

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 18 日現在

機関番号：22604

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25281040

研究課題名(和文) ナノスペースを利用した革新的超高CO<sub>2</sub>透過性分離膜の創製研究課題名(英文) Innovative super-high CO<sub>2</sub> separation membrane with gas permeable nano-space

研究代表者

川上 浩良 (KAWAKAMI, Hiroyoshi)

首都大学東京・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) 14,600,000円

研究成果の概要(和文)：地球温暖化防止、持続的な経済成長を両立させる観点から、即効性が高く我が国をはじめ先進諸国で積極的に研究が進められている二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)回収・貯蔵(CCS: Carbon Dioxide Capture and Storage)へ応用可能な、次世代型CO<sub>2</sub>分離膜を検討した。CCSの実現のため、特にCO<sub>2</sub>透過性を飛躍的に向上させる革新的CO<sub>2</sub>分離膜を検討した。本研究では、(1)超高CO<sub>2</sub>拡散性、高CO<sub>2</sub>溶解性を示すナノスペースを有する新規表面精密制御ナノ粒子の合成、(2)ナノ粒子含有複合膜の超薄膜化 について研究し、新規粒子の合成と薄膜の方法論を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：CO<sub>2</sub> separation or capture from flue gases is of particular importance in reducing greenhouse gas emissions and in preserving environmental health. At least approximately 20% of CO<sub>2</sub> reduction by 2050 is desirable to be achieved by applying CCS (carbon dioxide capture and storage) to the large point sources, such as power plant, iron works plant and so on, to prevent global warming. In this work, we have synthesized nanoparticles having gas permeable nano-space formed by introducing amino groups onto the surface of silica prepared by sol-gel reaction and prepared the MMM which were composed of the hydrophilic nanoparticles and various polymers. In addition, we have prepared a thin MMM. The gas permeability through nano-space on the silica was calculated from Maxwell model which is usually used to predict that for MMM.

研究分野：環境技術・環境負荷低減

キーワード：ナノスペース CO<sub>2</sub>分離膜 CCS 表面修飾ナノ粒子 超薄膜

## 1. 研究開始当初の背景

膜分離法は、環境低負荷かつ省エネルギー的分離技術として多くの分野で実用化されてきた。しかし、近年報告される地球規模で起る環境問題は想像を遥かに超える速度で進行しており、従来の膜分離法でこれら問題を解決することは不可能に近い。例えば、CCSの実現には、CO<sub>2</sub>が排出される鉄鋼プラント、火力発電所等の大規模発生源から高効率でCO<sub>2</sub>分離回収を行う必要がある。

本研究では、超高気体透過性を実現することにより、従来の気体分離膜で見られる透過性と選択性の Trade-Off の関係を打破する、次世代型CO<sub>2</sub>分離膜を開発を試みた。上述した透過性、選択性を共に満たすのは現在の膜分離科学では不可能に近いが、2段階分離法のシミュレーション解析を行うと、透過性(透過流量)を10倍以上増大することができれば、現状の分離膜で実現可能なレベルまで選択性を下げることができる。この2段階分離法の実現には、(1)膜自体の高CO<sub>2</sub>透過係数 (2)膜の薄膜化による高CO<sub>2</sub>透過流量を共に満たす超高CO<sub>2</sub>透過性分離膜の開発が不可欠で、(1)、(2)の実現が本研究の基本戦略となる。

気体選択性を高める膜として、これまで溶解性依存型の液体キャリア膜が多く検討されてきた。しかし、キャリア(アミン化合物など)とCO<sub>2</sub>との親和性が強いとCO<sub>2</sub>解離が起りにくいなどの理由により、低圧力下(ゼロ近傍)のみでの高(CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)選択性(常圧では選択性は10以下)薄膜化が困難であることによる低CO<sub>2</sub>透過流量、溶媒蒸発による低膜安定性などの問題があった。一方、本研究で提案する革新的CO<sub>2</sub>分離膜の開発では、気体の拡散性に注目し、CO<sub>2</sub>拡散性を高める過剰な自由体積を持つナノレベルの空間(スペース)を構築、そのナノスペースをCO<sub>2</sub>がホッピング機構で拡散することにより超高CO<sub>2</sub>透過を目指した。

