文章编号：1000-5773(2013)02-0253-08

室温离子液体[Emim][PF_6]和[Bmim][PF_6]压致相变的拉曼散射研究*

朱　祥，王永强，王　征，程学瑞，袁朝圣，陈镇平，苏　磊

（郑州轻工业学院高压科学与技术研究中心，河南郑州　450002）

摘要：室温条件下，采用拉曼光谱仪和四柱型金刚石压砧(DAC)，对两种室温离子液体的压致相变进行了详细的研究。实验表明，对于常压下为固态的1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([Emim][PF_6]，$C_6H_{11}F_6N_2P$)离子液体，压力增加到约0.86 GPa时，发生固－固相变；对于常压下为液态的1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([Bmim][PF_6]，$C_8H_{15}F_6N_2P$)离子液体，压力增加到约0.62 GPa时，发生液－固相变，增加到约1.45 GPa时，发生固－固相变。此外，还对[Bmim][PF_6]加压后的卸压过程进行了详细分析，结果表明：离子液体[Bmim][PF_6]在0～2 GPa范围内的压致相变是可逆的。

关键词：室温离子液体；拉曼光谱；相变；高压

中图分类号：O521.2　　**文献标识码**：A

1　引　言

室温离子液体(Room Temperature Ionic Liquids，简写为RTILs)是指在室温或近于室温下呈液态、完全由离子构成的物质。值得一提的是，随着对离子液体研究的不断深入，其熔点范围不断扩大，事实上，很多离子液体在－100～200 ℃间都保持流动状态。其主要特点是：几乎没有蒸汽压，不挥发，无色，无嗅；具有较大的稳定温度范围[1]，较好的化学稳定性及较宽的电化学稳定电位窗口[2]；通过阴阳离子的设计，可调节其对无机物、水、有机物及聚合物的溶解性[3]，且其酸度可调至超强酸[4-5]；同时离子液体还具有反应条件温和、环境友好的特点[6-8]。此外，多种重要的化学反应(如加成反应[6]、加氢反应[9]、烷基化反应、酰基化反应[10]、氢醛化反应[11]、酯化反应[12]等)均可在离子液体介质中进行，避免了其它有毒溶剂及催化剂的使用。由于室温离子液体是一种很好的溶剂，可循环使用，且效率无明显下降，对环境没有污染，被称为超级绿色溶剂。因此，离子液体越来越受到众多研究者的重视。近年来，离子液体在溶剂萃取、物质的分离和纯化、废旧高分子化合物的回收、燃料电池和太阳能电池、工业废气中二氧化碳的提取、地质样品的溶解、核燃料和核废料的分离与处理等方面也显示出潜在的应用前景[13-14]。在基础研究方面，多集中于常压下的物理化学性质的研究，包括熔点、密度、黏度，以及阴阳离子结构等[1-2,15-16]。

总的说来，国内外文献发表的工作主要集中于离子液体的应用研究方面，对离子液体凝聚态结构和相变的研究却相对较少，离子液体在高压等极端条件下的凝聚态结构研究则更为少见。实际上，在离子液体研究的初期，由于目的是降低离子盐的熔点，凝聚态的结构和相变自然成为离子液体研究的中心工

* **收稿日期**：2011-10-21；**修回日期**：2012-03-03

基金项目：国家自然科学基金(21273206，51002144)；河南省高等学校青年骨干教师资助计划(2010GGJS-110)；河南省教育厅自然科学基金(2009A140009)；郑州轻工业学院博士科研基金

作者简介：朱　祥(1982—)，男，硕士研究生，主要从事高压物理研究. E-mail：zhuxiang123zx@sina.com

通讯作者：苏　磊(1977—)，男，博士，副教授，硕士生导师，主要从事高压物理研究. E-mail：zz_sulei@163.com

作。然而,制备低熔点室温离子液体的方法成熟后,更深一步的基础研究却开始滞后。同时,也可以看到,室温离子液体本身一些很必要的物理常数还没有核准甚至尚未测定,关于室温离子液体自身结构和性质之间联系的研究,虽然有一些相对成熟的观点,但还未能从理论上给出明确的解释,这些都限制了室温离子液体研究工作的进一步开展。

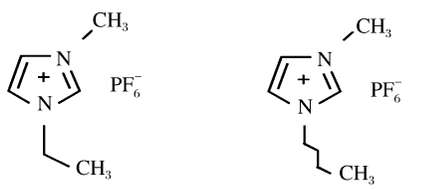
研究表明,有机或无机材料在压力的作用下会使其结构发生改变,从而使包括电子能带结构这一本质性质在内的多种物理、化学、机械等性质发生改变。但很多高压相经卸压后无法保持[17],给研究高压下物质的结构及结构转变带来困难。正因为此,原位高压测试技术成为了解高压下物质结构及结构转变的必备实验手段。拉曼光谱技术是原位高压测试中研究高压下物质结构及结构转变的一个非常重要的分析测试手段[18]。借此技术,人们在研究中已经取得了很大的成功和进展[19]。随着金刚石压砧(DAC)和传压介质及封垫材料等一系列实验技术的进一步突破,大大推进了高压测试技术的研究进展[20-24]。

