

## イオン液体－二酸化炭素系のゆらぎ構造とアニオン種依存性

(千葉大学院融合科学研究科)

○牛尾 将義、森田 剛、西川 恵子

### 【序】

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、難燃性、広い温度範囲での熱安定性、蒸気圧がほとんどゼロなどの特徴を持つ。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や機能開発が可能であるので、デザイナー液体とも呼ばれている。近年、グリーンケミストリーの流れから盛んに研究が行われるようになり、注目されている特徴の一つとして  $\text{CO}_2$  を多量かつ選択的に物理吸着する特性がある。物理吸着であるため圧力制御のみのプロセスで  $\text{CO}_2$  の分離・精製を行うことが可能であり、コストの低下が期待されている。二酸化炭素の溶解度については多数の研究報告がされており、アニオンと  $\text{CO}_2$  の相互作用やイオン液体の液体構造の隙間への吸蔵などが指摘されている<sup>1-3)</sup>。本研究では、構造およびゆらぎの観点から本現象を解明するためにイオン液体－二酸化炭素混合系を取り上げた。サンプルはイミダゾリウム系の中でも  $\text{CO}_2$  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)amide ( $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ ) と 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ( $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ ) の2つのイオン液体について行った。連続的な密度可変性のため、 $\text{CO}_2$  の臨界温度以上で小角 X 線散乱(SAXS)測定を行い、散乱角ゼロにおける散乱強度  $I(0)$  を求めた。これから、アニオンの違いによる  $\text{CO}_2$  溶解度の相違をイオン液体の液体構造のゆらぎから検討した。

### 【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、さらに、試料長に応じたスペーサを間に挟むことで完全に試料長一定とする設計とした。図 1 にその断面図を示す。本体材質は低熱膨張係数の純チタンであるが、一部高圧シールの関係上高強度が必要なパーツには 64 合金チタンを用いた。温度は熱電対、圧力はひずみゲージで測定をし、ラバーヒーターにより温度  $40\text{ }^\circ\text{C}$  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<sup>4)</sup>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。十分に真空処理したイオン液体をサンプルホルダーに封入し、攪拌をしながら  $\text{CO}_2$  を加圧していく過程で小角 X 線散乱測定を行った。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、 $I(0)$  を外挿した。

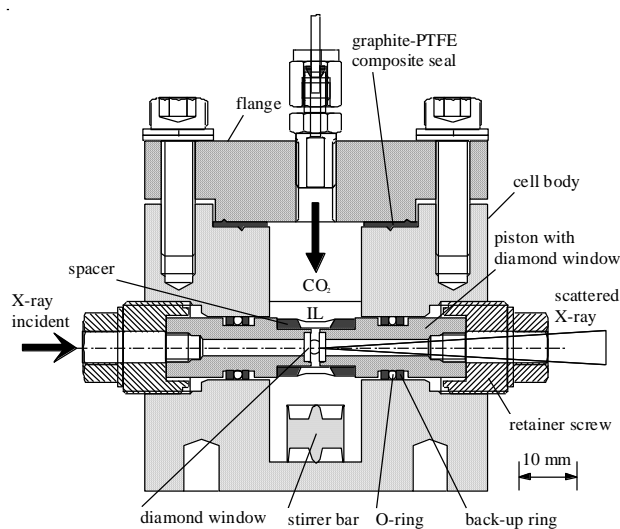


図 1 サンプルホルダー断面図

## 【結果と考察】

図2にイオン液体-二酸化炭素混合系（以下、 $[\text{NTf}_2]$ 混合系、 $[\text{PF}_6]$ 混合系と表記）の小角 X 線散乱プロファイル、図3に  $I(0)$ の圧力依存性を示す。 $[\text{NTf}_2]$ 混合系は 22.32 MPa、 $[\text{PF}_6]$ 混合系は 23.44 MPa まで測定した。 $I(0)$ は系のメソスケールでの分子分布の不均一さ(ゆらぎ)に対応しており、今回用いたイオン液体はアニオンの電子密度が大きいことからアニオンのゆらぎ構造を主に反映していると近似できる。 $I(0)$  を比べると、相対強度として $[\text{NTf}_2]$ 混合系で値が大きいが、傾向は一致しており  $\text{CO}_2$  の溶解度が飽和し始める圧力を越えた領域から再び増加した。密度は、 $[\text{C}_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$ ( $n=2,4$  及び 6)混合系の低圧側で圧力増加とともに減少するのに対し $[\text{PF}_6]$ 混合系は増加し、高圧側ではどちらも増加傾向である<sup>15)</sup>。また、音速より求められた断熱圧縮率は $[\text{NTf}_2]$ 混合系が $[\text{PF}_6]$ 混合系より大きく、10MPa 付近で極大を示し増加がおさまる<sup>6)</sup>。全反射型赤外吸収法(ATR-IR)ではイオン液体のスペクトルに  $\text{CO}_2$  溶解による変化がほとんど見られない<sup>7)</sup>。

