

■原 著■ 2022 年度神奈川大学総合理学研究所共同研究助成論文

一重項酸素りん光の近赤外分光計測を利用した イオン液体中の二酸化炭素吸着機構の解明

渡邊 諒¹ 田村麻美¹ 吉田 剛^{2,3} 河合明雄^{1,3,4}

Dissolution and Solvation Nature of Carbon Dioxide in Ionic Liquids as Studied by Time-Resolved Near Infrared Spectroscopy for Singlet Oxygen Phosphorescence

Ryo Watanabe¹, Asami Tamura¹, Tsuyoshi Yoshida^{2,3} and Akio Kawai^{1,2,4}

¹ Department of Science, Faculty of Science, Kanagawa University, Yokohama City, Kanagawa 221-8686, Japan

² Research Institute for Integrated Science, Kanagawa University, Yokohama City, Kanagawa 221-8686, Japan

³ Department of Electrical and Electronic Engineering, National Defense Academy, 1-10-20, Hashirimizu, Yokosuka, Kanagawa 239-8686, Japan

⁴ To whom correspondence should be addressed, E-mail: akawai@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: This study focused on dissolution and solvation of CO₂ in ionic liquids to understand the mechanism of its highly soluble nature in ionic liquids. We considered that the internal structure of the void in ionic liquids accommodates small gas molecules such as CO₂ and O₂. To understand the voids, time-resolved near infrared spectroscopy of singlet oxygen was performed in ionic liquids. Regarding peak shift values of singlet oxygen phosphorescence from that in the gas phase, the size of voids in ionic liquids was estimated. Even in the presence of a large amount of dissolved CO₂ in ionic liquids, no further spectral shift of singlet oxygen was observed. This spectroscopic information suggests that no voids are occupied by coexisting CO₂ and O₂ molecules. Voids are rather occupied with either CO₂ or O₂ and, therefore, spectral shift of singlet oxygen does not occur. This model was well rationalized by estimation of the dissolved CO₂ concentration using reported Henry constant values of CO₂ in ionic liquids. We considered that a much higher concentration of CO₂ under higher pressure of CO₂ in the order of 10 atm will cause unusual spectral shifts of singlet oxygen.

Keywords: time-resolved near IR spectroscopy, singlet oxygen, ionic liquid, carbon dioxide spectral shift, solvation

序論

近年、イオン分子のみからなる常温常圧で安定な液体の物質が知られるようになり¹⁾、イオン液体と呼ばれるようになった²⁻⁴⁾。イオン液体は通常の分子性溶媒とは異なる物性を示すことが多いため、様々な分野でその特異性を活かした利用が期待されている。イオン液体は、発見当初からその電気伝導性および不揮発性の2つの特徴を生かした応用として、電池の電解液への利用が注目されている⁵⁾。確かにイオン液体にはこれらの優れた性質があるため、不燃性の電解液としての利用が期待されるが、問題点としてイオン液体の価格の高さが挙げられる。そのため、

現在の研究においては、真に分子性溶媒の代替が必要な場合が主流である。その代表例として、宇宙開発における利用が挙げられる。宇宙で使われる素材は、もともとコストが高いことが避けられないケースが多く、高価なイオン液体を用いることに大きなデメリットはない。近年では、イオン液体をバッテリー電解液に用いた人工衛星の試験的運用が始まっている⁶⁾。

イオン液体の興味深い特徴の一つとして、液体内部構造中の空隙の存在が挙げられる。このような物性を示唆した研究として、例えば牧野らは、イオン

液体の CO_2 溶解に伴う体積膨張率が分子性溶媒よりも遥かに小さいことを報告した⁷⁾。このような物性が現れる要因として、 CO_2 がイオン液体中の空隙を占有するため、元の液体体積をほとんど変化させないことが、分子動力学シミュレーションに基づいて説明されている⁸⁾。液体の内部構造としての空隙は、液体中への分子の溶解性に関わり、また溶解した溶存分子の拡散挙動にも重要な役割を持つと考えられる。しかしながら、空隙の情報を実験的に調べることは非常に困難である。そこで本研究においては、空隙のプロブとして微弱な近赤外線光を示すことが知られる一重項酸素を用いる方法に着目した。

