

東京大学 大学院新領域創成科学研究科
基盤科学研究系物質系専攻

平成 25 年度

修士論文

高強度イオンゲルを用いた
CO₂ ガスの吸収・分離特性

2014年1月28日提出

指導教員：柴山 充弘 教授

47126044：細野 裕貴

目次

1. 序論

1.1 イオン液体

1.1.1 イオン液体とは

1.1.2 イオン液体の特徴と応用

1.2 イオン液体の CO₂ 吸収

1.2.1 イオン液体の CO₂ 吸収特性

1.2.2 吸収のメカニズム

1.2.3 CO₂ 分離

1.3 CO₂ 分離膜

1.3.1 分離膜とは

1.3.2 一般的な CO₂ 分離膜

1.3.3 イオン液体を用いた CO₂ 分離膜とその問題点

1.4 Tetra-PEG とそれを用いた高強度ゲル

1.5 本研究の目的

2. 実験

2.1 イオン液体の合成

2.2 CO₂ 分離実験

2.3 CO₂ 吸収実験

2.4 イオン液体中での酸塩基性測定

2.4.1 水系での Tetra-PEG のゲル化反応

2.4.2 実験方法

2.4.3 グランプロットによる解析

2.4.4 非線形最小二乗フィッティングによる解析

3. 結果・考察

3.1 CO₂ 分離実験

3.2 CO₂ 吸収実験

3.3 イオン液体中での酸塩基性測定

3.3.1 [C₂Im⁺][TFSA⁻] 中における TAPEG アミン末端の酸塩基反応

3.3.2 [C₂Im⁺][TFSA⁻] 中における [C₂ImH⁺][TFSA⁻] の酸塩基反応

4. 結論

謝辞

参考文献

第一章 序論

1.1 イオン液体

1.1.1 イオン液体とは

一般的な塩は常温において結晶性の固体であり、例えば NaCl であれば液体化するには 800°C という高温が必要になる。イオン液体とは、イオンのみからなる室温付近で液体の塩（図 1.1）の総称であり、図 1.2 に示すような陽イオンおよび陰イオンを組み合わせ得られる液体である[1]。このイオン液体は、水、有機溶媒に続く第三の溶媒として、近年注目を浴びている。1914 年に Walden によって発見された融点 12 °C のイオン液体、硝酸エチルアンモニウム[2]は、当時は注目されていなかったものの、Wilkes [3] が報告した、空气中で安定な疎水性イオン液体 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{BF}_4^-]$ を契機に、従来非水溶媒に変わる機能性溶媒・グリーン溶媒としての利用が始まった。その後、1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate $[\text{C}_4\text{mIm}^+][\text{PF}_6^-]$ 、1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide $[\text{C}_n\text{mIm}^+][\text{TfSA}^-]$ [4][5] など、現在、一般的に用いられている熱的、化学的に安定な溶媒群を利用した化学反応場の探索が進められた。

1.1.2 イオン液体の特徴

イオン液体の特徴として、優れた熱安定性、高イオン密度、低粘性、そして、蒸気圧がほぼゼロ（難燃性）であることが挙げられる [6][7]。特に、揮発によるロスや大気汚染の心配がなく、再利用がしやすい点からグリーン溶媒として注目を浴びていることが従来非水溶媒系との大きな違いである[8]。また、イオン液体はイオン伝導性が高いため、揮発しない電解液として、リチウムイオン電池やキャパシタ等、電気化学的蓄電デバイスへの応用が盛んに行われている[9-12]。

一般的にイオン液体は有機系のカチオンと無機系のアニオンから与えられ、カチオンとしてはイミダゾリウム系、ピリジニウム系、ピロリジニウム系、アンモニウム系、ホスホニウム系などが、アニオンとしてはハロゲン化物イオン、テトラフルオロボレート、ヘキサフルオロホスフェート、ビス（トリフルオロメタンシルホニルアミド）などが主に用いられている。これらの例を図 1.2 に示す。

イオン液体の性質は、カチオン-アニオン間のクーロン力やファンデルワールス力、

水素結合や π - π 相互作用などの様々な要素の組み合わせによって成り立っており、イオン骨格、アルキル鎖長やメチレン基の一部を変える[13][14]ことで、融点や粘性などの性質を自在に制御することができる。触媒能、ハロゲンアニオンを用いてのセルロース溶解能[15][16]、常磁性イオンの FeCl_4^- などをアニオンとしての磁性[17][18]などを付与することも可能であり、このような性質から、イオン液体はデザイナーズソルベントとも呼ばれる。

1.2 イオン液体による CO_2 吸収

1.2.1 イオン液体の CO_2 吸収特性

イオン液体が有する最大の特徴の一つとして、 CO_2 を選択的に吸収できるという点がある。1999年に $[\text{C}_4\text{mIm}^+][\text{PF}_6^-]$ に溶解したナフタレンが超臨界 CO_2 で抽出されること[19]が示され、それと同時にイオン液体+ CO_2 の相挙動も報告され、イオン液体が多量に CO_2 を吸収できることが示された。この報告以降、 CO_2 を中心にイオン液体のガス溶解度が測定されるようになった。イミダゾリウム系、アンモニウム系などのイオン液体で特に CO_2 の溶解特性が調べられており、 CO_2 の溶解度はイオン液体の種類に強く依存すること、特に、アニオン構造が強く影響することが指摘されている。[20] また、 CO_2 吸収に伴うイオン液体の体積変化については、アセトニトリルや酢酸エチルなどの分子性液体が $x_{\text{CO}_2} = 0.5$ で 80% から 90% と大きく膨張するのに対し、1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide $[\text{C}_4\text{mIm}^+][\text{TFSA}^-]$ では 13% と遥かに小さい値となっている。[21-22] イオン液体の CO_2 吸収に伴う体積変化が少ないのは、イオン間の相互作用が長距離でも働くことにより CO_2 が吸収されてもイオンが密集したままであること、自由体積に CO_2 が効率よく入り込んでいることによるものと考えられる。

その他の中性ガスと比較した吸収選択性については、 H_2 や N_2 、 CH_4 などと比べ遥かに多く CO_2 を吸収することが報告されている[24-27]。典型的な3種のイオン液体について報告されたヘンリー定数では、(1) CO_2 溶解度が大きいイオン液体ほどガス選択性が低下すること、(2)温度上昇と共にヘンリー定数が低下する(低温ほど CO_2 をよく吸収する)挙動が見られている。一方で、 H_2S や SO_2 などの酸性ガスに対しては、 CO_2 よりヘンリー定数が低くなると報告されている。[28-30]

1.2.2 CO₂ 吸収のメカニズム

イオン液体による CO₂ 吸収は、大きく分けて物理吸収と化学吸収の二種類に分かれる。化学吸収は、イオン液体とガスが化学反応を起こすことでガスが吸収され、例としては、アミン系イオン液体への CO₂ 吸収がある。低分圧でもガス吸収が可能なものの、一度結合したガスを脱離させ、イオン液体を再生させるステップで高いエネルギーが必要となることが最大の難点として指摘されている。一方、物理吸収はガスの分圧を駆動力としている。イオン液体は一般的な溶媒に比べかさ高いアニオンとカチオンを持つことから、分子間の隙間である自由体積が大きく、アニオンとカチオン、及びその隙間に CO₂ が入り込みやすい (図1.3) [31]。また、CO₂ の持つ四極子が、イオン液体のアニオンと相互作用することによって CO₂ を吸収している[32]。特に、フッ素原子が CO₂ 四極子と相互作用することが指摘されており、フッ素原子が多いアニオンほど、CO₂ を多く物理吸収する傾向にある。一方で、カチオンはアルキル鎖を長くすることで CO₂ 吸収量が増加する傾向にあるが、その変化量はアニオンに比べると著しく少ない。ただし、アルキル鎖のフッ素化によって吸収量は大きく上昇することが報告されている。[1]

吸収された CO₂ のイオン液体中での拡散については、イオン液体の粘性により一般的な溶媒と比べ桁小さい拡散率であるが、アインシュタイン-ストークス式と比べると粘度依存性は小さく、一方で密度や分子量、溶質サイズ、温度に依存するため、一般的な溶媒中での拡散システムとは大きく異なると考えられている。[33]

1.2.3 CO₂ 分離プロセス

イオン液体を用いたCO₂ の分離・回収法の一つに、物理吸収系イオン液体を用いた高圧分離法が挙げられる。この手法は、①原料となる CO₂ を含む混合ガスに圧力を加え、イオン液体にCO₂を選択的に吸収させる。②イオン液体とガス相を分離した後、減圧することで CO₂ を脱離させ、回収する。③ CO₂ が脱離したイオン液体を再利用する、という方法からなる。実際に、[C₄mIm⁺][TFSA⁻]を用いた CO₂/N₂ 混合ガスからの CO₂ 分離実験では、分子性液体(ポリエチレングリコール)に比べて20%以上の CO₂ を吸収することが報告されており、従来法に代わる特性を実証している。[34]

一方、イオン液体を CO₂ の化学吸収液として利用した分離法は、大きく二通りの方法がある。一つは、イオン液体をモノエタノールアミンなどの吸収剤の溶媒として用いる方法であり、従来の水溶液系に比べて熱容量が低いこと、蒸発潜熱が押さえられることから温度を変えて CO₂ を吸放出させる際により低いエネルギーで CO₂ を脱離回収できる。[35] アミン吸収剤の濃度も水溶液より高くできるので、吸収量を向上できる。イオン液体そのものによる CO₂ 化学吸収については、イミダゾリウムにアミン側鎖を付ける[36]、アミノ酸、カルボン酸をアニオンとするなどの方法が考えられている[37][38]が、化学量論が 2:1 (IL:CO₂) で反応する物が多いので、1:1 で反応するより高性能なイオン液体[39]や、アニオンカチオンの両方に CO₂ との反応部分を持たせたイオン液体[40]などが開発されている。

1.3 分離膜

1.3.1 分離膜の種類とその評価

膜は、面積に対して厚みが非常に薄い物の総称であり、この膜を、物質を分離するために使用するのが分離膜である。物質を分離する技術は様々な場面で必要な技術であり、膜分離法も蒸留法や抽出法と並んで主要な分離技術の一つである。膜分離には圧力差を利用する物と濃度差を利用する物がある。前者には精密濾過や逆浸透、後者には透析、パーバレーション、ガス分離などがある。[41]

膜の種類としては、液体分離膜と気体分離膜があり、液体分離膜は一定以下の大きさの分子を膜の孔を用いて分離する膜である。一方、気体分離膜は孔のない高分子膜に、小さく膜との親和性の高いガスが溶け込む溶解拡散機構によって分離する物と、圧力をかけて吸着剤にガスを吸着させ、減圧して脱着させ分離する方法（圧力スイング法）がある。溶解拡散機構は膜の表面にガスが溶解し、溶けたガスが膜内の間隙を通っていくという機構である。そのため、分離能力は膜へのガスの溶解しやすさからなる溶解選択性と、膜内の気体の拡散性の違いからなる拡散選択性によって決まる。

液体支持膜は気体分離膜の一つで、高分子や金属、セラミックスなどの支持部分にガスを吸収する機能を持つ液体をしみ込ませた膜のことである。しみ込んだ液体部分がガスと反応するキャリアとして働き、ガスの分離を促進させる促進輸送膜となる。この反応は通常の気体の物理的溶解拡散より格段に早く進行し、また反応が可逆的で

あれば低分圧側で反応したガスを脱離、キャリア液体を再生させるため、高い分離性能を持つ。一般的な高分子膜は、透過係数が上昇すると分離係数が低下する関係がある[42]が、促進輸送膜はこれを越えることが出来る。[43]促進輸送膜の特徴としては、分圧が上昇すると飽和により透過係数が低下するため、低分圧の気体を分離する時に透過係数が大きくなる、キャリアとガスの反応が遅いとき、膜を薄くすると反応速度より拡散速度が高くなるため、選択性が低下する。

分離膜に求められる性能は、透過性の大きさ、選択性の高さ、膜の薄さである。三番目は、高いガス透過流束を得るために必要な物であり、素材として優れていても実用化に至らない物が多くあるのは、この薄膜への加工が難しいことによる。

膜の透過性は次のように評価される。膜面積 A の膜を通しての単位時間あたりの気体透過量 Q を、気体の透過流束 J (flux) と言う。

$$J = \frac{Q}{A} \quad (1.1)$$

単位は、物質量/(膜面積×時間)であるため、 $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ などが用いられている。この透過流束 J を膜の単位圧力差 p_1-p_2 あたりの気体透過量に換算した物は気体透過度、透過率 GTR (gas transmission rate) などと呼ばれる。 p_1 、 p_2 はそれぞれ供給側、透過側での気体の圧力である。

$$\text{GTR} = \frac{J}{p_1 - p_2} = \frac{Q}{A(p_1 - p_2)} \quad (1.2)$$

気体透過度は膜厚が不明でも測定できる値であり、均質膜だけでなく非対称膜や複合膜などの様々な種類の膜に適応できる。

同じ形状の膜で比較をする場合、気体透過度GTRに膜厚 l を換算した気体透過係数(permeability coefficient) P によって評価される。

$$P = \text{GTR} \cdot l \quad (1.3)$$

気体透過量の測定方法は、大きく分けて二つに分かれる。膜を挟んで両面の気体の圧力が異なる差圧法と同じ等圧法である。差圧法は、圧力差を駆動力として膜を透過したガスを測定する方法で、単位時間あたりの透過量をフローメーターで測定する容積法と、容積内の圧力変化を測定し、透過量に換算する圧力法がある。等圧法は、濃度差を駆動力として膜を透過したガスを測定する方法で、キャリーガス法と呼ばれる

方法が一般的である。これは、膜の片面から気体を供給し、反対側にはキャリアーガスを等圧となるように流しておき、透過したガスをガスクロマトグラフィーなどによって測定する方法である。

1.3.2 CO₂ 分離膜

気体の中でも CO₂ を分離する膜として挙げられるものとしては、ポリエチレングリコールを用いた高分子膜[44]や、ポリアミドアミン dendrimer [43] [45]、ゼオライト膜[46]、液体支持膜[47][48]などがある。

CO₂ 分離膜は天然ガス中のCO₂ の分離 (CO₂ / CH₄)、リフォーミング反応や水性ガスシフト反応で発生する CO₂ の回収(CO₂ / H₂)、工場や発電所で燃焼させた化石燃料から排出される CO₂ の分離(CO₂ / N₂, NO_x, SO_x)などにおいて必要とされている。それぞれの稼働温度、圧力が異なることから、求められる耐熱、耐圧性能も様々である。現在 CO₂ 分離が求められている工業と、それぞれで求められる耐熱、耐圧性を図 1.4 に示す。

しかし、CO₂ を分離するとき、膜内の孔の大きさで選択をするゼオライトのような分子ふるい膜では水素などのより小さい分子に対して選択性が低く、高分子膜では高分子が CO₂ によって可塑化するため、CO₂ 分圧が高いと選択性が低下してしまうと言った問題点があった。[49]

1.3.3 イオン液体を用いた CO₂ 分離膜とその問題点

イオン液体の応用の一つとして、イオン液体に高分子などの支持部分を組み合わせ、擬固体であるイオンゲルと呼ばれるものを作る方法がある。イオンゲルは「イオン液体の性質を持った固体」として、液体のままでは扱えなかった電池用の高分子固体電解質[50]や、アクチュエータ[51]への応用が考えられている。一般的なゲルが水を溶媒とするハイドロゲルであるため、溶媒の揮発などの問題があるのに対し、イオンゲルは不揮発性や熱安定性などにより、様々な環境での利用が可能となっている。

イオンゲルの利用法の一つとしてガス分離膜としての方法がある。その中でも CO₂ を分離する膜としての機能に着目した。一般的な CO₂ 吸収剤であるモノエタノールアミン水溶液は、CO₂ を化学吸収できるため主に用いられているが、モノエタノールアミンの腐食性や揮発性などから、使える環境が限られて来た。そこで、不揮発性の

イオン液体を用いた CO₂ 分離膜が様々な環境条件に適した材料として考えられるようになった。イオン液体を用いた分離膜は、大きく分けて3種類存在している。一つは液体支持膜、一つはイオン液体自体を重合させた高分子イオン液体による膜、一つはイオン液体を溶媒としたイオンゲル膜である。液体支持膜は溶媒を毛細管効果によって保持しているため、わずかなガス圧で溶媒が脱離してしまうので、キャリアーガスを透過側に通すなどして膜の裏表のガス圧を等圧にしないと扱えず、加圧、減圧操作が必要な実用のガス透過プロセスにそぐわないという欠点があった。また、高分子イオン液体による膜は、膜内に流動性を持つ液体を含まないため、膜に吸収された CO₂ が拡散されづらく、分離においては大きな欠点となっていた。イオンゲル膜はこれらの欠点を持たないものの、通常のイオンゲルは、支持部分となる高分子を多く必要とする (<15wt%) ため、その分イオン液体の含有量が減り、性能は低下してしまう。イオン液体の割合を増やそうとすれば、イオンゲルの強度は低下するため、電極などには使用できる[52]が、分離膜などに使用できる温度、圧力範囲は狭くなってしまっていた。