一般而言,物质的熔点通常随压力的增加而升高,压力可以提高离子液体的结晶温度,而且,压力与温度、组分是任何研究体系中 3 个独立的物理参量,压力的作用是任何其它手段无法代替的。从现有文献来看,关于高压下室温离子液体的研究,主要针对高压导致离子液体分子内部各原子间振动、转动的影响,以及离子液体发生相变时压力点的判定等[25-26]方面。本课题组曾用原位高压差热分析(DTA)方法,研究了室温离子液体 1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([Emim][PF_6],$C_6H_{11}F_6N_2P$)和 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([Bmim][PF_6],$C_8H_{15}F_6N_2P$)在 1 GPa 压力下的高压相图,同时运用广角 X 射线散射方法探讨了[Emim][PF_6]可能出现的高压新相[27]。进而,采用原位金刚石压砧技术详细研究了[Bmim][PF_6]在 2 GPa 下的相行为,首次提出一种室温离子液体的高压回收方法[28]。为了进一步深入了解室温离子液体这种特殊超级绿色材料的内在结构,本研究根据两种常见室温离子液体的高压拉曼光谱,详细分析高压下其凝聚态结构、相变等信息,为室温离子液体在基础研究和应用方面提供进一步详实的参考依据。

2 实 验

2.1 样品选取

选取化学反应中广泛应用且常压下物理化学性质非常稳定的两种离子液体:1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([Emim][PF_6],$C_6H_{11}F_6N_2P$)和 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([Bmim][PF_6],$C_8H_{15}F_6N_2P$)(河南利华制药有限公司),经处理后,纯度均为 99.9%以上。两种离子液体分子量分别为 256.13 和 284.18。室温常压下,[Emim][PF_6]是白色固体,[Bmim][PF_6]是无色透明液体。图 1 为两种室温离子液体[Emim][PF_6]和[Bmim][PF_6]的分子结构示意图。



(a) [Emim][PF_6] (b) [Bmim][PF_6]

图 1 室温离子液体分子结构示意图

Fig. 1 The molecular structure of [Emim][PF_6] and [Bmim][PF_6]

2.2 实验装置和方法

实验所用高压装置为微型四柱型金刚石压砧(Diamond Anvil Cell,DAC),其工作原理如图 2 所示。金刚石砧面直径约为 500 μm。高压密封垫片选用 T301 不锈钢片,垫片经预压后厚度约为 60 μm,垫片中心的样品腔直径约为 200 μm。入射光源为美国 Coherent 公司生产的 Verdi-V2 型、波长为 532 nm 的单纵模二极管泵浦固体激光器,激光器的输出功率为 300 mW。实验所用拉曼光谱仪的型号为 Acton Spectra Pro500i,焦距为 500 mm,波长分辨率为 0.05 nm (435.8 nm)[29]。样品信号采集系统为液氮制冷的 CCD 探测器。压机样品腔内的压力采用红宝石荧光技术进行标定[22]。

实验所处环境温度为 295 K。室温常压下,[Emim][PF_6]是固态,为了使 DAC 压机样品腔内的压力尽可能均匀分布,需要向样品腔内充入液 Ar 作为传压介质。室温常压下,[Bmim][PF_6]是液态,未

使用传压介质。实验步骤如下：首先将用于压力标定的红宝石(厚约 0.05 mm、两面抛光的红宝石片)和固态离子液体颗粒装入样品腔，然后将样品腔轻轻合上并留有一条小缝(不将样品腔封死，留有小缝但不易过大，以免液态传压介质进不了样品腔内或进入样品腔时压标红宝石和固态离子液体颗粒被冲出)。将整个压机放入被液化的氩气容器内，然后拧紧加压螺钉将样品腔密封。取出压机放于显微镜下，观察液态传压介质注入是否成功。加压过程中，每加一次压力均需保持压机稳定 5 min 以上，以使实验体系获得尽可能均匀的静态压力分布，然后进行拉曼光谱采集，直至预定压力为止。拉曼光谱采集时间设定为 60 s。