## 2. 研究の目的

地球温暖化防止、持続的な経済成長を両立させる観点から、即効性が高く我が国をはじめ先進諸国で積極的に研究が進められている二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)回収・貯蔵(CCS: Carbon Dioxide Capture and Storage)へ応用可能な、次世代型CO<sub>2</sub>分離膜の創出を検討した。CCSの実現には、これまで検討されてきた分離膜による1段階分離法ではなく、シミュレーション等を用いた理論解析から2段階分離法が最適であると考え、その目的を達成するために、特にCO<sub>2</sub>透過性を飛躍的に向上させる革新的CO<sub>2</sub>分離膜の創製を目指した。本研究では、(1)超高CO<sub>2</sub>拡散性、高CO<sub>2</sub>溶解性を示すナノスペースを有する新規表面精密制御ナノ粒子の合成、(2)ナノ粒子含有複合膜の超薄膜化 という全く新しいCO<sub>2</sub>透過概念を提案することにより、従来膜性能を凌駕

するCO<sub>2</sub>分離膜の創出を目的とした。

## 3. 研究の方法

### (1) 表面修飾ナノ粒子の合成

ナノ粒子は10nm以下の直径となるようゾル-ゲル法から合成した。ナノ粒子の合成では、粒子の凝集抑制が課題となるが、表面修飾を施すことにより、凝集の抑制が可能であることは既の実証している。ナノ粒子表面へ導入する構造は、アミン構造などを導入しやすい樹状構造とした。ナノ粒子同士が連結したクラスターチャネル構造は、相分離法等により検討した。修飾ナノ粒子の合成はNMR、FT-IR、MASなどを用い解析し、その構造解析(AFM, DLS測定等)と物理化学的特性評価(膜の熱的、物理的安定性等)を行った。ナノ粒子を導入する基盤高分子の気体透過特性は、ナノスペース内の気体の拡散性に極めて大きな影響を与える。気体が透過する高分子領域とナノスペース領域は理想的には独立したドメインとして存在することを期待していたが、これまでの気体透過の理論解析から、高分子とナノスペースの間には界面が存在し、その影響は無視できないことがわかってきた。これらを考慮し、高分子の合成も行った。

### (2) 気体透過実験

まずは合成した表面修飾ナノ粒子の均一溶液と高分子溶液から溶媒キャスト法により作製した。ナノ粒子の膜内分散性を注意深く観察し、安定した複合膜を作製した。気体透過実験は、まずは純ガス(CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>)を用いた評価を先行し、膜の基本性能を明らかにした。Maxwell Model式を用いナノスペースを解析する。

### (3) 超薄膜の作製

高分子のスピンコーダル分解を利用した乾湿式相転換法により非対称膜を作製(図2参照)。最終的にはナノ粒子を含有した超薄膜スキン層を有する複合膜を作製する。本製膜法を用い、申請者らは既に5nmまで完全無欠陥で分離活性を有するスキン層の合成に成功している。本研究では、表面修飾ナノ粒子の直径が10-15nmであることを考えると、50nm程度のスキン層を安定して作製できる製膜条件を探索する。相分離を迅速に進行させることが超薄膜スキン層を作製する上で最も重要となるため、高分子溶液に加える貧溶媒であるアルコール、相分離を誘発する高分子の高沸点良溶媒、低沸点良溶媒の最適条件を検討する。3種溶媒は基盤高分子により全く異なるため、まずはナノ粒子を含まない状態での高分子固有の非対称膜作製条件を明らかにし、その後粒子を含む溶液で薄膜化を検討した。

#### 4. 研究成果

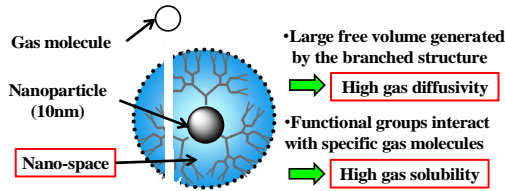


Fig.1 Structural property of surface modified silica nanoparticle.

