

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 13 日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550009

研究課題名(和文) ラマン - 小角X線散乱同時測定によるイオン液体の二酸化炭素吸蔵機構の研究

研究課題名(英文) CO2 Absorption Mechanism by Ionic Liquid Using In-situ Raman and Small-angle X-ray Scattering Measurements

研究代表者

森田 剛 (Takeshi, Morita)

千葉大学・融合科学研究科(研究院)・准教授

研究者番号：80332633

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：イミダゾリウム系イオン液体と二酸化炭素系におけるゆらぎ構造について、微視的、メソスケール、及び、巨視的領域での複合的な視点から解析を行った。新規にX線吸収法を用いて密度を評価した。密度の測定値から過剰モル体積を算出した。これらは、20MPaまでの圧力域で行い、かつ、高い分解能で行った。3種の領域に分類できることが分かり、これから、膨張と圧縮の様相についての知見を得た。特に、V-型の圧力依存性があることを初めて明らかとし、これは、イオン液体の構造変化と密接な関連性があることを見出した。さらに、得られたラマン散乱測定の結果からは、二酸化炭素がイオン液体中では凝集していないことを見出した。

研究成果の概要(英文)：Structural fluctuation of imidazolium-based ionic liquids(ILs) + carbon dioxide systems was evaluated from the microscopic, mesoscopic and macroscopic perspective. Density of the systems was measured by X-ray absorption method and excess molar volume was evaluated to investigate volumetric behaviour under carbon dioxide absorption process up to 20 MPa. A V-shaped density plot was observed, and three types of expanded/compressed trends were classified based on the excess molar volume of the IL. Volumetric behaviour of IL strongly depends on carbon dioxide amount absorbed in IL's cavities.

Pressure dependence of Raman spectra indicates that carbon dioxide is absorbed in ILs physically, and the state of carbon dioxide aggregation absorbed in ILs does not change remarkably even at higher pressure range.

研究分野：構造物理化学

キーワード：イオン液体 小角X線散乱 二酸化炭素吸蔵 ラマン散乱 ゆらぎ チタンセル

## 1. 研究開始当初の背景

本研究は CO<sub>2</sub> 吸蔵過程におけるイオン液体構造の解明を目標として位置づけられる。イオン液体は不均一なナノメートルオーダーのドメイン構造を持つ<sup>1)</sup>ことが知られている。赤外分光測定や<sup>2)</sup>Raman 散乱測定からは、CO<sub>2</sub>濃度の高い条件下でもイオン液体とCO<sub>2</sub>の化学結合や相互作用が大きく変わるといふ結果は示されていない。またCO<sub>2</sub>はカチオン-アニオン間の相互作用を阻害することなく<sup>3)</sup>イオン液体の自由体積中に存在する<sup>4)</sup>と言われる。以上のことから IL + CO<sub>2</sub>系は複合的な対象スケールの観点から考えることが重要視されている。

## 2. 研究の目的

本研究ではX線吸収法による密度測定から巨視的な情報を、Raman 散乱測定法から微視的な配向構造の情報を、小角X線散乱測定からメソスケール領域でのゆらぎの情報を組み合わせ、様々な観点から IL + CO<sub>2</sub>系の混合状態、また、ゆらぎ構造を考察した。

## 3. 研究の方法

(1) 本系の対象物質は、高圧下にある気液混合系で、かつ気液の平衡状態を達成しなければならない。そのため単純な振動管型の密度計での測定が不可能であり、測定手法の工夫が必要となる。現在報告されている IL + CO<sub>2</sub>系の密度(体積)値は数える程しかなく極めて希少であり、またこれらは体積変化を特殊メータで読み取る手法や振動管型密度計から得られるものであるため、異なる手法から得られるデータは貴重である。X線の吸収は、Lambert - Beerの法則により解析が行われ計算することが出来る。

