

超臨界流体法によりイオン液体を含浸させた 多孔性無機材料の新規創製

広島大学 大学院先進理工系科学研究科 宇敷育男

Development of Novel Porous Inorganic Materials Impregnated with Ionic Liquids Using the Supercritical Fluid Method

Ikuo Ushiki

Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University

イオン液体は、地球温暖化ガスである二酸化炭素（CO₂）に対して高い物理的吸着能力を有しており、CO₂回収・貯留（CCS）への利用が期待されているが、高粘度による取り扱いの難しさや高コストが、その実用化を妨げてきた。この状況を打開するため、本研究では、イオン液体を超臨界流体に溶解し、メソポーラスシリカ MCM-41 のナノ細孔空間に含浸させて、CCUS（炭素回収・貯留・利用）用のイオン液体含浸メソポーラスシリカを調製した。MCM-41 は、その高い比表面積（996 m²/g）、均一な六角形の細孔配列、および狭い細孔径分布（平均細孔径：2.3 nm）から、主要な担体材料として選択された。その結果、超臨界流体法による MCM-41 細孔へのイオン液体の含浸が確認された。含浸後、MCM-41 の細孔容積と比表面積は大幅に減少し、平均細孔径も 2.3 nm から 0.9 nm に減少したことが判明した。これは、イオン液体が細孔底部に蓄積するのではなく、細孔壁面に分布していることを示唆している。さらに、SBA-15 および MSU-H との比較により、含浸量がシリカの種類に依存するかどうかを調査したところ、含浸量は各シリカの細孔容積およびシラノール基密度に依存することが判明した。

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 due to high viscosity and high 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 MCM-41 to prepare ionic liquid impregnated mesoporous silica for CCUS (Carbon Capture, Storage, and Utilization). MCM-41 was selected as the primary support material owing to its high specific surface area (996 m²/g), uniform hexagonal pore arrangement, and narrow pore size distribution (mean pore diameter: 2.3 nm). As a result, the impregnation of ionic liquids into MCM-41 pores by the supercritical fluid method was confirmed. It was found that the pore volume and specific surface area of MCM-41 decreased significantly after impregnation, and the mean pore diameter also decreased from 2.3 nm to 0.9 nm, suggesting that ionic liquids were distributed on the pore walls rather than accumulating at the pore bottoms. Furthermore, the dependence of impregnation amount on silica type was investigated by comparing the results with SBA-15 and MSU-H, and the impregnation amount was found to depend on the pore volume and silanol group density of each silica.

1. はじめに

イオン液体は、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熔融塩である。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、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, 2]。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である。

こうした問題点を克服するためのアプローチの一つとして、イオン液体を多孔質材料に担持させることでハンドリング性を改善し、かつ高比表面積を活用してイオン液体の利用効率を高めるという方法論が考えられる。多孔質材料の中でも、メソポーラスシリカは均一な細孔径と高比表面積を兼ね備えた材料であり、触媒担体や吸着剤として広く研究されている[3, 4]。特に MCM-41 は、シリカ壁で構成されたハニカム状の規則的な一次元細孔を有し、その比表面積は $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度に達する。細孔径はテンプレート剤の選択により制御可能であり、一般に $2\sim 10 \text{ nm}$ 程度のメソ孔領域の細孔を有する。このような特徴的な細孔構造は、イオン液体の高効率担持と CO_2 吸収能の最大化に有利であると期待される。

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 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 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 CO_2 を用いた方法論(超臨界 CO_2 法)に着目してきた[5-11]。超臨界 CO_2 は臨界温度 31°C 、臨界圧力 7.4 MPa と比較的温和な条件で超臨界状態に達するため、熱に不安定な機能性物質の取り扱いにも適している。また、超臨界 CO_2 は気体に近い拡散性と液体に近い密度を兼ね備えており、メソポーラスシリカのようなナノ細孔空間への浸透性に極めて優れている。