そこで、少量でも高強度を持つ高分子がイオンゲルの支持部分として求められるようになった。

1.4 Tetra-PEGとそれを用いた高強度ゲル

2008年、酒井らのグループによって Tetra-PEG (Poly Ethylene Glycol) ゲルと呼ばれる高分子ゲルが開発された。

Tetra-PEG の化学構造を図 1.5 に示す。Tetra-PEG は4分岐構造のポリエチレングリコールであり、末端がそれぞれアミンの TAPEG、N-hydroxysuccinimide (NHS) の TNPEG がある。Tetra-PEG ゲルはこの2種類の相互反応性を有するモノマーが混合によって末端間架橋反応を起こすことで得られる。

このゲルは生体軟骨に匹敵するほどの高い力学強度を有しており、水溶液中でゲル化して得られる Tetra-PEG ハイドロゲルは、高分子が少量でも高い強度を持っていた。これは、Tetra-PEG ゲル内の、高分子のループや絡み合いなどの構造不均一性が低い[53-55]ことによる物であると考えられている。また、Tetra-PEG とイオン液体を組み合わせて出来たイオンゲルはバルク系の持つ特異な溶媒特性を維持したまま擬

固体化されたものであり[56][57]、ハイドロゲルに比べると強度は下がるものの、他のゲルに比べると高い強度を持っている。図 1.6 は Tetra-PEG イオンゲルの圧縮実験の結果を示しており、溶媒が 90% でも数十 MPa の圧縮強度を持っていた。また、高分子濃度が低いため、ほとんどがイオン液体であり、実際に図 1.7 の様に Tetra-PEG イオンゲルの導電率を測定した所、バルクのイオン液体とほぼ同じ値を保っていた。また、熱安定性についても、PEG が分解する 200°C 近くまで熱的に安定かつ溶媒が揮発しないため、各工業分野で要求されるような温度・圧力でも破損せず、CO₂ 吸収能を保てると予測でき、実用可能なイオンゲルの CO₂ 分離膜への応用が期待できると考えられている。

1.5 本研究の目的

本研究では、イオン液体 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide、[C₂mIm⁺][TFSA⁻] と高分子 Tetra-PEG を用いて作成したイオンゲルを CO₂ 分離膜として応用し、その分離性能を確かめることを目的とした。また、イオンゲルが CO₂ を吸収する量と、それに伴うイオンゲルの膨潤度を測定し、純イオン液体と比較することで、イオンゲルへの CO₂ の溶解性を知ることを目的とした。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。

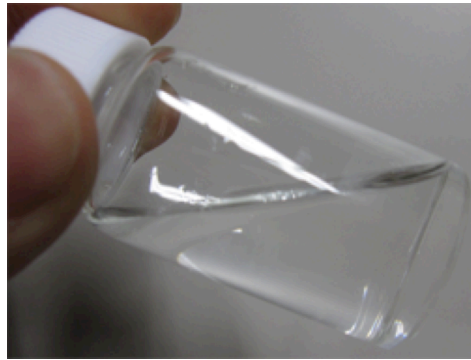


図 1.1 イオン液体

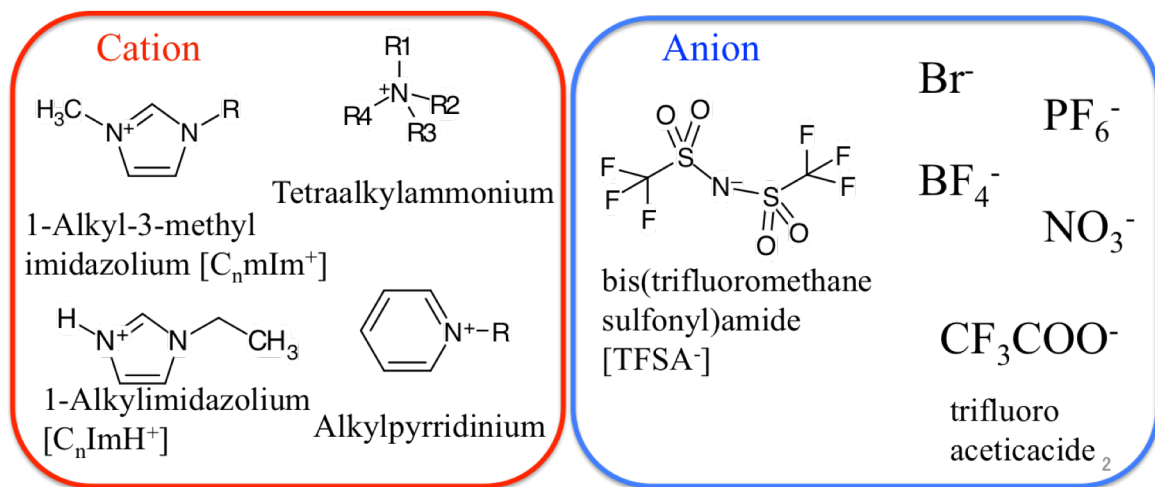


図 1.2 イオン液体を構成するアニオン、カチオン

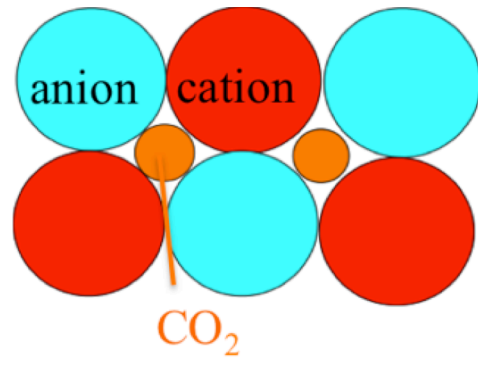


図 1.3 アニオン、カチオンの間に入り込む CO₂

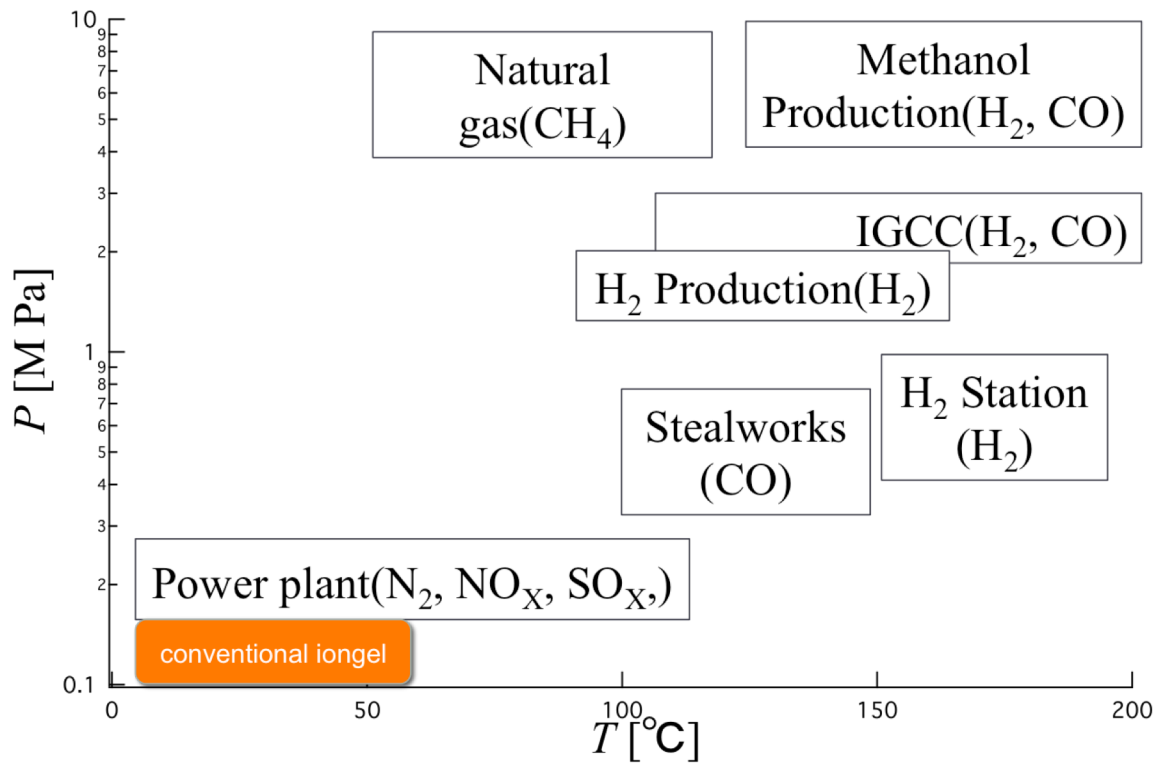


図 1.4 工業的に求められる分離膜の耐熱、耐圧性と現状のイオンゲル

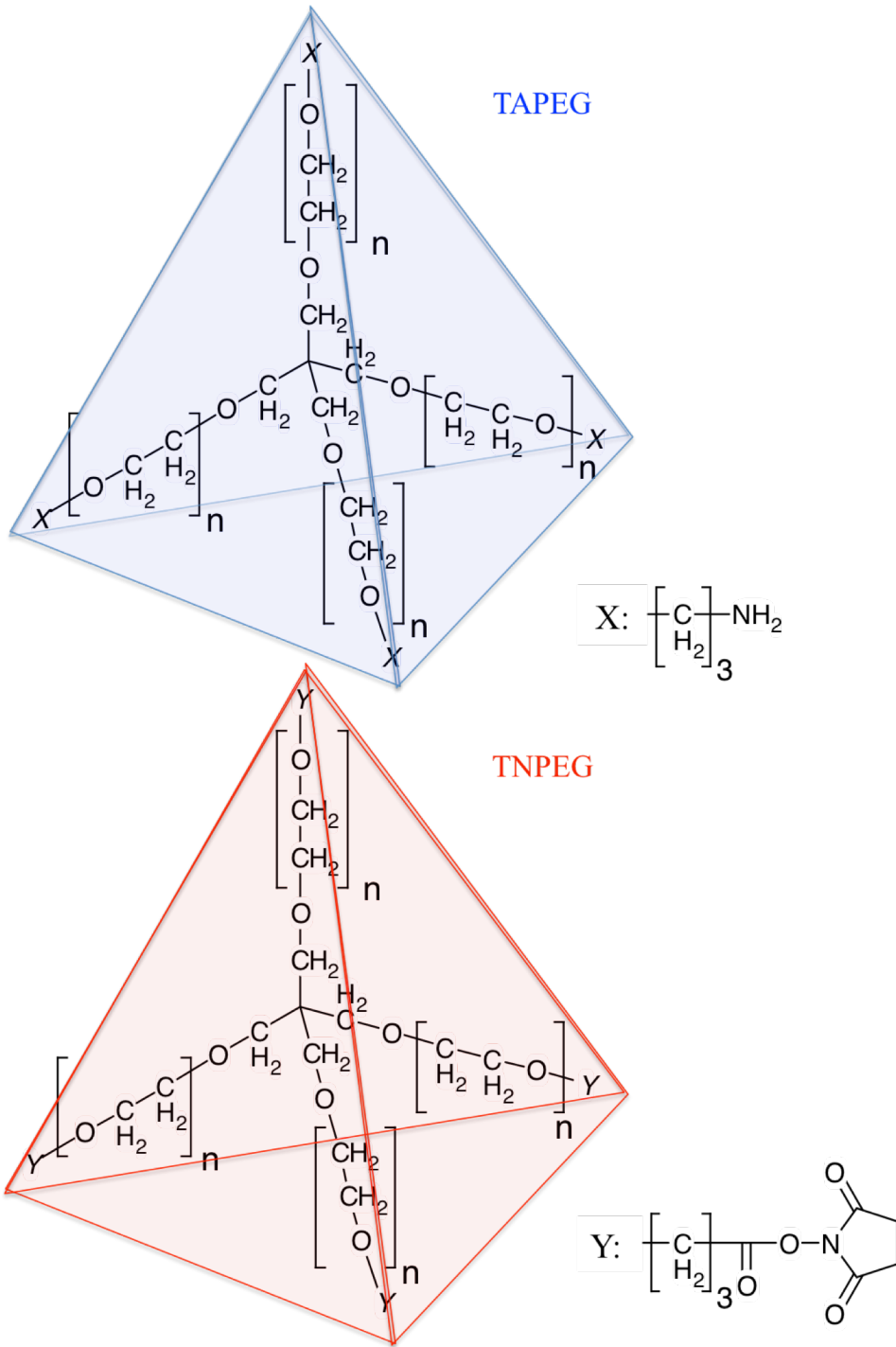


図 1.5 Tetra-PEG の化学的構造

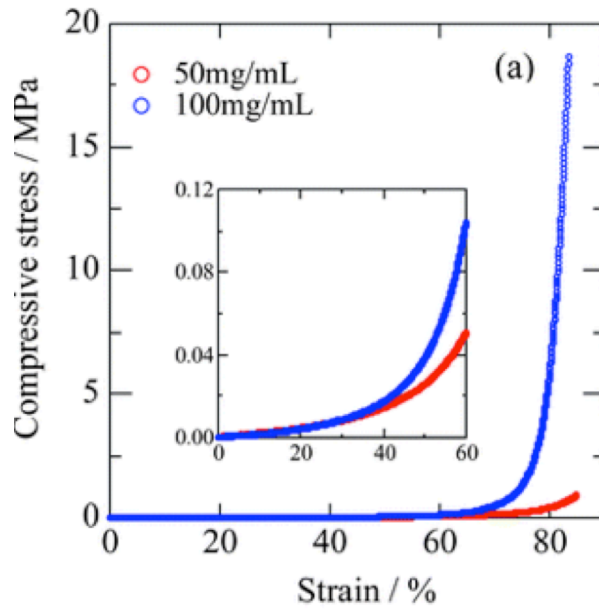


図 1.6 Tetra-PEG ハイドロゲルの強度
Tetra-PEG 分子量 20000

○ 高分子濃度 50 mg/ml ○ 高分子濃度 100 mg/ml

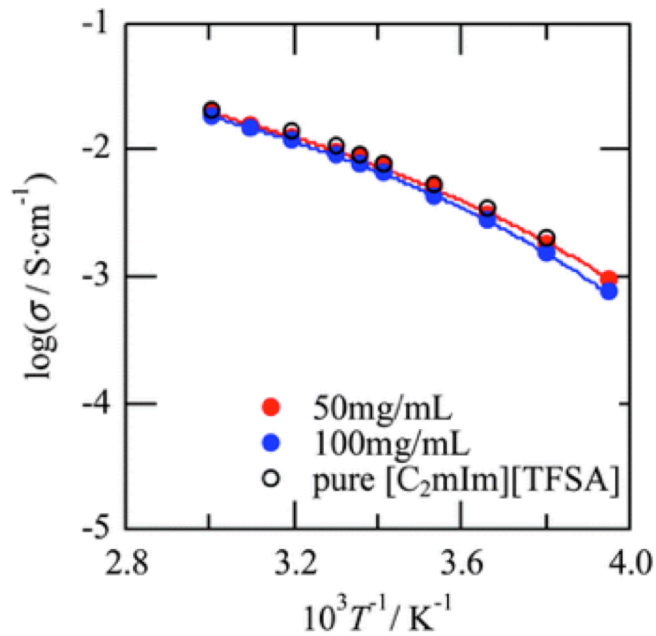


図 1.7 イオンゲルとイオン液体の導電率

Tetra-PEG 分子量 20000 溶媒 $[C_2mIm^+][TFSA^-]$

● 高分子濃度 50 mg/ml ● 高分子濃度 100 mg/ml

○ pure $[C_2mIm^+][TFSA^-]$

2. 実験

2.1 イオン液体の合成

[C₂mIm⁺][TFSA⁻] の合成経路は図 2.1 のようになる。1-methylimidazole、Ethylbromide は蒸留によって精製し、Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (LiTFSA) は未精製で使用した。合成後、LiBr および未反応物は水で抽出することで取り除き、活性炭によって残りの不純物を取り除いた。その後、デシケーター内で減圧することで水分を取り除き、水分が 250ppm 以下であることを Karl-Fischer 水分計で確認した。

また、プロトン性イオン液体 1-ethylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide [C₂ImH⁺][TFSA⁻] の合成経路は図 2.2 のようになる。1-ethylimidazole は蒸留によって精製し、Trifluoromethanesulfonylamine (HTFSA) は未精製のまま使用した。混合はグローブボックス内、Ar ガス雰囲気下で行われ、24時間攪拌後デシケーター内で減圧することで水分を取り除き、水分が 300ppm 以下であることを Karl-Fischer 水分計で確認した。

