

芳香族系高分子 CO₂ 分離膜の現在と未来

(首都大院 都市環境) 川上 浩良

【要旨】

通常の高分子膜である非多孔質高分子膜内の気体の透過は拡散溶解モデルに従う。その気体透過機構は、高分子の自由体積や高分子鎖や側鎖の局所運動による拡散性や溶解性の影響を受け、膜の分離性能が決まってきた。しかし、地球温暖化の原因である CO₂ 分離膜では、既存高分子膜の性能では極めて達成が困難である超高気体透過性が高分子膜に求められている。本稿では、ナノスペースを利用した新しい考え方に基づく高分子気体分離膜の設計について、我々の研究を中心に紹介する。

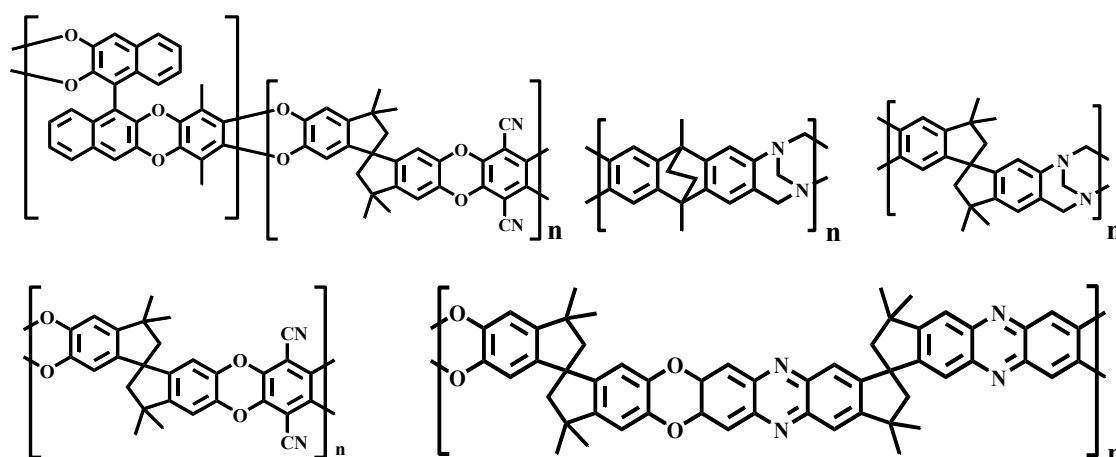
【緒言】

COP21 パリ協定では、今後気温上昇を「1.5℃未満」に抑える努力目標が示されたが、その実現には、CO₂ を全く排出しないエネルギー社会を構築する必要がある。その極めて高い努力目標を達成するためには、火力発電所等の大規模 CO₂ 発生源から CO₂ を分離・回収して、廃油田や海底等の地下に CO₂ を圧入して貯蔵する CO₂ 回収・貯蔵 (Carbon Dioxide Capture and Storage (CCS)) の開発が不可欠であるとされている。CCS で使用できる分離膜は石油増進回収分野や炭酸飲料原料、ドライアイス製造などに加え、植物工場における植物成長促進利用として、また強化地熱システム (作動流体として二酸化炭素を使用) 等でも必要な分離技術となる。また、CO₂ 分離性能に優れた気体分離膜は、他の気体 (H₂, O₂, N₂, CH₄ 等) 用分離膜としても用いることができるため、その応用範囲は極めて広い。

本講演では、芳香族高分子分離膜の現状の膜性能を紹介し、その限界と今後の膜設計について、我々が進めている膜内に新しい気体透過経路 (ナノスペース) の構築に基づく次世代型の芳香族系高分子 CO₂ 分離膜について紹介する。

【結果・考察】

現在、微多孔性高分子である PIM (Polymer of intrinsic microporosity) 系高分子は高気体透過性膜として最も注目されている高分子である。PIM 系膜の代表的な高分子の構造と気体透過特性を図 1 に示す。PIM 系膜は、高分子膜中に存在する固有な微細孔が非常に大きな表面積を持ち、その孔に気体が溶解することにより気体透過性が向上するといった特徴を有している。なぜ PIM 系高分子が注目されているかと言えば、製膜後に PIM 系膜をメタノール溶液に浸漬することにより高分子内の孔が押し広げられ、気体透過性が 5 倍程度向上するためである。しかしこのような前処理を施すと PIM 系膜の気体透過性は経時的な影響を受け、時間とともに著しく減少し処理前の気体透過性に近づくことが知られている。これは PIM の Physical Aging が原因であると考えられている。気体透過性が減少する理由は拡散性の減少に起因し、溶解性は経時的な影響を殆ど受けない。また As cast PIM-1 膜も殆どの気体で透過性は経時的に減少するが、He, H₂ のような小分子はむしろ増加することが明らかとなった。製膜後に残存する僅かな溶媒が徐々に除かれることによる影響であると考えられている。



