

高温下で CO₂トラッピング能を有するセラミック系 CO₂高選択透過膜の創製

広島大学大学院先進理工系科学研究科 化学工学プログラム 教授 金指 正言

1. 緒言

化石燃料の消費に伴う大気中への過剰な CO₂排出は、地球温暖化や気候変動などの環境問題を引き起こす [1, 2]。また、天然ガス中に CO₂が含まれると発熱量が低下し、パイプラインの腐食の原因になるため大きな課題になっている。これらの問題を解決する有効な方法として、省エネプロセスでの CO₂の分離・回収が検討されている。CO₂の分離回収には、CO₂/N₂, CO₂/CH₄, H₂/CO₂などがあり [3, 4], 膜を用いた分離技術は、省エネルギー、連続運転が特徴であり、次世代の分離技術として注目されている [2]。

無機材料と有機材料を用いた CO₂分離膜の製膜法、透過特性がこれまでに多数論文報告されている [2, 5-12]。例えば、“Interface-Decoration-Layer”を製膜コンセプトとして作製された薄膜複合膜 (TFC) は、2860 GPU という高い CO₂透過率と CO₂/N₂ 選択性 28 を示した [13]。Wang らは poly(ethylene glycol)diamines をインターカレートした酸化グラフェン膜が、176 GPU の CO₂透過率と CO₂/CH₄ 選択性 70 を示すことを報告している [14]。促進輸送膜に関する研究報告では、Han らはナノチューブをハイブリッドすることで、構造安定性の向上に成功している [10]。しかし、プロセス強化の観点から、現状の CO₂分離膜の課題は CO₂透過性の向上であり [13], できるだけ高い CO₂透過率と適度な CO₂/N₂ 選択性を有する CO₂分離膜の開発が期待されている。

オルガノシリカ膜は、高い水熱安定性と優れた分子ふるい特性から注目されており、様々なガス分離への応用が期待されている [15-19]。Bis(triethoxysilyl)ethane (BTESE) を用いてゾル-ゲル法で製膜したオルガノシリカ膜は、CO₂/N₂ 選択性が 28, CO₂/CH₄ 選択性が 90 と適度な CO₂ 選択性を示すが、CO₂透過率は 10⁻⁷ mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹ (300 GPU)程度で、高透過化が必要である [20]。オルガノシリカ膜のマイクロポーラス構造および分離特性は、“スペーサー法”によって Si 間の橋架け基で制御することができる [18, 21]。研究者らは、炭素数の異なる橋架け基がオルガノシリカ膜の微細構造と透過特性に及ぼす影響を検討し、気体透過モデルより算出した膜の細孔径は、橋架け基の炭素数が増加するにつれて大きくなることを明らかにしている [22]。しかし、Si 間のカーボン数が 3 以上 (Si-C3-Si) になると、C3 基の折れ曲がりが生じ、細孔径、空隙構造を精密制御できず、高透過性が発現しなかった [22]。

近年、圧力、温度、電場などの外部刺激に構造応答性を示すフレキシブル有機金属フレームワーク (FL-MOF) が注目されている [23-25]。このような「構造応答性」は分離プロセスで利用可能で、2,2'-bis(4-carboxyphenyl)hexafluoro propane と zinc nitrate hexahydrate の自己集合から得られるフッ素系 MOF は、ペルフルオロ化合物が CO₂ と静電相互作用を示すため、N₂ に対して高い CO₂ の選択性を示した [24]。北川らは、このよ

うな材料設計にはファンデルワールス力, π - π スタッキング, 水素結合などの「相互作用」を導入することが重要としている。

$\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 複合セラミック膜は, 分子レベルで SiO_2 と ZrO_2 を複合化した複合酸化物で気体分離膜への応用が期待されている [26]。我々の研究グループでは, $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 複合セラミック膜において, ネットワーク構造をキレート配位子で修飾した状態では, 高分子的な透過メカニズムを示すことを明らかにし, キレート配位子を *in-situ* で炭化できる可能性を報告している [27]。熱分解によって生成したフリーカーボンにより, CO_2 分子と相互作用を示すことが期待でき, 本研究では図 1 に示す $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-acetylacetonate}$ を熱分解して炭化した $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ (以下, $\text{C-SiO}_2\text{-ZrO}_2$) の CO_2 吸着特性, マイクロポラス構造を評価した。 $\text{C-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ と CO_2 の相互作用は, 収着実験によって様々な温度で評価し, 50°C および 300°C における純ガス透過実験により CO_2 の透過特性を明らかにした。

