

高純度・多種多様なイオン液体の ワンショット合成法

熊本大学大学院先端科学研究部
基礎科学部門化学分野

教授 大平慎一

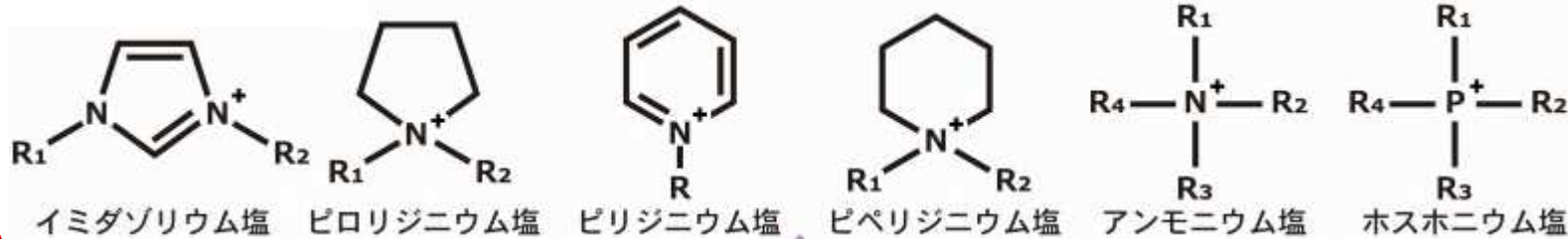
2022年10月6日

イオン液体とは？

陽イオン＋陰イオン
＝塩(えん)

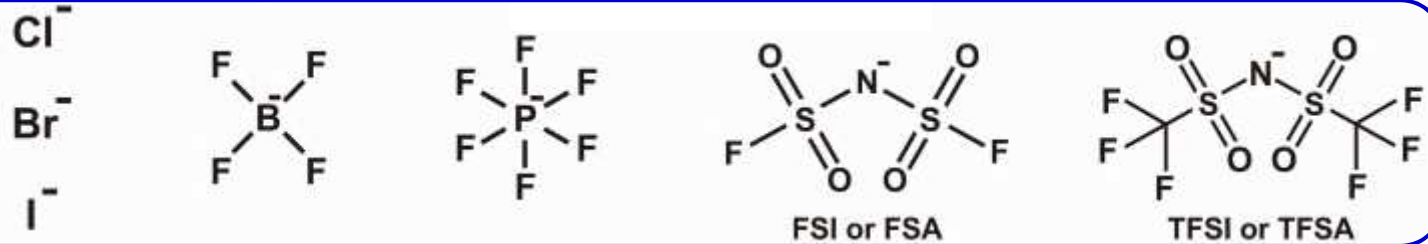
イオンのみから構成される液体の「塩」

→水, 有機溶媒につづく, 第3の溶媒



←陽イオンの例

陰イオンの例→



陽イオンと陰イオンの組み合わせ: 10¹⁸とおり (百京とおり)

イオン液体の特徴

- ・ 常温(100°C以下)で「液体」
- ・ 高温でも安定
- ・ 揮発性がない
- ・ 高い電気伝導性
- ・ 広い電位窓

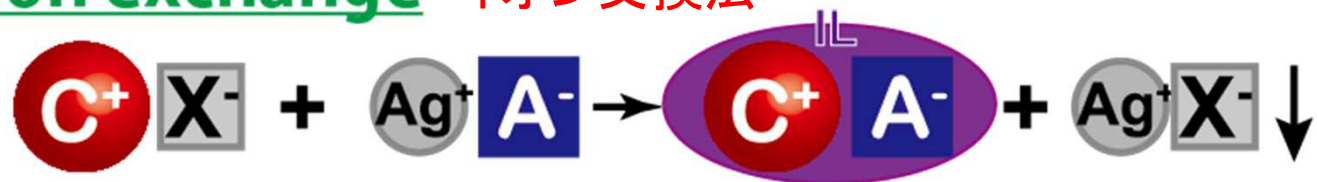
- ※ 揮発性がない
＝蒸留による精製ができない
- ※ 広い電位窓
＝電気分解がおこりにくい
(水は電気分解して水素・酸素を生成)

- 有機合成の溶媒：触媒作用
- 電池研究：電位窓の広い・揮発しない・導電性の溶媒
 - リチウムイオン二次電池
 - イオンゲル
- ガスやイオンの吸収剤
- バイオマス研究：セルロース溶解
- バイオテクノロジー：酵素反応
- 走査型電子顕微鏡 (SEM) の表面処理：導電性が高く揮発しない
- 光学分割のための固定相
- 親水性や疎水性の表面処理

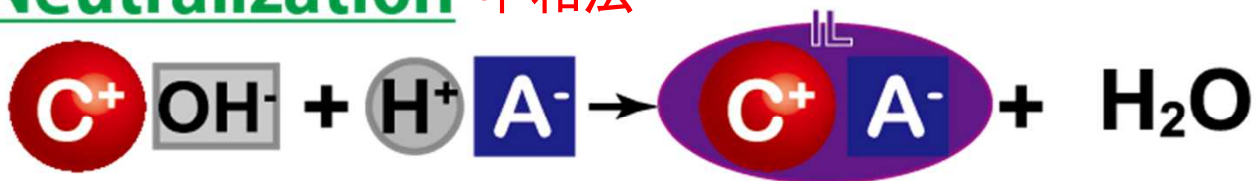
イオン液体の世界市場規模は2020年に推計1,400百万ドル、
2027年には4,500百万ドルへと拡大 (Global Market Insights Inc.)

