

NO.26



プルシアンブルー粒状吸着材でアンモニアを効率的に除去 悪臭よ、さらば!

Akira Takahashi / Tohru Kawamoto





多様な用途に応用可能なグリーン溶媒 イオン液体でCO₂をはじめ 各種のガスを吸収・分離

Mitsuhiro Kanakubo / Takashi Makino

NEW TECHNOLOGY **P12**



水素以外のガス分離や脱水にも応用可能 低コストで高性能!

超高純度水素が精製できる炭素膜

Miki Yoshimune





悪臭よ、さらば!

プルシアンブルー粒状吸着材でアンモニアを効率的に除去



KEY POINT



産総研はプルシアンブルーの結晶構造を改変し、粒状に加工して、アンモニアを効果的に除去する技術を開発した。結晶中の鉄を銅に置き換えることで安定に再生して繰り返し使用でき、コストの大幅な削減も可能となった。今後は豚舎や堆肥化施設など悪臭が発生する農業施設での実用化だけでなく、トイレ、ジム、病院、介護施設、さらに半導体工場などでの活用が期待される。



ナノ材料研究部門 ナノ粒子機能設計グループ 主任研究員 **- 店橋** 顕 Akira Takahashi



ナノ材料研究部門 ナノ粒子機能設計グループ 研究グループ長 **川本 徹** Tohru Kawamoto

セシウムや水を吸着するなら アンモニアも吸着できるはず

高橋 プルシアンブルーという物質は、葛飾北斎や歌川広重が使った紺青色の顔料として有名です。鉄と鉄がシアンを挟んでジャングルジム状につながった結晶構造を持つ物質で、もともとセシウムイオンや水分子をよく吸着する素材として知られていました。私たちは共同研究パートナーの関東化学株式会社(以下、関東化学という)とともに、このプルシアンブルーを悪臭物質であるアンモニアの吸着材として加工し、それをフィルターに用いた高性能な脱臭装置を開発しました。

川本 そもそもの発想は東日本大震災後だったよね。

髙橋 そうですね。プルシアンブルーをアンモニアの吸着材として用いるという発想は、2011年の東日本大震災後にセシウムの除去が課題となり、プルシアンブルーを用いたセシウムの吸着材を開発していた過程で生まれました。

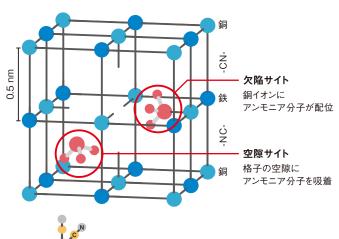
川本 セシウム吸着材としてのプルシアンブルーは、最終的に 無機ビーズや不織布などさまざまなかたちで実用化されました が、研究を始めた当初は、プルシアンブルーがなぜセシウムを選 択的に吸着するのか、そのメカニズムまではわかっていません でした。そこでプルシアンブルーの結晶構造やセシウム吸着作用について、詳細な観察と解析を行いました。すると、プルシアンブルーには0.5 nm程度の「空隙サイト(穴)」があちこちに空い ており、その穴がセシウムイオンや水をよく取り込むことで吸着

材として機能することが明らかになりました。

高橋 水とアンモニアはよく似た性質があります。私は、水を取り込むのならアンモニアも取り込めるだろう、しかも、プルシアンブルーは手の空いた(配位不飽和な)金属イオンを結晶内部に持つので、理論上は水分子と同様にアンモニア分子も取り込めるはずだ、と考えました。1グラムのプルシアンブルーが何グラムのアンモニアを取り込めるのかということは、計算で求めることができます。そこで計算してみると、「これは高性能なアンモニア吸着材になる!」と確信できたのです。

川本 「プルシアンブルーはアンモニア吸着材になると思う。そ

■ 銅プルシアンブルーの結晶構造



◆中央の「欠陥」部分に存在するはずだったプルシアンブルーの基本的な構成。なお、結晶構造の図では従来鉄に結合している CとN (シアン)を省略している。



の方向で研究開発してはどうだろうか」と、髙橋から話を切り出されたとき、即答はできませんでした。私が返事をしたのは1週間ほど後だったと思います。その間、理論的にいけそうか、マーケットはありそうかなどについて、私自身でも調べていたのです。その結果、理論的にもマーケット的にもいけそうだ、やってみよう、ということになりました。

有用であり、有害でもあるアンモニア

高橋 アンモニアは世界で年間に1.7億トン生産されている有用物質であると同時に、トイレ、畜産業の施設、病院や介護の現場で発生し、悪臭のもととなる有害物質でもあります。しかも悪臭防止法で特定悪臭物質(不快なにおいの原因となり、生活環境を損なうおそれのある物質)に指定されているほどで、10 ppmv程度、つまり1リットルの空気中に十万分の1リットルのアンモニアが含まれる濃度でも強い臭気を発します。日本産業衛生学会は、人の労働環境におけるアンモニア許容濃度を25 ppmvと定めています。このような有害物質であるアンモニアの扱いに困っている現場はすでにさまざまなところにあり、その吸着・脱臭には確実に用途があると考えました。

川本 髙橋はもともと肥料としての窒素の回収に興味があり、 その点からもアンモニアに注目していたのです。

髙橋 近年、大気汚染物質のPM2.5が問題になっていますよね。アンモニアもPM2.5の原因物質です。工場や自動車の排気ガスに含まれる窒素酸化物や硫黄酸化物が大気中でアンモニアと結びつくことでPM2.5が発生します。PM2.5を減らすために、私はその原因となる窒素を効果的に回収する方法を見

つけたいと考えていました。アンモニアの排出量を減らせれば、 PM2.5の発生も減らすことができます。つまり、直接悪臭で困っていない人にとっても、アンモニアを除去することは意義があることだとわかってきました。

