

令和 4 年 6 月 14 日現在

機関番号：82502

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2021

課題番号：16K06785

研究課題名(和文) ガス分子のサイズ/透過・遮断性を見分ける新規ガス分離高分子薄膜の開発

研究課題名(英文) Development of permselective polymer membranes that distinguishes the property of gas molecules.

研究代表者

長谷川 伸 (HASEGAWA, SHIN)

国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・高崎量子応用研究所 先端機能材料研究部・主幹研究員

研究者番号：60354940

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：多孔性高分子基材膜に別の機能性高分子鎖を放射線グラフトすることにより、水素ガスを選択透過する機能性膜の開発を目的とした。多孔性ポリフッ化ビニリデン(PVDF)を出発基材として、アクリル酸を放射線グラフト重合した膜のガス透過度は、グラフト率の上昇に伴って $10^{-1} \sim 10^{-2} \text{ mol/sec m}^2 \text{ Pa}$ 減少した。しかし、グラフト高分子の鎖長や圧縮法により空隙率を制御することで、水蒸気比べ優先的に水素ガスが透過するようになり、水蒸気に対する水素の透過率(H_2/H_2O)は最大34(GD92%)を示した。また、窒素に対する水素の透過率(H_2/N_2)は、最大で4.5を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、研究代表者自ら進めている高分子膜への放射線グラフト重合を利用した水素ガス選択透過性膜の開発についてである。今回、市販の多孔性ポリフッ化ビニリデン(PVDF)に親水性モノマーであるアクリル酸、及び疎水性モノマーであるスチレンを用いてグラフト重合した膜は、圧縮処理によりガス透過性を制御することで、水蒸気および窒素に対する選択透過性(H_2/H_2O : 34, H_2/N_2 : 4.6)を見出すことができた。また合成膜の機械強度および引っ張り強度も透過実験を行う上で十分な強度と柔軟性を保持していることから、新たなガス選択透過高分子膜の開発についての指針を示すことができた。

研究成果の概要(英文)： Hydrogen permselective membranes, which have high hydrogen permeability (approximately $10E-8 \sim 10E-9 \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$) with selectivity against steam and nitrogen, have been developed by radiation-induced graft polymerization of an acrylic acid (AAc) monomer into porous poly(vinylidene fluoride) (PVDF) films. The prepared porous AAc-grafted PVDF showed two orders of magnitude higher hydrogen permeability than the target value ($10E-6 \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$). Thus, before or after radiation-induced graft polymerization, the porosity of the membranes was controlled to a range of 20-30% by hot press compression. The hydrogen permeability of the compressed AAc-grafted PVDF is $10 \sim 7 \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$ and showed permeability of hydrogen 34 and 4.5 time higher than those of water vapor and nitrogen, respectively. The above results indicate that radiation-grafting of porous films with a hot press process is a very effective method to obtain hydrogen permselective membranes.

