

芝浦工業大学  
博士学位論文

論文題目

オンラインモニタリングを活用した  
シリカ膜の開発とその応用

令和4年3月

石井 克典

# 目次

<b>第 1 章 序論</b> .....	<b>4</b>
1.1 エネルギーのこれまで.....	4
1.2 分離膜とその活用.....	7
1.2.1 膜分離技術.....	7
1.2.2 膜反応器.....	8
1.3 膜構造と無機分離膜.....	10
1.4 シリカ膜の開発.....	13
1.4.1 シリカ膜の製膜手法.....	13
1.4.2 CVD に利用する反応種と製膜機構検討.....	15
1.5 ガス分離用 CVD シリカ膜.....	18
1.5.1 水素分離用 CVD シリカ膜の開発と性能の高度化.....	18
1.5.2 CVD シリカ膜の水蒸気耐性.....	20
1.5.3 脱水素反応への膜反応器の適用.....	21
1.5.4 CVD シリカ膜のスケールアップ.....	23
1.5.5 CVD シリカ膜の細孔径制御.....	24
1.6 分離用 CVD シリカ膜まとめ.....	26
1.7 本研究の目的.....	27
1.8 参考文献.....	29
<b>第 2 章 実験手法・理論</b> .....	<b>37</b>
2.1 対向拡散 CVD 法によるシリカ膜の製膜.....	37
2.1.1 多孔質支持体.....	37
2.1.2 $\gamma$ -アルミナ中間層コーティング.....	38
2.1.3 対向拡散 CVD 法によるシリカ膜の製膜.....	38
2.1.3.1 シリカ前駆体.....	39
2.1.3.2 反応助剤.....	41
2.1.4 質量分析器を用いた対向拡散 CVD のオンラインモニタリング.....	41
2.2 ガス透過試験.....	43
2.2.1 多孔質膜の気体の透過.....	43
2.2.2 単成分ガス透過試験.....	44
2.2.3 混合ガス透過試験.....	45
2.3 プロパン脱水素反応試験.....	46
2.3.1 粉末触媒の調製.....	46
2.3.2 触媒担持支持体の作製.....	46
2.3.3 反応器試験.....	46
2.4 膜のキャラクタリゼーション.....	47
2.5 結合エネルギーの計算.....	47

2.6	参考文献 .....	48
<b>第 3 章</b>	<b>多孔質支持体と中間層のコーティング .....</b>	<b>49</b>
3.1	多孔質支持体の特性.....	49
3.2	アルミナゾルと支持体へのコーティング.....	58
3.3	支持体性能がコーティング後に及ぼす影響.....	60
3.4	本章のまとめ.....	65
3.5	参考文献 .....	66
<b>第 4 章</b>	<b>対向拡散 CVD 法によるシリカ膜の製膜 .....</b>	<b>67</b>
4.1	ガス分析を用いた対向拡散 CVD 法の製膜分析 .....	67
4.2	酸素を反応助剤とした蒸着検討.....	69
4.2.1	アルコキシシランの製膜温度と製膜過程.....	69
4.2.2	アルキルアルコキシシランの蒸着.....	70
4.3	速度論的評価と蒸着反応の活性化エネルギー .....	78
4.3.1	前駆体濃度と製膜速度.....	78
4.3.2	見かけの蒸着反応の活性化エネルギー .....	78
4.4	複数成分をキャリアガスとする蒸着時の拡散挙動評価.....	83
4.4.1	酸素系高温蒸着.....	83
4.4.2	オゾン系での蒸着検討.....	83
4.5	オゾン系での前駆体構造と膜特性.....	87
4.6	低温蒸着の検討.....	92
4.7	支持体透過性能が及ぼす CVD 後の膜のガス透過性能 .....	95
4.8	二酸化炭素分離.....	97
4.9	本章のまとめ.....	99
4.10	参考文献 .....	100
<b>第 5 章</b>	<b>対向拡散 CVD シリカ膜を使用した 反応器への応用とスケールアップ検討....</b>	<b>102</b>
5.1	プロパン脱水素反応.....	102
5.1.1	触媒充填型反応器 (PBR) と触媒充填型膜反応器 (PBMR).....	103
5.1.2	触媒担持型膜反応器 (CSMR) .....	104
5.1.3	膜性能が及ぼすプロパン脱水素反応への転化率計算.....	104
5.2	支持体のスケールアップと CVD による製膜 .....	111
5.3	本章のまとめ.....	119
5.4	参考文献 .....	120
<b>第 6 章</b>	<b>総括 .....</b>	<b>121</b>
	使用記号 .....	124
	略語一覧.....	125
	参考 .....	127



# 第1章 序論

## 1.1 エネルギーのこれまで

産業革命以後、温室効果ガス排出量の増加と森林破壊に伴い、地球温暖化が進んでいる。ここ20年では気候変動問題が表面化し、過去には見られなかった異常気象が当たり前のようになっている。温室効果ガス排出は、石油や石炭の燃焼によるエネルギー利用によるものである。日本のエネルギー利用の歴史を振り返ると、国土が狭い島国であるため、国内外から大きく影響を受けている。Fig. 1-1 に、1965–2015年の日本の一次エネルギー供給量 [1] を示す。戦前は石炭やガスがエネルギーの主流であったが、1960年代の高度経済成長を機に消費エネルギーが急増した。1965年では  $6.38 \times 10^{18}$  J であった消費エネルギー量が、1970年には  $12.42 \times 10^{18}$  J と2倍近くにまで上昇した。経済成長にて、石油由来のエネルギー利用と電化製品の普及、住宅建設や道路交通網の発達が要因とされる。1970年代には2度のオイルショックを受け、石油頼みのエネルギー供給の見直しが起こり、新エネルギー技術の開発が進められるようになった。また同時期に、公害問題が明るみになり、工場や排水からの汚染物質による人体の危険性や環境問題が取り正された。1980年代後半は自動車の普及やバブル経済により、さらに消費エネルギー量が増加した。そして、1990年代には国内の総消費エネルギーが  $20 \times 10^{18}$  J を越えた。この頃は日本のみならず、世界的にも地球環境問題へ意識が強くなり、1992年に国際的に初めて気候変動に関する国際合枠組み条約[2]として初めて発表された。1997年に行われた第三回目の締約国会議 (COP3) は、京都議定書とも呼ばれ、二酸化炭素などの温室効果ガスによる地球温暖化や地球環境問題について話し合いが行われ、各国の温室効果ガスの削減目標が定められた[3]。2000年代になると日本のエネルギー供給は、石油由来のエネルギー供給量が50%を下回り、温室効果ガスを排出しない原子力、再生可能エネルギーの開発が進められるようになった。ところが、2012年に東日本大震災による福島第一原子力発電所事故により、その原子力設備の安全性が国内で強く懸念され、原子力発電量は一時期ゼロとなったが、2015年以降一部が再稼働をしている。

2015年の国連サミットでは、持続可能な開発目標 (Sustainable Development Goals, SDGs) が採択され、15年後の2030年に達成されるべき目標が掲げられた[4]。Goal 13に “Take urgent action to combat climate change and its impacts” (気候変動に具体的な対策を) が挙げられている。また、同年の気候変動枠組み条約締結会議 (COP21) は、パリ協定とも呼ばれ、京都議定書に代わる2020年以降の温室効果ガス排出削減などを定めた新たな国際的な枠組みが定められ、世界全体が地球環境問題や気候変動問題へ取り組む動きがみられる。この協定では、世界共通の長期目標に産業革命以前からの地球の平均気温の上昇を  $2^{\circ}\text{C}$  より下方に保持し、 $1.5^{\circ}\text{C}$  に抑える努力を行うとしている[5]。そして、2020年に入り世界は、二酸化炭素排出量を実質0とする脱炭素社会を掲げ、既存エネルギーシステムの改良と新規エネルギー技術開発を行っている。国土が狭い日本においては、広大な土地や気象を活用した発電は、効率的であるとは限らないため、既存のエネルギーシステムである火力発電の改良、再生可能エネルギーの主電力化を行うほか、新規エネルギー技術開発に、二酸化炭素回収・貯留技術 (Carbon Dioxide Capture and Storage: CCS) [6]、二酸化炭素回収・利用技術 (Carbon Dioxide Capture and Utilization: CCU) [7]や水素エネルギー技術 [8,9]、洋上風力発電技術などが注目されつつある。

日本のエネルギー利用について説明する。Fig. 1-2 に日本の2015年度の製造業業種別エネルギー消費量 [1] をまとめる。製造業での総エネルギー消費量は  $5.9 \times 10^{18}$  J であり、この年の日本全体のエネルギー供給量は Fig. 1-1 に示されるように  $13 \times 10^{18}$  J であるため、およそ半分近くが製造業によって利用され

ていることが分かる。その 40 年程前の 1973 年度での製造業の総エネルギー消費量は、 $6.4 \times 10^{18}$  J であるため、過去と比べて消費エネルギーは減少しているといえるが、いまだにその占める割合は大きいとされる。製造業内での産業別の利用割合をみると、鉄鋼、化学、窯業土石を合わせて消費エネルギーの 3/4 を占めてしまう。このような産業では、 $600^{\circ}\text{C} - 1200^{\circ}\text{C}$  の高温下での加熱加工や、熱処理が必要とされており、省エネルギー化の検討が古くからなされてきた。産業分野のエネルギー消費量は、ここ数 10 年はほとんど変わっていないが、近年の気候変動枠組み条約に対応するためには、より一層の技術革新による温暖化ガス排出抑制が求められる。

ここでは、化学産業のエネルギー消費量の削減に注目した。化学製品を製造する工業プロセスは、「反応物の調製」、「反応」、「分離・精製」の 3 つからなる。一般的な化学反応は、反応原料の量が少なくなるほど、反応速度の低下が起こる。そこで、連続的に反応させ、分離によって目的生成物を得る方法も提案されている。既存の分離技術は、蒸留、抽出、吸着、晶析技術などが挙げられる。大規模かつ連続的に行う分離技術としては、蒸留が多く用いられている。蒸留法は、物質の揮発性を利用した分離技術であり、液体混合物を加熱し、揮発した成分を再度冷却、回収する操作である。これを繰り返して、成分の精製が可能である。例えば石油化学産業では、ナフサの熱分解によってさまざまな種類の炭化水素が生成するため、複数の蒸留プロセスを利用して、目的物質を精製している。しかしながら、蒸留分離でも、オレフィン/パラフィンやオルト-メタ-パラ異性体など比揮発度が近い物質同士の分離には多くの段数が必要とされる。また、共沸組成を示す混合物は、圧力変化や第三成分を加える必要があるため、必ずしもすべての分離プロセスにおいて蒸留分離が最適な分離手法とはいえない。蒸留法による分離は、Fig.1-3 に示されるように化学産業の二酸化炭素排出量の 40%[10] を占めるとされており、プロセスによっては、さらなる分離技術の改善が求められる。本研究では、蒸留に変わる分離技術として、流体を連続的に分離が可能な膜分離技術の化学産業利用に着目した。

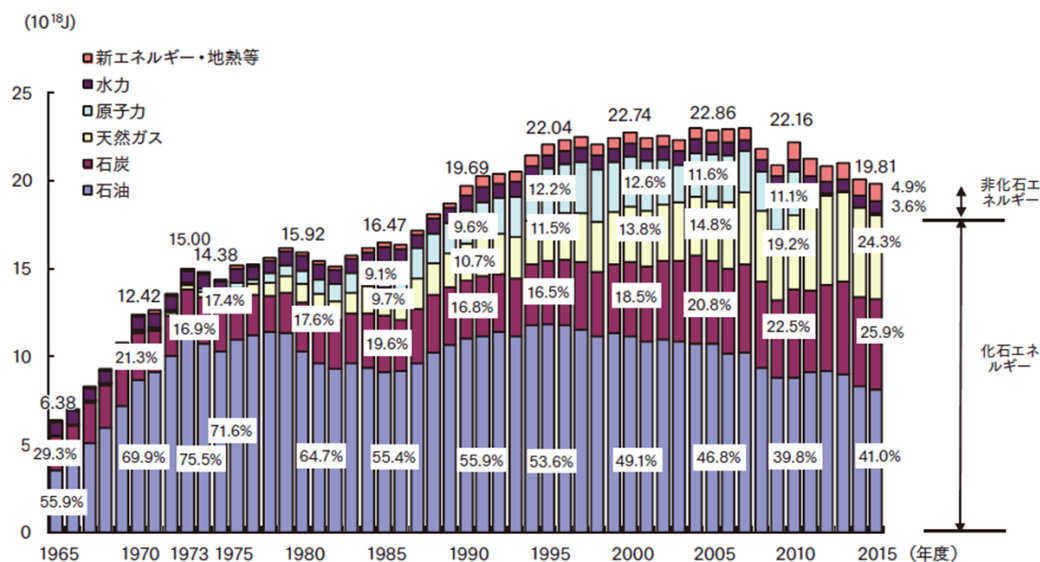


Fig. 1-1 1965 年以降の日本の一次エネルギー推移 (エネルギー白書 2017 [1] より引用)

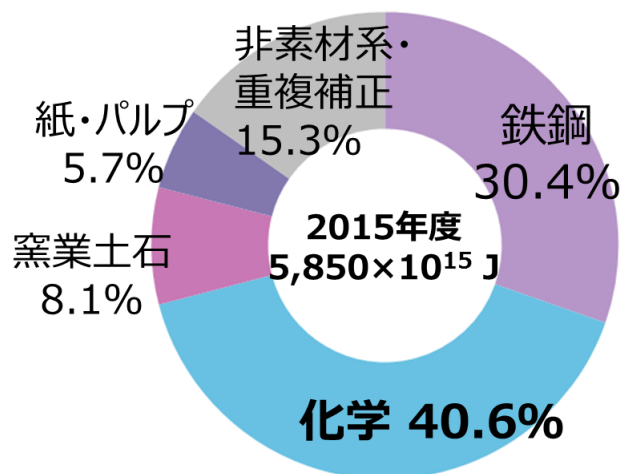


Fig. 1-2 2015 年度産業別エネルギー使用量 [1]

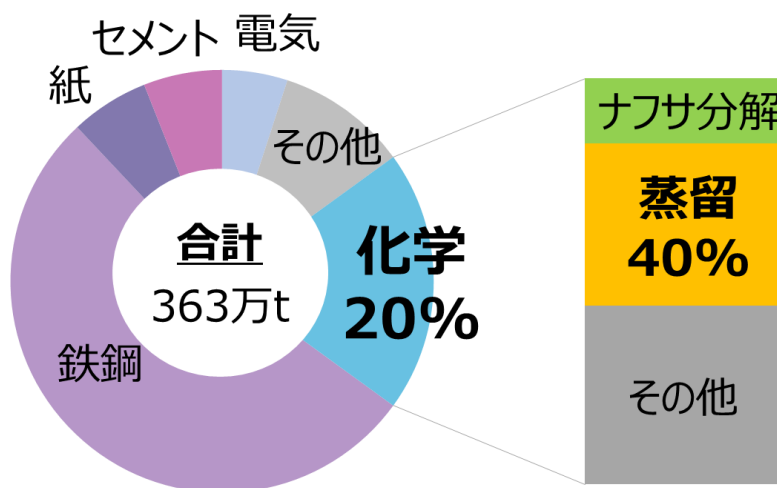


Fig. 1-3 産業別二酸化炭素排出量 [10]

## 1.2 分離膜とその活用

ここでは膜分離技術と分離膜を活用した事例について説明する。膜は、分離プロセスの省エネルギー化のほか、反応器と組み合わせ、反応効率改善が可能な膜反応器の開発が進められている。化学プロセス利用には、安定性に優れた無機素材の開発が望ましいとされる。

### 1.2.1 膜分離技術

膜分離技術は、マイクロ～サブナノサイズの粒子の分離を行う操作である。Fig. 1-4 のような 2 次元に広がりを持つ緻密な薄い分離層（＝膜）を透過する分子同士の違いを利用し、連続的に混合物から成分を取り出すことが可能となる。膜が示す選択透過性は、膜-物質間の相互作用によって定まっており、膜が有する細孔径でふるい分けられる分子ふるい機構と、膜-物質の親和性を利用した分離機構が挙げられる。親和性としては、膜表面への吸着性もしくは溶解性があげられる。

膜分離を Fig. 1-5 で分類する。分類は、分離対象の大きさや分離の化学ポテンシャルによって分類されている。圧力差を駆動力とした逆浸透、限外ろ過、精密ろ過、ガス分離、濃度差を駆動力とした透析、電位差を駆動力とした電気透析、蒸気圧差を利用した浸透気化が存在する。分離において相変化を伴わない場合、蒸留法と比べると、揮発分の熱エネルギーが不要となるため、エネルギー的には高効率な分離プロセスであるといわれている。

近年の膜分離技術の利用は、水処理が中心である。海水淡水化や廃水処理、医療分野での透析などが実用化されている [11]。これら膜素材は、ポリアミド、酢酸セルロースやポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリイミドなど、高分子素材が中心である。膜は、室温 - 40°C での利用を想定しているため、化学プロセスに用いるには、耐熱性や耐薬品性が不十分である。そのため、無機膜の開発も進められている。無機分離膜には、パラジウム (Pd) 合金やゼオライト、シリカなどさまざまな素材が検討される。近年は高い分離性能を示す無機膜も報告されるようになったが、産業利用の観点では、まだまだ不十分である。無機分離膜の活用事例は、2000 年代によく報告されるようになり、無機膜の商用化 [12,13] や膜プロセスの実証試験 [14-17] が現れている。例えば、水素ステーションにてパラジウム膜と脱水素反応を組み合わせたシステムにて 40 Nm<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> での高純度水素精製 [14] や、てん菜を原料としたバイオエタノール製造での脱水用ゼオライト膜利用 [15]、イソプロピルアルコールの脱水プロセスにゼオライト膜を組み合わせた膜蒸留 [16] の実証が行われた。2019 年にはゼオライト膜を用いた原油随伴ガス中の二酸化炭素の分離回収の実証試験が行われており [17]、無機膜を活用した分離による、プロセスの省エネルギー化やエネルギー利用へ向けた技術開発が進められている。

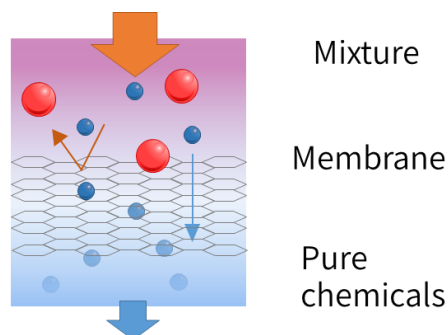


Fig. 1-4 膜分離イメージ図



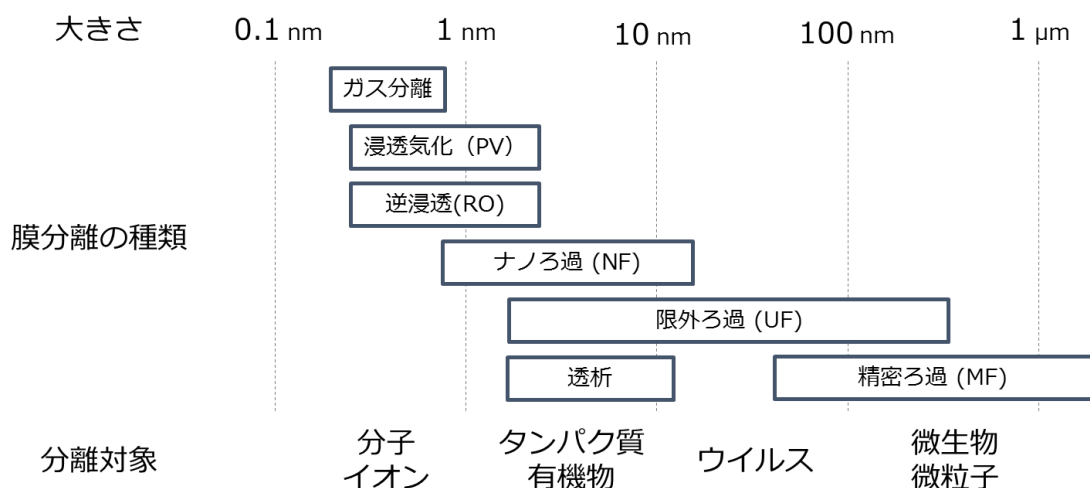


Fig. 1-5 分離膜の細孔径と分離対象の大きさ

### 1.2.2 膜反応器

膜分離技術は分離のみならず、反応と組み合わせてプロセスの改良が可能である。一般的な膜反応器は、触媒をチューブ状の分離膜の内部に充填などを行い、反応によって目的生成物を得る。反応は、温度、触媒量、原料供給速度などによって制御される。Fig. 1-6 に 3 種の膜反応器の概念図を示す。膜反応器は 3-6 種類[18-20]に分類されるが、ここでは大別される抽出型、供給型、接触型の 3 種類の説明をする。