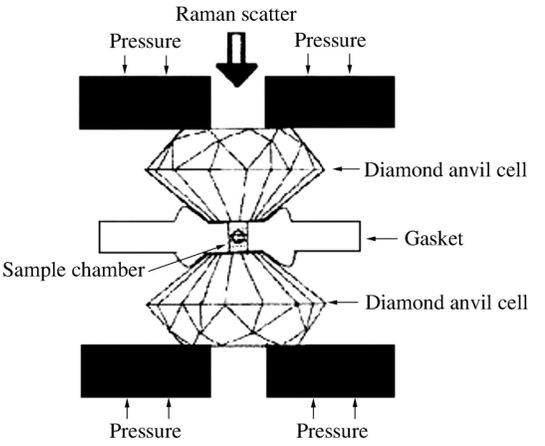


图 2　金刚石压砧示意图

Fig. 2　Schematic diagram of diamond anvil cell

3　实验结果与分析

3.1　离子液体[Emim][PF$_6$]测试结果与分析

图 3(a)、图 3(b)、图 3(c)和图 3(d)给出了[Emim][PF$_6$]在加压过程中不同压力下 4 个波数段的拉曼光谱，图 3(e)、图 3(f)、图 3(g)和图 3(h)给出了各拉曼峰随压力的变化关系。

实验获得的[Emim][PF$_6$]拉曼光谱中，3 个拉曼峰 479.15、577.69 和 750.99 cm^{-1} 对应于[Emim][PF$_6$]阴离子[PF$_6$]$^-$ 的 3 种振动模式，此与 Berg 在文献[30]中指认的拉曼峰相一致。两者的差别主要在于不同阳离子对阴离子振动模式的影响，以及不同压力下拉曼峰峰位的移动。其余拉曼峰主要由阳离子部分贡献。

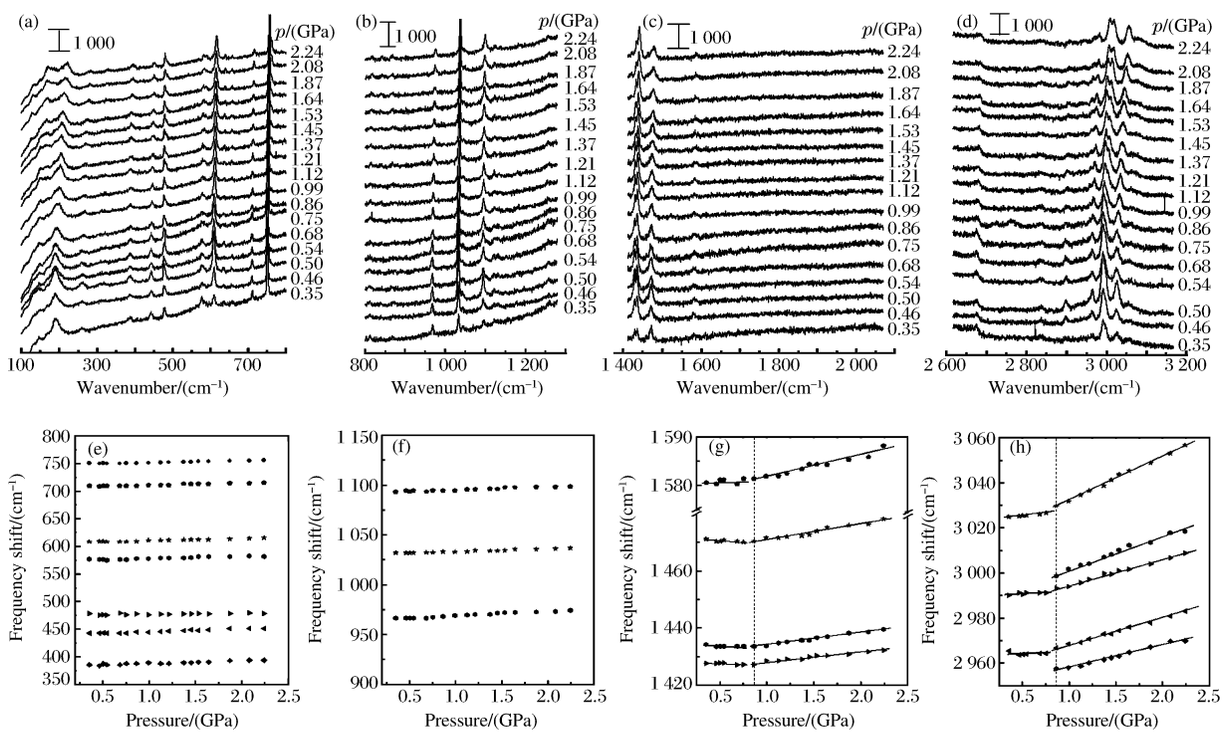


图 3　不同压力下[Emim][PF$_6$]的拉曼光谱及各拉曼峰随压力的变化关系(加压过程)

Fig. 3　Raman spectra of [Emim][PF$_6$] under different pressures and relation between the wavenumber and pressure in pressing process

