

令和 5 年 5 月 10 日現在

機関番号：15401

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K21112

研究課題名（和文）超撥水性オルガノシリカ構造設計と薄膜化によるアルコール高選択透過膜の創製

研究課題名（英文）Design of superhydrophobic organosilica structure and thin layer fabrication of highly selective alcohol permeable membrane

研究代表者

金指 正言（Kanezashi, Masakoto）

広島大学・先進理工系科学研究科（工）・教授

研究者番号：10467764

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究ではシリカ構造の疎水化が可能な側鎖型オルガノシリカを用いて、オルガノシリカ膜の細孔径、親疎水性がアルコール選択透過性に及ぼす影響について検討した。側鎖型オルガノシリカ構造は、分子サイズが0.4-0.5 nm程度のアルコール分子には小さすぎ、H₂O選択透過性を示した。ネットワーク構造をルースに制御するためにFドーピングについて検討した。側鎖型オルガノシリカにFをドーピングすることで、疎水性は大きく向上したが、従来の橋架け型オルガノシリカへのFドーピングで確認された細孔径がFドーピング量とともに大きくなる傾向は確認されなかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

地球レベルでの環境負荷が問題となる現在では、持続可能な社会を構築するために新規機能性材料や効率の良い生産方式の開発が極めて重要になる。膜分離工学は、国連が定めた、Sustainable Development Goals（SDGs、持続可能な開発目標）への貢献が大きい学問である。本研究では、薄膜化が可能で有機基の導入やアニオンドーピングにより親疎水性、細孔径制御が可能なアモルファスシリカを膜材料として用い、分子サイズが大きいアルコール分子が選択的に多孔膜を透過する分子選択性を付加した機能性高選択透過膜の創製について検討した。

研究成果の概要（英文）：In the present study, we investigated the effects of pore size and hydrophobicity of organosilica membranes on alcohol selective permeation property using pendant-type organosilica. The pendant-type organosilica structure was too small for alcohol molecules with molecular size of about 0.4-0.5 nm, so that these membranes showed H₂O selective permeation properties.

F-doping was evaluated to control the loose network structure. F-doping into pendant-type organosilica greatly improved hydrophobicity, but the tendency for the pore size to increase with doped F concentration, which was observed with conventional F-doped bridged organosilica, was not observed.

研究分野：膜分離工学

キーワード：オルガノシリカ 薄膜 超撥水性 吸着ブロッキング 浸透気化特性

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

2016年にNatureに“Seven Chemical Separations To Change the World”の論文が掲載され、気体、液体混合物の分離、濾過分離など、膜分離プロセスによる省エネ化が近年注目されている (Sholl, Livery, *Nature*, 532 (2016) 435.)。ゼオライト、ジルコニア、チタニア、シリカ膜などの多孔性無機膜は高分子膜よりも、耐熱性、耐薬品性に優れ、高透過性を示すため活発に研究が行なわれている (Lin *et al.*, *Sep. Purif. Methods*, 31 (2002) 229.)。これら多孔性無機膜の主な分離メカニズムは、膜の細孔径よりも小さい分子を選択的に透過させる分子ふるいによるもので、高透過化のための薄膜化と細孔径制御に着目した研究がほとんどである。発酵法で生産されるアルコールは、発酵酵母の細胞毒性となるため、高濃度でアルコールを生産できず、燃料として利用するために蒸留分離で非常に大きなエネルギーを消費する。我が国は、2020年時点でガソリン消費の3%以上(約250万KL)のバイオ燃料を導入する目標を掲げているが、国産自給率は2%ほどである。今後バイオエタノールの導入目標を達成し、自給率を向上するには事業化が不可欠で、製造コストの削減が必要である。化学・石油産業分野では、蒸留技術をはじめ高度なプロセス制御による消費エネルギー低減化がなされ、技術開発はほぼ飽和状態にある。省エネルギー化を図るには、エネルギー消費の大きい蒸留工程に膜分離技術を導入することで大幅なエネルギーの削減が可能になる。

