

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 15 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2012～2014

課題番号：24246126

研究課題名(和文) Molecular-Net Sievingの提案と超薄膜分離膜の創製

研究課題名(英文) Development of extremely thin Molecular-Net-Sieving membranes

研究代表者

都留 稔了(Tsuru, Toshinori)

広島大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：20201642

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 36,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、膜構成分子の隙間(ネットワーク細孔)を分子篩の細孔として高度制御したMolecular-Net Sieving Technologyを提案し、高選択・高透過性を有する分離膜の創製と学理を明らかとすることを目的とした。まず、新規シリコン系モノマーおよびオリゴマーを調製し、陽電子消滅法により、構造評価とスクリーニングを行い、各種前駆体を用いてMolecular-Net Sieve膜を創製し、膜特性評価を行った。水素透過速度 1×10^{-6} mol m⁻² Pa⁻¹ s⁻¹以上、透過速度比：(水素/プロパン) > 1,000, (水素/SF6) > 10,000を達成した。

研究成果の概要(英文)：A novel concept of Molecular-Net-Sieving (MNS) where space consisting of networks can separate molecules based on the molecular sieving mechanism is proposed for the development of extremely high H₂ permeable membranes. New silicon-based alkoxides and oligomers were prepared, and positron annihilation spectroscopy was applied to evaluate the pore structures. In addition, Molecular-Net-Sieving membranes were prepared from various types of precursors and characterized. Molecular-Net-Sieving membranes were confirmed to show higher hydrogen permeance higher than 1×10^{-6} mol m⁻² Pa⁻¹ s⁻¹, and high separation factors for H₂/propane (>1,000) and H₂/SF₆ (>10,000).

研究分野：分離，膜分離工学，

キーワード：膜分離 Molecular-Net-Sieving シリカ

1. 研究開始当初の背景

シリカなどのセラミック材料を含む無機膜は優れた機械的強度・耐熱性・耐溶剤性を有することから、多孔質膜材料として約20年前から研究・開発が開始された。最近では、無機成分に由来する結合エネルギーの大きな共有結合(Si-O結合など)により強固な細孔構造を有するため、無機膜は高分子膜を凌ぐ高い分離性と透過性を示すことが明らかとなっている。申請者の研究グループでは、アモルファス性シリカ、シリカジルコニア複合酸化物、チタニアなどを多孔質分離膜材料として用い、数～数nmの細孔径の精密制御に成功し、高い選択透過性が実現可能なことを明らかとしている。特に、シリカは細孔径制御が可能であり、細孔径3-4のシリカ膜は水素分離に有効であり、水素/窒素選択性(透過速度比)500以上、水素透過速度 $1 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ Pa}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の世界トップレベルの高選択透過性を明らかにしている。細孔径4-5では、二酸化炭素や有機ガス分離に有効であることも明らかとしている。

以上のような研究を通じて、シリカ分離膜の細孔径制御および安定性が極めて重要であると認識している。製膜用シリカゾルは、珪酸エチル($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, TEOS)の加水分解・重縮合によって調製する。ゾル調製条件によって球状コロイドゾルあるいは線状ポリマーゾルとし、多孔質基材へのコーティングによってシリカ膜を得る。細孔はコーティングゾルの隙間として形成されるため、シリカゾルの制御が重要であるが、ゾルサイズの制御は経験的であり、製膜の再現性に乏しいという問題点がある。また、アモルファスシリカネットワークは、Si, O, H からなり2~4のネットワーク間隙を有していると考えられている。ヘリウム(動的分子径2.6)や水素(動的分子径2.89)などの小さな分子はネットワーク間隙からなる細孔を透過可能であり、窒素(動的分子径3.64)などの比較的大きい分子はネットワークを透過できない。分子動力学シミュレーションで求めたシリカネットワークの細孔径分布を示すように、細孔は1~5に存在し、水素と窒素分離には適しているが、水素の動的分子径2.89よりも小さな細孔径が数多く存在していることが明らかである。したがって、シリカ細孔の平均径および細孔径分布を制御することで水素透過速度を格段に高速化できる可能性がある。

