

平成30年6月6日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H02313

研究課題名(和文) シリカ膜のナノチューニングと超薄膜製膜プロセスの確立

研究課題名(英文) Nanotuning of silica-based membranes with thin-film processing

研究代表者

都留 稔了 (Tsuru, Toshinori)

広島大学・工学研究科・教授

研究者番号：20201642

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 34,500,000円

研究成果の概要(和文)：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ナノチューニングし、極めて薄膜(膜厚50nm以下)製膜するMolecular-Net Sievingにより、高選択・高透過性を有する分離膜の製膜学理を研究目的とした。まず、POSS構造を有するアルコキシドの合成、蒸気吸着分光解析法及び陽電子消滅法によるMolecular-Net Sieving材料の特性評価を行った。さらに、sシリカ膜の製膜プロセスと特性評価では、ゾル調製条件の最適化による細孔径制御技術、各種の架橋基を有するアルコキシランによる細孔径制御技術、pH-swing法について検討し、高選択透過性膜の開発が可能となった。

研究成果の概要(英文)：Molecular-Net Sieving where silica network space separates molecules based on the molecular-sieving mechanism was proposed to develop highly permselective membranes. For this purpose, new silicon alkoxides with POSS structures were developed, and the pore structures were evaluated by ellipsometric porosimetry and positron annihilation. Furthermore, pore sizes of silica-based membranes were successfully controlled by optimizing sol preparation condition, and the size of the linking units of bridged alkoxy silanes. In addition, pH swing method was effective to increase permeances.

研究分野：膜分離

キーワード：膜分離 シリカ オルガノシリカ

### 1. 研究開始当初の背景

シリカなどの無機材料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30年前から研究が開始された。近年は大きな共有結合エネルギー (Si-O など) に由来する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。各種の無機材料の中でも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、細孔径 4-5 は二酸化炭素や有機ガス分離に、5-10 ではアルコール水溶液の脱水に有効である。

製膜用シリカゾルは、一般には4個のエトキシド (OEt) を持つ珪酸エチル (Si(OEt)<sub>4</sub>, TEOS) の加水分解・重縮合によって調製されているが、近年では架橋型アルコキシシランによる製膜が注目されている。特に、架橋基が有機基の (EtO)<sub>3</sub>-Si-R-Si (OEt)<sub>3</sub> (R: 架橋基, アルキレン基 C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub> など) は橋架けアルコキシシランの典型例であり、この Si-R-Si 基は加水分解・縮合反応で安定なためシリカネットワークに残存し、架橋基 R でシリカネットワークの細孔制御が可能であることが明らかとなっている。しかしながら、細孔径制御できたのは直鎖上炭素では炭素数 1 と 2 の bis(triethoxysilyl)methane (BTESM) および bis(triethoxysilyl)ethane (BTESE) までであり、化学プロセスでの広範な利用するためにはより大きな分子の分離に適した細孔径制御、および薄膜化による高透過流束化が必要と考えられる。

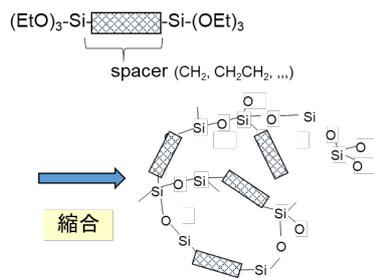


図1 架橋型アルコキシシランによるネットワーク制御

### 2. 研究の目的

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ナノチューニングし、極めて薄膜 (膜厚 50nm 以下) 製膜する Molecular-Net Sieving (図2) により、高選択・高透過性を有する分離膜の製膜プロセスの学理を確立し、化学プロセス強化のためのシリカ膜の実用化を促進することを最終的な研究目的として、以下を具体的な研究目的とした。

