

《 解 説 》

シリカ系分子ふるい膜のネットワーク制御と Normalized Knudsen-based Permeance (NKP) 法による細孔径評価

金指正言・都留稔了

アモルファスシリカ膜は、結晶性シリカよりもルースであるため、水素やヘリウムは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る。また、気相蒸着 (CVD) 法、ゾル-ゲル法による水素分離膜は、他の無機材料と比較して薄膜での製膜が可能であることから、高水素選択透過性を示すことが報告されている。本稿ではゾル-ゲル法によるアモルファスシリカネットワーク構造制御として、ネットワーク構造の均一制御の可能性が示された、環状アルコキシド法、アニオンであるフッ素をシリカネットワークにドーブするアニオンドーブ法について紹介する。また、サブナノサイズの細孔径を定量的に評価可能な手法として近年注目されている、Normalized Knudsen-based Permeance (NKP) プロット、 k_0 プロットについて紹介し、シリカ系膜における水素有効分子サイズについて解説する。

キーワード：アモルファスシリカ膜、細孔径制御、分子ふるい、Normalized Knudsen-based Permeance (NKP)、活性化エネルギー

1. はじめに

水素、二酸化炭素、炭化水素などの気体分離、エタノール水溶液からの脱水あるいは脱アルコールなどの液体混合物の分離、濾過分離など、膜分離プロセスが注目されている¹⁾。多孔質シリカ膜は、アモルファスシリカ構造が結晶構造よりもルースであるため、水素やヘリウムなどの小さな気体分子がアモルファス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-ゲル法でアモルファスシリカ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^{2,3)}。表1にこれまでに報告されているシリカ系膜の細孔構造制御法と代表的な分離対象を示す⁴⁾。

一般的にシリカ前駆体として用いられる tetraethoxysilane (TEOS) でネットワークを形成させた場合、アモルファス構造は Si, O, H から形成され 0.1~0.5 nm のネットワーク間隙を有し、平均細孔径が

0.3~0.35 nm 程度と報告されている⁵⁻⁷⁾。そのため、He (動的分子径: 0.26 nm) や H₂ (0.289 nm) よりも分子サイズが大きな分離系、例えば、二酸化炭素分離 (CO₂/N₂, CO₂/CH₄)、炭化水素系分離 (C₂H₄/C₂H₆, C₃H₆/C₃H₈) などの分離系には細孔径が小さすぎる。細孔径をルースに制御するために、スパーサー法、テンプレート法、環状シロキサン法などが提案されている⁴⁾。アモルファス構造に Ni や Co などのカチオンをドーブすることで、水熱雰囲気においてネットワーク構造が安定化し、従来のシリカ系水素分離膜と比較して、耐水蒸気性が大幅に向上することが明らかになっている^{2,3)}。また、シリカ系膜は、吸着性分子 (CO₂, 不飽和炭化水素) との親和性がゼオライトやカーボン膜ほど強くないため、Ag や Nb などのカチオンドーブ、ネットワーク内に有機官能基を導入する表面改質に関する検討がなされている⁸⁻¹¹⁾。

本稿ではアモルファスシリカネットワーク構造制御として、ネットワーク構造の均一制御の可能性が示された、環状アルコキシド法¹²⁾、アニオンであるフッ素をシリカネットワークにドーブするアニオンドーブ法^{13,14)} について紹介する。また、サブナノサイズのゼオライト、アモルファスシリカ膜の細孔径を定量的に評価可能な手法として近年提案した、

受理日：2017年11月22日

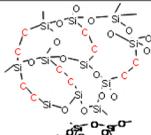
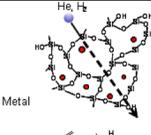
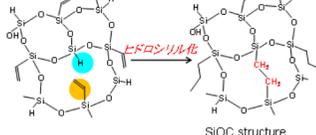
広島大学大学院工学研究科化学工学専攻

〒739-8527 東広島市鏡山1-4-1

E-mail: kanezashi@hiroshima-u.ac.jp; tsuru@hiroshima-u.ac.jp

Copyright © 2018 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

表1. シリカ系膜の細孔径制御法と分離対象のまとめ.

手法	Si前駆体	特徴	分離対象	
スぺーサー法	オルガノシリカ (橋架け型)	 <p>-CH₂CH₂- spacer法 → 均一・looseな構造 Siプレカーサによる 分子ふるい性, 親和性制御</p>	水素, 二酸化炭素, 炭化水素, アルコール脱水, ナノ濾過	
サイズ制御	環状シロキサン	環状シリカ, POSS	環状シロキサンによる 細孔構造制御 (均一細孔形成)	水素, 二酸化炭素
アニオンドープ	シリカ, オルガノシリカ	 <p>アニオンドープによる 細孔径, 親疎水性制御</p>	水素, 二酸化炭素, 炭化水素	
カチオンドープ (Ni, Co, Nb, Agなど)	シリカ, オルガノシリカ	 <p>カチオンドープによる 水熱安定性向上, 親和性制御</p>	水素, 二酸化炭素, 炭化水素	
安定化・親和性制御	ヒドロシリル化	 <p>In-situヒドロシリル化による 耐熱性ネットワーク設計</p>	水素, アルコール脱水	

Normalized Knudsen-based Permeance (NKP) プロット¹⁵⁾, k_0 プロット⁷⁾ について紹介し, さらにシリカ系膜における水素有効分子サイズについて解説する。

2. ゼルゲル法による多孔質シリカ膜^{4, 16)}

ゼルゲル法は低温製膜が可能であり, 複合物の作製が容易である。図1にゼルゲル法による多孔質シリカ膜の断面TEM写真を示す。シリカ膜は, 膜支持層, 中間層, シリカ分離層から形成され非対称構造である。膜支持体には, 平均細孔径が0.1~1 μm程度のアルミナ管がもっとも多く使用されている。支持体上に直接オングストローム細孔を有するシリカ分離層を製膜することは難しく, 厚膜になるため通常中間層の形成が行なわれる。中間層には, ベーマイトゾルをコーティング, 焼成することで形成される, 4 nm程度の平均細孔径を有するγアルミナや, 耐水性に優れるジルコニアとシリカの複合酸化物であるシリカ-ジルコニア層も用いられている。分離選択性が発現するのがシリカ分離層であ

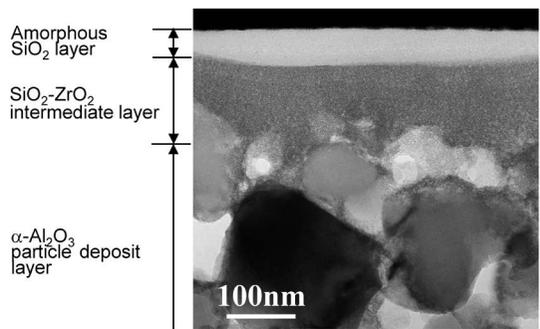


図1. ゼルゲル法による多孔質シリカ膜の断面TEM写真¹⁶⁾.

