

令和 5 年 4 月 4 日現在

機関番号：14303

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05620

研究課題名（和文）高性能・高効率有機-無機ハイブリッド気体分離膜の創製

研究課題名（英文）Organic - inorganic hybrid membranes for high-performance and high-efficient gas 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） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、優れた気体透過・分離性を発現する、新規な熱再配列（TR）ポリベンゾオキサゾール（TR-PBO）系ハイブリッド気体分離膜の創製、ならびに膜構造と気体透過・分離メカニズムとの相関解明を行った。TRプロセスを適用し、アルコキシシラン種にテトラエトキシシラン（TEOS）を用いたゾル-ゲル法により作製したTR-PBO-シリカハイブリッド膜は、優れた気体透過性と気体分離性を兼ね備え、特にTRプロセス温度を450℃に設定して作製したTR-PBO-シリカハイブリッド膜は、既存の高分子系気体分離膜の上限界線を超える、優れた二酸化炭素/メタン分離特性を示すことが明らかとなった。

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界線を超える、優れた二酸化炭素/メタン分離特性を示す、新規なTR-PBO-シリカ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ともに、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 thermally rearranged polybenzoxazole (TR-PBO) -based silica hybrid membranes were prepared via thermal rearrangement and sol - gel processes, and their gas transport properties were investigated. Gas permeability of TR-PBO - silica hybrids increased with increasing silica content. The increased gas permeability was mainly attributed to increased gas diffusivity, suggesting the formation of free volume holes at polymer / silica interfacial region. The TR-PBO - silica hybrids possessed an outstanding CO₂/CH₄ selectivity, exceeding the upper bound trade-off line for CO₂/CH₄ separation. The notable CO₂/CH₄ selectivity was achieved by synergistic effects of (1) enlarged FFV and d-spacing by the thermal rearrangement towards PBO and (2) the additional formation of characteristic free volume holes with a size-selective CO₂/CH₄ separation ability at polymer / silica interfacial region by the hybridization with silica.

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

化率は 0.81 に達することが分かった(表 1)。次に、各ベースポリマーについて、浮沈法により密度(ρ)を測定し、原子団寄与法[6]に基づいて自由体積分率(FFV)を算出した結果、PBO への転化に伴う FFV

表 1. PI-0、TR400-0 および TR450-0 の諸物性値

Sample	Conversion	d -spacing (Å)	ρ (g/cm ³)	FFV
PI-0	–	5.28	1.531	0.156
TR400-0	0.44	5.38	1.497	0.173
TR450-0	0.81	5.46	1.476	0.187

の増加が確認された(表 1)。更に広角 X 線回折(WAXD)測定より平均分子鎖間距離(d -spacing)を算出したところ、TR プロセス温度の上昇に伴う d -spacing の増大が見られた(表 1)。これらの結果から、TR400-0 および TR450-0 は、PBO への転化に伴う d -spacing の増大に起因して、PI-0 よりも高い FFV 値を示すことが分かった。

ゾルゲル法による *in situ* ハイブリッド化を行って作製した PI-Ax および TRz-Ax について気体透過測定を行った [7]。まず、TR プロセスの適用による PBO への転化の効果を比較した場合、TRz-Ax は PI-Ax よりも気体透過性が高く、TR450-Ax が最も高い気体透過性を示した。これは上述の、PBO への転化に伴う d -spacing の増大による、FFV の増加に起因する。一方、シリカとのハイブリッド化の効果に着目すると、いずれのサンプルもシリカ含有量の増加とともに気体透過性が向上した。これは、ポリマー-シリカ界面領域での新たな自由体積空孔の形成によるものと考えられ、シリカとのハイブリッド化は、気体透過性の向上をもたらすと言える。

次に、各種気体の組み合わせにおける気体分離性を評価した。ここで CO₂/CH₄ 分離特性に着目し、CO₂ 透過係数 ($P(\text{CO}_2)$) と CO₂/CH₄ 分離係数 ($\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$) との相関を図 2 に示す。図 2 より、ベースポリマーの TR400-0 および TR450-0 は、TR プロセスの適用による PBO への転化により、一般的なガラス状高分子が示す傾向と同様に、 $P(\text{CO}_2)$ の上昇とともに $\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$ が低下することがわかる。しかしながら本研究の TR400-0 および TR450-0 は、2008 年時点の CO₂/CH₄ 分離の上限境界線 [2] を越える $\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$ 値を示し、本質的に高い CO₂/CH₄ 分離特性を有すると言える。TEOS を用いて作製したハイブリッド膜(PI-Tx, TR400-Tx, および TR450-Tx)に着目すると、シリカ含有量の増加に伴い、 $\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$ をほぼ維持したまま $P(\text{CO}_2)$ が増加した。このことから、TEOS を用いて作製したハイブリッド膜では、ポリマー-シリカ界面領域に形成される自由体積空孔が、CO₂/CH₄ 分離に有効なサイズ・分布を有し、分子ふるい効果をもたらすことが示唆される。特に TR400-Tx および TR450-Tx は、2008 年時点の上限境界線を大きく上回る $\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$ 値を示し、優れた CO₂/CH₄ 分離特性を発現することが分かる。これに対し MTMS を用いて作製したハイブリッド膜(PI-Mx, TR400-Mx, および TR450-Mx) では、 $P(\text{CO}_2)$ の上昇とともに $\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$ が低下した。このことから、MTMS を用いて作製したハイブリッド膜では、MTMS 部位のメチル基の立体障害により、ポリマー-シリカ界面領域に形成される自由体積空孔が比較的大きく、主として $P(\text{CO}_2)$ の上昇に寄与すると推察される。

