

令和 6 年 6 月 3 日現在

機関番号：32682

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2023

課題番号：18K04757

研究課題名（和文）弦鳴楽器ハープ形状革新的水素分子ふるい分離膜の創製と新規分離機構の解明

研究課題名（英文）Hydrogen separation polymeric membranes with Harp-like aligned polymer segments

研究代表者

永井 一清（Nagai, Kazukiyo）

明治大学・理工学部・専任教授

研究者番号：40350269

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、水素社会の実現に不可欠な水素を精製するために、高分子鎖を弦鳴楽器のハープの弦の様に一定間隔で配列させ、弦（高分子鎖）の間を水素分子のみをふるい作用により選択的に透過・分離させる革新的水素分離膜を創製し、その新規分離機構の解明と分離性能の最適化を行うことを目的とする。ポリイミドとメタクリル酸誘導体から成るABA型ブロックコポリマーのA成分のナノ自己組織化作用をハープの両端の棹の固定方法として利用して、B成分の高分子鎖をハープの弦の様に配列させることを特徴とする。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、水素社会の実現に不可欠な水素を精製するために、高分子鎖を弦鳴楽器のハープの弦の様に一定間隔で配列させ、弦（高分子鎖）の間を水素分子のみをふるい作用により選択的に透過・分離させる革新的水素分離膜を創製し、その新規分離機構の解明と分離性能の最適化を行うことを目的とする。従来の溶解・拡散機構による分離では無く、高分子膜を用いた分子ふるい作用による分離の実現に挑戦する。直径が0.3 nm程の水素分子をふるいにかける高分子鎖によるハープ形状の形成は初めての試みである。

研究成果の概要（英文）：Hydrogen is an important gas in industrial applications, such as clean energy and hydrogen source of chemicals. Hydrogen separation using polymeric membranes is designed on the basis of the solution-diffusion mechanism, which controls the increase of the permeation speed of hydrogen molecules as compared with other gases. In this study, a new material design approach, which is called hydrogen separation of polymeric membranes with Harp-like aligned polymer segments, was proposed using ABA-type triblock copolymers composed of polyimide and polymethacrylate derivatives. In this approach, the polymer segments of the polymethacrylate derivatives were aligned for selective hydrogen permeation, and such segments were braced using polyimide units.

研究分野：機能材料

キーワード：自己組織化 水素社会 水素分離 膜分離 分子ふるい ポリイミド 薄膜 ATRP

## 1. 研究開始当初の背景

国際的に“水素社会”に向けた動きが加速していた。家庭用燃料電池が普及し、燃料電池自動車も市場に投入された。温室効果ガスである二酸化炭素の排出量削減のためのクリーンエネルギー技術の開発が進行していた。我が国でも「第5期科学技術基本計画」に掲げられた世界に先駆けた“超スマート社会”の実現を支える水素の安定したエネルギー利用が示されていた。実際「NEDO 水素エネルギー白書 (2015年3月)」において、世界の水素インフラの市場規模が2050年には160兆円にまで成長すると予測されていた。

石油化学産業での限定された水素利用から日常的に大量に活用する必要が出ており、高効率かつ高純度で水素を精製する技術開発が求められていた。ガス分離法の中でも膜分離法は、単純なプロセスでコンパクトな設備化に優れるため、“水素社会”の普及に不可欠な設置スペースを取らない小規模水素精製システムに適していた。そして既存の膜材料を用いたプロセス設計での効率化には限界があるため、根本となる革新的水素精製膜の創製が求められていた。

## 2. 研究の目的

水素精製に用いるガス分離膜は、第1世代(1960年代～)のセルロース等の半合成高分子から第2世代(1980年代～)のポリアミドやシリコンゴム等の合成高分子に移り、第3世代(2000年代～)のゼオライトやシリカ等の無機多孔材へと発展してきた。ガス分離の原理は、半合成高分子と合成高分子は“溶解・拡散機構”、無機多孔材は“分子ふるい作用”に基づくものである。前者は分離対象物の透過速度比を大きくすることにより分離性を高める材料設計であり、例えば二成分の混合ガスを100:0に完全に分離することは原理上不可能である。

ガス分離膜は、単位時間単位面積当たりのガス処理量を増やすために薄膜である必要がある。高分子膜は製膜性に優れ単位時間当たりのガス処理量を増加させる薄膜化が容易であるが、溶解・拡散機構は分離性に劣る。一方の無機膜は、耐久性の面から膜厚を厚くしなければならない。また分離は分子ふるい作用に基づくが、実験室レベルの小面積の膜に対しても欠損の無い理想的な多孔の形成が困難であり、完全な分子ふるい作用を証明する研究結果の報告例は未だ無い。