(2) 物質に単一の振動数  $\nu_0$  の光が当たった時、入射光の一部は散乱される。入射光と同じ振動数( $\nu_0$ )の光を Rayleigh 散乱光、入射光と異なる振動数( $\nu_0 \pm \nu_1, \nu_0 \pm \nu_2, \nu_0 \pm \nu_3, \dots$ )の光を Raman 散乱光と呼ぶ。同じ振動スペクトルを観測する赤外吸収測定と Raman 散乱測定

には、活性、非活性の運動モードに違いがある。赤外吸収では振動に伴い双極子モーメントが変化するとき活性、Raman 散乱では振動に伴い分極率が変化するとき活性である。以上の機構より、二酸化炭素凝集状態について議論する。気体的状態から、液体的状態に遷移した場合、ラマンシフトに変位が観測されると考えられる。

(3) 物質に入射したX線は、物質に対して透過するもの、反射されるもの、吸収されるもの、散乱されるものに大別される。小角X線散乱 (Small-Angle X-ray Scattering, SAXS)測定では散乱パラメータ  $s$  に対して散乱X線の強度が測定される。散乱角の小さい部分の散乱を解析することで、系のゆらぎ構造を反映した情報を取得することができる。また、SAXS測定で得られる構造情報はメソスケールのミクロとマクロの中間領域にある。

## 4. 研究成果

(1) イミダゾリウム系イオン液体 + CO<sub>2</sub>混合系についてX線吸収測定による密度測定、Raman 散乱測定、小角X線散乱測定を行い微視からメソスケール及び巨視的情報を複合してゆらぎ構造を考察した。共通の測定手法として降圧過程における操作を確立し、実験条件を変えて再現性や昇圧過程との比較を行った。

(2) 密度測定、Raman 散乱測定、小角X線散乱測定の結果からイオン液体はCO<sub>2</sub>を空隙に取り込みながら膨張し、7 MPa 付近の圧力範囲でアニオンが再配向を起こすことでCO<sub>2</sub>を取り込むのにさらに空隙を形成すると考えた。これらの効果によってイオン液体のゆらぎが増加することが示唆される。さらに高圧領域ではイオン液体が構造を維持したまま、単純に圧縮されると考えた。このためにイオン液体のゆらぎがほとんど変わらないと結論出来る。

(3) 図1に密度測定から求めた過剰モル体

積の圧力依存性を示す。領域として3つに分けられることがわかる。なお、図中でC<sub>2</sub>-system とあるのはイミダゾリウム系のアニオンにNTf<sub>2</sub>を持つイオン液体で、アルキル鎖長が2のものであり、C<sub>4</sub>とC<sub>6</sub>も同様である。

領域(i)である低圧側では、過剰体積はマイナス方向へ減少する傾向にある。つまり、イオン液体の空隙に二酸化炭素が吸蔵されていることを表しており、アルキル鎖長が異なっても同様の傾向を示した。しかし、アルキル鎖が長いイオン液体の方が過剰体積における減少も大きく、アルキル鎖の伸長により生じた構造が過剰体積を減少させていることがわかる。中圧域の領域(ii)では、逆に、過剰体積が増加に転じた。これは、低圧域で観測された過剰分の減少を打ち消しながら二酸化炭素が吸蔵されていることを示しており、吸蔵様態の変化がこの過剰分の変化として表れていると考えられる。高圧側である領域(iii)では、ほぼフラットな圧力依存性が観測された。つまり、過剰量には変化がないことから、構造様態や吸蔵様態に大きな変化はなく、相似的に構造変化を与えながら圧縮される過程に入っていると考えられる。

