

令和 4 年 5 月 18 日現在

機関番号：15401

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K22085

研究課題名(和文)水熱安定性を有するシリコン系分子ふるい膜の創製と中高温での水分離プロセスへの応用

研究課題名(英文)Preparation of silicon-carbide based molecular sieve membranes and their application to steam recovery at medium to high temperatures

研究代表者

都留 稔了(TSURU, Toshinori)

広島大学・先進理工系科学研究科(工)・教授

研究者番号：20201642

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：サブナノ多孔膜は水素分離や二酸化炭素分離膜として注目されているが、最大の課題点は高温水蒸気雰囲気での膜安定性である。本研究では、非酸化物セラミック材料として、耐熱性・耐化学薬品性に優れた炭化ケイ素に着目した。Allylhydridopolycarbosilane(AHPCS)を前駆体として不活性雰囲気中で500 から800 で焼成することで、炭化ケイ素系非酸化物セラミック分子ふるい膜の開発に成功するとともに、水熱安定性の可能性を明らかとした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、非酸化物セラミック材料として、耐熱性・耐化学薬品性に優れた炭化ケイ素に着目した。Allylhydridopolycarbosilane(AHPCS)を前駆体として用い、不活性雰囲気中で500 から800 で焼成することで、炭化ケイ素系非酸化物セラミック膜が分子篩性を示すこと、さらにその細孔径が焼成温度で制御可能なことを明らかとした。さらに、400 水熱条件下で長期間にわたり安定している可能性を明らかとした。これまでに非酸化物セラミックによる分子ふるい膜の開発と水熱安定性評価の研究例は報告されておらず、本研究の新規性は高いだけでなく、今後の応用展開が期待される。

研究成果の概要(英文)：Sub-nanoporous membranes have attracted great attention as hydrogen and carbon dioxide separation membranes, but the serious problem is the membrane stability under water vapor at high temperatures, that is, the hydrothermal stability. In this study, we focused on silicon carbide as a non-oxide ceramic material because of its excellent heat and chemical resistance. The present study shows that Allylhydridopolycarbosilane(AHPCS) is a promising material for the development of molecular sieve membranes with hydrothermal stability.

研究分野：化学工学 膜工学

キーワード：膜分離 炭化ケイ素 多孔質膜 高分子前駆体

1. 研究開始当初の背景

申請者は、化学プロセスのコアである反応と分離を同時に行うことが可能となる膜反応器に注目し、これまでにメタン水蒸気改質反応 (SRM) (AIChE J 2004)、アンモニア脱水素反応 (AIChE J 2013)、および有機ハイドライドとしてのメチルシクロヘキサン (MCH) の脱水素反応 (AIChE J 2015)、さらに三酸化硫黄 (SO₃) の分解による酸素製造反応 (J. Mat. Chem. A 2016) に多孔質シリカ膜を応用してきた。膜反応器は装置構成が極めてシンプルになるだけでなく、膜分離との組み合わせにより反応率の向上・中間生成物の選択性向上など、画期的なプロセス強化が可能となる極めて魅力的な研究テーマである。SRM の膜反応において高温水蒸気存在下でのシリカ膜の安定性が極めて重要であることを痛感した。さらに、この水熱安定性はシリカのみならず、ゼオライトなどあらゆるサブナノ多孔性材料での課題となっており、極めて挑戦的な研究テーマである。

これまでに金属ドーブ法 (J. Am. Ceramic Soc. 2008) やオルガノシリカ法 (J. Am. Chem. Soc. 2009) を世界に先駆けて提案し、水熱安定性の向上に一定の成功を得たが、抜本的な安定性向上のためには、シロキサン結合のない、炭化ケイ素系材料による製膜が必要であると着想するに至った。

