

令和元年6月10日現在

機関番号：12605

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14850

研究課題名(和文) 高分子コンポジット分離膜による実ガスを想定した高効率CO₂分離膜システムの開発

研究課題名(英文) Development of polymer hybrid membranes for carbon capture

研究代表者

兼橋 真二 (Kanehashi, Shinji)

東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：80553015

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、地球温暖化の原因とされる二酸化炭素分離回収を目的とした新規な高分子とナノ粒子からなるナノコンポジット分離膜を創製し、実際の分離対象ガスに含まれる不純物である水分や酸性ガス存在下での膜分離性能を調査し、膜寿命におよぼす不純物の影響を研究した。金属有機構造体(MOF)を使用したコンポジット膜の場合、酸性ガス暴露時間の増加とともに気体透過性は著しく減少し、膜構造が大きく変化した。一方、疎水性のカーボンや多孔性有機高分子(POP)を使用したコンポジット膜では、金属系ナノ粒子に比べ、気体透過性の減少は小さく、酸性ガスや水に対する耐性が高いことから、実ガス環境での有効性が明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、世界的な環境問題のひとつである地球温暖化対策として期待される高分子分離膜材料を用いた省エネルギーな二酸化炭素回収技術に大きく貢献するものである。本研究では、高分子材料と多孔性ナノ粒子からなる高分子ナノコンポジット材料を用いて、二酸化炭素分離膜材料への応用を研究した。特に実際の分離環境を想定した条件下での分離試験により、有用な高分子ナノコンポジット材料を見出した。本研究成果は、二酸化炭素回収分野である燃焼前後回収をはじめ、天然ガス精製、バイオガス濃縮への応用に期待でき、地球温暖化抑制に向け、膜分離技術の実用化に大きく貢献するものである。

研究成果の概要(英文)：We developed the polymer composites composed of polymer and porous nanoparticles for CO₂ capture applications. We investigated the various impurities impacts on gas separation performance of the composite membranes. We show that common impurities found in power station flue gases (H₂S, SO₂, and NO) have significant effects upon the performance of these polymer composite membranes. The effects of NO, SO₂ and H₂S on ZIF-8 are all large and rapid and would render these membranes unsuitable for flue gas service. Similarly, H₂S appears to adsorb irreversibly into membranes containing Cu-BTC, although the impacts of NO and SO₂ are less severe. The membranes containing POP-2 or porous carbon are less affected by these contaminants. These results suggest that polymer composites prepared using organic nanoparticles can be effective in gas separation applications such as natural gas sweetening, biogas purification and post-combustion carbon capture, when these impurities are present.

研究分野：膜工学、高分子材料科学、化学工学

キーワード：地球温暖化 二酸化炭素 膜分離 ハイブリッド 高分子 膜 コンポジット MOF

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、地球温暖化は大変深刻な世界的環境問題のひとつであり、その対策が急務とされている。現在、わが国で採択された京都議定書に従い、更なる省エネルギー化、クリーンエネルギーの有効利用、地球温室化ガスである二酸化炭素 (CO₂) の抜本的削減が重要視されている。

この CO₂ 排出量削減の有効な対策の一つとして、火力発電所などの大規模固定発生源から CO₂ を分離回収し、地中/海洋に貯留する CO₂ 回収・貯留技術 (CCS) に注目が集まっている。本申請では、CCS プロセスにおいて課題である高い分離コストの削減に向け、高分子膜による膜分離法に着目する。膜分離法は、他の分離方法 (吸収液法、固体吸着法) に比べ省エネルギー、低コスト、クリーンな分離技術として知られている。近年では、イオン液体や多孔性金属有機構造体 (Metal Organic Framework (MOF)) や多孔性配位高分子 (Porous Coordination Polymer (PCP)) や Porous Organic Polymer (POP) が優れた CO₂ 吸着・分離性能を有することが報告されている (Furukawa et al., *Science*, 341, 974, 2013)。しかし、これらの材料を単独で使用する吸着剤あるいは吸収液として用いる場合、素材レベルでの研究は多い一方で、実際の分離環境を想定した研究はほとんど行われていない。さらにこれらのコストが高いという問題点も有している。

