

機関番号：14501
 研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2008～2010
 課題番号：20550177
 研究課題名（和文） オレフィン分離機能を有する銀イオン安定化有機-無機ハイブリッド材料の創製
 研究課題名（英文） Preparation of silver ions stabilized organic-inorganic hybrid materials for olefin separation
 研究代表者
 蔵岡 孝治（KURAOKA KOJI）
 神戸大学・大学院海事科学研究科・准教授
 研究者番号：80356930

研究成果の概要（和文）：ゾル-ゲル法を用いて銀イオンを安定化した有機-無機ハイブリッド膜を作製した。作製した膜は、オレフィンの一つであるエチレンに対して高い選択性を示した。また、実用上重要となるエチレン選択性の寿命についても検討した。本研究で作製した高いエチレン選択性を示す膜の寿命は長く、測定時間内においては選択性の劣化は見られなかった。これらの結果より、作製した膜は、実際のエチレン分離に適用できる可能性が高いことがわかった。

研究成果の概要（英文）：Silver ions stabilized organic-inorganic hybrid olefin separation membranes were prepared by sol-gel method. The prepared membranes indicated high ethylene/ethane selectivity (more than 100). The mixed-gas permeation properties of the prepared membranes as a function of operating time were measured. The degree of separation remained excellent and essentially stable over the measuring period. From these results, the prepared membranes could be applicable to actual ethylene separation.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2009年度	800,000	240,000	1,040,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
年度	0	0	0
年度	0	0	0
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：ハイブリッド材料、気体分離膜

1. 研究開始当初の背景

エチレン、プロピレンなどのオレフィンは医薬品、化学薬品、有機高分子などの原料として重要であり、その分離・精製は、「蒸留法」によって行われている。この方法では、パラフィン（エタン、プロパンなど）との混合物からオレフィンを分離する際、両者の沸点や分子量が非常に近いいため、数百段もの蒸留塔が必要であり、エネルギー消費が膨大になるという問題点がある。

省エネルギー的な分離手法のひとつとして「膜分離法」があり、有機高分子膜を用いた海水の淡水化や超純水製造が代表的な応用例である。しかしながら、膜分離法のオレフィンへの適用については、いくつか試みられているものの、未だに実用化されていないのが現状である。例えば、銀イオン (Ag^+) を含む溶液を用いた液膜や Ag^+ を含浸した有機高分子膜が試作・試験されたが、前者では液体保持などその扱いが難しいこと、後者では

Ag⁺の失活から選択性の寿命が短いこと、およびオレフィンと有機高分子膜との反応による膜の劣化が大きな問題となっている。

2. 研究の目的

本研究では、無機膜の耐化学薬品性、耐熱性にオレフィン選択性の機能を付加することを目的として有機-無機ハイブリッド材料を選択した。具体的には、オレフィンとの親和性を高め、選択性を向上させるために、オレフィンと錯体を形成することが知られているAg⁺を安定に担持する官能基（例えば、-C=O, -COO⁻, -SO₃⁻）を有する有機高分子を無機マトリックス中に均一に分散させることにより有機-無機ハイブリッド膜を作製する。このハイブリッド化により無機骨格を導入し分子鎖の振動を抑制することにより、有機高分子に担持したAg⁺の安定性向上及び耐熱性向上を狙った。また、作製した有機-無機ナノハイブリッド膜のオレフィン透過性を検討し、気体透過機構の解明も目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、(a)新規なオレフィン分離膜の作製と、(b)作製したオレフィン分離膜の気体透過機構の解明の2つの課題を取り扱った。具体的なテーマとしては、(a)については、有機高分子の探索、有機-無機ハイブリッド化、(b)については、気体透過性評価を検討した。

(1)有機高分子の探索

有機高分子は、Ag⁺を配位可能な官能基として-C=O, -COO⁻, -SO₃⁻などを有する有機高分子（例えば、ポリアクリル酸、ポリビニルピロリドンなど）を中心に探索した。また、有機-無機ハイブリッド化の相互作用として主に水素結合を利用するため、水素結合性の官能基-C=O, -OH, -C-O-C-などにも注目し、探索を行った。

