

平成 30 年 5 月 31 日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06545

研究課題名(和文)キレート配位子を利用した多孔性セラミック-有機相ナノ複合気体分離膜の創製

研究課題名(英文)Development of microporous ceramic-organic composite phase membranes for gas separation by utilizing chelating ligands

研究代表者

吉岡 朋久 (Yoshioka, Tomohisa)

神戸大学・科学技術イノベーション研究科・教授

研究者番号：50284162

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：有機キレート剤は窒素雰囲気下350℃で焼成することでセラミック膜中に残存した。アルミナ基材にTiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Dopamineゾルをコーティングした膜の35℃におけるCO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>透過率比は20を示し、ガス分離膜の作製が可能であることが示された。一方、有機キレート剤をテンプレートとするTiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>膜は、分画分子量2,000程度の分画性能を示し、ナノろ過膜としての応用可能性が示された。圧力勾配存在下の非平衡分子動力学透過シミュレーションより、ナノ細孔内においては、細孔表面からの相互作用の影響により透過流量が変化することが示された。

研究成果の概要(英文)：Organic chelating ligands could be remained in a ceramic membrane when it was calcined at 350 degree C in nitrogen atmosphere. TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Dopamine sol coated membranes on alumina support showed a CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> permeation ratio of 20 at 35 degree C, which indicated that TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-based gas separation membranes could be prepared. On the other hand, TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> membranes, prepared by removing organic chelate ligand as a template for forming porous structures, had fractionation performance of molecular weight cut-off around 2,000. This type of membrane is promising for a nanofiltration membrane. From the results of non-equilibrium molecular dynamics permeation simulations under a pressure gradient condition, molecular permeation flux would depend on interaction of permeating molecules with pore surface.

研究分野：化学工学

キーワード：二酸化炭素分離 ナノろ過 セラミック キレート チタニア ジルコニア 分子シミュレーション

### 1. 研究開始当初の背景

従来の天然ガス精製や化学工業における省コスト分離の要求のみならず、シェールガス革命に伴う水分を含んだ二酸化炭素分離 ( $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ ) や、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$  等有機ガス類の省エネルギー的な分離プロセス開発の必要性がますます高まっている。さらに、燃焼排ガス ( $\text{CO}_2/\text{N}_2$ ) 処理は重要かつ早急な対応が望まれる分離プロセスである。これらの分離操作には、諸耐性に優れる無機多孔膜の応用が期待され、特に、ポリイミドやポリフェニレンオキサイドなど自立した有機高分子膜の直接熱分解、基材に塗布・蒸着したフルリルアルコールなどの熱分解、ゼオライトと有機高分子のハイブリッド材料の熱分解などの方法で作成された有機高分子系材料由来の炭素膜は透過分子との親和性も高く有利と考えられる。しかし、自立膜では厚膜化による透過性の低下、コーティング膜では細孔径制御の困難さによる分離性の低下、ハイブリッド材料では膜の均質性やインプラントの有効性などの課題がある。

一方、ゾル-ゲル法においてコロイド粒子サイズや焼成条件等を適切に制御することで、平均細孔径がサブナノサイズで制御され、超薄膜層のため高透過性を有する、水素分離膜、 $\text{CO}_2$  分離膜、水/アルコール分離膜などが報告されている。このようなシリカ膜の欠点としては、(1) 炭化水素ガスとの親和性が大きくない、(2) ゼオライトのようなシャープな細孔径分布とはならない、(3) 水蒸気雰囲気中に弱い、ことが挙げられる。そこで、安定性に優れる  $\text{TiO}_2$  や  $\text{ZrO}_2$  系の材料を薄膜化し、さらに有機物であるキレート剤をゾル調整時に添加して製膜することで、細孔径と表面特性が制御された超薄膜として、高透過性、高選択性、高耐水性を有する高性能セラミック-有機物ハイブリッド膜となることが期待される。

