

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6434759号  
(P6434759)

(45) 発行日 平成30年12月5日(2018.12.5)

(24) 登録日 平成30年11月16日(2018.11.16)

(51) Int.Cl.		F I
<b>BO1D 71/82</b>	<b>(2006.01)</b>	BO1D 71/82
<b>BO1D 71/78</b>	<b>(2006.01)</b>	BO1D 71/78
<b>BO1D 71/26</b>	<b>(2006.01)</b>	BO1D 71/26
<b>BO1D 71/28</b>	<b>(2006.01)</b>	BO1D 71/28
<b>BO1D 71/32</b>	<b>(2006.01)</b>	BO1D 71/32

請求項の数 9 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2014-194859 (P2014-194859)	(73) 特許権者	301032942
(22) 出願日	平成26年9月25日 (2014. 9. 25)		国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構
(65) 公開番号	特開2016-64359 (P2016-64359A)		千葉県千葉市稲毛区穴川四丁目9番1号
(43) 公開日	平成28年4月28日 (2016. 4. 28)	(74) 代理人	100126505
審査請求日	平成29年8月25日 (2017. 8. 25)		弁理士 佐貫 伸一
特許法第30条第2項適用 開催日：2014年3月26日～28日 日本原子力学会「2014年春の年会」		(74) 代理人	100131392
(出願人による申告) 平成24年度文部科学省原子力基礎基盤研究委託事業「安全な『水素吸蔵材料による無電力型爆発防止システム』の開発研究」、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願			弁理士 丹羽 武司
		(72) 発明者	長谷川 伸
			群馬県高崎市綿貫町1233番地 独立行政法人日本原子力研究開発機構 高崎量子応用研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 気体分離膜及び気体分離膜の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

フッ素系高分子、オレフィン系高分子、又は芳香族系高分子を主成分とする多孔性高分子基材にビニルモノマーが重合してなるグラフト鎖が導入されている気体分離膜であって、

空隙率が40～60%、かつ、グラフト率が24～50質量%であり、

前記多孔性高分子基材の平均孔径が0.05～1μmであり、

前記ビニルモノマーが、アルコキシシリル基、ハロシリル基、カルボキシ基、カルボン酸塩構造、カルボン酸エステル構造、スルホ基、スルホン酸塩構造、スルホン酸エステル構造、ニトリル基、及びグリシジル基からなる群より選択される少なくとも1種の構造を含む炭素数3～20の化合物を含む、水素ガスと水蒸気を分離するための気体分離膜。

【請求項2】

前記構造に由来する架橋構造を有するものである、請求項1に記載の気体分離膜。

【請求項3】

シリカ粒子を含むものである、請求項1又は2に記載の気体分離膜。

【請求項4】

前記多孔性高分子基材の平均孔径が0.1μmである、請求項1～3の何れか1項に記載の気体分離膜。

【請求項5】

前記多孔性高分子基材が、ポリフッ化ビニリデン又はポリスルホンからなるものである

、請求項 1 ~ 4 の何れか 1 項に記載の気体分離膜。

【請求項 6】

グラフト率が 24 ~ 29 質量%である、請求項 1 ~ 5 の何れか 1 項に記載の気体分離膜

【請求項 7】

フッ素系高分子、オレフィン系高分子、又は芳香族系高分子を主成分とする多孔性高分子基材にビニルモノマーを放射線グラフト重合する重合工程を含む気体分離膜の製造方法であって、

前記多孔性高分子基材の平均孔径が 0.05 ~ 1 μm であり、

前記ビニルモノマーが、アルコキシシリル基、ハロシリル基、カルボキシ基、カルボキシ基の金属塩構造、エステル構造、スルホ基、スルホ基のエステル構造、ニトリル基、及びグリシジル基からなる群より選択される少なくとも 1 種の構造を含む炭素数 3 ~ 20 の化合物を含み、

前記重合工程は、前記気体分離膜の空隙率が 40 ~ 60 %、かつ、グラフト率が 24 ~ 50 質量%となるように行われる、水素ガスと水蒸気を分離するための気体分離膜の製造方法。

【請求項 8】

架橋構造を形成する架橋化工程を含む、請求項 7 に記載の気体分離膜の製造方法。

【請求項 9】

膜内にシリカ粒子を形成する粒子形成工程を含む、請求項 7 又は 8 に記載の気体分離膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、気体分離膜及び気体分離膜の製造方法に関し、さらに詳細には無電力型高機能水素捕集システム等に用いられる水素吸蔵材料を水蒸気等から保護することができる気体分離膜及び該気体分離膜の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

