

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 5 日現在

機関番号：15501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K17877

研究課題名(和文) イオン液体中の酸塩基反応に基づく均一網目イオンゲルの構築とそのガス分離膜特性

研究課題名(英文) Homogeneous polymer network formation based on acid-base reaction in ionic liquids and its application to gas-separation materials

研究代表者

藤井 健太 (Fujii, Kenta)

山口大学・創成科学研究科・准教授

研究者番号：20432883

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、四分岐型ポリエチレングリコール(TetraPEG)をイオン液体中で高効率で架橋される方法論を溶液反応論の枠組みで確立し、得られた均一網目イオンゲルをガス分離膜として応用・最適化することを大きな目的とした。具体的には、(1)イオン液体中におけるTetraPEG反応末端の酸塩基平衡とゲル化メカニズム、(2)得られたTetraPEGイオンゲルの材料特性(主に、力学特性)、(3)二酸化炭素ガスの吸収・分離挙動、について検討を行った。

研究成果の概要(英文)：In this study, we investigated the gelation mechanism of TetraPEG prepolymers in aprotic ionic liquids from the viewpoints of solution chemistry (i.e., reaction kinetics and acid-base equilibrium in ionic liquid system). The TetraPEG ion gels were characterized in terms of (1) gelation kinetic constant and reaction efficiency of the cross-end coupling reaction in this system, (2) mechanical properties. In addition, the ion gels were applied to CO<sub>2</sub> separation membranes.

研究分野：溶液化学

キーワード：イオン液体 イオンゲル 酸塩基平衡 ゲル化反応 高分子網目構造 二酸化炭素分離膜

### 1. 研究開始当初の背景

イオン液体 (IL) は、不揮発性、難燃性、熱的・化学的安定性に優れ、従来有機溶媒において最大の問題点である大気中への飛散・拡散が防げる極めて優秀な環境適合性溶媒である。IL は強いクーロン相互作用が働くにも係わらず、分子性溶媒による溶媒和なしでイオン解離するため、従来溶媒では見られない特殊な反応場を形成する。このため、水に不溶でヘキサン・ベンゼンに溶解する IL 中に Li 塩をはじめとする水溶性電解質が良く溶ける、難溶性生体高分子として知られるセルロースを僅かな加熱のみ溶解できる、CO<sub>2</sub> や SO<sub>x</sub> ガスを選択的に良く溶かす、といった IL 系でのみ発現する特異的溶解現象が数多く報告されている。IL を用いた CO<sub>2</sub> の分離・回収に関する研究は数多く報告されており、その特長は、原料ガスを圧縮するだけで CO<sub>2</sub> を高濃度かつ選択的に吸収し、減圧するだけで簡単に CO<sub>2</sub> を回収できる点にある (圧力スイング法)。近年では、細孔性無機材料や高分子膜に IL を充填した CO<sub>2</sub> 分離膜、低分子ゲル化剤を用いて IL を擬固体化したイオンゲルを吸収媒体とする研究等、実用を前提とした固体媒体での応用研究が急速に進められている。しかしながら、前者は吸収媒体となる IL 含量が材料の空間サイズに制限されること、後者は実用に堪える機械的強度を満たさないといった根本的な問題点があり、実用展開としては未だ発展途上である。そこで本研究では、IL 中で理想的な均一網目構造を形成する多分岐高分子を用いて、幅広い温度・圧力条件で使用可能、かつ、CO<sub>2</sub> ガスの吸収・分離用途に機能を最適化した「高強度イオンゲル膜」を開発することを着想した。

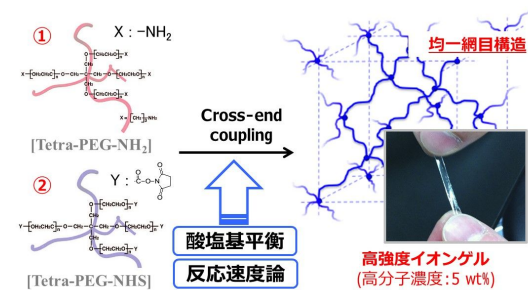
### 2. 研究の目的

本研究では、低い高分子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 (TetraPEG) に着目し、これを IL 中で効率的に反応させる方法論を確立することで理想的な均一網目構造を有する「高強度イオンゲル」を作成することを大きな目的とした。まず、(1) IL 中の酸塩基反応および反応速度論を基軸として TetraPEG ゲル化反応 (末端交差反応) の精密制御を行い、「高分子成分が 5% 以下・溶媒 (イオン液体) 成分が 95% 以上で延伸倍率 10 倍以上、圧縮強度 30 MPa」を実現する高性能イオンゲルの創成を第一の目的とした。次に、(2) 上記研究にて作成条件を最適化した TetraPEG イオンゲル薄膜に対して、幅広い温度・圧力条件下において CO<sub>2</sub> 吸収・分離実験を行い、その材料特性を評価することを第二の目的とした。