2.2 CO₂ 分離実験

分離実験で使用するイオンゲル膜は図 2.3 のように作られた。分子量が 10000、20000 の TAPEG、TNPEGを [C₂mIm⁺][TFSA⁻] に濃度が 6wt% (100mg/ml) となるように溶解させた。そこに [C₂ImH⁺][TFSA⁻] を 2 mmol/ dm³ 加え、ゲル化時間が200分ほどとなるよう調整した。溶液を混合した後、泡が入らないようにフィルターを通し、スペーサーを載せたテフロン板上に滴下した。これを別のテフロン板で挟んだ状態で重しを載せ1日ほど放置し、ゲル化させた。ゲル化して出来た薄膜を取り出し、形を整えた。

こうして出来た膜を図 2.4-2.5 のような装置にセットした。膜をOリングで挟み、実験中に加熱による変形が起きないようにしたセルはオーブンの中で N₂、CO₂ を送る管にセットされ、ある温度でのガス分離能を測定できるようになっている。

その後、CO₂ と N₂ の等モル混合ガスを流し入れ、膜を透過したガスをガスクロマトグラフィー (SHIMADZU, GC-8A) で測定し、得られたピーク面積から透過した物質量を求め、透過係数、CO₂/N₂ 選択性を計算した。

透過係数 P 、選択性 S は次の式で表される。

$$P_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{CO}_2} \cdot t}{T \cdot S \cdot p} \quad (2.1)$$

$$S_{\text{CO}_2} = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{N}_2}} \quad (2.2)$$

n : 物質透過量 t : 膜厚 T : 分離時間 S : 膜面積 p : 膜の左右での圧力差
分離時間は60秒、膜の左右での圧力差は 1kPa であった。

また、親水性テフロン膜 (Merck Millipore, Fluoropole)を [C₂mIm⁺][TFSA⁻] に浸け、減圧下で1週間しみ込ませて作成した液体支持膜を同様の方法で分離実験に使用し、Tetra-PEG イオンゲル膜との比較に用いた。

それぞれの膜の条件は次のようになる。

| | Tetra-PEG イオンゲル膜 | | | 液体支持膜 |
|-----------------------|------------------|-------|-------|-------|
| | Tetra-PEG 分子量 | 10000 | 20000 | 20000 |
| 膜厚 (μm) | 334 | 270 | 1300 | 30 |
| 面積 (cm ²) | 11.3 | | | |
| イオン液体の質量%濃度 (wt%) | 94 | | | 55.2 |
| イオン液体の体積分率 | 92 | | | 64.1 |

表1 使用した分離膜の条件

2.3 CO₂ 吸収実験

Tetra-PEG イオンゲル膜が CO₂ を分離するためには CO₂ を膜内に吸収し、透過させる必要がある。そこで、Tetra-PEG イオンゲルの CO₂ 吸収量と、CO₂ 吸収に伴うイオンゲルの膨潤度について調べた。

吸収量実験では分離実験の膜と同様に原料を調製し、混合してフィルターを通した後、内径 1.4mm、長さ 12.5cmのキャピラリーに詰めた。半日放置しゲル化が完了した試料をキャピラリーから取り出し、表面積が大きくなるよう、CO₂ を素早く吸収できるようにゲルを細かく刻んだ。

刻んだゲルを図 2.6 のような装置の中に入れ、CO₂ 吸収実験を行った。[58]

CO₂ 吸収量 $n_1^L(T,p)$ 、モル濃度 $c_1(T,p)$ は次の式で求められた。

$$n_1^L(T,p) = n_1^i - \frac{V_{\text{cell}} - V^L(T,p)}{V_m^G(T,p)} \quad (2.3)$$

$$c_1(T,p) = \frac{n_1^L(T,p)}{V^L(T,p)}$$

n_1^i はガスリザーバー内に導入したCO₂のモル量、 V_{cell} は装置内の全体積、 $V^L(T,p)$ はCO₂ 吸収後の温度、圧力下でのイオン液体の体積、 $V_m^G(T,p)$ はCO₂ 吸収後の温度、圧力下でのCO₂ のモル体積である。ガスリザーバーに導入したときのCO₂ 圧力とイオン液体に吸収された後の圧力を測定することで、吸収前のモル量と吸収後の気相のモル量から吸収された量が求まる。この量を純 [C₂mIm⁺][TFSA] の吸収量と比較した。

膨潤率実験では分子量が 10000 の TAPEG、TNPEG をそれぞれリン酸バッファ水溶液 (pH7.4)、リン酸—クエン酸バッファ (pH5.8) に溶解し、2種類のマクロモノマー水溶液を濃度 6wt% (100mg/ml) で調整した。この二液を混合すると数十分でゲル化が始まるので、気泡が入らないようフィルターを通した後、キャピラリーに詰めた。その後、ゲル化が完了するまで半日放置し、キャピラリーを剥いた後バッファーや未反応物質を取り除くため水に浸け、水を交換しながら1日放置した。これを [C₂mIm⁺][TFSA] に浸け、真空乾燥機によって1日引くことで、ゲル中の水分を抜き、代わりに [C₂mIm⁺][TFSA] によって膨潤させることで、イオンゲルを作成した。

このゲルを耐圧 NMR 管に入れ、常圧から 3MPa までの圧力でCO₂ を流し込むことで膨潤させたゲルについて、光学顕微鏡 (キーエンス VHX-900) によって図 2.8-2.9 のように直径を測定した。ゲルは等方的に膨潤するとみなし、直径の膨潤率を三乗することで体積の膨潤率とみなし、neatな [C₂mIm⁺][TFSA] との体積膨潤率の比較を行った。

2.4 酸塩基滴定実験

2.4.1 水系での Tetra-PEG のゲル化反応

これまでの研究により、水中での Tetra-PEG ゲル化反応は二次反応で記述できることが分かっている[59]。

図2.9にゲル化反応機構の模式図を示す。アミン末端とNHS末端が末端間架橋反応でアミド結合を作ることによってゲル化が進行する。ゲル化に開始剤は必要なく、異なる末端のマクロマー溶液同士を混合することでゲル化が開始する。アミン末端、NHS 末端、アミド結合の体積モル濃度をそれぞれ $[-NH_2]$ 、 $[-NHS]$ 、 $[amide]$ 、反応速度係数を k_{gel} とすると、反応式は次のようになる。



$$\frac{d[amide]}{dt} = k_{gel}[-NH_2][-NHS] \quad (2.5)$$

この反応と平行して系中のプロトンによる $-NH_2$ のプロトン化反応が起こる。アミン末端の酸解離定数を K_a とすると、次のような平衡が成り立っている。



$$K_a = \frac{[-NH_2][H^+]}{[-NH_3^+]} \quad (2.7)$$

水中ではプロトンは水の自己解離によって供給されるため、溶液のpHに応じて $[-NH_2]$ 、 $[-NH_3^+]$ の存在比が変化する。 $-NH_3^+$ は $-NHS$ とは反応しないため、pHが低ければ式 (2.6) の平衡は右に偏り、 $-NH_2$ の割合が低くなるため、アミド結合の生成速度は遅くなる。一方で、pHが高ければアミド結合の生成速度は早くなる。そのため、リン酸バッファーを用いた緩衝溶液によってpHをコントロールすることで、水系ではゲル化時間を調整することができる。

一方で、一般的な非水系イオン液体中では解離性のプロトンが系中に存在しない上に、緩衝液法を使ったpHを制御する方法はまだ確立されていない。そのため、pHを制御するためにはプロトンソースを加える必要がある。しかし、一般的な非水系イオ

ン液体中には水のようなプロトン安定化させる共役塩基が存在せず、通常の強酸はイオン液体中に溶存しにくい。そこで、非水系イオン液体中で安定した共役塩基を持つプロトンソースとして、解離性プロトンをカチオン内に持つプロトン性イオン液体を用いた。

アニオン A^- とカチオン HB^+ からなるプロトン性イオン液体は以下のような自己解離反応を起こす。



K_s は自己解離定数であり、自己解離で発生した酸 HA はアミンと反応し、プロトン化させるため、ゲル化反応速度を遅くすることができると考えられる。これを利用して、プロトン性イオン液体を用いてイオン液体中のプロトン濃度制御を試みた。

2.4.2 実験方法

イオン液体中での Tetra-PEG ゲル化反応を制御するためには、 $[C_2Im^+][TFSA^-]$ 中における TAPEG の酸解離定数 K_a 及び $[C_2ImH^+][TFSA^-]$ の自己解離定数 K_s が必要である。ただし、 $[C_2ImH^+][TFSA^-]$ の添加量は微量のため、非プロトン性イオン液体 $[C_2ImH^+][TFSA^-]$ 中で溶質として振る舞うと考えられるため、実際に必要となるのは C_2ImH^+ の酸解離定数 K_b となる。



$$K_b = \frac{[C_2Im][H^+]}{[C_2ImH^+]} \quad (2.10)$$

K_a 及び K_b を求めるために、電位差滴定実験を行った。

通常の水系で pH を測定する場合、一般的にガラス電極が用いられる。しかし、ガラス電極が水中の pH にしか応答しないこと [60] から、イオン液体中のプロトンに応答する電極として、ISFET (Ion-Sensitive Field Effect Transistor) 電極を使用した。ISFET 電極の内部構造は、ゲートであるプロトン応答膜にプロトンが蓄積することで、電解効果が発生し、ソース-ドレイン間に電位が発生するため、電位の大きさからプロトン濃度が分かる。ISFET 電極がイオン液体中のプロトンに応答する原理は明らかになっていないもののプロトン濃度に対しネルンスト応答することが確かめられている。

ISFET電極としてHORIBA LAQUA FLAT ISFET 0040-10D、比較電極としてダブルジャンクション型比較電極 HORIBA LAQUA 2565A-10T を用いて、以下の二種類の滴定を行った。

①. $[C_2mIm^+][TFSA^-]$ 中での TAPEG の酸解離定数 K_a : 溶媒を $[C_2mIm^+][TFSA^-]$ とし、塩基である TAPEG溶液を酸である HTFSA 溶液で滴定

②. $[C_2mIm^+][TFSA^-]$ 中での C_2Im の酸解離定数 K_b : 溶媒を $[C_2mIm^+][TFSA^-]$ とし、酸である HTFSA溶液 を塩基である C_2Im 溶液で滴定

この2種類について 20°C、30°C、40°C、50°C、60°C において滴定を行い、 K_a 、 K_b を求めた。酸溶液はアルゴン雰囲気下のグローブボックス内で $[C_2mIm^+][TFSA^-]$ に HTFSAを溶解させることで作成し、塩基溶液は $[C_2mIm^+][TFSA^-]$ に C_2Im 、TAPEG を溶解させることで作成した。 C_2Im はモレキュラーシーブスにより、TAPEG はデシケーターで減圧乾燥させることで水分を取り除いた。

表2,3に、試料の濃度と量を示した。

| | ① | ② |
|----|--------------|--------------|
| 酸 | 0.3069 mol/l | 0.0262 mol/l |
| 塩基 | 1.0106 mol/l | 0.0096 mol/l |

表2 作成した溶液の種類と濃度

| | 20°C | 30°C | 40°C | 50°C | 60°C |
|---|---------|---------|---------|---------|---------|
| ① | 2.70 ml | 2.65 ml | 2.66 ml | 2.65 ml | 2.65 ml |
| ② | 3.31 ml | 3.30 ml | 3.30 ml | 3.31 ml | 3.29 ml |

表3 容器内の溶液の量

TAPEG は四つ又のアミン末端を持つので、アミン末端濃度 $[-NH_2]$ はTAPEG濃度の4倍となっている。

①の滴定では酸溶液を、②の滴定では塩基溶液を容器に入れ、ISFET電極と比較電極を用いて電位を測定しながら一回につき 0.1 ml で中和滴定を行った。滴定量が 2

ml になるまで滴定を行い、測定データを、グランプロット及び非線形最小二乗フィッティングによって解析し、平衡定数を求めた。

2.4.3 グランプロットによる解析

グランプロットにおける解析は次のようになる。

測定される電位 E と水素イオン濃度 $[H^+]$ との間には次の式のような関係がある。

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln[H^+] + \ln \gamma_H - E_{J,H}[H^+] \quad (2.11)$$

E_0 は標準電極電位、 R は気体定数、 T は絶対温度、 F はファラデー定数、 γ_H は水素イオンの活量係数、 $E_{J,H}$ は試料溶液と塩橋との液間電位差である。測定中、イオン液体溶液のイオン強度は非常に強く、滴定中に変化しないと考えられるので、 γ_H は常に一定であると考えられる。そこで、(2.11) 式は次のように表される。

$$E = E'_0 + \frac{RT}{F} \ln[H^+] - E_{J,H}[H^+] \quad (2.12)$$

$$E'_0 = E_0 + \ln \gamma_H \quad (2.13)$$

E'_0 、 $E_{J,H}$ は定数とみなすことができ、式 (2.12) と溶液中の酸塩基濃度、pH 電極の電位から、平衡定数を求めることができる。

自己解離しない（無視できる）非プロトン性イオン液体 $[C_2mIm^+][TFSA^-]$ 中に酸として HTFSA、塩基として TAPEG を加えた時、イオン液体中で HTFSA は H^+ として振る舞うので、TAPEG のアミン末端の酸解離定数を K_a とすると、



$$K_a = \frac{[-NH_2][H^+]}{[-NH_3^+]} \quad (2.15)$$

V_0 ml の塩基性溶液（濃度 $[-NH_2]$ ）に酸溶液 V_t ml（濃度 $[HTFSA_0]$ ）を加えることを考える。式 (2.14) のような反応が起こるため、酸 HTFSA、塩基 $-NH_2$ 、 $-NH_3^+$ が化学平衡に従って溶液中に存在することになる。

$$C_H = \frac{V_0[\text{HTFSA}]_0}{V_0 + V_t} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad (2.16)$$

$$C_{\text{NH}_2} = \frac{V_t[-\text{NH}_2]_0}{V_0 + V_t} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad (2.17)$$

とおくと、

$$[-\text{NH}_3^+] + [\text{H}^+] = C_{\text{H}^+} \quad (2.18)$$

$$[-\text{NH}_3^+] + [-\text{NH}_2] = C_{\text{NH}_2} \quad (2.19)$$

が成り立つため、次の様な式 (2.20) が得られる。

$$[\text{H}^+]^2 - (C_{\text{H}^+} - C_{\text{NH}_2} - K_a)[\text{H}^+] - K_a C_H = 0 \quad (2.20)$$

解の公式より、

$$[\text{H}^+] = \frac{\Delta C - K_a + \sqrt{(\Delta C - K_a)^2 + 4K_a C_H}}{2} \quad (\Delta C = C_{\text{H}^+} - C_{\text{NH}_2}) \quad (2.21)$$

また、 K_a が滴定濃度に比べ十分小さい時、酸過剰溶液での $[\text{H}^+]$ は、

$$[\text{H}^+] \sim \Delta C \quad (2.22)$$

塩基過剰の場合は、

$$[\text{H}^+] = \frac{K_a C_H}{-\Delta C} \quad (2.23)$$

と近似できる。

グランプロットについて考えると、酸過剰溶液において、

$$E = E'_0 + g \log \frac{V_0[-\text{NH}_2]_0 - V_t[\text{HTFSA}]_0}{V_0 + V_t} \quad (g = \frac{RT}{F \ln 10}) \quad (2.24)$$

であり、式変形を行うと、

$$(V_0 + V_t) \cdot 10^{\frac{E}{g}} = 10^{\frac{E'_0}{g}} \cdot (V_t[\text{HTFSA}]_0 - V_0[-\text{NH}_2]_0) \quad (2.25)$$

測定された電位より、式の左辺を計算し、 V_t に対してプロットと直線が得られ、最小二乗法により求めた直線の傾き a と切片 b から E'_0 及び $[-NH_2]_0$ が得られる。

$$E'_0 = -g \log \frac{-b}{V_0[-NH_2]_0} \quad (2.26)$$

$$[-NH_2]_0 = -\frac{aV_0[-NH_2]_0}{b} \quad (2.27)$$

一方で、塩基過剰領域でのグランプロットは、

$$V_t[HTFSA]_0 10^{-\frac{E}{g}} = 10^{-\left(\log K_a + \frac{E'_0}{g}\right)} \cdot (V_0[-NH_2]_0 - V_t[HTFSA]_0)$$

となり、 V_t に対して左辺をプロットした傾き a' と切片 b' から、 $\log K_a + E'_0/g$ 及び $[-NH_2]_0$ が得られる。

$$\log K_a + \frac{E'_0}{g} = -\log \frac{b'}{V_0[-NH_2]_0} \quad (2.28)$$

$$[HTFSA]_0 = -\frac{a'V_0[-NH_2]_0}{b'} \quad (2.29)$$

従って、

$$pK_a = \log \frac{-bb'}{(V_0[-NH_2]_0)^2} \quad (2.30)$$

自己解離しない（無視できる）非プロトン性イオン液体 $[C_2mIm^+][TFSA^-]$ 中に酸として HTFSA、塩基として C_2Im を加えた時も、同様の式となる。