これに対し、多孔性ナノ粒子あるいはイオン液体とポリマーとのコンポジット膜による CO₂ 分離は、両者の性能を引き出すだけでなく、低コストなポリマーの利用、経済性の高い膜分離技術を融合することで低コスト化の実現が可能となる。特に近年、多孔性ナノ粒子との高分子コンポジット分離膜において、従来の膜分離材料で重要な物理的エージングを大幅に抑制することが明らかにされている (C. Lau et al., *Angew. Chem. Int. Chem.*, 126, 5426 (2013), C. Lau, S. Kanehashi et al., *Chem. Mater.*, 27, 4756 (2015))。しかし、両者の乏しい相互作用により生じた界面欠損が分離性能を著しく低下させる (W. Koros et al., *Polym. Eng. Sci.*, 42, 1432 (2002))。実際の膜分離プロセス (Pre-, Post-combustion や天然ガス精製) では、不純物として煤塵や水、酸性ガス、水、一酸化炭素等が含まれ、膜性能に大きな影響をおよぼすことが知られている (P. Bernardo et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, 4638 (2009))。しかし、これまでの高分子ガス分離膜の研究の多くは、研究室で作製が容易な緻密膜を用いた単ガス測定から算出した理想分離係数 α による議論が多く、実際の分離環境を想定した膜性能の評価はほとんど行われていない。これは不純物の影響を観察する評価系の確立がまだまだなされていないためである。これに対し、申請者はこれまでに本申請の前段階に位置する水がおよぼす高分子膜分離性能への影響について、実際に使用されている高分子膜およびコンポジット膜について詳細に研究してきた (S. Kanehashi et al., *J. Membr. Sci.*, 492, 471-477 (2015))。

2. 研究の目的

本申請は、地球温暖化の原因とされる CO₂ 分離回収を目的としたナノコンポジット分離膜の開発およびその CO₂ 膜分離システムの高効率化に関するものである。経済性の高いクリーンな分離技術として大きく期待される高分子膜による CO₂ 分離回収技術の実用化に向け、本申請では①新規なナノコンポジット分離膜の創製、②実際の分離対象ガスに含まれる不純物である水分や酸性ガス存在下での膜分離性能を調査し、膜寿命におよぼす不純物の影響を明らかにする。これらを通し、実際の分離環境でも実用可能な長期安定性能を有するコンポジット分離膜を創製し、高効率 CO₂ 分離膜システムの開発を目指す。

3. 研究の方法

(1) 高分子ナノコンポジットの作製と構造解析、キャラクタリゼーション

本申請で取り扱う多孔性ナノ粒子として、Zn 系の疎水性 ZIF-8 (zeolitic imidazolate framework)、Cu 系の親水性の Cu-BTC (copper benzene-1,3,5-tricarboxylate, ([Cu₃(BTC)₂]3H₂O or HKUST-1) などの MOF や高比表面積・物理的エージング抑制が期待される PCP およびカーボンナノ粒子を選定した。これらの材料は既報に従い合成 (*J. Membr. Sci.*, 492, 471-477 (2015)) あるいは市販のものを用いた。ポリマー材料として、芳香族ポリイミドである Matrimid を選定した。これらの材料を用いて、溶剤キャスト法による厚み 60 μ m の高分子ナノコンポジット膜を作製した。これまでの知見から、含有量が 40wt% 以上になると過剰な粒子の存在により膜が堅脆くなってしまふことがわかっている。ナノ粒子の添加量は最大で 30wt% まで検討した。得られた膜の初期構造解析には、反射型フーリエ変換赤外分光法による表面解析、膜物性として膜密度、広角 X 線回折、熱分析測定を行った。また膜中のナノ粒子の分散状態を観察するために走査型電子顕微鏡 (SEM) による膜断面のモルフォロジー観察を行った。

