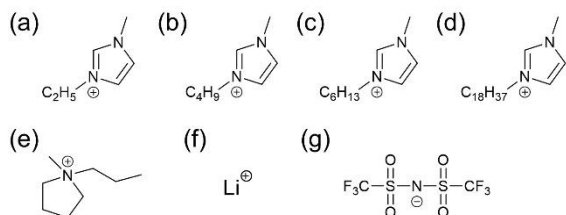


Fig. 1 Chemical structures of the tested ILs. (a) EMI, (b) BMI, (c) HMI, (d) OdMI, (e) P13, and (f) lithium cations, all of which are combined with the (g) TFSI anion.