

長鎖を持つイミダゾリウム系イオン液体と二酸化炭素混合系のゆらぎ

(千葉大院・融合科学) 森田 剛, 牛尾 将義, 西川 恵子

Fluctuation of imidazolium-based ionic liquid with long alkyl chain and carbon dioxide mixtures

(Chiba Univ.) Takeshi Morita, Masayoshi Ushio, and Keiko Nishikawa

【序】 イオン液体は加圧下において CO_2 を極めて多量に物理吸蔵する[1]。例えば図1に示す代表的なイオン液体のひとつ $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ では, CO_2 モル分率で 0.7 以上に達する。さらに, CO_2 を高選択に吸蔵し, アルゴンや窒素など空気の主成分ガスは吸蔵しない[2]。

この CO_2 吸蔵メカニズムは, 当初, アニオンのフッ素原子とのルイス酸塩基的な相互作用によるとされた。しかし, 赤外分光測定[3]からはフッ素原子との相互作用が必須である証拠は示されず, Brønsted 酸塩基的作用であるとの報告もある[4]。また, NMR や X 線広角散乱法, 統計力学的シミュレーションなどの研究も行われており, 近距離相互作用に焦点を当てた評価や, 熱力学的なヘンリー一定数や溶解エンタルピー[2], 断熱圧縮率[5]の物性値も測定されている。

我々は, ゆらぎの立場から吸蔵機構の特性解明に関し取り組みを続けている。現在までに, $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ や $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ は吸蔵過程で, イオン液体そのものの液体構造にほとんどゆらぎを生じないことを小角 X 線散乱(SAXS)測定から明らかとしている[6,7]。一方で, 有意な圧力依存性も観測され, CO_2 溶解度の増加率との相関があることが分かってきた。

出水らは, $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BF}_4] - \text{CO}_2$ 系において, SAXS プロファイルの中角領域に現れるピークに注目し, 10 MPa までの吸蔵過程におけるイオン液体構造の変化を測定し, イオン液体構造に吸蔵過程での大きな変化がないことを報告している[5]。本研究では, イミダゾリウム系イオン液体のアルキル鎖の伸長による変化に注目して, 特に, 散乱角ゼロへの外挿値から議論されるイオン液体のメソスケール領域でのゆらぎ構造の変化に焦点を絞り, $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$ 系の SAXS 測定により, 常圧から 20 MPa までの圧力域で検討を行った。

【実験】 SAXS 測定は, 高エネルギー加速器研究機構の Photon Factory にある BL-6A にて行った。吸収補正に大きく影響する X 線吸収係数は, 開発した *in situ* 測定装置[8]を用い同時測定にて取得した。等温条件下 40 °C にて, CO_2 圧力を常圧から 20 MPa(0.10, 5.16, 10.24, 15.30, 及び, 20.34 MPa)で $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$ に吸蔵し, イオン液体相の SAXS 強度を測定した。小角分解能を維持したまま, より広角域のシグナルが解析において重要なため, 光学系を独自にオフセットし, 検出器にはイメージングプレートを用いた。

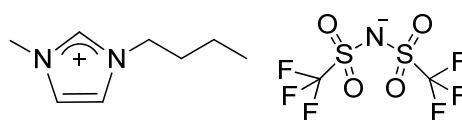


図1 CO_2 吸蔵量の多い代表的なイオン液体 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) amide ($[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ と略記)

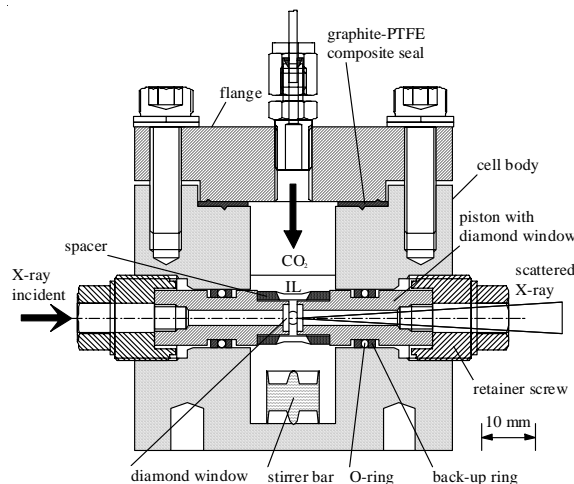


図2 チタン製高圧セル

露光時間は 300 秒とし、平衡状態までの安定化時間は 120 分程度とし、その確認は X 線吸収測定により行った。得られた SAXS シグナルから散乱角ゼロにおける散乱強度 $I(0)$ を求めた。本系の SAXS 測定には試料長の精確な設定が必要であり、本体材質には熱膨張係数の小さなチタンを用い、ダイヤモンド窓間にはチタン製のスペーサーをセットすることで、温度と圧力変化による試料長の変化を抑制したセル[7]を用い測定した。