(2)有機-無機ハイブリッド化

手法としてゾル-ゲル法を用いた。ゾル-ゲル法は、主に金属アルコキシドの加水分解・重縮合反応を用いて合成する手法であるが、低温で合成可能であるため、有機高分子とのハイブリッド化が可能である。金属アルコキシドとしては、有機高分子との相溶性を高めるために一つないし二つの炭化水素基などを有する3官能及び2官能のケイ素アルコキシドを主に用いてハイブリッド化を検討した。また、ハイブリッド化の相互作用としては主に水素結合を検討した。水素結合による有機-無機ハイブリッド化は、報告例も多く研究代表者も既にこの技術による有機-無機ハイブリッド膜を報告している。この際、赤外分光光度計を用い、官能基の特性吸収のシフトなどからハイブリッド化の状態を確認

し(1)にフィードバックすることにより、より安定にAg⁺を担持可能な有機-無機ハイブリッドの作製を目指した。

(3)気体透過性評価

作製した膜をモジュール化し気体透過測定装置を用いて、作製した膜のオレフィン（エチレン）、パラフィン（エタン）の気体透過特性を測定した。また、透過機構解明のため、無機ガス（窒素、ヘリウム、二酸化炭素など）の気体透過特性を測定した。さらにガスクロマトグラフを用いてオレフィン-パラフィン混合ガスの透過特性を評価した。

4. 研究成果

(1)シリカ/ポリアクリル酸/Ag⁺有機-無機ハイブリッド膜

①膜の作製

テトラエトキシシラン(TEOS, Si(OC₂H₅)₄, 関東化学)、精製水、硝酸(HNO₃, 和光純薬工業)、ポリアクリル酸ナトリウム(PAN, [-CH₂-CH(COONa)-]_n平均分子量 2700~7500, 和光純薬工業)を所定量で秤量、攪拌することによってゾルを調製した。

調製したゾルをアルミナ管状膜(外形10.5mm、内径7.5mm、平均細孔径0.1μm、日本ガイシ)上にディップコーティング(コーティング速度1mm/s)し、150℃で2時間(昇温速度0.5℃/min)焼成した。ディップコーティング及び焼成の上記操作は、膜内の欠陥を減少するために数回繰り返し行ないハイブリッド膜を作製した。

作製した膜の片側を耐熱エポキシ系強力接着剤(EPOXY RESIN AV138、長瀬産業)で封止し、もう一方にパイレックスガラス管を接着することによりモジュール化した。

作製した膜にオレフィン分離能を付与するためにモジュール化後、膜中のNa⁺をAg⁺へイオン交換を行った。具体的には、所定濃度のテトラフルオロホウ酸銀(AgBF₄)水溶液を調製し、その溶液10mlにモジュール化した膜を24時間浸漬した。次に、精製水10mlに30秒間浸漬させることで膜表面を洗浄し、24時間膜を風乾させることでイオン交換を行った。

②膜特性評価

気体透過性を評価するために図1の装置を用いて、単体ガス(窒素、ヘリウム、エタン、エチレン)の透過率を測定した。測定温度は、298、323、373Kとした。

また、高いオレフィン選択性を示した膜については、混合ガス(50%エチレン-50%エタン)を用いてそのエチレン選択性を評価した。図2に測定装置を示す。エチレン選択性は、供給ガス及び透過ガスのエチレン濃度から求めた。濃度測定には、ガスクロマトグラフ

(GC-8A、島津製作所)を用いた。測定には、カラムとしてPorapakQ(uni bead 60/80)、キャリアガスとしてヘリウムを使用した。

作製したハイブリッド膜の耐熱性評価には、示差熱・熱重量同時測定装置 (TG/DTA、TG/DTA6300、セイコーインスツル) を用いた。測定範囲は、室温から 900°Cまでで昇温速度は 10°C/min で行った。

