

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月1日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22750184

研究課題名（和文） 固体—気体界面の新規な拡散モデルに基づく二酸化炭素回収・貯留技術の開拓

研究課題名（英文） Development of the carbon dioxide capture and storage technique using surface diffusion

研究代表者

磯部 敏宏（ISOBE TOSHIHIRO）

東京工業大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号：20518287

研究成果の概要（和文）：

平均気孔径が約 60–800 nm、気孔率が 30–45% の多孔質セラミックフィルタを作製した。得られた多孔質セラミックフィルタの細孔壁に特定のガスと親和性のある物質をコーティングした。平均細孔径がガスの平均自由行程より十分大きい場合、細孔壁へのコーティングの有無にかかわらず、ガス分離能を示さなかった。一方、平均細孔径がガスの平均自由行程と同程度の場合、ガスと親和性のある物質を細孔壁へコーティングすることでガス分離能が発現した。得られた多孔質セラミックフィルタのガス透過係数はガス分離用有機膜より 100–1000 倍透過係数が高いことから、より効率的なガス分離装置の製造可能と期待される。

研究成果の概要（英文）：

The porous ceramics filter with avg. pore size of 60–800 nm and porosity of 30–45% were prepared. The chemicals having the affinity for the gas coated the pore walls of the obtained samples. The porous ceramics filter having pore size larger than mean free path of the gases didn't show gas separation ability. That having pore size as same as mean free path show gas separation ability. The gas permeability of them is 100–1000 times greater than a typical polymer membrane. It is expected that a more effective as separation module is constructed.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2011年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,600,000	780,000	3,380,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：多孔体、セラミックス、結晶構造・組織制御、機能性セラミックス、表面・界面物性

1. 研究開始当初の背景

近年、短期間で CO₂ ガスの排出量を大幅に削減する方法として「二酸化炭素回収・貯留

（CCS）」が注目されている。CCS は、工場や発電所など大規模な排出源から CO₂ を捕集し、地中・水中に封じ込める技術であり、主に CO₂

の分離・回収、輸送、圧入、貯留の4つのステージで構成される。このうち、分離・回収技術の確立がCCSの実用化の最重要課題に位置付けられている。分離・回収には、化学吸収法、物理吸収法、深冷分離法などさまざまな方法が実用化に向けて研究されているが、いずれの方法もコストが問題となっている。一方、多孔質セラミックフィルタは、メンテナンスフリーでランニングコストが安価という利点があるため、CCSの分離・回収技術への応用が切望されている。

2. 研究の目的

多孔質セラミックフィルタは、分子ふるい、表面拡散、クヌーセン拡散などのメカニズムで分離能を発現する。クヌーセン拡散は理論分離能が低く、分子ふるいは作製が困難である。上記を鑑みて、本研究では表面拡散を利用した多孔質セラミックフィルタの作製を試みた。

3. 研究の方法

本研究では、フィルタ表面の化学的特性に着目している。そのため、従来のガス拡散で分離能の支配因子の中軸とされる気孔径や気孔率を任意の値に高精度で調整する必要がある。そこで、任意の気孔径と気孔率を有するアルミナフィルタを鑄込成形法と2段階焼結法で作製し、 N_2 、 CO_2 ガスの透過率を測定することで、アルミナフィルタの基本データを習得する。得られたデータを既存のガス拡散メカニズムと対応付け、フィルタの作製条件を決定する。次に、作製したアルミナフィルタの表面に酸性または塩基性物質をコーティングし、フィルタの化学的特性を変化させる。そのフィルタの表面分析結果とガス透過特性を比較して、表面の化学的特性がガスの拡散特性へ与える影響を検討する。さらに、 N_2/CO_2 混合ガスを用いて CO_2 ガス分離能を評価し、分離対象ガスや分離条件を変化させて、フィルタのガス分離特性を比較する。これらの結果を横断的に考察することで、ガス分離能の支配因子を明確にし、表面設計の基本指針を確立する。

