

Press Release

2014年9月10日

京都大学 物質-細胞統合システム拠点 (iCeMS)

排ガスを膜でキャッチ：空気洗浄技術、実用化に期待

京都大学（総長：松本紘）物質-細胞統合システム拠点（iCeMS）の Easan Sivaniah（シバニア・イーサン）准教授の研究グループは、マイクロポラスポリマー（PIM）と呼ばれる材料に特殊な熱処理を施し架橋構造を形成することで、世界最高性能のガス分離膜材料を作成することに成功しました。このガス分離膜（TOX-PIM1）は、従来用いられているガス分離ポリマー膜に比べてガス透過速度が約100倍（参照：図1）、ガス選択分離度も約2倍という極めて優れた性能を示しました。また熱力学的、化学的安定性も兼備しているために、ポリマー材料の寿命が飛躍的に伸び、膜交換にかかるコストを削減することも可能です。これにより、台頭するガス化学工業で求められる様々なガス分離に用いることができることが期待されます。

本成果は英国時間9月4日（木）午前10時（日本時間18時・9月5日朝刊）英オンライン科学誌「Nature Communications (ネイチャー・コミュニケーションズ)」で公開されました。

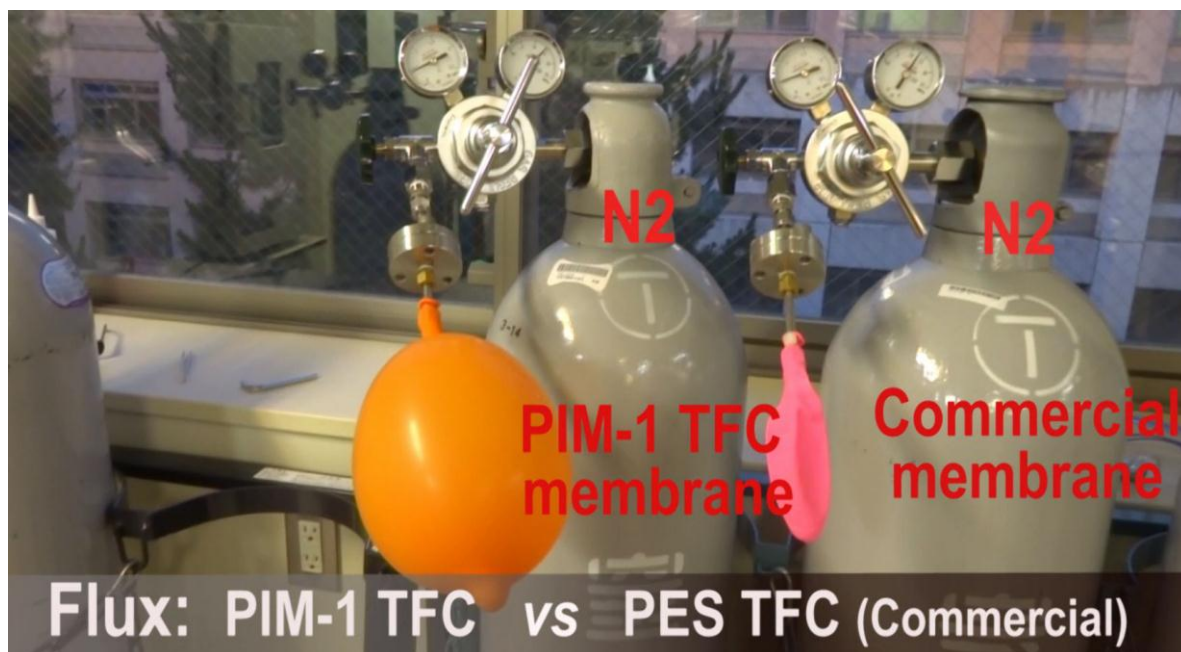


図1. PIM1 分離膜（左）と従来用いられているガス分離ポリマーとのガス透過分離速度を比較した様子。PIM1 を透過したガスの風船は、従来の膜に比べてガス透過分離速度が圧倒的に速く、大きく膨らんでいることがわかる。