#### 抽出 (Extractor) 型

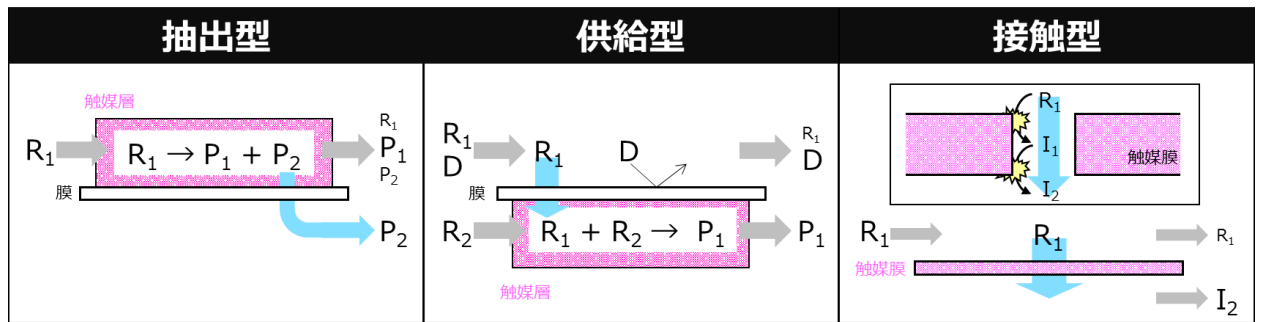
抽出型 (Extractor) は、平衡反応へ適用が検討される膜反応器である。膜を用いて生成物を選択的に透過させることで、平衡組成を変化させ、転化率の向上が可能とされる。この膜反応器を利用した検討例にエステル交換反応[21,22]や脱水素反応[23-27]などが挙げられる。脱水素反応は古くから検討されている膜反応器であり、1968 年にはパラジウム合金を膜素材とした報告がある[28]。

#### 供給 (Distributor) 型

供給型 (Distributor) は、膜を介して反応物を供給する膜反応器である。不純物を含む原料ガスから特定成分を分離しながらの供給や、反応物の供給速度の制御が可能であるとされる。これにより、反応物の前処理プロセスの削減や反応速度の制御が期待される。

#### 接触 (Contactor) 型

接触型 (Contactor) は、触媒や酵素を膜中に固定化して、膜内で物質移動を起こしながら反応を進める反応器である。ゼオライトは触媒性能を有するため、接触型として利用される。触媒接触時間の精密な制御により、逐次反応での中間生成物の選択性が向上する。加えて、膜細孔径が生成物の大きさを制約する効果も期待できる。例えば、メタノールからオレフィンを合成する Methanol to olefin 反応[29,30]にて、オレフィン選択率の向上が報告されている。



※ $R_1, R_2$ : 反応物,  $P_1, P_2$ : 生成物,  $I_1, I_2$ : 反応中間体,  $D$ : 不純物

Fig. 1-6 膜反応器の分類

### 1.3 膜構造と無機分離膜

ここでは無機膜の構造と、開発される無機膜の種類の説明をする。膜の構造的分類は、対称構造と非対称構造がある。対称構造は膜の透過方向で構造がすべて同一な構造を指す。対して非対称膜は、膜の透過方向に対して構造が変化し、片側がより緻密で細孔径が小さくなる構造が多い。膜の透過性の向上には素材の薄膜化が望ましいが、機械的強度が失われてしまう。非対称構造化により、高い機械的強度を持つ支持層と分離性能を持つ分離層の両立が可能である。そのため、分離膜では非対称構造が多く検討されている。非対称構造の場合、中間層を支持層と分離層と3層構造となるケースもある。以下で膜構造を説明する。

#### 支持層

支持層は、細孔径が大きく分離能を示さないが、機械的強度を保证するための層である。素材は、多孔質セラミックの利用が多い。機械的強度を保ち、低透過抵抗が重要なので、細孔径はマイクロメートルオーダーであり、分子径と比べて非常に大きい。素材には、多孔質ガラス、ムライト、シリカやアルミナが利用される。かつてはナノレベルの細孔をもつ多孔質ガラスが利用されてきたが、マイクロメートルオーダーの細孔をもつ $\alpha$ -アルミナ支持体や、ナノレベルの細孔を持つ中間層を塗布する技術の進展により、支持層の透過抵抗が低減できるようになってきた。支持層の形状は、シート状や Fig. 1-7(a)に示されるような円筒型の支持体が広く用いられる。Fig. 1-7(b)のように表面に数100 $\mu\text{m}$ の微粒子層を塗布し、複層化されたセラミック支持体も存在する。

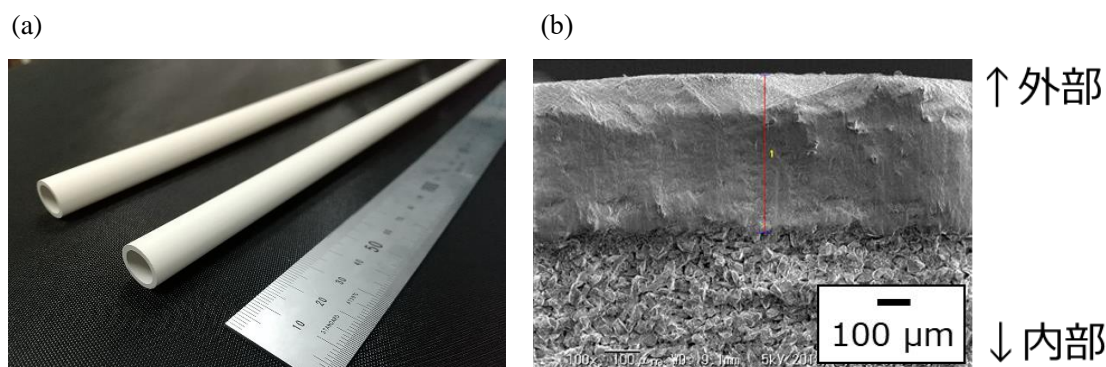


Fig. 1-7 (a) 円筒型多孔質セラミック支持体, (b) 支持体断面

#### 中間層

中間層は、支持層上に調製される層である。分離層のコーティングでの支持体内部への浸透抑制のために利用される。Fig. 1-8 に  $\alpha$ -アルミナ支持層上に、中間層をコーティングした断面 SEM (Scanning Electron Microscope) 像を示す。調製される中間層は、厚さがマイクロメートル程度である。中間層はゾル-ゲル法などによって調製された $\gamma$ -アルミナやシリカ、シリカ-ジルコニア複合層などが用いられる。層自体の細孔径はナノメートルオーダーであるため、ガス分子などの分離能は示さない。

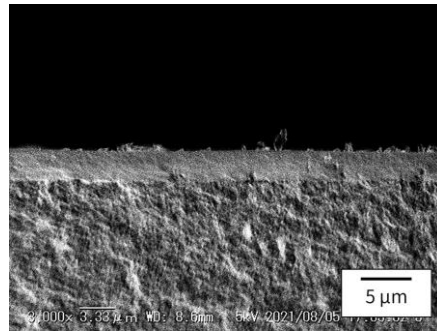


Fig. 1-8 中間層断面 SEM 像

## 分離層

分離層は、膜構造中の孔の大きさが最も小さい層であり、この層が分離性能を示す[31]。近年開発が行われる無機素材を活用した膜種類と特徴を Table 1-1 と以下にまとめる。

Table 1-1 無機分離膜の種類と特徴

	特徴	形態	細孔径 [nm]	開発レベル
パラジウム合金	金属パラジウムが原子状水素を透過する性質を利用した水素分離・精製への応用	無孔	-	研究～実用
ゼオライト	ケイ素、酸素、アルミニウムからなる結晶、構造によって固有の細孔径を有する	結晶構造	0.3–0.75	研究～実用
アモルファス シリカ	シロキサン結合からなる非晶質構造 ヘリウムや水素分子を選択的に通す細孔を有する	非晶質	0.3	研究～実証
炭素 (カーボン)	炭素-炭素結合からなる非晶質構造 結合距離が短く小さめの細孔を形成	非晶質	0.3	研究～実証
金属有機 構造体	金属原子と有機配位子が組み合わさり 細孔を有する結晶を形成	結晶	0.3–数 nm	研究

### ・パラジウム合金膜

金属パラジウムは細孔をもたないが、水素を吸蔵する特性を活かした膜開発が進められている。膜は水素を溶解し、原子状水素が内部を拡散するため、欠陥がなければ理論上選択性能 $\infty$ の水素選択透過膜が得られる。製膜手法はメッキや化学気相成長 (Chemical vapor deposition: CVD) 法が報告されている。水素脆性に対する安定性の向上を目的として、銀などとの合金膜の開発も進められている[32]。利用は水素による脆化が起こらない 200°C 以上の温度での利用が望ましいとされる。

### ・ゼオライト膜

ゼオライトは、アルミノケイ酸塩の一種である。ケイ素原子や負電荷をもつアルミニウム原子が正四面体中心として、各頂点に酸素原子が配置された構造が規則正しく配列して結晶構造をとる。結晶構造は、現在 200 種類以上の構造が報告されており[33]、各ゼオライトは 3 文字のアルファベットで識別さ

れている。検討されるゼオライト種の膜細孔の大きさは 0.38–0.74 nm 程度が多い。二次成長法などを用いて、多孔質支持体上に膜化される。ゼオライト骨格に導入されたアルミニウムは負電荷となり、電荷補償のため、近傍にカチオンが存在する。構造内に導入されたアルミニウムによって吸着能、イオン交換能が変化する。また、カチオンとして水素イオンを導入したゼオライトは酸触媒作用を示すため、ゼオライトを用いた反応触媒は広く検討される。

- ・アモルファスシリカ膜

アモルファスシリカ膜は、シロキサン結合がアモルファス構造となっている。この間隙を細孔として分子ふるい性能を示す素材である。ヘリウムや水素が拡散することより 0.3 nm 程度の細孔径と考えられている。製膜は多孔質支持体へ、ゾル-ゲル法や CVD 法を利用して行われている。近年では有機構造をもつシリカ前駆体を原料とすることで、膜細孔径制御が検討されている。

- ・炭素膜

炭素膜は、炭素や炭化物によって形成される膜である。細孔径は 0.3–0.5 nm とされており、ガス分離への応用が期待される。ポリスルホン[34]やポリイミド[35]などの高分子膜を不活性雰囲気中で炭化処理によって製膜される。中空糸炭素膜は実用化に向けてモジュール化検討がなされており、量産化ができれば、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。

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

MOF は、金属カチオンと有機配位子が規則正しく組み合わさった結晶構造を持つ分子である。金属イオン、有機配位子それぞれの選択によって多様な構造をもつ素材として近年研究が進められており、高い比表面積と吸着性を有する。製膜は、粉体を高分子膜にドープさせる (Mixed matrix membrane: MMM) の検討の他、多孔質支持体上へ均一に結晶を成長させた膜化の検討が行われている。

## 1.4 シリカ膜の開発

本研究では、シリカ膜を用いた膜開発に注目した。シリカは、シロキサン結合が骨格となる非晶質構造であり、熱安定性が高く、酸性溶液や有機溶媒に対して耐性が高い。Fig. 1-9のようにアモルファスネットワークの間隙の大きさがおよそ 0.30 nm であり、これよりも分子径が小さいヘリウムや水素、水を選択的に透過させる性質を持ち、そのほかの分子径が大きいものの透過速度が遅いため、特に水素分離膜としての開発が進められる。膜はレアメタルの一つであるパラジウム合金膜よりも安価な膜材料の候補でもあり、膜反応器を用いた脱水素反応の改善検討や応用が期待される。また、膜は有機構造と複合化し、細孔径の制御が可能であるとされ、水素以外の分離の報告が存在する。一般に薄膜形成手法は、液相でのメッキ法やゾル-ゲル法、気相での物理気相成長 (Physical Vapor Deposition: PVD) 法による真空蒸着やスパッタリング、CVD などが挙げられる。本論文では、シリカの元となり、反応に使用される化合物をシリカ前駆体と呼ぶこととする。シリカ前駆体は、沸点が低く、気体や揮発性液体であるため、ゾル-ゲル法 [36-47] CVD 法 [23, 49-62] によって膜が調製されるケースが多い。シリカ膜の調製手法について以下に記す。

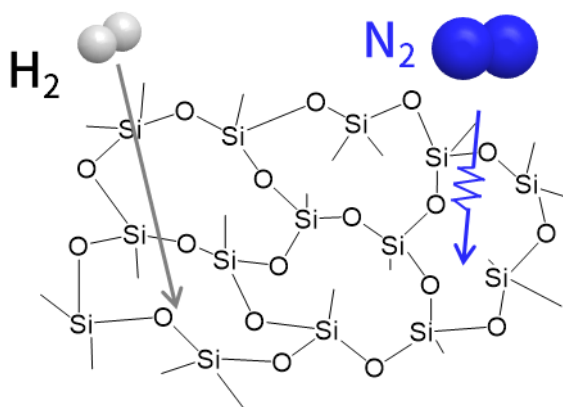


Fig. 1-9 アモルファスシリカ膜

### 1.4.1 シリカ膜の製膜手法

#### ゾル-ゲル法

ゾル-ゲル法では、液相にて Tetraethoxysilane (= Tetraethyl orthosilicate, TEOS) を代表とするアルコキシ基を含むシリカ前駆体を、酸性もしくは塩基性条件下で加水分解・重縮合することによって、ゾルを調製する。このゾルを塗布し、乾燥・焼成を行い、溶媒を除去してゲル化させ、シリカ多孔体が得られる。元は、光ファイバーや粒子のコーティングに用いられていたが、細孔径が大きい多孔質支持体表面へ塗布を行い、ガス分離性能を示す膜が得られた。TEOS 由来の膜は  $H_2/N_2$  ガス透過率比 1000 を示す報告がある[63]。この製膜手法では、遠心力によって基材上へ広げるスピンドウコーティングやゲル溶液を浸漬、引き上げによってコーティングするディップコーティングがあるが、膜の均質性や原料の利用効率に課題が存在する。

ゾル-ゲル法を用いたシリカ膜開発は、有機物と複合化した検討が進められる。1,2-Bis(triethoxysilyl)ethane (BTESE) のような 2 つのケイ素原子が炭素鎖によって架橋されたアルコキシランを活用し、架橋基の長さや焼成温度で細孔径制御の検討がなされる。金指らは BTESE を前駆体として、 $H_2/N_2$  ガス透過率比 9.0,  $H_2/SF_6$  ガス透過率比 1050 を示す膜の開発に成功している[36]。BTESE 由来の膜はケイ素原子の隣に有機基が含まれており、重合反応では、 $-Si-C-C-Si-O-$ 結合が最小単位となる。

膜構造は TEOS 由来の-Si-O-Si-ネットワークよりも長さが大きいいため、高い H<sub>2</sub> ガス透過性と H<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> ガス透過率を示した。また、膜は焼成条件や、縮合時の水、前駆体量によって細孔径の制御が可能であるとされる。ゾル中の水が少ないとアルコキシ基が残存し、細孔が大きくなり、また空気雰囲気での焼成の方が、窒素雰囲気での焼成よりも高い透過性が得られている。炭素鎖構造の分解により、結合のフレキシビリティが変化していると考察している[44,45]。この他前駆体の架橋基部分を Si-C=C-Si とした 1,2-Bis(triethoxysilyl)ethylene, や Si-C≡C-Si を持つ 1,2-Bis(triethoxysilyl)acetylene のような前駆体を使用し、アモルファスネットワークの結合の柔軟性の制御や  $\pi$  電子による透過物質と膜の相互作用を利用した分離検討がなされる[42,47]。膜は有機物部分の残存が必要であるため、400°C 以上の焼成時には架橋基が分解してしまうため、それよりも低い温度でのガス分離や、有機溶媒の分離の検討[40,45,46]が行われる。また、2 種の前駆体ゾルを使用した複合化[38]や金属イオンの複合化[63]やフッ素原子を持つ前駆体の複合化検討[39]も進められる。

## CVD 法

CVD 法によるシリカ膜の製膜検討は、半導体分野での絶縁膜形成で利用されてきた。シリコン基板に、導電性が低いシリカ層の堆積が目的とされ、気相でモノシラン (SiH<sub>4</sub>) や TEOS などの反応前駆体を供給し、気相または基材表面で前駆体の分解・酸化反応を起こし、酸化粒子や薄膜が形成する。製膜は、前駆体種類や蒸着条件、Computational fluid dynamics (CFD) 計算による堆積状態の検討が進められてきた。1989 年に多孔質基材へ CVD を行い作製したシリカ膜は、ガス分離性を示すことが見いだされた [48,55,56]。CVD シリカ膜は、反応器形状や蒸着手法、前駆体化学種などの選択肢が多く、研究グループごとに多様な検討事例が存在する。ゾル-ゲル法によって製膜されたシリカ膜よりも透過性が劣るものの、分離性が非常に高い膜が得られる傾向がある。また膜は、均一な処理による製膜が可能であり、再現性が高い特徴がある。反面、反応温度、流量、濃度、原料ガスの構造などプロセス内のパラメータが非常に大きくなってしまう。

製膜では前駆体に対して、熱や光、プラズマなどのエネルギーを反応場へと供給して、活性化させた反応物を基板表面へと蒸着させる。反応温度によっては、反応助剤を同時に反応場へと供給し、製膜速度を確保する。多孔質支持体に対する蒸着では、熱や反応助剤、プラズマなどが使用される。また、多孔体への供給方向によって分類がなされる。下記に CVD によるシリカ膜の製膜手法について述べる。

### (a) 熱 CVD

熱 CVD は前駆体を熱エネルギーで活性化させ、蒸着反応を起こし、多孔質基材の表面に薄膜を形成させる手法である。多孔質支持体への蒸着では、反応種の供給方向によって Fig. 1-10 のように一方拡散 CVD と対向拡散 CVD に分類される。およそ 600°C – 800°C での蒸着では前駆体が自己分解して蒸着が進行する。600°C 以下での製膜では、後述する反応助剤を使用することで、低温下でも製膜速度を確保し、薄膜の形成検討がなされる。一方拡散 CVD 法は、熱に加えて反応助剤を同方向から同時に供給して、製膜する方法である。反応助剤が加わることで、製膜速度が向上し、蒸着時間の短縮や 200°C – 600°C 程度での製膜が見込める。片面に前駆体蒸気を供給し、反対の面は、不活性ガスによってスイープもしくは減圧により反応種の基材内部への拡散を促進させ、表面への堆積量を向上させる。対向拡散 CVD 法は、一方拡散 CVD 法と同程度の製膜温度帯での検討が行われる。前駆体と反応助剤を別側の面から同時供給し、基材細孔内を対向拡散させることで製膜する手法である。この手法は、他の製膜手法と異なり、製膜が進むにつれて反応種の拡散量の制御がなされる点が特徴である。細孔内もしくは基材表面で

蒸着した層によって、反応種の拡散が抑制され、自動的に反応が止まるため、製膜が進んでいない箇所ほど蒸着が起り、均質な膜が得られるとされる。

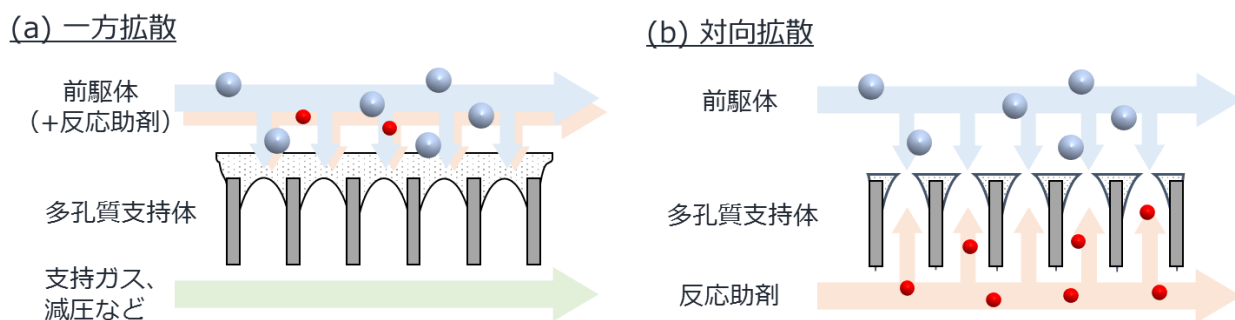


Fig. 1-10 ガス供給方向による CVD 手法の分類 (a) 一方拡散, (b) 対向拡散

### (b) プラズマ CVD

プラズマ CVD 法は、特に大気圧下で発生させたプラズマを用いて、蒸着反応を促進させ、薄膜を形成させる手法である。室温 -200°C での低温下での CVD が可能となるため、上記熱を用いた CVD での昇温プロセスの簡略化や、耐熱性の低い素材を支持体とした蒸着も可能となる。一方、プラズマ処理面積の拡大が課題であるとされる。

