

平成 30 年 6 月 15 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06551

研究課題名(和文) 特異環境場における輸送物性の計測法開発と現象解明

研究課題名(英文) Development of in-situ analytical tools for transport properties under specific environments and understanding of their phenomena

研究代表者

金久保 光央 (Kanakubo, Mitsuhiro)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・研究グループ長

研究者番号：70286764

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：広い温度圧力条件における輸送物性の解明を目的として、パルス磁場勾配核磁気共鳴(pfg-NMR)法や電気化学的手法の開発を行った。開発したpfg-NMR法により、プロトン性イオン液体やリチウム電解液中の自己拡散係数を決定し、粘性率や電気伝導度などの輸送物性と併せて解析を進めることで、それら複雑液体中の分子間相互作用について明らかとした。また、気液平衡条件においてCO₂を吸収したイオン液体の電気伝導度を測定し、CO₂溶解が輸送物性に及ぼす効果について溶質溶媒相互作用の観点から考察を行った。

研究成果の概要(英文)：In order to understand transport properties over a wider range of temperature and pressure, we have developed in-situ analytical tools such as pulsed-field-gradient nuclear magnetic resonance spectroscopy (pfg-NMR) and electrochemical measurements. By means of pfg-NMR developed, self-diffusion coefficients of ionic species in protic ionic liquids and lithium battery electrolytes have been determined. The intermolecular interactions in such complex liquids have been understood based on the self-diffusion results in combination with the other transport properties, viscosities and electrical conductivities. Moreover, electrical conductivities in ionic liquids saturated with CO₂ at vapor-liquid equilibrium conditions have been measured. In view of solute-solvent interactions, the effect of CO₂ dissolution on the transport property have been discussed.

研究分野：溶液化学

キーワード：NMR パルス磁場勾配法 自己拡散係数 電気伝導度 粘性率 イオン液体

1. 研究開始当初の背景

超臨界流体やイオン液体などの低環境負荷溶媒を用いた化学プロセスの構築のためには、種々の単位操作に基づく化学工学的な現象の理解や整理が必要不可欠である。そのような観点から、我々は超臨界 CO₂ 中における臨界点近傍での特異的な溶媒和現象、CO₂ 加圧下における液体の体積膨張挙動、イオン液体のガス吸収特性など、平衡物性を中心に明らかとしてきた。これらのシステムは、グリーンケミストリーの新しい溶媒群として注目を集めているが、その特徴は平衡物性ばかりではなく、むしろ、通常の溶媒では観察されない特異的な移動現象にあると言える。例えば、分子性の溶剤に高圧条件で CO₂ を吸収させていくと、体積が膨張して粘性率が著しく減少する。この現象を利用して、粘塑性塗料の希釈剤(シンナー)を CO₂ に置き換え、VOCs (揮発性有機化合物) エミッションが少ない CO₂ 塗装システムが提案されている。また、イオン液体などのガス吸収液に CO₂ を加圧していくと、体積膨張はほとんど起こらず、CO₂ を高密度に吸収し、顕著な粘性率の低下が観察される。この特徴的な挙動を利用して、高効率の高圧脱炭酸プロセスやガスヒートポンプシステムの CO₂ 搬送媒体としての応用が期待されている。しかし、これらの新しい低環境負荷溶媒系においては、平衡物性に比べて、輸送物性の精密なデータが非常に少なく、未だ現象解明は不十分で予測が困難と言わざるを得ない。

以上のような背景を踏まえ、低環境負荷型の化学プロセスの構築を目的として、特異環境場における輸送現象の計測ツールを新たに開発して現象の解明に努める。これにより、化学プロセスの速度論的な側面が明らかになり、プラントのサイズ設計などへの指針が得られるものと期待される。