り, ゼルゲル法により調製したシリカゾルを中間層上にコーティングし, 焼成することで製膜する。これまでの報告文献からアモルファスシリカ層の膜厚は100 nm程度であることが明らかで, ゼルゲル法により超薄膜形成が可能である。

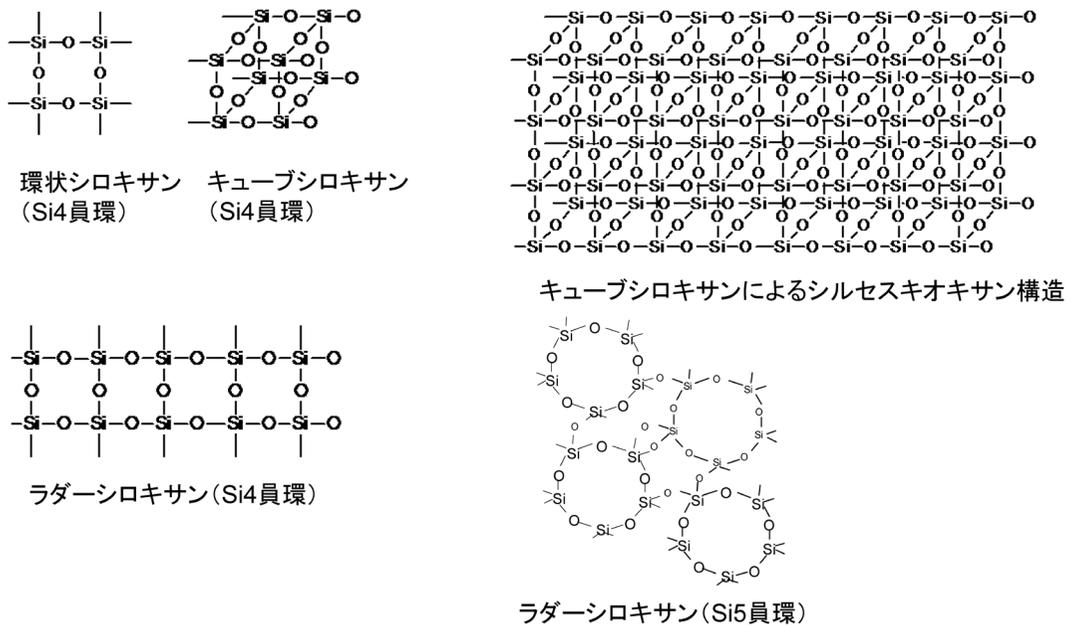


図2. 環状およびキューブシロキサンによるシリカネットワーク制御.

3. アモルファスシリカネットワーク構造制御

アモルファスシリカ膜の細孔径制御法として、シリカ前駆体に着目した研究が近年活発に行われている¹⁷⁻²⁷⁾。シリコン系アルコキシドは、Si原子に有機官能基が直接結合している methyltriethoxysilane (MTES) や phenyltriethoxysilane (PhTES) などの“側鎖型”と、Si原子を複数個含む bis(triethoxysilyl) methane (BTESM), bis(triethoxysilyl) ethane (BTESE) などの“橋架け型”に分類できる。橋架け型アルコキシドを用いた細孔径制御法は、スパーサー法と呼ばれ、Si原子間の架橋基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り、スパーサーの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。オルガノシリカの架橋基種のみならず、ゾル調製条件 (H₂O モル比, pH など) によりネットワーク構造の精密制御が可能であることも明らかになっている²³⁻²⁵⁾。ここでは、ネットワーク構造の均一制御の可能性が示された、環状アルコキシド法¹²⁾、アニオンであるフッ素をシリカネットワークにドーピングするアニオンドーピング法^{13, 14)} について紹介する。

3.1. 環状アルコキシド法

環状アルコキシド法は、種々の員環数を有する環状シロキサンをユニットとしてもつアルコキシドを

用い、加水分解・縮合反応によりシリカ骨格を形成させ、原料の環およびそのサイズ、ラダー、あるいはキューブ構造をネットワークの構造単位とすることにより空孔サイズを制御するもので、従来にないシリカネットワークの設計とそれによる分離特性の発現・機能制御が期待できる (図2)。Si₄員環の籠型構造を有する、Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) をシリカ前駆体として用いネットワークを形成させた場合、POSS内の細孔はHeの分子サイズ (0.26 nm) よりも小さいため、気体分子はPOSSとPOSSがシロキサン結合でつながった Inter-cubic pore を透過するものと考えられる。

図3に焼成温度の異なる POSS 膜、従来の TEOS 系シリカ膜の透過率の分子径依存性を示す¹²⁾。POSS 膜、TEOS 膜とも高温で焼成することでネットワーク構造の緻密化が生じた。300℃焼成 POSS 膜は、H₂ と分子サイズが大きい SF₆ (0.55 nm) に対して高選択性を示し、H₂/炭化水素系分離に有効であった。一方、550℃焼成 POSS 膜では、TEOS 膜のように分子径の小さい He 透過率が H₂ 透過率 (0.289 nm) よりも大きくなり、分子ふるい効果が強くなった。200℃における H₂ 透過率は、TEOS 膜の5倍以上の 1.0 × 10⁻⁶ mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹、H₂/CH₄ 透過率比は 1000 程度を示した (SF₆ 透過率 < 10⁻¹⁰ mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹)。

