

研究成果報告書

研 究 題 目		D A Cプロセスに向けた次世代C O ₂ 分離多孔質材料の開発	実 施 年 度
			2025 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 イオン液体とは、陽イオンと陰イオンのみで構成され、室温付近においても液体状態を保つ不揮発性の塩の総称である。このうちイミダゾリウムカチオンを有するものは、温室効果ガスである二酸化炭素（C O₂）を物理的に多量に溶解させる能力に優れるため、大気からC O₂を直接捕集するD A C（Direct Air Capture）の吸収媒体としての応用が見込まれている [1]。もっとも、これらのイオン液体は100～1000 mPa・s という高い粘度を示して取り扱いが煩雑であり、価格も比較的高いことから、単体での利用は想定されたほど工業的に普及していない。そのため、この難点を解消する新たなC O₂分離材料の確立が強く求められている [1]。 本研究の代表者は、これまでに得た成果 [2, 3] を基礎として、超臨界状態（臨界温度 31 °C, 臨界圧力 7.4 MPa）にあるC O₂へメタノール等の助溶媒を加えた混合流体にイオン液体を溶解させ、これをメソポーラスシリカ中のナノサイズ細孔（～10 nm）へ含浸させる新規な手法を着想した。この手法によれば、高粘性ゆえに単独では扱いづらいC O₂吸収媒体であるイオン液体をシリカ細孔内に保持できるため、取り扱い性が格段に高まる。さらにメソポーラスシリカは比表面積と細孔容積が大きく細孔径も揃っていることから、その細孔内へイオン液体を一様に行き渡らせれば、D A CにおけるC O₂との接触面積を最大化でき、イオン液体が本来もつC O₂吸収能を余すところなく引き出せる。あわせて、この創製プロセスではC O₂自体を含浸媒体として再利用できる利点もある。 これらを背景として本課題では、D A Cに資する次世代C O₂分離多孔質材料の創出を目的に掲げ、（A）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、（B）イオン液体の種類や操作条件（助溶媒量・圧力）が含浸状態へ与える効果の検討、（C）得られた試料のC O₂吸収能の評価、の三点に取り組んだ。 [1] Y. Hiraga, I. Ushiki, J. Mol. Liq., 398 (2024) 124324. [2] I. Ushiki et al., J. Supercrit. Fluid., 120 (2017) 240-248. [3] M. Bui et al., Energy Environ. Sci., 11 (2018) 1062-1176.			

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

【実験試料】メソポーラスシリカ担体には、均一なハニカム状の細孔をもち汎用性にも優れる S B A-15（比表面積 508 m²/g, 細孔容積 0.70 cm³/g, 平均細孔径 6.18 nm）を主たる対象とし、比較対象として MCM-41, MCM-48, M S U-H 等もあわせて検討した．イオン液体としては、D A C への応用が見込まれる代表的なイミダゾリウム系の 3 種，すなわち [Bmim] B F₄ (1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, 226.03 g/mol), [Bmim] P F₆（同 hexafluorophosphate, 284.19 g/mol）, [Bmim] T f₂ N（同 bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, 419.36 g/mol）を選定した．

【実験方法】内容積 50 cc の高圧含浸容器内のバスケットへ、メソポーラスシリカと、メタノール（助溶媒, 5 mL）に溶かしたイオン液体とを共に装入し、C O₂を圧入した．40～60 °C, 8～21 MPa の所定条件で 24 h にわたり攪拌したのち、容器内を減圧することで、目的物であるイオン液体含浸メソポーラスシリカを得た．

【分析方法】得られた試料について、イオン液体含浸量は T G A（熱重量分析）で、含浸前後における細孔構造の変化は窒素吸着法でそれぞれ調べた．さらに C O₂吸収能については、30 °C, C O₂流量 5 mL/min の条件下で C O₂吸着実験を行って評価した．

2.2 結果と考察

【助溶媒量依存性】はじめに、助溶媒（メタノール）量がイオン液体含浸量に及ぼす影響を調べた．助溶媒量を増やすほど超臨界流体へのイオン液体の溶解度が高まり含浸量も増えたが、添加量が過大になると逆に含浸量は低下した．この結果から、含浸量が極大となるメタノール量 5 mL を以降の標準条件と定めた．

【細孔構造変化】超臨界流体を介したイオン液体の含浸が生じているかを、窒素吸着法による細孔解析から確認した．一例として、[Bmim] B F₄を含浸させた S B A-15 を t 法等で解析した諸物性を表 1 に整理する．含浸後は B E T 比表面積・細孔容積・平均細孔径のいずれもが顕著に低下しており（比表面積 631→103 m²/g, 細孔容積 0.70→0.20 cm³/g, 平均細孔径 5.80→4.76 nm）、イオン液体が S B A-15 の細孔内部へ確かに導入されたと判断できる．

表 1 超臨界流体法によるイオン液体含浸前後の S B A-15 の物性

試料	B E T 比表面積 [m ² /g]	細 孔 容 積 [cm ³ /g]	平 均 細 孔 径 [nm]
S B A-15	631	0.70	5.80
[Bmim] B F ₄ @ S B A-15	103	0.20	4.76

【圧力依存性】60 °C におけるイオン液体含浸量の圧力依存性を調べたところ、8～18 MPa では昇圧とともに含浸量が増加した．これは圧力上昇により超臨界流体へのイオン液体の溶

