

マイクロポラス構造の超撥水化と均一化による 吸着性分子の高選択的分離

広島大学 先進理工系科学研究科 化学工学プログラム 金指正言

Highly Selective Separation of Adsorptive Molecules by Microporous Silica-based
Structure with Uniform Superhydrophobic Property

Masakoto Kanezashi

Chemical Engineering Program,

Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University

本研究では、側鎖型の methyltriethoxysilane (MTES), propyltrimethoxysilane (PTMS), and (3,3,3-trifluoropropyl) trimethoxysilane (TFPTMS) を Si 前駆体として用い、疎水性オルガノシリカ膜を作製し、疎水性側鎖がネットワーク構造やアルコール透過特性に及ぼす影響について評価した。また、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について検討した。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、ルースなネットワーク形成とアルコール分子との親和性向上が重要と考えられる。また、側鎖型オルガノシリカにおいてもフッ化物イオンドーピングによる親疎水性の制御が可能であった。しかし H_2/N_2 透過率比は F ドープ量に依存せず、 N_2/SF_6 透過率比の減少率も架橋型オルガノシリカより小さくなった。フッ化物イオンのネットワーク内での存在形態の違いにより、側鎖型オルガノシリカでは、フッ化物イオンのドーピングによる細孔構造変化が生じにくいためと考えられる。

In this study, hydrophobic organosilica membranes were fabricated by using pendant-type Si precursors such as methyltriethoxysilane (MTES), propyltrimethoxysilane (PTMS), and (3,3,3-trifluoropropyl) trimethoxysilane (TFPTMS), and the effects of hydrophobic pendant unit on the network structure and alcohol permeation properties were evaluated. The organosilica structures formed by MTES and TFPTMS were too small for alcohol molecules with a molecular size of approximately 0.4-0.5 nm, and therefore, the formation of a loose network and the improvement of affinity (adsorption strength) with alcohol molecules were considered to be important. In addition, it was possible to control the hydrophilicity of pendant-type organosilica via fluorine doping. However, the H_2/N_2 permeance ratio, corresponding to network pore size, was independent of doped fluorine concentration, and the decrease in the N_2/SF_6 permeance ratio was also smaller than that of bridged-type organosilica. This can be due to the difference in the status of fluoride ions in the network, which made it difficult for pendant-type organosilica to change its pore structure by fluorine doping.

1. 緒言

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¹⁾。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²⁾。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³⁾。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⁴⁾。

本研究では、薄膜化が可能でアモルファス構造に有機基の導入やアニオンドープにより親疎水性、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を創製する(Fig.1)。具体的には、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。オルガノシリカには、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選定し、透過特性を評価した。フッ化物イオンをドープしたオルガノシリカ膜では、Fドープによる側鎖型オルガノシリカ膜の細孔径制御、疎水化について検討を行った。

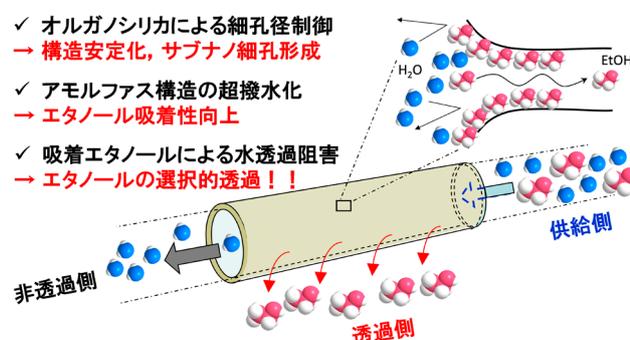


Fig.1 Schematic image of alcohol selective permeation mechanism.

2. 実験

2.1 ゾル調製と製膜

MTES, TFPTMS, PTMS などの Si 前駆体を EtOH 溶媒中で H₂O と HNO₃ と共に室温, 500rpm, で 1 時間攪拌し加水分解, 縮重合させ, MTES, TFPTMS, PTMS ゾルを調製した (H₂O/MTES = 30, H₂O/TFPTMS = 200, HNO₃/MTES = 0.1, HNO₃/TFPTMS = 0.01)。F ドープゾルは, 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-PTMS (F/Si = 0.1~0.5) ゾルを調製した。疎水性オルガノシリカ膜は, 多孔質 α -アルミナ管表面に, α -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°C, N₂ 雰囲気中で 15 分焼成することで製膜した。