2. 研究の目的

低環境負荷型の化学プロセスの構築を目的として、極低温や高温、高圧、電場印加、極微小空間などの特異的環境下における輸送現象の計測ツールを新たに開発する。計測ツールとしては、適用対象が広いパルス磁場勾配核磁気共鳴(pfg-NMR)法に注目し、様々な条件において高精度測定が実現可能な計測法の開発を進める。これにより、超臨界流体やイオン液体などの新しい低環境負荷溶媒の機能解明を行い、平衡物性と輸送物性の双方から化学工学的な基礎基盤技術の構築を進める。特に実プロセスに近い複雑な系についても対象可能な計測法へと拡張することで、プラントのサイズ設計など実用的な指針が得られる計測ツールへの展開を目指す。

3. 研究の方法

低環境負荷型の化学プロセスの構築を目的として、幅広い温度および圧力条件を始めとした特異的環境下における輸送現象の計測ツールを新たに開発する。さらに、開発した測定ツールを用いて、それら特異環境場における現象の解明を進める。

(1) 広い温度領域における pfg-NMR 法による自己拡散係数の測定

室温付近 0~80 において標準物質である水の自己拡散係数を pfg-NMR 法により測定し、装置定数の校正を行う。極低温 0~-40 ならびに高温 80~120 においては、それぞれ適切な基準物質を選定し、pfg-NMR 法により自己拡散係数を決定し、海外研究協力先の K. R. Harris 教授(Univ. New South Wales)の Steday Gradient 法による自己拡散係数の結果と照合し、その健全性について確認する。

開発した pfg-NMR 装置を用いて、プロトン性イオン液体やリチウム電解液中の自己拡散係数を決定し、粘度や電気伝導度などの輸送物性と併せて解析を進めることで、それら複雑液体中の分子間相互作用について明らかとする。

(2) 気液平衡下におけるガス吸収液の物性計測

イオン液体などのガス吸収液に CO₂ を加圧した時の体積変化や輸送物性を種々の温度および圧力で測定する。それらの結果に基づき、CO₂ 溶解がガス吸収液に及ぼす効果について特に輸送物性の観点から明らかとする。

これら(1)および(2)の結果に基づき、超臨界流体やイオン液体などの新しい低環境負荷溶媒の機能解明を行い、平衡物性と輸送物性の双方から化学工学的な基礎基盤技術を構築する。

4. 研究成果

(1) 広い温度領域における pfg-NMR 法による自己拡散係数の測定

自己拡散係数の測定に当たり、-40~120 においてプローブ内の実際の試料温度と試料部直下の熱電対の読みとの補正を行った。室温近傍では試料温度は±0.05 の温度揺らぎ内で制御可能なことを明らかにした。

幅広い温度範囲(0~120)において、pfg-NMR 法を用いて基準物質(水、トルエン、ドデカン)の自己拡散係数を測定した。なお、パルスシーケンスは Spin-Echo 法を使用した。既報の自己拡散係数の値を用いて

磁場勾配パルスの強度を求めた。磁場勾配パルスの強度は、温度にほとんど依存せず、ほぼ一定の値 ($\pm 3\%$ 以内) を取ることを確認した。ただし、高温条件では重力方向の温度分布により対流が発生しやすく、サンプルの高さを短くすること (2 mm 以下) が重要であることが分かった。なお、測定ではサンプルと同等の磁化率を持つ特殊マイクロ試料管を用い、あらかじめシム調整により磁場の均一性を高め、精度の向上に努めた。

また、サンプル固有の自己拡散係数と位相緩和時間 (T_2) に対して、種々のパラメータ (磁場勾配パルスの強度、磁場勾配パルスの幅、および拡散時間など) の最適条件を導出した。パラメータの最適化により、同一条件では誤差範囲内 ($\pm 3\%$ 以内) で自己拡散係数を決定可能なことを確認した。

これらに基づき、研究協力先 (Harris 教授、NMR Steday Gradient 法) と共通のイオン液体試料の自己拡散係数を測定したところ、誤差範囲内で一致し、測定手法と装置の健全性が確認された。