2. 研究の目的

本研究では、膜構成分子の隙間(ネットワーク細孔)を分子篩の細孔として高度制御し、超薄膜(50nm以下)製膜した、高選択・高透過性を有する分離膜の創製と学理を明らかとすることで、Molecular-Net Sieving Technology の提案と実

証することを研究目的とする。まず、Molecular-Net-Sievingのための新規シリコン系アルコキシドのモノマーおよびオリゴマーを調製する。陽電子消滅法などにより、各種シリカ膜のMolecular-Net構造の評価とスクリーニングを行い、各種前駆体を用いてMolecular-Net Sieve膜を創製し、膜特性評価を行った。Molecular-Net Sieve膜の目標値として、従来製膜法を大きく凌駕する、水素透過速度 $1 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ Pa}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 以上、透過速度比:(水素/窒素) > 100, (水素/プロパン), (水素/i-ブタン) > 1,000, (水素/ SF_6) > 10,000とする。

3. 研究の方法

(1) 新規シリコン系アルコキシドのモノマーおよびオリゴマーの調製

カゴ型シルセスキオキサンはシロキサン結合を主鎖とするサイコロ状の骨格を有する化合物であり、その分子内に空孔を有し、また、その重合体には分子間で大きな空孔を形成すると予想されることから、この空孔を利用した気体や液体の分離に利用される材料としての期待が高い。また、その側鎖に置換基が導入できれば、物理的な作用に加えて、化学的な選択性を持たした分離用材料が調製できると考えられる。これまでに、カゴ型シルセスキオキサン重合体を用いたガス分離用セラミック膜の調製と評価を行っていることから、新しい構造と反応性を付加した新規分離用材料の調製を検討した。トリクロロシランからヒドリド基を有するカゴ型シルセスキオキサン(T_8^{H})を合成する。これと水の反応により重合体を得る。さらに、アリル(ジメチル)アミンとのヒドロシリル化またはジフェニルアミンとの反応により、アミノ基を側鎖とする重合体を合成する。

一方、水ガラスを塩酸で中和してテトラヒドロフランに抽出してケイ酸のテトラヒドロフラン溶液とし、ここに水酸化テトラメチルアンモニウムを加えることにより Q_8^{TMA} を得、引続いてクロロ(ジメチル)シランと反応することにより Q_8^{DMS} を得た。この Q_8^{DMS} を水またはジフェニルシランジオールと反応することにより重合体を合成した。(図1)

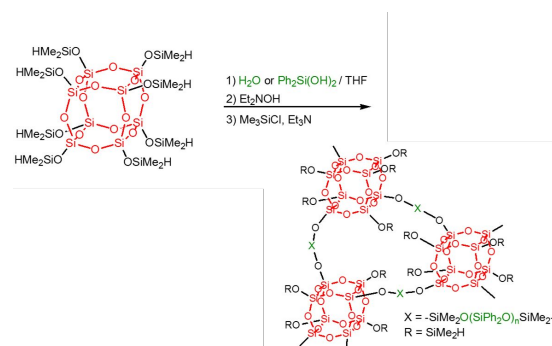


図1 Q_8^{DMS} を用いる POSS ポリマーの合成

(2) 各種シリカ膜の Molecular-Net 構造の評価
シリカ系薄膜中のサブナノ～ナノスケール細孔の信頼性の高い構造解析及び分離機構の分子レベルでの解明を実現するためにフロー型蒸気吸着分光解析(フローEP)法及び陽電子消滅法による高感度細孔評価技術を開発するとともに新規開発分離膜の細孔構造解析に適用して分子選択性との関係を調べた。

