

令和 3 年 5 月 10 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01768

研究課題名（和文）アニオンドープによりサブナノ空間を精密制御した新規シリカ系分子ふるい膜の創製

研究課題名（英文）Design of silica-based molecular sieving membranes with controlled sub-nano structure by anion doping

研究代表者

金指 正言（Kanezashi, Masakoto）

広島大学・先進理工系科学研究科（工）・准教授

研究者番号：10467764

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 11,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、アニオンであるフッ素を用いシリカネットワークをチューニングすることで、目的分離対象に応じてネットワークサイズをtailor-madeした新規シリカ系分子ふるい膜を創製した。フッ素系シリカ膜は、ネットワーク構造におけるSi-OH基密度が従来のシリカ膜よりも小さいため、焼成によるSi-OH基の縮合反応が生じにくいことが明らかになった。これにより、高温（750℃）で焼成後もルースな構造形成が可能で、水熱雰囲気（<500℃，水蒸気分圧：90 kPa）において極めて高い水熱安定性を示した。また、膜の細孔径はネットワーク構造におけるF濃度が高くなる程大きくなる傾向があった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

地球レベルでの環境負荷が問題となる現在では、持続可能な社会を構築するために新規機能性材料や効率の良い生産方式の開発が極めて重要になる。膜分離工学は、国連が定めた、Sustainable Development Goals（SDGs, 持続可能な開発目標）への貢献が大きい学問である。本研究では、省エネ社会を実現するために目的分離対象に応じて、サブナノレベルでの分離膜の細孔径制御の可能性について検討を行なった。アニオンであるフッ化物イオンをアモルファスシリカにドープすることで、細孔径の制御が可能であった。また、構造安定性に寄与するSi-OH基の制御により、アモルファス構造の安定化が可能であった。

研究成果の概要（英文）：In the present study, microporous silica structure was controlled by anion doping for molecular sieving membranes. It was found that fluorine doping was drastically increased the reaction rate of silica sol. Sol size at nano-level required for preparing molecular sieve membranes was successfully controlled by the Si concentration. XPS results indicate that doped fluoride ion present as Si-F when it was doped with silica, and as a Si-F and a CF bonds when it was doped with organosilica.

A separation membrane was successfully fabricated on porous support. A crack-free thin layer formation was possible, regardless of the Si source. In addition, since the Si-OH group density in the network structure of the fluorine-based silica membrane was apparently smaller than that of the conventional silica, it was found that there was no change in network pore size even calcined at 750 °C. Pore size tended to increase as the doped F concentration increased, irrespective Si precursor.

研究分野：膜分離工学

キーワード：アモルファスシリカ 分離膜 細孔径制御 分子ふるい 透過特性

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

水素、二酸化炭素などの気体分離、エタノール水溶液からの脱水あるいは脱アルコールなどの液体混合物の分離、濾過分離など、膜分離プロセスが近年注目されている(喜多英敏: エネルギー・化学プロセスにおける膜分離技術, S&T 出版 (2014))。無機膜は、優れた機械的強度を有するだけでなく、耐熱性、耐薬品性に優れるため、活発に研究が行なわれている。ゼオライト、ジルコニア、チタニア、シリカ膜などの多孔質膜は、分子篩性や透過分子との親和性により、特定分子に対して選択透過性が発現する。なかでも、多孔質シリカ膜は、アモルファスシリカが結晶構造よりもルースであるため、水素やヘリウムはアモルファスシリカネットワークを透過することができ、1990年代に気相蒸着(CVD)法、ゾル-ゲル法で水素分離膜の作製が可能になったことを契機とし研究が活性化している(Ockwig, Nenoff, *Chem. Rev.* **107** (2007) 4078.)。しかし、(1)アモルファスシリカネットワークの高温耐水蒸気性の向上、(2)シリカネットワークサイズの精密制御、がシリカ膜の最大の課題であった。