水素ガスの漏洩・爆発の可能性のある施設、特に原子炉建屋に適合する無電力型高機能水素捕集装置の開発が進められている。特に原子力発電所においては、全電力の喪失においても水素爆発による連鎖的な被害を予防することが喫緊の課題である。このような目的から、無電力で作動する受動型システムとして、白金や希土類の元素を使用する再結合装置が原子炉に設置されている。しかし、高価な貴金属類を多量に利用することや 700 以上の高温で作動することから、そのコストの問題に加え、原子炉建屋の温度上昇が起こらない制御室などには設置できない問題が解決されていない。そこで、室温 ~ 100 の温度範囲で水素を効率的に除去するために、高機能マグネシウムなどの水素吸蔵材料などを内蔵する無電力・対流型水素捕集システムが進められている。しかし、上記無電力型高機能水素捕集システムの安全性の確保のためには、水素吸蔵材料を保護する水素選択透過性隔膜が必要である。

【0003】

該水素選択透過性隔膜として、最も高い水素透過度を示す材料として、酸化ジルコニアに代表されるセラミックス系薄膜材料が挙げられる（特許文献 1 参照）。しかし、このセラミックス系隔膜は、水素の透過原理として、隔膜表面の触媒により水素分子の分解により生じたプロトンが膜内部を移動することから、高温環境（500）が必須である。また、ゾルゲル法や対向蒸着法によってシリカ薄膜を多孔性ガラス基盤に形成したガラス系隔膜（特許文献 2 参照）は、酸素、水蒸気に対して高い水素選択透過性を有し、かつ高い水素透過度を示すことが知られているが、非常に脆いこと、及び水蒸気耐性が低いことから、低温作動の本システムには適用できない。更に、耐熱性や機械特性（延性が高く、ガラスのような脆さが無い）に優れた水素選択透過分離高分子材料として、多孔性ポリイミ

10

20

30

40

50

ドが市販されている（特許文献3参照）。しかし、酸素や窒素ガスに対する水素透過性の高いものは水蒸気透過性も高いことが共通の性質である。一方、市販されている水蒸気バリア性膜（特許文献4参照）は、そのバリア性に比例して、水素を含むほとんどのガスの透過性も低下する。水蒸気透過度が $10^{-15}$  [mol / (msPa)]の水蒸気バリア膜の場合、その水素透過度も同程度となり、市販の水素選択透過膜の水素透過度（ $10^{-7} \sim 10^{-8}$  [mol / (msPa)]）に遠く及ばない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2005-131575号公報

10

【特許文献2】特開2004-93144号公報

【特許文献3】特開2004-59398号公報

【特許文献4】特開2003-260339号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

前述のように、無電力型高機能水素捕集システム等の安全性を確保するためには、水素吸蔵材料を水蒸気等から保護する気体分離膜が必要になるが、それに適した気体分離膜やその製造技術が十分に確立していないのが現状である。

本発明は、新規な気体分離膜、特に水素ガスと水蒸気を効率的に分離することができる気体分離膜及びその製造方法を提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、フッ素系高分子、オレフィン系高分子、又は芳香族系高分子を主成分とする多孔性高分子基材に特定の構造を有するビニルモノマーを放射線グラフト重合した材料が、気体分離膜として非常に適していることを見出し、本発明を完成させた。

【0007】

即ち、本発明は以下の通りである。

< 1 > フッ素系高分子、オレフィン系高分子、又は芳香族系高分子を主成分とする多孔性高分子基材にビニルモノマーを放射線グラフト重合することによって得られる気体分離膜であって、前記ビニルモノマーが、アルコキシシリル基、ハロシリル基、カルボキシル基、カルボン酸塩構造、カルボン酸エステル構造、スルホ基、スルホン酸塩構造、スルホン酸エステル構造、ニトリル基、及びグリシジル基からなる群より選択される少なくとも1種の構造を含む炭素数3～20の化合物を含むものである、気体分離膜。