从图 3(a)、图 3(b)、图 3(c)和图 3(d)中可以看出，随着压力的增加，拉曼峰均向高波数方向偏移，这是由于随着压力的增加，分子间及分子内部原子间的距离缩短，导致咪唑环收缩，C—C、C—N、C—H 等键长缩短等现象发生，相应的键力增强，振动频率增加，故拉曼峰向高波数方向移动。不同的拉曼峰随压力的变化速率不同，是由不同振动模式受压力的影响程度不同所致。

由图 3(d)可以看出，当压力达到 0.86 GPa 时，在 2 957.7 和 3 000.5 cm^{-1} 波数位置出现新的拉曼峰，表明在此压力下，[Emim][PF_6]分子内部出现了新的振动模式，结构发生了变化。此外，从图 3(c)和图 3(d)可以看出，拉曼峰 1 427.75、1 434.43、1 471.21、1 580.57、2 965.50、2 990.34 和 3 025.12 cm^{-1} 随压力增加的变化曲线在 0.86 GPa 压力点附近出现明显的拐点，表明[Emim][PF_6]对应的振动模式在此压力点前、后处于不同的物理状态，由此推测：[Emim][PF_6]在压力增加到 0.86 GPa 时可能发生了相变。因常温常压下，[Emim][PF_6]为固态，故推测该相变为固－固相变。此结论与苏磊等[27]用高压差热分析(DTA)等测试手段证实的在液相与固相之间存在中间相的研究结果相符。继续加压，达到实验提供的最高压力 2.24 GPa 时，没有再出现旧峰消失、新峰出现、拉曼峰随压力变化速率突变等现象，表明在此压力范围内该结构保持一定的稳定性。

3.2 离子液体[Bmim][PF_6]结果与分析

图 4(a)、图 4(b)、图 4(c)、图 4(d)和图 4(e)给出了[Bmim][PF_6]在加压过程中 5 个波数段的拉曼光谱。图 4(f)、图 4(g)、图 4(h)、图 4(i)和图 4(j)给出了各拉曼峰随压力的变化关系。

因为离子液体[Bmim][PF_6]与[Emim][PF_6]在结构方面具有很多相似性，区别主要是咪唑环上 N_1 位置处的取代基分别为丁基和乙基。在实验获得的[Bmim][PF_6]拉曼光谱中，3 个拉曼峰 475.03、572.48 和 745.93 cm^{-1} 对应于[Bmim][PF_6]阴离子[PF_6]$^-$ 的 3 种振动模式。此亦与 Berg 在文献[30]中指认的拉曼峰相一致。其余拉曼峰主要由阳离子部分贡献。

图 4 中 0 GPa 表示[Bmim][PF_6]在室温常压状态下测得的拉曼光谱，主要用于对比高压下的拉曼光谱是否发生变化。该测试结果与文献[30]中的图 13 给出的拉曼光谱一致。

