

令和 5 年 6 月 9 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05193

研究課題名(和文) layered hybrid構造膜用耐熱性ナノ多孔性高分子膜の開発とその展開

研究課題名(英文) Preparation of layered hybrid inorganic membranes using supporting polymer membranes with heat resistance

研究代表者

柳下 宏 (Yanagishita, Hiroshi)

広島大学・学術・社会連携室・教授

研究者番号：40358213

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：高分子多孔性基材上に、Si原子間にエタン基を有するbis(triethoxysilyl)ethane (BTESE)ゾルをコーティング・熱処理することで、層状に膜材料がハイブリッドなlayered hybrid構造を有する分離膜を作製した。AlやZrのような金属イオンをBTESEにドーブすることにより、アルコール水溶液の脱水性能の向上が確認できた。150℃という低温熱処理にもかかわらず、イソプロピルアルコール水溶液の脱水において分離係数は最大でAl-BTESEで8000程度、Zr-BTESEで10000を超え、セラミック多孔膜を基材として用いた300℃焼成BTESE膜と同程度の性能を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

セラミック多孔膜は、セラミック支持体上に中間層、分離層からなる多層構造で形成されているが、支持体はコストの大半を占めている。本研究では、高分子多孔性基材上に、高選択性・高透過性を有する無機分離層を超薄膜で製膜したlayered hybrid構造分離膜の製膜法の確立と、作製した分離膜の選択透過性評価を本研究の目的とした。高分子多孔質膜の耐熱性は150℃程度のため、金属イオンをBTESEにドーブすることで、150℃熱処理でも分離選択性が向上することを見出した点は実用的な重要な知見であるだけでなく、アモルファスシリカネットワークに金属イオンが及ぼす影響を明らかにした点は学術的にも価値が高い。

研究成果の概要(英文)：The separation membranes with a layered hybrid structure were prepared by coating bis(triethoxysilyl)ethane (BTESE)-derived sols, which has ethane groups between Si atoms, on a polymeric porous substrate, followed by heat treatment. Despite the low temperature heat treatment (150°C), the separation factors of Al-BTESE and Zr-BTESE derived layered-structured membranes were about 8000 and over 10000, respectively, in dehydration of isopropyl alcohol aqueous solutions. The performance of the Al-BTESE membrane was comparable to that of a BTESE membrane fired at 300°C using a porous ceramic porous substrate.

研究分野：化学工学，膜工学

キーワード：分離膜 layered hybrid構造膜 浸透気化法 オルガノシリカ

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

非晶質シリカ膜は、シリカネットワークが作るマイクロ孔の分子ふるい性により、高選択透過性を示す分離膜である。主にゾル-ゲル法で作製される Si 原子間にエタン基を有する 1,2-bis(triethoxysilyl)ethane(BTESE)は水素分離、CO₂ 分離、さらにはアルコール浸透気化脱水において高い膜性能を示すだけでなく、水熱安定性、耐薬品性に優れており、幅広く応用されつつある [1]。しかし、ほとんどのオルガノシリカ膜は Fig. 1(a)に示すように、多孔質セラミック膜支持体上に中間層、分離層と小さな細孔を有する層を重ね焼成した非対称構造となっている。しかし、有機膜と比べて製膜コストが 1-3 桁ほど高いことや、複雑な製膜工程が及ぼす製膜再現性の低さが重要な課題となっている [1]。そこで我々はゾル-ゲル法により、Fig. 1(b)に示すような、非対称構造を有する高分子多孔膜を従来のセラミック多孔膜に代わる支持体として用い、その上にオルガノシリカゾルをコーティングして分離層を得る、新しい製膜概念である layered-hybrid 膜を提案した[1, 2, 3, 4]。これまでに高分子支持体としてポリスルホン限外濾過膜上へのオルガノシリカ分離層の形成が可能であり、H₂O/IPA の蒸気透過において分離係数 2000 程度の高い水選択性を有していることを報告した。また、高分子支持体上にオルガノシリカ層を製膜した layered-hybrid 膜は屈曲や延伸がなされても分離性能を維持できる柔軟性を有する膜であることを報告した。しかし、layered-hybrid 膜は高分子多孔膜が溶融せず細孔構造を維持できるようにガラス転移温度(T_g)以下、ポリスルフォン(PSF)では 180 以下で熱処理を行う必要がある。そのためオルガノシリカの架橋が緩やかにしか起こらず、シラノールが多く残った大きなネットワーク細孔を形成するため、高温で焼成可能なセラミック支持体上に作製されたオルガノシリカ膜よりも分離性が低いことが課題としてあげられる [4]。