イオン液体の現在の主な合成法

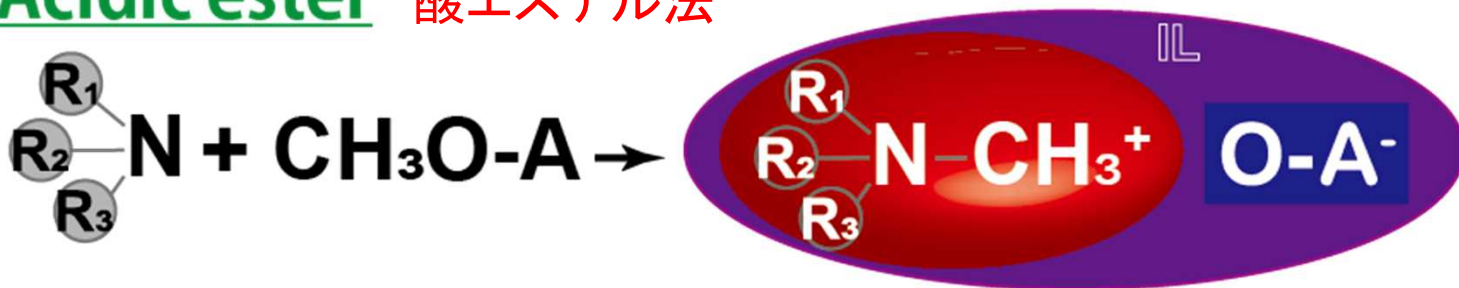
Ion exchange イオン交換法



Neutralization 中和法



Acidic ester 酸エステル法



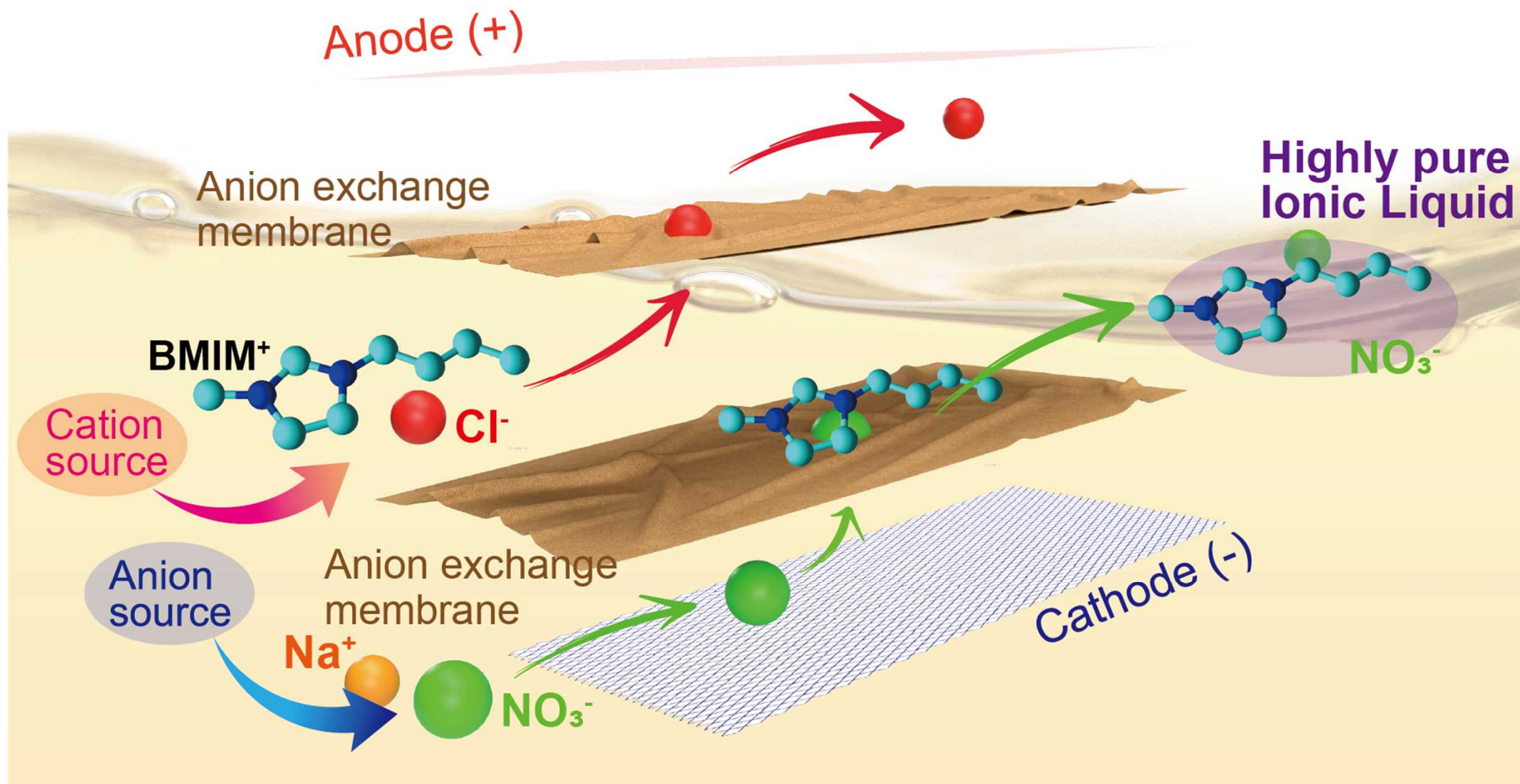
目的とするイオン液体を構成する

陽イオン: C^+

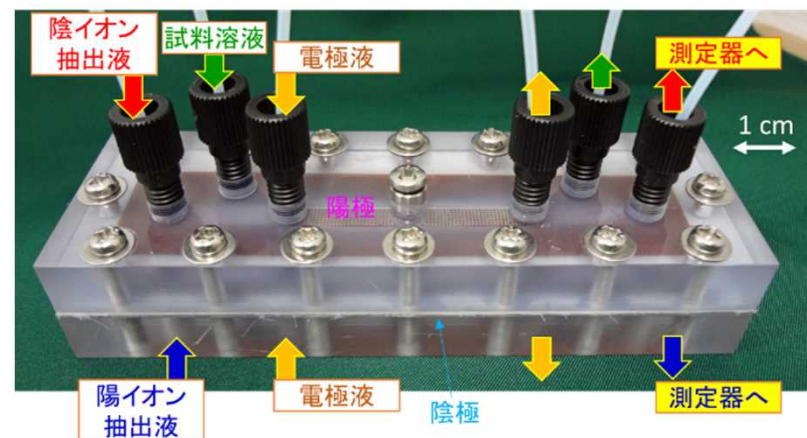
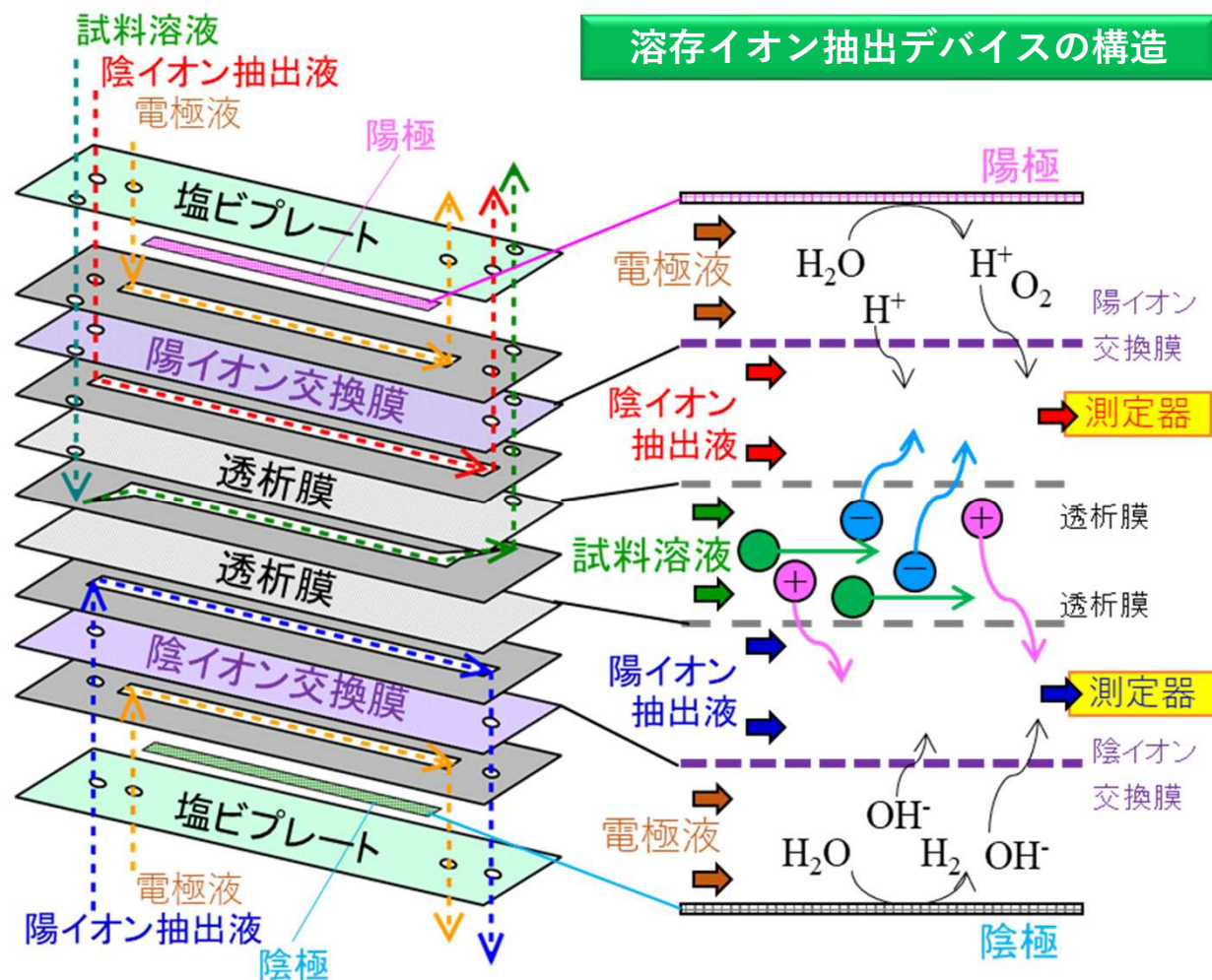
陰イオン: A^-

