

# 分離膜研究の最近の話題

～ 高分子膜によるガス分離を中心に ～

## 配布用抜粋版

右下で欠けているスライド番号は配布できない写真等であり  
投影のみでお見せします。

明治大学理工学部  
永井一清

2018年2月13日(火)14:25～15:00

於: 東京大学伊藤謝恩ホール



# 本日の講演のアウトライン

---

1. 黎明期から5年位前までの研究の流れ
2. 最近5年位の研究のトレンド
3. まとめ



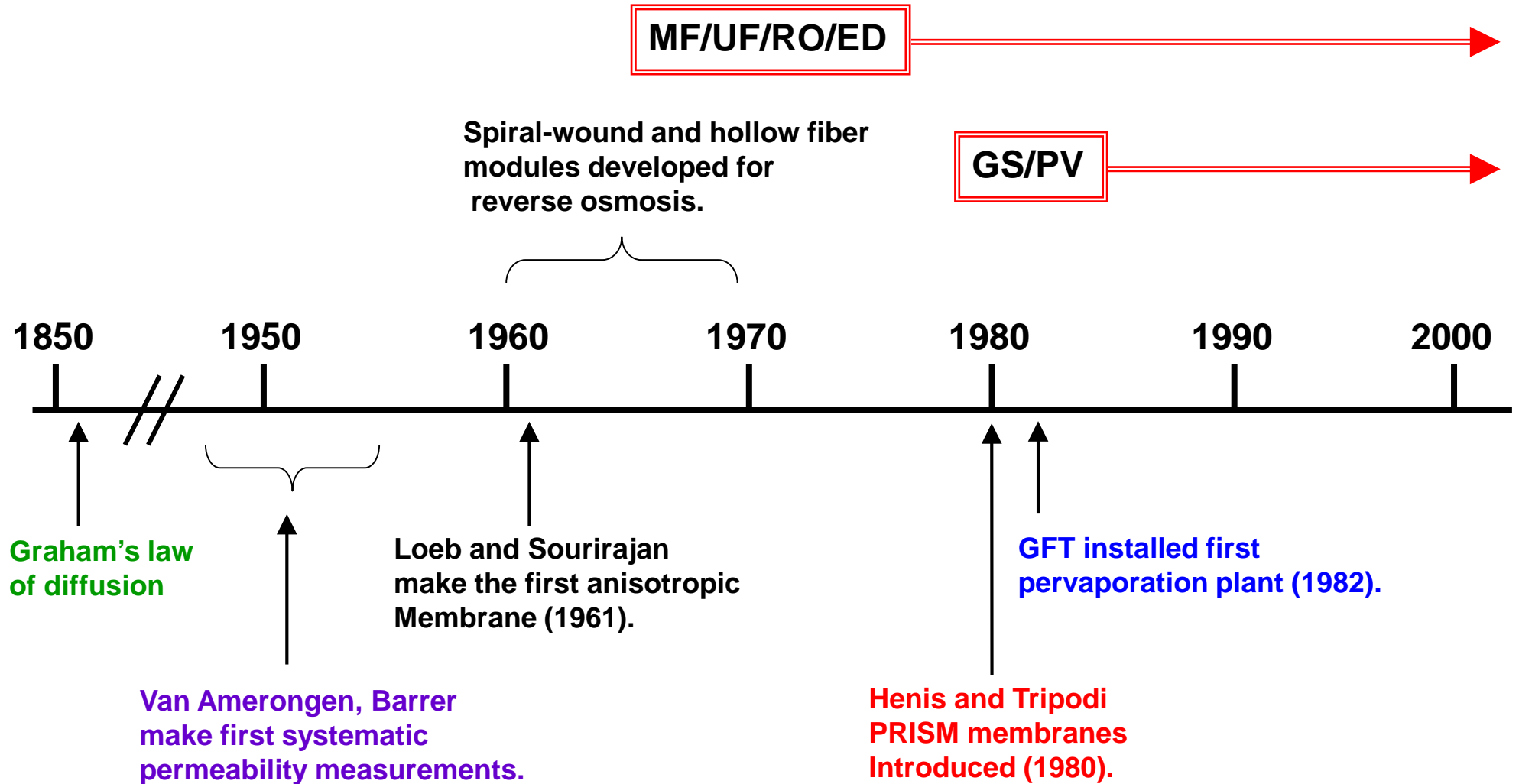
# 本日の講演のアウトライン

---

1. 黎明期から5年位前までの研究の流れ
2. 最近5年位の研究のトレンド
3. まとめ



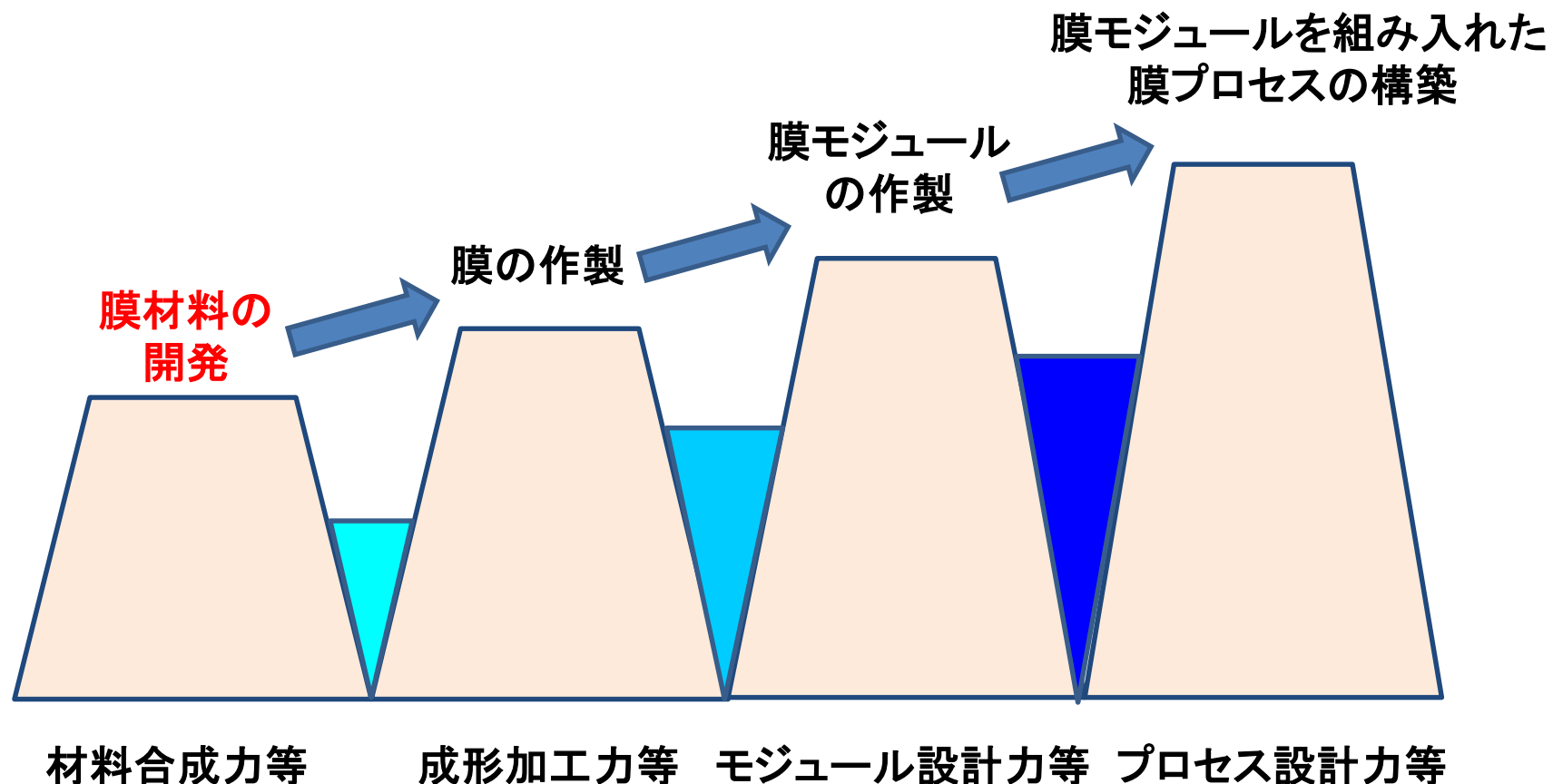
# 産業用膜分離システムの歴史



# 気体分離膜工業用プラント上市の歴史

年	応用分野	最初に上市した会社 (当時の社名)
1970	混合ガス中からのH <sub>2</sub> , He分離	DuPont
1980	アンモニアパージガスからの水素分離	Monsanto
1982	空気中からの窒素分離	Dow
1980年代 後半	天然ガス分離(CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> )	Separex, Cynara, Grace
1988	VOC分離	MTR, GKSS, Nitto Denko

