

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 10 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24750066

研究課題名(和文) イオン液体を溶媒とする新規高強度イオンゲルの開発と二酸化炭素分離膜への展開研究

研究課題名(英文) Synthesis of high-toughness ion gel and its application to CO2 separation materials

研究代表者

藤井 健太 (Fujii, Kenta)

東京大学・物性研究所・助教

研究者番号：20432883

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円、(間接経費) 1,080,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、(1)多分岐高分子を用いた高強度イオンゲルの開発、(2)そのイオンゲルを二酸化炭素吸収および分離材料として応用することを大きな目的とした。

(1)に関して、4分岐ポリエチレングリコール(Tetra-PEG)を高分子として、典型的な非水系イオン液体中におけるゲル化反応を(高分子反応末端の)酸塩基反応およびゲル化の反応速度論の観点から調べた。この成果を基に、イオンゲルのゲル化時間、反応率、力学強度といったゲル特性を溶液反応論の立場で制御する方法を確立した。(2)に関して、(1)の知見に基づき作成したTetra-PEGイオンゲル膜を二酸化炭素分離膜として応用した。

研究成果の概要(英文)：In this study, we tried to prepare a high toughness ion gel, Tetra-PEG ion gel from the viewpoint of solution chemistry. Furthermore, we applied the Tetra-PEG ion gel to CO2 separation membranes to show an excellent CO2 separation performance compared with the conventional separation materials containing ionic liquids.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・分析化学

キーワード：イオン液体 イオンゲル 二酸化炭素分離膜 二酸化炭素吸収

## 1. 研究開始当初の背景

イオン液体 (IL) は不揮発性や難燃性、熱的・化学的安定性に優れた環境適合型溶媒であり、CO<sub>2</sub> などの酸性ガスを大量に吸収し、メタンや水素等の中性ガスに対して優れた吸収選択性を示す。この特性に着目し、これまでに数多くの IL 利用 CO<sub>2</sub> 分離回収プロセスが提案され、近年では、細孔性無機・高分子材料に IL を充填した IL 支持膜、低分子ゲル化剤によるイオンゲルの開発等の膜分離技術の研究が急速に進んでいる。しかしながら、前者は CO<sub>2</sub> 分離媒体となる IL が圧力差により脱落すること、後者は実用に耐えうる機械的強度を満たさないといった根本的な問題点が存在し、特に、工業的に要求される高温・高圧下での研究は未だ報告されていない。申請者は最近、極めて低濃度の多分岐高分子を IL 中で定量的にネットワーク形成させる方法論を見出し、90%以上の IL 含量と人工関節に匹敵する高強度を併せ持つイオンゲルを作成することに成功した。この成果を基盤として、CO<sub>2</sub> 吸収・分離材料に特化した新規ソフトマターの開発・制御に研究を展開することを着想した。

## 2. 研究の目的

本研究では、イオン液体 (IL) 中で理想的な均一網目構造を形成する高分子ゲルを用い、幅広い温度・圧力条件で機能する CO<sub>2</sub> 分離膜を開発することを大きな目的とした。高温・高圧環境に耐えるゲル膜を得るために、高分子には、低い濃度で高強度なイオンゲルを与えるポリエチレングリコールを骨格とした四股高分子 (Tetra-PEG) を利用した。溶液反応論の立場から IL 中における Tetra-PEG ゲル化反応 (末端交差反応) の精密制御を行い、大きな変形や幅広い温度・圧力環境でも機能する高性能イオンゲルを創成することを第一の目的とした。さらに、幅広い温度・圧力条件で、ゲルの分解や IL の蒸発による失活がないという特長を生かし、この Tetra-PEG イオンゲルを CO<sub>2</sub> 吸収材および分離膜として応用することを第二の目的とした。

## 3. 研究の方法

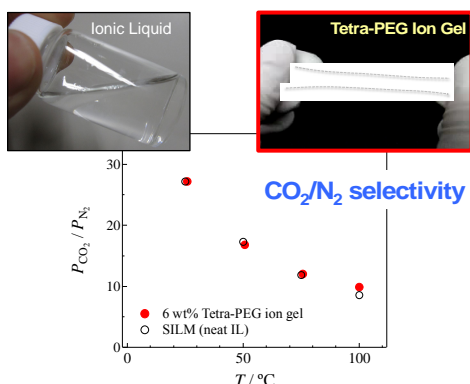
イオン液体 (IL) には、CO<sub>2</sub> 透過選択性に優れたエチルイミダゾリウム陽イオンからなる IL を選択し、これらの非プロトン性およびプロトン性 IL ([C<sub>2</sub>Im]<sup>+</sup>[X]<sup>-</sup>) および [C<sub>2</sub>ImH<sup>+</sup>][X]<sup>-</sup>, X: TFSA, FSA, BF<sub>4</sub>) を研究室で合成・精製した。まず、IS-FET 電極を用いた電位差滴定実験により、Tetra-PEG 反応末端 (NH<sub>2</sub> 基) の酸塩基性について調べた (酸解離定数, pK<sub>a</sub> を決定した)。次に、UV-vis および Raman/IR 分光実験により、ゲル化の進行に伴い脱離する活性エステル基および生成するアミド結合 (架橋点) を時間に対して

