

# Development of micro- and mesoporous ceramic-based materials for gas separation membranes

著者(英)	Sokri Mohd Nazri Bin Mohd
学位名	博士(工学)
学位授与番号	13903甲第1039号
学位授与年月日	2016-03-23
URL	<a href="http://doi.org/10.20602/00003242">http://doi.org/10.20602/00003242</a>

モハマド ナズリ ビン モハマド ソクリ

氏名	MOHD NAZRI BIN MOHD SOKRI
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	博第1039号
学位授与の日付	平成28年3月23日
学位授与の条件	学位規則第4条第1項該当 課程博士
学位論文題目	Development of micro- and mesoporous ceramic-based materials for gas separation membranes (ミクロおよびメソ多孔質セラミックス系ガス分離膜材料の開発研究)
論文審査委員	主査 教授 岩本 雄二 准教授 早川 知克 准教授 橋本 忍

## 論文内容の要旨

本研究は、パーヒドロポリシラザンを出発原料とする有機・無機変換プロセスによるガス分離膜用ミクロ・メソポーラスセラミックスの合成研究の成果についてまとめたものである。各章は次のように要約される。

第1章は序論であり、本研究の背景にある水素エネルギーとそれを取り巻く環境、水素分離膜の開発動向について概説した。また、多孔質膜のガス透過機構とガス分離機能について述べるとともに、特に有機金属前駆体から合成したセラミックス水素分離膜の特徴や研究事例と近年の応用ニーズを挙げ、本研究の位置づけと目的を示した。

第2章、および第3章では、水素分離用多孔質シリカ膜の室温付近での応用において、水素ガスの透過抵抗の低減に有効な新たなマイクポーラス中間層の開発を目指して得られた研究成果を述べている。

第2章では、パーヒドロポリシラザン (Perhydropolysilazane, PHPS) をアルコール誘導体で化学改質して得られるアルコキシ基を有するPHPSからの多孔質アモルファスシリカを対象に、細孔形成用テンプレートとしてPHPSに導入したアルコキシ基を構成する炭化水素の構造と、最終的に大気中600℃で加熱処理して得られるアモルファスシリカの多孔質構造の関係を詳細に調べた。化学改質したPHPSを270℃で酸化高重合化、ついで大気中600℃で加熱

処理してアモルファスシリカへ変換すると、炭素数5以上のアルコキシ基を導入したPHPSから、細孔径が約1.3 nm未満のスーパーマクロポーラスシリカが得られることを明らかとした。さらに、PHPSを構成するケイ素 (Si) に対して化学改質に用いるアルコール誘導体 (R-OH) の量を最大Si/R-OH=2/1まで増加させることで、マクロポア体積および比表面積を、それぞれ0.193 cm<sup>3</sup>/g および370m<sup>2</sup>/gまで向上させることに成功した。

第3章では、アルコール誘導体 (R-OH, R=n-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, n-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>) で化学改質したPHPSを、アンモニア触媒存在下、室温の飽和水蒸気雰囲気下で酸化させることで、アルコキシ基を有するアモルファスシリカへ変換することに成功した。この有機・無機ハイブリッド材料を中間体として単離した後、大気中600 °Cまでの加熱処理過程をTG-MASSで詳細に解析して、細孔形成用テンプレートとしてのアルコキシ基の熱分解挙動とマイクロポア形成の関係を詳しく調べた。その結果、アルコキシ基の熱分解、および燃焼によって放出される主なガス種として、C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup> (n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>), C<sub>3</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup> (n-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) および CO<sub>2</sub>が検出され、これらのガス種の動的分子径は0.33-0.43nmであることから、約1.3 nm未満のスーパーマクロポーラス構造の形成に寄与していることが強く示唆されることを示した。

第4章では、水の光触媒分解で生成する水素 (H<sub>2</sub>) と酸素 (O<sub>2</sub>) の分離応用を志向した新たな疎水性を有するシリカ系水素分離膜の創製を目的として、アルコキシ基を有するアモルファスシリカ (以下シリカ系ハイブリッド材料) を対象に、化学改質に用いたアルコール誘導体と生成するシリカ系ハイブリッド材料のシラノール (Si-OH) 基の密度、細孔分布および疎水性の関係を詳細に検討した結果について述べている。ここでは、アルコール誘導体によるPHPSの化学改質反応において一部進行するケイ素-窒素結合の開裂反応を抑制することで、最終的に生成するシリカ系ハイブリッド材料のシラノール基の密度を低減できることを述べるとともに、具体的には炭素数5以上のアルコール誘導体を用いることがシラノール基の生成抑制に有効であることを示した。また、炭素数5以上のアルコキシ基は、約3~5nmのメソポアへの水の凝集の抑制に有効であることを明らかとした。さらに、これらの研究を通じて、特に炭素数10のアルコキシ基 (n-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>O) を有するハイブリッド材料が、極めて優れた疎水性を有することを明らかとして、新たな疎水性を有するシリカ系水素分離膜の開発候補材料として有望であることを示した。