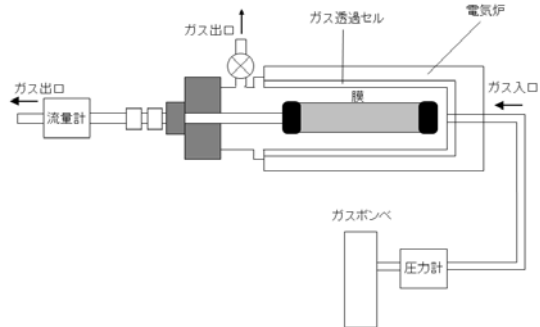


図1 気体透過測定装置の模式図

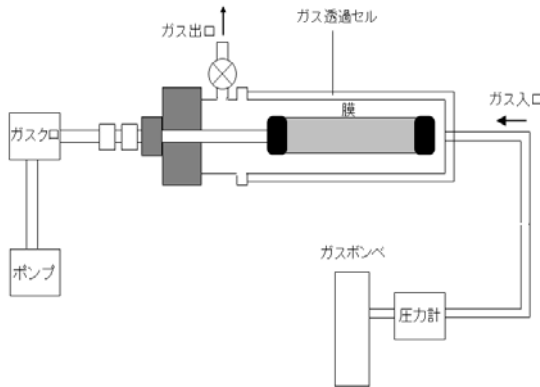


図2 混合ガス分離性能評価装置

③PAN 添加量の効果

PAN 添加量の効果を検討するために、PAN 以外の試薬分量を固定した PANc 膜を上記した手法により作製した。作製したゾル組成及びサンプル名を表 1 に示す。ゾル組成は、モル比であるが、PAN は、TEOS 重量に対する重量% (wt%) で添加した。

表 1 サンプル名及びゾル組成

サンプル名	ゾル組成(モル比)			
	TEOS	H ₂ O	HNO ₃	PAN
PAN _c 5	1	20	0.10	5wt%
PAN _c 10				10wt%
PAN _c 15				15wt%

図 3、4 にそれぞれイオン交換前の膜の室温での気体透過率と透過率比を示す。透過率比は、膜の気体選択性を示し、大きいほどその気体の選択性が高いことがわかる。PANc5、

PANc10 については、He/N₂透過率比がKnudsen 流から予測される値 (2.6) よりも高い値を示し、クラックが無く緻密な膜が形成されていることがわかった。また、いずれの膜についてもC₂H₄/C₂H₆透過率比は1程度であり、分離性能を示さないことがわかった。

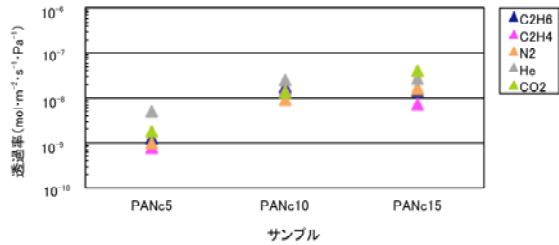


図3 イオン交換前の膜の気体透過率 (室温)

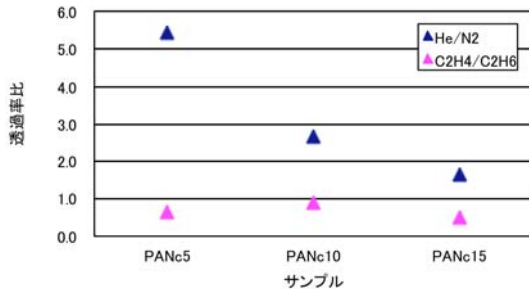


図4 イオン交換前の膜の透過率比 (室温)

これらの膜を 0.5mol/L及び 1mol/L AgBF₄ 水溶液でイオン交換した膜の気体透過率を図 5、6 に示す。また、図 7、8 にそれぞれの透過率比を示す。図 3 と図 5、6 を比較するとイオン交換前後でエチレンを除くすべての気体の透過率が低下したことがわかる。これは、イオン交換により作製した膜の膜構造が緻密になったことを意味している。一方、エチレンは他の気体に比べ高い気体透過率を示した。これはイオン交換により銀イオンが膜内に導入され、エチレンの促進輸送が生じたためであると考えられた。