(3) 製膜, および膜特性評価

EtOH 溶媒中に, 図2に示した各種架橋型アルコキシド BTESE, BTMSH, BTESO, BTESB 及び BTESButadiyne を加え, さらに触媒である HCl を所定量加え,

加水分解・縮重合させることで, オルガノシリカゾル (5wt%) を作製した。水モル比 (H₂O/アルコキシド) は 6~240 とした。ゾル調製を酸性下で行った acid ゾルと, pH を酸性からアルカリ性に変化させ再び酸性に戻す pH swing ゾルを調製した。

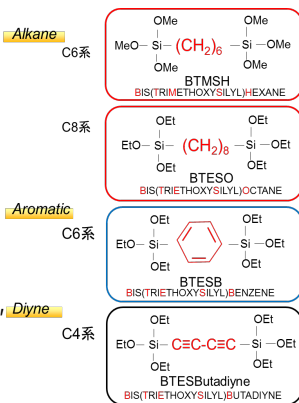


図2 オルガノシリカ膜製膜に用いた各種前駆体

平均細孔径が 1 nm 程度の SiO₂-ZrO₂ 中間層 (基材: -Al₂O₃ 多孔質管 外径 3 , 細孔径 150 nm あるいは外径 10 , 細孔径 1 μm) に塗付し, N₂ 雰囲気下 200 300 で焼成した。純ガス透過性は (He, H₂, N₂, CF₄, SF₆) を用いて 50 ~ 200 で評価した。

4. 研究成果

(1) 新規シリコン系アルコキシドのモノマーおよびオリゴマーの調製

構造化アルコキシドとして, ポリヘドラルオクタシルセスキオキサン (POSS) 重合体を合成した。T₈^H の脱水素反応により重合体を合成し, 未反応で残存するヒドロシリル基にジメチルアミンをヒドロシリル化することにより, ジメチルアミノ基を側鎖とする POSS 重合体を得た。この反応ではアミノ基を側鎖とする POSS 重合体の合成を試みたところ, 反応後に溶媒を留去して濃縮するときゲルを生成した。これはジメチル(プロピル)アミノ基が塩基として作用し, POSS 重合体の脱水素反応を促進したためと考えられる。一方, POSS 重合体とジフェニルアミンを反応してジフェニルアミノ基を側鎖とする POSS を合成した。この化合物は加水分解性が高く安定性が低いが, 不活性雰囲気ですばやく操作を行うことによりジフェニルアミノ基を置換した POSS 重合体の合成に成功した。

T₈^H は合成時の収率が低く, また, どの重合反応の制御が難しいことから, 安定的に, 再現性良く POSS 重合体を合成することが難しい。そこで, T₈^H と似た構造を有し, 大量に, かつ, 安価に合成できる原料として, T₈^H のヒドリド基の代わりにジメチルシロキシ基が置換した Q₈^{DMS} の合成と利用を試みた。

Q₈^{DMS} は水と反応することにより重合体を生成した。この重合体はカゴ型のオクタシルセスキオキサンの構造がテトラメチルジシロキシ基で連結した構造をしていると考えられる。また, ジフェニルシランジオールと反応することにより, テトラメチル(ジフェニル)トリシロキシ基をリンカーとすし, 中程度の分子量を有する POSS 重合体を得た。これはジフェニルシランジオールが一官能性の化合物として作用し, 未反応のシラノールで修飾された POSS 誘導体が生成したことによると考えられたので, POSS の添加方法を変更し, POSS を半分ずつ 2 回に分けて反応させることにより高分子量体を得た。この方法により, 安定的にカゴ型構造をシロキサンで連結した POSS 重合体を安定的に合成することに成功した。