### 3. 研究の方法

イオン液体には、CO<sub>2</sub> の溶解、拡散、透過選択性に優れる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>) を研究室内で合成・精製した。(1) まず、IL 中における Tetra-PEG のネットワーク形成反応を、溶液反応論 (反応末端の酸塩基反応および化学反応速度論) の観点から調べ、ゲルの力学特性に直接関与する反応率や架橋点密度を精密に制御する根幹技術を確立した。(2) このイオンゲルに対して圧縮および引っ張り強度試験を実施し、ゲルの力学特性を実験的に評価した。これらの結果を総合し、低い高分子量かつ高強度を達成するイオンゲル設計の指針を具体的に示し、CO<sub>2</sub> 吸収材・分離膜として適用するための基盤とした。(3) CO<sub>2</sub> 吸収材としての性能を評価するため、このイオンゲルに対して、高温・高圧下で CO<sub>2</sub> を吸収させ、その吸収量およびゲルの体積膨張度測定を行った。



### 4. 研究成果

研究目的(1)に関して、IL 中における TetraPEG 反応末端の酸解離定数を IS-FET 電極を用いた電位差滴定実験により直接決定した。また、いくつかの中性分子の酸解離定数も決定し、これを共役塩基として利用することで、イオン液体中に pH 緩衝効果を発現させた「pH 緩衝イオン液体」の概念構築に至った。この pH 緩衝 IL を高分子末端交差反応 (TetraPEG ゲル化反応) の反応場とすることで、ほぼ 100% の架橋効率でゲル化反応を進行させることに成功した。また、pH 緩衝 IL 中におけるゲル化過程を反応速度論的に調べ、決定した反応速度定数および活性化パラメータから、ゲル化メカニズムを分子レベルで明らかにすることができた。得られた均一網目イオンゲルは、5 wt% という極めて低い高分子含量にも関わらず延伸倍率 5 倍以上、人工関節に匹敵する高い機械的強度を示すことがわかった。また、その力学データを詳細に解析することで、TetraPEG イオンゲルの網目均一性を家宅的に実証することができた。研究目的(2)に関しては、現在のところ、高圧条件 (常温) における CO<sub>2</sub> 吸収実験を完了している。その結果、材料特性を最適化した TetraPEG イオンゲルでは、CO<sub>2</sub> を速やかに吸収し平衡状態に達すること、5 MPa という高いガス圧でもゲルは破損すること無く可逆的に体積膨張・収縮すること等、吸収・分離材料として高い性能を示すことが分かった。今後は、このイオンゲルの薄膜化に関する検討を進め、実用レ

ベルのガス分離膜としての応用研究を進めていく予定である。

## 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 13 件)

- (1) K. Hashimoto, K. Fujii\*, K. Ohara, and M. Shibayama., “Effect of protonation on the solvation structure of solute N-butylamine in an aprotic ionic liquid”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 査読有, 19, 2017, 8194-8200, DOI: 10.1039/c6cp08247e
- (2) R. Sai, K. Ueno, K. Fujii, Y. Nakano, N. Shigaki, and H. Tsutsumi. “Role of polar side chains in Li<sup>+</sup> coordination and transport properties of polyoxetane-based polymer electrolytes”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 査読有, 19, 2017, 5185-5194, DOI: 10.1039/c6cp08386b
- (3) K. Hirosawa, K. Fujii\*, T. Ueki, Y. Kitazawa, M. Watanabe, and M. Shibayama. “Pressure Response of a Thermo-Responsive Polymer in an Ionic Liquid”, *Macromolecules*, 査読有, 49, 2016, 8249-8253, DOI: 10.1021/acs.macromol.6b01987
- (4) K. Fujii\*, H. Wakamatsu, Y. Todorov, N. Yoshimoto, and M. Morita. “Structural and Electrochemical Properties of Li Ion Solvation Complexes in the Salt-Concentrated Electrolytes Using an Aprotic Donor Solvent, N,N-Dimethylformamide”, *J. Phys. Chem. C*, 査読有, 120, 2016, 17196-17204, DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b04542
- (5) K. Hirosawa, K. Fujii\*, T. Ueki, Y. Kitazawa, K. C. Littell, M. Watanabe, and M. Shibayama. “SANS study on solvated structure and molecular interactions of a thermo-responsive polymer in a room-temperature ionic liquid”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 査読有, 18, 2016, 17881-17889, DOI: 10.1039/c6cp02254e
- (6) K. Hashimoto, K. Fujii\*, K. Nishi, T. Sakai, and M. Shibayama. “Nearly Ideal Polymer Network Ion Gel Prepared in pH-buffering Ionic Liquid”, *Macromolecules*, 査読有, 49, 2016, 344-352, DOI: 10.1021/acs.macromol.5b02360
- (7) H. Watanabe, H. Doi, S. Saito, M. Matsugami, K. Fujii, R. Kanzaki, Y. Kameda, and Y. Umebayashi. “Hydrogen bond in imidazolium based protic and aprotic ionic liquids”, *J. Mol. Liquids*, 査読有, 217, 2016, 35-42, DOI: 10.1016/j.molliq.2015.08.005
- (8) T. Kimura, K. Fujii\*, Y. Sato, M. Morita, and N. Yoshimoto. “Solvation of Magnesium ion in Triglyme-based Electrolyte Solutions”, *J. Phys. Chem. C*, 査読有, 119, 2015, 18911-18917, DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b04626
- (9) K. Fujii\*, S. Kohara, and Y. Umebayashi “Relationship between low-Q peak and long-range ordering of ionic liquids revealed by

