

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 5 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06544

研究課題名(和文) ヒドロシリル化による超耐熱性を有するSiOCネットワーク設計と気体分離膜への応用

研究課題名(英文) Design of thermally stable SiOC networks via hydrosilylation for the application to gas separation membranes

研究代表者

金指 正言 (Kanezashi, Masakoto)

広島大学・工学研究科・准教授

研究者番号：10467764

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、Si前駆体にtriethoxysilane (TRIES), vinyltrimethoxysilane (VTMS)を用いて、ゾル-ゲル法によりSi-O-Si結合を有するシリカネットワークを形成させ、熱架橋によりヒドロシリル化することでSiOC構造を形成し、気体分離膜への応用について検討した。ゾル調製時の前駆体比がSiOC膜のネットワークサイズおよび耐酸化性に及ぼす影響について評価した結果、前駆体比によりネットワークサイズの制御が可能で、従来のオルガノシリカ膜と比較して高い耐熱性、耐酸化性を有することが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：In this project, SiOC membranes were fabricated by utilizing triethoxysilane (TRIES) and vinyltrimethoxysilane (VTMS) via sol-gel method. Amorphous SiOC structures were designed via the Si-O-Si unit by hydrolysis and condensation of silsesquioxane and the Si-C-C-Si unit via in-situ hydrosilylation. The network pore size was successfully controlled by the precursor ratio and thermal and oxidative stability was higher than conventional organosilica membranes.

研究分野：化学工学，膜分離工学

キーワード：ゾル-ゲル法 ヒドロシリル化 SiOC構造 耐熱性 気体分離膜 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。多孔質シリカ膜は、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.)

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。

申請者らは、シリカネットワークサイズをルースに制御するために bis(triethoxysilyl)ethane のように、Si 原子間に有機官能基を有する “bridged alkoxide” 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.; Kanezashi *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.* **51** (2012) 944.; Kanezashi *et al.*, *AIChE J.* **58** (2012) 1733.)。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。また、BTESM (Si-C-Si) をシリカ前駆体として用いることで、シリカネットワークサイズの精密制御が可能になり、室温  $\sim 100$  において  $\text{C}_3\text{H}_6$  透過率:  $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$  選択性 10 程度の分離膜の開発に成功した (Kanezashi *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.* **51** (2012) 944.; Kanezashi *et al.*, *J. Membr. Sci.* **414-415** (2012) 478.; Kanezashi *et al.*, *RSC Adv.* **3** (2013) 12080.; Kanezashi *et al.*, *J. Membr. Sci.* **466** (2014) 246.)

近年の継続研究で、有機官能基のカーボン数によりネットワークサイズを制御できる可能性も明らかになりつつある。一方で、これらオルガノシリカ膜は、Si 原子間の有機官能基の熱分解温度以下での操作には優れているが、例えばプロパン脱水素反応やエタン脱水素反応などのように、高温雰囲気

$\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  を分離対象とする場合、有機官能基の分解によりネットワーク構造が著しく変化する。従来の TEOS 膜では、ネットワークサイズがこれら分離対象には適しておらず、耐熱性を有するルースなネットワーク構造の設計が極めて重要になる (Kanezashi *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **118** (2014) 20323.)

### 2. 研究の目的

本研究では、従来のオルガノシリカ膜の課題であった耐熱性を向上させるために、*in-situ* ヒドロシリル化反応による SiOC 構造の形成を提案する。これは、図 1 に示すようにまずビニル基とヒドロシリル基をそれぞれ有するプレカーサーを共加水分解、縮重合させ Si-O-Si 結合をコアとする SQ ポリマーを調製後、多孔質支持体上に SQ ポリマーをコーティングして、所定の条件でビニル基 (SiCH=CH<sub>2</sub>) とヒドロシリル基 (Si-H) を *in-situ* ヒドロシリル化させ、Si-C-C-Si ネットワークを形成させる。これにより、従来にはない SiOC ネットワーク構造の設計とそれによる分離特性の発現・機能制御を可能にする。具体的な分離対象としては、プロパン脱水素反応やエタン脱水素反応などのように、高温雰囲気  $\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  を分離する必要がある系への応用を目指す。