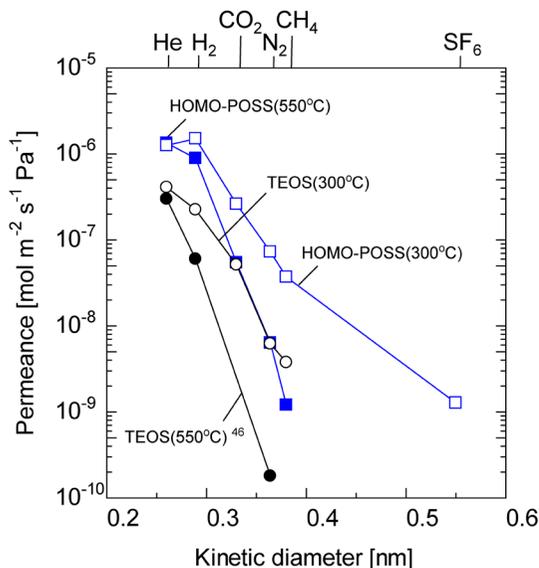


図3. 200°Cにおける焼成温度(300°C, 550°C)の異なるTEOS, POSS膜の透過率の分子径依存性¹²⁾.

POSS膜は、ネットワークを形成する最小ユニットが均一になることで、従来のシリカ膜と比較して均一細孔を形成しやすくなり、これまでシリカ膜では分離が困難であったCO₂/CH₄分離において、SAPO-34, DDR型ゼオライト膜と同等なCO₂選択透過性(CO₂/CH₄>100)を示すことが明らかになっている²⁸⁾。

3.2. アニオンドーブ

シリカ系膜は、Si-O-Siからなるシロキサン結合、およびSi-OHの集合体から形成されているため、焼成過程においてSi-OH基の縮合による緻密化が生じ、ネットワークサイズを分子レベルで精密制御するのは非常に難しい^{29,30)}。そのため、ネットワークサイズを精密制御するためには、縮合反応に寄与するSi-OH基密度を制御することが重要であると思われる。これまでに、HFやNH₄Fなどを用いて、Si-OH密度を制御する方法やSi源にtriethoxyfluorosilane (TEFS)を用いる手法が提案されている³¹⁻³⁴⁾。我々は、アニオンとしてフッ素(F)をシリカネットワークにドーブすることで、ルースなネットワーク構造を有した新規シリカ系分離膜の開発に成功している^{13,14)}。

図4に350°C焼成F-SiO₂膜の300°Cにおける透過率の分子径依存性を示す¹³⁾。F-SiO₂膜は、Si源にTEOS, F源にNH₄Fを用い製膜した。F-SiO₂(F/Si=

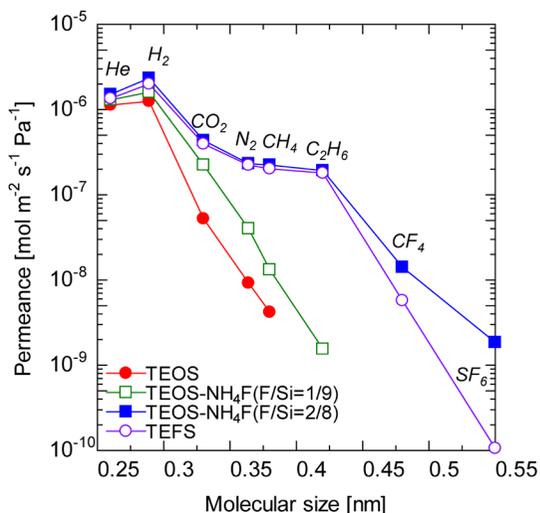


図4. 350°C焼成SiO₂(F=0), F-SiO₂(F/Si=1/9, 2/8), TEFS膜の300°Cにおける透過率分子径依存性¹⁴⁾.

2/8)膜は、H₂透過率 $2.3 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$, H₂/N₂透過率比10, H₂/SF₆透過率比1260を示し、H₂/N₂透過率比100以上のSiO₂(F=0)膜よりも高いH₂透過率を示した。また、F/Si比の増加に伴い、各透過率が増加し、H₂/N₂選択性は低下したが、分子径の大きいガス(CF₄, SF₆)に対して高選択性を示した。H₂選択性から予想されるネットワークサイズは、F/Si比とともに大きくなることが明らかになった。Si源にSi-F基を有するTEFSを用いて製膜を行っても、TEOS膜よりもルースなネットワークを有する分子ふるい膜の作製が可能であった¹⁴⁾。

XPS分析からアニオンであるFは、Si-F基としてシリカネットワーク構造に存在することが明らかになった^{13,14)}。また、FT-IRスペクトルより、Si-O-SiのO原子の非対称伸縮に伴うピーク位置が、Fドーブとともに、高波数側にシフトするblue-shiftが観測された^{13,14)}。Kimら³⁵⁾が用いた振動特性の力定数モデルより、アモルファスSiO₂におけるSi-O-Si結合角を算出すると、Fドーブとともに、Si-O-Si結合角が大きくなることが明らかになっている。

図5にF-SiO₂ゲルの2体相関関数(pair-distribution function)を示すように、0.37 nmに検出されるSi4員環に起因するピークがSiO₂と比較して小さくなった¹³⁾。Si4員環は、He, H₂などの微小分子も透過できないため、Fをドーブすることで、アモルファス構造におけるSi4員環の形成が抑制され、Si5

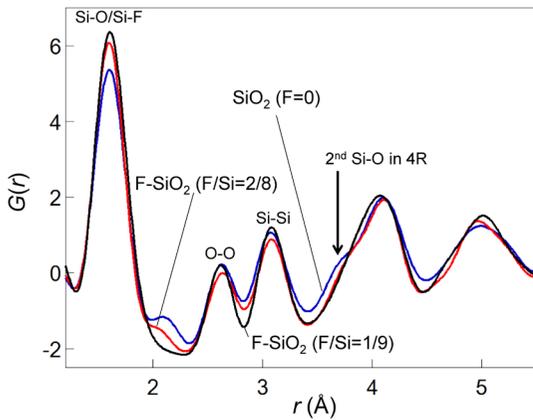


図5. 350℃ 焼成 SiO₂ (F=0), F-SiO₂ (F/Si=1/9, 2/8) ゲルの2体相関関数¹³⁾.