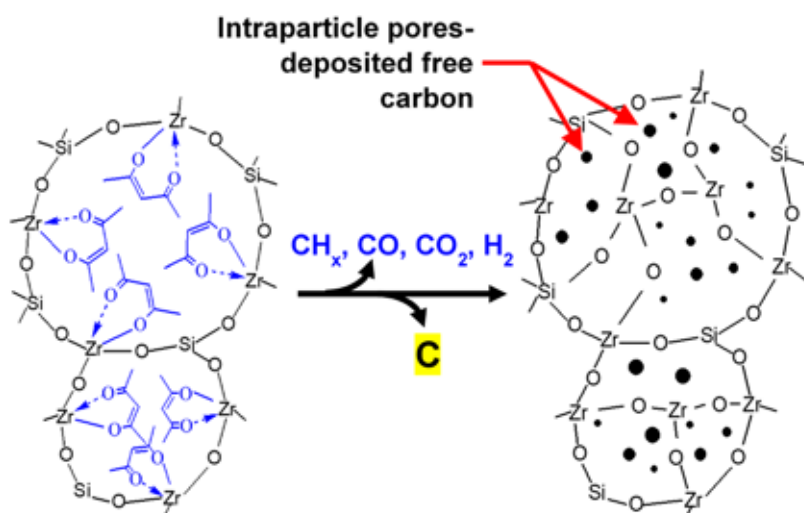


図 1 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-ac}$ から $\text{C-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ への熱分解とネットワーク形成概略図

2. 実験方法

2.1 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-ac}$ 粉末の調製と $\text{C-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 膜の製膜

$\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-ac}$ ゼルの調製は, 5 wt% の $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-ac}$ ポリマーゼル(以下 SZa4 ゼル)を 2 段階で調製した。第 1 段階では, ジルコニウム(iv) tert-ブトキシド溶液(ZrTB, 1-ブタノール溶媒 80%, Aldrich)をエタノール(5 wt%)中でアセチルアセトン(Hacac, 純度 99%, Aldrich)と室温で 1 時間反応させた(ZrTB/Hacac=1/4)。第 2 段階では, 純度 98% のテトラエトキシシラン (TEOS, Aldrich)の 5wt%溶液(溶媒:エタノール)を, イオン交換水と塩酸(37%, ナカライテスク)を触媒として, 以下の割合でアセチルアセトンで修飾したジルコニウム(iv) tert-ブトキシドと共加水分解・縮重合させた(TEOS/ZrTB/ H_2O /HCl=1/1/4/0.25)。加水分解, 縮重合反応は室温で 12 時間以上攪拌し行った。SZa4($\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-acetylacetonate}$)粉末は, SZa4 ゼルを $40\sim 50^\circ\text{C}$ で乾燥させることで調製した。Carbon- $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 粉末は, SZa4 粉末を所定の条件

(550, 750°C, N₂雰囲気)で25分間焼成して調製した。

Carbon-SiO₂-ZrO₂膜は、多孔質α-アルミナ管 (porosity, 50%; average pore size, 1 μm; outside diameter, 10 mm; tube length, 100 mm, Nikkato, Co., Japan) を用いて製膜した。2種類のα-アルミナ粒子 (大粒子:2 μm, 小粒子:0.2 μm) を, SiO₂-ZrO₂(Si/Zr=1/1)コロイドゾルをバインダーとしてコーティングし, 750°C, 空気雰囲気中で10分焼成することで, α-アルミナ粒子層を作製した。次に, SiO₂-ZrO₂(Si/Zr=1/1)コロイドゾルをコーティングし, 粒子層と同様に焼成することで中間層を形成した。分離活性層は, 1wt%SZa4ゾルを中間層上にコーティングし, 600ml min⁻¹のN₂ガスフロー下のもと550°Cで20分間焼成することで製膜した。