30

< 2 > 前記構造に由来する架橋構造を有するものである、< 1 >に記載の気体分離膜。

< 3 > 酸化物粒子を含むものである、< 1 >又は< 2 >に記載の気体分離膜。

< 4 > 空隙率が40～60%である、< 1 >～< 3 >の何れかに記載の気体分離膜。

< 5 > 前記多孔性高分子基材が、ポリフッ化ビニリデン又はポリスルホンからなるものである、< 1 >～< 4 >の何れかに記載の気体分離膜。

40

< 6 > 水素ガスと水蒸気を分離するためのものである、< 1 >～< 5 >の何れかに記載の気体分離膜。

< 7 > フッ素系高分子、オレフィン系高分子、又は芳香族系高分子を主成分とする多孔性高分子基材にビニルモノマーを放射線グラフト重合する重合工程を含む気体分離膜の製造方法であって、前記ビニルモノマーが、アルコキシシリル基、ハロシリル基、カルボキシル基、カルボキシル基の金属塩構造、エステル構造、スルホ基、スルホ基のエステル構造、ニトリル基、及びグリシジル基からなる群より選択される少なくとも1種の構造を含む炭素数3～20の化合物を含むものである、気体分離膜の製造方法。

< 8 > 架橋構造を形成する架橋化工程を含む、< 7 >に記載の気体分離膜の製造方法。

< 9 > 膜内に酸化物粒子を形成する粒子形成工程を含む、< 7 >又は< 8 >に記載の気

50

体分離膜の製造方法。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、新規な気体分離膜、特に水素ガスと水蒸気を効率的に分離することができる気体分離膜を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】ガス透過性試験用セルを表した概念図である。

【図2】ガス透過性試験用セルを表した概念図である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明の気体分離膜、及び気体分離膜の製造方法を説明するに当たり、具体例を挙げて説明するが、本発明の趣旨を逸脱しない限り以下の内容に限定されるものではなく、適宜変更して実施することができる。

【0011】

<気体分離膜>

本発明の一態様である気体分離膜（以下、「本発明の分離膜」と略す場合がある。）は、フッ素系高分子、オレフィン系高分子、又は芳香族系高分子を主成分とする多孔性高分子基材にビニルモノマーを放射線グラフト重合することによって得られる気体分離膜であり、ビニルモノマーが、アルコキシシリル基、ハロシリル基、カルボキシ基、カルボン酸塩構造、カルボン酸エステル構造、スルホ基、スルホン酸塩構造、スルホン酸エステル構造、ニトリル基、及びグリシジル基からなる群より選択される少なくとも1種の構造を含む炭素数3～20の化合物を含むものであることを特徴とする。

本発明者らは、水素吸蔵材料を水蒸気等から保護する気体分離膜を求めて研究を重ねた結果、フッ素系高分子、オレフィン系高分子、又は芳香族系高分子を主成分とする多孔性高分子基材に特定の構造を有するビニルモノマーを放射線グラフト重合した材料が、水蒸気等を分離する気体分離膜として非常に適していることを見出したのである。多孔性高分子基材にビニルモノマーを放射線グラフト重合させる方法は、多孔性高分子基材の膜形態と細孔構造を活用することができるため、優れた分離能を有する気体分離膜を効率良く製造することができる。グラフト鎖を導入することによって、多孔膜の細孔を適度に塞ぎ、透過性を精密に調節できるほか、多様な構造を比較的簡易的に形成することができるため、例えば導入した構造により架橋構造を形成したり、導入した親水性の構造を利用してシリカ等の酸化粒子を形成したりして、分離能を効果的に高めることもできるのである。

なお、「フッ素系高分子、オレフィン系高分子、又は芳香族系高分子を主成分とする多孔性高分子基材」とは、多孔性高分子基材の50質量%以上がフッ素系高分子、オレフィン系高分子、又は芳香族系高分子で構成されていることを意味し、その他の化合物を含んでいても、或いはその他の高分子材料をブレンドしたポリマーアロイであってもよいことを意味する。

【0012】

本発明の分離膜は、フッ素系高分子、オレフィン系高分子、又は芳香族系高分子を主成分とする多孔性高分子基材にビニルモノマーを放射線グラフト重合することによって得られる気体分離膜であるが、フッ素系高分子、オレフィン系高分子、及び芳香族系高分子の具体的種類は特に限定されない。

フッ素系高分子としては、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、テトラフルオロエチレン-六フッ化プロピレン共重合体（FEP）、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PVDF）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体（ETFE）、ポリフッ化ビニル（PVF）、及びポリクロロトリフルオロエチレン共重合体（ECTFE）等が挙げられる。

オレフィン系高分子としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリル酸、トリメチルペンテンをモノマーとする高分

10

20

30

40

50

子等が挙げられる。

芳香族炭化水素系高分子としては、高機能樹脂（スーパーエンジニアリングプラスチック）と称されるポリイミド、ポリアミド、ポリエーテルイミド、ポリエチレンテレフタレート、液晶性芳香族ポリマー、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィド、ポリスルホン、及びポリエーテルスルホン等が挙げられる。