シリカ系膜は、Si-O-Si-からなるシロキサン結合、およびSi-OHの集合体から形成されているため、焼成過程においてSi-OH基の縮合による緻密化が生じ、サブナノレベルで細孔径を精密制御するのが難しい(Kanezashi *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.* **96** (2013) 2950.)。そのため、ネットワークサイズを精密制御するためには、縮合反応に寄与するSi-OH基密度を制御することが重要である。ガラス化学において、アニオンであるフッ素は、シリカネットワーク構造に取り込まれやすく、Si-OH基密度の制御が可能であり、電気陰性度が強いフッ素がネットワーク構造に導入されることで、Si-O間の共有電子対がSi側に引き寄せられ、Si-O-Si結合角が大きくなる可能性やアモルファスシリカの密度が小さくなる可能性が報告されている(Kim *et al.*, *J. Applied Phys.* **90** (2001) 3367; Chiodini *et al.*, *Chem. Mater.* **24** (2012) 677.)。このようなアニオンドープによるアモルファスシリカの物理化学特性の変化は、サブナノ空間の精密制御の可能性を示しているが、アニオンドープによりネットワーク構造を制御したシリカ系分離膜に関する報告例は全くない。

### 2. 研究の目的

本研究では、アニオンであるフッ素をアモルファス構造に導入することで、緻密化に起因するシラノール(Si-OH)基とアモルファス構造を形成するSi員環分布を制御して、ネットワーク構造を安定化、均一化させる。作製したフッ素系シリカ膜の気体透過特性を評価することで、サブナノレベルでの細孔径制御の可能性について検討する。また、製膜条件である焼成温度がフッ素系シリカ膜の気体透過特性、耐熱性、水熱安定性に及ぼす影響、さらに水熱処理温度が水熱安定性に及ぼす影響について評価することを目的とした。

### 3. 研究の方法

#### 3.1 TEFSゾル調製および製膜

フッ素系シリカ膜は、Si前駆体にSi-F基を有するtriethoxyfluorosilane (TEFS)を用い製膜した。TEFSゾルは、エタノール溶媒中にTEFS, H<sub>2</sub>O, HNO<sub>3</sub>を加え、25°Cで加水分解・縮重合反応させて調製した(H<sub>2</sub>O : TEFS : HNO<sub>3</sub>モル比 = 200 : 1 : 0.1)。TEFSゾルを50°Cで乾燥させ、TEFSゲルを作製した。

製膜は、支持体に多孔質シリカガラス管(平均細孔径 : 500 nm, 空隙率 : 60%, 住友電工(株))を用い、膜表面を平滑にするためにシリカガラス粒子を担持した。その後、シリカジルコニアコロイドゾル(Si/Zr = 1/1)をコーティングし、550-750°Cで焼成し、平均細孔径が1 nm程度の中間層を形成した。最後に、調製したTEFSゾルをコーティングし、350-750°Cで焼成し、TEFS膜を製膜した。

#### 3.2 気体透過実験および水熱処理実験

気体透過実験は、純ガスを(He, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CF<sub>4</sub>, SF<sub>6</sub>)、操作温度50-500°Cで、大気圧で供給し、透過側を真空にすることで透過させた。水熱処理は、水蒸気を窒素ガスと同伴させることで、水蒸気分圧を制御して膜に供給した。水熱雰囲気(300-750°C, 30-90 kPa)における各透過率の経時変化を測定することで水熱安定性を評価した。

### 4. 研究成果

図1に350°C焼成TEOS-NH<sub>4</sub>F (F=0, F/Si=1/9, 2/8)、TEFS膜の300 nmにおける透過率の分子径依存性を示す。TEOS-NH<sub>4</sub>F (F/Si=2/8)膜は、H<sub>2</sub>透過率  $2.3 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 、H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>透過率比10、H<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub>透過率比1260を示し、H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>透過率比100以上のTEOS (F=0)膜よりも高いH<sub>2</sub>透過率を示した。また、F/Si比の増加に伴い、各透過率が増加し、H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>選択性は低下したが、分子

径の大きいガス (CF<sub>4</sub>, SF<sub>6</sub>) に対して高選択性を示した。H<sub>2</sub> 選択性から予想されるネットワークサイズは、F/Si 比とともに大きくなることが明らかになった。Si 源に Si-F 基を有する TEFS を用いて製膜を行なっても、TEOS 膜よりもルースなネットワークを有する分子ふるい膜の作製が可能で、TEOS-NH<sub>4</sub>F (F/Si=2/8) と同様な気体選択透過性を示した。ネットワークサイズは Si 源によらず、ネットワーク内の Si-F 基の割合により制御できることが明らかになった。また、二酸化炭素分離には、F 濃度を 10 mol% 程度に制御することで、高選択性を実現できる可能性が示された。