※ イオン交換法・中和法: イオン液体と等モルの不純物

高純度・多種多様なイオン液体のワンショット合成法



電場による泳動と膜透過を利用した溶存イオンハンドリング技術



特徴

- ・ **溶存イオンのみを抽出**
(微粒子・たんぱく質などは抽出されない)
→ 溶存イオン分析の前処理
- ・ **陽イオンと陰イオンを別々の溶液に抽出**
→ イオンの分離
→ 溶液混合によらない物質合成
- ・ **ワンパスで定量的な抽出**
→ リアルタイムなインライン濃縮
- ・ **クローズドな系**
→ 汚染がない

電場による泳動と膜透過を利用した溶存イオンハンドリング技術

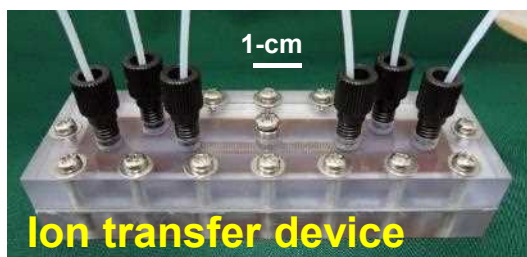
測定対象試料

環境試料(河川水・海水・雨水)

飲料物試料
(飲料水・酒類・薬物)

生体試料(血液・血清・唾液)

溶存イオンのハンドリング



分析機器

イオンクロマトグラフィー

高速液体クロマトグラフィー

フローインジェクション分析

原子吸光分析

誘導結合プラズマ質量分析

質量分析

測定対象物質

溶存イオン

無機イオン

有機酸イオン

重金属イオン

薬物



10-fold diluted red wine
(Filtration only)



10-fold diluted red wine
(ITD)