本研究では、均一な成膜処理が可能であり、高い分離性能が高い膜が得られるとされる対向拡散 CVD 法によるシリカ膜の製膜に注目した。次節で CVD シリカ膜に使用する反応種と製膜機構について説明する。

## 1.4.2 CVD に利用する反応種と製膜機構検討

### シリカ前駆体

CVD シリカ膜の製膜では、前駆体は蒸気として供給されるため、蒸気圧の低いケイ素化合物が前駆体として使用される。CVD シリカ膜の研究の初期ではモノシラン[48]、ジメチルシラン[64]、トリイソプロピルシラン [65]、テトラクロロシランなど [57,58,66]が前駆体に利用されたが、反応性が高い分、不安定で取り扱いが難しい化合物でもあるため、長期的には検討はされていないようである。分解物も含めて比較的安全性が高い TEOS を代表とするアルコキシシラン[49,55,56,61,62,67-72]やヘキサメチルジシロキサン ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiOSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>: HMDSO) [73-75]の報告が多い。そのほか分離膜の開発では、有機構造を膜へ複合化するためアルキルアルコキシシラン (R (Si(OR')<sub>3</sub>)) が利用される[53,70,76-78]。Si-C 結合は、Si-O 結合, O-C 結合よりも大きく安定であるため、蒸着ではアルコキシ基がシロキサン結合へと変わり、Si-C 結合は膜構造中で残存しやすい傾向がある。そのため、従来のシリカ膜と比べて、構造が緩やかになり、細孔径が大きくなる傾向がみられている。

### 反応助剤

蒸着に用いられる反応助剤は酸化作用を示す酸素、オゾン、水蒸気、一酸化二窒素などが挙げられる。オゾンや一酸化に窒素は分解によって酸素ラジカルが形成し得る。とりわけ検討されている反応助剤は、酸素・オゾンである。オゾンは、熱による分解が起こるため、200°C - 360°C の低温での製膜検討ではオゾン、350°C - 600°C の反応温度帯では酸素が反応助剤として利用される。



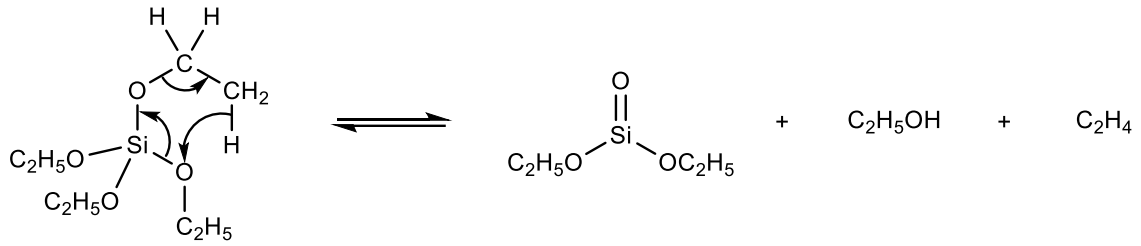
## 蒸着反応メカニズム

CVDによる薄膜形成検討では、TEOSを用いた事例が多い。これはTEOSの被覆特性が優れており、半導体分野での絶縁膜材料として均質な製膜ができるためである。大気圧CVDや減圧CVDにて、さまざまな条件で検討が行われる。製膜は表面の被覆に主眼を置かれている。CVDによるシリカの蒸着反応メカニズムの検討は、蒸着後に形成する膜厚や屈折率の変化から、見かけの反応速度の定量化[79-82]や、ミクロンオーダーのキャビティ（凹型のくぼみ）[82-85]、トレンチ（段差）[85]に対する蒸着を行い、拡散量と反応量の評価手法など物理的な評価が行われている。一方、製膜時の素反応や化学種の報告は少ない。反応器内部では、物質や熱の移動現象と中間体生成、吸着などの反応現象が混在しており、各現象を捉える必要がある。加えて、反応の律速段階は、製膜温度が上昇するにつれ、反応種の吸着律速、活性化律速、反応種の不足による拡散律速へと変化が起こる。このような律速の切り替わりも明確にする必要がある。反応解析のアプローチには、出口成分の分析[86,87]や、量子化学計算を活用した、前駆体の構造の遷移状態を考える[88]が、反応経路やメカニズムが不明瞭な点がまだまだ多い。

TEOS蒸着反応は、大気圧下での熱分解による高温での製膜、減圧下での高温CVD、オゾン(O<sub>3</sub>)雰囲気での低温CVDの3つの条件で、製膜メカニズム検討がなされている。大気圧CVDでは、Fig. 1-11に示されるように、TEOS中のβ位にある水素原子が脱離し、エチレンとアセトアルデヒドを副生成物として、ジエトキシシラノンが形成する。これが反応中間体として表面に吸着、反応が起こり、二酸化ケイ素が形成するとされる[89]。別の報告では、出口ガス分析より、反応器出口では、エチレンやエタノール[86]の検出されている報告も挙げられる。減圧CVDでは、Fig. 1-12のようにTEOS中のエトキシ基がヒドロキシ基へ置換された活性種が形成し、これが表面に吸着・反応し、蒸着が進行するとされる[82]。この活性種同士でオリゴマーの形成が起こるとされるが、反応性が最も高い構造は、単量体である。オゾンを使用した蒸着では、減圧条件でのCVDの検討がなされる。反応はTable 1-2のように二通りで、オゾンが第三体とエネルギーの授受を行い、原子状酸素やオゾンラジカルが形成する。これがTEOSと反応し、蒸着が進行するとされる[80,90]。一方ここでの反応中間体の構造は、明確にされていない。出口成分の赤外分光分析(Infrared spectroscopy: IR)より、水やシラノール基、酢酸や二酸化炭素などの検出が確認されている[87]が、本来の副生成物であるか、オゾンによってさらに酸化した分解物であるか定かではない。

CVDシリカ膜は前駆体、反応助剤の選択が多様であり、構造を活用した分離膜への展開ではさまざまな膜設計ができる可能性がある。一方で蒸着反応検討は、半導体分野の表面の被覆で、TEOSのみでしか製膜メカニズムの検討報告がない。現状の分離膜への製膜は、高性能な膜を得るために蒸着と性能評価を繰り返して最適化が行われており、前駆体構造による反応性調査は進められていないことが現状である。

(a) 反応中間体の形成



(b) 表面反応

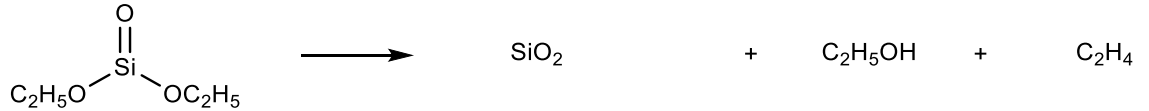


Fig. 1-11 TEOS 熱分解の中間体形成反応 (大気圧) [89]

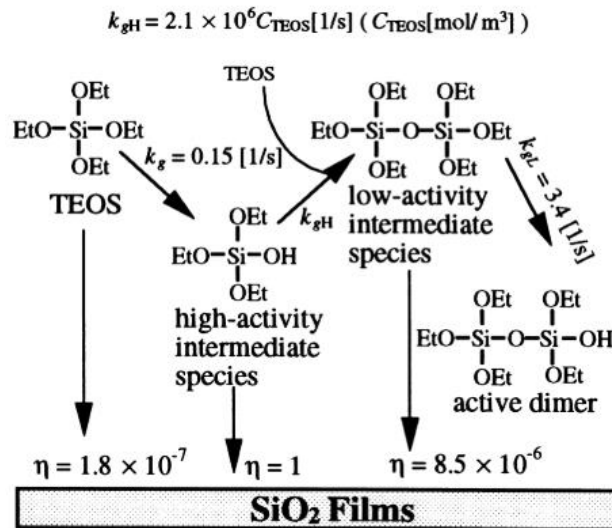


Fig. 1-12 TEOS 熱分解反応モデル (60 Torr) [82]

Table 1-2 TEOS/O<sub>3</sub> 蒸着での反応メカニズム(30-90 Torr)[80]

※ I: 反応中間体, M: 反応第三体, R: 水素、炭化水素など

	Mechanism 1	Mechanism 2
Ozone decomposition	$\begin{aligned} \text{O}_3 + \text{M} &\rightleftharpoons \text{O}_3 \cdot + \text{M} \\ \text{O}_3 \cdot &\rightarrow \text{O}_2 + \text{O} \\ \text{O} + \text{O}_3 &\rightarrow 2\text{O}_2 \end{aligned}$	$\begin{aligned} \text{O}_3 + \text{M} &\rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{O} + \text{M} \\ \text{O} + \text{O}_3 &\rightarrow 2\text{O}_2 \end{aligned}$
TEOS decomposition	$\begin{aligned} \text{TEOS} + \text{O}_3 \cdot &\rightarrow \text{I} + \text{R} \\ \text{I} &\rightarrow \text{Products} \end{aligned}$	$\begin{aligned} \text{TEOS} + \text{O} + \text{O}_3 &\rightarrow \text{I} + \text{R} \\ \text{I} &\rightarrow \text{Products} \end{aligned}$

## 1.5 ガス分離用 CVD シリカ膜

ガス分離用 CVD シリカ膜は、1989 年以降の製膜手法の発見を機に非常に高い水素分離性能を示す膜が得られており、現在は、膜の細孔径制御や脱水素型膜反応器の試験や装置の大型化など実用化を見据えた開発検討がなされている。ここでは、分離膜としての開発トピックとその経緯についてまとめ、次節以降に詳細を示す。

開発初期から 1990 年代は、製膜手法が確立され、いくつかのグループが開発を行っていた。特に精力的な検討を行っていたのが、California 大学の Gavalas らのグループと九州大学の諸岡の 2 つのグループである。Gavalas らのグループでは、対向拡散 CVD 法を用いてモノシラン[48]やテトラクロロシラン[57]を前駆体に活用し、製膜検討を進めた。諸岡らのグループは、シリカ前駆体に TEOS に使用し、熱 CVD による製膜検討を行っており、支持体の透過性改善やガス分離性能の高度化[61]の検討を行った。

2000 年代では、東京大学の中尾らのグループが、水素製造反応の一つである水蒸気メタン改質反応の効率改善を目的として、水素選択透過型膜反応器の開発を進めており、対向拡散 CVD 法を用いて水素分離用シリカ膜やその水蒸気安定性の検討を進められた[23,91]。Virginia Polytechnic Institute and State University の Ted らのグループは、支持体へ塗布するための中間層コーティングによるゾルの最適化や一方拡散 CVD によるシリカ膜の製膜検討を行い、膜反応器への応用を目的に、水素分離膜と水蒸気安定性の改善検討を進めた[50]。

2000 年代後半から現在までは、工学院大学の中尾・赤松らのグループ、東京大学の Ted・菊地らのグループ、芝浦工業大学の野村のグループの 3 つのグループが検討を続けている。工学院大学の中尾・赤松らは、メチルシクロヘキサン (MCH) 脱水素反応の膜反応器の開発にて、シリカ膜の分離性や膜反応器の長期安定性を調査している[73,92,93]。東京大学の Ted・菊地らのグループは、シリカ膜の水蒸気安定性向上を目的に、有機チタン化合物や有機ジルコニア化合物などを TEOS と同時に蒸着させる複合化検討を報告している[54,94,95]。また、膜利用にエタン脱水素膜反応器用シリカ複合膜の開発が進められている[95-97]。芝浦工業大学の野村のグループは、これまで報告されてきた製膜温度よりも低い温度での蒸着検討を進めている。前駆体構造にアルキル基を含むアルキルアルコキシシランの構造とオゾンを経済的に利用し、200°C-500°C 程度での製膜検討を行っており、反応温度や有機置換基長さによって膜の細孔径制御の可能性を見いだしている[76,78,98,99]。膜は、水素分離のみならず炭化水素ガス分離や液体分離シリカ膜の報告がある。

ここ 10 年での CVD シリカ膜の開発では広島大学の都留らのグループで、大気圧プラズマを用いた CVD シリカ膜の低温製膜検討が進められており[74,100]、熱 CVD にて調製される膜に近い性能を示す膜が得られており、新規支持体素材への製膜が期待される。膜は、スケールアップ検討も進められており、地球環境産業技術研究機構の中尾・瀬下らのグループや日本原子力研究開発機構の久保・田中らのグループでは対向拡散 CVD 法を用いたシリカ膜の大型化と脱水素反応への膜反応器の検討が進められている[101,102]。

### 1.5.1 水素分離用 CVD シリカ膜の開発と性能の高度化

CVD シリカ膜は、当初は多孔質ガラスに対して製膜検討が進められた。Gavalas らは 450°C にて支持体の片面にモノシランと窒素ガスを供給し、反対側の面に酸素/窒素混合ガスを供給することで、シリカ膜の製膜に成功している。2 h の CVD 処理 6 回繰り返して H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ガス透過率比 3310 を示す膜の製膜に成功している[48]。同時期に大久保らは、TEOS と酸素を同方向から供給し、200°C での 40 h 蒸着により、ヘリウム/酸素分離係数 6 近くの膜の製膜に成功しており[56]、これらの報告が、CVD シリカ膜を用

いたガス分離の初めの成功例である。Tsapatsis ら前駆体にテトラクロロシランを、反応助剤に水蒸気を用いて多孔質ガラス上に対向拡散 CVD 法による製膜検討を行っており、いずれの膜も高分離性能を示す膜が得られている。蒸着反応において、テトラクロロシラン中の Si-Cl 結合が一度 Si-OH へと置換されてシロキサン結合になっていると提言している[57]。透過成分である H<sub>2</sub> ガス透過率は  $1-10 \times 10^{-9} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  台と非常に低いため、実用化には難があった。Jiang らは多孔質ガラスに対して、テトラクロロシランと水蒸気を用いた CVD と加熱による後処理サイクルを繰り返し、膜に残留する前駆体由来の炭素を飛ばしながら製膜検討を進めており、透過性が 2-4 倍改善しながら、H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ガス透過率比 1000 以上を示す膜の開発に成功した[103]。

Yan らは、ゾル-ゲル法によるシリカ膜の製膜検討を行っていた浅枝らの報告を参考に、使用する支持体を多孔質ガラスから  $\gamma$ -アルミナを表面に塗布した  $\alpha$ -アルミナ多孔質支持体への製膜検討を行った[61]。600°C にて TEOS を熱分解によって蒸着させ、H<sub>2</sub> ガス透過率が  $1-10 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  を示し、かつ H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ガス透過率比 1000 以上の膜の作製に成功している。Fig. 1-13 に使用する支持体構造と CVD シリカ膜の H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ガス分離性能をまとめる。1989-2001 年では H<sub>2</sub> ガス透過率が  $5 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  未満の膜しか得られていなかったが、 $\gamma$ -アルミナ中間層を用いた支持体への蒸着によって、透過性が大幅に改善され、H<sub>2</sub> ガス透過率  $10^{-7} \sim 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  を示す膜が得られるようになった。この支持体と中間層を使用した検討は、1994 年以降ほとんどの検討に使用される。

山口らは、テトラメトキシシラン (TMOS) を前駆体として、オゾンを経過した反応助剤としたガス分離用シリカ膜を 175°C - 300°C での製膜検討を行っており、 $3.5 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ , He/N<sub>2</sub> ガス透過率比 840 を示した[49]。Lee らは、TEOS と酸素を使用して一方拡散 CVD 法にて  $\gamma$ -アルミナコーティング基材に 12 h 蒸着を行っており、膜は H<sub>2</sub> ガス透過率  $1 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ , H<sub>2</sub>/メタン (CH<sub>4</sub>) ガス透過率比 10000 以上を示す膜の開発に成功している[50]。長澤らは、これまでの熱や反応助剤を用いずに、プラズマを使用したシリカ膜の製膜検討を行った。多孔質支持体上に大気圧プラズマを用いて室温で前駆体に HMDSO を使用して CVD を行い、300°C で加熱処理した膜は、ヘリウムガス透過率  $4 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  He/N<sub>2</sub> ガス透過率比 98 を示す膜の製膜に成功した[100]。

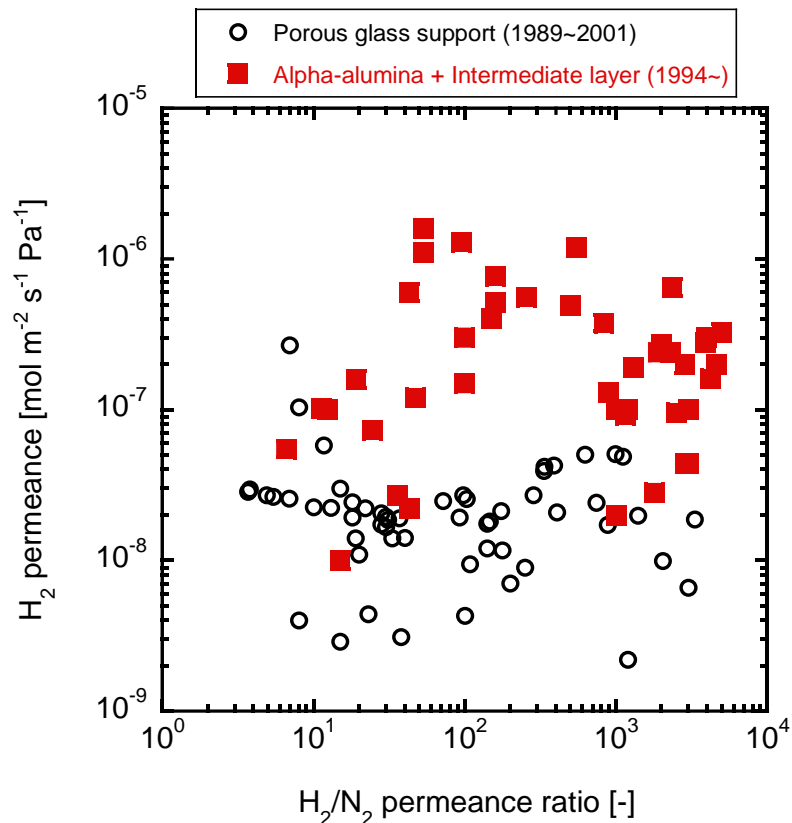


Fig. 1-13 支持体と CVD シリカ膜の H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ガス分離性能. eg. [48]

### 1.5.2 CVD シリカ膜の水蒸気耐性

酸化物の表面は、空気中の水分にさらされるとヒドロキシ基を持つ。アモルファスシリカも例外ではなく表面にはシラノール基 (-SiOH) が存在し得る。シリカ膜の課題の一つに、水蒸気の透過で、シロキサン結合の組み変わりが発生し、膜の緻密化や分離性能の大幅な低下がある。これは、膜のシロキサン結合ネットワークと水蒸気が反応し、シラノール基の形成と水蒸気の脱離によって生じる。シリカ膜の耐水蒸気性の改善には、600°C 以上の高温下での製膜による安定化や、CVD 時に他の原子をドーピングによるシロキサン結合を減らすアプローチが取られる。前駆体には、アルミやチタン、ジルコニウム金属アルコキシドなどを使用し、TEOS と同時に蒸着させ、金属ドーピング CVD シリカ膜の製膜検討が進められる。

Gu らは、バブラー温度を制御し、TEOS/アルミニウムトリセカントブトキシド (ALTSB) を同時に蒸着させ、600°C にてシリカアルミナ複合膜の蒸着とその水蒸気耐久性の評価を行った[54]。膜は、Al 量が増えると H<sub>2</sub> ガス透過率が上昇し、H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> ガス透過率比が減少する傾向が見受けられた。ALTSB/TEOS 供給比 0.02 にて H<sub>2</sub> ガス透過率  $1.6 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ , H<sub>2</sub>/二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) ガス透過率比 590, H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> ガス透過率比 940 を示した。この膜は 130 h の 600°C での 16 mol% 水蒸気耐久試験後に H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ガス透過率比が 70 へと低下していた。ALTSB/TEOS 比が 0.03 の膜では、水蒸気耐久試験にて、H<sub>2</sub> ガス透過率が 50% 近くの減少が起こった。また Gu らは、TEOS とチタニウムイソプロポキシドを同時にバブリングして供給し、シリカ/チタニア複合膜の作製を行い、水蒸気耐久性能を評価している[94]。16 mol% 水蒸気の 650°C に 100 時間以上晒したところ、シリカ-チタニア膜では 30% しか水素ガス透過率の減少が起こらなかった。Amanipor らは TEOS もしくは TEOS/ALTSB を同時に反応器へ供給を行い、600°C でシ

