

令和 4 年 6 月 14 日現在

機関番号：82723

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K15516

研究課題名（和文）一重項酸素の燐光を利用した液体中の空隙測定法の開発

研究課題名（英文）The voids detection in ionic liquids by phosphorescence spectroscopy of singlet oxygen

研究代表者

吉田 剛 (Yoshida, Tsuyoshi)

防衛大学校（総合教育学群、人文社会科学群、応用科学群、電気情報学群及びシステム工学群）・電気情報学群
・講師

研究者番号：30837456

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：イオン液体と呼ばれる物質群の中には高い二酸化炭素の溶解性を示すものが存在し、二酸化炭素分離技術への応用を目指した研究がされてきた。イオン液体はそれを構成する陽イオン・陰イオンの組み合わせにより膨大な種類が存在し、その中から高性能なものを見つけるためにはイオン液体の気体溶解メカニズムの理解に基づいたスクリーニング方法が不可欠である。本研究では、イオン液体の気体溶解メカニズムと深く関わる液体中のサブナノサイズの空隙を探るプローブ分子として一重項酸素を提案し、イオン液体中の分子の発光波長とカチオン・アニオンの構造の関係を調べることで実験的な立場から空隙について議論した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

二酸化炭素分離技術は温室効果ガスの削減において極めて重要な役割を果たすため、様々な手法が模索されている。そのような試みの中の一つとして、温室効果ガスを選択的に透過するフィルターの研究が行われ、イオン液体はその材料の一つとして注目されている。イオン液体の気体分子溶解メカニズムの理解は、低エネルギーで効率よく温室効果ガスを分離可能な材料を選定・分子設計する上で必要不可欠である。本研究は気体溶解メカニズムとかがわりの深い、液体中の空隙についての理解を深めるための実験的証拠を提供するものである。

研究成果の概要（英文）：Some ionic liquids show high CO₂ solubility and are being researched for CO₂ capture technology. Because of the huge number of species of ionic liquids, an effective screening method that is based on the dissolution mechanisms of gas molecules in ionic liquids is required to find ionic liquids having high CO₂ solubility. In this research, I proposed singlet molecular oxygen as a probe molecule for the sub-nano size voids in ionic liquids that is considered to relate the dissolution mechanisms of gas molecules, and discussed the relation between the size of voids and molecular structure of ionic liquids.

研究分野：物理化学

キーワード：イオン液体 一重項酸素 近赤外発光分光

1. 研究開始当初の背景

イオン液体は 100 以下の温度条件において液体状態にある有機塩で、難揮発性、電気伝導性、特異な気体吸着性など有機溶媒とは異なる様々な特徴を持ち、イオン液体を構成するカチオン・アニオンの組み合わせを変えることで物性を制御可能な物質群である。近年では不揮発性と高い CO₂ 溶解性から、イオン液体をしみこませた高分子膜を気体分離膜として用いた二酸化炭素回収技術への応用に期待が寄せられている。イオン液体は気体分離膜への応用に適した性質を持っている一方で種類が極めて多いため、気体分離膜に適したイオン液体の構造をデザインまたは選定することは困難である。膨大な数のカチオン・アニオンの組み合わせから理想的なイオン液体を特定するためには、多数のイオン液体に対して効率良くスクリーニングを行う必要があり、それを実現するためにはイオン液体の気体分子の溶解メカニズムを解明することが不可欠である。そこで、本研究では、「イオン液体の持つ特異な気体溶解性はどのようにして獲得されるのか」という問いの解明を目標に定めた。

イオン液体に対する気体の溶解の研究は、1999 年に Brennecke 等によって特定のイオン液体の CO₂ 吸蔵量が大きいという事が報告されてから、国内外で精力的に研究されている[J. F. Brennecke et al., Nature, 399, 28 (1999)]。黎明期における研究ではイオン液体の CO₂ 溶解性とアニオン種に対する相関が報告されたことから、イオン液体の気体溶解メカニズムは CO₂ とアニオンの特異的相互作用によるものだと考えられてきたが、その後の研究により CO₂ を吸蔵したイオン液体の体積増加が非常に小さい点や[J. F. Brennecke et al., J. Phys. Chem. B, 108, 20355-20365 (2004)]、MD シミュレーション[B. J. Berne et al., J. Am. Chem. Soc., 127, 117842-17851 (2005)]、気体溶解度と free volume の相関[Json E. Bara et al., Ind. Eng. Chem. Res, 51, 5565-5576 (2012)]などの報告からイオン液体中の空隙が注目を集めるようになった。しかしながら、液体中における空隙の測定は困難であり、現状ではイオン液体の空隙の情報が極めて乏しい。そのため、「イオン液体中において CO₂ が空隙に吸着される」というモデルの根拠はマクロな現象からの推測と MD シミュレーションなどの間接的証拠に限定され、ミクロの情報を実験的に得る手段が渴望されている。

