

超臨界流体法によるイオン液体含浸メソポーラスシリカの創製とCCUSへの展開

Preparation of Ionic Liquid Impregnated Mesoporous Silica using Supercritical Fluid Method and its Application to CCUS

研究代表者 広島大学先進理工系科学研究科 助教 宇敷 育男

Ikuo Ushiki

Ionic liquids have high physical absorption capacity for carbon dioxide (CO₂), a global warming gas, and are expected to be used for CO₂ capture and storage (CCS), but their poor handling and cost have hindered their practical application. In order to overcome this situation, in this study, ionic liquids are dissolved in supercritical fluids and impregnated into the nanopore space of mesoporous silica to prepare ionic liquid impregnated mesoporous silica for CCUS (Carbon Capture, Storage, and Utilization). As a result, the impregnation of ionic liquids into mesoporous silica pores by the supercritical fluid method was confirmed, and the superiority of this methodology compared to the conventional liquid phase method was clarified.

要旨

イオン液体は、地球温暖化ガスである二酸化炭素(CO₂)に対する高い物理吸収能力を有しており、CO₂の分離回収・貯蔵(CCS)への利用が期待されているが、そのハンドリング性の悪さやコスト面の問題から実用化が進んでいない。こうした現状を打破するため本研究では、超臨界流体にイオン液体を溶解させた後、メソポーラスシリカの有するナノ細孔空間に含浸させることによりイオン液体含浸メソポーラスシリカを創製し、CCUS(Carbon Capture, Storage, and Utilization)へと展開する方法論を着想し、その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メソポーラスシリカ細孔内への含浸を確認し、また本方法論の従来法である液相法と比べた優位性が明らかになった。

1. まえがき

イオン液体(図 1)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溶融塩である。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、

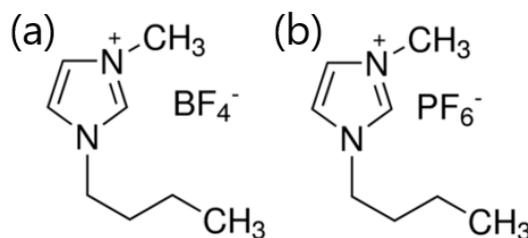


図 1 代表的なイオン液体の構造式：

(a)[Bmim][BF₄](1-Butyl-3-methyl-imidazolium tetrafluoroborate),

(b)[Bmim][PF₆](1-Butyl-3-methyl-imidazolium hexafluorophosphate)

