

令和 4 年 6 月 14 日現在

機関番号：22604

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H04305

研究課題名(和文) 二酸化炭素排出量の絶対的削減に向けた超高二酸化炭素透過分離膜の創製

研究課題名(英文) Creation of Super-high CO₂ permeable separation membrane for significant reduction of CO₂ emissions

研究代表者

川上 浩良 (Kawakami, Hiroyoshi)

東京都立大学・都市環境科学研究科・教授

研究者番号：10221897

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：持続可能な社会の構築には、経済性に加え環境保全との両立が求められている。特にCO₂排出量の絶対的削減を考えると、エネルギーからのCO₂排出削減とCO₂の効率的な還元反応(資源化)が重要である。本研究では新規ナノ粒子含有複合膜を合成し、(1)PCO₂(CO₂透過係数)=30,000 (Barrer) Barrer: 10-10 [cm³(STP)cm/(cm² sec cmHg) (2) (CO₂/N₂)選択性 =15 (3) 超気体透過性を有するCO₂分離膜の作製に成功した。さらに、回収CO₂からC₂生成物の合成を目指し、触媒の活性や選択性を改善するタンデム型触媒を開発した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

地球の気温上昇を抑制するには、CO₂回収・貯蔵(CCS)技術に加え、CO₂を化学製品の製造等に活用するCO₂回収・貯蔵・利用(CCU)技術の確立とその活用が不可欠である。特にCCS全コストの約70%程度を占めるCO₂分離回収費を抑制するためには、高性能なCO₂分離膜の開発が不可欠である。また、CO₂排出量の絶対的削減を考えると、化学製品内にCO₂を固定化するCCU技術、特にフィードストックカーボン(炭化水素製品)技術の開発が不可欠である。その実現には回収CO₂からエチレンなどのC₂生成物を合成する必要があり、C₂生成物合成のためのCO₂還元触媒を開発することも必須である。

研究成果の概要(英文)：Realizing the huge reduction of CO₂ emitted from large-scale CO₂ source such as power plant is most important technology to solve global warming problem. In this research, CO₂ separation membranes and CO₂ reduction catalyst were investigated. We have synthesized surface-modified non-porous nanoparticles (NP) possessing large gas permeable space and demonstrated that the CO₂ permeability coefficient of the polymer membranes containing NP showed outstanding CO₂ permeability (30,000 Barrer) with moderate CO₂/N₂ selectivity (= 15). In addition, we have succeeded in preparing tandem type catalyst for CO₂ reduction.

研究分野：高分子化学

キーワード：二酸化炭素 ナノ粒子 CO₂分離膜 CCS CCU ナノファイバー

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1 研究開始当初の背景

2018年10月6日、韓国で行われたIPCC総会で2030年には気温上昇が「1.5」を超え、COP21(気候変動枠組条約第21回締約国会議)パリ協定で掲げた努力目標達成が極めて困難であることが示された。この温室効果ガス削減目標を達成するには、再生可能エネルギーの割合を80%程度まで高め、IPCCが強く推奨し各国が検討しているCO₂を地中に貯留するCO₂回収・貯蔵(CCS: Carbon Dioxide Capture and Storage)技術に加え、CO₂を化学製品の製造等に活用するCO₂回収・貯蔵・利用(CCU: Carbon Dioxide Capture, Storage and Utilization)技術の確立とその活用が不可欠であると考えられている。しかしCCSを備えると発電コストが約50% 増えるため、全コストの約70%程度を占めるCO₂回収費をどれだけ低減できるかが重要な課題となっている。加えてCO₂排出量の絶対的削減を考えると、カーボンゼロエミッション、特に化学製品内にCO₂を固定するフィードストックカーボン(炭化水素製品)技術の開発は必須である。

五大汎用樹脂に代表される人類生活のベースとなる主要化学品はエチレン、プロピレンであることはよく知られており、安価なCO₂からエチレン、プロピレン(C₂生成物)が効率的に製造できれば、CO₂排出量の絶対的削減に繋がると考えられる。また、CO₂を原料として用いる場合、CO₂分離膜によるCO₂回収費は『500円/t-CO₂』と試算されている(経産省)。一方、日本でのCCSのCO₂回収費は『1,500円/t-CO₂』、米国では『2,500円/t-CO₂』が目標値として掲げられているが、それら目標が達成されていない現状を考えると、『500円/t-CO₂』の実現は極めて高いハードルと言える。