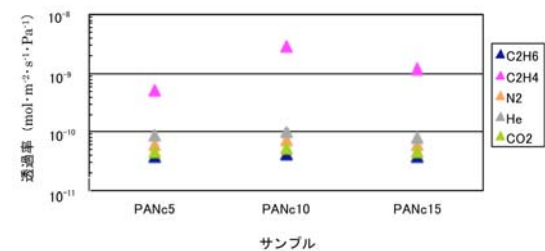


図5 0.5mol/L AgBF₄水溶液でイオン交換した膜の気体透過率

また、図 4 と図 7、8 を比較するとイオン交換前後で透過率比にも大きな変化があることがわかる。イオン交換前はC₂H₄/C₂H₆透過率比が約1であり、全くエチレン選択性を示さなかったが、イオン交換後は、C₂H₄/C₂H₆

透過率比が全ての膜で大きな値を示した。気体透過測定の結果より、イオン交換は、溶液濃度 0.5mol/L で行った方が良く、高いエチレン選択性を示しており、最もエチレン選択性が高い膜は、0.5mol/L AgBF₄水溶液でイオン交換したPANc10 膜であった。このような結果になった理由は、浸透圧が関係していると考えられる。溶液濃度が低いほど、膜内に溶液が浸透しやすいので、十分にイオン交換が進行しAg⁺が気体透過経路下に存在するため促進輸送機構により高いエチレン選択性を示すと考えられる。また、PANc10 がPANc5 に比較して、エチレン選択性が高いのはAg⁺とイオン交換するNa⁺を有するPAN添加量が多いからであると推測される。しかし、PAN添加量の最も多いPANc15 膜では、PANc10 よりエチレン選択性は低い結果となっている。これは、PAN添加量が過剰であると有機成分(PAN)と無機成分(シリカ)のハイブリッド化が不十分になりPANが分散せず凝集してしまったことが一因と考えられる。

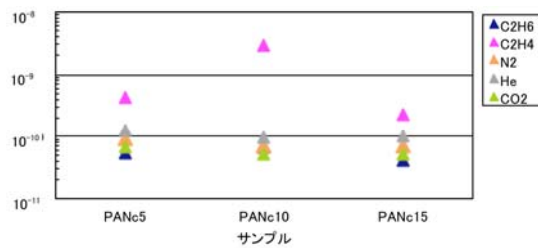


図 6 1mol/L AgBF₄水溶液でイオン交換した膜の気体透過率

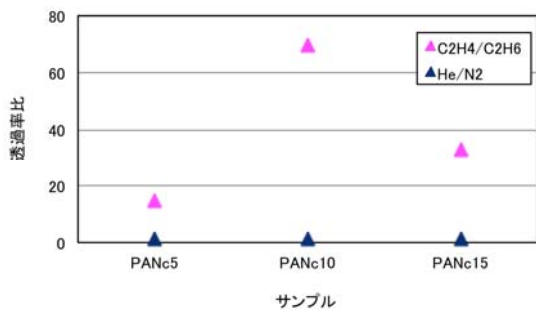


図 7 0.5mol/L AgBF₄水溶液でイオン交換した膜の透過率比

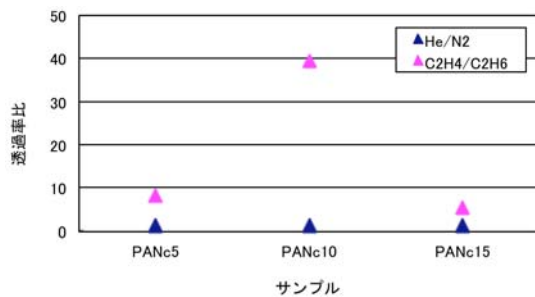


図 8 1mol/L AgBF₄水溶液でイオン交換した膜の透過率比

図 9、10 に作製した膜の種々の温度 (25、50、100°C) における気体透過率を示す。また、作製した膜の種々の温度における C₂H₄/C₂H₆透過率比を図 11、12 に示す。一般的にAg⁺をキャリアとして用いたエチレン分離膜はそのエチレン選択性発現のために水が必要であることが知られている。そのため、高い測定温度では膜内の水分が蒸発し、エチレン選択性の低下が報告されているが、本研究で開発した膜では、逆にエチレン選択性の向上が観察された。高温でもエチレン選択性が低下していないことから、PANを用いたことで保水力に優れた膜を作製できたことがわかる。このエチレン選択性の向上は、温度上昇により膜内の分子運動が盛んになりエチレン促進輸送におけるホッピング機構が活性化したためと考えられた。