# 膜分離は産業界の総合力が問われる分野

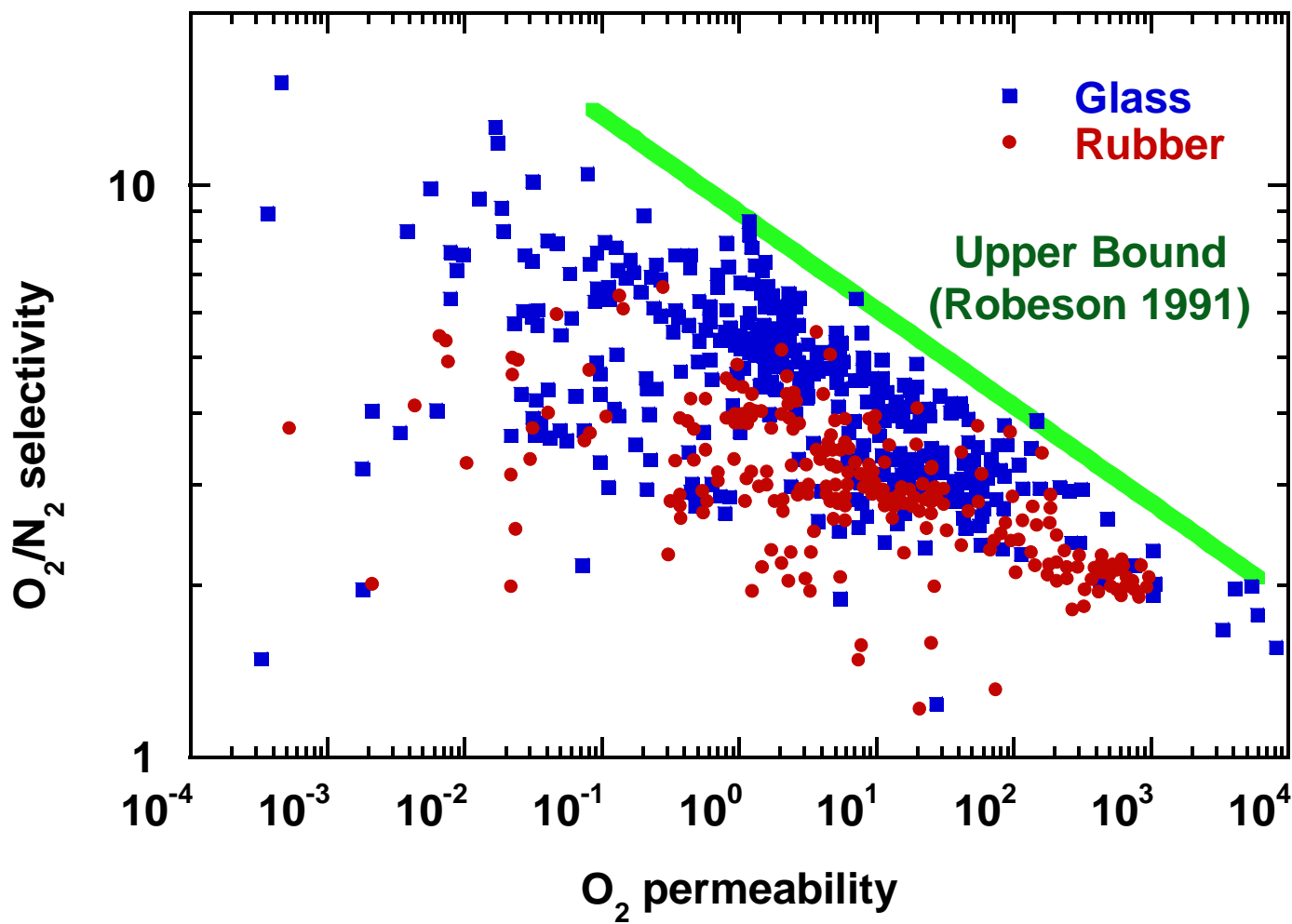


# 材料特性と成形加工性から見た理想的な分離膜

1. 高透過性（単位膜面積あたり）
2. 高分離性（高純化性）
3. 薄膜化
4. 膜性能長期安定性
5. 製造安定性
6. 経済的な膜生産プロセス



# 現在に続く膜材料の特性比較の基本的な考え方

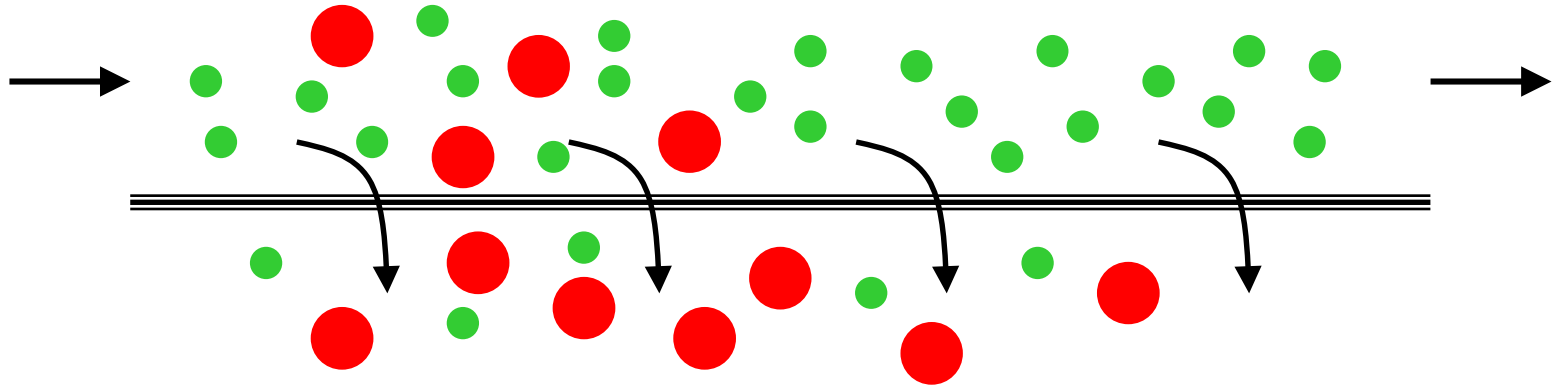


( $\times 10^{-10}$  cm<sup>3</sup>(STP)cm/(cm<sup>2</sup> s cmHg))