1. 背景

日本のエネルギー政策は、東日本大震災における福島原子力発電所の事故を機に原子力発電から火力発電へと大きくシフトしました。しかし、火力発電は化石燃料を使用しているため、温暖化の原因となる温室効果ガスの一つである二酸化炭素排出量の増加が大きな問題となっています。世界的に見ても近年のエネルギー事情から石炭の使用に伴う二酸化炭素排出量の増が地球温暖化を促進し、抜本的な対策を講じることが求められています。このため、火力発電所をはじめとする固定排出源における有効な二酸化炭素分離回収技術の開発は、必要不可欠なものになっています。二酸化炭素を分離回収する際には、排気ガスに含まれる二酸化炭素と窒素をほぼ100%分離しなければなりません。現行行われているアミンによる分離方法は分離回収に大量のエネルギーがかかるため、二酸化炭素を回収しながら二酸化炭素を排出するというジレンマがあります。

そこで、これに代わるものとして注目を浴びているのが、膜分離技術です。しかし、現在実用化されているガス分離膜は、ガス透過速度と選択分離率が低いため実用化には至ってはいません。実用化にはガス分離膜の性能を激的に上げることが喫緊の課題となっています。また二酸化炭素分離だけではなく、火力発電やエンジンの燃費向上に求められる酸素富化、水の電解による水素製造、ガスセンサー、リチウム空気電池、CO₂ 混合細胞培養なども求められており、高性能のガス分離技術が渴望されています。

マイクロポーラスポリマー (PIM) は、コスト面に優れていると同時に、優れたガス透過速度を誇るガス分離膜材料です。これは、PIMが不均一構造を持つことによって生じる大きな自由体積が図2のように互いに継がり、砂時計型分子ふるい構造を持つからです。

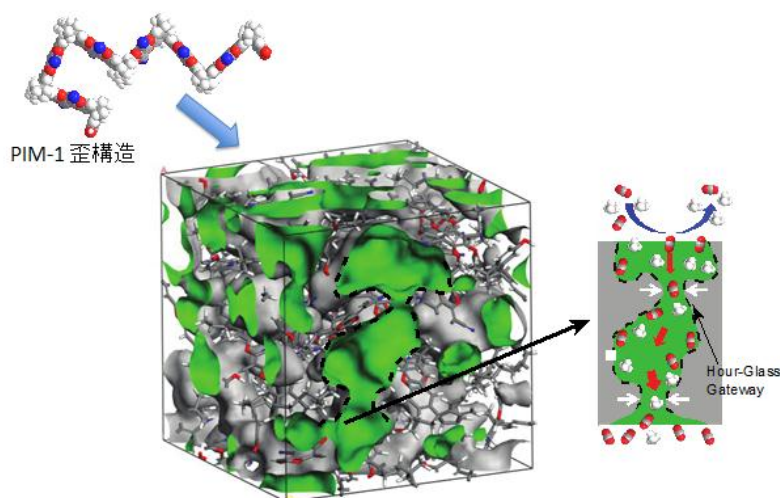


図 2. PIM1

2. 研究内容

PIMの利点は、上記のように大きな自由体積による砂時計型分子ふるい構造がもたらす高いガス透過速度です。中でも優れた性能を示すものとしてPIM1が特に注目されています。PIM1はガス分離速度が非常に高いものの、ガス選択分離率は従来用いられているガス分離膜と同等程度であるため、PIM1のガス透過速度を保持したままガス選択分離率を上昇させる研究が数多くの研究者によってなされてきました。しかし、従来他のポリマー膜で用いられている熱処理法でマイクロポーラスポリマーであるPIM1のガス選択分離率を改良しようとする、利点である砂時計型分子ふるい構造を塞いでしまい、ガス透過速度が急激に下がってしまうという課題がありました。そこで、本研究ではPIM1の表面に図3のようなエーテル結合による架橋構造をもつ薄膜を作成し、砂時計型分子ふるいの入口に当たる部分に、さらなる分離層を作成することでガス選択分離率の向上を試みました。

