

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 15 日現在

機関番号：15401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K14207

研究課題名(和文) 高速・大面積製膜を可能とするフレキシブルセラミック膜のCVD製膜

研究課題名(英文) Flexible ceramic membranes via polymer-supported organosilica layered-hybrid structure

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) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：高分子多孔膜を基材とし、分離層としてシリカ層を有するlayered hybrid構造を作製し、水/イソプロパノール水溶液の蒸気透過法(RO)、および各種有機水溶液の逆浸透分離(RO)へ応用した。VPにおいては水透過率 $1.0 \times 10^{-6}$  mol/(m<sup>2</sup> s Pa)、数100-1000程度の分離係数を示した。RO法では脱塩性能を示すこと、塩酸後処理が有効であることを明らかとした。

研究成果の概要(英文)：A promising layered-hybrid membrane consisting of a microporous organosilica active layer deposited onto a porous polymer support was prepared and applied for vapor permeation of H<sub>2</sub>O/isopropanol and reverse osmosis. The VP performance showed water permeance of approximately  $1.0 \times 10^{-6}$  mol/(m<sup>2</sup> s Pa) and a separation factor of approximately several hundreds~1000. Layered hybrid membranes showed desalination performance, which was increased by hydrochloric acid vapor treatment.

研究分野：膜分離工学

キーワード：セラミック膜 シリカ膜 ゼル-ゲル layered hybrid

### 1. 研究開始当初の背景

水素や CO<sub>2</sub> などの膜分離が注目を集め、様々な分離膜の開発が進められている。分離膜材質は有機高分子と無機物に大別され、一般に、高分子膜は柔軟性を有するが気体選択性が低く、無機膜は高い透過性と選択性を有する。これは高分子材料では高分子鎖が熱振動し、その熱振動した間隙を気体分子が透過するのに対して、シリカに代表される無機材料は剛直な構造を有するため、細孔構造が明確に維持されるために高い透過性と分子篩性を示すものと理解されている。

一方で、典型的なシリカおよびシルセスキオキサン膜は、セラミック基材の上に薄膜製膜されている。現状のセラミック基材の厚みは 1mm、分離層は 100nm 程度であり、そのコストの大部分は支持体であると言われている。将来の広範な実用化を考える際、製造コストの低減のみならず、軽量化、高膜面積化、フレキシブル化、および高速製膜技術の開発が必要不可欠と考える。

### 2. 研究の目的

本研究では、図 1 に示すように、高分子基材へのゾルコーティングによるシリカ膜の layered hybrid 製膜技術の確立を研究目的とした。超薄膜な無機分離層、特にシルセスキオキサンは有機官能基を有するため、可とう性を有すると期待される。安価でフレキシブルな高分子多孔質膜の上に形成することで、フレキシブルセラミック膜の創製が可能となる。分離層は rigid なシリカあるいはシルセスキオキサンのため、高選択性・高透過性ととも、高分子膜の特徴であるフレキシブル性・軽量・安価・大量生産などが可能になることが期待される。さらに、高速薄膜製膜技術として、大気圧プラズマ法による製膜法の開発を行った。

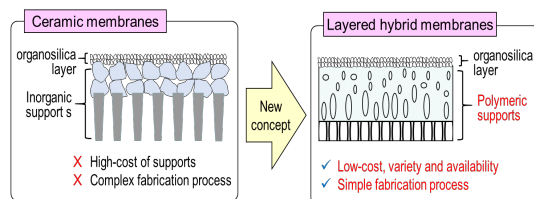


図 1 Layered hybrid 膜の提案

### 3. 研究の方法

#### 3.1 layered hybrid 製膜

オルガノシリカ膜の前駆体として、耐水性に優れ、高い選択透過性を示すことが報告されている 1,2-bis-(triethoxysilyl)ethane (BTESE) を選定した。BTESE ゾルは、BTESE:H<sub>2</sub>O:HCl = 1:120:0.1 のモル比で混合し、加水分解・重縮合させることで、5.0 および 10.0 wt% BTESE ゾルを調製した。5.0 wt% ゾルをエタ

ノール希釈することで、1.0 もしくは 3.0 wt% ゾルとした。高分子基材として top 層にスルホン化ポリエーテルスルホンを有するナノろ過膜(NTR7430, 7450 ; 細孔径 1-2 nm) を用い、BTESE ゾルをコーティング、溶媒乾燥を二回行った後に、150 熱処理をすることで製膜した。BTESE ゾルをコーティング直後に、膜表面を洗浄するリンス法により、BTESE 層の薄膜化を試みた。また、コーティング層の後処理法として、気相での HCl 処理および NH<sub>3</sub> 処理について検討を行った。

FE-SEM を用いて Layered hybrid 膜の構造および形態観察を行った。膜透過特性評価として、25 での NaCl2000ppm の逆浸透特性を 105 における H<sub>2</sub>O / IPA (IPA90wt%) の蒸気透過(VP)実験を行った。さらに、フレキシブル評価として膜を曲げた後の VP 実験も行った。