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、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 CO_2 と助溶媒(メタノール等)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 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 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考えられる。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 CO_2 を含浸溶媒として有効利用(Utilization)することも可能であり、プロセス自体が CCUS の理念に合致している。

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。特に本研究では、高比表面積($996 \text{ m}^2/\text{g}$)かつ均一細孔径(2.3 nm)を有する MCM-41 を主たる担体として選定した。MCM-41 を選定した理由は、第一にその高比表面積によりイオン液体の高効率利用が期待されること、第二にその規則的なハニカム状細孔構造により細孔内におけるイオン液体の含浸状態を系統的に評価できること、そして第三に細孔径が 2.3 nm と比較的小さいため、超臨界流体法の優位性(高拡散性・低界面張力)が特に発揮されることが考えられることにある。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、MCM-41 を主たる担体に選定し、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の比較や SBA-15・MSU-H とのシリカ種依存性などについて述べる。

2. 実験

2.1 実験試料

担体として、代表的なメソポーラスシリカである MCM-41(比表面積: $996 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均細孔径: 2.3 nm 、細孔容積: $0.69 \text{ cm}^3/\text{g}$)を主たる担体として用いた。MCM-41 は Mobil 社により 1992 年に開発された代表的なメソポーラスシリカであり、シリカ壁で構成されたハニカム状の二次元ヘキサゴナル細孔配列(空間群: $p6 \text{ mm}$)を有する。その細孔径は界面活

性剤テンプレートの種類により制御可能であり，狭い細孔径分布を示すことが特徴である．

また比較として，MCM-41 とは異なる細孔構造を有するメソポーラスシリカである SBA-15(比表面積：503 m²/g，平均細孔径：5.8 nm，細孔容積：0.70 cm³/g)及び MSU-H(比表面積：713 m²/g，平均細孔径：9.2 nm，細孔容積：1.06 cm³/g)も用いた．SBA-15 は MCM-41 と同様の二次元ヘキサゴナル構造を有するが，壁厚が大きく水熱安定性に優れ，かつ MCM-41 よりも大きな細孔径を有する．一方，MSU-H はワームホール状の三次元的な細孔構造を有し，最大の細孔容積と中間的な比表面積を持つ．これら 3 種のシリカは細孔径(2.3, 5.8, 9.2 nm)，細孔容積(0.69, 0.70, 1.06 cm³/g)，比表面積(996, 503, 713 m²/g)がそれぞれ異なるため，イオン液体含浸量に対するシリカの細孔構造の影響を系統的に評価することが可能である．

イオン液体には CCS への応用が期待されている代表的なイミダゾリウム系イオン液体である[Bmim]BF₄(1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate，分子式：C₈H₁₅BF₄N₂，モル質量：226.03 g/mol，密度：1.21 g/mL，粘度：104 mPa・s，融点：-71°C)を用いた．[Bmim]BF₄ はイミダゾリウム系イオン液体の中でも比較的親水的な性質を有しており，シリカ表面のシラノール基(-OH)との親和性が期待される．

2.2 実験方法

超臨界流体法[5-7]による実験装置は，CO₂供給部，吸着部(高压セル)及び圧力制御部から構成される．CO₂供給部は CO₂ポンベと冷却機付き高压ポンプ(JASCO 社製，PU-2080-CO₂ Plus)から構成され，ポンベより供給された CO₂は冷却機により液化された後，高压ポンプにより所定圧力まで加圧されて高压セルへと送液される．高压セル(JASCO 社製，内容積：50 cc)内にはチューブ，パンチングメタル，メンブレンフィルター及びスターラーチップから組み立てたバスケットを設置した．実験ではまず，下部のチューブにイオン液体[Bmim]BF₄と助溶媒であるメタノールの混合液を仕込み，上部のチューブにメソポーラスシリカを仕込んだ．両チューブの間にはパンチングメタルとメンブレンフィルターを設置し，シリカ粒子がイオン液体溶液に直接接触しないようにした．この構成により，超臨界流体中に溶解したイオン液体のみがメソポーラスシリカに到達し，細孔内に含浸される．