4. 研究成果

得られた多孔質セラミックフィルタの気孔率はいずれも約40%だった。使用したセラミック粉末の平均粒径と細孔径の関係をFig. 1に示す。原料粉末の平均粒径と得られた多孔質セラミックフィルタの細孔径に直線関係が得られた。原料粉末の粒径を制御することで、多孔質セラミックフィルタの平均細孔径を精密に制御することに成功した。その後、塩基性物質で表面処理した。Fig. 2にFE-SEMで観察した多孔質セラミックフィルタの微構造を示す。コーティング前のフィルタ

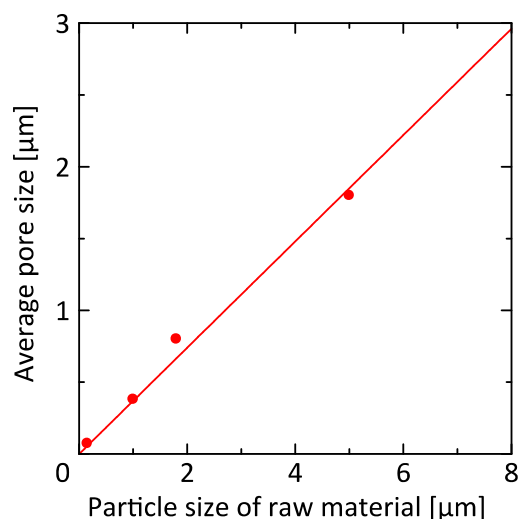


Fig. 1. Relationship between the particle size of the raw material and the average pore size of the samples.

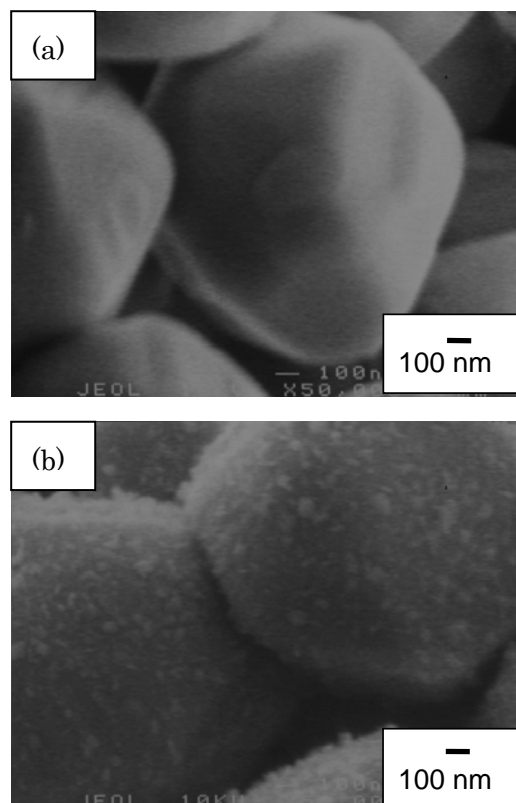


Fig. 2. FE-SEM micrograph of the obtained filter (a) before and (b) after coating.

内部の粒子は表面がスムーズであった。XPSの測定結果から Al_2O_3 のみで構成されたとわかった。一方、コーティング後の微構造を確認したところ、表面に数10 nmの粒子がコーティングされていることがわかった。XRDの結果からベーマイトの結晶と示唆された。こ

これらの結果から、目的の構造を有する多孔質セラミックフィルタが作製できたとわかった。

得られたフィルタのガス透過係数を差圧法で求めた。Fig. 3 に平均細孔径が約 760 nm のフィルタ (コーティング後) の CO₂ と N₂ のガス透過係数を示す。ガス透過係数は、ガスの種類に関わらず約 $2.0 - 4.0 \times 10^{-8}$ kmol·m⁻²·s⁻¹·kPa⁻¹ であった。差圧が上昇するに連れて、若干上昇する傾向が得られた。また、(N₂ ガス透過係数) / (CO₂ ガス透過係数) で計算される選択率 α は約 1 で分離能を示さなかった。したがって、平均細孔径がガスの平均自由行程より十分大きい場合、細孔壁へのコーティングの有無にかかわらず、ガス分離能を示さなかった。