2. 研究の目的

本研究では上述した問題の解決に貢献するため、イオン液体中の気体溶解メカニズムと深く関わるとされる液体中の空隙を検出する手法として、極めて小さい体積を持つ発光分子である一重項酸素分子 (O₂(¹Δ_g)) を用いた発光分光測定による評価手法の確立を目指すこととした。

O₂(¹Δ_g)は酸素分子の最低電子励起状態で 1270 nm 付近の近赤外領域で発光することが知られている。酸素分子は二原子分子のため、イオン液体中に存在すると期待されるサブナノメートルサイズの空隙に入り込むことが可能で、極性を持たないため溶媒の構造に与える影響が少なく、周囲の分子との分散力により発光波長が変化することが示唆されている。このような性質から、O₂(¹Δ_g)は液体中の空隙を調べるためのプローブ分子として利用できる可能性を秘めている。

新規評価手法を確立するためには、新規手法の原理実証、新規手法の結果と他の実験手法や計算等の比較による妥当性の検討を行う必要がある。本課題では新規手法の原理の実証を目指し、様々な大きさの空隙を持つイオン液体での O₂(¹Δ_g)の発光波長を測定し、分子構造と発光波長の相関について系統的に調査を行った。

3. 研究の方法

O₂(¹Δ_g)と溶媒分子との相互作用の強さは分子間距離に強く依存するため、大きな空隙に閉じ込められた O₂(¹Δ_g)は溶媒との平均分子間距離が離れ、急激に相互作用が弱くなり発光波長に影響が出ると期待される。そのため本課題では、イオン液体中における O₂(¹Δ_g)の発光波長について、イオン液体を構成するアニオン種・カチオン種を分子の体積に注目し、系統的に比較した。

図 1 にサンプルとして使用したイオン液体の構成イオンの一部を示す。カチオンでは炭素側鎖長を変えることで、アニオンでは全体の構造の違いにより体積を変えてサンプルを選定した。

O₂(¹Δ_g)はサンプルに溶解した色素分子からサンプル中に大気圧飽和した酸素分子への光増感反応を利用して発生した。測定対象のイオン液体に光増感色素としてメチレンブルーを溶解し、真空脱水を行った後、大気圧酸素飽和下で分光実験を行った。

4. 研究成果

(1) 近赤外発光測定系の構築

O₂(¹Δ_g)の発光を測定するため、図 2 に示すような分光装置を構築した。Nd:YAG レーザーの第二高調波により発生したパルス幅 10 ns、波長 532 nm のレーザーパルスを 1 × 1 cm の合成石英セルに入れたサンプル溶液に照射し、発生した O₂(¹Δ_g)からの発光を分光器に導入し、分光器の任意の波長にて、近赤外用フォトダイオードまたは光電子増倍管からの発光信号をオシロスコープにより計測した。計測した信号の時間波形の積分強度を波数ごとにプロットすることで発光の分散スペクトルを構成した。

(2) $O_2(^1\Delta_g)$ の発光スペクトル

図3にイオン液体 $[C_4mim][NTf_2]$ 中における $O_2(^1\Delta_g)$ の発光スペクトルを示す。イオン液体中における $O_2(^1\Delta_g)$ の発光波長は 7850 cm^{-1} 付近にピークを持ち、一般的な有機溶媒と同様にローレンツ線形に近いスペクトル形状を示した。真空中における $O_2(^1\Delta_g)$ の発光ピークである 7882.4 cm^{-1} からのピークシフトの大きさを溶媒和の強さを示す指標とした。

(3) 構成イオンと溶媒和の強さの関係

図4(a)にアニオンを $[NTf_2]^-$ に固定し、カチオンの van der Waals volume (vdW vol.) に対してピークシフトの大きさをプロットした図を、(b)にカチオンを $[C_4mim]^+$ に固定し、アニオンの vdW vol. をプロットした図をそれぞれ示す。vdW vol. は、分子を構成する原子体積と分子構造により計算される体積の指標である。 $[C_nmim]^+$ 、 $[C_npy]^+$ のアルキル側鎖の違いを反映しているカチオンの体積とピークシフトの間に明確な相関がみられない一方で、アニオンの体積に対してピークシフトの大きさは明確な負の相関が確認された。アルキル側鎖長が 4 以上のイオン液体では、無極性部位であるカチオンのアルキル側鎖と極性部位であるカチオンのアンモニウム構造やアニオンがそれぞれ凝集してナノメートルスケールの無極性・極性ドメイン構造を形成すると考えられている。アニオンは極性ドメインに属するため、 $O_2(^1\Delta_g)$ の発光信号は極性ドメインの環境を反映していると考えられる。ピークシフトの大きさは溶媒和の強さを反映していると考えられるため、大きなアニオンで構成されるイオン液体中では、 $O_2(^1\Delta_g)$ は主に極性ドメイン領域において弱く溶媒和を受けていることが示唆された。