員環以上の割合が相対的に高くなり、ネットワークサイズの精密制御が可能であったと考えられる。近年の継続研究により、アニオンドープによりSi-OH密度をTEOS系材料と比べて極めて小さく制御することで、高温焼成後のSi-OH基の縮合反応に伴う緻密化を抑制できることが明らかになっている¹⁴⁾。

4. 修正GTモデルと細孔径評価への応用

サブナノサイズの多孔膜の細孔径は、物理吸着の影響が小さくなる高温（一般的には150℃以上）における気体透過率の分子依存性を測定することで、各膜における透過率、気体選択性から評価するのが一般的である。気体透過率の絶対値は膜厚に依存するため、もっとも分子サイズの小さいHe透過率を基準として各透過率を規格化し、Knudsen比からの偏差やHe選択性から、平均細孔径の大小の議論が可能になる。一方で、具体的に平均細孔径を数値として算出することは難しい。ここでは、多孔膜における気体透過モデル式をベースとしたサブナノサイズの平均細孔径を評価する手法として、ゼオライト、アモルファスシリカ膜の細孔径を定量的に評価可能な、Normalized Knudsen-based Permeance (NKP) プロット、*k*₀プロットについて紹介する^{7, 15, 27)}。

4.1. 修正GTモデル

1990年代にXiao³⁶⁾ やShelekhin³⁷⁾ らによって提案されたGas Translation (GT) モデルは、多孔膜内を非吸着性ガスが透過する場合の拡散係数を与えるモデルであり、*i*成分の気体分子（分子径：*d_i*、分

子量：*M_i*）の透過率は式（1）のように表される。

$$P_i = d_p \rho_{g,i} \cdot \sqrt{\frac{8}{\pi M_i RT}} \cdot \frac{\epsilon_i}{\tau_i L_i} \cdot \exp\left(-\frac{E_{p,i}}{RT}\right) \quad (1)$$

ここで、細孔径：*d_p*、空隙率： ϵ 、屈曲率： τ 、膜厚：*L*、 ρ は幾何学因子で、三次元空間におけるランダムな因子であるため、1/3が仮定される。(1)式中の*E_{p,i}*は、細孔内における拡散障壁を超えるための活性化エネルギーを表す。従来のGTモデルは、透過分子の大きさが無視できる質点とみなしており、ガス拡散距離が細孔径*d_p*と等しいと定義されている。Knudsen拡散に従う場合、成分*i*の透過率はHe

透過率*P_{He}*を用いて*P_i* $\sqrt{\frac{M_{He}}{M_i}}$ と予測されるが、実験から得られた透過率*P_i*は分子篩によってKnudsen拡散から偏倚し、我々はその割合を次式のNormalized Knudsen-based Permeance (NKP) で定義した¹⁵⁾。

$$NKP = \frac{P_i}{P_{He}} \cdot \sqrt{\frac{M_i}{M_{He}}} \quad (2)$$

さらに、サブナノサイズの細孔内での気体分子の拡散可能な距離は、細孔径から気体分子サイズを差し引いた(*d_p* - *d_i*)とし、さらに ρ として拡散確率1/3と細孔内有効拡散面積割合 (*d_p* - *d_i*)²/*d_p*²の積により、(3)式の修正GTモデル式を提案した¹⁵⁾。

$$P_i = \frac{\epsilon_i}{3\tau_i L_i} (d_p - d_i) \frac{(d_p - d_i)^2}{d_p^2} \sqrt{\frac{8}{\pi M_i RT}} \exp\left(-\frac{E_{p,i}}{RT}\right) = \frac{k_{0,i}}{\sqrt{M_i RT}} \exp\left(-\frac{E_{p,i}}{RT}\right) \quad (3)$$

$$k_{0,i} = \frac{\epsilon_i}{3\tau_i L_i} \frac{(d_p - d_i)^3}{d_p^2} \sqrt{\frac{8}{\pi}} = a (d_p - d_i)^3 \quad (4)$$

(2)式に(3)式を代入し、気体種によらず膜構造パラメータ (*d_p*, ϵ , τ , *L*) が同一と仮定するとNKP定義式は(5)式になる。

$$NKP = \frac{k_{0,i}}{k_{0,He}} \cdot \exp\left(-\frac{E_{p,i} - E_{p,He}}{RT}\right) = \frac{(d_p - d_i)^3}{(d_p - d_{He})^3} \cdot \exp\left(-\frac{E_{p,i} - E_{p,He}}{RT}\right) \quad (5)$$

ここで、(3)式でガス種ごとの活性化エネルギーに大きな違いがない場合は、ある一点の任意の温度における気体透過率の分子径依存性から、(6)式により簡易的に膜細孔径の算出が可能である。

$$NKP = \frac{(d_p - d_i)^3}{(d_p - d_{He})^3} \quad (6)$$

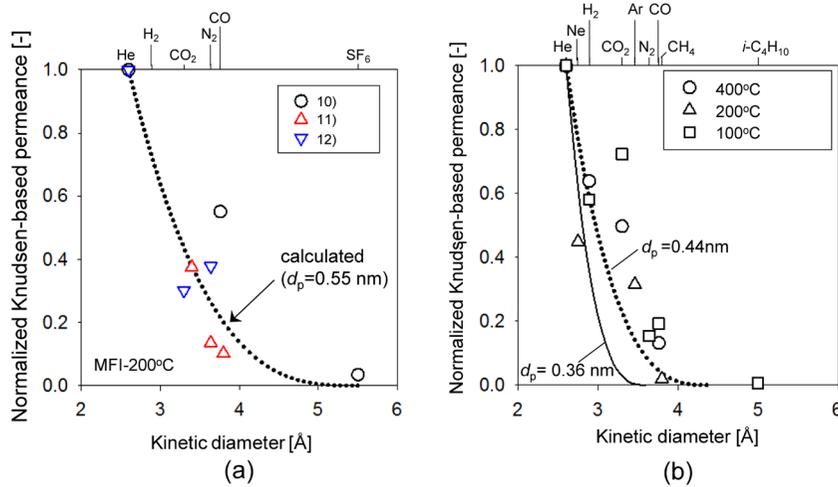


図6. ゼオライト膜 (MFI型 (a), DDR型 (b)) のNKPプロット¹⁵⁾.

