

学 位 論 文 要 旨 (Summary of the Doctoral Dissertation)	
学位論文題目 (Dissertation Title)	Preparation and Modification of Hollow Fiber Type Carbon Molecular Sieve Membranes for Gas Separation (ガス分離用中空糸型分子ふるい炭素膜の作製と改質)
氏 名 (Name)	NIE JING (聶静)
<p>Rapid population growth and economic progress over the past decades have triggered a sharp increase in the global demand for fossil fuels thereby resulting in an energy crisis. The problem may be alleviated by upgrading and producing gaseous energy, but one of the major challenges associated with gaseous energy is to separate it effectively from other less desirable gases. Thus, energy-saving and high-efficiency separation technology is needed. In the past three decades, gas separation membranes, including polymeric membranes and inorganic membranes, have been widely investigated due to low energy consumption, operational simplicity, and integration with other processes. Although polymeric membranes have been utilized in practical gas separation, their separation performance is not sufficient for widespread practical application. Carbon molecular sieve (CMS) membranes, one of the inorganic membranes, can be prepared by pyrolyzing polymeric precursors. Their pore structures have molecular sieving ability as well as thermal and chemical resistance. Especially, the separation performance of the CMS membranes for a variety of gas pairs have exceeded the upper bound of polymeric membranes. These characteristics have made them attractive candidates for gas separation.</p> <p>The CMS membranes face two main challenges with regard to practical application. One is to improve the separation performance. Recently, much attention has been paid to the separation of H₂/CO₂ and H₂/O₂ in the research of purifying the next-generation fuel H₂. The CMS membranes are considered as potential materials, but their performance doesn't meet the separation requirements. Another challenge is the difficulty in obtaining the porous supports used to reinforce the CMS membranes. Currently, porous tubes developed for other applications are mainly used. However, there</p>	

is the problem that they are often difficult to obtain in the long term due to the changing economic situation of the original application. This study proposed solutions to these two problems: improving separation performance by post-treatment in the final stage of CMS membrane preparation and investigating the property of CMS supported on a new porous tube.

In Chapter 2, it was reported for the first time that the toluene vapor addition in the pyrolysis process efficiently improved the separation performance of CMS membranes. Adding toluene vapor in the pyrolysis process was a simpler approach to increase the selectivity relative to the traditional chemical vapor deposition post-treatment technique. The use of liquid hydrocarbons can avoid the high transportation costs of gaseous hydrocarbons. Moreover, the unused liquid hydrocarbons can be recycled through a cooling device. The results indicated that toluene vapor addition increased selectivities of the H₂-related gas pairs compared with CMS membranes without toluene vapor addition. This could not be realized simply by increasing the pyrolysis temperature without toluene vapor addition. The CMS membrane with toluene vapor addition also showed higher permeance with a moderate selectivity compared with the CMS membrane with gaseous hydrocarbon addition reported in the literature. Furthermore, the gas permeance and selectivity could be readily controlled by adjusting the pyrolysis temperature and duration of the addition. The optimal pyrolysis conditions of the CMS membrane with addition depend on the targeted gas pair to be separated. This study indicated that adding liquid hydrocarbon vapor in the pyrolysis process can be a simple and effective method for preparing highly selective CMS membranes.

In Chapter 3, the modification of CMS membranes by the toluene vapor addition was further investigated, focusing on the mechanism of achieving high selectivity. The physical and chemical properties of CMS membrane with toluene vapor addition were characterized using some sophisticated characterization techniques. It was found that toluene vapor addition formed carbon deposition on the outer surface region of the CMS membrane, which agreed with the previous report. The gas adsorption experiment suggested that toluene vapor addition also resulted in the loss and the

narrowing of ultramicroporosity. Additionally, I preliminarily analyzed the mechanism of achieving high selectivity for the CMS membrane with toluene vapor addition.

