様　式　C－19、F－19－1、Z－19　（共通）

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

平成 29 年　 5 月 31 日現在

機関番号：14501
研究種目：若手研究(B)
研究期間：2015～2016
課題番号：15K18256

研究課題名（和文）ゲルネットワーク構造デザインによるCO2高速透過性耐圧イオンゲル膜の開発

研究課題名（英文）Development of ion gel membranes with high CO2 permeability and pressure resistance by designing the structure of gel networks

研究代表者
神尾　英治（Kamio, Eiji）

神戸大学・工学研究科・助教

研究者番号：30382237

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）：固くて脆い1stネットワークと柔らかくて良く伸びる2ndネットワークから成る高強度ダブルネットワークを有するCO2反応性イオン液体含有高強度ゲルを創製した。ネットワーク組成や架橋度を調整したイオンゲル膜の圧縮破断応力は25MPa以上であり、優れた耐圧性を確認した。
高強度ゲル化により薄膜形成が可能となり、最薄で58ミクロンの薄膜調製に成功した。また、大量のイオン液体をゲル膜内に含有させることができ、優れたゲル内拡散性を付与することが出来た。イオン液体を約80wt%含有するゲル膜はCO2分圧10kPa、373Kにて10000barrer以上のCO2透過係数と150以上のCO2/N2選択性を示した。

研究成果の概要（英文）：Highly robust ion gel membranes composed of a specific double-network structure and a large amount of a CO2 reactive ionic liquid were fabricated. The ion gel membrane with suitable network composition and cross-linking degree showed high mechanical strength of more than 25 MPa of compressive fracture stress and 1 MPa of tensile fracture stress. The developed ion gel membrane maintained its high CO2 separation performance under 500 kPa of trans-membrane pressure condition.
Toughening of the ion gel membrane allowed to decrease of the membrane thickness up to 58 micron and to increase of the ionic liquid content. The ion gel membrane containing 80 wt% of ionic liquid had high solute diffusivity in the gel membrane and demonstrated more than 10000 barrer of CO2 permeability and 150 of CO2/N2 selectivity at 373 K for the CO2/N2 mixture with 10 kPa of CO2 partial pressure.

研究分野：工学

キーワード：膜分離　イオン液体　ゲル　ガス分離

1．研究開始当初の背景

近年の急激な気候変動や地球温暖化の主原因である CO_2 の排出を抑制するため、様々な CO_2 分離技術の開発が検討されている。膜分離法は省エネルギー且つコンパクトな脱炭酸プロセスを実現できる可能性があり、世界中で研究が進んでいる。本研究では、CO_2 と化学的に反応するイオン液体（CO_2 反応性イオン液体）を CO_2 キャリアとする促進輸送膜の開発を目的とし、CO_2 反応性イオン液体を大量に含有するゲル膜の創製について検討を行った。イオン液体含有ゲル（以降、イオンゲルと記す）については、近年、世界中で注目され、研究開発が活発化しているが、CO_2 反応性イオン液体を含有するゲルについては、我々が 2014 年に創製したゲル膜しか報告されていなかた（S. Kasahara, E. Kamio *et al.*, *Chem. Commun.*, **50**, 2996, 2014）。我々が開発したゲル膜についても、機械的強度に課題があり、その脆さゆえにイオン液体含有量の増大や薄膜化が困難であった。すなわち、CO_2 反応性イオン液体を含有する高性能 CO_2 分離膜を開発するためには、高強度イオンゲルの創製が必要であった。

2．研究の目的

本研究では、CO_2 反応性イオン液体含有ゲルの高強度化により、CO_2 反応性イオン液体含有量の増大と薄膜化を可能とすることが目的である。ヒドロゲルの分野で開発された高強度ゲルの一種であるダブルネットワークゲル（以降、DN ゲルと記す）に着目し、CO_2 反応性イオン液体中にダブルネットワーク構造を形成することで、高強度イオンゲルを創製、それを CO_2 分離膜として応用、その CO_2 透過性能とゲル組成の関係について検討を行った。

3．研究の方法

高強度ダブルネットワークを CO_2 反応性イオン液体中に形成させるには、CO_2 反応性イオン液体中で 2 種類の異なる高分子ネットワークを別々に形成させる必要があるが、イオン液体自体がカチオンとアニオンのみから構成される荷電分子であることから、一般的な DN ヒドロゲル調製法である膨潤法による 2nd ネットワーク形成のためのモノマーの含浸を行うことができない。また、CO_2 反応性イオン液体はラジカル重合反応を阻害することから、CO_2 反応性イオン液体中でラジカル重合により高分子ネットワークを形成させることは困難である。