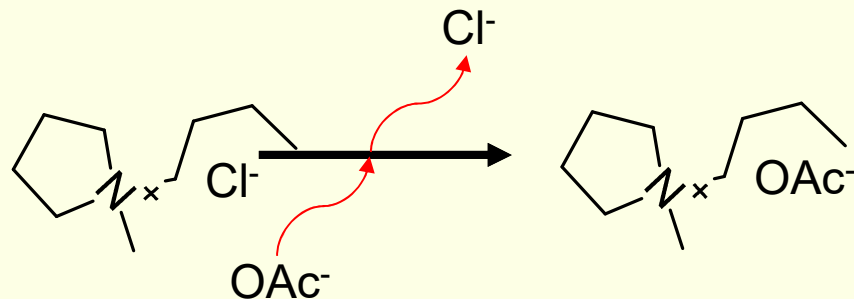
測定対象物質・対象試料・分析機器の
組み合わせごとに適切な前処理法が必要

溶存イオン分析のための
ユニバーサル前処理

高純度・多種多様なイオン液体のワンショット合成法

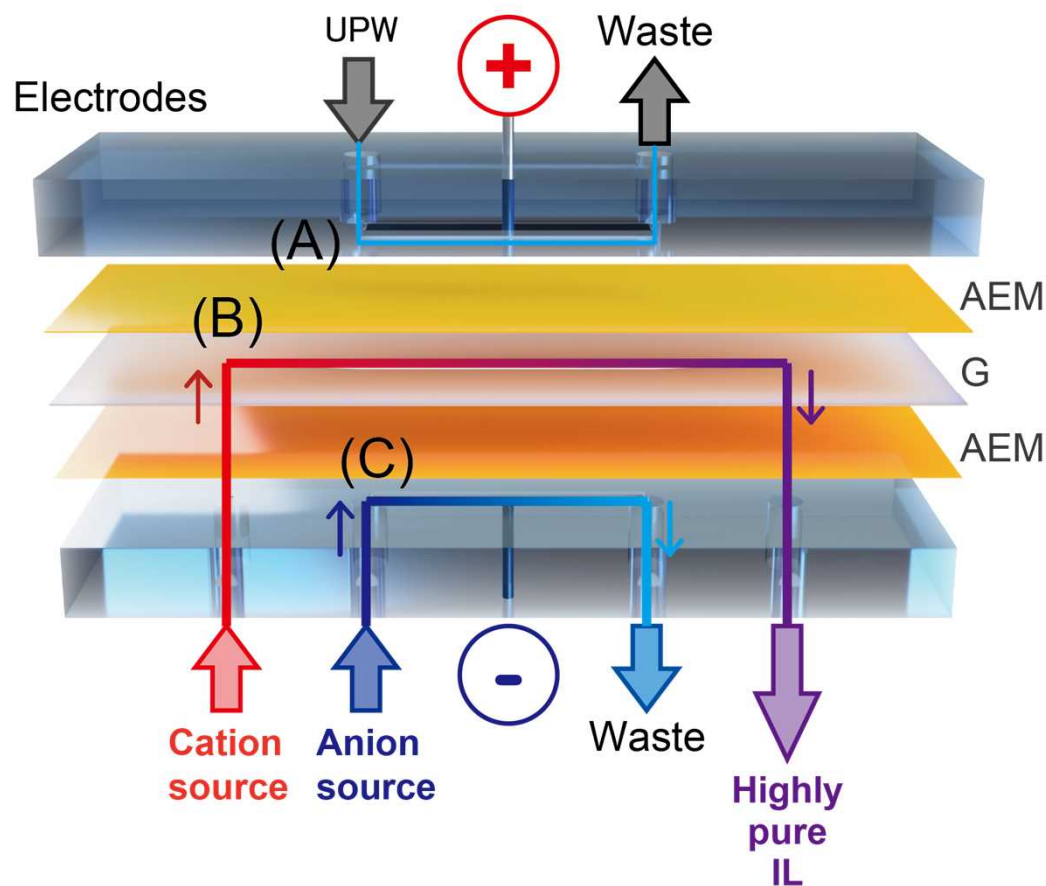
本研究におけるイオン液体の合成法
→ カウンターイオンの置換

例: BMPyrCl → BMPyrOAc



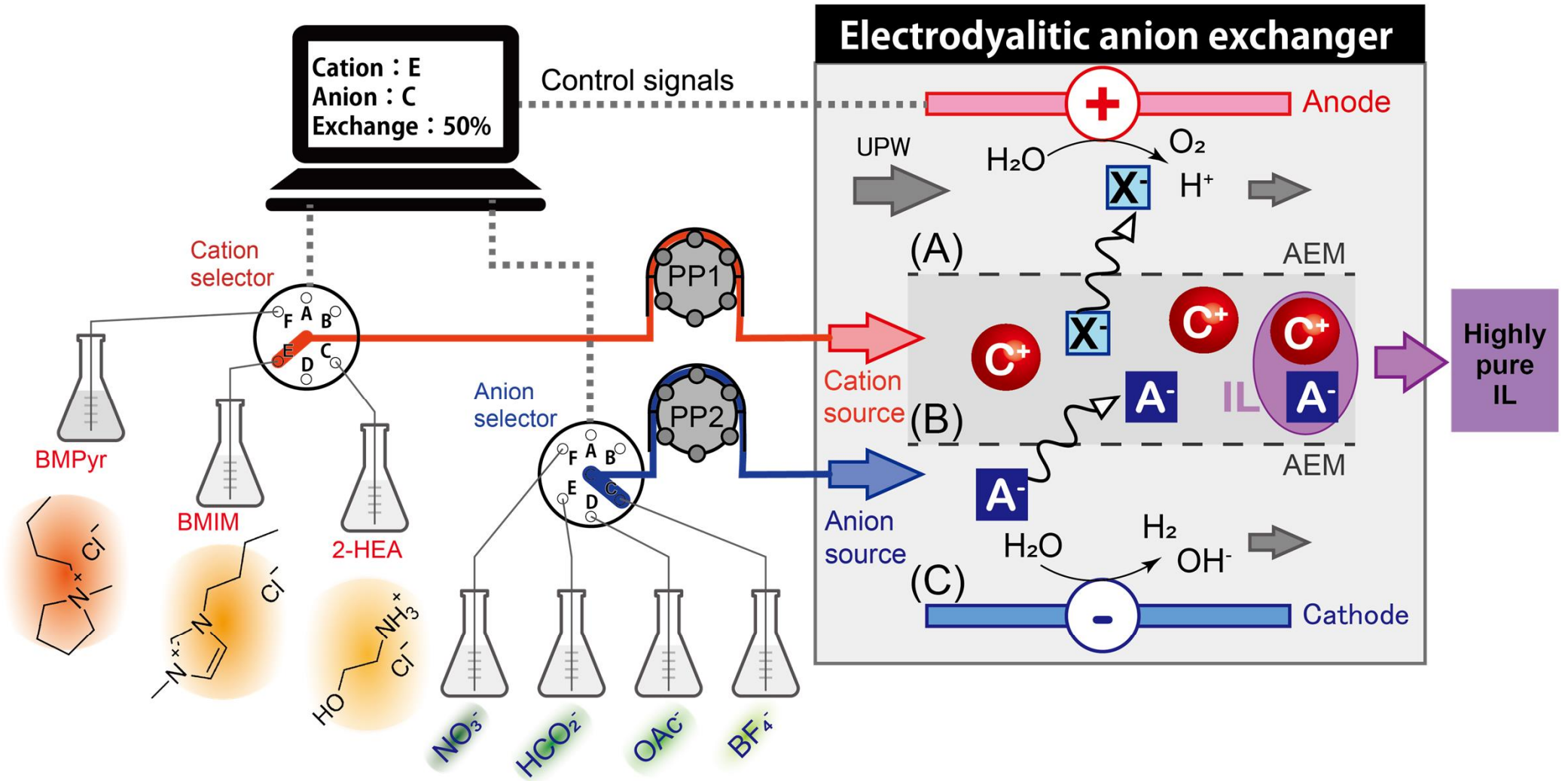
BMPyr: 1-ブチル-1-メチルピロリジニウムビス
(トリフルオロメタンスルホニル)アミド

