

令和 5 年 6 月 11 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02781

研究課題名（和文）高分子分離膜界面デザインによる革新的CO₂分離ナノ膜の創製研究課題名（英文）Development of innovative CO₂ capture nanomembranes by molecular designing the membrane surface

研究代表者

藤川 茂紀 (Fujikawa, Shigenori)

九州大学・カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所・教授

研究者番号：60333332

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 12,900,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、高いCO₂透過性を有する自立PDMSナノ膜表面にのみ、CO₂親和性を有する高分子超薄層を導入し、高い透過性と選択性を両立させたCO₂分離膜の創製を目的とする。これにより、膜に対する気体分子の溶解・拡散性で分離・透過性能が支配されるという従来の気体分離原理から脱却し、分離膜表面への気体分子の吸脱着が膜全体の透過・選択性を決定するという、新しい分離膜構造を提示する。最終的には気体分離膜の透過性能を界面の分子デザインによって制御するという、新しい分離膜の設計指針の確立を図ることを目的とする。

研究成果の学術的意義や社会的意義

地球温暖化抑制対策として、CO₂分離膜の開発が活発に行われているが、高い選択性を保持したまま、透過性の高いCO₂分離膜の報告例は未だない。これに対し申請者は、徹底的に薄膜化されたCO₂透過膜を創製し、それによって高いCO₂透過性を実現するという独自の成果を発表している。本研究で期待される成果により、これまで総当たりで行っていた透過性材料の探索から、CO₂の吸脱着挙動に着目した「分離膜の界面デザイン」という合理的な設計が実現される。これは今後の新たな研究潮流を生み出すと共に、CO₂分離以外にも脱塩や物質分離といった、工業上重要な分離プロセスのさらなる発展を促すものと期待される。

研究成果の概要（英文）：The objective of this research is to develop a CO₂ separation membrane with both high permeability and selectivity by introducing an ultra-thin polymer layer with CO₂ affinity only on the surface of the freestanding PDMS nanomembrane, which has high CO₂ permeability. This will break away from the conventional gas separation principle that separation and permeation performance is governed by the solubility and diffusion of gas molecules to the membrane, and present a new separation membrane structure in which the adsorption and desorption of gas molecules on the separation membrane surface determines the permeation and selectivity of the entire membrane. The final goal is to establish a new design guideline for separation membranes, in which the permeation performance of a gas separation membrane is controlled by the molecular design of the interface.

研究分野：ナノ工学，分離化学

キーワード：CO₂回収 分離膜 自立ナノ薄膜 界面設計

1. 研究開始当初の背景

気体の膜分離では、気体分子の膜吸着、膜内部での拡散、そして膜からの脱着という一連の過程を経て膜を透過する。気体分子に対して膜厚が十分厚い場合、分子の膜透過は、膜内部の拡散が律速となり、これは単純に膜厚に反比例するため、物質によって透過係数は一定となる。従ってこれまでは、膜内部での分子拡散性が重要であると考えられており、近年では金属有機構造体や固有微多孔性高分子といった細孔性材料を用いて、膜内部の多孔化を図り、もって分離膜の気体透過性向上を図る研究が活発に行われている。

一方、分離膜の薄膜化も、透過性向上に寄与するが、分離膜を極限まで薄膜化すれば膜内部の気体分子拡散の効果は限りなく低減されると考えられる。すでに我々は自立 PDMS ナノ膜の系統的な薄膜化によって、膜厚が約 500nm 程度までは既知の CO₂ 透過係数と一致するが、それより薄膜化すると（透過度そのものは上昇するが）と透過係数は減少するという結果が見出されている。これ加えて、CO₂/N₂ 選択性が膜厚に依存しないという結果と考慮すると、極限まで薄膜化された分離膜では、膜内部での分子拡散よりも、膜界面での気体吸脱着が気体透過能の支配的要因になりえることを意味し、これは従来の考え方（膜内部の物質拡散の向上）を大きく見直す必要があることを示唆している。

2. 研究の目的

本研究では、我々が創出した高い CO₂ 透過性を有する自立 PDMS ナノ膜（膜厚：100nm 以下）の表面に CO₂ 親和性を持つ分子層を導入し、高い透過性と選択性を持つ CO₂ 分離膜の創製を目的とする。我々が見出した①CO₂ 選択性が膜厚に依存しないこと、②CO₂ の透過係数（単位膜厚当たりの透過度）が、薄膜化により減少しているという事実を踏まえ、透過性を向上させるべく薄膜化された分離膜では、むしろ分離膜界面と気体分子の相互作用が重要ではないか、という考えをもとに研究の展開を図る。この透過に対する新しい分子メカニズムは申請者独自の研究成果に基づくものである。

