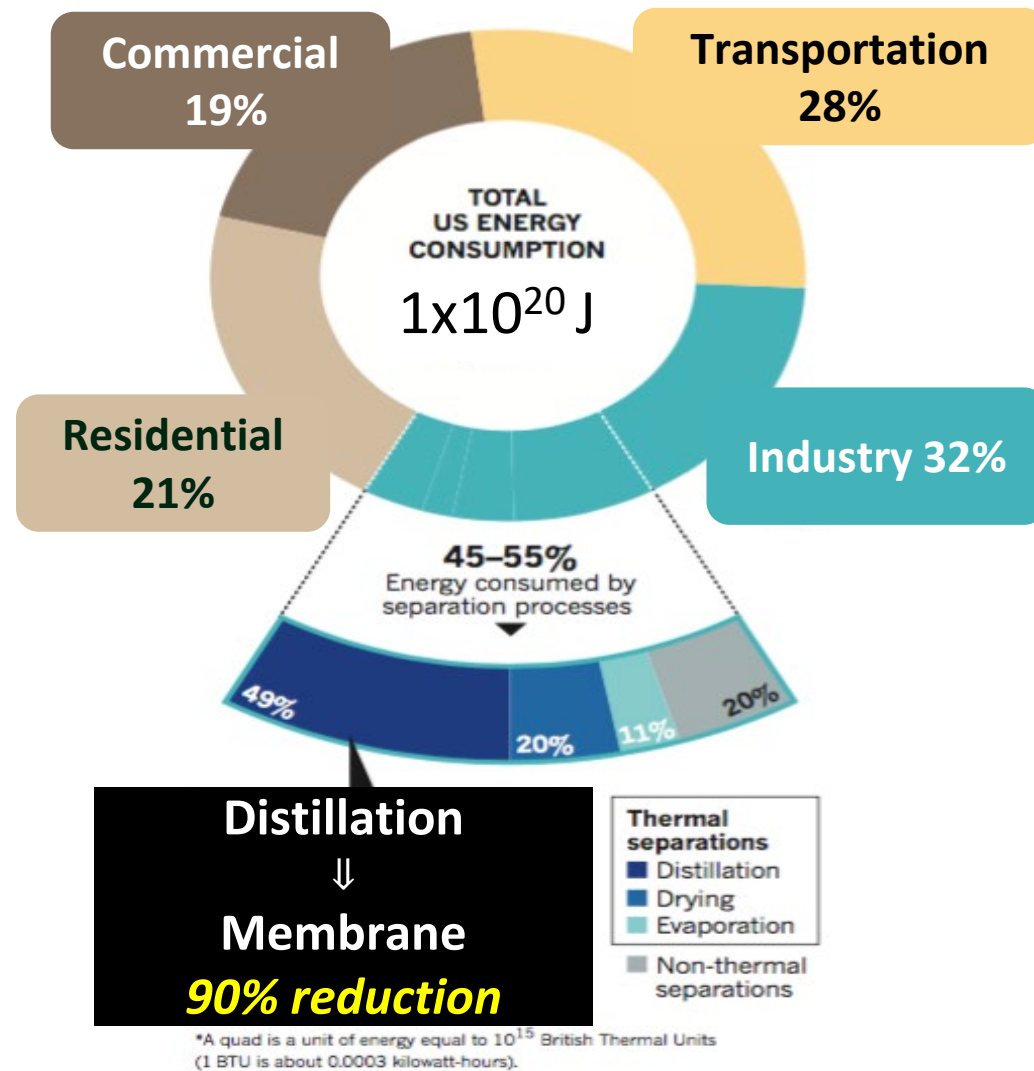


グラフェン包接ゼオライト膜による 超高速・省エネな酸素富化技術

信州大学 工学部 金子研究室
特任准教授 大塚 隼人

2025年8月5日



産業における大きなエネルギー消費

分離・精製工程

- ・ 蒸留
- ・ 乾燥
- ・ 蒸発

低エネルギーの分離技術が必要

- ・ 膜分離
- ・ 吸着分離

開発した技術

	深冷空気分離	吸着分離	一般の膜分離	包接分離膜
消費エネルギー [kWh/Nm ³]	0.32	0.40	0.096	0.096
富化酸素製造コスト※1 [1Nm ³ 当たり]	¥122 (ボンベ) ¥32 (ローリー)	¥15※	¥15 ~	¥2 ~ 5
製造量 [Nm ³ /h]	5,000~10,000	100~1,500	0.5~10	0.5~5,000
濃度	99.99%以上	~95%	40%程度	30 ~ 60%
オンサイト性	なし	ある程度可能	優れる	極めて優れる
課題	技術は成熟 法規制対応が必要	吸着材の再生必須 エネルギー消費量大	膜性能が不足 透過性大幅向上	分離膜の量産化 プロセス設計

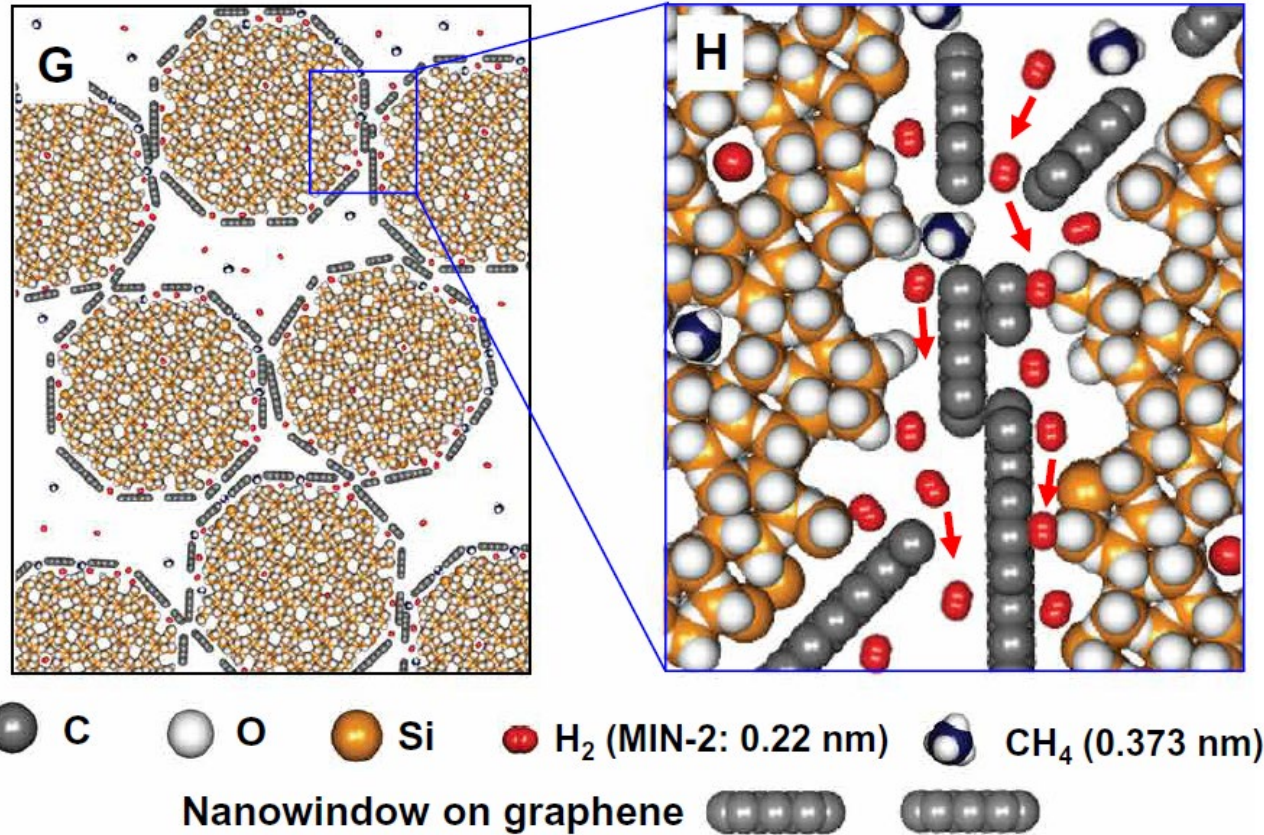
	N-O 分離	高速性	成形性	耐久性
包接分離膜	○	○	○	○
高分子膜	○	×	△	△
ゼオライト膜	△	△	×	△
MOF系膜	×	△	○	×

現時点で、富化酸素を安価かつ大量に製造できる唯一無二の技術である

※1 1Nm³の富化酸素を製造するための装置のランニングコスト

※2 漁崎重文著「酸素ガス発生装置のコスト削減効果」 月間「アクアネット」2024年2月号参照

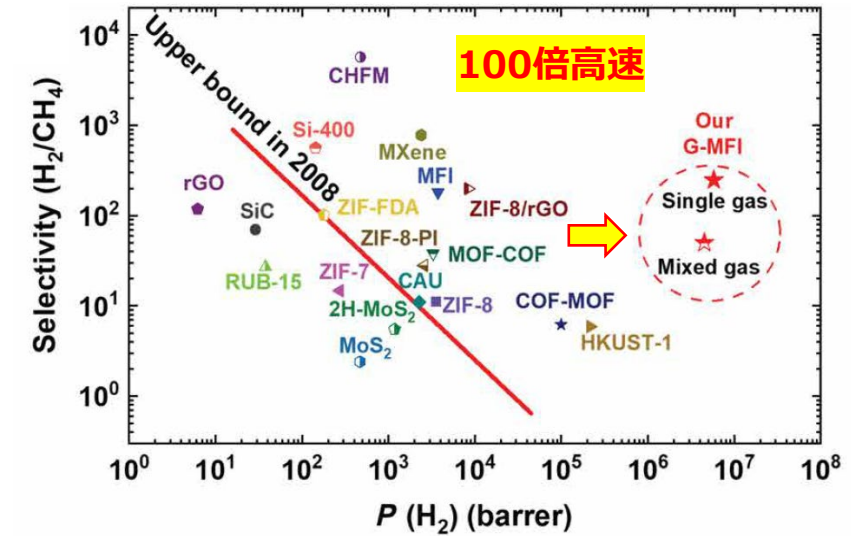
構造モデル



グラフェンとゼオライト結晶表面間の
2次元チャネルによる気体の高速分離

窒素と酸素の分離に適した2次元チャネルを設計

H₂/CH₄ 分離



R.Kukobat, H. Otsuka, K. Kaneko, et.al., *Sci. Adv.* (2022)