2 研究の目的

CCSやCCUに供するCO₂分離膜に求められる膜性能は高いCO₂透過性と(CO₂/N₂)選択性である。しかし、両者には必ずTrade-Offの関係が存在するため、2つの性能を同時に高めることはできない。アメリカエネルギー省(DOE)などの解析によれば、コスト計算を考えてCO₂分離膜開発を行うと、CO₂透過性が(CO₂/N₂)選択性より圧倒的に重要な研究要素であることが明らかとなっている。しかしこれまで報告されている高分子分子膜では、要求されるCO₂透過性を満たすことが困難である。まずは『500円/t-CO₂』を実現するための次世代型CO₂分離膜の膜性能を、DOEのデータを用いCO₂透過性と(CO₂/N₂)選択性に対してシミュレーションを行った。その結果、

(1) CO₂透過流量 = 30,000 (GPU) 膜厚1□mで換算すると PCO₂(CO₂透過係数)=30,000 (Barrer)

(2) (CO₂/N₂)選択性 > 20 Barrer: 10⁻¹⁰[cm³(STP)cm/(cm² sec cmHg)]

が得られ、この膜性能を満たすCO₂分離膜の開発を研究目的とした。

しかし、上述した膜性能を満たすには、これまでに前例がない超高CO₂透過性分離膜を創製する必要

がある。申請者が提案する超高 CO₂ 透過性分離膜は、超高 CO₂ 透過流量の観点からの材料設計に特徴があり、下記の点が画期的である。(1) 非多孔質ナノ粒子表面の修飾 先ず、現在の高分子膜では PCO₂(CO₂ 透過係数) =30,000(Barrer) を実現することはほぼ不可能に近い。申請者らは、膜内にガスが超高速に拡散できる透過経路を新たに形成させることが必要であると考えた。高分子膜内での気体の拡散は高分子鎖間の自由体積に依存するが、高分子の絡み合いが増すと自由体積は減少し拡散性は低下する。分子の絡み合いを避けるには放射線状に分子鎖が合成される必要があり、樹状構造を有する有機分子を非多孔質ナノ粒子表面に修飾できれば、拡散性を飛躍的に向上することができる。そのナノ粒子を膜内に導入すると、ガスはナノ粒子表面に形成されたナノレベルの空間(ナノスペースと呼ぶ)を超高速に拡散すると考えられる。新規表面修飾ナノ粒子は、表面構造を分子レベルで精密制御しながら合成する(既に合成法は確立)。(2) ナノ粒子のクラスター形成 従来の多孔質ナノ粒子では粒子自体は孔を有しているため透過性は高いが、粒子の凝集が起こると欠陥(Pine hole)が生じ(CO₂/N₂)選択性が著しく低下した。従って、従来の粒子を導入した複合膜では、粒子の分散性や均一性が膜性能を決めてきた。一方、申請者らが提案するナノ粒子はナノスペースを有しているため凝集しても欠陥は生じない。高分子膜内を超高速でガスが拡散するためには、むしろナノスペースの連続性(ナノ粒子のクラスター形成)が不可欠と考える。つまり、これまでの粒子導入とは全く逆の発想で、ナノ粒子のクラスター形成が促進される置換基導入や製膜法を検討する必要がある。(3) ナノファイバー含有超薄膜 膜の薄膜化は CO₂ 透過流量の飛躍的な向上には不可欠であり、超高 CO₂ 透過分離膜の作製においては必須な課題である。一般的には、ナノ粒子を含んだ高分子溶液から超薄膜を作製することは容易ではない。さらに申請者らが考える複合膜では、薄膜内にナノ粒子を局所的にクラスター化しナノスペースの連続性を高めることが求められている。申請者らはこれら問題点を解決できる製膜法として、ナノファイバー含有超薄膜に注目した。100nm~300nm 径のナノファイバーから超薄膜(1,000nm 以下)を作製、その膜内の孔径を制御しながら孔内に規則的にナノ粒子を含浸させることにより、薄膜化と粒子のクラスター化によるナノスペースの連続性を同時に満たす新しい製膜法を開発する。

