

低温下におけるイオン液体の結晶化挙動(2)

はじめに

イオン液体は水、有機溶媒につぐ第3の液体といわれ、分子性の陽イオンと陰イオンで構成されており、電気伝導性が高く、電気化学分野において注目されています。前回(B-XRD 1026)は含水量に応じて低温下で結晶化挙動が変化した結果を報告しましたが、今回は含水率1 mol%未満のイオン液体をXRD-DSC同時測定装置を用いて-70°Cまで冷却し、得られた結晶の粒子径に着目して評価を行いました。

測定・解析例

イオン液体の一種である DEME (N,N-diethyl-N-methyl-N-2-methoxyethyl ammonium tetrafluoroborate)に水を0.6 mol%および0.9 mol%添加した混合溶液を測定しました。含水率が低いとき、混合溶液は低温下で結晶化します(詳細はB-XRD 1026を参照ください)。そこで、混合溶液をそれぞれ、XRD-DSC同時測定装置を用いて-70°C以下に冷却し、その後室温まで加熱したときの結晶粒の挙動を観察しました。なお、XRDによる結晶粒の評価には、 2θ を固定して θ のみを走査するロックンギングカーブ測定を行いました。

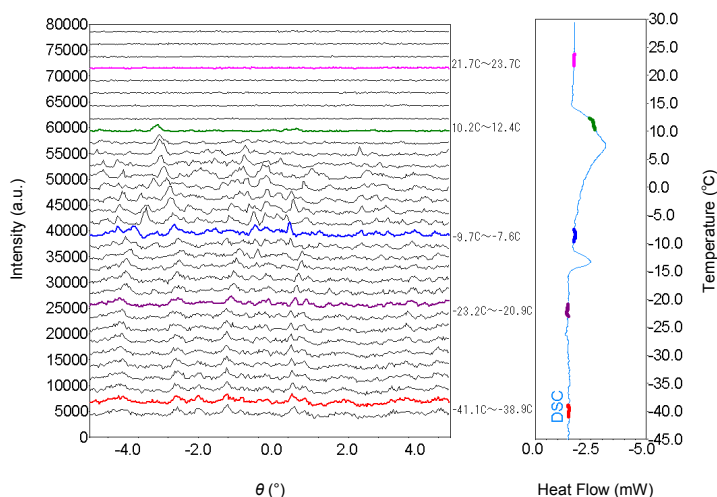


図1 含水率0.6 mol%混合溶液のXRD($2\theta = 17.4^\circ$ でのロックンギングカーブの測定)とDSCの同時測定結果(-45°C→室温)

図1に示すように、含水率0.6 mol%混合溶液の結晶から得られた強度プロファイルは比較的平坦であるため、結晶の粒子径が比較的揃っていることがわかります。一方、図2に示すように含水率0.9 mol%混合溶液の結晶から得られた強度プロファイルには鋭いピーク状の大きな強度変化があるので、結晶化する際に粗大結晶が生成されていることが推察されます。

図1および図2から、両試料とも、-13°C付近に吸熱反応を生じていることがわかりました。また、0.9 mol%混合溶液の吸熱反応前後での強度プロファイルが大きく変化していることから0.6 mol%混合溶液の試料とは異なる現象が起きていることがわかります。このように、含水率の違いにより結晶相の粒子径分布が異なっている場合でも、XRD-DSC同時測定を行うことで、結晶粒子径のばらつきを容易に観察することができます⁽¹⁾⁻⁽³⁾。

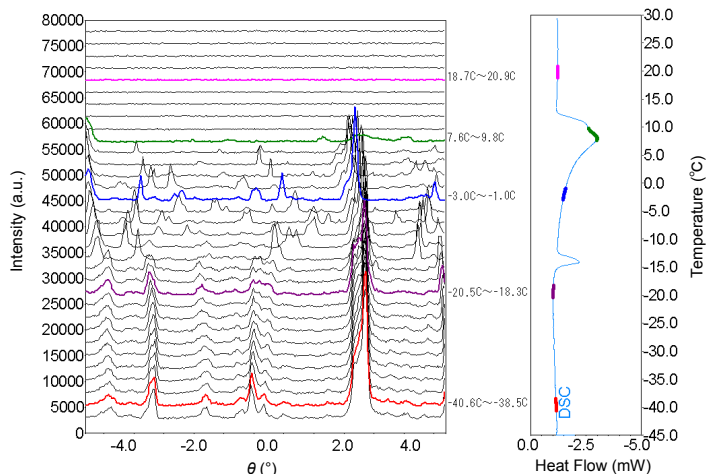


図2 含水率0.9 mol%混合溶液のXRD($2\theta = 17.4^\circ$ でのロックンギングカーブの測定)とDSCの同時測定結果(-45°C→室温)

参考文献: (1)Yusuke Imai, Hiroshi Abe, Takefumi Goto, Yukihiro Yoshimura, Yosuke Michishita and Hitoshi Matsumoto, Chemical Physics, 352 (2008), 224-230.

(2)Yusuke Imai, Hiroshi Abe, Takefumi Goto, Yukihiro Yoshimura, Shogo Kushiyama and Hitoshi Matsumoto: The Journal of Physical Chemistry B, 112 (2008), 9841-9846.

(3)Yusuke Imai, Hiroshi Abe and Yukihiro Yoshimura: The Journal of Physical Chemistry B, 113 (2009), 2013-2018.

試料ご提供 : 防衛大学校電気情報学群機能材料工学科 阿部 洋 准教授

推奨装置

▶ 全自動水平型多目的X線回折装置 SmartLab + X-ray DSC

(K1202ja)