

第1章 序論	4
1.1 低炭素社会の実現と無機分離膜	4
1.2 石油化学プロセスの省エネルギー化	5
1.2.1 炭化水素分離	5
1.2.2 酢酸の脱水	5
1.3 石油代替エネルギーとしての水素	6
1.3.1 水素エネルギー社会	6
1.3.2 水素製造方法	7
1.3.3 熱化学水素製造 IS プロセス	8
1.3.3.1 ブンゼン反応	9
1.3.3.2 ヨウ化水素分解反応	11
1.3.3.3 硫酸分解反応	12
1.4 分離膜	13
1.4.1 多孔質膜の透過機構	13
1.4.2 分離膜の種類	15
1.4.2.1 逆浸透膜	16
1.4.2.2 ナノろ過膜（荷電ろ過膜）	17
1.4.3 無機膜の種類	18
1.4.4 シリカ膜	19
1.4.4.1 製膜法：化学蒸着（CVD）法	20
1.5 無機分離膜に関する既往の研究	22
1.5.1 気体分離膜	22
1.5.1.1 炭化水素分離膜	22
1.5.1.2 水素分離膜	23
1.5.2 液体分離膜	24
1.5.2.1 逆浸透膜	24
1.6 本研究の目的と論文構成	25
引用文献	28
第2章 実験方法・理論	35
2.1 製膜方法	35
2.2 透過試験	36
2.2.1 気体透過試験	36
2.2.1.1 無機気体透過試験	36
2.2.1.2 炭化水素透過試験	36
2.2.1.3 ヨウ化水素分離用水素透過試験	37
2.2.2 液体透過試験	37
2.3 有機置換基の熱分解挙動評価	39

2.4 細孔径評価	40
2.4.1 気体透過-NKP 法	40
2.4.2 モデル細孔径	40
2.4.3 液体透過-分画分子量	41
2.4.4 液体透過-ストークス径	41
引用文献	42
第3章 CVD シリカ複合膜の基礎透過特性	43
3.1 気体透過試験結果	43
3.1.1 気体透過試験からの細孔径評価	43
3.1.2 有機置換基熱分解挙動	44
3.1.3 細孔径と置換基分析	46
3.1.3.1 アルキル基系	46
3.1.3.2 フェニル基系	49
3.1.3.3 アミノアルキル基系	52
3.1.4 水素透過性	55
3.1.5 モデル細孔径と NKP 細孔径	58
3.1.6 気体透過性から評価した細孔径まとめ	60
3.2 液体透過試験結果	61
3.2.1 分画分子量による細孔径の評価	61
3.2.2 荷電の影響の評価	63
3.2.3 透過メカニズム-まとめ	66
3.3 本章のまとめ	67
第4章 気体分離膜の開発	69
4.1 水素透過試験	69
4.1.1 H ₂ /SF ₆ 系	69
4.1.1.1 H ₂ 透過率と H ₂ /SF ₆ 透過率比	69
4.1.1.2 蒸着温度依存性	72
4.1.2 水素/炭化水素系	75
4.1.2.1 水素/メタン系	75
4.1.2.2 水素/プロパン系	76
4.2 炭化水素透過試験	77
4.2.1 エチレン/エタン系	77
4.2.2 プロピレン/プロパン系	78
4.3 ヨウ化水素分離用水素透過試験	80
4.3.1 HTMOS 膜	80
4.3.2 MFI ゼオライト膜	80
4.4 本章のまとめ	84
引用文献	85

第5章 液体分離膜の開発	86
5.1 NaCl 逆浸透分離	86
5.1.1 シリカ源の検討	87
5.1.2 フェニル基系	87
5.1.2.1 リアクター長さの影響	87
5.1.2.2 蒸着温度およびオゾン濃度依存性	90
5.1.3 アミノアルキル基系	91
5.2 硫酸逆浸透分離	95
5.2.1 フェニル基系	95
5.2.2 硫酸濃度依存性	98
5.2.3 アミノアルキル基系	99
5.3 酢酸逆浸透分離	101
5.3.1 PrTMOS 膜	102
5.3.2 APrMDEOS 膜	104
5.3.3 まとめ	107
5.4 耐酸性・長期安定性	109
5.4.1 硫酸安定性と中間層の改良	109
5.4.2 中性水溶液中における膜の長期安定性	112
5.5 透過メカニズム	114
5.6 本章のまとめ	119
引用文献	119
第6章 結論	120
6.1 気体透過	120
6.2 液体透過	121
6.3 今後の展望と課題	122
使用記号	123
参考	124
謝辞	126

第1章 序論

1.1 低炭素社会の実現と無機分離膜

日本は資源が少ない国であり、安定的なエネルギー資源の確保と限られたエネルギーの有効利用が重要である。日本のエネルギー自給率は6.0%（2014年度）¹⁾と低く、国際情勢に左右されないエネルギー資源の調達や二酸化炭素（CO₂）排出量の削減が重要である。そこで、化学プロセスの分離工程の省エネルギー化による低炭素社会の構築に向けた取り組みがなされている²⁾。日本の各産業の二酸化炭素排出量に着目すると、化学産業は20%を占めている³⁾（図 1.1.1）。この化学産業のCO₂排出量のうち、分離操作の1つである蒸留工程は40%、つまり全体排出量の8%にあたる排出量を占めている。そこで、蒸留に代わる省エネルギーな膜分離技術を利用することで、大幅なCO₂排出量削減が期待されている。膜分離技術をその他の分離技術である蒸留・吸着・晶析などの化学プロセスの分離工程に組み合わせることで、化学プロセス全体のエネルギーを削減し、低炭素社会の達成が期待できる。

膜分離法とは、圧力差を駆動力として膜を介することで物質を分離するため、熱エネルギーを利用しない省エネルギーな分離技術である。分離膜は、1960年以降に逆浸透膜が市販されて以来、海水淡水化技術や浄水・廃水処理など水処理膜として世界で広く利用されている。気体分離膜は、1990年頃に市販膜が発売され、水素分離や窒素分離などで徐々に普及している。市販膜の多くは、ポリアミドやポリスルホン、ポリイミドなどをベースとした有機膜である。これらの有機膜を高温や有機溶媒、強酸下の化学プロセスに適用することは困難である。そこで、この様な過酷な条件の分離工程で利用可能な耐久性をもつ無機膜の研究開発が進められている。主な無機膜の材料として、孔を持たない金属、多孔質のゼオライト、シリカ、有機金属構造体、カーボンなどが研究されている。本研究では、小さな分子が細孔を透過もしくは吸着することで、分子の大きさで分離する分子ふるい膜、吸着分離に着目している。この分子ふるい機能をもつ無機膜は、これまで多く研究されてきており、高い分離性能（透過率比、阻止率）が報告されているが、大規模な産業化にはまだ至っていない。この原因として、一度に処理する量（透過量、透過速度、透過率）が有機膜と比較して低い膜が多いことが挙げられる。これより透過性能の高い無機膜を開発できれば、既存の分離膜では適用が困難であった石油精製プロセスの炭化水素分離や高温下水素分離、アルコールや酸の脱水など需要の大きな分離工程の省エネルギー化が可能となり、低炭素社会の構築に貢献できると考えている。

次節からは、無機分離膜の適用が期待される石油化学プロセスと水素エネルギーの概要について述べる。

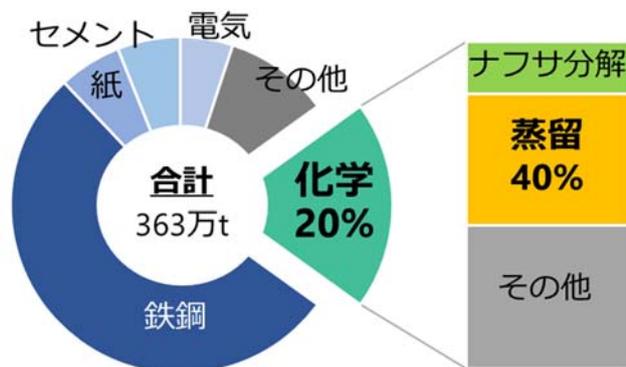


図 1.1.1 日本の産業別 CO₂ 排出量の内訳

1.2 石油化学プロセスの省エネルギー化

1.2.1 炭化水素分離

各種炭化水素は、ナフサの分解により得られた混合ガスを蒸留法で分離、精製することで製造されている。特に低級炭化水素（炭素数 1~4）は沸点が低いため、蒸留のように気液平衡を利用して分離する場合は、冷却・圧縮のための大きなエネルギーが必要である。膜分離法を利用することで、相変化なく炭化水素を分離することができれば、エネルギーの効率化が可能となる。

1.2.2 酢酸の脱水

図 1.2.1 に石油化学産業の脱水需要と技術難度を示す³⁾。酢酸は化学製品の原料として利用されており、年間の脱水需要は、おおよそ 300 万トンである。現在、酢酸の濃縮は蒸留法で行われており、効率的な脱水法の開発が求められている。図 1.2.2 に分離膜を組み合わせた蒸留法の模式図を示す。一般的な蒸留は IPA のように、水の揮発度よりも目的成分の揮発度が高い。この場合、塔頂では IPA が濃縮され循環している。そこで、塔頂において少量の水を抜くための脱水膜、もしくは疎水性の膜を利用することで、IPA を選択的に透過し、効率的に分離が可能である。一方、酢酸は水よりも沸点が高いため、蒸留法で分離する場合は、塔頂に水が濃縮され循環している。水の蒸発熱は大きいいため、この循環部分で大きな熱エネルギーが必要とされる。そこで、図 1.2.2 の右図のように蒸留塔に導入する前に、あらかじめ分離膜で脱水を行うことで、水の蒸発熱分のエネルギーを削減できる。酢酸脱水用の分離膜には、耐水性、耐熱性、酸安定性が必要である。無機分離膜を開発することで、酢酸脱水の省エネルギー化に期待できる。

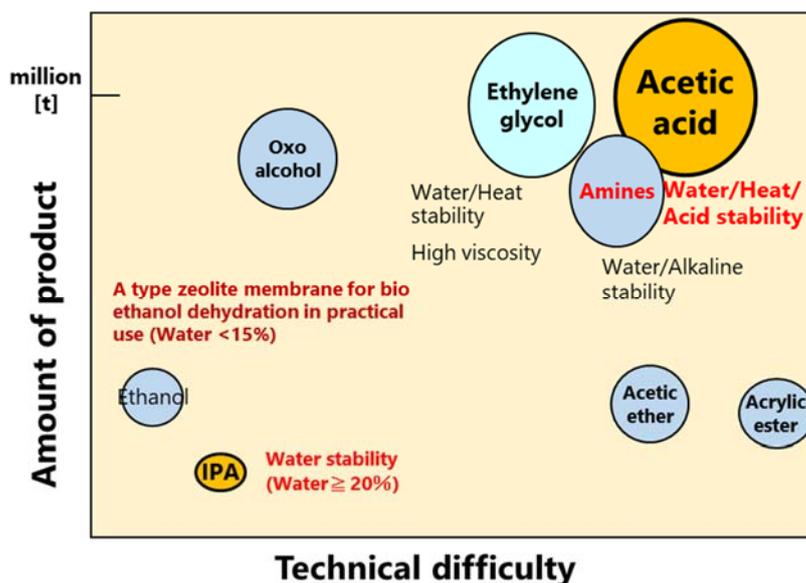


図 1.2.1 石油化学産業の脱水需要と技術難度³⁾

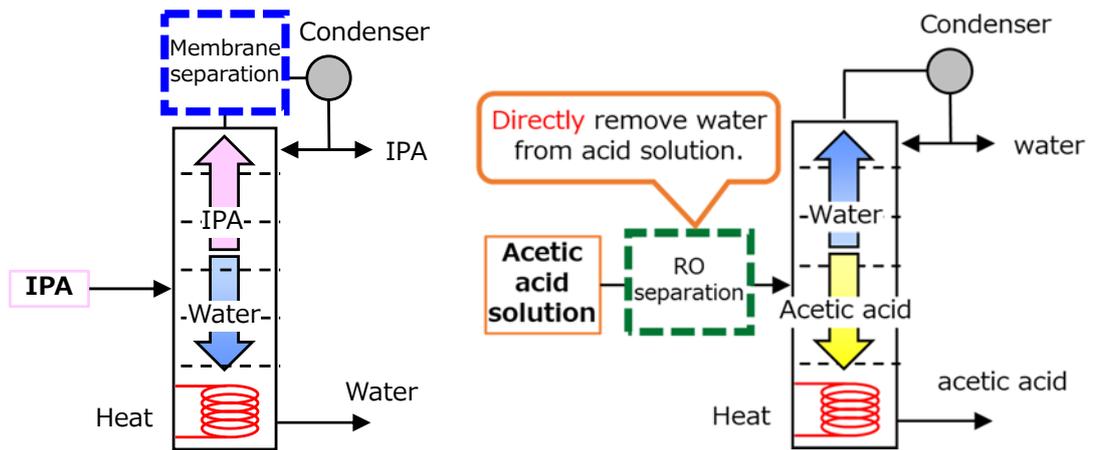


図 1.2.2 分離膜を組み合わせた蒸留法の模式図
(左：IPA/水系、右：水/酢酸系)

1.3 石油代替エネルギーとしての水素

1.3.1 水素エネルギー社会

水素は燃焼時に水のみを生成し、CO₂を排出しないクリーンなエネルギーキャリアとして注目されている。またアンモニアや有機ヒドライドに変換することでの輸送・貯蔵も検討されている⁴⁾⁶⁾。図 1.3.1 に有機ヒドライドとしてメチルシクロヘキサンを利用した場合の水素エネルギー社会の概要図を示す。現在、水素は石油化学産業や鉄鋼工場などの副生ガスおよび水蒸気改質法で製造されている。この水素製造方法では、石油やコークスを原料とするため、水素生成時に副生物としてCO₂を排出する。低炭素社会の構築にはCO₂フリーな水素製造方法の実現が必要である。例として、太陽光や風力など再生利用可能エネルギーを利用した水の電気分解、光触媒による水の分解、熱エネルギーを利用した水の分解などがある。再生利用可能エネルギーのうち、太陽光や風力発電は徐々に普及している。

様々な方法で製造された水素は、液体水素やアンモニア、有機ヒドライドなどにて輸送することが想定されている。水素ステーションや燃料電池、発電所にて、水素エネルギーを使用するためには、有機ヒドライドから水素に変換する必要がある。この水素を利用して電気や熱をつくることで、CO₂を出さない低炭素社会の構築ができる。そこで、効率的に純度の高い水素を得る方法が考えられている。

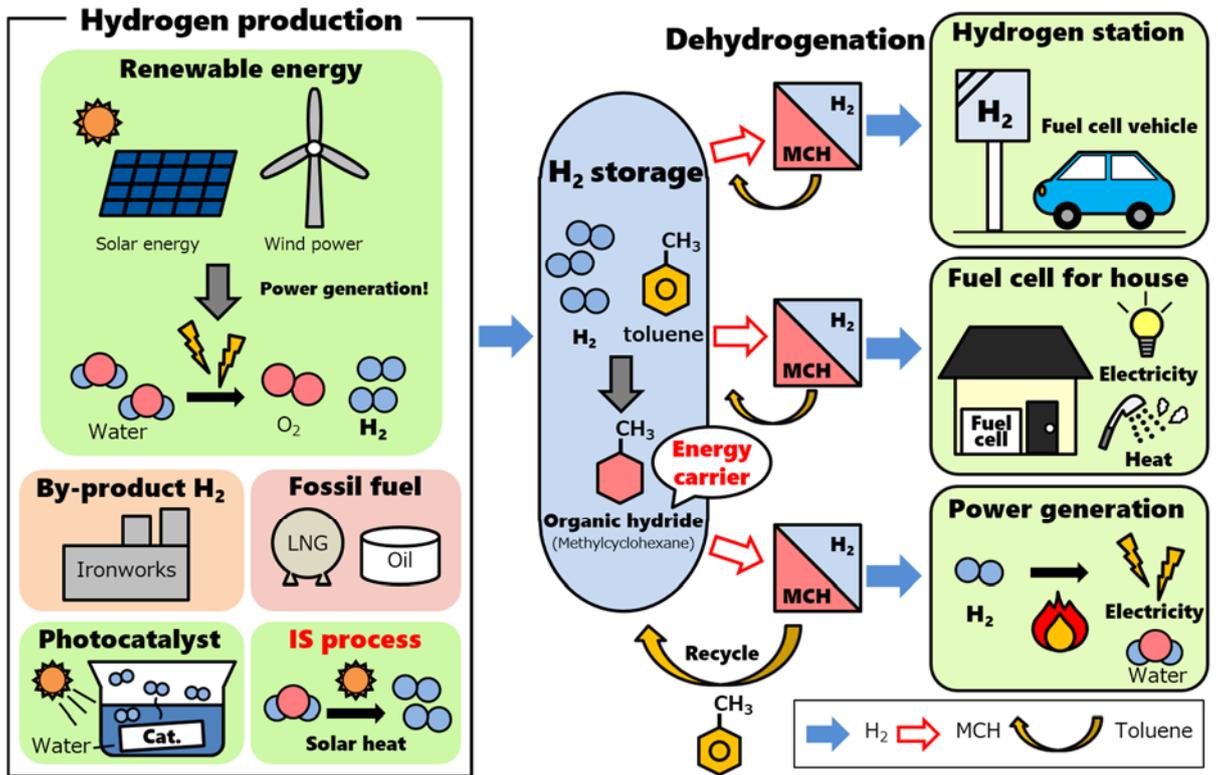
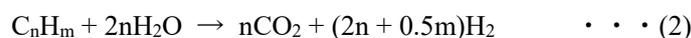
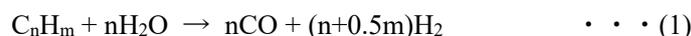


図 1.3.1 水素エネルギー社会の概要図

1.3.2 水素製造方法

水素製造方法には、水蒸気改質法、再生可能エネルギーから得た電気を利用した水の分解、熱化学的に水を分解して水素を得る方法、光分解法などがある。表 1.3.1 に、これらの各水素製造方法の原料と現状をまとめた。

水蒸気改質法は、工業的に最も一般的な水素製造方法であり、炭化水素や石炭から水蒸気を利用して水素を生成する。下記に水蒸気改質の一般的な化学式を示す。(1)式および(2)式は水蒸気改質反応、(3)式は一酸化炭素シフト反応である。



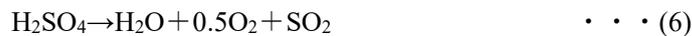
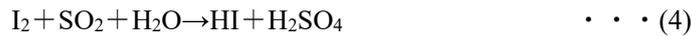
次に、電気分解法と光分解法、熱化学法について述べる。これらの水素製造方法は原料として水を使用し、電気や熱を利用して水を分解することで水素を生成する。電気分解法は、実用化されており、水蒸気改質法と比較すると小型のプラントである。エネルギー変換効率は、太陽電池で発電し、電気分解で水素を得る場合、約 30%といわれている⁷⁾。また発電方法が水素コストに影響するため、低コストで安定供給可能な CO₂ フリーな発電方法の検討が課題である。光分解法は、光触媒を用いて水を分解して水素を生成する。研究段階の技術であり、太陽光から水素エネルギー変換効率は 1.1%に到達した⁸⁾。熱化学法は、熱源を利用して水を化学的に分解する方法であり、研究開発が行われている。特にエネルギー変換効率の高い熱化学水素製造 IS プロセスに着目した。次節で熱化学水素製造 IS プロセスの詳細を述べる。

表 1.3.1 水素製造方法の種類

水素製造方法	原料	現状
水蒸気改質法	化石燃料	実用化、大規模
電気分解法	水	実用化、小規模
光分解法	水	研究開発、技術的課題あり
熱化学法	水	研究開発、技術的課題あり

1.3.3 熱化学水素製造 IS プロセス

熱分解を用いて水から水素を得るためには、一般に 4,000°C 以上の熱源が必要である。水を直接熱分解可能な高温熱源の確保は困難なため、様々な化合物を導入することで分解温度を低下させたプロセスの研究が行われている。また CO₂ フリーな水素製造を目指し、熱源として核分裂時に生じる熱（高温ガス炉）や太陽熱が検討されている。ここでは、熱化学水素製造の一つとしてエネルギー効率の高い IS プロセスに着目した。図 1.3.2 に IS プロセスの概要を示す。IS プロセスは、水にヨウ素と二酸化硫黄を添加することで、1,000°C 以下の熱で水素を得ることができ、理論全体熱効率は 47%⁹⁾ である。この IS プロセスは、次の 3 つの化学反応から構成される。



(4)式はブンゼン反応であり、水にヨウ素と二酸化硫黄を入れることで、ヨウ化水素と硫酸を生成する。(5)式はヨウ化水素 (HI) 分解反応であり、ヨウ化水素を熱分解し、目的生成物である水素と循環させるヨウ素が発生する。(6)式は硫酸分解反応であり、硫酸を熱分解し、酸素と循環させる二酸化硫黄を生じる。これまで日本原子力研究開発機構¹⁰⁻²⁷⁾にて、熱化学水素製造 IS プロセスの研究開発が進められている。中島らは閉サイクル試験にて 24 時間連続水素製造試験を行い、1.2 Lh⁻¹にて量論比の水素を発生させることに成功した¹⁰⁾。その後、水素製造装置の制御を自動運転化したことで、31 Lh⁻¹の水素を 1 週間連続製造できることを実証した^{11,12)}。近年は、熱効率をさらに向上させた連続水素製造を目指し、各分離工程に膜分離法を導入した膜分離新 IS プロセスが提唱されている。

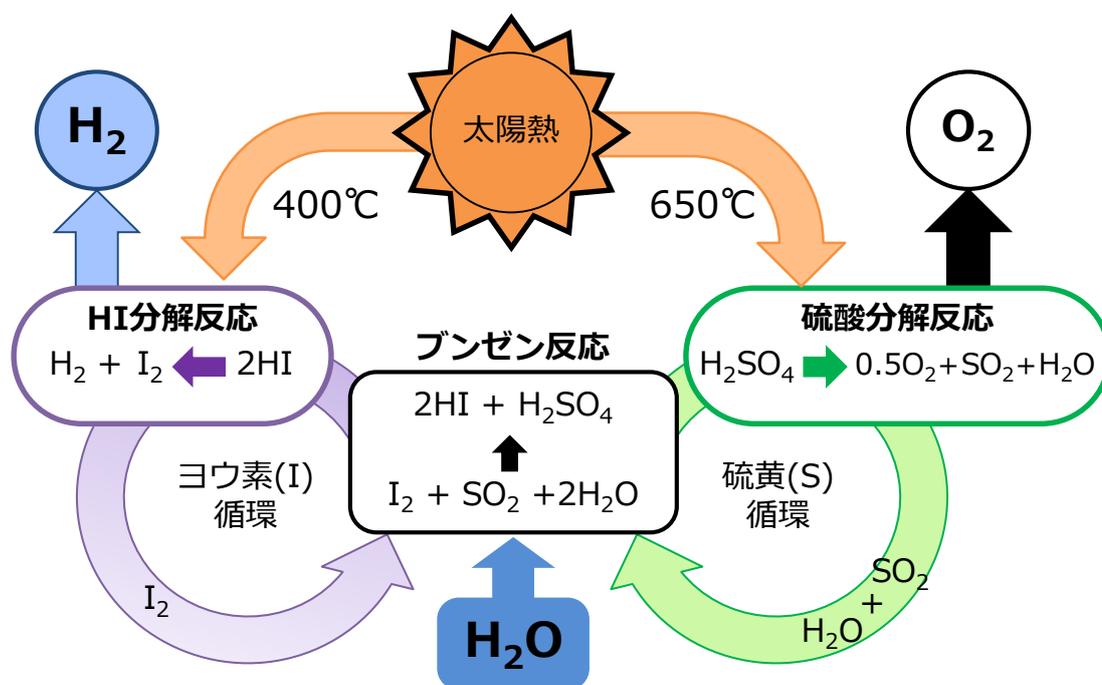


図 1.3.2 熱化学水素製造 IS プロセスの概要

1.3.3.1 ブンゼン反応

ブンゼン反応は(4)式で表されるように、水にヨウ素を添加し、二酸化硫黄を吹き込むことでヨウ化水素と硫酸を生じる反応である。生成したヨウ化水素 (HI) と硫酸は各分解反応工程に供給するため、各酸溶液の分離が必要である。このとき、ブンゼン反応で生成した酸溶液にヨウ素を過剰に添加することで、ヨウ化水素は水とヨウ素と混合物 (HIx 溶液、HI-I₂-H₂O 混合溶液) をつくり、比重差により硫酸と容易に分離できる。過剰量のヨウ素を入れたブンゼン反応は下記の反応式で表せる。



このブンゼン反応で得られた HIx 溶液と硫酸は、1 mol のヨウ化水素に対して水 5 mol、また 1 mol の硫酸に対して水 4 mol とそれぞれ多量の水を含む。そのため、分解反応工程前に各酸の濃縮が必要であり、一般的には蒸留法を用いて脱水を行っている。この蒸発法に用いられる熱エネルギーの消費が IS プロセス全体の熱効率を低下させている原因である。

ブンゼン反応で生じる水を減らし、熱効率を上げるためには、ヨウ素添加量の削減が課題となる。またヨウ化水素分解反応は、(5)式に示すようにヨウ素が生成されるため、HIx 溶液のようにヨウ化水素とヨウ素が共存すると反応は水素生成側へ進行しない。そのため、HIx 溶液からのヨウ化水素濃縮は重要である。しかし、HIx 溶液は共沸混合物であり、多量の水が共存する HI/H₂O=0.15/0.85 [mol/mol] のとき、共沸状態になる¹³⁾。日本原子力研究開発機構では、陽イオン交換膜を用いた電気電解透析法 (electroelectrodialysis、EED) を利用することで、ヨウ化水素濃度を共沸組成以上まで濃縮できることを見出し¹⁴⁾、膜性能指標評価や操作条件がヨウ化水素濃縮に与える影響を報告している^{15,16)}。以上のようにブンゼン反応は、反応後の濃縮過程における分離操作の効率化が課題となっている。そこで、濃縮と分離を容易にするため、分離膜を用いたブンゼン反応が提案されている。

膜ブンゼン反応は、Nomura ら¹⁷⁻¹⁹⁾が提案しており、陽イオン交換膜を用いることで、電気化学的に HI と硫酸の分離と濃縮を同時に行う方法である。図 1.3.3 に膜ブンゼン反応の概念図を示す。各電極反応は、(8)式と(9)式で表せる。膜ブンゼン反応ではセル内を陽イオン交換膜でアノード側とカソード側で区切り、アノード側に硫酸溶液 (H₂SO₄-SO₂-H₂O) を供給し、カソード側にヨウ化水素溶液 (HI-I₂-H₂O) を流す。これより、硫酸とヨウ化水素を陽イオン交換膜で隔てられたセル内で各々生成することができ、硫酸とヨウ化水素の分離に用いていたヨウ素の過剰量添加が不要となる。さらに電気化学的に濃縮するため HI-H₂O の共沸点を超えることが可能である。

このように膜ブンゼン反応は IS プロセスの熱効率向上に貢献できる技術として有用であり、現在も研究開発が進められている。ここでは、膜ブンゼン反応に最適な陽イオン交換膜の開発について述べる。膜ブンゼン反応で利用する陽イオン交換膜は、強酸水溶液下で扱うため、耐酸性の高いフッ素系高分子膜の Nafion が用いられてきた。Nomura ら¹⁷⁾は、Nafion117 を用いて膜ブンゼン反応を行った際に、水の移動に伴ってアノード側の SO₂ がカソード側に移動し、電極表面上に硫黄 (S) が析出する問題点を示した。そこで、膜ブンゼン反応用の陽イオン交換膜として、水素イオン (H⁺) の透過性を保ちながら、水の透過を抑制した膜の開発が求められている。最近では、放射線グラフト重合法²⁰⁾を用いて水の透過性を抑えた陽イオン交換膜の開発と膜ブンゼン反応の最適な操作条件の検討が進められている。

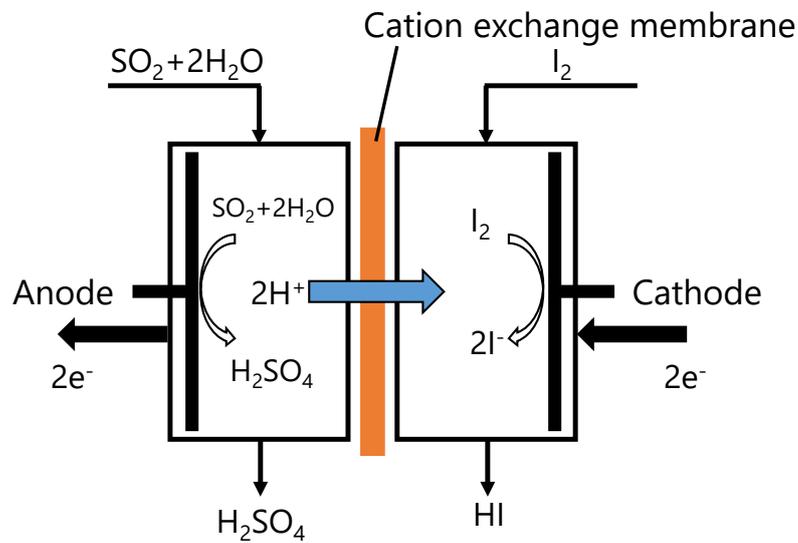
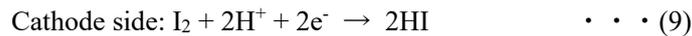
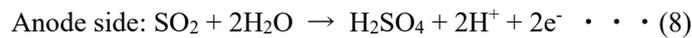


図 1.3.3 膜ブンゼン反応の概念図

1.3.3.2 ヨウ化水素分解反応

ヨウ化水素分解反応は、ブンゼン反応で生じたヨウ化水素を熱分解し、ヨウ素 (I_2) と水素 (H_2) を生成する。図 1.3.4 に HI の分解反応の転化率と反応系より水素を抜き取った割合を示す。図 1.3.4 の Y 切片で表せるように、平衡転化率の温度依存性は小さく、反応温度 400°C での平衡転化率が約 20% と低いことが問題である²¹⁾。ただし、図 1.3.4 に示すように、反応系より水素を選択的に分離できれば、転化率が向上する。ここでは、ヨウ化水素分解反応の高効率化を目指し、水素透過膜を利用した膜反応器に着目した。図 1.3.5 に水素透過型膜反応器の模式図を示す。水素透過型膜反応器とは、触媒による反応と同時に、水素分離膜で水素を引き抜くことで反応効率を上げるコンパクトで高効率な手法である。

日本原子力研究開発機構では、化学蒸着法で作製したシリカ膜を利用した水素透過型膜反応器の開発と膜性能評価、HI 転化率と IS プロセス全体熱効率の関係評価について検討が行われてきた^{19, 21-26)}。1999 年に Hwang らは、シリカ源としてテトラエトキシシラン (Tetraethoxysilane, TEOS) を用い、 γ -アルミナ基材上にシリカ膜を作製した。 450°C における HI- H_2O -HI 混合ガス雰囲気中にシリカ膜を 1 日曝露し H_2 透過率は約 $1.0 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ と変化せず、IS プロセスの水素分離に应用可能性があることを示した²²⁾。その後、透過温度 450°C において水素透過率 $10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 台のとき、 H_2 /HI 分離係数 650²³⁾、 α -アルミナ基材上に作製したシリカ膜では、最大 H_2 /HI 分離係数 2600 が報告されている²⁵⁾。Nomura ら¹⁹⁾はシリカ膜 (450°C のとき、 H_2 透過率 $4 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$) を用いた膜反応器試験を行い、水素引抜率 0.86 のとき HI 転化率 61.3% を示し、膜反応器の有効性を示した。このとき、平衡転化率がおよそ 30% 上昇したが、全体熱効率は 0.7% の増加であった。IS プロセス全体の熱効率を 1% 向上させるには、HI 転化率 80% 以上が必要であり、膜反応器に使用するシリカ膜の水素透過率を向上させることが一番の課題となっている。

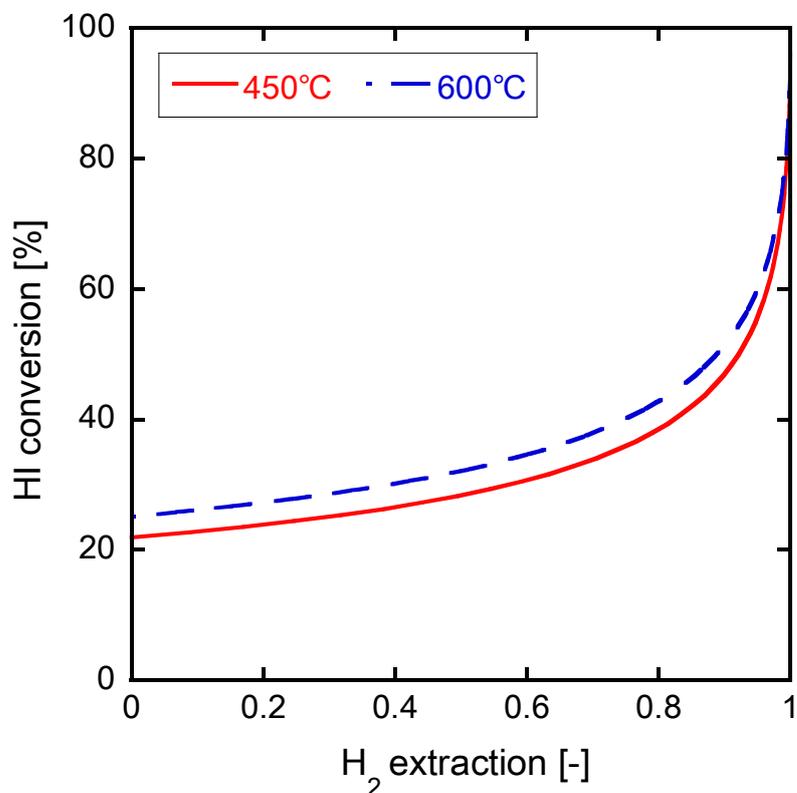


図 1.3.4 HI 転化率と水素引き抜き率の関係

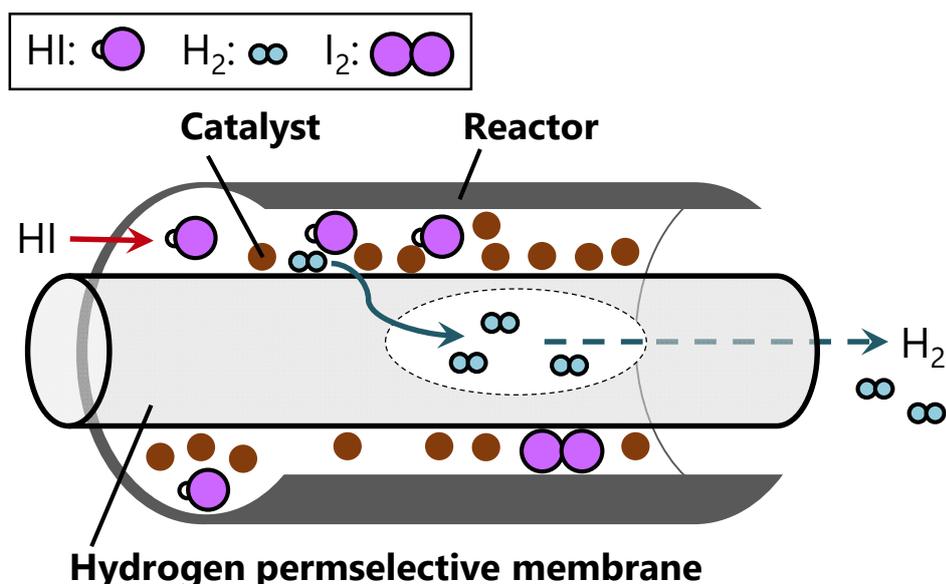
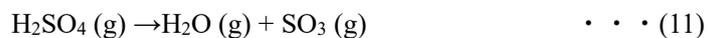


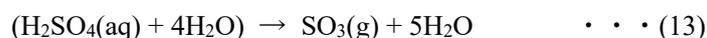
図 1.3.5 水素透過型膜反応器の模式図

1.3.3.3 硫酸分解反応

硫酸分解反応は、硫酸を 650°C などの高温で熱分解し、酸素と二酸化硫黄を生成する反応である。硫酸の分解反応は、次の 3 つの化学反応式で表せる。(10)式は硫酸の気化、(11)式は硫酸の分解、(12)式は SO₃ の分解による酸素の生成である。



1.3.3.1 節で述べたように、(10)式の前段階として、液相のブンゼン反応で生成された硫酸の濃縮過程があり、この過程で水の蒸発に多くのエネルギーが消費されることが問題である。ここで、(7)式のブンゼン反応から得られた硫酸水溶液を硫酸分解反応に導入する際の反応は、以下の反応式で表せる。



この(13)式の硫酸蒸発工程でギブスエネルギー $\Delta G=0$ となる温度は 268°C、(14)式の分解反応は 779°C のとき $\Delta G=0$ になる²⁷⁾。硫酸蒸発工程において蒸発法で硫酸を濃縮する前に、あらかじめ逆浸透法など熱をかけずに硫酸から直接脱水を行うことで、水の蒸発熱分のエネルギーを抑え、硫酸濃縮過程における熱効率の向上が期待できる。

1.4 分離膜

1.4.1 多孔質膜の透過機構

無機多孔膜の気体透過機構^{28,29)}は、細孔径の大きな順に粘性流れ、Knudsen 流れ、分子ふるいと3つに分類される。図 1.4.1 に各気体透過機構の概要図を示す。気体分子は熱運動速度で移動しており、平均自由行程 λ の距離ごとに分子同士で衝突を繰り返している。気体透過機構は、膜の細孔径 d_p と平均自由行程 λ の関係で分類できる。下記に各透過機構について詳細に述べる。

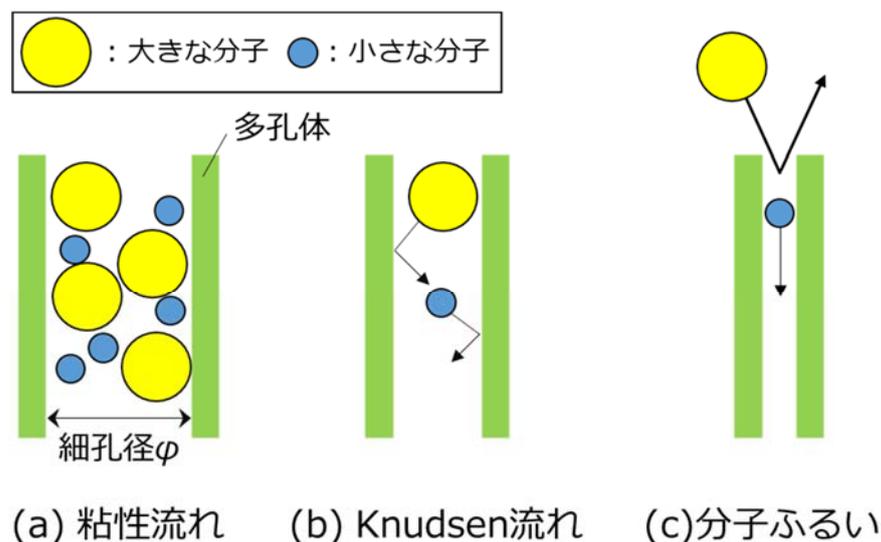


図 1.4.1 無機多孔質膜の気体透過機構の概要

(a) 粘性流れ

粘性流れとは、多孔膜の細孔径 d_p が平均自由行程 λ に対して十分大きい場合($d_p/\lambda > 5$)の透過機構である。(15)式に平均自由行程の計算式を示す。平均自由行程 λ はボルツマン定数 k 、温度 T 、円周率 π 、分子径 d 、圧力 p で表される。(16)式は気体の状態方程式を表す³⁰⁾。気体定数 R はボルツマン定数のアボガドロ定数 N_A 倍であることから、気体の状態方程式は(17)式のように変形できる。これより、平均自由行程は分子の衝突断面積と体積当たりの分子数(個数濃度 C)で決まることがわかる。平均自由行程は $0.1 \mu\text{m}$ 程度である。したがって、粘性流れは細孔径が $0.5 \mu\text{m}$ 以上のときに発現する。このとき、気体分子はお互いに衝突を繰り返しながら細孔内を圧力勾配に従って移動する。気相中の分子同士の衝突が支配的であり、気体分子は混合状態を保つため、この細孔径では気体を分離することはできない。

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 p} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 C} \quad \dots (15)$$

$$pV = nRT = nkN_A T \quad \dots (16)$$

$$\frac{p}{kT} = \frac{nN_A}{V} = C \quad \dots (17)$$

円管内の流れは、ニュートン流体の場合は、Hagen-Poiseuille 流³⁰⁾で示される((18)式)。細孔の入口と出口で流体密度が変化するため、圧力損失が生じる。透過流束 J は、細孔の入口、出口の圧力をそれぞれ

れ p_1 、 p_2 として、気体の粘度 μ 、細孔径 d_p 、細孔長さ L 、空隙率 ε で決まる ((19)式)。

$$\Delta p = \frac{32\mu v L}{d_p^2} \quad \dots (18)$$

$$J = \varepsilon \frac{r_p^2 (p_1 - p_2) (p_1 + p_2)}{8\eta RTL} \quad \dots (19)$$

(b) Knudsen 流れ

細孔径と平均自由行程の比が $d_p/\lambda < 1$ のとき、分子同士の衝突よりも細孔内壁との衝突が支配的になり、これを Knudsen 流れと呼ぶ。気体分子の透過速度の差を利用して、気体分離を行うことが可能となる。なお、管内から膜に向かう分子の平均速度 \bar{c} は(20)式で表わされる。分子の速度は分子量の平方根に反比例する。また、分子の膜に対する衝突頻度 Z_w は(21)式で表される。

$$\bar{c} = \left(\frac{8kT}{\pi M} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \dots (20)$$

$$Z_w = \frac{p}{(2\pi MkT)^{\frac{1}{2}}} \quad \dots (21)$$

(20)式は、全圧一定を前提としている。全圧一定で温度が上昇すると、単位体積中の総分子数が減少する。この場合は、分子数の減少の影響が分子の速度の上昇の影響より大きくなる。このとき、透過流束は(22)式で表される。これより、Knudsen 流れでは気体粘度に依存しなくなることが分かる。

$$J = \varepsilon \frac{2r_p}{3} \left(\frac{8kT}{\pi M} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{(p_1 - p_2)}{RTL} \quad \dots (22)$$

(c) 分子ふるい機構

分子ふるい機構は、細孔径が分子の直径よりも小さい場合 ($d_p < d$) の透過機構であり、分子の大きさにより、精度の高い分離を行うことができる。分子ふるい膜の透過では、分子径の大きな分子の透過性が著しく低く、小さな分子の透過性が高い。分子ふるい機構は、粘性流れや Knudsen 流れと異なり、気体分子運動論などから流束や選択性を算出することができない。この場合、透過分子が細孔を透過する障壁を算出することで膜性能を評価できる。この障壁は、反応速度を評価するときに利用した活性化エネルギーの概念が利用できる。透過率の活性化エネルギー E_a は、以下の Arrhenius の式により表される。

$$P = P_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad \dots (23)$$

分子の透過の活性化エネルギーを評価するには、Arrhenius プロットを用いる。**図 1.4.2** に Arrhenius プロットの一例を示す。横軸に透過試験の絶対温度 T の逆数の 1000 倍、縦軸に気体の透過率をとると、グラフの傾きから活性化エネルギーを求めることができる。

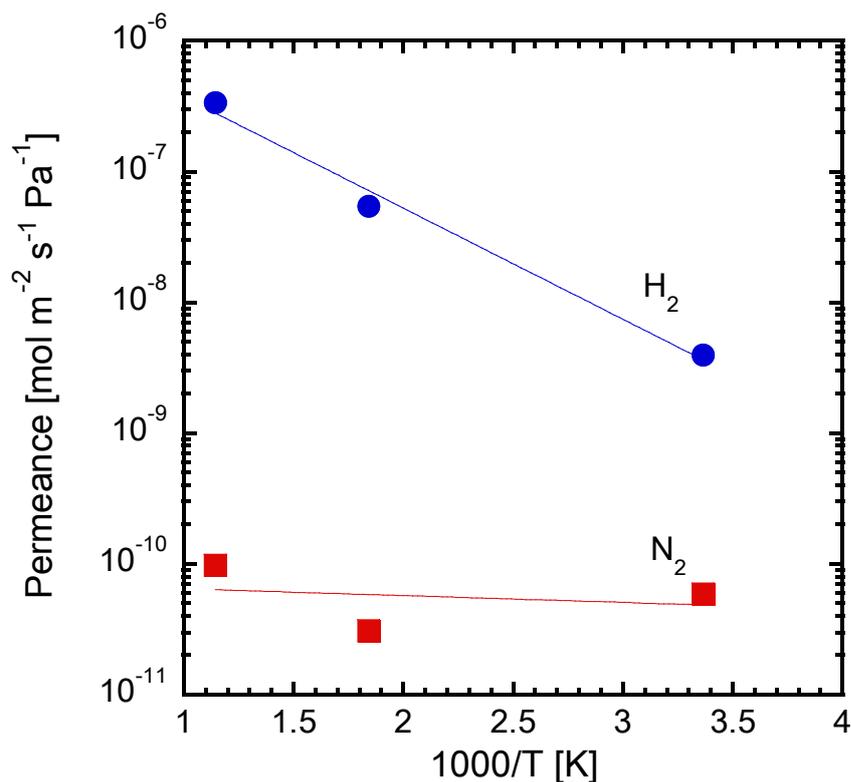


図 1.4.2 アモルファスシリカ膜 (TMOS、蒸着温度 600°C) の H₂、N₂ 透過率の温度依存性

1.4.2 分離膜の種類

膜材料で大別すると高分子膜と無機膜に分類される。高分子膜は主に水処理膜として海水淡水化、軟水化、上下水道や工場などで普及しており、現在の水処理技術に不可欠となっている。気体分離膜の実用化は期待されているが、実際に利用されている高分子膜は少ない。一方、無機膜は無機物の耐薬品性や耐熱性など高い耐久性を活かし、高分子膜の適用が困難とされる有機溶媒や高濃度薬品の分離や高温、高圧での利用を目指し、研究開発が行われている。アルコールの脱水プロセスに組み込まれている無機膜もあるが、市場規模は高分子膜と比較すると小さく、今後の実用化に向けた取り組みが期待される。

次に、膜分離プロセスで分類すると大きく気体分離と液体分離に分けられる。図 1.4.3 に分離膜の細孔径と分離する対象のサイズを示す。主な気体は分子サイズが 1 nm 以下であり、気体分離には高分子膜のような緻密膜や 0.1 nm オーダーの細孔径をもつ無機膜が適用可能である。液体分離は、主に水と分離対象である 100 nm~10 μm のバクテリアや 1 nm 以下の小さな分子、イオンなど幅広いサイズの溶質を分離する。ここで駆動力を圧力差とする液体分離膜は、細孔径の大きいものから精密ろ過膜 (Microfiltration、MF)、限外ろ過膜 (Ultrafiltration、UF)、ナノろ過膜 (Nanofiltration、NF)、逆浸透膜 (Reverse Osmosis、RO) と 4 つに分類される。IUPAC Recommendations 1996 の定義³¹⁾によると、MF は 0.1 μm 以上の粒子と高分子を阻止する分離膜、UF は 0.1 μm~2 nm の粒子と高分子を阻止する分離膜、NF は 2 nm よりも小さな粒子と高分子を阻止する分離膜、RO は浸透圧差に対して圧力をかけることで選択的に溶媒の移動を引き起こす液相圧力駆動の透過膜である。MF 膜・UF 膜は上水道などで砂ろ過の代わりに利用されており、飲料水中の人体に有害な菌等を取り除く役割を担っている。次節では、小さな分子やイオンを分離する逆浸透膜およびナノろ過膜の透過機構と現状について述べる。

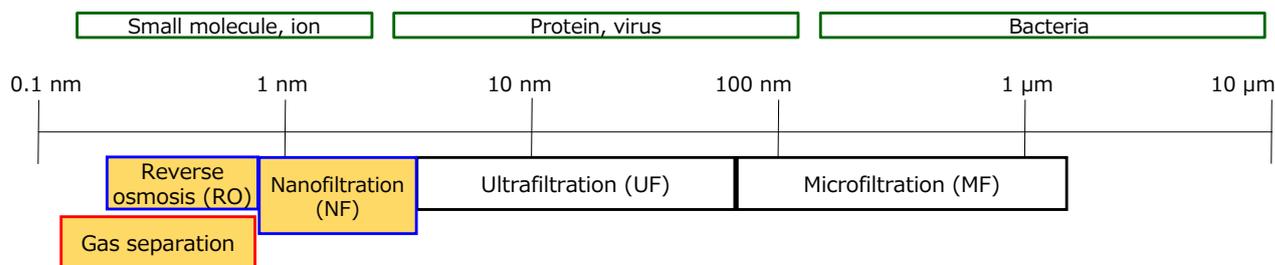


図 1.4.3 分離膜の細孔径と分離対象のサイズ

1.4.2.1 逆浸透膜

逆浸透法とは、相変化を伴わない省エネルギーな分離技術の一つである。逆浸透膜は、海水淡水化技術やジュースの濃縮還元など世界で広く使用されている。図 1.4.4 に逆浸透の概念図を示す。浸透とは、濃度の異なる水溶液（ここでは、海水と真水とする）を半透膜で隔てると、濃度差を減らすため濃度の高い海水側へ、真水が移動する現象である。浸透平衡状態において、海水の浸透圧以上に機械的に圧力を加えることで、海水側から真水側へ水が移動していく。これを逆浸透と呼ぶ。

これまでの逆浸透膜の進展と現状について述べる。図 1.4.5 に高分子逆浸透膜の進展をまとめた。図中の R は阻止率 (rejection)、棒グラフは透過流束を表す。逆浸透膜は 1960 年代～1970 年代にかけて、海水淡水化技術として研究開発が行われてきた。実用化に向けた逆浸透膜開発の発端となったのは、1960 年に Loeb-Sourirajan により報告された酢酸セルロース膜³¹⁾であった。この膜の性能は、水透過流束は約 $5 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ 、阻止率 98.6%であった。ここで、阻止率と透過液つまり淡水の塩分濃度について考える。海水の塩分濃度は約 3.5%であるので、透過側の塩分濃度は $(3.5 \times 0.014 =) 0.049\%$ と計算できる。淡水の塩分濃度の基準は 0.05%以下であるので、十分な阻止率であったといえる。逆浸透膜を利用した海水淡水化の実現における重要な開発ポイントは水透過流束の向上であった。1970 年代にポリアミド膜の界面重合法^{32,33)}による合成が開発されたことで、水透過流束が約 $25 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ と Loeb-Sourirajan 膜の約 5 倍になった。この製膜技術の発明により、一気に逆浸透膜を利用した海水淡水化技術はモジュール化やプロセス化が進み、1979 年には世界で初めて中空糸膜のモジュールが実用化された。このような製膜技術やプロセス上の効率化により、芳香族ポリアミドや酢酸セルロースを材料とした高分子逆浸透膜は、現在世界中で広く利用される膜分離技術の一つとなった。しかし、新たな問題点として有機物や微生物による膜の目詰まり (ファウリング)、塩素などの薬品洗浄による膜の劣化が生じており、耐ファウリング性、耐塩素性、耐薬品性の高い膜の開発が必要である。これらの問題を解決するために、高分子膜の改良はもちろん、高分子膜にナノ粒子を添加した逆浸透膜の研究、ゼオライトやシリカを材料とした無機逆浸透膜の研究開発など、高い耐久性をもつ逆浸透膜の研究が進められている。1.5 節で無機逆浸透膜の既報の報告について述べる。

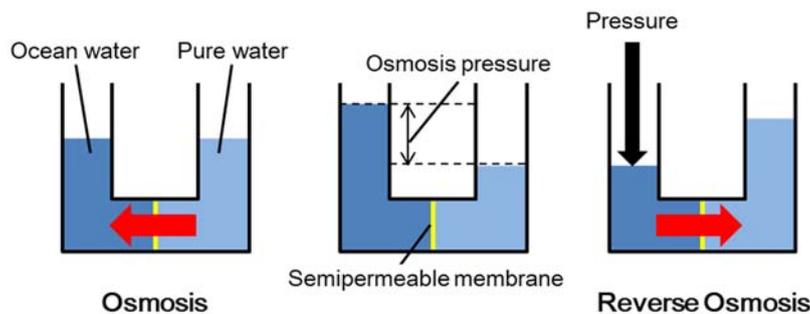


図 1.4.4 逆浸透法の模式図

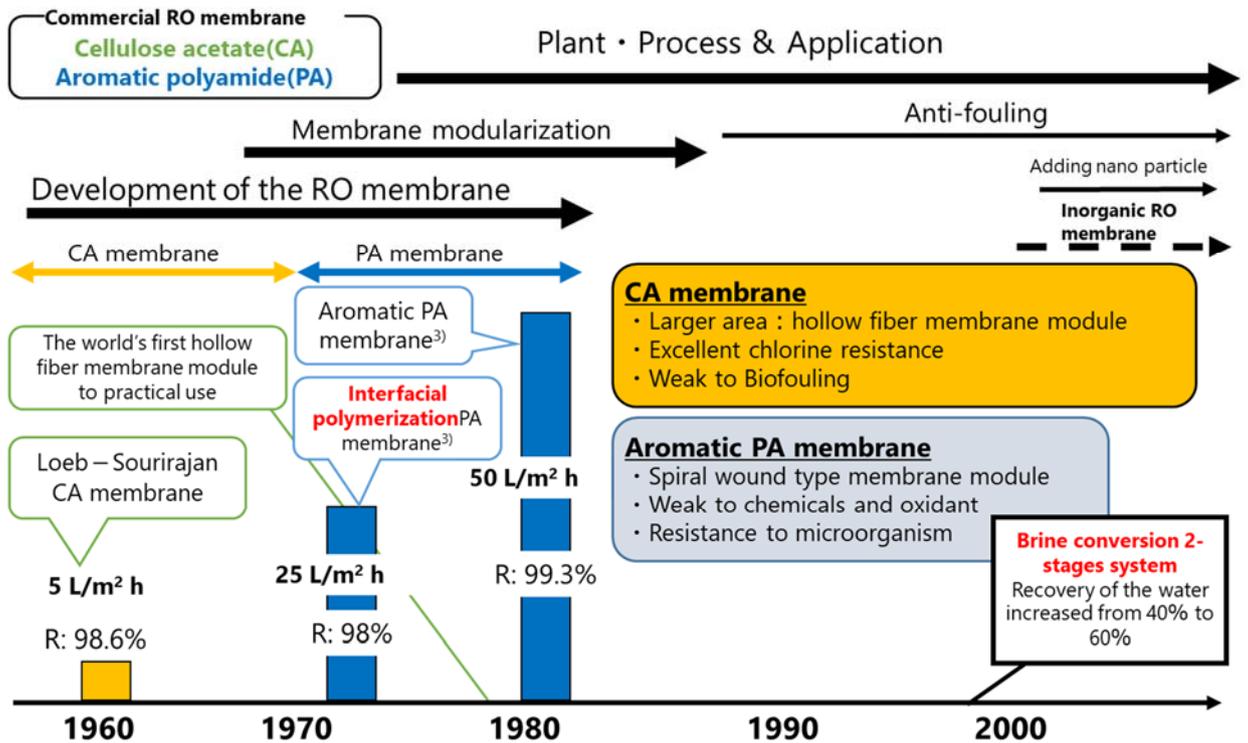


図 1.4.5 高分子逆浸透膜の進展

1.4.2.2 ナノろ過膜（荷電ろ過膜）

ナノろ過膜は、細孔を利用し分子を分離する分子ふるい機構と膜の荷電を利用した静電作用による分離を併せもつ。半導体用超純水製造の需要に伴い、ナノろ過膜は発展してきた。主な市販膜はポリアミド系の芳香族ポリアミド、ポリピペラジンアミドやスルホン酸基系のポリエーテルスルホンなど高分子膜である。またシリカやジルコニア、チタニアなどの無機ナノろ過膜の開発も進んでいる。

負荷電ナノろ過膜のイオン分離について述べる。Tsuru ら³⁴⁻³⁶⁾は負荷電ナノろ過膜（日東電工社製、NTR7450 膜）を用いて電解質の透過特性を評価し、濃度依存性や透過流束依存性を理解するための透過機構に関する検討を報告した。図 1.4.6 に 6 種類のイオン阻止率の濃度依存性を示す。2 価の陰イオンである SO_4^{2-} を含む Na_2SO_4 と MgSO_4 は、1 価陰イオンの Cl^- を含む物質よりも高い阻止率を得た。陽イオンに着目すると、1 価の陽イオンである K^+ 、 Na^+ の阻止率は、2 価の陽イオンである Ca^{2+} 、 Mg^{2+} の阻止率よりも高かった。これより、一般的な負荷電膜の阻止率は、2 価の陰イオンと 1 価の陽イオンをもつ物質が最も高く、1 価の陰イオンと 2 価の陽イオンをもつ物質（ MgCl_2 など）が低くなることが示されている。