3 研究の方法

(1) 新規表面修飾パールネックレス状ナノ粒子の合成とクラスター化: Bottom-up 的 Divergent 法や Top-down 的 Convergent 法等の合成手法を駆使し、特に樹状構造の多層化(ナノスペースの拡大)に重点をおいた新表面構造ナノ粒子を合成する。

(2) ナノファイバーからなるナノ粒子含有超薄膜の作製と気体透過測定: ナノファイバーマットに流し込む高分子マトリックスはガス透過性が高い微多孔高分子(PIM-1)を用い、それらから作製した超薄膜の Xe-NMR 測定、ガス吸着測定、力学的強度測定、SEM, TEM 観察、ガス透過測定などを行う。

(3) 回収 CO₂ からエチレンなどの C₂ 生成物の合成: Cu は電気化学的 CO₂ 還元用の電極触媒の中で唯一マルチカーボン生成物へ変換可能な金属種であるが、高い過電圧や選択性の低さなどが課題となっている。触媒の活性や選択性を改善するアプローチのひとつにタンデム型触媒があり、それを用いて

C₂生成物選択性の向上を検討する。

4 研究成果

(1) 新規表面修飾パールネックレス状ナノ粒子の合成とクラスター化

第3世代ナノ粒子を含有した複合膜での気体透過性は、第2世代ナノ粒子含有複合膜に比べ気体透過性に著しく増加し、目標とするPCO₂(CO₂透過係数)=30,000 (Barrer)を達成した (Barrer: 10⁻¹⁰[cm³(STP)cm/(cm² sec cmHg)])。

一方、(CO₂/N₂)選択性 = 15 となり、若干の気体選択性の低下は認められたが、総合的に研究成果を見れば、目的はほぼ達成された。

(2) ナノファイバーからなるナノ粒子含有超薄膜の作製と気体透過測定

基本骨格であるPBIナノファイバーに第2世代ナノ粒子とPIM-1を流し込んだ複合膜の作製に成功した。得られたナノ粒子含有複合膜の膜厚は、最初に用いるナノファイバーの膜厚に依存して膜厚を変えられるなど、新しい製膜法を確立した。その結果、数マイクロから数十マイクロの膜厚からなる複合膜の作製が可能となった。さらにナノ粒子濃度を50wt%まで増大できることにも成功した。膜内の構造はSEM等を用い詳細に解析し、粒子が膜内に均一に分散していることも明らかにした。複合膜の機械的強度も向上し、ナノ粒子を高濃度で導入しても膜は安定的に形成されることを見出した。さらに、PIM-1膜の気体透過安定性は著しく低くそれが実用化の大きな障害となっており、実際に1年後のPIM-1膜の気体透過性は70%以上低下し、その後もさらに透過性は減少すると考えられている。一方、ナノファイバーからなるナノ粒子含有複合膜の気体透過性の減少は、1年後でも10%以内に抑えられ、著しい気体透過性安定的が示された。

(3) 回収CO₂からのエチレンなどのC₂生成物の合成

Cuは電気化学的CO₂還元用の電極触媒の中で唯一マルチカーボン生成物へ変換可能な金属種であるが、高い過電圧や選択性の低さなどが課題となっている。触媒の活性や選択性を改善するアプローチのひとつにタンデム型触媒があり、Cu箔やCu結晶表面をCO生成選択的なテトラフェニルFeポルフィリン (FeTPP) やAgナノ粒子で修飾したタンデム型触媒電極により、C₂生成物選択性の向上が報告されている。しかし生成物選択性はまだ低く、改良の余地は大きい。そこで本研究では、メソ位を2,6-ジヒドロキシフェニル基で置換したFeポルフィリン (Fe(o-OH)TPP) と結晶面が制御された2種類のCuナノ結晶とのタンデム化によってC₂選択性の向上を目指した。