2.2 気体透過実験

図2に気体透過測定装置の概略図を示す。作製したCSZ550膜を200°C, 100ml min⁻¹のHeフロー下で約12時間保持して吸着水を除去した。CSZ550膜の純ガス透過試験は, 高純度ガス(H₂, He, CO₂, N₂, CH₄, CF₄, SF₆の順で)を用いて実施した。各ガスは, 50~300°Cの温度範囲で, 絶対圧200~500 kPaで膜モジュールの上流側に供給した。透過側の圧力は大気圧に保ち, 透過ガス流量は石鹼膜流量計(HORIBA-STECH, Japan)を用いて測定した。

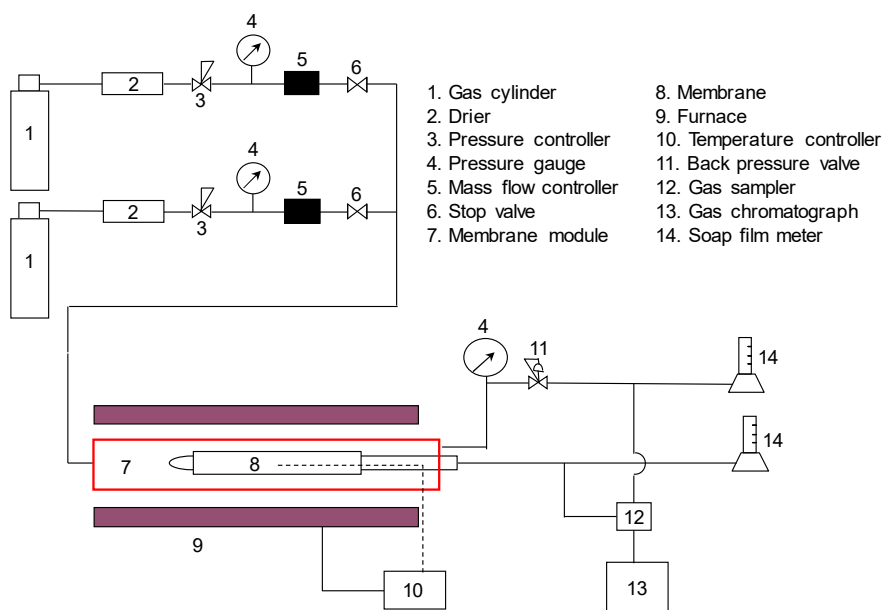


図2 気体透過測定装置の概略図

3. 結果と考察

3.1 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-ac}$ の $\text{C-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ への炭化と炭素状態の同定

図 3 に $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-ac}$, $\text{C-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ (550 および 750°C で熱分解) の CP-MAS- ^{13}C -NMR スペクトルを示す。 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-ac}$ は, ^{13}C - ^1H 双極子カップリングから生じる acac-キレートのエノール型とケト型の異なる官能基のピークが検出された。アセチルアセトンのケト異性体はカルボニル基($\text{C}=\text{O}$)が 2 つ存在するため, 遷移金属とキレート結合することができないが, エノール型のアセチルアセトンは, 1 つのカルボニル基($\text{C}=\text{O}$)と 1 つのエノール基($\text{C}=\text{C}-\text{OH}$)を有し, アセチルアセトネートを形成しやすいため, キレート形成が容易になる。 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-ac}$ スペクトルのピークを拡大すると非常に小さな強度を示し, 純粋なアセチルアセトンのスペクトルと比較して, acac-のエノール型が $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ に十分に配位されていることが明らかになった [28]。さらに, 550, 750°C で熱分解した $\text{C-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ のスペクトルは, ~130 ppm に幅広いピークを示し, 2 つのスピニングサイドバンドを示した。スピニングサイドバンドは, 芳香族やカルボニル C などの sp^2 混成 C 種に関連する異方性の化学シフトによるピークである [29]。これは, acac-の一部が sp^2 混成グラファイトカーボンへと変化していることを示すもので, ^{13}C - ^1H をデカップリングした DD-MAS- ^{13}C -NMR (dipolar decoupling mode) では, 非常にシャープなピークが確認された。550°C と 750°C で熱分解した $\text{C-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 試料は同様のスペクトルを示し, 化学的・物理的状态がほとんど変化しなかった。

