



Fundamental investigation on the development of tough ion gel-based thin membranes for CO₂ separation

張, 勁輝

(Degree)

博士 (学術)

(Date of Degree)

2022-09-25

(Date of Publication)

2023-09-01

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲第8462号

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/0100477888>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



(Attachment: Form 3)

Dissertation Abstract

Name: ZHANG JINHUI 張 勁輝

Department: Chemical Science and Engineering

Dissertation Title (If written in a foreign language, provide a Japanese translation as well.)

Fundamental investigation on the development of tough ion
gel-based thin membranes for CO₂ separation

高強度イオンゲル型 CO₂ 分離薄膜の開発に関する基礎的検
討

Academic Supervisor: Hideto Matsuyama

Chapter I. General introduction

In the past decades, the global CO₂ emissions increases dramatically due to the rapid development of industrialization. The large amounts of CO₂ emissions have caused many severe problems to ecological environment. Therefore, the efficient carbon capture technologies are urgently needed. One promising technology is the membrane separation method, which requires less energy and cost for the operation than other CO₂ separation methods such as absorption and adsorption. To realize the practical application of the membrane separation method for carbon capture, the development of high-performance membrane materials is vital.

Ionic liquids (ILs) are a kind of liquid salt with the advantages such as non-volatility, high thermal and chemical stabilities. Some ILs have high and selectively CO₂ solubility. Ion gel, composed of three-dimensional polymer networks and a large amount of an IL, is one of promising forms of high-performance CO₂ separation membranes. To achieve the high CO₂ permeance of ion gel membranes, the ion gel membrane with high CO₂ permeability and low membrane thickness should be developed.

Increasing IL content of ion gel membranes could effectively increase the CO₂ permeability. But ion gels are normally weak materials and the mechanical strength of the ion gel membrane would be dramatically decreased with increasing IL content. The low mechanical strength would cause the poor stability of the membrane while used for CO₂ separation. Hence, ion gel membranes with high mechanical strength should be developed. On the other hand, decreasing the membrane thickness can decrease the gas transport resistance through the ion gel membrane and achieve high CO₂ permeance. The thin film preparation methods such as casting, dip coating, and spin coating are normally conducted in an open space. Thus, the ion gel membranes which could be prepared from non-volatile network precursors are preferred for the thin ion gel membrane preparation.

Targeting on the development of high-performance ion gel membrane for CO₂ separation. Some fundamental investigations on the tough and thin ion gel membrane preparation were performed in this dissertation.

Chapter II. Development of a tough ion-gel-based CO₂ separation membrane with the micro-double-network formed from non-volatile network precursors

An inorganic/organic micro-double-network (μ -DN) ion gel membrane with IL content of 80 wt% was prepared from non-volatile network precursors. Silica

nanoparticles were used as the inorganic network precursor while the pre-synthesized cross-linkable polymer poly(dimethylacrylamine-*co*-*N*-succinimidyl acrylate) (poly(DMAAm-*co*-NSA)) and a cross-linker were used as the organic network precursors. By adjusting the molecular weight (M_n) of poly(DMAAm-*co*-NSA) and the organic/inorganic network composition, the μ -DN ion gel membrane exhibits good mechanical properties with a fracture energy of 765 kJ/m³.

Regarding the gas separation performance, the μ -DN ion gel membrane exhibits a highest CO₂ permeability of approximately 920 barrer, which was much higher than those of the classic inorganic/organic double-network (DN) ion gel membrane (556 barrer) fabricated using volatile network precursors and the supported ionic liquid membrane (SILM) (617 barrer). The good mechanical properties and high CO₂ separation performance indicate a good potential of the μ -DN ion gel as a membrane material for CO₂ separation.