一方でアンモニアの排出量のうち、日本では全体の60%、EUでは49%が畜産業から排出されています。EUはすでにアンモニア排出量の削減目標を制定しており、今後は日本でも具体的な削減目標が定められ、環境問題対策としてアンモニアの回収技術が求められる可能性があると考えています。

畜産業の現場で切実だった アンモニアの悪臭問題

川本 アンモニア吸着技術の用途をいろいろ検討したのですが、私たちはまず、畜産業のアンモニア対策から研究開発をスタートさせることにしました。それは、現場の農家の方々と話しているうちに、皆さんが悪臭にとても困っているとわかったからです。実際に豚舎や堆肥化施設が近隣から受ける苦情の半分以上が臭いについてです。もともとの農地の近くに後から住宅地ができたような場合でも苦情を受けるそうですし、新たに豚舎をつくろうとすれば、臭いを理由に近隣から反対され、なかなか適切な土地が見つからないそうです。臭いの問題は畜産農家にとって非常に悩ましい問題でした。

高橋 現在、アニマルウェルフェア(動物の健康)と生産性向上の観点から、豚舎のアンモニア濃度を人間の労働環境と同じ25 ppmv以下に保つことが推奨されています。アンモニア濃度が高いと、人間のみならず豚にとってもストレスになります。高いストレスは、病気のリスクを増し、豚の生育のスピードにも影響する可能性があるのです。

豚舎内にこもった悪臭を逃すためには、もちろん換気をすればよいわけですが、窓を開けると悪臭が漏れ近隣からの苦情が増えますし、冬なら室温が下がるので、豚の生育に悪影響が出てしまいます。かといって換気をしなければアンモニア濃度が上がり、豚が病気にかかりやすくなります。だから換気をせずに悪臭を取り除く技術が切実に求められているのです。そこで私たちは、密閉環境で悪臭を除去できる脱臭材の開発を始めました。

吸着性能が高く、繰り返し使用にも耐える 銅プルシアンブルー

髙橋 プルシアンブルーは、それ自体で高いアンモニア吸着性能をもっているのですが、私は分子構造に手を加えて、もともとあった空隙サイトのほかに、あえて一部を欠けさせて、欠陥サイトも増やしました。これによってさらにアンモニアを吸着しやすい結晶構造になり、吸着性能は1.7倍向上しました。

川本 プルシアンブルーは鉄と鉄がシアン分子により繋がったジャングルジム状の結晶構造ですが、鉄を他の金属元素に置き換えることも可能です。他の金属元素に置き換えたものを「プルシアンブルー類似体」といい、金属元素の色によって、さまざまな色の物質になります。どのプルシアンブルー類似体でもアンモニアを吸着することはできるのですが、それぞれ少しずつ性能は異なります。私たちは70種類以上のプルシアンブルー類似体を合成し、どれが最もアンモニア吸着材に適しているかを評価しました。

高橋 脱臭材として実用化するには、吸着性能だけでなく、コストや繰り返し使うための強度も考慮する必要があります。 畜産業の現場では一度に使用する量が多いことから、経済的な負担も考え、吸着材は使い捨てではなく、吸着したアンモニアを脱離してプルシアンブルーを再生させ、何度でも繰り返し使えるものの開発を目指しました。アンモニアを脱離させるには吸着材を薄い酸で洗浄するのですが、金属によっては吸着・再生の繰り返しを行う過程で脆くなり壊れてしまうものもありました。

川本 吸着したアンモニアをしっかり脱離させられるか、という 点は特に重要でした。吸った分を十分に出せなければ、使うた びにどんどん性能が落ちていくことになります。かといって使い 勝手を考えると、脱離するのにいくら費用や時間をかけてもよい というものでもありません。脱離の量や時間などさまざまな観点 からすべての類似体を評価し、たどりついた最適な物質が、鉄 を銅に置き換えた「銅プルシアンブルー」でした。「プルシアンブ ルー」といっても、銅の影響で茶色をしています。

髙橋 銅プルシアンブルーはアンモニアを吸着して、酸ではがして、また吸わせて……という繰り返しの使用にも十分に耐える強度をもっていました。また、アンモニアは弱アルカリ性なので吸着材にはアルカリ耐性が必要となりますが、銅プルシアンブ

ルーはプルシアンブルー自体よりも高いアルカリ耐性を示します。 アンモニア吸着性能もとても高く、銅プルシアンブルー1グラムあ たり10 ppmvの低濃度アンモニアを含む空気を5,000リットル処 理が可能です。これはイオン交換樹脂やゼオライト、活性炭と いった既存の代表的な吸着材の5~100倍という高い数値と なっています。

さらに、湿度の高い空気の中でも、乾燥している空気の中にあるときと同じぐらいアンモニアを吸着できるのも大きな特徴です。アンモニアと水の化学的な性質が似ているため、一般の吸着材の場合、湿度が高い環境では水を吸着してしまいます。そのためアンモニアの吸着性能が落ちてしまうのですが、私たちの開発した銅プルシアンブルーは、分子構造を改変して水よりもアンモニアを吸着しやすくしているので、水蒸気や他のガスが満ちている環境の中でも、アンモニアをしっかり吸着してくれます。 川本 銅プルシアンブルーでいこうと決まったら、いよいよ実際の豚舎で使える吸着材の開発のスタートです。セシウム吸着材を共同開発した関東化学が、再び一緒に取り組んでくれることになりました。