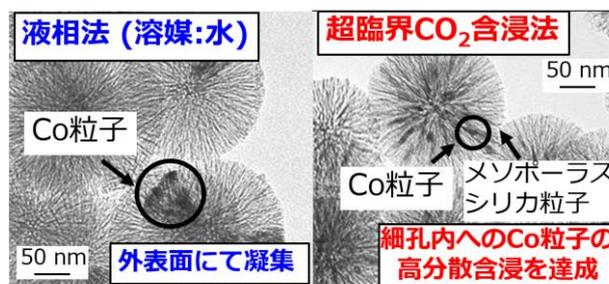


図 2 Co(コバルト)含浸メソポーラスシリカ TEM

(透過型電子顕微鏡)像⁽⁴⁾

超臨界流体法によるイオン液体含浸 メソポーラスシリカの創製とCCUSへの展開製

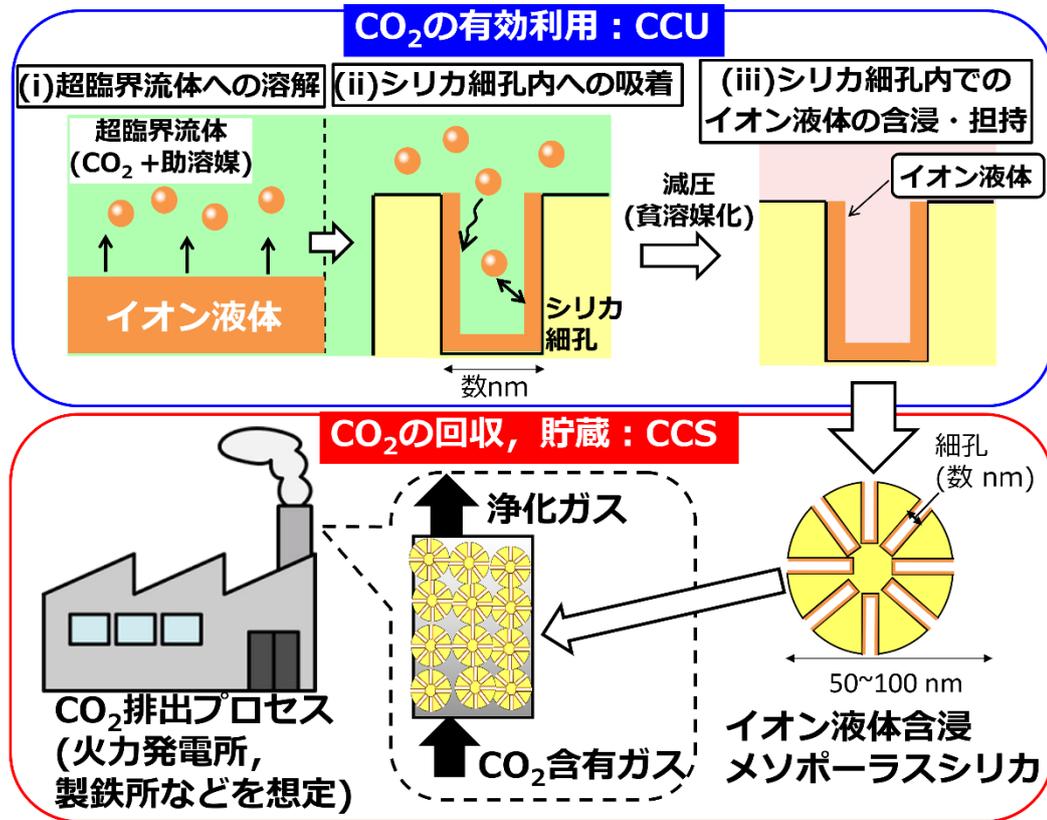


図 3 超臨界流体法によるイオン液体含浸メソポーラスシリカの創製とCCUSへの展開

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。

これまで研究代表者らは、均一細孔径かつ高比表面積を有する多孔質材料であるメソポーラスシリカ(細孔径 10 nm 以下, 比表面積 1000 m²/g 程度)への金属含浸・担持技術に関連して、低界面張力と高拡散性を有する超臨界 CO₂ を用いた方法論(超臨界 CO₂ 法)に着目してきた⁽²⁾⁻⁽⁸⁾。図 2 はメソポーラスシリカに対する Co(コバルト)含浸の結果であり、従来法である液相法(溶媒: 水)に比べ、超臨界 CO₂ 法(温度: 333 K, 圧力: 20 MPa)ではメソポーラスシリカ細孔内への高分散含浸を達成している⁽⁴⁾。またこの超臨界 CO₂ 法で作製し

たサンプルは、液相法のものに比べ Fischer-Tropsch 反応における 1.5 倍の触媒活性を示した⁽⁴⁾ ことも踏まえると、本方法が細孔構造を極めて有効に利用可能かつ高性能の金属含浸触媒創製法であることを示している。

こうしたこれまでの研究成果も踏まえ本研究では、前述の既存技術の問題点を克服するために、図 3 に示すような超臨界状態(臨界温度 31°C, 臨界圧力 7.4 MPa 以上の温度・圧力状態)の CO₂ と助溶媒(アセトン等)を混合した超臨界流体にイオン液体を溶解させた後、メソポーラスシリカ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メソポーラスシリカを創製する方法論を着想した。本方法論では、イオン液体をメソポーラスシリカ粒子に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。またメソポーラスシリカは 1000 m²/g 程度の高比表面積を有することから、そのナノ細孔内にイオン液体を均一担持させることにより、比較

的高価なイオン液体を効率的に利用できると思われる。更に本材料の創製プロセスにおいては、地球温暖化ガスである CO₂ を含浸溶媒として有効利用(Utilization)することも可能である。そこで本研究では、このような CCUS(Carbon Capture, Storage, and Utilization)を指向した、超臨界流体法によるイオン液体含浸メソポーラスシリカの新規開発を目的としている。本稿では、こうした超臨界流体法によるイオン液体含浸メソポーラスシリカ創製プロセスに向けた基礎的検討として、作製したサンプルのイオン液体含浸量及び細孔構造を評価した上で、従来法である液相法と比較した結果などについて述べる。