### 2. 研究の目的

本研究では、ゾル-ゲル法により  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ -有機物キレートナノ複合材料の超薄膜を多孔質基材上に作製し、焼成雰囲気 (空気、窒素) や焼成温度を制御することにより、適度に熱分解された有機物が  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  ネットワークに配位した状態での固定化を行う。本来緻密な  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  相に有機物を配位させて分子の透過に有効な空隙を生み出すことで透過性を向上させるとともに、焼結時に残存する粒界にキレート由来の有機物を充填することで、分子オーダーで細孔径と膜細孔表面特性を制御する手法を開発し、耐熱性・化学的に安定、かつ炭素含有分子の選択透過性に優れた新規なセラミック-有機物ナノハイブリッド充填型薄膜を創製することを目的とする。

(1)  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ -キレート複合酸化物材料 (ゲル粉体) の多孔構造および吸着性評価

アモルファス構造を形成する  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  複

合酸化物に有機物であるキレート剤を Ti や Zr 原子に配位させることによりネットワーク構造が乱れ、ミクロ多孔性材料となる例が報告されている。二酸化炭素との吸着性を発現させるためには、アミノ基やヒドロキシ基などの極性基を有するキレート剤が有望であり、粒界細孔径制御の点では、芳香族環を有する分子サイズの大きい鎖状配位子や環状配位子であるキレート剤に由来する有機物構造が必要と思われる。まずは粉体試料としてこれらキレート剤による多孔性および吸着性の違いを明らかとする。さらに、XRD 解析、FT-IR 測定より、セラミック-有機物相の構造を多角的に評価する。

(2)  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ -キレートナノハイブリッド薄膜の作製と気体および液体透過性評価

(1) である程度スクリーニングを行っても、最終的には分離膜としての性能が重要である。 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ -キレート複合ゾルを多孔性基材にコーティングし、焼成温度・雰囲気などの製膜条件の影響を検討し、特に二酸化炭素ガス選択性に優れ、かつ高透過性を獲得するための製膜条件を明らかとする。気体分離膜としての性能が十分ではない場合には、ナノろ過膜として透水性能を評価する。

(3)  $\text{TiO}_2$ -有機物ハイブリッド膜の分子動力学透過シミュレーション

仮想的な有機物を有する膜構造モデルを構築し、非平衡分子動力学法で透過シミュレーションを行うことにより、膜構造と分子透過性の関係を明らかとする。

### 3. 研究の方法

(1)  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ -キレートゾルの調製および粉体ゲルの特性評価

$\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  と  $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  を金属アルコキシドとして用い、これらを加水分解・縮重合させる際に有機キレート剤 (Dopamine hydrochloride, DA など) を添加し、これを酸触媒下で加水分解・縮重合反応させて  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ -有機キレートゾルを調製した。これを乾燥後、焼成することでゲル粉体試料を作製し、多孔構造を窒素吸着法により評価した。また、二酸化炭素の吸着実験により二酸化炭素との親和性を評価した。一方、熱重量分析と FT-IR 測定により有機物キレートの残存状態を確認し、セラミック部分の結晶性/非晶質性は XRD 回折測定により評価した。

(2)  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ -キレートゾルを用いた製膜、気体/液体透過性評価

$\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ -キレートゾルをコーティングする基材としてアルミナ多孔質管 (外径: 1.0 cm) を用いた。ゾルをコーティングし焼成するには、有機物を適度に分解・安定化させることにより、 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ -キレート相の緻密化を防ぐ (多孔性、高透過性) とともに有機物由来の材料特性 (気体分子との相互作用) を発現させるために、完全分解により有機物キレート剤が消失してピンホールを形成しない条件下で製膜を行った。また、反対にキ

レート剤由来の有機物を完全に熱分解させることにより、大きな細孔径を有する膜材料としての制御を行い、そのような条件下で作成したゲル粉体試料のキャラクタリゼーションと  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  複合膜のナノ濾過膜としての特性評価を併せて行った。

### (3) 分子動力学法による有機物・セラミック複合膜構造の作製と透過シミュレーション

市販の分子シミュレーションソフトウェア (BIOVIA 社製 MATERIALS STUDIO) を用いて有機官能基と  $\text{TiO}_2$  セラミック相を有する構造を再現し、膜細孔表面との相互作用が異なる複数の分子の非平衡分子動力学膜透過シミュレーションを行った。