#### 構造化アルコキシドの合成

Molecular-Net Sieving 材料の特性評価とスクリーニング

Molecular-Net Sieving 膜の製膜プロセスと特性評価

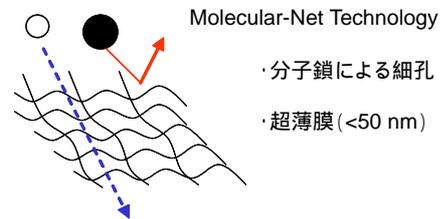


図2 Molecular-Net Sieving の概念

### 3. 研究の方法

#### (1) 構造化アルコキシドの合成

従来のシリカは tetraethoxysilane (TEOS, (Si(OEt)<sub>4</sub>) のゾル・ゲル反応により形成されているが、この方法ではシロキサンが3次元のランダム構造からなるネットワークを形成する。本研究では、Molecular-Net Sieving シリカを開発するために、プレート法により細孔サイズを自在に制御する新しい手法を開発した。そのため、出発原料として構造の明確なかご型構造からなるシルセスキオキサンを用い、各種の構造を有するアルコキシドを有機化学的手法を取り入れて、ゲル前駆体の設計・合成を行った。

#### (2) Molecular-Net Sieving 材料の特性評価とスクリーニング

フロー型蒸気吸着分光解析 (フローEP) 法及び陽電子消滅 (PALS) 法による高感度細孔評価技術により、シリカ系薄膜中のサブナノからナノスケールサイズの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行った。プラズマ誘起化学気相堆積 (PECVD) 法により作製したモデル薄膜の構造解析に EP および PALS を応用するとともに、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検討した。

#### (3) Molecular-Net Sieving 膜の製膜プロセスと特性評価

細孔径制御と製膜プロセスの2点から研究を行った。細孔径制御技術では、各種の架橋基を有するアルコキシシランによる細孔径制御技術、およびゾル調製条件の最適化について検討した。さらに製膜プロセスに関して、コーティングゾルの粒径制御が重要であると考え、pH-swing 法による粒径制御について検討した。

製膜には、平均細孔径 1 nm 程度の SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 中間層 (基材: -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 多孔質管 外径 10 μm, 細孔径 1 μm) にコーティングゾルを塗付し、N<sub>2</sub> 雰囲気下 200~300 °C で焼成した。純ガス透過性は (He, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CF<sub>4</sub>, SF<sub>6</sub>) を用いて 50~200 L/m<sup>2</sup>h で評価した。

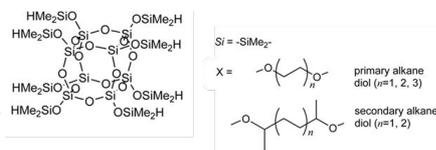
### 4. 研究成果

#### (1) 構造化アルコキシドの合成

かご型シルセスキオキサンには分子内に空孔を有するが、かご型シルセスキオキサンをモノマーとして重合体とすれば、かご型構造の外側にも空孔を作ることができ、その大きさはかご型構造のリンカーにより制御できる。そこで、ヒドリド基を有するかご型シ

ルセスキオキサン( $T_8^H$ )に着目した。この化合物はトリクロロシランから合成するが、塩化水素が大量に発生することから、ハロゲンフリーな新規合成法を検討したところ、トリエトキシシランの加水分解重縮合により選択的に合成できることを見出した。 $T_8^H$ を水、エチレングリコール、2,3-ブタンジオール、ピナコールと反応することによりかご型シルセスキオキサンをアルコキシド構造で連結した重合体を合成することができた。

一方、水ガラスを塩酸で中和後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合成したかご型シルセスキオキサンにクロロ(ジメチル)シランと反応させることにより  $Q_8^{DMS}$  を得た。この  $Q_8^{DMS}$  は  $T_8^H$  より高収率に合成できることから、新たなかご型シルセスキオキサンのモノマーとして期待される。 $Q_8^{DMS}$  を水、エチレングリコール、2,3-ブタンジオール、ピナコールと反応することによりかご型シルセスキオキサンをアルコキシド構造で連結した重合



することができた。また、その重合体をシャーレにキャストして加熱することにより、柔軟な薄膜を調製することができた。(図3)

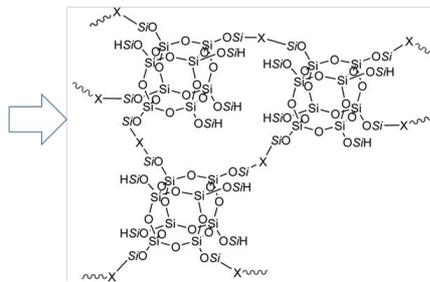


図3 架橋型アルコキシシランによるネットワーク制御

## (2)Molecular-Net Sieving 材料の特性評価とスクリーニング

フローEP 法の更なる高信頼性化をめざし100 nm厚のPECVD シリカ及びシリコン熱酸化膜のメタノール吸着等温線の測定を試み、得られた結果を PALS 法による細孔構造と比較した。PALS の結果から PECVD シリカ膜及びシリコン熱酸化膜はそれぞれ 0.62nm と 0.45nm の細孔径を有することがわかった。そして、フローEP 法によるメタノール吸着等温線からはPECVD シリカ膜でのみ1%程度の開放ミクロ孔が観測できた。この結果から、(1)少なくともプローブ分子よりも大きい細孔を分析できること、(2)1%程度の低空隙率であっても高感度解析できること、をそれぞれ示すことができた。