図 2 に 350, 750 焼成 TEOS および TEFS 膜の 300 における透過率の分子径依存性を示す。TEOS 膜は、焼成温度増加に伴い透過率が大きく減少し、He/H<sub>2</sub>, He/CO<sub>2</sub> が大きく向上した。これは、高温焼成によりシリカネットワーク内の Si-OH 基同士の脱水縮合反応が促進されることで、Si-O-Si 結合が形成され、ネットワークの緻密化が生じたためだと考えられる (Kanezashi *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.* **96** (2013) 2950.)。一方で、TEFS 膜に関しては、750 焼成では若干の透過率の減少が確認されたが、分子径依存性および He 選択性に大きな変化がなく、焼成温度に依存せず、比較的ルースなネットワーク構造を形成できた。

図 3 に 750 °C で焼成した TEFS 膜の水熱処理温度 500-750 °C、水蒸気分圧 90 kPa で所定時間水熱処理後の 300 °C での透過率の経時変化を示す。500 °C の水熱処理では、各気体透過率は経時的に安定であった。750 °C で焼成することで、Si-OH 基生成の要因となる Si-F 基を疎に制御でき、TEFS 膜は水熱安定性を有したと考えられる。一方で水熱処理温度が 600°C では、各ガスの透過率が経時的に減少する傾向が確認された。特に N<sub>2</sub> 透過率が大きく減少し、H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 透過率比が向上した。750°C の水熱処理では、He, H<sub>2</sub> 透過率の減少が顕著で He/H<sub>2</sub> 透過率比が大きく向上した。N<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> 透過率比は Knudsen 比程度まで低下した。

図 4 に 750 °C で焼成した TEFS 膜の各水熱処理後 (500-750 °C、水蒸気分圧 90 kPa) における H<sub>2</sub> 透過率の温度依存性を示す。500°C までの水熱処理は、透過率の温度依存性に影響しなかった。H<sub>2</sub> 透過率の温度依存性は、温度の低下とともに透過率が増加する Knudsen 拡散の傾向を示した。H<sub>2</sub> 透過の活性化エネルギーに大きな変化がなかったため、ルースなネットワーク構造を維持できていると考えられる。600°C 以上の水熱処理後の H<sub>2</sub> 透過率の温度依存性は、温度の増加とともに透過率が増加する活性化拡散の傾向を示し、H<sub>2</sub> 透過の活性化エネルギーは、水熱処理温度の増加とともに大きく増加した。

図 5 に H<sub>2</sub> 活性化エネルギーと 300°C における He/H<sub>2</sub> 透過率比の関係を示す。シリカ源や製膜方法 (CVD 法, Sol-gel 法) によらず、H<sub>2</sub> 活性化エネルギーが増加するにつれて、He/H<sub>2</sub> が増加する傾向を示した。TEOS 膜は、500°C より低い水熱処理で緻密化により、H<sub>2</sub> 活性化エネルギーおよび He/H<sub>2</sub> 透過率比が増加した。一方、TEFS 膜は Si-OH 基密度が低いため、水熱雰囲気中で縮重合が