バイオエタノールは水濃度が高いため(アルコール濃度10~15wt%)、プロセスの省エネ化は、従来の脱水膜のような水選択透過膜ではなく、アルコール選択透過膜を用いて少成分であるアルコール濃縮することで、蒸発潜熱によるエネルギー投入量をさらに削減できる。しかし、アルコール(メタノール、エタノール、ブタノール)分子は、分離対象となる水分子よりも分子サイズが大きいため、従来の分子ふるいでは優先透過させることはできない (Breck, *Zeolite Molecular Sieves, Structure, Chemistry and Use*, John Wiley, 1974) 。これまでに、疎水性高シリカゼオライト膜でアルコール選択透過性を示すことが唯一報告されているが、厚膜のためアルコール透過性が低く、酸により経時的に親水化するため、アルコール選択性が低下することが報告されている (Zhang *et al.*, *Langmuir*, 28 (2012) 8664.)。

2. 研究の目的

本研究では、フッ化物イオンをオルガノシリカ構造に導入することで、超撥水性で均一構造を有するシリカ系膜を開発し、(i) 分子サイズが大きいアルコールと膜との親和性制御、(ii) 吸着アルコール分子によるH₂O透過ブロッキング、によりアルコール高選択透過性を実現することを目的とした。具体的には、methyltriethoxysilane (MTES) や(3,3,3-trifluoropropyl) trimethoxysilane (TFPTMS) などの複数の側鎖型オルガノシリカ膜を作製し、透過特性を評価した。Fをドーブしたオルガノシリカ膜も作製し、Fドーブによる側鎖型オルガノシリカ膜の細孔径制御、疎水化の可能性について検討を行った。

3. 研究の方法

3.1 ゾル調製

Si前駆体であるMTES, TFPTMSをEtOH溶媒中でH₂OとHNO₃と共に室温、500 rpm,で1時間攪拌し加水分解、縮重合させ、MTES, TFPTMSゾルを調製した (H₂O/MTES = 30, H₂O/TFPTMS = 200, HNO₃/MTES = 0.1, HNO₃/TFPTMS = 0.01)。Fドーブゾルは、加水分解縮重合の際にフッ素源としてNH₄Fを加えることでF-MTES, F-TFPTMS (F/Si =0.1~0.5)ゾルを調製した。

3.2 製膜

疎水性オルガノシリカ膜は、多孔質 γ -アルミナ管表面に、 γ -アルミナ微粒子、SiO₂-ZrO₂ゾルを数回コーティングし中間層を形成した後、ゾルをコーティングし、熱重量分析実験の結果から、有機官能基が熱分解しない300℃、N₂雰囲気中で15分焼成することで製膜した。

3.3 ガス透過実験、浸透気化(PV)実験

膜の気体透過実験は、上流加圧型装置を用い、操作温度200℃で各種ガスを透過させ、透過流量を石鹼膜流量計で測定した。水-アルコール系の浸透気化特性は、供給液アルコール濃度90wt%、供給温度70℃、H₂O-EtOH、H₂O-IPA系で評価を行った。供給側、透過側の組成分析はGC(GC-14B, 島津製作所)により行なった(検出器:TCD, Column: Porapak P)。

4. 研究成果

4.1 側鎖型オルガノシリカ膜の細孔径と親疎水性

アルコール選択透過膜においては、H₂Oの透過を阻害しつつアルコールをより多く透過させる

必要があり、疎水性だけでなくアルコールとの親和性を有する材料設計が重要になる。図1に300 °C 焼成 MTES, TFPTMS ゲルの 25 °C における H₂O, EtOH 吸着等温線を示す。いずれの Si 源を用いても H₂O 吸着量が小さく, MTES, TFPTMS ゲルの H₂O 吸着量は, 相対圧が 0.2 でそれぞれ 2 ml (STP) g⁻¹, 0.5 ml (STP) g⁻¹ であった。Si 原子間にメチレン基を有し, MTES, TFPTMS よりも親水性が高い橋架け型オルガノシリカである bis(triethoxysilyl)methane (BTESM)は, 相対圧が 0.2 の時に H₂O 吸着量が 80 ml (STP) g⁻¹ 以上を示すことが報告されており (Kanezashi *et al.*, *ACS Omega*, 3 (2018) 8612.), シリカ系材料においても疎水性が高いほど H₂O 吸着量が小さくなることが明らかになった。また, EtOH 吸着量が, 分子サイズが大きいのにもかかわらず, H₂O 吸着量よりも多く, アルコール吸着選択性を示した。

