

二酸化炭素を吸蔵したイオン液体の溶解構造の解明

(千葉大学院融合科学研究科)

○牛尾 将義、森田 剛、加瀬 駿介、畠山 義清、西川 恵子

【緒言】

イオン液体は室温付近で液体状態にある低融点の塩であり、蒸気圧がほとんどゼロである。構成イオン種のデザインやその組み合わせにより物性制御が可能であるので、デザイナー液体とも呼ばれている。また、CO₂を驚くべきモル分率まで物理吸収するイオン液体の存在も知られており、CO₂の分離・精製のコスト低下や有機合成における新たな反応場としての応用が期待されている。溶解構造についてはこれまでも多数の研究報告がされており、アニオンとCO₂の相互作用が指摘されている^{1,2)}。一方で、超臨界流体とは気液共存曲線の終点である臨界点よりも高温高压側にある流体のことで、密度などの物性値を相転移することなく気体から液体相当まで大幅かつ連続的に変えることができる。本研究では、構造およびゆらぎの観点から、イオン液体-CO₂混合系を取り上げた。サンプルはCO₂混合系において特に注目されているイミダゾリウム系の中でもCO₂溶解度が大きく、他の物性値の報告も多数ある1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide [C₄mim][NTf₂]、1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate [C₄mim][PF₆]の2つのイオン液体にて行った。連続的な測定を行うためにCO₂の臨界温度以上で圧力を変えながら小角X線散乱(SAXS)による散乱強度測定を行い、アニオンの違いによる散乱角ゼロにおける散乱強度 $I(0)$ の相違を比較しながらイオン液体に対するCO₂の溶解構造を検討した。

【実験】

実験は高エネルギー加速器研究機構のPhoton Factory(PF)のBL-15Aで行った。サンプルホルダーは、X線窓材のダイヤモンド窓の付いたピストンをOリングでシールすることで試料長を自由に変えることができ、かつ高压に耐えられるものを設計・製作した。図1にその断面図を示す。本体材質には熱膨張係数の小さなチタンを用いた。温度は熱電対、圧力はひずみゲージで測定をし、リボンヒーターにより温度を40°Cに保った。解析上重要となる吸収係数は、入射光強度と透過光強度をそれぞれイオンチャンバーおよび、フォトダイオードを組み込んだ透過光強度モニター装置³⁾により測定して算出した。散乱用の検知器にはイメージングプレートを用いた。イオン液体は 1×10^{-3} Paで48時間真空引きした後、CO₂置換状態でサンプルホルダーにイオン液体を封入し、2時間ほど真空に引いてからCO₂を加圧していく過程で行った。CO₂加圧後、攪拌をし、平衡に達したことを確認して測定を行った。得られた小角X線散乱プロファイルに高次関数フィッティングを行い、 $I(0)$ を算出した。

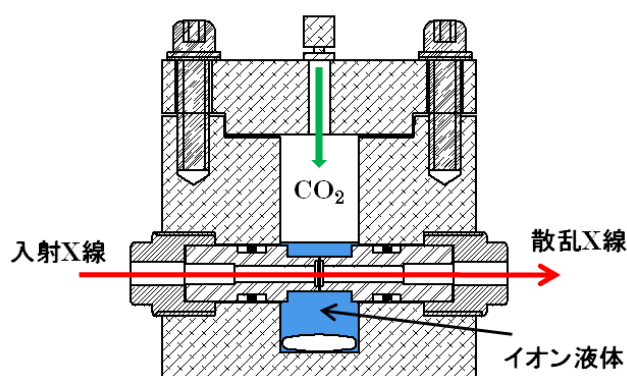


図1 サンプルホルダー断面図

【結果と考察】

図2に[C₄mim][PF₆]-CO₂混合系の各圧力における小角X線散乱プロファイルを示す。また、図3には圧力に対してプロットした $I(0)$ を示す。なお、 $I(0)$ は比較のために真空に引いた状態で測定した値を1と規格化してある。 $I(0)$ は系のナノスケールでの分子分布の不均一さ(ゆらぎ)に対応している。どちらのイオン液体も CO₂ の圧力増加に従い $I(0)$ が増加したことから、CO₂ が溶解するにつれて構造のゆらぎが増大していることが分かる。