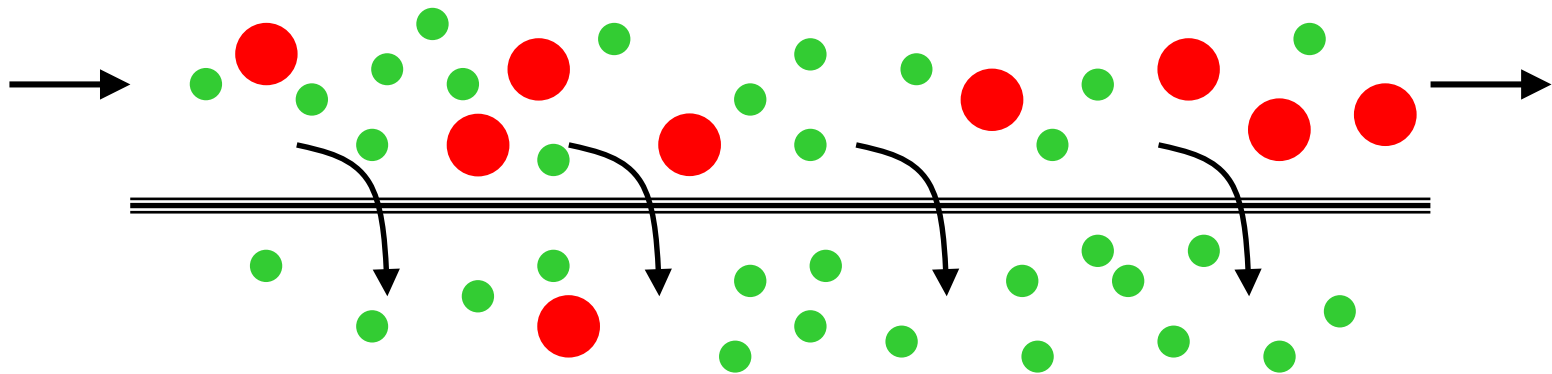


# 混合ガスからどのガスを膜を通して分離したいのか

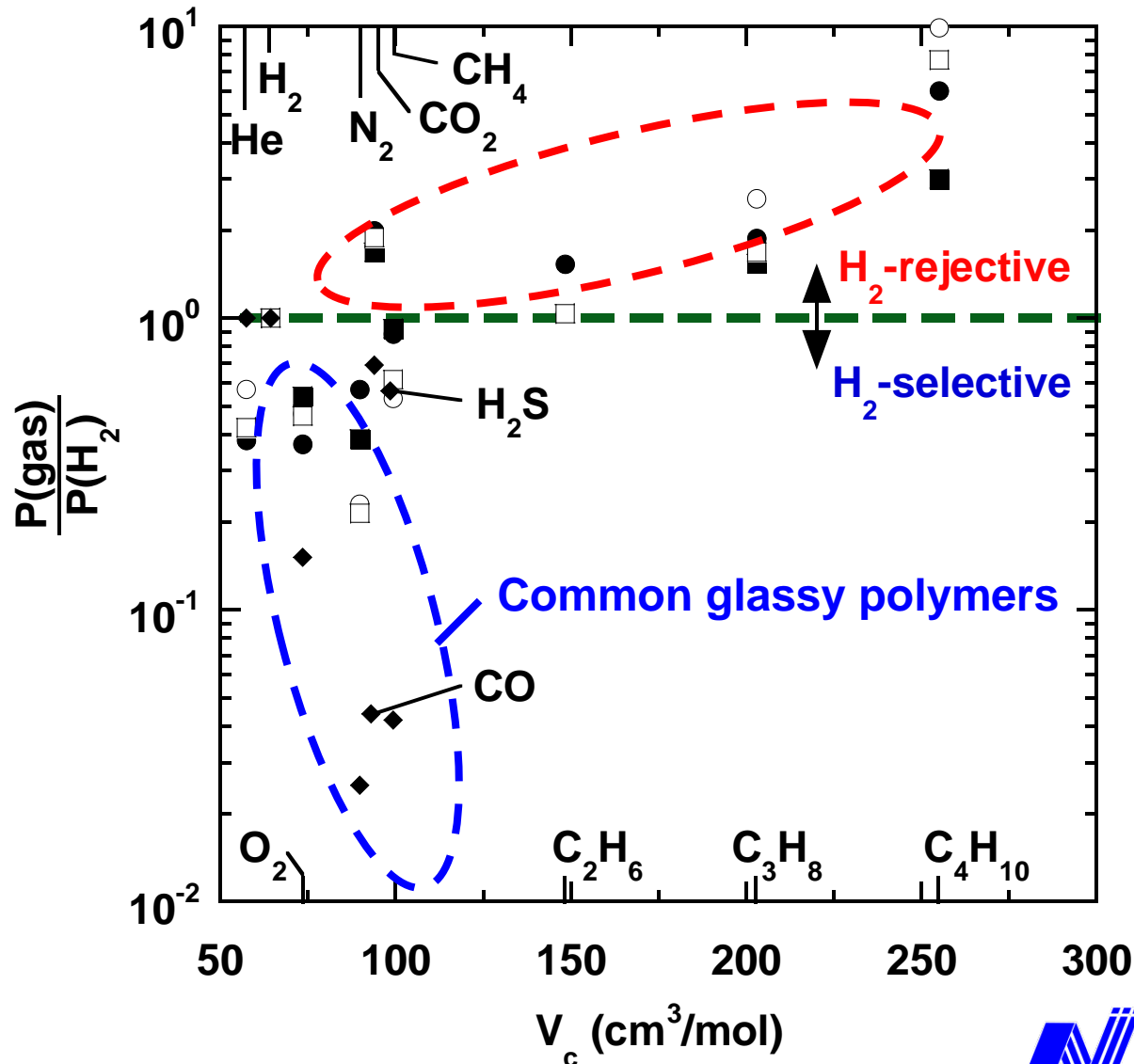
## Large Molecule-Selective Membranes



## Small Molecule-Selective Membranes



# 高分子膜による水素分離の例



# 高分子膜の溶解・拡散機構に基づく基本的な考え方

Permeability   Diffusivity   Solubility

$$P = D \times S$$

$$\alpha_{A/B} \equiv \frac{P_A}{P_B} = \frac{D_A}{D_B} \times \frac{S_A}{S_B}$$

↑ **Diffusivity Selectivity**      ↑ **Solubility Selectivity**



# 溶解・拡散機構に基づく水素分離の基本的な考え方

一般の  
高分子膜

$$\frac{S_{H_2}}{S_{gas}} \ll 1$$

$$\frac{D_{H_2}}{D_{gas}} \gg \gg 1$$

$$\frac{P_{H_2}}{P_{gas}} > 1$$