実験手順として，まずバスケットを組み立てて高压セル内に設置し，恒温槽及び CO₂ポンプにて所定の温度・圧力まで上昇させた後，高压セルを独立させて攪拌を開始し実験開始とした．所定時間経過後，攪拌を停止し，高压セル内を徐々に減圧した後，恒温槽から高压セルを取り出してサンプルを回収した．

2.3 分析方法

作製したサンプルの分析においては，TEM(透過型電子顕微鏡)によりシリカの細孔構造及びイオン液体含浸前後の変化を観察し，TGA(熱重量分析)によりイオン液体含浸量を定量し，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(比表面積，細孔容積，平均細孔径)の変化をそれぞれ分析した．熱重量分析においては，N₂雰囲気下において 30°Cから 900°C(MCM-41 の場合)まで 10 °C/min の昇温速度で測定を行い，イオン液体の熱分解に伴う 250°Cから 500°Cにおける重量減少量からイオン液体含浸量を定量した．窒素吸着法による分析では，前処理装置 BELPREP miniII 及び測定装置 BELSORP-vacII(MicrotracBEL 社製)を用いた．前処理として，シリカを導入したサンプル管を 373 K で加熱しながら N₂ガスを 24 時間流通させ，試料中の吸着物を除去した．その後，77 K において N₂の吸着等温線を測定し，BET 法により比表面積を，BJH 法により細孔容積及び平均細孔径をそれぞれ算出した．

3. 結果と考察

3.1 画像による粒子・細孔形状の評価

超臨界流体法(60°C, 18 MPa, 24 h)によるイオン液体含浸前の MCM-41 においては、ハニカム状の規則的な細孔配列が明瞭に観察され、MCM-41 が有する二次元ヘキサゴナル構造(空間群: $p6mm$)の特徴が確認された。超臨界流体法によるイオン液体含浸後の MCM-41 においても、この規則的な細孔配列は維持されており、超臨界流体処理によるシリカの細孔構造の崩壊や損傷は認められなかった。この結果は、超臨界流体法がメソポーラスシリカの細孔構造を保持したまま機能性物質を含浸できる穏和なプロセスであることを示しており、本方法論の重要な利点の一つである。

一方、TEM 像からはイオン液体の含浸状態を直接観察することは困難であった。これはイオン液体が液体状態であるため、TEM における電子線を透過してしまい、コントラストとして検出されないためと推察される。なお、比較として検討した SBA-15 及び MSU-H においても同様に、含浸前後の TEM 像に明確な差異は確認されなかった。そこで、MCM-41 細孔内へのイオン液体の含浸を定量的に評価するために、以下に述べる窒素吸着分析を行った。

3.2 N₂ 吸着法による細孔構造の評価

上記の TEM 観察の結果を踏まえ、N₂吸着法によって MCM-41 細孔内へのイオン液体の含浸の有無を定量的に確認することとした。

超臨界流体法(60°C, 18 MPa, 24 h)によるイオン液体含浸前後の MCM-41 の N₂吸着等温線の測定結果では、含浸前の MCM-41 は IUPAC 分類において Type IV に分類される典型的なメソポーラス材料の吸着等温線を示し、相対圧 $P/P_0 = 0.2 \sim 0.4$ 付近において毛管凝縮に伴う急激な吸着量の増加が確認された。一方、イオン液体含浸後の MCM-41 では、N₂の吸着量が全圧力範囲にわたって大幅に減少していることが確認された。特に、含浸前に観察された毛管凝縮ステップの消失が顕著であり、これはイオン液体が MCM-41 のメソ細孔内に導入され、N₂が吸着可能な細孔空間が大幅に減少したためと考えられる。

図 1 にこの吸着等温線を BJH 法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 MCM-41 の細孔径分布を示す。含浸前の MCM-41 は 2.3 nm 付近に鋭いピークを有する狭い細孔径分布を示し、MCM-41 の均一な細孔構造を反映している。イオン液体含浸後では、このピーク強度が大幅に減少するとともに、ピーク位置が小径側(0.9 nm 付近)へとシフトしていることが確認された。

