

イミダゾリウム系イオン液体 [C₂mim][NTf₂]および[C₄mim][NTf₂]中のCO₂の溶存状態

¹千葉大院理, ²帝京科学大 自然環境
○鈴木肯匡¹, 仲山英之², 西川恵子¹, 森田剛¹

Absorption state of CO₂ molecules in imidazolium-based ionic liquids, 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide and 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide

○Sakitada Suzuki¹, Hideyuki Nakayama², Keiko Nishikawa¹, Takeshi Morita¹

¹ Graduate School of Science, Chiba University, Japan

² 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 CO₂. Although the knowledge of the interaction aspects between the dissolved CO₂ and ionic liquids is essential for understanding core mechanism on the absorption process, absorption state of CO₂ is not sufficiently clarified. In the present study, Raman spectral changes of CO₂ induced by the absorption were evaluated for the Fermi dyad continuously up to 15 MPa of equilibrium CO₂ pressure. Little pressure dependence was observed for the band positions of the absorbed CO₂, compared to those for neat supercritical CO₂. Furthermore, the band positions lay at much lower values than those for neat CO₂. The bandwidth broadening was observed for the absorbed CO₂ even in the lower pressure region. In addition, the conformational changes of the [C₄mim] cation and [NTf₂] anion induced by the presence of CO₂ was evaluated using ratio of Raman intensities.

【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群である。IL の持つ様々な特性の一つとして CO₂ を多量かつ選択的に物理吸収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 CO₂ 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 CO₂ 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 CO₂ が占有するためと解釈されている[3]。本研究では、IL 中の空隙という制限された場に存在している CO₂ 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、CO₂ を多量に吸収し、密度や溶解度などが多く報告されている[C₂mim][NTf₂]および[C₄mim][NTf₂]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、高压の CO₂ 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、CO₂ の臨界温度以上で実験を行った。IL([C₂mim][NTf₂] および [C₄mim][NTf₂])中に吸収された CO₂ 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、

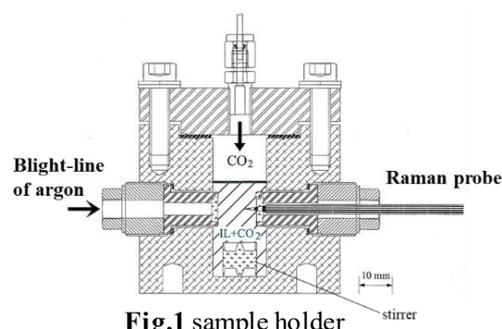


Fig.1 sample holder

得られた CO₂ のフェルミ共鳴バンドを、同一条件で測定した超臨界 CO₂ 単成分系のバンドと比較した。また、[C₄mim]カチオンの *trans-gauche* 平衡に及ぼす圧力効果から、*trans-gauche* 間の部分モル体積差 $\Delta V^{trans \rightarrow gauche}$ を決定した。同様に、[NTf₂]アニオンの *trans-cis* 平衡についても考察を行った。

【結果・考察】 [C₄mim][NTf₂]中の CO₂ 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 Fig.2 に示す。 $\tilde{\nu}_-$ は低波数側の Fermi 共鳴バンドを表している。Fig.2 より、neat CO₂ 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、[C₄mim][NTf₂]-CO₂ 系では、ラマンシフトは圧力依存性が小さいことが分かった。また、バンドは neat CO₂ 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 CO₂ よりも [C₄mim][NTf₂]-CO₂ 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、CO₂ 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、CO₂ 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。Fig.3 に [C₄mim]カチオンのコンフォメーション比 (I_{gauche} / I_{trans}) および [NTf₂]アニオンのコンフォメーション比 (I_{cis} / I_{trans}) の圧力依存性を示す。圧力増加に伴い、[C₄mim]カチオンでは *gauche* 体、[NTf₂]アニオンでは *cis* 体が増加する。両者のコンフォメーション変化に伴う部分モル体積差 ($\Delta V^{trans \rightarrow gauche}$ および $\Delta V^{trans \rightarrow cis}$) は -0.56 cm³/mol と -0.26 cm³/mol であった。この結果から CO₂ の溶解は、溶媒である [C₄mim]カチオンおよび [NTf₂]アニオンのよりコンパクトな状態へのコンフォメーション変化を引き起こすことが分かった。

【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).

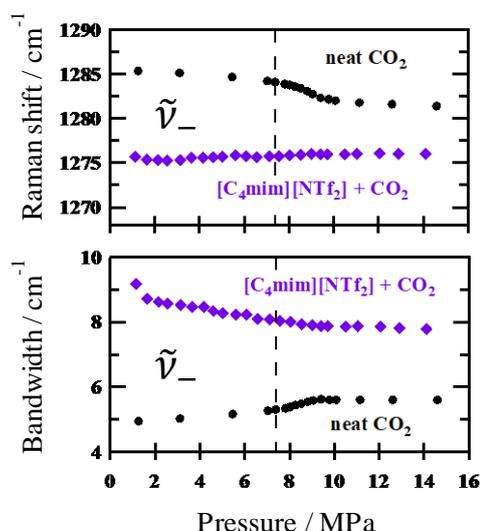


Fig.2 Pressure dependences of the band shift and bandwidth (FWHM) for Raman spectra of CO₂ absorbed in [C₄mim][NTf₂]

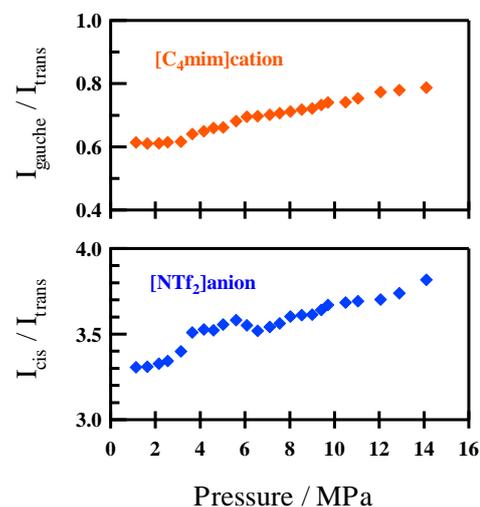


Fig.3 Pressure dependences of the intensity ratio between the conformers of [C₄mim]cation and [NTf₂]anion