Kobe University Repository : Kernel

PDF issue: 2025-07-16

Study on development of novel metal containing ionic liquids as O2 separation media

松岡，淳

(Degree)
博士（工学）

(Date of Degree)
2020-09-25

(Date of Publication)
2022-09-25

(Resource Type)
doctoral thesis

(Report Number)
甲第7882号

(URL)
https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1007882

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。

（別紙様式３）

論文内容の要旨

氏　　名　　松岡　淳

専　　攻　　応用化学

論文題目（外国語の場合は，その和訳を併記すること。）

Study on development of novel metal containing ionic liquids as O_2 separation media

（酸素分離への応用を指向した新規金属錯体系イオン液体の開発に関する研究）

指導教員　　松山　秀人

第１章　緒言

酸素は産業の様々な分野において重要な役割を担っており、その効率的な分離手法が求められている。そこで、大量のエネルギーを消費してしまう従来の深冷分離法に代わって、より省エネルギーな酸素分離手法である酸素吸収法および促進輸送膜を用いた膜分離法が注目されている。これらの分離プロセスを実用化するためには、性能の高い酸素吸収材や促進輸送膜の酸素キャリアの開発が必要である。これまでに報告されてきた酸素吸収材や酸素キャリアはそのほとんどが金属錯体などの結晶性の固体であり、溶質拡散性が低いという課題があった。そのため、拡散性に優れる液体の酸素吸収材や酸素キャリアの開発が求められている。常温溶融塩であるイオン液体（IL）は液体のガス分離材料として注目されている。特に、目的物質との化学反応性を付与した反応性イオン液体（TSIL）は、CO_2分離の分野において、吸収材や促進輸送膜のキャリアとしての応用が盛んに研究されている。すなわち、酸素と選択的に反応する TSIL を創製できれば、新たな液体の酸素吸収材や酸素キャリアとして応用可能であると考えられる。近年、IL の化学構造中に金属錯体を含んだ金属錯体系イオン液体（MCIL）が注目されている。MCIL は構造中の金属錯体に由来するユニークな機能性を発現することから、新たな機能性液体として期待されている。すなわち、酸素吸収性を持つ金属錯体を化学構造内に有する MCIL は、酸素吸収性 TSIL として機能することが期待される。そこで本研究では、酸素吸収性金属錯体を用いて酸素を選択的かつ化学的に吸収可能な新規 MCIL を開発し、その新規 MCIL の酸素分離媒体への応用について検討した。

第２章　酸素吸収性金属錯体系イオン液体の開発

本章では、既存の酸素吸収性金属錯体である Co(salen)錯体に対して、配位性官能基を有するイオン液体（配位子 IL）を配位させることによって、新規 MCIL を創製した。合成した MCIL について、元素分析や UV-Vis 吸収スペクトル測定の結果から、MCIL は 1 分子の Co(salen)錯体に対して、2 分子の配位子 IL が配位した構造を有することが示唆された。合成した MCIL について、酸素および窒素ガス吸収量測定を行ったところ、窒素はヘンリー則に従って MCIL に物理的に吸収された一方で、酸素は MCIL に化学的に吸収された。従って、創製した MCIL は目的ガスである酸素を選択的かつ化学的に吸収することができ、酸素吸収材として利用可能であることが示された。また、合成した MCIL が促進輸送膜の酸素キャリアとして機能することを確認するために、MCIL を高分子多孔膜に含浸させ、含浸液膜を作製した。作製した MCIL 含浸液膜の酸素透過係数を測定したところ、酸素透過係数は、供給側膜面の酸素分圧が大きくなるとともに減少した。この挙動は促進輸送膜に特徴的な挙動であり、膜内のキャリアが飽和することによって起こる。すなわち、MCIL は含浸液膜内で酸素キャリアとして機能していることが確認された。これらの検討から、酸素吸収材や促進輸送膜の酸素キャリアとして応用可能な新規 MCIL の合成に成功したと結論した。