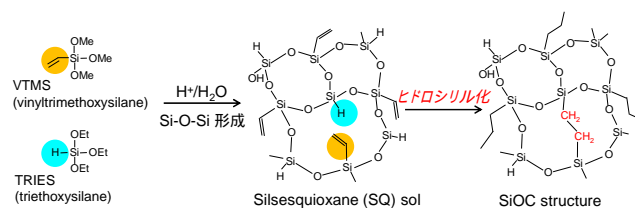


図 1 ヒドロシリル化による SiOC ネットワーク構造形成模式図

### 3. 研究の方法

SQ ポリマーゾルの前駆体として VTMS (vinyltrimethoxysilane) と TRIES (triethoxysilane) を用い、これらを IPA 溶媒中で  $\text{H}_2\text{O}$  および HCl と共に攪拌し (TRIES/VTMS=0.5, 1.25, 5), 加水分解・縮重合することで SQ ポリマーゾルを調製した。

SiOC 膜は多孔質  $\gamma$ -アルミナ管を基材として用いて  $\gamma$ -アルミナ微粒子を担持し、中間層として  $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  層を形成した後、SQ ポリマーを塗布し  $\text{N}_2$  雰囲気下、 $500^\circ\text{C}$  でヒドロシリル化させることで製膜した。その後、ガス透過測定装置にセットし、 $\text{N}_2$  雰囲気です定の温度まで昇温後、純ガス ( $\text{He}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CF}_4$ ,  $\text{SF}_6$ ) の透過率を測定した。ゲル特性は、TG-MS,  $^{29}\text{Si}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR, FT-IR で評価した。

### 4. 研究成果

図 2 に橋架けアルコキシドである BTESE (bis(triethoxysilyl)ethane), ヒドロシリル化により作製した SiOC (VT 型) ゲルの空

気処理前後の  $^{29}\text{Si}$  NMR スペクトルを示す。BTESE ゲルは、500 °C、 $\text{N}_2$  雰囲気中で焼成した。ヒドロシリル化によるサンプルは、 $\text{SiO}_2$  由来のピーク、未反応 Si-H 基、Si-CH=CH<sub>2</sub> 基のピークとヒドロシリル化による Si-C (-65 ppm) が検出された。空気処理により、未反応 Si-H、Si-CH=CH<sub>2</sub> 基は消失したが、Si-C 構造は残存した。

一方、BTESE ゲルでは、空気処理により SiC 構造は完全に消失し、 $\text{SiO}_2$  のピークのみ検出された。ヒドロシリル化によるオルガノシリカ構造は、BTESE 由来の構造よりも耐酸化性を有する可能性が示された。

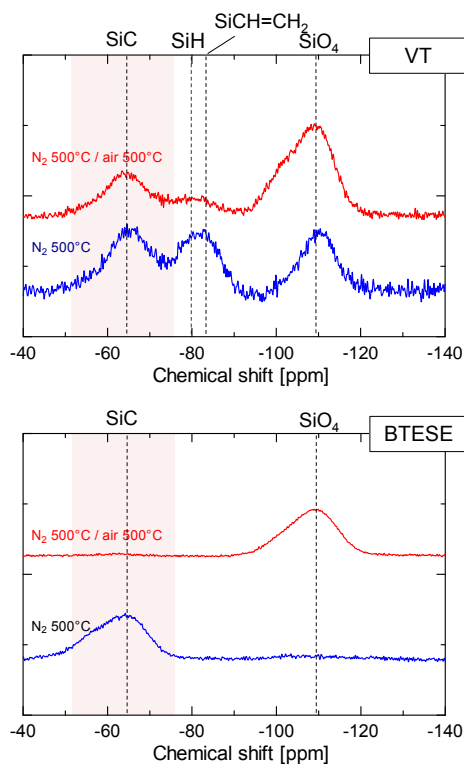


図2 BTESE (bis(triethoxysilyl)ethane)、ヒドロシリル化により作製した SiOC ゲルの空気処理前後 (500 °C) の  $^{29}\text{Si}$  NMR スペクトル