そこで、本研究では、CO_2 反応性イオン液体と高い親和性を有する高分子を選定し、そのような高分子をネットワークとする相互侵入網目構造を水中に形成させることで DN ヒドロゲルを調製し、その後、調製した DN ヒドロゲルを CO_2 反応性イオン液体水溶液中に浸漬、膨潤させることにより、CO_2 反応性イオン液体をゲルネットワーク中に浸潤させ、最終的に水分を蒸発させることにより、CO_2 反応性イオン液体のみを含有するダブルネットワークイオンゲルを調製した。

CO_2 反応性イオン液体と親和性を有する高分子として、poly(2-acrylamido-2-methyl-propanesulfonic acid)（以降、PAMPS と記載）、polydimethylacrylamide（以降、PDMAAm と記載）、poly((3-acrylamidopropyl)trimethyl-ammonium chloride)（以降、PMAPTAC と記載）を見出し、PAMPS/PDMAAm から成るダブルネットワークゲルおよび PAMSP/PMAPTAC から成るダブルネットワークゲルを作製した。

検討した CO_2 反応性イオン液体は、tetrabutylphosphonium prolinate（以降、[P_{4444}][Pro]と記載）and triethyl(pentyl)-phosphonium prolinate（以降、[P_{2225}][Pro]と記載）、triethylmetoxymethylphosphonium glycinate（以降、[P_{2221o1}][Gly]と記載）、tri-ethylmetoxymethylphosphonium pyrazolide（以降、[P_{2221o1}][Pyra]と記載）、triethyl-metoxymethylphosphonium imidazolide（以降、[P_{2221o1}][Im]と記載）、triethylmetoxy-methylphosphonium 2-cyanopyrrolide（以降、[P_{2221o1}][2-CNpyr]と記載）、triethylmetoxy-methylphosphonium indazolide（以降、[P_{2221o1}][Inda]と記載）を用いた。各々のイオン液体については、1H NMR (Bruker Avance 500, Bruker Bio Spin)および FT-IR (ALPHA FT-IR Spectrometer, Bruker Optics)測定により合成に成功していることを確認した。また、CO_2 吸収量はガス吸収試験装置を用いた吸収に伴う圧力変化から決定し、吸収等温線を作成した。CO_2 吸収前後の粘度については、密閉系での粘度測定が可能な electromagnetically spinning sphere (EMS) viscometer (EMS-1000W，京都電子工業(株)製)を用いて測定した。

作製した CO_2 反応性イオン液体含有 DN イオンゲルのイオン液体含有量は、大量の純水によるゲル中イオン液体の抽出後、乾燥させることによりネットワークのみとし、物質収支から決定した。また、その機械的強度を万能試験機（EZ-LX，(株)島津製作所）を用いた押込み破断試験および引張破断試験により測定し、サイクル延伸試験による応力-ひずみ曲線のヒステリシス確認によりダブルネットワーク構造の形成を判定した。また、ガス透過試験はスイープ法によるガス透過性能評価装置を用いて測定した。

4．研究成果

調製した CO_2 反応性イオン液体含有高強度イオンゲル膜の外観写真および圧縮、引張時の写真を図１に示す。図１に示されているように、得られたゲル膜は透明であり、押込み荷重をかけても破断せず、また、非常に良く伸びる性質を有することがわかる。これはイオン液体中に形成したダブルネットワークが破断応力の増大に寄与しているためである。さらに、押込み試験前後でイオン液体の

