

二酸化炭素を吸収する酢酸系イオン液体の電子状態

○戸畑敦貴^A、森山諒平^A、梅林泰宏^B、徳島高^C、堀川裕加^A

山口大院創成科学^A、新潟大院自然科学^B、理研放射光科学総合研究センター^C

[緒言]

二酸化炭素は地球温暖化の原因とされる温室効果ガスの1つであり、この対策の一つとしてCO₂を分離回収し貯蔵する技術開発が進められている。この分離回収過程においてイオン液体を吸収材として用いるとコスト面から非常に有効であると言われている。CO₂を大量に吸収する性質をもつイオン液体としてカチオン側にイミダゾリウム系のイオンを持ついくつかのイオン液体が発見されている。本研究ではその中の代表的なイオン液体である[1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムイオン(BMI⁺)] [酢酸イオン] について研究を行った。

BMI⁺と酢酸イオンのイオン液体にCO₂を吸収させた場合に、CO₂がどちらに化学結合しているかについて議論されている。説1は2011年のM. I. Cabacoらの報告で、Raman測定とDFT計算により、吸収されたCO₂はBMI⁺イオンの2位の炭素に結合しているという主張である。説2は同時期に梅林泰宏研究室の行ったIR測定とDFT計算の結果から、吸収されたCO₂は酢酸イオンに結合しているという主張である。この議論について、現在軟X線分光法によってイオン液体中のそれぞれのイオンの電子状態を選択的に観測することで、どちらのイオンとCO₂が結合しているのかを解明しようとする研究が行われている。本研究でBMI⁺と酢酸イオンに二酸化炭素が化学結合した際の電子状態を量子化学計算から求め、計算発光スペクトルの形状を示すことで、軟X線分光法で得られた実験結果の正しい解釈を行うことを目的とした。

[結果・考察]

図1はCO₂を付加する前後の[BMI⁺][酢酸イオン]のN1s励起の軟X線発光スペクトルである。N原子はBMI⁺のみに含まれるため、この発光スペクトルはBMI⁺の電子状態のみを反映したものである。実験の結果を見るとBMI⁺にCO₂を付加する前後では、ほとんどスペクトル形状に変化は見られなかった。このことからBMI⁺にはCO₂が化学結合していないのではないかと考えられたが、その判断の検証のため量子化学計算結果からBMI⁺とBMICO₂のN1sでの計算発光スペクトルを求め比較を行った。その結果を図2に示す。図2上がBMI⁺のN1s計算発光スペクトル、下がBMICO₂のN1s計算発光スペクトルである。この計算発光スペクトルの結果を見ると二つのスペクトルの出方に大きな変化はなかった。よって、CO₂が結合してもN1sXESには大きなスペクトル変化が出ないことが分かった。このことから、N1sXESの形状変化の観測だけからはBMI⁺にCO₂が結合していないと判断することはできないことが分かった。発表ではO1s励起による酸素領域の発光スペクトルの測定結果と計算結果の比較についても紹介する。

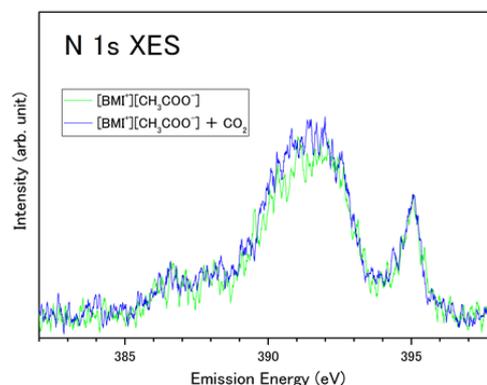


図1 BMI⁺ N1s励起の発光スペクトル

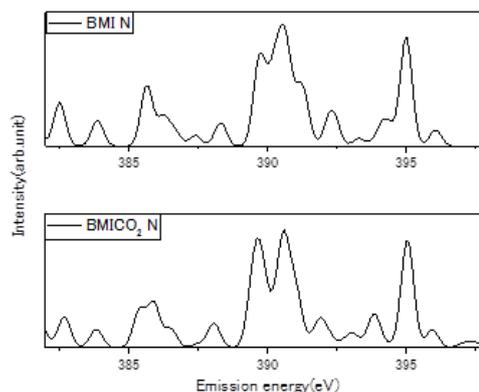


図2 BMI⁺, BMICO₂ N1sの計算発光スペクトル