2. 実験

2.1 実験試料

試料として、代表的なメソポーラスシリカである MSU-H(比表面積 : 713 m²/g, 平均細孔径 : 9.2 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)及び[Bmim]Cl(1-Butyl-3-methylimidazolium chloride, モル質量: 174.67 g/mol)を用いた。

2.2 実験方法

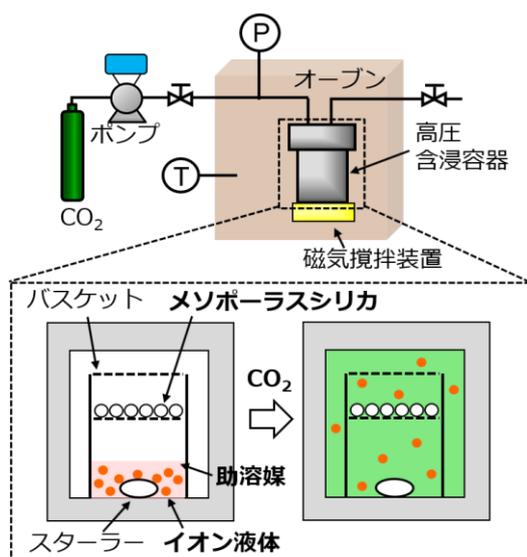


図4 超臨界流体法によるメソポーラスシリカへのイオン液体含浸装置図

図. 4 に超臨界流体法⁽²⁾⁽⁴⁾⁽⁹⁾による実験装置概略図を示す。実験ではまずメソポーラスシリカとイオン液体、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, 50, 60°C, 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。

2.3 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)によりシリカ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メソポーラスシリカの細孔構造の変化をそれぞれ分析した。イオン液体含浸量 q_{IL} は図 5 に示す TGA の結果に基づき、Eq. (1)より定量した。

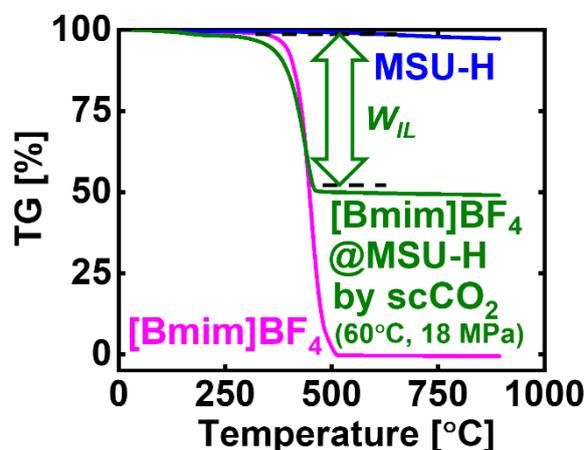


図5 TGA によるイオン液体含浸量の定量

$$q_{IL} = \frac{W_{IL} \times 10^3}{M_{IL}} \frac{1}{W_{Silica}} \quad (1)$$

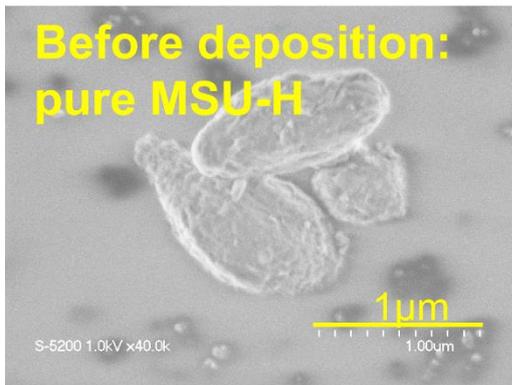


Fig. 6-1 MSU-H (SEM)

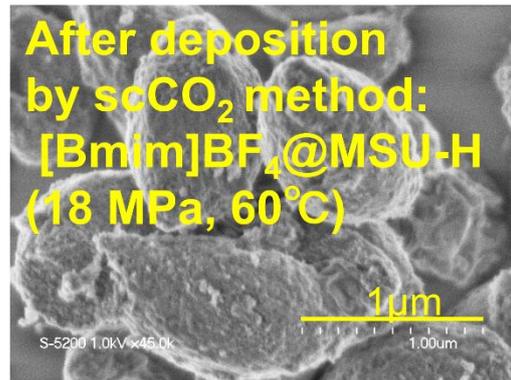


Fig. 6-2 [Bmim]BF₄@MSU-H (SEM)