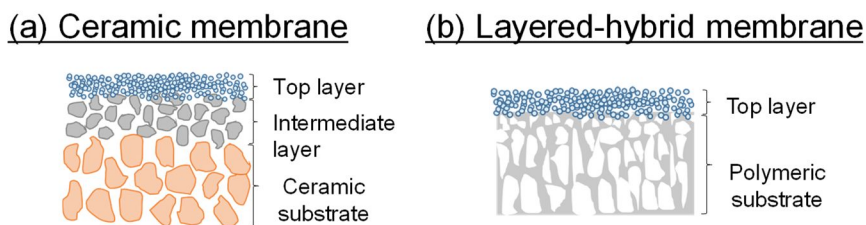


Fig. 1 Schematic membranes structure of a ceramic (left), and a layered-hybrid membrane (right).

2. 研究の目的

本研究では BTESE ゾルへ金属ドーブを行い、低温で熱処理した layered-hybrid 膜の細孔径制御および有機溶液の蒸気透過分離への応用をすることを目的とした。また、金属ドーブ種として Al および Zr を用い、金属種が細孔径制御に及ぼす影響や膜構造特性へ及ぼす影響を検討した。

3. 研究の方法

オルガノシリカ前駆体である 1,2-bis(triethoxysilyl)ethane (BTESE)は Gelest より購入した。金属源である Al(NO₃)₃・9H₂O はキシダ化学、ZrO(NO₃)₂・2H₂O は片山化学より購入した。基材ナノ濾過高分子膜(NTR シリーズ: NTR7450)は日東電工より提供された。コーティング法は既報のフローコーティング法を用いた[3]。NTR7450 ナノ濾過膜をステンレスプレート(Size: 7.5 × 4 cm)に固定し、所定濃度(2-3wt%)にエタノールで希釈した金属ドーブ BTESE ゾルを静かに注ぎ込み、30 秒経過後に過剰溶液を排出、乾燥させることによりオルガノシリカ層を形成した。Zr-BTESE 膜では、過剰溶液を排出した後、エタノールを用いて膜表面を洗浄するリンス法[3]を用いることでオルガノシリカ分離層の薄膜化も行った。

4. 研究成果

4.1 金属ドーブゾルおよびゲル特性評価

動的散乱法によって得られた平均ゾル粒径は BTESE, Al-BTESE, Zr-BTESE でそれぞれ 2.1, 2.0, 5.8 nm であった。Al-BTESE は BTESE と同程度の粒径を示したが Zr-BTESE はゾルの成長が起こり、金属ドーブ種によってゾルの大きさに違いがみられた。Fig. 2 に 150 °C 熱処理したドーブ金属種の異なる BTESE パウダーの 77 K における窒素吸脱着等温線を示す。いずれのパウダーにおいても低相対圧において吸着量が大きな値を有する II 型の吸着等温線を示した。BTESE, Al-BTESE, Zr-BTESE の BET 比表面積はそれぞれ 694, 514, 395 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ を示し、金属をドーブした場合 BTESE よりも BET 比表面積が小さな値となったことより金属ドーブによって細孔の緻密化が起こったことが考えられる。また、Fig. 2(b) に示すように Log スケールで吸着等温線を示した場合、Al-BTESE は BTESE や Zr-BTESE よりも吸着等温線がさらに低い相対圧から立ち上がっており、より緻密な細孔を有していることが考えられる。

