

平成 30 年 4 月 30 日現在

機関番号：32682

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06493

研究課題名(和文) ナノ自己組織化作用による革新的水素分離チャンネル膜の創製と新規分離機構の解明

研究課題名(英文) NANO-SCALE SELF-ASSEMBLED POLYMER MEMBRANES WITH HYDROGEN SEPARATION CHANNELS

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)：クリーンエネルギー水素を選択的に分離するナノ自己組織化分離チャンネルを有する革新的水素分離チャンネル膜を創製し、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。従来の高分子膜の溶解・拡散機構に基づく膜材料設計とは異なり、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にナノ自己組織化作用を発現させて水素選択分離チャンネルを形成させようというものであった。

研究成果の概要(英文)：Nano-scale self-assembled polymer membranes with hydrogen separation channels were prepared for separation of an industrially important gas, hydrogen. Unlike common polymer membranes designed based on the solution-diffusion mechanism, hydrogen separation channels were produced using ABA-type triblock copolymers composed of polyimide and polymethylmethacrylate.

研究分野：工学(材料工学、構造・機能材料、機能性高分子材料)

キーワード：自己組織化 水素社会 水素分離 分離チャンネル 膜分離 ポリイミド ATRP 薄膜

## 1. 研究開始当初の背景

国際的に“水素社会”の実現に向けた動きが加速しており、家庭用燃料電池が普及し、燃料電池自動車の市場投入も現実味を帯びている。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も開発が進行しているなどの背景より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利活用する必要が出ており、高効率かつ高純度で水素ガス (H<sub>2</sub>) を精製する技術開発が求めている。

こうした中で、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る。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、新しい膜材料の開発が求められており、本申請で革新的水素分離チャンネル膜を提案する。

分離膜は、高分子膜 (有機膜) と無機膜に二つに大別される。分離膜による H<sub>2</sub> の分離は、高分子膜では高分子鎖の緻密化構造を利用した溶解・拡散機構に、無機膜では固定された多孔構造を利用した分子篩作用に基づいている。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、分子篩作用に比べ溶解・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。また分離は分子篩作用に基づくが、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、完全な分子篩作用を証明する研究結果の報告例は未だ無い。

そこで申請者は、薄膜化に優れる高分子膜に分子篩作用を発現させる材料を創製させることを考えた。

## 2. 研究の目的

本研究は、“水素社会”の実現に不可欠な水素を、“加速性”分子篩作用により選択的に分離するナノ自己組織化分離チャンネルを有する革新的水素分離チャンネル膜を創製し、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。①従来の高分子膜の溶解・拡散機構に基づく膜材料設計とは異なり、高度に分子設計されたポリイミド (B 成分) と水酸基含有メタクリル酸誘導体 (A 成分) から成る ABA 型ブロックコポリマーにナノ自己組織化作用を発現させて水素分離チャンネルを形成させようとする。②ゼオライトに代表される無機多孔膜の様なジグザグ経路を取らない最短直線距離のチャンネルの形成を目指す。

膜の耐熱性および耐久性の面から、メタクリル酸誘導体に水酸基を導入する官能基としてダイヤモンドの最小構造単位で対称性に優れた嵩高い構造を有するアダマンチル基を選定した。アダマンチン骨格を規則的に

配列させた H<sub>2</sub> 分離チャンネルを形成させ、剛直なポリイミド鎖で挟み込むことにより固定化する。

本報告では、合成した ABA 型ブロックコポリマーの膜形態、ガス透過性および分離性について主に述べる。

## 3. 研究の方法

フッ素含有ポリイミドマクロ開始剤の両末端に水酸基含有ポリメタクリル酸を原子移動ラジカル重合法 (atom transfer radical polymerization, ATRP) を用いて重合させて、目的のセグメント鎖長を持つ ABA 型ブロックコポリマーを合成した。

本研究に用いた膜は溶媒キャスト法にて製膜した。それらのガス透過性および分離性の測定は差圧法で行い、測定温度 35°C、供給ガス圧力 76 cmHg の条件において H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> の 5 種のガスに対して実施した。

膜密度測定は浮沈法で、膜表面の接触角測定は純水に対して、それぞれ 23°C で行った。含水率測定は重量法にて 35°C で行った。

また合成膜の熱分析には熱重量測定 (TGA) および示差走査熱量計 (DSC) を用いた。膜形態の解析は走査型顕微鏡 (SEM) と透過型電子顕微鏡 (TEM) により行った。

