

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 24 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2009～2011

課題番号：21360381

研究課題名（和文）シリカネットワークエンジニアリングの提案と高度分離膜の創製

研究課題名（英文）Silica network engineering for advanced separation membranes

研究代表者

都留 稔了 (TOSHINORI TSURU)

広島大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：20201642

研究成果の概要（和文）：

本研究では、シリカアモルファスネットワークの細孔径制御技術として、側鎖および主鎖に各種の官能基を有する構造化アルコキシドの利用を提案した。細孔径 1nm 以下の評価法である Normalized Knudsen-based Permeance 法(NKP)を提案した。2 個の Si の間に各種官能基を有する橋かけ型アルコキシドである bis(triethoxysilyl) ethane(BTESE)膜を気体分離 (H₂/有機ガス)、有機水溶液脱水、逆浸透法へ応用し、極めて高い透過率と選択性を示すことを明らかとした。

研究成果の概要（英文）：

Structured alkoxides consisting of organic functional groups as pendant groups or main chain have been proposed for the control of amorphous silica networks. We proposed Normalized Knudsen-based Permeance (NKP) to evaluate pore sizes less than 1 nm. Bis(triethoxysilyl) ethane(BTESE)-derived silica membranes were found to show high permeability and selectivity to gas separation (H₂/organic gases), dehydration of organic solutions, and reverse osmosis.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	5,400,000	1,620,000	7,020,000
2010年度	4,200,000	1,260,000	5,460,000
2011年度	3,800,000	1,140,000	4,940,000
年度			
年度			
総計	13,400,000	4,020,000	17,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：膜分離

1. 研究開始当初の背景

シリカなどのセラミック材料を含む無機膜は優れた機械的強度・耐熱性・耐溶剤性を有することから、多孔質膜材料として、約20年前から研究・開発が開始された。申請者の研究グループでは、アモルファス性シリカ、シリカジルコニア複合酸化物、チタ

ニア、カーボンなどを多孔質分離膜材料として用い、ゾルゲル法によって数Å～数nmの範囲における細孔径の精密制御に成功し、高い透過性と高い選択性が実現可能であることを明らかとしている。特に、シリカは細孔径制御が可能であり、細孔径 3-4Åのシリカは水素分離に有効であり、

細孔径 4-5 Å では二酸化炭素や有機ガス分離に有効であること、5-10 Å ではアルコール水溶液からの脱水に有効であることも明らかとしている。

これまで長年に渡ってゾルゲル法によるシリカ膜の研究に取り組んできたが、シリカ膜の実用上の重要なポイントは①細孔径制御、および②安定性にあると認識している。ネットワーク細孔径は1~5 Å に存在し、水素と窒素分離には適しているが、水素の動的分子径 2.89 Å よりも小さな細孔径が数多く存在している。シリカ細孔の平均径および細孔径分布を制御することが出来れば、水素透過速度を格段に高速化できる可能性がある。さらに、任意の細孔径に制御することが可能とするシリカネットワークエンジニアリングを確立できれば、任意の分子混合物に対して高選択性・高透過性のシリカ膜を創製できると考えられる。

2. 研究の目的

本研究では、シリカアモルファスネットワークの細孔径制御技術として、Fig.1 に示すような構造化アルコキシドの利用を提案する。構造化アルコキシドとは、有機官能基が Si 原子に直接結合した Si-C 結合を有し、加水分解後も残存しゲル化する。

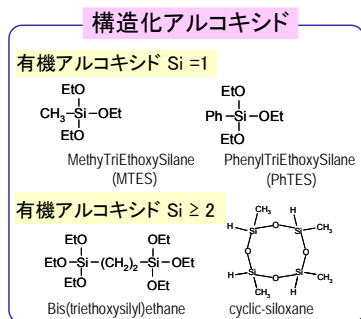


Fig.1 構造化アルコキシドの例

本研究では、アルコキシドの Si 原子数1個および 2 個以上の構造化アルコキシドを用いて、以下のテンプレート法およびスパーサー法によりシリカネットワーク制御技術の確立を目的とする。