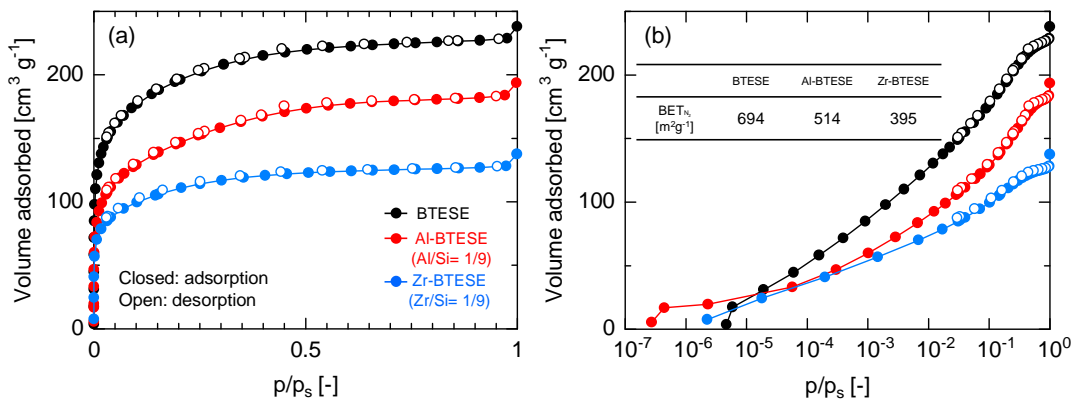


Fig. 2 N_2 adsorption isotherms at 77 K for metal-doped BTESE gel powders calcinated at 150 °C as a function of P/P_s in normal scale (a) and log-scale (b).

4.2 製膜および蒸気透過特性

Fig. 3 にドーブ金属種の異なる BTESE/NTR7450 を用いた、 $\text{H}_2\text{O}/\text{IPA}$ 混合系の蒸気透過および浸透気化の 10-15 h に渡る経時変化を示す。まず、蒸気透過で供給流を (Feed steam) 105 の蒸気、浸透気化では 70 で液相と接触させその後に 105 上記に戻すことで、膜分離特性および安定性の評価を行った。蒸気透過および浸透気化ともに脱水性能は数時間にわたり比較的安定であることが示された。しかし、BTESE 膜および Al-BTESE 膜は VP と比べて浸透気化中はわずかに分離性の減少がみられた。これは、供給液と膜表面が直接接触することで膜が膨潤し、ネットワークが緩んだことで分離性能が低下したことが考えられる。一方、Zr-BTESE 膜は浸透気化中も分離性の低下がみられなかったことから、BTESE ネットワーク内に強固に入り込みことで膜の膨潤を抑制したことが考えられる。本手法による layered-hybrid 膜の安定性および測定の再現性が確認された。

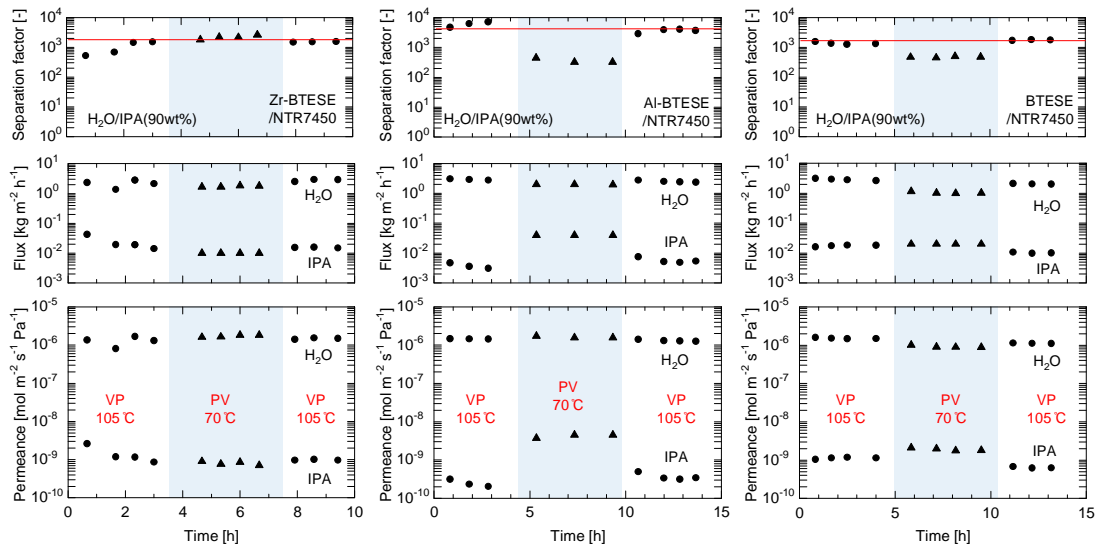


Fig. 3 The time course of VP and PV performance for Zr-BTESE (left), Al-BTESE (middle) and BTESE (right) membranes.

