

令和 5 年 6 月 26 日現在

機関番号：12101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05547

研究課題名(和文) 超臨界二酸化炭素を用いたイオン液体からの溶質分離システムの開発

研究課題名(英文) Development of solute separation system from ionic liquid using supercritical carbon dioxide

研究代表者

大橋 朗(Ohashi, Akira)

茨城大学・理工学研究科(理学野)・教授

研究者番号：50344833

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、超臨界二酸化炭素(SC-CO<sub>2</sub>)/イオン液体(IL)抽出についてCO<sub>2</sub>密度の観点から検討を行った。ILへのCO<sub>2</sub>溶解は分配挙動へ影響を及ぼさないことがわかった。CO<sub>2</sub>溶媒和から推定したSC-CO<sub>2</sub>相での溶質の溶解状態は水とILでほぼ同じ挙動を示した。また、IL特有の挙動も示し、溶質-IL会合体形成の可能性を示唆した。三次元プロットより、熱力学的にも分配挙動調査を行った。これらの基礎的なSC-CO<sub>2</sub>/IL分配挙動の検討は、今後、金属元素のSC-CO<sub>2</sub>/IL抽出における効率性及び選択性の向上への利用が期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

イオン液体から溶質を回収する媒体として超臨界二酸化炭素(SC-CO<sub>2</sub>)に注目した。SC-CO<sub>2</sub>を抽出媒体として用いることができれば、環境調和型のイオン液体からの溶質回収法として非常に有用な方法となると考えられる。本研究では、まず基礎的検討としてSC-CO<sub>2</sub>の温度や圧力を変化させ、CO<sub>2</sub>密度変化が溶質のSC-CO<sub>2</sub>/イオン液体間分配挙動に及ぼす影響を詳細に検討した。また、溶質やイオン液体の種類によって生じる分配挙動の変化を明らかにした。得られた結果は金属元素のSC-CO<sub>2</sub>/IL抽出における効率性及び選択性の向上への利用が期待される。

研究成果の概要(英文)：In this study, supercritical carbon dioxide (SC-CO<sub>2</sub>)/ionic liquid (IL) extraction was investigated from the viewpoint of CO<sub>2</sub> density. It was found that CO<sub>2</sub> dissolution into IL had no effect on partition behavior. The dissolution states of solutes in the SC-CO<sub>2</sub> phase estimated from CO<sub>2</sub> solvation showed almost the same behavior in water and IL. In addition, IL-specific behavior was also observed, suggesting the possibility of solute-IL association formation. From the three-dimensional plot, we investigated the distribution behavior also thermodynamically. These fundamental studies on SC-CO<sub>2</sub>/IL partitioning behavior are expected to be applied to improve efficiency and selectivity in SC-CO<sub>2</sub>/IL extraction of metallic elements in the future.

研究分野：分析化学

キーワード：溶媒抽出 分離化学 イオン液体 超臨界二酸化炭素 溶媒和 分配定数

### 1. 研究開始当初の背景

近年、有機溶媒に変わる環境調和型媒体としてイオン液体 (IL) が注目されている。IL は、" 不揮発性 "、" 不燃性 "、" 高極性 "、" アニオン・カチオンの様々な組み合わせによる物性変化 " など有機溶媒にはない優れた特性を有しており、IL を媒体とする抽出分離法は、環境負荷を大幅に低減する分離法として様々の分野において注目されている。

IL 抽出において抽出物を回収する場合、一般的には溶媒抽出の時と同様に強酸や強塩基溶液で抽出物をイオン化し逆抽出する。しかし、溶質によっては強酸や強塩基溶液でイオン化しない物質もある。また、IL はイオン性物質も抽出可能であることから強酸や強塩基溶液でイオン化できたとしてもうまく逆抽出できない場合もある。強酸や強塩基溶液で逆抽出がうまくいかない場合、溶媒抽出法では溶媒の蒸発や燃焼によって残渣から抽出物を回収することが可能である。しかし、IL の場合、不揮発性、不燃性という本来であれば長所である性質が短所として働き蒸発や燃焼といった方法をとることができない。このように抽出媒体として用いた IL から溶質をいかに回収するかは、早急に解決しなければならない課題である。もし有効な解決策が確立できたなら、IL 抽出法の更なる発展に大きく寄与するものといえる。