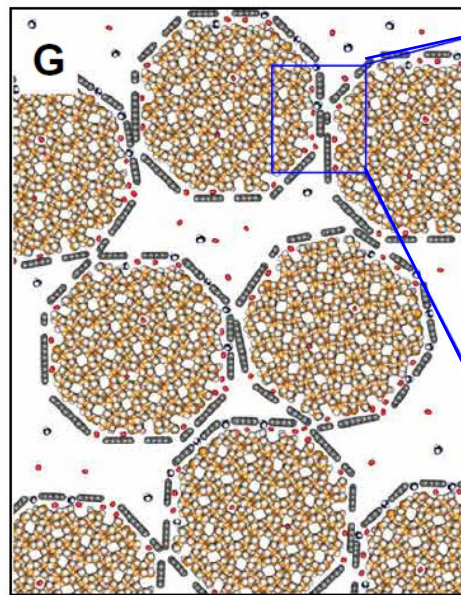
高速分離

従来膜と比較して100倍高速

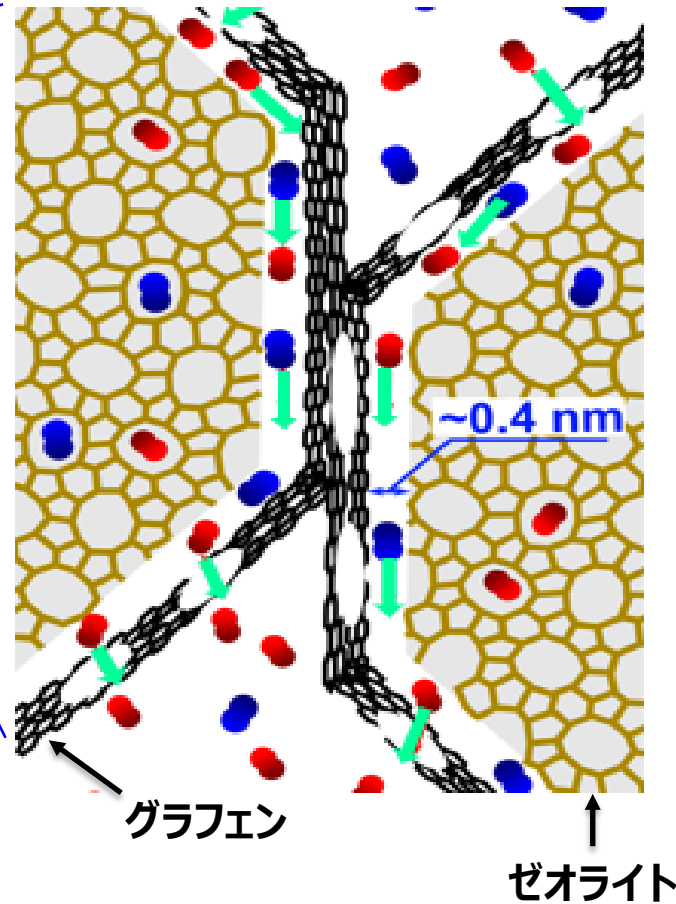
デザイン性

H₂, CH₄, N₂, O₂, CO₂, Ar etc.
様々なガスが分離可能

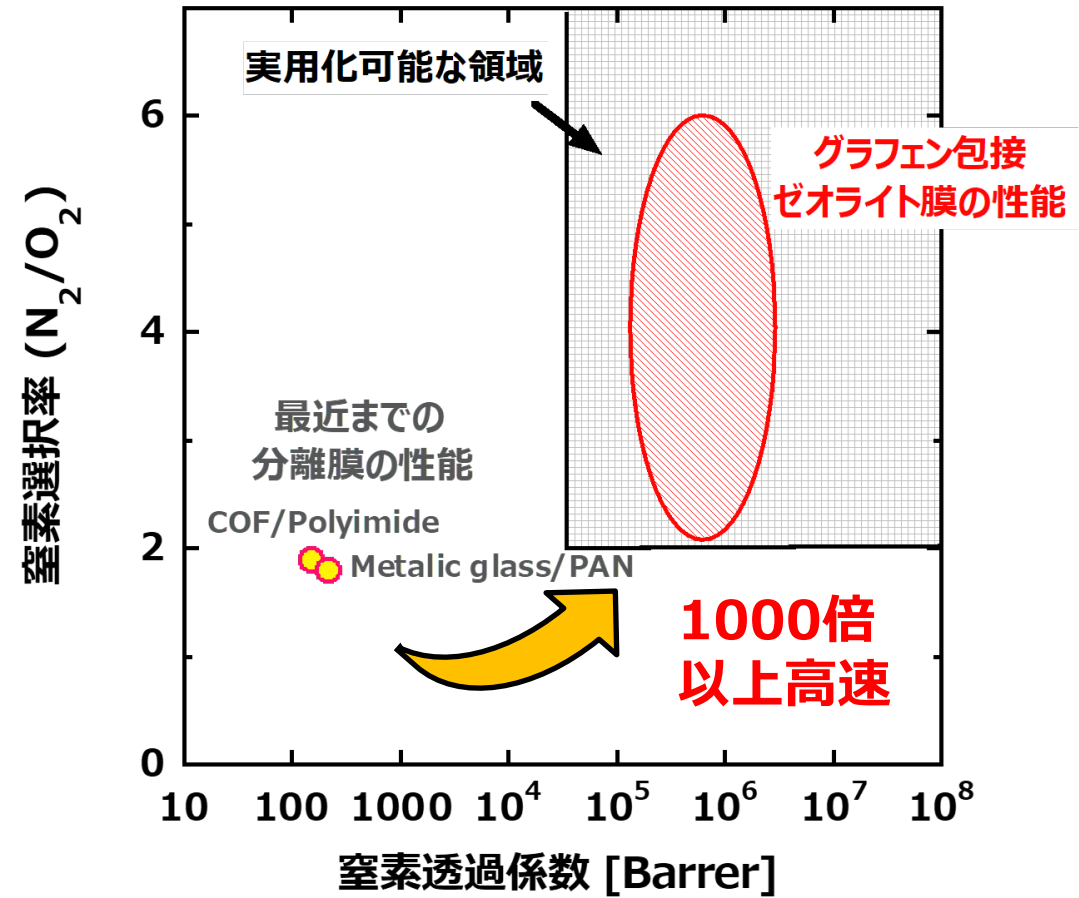
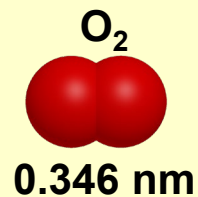
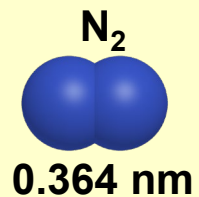
窒素と酸素は分子サイズがほぼ同等であり、分離の難易度が極めて高い。当研究では、グラフェンとゼオライト間の精密に制御した二次元チャネルを利用して窒素と酸素を分離する技術を確認。高い窒素選択性と窒素透過係数により、**従来の分離膜に対し1000倍程度高速**で富化酸素を供給できる。