Chapter III. Preparation of a composite membrane with an inorganic/organic micro-double-network ion gel layer

The good potential of the μ -DN ion gel as a membrane material for CO₂ separation has been confirmed in Chapter II. In this chapter, we tried to fabricate a composite membrane with a thin μ -DN ion gel layer. First, the μ -DN ion gel with IL content of 80 wt% was prepared in an open space. Higher mechanical properties and lower surface roughness are preferred for thin ion gel membrane preparation. Therefore, the mechanical properties and the surface roughness of the fabricated μ -DN ion gel were optimized by adjusting the inorganic/organic network structure. Based on the optimized conditions, the μ -DN ion gel was made into a thin selective layer of a composite membrane using spin coating method. The fabricated composite membrane exhibits the highly improved CO₂ permeance (119 GPU) comparing to the self-standing μ -DN ion gel membrane (< 10 GPU). The good stability of the composite membrane used for long-term separation was also confirmed. However, some micron-sized particles were formed on the surface of the μ -DN ion gel layer, which would increase the surface roughness and thus decrease the mechanical properties of the μ -DN ion gel layer. Therefore, the formation of the micron-sized particles is a disadvantage of the μ -DN ion gel for thin ion gel membrane preparation.

Chapter IV. Novel tough ion-gel-based CO₂ separation membrane with interpenetrating polymer network composed of semi-crystalline and cross-linkable polymers

To overcome the problem of the formation of the micron-sized particles in the μ -DN ion gel layer, a novel tough ion gel constructed from an interpenetrating polymer network (IPN) composed of semi-crystalline and cross-linkable polymers was developed in an open space. The IPN ion gel thin layer shows a highly smoother surface morphology than that of the μ -DN ion gel layer, which is preferred for thin ion gel membrane preparation. The polymer network compositions and preparation temperatures of the IPN ion gels were adjusted to optimize their mechanical properties and IL holding properties. The IPN ion gel (80 wt% IL content) prepared under the optimized conditions displays a high tensile fracture energy of 758 kJ/m³. The IPN ion gel membrane with a high IL content of 91.3 wt% was successfully fabricated and shows a high CO₂ permeability of 1421 barrer and the CO₂/N₂ permselectivity of 27. The good performance of the IPN ion gel membrane indicates a great potential of the IPN ion gel to be used as a base material for developing high-permeance thin ion gel membranes.

Chapter V. Development of a composite membrane with an interpenetrating polymer network ion gel layer

In this chapter, a composite membrane with a thin and defect-free IPN ion gel layer was developed. The IPN ion gel layer with high IL content (80 – 90wt%) was prepared on a PDMS gutter layer by spin coating. The thickness of the IPN ion gel layer was reduced from 20 μ m to 600 nm via increasing the dilution ratio of the ion gel precursor solution, and the CO₂ permeance of the composite membrane increases from 45 to 613 GPU. In addition, by increasing the IL content of the IPN ion gel layer to 90 wt%, the CO₂ permeance of the prepared composite membrane increases to 778 GPU. The theoretically estimated relationship between the CO₂/N₂ selectivity and the CO₂ permeance of the composite membrane correlated well with the experimental data. This indicates the formed IPN ion gel layers of the composite membranes are defect-free. The CO₂ permeance and the CO₂/N₂ permselectivity of the IPN ion gel layer alone with 90 wt% IL were respectively estimated as 1860 GPU and 27. The excellent gas permeation performance of the IPN ion gel layer proves that the IPN gel is a good optional material for the thin ion gel membrane preparation.