PIM-1

図1 PIM系高分子の化学構造

近年、MMM (Mixed-Matrix Membrane) が盛んに研究されている。MMM とは高い気体分離性能や気体透過機能をもつナノ粒子を高分子膜内に含有した高分子複合膜をさす。近年、様々なナノ粒子が合成されるようになった結果、ナノ粒子の新しい機能が見い出され MMM の検討が非常に多く行われるようになった。しかし、MMM で用いられるナノ粒子の殆どの構造は孔を有する多孔性ナノ粒子である。つまり、多孔性ナノ粒子のナノ空間を利用して気体を透過、分離する気体透過機序である。シリカ粒子、ゼオライト、金属酸化物ナノ粒子、MOF(Metal-organic framework)などがナノ粒子の代表である。優れた気体分離特性を示すナノ粒子も一部にはあるが、注意すべき問題が2つある。1つは、比較的孔内のナノ空間が大きい粒子の場合、高い気体透過性は有しているのだから気体選択性を損なうことなく透過性を維持するか、と言う点である。そのために解決すべき課題としては

- (1) ナノ粒子の分散性を高め、粒子の凝集により形成される欠陥を抑制する
- (2) ナノ粒子とマトリックスである高分子間の相互作用を制御する
- (3) ナノ粒子濃度を膜内で高める

となる。もう1つの留意すべき点は、比較的孔内のナノ空間が小さく分子を閉じ込めて分離する透過機序の場合、気体吸着能には優れているが、透過性、特に拡散性が低いと高い透過性を実現することが難しいという問題である。これは MOF などで見られる現象である。この場合、高い気体透過機能を実現することはかなり難しくなる。

また、殆どの MMM でも一般的な高分子気体分離膜で見られる気体透過性と気体選択性の間に存在する Trade-off の関係が見られ、未だにその克服が極めて困難な状況にある。つまり、地球温暖化で用いる CO₂ 分離膜を従来の高分子材料や MMM で達成することは極めて困難である。

我々は、ナノ粒子表面を剛直な分子構造を用いて修飾することで高分子膜中に「ナノスペース」を形成させ、ナノスペースが持つ高い拡散性と溶解性により、非常に高い気体透過性の実現が可能であること明らかにしてきた(図2(a))。我々が合成するナノ粒子は、合成後

の表面構造の推定が容易である非多孔性ナノ粒子である。しかしナノ粒子自体は気体透過性を持たないため、ナノ粒子表面の修飾構造に加え、粒子集合体の形成には工夫が必要となる。一般的にナノ粒子を高分子膜中に添加すると、粒子が凝集体を形成することにより凝集体間隙が形成され気体選択性が著しく低下することが知られている(図 2(b))。これに対し、我々が作製した表面修飾ナノ粒子では、その表面修飾分子構造によりこのような空隙が生じず、かつクラスター(連続的なナノ粒子パスの形成)の連続性が増加することで複合膜の気体透過性は飛躍的に向上することが明らかになってきた(図 2(b))。

そこで、超高気体透過性膜を開発するため、表面修飾ナノ粒子を合成し、この粒子を PIM-1 と複合化させた新規 MMM を作製した。結果の一部を図 3 に示す。第一世代修飾を行った G1 粒子、第二世代修飾を行った G2 粒子共に気体透過性は、粒子濃度に依存して増加した。これは膜内での粒子のクラスター形成が要因であると考えられる。特に特定の濃度で気体透過性が Jump Up しており、クラスター形成を示唆する結果である。また気体選択性に注目すると、G1 粒子では気体透過率が向上してもその低下は見られず、Trade-off の関係は認められなかった。一方、G2 粒子では粒子濃度依存的に気体透過率が向上すると共に気体選択性も増加するといった、これまでの Trade-off の関係を打破する大変興味深い結果を示した。