## 4. 研究成果

### (1) ポリイミドマクロ開始剤の合成

ポリイミドマクロ開始剤の合成は、研究代表者の過去の研究報告に従って行った<sup>1)</sup>。TeMPD (2, 3, 5, 6-tetramethyl-1, 4-phenylene diamine) と 4-aminophenethyl alcohol を NMP 中に溶解した後、6FDA (4, 4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride) を加え室温・窒素気流下にて 12 時間反応させポリイミド酸溶液を得た。この溶液に *p*-キシレンを加え、180°C で約 6 時間還流させることにより脱水環化反応を行い、両末端に水酸基を有するポリイミドを得た。

次に得られたポリイミドを過剰量の 4-chloromethyl benzoyl chloride と THF 中ピリジン存在下にて 60°C で約 6 時間還流させることにより、両末端にクロロメチルフェニル基を有するポリイミドマクロ開始剤を合成した。マクロ開始剤は THF/メタノール系で再沈殿精製を行った後、80°C 真空下で 24 時間乾燥させ、目的の化合物を得た。

### (2) ABA 型ブロックコポリマーの合成と製膜

図 1 に ABA 型ブロックコポリマーの A 成分となるアダマンチル基含有メタクリル酸誘導体ブロックの化学構造式を示す。Poly(1-adamantylmethacrylate) (poly(1-AdMA))、poly(2-methyl-2-adamantylmethacrylate) (poly(2-MAdMA))、poly(2-ethyl-2-adamantylmethacrylate) (poly(2-EAdMA))、poly(3-hydroxy-1-adamantylacrylate) (poly(HAdA))、poly(3,5-dihydroxy-1-adamantylmethacrylate) (poly(DHAdMA))、

poly(3-hydroxy-1-adamantylmethacrylate) (poly(HAdMA)) の 6 種類がある。

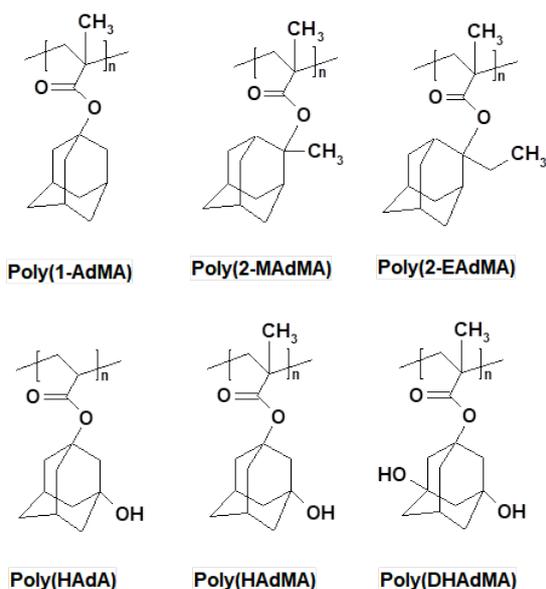


図 1. アダマンチル基含有メタクリル酸誘導体の化学構造式

図 2 に ABA 型ブロックコポリマーの合成過程の例を示す。B 成分としてポリイミド (PI) マクロ開始剤を A 成分としてモノマーに水酸基を含有している HAdMA と DHAdMA を使い、ATRP 法により合成した例である。<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR および FT-IR 測定の結果より理論通りの反応が進行し、生成物を目的の構造を持つ Block1 (PI/HAdMA) と Block2 (PI/DHAdMA) と同定した。これらの生成物を、溶媒キャスト法にて製膜した。