具体的には、ナノ膜全体の透過能を設計・増強する上で、分離膜界面での気体分子の吸脱着制御は有効となりえるのか」ということを研究課題の核心をなす学術的「問い」として設定する。

本研究により、ナノ分離膜の選択・透過性が分離表面で決定されることが実証されれば、この基本概念は他の分離対象にも適用可能となる。すなわち、CO₂ 分離膜の透過性能向上というだけでなく、分離膜一般に関して展開可能である。膜による分離・精製は工業プロセスでも幅広く利用されており、大きな波及効果が期待される。

3. 研究の方法

具体的には以下の3点について検討した。

1. CO₂ 親和性を有する高分子材料の選定

一般に側鎖をアミノ基やポリエチレングリコールなどもエチレングリコール部も高い親和性を持つ。これらを、自立 PDMS ナノ膜表層に導入する高分子材料群として選定する。

2. 自立 PDMS ナノ膜表層にナノメートル程度の厚みでの CO₂ 選択層の導入手法の確立

一般的に CO₂ 親和性を示す高分子は、極性を持つものが大半である。一方 PDMS 表面は疎水性を示すため、一般的な塗布法では、PDMS 表面上に極性高分子の均一な超薄層は得られない。従って一般的には酸素プラズマやオゾン処理などによって表面親水化した後に高分

子層を塗布するというアプローチが用いられる。しかしながらこの親水化法では、PDMS の酸化によって表面に SiO₂ 薄層が形成し、長時間のプラズマ処理は気体透過度が劇的に減少するという問題を伴う。そこでプラズマ条件の最適化によって PDMS の親水化を図り、CO₂ 親和性高分子材料の表面薄層化を図る。

表面が高分子超薄層で被覆された自立 PDMS ナノ膜は、各種分光法を用いた構造・組成分析や、電子顕微鏡を用いたナノ膜断面の形態観察から、表層近傍の構造を解析する。

3. CO₂ 選択層/PDMS ナノ複合膜の気体透過性評価と機能・構造相関の解明

表面修飾された自立 PDMS ナノ膜の気体透過性を評価し、高分子薄膜の CO₂ の吸脱着挙動結果と合わせて、高分子構造との機能・構造相関を明らかにする。

4. 研究成果

自立 PDMS ナノ膜上に展開する CO₂ 親和性材料として、ポリアミド-ポリエチレングリコールのブロック共重合体(商品名:PeBax-1657)を選択した。この共重合体は、発達したナノファイバー網目構造間隙がポリエチレングリコールユニットで充填されており、高い CO₂ 選択性が期待できる。この Pebax-1657 は親水性であるため、疎水性の自立 PDMS ナノ膜(厚さ約 400nm)上に均一展開するためには、表面親水化が必要である。この表面親水化のために、まずは酸素プラズマ処理時間の最適化を図った。なお酸素プラズマによるガス透過性現象を低減化させるため、プラズマ処理時間は、1 秒以下で行った。未処理の PDMS ナノ膜では、水滴の接触角は約 110°であるが、0.6 秒程度の酸素プラズマ処理でも約 80°まで減少し、酸素プラズマ処理の時間増加とともに接触角も低下した。酸素プラズマ処理直後に Pebax-1657 を展開すると、接触角は 20°程度まで減少した。ガラス基板上に展開した Pebax-1657 薄膜では、接触角は 20.4 度程度であることを踏まえると、0.7 秒程度の酸素プラズマ処理時間があれば Pebax 展開に必要な表面親水化は達成できると判断した。