PECVD 成膜の前駆体である TEOS と酸素の混合比を変化させ作製した、屈折率が 1.45 から 1.40 の範囲の PECVD シリカ膜(厚さ 400 nm)の細孔構造を解析した。その結果、

吸着量すなわち開放空隙率および細孔サイズがプロセスパラメータ(TEOS 流量)に相関することを明らかにできた(図4)

さらに、これら PECVD シリカ膜の 550 熱焼および経時の効果を調べた結果、サブナノ細孔の開孔率と大きさが同時に変化することを明らかにした。以上の結果から、成膜プロセスパラメータと後処理による細孔構造の制御と経時安定性に関する知見を得ることができた。

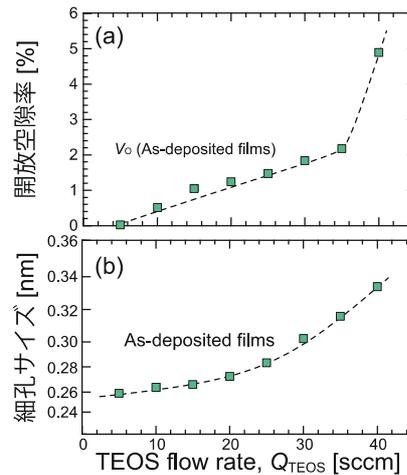


図4シリカ PECVD 薄膜の開孔空隙率と細孔サイズの TEOS 前駆体流量依存性

## (3)Molecular-Net Sieving 膜の製膜プロセスと特性評価

細孔径制御と製膜プロセスの観点から、ゾル調製条件の最適化による細孔径制御技術、各種の架橋基を有するアルコキシシランによる細孔径制御技術、pH-swing 法について検討した。

### (3)- ゾル調製および焼成条件の最適化による細孔径制御技術

架橋型アルコキシシランの架橋基がエタンの bis(triethoxysilyl)ethane (BTESE)を用い、ゾル調製時の HCl/BTESE 比 (Acid Ratio, AR)を  $10^{-4} \sim 10^0$  としたゾルを用い製膜した BTESE 膜の He/ $N_2$  および He/ $N_2$  透過率比の関係を図5に示す。AR =  $10^{-2}$  付近でいずれの透過率比も極大値を示す傾向が得られた。高い透過率比は緻密なネットワークに起因すると考えられ、AR によってネットワーク細孔

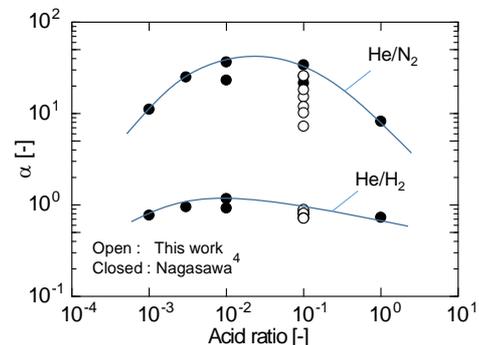


図5 BTESE 膜の透過率に及ぼす酸モル比の影響(水モル比 120)

サイズの制御が可能であることが示唆された。AR=10<sup>-2</sup>程度では加水分解が促進され、焼成後に多くのSiOSiを有するためネットワークが緻密になったと考えられる。一方、加水分解が十分に進行している領域 (AR=10<sup>-1</sup>~10<sup>0</sup>)では、SiOHがゾル中で縮重合が進行し、焼成時に新たなネットワーク形成が起こりにくかったと考えられる。本手法でBTESE膜を最適化することで、従来法ではBTESE膜のH<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>透過率は10倍くらいであったが、100倍程度までの広範囲において制御できることを明らかとした。

