

2D02

グラフェンによる高い透過性を有した気体分離シートの創製 (千葉大学) ○清水研吾, 加納博文, 大場友則

Fabrication of Highly Permeable Gas Separation Sheet using Graphene

(Chiba Univ.) ○Kengo Shimizu, Hirofumi Kanoh, Tomonori Ohba

【序】

気体分離は天然ガスの精製によるエネルギー資源の効率的利用、CO₂の選択的分離による温室効果ガスの削減など、様々なことに応用されている。この中でも、水素を高効率で分離精製するエネルギー関連技術は環境問題解決のためのキーテクノロジーの一つと考えられている。グラフェンは原子レベルの厚さを持つ最も薄い2次元シートと考えることができるため、グラフェンに分子分離性能を付与することができればサブナノメートルの最薄シートでの分離が実現される。これまで、グラフェンによる分子分離の可能性が理論計算により示されている¹⁻³。また、実験的には酸化グラフェン⁴やグラフェン類^{5,6}による分子分離の可能性が近年示されている。しかしながら、グラフェンによる分子分離の研究、特に水素分離の研究は進められておらず、この技術革新によって新たな分離科学が開拓されると期待される。本研究では、1層、2層、多層のグラフェンシート合成とそれぞれの気体分離性能の評価に取り組んだ。

【実験】

グラフェン合成は1気圧、1300 Kで化学蒸着法によって行った。CH₄をカーボンソースとし、CH₄、H₂、Ar流量を20、30、500 mL min⁻¹で流した。グラフェン合成時間を1.0、1.5、2.5時間とし、3種類のグラフェンサンプルを調製した。合成したグラフェンの層数評価をラマン散乱分光法 (Apparatus : NRS-3100, Exposure time : 150 sec., three spots average)、エネルギー分散型X線分光分析 (Apparatus : JSM-6510A, Acce. Volt. 15 kV) により行った。気体分子の透過選択性の評価のために、透過量の測定のためのステンレス配管によりマスフローメーターと圧力計を組み込んだ質量分析計装置を作成した。本実験で分離を行うターゲットガスとしてH₂、He、CO₂、CH₄を用いた。各層数における気体毎の透過度の解析を行い、気体分子のサイズ依存性、分子量依存性、また、グラフェン層数の依存性を調べた。

【結果・考察】

Figure 1は合成したグラフェンのラマン散乱スペクトルである。グラフェンに対してラマン散乱分光解析^{7,8}から、グラフェンの結晶性、層数の評価を行うことができる。2700 cm⁻¹のG'バンドと1580 cm⁻¹のGバンドの比から、1.0、1.5、2.5時間合成グラフェンはそれぞれ単層、2層、多層グラフェンであると考えられる。また、Gバンドに対し、1360 cm⁻¹近傍のDバンドはほとんどみられないことから、欠陥の極めて少ない高結晶性のグラフェンが合成されたといえる。エネルギー分散型X線分光分析から、グラフェン層数と炭素量の線形近似による解析を行ったところ、多層グラフェンはおおよそ4層のグラフェンであると考えられる。