2.2 ゾルーゲル特性評価

オルガノシリカゾルの粒径分布は, DLS 分析装置 (Zetasizer nano ZEN3600, Malvern Co., Malvern, UK) を用いて測定した。水接触角は, KBr プレート上にゾルを滴下コーティングし, 製膜と同条件で焼成することで作製したフィルムを用いて測定した (Drop Master, Kyowa Interface Science Co., Japan)。オルガノシリカの N₂, H₂O, EtOH 吸着特性は, キセロゲル粉末を作製後, 製膜と同条件で焼成することで作製した粉体試料を用い, BELMAX (MicrotracBEL corp, Japan) で評価した。サンプルのコンディショニングは, 測定開始前に 200°C で 12 時間真空脱気した。オルガノシリカ構造内のフッ化物イオンの存在形態は, X 線光電子分光法 (XPS, Thermo Fisher Scientific ESCALAB 250 X) により評価した。

2.3 ガス透過実験

Fig. 2 に実験装置概略図を示す。膜の気体透過実験は, 上流加圧型装置を用い, 操作温度 200°C で各種ガスを透過させ, 透過流量を石鹸膜流量計で測定した。膜の平均細孔径は, 分子サイズの異なるガス (He, H₂, CO₂, N₂, CH₄, CF₄, SF₆) の透過率の分子径依存性より評価した。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°C, 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, Shimadzu, Japan) により行った (Detector : TCD, Column : Porapak P)。

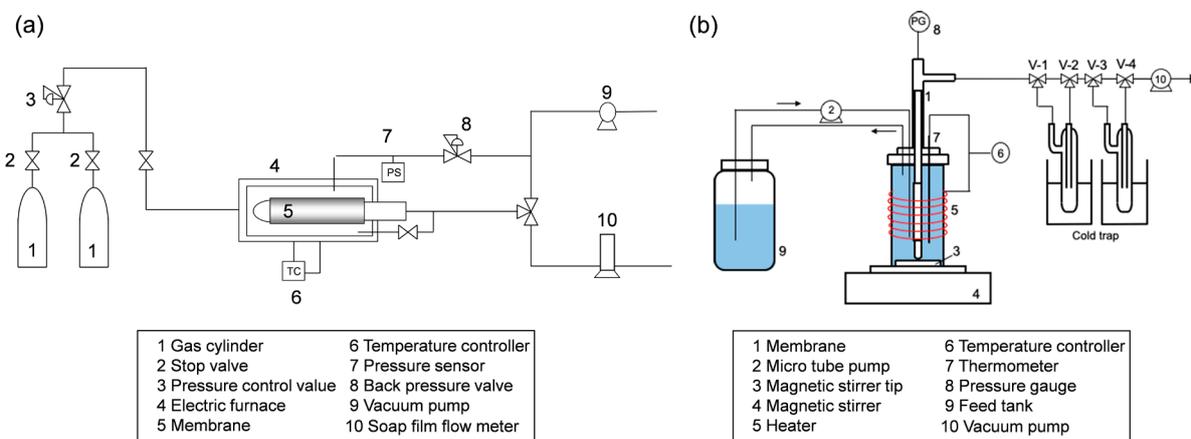


Fig. 2 Schematic image of single gas permeation equipment (a) and pervaporation equipment (b).

3. 結果と考察

3.1 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、 H_2O 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。Fig.3に $300^\circ C$ 焼成MTES, TFPTMSゲルの $25^\circ C$ における H_2O , EtOH吸着等温線を示す。いずれのSi源を用いても H_2O 吸着量が小さく、MTES, TFPTMSゲルの H_2O 吸着量は、相対圧が0.2でそれぞれ 2ml (STP) g^{-1} , $0.5\text{ml (STP) g}^{-1}$ 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 H_2O 吸着量が 80ml (STP) g^{-1} 以上を示すことが報告されており⁵⁾、シリカ系材料においても疎水性が高いほど H_2O 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にもかかわらず、 H_2O 吸着量よりも多く、アルコール吸着選択性を示した。