(4) 空隙の大きさについての考察

液体中に存在する空隙の大きさは、理論的な分子の体積を表す vdW vol. と物質の実測体積の差によって決まる自由体積と呼ばれるパラメータと相関すると期待される。本研究では、 $O_2(^1\Delta_g)$ のピークシフトを分子数当たりの自由体積をもとにピークシフトについて解析した。 $O_2(^1\Delta_g)$ への溶媒和について、溶媒の分極率 (= 屈折率) からの寄与と溶媒和キャビティの大きさからの寄与の二つの成分に分離可能であると仮定し、先行研究により報告されている有機溶媒の屈折率とピークシフトの関係から、本結果の溶媒和の強さについて分極率による寄与を規格化した。規格化により得られた溶媒和の強さは、分子当たりの自由体積がある閾値以下の時はほぼ一定の値を示した一方で、閾値以上の領域になると急激に減少することが示された。

以上の結果は次のように解釈できる。小さなアニオンにより構成されるイオン液体中における酸素分子の溶媒和キャビティの大きさは酸素分子の排除体積により決定される。一方、空隙の大きさが酸素分子の大きさよりも大きくなると酸素分子の溶媒和キャビティの大きさは酸素分子の排除体積ではなくイオン液体の空隙の大きさにより決まるようになり、アニオンの大きさに比例して溶媒和が弱くなっていく。

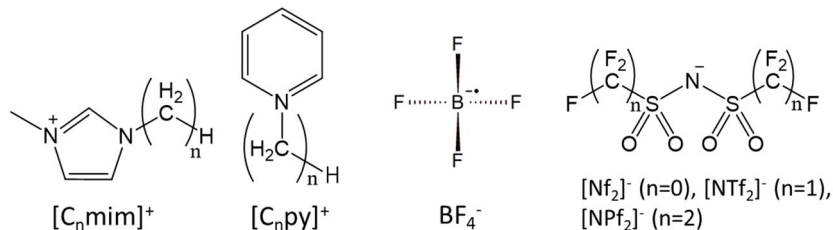


図1 代表的なカチオン・アニオン

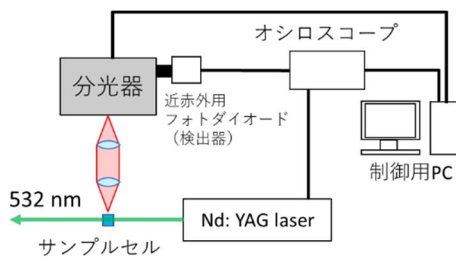


図2 近赤外発光分光装置

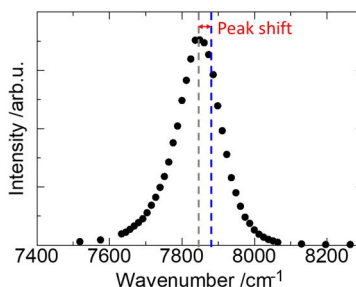


図3 $O_2(^1\Delta_g)$ の発光スペクトル

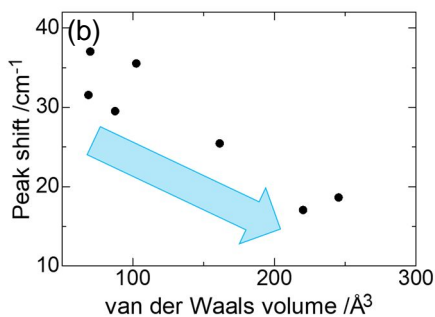
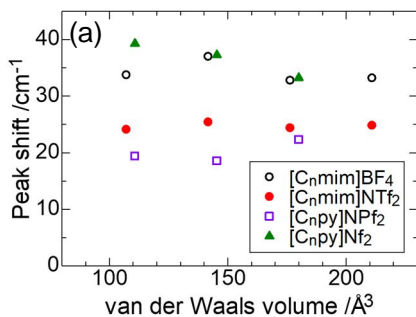


図4 ピークシフトのカチオン・アニオンに対する依存性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yoshida Tsuyoshi, Okoshi Masayuki, Kawai Akio	4. 巻 155
2. 論文標題 O2 solvation cavity in voids of ionic liquids studied by the solvatochromic red shift of O2(1g) phosphorescence	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 234503 ~ 234503
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0073955	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Tsuyoshi Yoshida, Akio Kawai, Dinesh Chara, Samanta Anunay
2. 発表標題 Temporal behavior of the singlet molecular oxygen luminescence in ionic liquids.
3. 学会等名 PacifiChem2021（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吉田 剛, 河合 明雄
2. 発表標題 可視紫外全反射分光法による2-フェニルアゾ-1-メチル-3-アルキルイミダゾリウムカチオンの熱異性化反応の観察
3. 学会等名 2021年度日本分光学会年次講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 渡邊 諒, 吉田 剛, 河合 明雄
2. 発表標題 イオン液体中の空隙が及ぼすO2(a1g)発光スペクトルへの影響
3. 学会等名 第10回イオン液体討論会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
連携研究者	河合 明雄 (Kawai Akio) (50262259)	神奈川大学・理学部・教授 (32702)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------