## 4. 研究成果

### (1) $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ -キレートゾルの調製および粉体ゲルの特性評価

#### a) キレート剤残存条件下

調製したキレート剤含有ゲルは、窒素雰囲気下  $350^\circ\text{C}$  で焼成した粉末 X 線回折測定よりこれらの材料は非晶質であることを確認した。図 1 に各種ゲル材料の FT-IR 測定結果を示す。有機物が存在しない  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  ゲルに比べて有機キレート剤として Isoeugenol (ISOH) および Dopamine hydrochloride (DA) を加えて調整したゲルでは、有機物による赤外吸収ピークが見られ、ベンゼン環等由来の有機物が残存していることが確認された。

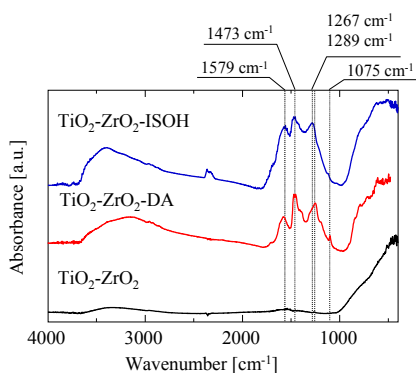


図 1 FT-IR ピークパターン

これらのゲル材料の窒素吸着等温線と二酸化炭素吸着等温線は図 2 に示すようであった。窒素吸着から評価した各材料の比表面積は比較的ミクロ孔が多く比表面積が大きい  $\text{SiO}_2$  ( $392\text{ m}^2/\text{g}$ ) や  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  ( $313\text{ m}^2/\text{g}$ ) に比べて、有機キレート剤が残存している  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-ISOH}$  ( $7.8\text{ m}^2/\text{g}$ ) および  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-DA}$  ( $22.0\text{ m}^2/\text{g}$ ) ではほとんど窒素が吸着可能な細孔が存在していないことが示唆された。一方、二酸化炭素については、窒素で評価された比表面積が小さいにもかかわらず、キレート剤が残っている試料では高い吸着性が認められた。窒素分子は吸着できないが、二酸化炭素の吸着には有効な細孔が存在している可能性があり、特に DA を加えた材料では、低圧部での吸着量が大きく、アミノ基由来と思われる高い二酸化炭素親

和性が発現していると思われる。

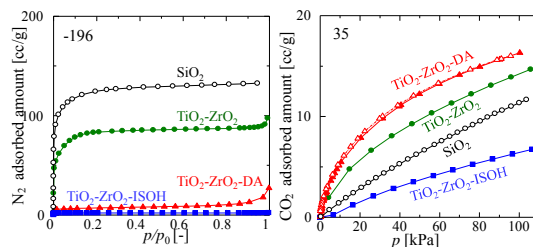


図 2 窒素吸着等温線 (左) と二酸化炭素吸着等温線 (右)

#### b) キレート剤消失条件下

キレート剤を利用した材料の多孔度を高くする工夫について検討した。ゾルの調製段階でキレート剤として ISOH, Ethyl acetate (EAA), 2,3-Dihydroxynaphthalene (DHN) のいずれかを加え、それらを乾燥させたゲル粉体試料について TG-DTA を用いての重量減少を測定したところ、 $500^\circ\text{C}$  近傍で質量の減少が終了したことから有機キレート剤がこの温度で完全に焼失することが確認された。キレート剤を除去した各  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  粉体試料の窒素吸着等温線と細孔径分布を図 3 に示す。キレート剤によって BET 比表面積および細孔容積が異なることが示され、有機キレート配位子をテンプレートとすることにより、空隙率・細孔径などが制御されたアモルファスな  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  複合膜材料の作製が可能であった。これらは気体分離膜の中間層およびナノろ過膜の分離活性層として有用と考えられる。

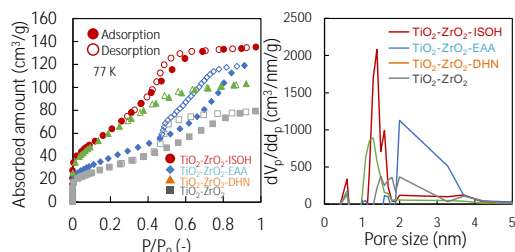


図 3 キレート剤を除去した  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  ゲルの窒素吸着等温線 (左) と細孔径分布 (右)