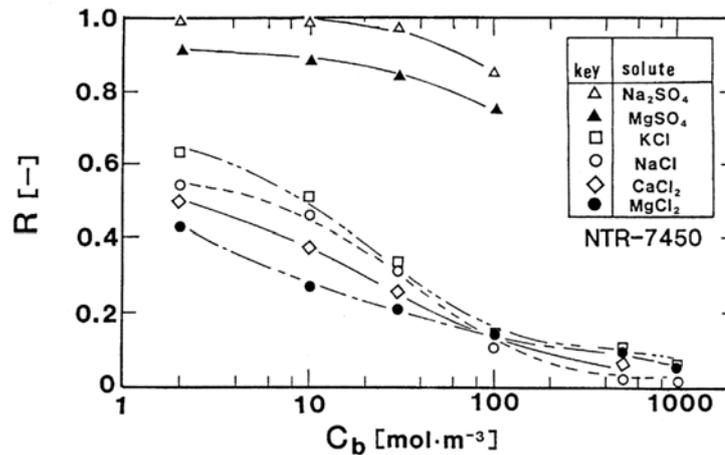


図 1.4.6 6 種類のイオン阻止率の濃度依存性 ($J_v=5 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$)³⁵⁾

1.4.3 無機膜の種類

無機膜を膜材料で分類すると、孔の有無で無孔膜と多孔膜の 2 種類に分類できる。表 1.4.1 に膜中の孔の有無と結晶性についての無機膜の分類を示す。各無機膜の特徴について下記にまとめる。

(a) 金属膜

孔をもたない緻密な膜であり、透過機構は溶解拡散法である。一般的な金属膜として、パラジウム膜・パラジウム合金膜があり、水素分離膜として利用されている。気体の水素が膜表面で解離し、原子状水素が膜内部を拡散して透過するため、高純度な水素が得られる。近年ではパラジウム合金膜は、99.999999% (9N) と非常に高い水素純度^{37,38)}をもつ膜もある。

(b) ゼオライト膜

ケイ素とアルミニウムを骨格とし、酸素を介して結合している結晶性多孔質である。各ゼオライトは、固有の細孔径をもち、分子ふるいや吸着性で混合気体や溶液の分離が可能である。ゼオライト骨格中に含まれるアルミニウムにより、吸着能、触媒機能、イオン交換能が発現し、アルミニウム量を変化させることで親疎水性や吸着性を制御できる。現在、アルコールからの脱水等で実用化されており、石油化学産業を含めた幅広い分野でゼオライト膜による省エネルギー化が期待されている。

(c) 金属有機構造体 (MOF: Metal organic framework) 膜

多孔質材料であり、金属と有機分子で構成される。一般的に大きな比表面積をもち、吸着性が優れている。MOF の一つとして、ZIF-8 (zeolitic imidazolate framework-8) がある。ZIF-8 は、亜鉛を中心金属としてイミダゾールが配位結合することでゼオライトのような構造をもち、炭化水素分離も検討されている。

(d) シリカ膜

シリカ膜は、主にパラジウムの代わりとして水素分離膜として開発がされてきた。ゾルゲル法や化学蒸着法で作製され、製膜条件により膜の細孔径制御が可能である。分離機構は分子ふるいである。またシリカは一般的に高温、酸性に耐久性をもつ。近年では、気体分離だけではなく、蒸気分離や液体分離など幅広い研究が行われている。

(e) 炭素膜

ポリイミドなどの高分子や炭素繊維を焼成することで炭化し、膜を作製する。分子ふるい炭素膜は、気体分離性能が高い。中空糸炭素膜は実用化に向けてモジュール化されており、量産化することができれば、高い耐薬品性を活かして気体分離のみならず、有機溶媒の分離などへ応用が期待できる。

表 1.4.1 無機膜の種類

	無孔膜	多孔質
結晶性	金属膜	ゼオライト膜、MOF 膜
非晶質	—	シリカ膜、炭素膜

1.4.4 シリカ膜

シリカ膜はアモルファス構造であり、この間隙を細孔として分子を分子ふるい機構で分離できる。純粋なシリカ膜の細孔径は約 0.3 nm といわれており、水素分子 (Kinetic 径、0.28 nm) が通れる大きさであり、高い水素分離性能が得られる。一般的なシリカ膜の作製方法は、バイכולガラスやアルミナのような多孔質基材上に、シリカ源 (silica precursor、シリカ反応前駆体) としてシラン (SiH₄)、テトラメトキシシラン (tetramethoxysilane、TMOS)、TEOS を用いて薄膜のシリカを形成する。この製膜法として、液相反応であるゾルゲル法と気相反応である化学気相蒸着 (chemical vapor deposition、CVD) 法がある。図 1.4.7 にゾルゲル法および CVD 法で作製したシリカ膜の水素透過性能を示す。縦軸の H₂/N₂ 透過率比は水素分離性能、横軸は水素透過率を表し、グラフの右上ほど膜性能が高いことを表す。CVD 法は反応種の供給方法により、一方拡散法と対向拡散法の 2 種類がある。各 CVD 法の詳細は次節で述べる。図 1.4.7 より、ゾルゲル法で作製したシリカ膜は高い水素透過率をもつが、H₂/N₂ 透過率比は対向拡散 CVD 法よりも低い傾向がある。対向拡散 CVD 法で作製したシリカ膜は、水素透過率および H₂/N₂ 透過率比ともに高い。さらに膜性能のプロットが集まっていることから、再現性が高いといえる。

次にシリカ膜開発の進展について述べる。シリカ膜は、ゾルゲル法や CVD 法で作製され、高い H₂/N₂ 選択性、He/N₂ 選択性が報告されている³⁹⁻⁴¹⁾。このシリカ膜の応用先として、水蒸気改質など高温水蒸気共存下の水素分離が期待されており、シリカ膜の耐水蒸気性も重要な検討項目である。しかし、製膜法に依らず、室温～高温において膜の耐水蒸気性が低いことが問題となっていた^{23,42,43)}。これはシリカ膜表面のシラノール基が水蒸気と反応することでシロキサン結合を生じ、圧密化が起こることが原因と考えられる。そこで、CVD 法にて 600°C 以上の高温で製膜することで水蒸気曝露後も、安定した H₂/N₂ 透過率比が得られた^{44,45)}。この他の解決策として、ニッケル (Ni) やコバルト (Co) などをドーピングしたシリカ膜の検討も行われている⁴⁶⁻⁴⁸⁾。その後、シリカ膜のモジュール化^{49,50)} や水素透過型膜反応器^{21,51-53)} に成功しており、実用段階に近づいている。実用化への課題としてはモジュールのシールおよび膜の製造コスト削減が挙げられる。

近年では、有機置換基やシロキサン結合間に有機鎖をもつシリカ源を用い、細孔径を制御することで、水素よりも大きな炭化水素などの気体分離や逆浸透・ナノろ過膜への応用が研究されている。CVD 法で有機置換基としてフェニル基を有するシリカ膜において、水やトルエンに曝露後、昇温することで H₂ 透過率および H₂/SF₆ 透過率比を回復させることに成功している^{54,55)}。シリカ膜の液体分離への応用は少なく、ゾルゲル法で作製したオルガノシリカ膜の NaCl 逆浸透分離や耐塩素性の報告⁵⁶⁻⁶³⁾ はあるが、CVD シリカ膜では報告例がない。

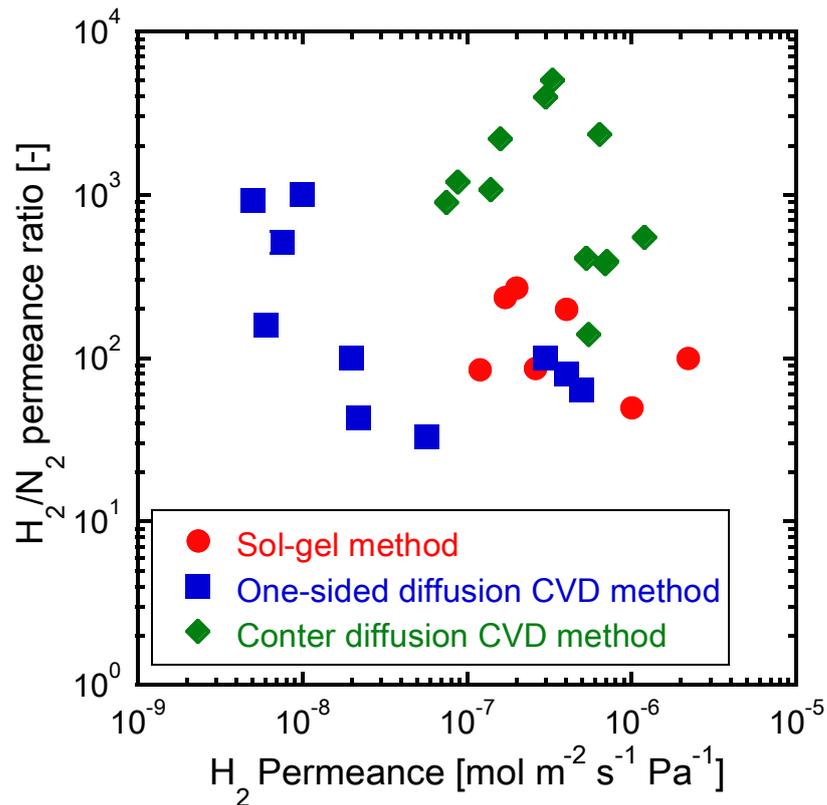


図 1.4.7 シリカ膜の製膜法による水素透過性能

(シリカ源: TMOS・TEOS、基材: γ -アルミナ、反応助剤: 酸素、透過温度: 200-700°C)

1.4.4.1 製膜法：化学蒸着（CVD）法

CVD 法は半導体分野の絶縁膜形成において頻繁に用いられている手法である。CVD 法では気相で反応前駆体（プリカーサー、precursor）を供給し、気相または基材表面でプリカーサーの分解・酸化反応が起こり、酸化粒子や膜が形成される。一般的には、シリコン基板など非多孔質基材表面に製膜することが多いが、多孔質基材に製膜することによって、分離膜を作製することにも応用できる。シリカ膜の作製において、プリカーサーとしては SiH_4 、TMOS、TEOS などがよく用いられる。通常、プリカーサー以外に反応助剤として O_3 、 O_2 、 H_2O などが同時に反応場に供給される場合があるが、プリカーサーのみ供給して加熱することで熱分解反応を起こして蒸着する方法もある。

CVD 法の種類は、気体の供給方向で分類すると一方拡散法と対向拡散法がある。図 1.4.8 にシリカ膜の作製法としての(a) 一方拡散法、(b) 対向拡散法と(b') 対向拡散法を利用したシリカ複合膜の作製の模式図を示す。下記にシリカ膜の製膜法としての CVD 法について詳細を述べる。

(a) 一方拡散法

一方拡散法は、シリコンウェハの作製など半導体分野を含む様々な場面で用いられる一般的な CVD 法である。多孔質基材（多孔体）に対してプリカーサーと反応助剤を同時に供給する方法であり、多孔質基材の表面に薄膜を形成する。

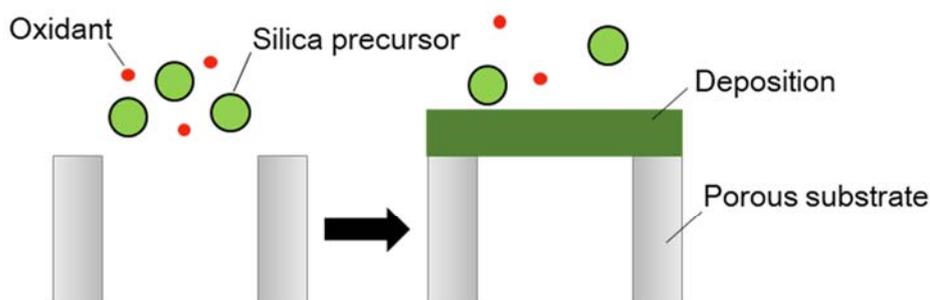
(b) 対向拡散法

対向拡散法は、多孔質基材に対してプリカーサーと反応助剤を膜の両側からそれぞれ供給し、多孔質基材の細孔内に薄膜を形成する。多孔質基材の細孔内で蒸着反応が進むにつれて、薄膜の細孔が蒸着層で狭まっていき、反応種同士が出会わなくなる時点で反応が止まる。また、反応種の大きさによって、得られる膜細孔の大きさも制御できる。対向拡散法は反応種の分子サイズレベルにまで細孔径を小さくすることができる可能性があり、分子ふるいによる高い分離性能が期待できる。

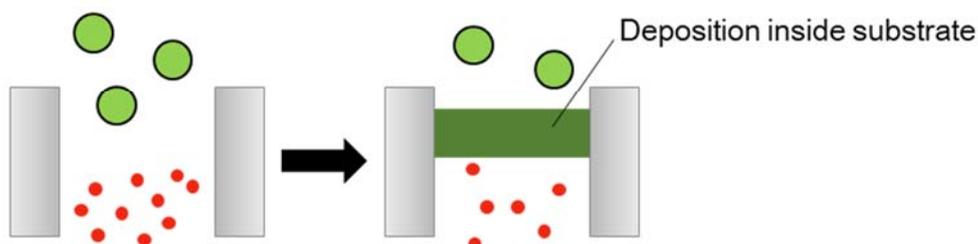
(b') 対向拡散法を用いたシリカ複合膜の作製

シリカ複合膜は、シリカ源に有機置換基を導入しているため、蒸着反応が進むにつれて有機置換基の一部が分解し、細孔を形成する。有機置換基を導入することで、純粋なシリカ膜よりも大きな細孔径が得られる。反応助剤としてオゾンを利用することで、反応温度 200-300°C の低温で蒸着が可能である。

(a) One-direction method



(b) Counter diffusion method for silica membrane



(b') Counter diffusion method for silica hybrid membrane

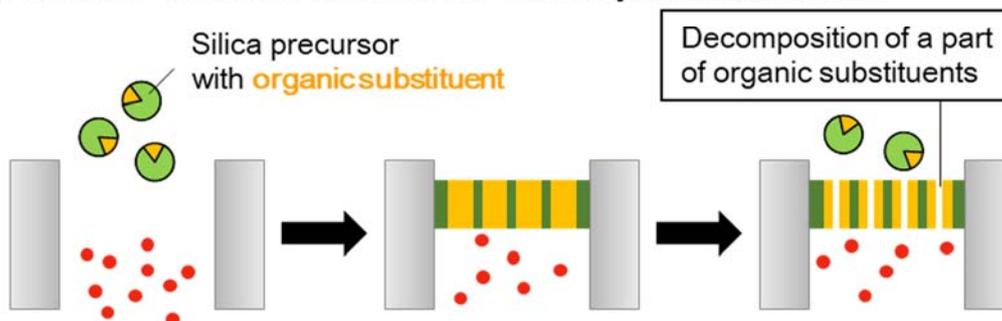


図 1.4.8 (a) 一方拡散法と(b)対向拡散法、(b')対向拡散法を利用したシリカ複合膜の蒸着の模式図

1.5 無機分離膜に関する既往の研究

1.5.1 気体分離膜

1.5.1.1 炭化水素分離膜

炭化水素分離膜は、高分子やシリカ、ゼオライト、金属有機構造体など様々な種類の膜で研究されてきた。ここでは一例としてプロピレン/プロパン (C_3H_6/C_3H_8) 分離について述べる。図 1.5.1 は、各種無機膜のプロピレン/プロパン透過試験結果⁶⁴⁻⁷⁷⁾をまとめたものである。横軸がプロピレン透過率、縦軸がプロピレン/プロパン透過率比である。グラフの右上ほど、高い性能をもつ膜といえる。

Nair ら⁶⁴⁾は、マイクロポーラスシリカにアルミナの吸着層を塗布したアルミナ-シリカ膜を用いることで 50°C にてプロピレン/プロパン選択性 1.7 が得られたと報告した。MOF の一種である ZIF-8 では、 35°C でプロピレン/プロパン透過率比 29 が報告されている⁶⁵⁾。Hara ら⁶⁶⁻⁶⁹⁾は、対向拡散法で ZIF-8 膜を作製した。 25°C のプロピレン/プロパン系混合ガス透過試験にて、プロピレン透過率 $7.0 \times 10^{-9} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ のときプロピレン/プロパン選択性約 42 を示す膜を得た。合成時の 2-methylimidazole/ Zn^{2+} 比を増やすことで、膜厚を $5 \mu\text{m}$ まで薄膜化に成功し、プロピレン/プロパン選択性が最大 135 の ZIF-8 膜を得た⁶⁶⁾。炭素膜では、ポリイミドを前駆体とした膜によるプロピレン/プロパン分離が報告されている⁷⁰⁻⁷²⁾。多孔質 γ -アルミナ支持体上に塗布した 6FDA 系ポリイミドフィルムを焼成し得られた炭素膜は、プロピレン透過率 $3.0 \times 10^{-9} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ のときプロピレン/プロパン選択性 38 が得られた。Giannakopoulos らは、プロピレン/プロパン透過率比 28 を示す FAU ゼオライト膜を報告した⁷³⁾。プロピレン/プロパンの分離機構は MOF 膜やカーボン膜は分子ふるい、ゼオライト膜は分子ふるいと吸着性を利用している。

次に、シリカ膜のプロピレン/プロパン分離に着目すると、製膜方法でゾルゲル法と CVD 法の 2 つに分類できる。ゾルゲル法で得られたオルガノシリカ膜⁷⁴⁻⁷⁶⁾は、 50°C の単成分透過試験で C_3H_6 透過率 $0.28 - 6.3 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ のとき、 C_3H_6/C_3H_8 透過率比 6.9-33 を得た。図 1.5.1 より、ゾルゲル法で作製したオルガノシリカ膜と CVD 法で作製したシリカ複合膜⁷⁷⁾では、ゾルゲル法の膜の透過率は高く、CVD 法の膜の透過率比が高い。分離に有効な部分の構造は作製法で大きく変わらないので、ゾルゲル法で作製した膜は、膜厚が薄く透過率が高い可能性がある。

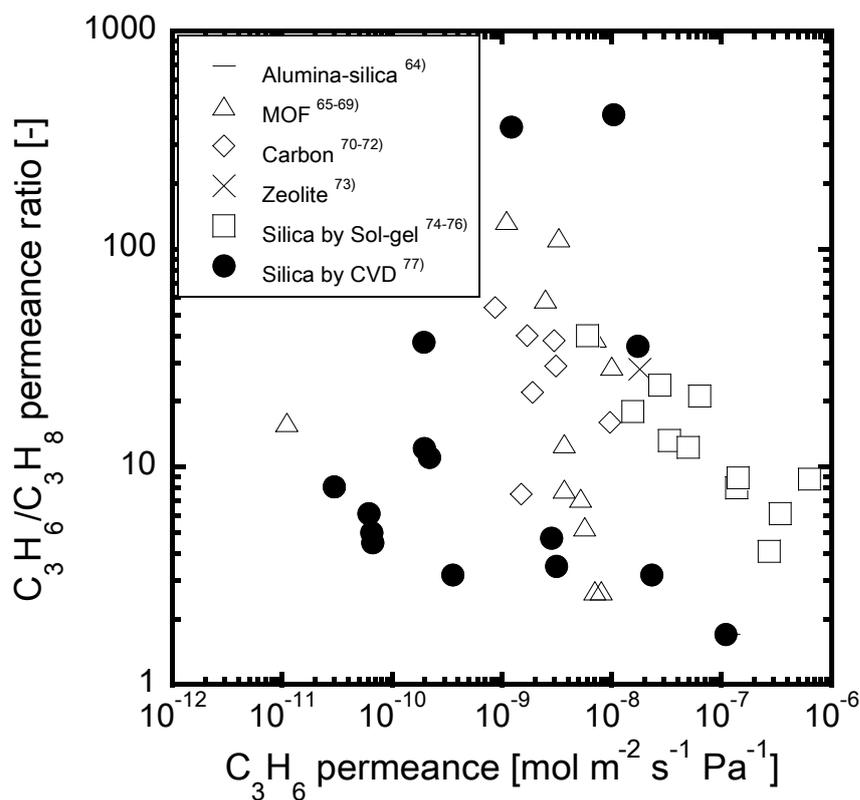


図 1.5.1 無機膜のプロパン/プロピレン分離の既往の報告

1.5.1.2 水素分離膜

水素分離用の無機膜は、パラジウム合金系膜やシリカ膜の報告例が多い。ここでは、化学蒸着法で作製した水素分離用シリカ膜の報告例について述べる。1989年に Gavalas らは、バイコールガラス基材上に SiH_4 の酸化分解を用いて H_2/N_2 透過率比 3000 以上のシリカ膜を報告した³⁹⁾。同グループは、1991年に、 H_2/N_2 透過率比 4000 を超えるシリカ膜の開発に成功した⁷⁸⁾。また Okubo らは、TEOS をシリカ源とした一方拡散法によるシリカ膜を報告している⁴⁰⁾。これらのシリカ膜には基材としてバイコールガラスが使用されている。バイコールガラスは均一な細孔をもつため透過抵抗が大きい。高い透過性をもつシリカ膜を得るためには、透過抵抗の低い基材やシリカ層の薄層化が必要である。そこで γ -アルミナを基材とするシリカ膜が開発されるようになった。 γ -アルミナ基材は、 γ -アルミナよりも大きな細孔をもつ α -アルミナ支持体上にベーマイトゾルをコーティングし、焼成することで得られる。この基材は2層構造であるため、透過抵抗が低下し、気体が拡散しやすい。Hwang らは、TEOS を異なる基材に蒸着させ、 He/N_2 透過率比は α -アルミナ基材のとき 5.0、 γ -アルミナ基材のとき 291 のシリカ膜を得た²⁵⁾。これより、基材の細孔径がシリカ膜の透過率比に影響を与えることが示された。以後、 γ -アルミナ基材上のシリカ系膜について記す。

対向拡散法による製膜は、反応速度の高い反応物質を供給することで薄膜化が可能である。中尾らはシリカ源に TEOS、酸化剤にオゾンを用いることで 200°C の低温で He/N_2 透過率比 950 をもつシリカ膜の開発に成功した⁷⁹⁾。山口らは TEOS よりも反応性が高い TMOS を用いることで He/N_2 透過率比 840、 He 透過率が $3.5 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ と高い透過性を得る膜を得た⁸⁰⁾。 γ -アルミナ基材上のシリカ膜の透過率が、バイコールガラス基材上のシリカ膜に比べ 10 倍向上した理由は、反応速度の向上による薄膜化と基材抵抗低下のためと考えられる。このように、これまでは TEOS や TMOS をシリカ源とした純粋なシリカ膜の水素透過率を向上させるため、基材を変えることで透過抵抗を低減させ、水素分離用シリ

カ膜の研究開発がされてきた。さらなる透過性の向上および水素よりも大きな分子の気体分離に応用するため、TEOS や TMOS のアルコキシド基をアルキル基やフェニル基などに置換したシリカ源で作製したシリカ膜も報告されている⁸¹⁻⁸⁵⁾。1997年に Kusakabe、Morooka のグループは、TEOS のアルコキシド基をフェニル基に 1 つ置換した Phenyltriethoxysilane (PhTEOS)、2 つ置換した Diphenyldiethoxy-silane (DPhDEOS) をシリカ源として CVD 法でシリカ膜を作製した。600°C で作製した DPhDEOS 膜は H₂/N₂ 透過率比 100、H₂ 透過率は 10⁻⁷ mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹ 台であり、TEOS との違いはみられなかった。中尾ら⁸³⁾は TMOS のアルコキシドをフェニル基に置換した 2 種類のシリカ源 Phenyltrimethoxysilane (PhTMOS)、Diphenyldimethoxysilane (DPhDMOS) を用いて、CVD 法にてそれぞれ製膜したところ、フェニル基の数が増えると細孔径が拡大することを見出した。またトルエンとメチルシクロヘキサンが与える DPhDMOS 膜への影響を調査したところ、トルエンが膜表面と細孔内に付着することがわかった⁸⁵⁾。有機置換基としてプロピル基やメチル基などアルキル基をもつシリカ源を用いた報告もある。野村ら^{77,82)}は CVD を 600°C の高温のみならず、オゾン系の CVD で 270-400°C で行うことで各種シリカ複合膜の細孔径制御に取り組んでいる。

1.5.2 液体分離膜

1.5.2.1 逆浸透膜

無機逆浸透膜の膜材料は、ゼオライト、シリカ、金属有機構造体 (MOF) などが研究されている。図 1.5.3 に無機逆浸透膜の NaCl 分離に関する既往研究^{56-59, 86-97)}をまとめる。初の無機逆浸透膜報告例は、2000年に Kumakiri ら⁸⁶⁾が報告した A 型ゼオライト膜によるエタノールの逆浸透分離である。このとき、10 wt% エタノールを供給液とし、圧力 1.5 MPa のとき、エタノール阻止率 40%、水透過流束 0.058 kg m⁻² h⁻¹ が得られ、無機膜の逆浸透膜への応用可能性が期待できた。アメリカのニューメキシコ大学のグループ⁸⁷⁻⁹¹⁾は、MFI ゼオライトを用いた逆浸透膜の開発を行ってきた。2004 年にアルミを含まない MFI ゼオライト (silicalite-1、シリカライト) 膜による 0.01 M NaCl 水溶液の逆浸透分離では、NaCl 阻止率 76.7%、水透過流束 0.112 kg m⁻² h⁻¹ と報告された。その後、MFI ゼオライトにアルミニウムを導入した ZSM-5 膜において、阻止率 97% のとき、水透過流束 4.7 kg m⁻² h⁻¹ を得た。アルミニウムの導入により、親水性を上げたことで、大きく透過流束を向上した。Mikel のグループは、MFI ゼオライト膜による NaCl および各種イオンの分離や海水淡水化を目指して CHA 型の SAPO-34 膜および MOF の一種である ZIF-8 膜の NaCl 分離性能について報告している⁹²⁻⁹⁵⁾。しかし、SAPO-34 膜や ZIF-8 膜は分離性能が得られていない。他の MOF としては、UiO-66 膜によるイオン分離があり、全透過流束 1.4 kg m⁻² h⁻¹ のとき、NaCl 阻止率 40% を示した⁹⁶⁾。

粘土の一種であるベントナイト (Bentonite) を薄いフィルムとした NaCl 逆浸透分離 (0.092 M Na⁺) では、Na イオン阻止率 61.5% が報告されている⁹⁷⁾。

ゾルゲル法で作製したシリカ膜の逆浸透膜への応用は、2011 年に初めて報告された。Xu ら⁵⁶⁾は 300°C で焼成した Bis-triethoxysilyl-ethane (BTESE) 膜において、阻止率 99.2%、水透過流束 0.745 kg m⁻² h⁻¹ を報告した。その後、同グループは高温逆浸透や耐塩素性の調査、高分子基材上にオルガノシリカ膜を塗布することで高い水透過流束を得ることに成功するなど、高い耐久性をもつロバストオルガノシリカ膜⁵⁶⁻⁵⁹⁾の研究開発を進めている。

以上のように、NaCl 分離など中性溶液の逆浸透分離において、無機膜でも高い阻止率が報告されている。一方、透過流束は市販の高分子逆浸透膜の 10 分の 1 以下であり、透過流束の向上が課題である。しかし、無機膜の耐薬品性や耐熱性を活かし、脱水が必要な化学プラントや廃水処理に応用が期待できる。

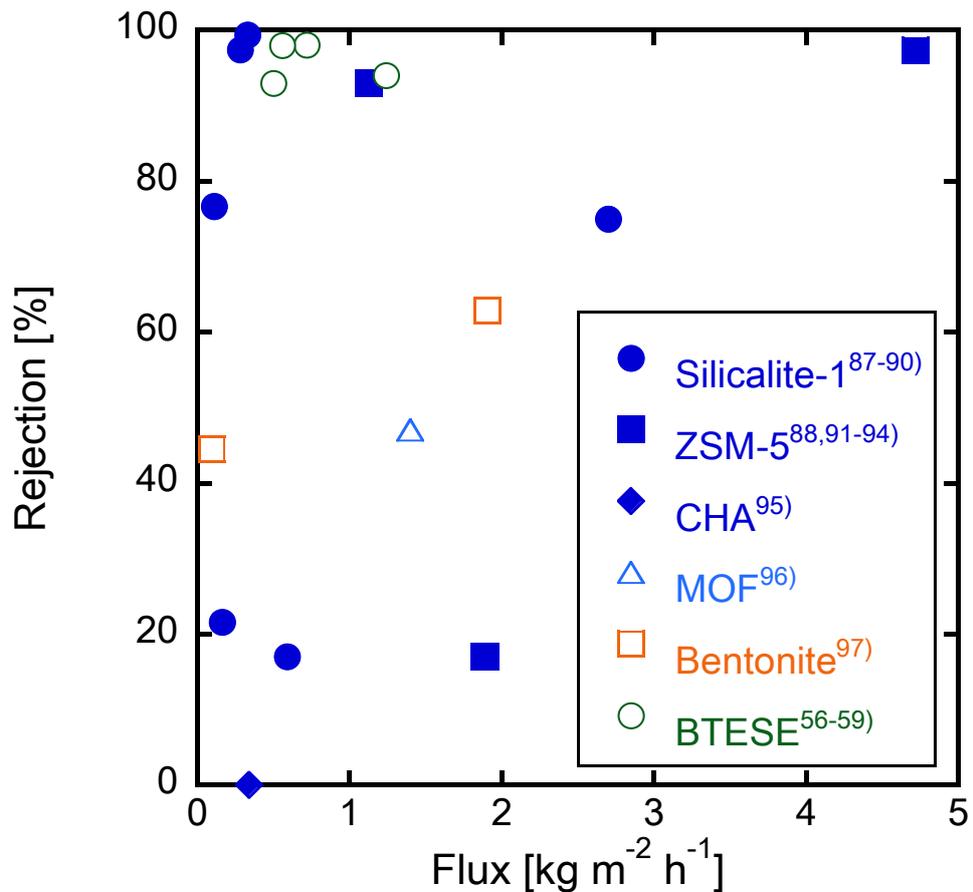


図 1.5.3 既往の無機逆浸透膜の研究まとめ

1.6 本研究の目的と論文構成

本研究では、対向拡散 CVD 法で作製したシリカ複合膜の細孔径評価と気体分離および液体分離への応用を行う。1.4 節で述べたように、これまでシリカ複合膜は有機置換基をもつシリカ源を用い、蒸着条件を検討し、試行錯誤しながら開発されてきた。これらのシリカ複合膜は水素分離やプロピレン/プロパン分離などに成功しているが、膜の蒸着メカニズムや透過機構は不明瞭である。そこで、シリカ複合膜の細孔径を評価することで、気体透過率や分離性能との関係を明らかにし、分離対象に合わせた細孔径をもつシリカ複合膜を開発するための指針の提供が重要である。ここで、シリカ源に導入する有機置換基の種類がシリカ複合膜の細孔径に与える影響を理解するために、様々な種類の分子の透過性を評価する。

次に、シリカ複合膜を気体分離および液体分離に適用する。1.5 節で水素分離や NaCl 逆浸透分離の既報について述べたが、化学プロセスで需要のある酸性条件での分離例は少ない。気体分離では、熱化学水素 IS プロセスの HI 分解反応用の水素選択透過膜は研究されているが、熱効率を上げるためには水素透過率の向上が課題である。液体分離においては、CVD 法で作製したシリカ膜の逆浸透分離へ検討例はなく、どの無機膜も酸水溶液からの逆浸透分離による脱水は報告されていない。したがってシリカ複合膜の逆浸透膜への応用は世界初の試みであり、酢酸や硫酸など脱水需要のある酸を分離するために耐酸性をもつシリカ膜の開発は意味のある研究といえる。

本論文は、図 1.6.1 に示すように 6 章で構成される。

第1章では、無機分離膜のアプリケーションと分離膜および分離プロセスについて説明する。アプリケーションについては、低炭素社会の実現における無機分離膜の重要性を述べ、石油化学プロセスの省エネルギー化と水素エネルギー利用に向けた水素製造について述べる。また、分離膜および分離プロセスに関しては、分離膜の種類と無機膜の既往研究についてまとめた。

第2章では、実験方法と理論について述べる。

第3章では、対向拡散 CVD 法で作製したシリカ複合膜の基礎透過特性を評価する。3.1 節では気体透過性から細孔径を評価し、シリカ源の有機置換基サイズとの関係について議論する。3.2 節では液体透過性を評価し、気体透過性から評価した細孔径との関係について検討する。

第4章と第5章は、対向拡散 CVD 法で作製したシリカ複合膜のアプリケーションについて述べる。本研究では、アプリケーションとして石油化学産業における炭化水素分離と酢酸分離、熱化学水素製造 IS プロセスに注目した。熱化学水素製造 IS プロセスの中でも、特に図 1.6.2 の赤枠で示すヨウ化水素分解反応の硫酸脱水工程の高効率化に焦点をあてた。

第4章では、気体分離膜の開発として、炭化水素分離およびヨウ化水素分解反応における水素分離を目指す。各気体の透過性を評価し、各分離系に最適なシリカ複合膜を見つける。シリカ源別に気体分離性能を評価し、細孔径と分離性能の関係を調査する。

第5章では、液体分離膜の開発として、シリカ複合膜を逆浸透分離に応用する。シリカ複合膜の逆浸透分離応用への可能性を調査するため、NaCl 分離性能を評価した。その後、酸性条件の分離を目指し、硫酸分離性能と酢酸分離性能を評価した。硫酸分離では、硫酸阻止率 90%、透過流束 $5.0 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ 以上の膜開発を目指す。シリカ複合膜の耐酸性を向上させるため、 γ -アルミナ基材の改良を行った。逆浸透性能から、水溶液の透過メカニズムを検討した。

第6章は、本研究の結論をまとめる。

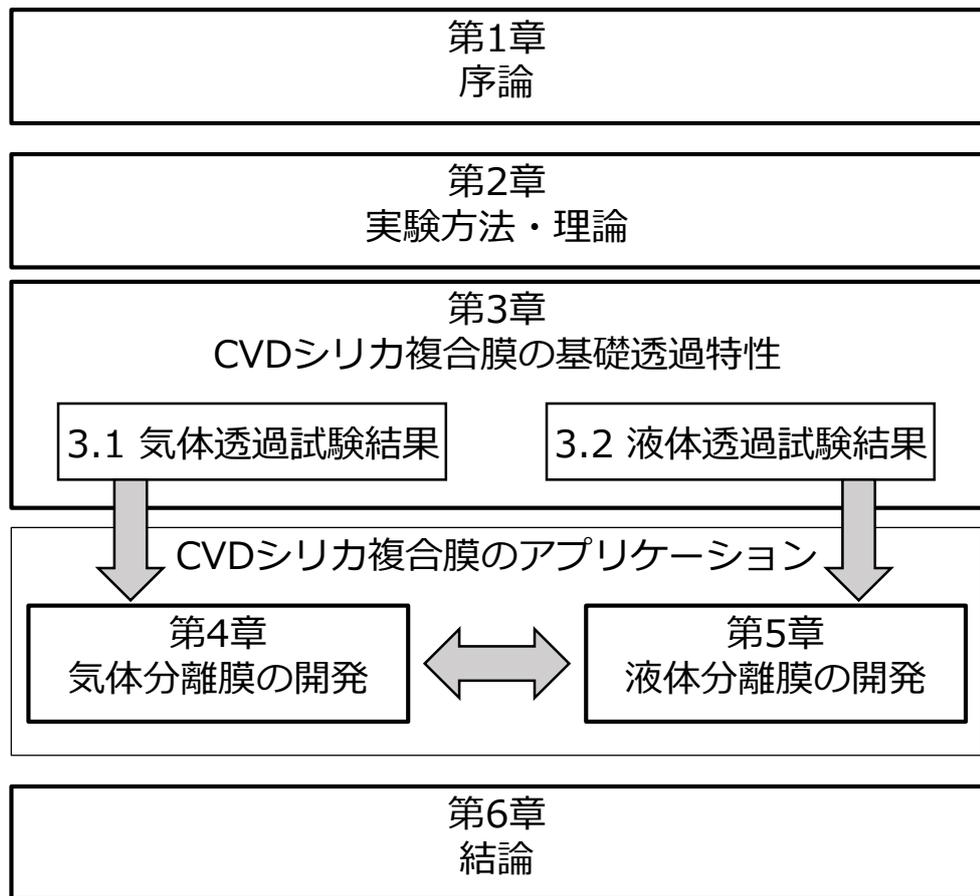


図 1.6.1 本論文の構成

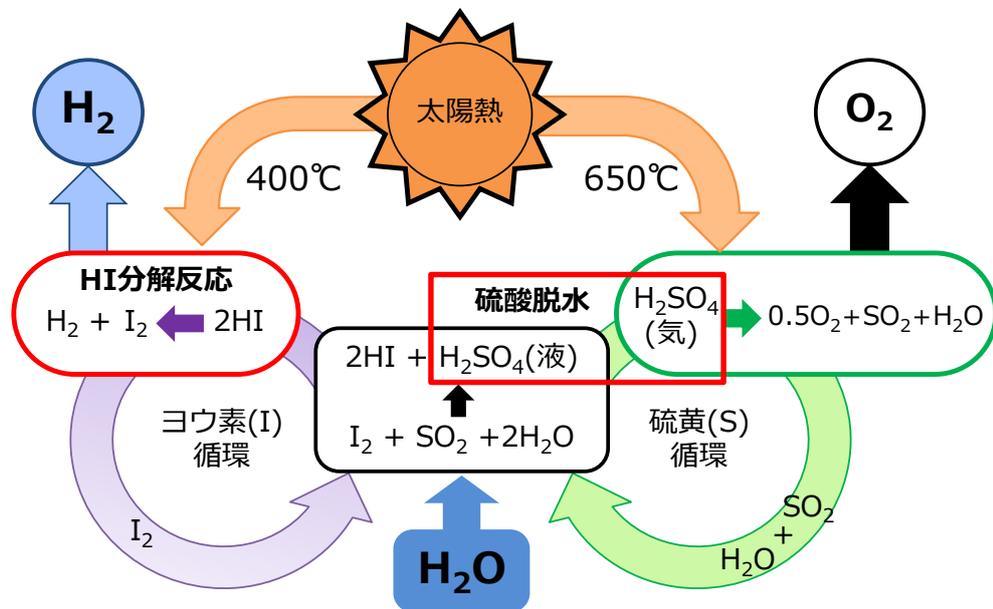


図 1.6.2 本論文で着目した IS プロセス中の分離工程

引用文献

- 1) エネルギー基本計画、経済産業省資源エネルギー庁 (2014年4月11日)
- 2) 平成28年度エネルギーに関する年次報告 (エネルギー白書 2017)、経済産業省資源エネルギー庁 (公表日 2017年6月2日)
- 3) NEDO事業原簿「グリーンサステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発／規則性ナノ多孔体精密分離膜部材基盤技術の開発」
- 4) Kiyotaka Goshome, Takehiro Yamada, Hiroki Miyaoka, Takayuki Ichikawa, Yoshitugu Kojima, “High compressed hydrogen production via direct electrolysis of liquid ammonia”, *International Journal of Hydrogen Energy*, **41**, 14529-14534 (2016)
- 5) Taihei Aoki, Hiroki Miyaoka, Hitoshi Inokawa, Takayuki Ichikawa, Yoshitugu Kojima, “Activation on ammonia absorbing reaction for magnesium chloride”, *The Journal of Physical Chemistry C*, **119**, 26296-26302 (2015)
- 6) Yoshimi Okada, Masashi Saito, Toshiji Makabe, “Development of dehydrogenation catalyst for hydrogen storage and transportation system by the Organic chemical hydride method”, *Hydrogen Energy Systems*, **31**(2), 8-13 (2006)
- 7) Akihiro Nakamura, Yasuyuki Ota, Kayo Koike, Yoshihide Hidaka, Kensuke Nishioka, Masakazu Sugiyama, Katsushi Fujii, “A 24.4% solar to hydrogen energy conversion efficiency by combining concentrator photovoltaic modules and electrochemical cells”, *Applied Physics Express*, **8**(10), 107101 (2015)
- 8) Qian Wang, Takashi Hisatomi, Qingxin Jia, Hiromasa Tokudome, Miao Zhong, Chizhong Wang, Zhenhua Pan, Tsuyoshi Takata, Mamiko Nakabayashi, Naoya Shibata, Yanbo Li, Ian D. Sharp, Akihiko Kubo, Taro Yamada, Kazunari Domen, “Scalable water splitting on particulate photocatalyst sheets with a solar-to-hydrogen energy conversion efficiency exceeding 1%”, *Nature materials*, **15**, 611-615 (2016)
- 9) James E. Funk, “Thermochemical hydrogen production: past and present”, *International Journal of Hydrogen Energy*, **26**, 185-190 (2001)
- 10) Hayato Nakajima, Kazuhiko Ikenoya, Kaoru Onuki, Saburo Shimizu, “Closed-cycle continuous hydrogen production test by thermochemical IS process”, *Kagaku Kougaku Ronbunshu*, **24**(2), 352 (1998)
- 11) Shinji Kubo, Hayato Nakajima, Saburo Shimizu, Kaoru Onuki, Ryutaro Hino, “A bench scale hydrogen production test by the thermochemical water-splitting iodine-sulfur process”, *Proc. Global 2005: International conference on nuclear energy systems for future generation and global sustainability*, Tsukuba, Japan, Paper No. 474 (2005)
- 12) Kaoru Onuki, Shinji Kubo, Atsuhiko Terada, Nariaki Sakaba, Ryutaro Hino, “Thermochemical water-splitting cycle using iodine and sulfur”, *Energy & Environmental Science*, **2**, 491-497 (2009)
- 13) Masatoshi Hodotsuka, Xiaoyong Yang, Hiroyuki Okuda, Kaoru Onuki, “Vapor-liquid equilibria for the HI + H₂O system and the HI + H₂O + I₂ system”, *Journal of Chemical & Engineering Data*, **53**, 1683-1687 (2008)
- 14) Kaoru Onuki, Gab-Jin Hwang, Arifal, Saburo Shimizu, “Electro-electrodialysis of hydriodic acid in the presence of iodine at elevated temperature”, *Journal of Membrane Science*, **192**, 193-199 (2001)
- 15) Nobuyuki Tanaka, Tetsuya Yamaki, Masaharu Asano, Yasunari Maekawa, Kaoru Onuki, “Electro-electrodialysis of HI-I₂-H₂O mixture using radiation-grafted polymer electrolyte membranes”, *Journal of Membrane Science*, **346**, 136-142 (2010)
- 16) Nobuyuki Tanaka, Tetsuya Yamaki, Masaharu Asano, Yasunari Maekawa, Takayuki Terai, Kaoru Onuki,

- “Effect of temperature on electro-electrodialysis of HI-I₂-H₂O mixture using ion exchange membrane”, *Journal of Membrane Science*, **411-412**, 99-108 (2012)
- 17) Mikihiro Nomura, Shin-ichi Nakao, Hiroyuki Okuda, Seiji Fujiwara, Seiji Kasahara, Kazuhiro Ikenoya, Shinji Kubo, Kaoru Onuki, “Development of an Electrochemical Cell for Efficient Hydrogen Production through the IS Process”, *American Institute of Chemical Engineers Journal*, **50**, 1991-1998 (2004)
 - 18) Mikihiro Nomura, Seiji Fujiwara, Kazuhiro Ikenoya, Seiji Kasahara, Hayato Nakajima, Shinji Kubo, Gab-Jin Hwang, Ho-Sang Choi, Kaoru Onuki, “Application of an electrochemical membrane reactor to the thermochemical water splitting IS process for hydrogen production”, *Journal of Membrane Science*, **240**, 221-226 (2004)
 - 19) Mikihiro Nomura, Seiji Kasahara, Hiroyuki Okuda, Shin-ichi Nakao, “Evaluation of the IS process featuring membrane techniques by total thermal efficiency”, *International Journal of Hydrogen Energy*, **30**, 1465-1473 (2005)
 - 20) Tetsuya Yamaki, “Quantum-beam technology: A versatile tool for developing polymer electrolyte fuel-cell membranes”, *Journal of Power Sources*, **195**, 5848-5855 (2010)
 - 21) Mikihiro Nomura, Seiji Kasahara, Shin-ichi Nakao, “Silica membrane reactor for the thermochemical Iodine-Sulfur process to produce hydrogen”, *International Journal of Hydrogen Energy*, **43**, 5874-5879 (2004)
 - 22) Gab-Jin Hwang, Kaoru Onuki, Saburo Shimizu, Haruhiko Ohya, “Hydrogen separation in H₂-H₂O-HI gaseous mixture using the silica membrane prepared by chemical vapor deposition”, *Journal of Membrane Science*, **162**, 83-90 (1999)
 - 23) Gab-Jin Hwang, Kaoru Onuki, Saburo Shimizu, “Separation of hydrogen from a H₂-H₂O-HI gaseous mixture using a silica membrane”, *American Institute of Chemical Engineers Journal*, **46(1)**, 92-98 (2000)
 - 24) Gan-Jin Hwang., Kaoru Onuki, “Simulation study on the catalytic decomposition of hydrogen iodide in a membrane reactor with a silica membrane for the thermochemical water-splitting IS process”, *Journal of Membrane Science*, **194**, 207-215 (2001)
 - 25) Gab-Jin Hwang, Jong-Won Kim, Ho-Sang Choi, Kaoru Onuki, “Stability of a silica membrane prepared by CVD using γ - and α -alumina tube as the support tube in the HI-H₂O gaseous mixture”, *Journal of Membrane Science*, **215**, 293-302 (2003)
 - 26) Seiji Kasahara, Gab-Jin Hwang, Hayato Nakajima, Ho-Sang Choi, Kaoru Onuki, Mikihiro Nomura, “Effect of process parameters of the IS process on total thermal efficiency to produce hydrogen from water”, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **36(7)**, 887-899 (2003)
 - 27) Mikihiro Nomura, Seiji Kasahara, Kaoru Onuki, “Evaluation of thermal efficiency to produce hydrogen through the IS process by thermodynamics”, *JAERI-Research*, 2002-039 (2003)
 - 28) “膜学実験法 -人工膜編- CD版 (改訂版)”, 日本膜学会
 - 29) 中尾真一編著, “よくわかる分離膜の基礎”, 工業調査会 (2009)
 - 30) Peter William Atkins, “アトキンス物理化学 (上) 第6版”, 東京化学同人 (2004)
 - 31) William J. Koros, Yi Hua Ma, Takeo Shimidzu, “Terminology for membranes and membrane processes (IUPAC Recommendations 1996)”, *Pure & Applied Chemistry*, **68**, 1479-1489 (1996)
 - 32) Kah Peng Lee, Tom C. Arnot, Davide Mattia, “A review of reverse osmosis membrane materials for desalination – Development to date and future potential”, *Journal of Membrane Science*, **370**, 1-22 (2011)
 - 33) Nurasyikin Misdan, Woei Jye Lau, Ahmad Fauzi Ismail, “Seawater reverse osmosis (SWRO) desalination by

- thin-film composite membrane—Current development, challenges and future prospects”, *Desalination*, **287**, 228-237 (2012)
- 34) Toshinori Tsuru, “Ion separation by charged membranes in reverse osmosis”, *Membrane*, **20**, 423-429 (1995)
 - 35) Toshinori Tsuru, Masakatsu Urairi, Shin-ichi Nakao, Shoji Kimura, “Reverse osmosis of single and mixed electrolytes with charged membranes: Experiment and analysis”, *Journal of Chemical Engineering Japan*, **24**, 518-524
 - 36) Toshinori Tsuru, Shin-ichi Nakao, Shoji Kimura, “Calculation of ion rejection by extended Nernst-Planck equation with charged reverse osmosis membranes for single and mixed electrolyte solutions”, *Journal of Chemical Engineering Japan*, **24**, 511-517
 - 37) 日本精線株式会社, ”新開発 Pd 合金分離膜モジュール”, <http://www.n-seisen.co.jp/development/pdf/module.pdf> (2017.12.20)
 - 38) SAES Pure Gas, “Palladium hydrogen purifier Brochure”, http://www.saespuregas.com/Library/palladium/PS7-PD1-PD2_Palladium_Hydrogen_Purifier_Brochure_.pdf (2017.12.20)
 - 39) George R. Gavalas, C.E. Megiris, S.W. Nam, ” Deposition of H₂-permselective SiO₂ films” *Chemical Engineering Science*, **44(9)**, 1829-1835 (1989)
 - 40) Tatsuya Okubo, Hakuai Inoue, “Single gas permeation through porous glass modified with tetraethoxysilane”, *American Institute of Chemical Engineers Journal*, **35(5)**, 845-848 (1989)
 - 41) Satoshi Kitao, Hideo Kameda, Masashi Asaeda, “Gas separation by thin porous silica membrane of ultra fine pores at high temperature”, *Membrane*, **14**, 222-227 (1990)
 - 42) Shigeharu Morooka, Shengchun Yan, Katsuki Kusakabe, Yasunobu Akiyama, “Formation of hydrogen-permselective SiO₂ membrane in macropores of α -alumina support tube by thermal decomposition of TEOS”, *Journal of Membrane Science*, **101**, 89-98 (1995)
 - 43) Masashi Asaeda, Shin Yamasaki, “Separation of inorganic/organic gas mixtures by porous silica membranes”, *Separation and Purification Technology*, **25**, 151-159 (2001)
 - 44) Mikihiro Nomura, Kenta Ono, Suraj Gopalakrishnan, Takashi Sugawara, Shin-ichi Nakao, “Preparation of a stable silica membrane by a counter diffusion chemical vapor deposition method”, *Journal of Membrane Science*, **251**, 151-158 (2005)
 - 45) Mikihiro Nomura, Hitoshi Aida, Suraj Gopalakrishnan, Takashi Sugawara, Shin-ichi Nakao, Satoshi Yamazaki, Takeshi Inada, Yuji Iwamoto, “Steam stability of a silica membrane prepared by counter-diffusion chemical vapor deposition”, *Desalination*, **193**, 1-7 (2006)
 - 46) Masakoto Kanezashi, Masashi Asaeda, “Stability of H₂-permselective Ni-doped silica membranes in steam at high temperature”, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **38**, 908-912 (2005)
 - 47) Masakoto Kanezashi, Masashi Asaeda, “Hydrogen permeation characteristics and stability of Ni-doped silica membranes in steam at high temperature”, *Journal of Membrane Science*, **271**, 86-93 (2006)
 - 48) Toshinori Tsuru, Ryosuke Igi, Masakoto Kanezashi, Tomohisa Yoshioka, Shinji Fujisaki, Yuji Iwamoto, “Permeation properties of hydrogen and water vapor through porous silica membranes at high temperatures”, *American Institute of Chemical Engineers Journal*, **57**, 618-629 (2011)
 - 49) Suraj Gopalakrishnan, Mikihiro Nomura, Takahashi Sugawara, Shin-ichi Nakao, “Preparation of a multi-membrane module for high-temperature hydrogen separation”, *Desalination*, **193**, 230-235 (2006)

- 50) Gab-Jin Hwang, Ho-Sang Choi, "Multiple tube preparation characteristics of silica hydrogen permselective membrane", *Korean Journal of Chemical Engineering*, **29**, 1796-1801 (2012)
- 51) Mikihiro Nomura, Masahiro Seshimo, Hitoshi Aida, Katsuya Nakatani, Suraj Gopalakrishnan, Takashi Sugawara, Toru Ishikawa, Mitsutaka Kawamura, Shin-ichi Nakao, "Preparation of a catalyst composite silica membrane reactor for steam reforming reaction by using a counter diffusion CVD method", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **45**, 3950-3954 (2006)
- 52) Kazuki Akamatsu, Toshiki Tago, Masahiro Seshimo, Shin-ichi Nakao, "Long-term stable H₂ production from methylcyclohexane using a membrane reactor with a dimethoxydiphenylsilane-derived silica membrane prepared via chemical vapor deposition", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **54**, 3996-4000 (2015)
- 53) Lie Meng, Toshinori Tsuru, "Microporous membrane reactors for hydrogen production", *Current Opinion in Chemical Engineering*, **8**, 83-88 (2015)
- 54) Takashi Saito, Masahiro Seshimo, Kazuki Akamatsu, Keita Miyajima, Shin-ichi Nakao, "Effect of physically adsorbed water molecules on the H₂-selective performance of a silica membrane prepared with dimethoxydiphenylsilane and its regeneration", *Journal of Membrane Science*, **392-393**, 95-100 (2012)
- 55) Masahiro Seshimo, Takashi Saito, Kazuki Akamatsu, Atsushi Segawa, Shin-ichi Nakao, "Influence of toluene vapor on the H₂-selective performance of dimethoxydiphenylsilane-derived silica membranes prepared by the chemical vapor deposition method", *Journal of Membrane Science*, **415-416**, 51-56 (2012)
- 56) Rong Xu, Jinhui Wang, Masakoto Kanezashi, Tomohisa Yoshioka, Toshinori Tsuru, "Development of robust organosilica membranes for reverse osmosis", *Langmuir*, **27**, 13996-13999 (2011)
- 57) Kazuki Yamamoto, Joji Ohshita, Tomonobu Mizumo, Masakoto Kanezashi, Toshinori Tsuru, "Preparation of hydroxyl group containing bridged organosilica membranes for water desalination", *Separation and Purification Technology*, **156**, 396-402 (2015)
- 58) Genghao Gong, Hiroki Nagasawa, Masakoto Kanezashi, Toshinori Tsuru, "Reverse osmosis performance of layered-hybrid membranes consisting of an organosilica separation layer on polymer supports", *Journal of Membrane Science*, **494**, 104-112 (2015)
- 59) Rong Xu, Masakoto Kanezashi, Tomohisa Yoshioka, Tetsuji Okuda, Joji Ohshita, Toshinori Tsuru, "Tailoring the Affinity of organosilica membranes by introducing polarizable ethylene bridges and aqueous ozone modification", *ACS Applied Materials & Interfaces*, **5**, 6147-6154 (2013)
- 60) Suhaina M. Ibrahim, Rong Xu, Hiroki Nagasawa, Akinobu Naka, Joji Ohshita, Tomohisa Yoshioka, Masakoto Kanezashi, Toshinori Tsuru, "Insight into the pore tuning of triazine-based nitrogen-rich organoalkoxysilane membranes for use in water desalination", *The Royal Society of Chemistry Advances*, **4**, 23759-23769 (2014)
- 61) Rong Xu, Jinhui Wang, Masakoto Kanezashi, Tomohisa Yoshioka, Toshinori Tsuru, "Reverse osmosis performance of organosilica membranes and comparison with the pervaporation and gas permeation properties", *American Institute of Chemical Engineers Journal*, **59**, 1298-1307 (2013)
- 62) Suhaina Ibrahim, Hiroki Nagasawa, Masakoto Kanezashi, Toshinori Tsuru, "Robust organosilica membranes for high temperature reverse osmosis (RO) application: Membrane preparation, separation characteristics of solutes and membrane regeneration", *Journal of Membrane Science*, **493**, 515-523 (2015)

- 63) Rong Xu, Suhaina M. Ibrahim, Masakoto Kanezashi, Tomohisa Yoshioka, Kenji Ito, Joji Ohshita, Toshinori Tsuru, "New insights into the microstructure-separation properties of organosilica membranes with ethane, ethylene, and acetylene bridges", *ACS Applied Materials & Interfaces*, **6**, 9357-9364 (2014)
- 64) Balagopal N. Nair, Klaas Keizer, Wilma J. Elferink, Melis J. Gilde, Henk Verweij, Anthonie J. Burggraaf, "Synthesis, characterisation and gas permeation studies on microporous silica and alumina-silica membranes for separation of propane and propylene", *Journal of Membrane Science*, **116**, 161-169 (1996)
- 65) Defei Liu, Xiaoli Ma, Hongxia Xi, Y.S. Lin, "Gas transport properties and propylene/propane separation characteristics of ZIF-8 membranes", *Journal of Membrane Science*, **451**, 85-93 (2014)
- 66) Nobuo Hara, Miki Yoshimune, Hideyuki Negishi, Kenji Haraya, Shigeki Hara, Takeo Yamaguchi, "Thickness reduction of the zeolitic imidazolate framework-8 membrane by controlling the reaction rate during the membrane preparation", *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **47**, 770-776 (2014)
- 67) Nobuo Hara, Miki Yoshimune, Hideyuki Negishi, Kenji Haraya, Shigeaki Hara, Takeo Yamaguchi, "Effect of temperature on synthesis of ZIF-8 membranes for propylene/propane separation by counter diffusion method", *Journal of the Japan Petroleum Institute*, **58**, 237-244 (2015)
- 68) Nobuo Hara, Miki Yoshimune, Hideyuki Negishi, Kenji Haraya, Shigeki Hara, Takeo Yamaguchi, "ZIF-8 membranes prepared at miscible and immiscible liquid-liquid interfaces", *Microporous and Mesoporous Materials*, **206**, 75-80 (2015)
- 69) Nobuo Hara, Yoshimune Miki, Hideyuki Negishi, Kenji Haraya, Shigeaki Hara, Takeo Yamaguchi, "Effect of solution concentration on structure and permeation properties of ZIF-8 membranes for propylene/propane separation", *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **49**, 97-103 (2016)
- 70) Jun-ichiro Hayashi, Hirotaka Mizuta, Masatake Yamamoto, Katsuki Kusakabe, Shigeharu Morooka, "Separation of ethane/ethylene and propane/propylene systems with a carbonized BPDA-pp'ODA polyimide membrane", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **35**, 4176-4181 (1996).
- 71) Masatake Yamamoto, Katsuki Kusakabe, Jun-ichiro Hayashi, Shigeharu Morooka, "Carbon molecular sieve membrane formed by oxidative carbonization of a copolyimide film coated on a porous support tube", *Journal of Membrane Science*, **133**, 195-205 (1997).
- 72) Xiaoli Ma, Belle K. Lin, Xiaotong Wei, Jay Kniep, Y. S. Lin, "Gamma-alumina supported carbon molecular sieve membrane for propylene/propane separation", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **52**, 4297-4305 (2013)
- 73) Ioannis G. Giannakopoulos, Vladimiro Nikolakis, "Separation of propylene/propane mixtures using Faujasite-type zeolite membranes", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **44**, 226-230 (2005)
- 74) Masakoto Kanezashi, Mitsuki Kawano, Tomohisa Yoshioka, Toshinori Tsuru, "Organic inorganic hybrid silica membranes with controlled silica network size for propylene/propane separation", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **51**, 944-953 (2012)
- 75) Masakoto Kanezashi, W.N. Shazwani, Tomohisa Yoshioka, Toshinori Tsuru, "Separation of propylene/propane binary mixtures by bis(triethoxysilyl) methane (BTESM)-derived silica membranes fabricated at different calcination temperatures", *Journal of Membrane Science*, **415-416**, 478-485 (2012)
- 76) Masakoto Kanezashi, Shuji Miyauchi, Hiroki Nagasawa, Tomohisa Yoshioka, Toshinori Tsuru, "Gas permeation properties through Al-doped organosilica membranes with controlled network size", *Journal of Membrane Science*, **466**, 246-252 (2014)

