

令和 2 年 7 月 1 日現在

機関番号：15401

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2018～2019

課題番号：18K18978

研究課題名(和文)超耐熱性オルガノシリカ構造設計とアルカン脱水素化の革新的膜型反応システムへの応用

研究課題名(英文) Tailoring a thermally stable amorphous SiOC structure applicable to membrane reactor for alkane dehydrogenation

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) 4,400,000円

研究成果の概要(和文)：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、ヒドロシリル化反応、CH₃基の架橋反応を応用した超耐熱性オルガノシリカ構造を設計し、アモルファス構造におけるカーボン割合を制御することで、オルガノシリカ構造を制御した。Si前駆体には、triethoxysilane(TRIES)、vinyltrimethoxysilane(VTMS)、tetramethyldisiloxane(TMDSO)を用い、架橋条件により、ネットワークサイズの制御が可能であった。700℃、N₂雰囲気中で製膜したSiOC膜は、500℃の酸化雰囲気中で安定で、高い耐酸化性を有した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、Si前駆体には、triethoxysilane(TRIES)、vinyltrimethoxysilane(VTMS)、tetramethyldisiloxane(TMDSO)を用い、架橋条件により、従来のオルガノシリカ膜と同様にアルカン脱水素反応に適したルーズなネットワーク構造の形成が可能であっただけでなく、オルガノシリカの課題であった耐酸化性を大幅に向上させることに成功している。将来的には本研究成果で開発したSiOC膜をアルカン脱水素膜型反応器に応用できると考えられ、学術的意義が高い。

研究成果の概要(英文)：In this project, SiOC network structure was tailored by utilizing triethoxysilane(TRIES), vinyltrimethoxysilane(VTMS), and tetramethyldisiloxane(TMDSO) for improved thermal and oxidative stability. The network pore size depended on co-polymerization conditions. When TMDSO was introduced into VTMS-TRIES network structure, network pore size became looser. A SiOC membrane fabricated at 700 °C in N₂ showed molecular sieving properties, particularly for large molecules. Oxidative stability was dramatically improved in comparison with conventional organosilica membranes, since each permeance and gas permeance ratio was relatively stable under oxidative atmosphere at 500 °C.

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

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

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。

本研究課題実施者らは、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、tetraethoxysilane (TEOS) 膜よりも桁高い水素透過率 ($\sim 1 \times 10^{-5} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$) を示し、H₂ と分子サイズが大きい SF₆ (動的分子径: 0.55 nm) において 1000 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~100 °C において C₃H₆ 透過率: $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$, C₃H₆/C₃H₈ 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、高温雰囲気中で H₂/C₂H₆, C₃H₈ 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

近年、ビニル基 (SiCH=CH₂) とヒドロシリル基 (Si-H) を同分子内に有する silsesquioxane (SQ) ポリマーをヒドロシリル化させた SiOC 構造が、超耐熱性を有すると報告されている (Auner *et al.*, *Chem. Mater.* **12** (2000) 3402.)。これまでに、ヒドロシリル化反応を応用した分離膜創製に関する研究報告はなされておらず、このような材料を用いることで水熱安定性を示し、ルースなネットワーク構造を有する分離膜の創製が期待できる。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、ヒドロシリル化反応、CH₃ 基の架橋反応を応用した超耐熱性オルガノシリカ構造を設計し、アモルファス構造におけるカーボン割合を制御することで、シリカ系材料の水熱安定性を大幅に向上させる。具体的には、図1に示すように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=CH₂) とヒドロシリル基 (Si-H) を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。さらに、高温不活性雰囲気中で CH₃ 基の架橋反応 (Kamiya *et al.*, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **14** (1999) 95.; Das *et al.*, *Vib. Spectrosc.* **45** (2007) 61.) を促進させることで、従来の合成法では成しえない、カーボン割合の高い超耐熱性オルガノシリカネットワーク構造を設計し、ナノスペースによる分離特性の発現・機能制御を世界で初めて可能にする。