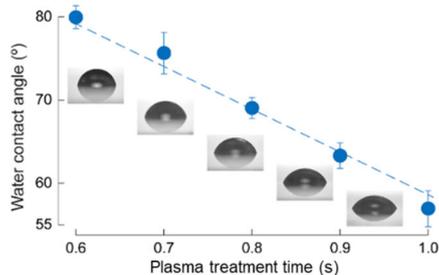


図1. PDMS表面接触角に対する酸素プラズマ処理時間効果

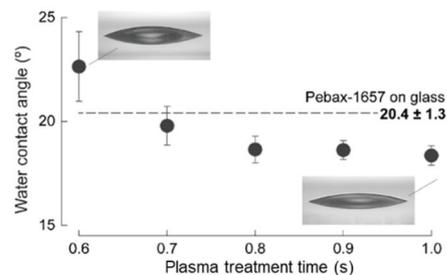


図2. Pebax塗布後の表面接触角に対する酸素プラズマ処理時間効果

この作製した自立性を持つ Pebax-PDMS ナノ膜を多孔性ポリアクリロニトリル支持フィルムに転写し、その表面および断面の形態を走査型ならび透過型電子顕微鏡で観察した。Pebax 塗布後も表面は均一であり、特に大きな欠陥等は観察されなかった。断面観察でも均一な多層構造が観察された。透過型電子顕微鏡を用いた膜深さ方向の元素プロファイル分析の結果から、この多層構造界面では PDMS ならびに Pebax 層が互いに融合した複合分子層の存在が確認された。この複合分子層は、酸化された PDMS 膜表面にあるシラノール部(酸素プラズマ処理後での IR 測定により形成が確認)や Si-O-Si 部と、Pebax のアミド基との相互作用により形成されたものと思われる。

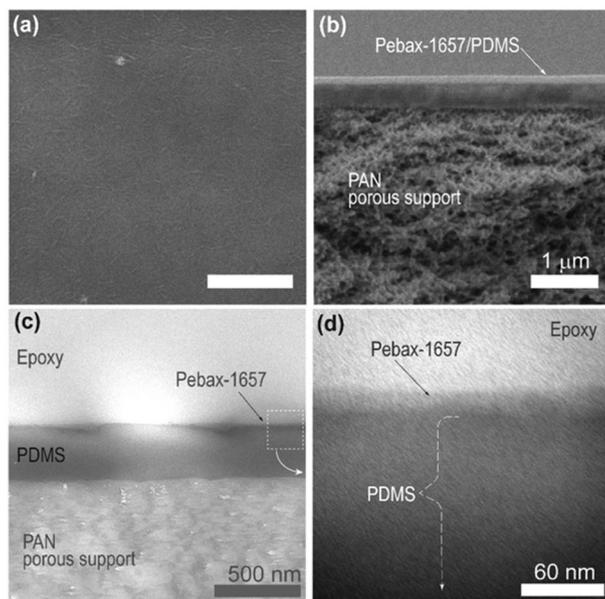


図3. Pebax/PDMS/PAN複合膜の形態
 (a)膜表面形態(SEM)
 (b)断面形態(SEM)
 (c)断面形態(TEM)
 (d)表面近傍の断面形態(TEM)

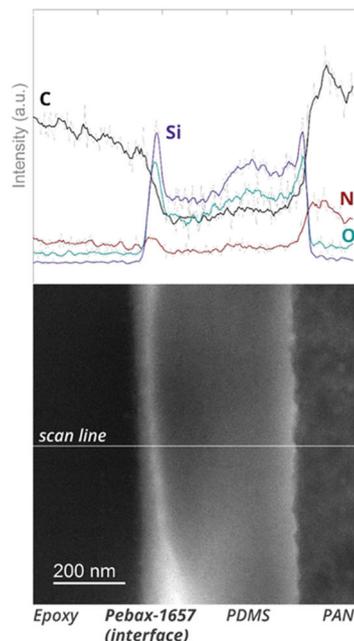


図4. Pebax/PDMS/PAN複合膜の断面元素プロファイル

次に作製した複合膜のガス透過性を評価した。その結果を表1にまとめた。いずれの複合膜もサンプルも、酸素プラズマの処理時間(表中 TFCM code の O₂ 上添え字が酸素プラズマ処理時間に対応)の増加に伴い、CO₂ならびに N₂ 透過度の減少がみられた。さらにこの透過度の減少とともに CO₂/N₂ 選択性は増加した。このことは分子拡散が支配的な N₂ 透過が酸素プラズマ処理の影響を受けていることを示し、このことから酸素プラズマ処理による表面緻密層(SiO₂ 層)の形成が示唆される。一方、同一酸素プラズマ処理条件で処理された PDMS に対する Pebax の膜厚効果(Sample#6-10)を調査した結果、Pebax 層が極めて薄い場合は、ほとんど CO₂/N₂ 選択性は PDMS ナノ膜単独のものと同様変わらない(PDMS ナノ膜単独: CO₂/N₂=約 11)が、5nm 以上では、大幅に選択性が向上していた。このことから CO₂/N₂ 選択性の発現には、一定以上の選択層の厚みが必要であることを示唆された。一方、Pebax 層の厚みがおよそ 10nm 以上になれば、選択性は向上するものの各ガス透過性は減少していることを踏まえると、透過性と選択性を最大化させるためには、この Pebax 層に最適な膜厚があることが明らかとなった。

