

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 4 月 15 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560924

研究課題名(和文) シリカネットワーク構造制御による超高透過性を有する二酸化炭素分離膜の創製

研究課題名(英文) Development of highly permeable CO<sub>2</sub> separation membranes with controlled amorphous silica network structure

研究代表者

金指 正言 (KANEZASHI, MASAKOTO)

広島大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：10467764

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、従来のシリカ膜では分離が困難であった二酸化炭素分離を目的とした、新規二酸化炭素分離膜を創製するために、シリカネットワークサイズを0.38 nm程度に精密制御した。ネットワークサイズの制御は、Si原子間の有機官能基によるスペーサー法、種々の員環数を有する環状シロキサンをユニットとしてもつ環状アルコキッドを出発原料として制御した。いずれの手法においてもネットワーク制御が可能で、Si<sub>4</sub>員環構造を有するPOSS膜はCO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>高選択透過性を示した。

研究成果の概要(英文)： In this project, sol-gel derived amorphous silica membranes for highly permeable CO<sub>2</sub> separation were developed via controlling the Si precursors, such as organosilica and cyclic siloxane alkoxides. It was found that both method was quite effective to control the silica network size, and polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) membranes fabricated at 550°C showed high CO<sub>2</sub> permeance with CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> selectivity higher than 100 at 100°C.

研究分野：化学工学，膜分離工学

キーワード：ゾル-ゲル法 ガス分離 アモルファスシリカ 細孔径制御 分子ふるい

## 1. 研究開始当初の背景

気体分離膜は、膜構造から多孔質膜と非多孔質膜に、膜材料からは有機膜と無機膜に大別される。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おり、溶媒脱水用ゼオライト膜はすでに実用化されている。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離機構が、分子サイズと膜の細孔径に依存する分子篩である。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モルースであるため、水素やヘリウムなどの小さな気体分子が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-ゲル法でアモルファスシリカ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 and 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。

シリカの開発課題(1)に対して、2002年から2007年3月までの5年間に渡ってNEDOプロジェクト「高温水素分離セラミック膜の開発」において、シリカ膜の課題である高温水蒸気雰囲気における安定性および水蒸気改質反応による水素高効率製造が精力的に研究された。まず、水素やヘリウムなどの分子サイズが小さい分子のみが透過可能な、シリカネットワークの高温水蒸気雰囲気における緻密化を抑制するために、珪酸エチル(TEOS)に金属硝酸塩(Ni, Co, Fe, Al, Zr)を添加することで、様々な金属ドーブシリカコロイドゾルを調製した。調製したゾルにより製膜を行うことで、シリカネットワークに金属酸化物が数Å~数nmレベルで高分散した金属ドーブシリカ膜の作製が可能であることを明確し、Ni, Coドーブシリカ膜において、従来のシリカ水素分離膜と比較し耐水蒸気性が大幅に向上し、シリカネットワーク構造が安定化することを明らかにした(Kanezashi *et al.*, *Trans. MRS of Jpn* **29** (2004) 3267.; Kanezashi *et al.*, *Sep. Sci. Technol.* **40** (2005) 225.; Kanezashi *et al.*, *J. Chem. Eng. Jpn* **38** (2005) 908.; Kanezashi *et al.*, *J. Membr. Sci.* **271** (2006) 86.; Kanezashi *et al.*, *Chem. Commun.* **46** (2010) 6171.)。

一方、水素やヘリウムよりも分子サイズが大きい、二酸化炭素やメタンなどの無機ガス分離およびC2~C4の有機ガス分離に関しては十分な選択透過性能が再現よく得られているとは言えない。これは、水素やヘリウムよりも分子サイズが大きい分子はシリカネットワークの空隙を透過できないため、シリカゾルを焼成する製膜過程において残存した、粒界細孔を透過するためである。これら粒界細孔の大きさは、コーティングゾルの大

きさや粒径分布、焼成条件(温度、時間、雰囲気)に大きく依存するため、数Åレベルで精密制御することは困難である(Iler, "The Chemistry of Silica, Solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry", John Wiley & Sons, 1979)。

