

**【研究成果の要約】 継続中**

氏名	岡本浩明
1. 研究題目	天然由来のバイオガスにおける CO <sub>2</sub> 分離材料の開発

2. 研究内容

本研究では、CO<sub>2</sub> 分離・回収材料の開発を最終目的として、圧力変化により選択的に CO<sub>2</sub> を吸収・排出することが知られているイオン液体のゲル化が可能な低分子ゲル化剤を開発する。本研究で開発する低分子ゲル化剤及び形成したイオン液体ゲルは、下記の特長を有する。

- ① 1%程度の濃度でイオン液体のゲル化が可能
- ② CO<sub>2</sub> 吸収による pH 変化にも安定なイオン液体ゲルを形成

そこで、本研究課題の初年度では、下記の二項目について、研究を実施した。

項目(1) 構築したイオン液体ゲルの熱物性の解析

低分子ゲル化剤（図 1 に示す四種類）を合成し、市販のイオン液体（[BMIM][TFSA]、図 2）のゲル化を試みた。形成した [BMIM][TFSA] ゲルは、加熱-冷却によって、可逆的にゾル-ゲルに変化する物理ゲルであり、低分子ゲル化剤の添加量に応じて変化する。そこで、[BMIM][TFSA] ゲルのゾル-ゲル転移温度を低分子ゲル化剤の添加量に対してプロットした。（研究成果の図 1）その結果、低分子ゲル化剤の濃度が、5%程度でゾル-ゲル転移温度は一定となり、概ね 150°C 程度になることが分かった。

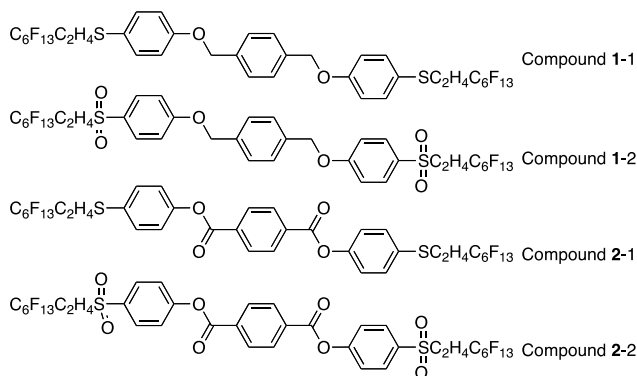


図 1 低分子ゲル化剤の分子構造

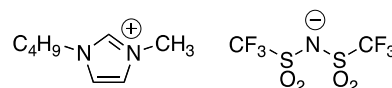


図 2 [BMIM][TFSA] の分子構造

項目(2) イオン液体ゲルのガス吸着特性の解析

イオン液体（[BMIM][TFSA]）および前項(1)にて構築した [BMIM][TFSA] ゲルの CO<sub>2</sub> 圧力変化に伴う CO<sub>2</sub> 吸着量の経時変化を測定した。（3. 研究成果の図 2）

その結果、低分子ゲル化剤の添加に伴う CO<sub>2</sub> 吸収量及び CO<sub>2</sub> 吸収速度への影響は見られず、液体の性能を維持したイオン液体のゲル化（固体化）を達成した。

3. 研究成果

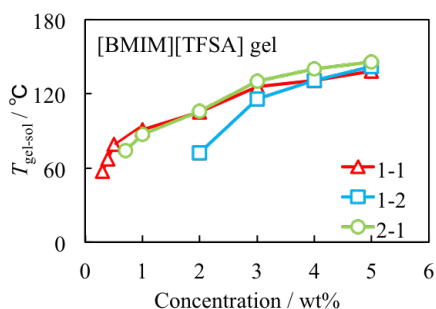


図 1 [BMIM][TFSA] ゲルのゾル-ゲル転移温度

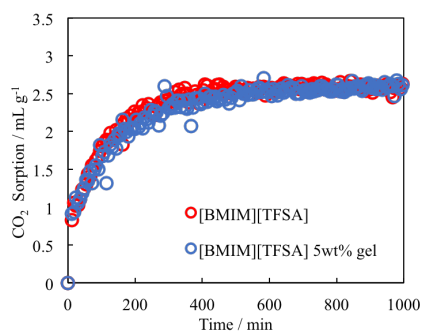


図 2 [BMIM][TFSA]（およびそのゲル）の CO<sub>2</sub> 吸収量の経時変化

【研究成果の概要】	
氏名	岡本 浩明
1. 研究題目	天然由来のバイオガスにおける CO2 分離材料の開発
別刷り参照	

## Regular Article

# Development of Novel Protic Ionic Liquid Gels Applied for CO<sub>2</sub> Separation Materials

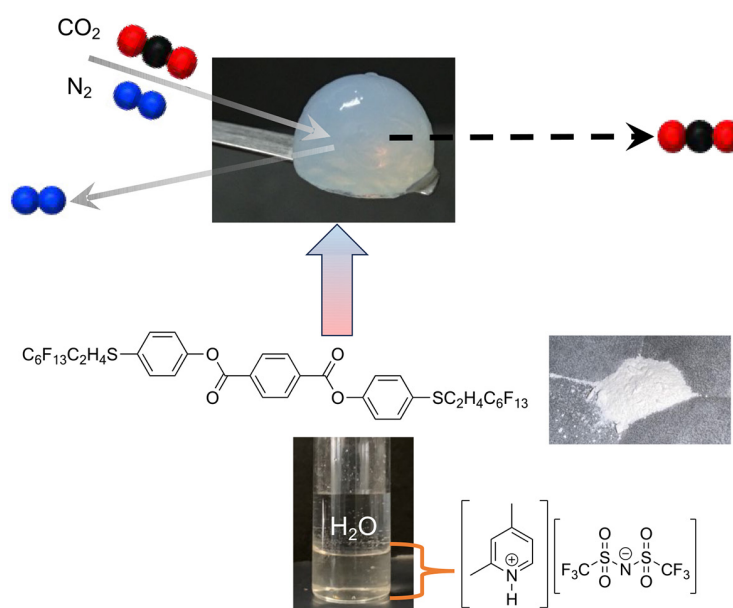
Kenta MATSUMOTO<sup>1)†</sup> , Takeru SUNADA<sup>1)†</sup>, Yuki MURATA<sup>1)</sup>, Tomohiro YOSHIDA<sup>1)</sup>, Yuki MORITA<sup>2)</sup> and Hiroaki OKAMOTO<sup>1)\*</sup> 

1) Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University

2) Advanced Technology Institute, Yamaguchi University

**Abstract:** Ionic liquids are salts, and their melting points were less than 100 °C under atmospheric pressure. In particular, ionic liquids, which melting point of them were less than room temperature under atmospheric pressure, have been researched in recent decades. Ionic liquids are well-known to designer's solvents since configuration of cation and anion are easily to change then specificity is exhibited. In this work, novel protic ionic liquids (PILs) which are applied for CO<sub>2</sub> sorption materials have been synthesized using aromatic amine such as alkylpyridine derivatives and *N,N*-dimethylaniline and bis(trifluoromethanesulfonyl)amide due to co-existing proton conductivity and hydrophobicity. Synthesized PILs exhibited hydrophobicity since 1-octanol–water partition coefficients were more than 0. Also, their ionic conductivities were approximately 10<sup>-3</sup> S cm<sup>-1</sup> at room temperature, and their mechanism of ionic conduction were different one compared with general electrolyte solution due to high viscosities. In addition, several PILs were high selectivity for CO<sub>2</sub> sorption compared with N<sub>2</sub>. Furthermore, PILs gelatinized with bis[4-(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-tridecafluorooctyl)phenyl] terephthalates due to improvement of mobility. Some of gel–sol transition temperatures of 5wt% gels were approximately 100 °C. The driving force of gelation with ionic liquids might be an entropy driven. Sorption selectivity for CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> were similar one before and after gelation.

**Keywords:** Ionic liquid; CCS; CO<sub>2</sub> sorption; Low-molecular gelator; fluorine.



Received November 14, 2023; Accepted March 1, 2024; Advance online published March 8, 2024; Published May 1, 2024

\* Corresponding author. E-mail: oka-moto@po.cc.yamaguchi-u.ac.jp, Address: Yamaguchi University, 2-16-1 Tokiwadai Ube Yamaguchi 755-8611

† These two authors contributed equally to this work.