さらに焼成温度についても窒素雰囲気700℃までの検討を行い、焼成温度の増加とともにネットワークが緻密になることを明らかとした。

### (3)- 各種の架橋基を有するアルコキシランによる細孔径制御技術

架橋型アルコキシラン(EtO)<sub>3</sub>Si-R-Si(OEt)<sub>3</sub>として、図6に示す各種架橋基を用いて製膜を行った。H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>やH<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>選択性は、架橋基炭素数の増大とともに低下する傾向を示し、ネットワーク細孔が増大していることが示唆された。一方、架橋基炭素数とともに、気体透過の活性化エネルギーは増加する傾向を示した。窒素吸着法による各種シリカ粉体の細孔評価では、有機架橋基の増大とともに表面積は低下し、C6やC8では液体窒素温度ではN<sub>2</sub>がアクセスできる細孔が存在しないことが示された。図7には、各種架橋基における、H<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>系におけるトレードオフを示す。透過率10<sup>-6</sup> - 10<sup>-5</sup>mol/(m<sup>2</sup> s Pa)で透過率比10<sup>4</sup> ~ 10<sup>2</sup>以上と、きわめて高い選択透過性を示した。架橋基がC1(BTESM)、C2(BTESE)、C3(BTESP)など多孔的でシリカ骨格が支配的なオルガノシリカ膜はupper bound近くの高い選択透過性を示した。一方、有機架橋基サイズが増大するに従い、有機成

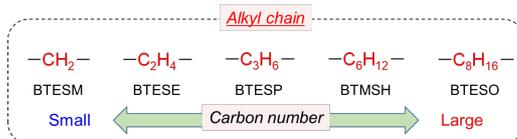


図6 架橋型アルコキシランの各種架橋基

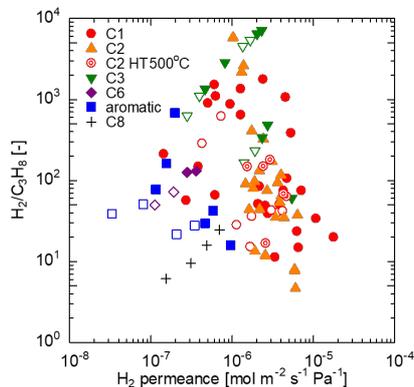


図7 H<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>分離のトレードオフ分が支配的な膜透過特性に遷移していくこと

が示された。

さらに、オルガノシリカに各種の造孔剤を添加することで、細孔径制御の可能性を検討した(図8)。造孔剤として4級アミン界面活性剤であるTPAC(tetrapropylammonium chloride)を用い、BTESE、BTMSH、さらにTPACを添加したET0.2、HT0.2ゲルの焼成温度と77KにおけるN<sub>2</sub>吸着量の関係を示す(図9)。BTESE、BTMSHゲルのN<sub>2</sub>吸着量は焼成温度によらずほぼ一定であり、またBTESEのほうが吸着量は多かった。これはBTESEの有機架橋基が剛直であるため多孔構造が維持されたのに対し、BTMSHの有機架橋基は長く、柔軟性があるため折れ曲がり、ネットワークが無孔性を示したと考えられる。一方、TPACを添加したET0.2、HT0.2ゲルは、焼成温度が高くなるとN<sub>2</sub>吸着量が増加したことから、TPAC脱離により新たな細孔が形成したと考えられる。