粒状にしても吸着性能はキープ 豚舎や堆肥化施設で、抜群の脱臭効果を発揮

高橋 密閉された豚舎を脱臭する装置としては、アンモニアの 混ざった豚舎内の空気を、ファンを回して銅プルシアンブルーを 入れたフィルターに送り、そこで脱臭された空気を再び豚舎に 戻すというシステムを構想しました。このとき、銅プルシアンブ ルーが粉体のままでは扱いづらく、再生するのも難しいため、粉



体とバインダー (接着材)を混ぜて練り、粒状に成形することに しました。もちろん、粒状にしたことで吸着性能が落ちてしまって は意味がないので、銅プルシアンブルーの粒子同士にうまく隙 間ができるように固める作り方練り方を、関東化学の方々に検 討していただきました。

川本 できた吸着材は、直径5 mmほどの茶色い粒です。脱臭性能が落ちていないか評価したところ、粒状にしても、粉体の吸着量の7~8割以上の量のアンモニアを吸着できることがわかりました。吸着性能はしっかり保たれていたので、これならいけると嬉しかったですね。

高橋 薄い酸を用いて30回以上再生しても壊れないことも確認できました。30回というのは実験期間が30日だったからで、 実際にはそれ以上の使用に耐える強度があるということがわかっています。

とはいえ、いかに効率よく再生させるかという方法を探すのには苦労しました。再生できることはわかっていましたが、ラボで少量の粉を洗うのと違って、実際に豚舎や堆肥化施設で使うのは10キログラム以上の量となります。ラボと同じやり方ではなかなか吸収したアンモニアを脱離できないので、水を循環させる自動洗浄装置なども新たに開発しました。

川本 洗浄に使う酸にしても、何を使ってもよいわけではありません。酸によって排水に流してよい濃度の基準がありますし、装

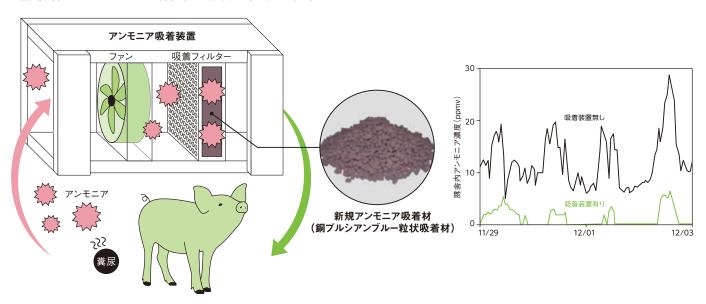
置が傷みやすくなる可能性もあります。もちろん酸の価格も無視できません。また、豚舎で大量に水を使ってしまうとコストも上がってしまいますし、環境面でもよくありません。再生に必要な水量も考慮する必要がありました。畜産農家が負担できるコストは豚1頭当たり何円までなのか、その点も計算して目安を立て、その中でハードとソフトの両面で試行錯誤を繰り返しました。

髙橋 実用化するとなると、法的なことも含めて制限がとても多いことを改めて実感しました。その中でいかに効率のよいものをつくれるか。それに挑戦することは、大変ですが実用化に近い成果を実感できるため、楽しいことでもありますね。

川本 豚舎に設置する吸着装置はシンプルな構造です。穴あき板で通気口を設けた縦60 cm×横50 cm×厚さ5 cmのステンレス製ケースにこの粒状吸着材を入れて「アンモニア吸着フィルター」をつくり、このフィルターをファンと組み合わせて吸着装置としました。今回はこのサイズで試しましたが、もちろん目的に応じたサイズのフィルターをつくることが可能です。

高橋 実験はそれぞれ40頭の豚を飼育中の2つの豚舎で行いました。2つの豚舎のうち一方に吸着装置を取り付け、吸着装置をつけない豚舎とのアンモニア濃度を比較する、という実験です。5日間実験を行った結果は、図のようになりました。吸着装置を使わなかった豚舎では最大で約30 ppmvという高いアンモニア濃度を示した一方、吸着装置をつけた方ではアンモ

■ 豚舎でのアンモニア吸着装置の概要とその試験結果



ニア濃度は5 ppmvをほぼ常に下回っていたのです。

豚舎だけではなく、湿度100%の堆肥化施設でも、このフィルターが排出ガスからアンモニアを除去できるかどうかの実験を行いました。堆肥化施設の排出ガスのアンモニア濃度は非常に高く、100 ppmv以上にも達します。さすがにフィルター1枚では難しいと考え、何枚使えばアンモニア除去が可能なのか調べることにしました。

その結果、フィルター1枚で100 ppmvが40 ppmvに下がり、 2枚では10 ppmvに、そして3枚使うと、ほとんど検出されないと ころまでアンモニア濃度を下げることができました。

川本 これまでの吸着システムには、ここまでコンパクトなサイズで、これほどの性能のものはなかったと思います。

回収した臭い(アンモニア)を再生

川本 現在、自治体や日本養豚協会、福島県の農業普及所な ど、多くの機関の協力を得て、悪臭の脱臭だけではなく、悪臭 が減ることで豚の育成効率がどう変わるか、ということについて の実証実験などを行っています。

プルシアンブルー粒状吸着材は、まだ市販する段階までは 至っていませんが、すでにサンプル提供は始めています。10月 以降はさらなる普及に向けて、使用マニュアルなども整備してい く予定です。

高橋 その他の用途としては、トイレやスポーツジム、医療機関や介護施設などで活用することを想定していますし、最近では発酵食品のアンモニア臭の除去など食品業界からの注目も集まっています。

さらに、博物館の内部や半導体工場など、腐蝕の原因とな

る低濃度のアンモニアを除去したいというニーズにも、この技術を活かせると考えています。半導体製造の現場では0.0001 ppmvというごくわずかなアンモニアがあっても、製造プロセスに影響が出るといわれています。そこまで低濃度だと鼻では判別できませんが、こうした場面にも私たちの技術は対応できるでしょう。