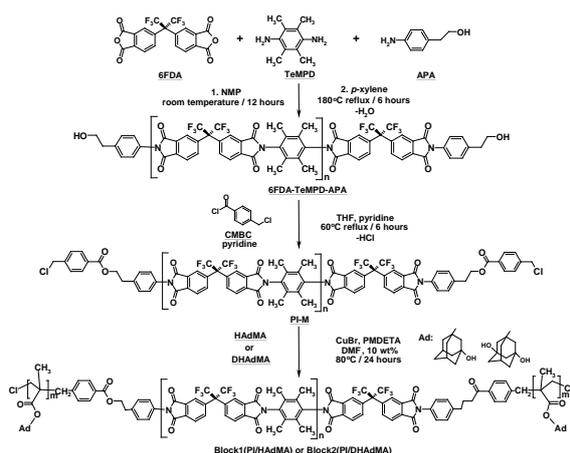


図 2. ABA 型ブロックコポリマーの合成スキームの例

図 3、4 に、それぞれ Block1 (PI/HAdMA) 膜と Block2 (PI/DHAdMA) 膜の断面の TEM 画像をまとめる。PI と HAdMA または DHAdMA に由来する相から成る相分離構造が観察された。当初の目標としていた円柱状のシリンダー構

造というより、平板層が重なりあう形態であった。また、水酸基が 1 つの Block1 (PI/HAdMA) 膜よりも水酸基が 2 つある Block2 (PI/DHAdMA) 膜の方が規則性のある相構造を示していた。セグメントブロックの凝集に作用する水酸基に由来する水素結合性が、Block2 (PI/DHAdMA) 膜の方が高いためであったと推察した。

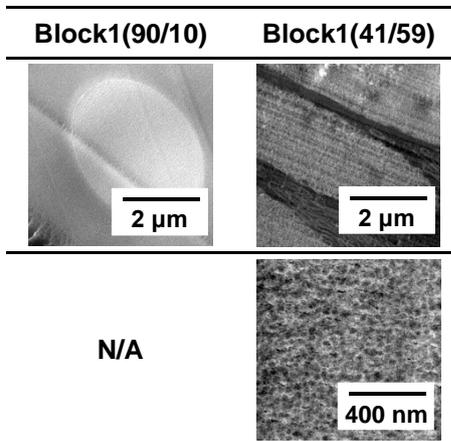


図 3. Block1 (PI/HAdMA) 膜の断面の TEM 画像

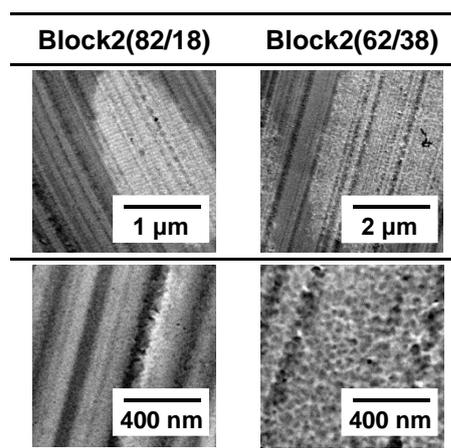


図 4. Block2 (PI/DHAdMA) 膜の断面の TEM 画像

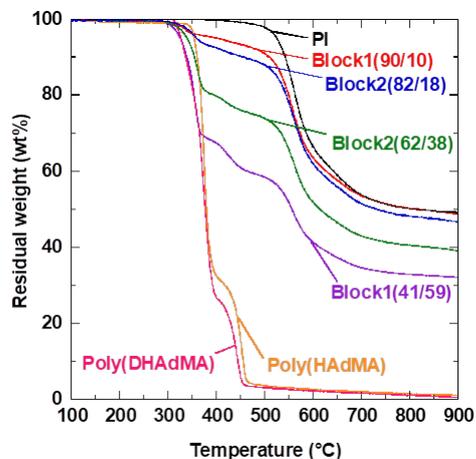


図 5. ホモポリマー膜、Block1 (PI/HAdMA) 膜と Block2 (PI/DHAdMA) 膜の TGA カーブ

図5にホモポリマー膜 (PI 膜、poly (HAdMA) 膜、poly (DHAdMA) 膜)、Block1 (PI/HAdMA) 膜と Block2 (PI/DHAdMA) 膜の TGA カーブを示す。ホモポリマー膜では、PI 膜は 500°C 付近まで安定であるのに対して、poly (HAdMA) 膜と poly (DHAdMA) 膜は 400°C 付近で熱分解を始めた。Block1 (PI/HAdMA) 膜と Block2 (PI/DHAdMA) 膜は、各成分ブロックの成分に由来する二段階の分解挙動を示し、熱分解率は成分比と相関があった。いずれも合成高分子の中では高い耐熱性を維持していた。