### (2) $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ -キレート膜の気体 / 水透過特性

#### a) 気体透過特性

アルミナ基材に  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  ゾルをコーティングした中間層、および、その上にさらに  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Da}$  ゾルをコーティングし、窒素中  $350^\circ\text{C}$  で焼成した DA 比率の異なる膜における各種気体透過率の分子径依存性 ( $200^\circ\text{C}$ ) と  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-DA}$  2:1.5 膜の気体透過率の温度依存性を図 4 に示す。DA を加えた膜はどれも気体透過性に分子篩性が発現し、ガス分離膜の作製が可能であることが示された。また、DA の比率を増加させることによりわずかながら選択性の向上も見られた。Ti+Zr : DA = 3:1.5 の膜においては、ヘリウムや窒素

は活性化拡散的透過傾向を示したが、二酸化炭素はやや表面拡散的な傾向を示し、膜との親和性の影響が膜においても観測された。結果的に、200 °C での二酸化炭素透過率が  $4 \times 10^{-8}$  mol/(m<sup>2</sup> s Pa)、35 °C における CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 透過率比が 20 という値が得られた。

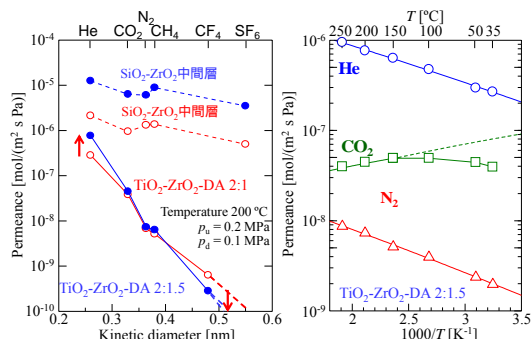


図 4 気体透過率の分子径依存性 (左) と温度依存性 (右)

### b) ナノろ過特性

キレート剤として ISOH および DHN を加えた膜を空气中 500 °C で焼成することで有機キレート剤をテンプレートとする TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 膜を作製した。これらの膜は、分画分子量 2,000 程度の分画性能を示し、ナノろ過膜としての応用可能性が示された(図 5)。

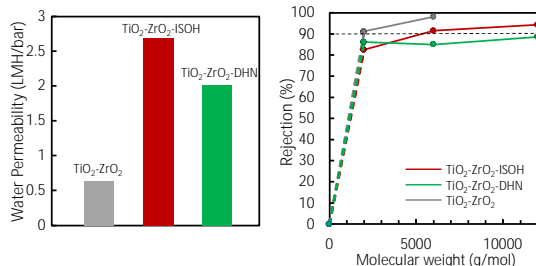


図 5 TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 膜の透水性 (左) と分画分子量曲線 (右)

### (3) TiO<sub>2</sub>-有機官能基ハイブリッド膜の分子動力学透過シミュレーション

BIOVIA 社製 MATERIALS STUDIO を用いて、Anatase 型 TiO<sub>2</sub> 結晶構造体から、細孔径 1.75 ~ 4 nm、膜厚 7.5 nm のシリンダー状仮想膜を作製し、細孔表面に透過分子との相互作用および密度の異なる有機官能基を修飾した(図 6(左))。透過シミュレーションでは Fluctuating wall 法を用い、圧力勾配存在下の非平衡分子動力学透過シミュレーションを行った(図 6(右))。操作条件は温度 353 K、上流側圧力 p<sub>u</sub> = 7 MPa、下流側圧力 p<sub>d</sub> = 0.1 MPa とした。

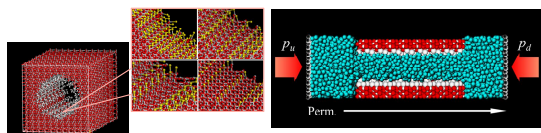


図 6 TiO<sub>2</sub>-有機官能基ハイブリッド膜モデル (左) と透過シミュレーションセル (右)