水素選択透過膜

$$\frac{S_{H_2}}{S_{gas}} < 1$$

$$\frac{D_{H_2}}{D_{gas}} \gg \gg \gg 1$$

$$\frac{P_{H_2}}{P_{gas}} \gg \gg \gg 1$$

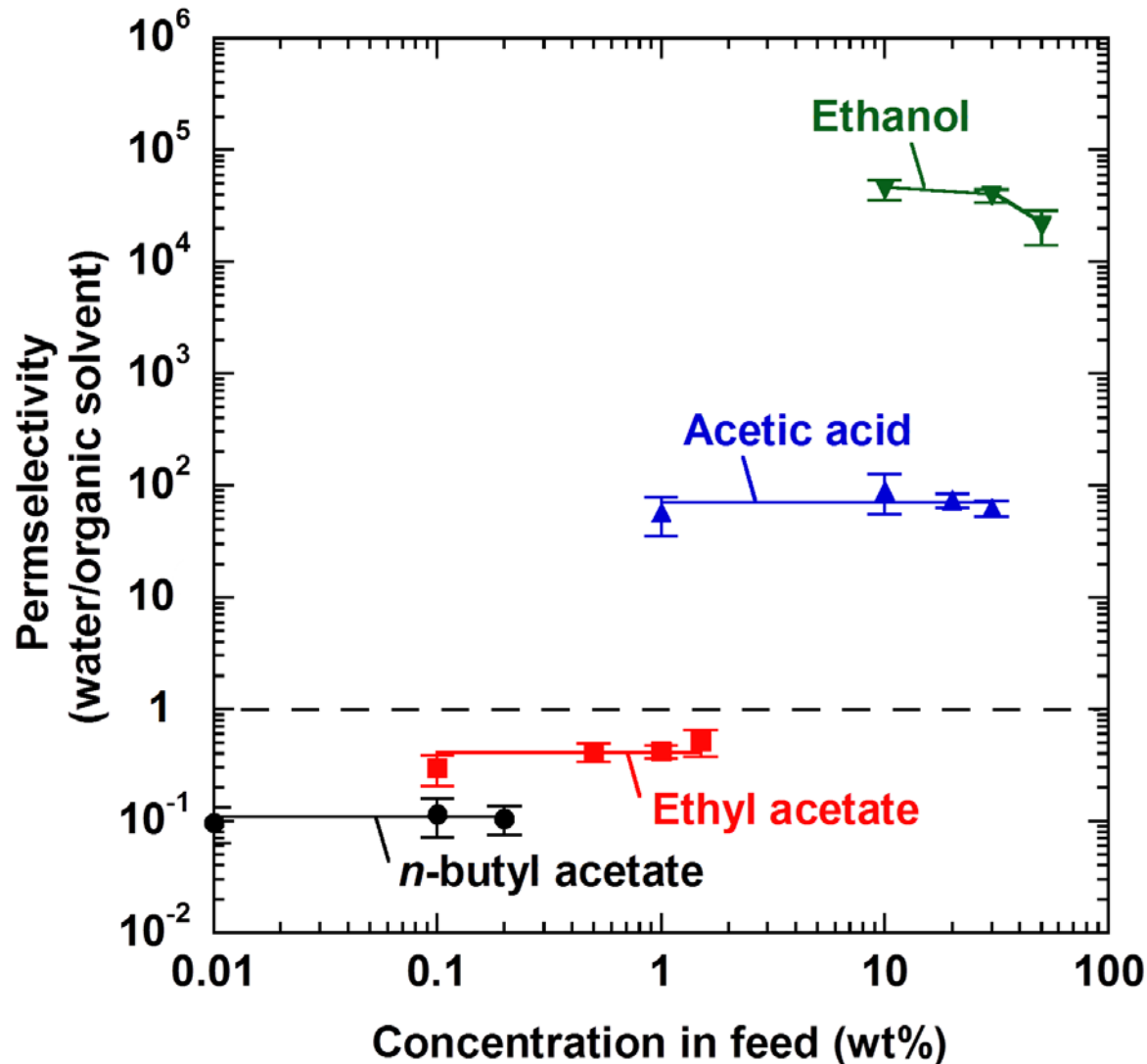
水素選択排除膜

$$\frac{S_{H_2}}{S_{gas}} \ll \ll \ll 1$$

$$\frac{D_{H_2}}{D_{gas}} \gg \gg 1$$

$$\frac{P_{H_2}}{P_{gas}} < 1$$

# 膜材料固有の特性として膜自体に反対の分離性がある例 ～ ポリ乳酸膜による液体分離 ～



ポリ乳酸膜はパーバレーション法において、エタノール水溶液と酢酸水溶液では水選択性を、酢酸エチル水溶液と酢酸ブチル水溶液では溶媒選択性を示している。

*R. Iida et al, Reversible selectivity of water/organic solvent mixtures in poly(lactic acid) film, J. Appl. Polym. Sci., 133, 1-10 (2016) DOI: 10.1002/app.43822.*