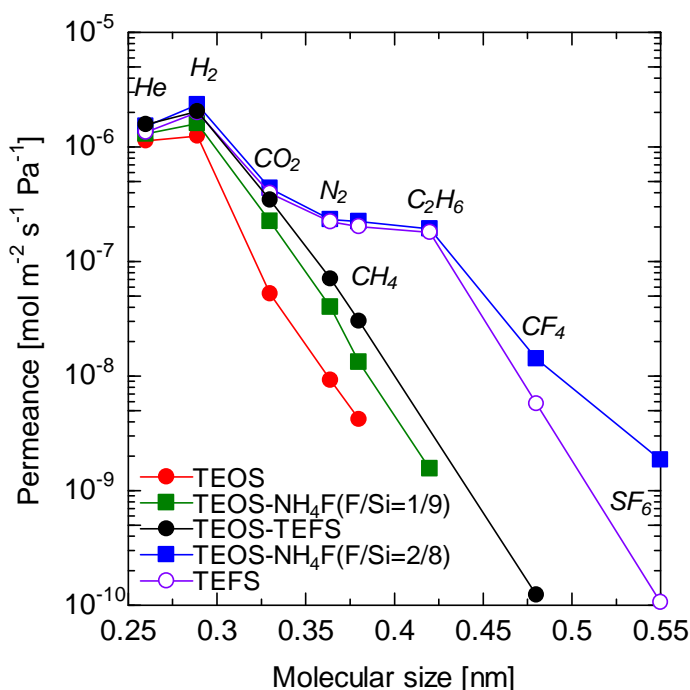


図1 350 焼成 TEOS-NH<sub>4</sub>F (F=0, F/Si=1/9, 2/8), TEFS 膜の透過率分子径依存性 (300 )。

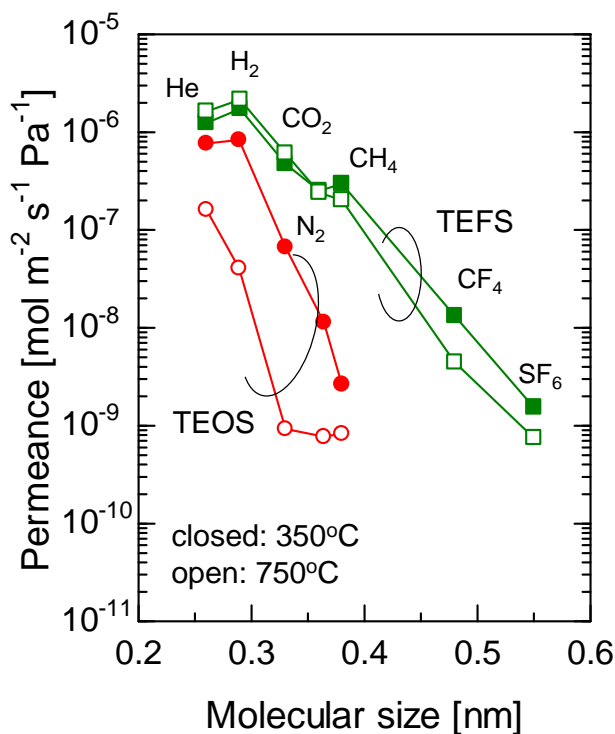


図2 350, 750°C 焼成 TEOS, TEFS 膜の透過率分子径依存性 (300 )。

生じなかったため、500 °C での水熱処理ではほとんど膜性能が変化しなかった。Si-OH 基密度を制御したことにより、高い水熱安定性を有していると考えられる。

一方で 600 °C 以上の水熱処理後の TEFS 膜は、アモルファス構造の緻密化が生じ、水熱処理後の TEOS 膜の H<sub>2</sub> 活性化エネルギーおよび He/H<sub>2</sub> 透過率比と同程度の値を示した。Si-OH 基密度を減少させた TEFS 膜で緻密化が生じたのは、シロキサン再配列によるものであると考えられる。600 °C 以上の高温水熱雰囲気では、緻密化による構造変化が生じたため、水熱安定性が乏しいと考えられる。

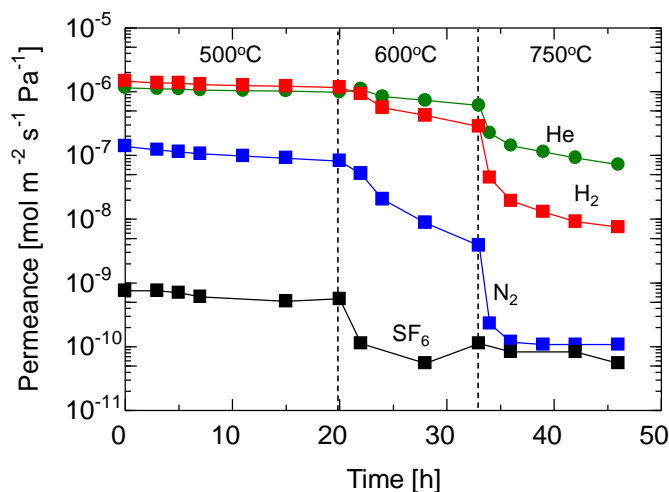


図3 750°C 焼成 TEFS 膜の 300 °C における透過率の経時変化 (水熱温度: 500-750 °C, 水蒸気分圧: 90 kPa).