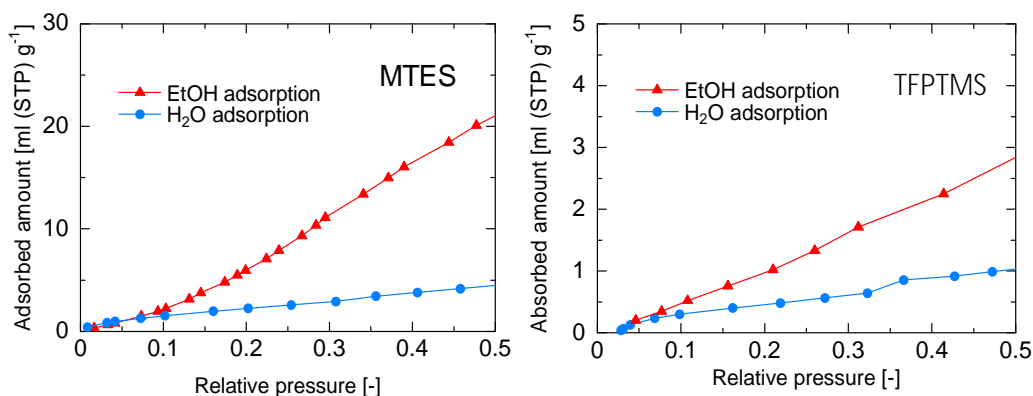


図1 300 °C 焼成 MTES, TFPTMS ゲルの H₂O, EtOH 吸着等温線 (25 °C)

図2に300 °C で焼成した MTES, TFPTMS 膜の 200 °C における気体透過率分子径依存性を示す。各膜の H₂ 透過率比 (H₂/N₂, H₂/SF₆) を表1に示す。MTES, TFPTMS 膜は, 分子サイズが大きくなるほど透過率が減少する分子ふるい性を示した。また, H₂ 透過率比は, いずれの膜においても同程度で, 側鎖の違いはネットワークサイズに影響を及ぼさない可能性が示された。アモルファスネットワークを形成する際に, 有機官能基の側鎖が凝集し, 同様な透過パスを形成したためと考えられる (Gang *et al.*, *J. Membr. Sci.* 379 (2011) 287.)。また, 図2には浸透気化実験 (H₂O-EtOH, H₂O-IPA 系) の H₂O, EtOH, IPA 透過率を示す。浸透気化実験 (アルコール濃度 90 wt%, 70 °C) における各透過率は, いずれの疎水膜においても分子サイズが大きくなるほど小さくなる傾向を示し, H₂O 選択透過性を示した。MTES, TFPTMS により形成したオルガノシリカ構造は, 分子サイズが 0.4-0.5 nm 程度のアルコール分子には小さすぎるため, アルコール分子がネットワークに侵入できなかったと考えられる。アルコールが透過可能なルーズなネットワーク形成とアルコール分子と膜材料との吸着性が高いほど, アルコール選択透過性を実現できると考えられる。

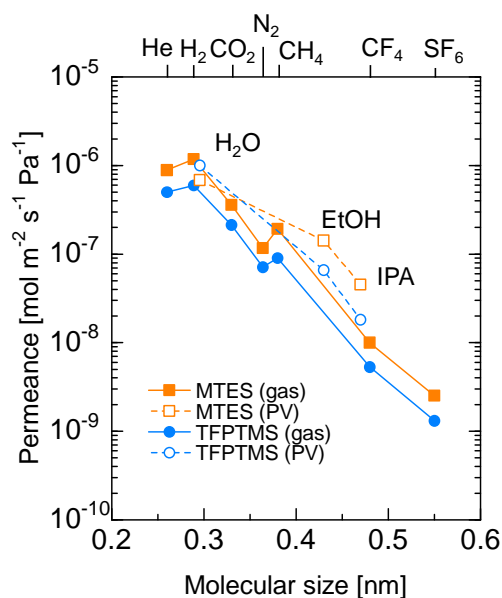


図2 300 °C 焼成 MTES, TFPTMS 膜の透過率分子径依存性(GS: 200 °C, 浸透気化 (PV): 70 °C)