なお、多孔性高分子基材は、架橋構造等が形成されているものであってもよい。架橋構造が形成されていることによって、気体分離膜の耐熱性や膨潤抑制能をさらに向上することができる。

また、多孔性高分子基材の重量平均分子量は、通常1,000～1,000,000の範囲である。

【0013】

多孔性高分子基材の平均孔径は、通常0.02 μm以上、好ましくは0.05 μm以上、より好ましくは0.1 μm以上であり、通常10 μm以下、好ましくは5 μm以下、より好ましくは1 μm以下である。上記範囲内であると、適度な膜強度を確保し易くなる。

【0014】

多孔性高分子基材の空隙率は、通常20%以上、好ましくは30%以上、より好ましくは40%以上であり、通常90%以下、好ましくは70%以下、より好ましくは60%以下である。なお、空隙率（P [%]）は、多孔性高分子基材の細孔空間の占める割合を表す値であり、下記式で算出することができる。

【数1】

$$P = 100 - 100 \times \frac{d_1}{d_0}$$

$d_0$  : 高分子の密度

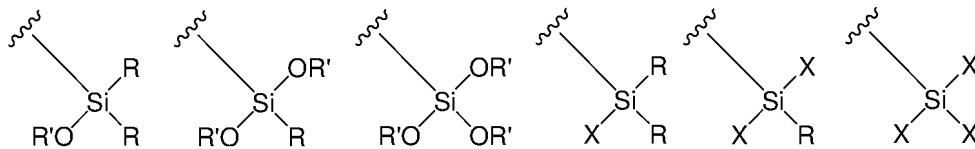
$d_1$  : 多孔性高分子基材の体積から算出した密度

【0015】

本発明の分離膜は、放射線グラフト重合するビニルモノマーが、アルコキシシリル基、ハロシリル基、カルボキシル基、カルボン酸塩構造、カルボン酸エステル構造、スルホ基、スルホン酸塩構造、スルホン酸エステル構造、ニトリル基、及びグリシジル基からなる群より選択される少なくとも1種の構造を含む炭素数3～20の化合物（以下、「特定構造含有ビニルモノマー」と略す場合がある。）を含むことを特徴とするが、特定構造含有ビニルモノマーの具体的種類は特に限定されず、目的に応じて適宜選択することができる。

なお、「アルコキシシリル基」とは、下記式に示されるようなモノアルコキシシリル基、ジアルコキシシリル基、トリアルコキシシリル基の何れであってもよいことを意味する。また、「ハロシリル基」も同様に、モノハロシリル基、ジハロシリル基、トリハロシリル基の何れであってもよく、ハロゲン塩素、臭素、ヨウ素等の何れであってもよいことを意味する。

【化1】



さらに、「カルボン酸塩構造」とは、 $-COO^-Na^+$ 、 $-COO^-N(CH_3)_4^+$ のようなカルボキシル基と任意の陽イオンから形成される塩構造を、「スルホン酸エステル構造」は、 $-SO_3^-Na^+$ 、 $-SO_3^-N(CH_3)_4^+$ のようなスルホ基と任意の陽イオンから形成される塩構造を意味し、塩を形成するための陽イオンの種類は特に限定されないものとする。

加えて、「カルボン酸エステル構造」とは、 $-COOCH_3$ 、 $-COOC_2H_5$ のよう

10

20

30

40

50

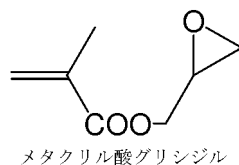
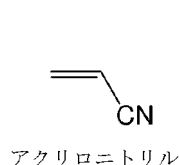
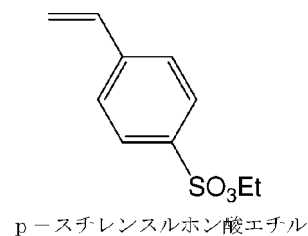
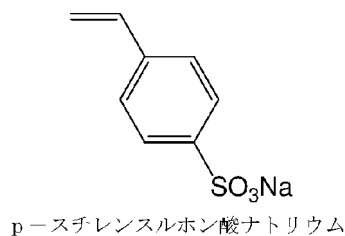
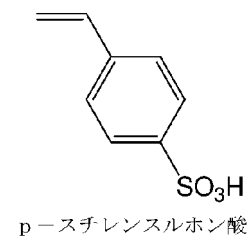
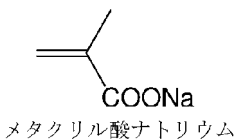
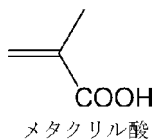
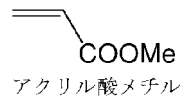
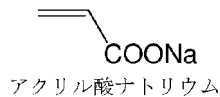
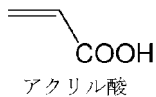
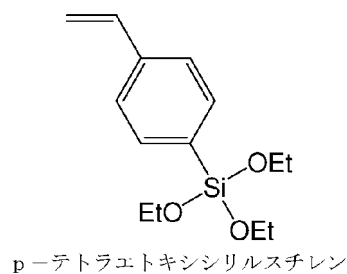
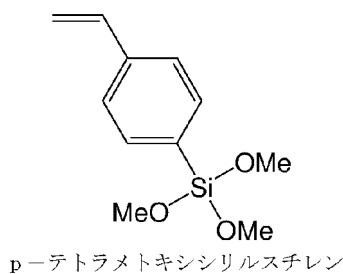
なカルボキシ基と任意のアルコールから形成されるエステル構造を、「スルホン酸エステル構造」は、 $-SO_3CH_3$ 、 $-SO_3C_2H_5$  のようなスルホ基と任意のアルコールから形成されるエステル構造を意味し、エステル構造を形成するためのアルコールの種類は特に限定されないものとする。