(2) 気液平衡下におけるガス吸収液の電気伝導度

高圧セル内に 1 対の Pt 電極を挿入し、イオン液体相に浸るようにセットして、 CO_2 を加圧、吸収させた条件で、交流インピーダンス法により電気伝導度を測定した。イオン液体としては、カチオンのアルキル側鎖の異なる 1- n -アルキル-3-メチルイミダゾリウム テトラフルオロボレート ($[\text{C}_n\text{mim}][\text{BF}_4]$, $n = 4, 6, 8$) を用いた。Fig. 1(a)に示した通り、電気伝導度 (κ) は CO_2 吸収に伴い直線的に増加し、 CO_2 の吸収が飽和した以降はほぼ一定となった。さらに、電気伝導度 (κ) をモル電気伝導度 ($\Lambda \equiv \kappa/c$) に変換し、常圧の Λ で規格化した値を、 CO_2 のモル分率に対してプロットした (Fig. 1(b))。アニオン ($[\text{BF}_4]^-$) を固定した場合には、 CO_2 が電気伝導度の変化に及ぼす影響は、カチオン側鎖の違いにほとんど依らないことが分かる。一方、アニオンを $[\text{PF}_6]^-$ や $[\text{Tf}_2\text{N} = (\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ に変更すると、 CO_2 が電気伝導度に及ぼす効果は異なり、 $[\text{Tf}_2\text{N}]^- < [\text{BF}_4]^- \sim [\text{PF}_6]^-$ の順で顕著となった。この序列は CO_2 溶解のエンタルピー変化と同列で、アニオンと CO_2 との相互作用が輸送物性の電気伝導度にも影響を及ぼすことが明らかになった。

イミダゾリウムカチオンに加えて、4 級アンモニウム系イオン液体についても検討を行った。側鎖にエーテル基を有する、 N,N -ジエチル- N -メチル- N' -(2-メトキシエチル)アンモニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド ($[\text{DEME}][\text{Tf}_2\text{N}]$) に CO_2 を加圧、吸収させて電気伝導度を測定した。

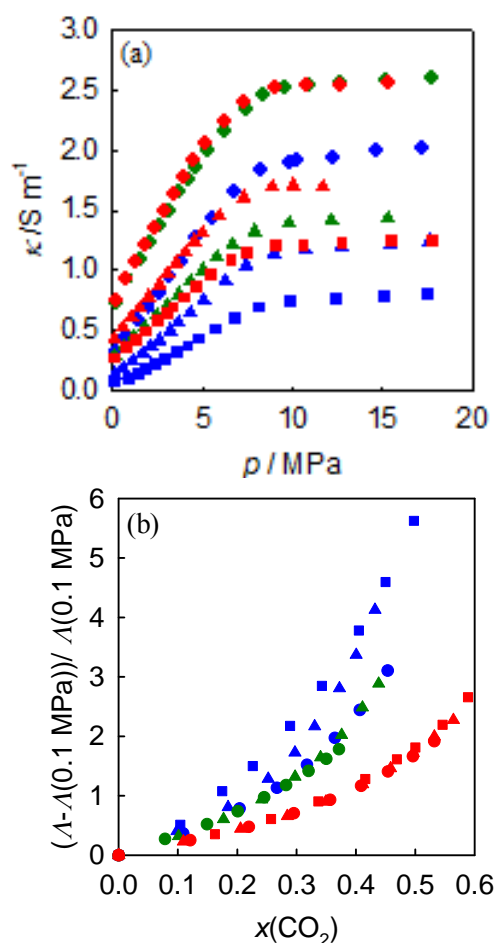


Fig. 1 (a) Pressure dependence of electrical conductivity and (b) composition dependence of relative molar conductivity in CO_2 - $[\text{C}_n\text{mim}][\text{X}]$ solutions at 313.2 K: $n = 4$ (circle), 6(triangle), 8(square), $[\text{X}]^- = [\text{BF}_4]^-$ (green), $[\text{PF}_6]^-$ (blue), $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ (red).