表1 300 °C 焼成 MTES, TFPTMS 膜の H₂ 透過率比 (H₂/N₂, H₂/SF₆) (200 °C)

	H ₂ /N ₂ 透過率比 [-]	H ₂ /SF ₆ 透過率比 [-]
MTES	10	467
TFPTMS	8.4	454

図3に側鎖型, 架橋型オルガノシリカ膜におけるそれぞれのネットワーク内の C/Si 比と H₂/N₂ 透過率比の関係を示す。側鎖型オルガノシリカでは, 炭素数が大きくなるにつれて H₂/N₂ 透過率比は低下する傾向を示した。この傾向は橋架け型オルガノシリカの傾向 (Kanezashi *et al.*, *AIChE J.*, 63 (2017) 4491.) と同様で, 側鎖型オルガノシリカ膜で炭素数を制御することによって細孔径を制御できることが示唆された。同じ炭素数の側鎖型オルガノシリカと橋架け型オルガノシリカを比較した場合, 側鎖型オルガノシリカの透過率比が低い値を示したことから, 側鎖型オルガノシリカは, 橋架け型オルガノシリカよりもルースなネットワークを有することが明らかになった。ネットワークが形成されるタイミングは, アルコキシドの加水分解・縮重合反応が進行しているゾル調製時と焼成プロセスでのゲル化の段階と考えられる。一般的に焼成プロセスでは, シラノール基の縮重合が進行するため, ネットワークの緻密化が進行すると考えられる。側鎖型オルガノシリカは, アルコキシド基が炭素鎖に置換されており, 橋架け型オルガノシリカよりもネットワーク形成に必要なシラノール基の割合が小さいため, 焼成前の段階でルースなネットワークが形成され, 焼成による緻密化の影響が小さいと考えられる。

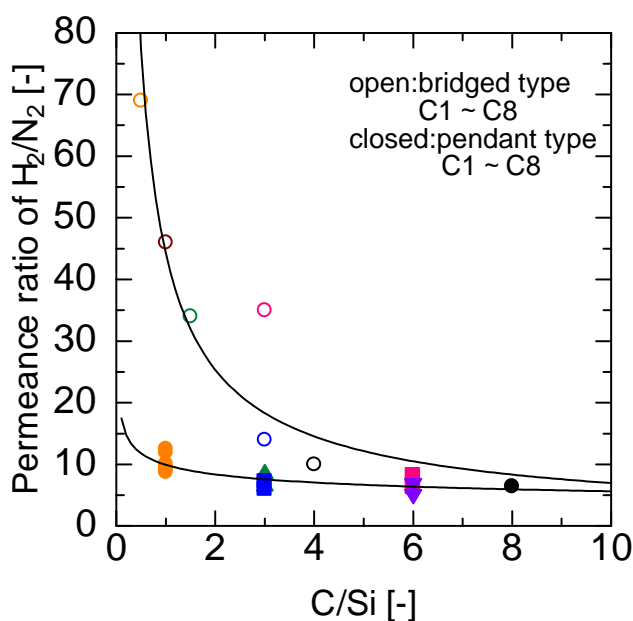


図3 側鎖型, 橋架け型オルガノシリカ膜における C/Si 比と H₂/N₂ 透過率比の関係(200 °C)