特定構造含有ビニルモノマーに含まれる構造としては、アルコキシシリル基、カルボキシ基が好ましい。

特定構造含有ビニルモノマーの炭素数は、好ましくは15以下、より好ましくは12以下、さらに好ましくは10以下である。

特定構造含有ビニルモノマーとしては、下記式で示されるようなp-テトラメトキシシリルスチレン、p-テトラエトキシシリルスチレン、アクリル酸、アクリル酸ナトリウム、アクリル酸メチル、メタクリル酸、メタクリル酸ナトリウム、メタクリル酸メチル、p-スチレンスルホン酸、p-スチレンスルホン酸ナトリウム、p-スチレンスルホン酸エチル、アクリロニトリル等が挙げられる。

【化2】



【0016】

本発明の分離膜は、放射線グラフト重合するビニルモノマーとして特定構造含有ビニルモノマーを含むことを特徴とするが、特定構造含有ビニルモノマー以外のビニルモノマーを含めて放射線グラフト重合を行ってもよい。

このようなビニルモノマーとしては、スチレン、ビニルケトン、イソブテン等の公知のビニルモノマーのほか、ビス(ビニルフェニル)エタン、ジビニルベンゼン、2,4,6

10

20

30

40

50

- トリアリロキシ - 1, 3, 5 - トリアジン (トリアリルシアヌレート)、トリアリル - 1, 2, 4 - ベンゼントリカルボキシレート、ジアリルエーテル、ビス (ビニルフェニル) メタン、ジビニルエーテル、1, 5 - ヘキサジエン、ブタジエン等の架橋剤として知られる多官能性モノマーが挙げられる。多官能性モノマーを含めて放射線グラフト重合を進めることにより、架橋構造が形成し、気体分離膜の機械的強度を高めることができる。そして、含水膨潤による透過膜の変形が軽減され、無電力型高機能水素捕集システム等における気体分離膜の劣化を抑制することができるのである。

#### 【0017】

本発明の分離膜は、フッ素系高分子、オレフィン系高分子、又は芳香族系高分子を主成分とする多孔性高分子基材にビニルモノマーを放射線グラフト重合することによって得られる気体分離膜であるが、放射線グラフト重合の具体的な方法、条件等は特に限定されず、公知の方法を適宜採用することができる。例えば、具体的な方法として、多孔性高分子基材とビニルモノマーに対して同時に放射線を照射してグラフト重合させる同時照射法、及び先に高分子基材に対して放射線を照射し、多孔性高分子基材をビニルモノマーと接触させてグラフト重合させる前照射法が挙げられるが、ホモポリマーの生成量が少なくことから、前照射法が好ましい。

10

また、前照射法については、不活性ガス中で高分子基材に対して放射線を照射するポリマーラジカル法、及び酸素存在下で高分子基材に対して放射線を照射するパーオキサイド法の何れも使用可能である。

放射線のエネルギー量は、通常 1 kGy 以上、好ましくは 5 kGy 以上、より好ましくは 10 kGy 以上であり、通常 500 kGy 以下、好ましくは 100 kGy 以下、より好ましくは 50 kGy 以下である。