表1. 各種条件で作製されたPebax/PDMS/PAN複合膜のガス透過性

sample #	TFCM code	thickness of PDMS ^a	thickness of Pebax-1657 ^a	average permeance ± SD ^b , GPU		selectivity ^c
		(nm)	(nm)	(CO ₂)	(N ₂)	(CO ₂ /N ₂)
1	PDMS ⁵ /O ₂ ^{0.6} /Pebax ^{0.3}	400	7.8 ± 3.0	3574 ± 413	159 ± 45	22.5
2	PDMS ⁵ /O ₂ ^{0.7} /Pebax ^{0.3}			3292 ± 239	89 ± 7	37.0
3	PDMS ⁵ /O ₂ ^{0.8} /Pebax ^{0.3}			2742 ± 41	64 ± 3	42.9
4	PDMS ⁵ /O ₂ ^{0.9} /Pebax ^{0.3}			1511 ± 85	28 ± 18	53.1
5	PDMS ⁵ /O ₂ ^{1.0} /Pebax ^{0.3}			1249 ± 155	17 ± 6	71.9
6	PDMS ⁵ /O ₂ ^{0.7} /Pebax ^{0.1}	400	2.3 ± 1.3	3523 ± 294	293 ± 98	12.0
7	PDMS ⁵ /O ₂ ^{0.7} /Pebax ^{0.2}		5.5 ± 1.3	3233 ± 396	153 ± 79	21.1
8	PDMS ⁵ /O ₂ ^{0.7} /Pebax ^{0.3}		7.8 ± 3.0	3292 ± 239	89 ± 7	37.0
9	PDMS ⁵ /O ₂ ^{0.7} /Pebax ^{0.4}		16.9 ± 3.5	2516 ± 293	53 ± 7	47.7
10	PDMS ⁵ /O ₂ ^{0.7} /Pebax ^{0.5}		21.1 ± 1.5	1931 ± 147	64 ± 20	30.0

a:膜厚はレーザー膜厚系での測定結果, b: standard deviation, c: 各単一ガス透過度の比

PDMS ナノ層と Pebax 層からなる2層構造をモデル膜として、抵抗直列輸送モデルを用いたガス透過性の理論値と比較したが、得られた実験値はこの理論値に従わないことを明らかとなった。このモデルによる理論値と実験値の違いや、膜表面部の化学組成分析の結果から、極薄の Pebax-1657 層と表面上の O_2 プラズマで活性化された PDMS 鎖とのナノスケールでのブレンド層が CO_2/N_2 選択性の向上に重要な役割を果たしていることが明らかとなった。