In Chapter 4, the properties of the newly developed porous carbon fibre (PCF) as a support for CMS membranes were investigated using wood tar as a precursor. Moreover, the CMS membranes supported on commercially available porous ceramic tubes were also prepared under the same conditions for comparison purposes. The PCF consists of interconnected pores, which provides additional paths and channels for gas transport, whereas the porous structure of the ceramic support consists of voids between the alumina particles. It was found that for both supports, 70 wt% wood tar solution was the optimal solution for preparation of CMS membranes. The PCF-supported CMS membranes exhibited higher gas permeance and selectivity than the NA3-supported membranes. Furthermore, a series of PCF-supported CMS membranes from 70 wt% wood tar solution were prepared in the pyrolysis temperature range of 500–700 °C, the membrane pyrolyzed at 600 °C exhibited the highest H₂ selectivity. This study demonstrated that PCF can be used for supported CMS membranes derived from wood tar solution. Additionally, PCF is also a promising support for the supported CMS membranes derived from other polymeric materials.

Finally, Chapter 5 summarized the main contents of this thesis

学位論文要旨 (Summary of the Doctoral Dissertation)	
学位論文題目 (Dissertation Title)	Preparation and Modification of Hollow Fiber Type Carbon Molecular Sieve Membranes for Gas Separation (ガス分離用中空糸型分子ふるい炭素膜の作製と改質)
氏名(Name)	NIE JING (聶静)
<p>過去数十年にわたる急速な人口増加と経済発展は、化石燃料に対する世界的な需要の急激な増加を引き起こし、それによってエネルギー危機をもたらしている。この問題は、燃料ガスの転換と製造方法の改善によって軽減することができるが、他のガスとの分離を高効率で行うことが一つの課題である。そのため、消費エネルギーが少なく高効率な分離技術が必要とされている。過去30年、高分子膜や無機膜を用いる膜ガス分離は、エネルギー効率、操作の単純さ、コスト競争力、および小さな設置面積などの利点により多くの注目を集めてきた。高分子膜は実際の商業ガス分離に利用されているが、その分離性能は実用範囲を広げるには十分ではない。無機多孔質膜の1つである分子ふるい炭素（CMS）膜は、高分子前駆体の熱分解で製造できる。その細孔構造は、分子ふるい能力を有し、優れた耐熱性および化学的耐性も備える。CMS膜の分離特性は高分子膜の性能上限を超えている。このことからCMS膜は膜ガス分離において必要な分離膜の魅力的な候補である。</p> <p>しかし、CMS膜には2つの課題が存在する。一つは分離性能の向上である。近年、次世代の燃料ガスであるH₂の精製においてH₂とCO₂およびH₂とO₂の分離が注目されている。CMS膜が候補の一つであるが、現在よりも高い分離性能が必要である。もう一つの課題は、CMS膜の補強に用いられる多孔質支持体の入手が困難な点である。現在は別用途に開発された多孔質チューブが主に用いられている。しかし、本来の用途における経済的状況の変化等により入手が困難になることが多いという問題点が存在する。本研究は主にこの2つの課題に対する解決策を提案するもので、炭素膜の製造の最終段階で行う後処理による分離性能の向上および新規な多孔質チューブの支持体としての特性を調べている。</p> <p>第2章では、熱分解プロセスにおけるトルエン蒸気の添加がCMS膜の分離性能を効率よく向上させることを初めて報告した。熱分解プロセスにおいてトルエンのような炭素源を添加する方法は、従来の化学気相成長法に比べて簡便な方法である。また、トルエンの使用は、炭化水素ガスを炭素源として用いる場合のような高コストの供給方法を回避するこ</p>	

とができる。トルエン蒸気の添加は CMS 膜の H₂ 分離性を大きく増加した。この分離性の増加はトルエン蒸気を加えずに熱分解温度だけを調節する方法では達成できないものであった。トルエン蒸気を添加して作製した CMS 膜は、文献で報告されている炭化水素ガスを添加した CMS 膜と比較して、より高い透過速度と適度な分離性を示すことが分かった。熱分解温度と添加時間を調節することで、ガス透過速度や分離性を容易に制御することができた。その最適な条件は分離したい対象ガスによって異なる。本研究は、熱分解プロセスに液体炭化水素を蒸気として加えることで、高分離性 CMS 膜を容易かつ効率的に調製できることを示した。