酸素の基底状態 $\text{O}_2(\text{X}^3\Sigma_g^-)$ およびその励起状態である $\text{O}_2(\text{a}^1\Delta_g)$ は、いずれも双極子モーメントを持たず、四重極子モーメントも極めて小さい。そのため、液体中に溶存した O_2 とその周囲の溶媒分子との間には、電気的な力による局所的な溶媒和がほとんど無い。このような場合、分子性溶媒中における $\text{O}_2(\text{a}^1\Delta_g)$ の発光ピーク波数は溶媒の屈折率にのみ依存し、これらの間には 1 次の良い相関がみられる⁹⁾。これに対し、液体の内部構造として空隙を多くもつとされるイオン液体中では、 $\text{O}_2(\text{a}^1\Delta_g)$ の発光ピーク波数に対し、溶媒の屈折率および液体中の空隙の両方の影響が現れると予想される。吉田らは、様々なイオン液体中における $\text{O}_2(\text{a}^1\Delta_g)$ 発光ピーク波数をレーザー同期の時間分解近赤外分光法で計測し、空隙の影響を調べた。各イオン液体中での発光ピーク波数は、単純に屈折率に比例するのではなく、各イオン液体中の密度から見積もられたイオン液体内の自由体積への依存性も、同様に示すことが分かった¹⁰⁾。

本研究では、イオン液体が特異的によく溶解することが知られる CO_2 に着目し、その溶解に関する情報を一重項酸素をプロブとする空隙の測定法を応用して得ることとした。イオン液体に多量に溶解した CO_2 が、溶存 O_2 の溶媒和にどのように影響し、どのような効果をもたらすか、一重項酸素のピーク波長シフト量にもとづいて考察し、 CO_2 や O_2 の溶解機構の理解を目指す。

実験

本研究では、試料として 2 種類のイオン液体 [Bmim][Tf₂N] および [Bmim][Nf₂N] (関東化学)、光増感剤として有機色素であるメチレンブルーあるいはローズベンガル (関東化学) を用いた。図 1 にこれらのイオン液体を構成するイオン分子の構造式と略称を示した。使用したイオン液体には、空隙サイズの違いを指標として、同じイミダゾリウムカチオンに対して体積の異なるアニオンを組み合わせたものを選

んだ。

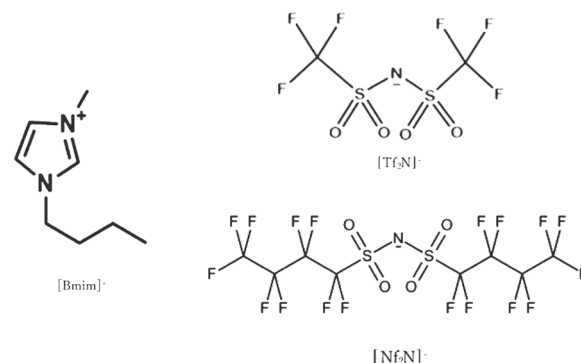


図 1. 実験に用いたイオン液体を構成するイオン分子の構造式. (左) カチオン, (右) 2 種類のアニオン.

試料の調整では、溶媒として用いるイオン液体のみを入れたサンプル管、および一重項酸素を発生させるために光増感剤をイオン液体に溶解させたサンプル管を別々に用意し、いずれも真空オーブンで 60°C に保温して乾燥させた。その後カールフィッシャー水分計 (京都電子工業, MKC-610) で液体中に残留する水分量を測定し、イオン液体の水分量が 300 ppm 以下であることを確認した。分光計測に適した光増感剤の濃度を定めるため、光増感剤を加えたイオン液体を石英セルに入れ、一重項酸素の強度が最も強くなるように溶媒用のイオン液体を加えた。試料溶液に気体を溶解させて近赤外発光スペクトルを測定する実験では、溶存酸素を除く場合にはアルゴンガスによるバブリングを 10 分間行った。溶存酸素ありの実験では、アルゴンバブリングしたあとの試料溶液に対し、 CO_2 と O_2 の混合比が 1:1 および 1:0 で全圧 1 atm のガスを 10 分間バブリングし、測定した。

図 2 にレーザー分光測定に用いた自作の装置概念図を示す。Nd³⁺:YAG レーザー (Continuum, PL8000) の第二高調波 (10ns パルス, 532 nm) を繰り返し 1Hz でサンプルの入ったセルに照射し、光増感剤であるメチレンブルーあるいはローズベンガルを光励起した。光増感剤は三重項状態となり、溶液中の溶存酸素にエネルギー移動を起こすことで一重項酸素 $\text{O}_2(\text{a}^1\Delta_g)$ を生成した。一重項酸素が基底状態に遷移する際に放射されるりん光は、レンズで

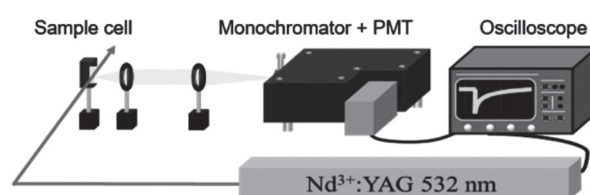


図 2. レーザー同期の時間分解近赤外分光装置の概念図.