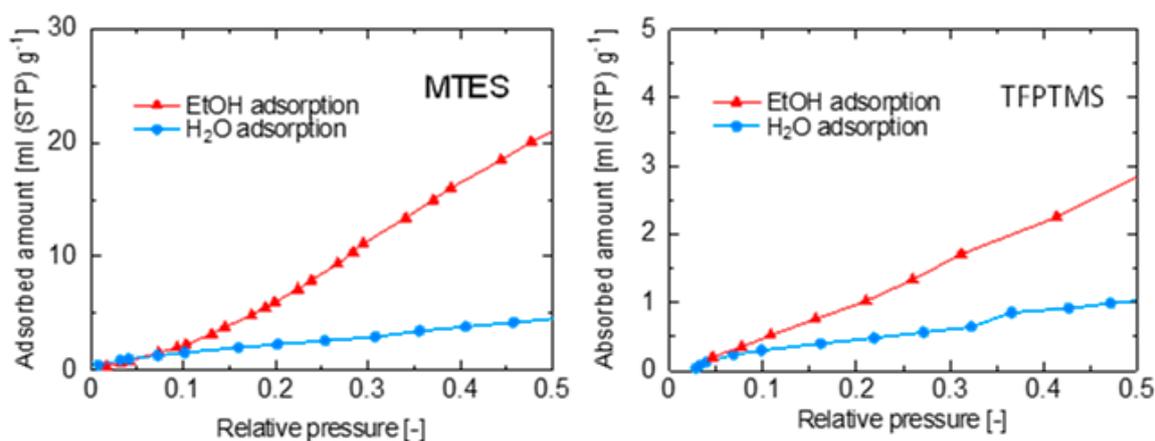


Fig.3 H_2O and EtOH adsorption isotherms at $25^\circ C$ of MTES and TFPTMS powder

Fig.4に $300^\circ C$ で焼成したMTES, TFPTMS膜の $200^\circ C$ における気体透過率の分子径依存性を示す。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、 H_2 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⁶⁾。また、Fig.4には浸透気化実験(H_2O -EtOH, H_2O -IPA系)の H_2O , EtOH, IPA透過率を示す。浸透気化実験(アルコール濃度90wt%, $70^\circ C$)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、 H_2O 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0.4-0.5nm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。

Fig.5に側鎖型、橋架け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 H_2/N_2 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 H_2/N_2 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

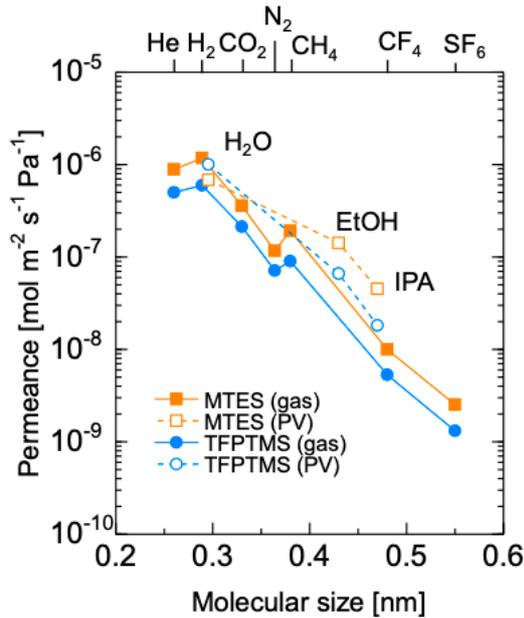


Fig.4 Molecular size dependence of gas permeance (200°C) and PV (70°C) for MTES and TFPTMS membranes.

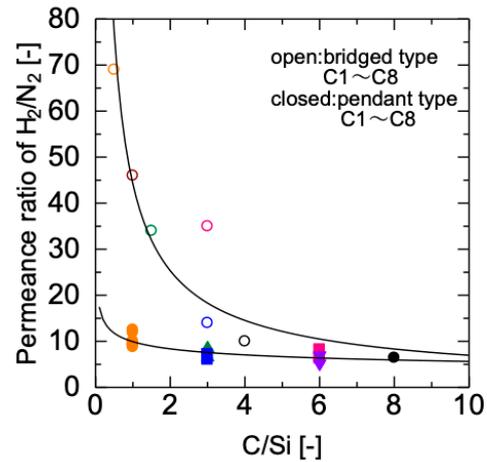


Fig.5 Relationship between C/Si ratio in organosilica and H₂/N₂ permeance ratio at 200°C for organosilica membranes.