(2) 気体透過量評価装置の試作と膜分離性能評価

高分子ナノコンポジット膜の基礎的な気体透過性および分離性を評価するために、容積一定・圧力変化法の新規な気体透過量評価装置を試作した。高分子ナノコンポジット膜の気体透過性・分離性能評価は、温度 35°C、供給圧力 2 気圧とし、酸素、窒素、二酸化炭素、メタンの単ガスを用いた。

(3) 不純物存在下での膜分離性能評価

一般に高分子膜の物理的エージングは、製膜開始直後から始まるため、その変化を正確に測定することが重要である (D. R. Paul et al., *Polymer*, 45, 8377 (2004))。そのため、膜の製膜時期と

酸性ガス長期暴露試験開始のタイミングを厳密にそろえることが重要である。ガス透過試験における測定気体は、不活性気体である窒素を用いた。測定条件は温度 35°C、供給圧力 2 気圧とした。これは測定気体による膜の可塑化や圧力による膜の圧密化等の膜構造に変化を与えない条件である。測定は酸性ガス (H₂S、SO_x、NO_x) を封入可能な圧力容器に高分子ナノコンポジット膜を保管し、任意の時間経過後の膜分離性能を継続的に測定した。同一の膜を連続的に観察することで、より誤差の少ない再現性の高い結果が得られる。高圧容器に封入する酸性ガス濃度は、実プロセスである燃焼後 CO₂ 分離回収 (Post-combustion) や天然ガス精製、バイオガス濃縮における実ガス条件を考慮し、1000 ppm とした。この酸性ガス環境下での長期暴露試験を開始し、高分子ナノコンポジット膜の膜分離性能と並行して膜物性測定 (膜密度) を行った。これらの評価を通じ、実際のガス分離環境に暴露された高分子ナノコンポジット膜がどのような膜構造変化を生じ、その結果、膜分離性能にどのような影響を与えるのか明らかにすることができる。長期膜分離試験は、膜の透過性の変化が一定となるところまで行った。

4. 研究成果

(1) 高分子ナノコンポジットの作製と構造解析、キャラクターゼーション

本研究では、ジクロロメタンをキャスト溶媒に用いた溶媒キャスト法にて、ポリイミドと種々の多孔性ナノ粒子 (ZIF-8, Cu-BTC, POP-2, カーボン) からなる高分子ナノコンポジット膜を 0 ~ 30wt% の含有量の範囲で作製した。作製した膜はいずれも自立性のある透明性のある膜であった。膜の含水率測定の結果より、これら一連の膜の中で、Cu-BTC を用いたコンポジット膜がもっとも高い親水性を示した。一方、POP-2 を用いた膜は、最も高い疎水性を示し、ベースとなるポリイミド膜よりも疎水性の膜であった。SEM の断面写真より、いずれのコンポジット膜において、明確な界面欠損 (構造欠陥) は観察されず、ナノ粒子はポリイミドマトリクスに良好に分散していた。

(2) 気体透過量評価装置の試作と膜分離性能評価

本研究では、容積一定・圧力変化法に基づいた気体透過量評価装置を試作した。測定の精度をあげるため、高精度の圧力センサーを導入した。本装置を用いて、作製した一連の高分子ナノコンポジット膜の基礎的な気体透過性および分離性を評価し、装置の妥当性および膜の再現性を確認した。

(3) 不純物存在下での膜分離性能評価

1000 ppm の酸性ガス (H₂S, SO_x, NO_x) を含む窒素との混合ガスを用いて、酸性ガスが与える膜分離性能への影響を研究した。まずポリイミド膜およびコンポジット膜の初期の膜分離性能を図 1 に示す。ポリイミド膜では、窒素および混合ガス存在下でも N₂ 透過係数に大きな差は観察されなかった。一方、ナノコンポジット膜では、すべての膜において N₂ 透過係数は減少した。これは酸性ガスによる競争吸着の影響と推察される。