© 2024 The Iron and Steel Institute of Japan. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

# CO<sub>2</sub>分離材料への応用に向けた 新規なプロトン性イオン液体ゲルの開発

松本 健太<sup>1)†</sup> · 砂田 武尊<sup>1)†</sup> · 村田 祐樹<sup>1)</sup> · 吉田 知宏<sup>1)</sup> · 森田 由紀<sup>2)</sup> · 岡本 浩明<sup>1)\*</sup>

Development of Novel Protic Ionic Liquid Gels Applied for CO<sub>2</sub> Separation Materials

Kenta MATSUMOTO, Takeru SUNADA, Yuki MURATA, Tomohiro YOSHIDA, Yuki MORITA and Hiroaki OKAMOTO

## 1. 緒言

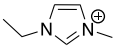
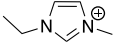
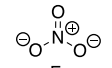
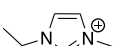
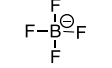
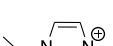
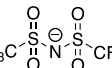
近年、CO<sub>2</sub>回収・利用・貯蔵 (Carbon-dioxide capture and storage: CCS) 技術が急速に発展している。現在では、CO<sub>2</sub>吸収材料としてモノエタノールアミン (Monoethanolamine: MEA, HOC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>) 水溶液<sup>1-3)</sup>による実用化が検討されており、現在ではCCS実証実験としてプラントに搭載されている例もある。このMEA水溶液による吸収の原動力は、CO<sub>2</sub>とアミノ基 (-NH<sub>2</sub>) や水との水素結合 (=化学吸収) であることが知られている。しかし、CO<sub>2</sub>は酸、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (H<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub> ⇌ HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> + H<sup>+</sup>) およびHOC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>は塩基として作用するため吸収能はpH変化に機敏に影響を受ける。回収されたCO<sub>2</sub>は海洋中に貯蔵されることがほとんどである。ところが、酸性雨や火山ガスなどの影響によりpHが減少する(酸性度が大きくなる)ことでプランクトンなどの生態系の破壊<sup>4)</sup>や海洋中のCO<sub>2</sub>が放出されると懸念されている。他方、MEA水溶液に吸収されたCO<sub>2</sub>を回収するためには非常に高いエネルギーコストが必要とされる。このことが、CO<sub>2</sub>の再利用に対して大きな障壁となっている。

ここ数年、上述した生態系などへの影響の低減やCO<sub>2</sub>の再利用を目的とした低エネルギーコストで回収するための材料の検討が進められている。そこで水素結合や化学吸収を求めない非水系のCO<sub>2</sub>吸収材料が着目されている。この中で、[BMIM][TFSA] (1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl) amide, Fig.1) などの疎水性イオン

液体によるCO<sub>2</sub>吸収が期待されている<sup>5-8)</sup>。イオン液体は、陽イオン (カチオン) と陰イオン (アニオン) からなる塩でありイオン半径を大きくすることで静電相互作用を弱めることにより液体として存在できる (Table 1)<sup>9)</sup>。定義としては常圧で融点が100℃以下である塩であるが、一般には、常温常圧で液体として存在するイオン液体が研究ターゲットとして広く取り扱われている<sup>10)</sup>。カチオンとアニオンの選択によって物性を制御できることから、「デザイン性溶媒」<sup>11)</sup>と呼ばれている。疎水性イオン液体による吸収の原動力は、非常に弱い分子間相互作用 (=物理吸収) であり、圧力制御によってCO<sub>2</sub>を選択的に吸収または放出することが可能であり、イオン液体の魅力である。物理吸収するイオン液体において、CO<sub>2</sub>吸収量はカチオン種ではなくアニオン種に起因するものが多く、[TFSA]<sup>-</sup>を有するイオン液体がCO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>選択吸収特性が比較的優れている<sup>5,7)</sup>。

他方、CO<sub>2</sub>吸収材料として応用検討が進められているものの大半が液体である。液体の利用および貯蔵には専用の

Table 1. Melting points of salts (ion pairs).<sup>a)</sup>

Cation	Anion	m.p. / °C
Na <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	801
Cs <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	645
(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	241
	Cl <sup>-</sup>	87
		38
		15
		-3

a) They cited from ref. 8).

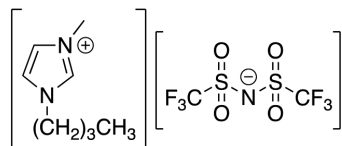


Fig. 1. Chemical structure of [BMIM][TFSA].

2023年11月14日受付 2024年3月1日受理 2024年3月8日早期公開 2024年5月1日発行 (Received November 14, 2023; Accepted March 1, 2024; Advance online published March 8, 2024; Published May 1, 2024)

1) 山口大学大学院創成科学研究科 (Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University)

2) 山口大学総合技術部 (Advanced Technology Institute, Yamaguchi University)

\* Corresponding author. E-mail: oka-moto@po.cc.yamaguchi-u.ac.jp, Address: Yamaguchi University, 2-16-1 Tokiwadai Ube Yamaguchi 755-8611

† These two authors contributed equally to this work.



© 2024 The Iron and Steel Institute of Japan. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives license (https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.ja).

容器が必要であることや、利用後の処理についても適切な方法で実施しなければ環境破壊につながるなどの点から取り扱いが煩雑になりがちである。そこで多孔質材料にイオン液体を担持させた液体支持膜 (Supporting Liquid Membranes: SLM) としての応用が期待されている。しかし、SLMは多孔質中にイオン液体を担持している駆動力は弱い相互作用であるため、加圧することにより漏液するといったデメリットが存在する。

本研究では、(1) 化学吸収と物理吸収を併用して吸収量の増大を図る新規なハイブリッドCO<sub>2</sub>吸収液の開発と(2) SLMに代わる新たな擬似固体化材料の開発を目的として行った。(1)と(2)の研究戦略を下記にそれぞれ記す。

(1) 新規なハイブリッドCO<sub>2</sub>吸収液として疎水性を示すプロトン性イオン液体 (PILs)<sup>12,13)</sup>を中和反応により合成した (Fig.2)。PILsのアニオン種となる酸には、トリフルオロメチル基 (-CF<sub>3</sub>)の静電相互作用によって疎水性を高めるために、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド (H-TFSA)を選択し、カチオン種となる

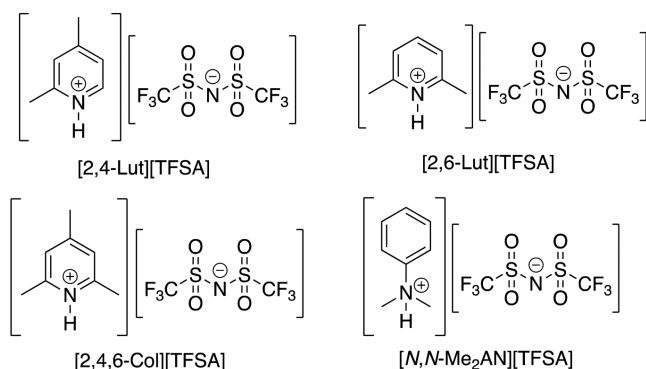


Fig. 2. Chemical structures of [2,4-Lut][TFSA], [2,6-Lut][TFSA], [2,4,6-Col][TFSA] and [N,N-Me<sub>2</sub>AN][TFSA].

