

研究成果報告書

研 究 題 目		実 施 年 度	
		2021	年度
代表研究者	所属	山口大学大学院創成科学研究科	
	氏名	熊切 泉	印
<p>1. 研究の目的・背景</p> <p>目的：高性能な二酸化炭素（CO₂）分離用複合膜の設計指針を提案する この為に、本研究では以下を行った。</p> <ul style="list-style-type: none"> ▶ 計算用の複合膜のモデルの構築と、膜性能計算の簡略化による計算時間の短縮 ▶ 実験値と計算値の比較による複合膜の微細構造や、フィラーによる膜性能の向上機構の解明 ▶ 高機能な CO₂ 分離複合膜を得るための、フィラーの特性や膜構造の提案 <p>背景：</p> <p>気候変動への国際的な枠組みとしてパリ協定が採択され、低炭素社会の実現は世界的な喫緊の課題の1つとなっている。国内でも、2050年カーボンニュートラルを達成するための様々な技術開発や実証検討が進んでいる。大気中への温室効果ガス排出量の削減を実現するためには、火力発電などの排ガスや、シェールガス・バイオガスからの二酸化炭素（CO₂）分離を安価に行える技術が求められている。CO₂ 分離で一般的な吸収液や吸着材を用いたプロセスは、吸収液や吸収材の熱による再生を必要とする。これらに対し、膜分離法は熱再生が不要な連続操作が可能な分離方法で、省エネルギーな分離プロセスとして期待されている (D.Sholl, R. Lively, Nature, 2016)。膜プロセスの実現には、高機能で安定な膜を、安価に大面積作成できる技術開発が必要である。</p> <p>従来の高分子膜は性能に限界がある。そこで、より高機能な膜を安価に大面積合成できる手法として、高分子に様々なフィラーを混入した複合膜の開発研究が世界的に活発に行われている。一方、複合膜の微細構造やその膜性能への影響は不明確な点が多く、材料の選定や、膜の微細構造の指針は明らかではない。このため、様々な高分子とフィラーの中から新しい組み合わせを試みた試行錯誤的な報告が多い。</p> <p>本研究は、計算シミュレーションと実験を相互補完的に用いて、膜のマイクロ構造から透過機構を解明し、複合膜の設計指針を示すことを目的とする（独自性）。本研究では高分子/多孔質な金属有機構造体(MOF)/イオン液体からなる新しい複合膜（新規性）を例として、膜の微細構造が CO₂ 分離透過性に与える影響を明らかにし、高機能な膜の設計指針（フィラーの選択や膜構造）を提案（独自性）し、開発を促進する。</p>			

2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

高分子にポリスルホン（PSf）、多孔質な金属有機構造体(MOF)に ZIF-8、イオン液体に[EMIM]⁺[DCA]⁻と[EMIM]⁺[Tf₂N]⁻を用いた。まず、ZIF-イオン液体複合材料の単成分ガス吸着を計算した。力場に COMPASS を用いたところ、ZIF-イオン液体複合材料のシミュレーションは、実験値を再現した（図 1、白抜き：シミュレーション、黒塗り：実験値）。尚、実験値は、単成分ガスの透過性と拡散係数から溶解拡散モデルを用いて求めた。

次に、ポリマー中に、ZIF-8 とイオン液体を分散した膜モデルを構築した。図 2 には ZIF-8 の細孔内にイオン液体が吸着している複合材料（左、IL-cav.）と、ZIF-8 の表面にイオン液体が吸着している複合材料（右、IL-cov.）がポリマーに分散しているモデルを示す。尚、透過型電子顕微鏡(TEM-EDS)による複合膜の構造解析では、ポリマー中に ZIF とイオン

