

2014年3月

高強度イオンゲルを用いた CO₂ ガスの吸収・分離特性

物質系専攻 47126044 細野裕貴

指導教員：柴山充弘(教授)

キーワード：イオン液体、CO₂ 吸収、Tetra-PEG、分離膜

「緒言」 イオン液体とは、イオンのみからなる常温付近で液体状態の塩であり、不揮発性や難燃性、熱安定性といった従来の溶媒にはない特性を有する。このイオン液体を高分子と組み合わせてゲル化した「イオンゲル」は、高温・高圧といった厳しい環境下でも溶媒成分が蒸発せず、その機能が失活しないことから、新規な環境適用型材料として応用、基礎の両面から研究が進められている。

イオン液体に特有な性質の一つとして、CO₂ を選択的に吸収すること [1]が挙げられ、アミン水溶液による CO₂ 化学吸収法や無機材料への CO₂ 吸着法など、従来法に変わる新規な CO₂ 分離技術の開発が進められている。近年では、イオンゲルの高強度化および薄膜化に関する研究が行われ、これを CO₂ 分離膜として適用しようとする応用研究が始まっている。しかしながら、これまでに報告されている自立イオンゲルは、支持体として的高分子含有量が極めて多く (>20 wt%)、CO₂ 吸収剤としてのイオン液体 (溶媒成分) の保持量が少ないことが問題であり、工業的に求められる高温・高圧化において破損しないイオンゲル膜の実現には至っていない。

我々はこれまでに、反応末端の異なる二種類の4分岐ポリエチレングリコール (Tetra-PEG) をイオン液体中でゲル化 (末端交差反応) させ、低い高分子濃度でも自立可能な高強度イオンゲルを作成することに成功している [2,3]。この Tetra-PEG ゲルは、優れた機械的強度と CO₂ 選択吸収性、不揮発性を組み合わせた新規材料であり、これを CO₂ 分離膜として応用し、CO₂ 吸収・分離特性を評価することを本研究の目的とした。また、Tetra-PEG のゲル化反応は溶媒イオン液体種に大きく依存することが分かっており、典型的な非水系イオン液体では数分以内でゲル化が完了するためガス分離薄膜としての成形・適用が難しい。そこで、溶液内ゲル化反応の反応時間制御に関する溶液反応論的研究も並行して行った。

「実験」 Tetra-PEG イオンゲルは、アミン末端 Tetra-PEG および N-ヒドロキシスクシンイミド (NHS) 末端 Tetra-PEG を 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide, [C₂mIm⁺][TFSA⁻]イオン液体中で反応させることで作成した。Tetra-PEG 分子量は 10000、高分子濃度は 6wt% である。このゲル化反応の反応時間は溶液中のプロトン濃度に依存することが分かっており、本実験では、プロトン性 IL, [C₂ImH⁺][TFSA⁻] をプロトンソースとして上記高分子溶液に加え、およそ 30 分でゲル化が完了するよう時間調節、ゲル膜の成形を行った(厚さ 1.3 mm, 面積 11.3cm²)。ガス分離実験は、CO₂/N₂ の等モル混合ガスをイオンゲル膜で仕切られた分離セルに供給し、膜を透過したガスをガスクロマトグラフ

イーで定量した。得られたピーク面積からガス透過量、膜の透過係数およびCO₂/N₂ 選択性を算出し、これらの結果を、親水性テフロン膜にイオン液体をしみ込ませた液体支持膜系と比較した。また、Tetra-PEG イオンゲル中へのCO₂ 吸収量およびそれに伴う体積膨潤度についても調べた。この系におけるゲル化機構を解明するため、イオン液体中における末端アミンおよびプロトン性イオン液体の酸塩基反応を電位差滴定実験により調べ、両溶質の酸解離定数を決定した。また、その温度依存性を測定する事で、酸塩基反応の反応エンタルピー ΔH 、反応エントロピー ΔS およびギブスエネルギー ΔG を求めた。