第5章は総括であり、本研究の成果をまとめた。

## 論文審査結果の要旨

本研究は、パーヒドロポリシラザンを出発原料とする有機・無機変換プロセスによるガス分離膜用マイクロ・メソポーラスセラミックスの合成研究の成果についてまとめたものである。各章は次のように要約される。

第1章は序論であり、本研究の背景にある水素エネルギーとそれを取り巻く環境、水素分離膜の開発動向について概説した。また、多孔質膜のガス透過機構とガス分離機能について述べるとともに、特に有機金属前駆体から合成したセラミックス水素分離膜の特徴や研究事例と近年の応用ニーズを挙げ、本研究の位置づけと目的を示した。

第2章、および第3章では、水素分離用多孔質シリカ膜の室温付近での応用において、水素ガスの透過抵抗の低減に有効な新たなマイクロポーラス中間層の開発を目指して得られた研究成果を述べている。

第2章では、パーヒドロポリシラザン (Perhydropolysilazane, PHPS) をアルコール誘導体で化学改質して得られるアルコキシ基を有するPHPSからの多孔質アモルファスシリカを対象に、細孔形成用テンプレートとしてPHPSに導入したアルコキシ基を構成する炭化水素の構造と、最終的に大気中600℃で加熱処理して得られるアモルファスシリカの多孔質構造の関係を詳細に調べた。化学改質したPHPSを270℃で酸化高重合化、ついで大気中600℃で加熱処理してアモルファスシリカへ変換すると、炭素数5以上のアルコキシ基を導入したPHPSから、細孔径が約1.3 nm未満のスーパーマクロポーラスシリカが得られることを明らかとした。さらに、PHPSを構成するケイ素 (Si) に対して化学改質に用いるアルコール誘導体 (R-OH) の量を最大Si/R-OH=2/1まで増加させることで、マクロポア体積および比表面積を、それぞれ0.193 cm<sup>3</sup>/g および370m<sup>2</sup>/gまで向上させることに成功した。

第3章では、アルコール誘導体 (R-OH, R=n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, n-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>) で化学改質したPHPSを、アンモニア触媒存在下、室温の飽和水蒸気雰囲気下で酸化させることで、アルコキシ基を有するアモルファスシリカへ変換することに成功した。この有機・無機ハイブリッド材料を中間体として単離した後、大気中600℃までの加熱処理過程をTG-MASSで詳細に解析して、細孔形成用テンプレートとしてのアルコキシ基の熱分解挙動とマイクロポア形成の関係を詳しく調べた。その結果、アルコキシ基の熱分解、および燃焼によって放出される主なガス種として、C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup> (n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>), C<sub>3</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup> (n-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) および CO<sub>2</sub>が検出され、これらのガス種の動的分子径は0.33-0.43nmであることから、約1.3 nm未満のスーパーマクロポーラス構造の形成に寄与していることが強く示唆されることを示した。

第4章では、水の光触媒分解で生成する水素 (H<sub>2</sub>) と酸素 (O<sub>2</sub>) の分離応用を志向した新たな疎水性を有するシリカ系水素分離膜の創製を目的として、アルコキシ基を有するアモルファスシリカ (以下シリカ系ハイブリッド材料) を対象に、化学改質に用いたアルコール誘導体と生成するシリカ系ハイブリッド材料のシラノール (Si-OH) 基の密度、細孔分布および疎水性の関係を詳細に検討した結果について述べている。ここでは、アルコール誘導体によるPHPSの化学改質反応において一部進行するケイ素-窒素結合の開裂反応を抑制することで、最終的に生成するシリカ系ハイブリッド材料のシラノール基の密度を低減できることを述べるとともに、具体的には炭素数5以上のアルコール誘導体を用いることがシラノール基の生成抑制に有効であることを示した。また、炭素数5以上のアルコキシ基は、約3~5nmのメソポアへの水の凝集の抑制に有効であることを明らかとした。さらに、これらの研究を通じて、特に炭素数10のアルコキシ基 (n-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>O) を有するハイブリッド材料が、極めて優れた疎水性を有することを明らかとして、新たな疎水性を有するシリカ系水素分離膜の開発候補材料として有望であることを示した。

第5章は総括であり、本研究の成果をまとめた。

以上のように、本論文は、アモルファスシリカ系材料を対象に、新たなスーパーマイクロポーラス構造制御技術と、疎水性を付与したアモルファスシリカ系無機・有機ハイブリッド材料の合成開発指針を明らかとしている。これらの新たな知見は、従来の500℃以上の高温下でのみ応用が期待されていたアモルファスシリカ系水素分離膜の室温付近の低温、さらには水共存下の室温付近での応用に向けて、大きく貢献するものと期待される。

これらは、3編の有審査論文 (うち、第1著者3編) としてまとめられている。よって、本論文は、学位論文として十分価値あるものと認められる。