一方で、ガス種ごとの活性化エネルギーに大きな違いがある場合は、(3)、(4)式で、 $k_{0,i} = a(d_p - d_i)^3$ より、 $\sqrt[3]{k_{0,i}} = \sqrt[3]{a}d_p - \sqrt[3]{a}d_i$ であるため、 d_i と $k_{0,i}^{1/3}$ の関係は、傾き $-a^{1/3}$ 、切片 $a^{1/3}d_p$ の直線となり、横軸との交点より平均細孔径 d_p 、ガス種に依存しない膜固有の構造パラメータである $a = \varepsilon_i / 3\tau_i L d_p^2 \sqrt{8/\pi}$ も得られる。 k_0 プロットによる細孔構造評価については、4.3節で紹介する。

4.2. ゼオライト膜によるモデル妥当性検証

透過モデルの検証は、結晶構造固有のサブナノ細孔を有するゼオライト膜を用い行われた¹⁵⁾。MFI型ゼオライト膜は、0.55×0.56 nmのチャンネルサイズを有するゼオライトで、文献値より200°CにおけるNKPを計算し分子サイズに対してプロットし、平均チャンネルサイズ $d_p = 0.55$ nmとした理論線と実験値の比較を行なった(図6(a))。Leeらは、NKP理論線と実験値が良好に一致していることから、NKP法により細孔径評価が可能であると報告した⁵⁾。同様にチャンネルサイズが0.36×0.44 nmのケージタイプの構造を有するDDR型ゼオライトを用い、NKP法の妥当性の検証も行われている(図6(b))⁵⁾。実験値は $d_p = 0.44$ nmの理論線と良好に一致し、NKP法によりチャンネルサイズの異なるDDR型ゼオライトについても細孔径評価が可能であった。

次にプロットする温度に注目したところ、特に吸着性分子であるCO₂のNKPの値が400°Cの方が理論線との偏差が小さくなった。吸着性分子を用いる場

合は、表面拡散の寄与が小さくなる高温におけるデータを用いることで、フィッティング精度が向上することが明らかになった⁵⁾。NKP法は、ガス種ごとの活性化エネルギーに大きな違いがない場合において、簡易的にある一点の任意の温度における気体透過率の分子径依存性から、膜細孔径の算出を行なう手法になる。そのため、ゼオライトのようにチャンネルサイズが既知な材料では、理論線による各ガス分子のNKPデータと実験データとの誤差に関する議論が可能になるため、今後の検討課題となる。

4.3. k_0 プロットによるアモルファスシリカ膜の細孔構造評価

前節ではNKPプロットによりサブナノサイズの細孔径を評価可能であることを紹介した。本節では、気体透過率の温度依存性を、(3)式の修正GTモデル式でパラメータフィッティングすることで算出できる、活性化エネルギー $E_{p,i}$ 、気体分子が透過可能な細孔構造を表す $k_{0,i}$ によりアモルファスシリカ膜の細孔構造を評価した。さらに、一般的に多孔材料において有効分子サイズとして用いられている水素の動的分子径(kinetic diameter)が、シリカ系膜において妥当でない可能性について紹介する。

図7に一般的なSiO₂膜の気体透過率の温度依存性を示す⁷⁾。He, H₂, Ne, N₂, CH₄透過率は、温度が高いほど透過率が高くなる活性化拡散を示した。シリカとの親和性が他の無機ガスよりも強く吸着性分子で

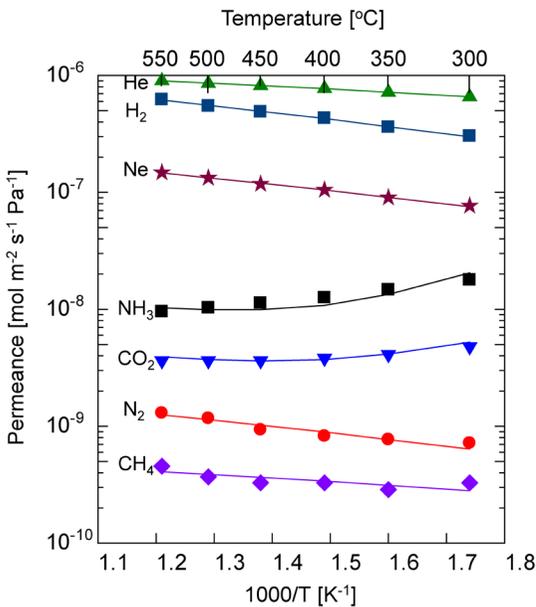


図7. シリカ膜の透過率温度依存性⁷⁾.

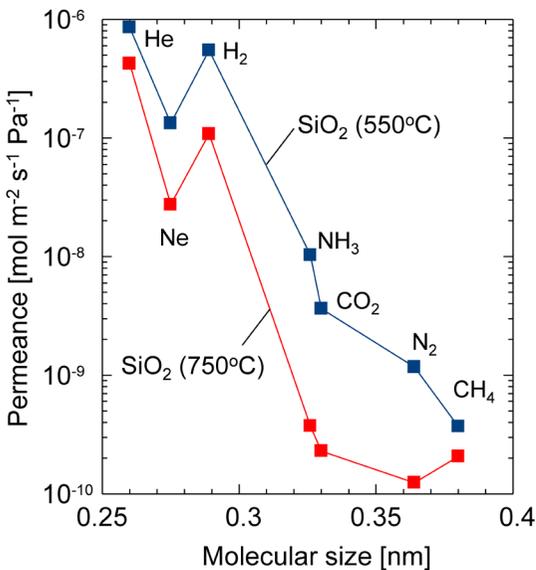


図8. 焼成温度 (550°C, 700°C) の異なるシリカ膜の 500 °C における透過率分子径依存性.