Chapter VI. Conclusions

To overcome the weak mechanical strength of ion gel membranes and fabricate thin ion gel membranes to achieve high CO₂ permeance. Two types of dual-network-based tough ion gel membranes are developed in this study. One is the inorganic/organic μ -DN ion gel membrane (Chapter II). The other one is the IPN ion gel composed of semi-crystalline and cross-linkable polymers (Chapter IV). Both two types of tough ion gels were successfully made into a thin selective layer of a composite membrane (Chapter III and Chapter V). The prepared composite membranes displayed highly improved CO₂ permeance. The IPN ion gel thin layer overcomes the high roughness of the μ -DN ion gel layer, which is preferred for thin ion gel membrane preparation. The composite membrane with a thin IPN ion gel layer achieved the higher CO₂ permeance than that of the composite membrane with a μ -DN ion gel layer. Additionally, the CO₂ permeance and the CO₂/N₂ permselectivity of the IPN ion gel layer alone having 90 wt% IL were respectively estimated as 1860 GPU and 27, which indicates that IPN gel is a good optional material for the thin ion gel membrane preparation. It is expected that a composite membrane with CO₂ permeance over 1000 GPU and CO₂/N₂ selectivity over 20 could be developed using IPN ion gel as the selective layer. The composite membrane would meet the requirement of the membrane performance for practical carbon capture. Moreover, if the CO₂-philic ILs such as [Emim][B(CN)₄] could be used to prepare the IPN ion gel membrane, the membrane could achieve much higher CO₂ permeation performance.

氏名	ZHANG JINHUI 張金輝		
論文題目	Fundamental investigation on the development of tough ion gel-based thin membranes for CO ₂ separation (高強度イオンゲル型 CO ₂ 分離薄膜の開発に関する基礎的検討)		
審査委員	区分	職名	氏名
	主査	教授	松山 秀人
	副査	教授	山地 秀樹
	副査	教授	南 秀人
	副査	准教授	神尾 英治
	副査		
要 旨			
<p>概要</p> <p>近年の地球の平均気温の上昇とそれに伴う気候変動を引き起こしている主要原因の一つが、化石資源の燃焼による大気中 CO₂ 濃度の増大であることは疑う余地がない。地球温暖化は、異常気象の発生だけでなく、海水面の上昇や生態系への影響など、地球規模の環境破壊を引き起こし、それに伴う農作物への悪影響や水資源の枯渇など、人類の生活に直結する問題を引き起こす可能性がある。一方で、人類の豊かで快適な生活は化石燃料の使用に強く依存しており、直ちにその使用を止めることはできない。そのため、大気中の CO₂ 濃度増大を止めるためには、化石燃料由来の CO₂ の大気環境への排出を抑制する技術の開発が必要である。CO₂ 排出抑制技術の中でも、CO₂ の分離・回収は直接的で効果的な技術であるが、現状の CO₂ 分離・回収技術は多くのエネルギーを必要とするプロセスである。そのため、本質的な CO₂ 排出抑制技術の確立には省エネルギーで高効率な CO₂ 分離技術の開発が必須である。様々な CO₂ 分離法の中でも、膜分離法は省エネルギー且つコンパクトなプロセスを実現できる可能性があり、大きな注目を集めている。しかしながら、現状の CO₂ 分離膜は CO₂ 選択透過性能が不十分であるため、実用化が進んでいない。高性能な CO₂ 分離膜を開発するためには、CO₂ 分離膜に適する膜材料の開発が必要不可欠である。</p> <p>CO₂ 分離膜の材料として、イオン液体が注目されている。イオン液体は不揮発性の有機塩であり、その分子構造のデザインにより CO₂ を選択的に吸収可能なものも開発されている。そのようなイオン液体を大量に含有するゲル（イオンゲル）は、イオン液体由来の優れた CO₂ 選択吸収性とゲル由来の高い溶質拡散性を併せ持つ材料であり、CO₂ 分離膜として最良の形態である。一方で、既往のイオンゲルの多くは脆くて弱いため、その薄膜化が困難であることや、イオン液体含有率に上限があるなど、実使用可能な CO₂ 分離膜とするには機械的強度に課題があった。しかしながら、近年、イオンゲルを構成するゲルネットワークの設計により高強度イオンゲルが開発され、イオンゲルを分離機能層とする高性能 CO₂ 分離膜創製の可能性が現実的となってきた。このような背景のもと、本研究は高強度イオンゲル薄層を有する CO₂ 分離膜の開発とその実用化の可能性について検討されたものである。</p> <p>第1章は緒言であり、既往の CO₂ 分離法について利点と課題をまとめるとともに、イオン液体を CO₂ 分離媒体とする CO₂ 分離膜の研究開発動向ならびに高強度イオンゲルの研究開発動向を俯瞰的に総括することにより、本論文の目的と研究概要が示された。</p> <p>第2章では、高強度イオンゲルの一種であるマイクロダブルネットワーク（μ-DN）イオンゲルの機械的強度の最適化と CO₂ 分離膜としての性能評価が行われた。まず、μ-DN イオンゲルの機械的強度を増大するためにゲルネットワークの最適化が検討された。μ-DN イオンゲルを構成するゲルネットワークは、シリカナノ粒子がネットワーク状に凝集した無機ネットワークが犠牲結合として働くことでエネルギーを散逸し、イオン液体との親和性が高い poly(<i>N,N</i>-dimethylacrylamide-co-<i>N</i>-succinimidyl acrylate) (poly(DMAAm-co-NSA)) が隠れ長として働くことで μ-DN イオンゲルのマクロな破壊を抑制する。本研究では、poly(DMAAm-co-NSA) の分子量および poly(DMAAm-co-NSA) ネットワークとシリカナノ粒子ネットワークの構成比が μ-DN イオンゲルの力学特性に及ぼす影響が系統的に検討された。その結果、poly(DMAAm-co-NSA) の分子量が大きいほどシリカナノ粒子ネットワークとの絡まり合いの度合いが大きくなり、シリカナノ粒子ネットワークの破断に伴うエネルギー散逸量の増大を引き起こすため、機械的強度が向上することを明らかにした。また、シリカナノ粒子ネットワークの犠牲結合としての機能を最大化するとともに、poly(DMAAm-co-NSA) ネットワークを隠れ長として効果的に機能させるための poly(DMAAm-co-NSA) ネットワーク/シリカナノ粒子ネットワークの重量比は 2 g/g であることを明らかにした。さらに、その最適条件で作製した μ-DN イオンゲル膜の CO₂ 透過係数および CO₂/N₂ 選択性が評価さ</p>			

