

令和 2 年 4 月 9 日現在

機関番号：14303

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05994

研究課題名(和文)有機-無機ハイブリッド二酸化炭素分離膜の創製

研究課題名(英文)Organic - inorganic hybrid membranes for carbon dioxide separation

研究代表者

鈴木 智幸 (Suzuki, Tomoyuki)

京都工芸繊維大学・材料化学系・助教

研究者番号：90422807

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、二酸化炭素/メタン分離性に優れた、新規な多分岐ポリベンゾオキサゾール(PBO)系ハイブリッド気体分離膜の創製を行った。多分岐PBOは高自由体積分率に起因して、高い気体透過性を示した。また、シリカとのハイブリッド化により気体透過性が向上し、ポリマー-シリカ界面領域での自由体積空孔の形成が示唆された。多分岐PBO系ハイブリッド膜は、既存の高分子系気体分離膜の上限境界線を越える、優れた二酸化炭素/メタン分離特性を示した。このことから、主鎖骨格への多分岐構造の導入およびシリカとのハイブリッド化が、高気体透過・分離性の発現に大きく寄与することが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究において、既存の高分子系気体分離膜の上限境界線を越える、優れた二酸化炭素/メタン分離特性を示す、新規な多分岐PBO系ハイブリッド気体分離膜を創製した。本研究の成果は、今後、分子設計に基づく気体分離膜材料創製の新たな指針を与えると予想され、また、膜分離技術の飛躍的な発展と、地球規模のエネルギー資源問題および環境問題の解決に大きく貢献すると期待され、学術的ならびに社会的意義は極めて大きい。

研究成果の概要(英文)： Novel hyperbranched polybenzoxazole (HBPBO) - silica hybrid membranes were synthesized, and their gas transport properties were investigated. The HBPBO - silica hybrid membranes showed higher gas permeability than corresponding linear-type PBO - silica hybrid membranes with similar chemical structure. It was worth noting that both CO<sub>2</sub> permeability and CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> selectivity of the HBPBO - silica hybrid membranes were increased with increasing silica content across the upper bound trade-off line for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation. The outstanding CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation ability of the HBPBO - silica hybrid membranes might be achieved by large amounts of free volume holes, which were brought by a characteristic hyperbranched structure, and were additionally crated around polymer/silica interfacial area, equipped with unique distribution and interconnectivity advantageous for a size-selective CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation.

研究分野：気体分離膜、高分子系複合材料

キーワード：気体分離膜 有機-無機ハイブリッド ポリベンゾオキサゾール シリカ ゾル-ゲル

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

地球規模の環境ならびにエネルギー資源問題の解決のため、排ガス中の二酸化炭素の回収・貯蔵、炭化水素ガスの精製、燃料電池向け水素の製造・精製など、気体分離・精製技術の研究開発が盛んに行われている。従来の気体分離・精製の手法としては、圧力変動吸着法 (PSA 法)、深冷分離法、アミン吸収法などが知られている。これらの手法は高純度の気体が得られる反面、設備規模の制約があり、また、設備投資費あるいはランニングコストが高いなどの短所を抱えている。

これらの短所を克服する新たな気体分離・精製手法として、膜分離法が挙げられる。膜分離法は圧力差を駆動力とし、気体混合物から特定の気体成分を優先的に透過 (あるいは遮断) することにより分離する技術である。膜分離法は分離プロセスが簡便なため、設備のメンテナンスが容易であり、ランニングコストを抑えることが出来る。また、設備の小型化が可能である一方、分離膜モジュールの増設によって、スケールアップにも容易に対応できる。しかしながら、膜分離法は既存の分離・精製手法と比較して技術的な歴史が浅く、また、先行技術に匹敵、あるいはそれらを凌駕する処理能力を発現する膜材料の探索が行われている段階にあり、依然として開発途上の技術と言わざるを得ないのが実情である。

気体分離膜材料には、小さな膜面積で高い透過性ととも高い分離性が要求されるが、通常、気体の透過性と分離性はトレードオフの関係にあり、両者を同時に向上させることは困難である。高分子膜材料の気体透過・分離性については、1991年と2008年に Robeson によって、各種気体の組み合わせにおける透過性と分離性の『上限境界線 (upper bound)』が示されている [1, 2]。高分子系気体分離膜の気体透過・分離性を向上させるために、(1) 剛直な主鎖骨格にかさ高い置換基を導入し、自由体積空孔の形成を促進する [3]、(2) 活性炭等の無機多孔質微粒子を添加する [4]、(3) 分離対象の気体と親和性の高い高分子鎖を共重合あるいはブレンドする [5] 等の手法が試みられており、この上限境界線を越えるべく、国内外において鋭意研究が進められている。