ある CO₂, NH₃ は, 400°C 以下では, 低温ほど透過率が増加する表面拡散的な傾向を示したが, 400°C 以上では温度に対する透過率の変化が緩やかになった。いずれの操作温度においても透過率は分子サイズが大きくなるほど小さくなる傾向を示した。しかし, He (0.26 nm), Ne (0.275 nm), H₂ (0.289 nm)

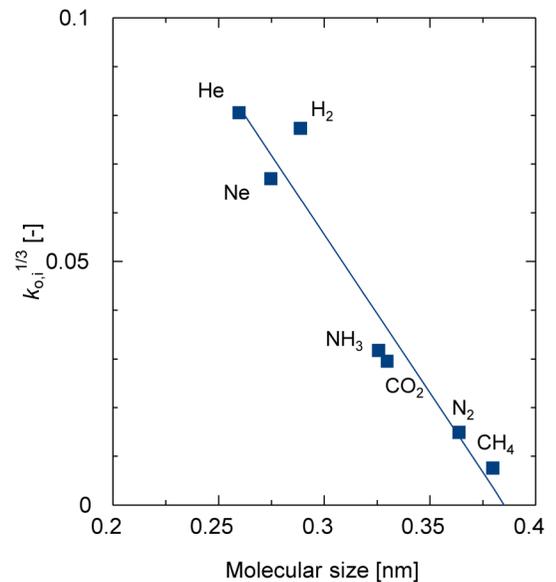


図9. シリカ膜の k₀ プロット⁷⁾.

の透過率は, He, H₂, Ne の順に大きくなっており, アモルファスシリカ膜において Ne と H₂ の透過は分子篩性を示さないことが明らかになった。図8に焼成温度 (550°C, 700°C) の異なるシリカ膜の透過率分子径依存性を示すように, Ne と H₂ の透過が分子篩性を示さない傾向は, シリカ膜の製膜温度に依存しなかった。この傾向は, CVD シリカ膜でも報告されている³⁸⁻⁴⁰⁾。

図9にシリカ膜の k₀ プロットを示す⁷⁾。各気体分子の k₀^{1/3} 値は一本の直線で表され, これら気体分子は同一細孔を透過していることが示された。このことから, アモルファスシリカは比較的シャープな細孔径分布を有しており monomodal な細孔構造で, シリカネットワークサイズは横軸との交点より 0.385 nm と算出された。一方で, フィッティング線と H₂ の k₀^{1/3} 値の偏差が他の透過分子と比較して大きくなった。

修正 GT モデル式により算出される活性化エネルギーにより, シリカ膜における He, H₂, Ne 透過特性を詳細に評価した。図10 (a) に H₂ 活性化エネルギーと He 活性化エネルギーの関係を図10 (b) に H₂ 活性化エネルギーと Ne 活性化エネルギーの関係を示す⁷⁾。He-H₂ 活性化エネルギーの関係では, H₂ の活性化エネルギーが大きくなるほど, He の活性化エネルギーも大きくなった。また, すべてのシリカ系

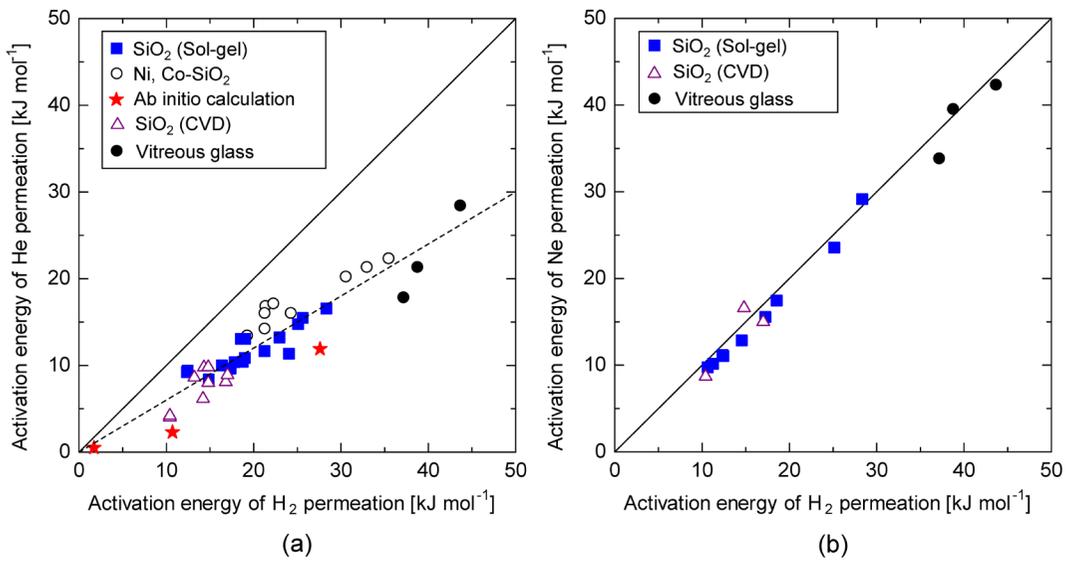


図10. シリカ系膜におけるH₂-He活性化エネルギー (a) とH₂-Ne活性化エネルギー (b) の関係⁷⁾.