定量し、ゲル化の反応率を実験的に見積もった。これを反応速度論の枠組みで解析することにより、ゲル化の反応速度定数, k<sub>gel</sub> を決定した。作成したイオンゲルに対して CO<sub>2</sub> を吸収させ、その吸収量 (溶解度) および吸収に伴う体積膨張度を評価した。最後に、Tetra-PEG イオンゲルを薄膜薄膜化する方法論を検討し、このイオンゲル膜のブス分離性能を、CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合ガスをモデル系として評価した。

## 4. 研究成果

Tetra-PEG ゲルは、反応末端の異なる 2 種の Tetra-PEG を混合し、末端交差反応が進行することにより得られる。これまでの水溶液系での研究から、このゲルの機械的強度はゲル化時間によって劇的に変化すること、そのゲル化時間は pH に強く依存することが分かっている。これは、反応末端の酸塩基反応がゲル化を支配することを意味しており、緩衝溶液法による pH 調節が力学特性制御への鍵となる。しかしながら、本研究では、解離性の H<sup>+</sup> を持たない非水系 IL を研究の核としている。そこで、解離性の H<sup>+</sup> を有するプロトン性 IL を「不揮発性 H<sup>+</sup> 供与体」として溶媒 IL 中に適量加え、さらに、適切な共役塩基を共存させることで非水系 IL 中に一定 pH 環境下を実現させた。具体的には、反応末端 (NH<sub>2</sub> 基) の酸塩基平衡 (NH<sub>2</sub> + H<sup>+</sup> = NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) に着目し、その酸解離定数, pK<sub>a</sub> を決定、解離性の H<sup>+</sup> をもつ [C<sub>2</sub>ImH<sup>+</sup>][X]<sup>-</sup> をプロトン供与体として溶媒 IL 中に加え、その共役塩基である中性イミダゾール (C<sub>2</sub>Im) を適量共存させることで系中のプロトン濃度を一定にした。また、IL 中の一定 pH 環境によりゲル化の反応機構が簡素化され、一般的な反応速度論によるアプローチが可能となる。これにより、ゲル化の反応速度定数を実験的に決定し、反応率や反応メカニズムに関する考察を行った。以上により、架橋点形成の反応効率 90% 以上の理想均一網目を持つイオンゲルを作成することに成功し、極めて低い高分子濃度 (3~6 wt%) において、高い力学特性 (圧縮破断強度が 20 MPa 程度、延伸倍率 4 倍程度) を示すイオンゲルを作成することに成功した。

このイオンゲルは薄く成膜しても CO<sub>2</sub> 分離膜として要求される強度、温度安定性を満たす。そこで、分離膜法を適用した高温・常圧条件における CO<sub>2</sub> 分離試験を試みた。上図は、6 wt% Tetra-PEG イオンゲル膜を用いて実施した、CO<sub>2</sub> 分離試験の結果である (CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合ガス)。赤丸はイオンゲル系、白抜き丸は比較として行ったイオン液体支持膜 (純イオン液体系に対応) 系での分離選択性であり、常温~100 の温度領域において実験を行った。結果として、イオンゲル膜での分離選択性は純イオン液体系のそれと同程度であることが明らかとなり、これは高分子含量が 10 wt% 以下 (従来系では、自立ゲルを与える



には 20 wt%以上の高分子が必要となる)と極めて低いため、CO<sub>2</sub> 吸収過程における高分子効果が無視できること、94%が溶媒イオン液体であるため、(擬)固体状態であるイオンゲル中であっても溶液系と同様の吸収・透過挙動を示すことが示唆された。

## 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 10 件)

K. Nishi, K. Fujii, Y. Katsumoto, T. Sakai, and M. Shibayama. “Kinetic Aspect on Gelation Mechanism of Tetra-PEG Hydrogel”, *Macromolecules*, 査読有, 47, 2014, 3274-3281. DOI: 10.1021/ma500662j

K. Nishi, H. Asai, K. Fujii, Y.-S. Han, T.-H. Kim, T. Sakai, and M. Shibayama., “Small-angle Neutron Scattering Study on Defect-Controlled Polymer Networks”, *Macromolecules*, 査読有, 47, 2014, 1801-1809. DOI: 10.1021/ma402590n

K. Hashimoto, K. Fujii, and M. Shibayama. “Acid-base Property of Protic Ionic Liquid, 1-Alkylimidazolium Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide Studied by Potentiometric Titration” *J. Mol. Liquids*, 査読有, 188, 2013, 143-147. DOI: 10.1016/j.molliq.2013.08.023

K. Fujii, H. Hamano, H. Doi, X. Song, S. Tsuzuki, K. Hayamizu, S. Seki, Y. Kameda, K. Dokko, M. Watanabe, and Y. Umebayashi., “Unusual Li<sup>+</sup> Ion Solvation Structure in Bis(fluorosulfonyl)amide Based Ionic Liquid.”, *J. Phys. Chem. C*, 査読有, 117, 2013, 19314-19324. DOI: 10.1021/jp4053264

K. Nishi, T. Hiroi, K. Hashimoto, K. Fujii, Y.-S. Han, T.-H Kim., Y. Katsumoto, and M. Shibayama., “SANS and DLS Study of Tacticity Effects on Hydrophobicity and Phase Separation of Poly(N-isopropylacrylamide)”, *Macromolecules*, 査読有, 46, 2013, 6225-6232. DOI: 10.1021/ma401349v

K. Fujii, K. Hashimoto, T. Sakai, Y. Umebayashi, and M. Shibayama. “Brønsted Basicity of Solute Butylamine in an Aprotic Ionic Liquid Investigated by Potentiometric Titration”,

*Chem. Lett.*, 査読有, 42, 2013, 1250-1251.