漏出は全く起こらないことも確認した。これはゲルネットワークが有する大きなゲル浸透圧のためである。

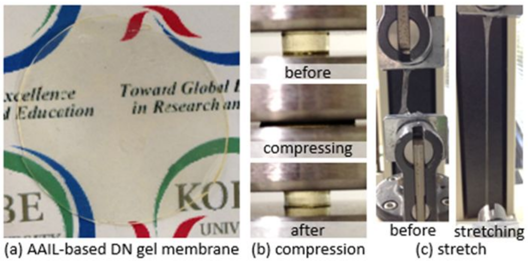

図 1 創製した CO_2 反応性イオン液体含有 DN イオンゲル. (a) ゲル膜, (b) 押込み試験時, (c) 引張試験時

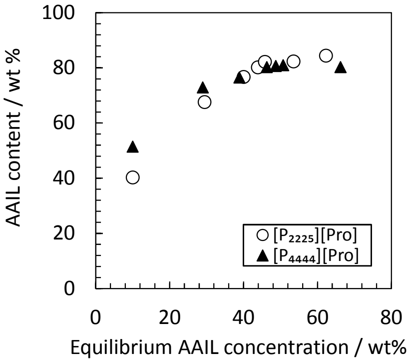

図 2 DN イオンゲルの CO_2 反応性イオン液体含有量と調製に用いたイオン液体水溶液中イオン液体濃度の関係

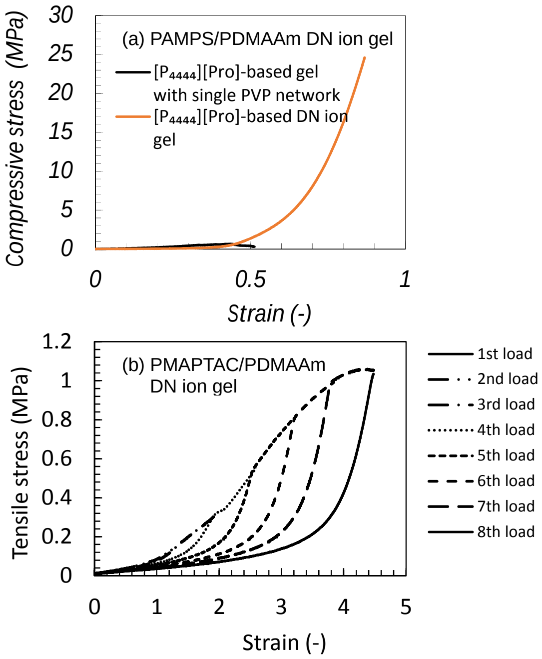

図 3 DN イオンゲルの(a)押込応力-歪み曲線および(b) サイクル延伸応力-ひずみ曲線（イオン液体含有量：約 80 wt%）

得られた CO_2 反応性イオン液体含有 DN イオンゲルのイオン液体含有量は任意に調整可能であり、最大 83 wt%の含浸量に調整可能であった。一例を図 2 に示す。一方、機械的強度に関しては、CO_2 反応性イオン液体含有量が約 80 wt%の DN イオンゲルでさえ、25 MPa 以上の押込み破断応力と 1 MPa 以上の引張破断応力を有していることを確認した（図 3）。また、その機械的強度は 1st ネットワークの架橋度に依存すること、最適な架橋度が存在することを明らかにした。さらに、図 3(b)に見られるように、サイクル延伸試験の結果、DN イオンゲルは応力-ひずみ曲線に明確なヒステリシスと softening 挙動を示した。そのようなサイクル延伸試験時のヒステリシスと softening 挙動は、硬くて脆い 1st ネットワークの破断が原因であり、DN ゲルの特徴的な性質である。すなわち、サイクル延伸でヒステリシスと softening 挙動が確認されたことから、作製したイオンゲルは DN 構造を有していることが明らかとなった。このような DN 構造を有する高強度イオンゲルは世界で初めて創製された材料である。また、本研究で開発した DN イオンゲル作製法は、一般的なイオン液体はもちろん、アミノ酸イオン液体（以降、AAIL と記載）やアニオンとして非プロトン性複素環アニオン(以降、AHA と記載)を有する CO_2 反応性イオン液体であってもゲル内部に大量に含有させることができ、非常に簡便で有用性の高い手法である。

作製した DN イオンゲルのイオン液体保持性について、圧力場でのガス透過試験を行うことによる検討を行った。用いたゲルは AMPS と DMAAm の共重合体（poly(AMPS-co-DMAAm)）を用い、1st ネットワーク/2nd ネットワークが各々、poly(AMPS-co-DMAAm)/PDMAAm および PAMPS/poly(AMPS-co-DMAAm)とする DN イオンゲルを用いた。AMPS と DMAAm の比率を変えることにより、ネットワークがイオン液体保持性に及ぼす影響について検討した。作製した DN イオンゲルの表記は DN(m,n)とする。ここで、m と n は各々、1st ネットワークと 2nd ネットワーク中の AMPS 比率を意味する。例えば、DN(1,0.2)であれば、1st ネットワークは PAMPS のみ、2nd ネットワークは AMPS:DMAAm=2:8 の共重合体を用いた DN イオンゲルである。用いたイオン液体は $[P_{4444}][Gly]$, $[P_{4444}][2\text{-}CNpyr]$, $[P_{4444}][Im]$, $[P_{4444}][Inda]$ および $[P_{2221o1}][Inda]$である。試験条件は、加速条件として、温度 373 K，原料ガス側圧力 600 kPa，透過側圧力を大気圧とし、膜間差圧 500 kPa の条件下で実験を行った。結果を図 4 に示す。

