

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 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：2013～2015

課題番号：25630345

研究課題名(和文) 光励起重合法を用いたシリカおよびシルセスキオキサン膜の低温製膜と膜構造制御

研究課題名(英文) Photo-induced sol-gel processing for low-temperature fabrication of high-performance silsesquioxane membranes for use in molecular separation

研究代表者

都留 稔了 (Tsuru, Toshinori)

広島大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：20201642

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：有機無機ハイブリッド材料であるシルセスキオキサン(SQ)は、シリカ(無機)とシリコーン(有機)の中間的構造・性質を示す。従来SQ膜はシリコンアルコキシドを加水分解・縮重合させてゾル調製し、200-400℃焼成することで製膜されている。本研究では、熱エネルギーを用いない製膜法として、紫外光などの光励起によりゾル-ゲル反応を促進する光ゾル-ゲル法を用いた光製膜法を提案し、SQ膜が製膜可能なことを明らかとした。ラジカルおよびカチオン重合によるSQ膜は、水/イソプロピルアルコールの浸透気化分離に高分離係数と高透過率を示した。

研究成果の概要(英文)：Silsesquioxane (SQ) has demonstrated properties that are seen in both silica (SiO<sub>2</sub>, inorganic) and silicone (organic). Conventionally, SQ-derived sols are coated onto ceramic supports, followed by firing at 200-400°C, which facilitates further condensation to form a SQ separation layer with high separation performance. In this work, we proposed, for the first time, the strategy for fabricating silsesquioxane (SQ) membranes at low temperature using photo-induced sol-gel processing. Radical and cationic polymerization of SQ membranes showed high degrees of separation factor and permeance for water/isopropanol separation in pervaporation.

研究分野：化学工学 分離工学

キーワード：シリカ膜 光ゾルゲル 光酸発生剤 分離 薄膜製膜

### 1. 研究開始当初の背景

有機無機ハイブリッド材料であるシルセスキオキサン(Silsesquioxane, SQ,  $\text{RSiO}_{1.5}$ ) は、 $\text{SiO}_2$  のシリカ (無機) と  $\text{R}_2\text{SiO}$  のシリコン (有機) の中間的構造・性質を示し、シリカの耐薬品性・耐熱性、シリコンの柔軟性・親水性といった特性付与が報告されている<sup>1)2)</sup>。これまでに、SQ として有機官能基を架橋ユニットとしたブリッジドアルコキッドを用いてコーティングゾル調製し、多孔質支持体上にコーティングすることで、多孔質分離膜ネットワーク細孔を調節するスペーサー法を提案した<sup>3)</sup>。スペーサー法では架橋ユニットの長さで細孔径制御つまり分子ふるい性の制御が可能であり、特にエチレン基を導入した構造が高い分離性能を示すとともに耐水蒸気性が大きく向上することが報告されている<sup>4)5)6)7)</sup>。我々はこれまでに、エチレン型架橋オルガノシリカ膜で高選択水素分離(水素透過率  $10^{-6}\sim 10^{-5}\text{mol}/(\text{m}^2\text{sPa})$ )、高選択膜 ( $\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_8 > 1000, \text{He}/\text{SF}_6 > 10000$ )<sup>8)</sup>、酢酸水溶液の PV( $\text{H}_2\text{O} \times 10^{-6}\text{mol}/(\text{m}^2\text{sPa})$ )<sup>9)</sup>、RO では 98.5% 以上の脱塩を示し、90 においても使用可能<sup>10)</sup>であることを報告した。

従来 SQ 膜はアルコキッドを加水分解・縮重合させてゾル調製し、200~400 °C 焼成することで製膜されている。本研究では、熱エネルギーを用いない製膜法として、紫外光などの光励起によりゾル-ゲル反応を促進する光ゾル-ゲル法を用いた光製膜法を新たに提案する。光重合は反応性が高く、低温かつ短時間で硬化するため<sup>11)12)13)</sup>、高分子基材など耐熱性の低い材料への製膜が期待される。

