

論文の内容の要旨

論文題目

Gelation process of homogeneous polymer network iongel and application to CO₂ separation membrane

(均一高分子網目イオンゲルの形成過程解析とその二酸化炭素分離膜への応用)

氏名 橋本 慧

1. 序論 イオン液体(IL)は、イオンだけから構成される室温で液体の物質であり、導電性、不揮発性、難燃性など従来溶媒とは異なる特徴を持つ第三の溶媒として注目を浴びている。この IL を膜として固定化し、固体電解質膜や CO₂ 分離膜へ適用する応用研究が近年多くの注目を浴びている¹。高圧・高温で IL の漏出が起こらず、かつ IL の特性を損なわない材料として期待されているのが、IL 中で高分子をゲル化させたイオンゲルである。しかしながら、従来のゲル材料は力学的に弱い材料であり、自立ゲルを得るために高濃度の高分子 (>20 wt%) が必要である。そのため、結果的に含有 IL 量の低下に伴ってイオン伝導率・CO₂ 透過性能が低下するという問題点があった。この問題点の克服のためには、低濃度でゲル化し、力学的強度の高い高強度イオンゲルを開発する必要がある。

近年、我々の研究グループは、反応末端の異なる二種の四つ又ポリエチレングリコール (TetraPEG) を反応させることで得られる均一網目構造を持つ TetraPEG イオンゲルが、従来イオンゲルに比べて優れた力学強度・高い電気伝導率を示すことを報告している²。しかしながら、そのゲル化過程において、反応開始からゲルが固まるまでの時間 (ゲル化時間) が短く、数秒で固まってしまうという現象が観測された。加えて、同条件のハイドロゲルに比べて TetraPEG イオンゲルの力学強度は低くなることが報告されている。そのため、イオンゲルを膜として適用するためには、1)ゲル化時間を制御し、薄膜に加工するために充分長いゲル化時間を確保すること、2)ゲル化条件の見直しにより力学強度を改善すること、が必要となる。水溶液系では、その反応速度は反応末端 (NH₂ 基) の酸塩基反応 ($-\text{NH}_3^+ \rightleftharpoons -\text{NH}_2 + \text{H}^+$) によって支配され、緩衝溶液法による pH 調節によって制御ができることが分かっている³。しかし、非プロトン性 IL(aIL)中における酸塩基性の研究例は少なく、酸解離反応及び pH 緩衝効果を利用した反応速度の制御法はまだ確立されていなかった。本研究では、1)aIL 中で発現する特異な酸塩基性を解明し、2)その知見を基に TetraPEG のゲル化機構を解明することで、解離性プロトンのカチオン内に持つ不揮発性のプロトン性 IL(pIL)とその共役塩基を用いた反応速度及び力学強度の制御法を確立した。さらに、作成したイオンゲル膜のガス透過選択性および CO₂ 吸収特性を評価した。

2. 実験方法

2-1. 高エネルギーX線全散乱(HEXTS)測定 HEXTS 測定は大型放射光施設 SPring-8 に設置の BL04B2 ビームラインで室温下にて行なった。X線波長は 0.2 Å であった。試料として *N*-ブチルアミン(BuNH₂) 及び当モル量の HTFSA でプロトン化した BuNH₃⁺ の 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide ([C₂mIm⁺][TFSA⁻])溶液を用いた。

2-2. Tetra-PEG イオンゲル試料の作製 溶媒 IL には[C₂mIm⁺][TFSA⁻]を用いた。[C₂mIm⁺][TFSA⁻]に解離性の H⁺を有する不揮発性の pIL, 1-ethylimidazolium TFSA⁻ ([C₂ImH⁺][TFSA⁻])を添加することで、ゲル化時間の調整を行った。高分子には NH₂ 末端および活性エステル(*N*-hydroxysuccinimide, NHS)末端から

なる TetraPEG、TetraPEG-NH₂ 及び TetraPEG-NHS を用いた。それぞれのポリマーを溶解させた 2 種類の溶液を作成し、2 液を混合することで TetraPEG イオンゲルを得た。分子量は 20000、濃度は 100 mg/mL で調製した。

2-3 CO₂分離実験 原料側に CO₂/N₂ の等モル混合ガスを、透過側に He ガスを、それぞれ大気圧で供給した。イオンゲル膜を透過した透過ガス組成と流量から、ガス透過係数 (P_{CO_2} および P_{N_2}) と分離選択性 (P_{CO_2}/P_{N_2}) を得た。この結果を、親水性テフロン膜に [C₂mIm⁺][TFSA⁻] を含浸させた液体支持膜 (SILM) の結果と比較した。