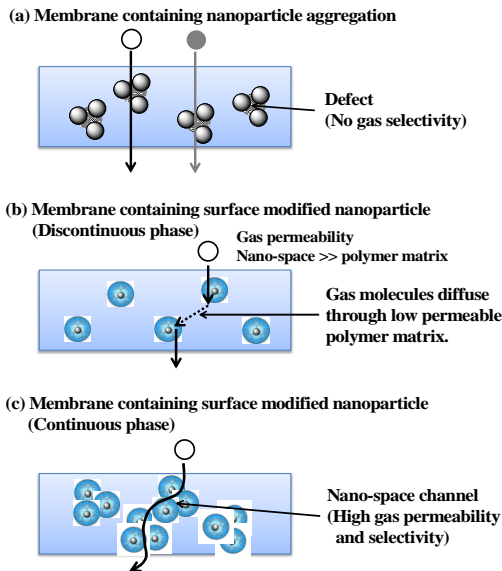


Fig.2 Effect of surface modified nanoparticle cluster on gas transport property.

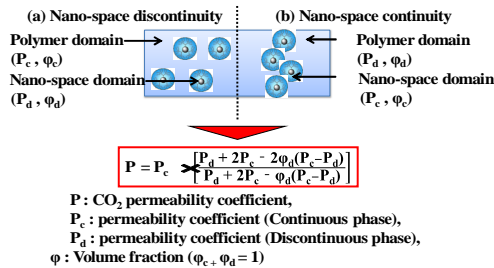


Fig.3 Gas permeability coefficient nano-space calculated by Maxwell equations.

10nm のシリカナノ粒子はゾル-ゲル法により合成した(世代数 0)。さらにナノ粒子表面を 3,5-ジアミノ安息香酸で修飾した(世代数 1, 世代数 2)。合成した表面修飾粒子は DLS と TG-DTA により解析した。基盤高分子には含フッ素ポリイミドを用い、それぞれの粒子を 5, 10, 15, 20, 25wt% と添加した。表面修飾ナノ粒子含有複合膜の気体透過測定は N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> に対し、35°C, 76cmHg で行った。見かけのナノスペースの気体透過係数は気体透過測定の結果をもとに、Maxwell 式により算出した。

表面修飾ナノ粒子が複合膜中でクラスター形成する含有量を明らかにするため、異なるナノ粒子含有量における粒子径を DLS で

評価した。その結果、粒子含有量がポリマーに対して 5wt% のとき、G1 修飾ナノ粒子、G2 修飾ナノ粒子の粒子径はそれぞれ 11.8nm, 10.1nm と単分散状態を示した。しかし、G1 修飾ナノ粒子含有量が 15wt%、G2 修飾ナノ粒子含有量が 10wt% のときは、粒子径がそれぞれ 84.8nm, 170nm と増大した。このことから、G1 修飾ナノ粒子と G2 修飾ナノ粒子はそれぞれ異なる濃度でのクラスター形成が示唆された。次に高分子膜の CO<sub>2</sub> 透過に及ぼすナノ粒子含有量依存性を評価した (Fig.4, 5)。G1 修飾ナノ粒子含有複合膜の CO<sub>2</sub> 透過係数は、粒子含有量が低いとき、未添加のポリイミドの値とほぼ同じであったが、15wt% 以上粒子を添加したとき CO<sub>2</sub> 透過係数が大きく向上した。このとき CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 選択性の低下は見られなかった。一方、G2 修飾ナノ粒子含有複合膜では、10wt% 以上粒子を添加したとき CO<sub>2</sub> 透過係数が増加し最大で約 3 倍向上、さらに、CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 選択性も粒子含有量の増加に伴い増大した。このことから、複合膜中で表面修飾ナノ粒子がクラスターを形成し、ナノスペースが連続したチャンネル構造を形成することにより高気体透過性を導いたと考えられる。