リカ膜とシリカアルミナ複合膜の製膜を行った[104]。800°Cの30 mol%水蒸気の96 hの安定性を評価したところ、TEOS 蒸着膜は初期値が  $5 \times 10^{-5} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  であった水素ガス透過率は  $6.3 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  へ低下し、1/78 となった。一方 Al/Si 比が 0.1 のシリカアルミナ複合膜は、初期値が  $8 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  であった水素ガス透過率が  $1.2 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  となり、1/7 しか低下していなかった。Si-O-Si 結合が Si-OH へと反応する過程を Si-O-Al 結合によって防いでいるとされる。Akbari らは TEOS とジルコニウムテトラブトキシドを同時にバブリングし、シリカ-ジルコニア複合膜を 650、700°C にて製膜した[105]。48 h の 30 mol%水蒸気耐久性能を調べたところ TEOS 蒸着膜は H<sub>2</sub> ガス透過率が 92% 減少した。これに対してシリカ-ジルコニア複合膜は 45% しか減少が起こらなかった。

### 1.5.3 脱水素反応への膜反応器の適用

シリカ膜は、高温下で高い水素選択透過性を示すため、高価なパラジウム合金膜に代わる膜反応器用の膜の開発が進められている。検討はいずれも抽出型の反応器であり、Table 1-3 に示される以下の6つの反応に関する反応に含まれる成分との水素分離性や膜を用いた反応器試験、シミュレーション報告が見受けられる。反応のほとんどが吸熱的かつ反応後に水素ガスが生成し、系全体の分子数の増加が起こる。そのため、高温高压条件でないと反応が進みにくい。ヨウ化水素分解反応は、反応エンタルピーが他のと比べて小さい値を示すが、2分子が衝突しないと反応が進まないため、活性化エネルギーが高く、膜反応器による検討が進められている。特に、水蒸気メタン化反応や MCH 脱水素反応、ヨウ化水素分解反応は、水素製造や水素エネルギー利用のプロセスとしての研究開発が進められている。

Table 1-3 CVD シリカ膜を用いた膜反応器の反応対象

反応名	反応	$\Delta_r H^\circ$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]
メタン水蒸気改質・ 水性ガスシフト反応	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$	-206
	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$	+41.2
硫化水素分解反応	$\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{S}_2 + \text{H}_2$	-20.4
メチルシクロヘキサン (MCH) 脱水素反応	$\text{C}_7\text{H}_{14} \rightleftharpoons \text{C}_7\text{H}_8 + 3\text{H}_2$	-205
シクロヘキサン 脱水素反応	$\text{C}_6\text{H}_{12} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2$	-206.3
エタン脱水素反応	$\text{C}_2\text{H}_6 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	-136
ヨウ化水素分解反応	$\text{HI} \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{I}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2$	-9.3

### メタン水蒸気改質・水性ガスシフト反応

メタン水蒸気改質法は、水素製造に利用される反応であり、高温下でメタンと水蒸気が反応することで、水素が生成する。また水性ガスシフト反応は、一酸化炭素と水蒸気から二酸化炭素と水素を生成する反応であり、水蒸気改質反応と連続して起こる。反応制御により、一酸化炭素と水素の量を制御し、合成ガスの調製も可能となる。水性ガスシフト反応自体は発熱反応であるが、メタン水蒸気改質と合わせると全体は吸熱的に進む。反応の転化が生成物よりになるには、1気圧中では800°C以上の高温が必要となる。また、反応物は高温水蒸気であるため、膜は水素/水蒸気分離性能に加えて、水熱安定性も必要となるため、前述した水蒸気安定性も含めた検討がなされている。

膜反応器に関する報告では、野村らが金属ロジウム触媒を多孔質支持体へと担持させ、その上に中間層の塗布、CVD処理を行い、 $H_2$ /水蒸気 ( $H_2O$ ) 透過率比 35 を示すシリカ膜が得られた。膜反応器試験を行ったところ 500°C での反応試験において、平衡転化率 31.4%から 64.5%への改善に成功している [106]。

### 硫化水素分解反応

硫化水素は、石油精製の副生成物であるが、排出規制があるため、クラウス法などを用いて酸と反応させ、水と硫黄へと変換される。構造中の水素原子は水へと変わってしまうが、この水素の回収ができれば、エネルギー利用ができると考えられる。しかし、硫化水素の分解は600°Cでも数%しか転化が起こらない。耐腐食性の高い無機分離膜を使用した膜反応器は、この分解反応の改善が可能であるとされる。硫化水素ガス自体取り扱いが難しいが、赤松らは、初めてこの反応を膜反応器で実践し、反応時間が7sと非常に短いものの、600°Cにて転化率69%を達成している [107]。

### メチルシクロヘキサン脱水素反応

有機ケミカルハイドライド法は、芳香族炭化水素を水素キャリアとして、水素供給地から需要地へと輸送する手法である。水素が付加した化合物は液体として存在するため、水素ガスのまま輸送するよりも安全にかつ大量輸送が可能となる。現在有機ケミカルハイドライドには、特にトルエン (TOL) を用いた検討がなされている。水素の利用にあたっては、輸送してきたメチルシクロヘキサン (MCH) を脱水素反応によって TOL と水素に戻す必要がある。MCH の分解温度は 250°C 程度であるが、脱水素反応では、系内の分子数が大幅に増加するため、平衡制約が存在する。そこで、膜反応器による反応効率の改善検討がなされる。

Oda らは、対向拡散 CVD 法を用いてジフェニルジメトキシシラン (DPhDMOS) をシリカ前駆体として使用して、 $H_2$ /六フッ化硫黄 ( $SF_6$ ) ガス透過率比 15000 を示す膜の製膜に成功した。六フッ化硫黄の分子径は、TOL 分子径に近いこと、 $H_2$ /TOL 分離を示す可能性があるといえる。この膜を使用して、MCH 脱水素反応を行ったところ、通常起こる転化よりも低い温度での 240°C で 95%近い転化率を示した [108]。瀬下らは、CVD シリカ膜の TOL 蒸気安定性を調査している。1000 h の膜安定性を調べたところ、 $H_2$  ガス透過率、 $SF_6$  ガス透過率は、初期値から 20%–50%へと低下していたが、これは、市販の TOL 溶液に微量に含まれる水分による影響であると明らかにしており、反応系内への水蒸気の流入を抑える必要があると提言している [93,109]。赤松らは CVD シリカ膜を用いて反応試験を行っており、平衡組成よりも高い転化率を維持しながら、1000 h の安定性能が示された [92]。反応温度の低下により、プロセス全体の効率改善が可能であり、後述する長尺基材のモジュール化にも力を入れており、実用化が期待される研究である。

### シクロヘキサン脱水素反応

シクロヘキサン脱水素反応は、ベンゼンを水素キャリアとした際の有機ケミカルハイドライド法における脱水素反応に利用される。シクロヘキサン-ベンゼン系は、メチルシクロヘキサン-トルエン系よりも毒性が高い物質を使用しているため、こちらの検討はあまり行われていないが、膜反応器を用いた脱水素反応の検討事例が存在する。赤松らは、300°CにてH<sub>2</sub>ガス透過率 10<sup>-8</sup> mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> Pa<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>ガス透過率比 160を示すTMOS蒸着膜と、H<sub>2</sub>ガス透過率 10<sup>-6</sup> mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> Pa<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>ガス透過率比 280を示すDPhDMOS蒸着膜をそれぞれ利用して、1-8 atm, 210°C-290°Cの範囲で脱水素反応の検討を行った[110]。転化率は、平衡転化率を上回り、膜のガス透過性に合う引き抜きが起こり、転化率はシミュレーション値とほとんど一致した結果を報告している。

### エタン脱水素反応

エチレンは、化学基礎製品として需要が高い物質である。製造手法はナフサクラッキングによって得られるが、さまざまな炭化水素混合物が得られるため、蒸留法による分離が行われている。そこで省エネルギーな膜分離技術を用いた分離プロセスの改良や、新たな製造プロセスの開発が進められている。エタン脱水素反応は、エタンの熱分解によって、エチレンと水素を生成する反応である。分解温度は、650°C以上であるため、膜反応器による検討がなされている。Ahnらは、ビニルトリエトキシシランを前駆体としたCVDシリカ膜を用いた膜反応器の接触時間と、反応圧力が及ぼす反応率の調査を行っている[95]。H<sub>2</sub>ガス透過率 4×10<sup>-7</sup> mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> Pa<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>ガス透過率比 240を示す膜では、反応種との接触時間が大きくかつ、低圧条件であるほどエタンの転化率は向上した。膜反応器を用いて、550°Cにて35%近くのエタン転化率を示した。

### ヨウ化水素分解反応

ヨウ化水素分解反応は、熱化学水素製造IS (Iodine-Sulfur) プロセスの3つの反応の一つである。ISプロセスは、原料である水を熱化学的に分解し、水素と酸素を製造するプロセスである。プロセス内では、ヨウ素と硫黄をプロセス内で循環する。プロセスの課題の一つとして熱効率の改善が必要とされる。ヨウ化水素分解反応は、400°Cで転化率が20%程度であり、未反応のヨウ化水素は再度反応器へと戻され、反応を行う必要があるため、膜反応器を用いた反応効率の改善検討が進められている。反応に含まれるヨウ化水素は強酸性を示す物質であり、また、反応温度が400°Cであるため、膜素材としてCVDシリカ膜が利用される。HwangらはCVDシリカ膜中のγ-アルミナや膜のヨウ化水素-水蒸気安定性を調査が行われている[71,111]。Odstestsegらは、シリカ膜を用いたヨウ化水素の透過性や膜反応器試験を行っており、ヘキサトリメトキシシラン (HTMOS) を450°Cで対向拡散CVD法を利用して蒸着させ、H<sub>2</sub>ガス透過率 1×10<sup>-7</sup> mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> Pa<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/ヨウ化水素 (HI) ガス透過率比 175を示すシリカ膜の開発に成功した[112]。また、400°Cにてヨウ化水素分解反応に膜反応器を利用し、転化率50%を480 hの反応器試験に成功した[113]。

#### 1.5.4 CVDシリカ膜のスケールアップ

膜の工業利用に向けては、透過性や分離性能のみならず、膜の大面积化が必要となる。研究室ではおよそ30-50 mm長さ範囲で製膜検討がなされてきたが、近年では、膜反応器利用のためにスケールアップ検討やモジュール化の報告されている。吉野らは外径6 mm、400 mm長のキャピラリー支持体6本をモジュール化し、対向拡散CVD法による製膜検討を行った。TMOSを600°Cにて酸素雰囲気にて蒸着



させることにより、 $\text{H}_2$  ガス透過率  $1.9 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 、 $\text{H}_2/\text{N}_2$  ガス透過率比 1300 を示す膜の開発に成功している[114,115]。瀬下らは外径 12 mm、長さ 500 mm のセラミック支持体に有効膜面積の製膜検討と 200 mm 長の膜 6 つをモジュール化し、 $\text{H}_2$  ガス透過率  $1.84\text{--}2.84 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 、 $\text{H}_2/\text{SF}_6$  ガス透過率比 9930–39300 の膜を使用して、MCH 脱水素反応の検討を行っている[101]。Odtestseg らは、外径 10 mm、400 mm 長のセラミック支持体に 300 mm の範囲で  $\gamma$ -アルミナ中間層コーティングもしくは、シリカ中間層コーティングを行い、それぞれの支持体へ CVD による製膜検討を行った[116]。 $\text{H}_2/\text{SF}_6$  ガス透過率比 1240 を示す膜の開発に成功している。

### 1.5.5 CVD シリカ膜の細孔径制御

CVD シリカ膜は、水素ガスを選択的に透過する性質を示すため、膜の細孔径は 0.3 nm とされる。この膜の細孔径の制御ができれば、水素分離のみならず、エチレン/エタン、プロピレン/プロパンなどのオレフィンパラフィン分離、二酸化炭素/メタン分離などさまざまな分離への展開が可能となる。このため、前駆体構造中に有機置換基を含むアルキルアルコキシシランを使用した蒸着検討がなされる。Fig. 1-14 のように膜中に導入される置換基がテンプレートのような役割を果たし、膜中に残存もしくは熱や反応助剤による分解によって従来のシリカ由来のネットワークよりも拡大した構造をとるとされる。

前駆体中の有機置換基が、膜の細孔径へ及ぼす影響調査は、3 つのグループからの報告がある。熱 CVD 法で Sea らが、対向拡散 CVD では太田らや野村らが報告している。Sea らは前駆体として TEOS、エトキシ基が 1 つフェニル基に置換されたフェニルトリエトキシシラン (PhTEOS)、2 つフェニル基に置換されたジフェニルトリエトキシシラン (DPHDEOS) を使用してそれぞれ  $500^\circ\text{C}$  にて蒸着を行い、膜性能の比較を行った[70]。太田らは、シリカ前駆体に TMOS とそのメトキシ基が 1 つフェニル基に置換されたフェニルトリメトキシシラン (PhTMOS)、DPHDMOS を使用してそれぞれ  $600^\circ\text{C}$  にて蒸着を行い、膜性能の比較を行った[53]。また野村らは、前駆体である TMOS 中の一つのメトキシ基がアルキル基へと置換されたアルキルアルコキシシランの蒸着を  $500^\circ\text{C}$  にて検討を行っており[76]、メチルトリメトキシシラン (MTMOS)、プロピルトリメトキシシラン (PrTMOS) を前駆体とした膜性能の比較を行っている。いずれの検討報告も、前駆体構造中への置換基の導入数や置換基長さが増加するにつれて、シリカ膜では元来分離性能を示さないはずであった  $\text{N}_2/\text{SF}_6$  ガス透過率比が向上した。Fig. 1-15 にシリカ膜の細孔径分布と透過分子の大きさの関係を示す。水素、窒素、六フッ化硫黄の分子径はそれぞれ 0.29 0.36, 0.55 nm である。シリカ膜は  $\text{H}_2/\text{N}_2$  ガス透過率が非常に高い膜が得られており、細孔径は 0.3 nm とされるが、前駆体への有機置換基の導入によって、細孔径分布が拡大し、蒸着後に得られる膜細孔には 0.4–0.5 nm 程度の孔も形成していると考えられている。

また、細孔径制御によって分離系の展開や透過性能改善の報告が多く存在する。松山らは、PrTMOS とオゾンを使用し、 $270^\circ\text{C}$  で対向拡散 CVD 法によりシリカ膜を製膜し、 $\text{N}_2/\text{SF}_6$  ガス透過率比 529 を示す膜を報告している。この膜でベンゼン/シクロヘキサン混合溶液の浸透気化分離を行ったところ分離係数 113、全透過流束  $2.2 \times 10^{-4} \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  を示した[117]。また、HTMOS と酸素を反応種として  $450^\circ\text{C}$  で蒸着を行い、 $\text{N}_2/\text{SF}_6$  ガス透過率比  $2.2 \times 10^5$  を示す膜の製膜に成功している。この膜はプロピレン/プロパンの透過率比が 414 を示しており、炭化水素ガス分離を示した[78]。池田らは、PhTMOS とオゾンを使用し、 $300^\circ\text{C}$  で製膜し、 $\text{N}_2/\text{SF}_6$  ガス透過率比 2170 を示す膜開発に成功した。この膜を使用して 500 ppm 塩化ナトリウム水溶液の逆浸透試験を行ったところ、ナトリウムイオン阻止率 94.2%、全透過流束  $1.7 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  を示したと報告している[77]。吉浦らは、3,3,3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン (TFPrTMOS) を  $250^\circ\text{C}$  で蒸着させ、 $\text{N}_2/\text{SF}_6$  ガス透過率比 35 を示す膜を作製しており、グルコース水溶

液やナトリウム塩、マグネシウム塩が溶解した水溶液の阻止に成功している。蒸着温度によってイオンの阻止性能が変化しており、置換基の導入効果がある可能性を示している[118]。

池田は、前駆体に含まれる有機置換基構造と膜の細孔径の関係を調査している。シリカ前駆体の有機置換基の熱分解挙動と製膜温度によって変わる膜の細孔径の関係から、シリカ複合膜の細孔径制御可能範囲を明らかにした[99]。前駆体には、上述した PrTMOS, HTMOS, PhTMOS DPhDMOS に加え、3-アミノプロピルトリメトキシシラン (APrTMOS)、3-アミノプロピルトリエトキシシラン (APrTEOS)、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン (APrMDEOS) を使用している。Fig. 1-16 に各種前駆体を使用して CVD 処理によって得られたシリカ複合膜の気体透過性能から評価した膜細孔径の結果を示す。シリカ前駆体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ている傾向が確認された。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持つシリカ源よりも広い細孔径制御範囲を持つと示唆された。細孔径制御では、置換基の残存が重要とされ、反応助剤として使用するオゾンの分解が関わるとされる。製膜温度が 270°C 付近では、反応器に導入されるオゾンがほとんど分解し、残存するオゾンが蒸着反応に利用されるため、置換基が残存しやすく細孔径が小さくなるが、これよりも低温ではオゾンの残存量が大きく置換基の分解に利用される可能性を示した。また、高温での蒸着では、酸素による置換基の焼失が起こり、細孔径が拡大する可能性を提言している。また、池田は、作製した膜の気体透過性能と液体透過性能の関係の調査を行っており、膜の水素/水(液体)透過率比と膜の細孔径の関係から、細孔径が 0.6 nm よりも大きい膜は、液体分離に適していると述べている。

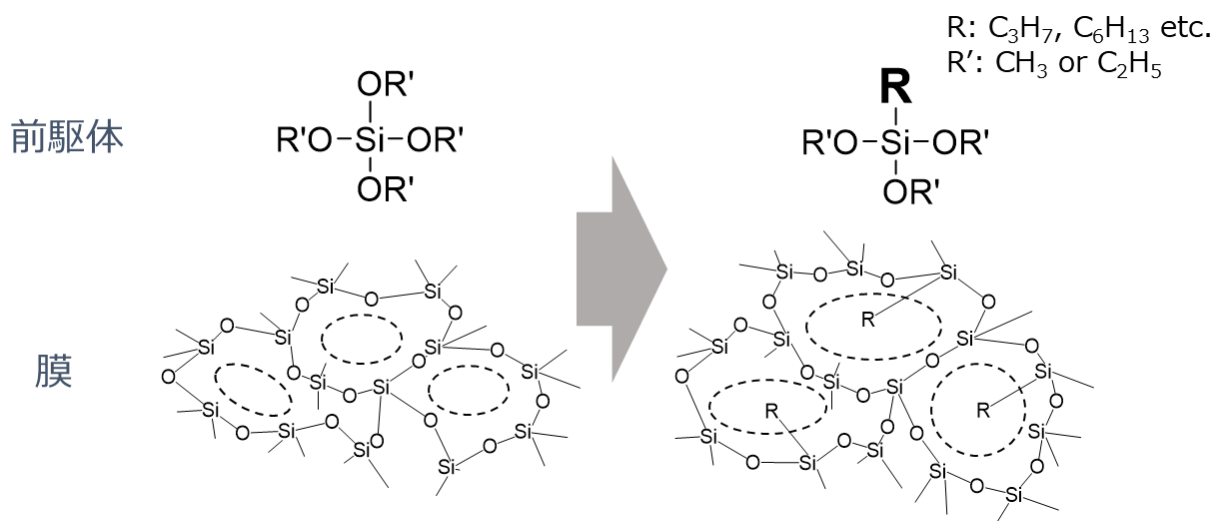


Fig. 1-14 アルキルアルコキシシランを用いた細孔径制御

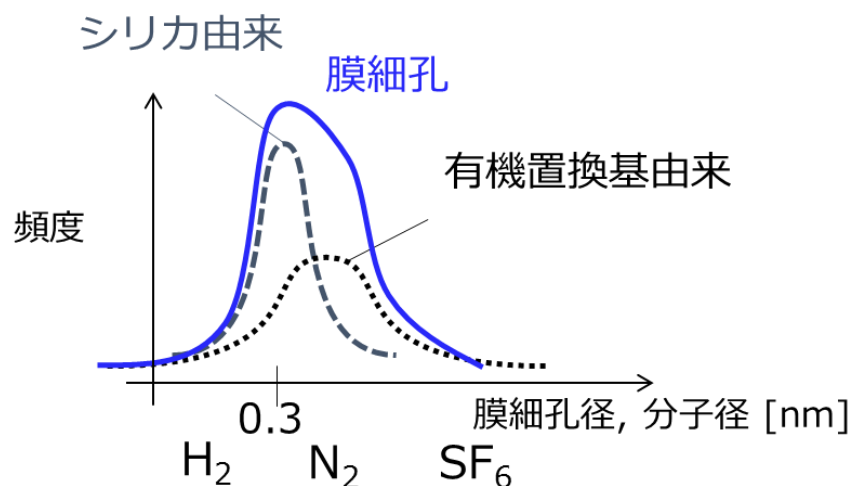


Fig. 1-15 シリカ膜の細孔径分布と透過分子の大きさ

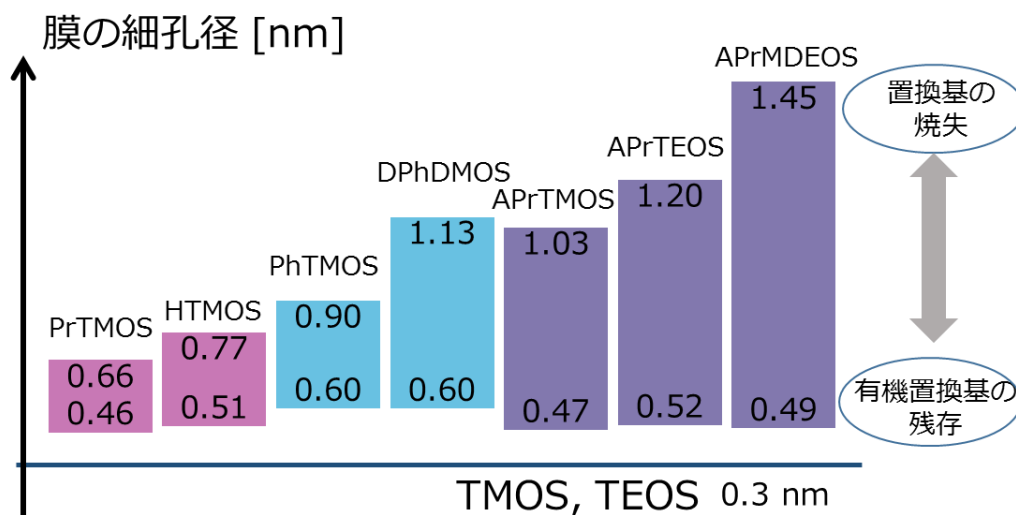


Fig. 1-16 シリカ前駆体と得られるシリカ複合膜の細孔径 [99]