3. 結果および考察

3-1. イオン液体中で発現する特異な酸塩基性

3-1-1. イオン液体中における酸解離定数の決定 前述のように、ゲル化の反応速度は反応末端 (NH₂ 基) の酸塩基反応によって支配される。そこでまず、[C₂mIm⁺][TFSA⁻] 中での NH₂ 末端 (-NH₂) の酸塩基反応 ($-NH_3^+ \rightleftharpoons -NH_2 + H^+$) における酸解離定数 pK_a を決定した。Figure 1 に電位差滴定によって得られた滴定曲線を示す。TetraPEG-NH₂ 溶液 (塩基溶液) を HTFSA 溶液 (酸溶液) で滴定するに従って電位 E_i が上昇し、滴定体積 $V_i = 1$ mL において大きな電位ジャンプが観測された。 pK_a を算出したところ、値は 16.6 となった。この値は水中の 10.6 という値よりも 6 桁ほど大きく、IL 中の BuNH₂ が水中よりもはるかに強い塩基として働いていることを示している。この違いは、水と IL で NH₂ 末端に対する溶媒和構造が大きく異なることを示唆している。そこで、次に IL が NH₂ 末端に対してどのように溶媒和しているのかを HEXTS 測定によって研究した。末端に対する影響を調べるため、低分子 BuNH₂ に対して実験を行った。

3-1-2. MD + HEXTS によるアミン末端の溶媒和構造

解析 Figure 2 に HEXTS 測定から得られた BuNH₂ 及び BuNH₃⁺ (30 wt%) の動径分布関数 ($G^{exp}(r)$) を示す。この系に対して全原子分子動力学 (MD) シミュレーションを行なうことで、詳細な溶媒和構造に関する知見を得ることを試みた。MD シミュレーションは、力場と

して OPLS-AA を使い、298 K、1 atm (NPT アンサンブル) で平衡状態になるまで行なった。MD によって得られた $G^{MD}(r)$ は HEXTS 測定で得られた $G^{exp}(r)$ をよく再現しており、MD における平衡状態の構造は実際の系をよく再現できていると結論付けた。Figure 3 に MD シミュレーションの結果から抽出した (a) BuNH₂・(b) BuNH₃⁺ に対する溶媒 IL イオン (C₂mIm⁺ および TFSA⁻) の部分 $G(r)$ を示す。中性 BuNH₂ では、C₂mIm⁺ および TFSA⁻ との相関ピークがほぼ同じ距離に現れる (約 5 Å) のに対し、プロトン化された BuNH₃⁺ では BuNH₃⁺・TFSA⁻ 間相互作用に由来する第一ピークが 4 Å 付近に

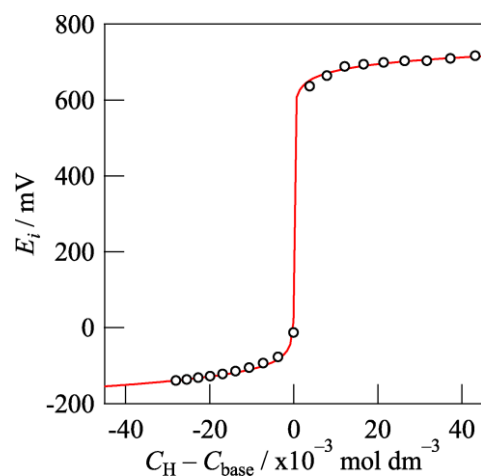


Figure 1. Potentiometric titration curve for HTFSA solution titrated with BuNH₂ solution in [C₂mIm⁺][TFSA⁻] at 293 K

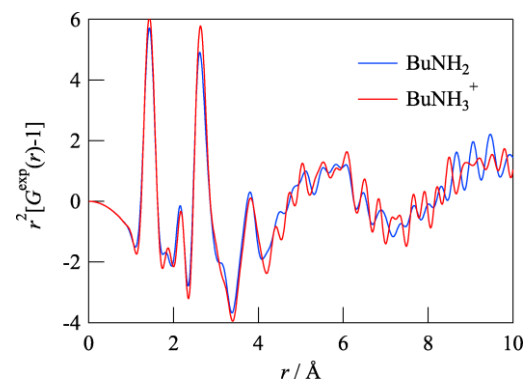


Figure 2. Protonation effect to the radial distribution functions ($G^{exp}(r)-1$) obtained from HEXTS experiments.

