

1P041

## 二酸化炭素吸蔵過程におけるイオン液体 $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$ ( $n=2,4,6,8$ )の過剰体積変化

(千葉大学院融合科学研究科) ○奥村脩平, 西川恵子, 森田剛

### Excess volume change of ionic liquid $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$ ( $n=2,4,6,8$ ) in the course of carbon dioxide storage

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

#### 【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  $\text{CO}_2$  を多量にかつ選択的に物理吸蔵<sup>1)</sup>するというものがあり、 $\text{CO}_2$  の分離、精製、貯蔵といった応用が期待される。IL+ $\text{CO}_2$  混合系に関する密度の報告は少なく、吸蔵のメカニズム解明に更なる研究が必要とされている。本研究では、X 線吸収測定法から得られた IL+ $\text{CO}_2$  混合系の密度を評価し、そこから  $\text{CO}_2$  吸蔵による IL の構造変化を考察することを目的としている。1-alkyl-3-methylimidazolium ( $C_n\text{mim}^+$ ) ( $n = 2, 4, 6, 8$ ) を IL のカチオンとして、アルキル鎖長を変えたときの系統的变化を比較するためアニオンは  $\text{CO}_2$  を多量に吸蔵するとされる bis(trifluoromethylsulfonyl)amide ( $\text{NTf}_2^-$ ) に固定した。

#### 【実験】

図 1 に X 線吸収による密度測定装置の概略図を示した。各元素の質量吸収係数が小さく、十分な強度を得るためモリブデン( $\text{MoK}\alpha$ : 17 keV)をターゲットに選択し入射、透過 X 線強度をそれぞれフォトダイオードにて測定した。スペーサを入れることで試料長が選択、固定できるチタン製サンプルホルダー<sup>2)</sup>に天秤にて質量を決定した IL を注入し、ターボ分子ポンプによって  $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$  に減圧して不純物を除いた後、十分に加圧、攪拌を行った上で測定した。温度条件は 313.15 K、( $\text{CO}_2$  の臨界温度: 304.25 K)、圧力範囲は 0.1 - 20 MPa において降圧過程で測定を行った。

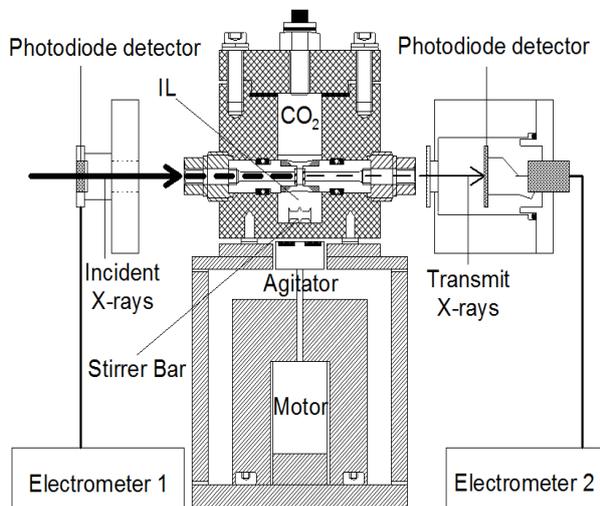


図 1: 密度測定の装置概略図

#### 【結果と考察】

図 2 に  $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]+\text{CO}_2$  ( $n = 2, 6$ , 以下  $C_2$  系、 $C_6$  系と略す) 混合系の密度  $\rho$  を他論文データ<sup>3-6)</sup>と共に示す。10 MPa 付近を境界として、低圧域における密度の減少、高圧域における密度の増加という異なった圧力依存性が見られた。 $\text{CO}_2$  溶解度の変化が小さくなる圧力範囲に極小値が確認された。neat の IL における密度は、圧力増加に伴って単調増加<sup>7)</sup>することを考慮すると、この系の密度変化には  $\text{CO}_2$  溶解が大きく影響していることがわかる。neat の IL の密度値<sup>7)</sup>を基準とした理論値、IL の質量、 $\text{CO}_2$

溶解度の圧力依存性<sup>8)</sup>から過剰体積  $V^{E1}$  を、また neat の IL と neat の  $\text{CO}_2$  を相互作用を考慮せず混合したと仮定して算出した密度値を基準とした  $V^{E2}$  をそれぞれ以下の式から導出した。 $V^E = V_{\text{exp}} - V_{\text{ideal}}$  ( $V_{\text{exp}}$ : 実験値、 $V_{\text{ideal}}$ : 理論値) 図3に結果を示す。 $V^{E1}$  は正の値を示した。単純に圧縮した場合に比べ体積が増加しているため、 $\text{CO}_2$  が IL 構造の隙間に入り込み、IL を膨張させていることが示唆される。また、 $V^{E1}$  の低圧域での増加は  $\text{CO}_2$  溶解が大きく IL が膨張することによるもの、高圧域での減少は  $\text{CO}_2$  溶解が小さく IL が単に圧縮されていることに起因していると考えられる。一方で  $V^{E2}$  は負の値を示した。単純な混合の場合に比べて体積が減少しているため、IL と  $\text{CO}_2$  の間に相互作用が生じていること、IL の隙間に  $\text{CO}_2$  が入り込むことが示唆される。 $V^{E2}$  の低圧域での減少は IL 中への  $\text{CO}_2$  溶解が多量に起こることにより、中圧域での増加は  $\text{CO}_2$  の気体から超臨界状態への相転移(臨界圧力:7.4 MPa)による  $V_{\text{ideal}}$  の増加から生じるものであり、高圧域での減少は IL の圧縮によるものと考えられる。 $\text{C}_2$  系に比べ  $\text{C}_6$  系で  $V^{E2}$  の変化が大きいのは、アルキル鎖長が長く  $\text{CO}_2$  を取り込む隙間が大きいため単純な混合に比べて系が体積的に小さくなることを反映している。当日は  $\text{C}_4, \text{C}_8$  系を含めて議論を行う。