2つのイオン液体で $I(0)$ を比べると、[C₄mim][NTf₂] が増加の割合が大きく、[C₄mim][PF₆] は高压側ではほとんど増加していない。このことから[C₄mim][NTf₂]がより構造が不均一になっており、[C₄mim][PF₆] は規則構造を保ったまま CO₂ が溶解すると考えられる。Brennecke らにより、CO₂ 溶解に従い[C₄mim][NTf₂] は密度が減少するのに対し、[C₄mim][PF₆] は増加するという全く逆の傾向が示されている¹⁾。また、粘度は CO₂ 溶解により低下するが、高压側では [C₂mim][NTf₂] や [C₆mim][NTf₂] よりも [C₄mim][PF₆] の減少率が小さい^{4,5)}。よって、[C₄mim][NTf₂] が空間的に広がりやすいと考えられ、 $I(0)$ の結果と合わせると、[C₄mim][NTf₂] では CO₂ の溶解とともにイオン間距離(つまりは空間構造)が広がることで分子分布がより不均一になり、[C₄mim][PF₆] ではそのような空間的広がりが生じにくく、構造のゆらぎの増加も小さいと考えられた。また、どちらのイオン液体も全反射型赤外吸収法(ATR-IR) でアニオンのスペクトルに CO₂ 溶解による変化がほとんど見られないことから²⁾、[C₄mim][NTf₂] の CO₂ 溶解度が大きいことは、この空間構造の広がりの違いが大きく影響していると思われる。

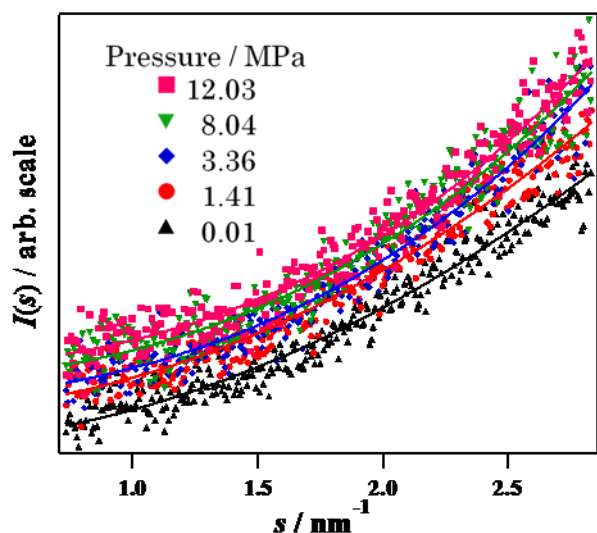


図2 小角X線散乱プロファイル

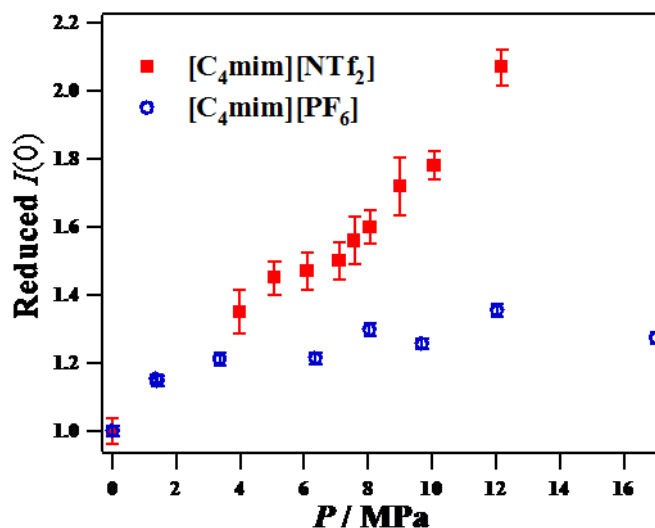


図3 散乱強度 $I(0)$

【参考文献】

- 1) S. N. V. K. Aki, B. R. Mellein, E. M. Saurer, and J. F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 20355 (2004).
- 2) T. Seki, J-D. Grunwaldt, and A. Baiker, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 114 (2009).
- 3) T. Morita, Y. Tanaka, K. Ito, Y. Takahashi and K. Nishikawa, *J. Appl. Cryst.*, **40**, 791(2007).
- 4) Z. Liu, W. Wu, B. Han, Z. Dong, G. Zhao, J. Wang, T. Jiang, and G. Yang, *Chem. Eur. J.*, **9**, 3897 (2003).
- 5) A. Aghosseini, E. Ortega, B. Sensenich, A. M. Scurto., *Fluid. Phase. Equ.*, **286**, 72 (2009).