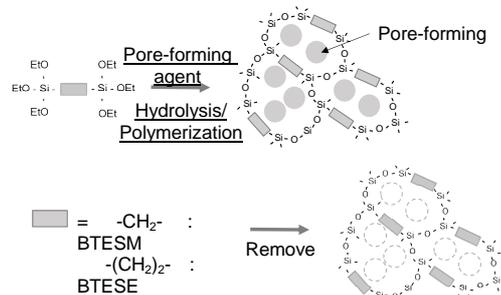


図8 造孔剤による細孔径制御

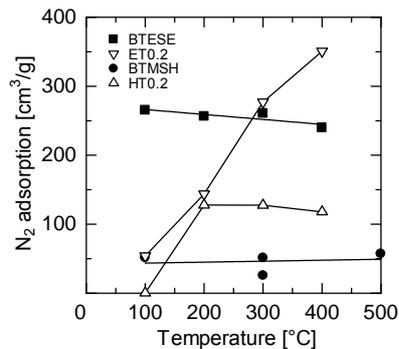


図9 窒素吸着量の焼成温度依存性

### (3)- pH-swing 法

ゾルコーティングによる製膜において、コーティングゾルが中間層に浸み込み厚膜化する可能性がある。そこで更なる高透過流束化を目指して、pH-swing法によるコロイドゾルの粒径制御を行った。通常、コロイドゾルは酸性触媒を用いて調製されるが、溶液pHを酸アルカリ酸とすることで、縮合反応を促進することで、コーティングゾルの調製を行った。図10には、酸性ゾルおよびpH-swingゾルによるH<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>分離特性を示す。水モル比6~250において、pH swingにより透過率比はほぼ一定のまま、透過率を倍増させることに成功した。これはネットワーク細孔はゾル調製初期段階で決定されることが示唆された。

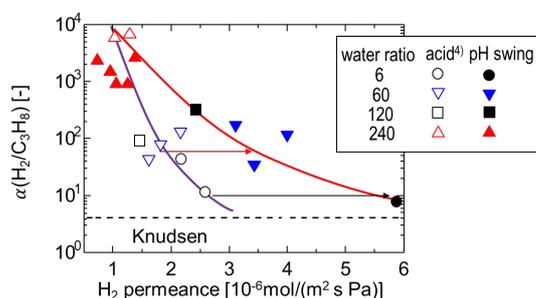


図10 pH swing ゾルによる H<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 分離特性

#### (4) まとめ

Molecular-Net Sieving Technology の概念に基づき、高選択・高透過性を有する分離膜の製膜プロセスの学理として、

構造化アルコキシドの合成

Molecular-Net Sieving 材料の特性評価とスクリーニング

Molecular-Net Sieving 膜の製膜プロセスと特性評価

について検討を行った。特に、Molecular-Net Sieving 膜の細孔径制御と製膜プロセスの観点から、ゾル調製条件の最適化による細孔径制御技術、各種の架橋基を有するアルコキシシランによる細孔径制御技術、pH-swing 法について検討した。それぞれの因子を検討することで、高選択透過性膜の開発が可能となった。

#### 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)

[雑誌論文] (計 6 1 件。すべて査読有)

- Genghao Gong, Hiroki Nagasawa, Masakoto Kanezashi, Toshinori Tsuru, Facile and scalable flow-induced deposition of organosilica on porous polymer supports for reverse osmosis desalination, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10 (2018)14070-14078 DOI: 10.1021/acsami.7b19075
- Hiroki Nagasawa, Shunya Odagawa, Masakoto Kanezashi, Toshinori Tsuru, Acid post-treatment of sol-gel-derived ethylene-bridged organosilica membranes and their filtration performances, *Journal of Membrane Science*, accepted
- Norihiro Moriyama, Hiroki Nagasawa, Masakoto Kanezashi, Kenji Ito, Toshinori Tsuru, Bis(triethoxysilyl)ethane-derived organosilica membranes: pore formation mechanism and gas permeation properties, *J. American Ceramic Society, J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 86 (2018) 63-72. <https://doi.org/10.1007/s10971-018-4618-x>
- Liang Yu, Masakoto Kanezashi, Hiroki Nagasawa, Norihiro Moriyama, Kenji Ito, and Toshinori Tsuru, Enhanced CO<sub>2</sub> Separation Performance for Tertiary Amine-silica Membranes via Thermally Induced Local Liberation of CH<sub>3</sub>Cl, *AIChE Journal*, 64 (2018) 1528-1539 doi.org/10.1002/aic.16040
- Masakoto Kanezashi, Takuya Matsutani, Hiroki Nagasawa, Toshinori Tsuru, Fluorine-induced microporous silica membranes: Dramatic improvement in hydrothermal stability and pore size controllability for highly permeable propylene/propane separation, *Journal of Membrane Science*, 549 (2018) 111-119
- Hayami, Ryohei; Sagawa, Takuya; Tsukada, Satoru; Yamamoto, Kazuki; Gunji, Takahiro, Synthesis,

characterization and properties of titanium phosphonate clusters *Polyhedron* 2018, **147**, 1-8.

doi:10.1016/j.poly.2018.02.030. ( )