第３章　MCIL 含浸液膜の酸素および窒素透過メカニズムの検討

本章では、MCIL をキャリアとする酸素促進輸送膜の性能向上のために、促進輸送膜の酸素や窒素の透過性を支配している因子を決定し、改善するべき MCIL の物性を明らかにした。そこで、物性の異なるいくつかの MCILs を合成して含浸液膜を作製した。作製した含浸液膜の酸素や窒素の透過係数と、MCILs の物性との関係について、特に各ガスの吸収性や MCILs 中での拡散性に注目して整理し、酸素や窒素の透過性を支配している因子を決定した。その結果、MCILs 中での各溶質の拡散は、ストークス-アインシュタインの式に代表される、溶媒の粘度が支配する液体的な拡散メカニズムではなく、拡散場である MCILs の自由体積が支配する固体的な拡散メカニズムに従っていることが明らかになった。すなわち、MCILs は拡散媒としては固体的に振る舞っていることが示唆された。さらなる詳細検討の結果、MCILs が液体であるにも関わらず固体的に振る舞う要因は、MCIL 分子間の強い相互作用によって形成された、MCIL 分子による秩序構造であることが示唆された。また、固体的な拡散メカニズムにおいては、酸素の透過性と酸素/窒素透過選択性との間にトレードオフの関係があることを確認した。従って、MCIL をキャリアとする酸素促進輸送膜の性能向上のためには、固体的な拡散から液体的な拡散へと溶質の拡散メカニズムを変化させる必要がある。すなわち、MCIL 分子間の相互作用を低減させ、秩序構造を形成させないことが重要である。

第４章　MCIL への酸素吸収速度に関する検討

本章では、MCIL を酸素吸収材として応用した際に重要である、MCIL 内への酸素吸収速度について検討した。まず、構造の異なるいくつかの MCIL について、酸素と MCIL との反応速度を測定した。初速度法を用いた解析により、MCIL と酸素との反応における反応式および反応速度定数を決定した。反応速度定数に対する MCIL の影響について検討したところ、反応速度定数は配位子 IL の分子量が小さい程、大きくなる傾向を示した。この結果より、配位子 IL の立体障害が反応速度定数に強く影響していることが示唆された。すなわち、反応速度定数を向上させるためには、分子量の小さい配位子 IL を用いることが有効であると言える。また、測定した反応速度定数と３章ですでに決定した MCIL 中での溶質拡散係数を用いて、MCIL 液滴への総括酸素吸収速度を数値計算し、総括酸素吸収速度を支配する因子について検討した。その結果、酸素と MCIL との反応速度は、MCIL への総括酸素吸収速度にほぼ影響していないことが明らかになった。すなわち、MCIL と酸素との反応速度定数は十分大きく、MCIL 液滴への酸素吸収の律速段階は MCIL 中での溶質の拡散であることが分かった。従って、MCIL への酸素吸収速度を向上させるためには、MCIL 中の溶質の拡散係数を向上させる必要があると結論付けた。

第５章　MCIL の化学構造による MCIL の粘度および酸素吸収性への影響に関する検討

これまでの検討で、酸素吸収材、酸素キャリアのどちらに対する応用に関しても、MCIL には高い酸素吸収性と高い MCIL 中での溶質拡散性が求められることが明らかとなった。溶質拡散性の向上には、MCIL 分子間の相互作用を下げることが有効と考えられる。そこで、分子間相互作用の指標として MCIL の粘度に注目し、高い酸素との反応性と低粘度を両立する MCIL の開発を目指した。本章では、種々化学構造を有する MCIL を合成し、その酸素との反応性および粘度を決定した。まず、各々の MCIL について酸素の反応性を検討した結果、MCIL 中のコバルト原子の電子密度が高い程酸素との反応性が高くなることが明らかになった。また、コバルト原子の電子密度は、配位子 IL 中の配位性官能基の電子供与性によって制御することが可能であることを示した。従って、MCIL の酸素との反応性を向上させるためには、電子供与性の高い配位子 IL を用いることが有効であることが分かった。一方で MCIL の粘度と化学構造の関係について検討した結果、MCIL の π 電子系に由来する相互作用が粘度に強く影響している可能性が示唆された。また、π 電子系に由来する相互作用を阻害するような化学構造設計を行うことで、MCIL の粘度が低下することを実証した。以上の検討結果より、高い酸素との反応性と MCIL 分子間の相互作用の低減を両立する MCIL の設計指針は、電子供与性の高い配位子 IL を用いること、かつ、π 電子系由来の相互作用を低減させることである。MCIL の π 電子系は平面配位子に存在するため、今後の検討においては、π 電子系由来の相互作用を阻害するために立体障害を大きくするなど、平面配位子の化学構造設計が重要であると言える。