シリカの開発課題の(2)に対して、シリカネットワークサイズをルースに制御するために、シリカ前駆体に注目し、bis(triethoxysilyl)ethaneのように、Si原子間に有機官能基を有する"bridged"アルコキシドを用い、シリカネットワークサイズを制御する"Spacer"法を世界に先駆けて提案した(Kanezashi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009) 414.; Kanezashi *et al.*, *J. Membr. Sci.* **348** (2010) 310.)。BTESE膜は、TEOS膜よりも一桁高い水素透過率( $\sim 1 \times 10^{-5} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ )を示し、 $\text{H}_2$ と分子サイズが大きい $\text{SF}_6$ (動的分子径: 0.55 nm)において1,000以上の選択性を示したが、 $\text{H}_2/\text{N}_2$ 選択性は10程度であった。以上の研究成果より、Si間の有機官能基のサイズや形状によって、分離対象に応じてアモルファスシリカネットワークサイズを0.3~0.5 nmに精密制御できる可能性が明らかになっている。

## 2. 研究の目的

本研究では、従来のシリカ膜では分離が困難であった二酸化炭素分離を目的とした、新規二酸化炭素分離膜を創製し、開発目標を、室温~300において $\text{CO}_2$ 透過率 $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 、 $\text{CO}_2$ (動的分子径: 0.33 nm)/ $\text{CH}_4$ (動的分子径: 0.38 nm)選択性100以上とした。具体的には、下記に示す2つの手法により、シリカネットワークサイズを0.38 nm程度に精密制御した。これは、既に研究実績がある(a)"Spacer"法で、Si原子間の有機官能基により、ネットワークサイズを制御、および(b)種々の員環数を有する環状シロキサンをユニットとしてもつ環状アルコキシドを出発原料として、シリカネットワークを設計し、分子ふるい膜を創製した。

## 3. 研究の方法

### 3.1 ポリマーゾル調製および製膜

Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)ポリマーは、POSS ( $\text{HSiO}_{3/2}$ )<sub>8</sub>の脱水素重合反応により調製した。所定量のPOSS (0.3 g)とイオン交換水をベンゼンとテトラヒドロフラン(THF)の混合有機溶媒(70 ml)に溶解させ、脱水素触媒であるN,N-diethylhydroxylamine (1  $\mu\text{l}$ )を滴下し、0°Cで90分反応させた。

多孔質 アルミナ管外表面に アルミナ微粒子の担持、焼成を数回行い、シリカ-ジルコニア(Si/Zr = 1)コロイドゾルをコーティングし、平均細孔径が数nm程度の間層を形成した。その後POSSポリマーゾルをコーティングし、300-550°Cで焼成しPOSS

膜を製膜した。

### 3.2 気体透過実験

作製したシリカ系膜の気体透過特性を、100-550°C の温度範囲で測定した。測定ガスは、He, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, SF<sub>6</sub> とした。測定ガスは、ガスシリンダー出口圧力をレギュレーターによって 200-500 kPa に調整後、無機ガス・有機ガス専用の乾燥管を通すことにより、測定ガス中の水分を除去し、マスフローコントローラーにより流量調整を行ない、膜モジュールに一定流量供給した。供給側（分離膜外側）の圧力は、膜モジュール出口の圧力調整弁により調節し、透過側（膜内側）は大気開放とした。分離膜を透過するガス流量は、石鹸膜流量計により測定した。

### 4. 研究成果

まず、焼成温度が膜の細孔径分布に及ぼす影響について検討した。図 1 に 200°C における 300 焼成 POSS 膜, 550 焼成 POSS 膜の透過率の分子径依存性を示す。POSS 膜は焼成温度により、透過率の分子径依存性が大きく変化することが明らかになった。

550 焼成膜では、分子径の小さい He 透過率 (0.26 nm) が H<sub>2</sub> 透過率 (0.289 nm) よりも大きくなり、分子ふるい効果が強くなった。200°C における H<sub>2</sub> 透過率は、TEOS 膜の 5 倍以上の  $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 、H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 透過率比は 1,000 程度を示した (SF<sub>6</sub> 透過率 <  $10^{-10} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ )。水素選択性から予想される膜の平均細孔径は、300 焼成 POSS 膜が 550 焼成 POSS 膜よりも大きくなると考えられる。