集光して分光器 (SOLAR TII, MS3504i) に導入した。分光器で波長選別されたりん光は、近赤外用光電子増倍管 (HAMAMATSU, H10330-45) まで導いて検出した。出力の電圧信号は、オシロスコープに取り込んで、デジタルデータとして保存した。一重項酸素の生成は 1275 nm で発光を観測することで確認し、測定は一重項酸素の発光ピーク波長付近 1220 nm-1340 nm の範囲において行った。また、波長ごとに強度時間変化を積分した強度を波長に対してプロットし、発光スペクトルを得た。得られたスペクトルのバンド線型をローレンツ関数によってフィッティングすることでピーク波数を決定し、一重項酸素の発光ピークシフト値を求めた。

イオン液体中の O_2 ($a \rightarrow X$) りん光スペクトル

図 3 に UV-Vis 分光光度計を用いて測定した [Bmim][Tf₂N] 中におけるメチレンブルーの吸収スペクトルを示す。Nd³⁺:YAG レーザーの第二高波長 (532 nm) の波長は、メチレンブルーの $\pi\pi^*$ 遷移による 653 nm の強い吸収バンドから外れているが、532 nm の吸光度 0.03 程度の値が確保されていることがわかる。これより、メチレンブルーの濃度を適切に調整すればレーザーで光励起が十分可能なことを確認した。ローズベンガルを用いた試料でも同様の確認実験を行った。

図 4 に、[Bmim][Tf₂N] 中において観測した 1275 nm での近赤外発光強度の時間変化曲線を示す。強度は、検出器の電圧の符号に合わせて表示されており、負の数値が大きいほど強度が強くなるように作図している。この時間変化の実験では、信号の強度が溶存気体に依存して大きく異なることが分かる。アルゴンガスにてバブリングした場合は、レーザー照射後も信号が発生していない。一方、空気飽和 (バブリング無し) および、 O_2 と CO_2 の混合ガスでバブリングした場合、レーザー照射後に強い発光信号が瞬間的に立ち上がり、その後数 10 μs の時定数で強度減衰が起こっている。この信号は、(1) 一重項酸素の典型的な発光波長である 1275 nm で現れていること、(2) 溶液中に酸素がある時のみ信号が現れること、の 2 点から一重項酸素の発光によるものと合理的に解釈できる。以上より、イオン液体 [Bmim][Tf₂N] 中においては、溶存酸素が存在すれば、532 nm レーザーによる光増感反応によって一重項酸素が生成すると結論した。同様の実験は [Bmim][Nf₂N] の試料でも行い、一重項酸素の光増感反応による発生を認めた。