氏名 ZHANG JINHUI 張 金輝

れ、 μ -DN イオンゲル膜は既往のイオンゲル膜よりも高い CO_2 透過係数とイオン液体由来の優れた CO_2 選択透過性を併せ持つことを明らかにした。

第3章では、 μ -DN イオンゲル薄膜の作製について検討が行われた。 μ -DN イオンゲルは、いずれも不揮発性の構成成分であるイオン液体、シリカナノ粒子、および poly(DMAAm-co-NSA) から作製されるため、開放系で作製することができる。本章では、開放系での薄膜作製法の一つであるスピコーティング法による μ -DN イオンゲル薄膜の作製とその CO_2 選択透過性能の評価が行われた。その結果、スピコーティング時の回転数を制御することで μ -DN イオンゲル膜の膜厚を制御可能であることを明らかとし、7000 rpm にて 5 μm 以下の膜厚を有する μ -DN イオンゲル薄膜を作製することに成功した。また、 CO_2 透過速度と CO_2/N_2 選択性に及ぼす膜厚の影響に関する理論的検討から、 μ -DN イオンゲル膜の CO_2 透過係数と CO_2/N_2 選択性は膜厚に依存せず一定であることを明らかにし、 μ -DN イオンゲル膜の CO_2 透過速度の向上に対する薄膜化の有効性が示された。一方で、開放系での μ -DN イオンゲル薄膜の作製では、シリカナノ粒子の凝集に伴うゲルネットワーク構造の不均一化が起こることを明らかとし、高強度イオンゲル膜の超薄膜化において使用するネットワーク原料に関する課題を明確にした。