※特許取得済

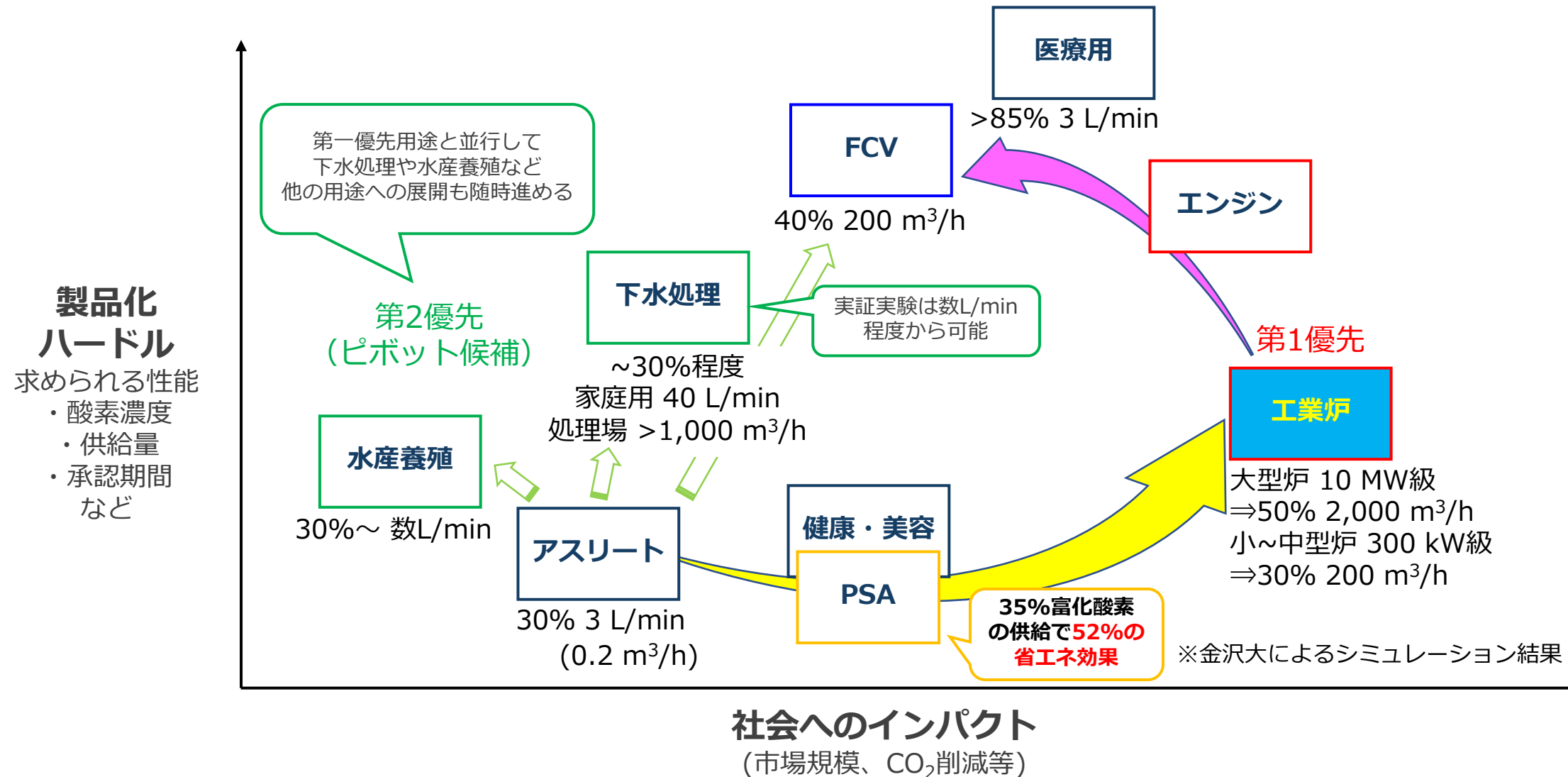


分離が困難な窒素と酸素

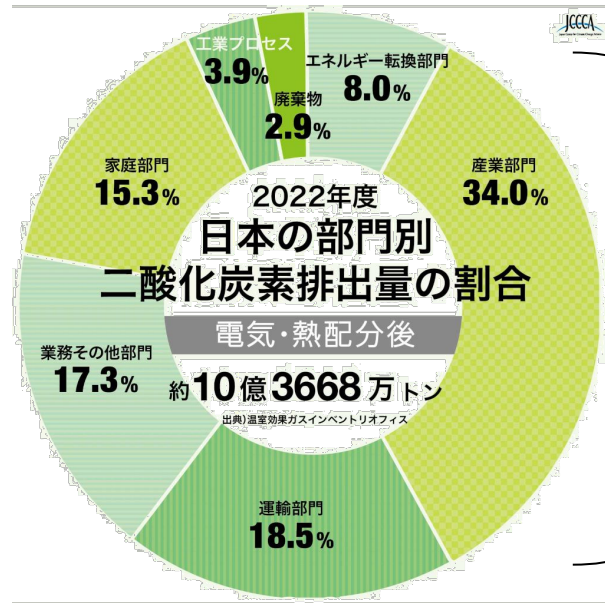


従来に無い高い N_2 選択性
(分離係数 3~10)を示す

富化酸素は、アスリートの酸素カプセルから医療用機器、工業まで幅広い用途がある。本事業では高速分離できる強みを活か
し、CO₂の削減・燃料消費量削減という大きな社会インパクトが期待できる工業炉用途を初期ターゲットとして進める。



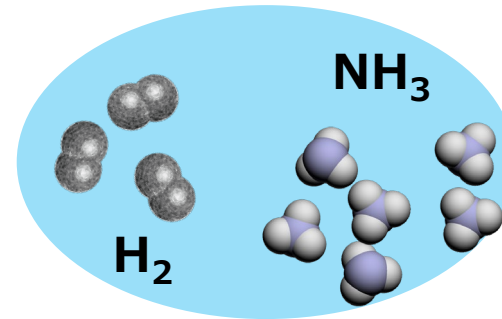
工業炉は国内年間CO2排出量の15%を占める約1.5億トンの排出源となっており、**排出削減は業界の大きな課題**。一方で、国内工業炉3.7万基のうち、中小企業の保有割合が約85%を占めており、業界全体として**脱炭素化に対するコスト許容度が低い**特徴がある。そのため、**低コストな脱炭素化ソリューション**への期待は非常に高い。



出典：温室効果ガスインベントリ

工業炉は、鉄鋼、自動車、電気・電子などの産業分野で、溶解、製錬、熱処理、乾燥、脱臭等の加熱工程で使われる。**脱炭素は大きな課題**。

水素・アンモニア燃料



代替燃料の開発

バイオマス

石油代替燃料

コスト高

	企業数 (経産省)	設備投資額 (DBJ, 政策金融公庫)
大企業*	1,900社 (0.6%)	7.3兆円
中小企業	335,000社 (99.4%)	2.6兆円

工業炉導入先である製造業は、中小企業の構成比が99.4%。

中小企業は設備投資にける金額も小さく、**脱炭素に投資できるコストには制限がある**

*)大企業：資本金3億円以上あるいは従業員300人以上。ただし設備投資額については資本金10億円を大企業としている。

電炉×再エネ

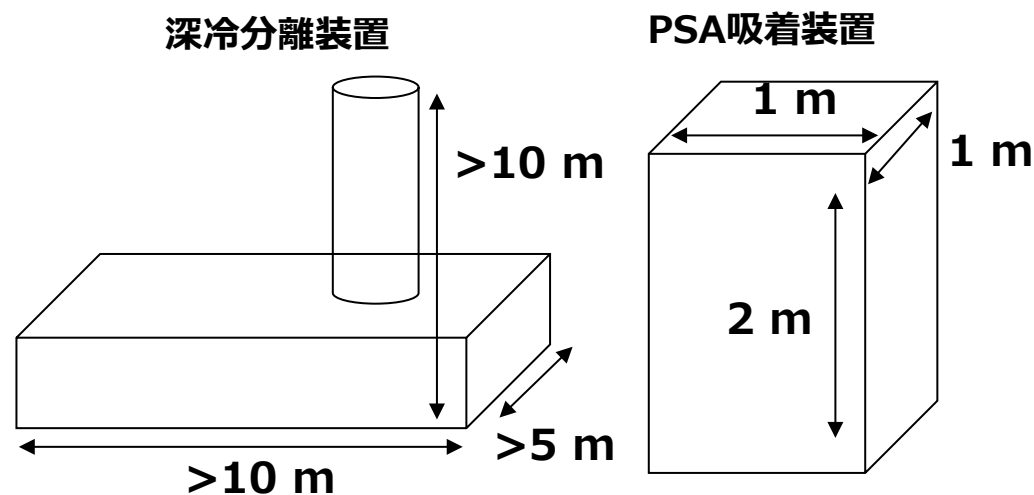
低コストな脱炭素ソリューション 富化酸素の高速供給技術

工業炉の燃焼効率向上、燃費削減の観点で富化酸素に注目が集まっているが、既存の富化酸素供給技術はエネルギー消費量およびコスト面に大きな課題がある。当研究テーマでは、独自の気体分離膜技術を用い、富化酸素を安価かつ大量に製造できるシステムを開発することを目的とする。

富化酸素供給により工業炉の燃焼効率が向上
炉の形式により最大 **57%** の燃料削減可能

大量かつ安価に富化酸素を製造することで、エネルギー消費の大きな工業炉での実用が可能に

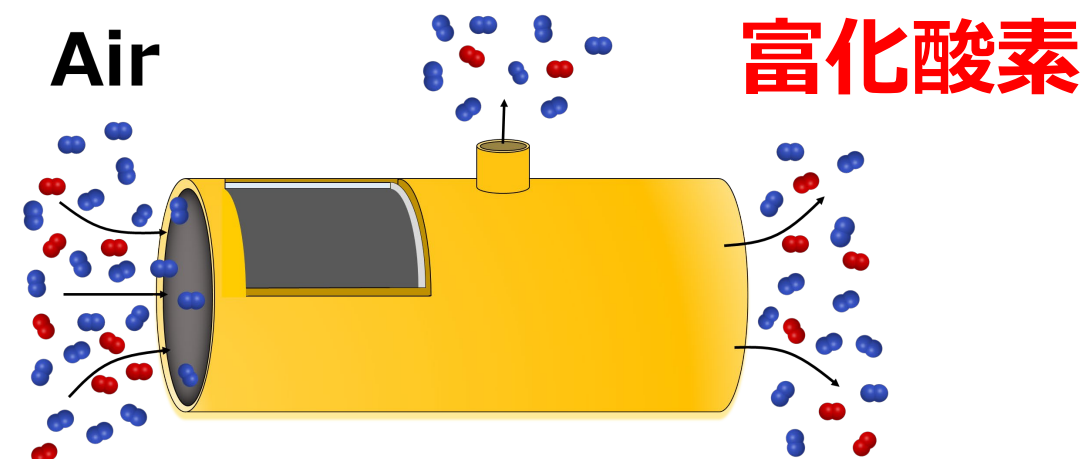
既存の富化酸素の製法ではコストや合成スピードに課題があり、実用用途は限定的



大量製造：**可能**
気体価格：**高額**
装置規模：**巨大**

大量製造：**不可**
気体価格：**普通**
装置規模：**小型**

気体分離膜装置



大量製造：**可能**
気体価格：**安価**
装置規模：**小型**



界面チャネルの精密制御による Gr/MFI 分離膜の窒素・酸素選択性の制御

Key points

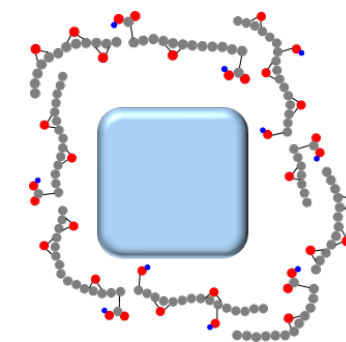
包接構造の最適化—静電相互作用の制御

- 静電相互作用の制御

H. Otsuka, F. Ayumi, K. Kaneko et al. *Next Mater.* in Revision

- GOの安定性

H. Otsuka, F. Ayumi, K. Kaneko et al. *Nature Commun.* 2024



1. MFIゼオライト (50 mg) に超音波照射して水に分散
2. 50 ml の NH_4Cl 水溶液 (濃度: 0 - 0.5 M)を添加
3. GO 分散液 (~0.1wt%)を添加し激しく振とう
4. 暗所で数日間保管

(※ GO colloid is prepared by improved Hummers' method)

Effective NH_4Cl amount [Am]

$$[\text{Am}] = (\text{NH}_4\text{Cl} [\text{mol}]) / (\text{GO} [\text{g}])$$

**MFI Zeolite (ZSM-5 type)
TOSOH (HSZ-822HOA)**

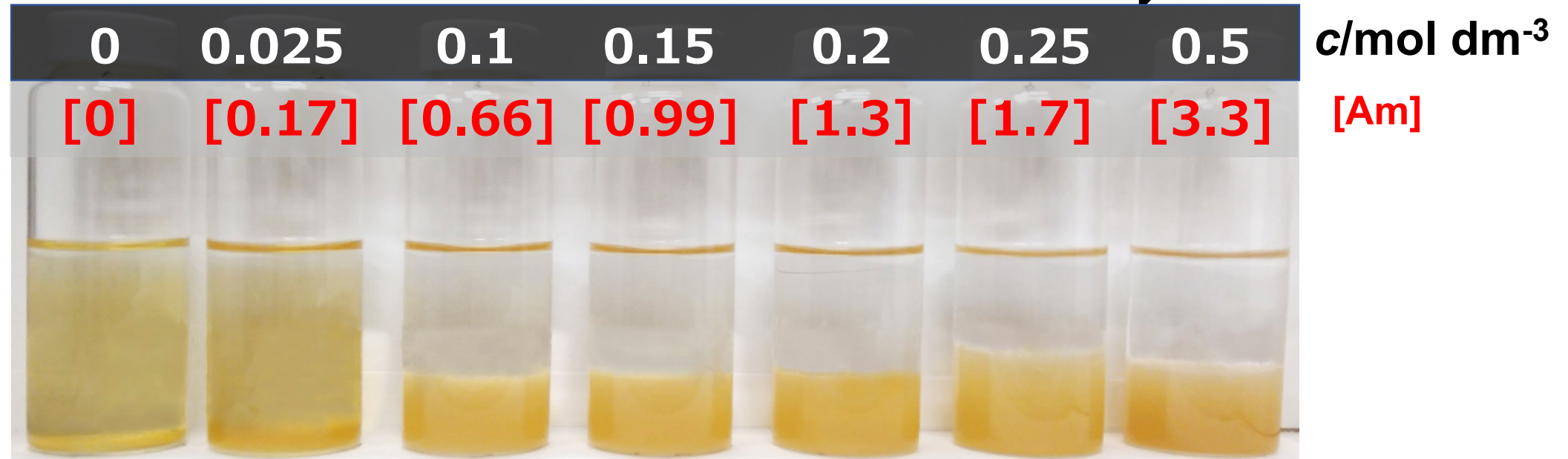
粒子径 : 500 nm
外表面積 S_{MFI} : 53 m^2/g
 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: 24