20

放射線を照射する際の温度条件は、通常 5℃ 以上、好ましくは 40℃ 以上であり、通常 100℃ 以下、好ましくは 95℃ 以下である。

放射線の照射時間は、通常 0.5 時間以上、好ましくは 2 時間以上であり、通常 72 時間以下、好ましくは 95 時間以下である。

上記範囲内であると、重合を十分に進めることができるとともに、多孔性高分子基材の劣化を抑制することができる。

#### 【0018】

前照射法で放射線グラフト重合する場合の多孔性高分子基材とビニルモノマーと接触方法は特に限定されないが、放射線を照射した後の多孔性高分子基材をビニルモノマーが含まれる溶液に浸漬する方法が挙げられる。

30

ビニルモノマーが含まれる溶液に使用する溶媒としては、ジクロロエタン、クロロホルム、N - メチルホルムアルデヒド、N - メチルアセトアミド、N - メチルピロリドン、 $\gamma$  - ブチロラクトン、n - ヘキサン、メタノール、エタノール、1 - プロパノール、tert - ブタノール、トルエン、シクロヘキサン、シクロヘキサノン、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。

溶液中の特定構造含有ビニルモノマーの濃度は、特に限定されず、目的に応じて適宜設定することができるが、通常 0.1 mol% 以上、好ましくは 0.3 mol% 以上、より好ましくは 0.5 mol% 以上であり、通常 5.0 mol% 以下、好ましくは 3 mol% 以下、より好ましくは 1 mol% 以下である。

40

溶液中の特定構造含有ビニルモノマー以外の濃度は、特定構造含有ビニルモノマーとの質量比で 20% 以下であることが好ましい。

浸漬温度は、通常室温以上、好ましくは 40℃ 以上、より好ましくは 50℃ 以上であり、通常 120℃ 以下、好ましくは 100℃ 以下、より好ましくは 80℃ 以下である。

浸漬時間は、通常 0.5 時間以上、好ましくは 1 時間以上、より好ましくは 2 時間以上であり、通常 100 時間以下、好ましくは 20 時間以下、より好ましくは 5 時間以下である。

#### 【0019】

本発明の分離膜のグラフト率は、通常 1.0 質量% 以上、好ましくは 5.0 質量% 以上

50

であり、通常100質量%以下、好ましくは50質量%以下である。上記範囲内であると、分離能を十分に確保することができる。

なお、グラフト率( $X_{dg}$  [質量%])は、下記計算式を用いて算出することができる。

【数2】

$$X_{dg} = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100$$

$W_1$  : グラフト重合前の多孔性高分子基材の乾燥質量 [g]

$W_2$  : グラフト重合後の気体分離膜の乾燥質量 [g]

【0020】

本発明の分離膜は、フッ素系高分子、オレフィン系高分子、又は芳香族系高分子を主成分とする多孔性高分子基材にビニルモノマーを放射線グラフト重合することによって得られる気体分離膜であるが、放射線グラフト重合することによって得られた膜をそのまま気体分離膜として利用するほか、特定構造含有ビニルモノマーに由来するアルコキシシリル基等を互いに反応させて架橋構造を形成させてもよい。

例えば、アルコキシシリル基やハロシリル基は、酸・塩基を利用した加水分解によってシロキサン結合(Si-O-Si)が形成し、架橋構造となる。また、カルボキシル基やニトリル基等もこれらと反応する官能基を有する架橋剤を利用することによって、架橋構造を形成することができる。

このような架橋構造を有することによって、水蒸気等の分離能をより高めることができるため、本発明の分離膜は、特定構造含有ビニルモノマーに由来する架橋構造を有するものであることが好ましい。なお、架橋構造を形成するための条件は、特定構造含有ビニルモノマーに含まれる構造に応じて公知の方法を適宜選択することができる。

【0021】

本発明の分離膜は、特定構造含有ビニルモノマーに由来する親水性のカルボキシル基等を利用して、シリカ、ジルコニア等の酸化物粒子を形成させてもよい。

例えば、カルボキシル基等の親水基を有することによって、アルコキシシラン、クロロシラン、ジルコニウムアルコキシド、クロロジルコニウム等の前駆体を気体分離膜に含浸させ、前駆体の加水分解を進めることによって膜内に酸化物粒子を形成することができる(いわゆるゾルゲル法)。

このような酸化物粒子を含むことによって、水蒸気等の分離能をより高めることができるため、本発明の分離膜は、酸化物粒子を含むものであることが好ましい。なお、酸化物粒子を形成するための条件は、特定構造含有ビニルモノマーに含まれる構造や酸化物粒子の種類に応じて公知の方法を適宜選択することができる。酸化物粒子としては、シリカ(酸化ケイ素)、ジルコニア(酸化ジルコニウム)、チタニア(酸化チタン)、酸化ニオブ等が挙げられる。

