The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Synthesis of Mesoporous Silica MCM-48 Membranes and Their Separation Characteristics
Author(s)	朴, 東輝
Citation	大阪大学, 2003, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/44363
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

氏　　名	朴（パク）　東（ドン）　輝（ヒ）
博士の専攻分野の名称	博　士（工　学）
学　位　記　番　号	第　17908　号
学位授与年月日	平成15年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 基礎工学研究科化学系専攻
学　位　論　文　名	Synthesis of Mesoporous Silica MCM-48 Membranes and Their Separetion Characteristics （メソポーラスシリカ MCM-48 膜の合成と分離特性）
論　文　審　査　委　員	（主査） 教　授　上山　惟一 （副査） 教　授　新田　友茂　　教　授　大垣　一成　　教　授　小林　　光

論　文　内　容　の　要　旨

膜分離プロセスは、水処理、食品、バイオ分野などの種々分野で広く実用化されている。現在、分離膜のほとんどが有機高分子を材料とした膜である。有機高分子膜は安価・製膜・加工が容易であるが、耐熱性、耐薬品性、機械的強度、耐久性に限界があるため、非水溶液の分離や高温気体の分離に適さない。一方、無機膜は耐熱性、耐久性、機械的強度、耐薬品性に優れており、有機高分子膜が使えない条件でも使用することが可能である。ゾルーゲル法により合成された SiO_2 や TiO_2 などのメソポーラス膜は広い細孔径分布をもつため、より均一な細孔をもつメソポーラス膜が望まれる。本研究では 0.1 μm の平均細孔径もつアルミナ支持体の細孔中に 2～3 nm 程度の均一な細孔をもつ MCM-48 を合成し、その分離特性について検討した。

Chapter 2　Synthesis of Mesoporous Silica MCM-48 Membranes

アルミナ支持体を用いた MCM-48 膜の合成条件を探索し、MCM-48 膜が合成可能である原料組成を見出した。XRD と EDX 観察より支持体の中に MCM-48 物質が合成されていることが確認された。また、773 K までの耐熱性もあった。

Chapter 3　Silylation of a Silica MCM-48 Membranes

水熱安定性の向上と、細孔表面の疎水性化による有機物選択性の向上を目指して細孔表面にある水酸基をアルキル基で置換するシリル化を行った。シリル化後、MCM-48 膜の水熱安定性は向上した。シリル化により疎水化されたことが分かった。

Chapter 4　Gas Permeation and Permporometry

MCM-48 膜の緻密性評価（ピンホールやクラックの有無）をガス透過実験により行い、膜の細孔径をパームポロメトリーにより測定した。焼成前は窒素ガスが膜を透過しないことからピンホールやクラックは存在しないことが分かった。また、焼成後には分子と細孔壁が衝突しながら拡散する Knudsen 流を示し、粘性流となる程度のピンホールや

クラックは存在しないことがわかった。膜の細孔径分布を測定するパームポロメトリーと MCM-48 粒子へのメタノール蒸気吸着等温線から膜と粒子は同じ平均細孔径を有することが確認できた。

Chapter 5　Separation of Organic/water Mixtures

シリル化した疎水性 MCM-48 膜を用いて有機物(ethanol (EtOH)、methylethylketone (MEK)、ethylacetate (EA))/水混合溶液の分離実験を行った。その結果、分離係数が 11 (EtOH)、201 (MEK)、351 (EA) となり気液平衡による分離係数を上回った。また、シリル化した MCM-48 膜を用いて MEK/水や EA/水を分離した場合、シリコーン膜やシリカライト膜より約 3 倍以上の大きい透過流束がえられた。

Chapter 6　Synthesis of Zirconium-Containing Mesoporous Silica with High Alkaline Resistance

耐水性と耐アルカリ性が優れた親水位 MCM-48 膜を合成する予備実験としてジルコニウムを導入した Zr-MCM-41 や Zr-MCM-48 粒子の合成を行った。MCM-41 や MCM-48 粒子が pH 10 の溶液で構造破壊が起こったことに比べ、Zr-MCM-41 や Zr-MCM-48 は約 pH 12 まで耐アルカリ性を示した。Zr-MCM-41 と Zr-MCM-48 は平均細孔径 2.8 nm の狭い細孔径分布を示した。