川本 さらに、回収したアンモニアをどう有効活用するかについても検討を始めています。例えば、この吸着材で下水からアンモニアを回収し、肥料として役立てることはできないか。下水道中のアンモニア濃度は0.1%程度なので、肥料にするには100倍程度に濃縮する必要がありますが、それができれば、乾燥させて肥料の材料にすることも可能になります。濃縮は私たちの技術の得意なところでもあり、私たちはいわば、臭いを資源へと再生する技術を開発しているということができます。

不要になった電子機器から希少鉱物を回収する「都市鉱山」という考え方がありますが、私たちは鉱物ではなく、大気中や水中に含まれる臭いを回収して、資源化しようとしているわけです。「臭いを資源に」というのは、非常に新しい概念ではないでしょうか。

高橋 このアンモニア吸着材は今、実用レベルに達しつつありますが、これはまだまだ始まりにすぎません。プルシアンブルーは、アンモニア以外のガスについても選択的に吸着できる構造へと設計することができますので、「こんなことできる?」という要望がありましたら、ぜひご相談いただければと思います。

川本 私たちの知らないニーズは、まだまだたくさんあると思います。アンモニアでも別のガスでも、ぜひ皆さんがお困りのニーズをお聞かせいただければ嬉しいです。お役に立てると思いますので、皆さんからのご連絡をお待ちしています。



YouTube

産総研チャンネル

「簡単に再生できる粒状吸着材で豚舎や堆肥化施設の空気をキレイに」も御覧ください。



KEY POINT



化学プロセスにおいてよく用いられる有機溶媒は毒性が高く、身体や環境への影響が大きい。

そのため有機溶媒に代わる、安全性の高いグリーン溶媒の開発が進められてきた。 そこで注目されているのが、液体状の塩であるイオン液体だ。産総研は、各種の化学プロセスに適した イオン液体と、それを用いた高効率な化学プロセスの開発に取り組んでいる。



化学プロセス研究部門 コンパクトシステムエンジニアリンググループ

金久保光央

Mitsuhiro Kanakubo



化学プロセス研究部門 コンパクトシステムエンジニアリンググループ 主任研究員

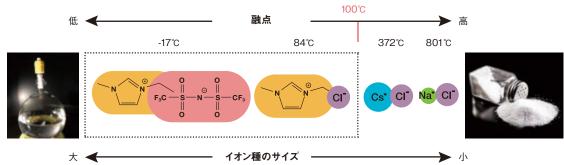
牧野貴至

CO2吸収にイオン液体を使って 地球温暖化対策に貢献する

温暖化は地球規模の課題であるが、この対策は1990年代後 半から加速し、多くの研究機関や企業が工場などの排ガスから CO2を分離・回収する技術開発に取り組み、いくつもの方法が 提案されている。しかし、一般的に用いられているアミン水溶液 による化学吸収法は、室温で吸収させたCO2を回収するために 120 ℃近くまで加熱する必要があり、吸収液の再生に大きなエネ ルギーコストがかかるのが問題だった。



■ イオンのみから構成され、室温近傍以下に融点を持つ液体の塩



「私たちはもともと、化学プロセスに 用いられる有機溶媒を超臨界CO2に置き換える研究を行っており、超臨界CO2 相に溶出しない触媒機能などを持った イオン液体を組み合せることで新しい化 学反応場ができるのではないか、と考え ました。そこで、イオン液体に高圧CO2を 作用させた時にどのようなことが起こる か?などという素朴な疑問を明らかにす ることから研究をスタートさせたのです」 と産総研化学プロセス研究部門コンパク トシステムエンジニアリンググループの金 久保光央は言う。

産総研が着目したイオン液体。一般的にはあまり耳なじみのない言葉だが、実は1990年代に発見されて以来、化学の世界で期待と注目を集め続け、研究開発が盛んに行われている化合物だ。

イオン液体とは一言で言うと塩である。といっても食卓塩(塩化ナトリウム)のような身近にある塩とは違う。イオン液体は、室温で液体になるように、有機構造を持たせた塩なのだ。食卓塩は無機塩だが、イオン液体は有機構造をもち、融点が室温以下になるように設計された塩である。

食卓塩のような無機塩は陽イオンと陰イオンが格子状にしっかり結びついているので室温では簡単に融けることはなく、固体である。しかし、塩に有機構造を持たせると融点が非常に低くなり、液体の状態を安定に保てるという画期的な発見がなされた。イオンのみで構成されるその塩は、「イオン液体」と名づけられた。

金久保らのグループは、イオン液体の溶媒としての性質に注目 し、さまざまな陽イオンと陰イオンからなるイオン液体を合成して は、機能や性能を評価した。分子構造を修飾して新たなイオン 液体をつくろうとしても、固体になってしまったり、合成したイオン 液体の性質が目指すものと異なったりなど、仮説通りにいかない ことも多かったという。

イオン液体を精密に評価する計測機器も、既製品に適当なものがなければ自分たちでつくった。同グループには多種多様な測定装置が備えられているが、高圧下でプロセス評価を行う装置についてはかなりの数を独自で開発している。それを可能とする産総研の高度な物性計測技術が、新しいイオン液体を設計するときのベースともなった。

合成と評価を繰り返す中で、イオン液体に少し手を加えると、 CO2をとてもよく吸収するようになることが明らかになった。

「これには驚きました。当時、イオン液体にCO2が多量に溶け込むということは、まだよく知られていなかったのです。この新しい現象に基づき、イオン液体を用いてCO2を選択的に吸収させて分離し、回収するプロセスに応用できるのではないかと思いました」

