

2P080

イミダゾリウム系イオン液体 $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$ ($n=2,4,8$) - 二酸化炭素

混合系のゆらぎ構造

(千葉大学院融合科学研究科) ○奥村脩平, 森田剛, 西川恵子

Fluctuation structure of imidazolium-based ionic liquid $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$

($n = 2,4,8$) and carbon dioxide mixtures

(Chiba University) ○Shuheii Okumura, Takeshi Morita, Keiko Nishikawa

【緒言】

イオン液体(Ionic Liquid, IL)は室温付近において液体状態で存在する、カチオンとアニオンのみから成る物質である。IL の持つ様々な特性のひとつに CO_2 を多量に、かつ選択的に物理吸蔵するというものがあり、 CO_2 の分離、精製、貯蔵といった応用が期待される^{1,2)}。本研究では、 CO_2 吸蔵による IL の構造変化をゆらぎ(混ざり具合の不均一さの概念)や系の密度を用いて考察し、また、IL カチオンのアルキル鎖長を変えたときの系統的变化を比較することを目的としている。カチオンは代表的なイミダゾリウム系の 1-alkyl-3-methylimidazolium ($C_n\text{mim}^+$) ($n = 2, 4, 8$) を用いた。一方でアニオンは CO_2 を多量に吸蔵するとされる bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (NTf_2)を用いて、小角 X 線散乱(SAXS)による散乱強度測定と X 線吸収による密度測定を行った。

【実験】

SAXS 測定を高エネルギー加速器研究機構の Photon Factory の BL-6A で行い、得られた散乱データから、高次関数フィッティングを用いて散乱角ゼロにおける散乱強度 $I(0)$ を求め、ゆらぎ(IL と CO_2 の混ざり具合の不均一度)を評価した。密度は本研究室開発の X 線吸収測定装置を用いて、得られた入射 X 線強度と透過 X 線強度から評価した。X 線強度はそれぞれフォトダイオードで測定した。密度測定の装置図を図 1 に示す。スペーサを入れることで試料長が自由に選択でき、かつ固定できるチタン製のサンプルホルダー³⁾を用い、十分に加圧、攪拌を行った上で測定した。温度条件は $40\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $50\text{ }^\circ\text{C}$ (CO_2 の臨界温度: $31.1\text{ }^\circ\text{C}$)、圧力範囲は 0.1 MPa ~ 20 MPa で実験を行った。

【結果と考察】

図 2 に各イオン液体 - CO_2 混合系の圧力に対する $I(0)$ の値を示す。 $I(0)$ は 0.1 MPa における $[C_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ - CO_2 混合系の値を 1 として規格化している。 $I(0)$ は系のナノスケールでのゆらぎ(IL と CO_2 の混ざり具合の不均一度)に対応していて、電子密度の観点から主にアニオン種のゆらぎを反映し