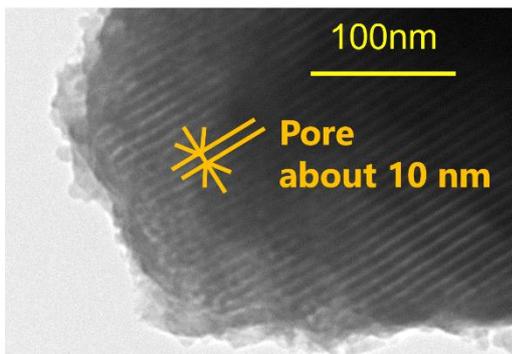


Fig. 6-3 MSU-H (TEM)

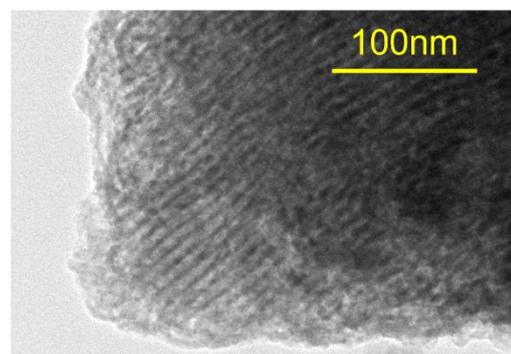
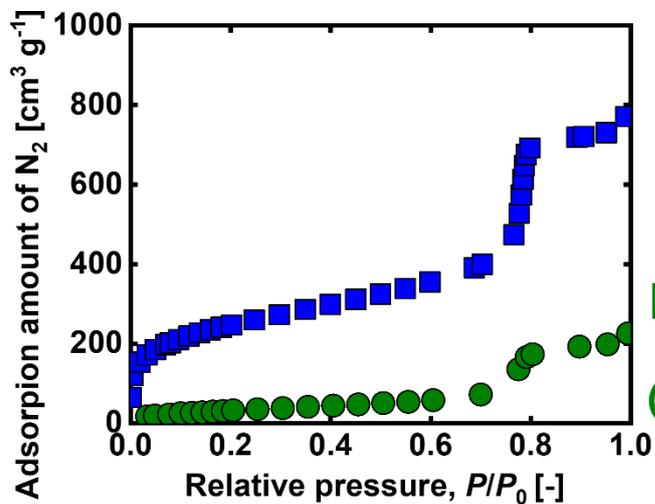


Fig. 6-4 [Bmim]BF₄@MSU-H (TEM)

図 6 超臨界流体法によるイオン液体含浸前後のメソポーラスシリカ MSU-H の SEM 及び TEM 像^{[1]-[3]}



MSU-H (Before deposition)

**[Bmim]BF₄@MSU-H
by scCO₂
(60°C, 18 MPa, 24 h)**

図 7 超臨界流体法によるイオン液体含浸前後のメソポーラスシリカ MSU-H の N₂ 吸着等温線^{[1]-[3]}

結果と考察

3.1 SEM 及び TEM による粒子・細孔形状の評価

図 6 に、超臨界流体法によるイオン液体 [Bmim]BF₄ 含浸前後のメソポーラスシリカ MSU-H の SEM 及び TEM 像を示す。図より、メソポーラスシリカ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。

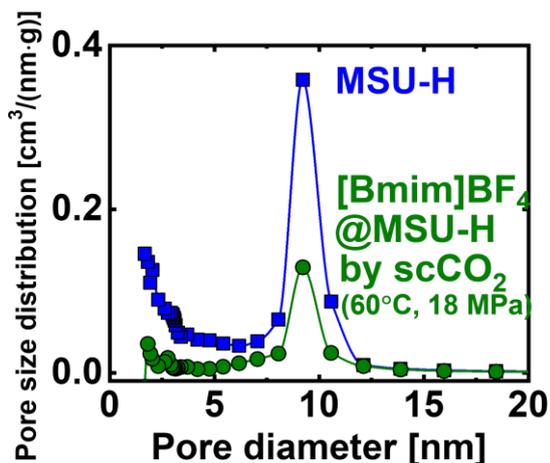


図 8 超臨界流体法によるイオン液体含浸前後のメソポーラスシリカ MSU-H の細孔径分布 ^{[1]-[3]}

表 1 超臨界流体法によるイオン液体含浸前後のメソポーラスシリカ MSU-H の物性 ^{[1]-[3]}

Sample	MSU-H	[Bmim]BF ₄ @MSU-H by scCO ₂ (18 MPa, 60°C)
Pore volume [cm ³ /g]	1.06	0.33
Specific surface area [m ² /g]	713	168
Mean pore diameter[nm]	9.2	9.2