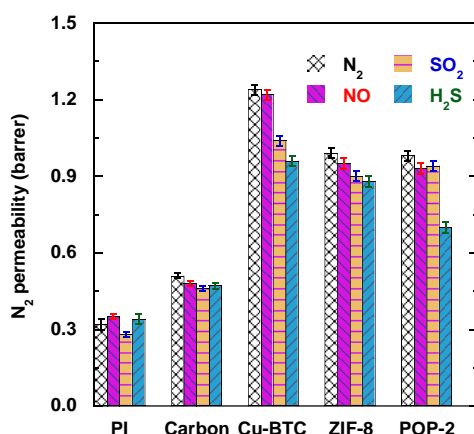


図 1 35°C、7.5 気圧におけるポリイミド膜およびコンポジット膜の初期の窒素透過係数 (窒素下および 1000ppm の各酸性ガス存在下)

図 2 に硫化水素を含む場合の N₂ 透過係数の経時変化を示す。まずポリイミドの N₂ 透過係数は試験期間においてほぼ一定であった。これは一般的な芳香族ポリイミドが有する高い化学的安定性によるものである。次に高分子ハイブリッド膜を見てみると、特に金属からなる MOF との高分子ハイブリッド膜の N₂ 透過係数は、経過時間とともに 80 から 90% 以上の著しい低下が観察された。これは酸性ガスによる金属の腐食による膜の劣化を示している。この結果は、図 3 のコンポジット膜の外観写真からも推察することができる。一方、有機系ナノ粒子である POP

を用いた場合、MOF に比べ非常に優れた酸性ガス耐性を示した。これらの結果より、有機系ナノ粒子である POP を利用した高分子ハイブリッド材料が、実ガス環境でも有用であることが明らかになった。

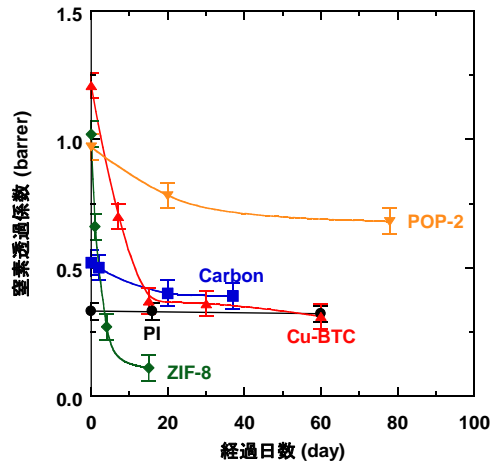


図2 1000 ppm の H₂S 存在下でのコンポジット膜の N₂ 透過係数の経時変化

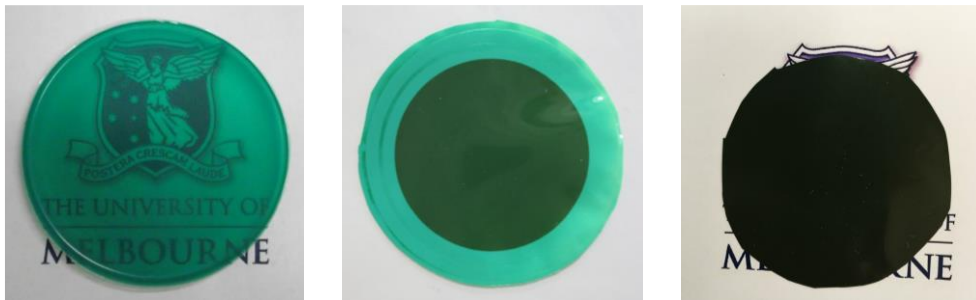


図3 ナノコンポジット膜の外観写真 (左: 未処理、中央: 透過測定後、右: 1ヶ月暴露後)