傾向と同様⁷⁾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。

3.2 Fドープ側鎖型オルガノシリカの細孔構造評価

Fig.6 (a)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。Fig.6 (b)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 Si-R-Si 基をネットワーク内に有する BTESM や bis (triethoxysilyl) propane (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^{5, 8)}。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。

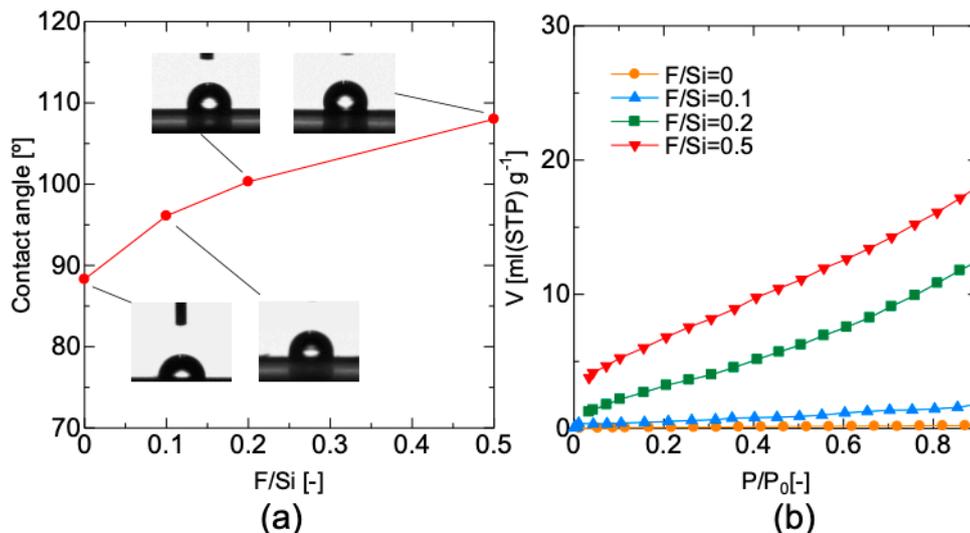


Fig.6 Water contact angle of F-doped MTES films as a function of F/Si ratio (a) and N₂ adsorption isotherm at 77 K for F-doped MTES powders with different F concentration (b).

Fig.7にMTES, PTMS膜の気体透過実験におけるFドープ量に対する気体透過率比, 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ドープ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, N₂/SF₆透過率比が大きく減少した。また, ドープしたF濃度とともにH₂透過率が増加する傾向を示した⁹⁾。側鎖型オルガノシリカのMTES, PTMSにおいてもFドープ量の増加に伴いH₂透過率が増加する傾向が得られた。しかしH₂/N₂透過率比はFドープ量に依存せず, N₂/SF₆透過率比の減少率も橋架け型オルガノシリカより小さくなった。

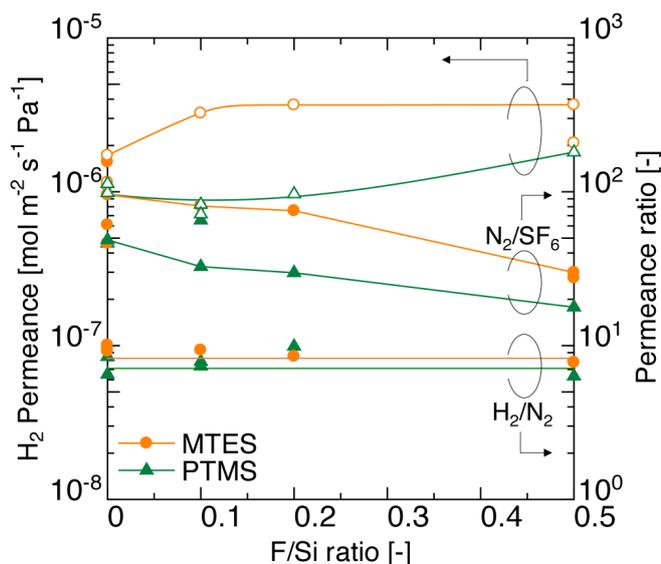


Fig.7 Gas permeance and permeance ratio at 200°C through MTES and PTMS membranes as a function of fluorine concentration.

Fig.8にMTES, PTMSオルガノシリカとフッ化物イオンをドープしたF-MTES (F = 0.1), F-PTMS (F = 0.1)のXPSスペクトルを示す。ネットワーク内でのFの存在形態を明確にするためにモノマーでSi-F基を有する側鎖型のtriethoxyfluorosilane (TEFS)と-CF₃基を有するTFPTMSのXPSスペクトルも併せて示す。Si-F基は, 688eVに検出されMTES, PTMSにフッ化物イオンをドープしたサンプルにおいても同じピークが検出された。BTESMやBTESPにフッ化物イオンをドープした場合, Si-F基とSi-CF基としてネットワーク内に存在することが明らかになっている^{5, 8, 9)}。フッ化物イオンのネットワーク内での存在形態の違いにより, 側鎖型オルガノシリカでは, フッ化物イオンのドープ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。