図3に前駆体比の異なるヒドロシリル化による SiOC 膜の 200°C における気体透過率の分子径依存性を示す。いずれの膜についても分子サイズが大きくなるほど気体透過率が減少したことから、分子ふるい膜が作製できることが明らかになった。

各膜の気体透過特性に着目すると、前駆体の TRIES の割合が高いほど、各気体透過率は減少した。Si-H 基が過剰に存在する膜で顕著に変化し、 $\text{TRIES}/\text{VTMS} = 1.25, 5.0$ , pure TRIES 膜の  $\text{H}_2$  透過率は、 $1.0 \times 10^{-6}, 5.7 \times 10^{-7}, 4.1 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  であった。

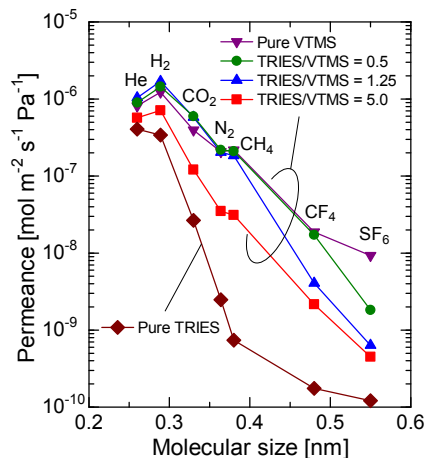


図3 前駆体比の異なるヒドロシリル化による SiOC 膜の 200°C における気体透過率の分子径依存性

図4にヒドロシリル化による SiOC 膜の前駆体比と 200°C における  $\text{H}_2/\text{N}_2$  透過率比の関係を示す。前駆体における TRIES の割合が高くなるほど、 $\text{H}_2/\text{N}_2$  選択性が増加した。TRIES の割合が高くなることで、未反応ヒドロシリル基 (Si-H) とシラノール基 (Si-OH) が脱水素反応 ( $\text{Si-H} + \text{Si-OH} \rightarrow \text{Si-O-Si} + \text{H}_2$ ) を起こし、ネットワークが緻密になったと考えられ、前駆体比により異なるネットワークサイズを有する膜の作製が可能であった。

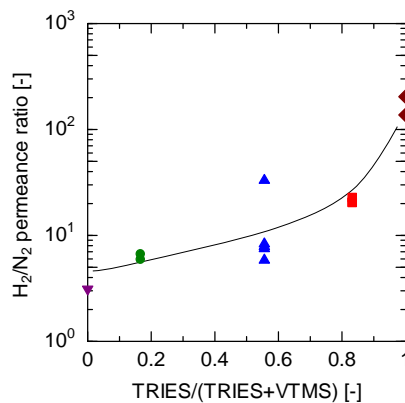


図4 ヒドロシリル化による SiOC 膜の前駆体比と 200°C における  $\text{H}_2/\text{N}_2$  透過率比の関係

図5に前駆体比によるネットワーク構造変化模式図を示す。TRIES の割合が高い場合は、Si-H 基と Si-C=C 基のヒドロシリル化反応に加えて、未反応 Si-H 基と Si-OH 基の脱水素反応により、ネットワーク中に新たなシロキサン結合が形成されるため緻密化したと考えられる。この緻密な構造によって透過パスは減少し、気体透過率の減少し、小さい分子同士の選択性が向上したと考えられる。一方、VTMS の割合が高い場合、残存したビニル基の熱分解によるテンプレート効果により細孔がルースになったと考えられる。