塩基には、ピリジン誘導体やアニリン誘導体などの芳香族アミンを選択した。これにより、[TFSA]<sup>-</sup>に起因する物理吸収の効果と芳香族アンモニウムカチオンの-N<sup>+</sup>HR<sub>2</sub>による化学吸収が期待できる。合成したPILsと比較対象として[BMIM][TFSA]の融点、水への溶解度、イオン伝導度といった基礎物性とこれらのCO<sub>2</sub>吸収特性を解析した。

(2) 漏液の防止を目的として、我々がこれまで研究してきた「低分子量有機ゲル化剤」<sup>14-20)</sup>(以下、ゲル化剤)を基軸に、[BMIM][TFSA]やHPILsをゲル化させたときに、ゲルが高い熱安定性を示すように設計した新規なゲル化剤を合成した。これらを用いて調製したゲルは、熱可逆的にゾル・ゲル転移する物理ゲルである (Fig.3)。そこで、物理ゲルとしての物性評価として重要なイオン液体ゲルの熱物性を解析した。さらに、イオン液体ゲルのCO<sub>2</sub>吸収特性を解析することにより、ゲル化によるイオン液体が有するCO<sub>2</sub>吸収能へ与える影響を考察した。

## 2. 実験

### 2.1 合成

PILsおよびゲル化剤の合成原料は、Combi-blocks Co. Ltd., BLD Pharm Co. Ltd., Sigma-Aldrich Co. LCC., 関東化学工業株式会社, 東京化成工業株式会社, ナカライテスク株式会社, 富士フィルム和光純薬工業株式会社の市販品(純度95%以上)を精製することなく使用した。

PILsおよびゲル化剤の合成スキームをFig.4およびFig.5, 6にそれぞれ示し、詳細な合成手順はSupporting Informationに示す。

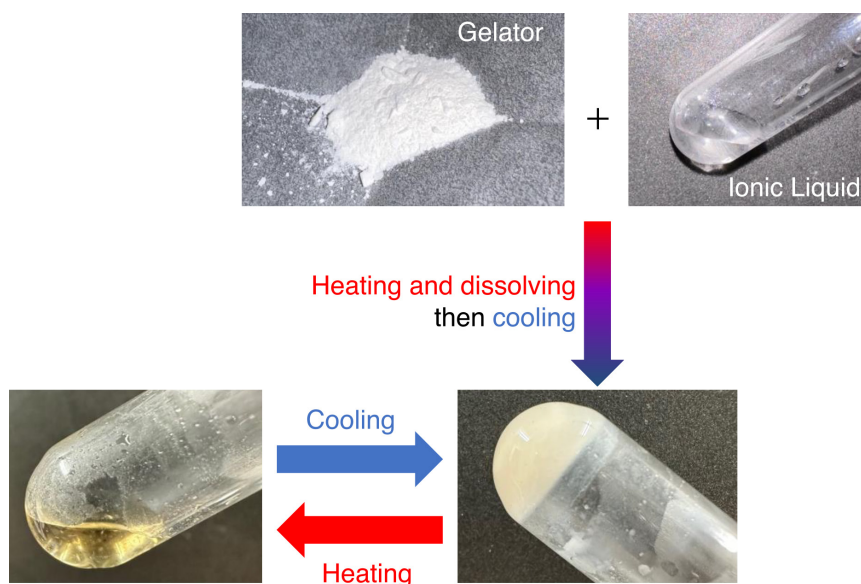


Fig. 3. Schematic diagram of low-molecular gelators. (Online version in color.)



## 2・2 同定, 分析

2・1で合成した化合物が目的生成物であることを確認するために以下の手法を用いて行った。

固体の化合物を合成した際の純度検定の一つであり化合物ごとの固有値となる融点 (melting point: m.p.) は株式会社ジェイ・サイエンス製の微量融点測定器RF-10Aを使用して測定した。

核磁気共鳴 (Nuclear magnetic resonance: NMR) スペクト

ルは生成物の<sup>1</sup>Hの結合位置とその数を確認するものであり、日本電子株式会社製のJMN-ECZ500 (500 MHz) を使用して測定した。測定溶媒には重水素化クロロホルムCDCl<sub>3</sub> (内部標準: CH<sub>3</sub> in tetramethylsilane = 0 ppm) または重水素化ジメチルスルホキシドDMSO-*d*<sub>6</sub> (内部標準: CH<sub>3</sub> in DMSO = 2.49 ppm) を使用した。

生成物に含まれている官能基を同定するために行った赤外吸収 (Infrared absorption: IR) スペクトルは株式会社島津

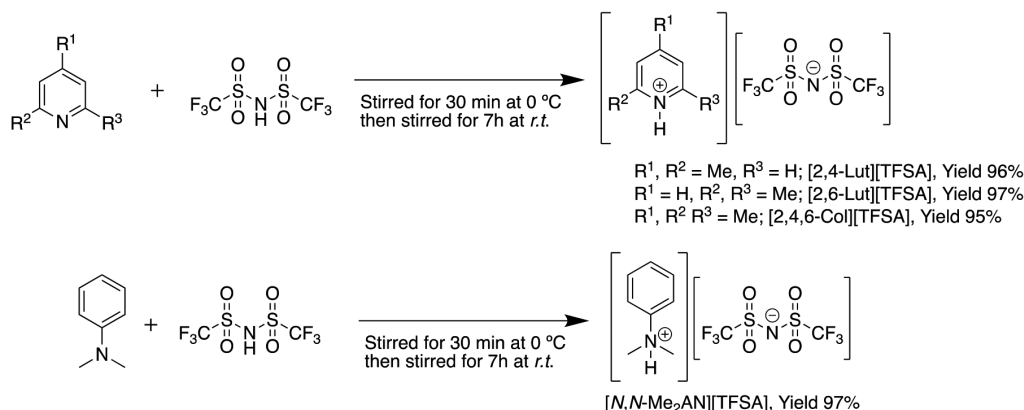


Fig. 4. Synthetic schemes of PILs.

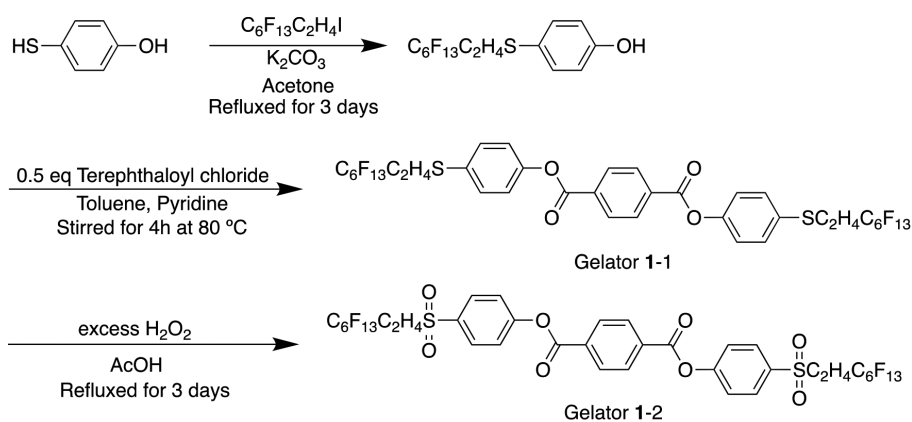


Fig. 5. Synthetic scheme of gelator 1.

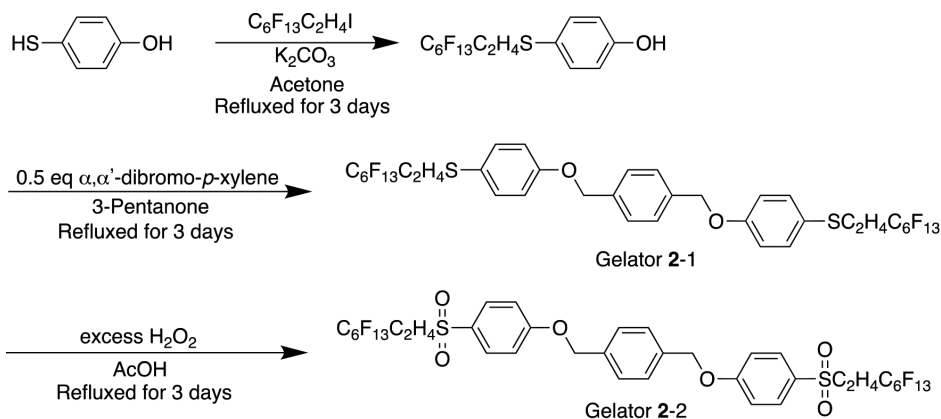


Fig. 6. Synthetic scheme of gelator 2.