そこで本研究では、薄膜化に優れる高分子膜に分子ふるい作用を発現させる材料を創製することを目的とした。言い換えると、高分子膜の従来のガス分離の原理自体を変えた材料設計を行い、100:0の完全な分離を実現させるということである。具体的には、高分子鎖を弦鳴楽器のハープの弦の様に一定間隔で配列させ、弦(高分子鎖)の間を水素分子のみをふるい作用により選択的に透過・分離させる革新的水素分離膜を創製し、その新規分離機構の解明と分離性能の最適化を行うことを目的とした。この際にABA型ブロックコポリマーのA成分のナノ自己組織化作用を固定方法として利用して、B成分の高分子鎖をハープ形状に配列させることを特徴とする。

## 3. 研究の方法

目的の形状を形成するために、水酸基含有メタクリル酸誘導体とポリアミドからなるABA型トリブロックコポリマーに着目した。A成分には水酸基による凝集性が期待できる2-hydroxyethylmethacrylate (HEMA)を、B成分には直線的な構造を持ち優れた機械的強度を有する4,4'-(hexafluoro-isopropylidene)diphthalic anhydride-2,3,5,6-tetramethyl-1,4-phenylenediamineから成るポリアミド(PI)を選定した。当研究グループの過去の研究成果に従い合成したPIマクロ開始剤を開始剤とし、モノマーとしてHEMA、触媒として臭化銅(I)、触媒配位子として*N,N,N',N',N''*-pentamethyldiethylenetriamine、重合溶媒として*N,N*-dimethylformamide(DMF)を用い、窒素雰囲気下にて80℃、24時間加熱攪拌を行う原子移動ラジカル重合法によりBlock(PI/HEMA)を合成した<sup>1)</sup>。その後、DMFを溶媒として用いた溶剤キャスト法により製膜し、各種物性測定を行った。ガス透過量測定は差圧法により、測定温度35±1℃、供給圧力76±1 cmHgの条件下で水素(H<sub>2</sub>)、酸素(O<sub>2</sub>)、窒素(N<sub>2</sub>)、二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)及びメタン(CH<sub>4</sub>)の5種の純ガスに対して行った。

分子シミュレーションにはダッソー・システムズ株式会社製のMaterials Studio 2022 HF1を用いた。Block(PI/HEMA)のモデルは、PIとHEMAを繰り返し単位数n=10分子ずつ繋げたABA型トリブロックコポリマーを作成し、Forcite module and Condensed-phase Optimized Potentials for Atomistic Simulation Studies (COMPASSIII) force fieldを用いて計算を行った。分子をHEMA同士が並列に並ぶよう配置した並列並列構造(A)及び直列に並ぶよう配置した並列直列構造(B)とし、同様の方法で構造最適化を行った。

## 4. 研究成果

図1に、本研究で目標としたABA型トリブロックコポリマーによるハープ形状膜モデル例を示す。また、図2に並列並列構造(A)及び並列直列構造(B)の計算結果例を示す。基本構造の組合せにより、最も小さい水素分子のみが通過できる間隔が形成できることを明らかにした。そのときのTotal Energyの平均値は、構造(A)で $-7.4 \times 10^3$  kcal/mol、構造(B)では $-1.6 \times 10^3$  kcal/molであった。