(2) 各種シリカ膜の Molecular-Net 構造の評価

正ケイ酸エチルとヘキサメチルジシロキサンを用いてプラズマ化学気相堆積(CVD)法により作製した細孔サイズを制御した有機シリカ複合薄膜中の陽電子の消滅プロセスを調べるとともに, フローEP法を適用して開放細孔解析を試みた。その結果, 低速陽電子消滅ガンマ線ドブラー測定により550 焼鈍に伴う細孔周辺の化学構造変化による陽電子パラメータ変化を観測した。薄膜中の細孔周辺の化学構造変化を陽電子消滅パラメータで評価できることを明らかにし, 陽電子消滅法を応用して, 細孔サイズに加え, より詳細な細孔構造評価を実現するとともに, 高感度フローEP法の結果と関連させることによる細孔計測技術の高度化に道筋をつけることができた。さらに, 大気低速PALSを活用して閉鎖細孔と開放細孔の各構造状態を評価するための手法を開発した。本手法により気体吸着時のマイクロ多孔質シリカCVD膜中の平均細孔サイズの解析を試みた(図3)。マイクロ多孔質薄膜の細孔構造評価では, 水蒸気やメタノールなど低分子プローブを用いることにより精度よく解析できることを示す

と共に, PALSと補完的な解析を行うことで詳細な描像を得ることに成功した。

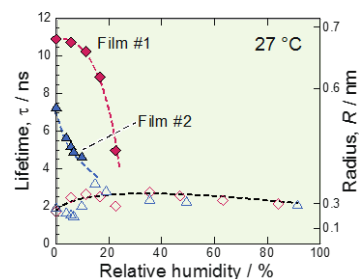


図3 空隙率の異なる多孔質CVD膜の細孔サイズの相対湿度依存性。

(3) 製膜, および膜特性評価

BTESE 膜の製膜条件の検討

図 4 にシリコンウェハー上にコーティングし, 100°C で乾燥させた BTESE ゲルの FITR スペクトルを示す. $H_2O/BTESE$ 比の増大とともに, シロキサン結合(Si-O-Si), および橋かけ部に起因すると考えられる $-CH_2-$ のピークに比べ, 加水分解反応を起こすエトキシ基に起因すると考えられるメチル基 (CH_3-) のピークが相対的に小さくなった. これより $H_2O/BTESE$ 比が大きいと加水分解・縮重合が促進され, シラノール基密度が増大したと考えられる.

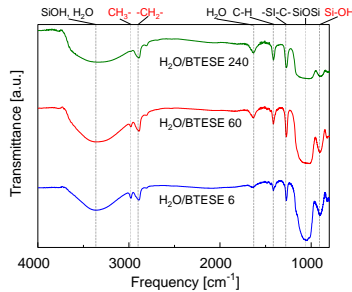


図 4 異なる水モル比の FTIR

図 5 に BTESE 膜における H_2 透過率と H_2/N_2 , H_2/TOL 選択性の関係を示す. BTESE 膜は $1 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$ 以上の極めて高 H_2 透過性を示した. $H_2O/BTESE$ 比を 6 から 240 に増大させると, H_2 透過率はやや減少したが H_2/N_2 選択性は 10 倍から 40 倍, H_2/TOL 選択性は 30 倍から 10,000 倍以上に向上した. これは

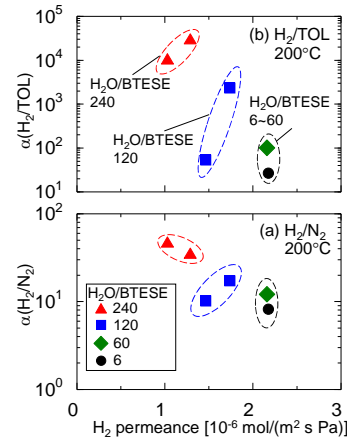


図 5 異なる水モル比の FTIR

$H_2O/BTESE$ 比の増大によりシラノール基密度が増大し, さらにシラノール基が縮重合・焼成によりシロキサン結合を形成するため膜の細孔構造が緻密化したためと考えられる. また各 $H_2O/BTESE$ 比においてあ

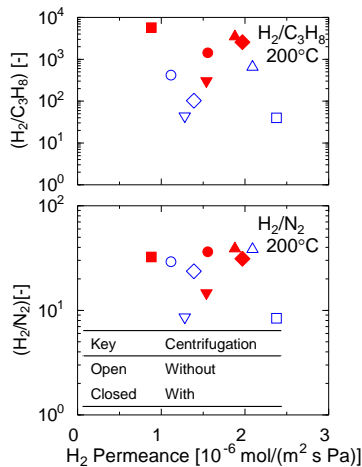


図 6 遠心分離前後の BTESE ゼルでの膜透過特性

る程度の膜性能の再現性が確認できた.