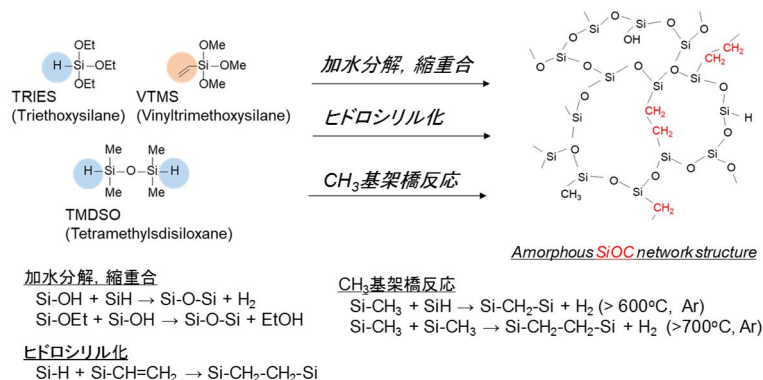


図1 超耐熱性オルガノシリカ構造の設計概略図

3. 研究の方法

ゾル調製

本研究では、2通りの方法でゾル調製した。1通り目は triethoxysilane (TRIES), vinyltrimethoxysilane (VTMS), tetramethyldisiloxane (TMDSO)を IPA 溶媒中で H₂O, HCl と攪拌して加水分解・縮重合 (TRIES/VTMS/TMDSO = 3/1/1, Si/H₂O/HCl = 1/120/0.1)させ、アモルファス構造を形成後、Pt 触媒を添加 (Si/Pt = 1/0.0016)し、TMDSO の Si-H 基と VTMS の Si-C=C 基のヒドロシリル化によって SiOC ゾルを調製した (ヒドロシリル化 (ネットワーク形成後))。

2通り目は VTMS, TMDSO を IPA 溶媒中で Pt 触媒と攪拌し、ヒドロシリル化後、TRIES と H₂O, HCl を添加し、加水分解・縮重合させることでアモルファス構造を形成した(ヒドロシリル化 (ネットワーク形成前))。

製膜

SiOC 膜は、多孔質 γ -アルミナ管 (porosity : 50%; average pore size, 1 μ m; outside diameter : 10 mm, tube length : 100 mm, Nikkato, Co., Japan) を用いて製膜した。まず、2種類の γ -アルミナ粒子 (大粒子:2 μ m, 小粒子:0.2 μ m) を SiO₂-ZrO₂ (Si/Zr=1/1) コロイドゾルをバインダーとしてコーティングし、800 $^{\circ}$ C, 空気雰囲気中で 10 分焼成することで、 γ -アルミナ粒子層を作製した。次に SiO₂-ZrO₂ (Si/Zr=1/1) コロイドゾルをコーティングし、粒子層と同様に焼成することで、中間層を形成した。最後に調製した SiOC ゾルをコーティング後、700 $^{\circ}$ C で 10 分焼成することで SiOC 膜を作製した。

気体透過実験

作製した SiOC 膜の気体透過率の測定は、減圧型透過装置を用いて純ガス (He, H₂, CO₂, N₂, CH₄, CF₄, SF₆) を大気圧で供給して行った。また、気体透過特性は透過率の分子径依存性および温度依存性により評価した。SiOC 膜の耐酸化性は、高温空気雰囲気 (500 $^{\circ}$ C) における気体透過率の経時変化を測定することで評価した。

4. 研究成果

図2にゾル調製条件の異なる未焼成 SiOC フィルムの FT-IR スペクトルを示す。測定は、ゾルを滴下した KBr プレートに 50 μ m の恒温槽内で乾燥させることで作製したフィルムを用いて行った。どちらのフィルムについても 1100 cm⁻¹ 付近に Si-O-Si のピーク (Grill, Neumayer, *J. Appl. Phys.* **94** (2003) 6697.), 1260 cm⁻¹ 付近に TMDSO 由来の Si-CH₃ のピーク (Nyczyk *et al.*, *Vib. Spectrosc.* **59** (2012) 1.), 1400 cm⁻¹, 1610 cm⁻¹ 付近に Si-C=C 由来のピーク (Yuan *et al.*, *Desalination* **328** (2013) 58.), 2250 cm⁻¹ 付近に TRIES 由来の Si-H のピーク (Albrecht *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* **145** (1998) 4019.), 2960 cm⁻¹ 付近に CH₃ のピーク (Nyczyk *et al.*, *Vib. Spectrosc.* **59** (2012) 1.) が検出された。