### 2. 研究の目的

IL から溶質を回収する媒体として超臨界二酸化炭素 (SC-CO<sub>2</sub>) に注目した。SC-CO<sub>2</sub> は、" 安全 "、" 無毒 "、" 安価 "、" 圧力・温度変化による媒体の性質変化 " などの優れた特性を有している。また、SC-CO<sub>2</sub> は、ほとんどすべての IL と二相を形成することが知られている。SC-CO<sub>2</sub> を抽出媒体として用いることができれば、環境調和型の IL からの溶質回収法として非常に有用な方法となると考えられる。本研究では、まず基礎的検討として SC-CO<sub>2</sub> の温度や圧力を変化させ、CO<sub>2</sub> 密度変化が溶質の SC-CO<sub>2</sub>/IL 間分配挙動に及ぼす影響を詳細に検討する。

また、IL は CO<sub>2</sub> を比較的高濃度で溶解することが知られている。従って SC-CO<sub>2</sub> と接触による IL への CO<sub>2</sub> 溶解によって IL 相の物性 (極性) が大きく変化し、溶質の SC-CO<sub>2</sub>/IL 間の分配挙動に影響を与えたと考えられる。そこで CO<sub>2</sub> 溶解による IL 相の極性変化をソルバトクロミック色素の吸収スペクトル変化から明らかにする。

### 3. 研究の方法

#### ( 1 ) 多量の CO<sub>2</sub> 溶解による IL 極性への影響

IL への多量の CO<sub>2</sub> 溶解が知られている。この CO<sub>2</sub> 溶解が IL の極性を変化させ、SC-CO<sub>2</sub>/IL 抽出系へ影響を与える可能性がある。そのため、ソルバトクロミック色素 (ライハルト色素、4-ニトロアニリン、N,Nジエチル-4-ニトロアニリン、ナイルレッド) を用いて IL への CO<sub>2</sub> 溶解による影響を検討した。

ソルバトクロミック色素を適量溶解させたイミダゾリウム系 IL (Fig.1) 溶液を調製した。凍結乾燥の後、容積 3 ml の耐压セルに 1.5 ml 加えた。20 MPa の CO<sub>2</sub> を導入後、一定時間攪拌・静置を行った。温度一定条件下で、CO<sub>2</sub> 導入前後の IL 相の UV 測定を行った。

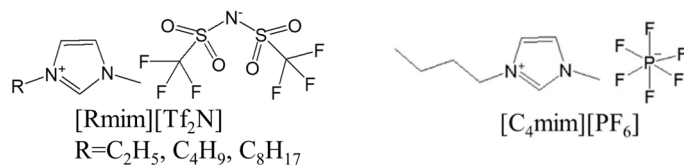


Fig. 1 実験で用いたイミダゾリウム系 IL の構造

#### ( 2 ) CO<sub>2</sub> 密度変化による SC-CO<sub>2</sub>/IL 抽出への影響

測定に用いた装置の図を Fig. 2 にしめす。[Co(acac)<sub>3</sub>] を溶解した IL 溶液を 2 時間凍結乾燥させた。乾燥後、容積 3 ml の耐压セルに 0.1ml 加えた。加圧した CO<sub>2</sub> を導入し、一定時間攪拌・静置後 SC-CO<sub>2</sub> 相の UV 測定を行った。測定値から SC-CO<sub>2</sub> 相へ分配された [Co(acac)<sub>3</sub>] 濃度を求め、初期濃度との差分で IL 相の濃度を算出した。2 つの濃度から分配定数 (K<sub>D</sub>) を求め、温度・圧力による影響を検討した。CO<sub>2</sub> の圧力は 10-25 MPa、温度は 318-338 K まで 10 K ずつ変えて測定を行った。攪拌・静置時間は IL ごとに異なっていたため、それぞれ平衡に達する時間を測定し行った。