研究分野：機能性高分子膜

キーワード：放射線グラフト重合 ガス選択透過膜 イオン照射 固体核飛跡

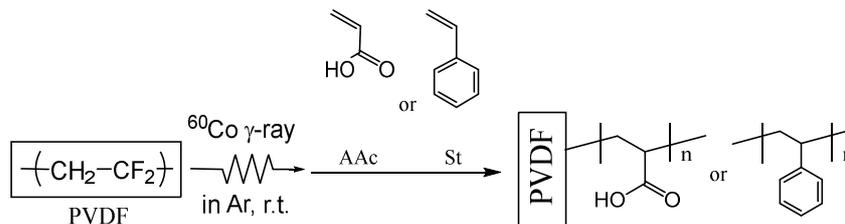
1. 研究開始当初の背景

現在、水素が新たなエネルギー源として注目されている。市販されている水素選択分離膜には、500 以上の高温で作動させるパラジウム金属膜やシリカ膜、作動温度 100 のポリイミド膜などが挙げられる。しかしながら、酸素、窒素に対して水素選択透過性をもつ膜は、水蒸気にも高い透過性を示す事が多い。一方、市販の水蒸気バリア膜の水蒸気透過度は $10^{-15} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 以下であるが、水素透過度も同程度であり、市販の水素選択透過膜のもつ $10^{-8} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 前後の透過度には及ばない。また高分子膜を用いた水素透過膜の報告例においても、メタンや炭酸ガスから水素の選択透過の検討しか行われておらず[1]、水蒸気や酸素から水素を選択・透過させた実験例はほとんどない。これは、高分子分離膜を用いたガス分離が、1) 高分子の微細孔サイズによるガスの分子サイズの識別、2) ガス分子の高分子鎖中の透過速度 (= 溶解度 × 拡散係数) の制御の 2 点を利用しているためである。これまで開発されてきた水素透過性能をもつ高分子分離膜は、基材膜の溶解性に依存するため、選択透過性能向上には膜厚を上げる必要があるが、膜厚を上げると選択透過性能向上に反して透過度の低下を招いてしまう。

リビングラジカル重合の特徴は、均一な分子量分布が得られる事、並びに異なる機能の高分子鎖をブロック状に繋げられる事である。この 20 年の間に数多くのリビング重合技術が提案され、ラジカル重合性モノマーが溶液内反応でリビング重合性を示すことが報告されてきた[2]。これまで高分子基材膜内でリビングラジカル重合によるグラフト重合(リビンググラフト重合)を行うことは困難であったが、放射線を利用することにより、リビンググラフト重合の開始剤を高分子基材内に均一に分布させる事に成功し、膜内でリビンググラフト重合が進行する条件を見出した。また研究代表者らは、放射線グラフト重合で導入したグラフト鎖について、グラフト鎖自身は分解することなく基材膜から脱離することを見出し[3]、その化学構造、分子量等が解析できることを確認した。これらを利用して、最も分離の難しい水分子(水蒸気)と水素の分離について、「水蒸気を吸着もしくは遮断性するモノマーを用い、放射線重合とリビング重合を組み合わせ、細孔内へ高分子鎖長の揃ったグラフト鎖を充填すること」により、「分子鎖長を制御した高分子鎖の導入による細孔径と、グラフト鎖の官能基による水蒸気との相互作用を利用した拡散速度を同時に制御した全く新しい水素選択透過膜の開発」を提案する。リビング重合の特徴として、分子量分布の狭い高分子鎖の調製が可能であるため、鎖長の揃ったグラフト鎖の相構造による微細孔形成と、拡散速度の制御による分離能の向上が期待できる。加えてグラフト鎖の解析結果を膜作製にフィードバックさせることにより、更なる性能の向上を図る。結果として、これらの合成と解析技術を駆使することによって「 $10^{-8} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 」のガス透過度を有し、2 桁以上の分離比をもつ水素選択透過膜が開発できる」との着想に至った。

2. 研究の目的

高分子多孔膜へリビンググラフト重合を用い、空隙をグラフト鎖で充填し、グラフト鎖の持つ水素選択透過性を機能させ、水素ガスのみを選択的に透過する高分子機能膜を開発することがこの研究の目的である。そのため、まず放射線グラフト重合を高分子多孔膜に利用し、グラフト鎖の充填と、ガス拡散性の相関関係、充填された機能鎖を用いたガス選択透過機能とグラフト膜の機械強度を評価する (Scheme 1)。更に、イオン照射によってダメージを受け、そのダメージに沿ってラジカルが存在する核飛跡を利用し、グラフト重合反応によるビニルモノマーの選択的反応を検討する。核飛跡箇所へのグラフト鎖の選択的充填を行うことで、ガス拡散性と選択的分離特性の高い機能性高分子膜の開発を行う。



