

N-イソプロピルアクリルアミドを用いた CO₂ 分離膜の検討

日大生産工(院) ○芹澤 佳翼
日大生産工 木村 悠二

1. 緒論

1.1 CO₂の分離・回収

近年、大気中のCO₂濃度の上昇により地球温暖化が深刻化しており、緩和する手段として火力発電所や化学工業プラントなどCO₂発生源におけるCO₂分離・回収技術が注目されている。現在、アミン溶液を用いた化学吸収法や固体吸収材による物理吸収法などが実証試験で用いられているが、所要エネルギーやコストに課題がある。一方、圧力差を駆動力とする膜分離法は高効率や低コストといった利点があり、従来のCO₂分離・回収技術の課題を解決できると期待されている。実用化には、機械的強度に対する安定性、ガス透過率やガス分離選択率の向上が必要である。

膜分離法では先行研究として、J. Wuら¹⁾のセルロース膜、L. Liuら²⁾のポリビニルアルコール膜、カルボキシメチルセルロース膜およびキトサン膜の水膨潤によってCO₂透過率の向上が報告されている。そこで本研究では、構造内に多量の水を保持でき、曲げや圧縮が可能なナノコンポジットゲルをCO₂分離膜として検討した。

1.2 イオン液体

イオン液体はアニオンとカチオンからなる室温付近で液体状態の塩であり、T. Makinoら³⁾はフッ素系アニオンからなるイオン液体が、非フッ素系アニオンと比べて高いCO₂吸収量を示すことを確認している。これは、フッ素原子がCO₂とルイス酸-塩基相互作用するとともに、アニオンの電荷を分散させてカチオンとの作用を低下し、CO₂が溶解しやすい空間を形成するためだと推測している。また、313.2 Kにおける[C₄mim]⁺をカチオンとしたイオン液体のCO₂吸収量が圧力に比例して増加することを確認しており、なかでもアニオンの組み合わせが[PF₆]⁻や[Tf₂N]⁻の場合に比例の傾きが大きくなったことが報告されている。膜によるCO₂分離では圧力差が駆動力となるため[PF₆]⁻または[Tf₂N]⁻を用いたイオン液体がCO₂分離において有利であると考えられる。そこで本研究では、ナノコンポジット

ゲル内に[BMIM]⁺[PF₆]⁻(1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスファート)を含有させることを目指した。

2. 実験

Fig. 1に本実験で用いたイオン液体の構造を示す。ナノコンポジットゲルは15 mLの純水にラポナイト0.3 gを加え、12時間マグネティックスターラーを用いて攪拌した。次に、イオン液体1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスファートを添加し3時間、さらにN-イソプロピルアクリルアミド(NIPA)モノマー1.00 g添加後、3時間攪拌した。この溶液を0.5時間氷冷した後、重合促進剤としてテトラメチルエチレンジアミン(TEMED)8 μL、重合開始剤としてペルオキシ二硫酸アンモニウム(APS)0.008 gを加えラジカル重合を開始した。この混合溶液を直径5 mLのパスツールに注入し、25℃の水槽に24

時間静置した⁴⁾。物性評価は、レオメーターCR-500DXを用いた引張試験を測定速度10 mm/min、つかみ具間距離5 mmの条件で行い、各ナノコンポジットゲルの機械的強度を測定した。

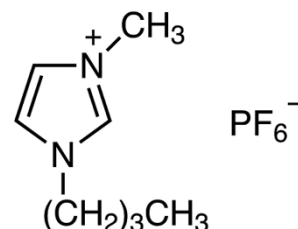


Fig. 1 Ionic liquids used in the experiment

3. 結果および考察

イオン液体をそれぞれ10~20 μL加えたナノコンポジットゲルの応力-歪み曲線を**Fig. 2**に示す。イオン液体含有量が異なるナノコンポジットゲルの様子を**Fig. 3**に示す。**Fig. 2**よりイオン液体を添加した場合、添加量10 μLにおいて応力と歪みが最大であった。また、イオン液体を添加しない場合と比較し、いずれのイオン液体添加量でも応力が小さくなった。これは、イオン液体が水と混和し、それまで水に分散していたラポナイト