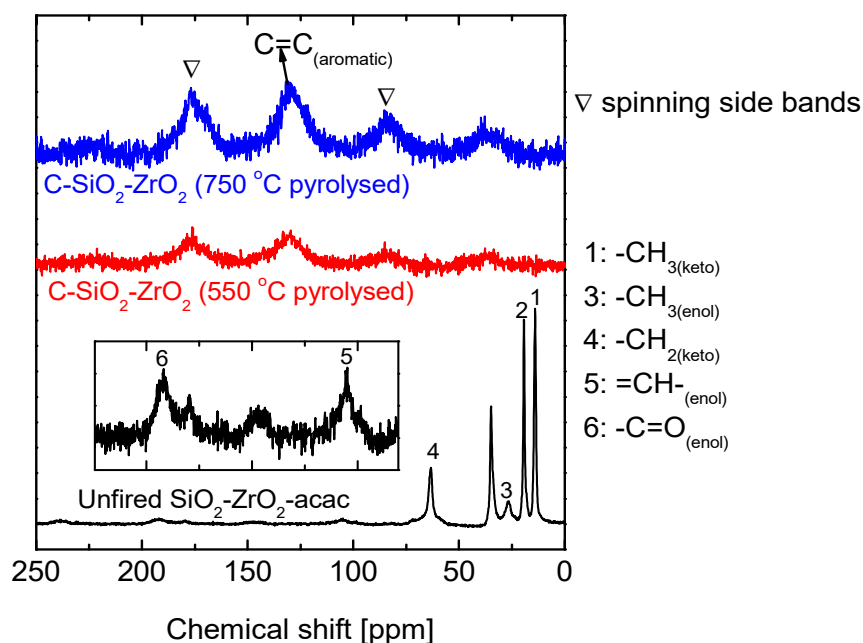


図 3 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-ac}$ と 550°C と 750°C で熱分解した $\text{C-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ の CP-MAS- ^{13}C -NMR スペクトル

図 4a～d は、カーボンナノ粒子の存在を検出するために用いた 5 nm スケールの $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-ac}$ (図 4a および 4b) と $\text{C-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ (図 4c および 4d) の TEM 顕微鏡写真における電子回折パターンを比較したものである。図 4b と図 4d は、図 4a と図 4c を高コントラストに変換したもので、粒子のエッジが確認できる。TEM 写真より、 $\text{C-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ ネットワーク内に高分散した 1 nm 以下のフリーカーボンが確認された。

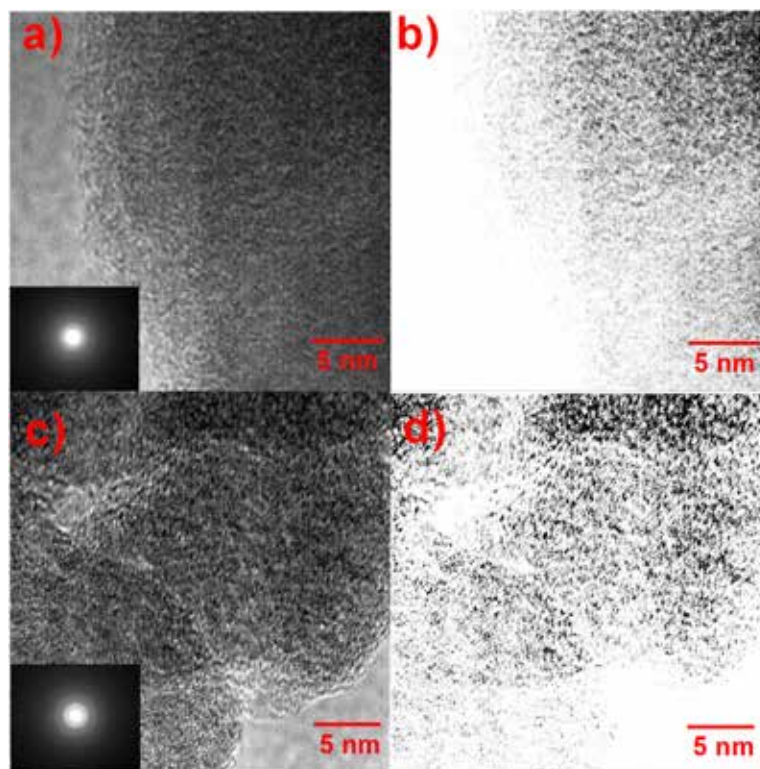


図 4 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-ac}$ の TEM 写真: (a) original; (b) high-contrast と $\text{C-SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-550}$: (c) original; (d) high-contrast (挿入図 電子線回折像)