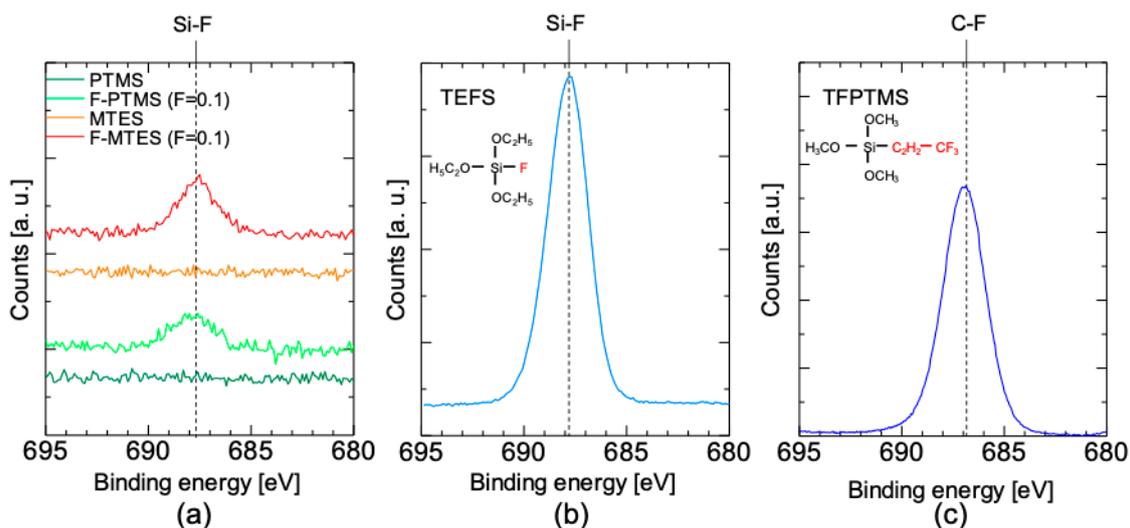


Fig.8 XPS spectra ranging from 680 – 695 eV for F-MTES, F-PTMS (a), TEFS (b), and TFPTMS powders (c)

4. 結言

疎水性を示すことが期待される側鎖型の MTES, PTMS, TFPTMS を Si 前駆体として用い、疎水性オルガノシリカ膜を作製し、疎水性側鎖がネットワーク構造やアルコール透過特性に及ぼす影響について評価した。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、ルーズなネットワーク形成とアルコール分子との親和性向上が重要と考えられる。また、側鎖型オルガノシリカにおいてもフッ素ドーピングによる親疎水性の制御が可能であった。しかし H_2/N_2 透過率比は F ドープ量に依存せず、 N_2/SF_6 透過率比の減少率も橋架け型オルガノシリカより小さくなった。フッ化物イオンのネットワーク内での存在形態の違いにより、側鎖型オルガノシリカでは、フッ化物イオンのドーピングによる細孔構造変化が生じにくいためと考えられる。

5. 参考文献

1. D. S. Sholl, R. P. Lively, *Nature* **532** (2016) 435-437.
2. Y. S. Lin, I. Kumakiri, B. N. Nair, H. Alsayouri, *Sep. Purif. Methods* **31** (2002) 229-379.
3. D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves, Structure, Chemistry and Use*, John Wiley, 1974
4. K. Zhang, R. P. Lively, J. D. Noel, M. E. Dose, B. A. McCool, R. R. Chance, W. J. Koros, *Langmuir* **28** (2012) 8664-8673.
5. M. Kanezashi, M. Murata, H. Nagasawa, T. Tsuru, *ACS Omega* **3** (2018) 8612-8620.
6. G. Li, M. Kanezashi, T. Tsuru, *J. Membr. Sci.* **379** (2011) 287-295.
7. M. Kanezashi, Y. Yoneda, H. Nagasawa, K. Yamamoto, J. Ohshita, T. Tsuru, *AIChE J.* **63** (2017) 4491-4498.
8. I. Rana, H. Nagasawa, K. Yamamoto, T. Gunji, T. Tsuru, M. Kanezashi, *J. Membr. Sci.* **644** (2022) 120083.
9. M. Takenaka, H. Nagasawa, T. Tsuru, M. Kanezashi, *J. Membr. Sci.* **619** (2021) 118787.

謝辞

本研究は令和4年度(第44回)日本板硝子材料工学助成会の支援を受けて実施しました。ご支援頂いた公益財団法人日本板硝子材料工学助成会に厚く御礼申し上げます。