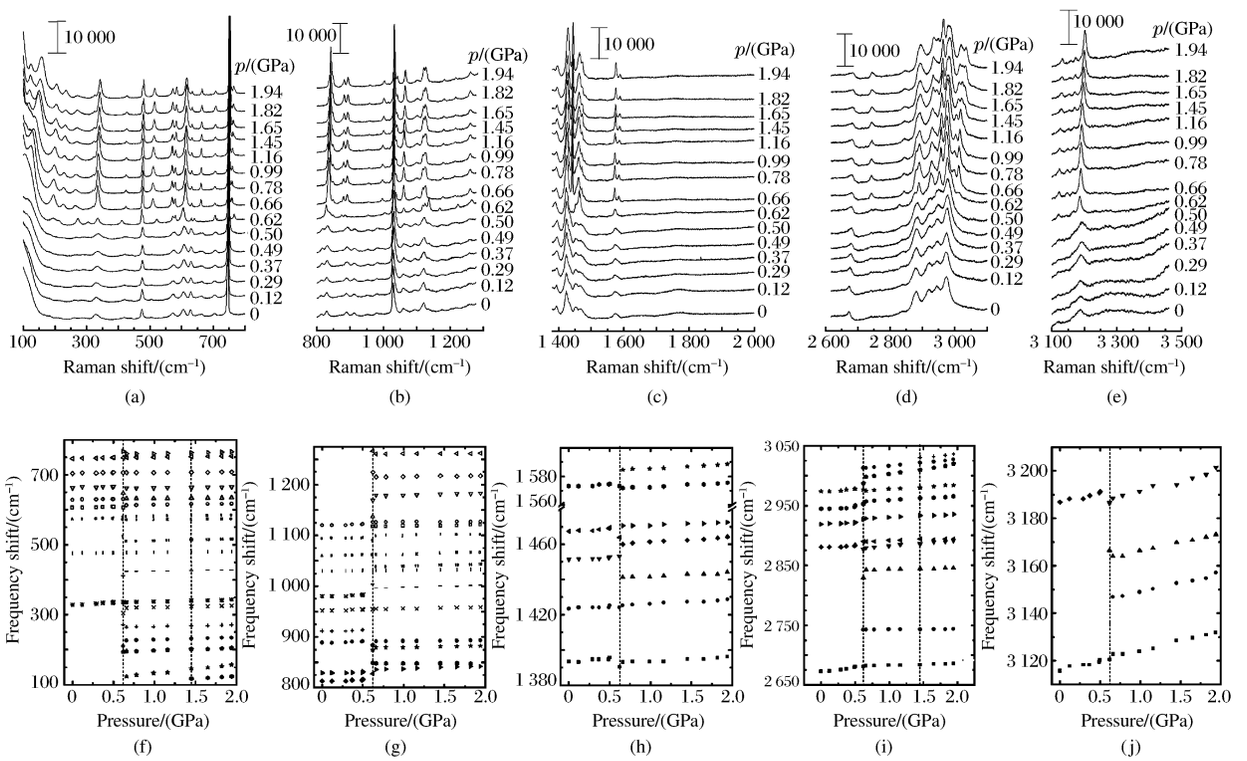


图 4 不同压力下[Bmim][PF_6]拉曼光谱及各拉曼峰随压力的变化关系(加压过程)

Fig. 4 Raman spectra of [Bmim][PF_6] under different pressures and relation between the wavenumber and pressure in pressing process

从图 4 可以看出,当压力不超过 0.50 GPa 时,[Bmim][PF_6]的拉曼峰的峰形未发生变化;当压力增加到 0.62 GPa 时,[Bmim][PF_6]拉曼峰的峰形发生明显变化,在 194.57、210.11、271.71、304.12、522.01、766.62、874.39、884.01、1 169.48、1 224.37、1 266.32、2 828.97 和 3 013.01 cm^{-1}波数位置处出现新的拉曼峰。拉曼峰 576.28、630.22 cm^{-1}分别劈裂成两个拉曼峰 572.33、581.07 cm^{-1}和 631.04、641.33 cm^{-1}。双峰 813.25、828.86 cm^{-1}变成了单峰 827.78 cm^{-1},双峰 888.61 和 911.41 cm^{-1}消失,单峰 1 120.25 cm^{-1}劈裂成 3 个拉曼峰 1 117.96、1 125.92 和 1 136.98 cm^{-1}。单峰 2 880.48 cm^{-1}劈裂成双峰 2 879.51 和 2 889.84 cm^{-1}。与常压下拉曼峰相比较,双峰 1 453.32 和 1 463.94 cm^{-1}的相对光强发生了变化。当压力增加到 0.66 GPa 时,[Bmim][PF_6]拉曼峰的峰形进一步变化,新拉曼峰出现在 123.71、195.85、225.73、264.41、509.63、759.35、1 441.26、1 470.66、1 584.61、2 741.77 和 3 146.91 cm^{-1}波数位置,拉曼峰 334.61、477.38、612.29、748.74、835.74、1 030.72、1 061.77、1 425.24、1 571.73 和 3 188.48 cm^{-1}变得很尖锐,由 630.22 cm^{-1}劈裂而成的 631.04 和 641.33 cm^{-1}又变成单峰 631.95 cm^{-1},由单峰 1 120.25 cm^{-1}劈裂而成的三峰之一 1 136.98 cm^{-1}消失。在 0.62 GPa 出现的新峰 3 013.01 cm^{-1}劈裂成双峰 2 998.07 和 3 013.03 cm^{-1}。继续增加压力,发现当压力增加到 1.45 GPa 时,在 117.81 和 3 030.51 cm^{-1}波数位置又出现新的拉曼峰,导致峰形发生变化。继续增加压力,达到实验最大压力时,没有再出现拉曼峰的峰形变化的现象。

综上旧峰消失、新峰出现和峰的劈裂等现象,表明此时[Bmim][PF_6]分子内部有旧振动模式消失和新振动模式出现的现象发生,即样品的内部结构发生了剧烈变化。拉曼峰变得尖锐,表明在该压力点前后,样品的有序性由弱转强。因常温常压下[Bmim][PF_6]为液态,液态的有序性通常较固态低,故推测[Bmim][PF_6]在压力的作用下发生了液－固相变。

[Bmim][PF_6]在加压过程中,当压力增加到 0.62 GPa 时,拉曼峰的峰形已经发生了明显变化,表明在该压力下已经发生相变。但当压力增加到 0.66 GPa 时,拉曼峰的峰形进一步变化,表明 0.62 GPa 压力下的相变并不完全,此时的[Bmim][PF_6]可能处在液、固混合相。观察到 0.66 GPa 之后的压力点拉曼峰形不再变化,表明[Bmim][PF_6]已完成由液相转变为固相的过程。由此现象推测[Bmim][PF_6]压致相变点约为 0.62 GPa。继续增加压力,在 1.45 GPa 压力时,拉曼峰的峰形又发生明显变化,在高波数位置出现新拉曼峰。推测[Bmim][PF_6]在此压力下可能发生固－固相变,即[Bmim][PF_6]与[Emim][PF_6]相似,至少存在两种固态相。