一方、平均細孔径が約 73 nm のフィルタの CO₂ と N₂ のガス透過係数と α を Fig. 4 に示す。コーティング前のサンプルでも、N₂ ガス透過係数が CO₂ ガス透過係数より高く、分離能が観察された。コーティング後のサンプルの N₂ ガス透過係数はコーティング前と一致した。これはコーティングすることでフィルタの微構造が大きく変化せず、コーティング層が不活性ガス透過を阻害しないことを示している。一方、CO₂ ガス透過係数はコーティングすることで、透過係数が低下した。これは CO₂ がコーティング層に吸着しやすい性質を有することから、ガスの拡散が制限されるためと思われる。この現象は低圧でより顕著に観察された。低圧では高圧よりガスの平均自由行程が長いことから、コーティング層と CO₂ ガスの衝突が多く、よりガスの拡散が制限されると思われる。

以上のように、多孔質セラミックフィルタの平均細孔径と細孔壁の化学的特性を組み合わせることで、ガスの分離能の発現に成功した。得られた多孔質セラミックフィルタのガス透過係数はガス分離用有機膜より 100 - 1000 倍透過係数が高いことから、より効率的なガス分離装置の製造可能と期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 3 件)

- ① Mai Shimizu, Asami Ooyama, Toshihiro Isobe, Akira Nakajima, Preparation and Property of Porous Ceramic Filter for CO₂ Gas Separation, The 3rd International Congress on Ceramics, 2010 年 11 月 16 日, 大阪
- ② 清水麻衣, 磯部敏宏, 松下祥子, 中島章, フィルタ表面の化学的性質が CO₂ ガス分離に及ぼす影響, 日本セラミックス協会 2011 年年会, 2011 年 3 月 18 日, 静岡

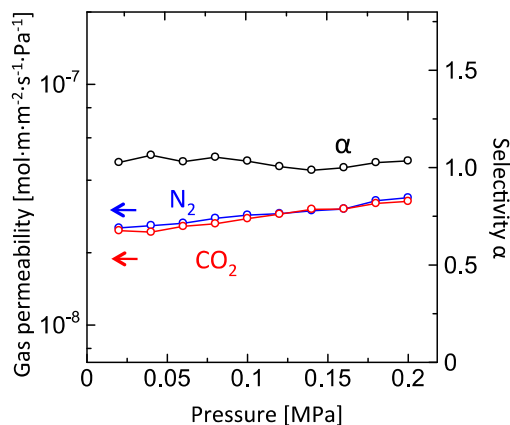


Fig. 3. Gas permeability and selectivity of the obtained filter having average pore size about 760 nm as function of the differential pressure.

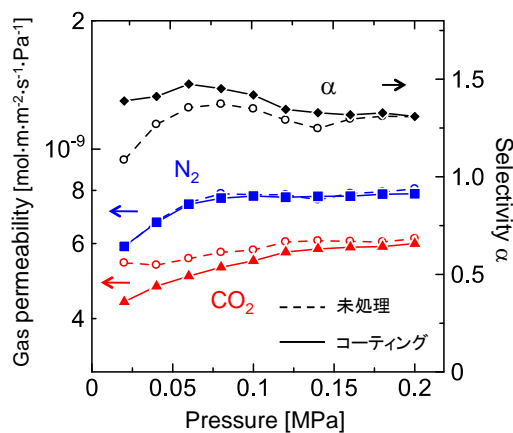


Fig. 4. Gas permeability and selectivity of the obtained filter having average pore size about 73 nm as function of the differential pressure.

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 多孔質セラミックフィルタおよびその製造方法ならびにガス分離方法

発明者: 磯部敏宏、中島章、清水麻衣

権利者: 東京工業大学

種類: 特許

番号: 特願 2011-54930

出願年月日: 2011 年 3 月 14 日

国内外の別: 国外

[その他]

○依頼講演

磯部敏宏、二酸化炭素回収・貯留用多孔質セラミックスの作製とガス透過性の評価、日本

セラミックス協会 2012 年年会、2012 年 3 月
19 日、京都

6. 研究組織

(1) 研究代表者

磯部 敏宏 (ISOBE TOSHIHIRO)
東京工業大学・大学院理工学研究科・助教
研究者番号：20518287

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし