

## ラマン分光法でみたイミダゾリウム系イオン液体 [C<sub>2</sub>mim]BF<sub>4</sub> および [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] 中の CO<sub>2</sub> の溶存状態

<sup>1</sup>千葉大院理, <sup>2</sup>帝京科学大 自然環境

○鈴木肯匡<sup>1</sup>, 西川恵子<sup>1</sup>, 仲山英之<sup>2</sup>, 森田剛<sup>1</sup>

### Raman spectroscopic study on absorption state of CO<sub>2</sub> molecules in imidazolium-based ionic liquids, 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide

○Sakitada Suzuki<sup>1</sup>, Keiko Nishikawa<sup>1</sup>, Hideyuki Nakayama<sup>2</sup>, Takeshi Morita<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Chiba University, Japan

<sup>2</sup> Department of Natural and Environmental Sciences, Teikyo University of Science, Japan

**【Abstract】** Ionic liquids are intensively investigated as novel and effective media for separation process of CO<sub>2</sub>. Although the knowledge of the interaction aspects between the dissolved CO<sub>2</sub> and ionic liquids is essential for understanding core mechanism on the absorption process, absorption state of CO<sub>2</sub> is not sufficiently clarified. In the present study, Raman spectral changes of CO<sub>2</sub> induced by the absorption were evaluated for the Fermi dyad continuously up to 15 MPa of equilibrium CO<sub>2</sub> pressure. Little pressure dependence was observed for both the band positions and the bandwidth of the absorbed CO<sub>2</sub>, compared to those for neat supercritical CO<sub>2</sub>. Furthermore, the band positions lay at much lower values than those for neat CO<sub>2</sub>. The bandwidth broadening was observed for the absorbed CO<sub>2</sub> even in the lower pressure region. CO<sub>2</sub> solubility depends largely on the nature of anion. It is suggested that the interaction of CO<sub>2</sub> with anion is index of CO<sub>2</sub> solubility. Therefore, the anion dependence, BF<sub>4</sub><sup>-</sup> and [NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, is discussed.

**【序】** イオン液体 (Ionic Liquid, IL) はカチオンとアニオンのみから構成される、室温付近において液体状態で存在する物質である。IL の持つ様々な特性の一つとして CO<sub>2</sub> を多量かつ選択的に物理吸蔵することが知られており[1]、火力発電所等から排出される CO<sub>2</sub> の分離回収などの環境調和型プロセスへの応用が期待されている。IL は分子性溶媒に比べ CO<sub>2</sub> の溶解に伴う体積膨張率が極めて小さい[2]。このような体積挙動は IL 中の空隙を CO<sub>2</sub> が占有するためと解釈されている[3]。本研究では、空隙という制限された場に存在している CO<sub>2</sub> の溶存状態に着目し、ラマン散乱測定を用いて IL 中の CO<sub>2</sub> の溶存状態についての知見を得ることを目的としている。実験に用いた IL は、CO<sub>2</sub> と比較的強く相互作用し CO<sub>2</sub> のピークへの重なりが小さい [C<sub>2</sub>mim]BF<sub>4</sub>、密度や溶解度などが多く報告されている [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] の 2 つを選択した。

**【実験】** Fig.1 にラマン散乱測定に用いたサンプルホルダー[4]を示した。サンプルホルダーに入れた IL を真空乾燥し、高圧の CO<sub>2</sub> ガスで加圧して 18 時間攪拌しながら放置した後、15 MPa から降圧過程でラマン散乱測定を行った。連続的な密度変化を達成するため、CO<sub>2</sub> の臨界温度以

