

令和 4 年 5 月 27 日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K12397

研究課題名(和文) バイオガス分離精製に資するロバスト有機-無機ハイブリッドCO<sub>2</sub>促進輸送膜の開発研究課題名(英文) Development of robust organic-inorganic hybrid CO<sub>2</sub> facilitated transport membranes that contributes to biogas separation and purification

研究代表者

蔵岡 孝治 (KURAOKA, Koji)

神戸大学・海事科学研究科・教授

研究者番号：80356930

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)：本研究では、バイオガス等からのCO<sub>2</sub>分離・除去のような過酷な環境下でも使用可能なアクリルアミド系モノマーを用いた新規ロバスト有機-無機ハイブリッドCO<sub>2</sub>促進輸送膜(HybCFTM)を作製した。作製したHybCFTMは、高CO<sub>2</sub>濃度の環境下においても高いCO<sub>2</sub>選択性を示すこと、および塩基性の異なるアミノ基のCO<sub>2</sub>選択性への効果も明らかにした。作製した膜の気体透過機構は、実施したガス透過試験の結果から溶解・拡散機構によると考えられた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で開発した新規ロバスト有機-無機ハイブリッドCO<sub>2</sub>促進輸送膜は、CO<sub>2</sub>濃度の高い過酷な状況下でも高いCO<sub>2</sub>選択性を示し、省エネルギーなCO<sub>2</sub>分離技術として社会に貢献可能である。また、さらにそのCO<sub>2</sub>透過性能を向上させることで、大規模なCO<sub>2</sub>排出源からのCO<sub>2</sub>分離・回収が可能となり、バイオガス等からのCO<sub>2</sub>分離・除去だけでなく、CO<sub>2</sub>回収・貯留技術に適用され、地球温暖化や気候変動の抑制に利用可能となるため、社会的意義も高い。

研究成果の概要(英文)：In this study, we prepared a novel robust organic-inorganic hybrid CO<sub>2</sub> facilitated transport membrane (HybCFTM) using an acrylamide-based monomer that can be used even in harsh environments such as CO<sub>2</sub> separation and removal from biogas. The prepared HybCFTM showed high CO<sub>2</sub> selectivity even in an environment with high CO<sub>2</sub> concentration, and also revealed the effect of different basic amino groups on CO<sub>2</sub> selectivity. The gas permeation mechanism of the prepared membranes was considered to be due to the dissolution-diffusion mechanism from the results of the gas permeation test.

研究分野：材料科学、膜工学

キーワード：有機-無機ハイブリッド 二酸化炭素分離 膜分離

### 1. 研究開始当初の背景

バイオガスとは、下水汚泥、食品廃棄物、畜産排泄物等のバイオマス（生物由来の有機性資源）を嫌気発酵することにより得られるガスである。バイオマスの発生源は小規模であり、広範囲に点在しているため、資源に乏しい我が国において、再生可能エネルギーとしてのバイオガス有効利用が期待されている。バイオガスの主成分は、メタン（ $\text{CH}_4$ 、約 60%）、二酸化炭素（ $\text{CO}_2$ 、約 40%）である。このため、バイオガスを燃料として有効利用するためには、 $\text{CO}_2$  を分離・除去して  $\text{CH}_4$  を濃縮する必要がある。現在、この  $\text{CO}_2$  の分離には吸着分離法が利用されているが、装置が大型化しエネルギー消費が大きいため、分散して点在する小規模なバイオガス生成サイトにおいて  $\text{CH}_4$  を濃縮するためには、装置が小型で省エネルギーな分離技術の開発が必要不可欠である。

装置の小型化が可能で、省エネルギーな分離手法のひとつとして「膜分離法」があり、海水の淡水化や超純水製造が代表的な実用化例である。しかし、「膜分離法」を用いたバイオガスからの  $\text{CH}_4$  の濃縮（ $\text{CO}_2$  分離・除去）への適用については、実用化に向けた研究が始まったところである。これまでに、高  $\text{CO}_2$  選択性の有機高分子膜が開発されているが、耐薬品性、透過性は十分ではなく、 $\text{CO}_2$  濃度が高いバイオガスへの使用は困難である。また、一般的に、有機高分子膜では、膜の圧密化による透過率の低下及び膜の  $\text{CO}_2$  可塑化による性能の劣化等が生じるため、 $\text{CO}_2$  濃度が高いバイオガスへの長期間の使用は困難である。一方、耐薬品性、透過性に優れた無機膜の開発も行われているが、有機高分子膜と比較して選択性は不十分なものが多い。このように、有機高分子膜及び無機膜、それぞれで研究・開発が進められているが、耐薬品性をもち、高い  $\text{CO}_2$  選択性と  $\text{CO}_2$  透過性を両立している膜はほとんどないので、高性能な膜の開発が期待されている。