(1) テンプレート法による細孔径制御: Si 原子に有機官能基が結合したケイ素アルコキシドを用い、ゾルを調製しシリカ膜を作製し、その後空気雰囲気中で焼成する。消失した有機官能基によって細孔を形成させるものであり、消失する官能基を細孔のテンプレート(鋳型)として用いる。この細孔径はテンプレートのサイズ、

形状、および焼成条件で制御可能と考えられる。

(2) スパーサー法による細孔径制御: アルコキシドの Si 原子を複数個含む構造化アルコキシドを用い、Si 原子間をシリカネットワークのスパーサーとして用いる手法である。スパーサー種類やサイズによってシリカネットワークサイズを制御するものである。構造化アルコキシドを用いてシリカネットワークのサイズを制御し、膜透過性能の制御を試みる研究例はこれまでに報告されていない。

3. 研究の方法

bridged 型アルコキシド ((EtO)₃≡Si-R-Si≡(OEt)₃) のアルキレン R=(CH₂)_n として n=1, 2, 6 の Bis(triethoxysilyl) methane (BTESM), Bis(triethoxysilyl) ethane (BTESE), Bis(triethoxysilyl) hexane (BTESH), およびフェニレン基の Bis(triethoxysilyl) benzene(BTESB) を出発原料として、コーティングゾルを調製した。溶媒としてエタノールを用い、出発組成(水/アルコキシド比(=1/1~240/1), アルコキシド濃度(0.5~10wt%))とし、触媒種として HCl を用いて調製を行った。濃度、反応時間(1~24h), およびコーティング・焼成条件(温度、雰囲気:窒素, 空気)を詳細に検討した。これらのゾルを、α アルミナ支持体(細孔径 1 μm) に形成したシリカジルコニア中間層上にコーティング・焼成することで、ハイブリッドシリカ膜を得た。

BTESE シリカ膜の 200 °C 純ガス透過率(He, H₂, N₂, C₃H₈, SF₆) を測定したのち、75 °C, 90wt%における 2-プロパノール水溶液および酢酸水溶液 PV 特性を評価した。酢酸水溶液について、温度・濃度を変え PV 特性を評価した。

4. 研究成果

4.1 修正 GT model および NKP の提案

微細孔膜の気体透過率 P は、Gas translational (GT) model により次式で与えられる。

$$P = \frac{1}{3} d_p \left(\frac{8}{\pi MRT} \right)^{1/2} \cdot \frac{\theta}{\tau L} \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT} \right)$$

ここに d_p:膜細孔径, θ:空隙率, τ:屈曲係数, 膜厚:L, M:透過分子の分子量, ΔE:活性化エネルギーである。GT モデル式中では分子の拡散距離は、分子サイズにかかわらず細孔径 d_p と等しいとしており、気体選択性は活性化エネルギー項で支配される。しかし、実際に気体分

子が拡散できる距離は細孔径から自身の分子径を減算した($d_p - d_{k,i}$)と等しいと考えられ、また有効拡散面積割合は $(d_p - d_{k,i})^2 / d_p^2$ と考えられることより、次式の修正 Gas translational model

$$P = \frac{(d_p - d_{k,i})(d_p - d_{k,i})^2}{3 d_p^2} \left(\frac{8}{\pi MRT} \right)^{1/2} \cdot \frac{\theta}{d} \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right)$$

$$= \frac{k_0}{\sqrt{MRT}} \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right)$$

を提案した。 k_0 は膜構造パラメータで、exp 部分以外をまとめたものである。理論検証のため、Normalized Knudsen-based Permeance (NKP)を提案した。GT モデル式を NKP の定義式に代入し、整理すると以下の式を得る。

$$\text{NKP} = \frac{P_i}{P_{\text{He}} \sqrt{M_{\text{He}}/M_i}}$$

$$= \frac{k_{0,i}}{k_{0,\text{He}}} \exp\left(-\frac{E_{p,i} - E_{p,\text{He}}}{RT}\right)$$

$$= \frac{(d_p - d_{k,i})^3}{(d_p - d_{k,\text{He}})^3} \exp\left(-\frac{E_{p,i} - E_{p,\text{He}}}{RT}\right)$$