また、ネットワーク構造の主鎖である Si-O-Si (A₁₁₀₀) ピーク高さに対する TMDSO 導入量を表す Si-CH₃ (A₁₂₆₀) のピーク高さ比を比較すると、ネットワーク形成前が 0.75, ネットワーク形成後が 0.52 となった。ゾル調製条件により TMDSO の導入量を制御できることが明らかになった。これは、ネットワーク形成前に TMDSO がヒドロシリル化/脱水素反応でネットワークに導入されるため、VTMS と TRIES でネットワークを形成した後では、TMDSO のネットワークへの導入が未反応シラノール基に限定されるためと考えられる。

図3に 700 $^{\circ}$ C N₂ 雰囲気中で焼成した SiOC 膜の気体透過率の分子径依存性を示す。いずれの SiOC 膜も分子サイズが大きくなるほど各気体透過率が減少し、特に大きなガスに対して高選択性を示した。一方で、ネットワークサイズに起因する H₂/CH₄ 透過率比はヒドロシリル化 (ネットワーク形成前) では Knudsen 比程度であったのに対し、ヒドロシリル化 (ネットワーク形成後) では、Knudsen 比以上を示し、ヒドロシリル化 (ネットワーク形成前) ゾルを用いた膜はルースなネットワークを形成している可能性が示された。ヒドロシリル化 (ネットワーク形成前) は TMDSO のネットワーク導入量が多く、ネットワーク一次構造がルースに形成され、CH₃ 基の有機架橋の寄与が大きく、ルースなネットワークを形成したと考えられる。

図4に架橋条件が異なる SiOC ゲルの N₂ 吸着等温線を示す。各測定サンプルは、N₂ 吸着測定前

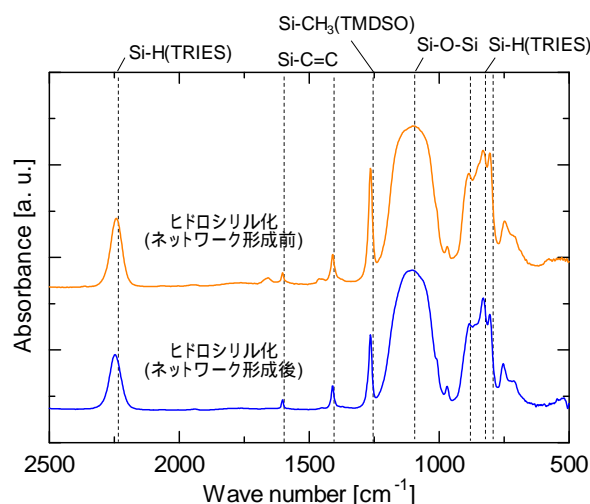


図2 架橋条件が異なる SiOC 未焼成フィルムの FT-IR スペクトル

に, 200 °C で 12 時間, 真空前処理を行った。ネットワーク形成前に TMSO を架橋させることで N₂ 吸着量が大きくなった。それぞれのサンプルの BET 比表面積は, ネットワーク形成前が 400 m² g⁻¹, ネットワーク形成後が 300 m² g⁻¹ 程度になった。

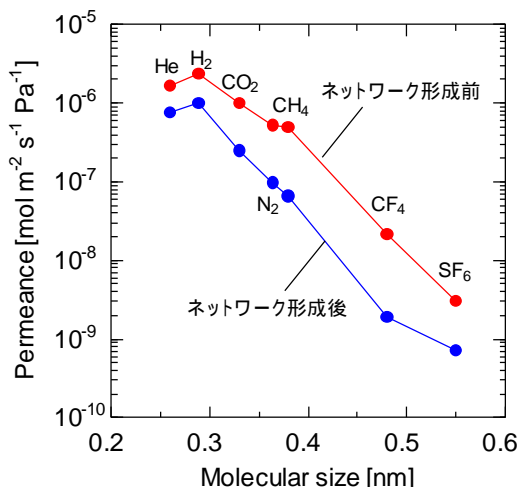


図 3 架橋条件が異なる 700 °C 焼成 SiOC 膜の気体透過率の分子径依存性 (200 °C)