そこで、本研究では、無機膜の持つ高い耐薬品性、耐熱性及び気体透過性に加え、高い  $\text{CO}_2$  選択性を付与することを目的として有機-無機ハイブリッド膜を選択した。これまでにゾル-ゲル法を用いてシリカマトリックス中に有機高分子等を分子レベルで分散（分子分散）させた有機-無機ハイブリッドガス分離膜が報告されている。本研究では、有機-無機ハイブリッド化手法を用いて、 $\text{CO}_2$  と親和性の高い塩基性のアミノ基（ $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NH}-\text{CH}_3$ 、 $-\text{N}-(\text{CH}_3)_2$  など）を有する有機高分子等を  $\text{CO}_2$  固定キャリアとしてシリカマトリックス中に分子分散することにより、図 1 に示す耐薬品性に優れたロバスト有機-無機ハイブリッド  $\text{CO}_2$  促進輸送膜（HybCFTM）の創製を目指す。

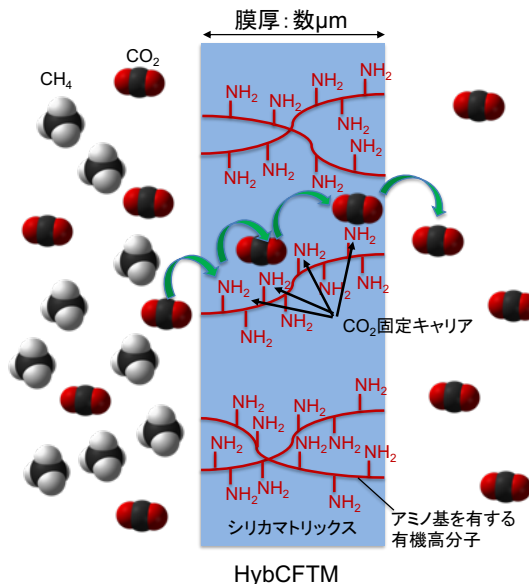


図 1 HybCFTM の模式図

### 2. 研究の目的

バイオマスの嫌気発酵によるバイオガスからの高濃度の  $\text{CO}_2$  分離では、耐  $\text{CO}_2$  可塑化及び大量の  $\text{CO}_2$  の処理が必要とされる、本研究では、有機高分子膜にとって過酷な環境下で使用可能な高  $\text{CO}_2$  選択透過性の HybCFTM の開発を目指し、その機能発現機構を明らかにすることを目的とする。

本研究では無機膜の高透過性に加えて有機膜及び促進輸送膜の高選択性を付与することにより、既存の分離膜で報告されている  $\text{CO}_2$  選択性と  $\text{CO}_2$  透過性の間に存在するトレード・オフの関係の上限 (Present Upper Bound) [L.M. Robeson, J. Membrane Sci., 2008, 320, 390-400.] を超える膜を創製することを目指している。これまでに開発したオレフィン分離能を有する有機-無機ハイブリッド膜や炭化水素基を導入した有機-無機ハイブリッド  $\text{CO}_2$  分離膜はこのような上限を超える性能を有しており、本研究においても、この上限を超える膜を開発することを目的とする。また、塩基性の異なる  $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NH}-\text{CH}_3$ 、 $-\text{N}-(\text{CH}_3)_2$  などを用いた  $\text{CO}_2$  促進輸送膜の  $\text{CO}_2$  選択透過性をその膜構造及び透過機構から解明する点は重要である。

HybCFTM 創製のために、①高い  $\text{CO}_2$  選択透過性を発揮できる  $\text{CO}_2$  濃度の限界を明らかにすること、②高い  $\text{CO}_2$  選択透過性を発揮するための膜構造と気体透過機構を明らかにすること、③高い  $\text{CO}_2$  分離性能を発揮するための  $\text{CO}_2$  固定キャリアの塩基性を明らかにすることを目的とする。