### (3) ABA 型ブロックコポリマー膜のガス透過性と分離性

PI 膜は、自立膜としてガス透過量測定実験に耐えられる強度を有していた。一方の図1に示したアダマンチル基含有メタクリル酸誘導体のホモポリマー膜は、自立膜は得られたが硬く割れ易いものであり、ガス透過量測定実験のガス圧によってはクラックが生成するものもあった。両成分から成る ABA 型ブロックコポリマー膜は、自立膜として得られたが、メタクリル酸誘導体の含有量が増えるにつれ、硬く割れ易い特性が優位になり、ガス透過量測定実験のガス圧によってはクラックが生成するものもあった。

図6に、PI 膜 (6FDA-TeMPD 膜) と Block (PI/MAdMA) (Block (14/86)) 膜の  $H_2/CO_2$  分離係数と  $H_2$  透過係数を示す。 $H_2/CO_2$  分離は、二酸化炭素回収・貯留 (Carbon dioxide capture and storage: CCS) 機能を備えた石炭ガス化複合発電 (Integrated coal gasification combined cycle: IGCC) に必要な分離系として、国際的に重要視されているものである。

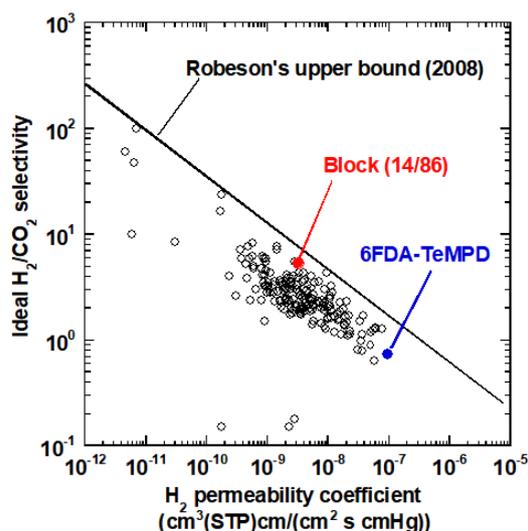


図6. PI 膜と Block (PI/MAdMA) (Block (14/86)) 膜の  $H_2/CO_2$  分離係数、 $H_2$  透過係数と Robeson アップーバウンドラインの文献値<sup>2)</sup>

一般にガス分離性と透過性との関係は相反する傾向があり、透過性が高くなるにつれて

分離性は低くなる。その上限値の指標として Robeson のアッパーバウンドが公表されている<sup>2)</sup>。図中の黒丸は、公表されている一般的な高分子膜の値をプロットしている。

PI 膜と Block (14/86) の値は共に、アッパーバウンドラインよりも下の領域にあった。PI 膜と比較して Block (14/86) は、 $H_2$  透過係数は小さいが  $H_2/CO_2$  分離係数は大きいものであった。また一般的な高分子膜と比較しても  $H_2/CO_2$  分離係数は大きい領域に位置した。しかしながら、完全な分子篩作用が発現されていないことがわかる。

本研究を継続発展させ ABA 型ブロックコポリマー膜の膜形態を最適化することで、より高性能な膜が形成されることが期待される。

### <引用文献>

- ① 宮田壮, 代蔵隼, 永井一清, 高分子論文集, 66, 170-178 (2009).
- ② L.M. Robeson, J. Membr. Sci., 320, 390-400 (2008).

### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計7件)

- ① T. Yoshioka, K. Kojima, R. Shindo, and K. Nagai, Gas separation properties of amine crosslinked polyimide membranes modified by amine vapor, J. Appl. Polym. Sci., 134, 1-9, 2017, DOI:10.1002/app.44569. 査読有
- ② S. Sato, M. Ichikawa, E. Suzuki, H. Matsumoto, and K. Nagai, Photoelectric properties of ABA-type triblock copolymers designed using fluorine-containing polyimide macroinitiators with polyhedral oligomeric silsesquioxane, Polym. Eng. Sci., 57:1207-1213, 2017, DOI:10.1002/pen.24498. 査読有
- ③ R. Shindo, N. Yamanaka, T. Wakamatsu, and K. Nagai, Permeability of dried gases and gases dissolved in water through polyimide membranes modified by immersing in amino compound solutions, Polym. Eng. Sci., 56, 178-186, 2016 DOI:10.1002/pen.24241. 査読有
- ④ S. Ando, S. Konishi, A. Yoshida, and K. Nagai, Phototransparency and water vapor sorption properties of ABA-type triblock copolymers derived from 6FDA-TeMPD and poly(2-methyl-2-adamantylmethacrylate), J. Appl. Polym. Sci., 133, 1-9, 2016, DOI:10.1002/app.43795. 査読有
- ⑤ S. Ando, A. Yoshida, and K. Nagai, Preparation of porous membranes by selective decomposition of adamantane unit in ABA-type triblock copolymer, Polym. Eng. Sci., 1-10, 2016,

