

【序】カチオンとアニオンから構成されるイオン液体は、不揮発性・不燃性・イオン伝導性などの性質から様々な分野への応用が期待され、昨今広い注目を集めている。イオン液体の性質の一つとして、加圧下で二酸化炭素を高濃度で吸収することが報告されている。二酸化炭素/イオン液体混合系は一般の液体のガス吸収と異なり、ガス吸収に伴う体積膨張が小さいこと、二酸化炭素の層にはイオン液体が流れ出ないこと、 N_2 や O_2 などは吸収せずに二酸化炭素のみを選択的に吸収することなどから、通常の液体のガス吸収とは違うメカニズムが示唆されている。本研究では過渡回折格子法 (TG 法) とラマン分光法を用いることにより、二酸化炭素/イオン液体混合系の物性評価と構造解明を試みた。TG 法では溶液内で光反応を起こすことにより、反応物や生成物の拡散速度や、溶液自体の音速を測定し、動的性質の変化を評価した。またラマン分光法ではイオン液体や二酸化炭素の振動バンドの変化からイオン液体の構造や、二酸化炭素の置かれている環境についての知見を得た。

【実験】2種類の典型的なイオン液体 [BMIm][PF₆]、[BMIm][NTf₂] を用いて実験を行った。TG 法は高压セルをもちいて既報の方法[1]に従って行った。本研究ではサンプル溶液中で diphenylcyclopropanone (DPCP) の光反応 (図1参照) を起こすことにより、そこから得られる音響信号ならびに拡散の信号を解析することで、混合系の音速と、光反応に関わる3種類の分子の拡散係数を測定した。また、ラマン分光法も既報の方法[2]に従い、二種類のイオン液体に二酸化炭素を加圧した際のスペクトルを測定した。

【結果と考察】①TG測定 得られたTG信号から反応に関わった分子の拡散速度を評価すると、二酸化炭素の溶解とともに拡散は大幅に速くなることがわかった (図2)。これまでにイオン液体に二酸化炭素を溶解させると粘度が小さくなることが報告されているが[3]、今回得られた拡散係数の増加は、報告されている粘度の低下と Stokes-Einstein(SE)の関係から予想されるよりも大幅に大きかった。一方、溶

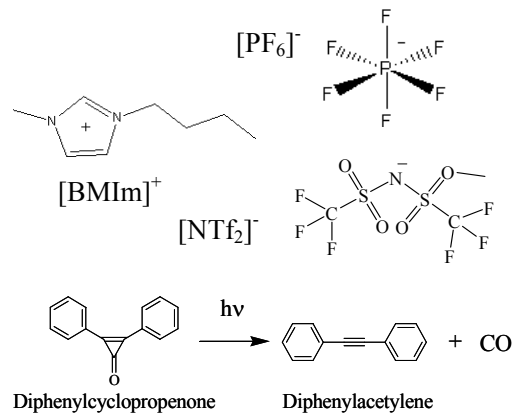


図1 イオン液体の構造と DPCP の光反応

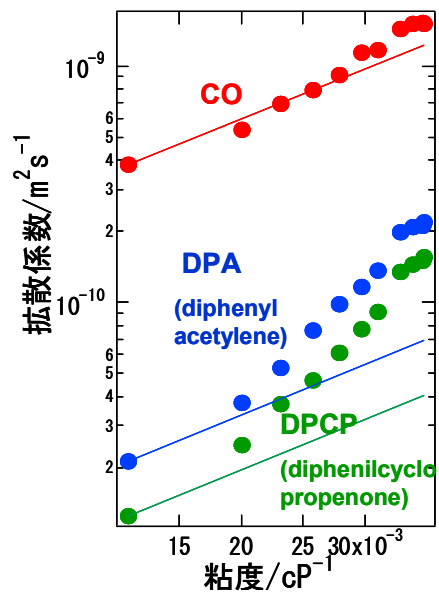


図2 [BMIm][PF₆]中での分子の拡散。直線は SE 式から予測される挙動

液の音速を評価すると、二酸化炭素の溶解に伴い音速はいったん減少し、その後ガスが飽和に近づくと音速は増加に転じることがわかった。音速測定の結果からわかる断熱圧縮率を評価すると、イオン液体は二酸化炭素の溶解によって軟らかくなり、ガスの飽和に近づくとそれ以降は固くなることがわかった(図3)。前者は液体の膨張もしくは二酸化炭素によるクーロン相互作用の遮蔽の影響、後者は圧力による影響などの原因が考えられる。