第3章では、トルエン蒸気の添加による CMS 膜の改質について、高分離性達成のメカニズムに注目してさらに検討を行った。トルエン蒸気を添加した CMS 膜の物理的および化学的特性について、いくつかの高度な特性評価技術を使用して評価した。トルエン蒸気の添加により、CMS 膜の外表面領域に炭素が堆積されることがわかったが、これは以前の報告と一致した。また、ガス吸着実験から、トルエン蒸気の添加により、超微細孔の消失と狭窄が起こることが示唆された。これらの結果を踏まえてトルエンを添加した CMS 膜の高選択性達成のメカニズムを考察した。

第4章では、新規に開発された多孔質炭素繊維(PCF)のCMS膜の支持体として特性を、前駆体として木タールを用いて検討した。従来からよく使われている市販の多孔質セラミック管を用いたCMS膜と同じ条件で作製し、その特性を比較検討した。PCFは相互に連結した細孔からなり、ガス輸送のための追加の経路とチャネルを提供するのに対し、セラミック支持体の多孔質構造はアルミナ粒子間の空隙から構成されている。どちらの支持体も、70%木タール溶液がCMS膜の調製に最適な溶液であることがわかった。PCFを用いたCMS膜は、セラミック多孔質支持体を用いたCMS膜よりも高いガス透過速度と分離性を示した。さらに、異なる熱分解温度で炭素化した一連のPCF担持CMS膜を作製したところ、600°Cで熱分解した膜が最も高いH₂選択性を示した。この研究により、PCFが木タール溶液由来の担持型CMS膜に使用できることを示すことができた。PCFは他の高分子前駆体から得られる担持型CMS膜の支持体としても有望と考えられる。

最後に第5章で、本論文の要約をまとめる。

(様式9号)

学位論文審査の結果及び最終試験の結果報告書

山口大学大学院創成科学研究科

氏名	NIE JING (聶静)
審査委員	主査：田中一宏
	副査：新苗正和
	副査：佐伯隆
	副査：酒多喜久
	副査：小淵茂寿
論文題目	Preparation and Modification of Hollow Fiber Type Carbon Molecular Sieve Membranes for Gas Separation (ガス分離用中空糸型分子ふるい炭素膜の作製と改質)
【論文審査の結果及び最終試験の結果】	
<p>本研究は低炭素化社会の実現に資する膜ガス分離技術に関するものである。現在、二酸化炭素排出量の多い石油・石炭から天然ガス・バイオガスのメタンへとエネルギー資源の転換が進んでおり、再生可能エネルギー由来の水素ガス利用も実用化されようとしている。ここで重要な技術の一つがガス分離精製技術である。従来の蒸留法、吸収法、吸着法に比べて原理的にエネルギー消費量が少ない膜ガス分離法は、現在、主に高分子膜が実用化されている。安価ではあるが、性能は低く、膜ガス分離法の適用範囲は限定的である。より高性能な無機膜の低コスト作製技術の開発が膜ガス分離の普及を通じて世界の低炭素化に貢献できると考えられる。本研究は、無機膜の中でも比較的lowコストで作製できる炭素膜の性能向上法の開発および機械的強度の維持に不可欠な多孔質支持体に関する技術の開発である。特に、体積あたりの膜面積を大きくすることが可能な中空糸型の炭素膜に着目した研究である。</p> <p>再生可能エネルギー由来の水素ガス製造法では水素と酸素の分離に膜ガス分離の適用が検討されているが、従来の炭素膜では分離性能が不十分であった。本研究は、炭素吸着剤の性能向上で報告例のある焼成時のトルエン添加による改質法を、炭素膜に初めて適用し、その可能性および特徴を研究した。過去に研究例のあるプロピレンガス添加による炭素膜の性能向上と同等の水素分離性能の向上効果が得られることを明らかにした。高価で取扱いに一定の設備が必要な炭化水素ガスと同等の効果が、安価で取扱いやすい液体の炭化水素でも引き出せることが実証され、有用な成果である。トルエン添加処理の温度と時間を系統的に変化させたときの連続的な分離性能の変化が明らかにされ、信頼性も高い。過度な処理は逆に分離性の低下を招くこと、その理由が欠陥の発生であること、なども考察されており、電子顕微鏡観察の結果も含め、完成度の高い研究である。さらに、炭素膜に何が起きているのかを調べる研究もなされ、透過電子顕微鏡観察、表面分光分析、ガス吸着実験の結果など</p>	