【結果と考察】 図 3 に $[C_8mim][NTf_2]-CO_2$ 系の SAXS プロファイルを示す。カチオンとアニオンの電子密度の関係から、主に、アニオンのメソスケールにおける構造変化をとらえていると考えられる。特徴的な点は、5.16 MPa において、散乱パラメータ $s = 0.35 \text{ \AA}^{-1}$ 付近でのピークは高くなっている一方で、小角部での散乱強度はわずかに減少している。 $[C_4mim][NTf_2]$ 系では、この圧力域で増加を示していた。さらに圧力が上昇すると、20.34 MPa まで小角部を含め散乱強度は増加した。

CO_2 溶解度は、常圧から 5 MPa 程度で急激に増大し、10 MPa 程度でほぼ飽和して、高压域では大きく増加しない[2]。また、本系の溶液密度は、常圧から 10 MPa 程度までは CO_2 吸蔵により減少し、これより高压側で増加に転ずる。以上から、5 MPa での小角部での散乱強度の減少は、 CO_2 吸蔵による電子密度コントラストの減少が、イオン液体構造のゆらぎの増加の寄与を上回った結果と考えられる。また、10 MPa 以上の高压側での上昇は、電子密度の増大が主因と解釈される。

図 4 に算出した $I(0)$ の圧力依存性を、比較のため、他のイオン液体と分子性液体のメタノールとともに示す。メタノールは、 CO_2 溶解により大きく $I(0)$ を増加させており、イオン液体の 10 MPa 程度までの圧力域との挙動には大きな相違が見られ、メタノールと CO_2 が混合されていることが分かる。一方、イオン液体の内、 $[C_8mim][NTf_2]$ 系のみが 5 MPa の圧力域で常圧から減少している。 $[C_8mim][NTf_2]$ 系が図 4 で比較されているイオン液体中で最も CO_2 溶解度が高く、吸蔵する場を元のイオン液体構造において大きく有する特性が溶解度上昇に有利であることを示唆していると考えられる。

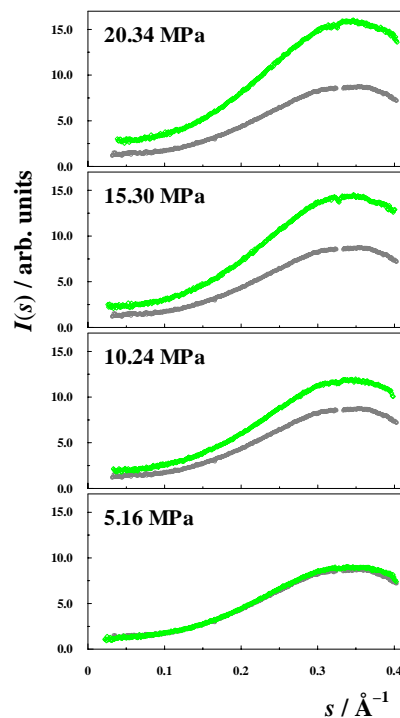


図 3 SAXS プロファイルの圧力依存性

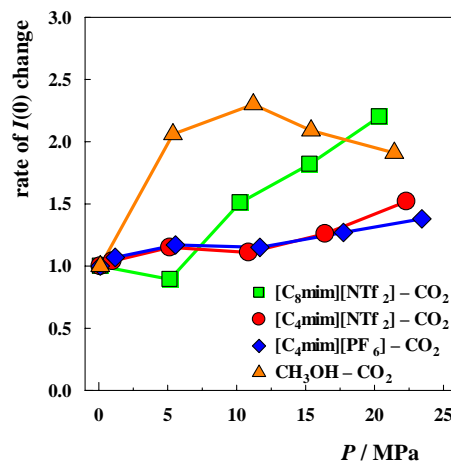


図 4 規格化した $I(0)$ の圧力依存性

参考文献

- [1] L. A. Blanchard, D. Hancu, E. J. Beckman, and J. F. Brennecke: Nature **399** (1999) 28. [2] J. L. Anthony, E. J. Maginn, and J. F. Brennecke: J. Phys. Chem. B **106** (2002) 7315. [3] T. Seki, J.-D. Grunwaldt, and A. Baiker: J. Phys. Chem. B **113** (2009) 114. [4] D. Kodama, M. Kanakubo, M. Kokubo, T. Ono, H. Kawanami, T. Yokoyama, H. Nanjo, and M. Kato: J. Supercrit. Fluids, **52** (2010) 189. [5] M. Demizu, M. Harada, K. Saijo, M. Terazima, and Y. Kimura: Bull. Chem. Soc. Jpn. **84** (2011) 70. [6] T. Morita, K. Kanoh, and K. Nishikawa, 3rd Congress on Ionic Liquids (2009). [7] T. Morita, M. Ushio, K. Kanoh, E. Tanaka, and K. Nishikawa: Jpn. J. Appl. Phys. **51** (2012) 076703. [8] T. Morita, Y. Tanaka, K. Ito, Y. Takahashi, and K. Nishikawa: J. Appl. Crystallogr. **40** (2007) 791.