イオン液体を用いることで、CO2の分離・回収にかかるエネルギーコストを抑えられるのではないか。金久保はそう考えた。

そのためにはまず、CO₂を効率よく吸収・分離するイオン液体 を開発する必要があった。CO₂を選択的かつ多量に吸収する 分子構造は何通りも予想され、金久保らはそれらを合成しては、 高圧をかけたときにCO₂がどのように吸収されるかをさまざまな 方法で観察し、目の前で起きている現象の理解を深めていった。

「そのうち、どのような分子構造のイオン液体がより多くのCO2を吸収するのか、どのイオン液体が温和な条件でCO2を放散しやすいのかがわかってきました。そこで、イオン液体の組み合せや分子構造を少しずつ変えていくことで、CO2はもちろん、水蒸気などそれ以外のガスについてもよく吸収するイオン液体を設計

し、多様な分離プロセスのそれぞれに最適な新しいイオン液体 の開発を進めてきました |

新しいイオン液体は、アミン水溶液の代替としても利用でき、 100 ℃以下の温和な条件でCO2の大部分を回収できる。エネル ギーコストは従来の7割程度に抑えることができると期待される。

「CO2回収量も従来の2倍以上になり、回収時のエネルギーも 減らすことができました。このイオン液体を用いることで、プロセス 全体のエネルギーコストを大幅に削減できると考えられます!

現在までに産総研オリジナルのイオン液体は100種以上にの ぼり、そのうちの一部はすでにサンプル提供を行っている。それ ぞれのガスの吸収に最適なイオン液体を設計する過程で、ガス 分離以外の用途に利用できる新しいイオン液体の知見について も得ることができた。

人にも環境にもやさしいグリーン溶媒を 有機溶媒の代替に

さまざまな化学プロセスに使われる有機溶媒は有用ではある が、その反面、毒性が高く、吸い込むと、めまいや頭痛、意識障 害などを起こす危険性に加え、揮発したガスが引火しやすいと いうリスクもある。

「そのため世界各国で、有機溶媒に代わる溶媒の開発や、そ れを用いた新しい化学プロセス構築への取り組みが進められて きました。産総研でも、二酸化炭素や水などの超臨界流体をは

■ イオン液体の特徴と応用例

分離・圧縮プロセス 電気化学アプリケーション ・ガス分離・貯蔵 ·二次電池 ·太陽電池 液液抽出 ・執雷発雷など ・ヒートポンプ など イオン液体の特徴 • 幅広い温度 • 不揮発性、 範囲で液体 難燃性 機能性材料 バイオプロセス 優れた耐熱性、 ・ 広い電位窓 ・アクチュエーター ・バイオリファイナリー 化学的安定性 高いイオン伝導 ・ドラッグデリバリー など ·潤滑剤 • 多様な化学種を • 再利用が容易 ・帯電防止材など 溶解可能 ・低い比熱 気相に溶出しない 分析アプリケーション 化学反応・材料合成プロセス · 気相触媒反応

・クロマトグラフィー

·SEM など

じめとして、毒性が低く、環境負荷も低い"グリーン溶媒"を用い た省エネルギーの化学プロセスの提案を行ってきました。ここで 期待されている新しいグリーン溶媒が、イオン液体ですし

イオン液体がグリーン溶媒として適しているのは、蒸気圧がほ ぼなく、揮発性が非常に低いためだと金久保は言う。つまり、人 体や環境へのリスクが低い上、常温で気体にならないので燃え にくいのだ。さらに、幅広い温度範囲で液体状態を保つことがで き、耐熱性や化学的安定性に優れていて、電気伝導率も高いと いう特徴もある。

「いろいろな分子構造のものを作れるのも魅力です。イオン液 体は分子構造によって特性が異なるため、さまざまな用途に応じ て最適化できると考えられました。イオン液体を機能をもった溶媒 としてデザインし、健康にも環境にもやさしい新しい化学プロセス を構築したいと思ったのです」

2000年前後から世界中で新しいイオン液体の研究開発が行 われてきたが、金久保もまた、そのポテンシャルの高さに注目した 一人だったのだ。金久保らはイオン種の組み合せや分子修飾な どによって、疎水性や親水性、粘度や電気伝導率など、さまざま な特性や機能を変化させたイオン液体の開発に取り組んだ。

世界では100種以上のイオン液体が販売されており、それら は電池の電解液や機能性材料の素材として用いられるだけで なく、分離・圧縮プロセスや化学反応・材料合成プロセスなどの 溶媒としても利用が検討されている。また、難溶性の物質を溶か し、真空下でも蒸発しないため、計測・分析の溶媒としても活用 されている。

イオン液体は熱的にも化学的にも安定しているため、単一の 溶媒として広い温度範囲で使え、高温でも溶媒が変質しにくい というメリットがある。

さまざまな物質を溶かせることもポイントだ。これまで溶けづらく て苦労してきたセルロースのような難溶性物質でも、イオン液体で あれば溶かすことができる。さらに、温度変化などを利用して溶 け込んだガスの分離回収も可能であり、繰り返し使うこともできる。

このように、さまざまな環境下で能力を発揮できる可能性をも つイオン液体には、研究側からではみえないニーズがまだまだ 眠っていると金久保は感じている。そして、いつか持ち込まれる かもしれないニーズに応えるため、これまでのイオン液体開発で 培ってきたノウハウが活かせればと考えている。

・脱水縮合反応など

「イオン液体はガス吸収量のキャパシティがとても大きいことが 魅力です。吸収したガスを取り出す際にも比較的低温での操作 が可能なので、プロセス全体のエネルギーコストを下げることが できます。現在、温度や圧力など、種々のパラメーターを変えて 性能評価を行い、CO2分離回収をはじめ、さまざまな用途に適し た化学プロセスの開発を進めています」