図 6 に遠心分離前後のゼルをコーティングした膜における H_2 透過率と H_2/N_2 , H_2/C_3H_8 選択性の関係を示す. 遠心分離前のゼルをコーティングした膜では H_2/N_2 選択性は 9.30 倍, H_2/C_3H_8 選択性は 40.700 倍を示した. 遠心分離後のゼルをコーティングした膜は遠心分離前のゼルをコーティングした膜と比較し, 同等の H_2 透過率を示したが, H_2/N_2 はわずかに向上し, H_2/C_3H_8 は 1,000 倍以上に大きく向上した. これはゼルの遠心分離により 100 nm 以上のゼルが分離され膜ピンホールの形成が抑制されたためと考えられる.

架橋基の透過特性に及ぼす影響

図 7 に横軸に架橋基の炭素数をとり, 縦軸に He/N_2 選

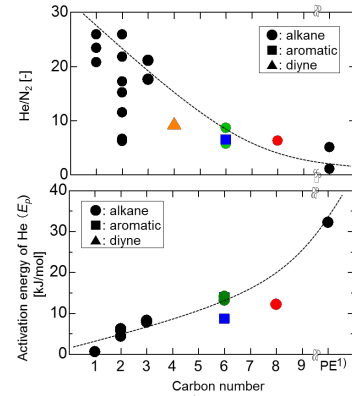


図 7 He/N_2 および He 透過活性化エネルギーの架橋炭素数依存性

透過率の活性化エネルギーを示す. He/N_2 選択性は, C1 (BTESM) で 25 倍程度であったが, 架橋基の炭素数の増加とともに C8 (BTESO) で 7 倍程度を示した. 一方, He 透過率の活性化エネルギーは, C1 (BTESM) で 1 kJ/mol 程度であったが, C8 (BTESO) で 10 kJ/mol 程度まで上昇した. 架橋基の炭素数が増加すると, He/N_2 選択性と透過率の活性化エネルギー共に polyethylene (PE) 膜に漸近する傾向を示した. 窒素吸着法による各種シリカ粉体の細孔評価では, 有機架橋基 C2 (BTESE) の BET 比表面積が $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度で多孔体であるのに対して, C6 (BTMSH) と C8 (BTESO) は 1 m^2 以下であり, 液体窒素温度では N_2 がアクセスできる細孔が存在しないことが示された. 以上より, オルガノシリカ膜は, 架橋基が C1 (BTESM), C2 (BTESE) ではシリカ成分が支配的な膜特性を示すが, 有機架橋基の炭素数が増加すると, 架橋基の有機成分が支配的な膜透過特性に遷移していくことが示された.

(4) まとめ

以上のように, 膜構成分子の隙間(ネットワーク細孔)を分子篩の細孔として高度制御し, 超薄膜 (50nm 以下) 製膜した, 高選択・高透過性を有する分離膜の創製と学理を明らかとすることで, Molecular-Net Sieving Technology の提案し, 実

証することができた。水素透過速度 1×10^{-6} mol $m^{-2} Pa^{-1} s^{-1}$ 以上, (水素/SF₆) > 10,000 を達成し, 国内外へのインパクトは極めて大きい。架橋基の影響を検討したところ, 架橋基の単相数 $n=6$ や 8 では透過特性や窒素吸着実験から判断したところ, ネットワークサイズは大きくなるわけではなく, 架橋基が折れ曲がっていることが明らかとなった。Molecular-Net 構造を細孔径 0.3nm から 1nm レベルまで実現するために, より剛直性が高い架橋基 R の橋架けアルコキシドを調製し, 製膜に用いる必要がある。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 28 件)