図 4(a)より、イオン液体種によりネットワーク中の保持性が異なることがわかる。一方、図 4(b)および(c)に示されているように、CO_2 反応性イオン液体の保持性はネットワーク中の AMPS セグメントの割合が多いほど優れていることがわかる。PAMPS は電解質高分子であることから、電化に起因するゲル浸透圧の効果がイオン液体保持性に重要であることが示された。しかしながら、ネットワーク中の AMPS の割合の増大は、隠れ長として働

く PDMAAm の低下につながり、結果として、AMPS セグメント率の増大は機械的強度を減少させる。機械的強度を担保しつつ、電解質セグメントの割合を増大できるようなネットワークを形成させることが、イオン液体保持性と機械的強度を両立するイオンゲル膜の設計指針であることが明らかとなった。

続いて、CO_2 反応性イオン液体含有 DN ゲル膜のガス透過性能について検討した結果について述べる。図 5 には高強度イオンゲルの特徴の一つである耐圧性試験の結果を示す。用いたイオンゲルは[P_{4444}][Pro]および低粘性 CO2 反応性イオン液体である[P_{2221o1}][Pro]であり、各々の含有量は約 80 wt%である。

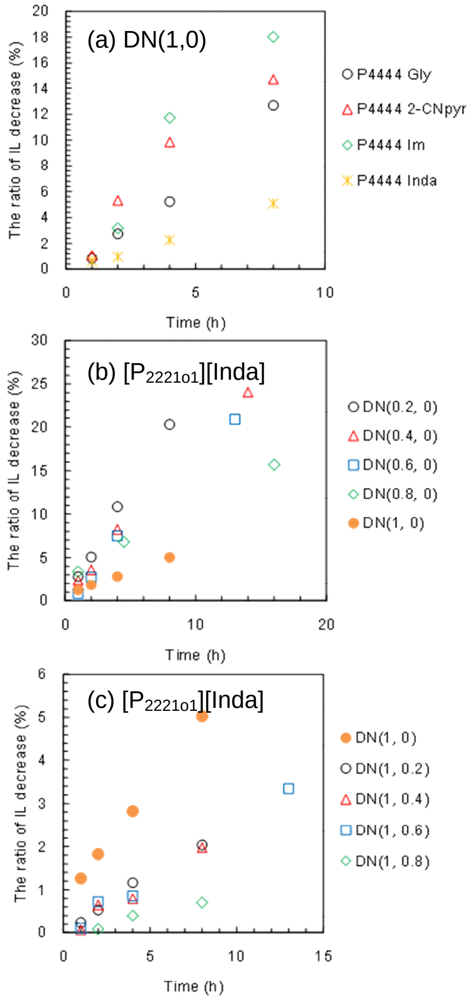

図 4 DN イオンゲルのイオン液体保持性に及ぼす(a) イオン液体, (b) 1st および(c)2nd ネットワーク組成の影響

図 5 に示されているように、作製したイオンゲル膜はイオン液体を 80 wt%含有するにもかかわらず、膜間差圧が 400 kPa であってもその優れた CO_2 透過性と N_2 バリア性を保っていることがわかる。この優れた耐圧性は、[P_{2221o1}][Inda] を約 80 wt% 含有する PAMPS/PDMAAm DN イオンゲル膜や[P_{4444}][Pro]を約 80 wt%含有する PMAPTAC/PDMAAm DN イオンゲル膜でも同様であり、膜間差圧が 500 kPa、温度 373 K の条件下で、その優れた CO_2 選択透過性（CO_2 透過係数：10,000 barrer 以上、CO_2/N_2 選択性：150）を保つことを確認した。このようなイオン液体保持量と耐圧性を併せ持つイオンゲル膜は世界にも類を見ない。