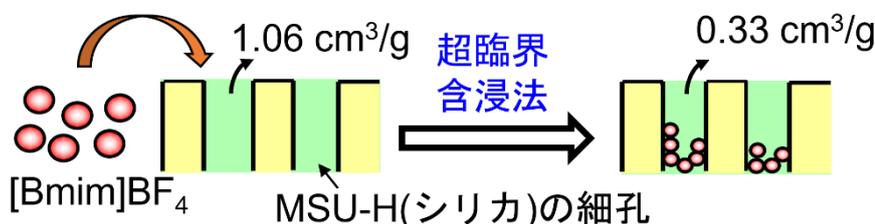


図 9 超臨界流体法によるイオン液体含浸前後のメソポーラスシリカ MSU-H のイメージ図

3.2 N₂吸着法による細孔構造の評価

上記の結果を踏まえ、N₂吸着法によってメソポーラスシリカ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。図 7 は超臨界流体法によるイオン液体含浸前後のメソポーラスシリカ MSU-H の N₂吸着等温線の測定結果であり、図よりイオン液体含浸後は N₂の吸着量が大幅に減少していることが確認できる。これはイオン液体がメソポーラスシリカ細孔内へと導入されたためと考えられる。

図 8 にこの吸着等温線を BJH 法^[10]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メソポーラスシリカ MSU-H の細孔径分布を、表 1 に BET 法^[11]または BJH 法^[10]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 8 及び表 1 より、イオン液体[Bmim]BF₄含浸後のメソポーラスシリカ MSU-H 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メソポーラスシリカ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 9 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 MSU-H 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。

2.3 従来法 (液相法)との比較

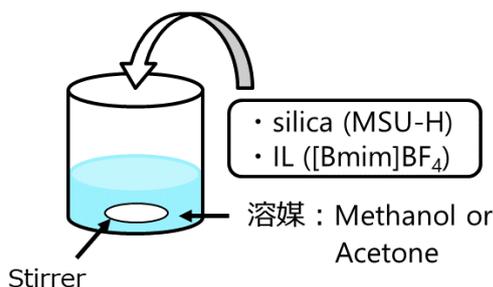


図 10 液相法によるイオン液体含浸メソポーラスシリカの作製 (25°C, 0.1 MPa, 24 h)

続いて、従来法である液相法によってイオン液体含浸メソポーラスシリカを作製し、超臨界流体法によるものと比較した。液相法においては、溶媒をメタノールまたはアセトンとし、図 10 のよう

表 2 液相法によるイオン液体含浸メソポーラスシリカの作製結果 (イオン液体: [Bmim]BF₄, メソポーラスシリカ: MSU-H)^{[1]-[3]}

Solvent	IL loading of IL [mmol-IL/g-silica]
Methanol (33°C, 0.1 MPa,)	0.067
Acetone (33°C, 0.1 MPa)	0.071
scCO₂ (60°C, 18 MPa)	2.82

にメソポーラスシリカ MSU-H とイオン液体 [Bmim]BF₄ をともにビーカーに仕込み所定時間攪拌することでイオン液体含浸メソポーラスシリカを得た。

表 2 に、液相法によって作製したイオン液体含浸メソポーラスシリカ(イオン液体: [Bmim]BF₄, メソポーラスシリカ: MSU-H)について、イオン液体含浸量を比較した結果を示す。表 1 より、液相法によって作製したものと比べ、超臨界流体法により作製したイオン液体含浸メソポーラスシリカはそのイオン液体含浸量が大幅に大きくなった。これは超臨界流体の有する細孔内への高拡散性やイオン液体の超臨界流体への溶解度等の影響と考えられ、本研究で提案した超臨界流体法によるイオン液体含浸メソポーラスシリカ創製プロセスの従来法と比べた優位性が示された。