Scheme 1. PVDF 膜への AAc、St の放射線グラフト重合反応スキーム

3. 研究の方法

(1)放射線グラフト重合

ガス選択透過機能を有するビニルモノマーは、放射線グラフト重合を用いて膜内に導入した。所定の高分子膜は、不活性ガス雰囲気下、 ^{60}Co からの γ 線を用いて、30-160 kGy (10 kGy/h) 照射後、親水性基を有するアクリル酸、疎水性基を有するスチレン、そして水素選択透過機能であるシリルオキシ構造をもつビニルモノマー中に含浸し重合を行った。反応終了後、

未反応モノマー、ホモポリマーを除去後、真空乾燥し、グラフト率(DG(%))= $100 \times (W_1 - W_0) / W_0$ を算出した。ここで W_0 , W_1 はそれぞれ反応前後の膜重量を示す。

(2) イオン照射実験

イオン照射実験は、量子科学技術研究開発機構高崎量子応用研究所のイオン照射施設 TIARA を利用し、大気下、室温(23℃)において、基材膜に 560 MeV $^{129}\text{Xe}^{26+}$ をフルーエンス 3×10^8 ions/cm² で照射した。照射した試料は、取り出した後、-70℃の冷凍庫内に反応を行うまで保存した。

(3) ガス透過実験

調製したグラフト膜は、差圧法によりガス透過実験を行った[4]。膜の有効面積は、約 0.3 cm² である。まず、サンプルホルダに試験膜をセットした後、圧力計を備えた側を真空に引き、他方を所定のガスを満たした。ステンレスメッシュは、ガス透過膜を支持するために用いた。

膜の透過サイドにおいて 95℃で真空を保った。チャンバーは、測定する所定ガスで 10 秒以上フラッシュした後、ガス流量 5 ml/min で流し十分置換する時間(15~45分)保った後、実験を開始した。ガス透過度(mol/m²·sec·Pa)は、 $(P_a \times V / RT) / (t \times A \times P)$ を用いて算出した。ここで、 P_a は、測定前後の圧力変化度、 V , R , T , t , A と P は、それぞれ、チャンバー体積(0.05L), ガス定数、測定温度、測定時間、膜の有効面積、そして、大気圧を示す。

(4) 空隙率測定

多孔膜の多孔性を表す指標である空隙率は、高分子膜体積に対する空隙の占める割合である。空隙率(%)は、 $100 - 100 \times \{ (W_1 / D) / V \}$ を用いて算出した。ここで、 W_1 , D , V は、基材の密度、膜体積を示す。基材の体積は膜の膜厚と縦横方向の長さの積から求めた。

(5) SEM 観察

調製した膜は、JEOL 社製 FC-RTS オートカーボンコーターを用いてカーボン蒸着を行った後、JEOL 社製走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM) JSM-5600 を用いて膜表面及び断面の観察を行った。膜断面についてはエネルギー分散型 X 分析(EDS: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)を用いて分析した。

(6) 機械強度測定

引張試験は、ASTM D-1288-1 で膜のドッグボーンを作製し、室温、50%RH 下にて引張り試験機(ORIENTEC STA-1150)を用いて破断強度、歪みを測定した。測定条件は、10 N の荷重パルスケールにて試験速度 10 mm/min で行った。

4. 研究成果

(1) 放射線グラフト重合

ガス透過度 1×10^{-6} mol/m²·sec·Pa 以上の高いガス透過性をもつ多孔性ポリフッ化ビニリデン(PVDF)膜を出発基材として、アクリル酸(AAc), スチレン(St)をグラフト重合した膜を合成し、ガス透過性を検討した。放射線グラフト重合反応の反応条件とその結果を Table 1 に示す。溶液濃度、反応時間を制御することで、グラフト率を AAc で 25-92%、St で 11-82%に制御することができた。