形を変えて反応効率をアップ

ここまではイオン液体を液体のまま使う技術を紹介してきた が、同グループの牧野貴至は、機能は維持したまま別の形態で 活用する技術の研究開発に取り組んでいる。

「イオン液体を触媒として用いたガスの化学反応は、イオン液 体の表面積が大きいほど、また、粘度が低いほど反応が速く進 みます。私は表面積の増加と粘度の低下により化学反応の効率 を上げるというテーマに取り組みましたし

牧野が見つけた答えが「多孔質」と「高圧CO2」だった。無数 の細孔が空いている多孔質の物体は表面積が大きい。また、 CO2はイオン液体に溶けると粘度を低下させる。牧野は多孔 質材料のシリカやアルミナに注目し、そこにイオン液体を染み込 ませて触媒とし、さらに高圧CO2も用いることで、40%以下にと どまっていた反応効率を90%以上に向上できたという。さらに、 100 ℃で400時間使い続けても触媒として、機能を持続した。

「アルミナなどのフィルターにイオン液体を染み込ませるだけ で、高性能なCO2分離膜として使えます。問題は、ただ染み込 ませるだけだと加圧時にイオン液体が脱落してしまい、長く性 能を維持することができない、ということです。そこで、イオン液 体を高分子と混ぜてゲル化させたものを分離膜とすることにし ましたし

ゲル化させたイオン液体を評価すると、50気圧という高い圧力 をかけても脱落せず、また200℃の高温にしても壊れることなく、 性能を維持できた。しかも、CO2透過性能はイオン液体を染み込ま せただけの膜よりも高かった。さらに、CO2分離以外のさまざまな機 能を持つイオン液体のゲル化が可能であることも明らかになった。

「イオン液体を微粒子や微小液滴状にしても機能を維持でき ることもわかっています。これらをガス分離精製や化学反応のプ ロセスに使いたいと考えていますし

イオン液体は現状では単価が高く、実用化までにはまだ少し 時間がかかる。しかし、ヒートポンプのように使用量の少ないプロ セスであればイオン液体の優位性を出しやすいため、まずはこう したところから実用化を目指したいという。その後、イオン液体の 普及に伴い、プラントのような大規模用途にもチャレンジしていく。

それとは別に、塗装などの作業現場や、宇宙船内などの密 閉空間内で空気中から有害物質などを除去する吸着材という、 用途を想定しての開発も進めている。

「イオン液体の設計・評価を通して、私たちは、どのような構 造の分子をどのように修飾すれば求める機能を発揮できるのか という知見を蓄えることができました。個々のニーズに応えるイオ ン液体を設計するためのプラットフォームは、すでにできあがりつ つあります。今後、イオン液体が実用化される際に、これが重要 な基盤となるでしょう。イオン液体は多様な用途に応用が可能で す。分離でも反応でも材料でも、どんなことでも結構です。これま での試行錯誤の積み重ねから、必要なイオン液体の合成や評 価でお役に立てると思います。敷居を低くしてお待ちしています ので、ぜひ私たちにご相談ください」と金久保も呼びかける。

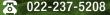
イオン液体を利用した技術を、将来的に大きく普及させたい。 同じ思いのもと、金久保も牧野も実用化に向けた研究開発を続 けている。

さまざまな環境、用途に合ったイオン液体の設計ノウハウがあります。ぜひ一度ご相談を!

産総研 東北センター 材料・化学領域 化学プロセス研究部門



〒983-8551 宮城県仙台市宮城野区苦竹4-2-1





cpt-info-ml@aist.go.jp



https://unit.aist.go.jp/cpt/index.html





開発されたのは、中に空洞がある黒い糸状の物質。これは、次世代の分離膜として期待が高まっている高性能炭素膜だ。有機ハイドライド型水素ステーションでの活用を目指して、高性能化と膜モジュールの大型化を実現した。



化学プロセス研究部門 膜分離プロセスグループ 主任研究員 吉宗 美紀 Miki Yoshimune

オンリーワンの分離膜を目指して

物質を分離する方法として、あるフィルターを用意し、そこを 通れるものと通れないものの2つにふるい分ける、というやり方 がある。粉をふるいにかけて大きさを揃えるのも、コーヒーを淹 れる作業も、選択する対象の大きさは違うが、いずれもふるい 分けによって物質を分離している。

この方法による物質の分離は、私たちの日常生活だけでなく、 産業技術の分野でもさまざまなところで行われている。例えば、 ホコリを嫌う半導体などの製造現場ではクリーンルームの空気 を清浄に保つためHEPAフィルター(直径110 μm以下のガラス 繊維のろ紙でできているもの)が不可欠だ。また、海水を淡水化 する施設ではろ過膜や逆浸透膜を用いて海水から塩分を取り 除いている。対象が分子サイズまで小さくなったとしても、分子 サイズの孔を持つ膜があれば、物質をふるい分けることができ るのだ。

海水を淡水化する場合、熱で水分を蒸発させて回収するという方法もあるが、この方法では、膜に水圧をかける方法に比べて熱を加えるためより多くのエネルギーを消費してしまうことは想像がつくだろう。膜によって物質を分離する方法は、分離にかかるエネルギーがとても少なく抑えられるので、省エネルギーの面から非常に期待されている。

ではこうした膜分離技術は、低炭素社会のためのエネルギー資源として期待を集めている「水素」の分離には使えるのだろうか。水素分子は0.3 nmという極小サイズであり、これを高精度に分離する膜はそう簡単にはできない。それでもこれに挑んだのが、「ずっとオンリーワンの技術を追い続けてきた」という化学プロセス研究部門の吉宗美紀である。吉宗は有機ハイドライド*から高純度の水素を分離できる画期的な炭素膜を開発、膜のメーカー企業と連携して膜モジュールの大型化も実現した。