次に、図 4 のような時間変化曲線を様々な波長で測定し、各々の積分強度を波長に対してプロットす

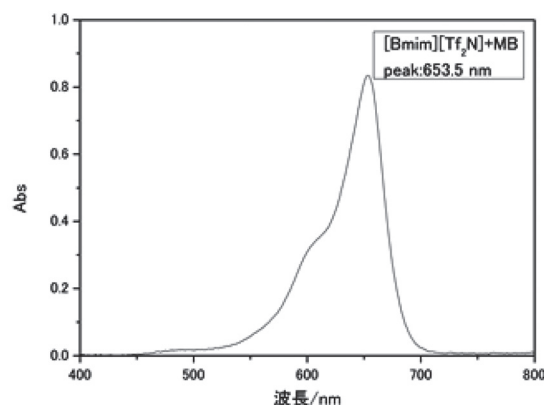


図 3. [Bmim][Tf₂N] 中におけるメチレンブルーの吸収スペクトル。

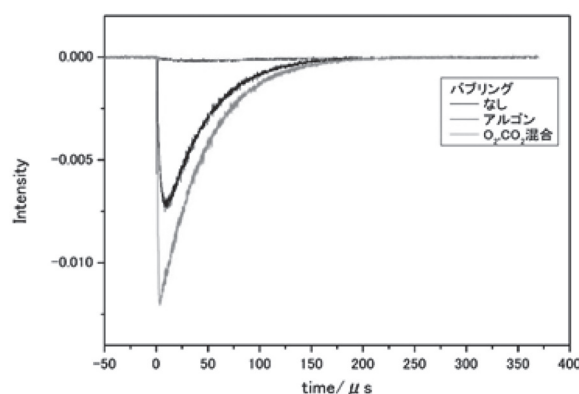


図 4. 各バブリング条件における一重項酸素からの 1275 nm の発光強度時間変化。

ることで分散りん光スペクトルを得た。図 5 に、(a) [Bmim][Tf₂N]、および (b) [Bmim][Nf₂N] 中で得られた一重項酸素の近赤外分散発光スペクトルを示す。図には、空気飽和および O_2/CO_2 混合気体のバブリング、の 2 条件で測定したものを示した。いずれの試料においても、得られた発光スペクトル形状はローレンツ関数によってフィッティングすることができ、この操作によって発光ピーク波長を決定した。

いずれの試料のスペクトルにおいても、 CO_2 がある場合のピーク波長は、0.2 ~ 0.3 nm 程度のわずかなブルーシフトを示すだけで、ほとんど変化がなかった。ピーク波長その他、バンド幅や発光寿命でも変化はみられなかった。

溶媒の屈折率と発光ピーク波数シフト

つぎに、ピーク波長がイオン液体の溶媒和によってどのように変化したかを考察するため、ピーク波長と溶媒屈折率の関係を検討した。図 6 は、今回用いた 2 種類のイオン液体サンプルに対し、空気飽和、 O_2 バブリング、および O_2/CO_2 混合気体のバブリング、の 3 つの条件で測定した一重項酸素の発光ピー

クシフト量を、溶媒の屈折率の2乗分の1に対してプロットしたものである。ピークシフト量は、気相における発光ピークとの差を波数 cm^{-1} で示した。図には、過去に報告された分子性溶媒中でのシフト量もプロットされ、それらに対する直線フィットが表示されている。分子性溶媒中では $1/n^2$ に対して良い相関がみられ、屈折率がシフト量を決めていることが確認できる⁹⁾。一方、今回測定した2種類のイオン液体中の発光ピークシフトは、屈折率とピークシフトの相関（図中の直線）からシフト量が小さくなる方向、すなわち気相の発光により近くなる方向へ大きくズレていた。特にその傾向は[Bmim][Nf₂N]中で大きくなっている。2つのイオン液体では、密度から見積もった液体中の自由体積がいずれも酸素分子体積よりも大きく、特に[Bmim][Nf₂N]中の値が大きい。このことは、過去の吉田らの研究結果と同じように解釈できる。すなわち、今回のイオン液体中においても、酸素分子は大きな隙間にトラップされて溶存しており、溶媒の屈折率の影響が弱くなってより気相に近いシフト量を示す、と理解できる。