② ラマン測定 二酸化炭素を加圧する前と後のラマンスペクトルを比較したところ、イオン液体に帰属されるピークの変化は観測できなかった。例えば図4はNTf₂⁻アニオンに由来するバンドを示すが、加圧によってもその強度比、ピーク位置ともほとんど変化しない。このことから、アニオンのコンフォーメーションが二酸化炭素濃度によらず一定であることがわかる。一方で、二酸化炭素のフェルミ分裂した伸縮振動バンドでは、溶解度が上がるにつれて高振動数側にピークがシフトしていく様子が観測された(図5)。これは単純に二酸化炭素を加圧していった時と、逆方向のシフトである。ソルバトクロミズムによる研究では、二酸化炭素をとかすことでイオン液体の極性はあまり変化しないことが報告されており[5]、この結果と比較すると二酸化炭素の加圧に伴い、ソルバトクロミズムには反映されないような非極性の領域が形成されたことが示唆される。現在、溶質を溶かした状態でのラマン

スペクトルを測定中であり、発表ではこれらの結果と拡散の結果との関係を考慮しつつ、混合系のより詳細な物性や構造についての議論をすることを予定している。

References

- [1] Y. Kimura, et al., *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**, 4442.
- [2] Y. Kimura, et al., *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111** 7081.
- [3] Liu et al, *Chem. Eur. J.*, **2003**, **9**, 3897.
- [4] Brennecke et al, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2004, **6**, 3280.

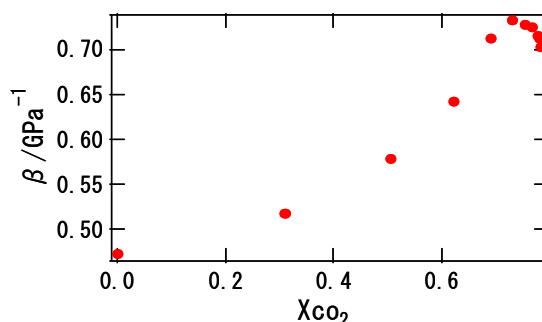


図3 [BMIm][PF₆]の断熱圧縮率。横軸は二酸化炭素のモル分率。

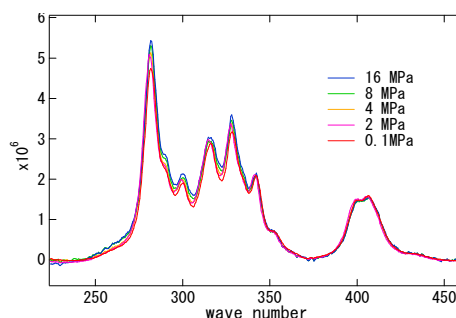


図4 二酸化炭素加圧下における[BMIm][NTf₂]のラマンスペクトル

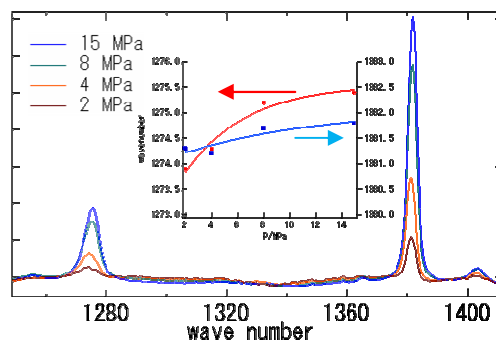


図5 二酸化炭素加圧下における[BMIm][NTf₂]中の二酸化炭素のラマンスペクトル。溶媒のバンドは除いてある。