

研究成果報告書

研 究 題 目		超臨界流体法によるイオン液体含浸PCPの新規創製とCCUSへの展開	実 施 年 度
			2021 年度
代 表 研 究 者	所 属	広島大学 大学院先進理工系科学研究科 化学工学プログラム	
	氏 名	宇敷 育男 印	

1. 研究の目的・背景

イオン液体は、一般に陽イオンと陰イオンから構成される室温以下に融点を持つ不揮発性の熔融塩である。中でもイミダゾリウム系イオン液体は地球温暖化ガスである二酸化炭素(CO₂)に対する極めて高い物理吸収能力を有しており、石油化学プラント等の工業プロセスにおいて大量に排出されるCO₂の分離回収・貯蔵(Carbon Capture and Storage : CCS)への利用が期待されている[1]。しかしながら、イオン液体は非常に高い粘性を有するためハンドリング性が悪く、また比較的高価であることもあり、我が国はもちろん国外においても当初期待されたほど工業プロセスへの応用が進んでいないのが現状[1]である。

こうした現状を打破するため代表研究者は、これまでの研究成果[2-6]も踏まえ、超臨界状態(臨界温度 31℃, 臨界圧力 7.4 MPa 以上の温度・圧力状態)のCO₂と助溶媒(メタノール等)を混合した超臨界流体にイオン液体を溶解させた後、PCP(Porous coordination polymer)の有するナノ細孔空間に含浸・担持させることによりイオン液体含浸多孔質材料を新規創製する方法論を着想した。ここでPCPとは、金属と有機リガンドによって構成されるナノ細孔を有する多孔質材料であり、既存材料であるメソポーラスシリカやゼオライト等をはるかに上回る高比表面積(2000~5000 m²/g 程度)及び均一細孔構造を有する。本方法論では、イオン液体をPCP粒子内の細孔構造へと含浸させることでハンドリング性を大幅に向上させることが可能である。またPCPのナノ細孔内にイオン液体を均一含浸させることにより、比較的高価なイオン液体を効率的に利用できる。更に本材料の創製プロセスにおいては、CO₂を含浸溶媒として有効利用(Utilization)することも可能であるが、このような検討例はこれまで皆無である。そこで本研究課題では、このような超臨界流体法によるイオン液体含浸PCPの革新的創製とCCUS(Carbon Capture, Utilization, and Storage)への展開を目的とし、研究を実施した。

[1] M. Bui *et al.*, *Energy & Environmental Science*, **11**, 1062-1176(2018).

[2] I. Ushiki *et al.*, *Sustainable Nanoscale Engineering*, 395-414(2020).

[3] I. Ushiki *et al.*, *J. Supercrit. Fluid.*, **164**, 104909(2020).

[4] I. Ushiki *et al.*, *J. Supercrit. Fluid.*, **135**, 137-144(2018).

[5] I. Ushiki *et al.*, *J. Supercrit. Fluid.*, **140**, 329-335(2018).

[6] I. Ushiki *et al.*, *J. Supercrit. Fluid.*, **120**, 240-248(2017).

2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

2.1 実験

2.1.1 実験試料

試料として、代表的な PCP である ZIF-8(比表面積：2000 m²/g, 平均細孔径：0.7 nm), イオン液体には CCS への応用が期待されている [Bmim]BF₄(1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, モル質量: 226.23 g/mol)を用いた.

2.1.2 実験方法

実験ではまず PCP とイオン液体, 及び助溶媒であるメタノール(20 mol%)を封入したバスケットを高圧セル内に入れ, CO₂を供給した. 続いて, 所定温度・圧力条件下で高圧セル内を攪拌し, 所定時間経過後に高圧セル内を減圧することで目的のサンプルを得た. 実験条件として, 温度は 40℃~60℃, 圧力は 18 MPa とし, 含浸時間はイオン液体含浸量に関する予備検討の結果を踏まえ 24 h とした.

2.1.3 分析方法

作製したサンプルの分析においては, SEM または TEM(走査型 or 透過型電子顕微鏡)により PCP 細孔内のイオン液体含浸状態を評価し, TGA(熱重量分析)によりイオン液体含浸量を, 窒素吸着法にてイオン液体含浸前後の PCP の細孔構造の変化をそれぞれ分析した.

2.2 結果と考察

超臨界流体法によるイオン液体[Bmim]BF₄含浸前後の ZIF-8 の画像解析について, PCP 細孔内の様子を観察可能な TEM 像においては超臨界流体イオン液体含浸前後で大きな変化は確認されなかった. これはイオン液体が液体であるため TEM における電子を透過したためと推察する.