Table 1 PVDF膜へのAAc, Stの放射線グラフト重合条件と結果

Graft Chains	Monomer Solutions	Dose (kGy)	Reaction Temp. (°C)	Reaction Time (h)	GD (%)	Porosity (%)	Porosity after heat compression (%) ^{*1}
Substrate (PVDF)	-	-	-	-	0	61	-
Poly (AAc)	AAc/H ₂ O (10:90 wt%)*2	160	30	1	25	60	36
	AAc/H ₂ O (20:80 wt%)*2	160	30	1	63	61	26
	AAc/H ₂ O (70:30 wt%)*2	160	30	0.1	76	61	39
	AAc/H ₂ O (70:30 wt%)*2	160	30	0.2	92	61	36
Poly (St)	St/Toluene (50:50 wt%)	30	60	1	11	60	48
	St/Toluene (50:50 wt%)	30	60	7	20	58	44
	St/Toluene (90:10 wt%)	30	50	1	43	53	33
	St/Toluene (50:50 wt%)	30	60	4	63	54	44
	St/Toluene (50:50 wt%)	30	60	4	82	54	44
	St/Toluene (50:50 wt%)	30	60	4	82	54	44

得られたグラフト多孔膜について空隙率を測定したところ、どのグラフト多孔膜においても、グラフト率の上昇によって空隙率はほとんど変化しないことがわかった。その結果、ガスの透過度も、 10^{-6} mol/sec \cdot m 2 \cdot Pa 前後と、基材膜とほとんど変化しなかった。これらのことから、放射線グラフト重合では、多孔膜の空隙率がほとんど影響を受けないことを見出した。グラフト率が空隙率に影響を及ぼさないことから、各グラフト多孔膜を加熱圧縮処理することで、各グラフト多孔膜を空隙率 40%前後に制御できることが分かった。

熱圧縮したグラフト膜を利用したガス透過について評価した。AAc グラフト膜、St グラフト膜それぞれについて、グラフト率に対する水素および水蒸気のガス透過度の結果を示す (Figure 1) 水蒸気及び水素は、グラフト率の上昇に伴って 10^{-1} ~ 10^{-2} mol/sec \cdot m 2 \cdot Pa 減少した。水蒸気に対する水素の透過率 (H_2/H_2O) は、最大で 34 ((GD92%) PAAc) および 9 ((GD82%) PAAc) となり、水蒸気に対して優先的に H_2 を透過した。窒素に対する水素の透過率 (H_2/N_2) は、GD に依存せず、2.1-4.6 の選択透過性を示した。これらの結果は、導入されたグラフトポリマーの疎水性 (St) または、親水性 (AAc) に関わらず、一定量のグラフトポリマーが H_2O に対する H_2 の選択性を約 10 倍改善するが、 N_2 に対する選択性は変化しないことを示している。これは、導入されたグラフトポリマーが、同様の多孔性でも細孔サイズと接続性を変えるためだと考えられる。St, AAc グラフト膜の穴の数は、圧縮処理によって、減少していることが観察された (Figure 2(a), (b))。また、AAc グラフト膜の断面 SEM-EDS を観察から、断面方向に対してグラフト鎖は均一な分布であった。St については、分布を観察することは、化学構造上困難であるが、ガス透過試験の結果から、AAc グラフト膜と同様、内部に均一に分布していると考えられる (Figure 3(a), (b))

開発した膜の実用化において重要な指標は、機械強度の引張強度と破断点伸びである。これは、試料の柔軟性が、膜透過システムの耐久性に起因するためである。Figure 4 は、GD に対する、引張強度と破断点伸びの変化を示す。引張強度と伸びはそれぞれ 10 MPa と 16% であった。熱圧縮処理後、引張強度は 2.1 倍 (10 MPa から 21 MPa) 増加したが、伸びは元の値の 3 分の 2 (16% から 10%) に減少した。AAc および St グラフト膜の引張強度は GD の増加とともに増加した。GD76% および 87% の AAc および St グラフト膜に対する引張強度は、それぞれ 47 MPa および 37 MPa であった。熱処理後、グラフト膜の伸びは劇的に減少し、伸びに対する GD 依存性はほとんど観察されなかった。しかしながら、全てのグラフト試料は、ガス透過性を評価するためのガス透過実験を行う十分な強度と柔軟性を保持していた。

