

フッ素系有機ゲル化剤を基盤とした地球温暖化ガスの固定化技術の開発

研究代表者 山口大学大学院理工学研究科 准教授 岡本浩明
共同研究者 山口大学 工学部 技術職員 森田由紀

1. はじめに

地球温暖化対策は喫緊の課題であることは周知の事実であるものの、特に人為起源の温室効果ガスの中で最も影響の大きいとされる二酸化炭素 (CO₂) の削減方法には『切り札は存在しない』のが現状である。

このような現状において、近年、大気中の CO₂ 削減手法として、二酸化炭素回収・隔離 (CCS: Carbon dioxide Capture and Storage) 技術が世界的に注目されている[1]。この CCS 技術は、火力発電所等の大規模な CO₂ 排出源において発生する CO₂ を分離・回収し、輸送した後、地中あるいは海洋など貯留する技術である[2]。すでに、ノルウェー、カナダなどにおいて実証実験が進められており、国内では、長岡 (新潟) において実証実験が行われ、地質構造が複雑な日本においても地中貯留が可能であることが示されている[3]。

ところが、CCS 技術において CO₂ の分離・回収がコスト全体の 70% を占めるとも言われており、実用化のためには、革新的な CO₂ 分離・回収技術の開発が最重要かつ喫緊の課題となっている。

このような CCS 技術に関する研究・開発の中で、最近、イオン液体が選択的に二酸化炭素を高効率で物理的に吸着・吸収する『イオン液体による CO₂ 固定化技術』が注目されている。この技術は、①イオン液体に燃焼ガスなどに含まれる CO₂ ガスを選択的に吸収させ、②その吸収液から CO₂ を再生する手法を採っている。ところが、イオン液体は本質的に「液体」であり、常に漏出・流出などにもなう危険性があることから、CO₂ 吸蔵イオン液体を集約・処理するための輸送・隔離・貯蔵に難があり本質的な「固定化」には至っていない。これらの問題の解決手法の一つとして、高分子化による固体化を目指したイオン液体 (高分子化イオン液体) の開発が進められ、一定の成果を上げているものの、「高分子化イオン液体」における CO₂ 固定化に関する報告例はほとんど知られていない。これは高分子化に伴い液体固有の期待の溶解度特性が失われたため、CO₂ 溶解度の低下が一因と考えられる。

そこで本研究では、これまでに開発した有機ゲル化剤を礎として、『イオン液体による CO₂ 固定化技術』として着目されているイオン液体のゲル化による固定化をめざし、有機ゲル化剤 (化合物 1-n 及び 2-n, Figure 1) を合成した。[4, 5]

さらに、構築したイオン液体ゲルの熱物性を明らかにした上で、イオン液体ゲルのCO₂吸収量を測定し、CO₂分離・回収材料としてのイオン液体ゲルの物性を解明した。

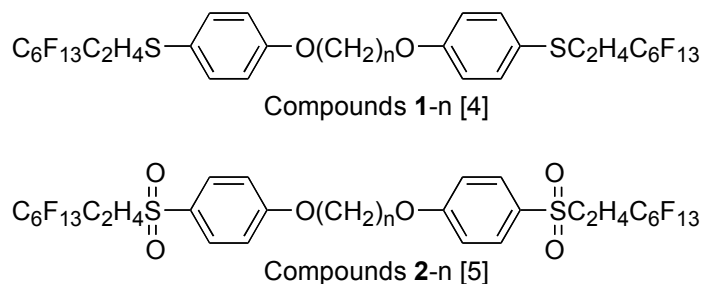


Figure 1. Chemical structures for compounds 1-n and 2-n

2. 実験

2-1. 測定

合成した化合物ならびに新規化合物の構造の同定および物性は下記の装置を用い、化合物の純度は高速液体クロマトグラフィー並びに¹H NMR から求めた。

融点 ; Yanaco, Melting Point Apparatus (MP-J3)

赤外吸収スペクトル ; Shimadzu, IR Prestige-21

¹H NMR スペクトル ; JEOL, JNM-EX-270

有機ゲルの形成の確認は、サンプル管内に所定量の化合物を秤量した後、有機溶媒に加熱溶解後、室温まで自然冷却し、サンプル管を倒立した状態で、ゲルの形成を目視により確認した。