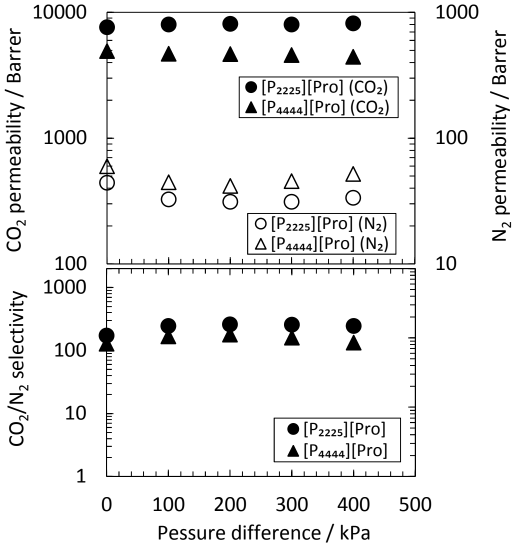

図 5 DN イオンゲル膜の CO_2 および N_2 透過係数ならびに CO_2/N_2 選択性の膜間差圧依存性（イオン液体含有量：約 80 wt%）

図 6 DN イオンゲル薄膜（膜厚：58 μm, イオン液体含有量：約 80 wt%）

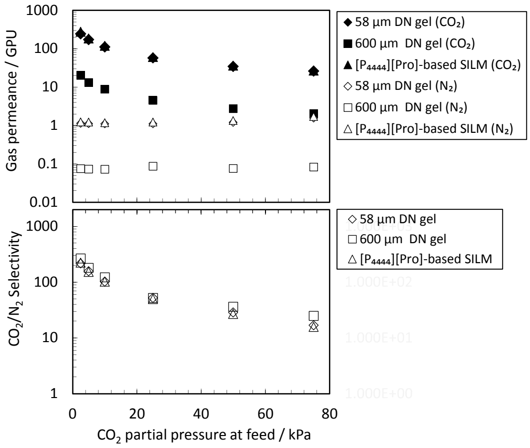

図 7 DN イオンゲル薄膜の CO_2 選択透過性能（イオン液体含有量：約 80 wt%）

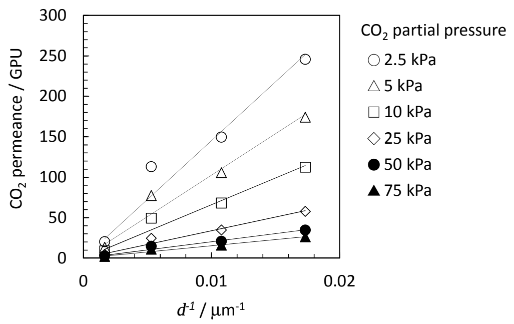

図 8 DN イオンゲル薄膜の CO_2 選択流束と膜厚の逆数の関係（イオン液体含有量：約 80 wt%）

冒頭に述べたとおり、高強度 CO_2 反応性イオンゲルの開発の目的の一つは薄膜化を可能とすることである。そこで、高強度化によるゲル薄膜形成について検討を行った。図 6 に作製したゲル薄膜を示す。図 6 に示したゲル薄膜は膜厚が 58 ミクロンであり、本研究で作製に成功した最薄のゲル膜である。約 80 wt%の[P_{4444}][Pro]を含有する膜であり、その CO_2 および N_2 透過係数を図 7 に示した。図 7 には、膜厚 600 ミクロンのゲル膜および支持膜厚みが 37 ミクロンの[P_{4444}][Pro]含浸液膜のガス透過性能も併せて示した。図 7 に示されているように、膜厚 58 ミクロンのイオンゲル薄膜の CO_2 透過流束および N_2 透過流束は膜厚 600 ミクロンのイオンゲル膜の約 10 倍程度である。600 ミクロンから 58 ミクロンの範囲で任意の膜厚を有する DN イオンゲル膜を作製し、その CO_2 透過流束を膜厚の逆数の関係を検討したところ、検討した膜厚範囲内で CO_2 透過流束は膜厚の逆数に比例することが確認でき、CO_2 透過の律速段階が拡散律速であることが示された（図 8）。一方、図 7 に示した膜厚 58 ミクロンの DN イオンゲル膜と膜厚 37 ミクロンの[P_{4444}][Pro]含浸液膜の CO_2 および N_2 透過流束を比較すると、DN イオンゲル膜の透過流束は含浸液膜とほぼ同じであることがわかる。本検討で用いた DN ゲル膜は含浸液膜に比べて 1.56 倍の膜厚を有するにも関わらず、そのガス透過流束が概ね一致した理由は、膜内の拡散抵抗の小ささに起因する。すなわち、含浸液膜では支持体自体が溶解ガスの拡散抵抗となり、支持膜由来の多孔度と屈曲率によりガス透過流束が制限されている。一方で、DN イオンゲル膜ではゲルネットワークが溶解ガスの拡散抵抗となるが、高強度ゲルゆえにゲルネットワーク組成が小さく、本研究で比較した含浸液膜の支持膜による拡散抵抗に比べて、ダブルネットワークによる拡散抵抗が有意に小さいために、膜厚が厚いにもかかわらず、概ね同じガス透過性を示したと考えられる。この優れたゲル内拡散性は、高強度ゲル化によりもたらされた優れた効果である。

