

表面修飾ナノ粒子複合膜の気体透過特性に与える粒子合成法の影響

首都大院 都市環境 三上寛翔・大澤梓・田中 学・川上 浩良

[要旨]

本研究では、高気体透過性を有する高分子気体分離膜の開発を目指し、新規表面修飾シリカナノ粒子を合成、ポリイミド(6FDA-3MPA)と組み合わせた高分子複合膜を作製し、気体透過特性を評価した。新規表面修飾シリカナノ粒子として、分散性の高い粒子が合成可能な Stöber 法を用いて作製した直径 20 nm 程度のシリカナノ粒子に 3-aminopropyl triethoxysilane (APTES)および 3,5-diaminobenzoic acid (DABA)を反応させ表面修飾ナノ粒子を得た。6FDA-3MPA/Stöber 法粒子複合膜の CO₂ 透過係数は 6FDA-3MPA 単独膜と比べ上昇を示した。一方、従来の表面修飾シリカナノ粒子複合膜と比べ、その透過性向上は限定的であり、形成されるナノスペースの連続性が気体透過特性に大きく影響を及ぼしていることが示唆された。

[緒言]

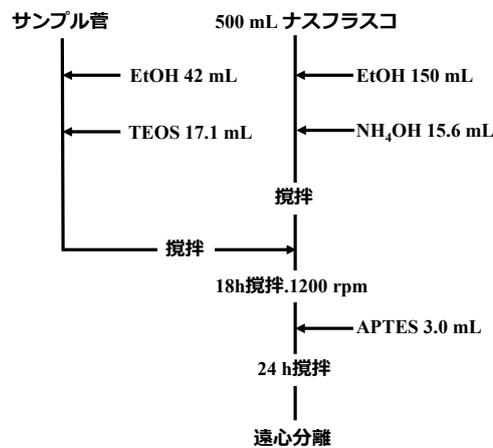
地球温暖化への対策として、工場などの CO₂ 集中排出源から CO₂ を回収・貯留する技術、Carbon dioxide Capture and Storage (CCS)の確立が求められている。膜分離は、CCS の普及に必要不可欠である分離コストの大幅な低減が可能であることから注目されているが、CO₂ 分離膜の実用化には、既存高分子では達成困難な超高気体透過性の実現が求められる。そのため、近年では高分子膜中にシリカナノ粒子やゼオライトのような無機粒子、及び金属有機錯体(MOF)を分散導入した Mixed Matrix Membranes (MMMs)と呼ばれる複合膜の研究が盛んに行われている。この MMMs は、ナノ粒子添加によるポリマー鎖パッキングの阻害や気体吸着サイトの増大、またゼオライトや MOF の多孔構造の効果などにより、高分子膜単独では達成出来ない優れた気体透過特性を有するため非常に注目されている。

当研究室ではこれまでに、表面修飾シリカナノ粒子を含フッ素ポリイミド(6FDA-3MPA)に添加することで高分子膜にみられる透過性と選択性のトレード・オフの関係を打破する CO₂ 分離膜の作製を報告してきた[1]。この複合膜において示される超高気体透過性は、粒子表面修飾部位からなる超高気体透過性の「ナノスペース」の効果であると明らかになっている。この粒子表面の「ナノスペース」は基盤高分子への粒子添加量が増加することで連続的な気体拡散パスを形成し、複合膜の気体透過性が大幅に向上することが分かっている。