第６章　総括

本研究の結論を述べ、まとめを行った。

以上

（別紙１）　　論文審査の結果の要旨

氏名	松岡　淳
論文題目	Study on development of novel metal containing ionic liquids as O_2 separation media (酸素分離への応用を指向した新規金属錯体系イオン液体の開発に関する研究)

審査委員	区　分	職　名	氏　　名
	主　査	教　授	松山　秀人
	副　査	教　授	石田　謙司
	副　査	教　授	荻野　千秋
	副　査	准教授	神尾　英治
	副　査		

要　　旨

概要

酸素は産業の様々な分野において重要な役割を担っており、その効率的な分離手法が求められている。大量のエネルギーを消費する従来の深冷分離法に代わる省エネルギーな酸素分離手法として、吸収法およびキャリア輸送膜を用いた膜分離法に注目が集まっている。これらの分離プロセスを実用化するためには、性能の高い酸素吸収剤や酸素キャリアが必要であるが、これまでに報告されてきた酸素吸収剤や酸素キャリアはそのほとんどが結晶性の固体であり、それら材料中に溶解した酸素の拡散性が極めて低いという課題があった。

常温溶融塩であるイオン液体（IL）は液体のガス分離材料として注目されている。特に、目的物質との化学反応性を付与した ILs は、目的物質を大量に吸収できることに加え、IL 内での溶質拡散性が固体材料に比べて大きい。すなわち、酸素と選択的に反応する ILs を創製できれば、優れた酸素吸収性と拡散性を併せ持つ液体型の酸素吸収剤や酸素キャリアとしての応用が可能であると考えられる。ところで、近年、IL の化学構造中に金属錯体を含んだ金属錯体系イオン液体（MCIL）が新たな機能性液体として注目されている。MCIL は構造中の金属錯体に由来する機能性を発現する。すなわち、酸素吸収性を持つ金属錯体を MCIL の化学構造内に組み込むことで、酸素吸収性イオン液体を創製できることが期待される。

本研究は、液体型酸素分離媒体の開発を目指し、酸素吸収性金属錯体を有する新規な MCIL を創製し、酸素分離媒体への応用について検討したものである。

第１章は緒言であり、既往の酸素分離技術の紹介、酸素分離媒体の開発動向、ガス分離媒体としての IL の研究動向、酸素吸収性イオン液体の設計指針、本論文の目的ならびに研究概要をまとめた。

第２章では、酸素吸収性金属錯体である Co(salen)錯体を分子内に含む新規 MCIL の創製について検討した。Co(salen)錯体に対し、配位性官能基を有するイオン液体（配位子 IL）を配位させることにより、新規 MCIL を合成し、元素分析や UV-Vis 吸収スペクトル測定から分子構造解析を行った。その結果、MCIL は１分子の Co(salen)錯体に対して、２分子の配位子 IL が配位した構造を有することを明らかにした。また、合成した MCIL の酸素および窒素吸収性についても検討を行い、MCIL は窒素を物理的に吸収し、酸素を化学的に吸収すること、ならびに、酸素を選択的に吸収することを明らかにした。この結果より、創製した MCIL は酸素吸収剤として利用可能であることが示された。また、合成した MCIL が酸素キャリアとして機能することを確認するために、MCIL 含浸液膜を作製し、その酸素透過係数を評価した。MCIL 含浸液膜の酸素透過係数はキャリア膜の特徴的な酸素分圧依存性を示したことから、MCIL は含浸液膜内で酸素キャリアとして機能していることを明らかにした。これらの検討結果から、酸素吸収剤や促進輸送膜の酸素キャリアとして応用可能な新規 MCIL の合成に成功したと結論した。

第３章では、MCIL をキャリアとする酸素分離膜の性能向上を図るために、MCIL 含浸液膜の酸素および窒素透過性に強く影響する MCIL 物性の解明について検討を行った。本章では、物性の異なるいくつかの MCILs を合成し、それらの物性、および含浸液膜の酸素および窒素の透過係数を系統的に測定した。MCILs の物性と含浸液膜の酸素および窒素透過係数の関係について、MCIL への酸素および窒素の吸収性や MCILs 中での各ガス成分の拡散性に注目して透過係数を整理し、酸素および窒素の透過機構の解析を行った。その結果、MCILs 中での各ガス成分の拡散は、溶媒の粘度が支配する液体的な拡散機構ではなく、MCILs の自由体積が支配する固体的な拡散機構に従うことを明らかにした。また、MCILs が液体であるにも関わらず固体的に振る舞う要因は、MCIL 分子間の強い相互作用による秩序構造の形成にあることを示唆する結果を得た。一方、酸素分離材料としての側面からは、MCIL 含浸液膜の酸素透過性と酸素/窒素透過選択性との間にはトレードオフの関係があり、MCIL をキャリアとする酸素分離膜の性能向上のためには、MCIL 分子間の相互作用を低減し、MCIL 中における酸素の拡散機構を固体的な拡散から液体的な拡散へと変化させる必要があることを提案した。