表 1 に BET 法及び BJH 法により解析した含浸前後の MCM-41 の比表面積、細孔容積及び平均細孔径を示す。

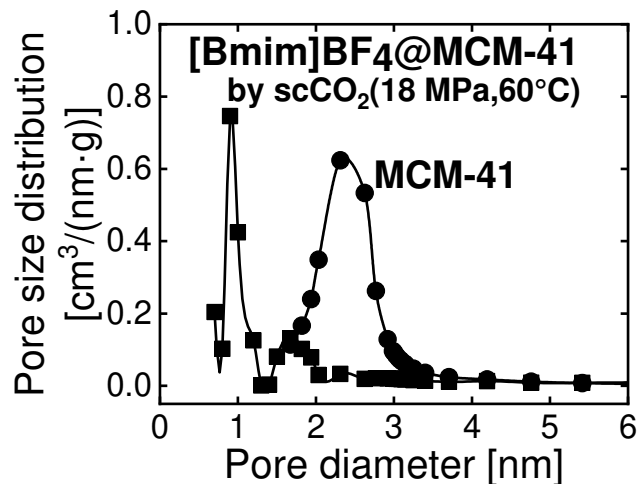


図 1 超臨界流体法(60°C, 18 MPa, 24 h)によるイオン液体含浸前後の MCM-41 の細孔径分布

表 1 含浸前後の MCM-41 の比表面積、細孔容積及び平均細孔径

物性	MCM-41 (含浸前)	[Bmim]BF ₄ @MCM-41 (含浸後, 60°C, 18 MPa)
比表面積 [m ² /g]	996	218
細孔容積 [cm ³ /g]	0.69	0.32
平均細孔径 [nm]	2.3	0.9

表 1 及び図 1 より、イオン液体[Bmim]BF₄含浸後の MCM-41 の比表面積は 996 m²/g から 218 m²/g へと約 78%減少し、細孔容積は 0.69 cm³/g から 0.32 cm³/g へと約 54%減少した。これらの結果から、超臨界流体法によるイオン液体の MCM-41 細孔内への含浸を達成できたものとする。ここで特筆すべきは、MCM-41 における平均細孔径の変化である。平均細孔径は 2.3 nm から 0.9 nm へと約 61%も大幅に減少した。この結果は、MCM-41 の円筒状細孔において、イオン液体が細孔の底部に蓄積するのではなく、細孔壁面に沿って均一に薄膜状に分布していることを強く示唆する重要な結果である。すなわち、MCM-41 の細孔径(2.3 nm)はイオン液体分子のサイズと比較して十分に小さいため、超臨界流体法により導入されたイオン液体は細孔壁面のシラノール基との相互作用により壁面に吸着し、結果として細孔の有効径が減少したものと推察される。また、熱重量分析から得られたイオン液体含浸量とイオン液体密度(1.21 g/mL)を用いて MCM-41 細孔内のイオン液体充填率を算出したところ、60°C、18 MPa の条件において約 31%であった。この値は、窒素吸着分析における細孔容積の減少率(約 54%)と一致しておらず、その差異は細孔内におけるイオン液体の分布の不均一性(一部の細孔ではイオン液体が細孔を完全に閉塞し、窒素の侵入が阻害されている可能性)に起因すると考えられる。今後はこの充填率の一致度を指標として、より均一な含浸状態を実現するための条件最適化が重要な課題である。