【0022】

酸化物粒子の導入率は、通常1.0質量%以上、好ましくは2.0質量%以上、より好ましくは4.0質量%以上であり、通常10質量%以下、好ましくは7.0%以下、より好ましくは5.0%以下である。上記範囲内であると、例えば水素ガスと水蒸気との分離能を十分に確保することができる。なお、酸化物の導入率( $X$  [%])は、分離膜中に占める酸化物粒子の割合を表す値であり、下記式で算出することができる。

【数3】

$$X = 100 \times \frac{(W_4 - W_3)}{W_3}$$

$W_3$  : 酸化物粒子形成前の気体分離膜の乾燥質量

$W_4$  : 酸化物粒子形成後の気体分離膜の乾燥質量

【0023】

本発明の分離膜は、空隙率は、通常20%以上、好ましくは30%以上、より好ましく

10

20

30

40

50



は40%以上であり、通常90%以下、好ましくは70%以下、より好ましくは60%以下である。

【0024】

本発明の分離膜の膜厚は、通常20 $\mu$ m以上、好ましくは50 $\mu$ m以上、より好ましくは70 $\mu$ m以上であり、通常200 $\mu$ m以下、好ましくは200 $\mu$ m以下、より好ましくは150 $\mu$ m以下である。上記範囲内であると、分離能と機械的強度の両立を図り易くなる。

【0025】

本発明の分離膜の用途は、特に限定されず、様々なガス種の分離に利用することができるが、水素ガスと水蒸気を分離するための気体分離膜として好適である。このような水素ガスと水蒸気を分離する気体分離膜は、例えば無電力型高機能水素捕集システムの安全性の確保のために利用することができる。

【0026】

<気体分離膜の製造方法>

フッ素系高分子、オレフィン系高分子、又は芳香族系高分子を主成分とする多孔性高分子基材にアルコキシシリル基等の構造を有するビニルモノマーを放射線グラフト重合した材料が、気体分離膜として非常に適していることを前述したが、フッ素系高分子、オレフィン系高分子、又は芳香族系高分子を主成分とする多孔性高分子基材にビニルモノマーを放射線グラフト重合する重合工程（以下、「本発明に係る重合工程」と略す場合がある。）を含む気体分離膜の製造方法であって、ビニルモノマーが、アルコキシシリル基、ハロシリル基、カルボキシ基、カルボキシ基の金属塩構造、エステル構造、スルホ基、スルホ基のエステル構造、ニトリル基、及びグリシジル基からなる群より選択される少なくとも1種の構造を含む炭素数3～20の化合物を含むものである製造方法も本発明の一態様である（以下、「本発明の製造方法」と略す場合がある。）。

なお、本発明に係る重合工程における多孔性高分子基材の種類、放射線グラフト重合の具体的な方法、条件等は前述の通りである。

【0027】

本発明の分離膜は、特定構造含有ビニルモノマーに由来する架橋構造を有するものであることが好ましいことを前述したが、本発明の製造方法も架橋構造を形成する架橋化工程を含むことが好ましい。

【0028】

本発明の分離膜は、酸化物粒子を含むものであることが好ましいことを前述したが、本発明の製造方法も膜内に酸化物粒子を形成する粒子形成工程を含むことが好ましい。

【実施例】

【0029】

以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0030】

<実施例1>

膜厚100 $\mu$ mの多孔性PVDF膜（メルク社製、孔径：0.1 $\mu$ m）を、アルゴン雰囲気下、室温において30kGyの線を照射した後、60の恒温槽中で4-トリメトキシシリルスチレン（TMSS）のクメン溶液（40質量%）に3～7時間浸漬し、PVDF主鎖にTMSSをグラフト重合し、TMSSグラフト膜を得た（グラフト率：29%）。

【0031】

<実施例2>

得られたTMSSグラフト膜は、1M塩酸に80、24時間浸漬することで架橋反応を進行させることでTMSSグラフト-架橋膜を得た。

【0032】

<実施例3>

10

20

30

40

50

膜厚 25 μm の多孔性 P V D F 膜（メルク社製、孔径：0.1 μm）を、アルゴン雰囲気下室温において、30 kGy の線を照射した後、30 の恒温槽中で、アクリル酸（A A c）水溶液（0.5 質量% モール塩、50 質量%）中に 24 時間浸漬し、P V D F 主鎖に A A c をグラフト重合し、A A c グラフト膜を得た（グラフト率：24%）。