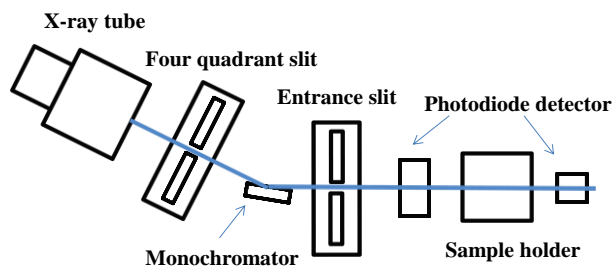


図 1: X 線吸収測定の装置図

ているといえる。これが圧力増加に伴い増加したことから、 CO_2 溶解に伴ってアニオン種のゆらぎが大きくなることが示唆され、またアルキル鎖長の違いにより $I(0)$ の圧力依存性が大きく異なるという興味深い結果が得られた。密度 ρ については低圧域で減少、高圧域で増加するという結果が得られた。 CO_2 溶解度の値⁴⁾と合わせて考えると、密度が減少から増加に転じる圧力範囲と溶解度が飽和傾向になる圧力範囲が一致した。これより CO_2 の入る隙間がなくなることで IL 構造が変化することが示唆された。以上の結果から、 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ 混合系を例にとると、低圧域で CO_2 が IL の隙間に入り、徐々に IL 構造を埋めていくと思われる。およそ 7 MPa 付近で IL が少しずつ CO_2 の入る隙間を作りながら構造を変え、隙間のなくなる 10 MPa 以上の圧力範囲では大きく IL が構造を変えてさらに CO_2 を溶解させることが考えられる。 $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$ 混合系はカチオンのアルキル鎖が長いため、 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ 混合系に比べて元々の IL 構造の隙間が多いと考えられる。隙間が埋まることで $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ 混合系に比べてより低圧域で IL の大きな構造変化が起こると考えられる。最後に $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ 混合系では、 $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$ 混合系に比べ隙間が少なく、かつ $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ 混合系よりもカチオンとアニオンの相互作用が弱く IL 構造が崩れやすいため、低圧域において CO_2 を取り込むことで少しずつ構造を崩していくと考えられる。そのため他の二種に比べ高圧域での IL の構造変化が小さくなると考えられる。

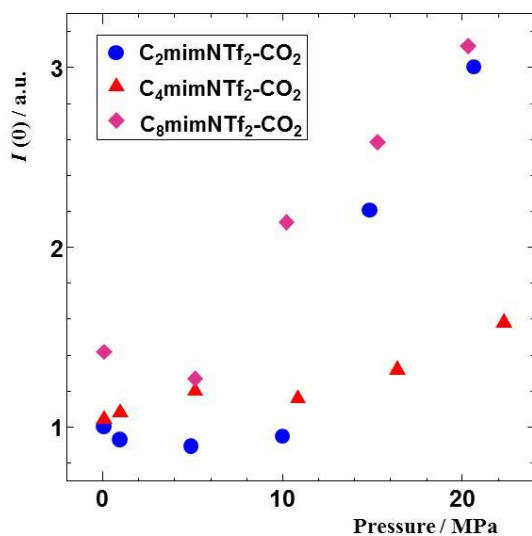


図 2: 散乱強度 $I(0)$ の圧力依存性

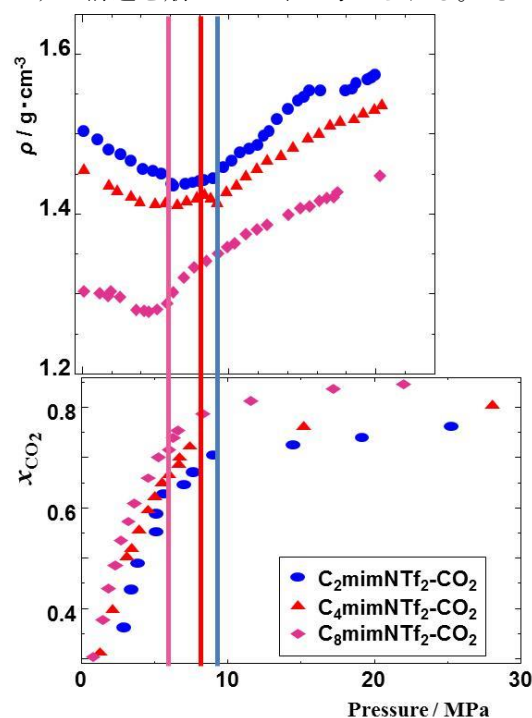


図 3: 圧力に対する密度 ρ , CO_2 溶解度 x_{CO_2}
(線で密度が減少から増加に転じる圧力を表した)

【参考文献】

- 1) L. A. Blanchard, D. Hancu, E. J. Beckman, J. F. Brennecke, *Nature*, **399**, 28 (1999).
- 2) J. L. Anderson, J. K. Dixon, J. F. Brennecke, *Acc. Chem. Res.*, **40**, 1208 (2007).
- 3) T. Morita, M. Ushio, K. Kanoh, E. Tanaka, K. Nishikawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51**, 076703 (2012).
- 4) Eun-Kyoung Shin, Byung-Chul Lee, Jong Sung Lim, *J. of Supercritical Fluids*, **45**, 282 (2008).