図 7 に有機官能基密度および透過分子と官能基との相互作用が分子透過速度に及ぼす影響を、細孔 d<sub>p</sub> が異なる 2 つの膜モデルについて示した。縦軸の Enhancement factor は Hagen-Poiseuille 式に基づいた粘性流れからの透過速度の偏倚を表す値である。透過分子-膜表面官能基相互作用が大きい場合には透過速度は減少し、細孔径の増加および官能基密度の低下に伴い粘性流れに近づく傾向を示した。ナノ細孔内においては、細孔表面からの相互作用の影響により透過流量が変化することが示された。また、透過分子が十分に拡散できない場合や立体障害の影響を大きく受ける場合、および透過流体が層状構造のような特異な構造となる透過状態では連続流体としての透過モデルを適用できないことが示唆された。一方、非平衡透過シミュレーションにより、有機物質のみで構成される環状ペプチドのような比較的親水的なナノチャンネル状細孔内では、高い水透過速度が得られることも明らかとした。

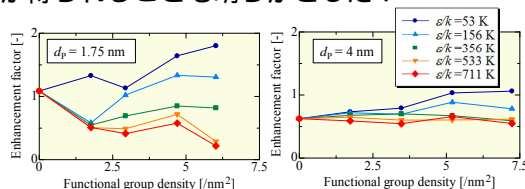


図 7 透過速度の有機官能基密度依存性；(左) d<sub>p</sub> = 1.75 nm, (右) d<sub>p</sub> = 4.0 nm

## 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 2 件)

1. 神尾英治, 吉岡朋久, 日本における膜分離法による CO<sub>2</sub> 分離回収技術, *膜 (MEMBRANE)*, **42**, 2-10 (2017) 査読無
2. H. Wu, T. Yoshioka, K. Nakagawa, T. Shintani, T. Tsuru, D. Saeki, Y. Chen, K. Tung, H. Matsuyama, Water transport and ion rejection investigation for application of cyclic peptide nanotubes to forward osmosis process: A simulation study, *Desalination*, **424**, 85-94, 2017, doi.org/10.1016/j.desal.2017.09.008 査読有

〔学会発表〕(計 18 件)

1. 永尾享春, 吉岡朋久, 長澤寛規, 金指正言, 都留稔了, 多孔性アミノシリカ膜の CO<sub>2</sub> 透過特性に及ぼす Cs ドープおよび製膜条件の影響, 化学工学会第 47 回秋季大会, 2015 年 9 月 9 日 ~ 2015 年 9 月 11 日, 北海道大学 (北海道・札幌)
2. 成清慎太郎, 吉岡朋久, 長澤寛規, 金指正言, 都留稔了, 分子動力学法を用いた OH 基を有するオルガノシリカ膜の分子透過性評価, 化学工学会第 47 回秋季大会, 2015 年 9 月 9 日 ~ 2015 年 9 月 11 日, 北海道大学 (北海

道・札幌)

3. 玉冲和也, 吉岡朋久, 長澤寛規, 金指正言, 都留稔了, 分子動力学法による有効分子径評価と分子形状が気体透過特性に及ぼす影響, 膜シンポジウム2015, 2015年11月25日~2015年11月26日, 神戸大学(兵庫県・神戸市)

4. T. Yoshioka, Y. Ushio, H. Nagasawa, M. Kanezashi, T. Tsuru, Preparation and gas permeation characteristics of microporous amorphous TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Dopamine membranes, The 10th Conference of Aseanian Membrane Society (AMS10) (招待講演) (国際学会), 26-29 July 2016, Nara (Japan)

5. T. Yoshioka, Y. Nagao, H. Nagasawa, M. Kanezashi, T. Tsuru, CO<sub>2</sub> permeation and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation characteristics of sol-gel derived microporous amino-silica membranes, THE 5TH ASIAN CONFERENCE ON INNOVATIVE ENERGY & ENVIRONMENTAL CHEMICAL ENGINEERING (ASCON-IEEChE 2016) (国際学会), 13-16 November 2016, Yokohama (Japan)

6. 貞佑樹, 吉岡朋久, 中川敬三, 新谷卓司, 神尾英治, 松山秀人, 有機キレートを用いた多孔性 TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 複合膜の作製と構造評価, 第19回化学工学会学生発表会, 2017年3月4日, 大阪大学(大阪府・豊中市)

7. 平井翔一, 吉岡朋久, 中川敬三, 新谷卓司, 神尾英治, 松山秀人, TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-有機キレート複合材料の特性評価とCO<sub>2</sub>分離膜への応用, 化学工学会第82年会, 2017年3月6日~2017年3月8日, 芝浦工業大学(東京都・江東区)