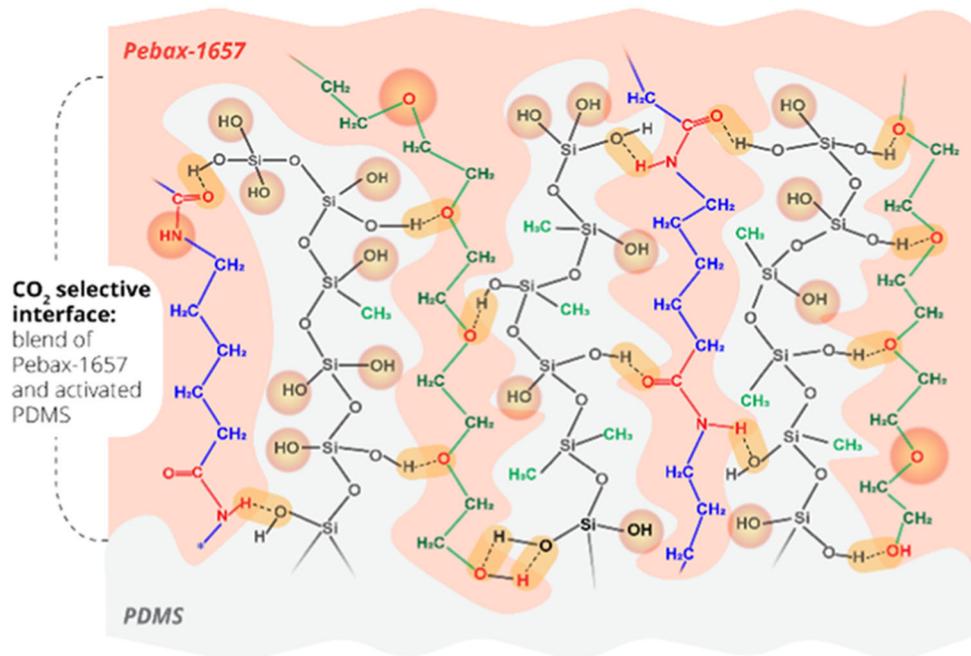


図5. Pebax層およびPDMS層界面の分子複合層モデル

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Chapman Andrew et al.	4. 巻 95
2. 論文標題 Achieving a Carbon Neutral Future through Advanced Functional Materials and Technologies	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 73 ~ 103
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20210323	査読の有無 有
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 該当する
1. 著者名 Ariyoshi Miho, Fujikawa Shigenori, Kunitake Toyoki	4. 巻 13
2. 論文標題 Robust, Hyper-Permeable Nanomembrane Composites of Poly(dimethylsiloxane) and Cellulose Nanofibers	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 61189 ~ 61195
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsam.1c19220	査読の有無 有
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 -
1. 著者名 Inoue Keiki, Selyanchyn Roman, Fujikawa Shigenori, Ishiwari Fumitaka, Fukushima Takanori	4. 巻 7
2. 論文標題 Thermal and Gas Adsorption Properties of Troger's Base/Diaza cyclooctane Hybrid Ladder Polymers	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ChemNanoMat	6. 最初と最後の頁 824 ~ 830
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cnma.202100151	査読の有無 有
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 -
1. 著者名 Fujikawa Shigenori, Selyanchyn Roman, Kunitake Toyoki	4. 巻 53
2. 論文標題 A new strategy for membrane-based direct air capture	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 111 ~ 119
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41428-020-00429-z	査読の有無 有
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 -

1. 著者名 Selyanchyn Olena, Selyanchyn Roman, Fujikawa Shigenori	4. 巻 12
2. 論文標題 Critical Role of the Molecular Interface in Double-Layered Pebax-1657/PDMS Nanomembranes for Highly Efficient CO ₂ /N ₂ Gas Separation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials and Interfaces	6. 最初と最後の頁 33196 ~ 33209
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.0c07344	査読の有無 有
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 -

1. 著者名 Li Linlin, Takada Akihiko, Ma Wei, Fujikawa Shigenori, Ariyoshi Miho, Igata Kosuke, Okajima Maiko, Kaneko Tatsuo, Takahara Atsushi	4. 巻 36
2. 論文標題 Structure and Properties of Hybrid Film Fabricated by Spin-Assisted Layer-by-Layer Assembly of Sacran and Imogolite Nanotubes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 1718 ~ 1726
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.9b03626	査読の有無 有
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 6件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 藤川茂紀
2. 発表標題 自立性ポリシロキサン分離膜をベースとする CO ₂ ネガティブエミッション技術の開発
3. 学会等名 第 40 回無機高分子研究討論会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤川茂紀
2. 発表標題 Ubiquitous CO ₂ capture directly from air by nanometer-thick membranes
3. 学会等名 日本・スウェーデン学術機関記念セミナー (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤川茂紀
2. 発表標題 CO2ネガティブエミッション技術としての膜分離の可能性
3. 学会等名 一般社団法人有機エレクトロニクス材料研究会(第246回) (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤川茂紀
2. 発表標題 Development of Global CO2 Recycling Technology towards “Beyond-Zero” Emission
3. 学会等名 Innovation for Cool Earth Forum (ICEF) 2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤川茂紀
2. 発表標題 自立性高分子ナノ分離膜をベースとしたCO2ネガティブエミッションテクノロジー
3. 学会等名 第 44 回先端繊維素材研究委員会講演会・繊維加工研究委員会関西委員会講演会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤川茂紀
2. 発表標題 ビヨンドゼロ社会実現に向けたCO2分離膜の研究開発
3. 学会等名 高分子学会 水素・燃料電池材料研究会 21-2水素・燃料電池材料研究会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

複合ナノ膜

<https://i2cner.kyushu-u.ac.jp/~fujikawa/research/#research-4>

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

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