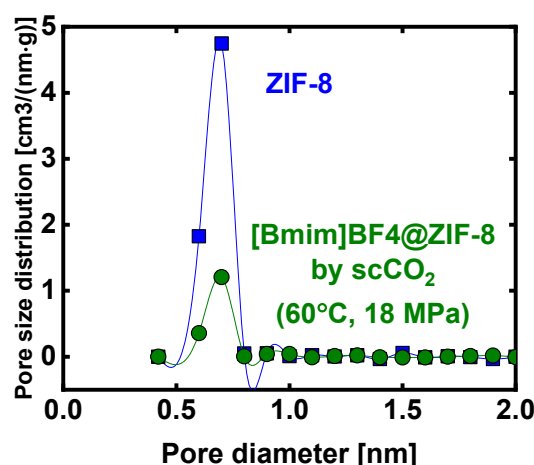


図 1 超臨界流体法によるイオン液体含浸前後の ZIF-8 の細孔径分布

表 1 超臨界流体法によるイオン液体含浸前後の ZIF-8 の物性

Sample	ZIF-8	[Bmim]BF ₄ @ZIF-8 by scCO ₂ (60°C, 18 MPa)
Pore volume [cm ³ /g]	0.67	0.17
Specific surface area [m ² /g]	2006	475
Mean pore diameter[nm]	0.70	0.70

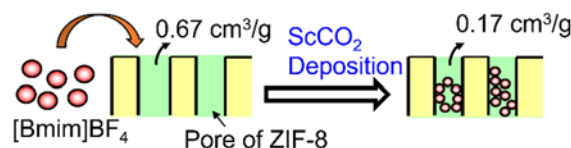


図 2 超臨界流体法によるイオン液体含浸前後の ZIF-8 の細孔内におけるイメージ図

上記の結果を踏まえ、 N_2 吸着法によって PCP 細孔内へのイオン液体の含浸の有無を確認することとした。超臨界流体法によるイオン液体含浸前後の ZIF-8 の N_2 吸着等温線の測定結果からは、イオン液体含浸後は N_2 の吸着量が大幅に減少していることが確認できた。これはイオン液体が PCP 細孔内へと導入されたためと考えられる。図 1 にこの吸着等温線を MP 法[7]により解析することで得られた超臨界流体法によるイオン液体含浸前後の ZIF-8 の細孔径分布を、表 1 に t 法[7]により解析した比表面積、細孔容積及び平均細孔径を示す。図 1 及び表 1 より、イオン液体[Bmim]BF₄ 含浸後の ZIF-8 の細孔容積や比表面積は大幅に低下していることから、超臨界流体法によるイオン液体の PCP 細孔内への含浸を達成できたものとする。

一方、表 1 に示すように平均細孔径には大きな変化が確認されなかったことから、図 2 のイメージ図のように超臨界流体含浸法によりイオン液体が PCP の細孔の底に溜まるような形で蓄積されている可能性があり、今後イオン液体の細孔内における含浸状態についてより詳細な検討が必要である。

また超臨界流体法により作製したイオン液体含浸 PCP におけるイオン液体含浸量の温度依存性について検討した結果、温度増加に伴いイオン液体含浸量が低下する傾向が確認された。これは温度増加に伴って変化するイオン液体の超臨界流体への溶解度や PCP 細孔内における CO_2 及びイオン液体の吸着平衡が影響していると推察されるが、他の温度条件における実験やこれら関連する諸物性の定量的把握も含めたより詳細な検討が必須である。

申請時の計画に対する達成度合いとしては、今後は他のイオン液体種・PCP 種における検討、圧力条件についての検討、及び実際の CCS プロセスへの適用に向けた CO_2 吸収能の評価実験の実施を実施する必要があるため、7 割程度である。

[7] J.H. de Boer *et al.*, *J. Catal.*, **4**, 649-653(1965).

3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

経費の使用状況に関する詳細は会計報告書に記載しているが、2020 年度の研究期間(2020 年度の助成金であるが、実際の研究期間は 2021 年度相当)において 150 万円を予定通り使用させていただいた。ただし当初申請書の申請金額(200 万円)との差額及び本研究に関連する他期間の助成額の状況に応じて使途は一部変更をした。申請時の計画に対する実績は以下の通りである。

設備費品費については、申請時には 40 万円を計上し、高圧含浸容器(28 万 6990 円)の購入による実績値を記載した。

消耗品費については、申請時には 100 万円を計上し、試薬（イオン液体、PCP、有機溶媒等）や高純度ガス、高圧継手等の購入により 120 万 3010 円を実績値として記載した。

旅費については申請時には 25 万円を計上していたが、コロナウイルス感染症の関係で学会がオンライン開催になったため使用実績はなかった。

その他について、申請時には論文英文校閲、出版費として 20 万を予定していたが別予算で処理したため、学会参加費 1 万円のみを実績値として記載した。

4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

前述の通り、本研究では、超臨界流体法によるイオン液体含浸 MOF 創製プロセスの開発へ向けた基礎的検討を実施した。その結果、超臨界流体法によるイオン液体の MOF 細孔内への含浸を明らかにした。一方で、超臨界流体法によって作製したイオン液体含浸 MOF のイオン液体含浸量においては温度依存性が確認され、これらは超臨界流体へのイオン液体の溶解度や CO₂ 及びイオン液体の MOF への吸着平衡の観点から考察できる可能性が示された。将来的には他のイオン液体種・MOF 種における検討、圧力条件についての検討、及び実際の CCS プロセスへの適用に向けた CO₂ 吸収能の評価実験の実施が課題であり、こうした課題に今後取り組む必要がある。その上で、実際の火力発電所等の CO₂ 大量排出プロセスにおける適用性についてまずはラボスケールで検討した上で実用化に向けて取り組む必要がある。

5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

発表論文

- (1) I. Ushiki, R. So, Manuscript in preparation.
- (2) R. So, I. Ushiki, S. Takishima, Abstract of SCEJ 52nd Autumn Meeting, VN 207 (2021).
- (3) E. Matsumoto, I. Ushiki, S. Takishima, Abstract of SCEJ 53rd Autumn Meeting, (2022).