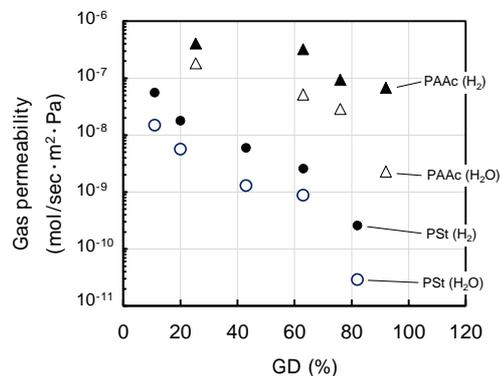


Figure 1 グラフト率に対する H_2 , H_2O のガス透過度変化 (95°C) Poly-AAc-grafted PVDF: (▲) H_2 , (△) H_2O . Poly-St grafted PVDF: (●) H_2 , (○) H_2O .

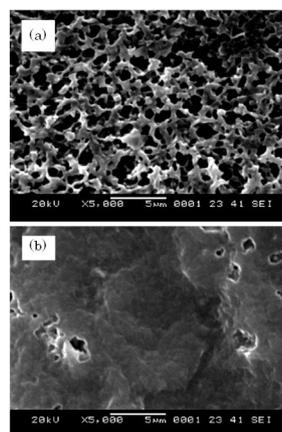


Figure 2 多孔膜PVDFへ AAc グラフトした PVDF 多孔膜の表面 SEM 写真: (a) AAc-grafted PVDF (GD25%) and (b) AAc-grafted PVDF (熱圧縮処理後).

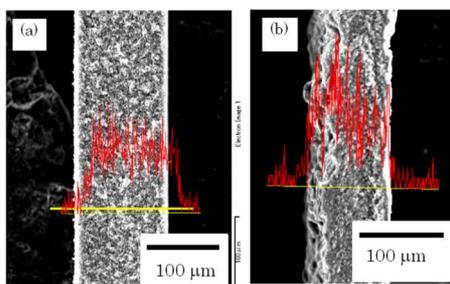


Figure 3 AAc-graft-PVDF 膜のSEM断面写真およびグラフト鎖分布 (a) 圧縮処理前 (b) 圧縮処理後.

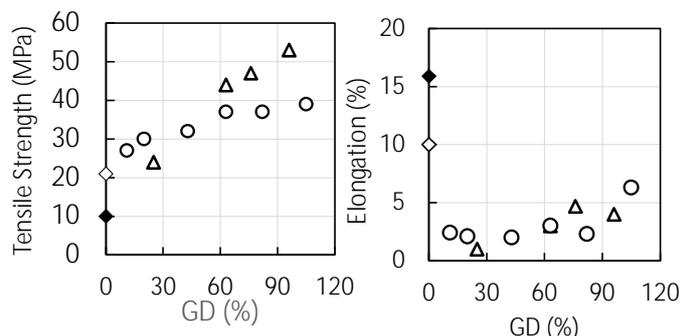
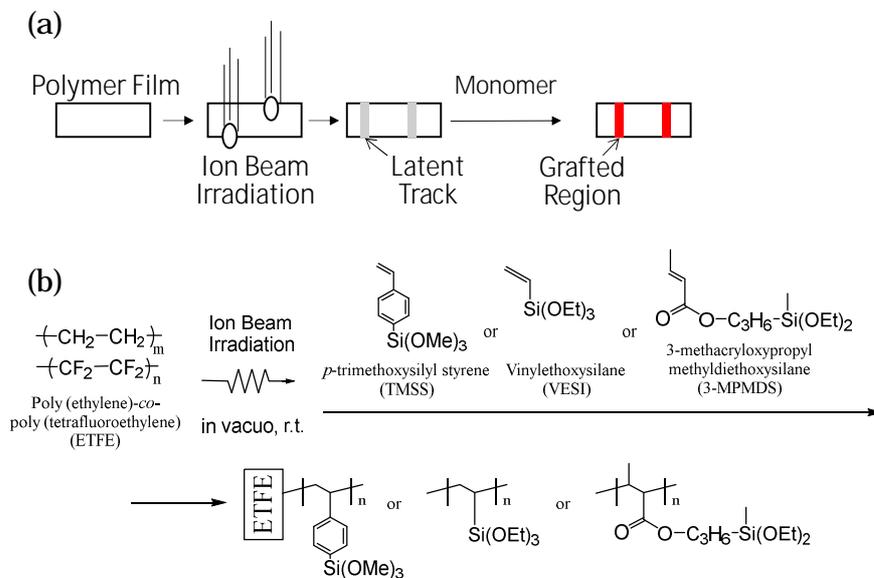