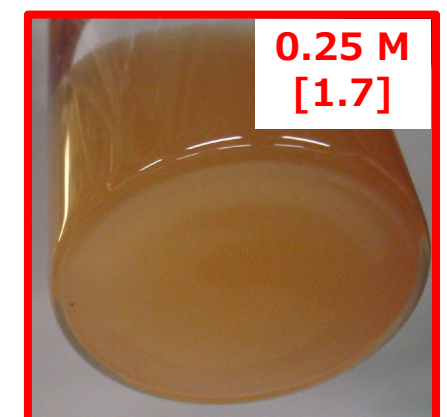
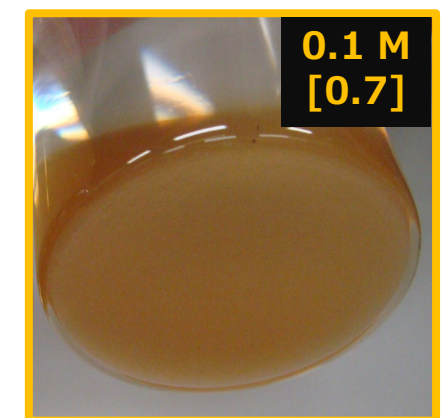
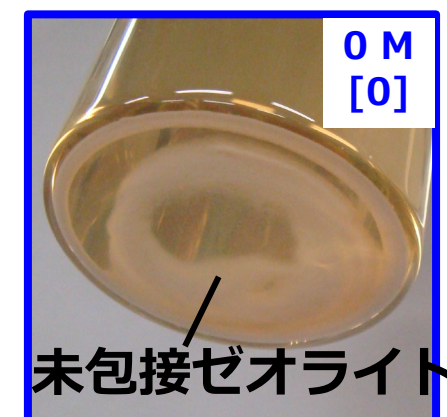
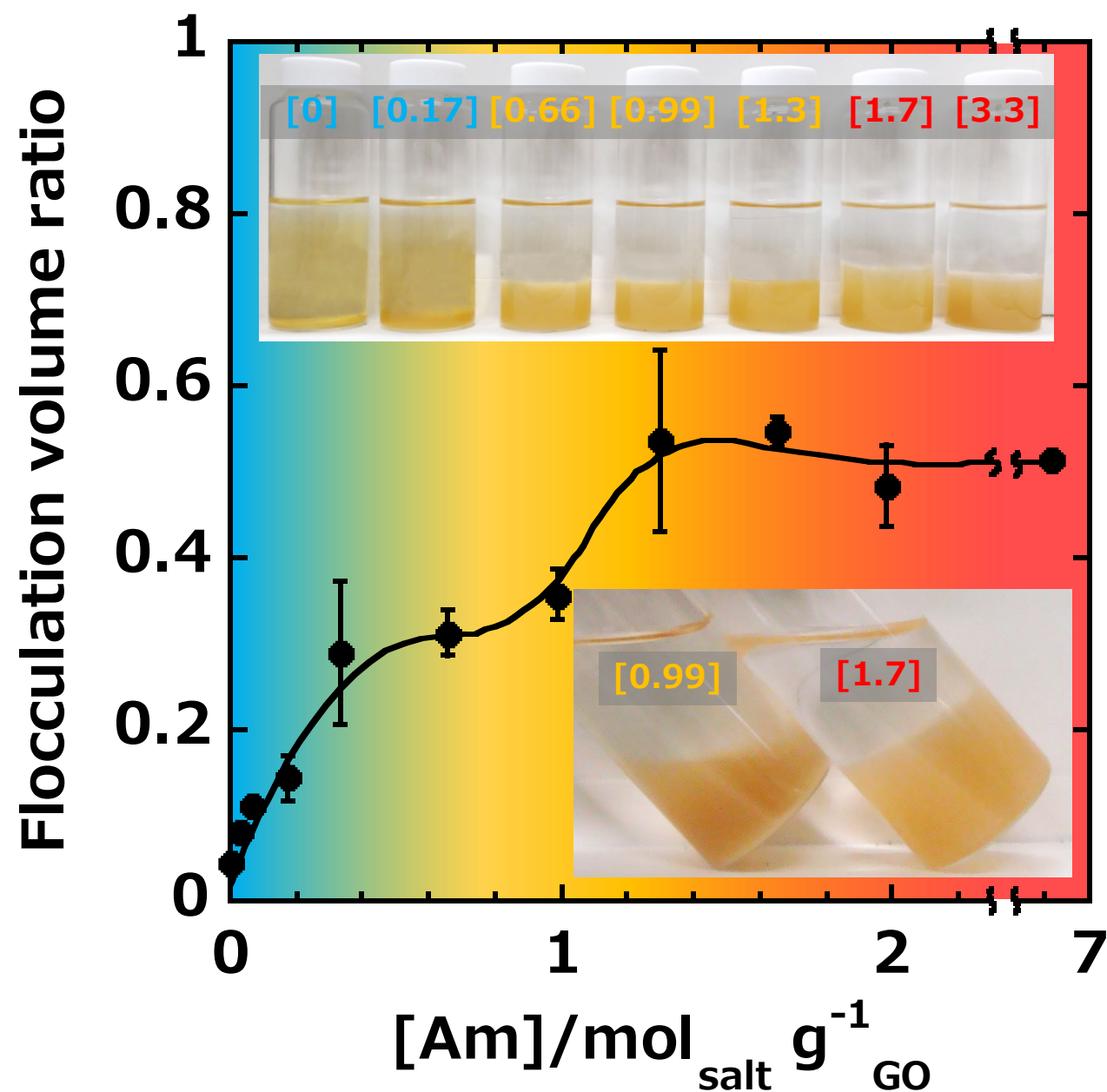
振とう直後

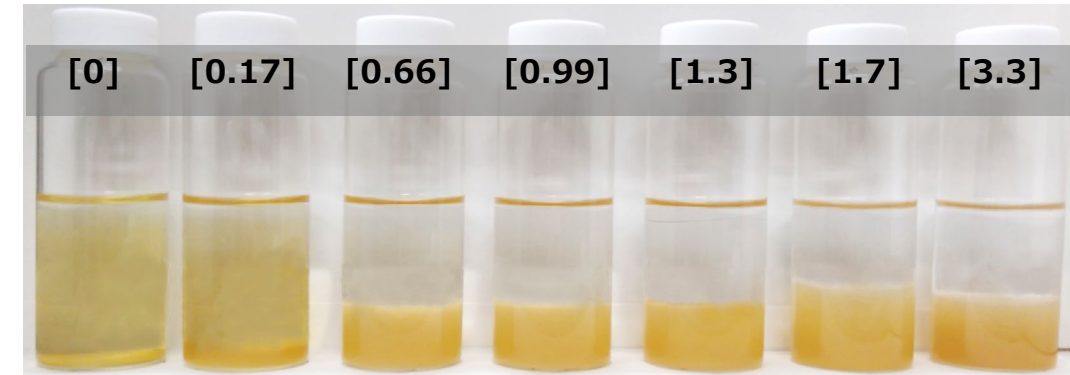
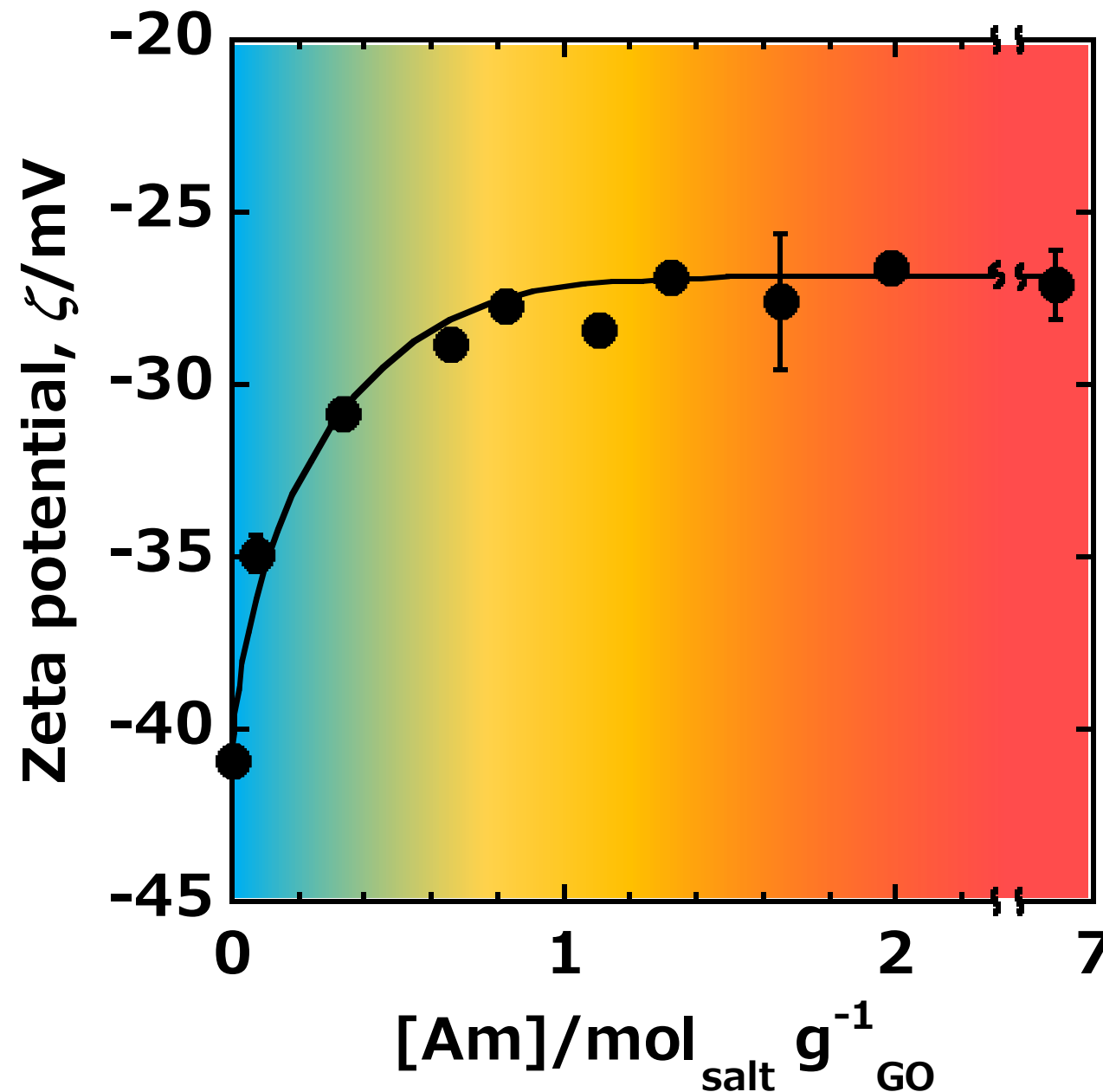
Low