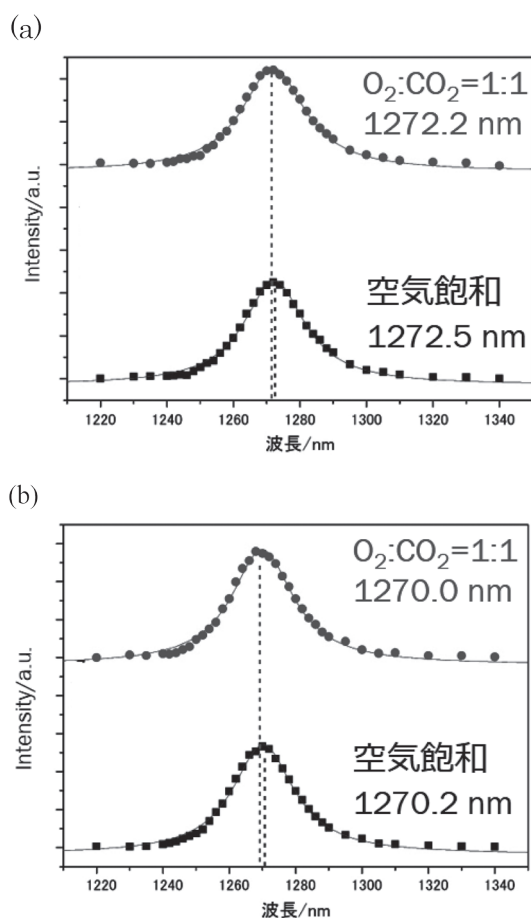


図 5. (a)[Bmim][Tf₂N], (b)[Bmim][Nf₂N] 中における一重項酸素の近赤外発光スペクトル。

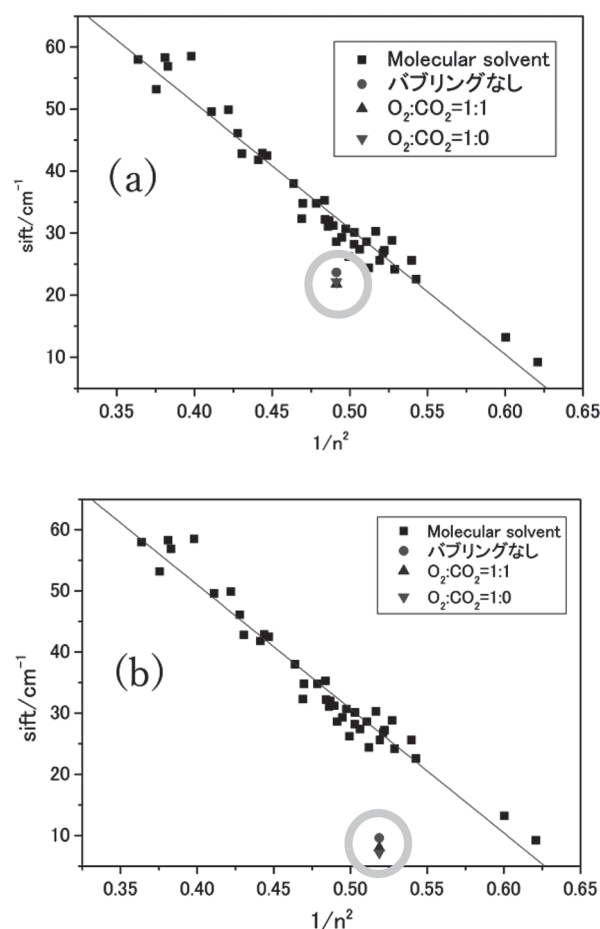


図 6. (a)[Bmim][Tf₂N] および (b)[Bmim][Nf₂N] の各溶媒中における一重項酸素ピークシフト量と屈折率の相関。

溶存 CO_2 によるピークシフト量の変化は、2つのイオン液体でいずれも小さく、波数で 3 cm^{-1} 以内程度であった。これは、分子性溶媒の相関直線からのズレが $10 \sim 20 \text{ cm}^{-1}$ ほどあることに比べれば、ほとんど変化がなかったと考えられる。

現在のイオン液体への CO_2 溶解のモデルでは、 CO_2 はイオン液体中の隙間を埋めると推測される⁸⁾。このモデルでは、隙間の概数がイオン対数個に対して1つと見積もられる。その場合、隙間数を物質で考えると、数 mol/dm^3 程度は存在すると考えられる。この濃度を、本研究での溶存 CO_2 濃度と比較するため、ヘンリー定数に基づいた溶存気体の濃度推測を行なった。[Bmim][Tf₂N] 中においては、323 Kにおけるヘンリー定数 kH/MPa は、 O_2 が 111、 CO_2 が 4.87 であり、 CO_2 が圧倒的に溶解しやすいことが分かる¹¹⁾。 CO_2 が 0.5 気圧条件下では、35.7 mmol 程度の CO_2 が溶存していることになる。この値は、上述のイオン液体内の空隙の濃度に比べかなり少なく、空隙の大部分は CO_2 が入っていないと考えてよい。

本研究のピークシフト量に溶存 CO_2 の影響がほと

んどなかったとする分光計測結果は、CO₂ 溶解が O₂ の溶解状態に対してほとんど影響を与えないことを示唆する。実験で用いた二つのイオン液体のうち、[Bmim][Tf₂N] は液体中に隙間がほとんどないと見積もられている。その場合、溶存 CO₂ が液体構造に大きく影響し、一重項酸素のスペクトルシフトに影響が現れやすいと仮定したが、その効果はほぼ見られなかった。もう一つのイオン液体 [Bmim][Nf₂N] 中では、隙間が大きいと、O₂ と CO₂ が同時に入るような場合にピークシフトに異常が現れると推察したが、計測結果ではシフト量に変化はなかった。このことから、気体分子を2つ同時に取り込むような大きな隙間は無いと考えられ、発光する一重項酸素の溶媒和環境には影響がなく、スペクトルシフト量に CO₂ 添加の効果が現れなかったと解釈した。