各ガスの活性化エネルギーの差が十分小さいと仮定すると、exp 項が 1 に近似され、以下の式を得る。

$$\text{NKP} = \frac{(d_p - d_{k,i})^3}{(d_p - d_{k,\text{He}})^3}$$

各ガスの動的分子径は既知であり、 d_p をパラメータとして NKP プロットに対してフィッティングすることができる。

Fig.2 は、細孔径が既知の MFI ゼオライト膜 (M-1(Kanezashi 2009), M-2 (Lovallo 1998)) について、NKP プロットにより平均細孔径を評価した。MFI 膜の固有細孔径 0.55nm を用いた理論線は実験と十分に一致していることから、理論の有効性が示された。他にも DDR 膜についても検討し、NKP プロットの検証を行った。

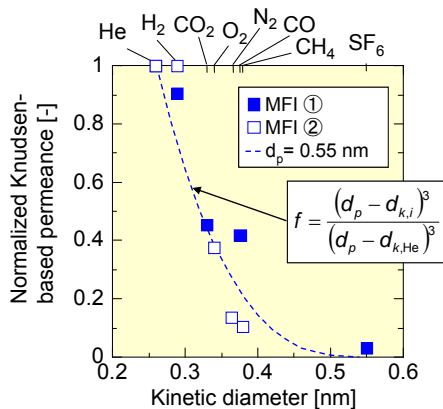


Fig.2 MFI 膜の NKP 解析の結果

BTESE シリカ膜の解析結果を Fig.3 に示す。BTESE 膜の平均細孔径は 0.68 nm となり、TEOS 膜の 0.32 nm と比べて大きな細孔径を有していることが理論的に示され、構造化アルコキッドを用いたシリカネットワークの制御が可能であることが示された。

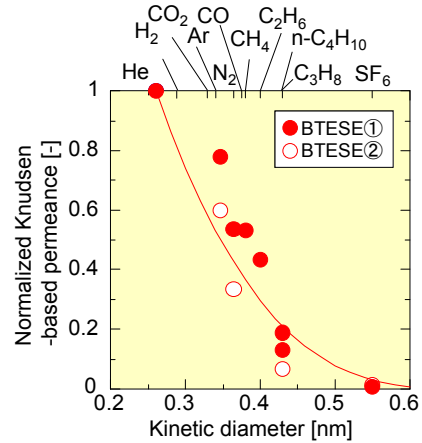


Fig.3 BTESE 膜の NKP 解析の結果

4.2 シリカ膜の応用

4.2.1 水素分離膜への応用

作製した BTESE 膜の気体透過率の分子径依存性を Fig.4 に示す。分子径とともに、透過率が減少する分子篩の傾向を示した。水素透過率が 1×10^{-6} mol/(m² s Pa)程度、H₂/C₃H₈ 透過係数比が 100~1,000 以上を示すことを明らかとした。

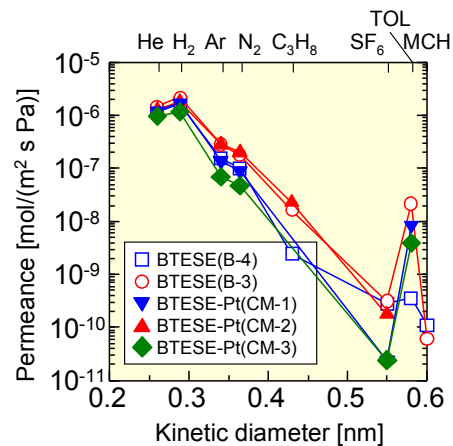


Fig.4 作製した BTESE 膜における透過率の分子径依存性 (200°C)