解度が増したためと考えられる。これに対し 18~21 MPa では、昇圧に伴い含浸量が減少に転じた。CO₂密度の上昇によって細孔内に過剰のCO₂が入り込み、イオン液体の細孔内への取り込みが妨げられたことが要因と推察される。

【イオン液体種依存性】イオン液体種が含浸量に及ぼす効果を比較すると、含浸量は[Bmim]BF₄>[Bmim]Tf₂N>[Bmim]PF₆の順を示した。この序列は、超臨界流体(CO₂+メタノール)へのイオン液体の溶解度([Bmim]Tf₂N>[Bmim]BF₄>[Bmim]PF₆[1])、イオン液体とシリカの相互作用(親水性の目安となるオクタノール/水分配係数では[Bmim]BF₄>[Bmim]PF₆>[Bmim]Tf₂N)、およびイオン液体分子の大きさ([Bmim]Tf₂N>[Bmim]PF₆>[Bmim]BF₄)といった因子の釣り合いで定まると推察され、溶解度と細孔内への入りやすさをともに兼ね備えた[Bmim]BF₄が最大の含浸量を与えたと考えられる。

【CO₂吸収能】作製したイオン液体含浸メソポーラスシリカのCO₂吸収能を評価した結果を図1に示す。イオン液体を含浸させた試料では、イオン液体単独に比べてCO₂吸着量が増大した。これは、イオン液体がシリカ細孔内で薄く広がって保持され、CO₂と接する実効的な面積すなわち吸着サイトが増えたためと解され、本手法で作製した材料がCO₂分離材料として有効に機能し得ることを示している。

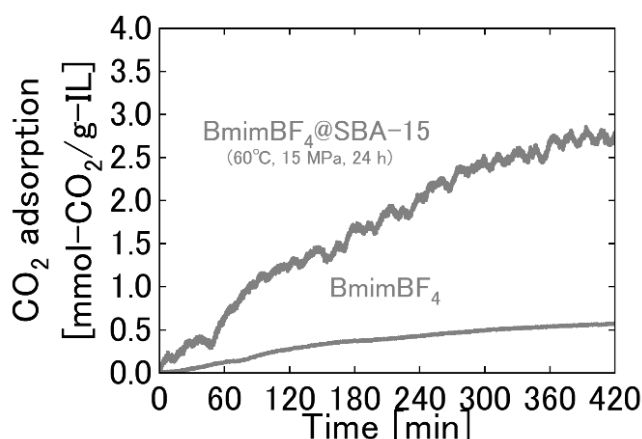


図1 イオン液体含浸メソポーラスシリカおよびイオン液体単独のCO₂吸着量の比較

【達成度合い】以上のように本助成期間では、当初計画のうち(A)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、および(B)イオン液体種・操作条件(助溶媒量・圧力)が含浸状態へ及ぼす影響の評価について、所期の成果を得た。一方、(C)実際のDACを想定した低濃度CO₂(200~1000 ppm)下でのCO₂吸収能の精密評価は引き続き取り組んでいる段階であり、構想全体に占める達成度はおよそ7割である。

3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

経費の詳細は会計報告書に示すとおりであるが、2025年度の研究期間において助成金140万円を計画どおり使用した。ただし、申請額（200万円）との差や、本研究に関連する他助成の状況をふまえ、使途は一部変更している。申請時計画に対する実績は以下のとおりである。

設備備品費については、申請時にCO₂吸着解析用の計算機を計上していた。実績としては、CO₂吸着データの解析・モデリング用の計算機を購入し、さらに同用途の計算機部品一式等を消耗品費で揃えて解析環境を整えた。

消耗品費については、イオン液体（3種）・メソポーラスシリカ・有機溶媒等の試薬類、高純度CO₂やアルゴン等のガス類、高圧含浸装置向けの継手・シール類、および各種の実験用消耗品の調達に充てた。

旅費およびその他（論文校閲料・投稿料）については、申請時に計上していたものの、旅費は該当する出張が期間内になく、論文関係費は別予算で処理したため、本助成金からの支出はいずれも生じなかった。

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）

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の創製に関する基礎的検討を行った。その結果、窒素吸着解析等によりイオン液体がメソポーラスシリカの細孔内へ含浸されることを確認し、含浸量が助溶媒量・圧力・イオン液体種に強く依存することを明らかにするとともに、これらを超臨界流体への溶解度、CO₂およびイオン液体の細孔内吸着平衡、イオン液体とシリカの相互作用の観点から定量的に整理できる見通しを得た。また、作製試料がイオン液体単独を上回るCO₂吸収能を示すことも確認した。

今後は、実際のDACを想定した低濃度CO₂（200～1000 ppm）下でのCO₂吸収能の精密評価、イオン液体種およびメソポーラスシリカ種の最適化、ならびに温度・CO₂濃度依存性の総合的な評価が課題となる。これらに取り組んだうえで、火力発電所等のCO₂大量排出源から大気中DACまでの適用性をラボスケールで検証し、カーボンニュートラル社会の実現に資する次世代CO₂分離多孔質材料の実用化を目指す。

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）

（１）宇敷育男 ほか, 「超臨界流体法によるCO₂吸収材料創製プロセスの検討」, 化学工学会年会・秋季大会等にて発表予定.

（２）Y. Asai, I. Ushiki, et al., "Preparation of ionic-liquid-impregnated mesoporous silica for CO₂ capture via a supercritical CO₂ process," Manuscript in preparation.