# 本日の講演のアウトライン

---

1. 黎明期から5年位前までの研究の流れ
2. 最近5年位の研究のトレンド
3. まとめ



# 過去5年間で引用数の多い膜関連の文献例(1)

- **Application and modification of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membranes - A review**,  
G. Kang and Y. Cao, J. Membr. Sci., 463, 145-165 (2014).
- **Preparation of a novel antifouling mixed matrix PES membrane by embedding graphene oxide Nanoplates**  
S. Zinadini et al., J. Membr. Sci., 453, 292-301 (2014).
- **Polymer-matrix nanocomposite membranes for water treatment**  
J. Yin and B. Deng, J. Membr. Sci., 479, 256-275 (2015).
- **Membrane cleaning in membrane bioreactors: A review**  
Z. Wang et al., J. Membr. Sci., 468, 276-307 (2014).
- **Recent advances in membrane distillation processes: Membrane development, configuration design and application exploring**  
P. Wang and T.-S. Chung, J. Membr. Sci., 474, 39-56 (2015).
- **A critical review of extracellular polymeric substances (EPSs) in membrane bioreactors: Characteristics, roles in membrane fouling and control strategies**  
H. Lin et al., J. Membr. Sci., 460, 110-125 (2014).
- **Draw solutions for forward osmosis processes: Developments, challenges, and prospects for the future**  
Q. Ge et al., J. Membr. Sci., 442, 225-237 (2013).



# 過去5年間で引用数の多い膜関連の文献例(2)

- **Graphene oxide nanoplatelets composite membrane with hydrophilic and antifouling properties for wastewater treatment**  
J. Lee et al., J. Membr. Sci., 448, 223-230 (2013).
- **Fouling and its control in membrane distillation- A review**  
L. D. Tijning et al., J. Membr. Sci., 475, 215-244 (2015).
- **Carbon dioxide selective mixed matrix composite membrane containing ZIF-7 nano-fillers**  
T. Li et al., J. Membr. Sci., 425-426, 235-242 (2013).
- **Gas permeation parameters of mixed matrix membranes based on the polymer of intrinsic microporosity PIM-1 and the zeolitic imidazolate framework ZIF-8**  
A. F. Bushell et al., J. Membr. Sci., 427, 48-62 (2013).
- **Preparation and characterization of HPEIGO/PES ultrafiltration membrane with antifouling and antibacterial properties**  
L. Yu et al., J. Membr. Sci., 447, 452-462 (2013).
- **Osmotic power with Pressure Retarded Osmosis: Theory, performance and trends - A review**  
F. Helfer et al., J. Membr. Sci., 453, 337-358 (2014).





# 過去5年間で引用数の多い膜関連の文献例(3)

- **A method for the simultaneous determination of transport and structural parameters of forward osmosis membranes**  
A. Tiraferri et al., J. Membr. Sci., 444, 523-538 (2013).
- **Graphene oxide-assisted membranes: Fabrication and potential applications in desalination and water purification**  
H. M. Hegab and L. Zou, J. Membr. Sci., 484, 95-106 (2015).
- **Improving the performance of polyamide reverse osmosis membrane by incorporation of modified multi-walled carbon nanotubes**  
H. Zhao et al., J. Membr. Sci., 450, 249-256 (2014).
- **Organosilane-functionalized graphene oxide for enhanced antifouling and mechanical properties of polyvinylidene fluoride ultrafiltration membranes**  
Z. Xu et al., J. Membr. Sci., 458, 1-13 (2014).
- **Effects of pH and salt on nanofiltration-a critical review**  
J. Luo and Y. Wan, J. Membr. Sci., 438, 18-28 (2013).
- **Grafting of zwitterion from polysulfone membrane via surface-initiated ATRP with enhanced antifouling property and biocompatibility**  
W. W. Yue et al., J. Membr. Sci., 446, 79-91 (2013).



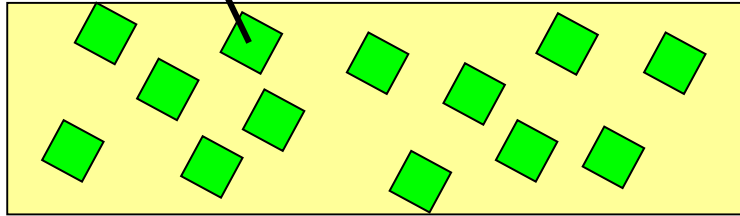
# 過去5年間で引用数の多い膜関連の文献例(4)

- **Effect of polydopamine deposition conditions on fouling resistance, physical properties, and permeation properties of reverse osmosis membranes in oil/water separation**  
S. Kasemset et al., J. Membr. Sci., 425-426, 208-216 (2013).
- **The effect of sulfonated graphene oxide on Sulfonated Poly (Ether Ether Ketone) membrane for direct methanol fuel cells**  
Y. Heo et al., J. Membr. Sci., 425-426, 11-22 (2013).
- **Treatment of highly concentrated wastewater containing multiple synthetic dyes by a combined process of coagulation/foculation and nanofiltration**  
C. Z. Liang et al., J. Membr. Sci., 469, 306-315 (2014).
- **Fabrication of polyvinylidene fluoride (PVDF) nanofiber membranes by electro-spinning for direct contact membrane distillation**  
Y. Liao et al., J. Membr. Sci., 425-426, 30-39 (2013).
- **Synergetic effects of oxidized carbon nanotubes and graphene oxide on fouling control and antifouling mechanism of polyvinylidene fluoride ultrafiltration membranes**  
J. Zhang et al., J. Membr. Sci., 448, 81-92 (2013).
- **High performance thin film composite pressure retarded osmosis (PRO) membranes for renewable salinity-gradient energy generation**  
G. Han et al., J. Membr. Sci., 440, 108-121 (2013).