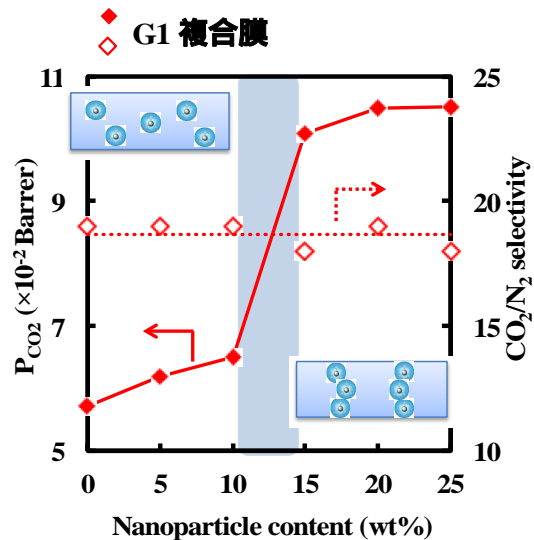


Fig.4 CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> permeability coefficient and selectivity of composite membrane containing G1 nanoparticles at 35°C and 1 atm.

見かけのナノスペースの気体透過性は Maxwell 式 (Fig.3) を用い算出した。全ての含有量において、(1) 表面修飾ナノ粒子が単分散している場合、(2) 表面修飾ナノ粒子がクラスターとなり連続相を形成している場合を仮定し解析した。これより、Fig.4, 5 で示された結果と同様、ナノスペースが分散相

からクラスター形成を伴い連続相へ変化していくことが明らかとなり、ほぼ同じ濃度での気体透過性の変化が見られた。つまり、単分散で存在しているナノスペースの CO<sub>2</sub> 透過係数は非常に高い値（高分子マトリクスの約 10 倍）を示したが、クラスター形成に伴いナノスペースの CO<sub>2</sub> 透過係数は濃度依存的に減少した。しかし、G2 修飾ナノ粒子が形成するナノスペースの CO<sub>2</sub> 透過係数は、20wt%以上で増大した。複合膜から算出された CO<sub>2</sub> 拡散係数から考察すると、そのナノスペースは著しい向上を示しており、Fig.5 で見られる CO<sub>2</sub> 透過性と CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 選択性の増大に参与していると考えられる。

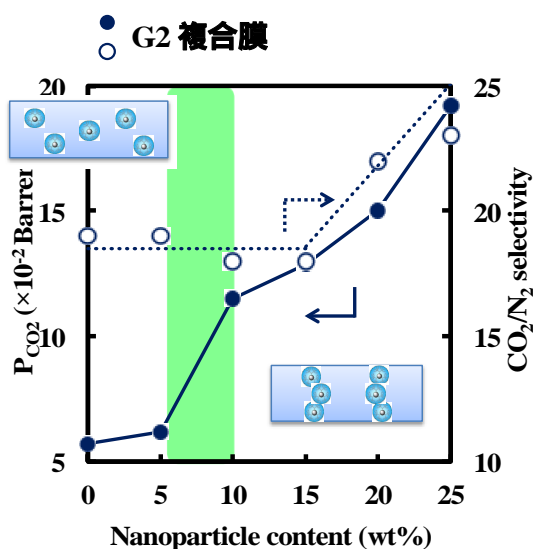


Fig.5 CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> permeability coefficient and selectivity of composite membrane containing G2 nanoparticles at 35°C and 1 atm.