Concentration of NH_4Cl

High







[Am] < 1

急峻なゼータ電位の増加

大きな静電反発

未包接ゼオライト・残存GO

[Am] > 1

ゼータ電位の絶対値が小さい値で一定

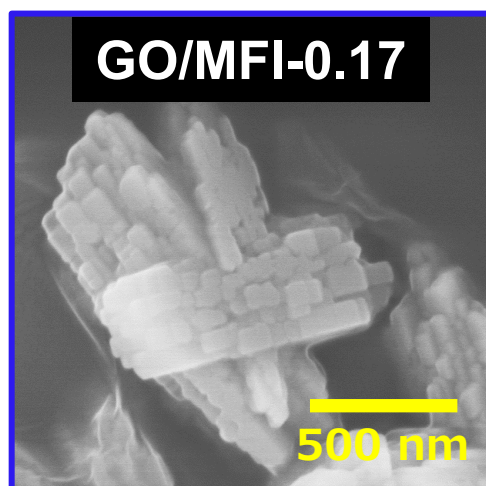
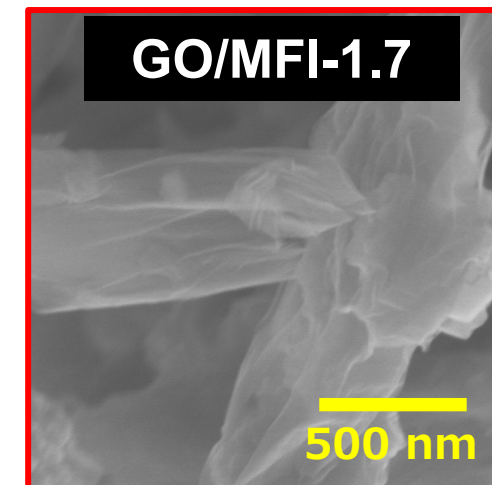
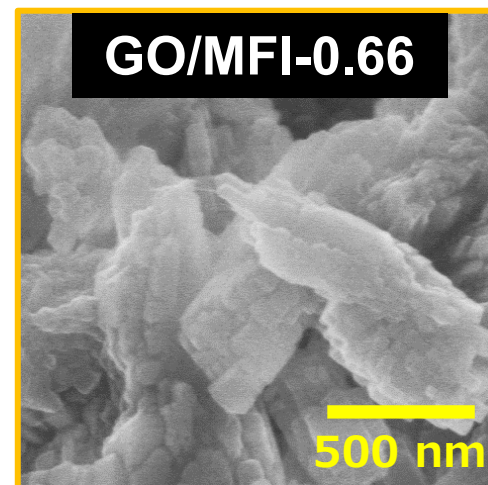
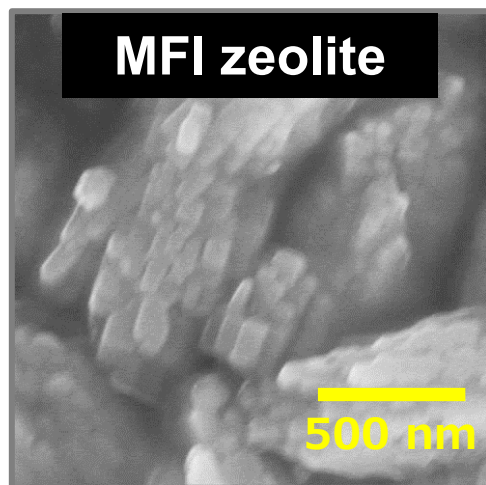
静電反発が小さい

包接構造の形成

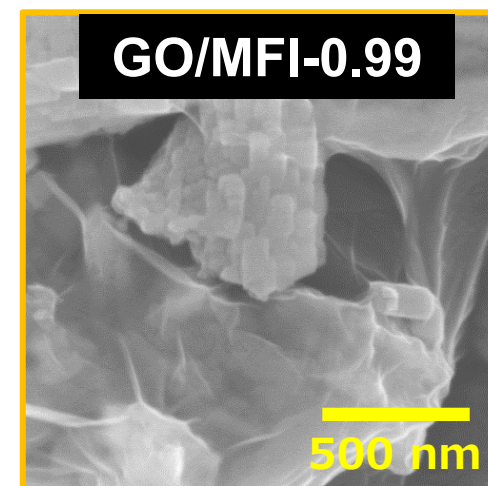
GO/MFI粒子の包接構造

GO/MFI粉末のSEM像

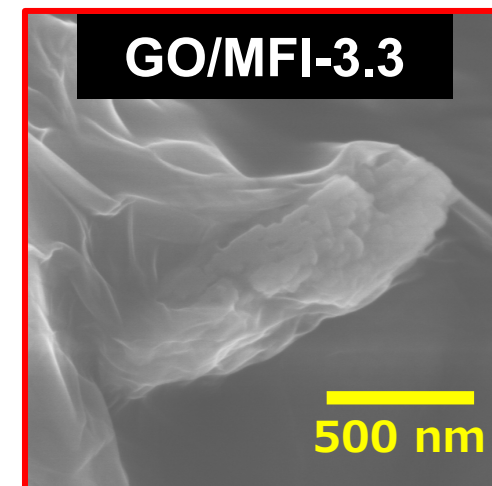
Acceleration voltage : 5 kV



Incomplete wrapping



Assembly wrapping



Individual wrapping

GO/MFI粒子同士をブリッジするためGOシートが十分大きい必要がある

Incomplete wrapping

Assembly wrapping

Individual wrapping

外観

- 過剰なGO
- 未包接ゼオライト

- 上澄みにGOがない
- 流動性が高い

- 上澄みにGOがない
- 流動性が低い

Zeta potentials & Interaction

< -30 mV

強い静電反発
GOとゼオライトが分離

-30 ~ -27 mV

GO と MFIゼオライトが接近し
包接構造を形成

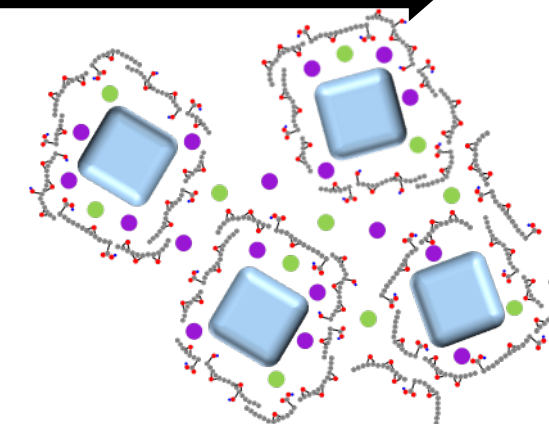
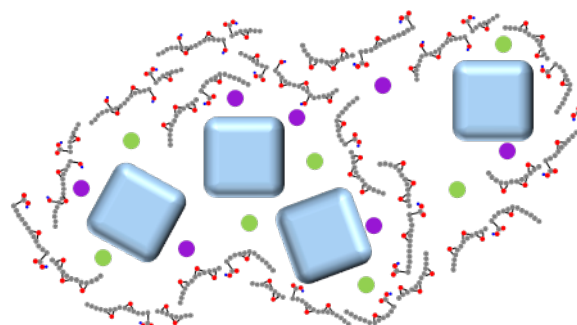
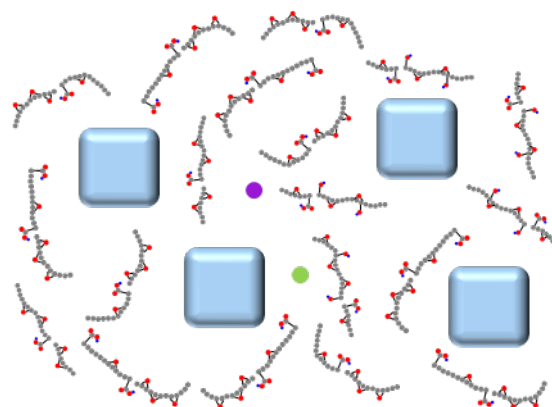
-27 mV (const.)