炭素膜の強みを発揮できる場所として 水素ステーションに狙いを定めた

2004年、吉宗はガス分離用の炭素膜の開発に着手した。炭素膜は、管状のものと中空糸状のものの2つに大別される。管状の炭素膜はセラミックスなどの基板に前駆体高分子をコーティングした後で炭化させた膜であり、中空糸膜は基板を使わずに高分子をストロー状に成形して炭化させた自立型の膜である。

「コスト面や膜モジュールの大型化という観点から検討したところ、管状膜は基板となる材料のコストが高くつくとわかりました。 それに対し中空糸膜は耐圧性に優れ、単位面積あたりの膜面積も大きいため、軽量でコンパクト、かつ安価な膜モジュールの設計が可能です。そのような実用性の高さから、中空糸膜の開発をすることにしました」

材料として過去の文献などではポリイミドが多く報告されていたが、材料コストが高い上に、強度がなく、モジュール化の途中で、シャープペンシルの芯が折れるようにポキポキ折れてしまうという課題があった。吉宗は、前駆体となる高分子の材料探索の結果、より安価なポリフェニレンオキシドで中空糸状の炭素膜がつくれることを発見。これはいけると思ったところで、思わぬ落とし穴が待っていた。この膜は分離性能は高かったのだが、強度が十分ではなかったのだ。

「モジュール化できないのでは実用化できません。そこで、製造法を見直し、中空糸膜の太さや焼き方を変えては、強度や性能の評価を繰り返した結果、最終的に高性能かつしなやかで機械強度の高い膜をつくることができました」

その炭素膜は、外径約200 µmの黒い糸状の物質だ。吉宗は次にこれをモジュール化してくれるメーカー探しに乗り出した。パートナー探しは難航したが、2008年、部品メーカーのNOK株式会社が引き受けてくれることになった。そして、このガス分離用炭素膜の強みを発揮できる用途として定めたのが「有機ハイドライドを用いた水素ステーションでの活用」だった。

水素ステーションの低コスト化に不可欠

水素社会が訪れる近い将来には、燃料電池自動車に水素を 供給する水素ステーションの整備・運営を低コストで行えなくては ならない。

今年3月に資源エネルギー庁から発表された新しい「水素・燃料電池戦略ロードマップ」では、水素社会の実現に向けた具体的な目標や進めていくべき取り組みが示されているが、この中でも水素ステーションの整備・運営費の低コスト化ということが明記されている。

燃料電池自動車に低コストで大量の水素を供給するには、どこかでつくった水素をそのまま水素ステーションに運ぶのではなく、水素キャリアと呼ばれる別の物質に結合させて運搬し、水素ステーションの中でその結合を解離して水素を精製する方がよい。それを実現するシステムとして有機ハイドライド型の水素ステーションが構想された。水素キャリアとして有機ハイドライドが選ばれた理由は、常温常圧で液体なので扱いやすいことに加え、体積あたりの水素密度が高いこと、既存の石油流通インフラを活用できるからだ。つまり有機ハイドライドは、水素を大量に貯蔵したり輸送したりするのに向いた物質だということだ。

そして、水素ステーションで有機ハイドライドから燃料電池自動 車用の高純度の水素を精製するには、高性能な水素ガス分離膜 が不可欠だ。吉宗のターゲットは「有機ハイドライド型水素ステーションで使う高性能な分離膜」と、さらに具体的になった。

これは「とにかく実用的な炭素膜をつくる」という吉宗のこだわりにも合致していた。というのは、いくら新しく高性能な膜をつくっても、すぐに実用化できるわけではないからだ。分離技術自体は、蒸留法や吸着法など、すでに実用化されている方法がいくつもある。それらと比べて、性能だけではなくコストや運用しやすさなど

でもメリットが出せなければ、先行技術にとって代わることはできない。さらに、そもそも化学プラントなどでは数十年使うことを想定してシステムを組んでおり、よい技術ができたからといってすぐにシステムを入れ替えるなど不可能で、採用されることは非常に難しい。

「だからこそ、実用化を目指すのであれば、そのための新たな 用途を見つける必要があるわけです。"有機ハイドライド型水素ス テーション"は、今は存在していませんが、本格的な水素社会になっ たときには必要な設備です。そこで使う分離膜として技術が確立 すれば、用途拡大にもつなげられる可能性が高いと考えました」

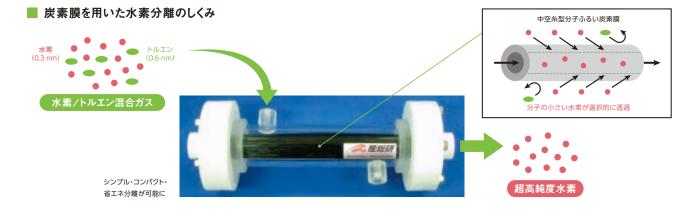
水素の超高純度精製を実現 他のガス分離にも応用が可能

このプロジェクトを進めるにあたり、ユーザー企業側から要求されたのは、①トルエンに耐性を有し、燃料電池自動車用の水素規格に適合する超高純度(トルエン濃度0.28 ppm以下)を達成すること。②吸着法よりも高い水素回収率(90%以上)を実現すること。③省エネ性が高いこと。④最終的に必要な設備がコンパクトであること、という4点だった。

「水素ステーションが街中のガソリンスタンドなどに設置される設備であることを考えると、設備の大きさも重要なポイントとなります。 予備試験の結果、トルエン耐性、省エネ性やコンパクトさ、効率を満足できる可能性を持つ中空糸炭素膜が候補の一つとなりました」