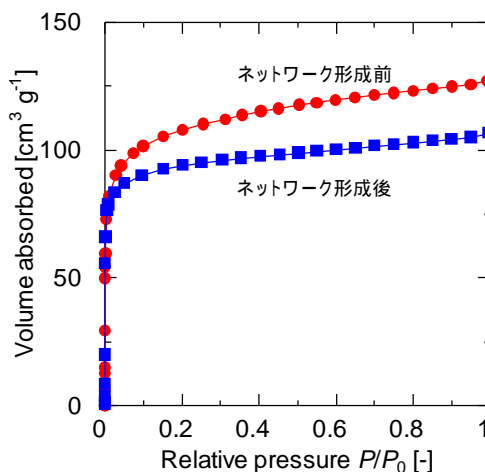


図 4 架橋条件が異なる 700 °C 焼成 SiOC ゲルの N₂ 吸着等温線 (77 K)

図 5 に架橋条件の異なる SiOC 膜の 500 °C, air 雰囲気における気体透過率の経時変化を示す。耐酸化性を評価する前に, 500 °C, N₂ 雰囲気中で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。空気処理初期において, 各気体透過率が増加し, 分子サイズが大きな気体ほど透過率の増加割合が大きくなった。しかし, その後 He/N₂, N₂/CF₄ などの気体選択性は一定値を示し, N₂/CF₄ 選択性はいずれの SiOC 膜においても Knudsen 比以上を示し, 分子ふるい性が保持された。TMSO のネットワーク導入タイミングによらず比較的高い耐酸化性を有することが明らかになった。