また、複合膜の薄膜化は相分離を誘起する溶媒を用いて行った。低沸点良溶媒、高沸点良溶媒、貧溶媒からなる混合溶液にナノ粒子を加えた高分子溶液を調製、溶媒キャスト法からドクターブレイドを用い製膜した。本製膜法により非対称膜は作製できるが、粒子をスキン層のみに効果的にドーピングできないため、薄膜化の効果は現状確認できていない。今後は、他の製膜も考えさらに検討する必要がある。

ナノスペースが持つ表面修飾ナノ粒子をポリイミド膜中に分散導入し、その気体透過特性を評価した。ナノ粒子の添加に伴い、複合膜は高分子本来の気体選択性を損なうことなく、高い CO<sub>2</sub> 透過性を示し、一定の粒子含有量において飛躍的に CO<sub>2</sub> 透過性が向上した。Maxwell モデルによる解析より、表面

修飾ナノ粒子はクラスターを形成することで、複合膜中で連続的なパスを形成していることが明らかとなった。

#### 5. 主な発表論文等 〔雑誌論文〕(計 0 件)

#### 〔学会発表〕(計 8 件)

川上浩良, 高分子気体分離膜の現状と将来展望 (基調講演), 第 5 回革新的 CO<sub>2</sub> 膜分離技術シンポジウム, 次世代型膜モジュール技術研究組合・経産省, 2015 年 10 月 2 日, (東京大学伊藤謝恩ホール (東京都文京区))

川上浩良, 分離膜の限界を突き破れ - Trade-off からの脱却 - (依頼講演), 2015 年 10 月 14 日, CSJ 化学フェスタ (タワーホール船堀 (東京都江戸川区))

川上浩良, 超高気体透過分離膜を用いた CO<sub>2</sub> 分離 (依頼講演), 2015 年 11 月 17 日, 第 32 回ニューメンブレテクノロジーシンポジウム 2015 (三田 NK ビル (東京都港区))

工藤雄貴, 阪口尚紀, 田中学, 川上浩良, 表面修飾ナノ粒子含有複合膜の気体透過特性と薄膜化, 第 64 回高分子学会年次大会, 2015 年 5 月 27 日, (札幌コンベンションセンター (北海道札幌市))

阪口尚紀, 田中学, 川上浩良, 超高気体透過性を有する表面修飾ナノ粒子含有複合膜の作製, 2014 年 5 月 12 日, 日本膜学会第 36 年会 (早稲田大学 (東京新宿区))

阪口尚紀, 田中学, 川上浩良, ナノスペースを利用した超高 CO<sub>2</sub> 透過性分離膜の創製, 2014 年 9 月 26 日, 第 63 回高分子討論会 (長崎大学文教キャンパス (長崎県長崎市))

中島巳香, 田中学, 川上浩良, 表面修飾ブランチ構造が高分子複合膜の気体透過性に与える影響, 2013 年 5 月 30 日, 第 62 回高分子学会年次大会 (国立京都国際会館 (京都府京都市))

阪口尚紀, 田中学, 川上浩良, 表面修飾ナノ粒子含有複合膜における高分子構造が気体透過に及ぼす影響, 2013 年 5 月 30 日, 第 62 回高分子学会年次大会 (国立京都国際会館 (京都府京都市))

#### 〔図書〕(計 4 件)

川上浩良, 技術情報協会出版, MATERIAL STAGE, CO<sub>2</sub> 分離膜の現状と未来, 2015, 169, pp.8-12

川上浩良, 日本膜学会出版, 膜, 気体分離膜の医用デバイスへの応用, 膜, 2014, 39, pp.147-154

川上浩良, S&T 出版, エネルギー・化学  
プロセスにおける膜分離技術(共著),  
2014, pp.13-22  
川上浩良, 化学工学会出版, ここまで  
きた膜分離プロセス(共著), 化学工学  
会編, 2013, pp.38-46

〔産業財産権〕  
出願状況(計0件)

〔その他〕  
URL: <http://www.comp.tmu.ac.jp/kawakami-labn/>

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

川上 浩良 (KAWAKAMI, Hiroyoshi)  
首都大学東京・都市環境科学研究科・教授  
研究者番号: 10221897

### (2)研究分担者

田中 学 (TANAKA, Manabu)  
首都大学東京・都市環境科学研究科・助教  
研究者番号: 00531831