#### 3.2 大気圧プラズマ CVD 製膜

誘電体バリア放電 (dielectric barrier discharge, DBD) 型のプラズマ反応器を用いて製膜を行った。基材には、平均細孔径 1 nm の SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 中間層を持つ多孔質 -アルミナ管 (外径 3 mm) を用いた。シリカ前駆体には Hexamethyldisiloxane (HMDSO) を用い、基材外側に供給した。

### 4. 研究成果

図 2 に BTESE/NTR 膜の VP 特性におけるゾル濃度の影響を示す。BTESE/NTR 膜において、1 から 5 wt% BTESE ゾルをコーティングすると、BTESE 濃度の増加に伴い、水透過率は徐々に減少し、分離係数は大きく増加した。一方、10 wt% では、膜表面でクラックが生じ、分離性を示さなかった。リンスを行うと水透過率が上昇し、分離係数は 3-5 wt%と同程度を示した。膜を曲げた後の VP 実験では、曲率半径 1.5 mm まで曲げても分離性能を維持し、高いフレキシビリティを有する膜であることが示された。

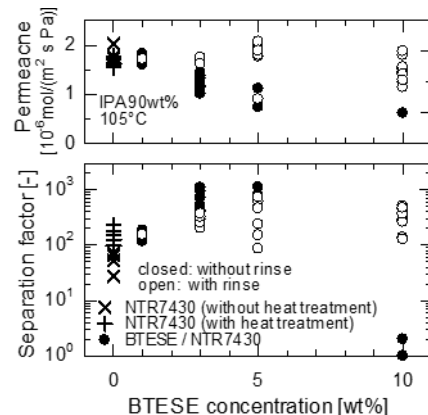


図 2 IPA 水溶液の VP 特性に及ぼすリンス法の効果 (H<sub>2</sub>O / IPA=90/10wt% , 105 )

図 3 に膜表面および断面 SEM 画像を示す。

膜表面画像より，BTESE/NTR 膜の表面は滑らかであった。膜断面画像より，それぞれの膜の緻密 top 層は 200 nm (NTR)，400 nm (BTESE/NTR)，200 nm (BTESE/NTR with rinse) 程度であり，リンス法を用いることで BTESE 層が薄膜化していることが示された。また，同様の結果は ATR FT-IR から確認された。

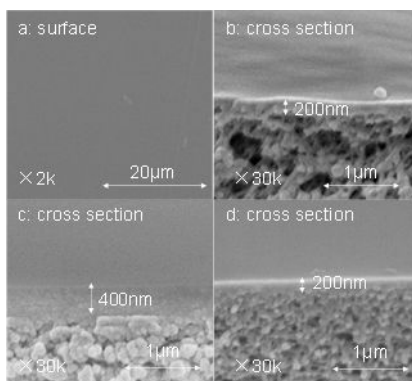


図3 Layered hybrid 膜の表面および断面 SEM (a) BTESE3%/ NTR7430, (b) NTR7430, (c) BTESE5%/ NTR7430, (d) BTESE5%/NTR7430 with rinse

図4に NTR, BTESE/NTR およびリンス法 BTESE/NTR 膜の分離係数と水透過率のトレードオフを示す。BTESE/NTR 膜では実線の相関が得られた。リンス法を用いることで，BTESE 層が薄膜化され，分離係数を維持したまま水透過率が上昇した。以上より，リンス法を用いることで，高透過性の膜の作製が可能であることが示された。

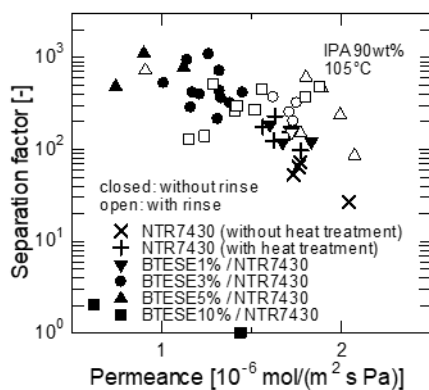


図4 IPA 水溶液の VP 特性のトレードオフ (H<sub>2</sub>O/IPA=90/10wt%, 105 )

図5に，逆浸透法に应用した場合の分画分子量曲線を示す。後処理なしの BTESE/NTR 膜と比較して，気相での酸後処理を行った BTESE/NTR-HVT 膜は全ての溶質に対して阻止率が増加したことから，全体的に細孔が小さくなったと考えられる。一方，NH<sub>3</sub> 処理を行った場合は，阻止率が低下したことから細孔サイズが大きくなったことが示唆された。