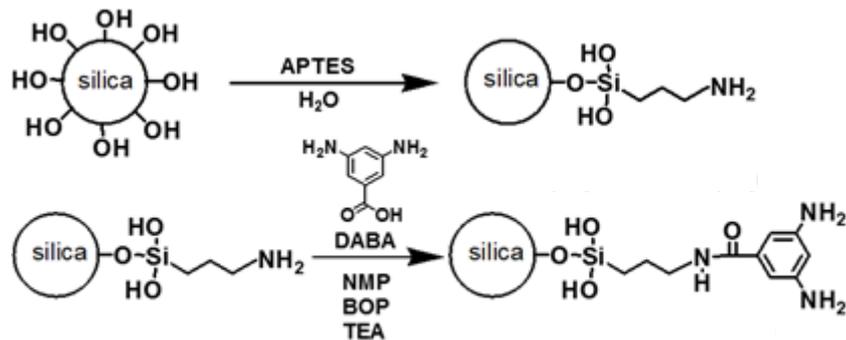
本研究では、シリカナノ粒子の分散性が複合膜の気体透過特性に与える影響を検討するため、新規シリカナノ粒子合成法として Stöber 法を適用し、表面修飾ナノ粒子複合膜の作製とその気体特性評価を行った。

[実験]

- Stöber 法を用いた表面修飾シリカナノ粒子の作製



Scheme 1. Synthesis of silica nanoparticle by the Stöber method.



Scheme 2. Synthesis of surface-modified silica nanoparticle.

分散性の高いシリカナノ粒子を得るため、既報[2]で報告されている Stöber 法を選択した。シリカ源であるオルトケイ酸テトラエチルを用いて Scheme 1 に従いシリカナノ粒子を合成した。粒子の回収は APTES 添加前では遠心分離による沈殿回収が困難であるため、APTES 添加後の遠心分離により洗浄、回収、凍結乾燥を行った。得られたナノ粒子の直径は、動的光散乱法(DLS)を行うことで算出した。また修飾率は熱重量分析(TGA)から見積もった。

DABA による表面修飾は我々の過去の報告[1]と同様、Scheme1 に従った。

- 表面修飾シリカナノ粒子複合膜の作製と気体透過特性評価

今回作製した表面修飾シリカナノ粒子を、ポリマーマトリックスであるポリイミド(6FDA-3MPA)との総量に対し 20wt%の含有量で添加し、溶媒キャスト法により複合膜を作製した。また比較として、前駆体シリカナノ粒子として扶桑化学工業製の PL-1(粒径 15 nm)に対し同様の表面修飾を行った粒子を用いた従来型の複合膜も作製した。

作製した複合膜および 6FDA-3MPA 単独の気体透過測定は CO₂ほか各種気体に対し、35°C, 76 cmHg で行った。

[結果と考察]

・ Stöber 法を用いた表面修飾シリカナノ粒子および複合膜の作製

Scheme 1 に従い、シリカナノ粒子を得た。DLS 測定より、平均粒径は 19 nm と算出された。この結果は、TEM 観察とほぼ一致した(data not shown)。

Fig. 1 には、従来の表面修飾シリカナノ粒子を用いた複合膜と今回新たに合成した Stöber 法を用いた表面修飾シリカナノ粒子複合膜の写真を示す。いずれも茶白色のやや不透明な膜として得られたが、新規 Stöber 法による表面修飾シリカナノ粒子複合膜のほうが、より均一な膜が得られ、粒子が高分子膜中でより高分散している様子が観察された。



Fig. 1 Photographs of (left) the composite membranes with PL1-based nanoparticles and (right) Stöber-based nanoparticles

・ 6FDA-3MPA/Stöber 法粒子複合膜の気体透過特性

Table 2 には、6FDA-3MPA 単独膜と 2 種の表面修飾シリカナノ粒子複合膜の気体透過特性結果を示す。粒子複合膜はいずれも 6FDA-3MPA 単独膜と比較して二酸化炭素透過係数(P_{CO_2})の向上が見られた。これは、膜内において粒子表面修飾部位からなる超高気体透過性の「ナノスペース」を形成したことに起因する。Stöber 法粒子を添加した場合、複合膜の気体透過性の向上幅は小さかった。一方で、複合膜の外観(Fig. 1)および断面 TEM 像(Fig. 2)から Stöber 法粒子添加の場合でより粒子が複合膜内部で均一に分散していることが明らかとなった。このことから Stöber 法粒子は分散性が非常に高いため、膜内において気体透過に寄与する連結性の高いナノスペースを形成しづらいことが示唆された。

Table 1. Gas permeation properties of 6FDA-3MPA and its composite membranes.