### 2. 研究の目的

光重合には、ラジカル型、カチオン型の架橋点が異なる重合が存在することが知られている。ラジカル重合では、光重合開始剤が紫外光照射によりラジカルを発生し、反応が開始される(Fig.1)。カチオン重合では、光酸発生剤 (Photoacid generator, PAG) が、 $\text{H}^+$ を発生し、アルコキシシランの加水分解・縮重合反応が起こると考えられる(Fig.2)。これまでのカチオン系光開始重合は炭化水素系が多く、Si での報告例はほとんどなく、光ゾル-ゲル膜はこれまでに報告されていない。本研究の目的は、PAG を用いた光ゾル-ゲル反応特性評価、SQ 膜の製膜および透過特性評価

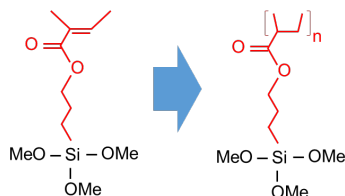


Fig. 1 Photo-induced radical polymerization.

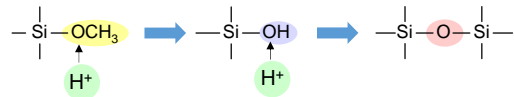


Fig. 2 Photo-induced cationic polymerization of alkoxy silane.

とした。

### 3. 研究の方法

ラジカル系アルコキッドとして SQ モノマー 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilane (KBM-503, 信越化学(株)) を用いた。KBM-503/ $\text{H}_2\text{O}/\text{AcOH}=1/6/0.03$  で加水分解・縮重合させ、光重合開始剤として DAROCUR1173 (BASF) を加えて KBM-503 ゾルとした。カチオン系光架橋型アルコキッドとして 1,2-bis (trimethoxysilyl) ethane (BTMSE) を用いた。BTMSE/ $\text{H}_2\text{O}/\text{AcOH}=1/3/0.03$  で加水分解・縮重合させ、光重合開始剤として、IRGACURE250 (BASF) を加えて BTMSE ゾルを調製した。

### 4. 研究成果

KBM-503 ゾルにラジカル、カチオン開始剤を DAROCUR1173/KBM-503=0.03, IRGACURE/KBM-503=0.02 で加えたものを、スライドガラスに塗布、その後溶媒乾燥として室温で 30 min 風乾、 $\text{N}_2$  フロー (10 ccm) で 30 min 乾燥させ、フィルムを作製した。その後 80 °C 以下で 20 min 紫外光照射を行った。照射にはメタルハライドランプ (250 W, 250 ~ 450 nm) を用いた。空気中の  $\text{O}_2$  はラジカルとの反応性が高く、ラジカル活性種と容易に反応してヒドロペルオキシラジカルを形成し、重合を阻害する<sup>14)</sup>ため、ラジカル重合は石英セル中の試料に  $\text{N}_2$  フロー下で照射した。紫外光照射による FT-IR スペクトル変化を Fig.3 に示す。ラジカル開始剤を入れた場合、UV 照射によって C=C ピーク ( $1635\text{cm}^{-1}$  および  $1310\text{cm}^{-1}$ ,  $1410\text{cm}^{-1}$ ) がほとんど消失した。これより光重合開始剤が紫

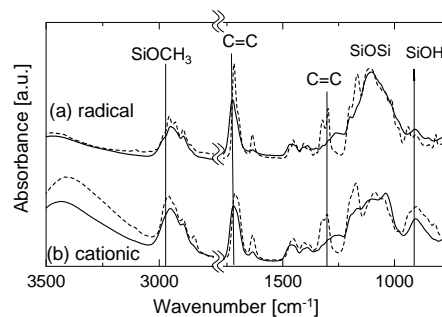


Fig. 3 FT-IR spectrum of UV-irradiated MAPTMS films (a: radical, b: cationic reaction, dotted curves: before, solid curves: after)

外光照射によりラジカルを発生し、ラジカルにより methacryloyloxy propyl 基が架橋し PMAA 結合が生成された光ラジカル重合によると考えられる。