1. J. Ohshita, H. Muragishi, K. Yamamoto, M. Kanezashi, T. Tsuru, Preparation and separation properties of porous norbornane-bridged silica membrane, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 73 (2015) 365-370, 査読有, DOI 10.1007/s10971-014-3542-y
2. H. Nagasawa, T. Niimi, M. Kanezashi, T. Yoshioka, T. Tsuru, Modified gas-translation model for prediction of gas permeation through microporous organosilica membranes, *AIChEJ*, 60 (2014) 4199-4210, 査読有, DOI: 10.1002/aic.14578
3. T. Niimi, H. Nagasawa, M. Kanezashi, T. Yoshioka, K. Ito, T. Tsuru, Preparation of organic-inorganic hybrid silica membranes of catalytic membrane reactors for dehydrogenation of methylcyclohexane, *J. Membr. Sci.*, 455(2014)375-383, 査読有, DOI: 10.1016/j.memsci.2014.01.003
4. G. Gong, J. Wang, H. Nagasawa, M. Kanezashi, T. Tsuru, Synthesis and characterization of a layered-hybrid membrane consisting of an organosilica separation layer on a polymeric nanofiltration membrane, *J. Membr. Sci.* 472(2014)19-28, 査読有, doi:10.1016/j.memsci.2014.08.030
5. M. Kanezashi, H. Sasaki, T. Yoshioka, T. Tsuru, Preparation and gas permeation properties of thermally stable organosilica membranes derived by hydrosilylation, *J. Mat. Chem. A*, 2(2014) 672-680, 査読有, DOI: 10.1039/C3TA13551A
6. R. Xu, S. M. Ibrahim, M. Kanezashi, T. Yoshioka, K. Ito, J. Ohshita, T. Tsuru, New insights into microstructure-separation properties of organosilica membranes with ethane, ethylene and acetylene bridges, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6 (2014) 9357-9364, 査読有, DOI: 10.1021/am501731d
7. X. Ren, K. Nishimoto, M. Kanezashi, H. Nagasawa, T. Yoshioka, T. Tsuru, CO₂ permeation through organic-inorganic hybrid silica membranes in the presence of water vapor, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 6113-6120, 査読有, DOI: 10.1021/ie404386r
8. S. Ibrahim, R. Xu, H. Nagasawa, A. Naka, J. Ohshita, T. Yoshioka, M. Kanezashi, T. Tsuru, Insight of pore tuning of Triazine-based nitrogen-rich organoalkoxysilanes membrane for water desalination, *RSC Advances* 4(2014)23759-23769, 査読有, DOI: 10.1039/C4RA02772H
9. M. Kanezashi, S. Miyauchi, H. Nagasawa, T. Yoshioka, T. Tsuru, Gas permeation properties through Al-doped organosilica membranes with controlled network size, *J. Membr. Sci.* 466(2014)246-252, 査読有, doi:10.1016/j.memsci.2014.04.051
10. G. Gong, J. Wang, H. Nagasawa, M. Kanezashi, T. Yoshioka, T. Tsuru, Fabrication of hybrid silica separation layer on porous polysulfone support and application of the multi-layer structured composite membrane to vapor permeation, *J. Membr. Sci.*, 464 (2014) 140-148, 査読有, doi:10.1016/j.memsci.2014.04.015
11. S. Ibrahim, Rong Xu, H. Nagasawa, A. Naka, J. Ohshita, T. Yoshioka, M. Kanezashi, T. Tsuru, A Closer Look at the Development and Performance of Organic/Inorganic Membranes Using 2,4,6-tris[3(triethoxysilyl)-1-propoxyl]-1,3,5-triazine, *RSC Advances* 4(2014)12404-12407, 査読有, DOI: 10.1039/C3RA41971A
12. H. Nagasawa, T. Minamizawa, M. Kanezashi, T. Yoshioka, T. Tsuru, High temperature stability of PECVD-derived organosilica membranes deposited on TiO₂ and SiO₂-ZrO₂ intermediate layers using HMDSO/Ar mixture, *Sep. Purif. Technol.* 121(2014)13-19, 査読有, doi:10.1016/j.seppur.2013.10.042
13. Preparation and properties of a fullerene/polysilsesquioxane hybrid from chemically modified fullerene and polymethoxysilsesquioxane", T. Gunji, K. Hiramata, S. Tsukada, Y. Abe, *J. Sol-Gel Sci. & Tech.* 72, 80-84 (2014). (査読有) DOI 10.1007/s10971-014-3413-6
14. Unexpected formation of 2-amino-(1-(2-nitrophenylsulfanyl)azulene by the reaction of 2-aminoazulene with 2-nitrobenzenesulfonyl chloride", H. Nakagawa, S. Tsukada, N. Abe, T. Gunji, *Heteroatom Chem.* 25, 389-395 (2014). (査読有) doi/10.1002/hc.21173/
15. K. Ito, N. Oshima, A. Yabuuchi, B. E. O'Rourke, Nanohole formation in TEOS-HMDSO hybrid CVD films elucidated by positron beams, *J. Phys.: Conf. Ser.*, 505(2014)012022, 査読有, doi:10.1088/1742-6596/505/1/012022
16. G. Li, T. Niimi, M. Kanezashi, T. Yoshioka, T. Tsuru, Equilibrium shift of methyl-cyclohexane dehydrogenation in a thermally stable organosilica membrane reactor for high-purity hydrogen production, *J. Hydrogen Energy* 38(2013) 15302-15306, 査読有, DOI: 10.1016/j.memsci.2014.01.003
17. G. Li, K. Yada, M. Kanezashi, T. Yoshioka, T. Tsuru, Methylcyclohexane dehydrogenation in catalytic membrane reactors for efficient hydrogen production, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52(2013)13325-32, 査読有, DOI: 10.1021/ie401306q
18. M. Kanezashi, T. Sasaki, H. Tawarayama, T. Yoshioka, T. Tsuru, Hydrogen permeation properties and hydrothermal stability of sol-gel-derived amorphous silica membranes