Cuナノキューブ (Cu_{cube}) 及びCuナノオクタヘドロン (Cu_{oh}) はそれぞれオレイルアミン中で臭化銅 (I) をOct₃P=O及びOct₃Pと共に260-270 °Cで1時間加熱することで合成した。ナノ結晶の形態及び結晶面はSEM及びXRDで分析した。タンデム型触媒修飾GC電極はドロップキャスト法により調製し、CO₂還元活性は0.1 M KHCO₃水溶液を電解液とするH型セルで評価した。30分間のCO₂バブリングにより電解液をCO₂で飽和後、2~20時間定電位電解を行い、気体生成物はGCで、液体生成物はN

MRで分析した。

Fe(o-OH)TPP/Cu_{cub} 及び Fe(o-OH)TPP/Cu_{oh} 触媒の C₂/C₁ 生成比はタンデム化により 1.5~2 倍以上向上し、これまでに報告されているタンデム型触媒と比較しても高い値を示した。また、タンデム化によって還元生成物中のギ酸の比率が低下したことから、C₂/C₁ 生成比向上の主な要因は、Fe(o-OH)TPP が電極近傍の CO 局所濃度を高めたことで、Cu 触媒上で CO₂ から直接生じるギ酸の生成を抑え、*CO 中間体を經由するマルチカーボン経路が優先された結果である。特に Fe(o-OH)TPP/Cu_{oh} 触媒における C₂H₅OH 生成選択性の向上は、Cu(111)表面上に豊富に存在する *CH_x と Fe(o-OH)TPP から生成した CO 由来の *CO

		CO ₂ RR特性の比較					
カッ		<i>E</i> /V ^[a]	Reactor	FE _{C₂H₄}	FE _{C₂H₅OH}	C ₂ /C ₁	Ref.
プリ	Fe(o-OH)TPP/Cu _{cub}	-1.2	H-cell	9.3%	2.1%	0.67	This work
ング	Fe(o-OH)TPP/Cu _{oh}	-1.2	H-cell	18%	5.1%	1.6	This work
によ	FeTPP/Cu	-0.8	Flow-cell	–	41%	–	1)
るも	Ag-Cu _{cub}	-1.2	H-cell	18%	19%	1.4	2)
ので	Ag-Cu _{oh}	-1.2	H-cell	3.4%	8.2%	0.23	2)
あ	Cu(111)@Cu-THQ	-1.2	H-cell	44%	–	1.7	3)
	Ag/Cu	-0.8	Flow-cell	–	37%	–	4)

[a]Potentials were with respect to RHE

り、
タン

- 1) F. Li et al., *Nat. Catal.*, 2020, **3**, 75-82. 2) P. Iyengar et al., *ACS Catal.*, 2021, **11**, 8, 4456-4463.
3) Z. Zhao et al., *Chem. Commun.*, 2021, **57**, 12764-12767. 4) Y. C. Li et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**, 8584-8591.