- 77) Emi Matsuyama, Ayumi Ikeda, Makoto Komatsuzaki, Misa Sasaki, Mikihiro Nomura, "High-temperature propylene/propane separation through silica hybrid membranes", *Separation and Purification Technology*, **128**, 25-30 (2014)
- 78) Michael Tsapatsis, Goerge R. Gavalas, "Structure and aging characteristics of H₂-permselective SiO₂-Vycor membranes", *Journal of Membrane Science*, **87**, 281-296 (1994)
- 79) Shin-ichi Nakao, Takeo Suzuki, Takashi Sugawara, Toshinori Tsuru, Shoji Kimura, "Preparation of microporous membranes by TEOS/O₃ CVD in the opposing reactants geometry", *Microporous and Mesoporous Materials*, **37**, 145-152 (2000)
- 80) Takeo Yamaguchi, Xin Ying, Yasuhiko Tokimasa, Balagopal N. Nair, Takashi Sugawara, Shin-ichi Nakao, "Reaction control of tetraethyl orthosilicate (TEOS)/O₃ and Tetramethyl orthosilicate (TMOS)/O₃ counter diffusion chemical vapor deposition for preparation of molecular-sieve membranes", *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2**, 4465-4469 (2000)
- 81) B.K. Sea, Katsuki Kusakabe, Shigeharu Morooka, "Pore size control and gas permeation kinetics of silica membranes by pyrolysis of phenyl-substituted ethoxysilanes with cross-flow through a porous support wall", *Journal of Membrane Science*, **130**, 41-52 (1997)
- 82) Mikihiro Nomura, Toshihiro Nagayo, Keita Monma, "Pore size control of a molecular sieve silica membrane prepared by a counter diffusion CVD method", *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **40**, 1235-1241 (2007)
- 83) Yudai Ohta, Kazuki Akamatsu, Takashi Sugawara, Aiko Nakao, Akira Miyoshi, Shin-Ichi Nakao, "Development of pore size-controlled silica membranes for gas separation by chemical vapor deposition", *Journal of Membrane Science*, **315**, 93-99 (2008)
- 84) Sheima J. Khatib, S. Ted Oyama, "Silica membranes for hydrogen separation prepared by chemical vapor deposition (CVD)", *Separation and Purification Technology*, **111**, 20-42 (2013)
- 85) Masahiro Seshimo, Kazuki Akamatsu, Satoshi Furuta, Shin-ichi Nakao, "Comparative study on the influence of toluene and methylcyclohexane on the performance of dimethoxydiphenylsilane-derived silica membranes prepared by chemical vapor deposition", *Separation and Purification Technology*, **140**, 1-5 (2015)
- 86) Izumi Kumakiri, Takeo Yamaguchi, Shin-ichi Nakao, "Application of a zeolite membrane to reverse osmosis process", *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **33**, 333-336 (2000)
- 87) Liangxiong Li, Junhang Dong, Tina M. Nenoff, Robert Lee, "Desalination by reverse osmosis using MFI zeolite membranes", *Journal of Membrane Science*, **243**, 401-404 (2004)
- 88) Liangxiong Li, Ning Liu, Brian McPherson, Robert Lee, "Enhanced water permeation of reverse osmosis through MFI-Type zeolite membranes with high aluminum contents", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **46**, 1584-1589 (2007)
- 89) Liangxiong Li, Ning Liu, Brian McPherson, Robert Lee, "Influence of counter ions on the reverse osmosis through MFI zeolite membranes: implications for produced water desalination", *Desalination*, **228**, 217-225 (2008)
- 90) Ning Liu, Liangxiong Li, Brian McPherson, Robert Lee, "Removal of organics from produced water by reverse osmosis using MFI-type zeolite membranes", *Journal of Membrane Science*, **325**, 357-361 (2008)
- 91) Jun Lu, Ning Liu, Liangxiong Li, Robert Lee, "Organic fouling and regeneration of zeolite membrane in wastewater treatment", *Separation and Purification Technology*, **72**, 203-207 (2010)

- 92) Mikel Duke, Jessica O'Brien-Abraham, Nicholas Milne, Bo Zhu, Jerry Y.S. Lin, João C. Diniz da Costa, "Seawater desalination performance of MFI type membranes made by secondary growth", *Separation and Purification Technology*, **68**, 343-350 (2009)
- 93) Bo Zhu, Jun Hyun Kim, Yong-Han Na, Il-Shik Moon, Greg Connor, Shuichi Maeda, Gayle Morris, Stephen Gray, Mikel Duke, "Temperature and pressure effects of desalination using a MFI-Type zeolite membrane", *Membranes*, **3**, 155-168 (2013)
- 94) Bo Zhu, Darli T. Myat, Jin-Wook Shin, Yong-Han Na, Il-Shik Moon, Greg Connor, Shuichi Maeda, Gayle Morris, Stephen Gray, Mikel Duke, "Application of robust MFI-type zeolite membrane for desalination of saline wastewater", *Journal of Membrane Science*, **475**, 167-174 (2015)
- 95) Mikel Duke, Bo Zhu, Cara M. Doherty, Matthew R. Hill, Anita J. Hill, Moises A. Carreon, "Structural effects on SAPO-34 and ZIF-8 materials exposed to seawater solutions, and their potential as desalination membranes", *Desalination*, **377**, 128-137 (2016)
- 96) Xinlei Liu, Nilay Keser Demir, Zhentao Wu, Kang Li, "Highly Water Stable Zirconium Metal-Organic Framework UiO-66 membranes supported on alumina hollow fibers for desalination", *Journal of the American Chemical Society*, **137**, 6999-7002 (2015)
- 97) Li Liangxiong, T.M. Whitworth, R. Lee, "Construction of an ultrathin, compacted clay membrane for use in reverse osmosis", *Applied Clay Science*, **24**, 59-68 (2003)

第2章 実験方法・理論

2.1 製膜方法

シリカ複合膜は対向拡散化学蒸着 (CVD) 法¹⁾を利用して、 γ -アルミナ基材上に製膜を行う。シリカ複合膜のシリカ供給源 (以後、シリカ源) は、アルコキシド基を有機基に1つもしくは2つ置換したものを使用する。シリカ源中の有機置換基の種類と蒸着させる温度を変え、シリカ複合膜上の有機置換基の分解度合を制御することで、純粋なシリカ膜の細孔径 (約 0.3 nm) に比べ、大きな細孔径が得られると考えられている。

基材はNOK製の α -アルミナキャピラリー支持体 (外径 3.0 mm、孔径 150 nm) もしくはノリタケ製 α -アルミナ管状支持体 (外径 10 mm、表面層孔径 150 nm/700 nm) 上に、 γ -アルミナ中間層を塗布した γ -アルミナ基材 (細孔径約 4 nm) を使用した。表 2.1.1 に基材の長さで使用したリアクター長さを示す。 γ -アルミナ基材は、中央 3.0 cm もしくは 4.0、5.0 cm を除く両端は、ガラスでシールを行った。使用したシリカ源 (信越化学製) は表 2.1.2 にまとめ、構造式は図 2.1.1 に示した。対向拡散 CVD 法を用いた製膜・気体透過試験装置の概要図を図 2.1.2 に示す。シリカ源は 45-175°C に温めたバブラーに入れ、200 mL min⁻¹ の窒素をバブラーに流通させることで、基材の外側からシリカ源を供給した。酸化剤としてオゾンもしくは酸素を 200 mL min⁻¹ で、基材内部に導入した。蒸着温度は 180-500°C、蒸着時間は 5-180 分で製膜した。

表 2.1.1 基材長さで使用したリアクター長さ

	外径 [mm]	全長 [mm]	有効膜長さ [mm]	リアクター長さ [mm]
1	3	350	40	350
2	3	95	50	60
3	10	130	30	130

表 2.1.2 使用したシリカ源一覧

名称	略称	沸点 [°C]
Tetramethoxysilane	TMOS	121-122
Methyltrimethoxysilane	MTMOS	102-103
Ethyltrimethoxysilane	ETMOS	123-124
<i>n</i> -Propyltrimethoxysilane	PrTMOS	142
<i>n</i> -Hexyltrimethoxysilane	HTMOS	202
<i>n</i> -Decyltrimethoxysilane	DTMOS	132
Phenyltrimethoxysilane	PhTMOS	218
Dimethoxydiphenylsilane	DPhDMOS	304
3-Aminopropyltrimethoxysilane	APrTMOS	215
3-Aminopropyltriethoxysilane	APrTEOS	217
3-Aminopropyldiethoxymethylsilane	APrMDEOS	85

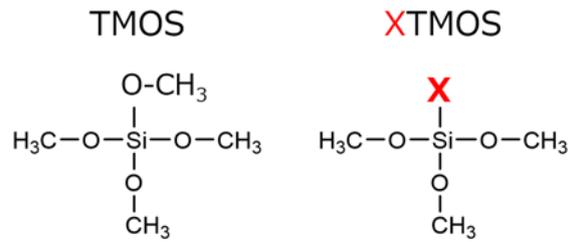


図 2.1.1 シリカ源の構造式（左：TMOS、右：有機置換基 X に 1 つ置換されたシリカ源）

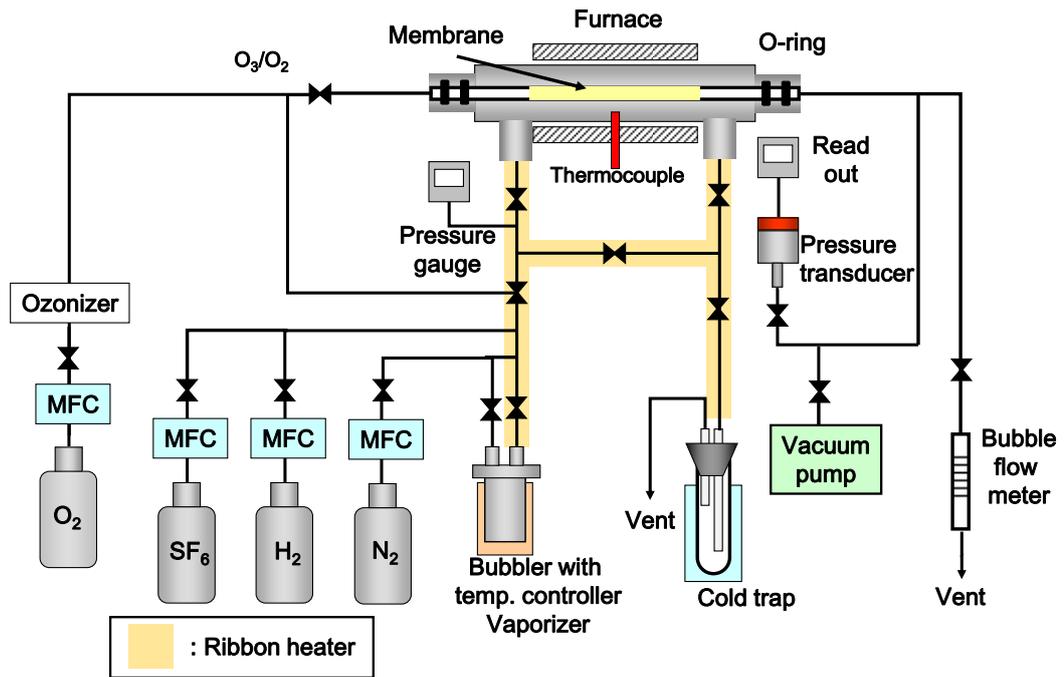


図 2.1.2 対向拡散 CVD 法を用いた製膜・気体透過試験装置の概要図

2.2 透過試験

2.2.1 気体透過試験

2.2.1.1 無機気体透過試験

気体透過試験は、前述の気体透過試験装置（図 2.1.2）を用い、3 種類の無機ガスである水素（ H_2 、Kinetic 径 0.28 nm）、窒素（ N_2 、0.36 nm）、六フッ化硫黄（ SF_6 、0.55 nm）を指標気体として評価した。 SF_6 を用いた場合の評価温度は、 300°C 以上にて SF_6 によるエッチングにより蒸着膜が劣化する可能性があるため、 270°C とした。蒸着温度が 270°C よりも低い膜の場合は、蒸着させた温度と同温度で気体透過性能を評価した。測定方法は石鹼膜流量計法と圧力変化法を使用した。

2.2.1.2 炭化水素透過試験

図 2.1.2 の気体透過試験装置を利用し、炭化水素透過試験をした。評価した炭化水素はメタン（ CH_4 ）エタン（ C_2H_6 ）、プロピレン（ C_3H_6 ）、プロパン（ C_3H_8 ）である。透過温度は 270°C 、測定方法は石鹼膜流量計法と圧力変化法を使用した。表 2.2.1 に透過分子の Lenard-Jones 径を示す。

表 2.2.1 水素と炭化水素の Lenard-Jones 径

気体	Lennard-Jones 径 ¹⁾ [nm]
H ₂ (水素)	0.289
CH ₄ (メタン)	0.380
C ₂ H ₄ (エチレン)	0.419
C ₂ H ₆ (エタン)	0.444
C ₃ H ₆ (プロピレン)	0.468
C ₃ H ₈ (プロパン)	0.512

2.2.1.3 ヨウ化水素分離用水素透過試験

HI ガス透過試験装置の概略を図 2.2.1 に示す。HI 流量は 50-100 mL min⁻¹、試験温度は室温および 400°C、スイープガスとして窒素を 50-100 mL min⁻¹ を流通した。HI 透過量は、膜を通過した HI を水でトラップし、0.1N NaOH 水溶液を用いて HI が溶解した水溶液（トラップ水）を中和滴定することで測定した。

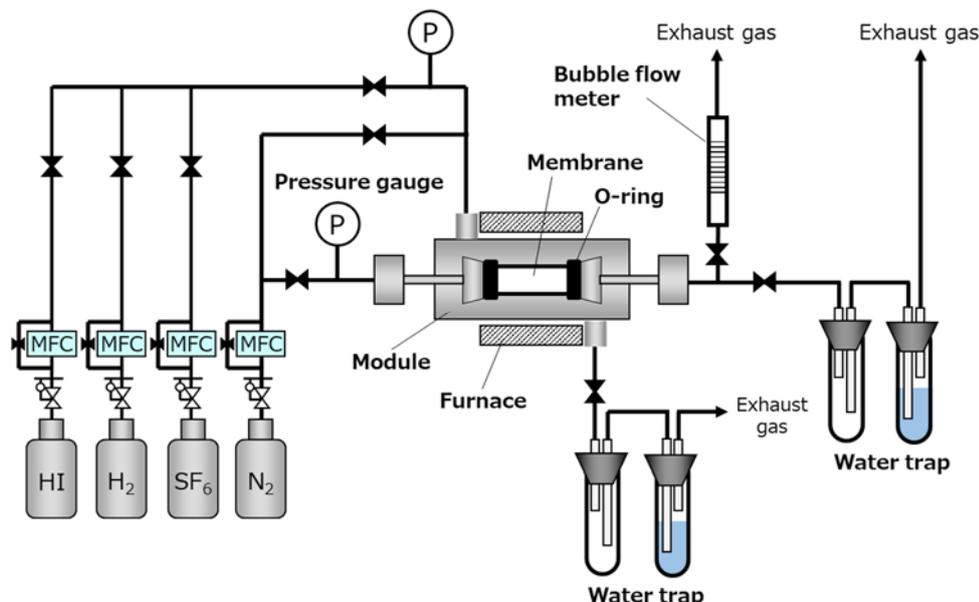


図 2.2.1 HI ガス透過試験装置概略図

2.2.2 液体透過試験

評価に使用した溶質の種類を表 2.2.2 に示す。各水溶液は、超純水を用いて中性分子は濃度 500 ppm、イオンは濃度 100 ppm に調製した。表 2.2.3 にシリカ複合膜の液体透過性との比較として用いた高分子ナノろ過膜の種類と性能を示す。図 2.2.2 に試験装置図を示す。試験温度は室温、操作圧力は 1.5、3.0、4.0 MPa、供給流量は 10 mL min⁻¹ とした。

阻止率 R [-] は、透過液の溶質濃度 C_p [mol L⁻¹]、供給液の溶質濃度 C_b [mol L⁻¹] とすると、次のように表せる。

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_b} \quad \dots (2-1)$$

水透過流束 J_v は、透過液の質量 W_p 、透過液の密度 ρ 、透過液の回収時間 t 、膜面積 A としたとき、次のように表せる。

$$J_v = \frac{W_p}{\rho t A} \quad \dots (2-2)$$

溶質透過流束 J_s は、透過液の濃度を C_p とすると(2-3)式で表せる。

$$J_s = C_p J_v \quad \dots (2-3)$$

ここで水透過係数 L_p 、透水圧力 Δp 、浸透圧 π とすると水透過流束は(2-4)式で表せる。

$$J_v = L_p (\Delta p - \pi) \quad \dots (2-4)$$

浸透圧 π は van't Hoff の式より、浸透係数 ϕ 、溶質モル濃度 C_s 、気体定数 R 、絶対温度 T とすると次の(2-5)式で表せる。浸透圧係数はエタノールやグルコースのような中性物質の場合 1、NaCl の場合は 1.8、電解質の H_2SO_4 は 3 を利用した。

$$\pi = \phi C_s R T \quad \dots (2-5)$$

表 2.2.2 使用した溶質の種類

名称	試薬	分子量	液性	種類
Ethanol	Rowa Scientific, absolute AR $\geq 99.8\%$	46.07	中性	分子
D-Glucose	和光純薬、98.0+% (alpha-type + beta-type)(GC)	180.16	中性	分子
Sucrose	Sigma-aldrich, $\geq 99.5\%$	342.30	中性	分子
D-Raffinose pentahydrate	Sigma-aldrich, $\geq 98\%$	594.51	中性	分子
α -Cyclodextrin	Sigma-aldrich, $\geq 98\%$	972.84	中性	分子
KCl	Sigma-aldrich, $\geq 99\%$	58.44	中性	イオン
NaCl	Sigma-aldrich, 99.98% trace metals basis	74.55	中性	イオン
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	Merck, $\geq 99.0\%$	203.30	中性	イオン
K_2SO_4	Merck, $\geq 99.0\%$	120.37	中性	イオン
Na_2SO_4	Merck, $\geq 99.0\%$	142.04	中性	イオン
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	Sigma-aldrich, ACS reagent, $\geq 98\%$	246.48	中性	イオン
H_2SO_4 : Sulfuric acid	Wako, 95.0+%	98.08	強酸	イオン
CH_3COOH : Acetic acid	Wako, 99.7+%	60.05	弱酸	イオン

表 2.2.3 高分子ナノろ過膜の性能と分画分子量

名称	製品	膜材料	公称 分画分子量	分画分子量 (実験値)
PA1	TS80 (TriSep)	polyamide	-150	174
PA2	NF270 (Dow)	polyamide	-200~400	308
PPA1	TS40 (TriSep)	poly(piperazine-amide)	-200	184
PPA2	XN45 (TriSep)	Poly(piperazine-amide)	-500	437

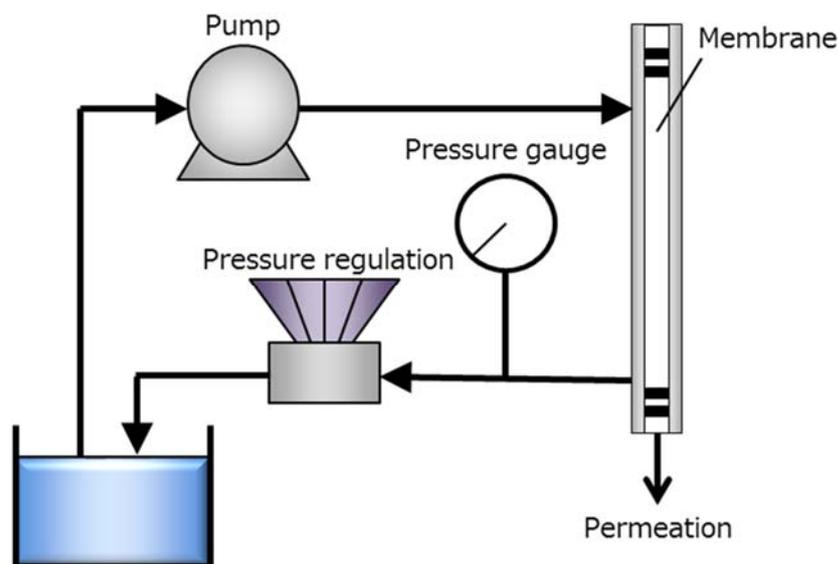


図 2.2.2 透水試験装置図

2.3 有機置換基の熱分解挙動評価

シリカ源加水分解粉末は、ゾルゲル法を用いて作製した。シリカ源に水酸ナトリウム水溶液、エタノール、水を加え攪拌し、その後 100°C で乾燥させ、シリカ源加水分解粉末を得た。

このシリカ源加水分解粉末を利用し、シリカ源に導入した有機置換基の熱分解挙動を調査する。非酸化雰囲気での熱分解挙動は熱重量測定 (TG)、昇温脱離測定 (TPD) で評価した。TG 測定 (TGA-50、島津製作所) は、N₂ を 50 mL min⁻¹ で供給しながら、室温から 600°C まで昇温速度 5°C min⁻¹ で昇温し、有機置換基分解による重量減少を調査した。TPD 測定 (BELCAT、日本ベル製) は、He を 30 mL min⁻¹ で流通させながら、5°C min⁻¹ 昇温し、質量分析器 (BEL-mass、日本ベル製) を用いて分析した。次に、酸化雰囲気での有機置換基の熱分解挙動を評価するため、シリカ源加水分解粉末を CVD 条件と同様のオゾン流量・温度・時間で処理し、オゾン処理前後のシリカ源加水分解粉末中の有機置換基量の変化をフーリエ変換赤外吸収スペクトル (FT-IR) (FTIR-8400S、島津製作所製) で評価した。FT-IR 測定は、KBr 錠剤法を用い、シリカ源加水分解粉末をタブレット型に成型し、置換基量の測定を行った。

2.4 細孔径評価

細孔径は 4 種類の方法で評価した。一つ目は気体透過性能から算出する Normalized Knudsen based permeance (NKP)法^{2,3)}、二つ目はシリカ源に導入した有機置換基のサイズから推算したモデル細孔径である。3つ目は液体透過性から評価した分画分子量、4つ目はイオンの水和径である Stokes 径を用いた。

各評価方法の算出方法について詳細を述べる。

2.4.1 気体透過－NKP 法

NKP (f) は、透過率 P [$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$]、分子量 M [-]、膜の細孔径 d_p [nm]としたとき、各気体の活性化エネルギーの差が十分に小さいとすると下記の 2 式で表せる。NKP 細孔径は、水素透過率を 1 として分子量の 2 乗根を利用して各気体透過率を基準化することで、Knudsen 拡散による透過の影響を排除し、透過分子の分子径をベースに膜の細孔径を算出する。そのため、評価した気体の透過率比が Knudsen 拡散比よりも小さい場合、細孔径を評価できない。

(2-6)式と(2-7)式を利用し、実験で得られた水素、窒素、六フッ化硫黄の透過率から膜の細孔径をパラメーターとしてフィッティング法により求めた。

$$f = \frac{P_i \sqrt{M_i}}{P_{H_2} \sqrt{M_{H_2}}} \quad \dots (2-6)$$

$$f = \frac{(1 - d_{k,i}/d_p)^3}{(1 - d_{k,H_2}/d_p)^3} \quad \dots (2-7)$$

2.4.2 モデル細孔径

モデル細孔径は、有機置換基をもつシリカ複合膜の細孔径と有機置換基サイズの関係性を明らかにするため考案し、次の三つの仮定をもとに算出した (図 2.3.1)。有機置換基のサイズを円と仮定しているが、シリカ源に導入した有機置換基の大きさと膜の細孔径の指標になると考えた。

仮定 1. シリカネットワーク (-Si-O-Si-) 部分を 2 nm の円とする。

仮定 2. シリカネットワーク部の間隙を細孔とし、その細孔径をモデル細孔径と呼ぶ。

仮定 3. 各有機置換基のサイズは MM2 ポテンシャルから計算する。

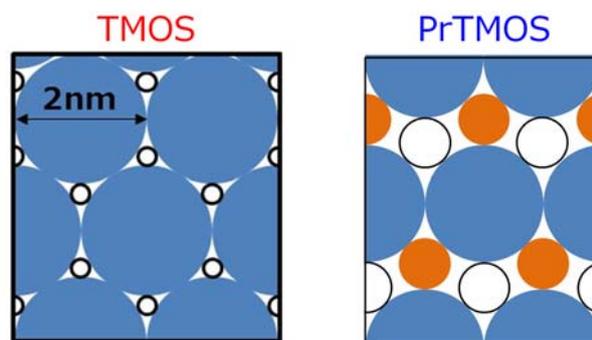


図 2.3.1 各シリカ源のモデル細孔径の求め方 (左 : TMOS、右 : PrTMOS)

青い円 : シリカ部 (-Si-O-Si-)、オレンジの円 : 有機置換基のサイズ、黒丸 : モデル細孔

2.4.3 液体透過一分画分子量

分子量が異なる中性分子を用いて、膜の透過性を評価し、各分子量と各中性分子の阻止率をプロットした。このとき、分画分子量曲線を引き、阻止率 90%以上が保たれる分子量をこの膜の分画分子量とした。

2.4.4 液体透過ーストークス径

透過分子やイオンのストークス径と阻止率を比較することで、膜の細孔径を検討した。ストークス半径は次の Stokes-Einstein 式で表される。 r_p はストークス半径、 d は分子径、 k はボルツマン定数、 μ は溶質粘度、 D は拡散係数を意味する。

$$r_p = \frac{d}{2} = \frac{kT}{6\pi\mu D} \quad \dots (3)$$

中性分子の糖類のストークス径は、次の変形した Wilke-Chang 式⁴⁾を利用し、(3)式に導入することで求めた。 M は分子量である。

$$D\mu/T = 4.98 \times 10^{-14} (M)^{-0.6} \quad \dots (4)$$

引用文献

- 1) Mikihiro Nomura, Kenta Ono, Suraj Gopalakrishnan, Takashi Sugawara, Shin-ichi Nakao, “Preparation of a stable silica membrane by a counter diffusion chemical vapor deposition method”, *Journal of Membrane Science*, **251**, 151-158 (2005)
- 2) Hye Ryeon Lee, Masakoto Kanezashi, Yoshihiro Shimomura, Tomohisa Yoshioka, Toshinori Tsuru, “Evaluation and fabrication of pore-size-tuned silica membranes with tetraethoxydimethyldisiloxane for gas separation”, *American Institute of Chemical Engineers Journal*, **57**(10), 2755-2765 (2011)
- 3) Masakoto Kanezashi, W.N. Shazwani, Tomohisa Yoshioka, Toshinori Tsuru, “Separation of propylene/propane binary mixtures by bis(triethoxysilyl) methane (BTESM)-derived silica membranes fabricated at different calcination temperatures”, *Journal of Membrane Science*, **415**, 478-485 (2012)
- 4) 山本修一, “物質移動物性としての拡散係数と水分吸脱着 (乾燥)”, *日本食品工学会誌*, **11**, 73-83 (2010)

第3章 CVD シリカ複合膜の基礎透過特性

3.1 気体透過試験結果

3.1.1 気体透過試験からの細孔径評価

NKP 細孔径の蒸着温度依存性と有機置換基の熱分解挙動から、有機置換基の残存量が細孔の大きさに与える影響について検討する。

図 3.1.1 に各シリカ複合膜の細孔径の蒸着温度依存性を示す。丸のプロットはアルキル基をもつシリカ複合膜 (PrTMOS、HTMOS)、四角のプロットはフェニル基をもつシリカ複合膜 (PhTMOS、DPhDMOS)、ひし形のプロットはアミノプロピル基をもつ (APrTEOS、APrMDEOS) を表す。どの有機置換基をもつシリカ複合膜も最も小さな細孔径は約 0.5 nm であった。一方、シリカ複合膜の最大細孔径は有機置換基の種類により異なり、最大細孔径が大きな順にアミノプロピル基 > フェニル基 > アルキル基となった。これより、シリカ源に導入する有機置換基の種類で細孔径を制御できる範囲が異なる可能性が示唆された。細孔径の蒸着温度依存性に注目すると、各シリカ複合膜において蒸着温度により形成される細孔径が異なることが示された。

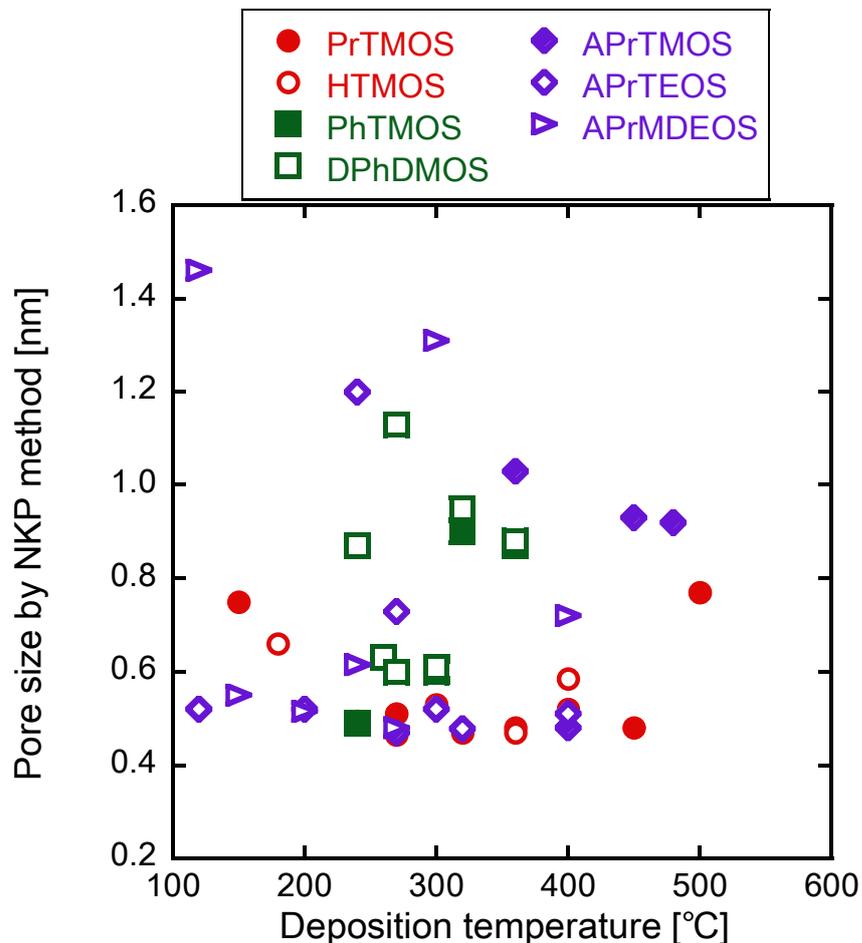


図 3.1.1 各シリカ複合膜の細孔径の蒸着温度依存性

3.1.2 有機置換基熱分解挙動

対向拡散 CVD 法で作製したシリカ複合膜は、シリカ源中の有機置換基が蒸着と同時に分解することで、膜の細孔を形成すると考えられるため、有機置換基の熱分解挙動を調査した。図 3.1.2 に各シリカ源加水分解粉末の熱重量測定 (TG) 結果を示す。各シリカ源加水分解粉末の熱分解温度域は、有機置換基の種類で3つに分類できる。アルキル基系シリカ源 (PrTMOS、HTMOS) の重量減少は 300°C 付近で開始し、480°C 付近で終了する。フェニル基系シリカ源 (PhTMOS、DPhDMOS) の重量減少はアルキル基系よりも低い 280°C 付近で開始し、約 400°C で終了する。アミノアルキル基系シリカ源の重量減少は、340°C 付近で開始し、600°C 付近で終わる。この TG 結果より、熱分解開始温度は、フェニル基 < アルキル基 < アミノプロピル基の順に低いことがわかった。図 3.1.3 に PrTMOS 加水分解粉末の FT-IR 結果を示す。未処理の PrTMOS 加水分解粉末の FT-IR スペクトルと 270°C でオゾン処理した PrTMOS 加水分解粉末の FT-IR スペクトルを比較すると、プロピル基の一部である C-CH₃ 基 (2,960 cm⁻¹) のピークがオゾン処理した加水分解粉末の方が小さい。これより、プロピル基はオゾンの影響で分解したと推測できる。図 3.1.4 に PhTMOS 加水分解粉末の FT-IR 結果を示す。未処理と 150°C でオゾン処理した PhTMOS 加水分解粉末の FT-IR スペクトルを比較すると、オゾン処理後の加水分解粉末は Si-Ph 基 (1,431 cm⁻¹) が減少した。フェニル基のオゾンによる分解は Si-Ph 基の吸光度から判断できると考えた。以下、FT-IR 結果の縦軸は、アルキル基の一部である C-CH₃ 基の吸光度、フェニル基をもつシリカ源の場合は Si-Ph 基の吸光度をオゾン処理したシリカ源加水分解粉末と未処理のシリカ源加水分解粉末で各々測定し、その吸光度比をとったものである。この比が 1 のとき、全ての有機置換基が残存していることを意味する。以下、シリカ源別に、アルキル基系、フェニル基系、アミノアルキル基系の 3 グループに分類して議論を行う。

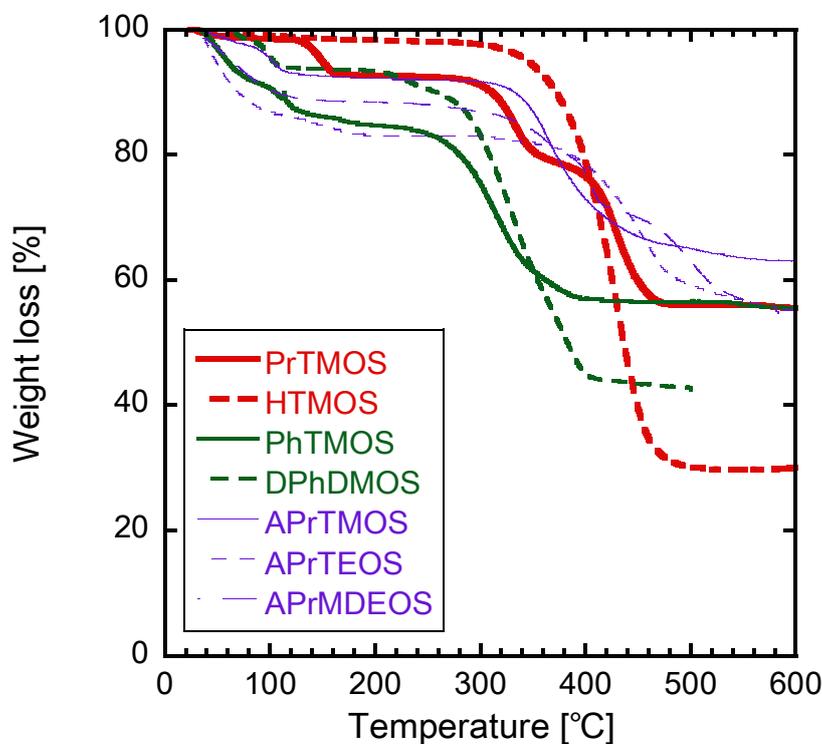


図 3.1.2 各シリカ源加水分解粉末の熱重量測定結果

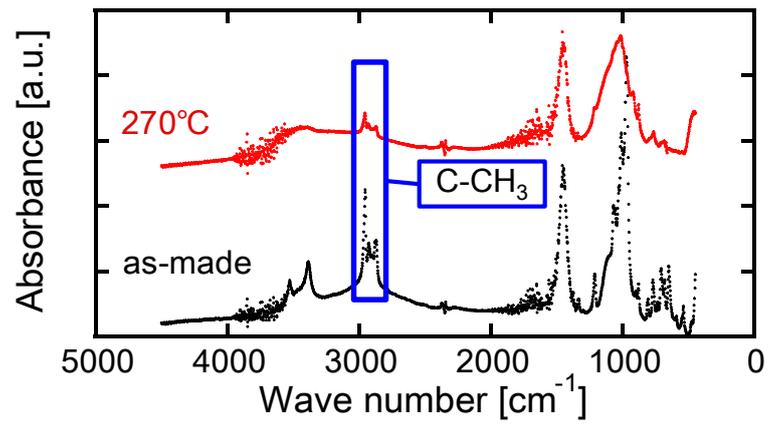


図 3.1.3 オゾン未処理 (as-made) と 270°Cでオゾン処理した PrTMOS 加水分解粉末の FT-IR 結果

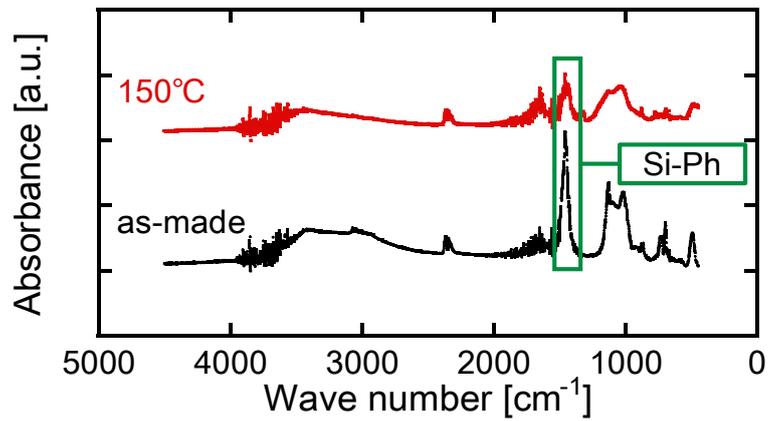


図 3.1.4 オゾン未処理 (as-made) と 150°Cでオゾン処理した PhTMOS 加水分解粉末の FT-IR 結果

3.1.3 細孔径と置換基分析

3.1.3.1 アルキル基系

図 3.1.5 に PrTMOS 膜に NKP 細孔径の蒸着温度依存性と各シリカ源加水分解粉末の TG および FT-IR 測定結果を示す。PrTMOS 膜の細孔径は、低温である 180°C で蒸着させた膜は 0.66 nm、中温である 240~360°C で蒸着させた膜は 0.49 ± 0.03 nm、高温である 400°C で蒸着させた膜は 0.58 nm と 3 つに分類できる。TG 結果より、300~400°C で重量減少が確認できることから、プロピル基はこの温度域で分解し、400°C 以上では残存していないといえる。FT-IR 結果より、200°C 以下の吸光度比は、200~300°C でオゾン処理した加水分解粉末よりも吸光度比が 0.2 と低いことから、熱分解ではなくオゾンの影響でプロピル基が分解したといえる。以上から、200°C 以下で蒸着させた膜の細孔径が大きい理由は、オゾンによりプロピル基が分解されたためといえる。一方、大きな細孔 (0.59 nm) をもつ蒸着温度 400°C で作製した膜は、プロピル基の熱分解により細孔が拡大したといえる。蒸着温度 200°C から 360°C では TG 結果と FT-IR 結果より、プロピル基が細孔中に残存しているといえる。この温度域で作製した膜の細孔径は約 0.47 nm であり、シリカネットワーク中にプロピル基が残存することで間隙が狭くなり、小さい細孔が得られたと推測できる。

図 3.1.6 に HTMOS 膜の NKP 細孔径の蒸着温度依存性を示す。次に HTMOS 膜について記す。PrTMOS 膜と同様に細孔径の大きさは蒸着温度で 3 段階に分類できる。区分 1 は 180°C で蒸着させた膜、区分 2 は 270°C から 450°C で蒸着させた膜、区分 3 は 500°C で蒸着させた膜である。1 つ目と 3 つ目の細孔径が 0.76 ± 0.01 nm と大きい膜が得られた理由は、前述の PrTMOS 膜と同様であると考えられる。TG 測定より、ヘキシル基の分解温度域は 350°C から 480°C であり、プロピル基よりも耐熱性が高いことが示唆された。

PrTMOS 膜と HTMOS 膜の NKP 細孔径を比較すると、区分 1、2、3 のいずれも HTMOS 膜の細孔径の方が PrTMOS 膜よりも大きかった。ここで図 3.1.7 に MTMOS、ETMOS、DTMOS 加水分解粉末の TG 結果を示す。各シリカ源加水分解粉末の分解温度域に焦点を当てると、メチル基、エチル基、デシル基をもつシリカ源で分解温度域は、それぞれ 500-580°C、320-500°C、450-480°C であった。このようにアルキル基の長さが変わることで、熱分解温度域が変わることがわかった。これはアルキル基の長さが細孔径の形成に影響を与えていることを示唆している。

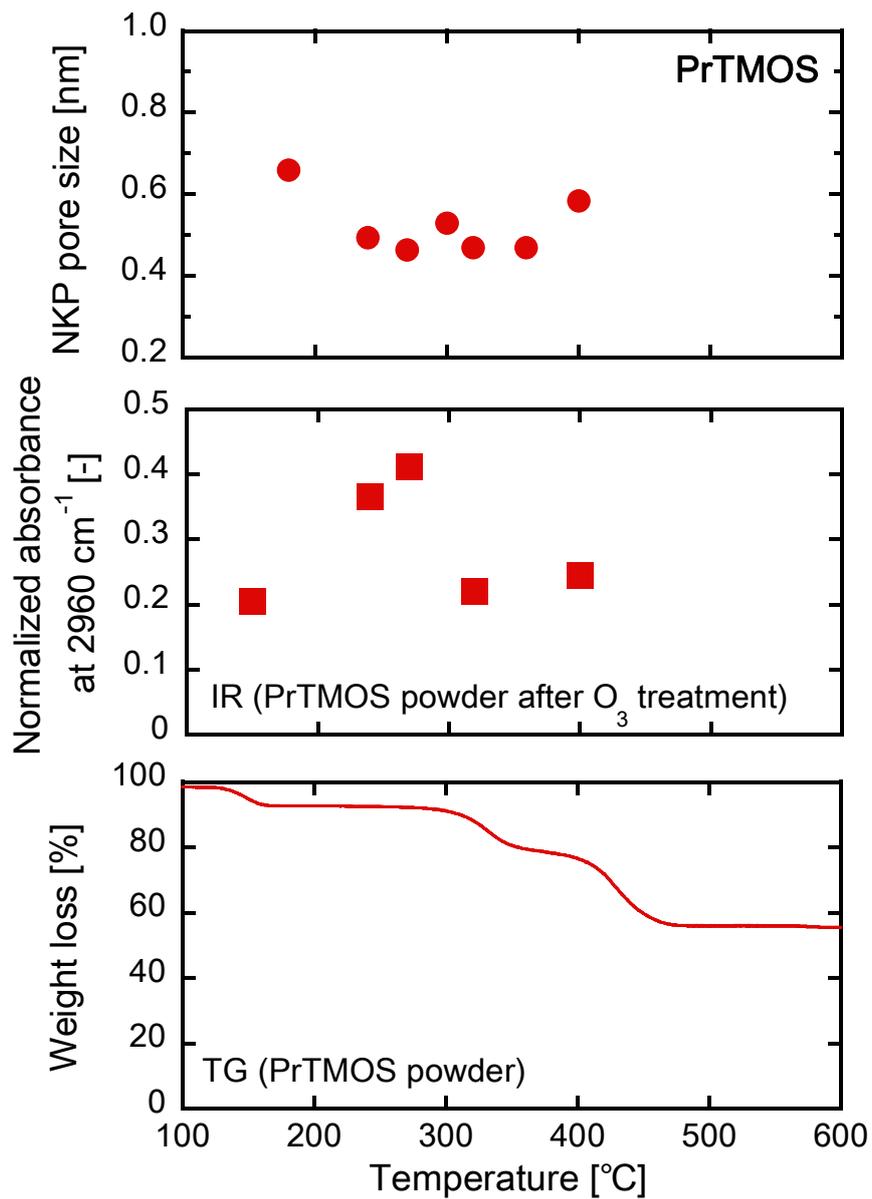


図 3.1.5 PrTMOS 膜の細孔径とアルキル基の残存量 (TG、FT-IR) の蒸着温度依存性

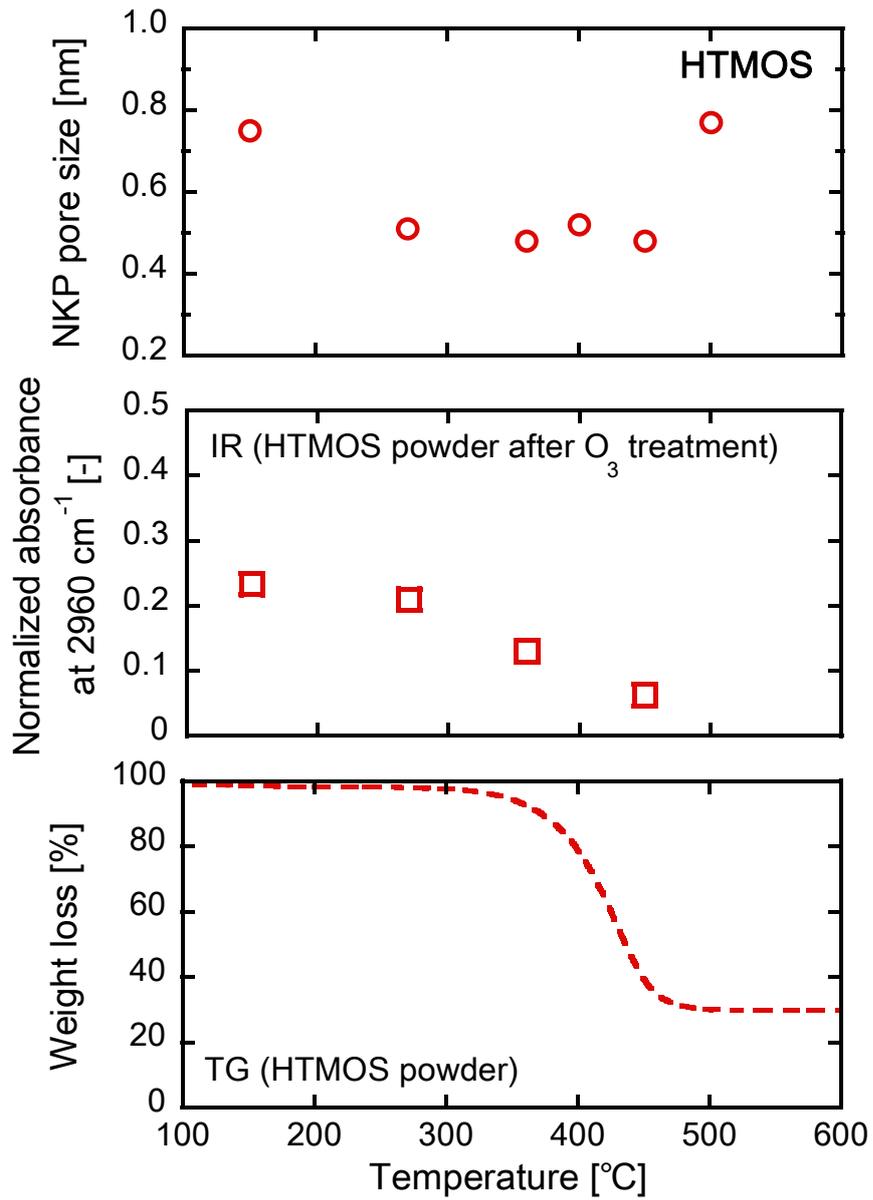


図 3.1.6 HTMOS 膜の細孔径とアルキル基の残存量 (TG、FT-IR) の蒸着温度依存性

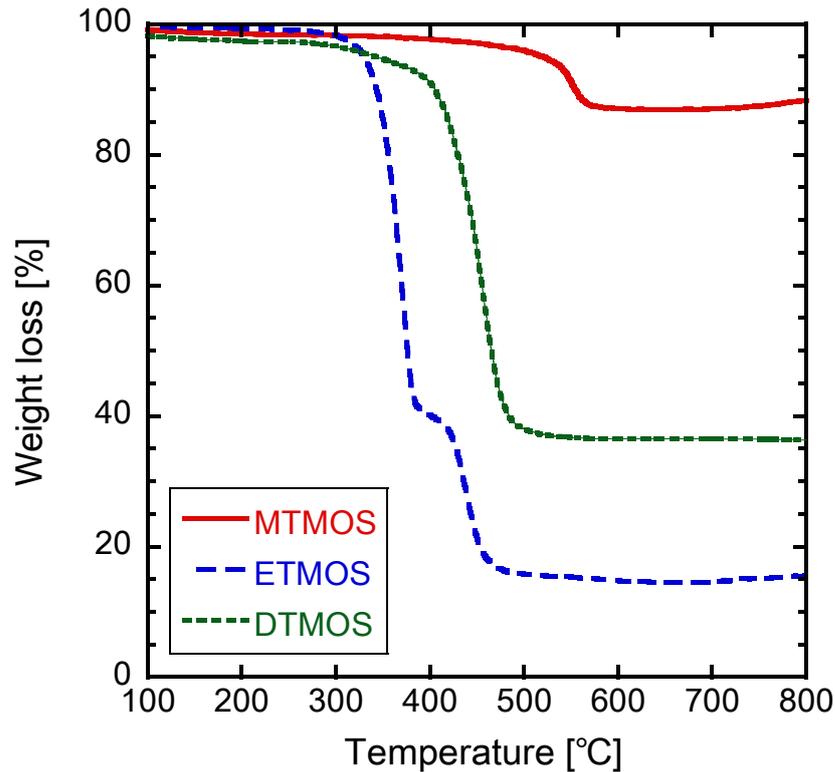


図 3.1.7 アルキル基系シリカ源加水分解粉末の TG 結果

3.1.3.2 フェニル基系

次にフェニル基をもつシリカ複合膜について、NKP 細孔径と TG、FT-IR および TPD を利用してフェニル基の熱分解挙動を調査した。図 3.1.8 に PhTMOS 膜の NKP 細孔径とフェニル基の残存量 (TG、FT-IR) の温度依存性を示す。PhTMOS 膜の細孔径は、蒸着温度 300°C 以下の膜は約 0.6 nm、蒸着温度が 300°C より高い膜は約 0.9 nm であった。FT-IR 結果より、処理温度 200°C から 300°C にかけてオゾンの影響で PhTMOS 加水分解粉末中のフェニル基量は 0.55 から 0.4 減少し、処理温度 360°C 以上では 0.2 と一定になった。TG 結果より、PhTMOS の熱分解温度域は 280°C から 400°C である。これより、蒸着温度 360°C で作製した膜は熱分解の影響で 0.9 nm の大きな細孔を得たといえる。この TG 結果および FT-IR 結果では、300°C 前後のフェニル基の熱分解挙動が不明瞭であるため、TPD を用いて PhTMOS 加水分解粉末の熱分解挙動を調査した。図 3.1.9 に PhTMOS、DPhDMOS 加水分解粉末の TPD 結果を示す。横軸は温度、縦軸はフェニル基のベンゼン環由来の質量分析ピーク ($m/z=78$) を表し、値が高いほどフェニル基の分解量が多いことを意味する。図 3.1.9 より、フェニル基は 2 段階で分解していることが分かった。300°C 以上で分解量が増加し、その後 450°C 以降はフェニル基が検出されなかったため、全てのフェニル基が分解したといえる。PhTMOS 膜の細孔径が蒸着温度 300°C 前後で大きく変化した原因は、300°C におけるフェニル基分解量の増加に由来すると考えられる。

図 3.1.10 に DPhDMOS 膜の NKP 細孔径とフェニル基の残存量 (TG、FT-IR) の温度依存性を示す。FT-IR 結果より、全ての温度においてフェニル基 (Si-Ph 基) のピーク比は 0.6 から 0.8 と高く、オゾンによる分解を確認できなかった。TG 結果より、DPhDMOS 加水分解粉末も PhTMOS 加水分解粉末と同様の熱分解挙動が得られ、熱分解温度域は 280°C から 400°C である。図 3.1.9 より、DPhDMOS 加水分解粉末のフェニル基の分解量は 300°C 以上で増加し、PhTMOS と同様の傾向が得られた。DPhDMOS 膜

の細孔径は、最大細孔径が 1.13 nm、最小細孔径が 0.6 nm であった。DPhDMOS 膜と PhTMOS 膜の最大・最小細孔径を比較すると、DPhDMOS 膜の最小細孔径は PhTMOS 膜も約 0.6 nm と同程度であるが、DPhDMOS 膜の最大細孔径は約 0.4 nm 大きかった。シリカ源の構造を考えると、DPhDMOS がフェニル基を 2 つもつため、フェニル基が全て分解した際に形成される細孔は PhTMOS 膜よりも大きくなると推測できる。ここで、ベンゼンの大きさは約 0.6 nm であるため、フェニル基の大きさもベンゼンと同等とすると、DPhDMOS 膜の最大細孔径は PhTMOS 膜の最大細孔径より 0.6 nm 大きくなると予測した。実際の PhTMOS 膜と DPhDMOS 膜の最大細孔径差は 0.4 nm であり、フェニル基サイズより小さいが、シリカ源の有機置換基数が増加すると、細孔を拡大できることを示した。

