

有機－無機ハイブリッドシリカ分離膜の合成と高性能化

広島大学大学院 先進理工系科学研究科

大下 浄治, 張 典

Preparation of Organic-Inorganic Hybrid Silica Separation Membranes for Superior Performance

Joji Ohshita, Dian Zhang

Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University

膜分離は、比較的簡単なシステムで運転が可能で、消費エネルギーが低いことなどから、効率的な分離プロセスとして重要である。本稿では、我々が検討しているポリシルセスキオキサン水分離膜の合成と高性能化について紹介する [1]。海水の淡水化には、ポリアミド逆浸透 (RO) 膜が代表的なものとして広く用いられている。分離膜の性能は、通常、分離物の透過性と透過の選択性によって評価され、海水淡水化用の水分離膜では、透水性と塩阻止率がそれらにあたる。ポリアミド分離膜は、透水性・塩阻止率ともに非常に優れているが、耐熱性・耐塩素性といった耐久性に問題があるため、ロバストな次世代水分離膜の開発が求められてきた。一方、ポリシルセスキオキサン (PSQ) は、 $(\text{RSiO}_{1.5})_n$ で表される分岐状の高分子であり、

三官能性の有機シランの反応から合成される。熱的に非常に安定なシロキサン結合 (Si-O-Si) で骨格が構築されているが、導入する有機基 (R) の特性に応じて様々な物性・機能が付与できるため、有機－無機ハイブリッド型の機能性材料の代表例として知られている。以前、都留・金指らは、エチレン架橋したビス (トリエトキシシリル) エタン (BTESE) の加水分解縮合から合成される架橋型 PSQ 膜が高い耐熱性と耐塩素性を兼ね備えた水分離膜として利用可能なことを示した (図 1) [2]。しかし、BTESE から作製した分離膜は、高い塩阻止率を示したが、透水性が低いという難点があった。その後、エチレン架橋基をより剛直で極性のあるエチニレンやエチニレンに変えた BTESE2, BTESE3 を前駆体としたところ、膜の多孔性と親水性が向上し、塩阻止率をあまり落とさずに透水性を向上させることができると報告しているが、それでもまだ PSQ 膜の水分離特性には、大きな改善の余地があった [3]。

そこで我々は、都留・金指らと共同で、前駆

〒 739-8527

広島県東広島市鏡山 1-4-1

TEL 082-424-7743

FAX 082-424-5494

E-mail : jo@hiroshima-u.ac.jp

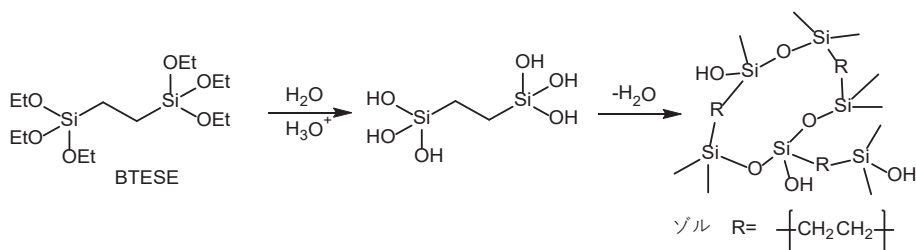


図1 BTESEの加水分解・縮合（ゾル合成）

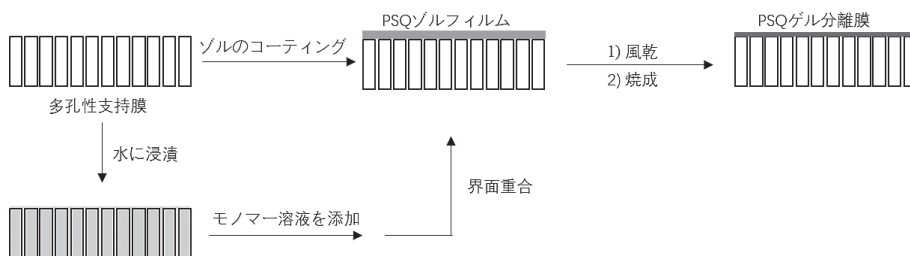


図2 PSQゲル分離膜の合成

体の化学構造を最適化することで、PSQ 分離膜の性能の向上を図った。図1と図2には、PSQ 分離膜の作製法を示す。前駆体の加水分解・縮合によって生成するゾル（図1）を有機または無機多孔性支持膜の上にコーティングし、焼成することで、PSQ 分離膜を支持膜上に形成できる（図2）。有機支持膜を用いると、フレキシブルな分離膜が得られるが、無機支持膜を用いると、より高温での焼成によって膜の緻密化が可能になり、分離特性の向上につながる可能性がある。また、前駆体によっては、より簡便な手法として、水に浸漬させた有機支持膜の上に有機溶媒の前駆体溶液を注ぎ界面重合によってPSQ膜を形成することも可能である。図3と図4には、これまで検討してきたもののうち、代表的な架橋PSQ前駆体の構造と分離特性を示す。それぞれ、剛直なものや極性官能基を有するものを架橋基とすることで、一定の分離能向上が見られたが、十分なものではなかった。

さらなる高性能化を目指して、水酸基の導入による親水性の改善を検討した（図5）[4-7]。有機水酸基（C-OH）の存在下でアルコキシシランの加水分解・縮合反応を行うと、シラノール（Si-OH）との反応が進行し、C-O-Si結合が形成