BTESE 膜の応用法として、有機ハイドライド系水素キャリアシステムへの応用が期待される。すなわち、メチルシクロヘキサン⇄トルエン+水素の、脱水素反応において水素製造・精製に応用可能である。これまで報告されている水素/トルエン選択性と水素透過率を Fig.5 にまとめた。図中の星印が、BTESE 膜であり、高い水素透過率

と分離係数が実現可能であることが分かる。

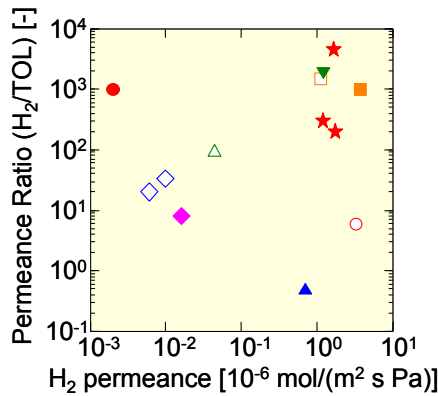


Fig.5 水素透過率とH₂/TOLトレードオフ(★: BTESE膜)

4.2.2 浸透気化分離への応用

Fig.6には、作製したBTESEシリカ膜は、75℃、90 wt% 2-プロパノール水溶液の浸透気化において、透過流束 5.1 kg m⁻² h⁻¹、分離係数 900の水透過選択性を示し、0~6時間ほぼ安定であった。Fig.6 下図に示すように、75℃、90 wt% 酢酸水溶液の浸透気化において、透過流束 1.9 kg m⁻² h⁻¹、分離係数 300~400を示し、0~27時間ほぼ安定であった。高透過流束は BTESE 由来のルースなシリカネットワーク構造に起因し、経時安定性は BTESE のエチレン基による疎水性に起因したものと考えられる。

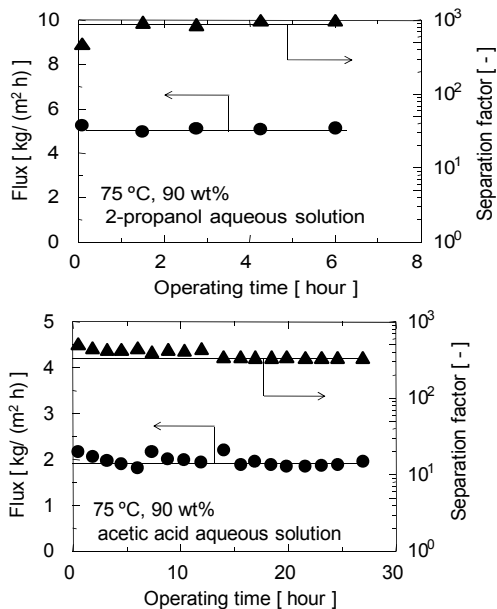


Fig.6 有機水溶液に対する BTESE 膜の透過流束および分離係数の経時変化 (上図: IPA90wt%, 下図: 酢酸 90wt%)

BTESE 膜の安定性を、90wt%酢酸水溶液への

浸漬実験(室温)によって評価した結果、1800hにおいて、分離係数は 200 程度で一定であり、BTESE 膜が極めて高い耐酸性を示すことが明らかとなった。Fig.7 にはこれまでに報告された酢酸分離膜の透過率の分離係数の関係を示す。酢酸 PV 特性には濃度依存性や温度依存性を示すため、厳密な比較は不可能であるが、ゼオライト膜は高い分離係数を示すものの、透過流束は比較的小さい。一方、本研究で開発した BTESE シリカ膜はゼオライト膜と比べて数倍以上の透過率を示すことが明らかであり、疎なネットワーク構造膜の有用性が示された。