- fabricated at high temperatures, *J. Am. Ceramic Soc.* 96 (2013) 2950-2957, 査読有, DOI: 10.1111/jace.12523
19. R. Xu, M. Kanezashi, H. Nagasawa, T. Yoshioka, T. Okuda, J. Ohshita, T. Tsuru, Tailoring the affinity of organosilica membranes by introducing polarizable ethenylene bridges and aqueous ozone modification, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5(2013) 6147-54, 査読有, DOI: 10.1021/am401056a
20. M. Kanezashi, D. Fuchigami, T. Yoshioka, T. Tsuru, Control of Pd dispersion in sol-gel derived amorphous silica membranes for hydrogen separation, *J. Membr. Sci.* 439 (2013) 78-86, 査読有, DOI:10.1016/j.memsci.2013.03.037
21. J. Wang, M. Kanezashi, T. Yoshioka, K. Ito, T. Tsuru, Pervaporation performance and characterization of organosilica membranes with tuned pore size by solid-phase HCl post-treatment, *J. Membr. Sci.* 441(2013)120-128, 査読有, DOI: 10.1016/j.memsci.2013.03.038
22. R. Xu, J. Wang, M. Kanezashi, T. Yoshioka, T. Tsuru, Reverse osmosis performance of organosilica membranes and comparison with the pervaporation & gas permeation properties, *AIChEJ.* 59 (2013) 1298-1307, 査読有, DOI: 10.1002/aic.13885
23. T. Gunji, T. Tozune, H. Kaburaki, K. Arimitsu, Y. Abe, Preparation of co-polymethyl(alkoxy)siloxanes by acid-catalyzed controlled hydrolytic copolycondensation of methyl(trialkoxysilane and tetraalkoxysilane, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 51(2013)4732-4741, 査読有, DOI: 10.1002/pola.26904
24. T. Imai, Y. Abe, K. Nishio, R. Tamura, H. Shibata, T. Kineri, S. Tsukada, T. Gunji, Preparation of polymer-protected NiMoPt alloy nanoparticles that are dispersible in water over a wide pH range by a hot-soap method and ligand exchange reaction, *Polym. J.*, 45, 993-996 (2013), 査読有, DOI: 10.1038/pj.2013.9
25. K. Ito, H. Hagiwara, Y. Kobayashi, Effect of hydrophilicity of the sidechains on the amorphous structure of polypropylene derivatives studied by positronium lifetime measurements, *Mater. Sci. Forum*, 733(2013)159-162, 査読有, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.733
26. Preparation of co-polymethyl(alkoxy)siloxanes by acid-catalyzed controlled hydrolytic copolycondensation of methyl(trialkoxysilane and tetraalkoxysilane, T. Gunji, T. Tozune, H. Kaburaki, K. Arimitsu, and Y. Abe, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 51, 4732-4741 (2013). (査読有), DOI: 10.1002/pola.26904
27. "Preparation of platinum nanoparticles that are dispersible in water over a wide pH range", T. Imai, Y. Abe, K. Nishio, R. Tamura, H. Shibata, T. Kineri, and T. Gunji, *Polym. J.*, 45, 540-544 (2013). (査読有), DOI: 10.1038/pj.2012.173
28. "Preparation of polymer-protected NiMoPt alloy nanoparticles dispersible in water over a