本次实验还对[Bmim][PF_6]的卸压过程进行了详细记录,如图 5 所示。图 5(a)、图 5(b)、图 5(c)、图 5(d)和 5(e)给出了[Bmim][PF_6]在卸压过程中不同压力下 5 个波数段的拉曼光谱。图 5(f)、图 5(g)、图 5(h)、图 5(i)和 5(j)还给出了各拉曼峰随压力的变化关系。

从图 5 中可以看到,当压力降低到 0.74 GPa 时,[Bmim][PF_6]拉曼峰的峰形发生了变化,拉曼峰 108.62 和 3 026.63 cm^{-1}消失。当压力降低到 0.21 GPa 时,[Bmim][PF_6]拉曼峰的峰形再次发生明显变化,双峰 568.22 和 576.37 cm^{-1}变为单峰 575.95 cm^{-1};双峰 1 116.65 和 1 124.97 cm^{-1}变为单峰 1 121.84 cm^{-1};双峰 1 570.05 和 1 582.27 cm^{-1}变成单峰 1 575.68 cm^{-1};拉曼峰 110.14、757.31、877.71、888.69、1 259.61、2 740.76、2 986.22、3 003.69 和 3 142.94 cm^{-1}消失;拉曼峰 475.62、609.45、747.05、831.62、1 060.41 和 1 028.51 cm^{-1}变得宽化;单峰 1 423.02 cm^{-1}变成双峰 1 423.71 和 1 430.87 cm^{-1};同时出现 3 个新峰 870.24、892.77 和 914.73 cm^{-1}。继续卸压至实验最低压力 0.08 GPa,发现该压力下的拉曼峰的峰形已经与常温常压下的拉曼峰一致。

综上现象,经加压至 2 GPa 后再卸压,根据卸压过程的拉曼光谱的变化情况,以及结合加压过程的拉曼光谱,可以推测,[Bmim][PF_6]首先经历固－固相变,其相变压力点不低于 0.74 GPa;接着[Bmim][PF_6]经历固－液相变,其相变点不低于 0.21 GPa。本实验过程中反映出卸压过程的两个压力相变点均低于加压过程中的两个相变点。加压与卸压过程还揭示出[Bmim][PF_6]经过不超过 2 GPa 高压处理后能够恢复到初始状态,即[Bmim][PF_6]在 0～2 GPa 压力范围内的相变是可逆的。