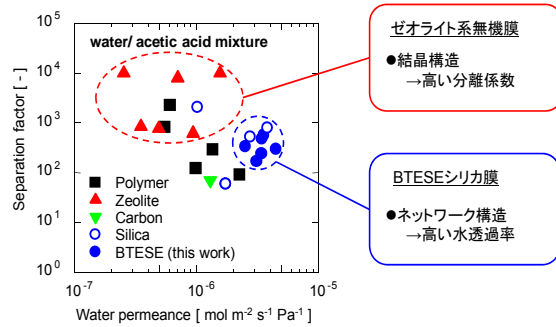


Fig.7 酢酸 PV 分離におけるトレードオフカーブ

4.2.3 逆浸透への応用

Fig.8 は作製したビストリエトキシシリルエタン ((EtO)₃Si-C₂H₄-Si(OEt)₃, BTESE)由来のシリカ膜の各種溶質の阻止率と透過流束を示す。NaClの阻止率は98%以上を示し、またIPA阻止率も95%以上を示したことから、逆浸透膜としての透過性能を示すことが確かめられた。Fig.9には、浸漬実験法による耐塩素性実験結果を示す。BTESE膜を遊離塩素濃度100ppm、500ppmおよび1000ppmのNaClO溶液に所定時間浸漬し、その後純水で洗浄しNaCl阻止率を測定した。遊離塩素濃度と浸漬時間の積で表される塩素負荷0-35,000ppmhrにおいて、阻止率および純水透過係数ともにほぼ一定であり、耐塩素性が明らかである。Fig.10には、NaCl2000ppm溶液を90℃まで加熱し、阻止率および透過係数を測定した結果を示す。往復測定したところ、ほぼ同じ阻止率と透過係数を示した。純水透過係数 L_pが 2x10⁻¹³ m³/(m² s Pa)でポリアミド膜よりも1桁程度小さいものの、BTESE膜のRobust性が示された。

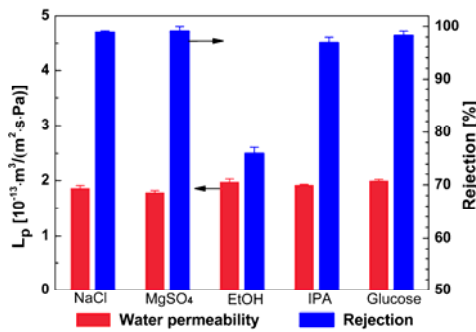


Fig.8 各種溶質溶液におけるBTESE膜の阻止率と純水透過係数

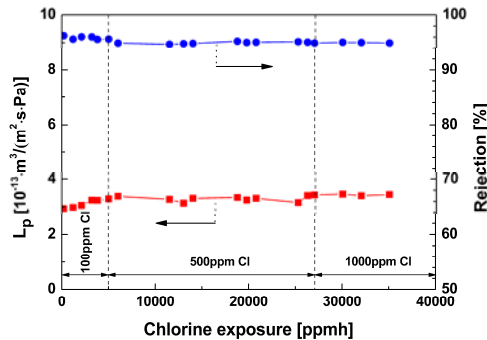


Fig. 9 浸漬法耐塩素性試験におけるNaCl阻止率と純水透過係数の経時変化

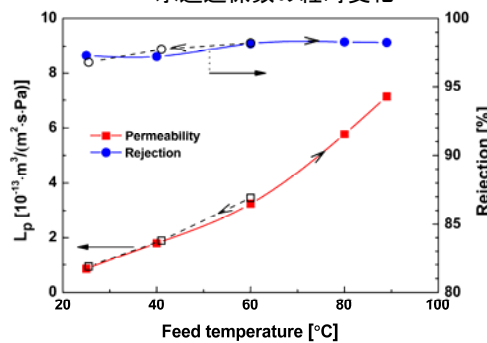


Fig.10 NaCl2000ppm 溶液におけるNaCl阻止率と純水透過係数の温度依存性

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9件)