デム化の効果と有効性を示す結果である。今後、触媒調製条件等の最適化により、さらなる C₂ 選択性の向上が期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yuki Kudo, Hiroto Mikami, Manabu Tanaka, Tadayuki Isaji, Kazutoshi Odaka, Masafumi Yamato, Hiroyoshi Kawakami	4. 巻 597
2. 論文標題 Mixed matrix membranes comprising a polymer of intrinsic microporosity loaded with surface-modified nonporous pearl-necklace nanoparticles	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Membrane Science	6. 最初と最後の頁 117627-117639
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.memsci.2019.117627	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Hiroto Mikami, Shiori Higashi, Takuya Muramoto, Manabu Tanaka, Masafumi Yamato, Hiroyoshi Kawakami	4. 巻 33
2. 論文標題 Gas permeable mixed matrix membranes composed of a polymer of intrinsic microporosity (PIM-1) and surface modified pearl-necklace silica nanoparticles: Effect of expansion of nano-space on gas permeability	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Photopolymer Science and Technology	6. 最初と最後の頁 313-320
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2494/photopolymer.33.251	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yuki Kudo, Hiroto Mikami, Manabu Tanaka, Tadayuki Isaji, Kazutoshi Odaka, Masafumi Yamato, Hiroyoshi Kawakami,	4. 巻 597
2. 論文標題 Mixed matrix membranes comprising a polymer of intrinsic microporosity loaded with surface-modified non-porous pearl-necklace nanoparticles	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Membrane Science	6. 最初と最後の頁 117627-117638
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.memsci.2019.117627	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Naoki Sakaguchi, Manabu Tanaka, Masafumi Yamato, Hiroyoshi Kawakami	4. 巻 423
2. 論文標題 Superhigh CO ₂ -Permeable Mixed Matrix Membranes Composed of a Polymer of Intrinsic Microporosity (PIM-1) and Surface-Modified Silica Nanoparticles	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Applied Polymer Materials	6. 最初と最後の頁 255-262
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsapm.9b00624	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shiori Higashi, Masafumi Yamato, Hiroyoshi Kawakami	4. 巻 34
2. 論文標題 Effect of Phase Separation due to Solvent Evaporation on Particle Aggregation in the Skin Layer of the Gas Separation Membrane	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Photopolymer Science and Technology	6. 最初と最後の頁 449-456
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2494/photopolymer.34.449	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計13件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 山登正文, 村本卓也, 田中学, 川上浩良
2. 発表標題 PIM-1 と表面修飾パールネックレスナノ粒子からなる複合膜の気体透過特性
3. 学会等名 第69回高分子学会年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 東しおり, 山登正文, 川上浩良
2. 発表標題 乾湿式相転換法を用いた粒子含有高分子膜の作製と気体透過特性
3. 学会等名 日本膜学会第42年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山登正文, 田中学, 川上浩良
2. 発表標題 表面修飾ナノ粒子を含有した高気体透過分離膜の開発とその評価
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山登正文, 田中学, 川上浩良
2. 発表標題 表面修飾ナノ粒子を含有した高分子複合膜の気体透過特性: 気体透過機構についての考察
3. 学会等名 化学工学会第51回秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 今井綾乃, 山登正文, 川上浩良
2. 発表標題 表面修飾シリカナノ粒子及びナノファイバーを導入した三元高分子複合膜の作製
3. 学会等名 膜シンポジウム2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山登正文, 川上浩良
2. 発表標題 高気体透過特性を示す表面修飾シリカナノ粒子含有複合膜内の気体透過に関する考察
3. 学会等名 日本膜学会第41年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 今井綾乃, 三上 寛翔, 田中 学, 山登 正文, 川上 浩良
2. 発表標題 異種表面修飾シリカナノ粒子含有高分子複合膜の気体透過特性評価
3. 学会等名 繊維学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 東 しおり, 村本 卓也, 田中 学, 山登 正文, 川上 浩良
2. 発表標題 表面修飾パールネックレス状ナノ粒子を含有した高分子膜の気体透過特性
3. 学会等名 化学工学会第85年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 川上 浩良
2. 発表標題 CCS, CCU で求められる超高CO2 透過分離 膜の開発
3. 学会等名 水素・燃料電池材料研究会 高分子学会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 川上 浩良
2. 発表標題 CCUS で求められる革新的超高CO2 透過分 離膜の開発
3. 学会等名 高分子同友会 第51 回総合講演会 高 分子学会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 川上 浩良
2. 発表標題 CCUS で求められる超高CO2 透過分離膜
3. 学会等名 日本膜学会 講演会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 東しおり, 山登正文, 川上浩良
2. 発表標題 表面修飾シリカナノ粒子含有非対称膜の作製と気体透過特性
3. 学会等名 第70回 高分子化学年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 森田拓夢, 山登正文, 川上浩良
2. 発表標題 選択性向上を目指した PIM-1/PIM-CTCブレンド膜の作製とその気体透過特性
3. 学会等名 日本膜学会第43年会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 山登正文, 川上浩良	4. 発行年 2020年
2. 出版社 三共出版	5. 総ページ数 537
3. 書名 フロンティア 機能高分子金属錯体	

1. 著者名 西尾 匡弘	4. 発行年 2022年
2. 出版社 エヌ・ティー・エス	5. 総ページ数 370
3. 書名 CO2の分離・回収・貯留の最新技術	

〔産業財産権〕

〔その他〕

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	佐藤 潔 (Sato Kiyoshi) (40285101)	東京都立大学・都市環境科学研究科・准教授 (22604)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関