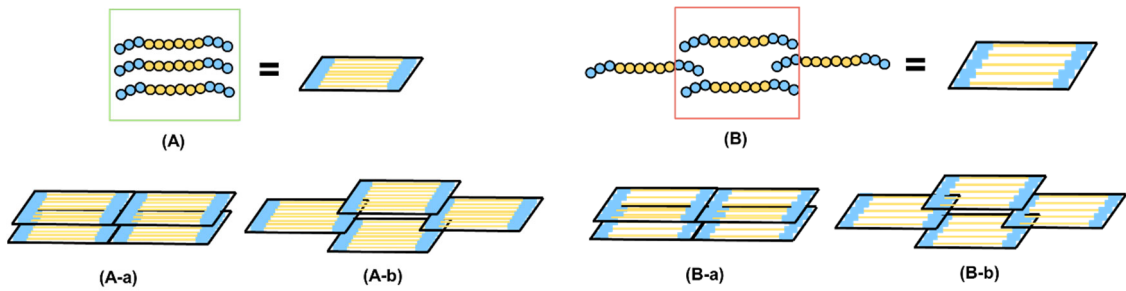


図1 本研究で目標とした ABA 型トリブロックコポリマーによるハープ形状膜モデル例

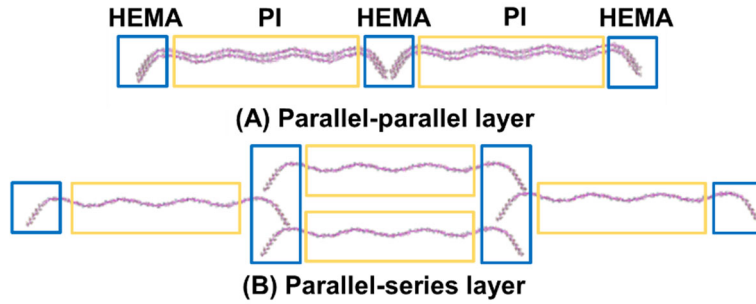


図2 並列並列構造(A)及び並列直列構造(B)の計算結果例

目的の Block(PI/HEMA) は、図3の基本合成スキームの条件で合成でき、組成比を変えたコポリマーを得た。また図4に作製した膜断面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 画像を示す。Block(PI/HEMA) では数十 nm スケールで規則的な凝集が観察された。

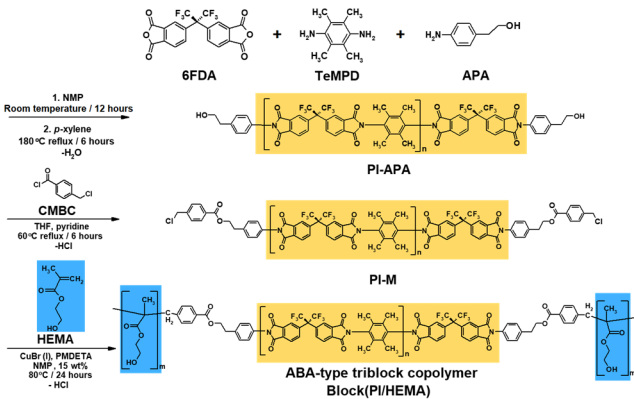


図3 Block(PI/HEMA)の基本合成スキーム

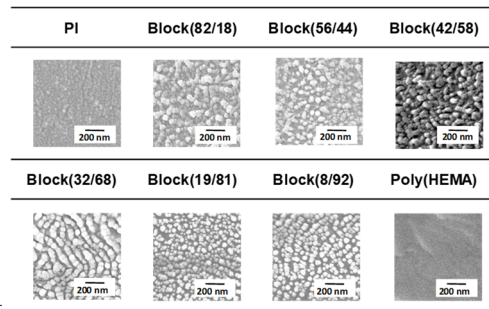


図4 膜断面の SEM 画像 (×50,000)

表1に、PIホモポリマー膜とBlock(PI/HEMA) (34/66)膜のガス透過係数Pと水素に対するガス分離係数の各暫定値を示す。Block化によりガス透過係数は約1桁小さくなったが、水素に対するガス分離係数は大きくなった。しかし本研究で目標とした分離性は得られなかった。

膜の構造解析から膜平面に対しナノスケールでの理想構造の構築が均一になされていなかったことが判明した。自己組織化と高次構造の制御を点検し、膜平面に欠陥部分が形成されない

製膜方法を検討したが研究期間終了までに完全な形の膜を得ることができなかった。膜の改善がみられていることから、次年度以降は校費等を活用して本研究を継続していく。

表1 PIホモポリマー膜とBlock(PI/HEMA) (34/66)膜のガス透過係数P\*と水素に対するガス分離係数の各暫定値

膜	Gas	P(Gas)	P(H <sub>2</sub> )/P(Gas)
PI	H <sub>2</sub>	862 ± 66	1.00
	O <sub>2</sub>	224 ± 20	3.85
	N <sub>2</sub>	63.1 ± 5.0	13.7
	CO <sub>2</sub>	1242 ± 95	0.694
	CH <sub>4</sub>	55.8 ± 3.9	15.4
Block膜	H <sub>2</sub>	78.5 ± 20.0	1.00
	O <sub>2</sub>	14.2 ± 5.2	5.53
	N <sub>2</sub>	4.61 ± 1.83	17.0
	CO <sub>2</sub>	86.2 ± 15.5	0.911
	CH <sub>4</sub>	2.64 ± 1.55	29.7

\* 単位 : × 10<sup>-10</sup> cm<sup>3</sup>(STP) cm/(cm<sup>2</sup> s cmHg)

<引用文献>

1) 例えば、S. Miyata and K. Nagai, Chem. Lett., 36, 1114-1115 (2007).