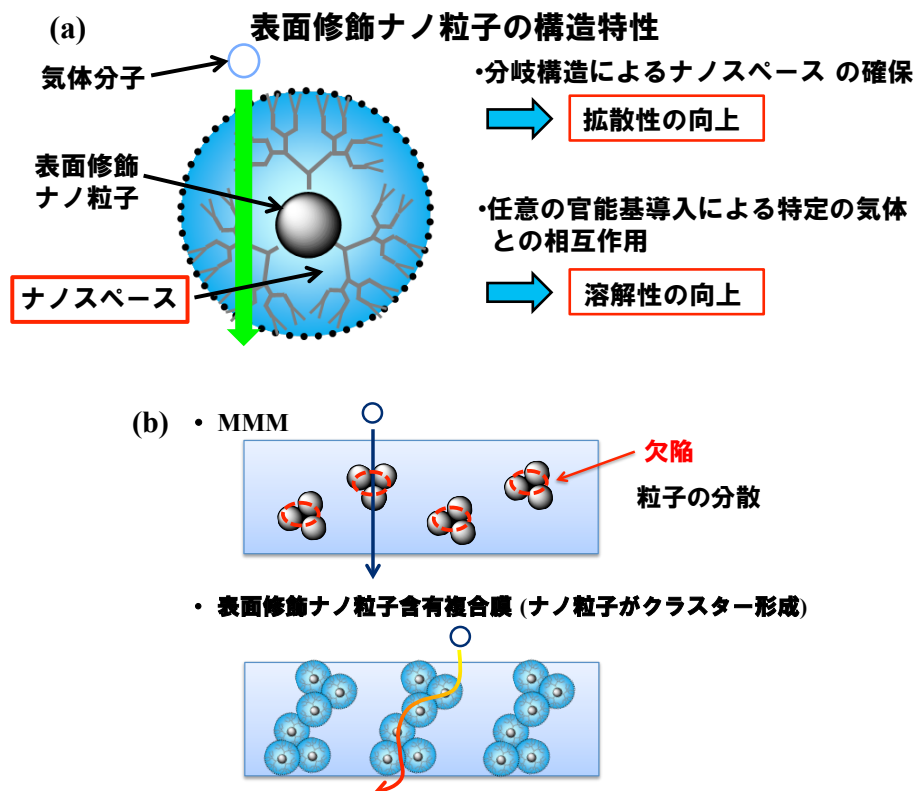


図 2 ナノスペースを有する表面修飾ナノ粒子の気体透過の概念図

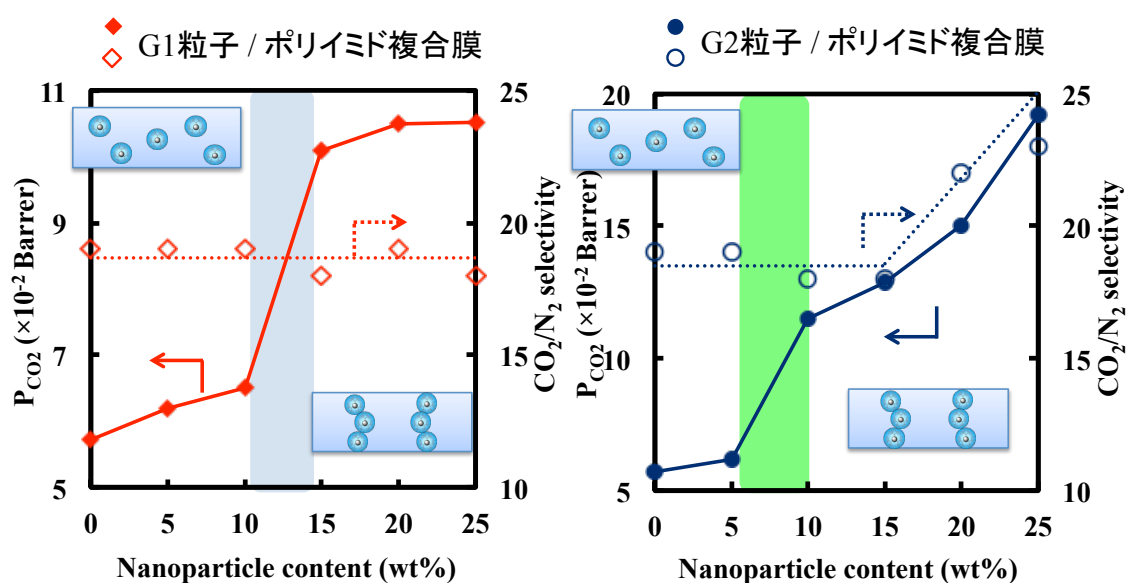


図3 表面修飾ナノ粒子含有PIM-1膜の気体透過性

【おわり】

ここで紹介したナノスペースを利用した超高気体透過分離膜は、 CO_2 分離回収だけではなく、(CO_2/CH_4)分離が必要な天然ガス分離やバイオガス分離、CCSと組み合わせた CO_2 フリー水素ガス精製など、環境、エネルギー両面で大きな貢献が期待できる。本稿で提案するガス透過機構は、分離膜開発の新しい膜設計指針に繋がるものであり、高分子膜科学の新しい分野を切り拓く可能性がある。

最後に、ナノ粒子合成でご支援頂いた日産化学並びに研究を進めてくれた研究室スタッフ、学生に感謝致します。本研究の一部はNEDO、科学研究費の援助を受け実施しました。

【参考文献】

- [1] 川上 浩良, ここまできた膜分離プロセス (共著), 化学工学会編, (2013).
- [2] 川上 浩良, 膜, **39**, 147 (2014).
- [3] 川上浩良, et al., ポリイミド・芳香族系高分子 最近の進歩 2015, 63 (2015).
- [4] 川上浩良, MATERIAL STAGE, **169**, 8-12 (2015).
- [5] H. Kawakami, et al., *J. Membr. Sci.*, 536, 148 (2017).