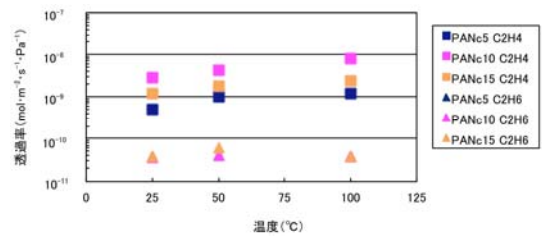


図 9 0.5mol/L AgBF₄水溶液でイオン交換した膜の気体透過率の温度依存性

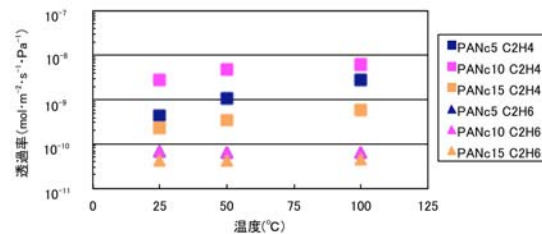


図 10 1mol/L AgBF₄水溶液でイオン交換した膜の気体透過率の温度依存性

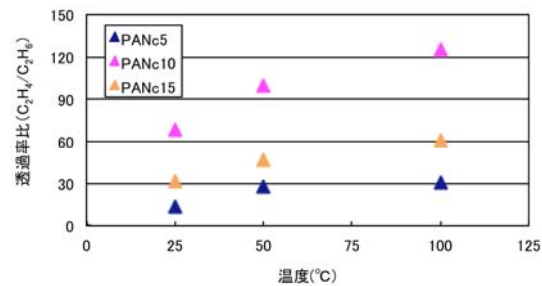


図 11 0.5mol/L AgBF₄水溶液でイオン交換した膜の透過率比(C₂H₄/C₂H₆)の温度依存性

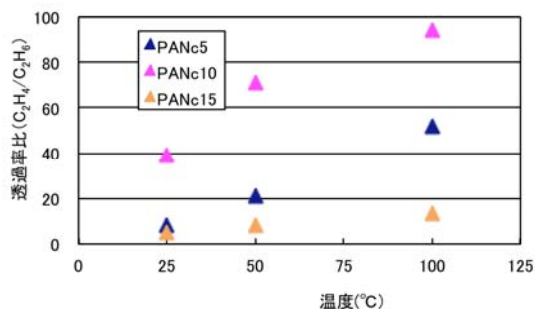


図 12 1mol/L AgBF₄水溶液でイオン交換した膜の透過率比(C₂H₄/C₂H₆)の温度依存性

④混合ガスによるエチレン選択性の評価

図 13、14 は、50%エチレン-50%エタン混合ガスを用いたエチレン選択性評価結果で、エタンは検出されなかったため、エチレンのピーク面積の時間変化を示している。縦軸はピークエリア (%) で測定開始 1 時間後のエチレンのピーク面積を 100%として表している。エチレンのピークは検出されたが、エタンのピークは検出されず、作製した膜は、高いエチレン選択性を示すことがわかった。また、1mol/L AgBF₄水溶液でイオン交換した膜では、測定時間の経過に伴う分離性能の低下は観測されておらず、高い分離性能安定性を示すことがわかる。この高い安定性は、有機-無機ハイブリッド化の効果によるものと考えられた。