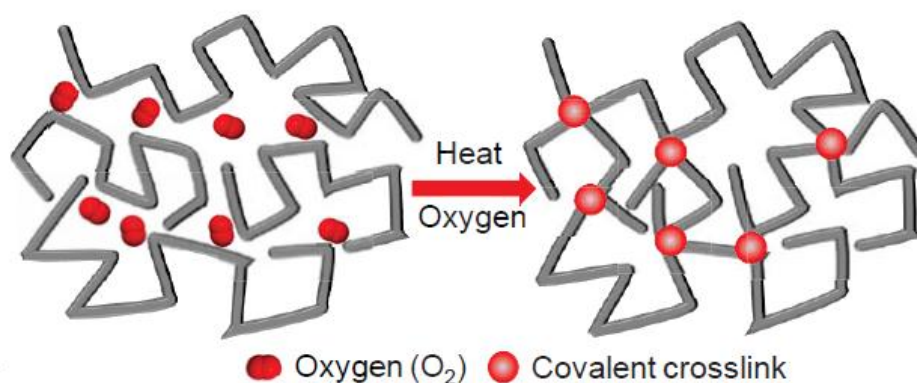


図3. PIM1 酸化共有結合による架橋構造

本研究では、熱処理の際に温度だけでなく空気中の酸素組成と圧力を制御しました。酸素量の可変により架橋密度や厚さを自在にコントロールできることを発見しました。これにより、膜はガス透過速度を損なうことなく、ガス選択率を制御でき、CO₂分離、O₂分離、H₂分離に非常に優れた性能を示しました。また、この共有結合層は、PIM1にゼオライト型のMOF（多孔性配位高分子）やシリカなどを複合させた複合膜にも作成することが可能であり、ガス選択分離率をさらに上昇させることに成功しました。さらに、この架橋構造を持つマイクロポーラスポリマー膜（以下、TOX-PIM1: Thermal-Oxidatively Crosslinked – PIM1）は熱力学的にも非常に安定であり、また、様々な有機溶媒に対しても耐性があり幅広い応用が期待されます（図4）。