(様式 9 号)

から検討が進められており興味深い。本研究の知見は、炭素膜の水素ガス分離性能の向上に大きく貢献すると考えられる。

トルエン添加処理の研究は、支持体が不要な特殊な前駆体を用いて行われた。しかし、炭素化後の機械的強度を保持できる支持体を用いれば、より広い範囲の前駆体材料から炭素膜を作製することができる。従来はセラミックス製の多孔質チューブが支持体として用いられてきた。しかし、支持体専用の市販品ではなく、他用途の多孔質チューブを転用しており、近年は入手が困難となっていた。その外径も数ミリ以上と太く、高分子製の中空糸膜に比べると単位体積あたりの膜面積が小さいという欠点もある。最近、無機膜の支持体として用いることを想定した、炭素製の細い多孔質中空繊維 (PCF) が企業により開発されている。しかし、この繊維の炭素膜の支持体としての適性は不明であった。本研究は、この PCF と、従来品の代表として現在入手可能なセラミックス支持体である NA3 とを比較検討した。前駆体として、再生可能資源でありながら有効に利用されていない木タールを用いた。製膜条件を広範囲に変え、得られる炭素膜の性能および電子顕微鏡による微細構造を調べた結果、PCF は NA3 よりも支持体として適していることが実証された。分離性能と微細構造の変化が合理的に説明されており、本研究は信頼性が高い。炭素膜以外の無機膜に対しても PCF が支持体として使える可能性があり、本研究の結果は有用性が高い。混合ガス分離実験も実施されており、完成度の高い研究である。本研究の知見は、支持体利用の観点から膜ガス分離の普及に大きく貢献すると考えられる。

公聴会には本学の教員、学生、さらに膜メーカーの研究者など 41 名が参加し、活発な質疑応答がなされた。公聴会における主な質問内容は、トルエン添加処理時間が異なる炭素膜の焼成時間に関するもの、表面分光分析の結果に関するもの、エージングの影響に関するもの、支持体上に形成された緻密層の厚さや欠陥率が支持体の種類により異なった理由、トルエン以外の炭化水素の可能性などについてであった。いずれの質問に対しても発表者からの確かな回答がなされた。

以上より本研究は独創性、信頼性、有効性、実用性ともに優れ、博士 (工学) の論文に十分値するものと判断した。

論文内容及び審査会、公聴会での質問に対する応答などから、最終試験は合格とした。

なお、主要な関連論文の発表状況は下記のとおりである。(関連論文 計 2 編、参考論文 計 2 編)

- 1) Jing Nie, Norimasa Yoshizawa, Kazuhiro Tanaka, "Effect of chemical vapor deposition of toluene on gas separation performance of carbon molecular sieve membranes", *Journal of Porous Materials*, 29, 393-404 (2022)
- 2) Jing Nie, Fuuga Okada, Hidetoshi Kita, Kazuhiro Tanaka, Takaaki Mihara, Dai Kondo, Yuuki Yamashita, Nahoko Yahagi, "Fabrication of Carbon Molecular Sieve Membranes Supported on a Novel Porous Carbon Fiber", *Energy & Fuels*, 36, 7147-7157 (2022)