以上、本研究の新規 TR-PBO 系ハイブリッド膜は、優れた気体透過性を示し、特にアルコキシシラン種として TEOS を用いて作製した TR400-Tx, および TR450-Tx は、既存の高分子系気体分離膜の上限境界線を越える、卓越した CO₂/CH₄ 分離特性を有する。本研究成果は、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、その学術的ならびに社会的意義は極めて大きい。

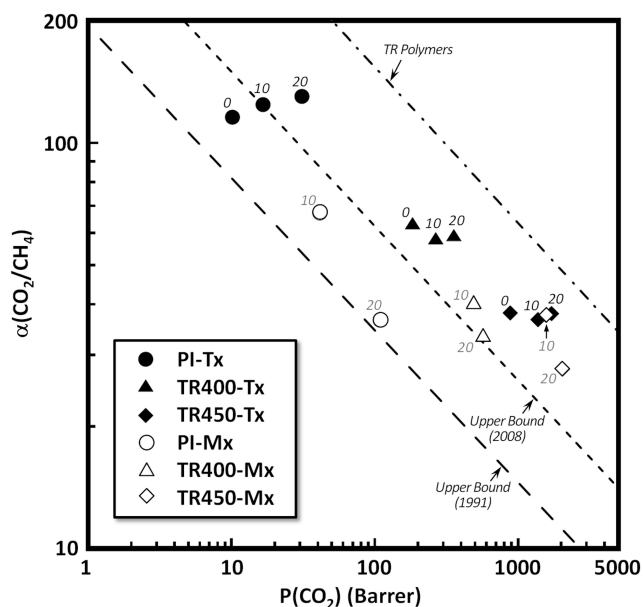


図 2. PI-Ax および TRz-Ax の CO₂/CH₄ 分離特性。付帯数字はハイブリッド膜中のシリカ含有量 (wt%) を表す。

《参考文献》

- [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] D.W. van Krevelen, *Properties of Polymers*, third ed., Elsevier, Amsterdam, 1990.
- [7] T. Suzuki, *Polymer*, **214**, 123274 (2021).

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 Suzuki Tomoyuki, Asano Ayumi	4. 巻 139
2. 論文標題 Gas permselectivity of novel polypyrrolone/Silica hybrid membranes	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Applied Polymer Science	6. 最初と最後の頁 e52868
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/app.52868	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 Suzuki Tomoyuki	4. 巻 214
2. 論文標題 Gas transport properties of thermally rearranged (TR) polybenzoxazole - silica hybrid membranes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 123274 - 123274
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.polymer.2020.123274	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18件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 浅野あゆみ・鈴木智幸
2. 発表標題 ポリピロロン - シリカハイブリッド膜の気体輸送特性
3. 学会等名 第71回高分子学会年次大会（ オンライン開催）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 北川玲菜・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気体分離膜の創製
3. 学会等名 第71回高分子学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 村田英吉・鈴木智幸
2. 発表標題 剛直骨格を有するポリベンゾオキサゾール気体分離膜の創製
3. 学会等名 2022年繊維学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 鈴木智幸
2. 発表標題 新規ポリピロロン - シリカハイブリッド膜の気体輸送特性
3. 学会等名 2022年繊維学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 浅野あゆみ・鈴木智幸
2. 発表標題 ポリピロロン - シリカハイブリッド気体分離膜の創製
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 北川玲菜・鈴木智幸
2. 発表標題 熱再配列ポリベンゾオキサゾール - シリカハイブリッド膜の気体透過・分離性
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 村田英吉・鈴木智幸
2. 発表標題 剛直骨格を有する熱再配列ポリベンゾオキサゾール共重合体の気体輸送特性
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 鈴木智幸・秋山遼
2. 発表標題 熱再配列ポリベンゾオキサゾール共重合体膜の特異的気体輸送特性
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 鈴木智幸
2. 発表標題 熱再配列含フッ素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70回高分子学会年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 浅野あゆみ、鈴木智幸
2. 発表標題 新規熱再配列ポリマー - シリカハイブリッド膜の気体輸送特性
3. 学会等名 第70回高分子学会年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 北川玲菜、鈴木智幸
2. 発表標題 新規なポリベンゾオキサゾール気体分離膜の創製
3. 学会等名 第70回高分子学会年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 秋山遼、鈴木智幸
2. 発表標題 熱再配列ポリベンゾオキサゾール共重合体 - シリカハイブリッド膜の気体輸送特性
3. 学会等名 2021年繊維学会年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鈴木智幸
2. 発表標題 熱再配列含フッ素ポリベンゾオキサゾール - シリカハイブリッド膜の創製と気体輸送特性
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 秋山遼、鈴木智幸
2. 発表標題 熱再配列ポリベンゾオキサゾール共重合体 - シリカハイブリッド気体分膜の創製
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 浅野あゆみ、鈴木智幸
2. 発表標題 新規熱再配列ポリマー - シリカハイブリッド膜の創製と気体輸送特性
3. 学会等名 膜シンポジウム2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 北川玲菜、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創製と気体輸送特性
3. 学会等名 膜シンポジウム2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中西亜里沙、鈴木智幸
2. 発表標題 熱再配列ポリベンゾオキサゾール - シリカハイブリッド膜の創製と気体輸送特性
3. 学会等名 2020年繊維学会秋季研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 秋山遼、鈴木智幸
2. 発表標題 再配列ポリベンゾオキサゾール共重合体 - シリカハイブリッド膜の気体輸送特性
3. 学会等名 第58回高分子と水に関する討論会
4. 発表年 2020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
--	---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------