「結果と考察」 イオンゲル膜と液体支持膜でのガス分離実験の結果を Figure 1 に示す。液体支持膜では、100°C以上の温度領域では高分子支持体が破損するのに対し、Tetra-PEG イオンゲル膜では150 °Cまで分離実験が可能であることが分かった。膜に対するCO₂/N₂ の透過係数の比(S_{CO_2})は、50~100°Cの領域においてイオンゲル膜および液体支持膜共にほぼ同じ値を示した。この結果は、イオンゲル膜の支持高分子である Tetra-PEG の含有量が6 wt%と極めて少量であり、ほぼ純イオン液体(液体支持膜)と同じCO₂分離性を示すことを反映している。低温領域(20 °C)では、両膜における選択性は大きく異なり、イオンゲル膜の S_{CO_2} は大きく低下することが分かった。CO₂ 吸収に伴う Tetra-PEG イオンゲルの体積変化挙動を Figure 2 に示す。今回測定したガス圧範囲内において、イオンゲルの体積膨張度は、純イオン液体の密度値から計算した体積挙動(直線)とほぼ同じ値を示した。これは、この系でのCO₂ 吸収(物理吸収)において高分子の影響が極めて小さいことを示唆しており、上述の分離実験の結果と一致する。実際にCO₂ 吸収量を測定したところ、Tetra-PEG イオンゲルのCO₂ 吸収量は純イオン液体(実線)のそれとほぼ同値になることが分かった(Figure 3)。

[C₂mIm⁺][TFSA⁻]中におけるアミン末端の酸塩基反応について、電位差滴定測定により調べた結果を Figure 4 に示す。得られた滴定曲線から、アミン末端の酸塩基反応、TetraPEG-NH₂ + H⁺ \rightleftharpoons TetraPEG-NH₃⁺の酸解離定

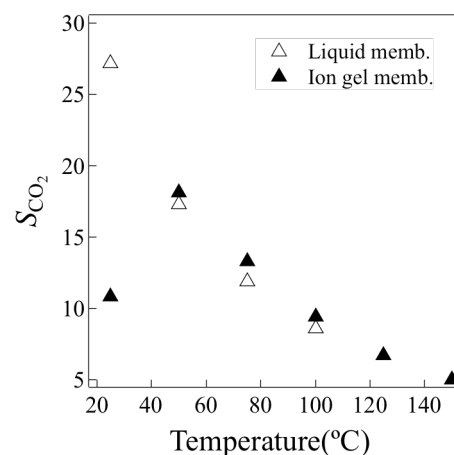


Figure 1. CO₂/N₂ selectivity of 6 wt% Tetra-PEG ion gel membrane with [C₂mIm⁺][TFSA⁻] (▲), together with the corresponding supported liquid membrane (Δ).

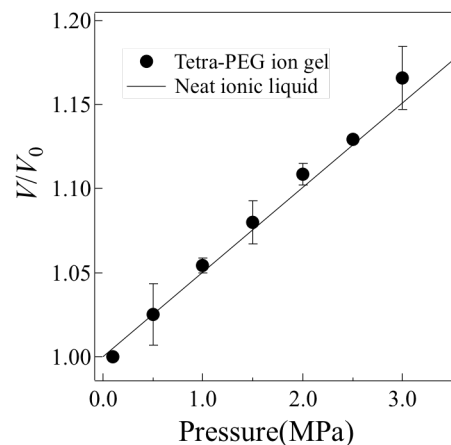


Figure 2. Volume change of 6 wt% Tetra-PEG ion gel with [C₂mIm⁺][TFSA⁻] with varying pressure. The Solid line corresponds to the result for neat [C₂mIm⁺][TFSA⁻].