### 1.6 分離用 CVD シリカ膜まとめ

以上分離用 CVD シリカ膜は、この 30 年間で多孔質支持体上への薄膜での製膜手法の確立に始まり、水素分離を目的とした膜性能の高度化から膜反応器への応用と水蒸気安定性能の改善が検討されてきた。そして、現代では産業利用へ向けて膜のスケールアップ検討がなされており、将来の水素エネルギー技術の基盤となる水素分離材料として、開発が進められる。加えて、シリカ膜は有機構造との複合化し、膜の細孔径制御による分離対象の展開によりさらなる膜開発が期待される。

反面、分離膜開発での CVD シリカ膜では、高度な膜が得られるものの、いずれの膜性能もそれぞれの前駆体の反応条件を各々最適化して得られた膜性能である。反応条件、前駆体が多様過ぎるため、その選択肢が非常に多く、体系だった検討を進められていない。さらなるシリカ膜の高度化や細孔径制御には、分離膜の形成過程や対向拡散 CVD における蒸着反応メカニズムの調査が必要であると考えられる。

## 1.7 本研究の目的

本研究論文の目的は、対向拡散 CVD 法を用いた膜開発の効率化のために、製膜時にオンラインモニタリングを用いた手法を提案し、分離、反応分離に適用可能な高性能シリカ膜の開発を行い、その応用例を示すこととする。論文内容は、「中間層コーティング」、「CVD による製膜」、「膜反応器への応用とスケールアップ検討」に分類して研究を進めた。この 3 種の検討目的を以下に記す。

「中間層コーティング」では、1.5.1 節で述べたように、多孔質ガラスから、 $\alpha$ -アルミナ多孔質支持体と中間層を組み合わせた支持体を使用して、膜全体の透過性が大幅に向上したが、 $\alpha$ -アルミナ支持体特性の影響検討はほとんど行われていない。分離層の検討の方が、分離試験結果につながるためである。近年の膜の性能は十分に最適化されているため、さらなる透過性能の向上には、支持体と中間層を含めた性能向上が不可欠である。ここでは、CVD シリカ膜の下地となる支持体と中間層の透過性改善を狙って、支持体特性やその細孔径の大きさが中間層コーティングに与える影響を検討した。各種支持体へ中間層を欠陥の無くコーティングを行うための中間層厚みを説明し、低抵抗中間層のコーティング方針を定めた。

「CVD による製膜」ではオンラインモニタリングを提案し、これを用いることで、これまで不明瞭だった蒸着初期の分解物の分析、前駆体の反応性、膜細孔径制御過程の評価を行った。1.5.5 節でも述べたように、CVD シリカ膜開発は化学工業プロセスへの実用化へ向けて、前駆体、反応温度など条件を検討しながら開発が進められてきた。これらのシリカ膜は、各種膜反応器やさまざまな分離系にて非常に高い性能を示している。一方製膜条件のパラメータは、グループ独自で発展してきた経験と勘に基づいており、ブラックボックスと化した反応器をそれぞれの検討と労力を要して最適化され、膜開発が行われていることが現状である。ここでは初めて蒸着反応中に拡散するキャリアガス量を連続的に定量化し、基材細孔を蒸着していくシリカを間接的に評価することで、膜形成過程や前駆体の反応性にかかわる因子を解き明かすことを目的とした。

「膜反応器への応用とスケールアップ検討」では、膜の実用化を目的に、反応利用とスケールアップ検討を行った。基礎化学製品の需要が高いプロピレンの製造が可能なプロパン脱水素反応に対して、CVD シリカ膜の適用した膜反応器による反応検討を行い、その有効性を調査した。1.5.4 節に示したが、スケールアップ検討例は非常に少ない。中間層を含め、膜の均質性や反応助剤にオゾンを使用した際の分解による影響が明らかにされていない。ここでは、スケールアップによって生じる課題を明確にし、ラボスケールでの膜性能との違いについて調査した。

上記、3 点を検討することで、対向拡散 CVD 法による高透過シリカ膜の製膜法を確立し、その応用として膜反応器での利用を実証した。

以下に、本論文の構成を記す。Fig. 1-17 に本論文の構成をまとめる。上記の「中間層コーティング」、「CVD による製膜」「膜反応器への応用とスケールアップ検討」を 3~5 章に記す。

第 1 章では、分離膜としての CVD シリカ膜のアプリケーションと開発意義について説明を行った。今日に至る資源・エネルギー問題と化学プロセスの課題を述べ、膜分離技術を用いた分離、反応分離プロセスの改善について説明し、無機分離膜の種類と開発状況についてまとめた。最後に、CVD シリカ膜の製膜手法と初期から現在に至るまでの分離、膜反応器に関する既往の研究を示し、本研究の位置付けと目的を述べた。

第2章では、実験手法として対向拡散 CVD 法によるシリカ膜の製膜手法と性能評価手法について説明した。

第3章では、CVD シリカ膜の下地となる支持体と中間層コーティングに関して調査した。使用する支持体やコーティング後の中間層特性を評価し、統計的手法を用いて、中間層厚みと膜欠陥の説明を行い、高透過支持体設計指針をまとめた。

第4章では、質量分析計を用いて対向拡散 CVD シリカ膜の製膜状況の評価手法を新たに提案した。前駆体構造が及ぼす製膜速度、副生成物、膜の細孔径制御過程を、前駆体の供給に使用するキャリアガスの拡散量の経時変化から間接的に評価した。前駆体や蒸着条件が製膜プロセスに与える影響を調査した。

第5章では、プロパン脱水素反応への CVD シリカ膜の利用と、CVD シリカ膜のスケールアップ検討を行った。プロパン脱水素反応では充填床型反応器と膜反応器を比較し、反応への有効性を調査した。また、触媒と膜を複合化させた検討を行った。スケールアップ検討では、従来行われていた 9.5 cm 長さの支持体から 40 cm 長さへ拡張し、中間層コーティングと CVD 処理によるガス分離膜の開発を行った。

第6章では、第3章から第5章までで得られた知見をまとめ、本論文の総括とした。

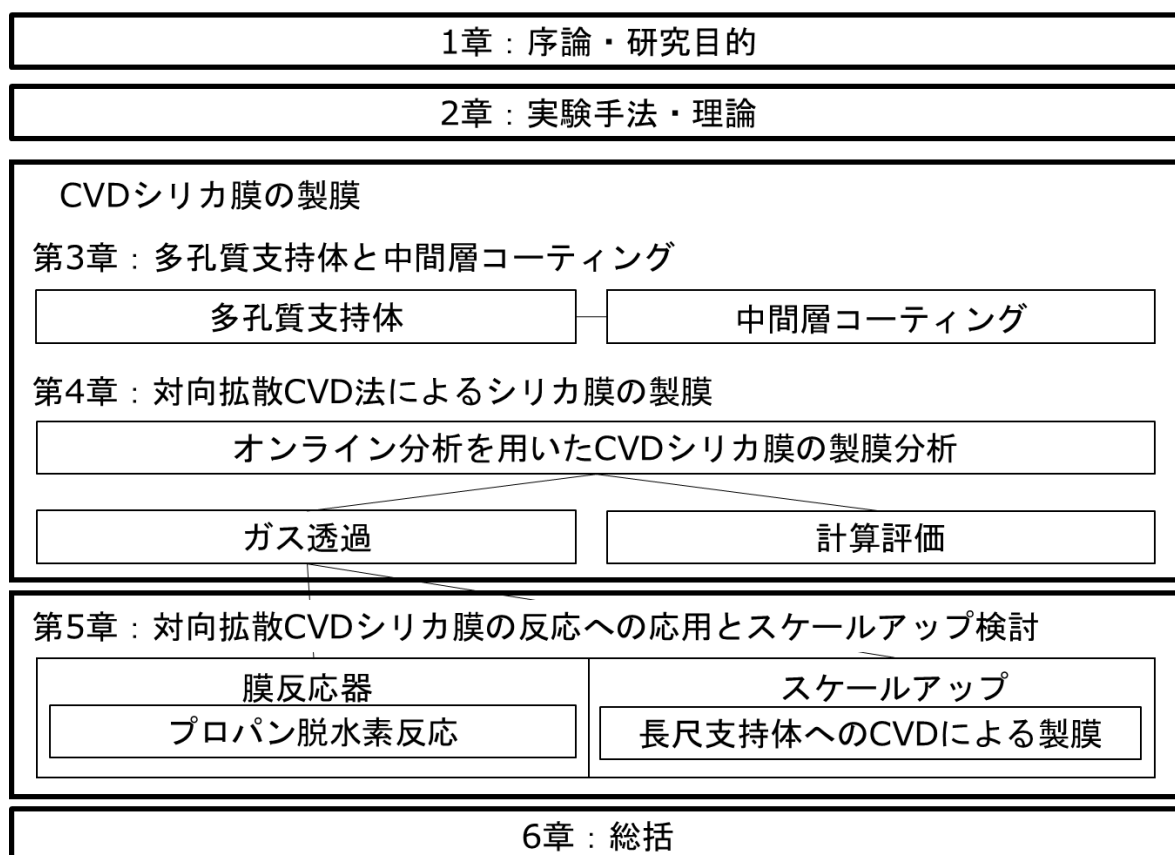


Fig. 1-17 本論文の構成

## 1.8 参考文献

1. 経済産業省 エネルギー白書 2017 Available online: <https://www.enecho.meti.go.jp/about/whitepaper/2017pdf/>.
2. 環境省\_気候変動枠組み条約 Available online: <https://www.env.go.jp/earth/cop3/kaigi/jouyaku.html>.
3. 環境省\_京都議定書の概要 Available online: <https://www.env.go.jp/earth/cop6/3-2.html>.
4. Transforming our world: the 2030 Agenda for Sustainable Development Available online: <https://sdgs.un.org/2030agenda>.
5. IEA, Global Energy & CO<sub>2</sub> Status Report 2017 Available online: <https://www.iea.org/reports/global-energy-co2-status-report-2017>.
6. Boot-Handford, M.E.; Abanades, J.C.; Anthony, E.J.; Blunt, M.J.; Brandani, S.; Mac Dowell, N.; Fernández, J.R.; Ferrari, M.C.; Gross, R.; Hallett, J.P.; et al. Carbon capture and storage update. *Energy Environ. Sci.* 2014, 7, 130–189, doi:10.1039/c3ee42350f.
7. Mac Dowell, N.; Fennell, P.S.; Shah, N.; Maitland, G.C. The role of CO<sub>2</sub> capture and utilization in mitigating climate change. *Nat. Clim. Chang.* 2017, 7, 243–249, doi:10.1038/nclimate3231.
8. Balat, M. Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems. *Int. J. Hydrogen Energy* 2008, 33, 4013–4029, doi:10.1016/j.ijhydene.2008.05.047.
9. Mazloomi, K.; Gomes, C. Hydrogen as an energy carrier: Prospects and challenges. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2012, 16, 3024–3033, doi:10.1016/j.rser.2012.02.028.
10. 松方正彦 蒸留・膜・吸着のハイブリッド化への期待とゼオライト膜を用いた脱水プロセスの開発. *化学工学* 2016, 80, 526–529.
11. 化学工学会 化学工学便覧; 改訂六版.; 丸善株式会社, 1999; ISBN 4-621-04535-0.
12. 「田中貴金属工業、パラジウム系水素分離 (透過) 膜 の超薄膜加工技術を確立、サンプル提供を開始」 田中貴金属工業株式会社プレスリリース Available online: [https://prod-cms-cache-bucket.s3-ap-northeast-1.amazonaws.com/wp-content/uploads/sites/topics/jp/20100302\\_01.pdf](https://prod-cms-cache-bucket.s3-ap-northeast-1.amazonaws.com/wp-content/uploads/sites/topics/jp/20100302_01.pdf).
13. 三菱ケミカル株式会社 「三菱ケミカルのバイオエタノール製造プロセス向けゼオライト膜を米・カリフォルニア州 Aemetics 社が採用 エネルギー消費量 25%削減達成へ」 Available online: [https://www.m-chemical.co.jp/news/2018/1204924\\_7465.html](https://www.m-chemical.co.jp/news/2018/1204924_7465.html).
14. Koichi, S. パラジウム金属膜による高純度水素分離と化学反応への展開. *まてりあ* 2011, 50, 11–18.
15. 相澤正信、藤田優、高木義信、浅利祥広、矢野和宏、清水岳弘 日立造船式ゼオライト膜脱水システム (HDSTM)の開発. *Hitz 技報* 2011, 72, 39–45.
16. 国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 「蒸留工程の 50%以上の省エネ化が可能な無機分離膜を開発」 Available online: [https://www.nedo.go.jp/news/press/AA5\\_100205.html](https://www.nedo.go.jp/news/press/AA5_100205.html).
17. 日揮ホールディングス株式会社 「DDR 型ゼオライト膜による CO<sub>2</sub> 分離・回収プロセスの実証試験を開始 ～エネルギー供給の拡大と温暖化対策の両立に向けて～」 Available online: <https://www.jgc.com/jp/news/2019/20190225.html>.
18. Thomas, S.; Hamel, C.; Seidel-morgenstern, A. Membrane Reactors: Distributing Reactants to Improve Selectivity and Yield.; Seidel-Morgenstern, A., Ed.; 第 1 版.; Wiley-VCH: Weinheim, 2010; ISBN 9783527320394.
19. 伊藤直次 膜反応器. *膜 (Membrane)* 2006, 31, 14–15, doi:10.5360/membrane.31.14.
20. Julbe, A.; Guizard, C. Role of membranes and membrane reactors in the hydrogen supply of fuel cells. *Ann. Chim. Sci. des Mater.* 2001, 26, 79–92, doi:10.1016/S0151-9107(01)80072-6.
21. 前川和也、阿部淳、近藤正和、喜多英敏 T 型ゼオライト膜を用いた膜支援型エステル化反応. *膜*

- (*Membrane*) **2014**, *39*, 224–230, doi:10.5360/membrane.39.224.
22. Ikeda, A.; Hasegawa, Y. Efficient transesterification of methyl acetate with 2-propanol by the selective removal of methanol using zeolite membranes. *Chem. Lett.* **2021**, *50*, 113–115, doi:10.1246/CL.200522.
  23. Nomura, M.; Ono, K.; Gopalakrishnan, S.; Sugawara, T.; Nakao, S. Preparation of a stable silica membrane by a counter diffusion chemical vapor deposition method. *J. Memb. Sci.* **2005**, *251*, 151–158, doi:10.1016/j.memsci.2004.11.008.
  24. Kikuchi, E.; Uemiya, S.; Sato, N.; Inoue, H.; Ando, H.; Matsuda, T. Membrane Reactor Using Microporous Glass-supported Thin Film of Palladium. Application to the Water Gas Shift Reaction. *Chem. Lett.* **1989**, *18*, 489–492, doi:10.1246/cl.1989.489.
  25. Itoh, N.; Govind, R. Combined Oxidation and Dehydrogenation in a Palladium Membrane Reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1989**, *28*, 1554–1557, doi:10.1021/ie00094a021.
  26. Uemiya, S.; Matsuda, T.; Kikuchi, E. Hydrogen permeable palladium-silver alloy membrane supported on porous ceramics. *J. Memb. Sci.* **1991**, *56*, 315–325, doi:10.1016/S0376-7388(00)83041-0.
  27. Uemiya, S.; Sato, N.; Ando, H.; Kikuchi, E. The Water Gas Shift Reaction Assisted by a Palladium Membrane Reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1991**, *30*, 585–589, doi:10.1021/ie00051a022.
  28. Wood, B.J. Dehydrogenation of cyclohexane on a hydrogen-porous membrane. *J. Catal.* **1968**, *11*, 30–34, doi:10.1016/0021-9517(68)90006-7.
  29. Tanizume, S.; Yoshimura, T.; Ishii, K.; Nomura, M. Control of sequential mto reactions through an MFI-type zeolite membrane contactor. *Membranes (Basel)*. **2020**, *10*, 3–7, doi:10.3390/membranes10020026.
  30. Tanizume, S.; Maehara, S.; Ishii, K.; Onoki, T.; Okuno, T.; Tawarayama, H.; Ishikawa, S.; Nomura, M. Reaction of methanol to olefin using a membrane contactor on a silica substrate. *Sep. Purif. Technol.* **2021**, *254*, 117647, doi:10.1016/j.seppur.2020.117647.
  31. 化学工学会分離プロセス部会著 化学工学会編 最近の化学工学 63 ここまで来た膜分離プロセス-基礎から応用-; 三恵社: 東京, **2014**; ISBN 978-4864871785.
  32. Peters, T.A.; Liron, O.; Tschentscher, R.; Sheintuch, M.; Bredesen, R. Investigation of Pd-based membranes in propane dehydrogenation (PDH) processes. *Chem. Eng. J.* **2016**, *305*, 191–200, doi:10.1016/j.cej.2015.09.068.
  33. Database of Zeolite Structures Available online: <http://www.iza-structure.org/databases/>.
  34. Yoshimune, M.; Mizoguchi, K.; Haraya, K. Alcohol dehydration by pervaporation using a carbon hollow fiber membrane derived from sulfonated poly(phenylene oxide). *J. Memb. Sci.* **2013**, *425–426*, 149–155, doi:10.1016/j.memsci.2012.09.017.
  35. Wey, M.Y.; Chen, H.H.; Lin, Y.T.; Tseng, H.H. Thin carbon hollow fiber membrane with Knudsen diffusion for hydrogen/alkane separation: Effects of hollow fiber module design and gas flow mode. *Int. J. Hydrogen Energy* **2020**, *45*, 7290–7302, doi:10.1016/j.ijhydene.2019.09.135.
  36. Kanezashi, M.; Yada, K.; Yoshioka, T.; Tsuru, T. Organic-inorganic hybrid silica membranes with controlled silica network size: Preparation and gas permeation characteristics. *J. Memb. Sci.* **2010**, *348*, 310–318, doi:10.1016/j.memsci.2009.11.014.
  37. Lee, H.R.; Kanezashi, M.; Shimomura, Y.; Yoshioka, T.; Tsuru, T. Evaluation and fabrication of pore-size-tuned silica membranes with tetraethoxydimethyl disiloxane for gas separation. *AIChE J.* **2011**, *57*, 2755–2765, doi:10.1002/aic.12501.
  38. Guo, M.; Kanezashi, M.; Nagasawa, H.; Yu, L.; Ohshita, J.; Tsuru, T. Amino-decorated organosilica membranes