Figure 4 多孔性PVDF膜のグラフト率に対する破断強度および伸び変化

多孔性の高分子膜を用いた検討において、グラフト重合後多孔膜のガスの透過度も基材のガス透過度と同等の 1×10^{-6} mol/m 2 \cdot sec \cdot Pa と殆ど変化がなかった。そのため、25 μ m 以下の膜厚をもつ高分子膜を用いたガス選択透過膜について、イオン照射による核飛跡に残存するラジカルを利用し [5]、膜面に対して垂直方向、柱状にグラフト鎖を充填することによって、ガス拡散と選択的ガス分離特性が両立する機能性高分子膜を開発することを検討した (Scheme 2)。



Scheme 2(a)イオン照射による核飛跡を利用したグラフト鎖の導入スキームおよび(b)核飛跡へのグラフト重合反応スキーム

核飛跡に残存するラジカルを利用したグラフト重合モノマーには、シリルオキシ構造をもつ、*p*-スチリルトリメトキシシラン(TMSS)、ビニルエトキシシラン(VESI)および3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン(3-MPMDS)を利用した(Scheme 3)。量子科学技術研究開発機構高崎量子応用研究所のイオン照射施設TIARAを利用し、ETFE膜に560 MeV $^{84}\text{Xe}^{26+}$ をフルーエンス 3×10^8 ions/cm²で照射後、TMSS、VESI、3-MPMDSを24時間60℃で反応した結果、グラフト率1.9、0.9、2.7%に達し、核飛跡に残存するラジカルを利用したグラフト重合に成功した。

差圧法を利用したガス透過試験において、水素、酸素、窒素、二酸化炭素およびメタンのガス透過性を調べた(Table 2)。イオン照射したのみの試料を用いたガス透過度は、未照射試料と比較して6~100倍のガス透過度(1.0×10^{-9} mol/sec·m²·Pa)の上昇が見られたが、窒素、酸素、二酸化炭素、メタンに対する水素透過比は、0.2程度と選択透過性を示さなかった。

TMSSをグラフト重合した試料では、ガス透過度が減少(1.0×10^{-9} mol/sec·m²·Pa)したが、窒素、酸素、二酸化炭素、メタンに対する水素透過比(H_2/N_2 , H_2/O_2 , H_2/CO_2 , H_2/CH_4)は、それぞれ1.0前後となり、水素の選択透過性を示さなかった。VESIグラフト試料における、ガス透過度は、照射のみ行った試料と同等の透過度を示し、 H_2/N_2 , H_2/O_2 , H_2/CO_2 , H_2/CH_4 は、それぞれ4.5, 2.8, 1.2, 4.5と水素の選択透過性を示した。3-MPMDSグラフト試料において、水素のガス透過度は、照射ETFE膜と比較して29倍を示した。しかしながら、水素透過性比は、 H_2/N_2 , H_2/O_2 , H_2/CO_2 , $\text{H}_2/\text{CH}_4 = 2.8, 3.1, 2.8, 2.2$ 倍となり、核飛跡に導入したシリルオキシ構造を持つVESI、3-MPMDSのグラフト鎖が水素ガスの選択透過に有効に機能したことを見いだした。