して水酸基が消費されてしまう。しかし、反応の進行とともに、速度論的に形成されたR-O-Si結合は再分配によって、より安定なシロキサン（Si-O-Si）結合に変化するとともに膜中に有機水酸基C-OHが生成することになる。このような反応設計のもとで、水酸基を含むPSQ膜を作製したところ、図4に示すように、市販のポリアミド膜（SW30HR）に匹敵する性能を導き出すことができた。これらのうち、エポキシを含む前駆体の場合には、共重合モノマーのアミノ基が求核攻撃することで、重合中にエポキシの開環による水酸基の生成が起こっていると考えられる[6]。合成した水酸基を含む膜のうちで、ヒドロキシウレア基を導入したケースでは、水透過性 $1.94 \times 10^{-12} \text{ m}^3/\text{m}^2\text{sPa}$ 、NaCl除去率96.8%と最もよい性能を示した[7]。これは、ヒドロキシウレア基が膜内に水素結合で凝集することで形成される親水性チャネルによるものと考えている（図6）。また、これらの水酸基を導入したPSQ膜は、BTESE由来のものほどではないが、ポリアミド膜に比べて高い耐熱性と耐塩素性を示した。厳しい条件下でも利用できる分離膜として興味が持たれ、さらなる性能向上が望まれる。

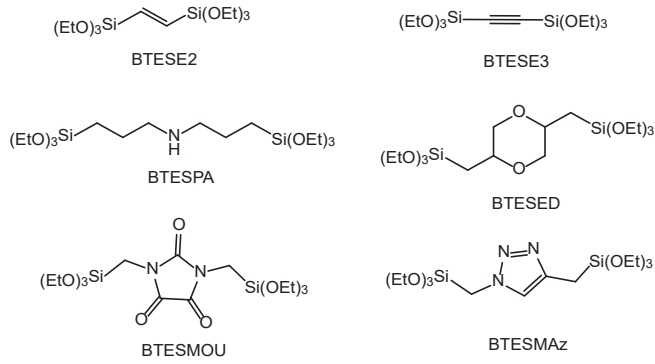


図3 PSQ 分離膜の前駆体構造の例

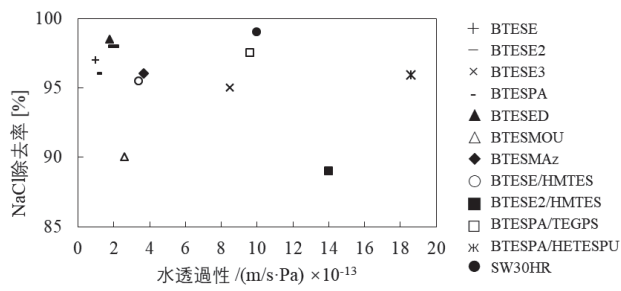


図4 PSQ 分離膜の性能

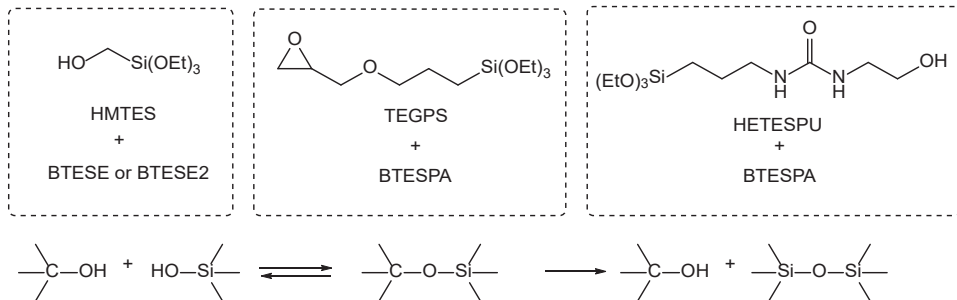


図5 水酸基を有する PSQ 分離膜合成のモノマーと水酸基の反応

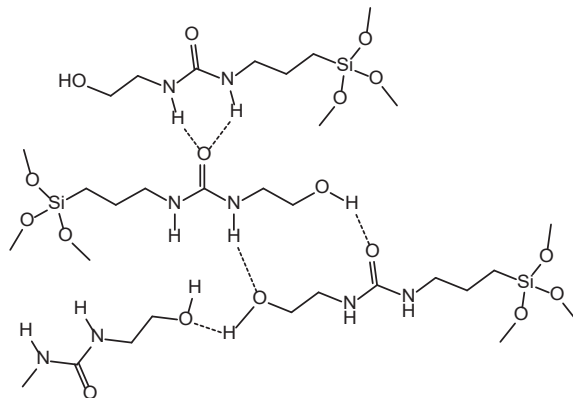


図6 推定されるヒドロキシウレア基の凝集による親水性チャネルの形成

参考文献

1. Yamamoto, K.; Ohshita, J. *Polym. J.* **2019**, *51*, 1103-1116.
2. Kanezashi, M.; Yada, K.; Yoshioka T.; Tsuru, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 414-415.
3. Xu, R.; Wang, J.; Kanezashi, M.; Yoshioka, T.; Tsuru, T. *Langmuir* **2011**, *27*, 13996-13999.
4. Yamamoto, K.; Ohshita, J.; Mizumo, T.; Kanezashi, M.; Tsuru, T. *Sep. Purif. Technol.* **2015**, *156*, 396-402.
5. Zheng, F.-T.; Yamamoto, K.; Kanezashi, M.; Tsuru, T.; Ohshita, J. *J. Membr. Sci.* **2018**, *546*, 173-178.
6. Zhang, D.; Kanezashi, M.; Tsuru, T.; Yamamoto, K.; Gunji, T.; Adachi, Y.; Ohshita, J. *J. Membr. Sci.* **2022**, *644*, 120162.
7. Zhang, D.; Kanezashi, M.; Tsuru, T.; Yamamoto, K.; Gunji, T.; Adachi, Y.; Ohshita, J. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, in press.