イミダゾリウム系イオン液体と同様に、電気伝導度は CO_2 吸収に伴い著しく増加し、飽和圧力以降はほぼ一定となった。同一のアニオンの 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム塩 ($[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$) と比べて、 CO_2 の溶解が電気伝導度に及ぼす効果は $[\text{DEME}][\text{Tf}_2\text{N}]$ の方が顕著であることが明らかになった。 CO_2 とカチオン種との相互作用あるいはカチオンとアニオンの相互作用が CO_2 溶解に伴い影響を受けることが要因と推察された。

(3) N -メチルピロリドンと酸からなるプロトン性イオン液体の輸送現象

N -メチルピロリドン (NMP) と酸 (HBF_4 , CH_3COOH , CF_3COOH , $\text{HTf}_2\text{N} = (\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NH}$) の等量混合物であるプロトン性イオン液体に着目し、異なるアニオンからなる 4 種類のイオン液体 ($[\text{HNMP}][\text{BF}_4]$, $[\text{HNMP}][\text{CH}_3\text{COO}]$, $[\text{HNMP}][\text{CF}_3\text{COO}]$, $[\text{HNMP}][\text{Tf}_2\text{N}]$) を新たに合成し (Fig. 2) 広い温度範囲で密度および粘度の測定を行

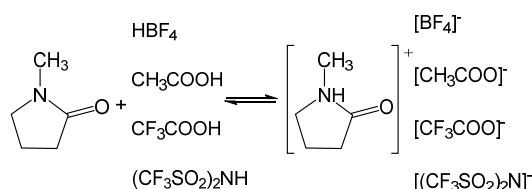


Fig. 2 Acid-base equilibria between *N*-methylpyrrolidone (NMP) and acids.

った。アニオンの違いにより、密度は $[\text{HNMP}][\text{CH}_3\text{COO}] < [\text{HNMP}][\text{CF}_3\text{COO}] < [\text{HNMP}][\text{BF}_4] < [\text{HNMP}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 順で増加し、粘度は $[\text{HNMP}][\text{CH}_3\text{COO}] < [\text{HNMP}][\text{CF}_3\text{COO}] < [\text{HNMP}][\text{Tf}_2\text{N}] < [\text{HNMP}][\text{BF}_4]$ 順で増加した。比較的弱酸の CH_3COOH や CF_3COOH との混合溶液では、酸から *N*-メチルピロリドンへのプロトン移行が不十分で、イオン化が完全ではないことが示唆された。また、4 種類のイオン液体の電気伝導度および自己拡散係数の測定を実施した。粘度の結果から予想されたように、 $[\text{HNMP}][\text{CH}_3\text{COO}]$ の電気伝導度は極めて小さい値を示し、 $[\text{HNMP}][\text{CH}_3\text{COO}] \ll [\text{HNMP}][\text{BF}_4] < [\text{HNMP}][\text{CF}_3\text{COO}] < [\text{HNMP}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 順で増加した。 $[\text{HNMP}][\text{CF}_3\text{COO}]$ の電気伝導度が比較的大きかったのは、イオン化は完全ではないものの、粘度が小さかったためと考えられる。さらに、以上の結果から速度相関係数や抵抗係数を求め、プロトン性イオン液体中における分子間相互作用などについて考察した。