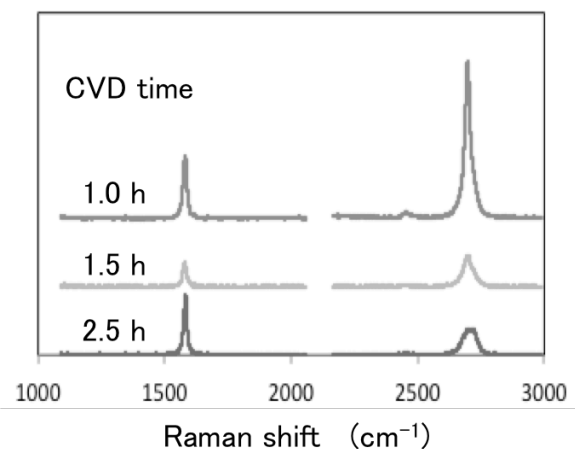


Figure 1 Raman spectra of each graphene

次に、グラフェンシートに対する気体の透過選択性について解析した。ブランクとグラフェンサンプルのそれぞれの気体透過度からグラフェンシートの正味の気体透過度を算出した⁹。解析した気体分子の透過度を分子の大きさ別（球形近似）に並べたところ、想定された分子サイズに応じた気体透過度減少の傾向はみられなかった。しかし、Figure 2に示すように気体分子を分子量順に並べたところ、指数関数的に減少していく傾向がみられた。すなわち、分子量の小さい分子は多くの量が透過するが、分子量の大きい分子は少ない量しか透過しないことを示している。ここで、H₂、He、CH₄、CO₂の分子量はそれぞれ2,4,16,44である。分子の速さは、分子量の平方根に反比例するので、分子量が小さいほど、速くなる。よって、グラフェンシートへの気体の衝突頻度に応じて気体分子は透過していくと考えられる。

さらに、水素の透過度と水素に対する二酸化炭素の透過選択性を本研究で用いたグラフェンシートと様々な分離膜との比較^{5,10-15}をFigure 4に示した。一般に、気体分離膜は、膜厚が薄いほど透過度が高くなる。グラフェンは原子レベルの薄さを持つことから、他の分離膜と比べて非常に高い透過度を有することが考えられており、それが本研究結果に反映されている。さらに、グラフェンの層数が増加していくほど、選択性が増加し、透過度が減少していく傾向がみられた。これは、グラフェンの層数が増大するほど水素の透過度が減少するが、二酸化炭素の透過度は減少の程度がより大きいことを示している。このことから、グラフェンの層数を変えることによって、水素を高透過度で分離するか、高選択的に分離するかを調整できることが示された。

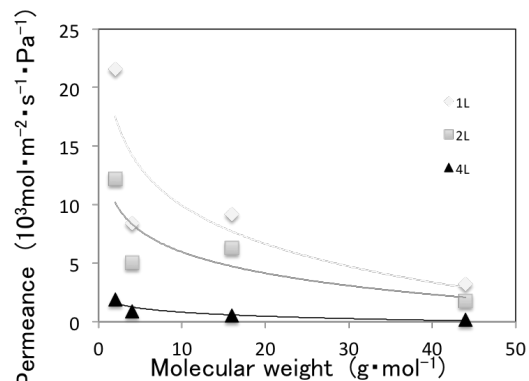


Figure 2 Molecular weight and Permeance

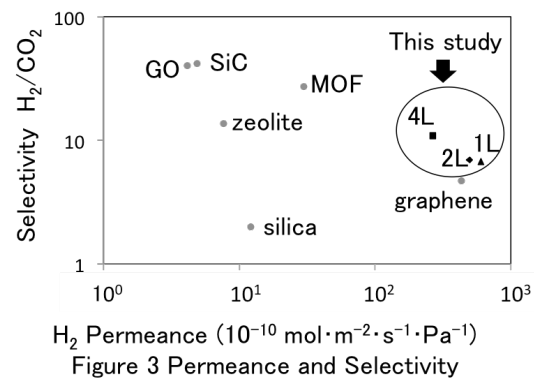


Figure 3 Permeance and Selectivity

【参考文献】

- (1) D. Jiang *et al.*, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 4019.
- (2) H. Liu *et al.*, *Nanoscale*, **2013**, *5*, 9984.
- (3) J. Schrier *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**, *1*, 2284.
- (4) D. Li *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **2015**, *17*, 23619.
- (5) H. Kim *et al.*, *Science* **2013**, *342*, 91.
- (6) T. Ohba, *ACS Nano* **2014**, *8*, 11313.
- (7) C. Casiraghi *et al.*, *Nano Lett.*, **2009**, *9*, 1433.
- (8) Y. Wang *et al.*, *J. Phys. Chem. C.*, **2008**, *112*, 10637.
- (9) F. Peng *et al.*, *J. Membr. Sci.*, **2003**, *222*, 225.
- (10) H. Li *et al.*, *Science*, **2013**, *342*, 95.
- (11) Y. Li *et al.*, *J. Membr. Sci.*, **2010**, *354*, 48.
- (12) Z. Tang *et al.*, *Langmuir*, **2009**, *25*, 4848.
- (13) R. M. de Vos, H. Verweij, *Science*, **1998**, *279*, 1710.
- (14) D. Shekhawat *et al.*, *DOE/NETL* **2003**, 1200.
- (15) K. Celebi *et al.*, *Science*, **2014**, *344*, 289.