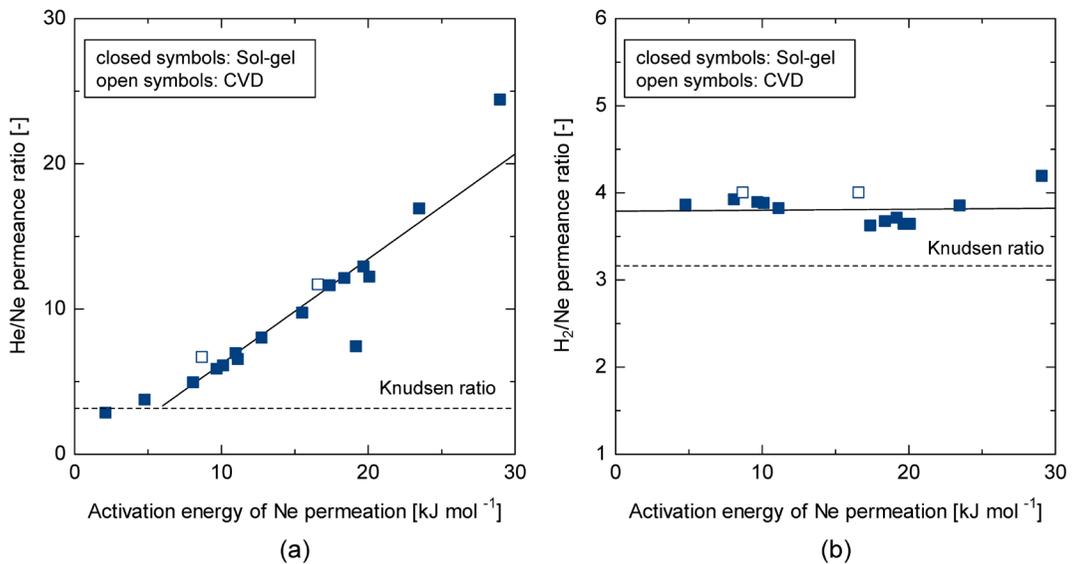


図11. シリカ系膜におけるNe活性化エネルギーとHe/Ne透過率比 (a), Ne活性化エネルギーとH₂/Ne透過率比 (b) の関係⁷⁾.

膜において分子サイズが小さいHeの活性化エネルギーが、H₂の活性化エネルギーよりも小さくなった。He, H₂透過の活性化エネルギーは、ab initio計算により算出したSi6員環、Si7員環構造におけるHe, H₂の活性化エネルギー⁵⁾と良好に一致した。Ne-H₂活性化エネルギーの関係においても、H₂の活性化エネルギーが大きくなるほど、Neの活性化エ

ネルギーも大きくなったが、H₂, Neの活性化エネルギーは、活性化エネルギーの大きさに依存することなく同程度を示した。以上より、sol-gel法やCVD法などの製膜法、金属ドーピングなどに依存せず、シリカ系材料ではHeの活性化エネルギーよりもH₂, Neの活性化エネルギーが大きく、H₂とNeは同程度の活性化エネルギーを示すことが明らかになった⁷⁾。

図11にシリカ系膜におけるHe/Ne透過率比、H₂/Ne透過率比とNeの活性化エネルギーの関係を示す⁷⁾。Neの活性化エネルギーが大きくなるほど、つまり細孔径が小さくなるほど分子篩効果が大きくなるため、He/Ne透過率比は増加した。一方、H₂/Ne透過率比はNeの活性化エネルギーが大きくなってほぼKnudsen比で一定値を示し、ネットワークサイズに依存せずH₂, Ne間では分子篩効果が発現しないことが明らかになった。k₀プロットにおけるH₂データの偏差、He, H₂, Neの活性化エネルギー、各透過率比の関係より、アモルファスシリカ膜を透過する際、H₂とNeは近接した有効分子径を有している可能性が高く、k₀プロットから0.26–0.275 nm程度である可能性が示された。

5. おわりに

本稿では、アモルファスシリカ構造制御法として、環状アルコキシド法、アニオンドープ法を中心に紹介した。上記の手法によりアモルファスシリカのSi員環分布を均一制御できる可能性が明らかになっており、分離対象に応じてネットワークサイズを0.3–0.8 nmで精密制御できる可能性を明らかにした。また、サブナノサイズのゼオライト、アモルファスシリカ膜の細孔径を、定量的に評価可能な手法として、NKPプロット、k₀プロットを紹介した。いずれの手法においても、膜の細孔径を算出するうえで、透過分子サイズを正確に把握しておく必要があり、シリカ系膜における水素有効分子サイズとして動的分子径 (kinetic diameter) が妥当でない可能性を報告した。規則構造を有するゼオライト膜の気体透過特性を評価することで、詳細な議論が可能になると思われ、k₀プロットによる実験的な有効分子サイズの提案、シミュレーションによる気体分子の透過性子測など理論的な取り組みが重要になる。

参考文献

- 1) 喜多英敏監修, エネルギー・化学プロセスにおける膜分離技術, S&T出版 (2014).
- 2) T. Tsuru, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **46**, 349–361 (2008).
- 3) N. W. Ockwig, T. M. Nenoff, *Chem. Rev.*, **107**, 4078–4110 (2007).
- 4) 金指正言, 都留稔了, シリカ系分子ふるい膜の細孔径制御と透過特性, 幸塚広光監修, ゼルゲルテクノロジーの最新動向, シーエムシー出版, p.169–180 (2017).
- 5) P. Hacarlioglu, D. Lee, G. V. Gibbs, S. T. Oyama, *J. Membr.*