# 膜材料設計の最近の三大トレンド

複合化物質



## MMM (Mixed matrix membrane) 膜

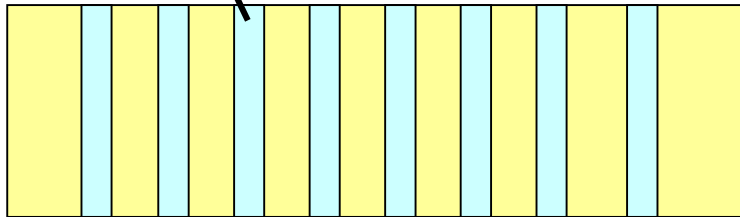
三次元構造

吸着作用 (ガス分子の吸着力の差)

拡散空間 (すき間の増加)

ゼオライト、ナノチューブ、金属有機構造体 (MOF)

分離チャンネル



## 分離チャンネル膜

三次元構造

分子認識作用 (ガス分子の溶解性の差)

分子ゲート作用

多孔膜に担持させたイオン液体膜



## 二次元膜

二次元構造

分子ふるい作用 (ガス分子サイズの差)

酸化グラフェン



# 最近の新しい試み

## シリコーンゴムはどこまで薄くできるのか

**Permeability thickness dependence of polydimethylsiloxane (PDMS) membranes**

G. Firpo et al., J. Membr. Sci., 481, 1-8 (2015).

## 3Dプリンターで多孔膜を作製

**Perspective on 3D printing of separation membranes and comparison to related unconventional fabrication techniques**

Z.-X. Low et al., J. Membr. Sci., 523, 596-613 (2017).

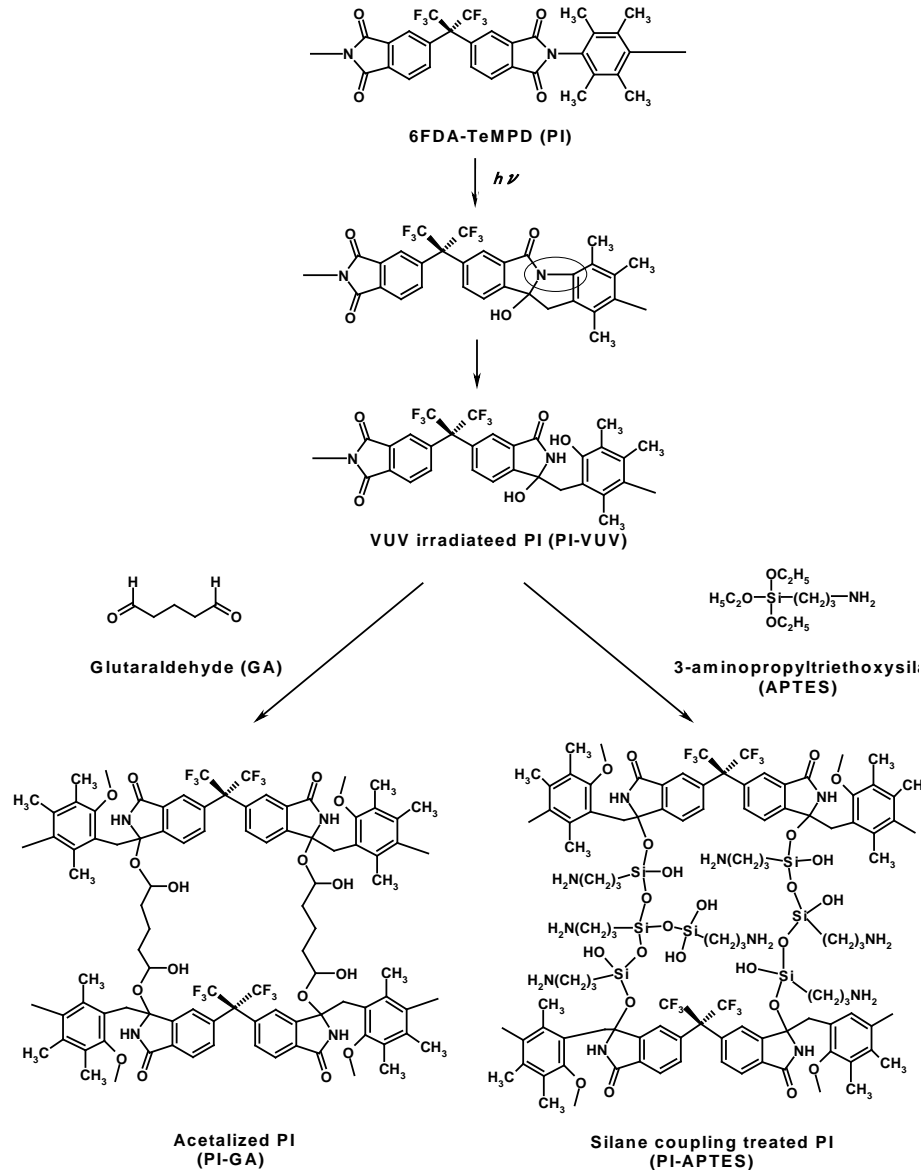
## 高分子膜を“足場(Scaffold)”として膜表面上に二次元膜を形成

**Gas separation in polyimide membranes with molecular sieve-like chemical/physical dual crosslink elements onto the top of surface**