カチオン開始剤を添加したフィルムは air 雰囲気中で紫外光照射を行った。SiOH 基 ( $900\text{ cm}^{-1}$ )、 $\text{SiOCH}_3$  基 ( $2980\text{ cm}^{-1}$ ) のピークが減少し  $\text{SiOSi}$  結合 ( $950\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ ) のピークが増加した。よって、この反応は紫外光照射により PAG から  $\text{H}^+$  が発生し、Fig. 2 に示す  $\text{SiOCH}_3$  基の加水分解反応および SiOH 基の脱水縮合反応が  $\text{H}^+$  に誘起された、光カチオン重合反応によると考えられる。またカチオン開始剤添加でも、 $\text{C}=\text{C}$  ピークの減少も確認されたことから、光ラジカル重合および光カチオン重合が同時に起きていることが考えられ、シリカネットワークと PMMA ネットワークが inter crossing したと考えられる。

シリコンウエハー上にカチオン開始剤を IRGACURE250/BTMSE=0.03 で添加した BTMSE ゾル、カチオン開始剤を添加していないゾルをそれぞれ塗布し、スピコート ( $5000\text{ rpm}$ ,  $20\text{ sec}$ ) で溶媒を乾燥させ、フィルムを作製した。その後それぞれ  $2\text{ min}$  紫外光照射した FT-IR スペクトルを Fig.4 に示す。開始剤無しフィルムは紫外光照射によるピーク変化が無かったのに対し、開始剤有りフィルムの  $\text{SiOCH}_3$  基はほとんど分解され、 $\text{SiOSi}$  結合は増加した。また、SiOH 基の減少も確認された。ラジカル重合を併発しない純粋な光カチオン重合が確認された。開始剤による反応励起が確認された。カチオン開始剤添加フィルム FT-IR スペクトルの  $\text{SiOSi}$  結合に対する  $\text{SiOCH}_3$  および SiOH 基のピーク面積比の経時変化を Fig.5 に示す。照射  $1\text{ min}$  以下で  $\text{SiOCH}_3$  基分解反応はほぼ完了した。また、SiOH 基 ( $900\text{ cm}^{-1}$ ) の減少も確認された。照射  $1\text{ min}$  以下で反応がほとんど完了していることから、光架橋の高い反応性が示された。

続いてフィルムの硬度測定として鉛筆硬度試験を行った。鉛筆硬度試験では、スライ

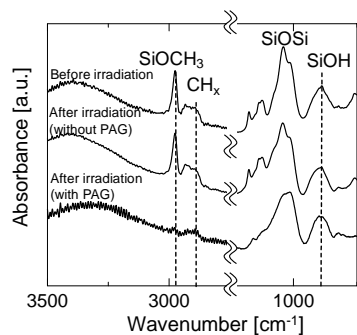


Fig. 4 FT-IR spectrum of UV-irradiated BTMSE films (irradiated time: 2 min).

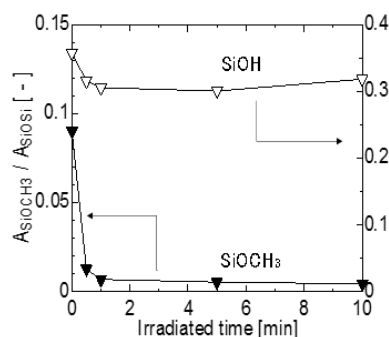


Fig. 5 Time course of SiOH and  $\text{SiOCH}_3$  absorbance area ratio normalized with  $\text{SiOSi}$ .

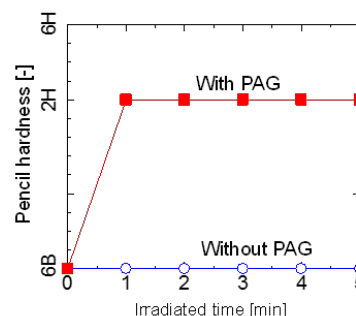


Fig. 6 Time course of pencil hardness of with/without PAG films.