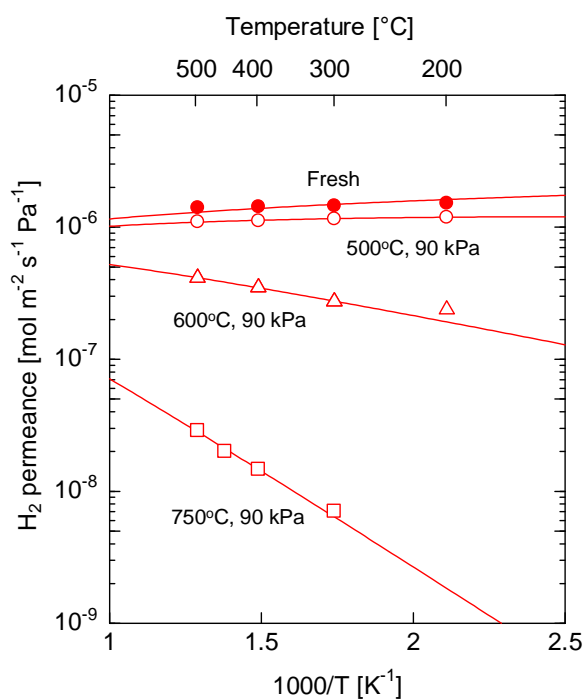


図4 750°C 焼成 TEFS 膜の H<sub>2</sub> 透過率の温度依存性。

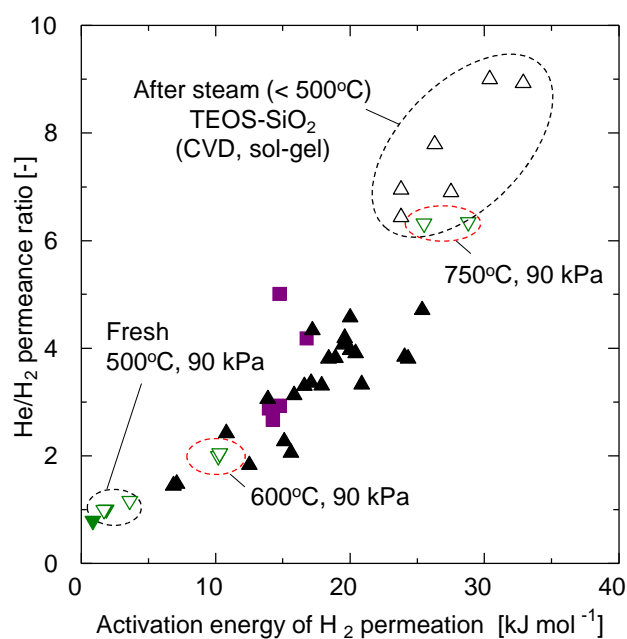


図5 TEOS, TEFS 膜における H<sub>2</sub> 透過の活性化エネルギーと He/H<sub>2</sub> 透過率比の関係。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件（うち査読付論文 10件 / うち国際共著 1件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Guo Meng, Kanezashi Masakoto	4. 巻 11
2. 論文標題 Recent Progress in a Membrane-Based Technique for Propylene/Propane Separation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Membranes	6. 最初と最後の頁 310 ~ 310
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/membranes11050310	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 該当する
1. 著者名 Takenaka Mari, Nagasawa Hiroki, Tsuru Toshinori, Kanezashi Masakoto	4. 巻 619
2. 論文標題 Hydrocarbon permeation properties through microporous fluorine-doped organosilica membranes with controlled pore sizes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Membrane Science	6. 最初と最後の頁 118787 ~ 118787
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.memsci.2020.118787	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 金指 正言	4. 巻 45
2. 論文標題 ゾル-ゲル法によりマイクロポラス構造を制御したシリカ系膜のプロピレン/プロパン透過特性	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 膜 (MEMBRANE)	6. 最初と最後の頁 275 ~ 280
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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 Guo Meng, Kanezashi Masakoto, Nagasawa Hiroki, Yu Liang, Yamamoto Kazuki, Gunji Takahiro, Ohshita Joji, Tsuru Toshinori	4. 巻 584
2. 論文標題 Tailoring the microstructure and permeation properties of bridged organosilica membranes via control of the bond angles	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Membrane Science	6. 最初と最後の頁 56 ~ 65
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.memsci.2019.04.072	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 Tanaka Tsukasa, Kanezashi Masakoto, Nagasawa Hiroki, Tsuru Toshinori	4. 巻 58
2. 論文標題 Effects of Calcination Condition on the Network Structure of Triethoxysilane (TRIES) and How Si <sup>2</sup> H Groups Influence Hydrophobicity Under Hydrothermal Conditions	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Industrial & Engineering Chemistry Research	6. 最初と最後の頁 3867 ~ 3875
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.iecr.8b06390	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 金指 正言	4. 巻 44
2. 論文標題 マイクロポーラス構造制御による高透過性分子ふるい膜の開発	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 膜 (MEMBRANE)	6. 最初と最後の頁 121-125
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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 Kanezashi Masakoto, Matsutani Takuya, Nagasawa Hiroki, Tsuru Toshinori	4. 巻 549
2. 論文標題 Fluorine-induced microporous silica membranes: Dramatic improvement in hydrothermal stability and pore size controllability for highly permeable propylene/propane separation	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Membrane Science	6. 最初と最後の頁 111 ~ 119
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.memsci.2017.11.072	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 Kanezashi Masakoto, Murata Masaaki, Nagasawa Hiroki, Tsuru Toshinori	4. 巻 3
2. 論文標題 Fluorine Doping of Microporous Organosilica Membranes for Pore Size Control and Enhanced Hydrophobic Properties	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 8612 ~ 8620
