

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 7 日現在

機関番号：22604

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K12620

研究課題名(和文)CCUを目指した次世代型CO₂分離回収膜システムの創製研究課題名(英文)Development of Innovative CO₂ Separation and Capture System for Carbon Dioxide Capture and Utilization

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) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：二酸化炭素(CO₂)回収・利用(CCU: Carbon Dioxide Capture and Utilization)が可能となる革新的な次世代型CO₂分離回収膜システムの開発を検討した。球状粒子が約6個結合したパール形状ナノ粒子が気体透過性に有効であることを見出し、ナノファイバーフレームワークからなるナノ粒子含有超薄膜システムの作製を検討し、5μm程度の薄膜化に成功した。また、Maxwell Modelを用いた気体透過実験の理論解析より、ナノ粒子が持つナノスペースの気体透過性は複合膜に比べ約10倍、高分子マトリックスに比べると約100倍の気体透過性を示すことが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：The CO₂ separation or capture from flue gases by the technology is of great interest from the perspective of greenhouse gas emissions and environmental health. At least approximately 20% of CO₂ reduction is expected to be able to be achieved by applying Carbon dioxide Capture and Storage (CCS) using the membrane technology. The fabrication of mixed matrix membranes (MMMs) has been investigated intensively with a view to using for the gas separation applications such as the capture of carbon dioxide. We have demonstrated that the gas permeable separation membrane containing surface-modified non-porous pearl-neckless nanoparticles (P-NP) showed outstanding CO₂ permeability (16,000 Barrer) with moderate CO₂/N₂ selectivity (>15). This strategy of nanoparticle with large gas permeable space may be applied to fabrication of MMMs for CCS and CCU (Carbon Dioxide Capture and Utilization).

研究分野：高分子化学

キーワード：CCU CCS ナノ粒子 ナノファイバー 二酸化炭素

1. 研究開始当初の背景

日本が 2050 年に温室効果ガス半減などの野心的な目標を達成し、エネルギー・環境分野で世界を先導して行くには、既存技術の延長では不十分であり、従来の発想によらない革新的な技術の開発や新しいシステムの構築が不可欠となってくる。特に、産業革命以降の世界平均地上気温の上昇を 2°C 以内に抑えるという“2°C 目標”を実現するには、今世紀末までに温暖化ガスの排出をゼロにし、過去に排出した分まで減らす対策が必要であると IPCC は警告している(2100 年には CO₂ マイナス)。つまり、現状の経済活動を大きく損なうことなくこのような目標を実現するには、大気中の CO₂ 濃度を極限まで下げて、最終的には排出量をマイナスに転じる「**減炭素 (カーボンマイナス)**」を実現させる必要がある。そのためには、現在各国で検討されている CO₂ を地中に貯留する二酸化炭素回収・貯留(CCS)技術だけでは不十分で、CO₂ を工業製品の製造等に活用する二酸化炭素回収・利用(CCU)技術の要素技術の有効活用及び実用化を促進し、我が国の温室効果ガス削減対策を促進する必要がある。本研究ではその検討を行った。

2. 研究の目的

CCU を実現する上で最も重要となるのは、原料である CO₂ をいかに低コストで分離回収できるかということだ。現在、日本(経産省)では CCS の実現に『1,500 円/t-CO₂』の目標を上げ、米国(DOE)では『2,500 円/t-CO₂』を目指して研究が進められている。しかし、CCU の実現には『1,000 円/t-CO₂』以下での CO₂ 分離回収コストが示されており、従来の CO₂ 分離回収膜システムでこのコストを実現することは不可能に近い。

本研究では、CCU の実現には不可欠となる『1,000 円/t-CO₂』を達成するため、以下の目標を期間内で達成できるよう新しいコンセプトによる次世代型 CO₂ 分離回収膜システムを創製する。そのため、ナノファイバーストラクチャーからなる新規ナノ粒子含超薄膜システムを構築すること。さらにはこの超薄膜の性能が 1×10^4 [GPU] 以上、(CO₂/N₂) 選択性 > 20 を目指すこととした。

3. 研究の方法

(1) 溶解・拡散制御型表面修飾ナノ粒の合成

ナノ粒子はゾル-ゲル法で合成した(既に合成は確立している)。粒子の凝集抑制とナノ粒子表面の気体透過パスを獲得するため、ナノ粒子表面の修飾を施し粒子凝集の抑制と、さらには粒子形態の検討から、気体透過性向上に適したナノ粒子の検討を行った。これらの最適化から、気体拡散性や溶解性の制御を行う。

(2) ナノファイバーストラクチャー(NfF)からなるナノ粒子含超薄膜の作製と気体透過測定

NfF 複合膜の薄膜化は、気体透過流量の飛躍的な向上には不可欠である。まずは、首都大が有するエレクトロスピンニング装置を用い NfF を合成した。NfF 材料は、有機溶媒に不溶かつナノファイバ径制御(径は 100nm-300nm 程度)が可能な材料から合成した。さらに、NfF の積層構造も制御した新規 NfF の基本骨格からなるナノ粒子含有複合膜を作製した。