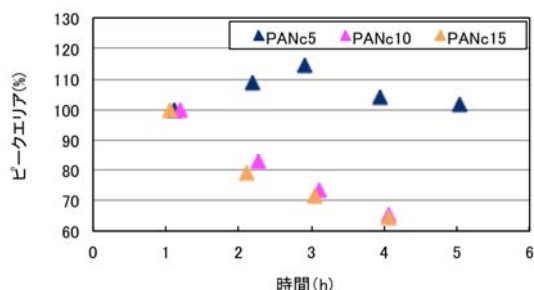


図 13 0.5mol/L AgBF₄水溶液でイオン交換した膜のピークエリアの時間変化

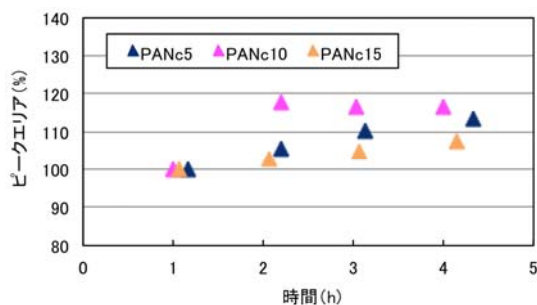


図 14 1mol/L AgBF₄水溶液でイオン交換した膜のピークエリアの時間変化

(2)メルカプト基を有する有機-無機ハイブリッド膜

①膜の作製

テトラメトキシシラン(TMOS、Si(OCH₃)₄、信越化学工業)、メルカプトプロピルトリメトキシシラン(HSTMOS、HS-C₃H₆-Si(OCH₃)₃、チッソ)精製水、硝酸(HNO₃、和光純薬工業)、硝酸銀(AgNO₃、和光純薬工業)、メタノールを所定量で秤量、攪拌することによってゾルを調製した。表 2 に作製したゾルの組成(mol比)を示す。HS-2 及びHS-3 は、黄色透明で均質なゾルとなったが、HS-1 は黄色透明な溶液であったが容器壁面に膜を形成し、HS-4 及びHS-5 は黄濁した。

表 2 サンプル名及びゾル組成

サンプル名	ゾル組成(mol比)			
	HSTMOS	TMOS	CH ₃ OH	AgNO ₃
HS-1	0.1	0.9	20	0.05
HS-2	0.2	0.8		
HS-3	0.3	0.7		
HS-4	0.4	0.6		
HS-5	0.5	0.5		

透明で均質なゾルが得られた HS-2 及びHS-3 を用いて、管状多孔質ガラス膜(平均細孔径 4 nm、外径 5 mm、内径 4 mm、長さ 5 cm)に 1mm/s の速度でディップコーティングし、150°Cで 2 時間(昇温速度 0.5°C/min)焼成した。(1)と同様にディップコーティング及び焼成の上記操作は、膜内の欠陥を減少するために数回繰り返す行ないハイブリッド膜を作製した。

②膜特性評価

気体透過性を評価するために図 1 の装置を用いて、単体ガス(窒素、ヘリウム、エタン、エチレン)の透過率を室温で測定した。図 15 に作製した膜のHe/N₂透過率比及びC₂H₄/C₂H₆透過率比を示す。いずれの膜もHe/N₂透過率比がKnudsen流から予測される値(2.6)よりも高い値を示し、クラックが無く緻密な膜が形成されていることがわかった。また、C₂H₄/C₂H₆透過率比は 2 程度であり、Knudsen流から予測される値(1.0)よりも高くエチレン選択性を示すことがわかった。これは、Ag⁺が膜中に担持されておりこのAg⁺との相互作用によりエチレンが促進輸送されたためと考えられた。

③Ag⁺の添加効果

Ag⁺の添加効果を調べるために、最も緻密な膜が作製できたHS-2 において硝酸銀の添加量を 0.05 (Ag-1)、0.1 (Ag-2)、0.15 (Ag-3)、0.2 (Ag-4) 変化させ、ゾルを作製した。Ag-4