製作所製のIR-Prestige21を使用した。測定法は臭化カリウム錠剤法 (KBr disc) またはSpecac Ltd.製のQuestを用いた全反射測定 (Attenuated total refraction: ATR) 法を用いて測定した。

ゲル化剤の純度検定は、元素分析の代替として高速液体クロマトグラフィー (High performance liquid chromatography: HPLC) を使用して行った。HPLCは株式会社島津製作所製のHPLCユニット (紫外可視分光光度計検出器: SPD-20A, システムコントローラ: CBM-20A, カラムオープン: CTO-20A, カラム: ODS-H, 送液ユニット: LC-20AT) を使用した。移動相にはHPLC用99.7%メタノール (関東化学工業株式会社製) を使用し、送液速度は $1.0 \text{ mL min}^{-1}$ とした。

### 2・3 イオン液体の基礎物性およびCO<sub>2</sub>吸収特性評価

イオン液体の熱物性は日立ハイテックサイエンス社製DSC7000Xによる示差走査熱量 (Differential scanning calorimetry: DSC) 測定により行った。

イオン液体の粘度は株式会社UBM製のRheosol-G1000Tを用いた動的粘弾性評価 (周波数: 0.1 Hz, 温度: 20°C) から算出した。

イオン液体の水への溶解性を定量的に評価するために、1-オクタノール-水分配係数 ( $\log P_{ow}$ ) の推定を行った。推定方法は1-オクタノールと水の混合溶液を3:1, 1:1, 1:3 (vol/vol) の三種類調製し、その中にイオン液体を滴下して得られた混合試料を攪拌・静置した後にHPLCによる外部標準法によって推定した。

イオン液体のカチオンの慣性半径 (Radius of gyration:  $R_g$ ) はGaussian 16プログラム<sup>22)</sup>を用いたDFT計算によって算出した。DFT計算による構造最適化における交換相関汎関数はB3LYPを使用し、基底関数は6-311G (d,p) を使用した。得られた出力ファイルからX-Ability社のWinmostar 11.3のアドオンを用いて $R_g$ を算出した。

イオン伝導度は、溶液抵抗の逆数であり、抵抗値は電気

化学測定システム (Solartron analytical 1280C) を使用して、周波数範囲を0.1–20000 Hz, 印加電圧を10 mVに設定し、定電位型交流インピーダンス法で測定した。温度制御はエスベック株式会社製の小型環境試験器SU-642で行った。測定セルは二極式メタルセル (宝泉株式会社HSフラットセル) を使用し、セパレーターはガラス繊維濾紙 (東洋濾紙株式会社GB-100R) を使用し、作用極と対極には白金プレートを使用した。

CO<sub>2</sub>吸収量は、高圧ガス吸収量測定装置 (マイクロトラック・ベル株式会社 MSB-AD-YMO) を用い、磁気浮遊天秤の測定条件を3ポジションシステムに設定し、重量法によって測定した。装置の概略図をFig.7に示す。

### 2・4 ゲル化能

ゲル化能の評価は最低ゲル化濃度測定とゲル-ゾル転移温度測定で行った。前者は、ゲルを形成する溶媒に対するゲル化剤の最小添加量であり、最低ゲル化濃度が低いと優れたゲル化剤といえる。また、後者はゲルの熱安定性について議論できる。ゲル化能評価の一連の流れは次のとおりである。(1) サンプル管 (12 mm $\phi$ ) に約3.5 mg程度のゲル化剤を量り取った。(2) 溶媒を適量加えてサンプル管を加熱し、M&S Instruments社製のVORTEX-GENIE 2 Mixerを用いて激しく攪拌した。(3) 放冷した後、溶液の状態を目視で確認した。このとき、固体状態ならば「ゲル」、液体状態ならば「ゾル」とした。ゲルと判断した場合はさらに溶媒を加えて最低ゲル化濃度を決定した。(4) ゲルをリボンヒーターで加熱していき、ゲルから液漏れが確認できた温度を、「ゲル-ゾル転移温度」とした。

## 3. 結果と考察

### 3・1 イオン液体の基礎物性

合成したPILsと市販の疎水性イオン液体である[BMIM][TFSA]の基礎物性をTable 2に示す。

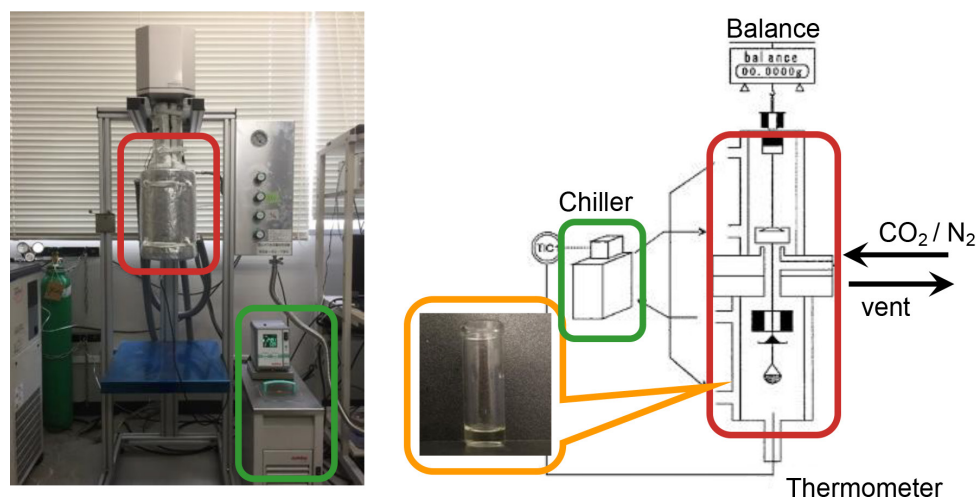


Fig. 7. Image of gas sorption measuring device and flow path diagram. (Online version in color.)

融点またはガラス転移点 (glass transition temperature:  $T_g$ ) は室温以下であることから、イオン液体が通常液体として存在しうることを確認した。また、通常の有機液体の密度は1以下であることが多いが、PILsの密度は約  $1.5 \text{ g cm}^{-3}$  と有機液体としては高い値を示した。加えて、PILsの粘度においても、 $1\text{--}3 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  程度と一般的な溶媒より高い値を示した。さらに、 $\log P_{ow}$  が  $0.29\text{--}1.4$  程度となった。つまり、1-オクタノール-水混合溶媒にPILsを溶解させたときの1-オクタノール相中のPILs濃度が水相中のその1.9–25倍となったことからPILsが疎水性であることを定量的に確認した。

また、イオン液体におけるイオン伝導度の温度依存性を示す Arrhenius plot を Fig. 8 に示す。イオン伝導度の温度依存性は、イオン液体の物質の移動度や分子運動の指標を知る方法の一つであり、イオン伝導のメカニズムを推定する上で重要なパラメータである。

$20^\circ\text{C}$  におけるイオン伝導度は  $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  であり、温度を上昇させるとイオン伝導度は指数関数的に上昇することが確認できた。また、水の沸点である  $100^\circ\text{C}$  以上でも高いイオン伝導性を有していることから、水分濃度に依存することなく、イオン液体の高いイオン移動性能を発揮できることが示唆された。また、式 (1) に示す Vogel<sup>23)</sup>-Fulcher<sup>24)</sup>-Tammann<sup>25)</sup> (VFT) 式による最小二乗法を用いたフィッティングを行って得られた VFT パラメータを Table 3 に示す。VFT パラメータは頻度因子  $A$ 、見かけの活性化エネルギー  $B$ 、理想ガラス転移点  $T_0$  が得られる。見かけの活性化エネルギーからはイオンの移動メカニズムが推定できる。また、理想ガラス転移点からは極低温におけるイオン液体の挙動についての指標となる。

$$\sigma = \frac{A}{\sqrt{T}} \exp\left[-\frac{B}{k_B N_A (T - T_0)}\right] \dots\dots\dots (1)$$

$A$ : pre-exponential factor [ $\text{S cm}^{-1} \text{ K}^{-1/2}$ ],  $B$ : activation energy [ $\text{J mol}^{-1}$ ],  $k_B$ : Boltzmann's constant [ $\text{J K}^{-1}$ ],  $N_A$ : Avogadro number [ $\text{mol}^{-1}$ ],  $T_0$ : ideal glass transition temperature [ $\text{K}$ ].