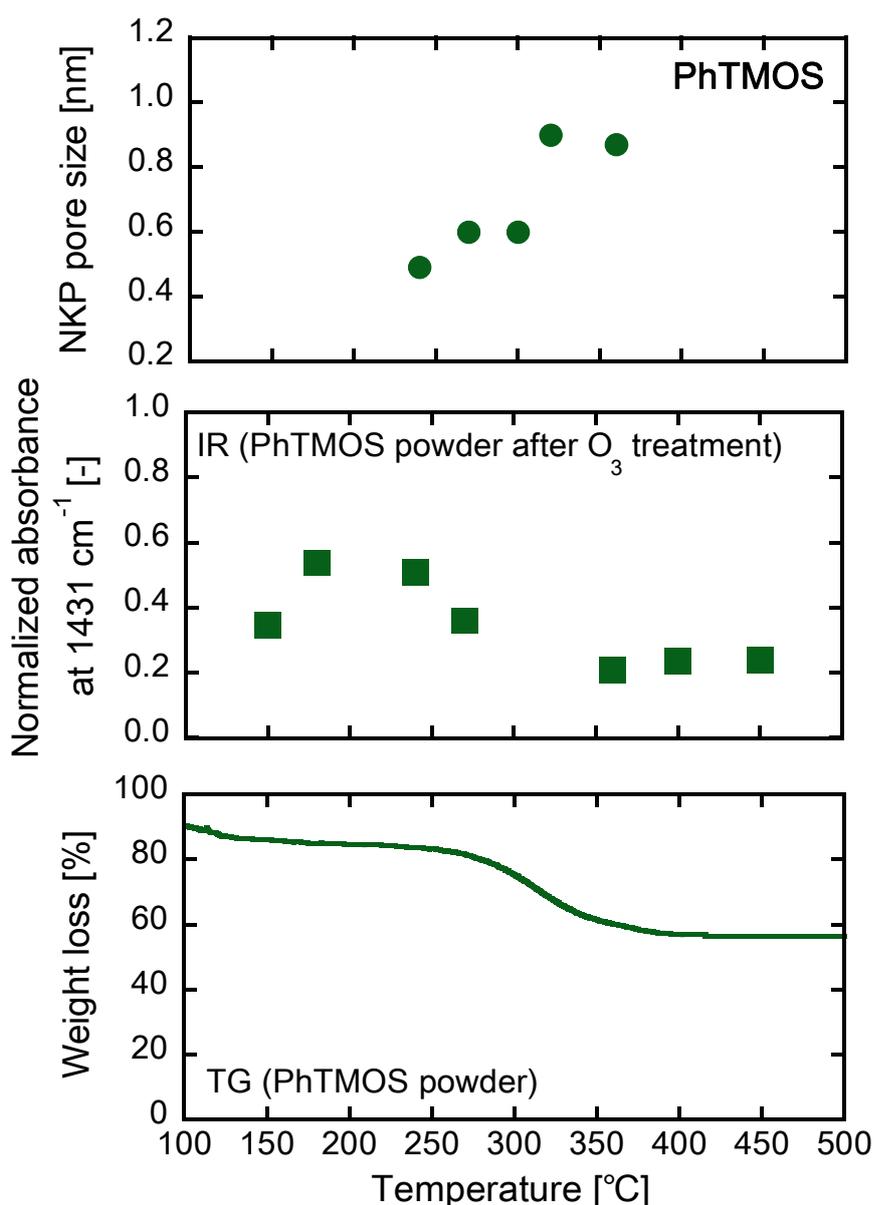


図 3.1.8 PhTMOS 膜の細孔径とフェニル基の残存量 (TG、FT-IR) の蒸着温度依存性

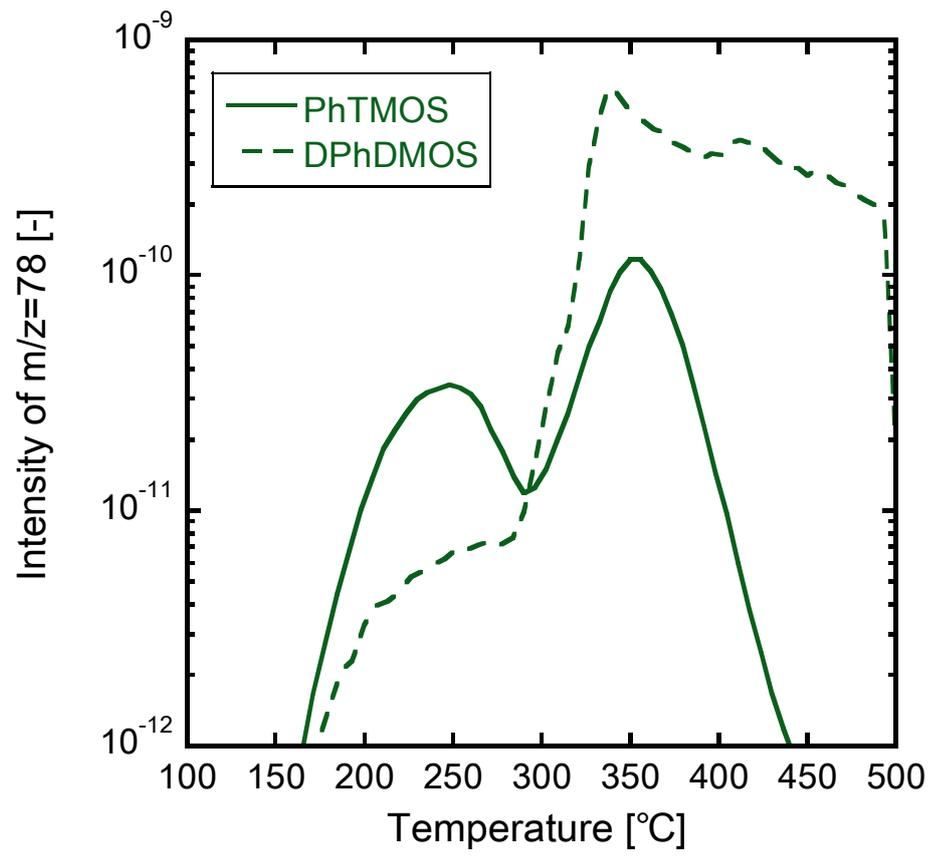


図 3.1.9 PhTMOS と DPhDMOS 加水分解粉末の TPD 測定結果

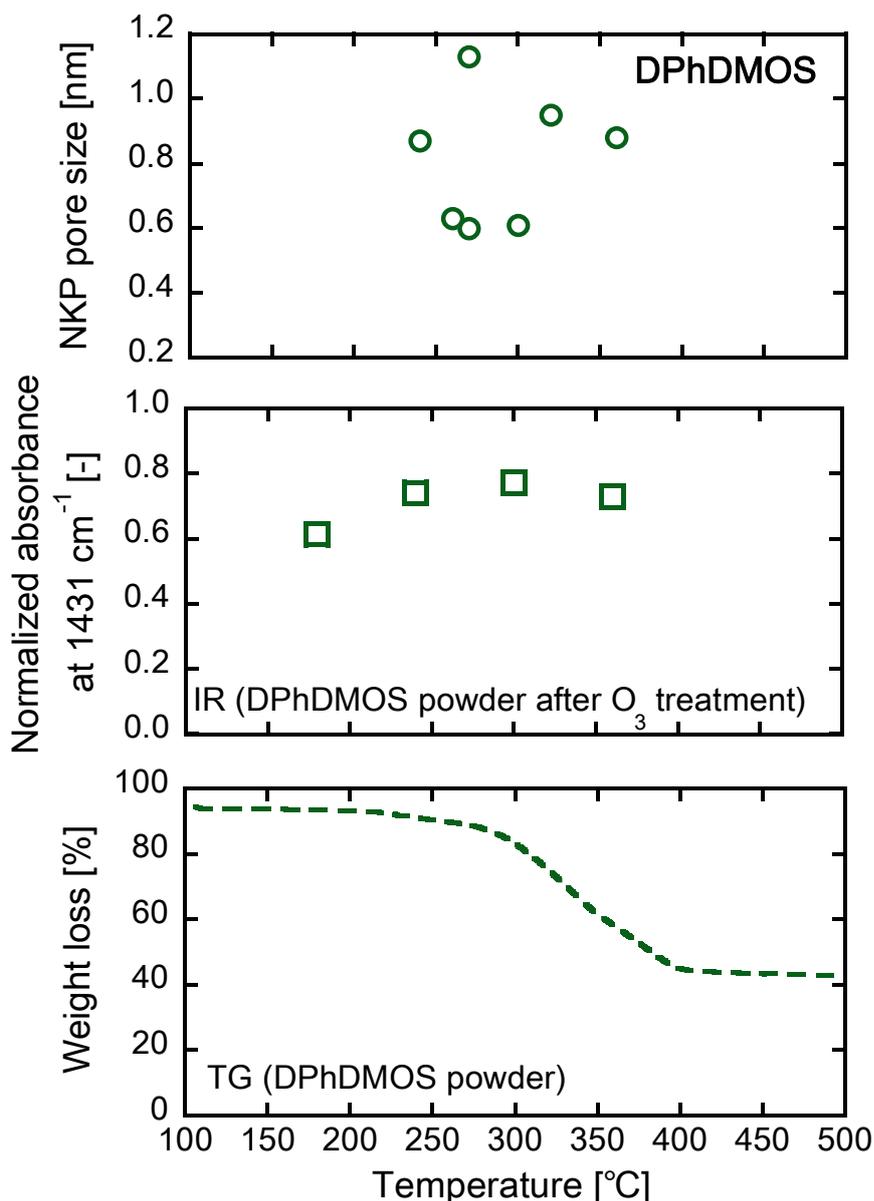


図 3.1.10 DPhDMOS 膜の細孔径とフェニル基の残存量 (TG、FT-IR) の蒸着温度依存性

3.1.3.3 アミノアルキル基系

アミノプロピル基を導入したシリカ源である APrTMOS と APrTEOS、APrMDEOS の NKP 細孔径の蒸着温度依存性と TG 測定を行った。図 3.1.11 に APrTMOS 膜、図 3.1.12 に APrTEOS 膜、図 3.1.13 に APrMDEOS 膜の結果を示す。APrTMOS 膜は蒸着温度 270°C で作製した膜において、NKP 細孔径 0.47 nm が得られた。最大の NKP 細孔径は 360°C で作製した膜で 1.0 nm を示した。蒸着温度 400°C の APrTMOS 膜において 0.48 nm と蒸着温度 360-480°C で得られた他の膜よりも小さな細孔径が得られた。TG 結果と比較すると、蒸着温度 400°C の膜を除くと、熱分解量が増えると NKP 細孔径も大きくなる傾向が見られた。図 3.1.12 より、APrTEOS 膜の NKP 細孔径は 240°C で蒸着させた膜で最大の 1.2 nm が得られた。一方、APrMDEOS 膜は蒸着温度 120°C と 300°C で作製した 2 つの膜において、1.2 nm 以上の細孔が得られた。アミノプロピル基をもつシリカ源は、150°C 以下でも膜化に成功した。しかしながら、細孔径の蒸着温度依存性とシリカ源加水分解粉末の TG 測定に相関がみられなかった。蒸着時のオゾンとアミノプロピル基の反応についての検討が今後必要である。

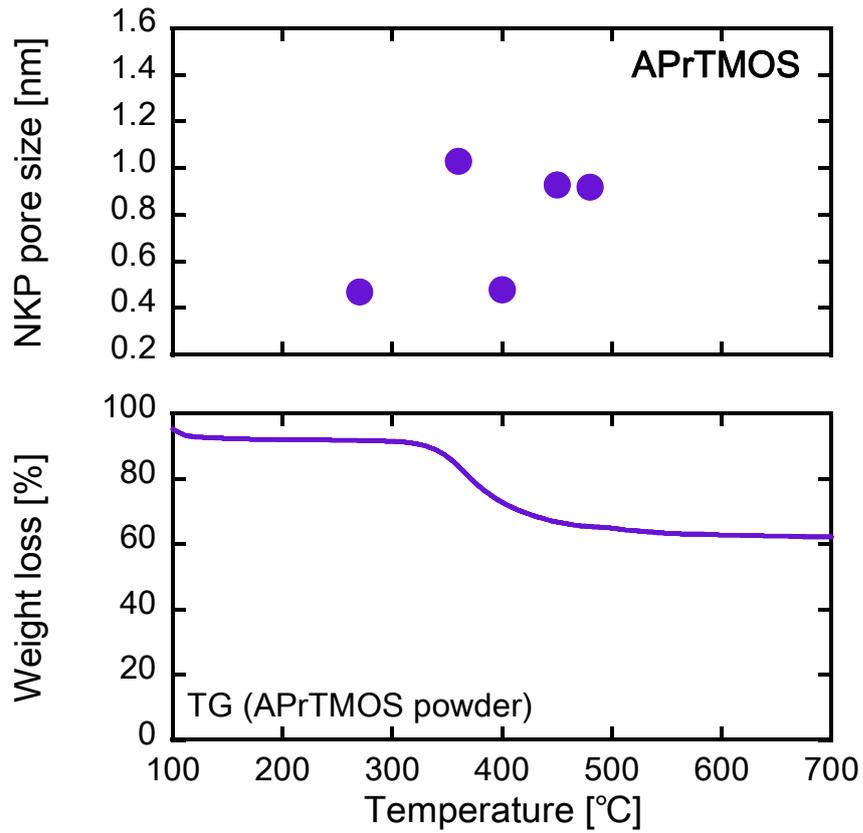


図 3.1.11 APrTMOS 膜の細孔径とアルキル基の残存量 (TG) の温度依存性

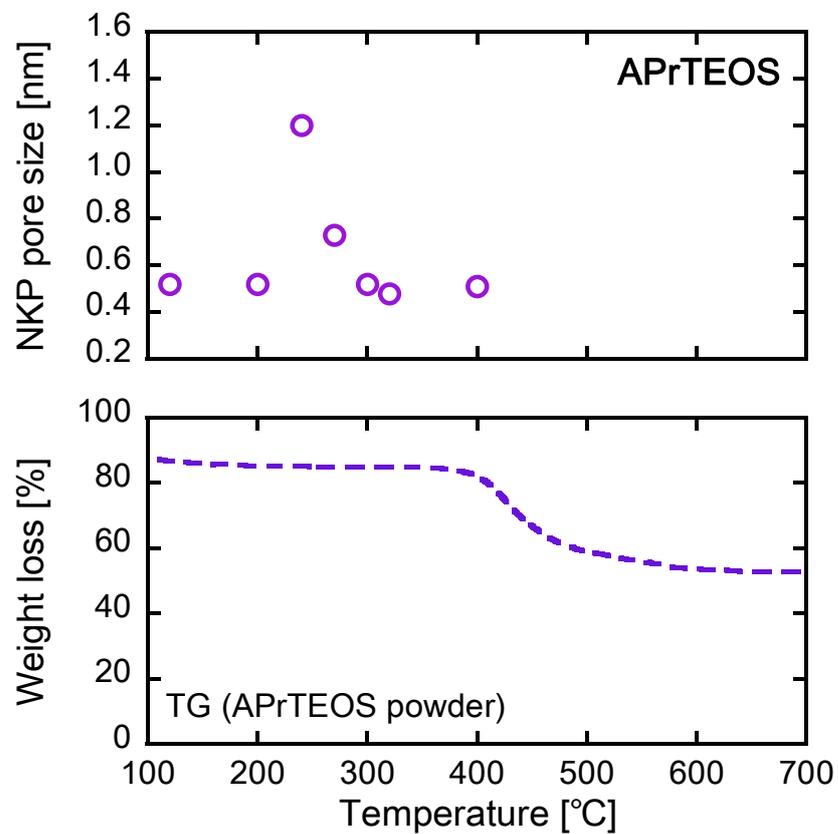


図 3.1.12 APrTEOS 膜の細孔径とアルキル基の残存量 (TG) の温度依存性

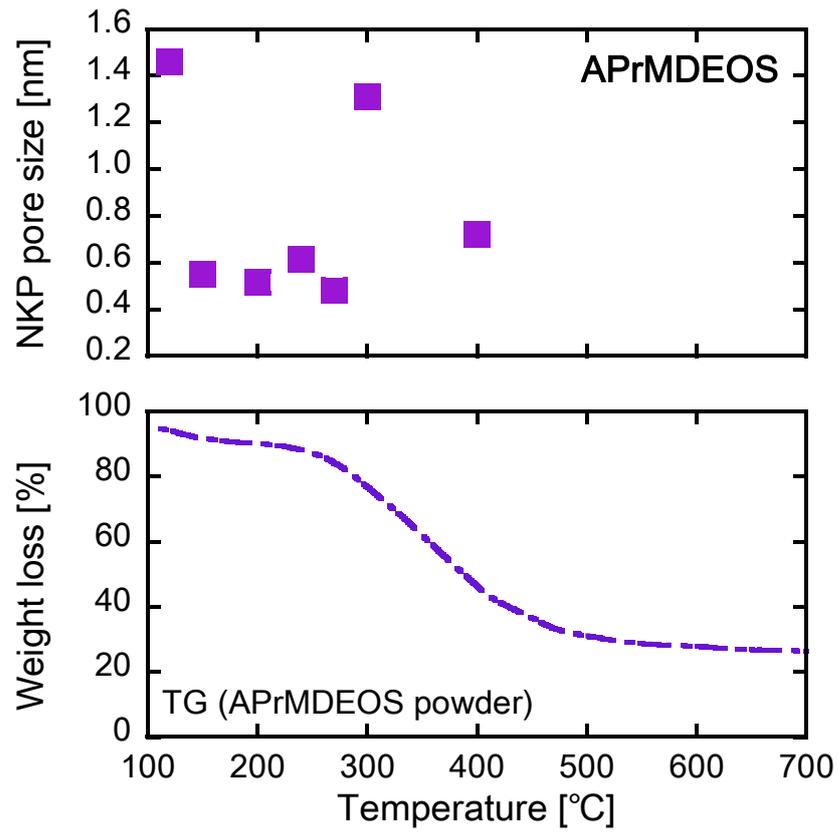


図 3.1.13 APrMDEOS 膜の細孔径とアルキル基の残存量 (TG) の温度依存性

3.1.4 水素透過性

各シリカ複合膜の水素透過性について述べる。図 3.1.14 にアルキル基系およびアミノアルキル基系シリカ複合膜の H_2 透過率と H_2/SF_6 透過率比を示す。アミノプロピル基をもつシリカ複合膜 (APrTMOS 膜、APrTEOS 膜) は、全ての PrTMOS 膜よりも高い H_2 透過率 $7.3\text{-}18\times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ を示した。APrTMOS 膜の中で、最も高い H_2/SF_6 透過率比は 703 であった。この APrTMOS 膜は蒸着温度 270°C で作製し、細孔径 0.47 nm 、 H_2 透過率 $9.4\times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ を示した。APrTEOS 膜の中では、蒸着温度 320°C で作製した膜が H_2 透過率 $9.6\times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ とき、最大 H_2/SF_6 透過率比 2.4×10^4 を得た。この APrTEOS 膜の細孔径は 0.48 nm であった。蒸着温度 270°C で作製した PrTMOS 膜は、 320°C で蒸着した APrTEOS 膜と同程度の H_2/SF_6 透過率比 2.5×10^4 を示した。この PrTMOS 膜は、細孔径 0.47 nm 、 H_2 透過率 $3.3\times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ であった。この 2 つの膜の水素透過率を比較すると、 320°C で蒸着した APrTEOS 膜の方が 270°C で蒸着した PrTMOS 膜よりも 2.9 倍高い。このとき、細孔径の差は 0.01 nm であり、その差は水素分子 (0.28 nm) よりも小さい。膜の細孔径が同じ場合、膜厚が薄く透過抵抗が低いほど透過率は高くなる。したがって、アミノプロピル基をもつシリカ複合膜における水素透過率の向上は、PrTMOS 膜よりも膜厚が薄いことに由来すると推測できる。

次に、PrTMOS 膜と HTMOS 膜について比較する。HTMOS 膜の H_2 透過率は、PrTMOS 膜よりも高い傾向が示された。蒸着温度 450°C で作製した HTMOS 膜の細孔径は 0.48 nm であり、このとき H_2 透過率 $5.6\times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 、 H_2/SF_6 透過率比 2600 と最大値を示した。全ての PrTMOS 膜の中で最大 H_2/SF_6 透過率比は 6.5×10^4 であり、この膜の細孔径は 0.47 nm 、 H_2 透過率は $2.0\times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ であった。 450°C で作製した HTMOS 膜が PrTMOS 膜と比較して H_2 透過率が高い理由は、細孔径が同程度であるため、膜厚が薄いことが原因と考えられる。この薄膜化は、HTMOS 膜の蒸着時間が 15 分と PrTMOS 膜の蒸着時間 90 分よりも短いことに起因すると予想できる。以上、シリカ源別に最大 H_2/SF_6 透過率比を得たシリカ複合膜について述べたが、PrTMOS、HTMOS、APrTMOS、APrTEOS のいずれもシリカ複合膜も細孔径は $0.47\text{-}0.48 \text{ nm}$ であり、 SF_6 サイズ (0.55 nm) よりも小さい細孔径であることが示された。表 3.1.1 に H_2/SF_6 透過率比 10-100 の範囲における各シリカ複合膜の H_2 透過率と細孔径の関係を示す。シリカ源中の有機置換基サイズが PrTMOS < HTMOS < APrTMOS と大きくなるほど、NKP 細孔径も大きくなり、 H_2 透過率が高くなった。表 3.1.1 中のシリカ複合膜は、 SF_6 よりも細孔径が大きいため、 SF_6 が細孔を透過しやすく、 H_2/SF_6 透過率比が 100 以下になったといえる。

図 3.1.15 にフェニル基系シリカ複合膜の H_2 透過率と H_2/SF_6 透過率比を示す。PhTMOS 膜と DPhDMOS 膜の H_2/SF_6 透過率比に対する H_2 透過率は同様の傾向を示し、シリカ源構造中のフェニル基数による違いは確認できなかった。PhTMOS 膜と DPhDMOS 膜の最大 H_2/SF_6 透過率比は各々 7580、8973、細孔径はそれぞれ 0.60 nm 、 0.61 nm であった。アルキル基系とアミノアルキル基系シリカ複合膜と比べ、最大 H_2/SF_6 透過率比は約 10-100 分の 1 である。これはフェニル基系シリカ複合膜の細孔径が大きいためと考えられる。

以上から、シリカ複合膜の有機置換基の種類により、 H_2 透過率が異なることが分かった。また H_2/SF_6 透過率比の大小は、細孔径の大きさに依存していると考えられる。

次節で、気体透過膜の設計として、水素透過率と細孔径の大きさ、および有機置換基の大きさの関係について詳細を述べる。

表 3.1.1 各シリカ複合膜の H₂ 透過率と細孔径 (H₂/SF₆ 透過率比 10-100)

シリカ源	蒸着温度 [°C]	H ₂ 透過率 [10 ⁻⁷ mol m ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹]	NKP 細孔径 [nm]
PrTMOS	180	2.5	0.66
HTMOS	150	8.6	0.75
APrTMOS	360、450、480	10-18	0.92-1.0

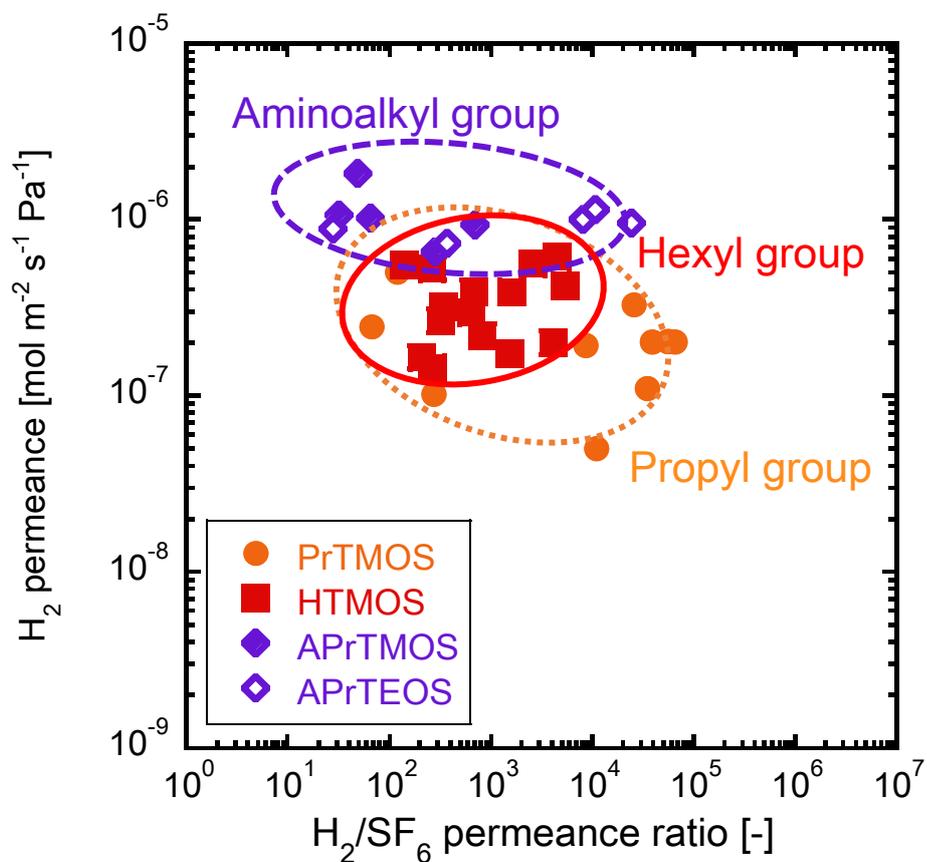


図 3.1.14 アルキル基系シリカ複合膜の水素透過性

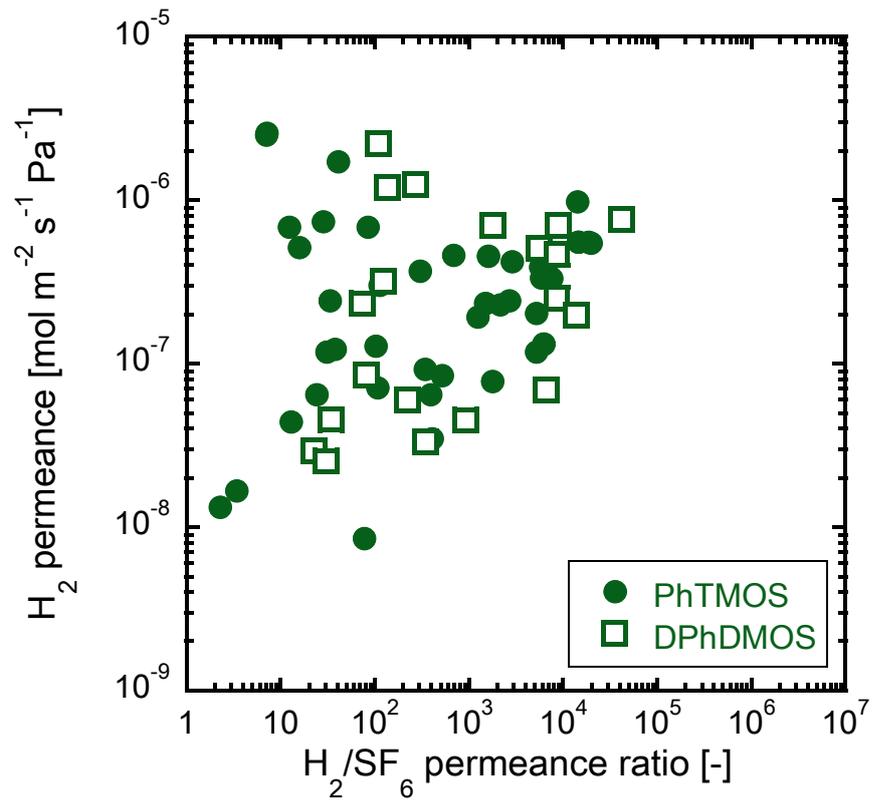


図 3.1.15 フェニル基系シリカ複合膜の水素透過性

3.1.5 モデル細孔径と NKP 細孔径

本節の NKP 細孔径算出に使用したシリカ複合膜は、蒸着温度 270°C、蒸着時間 90 分、酸化剤はオゾンで作製した。ただし、純粋なシリカ膜である TMOS 膜は、蒸着温度 600°C、蒸着時間 5 分、酸化剤は酸素で作製した膜の値を用いた。NKP 細孔径を計算した全てのシリカ複合膜は、 H_2/SF_6 透過率比 100 を超える膜である。モデル細孔径の計算に使用した有機置換基の長さは、次の順に大きくなる。

エチル基 (E) < プロピル基 (Pr) < フェニル基 (Ph) < アミノプロピル基 (APr) < ヘキシル基 (H)

図 3.1.16 にアルキル基のサイズを考慮したモデル細孔径と NKP 細孔径の関係を示す。図中の直線は、モデル細孔径と NKP 細孔径が等しくなる点を表す。横軸の有機置換基の大きさを考慮したモデル細孔径に注目すると、アルキル基をもつシリカ複合膜 (ETMOS、PrTMOS、HTMOS) はアルキル基の炭素数が増えるほど、大きな細孔径が得られると計算できた。また、シリカ源の構造中に有機置換基を 2 つ置換した DPhDMOS と APrMDEOS は、置換数が 1 つのシリカ源よりも、それぞれモデル細孔径は大きくなった。ここで、実験で得られた気体透過率から計算した NKP 細孔径とモデル細孔径の関係について述べる。モデル細孔径が大きくなるほど、NKP 細孔径も拡大していることから、シリカ源に導入した有機置換基のサイズは、シリカ複合膜の細孔径の決定に影響を与えていることがわかる。しかし、アルキル基を導入した 3 つのシリカ複合膜に着目すると、どの膜も NKP 細孔径は約 4Å (0.4 nm) であり、大きな違いは見られなかった。また、炭素数 6 つのヘキシル基をもつ HTMOS 膜とフェニル基を 2 つもつ DPhDMOS 膜の NKP 細孔径は、モデル細孔径の値との差は 4~10Å (0.4~1 nm) と他のシリカ複合膜よりも大きかった。これは、全ての有機置換基を球形で評価しているため、ヘキシル基のように炭素数が長くなった場合、実際の分子サイズよりも大きく評価されていることが原因と考えられる

以上より、モデル細孔径のような単純な 2 次元のモデルでも、シリカ複合膜の大きさのある程度予想できることが分かった。今後、このモデル細孔径の精度を上げるために、有機置換基の大きさを実サイズに近い値で評価することや Si 原子および酸素原子の配置等更なる検討が必要である。

次に、シリカ源に導入した有機置換基の種類に注目し、NKP 細孔径と H_2 透過率の関係について検討した。図 3.1.17 に水素透過率と NKP 細孔径の関係を示す。NKP 細孔径が大きくなるに伴い、 H_2 透過率が増加する傾向が確認できる。有機置換基の種類で分類すると、純粋なシリカ膜である TMOS 膜の H_2 透過率と比べ、アルキル基、フェニル基、アミノプロピル基をもつシリカ複合膜の H_2 透過率は高かった。特に APrTMOS 膜の H_2 透過率は、TMOS 膜より 21 倍高かった。流速がハーゲンポアズイユ式に従うと仮定し、一定面積に存在する細孔数が同じとすると、細孔径が拡大するほど、透過率は上昇する。したがって、有機置換基を導入したシリカ複合膜は、純粋なシリカ膜より細孔径を拡大できたため、水素透過率が向上したといえる。そして製膜前に H_2 透過率を推測できる指針として、有機置換基のサイズは重要なファクターといえる。

次に有機置換基の種類と H_2 透過率について述べる。アルキル基系シリカ複合膜の H_2 透過率は $1.4\text{--}2.2 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 、フェニル基系シリカ複合膜の H_2 透過率は $2.3\text{--}3.4 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 、アミノアルキル基系シリカ複合膜の H_2 透過率は $1.2\text{--}12 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ であった。NKP 細孔径の小さなアルキル基系シリカ複合膜の H_2 透過率は、フェニル基系およびアミノアルキル基系シリカ複合膜より低かった。フェニル基系シリカ複合膜の細孔径は、APrMDEOS 膜を除くアミノアルキル基系シリカ複合膜の細孔径よりも最大 0.1 nm 大きい、 H_2 透過率は約 3 分の 1 であった。この理由として、シリカ源の分解・蒸着速度の違いにより、各シリカ複合膜の膜厚がそれぞれ異なり、 H_2 分子の透過性に影響を与えている

可能性がある。今後、シリカ複合膜の膜厚について考慮した透過性の検討は必要である。

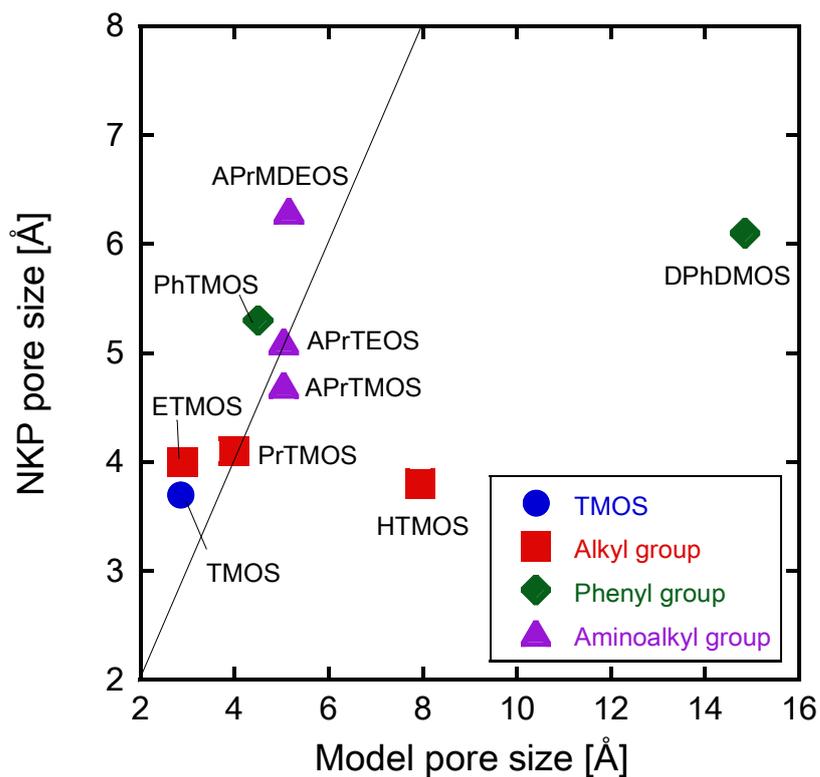


図 3.1.16 有機置換基の種類で比較したモデル細孔径と NKP 細孔径の関係

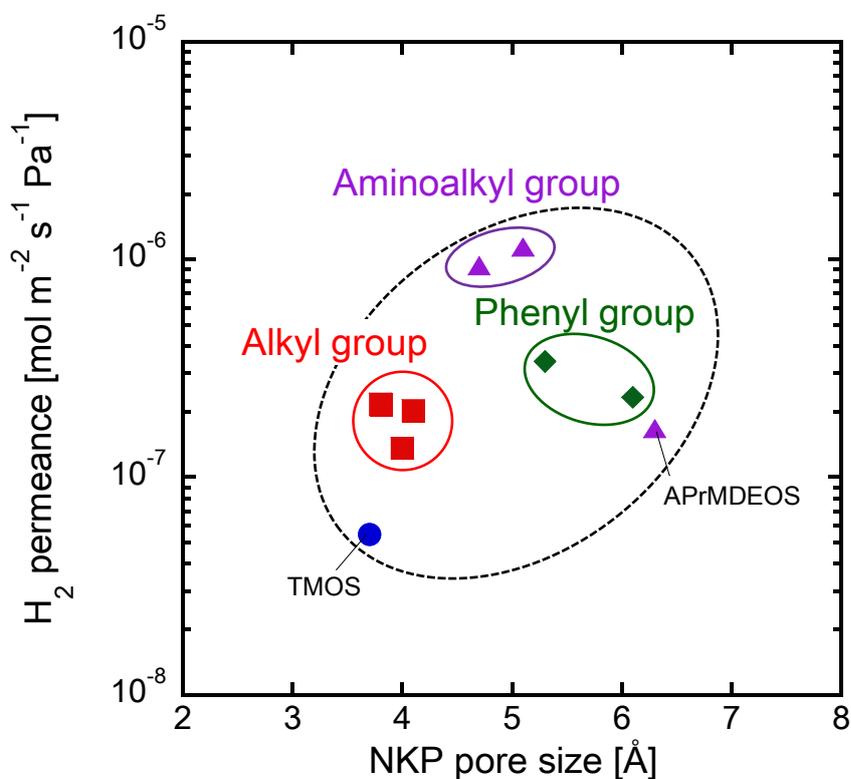


図 3.1.17 水素透過率と NKP 細孔径の関係

3.1.6 気体透過性から評価した細孔径まとめ

7種類有機置換基の異なるシリカ複合膜の細孔径制御可能範囲を図 3.1.18 にまとめた。蒸着温度 270°Cではシリカ複合膜上に有機置換基が残存している。一方、細孔径が最大となる蒸着温度は、有機置換基が熱分解により焼失する高温蒸着（400°C以上）もしくはオゾンの影響で有機置換基が分解する低温蒸着（200°C以下）である。アルキル基、フェニル基、アミノプロピル基の順に最大・最小細孔径の差が大きくなり、シリカ複合膜の細孔径を制御可能な範囲が拡大した。

シリカ源の構造中に有機置換基を2つもつシリカ複合膜は、有機置換基が1つのシリカ源で作製したシリカ複合膜より大きい細孔径が得られた。

アルキル基およびフェニル基をもつシリカ源において、細孔径が最大になる蒸着温度は、TG 結果より熱分解が終わる温度と良好に一致した。シリカ源の種類と有機置換基の残存量を制御することで、分離する対象のサイズに適したシリカ複合膜の作製ができるといえる。

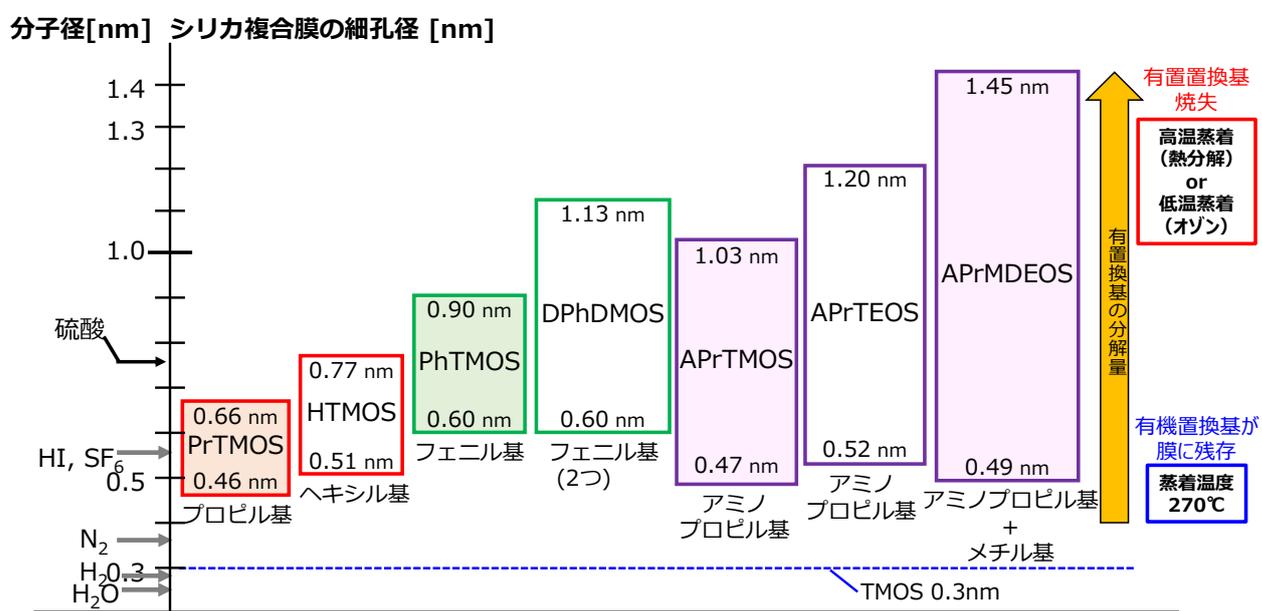


図 3.1.18 有機置換基の異なる 7 種類のシリカ源の細孔径制御範囲まとめ

3.2 液体透過試験結果

3.2.1 分画分子量による細孔径の評価

中性分子（分子量 46-972）の水溶液を用いて液体透過性を測定し、分画分子量を求めることで、液体分離に有効な細孔径の大きさを評価した。**表 3.2.1** に評価した 3 つのシリカ複合膜の蒸着温度、NKP 細孔径、分画分子量を示す。**表 3.2.1** 中の分画分子量 1000 以上とは、本実験で使用した分子量 180-972 の範囲において、阻止率 90%以上を示さなかったことを意味する。蒸着温度 270°C で作製した PrTMOS 膜と PhTMOS 膜は、NKP 細孔径がそれぞれ 0.42、0.55 nm であり、第 3 章 3.3 章で述べたように細孔径はフェニル基をもつ PhTMOS 膜の方が大きかった。これらの膜の分画分子量は 1000 以上であった。一方、320°C で作製した PhTMOS 膜は NKP 細孔径が 0.90 nm と上記 2 つの膜より大きい、分画分子量 954 を示した。**図 3.2.1** にシリカ複合膜の分画分子量曲線を示す。中性分子の分子量が 46-972 の間では、320°C で蒸着した PhTMOS 膜のみ、90%を超える中性分子の阻止率が得られ、この PhTMOS 膜の分画分子量は 954 と分かった。**表 3.2.1** より、NKP 細孔径は小さな順に 270°C で蒸着した PrTMOS 膜、270°C で蒸着した PhTMOS 膜、320°C で蒸着した PhTMOS 膜であった。中性分子は荷電をもたないため、分離機構は分子ふるい機構と考えられる。細孔径が小さいほど、小さな分画分子量が得られると推測していたが、細孔径 0.9 nm の PhTMOS 膜（蒸着温 320°C）が一番小さな分画分子量を得た。**図 3.2.3** に各中性分子のストークス径に対する各阻止率を示す。蒸着温度 320°C で作製した PhTMOS 膜は阻止率 90%を示した α -シクロデキストリンの大きさ、1.8 nm よりも小さい細孔をもつといえる。

この液体透過性から推測した細孔径と気体透過性から評価した細孔径（NKP 細孔径）はサイズに差が生じた。この原因として今回使用した NKP 細孔径は、細孔径分布が小さいと仮定していることが挙げられる。シリカ複合膜に細孔径分布がある場合、シリカネットワーク由来の小さな細孔と有機置換基により拡大した細孔が共存していると考えられる。NKP 法は SF₆ サイズ付近の小さい細孔を評価しやすく、液体透過では大きな中性分子が通りやすい大きい細孔している可能性がある。

以下、320°C で蒸着した PhTMOS 膜に着目する。**図 3.2.3** の高分子ナノろ過膜の分画分子量曲線と比較すると、320°C で蒸着した PhTMOS 膜は分画分子量 954 であるが、エタノールとグルコースの阻止率の差が 40%あり、高分子ナノろ過膜の PA1 膜と PA2 膜と同様の挙動を示している。ここで、**図 3.2.2** にシリカ複合膜の各分子のストークス径と阻止率の関係を示す。この図の傾きから、320°C で蒸着した PhTMOS 膜はグルコースのサイズよりも小さな 0.6 nm 程度の細孔径をもつと推測できる。

図 3.2.3 に高分子ナノろ過膜の分画分子量曲線を示す。高分子ナノろ過膜は、いずれも市販のポリアミド（polyamide、PA）膜とポリピペラジンアミド（poly(piperazine-amide)、PPA）膜を用いた。高分子ナノろ過膜の詳細は（**表 2.2.3**）に示した。全ての高分子ナノろ過膜は公称分画分子量と実験値が一致し、分画分子量の測定法に問題はないといえる。

表 3.2.1 シリカ複合膜の NKP 細孔径と分画分子量

シリカ源	蒸着温度	NKP 細孔径	分画分子量 (実験値)
PrTMOS	270°C	0.42 nm	1000 以上
PhTMOS	270°C	0.55 nm	1000 以上
PhTMOS	320°C	0.90 nm	954

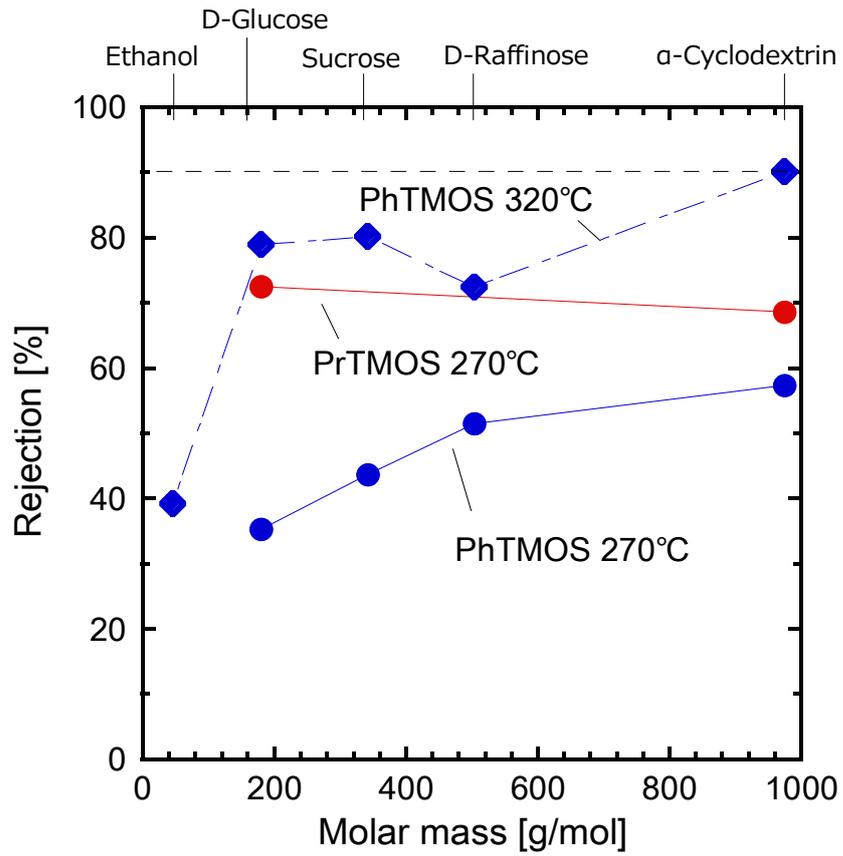


図 3.2.1 シリカ複合膜の分画分子量曲線

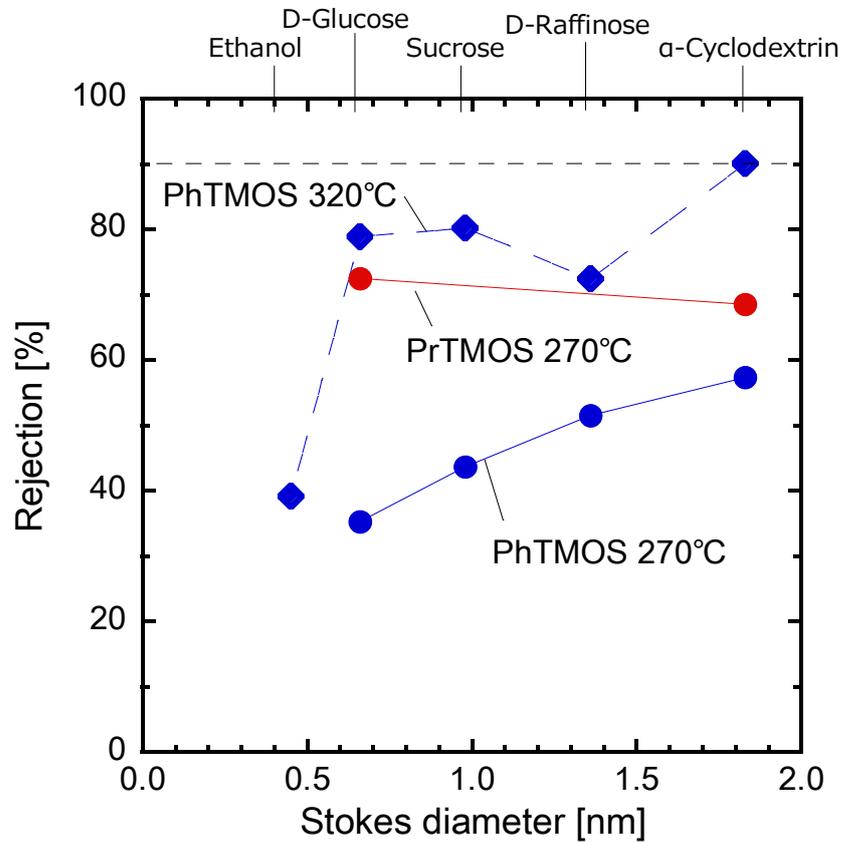


図 3.2.2 シリカ複合膜の中性分子阻止率とストークス径の関係

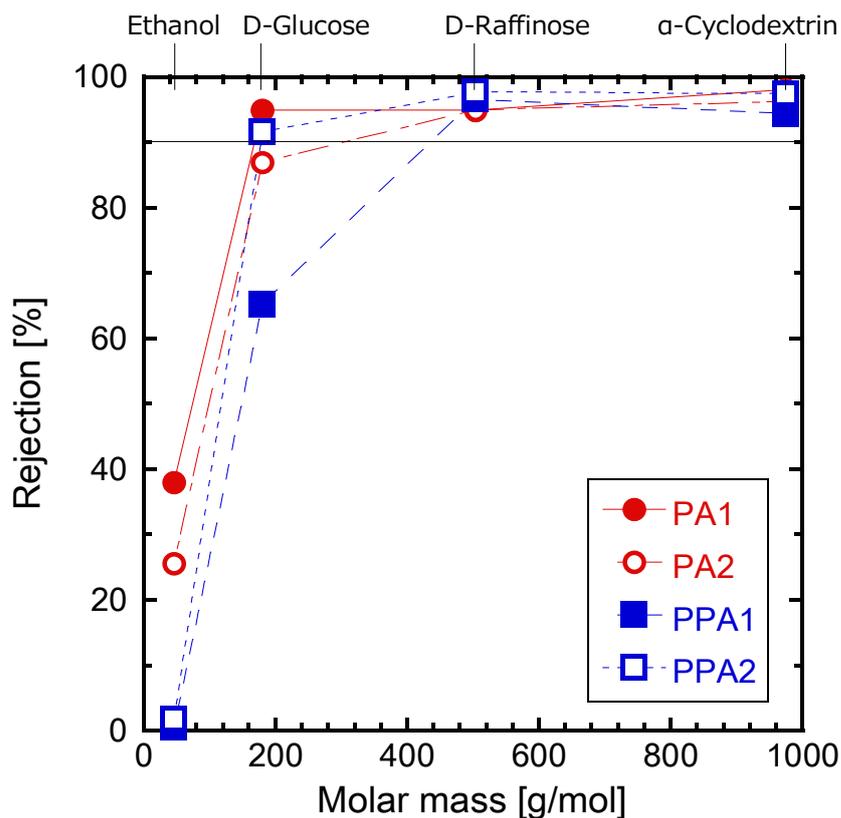


図 3.2.3 高分子ナノろ過膜の分画分子量曲線

3.2.2 荷電の影響の評価

図 3.2.4 に 270°C で蒸着した PhTMOS 膜の中性分子と NaCl および H₂SO₄ 阻止率とストークス径の関係を示す。この PhTMOS 膜の中性分子の阻止率は最大で 58% であったが、イオン性の物質（電解質）である Na⁺（NaCl）および H₂SO₄ 阻止率は共に 80% を超えた。ストークス径が小さなイオンの阻止率が、全ての中性分子の阻止率よりも高いことから、PhTMOS 膜のイオン分離には膜表面の荷電が影響していることが示唆された。

次に、蒸着温度 320°C の PhTMOS 膜のイオン分離における荷電の影響を調査するため、6 種類のイオンを使用し、単成分イオン透水試験を行った。図 3.2.5 にイオンの分子量と阻止率の関係を示した。分子量 90~180 のイオン阻止率は 85±3%、分子量 80 以下の NaCl と KCl 阻止率は約 56% であった。ここで、蒸着温度 320°C の PhTMOS 膜のイオン分離に有効な細孔径を考察するため、陽イオン半径に基づいてイオン阻止率を整理した（図 3.2.6）。このとき、各種イオン透過試験において水透過流束は 0.10-0.18 kg m⁻² h⁻¹ を示し、水透過流束に大きな変化がないことから、試験中に膜性能は劣化していない。なお、図 3.2.6 で評価した陰イオンの水和径は塩化物イオン（Cl⁻, 0.68 nm）、硫酸イオン（SO₄²⁻, 0.76 nm）である。

まず、対の陰イオンが Cl⁻ である 3 種類の電解質の阻止率に注目する。NaCl 阻止率は 56.4%、KCl 阻止率は 58.6%、MgCl₂ 阻止率は 82.8% であり、MgCl₂ 阻止率が最も高かった。第 1 章 1.4.2.2 節で述べた負電荷ナノろ過膜のイオン分離の挙動（図 1.4.6）より、陰イオンに Cl⁻ をもつ電解質阻止率の大小を比較すると KCl > NaCl > CaCl₂ > MgCl₂ であった。一価の陰イオンを 2 つもつ電解質の阻止率は、一価の陽イオンと陰イオンをもつ電解質の阻止率よりも低く、蒸着温度 320°C の PhTMOS 膜の各種イオン阻止率

の挙動と一般的な高分子の負荷電膜と異なった。ここで、PhTMOS 膜の電解質阻止率が $\text{MgCl}_2 > \text{KCl} > \text{NaCl}$ の順番になった理由として、陽イオン水和径の大きさが影響していると考えられる。各陽イオンの水和径は、 K^+ は 0.67 nm、 Na^+ は 0.72 nm、 Mg^{2+} の水和径は 0.86 nm である。この PhTMOS 膜の細孔径は 0.90 nm であり、 Mg^{2+} のサイズと近い。このことから、蒸着温度 320°Cの PhTMOS 膜において高い MgCl_2 阻止率が得られたのは、 Mg^{2+} 水和径に起因する、分子ふるい効果が荷電による分離よりも影響が大きかったためと推測した。

次に、対の陰イオンが SO_4^{2-} である 3 種類の電解質の阻止率に注目する。 Na_2SO_4 阻止率は 82.8%、 K_2SO_4 阻止率 84.1%、 MgSO_4 阻止率 88.3%であった。一般的な高分子ナノろ過膜の SO_4^{2-} をもつ電解質阻止率の大小は、 $\text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{MgSO}_4$ である。PhTMOS 膜の SO_4^{2-} をもつ電解質阻止率の大小は、 $\text{MgSO}_4 > \text{K}_2\text{SO}_4 > \text{Na}_2\text{SO}_4$ であった。対イオンが Cl^- の電解質の阻止率と同様に、 Mg^{2+} をもつ電解質は他の阻止率よりも高かった。したがって、この高いイオン阻止率は分子ふるい効果の影響と考えられる。

陰イオンの阻止率を比較すると、全ての SO_4^{2-} をもつ電解質阻止率の方が Cl^- をもつ電解質の阻止率より高かった。これより、PhTMOS 膜は 1 価と 2 価の陰イオンを分離でき、膜表面は負電荷を帯びているといえる。

PhTMOS 膜の蒸着温度による膜性能の違いについて述べる。**表 3.2.2** に PhTMOS を蒸着温度 270°Cで作製した膜と蒸着温度 320°Cで作製した膜の NKP 細孔径および NaCl 、 H_2SO_4 、グルコースの阻止率を示す。蒸着温度 270°Cの膜は、 NaCl 阻止率は 81%とグルコースの阻止率よりも高い値が得られた。一方、蒸着温度 320°Cの膜は NaCl 阻止率 56%とグルコース阻止率より低かった。蒸着温度が異なるとフェニル基の熱分解量が変わり、細孔径が変わることは第 3 章 3.1 節で述べた。以上から、PhTMOS 膜を利用した際のイオンの分離機構は、フェニル基が膜上に多く残存すると考えられる蒸着温度 270°Cの膜は荷電の影響が大きく、膜上のフェニル基が蒸着温度 320°Cの膜は細孔径による分子ふるい効果の影響が大きいことが示唆された。

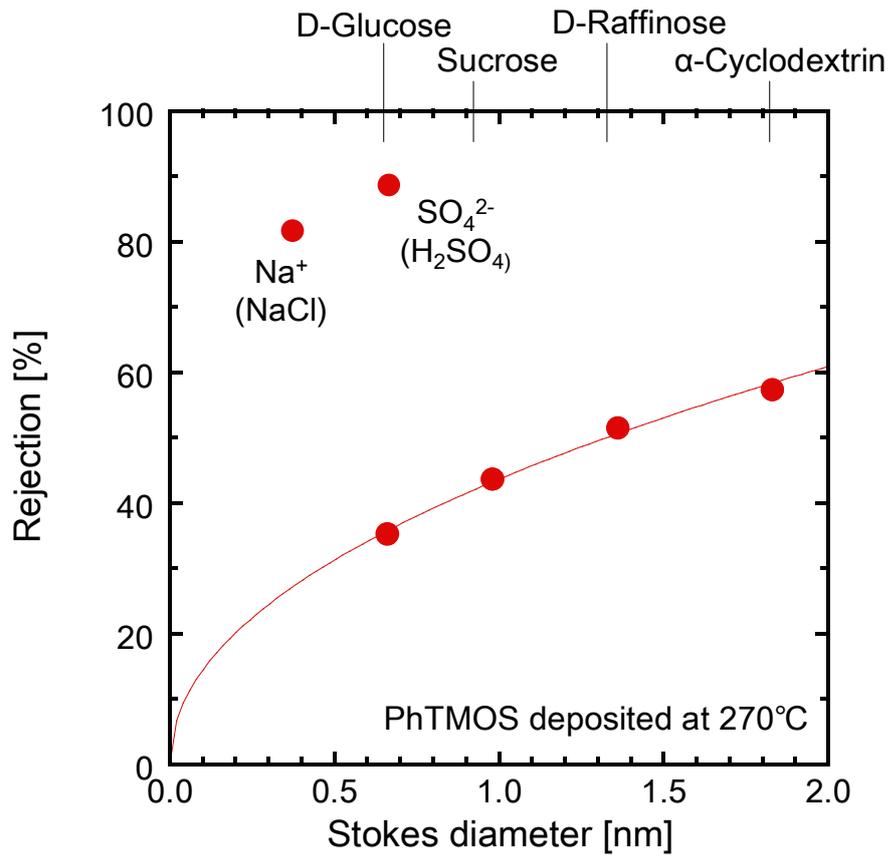


図 3.2.4 各中性分子・イオン阻止率とストークス径の関係 (PhTMOS 270°C蒸着)