3.2 $\text{C-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 膜における CO_2 の特異な透過特性

図 5 (a) に 25°C と 35°C における $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-ac}$ 粉末と $\text{C-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 粉末の吸着等温線を示す。どちらの試料も測定した圧力範囲において、Langmuir の I 型吸着等温線を示した。25°C と 35°C における $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-ac}$ の吸脱着等温線は可逆的で、 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-ac}$ の構造や表面に対する CO_2 吸着の影響はほとんどないことが示された。一方、 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-ac}$ を炭化した $\text{C-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ は、 CO_2 の吸脱着等温線は吸着量が少ないにもかかわらず、大きなヒステリシスを示した。 CO_2 の臨界温度 (31°C) を超える温度でヒステリシスが存在することから、毛管凝縮でなく、 CO_2 吸着に伴う $\text{C-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 構造変化の可能性が示唆された。Culp らは、ホスト-ゲスト相互作用がホスト格子の形状変換をエネルギー的に補償できる場合、ホスト構造がゲスト分子の形状に適合する可能性があることを報告している [30]。

図 5 (b) に 25, 30, 35°C で Clausius-Clapeyron 式を用いて算出した $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-ac}$ と $\text{C-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ への CO_2 吸着熱を示す。 $\text{C-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ の CO_2 吸着熱は、 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-ac}$ の $\sim 34 \text{ kJ mol}^{-1}$ に比べ、極めて大きい値を示した ($\sim 170 \text{ kJ mol}^{-1}$)。Lin らは CO_2 の化学吸着に必要な理論ポテンシャルエネルギー面 (PES) バリアを $\sim 350 \text{ kJ mol}^{-1}$ と報告しており [31], $\text{C-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ への CO_2 吸着熱は格子構造を変形させて吸着を可能にするのに十分なエネルギーであると考えられる。

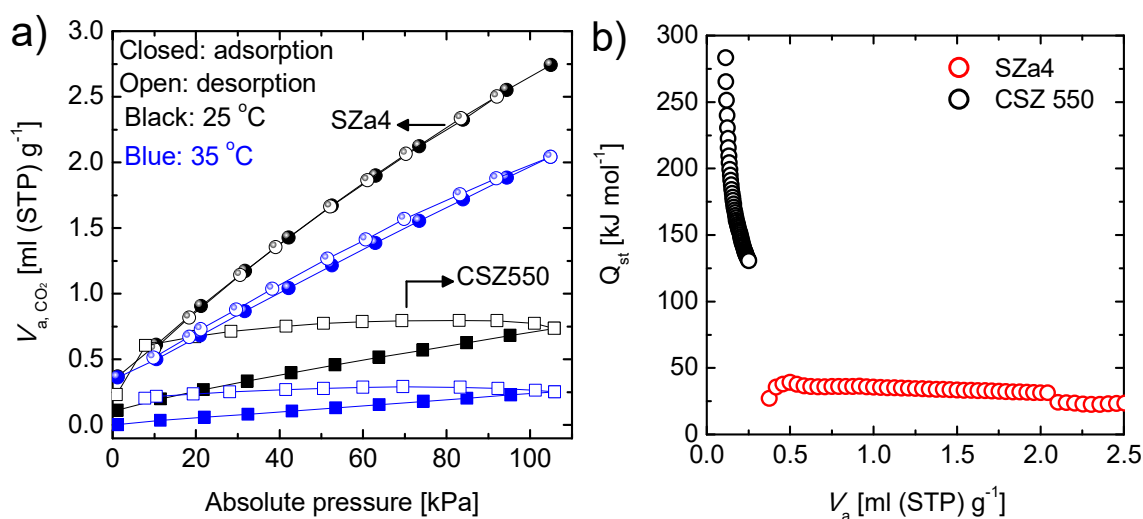


図 5 (a) 25°C と 35°C で測定した $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-ac}$ 粉末と $\text{C-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 粉末への CO_2 吸脱着等温線 (b) 25, 30, 35°C での $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-ac}$ と $\text{C-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 粉末の CO_2 吸着熱