2. 研究の目的

多孔質シリカ分離膜は 1nm 以下のサブナノ細孔径の精密制御と薄膜製膜により、極めて高い分離特性と透過性を両立させることが可能であり、これまでに水素分離、二酸化炭素分離、さらには有機ガス分離に有効であることを明らかにしてきた (Tsuru, J. Sol-Gel Sci. Tech. 2008, J. Chem. Eng. Jpn 2018)。図 1(a) のケイ酸エチル (TEOS) 由来のシリカ膜は乾燥ガスにおいては極めて高い安定性を示し、長期間にわたって気体透過率は変化せず、高い選択透過性を維持する。しかしながら、湿りガス中では透過率は大幅に低下し、再び乾燥雰囲気に戻しても膜透過性は不可逆的に変化してしまうことが知られている。これまでに申請者は、Ni や Co などの金属イオンの TEOS へのドーブ (図 1(b)) (J. Am. Ceramic Soc. 2008) や bis(triethoxysilyl)ethane (BTESE) などの架橋型アルコキシシランを用いた細孔径制御 (図 1(c)) (J. Am. Chem. Soc. 2009) を世界に先駆けて提案し、その有効性を明らかにしてきた。しかしながら、膜分離技術の実用化を加速化するために、高温・高圧・高水蒸気分圧などの過酷な条件においても高い安定性を有する、Robust な高選択性・高透過性サブナノ細孔径膜の開発が必要不可欠である。

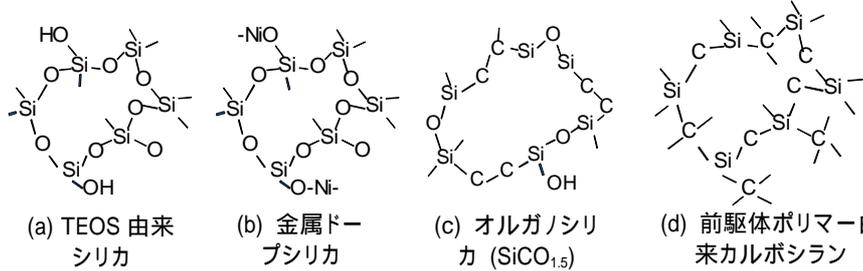


図1 各種出発原料を用いたシリコン系材料のネットワーク構造

シリカのが熱条件において透過選択性が低下する原因は、シリカネットワークを構成するシロキサン結合 (SiOSi) が加水分解しシラノール基を生成し、そのシラノール基の縮合によるネットワークの再配列による緻密化と考えられていることから、シロキサン結合を含まない非酸化物セラミック材料によるサブナノ多孔膜の開発を本研究で提案した。具体的には、非酸化物セラミック材料として、耐熱性・耐化学薬品性に優れた炭化ケイ素に着目した。これまでに非酸化物セラミックによる分子ふるい膜の開発と水熱安定性評価の研究例は報告されておらず、本研究の新規性は高い。

従って、本研究では以下の2点を目的とした。(1) サブナノ多孔膜、特に非酸化物セラミックスとして炭化ケイ素系膜を開発し、(2) 水熱安定性を評価することである。

3. 研究の方法

本研究の第1の目的は、各種シリコン系前駆体を用いたサブナノ多孔膜の創製である。典型的なセラミック膜は、アルミナ基材 (細孔径 1μm, 厚み 1mm 程度) に、中間層 (細孔径 1~5nm, 厚み 1~2μm) を製膜し、その上にシリカ層をコーティング製膜する。本研究では、中間層として水熱安定性を有する SiO₂-ZrO₂ メソポア材料を用い、分離層としてサブナノ細孔径の各種シリコン材料を用いた。SiC 前駆体として、Allylhydridopolycarbosilane (AHPCS, SMP-10, Starfire system Inc.) を用いた。前処理に、AHPCS を N₂ 雰囲気、150°C で加熱し、低沸点成分を除去した。前処理した AHPCS をトルエンで 0.125 wt% に希釈することでコーティング用ゾルを調製した。製膜法は、多孔質 α-アルミナ管外表面に α-アルミナ微粒子の担持、焼成を数回繰り返し、その上に SiO₂-ZrO₂ (Si/Zr=1) コロイドゾルをコーティングし、中間層を形成した。その後、AHPCS ポリマーをコーティングし 300-800°C、N₂ 雰囲気焼成し分離層を作製した。