wide pH range by a hot-soap method and ligand-exchange reaction", T. Imai, Y. Abe, K. Nishio, R. Tamura, H. Shibata, T. Kineri, S. Tsukada, and T. Gunji, *Polym. J.*, 45, 993-996 (2013). (査読有)doi:10.1038/pj.2013.9

[学会発表] (計65件)

1. T. Tsuru, Silica-based Catalytic Membrane Reactors for Energy Carrier Systems, International Congress on Membranes and Membrane Processes, 2014/07/20-25, Keynote, Suzhou, China
2. T. Tsuru, Nano/subnano-tuning of microporous membranes and pore-size evaluation by nanoporometry and normalized Knudsen-based permeance, International Conference on Inorganic Membranes, 2014/07/6-9, Brisbane, Australia (Plenary)
3. T. Tsuru, Development of Silica-based Membranes for Application to Energy Carrier Systems, The 38th International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites, 2014/01/26-31, Daytona beach, USA (Keynote)
4. T. Tsuru, Hybrid Membranes for Improved Molecular Separation in Gas and Liquid-Phase, in Plenary: Advanced Separations for Sustainability, AIChE Annual Meeting, 2013/11/04, San Francisco (USA)
5. T. Tsuru, Pore-size evaluation of nano/subnano-porous membranes and preparation of amorphous silica membranes with zeolite-like pore structure, The 15th Asian Chemical Congress, 2013/08/23, Singapore

6. 研究組織

(1)研究代表者

都留 稔了 (TOSHINORI TSURU)
広島大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号: 20201642

(2)研究分担者

郡司 天博 (GUNGI TAKAHIRO)
東京理科大学・理工学部・教授
研究者番号: 20256663
伊藤 賢志 (ITO KENJI)
独立行政法人産業技術総合研究所・計測標準研究部・研究室長
研究者番号: 90371020

(3)連携研究者

吉岡 朋久 (YOSHIOKA TOMOHISA)
広島大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号: 50284162
金指 正言 (KANEZASHI MASAKOTO)
広島大学・大学院工学研究院・助教
研究者番号: 10467764