図 6 (a), (b) に $\text{C-SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-550}$ 膜を用いて 50°C と 300°C で He , H_2 , CO_2 の純ガス透過率の絶時変化を上流圧力 200 kPa で測定した結果を示す。いずれの測定温度においても CO_2 については、経時的に透過率が減少し、定常状態に達する傾向が確認された。これは、細孔内に吸着した CO_2 による自己透過阻害が発現し、 CO_2 の透過が阻害されていることを示唆している。50°C において CO_2 透過率が定常値に達した後で、 He と H_2 透過率の経時変化を測定した結果、 He と H_2 はそれぞれ初期値の約 65% と 79% までしか回復しなかった。これは、吸着した CO_2 が He と H_2 の透過を阻害する効果が発現したためと考えられる。300°C においても He と H_2 の透過率がそれぞれ 80% と 83% までしか回復しなかったことから、従来のシリカ系多孔膜とは異なり 300°C においても強い CO_2 吸着により透過ブロッキングが発現することが明らかになった。

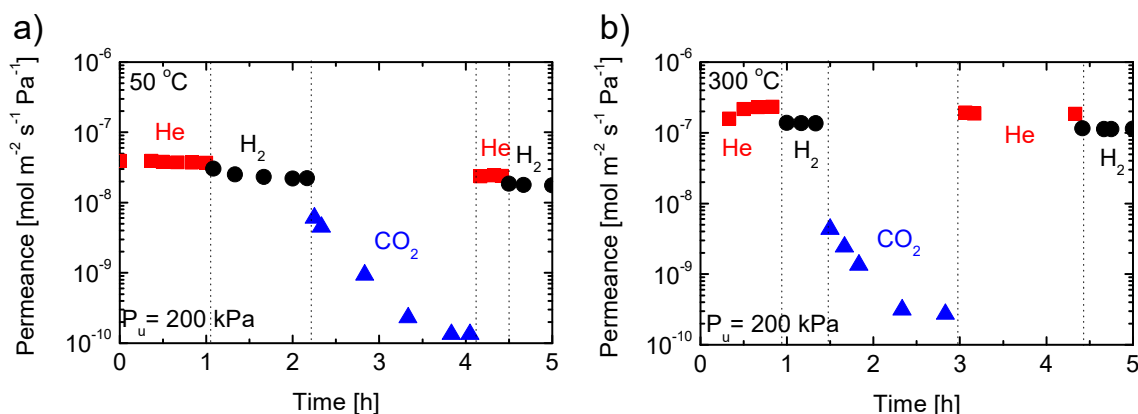


図6 C-SiO₂-ZrO₂-550膜における50°C (a) と300°C (b) での純ガス (He, H₂, CO₂) 透過率の経時変化

4. 結論

本研究ではSiO₂-ZrO₂-acetylacetonateを熱分解して炭化したC-SiO₂-ZrO₂のCO₂吸着特性、マイクロポーラス構造を評価した。C-SiO₂-ZrO₂とCO₂の相互作用は、吸着実験によって様々な温度で評価し、50°Cおよび300°Cにおける純ガス透過実験によりCO₂の透過特性を明らかにした。TEM分析より550°Cで炭化処理することで、C-SiO₂-ZrO₂ネットワーク内に1 nm以下でフリーカーボンを高分散させることが可能であった。C-SiO₂-ZrO₂は、CO₂の吸脱着等温線は吸着量が少ないにもかかわらず、大きなヒステリシスを示し、CO₂吸着に伴うC-SiO₂-ZrO₂の構造変化の可能性が示された。C-SiO₂-ZrO₂-550膜は、細孔内に吸着したCO₂による自己透過阻害が発現し、300°CにおいてもHeとH₂の透過率がそれぞれ80%と83%までしか回復しなかったことから、従来のシリカ系多孔膜とは異なり強いCO₂吸着により透過ブロッキングが発現することが明らかになった。

謝辞

本研究は2021年度の公益財団法人 JFE21 世紀財団の技術研究助成により行われました。ここに感謝の意を表します。

参考文献

1. K. Xie, Q. Fu, G.G. Qiao, P.A. Webley, J. Membr. Sci., 572 (2019) 38.
2. T.C. Merkel, H. Lin, X. Wei, R. Baker, J. Membr. Sci., 359 (2010) 126.
3. M. Pera-Titus, Chem. Rev., 114 (2014) 1413.
4. Q. Chen, M. Luo, P. Hammershøj, D. Zhou, Y. Han, B.W. Laursen, C.-G. Yan, B.-H. Han, J. Am. Chem. Soc., 134 (2012) 6084.
5. S. Bandehali, A. Moghadassi, F. Parvizian, S.M. Hosseini, T. Matsuura, E. Joudaki,