静電反発が弱まり個々の粒子が
GOで包接される

Low

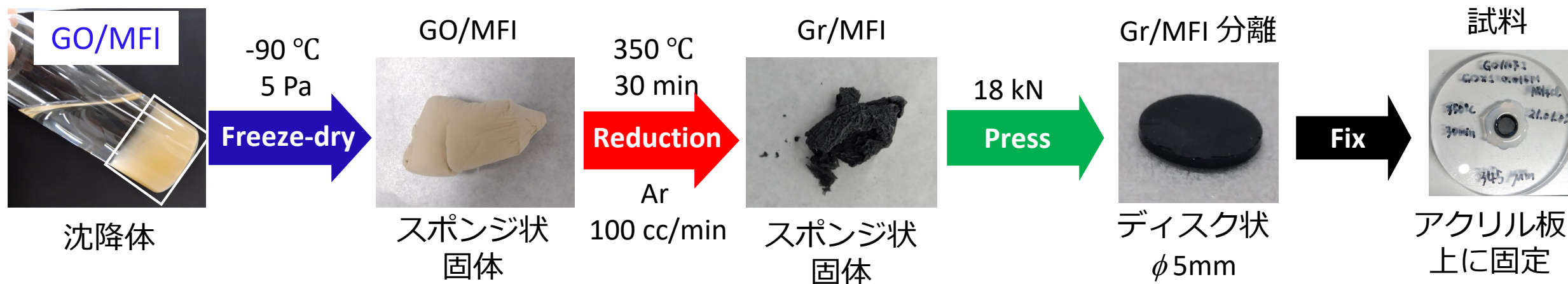
[Am]

High



● Cation
● Anion

Gr/MFI分離膜の作成手順



理想分離係数 (N_2/O_2 選択性)

N_2 permeance
($10^{-7}\text{ mol/m}^2\text{sPa}$)

8.0

N_2 permeability
(10^5 Barrer)

10

O_2 permeance
($10^{-7}\text{ mol/m}^2\text{sPa}$)

6.8

Selectivity (N_2/O_2)

1.2

MFI ゼオライト



2.8

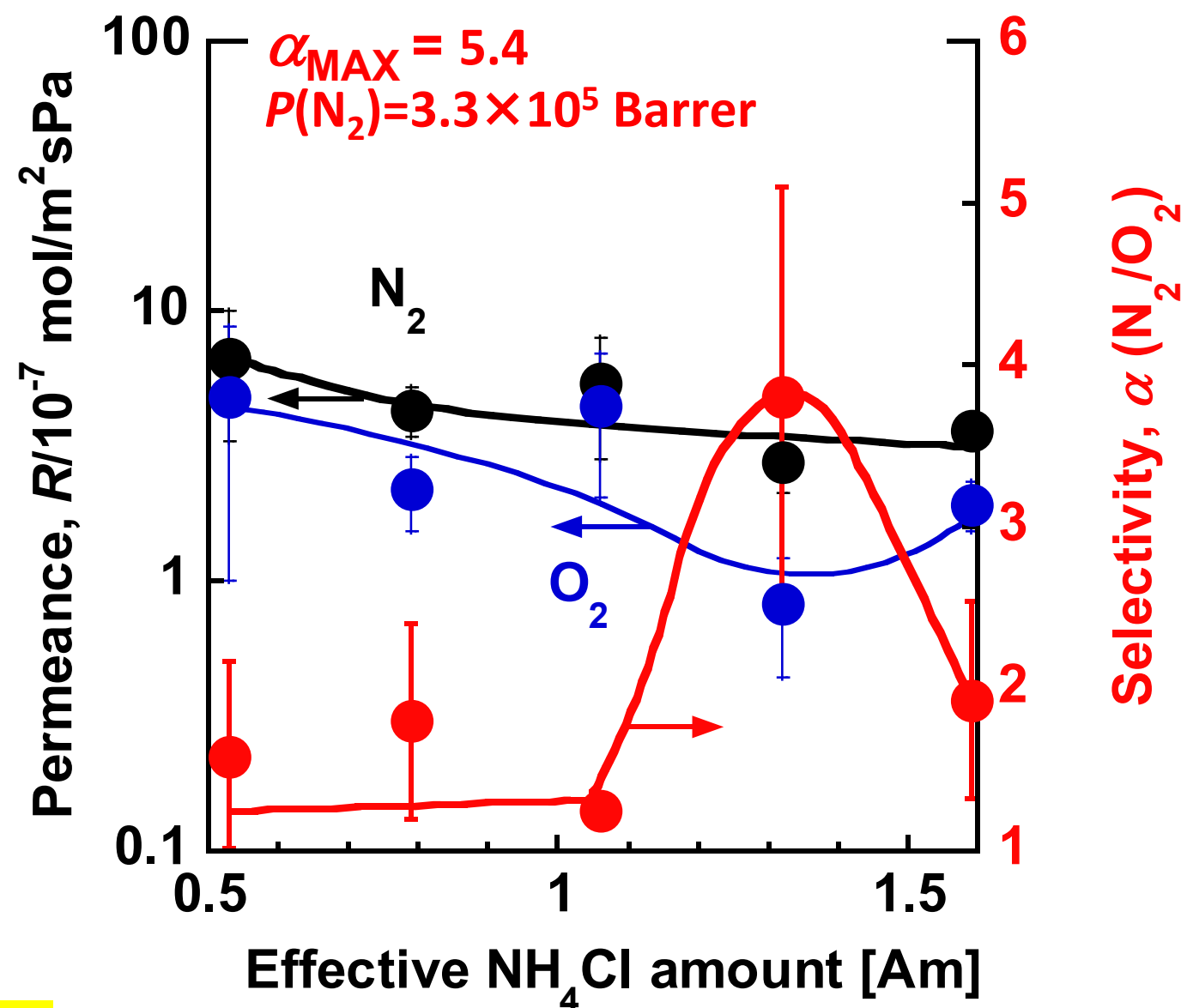
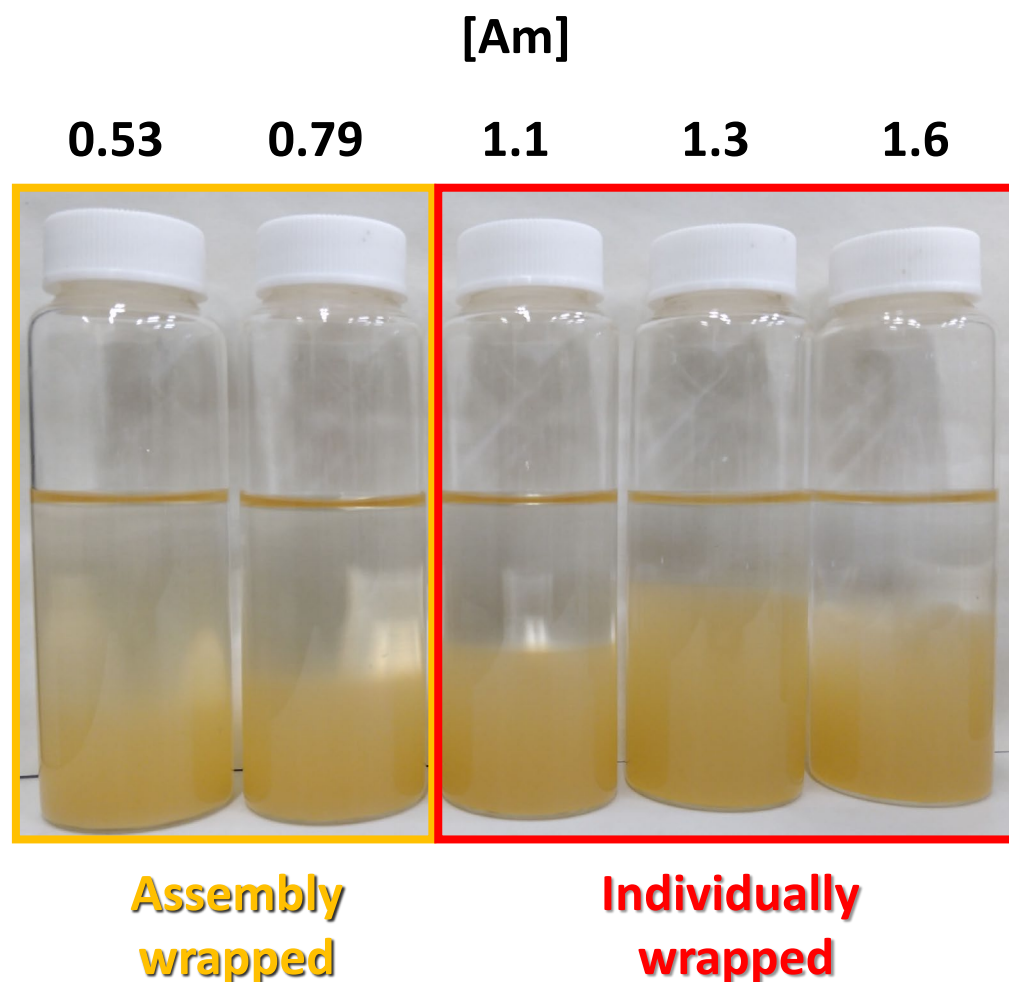
3.3