ここまでの研究では、CO₂ の分圧 0.5 atm での影響について調べた。今後は、CO₂ 溶存濃度がイオン液体中の隙間の数に相当するような条件となる CO₂ 分圧 50 atm 程度での近赤外分光計測を行い、CO₂ の空隙への溶解の影響を一重項酸素の発光をプローブとして解明する。

おわりに

本研究では、液体内に空隙をもつと考えられる2種類のイミダゾリウム系イオン液体 [Bmim][Tf₂N] および [Bmim][Nf₂N] について、その空隙を理解するに資する情報を一重項酸素の近赤外発光ピークシフトに基づいて収集した。2種類のイオン液体のうち、比較的小さい [Bmim][Tf₂N] では、もともと液体中の隙間が小さいため、溶存 CO₂ による一重項酸素りん光のピークシフトへの影響はわずかしき起こらないと予測した。一方で隙間の大きな [Bmim][Nf₂N] では、ピークシフトの屈折率に対する相関からのズレに大きな変化があると予測した。しかしながら、溶存 CO₂ による酸素分子の溶媒和への影響は、どちらのイオン液体でもほとんど見られなかった。この結果を踏まえ、今回の実験条件ではイオン液体中の溶存 CO₂ は O₂ と同じ隙間にはほとんど入らず、空隙中に O₂ が半ばガス状で存在しているとするモデルに変化がない、と考察した。

本研究ではアニオンの分子サイズによる溶存 CO₂ の影響は見られなかったが、CO₂ 濃度を上げるなど今後も隙間に着目した研究を進めることで、イオン液体中の溶質分子の運動や、O₂ や CO₂ などの気体分子のイオン液体への溶解に関する理解が深まるであろう。

謝辞

本研究は、2022 年度総合理学研究所の共同研究助成 (RIIS202202) によって行なわれた。

文献

- 1) Wilkes JS and Zaworotko MJ (1992) Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids. *Chem. Commun.* 965-967.
- 2) Welton T (1999) Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis. *Chem. Rev.* **99**: 2071-2083.
- 3) Wasserscheid P and Keim W (2000) Ionic liquids -New "Solutions" for transition metal Catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **39**: 3772-3789.
- 4) Weingartner H (2008) Understanding Ionic Liquids at the Molecular Level: Facts, Problems, and Controversies. *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**: 654-670.
- 5) Armand M, Endres F, MacFarlane DR, Ohno H and Scrosati B (2009) Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future. *Nat. Mater.* **8**: 621-629.
- 6) Yamagata M, Tanaka K, Tsuruda Y, Sone Y, Fukuda S, Nakasuka S, Kono M and Ishikawa M (2015) The First Lithium-ion Battery with Ionic Liquid Electrolyte Demonstrated in Extreme Environment of Space. *Electrochemistry*. **83**: 918-924.
- 7) Makino T, Sakurai M and Kanakubo M (2013) Solubilities of gases in ionic liquids and its applications to separation processes. *J. Vac. Soc. Jpn.* **56**: 88-96.
- 8) Huang X, Margulis CJ, Li Y and Berne B (2005) Why Is the Partial Molar Volume of CO₂ So Small When Dissolved in a Room Temperature Ionic Liquid? Structure and Dynamics of CO₂ Dissolved in [Bmim]⁺[PF₆]⁻. *J. Am. Chem. Soc.* **127**: 17842-17851.
- 9) Wessels J.M and Rogers M.A.J (1995) Effect of Solvent Polarizability on the Forbidden ¹Δ_g → ³Σ_g⁻ Transition in Molecular Oxygen: A Fourier Transform Near-Infrared Luminescence Study. *J. Phys. Chem.* **99**: 17586-17592.
- 10) Yoshida T, Okoshi M and Kawai A (2021) O₂ solvation cavity in voids of ionic liquids studied by the solvatochromic red shift of O₂(¹Δ_g) phosphorescence. *J. Chem. Phys.* **155**: 234503.
- 11) Anderson JL, Dixon JK and Brennecke JF (2007) Solubility of CO₂, CH₄, C₂H₆, C₂H₄, O₂ and N₂ in 1-Hexyl-3-methylpyridinium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide: Comparison to Other Ionic Liquids. *Acc. Chem. Res.* **40**: 1208-1216.