構築したイオン液体ゲルおよびイオン液体のCO₂吸収能は、高圧ガス吸収装置（磁気浮遊式天秤、日本ベル社製、MSB-AD）を用いて測定した。

2-2. 試薬及び合成化合物の同定

合成法の記述がない化合物については、和光純薬工業（株）、東京化成（株）、ナカライテスク（株）、関東化学（株）、Aldrich Chem. Co. Inc. の市販品を精製することなく用いた。得られた化合物は、再結晶法あるいはシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、高純度（99%以上）の試料を測定に用いた。

2-3. 化合物データ（合成中間体のデータも含む）

4-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluoro-octylsulfanyl)-phenol

Colorless powder, mp 69~71°C

IR(KBr) ν =1141.9 cm⁻¹(C-O), 1186.2, 1211.3, 1236.4 cm⁻¹(C-F), 3446.8 cm⁻¹(O-H)

¹H NMR(CDCl₃) δ =2.33 (2H, tt, J =18.8, 8.0 Hz), 2.99 (2H, t, J =8.0, 4.0 Hz),

3.56 (1H, brs, OH), 6.82 (2H, d, $J=8.6$ Hz), 7.34 (2H, d, $J=8.6$ Hz) ppm.

化合物 1-6

Colorless powder, mp 75~83°C

IR(KBr) : 1141.9 cm^{-1} (C-O), 1180.4, 1211.3, 1246.0 cm^{-1} (C-F), 2941.4 cm^{-1} (C-H)

^1H NMR (CDCl_3) : $\delta=1.06$ (2H, t, $J=14.8$ Hz), 1.55 (4H, quin, $J=14.6$ Hz), 2.23-2.47 (2H, m), 3.01 (2H, t, $J=7.9$ Hz), 3.97 (2H, t, $J=12.8$ Hz), 6.86 (2H, d, $J=8.9$ Hz), 7.37 (2H, d, $J=8.6$ Hz) ppm.

化合物 2-6

Colorless powder, mp 143~147°C

IR(KBr) : 1139.9, 1151.5 cm^{-1} (C-O), 1193.9, 1211.3, 1234.4, 1253.7 cm^{-1} (C-F), 2939.5 cm^{-1} (C-H)

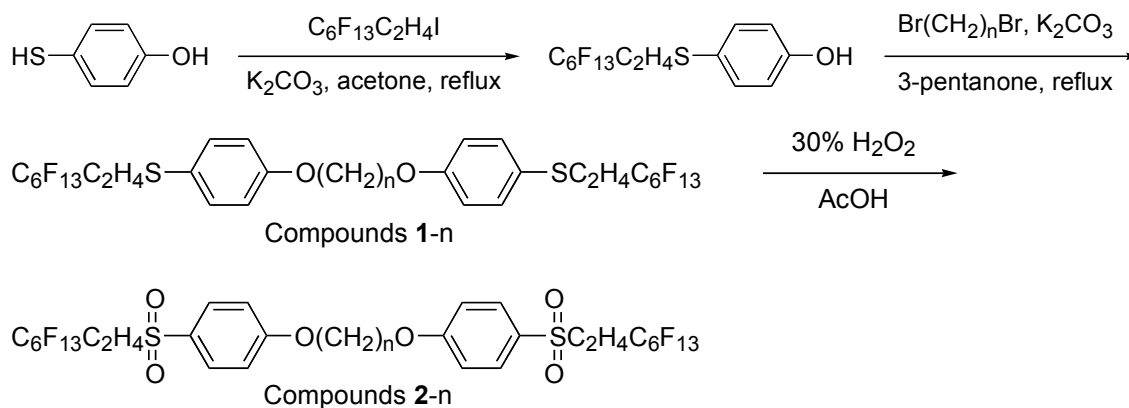
^1H NMR (CDCl_3) : $\delta=1.56$ -1.70 (4H, m), 1.80-1.90 (4H, m), 2.45-2.63 (4H, m), 3.27-3.33 (4H, m), 7.04 (4H, d, $J=8.9$ Hz), 7.85 (4H, d, $J=8.9$ Hz) ppm.