- Sagawa, Takuya; Tsukada, Satoru; Yamamoto, Kazuki; Gunji, Takahiro Synthesis and reactivity of hydride-bridged ruthenium dithiolene complexes *Polyhedron* 2018, **139**, 196-200. doi 10.1016/j.poly.2017.10.023. ( )
- Tsukada, Satoru; Sagawa, Takuya; Yamamoto, Kazuki; Gunji, Takahiro Preparation of Ruthenium Dithiolene Complex/Polysiloxane Films and Their Responses to CO Gas *Molecules* 2018, **23**, 印刷中. doi 10.3390/molecules23040845. ( )
- Liang Yu, Masakoto Kanezashi, Hiroki Nagasawa, Toshinori Tsuru, Fabrication and CO<sub>2</sub> permeation properties of amine-silica membranes using a variety of amine types, *Journal of Membrane Science*, 541 (2017) 447-456 <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.07.024>
- Masakoto Kanezashi, Takuya Matsutani, Hiroki Nagasawa, Toru Wakihara, Tatsuya Okubo, and Toshinori Tsuru, Preparation and gas permeation properties of fluorine-silica membranes with controlled amorphous silica structure: Effect of fluorine source and calcination temperature on network size, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 9 (2017) 24625-24633.
- Gunji, T.; Igarashi, T.; Tsukada, S.; Abe, Y. Syntheses of Cage Octasilicate Polymers *J. Sol-Gel Sci. & Tech.* **2017**, *81*, 21-26. doi 10.1007/s10971-016-3998-z ( )
- R. Abejón, A. Abejón, W. Puthai, S. B. Ibrahim, H. Nagasawa, T. Tsuru, A. Garea, A. Irabien, Preliminary techno-economic analysis of non-commercial ceramic and organosilica membranes for hydrogen peroxide ultrapurification, *Chemical Engineering Research and Design*, 125 (2017) 385-397
- Masakoto Kanezashi, Yuri Yoneda, Kazuki Yamamoto, Hiroki Nagasawa, Joji Ohshita, Toshinori Tsuru, Experimental study of gas permeation properties through organosilica membranes and evaluation of microporous structure, *AIChE Journal*, 63 (2017) 4491-4498, DOI: 10.1002/aic.15778
- Waravut Puthai, Masakoto Kanezashi, Hiroki Nagasawa, and Toshinori Tsuru, Development and permeation properties of SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> nanofiltration membranes with a MWCO of < 200, *Journal of Membrane Science*, 535 (2017) 331-341. 10.1016/j.memsci.2017.04.023
- Gang Li, Kai Zhang, Toshinori Tsuru, Two-Dimensional Covalent Organic Framework (COF) Membranes Fabricated via the Assembly of Exfoliated COF Nanosheets, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9 (2017) 8433-8436. DOI: 10.1021/acsami.6b15752
- Liang Yu, Masakoto Kanezashi, Hiroki Nagasawa, Joji Oshita, Akinobu Naka, Toshinori Tsuru, Pyrimidine-bridged organoalkoxysilane membrane for high-efficiency CO<sub>2</sub> transport via mild affinity, *Separation Purification Technology*, 178 (2017) 232-241. DOI: 10.1016/j.seppur.2017.01.039
- Liang Yu, Masakoto Kanezashi, Hiroki Nagasawa, Joji Oshita, Akinobu Naka, Toshinori Tsuru, Fabrication and Microstructure Tuning of a Pyrimidine-bridged Organoalkoxysilane Membrane for CO<sub>2</sub> Separation, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56 (2017) 1316-1326. DOI: 10.1021/acs.iecr.6b04460
- H. Nagasawa, M. Nishibayashi, M. Kanezashi, T. Yoshioka and T. Tsuru, Photo-induced sol-gel synthesis of polymer-supported silsesquioxane membranes, *RSC Advances*, 7 (2017) 7150-7157. DOI: 10.1039/C6RA21161E.
- Suhaina M. Ibrahim, Hiroki Nagasawa, Masakoto Kanezashi, and Toshinori Tsuru, Organosilica membranes for gas separation (GS) and reverse osmosis (RO): The effect of preparation conditions on structural and the correlation between gas and liquid permeation properties. *Journal of Membrane Science*, 526 (2017) 242-251. DOI: 10.1016/j.memsci.2016.12.036
- Waravut Puthai, Masakoto Kanezashi, Hiroki Nagasawa, Toshinori Tsuru, SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> nanofiltration membranes of different SiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> molar ratios: stability in hot water and acid/alkaline solutions, *Journal of Membrane Science*, 524