酸過剰領域において、

$$E = E'_0 + g \log \frac{V_0[HTFSA]_0 - V_t[-NH_2]_0}{V_0 + V_t} \quad (2.31)$$

式変形を行って、

$$(V_0 + V_t) \cdot 10^{\frac{E}{g}} = 10^{\frac{E'_0}{g}} \cdot (V_0[HTFSA]_0 - V_t[-NH_2]_0) \quad (2.32)$$

V_t に対して左辺をプロットした傾き a と切片 b から、

$$E'_0 = g \log \frac{b}{V_0[\text{HTFSA}]_0} \quad (2.33)$$

$$[-\text{NH}_2]_0 = -\frac{aV_0[\text{HTFSA}]_0}{b} \quad (2.34)$$

一方で、塩基過剰領域でのグランプロットは、

$$E = E'_0 + g \log \frac{K_a V_0[\text{HTFSA}]_0}{V_t[-\text{NH}_2]_0 - V_0[\text{HTFSA}]_0} \quad (2.35)$$

$$= E'_0 + g \log K_a + g \log \frac{V_0[\text{HTFSA}]_0}{V_t[-\text{NH}_2]_0 - V_0[\text{HTFSA}]_0} \quad (2.36)$$

従って、

$$V_0[\text{HTFSA}]_0 10^{-\frac{E}{g}} = 10^{-\left(\log K_a + \frac{E'_0}{g}\right)} \cdot (V_t[-\text{NH}_2]_0 - V_0[\text{HTFSA}]_0) \quad (2.37)$$

V_t に対して左辺をプロットした傾き a' と切片 b' から、

$$\log K_a + \frac{E'_0}{g} = -\log \frac{-b'}{V_0[\text{HTFSA}]_0} \quad (2.38)$$

$$[-\text{NH}_2]_0 = -\frac{a'V_0[\text{HTFSA}]_0}{b'} \quad (2.39)$$

従って、

$$pK_a = \log \frac{-bb'}{(V_0[\text{HTFSA}]_0)^2} \quad (2.40)$$

2.4.4 非線形最小二乗フィッティングによる解析

非線形最小二乗フィッティングによる解析は次のようになる。

非水系イオン液体中のプロトン濃度は式のようになるため、電位と酸濃度の関係は次のようになる。

$$E = E'_0 + g \log[\text{H}^+] = E'_0 + g \log \frac{\Delta C - K_a + \sqrt{(\Delta C - K_a)^2 + 4K_a C_H}}{2} \quad (2.41)$$

よって、この式を関数として、標準電極電位 E'_0 と酸解離定数 K_a をフィッティングパラメーターとして、他に実験値を用いて、フィッティングによる解析を行った。

2.4.5 ファントホッフプロット

求められた K_a 、 K_b と温度の関係は次の式のようなになるので、 K_a 、 K_b の変化を温度の逆数に対しプロットする（ファントホッフプロット）ことで、傾きから反応エンタルピー ΔH 、切片から反応エントロピー ΔS を求め、2つの値からギブスエネルギー ΔG を求めた。

$$\ln K = -\frac{\Delta G}{RT} = -\frac{1}{T} \frac{\Delta H}{R} + \frac{\Delta S}{R} \quad (2.42)$$

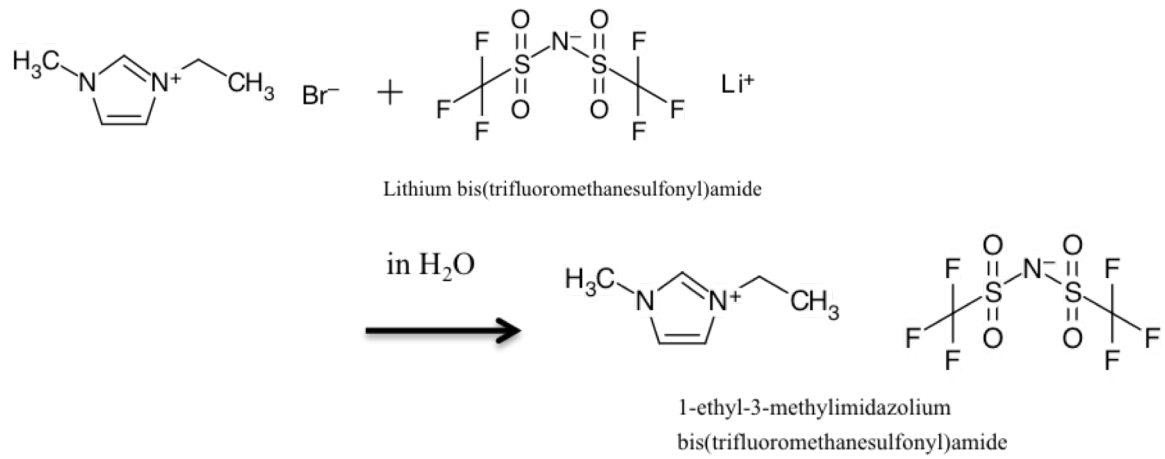
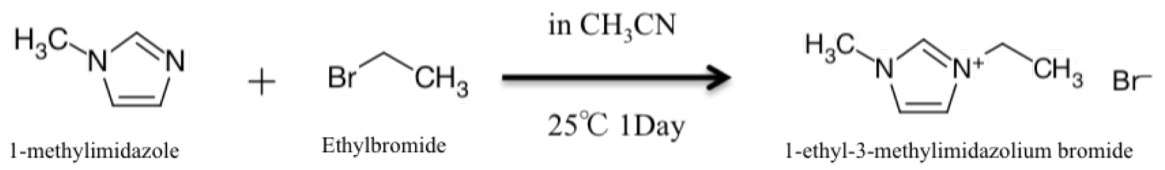


図 2.1 [C₂mIm⁺][TFSA⁻] の合成経路

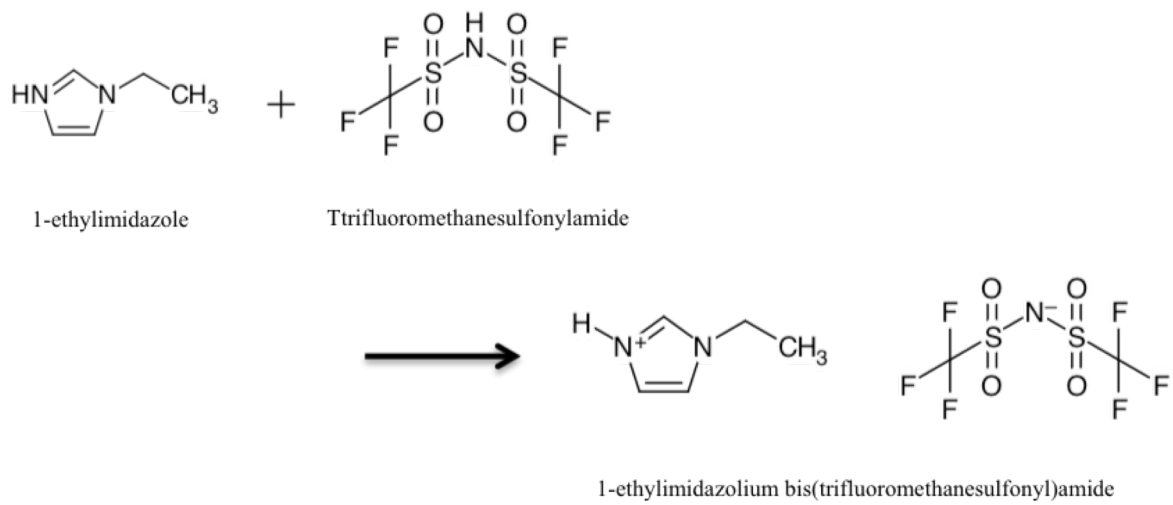
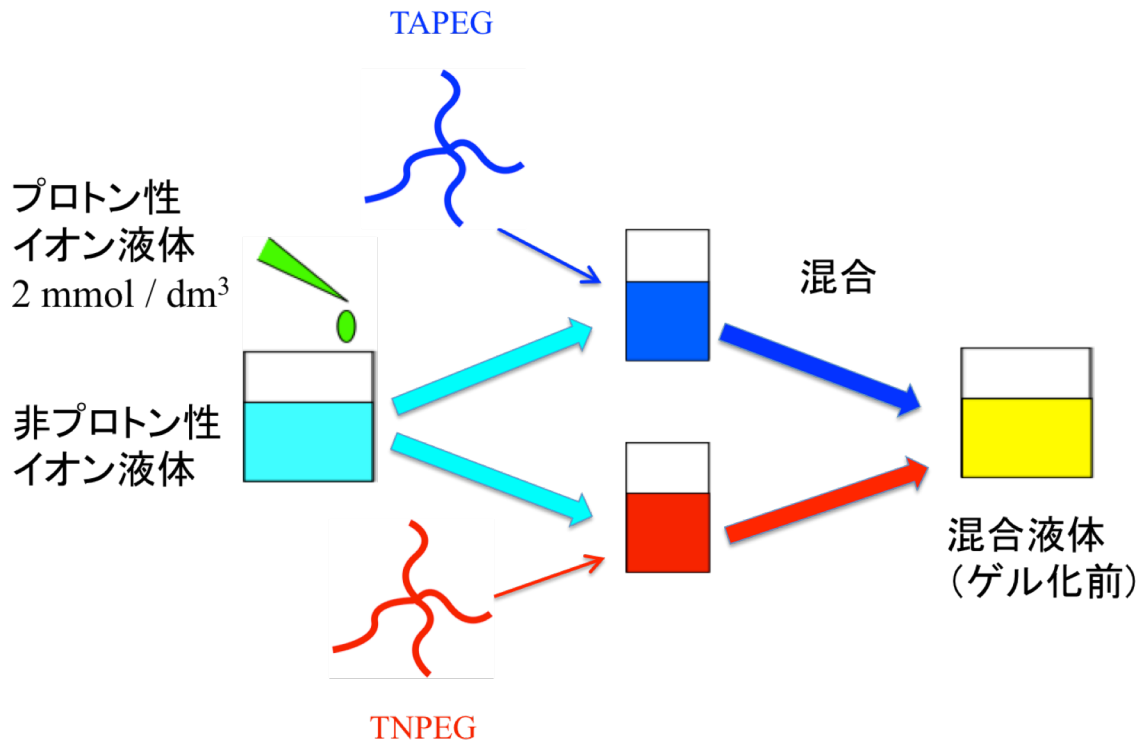


図 2.2 [C₂ImH⁺][TFSA⁻] の合成経路



9

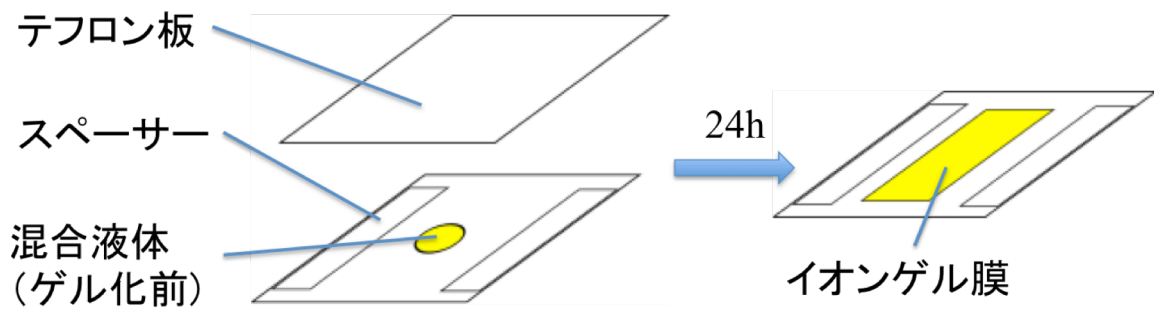


図 2.3 [C₂mIm⁺][TFSA⁻] を溶媒とする、Tetra-PEG イオンゲル膜の作成方法



図 2.4 ガス分離実験用のセルとオープン

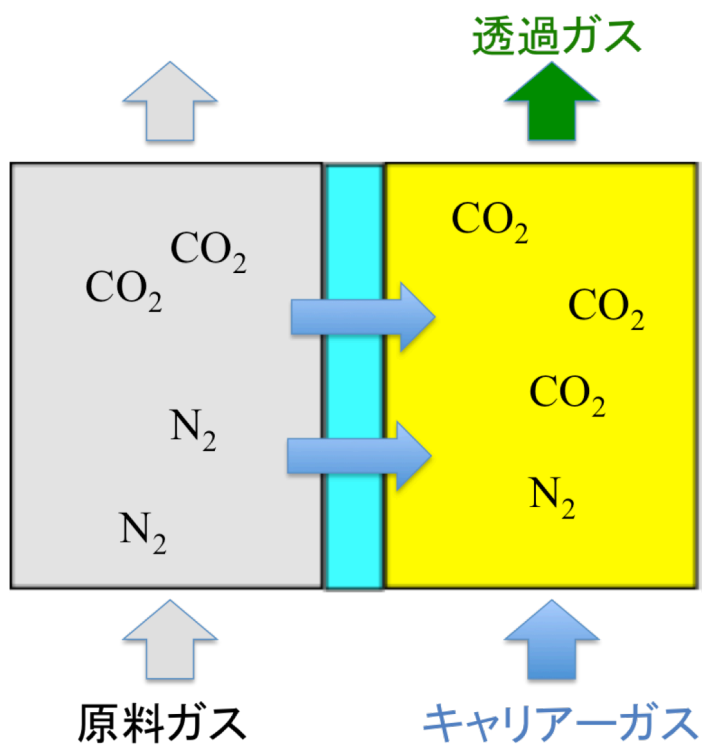


図 2.5 ガス分離装置の概略図 (等圧法)

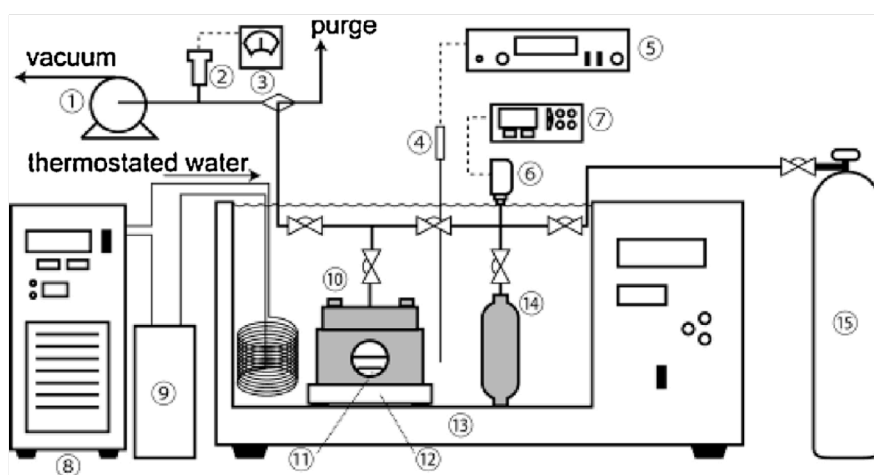


Fig. 2. Experimental setup for measuring the molar amounts of CO₂ in IL phase. 1, vacuum pump; 2, pirani sensor; 3, vacuum gauge; 4, thermistor sensor; 5, thermistor thermometer; 6, pressure transducer; 7, pressure gauge; 8, chiller; 9, water reservoir; 10, high-pressure cell with sapphire windows; 11, stirrer bar; 12, magnetic stirrer; 13, thermostated bath; 14, gas reservoir; 15, CO₂ bomb.