透過実験には、純ガス (He, H₂, CO₂, N₂, CF₄, SF₆) を用い、上流を加圧、下流を大気圧とし、操作温度 200°C で各ガスを透過させ、石鹼膜流量計でガス流量を測定することで気体透過率を算出した。各温度で焼成した AHPCS 膜に高温空気 (500°C) を 12 時間供給し、供給前後でのガス透過率を比較することで耐酸化性を評価した。耐水蒸気性は、各温度で焼成した膜を温度 400°C、時間 6h、圧力 250 kPa、窒素ガス/水蒸気流

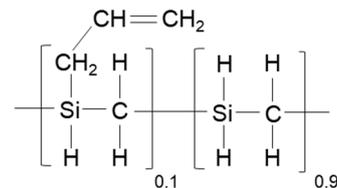


図2 AHPCS の分子構造

量 750/750 ml/min の条件で水蒸気処理を行い、処理前後での透過率を比較することで耐水蒸気性の評価を行った。

4. 研究成果

図3に各焼成温度で作製した AHPCS 膜の H_2 , N_2 , SF_6 透過率および H_2/N_2 , H_2/SF_6 透過率比を示す。各焼成温度で分子ふるい性が確認され、特に $700^\circ C$ 焼成膜では、 H_2 透過率が $3 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 以上、 H_2/SF_6 透過率比が 13,000 程度を示し、AHPCS を用いて高透過率・高選択性を有する炭化ケイ素系サブナノ細孔膜の作製が可能であることが明らかになった。焼成温度 $300^\circ C$ から $700^\circ C$ にかけて、 H_2 , N_2 , SF_6 透過率が増加し、 H_2/N_2 透過率比が減少した。これは側鎖や主鎖の一部が熱分解を起こし、微細な空隙を生じたためと考えられる。焼成温度 $700^\circ C$ から $800^\circ C$ にかけて H_2 , N_2 透過率が減少、 H_2/N_2 透過率比が増加し、 SF_6 透過率も増加した。これはより高温で焼成することで SiC アモルファス相の微小な細孔の緻密化および粒界細孔が拡大し、膜の細孔分布の二極化が起こり、分子径の小さい He- N_2 ガスの透過率が減少するとともに、分子径の大きい CF_4 , SF_6 ガス透過率は増加したと考えられる。

図4に 600 , 700 , $800^\circ C$ 焼成膜の水蒸気処理前後での H_2 , N_2 , SF_6 透過率および H_2/N_2 , H_2/SF_6 透過率比を示す。水蒸気処理することにより、各焼成膜の透過率が減少することが示された。EDS 分析により構造内で酸素が増加していることが明らかとなったことから、AHPCS 膜は水蒸気処理により膜内にシラノール基が生成および縮合し緻密化が進行したため、透過率が減少したと考えられる。水熱処理後において、 600 , $700^\circ C$ 焼成膜は透過率が減少するものの一定の分子ふるい性を維持しており、水熱安定性が確認できた。一方、 $800^\circ C$ 焼成膜は H_2 透過率が大きく減少し、Knudsen 拡散に近い傾向を示した。これは $800^\circ C$ 焼成膜は他の膜と比べ、細孔径の小さい緻密な膜であり、シラノール基の生成によりさらに緻密化され、ガス分子が透過できない緻密なネットワークを形成したと考えられる。