- (2017) 700-711 DOI: 10.1016/j.memsci.2016.11.045
- 21) Masakoto Kanezashi, Rui Matsugasako, Hiromasa Tawarayama, Hiroki Nagasawa, Toshinori Tsuru, Pore size tuning of sol-gel-derived triethoxysilane (TRIES) membranes for gas separation, *Journal of Membrane Science*, 524 (2017) 64-72 DOI: 10.1016/j.memsci.2016.11.006
  - 22) Hayami, Ryohei; Wada, Keisuke; Sagawa, Takuya; Tsukada, Satoru; Watase, Seiji; Gunji, Takahiro Preparation and properties of organic-inorganic hybrid polymer films using  $[\text{Ti}_4(\text{m}_3\text{-O})(\text{O}^i\text{Pr})_5(\text{m-O}^i\text{Pr})_3(\text{PhPO}_3)_3] \cdot \text{thf}$  *Polymer J.* 2017, **49**, 223-228. doi 10.1038/pj.2016.108 ( )
  - 23) Sagawa, Takuya; Tsukada Satoru; Yamamoto, Kazuki; Gunji, Takahiro Structural and electrochemical properties of a ruthenium-diiron dithiolene complexes *Euro. J. Inorg. Chem.* **2017**, 3823-3828. doi 10.1002/ejic.201700783. ( )
  - 24) Hayami, Ryohei; Wada, Keisuke; Nishikawa, Izumi; Sagawa, Takuya; Yamamoto, Kazuki; Tsukada, Satoru; Gunji, Takahiro Preparation and properties of organic-inorganic hybrid materials using titanium phosphonate cluster *Polymer J.* 2017, **49**, 665-669. doi:10.1038/pj.2017.34. ( )
  - 25) S. Yoshimoto, K. Ito, H. Hosomi, T. Nakamura, M. Takeda, Nanopore structure relevant to the  $\text{D}_2\text{O}$  permeation into silica thin films as studied by secondary ion mass spectrometry ellipsometric porosimetry and positron annihilation, *J. Phys.: Conf. Ser.*, 791, (2017) 012027, , doi:10.1088/1742-6596/791/1/012027
  - 26) S. Yoshimoto, H. Hosomi, M. Takeda, T. Tsuru, K. Ito, Effect of the heat treatment on the nanoporosity of silica PECVD films elucidated by low-energy positron annihilation and ellipsometric porosimetry, *J. Appl. Phys.*, 122 (2017) 185304, , DOI : doi.org/10.1063/1.5004187
  - 27) Lie Meng, Masakoto Kanezashi, Xin Yu, and Toshinori Tsuru, Enhanced Decomposition of Sulfur Trioxide via the Water-Splitting Iodine-Sulfur (IS) Process in a Catalytic Membrane Reactor, *Journal of Materials Chemistry A*, 4 (2016) 15316-15319 DOI: 10.1039/C6TA06484A.
  - 28) R. Abejón, S.B. Ibrahim, P. Waravut, H. Nagasawa, T. Tsuru, Evaluation of non-commercial ceramic  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  and organosilica BTESE membranes in a highly oxidative medium: Performance in hydrogen peroxide, *Journal of Membrane Science* 520(2016) 740-748 10.1016/j.memsci.2016.08.042
  - 29) R. Abejón, A. Abejón, A. Garea, T. Tsuru, A. Irabien, M.P. Belleville, J. Sanchez-Marcano, In Silico Evaluation of Ultrafiltration and Nanofiltration Membrane Cascades for Continuous Fractionation of Protein Hydrolysate from Tuna Processing Byproduct, *Industrial & Engineering Chemistry research*, 55 (2016) 7493-7504. DOI: 10.1021/acs.iecr.6b01495
  - 30) Hiroki Nagasawa, Masakoto Kanezashi, Tomohisa Yoshioka, Toshinori Tsuru, Plasma-enhanced chemical vapor deposition of amorphous carbon molecular sieve membranes for gas separation, *RSC Advances*, **6** (2016) 59045-59049. DOI: 10.1039/C6RA09381G
  - 31) Waravut Puthai; Masakoto Kanezashi; Hiroki Nagasawa; Toshinori Tsuru, Nanofiltration performance of  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  membranes in aqueous solutions at high temperatures, *Separation and Purification Technology* **168** (2016) 238-247. 10.1016/j.seppur.2016.05.028
  - 32) Masakoto Kanezashi, Shuji Miyachi, Shinjiro Hayakawa, Hiroki Nagasawa, Tomohisa Yoshioka, Toshinori Tsuru,  $\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$  permeation properties of metal doped organosilica membranes with controlled network sizes and adsorption properties, *Journal of the Japan Petroleum Institute*, **59** (2016) 140-148. DOI: dx.doi.org/10.1627/jpi.59.140
  - 33) Genghao Gong, Hiroki Nagasawa, Masakoto Kanezashi and Toshinori Tsuru, Tailoring the separation behavior of polymer-supported organosilica layered-hybrid membrane by a post treatment: a detailed comparison of HCl and  $\text{HN}_3$  vapor treatment, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **8** (2016) 11060-11069 DOI: 10.1021/acsami.6b01986
  - 34) Xin Yu, Lie Meng, Takuya Niimi, Hiroki Nagasawa, Masakoto Kanezashi, Tomohisa Yoshioka, and Toshinori