については、硝酸銀の添加量が多く、硝酸銀がゾル中に溶解しなかったため、ゾルの作製ができなかった。

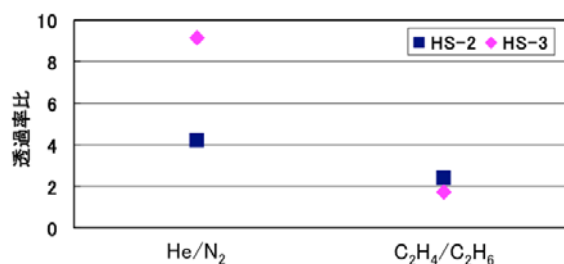


図 15 作製した膜の透過率比

ゾルが作製できたAg-1、Ag-2 及びAg-3 については、上述した手法により管状多孔質ガラス基材上へ成膜した。Ag-1 では、C₂H₄/C₂H₆ 透過率比 2 以上とエチレン選択性が確認されたが、Ag-2 及びAg-3 では、その値は 1 程度でありエチレン選択性は確認できなかった。これは、硝酸銀の添加量が多い場合には、硝酸銀がゾル-ゲル反応の触媒として働くために、アルコキシドの加水分解・重縮合反応が加速され、ハイブリッド体の骨格が成長しその間隙（細孔）が大きくなったことが原因と考えられる。このため、細孔中を透過する気体の流れが、Ag⁺との相互作用による促進輸送の流れよりも、Knudsen流による流れが支配的となり、エチレン選択性を示さなかったことが示唆される。

(3)まとめ

ゾル-ゲル法によりシリカ/ポリアクリル酸/Ag⁺有機-無機ハイブリッド膜を作製した。シリカ源としてケイ素アルコキシドを用い、ポリアクリル酸ナトリウムとハイブリッド化し、管状多孔質アルミナ膜上にコーティング後、イオン交換することでエチレン選択性を有する膜の作製を検討した。イオン交換に用いるAg⁺溶液濃度、ポリアクリル酸ナトリウム添加量、測定温度がエチレン選択性に影響を与えることを確認した。作製した膜は、非常に高いエチレン選択性を示し、実条件に近い混合ガスを用いた実験でも高いエチレン選択性を示した。

メルカプト基で担持したAg⁺をキャリアとして用いた有機-無機ハイブリッドオレフィン分離膜を作製した。メタノールと水を溶媒としHSTMOS、TMOS、硝酸銀を混合したゾルを管状多孔質ガラスにコーティングし、エチレン選択性を有する膜の作製を検討した。ゾルの安定性は、メルカプト基含有のアルコキシドの添加量、水分量及び硝酸銀添加量に大きく影響されることを確認した。硝酸銀を添加しない膜はエチレン選択性を示さず、エチレン選択性を付与するためにはAg⁺が必要であり、Ag⁺介した促進輸送が重要であることがわ

かった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 5 件)

①蔵岡孝治、植田浩介、有機-無機ハイブリッドオレフィン分離膜の気体透過特性、日本セラミックス協会 2011 年年会、平成 23 年 3 月 18 日、静岡大学 (静岡県)

②Koji Kuraoka, Kosuke Ueda, Preparation of organic-inorganic hybrid facilitated olefin separation membranes via sol-gel method, International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2010), 平成 22 年 12 月 16 日、ハワイコンベンショナルセンター (ホノルル、USA)

③植田浩介、松浦慎二、蔵岡孝治、エチレン分離能を有する有機-無機ハイブリッド膜の作製と気体透過特性、日本包装学会第 19 回年次大会、平成 22 年 7 月 9 日、東京大学 (東京都)

④松浦慎二、植田浩介、蔵岡孝治、銀イオンを担持した有機-無機ハイブリッドオレフィン分離膜の開発、日本包装学会第 19 回年次大会、平成 22 年 7 月 8 日、東京大学 (東京都)

⑤蔵岡孝治、植田浩介、ゾル-ゲル法による有機-無機ハイブリッドオレフィン分離膜の作製、日本セラミックス協会第 22 回秋季シンポジウム、平成 21 年 9 月 17 日、愛媛大学 (愛媛県)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

蔵岡 孝治 (KURAOKA KOJI)

神戸大学・大学院海事科学研究科・准教授
研究者番号：80356930

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者

田中 睦生 (TANAKA MUTSUO)

産業技術総合研究所・生物機能工学研究部門・研究員

研究者番号：70344108