氏名　松岡　淳

第４章では、MCIL 内への酸素吸収速度について検討した。本章では、構造の異なるいくつかの MCIL について、酸素と MCIL との錯形成反応速度および形成された錯体の MCIL 中における拡散速度について系統的な検討を行った。錯形成反応速度については、初速度法による解析から反応速度式および反応速度定数を決定するとともに、錯形成反応速度定数は配位子 IL の分子量が小さくなるほど大きくなることを明らかにした。この結果より、錯形成反応速度には配位子 IL の立体障害が強く影響している可能性が示唆され、錯形成反応速度を増大させるためには、分子量の小さい配位子 IL を用いることが有効であることを明らかにした。一方、錯形成反応速度式と３章で決定した MCIL 中における酸素-MCIL 錯体の拡散係数を用いて、MCIL 滴への総括吸収速度を数値計算し、総括酸素吸収速度を支配する因子について検討した。その結果、MCIL 滴への総括酸素吸収速度には錯形成反応速度はほとんど影響しておらず、MCIL 滴中での酸素-MCIL 錯体の拡散が律速段階であることを明らかにした。これらの結果より、MCIL への酸素吸収速度を向上させるためには、MCIL 中の酸素-MCIL 錯体の拡散係数を向上させる必要があると結論付けた。

第５章では、酸素分離媒体として理想的な物性を示す MCIL の分子構造設計指針を提案した。第２章および第３章で得られた結果より、酸素吸収剤、酸素キャリアのどちらに対する応用に関しても、MCIL には高い酸素吸収性と MCIL 中での酸素-MCIL 錯体の高い拡散性が求められることが明らかとなった。酸素-MCIL 錯体の拡散性を向上するためには、MCIL 分子間の相互作用を下げることで MCIL の粘度を低減することが有効であることも明らかにした。そこで本章では、様々な化学構造を有する MCIL を合成し、それらの酸素との反応性および粘度について系統的な検討を行った。まず、各々の MCIL について酸素との反応性を検討した結果、MCIL 中のコバルト原子の電子密度が反応性に強く影響し、その電子密度が大きいほど酸素との反応性が高くなることを明らかにした。また、コバルト原子の電子密度は、配位子 IL 中の配位性官能基の電子供与性によって制御可能であることを示し、MCIL の酸素との反応性を向上させるためには、電子供与性の高い配位子 IL を用いることが有効であることを明らかにした。一方、MCIL の粘度と化学構造の関係については、MCIL の π 電子系に由来する分子間相互作用が粘度に強く影響している可能性を示唆する結果が得られた。また、π 電子系に由来する分子間相互作用を阻害するような化学構造設計を行うことで、MCIL の粘度が低下することを実証した。以上の検討結果より、高い酸素吸収性と低粘度を両立する MCIL の設計指針として、電子供与性の高い配位子 IL を用いること、および、π 電子系由来の相互作用を低減させる構造を導入することを提案した。

第６章では、本研究の結論を述べ、まとめを行った。

以上、本研究では、酸素吸収性を有する新規 MCIL の創製と酸素分離媒体としての応用について検討した。創製した MCIL は高い酸素選択吸収性を示し、酸素吸収材として応用可能である。また、創製した MCIL は酸素キャリアとして酸素分離膜にも応用可能であることを示した。これらは、機能性金属錯体系イオン液体を用いたガス分離プロセスの構築に関する新たな可能性を拓く重要な成果である。加えて、MCIL の化学構造と物性との関係に関して得られた基礎的な知見は、酸素吸収性 MCIL のみならず、多くの MCILs の物性制御に対する有用な知見を与えたものであると言える。提出された論文は工学研究科学位論文評価基準を満たしており，学位申請者の松岡 淳は，博士（工学）の学位を得る資格があると認める。