こうして、燃料電池自動車用の規格を満たす超高純度な水素を精製できる、新しい炭素膜の開発がスタートした。

水素分離用の膜というのは、膜に水素分子だけが通れる均質 な細孔が開いていて、その穴より大きな分子を通さない「分子ふ るい」の効果を利用して、水素と水素以外の物質に分離するもの



だ。当初はなかなか分離性能が出なかったが、前駆体の焼き方 を変えるなど細孔サイズの制御法を模索し、かつ、企業でも応用 の効く制御法を開発することでクリアした。

耐久性についても、最初は100時間程度使うとトルエンが目詰ま りを起こし、急激に性能が落ちてしまっていたが、目詰まりしない 適切な細孔のサイズを見つけて調整することで、長い時間安定 的に水素を分離することができるようになった。

しかし、研究室で実現できても、実際に水素ステーションに用い るためのスケールへと大型化したときに、同じような高い性能が出 るとは限らない。膜モジュールを大型化すればするほど、そのぶ ん欠陥も目立つようになるからだ。

「この膜の細孔サイズは0.3~0.5 nm。 穴の大きさがたとえ1 nm であっても欠陥となってしまいます。欠陥はゼロにはなりませんの で、これをいかに高精度に検出して処理していくかが重要となりま す。NOK株式会社にはその技術開発に苦労していただきました」

そして分離性能を維持したまま膜モジュールを大型化することに 成功。1 m²/h規模の水素生成能力をもち、一度の分離操作で燃 料電池自動車に必要な純度を達成できる分離性能と、トルエンが 存在しても長期安定性を示す大型膜モジュールが完成したのだ。

有機ハイドライドを用いた水素ステーションの実現はまだ先にな るが、この炭素膜は水素だけではなく、二酸化炭素やメタンなど、 水素以外のさまざまなガスにも応用が可能だ。また、化粧品などを つくるときにカルボン酸とアルコールを反応させてエステルを合成 するが、そのときに出る水の脱水に用いることで、エステルの合成 効率が飛躍的に高まることもわかっている。

「今後も省エネかつ低コストの水素ステーションの実現に向け て、炭素膜の量産化や大型モジュール化のための技術開発に注 力していくと同時に、医薬品や化粧品などの分野をはじめ、炭素 膜ならではの多様な用途を開発していきたいと思っています!

炭素膜ならではの用途を探し続ける

分離膜にもいろいろな種類があり、有機物の高分子膜は実用 化されているものもあるが、その分離性能はまだ十分ではなく、そ もそも熱や有機溶媒にとても弱い。一方の無機膜は、シリカ、ゼオ ライト、炭素、そして金属有機構造体(MOF)など、いくつもの種 類が開発されているが、実用化されたものはまだ一部にすぎない。 また、無機膜は耐熱性や耐薬品性が高いといっても、分離対象 に得意不得意があり、一つの膜ですべてをカバーすることは難し い。この点で、炭素膜の強みは耐薬品性と優れたガス選択性にあ り、他の無機膜との差別化をはかっている。

しかし、それだけでは新たなコストをかけてまで炭素膜に変える という判断をしてもらうことは難しい。炭素膜の強みをより活かす ためにはどうしたからよいのか、必要とされる場所は、最適なプロ セスは、など検討課題はまだまだ残されている。吉宗は、膜のユー ザーからのニーズを受け、その内容をもとに膜のメーカー企業へ 製造方法を提案する「橋渡し」の役割を行いつつ、炭素膜普及を 目指していく。

製造業に代表されるように、近年ものづくりの現場では「少量多品 種」の流れが強くなっている。さまざまな種類のモノが作られるという ことは、除去したい物質の種類も増えてくるかもしれない。この先、水 素以外にも炭素膜が効果を発揮するフィールドが増えてくるはずだ。

「多くの企業と協力しながら炭素膜の実用化を進めていきたい と考えています。皆さまからのご連絡をお待ちしていますし

炭素膜が次世代の分離技術として普及するには、膜のユー ザー企業やエンジニアリング会社との連携が不可欠だ。

*- 有機ハイドライド

水素を分子内に貯蔵して高密度で水素を運ぶための有機化合物で、代表的なものとしてメチルシク ロヘキサンなどがある。

優れたガス分離性能で省エネ、低コスト! 「試してみたい」と思われた方は、ぜひ一度お気軽にご連絡を。

産総研 材料・化学領域 化学プロセス研究部門

● 〒305-8565 茨城県つくば市東1-1-1 つくば中央第5

8 022-237-5208



cpt-info-ml@aist.go.jp

https://unit.aist.go.jp/cpt/index.html



LINKの先にあるのは「技術を社会へ」 そんな思いをのせたコミュニケーション・マガジン 「産総研LINK」をお届けします

産総研LINK

検索

産 総 研

技術を社会へつなげるコミュニケーション・マガジン

産総研LINK No.26 2019年9月発行

編集・発行 国立研究開発法人 産業技術総合研究所 問い合わせ 企画本部 広報サービス室 出版グループ

〒305-8560 茨城県つくば市梅園1-1-1 中央第1

TEL : 029-862-6217 E-mail : prpub-ml@aist.go.jp

産総研LINK次号予告

2019年11月号は、「食」に関係のある研究を ご紹介します。









- 禁無断転載 © 2019 All rights reserved by the National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)
- 所外からの寄稿や発言内容は、必ずしも当所の見解を表明しているものではありません。
- ■「産総研LINK」へのご意見・ご感想がございましたら、上記E-mailまでお寄せください。今後の編集の参考にさせていただきます。





産総研チャンネル