- Sci.*, **313**, 277–283 (2008).
- 6) M. C. Duke, S. J. Pas, A. J. Hill, Y. S. Lin, J. C. D. da Costa, *Adv. Funct. Mater.*, **18**, 3818–3826 (2008).
- 7) M. Kanezashi, T. Sasaki, H. Tawarayama, H. Nagasawa, T. Yoshioka, K. Ito, T. Tsuru, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 20323–20331 (2014).
- 8) G. Xomeritakis, S. Naik, C. M. Braunbarth, C. J. Cornelius, R. Pardey, C. J. Brinker, *J. Membr. Sci.*, **215**, 225–233 (2003).
- 9) V. Boffa, J. E. ten Elshof, A. V. Petukhov, D. H. A. Blank, *ChemSusChem*, **1**, 437–443 (2008).
- 10) H. Qi, H. Chen, L. Li, G. Zhu, N. Xu, *J. Membr. Sci.*, **421–422**, 190–200 (2012).
- 11) M. Kanezashi, S. Miyauchi, S. Hayakawa, H. Nagasawa, T. Yoshioka, T. Tsuru, *J. Jpn Petrol. Inst.*, **59**, 140–148 (2016).
- 12) M. Kanezashi, T. Shioda, T. Gunji, T. Tsuru, *AIChE J.*, **58**, 1733–1743 (2012).
- 13) M. Kanezashi, T. Matsutani, T. Wakihara, H. Tawarayama, H. Nagasawa, T. Yoshioka, T. Okubo, T. Tsuru, *ChemNanoMat*, **2**, 264–267 (2016).
- 14) M. Kanezashi, T. Matsutani, T. Wakihara, H. Nagasawa, T. Okubo, T. Tsuru, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 24625–24633 (2017).
- 15) H. R. Lee, M. Kanezashi, Y. Shimomura, T. Yoshioka, T. Tsuru, *AIChE J.*, **57**, 2755–2765 (2011).
- 16) 金指正言, 膜 (MEMBRANE), **41**, 36–43 (2016).
- 17) G. Cao, Y. Lu, L. Delattre, C. J. Brinker, G. P. Lopez, *Adv. Mater.*, **8**, 588–591 (1996).
- 18) M. Kanezashi, K. Yada, T. Yoshioka, T. Tsuru, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 414–415 (2009).
- 19) H. L. Castricum, G. G. Paradis, M. C. M.-Hazeleger, R. Kreiter, J. F. Vente, J. E. ten Elshof, *Adv. Funct. Mater.*, **21**, 2319–2329 (2011).
- 20) M. Kanezashi, M. Kawano, T. Yoshioka, T. Tsuru, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51**, 944–953 (2012).
- 21) X. Ren, K. Nishimoto, M. Kanezashi, H. Nagasawa, T. Yoshioka, T. Tsuru, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**, 6113–6120 (2014).
- 22) R. Xu, S. M. Ibrahim, M. Kanezashi, T. Yoshioka, K. Ito, J. Ohshita, T. Tsuru, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 9357–9364 (2014).
- 23) T. Niimi, H. Nagasawa, M. Kanezashi, T. Yoshioka, K. Ito, T. Tsuru, *J. Membr. Sci.*, **455**, 375–383 (2014).
- 24) H. L. Castricum, G. G. Paradis, M. C. M.-Hazeleger, W. Bras, G. Eeckhaut, J. F. Vente, G. Rothenberg, J. E. ten Elshof, *Microporous Mesoporous Mater.*, **185**, 224–234 (2014).
- 25) X. Yu, L. Meng, T. Niimi, H. Nagasawa, M. Kanezashi, T. Yoshioka, T. Tsuru, *J. Membr. Sci.*, **511**, 219–227 (2016).
- 26) M. Kanezashi, Y. Yoneda, H. Nagasawa, K. Yamamoto, J. Ohshita, T. Tsuru, *AIChE J.*, **63**, 4491–4498 (2017).
- 27) T. Tsuru, *J. Chem. Eng. Jpn.*, accepted (2017). <http://doi.org/10.1252/jcej.17we23>
- 28) M. Pera-Titus, *Chem. Rev.*, **114**, 1413–1492 (2014).
- 29) R. K. Iler, *The Chemistry of Silica, Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry*. John Wiley & Sons, New York (1979).
- 30) R. M. de Vos, H. Verweij, *J. Membr. Sci.*, **143**, 37–51

- (1998).
- 31) E. J. A. Pope, J. D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids*, **87**, 185–198 (1986).
- 32) R. Maehana, S. Kuwatani, K. Kajihara, K. Kanamura, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **119**, 393–396 (2011).
- 33) N. Chiodini, A. Lauria, R. Lorenzi, S. Brovelli, F. Meinardi, A. Paleari, *Chem. Mater.*, **24**, 677–681 (2012).
- 34) Y. Kuwahara, K. Maki, Y. Matsumura, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 1552–1559 (2009).
- 35) Y.-H. Kim, M. S. Hwang, H. J. Kim, J. Y. Kim, Y. Lee, *J. Applied Phys.*, **90**, 3367–3370 (2001).
- 36) J. Xiao, J. Wei, *Chem. Eng. Sci.*, **47**, 1123–1141 (1992).
- 37) A. B. Shelekhin, A. G. Dixon, Y. H. Ma, *AIChE J.*, **41**, 58–67 (1995).
- 38) S. T. Oyama, D. Lee, P. Hacırlıoğlu, R. F. Saraf, *J. Membr. Sci.*, **244**, 45–53 (2004).
- 39) Y. Gu, S. T. Oyama, *Adv. Mater.*, **19**, 1636–1640 (2007).
- 40) S. T. Oyama, M. Yamada, T. Sugawara, A. Takagaki, R. Kikuchi, *J. Jpn Petrol. Inst.*, **54**, 298–309 (2011).

Design of Amorphous Silica Network Structure for Molecular Sieving Membranes and Evaluation of Pore Size by Normalized Knudsen-based Permeance (NKP)

Masakoto Kanezashi and Toshinori Tsuru

Department of Chemical Engineering, Graduate School of Engineering, Hiroshima University
1-4-1 Kagamiyama, Higashi-hiroshima, 739-8527, Japan

Amorphous silica membrane has loose structure in comparison with cristobalite crystal structure, so that helium and hydrogen with small molecular size can permeate through amorphous structure. The potential for thin-layer formations of less than 100 nm via CVD and sol-gel method in comparison with other inorganic materials can dramatically improve He and H₂ perm-selectivity. Here, cyclic alkoxides method as well as fluorine doping via sol-gel method for tailoring the uniform amorphous silica structure with pore sizes in the sub-nano meter range are introduced. Normalized Knudsen-based Permeance (NKP) and k_0 plot derived from modified gas translation (GT) model for the quantitative evaluation of pore size with sub-nano meter range is reviewed. In addition, the effective molecular size of H₂ for its permeation through an amorphous silica network is discussed based on the results of k_0 plot, activation energy, and each permeance ratio.

Key words: amorphous silica membrane, pore size control, molecular sieving, Normalized Knudsen-based Permeance (NKP), activation energy

Copyright © 2018 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.