- J. Energy Chem., 46 (2020) 30.
6. M. Vinoba, M. Bhagiyalakshmi, Y. Alqaheem, A.A. Alomair, A. Pérez, M.S. Rana, Sep. Purif. Technol., 188 (2017) 431.
 7. S. Kim, S.H. Han, Y.M. Lee, J. Membr. Sci., 403 (2012) 169.
 8. L. Yu, M. Kanezashi, H. Nagasawa, M. Guo, N. Moriyama, K. Ito, T. Tsuru, ACS Appl. Mater. Interfaces, 11 (2019) 7164.
 9. M. Guo, M. Kanezashi, H. Nagasawa, L. Yu, J. Ohshita, T. Tsuru, J. Membr. Sci., 611 (2020) 118328.
 10. Y. Han, D. Wu, W.S.W. Ho, J. Membr. Sci., 567 (2018) 261.
 11. Y. Han, W.S.W. Ho, , J. Polym. Sci., 58 (2020) 2435.
 12. S. Rafiq, L. Deng, M.B. Hägg, ChemBioEng Reviews, 3 (2016) 68.
 13. Y. Ji, M. Zhang, K. Guan, J. Zhao, G. Liu, W. Jin, Adv. Funct. Mater., 29 (2019) 1900735.
 14. S. Wang, Y. Xie, G. He, Q. Xin, J. Zhang, L. Yang, Y. Li, H. Wu, Y. Zhang, M.D. Guiver, Angew. Chem. Int. Ed., 56 (2017) 14246.
 15. X. Ren, T. Tsuru, Membranes, 9 (2019) 107.
 16. T. Tsuru, J. Chem. Eng. Jpn., 51 (2018) 713.
 17. M. Guo, M. Kanezashi, Membranes, 11 (2021) 310.
 18. M. Kanezashi, K. Yada, T. Yoshioka, T. Tsuru, J. Am. Chem. Soc., 131 (2008) 414.
 19. I. Agirre, P.L. Arias, H.L. Castricum, M. Creatore, E. Johan, G.G. Paradis, P.H. Ngamou, H.M. van Veen, J.F. Vente, Sep. Purif. Technol., 121 (2014) 2.
 20. X. Yu, H. Nagasawa, M. Kanezashi, T. Tsuru, J Mater. Chem. A, 6 (2018) 23378.
 21. H.R. Lee, M. Kanezashi, Y. Shimomura, T. Yoshioka, T. Tsuru, AIChE J., 57 (2011) 2755.
 22. M. Kanezashi, Y. Yoneda, H. Nagasawa, T. Tsuru, K. Yamamoto, J. Ohshita, AIChE J., 63 (2017) 4491.
 23. Kitagawa, K. Uemura, Chem. Soc. Rev., 35 (2005) 109.
 24. C. A. Fernandez, P. K. Thallapally, R. K. Motkuri, S. K. Nune, J. C. Sumrak, J. Tian, J. Liu, Crys. Growth Des., 10 (2010) 1037.
 25. G. A. Craig, P. Larpent, S. Kusaka, R. Matsuda, S. Kitagawa, S. Furukawa, Chem. Sci., 9 (2018) 6463.
 26. K. Yoshida, Y. Hirano, H. Fujii, T. Tsuru, M. Asaeda, J. Chem. Eng. Jpn., 34 (2001) 523.
 27. S. Lawal, M. Kanezashi, H. Nagasawa and T. Tsuru, J. Membr. Sci., 599 (2020) 117844.
 28. X. Tao, W. Qiu, H. Li, T. Zhao, Polym. Adv. Technol., 21 (2010) 300.

29. J. C. C. Freitas, F. G. Emmerich, G. R. C. Cernicchiaro, L. C. Sampaio, T. J. Bonagamba, *Solid State Nucl. Mag.*, 20 (2001) 61.
30. J. T. Culp, M. R. Smith, E. Bittner, B. Bockrath, *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (2008) 12427.
31. S. C. Xu, S. Irle, D. G. Musaev, M. C. Lin, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 21135.