3. 研究結果

3-1. 有機ゲル化剤の合成

化合物 1-n 及び 2-n を下記の合成スキームに従い合成した。市販の4-メルカプトフェノールのチオール基に 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluoro-octyl iodide を作用させ、アルキル化した後、これと 1/2 等量の 1, ω -ジブromoアルカンを反応させることで化合物 1-n を得ることができた。

さらに、化合物 1-n を過酸化水素水で酸化することで、化合物 2-n を得ることができた。



Scheme 1. Synthetic scheme of compounds 1-n and 2-n

3-2. 有機ゲル化剤によるイオン液体のゲル化とイオン液体ゲルの物性

前項で得られた化合物 1-n および 2-n の各種有機溶媒における有機ゲル形成能を検討した。化合物 1-n および 2-n から形成した有機ゲルは、Figure 2 に示すように加熱・冷却によりゾル・ゲルへと可逆的に変化する熱可逆ゲル（物理ゲル）であった。

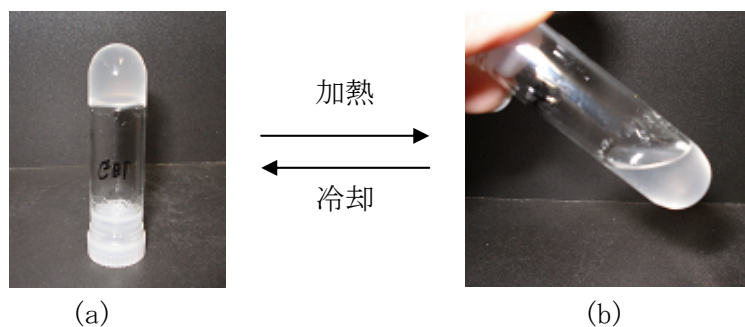


Figure 2. Photographs of thermo-reversible (physical) gel; (a) gel state and (b) sol state

各種有機溶媒を室温においてゲル化するために必要な化合物 1-n および化合物 2-n の最小添加量（最低ゲル化濃度）を Table 1 にまとめた。値が小さいほど、少量の添加量でゲル化するため、有機ゲル化剤として優れた性質をもつことを示している。

有機ゲル化剤の硫黄官能基の酸化度や分子中央のメチレン鎖長と有機溶媒の違いにより、最低ゲル化濃度は変化するものの、アルコール性のプロトン性有機溶媒だけでなく、アセトニトリルやプロピレンカーボネートなどの非プロトン性の極性溶媒もゲル化することが分かった。

Table 1. 化合物 1-n (n=6, 10) 及び 2-n (n=6, 10) の各種有機溶媒における最低ゲル化濃度（重量%）

溶 媒	化合物 1-n		化合物 2-n	
	n=6	n=10	n=6	n=10
Ethanol	9.5	1.0	8.0	7.3
1-Octanol	7.2	0.8	7.1	2.9
Acetonitrile	5.7	1.9	7.2	9.0
γ -Butyrolactone (GBL)	8.6	0.5	5.0	5.7
Propylene carbonate (PC)	6.3	0.4	4.2	4.3

さらに、室温においてイオン液体 (*N*-Methyl-*N*-propyl-pyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide, P13 TFSA, **Figure 3** 参照) をゲル化するために必要な化合物 **1-n** および **2-n** の濃度 (最低ゲル化濃度) を **Table 2** にまとめた。

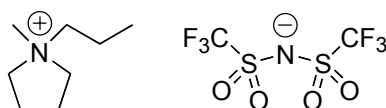


Figure 3. Chemical structure for *N*-Methyl-*N*-propyl-pyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (P13 TFSA)

Table 2. 化合物 **1-n** 及び **2-n** のイオン液体 (P13 TFSA) における最低ゲル化濃度 (重量%)

イオン液体	化合物 1-n		化合物 2-n	
	n=6	n=10	n=6	n=10
<i>N</i> -Methyl- <i>N</i> -propyl-pyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide	6.6	0.4	2.9	2.2

イオン液体は誘電率が非常に高く、所謂『良溶媒』であるにもかかわらず、化合物 **1-n** および **2-n** はゲル化することが分かった。さらに、化合物 **1-n** においては、中央のメチレン鎖長の伸長に伴い、最低ゲル化能が低下することから、ゲル化能が向上した。一方、化合物 **2-n** では、最低ゲル化濃度は分子中央のメチレン鎖長の影響をさほど受けることなく、2~3wt%程度の最低ゲル化濃度であることが分かった。

イオン液体を低分子量化合物でゲル化する試みは、水素結合性の官能基を含む化合物により達成されているものの[6, 7]、水素結合性の官能基を含まない「非水素結合性」の低分子量化合物によるイオン液体のゲル化は、他に類例がなく、非常に興味深い。

さらに、1-Octanol、 γ -Butyrolactone (GBL)、Propylene carbonate (PC)、*N*-Methyl-*N*-propyl-pyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (P13 TFSA) を溶媒とした場合のゾル-ゲル転移温度を化合物 **1-10** の濃度に対してプロットした (**Figure 4**)。