図 2.6 CO₂ 吸収装置の概要

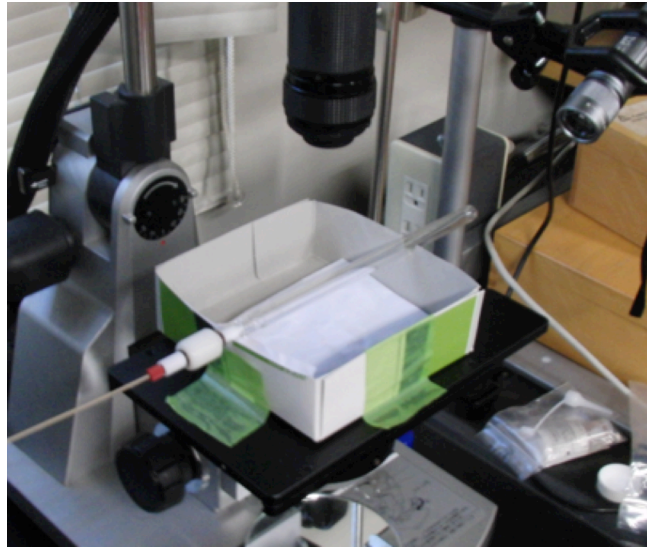


図 2.7 膨潤度測定用の顕微鏡
(キーエンス VHX-900) と耐圧 NMR 管

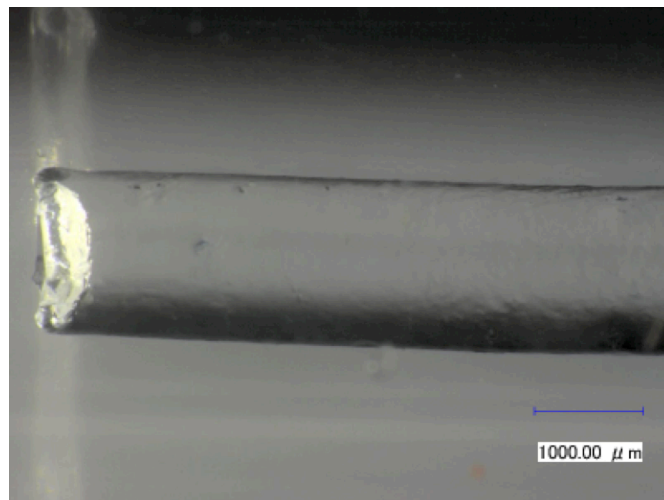


図 2.8 顕微鏡で観察したイオンゲル

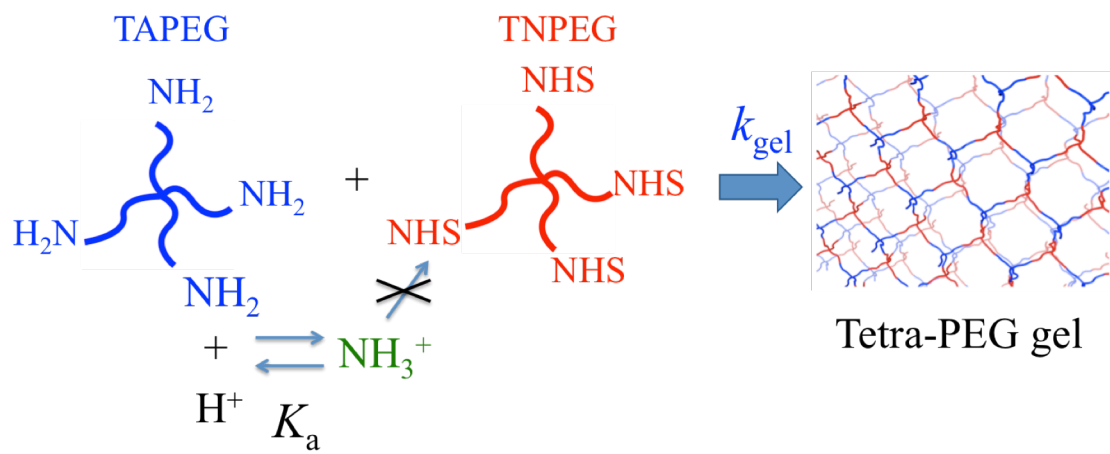


図 2.9 Tetra-PEG の水中でのゲル化反応

3. 実験結果と考察

3.1 CO₂ 分離実験

[C₂mIm⁺][TFSA] を溶媒とする Tetra-PEG イオンゲル膜と、親水性テフロン膜と [C₂mIm⁺][TFSA] を用いた液体支持膜による CO₂/N₂ 等モルガスの分離実験の結果について、図 3.1 は Tetra-PEG イオンゲル膜と液体支持膜の CO₂ 透過係数 P_{CO_2} 及び N₂ 透過係数 P_{N_2} を表したものである。●は 分子量 10000 膜厚 334 μm のイオンゲル膜の P_{CO_2} 、●は 分子量 20000 膜厚 270 μm のイオンゲル膜の P_{CO_2} 、●は 分子量 20000 膜厚 1300 μm のイオンゲル膜の P_{CO_2} 、○は膜厚 30 μm の液体支持膜の P_{CO_2} 、▲は分子量 10000 膜厚 334 μm のイオンゲル膜の P_{N_2} 、▲は分子量 20000 膜厚 270 μm のイオンゲル膜の P_{N_2} 、▲は分子量 20000 膜厚 1300 μm のイオンゲル膜の P_{N_2} 、△は膜厚 30 μm の液体支持膜の P_{CO_2} を表している。

液体支持膜は 100 °C までの温度でしかプロットされていないが、それは、100 °C 以上の高温では分離実験が行えなくなったからである。液体支持膜は液体を保持する力が弱いため、高温で測定したときに膜から溶媒が脱離し、テフロン膜をガスが通るようになったため、分離実験が出来なくなってしまったと考えられる。一方で、イオンゲル膜では 150 °C でも膜が破損することなく測定が行えていた。これにより、高温領域での CO₂ 分離が初めて可能となった。

また、Tetra-PEG イオンゲル膜、液体支持膜共に CO₂ 透過係数の方が大きな値を取っていた。CO₂ 透過係数について見ると、どちらも温度上昇と共に値が上昇しているが、Tetra-PEG イオンゲル膜の方が大きい値を取っている。Tetra-PEG イオンゲル膜、液体支持膜共に CO₂ の分離に寄与するのはイオン液体であるが、イオン液体含有量が体積分率において イオンゲル膜が 92 % であるのに対し、液体支持膜は 64.1 % と差があるため、透過係数に差が出て来ていると考えられる。Tetra-PEG イオンゲル中の高分子は CO₂ の吸収を邪魔することなくイオン液体を保持できていると言える。

一方で、N₂透過係数についてであるが、50 °C 以上では2種類とも近い値を取り、温度上昇と共に値が上昇しているが、25 °C において、イオンゲル膜の N₂透過係数は液体支持膜と異なり、高い値を取っていた。

図 3.2 は各気体の透過係数から求められる CO_2/N_2 選択性を比較したものである。●は分子量 10000 膜厚 334 μm のイオンゲル膜、●は分子量 20000 膜厚 270 μm のイオンゲル膜、●は分子量 20000 膜厚 1300 μm のイオンゲル膜、○は膜厚 30 μm の液体支持膜を表している。Tetra-PEG イオンゲル膜は 100 $^{\circ}\text{C}$ 以上で分離できなくなる液体支持膜と異なり、100 $^{\circ}\text{C}$ 以上の高温でもガスをある程度の選択性で分離できていることが分かった。高温になるにつれ、ガス選択性は低下しているが、これは、高温になるほどどちらのガスも通り抜けやすくなるため、各ガスの透過係数の比である選択係数が小さくなるからと考えられる。50~100 $^{\circ}\text{C}$ の温度領域では、イオンゲル膜と液体支持膜で選択性はほぼ同じ値を示している。これは、ガスの選択性がイオン液体の種類によって決まり、支持体である高分子の影響は無視できることを示唆している。しかし、透過係数はイオンゲル膜の方がはるかに高いため、同じ分離選択性でも、より短時間で、より多くの CO_2 を混合ガスから分離できると言える。高分子の分子量依存性については、分子量 10000 膜厚 334 μm の膜と分子量 20000 膜厚 270 μm の膜とで差がほとんどないことから、分子量による影響はほとんどないと考えられる。また、膜厚依存性については、透過係数を求める際に膜厚の成分を打ち消しているにも関わらず、薄い膜の方が、選択性が低くなっていることから、膜厚による選択性への影響は出ていると考えられる。

一方で、Tetra-PEG イオンゲル膜は液体支持膜と異なり、25 $^{\circ}\text{C}$ 以下の低温での CO_2/N_2 選択性が低い。これは、25 $^{\circ}\text{C}$ 以下でのイオンゲル膜の N_2 透過係数が高いことが原因と考えられる。

これらの結果より、Tetra-PEG イオンゲル膜は、低温での CO_2/N_2 選択性が低いことから使いづらい面もあるものの、50 $^{\circ}\text{C}$ 以上でイオン液体とほぼ同じ選択性を持っており、また従来の液体支持膜では使用できない 100 $^{\circ}\text{C}$ 以上の高温でもガス分離が可能という性質を持っていた。Tetra-PEGイオンゲルの熱分解温度は 300 $^{\circ}\text{C}$ 以上と非常に高温[56]であるため、工業的な目標である 200 $^{\circ}\text{C}$ で使用する際でも、膜が破損せずに CO_2 分離を行えるのではないかと推測される。

また、ブロックコポリマーイオンゲル膜での実験結果[61]は、ほぼ同じ CO_2 透過係数と低い N_2 透過係数により、Tetra-PEG ゲル膜より高い選択性を持っていた。しかし、Tetra-PEG イオンゲル膜は イオン液体含有量がより多い膜のため、より CO_2

を吸収しやすいイオン液体を用いることで、ブロックコポリマーイオンゲル膜を越えることが目標となる。また、低温での N_2 透過係数の差については、支持部分の高分子による違いについて解析する必要があると考えている。

3.2 CO_2 吸収実験

図 3.3 は neat の $[C_2mIm^+][TFSA^-]$ と Tetra-PEG イオンゲルについて、圧力をかけた時の膨張度の変化を比較したものであり、●は分子量 10000 のイオンゲル、○は $[C_2mIm^+][TFSA^-]$ を表している。点線は $[C_2mIm^+][TFSA^-]$ の値をフィッティングしたものである。まず、高圧環境で破損せずに CO_2 を吸収するゲル吸収剤はこれまでに報告例がないが、このイオンゲルは高圧下でもイオン液体を漏らさずに CO_2 を吸収し、膨張することができる。また、イオンゲルは圧力の上昇、 CO_2 の吸収と共に直線的に膨張し、その膨張度は純イオン液体のものと同様であることが分かる。よって、この Tetra-PEG イオンゲルはイオン液体と同様 CO_2 吸収を行っており、イオン液体を使用したゲルとしてはほぼ理想の吸収能力を持つことが分かった。また、どちらも圧力上昇と共に上昇率が上がっており、これは高圧条件下ではすでに吸収されている CO_2 により CO_2 の自由体積への侵入が妨げられるため、イオン液体が膨張しやすくなっていると考えられる。

また、図 3.4 は neat の $[C_2mIm^+][TFSA^-]$ と Tetra-PEG イオンゲルとで、圧力をかけた時の CO_2 吸収量の変化を比較したものである。●は分子量 10000 のイオンゲル、○は $[C_2mIm^+][TFSA^-]$ を表している。 CO_2 の溶解度はイオンゲルとイオン液体とでほぼ同じであり、膨張度の結果と一致していることが分かった。

これらの結果より、 CO_2 の吸収と、それに伴う膨張度について、Tetra-PEG イオンゲルは支持部分の Tetra-PEG の影響をほとんど受けず、純イオン液体と同様振る舞いをするということが分かった。これは、イオンゲルの高分子部分が 6wt% と非常に少量であることに由来すると考えられる。

今回の実験では 3MPa の圧力までしか実験を行っていないものの、10 wt% のイオンゲルが破断強度 18 MPa と非常に高い耐久性を持っていること[57]と合わせ、実際の使用環境において求められる 10 MPa の高圧環境下においても、使用できるのではないかと推測される。

CO₂/N₂ 分離実験を行った結果、50 °C 以上と異なり、25 °C ではイオンゲル膜は液体支持膜に比べ N₂ の透過係数が上昇することにより、CO₂ 分離選択性が低下してしまうことが分かった。一般的に、ガス分離選択性は溶媒へのガスの溶解と、溶媒中のガスの拡散の2成分の積によって決まるが、CO₂ 膨張度、溶解度を求める実験においてイオンゲルと純イオン液体とで差がないことがわかったので、N₂ の膨張度、溶解度についても調べることにより、25 °C での選択性の違いが溶解成分に起因するのか、拡散成分に起因するのかを調べる必要があると考えられる。さらに、拡散成分について調べるため、イオンゲル内での CO₂、N₂ 拡散ダイナミクスについて調査していくことが、CO₂ 分離選択性を上昇させるためには必要であると考えられる。

3.3 イオン液体中での酸塩基性測定

3.3.1 [C₂mIm⁺][TFSA⁻] 中における TAPEG アミン末端の酸塩基反応

[C₂mIm⁺][TFSA⁻] 中における TAPEG アミン末端の酸塩基反応について、電位差滴定測定を5点の温度において行った結果を図 3.5 に示す。●は 20 °C、■は 30 °C ▲は 40 °C ◆は 50 °C ○は 60 °C での測定結果となる。

得られた滴定曲線から、滴定開始時の電位、滴定終了時の電位が温度上昇と共に増加していることが分かる。水溶液中の典型的な酸塩基滴定と比べると、中和点前後での変化が緩やかであることがわかる。また、各温度での電位ジャンプの値として、開始前の電位と終了時の電位の差を表 4 に示した。

| 温度 (°C) | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 電位差 (mV) | 879.7 | 904.7 | 924.7 | 932.2 | 992.2 |

表 4 [C₂mIm⁺][TFSA⁻] 中におけるアミン末端の電位差滴定測定前後の電位変化

温度上昇と共に電位差が広がっていることから、アミン末端の酸塩基反応、TetraPEG-NH₂ + H⁺ ⇌ TetraPEG-NH₃⁺ の酸解離定数 K_a は温度に依存していると考えられる。それぞれの温度における測定に対してグランプロットを行い、K_a を求めた結果を図 3.7 に示す。どの温度の測定においても実験点が直線的に減少及び増加していることから、どの温度でも電極が正しくネルンスト応答していることが確かめられた。

また、また、同じ実験データに対し、図3.6で示した非線形最小二乗法フィッティングを行い、 K_a を求めた。以上の二種類の手法で求めた pK_a を表5に示す。

| 温度 / °C | pK_a | |
|---------|---------|---------|
| | グランプロット | フィッティング |
| 20 | 16.39 | 16.18 |
| 30 | 16.92 | 16.53 |
| 40 | 17.32 | 16.90 |
| 50 | 17.46 | 17.36 |
| 60 | 17.76 | 17.60 |

表5 グランプロットおよび最小二乗法フィッティングで得られた pK_a の値

どの温度においても、グランプロットとフィッティングで求めた値の差が小さいことから、グランプロットで求めた pK_a が妥当な値であると言える。以下で熱力学的値を求める際には、グランプロットの値を用いた。

温度依存性測定より、標準状態での $pK_a = 16.67(7)$ を算出した。この値は、水溶液中でのブチルアミンの酸解離定数 $pK_a = 10.64$ [62]に比べ遥かに大きな値であり、イオン液体中のアミンは水中より強い塩基として働いていることが分かった。

また、温度の逆数に対し K_a の対数をプロットしたファンツホッフプロットを図3.12に示す。この直線の傾きと切片から、 $\Delta H = -61.7(4) \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $\Delta S = -5.26(1) \times 10^{-1} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、 $\Delta G = 95.1(4) \text{ kJ mol}^{-1}$ が求められた。水溶液でのブチルアミンの値は $\Delta H = 58.34 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $\Delta S = -7.52 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、 $\Delta G = 60.96 \text{ kJ mol}^{-1}$ となっており[60]、イオン液体系と水系では ΔH の符号が異なり、イオン液体系の ΔS は水系の ΔS よりも二桁大きい。すなわち、イオン液体中の酸解離反応は水溶液系と全く異なる反応で進行していると言える。

一般的な水溶液中での酸解離反応は反応エンタルピーが正の吸熱反応であり、 $-\text{NH}_3^+$ からプロトンが外れる際、結合が切れるときにエネルギーを吸収する。また、全体のエンタルピーは全体の熱運動の減少と外れたプロトンの熱運動の相殺でわずかながら減少していると考えられる。

一方で今回求めたイオン液体中の反応エンタルピーは負の発熱反応であり、プロトンが外れることで、 $-\text{NH}_3^+$ のプロトンの結合を切るエネルギーより大きなエネルギー

が発生することを示している。エントロピーの大幅な減少から ΔG は正となるが、エンタルピーはほぼ水溶液中のエンタルピーから正負を逆にした大きな値である。エンタルピーの値は十分大きいことから、誤差によって正負が逆転したということは考えにくい。現状ではこの発熱反応の原因は不明であり、より詳しい研究が必要である。

3.3.2 $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{TFSA}^-]$ 中における C_2Im の酸塩基反応

$[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{TFSA}^-]$ 中における C_2Im の酸塩基反応について、電位差滴定測定を5点の温度において行った結果を図 3.9 に示す。●は 20 °C、■は 30 °C ▲は 40 °C ◆は 50 °C ○は 60 °C での滴定結果となる。

得られた滴定曲線から、滴定開始時の電位、滴定終了時の電位が温度上昇と共に増加していることが分かる。また、各温度での電位ジャンプの値として、開始前の電位と終了時の電位の差を表 6 に示した。

| 温度 (°C) | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 電位差 (mV) | 851.9 | 854.8 | 892.3 | 890.7 | 911.7 |