得られた VFT パラメータのうち、見かけの活性化エネルギー  $B$  と理想ガラス転移点  $T_0$  について議論する。

まず  $B$  について、水素結合の結合エネルギーは約  $20 \text{ kJ}$

$\text{mol}^{-1}$  であることから、[2,6-Lut][TFSA] 以外は水素結合がイオン伝導に関与しにくい環境であることが示唆された。[2,6-Lut][TFSA] のイオン伝導における活性化エネルギー ( $= 20.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) は、水素結合の結合エネルギーとほぼ同等であった。このことから、イオン伝導は水素結合を介していることがわかる。水素結合は分子間相互作用の中で最大の結合力をもつことから、イオン伝導においてカチオンおよびアニオンが見かけ上のイオンクラスターを形成している可能性が示唆された。次に  $T_0$  について、[2,4,6-Col][TFSA] および [N,N-Me<sub>2</sub>AN][TFSA] における DSC で検出した  $T_g$  と比較すると、どちらも  $T_0$  の方が  $10 \text{ K}$  以上高かった。ガラス転移は準安定状態であり、 $T_0$  は分子やイオンが移動することができる最低の温度である。通常、固体状態のエ

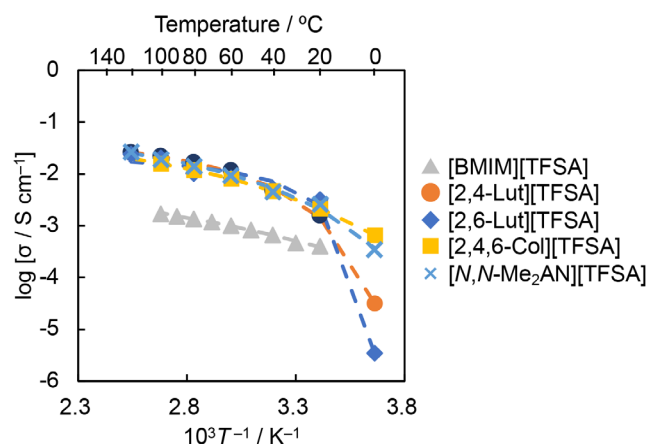


Fig. 8. Arrhenius plots of ionic conductivity for [BMIM][TFSA] and PILs. (Online version in color.)

Table 3. VFT parameters for ionic conduction of [BMIM][TFSA] and PILs.<sup>a)</sup>

Ionic liquids	$A$ / $\text{S cm}^{-1} \text{ K}^{1/2}$	$B$ / $\text{kJ mol}^{-1}$	$T_0$ / K
[BMIM][TFSA]	0.71	5.82	143
[2,4-Lut][TFSA] <sup>b)</sup>	2.62	2.00	241
[2,6-Lut][TFSA] <sup>b)</sup>	287	20.9	0
[2,4,6-Col][TFSA]	3.66	3.60	199
[N,N-Me <sub>2</sub> AN][TFSA]	3.43	2.76	221

a)  $A$ ,  $B$  and  $T_0$  indicate pre-exponential factor, apparent activation energy and ideal glass transition temperature, respectively. b) Fitting data used except  $T = 0^\circ\text{C}$  (273 K).

Table 2. Physicochemical properties of [BMIM][TFSA] and PILs.

Ionic liquids	Molecular weight	Density / $\text{g cm}^{-3}$	Melting point / $^\circ\text{C}$	Viscosity / $\text{Pa}\cdot\text{s}$	$\log P_{ow}$
[BMIM][TFSA] <sup>a)</sup>	419	1.44	1	$5.2 \times 10^{-2}$	$> 0$
[2,4-Lut][TFSA]	388	1.47	-8	2.8	$0.96 \pm 0.20$
[2,6-Lut][TFSA]	388	1.51	8	$7.6 \times 10^{-4}$	$0.74 \pm 0.29$
[2,4,6-Col][TFSA]	402	1.49	$-85^b)$	1.1	0.29
[N,N-Me <sub>2</sub> AN][TFSA]	402	1.52	$10 (-72^b)$	2.8	$1.1 \pm 0.29$

a) It cited from ref. 21). b) Glass transition temperature determined by DSC.



ントロピーよりガラス状態のエントロピーが大きいため、 $T_0$ より $T_g$ の方が高い温度を示す。しかし、これらの結果から、[2,4,6-Col][TFSA]および[N,N-Me<sub>2</sub>AN][TFSA]は $T_0 > T_g$ であることから、極低温でガラス状態が結晶状態より安定状態である矛盾が生じる。一方で、これらの粘度は他のPILsと比較しても高い粘度であり、固体のような秩序構造をとりやすい。しかし、固体と比較して高いイオン伝導性が見られることから、液体としての性質が顕著に現れている。そのため、これらはカチオンとアニオンがある程度の規則性を持つガラス状態に近い状態で存在するために、 $T_0$ が高くなるといった通常とは異なる挙動を示した可能性が示唆される。

また、20°Cにおけるモルイオン伝導度と粘度の関係を表したWalden plot<sup>26-28)</sup>をFig.9に示す。このWalden plotからイオン伝導のメカニズムを推定することができる。通常の塩を添加した分子性液体におけるイオン伝導は、イオンとその周りの溶媒で形成したクラスターが移動することで起こるVehicle機構が提案されている<sup>29)</sup>。一方で通常とは異なるイオンが完全解離している系では、カチオンまたはアニオン同士で作用する静電的な斥力とカチオン-アニオン間で作用する静電引力に起因してイオンがホッピングするようにみなすことができる。これらによるイオン伝導のメカ

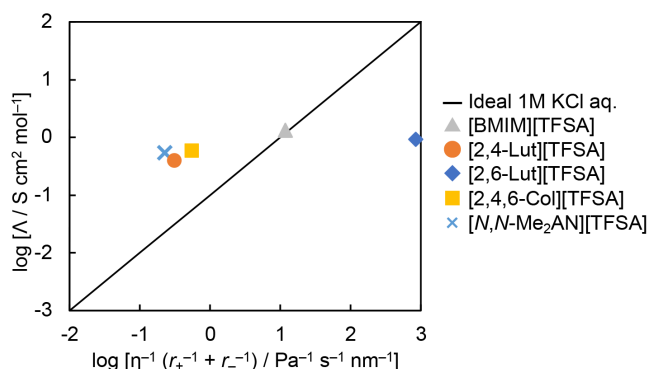


Fig. 9. Walden plots for [BMIM][TFSA] and PILs. (Online version in color.)

ニズムとして、Grotthuss機構と提案されている<sup>29)</sup>。Walden plotの直線 ( $\eta \propto \Lambda$ ) は、1M KCl水溶液における理想直線を表しており、イオンが完全解離していると仮定している。Vehicle機構でイオンが伝導する通常の系では、この理想直線から下にプロットが存在する。一方で、この理想直線より上にプロットが存在するときはイオンが完全解離しており、さらに左に存在すると、Grotthuss機構にてイオン伝導が起こると考えられている。

[2,6-Lut][TFSA]は理想直線より下にプロットが存在することからイオンが完全解離せず、Vehicle機構によってイオンが伝導することが示唆される。一方で、その他のPILsについては、Walden plot上で理想直線から左上にプロットが存在した。そのため、これらは通常の分子性液体とは異なるGrotthuss機構でイオンが伝導することが示唆された。

### 3・2 イオン液体のCO<sub>2</sub>吸収特性

磁気浮遊天秤を用いて得られた各分圧におけるCO<sub>2</sub> / N<sub>2</sub>吸収量を表す吸収等温線をFig.10に示す。CO<sub>2</sub>の水への溶解度は、1 MPaの加圧で約 $4.5 \times 10^{-3} \text{ mL g}^{-1}$ である<sup>30,31)</sup>のに対し、[2,6-Lut][TFSA]のCO<sub>2</sub>吸収量は約 $13 \text{ mL g}^{-1}$ 、他のPILsや[BMIM][TFSA]が1 MPaの加圧で約 $20 \text{ mL g}^{-1}$ であった。このことから、PILsや[BMIM][TFSA]はCO<sub>2</sub>吸収特性をイオン液体に付与できていることが示唆される。一方で、[2,6-Lut][TFSA]と他のPILや[BMIM][TFSA]を比較すると、後者の方がCO<sub>2</sub>をより多く吸収する結果となった。これは、[2,6-Lut][TFSA]のカチオンとアニオンがクラスターを形成していることにより、CO<sub>2</sub>との相互作用や結合を阻害しているためだと考えられる。他方、他のPILsは既存の[BMIM][TFSA]と同等(1 MPaの加圧で約 $20 \text{ mL g}^{-1}$ )のCO<sub>2</sub>吸収量が得られた。