観測された。これは、NH₂ 末端のプロトン化は TFSA⁻による選択的溶媒和を誘発すること、この選択的溶媒和が酸塩基反応前後の安定度（エネルギー）を支配することを示唆している。以上から、プロトン化の前後における溶媒和特性の違いが、IL 中で特異的な酸解離定数を与える原因であることが明らかになった。

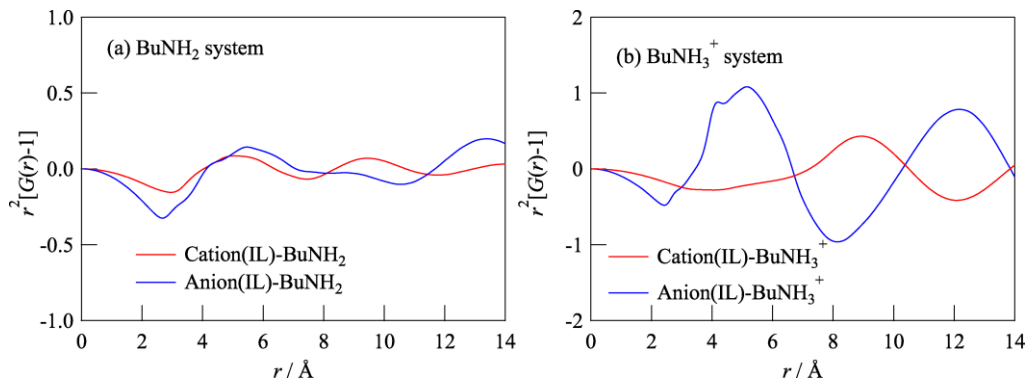


Figure 3. Partial $g(r)$ s for (a) cation(IL)-BuNH₂ and anion(IL)-BuNH₂ and (b) cation(IL)-BuNH₃⁺ and anion(IL)-BuNH₃⁺, obtained from MD simulations.

3-2. 酸塩基平衡に基づくゲル化反応の制御

3-2-1. プロトン性イオン液体を利用したゲル化時間制御

Tetra-PEG のゲル化反応は、反応末端である NH₂ 末端および NHS 末端のアミド結合形成反応 (TetraPEG-NHS + TetraPEG-NH₂ → TetraPEG-CO-NH-TetraPEG + NHS⁻ + H⁺)によって進行する。また、Tetra-PEG の NH₂ 末端には $K_a = \frac{[\text{NH}_2][\text{H}^+]}{[\text{NH}_3^+]}$ という酸塩基平衡が存在する。H⁺が付加した NH₃⁺末端高分子はゲル化反応に関与しないため、系中の H⁺濃度を制御することでゲル化反応を制御することが可能である。しかしながら、一般的な非プロトン性 IL(aIL)である [C₂mIm⁺][TFSA⁻]中には解離性のプロトンが存在しない。そこで、プロトンソースとして、解離性のプロトンをカチオン内を持つ pIL [C₂mImH⁺][TFSA⁻]を添加することで、ゲル化時間の制御を試みた。様々な pIL 濃度におけるゲル化時間を測定したところ、pIL の濃度増加に伴わないゲル化時間が単調に増加することが分かった。この結果は、aIL 系において、NH₂ 末端への H⁺付与を利用した反応時間の制御が可能であることを示している。また、Figure 4 に、様々な pIL 濃度で作成したイオンゲルに対し、延伸試験を行った結果を示す。プロトン濃度の増加につれて力学強度が減少するという明らかな関係が見られた。これは、pIL のみを加える制御法では、プロトン化された NH₃⁺末端が未反応のまま残り、最終的にゲル化反応が途中で止まってしまうこと、すなわち、末端の反応率が減少し、架橋点の密度が減少してしまうことを示している。この問題を解決するため、本研究ではさらにこの系に pIL の共役塩基を加え、酸塩基平衡を利用して反応中の H⁺濃度を一定に保つことでゲル化反応の制御を試みた。

3-2-2. pH緩衝効果を利用したゲル化反応制御

Figure 5は、pIL[C₂mImH⁺][TFSA⁻] : 0.10 M、C₂mIm : 1.0 M を溶解させた aIL[C₂mIm⁺][TFSA⁻] (pH-buffering IL) 中で、TetraPEG をゲル化させた際の、ゲル化中の貯蔵弾性率 G' と損失弾性

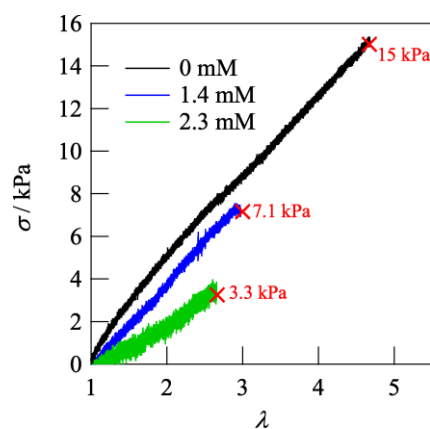


Figure 4. Stress-strain curves for 6 wt% TetraPEG iongels prepared with different pIL concentration, c_{pIL} . The cross (X) shows the breaking point.