### 3. 研究の方法

本研究では主にアクリルアミド系モノマーを用いてロバスト有機-無機ハイブリッド  $\text{CO}_2$  促進

輸送膜 (HybCFTM) を作製し、その CO<sub>2</sub> 透過特性を評価した。

具体的には、室温で、水 (H<sub>2</sub>O)、塩酸 (HCl)、エタノール (EtOH)、塩基性の異なるアミノ基を有するモノマーとして、アクリルアミド (AAm)、ジメチルアクリルアミド (DMAAm)、ジエチルアクリルアミド (DEAAm) の内からいずれか1つを混合して攪拌し、テトラエトキシシラン (TEOS) を加えて、さらに攪拌した。その溶液にメチルトリエトキシシラン (MeTEOS) を加えて攪拌した後、重合開始剤として2,2'-アゾビス (イソ酪酸) ジメチル (V-601) を加えて攪拌し、ゾルを作製した。

基材に中間層を導入した管状多孔質アルミナ膜 (外径 12mm、内径 9mm、中間層細孔径 4nm) を用いて、作製したゾルをディップコーティングして 65°C で 1 時間風乾させた後、同様の工程を再度行い、送風定温乾燥器を用いて 150°C で 2 時間焼成した。上述した焼成までの工程を 3 回繰り返すことで基材上に膜を形成した。その後、単体ガスとして CO<sub>2</sub>、ヘリウム (He)、窒素 (N<sub>2</sub>)、及び CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 混合ガスを用いた透過測定を行うことで、作製した膜の CO<sub>2</sub> 分離特性を評価した。

#### 4. 研究成果

##### (1) アミノ基を有する HybCFTM の作製と単体ガス測定

ゾル-ゲル法と *in-situ* 重合法を用いて塩基性の異なるアミノ基を有する HybCFTM を作製した。作製した膜を耐熱エポキシ系強力接着剤を用いて一端を封じて、もう一方をパイレックスガラス管に接続することによりモジュールを作製し、ガス透過測定装置を用いて CO<sub>2</sub>、He、N<sub>2</sub> の透過率を測定した。

アクリルアミド (AAm) を用いて作製した HybCFTM の 25°C における各ガスの透過率と CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 分離比を図 2 に示す。AAm 添加量が増加するに従い、He、N<sub>2</sub> の透過率は減少し、AAm 添加量が 1.0 (モル比) で最低の値を取り、その後は添加量の増加に伴い、透過率も増加した。これは、AAm 添加量が 1.0 (モル比) で最も緻密な膜が形成されたためだと考えられる。一方、CO<sub>2</sub> の透過率は、AAm 添加量によらず、ほぼ一定の値であり、導入したアミノ基を介して促進輸送機構で透過していることが示唆された。CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 分離比は、AAm 添加量が 1.0 (モル比) の膜が最も高い値を示し、その値は 25.4 であった。

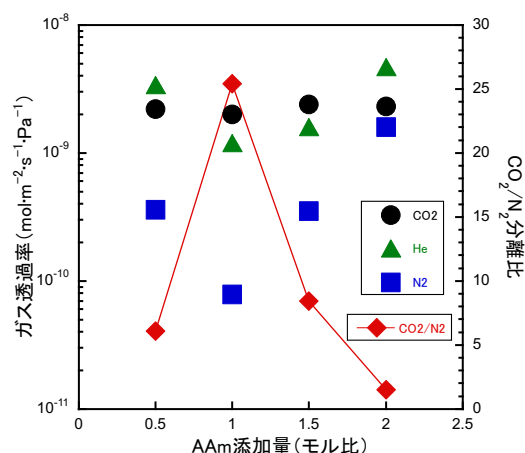


図 2 作製した HybCFTM のガス透過率と CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 分離比

##### (2) HybCFTM における塩基性の異なるアミノ基の効果

ジメチルアクリルアミド (DMAAm)、ジエチルアクリルアミド (DEAAm) を用いて、AAm と同様な添加量で HybCFTM を作製し、各ガスの透過率を 25°C で測定した。DMAAm、DEAAm を用いた膜の He、N<sub>2</sub> の透過率は、AAm を用いた場合と同じような傾向を示した。しかし、CO<sub>2</sub> の透過率については添加量の増加に伴い、増加する傾向が見られた。CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 分離比は、AAm の場合と同様に、DMAAm、DEAAm 添加量が 1.0 (モル比) の膜が最も高い値を示した。