本研究におけるイオン液体合成デバイス



有効チャネルサイズ
幅 5 mm × 長さ 40 mm

高純度・多種多様なイオン液体のワンショット合成法

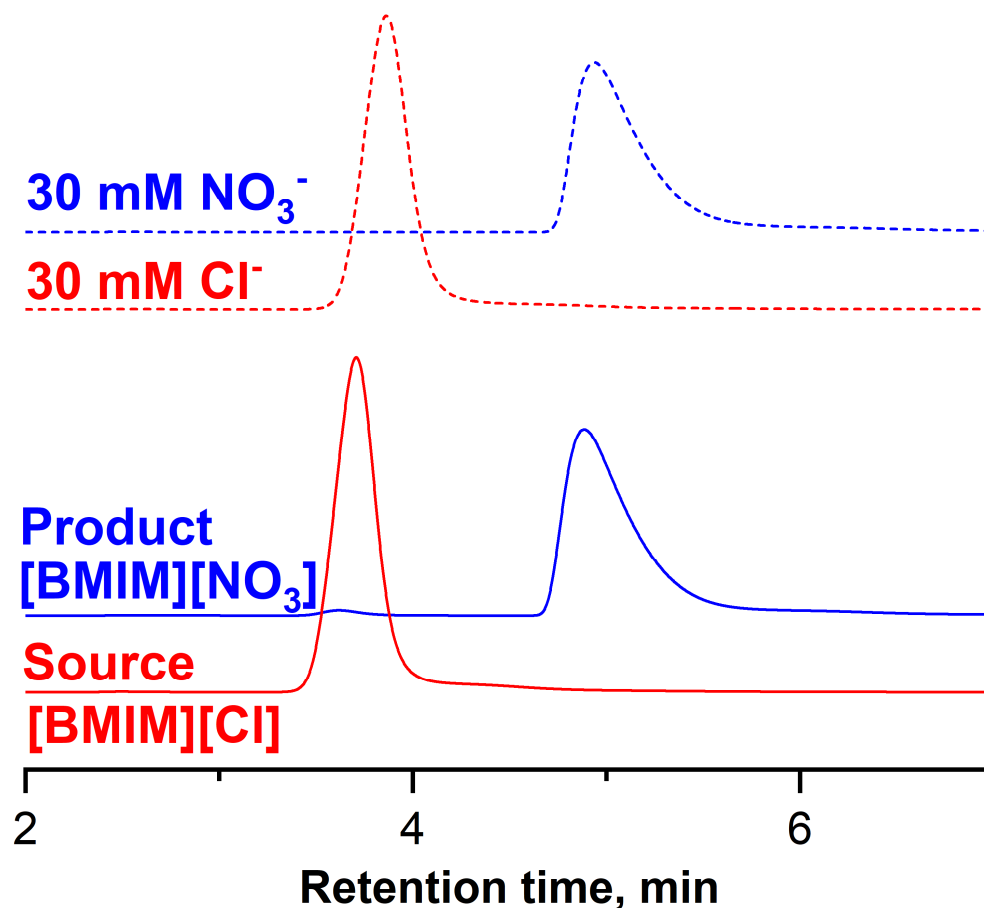


これまでに本手法で合成したイオン液体の合成

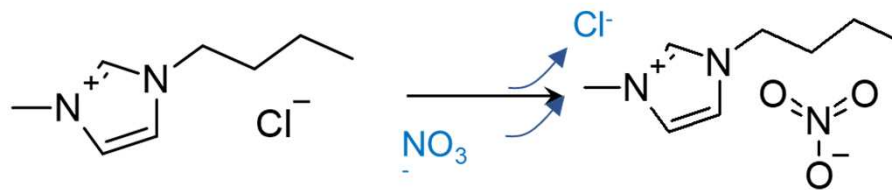
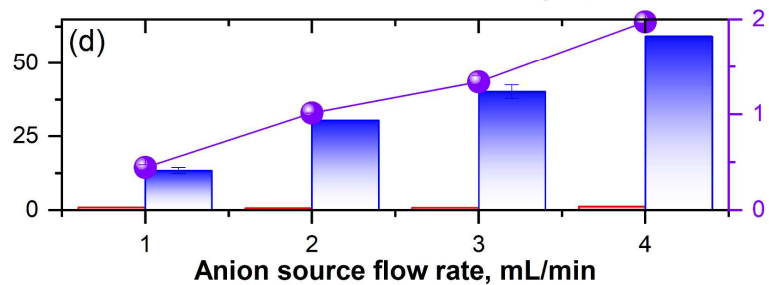
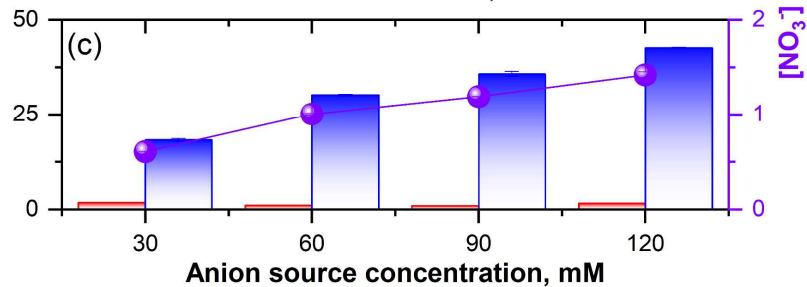
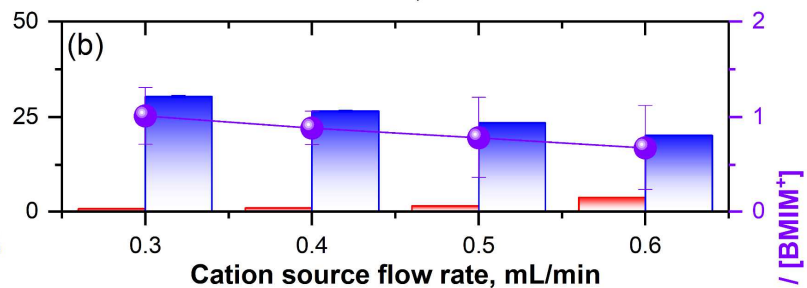
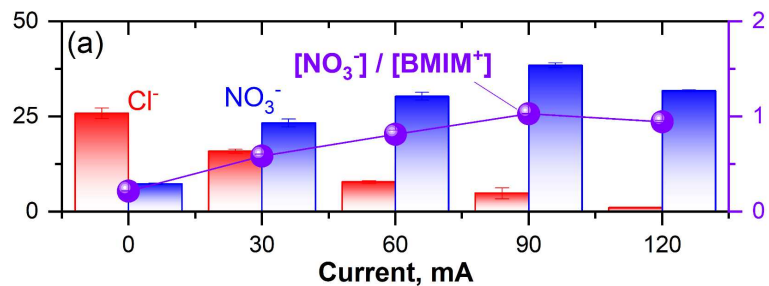
Cations	BMIM	2-HEA	BMPyr
Anions			
NO_3^-	IL1 	IL2 	IL3
HCO_2^-	IL4 	IL5 	IL6
OAc^-	IL7 		IL8
BF_4^-	IL9 		

- BMIM: 1-n-butyl-3-methylimidazolium
- 2-HEA: 2-hydroxyethylammonium
- BMPyr: 1-butyl-1-methylpyrrolidinium

純度評価の方法:
イオンクロマトグラフィー



各パラメータの最適化



$D_C = 60 \text{ mM}$, $D_F = 2.0 \text{ mL/min}$,
 $A_C = 30 \text{ mM}$, $A_F = 0.4 \text{ mL/min}$,
 $An_F = 3.0 \text{ mL/min}$, $I = \text{Variable}$

$D_C = 60 \text{ mM}$, $D_F = 2.0 \text{ mL/min}$,
 $A_C = 30 \text{ mM}$, $A_F = \text{Variable}$,
 $An_F = 3.0 \text{ mL/min}$, $I = 120 \text{ mA}$

$D_C = \text{Variable}$, $D_F = 2.0 \text{ mL/min}$,
 $A_C = 30 \text{ mM}$, $A_F = 2.0 \text{ mL/min}$,
 $An_F = 3.0 \text{ mL/min}$, $I = 120 \text{ mA}$

$D_C = 60 \text{ mM}$, $D_F = \text{Variable}$,
 $A_C = 30 \text{ mM}$, $A_F = 2.0 \text{ mL/min}$,
 $An_F = 3.0 \text{ mL/min}$, $I = 120 \text{ mA}$