- for highly permeable CO<sub>2</sub> capture. *J. Memb. Sci.* **2020**, *611*, 118328, doi:10.1016/j.memsci.2020.118328.
39. Takenaka, M.; Nagasawa, H.; Tsuru, T.; Kanezashi, M. Hydrocarbon permeation properties through microporous fluorine-doped organosilica membranes with controlled pore sizes. *J. Memb. Sci.* **2021**, *619*, 118787, doi:10.1016/j.memsci.2020.118787.
  40. Tsuru, T.; Shibata, T.; Wang, J.; Ryeon Lee, H.; Kanezashi, M.; Yoshioka, T. Pervaporation of acetic acid aqueous solutions by organosilica membranes. *J. Memb. Sci.* **2012**, *421–422*, 25–31, doi:10.1016/j.memsci.2012.06.012.
  41. Xu, R.; Kanezashi, M.; Yoshioka, T.; Okuda, T.; Ohshita, J.; Tsuru, T. Tailoring the affinity of organosilica membranes by introducing polarizable ethenylene bridges and aqueous ozone modification. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 6147–6154, doi:10.1021/am401056a.
  42. Xu, R.; Ibrahim, S.M.; Kanezashi, M.; Yoshioka, T.; Ito, K.; Ohshita, J.; Tsuru, T. New insights into the microstructure-separation properties of organosilica membranes with ethane, ethylene, and acetylene bridges. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 9357–9364, doi:10.1021/am501731d.
  43. Kanezashi, M.; Miyauchi, S.; Hayakawa, S.; Nagasawa, H.; Yoshioka, T.; Tsuru, T. Propylene/propane permeation properties of metal-doped organosilica membranes with controlled network sizes and adsorptive properties. *J. Japan Pet. Inst.* **2016**, *59*, 140–148, doi:10.1627/jpi.59.140.
  44. Yu, X.; Meng, L.; Niimi, T.; Nagasawa, H.; Kanezashi, M.; Yoshioka, T.; Tsuru, T. Network engineering of a BTESE membrane for improved gas performance via a novel pH-swing method. *J. Memb. Sci.* **2016**, *511*, 219–227, doi:10.1016/j.memsci.2016.03.060.
  45. Ibrahim, S.M.; Nagasawa, H.; Kanezashi, M.; Tsuru, T. Organosilica bis(triethoxysilyl)ethane (BTESE) membranes for gas permeation (GS) and reverse osmosis (RO): The effect of preparation conditions on structure, and the correlation between gas and liquid permeation properties. *J. Memb. Sci.* **2017**, *526*, 242–251, doi:10.1016/j.memsci.2016.12.036.
  46. Zheng, F.T.; Yamamoto, K.; Kanezashi, M.; Tsuru, T.; Ohshita, J. Preparation of bridged silica RO membranes from copolymerization of bis(triethoxysilyl)ethene/(hydroxymethyl)triethoxysilane. Effects of ethenylene-bridge enhancing water permeability. *J. Memb. Sci.* **2018**, *546*, 173–178, doi:10.1016/j.memsci.2017.10.025.
  47. Guo, M.; Kanezashi, M.; Nagasawa, H.; Yu, L.; Yamamoto, K.; Gunji, T.; Ohshita, J.; Tsuru, T. Tailoring the microstructure and permeation properties of bridged organosilica membranes via control of the bond angles. *J. Memb. Sci.* **2019**, *584*, 56–65, doi:10.1016/j.memsci.2019.04.072.
  48. Gavalas, G.R.; Megiris, C.E.; Nam, S.W. Deposition of H<sub>2</sub>-permselective SiO<sub>2</sub> films. *Chem. Eng. Sci.* **1989**, *44*, 1829–1835, doi:10.1016/0009-2509(89)85125-5.
  49. Yamaguchi, T.; Ying, X.; Tokimasa, Y.; Nair, B.N.; Sugawara, T.; Nakao, S. Reaction control of tetraethyl orthosilicate (TEOS)/O<sub>3</sub> and tetramethyl orthosilicate (TMOS)/O<sub>3</sub> counter diffusion chemical vapor deposition for preparation of molecular-sieve membranes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 4465–4469, doi:10.1039/b004642f.
  50. Lee, D.; Oyama, S.T. Gas permeation characteristics of a hydrogen selective supported silica membrane. *J. Memb. Sci.* **2002**, *210*, 291–306, doi:10.1016/S0376-7388(02)00389-7.
  51. Nomura, M.; Aida, H.; Gopalakrishnan, S.; Sugawara, T.; Nakao, S.; Yamazaki, S.; Inada, T.; Iwamoto, Y. Steam stability of a silica membrane prepared by counterdiffusion chemical vapor deposition. *Desalination* **2006**, *193*, 1–7, doi:10.1016/j.desal.2005.08.019.
  52. Gu, Y.; Ted Oyama, S. Ultrathin, hydrogen-selective silica membranes deposited on alumina-graded structures prepared from size-controlled boehmite sols. *J. Memb. Sci.* **2007**, *306*, 216–227,



doi:10.1016/j.memsci.2007.08.045.

53. Ohta, Y.; Akamatsu, K.; Sugawara, T.; Nakao, A.; Miyoshi, A.; Nakao, S. Development of pore size-controlled silica membranes for gas separation by chemical vapor deposition. *J. Memb. Sci.* **2008**, *315*, 93–99, doi:10.1016/j.memsci.2008.02.008.
54. Gu, Y.; Hacırlıoğlu, P.; Oyama, S.T. Hydrothermally stable silica-alumina composite membranes for hydrogen separation. *J. Memb. Sci.* **2008**, *310*, 28–37, doi:10.1016/j.memsci.2007.10.025.
55. Okubo, T.; Inoue, H. Single gas permeation through porous glass modified with tetraethoxysilane. *AIChE J.* **1989**, *35*, 845–848, doi:10.1002/aic.690350515.
56. Okubo, T.; Inoue, H. Introduction of specific gas selectivity to porous glass membranes by treatment with tetraethoxysilane. *J. Memb. Sci.* **1989**, *42*, 109–117, doi:10.1016/S0376-7388(00)82368-6.
57. Tsapatsis, M.; Kim, S.; Gavalas, G.; Nam, S.W. Synthesis of Hydrogen Permselective SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Membranes from the Chloride Precursors. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1991**, *30*, 2152–2159, doi:10.1021/ie00057a015.
58. Tsapatsis, M.; Gavalas, G.R. A kinetic model of membrane formation by CVD of SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *AIChE J.* **1992**, *38*, 847–856, doi:10.1002/aic.690380606.
59. Tsapatsis, M.; Composite Inorganic Membranes for Gas Separations : Chemical Vapor Deposition of Hydrogen Permselective Oxide Membranes and Preparation of Supported Zeolite NaA Films. California Institute of Technology, **1994**, *Ph. D. thesis*.
60. Tsapatsis, M.; Gavalas, G. Modeling of SiO<sub>2</sub> Deposition in Porous Vycor: Effects of Pore Network Connectivity. *AIChE J.* **1997**, *43*, 1849–1860, doi:10.1002/aic.690430720.
61. Yan, S.; Maeda, H.; Kusakabe, K.; Morooka, S.; Akiyama, Y. Hydrogen-Permselective SiO<sub>2</sub> Membrane Formed in Pores of Alumina Support Tube by Chemical Vapor Deposition with TetraethylOrthosilicate. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1994**, *33*, 2096–2101, doi:10.1021/ie00033a011.
62. Morooka, S.; Yan, S.; Kusakabe, K.; Akiyama, Y. Formation of hydrogen-permselective SiO<sub>2</sub> membrane in macropores of  $\alpha$ -alumina support tube by thermal decomposition of TEOS. *J. Memb. Sci.* **1995**, *101*, 89–98, doi:10.1016/0376-7388(94)00293-8.
63. Tsuru, T.; Shintani, H.; Yoshioka, T.; Asaeda, M. A bimodal catalytic membrane having a hydrogen-permselective silica layer on a bimodal catalytic support: Preparation and application to the steam reforming of methane. *Appl. Catal. A Gen.* **2006**, *302*, 78–85, doi:10.1016/j.apcata.2005.12.029.
64. Levy, R.A.; Ramos, E.S.; Krasnoperov, L.N.; Datta, A.; Grow, J.M. Microporous SiO<sub>2</sub>/Vycor membranes for gas separation. *J. Mater. Res.* **1996**, *11*, 3164–3173, doi:10.1557/JMR.1996.0402.
65. Megiris, C.E.; Glezer, J.H.E. Synthesis of H<sub>2</sub>-Permselective Membranes by Modified Chemical Vapor Deposition. Microstructure and Permselectivity of SiO<sub>2</sub>/C/Vycor Membranes. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1992**, *31*, 1293–1299, doi:10.1021/ie00005a009.
66. Kim, S.; Gavalas, G.R. Preparation of H<sub>2</sub> Permselective Silica Membranes by Alternating Reactant Vapor Deposition. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, *34*, 168–176, doi:10.1021/ie00040a016.
67. Sea, B.; Lee, K.H. Modification of mesoporous  $\gamma$ -alumina with silica and application for hydrogen separation at elevated temperature. *J. Ind. Eng. Chem.* **2001**, *7*, 417–423.
68. Yong Ha, H.; Woo Nam, S.; hong, S.A.; Kook Lee, W. Chemical vapor deposition of hydrogen-permselective silica films on porous glass supports from tetraethylorthosilicate. *J. Memb. Sci.* **1993**, *85*, 279–290, doi:10.1016/0376-7388(93)85281-Z.

69. Sea, B.K.; Watanabe, M.; Kusakabe, K.; Morooka, S.; Kim, S.S. Formation of hydrogen permselective silica membrane for elevated temperature hydrogen recovery from a mixture containing steam. *Gas Sep. Purif.* **1996**, *10*, 187–195, doi:10.1016/0950-4214(96)00020-5.
70. Sea, B.K.; Kusakabe, K.; Morooka, S. Pore size control and gas permeation kinetics of silica membranes by pyrolysis of phenyl-substituted ethoxysilanes with cross-flow through a porous support wall. *J. Memb. Sci.* **1997**, *130*, 41–52, doi:10.1016/S0376-7388(97)00002-1.
71. Hwang, G. Hydrogen separation in H<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O–H<sub>2</sub> gaseous mixture using the silica membrane prepared by chemical vapor deposition. *J. Memb. Sci.* **1999**, *162*, 83–90, doi:10.1016/S0376-7388(99)00125-8.
72. Sea, B.; Lee, K.H. Molecular sieve silica membrane synthesized in mesoporous  $\gamma$ -alumina layer. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2001**, *22*, 1400–1402.
73. Akamatsu, K.; Murakami, T.; Sugawara, T.; Kikuchi, R.; Nakao, S. Stable equilibrium shift of methane steam reforming in membrane reactors with hydrogen-selective silica membranes. *AIChE J.* **2011**, *57*, 1882–1888, doi:10.1002/aic.12404.
74. Nagasawa, H.; Shigemoto, H.; Kanezashi, M.; Yoshioka, T.; Tsuru, T. Characterization and gas permeation properties of amorphous silica membranes prepared via plasma enhanced chemical vapor deposition. *J. Memb. Sci.* **2013**, *441*, 45–53, doi:10.1016/j.memsci.2013.03.056.
75. Miyajima, K.; Eda, T.; Nair, B.N.; Honda, S.; Iwamoto, Y. Hydrothermal stability of hydrogen permselective amorphous silica membrane synthesized by counter diffusion chemical vapor deposition method. *J. Ceram. Soc. Japan* **2013**, *121*, 992–998, doi:10.2109/jcersj2.121.992.
76. Nomura, M.; Nagayo, T.; Monma, K. Pore size control of a molecular sieve silica membrane prepared by a counter diffusion CVD method. *J. Chem. Eng. Japan* **2007**, *40*, 1235–1241, doi:10.1252/jcej.07WE065.
77. Ikeda, A.; Matsuyama, E.; Komatsuzaki, M.; Sasaki, M.; Nomura, M. Development of inorganic silica reverse osmosis membranes by using a counter-diffusion chemical vapor deposition method. *J. Chem. Eng. Japan* **2014**, *47*, 574–578, doi:10.1252/jcej.13we293.
78. Matsuyama, E.; Ikeda, A.; Komatsuzaki, M.; Sasaki, M.; Nomura, M. High-temperature propylene/propane separation through silica hybrid membranes. *Sep. Purif. Technol.* **2014**, *128*, 25–30, doi:10.1016/j.seppur.2014.03.013.
79. Pavelescu, C.; Kleps, I. Activation energies in chemical vapour deposition kinetics of SiO<sub>2</sub> films using TEOS chemistry. *Thin Solid Films* **1990**, *190*, 3–5, doi:10.1016/0040-6090(90)90140-9.
80. Kim, E.J.; Gill, W.N. Modeling of CVD of Silicon Dioxide Using TEOS and Ozone in a Single - Wafer Reactor. *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141*, 3462–3472, doi:10.1149/1.2059355.
81. Topka, K.C.; Chliavoras, G.A.; Senocq, F.; Vergnes, H.; Samelot, D.; Sadowski, D.; Vahlas, C.; Caussat, B. Large temperature range model for the atmospheric pressure chemical vapor deposition of silicon dioxide films on thermosensitive substrates. *Chem. Eng. Res. Des.* **2020**, *161*, 146–158, doi:10.1016/j.cherd.2020.07.007.
82. Hong, L.S.; Shimogaki, Y.; Komjyama, H. Macro/microcavity method and its application in modeling chemical vapor deposition reaction systems. *Thin Solid Films* **2000**, *365*, 176–188, doi:10.1016/S0040-6090(99)01058-5.
83. Cale, T.S.; Raupp, G.B.; Chacara, M.B.; Shemansky, F.A. Reaction mechanism discrimination using experimental film profiles in features. *Thin Solid Films* **1992**, *220*, 66–72, doi:10.1016/0040-6090(92)90550-U.
84. Shareef, I.A.; Rubloff, G.W.; Anderle, M.; Gill, W.N.; Cotte, J.; Kim, D.H. Subatmospheric chemical vapor deposition ozone/TEOS process for SiO<sub>2</sub> trench filling. *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* **1995**,

- 13, 1888–1892, doi:10.1116/1.587830.
85. Sato, N.; Shimogaki, Y. Gap Filling Model of O<sub>3</sub> -Tetraethylorthosilicate Film Formed on an Underlying Layer Pretreated with Organic Solvent. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2013**, *2*, N237–N242, doi:10.1149/2.011312jss.
  86. Sirakami, K.; Kobayashi, K.; Kikuchi, H.; Fuwa, A. Thermal decomposition of tetraethoxysilane studied by atmospheric mass-spectrometer. *Nippon Kinzoku Gakkaishi/Journal Japan Inst. Met.* **1996**, *60*, 751–756. doi:10.2320/jinstmet1952.60.8\_751
  87. Flores, L.D.; Crowell, J.E. Boundary layer chemistry probed by in situ infrared spectroscopy during SiO<sub>2</sub> deposition at atmospheric pressure from tetraethylorthosilicate and ozone. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 16544–16553, doi:10.1021/jp0518658.
  88. Hirota, M.; Saito, N.; Ishizaki, T.; Fuwa, A. Theoretical Analysis for Thermal Chemical Vapor Deposition from Tetraethoxysilane Using a Semi-Empirical Molecular Orbital Method. *J. Japan Inst. Met.* **1999**, *63*, 931–937, doi:10.2320/jinstmet1952.63.7\_931.
  89. Desu, S.B. Decomposition Chemistry of Tetraethoxysilane. *J. Am. Ceram. Soc.* **1989**, *72*, 1615–1621, doi:10.1111/j.1151-2916.1989.tb06292.x.
  90. Kim, E.J.; Gill, W.N. Analytical model for chemical vapor deposition of SiO<sub>2</sub> films using tetraethoxysilane and ozone. *J. Cryst. Growth* **1994**, *140*, 315–326, doi:10.1016/0022-0248(94)90305-0.
  91. Nomura, M.; Seshimo, M.; Aida, H.; Nakatani, K.; Gopalakrishnan, S.; Sugawara, T.; Ishikawa, T.; Kawamura, M.; Nakao, S. Preparation of a catalyst composite silica membrane reactor for steam reforming reaction by using a counterdiffusion CVD method. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 3950–3954, doi:10.1021/ie051345z.
  92. Akamatsu, K.; Tago, T.; Seshimo, M.; Nakao, S. Long-term stable H<sub>2</sub> production from methylcyclohexane using a membrane reactor with a dimethoxydiphenylsilane-derived silica membrane prepared via chemical vapor deposition. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54*, 3996–4000, doi:10.1021/acs.iecr.5b00527.
  93. Seshimo, M.; Akamatsu, K.; Furuta, S.; Nakao, S. H<sub>2</sub> purification durability of dimethoxydiphenylsilane-derived silica membranes with H<sub>2</sub>-toluene mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 17257–17262, doi:10.1021/ie4024512.
  94. Gu, Y.; Oyama, S.T. Permeation properties and hydrothermal stability of silica-titania membranes supported on porous alumina substrates. *J. Memb. Sci.* **2009**, *345*, 267–275, doi:10.1016/j.memsci.2009.09.009.
  95. Ahn, S.J.; Yun, G.N.; Takagaki, A.; Kikuchi, R.; Oyama, S.T. Effects of pressure, contact time, permeance, and selectivity in membrane reactors: The case of the dehydrogenation of ethane. *Sep. Purif. Technol.* **2018**, *194*, 197–206, doi:10.1016/j.seppur.2017.11.037.
  96. Ahn, S.J.; Yun, G.N.; Takagaki, A.; Kikuchi, R.; Oyama, S.T. Synthesis and characterization of hydrogen selective silica membranes prepared by chemical vapor deposition of vinyltriethoxysilane. *J. Memb. Sci.* **2018**, *550*, 1–8, doi:10.1016/j.memsci.2017.12.038.
  97. Ahn, S.J., Study on Hydrogen Selective Silica-based Membrane for Ethane Dehydrogenation over Cr/ZSM-5 Catalyst, 2017 年度 東京大学大学院博士論文.
  98. 芳賀絵美, 対向拡散 CVD 法によるシリカ複合膜の細孔径制御, 2014 年度 芝浦工業大学大学院博士論文.
  99. 池田歩, シリカ複合膜による気体および液体の分離, 2017 年度 芝浦工業大学大学院 博士論文.
  100. Nagasawa, H.; Yamamoto, Y.; Tsuda, N.; Kanezashi, M.; Yoshioka, T.; Tsuru, T. Atmospheric-pressure plasma-enhanced chemical vapor deposition of microporous silica membranes for gas separation. *J. Memb. Sci.* **2017**, *524*, 644–651, doi:10.1016/j.memsci.2016.11.067.
  101. Seshimo, M.; Urai, H.; Sasa, K.; Nishino, H.; Yamaguchi, Y.; Nishida, R.; Nakao, S. Bench-scale membrane reactor

- for methylcyclohexane dehydrogenation using silica membrane module. *Membranes (Basel)*. **2021**, *11*, doi:10.3390/membranes11050326.
102. Myagmarjav, O.; Tanaka, N.; Nomura, M.; Noguchi, H.; Imai, Y.; Kamiji, Y.; Kubo, S.; Takegami, H. Development of a membrane reactor with a closed-end silica membrane for nuclear-heated hydrogen production. *Prog. Nucl. Energy* **2021**, *137*, 103772, doi:10.1016/j.pnucene.2021.103772.
  103. Jiang, S.; Yan, Y.; Gavalas, G.R. Temporary carbon barriers in the preparation of H<sub>2</sub>-permselective silica membranes. *J. Memb. Sci.* **1995**, *103*, 211–218, doi:10.1016/0376-7388(95)00004-V.
  104. Amanipour, M.; Ganji Babakhani, E.; Safekordi, A.; Zamaniyan, A.; Heidari, M. Effect of CVD parameters on hydrogen permeation properties in a nano-composite SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> membrane. *J. Memb. Sci.* **2012**, *423–424*, 530–535, doi:10.1016/j.memsci.2012.09.007.
  105. Akbari, A.; Omidkhah, M. Silica-zirconia membrane supported on modified alumina for hydrogen production in steam methane reforming unit. *Int. J. Hydrogen Energy* **2019**, *44*, 16698–16706, doi:10.1016/j.ijhydene.2019.04.196.
  106. Nomura, M.; Seshimo, M.; Aida, H.; Nakatani, K.; Gopalakrishnan, S.; Sugawara, T.; Ishikawa, T.; Kawamura, M.; Nakao, S. Preparation of a catalyst composite silica membrane reactor for steam reforming reaction by using a counterdiffusion CVD method. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 3950–3954, doi:10.1021/ie051345z.
  107. Akamatsu, K.; Nakane, M.; Sugawara, T.; Hattori, T.; Nakao, S. Development of a membrane reactor for decomposing hydrogen sulfide into hydrogen using a high-performance amorphous silica membrane. *J. Memb. Sci.* **2008**, *325*, 16–19, doi:10.1016/j.memsci.2008.08.005.
  108. Oda, K.; Akamatsu, K.; Sugawara, T.; Kikuchi, R.; Segawa, A.; Nakao, S. Dehydrogenation of methylcyclohexane to produce high-purity hydrogen using membrane reactors with amorphous silica membranes. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 11287–11293, doi:10.1021/ie101210x.
  109. Seshimo, M.; Akamatsu, K.; Furuta, S.; Nakao, S. Comparative study on the influence of toluene and methylcyclohexane on the performance of dimethoxydiphenylsilane-derived silica membranes prepared by chemical vapor deposition. *Sep. Purif. Technol.* **2015**, *140*, 1–5, doi:10.1016/j.seppur.2014.11.006.
  110. Akamatsu, K.; Ohta, Y.; Sugawara, T.; Hattori, T.; Nakao, S. Production of hydrogen by dehydrogenation of cyclohexane in high-pressure (1–8 atm) membrane reactors using amorphous silica membranes with controlled pore sizes. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 9842–9847, doi:10.1021/ie800786h.
  111. Hwang, G.J.; Kim, J.W.; Choi, H.S.; Onuki, K. Stability of a silica membrane prepared by CVD using  $\gamma$ - and  $\alpha$ -alumina tube as the support tube in the HI-H<sub>2</sub>O gaseous mixture. *J. Memb. Sci.* **2003**, *215*, 293–302, doi:10.1016/S0376-7388(03)00022-X.
  112. Myagmarjav, O.; Ikeda, A.; Tanaka, N.; Kubo, S.; Nomura, M. Preparation of an H<sub>2</sub>-permselective silica membrane for the separation of H<sub>2</sub> from the hydrogen iodide decomposition reaction in the iodine–sulfur process. *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 6012–6023, doi:10.1016/j.ijhydene.2017.01.074.
  113. Myagmarjav, O.; Tanaka, N.; Nomura, M.; Kubo, S. Hydrogen production tests by hydrogen iodide decomposition membrane reactor equipped with silica-based ceramics membrane. *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 29091–29100, doi:10.1016/j.ijhydene.2017.10.043.
  114. Yoshino, Y.; Suzuki, T.; Taguchi, H.; Nomura, M.; Nakao, S.; Itoh, N. Development of an all-ceramic module with silica membrane tubes for high temperature hydrogen separation. *Sep. Sci. Technol.* **2008**, *43*, 3432–3447, doi:10.1080/01496390802286611.