### 2. 研究の目的

本研究は、次世代のエネルギー資源として注目されている、二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) とメタン (CH<sub>4</sub>) の混合ガスからなる、バイオガス、ランドフィルガス等からの CO<sub>2</sub> 除去 (CH<sub>4</sub> 回収) を想定し、CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分離特性に優れた新規な高効率・高性能気体分離膜を創製する。具体的には、剛直な主鎖骨格のポリベンゾオキサゾール (PBO) をベースポリマー膜材料に用い、『① 多分岐化』ならびに『② 有機-無機ハイブリッド化』の手法を適用することで、既存の高分子系気体分離膜の性能をはるかに凌駕する CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分離特性を発現させるとともに、膜構造と気体透過・分離メカニズムとの相関を解明する。

### 3. 研究の方法

ゾルーゲル法による有機-無機ハイブリッド化を行い、多分岐 PBO 系ハイブリッド気体分離膜を作製した。得られたハイブリッド膜について熱的、力学的、光学的特性等の基礎物性評価を行うとともに、類似構造を有する直鎖 PBO 系ハイブリッド膜との比較を行った。作製したハイブリッド膜について、気体透過・分離性 (主として CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分離性に着目) を評価するとともに、膜の微細構造を電子顕微鏡 (SEM) 観察、広角 X 線回折法等にて評価し、気体透過・分離性との相関について検討した。

### 4. 研究成果

2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane (6FAHP) と 1,3,5-benzenetricarbonyl trichloride (BTC) を、N,N-dimethylacetamide (DMAc) 中にてシリル化法により縮合反応を行った。得られた PBO 前駆体であるポリヒドロキシアミド (PHA) 固体を回収・乾燥後、DMAc に再溶解し、シランカップリング剤を加えた後、tetraethoxysilane (TEOS) と 1N 塩酸を加えて一晚攪拌した。この混合溶液をポリエステルシート上に流延して乾燥させた後、最終熱処理温度を 400°C、420°C または 450°C に設定してオキサゾール化およびゾルーゲル反応を行うことにより、アミン末端多分岐 PBO-シリカハイブリッド (N-HBPBO-SiO<sub>2</sub> hybrid) 膜を得た (図 1)。また、合成時の 6FAHP および BTC の反応モル比を変更し、同様の手順でカルボン酸末端多分岐 PBO-シリカハイブリッド (C-HBPBO-SiO<sub>2</sub> hybrid) 膜を合わせて作製した。

製膜時の最終熱処理温度の影響を検討するために、各ベースポリマー膜について広角 X 線回折 (WAXD) 測定を行った。いずれのサンプルにおいても、最終熱処理温度の上昇に伴う *d*-spacing の増大が確認された (図 2)。また、密度測定を行い、原子団寄与法に基づいて自由体積分率 (FFV) を算出したとこ