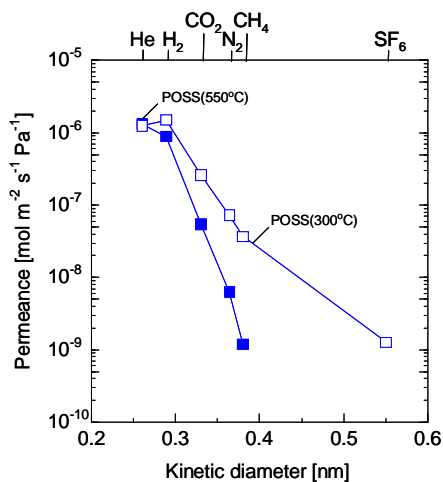


図 1 焼成温度 (300, 550) の異なる POSS 膜の 200°C における透過率分子径依存性。

図 2 に POSS によるアモルファスシリカネットワーク構造形成模式図を示す。POSS を用いネットワークを形成させた場合、POSS 内の細孔は He の分子サイズよりも小さく、気体分子は、POSS と POSS がシロキサン結合でつながった Intercubic pore を透過していると考えられる。高温で焼成することで、Si-OH 基の縮合反応が進行し、平均細孔径が小さくなったと考えられる。

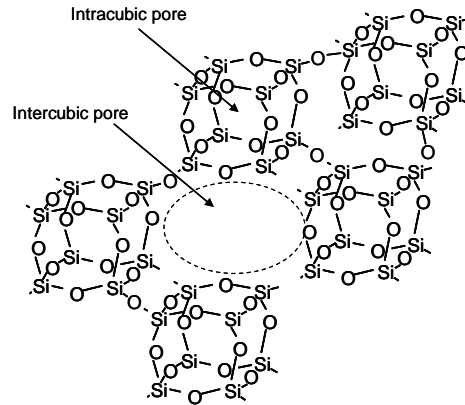


図 2 POSS によるアモルファスシリカネットワーク構造形成模式図。

図 3 に 550 焼成 POSS 膜の透過率の温度依存性を示す。シリカとの親和性が強い CO<sub>2</sub> は表面拡散的な透過傾向を示したが、He, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> は温度の増加に伴い透過率が増加する活性化傾向を示した。従来の TEOS 膜では、膜の細孔構造がシリカネットワークとゲル粒界細孔の二元細孔構造から形成されていると考えられており、シリカネットワークでは、H<sub>2</sub>, He などの分子径の小さいガスが活性化拡散により透過することができるが、比較的分子径の大きな N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> などは透過できず、N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> などの分子は Knudsen 拡散により粒界細孔を透過する。そのため、N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> 分子が活性化拡散することはほとんど報告されていない。100°C における CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 透過率比は 20、CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 透過率比は 130 を示し、高 CO<sub>2</sub> 選択透過性を有するシリカ系膜の製膜が可能であった。

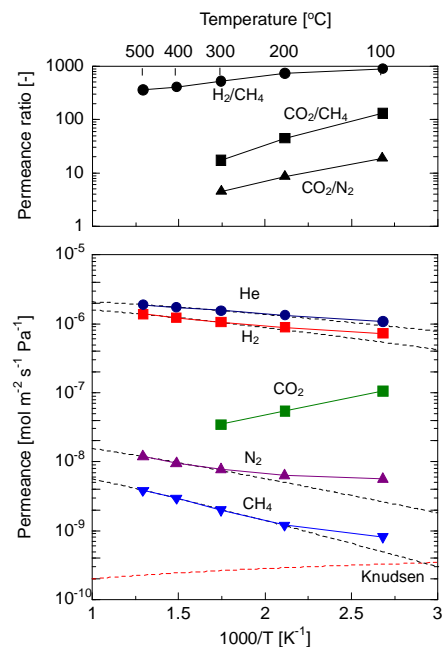


図 3 550 焼成 POSS 膜の透過率温度依存性。

POSS 膜の He, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> の透過の活性化

エネルギーを修正 GT モデル式により算出した (Lee *et al.*, *AIChE J.* **57** (2011) 2755.)。その結果, He: 6.36 kJ mol<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>: 7.73 kJ mol<sup>-1</sup>, N<sub>2</sub>: 11.2 kJ mol<sup>-1</sup>, CH<sub>4</sub>: 14.6 kJ mol<sup>-1</sup> となり, 分子径が大きくなるにつれて活性化エネルギーが大きくなった。高温で焼成した POSS 膜は, TEOS 膜と比較してピンホールフリーで細孔径分布がシャープ (均一細孔) になる可能性が示された。