第4章では、第3章で明らかとなった超薄イオンゲル膜形成の課題であるシリカナノ粒子の凝集に伴うゲルネットワークの不均一化を解決するために、シリカナノ粒子ネットワークの代わりに半結晶性高分子である poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVDF-HFP) をゲルネットワーク構成成分とする新規な高強度イオンゲルが創製された。また、その機械的強度の最適化とイオン液体含有率の最大化が検討されるとともに、 CO_2 分離膜としての性能評価が行われた。創製された高強度イオンゲルは PVDF-HFP と poly(DMAAm-co-NSA) からなる相互侵入網目構造を有すること、PVDF-HFP がイオン液体中で半結晶性構造を形成すること、ゲルに力が加わった際に PVDF-HFP の半結晶性部位が破壊され、それに伴うエネルギー散逸によりイオンゲルが高強度化されていること、ならびに、相互侵入網目の PVDF-HFP ネットワークの割合が大きくなるほど機械的強度が大きくなることを明らかにした。一方、イオン液体との高い親和性を有する poly(DMAAm-co-NSA) ネットワークはイオン液体保持性を担保し、相互侵入網目の poly(DMAAm-co-NSA) ネットワークの割合が大きくなるほどイオン液体保持性が增大することを明らかにした。また、最適化されたネットワーク形成条件にてイオンゲルを作製することで、最大 91.3 wt% のイオン液体を含有するイオンゲル膜の作製に成功した。作製されたイオンゲル膜の CO_2 透過係数はイオン液体含有率の増大とともに指数関数的に増大し、イオン液体含有率が 91.3 wt% のときに 1421 barrer の CO_2 透過係数を有することを明らかにした。また、その優れた CO_2 透過性能は、100 時間以上安定であることが確かめられた。これらの結果より、創製されたイオンゲルは CO_2 分離膜材料として高いポテンシャルを有することが示された。

第5章では、第4章で創製されたイオンゲルの薄膜化について検討が行われた。イオンゲル薄膜は、揮発性溶媒であるアセトンにより希釈されたゲル前駆体溶液をスピコートすることで作製された。希釈率の増大によりゲル膜の薄膜化が可能であることを明らかにするとともに、600 nm のイオンゲル薄層の形成に成功した。創製されたイオンゲル薄膜はゲルネットワーク構成成分が双方とも高分子であるため、薄膜化に伴うゲルネットワークの不均一化が起こらず、滑らかな表面形状と均一な膜厚を有するイオンゲル薄膜を形成できた。また、そのイオンゲル薄層を有する CO_2 分離膜として、多孔膜上にポリジメチルシロキサン (PDMS) からなる中間層を形成した支持膜にイオン液体含有率が 90 wt% のイオンゲル薄層を形成することにより複合膜が作製され、その CO_2 透過性能が評価された。 CO_2 透過速度に関する理論的検討から、作製されたイオンゲル薄層の CO_2 透過度および CO_2/N_2 選択性は各々 1860 GPU および 27 であり、非常に高性能であることが確かめられた。一方、複合膜としての CO_2 透過度と CO_2/N_2 選択性は各々 778 GPU および 14 であったが、理論的検討から、複合膜の CO_2 選択透過性能には PDMS 中間層が透過抵抗として大きな影響を及ぼしていることを明らかにするとともに、 CO_2 透過度が 5000 GPU 以上の中間層を用いることができれば、複合膜の CO_2 透過度と CO_2/N_2 選択性は各々 1350 GPU および 21 となり、実使用可能な性能を有する CO_2 分離膜を創製できる可能性が示された。

第6章は総括であり、本研究の結論がまとめられた。

本研究は高性能 CO_2 分離膜の創製を指向したイオンゲル膜の作製について、そのイオンゲルの高強度化とイオンゲル薄膜形成手法を研究したものであり、イオンゲル薄膜の作製に適する高強度イオンゲルのゲルネットワークの設計と高強度イオンゲル薄膜の CO_2 選択透過性能について重要な知見を得たものとして価値ある集積である。提出された論文は工学研究科学位論文評価基準を満たしており、学位申請者の ZHANG JINHUI は、博士 (学術) の学位を得る資格があると認める。