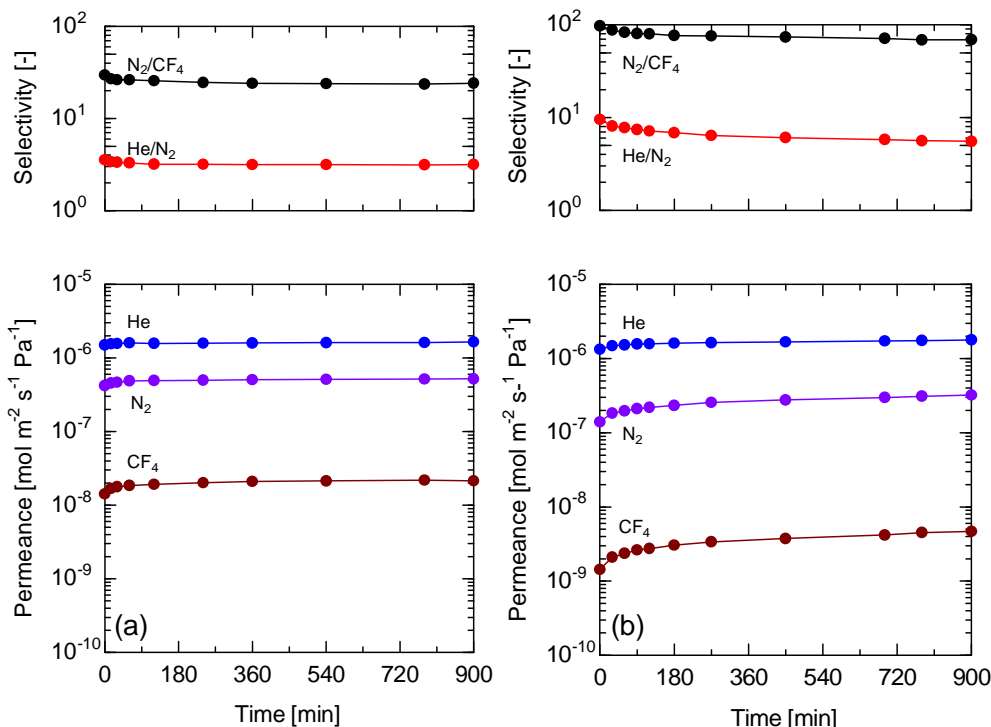


図 5 架橋条件が異なる 700 °C 焼成 SiOC 膜 (a) ネットワーク形成前, (b) ネットワーク形成後) の 500 °C, 酸化処理による透過率の経時変化 (200 °C)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Inde Hiroki, Kanezashi Masakoto, Nagasawa Hiroki, Nakaya Toshimi, Tsuru Toshinori	4. 巻 3
2. 論文標題 Tailoring a Thermally Stable Amorphous SiOC Structure for the Separation of Large Molecules: The Effect of Calcination Temperature on SiOC Structures and Gas Permeation Properties	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 6369 ~ 6377
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.8b00632	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yu Xin, Nagasawa Hiroki, Kanezashi Masakoto, Tsuru Toshinori	4. 巻 6
2. 論文標題 Improved thermal and oxidation stability of bis(triethoxysilyl)ethane (BTESE)-derived membranes, and their gas-permeation properties	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry A	6. 最初と最後の頁 23378 ~ 23387
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c8ta07572g	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Moriyama Norihiro, Nagasawa Hiroki, Kanezashi Masakoto, Ito Kenji, Tsuru Toshinori	4. 巻 86
2. 論文標題 Bis(triethoxysilyl)ethane (BTESE)-derived silica membranes: pore formation mechanism and gas permeation properties	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Sol-Gel Science and Technology	6. 最初と最後の頁 63 ~ 72
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10971-018-4618-x	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kanezashi Masakoto, Tomarino Yuki, Nagasawa Hiroki, Tsuru Toshinori	4. 巻 582
2. 論文標題 Tailoring the molecular sieving properties and thermal stability of carbonized membranes containing polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)-polyimide via the introduction of norbornene	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Membrane Science	6. 最初と最後の頁 59 ~ 69
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.memsci.2019.04.003	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Moriyama Norihiro, Nagasawa Hiroki, Kanezashi Masakoto, Tsuru Toshinori	4. 巻 589
2. 論文標題 Selective water vapor permeation from steam/non-condensable gas mixtures via organosilica membranes at moderate-to-high temperatures	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Membrane Science	6. 最初と最後の頁 117254 ~ 117254
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.memsci.2019.117254	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tanaka Tsukasa, Kanezashi Masakoto, Nagasawa Hiroki, Tsuru Toshinori	4. 巻 58
2. 論文標題 Effects of Calcination Condition on the Network Structure of Triethoxysilane (TRIES) and How Si-H Groups Influence Hydrophobicity Under Hydrothermal Conditions	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Industrial & Engineering Chemistry Research	6. 最初と最後の頁 3867 ~ 3875
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.iecr.8b06390	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Inoue Ryota, Kanezashi Masakoto, Nagasawa Hiroki, Yamamoto Kazuki, Gunji Takahiro, Tsuru Toshinori	4. 巻 242
2. 論文標題 Pore size tuning of bis(triethoxysilyl)propane (BTESP)-derived membrane for gas separation: Effects of the acid molar ratio in the sol and of the calcination temperature	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Separation and Purification Technology	6. 最初と最後の頁 116742 ~ 116742
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.seppur.2020.116742	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 金指 正言, 田中 僚, 長澤 寛規, 都留 稔了
2. 発表標題 アルカン脱水素反応のためのナノ粒子分散型超薄膜シリカ系水素分離膜の創製
3. 学会等名 石油学会第61回年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Tsukasa Tanaka, Masakoto Kanezashi, Hiroki Nagasawa, Toshinori Tsuru
2. 発表標題 Network size control and gas permeation properties of triethoxysilane (TRIES)-derived membranes
3. 学会等名 11th Conference of Aseanian Membrane Society (AMS11) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 金指 正言
2. 発表標題 ゾル-ゲル法によるシリカ系分子ふるい膜の細孔構造制御と透過特性
3. 学会等名 日本ゾル-ゲル学会第17回討論会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 宮崎 智之, 金指 正言, 長澤 寛規, 都留 稔了
2. 発表標題 有機架橋反応による耐熱性SiOC膜の作製
3. 学会等名 日本ゾル-ゲル学会第17回討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 R. Inoue, M. Kanezashi, H. Nagasawa, T. Tsuru
2. 発表標題 Pore size tuning of bis(triethoxysilyl)propane (BTESP)-derived membranes and gas permeation properties
3. 学会等名 18h Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (APCChE 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 M. Kanezashi
2. 発表標題 Tailoring molecular sieving property and thermal stability of organic inorganic hybrid membranes for gas separation
3. 学会等名 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PACRIM13) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 M. Kanezashi
2. 発表標題 Gas permeation properties and pore size controllability for microporous silica membranes
3. 学会等名 China-Japan Bilateral Symposium on Advanced Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考