115. Yoshino, Y.; Ando, Y.; Taguchi, H.; Itoh, N. Selection of CVD Precursors for Improving High-Temperature Stability of Porous Silica Membrane for Hydrogen Separation. *KAGAKU KOGAKU RONBUNSHU* **2008**, *34*, 242–248, doi:10.1252/kakoronbunshu.34.242.
116. Myagmarjav, O.; Shibata, A.; Tanaka, N.; Noguchi, H.; Kubo, S.; Nomura, M.; Takegami, H. Fabrication, permeation, and corrosion stability measurements of silica membranes for HI decomposition in the thermochemical iodine–sulfur process. *Int. J. Hydrogen Energy* **2021**, *46*, 28435–28449, doi:10.1016/j.ijhydene.2021.06.079.
117. Matsuyama, E.; Kimura, S.; Monma, K.; Utsumi, K.; Miyake, R.; Kawamoto, T.; Kurohama, R.; Nomura, M. Pervaporation separation of benzene/cyclohexane through silica hybrid membranes prepared by using a counter-diffusion CVD method. *KAGAKU KOGAKU RONBUNSHU* **2013**, *39*, 98–103, doi:10.1252/kakoronbunshu.39.98.
118. Yoshiura, J.; Ishii, K.; Saito, Y.; Nagataki, T.; Nagataki, Y.; Ikeda, A.; Nomura, M. Permeation properties of ions through inorganic silica-based membranes. *Membranes (Basel)*. **2020**, *10*, 1–11, doi:10.3390/membranes10020027.

## 第2章 実験手法・理論

### 2.1 対向拡散 CVD 法によるシリカ膜の製膜

化学蒸着 (CVD) シリカ膜は、支持体と中間層、分離層の3層からなる。ここでは、使用した支持体の特性、中間層のコーティング手法、対向拡散 CVD 法による製膜手法に関する説明を行う。

#### 2.1.1 多孔質支持体

支持体には、Table 2-1 示される 11 種の円筒形多孔質セラミック支持体を用いた。外径は、10 もしくは 12 mm である。支持体は、表面の細孔径と窒素 (N<sub>2</sub>) ガス透過率が異なる。構造は支持体断面方向で均一な対称構造と、表面に微粒子層がコーティングされた非対称構造の支持体がある。特に記載がなければ、Type2-02 を支持体を使用した。反応器長さの都合上、支持体長さは 95 mm もしくは、400 mm とした。95 mm 長さでは、両端 32.5 mm をそれぞれガラスでシールし、中央 30 mm に中間層の塗布と CVD によるシリカの蒸着が行われた。また、400 mm 支持体では中央 100 mm に製膜されるように両端 150 mm をガラスでシールし、中央部分に中間層の塗布と CVD によるシリカの蒸着が行われた。

Table 2-1 使用支持体

支持体	素材	外径 [mm]	表面層中央 細孔径 [μm]	厚さ (表面層 [μm]/ 支持層 [mm])	気孔率 [%]	N <sub>2</sub> ガス透過率 [mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> Pa <sup>-1</sup> ]	備考
NA-1	α-アルミナ	10	0.15	50/1.5	38/47	1.0×10 <sup>-5</sup>	非対称構造
Type2-02	α-アルミナ	12	0.2	400-500/2	30-35/35-40	5.0×10 <sup>-6</sup>	非対称構造
Type2-07	α-アルミナ	12	0.7	400-500/2	35-40	1.5×10 <sup>-5</sup>	非対称構造
Type2-9	α-アルミナ	12	0.9	400-500/2	35-40	3.5×10 <sup>-5</sup>	非対称構造
Type2-13	α-アルミナ	12	1.3	400-500/2	35-40	7.0×10 <sup>-5</sup>	非対称構造
ムライト	ムライト	12	1.4	1.5	38	2.7×10 <sup>-5</sup>	対称構造
アルミナ	α-アルミナ	12	1.5	1.5	42.3	2.5×10 <sup>-5</sup>	対称構造
支持体 W	N.A.	12	0.1	1.5	36	1.2×10 <sup>-6</sup>	対称構造
支持体 X	N.A.	12	N.A.	1.5	N.A.	4.0×10 <sup>-5</sup>	非対称構造
支持体 Y	N.A.	12	1.77	1.5	39.9	4.5×10 <sup>-5</sup>	対称構造
支持体 Z	N.A.	12	N.A.	1.5	N.A.	1×10 <sup>-5</sup>	非対称構造

### 2.1.2 $\gamma$ -アルミナ中間層コーティング

Fig. 2-1 に中間層コーティングスキームを示す。中間層は  $\gamma$ -アルミナを用いた。まず、支持体表面の汚れを除くため、超音波洗浄器を用いて 10 min 純水で洗浄を行った。この手順を 2 回繰り返した後、アセトンを用いて再度 10 min の超音波洗浄を行った。洗浄後は 160°C の炉にて 1 h の乾燥を行い、細孔内に残る溶液を揮発させた。コーティング液は、市販のアルミナゾル (5S, 川研ファインケミカル) を希釈して調製した。アルミナゾルは、純水によって 25, 50, 75 vol% へ希釈されたのち、この溶液と 3.5 wt% のポリビニルアルコール水溶液を 3 : 2 (vol/vol) で混合してコーティング液とした。コーティングは、ディップ法で 30 s 間支持体をコーティング液に浸漬させてコーティングを行った。その後、焼成炉で 60°C にて 3 h の乾燥を行い、600°C で 3 h の焼成を行った。均質性を担保するため、コーティング・焼成プロセスは 2 回繰り返された。

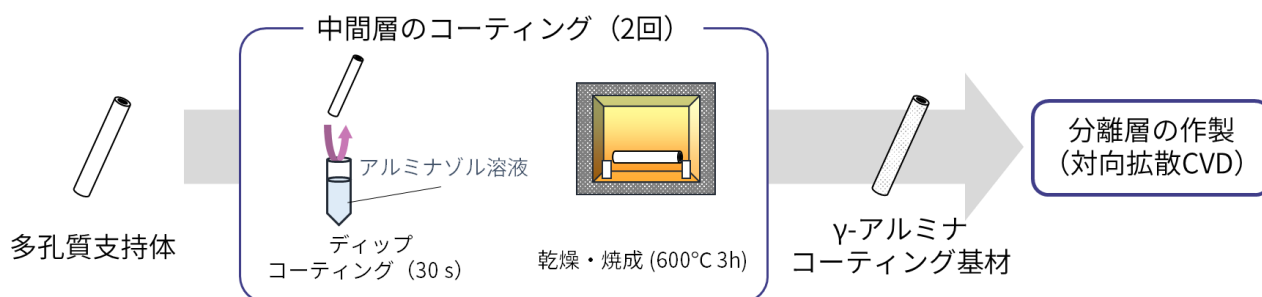


Fig. 2-1 中間層コーティングスキーム

### 2.1.3 対向拡散 CVD 法によるシリカ膜の製膜

分離層となるシリカは、対向拡散 CVD 法もしくは反応種交互供給処理にて中間層へと蒸着させた。Fig. 2-2 に対向拡散 CVD 装置を示す。装置は、ガス供給部、膜モジュール部、透過率測定部、ガス排気部分からなる。ガス供給部は、支持体内部に酸素 ( $O_2$ ) もしくはオゾン ( $O_3$ )、外部に窒素が供給可能である。酸素は流量計 (8500, KOFLOC) を介してオゾン発生器 (SOW-5000 もしくは SOW-40GB, 商研) へと分岐し、膜モジュールへと導入される。窒素は、流量計 (RK1600R, KOFLOC) を経由して、バブラーへと分岐し、膜モジュールへと導入される。また、ガス透過試験用に水素 ( $H_2$ )、六フッ化硫黄 ( $SF_6$ ) が供給可能である。バブラー内には、後述するシリカ前駆体を 150 mL 程仕込んでおり、製膜時はバブラー周囲を加熱することで、バブリングにて前駆体の蒸気の供給が行える。膜モジュール部は、円筒形の支持体が内部へ入る。支持体両端は O-ring で固定されてシールが行われる。膜モジュールは、周囲にニクロム線が設置されており、温度調節器にて内部の温度が制御される。その周囲はガラスウールで断熱されている。モジュール上部には熱電対が設置されており、反応器温度の測定が可能である。反応器内部温度は、反応器温度との検量線によって補正され、内部温度を製膜温度と定めている。透過率測定部では、バブルフローメータ、バラトロン真空計と真空ポンプが接続しており、それぞれ石鹼膜流量、差圧法によるガス透過率の測定ができる。ガス排気部には、コールドトラップを用意し、未反応の前駆体を回収する構造となる。

対向拡散 CVD 法による製膜では、中間層コーティング支持体の両端を O-ring でシールし、反応器へ設置した。製膜温度まで、温度調節器を使用して膜モジュールの昇温を行った。このとき反応に使用するシリカ前駆体の揮発性に合わせて、バブラー、リボンヒーターも昇温を行った。昇温完了後、バブラー内で揮発したシリカ前駆体をバブリングにて基材外部、反応助剤を内部へと同時に流通させることで、

対向拡散 CVD による製膜が行われた。前駆体のキャリアガス流量は  $100\text{--}800\text{ mL min}^{-1}$ 、反応助剤流量は  $200\text{ mL min}^{-1}$  とした。製膜温度は  $100\text{--}600^\circ\text{C}$ 、蒸着時間は  $1\text{--}240\text{ min}$  で検討を行った。

反応種交互供給による製膜では、中間層コーティング支持体をモジュールに設置し、反応器モジュール、バブラー、リボンヒーターの昇温を行った。昇温完了後、 $200\text{ mL min}^{-1}$  の窒素バブリングでシリカ前駆体を基材外部、 $200\text{ mL min}^{-1}$  でアルゴンガスを基材内部へ  $30\text{ min}$  間供給した。その後基材外部にアルゴンガスを  $200\text{ mL min}^{-1}$  にて、基材内部にオゾンを経由して  $200\text{ mL min}^{-1}$  で  $30\text{ min}$  供給した。この前駆体供給とオゾン供給を 1 サイクルとして最大 3 サイクルまで反応種の交互供給を行った。製膜温度は  $150^\circ\text{C}$  にて行われた。

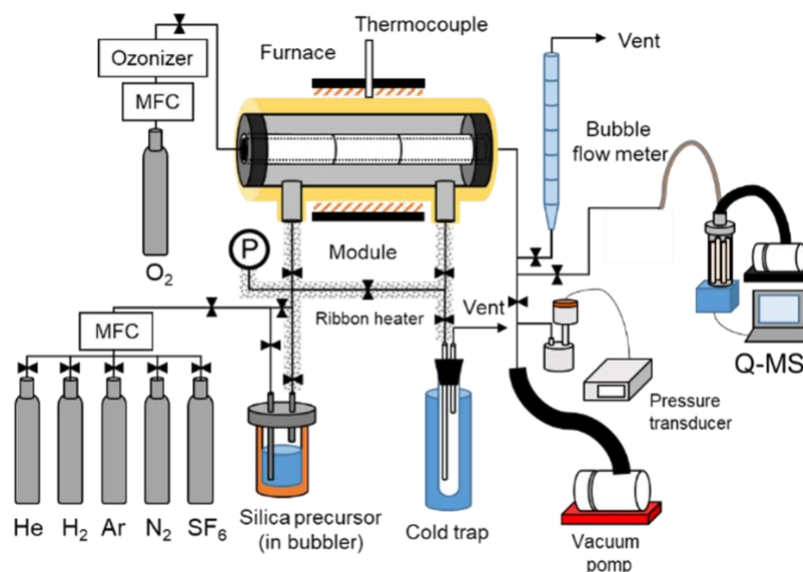


Fig. 2-2 対向拡散 CVD 装置

### 2.1.3.1 シリカ前駆体

Table 2-2 に製膜検討に使用したシリカ前駆体の構造、分子量、沸点を示す。前駆体にはアルコキシシランのテトラメトキシシラン (TMOS) もしくはテトラエトキシシラン (TEOS) と TMOS 構造中の 1 つのアルコキシ基がアルキル基へと置換されたアルキルアルコキシシランを使用した。本論文では (置換基: R)+(トリメトキシシラン: TMOS) として、RTMOS と表記している。置換基の構造は、炭素数が  $1\text{--}10$  の直鎖状アルキル基とプロピル基の一部が置換された前駆体を使用した。

CVD 時の前駆体供給濃度は、バブラー温度で定められた。一般的に分子は、分子量が増大するにしたがって沸点が上昇する。前駆体の揮発試験にてトラップ管の重量変化からバブラー温度と前駆体濃度の関係を調査しており、結果をもとに、バブラー温度が定められ、前駆体濃度が調整された。前駆体供給濃度はデシルトリメトキシシラン (DTMOS) を除いて  $0.25\text{--}2.0\text{ mol m}^{-3}$  の範囲で検討を行った。DTMOS は、揮発試験にて測定ができなかったため、バブラー温度  $125^\circ\text{C}$  にて蒸着が行われた。



Table 2-2 使用したシリカ前駆体の化学構造と分子量、沸点

シリカ源名称	本論文での略称	構造式	分子量 [-]	沸点 [°C]
Tetramethoxysilane	TMOS	$\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{CO}-\text{Si}-\text{OCH}_3 \\   \\ \text{OCH}_3 \end{array}$	152.2	122
Methyltrimethoxysilane	MTMOS	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{CO}-\text{Si}-\text{OCH}_3 \\   \\ \text{OCH}_3 \end{array}$	136.2	102
Ethyltrimethoxysilane	ETMOS	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{H}_3\text{CO}-\text{Si}-\text{OCH}_3 \\   \\ \text{OCH}_3 \end{array}$	150.3	124
<i>n</i> -Propyltrimethoxysilane	PrTMOS	$\begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_7 \\   \\ \text{H}_3\text{CO}-\text{Si}-\text{OCH}_3 \\   \\ \text{OCH}_3 \end{array}$	164.3	142
<i>n</i> -Butyltrimethoxysilane	BTMOS	$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 \\   \\ \text{H}_3\text{CO}-\text{Si}-\text{OCH}_3 \\   \\ \text{OCH}_3 \end{array}$	178.3	164
<i>n</i> -Hexyltrimethoxysilane	HTMOS	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_{13} \\   \\ \text{H}_3\text{CO}-\text{Si}-\text{OCH}_3 \\   \\ \text{OCH}_3 \end{array}$	206.4	202
<i>n</i> -Decyltrimethoxysilane	DTMOS	$\begin{array}{c} \text{C}_{10}\text{H}_{21} \\   \\ \text{H}_3\text{CO}-\text{Si}-\text{OCH}_3 \\   \\ \text{OCH}_3 \end{array}$	262.4	132 (※1.3kPa)
3-Aminopropyltrimethoxysilane	APrTMOS	$\begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_6-\text{NH}_2 \\   \\ \text{H}_3\text{CO}-\text{Si}-\text{OCH}_3 \\   \\ \text{OCH}_3 \end{array}$	179.3	215
3-Chloropropyltrimethoxysilane	CPrTMOS	$\begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_6-\text{Cl} \\   \\ \text{H}_3\text{CO}-\text{Si}-\text{OCH}_3 \\   \\ \text{OCH}_3 \end{array}$	198.7	195
3,3,3-Trifluoropropyltrimethoxysilane	TFPrTMOS	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_4-\text{CF}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{CO}-\text{Si}-\text{OCH}_3 \\   \\ \text{OCH}_3 \end{array}$	218.2	144
Tetraethoxysilane	TEOS	$\begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{Si}-\text{OC}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	208.3	168

### 2.1.3.2 反応助剤

前駆体とは逆側から拡散させる反応助剤には、既往の研究 [1]に従い、酸素もしくはオゾンを使用した。オゾンは熱で分解が起るため、蒸着温度が 300°C 未満ではオゾン、300°C 以上では酸素を主に利用した。反応に使用するオゾンガスは、オゾン発生器を使用して酸素ガスから発生させ、蒸着に使用した。Fig. 2-3 に 9.5 cm 支持体用蒸着反応器モジュール温度とモジュール出口オゾン濃度の関係を示す。供給濃度は、およそ 96.6 g m<sup>-3</sup> であるが、反応器出口では反応器温度が 200°C 付近で急激な減少が確認できる。

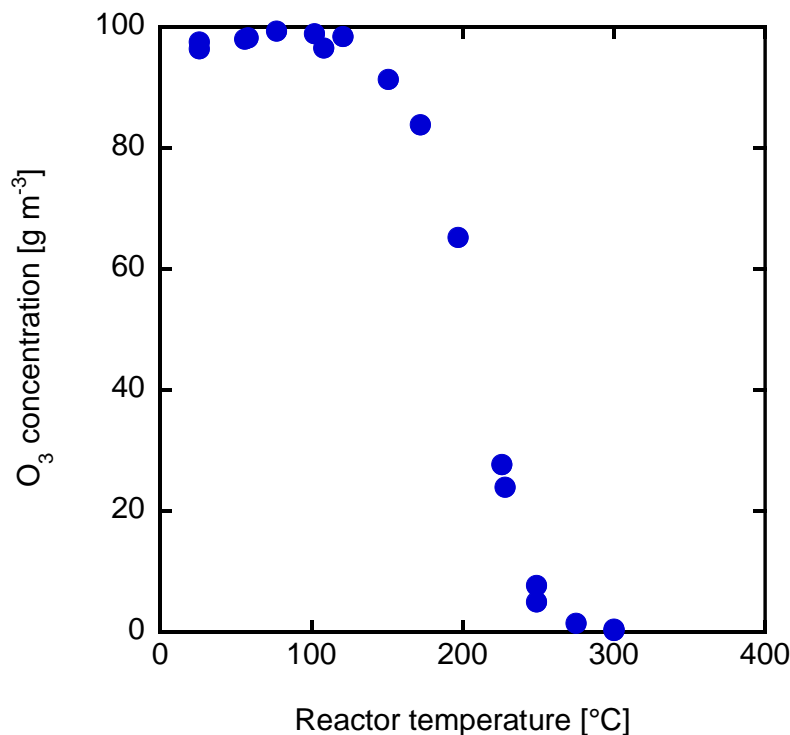


Fig.2-3 9.5 cm モジュール反応器温度と出口オゾン濃度の関係 (オゾン流量: 200 mL min<sup>-1</sup>)

### 2.1.4 質量分析器を用いた対向拡散 CVD のオンラインモニタリング

対向拡散 CVD 法での製膜時に基材内側を流通したガスは、四重極質量分析計 (QMS) (M-201QA-TDM, キヤノンアネルバ(株)) へと導入され、成分の分析が行われた。質量電荷比 ( $m/z$ ) が 1-200 までの成分をおよそ 8 s ごとに検出し、その量の経時変化が記録された。測定時のイオン化電圧は 30eV に設定された。一度の分析にて、200 の時系列データが得られるため、それぞれのデータは、式 (2-1) に従って検出量の最大値で標準化され、強度の変化から成分拡散状況が評価された。標準化された  $m/z = i$  の成分を  $a_i(t)$  とした。

$$a_i(t) = \frac{(\text{Intensity of } m/z = i)}{(\text{Maximum intensity of } m/z = i)} \quad (2-1)$$

CVD 時の  $m/z = i$  成分と  $m/z = j$  成分のデータの相関は、式 (2-2) によって相関係数  $r$  で評価された。

$$r = \frac{\frac{1}{n} \sum_{k=1}^n (a_{i k} - \bar{a}_i)(a_{j k} - \bar{a}_j)}{\sqrt{\frac{1}{n} \sum_{k=1}^n (a_{i k} - \bar{a}_i)^2} \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{k=1}^n (a_{j k} - \bar{a}_j)^2}} \quad (2-2)$$