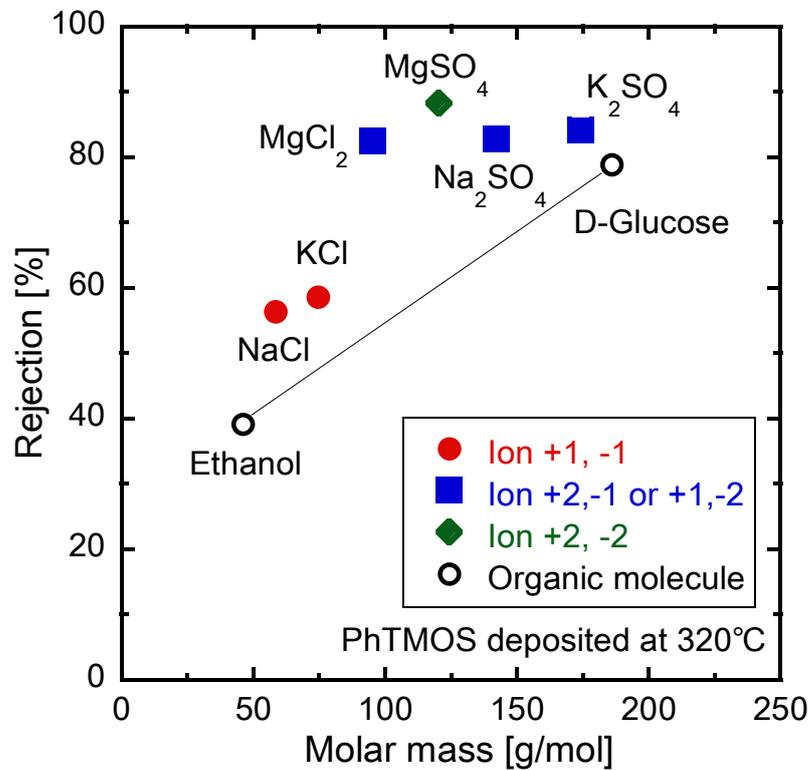


図 3.2.5 各中性分子・イオン阻止率と分子量の関係 (PhTMOS 320°C蒸着)

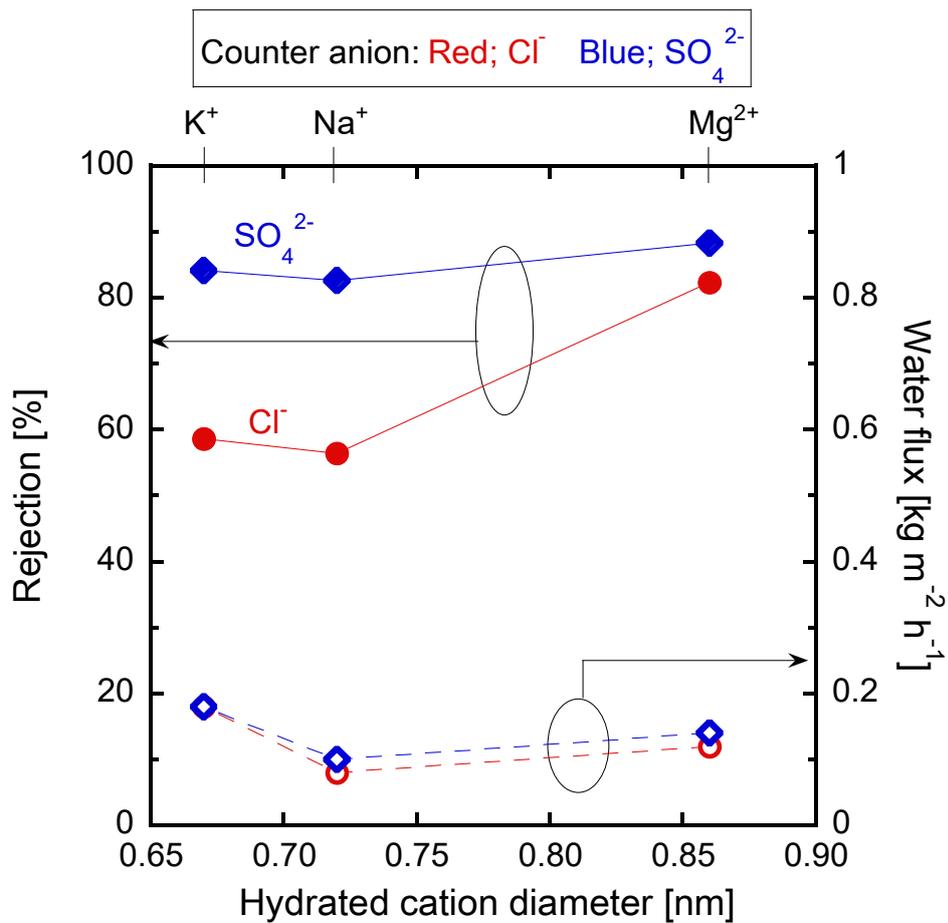


図 3.2.6 陽イオン半径とイオン分離性能の関係 (PhTMOS 320°C蒸着)

表 3.2.2 蒸着温度の異なる PhTMOS 膜の NaCl とグルコース阻止率

	PhTMOS 270°C蒸着	PhTMOS 320°C蒸着	溶質の分子量
NaCl 阻止率	81.0%	56.4%	58.4
グルコース阻止率	58.0%	78.9%	180

3.2.3 透過メカニズムーまとめ

気体透過試験から NKP 細孔径が評価できる膜は、中性分子の阻止率 40%が得られ、液体分離に応用できることが示された。またどのシリカ複合膜も、中性分子の阻止率とストークス径の関係から、NKP 細孔径よりも大きな細孔をもち、細孔径分布が広いといえる。

PhTMOS 膜において、シリカ膜表面のフェニル基は水溶液中で荷電を帯び、フェニル基の量が多いほど分子ふるい効果よりも荷電の影響でイオンを分離できる可能性が示唆された。このとき、シリカ表面はシラノール基由来の負荷電を帯び、フェニル基はπ電子をもつため負荷電であると考えられる。これより、フェニル基が残存している温度域で製膜することで、イオン分離性能の高い膜が作製できると推測できる。

3.3 本章のまとめ

3.1 節ではシリカ複合膜の気体透過性から細孔径を評価、3.2 節では液体透過性について議論した。図 3.3.1 に水素/水透過率比と NKP 細孔径の関係、図 3.3.2 に水透過率と SF₆ 透過率の関係を示す。気体の水素透過率は透過温度 270°C、水透過率は室温の NaCl 逆浸透試験の水透過流束から算出した。水素/水透過率比が高いほど、液体の水に比べて水素が膜を透過しやすいことを表す。図 3.3.1 より、NKP 細孔径が 0.6 nm より小さい場合、水素/水透過率比は 100-1000 のシリカ複合膜が多かった。図 3.3.2 から、気体の SF₆ 透過率が上昇するとともに、水透過率も増加した。以上より、液体分離で水透過性の高いシリカ複合膜を得るためには、SF₆ 透過率が高く、細孔径は 0.6 nm 以上が良いと考えられる。

シリカ源に導入した有機置換基サイズとシリカ複合膜の細孔径の関係を明らかにするために、気体透過性能から細孔径を評価した。その結果、有機置換基のサイズから予測した細孔径と気体透過試験から求めた細孔径は正の相関が得られた。さらに気体透過試験から求めた細孔径が大きいほど、水素透過率も高くなることから、シリカ源に導入した有機置換基のサイズから製膜後の水素透過率を予測できる可能性を見出した。

有機置換基の分解量は細孔のサイズ決定に影響しており、特にアルキル基もしくはフェニル基をもつシリカ複合膜において、シリカ源加水分解粉末を利用した有機置換基の熱分解挙動の傾向と一致した。しかしながら、アミノプロピル基の熱分解挙動と細孔径の関係は不明瞭である。

各シリカ複合膜の細孔制御可能範囲が明らかになり、今後新たな分離対象のサイズから適したシリカ源と蒸着条件の選出に貢献が期待できる。

シリカ複合膜の液体分離において、中性分子阻止率とストークス径の関係から得られた細孔は 0.6-1.8 nm であり、気体透過試験から得られた細孔径 0.6-0.9 nm よりも大きかった。気体分離と液体分離で有効な細孔径が異なることから、シリカ複合膜の細孔径分布は広いことが示唆された。

各シリカ複合膜の中性分子とイオンの阻止率を比較することで、荷電が分離に影響を与えていることが分かった。PhTMOS 膜において、フェニル基が残存している温度域で製膜することで、最適な細孔径と膜表面の荷電を利用したイオン分離ができる膜の作製が可能であると推測できる。

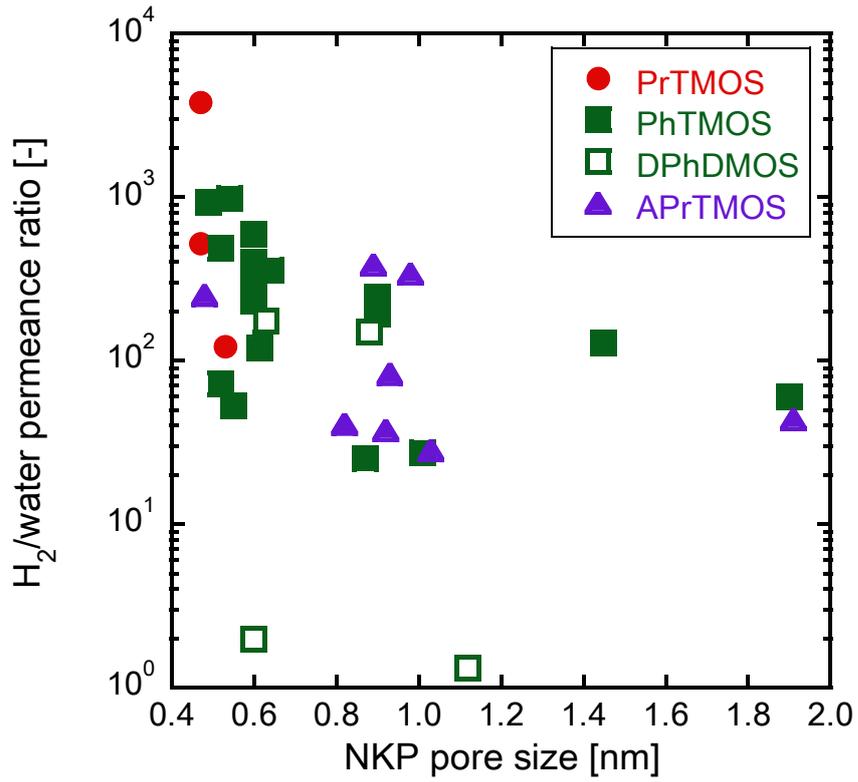


図 3.3.1 水素/水透過率比と気体透過試験から求めた細孔径の関係

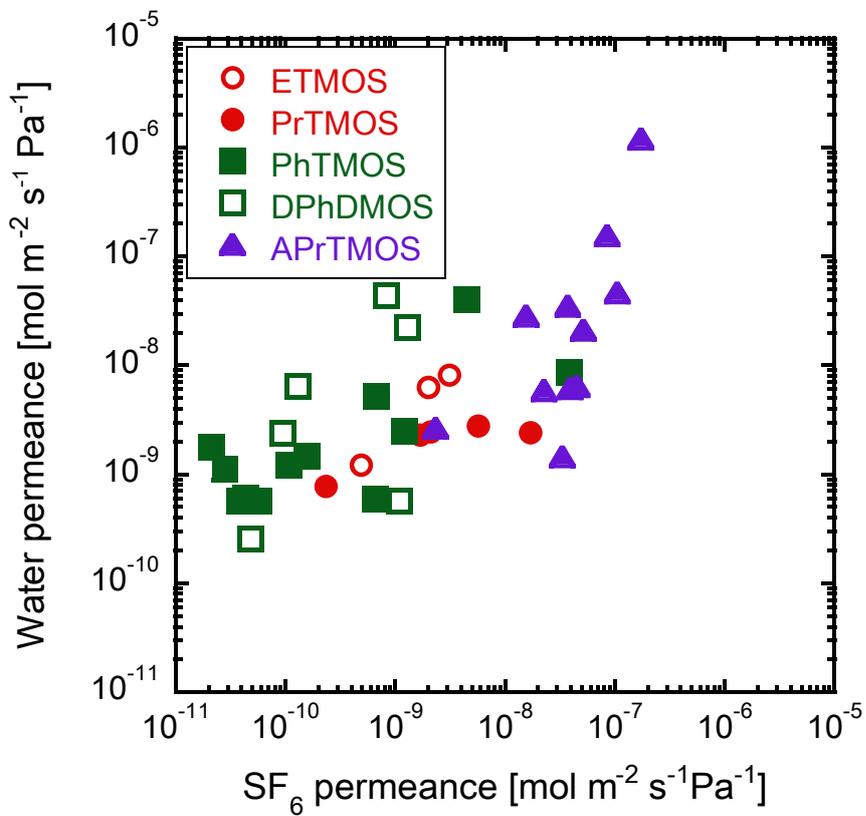


図 3.3.2 各シリカ複合膜の水透過率と SF_6 透過率の関係

第4章 気体分離膜の開発

4.1 水素透過試験

本章では、シリカ複合膜の応用として水素分離、炭化水素分離、ヨウ化水素分離を目指す。まず、 H_2/SF_6 透過率比を調査し、水素透過率と分離性能の高いシリカ複合膜の製膜条件を見つけ、水素および炭化水素やヨウ化水素の透過試験を行った。

4.1.1 H_2/SF_6 系

4.1.1.1 H_2 透過率と H_2/SF_6 透過率比

水素と炭化水素 (0.38-0.51 nm)、ヨウ化水素 (HI, 0.44 nm) の分離指標として H_2/SF_6 透過率比を利用した。図 4.1.1 にアルキル基をもつ PrTMOS 膜と HTMOS 膜の H_2 透過率と H_2/SF_6 透過率比の関係を示す。PrTMOS 膜と HTMOS 膜ともに H_2/SF_6 透過率比 100 以上が得られた。最大 H_2 透過率は HTMOS 膜の $2.1 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ であり、このとき H_2/SF_6 透過率比は 5.8×10^6 を得た。この膜の細孔径は 0.48 nm であり、膜の高い H_2 透過率と分離対象の分子サイズから水素/炭化水素系および水素/ヨウ化水素系、炭化水素系に適用が期待できる。また同程度の H_2/SF_6 透過率比をもつ PrTMOS 膜と HTMOS 膜の H_2 透過率に着目すると、HTMOS 膜の H_2 透過率の方が、PrTMOS 膜よりも高いものが多い。これは HTMOS 膜のヘキシル基がプロピル基よりも炭素 3 つ分大きく、第 3 章 3.1.3.1 節で示したように HTMOS 膜の NKP 細孔径が PrTMOS 膜の細孔径よりも大きいことに由来する。

次に、図 4.1.2 にフェニル基をもつ PhTMOS 膜と DPhDMOS 膜の H_2 透過率と H_2/SF_6 透過率比の関係を示す。PhTMOS 膜と DPhDMOS 膜の H_2 透過率と H_2/SF_6 透過率比の分布は似ており、シリカ源に導入したフェニル基の数による H_2 透過率向上への影響は小さいといえる。PhTMOS 膜において、最大 H_2/SF_6 透過率比は 1.9×10^4 であり、細孔径は 0.63 nm、 H_2 透過率 $5.6 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ であった。一方、DPhDMOS 膜の中で、最大 H_2/SF_6 透過率比は 4.2×10^4 を得た。このとき、細孔径は 0.48 nm、 H_2 透過率 $7.7 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ を示した。第 3 章 3.1.3 節で述べた蒸着温度 240°C 以上で作製した DPhDMOS 膜の細孔径よりも、この DPhDMOS 膜の細孔径は小さかった。この DPhDMOS 膜の蒸着温度は 180°C であり、試行回数が少ないため、再現性は不明瞭であるが高 H_2/SF_6 透過率比を得た。

図 4.1.3 に、アミノアルキル基系シリカ複合膜 (APrTMOS 膜、APrTEOS 膜、APrMDEOS 膜) の H_2 透過率と H_2/SF_6 透過率比の関係を示す。APrTMOS 膜において、蒸着温度 270°C のとき、最大 H_2/SF_6 透過率比 700 を得た。このとき、細孔径は 0.47 nm、 H_2 透過率 $9.4 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ であった。また APrTMOS 膜の中で、最も高い H_2 透過率は $2.7 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ であり、蒸着温度 400°C、細孔径は 0.82 nm、 H_2/SF_6 透過率比は 314 を示した。蒸着温度が高い膜の方が、膜上の有機置換基が分解し、細孔径は大きくなり、 H_2 透過率は向上したが、 H_2/SF_6 透過率比は低下した。APrTEOS 膜において、蒸着温度 320°C で作製した膜は最大 H_2/SF_6 透過率比 2.4×10^4 を示し、細孔径 0.48 nm、 H_2 透過率 $9.6 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ であった。APrMDEOS 膜では、蒸着温度 270°C のとき、最大 H_2/SF_6 透過率比 2.2×10^4 を示し、細孔径 0.48 nm、 H_2 透過率 $3.8 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ であった。図 4.1.3 より、アミノアルキル基系シリカ複合膜の中では、APrTEOS 膜が最も H_2 透過率と H_2/SF_6 透過率比が高く、水素分離に適していると考えられる。

以上より、各シリカ複合膜で最大 H_2/SF_6 透過率比を示した膜の水素透過率を比較すると、 H_2 透過率が高い順にアルキル基系 > アミノプロピル基系 > フェニル基系となった。また、PhTMOS 膜を除くシリカ複合膜において、高 H_2/SF_6 透過率を示した膜の細孔径は 0.47-0.48 nm であった。この細孔径は SF_6 の分子径 (0.55 nm) よりも小さいため、高い水素分離性が得られたといえる。したがって、水素/炭化水素

系や水素/ヨウ化水素系には、 H_2 透過率が $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 高く、 H_2/SF_6 透過率比 100 以上と高い HTMOS 膜とアミノプロピル基系シリカ複合膜が適していると推測できる。また、炭化水素系（エチレン/エタン系、プロピレン/プロパン系）には、炭化水素同士の分子径の差が小さいため、分子径のサイズに近い細孔径を得るため、 H_2/SF_6 透過率比が高い様々なシリカ複合膜で検討する。

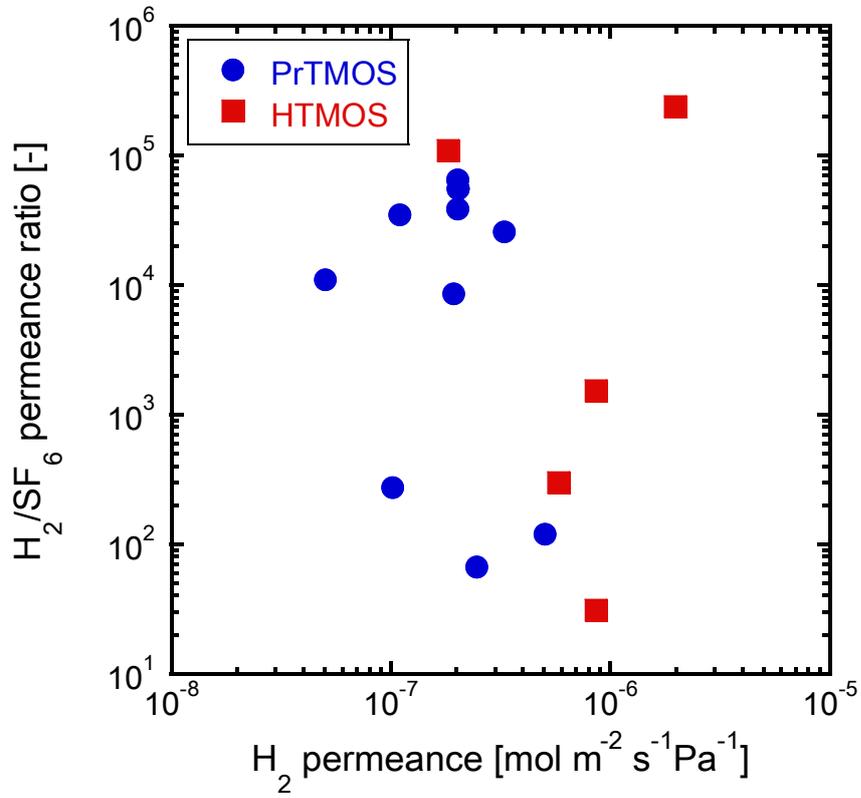


図 4.1.1 PrTMOS 膜と HTMOS 膜の H_2 透過率と H_2/SF_6 透過率比の関係

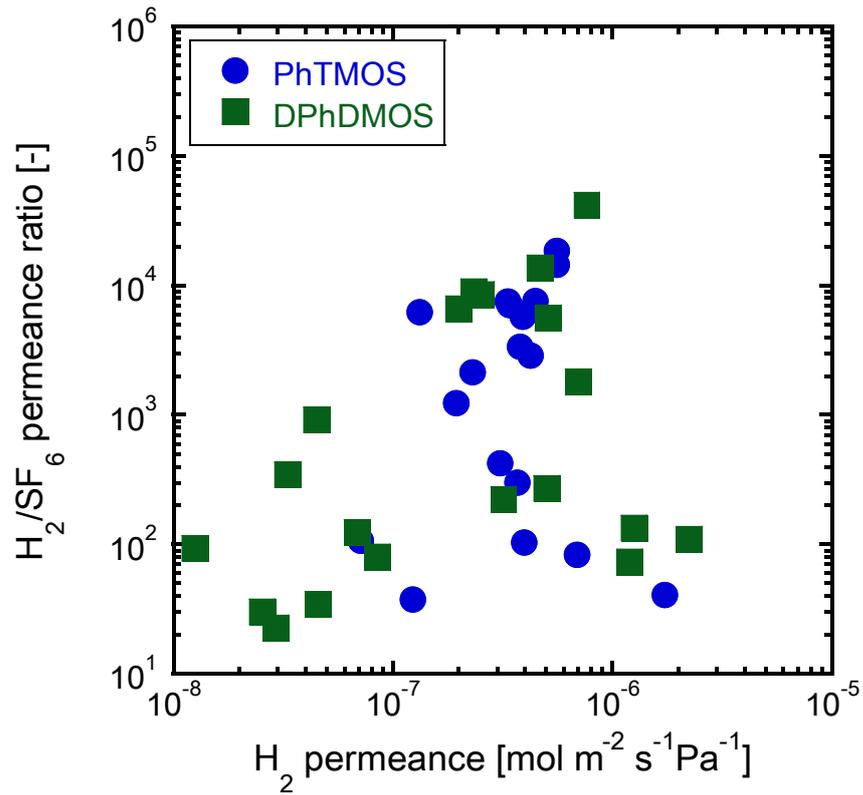


図 4.1.2 PhTMOS 膜と DPhDMOS 膜の H₂ 透過率と H₂/SF₆ 透過率比の関係

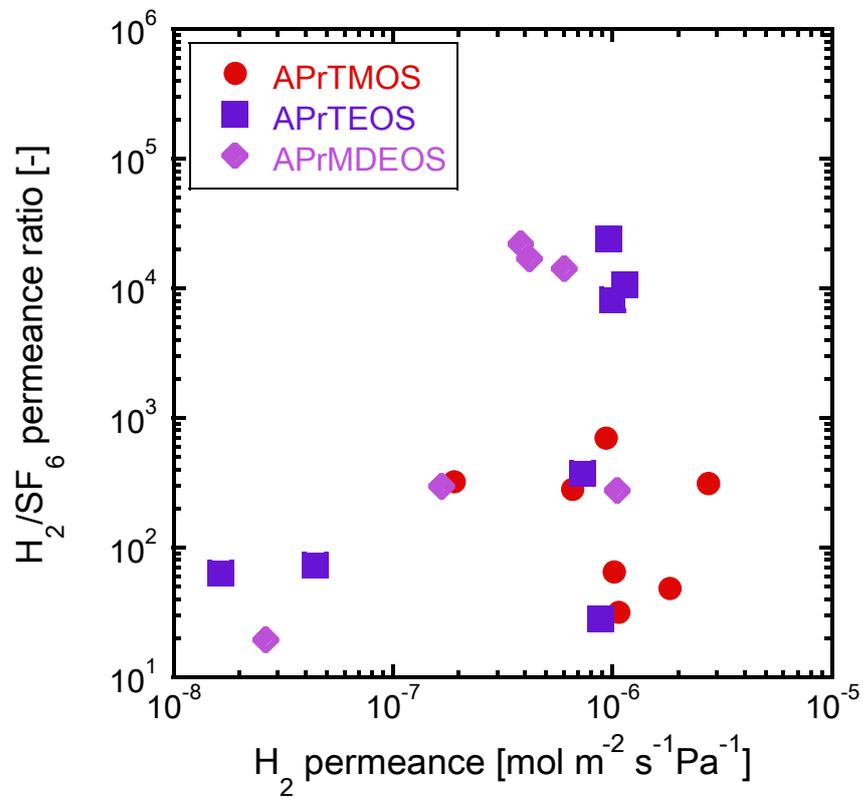


図 4.1.3 APrTMOS 膜と APrTEOS 膜、APrMDEOS 膜の H₂ 透過率と H₂/SF₆ 透過率比の関係

4.1.1.2 蒸着温度依存性

前節より、高水素選択透過性を示す膜が得られたが、水素/ヨウ化水素系にシリカ複合膜を適用するためには、HI 分解反応温度である 400°Cにおいて使用可能な耐熱性がシリカ複合膜に必要である。シリカ複合膜は、蒸着した温度よりも高い温度域では性能が劣化することが知られている¹⁾。次節では、各シリカ複合膜の H₂ 透過率の蒸着温度依存性を調査し、H₂/HI 分離に最適なシリカ源を選択する。

図 4.1.4 にアルキル基系シリカ複合膜 (PrTMOS 膜、HTMOS 膜) における H₂ 透過率の蒸着温度依存性を示す。図 4.1.4 に示した全ての膜は H₂/SF₆ 透過率比 100 以上をもつ。PrTMOS 膜は蒸着温度 150°C から 400°Cの間で H₂ 透過率 $0.2\text{-}3.5\times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ を示し、蒸着温度による差は小さかった。HTMOS は蒸着温度 400°C、450°Cで作製した膜で、H₂ 透過率が $1.0\times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ を越えた。CVD 法で作製したシリカ複合膜の気体透過率の上限は、 γ -アルミナ基材の気体透過率で決まり、基材透過率を越えることはない。H₂ 透過率 $1.0\times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ は、 γ -アルミナ基材の H₂ 透過率の約 7 分の 1 であり、非常に高い値である。蒸着温度 400、450°Cの HTMOS 膜は、H₂ 透過率および H₂/SF₆ 透過率比が優れており、HI 分離に適しているといえる。

次に、図 4.1.5 にフェニル基系シリカ複合膜 (PhTMOS 膜、DPhDMOS 膜) において、H₂/SF₆ 透過率比 100 以上を示した膜の H₂ 透過率の蒸着温度依存性を示す。各シリカ複合膜で最大の水素透過率が得られた蒸着温度は、PhTMOS 膜は 320°C、DPhDMOS 膜は 300°Cであった。PhTMOS 膜は蒸着温度 400°C 以上で H₂/SF₆ 透過率比 100 以上の膜は作製できなかったが、DPhDMOS 膜は 420°C以上で蒸着した膜も H₂/SF₆ 透過率比約 100 が得られた。これより、DPhDMOS 膜の方が PhTMOS 膜よりもフェニル基の総数が多いため、蒸着温度 400°C以上で作製した DPhDMOS 膜は均質な細孔を形成できることが推察できる。

図 4.1.6 にアミノアルキル基系シリカ複合膜 (APrTMOS 膜、APrTEOS 膜、APrMDEOS 膜) の H₂ 透過率の蒸着温度依存性を示す。図 4.1.6 における全ての膜は H₂/SF₆ 透過率比 100 以上を示す。APrTMOS 膜において、最大 H₂ 透過率 $2.7\times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ は蒸着温度 400°Cで作製した膜で得られた。この膜の細孔径は 0.82 nm であった。アミノプロピル基が分解し、細孔径が大きくなることで高い H₂ 透過率が得られたと考えられる。APrTEOS 膜では、蒸着温度 300°Cのとき、最大 H₂ 透過率 $1.1\times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ が得られ、細孔径は 0.52 nm であった。また APrMDEOS 膜は、蒸着温度 400°Cで作製した膜で H₂ 透過率 $1.1\times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ を得た。この膜の細孔径は、0.72 nm であった。APrMDEOS 膜も APrTMOS 膜と同様に熱分解挙動から、400°Cは分解終了温度に近いと推測できる。しかし、APrTEOS 膜は熱分解開始温度域と相関はなかった。

以上まとめると、HI 反応温度である 400°Cよりも高い蒸着温度で、高 H₂ 透過率および高 H₂/SF₆ 透過率を得たシリカ複合膜は蒸着温度 450°Cで作製した HTMOS 膜であった。APrTMOS 膜については、今後、蒸着温度 400-500°Cで最適な蒸着条件を検討することで、耐熱性をもつ水素透過膜が開発できると期待している。ここで、HI 分解反応温度である 400°Cにおける気体透過性を調査するため、HTMOS 膜において、透過温度 400°Cの H₂、N₂ 単成分透過試験を行った。図 4.1.7 に透過温度 400°Cにおける気体透過率の蒸着温度依存性を示す。HTMOS 膜の H₂ 透過率 $7.8\text{-}9.4\times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ であり、400°Cの HI 分離試験での使用に問題がないと判断した。以後、HI 分解反应用シリカ複合膜は HTMOS 膜で検討した。

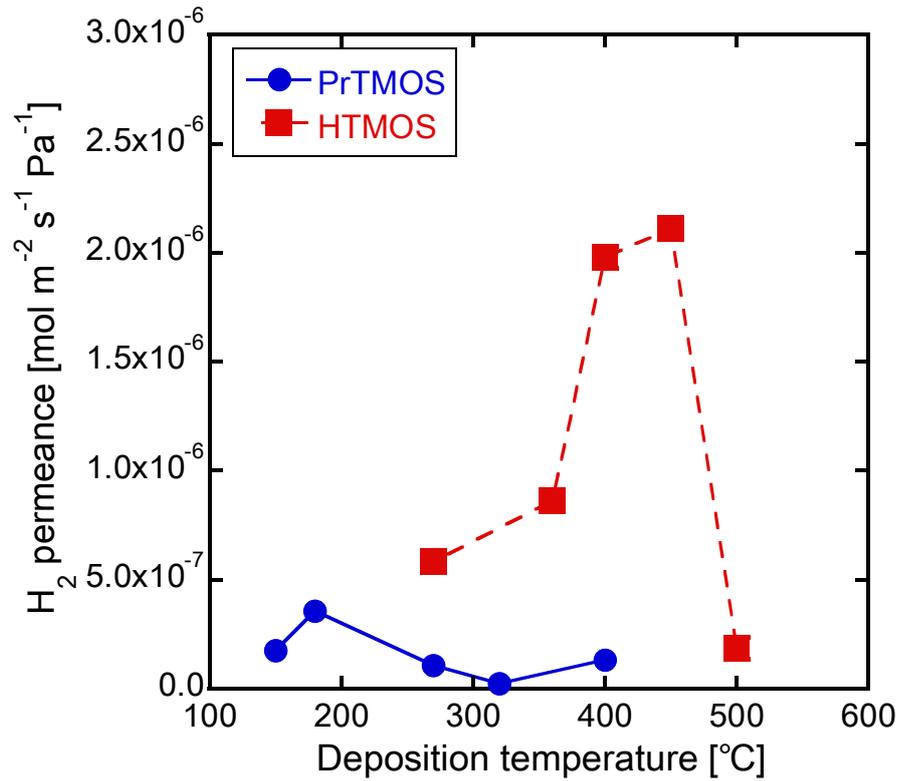


図 4.1.4 PrTMOS 膜と HTMOS 膜の水素透過率の蒸着温度依存性
(H₂/SF₆ 透過率比 100 以上)

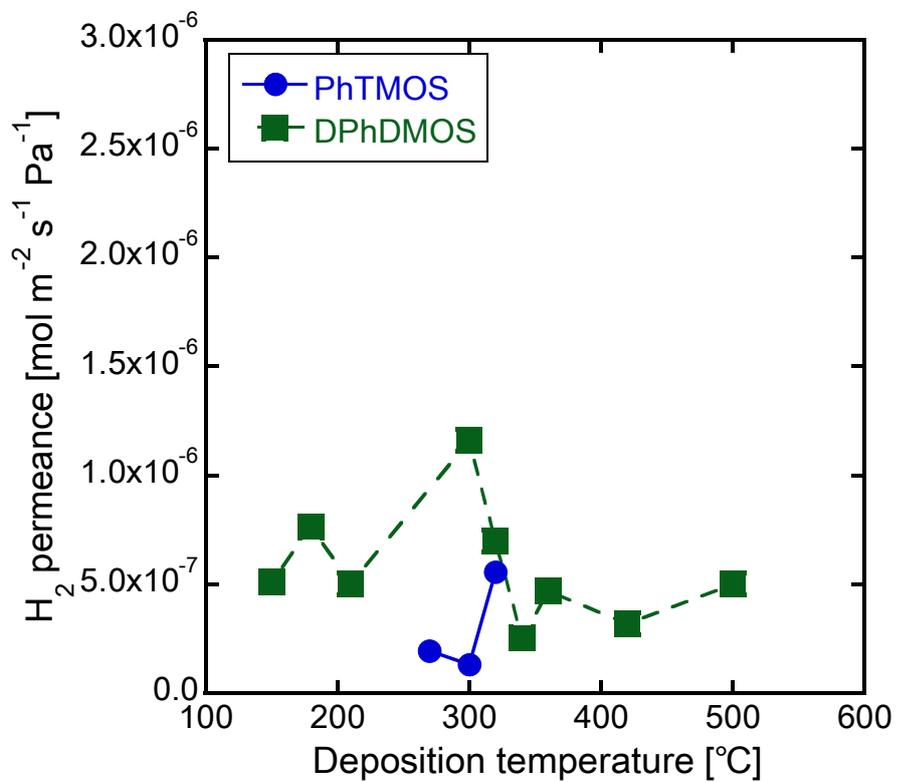


図 4.1.5 PhTMOS 膜と DPhDMOS 膜の水素透過率の蒸着温度依存性
(H₂/SF₆ 透過率比 100 以上)

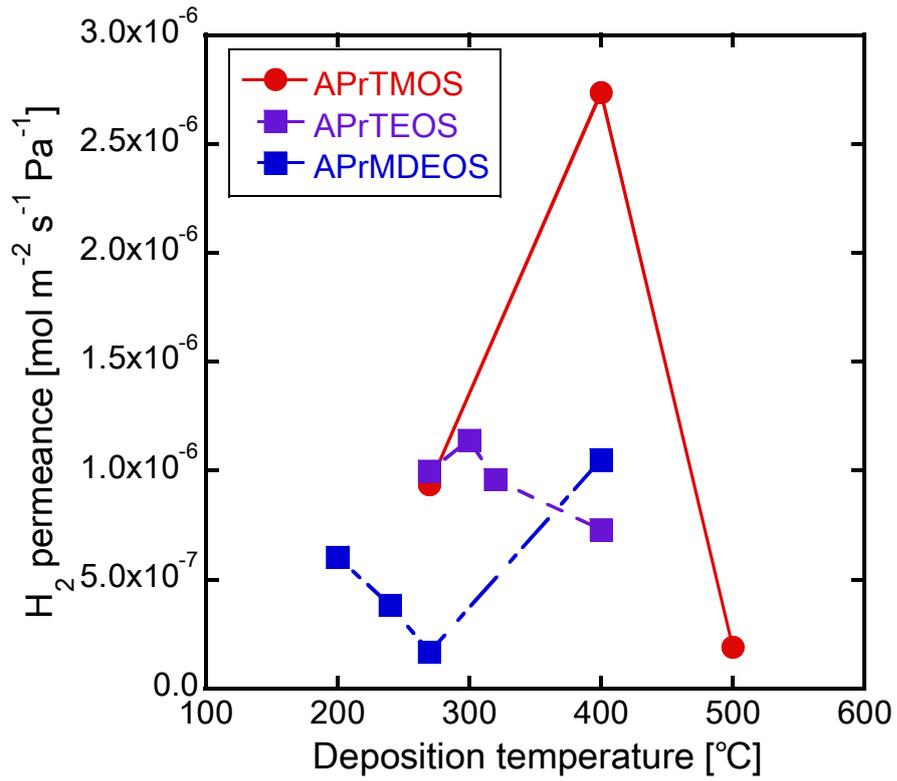


図 4.1.6 APrTMOS 膜と APrMDEOS 膜の水素透過率の蒸着温度依存性
(H₂/SF₆ 透過率比 100 以上)

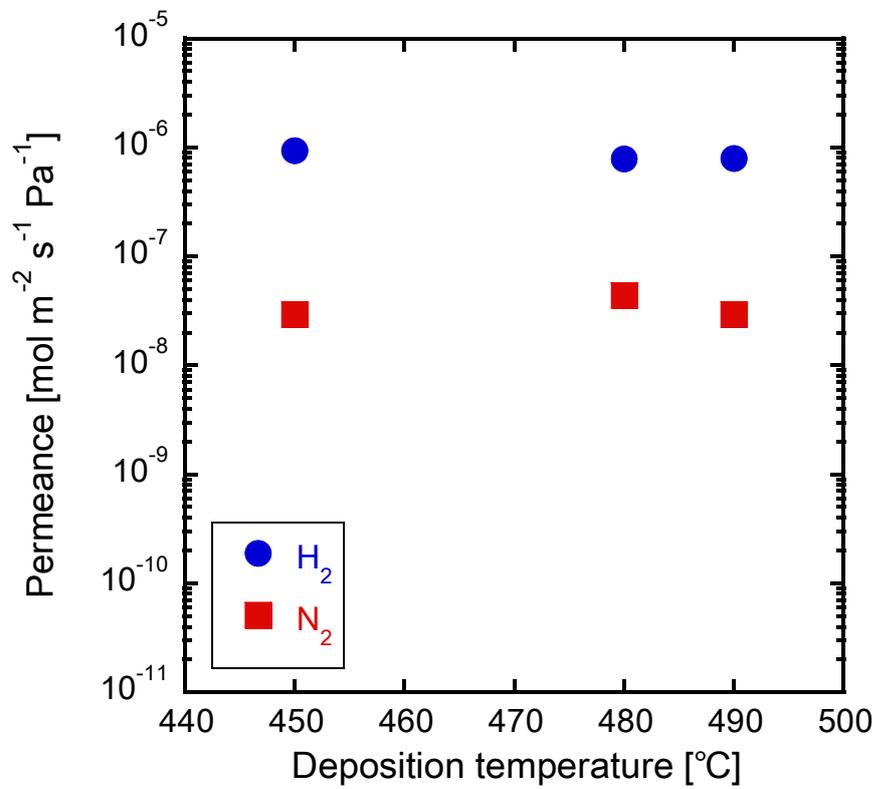


図 4.1.7 HTMOS 膜の蒸着温度依存性
(透過試験温度 400°C)

4.1.2 水素/炭化水素系

アルキル基系とアミノプロピル基系シリカ複合膜を用いて、水素/炭化水素透過性を測定した。

4.1.2.1 水素/メタン系

図 4.1.8 に水素/メタン (H_2/CH_4) 透過試験結果を示す。縦軸は H_2/CH_4 透過率比、横軸は H_2 透過率を表す。図中の直線は H_2/CH_4 の Knudsen 比 2.8 を示す。Knudsen 比とは、気体分子が Knudsen 流れ領域にあるときの透過率比である。Knudsen 流れ領域では、分子の透過率は分子運動速度に起因する分子量の平方根に逆比例する ((22)式)。この場合、 H_2/CH_4 透過率比は $\sqrt{16/2}=\sqrt{8}=2.8$ となり、この値よりも高い透過率比が得られた場合、気体が分子ふるい機構で分離していることを表す。図 4.1.8 に示す全てのシリカ複合膜の中で、最も高い H_2/CH_4 透過率比 983 を得た膜は、270°C で蒸着させた PrTMOS 膜であった。このとき、細孔径は 0.47 nm、 H_2 透過率 $3.3 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ を示した。270°C で蒸着した APrTMOS 膜は、 H_2 透過率 $9.4 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ のとき、 H_2/CH_4 透過率比 116 を得た。APrTEOS 膜において、蒸着温度 300°C の膜は、 H_2 透過率 $0.4\text{-}1.1 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ と高いが、 H_2/CH_4 透過率比が 4.8-14 と低かった。 H_2/CH_4 透過率比 13-14 の APrTEOS 膜は、蒸着温度 300°C と 400°C の膜で得られ、各細孔径は 0.52 nm、0.51 nm であった。一方、 H_2/CH_4 透過率比 4.8 の膜は細孔径 0.69 nm を示した。

以上から、シリカ源に依らず、細孔径が大きい膜ほど、 H_2/CH_4 透過率比は低かった。 H_2 (0.28 nm) と CH_4 (0.38 nm) の透過率比を向上させるためには、細孔径が 0.47 nm よりも小さい膜の作製が必要である。細孔径が同じ 0.47 nm の PrTMOS 膜と APrTMOS 膜を比較すると、APrTMOS 膜の H_2 透過率は PrTMOS 膜よりも 2.8 倍高い。高 H_2 透過率を維持しながら、 H_2/CH_4 透過率比の高いシリカ複合膜を作製するためには、APrTMOS がシリカ源として適していると考えられる。

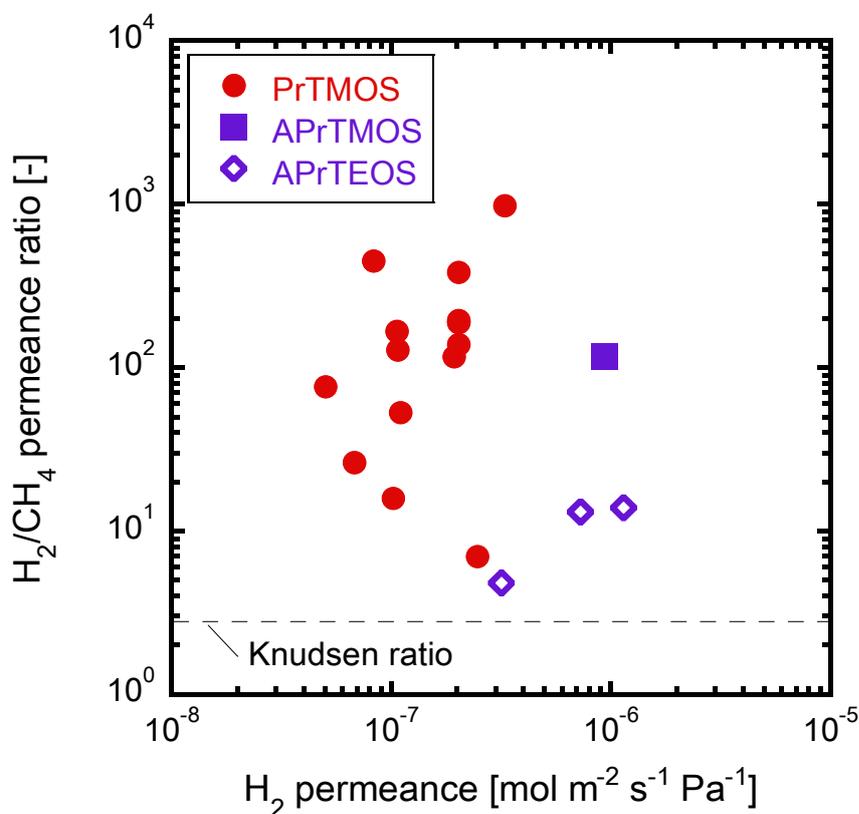


図 4.1.8 水素/メタン単成分透過試験結果
(透過温度 270°C)

4.1.2.2 水素/プロパン系

図 4.1.9 に水素/プロパン ($\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_8$) 透過試験結果を示す。 $\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ の Knudsen 比は 4.7 である。図中のシリカ複合膜の中で、最も高い $\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ 透過率比は 6.2×10^5 であり、HTMOS を蒸着温度 450°C で作製した膜において得られた。この HTMOS 膜の細孔径は 0.48 nm 、 H_2 透過率は $2.1 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ であった。 C_3H_8 の分子径は 0.51 nm であり、細孔径は分子径よりも 0.03 nm と小さいため、高 $\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ 透過率比を示したといえる。この蒸着温度 450°C の HTMOS 膜と同程度の H_2 透過率 $2.0 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ をもつ 400°C で蒸着した HTMOS 膜は、 $\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ 透過率比 4.1×10^3 、細孔径 0.52 nm であった。この細孔径は C_3H_8 分子径と比較して 0.01 nm 大きく、蒸着温度 400°C の HTMOS 膜の $\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ 透過率比は最大 $\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ 透過率比と比べ、150 分の 1 低かった。これより、分離対象の分子径より小さな細孔径を 0.01 nm オーダーで制御することが、高透過率比を得るために重要といえる。

次に、PrTMOS 膜において、蒸着温度 300°C と 360°C において、 H_2 透過率 $2.0 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ のとき、最大 $\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ 透過率比 5.5×10^4 を示した。このとき、細孔径は 0.48 nm であった。一方、蒸着温度 180°C で作製した膜は H_2 透過率 $2.5 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ であったが、 $\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ 透過率比 34 と低かった。この 180°C で蒸着した PrTMOS 膜の細孔径は 0.66 nm であり、 C_3H_8 分子径よりも 0.15 nm 大きかった。したがって、PrTMOS 膜の場合、細孔径が分子径より小さい 0.48 nm が得られる $300\text{-}360^\circ\text{C}$ の温度域で蒸着させると $\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ 系に適した膜を得られるといえる。

アミノアルキル基系シリカ複合膜に着目すると、蒸着温度 270°C の APrTMOS 膜は H_2 透過率 $9.4 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ のとき、 $\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ 透過率比 406、細孔径 0.47 nm を示した。APrTEOS 膜は蒸着温度 400°C 、蒸着時間 90 分の膜において、 H_2 透過率 $7.3 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ のとき、 $\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ 透過率比 184、細孔径 0.51 nm が得られた。一方、蒸着温度 400°C 、蒸着時間 10 分で作製した APrTEOS 膜は、 H_2 透過率 $3.2 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ のとき、 $\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ 透過率比 135、細孔径 0.69 nm を示した。アミノアルキル基系シリカ複合膜においても、細孔径が小さいほど $\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ 透過率比は向上した。細孔径 0.47 nm と 0.51 nm の APrTEOS 膜の透過率比を比較すると、 0.47 nm の膜は 0.51 nm の膜の 2.2 倍であり、アルキル基系シリカ複合膜と比較すると細孔径が $\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ 透過率比に与える影響は小さかった。

以上より、シリカ源の種類に依らず、細孔径が小さいほど $\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ 透過率比は高くなる。細孔径が $0.47\text{-}0.48 \text{ nm}$ の膜に着目すると H_2 透過率は高い順に HTMOS 膜 > APrTMOS 膜 > PrTMOS 膜となり、有機置換基の直鎖の長さが長いほど高い傾向が得られた。水素/低級炭化水素分離には、直鎖の長い有機置換基を用いると高い透過性と分離性能が得られると推測できる。

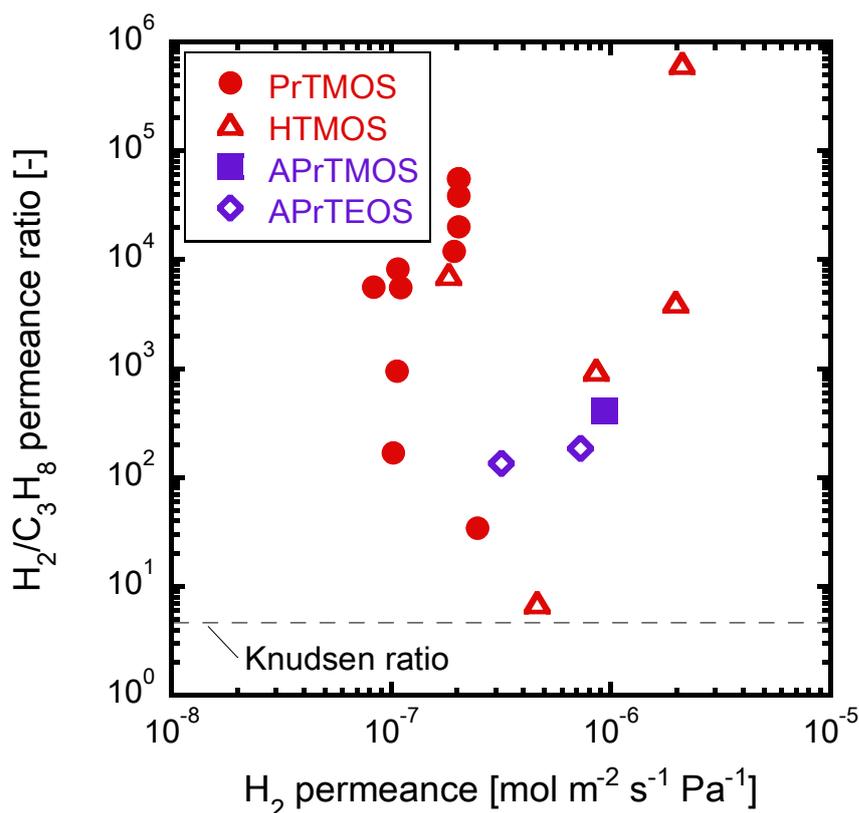


図 4.1.9 水素/プロパン単成分透過試験結果
(透過温度 270°C)

4.2 炭化水素透過試験

4種類シリカ源で作製したシリカ複合膜のエチレン (C_2H_4)、エタン (C_2H_6)、プロピレン (C_3H_6)、プロパン (C_3H_8) 単成分透過試験結果について述べる。

4.2.1 エチレン/エタン系

図 4.2.1 に C_2H_4 透過率と C_2H_4/C_2H_6 透過率比の関係を示す。図中の縦線は Knudsen 比を表し、この線より右側のプロットは分子ふるい機構で分離していることを表す。 C_2H_4/C_2H_6 透過率比が約 6 のシリカ複合膜に着目すると、 C_2H_4 透過率は ETMOS 膜 (蒸着温度 300°C)、PrTMOS 膜 (蒸着温度 300°C)、PhTMOS 膜 (蒸着温度 300°C) の順に高い。この順番はシリカ源に導入した有機置換基のサイズの大小と一致し、大きな有機置換基をもつシリカ複合膜ほど C_2H_4 透過率が高くなることが分かった。なお、 C_2H_4/C_2H_6 透過率比 7.1 の ETMOS 膜 (蒸着温度 300°C) は、他の ETMOS 膜と比較して C_2H_4 透過率 $6.1 \times 10^{-9} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ と高かった。この理由として、この ETMOS 膜は製膜時のシリカ源を入れたバブラーの温度が 75°C と他の製膜条件よりも 30°C 高く、薄膜が得られたためと考えられる。PhTMOS 膜は C_2H_4 透過率 $3.2 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ のとき、 C_2H_4/C_2H_6 透過率比 5.4 を示した。APrTEOS 膜において、PhTMOS 膜と同程度の C_2H_4 透過率 $3.7\text{-}5.4 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ をもつとき、 C_2H_4/C_2H_6 透過率比は 1.7 であった。このとき、細孔径は 0.51 nm および 0.69 nm であり、 C_2H_6 分子径 (0.44 nm) よりも大きいため、分離性能は Knudsen 比をわずかに超えた程度であると考えられる。今後、 C_2H_4/C_2H_6 系においては、小さな細孔径をもつ蒸着条件を検討する必要がある。

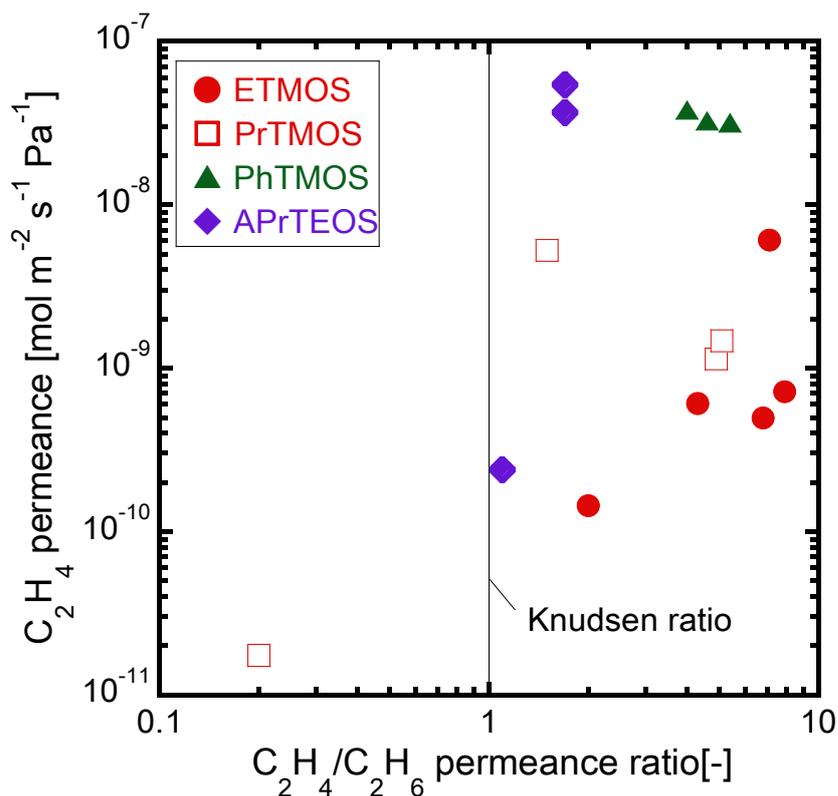


図 4.2.1 エチレン透過率とエチレン/エタン透過率比の関係 (透過温度 270°C)

4.2.2 プロピレン/プロパン系

図 4.2.2 に C_3H_6 透過率と C_3H_6/C_3H_8 透過率比の結果を示す。 C_3H_6/C_3H_8 の Knudsen 比は 1.0 である。図中に示した全てのシリカ複合膜の中で、蒸着温度 300°C で作製した PhTMOS 膜は細孔径 0.55 nm、 C_3H_6 透過率 $1.4 \times 10^{-8} mol\ m^{-2}\ s^{-1}\ Pa^{-1}$ のとき、 C_3H_6/C_3H_8 透過率比 53 を得た。 C_3H_8 分子 (0.51 nm) よりも細孔径が大きいため、 C_3H_6/C_3H_8 透過率比は 100 を越えなかったと考えられる。第 1 章 1.5.1 節の図 1.5.1 と比較すると、図 4.2.2 の傾向として、ETMOS 膜と PrTMOS 膜は C_3H_6/C_3H_8 透過率比が大きいくほど、 C_3H_6 透過率は低下し、PhTMOS 膜と APrTEOS 膜は C_3H_6/C_3H_8 透過率比と C_3H_6 透過率に正の相関がみられた。これは細孔径の大きさと透過分子径の関係を表しており、アルキル基系シリカ複合膜は細孔径が C_3H_6 分子径に近く、PhTMOS 膜および APrTEOS 膜の細孔径は C_3H_8 分子径に近いといえる。以下に、各シリカ複合膜における最大 C_3H_6/C_3H_8 透過率比と細孔径について述べる。

ETMOS 膜の中で、最大 C_3H_6/C_3H_8 透過率比 9.8 を得た膜は、蒸着温度 300°C、細孔径 0.47 nm、 C_3H_6 透過率 $7.8 \times 10^{-11} mol\ m^{-2}\ s^{-1}\ Pa^{-1}$ であった。この細孔径は C_3H_8 分子よりも小さく、 C_3H_6 分子 (0.468 nm) とほぼ同程度であり、 C_3H_6/C_3H_8 透過率比は低かったことから、この細孔径 0.47 nm では C_3H_6 の透過も阻害している可能性がある。PrTMOS 膜の中で、最大 C_3H_6/C_3H_8 透過率比 37 を得た膜は、蒸着温度 320°C、細孔径 0.48 nm、 C_3H_6 透過率 $2.0 \times 10^{-10} mol\ m^{-2}\ s^{-1}\ Pa^{-1}$ であった。この PrTMOS 膜は、ETMOS 膜よりも 0.01 nm 細孔径は大きく、 C_3H_6 透過率は 2.5 倍向上した。APrTEOS 膜の中で、最大 C_3H_6/C_3H_8 透過率比 13 を得た膜は、蒸着温度 320°C、細孔径 0.69 nm、 C_3H_6 透過率 $3.1 \times 10^{-8} mol\ m^{-2}\ s^{-1}\ Pa^{-1}$ であった。

以上から、細孔径が大きいくほど、 C_3H_6 透過率は増加するが、 C_3H_6/C_3H_8 透過率比は C_3H_8 分子径よりも 0.1 nm 以上大きいと低下した。ここで、図 4.2.3 に既往のプロピレン/プロパン分離 (図 1.5.1) に本研究で得られた各シリカ複合膜における最大 C_3H_6/C_3H_8 透過率比をもつ膜の結果を示した。PhTMOS 膜と APrTEOS 膜は図中の C_3H_6 透過率と C_3H_6/C_3H_8 透過率比の関係の上限に近い値が得られた。