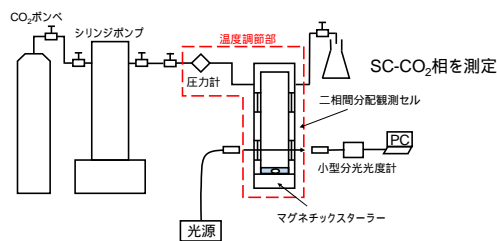


Fig. 2 分配比測定実験の装置図

### 4. 研究成果

### (1) IL への多量な CO<sub>2</sub> 溶解による影響

4 種の IL すべてで, CO<sub>2</sub> 溶解によるソルバトクロミック色素の  $\lambda_{MAX}$  シフトは確認できなかった. この結果は, IL 相へ多量に溶解した CO<sub>2</sub> は「IL 相の極性をほぼ変化させない」または, 「CO<sub>2</sub> 溶解により IL 相の極性を変化させるものの, 色素が溶存 CO<sub>2</sub> と関与しない位置に存在しているため  $\lambda_{MAX}$  変化が現れなかった」ことによるものであると考えられる. 今回用いた方法では, 実際に CO<sub>2</sub> 溶解が IL 相の極性を変化させるのか確定できなかったものの, 前者・後者どちらでも SC-CO<sub>2</sub>/IL 抽出へは影響を与えない. そのため, IL 相への多量な CO<sub>2</sub> 溶解は SC-CO<sub>2</sub>/IL 抽出へ影響を与えないことが考えられる.

### (2) CO<sub>2</sub> 溶解による IL 相の極性変化

分配定数 ( $K_D$ ) 対  $\ln \rho_{CO_2}$  密度 ( $\rho_{CO_2}$ ) のグラフを作成し, 検討した. 温度一定下では, CO<sub>2</sub> 密度が上昇するにつれて  $K_D$  が増加していることが確認できた. また, CO<sub>2</sub> 密度一定では温度増加に伴い  $K_D$  も増加していた. SC-CO<sub>2</sub> 相における温度増加の効果は, CO<sub>2</sub> 密度が減少することによる溶解度の減少と, 溶質の飽和蒸気圧が上昇することによる溶解度の増加がある. SC-CO<sub>2</sub> 相への分配定数にはこの 2 つの要因が競合していることが考えられる.

### (3) SC-CO<sub>2</sub>/IL 間における Co(III) 錯体の分配挙動に及ぼす CO<sub>2</sub> 密度の影響

縦軸を  $\ln K_D$  にすることで直線関係がみられ, その傾き  $k$  が溶質に溶媒和する CO<sub>2</sub> 分子数を示すことが知られている (Fig.3). IL 同士, 以前行った SC-CO<sub>2</sub>/水系の  $k$  値を比較することで, SC-CO<sub>2</sub> 相での溶質の溶解状態を検討する. [Rmim][Tf<sub>2</sub>N] (R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>) はカチオンの炭素鎖長による影響が多少みられるものの, 誤差の範囲内であるため  $k$  値はほぼ同一であり, 水とも同程度であったため, 溶質の溶解状態は同じであると考えられる. [C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>] は他 IL と比較して誤差以上の有意な差がみられ, カチオンよりもアニオンの方が  $k$  値へ与える影響が大きいことがわかった. これは, カチオンと比較してアニオンの方が CO<sub>2</sub> との親和性が大きく, CO<sub>2</sub> が溶存 IL のアニオンに強く影響を受けたためだろう.

### (4) 熱力学的パラメータ比較

$\ln K_D$ ,  $\ln \rho_{CO_2}$ ,  $1/T$  で三次元プロットを作成, フィッティングを行うことで熱力学的パラメータを算出した (Fig.4). SC-CO<sub>2</sub>/水系と比較した結果, すべての IL 系で水系より  $\Delta G^\circ$  が正に大きい結果となった. IL 系の方が  $\Delta H^\circ$  的には有利,  $\Delta S^\circ$  的には不利であるため, 抽出過程は  $\Delta S^\circ$  の寄与が大きいことが示唆された. SC-CO<sub>2</sub>/水系と SC-CO<sub>2</sub>/IL 系での  $\Delta S^\circ$  の違いは, IL の方が水と比較して溶質との相互作用が強いことや, 分子構造が大きいため水よりも SC-CO<sub>2</sub> 相の密度変化に与える影響が大きいことが要因だと考えられる.

本研究では, SC-CO<sub>2</sub>/IL 抽出について CO<sub>2</sub> 密度の観点から検討を行った. IL への CO<sub>2</sub> 溶解は分配挙動へ影響を及ぼさないことがわかった. CO<sub>2</sub> 溶媒和から推定した SC-CO<sub>2</sub> 相での溶質の溶解状態は水と IL でほぼ同じ挙動を示した. また, IL 特有の挙動も示し, 溶質-IL 会合体形成の可能性を示唆した. 三次元プロットより, 熱力学的にも分配挙動調査を行った. これらの基礎的な SC-CO<sub>2</sub>/IL 分配挙動の検討は, 今後, 金属元素の SC-CO<sub>2</sub>/IL 抽出における効率性及び選択性の向上への利用が期待される.