ドガラス上に作製したフィルムの表面に鉛筆の芯を押し付けて動かし、傷つきの有無により試料のひっかき硬度を鉛筆の芯の硬さ (6B~HB~6H) で表した。スライドガラスにゾルを塗布した開始剤有り BTMSE フィルム、開始剤無し BTMSE フィルムの鉛筆硬度測定結果を Fig.6 に示す。照射前のフィルムは共に液状だったが、開始剤有り BTMSE フィルムは照射  $1\text{ min}$  で鉛筆硬度 2H まで硬化した。PAG 無しフィルムは照射  $5\text{ min}$  で硬化せず、液状のままだったことから、光ゾル-ゲル法による製膜可能性が明らかとなった。

KBM-503 ゾルにラジカル、カチオン開始剤を加え、アクリル板上に作製したフィルムをそれぞれ  $\text{N}_2$ , air 雰囲気中で  $10\text{ min}$  紫外光照射したスチールウール試験の結果では、コーティングなしのアクリル板は摩耗し傷ついたが、ゾルをコーティング、光重合した部分は傷つきにくいことから、光架橋により試料は良好に硬化していることが示された。また air 雰囲気での  $10\text{ min}$  照射において、カチオン重合は、ラジカル重合より傷つきにくいことが示された。これは、ラジカル重合は  $\text{O}_2$  により反応が阻害されるためだと考えられる。また、試料を純水に浸漬した結果、SQ が溶解することはなく、硬化によって耐溶媒性も向上することが示された。

製膜は、細孔径  $1\text{ nm}$  程度の  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2/\text{TiO}_2$  中間層 (基材:  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  多孔質管, NOK (株),  $150\text{ nm}$ ,  $3\ \phi$ ) を用いて BTMSE ゾル、KBM-503 ゾルをコーティング、溶媒乾燥、室温下で紫外線照射することで、光製膜を行った。膜透過特性評価として、浸透気化特性評価を行った。浸透気化特性は、 $40\text{ }^\circ\text{C}$  における

IPA90wt%水溶液で評価した。

BTMSE ゾルをコーティング，光重合を 4 回繰り返した膜の SEM 断面像を Fig. 7 に示す．膜表面に厚さ 200 nm 程度の均一層が存在しており，本製膜法によって SQ 層形成が可能であることが示された．しかし，SQ 層と中間層（チタニア，シリカ-ジルコニア）の境界が確認できないことから，コーティング層は極めて薄いと考えられる．表面は

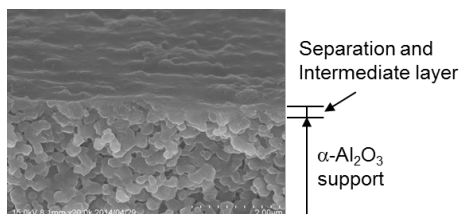


Fig. 7 SEM image of BTMSE-UV membrane.

滑らかで均一であり，薄膜を作製したことが示された．

PAG 有り BTMSE-UV 膜，PAG 無し BTMSE-UV 膜の H<sub>2</sub>O/IPA 浸透気化特性の経時変化を Fig.8 および Table 1 に示す．透過流束および分離係数は経時的に安定しており，光架橋 SQ 膜は溶媒（IPA）中で安定であることが示された．PAG 有り BTMSE-UV 膜の H<sub>2</sub>O/IPA 分離係数は 144 となり，PAG 無し BTMSE-UV 膜の分離係数である 39 と比べ高い値を示し，高選択性を有する膜が作製できた．水透過率は 10<sup>-5</sup>mol/(m<sup>2</sup> s Pa) 以上と，実用化されているゼオライト A 膜<sup>16)</sup>と比べても極めて高い．一方，IPA Permeance は 2.6 × 10<sup>-8</sup>mol/(m<sup>2</sup> s Pa) まで低下した．これにより，膜表面に SiOSi 結合が形成され，IPA 透過抵抗となるとともに分離係数が向上したことが考えられる．FT-IR 結果より，SQ 膜には SiOH 基が多く残存しており親水的であること，光重合によりネットワークが緻密化し，また，BTMSE のスペーサー効果により H<sub>2</sub>O/IPA を分子ふるいできる細孔径を持つ膜であることが考えられる．