図 3 にそれぞれのモノマー添加量が 1.0 (モル比) の膜の CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 分離比を示す。最も高い CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 分離比を示したのは、AAm を添加した膜 (CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>=25.4) であり、DMAAm を添加した膜は 22.3、DEAAm を添加した膜は 12.2 であった。AAm 中の -NH<sub>2</sub> 基の方が、DMAAm 中の -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 基や DEAAm 中の -N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> 基と比較して、立体障害が少なく、CO<sub>2</sub> 親和性が高いと考えられるため、高い CO<sub>2</sub> 選択性を示したことが示唆された。

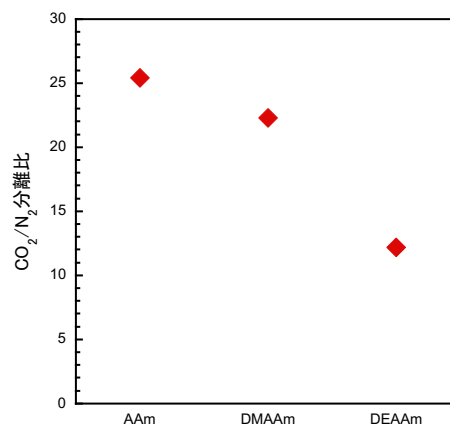


図 3 塩基性の異なるアミノ基を導入した HybCFTM の CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 分離比

##### (3) HybCFTM の透過機構の解明

作製した膜の透過機構を解明するために、25°C、100°C、150°C で CO<sub>2</sub>、He、N<sub>2</sub> の透過率を測定した。図 4 に作製した膜の中で最も CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 分離比が高かった AAm 添加量が 1.0 (モル比) の HybCFTM の各ガスの透過率を示す。He、N<sub>2</sub> の透過率は測定温度の上昇とともに、増加したが、100°C から 150°C での増加量はわずかであった。また、CO<sub>2</sub> 透過率については、100°C では増加したが、150°C では減少した。これは、温度の上昇に伴い、ガスの膜中への溶解度が低下したために透過率が低下したと考えられた。これらの透過率の温度変化から、いずれのガスも溶解・拡散

機構により、膜内を透過している可能性が示唆された。塩基性の異なる他のアクリルアミドを用いて作製した HybCFTM でも同様の傾向が観察されたため、作製した膜の透過機構は、緻密な高分子膜で一般的な溶解・拡散機構であることが考えられた。

作製した膜が混合ガスでも CO<sub>2</sub> 分離性能を発揮するかを確認するために、混合ガスを用いて CO<sub>2</sub> 分離性能を評価した。モジュール化した HybCFTM をガス透過測定装置の測定セル内に設置後、50%CO<sub>2</sub>-50%N<sub>2</sub> 混合ガスを一定流量で供給し、流量をしばって、測定セル内を 2atm に加圧することにより透過してくるガスをガスクロマトグラフィーで分析することにより、CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 分離比を算出した。AAm 添加量が 1.0 (モル比) の HybCFTM の混合ガスを用いた分離性能評価結果でのガスクロマトグラムのピーク面積の時間変化を図 5 に示す。CO<sub>2</sub> のピーク面積は時間の経過とともにわずかに増大し、3～4 時間経過したところで安定な値を示した。この 5 時間の測定時間内では、CO<sub>2</sub> のピーク面積は N<sub>2</sub> のピーク面積よりも常に大きく、作製した膜は単ガス透過測定と同等の高い CO<sub>2</sub> 選択性 (CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>=24.0) を示すことがわかった。また、測定時間の経過に伴う分離性能の低下は観測されておらず、高 CO<sub>2</sub> 濃度の環境下でも高い分離性能安定性を示すことがわかる。この高い安定性は有機-無機ハイブリッド化の効果によるものと考えられた。