置換効率

$[\text{NO}_3^-]/[\text{BMIM}^+] \rightarrow 1$ が理想値

※D:ドナー溶液=陰イオン源

※A:アクセプタ溶液=陽イオン源

生産能力/デバイス

30 mM x 0.4 mL/min

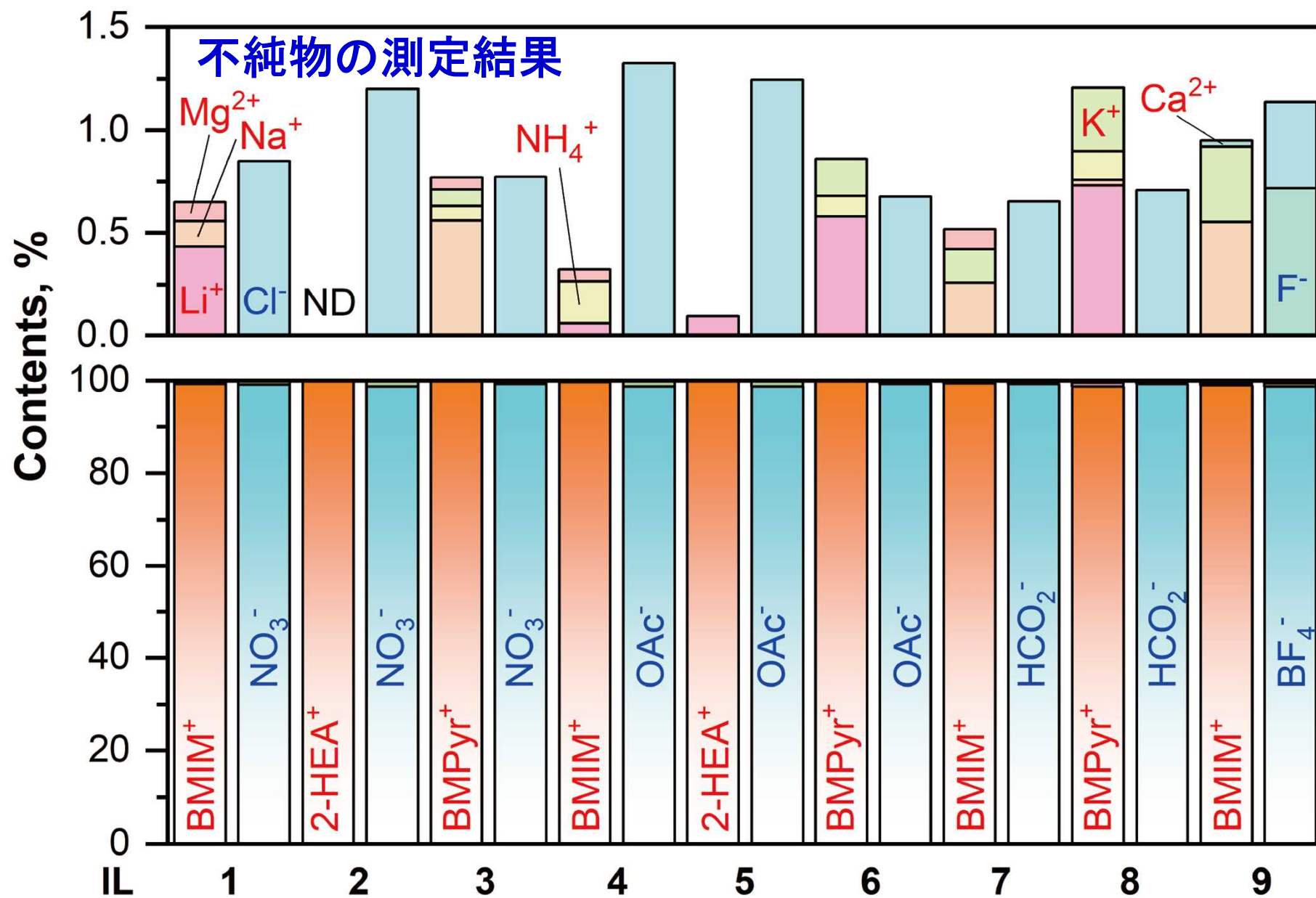
= 1.2 $\mu\text{mol/min}$

= 1.7 mmol/day

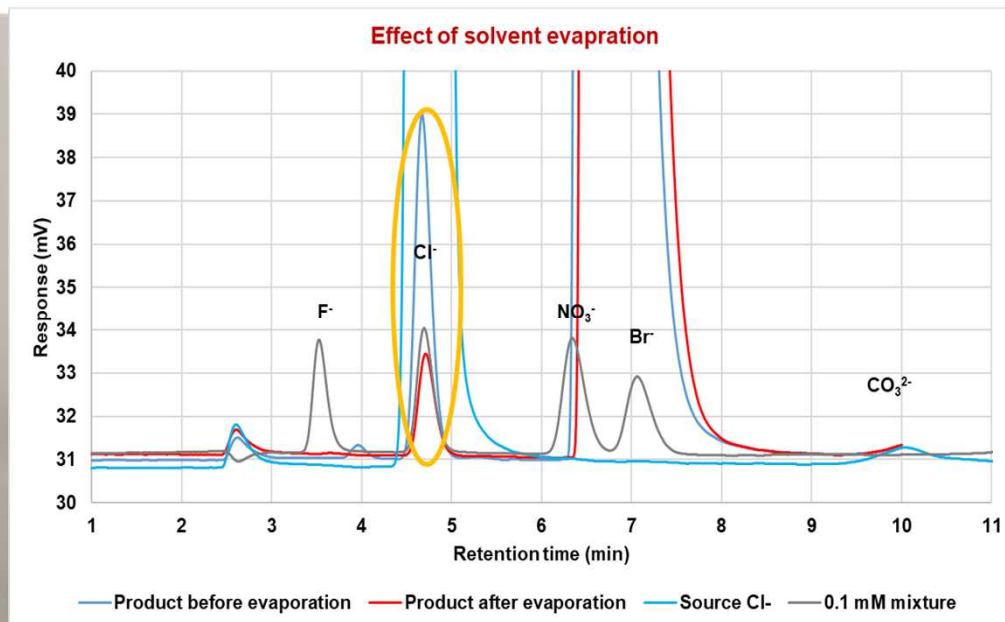
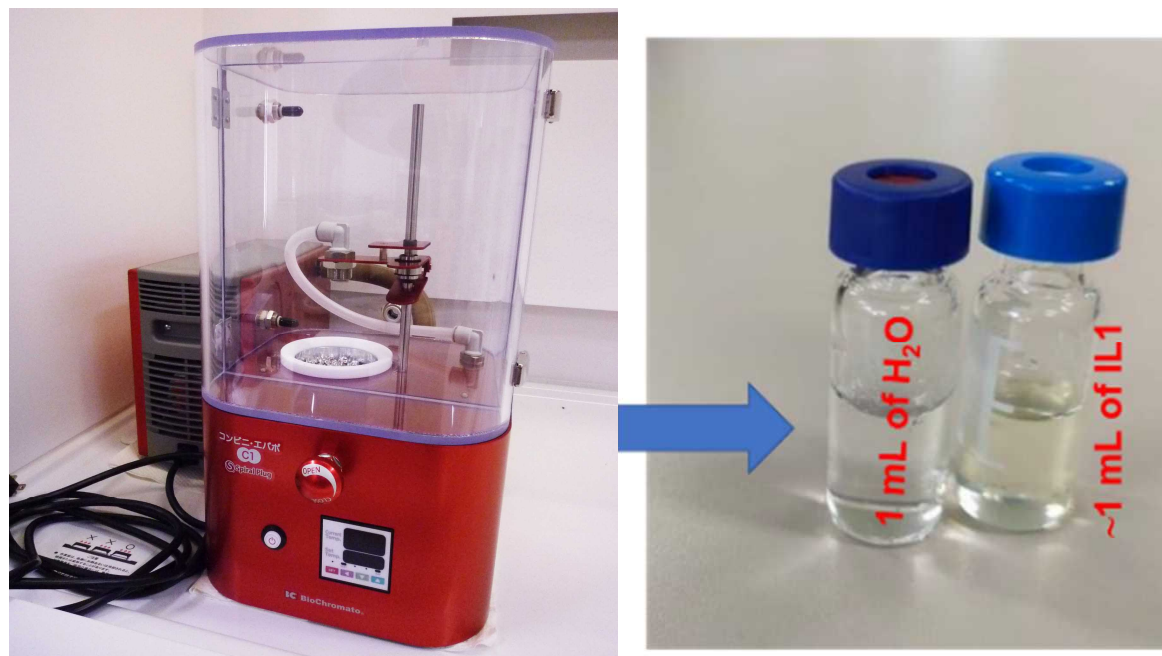
= 0.35 g/day/device

([BMIM][NO₃])