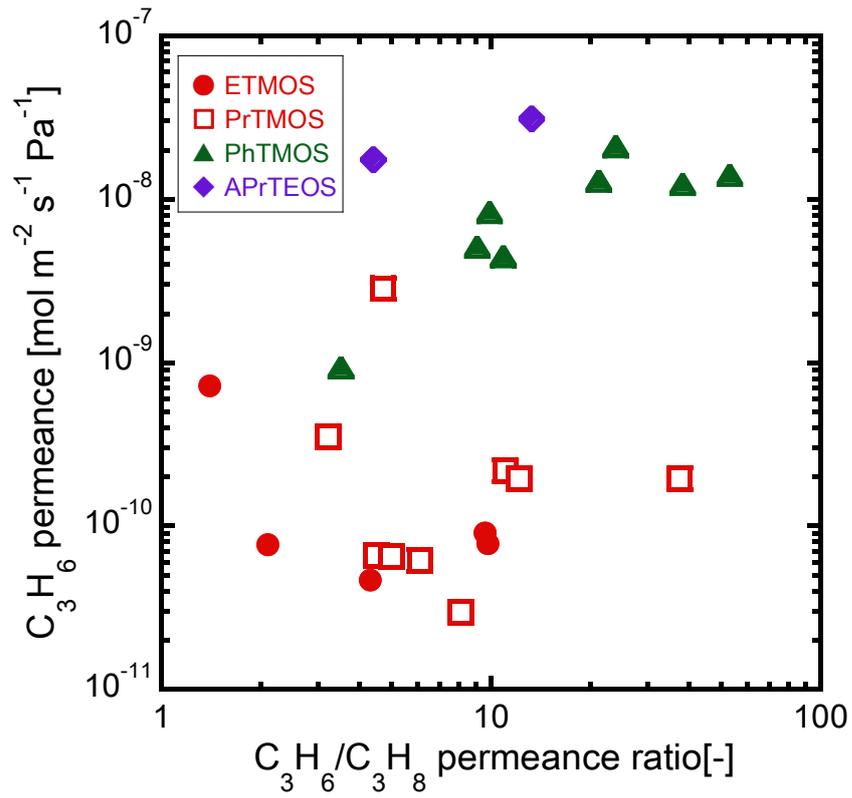


図 4.2.2 プロピレン透過率とプロピレン/プロパン透過率比の関係
(透過温度 270°C)

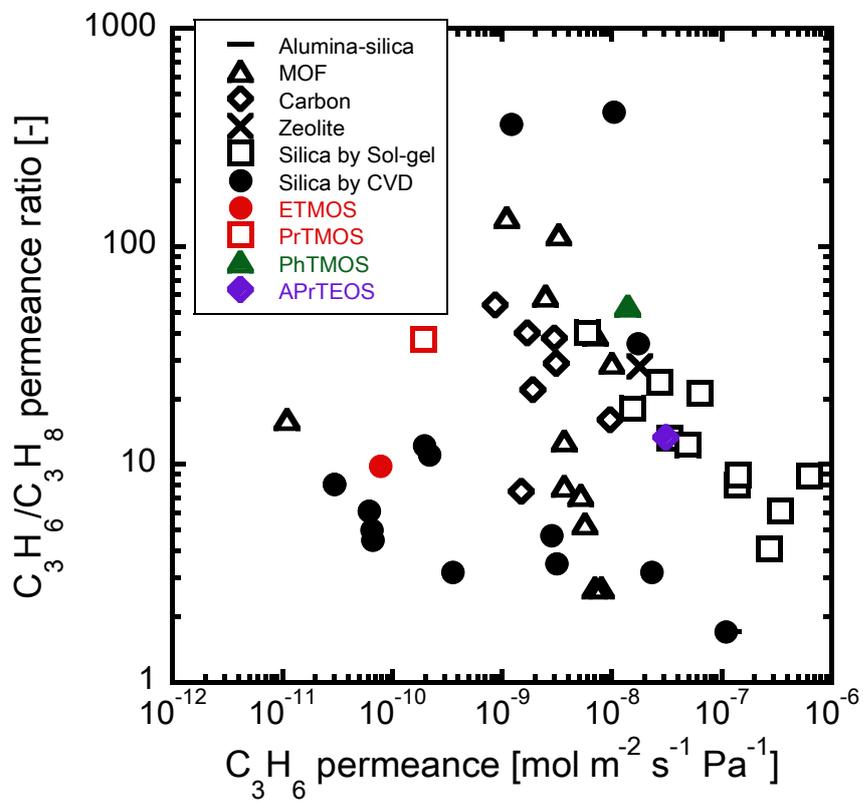


図 4.2.3 既往のプロピレン/プロパン分離と本研究の比較

4.3 ヨウ化水素分離用水素透過試験

4.1.1 節で HI 分解反応に適したシリカ複合膜として、HTMOS 膜を選定した。この HTMOS 膜を用いて HI 気体透過試験を行った。比較として、細孔径 0.55 nm の MFI ゼオライトを評価した。また HTMOS 膜を用いて水素透過型膜反応器への応用を行った。

4.3.1 HTMOS 膜

図 4.3.1 に HTMOS 膜の H₂ 透過率と H₂/HI 透過率比の関係を示す。透過温度は室温と 400°C である。H₂/HI の Knudsen 比は 7.8 であり、この値よりも高い H₂/HI 透過率比を示すと分子ふるいで分離している。室温透過試験では、H₂ 透過率 $5.3 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ のとき、H₂/HI 透過率比 1981 と最大値が得られた。400°C 透過試験では、H₂ 透過率 $5.0 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ のとき、H₂/HI 透過率比 6820 が得られた。水素透過型膜反応器に適用可能な性能をもつシリカ複合膜の開発に成功した。

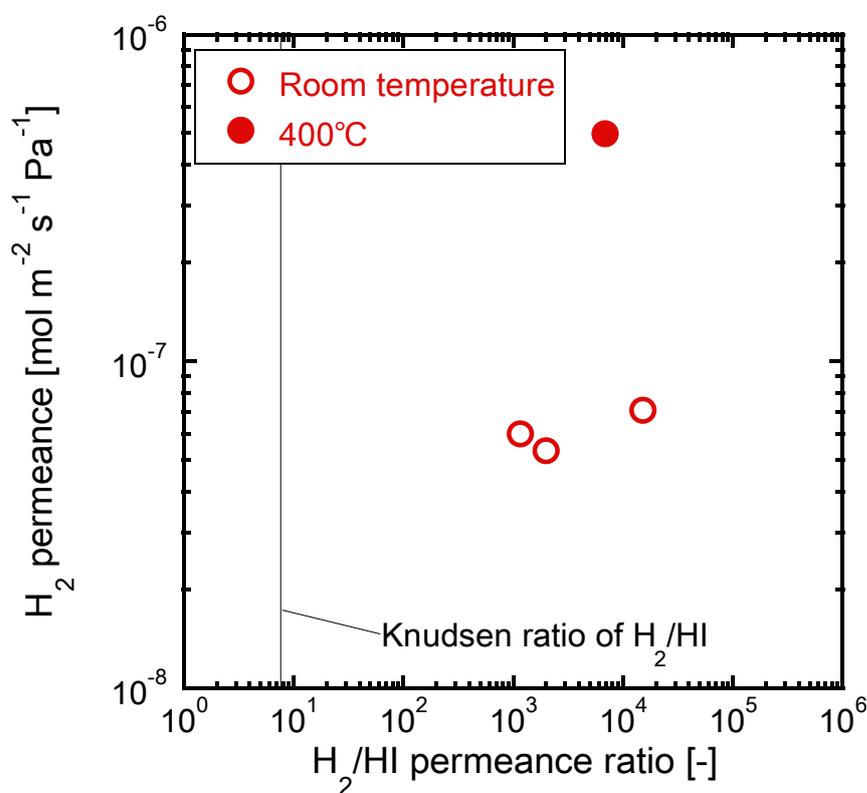


図 4.3.1 HTMOS 膜の水素透過率と H₂/HI 分離性能

4.3.2 MFI ゼオライト膜

HTMOS 膜の比較として、高水素透過性 MFI ゼオライト膜の H₂/HI 分離性能を評価した。MFI ゼオライト膜は既報^{2,3)}に従い、ゼオライト骨格中に Al が入っていない Silicalite-1 膜と Al を含む ZSM-5 膜を作製した。図 4.3.2 に MFI ゼオライト膜の H₂ 透過率と H₂/HI 透過率比の関係を示す。透過温度 400°C のとき、Silicalite-1 膜は H₂ 透過率 $3.6 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 、H₂/HI 透過率比 10 が得られ、ZSM-5 膜は H₂ 透過率 $2.3 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 、H₂/HI 透過率比 17 が得られた。MFI ゼオライト膜は Al の有無に依らず、高い水素透過率が得られたが、H₂/HI 透過率比は HTMOS 膜よりも低かった。MFI ゼオライト膜の細孔径は 0.55 nm であるため、細孔径より小さな分子サイズのヨウ化水素が透過しやすいと考える。これより、対向拡散 CVD 法で作製した HTMOS 膜は、細孔を制御することで 0.55 nm より小さな

細孔を形成できたので、高 H₂ 透過率を保ちながら、高 H₂/HI 透過率比を得たといえる。

各 MFI ゼオライト膜の透過温度 400°C と室温における HI 透過試験の経時変化を図 4.3.3、図 4.3.4 にそれぞれ示す。室温 HI 透過試験では、時間が経つにつれてわずかに HI 透過率が上昇したが、400°C の HI 透過試験では HI 透過率の上昇は確認されなかった。室温では HI ガスもしくはヨウ素が MFI ゼオライト膜表面に吸着しやすく、HI 透過率が低下したと推測できる。

図 4.3.5 に HI 透過率と SF₆ 透過率の関係を示す。HI と SF₆ の透過率に正の相関があることから、SF₆ 透過率を HI 透過率の指標として利用できる。これより、腐食性で取り扱いの難しい HI の使用量を抑えることができ、簡便に H₂/HI 透過率比を予測することが可能となった。

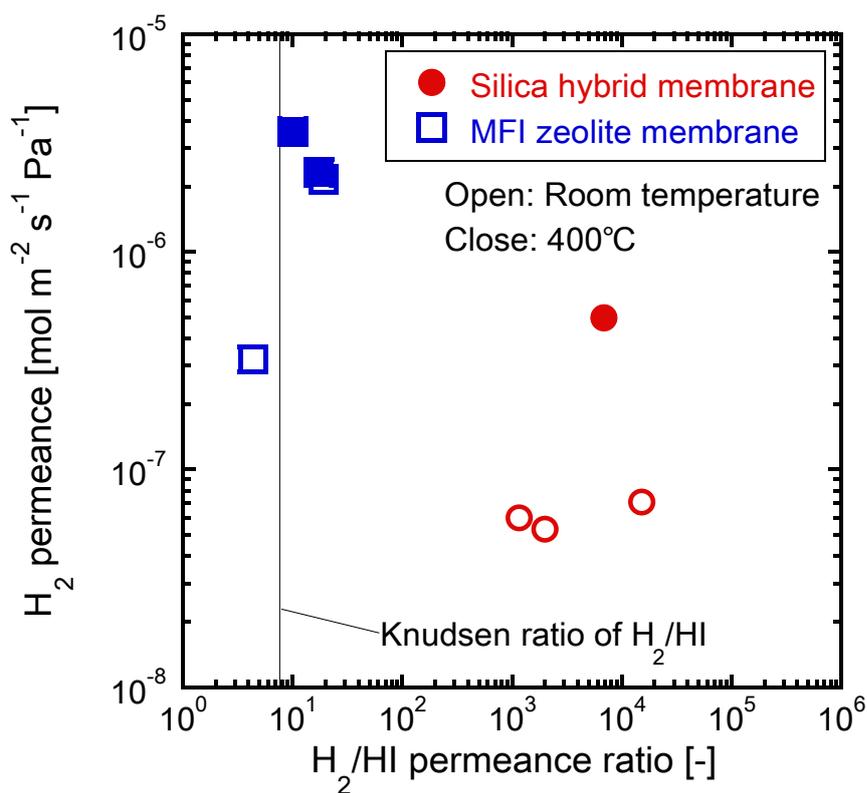


図 4.3.2 MFI ゼオライト膜の H₂/HI 分離性能

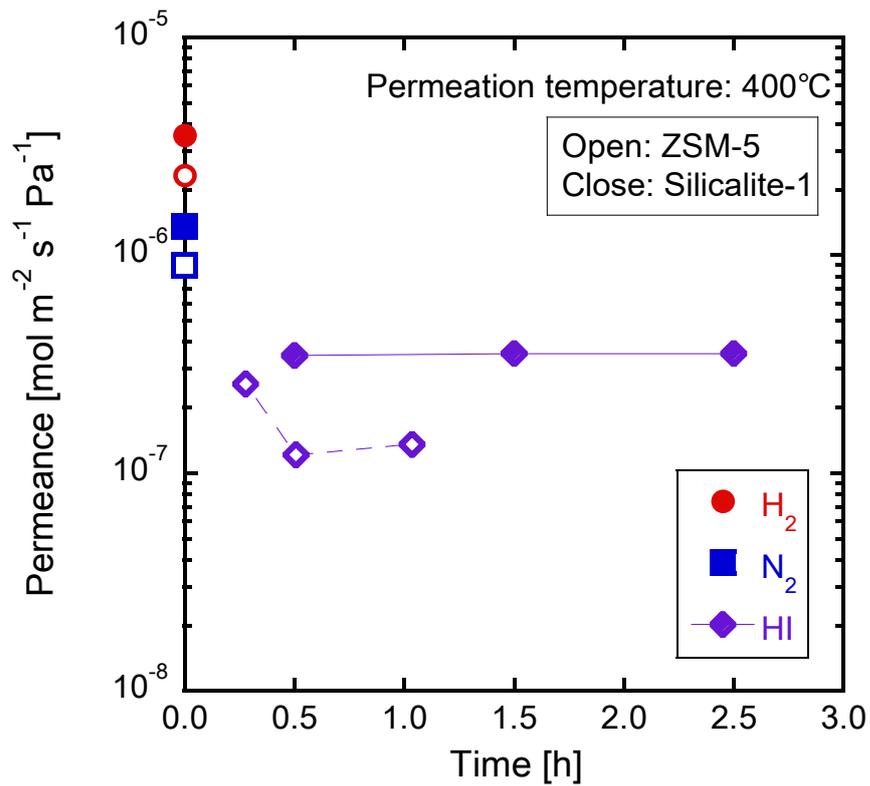


図 4.3.3 MFI ゼオライト膜の透過温度 400°Cの HI 透過率の経時変化

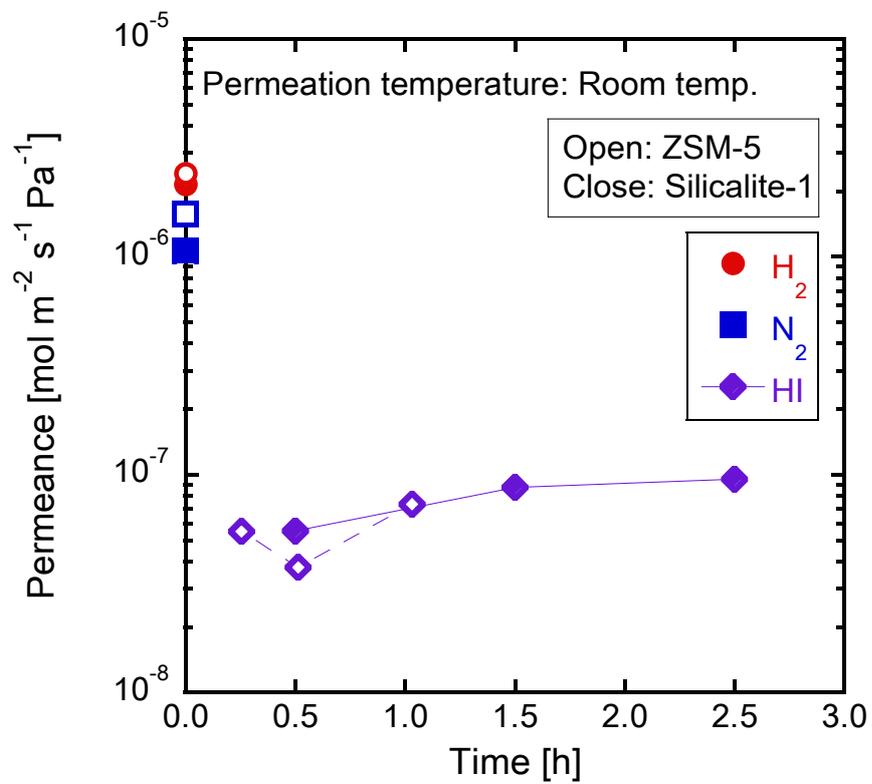


図 4.3.4 MFI ゼオライト膜の室温 HI 透過率の経時変化

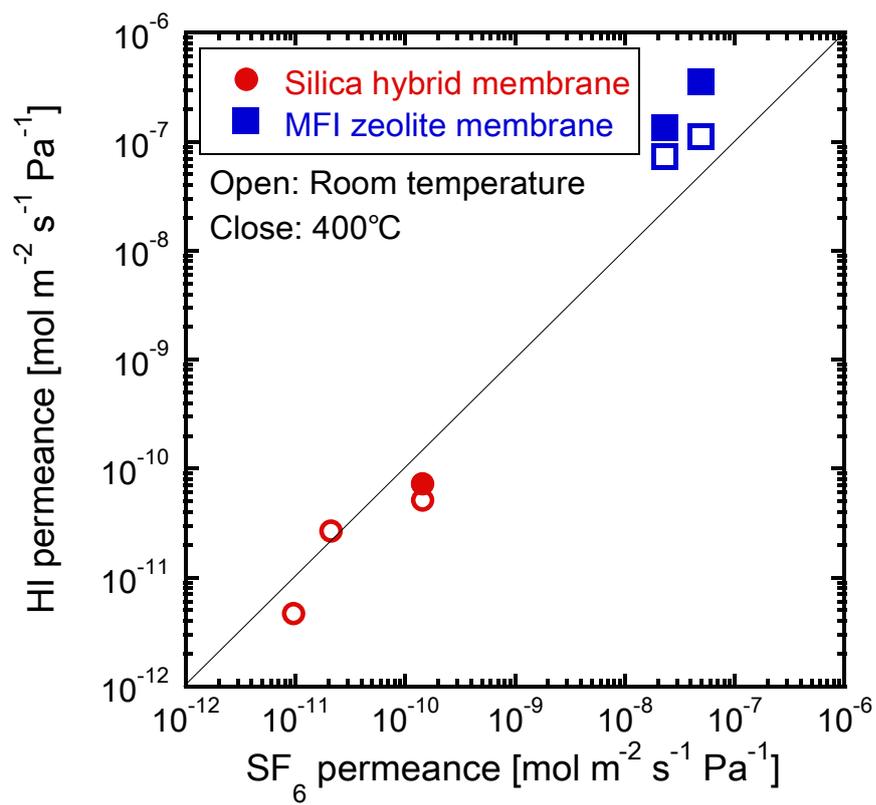


図 4.3.5 HI 透過率と SF₆ 透過率比の関係

4.4 本章のまとめ

直鎖の有機置換基をもつシリカ複合膜を用いて、水素/低級炭化水素分離を行ったところ、ETMOS膜、PrTMOS膜、APrTMOS膜、HTMOS膜と直鎖の長さが長いほど水素透過率が高くなった。このとき、有機官能基の種類に依らず、NKP細孔径が0.48 nm程度の場合、 H_2/CH_4 透過率比100以上が得られた。またHTMOS膜においてNKP細孔径0.48 nmのとき高い H_2 透過率を維持しながら $\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ 透過率比は最大値を得た。有機置換基の直鎖の長さが長いシリカ源を用いることで、水素透過率の高い膜の開発ができる可能性が示唆された。

低級炭化水素分離性能とシリカ源に導入した有機置換基の関係を明らかにするため、4種類の異なる有機置換基を導入したシリカ複合膜のエチレン/エタン分離およびプロピレン/プロパン分離を行った。その結果、有機置換基のサイズが大きいほど、透過分子の透過率が高い傾向があり、特にアミノ基を導入したシリカ源は、アルキル基のみのシリカ源よりも10~100倍高い透過率を得た。

各種シリカ複合膜の水素透過率と蒸着温度から耐熱性を検討することで、ヨウ化水素分離に適用可能な水素分離膜の開発に成功した。HTMOS膜は、透過温度400°CのHI透過試験にて、 H_2 透過率 $5.0 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ のとき、 H_2/HI 透過率比6820を示した。

また高水素透過性MFIゼオライト膜を用いてHI透過試験を行ったところ、ゼオライト骨格中のAlの有無に依らず、 H_2 透過率 $2.0 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 以上が得られたが、 H_2/HI 透過率比は低かった。ゼオライトの細孔径は0.55 nmであり、HI分子よりも大きい。対向拡散CVD法でHTMOS膜の細孔径を制御し、0.55 nmよりも小さな細孔を得たことがHTMOS膜において、高い H_2/HI 透過率比を得た理由といえる。

腐食性のため取り扱いの難しいHIの使用量を削減するために、指標となる気体を模索したところ、 SF_6 透過率がHI透過率と正の相関を示した。これより、 SF_6 をHIの指標気体とすることで、簡便に H_2/HI 透過率比の予測ができる。

引用文献

- 1) Mikihiro Nomura, Kenta Ono, Suraj Gopalakrishnan, Takashi Sugawara, Shin-ichi Nakao, "Preparation of a stable silica membrane by a counter diffusion chemical vapor deposition method", *Journal of Membrane Science*, **251**, 151-158 (2005)
- 2) Mikihiro Nomura, Yuto Sugiyama, Kotone Oura, Ayumi Ikeda, Emi Matsuyama, Hiromasa Tawarayama, Kazuya Kuwahara, "High gas permselective MFI zeolite membranes prepared on novel silica substrates", *Membrane*, **39**(3), 162-167 (2014)
- 3) Yuto Sugiyama, Syusuke Ikarugi, Kotone Oura, Ayumi Ikeda, Emi Matsuyama, Ryuhei Ono, Mikihiro Nomura, Hiromasa Tawarayama, Takahiro Saito, Kazuya Kuwahara, "MFI Zeolite Membranes Prepared on Novel Silica Substrates", *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **48**(11), 891-896 (2015)

第5章 液体分離膜の開発

本章ではシリカ複合膜の液体分離の応用について述べる。分離系として酸水溶液である硫酸と酢酸の脱水を目指した。まず、逆浸透膜への応用可能性を検討するため、異なる有機置換基をもつシリカ複合膜を用いて、中性の NaCl 水溶液の逆浸透分離性能を評価した。その後、硫酸や酢酸分離性能および硫酸濃度依存性、膜性能安定性を検討した。

5.1 NaCl 逆浸透分離

図 5.1.1 にシリカ複合膜の NaCl 水溶液の水透過係数と Na イオン阻止率の関係を示す。図中のシリカ複合膜は、シリカ源の有機置換基の種類により、アルキル基系、フェニル基系、アミノアルキル基系の3つに分類した。製膜時のリアクター長さは、白抜きのプロットが 35 cm、塗りつぶしのプロットが 6 cm である。透水圧力は 1.5-4.0 MPa で評価した。横軸は圧力を考慮した水透過係数 L_p 、縦軸は Na イオン阻止率を表す。Na イオン阻止率が 80%以上のシリカ複合膜に着目すると、第3章で述べたようにフェニル基系とアミノプロピル基系のシリカ複合膜は水透過係数が高い膜が得られ、アルキル基系シリカ複合膜よりも液体分離に適していることを確認した。製膜時に 35 cm のリアクターで作製したシリカ複合膜は、6 cm のリアクターで作製したシリカ複合膜と比較して Na イオン阻止率は低かった。

次節より、各有機置換基の種類別に膜性能について述べる。またリアクター長さが製膜に与える影響について 5.1.2 節で説明する。

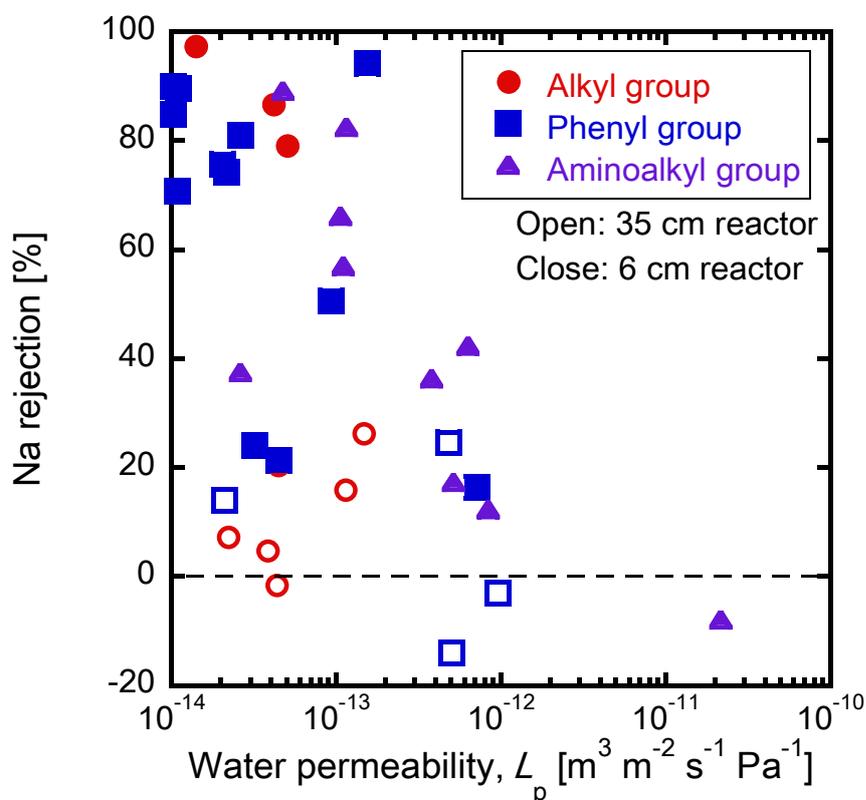


図 5.1.1 シリカ複合膜の NaCl 水溶液の水透過係数と Na イオン阻止率の関係
(濃度 10-100 ppm、透水圧力 1.5-4.0 MPa)

5.1.1 シリカ源の検討

図 5.1.2 に 35cm リアクターで製膜した 4 種類のシリカ複合膜の 10 ppm NaCl 水溶液分離試験結果を示す。蒸着温度 300°C で作製した PhTMOS 膜 (細孔径 0.52 nm) は、全透過流束 $5.2 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ のとき Na イオン阻止率 24.5% であった。ETMOS 膜において、全透過流束 $1.6 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ のとき、最大 Na イオン阻止率は 26% であった。この ETMOS 膜の細孔径は、NKP 法では SF_6 透過率が十分低下しなかったので評価できなかった。これより、この ETMOS 膜の細孔径は、 SF_6 の分子径である 0.55 nm より大きいと推測される。ETMOS 膜と PhTMOS 膜を比較すると、Na イオン阻止率は $25 \pm 1\%$ と同程度であるが、全透過流束が PhTMOS 膜の方が高いことが分かった。また 0.48 nm の細孔径をもつ蒸着温度 270°C の PrTMOS 膜は、透水圧力を 3.0 MPa から 5.0 MPa に昇圧しても透過液が得られなかった。これより、液体分離に応用するには 0.48 nm よりも大きな細孔をもつ膜が必要といえる。

以上から、アルキル基系シリカ複合膜と比較して、フェニル基をもつシリカ複合膜は全透過流束が高く、最も液体分離に適していると考えた。以後 PhTMOS をシリカ源として検討を行った。

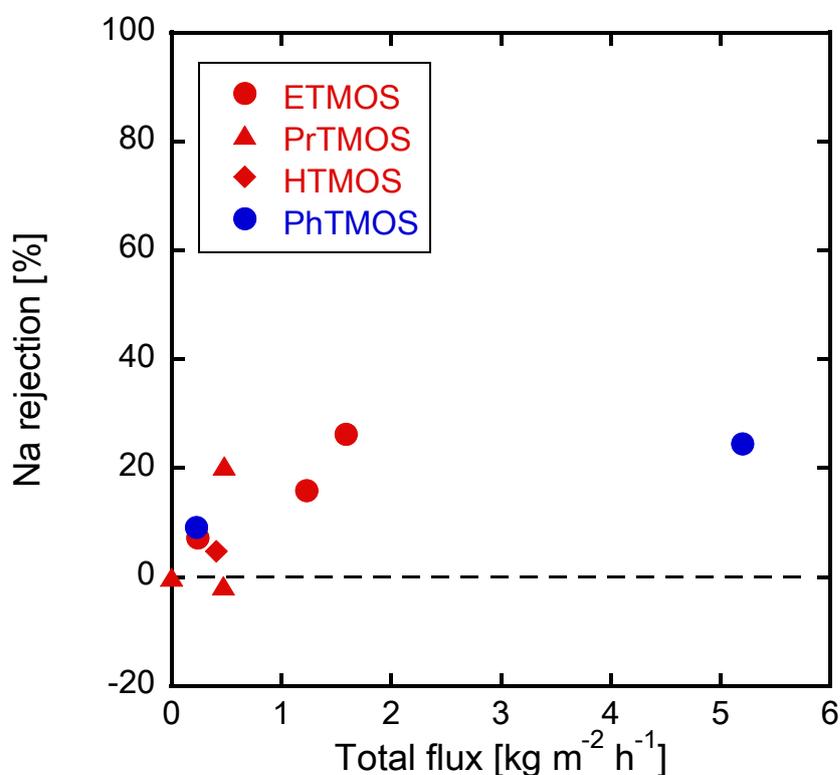


図 5.1.2 各シリカ複合膜の NaCl 水溶液逆浸透分離試験結果
(供給液濃度 10 ppm、透水圧力 3.0 MPa)

5.1.2 フェニル基系

5.1.2.1 リアクター長さの影響

図 5.1.3 に PhTMOS 膜の NaCl 水溶液逆浸透分離試験に与える基材長さの影響を示す。図中の白抜きのプロットは 35 cm リアクターで製膜した PhTMOS 膜、塗りつぶしのプロットは 6 cm リアクターで作製した PhTMOS 膜を表す。35 cm リアクターで作製した蒸着温度 300°C、360°C の PhTMOS 膜は、それぞれ細孔径が 0.78 nm、0.55 nm であり、全透過流束は 10.3、 $5.4 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ が得られたが、NaCl 分離性能はなかった。一方、6 cm リアクターで作製した全ての PhTMOS 膜は Na イオン阻止率 20% 以上を示

た。蒸着温度 300°C で作製した PhTMOS 膜において、全透過流束 $1.7 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ のとき、最大 Na イオン阻止率 94.2% を得た。このリアクター長さ と膜性能 の関係について考察する。

表 5.1.1 にリアクター長さ とリアクターの入口および出口オゾン濃度を示す。各リアクターの入口にオゾンを濃度 47 g m^{-3} にて供給すると、6 cm のリアクターを使用したときの出口オゾン濃度の方が高かった。オゾンは約 300°C で失活し、酸素に分解されるため、35 cm リアクターは基材中央の有効膜部分に達するまでにオゾンが失活し、シリカ蒸着時の有効オゾン濃度が 6 cm リアクターよりも低いことが推測される。ここで、PhTMOS 加水分解粉末を 6 cm および 35 cm リアクターを用いて 300°C でオゾン処理したところ、FT-IR よりシラノール基量が 6 cm リアクターで処理した加水分解粉末の方が 30% 少なかった。**図 5.1.4** に異なるリアクターを用いて同じ蒸着条件で作製した PhTMOS 膜の N_2 透過率と全透過流束を示す。**図 5.1.4** より、リアクター長さ に依らず、 N_2 透過率が高い膜ほど、全透過流束が増加する傾向が見られる。この N_2 透過率が $1.0 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 増加するときの全透過流束の増加量は、35 cm リアクターは $5.8 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ 、6 cm リアクターは $0.19 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ であった。 N_2 透過率は 35 cm リアクターで作製した膜は $1.2\text{-}2.4 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 、6 cm リアクターで作製した膜は $0.9 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ と $4.0\text{-}9.5 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ であり、6 cm リアクターの方が N_2 透過率は高い膜が多い。

以上から、6 cm リアクターで作製した PhTMOS 膜の方が、気体は通るが水が通りにくいことが示唆された。この理由として、6 cm リアクターを用いることで、製膜時の有効オゾン濃度が高くなり、シラノール基が減少することで、膜表面が疎水化したことから、全透過流束は低下し、水和した Na イオンの透過を妨げ、高い Na イオン阻止率が得られたと考えられる。以後、6 cm リアクターを用いて製膜を行った。

表 5.1.1 リアクターの長さ とリアクター入口および出口オゾン濃度

リアクター長さ [cm]	入口オゾン濃度 [g m^{-3}]	出口オゾン濃度 [g m^{-3}]
6	47	3.4
35	47	0.1

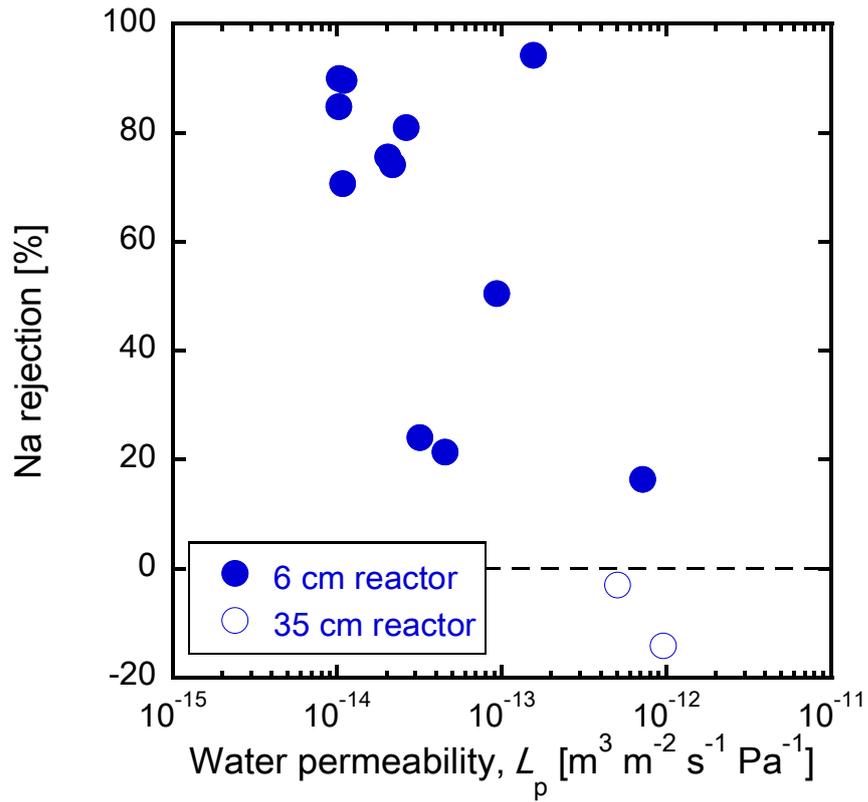


図 5.1.3 NaCl 水溶液逆浸透分離性能に与える基材長さの影響
(供給液濃度 100 ppm、透水圧力 3.0-4.0 MPa)

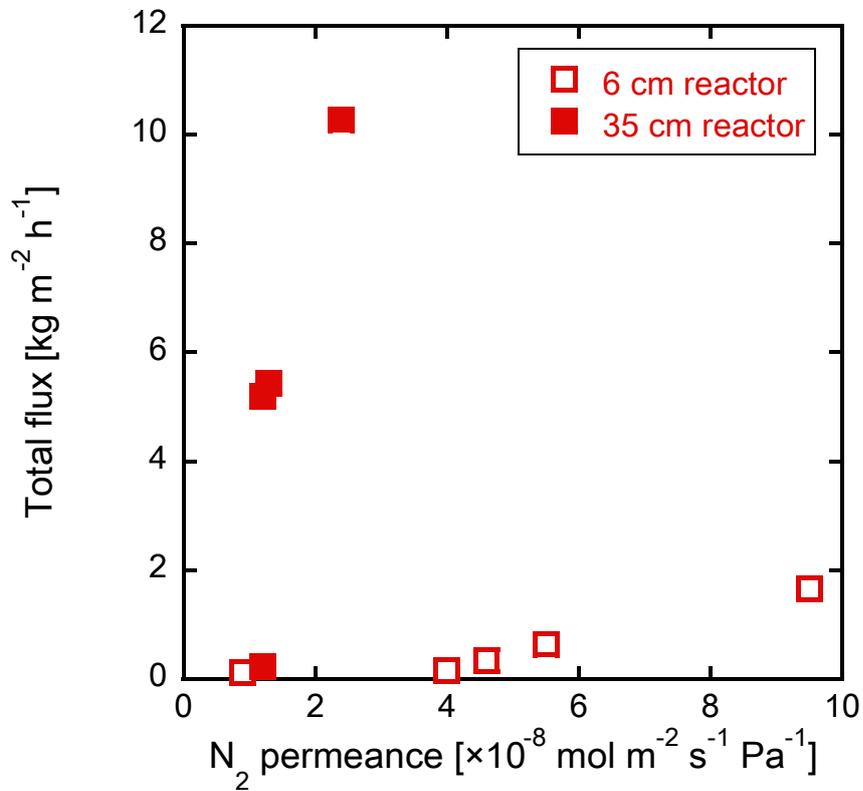


図 5.1.4 リアクター長さが N_2 透過率と全透過流束に与える影響
(PhTMOS 膜、蒸着温度 270-360°C、供給濃度 100 ppm)

5.1.2.2 蒸着温度およびオゾン濃度依存性

図 5.1.5 に NaCl 逆浸透分離性能の蒸着温度依存性を示す。300°Cで蒸着した PhTMOS 膜は、最も高い Na イオン阻止率 94.2%が得られた。この PhTMOS 膜の細孔径は 1.9 nm であり、他の蒸着温度 300°C で作製した PhTMOS 膜よりも細孔径が大きかった。そこで、製膜時のオゾン流量を変化させることで、オゾンによる有機置換基の分解量が変わり、細孔径が変わったと考えたため、オゾン流量が NaCl 逆浸透性能に与える影響を検討した。

図 5.1.6 に製膜時のオゾン濃度が与える PhTMOS 膜（蒸着温度 300°C）の NaCl 逆浸透性能への影響を示す。オゾン流量 0.2 L min⁻¹ 以上で作製した膜の Na イオン阻止率は 89-90%であった。オゾン流量 0.1 L min⁻¹ で作製した膜は、Na イオン阻止率 85%を示し、他 2 つの膜よりも Na イオン阻止率は 5%低かった。一方、全透過流束は製膜時のオゾン流量に依らず、いずれの膜も 0.15-0.16 kg m⁻² h⁻¹ であった。角膜の細孔径は 0.1 L min⁻¹ で作製した膜が 0.60 nm、0.2 L min⁻¹ で作製した膜は 1.45 nm、0.4 L min⁻¹ で作製した膜が 0.54 nm を示した。これより、細孔径の大小に依らず Na イオン阻止率は 85%以上であり、全透過流束は変化しなかった。このことから、蒸着温度 300°C で蒸着した PhTMOS 膜の表面荷電が NaCl 分離に大きく寄与していると推測できる。

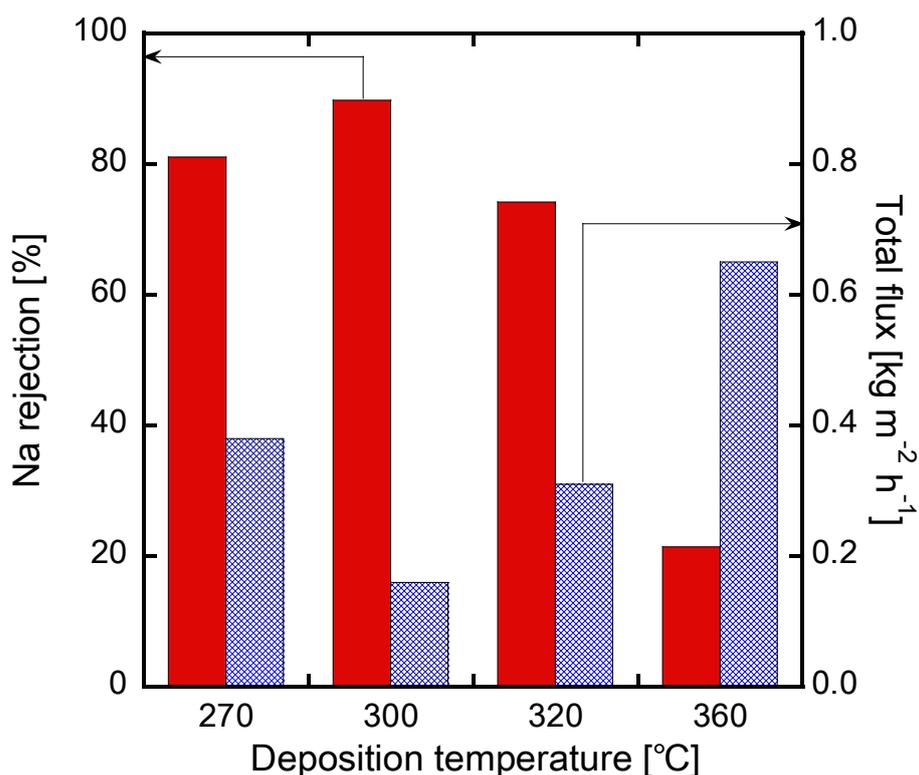


図 5.1.5 NaCl 逆浸透分離の蒸着温度依存性
(PhTMOS 膜、供給濃度 100 ppm、透水圧力 4.0 MPa)

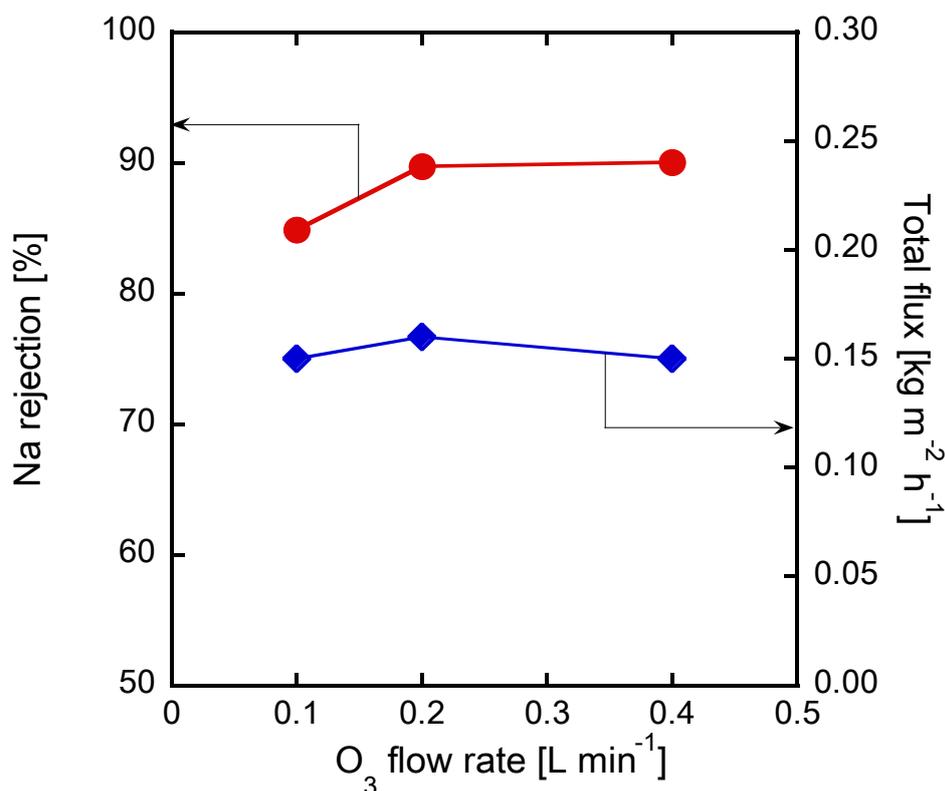


図 5.1.6 製膜時のオゾン流量が与える NaCl 水溶液分離性能への影響
(PhTMOS 膜、蒸着温度 300°C、供給濃度 100 ppm、透水圧力 4.0 MPa)

5.1.3 アミノアルキル基系

APrTMOS 膜の NaCl 逆浸透分離性能の蒸着温度依存性を検討した。図 5.1.7 に蒸着温度 360-480°C で作製した APrTMOS 膜の NKP 細孔径と 100 ppm NaCl 水溶液逆浸透分離性能を示す。蒸着温度 400°C で作製した膜は NKP 細孔径 0.48 nm であり、全透過流束 0.26 kg m⁻² h⁻¹ のとき、最も高い Na イオン阻止率 89% を示した。一方、細孔径が約 1 nm の蒸着温度 360°C、450°C、480°C で作製した APrTMOS 膜は、Na イオン阻止率が 20-40% であった。Na イオンの水和径は 0.72 nm であるので、Na イオンよりも小さな細孔 (0.48 nm) をもつ蒸着温度 400°C の膜は Na イオン阻止率が高く、Na イオンよりも大きな細孔 (約 1 nm) をもつ膜は Na イオン阻止率が低くなったと考えられる。

次に、高い Na イオン阻止率が得られた蒸着温度 400°C で、蒸着時間の検討を行った。蒸着時間を短くすることで、全透過流束の向上を期待した。図 5.1.8 に APrTMOS 膜 (蒸着温度 400°C) の細孔径と NaCl 水溶液分離性能の蒸着時間依存性を示す。蒸着時間が長くなるにつれて、NaCl 阻止率は上昇し、全透過流束は低下した。蒸着時間 5 分と 30 分の膜の NKP 細孔径は、どちらも約 1.9 nm であった。蒸着時間 5 分の APrTMOS 膜は、全透過流束 116 kg m⁻² h⁻¹ のとき、Na イオン阻止性能はみられなかった。一方、蒸着時間 30 分の APrTMOS 膜は、全透過流束 4.5 kg m⁻² h⁻¹ のとき、Na イオン阻止率は 12% であった。蒸着時間 5 分の膜が高い全透過流束を得たのは、SF₆ 透過率が 1.7×10⁻⁷ mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹ と高いことに由来すると考えられる (図 5.1.9)。したがって、APrTMOS 膜において Na イオン阻止率 60% 以上を保ちながら、蒸着時間 90 分の APrTMOS 膜よりも高い透過流束を得ることはできなかった。

5.1 節をまとめると、中性の液体分離にはフェニル基およびアミノプロピル基をもつシリカ複合膜が適していると考えられる。高い阻止率を得るには、荷電の影響が大きいと考えられるフェニル基系シリカ複合膜が向いており、アミノアルキル基系シリカ複合膜は透過流束の向上が期待できる。

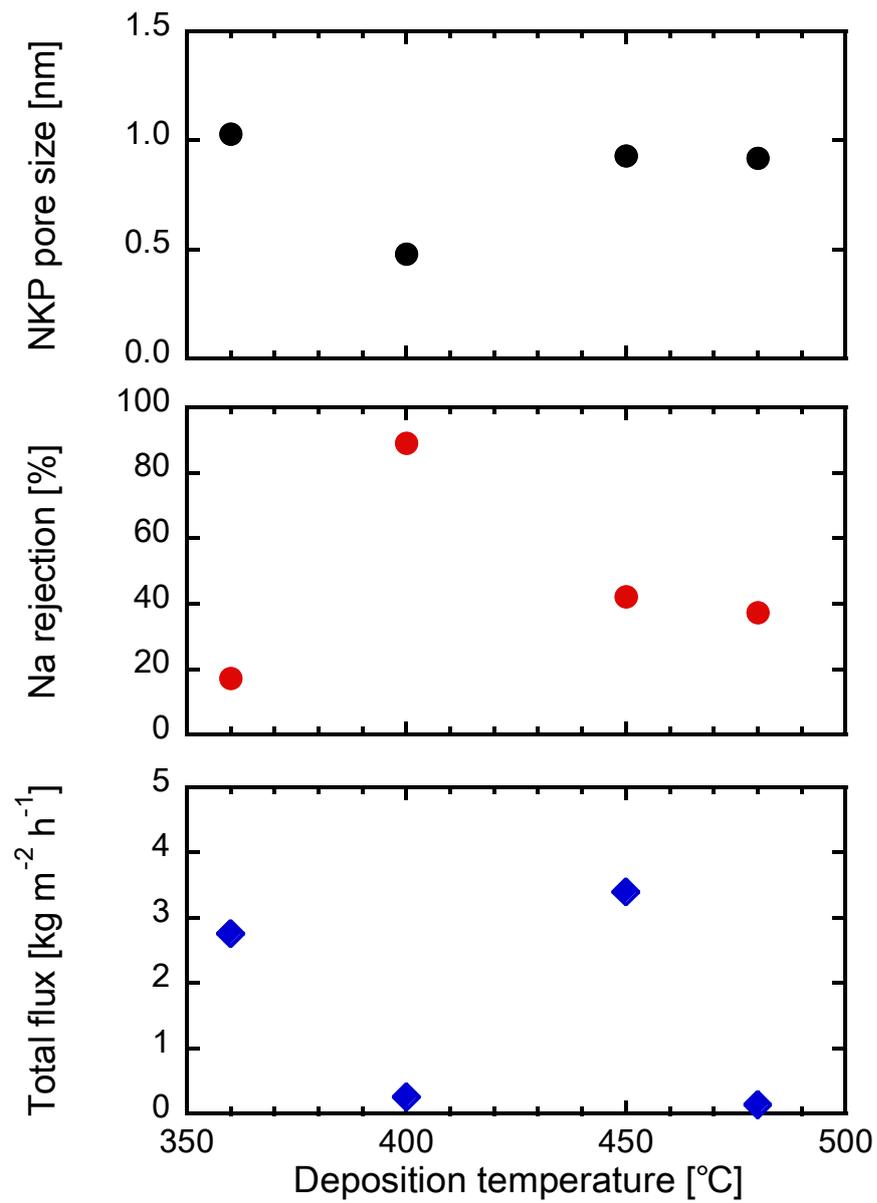


図 5.1.7 細孔径と NaCl 分離性能の蒸着温度依存性
 (APrTMOS 膜、蒸着温度 400°C、供給濃度 100 ppm、透水圧力 1.5 MPa)

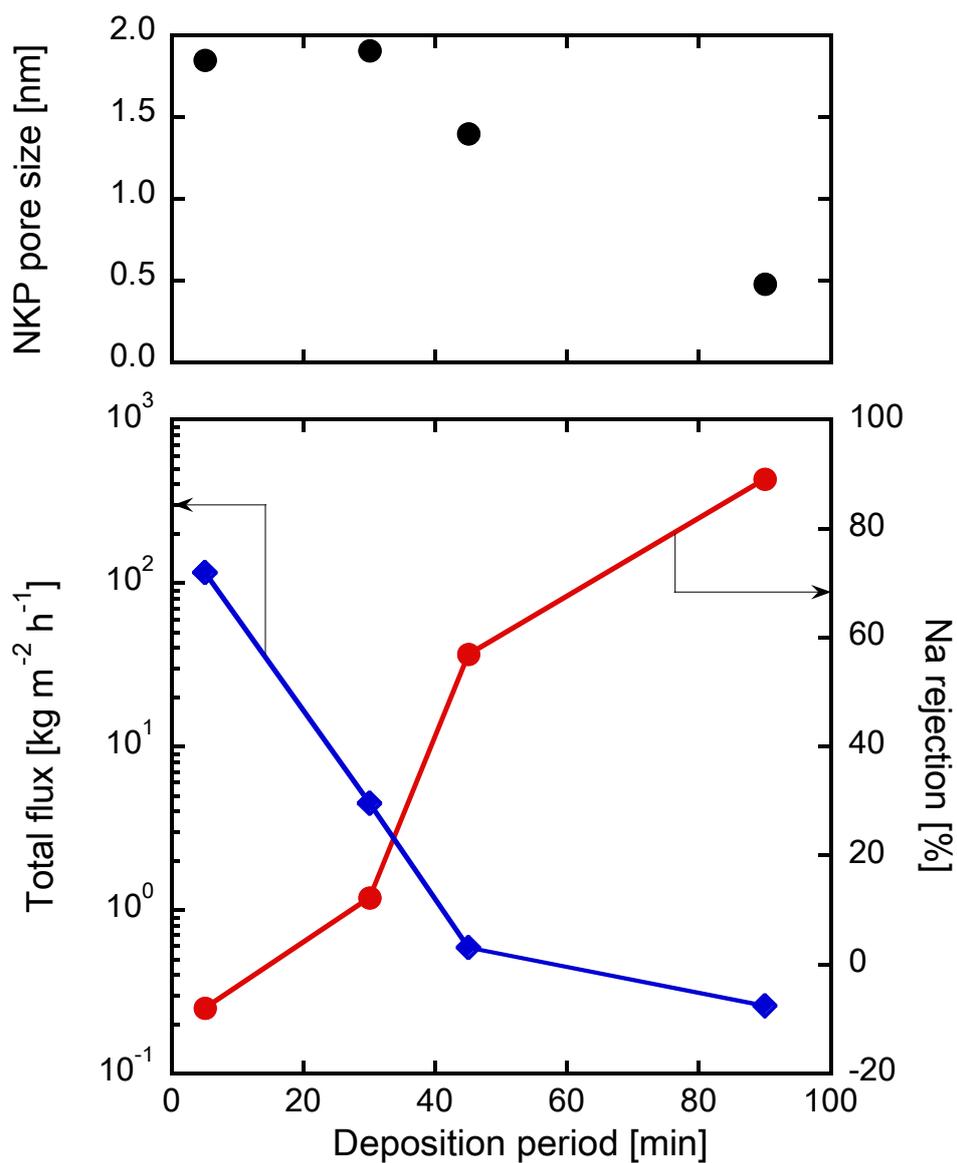


図 5.1.8 細孔径と NaCl 水溶液分離性能の蒸着時間依存性
 (APrTMOS 膜、蒸着温度 400°C、供給濃度 100 ppm、透水圧力 1.5 MPa)

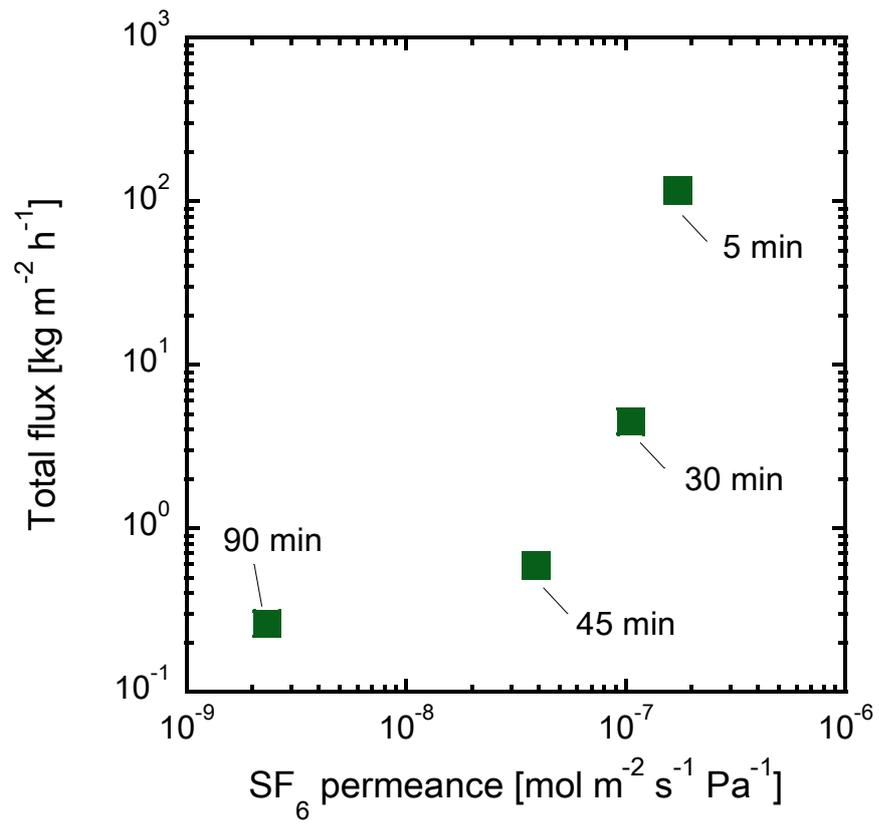


図 5.1.9 蒸着温度 400°Cの APrTMOS 膜の全透過流束と SF_6 透過率の関係

5.2 硫酸逆浸透分離

図 5.2.1 に 4 種類のシリカ複合膜 (PrTMOS、PhTMOS、DPhDMOS、APrTMOS) の硫酸逆浸透分離結果を示す。PrTMOS 膜 (蒸着温度 270°C) は透過流束 $3.5 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ のとき、硫酸阻止率 7.4%であった。PhTMOS 膜および DPhDMOS 膜と比較して APrTMOS 膜は硫酸阻止率を保ちながら高い透過流束が得られた。次節より、各シリカ複合膜について詳細を述べる。

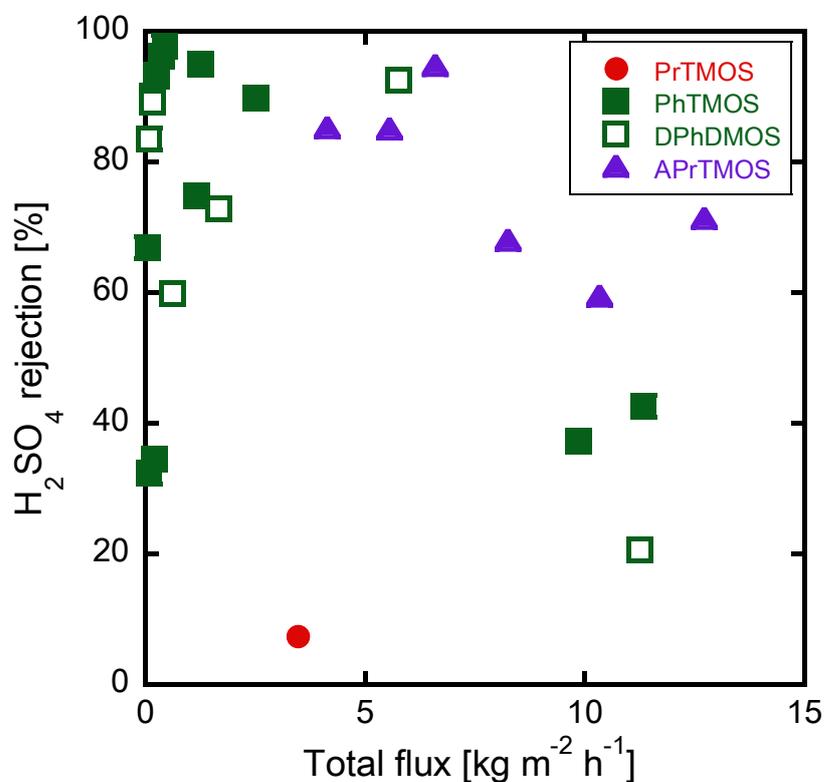


図 5.2.1 硫酸逆浸透試験結果
(硫酸濃度 100 ppm、透水圧力 4.0 MPa)