0.84

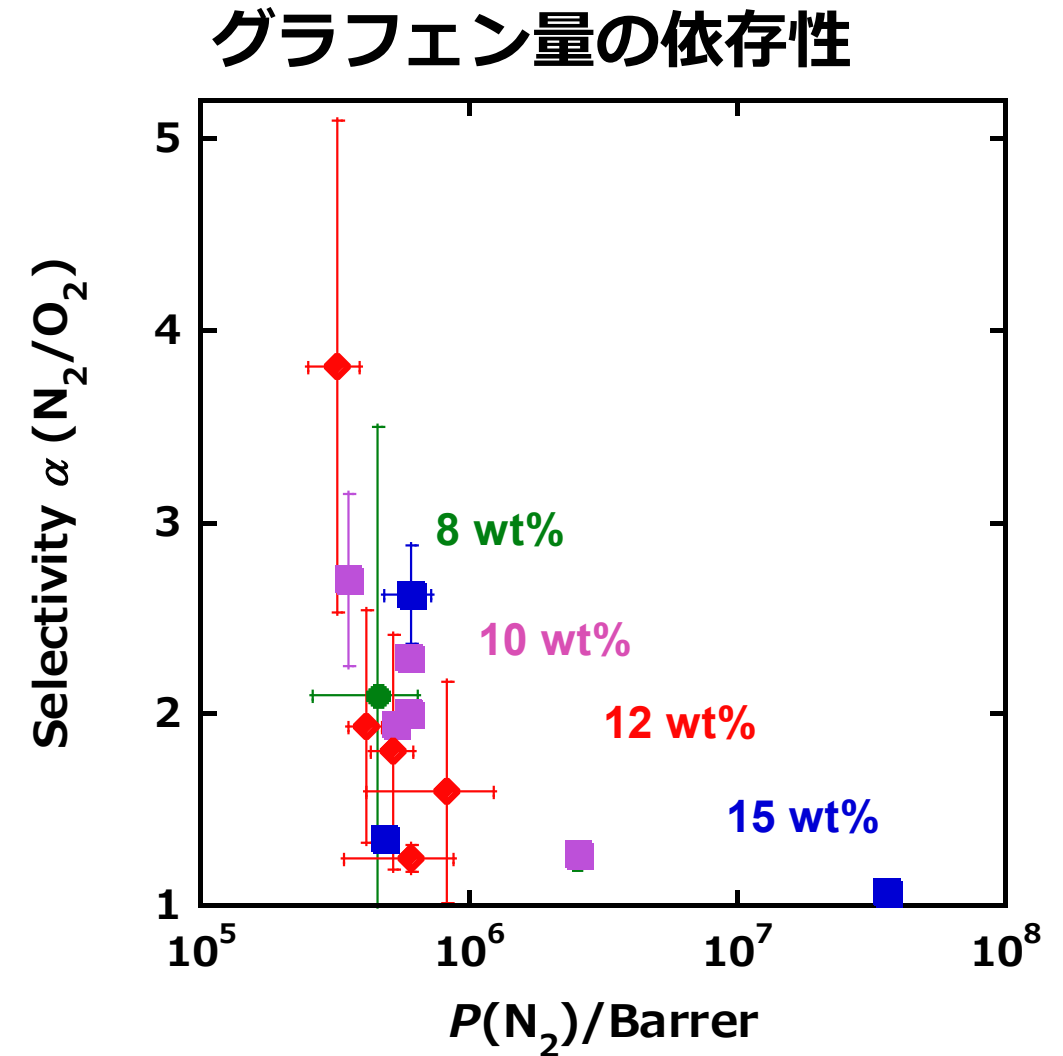
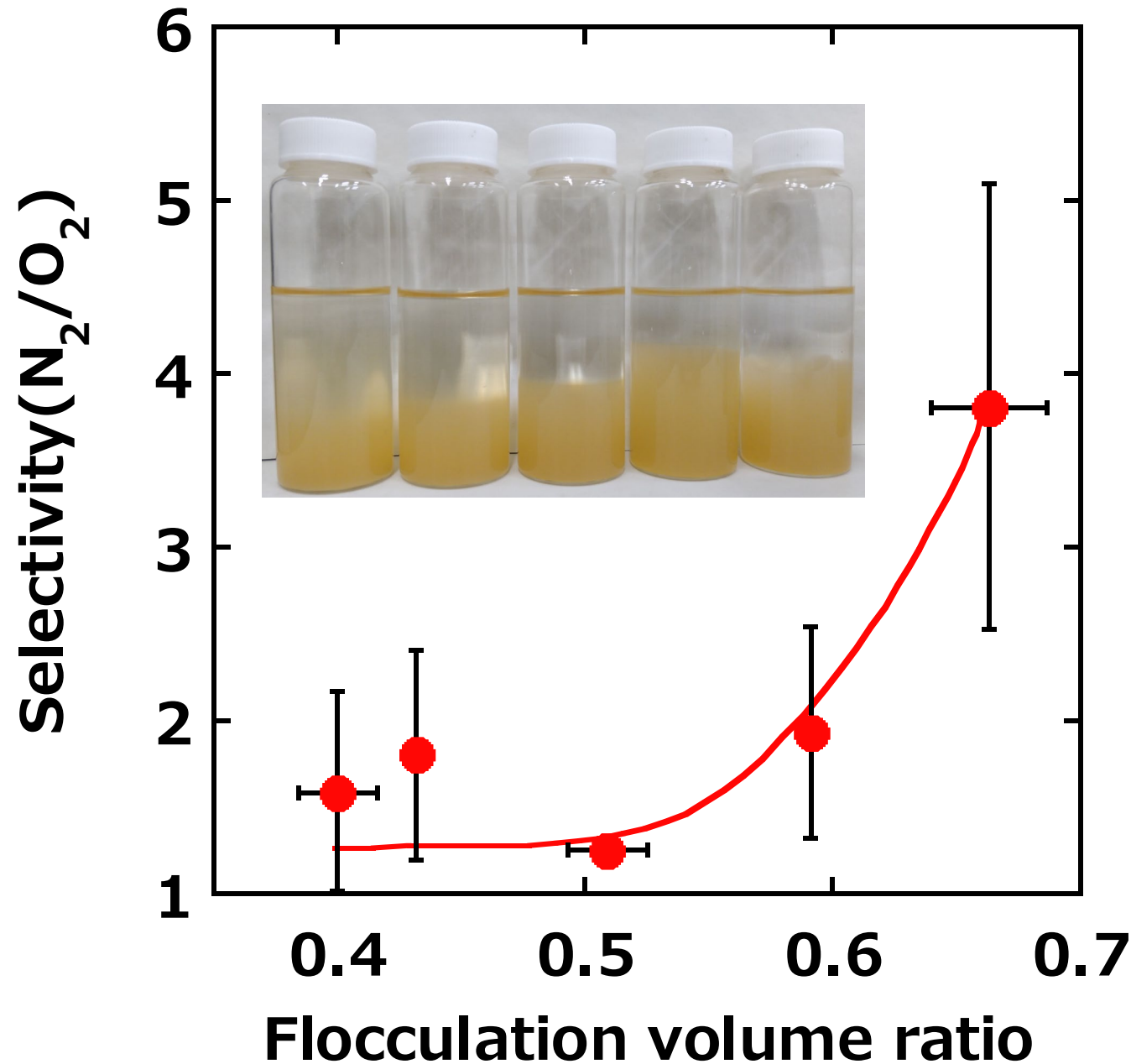
2.6

Gr-MFI





分離性能が [Am] に依存
特定の濃度範囲で高い選択性
沈降体積が大きいと高い選択性を示した



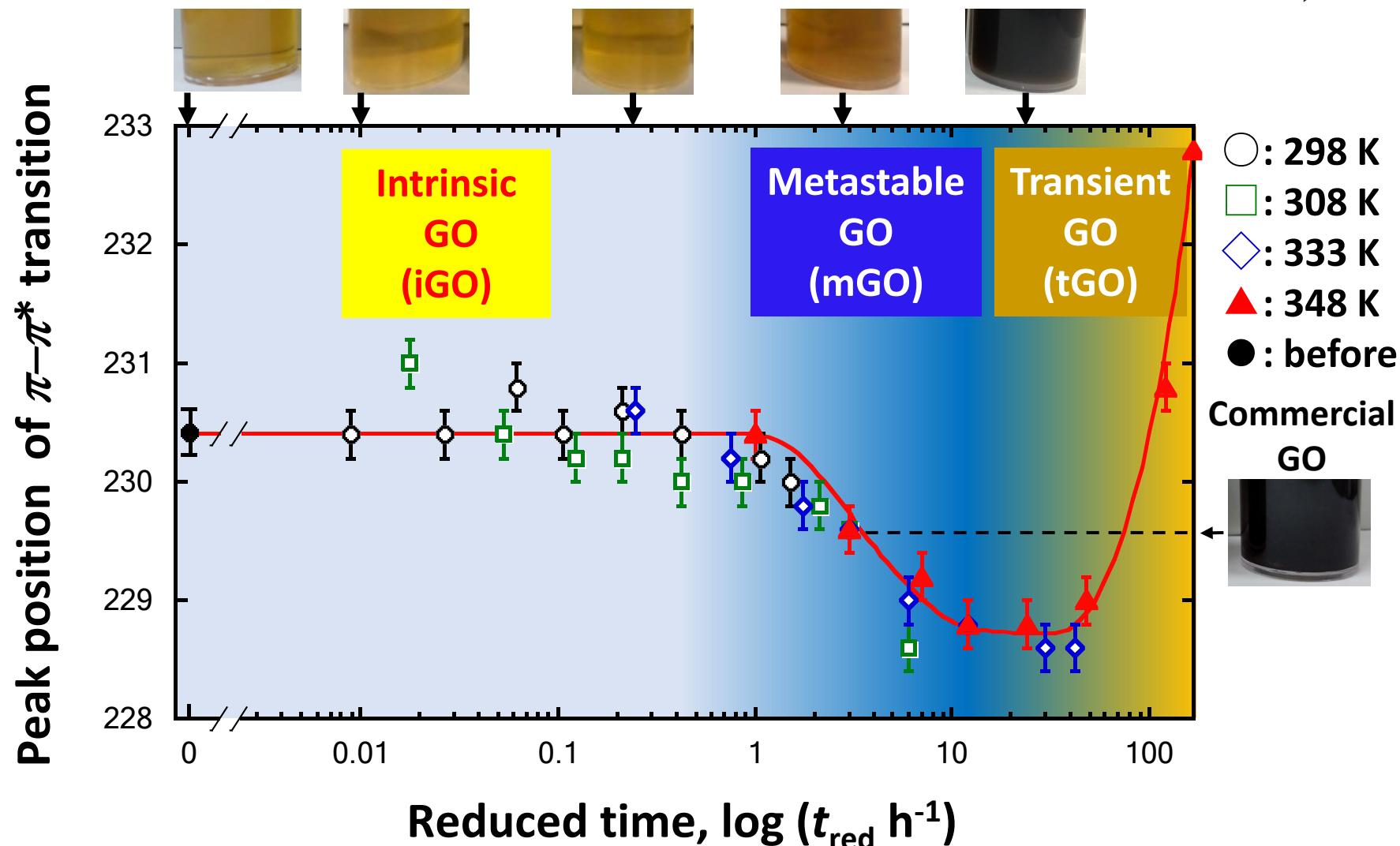
分離性能はグラフェン量よりも
沈降体積（包接構造）に強く依存
（グラフェン量は6%以上が望ましい）

Intrinsic GO $\Rightarrow$ Metastable GO $\Rightarrow$ Transient GO

Graphene
oxide
Unstable

Classification

Establishment of
GO science



H. Otsuka, K. Kaneko, et. al. *Nat. Commun.* 15, 1709 (2024).

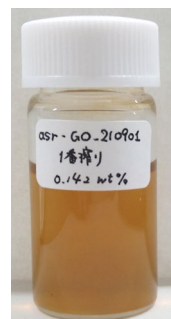
Intrinsic 酸化グラフェンの重要性

Intrinsic GO

Early mGO

Late mGO

Wrapping GO



Ripening term

No

1-month

4-month

π - π^* (nm)

230.9

230.1

228.2

N₂ permeance

(10⁻⁷ mol/m²sPa)

2.8

6.4

22

Increase

O₂ permeance

(10⁻⁷ mol/m²sPa)

1.1

3.6

20

Selectivity (N₂/O₂)