表 6 $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{TFSA}^-]$ 中における C_2Im の電位差滴定測定前後の電位変化

温度上昇と共に電位差が広がっていることから、プロトン性イオン液体の酸塩基反応、 $[\text{C}_2\text{ImH}^+][\text{TFSA}^-] \rightleftharpoons \text{C}_2\text{Im} + \text{HTFSA}$ の酸解離定数、 K_b は温度に依存していると考えられる。それぞれの温度における測定に対してグランプロットを行い、 K_b を求めた結果を図 3.11 に示す。また、同じ実験データに対し、図3.10で示した非線形最小二乗法フィッティングを行い、 K_b を求めた。以上の二種類の手法で求めた $\text{p}K_b$ を表7に示す。

| 温度 / °C | $\text{p}K_b$ | |
|---------|---------------|---------|
| | グランプロット | フィッティング |
| 20 | 14.89 | 14.57 |
| 30 | 15.21 | 14.87 |
| 40 | 15.53 | 15.45 |
| 50 | 15.67 | 15.51 |
| 60 | 15.89 | 15.75 |

表7 グランプロットおよび最小二乗法フィッティングで得られた pK_b の値

どの温度においても、グランプロットとフィッティングで求めた値の差が小さいことから、グランプロットで求めた pK_b が妥当な値であると言える。以下で熱力学的値を求める際には、グランプロットの値を用いた。

温度依存性測定より、標準状態での $pK_a = 15.07(6)$ を算出した。この値は、対応するプロトン性イオン液体の自己解離定数 $pK_a = 12.3$ [63]に比べ遥かに大きな値であり、 C_2ImH^+ のプロトンは $[C_2mIm^+][TFSA^-]$ 中では $[C_2ImH^+][TFSA^-]$ 中よりはるかに解離しにくいということが分かった。また、アミン末端と比較すると、アミン末端の方が数十倍強い塩基であるため、プロトン性イオン液体を加えたとき、そのプロトンのほとんどがアミン末端へ移動することが分かる。これは、プロトン性イオン液体の濃度の微小変化がゲル化時間の急激な変化を起こすことを説明している。

また、 C_2Im におけるファントホッフプロットを図 3.11 に示す。この直線の傾きと切片から、 $\Delta H = -46.0(3) \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $\Delta S = -4.43(1) \times 10^{-1} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、 $\Delta G = 85.9(4) \text{ kJ mol}^{-1}$ が求められた。 $[C_2ImH^+][TFSA^-]$ の自己解離定数のエンタルピー $\Delta H = 41(3) \text{ kJ mol}^{-1}$ と比較すると、同じ $[C_2ImH^+][TFSA^-]$ の酸解離反応であるにも関わらず、 $[C_2ImH^+][TFSA^-]$ 中か $[C_2mIm^+][TFSA^-]$ 中かで ΔH の符号が逆転しており、反応機構が全く異なることが明らかになった。

$[C_2ImH^+][TFSA^-]$ 中では自己解離反応 $[C_2ImH^+][TFSA^-] \rightleftharpoons C_2Im + HTFSA$ によってわずかに $HTFSA$ が発生するがこの反応は吸熱反応であり、 C_2ImH^+ の結合が切れプロトンが外れるときにエネルギーを吸収している。一方で $[C_2mIm^+][TFSA^-]$ 中ではこの反応は発熱反応であり、結合が切れることで吸収するエネルギー以上のエネルギーを出していることが分かる。しかし、アミン末端の系と同様に、現状ではこの発熱反応の原因は不明である。

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。

$[C_2mIm^+][TFSA^-]$ 中でプロトンソースとして類似骨格の $[C_2ImH^+][TFSA^-]$ を加えることで、 K_b に従ってプロトンが供給され、 K_a に従って $-NH_2$ 末端がプロトン化され、ゲル化時間が遅くなる。

すなわち、式 3.1 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 $\text{p}K_{\text{a}}$ 、 $\text{p}K_{\text{b}}$ の温度依存性と組み合わせることができれば、 k_{gel} の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。

$$\frac{d[\text{amide}]}{dt} = k_{\text{gel}}[-\text{NH}_2][-\text{NHS}] = k_{\text{gel}} \frac{K_{\text{a}}}{K_{\text{a}} + [\text{H}^+]} [-\text{NH}_2]_0 [-\text{NHS}] \quad (3.1)$$

以上の熱力学的パラメータを明らかにすることで、ゲル化のより詳細な反応機構、すなわち、反応がエンタルピー的に進行するのかエントロピー的に進行するのか、が分かる。その反応は各末端の濃度に依存しており、 $-\text{NH}_2$ 末端の濃度は初期濃度とイオン液体中のプロトン濃度で変化するため、酸解離反応もゲル化反応機構の中で大きな役割を占めている。本研究により、イオン液体中でプロトン性イオン液体がプロトンを発生させる反応は発熱反応であり、 $-\text{NH}_2$ がプロトンと結びつく反応は吸熱反応であることが明らかになった。

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。

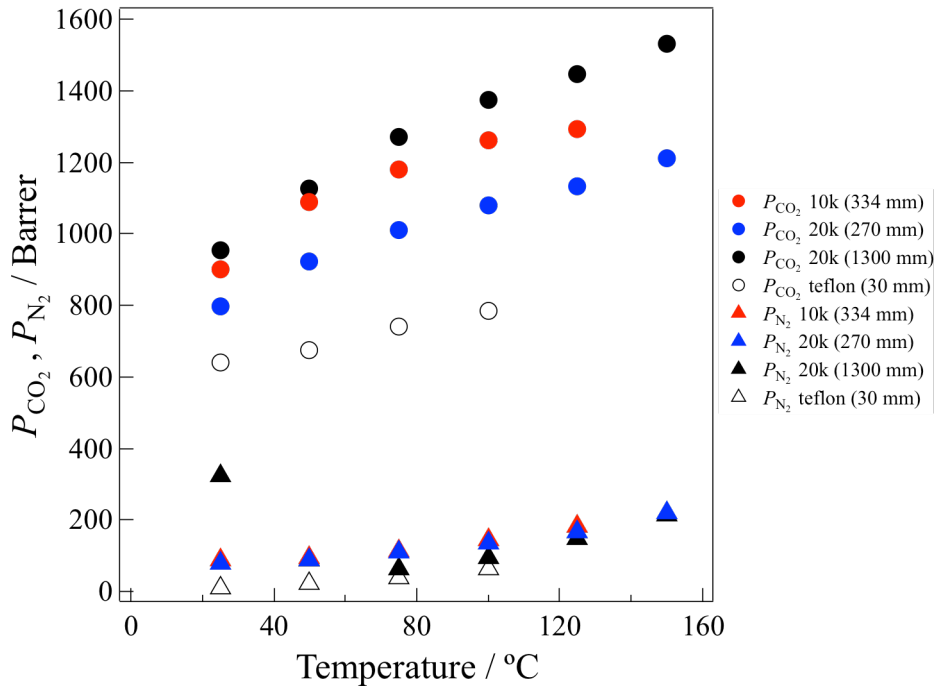


図 3.1 Tetra-PEG イオンゲル膜と液体支持膜の CO_2 透過係数 P_{CO_2} 、 N_2 透過係数 P_{N_2}

P_{CO_2} ● : ゲル 分子量 10000 膜厚 334 μm ● : ゲル 分子量 20000 膜厚 270 μm
 ● : ゲル 分子量 20000 膜厚 1300 μm ○ : 液体 膜厚 30 μm
 P_{N_2} ▲ : ゲル 分子量 10000 膜厚 334 μm ▲ : ゲル 分子量 20000 膜厚 270 μm
 ▲ : ゲル 分子量 20000 膜厚 1300 μm △ : 液体 膜厚 30 μm

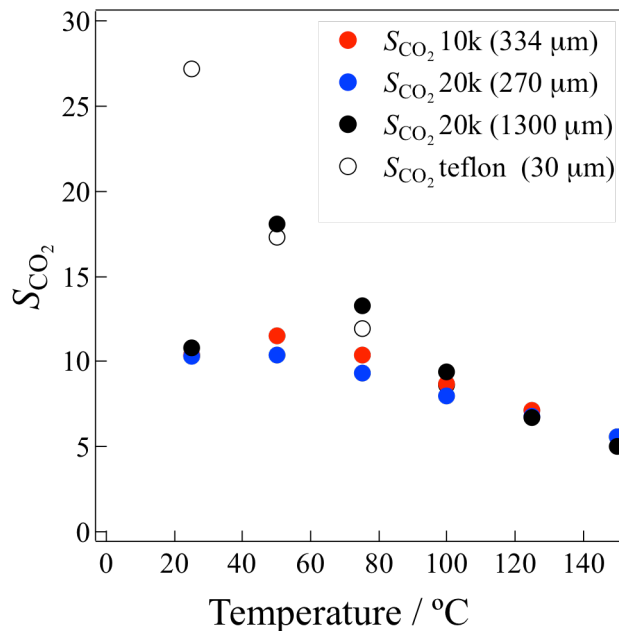


図 3.2 Tetra-PEG イオンゲル膜と液体支持膜の CO_2/N_2 選択性 S_{CO_2} ($= P_{\text{CO}_2} / P_{\text{N}_2}$)

● : イオンゲル 分子量 10000 膜厚 334 μm ● : イオンゲル 分子量 20000 膜厚 270 μm
 ● : イオンゲル 分子量 20000 膜厚 1300 μm ○ : 液体支持膜 膜厚 30 μm

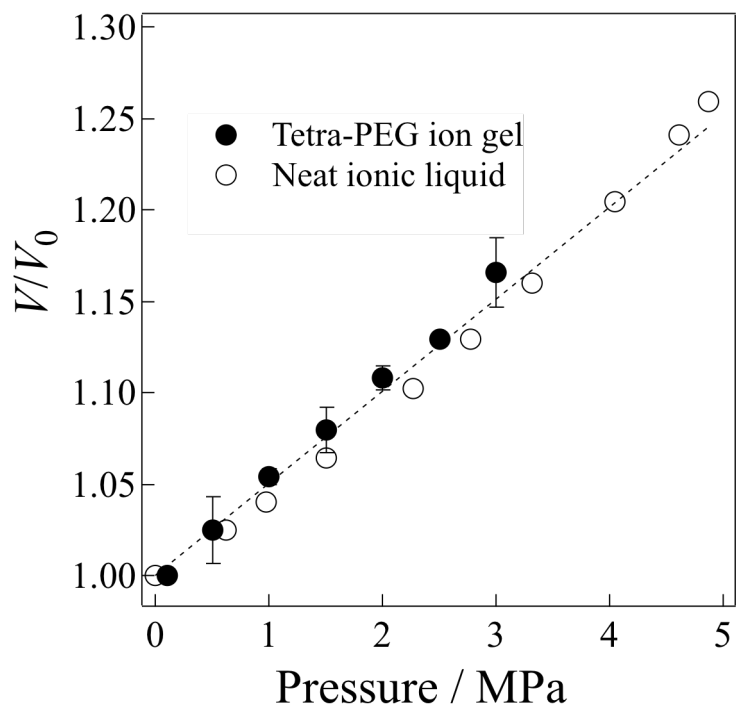


図 3.3 加圧による Tetra-PEG イオンゲル、純イオン液体への CO₂ 吸収と体積変化

● : イオンゲル 分子量 10000 ○ : [C₂mIm⁺][TFSA⁻]

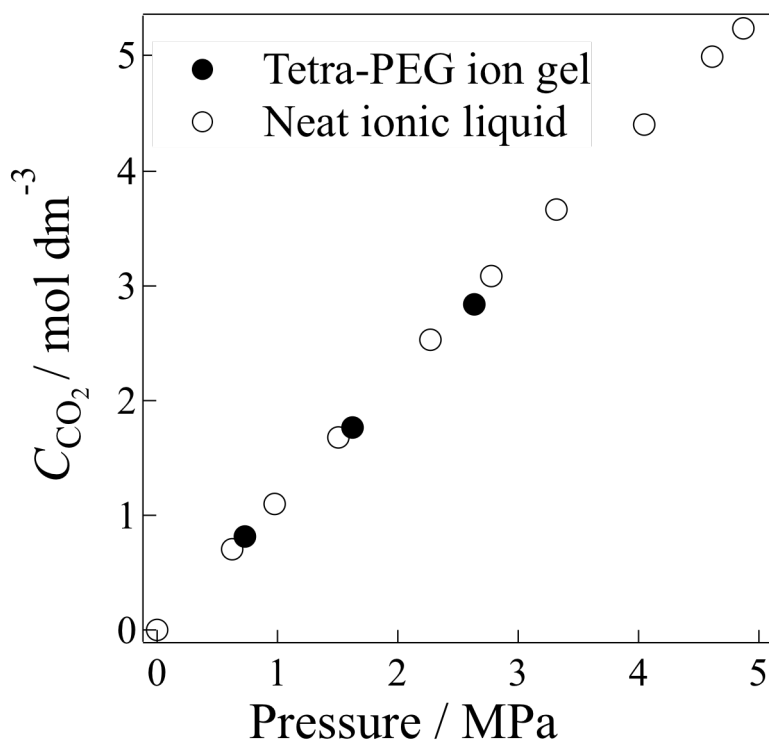


図 3.4 加圧による Tetra-PEG イオンゲル、純イオン液体への CO₂ 吸収とモル分率

● : イオンゲル 分子量 10000 ○ : [C₂mIm⁺][TFSA⁻]

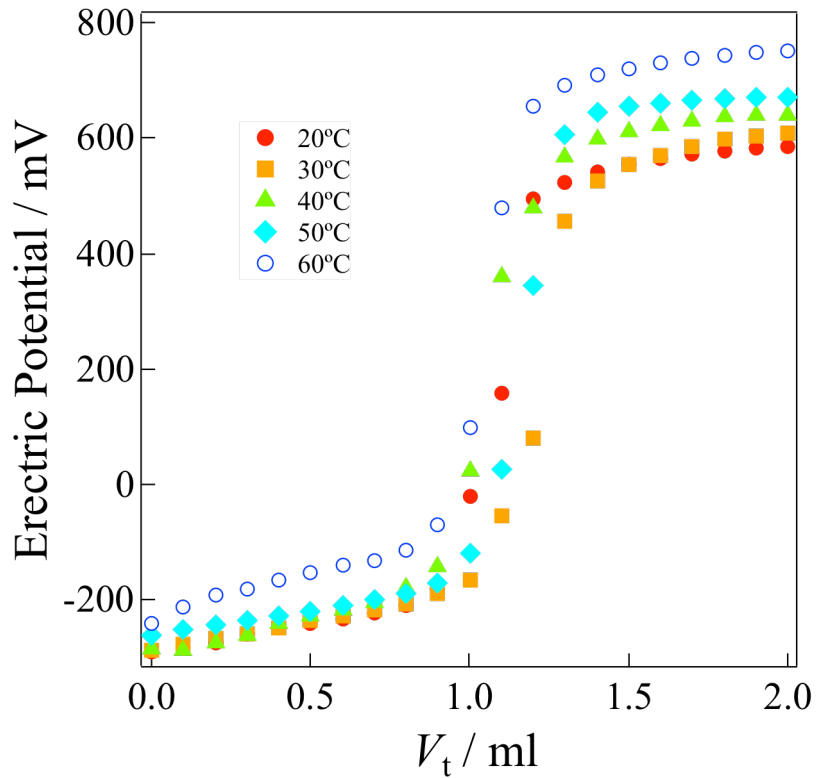


図 3.5 $[C_2mIm^+][TFSA]$ 中の TAPEG の電位差滴定曲線
 ● : 20°C ■ : 30°C ▲ : 40°C ◆ : 50°C ○ : 60°C での滴定結果

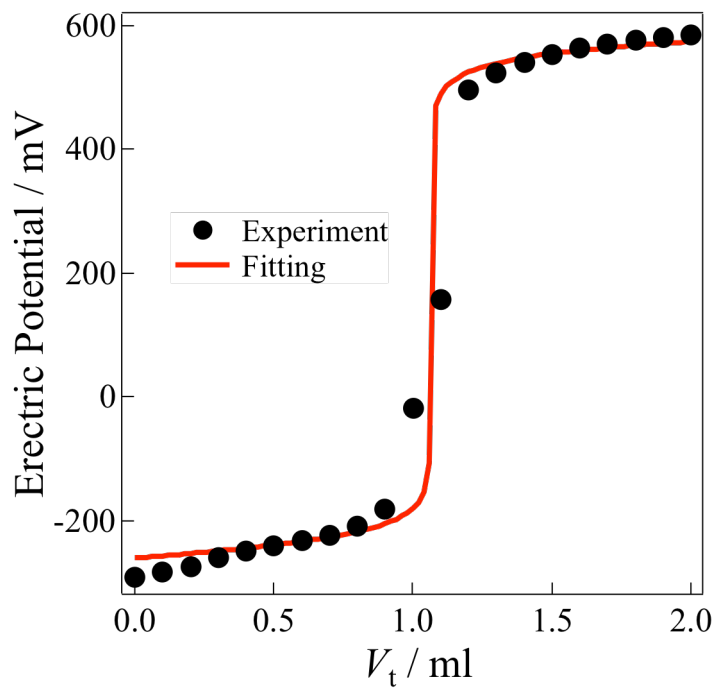


図 3.6 20°Cでの $[C_2mIm^+][TFSA]$ 中の TAPEG の電位差滴定曲線
 ● : 滴定結果 赤線 : 非線形最小二乗法によるフィッティング結果