いずれの有機ゲルにおいても、化合物 **1-10** の濃度上昇に伴いゾル-ゲル転移温度は緩やかに上昇する。1-Octanol、PC、GBL を溶媒とした有機ゲルの場合には、2wt%以上の濃度において、ゾル-ゲル転移温度はほぼ一定となり、それぞれ 45°C、40°C程度のゾル-ゲル転移温度に留まることが分かった。

一方、P13 TFSA を溶媒としたゲルの場合、2wt%以上の濃度においてもゾル-ゲル転移温度は上昇を続け、4wt%程度の濃度の場合、ゾル-ゲル転移温度は70°C程度となることが分かった。

前述のように、イオン液体は『良溶媒』として知られており、ゲル化することが極めて困難であるにもかかわらず、少量の添加量でゲル化する上に、他の溶媒系よりもゾル-ゲル転移温度が高いことは極めて興味深い結果と言える。

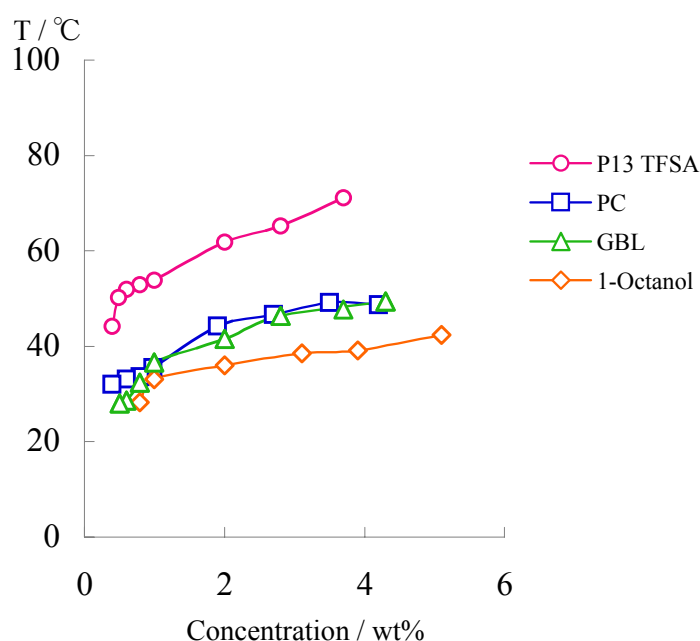


Figure 4. Plots of sol-gel transition temperatures (°C) against concentration (wt%) of compound 1-10

3-3. イオン液体ゲルの二酸化炭素吸収能

前項にて構築したイオン液体(P13 TFSA)ゲルのCO₂吸収能を高圧ガス吸収装置(磁気浮遊式天秤、日本ベル社製、MSB-AD)を用いて測定した。これらの結果をFigure 5に示す。CO₂吸収量の比較のために、同条件におけるイオン液体(P13 TFSA)のCO₂吸収量を併せてプロットした。

イオン液体およびそのゲルはいずれもCO₂の圧力上昇とともにCO₂吸収量も直線的に増加した。イオン液体のゲル化に伴うCO₂吸収量の減少はほとんど見られないため、CO₂の吸収がイオン液体の流動性に起因した性質ではなく、有機化合物のイオンついに起因した性質であることが示唆された。すなわち、イオン液体を固定(ゲル)化し、物理的