また、得られた吸収量からモル分率(=CO<sub>2</sub>吸収量[mo] / (CO<sub>2</sub>吸収量[mo] + 吸収させたPILsの物質質量[mo]))へ変換し、得られた等温線の傾きからヘンリーの法則(分圧=ヘンリー定数 $H \times$ モル分率)<sup>32,33)</sup>にしたがって計算したヘンリー定数 $H$ をTable 4に示す。ヘンリー定数は対象物質の吸収剤への吸収しにくさを表す尺度として用いられてお

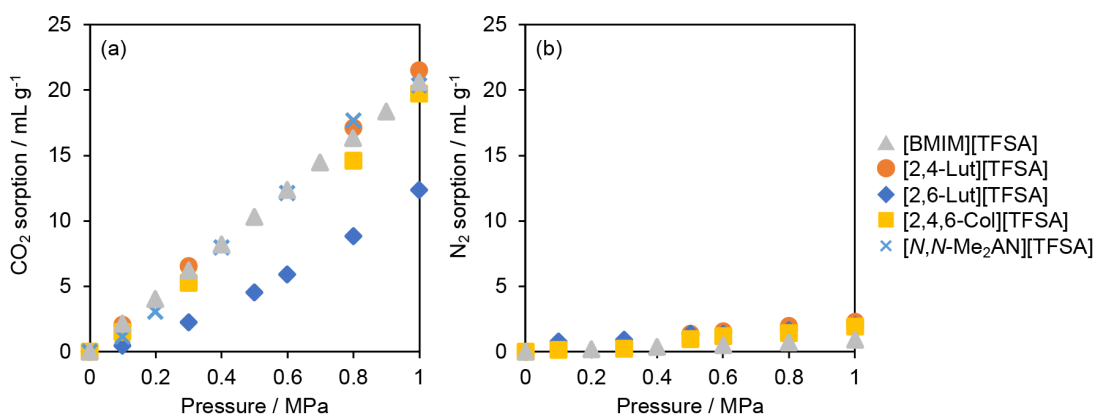


Fig. 10. (a) CO<sub>2</sub> and (b) N<sub>2</sub> sorption isotherms for [BMIM][TFSA] and PILs. (Online version in color.)

り、この値が小さいほど吸収しやすいといえる。

ここで、CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>吸収選択性を比較するために、N<sub>2</sub>におけるヘンリー定数とCO<sub>2</sub>におけるヘンリー定数の比 ( $H_{N_2}/H_{CO_2}$ ) を見ると、[BMIM][TFSA]が16.4、[N,N-Me<sub>2</sub>AN][TFSA]は9.57、そのほかのPILsは6–8程度であり、CO<sub>2</sub>を選択的に吸収することを確認した。一方で、PILsは[BMIM][TFSA]と比較して $H_{N_2}/H_{CO_2}$ が低い結果となった。これは、アニオンはすべて[TFSA]<sup>-</sup>であるため、カチオン構造がCO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>吸収選択性へ影響を与えたと考えられる。ここで、カチオンの構造によるCO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>吸収選択性を考察するために、DFT計算から求めた慣性半径 $R_g$ は、[BMIM]<sup>+</sup> ( $R_g = 0.326$  nm) > [N,N-Me<sub>2</sub>AN]<sup>+</sup> ( $R_g = 0.261$  nm) > [2,4,6-Col]<sup>+</sup> ( $R_g = 0.276$  nm) > [2,4-Lut]<sup>+</sup> ( $R_g = 0.256$  nm) > [2,6-Lut]<sup>+</sup> ( $R_g = 0.254$  nm) という順で小さくなった。 $R_g$ はカチオンを球体とした時の重心から末端までの半径である。この値が大きいほどカチオンの系中での空間的な占有率が大きいいため、ガスの透過に影響を与える可能性がある。今回の系では、カチオンの $R_g$ における大小と $H_{N_2}/H_{CO_2}$ の大小が一致した。そのため、アニオンが同一のイオン液体において、CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>吸収選択性はカチオンの系中での空間的な占有率に依存する可能性が示唆された。

### 3.3 ゲル化能

ゲル化剤をPILsおよび[BMIM][TFSA]にそれぞれ加熱溶解し室温まで放冷して調製したゲルの熱安定性の指標となるゲル-ゾル転移温度 (Gel-sol transition temperature;  $T_{gel-sol}$ ) を Fig.11 に示す。

ゲル化剤1-2は非常に高い融点と分子構造に起因してイ

Table 4. Henry's constant ( $H$ ) with [BMIM][TFSA] and PILs.

Ionic liquids	$H_{CO_2}$ / MPa	$H_{N_2}$ / MPa	$H_{N_2}/H_{CO_2}$
[BMIM][TFSA]	3.64	59.8	16.4
[2,4-Lut][TFSA]	3.70	25.0	6.76
[2,6-Lut][TFSA]	5.61	34.7	6.19
[2,4,6-Col][TFSA]	3.77	30.1	7.98
[N,N-Me <sub>2</sub> AN][TFSA]	3.50	33.5	9.57

オン液体との親和性が低く、[BMIM][TFSA]とPILsをゲル化することが出来なかった。それ以外においては5 wt%ゲルにおいて、 $T_{gel-sol}$ が100℃を超えることを確認した。特に、化合物1-1で形成した5 wt%[BMIM][TFSA]ゲルの $T_{gel-sol}$ は138℃であった。また、ゲル化剤の添加量を減らすことにより $T_{gel-sol}$ が対数関数的に減少した。これらの熱力学的挙動 (標準生成エンタルピー $-\Delta H_f^\circ$ , 標準生成エントロピー $-\Delta S_f^\circ$ ) を調べるために、ゲル化剤1-1に着目して式 (2) に示す van't Hoff式<sup>34,35</sup>を用いてフィッティングした結果を Fig.12

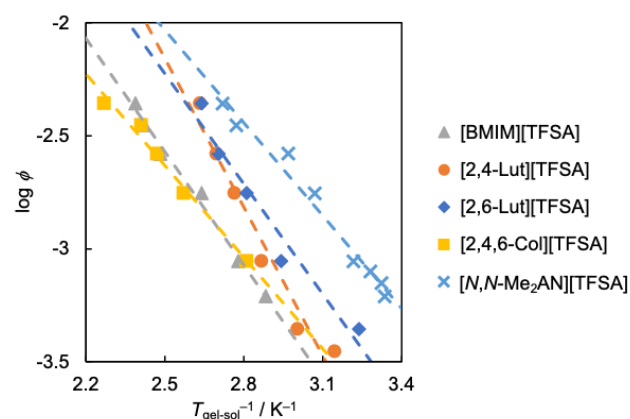


Fig. 12. Van't Hoff plots for Gel-sol transition of [BMIM][TFSA] and PIL gels with compound 1-1. (Online version in color.)

Table 5. Thermodynamic behaviors for gelation with [BMIM][TFSA] and PILs using gelator 1-1.

Ionic liquids	$\Delta H_f^\circ$ / kJ mol <sup>-1</sup>	$\Delta S_f^\circ$ / kJ mol <sup>-1</sup>
[BMIM][TFSA]	13.9	13.4
[2,4-Lut][TFSA]	18.2	27.7
[2,6-Lut][TFSA]	13.5	15.3
[2,4,6-Col][TFSA]	11.2	6.22
[N,N-Me <sub>2</sub> AN][TFSA]	11.4	11.6

\*  $\Delta H_f^\circ$  and  $\Delta S_f^\circ$  indicate standard molar enthalpy of formation and standard molar entropy of formation, respectively.