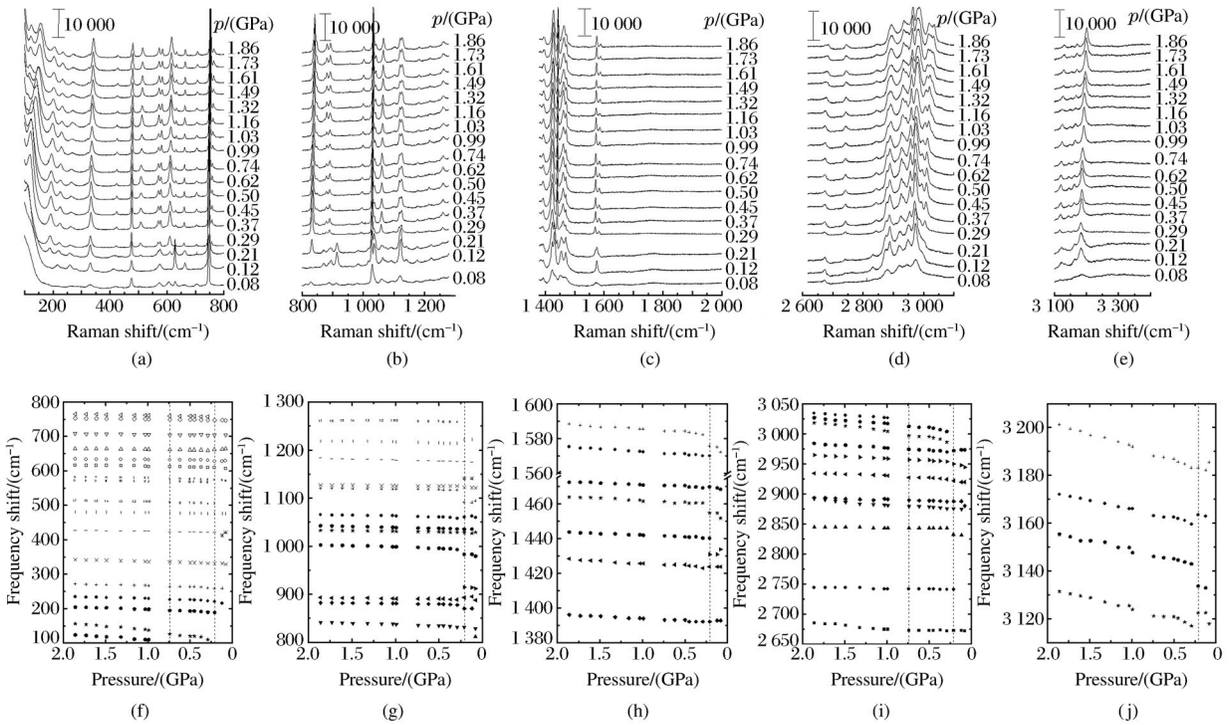


图 5 离子液体[Bmim][PF_6]在卸压过程中的拉曼光谱及各拉曼峰随压力的变化关系

Fig. 5 Raman spectra of [Bmim][PF_6] under different pressures and relation between the wavenumber and pressure in pressure relief process

4 结 论

对室温离子液体[Emim][PF_6]和[Bmim][PF_6]进行了原位高压拉曼光谱研究。结果表明,常温常压下,固态的离子液体[Emim][PF_6]在压力增加到约 0.86 GPa 时可能发生了固－固相变,说明[Emim][PF_6]至少存在两种固态相。常温常压下,液态的离子液体[Bmim][PF_6]在压力增加到约 0.62 GPa时可能发生了液－固相变。当压力增加到约 1.45 GPa 时可能发生了固－固相变,说明[Bmim][PF_6]至少也存在两种固态相。加压与卸压过程表明,[Bmim][PF_6]在 0～2 GPa 压力范围内的相变是可逆的。

感谢经福谦院士对本工作的支持和鼓励!

References:

[1] Fuller J, Carlin R T, de Long H C, et al. Structure of 1-ethyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate: Model for room temperature molten salts [J]. Chem Soc Chem Commu, 1994(3): 299-300.

[2] Bonhote P, Dias A P, Papageorgiou N, et al. Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts [J]. Inorg Chem, 1996, 35(5): 1168-1178.

[3] Wasserscheid P, Keim W. Ionic liquids-new "solutions" for transition metal catalysis [J]. Angew Chem Int Ed, 2000, 39(21): 3772-3789.

[4] Tait S, Osteryoung R A. Infrared study of ambient-temperature chloroaluminates as a function of melt acidity [J]. Inorg Chem, 1984, 23(25): 4352-4360.

[5] Abdul-Sada A A K, Greenway A M, Seddon K R, et al. A fast atom bombardment mass spectrometric study of room-temperature 1-ethyl-3-methylimidazolium chloroaluminate (Ⅲ) ionic liquids. Evidence for the existence of the

decachlorotrialuminate (Ⅲ) anion [J]. Org Mass Spectrom,1993,28(7):759-765.

[6] Jaeger D A,Tincker C E. Diels-Alder reactions in ethylammonium nitrate,a low-melting fused salt [J]. Tetrahedron Lett,1989,30(14):1785-1788.

[7] Lee C W. Diels-Alder reactions in chloroaluminate ionic liquids:Acceleration and selectivity enhancement [J]. Tetrahedron Lett,1999,40(13):2461-2464.

[8] Petra L,Nazira K. Phosphonium tosylates as solvents for the Diels-Alder reaction [J]. Tetrahedron Lett,2001,42(10):2011-2014.

[9] Dyson P J,Ellis D J,Parkerc D G,et al. Arene hydrogenation in a room-temperature ionic liquid using a ruthenium cluster catalyst [J]. Chem Commun,1999(1):25-26.

[10] Adams C J,Earle M J,Roberts G,et al. Friedel-Crafts reactions in room temperature ionic liquids [J]. Chem Commun,1998(19):2097-2098.

[11] Knifton J F. Syngas reactions:Part Ⅷ. The ruthenium 'melt'-catalyzed oxonation of terminal olefins [J]. J Molec Catal,1988,47(1):99-116.

[12] Deng Y Q,Shi F,Beng J J,et al. Ionic liquid as a green catalytic reaction medium for esterifications [J]. J Molec Catal A:Chem,2001,165(1/2):33-36.

[13] Holbrey J D,Seddon K R. The phase behaviour of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborates;ionic liquids and ionic liquid crystals [J]. J Chem Soc,Dalton Trans,1999(13):2133-2140.

[14] Wilkes J S,Zaworotko M J. Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids [J]. Chem Commun,1992,13:965-967.

[15] Quarmby I C,Mantz R A,Goldenberg L. Stoichiometry of latent acidity in buffered chloroaluminate ionic liquids [J]. Anal Chem,1994,66(22):3558-3561.

[16] Quarmby I C,Osteryoung R A. Latent acidity in buffered chloroaluminate ionic liquids [J]. J Am Chem Soc,1994,116(6):2649-2650.