1. Masakoto Kanezashi, Takahiro Shioda, Takahiro Gunji, Toshinori Tsuru, Gas permeation properties of silica membranes with uniform pore sizes derived from polyhedral oligomeric silsesquioxane, *AIChE J.*, 58 (2012) 1733-1743. 査読有
2. Rong Xu, Jinhui Wang, M. Kanezashi, T. Yoshioka, T. Tsuru, Highly chlorine-resistant hybrid silica membranes for reverse osmosis desalination, *Langmuir*, 27 (2011) 13996-13999 査読有
3. H.R. Lee, M. Kanezashi, J. Ohsita, Toshinori Tsuru, Spacer technique for pore-size-controlled silica

membranes with disiloxane alkoxides, *J. Membr. Sci.*, 383(2011) 152-158. 査読有

4. K-S. Chang, T. Yoshioka, M. Kanezashi, T. Tsuru, K-L. Tung, Molecular simulation of micro-structures and gas diffusion behavior of organic-inorganic hybrid amorphous silica membranes, *Journal of Membrane Science*, 381(2011) 90-101 査読有
5. Gang Li, Masakoto Kanezashi, Toshinori Tsuru, Preparation of organic-inorganic hybrid silica membranes using organoalkoxysilanes: effect of pendant groups, *Journal of Membrane Science*, 379 (2011) 287-295 査読有
6. Hye Ryeon Lee, Masakoto Kanezashi, Yoshihiro Shimomura, Tomohisa Yoshioka, Toshinori Tsuru, Evaluation and fabrication of pore-size-tuned silica membranes with tetraethoxydimethyl disiloxane for gas separation, *AIChE Journal*, 57 (2011) 2755-2765 査読有
7. J. Wang, Y. Ma, T. Tsuru, Prediction of separation performance of aqueous ethanol solutions in pervaporation based on nanoporometry characterization, *Separation and Purification Technology*, 74 (2010) 310-317 査読有
8. H. R. Lee, M. Kanezashi, T. Yoshioka, T. Tsuru, Preparation of hydrogen separation membranes using disiloxane compounds, *Desalination and Water Treatment*, 17(2010) 120-126 査読有
9. T. Tsuru, K. Ogawa, M. Kanezashi, T. Yoshioka, Permeation Characteristics of Electrolytes and Neutral Solutes through Titania Nanofiltration Membranes at High Temperatures, *Langmuir*, 26(2010) 10897-10925 査読有
[学会発表] (計5件)
1. T. Tsuru, Gas and liquid-phase separation by microporous silica membranes with controlled pore size, 14th Asian Chemical Congress (ACC) (招待講演), 2011年9月7日, Bangkok
2. T. Tsuru, Sol-gel processing of porous ceramic membranes for advanced molecular-separation, International Congress on Membranes and Membrane Processes (招待講演), 2011年7月26日, Amsterdam
3. T. Tsuru, Network Tuning of Amorphous Silica Membranes Using Bridged Alkoxides for Increased Performance in Gas and Liquid Phase Separation, International Conference on Materials for Advanced Technologies (招待講演), 2011年6月2日, Singapore
4. T. Tsuru, Nano/subnano-tuning of silica networks for improved molecular-separation membranes, The 12th conference of the European Ceramic Society (招待講演), 2011年6月22日, Stockholm
5. Toshinori Tsuru, Nano/subnano-tuning of silica networks for gas separation by sol-gel processing, International Conference on Ceramic Society (招待講演) 2010/11/16, Osaka, Japan
[図書] (計1件)
1. M. Kanezashi, T. Tsuru, Elsevier, Gas Permeation

Properties of Helium, Hydrogen and Polar Molecules through Microporous Silica Membranes at High Temperatures: Correlation with Silica Network Structure, 2011,20

2. 都留 稔了, 三恵社, 化学工学の進歩44「最新拡散分離工学の基礎と応用」セラミック膜における液相系分離, 2010, 16

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

都留 稔了 (TSURU TOSHINORI)
広島大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号：20201642

(2) 研究分担者

()
研究者番号：

(3) 連携研究者

吉岡 朋久 (YOSHIOKA TOMOHISA)
広島大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号：50284162
金指 正言 (KANEZASHI MASKOTO)
広島大学・大学院工学研究院・助教
研究者番号：10467764
大下 浄治 (OHSHITA JOJI)
広島大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号：90201376