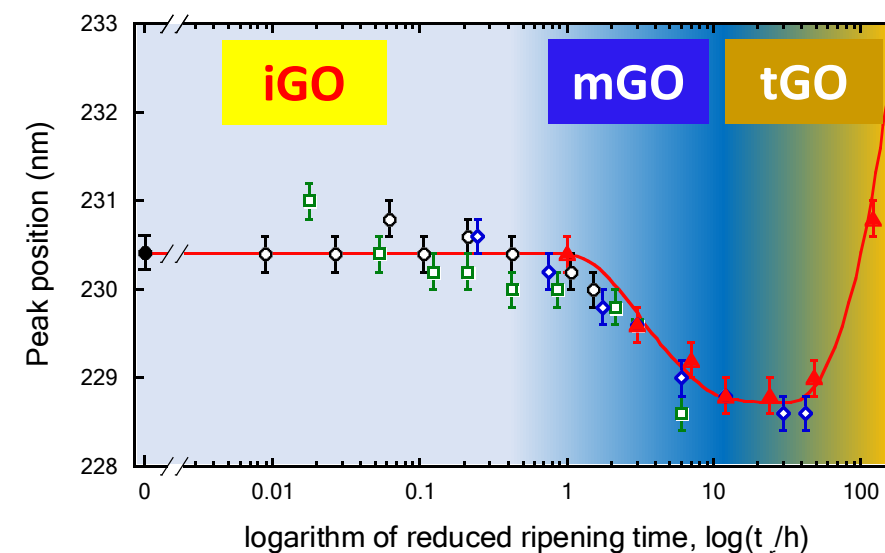
2.6

1.9

1.1

Decrease

GOの三状態

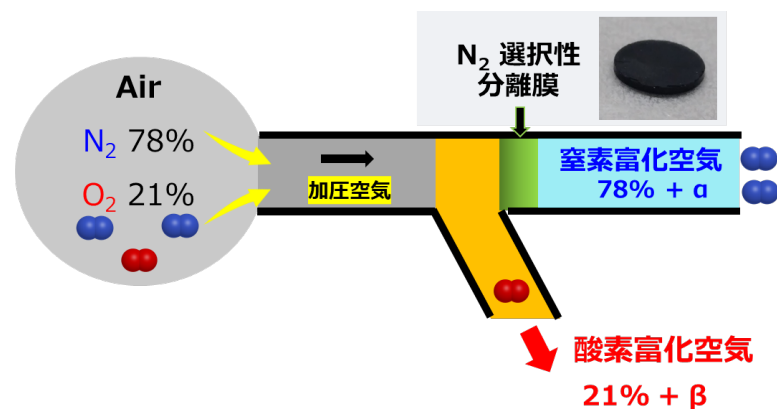


H. Otsuka, K. Kaneko et al. *Nat. Commun.* 2024

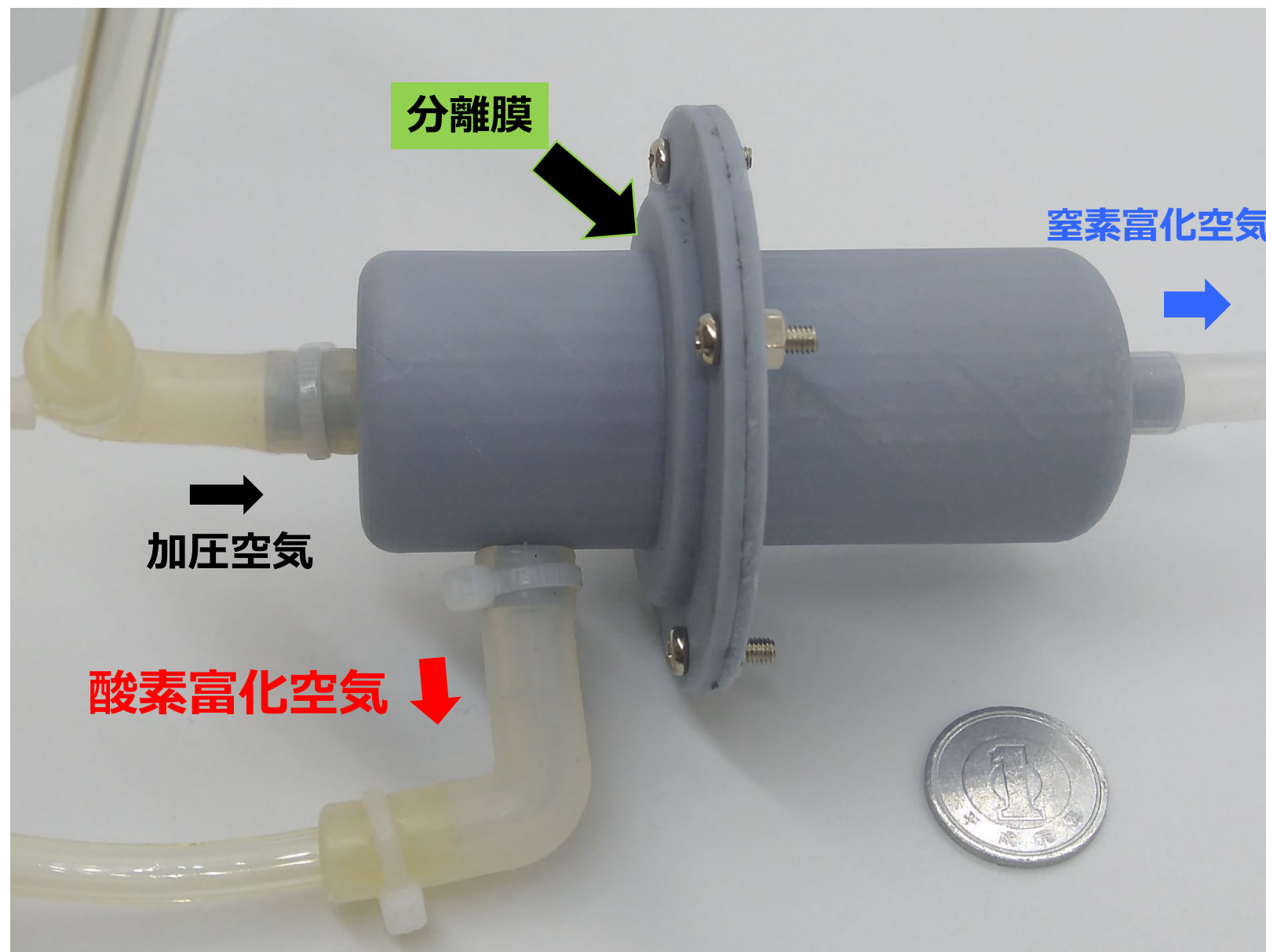
Intrinsic GO

- ・ 欠陥の少ない構造
- ・ 高い選択性

空気分離のイメージ図



工業炉での利用のためには
富化酸素流量の増加が必要
⇒膜の大型化が必要

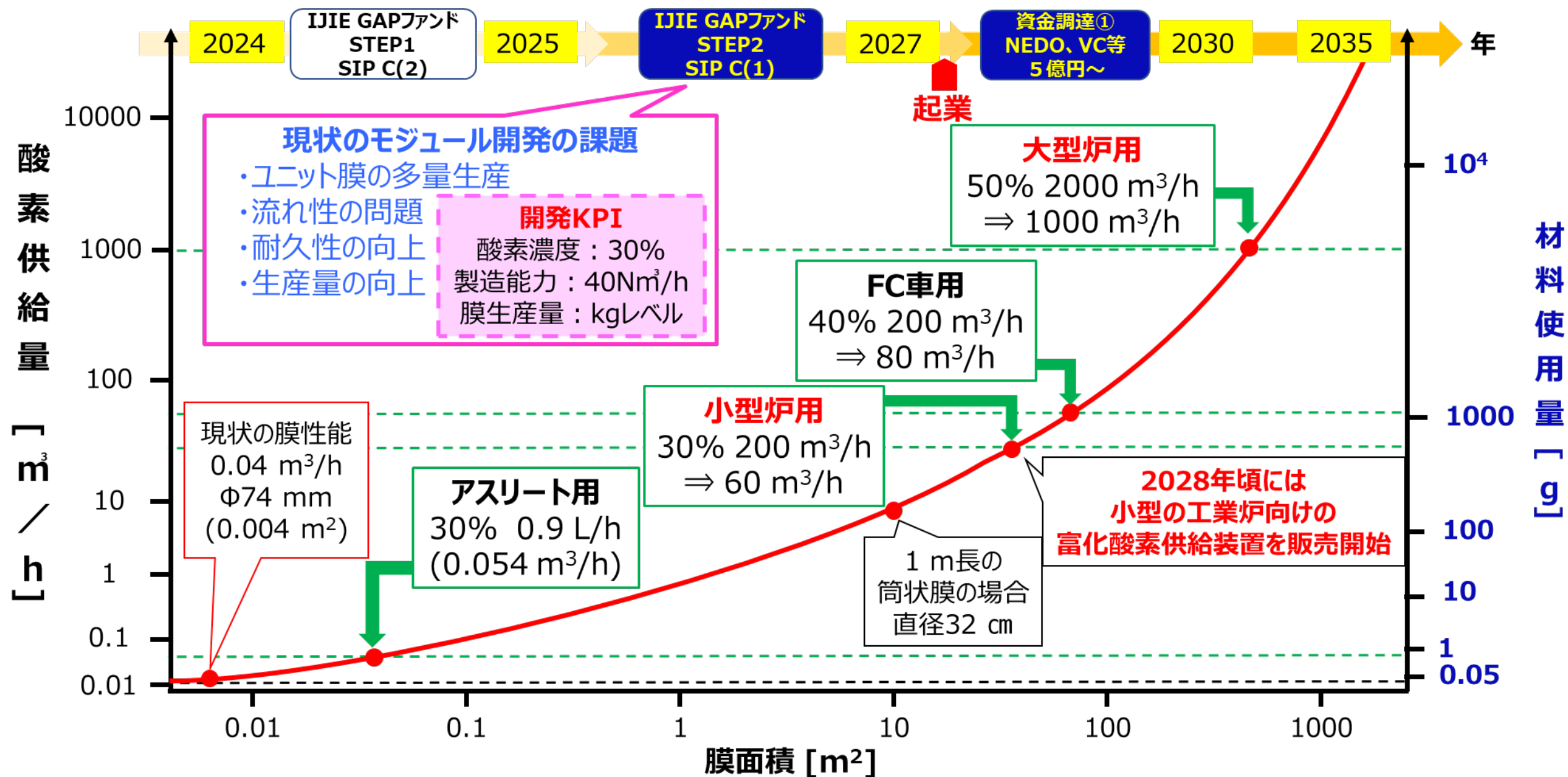


※VIGO MEDICAL社と共同開発中

2 L min⁻¹ の富化酸素を供給

開発のマイルストーンと製品の投入時期

大型の膜を作製に向け企業との連携を希望（膜化・量産化）



本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : 複合粒子、複合粒子の製造方法、
気体分離膜、及び気体分離膜の製造方法
- 出願番号 : 特願2024-208619
- 出願人 : 国立大学法人信州大学
- 発明者 : 大塚隼人、金子克実

お問い合わせ先

 株式会社信州TLO

T E L 0268 – 25 – 5181

F A X 0268 – 25 – 5188

e-mail info@shinshu-tlo.co.jp