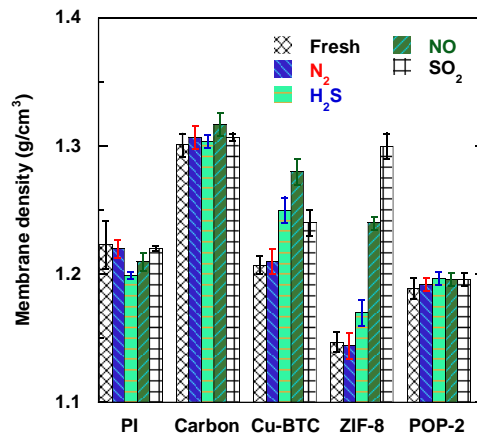


図4 N₂ および各酸性ガス存在下で 20 日から 80 日暴露後の各膜の密度

この N₂ 透過係数の変化を考察するために、膜の密度を測定した。図4に N₂ および各酸性ガス存在下で 20 日から 80 日暴露後のポリイミド膜およびコンポジット膜の密度を示す。N₂ 透過係数の変化が最も大きかった MOF を使用した膜の密度は、N₂ 存在下に比べ大きく増加し、膜が緻密化していた。このことから、膜の自由体積が減少した結果、N₂ 透過係数が減少したものと推察される。これは酸性ガスが金属と反応し、結晶構造の崩壊を引き起こす化学劣化の影響によるものと考えられる。興味深いことに、化学劣化した MOF を使用した膜の N₂ 透過係数は、ポリイミド膜よりも小さいものであった。このことから、MOF ナノ粒子の化学劣化により、多孔質構造が崩壊したことによるガスバリア性の増加が大きく寄与したことを示していた。一方、

有機系ナノ粒子であるカーボンおよび POP-2 では、MOF ナノ粒子に比べ、N₂透過係数の減少は小さく、良好な賛成ガス耐性を示した。このことから、酸性ガスを不純物を含む燃焼前回収、燃焼後回収、天然ガス精製、バイオガス濃縮等の分野において、カーボンや POP のような有機系ナノ粒子を使用した高分子ナノコンポジット膜が有効であることが示された。次のステップとして、高分子ナノコンポジットの薄膜化と分離性能評価である。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 12 件)