2.4 超臨界流体法によるメソポーラスシリカへのイオン液体含浸量におけるイオン液体種・温度の影響

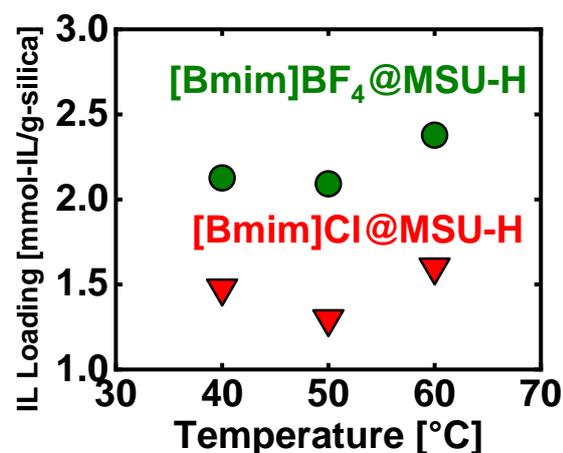


図 11 超臨界流体法によるメソポーラスシリカ MSU-H へのイオン液体含浸量の温度依存性 (18 MPa, 24 h)^{[1]-[3]}

表 3 各イオン液体におけるオクタノール-水分配係数^[12]

ILs	$K_{ow} \times 10^3$ (25°C)
[Bmim]BF ₄	3.0
[Bmim]Cl	4.0

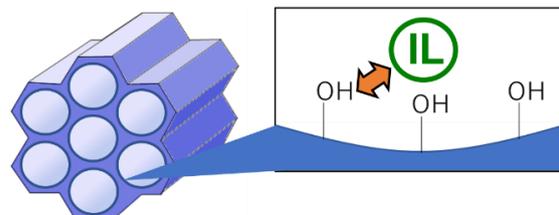


図 12 メソポーラスシリカ MSU-H が有するシラノール基への親和性のイメージ図

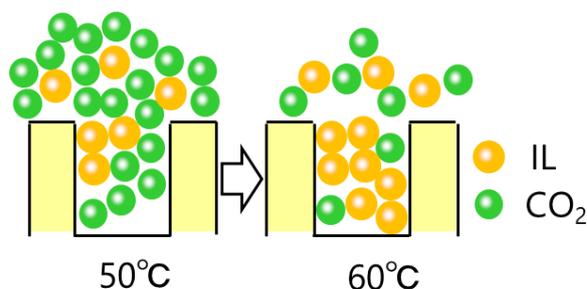


図 13 メソポーラスシリカ細孔内におけるイオン液体 (IL) と CO₂ の競争吸着

図 11 に各温度における MSU-H に対する [Bmim]BF₄ 及び[Bmim]Cl の含浸量を示す。図 11 より、[Bmim]BF₄ の含浸量は[Bmim]Cl よりも大きくなった。この結果について、オクタノール-水分配係数の観点から考察を行った。各イオン液体のオクタノール-水分配係数: K_{ow} ^[12]を表 3 に示す。

表 3 より、疎水性の大小関係を表す K_{ow} は [Bmim]BF₄<[Bmim]Cl であることから、より親水的的な[Bmim]BF₄ と細孔表面にシラノール基(-OH)を有する MSU-H への親和性が[Bmim]Cl と比べ大きくなり、結果として[Bmim]BF₄ の含浸量が大きくなったものとする(図 12)。一方、超臨界流体への各種イオン液体の溶解度がイオン液体含浸量に与える影響も大きいと予想されるため、今後こうした溶解度の定量的把握が重要である。

また図 11 の温度依存性に着目すると、いずれのイオン液体においても 50°Cにて極小となる傾向となった。これも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メソポーラスシリカへの吸着平衡(図 13)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。

4. まとめ

本研究では、超臨界流体法によるイオン液体含浸メソポーラスシリカ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メソポーラスシリカ細孔内への含浸を確認し、また本方法論の従来法である液相法と比べた優位性も明らかにした。一方で、超臨界流体法によって作製したイオン液体含浸メソポーラスシリカのイオン液体含浸量においては温度依存性やイオン液体種依存性が確認され、これらは超臨界流体へのイオン液体の溶解度や CO₂ 及びイオン液体のメソポーラスシリカへの吸着平衡の観点から考察できる可能性が示された。今後は他のイオン液体種・メソポーラスシリカ種における検討、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る。

発表論文

[1] I. Ushiki, R. So, S. Takishima, Manuscript in preparation.