4.2 F ドープ側鎖型オルガノシリカの細孔構造評価

図4に MTES, F-MTES 焼成フィルムにおける H₂O 接触角の測定結果を示す。F をドープすることで H₂O 接触角は増加し, 疎水性を向上させることが可能であった。図4に MTES, F-MTES (F/Si=0.1-0.5) 焼成ゲルにおける N₂ 吸着実験結果も示す。橋架け型オルガノシリカである BTESM, BTESP では, F ドープによる N₂ 吸着量の増加が報告されている (Kanezashi *et al.*, *ACS Omega*, 3 (2018) 8612.; Rana *et al.*, *J. Membr. Sci.* 644 (2022) 120083.)。これは細孔構造の変化に伴うマイクロ孔の増加が原因と考えられる。側鎖型オルガノシリカの MTES においても F ドープ量の増加に伴い N₂ 吸着量が増加する傾向が確認され, 多孔性が向上する傾向が示唆された。しかし, 吸着量の絶対量は橋架け型オルガノシリカよりも少なく, F ドープ後も無孔的な構造であった。側鎖型オルガノシリカでは, F ドープによるマイクロポラス構造の変化が橋架け型オルガノシリカと比較して小さいことが明らかになった。

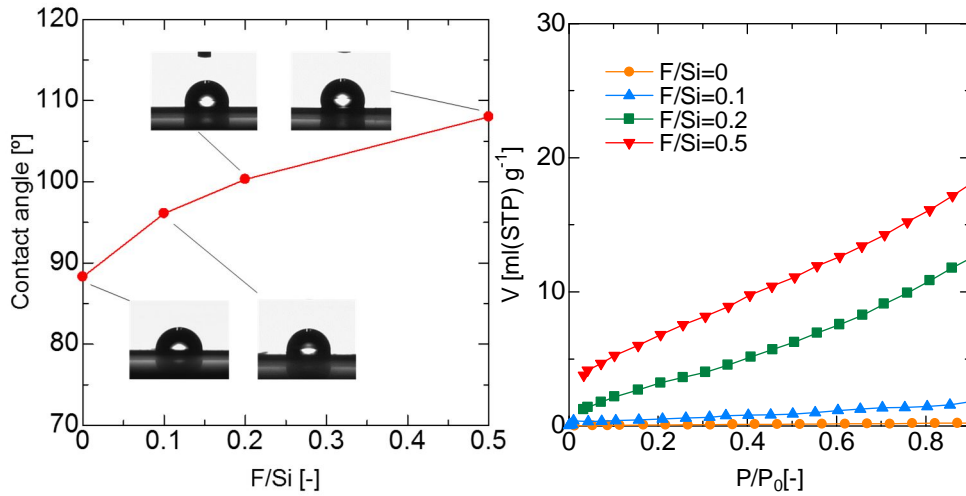


図4 MTES, F-MTES における F/Si 比と H₂O 接触角 (左), 77 K における N₂ 吸着等温線 (右)

図5にMTES, PTMS膜のF/Si比に対するH₂/N₂透過率比, H₂透過率の関係を示す。橋架け型オルガノシリカであるBTESM膜では, Fドーピングにより細孔径が大きくなることで, 分子ふるい性が低下し, H₂/N₂透過率比が大きく減少し, ドーピングしたF濃度とともにH₂透過率が増加することが明らかになっている(Takenaka *et al.*, *J. Membr. Sci.* 619 (2021) 118787.). 側鎖型オルガノシリカのMTES, PTMSにおいてもFドーピング量の増加に伴いH₂透過率が増加する傾向が確認されたが, H₂/N₂透過率比はFドーピング量に依存せず, Fドーピングによる細孔構造変化が生じにくいことが明らかになった。