【0033】

<実施例4>

得られた A A c グラフト膜は、テトラメトキシシラン（T M O S）のメタノール溶液（50 体積%）に 25、24 時間浸漬してゾルゲル反応を進行させ、A A c - ゾルゲル膜を得た（酸化物粒子（シリカ）の導入率：4.7%）。

【0034】

（ガス透過性試験）

調製した気体分離膜のそれぞれについて、図1、2に示すガス透過性試験用セルに設置して、ガス透過性試験を行った。ガス透過試験は、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て大気圧に保ち、膜を通して透過したガスの量を測定することにより評価した。ガスは、水素ガス、水蒸気（95 での分圧比、水/窒素 = 52/48）のそれぞれについて測定し、時間に対する圧力の変化から求め、ガス透過度 [mol/m<sup>2</sup> s Pa] を算出した。結果を表1に示す。

【0035】

【表1】

表1

実施例	気体分離膜の種類	グラフト率 (%)	酸化物粒子の導入率 (%)	空隙率 (%)	ガス透過度 (mol/sec·m <sup>2</sup> ·Pa)		H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O
					H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	
実施例1	TMSSグラフト膜			51	12.0	3.4	3.5
実施例2	TMSSグラフト膜-架橋膜	29		59	11.2	1.4	8.0
実施例3	AAcグラフト膜			49	10.6	0.93	11.4
実施例4	AAc-ゾルゲル膜	24	4.7	58	15.6	1.2	13.0

【0036】

（比較例1）

グラフト重合を行っていない膜厚 100 μm の多孔性 P V D F 膜（メルク社製、孔径：0.1 μm）について、ガス透過試験を行った。空気の透過度は、2.1 × 10<sup>3</sup> mol / sec · m<sup>2</sup> · Pa）であり、気体分離膜としての性能が見出せなかった。

【産業上の利用可能性】

【0037】

本発明の分離膜は、無電力型高機能水素捕集システム等に用いられる水素吸蔵材料を水蒸気等から保護する気体分離膜として利用することができる。

【符号の説明】

【0038】

- 101, 201 真空ポンプ
- 102, 202 圧力計
- 103, 203 透過試験膜
- 104, 204 チャンバー
- 105 ヒーター
- 106 Oリング

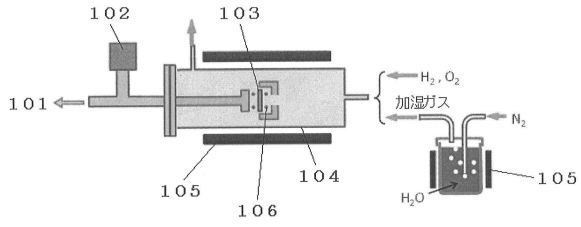
10

20

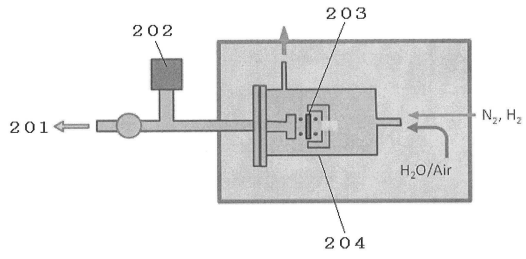
30

40

【図1】



【図2】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
B 0 1 D	71/34 (2006.01)	B 0 1 D	71/34
B 0 1 D	71/68 (2006.01)	B 0 1 D	71/68
B 0 1 D	69/00 (2006.01)	B 0 1 D	71/82 5 0 0
B 0 1 D	69/10 (2006.01)	B 0 1 D	69/00
C 0 8 J	9/36 (2006.01)	B 0 1 D	69/10
		C 0 8 J	9/36 C E S

- (72)発明者 前川 康成  
群馬県高崎市綿貫町1233番地 独立行政法人日本原子力研究開発機構 高崎量子応用研究所内
- (72)発明者 澤田 真一  
群馬県高崎市綿貫町1233番地 独立行政法人日本原子力研究開発機構 高崎量子応用研究所内
- (72)発明者 橋本 直幸  
北海道札幌市北区北13条西8丁目 国立大学法人北海道大学
- (72)発明者 磯部 繁人  
北海道札幌市北区北13条西8丁目 国立大学法人北海道大学

審査官 河野 隆一朗

- (56)参考文献 特開2003-251162(JP,A)  
特開平02-212527(JP,A)  
特開平01-224009(JP,A)  
特開平05-261851(JP,A)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 0 1 D 5 3 / 2 2  
B 0 1 D 6 1 / 0 0 - 7 1 / 8 2  
C 0 2 F 1 / 4 4  
C 0 8 J 9 / 0 0 - 9 / 4 2