Fig. 4 にドーブ金属種の異なる BTESE/NTR7450 を用いて、H₂O/IPA 混合系の透過実験を行った結果を分離係数と水透過率のトレードオフに示す。NTR 基材のみでは分離係数 800 程度、水透過率 $1.9 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 程度の性能を示した。NTR 上に BTESE をコーティングすることにより分離性の向上(: 4000)および水透過率の減少($P_{\text{H}_2\text{O}}$: $1.9 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$)が確認でき、BTESE 分離層による選択性の発現を確かめることができた。Al をドーブした Al-BTESE/NTR7450 膜は水透過率は維持したまま、分離性の向上(: 8000)が確認できた。一方、Zr-BTESE/NTR7450 膜は Al-BTESE/NTR7450 と同程度の高い分離係数を示しただけでなく、基材と同程度の高い水透過率を有することが示された。リンス Zr-BTESE 膜はリンスによる分離層の薄膜化および基材細孔内へのゾルの浸透の抑制が起こったことで透過抵抗が他の膜の layered-hybrid 膜よりも小さい。したがって、水透過率が増加する高選択透過性(: >10000, $P_{\text{H}_2\text{O}}$: $1.8 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$)を有する layered-hybrid 膜となったことが考えられる。

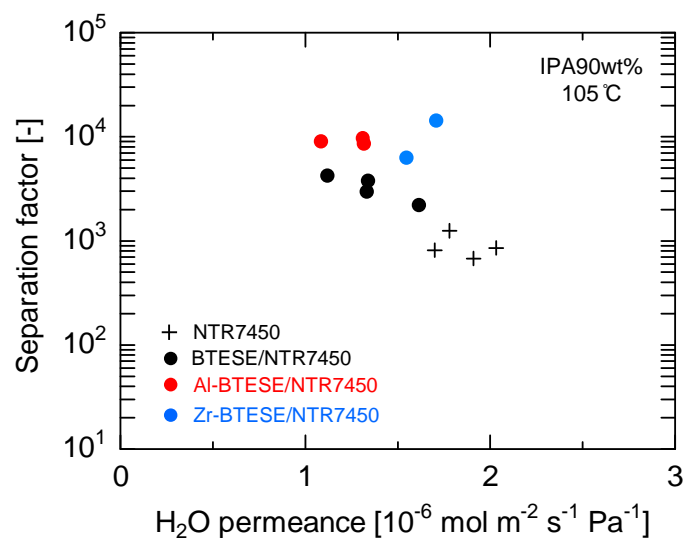


Fig. 4 Trade-off between separation factor and H₂O permeance of NTR7450, BTESE, Al-BTESE and Zr-BTESE membranes for H₂O/IPA.

以上の結果から、本研究では、Al や Zr といった金属イオンをドーピングすることにより、layered-hybrid 膜のアルコール溶液脱水性能の向上が確認でき、H₂O/IPA 混合系の脱水において分離係数は最大で Al-BTESE で 8000 程度、Zr-BTESE で 10000 を超え、セラミック多孔膜を基材として用いたセラミック膜と同程度の性能を有することが示された。また、リンス膜によって作製された Zr-BTESE 膜は分離性能の向上とともに水透過率 $1.8 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ と NTR 基材と同程度の高い水透過率を示し、分離層の透過抵抗がほとんどない薄膜化コーティングも可能となった。

参考論文

- [1] T. Tsuru, Silica-based membranes with molecular-net-sieving properties: development and applications, *J. Chem. Eng.* 51 (2018) 713-725.
- [2] G. Gong, J. Wang, H. Nagasawa, M. Kanezashi, T. Yoshioka, T. Tsuru, Fabrication of a layered hybrid membrane using an organosilica separation layer on a porous polysulfone support, and the application to vapor permeation, *J. Membr. Sci.* 464 (2014) 140-148.
- [3] G. Gong, M. Mamoru, H. Nagasawa, M. Kanezashi, T. Tsuru, Vapor-permeation dehydration of isopropanol using a flexible and thin organosilica membrane with high permeance, *J. Membr. Sci.* 588 (2019) 117226.
- [4] T. Terao, H. Nagasawa, M. Kanezashi, T. Tsuru, Controlled organosilica networks via metal doping for improved dehydration membranes with layered hybrid structures

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Terao Takashi, Nagasawa Hiroki, Kanezashi Masakoto, Yanagishita Hiroshi, Tsuru Toshinori	4. 巻 278
2. 論文標題 Controlled organosilica networks via metal doping for improved dehydration membranes with layered hybrid structures	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Separation and Purification Technology	6. 最初と最後の頁 119561 ~ 119561
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.seppur.2021.119561	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 該当する

〔学会発表〕 計0件

〔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
研究分担者	都留 稔了 (Tsuru Toshinori) (20201642)	広島大学・先進理工系科学研究科(工)・教授 (15401)	

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