学会発表

[2] I. Ushiki, R. So, S. Takishima, Abstract of SCEJ 52nd Autumn Meeting, VN 207 (2021).

[3] I. Ushiki, R. So, S. Takishima, Abstract of SCEJ 23h student Meeting, E24 (2021).

参考文献

(1) M. Bui, C.S. Adjiman, A. Bardow, E.J. Anthony, A. Boston, S. Brown, P.S. Fennell, S. Fuss, A. Galindo, L.A. Hackett, J.P. Hallett, H.J. Herzog, G. Jackson, J. Kemper, S. Krevor, G.C. Maitland, M. Matuszewski, I.S. Metcalfe, C. Petit, G. Puxty, J. Reimer, D.M. Reiner, E.S. Rubin, S.A. Scott, N. Shah, B. Smit, J.P.M. Trusler,

- P. Webley, J. Wilcox, N. Mac Dowell, Carbon capture and storage (CCS): the way forward, *Energy & Environmental Science*, Vol. 11 (2018) p. 1062-1176
- (2) I. Ushiki, K. Matsuyama, R.L. Smith, Chapter 15 - Sustainable Approaches for Materials Engineering With Supercritical Carbon Dioxide, *Sustainable Nanoscale Engineering*, Vol. (2020) p. 395-414
- (3) I. Ushiki, N. Takahashi, T. Shimizu, Y. Sato, M. Ota, R.L. Smith, H. Inomata, Adsorption equilibria of rhodium acetylacetonate with MCM-41, MSU-H, and HMS silica substrates in supercritical carbon dioxide for preparing catalytic mesoporous materials, *J. Supercrit. Fluid.*, Vol. 120 (2017) p. 240-248
- (4) T. Shimizu, I. Ushiki, M. Ota, Y. Sato, N. Koizumi, H. Inomata, Preparation of mesoporous silica supported cobalt catalysts using supercritical fluids for Fischer-Tropsch synthesis, *Chem. Eng. Res. Des.*, Vol. 95 (2015) p. 64-68
- (5) I. Ushiki, R. Fujimitsu, S. Takishima, Predicting the solubilities of metal acetylacetonates in supercritical CO₂: Thermodynamic approach using PC-SAFT, *J. Supercrit. Fluid.*, Vol. 164 (2020) p. 104909
- (6) I. Ushiki, Y. Sato, S. Takishima, H. Inomata, Thermodynamic Modeling of the Solubility of Acetylacetonate-Type Metal Precursors in Supercritical Carbon Dioxide Using the PC-SAFT Equation of State, *J. Chem. Eng. Jpn.*, Vol. 52 (2019) p. 243-252
- (7) I. Ushiki, N. Takahashi, M. Koike, Y. Sato, S. Takishima, H. Inomata, Adsorption kinetics of rhodium (III) acetylacetonate onto mesoporous silica adsorbents in the presence of supercritical carbon dioxide, *J. Supercrit. Fluid.*, Vol. 135 (2018) p. 137-144
- (8) I. Ushiki, M. Koike, T. Shimizu, Y. Sato, S. Takishima, H. Inomata, Measurement and modeling of adsorption equilibria of cobalt (III) acetylacetonate on MCM-41 mesoporous silica in the presence of supercritical carbon dioxide with methanol co-solvent, *J. Supercrit. Fluid.*, Vol. 140 (2018) p. 329-335
- (9) T. Shimizu, I. Ushiki, M. Ota, Y. Sato, H. Inomata, Effect of impregnation conditions of cobalt nano particles in mesoporous silica using supercritical fluid solvent, *J. Chem. Eng. Jpn.*, Vol. 45 (2012) p. 615-621
- (10) E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, The

Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms, J. Am. Chem. Soc., Vol. 73 (1951) p. 373-380

- (11) S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, J. Am. Chem. Soc., Vol. 60 (1938) p. 309-319
- (12) B.S. Lee, S.T. Lin, A priori prediction of the octanol-water partition coefficient (K_{ow}) of ionic liquids, Fluid Phase Equilib., Vol. 363 (2014) p. 233-238