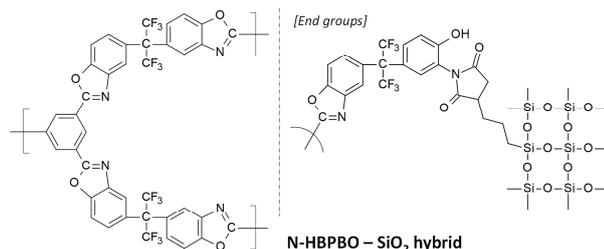


図 1. アミン末端多分岐 PBO-シリカハイブリッド (N-HBPBO-SiO<sub>2</sub> hybrid) の構造模式図。

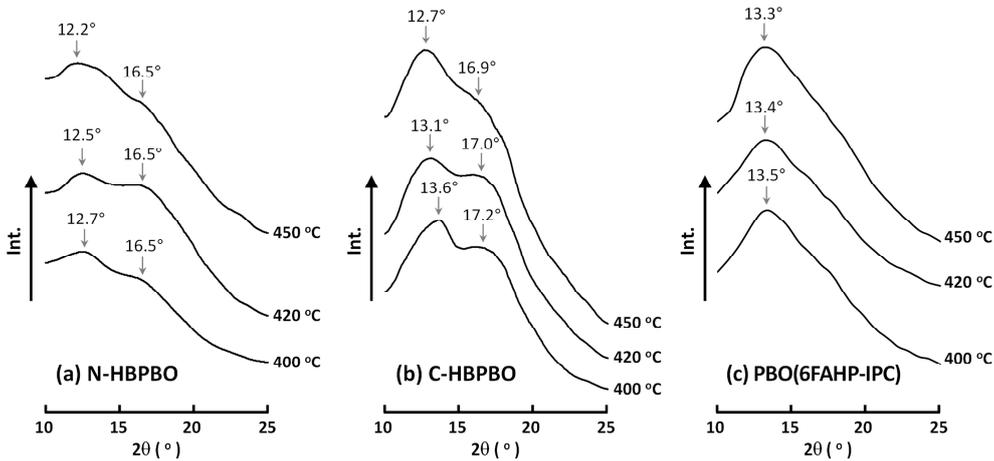


図 2. (a) N-HBPBO、(b) C-HBPBO、および(c) PBO(6FAHP-IPC)の WAXD パターン。

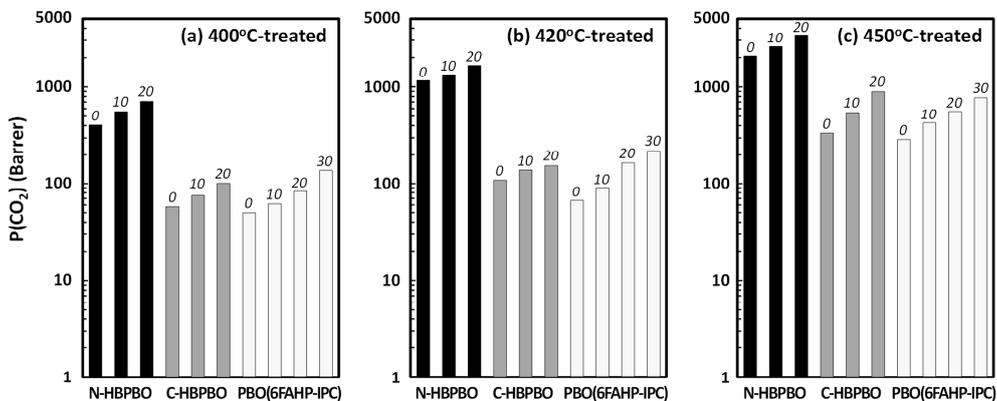


図 3. PBO-シリカハイブリッド膜の  $\text{CO}_2$  透過係数 ( $P(\text{CO}_2)$ )；最終熱処理温度：(a) 400 °C、(b) 420 °C、(c) 450 °C。付帯数字はハイブリッド膜中のシリカ含有量 (wt%) を示す。

ろ、最終熱処理温度の上昇に伴う自由体積分率の増加が見られた。これらの結果から、最終熱処理温度の上昇に伴い分子鎖の再配列が促進され、 $d$ -spacing および FFV が増大することが分かった。

作製した各ベースポリマー膜およびハイブリッド膜について FT-IR 測定を行い、各熱処理温度にて、PHA から PBO への転化、ならびにゾル-ゲル反応の進行を確認した。また、熱重量測定を行った結果、いずれのサンプルも所定量のシリカを含有し、シリカ含有量の増加に伴う耐熱性の向上が確認された。

各サンプルについて気体透過測定を行った結果、最終熱処理温度の上昇に伴う気体透過性の向上が見られた (図 3)。これは上述の分子鎖の再配列の促進による  $d$ -spacing および FFV の増大に起因していた。次に、各種気体の組み合わせにおける分離係数 ( $\alpha$ ) を算出した。一例として、最終熱処理温度; 450 °C にて作製したサンプルの  $\text{CO}_2$  透過係数 ( $P(\text{CO}_2)$ ) と  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  分離係数 ( $\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$ ) との相関を図 4 に示す。また比較として、類似構造を有する直鎖 PBO-シリカハイブリッド (PBO(6FAHP-IPC)- $\text{SiO}_2$  hybrid) 膜の結果 [6] を併せて示す。N-HBPBO および C-HBPBO は、総じて PBO(6FAHP-IPC) よりも透過性・分離性に優れ、N-HBPBO および C-HBPBO の特異な分岐構造が両特性の向上に有効に寄与することが示唆された。また、シリカとのハイブリッド化に

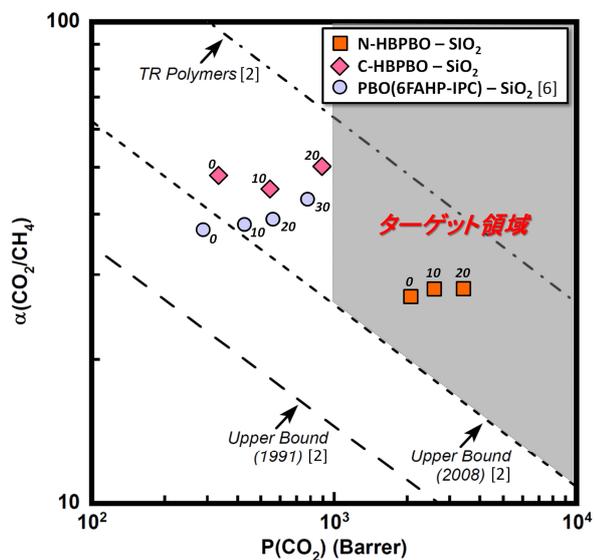


図 4. PBO-シリカハイブリッド膜 (最終熱処理温度: 450 °C) の  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  分離性。付帯数字はハイブリッド膜中のシリカ含有量 (wt%) を示す。