Chapter 7　Synthesis of Zr-MCM-48 membranes

Zr-MCM-48 粒子の合成条件をベースとして Zr-MCM-48 膜を合成した。Zr-MCM-48 膜は粒子と同じく、約 pH 12 まで耐アルカリ性を示した。また、焼成前に窒素ガス透過実験の結果、ピンホールやクラックの存在しないことが分かった。パームポロメトリー測定による Zr-MCM-48 膜細孔径分布と Zr-MCM-48 粒子の水蒸気吸着等温線の測定から Zr-MCM-48 粒子と膜が同じ平均細孔径を示すことが分かった。また、ポリエチレングリコール水溶液のろ過実験により Zr-MCM-48 膜の分画分子量が約 4000 であったことが分かった。これは分子径 3 nm に相当し、パームポロメトリーの測定値と一致した。

論文審査の結果の要旨

本論文は、耐熱性、耐久性、機械的強度、耐薬品性に優れ無機分離膜材料として、2～3 nm 程度の均一な細孔をもつメソポーラスシリカ MCM-48 に着目し、0.1 μm の平均細孔径もつアルミナ支持体の細孔中に MCM-48 を合成し、分離膜としての特性を評価検討したものである。

まず、アルミナ支持体を用いた MCM-48 膜の合成条件を探索し、MCM-48 膜が合成可能である原料組成を見出し、支持体の中に MCM-48 物質が合成されていること、および 773 K まで耐熱性があることを確認している。次に、MCM-48 の水熱安定性の向上と細孔表面の疎水性化による有機物選択性の向上を目指して細孔表面にある水酸基をアルキル基で置換するシリル化を行い、シリル化により疎水化されて MCM-48 膜の水熱安定性が向上することを示している。また、MCM-48 膜の緻密性評価（ピンホールやクラックの有無）行っており、焼成前は窒素ガスが膜を透過しないことからピンホールやクラックは存在しないこと、焼成後には分子と細孔壁が衝突しながら拡散する Knudsen 流を示すことから粘性流になる程度のピンホールやクラックは存在しないこと、パームポロメトリーによる膜の平均細孔径と MCM-48 粒子のメタノール蒸気吸着等温線から得られる粒子の平均細孔径が同じであること、を確認している。

シリル化した疎水性 MCM-48 膜の分離性能評価として、(ethanol (EtOH)、methylethylketone (MEK)、ethylacetate (EA))/水混合溶液の分離実験を行い、分離係数が 11 (EtOH)、201 (MEK)、351 (EA) となり気液平衡による分離係数を上回ること、シリル化した MCM-48 膜を用いて MEK/水や EA/水を分離した場合の透過流束がシリコーン膜やシリカライト膜より約 3 倍以上大きいこと、を示している。

さらに、耐水性と耐アルカリ性が優れた親水性 MCM-48 膜合成を目指してジルコニウムを導入した Zr-MCM-41 や Zr-MCM-48 粒子を合成し、MCM-41 や MCM-48 粒子が pH 10 の溶液で構造破壊するのに対して Zr-MCM-41 や

Zr-MCM-48 は約 pH 12 まで耐アルカリ性を示すことを確認している。

また、Zr-MCM-48 膜を合成、焼成前の窒素ガス透過実験からピンホールやクラックの存在しないこと、パームポロメトリー測定による Zr-MCM-48 膜細孔径分布と Zr-MCM-48 粒子の水蒸気吸着等温線の測定から Zr-MCM-48 粒子と膜が同じ平均細孔径を示すこと、Zr-MCM-48 膜は粒子と同じく約 pH 12 まで耐アルカリ性を示すこと、および、ポリエチレングリコール水溶液のろ過実験により Zr-MCM-48 膜の分画分子量が約 4000 であること、を確認している。

本論文は、従来用いられてきた有機分離膜に無い、優れた特性をもつ無機分離膜としてメソポーラスシリカ MCM-48 膜を開発し、耐熱性、耐アルカリ性、耐水性をもち、かつ高い分離特性をもつことを示したものであり、新しい分離プロセス構築の基礎として評価することが出来る。博士（工学）の学位論文として価値の有るものと認める。