R. Iwasa et al., J. Membr. Sci., 550, 80-90 (2018).



# 膜表面へのmolecular sieve-like chemical/physical dual crosslink elementsの形成



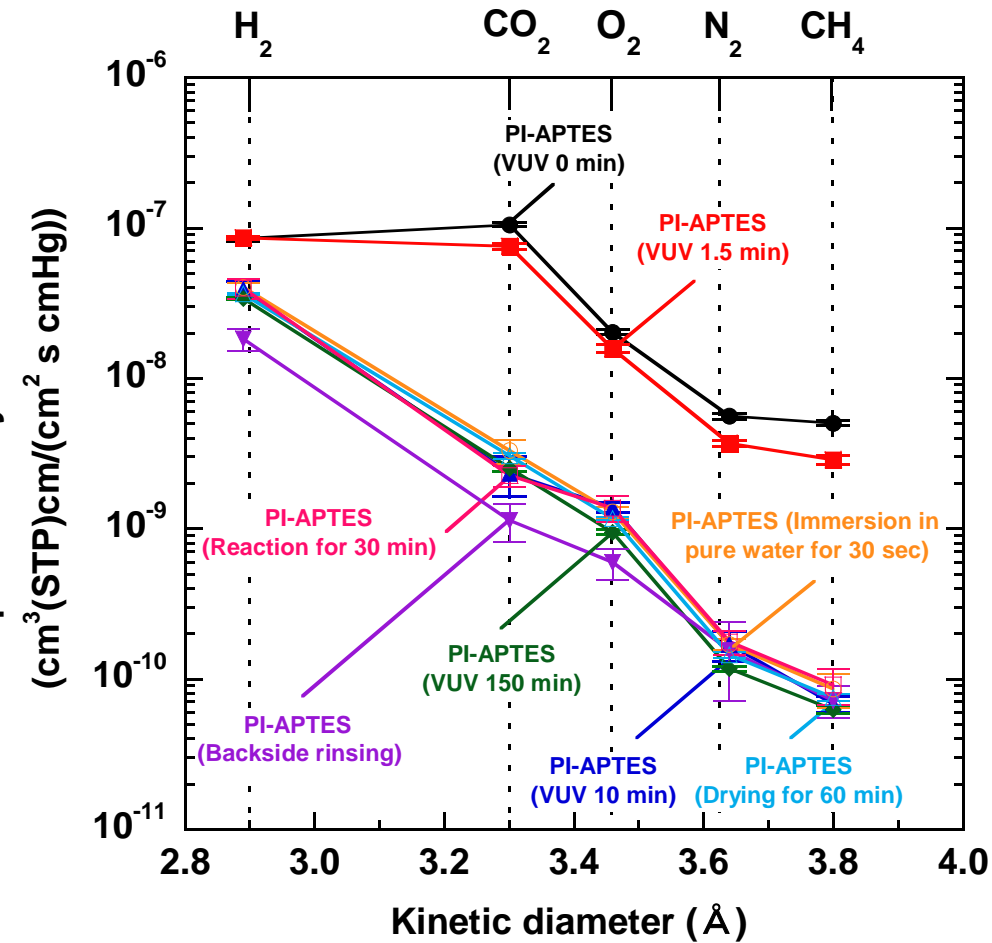
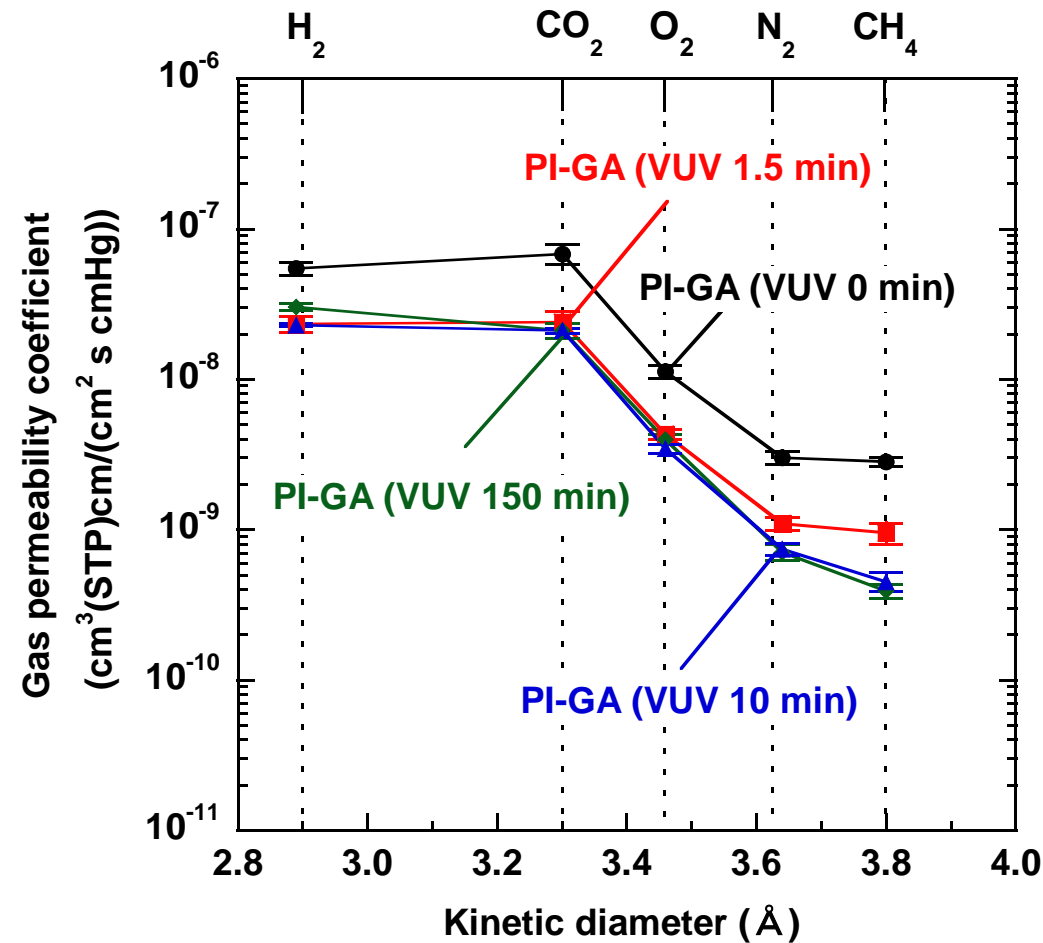
## 設計概念