な安定性を付与しても CO₂ 吸収にはほとんど影響を及ぼすことなく、イオン液体の優れた物性を維持することが確認できた。

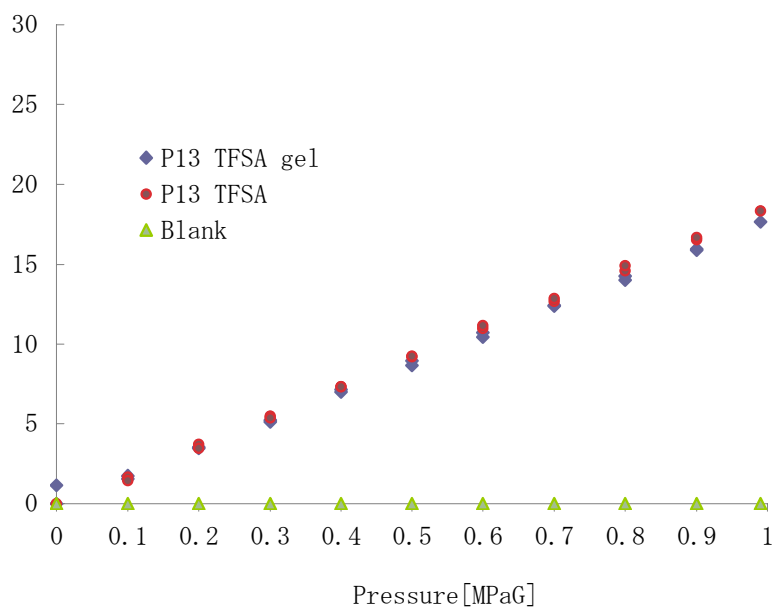


Figure 5. CO₂ Adsorption isotherm for ionic liquid and ionic liquid gel at 25°C

4. 終わりに

本研究で開発した有機ゲル化剤は、汎用的な有機溶媒のみならず、イオン液体をゲル化することが分かった。さらに、イオン液体ゲルのゾル-ゲル転移温度は、汎用的な有機溶媒から形成した有機ゲルのゾル-ゲル転移温度より高い傾向を示した。

さらに、イオン液体ゲルの CO₂ 吸収能は、イオン液体と有意の差は見られないことから、ゲル化による流動性の喪失は CO₂ 吸収量には影響を及ぼさないことが分かった。

一方、本研究で開発した有機ゲル化剤は、水素結合性官能基を含まないことから、CO₂ 吸収に伴う pH 変化等によるイオン液体ゲルへの影響もないと思われる。

したがって、本研究で開発したイオン液体ゲルは、優れた安定性を保持した革新的な CO₂ 分離・回収材料としての応用が期待できる。

謝辞

本研究の遂行において、多大な援助をいただきました J F E 2 1 世紀財団に感謝の意を表します。

参考文献

- [1] B. Metz, O. Davidson, H. de Coninck, M. Loos, L. Meyer, IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, Cambridge University Press (2006).
- [2] 経済産業省産業技術環境局資料「CCS2020」(2006).
- [3] Z. Xue, T. Matsuoka, *J. Geography*, **117**(8), 734 (2008).
- [4] 岡本浩明、森田由紀、特願 2006-12702 (PCT/JP2007/051216).
- [5] 岡本浩明、森田由紀、特願 2009-134774 (PCT/JP2010/059578).
- [6] K. Hanabusa, H. Fukui, M. Suzuki, H. Shirai, *Langmuir*, **21**, 10383 (2005).
- [7] B. A. Voss, J. E. Bara, D. L. Gin, R. D. Noble, *Chem. Mater.*, **21**, 3027 (2009).

発表論文

- [1] Ayuko Iuchi, Yuki Morita, Tomomi Hirakawa, Kazuo Kasatani, and Hiroaki Okamoto, Synthesis and Physical Properties of Organogels based on Low Molecular Weight Gelators: 4-(2-Perfluoroalkyl)ethylthiobenzene Derivatives, *ECS transactions*, **16** (24) 65-70 (2009).

国際学会発表

- [1] Hiroaki Okamoto, Yuki Morita, Yuya Yamamoto, Ayuko Iuchi, Synthesis and Physical Properties of Organogels based on Low Molecular Weight Gelators: 4-(4-Perfluorooctyl)butoxybenzene Derivatives, 215th ECS Meeting, San Francisco (USA), 2009 年
- [2] Yuki Morita, Hiroshi Uemura, and Hiroaki Okamoto, Synthesis and thermal properties of azobenzene derivatives having a coumarin skeleton at the terminal position, 10th European Conference on Liquid Crystals, Kolmar (France), 2009 年
- [3] Yuki Morita, Keisuke Kurose, Jun-ya Suzuki, and Hiroaki Okamoto, Synthesis and Physico-chemical Properties of 6-Substituted 2*H*-Chromen-2-one Derivatives, 23rd International Liquid Crystal Conference, Krakow (Poland), 2010 年
- [4] Yuki Morita, Keisuke Kurose, Hiroaki Okamoto, Synthesis and physical properties of azobenzene derivatives having a coumarin skeleton at the terminal position of the molecule, Pacificchem 2010, Honolulu (USA), 2010 年

関連する知的財産権

- [1] 岡本浩明、森田由紀、特願 2009-134774 (PCT/JP2010/059578).
- [2] 岡本浩明、森田由紀、特願 2010-029453.
- [3] 岡本浩明、森田由紀、特願 2010-124185.
- [4] 岡本浩明、森田由紀、特願 2010-124186,