- ① C. Scholes and **S. Kanehashi**, Polymer of intrinsic microporosity (PIM-1) membranes treated with supercritical CO₂, *Membranes*, **9**, 41 (2019). 査読あり, doi: 10.3390/membranes9030041
- ② **兼橋真二**, 高分子ハイブリッド材料の開発と CO₂ 分離への応用, ケミカルエンジニアリング (2019 年 2 月号), **64**, 8-16 (2019). 査読なし
- ③ C. Scholes and **S. Kanehashi**, Polymeric membrane gas separation performance improvements through supercritical CO₂ treatment, *J. Membr. Sci.*, **566**, 239-248 (2018). 査読あり, doi: 10.1016/j.memsci.2018.09.014
- ④ H. Lu, L. Liu, **S. Kanehashi**, C. Scholes, S. Kentish, The impact of toluene and xylene on the performance of cellulose triacetate membranes for natural gas sweetening, *J. Membr. Sci.*, **555**, 362-368 (2018). 査読あり, doi: 10.1016/j.memsci.2018.03.045
- ⑤ **S. Kanehashi**, A. Aguiar, H. Lu, G. Chen, S. Kentish, Effects of industrial gas impurities on the performance of mixed matrix membranes, *J. Membr. Sci.*, **549**, 686-692 (2018). 査読あり, doi: 10.1016/j.memsci.2017.10.056
- ⑥ **兼橋真二**, 永井一清, 無機-有機ハイブリッド膜による二酸化炭素の分離, *J. Soc. Inorg. Mater. Jpn.* (2018 年 11 月号), **25**, 458-464 (2018). 査読あり
- ⑦ **兼橋真二**, CO₂ 回収貯留プロセスへの適用を目指した高分子複合材料の開発, 配管技術 (2018 年 6 月号), **60**, 46-50 (2018). 査読なし
- ⑧ **兼橋真二**, 地球温室効果ガス分離回収を目的とした分離材料の開発, クリーンエネルギー (2018 年 5 月号), **27**, 19-23 (2018). 査読なし
- ⑨ **兼橋真二**, ハイブリッド高分子分離膜材料の開発と地球温室効果ガス回収への応用, コンバーテック (2018 年 2 月号), **46**, 20-23 (2018). 査読なし
- ⑩ H. Lu, **S. Kanehashi**, C. Scholes, S. Kentish, The impact of ethylene glycol and hydrogen sulfide on the performance of cellulose triacetate membranes in natural gas sweetening, *J. Membr. Sci.*, **539**, 432-440 (2017). 査読あり, doi: 10.1016/j.memsci.2017.06.023
- ⑪ **S. Kanehashi**, G. Chen, D. Danaci, P. Webley, S. Kentish, Can the addition of carbon nanoparticles to a polyimide membrane reduce plasticization?, *Sep. Purif. Technol.*, **183**, 333-340 (2017). 査読あり, doi: 10.1016/j.seppur.2017.04.013
- ⑫ **兼橋真二**, 豪州における膜分離法による CO₂ 分離回収技術の最近の動向, 膜, **42**, 27-32 (2017). 査読なし

[学会発表] (計 22 件)

- ① **兼橋真二**, 高分子膜分離技術と二酸化炭素回収貯留技術 (CCS) への適用, 技術セミナー, 情報機構, 2019 年 2 月 21 日 (東京)
- ② **Shinji Kanehashi** and Sandra Kentish, Polymer Hybrid Membranes for Greenhouse Gas Capture, The 12th International Polymer Conference (IPC2018), 2018 年 12 月 (広島)
- ③ **兼橋真二**, 荻野賢司, Kentish Sandra, 高分子ハイブリッドを用いた地球温室効果ガス分離材料の開発, 第 27 回 ポリマー材料フォーラム, 2018 年 11 月 (東京)
- ④ **兼橋真二**, 二酸化炭素回収貯留技術 (CCS) の国内外動向と膜による CO₂ 分離・回収技術, 技術セミナー, サイエンス&テクノロジー, 2018 年 10 月 24 日 (東京)
- ⑤ **兼橋真二**, 荻野賢司, Kentish Sandra, 高分子ハイブリッド材料による二酸化炭素の分離回収, 第 67 回高分子討論会, 2018 年 9 月 (北海道)
- ⑥ **Shinji Kanehashi**, Hiep Lu, Colin Scholes, Sandra Kentish, Effects of industrial impurities in cellulose triacetate membranes for natural gas sweetening process, 11th conference of the Aseanian Membrane Society (AMS 11), 2018 年 7 月 (オーストラリア ブリスベン)
- ⑦ **兼橋真二**, 地球温暖化抑制を目的とした革新的二酸化炭素分離機能材料の開発, 第 7 回 JACI/GSC シンポジウム, 2018 年 6 月 (神戸)
- ⑧ **兼橋真二**, 持続可能社会の実現に貢献する環境機能材料の創製, 第 164 回東海高分子研究会講演会, 2018 年 6 月 (名古屋) (招待講演)
- ⑨ **兼橋真二**, 高分子ハイブリッド材料による二酸化炭素分離・回収技術と CCS への応用, 技術セミナー, 情報機構, 2018 年 5 月 (東京)
- ⑩ **兼橋真二**, Kentish Sandra, 高分子系分離材料における処理ガスに含まれる不純物の影響, 日本膜学会 第 40 年会, 2018 年 5 月 (東京)
- ⑪ **兼橋真二**, 荻野賢司, Kentish Sandra, Polymer hybrids composed of polymer and porous nanoparticles for carbon dioxide separation, 第 67 回高分子年次大会, 2018 年 5 月 (名古屋)