また，KBM-503 光架橋膜（ラジカル型光重合，3 回コーティング）の透過特性のまとめを Table 1 に示す．BTMSE-UV 膜と同様に，4.5 時間の PV 時間中，流束，H<sub>2</sub>O/IPA 分離

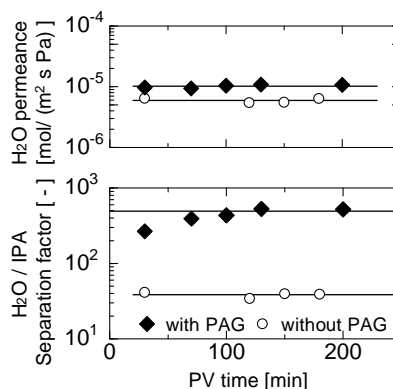


Fig. 8 Time course of separation factor and permeance of BTMSE membranes with/without PAG (H<sub>2</sub>O/IPA=1/9).

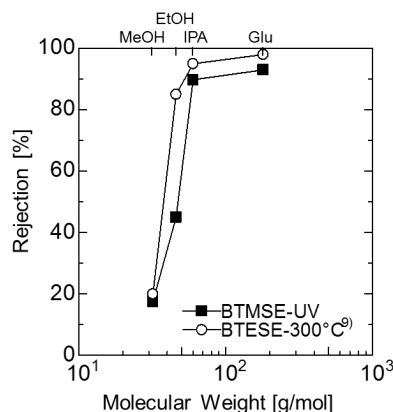


Fig. 9 Molecular weight cut-off curves of UV-irradiated (BTMSE-UV) and 300°C-fired membrane (BTESE-300°C).

係数は安定した値を示した．また，H<sub>2</sub>O/IPA 分離係数は約 30 倍(M-18)と，気液平衡による分離係数 1.15，SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 中間層の分離係数 1.94 よりも高い値を示した．KBM-503 は BTMSE より Flexible であり，BTMSE の rigid なネットワーク構造が H<sub>2</sub>O/IPA 選択に適しているためであると考えられる．

光製膜した BTMSE 膜を逆浸透法への応用を行った結果，その透過流束および阻止率は共に経時的に安定しており，BTESE300°C 焼成膜よりも高い水透過率を示した．分画分子量は 60 g/mol を示し，BTESE300°C 焼成膜<sup>10)</sup>とほぼ同様な分画分

Table 1 Summary of PV performance for H<sub>2</sub>O/IPA mixtures (H<sub>2</sub>O 10wt%).

Membrane	photo-initiator	firing temperature	PV temperature	H <sub>2</sub> O Flux, J <sub>a)</sub>	H <sub>2</sub> O permeance, P <sup>b)</sup>	separation factor, α <sup>c)</sup>	Reference
MAPTMS-UV-PAG	Darcure1173	r. t. <sup>d)</sup>	40	1.01	3.61	30	This study
BTMSE-UV-PAG-1	Irgacure250	r. t. <sup>d)</sup>	40	1.93	6.12	144	This study
BTMSE-UV-PAG-2	Irgacure250	r. t. <sup>d)</sup>	40	3.12	10.6	495	This study
BTMSE-UV-woPAG	-	r. t. <sup>d)</sup>	40	1.86	5.94	39	This study
SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	-	550°C	40	1.53	4.90	1.9	This study
BTESE	-	300°C	75	3.06	2.3	4370	7
Zeolite A	-	-	75	1.76	1.17	10,000	15

a: J [kg/(m<sup>2</sup> h)], b: P [10<sup>-6</sup> mol/(m<sup>2</sup> s Pa)], c: α [-], d: room temperature