DN ゲル膜のネットワークによる拡散抵抗を検討するために、[P_{2221o1}][Inda]および[P_{2221o1}][Im]含有 DN イオンゲル膜の CO_2 透過係数を、各々の CO_2 吸収量と CO_2 吸収後粘度から推算した。[P_{2221o1}][Inda]および[P_{2221o1}][Im]は低粘性イオン液体の一種であり、その粘度は比較的小さい。図 9 に CO_2 吸収後の AHA 型イオン液体の粘度と温度の関係を示す。一方、各々のイオン液体とも、CO_2 を化学的に吸収し、その CO_2 吸収能は比較的大きい。図 10 に[P_{2221o1}][Inda]の CO_2 吸収等温線の温度依存性を示す。各々の図中の実線及び破線は VFT 式および 1:1 反応平衡式から算出した推算線である。

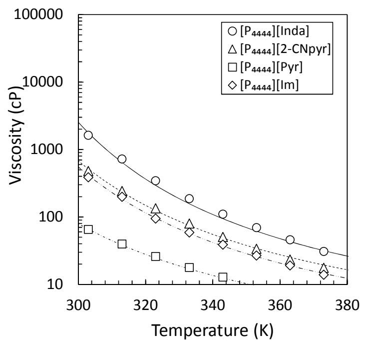

図 9 AHA をアニオンとするイオン液体の CO_2 吸収後粘度と温度の関係

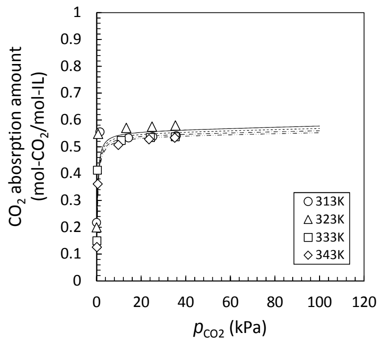

図 10 種々温度における[P_{2221o1}][Inda]の CO_2 吸収等温線

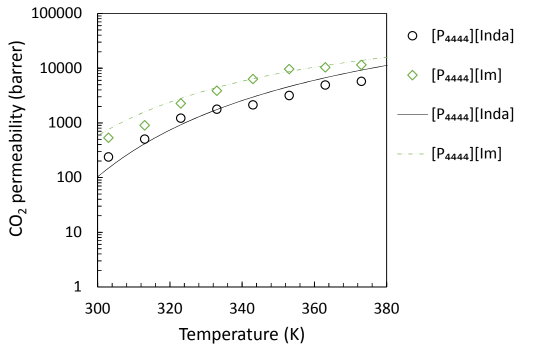

図 11 種々温度における[P_{2221o1}][Inda]の CO_2 吸収等温線

図 10 に示した吸収等温線から各温度の吸収平衡定数を決定し、Van't Hoff 式により吸収エントロピーおよび吸収エンタルピーを決定、任意温度における吸収量を算出可能と