DOI: 10.1246/cl.120537

T. Kusano, K. Fujii, M. Tabata, and M. Shibayama., “Small-angle Neutron Scattering Study on Aggregation of 1-Alkyl-3-methylimidazolium-based Ionic Liquids in Aqueous Solution.”, *J. Solution Chem.*, 査読有, 42, 2013, 1888-1901. DOI: 10.1007/s10953-013-0080-0

K. Fujii, M. Shibayama, T. Yamaguchi, K. Yoshida, T. Yamaguchi, S. Seki, H. Uchiyama, A. Q. R. Baron, and Y. Umebayashi., “Collective dynamics of room-temperature ionic liquids and their Li ion solutions studied by high-resolution inelastic X-ray scattering.”, *J. Chem. Phys.* 138, 2013, 151101. DOI: 10.1063/1.4802768

K. Fujii, H. Asai, T. Ueki, M. Sakai, U. Chung, M. Watanabe, and M. Shibayama. “High-performance Ion Gel with Tetra-PEG Network.” *Soft Matter*, 査読有, 8, 2012, 1756-1759. DOI: 10.1039/c2sm07119c

K. Nishi, K. Fujii, M. Chijiishi, Y. Katsumoto, U. Chung, T. Sakai, and M. Shibayama. “Kinetic Study for AB-type Coupling Reaction of Tetra-arm Polymers.” *Macromolecules*, 査読有, 45, 2012, 1031-1036. DOI: 10.1021/ma202386k

[学会発表](計 10 件)

藤井健太, “イオン液体を溶媒とする機能性電解質溶液の構造解析”, 電気化学会第 81 回大会, 特 1K05, 関西大学, 2014 年 3 月 29 日 ~ 3 月 31 日

橋本慧, 藤井健太, 西健吾, 柴山充弘, “イオン液体中における多分岐高分子ゲル化反応の反応速度論”, 第 4 回イオン液体討論会, 1002, 慶應義塾大学, 2013 年 11 月 20 日 ~ 11 月 21 日

藤井健太, “イオン液体中で特異な溶媒和の構造化学と新規ソフトマター材料開発への展開研究” 第 36 回溶液化学シンポジウム, AW1, 北海道大学, 2013 年 10 月 9 日 ~ 10 月 11 日

K. Fujii, H. Asai, Y. Umebayashi, and M. Shibayama. “Solvation Structure of Poly(ethylene glycol) in 1-ethyl-3-methylimidazolium-based Ionic Liquids” 33rd International Conference on Solution Chemistry, Kyoto, Japan, July 7-12 (2013)

藤井健太, 西健吾, 橋本慧, 酒井崇匡, 柴山充弘, “Tetra-PEG イオンゲルおよびハイドロゲルのゲル化反応とその反応速度論”, 第 73 回分析化学討論会, D1012, 北海道大学, 2013 年 5 月 18 日 ~ 5 月 19 日

橋本慧, 西健吾, 藤井健太, 柴山充弘, “イオン液体中における多分岐高分子, Tetra-PEG のゲル化反応と酸塩基反応に基づく反応時間制御”, 第 73 回分析化学討論会, A1015, 北海道大学, 2013 年 5 月 18 日 ~ 5 月

19日

土井寛之、宋雪旦、浜野洋志、藤井健太、  
神崎亮、亀田恭男、梅林泰宏、“プロトン性お  
よび非プロトン性イオン液体中のイオン間  
水素結合”、第73回分析化学討論会, D1019,  
北海道大学, 2013年5月18日～5月19日

藤井健太、上木岳士、北沢侑造、渡邊正  
義、柴山充弘、“イオン液体中における  
poly(benzyl methacrylate)の溶媒和構造”、第3  
回イオン液体討論会, O2-10, 那覇, 2012年12  
月7日～12月8日

藤井健太、上木岳士、松上優、渡邊正義、  
柴山充弘、“イオン液体中におけるメタクリル  
酸エステル系中分子および高分子の溶存状  
態”、第35回溶液化学シンポジウム, O19, 早  
稲田大学, 2012年11月12日～11月14日

M. Shibayama, H. Asai, and K. Fujii,  
“Preparation and Structural Characterization of  
High-Strength Ion Gels”, Macro2012, Virginia  
Tech in Blacksburg, Virginia, USA, June 24-29  
(2012).

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

藤井 健太 (FUJII, Kenta)

東京大学・物性研究所・助教

研究者番号：20432883