5.2.1 フェニル基系

図 5.2.2 に PhTMOS 膜の硫酸分離性能の蒸着温度依存性を示す。図の上段は硫酸阻止率、下段は全透過流束を表し、横軸は蒸着温度である。蒸着温度 240°C から 360°C で作製した PhTMOS 膜は、90% 以上の硫酸阻止率が得られ、硫酸逆浸透分離シリカ複合膜の開発に成功した。一方、全透過流束は蒸着温度 360°C の膜で最大で $1.3 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ と目標値の $5.0 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ より低かった。また 400°C で蒸着させた膜は硫酸阻止率 5%、全透過流束は $0.6 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ であった。

第 3 章 3.2.2 節では荷電の影響の評価において、320°C で蒸着した PhTMOS 膜の 1 価・2 価イオンの阻止率について述べた。図 5.2.3 に、図 3.2.2 に蒸着温度 320°C の PhTMOS 膜の硫酸阻止率をプロットしたグラフを示す。硫酸阻止率は 92% であり 2 価イオンの MgSO_4 阻止率よりも高かった。

阻止率を保ちながら高い透過流束を得るため、シリカ源にフェニル基を 2 つもつ DPhDMOS に着目した。シリカ複合膜上の有機置換基の量が増加することで、大きな細孔が得られ全透過流束が向上すると考えた。図 5.2.4 に DPhDMOS 膜の硫酸逆浸透性能の蒸着温度依存性を示す。蒸着温度 240°C から 270°C の DPhDMOS 膜は、硫酸阻止率 80% 以上が得られた。300°C 以上で蒸着した DPhDMOS 膜は、蒸着温度が高くなるほど、阻止率が低下し、蒸着温度 320°C と 360°C の DPhDMOS 膜は硫酸分離性能が得られな

かった。蒸着温度 270°C の DPhDMOS 膜は、全透過流束 $5.8 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ のとき、硫酸阻止率 92% が得られた。これより、シリカ源を PhTMOS から DPhDMOS にすることで、硫酸阻止率を保ちながら、全透過流束を向上させることに成功した。

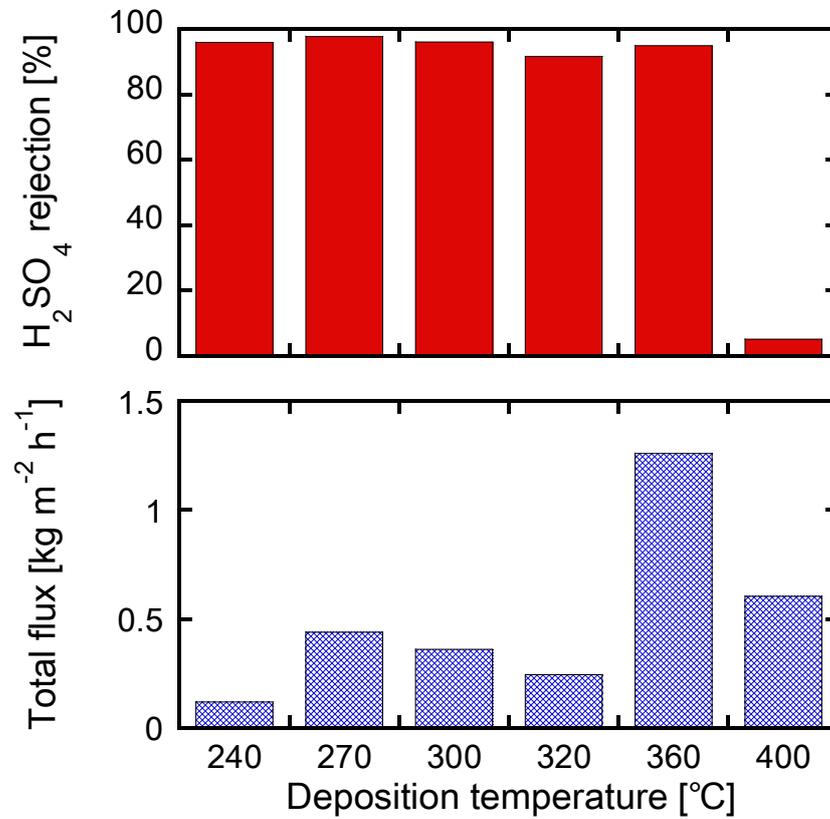


図 5.2.2 PhTMOS 膜の硫酸逆浸透性能の蒸着温度依存性
(供給濃度 100 ppm、透水圧力 4.0 MPa)

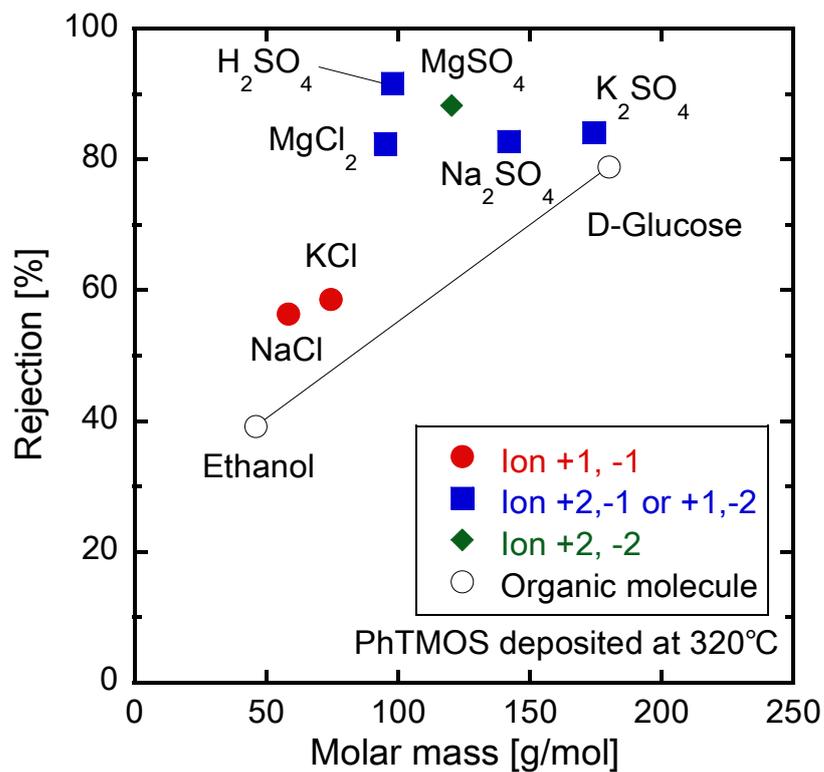


図 5.2.3 蒸着温度 320°C の PhTMOS 膜の各中性分子とイオン阻止率
(供給濃度：イオン 100 ppm、中性分子 500 ppm、透水圧力 4.0 MPa)

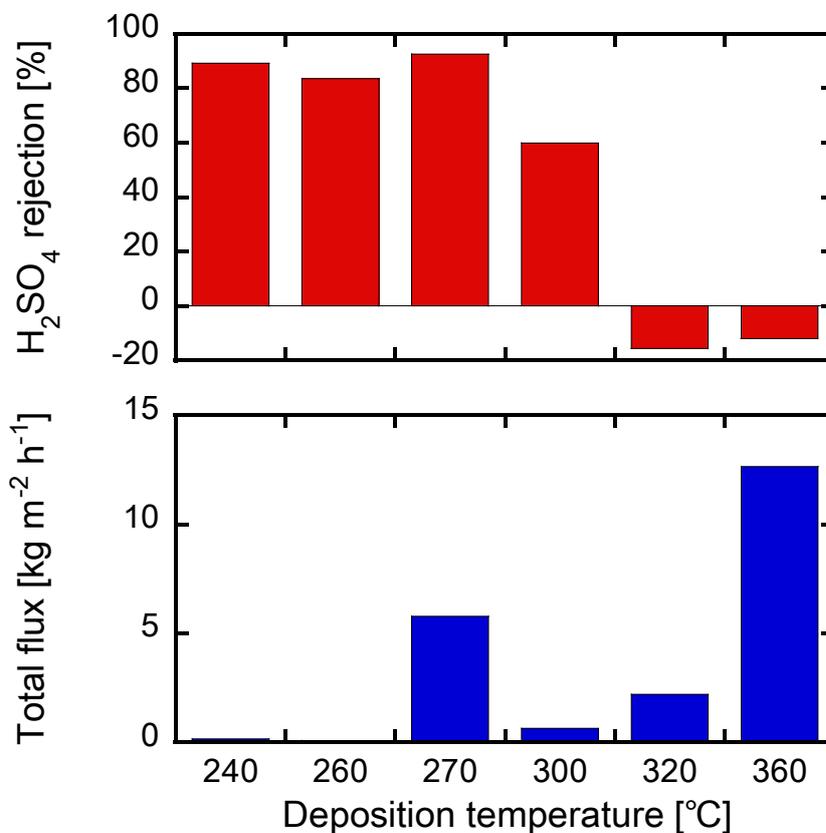


図 5.2.4 DPhDMOS 膜の硫酸逆浸透性能の蒸着温度依存性
(供給濃度 100 ppm、透水圧力 4.0 MPa)

5.2.2 硫酸濃度依存性

次に、高い硫酸阻止率と透過流束が得られた 270°C で蒸着させた DPhDMOS 膜を用いて硫酸濃度依存性を検討した。図 5.2.5 に DPhDMOS 膜の硫酸濃度依存性の結果を示す。硫酸濃度が高くなるに伴い、硫酸阻止率は減少し、全透過流束が上昇した。この硫酸阻止率の減少は、硫酸濃度の上昇によるものと考えられる。全透過流束は、0.001 M から 0.01 M までは一定であったが、1.0 M で大きく上昇した。これより、DPhDMOS 膜は 1.0 M 硫酸によって劣化したといえる。硫酸濃度 0.1 M 以下では、シリカ複合膜に与える酸の影響は少ないといえる。

1.0 M 硫酸中において安定性をもつシリカ複合膜の開発をするためには、膜構造のどの部分が酸で劣化しているのか見つける必要がある。特に γ -アルミナ中間層は、硫酸で劣化する可能性があるため、5.3 節では基材の耐酸性を評価する。

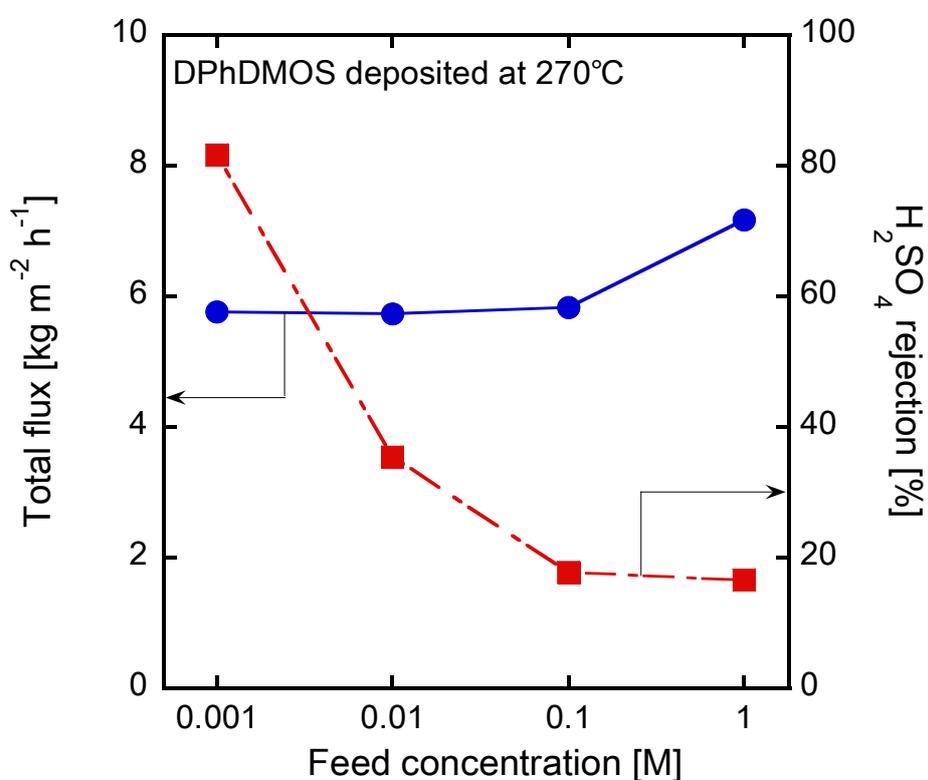


図 5.2.5 逆浸透性能の硫酸濃度依存性
(DPhDMOS 膜、蒸着温度 270°C、透水圧力 4.0 MPa)

5.2.3 アミノアルキル基系

アミノアルキル基系シリカ源として APrTMOS を用いて作製した膜の 100 ppm 硫酸逆浸透試験について述べる。図 5.2.6 に APrTMOS 膜の硫酸逆浸透分離性能を示す。赤い丸のプロットが蒸着時間 30 分、緑の四角のプロットが蒸着時間 90 分の APrTMOS 膜を表しており、各膜の蒸着温度を図中に記載した。蒸着温度 400°C、蒸着時間 90 分の膜を使用したとき、最大硫酸阻止率 94%、全透過流束 $6.6 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ を得た。一方、蒸着温度 400°C、蒸着時間 30 分で作製した膜は、硫酸阻止率 71% のとき全透過流束 $12.7 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ であった。蒸着時間が短い膜は、全透過流束が高く、硫酸阻止率が低かった。蒸着温度 360°C において、蒸着時間 30 分と 90 分で作製した膜の硫酸逆浸透性能を比較すると、蒸着温度 400°C で作製した膜と同様に蒸着時間 30 分の膜は全透過流束が高くなり、硫酸阻止率が低かった。ここで、各 APrTMOS 膜の細孔径と硫酸逆浸透性能の関係を調べた (図 5.2.7)。細孔径が 0.8-0.9 nm の膜は硫酸阻止率 80% 以上、1.0 nm よりも大きな細孔径をもつ膜は阻止率 60-70% であった。最大の細孔径 1.9 nm は、硫酸イオン水和径の 2 倍以上の大きさである。分子ふるい機構の場合、細孔径が大きくなるほど分離性能は低下するが、この APrTMOS 膜 (蒸着温度 400°C、蒸着時間 30 分) は、細孔径が大きいにも関わらず、硫酸阻止率 70% と分離性能を示した。これより、APrTMOS 膜の表面荷電がもつ静電作用によって硫酸を 70% 程度阻止できることが推測される。つまり、細孔径が 1 nm よりも小さくなるに伴い、阻止率が上昇するのは細孔径と硫酸イオンのサイズ差が小さくなり、分子ふるい機構による分離が発現したといえる。

以上より、蒸着時間が 90 分の APrTMOS 膜は、蒸着時間 30 分で作製した膜と比べ、細孔径が小さくなったことで全透過流束は低下したが、高い硫酸阻止率を得た。

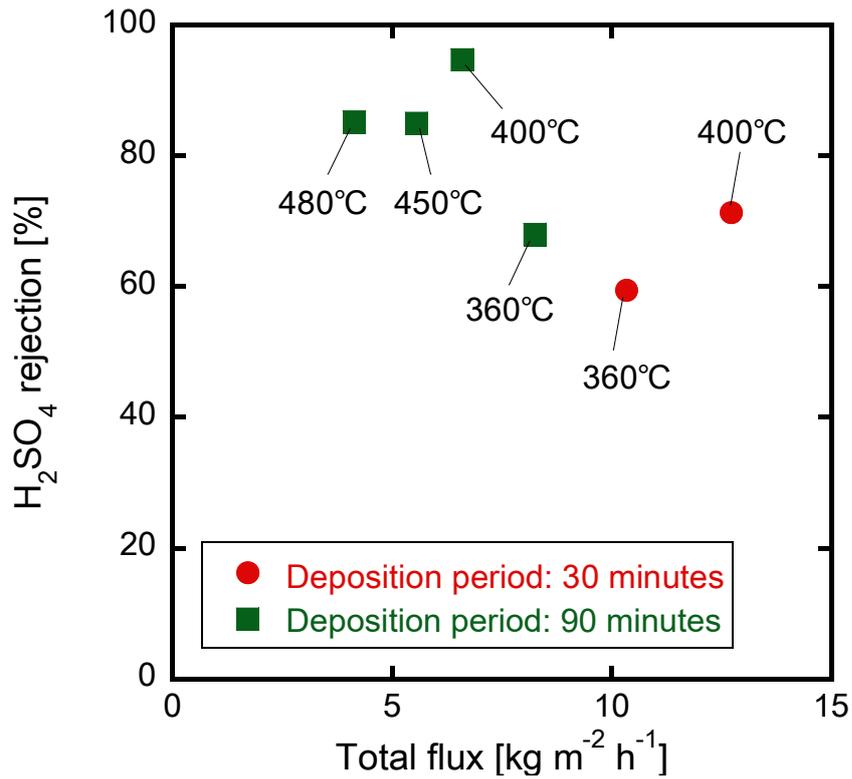


図 5.2.6 APrTMOS 膜の硫酸逆浸透分離性能
(供給液濃度 100 ppm、透水圧力 4.0 MPa)

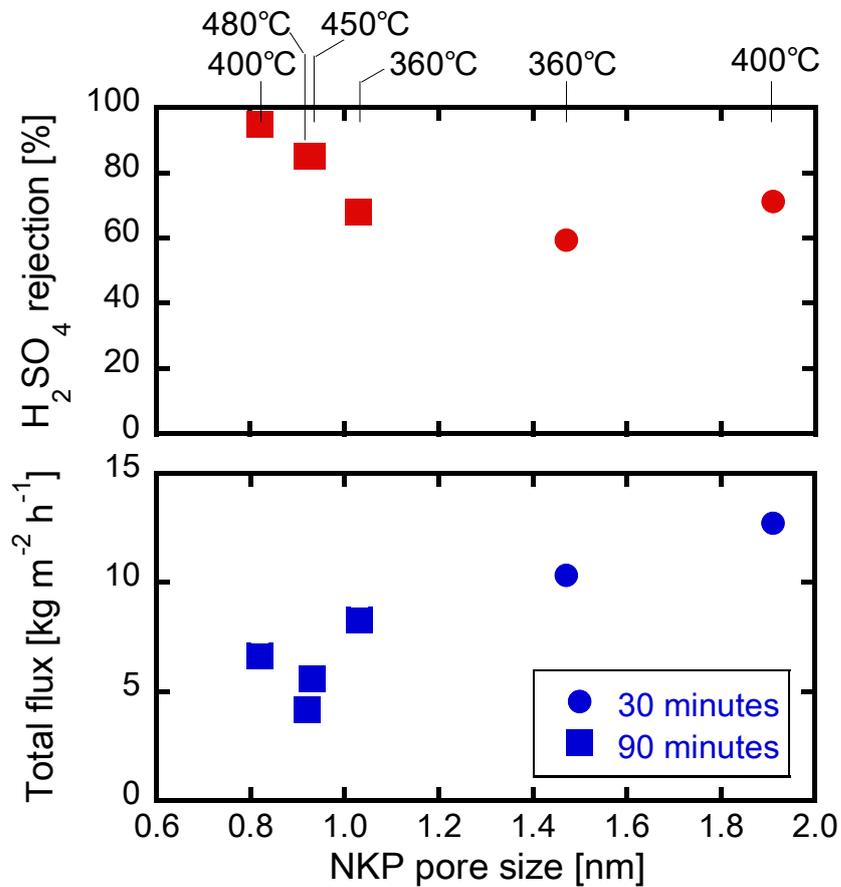


図 5.2.7 APrTMOS 膜の硫酸分離性能と細孔径の関係
(供給液濃度 100 ppm、透水圧力 4.0 MPa)

5.3 酢酸逆浸透分離

酢酸の分子径は 0.43 nm であり、 N_2 (0.36 nm) と SF_6 (0.55 nm) の間の大きさである。酢酸阻止率の高いシリカ複合膜の開発を目指すため、フェニル基系およびアミノアルキル基系シリカ複合膜に加え、細孔径の小さな PrTMOS 膜を用いて酢酸逆浸透分離を行った。図 5.3.1 に各シリカ複合膜の酢酸逆浸透分離試験結果を示した。270°C で蒸着した PrTMOS 膜を用い、水透過流束 $0.05 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ のとき、最大酢酸阻止率は 34% を得た。この PrTMOS 膜の水透過流束と同程度の水透過流束をもつ 300°C で蒸着した DPhDMOS 膜は、水透過流束 $0.08 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ 、酢酸分離性能は得られなかった。この DPhDMOS 膜の細孔径は約 0.6 nm であり、PrTMOS 膜の細孔径 0.47 nm よりも大きいことが分離性能が得られなかった原因と考えられる。次節から、分離性能が得られた PrTMOS 膜と APrMDEOS 膜の酢酸逆浸透試験結果について詳細を述べる。

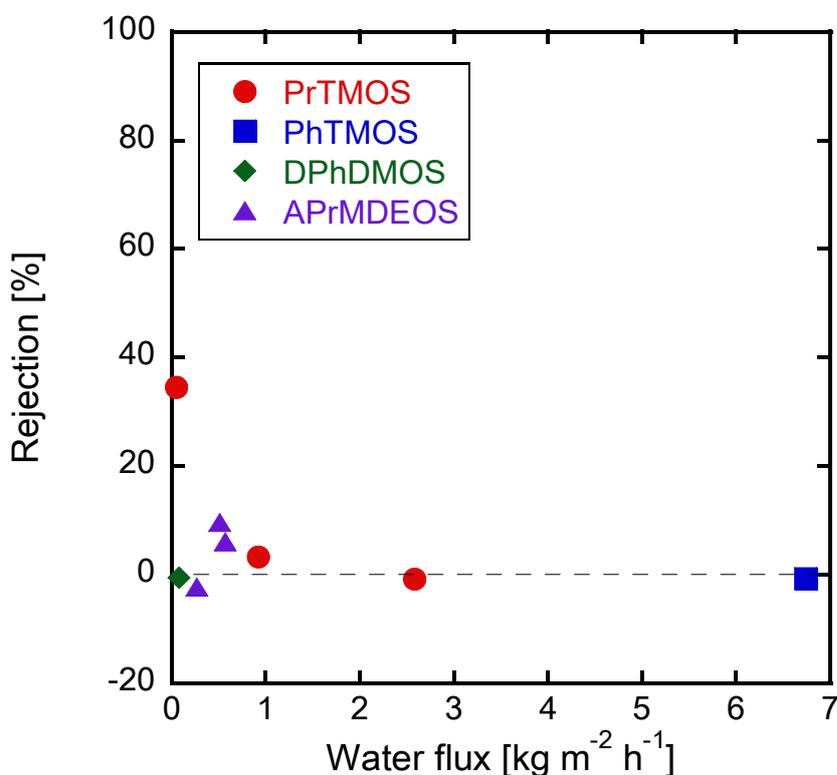


図 5.3.1 各シリカ複合膜の酢酸逆浸透分離性能
(供給濃度 100 ppm、透水圧力 4.0 MPa)

5.3.1 PrTMOS 膜

蒸着温度 270°C、300°C、320°C でそれぞれ製膜した PrTMOS 膜の酢酸逆浸透性能を評価した。図 5.3.2 に気体透過温度 270°C における SF₆ 透過率と 10⁻³ M 酢酸逆浸透試験で得られた水透過率の関係を示す。SF₆ 透過率と水透過率には正の相関があることが示唆された。各 PrTMOS 膜の細孔径は、蒸着温度 270°C の膜が 0.48 nm、蒸着温度 320°C の膜が 0.90 nm であり、細孔径が大きくなるほど SF₆ 透過率および水透過率は増加するといえる。

図 5.3.3 に 10⁻³ M 酢酸逆浸透試験で得られた PrTMOS 膜の水透過流束と酢酸透過流束の経時変化、図 5.3.4 に酢酸阻止率の経時変化を示した。蒸着温度 270°C の PrTMOS 膜は、水透過流束 0.05 kg m⁻² h⁻¹ のとき、酢酸阻止率は 34.5% と 3 種の PrTMOS 膜の中で最も高い値が得られた。一方、300°C 蒸着膜では、分離性能は得られなかった。以上から、PrTMOS 膜の中では、プロピル基がシリカネットワーク上に残存する蒸着温度 270°C で作製し、NKP 細孔径が 0.48 nm の膜が最も酢酸阻止率は高かった。

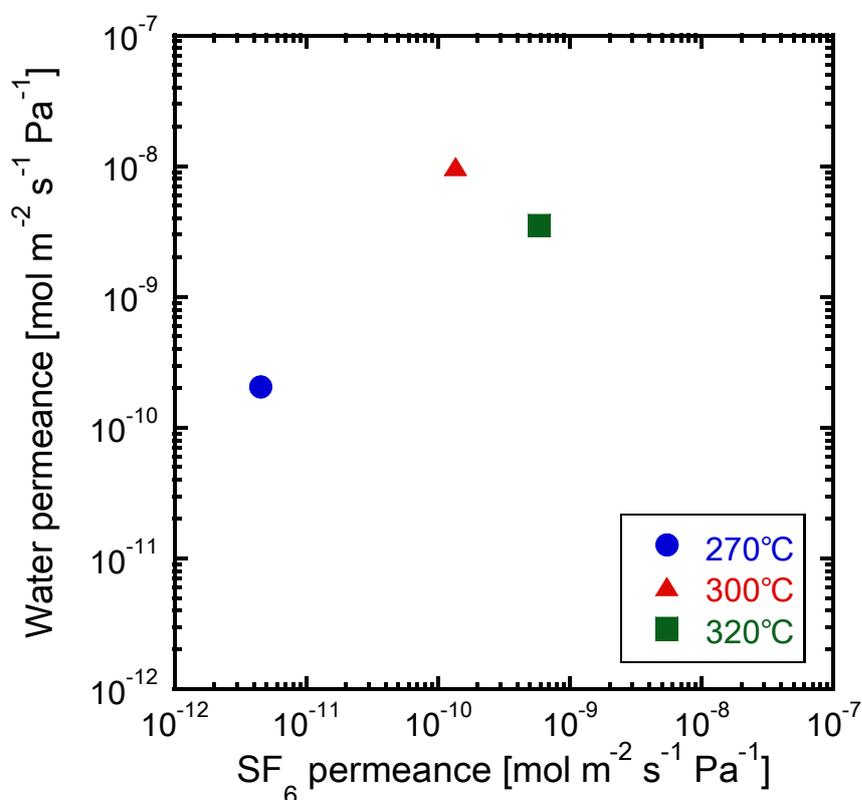


図 5.3.2 PrTMOS 膜の酢酸分離の水透過率および SF₆ 透過率の関係

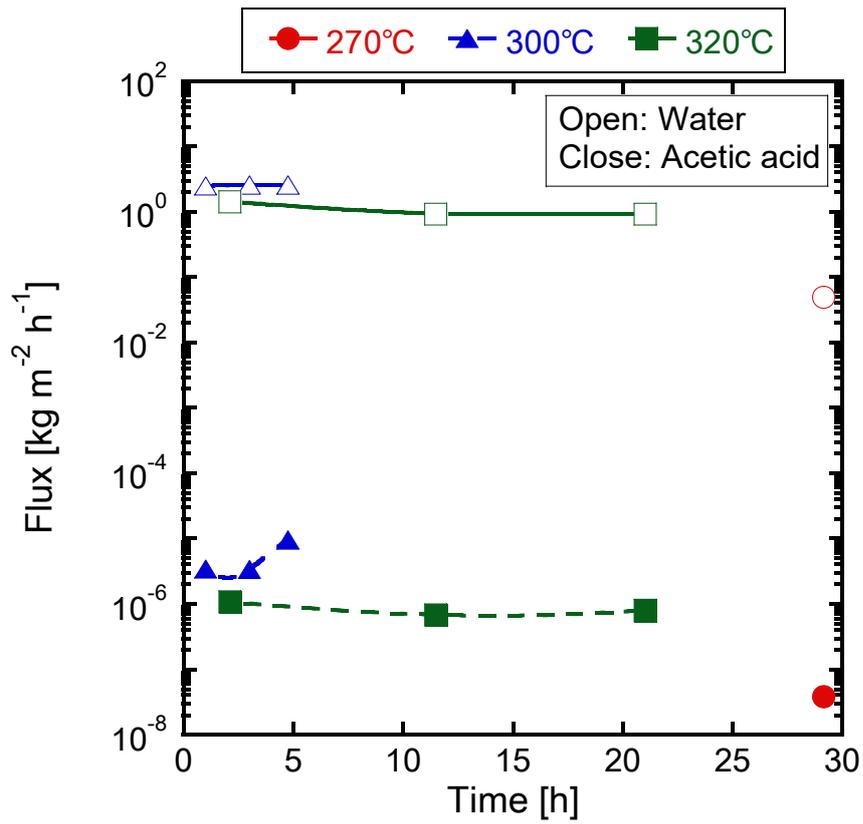


図 5.3.3 PrTMOS 膜の酢酸透過流束と水透過流束の経時変化
(供給濃度 100 ppm、透水圧力 4.0 MPa)

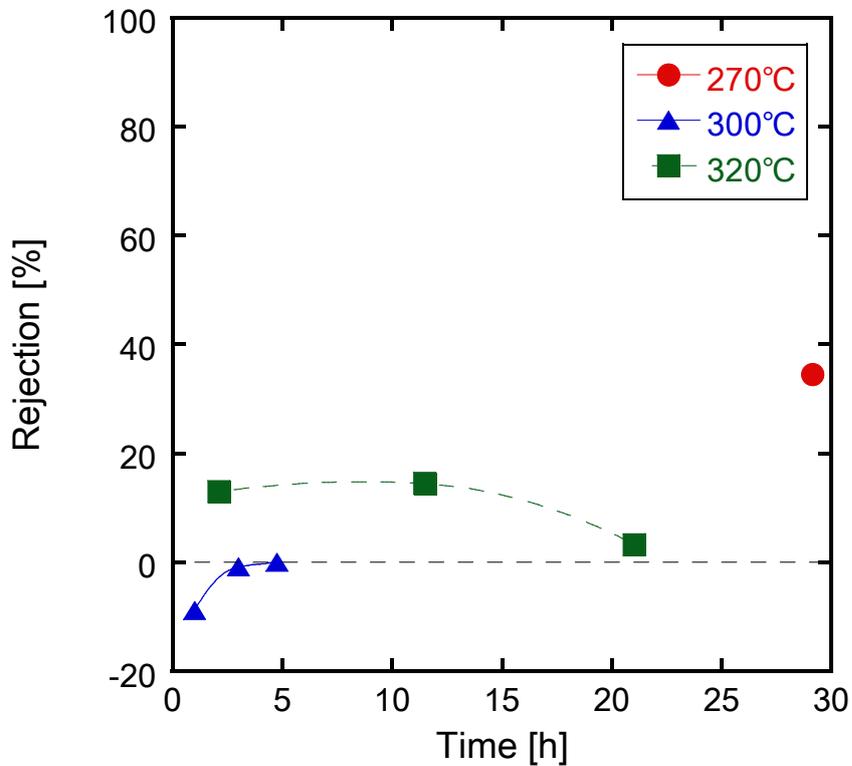


図 5.3.4 PrTMOS 膜の酢酸阻止率の経時変化
(供給濃度 100 ppm、透水圧力 4.0 MPa)

5.3.2 APrMDEOS 膜

蒸着温度 150°C、240°C、300°Cの3種類の APrMDEOS 膜で検討を行った。図 5.3.5 に各 APrMDEOS 膜の H₂、N₂、SF₆ 単成分気体透過試験結果を示す。透過温度は、白抜きのプロットが製膜した温度、塗りつぶしのプロットは室温である。ここで、酢酸の分離指標として N₂/SF₆ 透過率比に注目した。各 APrMDEOS 膜の透過温度が蒸着温度と同じ N₂/SF₆ 透過率比は、蒸着温度 150°Cの膜は 1.4、蒸着温度 240°Cの膜は 1395、蒸着温度 300°Cの膜は 119 が得られた。しかし、透過温度を室温に下げたところ、150°Cと 240°Cで蒸着させた APrMDEOS 膜は水素透過率が減少し、SF₆ 透過率の上昇が見られた。これは室温に下げたことで空気中の水蒸気が細孔中に付着した影響に依るものと考えている。

水透過性の高い膜を得るための指針を探すため、酢酸分離における水透過率と単成分気体透過試験における気体透過率の関係を評価した。図 5.3.6 に水透過率と H₂ 透過率の関係、図 5.3.7 に水透過率と N₂ 透過率の関係を示す。H₂ 透過率および N₂ 透過率が高い膜ほど、水透過率も増加する傾向がある。H₂ 透過率と水透過率は 10-1000 倍差があるが、N₂ 透過率と水透過率の差は 10-100 倍に収まっているため、水透過率の指標としては N₂ 透過率の方が良いと考えられる。

図 5.3.8 に、水透過流束および酢酸透過流束の経時変化、図 5.3.9 に酢酸阻止率の経時変化を示す。試験開始から 100 時間経過しても、蒸着温度 240°Cおよび 300°Cの膜の透過流束は一定であり、APrMDEOS 膜は 10⁻³ M 酢酸水溶液による劣化は観察されなかった。また酢酸阻止率は最大 20%であった。APrMDEOS 膜では蒸着温度に依らず、酢酸分離性能が得られなかった。

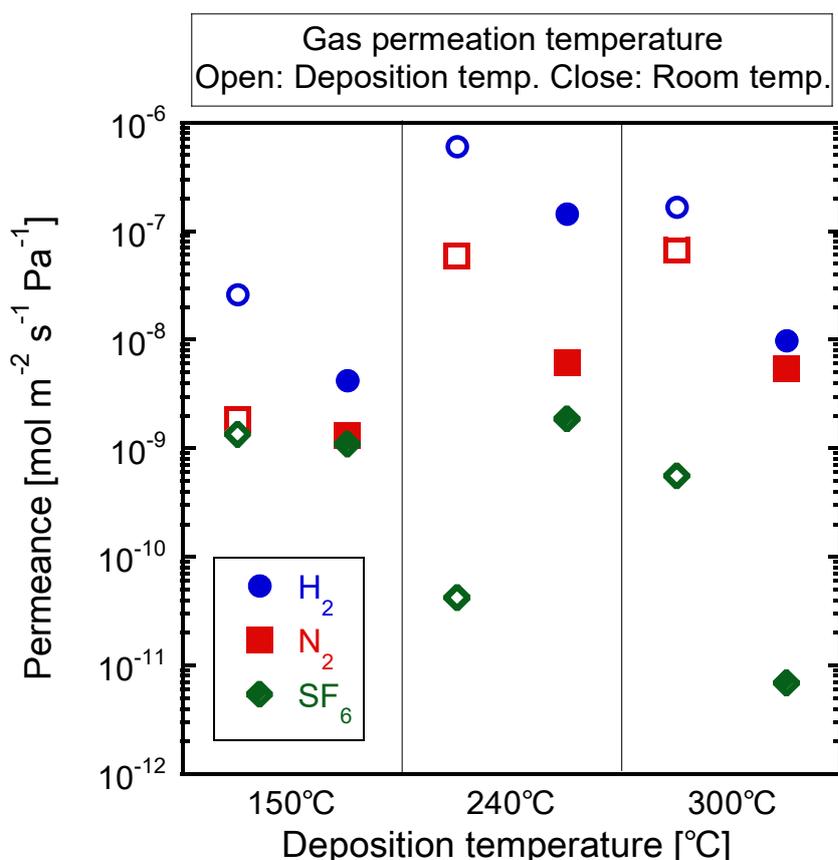


図 5.3.5 APrMDEOS 膜の室温および蒸着温度での気体透過試験結果

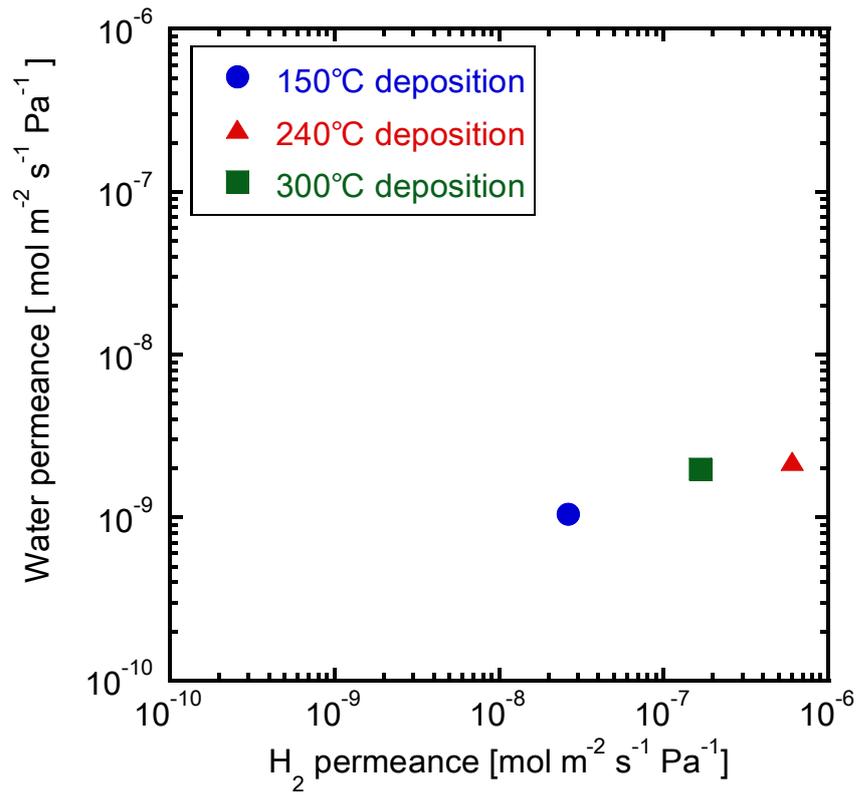


図 5.3.6 APrMDEOS 膜の酢酸分離における水透過率と水素透過率の関係

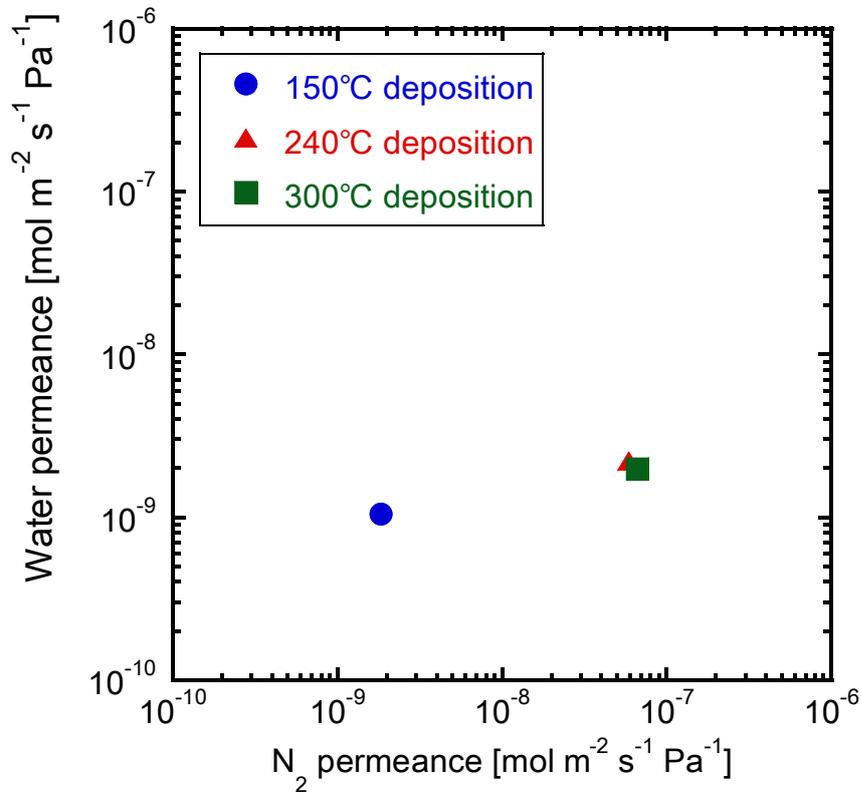


図 5.3.7 APrMDEOS 膜の酢酸分離における水透過率と窒素透過率の関係

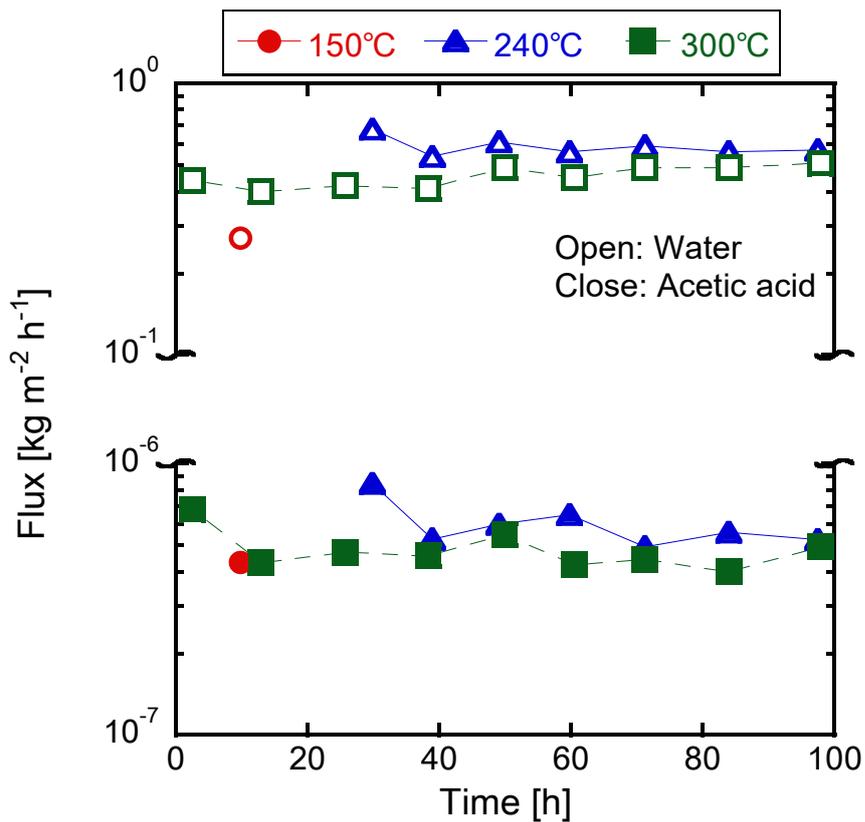


図 5.3.8 APPrMDEOS 膜の水透過流束および酢酸透過流束の経時変化
(供給濃度 100 ppm、透水圧力 4.0 MPa)

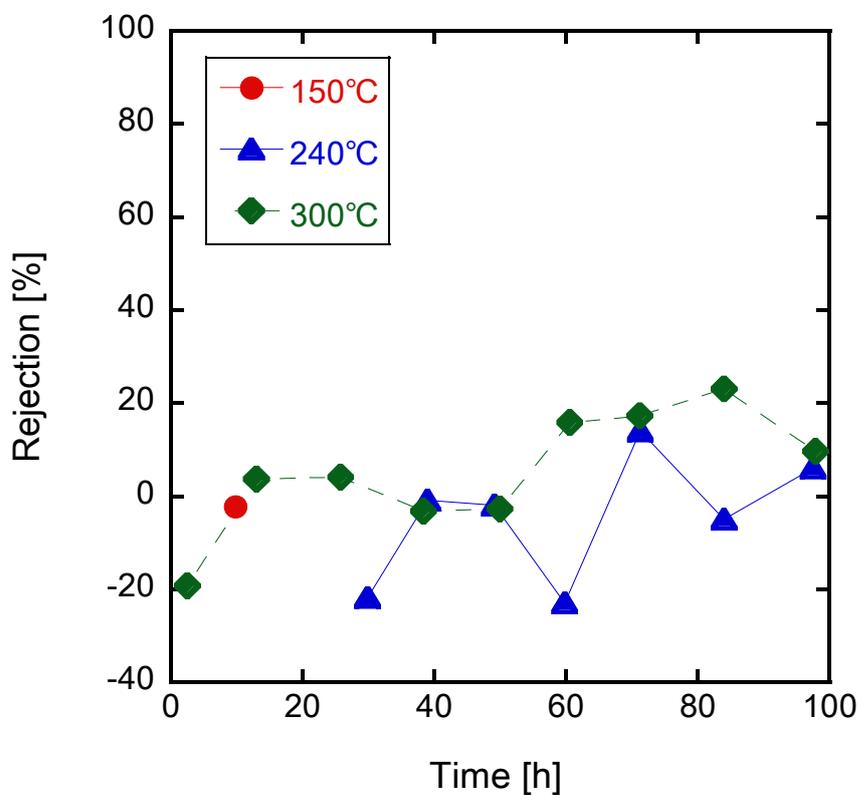


図 5.3.9 APPrMDEOS 膜の酢酸阻止率の経時変化
(供給濃度 100 ppm、透水圧力 4.0 MPa)

5.3.3 まとめ

4種類（PrTMOS膜、PhTMOS膜、DPhDMOS膜、APrMDEOS膜）のシリカ複合膜の酢酸分離性能を評価した結果をまとめる。まず、酢酸分離で得られた水透過率と気体透過試験で得られた各気体透過率の関係を調べた。図5.3.10は水透過率とH₂透過率の関係を示す。PrTMOS膜は水透過率が増加するほど、H₂透過率が減少する傾向が得られた。一方、APrMDEOS膜は、水透過率が上昇するほど、H₂透過率も上昇した。図5.3.11は水透過率とSF₆透過率の関係を示す。シリカ複合膜のSF₆透過率が高くなるにつれて水透過流束も増加する傾向が示唆された。これより、水透過率の指標としてSF₆透過率が利用できる可能性が示唆された。

次に、水と酢酸の分離機構を考える。H₂分子とSF₆分子は、シリカ複合膜に吸着しないため、分離機構は分子ふるいである。そのため、H₂/SF₆透過率比と酢酸阻止率を比較することで、水と酢酸の分離は分子ふるい効果に依存しているか推察が可能である。図5.3.12に酢酸阻止率とH₂/SF₆透過率比の関係を示す。図より、酢酸阻止率と透過率比に正の相関が確認できたことから、水と酢酸の分離は分子ふるい効果による分離が行われていると推察できる。いずれの膜も酢酸阻止率は低いが、PrTMOS膜とAPrMDEOS膜で相関の傾きが異なることから、シリカ源に導入した有機置換基の違いにより、細孔径だけではなくシリカ複合膜表面の置換基が変わり、表面荷電の変化が分離に影響を与える可能性があると考えた。

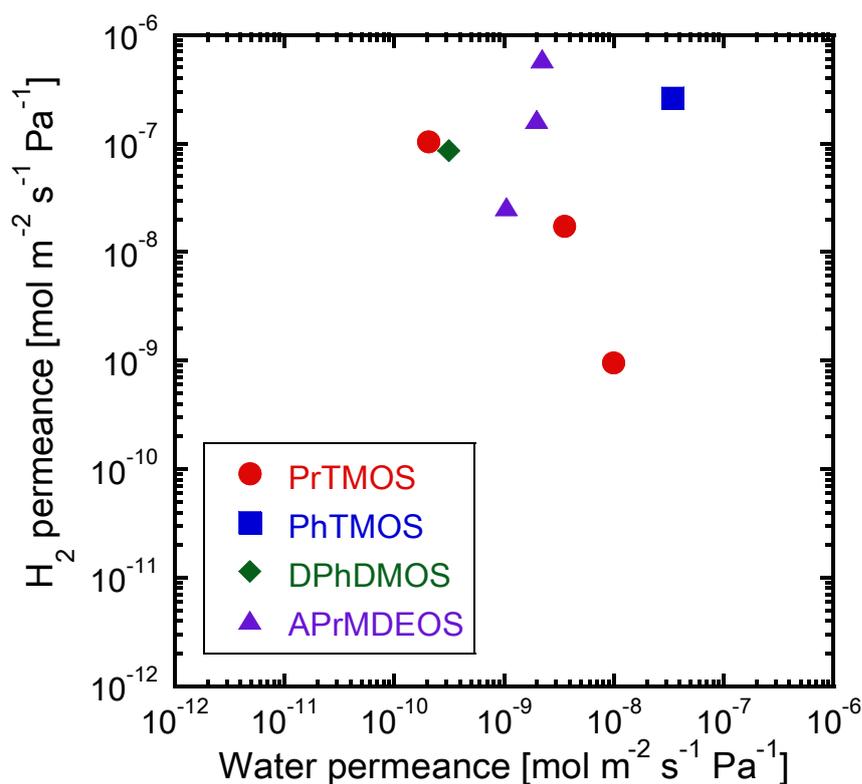


図 5.3.10 各シリカ複合膜の酢酸分離における水透過率と水素透過率の関係

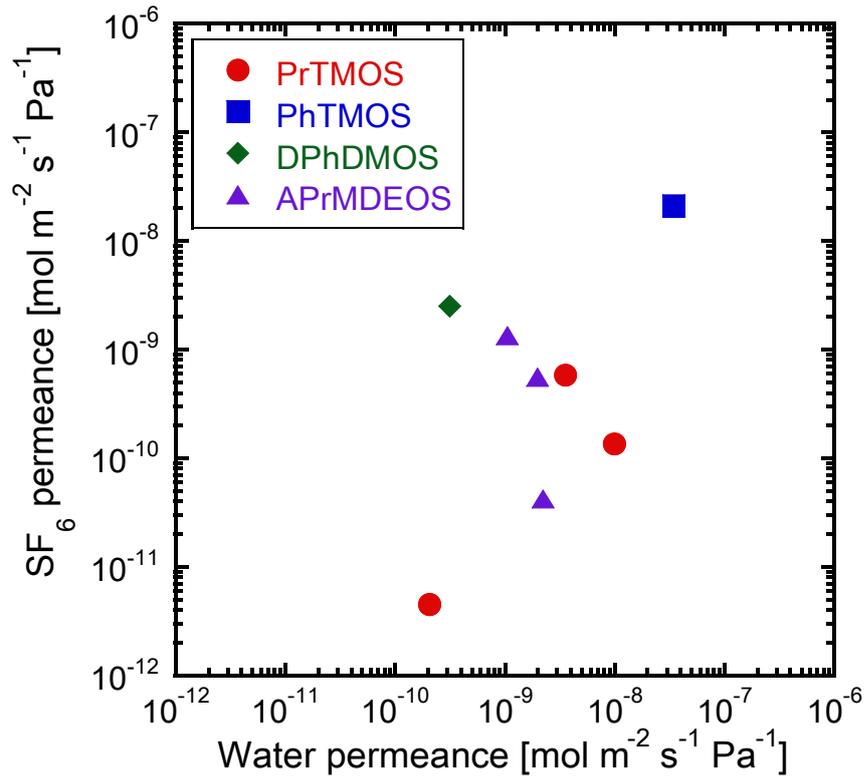


図 5.3.11 各シリカ複合膜の酢酸分離における水透過率と SF₆ 透過率の関係

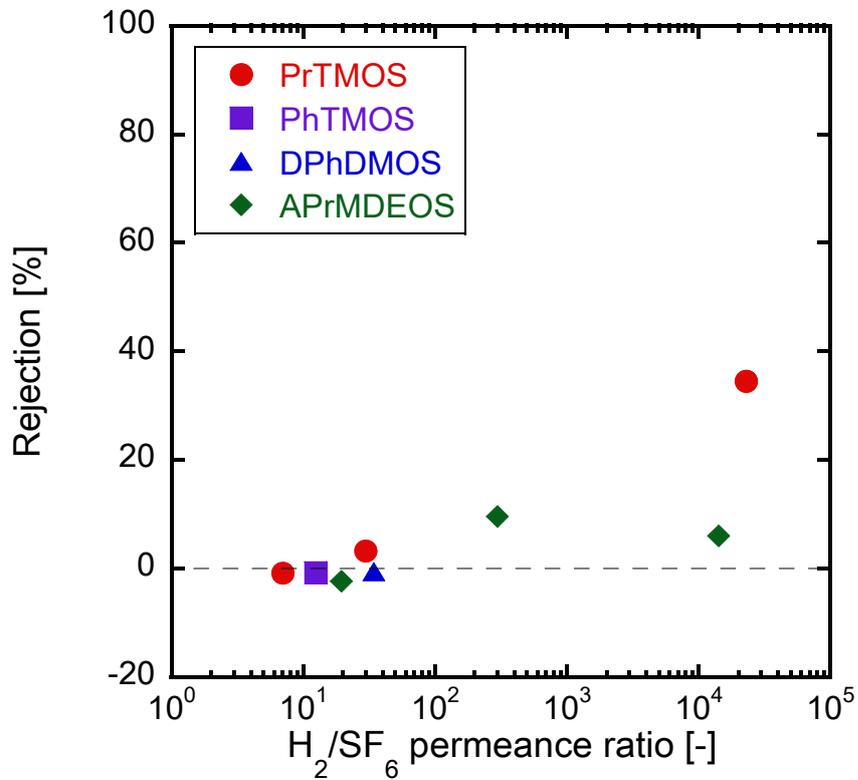


図 5.3.12 各シリカ複合膜の酢酸阻止率と H₂/SF₆ 透過率比の関係

5.4 耐酸性・長期安定性

5.4.1 硫酸安定性と中間層の改良

図 5.4.1 に 270°C で蒸着した DPhDMOS 膜の 1.0 M 硫酸逆浸透試験の経時変化を示す。図中の直線は、0.001 M 硫酸逆浸透試験で得られた全透過流束を示す。硫酸阻止率は $18 \pm 10\%$ を維持していたが、全透過流束は $6.1 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ から $8.2 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ まで徐々に上昇したことから、硫酸によるシリカ複合膜の劣化が確認された。図 5.4.2 に示すように、シリカ複合膜は分離層 (CVD シリカ層)、 γ -アルミナ中間層、 α -アルミナ支持体の 3 層構造になっている。またシリカ複合膜のうち、硫酸に接する部分は CVD シリカ層と γ -アルミナ中間層である。一般的にシリカは、低 pH 水溶液への溶解度が低く^{1,2)}、耐酸性をもつため、全透過流束の上昇は γ -アルミナ中間層が硫酸によって一部溶解している可能性がある。

そこで、シリカ層と γ -アルミナ中間層どちらが硫酸による劣化の影響を大きく受けているか調査するため、硫酸浸漬試験を行った。硫酸浸漬試験は、PhTMOS 膜と γ -アルミナ基材を 1.0 M 硫酸に 20 時間浸漬し、その前後の気体透過率を比較した。また γ -アルミナ基材の耐久性を向上させるために、金属酸化物をドーピングすることで γ -アルミナ基材の耐水蒸気性の向上させた既報³⁾を基に γ -アルミナ基材にガリウム (Ga) の導入を行った。図 5.4.3 に PhTMOS 膜および γ -アルミナ基材の硫酸浸漬前後の気体透過試験結果を示す。PhTMOS 膜は硫酸に 20 時間浸漬後、 H_2 透過率と N_2 透過率が 10 分の 1 になり、硫酸が透過性に影響を与えていることが分かった。次に、 γ -アルミナ基材と Ga をドーピングした γ -アルミナ基材を硫酸浸漬すると、 N_2 気体透過率はそれぞれ 17 分の 1、4 分の 1 に減少した。PhTMOS 膜の各透過率減少割合と比較して、 γ -アルミナの気体減少割合が高いことから、 γ -アルミナ基材が硫酸の影響で劣化したと考えられる。Ga をドーピングした γ -アルミナ基材は、硫酸による透過率の変化を 4 分の 1 に抑止でき、1.0 M 硫酸に対する耐酸性をもつ基材の開発に成功した。

次に図 5.4.4 に示す 3 種類の γ -アルミナ基材を作製し、各基材に DPhDMOS を 270°C で蒸着させた。この異なる基材上の DPhDMOS 膜を用いて、1.0 M 硫酸透過試験を行った。 γ -アルミナ基材には通常、中央の有効膜面積を除く両端をガラスで無孔化している。このガラス部分が硫酸に溶解する可能性を考え、ガラスシールの有無も検討した。図 5.4.5 に 3 種の異なる基材上に製膜した DPhDMOS 膜の硫酸透過試験結果を示す。初期透過流束を 1 として、1.0 M 硫酸が与える透過流束への影響を検討した。 γ -アルミナに Ga を 30 mol% ドーピングした基材上に作製した DPhDMOS 膜は透過流束が 40 時間一定であった。これより、Ga をドーピングした γ -アルミナ基材を用いることで、DPhDMOS 膜全体の耐酸性を向上させることに成功した。