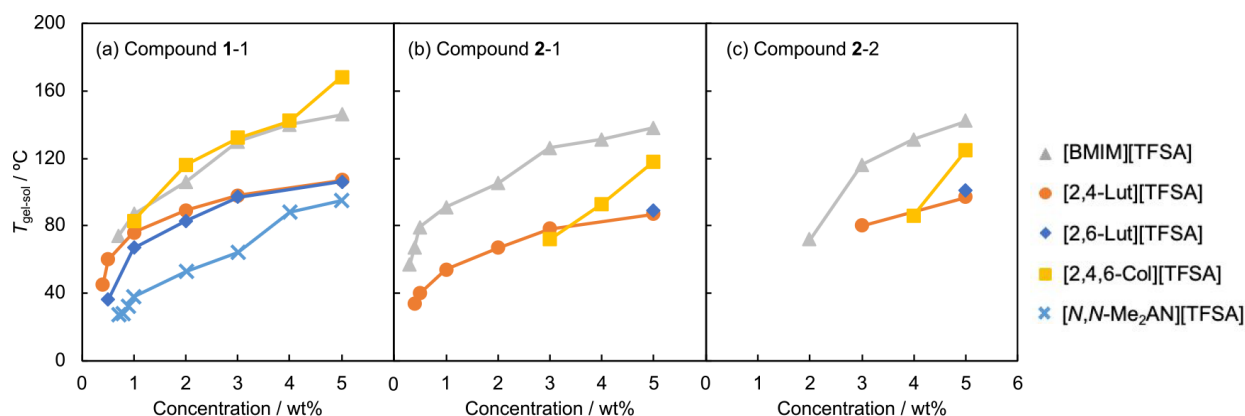


Fig. 11. Gel-sol transition temperatures of [BMIM][TFSA] and PIL gels. (Online version in color.)

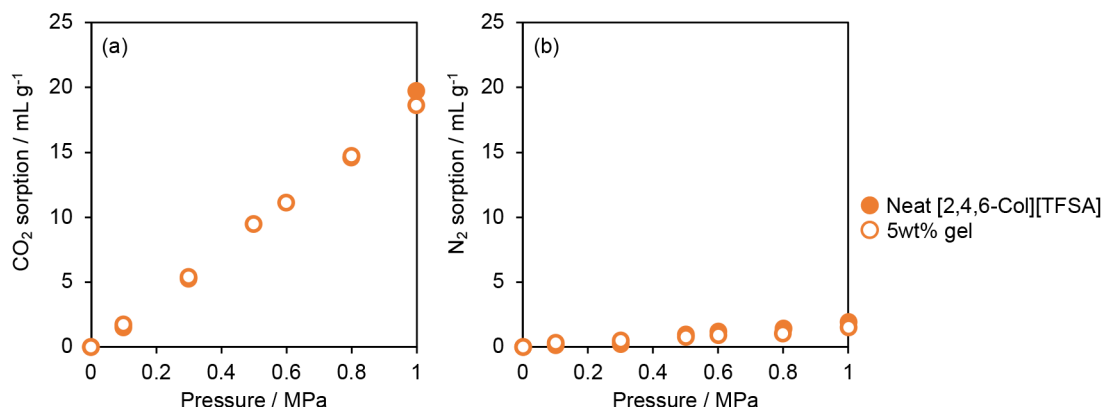


Fig. 13. (a) CO<sub>2</sub> and (b) N<sub>2</sub> sorption isotherms for [2,4,6-Col][TFSA] and 5 wt% its gel with compound 1-1. (Online version in color.)

Table 6. Henry's constant ( $H$ ) with [2,4,6-Col][TFSA] and 5 wt% gel formed by compound 1-1.

Sample	$H_{\text{CO}_2}$ / MPa	$H_{\text{N}_2}$ / MPa	$H_{\text{N}_2}/H_{\text{CO}_2}$
Neat	3.77	30.1	7.98
5 wt% gel	3.92	44.4	11.3

および Table 5 にそれぞれ示す。

$$\log \phi = \frac{2.303}{R} \left( -\frac{\Delta H_f^\circ}{T_{\text{gel-sol}}} + \Delta S_f^\circ \right) \dots \dots \dots (2)$$

$\phi$ : molar fraction [-],  $R$ : gas constant [ $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ ],  $T_{\text{gel-sol}}$ : absolute temperature for gel-sol transition [K],  $\Delta H_f^\circ$ : standard molar enthalpy of formation, and  $\Delta S_f^\circ$ : standard molar entropy of formation.

反応の自発進行性はギブス自由エネルギー $\Delta G$ で議論することができ、 $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ で表される。ここで、 $\Delta G < 0$ であるとき反応が自発的に進行する。今回の系では、 $\Delta H_f^\circ$ が正の値となったことからゲル化は吸熱反応で進行する。このとき、自発反応を進行させるためには $\Delta H_f^\circ < T\Delta S_f^\circ$ である必要がある。つまり、 $\Delta S_f^\circ$ が自発反応を進行するためのパラメータとなるため、ゲル化の駆動力は系の乱雑さを表すエントロピー駆動によるものであると示唆された。

### 3・4 イオン液体ゲルのCO<sub>2</sub>吸収特性

ゲル化剤1-1で調製した5 wt%[2,4,6-Col][TFSA]ゲルを用いて3・2と同様に測定した各分圧におけるCO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>吸収量を表す吸収等温線をFig.13に示す。また、Fig.13から求めたヘンリー定数をTable 6に示す。[2,4,6-Col][TFSA]と5 wt%ゲルのCO<sub>2</sub>吸収量を比較した時に、前者は1 MPaの加圧で19.7 mL g<sup>-1</sup>に対して後者は1 MPaの加圧で18.6 mL g<sup>-1</sup>とほぼ同じ値であった。また、 $H_{\text{N}_2}/H_{\text{CO}_2}$ においても[2,4,6-Col][TFSA]のみの場合は7.98に対し5 wt%ゲルでは11.3と高いCO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>吸収選択性を維持できた。そのため、ゲル化してもイオン液体自身の高いCO<sub>2</sub>吸収能を維持できていると言える。これは、ゲル化剤の濃度が5 wt%と少量

である(つまり、[2,4,6-Col][TFSA]の濃度が95 wt%)であるため、[2,4,6-Col][TFSA]の性能が顕著に現れたためと示唆される。

## 4. 結言

本研究では、新たなCO<sub>2</sub>吸収材料への応用を目的として疎水性かつCO<sub>2</sub>を吸収しやすいH<sup>+</sup>を有するプロトン性イオン液体を塩基であるピリジン誘導体またはアニリン誘導体と強酸であるビス(トリフルオロメタン)スルホニルアミドの中和反応によって合成し、それらの種々の基礎物性とCO<sub>2</sub>およびN<sub>2</sub>吸収量を解析した。合成したPILsは一般的な有機液体と比較して高粘度であり、また、疎水性を示すことを定量的に確認した。また、イオン伝導度は室温で10<sup>-3</sup> S cm<sup>-1</sup>であり、水の沸点以上でも高いイオン伝導性を示すことから、水分濃度に依存することなくイオンが移動できることを確認した。さらに、これらのCO<sub>2</sub>吸収量およびN<sub>2</sub>吸収量を比較した時に前者の方が多かったため、CO<sub>2</sub>を選択的に吸収することが示唆された。

加えて、実際のモジュールへの応用を検討する上で、低分子ゲル化剤を用いてイオン液体ゲルを調製して、これらの熱物性とCO<sub>2</sub>およびN<sub>2</sub>吸収量を解析した。ゲルの熱安定性を示すゲル-ゾル転移温度が5 wt%ゲルで100–170°Cと高く、ゲル化はエントロピー駆動により起こることが示唆された。また、PILsと5 wt%ゲルで比較した時に吸収量とヘンリー定数に差が見られなかった。そのため、ゲル化してもイオン液体自身もつCO<sub>2</sub>吸収能を維持できていると示唆された。

今後は、さらに熱安定性の高いゲル化剤の開発を行い、CO<sub>2</sub>透過率やCO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>分離係数の算出を行う予定である。

### Supporting Information:

[Synthetic procedures for PILs, compounds 1 and 2]. This material is available on the website at <https://doi.org/10.2355/tetsutohagané.TETSU-2023-109>

## 謝辞

本研究は、一般社団法人日本鉄鋼協会・第29回 鉄鋼研究振興助成をはじめ、独立行政法人日本学術振興会・科学研究費 基盤研究 (B) [22H03781], 国立研究開発法人科学技術振興機構・次世代研究者挑戦的研究プログラム [JPMJSP2111], 一般社団法人ササクラ環境科学財団・第6回一般研究助成, 山口大学基金, パロマ環境技術開発財団などの支援により実施しました。また、文部科学省先端研究基盤共用促進事業 (コアファシリティ構築支援プログラム) JPMXS0440400023 で共用された機器および九州大学情報基盤研究開発センター研究用計算機システム (山口大学包括契約) を利用した成果です。