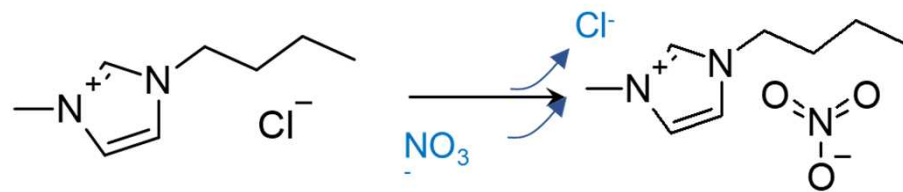
高純度なILイオン液体のユニバーサル合成



水の蒸発による純度の向上



溶媒気化

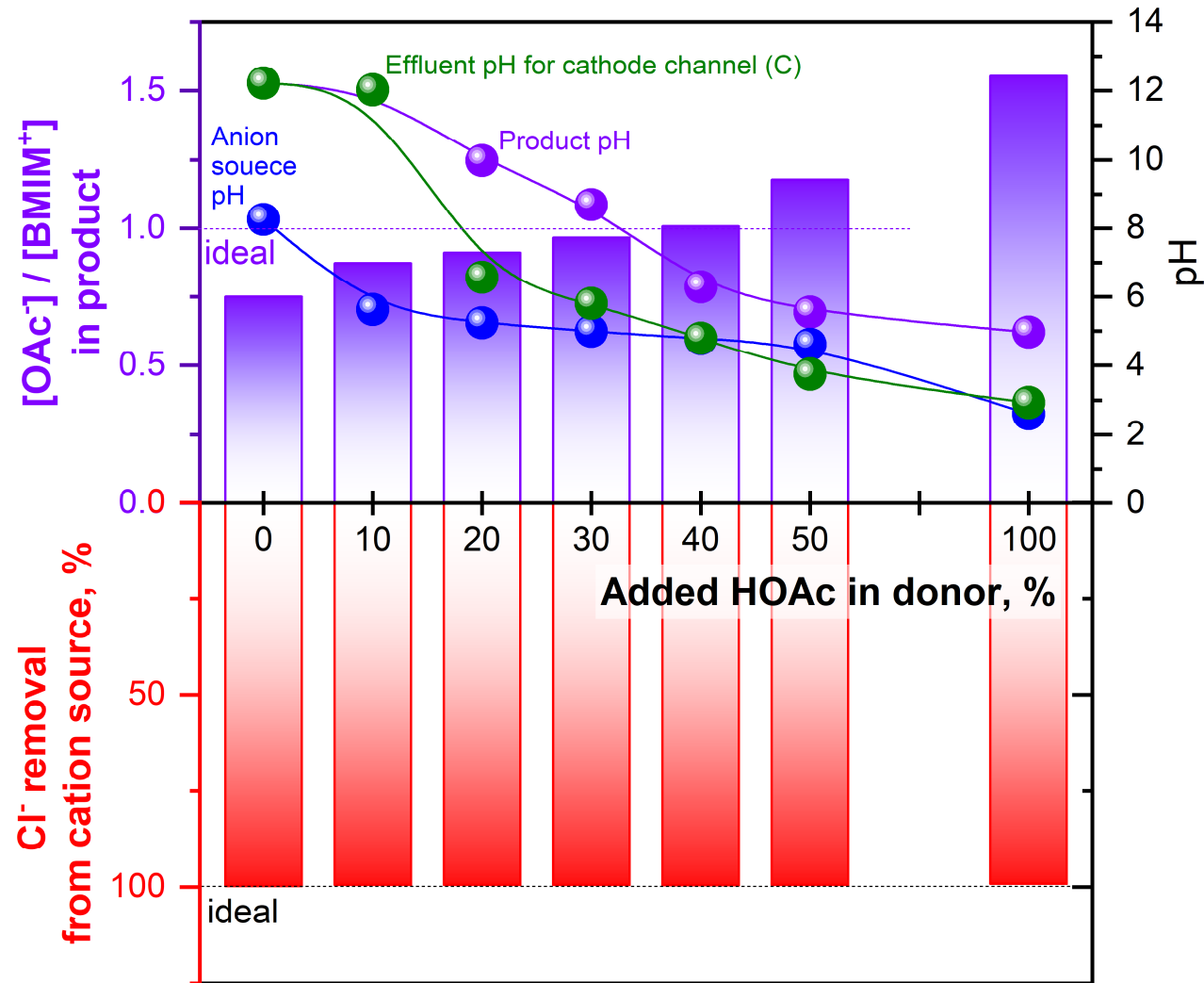
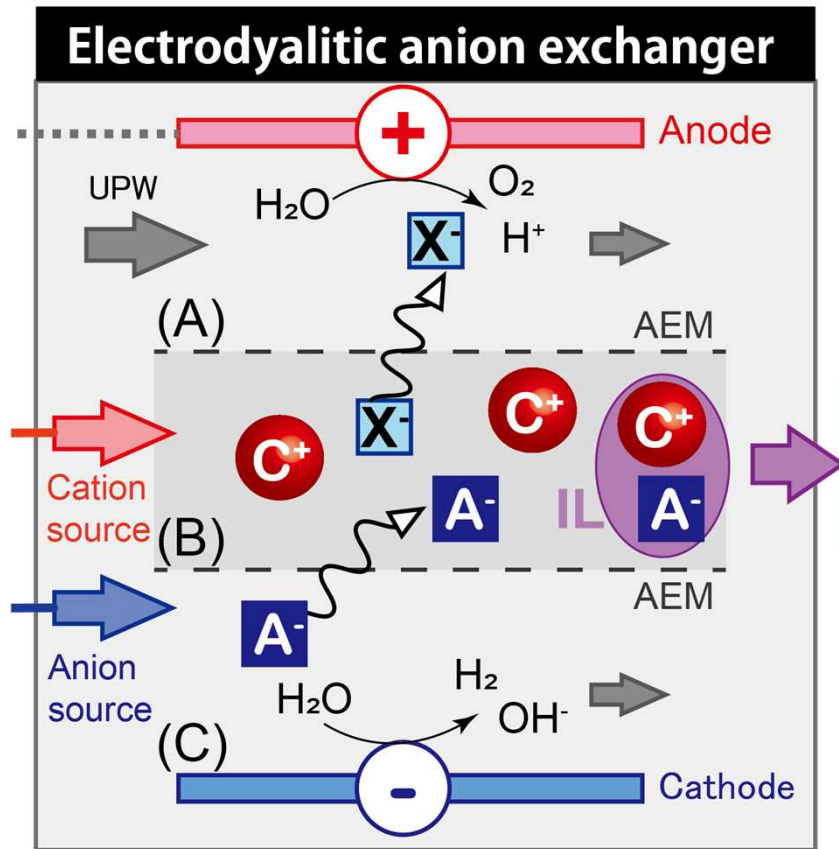