Table 2 ETFE膜へイオン照射による核飛跡を利用したグラフト重合膜のガス透過特性結果

Monomer	Ion Beam Irradiation	GD(%)	Gas Permeability($\times 10^{-9}$ mol/sec·m ² ·Pa)					H_2/N_2	H_2/O_2	H_2/CO_2	H_2/CH_4
			H_2	N_2	O_2	CO_2	CH_4				
-	-	-	0.19	0.069	0.081	0.13	0.036	2.8	2.3	1.5	5.3
-	-	-	4.1	0.8	1.2	0.8	3.9	0.2	0.2	0.2	0.0
TMSS		1.9	0.73	0.17	0.26	1.5	0.098	1.1	0.7	0.1	1.9
VESI		0.9	4.5	1	1.6	3.7	1	4.5	2.8	1.2	4.5
3-MPMDS		2.7	119	43	38	42	53	2.8	3.1	2.8	2.2

< 引用文献 >

[1] M. Kanezashi, et.al., *J Am Chem Soc*, **131**, 414-415(2009)., X. L. Xu, et al., *J. Appl. Polym. Sci.* **55**, 99-105(1995). [2] K. Matyjaszewski et al., *Chem. Rev.*, 101, 2921-2990(2001). [3] K. Enomoto et al., *J. Mater. Chem.*, **21**, 9343-9349 (2011), *Macromol. Chem. Phys.*, **213**, 72-78 (2012). [4] R. A. Wach, et.al., *Mater. Sci. Eng. B*, **140**, 81-89(2007). [5] S. Sawada, et.al., *Salt and Seawater Science & Technology*, 1 61-73(2021)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Hasegawa Shin, Sawada Shinichi, Azami Shinya, Hagiwara Tokio, Hiroki Akihiro, Maekawa Yasunari	4. 巻 4
2. 論文標題 Development of Hydrogen-Permselective Porous Membranes Using Radiation-Induced Graft Polymerization	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Quantum Beam Science	6. 最初と最後の頁 23 ~ 23
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/qubs4020023	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2件（うち招待講演 0件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 S. Hasegawa, S. Sawada, S. Azami, T. Hagiwara, A. Hiroki, and Y. Maekawa
2. 発表標題 DEVELOPMENT OF HYDROGEN PERMSELECTIVE POROUS MEMBRANES BY USING RADIATION-INDUCED GRAFT POLYMERIZATION
3. 学会等名 14th Tihany Symposium on Radiation Chemistry（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shin Hasegawa, Shinichi Sawada, Shinya Azami, Tokio Hagiwara, and Yasunari Maekawa
2. 発表標題 Development of hydrogen permselective membrane by using radiation-induced graft polymerization
3. 学会等名 the 2017 International Congress on Membranes and Membrane Processes（国際学会）
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

量子科学技術研究開発機構
<https://www.qst.go.jp/>
 国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構
<http://www.qst.go.jp/>
 国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構
<http://www.qst.go.jp/>
 量子ビーム科学研究部門 先端機能材料研究部
http://www.taka.qst.go.jp/eimr_div/index_j.html

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
研究分担者	廣木 章博 (Hiroki Akihiro) (10370462)	国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・高崎量子応用研究所 先端機能材料研究部・主幹研究員 (82502)	
研究分担者	前川 康成 (Maekawa Yasunari) (30354939)	国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・高崎量子応用研究所 先端機能材料研究部・プロジェクトリーダー (82502)	

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