- high-energy X-ray total scattering”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 査読有, 17, 2015, 17838-17843, DOI: 10.1039/c5cp01760b
- (10) K. Hirosawa, K. Fujii\*, K. Hashimoto, Y. Umebayashi, and M. Shibayama. “Microscopic Solvation Structure of Glucose in 1-Ethyl-3-methylimidazolium Methylphosphonate Ionic Liquid”, *J. Phys. Chem. B*, 査読有, 119, 2015, 6262-6270, DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b00724
  - (11) T. Hazama, K. Fujii\*, T. Sakai, M. Aoki, H. Mimura, H. Eguchi, Y. Todorov, N. Yoshimoto, and M. Morita. “High-performance gel electrolytes with tetra-armed polymer network for Li ion batteries”, *J. Power Sources*, 査読有, 286, 2015, 470-474, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.04.011
  - (12) K. Hashimoto, K. Fujii\*, K. Nishi, T. Sakai, N. Yoshimoto, M. Morita, and M. Shibayama. “Gelation Mechanism of Tetra-armed Poly(ethylene glycol) in Aprotic Ionic Liquid Containing Nonvolatile Proton Source, Protic Ionic Liquid”, *J. Phys. Chem. B*, 査読有, 119, 2015, 4795-4801, DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b00274
  - (13) K. Fujii\*, T. Makino, K. Hashimoto, M. Kanakubo, and M. Shibayama. “Carbon Dioxide Separation Using a High-toughness Ion Gel with a Tetra-armed Network”, 査読有, *Chem. Lett.*, 44, 2015, 17-19, DOI: 10.1246/cl.140795

〔学会発表〕(計 9 件)

- (1) 十川みちる, Yanko Todorov, 青木雅裕, 平山大輔, 三村英之, 吉本信子, 森田昌行, 藤井健太 “フッ素化リン酸エステル溶媒を用いた不燃性電解液中の Li イオン溶媒和構造とその電気化学特性”, 電気化学会第 84 回大会, 2017 年 3 月 25 日~3 月 27 日、首都大学東京 (東京都八王子市)
- (2) K. Fujii, “Structural Aspect on Ion Solvation in Ionic Liquid-Based Electrolyte Solution for Electrochemical Devices” PRiME2016, 2016, Oct. 2-8, Honolulu (USA).
- (3) 廣澤和, 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温度応答性高分子鎖のマイクロ溶媒和構造と相挙動”, 日本中性子科学会第 16 回年会, 2016 年 12 月 1 日~12 月 2 日、名古屋大学 (愛知県名古屋市中)
- (4) 若松英彰, 吉本信子, 森田昌行, 藤井健太 “DMF を溶媒とする Li イオン電池用高濃度電解液中の Li イオン溶媒和構造とその電気化学特性”, 第 39 回溶液化学シンポジウム, 2016 年 11 月 9 日~11 日、産業技術総合研究所 (茨城県つくば市)
- (5) 山本隼輝, 吉本信子, 森田昌行, 藤井健太 “網目均一性を制御した多分岐高分子イオンゲルの Li イオン電池特性”, 2016 年日本化学会中国四国支部大会, 2016 年 11 月 5 日~11 月 6 日、香川大学 (香川県高松市)

(6) 廣澤 和, 藤井健太, 上木岳士, 北沢侑造, 渡邊正義, 柴山充弘 “温度応答性高分子/イオン液体溶液の特異な圧力応答”, 第 10 回イオン液体討論会、2016 年 10 月 24 日～25 日、金沢市文化ホール (石川県金沢市)

(7) 若松英彰, 吉本信子, 森田昌行, 藤井健太 “DMF を溶媒とする高濃度電解液中の Li イオン溶媒和構造とその電気化学特性”, 第 56 回電池討論会、2015 年 11 月 11 日～11 月 13 日、ウインクあいち (愛知県名古屋市)

(8) 藤井健太, 木村俊貴, 吉本信子, 森田昌行 “グライム系電解液中における Mg イオンの溶媒和構造”, 第 38 回溶液化学シンポジウム、2015 年 10 月 21 日～10 月 23 日、高知市文化プラザ (高知県高知市)

(9) 橋本 慧, 藤井健太, 酒井崇匡, 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制御とその物性評価”, 第 64 回高分子討論会、2015 年 9 月 15 日～9 月 17 日、東北大学 (宮城県仙台市)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

藤井 健太 (FUJII, Kenta)

山口大学・大学院創成科学研究科・准教授

研究者番号: 20432883