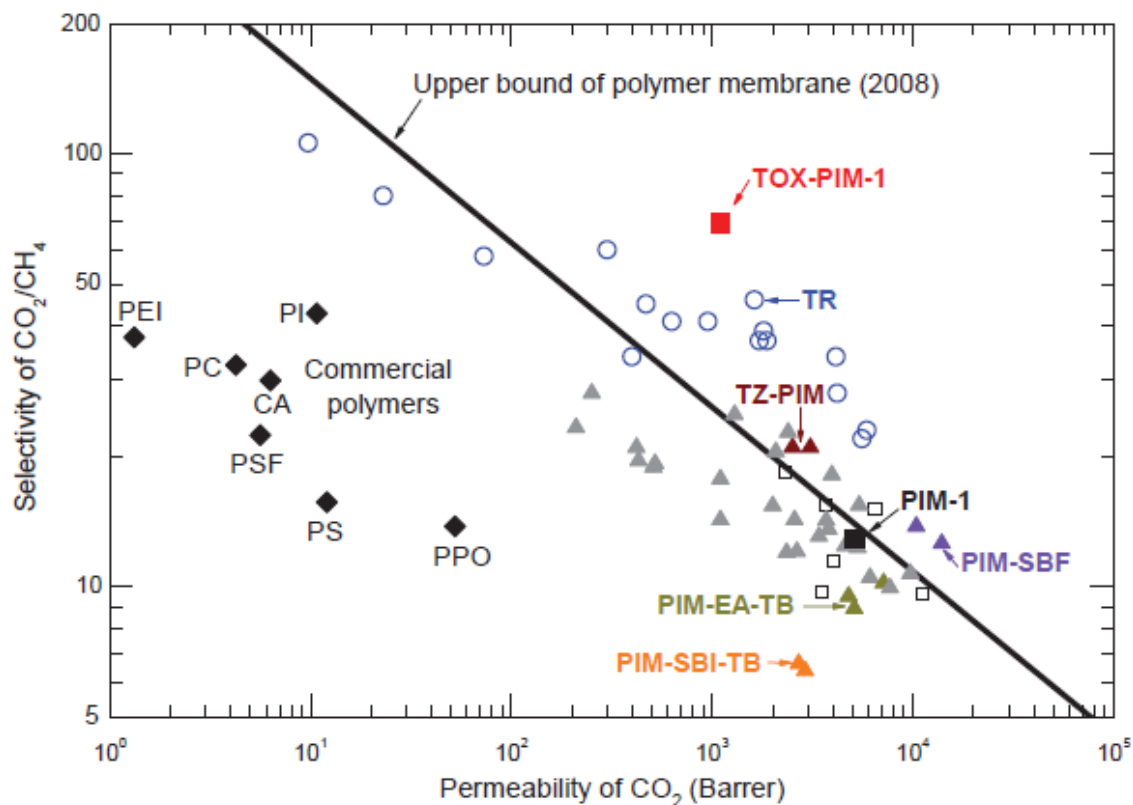


図 4. Upper bound

注：

Commercial Polymers：実用化されているポリマー

Upper bound of polymer membrane：ポリマー膜の性能上限

TOX-PIM1 (Thermal-Oxidatively Crosslinked PIM1)：熱によるエーテル結合の架橋構造をもつ PIM1

TR (Thermal Rearranged)：熱処理を施されたポリマー

TZ-PIM (PIM substituted with tetrazole groups)：テトラゾール基で置換された PIM

PIM-SBF (Spirobifluorene-Based PIM)：スピロビフルオレン基をもつ PIM

PIM-EA-TB (PIM with extremely rigid bridged bicyclic amines- Tröger's Base)：非常に頑丈な架橋二環アミン基とトレーガー塩基を持つ PIM

PIM-SBI-TB (PIM-Spirobisindane-Tröger's Base)：スピロビスインダンとトレーガー塩基を持つ PIM

3. 今後の展開

本材料は、非常に高いガス透過速度とガス選択分離率を有するため、以下の応用が期待されます (図5)。

- 1) CO₂/N₂ 分離：火力発電、鉄鋼、セメント製造から排出される CO₂ 分離。本膜分離技術で CO₂ 回収コストを現存技術の 1/1000 以下に削減可能
- 2) O₂/N₂ 分離：火力発電の燃焼効率上昇、そして自動車エンジンの燃費上昇
- 3) H₂/O₂ 分離：水素社会に向け水の電気分解によって生じる水素と酸素の分離による水素製造
- 4) CO₂/CH₄ 分離：天然ガスの液化、輸送配管の腐食で問題となる天然ガスに含まれる二酸化炭素の分離、現行の深冷分離、PSA などの代替として、プロセスの簡略化、低コスト化を実現する分離が可能で、シェールガスの台頭に対応
- 5) ガスセンサー：混合ガスの高速分離を可能にするセンサー
- 6) リチウム空気電池 (O₂ 透過膜)：10 倍の充電量向上と電池重量の低減を可能にする
- 7) CO₂ 混合細胞培養装置 (CO₂ 透過膜)：幹細胞生産のスケールアップをもたらす CO₂ の富化