Membrane	P_{CO_2}	P_{CO_2}/P_{N_2}	D_{CO_2}	D_{CO_2}/D_{N_2}	S_{CO_2}	S_{CO_2}/S_{N_2}
6FDA-3MPA	590	20	11	1.2	52	17
6FDA-3MPA/Stöber composite	700	18	16	0.8	43	22
6FDA-3MPA/PL-1 composite	1020	18	26	0.9	39	20

※ P : Permeability coefficient (Barrer) = 1×10^{-10} [cm^3 (STP) $\text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg})$],

D : Diffusion coefficient = 1×10^{-8} (cm^2 / sec),

S : Solubility coefficient = 1×10^{-2} [cm^3 (STP) / $\text{cm}^3 \text{cmHg}$]

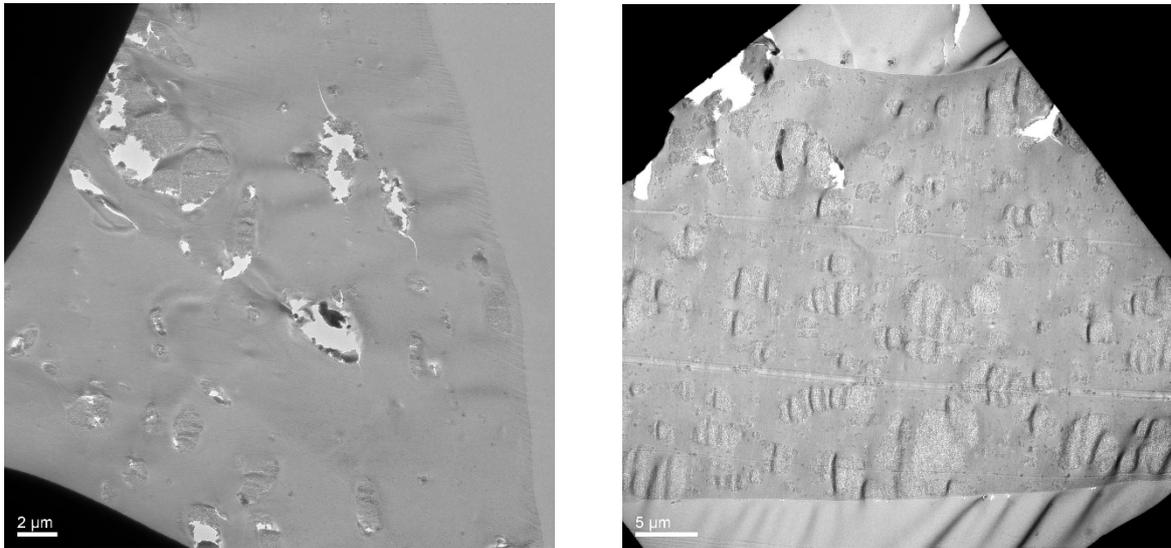


Fig. 2 Cross-sectional TEM images of (left) the composite membranes with PL1-based nanoparticles and (right) Stöber-based nanoparticles

[結論]

Stöber 法を用いて作製した表面修飾シリカナノ粒子複合膜は、ポリイミド単独膜より高い透過性を示したものの、従来の表面修飾ナノ粒子複合膜より低い CO₂ 透過性に留まった。Stöber 法で作製された粒子は分散性が高いことが TEM 観察等により明らかとなり、表面修飾シリカナノ粒子の分散性は複合膜内で形成されるナノスペースの連続性に寄与し、気体透過特性に大きな影響を及ぼしていることが示唆された。

[参考文献]

- [1] S. Hasebe, S. Aoyama, M. Tanaka, and H. Kawakami, *Journal of Membrane Science*, **536**, 148-155 (2017).
- [2] W Stöber, A. Fink, and E. Bohn, *Journal of Colloid and Interface Science*, **26**, 62-69 (1968).