より  $P(\text{CO}_2)$  が上昇しつつ、 $\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$  は維持あるいは向上した。このことから、ポリマー-シリカ界面領域において、 $\text{CO}_2$  透過・分離に有効なサイズおよび分布を有する新たな自由体積空孔の形成が示唆された。特に N-HBPBO は、2008 年時点の  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  分離の上限境界線を越え、且つ、当初目標のターゲット領域（※ 図 4 の網掛け領域）に到達する卓越した  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  分離特性を示し、今後、高効率・高性能  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  分離膜としての実用化が期待される。

<引用文献>

- [1] L. M. Robeson, *J. Membr. Sci.*, **62**, 165-185 (1991).
- [2] L. M. Robeson, *J. Membr. Sci.*, **320**, 390-400 (2008).
- [3] Y. P. Yampolskii, A. P. Korikov, V. P. Shantarovich, K. Nagai, B. D. Freeman, T. Masuda, M. Teraguchi, G. Kwak, *Macromolecules*, **34**, 1788-1796 (2001).
- [4] D. Q. Vu, W. J. Koros, and S. J. Miller, *J. Membr. Sci.*, **211**, 311-334 (2003).
- [5] H. Lin and B. D. Freeman, *J. Membr. Sci.*, **239**, 105-117 (2004).
- [6] T. Suzuki, A. Saito, *Polym. J.*, **51**, 1037-1044 (2019).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Tomoyuki Suzuki, Azumi Saito	4. 巻 51
2. 論文標題 Preparation of polybenzoxazole-silica hybrid membranes for CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> separation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 1037 ~ 1044
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41428-019-0218-z	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tomoyuki Suzuki , Yusuke Otsuki	4. 巻 50
2. 論文標題 Gas transport properties of polybenzoxazole-silica hybrid membranes prepared with different alkoxysilanes	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 177 ~ 186
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41428-017-0006-6	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 斎藤あづみ、鈴木智幸
2. 発表標題 ポリベンゾオキサゾール - シリカハイブリッド膜の気体輸送特性
3. 学会等名 第57回高分子と水に関する討論会（東京）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Azumi Saito, Tomoyuki Suzuki
2. 発表標題 Preparation and gas transport properties of polybenzoxazole - silica hybrid membranes
3. 学会等名 5th International Symposium on Advances in Sustainable Polymers (ASP-19)（京都）（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 齋藤あづみ、鈴木智幸
2. 発表標題 熱処理条件の異なるポリベンゾオキサゾール シリカハイブリッド膜の気体輸送特性
3. 学会等名 第68回高分子討論会（福井）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 齋藤あづみ、鈴木智幸
2. 発表標題 多分岐ポリベンゾオキサゾール - シリカハイブリッド膜の気体輸送特性
3. 学会等名 第65回高分子研究発表会（神戸）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 齋藤あづみ、鈴木智幸
2. 発表標題 多分岐ポリベンゾオキサゾール - シリカハイブリッド膜の気体輸送特性
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会（大阪）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 齋藤あづみ、鈴木智幸
2. 発表標題 熱処理条件の異なるポリベンゾオキサゾール - シリカハイブリッド膜の気体輸送特性
3. 学会等名 第67回高分子学会年次大会（名古屋）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 齋藤あづみ、鈴木智幸
2. 発表標題 熱処理条件の異なるポリベンゾオキサゾール - シリカハイブリッド膜の気体輸送特性
3. 学会等名 第64回高分子研究発表会（神戸）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 齋藤あづみ、鈴木智幸
2. 発表標題 多分岐ポリベンゾオキサゾール - シリカハイブリッド膜の作製と気体輸送特性
3. 学会等名 第67回高分子討論会（北海道）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 齋藤あづみ、鈴木智幸
2. 発表標題 多分岐ポリベンゾオキサゾール - シリカハイブリッド気体分離膜の創製
3. 学会等名 平成30年度繊維学会秋季研究発表会（福井）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 鈴木 智幸、大槻 佑亮
2. 発表標題 ポリベンゾオキサゾール - シリカハイブリッド膜の気体輸送特性
3. 学会等名 第25回日本ポリイミド・芳香族系高分子会議（東京）
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----