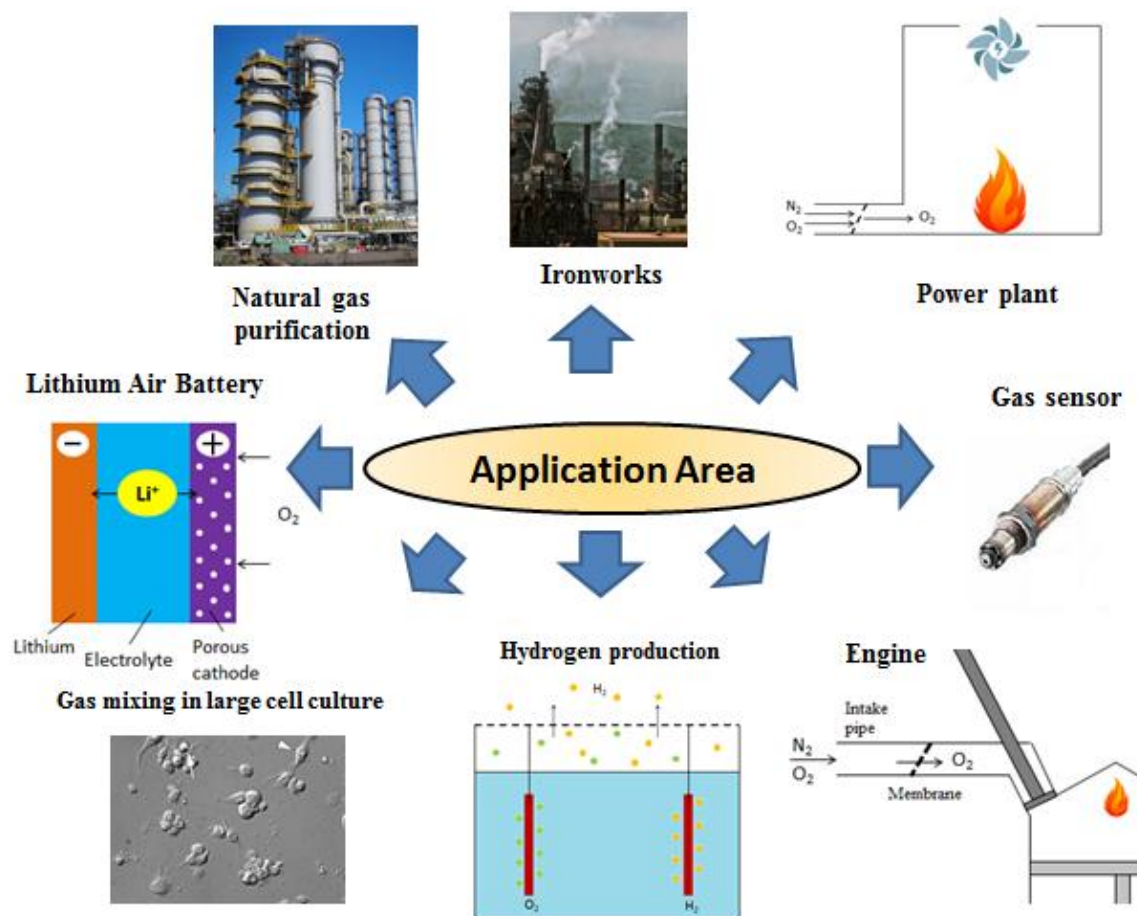


図 5. 今後の展開

注：

Natural gas purification: 天然ガス精製

Ironworks : 鉄鋼

Power plant : 火力発電

Lithium Air Battery : リチウム空気電池

Gas sensor : ガスセンサー

Gas mixing in large cell culture : ガス混合細胞培養

Hydrogen production : 水素製造

Engine : エンジン

論文タイトルと著者

“Controlled thermal oxidative crosslinking of polymers of intrinsic microporosity towards tunable molecular sieve membranes”

Qilei Song, Shuai Cao, Robyn H. Pritchard, Behnam Ghalei, Shaheen A. Al-Muhtaseb, Eugene M.

Terentjev, Anthony K. Cheetham, and Easan Sivaniah

Nature Communications | DOI: 10.1038/ncomms5813