- DOI:10.1002/pen.24353. 査読有
- ⑥ T. Suzuki, A. Yoshida, S. Ando, and K. Nagai, Synthesis and gas permeability of ABA-type triblock copolymers derived from fluorine-containing polyimide with polyhedral oligomeric silsesquioxane, *Polym. Int.*, 64, 1209-1218, 2015, DOI:10.1002/pi.4897. 査読有
- ⑦ S. Ando, A. Yoshida, and K. Nagai, Effects of thermal treatment on the CO<sub>2</sub> sorption of triblockcopolymers derived from polyimide and poly(methylmethacrylate), *J. Appl. Polym. Sci.*, 132, 1-12, 2015, DOI: 10.1002/app.42208. 査読有

[学会発表] (計9件)

- ① 伊藤翼、塩田龍之介、谷口奈織美、吉田明弘、安藤翔太、永井一清、ポリイミド・水酸基含有アダマンタン誘導体からなる ABA 型トリブロックコポリマーの合成と膜物性、第 66 回高分子討論会、愛媛、2017 年 9 月 20 日。
- ② 川底航、笹子洋平、塩田龍之介、吉田明弘、安藤翔太、永井一清、ポリイミド・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の合成と物性、第 66 回高分子学会年次大会、東京、2017 年 5 月 29 日。
- ③ 笹子洋平、塩田龍之介、鈴木翔、吉田明弘、安藤翔太、永井一清、ATRP 法を用いた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、第 54 回高分子と水に関する討論会、東京、2016 年 12 月 8 日。
- ④ S. Ando and K. Nagai, Preparation of porous membranes by selective decomposition of adamantane unit in ABA-type triblock copolymer derived from polyimide and Adamantane derivative, 252th American Chemical Society National Meeting & Exposition, Pennsylvania, USA, 2016 年 8 月 23 日。
- ⑤ K. Nagai, Gas separation polymer membranes in energy and environmental fields, XXV International Materials Research Congress 2016, Cancun, Mexico, 2016 年 8 月 15 日。
- ⑥ 塩田龍之介、笹子洋平、鈴木翔、吉田明弘、安藤翔太、永井一清、ポリイミドと親水性アダマンタンからなる新規複合材料の合成と溶存気体透過特性、第 65 回高分子学会年次大会、神戸、2016 年 5 月 27 日。
- ⑦ 笹子洋平、塩田龍之介、谷口奈織美、吉田明弘、安藤翔太、永井一清、ポリイミド・HEMA からなる ABA 型トリブロックコポリマーの合成と物性、第 64 回高分子討論会、仙台、2015 年 9 月 17 日。

- ⑧ 塩田龍之介、鈴木翔、吉田明弘、安藤翔太、永井一清、ポリイミド・水酸基含有アダマンチル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合成と溶存気体透過特性、第 64 回高分子学会年次大会、北海道、2015 年 5 月 28 日。
- ⑨ 谷口奈織美、鈴木翔、市川雅人、吉田明弘、安藤翔太、永井一清、ポリイミドと水酸基を有するアダマンタンからなる ABA 型トリブロックコポリマーの合成と物性、第 64 回高分子学会年次大会、北海道、2015 年 5 月 28 日。

[図書] (計1件)

- ① 岩佐怜穂、風間伸吾、永井一清、第 2 編 第 7 章ポリイミドハイブリッド膜のガス透過性とガス分離性、ポリイミドの機能向上技術と応用展開、シーエムシー出版、東京 (2017) .

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

明治大学理工学部永井一清研究室ホームページ

<http://www.isc.meiji.ac.jp/~nagailab/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

永井 一清 (NAGAI, Kazukiyo)  
明治大学・理工学部・教授  
研究者番号：40350269

(2) 研究分担者

無し

(3) 連携研究者

無し

(4) 研究協力者

無し