- ⑫ **兼橋真二**, CO₂分離回収の技術／研究開発と適用動向（高分子ハイブリッド材料による CO₂分離回収技術）, 技術情報センター, 2018年4月（東京）
- ⑬ **兼橋真二**, 荻野賢司, Kentish Sandra, ハイブリッド高分子分離膜材料による二酸化炭素分離, 化学工学会第83年回, 2018年3月（大阪）
- ⑭ **兼橋真二**, 荻野賢司, Kentish Sandra, 地球温室効果ガス分離を目的としたハイブリッド材料の開発, 第26回ポリマー材料フォーラム, 2017年11月（大阪）
- ⑮ **兼橋真二**, 荻野賢司, Kentish Sandra, 地球温室効果ガス分離回収を目的としたハイブリッド材料の開発, 平成29年度 繊維学会秋季研究発表会, 2017年11月（宮崎）
- ⑯ **兼橋真二**, 荻野賢司, Kentish Sandra, ナノコンポジット材料による二酸化炭素分離膜への応用, 第66回高分子討論会, 2017年9月（松山）
- ⑰ **Shinji Kanehashi**, Alita Aguiar, Hiep Lu, Sandra Kentish, Effect of Gas Phase Impurities on Carbon Dioxide Separation in Mixed Matrix Membranes, The 11th International Congress on Membranes and Membrane Processes (ICOM 2017), 2017年8月（アメリカ サンフランシスコ）
- ⑱ **Shinji Kanehashi**, Kenji Ogino, Sandra Kentish, Development of Nanocomposite Membranes for Carbon Capture, The 8th International Conference on Green and Sustainable Chemistry Conference (GSC8), 2017年7月（オーストラリア メルボルン）
- ⑲ **兼橋真二**, 荻野賢司, Kentish Sandra, 地球温室効果ガス分離回収を目的としたハイブリッド高分子分離膜の開発, 第6回 JACI/GSC シンポジウム, 2017年7月（東京）
- ⑳ **兼橋真二**, 荻野賢司, Kentish Sandra, 高分子系気体分離膜における不純物の影響, 平成29年度繊維学会年次大会, 2017年6月（東京）
- ㉑ **兼橋真二**, 荻野賢司, Kentish Sandra, 高分子系気体分離膜の膜分離性能におよぼす不純物の影響, 日本膜学会 第39年会, 2017年5月（東京）
- ㉒ **兼橋真二**, 豪州における膜分離法による CO₂分離回収技術の最近の動向, 日本膜学会 第39年会, 2017年5月（東京）（招待講演）

〔図書〕（計2件）

- ① **S. Kanehashi** and K. Nagai, Gas and vapor transport in membranes (Chapter 14), Membrane Characterization, N. Hilal, F. Ismail, T. Matsuura Eds., Elsevier, 309-336 (2017). ISBN:0444637761
- ② **S. Kanehashi** and K. Nagai, Fundamentals and Perspectives for Pervaporation (Chapter 2.8), Comprehensive Membrane Science and Engineering (2nd Edition), Enrico Drioli, Lidietta Giorno, Enrica Fontananova Eds., Elsevier, vol. 2, 191-225 (2017). ISBN:9780444637758

〔産業財産権〕

- 出願状況（計0件）
- 取得状況（計0件）

〔その他〕

個人ホームページ: <https://sites.google.com/site/shinjikanehashi/>
 Researchmap: <https://researchmap.jp/shinji.kanehashi/>
 Publons: <https://publons.com/researcher/2405239/shinji-kanehashi/>
 University of Melbourne: <https://findanexpert.unimelb.edu.au/display/person587118>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8桁）：

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。