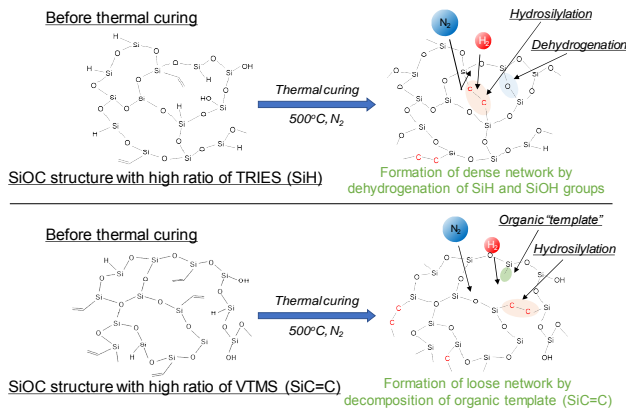


図5 前駆体比によるネットワーク構造変化模式図

図6にヒドロシリル化によるSiOC膜の500°C, N<sub>2</sub>, air雰囲気における気体透過率の経時変化を示す。N<sub>2</sub>雰囲気では経時的に膜性能が安定であることを確認後、air雰囲気での測定を行った。分子サイズの大きなCF<sub>4</sub>に関しては、空気ガス透過初期に透過率の僅かな増加が確認されたが、その後は一定値に漸近した。ヒドロシリル化によるSiOC膜は、空気ガス透過後も分子ふるい性(H<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub>=115)を示し、耐酸化性を有した。

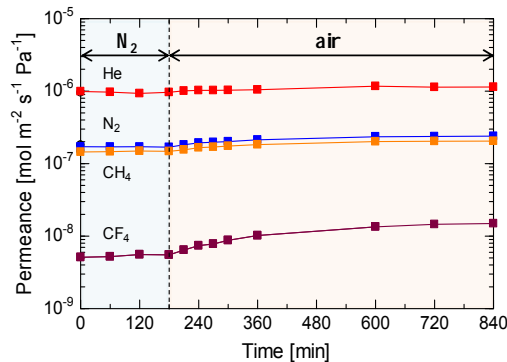


図6 ヒドロシリル化によるSiOC膜の500°C, N<sub>2</sub>, air雰囲気における気体透過率の経時変化

## 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. Yoshikawa, H. Shiba, M. Kanezashi, H. Wada, A. Shimojima, T. Tsuru, K. Kuroda: Synthesis of a 12-membered cyclic siloxane possessing alkoxy silyl groups as a nanobuilding block and its use for preparation of gas permeable membranes. *RSC Advances*, 7: 48683-48691, 2017. 査読有
2. W. Puthai, M. Kanezashi, H. Nagasawa, T. 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: 331-341, 2017. 査読有
3. L. Yu, M. Kanezashi, H. Nagasawa, T. Tsuru\*: Fabrication and CO<sub>2</sub> permeation properties of amine-silica membranes using a variety of amine types. *Journal of Membrane Science*, 541: 447-456, 2017. 査読有
4. M. Kanezashi, Y. Yoneda, H. Nagasawa, K. Yamamoto, J. Ohshita, T. Tsuru: Gas permeation properties for organosilica membranes with different Si/C ratios and evaluation of microporous structures. *AIChE Journal*, 63: 4491-4498, 2017. 査読有
5. 金指正言: シリカ系気体分離膜のネットワーク構造制御と透過特性評価. 膜 (MEMBRANE), 41: 183-188, 2016. 査読有
6. M. Kanezashi, T. Matsutani, T. Wakihara, H. Tawarayama, H. Nagasawa, T. Yoshioka, T. Okubo, T. Tsuru: Tailoring the subnano silica structure via fluorine doping for development of highly permeable CO<sub>2</sub> separation membranes. *ChemNanoMat*, 2: 264-267, 2016. 査読有
7. X. Yu, L. Meng, T. Niimi, H. Nagasawa, M. Kanezashi, T. Yoshioka, T. Tsuru: Network engineering of a BTESE membrane for improved gas performance via a novel pH-swing method. *Journal of Membrane Science*, 511: 219-227, 2016. 査読有
8. G. Gong, H. Nagasawa, M. Kanezashi, T. Tsuru: Tailoring the separation behavior of polymer-supported organosilica layered-hybrid membrane via facile post-treatment using HCl and NH<sub>3</sub> vapors. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8: 11060-11069, 2016. 査読有
9. M. Kanezashi, S. Miyauchi, S. Hayakawa, H. Nagasawa, T. Yoshioka, T. Tsuru: Propylene/propane permeation properties of metal doped organosilica membranes with controlled network size and adsorption property. *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 59: 140-148, 2016. 査読有
10. M. Kanezashi, H. Sasaki, H. Nagasawa, T. Yoshioka, T. Tsuru: Evaluating the gas permeation properties and hydrothermal stability of organosilica membranes under different hydrosilylation conditions. *Journal of Membrane Science*, 493:

- 664-672, 2015. 査読有
11. M. Kanezashi, R. Matsugasako, H. Tawarayama, H. Nagasawa, T. Yoshioka, T. Tsuru: Tuning the pore sizes of novel silica membranes for improved gas permeation properties via an *in situ* reaction between NH<sub>3</sub> and Si-H groups. *Chemical Communications*, 51: 2551-2554, 2015. 査読有
  12. X. Ren, M. Kanezashi, H. Nagasawa, T. Tsuru: Preparation of organosilica membranes on hydrophobic intermediate layers and evaluation of gas permeation in the presence of water vapor. *Journal of Membrane Science*, 496: 156-164, 2015. 査読有

〔学会発表〕(計10件)

1. 田中僚, 金指正言, 長澤寛規, 都留稔了, “TRIES (Triethoxysilane)膜の気体透過特性と耐水蒸気性評価,” 化学工学中国四国支部大会 2017 2017年12月9日, YIC スタジオ(山口)
2. 印出洋樹, 金指正言, 長澤寛規, 都留稔了, “耐熱性 SiOC 構造を有する気体分離膜の作製と特性評価,” 化学工学会第 49 回秋季大会, 2017 年 9 月 21 日, 名古屋大学
3. M. Kanezashi, “Tailoring the sub-nano amorphous silica network structure for development of highly permeable gas separation membranes, The Society of Chemical Engineers, Japan (SCEJ) 49<sup>th</sup> Annual Meeting (Joint Session of SCEJ and KICChE), 2017 年 9 月 21 日, 名古屋大学
4. 金指正言, 印出洋樹, 長澤寛規, 都留稔了, “耐熱性オルガノシリカ構造を有する分子ふるい膜の作製,” 日本ゾル-ゲル学会第 15 回討論会, 2017 年 8 月 8 日, 関西大学
5. 金指正言, “ゾル-ゲル法によりアモルファス構造を制御したシリカ系膜の開発と透過特性,” 無機膜研究センター産業化戦略協議会 第 5 回セミナー, 2017 年 5 月 19 日, TKP ガーデンシティ心齋橋
6. 印出洋樹, 金指正言, 長澤寛規, 都留稔了, “ヒドロシリル化による耐熱性オルガノシリカ膜の作製と透過特性評価,” 膜シンポジウム 2016 2016年12月1日, 関西大学
7. M. Kanezashi, R. Matsugasako, H. Tawarayama, H. Nagasawa, T. Yoshioka, T. Tsuru, “Network tuning of sol-gel-derived triethoxysilane (TRIES) membranes for gas separation,” *5<sup>th</sup> Asian Conference on Innovative Energy & Environmental Chemical Engineering (ASCON-IEEChE 2016)*, 2016 年 11 月 14 日, 横浜

8. M. Kanezashi, H. Sazaki, H. Nagasawa, T. Yoshioka, T. Tsuru: Gas permeation properties and hydrothermal stability of SiOC membranes via hydrosilylation, AMS10 (10<sup>th</sup> Conference of Aseanian Membrane Society), 2016 年 7 月 27 日, 奈良
9. 金指正言, 松ヶ迫留衣, 俵山博匡, 長澤寛規, 吉岡朋久, 都留稔了, “Triethoxysilane (TRIES)を用いた細孔径制御と気体分離膜の作製,” 日本ゾル-ゲル学会第 13 回討論会, 2015 年 11 月 20 日, 北海道大学
10. 松ヶ迫留衣, 金指正言, 俵山博匡, 長澤寛規, 吉岡朋久, 都留稔了, “Triethoxysilane (TRIES)を用いた気体分離膜の作製と細孔径制御,” 化学工学会第 47 回秋季大会, 2015 年 9 月 11 日, 北海道大学

〔図書〕(計1件)

1. 金指正言, 都留稔了: ゾル-ゲルテクノロジーの最新動向(幸塚広光監修), 第 17 章 シリカ系分子ふるい膜の細孔径制御と透過特性. p.169-180, シーエムシー出版, 2017.

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(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・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号: 10467764

(2) 研究分担者  
該当なし

(3) 連携研究者  
該当なし

(4) 研究協力者  
該当なし