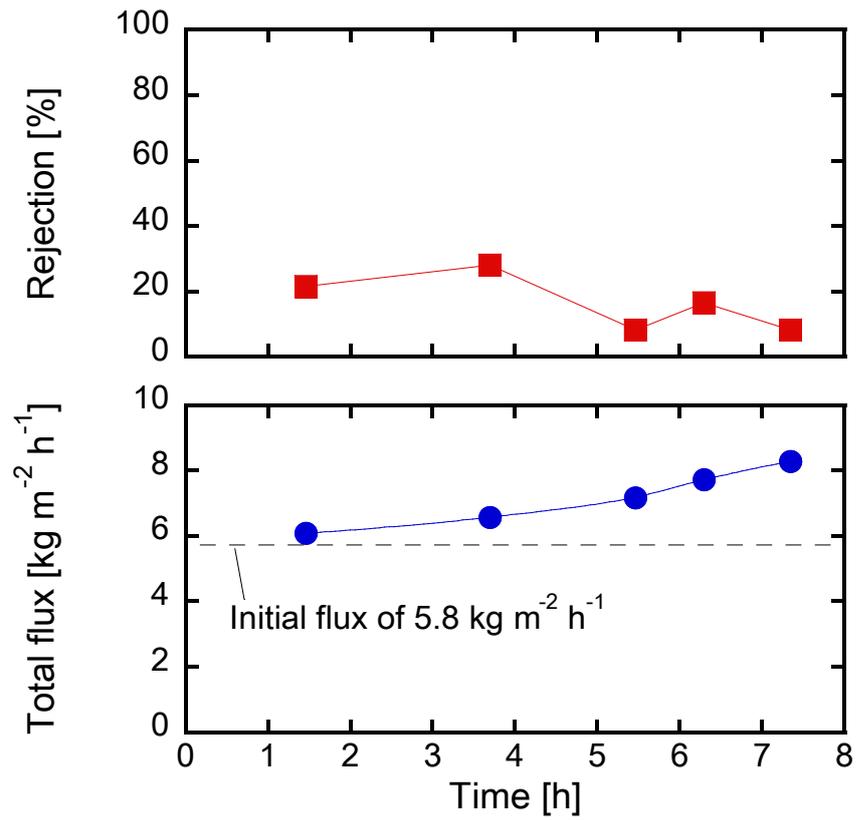


図 5.4.1 DPhDMOS 膜（蒸着温度 270°C）の 1.0 M 硫酸逆浸透試験の経時変化

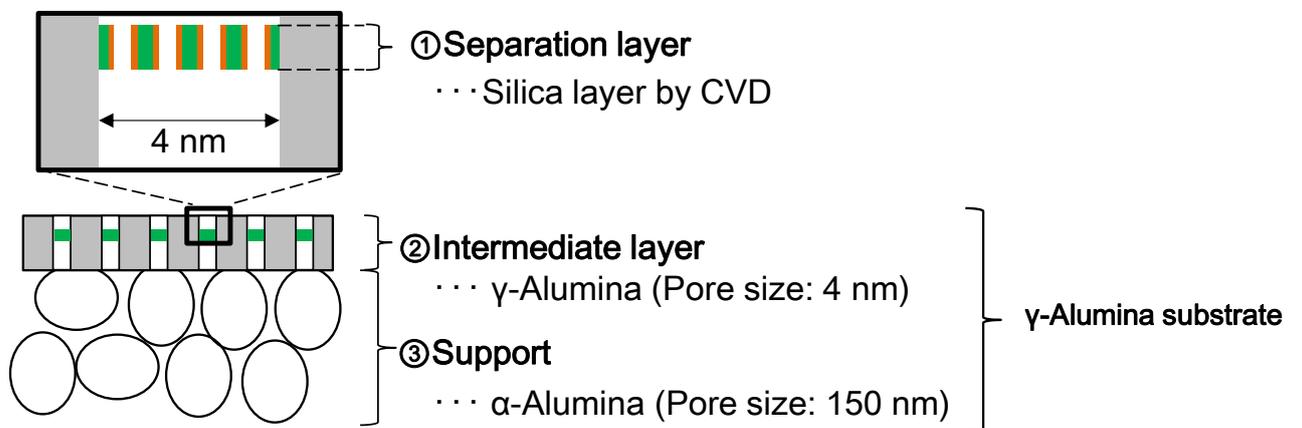


図 5.4.2 シリカ複合膜の構造の模式図

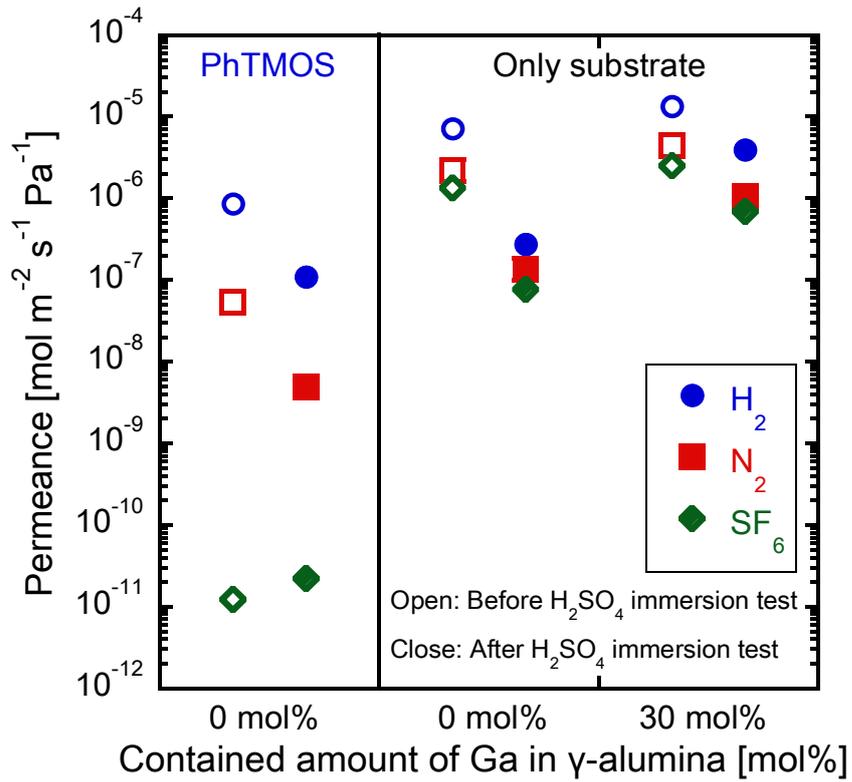


図 5.4.3 PhTMOS 膜および γ -アルミナ基材の硫酸浸漬前後の気体透過試験結果
(硫酸浸漬試験：硫酸濃度 1.0 M、浸漬時間 20 時間)

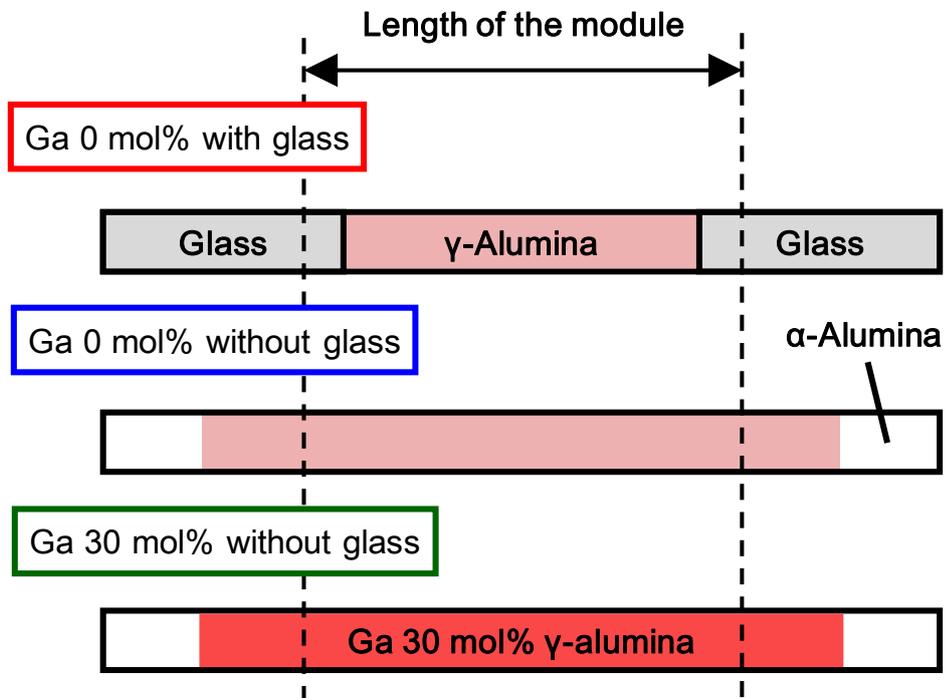


図 5.4.4 3 種類の γ -アルミナ基材の模式図

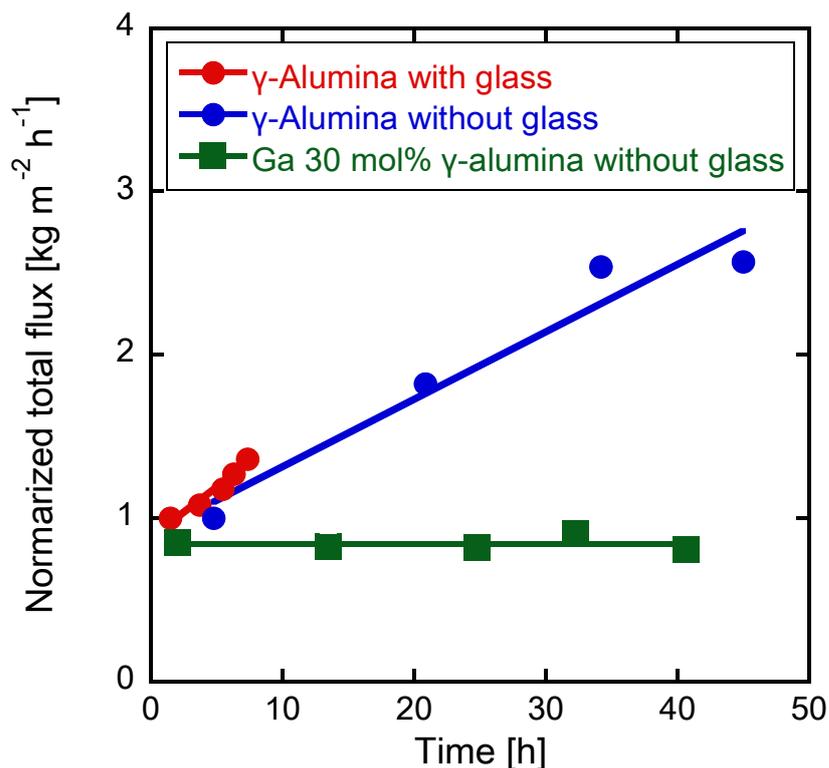


図 5.4.5 異なる 3 種類の基材上に作製した DPhDMOS 膜の透過流束の経時変化
(CVD 条件：蒸着温度 270°C、硫酸透過試験：硫酸濃度 1.0 M、透水圧力 4.0 MPa)

5.4.2 中性水溶液中における膜の長期安定性

270°Cで蒸着させた PhTMOS 膜を用いて、中性溶液中における膜性能の安定性を 250 時間評価し、その後硫酸が膜性能に与える影響を評価した。図 5.4.6 に中性水溶液と硫酸中における全透過流束の経時変化、図 5.4.7 に種々の中性分子およびイオン阻止率の経時変化を示す。0 時間から 150 時間までは、中性分子であるスクロース、グルコース、D-ラフィノース、 α -シクロデキストリンの試験を行った。この間、透過流束は約 $0.48 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ で一定であった。一方、中性分子の分子量が大きくなるほど、中性分子の阻止率は高くなった。これより、第 3 章で述べたように中性分子は分子ふるい効果により、分離できていることが確認できた。次に中性イオンである NaCl 水溶液で試験をすると、透過流束は中性分子のときとほぼ同程度であったが、NaCl 阻止率は 70-90%が得られ、分離に荷電が影響していることを確認した。弱酸性の酢酸は、阻止率が 80%程度であり、他の PhTMOS 膜よりも高い性能が得られたが、これは蒸着温度の違いによるものと考えられる。酢酸水溶液から硫酸水溶液に変更すると、透過流束は徐々に増加し、348 時間のとき初期の透過流束の約 8 倍まで上昇した。しかし、硫酸阻止率は 80%以上と高い値を保ち続けた。透過流束上昇の原因は、100 ppm 硫酸による γ -アルミナ層の劣化もしくはシリカ層に硫酸イオンよりも小さなピンホールが生じた可能性を推測できるが不明瞭である。しかし分離性能においては、少なくとも、PhTMOS 膜のシリカ層における表面荷電の影響で硫酸阻止率は維持できていると考えられる。

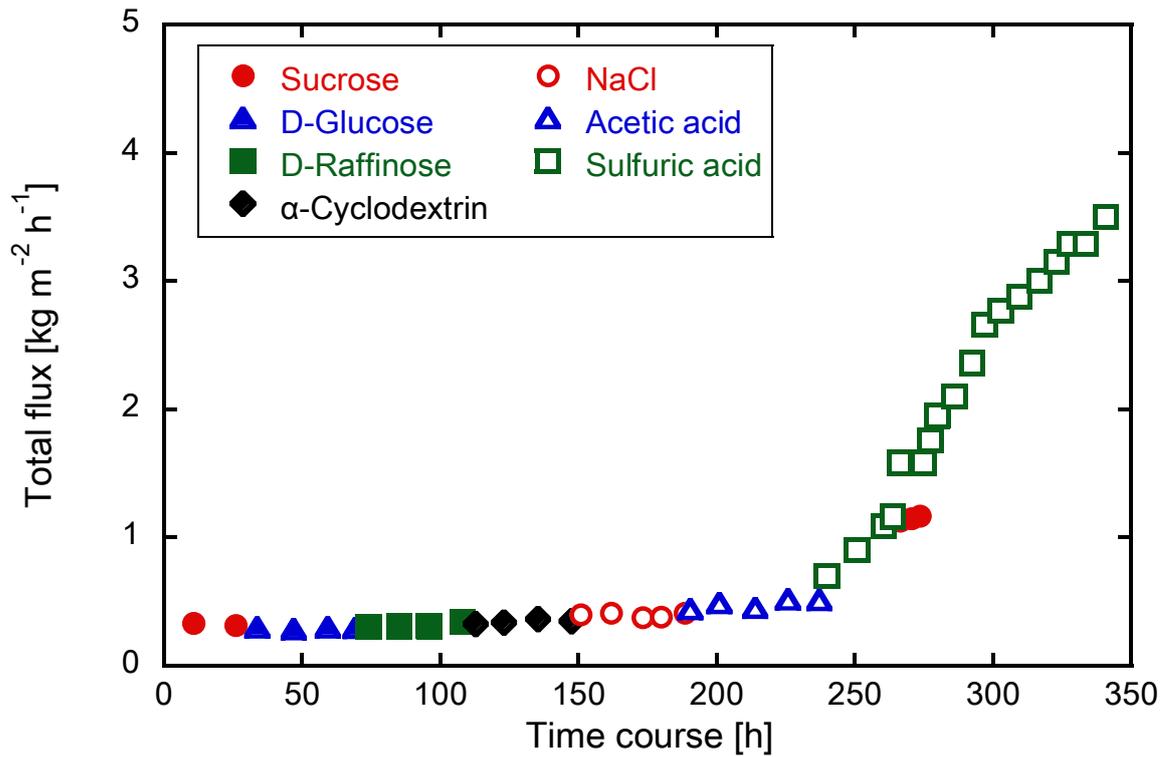


図 5.4.6 PhTMOS 膜の中性水溶液および硫酸による全透過流束の経時変化
(各種水溶液濃度: 100 ppm、透水圧力 4.0 MPa)

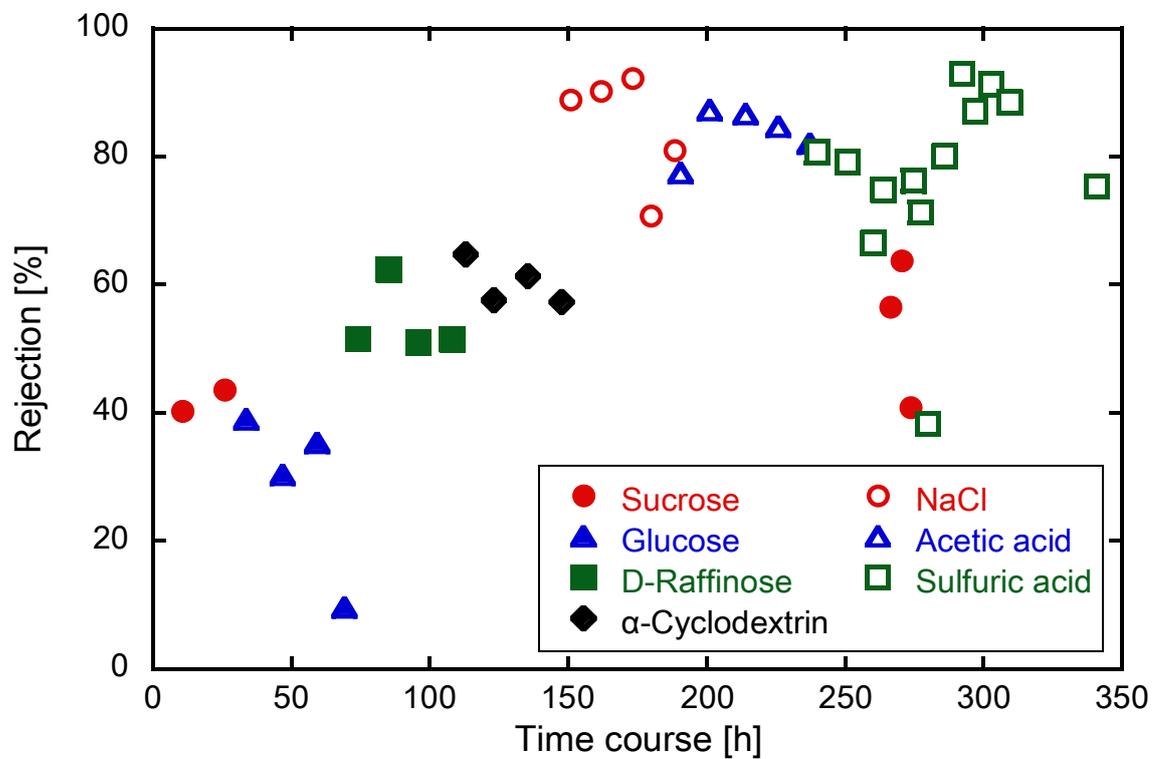


図 5.4.7 PhTMOS 膜の中性イオン・分子と硫酸阻止率の経時変化
(各種水溶液濃度: 100 ppm、透水圧力 4.0 MPa)

5.5 透過メカニズム

図 5.5.1 に PhTMOS 膜と DPhDMOS 膜の 100 ppm 硫酸逆浸透分離結果を示す。縦軸は硫酸阻止率、横軸は全透過流束を表し、プロットは蒸着温度域で 4 つ（蒸着温度 270°C以下で作製した膜、蒸着温度 300°Cで作製した膜、蒸着温度 320°C以上で作製した膜、蒸着温度 400°Cで作製した膜）に分類した。PhTMOS は、蒸着温度 400°Cで作製した膜以外は 70%以上の硫酸阻止率が得られた。一方、DPhDMOS を 320°C以上で蒸着させた膜は硫酸阻止率がマイナスを示し、分離性能が得られなかった。

このシリカ源による硫酸逆浸透性能の違いについて、細孔径およびフェニル基の熱分解挙動からシリカ複合膜のシリカ層（シリカネットワーク）の構造を推察し、考察する。図 5.5.2 にシリカネットワーク構造のイメージ図を示す。シリカ源の構造式中のメトキシ基（-O-CH₃）の数が PhTMOS は 3 つ、DPhDMOS は 2 つあるので、シリカネットワーク構造は PhTMOS 膜では網目状、DPhDMOS 膜は線状構造になっていると推測した。各シリカ源について詳細を述べる。

図 5.5.3 に PhTMOS の熱分解挙動（TPD）、細孔径と硫酸逆浸透試験の蒸着温度依存性を示す。TPD 結果より、PhTMOS 加水分解粉末のフェニル基は 290-340°Cにかけて分解量が増える。細孔径は、蒸着温度 300°C以下の PhTMOS 膜は 0.50-0.60 nm、蒸着温度 320°C以上の PhTMOS 膜は約 0.90 nm である。PhTMOS を 400°Cで蒸着させた膜の細孔径は、3 種類の気体（H₂、N₂、SF₆）透過率の差が小さく評価できなかつた。3 章でも述べたように、フェニル基の熱分解量が増えると、細孔径は拡大した。ここで、硫酸逆浸透性能と細孔径について考察する。PhTMOS 膜は細孔径の大きさに依らず、硫酸阻止率は 80%以上を示した。細孔径が 0.90 nm と硫酸の水和径（0.76 nm）よりも大きい場合も硫酸阻止率は 90%以上であることから、膜表面の荷電が分離に影響していることを表す。また全透過流束は、蒸着温度 360°Cの PhTMOS 膜の方が蒸着温度 270°Cで作製した PhTMOS 膜よりも 2.5 倍高かつた。細孔径が拡大し、水の透過可能なスペースが増加したことで、全透過流束が向上したと考えている。

図 5.5.4 に DPhDMOS の熱分解挙動（TPD）、細孔径と硫酸逆浸透試験の蒸着温度依存性を示す。TPD 結果より、DPhDMOS 加水分解粉末のフェニル基は、PhTMOS と同様に 290-340°Cで分解量が増える。この熱分解量が増加する温度域で作製した DPhDMOS 膜は、細孔径が拡大する傾向が得られた。ここで、DPhDMOS 膜の細孔径と硫酸逆浸透性能について考察する。DPhDMOS 膜は蒸着温度 270°Cの膜で最大阻止率 92%と最大全透過流束 5.8 kg m⁻² h⁻¹ が得られた。このとき、細孔径は 1.1 nm と大きかつた。一方、蒸着温度 300°Cで作製した DPhDMOS 膜は、硫酸阻止率が 60%に低下した。蒸着温度の高い 320°Cおよび 360°Cで作製した DPhDMOS 膜は、蒸着温度 300°Cの膜と比べて透過流束が上昇し、分離性能は得られなかつた。DPhDMOS 膜の細孔径は、蒸着温度 300°Cは 0.61 nm、蒸着温度 320°Cは 0.88 nm、蒸着温度 360°Cは 0.95 nm であつた。

ここで、シリカネットワーク構造と細孔径、硫酸の透過流束に着目する。PhTMOS 膜は蒸着温度の高い 320°Cと 360°Cで作製した膜でも硫酸阻止率 90%を示した。このとき、細孔径はそれぞれ 0.90 nm、0.87 nm である。蒸着温度 320°Cの PhTMOS 膜と DPhDMOS 膜を比較すると、DPhDMOS 膜の方が細孔径は 0.02 nm 大きく、全透過流束は 10 倍高い。また蒸着温度 360°Cの PhTMOS 膜と DPhDMOS 膜を比較すると、DPhDMOS 膜の方が細孔径は 0.08 nm 大きく、全透過流束は 10 倍高かつた。これより、シリカネットワーク構造が線状構造であるため、DPhDMOS 膜の方が PhTMOS 膜よりも大きな細孔をもち、透過流束は向上するといえる。しかし、PhTMOS 膜の方が、300°C以上でフェニル基が分解しても、シリカネットワーク構造が網目状であるため安定であり、シリカネットワーク由来の荷電により、硫酸は分離できたと考えられる。以上から、蒸着温度 270°Cの DPhDMOS 膜において、高透過流束と高硫酸阻止率が得られたのは、フェニル基が膜表面上に多く残存し、シリカネットワーク構造が線状構造でも安

定だったからと推測した。

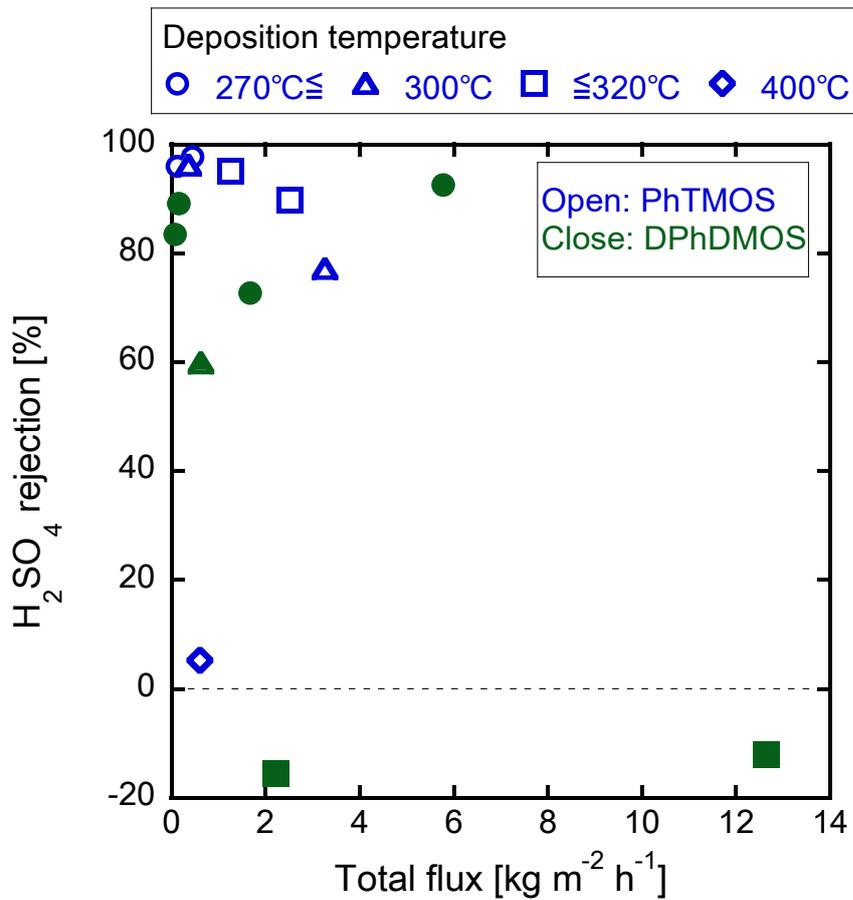
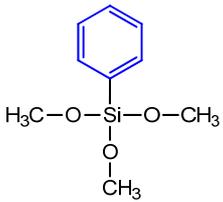
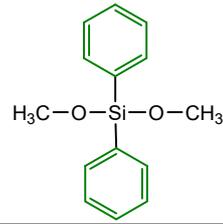
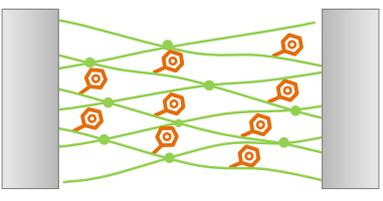
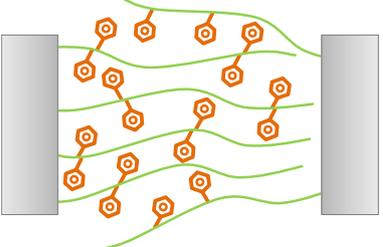


図 5.5.1 PhTMOS 膜と DPhDMOS 膜の硫酸逆浸透分離結果
(供給濃度 100 ppm、透水圧力 4.0 MPa)

Silica precursor Deposition temperature	<p style="text-align: center;">PhTMOS</p> 	<p style="text-align: center;">DPhDMOS</p> 
270°C	 <p style="text-align: center;">0.60 nm</p>	 <p style="text-align: center;">1.1 nm</p>
360°C	 <p style="text-align: center;">0.90 nm</p>	 <p style="text-align: center;">0.88 nm</p>

: γ -alumina substrate
 : phenyl group
 : silica network

図 5.5.2 PhTMOS 膜と DPhDMOS 膜のシリカネットワーク構造のイメージ図

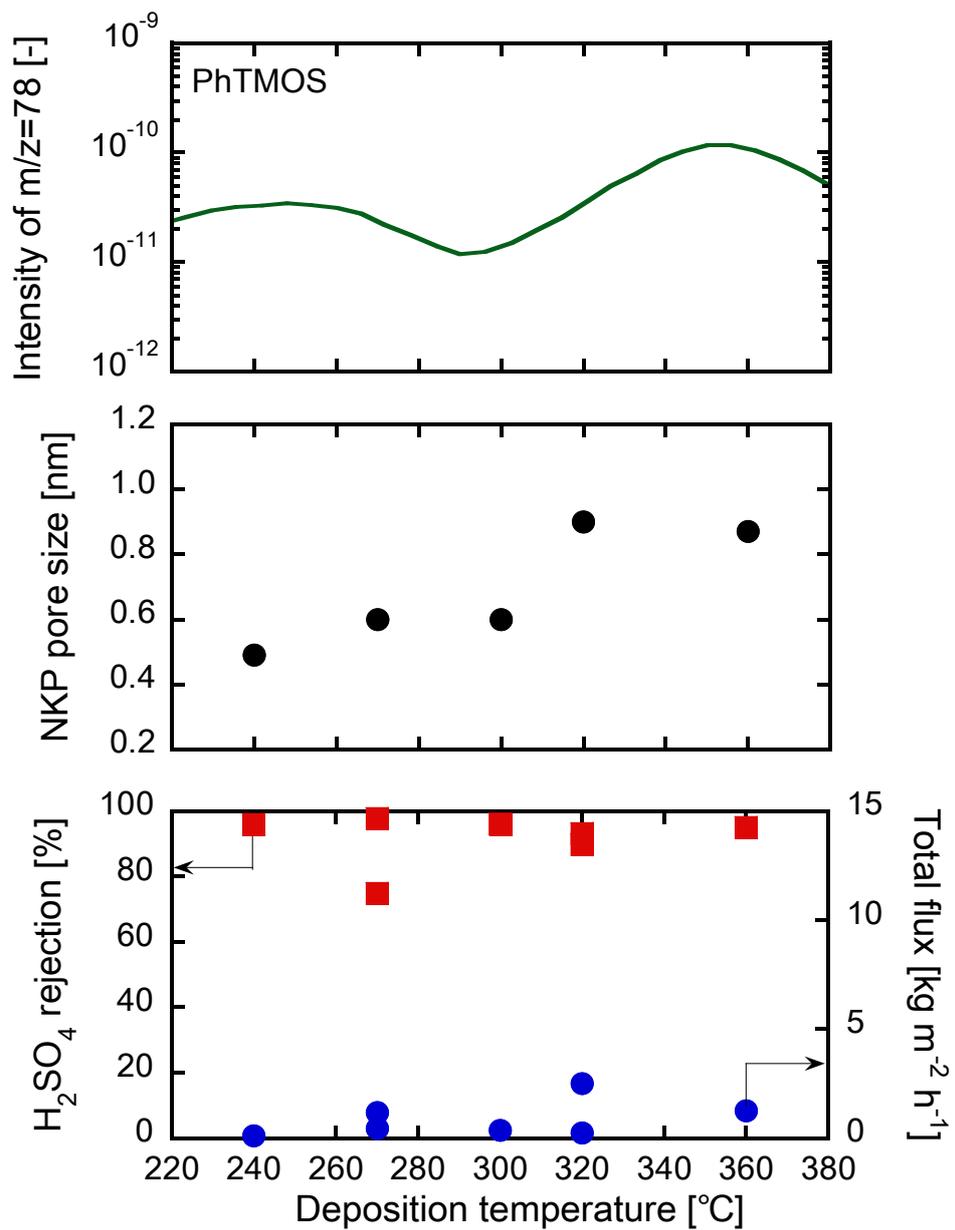


図 5.5.4 PhTMOS の熱分解挙動 (TPD)、細孔径と硫酸逆浸透試験の蒸着温度依存性 (硫酸濃度 100 ppm、透水圧力 4.0 MPa)

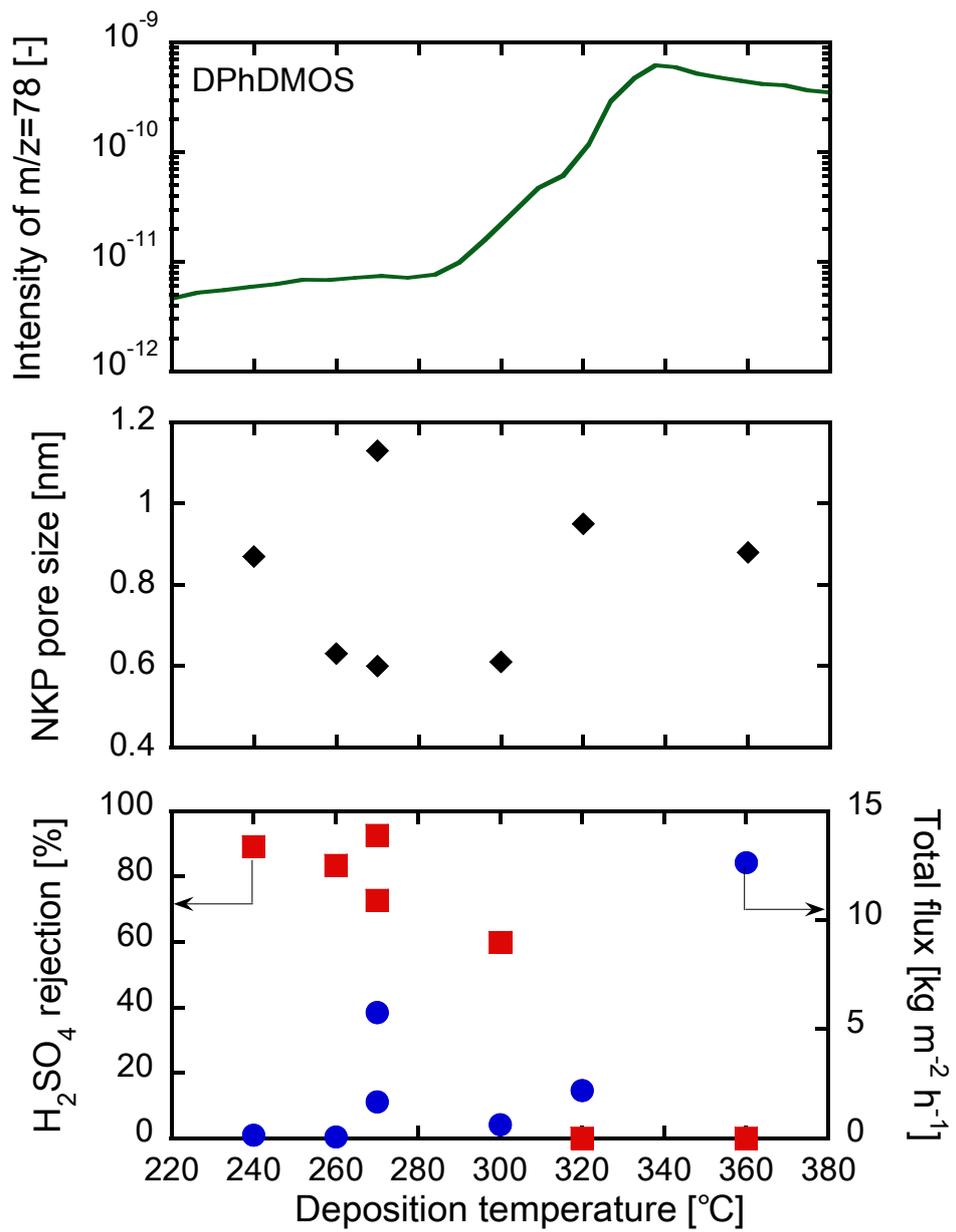


図 5.5.4 DPhDMOS の熱分解挙動 (TPD)、細孔径と硫酸逆浸透試験の蒸着温度依存性 (硫酸濃度 100 ppm、透水圧力 4.0 MPa)

5.6 本章のまとめ

最も高い硫酸逆浸透性能が得られたシリカ複合膜は、270°Cで蒸着した DPhDMOS 膜であり、全透過流束 $5.8 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ で硫酸阻止率 92%であった。世界初の硫酸逆浸透分離膜の開発に成功し、シリカ源に導入するフェニル基の数を増やすことで全透過流束の向上に成功した。

DPhDMOS 膜は 1.0 M 硫酸逆浸透試験において全透過流束が上昇し、硫酸阻止率は $28 \pm 10\%$ になった。この膜性能の低下はシリカ複合膜の γ -アルミナ中間層の劣化に起因し、Ga を γ -アルミナにドーピングすることで基材の耐酸性を向上させ、全透過流束の上昇を抑制できた。

酢酸の逆浸透分離では、阻止率 60%を超える膜は作製できなかった。H₂/SF₆ 透過率比と酢酸阻止率に正の相関が確認できたことから、高い H₂/SF₆ 透過率比をもつシリカ複合膜を利用することで、高い酢酸阻止率を得る膜ができる可能性が示唆された。

液体分離にシリカ複合膜を応用するために、高い阻止率を得るためには分離対象の分子サイズと同程度もしくは小さな細孔をもつシリカ源を用いることが好ましい。酸分離に応用する際には、シリカ複合膜の一部である γ -アルミナ中間層が酸に弱いため、耐酸性の高い中間層として Ga 添加すると透過流束の増加を抑制できる。

中性水溶液中では、250 時間の試験において中性水溶液の溶質（分子量 180~972）を変化させても、全透過流束は初期の値を維持しながら、各種分子およびイオンの阻止率を保った。これより、PhTMOS 膜は中性水溶液下において約 10 日間、膜性能が安定であることを示した。中性水溶液中での長期安定性試験後、供給液を硫酸に変更すると 80%以上の硫酸阻止率を維持しながら 100 時間で透過流束は約 8 倍上昇した。今後、シリカ複合膜の水溶液中での長期安定性を評価する際は、気体透過性能の経時変化も併せて評価し、経時的に細孔径と阻止率および透過流束の関係を明らかにすることで、膜性能変化の原因を解明することが重要といえる。

引用文献

- 1) Shuqin Bai, Shinji Urabe, Yoshihiro Okaue, Takushi Yokoyama, "Effect of Sodium Sulfite on the Dissolution of Amorphous Silica in Aqueous Solution", *Bunseki Kagaku*, **54**, 767-773 (2005)
- 2) Arthur N. Palmer, Margaret V. Palmer, "Geochemistry of capillary seepage in Mammoth Cave", *Speleogenesis and Evolution of Karst Aquifers*, **1**, 1-8 (2003)
- 3) Md. Hasan Zahir, Koji Sato, Yuji Iwamoto, "Development of hydrothermally stable sol-gel derived La₂O₃-doped Ga₂O₃-Al₂O₃ composite mesoporous membrane", *Journal of Membrane Science*, **247**, 95-101, (2014)

第6章 結論

シリカ複合膜の有機置換基のサイズと細孔径の関係を明らかにするために、気体透過と液体透過から細孔径を評価した。その結果、有機置換基のサイズから予測したモデル細孔径も大きくなるに伴い、気体透過性能から求めた細孔径が大きくなった。これより、有機置換基のサイズは細孔径の大きさを決める要因といえる。さらに気体透過性能から求めた細孔径が大きいほど、水素透過率が高くなる傾向を得た。これより、シリカ源に導入した有機置換基のサイズから製膜後の水素透過率の予測につながる可能性を見出した。

有機置換基の熱分解挙動と細孔径の蒸着温度依存性から、各シリカ複合膜の細孔径制御可能範囲を明らかにした。図 6.1 に各種シリカ複合膜の細孔径を気体透過性能から評価した結果を示す。シリカ源に導入した有機置換基の大きさが大きくなるほど、細孔径の制御範囲は広がった。アミノプロピル基の熱分解量と細孔の大きさに相関が見られなかったが、アルキル基やフェニル基をもつシリカ源よりも広い細孔径制御範囲をもつことが示された。また水素/水透過率比と細孔径の関係から、細孔径は 0.6 nm よりも大きい膜は、高い水透過性が期待できるため、液体分離に適していることが示唆された。今後、新たな分離対象の分子サイズから適したシリカ源と蒸着条件を検討しやすくなると期待する。

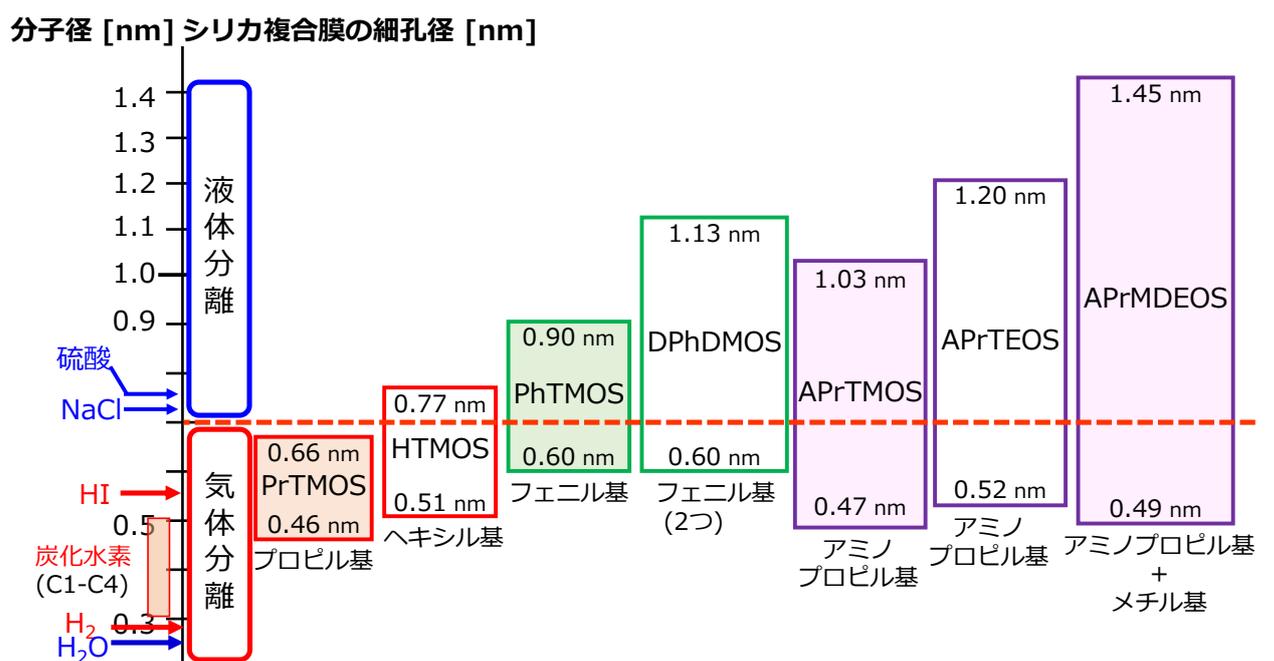


図 6.1 シリカ複合膜の細孔径まとめ

6.1 気体透過

低級炭化水素分離性能とシリカ源に導入した有機置換基の関係を明らかにするため、4種類の異なる有機置換基を導入したシリカ複合膜のエチレン/エタン分離およびプロピレン/プロパン分離を行った。その結果、有機置換基のサイズが大きいほど、透過分子の透過率が高い傾向があり、特にアミノ基を導入したシリカ源は、アルキル基のみのシリカ源よりも 10~100 倍高い透過率を得た。

直鎖の有機置換基をもつシリカ複合膜を用いて、水素/低級炭化水素分離を行ったところ、ETMOS 膜、PrTMOS 膜、APrTMOS 膜、HTMOS 膜と直鎖の長さが長いほど水素透過率が高くなった。有機置換基の直鎖の長さが長いシリカ源を用いることで、水素透過率の高い膜の開発ができる可能性が示唆された。

ヨウ化水素分離に適用可能な水素分離を開発するため、6種類のシリカ源を用いたシリカ複合膜の水素透過率と蒸着温度から耐熱性を検討した。HTMOS をシリカ源としたとき、水素透過率 $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ を超える高水素透過膜の開発に成功した。透過温度 400°C の HI 透過試験にて、HTMOS 膜は H_2/HI 透過率比 6820 を示し、ヨウ化水素分解反应用水素透過型膜反応器に適用可能なシリカ複合膜を作製した。高水素透過性 MFI ゼオライト膜を用いて HI 透過試験を行ったところ、 H_2/HI 透過率比 10 程度と低かった。ゼオライトの細孔径は 0.55 nm であり、 SF_6 が通る大きさである。対向拡散 CVD 法で HTMOS 膜の細孔径を制御し、 0.55 nm よりも小さな細孔を得たことが HTMOS 膜の高 H_2/HI 透過率比を得た理由といえる。

腐食性のため取り扱いの難しい HI の使用量を削減するために、指標となる気体を模索したところ、 SF_6 透過率が HI 透過率と正の相関を示した。これより、 SF_6 を HI の指標気体とすることで、簡便に H_2/HI 透過率比の予測ができる。

6.2 液体透過

液体分離に有効な細孔径を調査するため、液体透過性能から細孔径を評価した。PhTMOS 膜の場合、気体透過性能から求めた細孔径 $0.6\text{-}0.9 \text{ nm}$ よりも、液体透過性能（中性分子の透過）から得られた細孔径は $0.6\text{-}1.8 \text{ nm}$ と大きくなった。気体分離と液体分離で評価できた細孔径が異なることから、シリカ複合膜の細孔径分布は広く、 0.6 nm 程度の細孔と 1 nm よりも大きな細孔が混在している可能性がある。

シリカ複合膜の液体分離において、分離に与える膜表面荷電の影響を明らかにするため、PhTMOS 膜において、イオンの阻止率と中性分子の阻止率を比較した。フェニル基が残存している PhTMOS 膜の場合、イオンの阻止率は、全ての中性分子の阻止率より約 40% 高く、イオン分離には荷電の影響があることを示した。一方、フェニル基の残存量が少ない PhTMOS 膜は、イオンの阻止率と中性分子の阻止率の差が小さく、分離に与える荷電の影響が小さかった。以上からフェニル基が残存している温度域で製膜することで、荷電による影響でイオン分離をできる膜が作製できる可能性が示唆された。

硫酸逆浸透分離膜の開発をするため、フェニル基をもつシリカ源で検討を行った。 270°C で蒸着した DPhDMOS 膜は、 100 ppm 硫酸試験において、全透過流束 $5.8 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ で硫酸阻止率 92% が得られ、世界初の硫酸逆浸透分離膜の開発に成功した。しかし、DPhDMOS 膜は 1.0 M 硫酸下では膜性能の低下が確認できた。

液体分離にシリカ複合膜を応用するには、高い阻止率を得るためには分離対象の分子サイズと同程度もしくは小さな細孔をもつシリカ源を用いることが好ましい。酸分離に応用する際には、シリカ複合膜の一部である γ -アルミナ中間層が酸に弱いため、耐酸性の高い中間層として Ga 添加すると透過流束の

増加を抑制できる。

PhTMOS 膜と DPhDMOS 膜の液体分離における透過メカニズムを調査するため、硫酸分離性能と気体透過から求めた細孔径、フェニル基の熱分解挙動を検討し、考察した。シリカ源の構造式からシリカネットワーク構造が透過流束、細孔径の大きさとフェニル基の残存量が硫酸阻止率に影響を与えていることが推測された。今後、詳細な透過メカニズムを考えるには、細孔中のフェニル基が焼失した部分の構造や膜表面の疎水性、ゼータ電位を評価することが必要と考える。

6.3 今後の展望と課題

本研究では、有機置換基のサイズを考慮したモデル細孔径を用い、シリカ複合膜の大きさがある程度予想できることが分かった。この細孔径評価法の精度を向上させるためには、有機置換基やシリカネットワークを単純な 2 次元としているため、有機置換基の大きさを実サイズに近い値で評価することや Si 原子および酸素原子の配置等更なる検討が必要である。

シリカ複合膜の応用として、水素製造熱化学 IS プロセスや炭化水素分離、酢酸脱水の省エネルギー化を目指し、適した細孔径をもつシリカ複合膜を利用して分離対象である気体および液体透過試験を行った。実用化に向けて、気体分離、液体分離いずれにおいても透過性の向上が重要である。特に液体分離膜は、商用化高分子膜の透過流束を達成するには 10 倍から 100 倍の透過流束向上が必要である。透過性を上げるためには、蒸着時間を短くすることでシリカ層や γ -アルミナ中間層の薄膜化を目指すことで透過抵抗を下げることが課題といえる。現在の γ -アルミナ中間層は 3-10 μm のため、膜厚を 1 μm にすることができれば透過性を 3-10 倍に向上ができると考えられる。

IS プロセスの H_2/HI 分離用シリカ複合膜は、 H_2/HI 透過率比 100 を超える高い水素選択透過性を得たが、膜反応器試験は検討段階である。400°Cにおける HI 分解反応条件に最適な触媒の選定、モジュールへの触媒重点方法を行い、シリカ複合膜と組み合わせて平衡転化率向上効果を確認することで、実用化に近づくと期待している。

IS プロセスにおける硫酸脱水では、シリカ複合膜の 1.0 M 硫酸における耐久性を調査した。Ga を γ -アルミナ中間層にドーピングすることで、透過流束の低下を抑制できたが、 γ -アルミナ基材時よりも初期透過流束が減少することが課題である。Ga 含有 γ -アルミナ中間層の薄膜化、もしくは耐酸性のあるシリカやジルコニアのような金属酸化物を中間層として塗布し、新たな耐酸性をもつ基材の開発が重要と考えている。

使用記号

\bar{c}	分子の平均速度	m s^{-1}
C	個数濃度	m^{-3}
d	分子径	m
E_a	活性化エネルギー	kJ mol^{-1}
k	ボルツマン定数	J K^{-1}
M	分子質量	kg
p	圧力	Pa
n	モル数	mol
N_A	アボガドロ定数	mol^{-1}
P	透過率	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$
P_0	プレファクター	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$
R	気体定数	$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
T	絶対温度	K
u	速度	mol s^{-1}
v	細孔内の平均速度	m s^{-1}
Z_w	衝突頻度	-
π	円周率	-
d_p	分離膜の細孔径	m
λ	平均自由行程	m
M	分子量	-
r_p	ストークス半径	nm
D	拡散係数	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$

参考

本論文の内容は、下記の形で報告されている。

論文など

- 1) Ayumi Ikeda, Ryuhei Ono, Mikihiro Nomura, “High hydrogen permeance silica membranes prepared by a chemical vapor deposition method”, *Journal of Membrane and Separation Technology*, **4**, 66-73 (2015)
- 2) Ayumi Ikeda, Emi Matsuyama, Makoto Komatsuzaki, Misa Sasaki, Mikihiro Nomura, “Development of inorganic silica RO membranes by using a counter diffusion CVD method”, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **47**, 574-578 (2014)
- 3) 野村幹弘, 池田歩, 竹内淳登, 「無機逆浸透膜の現状と可能性」, *膜*, **42**, 115-120 (2017)
- 4) 池田歩, 野村幹弘, 「熱化学水素製造 IS プロセス用水素選択透過膜の開発」, *膜*, **43**, 108-113 (2016)
- 5) 池田歩, 野村幹弘, 「炭化水素類分離のためのアモルファスシリカベース分離膜の作製」, *Journal of the Japan Petroleum Institute*, **59**, 259-265 (2016)

国際学会発表

- 1) Ayumi Ikeda, Oura Kotone, Ai Shibata, Katsunori Ishii, Mikihiro Nomura, “Pore size control for silica hybrid membranes prepared by using a counter diffusion chemical vapor deposition”, *The 10th Conference of Aseanian Membrane Society (AMS10)*, OR7-18, Nara, 2016.7.28
- 2) Ayumi Ikeda, Oura Kotone, Hiroki Kitao, Toshichika Takeuchi, Mikihiro Nomura, “Strong acid separation through silica hybrid membranes”, *14th International Conference on Inorganic Membranes (ICOM2016)*, P2.9, U.S.A., 2016.7.12
- 3) Ayumi Ikeda, Oura Kotone, Mikihiro Nomura, Odtsetseg Myagmarjav, Nobuyuki Tanaka, Shinji Kubo, “Development of hydrogen permselective membranes for the thermochemical water splitting IS process”, *World Hydrogen Energy Conference 2016*, P-131, Spain, 2016.6.13
- 4) Ayumi Ikeda, Mikihiro Nomura, “Inorganic reverse osmosis membranes synthesized by using a chemical vapor deposition method”, *The World Engineering Conference and Convention (WECC2015)*, PS2-4-9, Kyoto, 2015.12.1
- 5) Ayumi Ikeda, Ryuhei Ono, Mikihiro Nomura, “Inorganic RO membranes for acid separation”, *The 9th Conference of Aseanian Membrane Society (AMS9)*, PB-2-11, Taipei, 2015.7.21
- 6) Ayumi Ikeda, Emi Matsuyama, Takehide Kodaira, Makoto Komatsuzaki, Misa Sasaki, Oura Kotone, Mikihiro Nomura, “Potential of silica RO membranes prepared by a counter diffusion CVD method”, *13th International Conference on Inorganic Membranes (ICOM2014)*, P2.11, Brisbane, Australia, 2014.7.8

国内学会発表

- 1) 池田歩, Bo Zhu, Cara Dohbry, Mikel Duke, 野村幹弘, 「シリカ複合膜と高分子ナノろ過膜のイオン透過性能評価」, *膜シンポジウム 2017*, P-3S, 富山大学, 2017.11.13
- 2) 池田歩, 石井克典, 柴田愛, 野村幹弘, 「シリカ複合膜による炭化水素分離」, *化学工学会第48回秋季大会*, IP203, 徳島大学, 2016.9.7
- 3) 池田歩, 竹内淳登, 北尾裕樹, 野村幹弘, 「対向拡散 CVD 法による無機ナノろ過膜の作製」, *日本膜学会第38年会*, 1B-6, 早稲田大学, 2016.5.10

- 4) 池田歩, 小平岳秀, 大浦琴音, 小野竜平, 野村幹弘, 「高速水素透過シリカ膜の分子設計」, 第35回水素エネルギー協会大会, B05, タワーホール船堀, 2015.12.4
- 5) 池田歩, 関本堯, 廣瀬智久, 小野竜平, 野村幹弘, 「シリカ系逆浸透膜の透過メカニズム」, 化学工学会第47回秋季大会, E322, 北海道大学, 2015.9.11
- 6) 池田歩, 大浦琴音, 小野竜平, 野村幹弘, 田中伸幸, 久保真治, 吉宗美紀, 「高温 HI 分離膜の開発」, 日本膜学会第37年会, 1A-1, 早稲田大学, 2015.5.14

謝辞

本論文の執筆および研究遂行にあたり、多くの方のご協力と支援を頂きました。この場を借りて、ご指導、ご協力いただいた方々に感謝を申し上げます。

野村幹弘教授には、学部3年生の12月に研究室に配属されてから現在までの約6年間、研究をご指導いただき、誠にありがとうございました。学部4年生の頃から学会など研究室の外へ出る機会を与えて頂いたことで、視野を広げ自身の行っていることを俯瞰することの重要性を教えて頂きました。優しくも厳しく、常に最後まで辛抱強くご指導頂けたこと大変感謝しております。

日本原子力研究開発機構の久保真治氏、田中伸幸博士、池野谷和彦氏には、大洗研究開発センターにおけるヨウ化水素膜透過試験装置の設置から運転までご指導とご支援をいただきました。また Dr. Odtsetseg Myagmarjav は、共にシリカ複合膜の作製を行い、その行動力や集中力に感嘆いたしました。大洗での研究生活は、多くの研究者の研究姿勢、安全・リスク管理、実験のスケールアップなどなど多くの事を学びました。皆さんのおかげで楽しく充実した大洗ライフを送ることができましたので感謝申し上げます。

I would like to express my gratitude to Professor Mikel Duke at Victoria University for your supporting my research as my supervisor. It was great opportunities for me to visit the wastewater treatment plant, attend an international conference and bush walking with your family. I appreciate to everyone at Institute for Sustainability and Innovation for my stay in Australia. Regarding to my reseach, I would like to thank to Dr. Bo Zhu and Mr. Noel Dow for your cooperation with building the apparatus and membrane analysis.

芝浦工業大学分離システム工学研究室の先輩、同期、後輩の皆様には研究生活における様々な面で、感謝しております。研究はもちろん、研究室運営、イベントなどで一人一人の活躍があったからこそ、研究が進まず辛い時でも、楽しく研究室生活を送ることができました。

本研究は、芝浦工業大学大学院理工学研究科地域環境システム専攻博士課程に在籍中の研究ならびに総合技術・イノベーション会議のSIP（戦略的イノベーション創造プログラム）「エネルギーキャリア」（管理法人：JST）およびJSPS 基盤研究（C）JP15K06548、JSPS 特別研究員奨励費 JP17J11106、NEDO 技術開発機構「エネルギー・環境新技術先導プログラム/革新的分離技術の導入による省エネ型基幹化学品製造プロセスの研究開発」の助成を受けた研究成果の一部を取りまとめたものです。

シリカ複合膜のアルミナ支持体をご提供頂いたNOK株式会社、株式会社ノリタケカンパニーリミテド、シリカ源をご提供頂いた信越化学工業株式会社のご協力に感謝申し上げます。

最後になりましたが、研究面、生活面でいつも応援してくれていた友達、家族に感謝いたします。

2018年3月

池田 歩