表 1 に無機膜における CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 透過特性を示す。CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分離に適したチャンネルサイズを有する DDR 型ゼオライト SAPO34 膜は 25 において, 高 CO<sub>2</sub> 選択透過性を示した。550 焼成 POSS 膜は, ネットワークを形成する最少ユニットが均一になることで, 平均細孔径が 0.4 nm 程度で, 100 において, 同様なチャンネルサイズを有する DDR 型ゼオライト膜と同様な CO<sub>2</sub> 選択透過性 (CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> > 100) を示した。

表 1 無機膜 (DDR ゼオライト, SAPO-34, カーボン, POSS) における二酸化炭素分離特性。

| T [°C]      | Membrane     | CO <sub>2</sub> permeance [10 <sup>-7</sup> mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> Pa <sup>-1</sup> ] | CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> ratio [-] | Reference        |              |
|-------------|--------------|--|--|------------------|--------------|
| 100         | POSS (550°C) | 1.1  | 131  | Kanezashi (2012) |              |
|             |              | 3.7  | 67   |                  |              |
|             |              | 1.0  | 68   |                  |              |
|             |              | 3.1  | 64   |                  |              |
|             | SAPO-34      | 0.6  | 12   | Noble (2000)     |              |
|             |              | 0.6  | 18   | Noble (2004)     |              |
|             | DDR zeolite  | 0.8  | 80   | Himeno (2007)    |              |
|             |              | 1.0  | 100  | Kapteijn (2010)  |              |
|             | 25           | SAPO-34  | 1.5  | 20               | Noble (2000) |
|             |              |  | 1.1  | 23               | Noble (2004) |
| DDR zeolite |              | 3.6  | 227  | Noble (2008)     |              |
|             |              | 2.9  | 422  | Himeno (2007)    |              |
|             |              | 3.3  | 183  |                  |              |
|             |              | 0.8  | 400  | Kapteijn (2010)  |              |
| 4.4         |              | 600  |  |                  |              |
| Carbon      |              | 0.026  | 127  | Yoshimune (2000) |              |
|             |              | 0.068  | 102  |                  |              |

## 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)

[雑誌論文] (計 12 件)

1. M. Kanezashi, T. Sasaki, H. Tawarayama, H. Nagasawa, T. Yoshioka, K. Ito, T. Tsuru, "Experimental and theoretical study on small gas permeation properties through amorphous silica membranes fabricated at different temperatures," *Journal of Physical Chemistry C* **118** (2014) 20323-20331, 査読有
2. M. Kanezashi, S. Miyauchi, H. Nagasawa, T. Yoshioka, T. Tsuru, "Gas permeation properties through Al-doped organosilica membranes with controlled network size," *Journal of Membrane Science* **466** (2014) 246-252, 査読有
3. X. Ren, K. Nishimoto, M. Kanezashi, H. Nagasawa, T. Yoshioka, T. Tsuru, "CO<sub>2</sub> permeation through hybrid organosilica membranes in the presence of water vapor," *Industrial & Engineering Chemistry Research* **53** (2014) 6113-6120, 査読有
4. H. Nagasawa, T. Niimi, M. Kanezashi, T. Yoshioka, T. Tsuru, "Modified gas-translation model for prediction of gas permeation through microporous organosilica membranes," *AIChE Journal* **60** (2014) 4199-4210, 査読有
5. R. Xu, S. M. Ibrahim, M. Kanezashi, T. Yoshioka, K. Ito, J. Ohshita, T. Tsuru, "New insights into the microstructure-separation properties of organosilica membranes with ethane, ethylene and acetylene bridges," *ACS Applied Materials & Interfaces* **6** (2014) 9357-9364, 査読有
6. M. Kanezashi, S. Miyauchi, H. Nagasawa, T. Yoshioka, T. Tsuru, "Pore size control of Al-doping into bis (triethoxysilyl) methane (BTESM)-derived membranes for improved gas permeation properties," *RSC Advances* **3** (2013) 12080-12083, 査読有
7. T. Yoshioka, M. Kanezashi, T. Tsuru, "Micropore size estimation on gas separation membranes: A study in experimental and molecular dynamics," *AIChE Journal* **59** (2013) 2179-2194, 査読有
8. Y. Ma, H. R. Lee, K. Okahana, M. Kanezashi, T. Yoshioka, T. Tsuru, "Preparation and characterization of methy-modified hybrid silica membranes for gas separation," *Desalination and Water Treatment* **51** (2013) 5149-5154, 査読有
9. R. Xu, M. Kanezashi, T. Yoshioka, T. Okuda, J. Ohshita and T. Tsuru, "Tailoring the affinity of organosilica membranes by introducing polarizable ethenylene bridges and aqueous ozone modification," *ACS Applied Materials & Interfaces* **5** (2013) 6147-6154, 査読有
10. M. Kanezashi, T. Shioda, T. Gunji, T. Tsuru, "Gas permeation properties of silica membranes with uniform pore sizes derived from polyhedral oligomeric silsesquioxane," *AIChE Journal* **58** (2012) 1733-1743, 査読有
11. M. Kanezashi, W. N. Shazwani, T. Yoshioka, T. Tsuru, "Separation of propylene/propane binary mixtures by bis (triethoxysilyl) methane