子量曲線を示した。光照射により高い阻止率を示す膜が作製できた

以上より光ゾル-ゲル法によりSQ膜の低温製膜が可能であることと共に高い分離係数、透過率の膜が作製可能となった。

#### <引用文献>

- 1) U. Thanganathan, *J. Mater. Chem.* **21**, 2011, 456-465.
- 2) Y. Ma, J. Wang, T. Tsuru, *Sep. Pur. Tech.*, 2009, **66**, 479-485
- 3) M. Kanezashi, K. Yada, T. Yoshioka, T. Tsuru, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 414-415
- 4) H. L. Castricum, A. Sah, R. Kreiter, D. H. A. Blank, J. F. Vente, J. E. ten Elshof, *J. Mater. Chem.*, 2008, **18**, 2150-2158
- 5) H.L. Castricum, R. Kreiter, H. M. van Veen, D. H. A. Blank, J. F. Vente, J. E. ten Elshof, *J. Membr. Sci.*, 2008, **324**, 111-118
- 6) M. Kanezashi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009) 414-415.
- 7) K. Chang, T. Yoshioka, M. Kanezashi, T. Tsuru, K. Tung, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 9140-9142.
- 8) T. Niimi, H. Nagasawa, M. Kanezashi, T. Yoshioka, K. Ito, T. Tsuru, *J. Membr. Sci.*, 2014, **455**, 375-383
- 9) J. Wang, G. Gong, M. Kanezashi, T. Yoshioka, K. Ito, T. Tsuru, *J. Membr. Sci.*, 2013, **441**, 120-128
- 10) R. Xu, M. Kanezashi, T. Yoshioka, T. Okuda, J. Ohshita, T. Tsuru, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, **5**, 6147-6154.
- 11) H. D. Paz, A. Chemtob, C. Croutxé-Barghorn, D. L. Nouen, S. Rigolet, *J. Phys. Chem. B*, 2012, **116**, 5260-5268
- 12) J. Alongi, M. Ciobanu, G. Malucelli, *Cellulose*, 2011, **18**, 1335-1348
- 13) A. Chintom, C. Belon, C. Crotxé-Barghorn, J. Brendlé, M. Souldard, S. Regolet, V. L. Houérou, C. Gauthier, *New J. Chem.*, 2010, **34**, 1068-1072
- 14) A. Tomotake, *The Imaging Society of Japan*, **2010**, 49, 412-416

#### 5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

- (1) Mai Nishibayashi, Hiroyuki Yoshida, Masamoto Uenishi, Masakoto Kanezashi, Hiroki Nagasawa, Tomohisa Yoshioka and Toshinori Tsuru, Photo-induced sol-gel processing for low-temperature fabrication of high performance silsesquioxane membranes for molecular separation, *Chemical Communications*, 51(2015)9932-9935 (査読有) DOI: 10.1039/C5CC02997J (Front

cover に選出)

〔学会発表〕(計 5 件)

1. T. Tsuru, Silica-based Catalytic Membrane Reactors for Energy Carrier Systems, International Congress on Membranes and Membrane Processes, 2014/07/20-25, Suzhou, China (Keynote)
2. T. Tsuru, Nano/subnano-tuning of microporous membranes and pore-size evaluation by nanoporometry and normalized Knudsen-based permeance, International Conference on Inorganic Membranes, 2014/07/6-9, Brisbane, Australia (Plenary)
3. T. Tsuru, Development of Silica-based Membranes for Application to Energy Carrier Systems, The 38th International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites, 2014/01/26-31, Daytona beach, USA (Keynote)
4. T. Tsuru, Hybrid Membranes for Improved Molecular Separation in Gas and Liquid-Phase, in Plenary: Advanced Separations for Sustainability, AIChE Annual Meeting, 2013/11/04, San Francisco (USA)
5. T. Tsuru, Pore-size evaluation of nano/subnano-porous membranes and preparation of amorphous silica membranes with zeolite-like pore structure, The 15th Asian Chemical Congress, 2013/08/23, Singapore (Keynote)

#### 6 . 研究組織

##### (1)研究代表者

都留 稔了 (TOSHINORI TSURU)

広島大学・大学院工学研究院・教授  
研究者番号: 20201642

##### (2)研究分担者

該当なし

##### (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 MASAKOTO)

広島大学・大学院工学研究院・助教  
研究者番号: 10467764