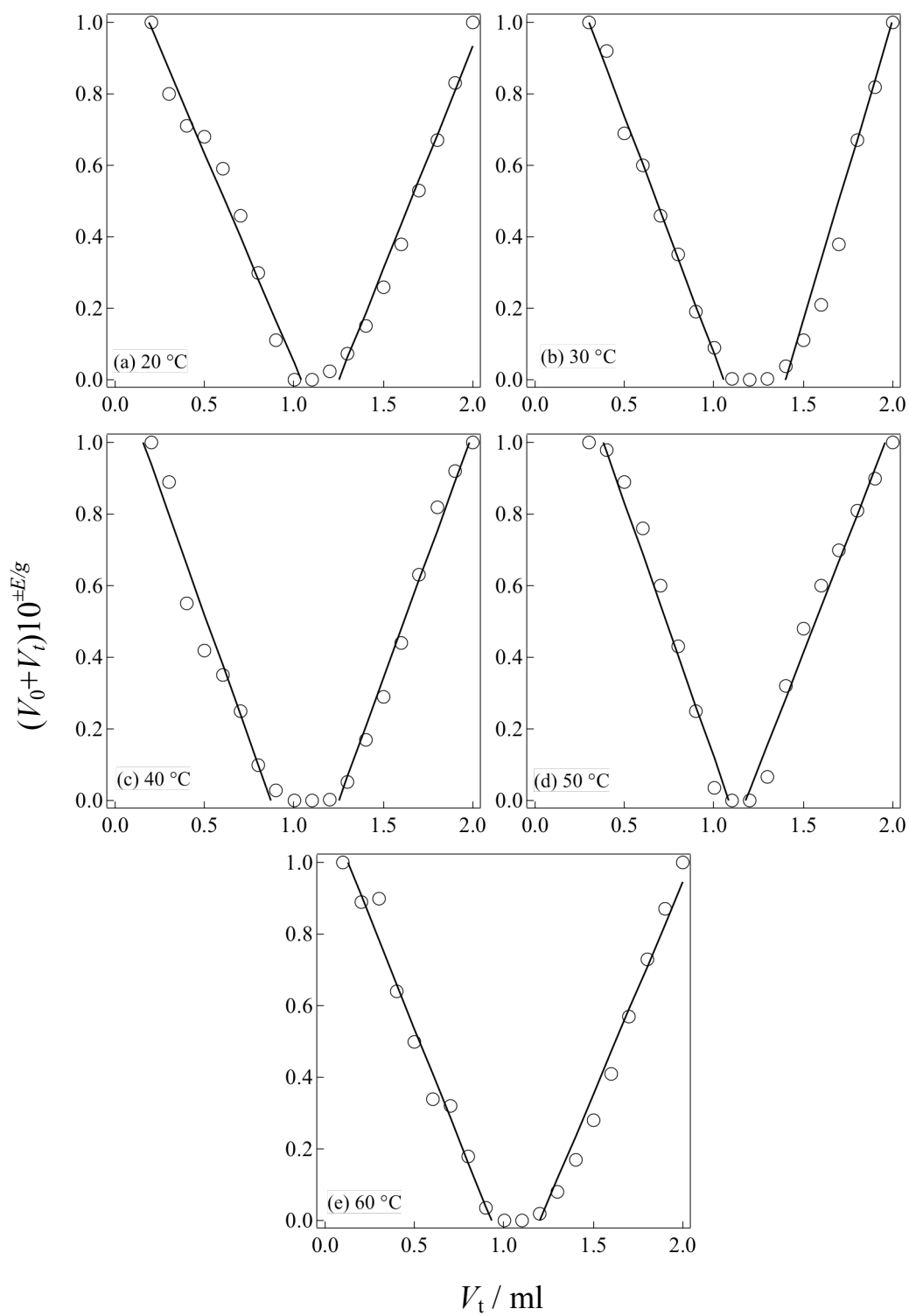


図 3.7 $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{TFSA}^-]$ 中での TAPEG の電位差滴定によるグランプロット
 容器内の溶液が (a) 20 °C (b) 30 °C (c) 40 °C (d) 50 °C (e) 60 °C
 のときの値

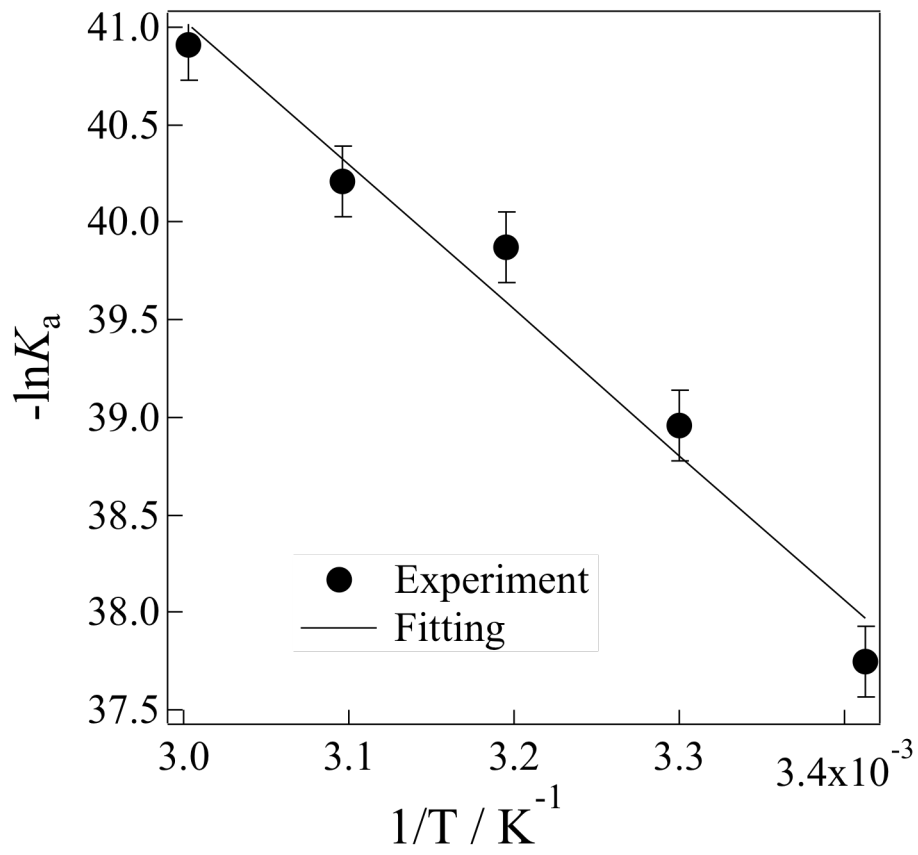


図 3.8 K_a と温度のファンツホッフプロット

● : グラフプロットから得られた実験点 黒線 : フィッティング

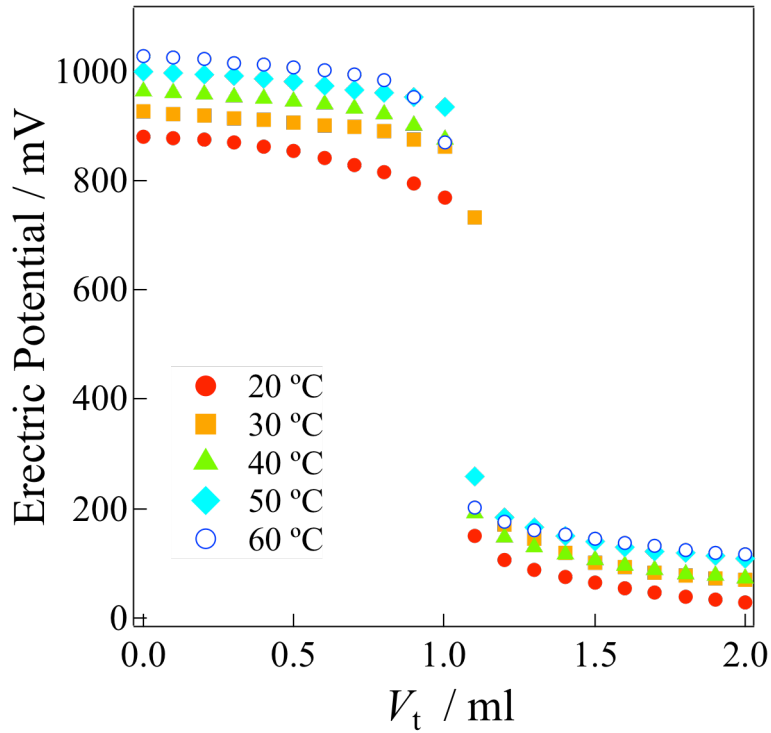


図 3.9 $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{TFSA}^-]$ 中の C_2Im の電位差滴定曲線
 ● : 20 °C ■ : 30 °C ▲ : 40 °C ◆ : 50 °C ○ : 60 °C での滴定結果

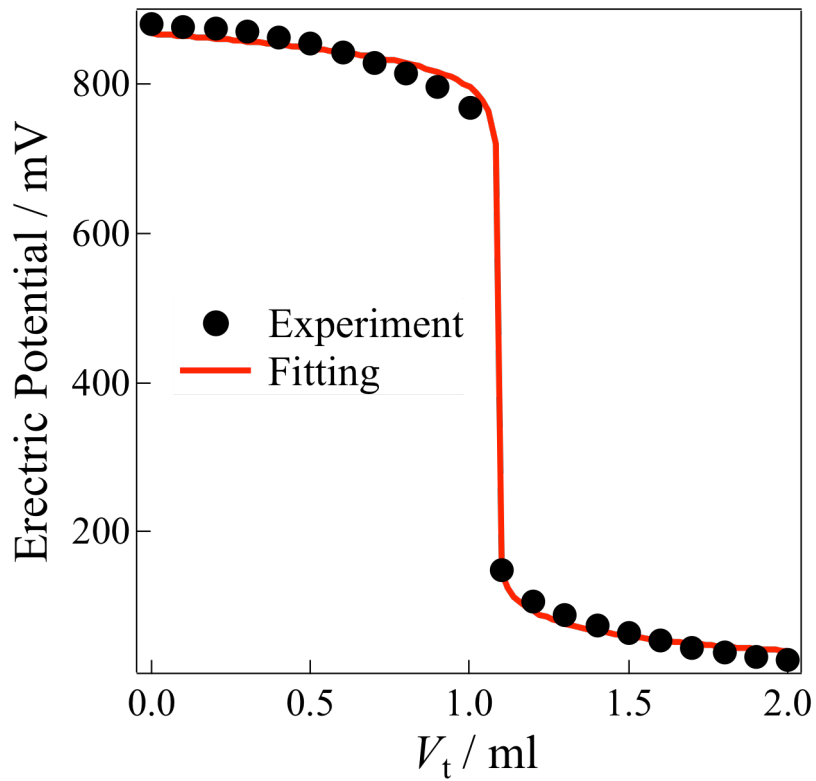


図 3.10 20 °C での $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{TFSA}^-]$ 中の C_2Im の電位差滴定曲線
 ● : 滴定結果 赤線 : 非線形最小二乗法によるフィッティング結果

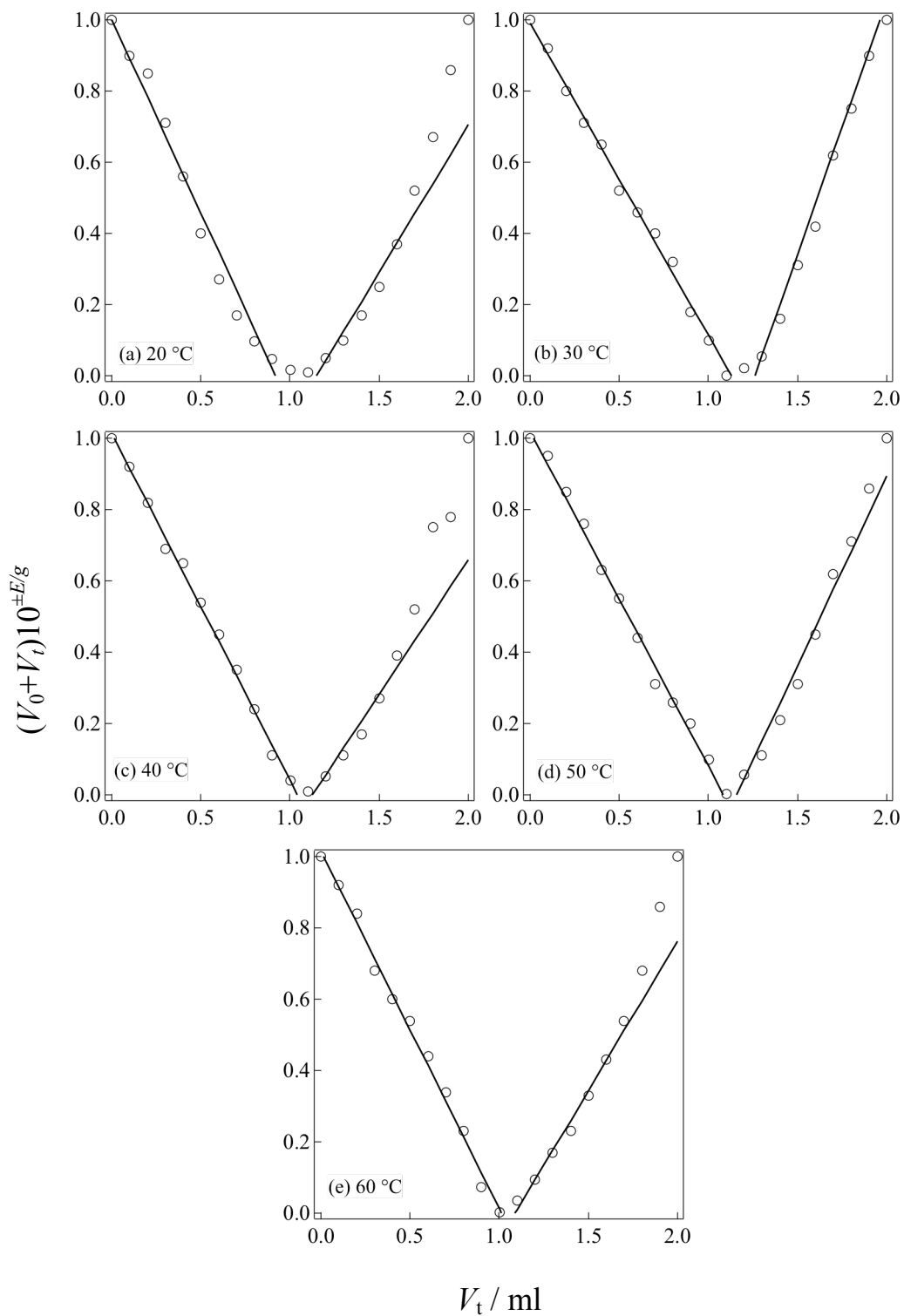


図 3.11 $[\text{C}_2\text{Im}^+][\text{TFSA}^-]$ 中での C_2Im の電位差滴定によるグランプロット
 容器内の溶液が (a) 20 °C (b) 30 °C (c) 40 °C (d) 50 °C (e) 60 °C
 のときの値