率 G'' の時間変化を示している。 G' と G'' が交差する点に当たるゲル化時間 t_g は 2656 s となり、純粋 IL 中 (< 60s) よりもゲル化時間を長くすることに成功した。これは、共役塩基を加えた系においてもゲル化時間の制御が可能であることを示している。

また、ゲル化中の H^+ 濃度を pH 電極により測定したところ、ほぼ一定値であることから、 H^+ 濃度の制御が成功したことが確かめられた。このゲル化反応機構をより詳細に調べるため、ゲル化反応の反応速度定数 k_{gel} の決定及び温度依存性実験を行ったところ、IL 中のゲル化反応も水系と同様の反応機構で進行することが明らかになった。このイオンゲルに対し引張り試験を行ったところ、ハイドロゲルに匹敵する力学強度を示すことがわかった。これは、反応率の改善により、ハイドロゲルと同等のネットワークが作成できたことを意味する。以上から、ゲル化時間の制御と力学強度の最適化に成功したと結論づけた。

3-3. TetraPEG イオンゲル膜の二酸化炭素分離特性評価

ゲル化時間制御法を用いて薄膜に成型した Tetra-PEG イオンゲルに対し、 CO_2/N_2 分離試験を試みた。イオンゲル膜および SILM で得られた CO_2 および N_2 の透過係数比 (分離選択性) を Figure 6 に示す。イオンゲル膜は 25~100°C の温度範囲において SILM とほぼ同じ分離選択性を示し、少なくとも 100°C までの温度において、支持体の分解が起これら、分離膜として機能することが分かった。Tetra-PEG イオンゲルはそのほぼ全て (94 wt%) を吸収媒体である IL が占めるために、分離・吸収特性に与える支持高分子の影響が無視できるほど小さいものと考えられる。

4. 結論 均一網目構造を持つ TetraPEG イオンゲルのゲル化機構を酸塩基反応及び反応速度論に基づいて調べ、高強度イオンゲル膜の創成に成功した。これまで直接的な測定が行われてこなかった、IL 中における溶質の酸塩基性を電位差滴定により決定し、水系とは全く異なる溶媒和構造に基づく反応性の違いを明らかにした。この知見に基づき、IL 中において溶質による pH 緩衝効果に基づいたゲル化反応の制御法を確立することに成功した。作成したイオンゲルは、支持体として的高分子量が極めて少ないにも関わらず、優れた力学強度を持ち、高温・高圧下でも機能し、かつ純粋 IL と同等の CO_2 分離吸収特性を示した。

5. 参考文献

- [1] MacFarlane, D. R., et al. *Energ Environ Sci* **2014**, *7*, 232-250.
- [2] Fujii, K., et al. *Soft Matter* **2012**, *8*, 1756-1759.
- [3] Nishi, K., et al. *Macromolecules* **2012**, *45*, 1031-1036.

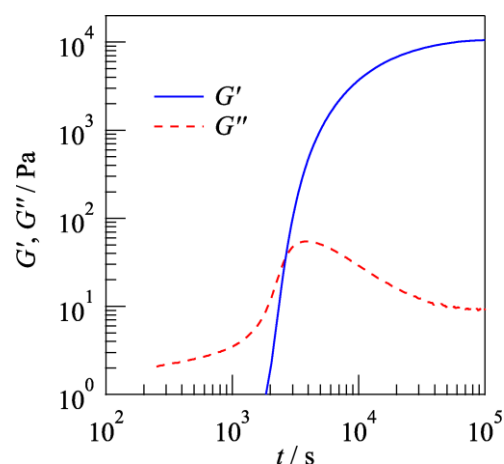


Figure 5. Time dependences of dynamic moduli, G' (solid line) and G'' (broken line) for the gelation of TetraPEG pH-buffering IL.

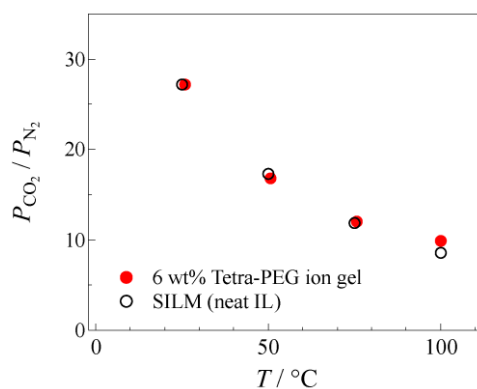


Figure 6. Temperature dependences of the CO_2/N_2 selectivity P_{CO_2}/P_{N_2} for the 6 wt% $[C_2mIm^+][TFSA^-]$ TetraPEG iongel, together with those for the corresponding SILM.