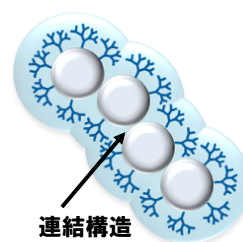
(3) 気体透過実験解析

得られた複合膜の気体透過実験は、まずは純ガス(H₂, He, CO₂, O₂, N₂, CH₄)を用いた評価を先行し、膜の基本性能を明らかにした。さらに、ナノ粒子の気体透過性を明らかにするため、Maxwell Model 式を用いナノ空間の透過係数をシミュレーション解析から算出した。

4. 研究成果

(1) 溶解・拡散制御型表面修飾ナノ粒の合成

ナノ粒子はゾル-ゲル法で合成した。粒子の凝集抑制とナノ粒子表面の気体透過パスを獲得するため、ナノ粒子表面の修飾を施し粒子凝集の抑制と、さらには粒子形態の検討から、気体透過性向上に適したナノ粒子構造を決定した。これらの最適化から、球状ナノ粒子が約 6 個連結したパールネックレス状ナノ粒子が極めて大きなナノ空間を粒子表面に有し、気体の透過性を高めることが可能であることがわかった。この粒子を用いて気体拡散性や溶解性の制御を行った。



パールネックレス状粒子 (P-NP)

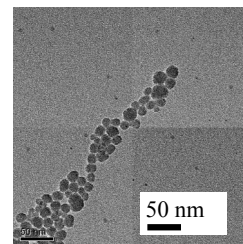


図 1 パールネックレスの構造と TEM 像

(2) ナノファイバースフレームワーク (NfF) からなるナノ粒子含超薄膜の作製と気体透過測定

まずは高分子マトリックス PIM-1 に導入したナノ粒子からなる複合膜の気体透過性を示す。気体透過性は飛躍的に増加し、現在報告されている気体分離膜の中では、最も高い気体透過性を示した。

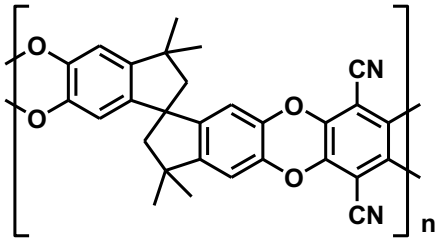


図 2 PIM-1 の構造式

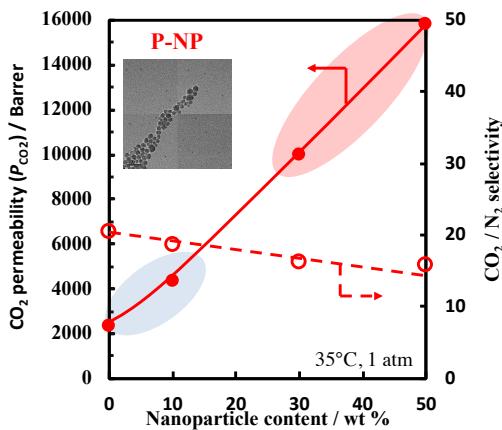


図 3 P-NP/PIM-1 膜の二酸化炭素透過性と (二酸化炭素/窒素) 選択性の相関

気体透過性の向上は、著しい気体拡散性の増加が要因で、P-NP が形成するナノスペースの増加が気体拡散性に反映された結果である。一方、気体溶解性は P-PN 濃度増加とともに減少し、ナノ粒子の溶解性への寄与が小さいことが明らかとなった。

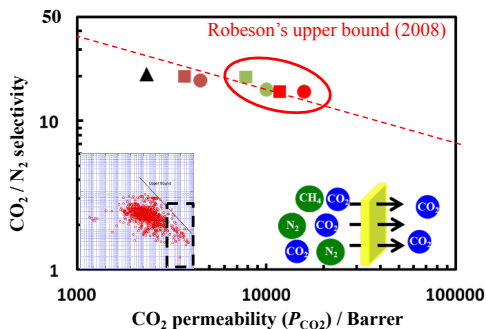
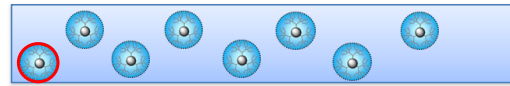