## 文 献

- 1) L.Faramarzi, D.Thimsen, S.Hume, A.Maxon, G.Watson, S.Pedersen, E.Gjernes, B.F.Fostås, G.Lombardo, T.Cents, A.K.Morken, M.I.Shah, T.de Cazenove and E.S.Hamborg: *Energy Procedia*, **114**(2017), 1128. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1271>
- 2) D.Singh, E.Croiset, P.L.Douglas and M.A.Douglas: *Energy Convers. Manag.*, **44**(2003), 3073. [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(03\)00040-2](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(03)00040-2)
- 3) K.R.Putta, D.Saldana, M.Campbell and M.I.Shah: Proceedings of the 16th Greenhouse Gas Control Technology Conference, GHGT-16, IEA Greenhouse Gas R&D Programme, Cheltenham, GLOS, (2022). <https://doi.org/10.2139/ssrn.4279671>
- 4) K.Calderia and M.E.Wickett: *Nature*, **425**(2003), 365. <https://doi.org/10.1038/425365a>
- 5) M.Kanakubo and T.Makino: *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **67**(2016), 90 (in Japanese). <https://doi.org/10.4139/sfj.67.90>
- 6) S.Hanioka, T.Maruyama, T.Sotani, M.Teramoto, H.Matsuyama, K.Nakashima, M.Hanaki, F.Kubota and M.Goto: *J. Membr. Sci.*, **314**(2008), 1. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.01.029>
- 7) T.Makino, Y.Kohno and M.Kanakubo: *Netsu Sokutei*, **44**(2017), 85 (in Japanese). [https://doi.org/10.11311/jscta.44.3\\_85](https://doi.org/10.11311/jscta.44.3_85)
- 8) N.H.Solangi, F.Hussin, A.Anjum, N.Sabzoi, S.A.Mazari, N.M.Mubarak, M.K.Aroua, M.T.H.Siddiqui and S.S.Qureshi: *J. Mol. Liq.*, **374**(2023), 121266. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.121266>
- 9) H.Ohno: *Chem. Educ.*, **54**(2006), 90 (in Japanese). [https://doi.org/10.20665/kakyoshi.54.2\\_90](https://doi.org/10.20665/kakyoshi.54.2_90)
- 10) N.Hirayama: *J. Ion Exch.*, **22**(2011), 33 (in Japanese). <https://doi.org/10.5182/jaie.22.33>
- 11) C.Feldmann and M.Ruck: *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **643**(2017), 2. <https://doi.org/10.1002/zaac.201700001>
- 12) H.Nakamoto and M.Watanabe: *Chem. Commun.*, **24**(2007), 2539. <https://doi.org/10.1039/B618953A>
- 13) C.Mao, Z.Wang, P.Ji and J.-P.Cheng: *J. Org. Chem.*, **80**(2015), 8384. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.5b01200>
- 14) M.Miura, A.Iuchi, Y.Morita, K.Kasatani and H.Okamoto: *ECS Trans.*, **50**(2013), 89. <https://doi.org/10.1149/05048.0089ecst>
- 15) T.Yoshida, T.Hirakawa, T.Nakamura, Y.Yamada, H.Tatsuno, Y.Morita and H.Okamoto: *ECS Trans.*, **50**(2013), 95. <https://doi.org/10.1149/05048.0095ecst>
- 16) T.Yoshida, T.Nakamura, Y.Morita and H.Okamoto: *Chem. Lett.*, **44**(2015), 512. <https://doi.org/10.1246/cl.141180>
- 17) T.Yoshida, T.Hirakawa, T.Nakamura, Y.Yamada, H.Tatsuno, M.Hirai, Y.Morita and H.Okamoto: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **88**(2015), 1447. <https://doi.org/10.1246/bcsj.20150158>
- 18) A.Ohashi, N.Uematsu, N.Tsukiyama, Y.Morita and H.Okamoto: *Chem. Lett.*, **47**(2018), 810. <https://doi.org/10.1246/cl.180160>
- 19) B.-P.Cao, C.Shen, Y.Xu, Q.Zhou, Y.Morita, H.Okamoto and Q.Xiao: *J. Fluor. Chem.*, **226**(2019), 109348. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2019.109348>
- 20) Y.Endo, Y.Hatsuda, N.Suzuki, K.Matsumoto, Y.Morita and H.Okamoto: *Chem. Lett.*, **52**(2023), 337. <https://doi.org/10.1246/cl.230043>
- 21) Sigma-Aldrich Safety Data Sheet Ver.6.1 (CAS RN: 174899-83-3), <https://www.sigmaaldrich.com/JP/ja/sds/aldrich/76420> (accessed 2021-03-04), (in Japanese).
- 22) M.J.Frisch, G.W.Trucks, H.B.Schlegel, G.E.Scuseria, M.A.Robb, J.R.Cheeseman, G.Scalmani, V.Barone, G.A.Petersson, H.Nakatsuji, X.Li, M.Caricato, A.V.Marenich, J.Bloino, B.G.Janesko, R.Gomperts, B.Mennucci, H.P.Hratchian, J.V.Ortiz, A.F.Izmaylov, J.L.Sonnenberg, D.Williams-Young, F.Ding, F.Lipparini, F.Egidi, J.Goings, B.Peng, A.Petrone, T.Henderson, D.Ranasinghe, V.G.Zakrzewski, J.Gao, N.Regga, G.Zheng, W.Liang, M.Hada, M.Ehara, K.Toyota, R.Fukuda, J.Hasegawa, M.Ishida, T.Nakajima, Y.Honda, O.Kitao, H.Nakai, T.Vreven, K.Throssell, J.A.Montgomery, Jr., J.E.Peralta, F.Ogliaro, M.J.Bearpark, J.J.Heyd, E.N.Brothers, K.N.Kudin, V.N.Staroverov, T.A.Keith, R.Kobayashi, J.Normand, K.Raghavachari, A.P.Rendell, J.C.Burant, S.S.Iyengar, J.Tomasi, M.Cossi, J.M.Millam, M.Klene, C.Adamo, R.Cammi, J.W.Ochterski, R.L.Martin, K.Morokuma, O.Farkas, J.B.Foresman, and D.J.Fox: Gaussian 16, Gaussian, Wallingford, CT, (2016).
- 23) H.Vogel: *Phys. Z.*, **22**(1921), 645 (in German).
- 24) G.S.Fulcher: *J. Am. Ceram. Soc.*, **8**(1925), 339. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1925.tb16731.x>
- 25) G.Tammann and W.Hesse: *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **156**(1926), 245 (in German). <https://doi.org/10.1002/zaac.19261560121>
- 26) W.Xu, E.I.Cooper and C.A.Angell: *J. Phys. Chem. B*, **107**(2003), 6170. <https://doi.org/10.1021/jp0275894>
- 27) D.R.MacFarlane, M.Forsyth, E.I.Izgorodina, A.P.Abbott, G.Annat and K.Fraser: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**(2009), 4962. <https://doi.org/10.1039/B900201D>
- 28) H.Matsumoto: *Electrochemistry*, **80**(2012), 591 (in Japanese). <https://doi.org/10.5796/electrochemistry.80.591>
- 29) H.Yang and N.Wu: *Energy Sci. Eng.*, **10**(2022), 1643. <https://doi.org/10.1002/ese3.1163>
- 30) S.Murata: Handbook of Chemistry: Pure Chemistry, 5th ed., ed. by The Chemical Society of Japan, Maruzen Publishing, Tokyo, (1984), II-146 (in Japanese). ISBN978-4621073414
- 31) E.Wilhelm, R.Battino and R.Wilcock: *Chem. Rev.*, **77**(1977), 219. <https://doi.org/10.1021/cr60306a003>
- 32) O.Siggaard-Andersen, R.A.Durst and A.H.J.Maas: *Pure Appl. Chem.*, **56**(1984), 567. <https://doi.org/10.1351/pac198456050567>
- 33) A.D.McNaught and A.Wilkinson: IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed., the "Gold Book", Blackwell Scientific Publications, Oxford, (1997). <https://doi.org/10.1351/goldbook.H02783>
- 34) J.H.van't Hoff: Études De Dynamique Chimique, Frederik Muller, Amsterdam, (1884), (in French).
- 35) P.Atkins and J.de Paula: Physical Chemistry, 8th ed., W.H.Freeman and Company, New York, N.Y., (2006), 212. ISBN978-0716787594