(BTESM)-derived silica membranes fabricated at different calcination temperatures," *Journal of Membrane Science* **415-416** (2012) 478-485, 査読有

12. J. Wang, G. Gong, M. Kanezashi, T. Yoshioka, K. Ito, T. Tsuru, "Pore-size tuning of highly selective organic-inorganic hybrid silica membranes by solid-phase post treatment at low temperature," *Chemistry Letters* **41** (2012) 1663-1665, 査読有

〔学会発表〕(計8件)

1. 金指正言, "高温焼成によりネットワーク構造を制御したシリカ膜の透過特性," 膜シンポジウム 2014, 2014年11月27日, 神戸大学
2. 宮宇地秀治, 金指正言, "C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>分離のための金属ドーブ有機無機ハイブリッド膜の作製," 化学工学会第46回秋季大会, 2014年9月17日, 九州大学
3. M. Kanezashi, "Pore size control of bis (triethoxysilyl) methane (BTESM)-derived silica membranes for improved propylene/propane separation properties," 10<sup>th</sup> International Congress on Membranes and Membrane Processes (ICOM) 2014, 2014年7月22日, Suzhou, China
4. 金指正言, "高温焼成 SiO<sub>2</sub> 膜の作製と気体透過特性評価," 日本膜学会第36年会, 2014年5月12日, 広島大学
5. 金指正言, "細孔径チューニングした BTESM(ビストリエトキシシリルメタン)膜のプロピレン/プロパン透過特性," 膜シンポジウム 2013, 2013年11月8日, 京都府立医科大学
6. 宮宇地秀治, 金指正言, "ゾル-ゲル法による Al ドーブ有機無機ハイブリッド膜の作製と特性評価," 日本ゾル-ゲル学会第11回討論会, 2013年8月2日, 広島大学
7. M. Kanezashi, "Bis (triethoxysilyl) methane (BTESM)-derived silica membranes with controlled silica network size for propylene/propane separation," 12<sup>th</sup> International Conference on Inorganic Membranes (ICIM12), 2012年7月10日, Enshede, Netherlands
8. M. Kanezashi, "Gas permeation properties of silica membranes for CO<sub>2</sub> separation derived from polyhedral oligomeric silsesquioxane," 7<sup>th</sup> Conference of Aseanian Membrane Society (AMS7), 2012年7月5日, Busan, Korea

〔図書〕(計4件)

1. 金指正言, "ゾル-ゲル法によるシリカ膜の開発と応用技術," エネルギー・化学プロセスにおける膜分離技術, p. 55-64, S&T 出版 (2014)
2. 金指正言, 都留稔了, "ガス分離用多孔質無機膜," ゾル-ゲル法の最新応用と展望, p.286-295, シーエムシー出版 (2014)
3. 金指正言, 都留稔了, "ゾル-ゲル法による多孔質セラミック膜の作製," 最近の化学工学 63「ここまできた膜分離プロセス~基礎から応用」, p.96-106, 三恵社 (2014)
4. M. Kanezashi, "Sol-gel-derived amorphous silica membranes: Design of silica network size and improved hydrothermal stability," *Encyclopedia of Membrane Science and Technology*, Vol. 2, p. 711-734, John Wiley & Sons (2013)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

〔その他〕

該当なし

6. 研究組織

(1)研究代表者

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

(2)研究分担者

該当なし

(3)連携研究者

郡司 天博 (GUNJI TAKAHIRO)  
東京理科大学・理工学部工業化学科・教授  
研究者番号: 20256663