図 4 P-NP/PIM-1 膜の Robson line における気体分離性能評価

気体分離膜には、気体透過流量の飛躍的な向上が不可欠である。本研究では、NfF 複合膜からなる薄膜化を検討した。まずは、エレクトロスピンニング装置を用い NfF を合成した。NfF 材料は、有機溶媒に不溶かつナノファイバー径制御 (径は 100nm-300nm 程度) が可能な材料から合成した。詳細は割愛するが、5 μ m 程度の薄膜化は可能となった。しかし、目標とした 1 μ m 以下の膜厚には至らなかった。高分子溶液を NfF に充填する際の方法が確立していないため、膜の均一性が保てず、膜厚が均等な NfF 複合膜の作製には至らなかった。今後、さらなる膜の薄膜化を検討する必要がある。

(3) 気体透過実験解析

ナノ粒子を含有した複合膜の気体透過実験は、まずは純ガス (H₂, He, CO₂, O₂, N₂, CH₄) を用い評価した (図 3 参照)。さらに、ナノ粒子の気体透過性を明らかにするため、Maxwell Model 式を用いナノ空間の透過係数をシミュレーション解析から算出した。



$$P = P_c \times \left[\frac{P_d + 2P_c - 2\phi_d(P_c - P_d)}{P_d + 2P_c + \phi_d(P_c - P_d)} \right]$$

P : 複合膜の気体透過係数
 P_c : 連続相の気体透過係数
 P_d : 分散相の気体透過係数
 φ : 体積分率

図 5 Maxwell Model 式の説明

ナノ粒子が持つナノスペースの気体透過性は複合膜に比べ約 10 倍、高分子マトリックスに比べると約 100 倍の気体透過性を示すことが、シミュレーション解析から明らかとなり、表面修飾ナノ粒子が気体透過性を向上させる上での有効なツールになることが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① Shoichi Hasebe, Satoshi Aoyama, Manabu Tanaka, Hiroyoshi Kawakami, CO₂ separation of polymer membranes containing silica nanoparticles with gas permeable nano-space, J. Membrane. Sci. 査読有, 536, 2017, pp.148-155, DOI : 10.1016/j.memsci.2017.05.005

〔学会発表〕（計 9 件）

- ① Mikami Hiroto, Shoich hasebe, Manabu Tanaka, Hiroyoshi Kawakami, CO2 Separation Membranes Containing Surface-modified Silica Nanoparticles with Gas Permeable Nano-Space. 2017 年 8 月 29 日, IUPAC 17th International Symposium on Macro Molecular Complexes (MMC-17) (早稲田大学(東京都新宿区))
- ② 三上寛翔, 工藤雄貴, 田中学, 山登正文, 川上浩良, 表面修飾シリカナノ粒子含有 PIM-1 複合膜の気体透過メカニズムの解析, 2017 年 6 月 8 日, 平成 29 年度繊維学会年次大会(タワーホール船堀(東京都江戸川区))
- ③ 伊藤 瑛子, 工藤 雄貴, 田中 学, 山登正文, 川上 浩良, ナノ粒子含有複合膜内のナノスペース解析, 2017 年 5 月 30 日, 第 65 回高分子学会年次大会(幕張メッセ(千葉県千葉市))
- ④ 三上寛翔, 亀山百合, 田中学, 山登正文, 川上浩良, 異種表面修飾シリカナノ粒子を混合した複合ポリイミド膜の CO2 透過特性評価, 2017 年 5 月 26 日, 日本膜学会第 39 年会 (早稲田大学(東京都新宿区))
- ⑤ 川上浩良, ナノスペースを利用した革新的高分子 CO₂ 分離膜 (招待講演), 2016 年 9 月 14 日, 第 65 回高分子討論会 (神奈川大学(神奈川県横浜市))
- ⑥ 三上寛翔, 亀山百合, 田中学, 川上浩良, 異種シリカナノ粒子混合複合ポリイミド膜の CO2 透過特性評価, 2016 年 9 月 14 日, 第 65 回高分子討論会 (神奈川大学(神奈川県横浜市))
- ⑦ 伊藤瑛子, 田中学, 山登正文, 川上浩良, PIM 系ポリマーを用いた表面修飾シリカナノ粒子含有複合膜の作製と気体透過特性評価, 2016 年 9 月 14 日, 第 65 回高分子討論会 (神奈川大学(神奈川県横浜市))
- ⑧ 工藤雄貴, 田中学, 山登正文, 川上浩良, 表面修飾シリカナノ粒子を含有した複合膜の CO2 透過メカニズムの解析, 2016 年 9 月 14 日, 第 65 回高分子討論会 (神奈川大学(神奈川県横浜市))
- ⑨ 亀山百合, 田中学, 川上浩良, 形状の異なる新規表面修飾ナノ粒子を含有するポリイミド複合膜の気体透過特性評価, 2016 年 5 月 10 日, 日本膜学会第 38 年会 (早稲田大学(東京都新宿区))

〔図書〕（計 4 件）

- ① 川上浩良, シーエムシー出版, 二酸化炭素・水素分離膜の開発と応用 (共著), 2018, pp. 30-46

〔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