(4) 2 種のカチオンからなる混合イオン液体の輸送現象

リチウムイオン電池の電解液のモデルとして、リチウムビス(フルオロスルホニル)イミド ($[\text{Li}][\text{FSI}]$) と *N*-メチル-*N*-プロピルピロリジニウム ビス(フルオロスルホニル)イミド ($[\text{Pyr}_{13}][\text{FSI}]$) からなる 3 元系の混合溶液 ($[\text{Li}]^+[\text{Pyr}_{13}]^+[\text{FSI}]^-$) に着目し、各構成イオンの自己拡散係数を 0~80 において測定した。また、 $\text{Li}[\text{FSI}]+[\text{Pyr}_{13}][\text{FSI}]$ 混合溶液の密度、粘度、電気伝導度を同様の同温度範囲において決定した。それら実験結果から、速度相関係数や抵抗係数を求め、混合溶液中におけるイオン間相互作用について考察した。Nernst-Einstein 式の偏差パラメータ Δ は、リチウム濃度の増加に伴い大きくなることが明らかになった。また、無限希釈に外挿した Li^+ の自己拡散係数から求めた流体力学的なイオン半径は $[\text{Pyr}_{13}][\text{FSI}]$ のモル体積と直線的な関係を示し、イオン液体中の空隙が Li^+ の拡散の支配因子であることが示唆された。さらに、 $\text{Li}[\text{FSI}]+[\text{Pyr}_{13}][\text{FSI}]$ 混合溶液中において、 Li^+ と $[\text{FSI}]^-$ との相互作用は比較的弱く、 Li^+ 周りの $[\text{FSI}]^-$ の化学交換は十分

に速いことが導き出された。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

Thomas R ther, Mitsuhiro Kanakubo, Adam S. Best, and Kenneth R. Harris, "The importance of transport property studies for battery electrolytes: revisiting the transport properties of lithium-*N*-methyl-*N*-propylpyrrolidinium bis(fluoro-sulfonyl)imide mixtures," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**, 10527-10542 (2017). DOI:10.1039/c7cp01272a

金久保光央, 牧野貴至, 河野雄樹, 「イオン液体の多様性を利用したガス吸収・分離プロセスの開発」、イオン液体サーキュラー、**8**, 1-11 (2017).

〔学会発表〕(計 4 件)

Mitsuhiro Kanakubo, Takashi Makino, Tatsya Umecky, Masaki Watanabe, and Daisuke Kodama, "CO₂ solubility and Transport Properties in Ionic Liquids (Invited talk)," The 11th Asian Thermophysical Properties Conference (ATPC2016), Yokohama (2016).

Mitsuhiro Kanakubo, Takashi Makino, Tatsya Umecky, Masaki Watanabe, and Daisuke Kodama, "Transport and Volumetric Properties in Binary Systems of CO₂ and 1-Alkyl-3-methylimidazolium Ionic Liquids," 14th International Conference on Properties and Phase Equilibria for Product and Process Design (PPEPPD2016), Porto (2016).

金久保光央, 牧野貴至, 「ポリアミン系プロトン性イオン液体と溶媒和イオン液体の CO₂ 吸収特性と物理化学的性質」、第 7 回イオン液体研究会、金沢 (2016).

金久保光央, 牧野貴至, Kenneth R. Harris, 「プロトン性および非プロトン性イオン液体の輸送物性」、第 39 回溶液化学研究会、つくば (2016).

〔図書〕(計 1 件)

金久保光央, Kenneth R. Harris, 「イオン液体研究最前線と社会実装：第 1 編第 4 章 イオン液体の輸送特性」、シーエムシー出版 (2016).

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

金久保 光央 (KANAKUBO, Mitsuhiro)
産業技術総合研究所・化学プロセス研究部
門・研究グループ長
研究者番号：70286764

(2) 連携研究者

児玉 大輔 (KODAMA, Daisuke)
日本大学・工学部・准教授
研究者番号：50307807

梅木 辰也 (UMECKY, Tatsuya)
佐賀大学・大学院工学系研究科・准教授
研究者番号：00384735

牧野 貴至 (MAKINO, Takashi)
産業技術総合研究所・化学プロセス研究部
門・主任研究員
研究者番号：70455153

(3) 研究協力者

Kenneth R. Harris (HARRIS, R. Kenneth)
The University of New South Wales

Thomas Rüter (RÜTHER, Thomas)
CSIRO Energy