3.3 シリカ種の影響

図 2 に各温度(40, 50, 60°C)における MCM-41, SBA-15 及び MSU-H に対する[Bmim]BF₄の含浸量を示す。まず MCM-41 に注目すると、[Bmim]BF₄の MCM-41 に対する含浸量は 40°Cで 0.99 mmol-IL/g-silica、50°Cで 0.74 mmol-IL/g-silica、60°Cで 1.15 mmol-IL/g-silica となり、50°Cで極小値を示す温度依存性が確認された。この温度依存性のメカニズムについては、以下の 2 つの競合する因子により説明可能と考えられる。第一に、温度の上昇に伴い超臨界流体中へのイオン液体の溶解度が変化し、これがシリカ細孔内へのイオン液体の供給量に影響する。第二に、温度はメソポーラスシリカ表面におけるイオン液体と CO₂の競争吸着平衡にも影響を及ぼす。すなわち、CO₂もメソポーラスシリカ細孔内に吸着するため、温度変化により CO₂とイオン液体の吸着平衡が変化し、結果としてイオン液体含浸量に非単調な温度依存性が生じたものと推察される。

次に他のシリカとの比較では、いずれの温度においても含浸量は MSU-H > SBA-15 > MCM-41 の順となった。この含浸量のシリカ種依存性について、シリカの細孔容積及びシラノール基密度の 2 つの物性の観点から考察を行った。まず細孔容積に着目すると、MCM-41(0.69 cm³/g)は SBA-15(0.70 cm³/g)と同程度であるのに対し、MSU-H(1.06 cm³/g)はこれらの約 1.5 倍の細孔容積を有する。したがって、MSU-H は他の 2 種のシリカと比べてイオン液体が含浸可能な空間が大きく、これが MSU-H の含浸量が最大となった主要因と考えられる。次にシラノール基密度に着目すると、MCM-41(0.93 mmol-OH/g)は SBA-15(1.70 mmol-OH/g)及び MSU-H(1.74 mmol-OH/g)と比べて明らかに小さい値を示す。シラノール基はシリカ表面に存在する親

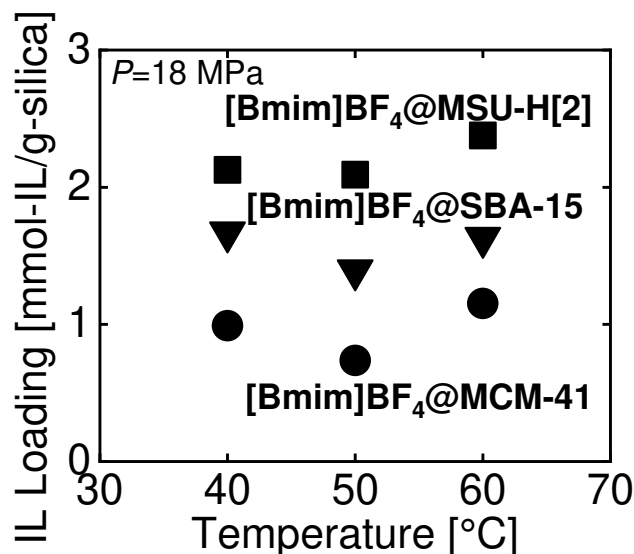


図 2 各温度(40, 50, 60°C)における MCM-41, SBA-15 及び MSU-H に対する[Bmim]BF₄の含浸量

水性の官能基($-OH$)であり, 比較的親水的な性質を有するイオン液体[Bmim]BF₄との親和性に重要な役割を果たすと考えられる. 各イオン液体のオクタノール-水分配係数 K_{ow} を参照すると, [Bmim]BF₄の K_{ow} は比較的小さく親水的なイオン液体に分類される. したがって, [Bmim]BF₄と細孔表面にシラノール基($-OH$)を有するメソポーラスシリカへの親和性はシラノール基密度の高いシリカほど大きくなると考えられる. MCM-41のシラノール基密度が3種のシリカの中で最小であることが, MCM-41の含浸量が最小となった一因と考えられる.