#### (4) まとめ

本研究では、アクリルアミド系モノマーを用いたロバスト有機-無機ハイブリッド CO<sub>2</sub> 促進輸送膜

(HybCFTM) の開発に成功した。作製した HybCFTM は、高 CO<sub>2</sub> 濃度の環境下においても高い CO<sub>2</sub> 選択性を示すことが明らかとなった。また、塩基性の異なるアクリルアミド系モノマーを用いて HybCFTM を作製し、その CO<sub>2</sub> 分離性能を評価することで、塩基性の異なるアミノ基の CO<sub>2</sub> 選択性への効果も明らかにした。透過機構については、測定温度を変化したガス透過測定、混合ガスの透過測定で得た結果を解析し、溶解・拡散機構によると結論づけた。

研究・開発した HybCFTM の CO<sub>2</sub> の透過率は十分ではなかったが、中間層の作製をさらに検討し、HybCFTM を薄膜化した非対称膜を開発できれば、CO<sub>2</sub> 分離性能と CO<sub>2</sub> 透過性能を両立した膜が開発できるため、今後、CO<sub>2</sub> 分離に関する様々な用途展開が期待される。

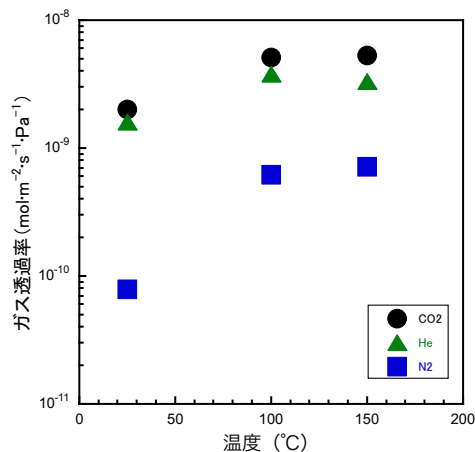


図 4 作製した HybCFTM のガス透過率

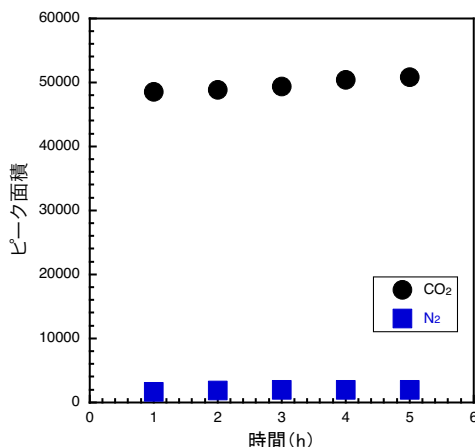


図 5 HybCFTM を透過した各ガスのピーク面積

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 0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 蔵岡孝治	4. 巻 57[2]
2. 論文標題 有機-無機ハイブリッド機能性膜の開発	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 セラミックス	6. 最初と最後の頁 82-85
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
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6件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 山本峻雅、蔵岡孝治
2. 発表標題 アミノ基を有する無機 - 有機ハイブリッド二酸化炭素分離膜の作製とその特性評価
3. 学会等名 第59回セラミックス基礎科学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 蔵岡孝治、浅井博敬、平田俊輝
2. 発表標題 無機 - 有機ハイブリッド二酸化炭素分離膜の気体透過特性
3. 学会等名 日本セラミックス協会2021年年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 蔵岡孝治、浅井博敬、平田俊輝
2. 発表標題 無機 - 有機ハイブリッド二酸化炭素分離膜のガス分離特性
3. 学会等名 日本セラミックス協会2020年年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 蔵岡孝治、山本峻雅、竹内雄作
2. 発表標題 アミノ基を有する有機-無機ハイブリッド二酸化炭素(CO2)分離膜のCO2分離特性
3. 学会等名 日本セラミックス協会第34回秋季シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 蔵岡孝治、山本峻雅、竹内雄作
2. 発表標題 塩基性の異なるアミノ基を有する有機-無機ハイブリッド二酸化炭素分離膜の作製
3. 学会等名 第60回セラミックス基礎科学討論会予稿集
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 平田俊輝、蔵岡孝治
2. 発表標題 有機構造規定剤用いた有機-無機ハイブリッド二酸化炭素分離膜の作製とその特性評価
3. 学会等名 第60回セラミックス基礎科学討論会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔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	田中 睦生  (TANAKA Mutsuo)  (70344108)	埼玉工業大学・工学部・教授    (32410)	

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
---------	---------