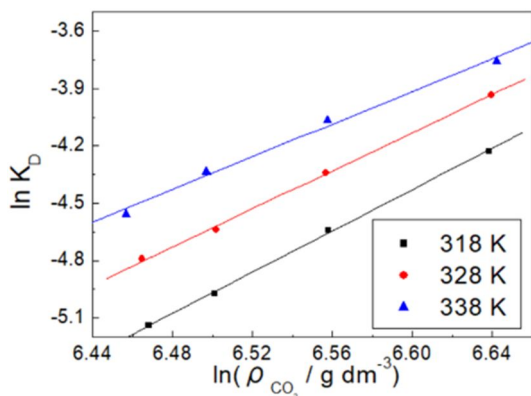


Fig. 3 平均溶媒和分子数  $k$  の検討  
IL: [C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>]

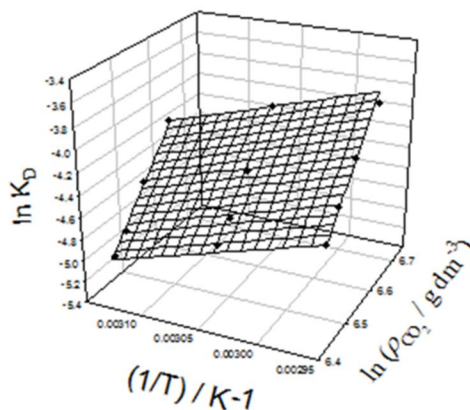


Fig. 4 [Co(acac)<sub>3</sub>] の SC-CO<sub>2</sub>/IL 抽出における温度・CO<sub>2</sub> 密度依存性.  
IL: [C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>]

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 A. Ohashi, T. Kiminarita	4. 巻 28
2. 論文標題 Crystallization of Palladium(II)-Pyridylazophenol Complex at the Liquid-Liquid Interface	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Solvent Extr. Res. Dev., Jpn.	6. 最初と最後の頁 133-139
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.15261/serdj.28.133	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 A. Ohashi	4. 巻 37
2. 論文標題 Separation of Fission Products in High-Level Liquid Waste	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Anal. Sci.	6. 最初と最後の頁 1319-1320
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2116/analsci.highlights2110	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 -

1. 著者名 A. Ohashi, A. Fukutani, Y. Tamaoki	4. 巻 28
2. 論文標題 Solubilities of Palladium(II) -Diketonates ( -Diketonate = Acetylacetonate, Trifluoroacetylacetonate, Thenoyltrifluoroacetonate) in Supercritical Carbon Dioxide	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Solvent Extr. Res. Dev., Jpn.	6. 最初と最後の頁 115-120
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.15261/serdj.28.115	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件／うち国際学会 0件）

1. 発表者名 園部翔・大橋朗
2. 発表標題 イオン液体における温度応答性ポリマーの相分離挙動に及ぼす因子の検討
3. 学会等名 第39回溶媒抽出討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 青山愛里・鈴木伸晃・大橋朗
2. 発表標題 イミダゾリウム基を有する8-キノリノール誘導体の合成とそれによるイオン液体抽出
3. 学会等名 第39回溶媒抽出討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 園部翔・大橋朗
2. 発表標題 イオン液体における温度応答性ポリマーの相分離挙動に及ぼす含水率の影響
3. 学会等名 第80回分析化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大橋朗・園部翔
2. 発表標題 イオン液体における温度応答性ポリマーの相分離挙動に及ぼす添加剤の影響
3. 学会等名 第82回分析化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 安藤輝希・大橋朗
2. 発表標題 8-キノリノールと 1,10-フェナントロリンを用いたガリウム(III)のイオン液体への協同抽出
3. 学会等名 第82回分析化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大橋 朗・横田 智之
2. 発表標題 超臨界二酸化炭素/イオン液体相間のコバルト(III)錯体分配挙動
3. 学会等名 日本分析化学会第71年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 横田智之・大橋朗
2. 発表標題 超臨界二酸化炭素/イオン液体相間のコバルト( )錯体分配挙動におよぼす圧力・温度の影響
3. 学会等名 第41回溶媒抽出討論会
4. 発表年 2022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

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