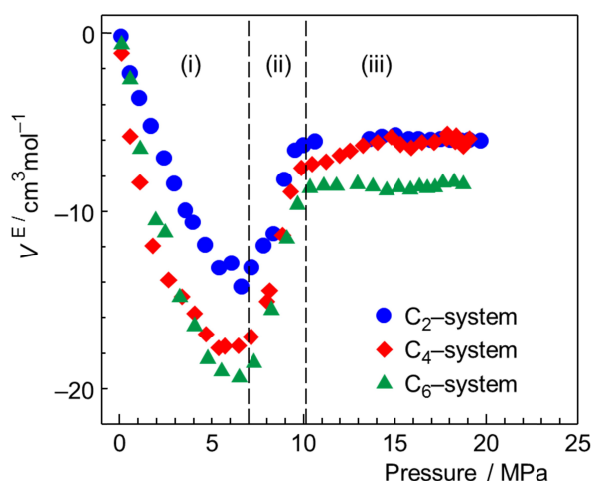


図1 過剰モル体積の圧力依存性

(4) 図2に上述(1)-(3)で得られた結果から導かれる吸蔵のモデル図を示す。二酸化炭

素濃度の低い領域では、空隙への吸蔵、中濃度域ではアニオン由来の構造変化が起こり、高濃度域では単純な圧縮が起こっていると考えられる。

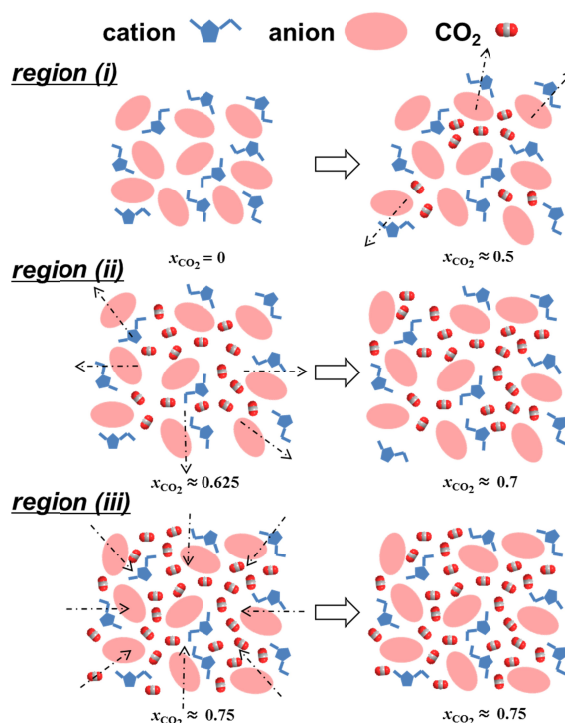


図2 吸蔵モデル

#### < 引用文献 >

- J. N. A. C. Lopes, A. A. H. Pádua, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 3330 (2006).
- T. Seki, J - D. Grunwaldt, A. Baiker, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 114 (2009).
- W. Shi, E. J. Maginn, *J. Phys. Chem. B.*, **112**, 2045 (2008).
- M. C. Corvo, J. Sardinha, S. C. Menezes, S. Einloft, M. Seferin, J. Dupont, T. Casimiro, E. J. Cabrita, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 13024 (2013).

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計1件)

Okumura, Shuhei; Ushio, Masayoshi; Oishi, Akina; Nishikawa, Keiko; Morita, Takeshi  
 “Absorption- and Pressure-Induced Structural Transition Exhibiting

V-shaped Density Change in Imidazolium-based Ionic Liquid + CO<sub>2</sub> System”  
Chemistry Letters (印刷中) (2015) 査読有

〔学会発表〕(計2件)

奥村脩平、西川恵子、森田剛  
二酸化炭素吸蔵過程におけるイオン液体 [C<sub>n</sub>mim][NTf<sub>2</sub>](n=2,4,6,8)のゆらぎ構造の変化  
イオン液体討論会、横浜、2014年10月29日

奥村脩平、西川恵子、森田剛  
二酸化炭素吸蔵過程におけるイオン液体 [C<sub>n</sub>mim][NTf<sub>2</sub>](n=2,4,6,8)の過剰体積変化  
分子科学討論会、広島、2014年9月21日

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

取得状況(計0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

森田 剛 (MORITA, Takeshi)  
千葉大学大学院融合科学研究科・准教授  
研究者番号：80332633