高分子膜を“足場 (Scaffold)”として膜表面上に二次元膜を形成。  
高分子膜自体に分離性を期待しない。

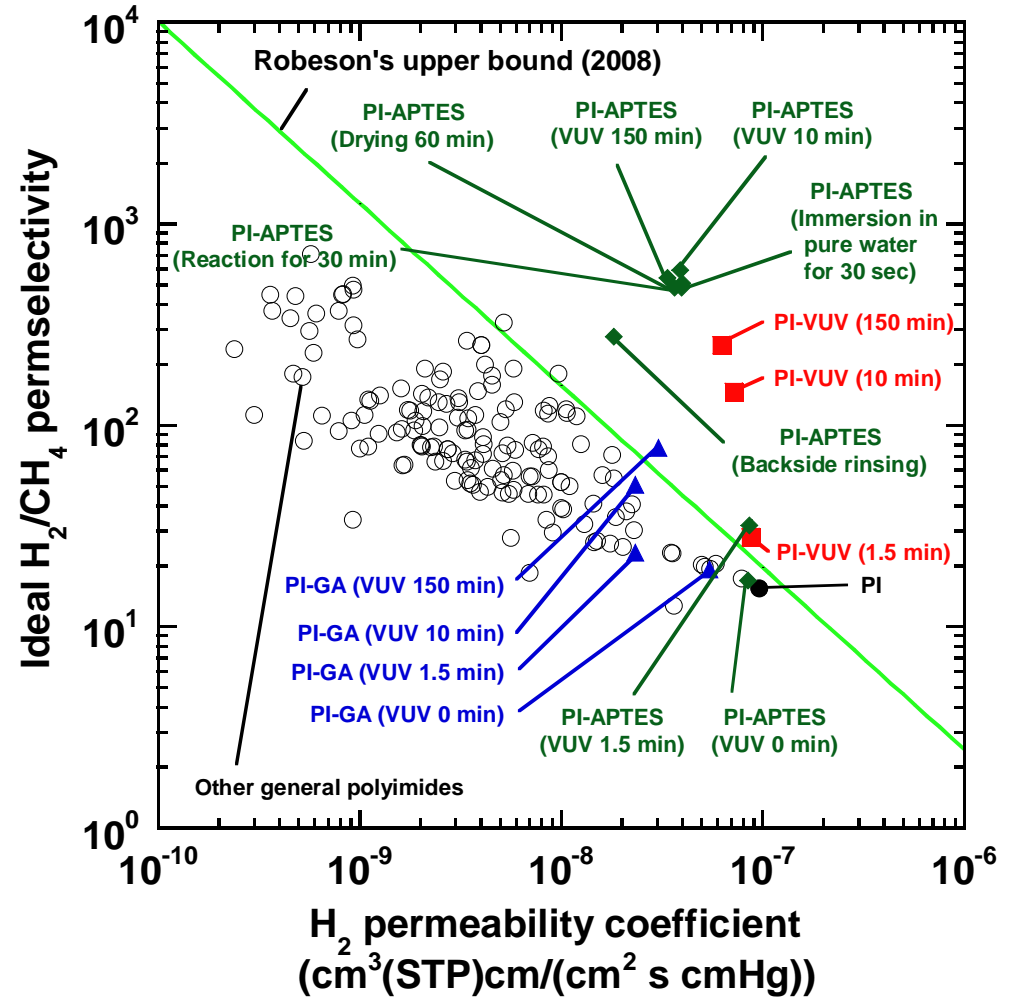
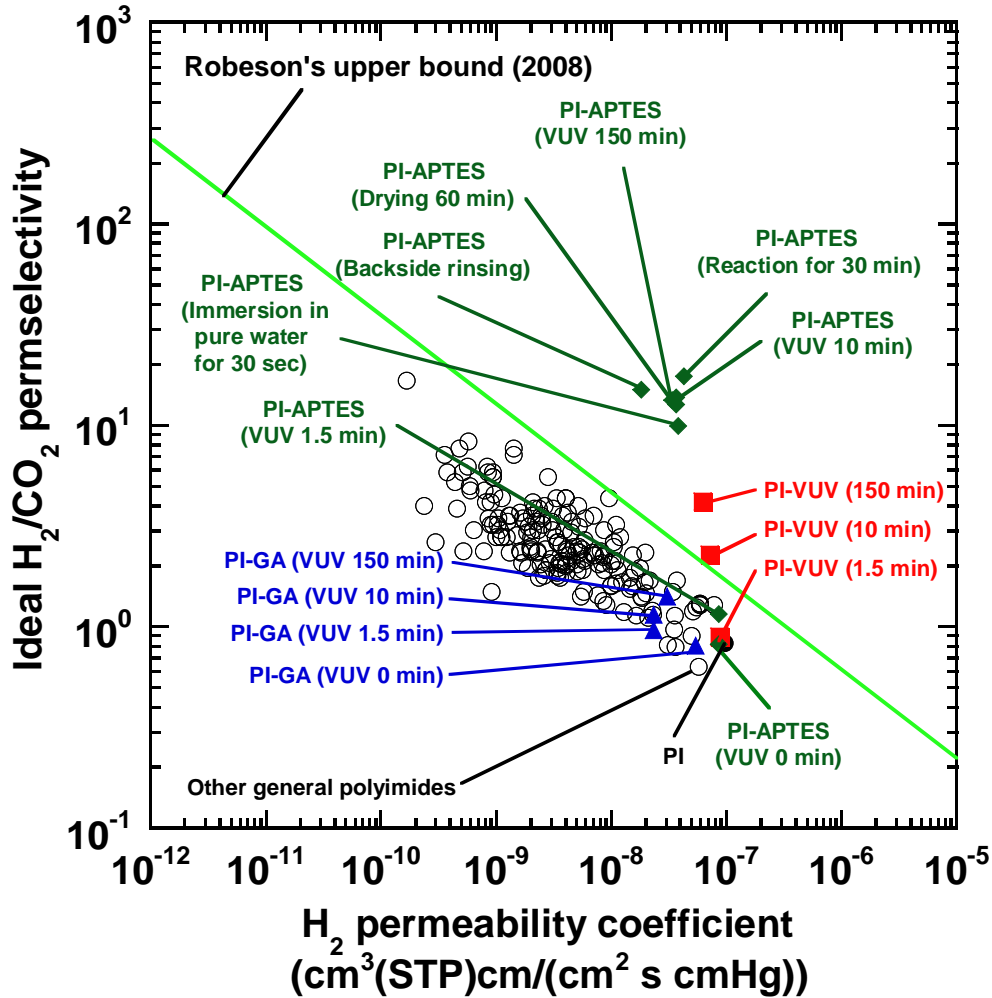
*R. Iwasa et al., J. Membr. Sci., 550, 80-90  
(2018) DOI: 10.1016/j.memsci.2017.12.064.*



# 水素透過性と分子サイズとの関係



# 水素透過性と分離性との関係



# 本日の講演のアウトライン

---

1. 黎明期から5年位前までの研究の流れ
2. 最近5年位の研究のトレンド
3. まとめ





# まとめ

Grahamがゴムに空気を通す特性があり、さらに酸素と窒素の速度比が異なることを発見してから150年が経つ。高分子を人工的に合成できるようにもなってきた。学術論文には数多くの素晴らしい特性やチャンピオンデータが発表されているが、ほとんどが実用化されていない。高分子膜は、まだ我々人間が使いこなせていない状況である。

学術分野では新しい概念の下、今までにない革新的な高分子膜を生み出していく努力を続けて行くべきであるが、成果が学術社会の中だけでの称賛に終わるとい歴史が繰り返される懸念を持つ。

膜材料に関しては、**成形加工技術の進歩**が産業界・学術界の飛躍のカギを握っているものと演者は考えている。



# 問い合わせ先

〒214-8571

神奈川県川崎市多摩区東三田1-1-1

明治大学理工学部応用化学科

永井一清（ながい かずきよ）

電話: 044-934-7211

Fax: 044-934-7906

E-mail: [nagai@meiji.ac.jp](mailto:nagai@meiji.ac.jp)

**「明治大学 永井研究室」で検索  
スマホにも対応しています。**