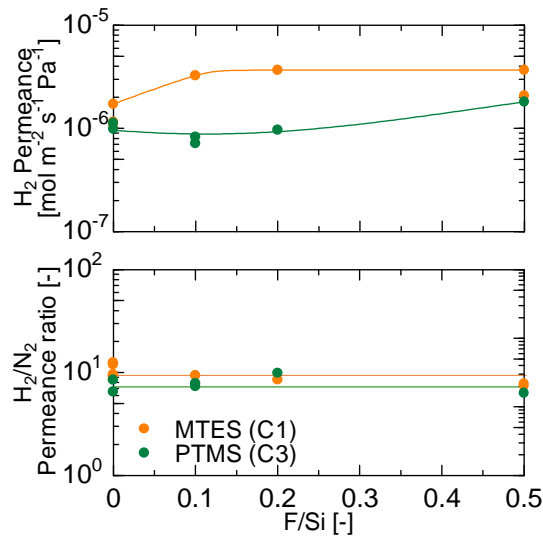


図5 MTES, PTMS 膜における F/Si 比と H₂/N₂ 透過率比, H₂ 透過率の関係 (200 °C)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Moriyama Norihiro, Nagasawa Hiroki, Kanezashi Masakoto, Tsuru Toshinori	4. 巻 620
2. 論文標題 Improved performance of organosilica membranes for steam recovery at moderate-to-high temperatures via the use of a hydrothermally stable intermediate layer	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Membrane Science	6. 最初と最後の頁 118895 ~ 118895
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.memsci.2020.118895	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 275
2. 論文標題 Steam recovery via nanoporous and subnanoporous organosilica membranes: The effects of pore structure and operating conditions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Separation and Purification Technology	6. 最初と最後の頁 119191 ~ 119191
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.seppur.2021.119191	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 Takenaka Mari, Nagasawa Hiroki, Tsuru Toshinori, Kanezashi Masakoto	4. 巻 619
2. 論文標題 Hydrocarbon permeation properties through microporous fluorine-doped organosilica membranes with controlled pore sizes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Membrane Science	6. 最初と最後の頁 118787 ~ 118787
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.memsci.2020.118787	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 Rana Ikram, Nagasawa Hiroki, Yamamoto Kazuki, Gunji Takahiro, Tsuru Toshinori, Kanezashi Masakoto	4. 巻 644
2. 論文標題 Effect of fluorine doping on the network pore structure of non-porous organosilica bis(triethoxysilyl)propane (BTESP) membranes for use in molecular separation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Membrane Science	6. 最初と最後の頁 120083 ~ 120083
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.memsci.2021.120083	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 Rana Ikram, Nagaoka Takahiro, Nagasawa Hiroki, Tsuru Toshinori, Kanezashi Masakoto	4. 巻 12
2. 論文標題 The Effect of C/Si Ratio and Fluorine Doping on the Gas Permeation Properties of Pendant-Type and Bridged-Type Organosilica Membranes	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Membranes	6. 最初と最後の頁 991 ~ 991
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/membranes12100991	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件(うち招待講演 2件/うち国際学会 2件)

1. 発表者名 M. Kanezashi
2. 発表標題 Molecular-level Engineering of Hybrid Inorganic-Organic Membrane via Utilization of Unsaturated Precursors
3. 学会等名 13th Conference of Aseanian Membrane Society (AMS13) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Ikram Rana, Hiroki Nagasawa, Toshinori Tsuru, Masakoto Kanezashi
2. 発表標題 Network pore engineering of non-porous bis(triethoxysilyl)propane BTESP membranes via fluorine doping and gas permeation properties
3. 学会等名 化学工学会第87回秋季大会
4. 発表年 2021年 ~ 2022年

1. 発表者名 長岡 嵩大, 金指 正言, 長澤 寛規, 都留 稔了
2. 発表標題 側鎖型オルガノシリカによる細孔径制御と透過特性評価
3. 学会等名 化学工学会第52回秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 M. Kanezashi
2. 発表標題 Microstructure engineering of ligand-modified ceramic membranes derived from network-forming precursors
3. 学会等名 14th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PACRIM14) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 長岡 高大, 金指 正言, 長澤 寛規, 都留 稔了
2. 発表標題 疎水性シリカ膜の作製と透過特性評価
3. 学会等名 日本膜学会第42年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 長岡 高大, 金指 正言, 長澤 寛規, 都留 稔了
2. 発表標題 Fドーブによる側鎖型オルガノシリカ膜の細孔径制御と透過特性評価
3. 学会等名 膜シンポジウム2020
4. 発表年 2020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
---------	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------