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 N. Hirota and K. Nagai	4. 巻 3
2. 論文標題 Helical structures and water vapor sorption properties of carrageenan membranes derived from red algae	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Carbohydrate Polymer Technologies and Applications	6. 最初と最後の頁 1~11
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.carpta.2022.100200	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Ito Tsubasa, Shiota Ryunosuke, Taniguchi Naomi, Spontak Richard J., Nagai Kazukiyo	4. 巻 202
2. 論文標題 Gas-separation and physical properties of ABA triblock copolymers synthesized from polyimide and hydrophilic adamantane derivatives	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 122642~122642
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.polymer.2020.122642	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する
1. 著者名 N. Shimanuki and K. Nagai	4. 巻 136
2. 論文標題 Effects of substituents on water vapor sorption in liquid-water soluble polysaccharides	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Appl. Polym. Sci.	6. 最初と最後の頁 1~14
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/app.48223	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 R. Iwasa, T. Suizu, H. Yamaji, T. Yoshioka, and K. Nagai	4. 巻 550
2. 論文標題 Gas separation in polyimide membranes with molecular sieve-like chemical/physical dual crosslink elements onto the top of surface	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 J. Membr. Sci.	6. 最初と最後の頁 80~90
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.memsci.2017.12.064	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 Nishida Risako, Hirota Natsumi, Nagai Kazukiyo	4. 巻 5
2. 論文標題 Anti-cluster behavior and its mechanism during water vapor sorption in chitin and chitosan membranes	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Carbohydrate Polymer Technologies and Applications	6. 最初と最後の頁 100312 ~ 100312
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.carpta.2023.100312	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

[学会発表] 計7件(うち招待講演 1件/うち国際学会 1件)

1. 発表者名 小林聡一郎、伊藤翼、岩佐怜穂、笹子洋平、永井一清
2. 発表標題 親水性高分子・ポリイミドからなるABA型トリブロックコポリマーの合成と水蒸気透過特性
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岩間 健人、小林 聡一郎、伊藤 翼、永井 一清
2. 発表標題 疎水性高分子・ポリイミドからなるABA型トリブロックコポリマーの合成と膜物性
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 川底航、濱田蓮、笹子洋平、吉田明弘、永井一清
2. 発表標題 ポリイミド・フッ素含有メタクリレートからなるABA型トリブロックコポリマーの膜構造解析と膜物性
3. 学会等名 第67回高分子学会年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小林聡一郎、伊藤翼、岩佐怜穂、笹子洋平、永井一清
2. 発表標題 親水性高分子・ポリイミドからなるABA型トリブロックコポリマーの合成と膜物性
3. 学会等名 第67回高分子討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 K. Nagai
2. 発表標題 Surface-modified polyimide membranes for gas separation applications
3. 学会等名 XXVII International Materials Research Congress 2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 牧 恭平、永井 一清
2. 発表標題 気体分離膜への応用を目的とした親水性高分子とポリイミドからなるABA型トリブロックコポリマーの分子シミュレーションによる分子設計
3. 学会等名 第72回高分子学会年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 南部 亮太、牧 恭平、永井 一清
2. 発表標題 ポリイミドと疎水性基含有メタクリル酸誘導体からなるABA型トリブロックコポリマー膜の気体透過性及び分離性
3. 学会等名 第72回高分子学会年次大会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計3件

1. 著者名 永井一清 高分子学会編	4. 発行年 2022年
2. 出版社 朝倉書店	5. 総ページ数 648
3. 書名 高分子材料の事典	

1. 著者名 S. Sato and K. Nagai	4. 発行年 2020年
2. 出版社 Elsevier	5. 総ページ数 173
3. 書名 Synthetic Polymeric Membranes for Advanced Water Treatment, Gas Separation, and Energy Sustainability	

1. 著者名 S. Ando, S. Sato, and K. Nagai	4. 発行年 2019年
2. 出版社 Springer Nature	5. 総ページ数 -
3. 書名 Polymers and Polymeric Composites: A Reference Series	

〔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
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------