以上のことから、 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ は元々のかさ高い構造と  $\text{CO}_2$  が入り込む空間的隙間を広げることで多量の  $\text{CO}_2$  を溶解することが出来るが、 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ はそのような隙間が狭く、ほとんど広がらないため溶解度に差が生じると考えられた。また、どちらも  $\text{CO}_2$  溶解による液体構造の不均一さはほとんど生じていないことから、マイクロな領域で相分離しているのではなく、 $\text{CO}_2$  は比較的均一に溶けているものと考えられる。10 MPa 以上になると  $\text{CO}_2$  の溶解度がほとんど変わらなくなるため、圧縮による寄与が大きくなり、電子密度の上昇が  $I(0)$ を増加させていると思われる。

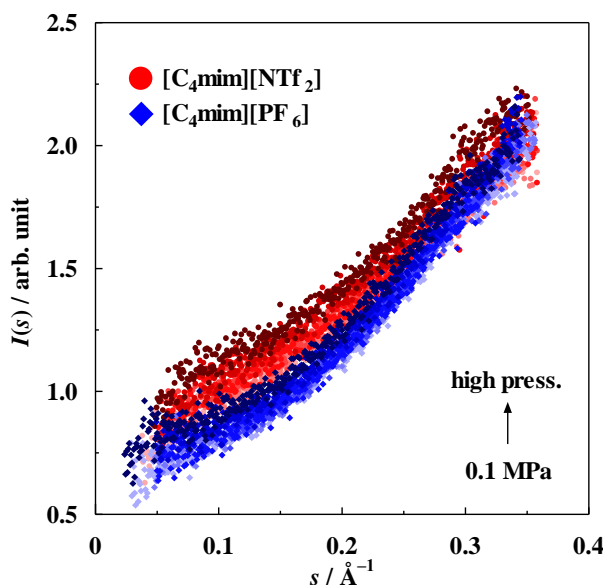


図2 小角 X 線散乱プロファイル

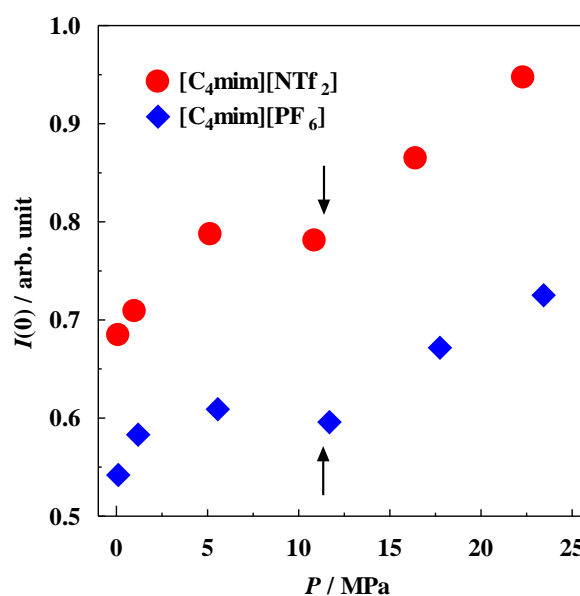


図3 散乱強度  $I(0)$ の圧力依存性  
(↑は  $\text{CO}_2$  の溶解度が飽和し始める圧力)

## 【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) M.J. Muldoon, S.N.V.K. Aki, J.L. Anderson, J.K. Dixon and J.F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 9001(2007).
- 3) D. Kodama, M. Kanakubo, M. Kokubo, T. Ono, H. Kawanami, T. Yokoyama, H. Nanjo and M. Kato, *J. Supercrit. Fluids*, **52**, 189(2010).
- 4) T. Morita, Y. Tanaka, K. Ito, Y. Takahashi and K. Nishikawa, *J. Appl. Cryst.*, **40**, 791(2007).
- 5) W. Ren, B. Sensenich and A. M. Scurto, *J. Chem. Thermodynamics*, **42**, 305(2010)
- 6) M. Demizu, M. Harada, K. Saijo, M. Terazima and Y. Kimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **84**, 70(2011).
- 7) T. Seki, J.-D. Grunwaldt and A. Baiker, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 114 (2009).