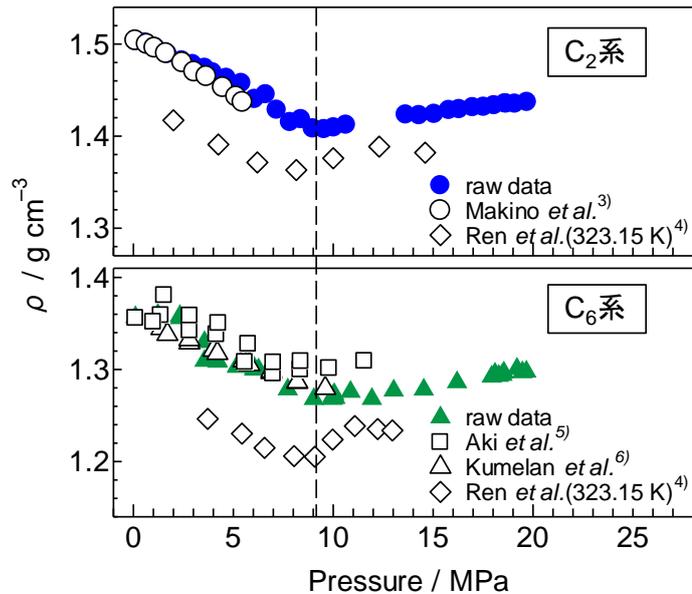


図2: IL+ $\text{CO}_2$ 系密度の圧力依存性

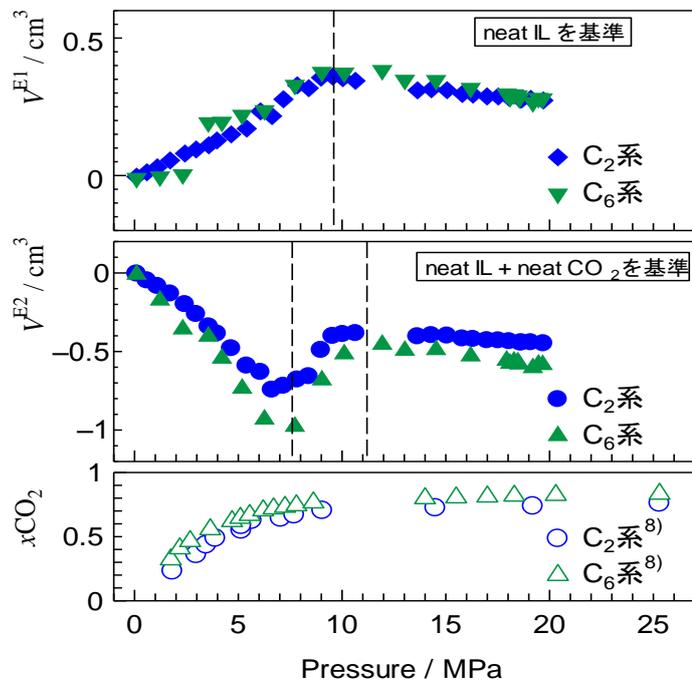


図3: 過剰体積、 $\text{CO}_2$ 溶解度  $x_{\text{CO}_2}$ <sup>8)</sup>の圧力依存性

【参考文献】

- 1) L. A. Blanchard, D. Hancu, E. J. Beckman, J. F. Brennecke, *Nature*, **399**, 28 (1999).
- 2) T. Morita, M. Ushio, K. Kanoh, E. Tanaka, K. Nishikawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51**, 076703 (2012).
- 3) T. Makino, M. Kanakubo, Y. Masuda, T. Umecky, A. Suzuki, *Fluid Phase Equilibria*, **362**, 300 (2014).
- 4) W. Ren, B. Sensenich, A. M. Scurto, *J. Chem. Thermodynamics*, **42**, 305 (2010).
- 5) S. N. V. K. Aki, B. R. Mellein, E. M. Saurer, J. F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 20355 (2004).
- 6) J. Kumelan, D. Tuma, G. Maurer, *Fluid Phase Equilibria*, **275**, 132 (2009).
- 7) M. Dzida, M. Chorążewski, M. Geppert-Rybczyńska, E. Zorębski, M. Zorębski, M. Żarska, B. Czech, *J. Chem. Eng. Data*, **58**, 1571 (2013).
- 8) Eun-Kyoung Shin, Byung-Chul Lee, Jong Sung Lim, *J. of Supercritical Fluids*, **45**, 282 (2008).