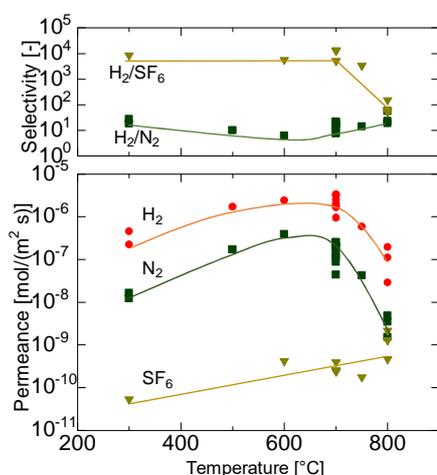


図3 AHPCS 膜の焼成温度依存性

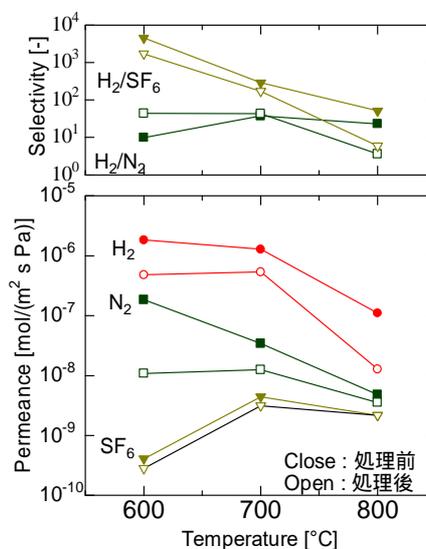


図4 焼成温度の異なる AHPCS 膜の気体透過特性 (水熱処理前および後)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5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 Wang Qing, Kawano Yuta, Yu Liang, Nagasawa Hiroki, Kanezashi Masakoto, Tsuru Toshinori	4. 巻 598
2. 論文標題 Development of high-performance sub-nanoporous SiC-based membranes derived from polytitanocarbosilane	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Membrane Science	6. 最初と最後の頁 117688 ~ 117688
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.memsci.2019.117688	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 Wang Qing, Yu Liang, Nagasawa Hiroki, Kanezashi Masakoto, Tsuru Toshinori	4. 巻 103
2. 論文標題 High performance molecular separation ceramic membranes derived from oxidative cross linked polytitanocarbosilane	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the American Ceramic Society	6. 最初と最後の頁 4473 ~ 4488
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1111/jace.17108	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 Wang Qing, Yu Liang, Nagasawa Hiroki, Kanezashi Masakoto, Tsuru Toshinori	4. 巻 248
2. 論文標題 Tuning the microstructure of polycarbosilane-derived SiC(0) separation membranes via thermal-oxidative cross-linking	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Separation and Purification Technology	6. 最初と最後の頁 117067 ~ 117067
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.seppur.2020.117067	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 Wang Qing, Yokoji Makoto, Nagasawa Hiroki, Yu Liang, Kanezashi Masakoto, Tsuru Toshinori	4. 巻 612
2. 論文標題 Microstructure evolution and enhanced permeation of SiC membranes derived from allylhydridopolycarbosilane	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Membrane Science	6. 最初と最後の頁 118392 ~ 118392
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.memsci.2020.118392	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 Wang Qing, Kawano Yuta, Yu Liang, Nagasawa Hiroki, Kanezashi Masakoto, Tsuru Toshinori	4. 巻 598
2. 論文標題 Development of high-performance sub-nanoporous SiC-based membranes derived from polytitanocarbosilane	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Membrane Science	6. 最初と最後の頁 117688 ~ 117688
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.memsci.2019.117688	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3件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 Toshinori Tsuru
2. 発表標題 Silicon-Based Membranes with Molecular-Net-Sieving Properties: Application to gas and liquid phase separation
3. 学会等名 2020 Dalian University of Technology-Overseas Partner Universities Series Online Exchange Conference (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Toshinori Tsuru
2. 発表標題 Silica-Based Membranes with Molecular-Net-Sieving Properties: Application to gas and liquid phase separation for Sustainable Development Goals (SDGs)
3. 学会等名 The 26th Regional Symposium on Chemical Engineering (RSCE 2019), (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Toshinori Tsuru
2. 発表標題 Development of Silica-based membranes and Applications to Catalytic Membrane Reactors,
3. 学会等名 The 14th International Conference on Catalysis in Membrane Reactors (ICCMR14) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019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
---------	---------