の一部が凝集したと考えられる。このようなラポナイトの凝集は、Fig. 3に示すように、イオン液体添加量の増加にともなうナノコンポジットゲルの白濁の原因であると推察する。

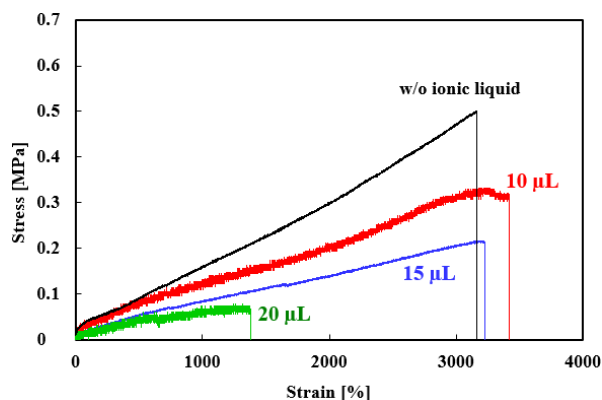


Fig. 2 Stress and strain change with the amount of ionic liquid added (solvent : Distilled Water)



Fig. 3 Without ionic liquid (left), with 15 μL ionic liquid (right)

次に、溶媒を水/MeOHとし、イオン液体をそれぞれ10~20 μL 加えたナノコンポジットゲルの応力-歪み曲線をFig. 4に示す。イオン液体含有量が異なるナノコンポジットゲルの写真をFig. 5に示す。Fig. 4よりイオン液体を添加すると、添加量10 μL において応力が最大となり、歪みはイオン液体添加量15 μL において最大となった。また、イオン液体を添加しない場合と比較し、いずれのイオン液体添加量でも応力が小さくなった。これは、イオン液体とMeOHが水と混和・溶解したため、それまで水に分散していたラポナイトの一部が凝集したと考えられる。このようなラポナイトの凝集は、Fig. 5に示すように、イオン液体添加量の増加にともなうナノコンポジットゲルの白濁の原因であると推察する。また、Fig. 3と比較し、より白濁したが、MeOHの添加がラポナイトの凝集をさらに進行させたと推察する。

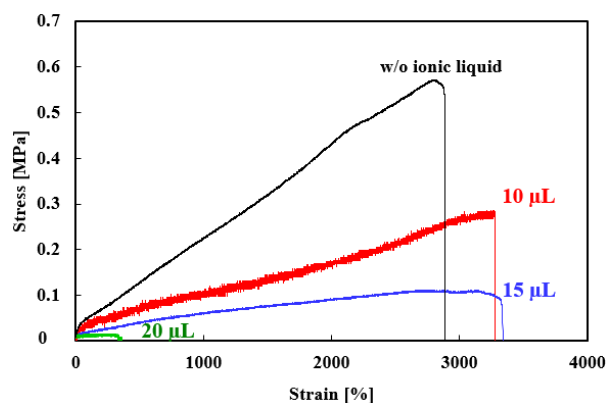


Fig. 4 Stress and strain change with the amount of ionic liquid added (solvent : Distilled Water/MeOH)



Fig. 5 Without ionic liquid (left), with 15 μL ionic liquid (right)

4. 結論

本研究では、NIPAを用いたナノコンポジットゲル内に CO_2 と親和性を示すイオン液体を含有させることを目指した。イオン液体の含有量は溶媒15 mLに対し10~20 μL とわずかではあったが添加できた。イオン液体の含有量が増加するにつれ応力が小さくなり、20 μL では非常に脆くなったことから、応力の向上が必要と考える。ナノコンポジットゲルを作製するにあたり、ラポナイト添加後の攪拌時間が不十分であったことや、ラポナイトより先にイオン液体を添加した際にゲルの形状が保持できなかった。細かな実験操作の違いによってこのような結果となるため、実験操作を見直すことも応力の向上につながると推測する。

参考文献

- 1) J. Wu, et al., *Journal of Membrane Science*, 2002, **204**, 185-194.
- 2) L. Liu, et al., *Journal of Membrane Science*, 2008, **310**, 66-75.
- 3) T. Makino, et al., *J Solution Chem*, 2014, **43**, 1601-1613.
- 4) K. Haraguchi, et al., *Macromolecules*, 2002, **35**, 10162-10171.