- Tsuru, Network engineering of a BTESE membrane for improved gas performance via a novel pH-swing method, *Journal of Membrane Science*, 511 (2016) 219-227 doi:10.1016/j.memsci.2016.03.060
- 35) Xu, Rong; Lin, Peng; Zhang, Qi; Zhong, Jing; Tsuru, Toshinori, Development of ethylene-bridged organosilica membranes for desalination applications, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 55 (2016) 2183-2190 DOI: 10.1021/acs.iecr.5b04439
  - 36) Masakoto Kanezashi, Takuya Matsutani, Toru Wakihara, Hiromasa Tawarayama, Hiroki Nagasawa, Tomohisa Yoshioka, Tatsuya Okubo and Toshinori Tsuru, Fine Tuning of Amorphous Silica Structure via Fluorine Doping for Development of Highly Permeable  $\text{CO}_2$  Separation Membranes. *ChemNanoMat* **2** (2016) 264-267
  - 37) Hiroki Nagasawa, Naoki Matsuda, Masakoto Kanezashi, Tomohisa Yoshioka, Toshinori Tsuru, Pervaporation and vapor permeation characteristics of BTESE-derived organosilica membranes and their long-term stability in a high-water-content IPA/water mixture, *Journal of Membrane Science*, 498(2016)336-344 doi:10.1016/j.memsci.2015.10.002

#### 〔学会発表〕(計 110 件)

- 1) S. Yoshimoto, K. Ito, H. Hosomi, M. Takeda, T. Tsuru, Evaluation of pore structures of PECVD silica films by slow positron annihilation lifetime spectroscopy and ellipsometric porosimetry, 3rd China-Japan Joint Workshop on Positron Science, 2017/6/9, Hefei, China (Invited)
- 2) T. Tsuru, The third Advanced Materials Conference, Nano/subnanoporous ceramic membranes for molecular separation in gas and liquid phase, Malaysia, , 2016.11.27, Keynote (Plenary)
- 3) K. Ito, Free volume of separation membranes as studied by positron annihilation techniques, 14th International Workshop on Slow Positron Beam Techniques & Applications, 2016/5/25, Matsue, Japan (Invited)

#### 〔図書〕(計 4 件)

- 1) Hiroki Nagasawa, Toshinori Tsuru, Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes :Chapter 9 Silica Membrane Application for Pervaporation Process, Elsevier B.V., 217-241 (2017)

#### 〔産業財産権〕(計 1 件)

- 1) スタンレー電気株式会社, 東京理科大学, ポリシルセスキオキサン系化合物を含む組成物、その製造方法、並びに当該組成物を含む封止材及びフィルム, 発明者: 伊藤功三郎, 多田励起, 郡司天博, 2017/7/21. 特願 2017-141907.

#### 6. 研究組織

- (1) 研究代表者  
都留 稔了 (TOSHINORI TSURU)  
広島大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号: 20201642
- (2) 研究分担者  
郡司 天博 (GUNJI 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)  
国立研究開発法人産業技術総合研究所・計量標準総合センター・研究グループ長  
研究者番号: 90371020
- (3) 連携研究者  
金指 正言 (KANEZASHI MASAKOTO)  
広島大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号: 10467764