- 揮発性酸 (HCl) の除去
- 残存有機溶媒の除去

純度	(%)
溶媒蒸発前	97.66
溶媒蒸発後	99.30

弱酸をカウンターイオンとして導入するケース

弱酸

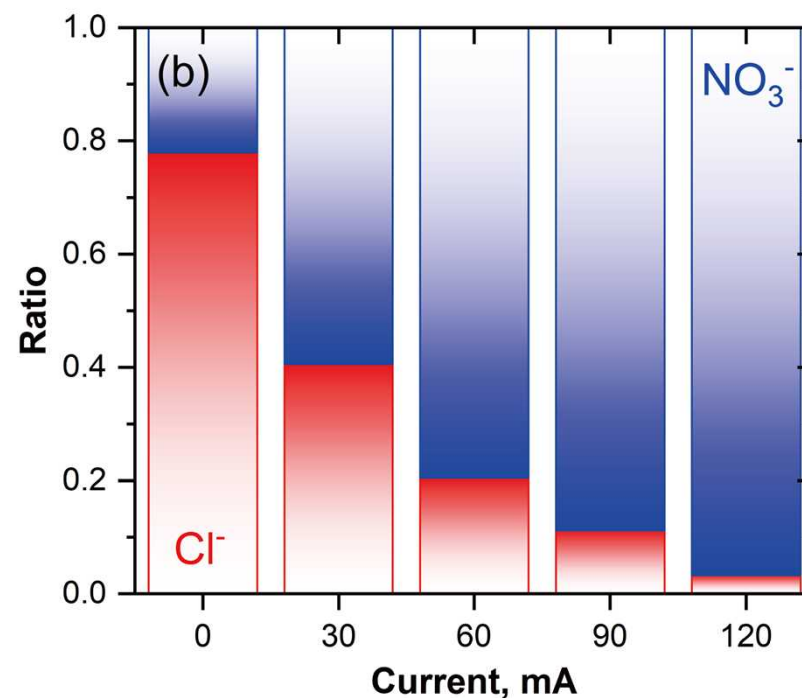
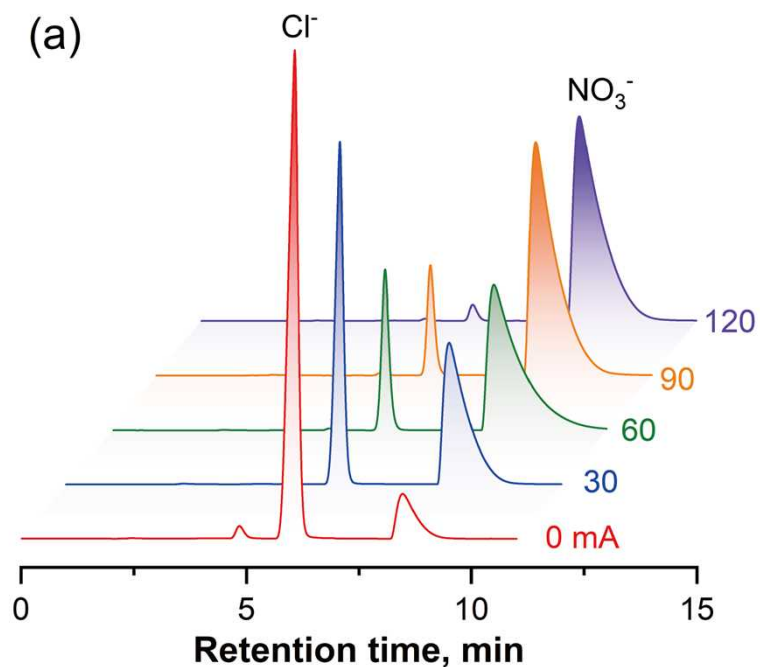


電極表面で生成するOH⁻を酸との混合溶液により除去

混合イオン液体の合成

○ 導入(置換)イオンの量は電流に依存

- 印加電流を変えることで置換効率が変わる
- 電流制御で混合イオン液体の生成



ユニバーサルな合成条件

合成条件のまとめ

	印加電流, mA	陽イオンソース			陰イオンソース		
		物質 (すべてCl型)	濃度, mM	流量, mL/min	物質組成	濃度, mM	流量, mL/min
IL1	120	[BMIM][Cl]	30	0.4	LiNO ₃	60	2.9
IL2		[2-HEA][Cl]			LiNO ₃		2.1
IL3		[BMPyr][Cl]			LiNO ₃		1.75
IL4		[BMIM][Cl]			LiOAc/HOAc	72/48	2.9
IL5		[2-HEA][Cl]			LiOAc/HOAc	72/48	3.1
IL6		[BMPyr][Cl]			LiOAc/HOAc	72/48	2.5
IL7		[BMIM][Cl]			LiHCO ₂ /H ₂ CO ₂	60/60	2.5
IL8		[BMPyr][Cl]			LiHCO ₂ /H ₂ CO ₂	60/60	3.5
IL9		[BMIM][Cl]			KBF ₄ /HBF ₄	118/2.4	3.5

従来技術とその問題点

○イオン液体の製造法

イオン交換法・中和法・酸エステル法

→ イオン液体と等モルの副生成物

→ 不揮発性ゆえに精製が困難

○多様なイオン液体の合成

→ 目的物・反応にあわせた原料の合成が必要

= 多品種の製造は困難

**原料を問わない高純度・多品種なイオン液体の
ワンショット合成法**

新技術の特徴・従来技術との比較

	本発明	競合技術1 アニオン交換法／中和法	競合技術2 イオン交換樹脂法	競合技術3 酸エステル法
イオン液体の 合成法	イオンの電場による泳動と膜透過のフローデバイス	目的とするイオン液体の構成成分からなる酸・塩基の中和／ハロゲン化物の沈殿	イオン交換樹脂によるイオンの置換	アルキル化反応を利用した方法
メリット	多品種小ロット生産から大量生産まで対応可能 高純度なイオン液体がオンデマンドで得られる	従来からの合成法で、大量生産も可能、	副生成物なくイオン液体を合成可能、	不純物の少ないイオン液体の合成が可能
課題	大量生産のために、大型化・アレイ化の検討が必要	目的物と等モル生成する不純物の除去が必要 純度は原料の純度にも依存	イオン種によっては置換効率が不十分、疎水性成分の吸着によるロス 純度は原料の純度にも依存	適応可能なイオン液体が限定される。 純度は原料の純度にも依存

想定される用途

- 多様なイオン液体をシリーズで合成し、評価する基礎検討
- 純度が影響する物性研究や製品用
- 従来法では困難なイオン液体
- 高純度が要求される半導体などの産業用

実用化に向けた課題

- 現在, 様々なイオン液体を同一システムで
インライン合成可能なことを実証済み
- 今後の課題
 - 1) スケールアップ 100倍以上
 - 2) 合成後の脱水プロセスの効率化
 - 3) 多様な不純物に関する調査と対策

企業への期待

- 本シーズを有効活用できるニーズ
- スケールアップについての共同研究
- 既存の合成法と本法との比較評価
- 多様なイオン液体をシリーズ合成のアプリケーション展開

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : イオン液体やイオン液体原料を製造する方法、またその製造する装置
- 出願番号 : 特願2021-186459
- 出願人 : 国立大学法人 熊本大学
- 発明者 : 大平慎一、戸田 敬

産学連携の経歴

- 2009年-2012年
JST産学イノベーション事業【先端計測分析技術・機器開発】業に採択
- 2010年
JST研究成果最適展開支援事業 A-STEP フィージビリティースタディ・ステージ 探索タイプに採択
- 2015年-2016年
JST研究成果最適展開支援プログラム シーズ顕在化タイプに採択
- 2019年-2020年
JST研究成果最適展開支援プログラム A-STEP機能検証フェーズ試験研究タイプに採択
- 2021年
JST研究成果最適展開支援プログラム A-STEP トライアウトタイプに採択

現在、10社と共同研究・学術コンサルを実施・実施協議中

お問い合わせ先

熊本大学

熊本創生推進機構 イノベーション推進部門

研究コーディネーター

平野 英美

T E L 096-342 - 3145

F A X 096-342 - 3300

e-mail liaison@jimu.kumamoto-u.ac.jp