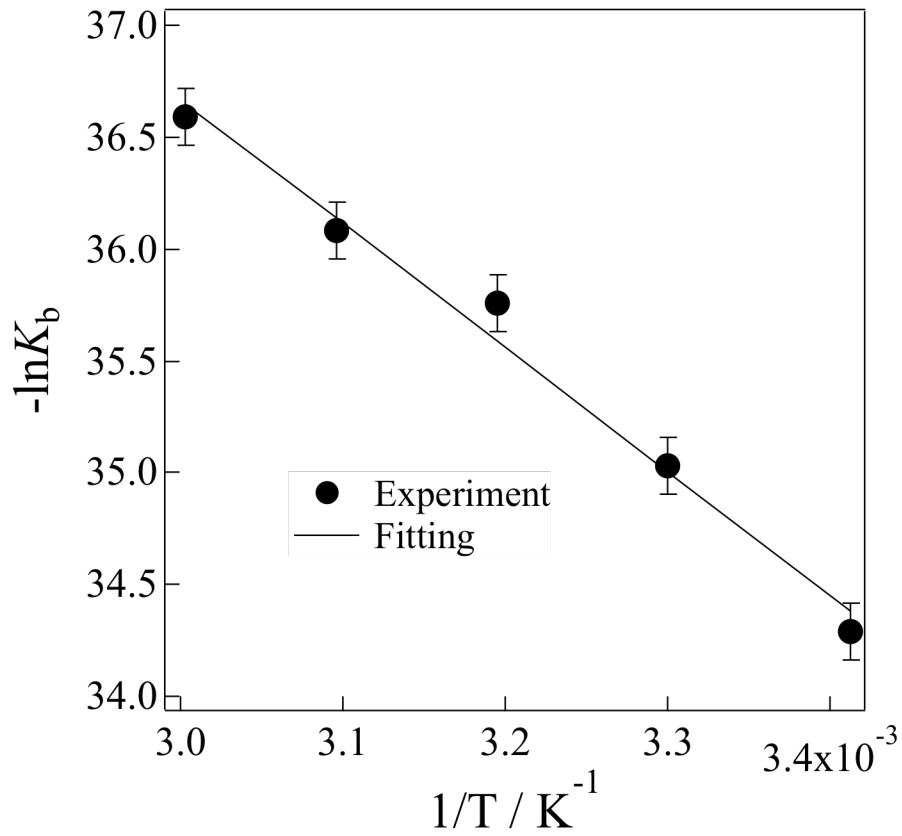


図 3.12 K_b と温度のファンツホッフプロット

● : グランプロットから得られた実験点 黒線 : フィッティング

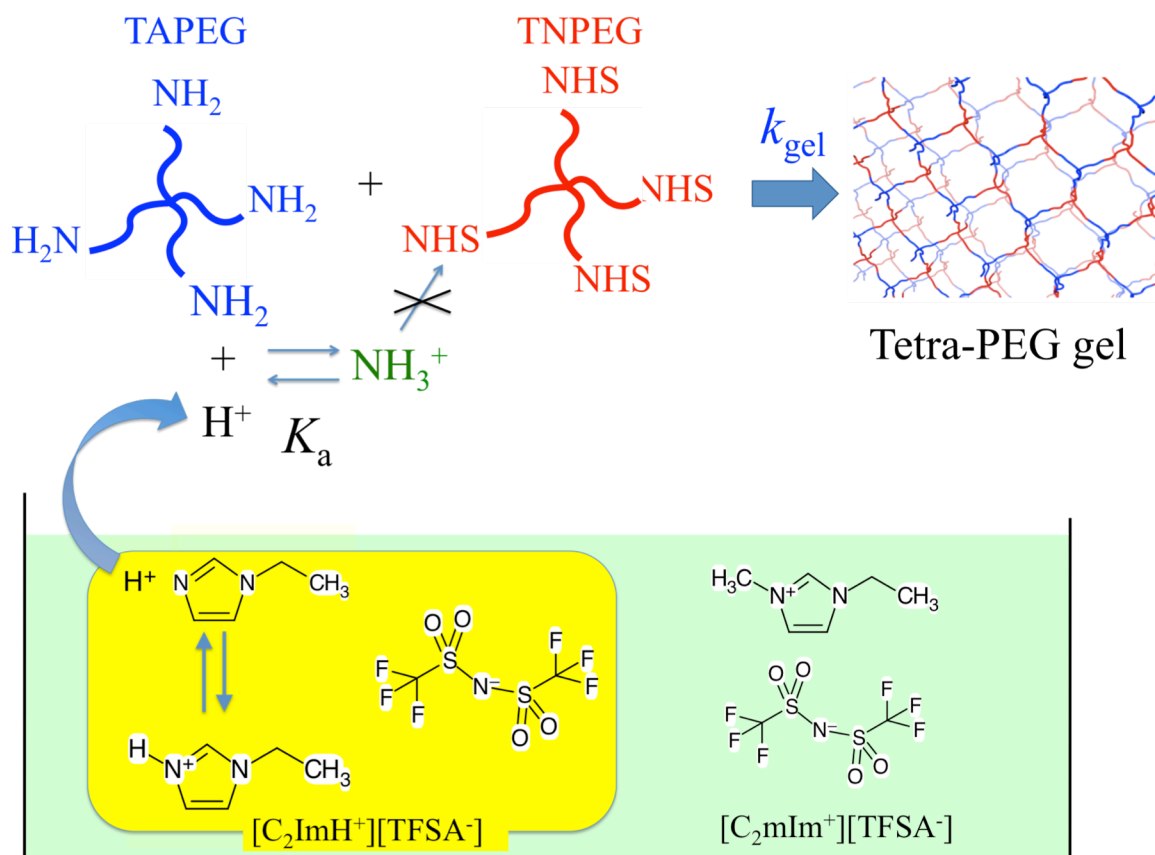


図 3.13 イオン液体中での Tetra-PEG ゲル化反応

4. 結論

イオン液体と Tetra-PEG を組み合わせることでイオンゲルを作成し、これを膜状に成形したものをを用いて CO₂/N₂ 分離実験を行った。液体支持膜と比較して、50°C 以上ではほぼ同じ CO₂ 選択性を持っていた。また、液体支持膜が破損する 100°C 以上の高温でも CO₂ の分離が可能であった。

そこで、イオンゲルと純イオン液体について、膨張度実験、吸収量実験を常温で行い、CO₂ の溶解について差がないことが分かった。高圧下においてもイオン液体が脱離せずに CO₂ を吸収できていたため、上と合わせ、工業的に求められる高温高圧下でもイオンゲル膜が CO₂ 分離を行えるであろうことが示された。

また、膜を適切に作成するためのゲル化時間の制御を目指し、イオン液体中での TAPEG 及びプロトン性イオン液体の酸解離定数の温度変化を求めた。温度変化から反応エントロピー、反応エンタルピーを求め、反応の解析を行った。また、温度依存性を示すことで、ゲル化反応の反応速度定数と組み合わせ、イオン液体中でのゲル化反応の解析のための一歩とした。これについては、まだ不明な部分が多くあるため、より詳しい研究が必要であると考えている。

謝辞

本研究を作成にするにあたり、多くの方々のお世話になりました。この場を借りて感謝申し上げます。

指導教官である柴山充弘教授には、研究全般や発表について大変お世話になりました。研究については、直接実験を行う側とは別の視点からの意見という形で指導を多く頂きました。特に発表については、人前で話すのが苦手な私に対しての発表のやり方や、発表者と聴者との目線の違いなどについてご指導頂きました。深く感謝いたします。

藤井健太助教には実際の実験や研究に関する指導を非常に多く頂きました。実験データからのディスカッションにも多く時間を割いて頂き、論文を作成する際にも稚拙な論文を丁寧に直して頂きと非常にお世話になりました。大変ありがとうございました。

橋本慧さんには私の研究の前となる部分を研究されていることから、実験のやり方やデータの解析などについて、様々な指導を頂きました。どうもありがとうございました。

産総研の牧野貴至研究員には、CO₂の分離実験や吸収実験において、実験装置を使わせて頂き、また装置の扱いに関しても丁寧なご指導を頂きました。お礼申し上げます。

また、研究室の皆さんには非常にお世話になりました。ともに研究室内で研究を行っていく際に良い雰囲気で行っていくことができたのは皆さんのおかげだと思っております。どうもありがとうございました。

参考文献

- [1] イオン液体の科学 新世代液体への挑戦、丸善、2012
- [2] Walden. P et al. *Bull. Acad. Sci. St. Petersburg* 1914
- [3] J. S. Wilkes et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 965, 1992
- [4] Yves Chauvin,* Lothar Mussmann and Helene Olivier., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 34, 2698-2700, 1995
- [5] Pierre Bonhôte, Ana-Paula Dias, Nicholas Papageorgiou, Kuppuswamy Kalyanasundaram, and Michael Grätzel. *Inorg. Chem.* 35, 1168-1178 1996
- [6] A. Noda, K.Hayamizu, and M.Watanabe. *J. Phys. Chem. B*, 105, 20, 4603-4610, 2001
- [7] H.Tokuda, K.Hayamizu, K.Ishii, M.Abu Bin Hasam Susan, and M.watanabe. *J. Phys. Chem. B*, 105, 20, 4603-4610, 2001
- [8] M.J.Earle and K.R.Seddon. *Pure and Applied Chemistry*, 72, 7, 2000
- [9] H.Sshobukawa, H.Tokuda, S.Tabata, and M.Watanabe. *Electrochimica acta*, 50, 2-3, 305-309, 2004
- [10] H.Shobukawa, H.Tokuda, M.A.H.Susan and M.Watanabe. *Electrochimica acta*, 50, 19, 3872-3877, 2005
- [11] S.Y.Lee, A.Ogawa, M.Kanno,H.Nakamoto, T.Yasuda, and M.Watanabe, H.Sshobukawa, H.Tokuda, S.Tabata, and M.Watanabe. *Electrochimica acta*, 50, 2-3, 2004
- [12]H.Matuoka, H.Nakamoto, Mabh Susan, and M.Watanabe, *Electrochimica Acta*, 50, 19, 4015-4021, 2005
- [13] H.Matsumoto, M.Yanagida, K.Tanimoto, M.Nomura, Y.Kitagawa and Y.Miyazaki, *Chem. Lett.*,922(2000)
- [14] T.Itoh, A.Iwai, S.Tamura, S, Hayase, M. Kawatsura, 233rd ACS National Meeting, Chicago, 25-27(2007)
FLUO-014 ISBN 08412-7438-X
- [15] R.P.Swatloski, S.K.Spear, J.F.Holbrey and R.D.Rogers, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 4974, 2002
- [16] M.Abe, Y.Fukaya and H.Ohno, *Chem. Commun.*, 48, 12, 1808-1810, 2012
- [17] Y.Yoshida, A.Otsuka, G.Saito, S.Natsume, E.Nishibori, M.Takata, M.Sakata, M.Takahashi and T.Yoko, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 78, 1921-1928, 2005
- [18] S.Hayashi, H.Hamaguchi, *Chem. Lett.*, 33, 1590, 2004
- [19] L.A.Blanchard, D.Hancu, E.J.Beckman and J.F.Brennecke, *Nature*, 399, 28, 1999
- [20] S.V.N.K.Aki, B.R.Mellein, E.M.Saurer and J.F.Brennecke, *J. Phys. Chem. B*, 108, 20355, 2004
- [21] L.A.Blanchard, Z.Gu and J.F.Brennecke, *J.Phys.Chem.B*, 105, 2437, 2001

- [22] P.G.Jessop and B.Subramaniam *Chem.Rev.*, 107, 2666, 2007
- [23] J.Jacquemin, M.F.C.Gomes, P.Husson and V.Majer, *J. Chem. Thermodyn.*, 490, 38, 2006
- [24] J.Jacquemin P.Husson, V.Majer and M.F.C.Gomes, *Fluid Phase Equilibria*, 260, 87–95, 2006
- [25] J.L.Anthony, J.L.Anderson, E.J.Maginn and J.F.Brennecke, *J. Phys. Chem. B*, 109, 6366, 2005
- [26] A.Finotello, J.E.Bara, D.Camper and R.D.Noble, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 3453, 2008
- [27] C.A.Ohlin, P.J.Dyson, G.Laurenczy, *Chem. Commun.*, 1070, 2004
- [28] J.Kumelam, A.P.-S.Kamps, D.Tuma and G.Maure, *J. Chem. Eng. Data*, 54, 966, 2009
- [29] A.H.Jalili, M.Rahmati-Rostami, C.Ghotbi, M. Hossseini-Jenab and A.N.Ahmadi, *J. Chem. Eng. Data*, 54, 1844, 2009
- [30] J.L.Anderson, J.K. Dixon, E.J. Maginn and J.F.Brennecke, *J. Phys. Chem. B*, 110, 15059, 2006
- [31] X. Huang, C.J.Margulis, Y.Li and B.J.Berne, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 17842, 2005
- [32] M.Isabel Cabaco, M.Besnard, Y.Danten, and J.A.P.Coutinho, *J. Phys. Chem. B*, 15, 13, 3538–3550, 2011
- [33] D.Morgan, L.Ferguson and P.Scovazzo, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 4815-4823, 2005
- [34] 金久保光央、山崎ふじみ、新妻依利子、川波肇、川崎慎一郎、南條弘、第4回 新エネルギー世界展示会、2009
- [35] D.Camper, J.E.Bara, D.L.Gin and R.D.Noble, *Ind. Eng. Chem. Soc.*, 47, 8496, 2008
- [36] E.D.Bates, R.D.Mayton, I.Ntai and J.H.Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 926, 2002
- [37] A.Yokozeki, M.B.Shiflett, C.P.Junk, L.M.Grieco and T.Foo, *J. Phys. Chem. B*, 112, 16654, 2008
- [38] J.Zhang, S.Zhang, K.Dong, Y.Zhang, Y.Shen and X.Lv, *Chem. Eur. J.*, 12, 4021, 2006
- [39] B.E.Gurkan, J.C.Fuente, E.M.Mindrup, L.E.Ficke, B.F.Goodrich, E.A.Price, W.F.Schneider and J.F. Brennecke, *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 2116, 2010
- [40] Y.Zhang, S.Zhang, X.Lu, Q.Zhou, W.Fan and X.Zhang, *Chem. Eur. J.*, 15, 3003, 2009
- [41] 気体分離膜・透過膜・バリア膜の最新技術、シーエムシー出版、2007
- [42] L.roberson. *J. Membr. Sci.*, 62, 165, 1991
- [43] A.Kovvali and K.SirKar, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 2502, 2001
- [44] H.Lin and B.Freeman, *J. Membr. Sci.*, 239, 1105, 2004
- [45] A.Kovvali, H.Chen and K.SirKar, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 7594, 2000
- [46] D.Korelskiy, T.Leppäjärvi, H.Zhou, M.Grahn J.Tanskanen J.Hedlund, *J. Membr. Sci.*, 360, 284-291, 2010
- [47] Way, J.D, R.D. Noble, *J. Membr. Sci.*, 46, 309, 1989
- [48] P.scovazzo and J.Kieft, *J. Membr. Sci.*, 238, 57, 2004
- [49] H. Hachisuka, Y. Tsujita, A. Takizawa, T. Kinoshita, *polym. J.* 21. 1019, 1989

- [50] H.Ohno, M.Yoshizawa, and W.Ogihara, *Electrochimica Acta*, 50, 2-3, 255-261, 2004
- [51] S.Imaizumi, H.Kokubo and M.Watanabe, *Macromolecules*, 45, 1, 401-409, 2012
- [52] J.Lee, M.J.Panzer, Y.He, T.P.Lodge, and C.D.Frisbie, *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 4532-4533, 2007
- [53] T.Sakai, T.Matsunaga, Y.Yamamoto, C.Ito, R.Yoshida, S.Suzuki, N.Sasaki, M.Shibayama, and U.I.Chung, *Macromolecules*, 41, 14, 5379-5384, 2008
- [54] T.Matsunaga, H.Asai, Y.Akagi, T.Sakai U.I.Chung and M.Shibayama, and, *Macromolecules*, 44, 5, 1203-1210, 2011
- [55] T.Matsunaga, T.Sakai Y.Akagi, U.I.Chung and M.Shibayama, *Macromolecules*, 42, 16, 6245-6252, 2009
- [56] H.Asai, K.Fujii, T. Ueki, T. Sakai, U. Chung, M. Watanabe, Y.S.Han, T. H. Kim, and M. Shibayama *Macromolecules* 45, 3902–3909, 2012
- [57] K.Fujii, H.Asai, T.Ueki, T.Sakai, S.Imaizumi, U.Chung, M.Watanabe and M.Shibayama *Soft Matter*, 8, 1756-1759, 2012
- [58] T.Makino, M.Kanakubo, T.Umecky and A.Suzuki, *Fluid Phase Equilibria*, 357, 64–70, 2013
- [59] K.Nishi, K.Fujii, M.Chijiishi, Y.Katsumoto, U.Chung, T.Sakai and M.Shibayama, *Macromolecules* 45, 1031-1036, 2012
- [60] R.Kanzaki, K.Uchida, S.Hara, Y.Umebayashi, S.Ishiguro and S.Nomura, *Chem. Lett.*, 36, 684-685, 2007
- [61] Y.Gu, S.Zhang, L.Martinetti, K.H.Lee, L.D.McIntosh, C.D.Frisbie and T.P.Lodge, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 9652–9655
- [62] Y.Akagi, T.Matsunaga, M.Shibayama, U.Chung, and T. Sakai, *Macromolecules*, 43, 1, 488–493, 2010
- [63] K.Hashimoto, K.Fujii, M.Shibayama, *J. Mol. Liquids*, 188, 143-147, 2013