数, $pK_a=16.67(7)$ を算出した。この値は、対応する水溶液中の酸解離定数に比べ遥かに大きな値であり、イオン液体中のアミンはより強い塩基として働いていることが分かった[4]。また、この pK_a の温度依存性を観測することで、イオン液体中における酸塩基反応の熱力学量を決定した。 $(\Delta H = -61.7(4) \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S = 5.26(1) \times 10^{-1} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $\Delta G = 95.1(4) \text{ kJ mol}^{-1}$) これらの値は、対応する水溶液中の結果 ($\Delta H = 58.34 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S = 7.52 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $\Delta G = 60.96 \text{ kJ mol}^{-1}$) と比べて大きく異なり[4]、イオン液体中の酸解離反応は水溶液系と全く逆の発熱反応で進行することが明らかになった。

当研究室における先行研究では、イオン液体中の Tetra-PEG ゲル化反応は水溶液系と同様の二次反応で進行することを指摘している。すなわち、下式で得られる反応速度定数, k_{gel} の温度依存性を観測し、本研究で得られた pK_a の温度依存性と組み合わせることができれば、活性化エンタルピー, エントロピーおよび自由エネルギーを算出することができる。

$$\frac{d[\text{amide}]}{dt} = k_{\text{gel}} \frac{K_a}{K_a + [\text{H}^+]} [-\text{NH}_2]_0 [-\text{NHS}]$$

これに基づき、イオン液体系で特有なゲル化機構を分子レベルで考察する事が今後の課題である。

「参考文献」

[1] J. Jacquemin, P. Husson, V. Majer, M. F.f.Costa Gomes, Fluid Phase Equilibria, 2006, **240**, 87–95 [2] K.Fujii, K. Hashimoto, T. Sakai, Y. Umebayashi, and M. Shibayama, Chem. Lett., 2013, **42**, 1250 [3] K.Fujii, H.Asai, K.Nishi, T.Ueki, T.Sakai, S.Imaizumi, U.Chung, M.Watanabe and M.Shibayama, Soft Matter, 2012, **8**, 1756–1759 [4] F. M. Jones, E. M. Arnett, Progress in Physical Organic Chemistry, Volume 11 (1974)

「論文・学会発表」

[1] 第4回イオン液体討論会 「高強度イオンゲルを用いた CO_2 ガスの分離特性」 [2] 第25回高分子ゲル研究討論会 「高強度イオンゲルを用いた CO_2 ガスの分離特性」

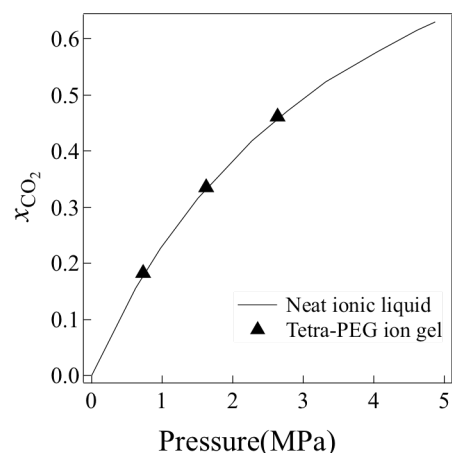


Figure 3. Molar fraction of CO_2 in 6 wt% Tetra-PEG ion gel with $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{TFSA}^-]$ with varying pressure. The Solid line corresponds to the result for neat $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{TFSA}^-]$.

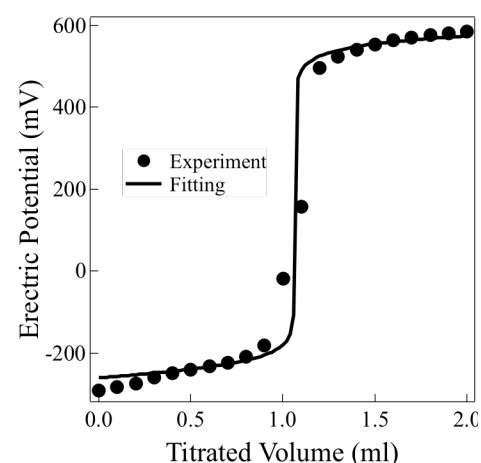


Figure 4. Potentiometric titration curve of TAPEG in $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{TFSA}^-]$ and fitting line by the least square method