した。一方、図 9 の粘度を用い、Wilke-Chang 式から任意温度の CO_2 錯体拡散係数を算出可能とした。各々の CO_2 吸収量（膜間 CO_2 錯体濃度差に相当）と拡散係数、およびゲルネットワークの拡散抵抗係数をかけ合わせることにより、CO_2 分圧 10 kPa における DN イオンゲルの CO_2 透過流束を推算した。結果は図 11 に示す通り、任意の温度に対して計算線は実験結果に良好に相関した。ここで、拡散抵抗係数としては 0.33 を用いており、すなわち、検討した DN イオンゲル膜のネットワークはイオン液体それ自体内部の拡散性が 1/3 程度となる拡散抵抗を与えることが示唆された。一方、図 7 で検討した含浸液膜の支持体は、多孔度が 0.70、屈曲率が 1.65 であり、その拡散抵抗係数は約 0.25 である。すなわち、含浸液膜は支持膜構造により拡散性が 1/4 に低下する。以上の結果から、ネットワーク組成が極力小さい高強度 DN イオンゲル膜内での CO_2 錯体拡散性は、含浸液膜よりも約 1.3 倍優れていることが示された。このような優れた拡散性は、高強度ゲル化によりもたらされた優れた効果である。

5．主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計 4 件）

① F. Moghadam, E. Kamio, T. Yoshioka and H. Matsuyama, New approach for the fabrication of double-network ion-gel membranes with high CO_2/N_2 separation performance based on facilitated transport, ***J. Membr. Sci.***, **530**, 166-175, 2017, DOI: 10.1016/j.memsci.2017.02.032

② F. Moghadam, E. Kamio and H. Matsuyama, High CO_2 separation performance of amino acid ionic liquid-based double network ion gel membranes in low CO_2 concentration gas mixtures under humid conditions, ***J. Membr. Sci.***, **525**, 290-297, 2017, DOI: 10.1016/j.memsci.2016.12.002

③ E. Kamio, T. Matsuki, F. Moghadam and H. Matsuyama, Development of facilitated transport membranes with low viscosity aprotic heterocyclic anion type ionic liquid as a CO_2 carrier, ***Separ. Sci. Technol.***, **52**, 197-208, 2017, DOI: 10.1080/01496395.2016.1245330

④ F. Moghadam, E. Kamio, A. Yoshizumi and H. Matsuyama, An Amino Acid Ionic Liquid-based Tough Ion Gel Membrane for CO_2 Capture, ***Chem. Commun.***, **51**, 13658-13661, 2015, DOI: 10.1039/c5cc04841a

〔学会発表〕（計 7 件）

① F. Moghadam, E. Kamio, and H. Matsuyama, Development of tough gel membrane containing a CO_2 reactive ionic liquid by casting method，化学工学会第 48 回秋季大会，2016.9.6-8，徳島大学（徳島県）

② E. Kamio, T. Matsuki and H. Matsuyama, Development of Amine- Functionalized Low Viscosity Ionic Liquids-Based CO_2 Separation Membranes, The 10th Conference of Aseanian Membrane Society (AMS10)，2016.7.26-29，Nara Kasugano International Forum IRAKA (Japan)

③ F. Moghadam, E. Kamio, A. Yoshizumi and H. Matsuyama, High CO_2 Separation Performance Double Network Ion Gel Membranes with Excellent Pressure Stability, The 10th Conference of Aseanian Membrane Society (AMS10)，2016.7.26-29, Nara Kasugano International Forum IRAKA (Japan)

④ F. Moghadam, E. Kamio and H. Matsuyama, Application of Amino Acid Ionic Liquid-based Facilitated CO_2 Transport Membranes for Ventilation System，日本膜学会第 38 年会，2016.5.10-11，早稲田大学（東京都）

⑤ H. Matsuyama, E. Kamio, F. Moghadam, A. Yoshizumi, Tough ion gel membrane for CO_2 capture，化学工学会第 81 年会，2016.3.13-15，関西大学（大阪府）

⑥ H. Matsuyama, E. Kamio and A. Yoshizumi, Amino acid ionic liquid-based tough gel membrane for CO_2 capture, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem2015)，2015.12.25-20，Honolulu (Hawaii)

⑦ E. Kamio, Tough Ion Gel Membranes Containing Amino Acid Ionic Liquid as a CO_2 Carrier, Kobe University Global-Link Fourum in Taipei, 2015.12.3-4, National Taiwan University (Taipei)

〔図書〕（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等

http://www2.kobe-u.ac.jp/~matuyama/cx14HP/research-publications-jap.html

6．研究組織

(1)研究代表者

神尾　英治（KAMIO, Eiji）

神戸大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：３０３８２２３７

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし

(4)研究協力者

松山　秀人（MATSUYAMA, Hideto）

MOGHADAM Farhad（MOGHADAM Farhad）

松木　達也（MATSUKI, Tatsuya）