8. 貞佑樹, 吉岡朋久, 中川敬三, 新谷卓司, 神尾英治, 松山秀人, 有機キレートをテンプレートとする多孔性 TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 複合膜の特性評価, 日本膜学会第39会, 2017年5月26日~2017年5月27日, 早稲田大学(東京都・新宿区)

9. 吉岡朋久, 神尾英治, 日本における膜分離法によるCO<sub>2</sub>分離回収技術, 日本膜学会第39会(招待講演), 2017年5月26日~2017年5月27日, 早稲田大学(東京都・新宿区)

10. 貞佑樹, 吉岡朋久, 中川敬三, 新谷卓司, 神尾英治, 松山秀人, 多孔性TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>複合膜材料のナノ細孔構造に及ぼす有機キレート配位子の影響, 分離技術会年会2017, 2017年5月26日~2017年5月27日, 明治大学(神奈川県・川崎市)

11. 鈴木悠太, 吉岡朋久, 中川敬三, 新谷卓司, 三野泰志, 神尾英治, 松山秀人, TiO<sub>2</sub> ナノ細孔内水透過シミュレーションと透過モデルによる解析, 分離技術会年会2017, 2017年5月26日~2017年5月27日, 明治大学(神奈川県・川崎市)

12. T. Yoshioka, Y. Sada, H. Nakagawa, T. Shintani, E. Kamio, H. Matsuyama, Characterization of porous titania-zirconia composite membrane materials prepared by using

organic chelating ligands, 11th International Congress on Membranes and Membrane Processes (ICOM2017) (国際学会), 29 July-4 August 2017, San Francisco (USA)

13. T. Yoshioka, K. Tamaoki, H. Nagasawa, M. Kanezashi, T. Tsuru, Effect of gas molecular properties on characterization of microporous membrane structures based on the modified GT model: molecular dynamics study, 11th International Congress on Membranes and Membrane Processes (ICOM2017) (国際学会), 29 July-4 August 2017, San Francisco (USA)

14. Y. Sada, T. Yoshioka, H. Nakagawa, T. Shintani, E. Kamio, H. Matsuyama, Characterization of nanoporous titania-zirconia composite membranes, The 11th International Conference on Separation Science and Technology (ICSST17) (国際学会), 29 9-11 November 2017, Busan (Korea)

15. Y. Suzuki, T. Yoshioka, H. Nakagawa, T. Shintani, Y. Mino, E. Kamio, H. Matsuyama, Non-equilibrium molecular dynamics simulation of water transport, The 11th International Conference on Separation Science and Technology (ICSST17) (国際学会), 29 9-11 November 2017, Busan (Korea)

16. 平井翔一, 吉岡朋久, 中川敬三, 新谷卓司, 神尾英治, 松山秀人, TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-有機キレート複合材料を用いたCO<sub>2</sub>分離膜の作製と特性評価, 膜シンポジウム2017, 2017年11月13日~2017年11月14日, 富山大学(富山県・富山市)

17. 貞佑樹, 吉岡朋久, 中川敬三, 新谷卓司, 神尾英治, 松山秀人, キレート配位子を鋳型とするナノ多孔性 TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 複合膜の作製と特性評価, 化学工学会第83年会, 2018年3月13日~2018年3月15日, 関西大学(大阪府・吹田市)

18. 平井翔一, 吉岡朋久, 中川敬三, 新谷卓司, 神尾英治, 松山秀人, TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-有機キレート配位子複合ガス分離膜の作製とCO<sub>2</sub>透過特性の評価, 化学工学会第83年会, 2018年3月13日~2018年3月15日, 関西大学(大阪府・吹田市)

〔図書〕(計1件)

1. Tomohisa Yoshioka, Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes Silica Membranes: Preparation, Modelling, Application, and Commercialization, Chapter 5: Molecular dynamic (MD) simulation of silica membranes, pp.97-133, Academic Press, Elsevier (2017)

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

吉岡 朋久 (YOSHIOKA TOMOHISA)  
神戸大学・大学院科学技術イノベーション  
研究科・教授  
研究者番号: 50284162