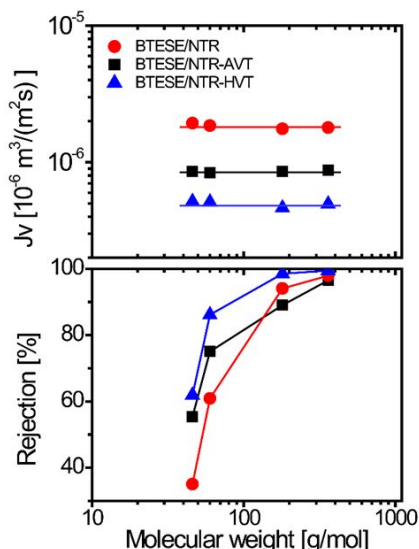


図5 阻止率および透過流束に及ぼす BTESE/NTR 膜の後処理の効果

図6には，酸後処理 BTESE/NTR-HVT 膜および各種の無機膜における NaCl 阻止率と水透過率のトレードオフの関係を示す。一般に BTESE/NTR 膜は ZSM-5 膜などの比べて，ほぼ同等の阻止率で，より高い透過率を示すことが示される。酸後処理 BTESE/NTR-HVT 膜は，未処理の BTESE/NTR 膜と比べると，透過流束は減少し，阻止率は増加したが，セラミック支持体と比較してほぼ同等の脱塩性能を示すことが明らかである。Layered hybrid では高分子を基材として用いることから焼成温度に制約があるが，酸後処理を行うことで細孔径制御が可能であることが明らかとなった。

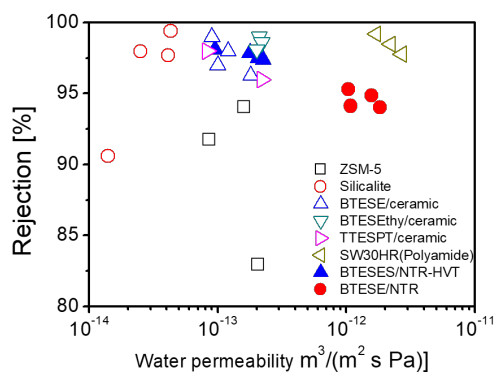


図6 酸後処理 BTESE/NTR-HVT 膜および各種の無機膜における NaCl 阻止率と水透過率のトレードオフの関係

HMDSO をシリコン前駆体，プラズマガスとして 0.25%N<sub>2</sub> 含有 Ar として製膜したシリカ膜における気体透過率の分子径依存性を図7に示す。製膜は室温で行ったにもかかわらず，製膜直後の膜は，水素/窒素透過率は 100 倍程度の気体分離選択性を示したことから，大気圧プラズマにより低温製膜が可能となったことが明らかとなった。今後は，高速大面積製膜技術としての応用が期待される。さらに後処

理として 300 °C 熱処理することで、透過率は全てのガスにおいて増大し、50 °C での CO<sub>2</sub> 透過率は  $1.9 \times 10^{-7}$  mol / (m<sup>2</sup> s Pa), CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> および CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 透過率比は 46 および 166 に向上し、高選択性高透過性膜の可能性も明らかとなった。

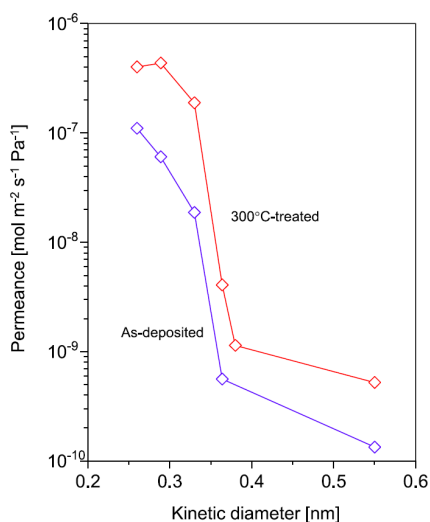


図7 大気圧プラズマ膜の 300 °C 熱処理前後における気体透過率の分子径依存性

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 4 件, すべて査読有)

1. 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
2. Hiroki Nagasawa, Yuta Yamamoto, Nobukazu Tsuda, Masakoto Kanezashi, Tomohisa Yoshioka, Toshinori Tsuru, Atmospheric-Pressure Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition of Microporous Silica Membranes for Gas Separation, *Journal of Membrane Science*, 524 (2017) 644–651 DOI: 10.1016/j.memsci.2016.11.067
3. 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 HN<sub>3</sub> vapor treatment, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8 (2016) 11060–11069 DOI: 10.1021/acsami.6b01986
4. Genghao Gong, Hiroki Nagasawa, Masakoto Kanezashi, and Toshinori Tsuru, Reverse osmosis performance of layered-hybrid membranes consisting of an organosilica separation layer on polymer supports, *Journal*

of Membrane Science, 494 (2015) 104-112.

DOI: 10.1016/j.memsci.2015.07.039

〔図書〕(計 1 件)

Genghao Gong, Toshinori Tsuru, DEVELOPMENT AND APPLICATIONS OF A NEW TYPE OF POLYMER-SUPPORTED ORGANOSILICA LAYERED-HYBRID MEMBRANES, in *Hybrid Membrane Systems, Emerging Technologies and Applications*, Chapter 3, Nova Publishers (2016)

## 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) 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

長澤 寛規 (NAGASAWA HIROKI)

広島大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号: 30633937