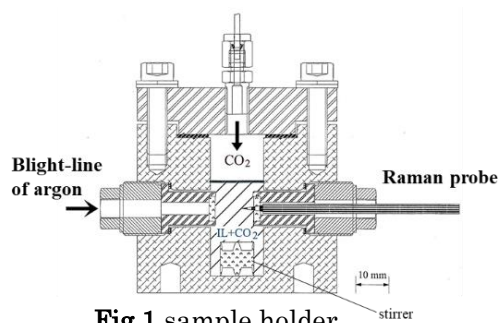


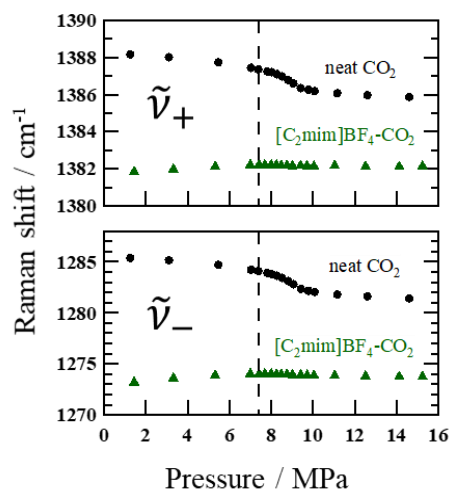
Fig.1 sample holder

上で実験を行った。IL([C<sub>2</sub>mim]BF<sub>4</sub>および[C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>])中に吸蔵されたCO<sub>2</sub>のラマンスペクトルを、圧力を連続的に変化させて測定し、得られたCO<sub>2</sub>のフェルミ共鳴バンドを、同一条件で測定した超臨界CO<sub>2</sub>単成分系のバンドと比較した。

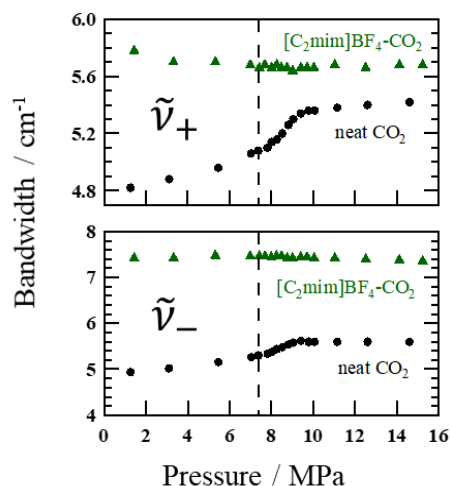
**【結果・考察】** [C<sub>2</sub>mim]BF<sub>4</sub>中のCO<sub>2</sub> Fermi 共鳴バンドのラマンシフトとバンド幅の圧力依存性をそれぞれ Fig.2 と 3 に示す。 $\tilde{\nu}_+$ は高波数側、 $\tilde{\nu}_-$ は低波数側の Fermi 共鳴バンドを表している。 $\tilde{\nu}_+$ と $\tilde{\nu}_-$ は同様の圧力依存性を示すことが分かった。Fig.2 と 3 より、neat CO<sub>2</sub>では、ラマンシフトおよびバンド幅の両方が臨界圧力(点線で表記している)を超えた領域で急激に変化する。前者は急激な密度の増加の影響を、後者は密度ゆらぎの増加の影響を反映していると考えられる[5]。一方、[C<sub>2</sub>mim]BF<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>系では、ラマンシフトおよびバンド幅は圧力に依存しないことが分かった。また、バンドは neat CO<sub>2</sub>と比べ有意に低波数側に位置していることが分かる。バンド幅に関しては、neat CO<sub>2</sub>よりも[C<sub>2</sub>mim]BF<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>系の方が広く、かつ低圧時においてもこの特徴がみられる。このようなバンド位置とバンド幅に関する結果は、CO<sub>2</sub>とILとの間に、低圧域においても引力的な相互作用が存在し、かつその強さが、CO<sub>2</sub>の広い濃度範囲において大きく変化しないことを示唆している。[C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]中のCO<sub>2</sub>の場合は、[C<sub>2</sub>mim]BF<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>系よりも圧力変化が観測され、さらに $\tilde{\nu}_+$ と $\tilde{\nu}_-$ で異なる傾向を示した。当日は[C<sub>2</sub>mim]BF<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>系と同様に[C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]-CO<sub>2</sub>系もラマンシフト、バンド幅に関して議論する。

### 【参考文献】

- [1] L. A. Blanchard, D. Hancu, E. J. Beckman, J. F. Brennecke, *Nature*, **399**, 28 (1999).
- [2] S. N. V. K. Aki, B. R. Mellein, E. M. Saurer, J. F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 20355 (2004).
- [3] X. Huang, C. J. Margulis, Y. Li, B. J. Berne, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 17842 (2005).
- [4] S. Suzuki, S. Okumura, K. Nishikawa, H. Nakayama, T. Morita, *Chem. Phys. Lett.* **684**, 346 (2017).
- [5] H. Nakayama, K. I. Saitow, M. Sakashita, K. Ishii, K. Nishikawa, *Chem. Phys. Lett.* **320**, 323 (2000).



**Fig.2** Pressure dependence of the band shift for Raman spectra of CO<sub>2</sub> absorbed in [C<sub>2</sub>mim]BF<sub>4</sub>



**Fig.3** Pressure dependence of the bandwidth(FWHM) for Raman spectra of CO<sub>2</sub> absorbed in [C<sub>2</sub>mim]BF<sub>4</sub>