[17] Seddon K R. Ionic liquids for clean technology [J]. J Chem Tech Biotechnol,1997,68(4):351-356.

[18] Chen J Y,Zhang H,Xiao W S,et al. Review of diamond anvil cell for *in-situ* high-temperature and high-pressure spectroscopic study [J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory,2004,21(2):209-216. (in Chinese)
陈晋阳,张　红,肖万生,等. 金刚石压腔高温高压原位谱学研究的评述 [J]. 光谱实验室,2004,21(2):209-216.

[19] Yu H M,Guo X Y,Liu Y,et al. Raman study of the phase transformations of TiO_2 under static high-pressure [J]. The Journal of Light Scattering,2008,20(2):131-135. (in Chinese)
于华民,郭星原,刘　莹,等. 微区 Raman 光谱在 TiO_2 高压结构相变研究中的应用 [J]. 光散射学报,2008,20(2):131-135.

[20] Xiao W S,Weng K N,Lü G C,et al. Experiments on reaction of polyethylene and water under high pressure and high temperature [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics,2001,15(3):169-177. (in Chinese)
肖万生,翁克难,律广才,等. 聚乙烯与水反应的高温高压实验及热力学探讨 [J]. 高压物理学报,2001,15(3):169-177.

[21] Barnett J D,Block S,Piermarini G J. An optical fluorescence system for quantitative pressure measurement in the diamond-anvil cell [J]. Rev Sci Instrum,1973,44(1):1-9.

[22] Mao H K,Xu J A,Bell P M. Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions [J]. J Geophys Res:Solid Earth,1986,91(B5):4673-4676.

[23] Xu J A,Mao H K,Bell P M. High-pressure ruby and diamond fluorescence:Observations at 0.21 to 0.55 terapascal [J]. Science,1986,232(4756):1404-1406.

[24] Bassett W A,Shen A H,Bucknum M. A new diamond anvil cell for hydrothermal studies to 2.5 GPa and from −190 to 1 200 ℃ [J]. Rev Sci Instrum,1993,64(8):2340-2345.

[25] Chang H C,Chang C Y,Su J C,et al. Conformations of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride probed by high pressure Raman spectroscopy [J]. Int J Mol Sci,2006,7(10):417-424.

[26] Chang H C,Jiang J C,Su J C,et al. Evidence of rotational isomerism in 1-butyl-3-methylimidazolium halides:A combined high-pressure infrared and Raman spectroscopic study [J]. J Phys Chem A,2007,111(38):9201-9206.

[27] Su L, Li L B, Hu Y, et al. Phase transition of [Cn-mim][PF_6] under high pressure up to 1.0 GPa [J]. J Chem Phys, 2009, 130: 184503.

[28] Su L, Li M, Zhu X, et al. *In situ* crystallization of low-melting ionic liquid [BMIM][PF_6] under high pressure up to 2 GPa [J]. J Phys Chem B, 2010, 114(15): 5061-5065.

[29] Jia R, Cui Q L, Li F F, et al. *In-situ* high pressure and high temperature Raman and Brillouin scattering research for a laser heated diamond anvil cell system [J]. The Journal of Light Scattering, 2008, 20(3): 212-217. (in Chinese)
贾 茹, 崔启良, 李芳菲, 等. 一套高温高压原位拉曼散射、布里渊散射测量系统 [J]. 光散射学报, 2008, 20(3): 212-217.

[30] Berg R W. Raman spectroscopy and *ab-initio* model calculations on ionic liquids [J]. Monatshefte für Chemie, 2007, 138(11): 1045-1075.

Pressure-Induced Phase Transition of [Emim][PF_6] and [Bmim][PF_6] Studied by Raman Scattering

ZHU Xiang, WANG Yong-Qiang, WANG Zheng, CHENG Xue-Rui,
YUAN Chao-Sheng, CHEN Zhen-Ping, SU Lei

(*The High Pressure Research Center of Science and Technology, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou* 450002, *China*)

Abstract: *In-situ* pressure-induced phase transition of ionic liquids [Emim][PF_6] and [Bmim][PF_6] have been studied under high pressure and room temperature by using Raman spectroscopy and high-pressure diamond anvil cell (DAC) apparatus. With the increase of pressure, [Emim][PF_6] experiences the solid-solid phase transition at about 0.86 GPa, and [Bmim][PF_6] experiences the liquid-solid phase transition at about 0.62 GPa and the solid-solid phase transition at about 1.45 GPa. Furthermore, the decrease of pressure of [Bmim][PF_6] has also been discussed in details. Pressure-released Raman spectra shows that the phase transition of [Bmim][PF_6] is reversible under pressure up to 2 GPa.

Key words: room temperature ionic liquids; Raman spectra; phase transition; high pressure