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.8b01370	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 Yamamoto Kazuki, Muragishi Haruna, Mizumo Tomonobu, Gunji Takahiro, Kanezashi Masakoto, Tsuru Toshinori, Ohshita Joji	4. 巻 207
2. 論文標題 Diethylenedioxane-bridged microporous organosilica membrane for gas and water separation	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Separation and Purification Technology	6. 最初と最後の頁 370 ~ 376
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.seppur.2018.06.036	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 都留稔了、森山教洋、長澤寛規、金指正言	4. 巻 43
2. 論文標題 シリカ系多孔質膜のナノ/サブナノチューニングと水素分離への応用	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 膜 (MEMBRANE)	6. 最初と最後の頁 180 ~ 187
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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11件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 金指 正言, 畑岡 直弥, 長澤 寛規, 都留 稔了
2. 発表標題 水熱処理条件がフッ素系シリカ膜の水熱安定性に及ぼす影響
3. 学会等名 化学工学会第86年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 M. Kanezashi
2. 発表標題 Development of Silica-Derived Molecular Sieving Membranes Via Controlling Microporous Structures
3. 学会等名 AIChE Annual Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 金指 正言, 竹中 麻里, 長澤 寛規, 都留 稔了
2. 発表標題 細孔径制御したフッ素ドーブオルガノシリカ膜の炭化水素透過特性
3. 学会等名 日本膜学会第42年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 M. Kanezashi, M. Murata, H. Nagasawa, T. Tsuru
2. 発表標題 Pore size control of organosilica membrane via fluorine doping and evaluation of permeation properties
3. 学会等名 12th Conference of Aseanian Membrane Society (AMS12) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 M. Kanezashi
2. 発表標題 Development of highly permeable molecular sieving membranes via controlling microporous structure
3. 学会等名 9th International Symposium on Inorganic Membranes (ISIM9) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 N. Hataoka, M. Kanezashi, H. Nagasawa, T. Tsuru
2. 発表標題 Fabrication of hydrothermally stable amorphous silica membrane derived from triethoxyfluorosilane (TEFS) for hydrogen separation under high temperature steam
3. 学会等名 18th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering (APCChE2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年



1. 発表者名 竹中 麻里, 金指 正言, 長澤 寛規, 都留 稔了
2. 発表標題 炭化水素分離のための フッ素ドーブオルガノシリカ膜の細孔径制御
3. 学会等名 化学工学会姫路大会2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 金指 正言, 畑岡 直弥, 長澤 寛規, 都留 稔了
2. 発表標題 フッ素系シリカ膜の水熱安定性
3. 学会等名 化学工学会第85年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 畑岡 直弥, 金指 正言, 長澤 寛規, 都留 稔了
2. 発表標題 Triethoxyfluorosilane (TEFS) を用いたフッ素系シリカ膜のネットワーク構造制御と耐水蒸気性
3. 学会等名 分離技術会年会2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 畑岡 直弥, 金指 正言, 長澤 寛規, 都留 稔了
2. 発表標題 フッ素系シリカ膜のアモルファス構造制御と水熱安定性評価
3. 学会等名 化学工学会中国四国・関西支部合同徳島大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 金指 正言, 畑岡 直弥, 長澤 寛規, 都留 稔了
2. 発表標題 フッ素系シリカ膜の気体透過特性と水熱安定性
3. 学会等名 化学工学会第84年会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 M. Kanezashi, T. Tsuru	4. 発行年 2019年
2. 出版社 Elsevier	5. 総ページ数 408
3. 書名 Current Trends and Future Developments on (Bio-)Membranes: Microporous Membrane and Membrane Reactors	

1. 著者名 中尾 真一, 喜多 英敏 (監修)	4. 発行年 2018年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 291
3. 書名 二酸化炭素・水素分離膜の開発と応用	

〔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
---------	---------