すなわち, MCM-41の含浸量が最小であった理由は, 第一にその細孔容積がMSU-Hと比べて小さいこと, 第二にそのシラノール基密度がSBA-15やMSU-Hと比べて小さいことの2つの要因によるものと結論できる. 一方で, MCM-41は前述の通り含浸後に平均細孔径が大幅に減少するという特徴的な含浸状態を示しており, これはイオン液体が細孔壁面に均一に分布することを意味する. このような壁面均一分布型の含浸状態は, イオン液体をCO₂吸収剤として利用する場合に, 気相(CO₂)との接触面積を最大化できるという点で有利であると考えられ, MCM-41の含浸量が最小であるというデメリットを補い得る重要な特性である. また図2の温度依存性に着目すると, MCM-41を含むいずれのシリカにおいても50°Cにて極小となる傾向が見られた. これは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. 結論

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, MCM-41を主たる担体として基礎的検討を実施した. 得られた主要な知見を以下にまとめる.

- (1) 超臨界流体法(温度 40~60°C, 圧力 18 MPa, 含浸時間 24 h)によるイオン液体[Bmim]BF₄のMCM-41細孔内への含浸を確認した. TEM観察の結果, 含浸前後でMCM-41のハニカム状規則細孔配列は維持されており, 超臨界流体処理による細孔構造の損傷は認められなかった.
- (2) N₂吸着法による分析の結果, MCM-41では含浸後に細孔容積が0.69から0.32 cm³/gへ(約54%減少), 比表面積が996から218 m²/gへ(約78%減少)と大幅に低下した. さらに, 平均細孔径が2.3 nmから0.9 nmへと約61%減少しており, イオン液体がMCM-41の細孔壁面に沿って均一に分布していることが示唆された.
- (3) イオン液体含浸量のシリカ種依存性として, MSU-H > SBA-15 > MCM-41の順となることを確認した. この依存性は, シリカの細孔容積(MSU-H: 1.06 > SBA-15: 0.70 ≒ MCM-41: 0.69 cm³/g)及びシラノール基密度(MSU-H: 1.74 ≒ SBA-15: 1.70 > MCM-41: 0.93 mmol-OH/g)の観点から考察可能であった.
- (4) MCM-41を含むいずれのシリカにおいても, イオン液体含浸量は50°Cで極小値を示す温度依存性が確認された. この非単調な温度依存性は, 超臨界流体中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競争吸着平衡の温度変化に起因すると推察される.

今後の課題として, MCM-41におけるイオン液体含浸条件(温度, 圧力, 助溶媒種・濃度)の最適化, 他のイオン液体種(例えば[Bmim]PF₆等のより疎水的なイオン液体)・メソポーラスシリカ種への展開, 圧力条件の最適化, 超臨界流体中におけるイオン液体の溶解度及びメソポーラスシリカへの吸着平衡の定量的把握, 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挙げられる. 特にMCM-41の壁面均一分布型の含浸特性を活かしたCO₂吸収性能の評価は, 本プロセスの実用化に向けて最も重要な検討課題である.

5. 謝辞

本研究は令和5年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝いたします。

6. 参考文献

- [1] Y. Hiraga, I. Ushiki, *Fluid Phase Equilib.*, 595 (2025) 114417.
- [2] Y. Hiraga, I. Ushiki, *J. Mol. Liq.*, 398 (2024) 124324.
- [3] I. Ushiki *et al.*, *J. Supercrit. Fluids*, 140 (2018) 329–335.
- [4] I. Ushiki *et al.*, *J. Supercrit. Fluids*, 120 (2017) 240–248.
- [5] K. Kamichoja, I. Ushiki, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 59 (2026) 2604404.
- [6] Y. Asai, I. Ushiki, *J. Supercrit. Fluids*, 229 (2026) 106824.
- [7] K. Yamamoto, I. Ushiki, *J. CO2 Util.*, 92 (2025) 103022.
- [8] I. Ushiki *et al.*, *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 51 (2025) 58–63.
- [9] R.R. Ginting *et al.*, *J. CO2 Util.*, 99 (2025) 103164.
- [10] I. Ushiki *et al.*, *J. Supercrit. Fluids*, 196 (2023) 105882.
- [11] I. Ushiki *et al.*, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 56 (2023) 2236655.