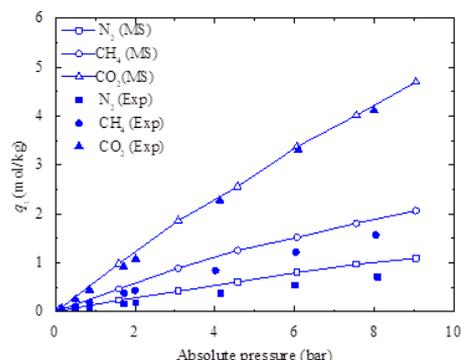


図 1 単成分ガスの吸着等温線（●：実験、○：本シミュレーション）

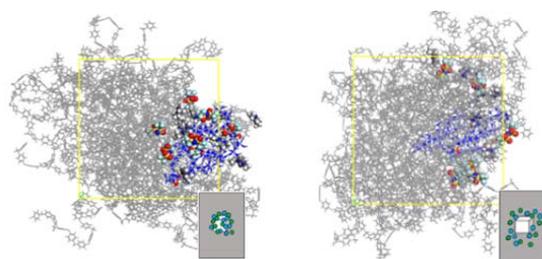


図 2 高分子-MOF-イオン液体複合材料のモデル

液体が分散していることはわかったが、詳細な構造はわからなかった。

分子運動を無視して構造を固定すると計算時間を短縮できる。構造を固定して吸着性と拡散性を計算し、それらの積から透過性を求めても、PSf 膜の実験結果の傾向を再現できることが分かった。高分子-ZIF-イオン液体複合材料の CO₂ 選択性は、イオン液体が ZIF の細孔に侵入していると仮定したモデル(IL-cav.)が実験値を最もよく再現した。一方、イオン液体が ZIF 表面に吸着し、内部に入らない構造(IL-(high)-cov.)を作成できれば、膜の CO₂ 分離性能は既報の値（図 3 中の直線）を超えることが示唆された。

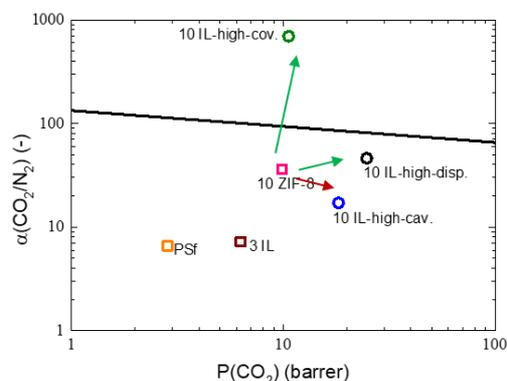


図 3 複合材料構造と CO₂ 分離透過性の関係

シミュレーションを用いることで、実験からは解析が難しい膜の微細構造（ZIF とイオン液体の位置関係）を推察できた。異なるイオン液体や微細構造を用いた計算から、より高い CO₂ 選択透過性を示す可能性のある膜構造を提案し、本研究の目的を達成した。

3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

表1に、助成決定額と支出を示す。経費は主に計算モデルの構築に必要なソフトウェアの購入に充て、他に分析用サンプル作成に必要な使い捨てのガラスやポリマー資材を購入し、助成額をすべて使用した。

表1 予算と支出

予算		総額（円）
助成決定額	-	1,400,000
支出		
購入物品	用途	価格（円）
BIOVIA Materials Studio Amorphous Cell	高分子構造のモデル化に用いたソフトウェア	1,399,200 (期間限定特別キャンペーン)
使い捨てガラス/ポリマー資材	膜材料分析用	800
計	-	1,400,000

4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

高分子に様々なフィラーを混入した複合膜は、高分子膜の分離透過性能を向上できる可能性があり、さらに、大面積の製膜もできるとして、検討が盛んに行われている。一方、高分子とフィラーの組み合わせは、混入する比率や微細構造までを含めると、ほぼ無限にある。

本研究では、シミュレーションと実験値の比較から膜の微細構造や分離機構が推測できること、CO₂分離性能を向上するための膜材質の選択や構造指針が得られることを示した。ただし、本研究では無欠陥な膜を想定しており、分子振動も考慮していない。今後、簡易な計算を行うために用いた仮定の妥当性を検証する必要がある。

シミュレーションと実験の補完的な利用は端緒がついたばかりであるが、複合膜の構造とCO₂分離性能を関連づける手法は、他の分離系、例えば、異性体分離などへも応用できる可能性がある。分離系に適した材料の選択できれば、試行錯誤による検討を減らすことができるので、新規な膜開発を促進できると期待できる。

5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

学会

“Molecular Simulations Study for CO₂-selective mixed matrix membranes with ionic liquids and metal-organic frameworks composites” Ortiz-Albo, P.; Cunha-Silva, L.; Takaba, H.; Kumakiri, I.; Crespo, J.; Neves, L., EURMEMBRANE, Copenhagen, Denmark, 28 Nov. – 02. Dec. 2021

投稿論文

“Grand-Canonical Monte Carlo Molecular Simulations of CO₂-selective Mixed Matrix Membranes with Ionic Liquids supported in Metal-Organic Frameworks” （準備中）