キャリアガス成分の検出量の減少速度は、指数関数的に起こっていたため、反応が一次反応的に進行すると仮定して、見かけの蒸着反応速度定数を算出した。製膜初期段階の QMS でのキャリアガス検出量を式 (2-3) のように指数関数で近似し、 $C$  を前駆体供給濃度補正項として見かけの速度定数  $k_{Apparent}(T)$  を求めた。式 (2-4) より各製膜温度の速度定数より、見かけの活性化エネルギー  $\Delta E_{Act,Apparent}$  を算出した。 $A, R, T$  はそれぞれ頻度因子、気体定数、絶対温度である。

$$a_{Carrier\ gas}(t) = C \times (\text{Maximum intensity of carrier gas}) \times \exp(-k_{Apparent}(T)t) \quad (2-3)$$

$$k_{Apparent}(T) = A \exp\left(-\frac{\Delta E_{Act,Apparent}}{RT}\right) \quad (2-4)$$

## 2.2 ガス透過試験

膜の性能指標には、透過性と分離性能が存在する。ここでは、多孔質膜の気体透過機構、作製した膜の性能評価手法の説明を行う。

### 2.2.1 多孔質膜の気体の透過

気相中の分子は、分子同士で衝突し合いながら熱運動によって飛行をしており、温度が高いほど、移動速度、エネルギーが大きい。分子が他の分子と衝突せずに移動する距離を平均自由行程という。膜の細孔径が、ガス分子の平均自由行程に近づくにしながら、分子は物体としての性質を示して膜を透過する。気体分子の透過機構は、膜の細孔径が小さくなるにしたがって、Fig. 2-4 に示される粘性流、Knudsen 流、分子ふるいへと遷移する。本検討での気体の透過は、Knudsen 流もしくは、分子ふるい機構で透過する。

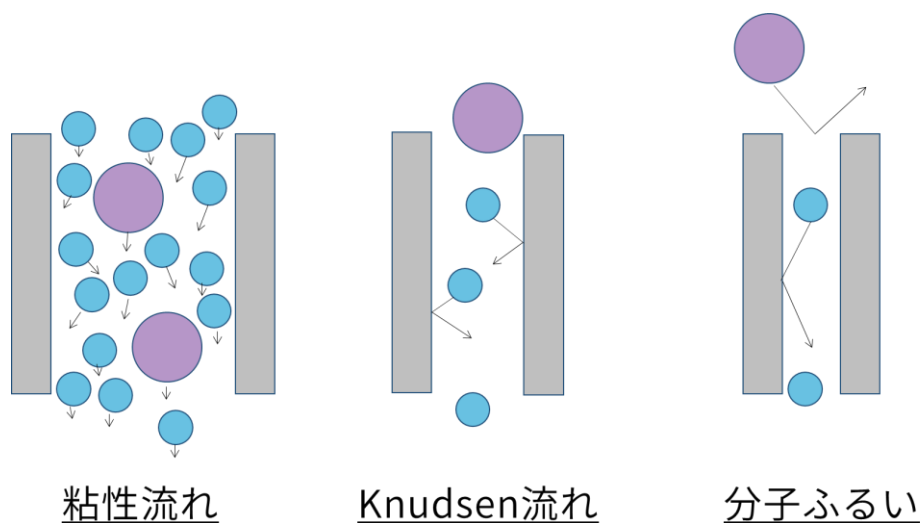


Fig. 2-4 無機多孔質膜の気体分子の透過機構

#### ・粘性流れ

膜の細孔径が透過分子の平均自由行程よりも十分大きいとき、粘性流体としてふるまう。このとき分子は、分子同士で衝突し合い、運動量を交換しながら圧力勾配に従って移動する。式 (2-5) のように  $i$  成分のガス透過率  $P_i$  [ $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$ ] は、多孔体の空隙率  $\varepsilon$  [-]、細孔径  $r_p$  [m]、膜間圧力差  $\Delta p$  [Pa]、気体の粘度  $\eta_i$  [Pa s]、気体定数  $R$  [ $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ ]、絶対温度  $T$  [K]、厚さ  $L$  [m] で決まる。

$$P_i = \varepsilon \frac{r_p^2}{8\eta_i} \frac{\Delta p}{RTL} \quad (2-5)$$

#### ・Knudsen 流れ

細孔径が透過分子の平均自由行程と同程度となると、分子同士の衝突よりも膜内の壁面と衝突が起こりやすくなり、分子は膜壁への衝突を繰り返しながら膜内を進んでいく。この流れを Knudsen 流と呼ぶ。透過率は、式 (2-6) で決まる。Knudsen 流では、気体分子同士が衝突せず運動量の交換ができないため、粘性係数は含まれない。また、式より膜と透過温度が定まると、透過率は分子量  $M_i$  で定まる。このとき異なるガスの透過率の比を取ると、式 (2-7) のように分子量の逆数の比に平方根を取った値と等しくなる。この比は Knudsen 比という。この比を大きく超える透過率比を示す膜は、次の分子ふるいによる分離が行われているといえる。

$$P_i = \varepsilon \frac{2r_p}{3} \left( \frac{8RT}{\pi M_i} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{RTL} \quad (2-6)$$

$$(\text{Knudsen ratio}) = \sqrt{\frac{M_j}{M_i}} \cong \frac{P_i}{P_j} \quad (\text{at Knudsen diffusion}) \quad (2-7)$$

・分子ふるい

細孔径が分子径よりも小さい場合の透過機構であり、その大きさによる精度の高い分離を行える。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の算出ができない。この場合、透過分子が細孔を透過する障壁を算出して膜性能を評価できる。この障壁は、反応速度を評価する活性化エネルギーの概念が適用できる。透過率の活性化エネルギー  $\Delta E_{perm}$  [kJ mol<sup>-1</sup>] は、式 (2-8) の Arrhenius 型の式で表される。

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_{perm}}{RT}\right) \quad (2-8)$$

分子ふるいでの無機膜は、透過の活性化エネルギーが正の値を示すため、透過試験温度が高いほど透過率が上昇する。透過試験温度上昇とともに分子の運動エネルギーが増大するため、細孔ネックで受ける斥力を超えやすくなるためとされている。

### 2.2.2 単成分ガス透過試験

単成分透過試験は、前述の装置を利用して、3種類の無機ガス（水素、窒素、六フッ化硫黄）を指標気体として評価を行った。透過試験温度は、室温、100°C、270°C、製膜温度で行った。高温の六フッ化硫黄は、シリカをエッチングする可能性があるため、透過試験温度が 300°C 以上になる場合、六フッ化硫黄を除くほかのガスを使用してガス透過性能を評価した。透過率の測定は、セッケン膜流量計もしくは圧力変化法を使用して測定を行った。単成分ガス透過率  $P_i$  [mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> Pa<sup>-1</sup>]、ガス透過率比  $a_{i,j}$  [-] は、透過流量  $F_i$  [mol s<sup>-1</sup>]、膜面積  $A$  [m<sup>2</sup>]、差圧  $\Delta p$  [Pa] として、式 (2-9) で算出された。ガス分離性能として、単成分ガス透過率比を式 (2-10) を使用して算出した。

$$P_i = \frac{F_i}{A \Delta p} \quad (2-9)$$

$$a_{i,j} = \frac{P_i}{P_j} \quad (2-10)$$

膜細孔径の分布状況の評価するために、分子径が異なるいくつかのガスを使用して単成分ガス透過試験を行った。ガスは、ヘリウム (He)、二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>)、アルゴン (Ar)、メタン (CH<sub>4</sub>)、エチレン (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)、エタン (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)、プロピレン (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)、プロパン (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) を使用した。透過ガス分子径はその Lennard-Jones のポテンシャルが 0 となる衝突分子径 (L-J 径) を採用した。分子径、分子量は Table 2-3 に示される。

Table 2-3 透過試験に用いたガス種の分子量と分子径 [2, 3]

分子	分子量	分子径 [nm]
He	4.00	0.255
H <sub>2</sub>	2.02	0.283
CO <sub>2</sub>	44.01	0.33
Ar	39.95	0.354
N <sub>2</sub>	28.01	0.368
CH <sub>4</sub>	16.04	0.382
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	28.05	0.416
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	30.07	0.442
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	42.08	0.468
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	44.11	0.506
SF <sub>6</sub>	146.06	0.551

膜の透過現象は、圧力差 $\Delta p$ を電位差、透過量 $P$ を電流、膜抵抗 $R_T$  [ $\text{mol}^{-1} \text{m}^2 \text{s}$ ]を抵抗値と対応させ、電気工学分野のオームの法則のように表現ができる。直列接続した支持体、中間層、分離層をそれぞれ抵抗見立てて、膜の透過抵抗 $R_T$ は、式(2-11)のように構成する支持体抵抗 $R_S$ 、中間層抵抗 $R_I$ 、分離層抵抗 $R_M$ の総和で表される。

$$R_T = \frac{\Delta p}{P} = R_S + R_I + R_M = \left( \frac{1}{P_S} + \frac{1}{P_I} + \frac{1}{P_M} \right) \Delta p \quad (2-11)$$

### 2.2.3 混合ガス透過試験

混合ガス透過試験は、前述の装置を利用して行った。二酸化炭素モル分率が0.1–0.9となるように二酸化炭素、メタンの供給流量をそれぞれ流量計で調節し、総流量 $200 \text{ mL min}^{-1}$ として基材外部へと供給した。基材内部には窒素ガスを $200 \text{ mL min}^{-1}$ にて流通させてスイープした。透過試験は $25\text{--}250^\circ\text{C}$ の範囲にて試験を行った。透過成分はシリンジで分取し、ガスクロマトグラフィー(GC-8A, 島津製作所)を用いて定量した。分離係数 $\alpha$  [-]は式(2-12)を用いて算出した。

$$\alpha = \frac{F_{i,permeate}/F_{j,permeate}}{F_{i,feed}/F_{j,feed}} \quad (2-12)$$

## 2.3 プロパン脱水素反応試験

作製した膜は、プロパン脱水素反応にて膜反応器試験検討を行った。反応では、粉末触媒を内部に充填し、反応を行う充填層での反応と触媒を膜に担持させた反応を実施している。それぞれの触媒調製法と、実験手法を以下に示す。

### 2.3.1 粉末触媒の調製

触媒には、市販の白金触媒（エヌ・イー ケムキャット(株)）を使用した。触媒充填域を確保するため、アルミナ粉末（AKP-50、住友化学）を混合して 0.5–5 wt% の触媒粉末を調製した。

### 2.3.2 触媒担持支持体の作製

触媒担持支持体は、Sun らの手順[4]を参考に、白金 (Pt)/スズ (Sn) 触媒を  $\gamma$ -アルミナコーティング支持体上へ担持させた。純水にヘキサクロリド白金 (IV) 酸 ( $\text{H}_2(\text{PtCl}_6)$ )、塩化スズ (II) ( $\text{SnCl}_2$ ) をそれぞれ、0.033 M, 0.066 M となるように加え、攪拌を行った。この溶液に、 $\gamma$ -アルミナコーティング後の支持体を 80 min 含浸させ、Pt/Sn 触媒の担持を行った。担持は  $\gamma$ -アルミナ層だけに起こるように、ガラスコーティング部分は、テフロンテープでシールを行い、両端は封止をした。浸漬終了後、50°C にて 100 h 乾燥させ、続いて 120°C で 8 h 乾燥させた。最後に 600°C にて 4 h 焼成し、Pt/Sn 触媒担持基材とした。

### 2.3.3 反応器試験

プロパン脱水素膜反応器試験では、触媒に上述した Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末を支持体内部に充填させ、触媒充填床反応器、触媒充填型膜反応器と、Pt/Sn 担持支持体を使用した触媒接触型膜反応器による反応試験を行った。反応前に、500°C にて水素ガスを 1 h 流通させ、触媒の還元処理を行った。その後、基材内部にプロパンを 5–50 mL min<sup>-1</sup> で供給し、500°C – 600°C にて反応器試験を行った。膜反応器試験では、支持体外部にスweepガスとして、窒素を 200 mL min<sup>-1</sup> で流通させた。出口ガス成分は、ガスクロマトグラフィーを用いて分析し、定量が行われた。また、透過側・非透過側の 2 か所の成分の分析を行った。反応を表すパラメータには、プロパン転化率  $X_{\text{C}_3\text{H}_8}$  [-]、プロピレン選択率  $S_{\text{C}_3\text{H}_6}$  [-]、プロピレン収率  $Y_{\text{C}_3\text{H}_6}$  [-] が、成分のモル流量  $F$  [mol s<sup>-1</sup>] から式 (2-13~15) で決定された。

$$X_{\text{C}_3\text{H}_8} = \left( \frac{F_{\text{C}_3\text{H}_8}^{\text{in}} - F_{\text{C}_3\text{H}_8}^{\text{out}}}{F_{\text{C}_3\text{H}_8}^{\text{in}}} \right) \times 100\% \quad (2-13)$$

$$S_{\text{C}_3\text{H}_6} = \left( \frac{F_{\text{C}_3\text{H}_6}^{\text{out}}}{F_{\text{C}_3\text{H}_8}^{\text{in}} - F_{\text{C}_3\text{H}_8}^{\text{out}}} \right) \times 100\% \quad (2-14)$$

$$Y_{\text{C}_3\text{H}_6} = X_{\text{C}_3\text{H}_8} S_{\text{C}_3\text{H}_6} \quad (2-15)$$

## 2.4 膜のキャラクタリゼーション

作製した中間層、膜表面、厚みは、走査型電子顕微鏡 (SEM) (VE-8800, KEYENCE) を用いて観察が行われた。また、蒸着層の元素分布の状態は、エネルギー分散型 X 線分光器 (EDS) 付き SEM (JSM-7610, 日本電子(株)) を使用して観察が行われた。

支持体表面の形状は、レーザー顕微鏡 (OLS4000, Olympus) にて測定された。高さデータは  $256 \mu\text{m} \times 256 \mu\text{m}$  の範囲をそれぞれ  $0.25 \mu\text{m}$  間隔で取得された。計  $2^{20} (= 1024 \times 1024)$  個の高さデータを使用して、統計的解析が行われた。標準偏差  $\sigma$  は、データの値を  $x$ , 平均値を  $\bar{x}$ , サンプル数を  $n$  とし、(2-16) 式によって算出された。表面分析でのこの値は、表面二乗高さ  $Sq$  値に相当する。

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} = Sq \quad (2-16)$$

シリカ前駆体の熱分解特性調査のため、前駆体乾燥ゲルを作製した。前駆体と純水、エタノール、水酸化ナトリウムを混合し、加水分解によりゲル化させ、 $100^\circ\text{C}$  にて乾燥させ、乾燥ゲルを得た。この粉末の熱分解挙動を熱重量測定 (TG) (TGA-50, 島津製作所) で分析を行った。

作製した中間層の欠陥の有無を評価するため、ナノパームポロシメトリ法[5]による分離欠陥構造解析装置 (Prometer nano-8, Microtrac BEL(株)) を使用して測定された。測定では、凝縮性ガスに水蒸気、透過ガスに  $\text{N}_2$  を使用し、水蒸気共存下での  $\text{N}_2$  ガス透過率から Kelvin 凝縮が起こり得る細孔径を、評価した。

中間層に使用したゾル焼成粉末の細孔径は、窒素吸着比表面積細孔分布測定装置 (Belsorp II mini, Microtrac BEL(株)) を使用して評価された。

CVD シリカ膜の細孔径は、Lee らが報告している Normalized Knudsen-based Permeance (NKP) 法 [6] を用いて推定された。単成分ガス透過試験で得られた透過率  $P_i$  とその分子量  $M_i$  をその透過試験に使用した最も小さい分子で標準化した  $f$  値をそれぞれ算出し、ガスの分子径  $d_{k,i}$ , 膜の NKP 細孔径  $d_p$  値によって決定される曲線と  $f$  値の誤差関数を最小化して、膜の細孔径  $d_p$  が推定された。

$$f = \frac{P_i \sqrt{M_i}}{P_{\text{He}} \sqrt{M_{\text{He}}}} = \frac{\left(1 - d_{k,i}/d_p\right)^3}{\left(1 - d_{k,\text{He}}/d_p\right)^3} \quad (2-17)$$

## 2.5 結合エネルギーの計算

前駆体の置換基の結合エネルギーは、量子化学計算を利用して算出された。ソフト Material Studio にて前駆体分子構造を描画し、その分子のエネルギーを密度汎関数法に基づく量子化学計算にて算出された。計算モジュール DMol<sup>3</sup>[7]を使用して、前駆体分子と構造からアルキル鎖もしくはアルコキシ基が切れた構造の系中のエネルギーの差をとり、結合エネルギーとした。



## 2.6 参考文献

1. Ikeda, A.; Nomura, Mikihiro. Permeation of Amorphous Silica Based Membranes for Separation of Hydrocarbons. *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **2016**, *59(6)*, 259–265, doi:10.1627/jpi.59.259
2. Poling, B.E.; Prausnitz, J.M. The properties of gas and liquids; 5th edition; McGraw-Hill Education: New York, 2011; ISBN 978-0070116825.
3. 芳賀絵美 対向拡散 CVD 法によるシリカ複合膜の細孔径制御, 芝浦工業大学大学院理工学研究科博士論文, 2014.
4. Sun, C.; Luo, J.; Cao, M.; Zheng, P.; Li, G.; Bu, J.; Cao, Z.; Chen, S.; Xie, X. A comparative study on different regeneration processes of Pt-Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for propane dehydrogenation. *J. Energy Chem.* **2018**, *27*, 311–318, doi:10.1016/j.jechem.2017.09.035.
5. Yaza, T., New Measuring Instrument for Pore Size Distribution by the Capillary Condensation/Nano-Perm Prometer. *膜(Membrane)* **2004**, *29(4)*, 244–247, 10.5360/membrane.29.244
6. Lee, H.R.; Kanezashi, M.; Shimomura, Y.; Yoshioka, T.; Tsuru, T. Evaluation and fabrication of pore-size-tuned silica membranes with tetraethoxydimethyl disiloxane for gas separation. *AIChE J.* **2011**, *57*, 2755–2765, doi:10.1002/aic.12501.
7. Delley, B. From molecules to solids with the DMol<sup>3</sup> approach, *J. Chem. Phys.*, **2000**, *113* 7756–7764, doi:10.1063/1.1316015.

### 第3章 多孔質支持体と中間層のコーティング

分離膜の透過率は、単位面積、単位圧力差あたりの成分の透過速度を示す。この値は、透過物質で高い方が良いとされる。高透過性能を示す膜開発では、支持体、中間層、分離層の抵抗をすべての抵抗の軽減が求められる。ここでは特に、分離層を除いた支持体と中間層の透過性能と欠陥について、いくつかの支持体への中間層コーティングによる検討を行い、支持体の影響を調査する。

化学蒸着 (CVD) シリカ膜開発当初は、Vycor 製や Pylex 製の多孔質ガラスへの CVD から、 $\alpha$ -アルミナ多孔質支持体と中間層を組み合わせることで、膜全体のガス透過性が大幅に向上した報告がある[1]。しかしながら、 $\alpha$ -アルミナ支持体の特性の検討は大きく行われていない。支持体自体の検討よりも、分離層である膜形成の検討の方が、分離試験結果につながるためである。近年の報告される膜性能のほとんどは十分に最適化されているため、さらなる透過性能の向上には、支持体と中間層を含めた性能向上が不可欠である。本章では、11種の支持体に対して、 $\gamma$ -アルミナ中間層を塗布し、ガス透過率や中間層の抵抗値を調査し、統計学的手法を用いて中間層厚みと膜欠陥の関係について検討を行い、高透過性基材作製の方針を具体化した。

#### 3.1 多孔質支持体の特性

Fig. 3-1 に使用した支持体の細孔径と窒素 ( $N_2$ ) ガス透過率の関係を示す。プロットは、対称支持体と非対称支持体で色分けしている。グラフより支持体の窒素ガス透過性能は、その細孔径と相関がみられる。支持体の細孔径は  $0.1\text{--}1.5\ \mu\text{m}$  であるため、透過機構は、粘性流れもしくは Knudsen 流れとなる。いずれもガス透過率は、細孔径と比例関係もしくは二次関数的増加を示すため妥当な結果である。支持体構造を比較すると、対称構造の支持体と比べて非対称構造の支持体の方がガス透過率は高い傾向があり、支持体の  $N_2$  ガス透過率が上側にシフトした形となった。対称支持体と複層構造の支持体のグラフ傾きの大きさは同程度であった。例えば、単層支持体では細孔径  $0.1\ \mu\text{m}$  で  $1.2 \times 10^{-6}\ \text{mol m}^{-2}\ \text{s}^{-1}\ \text{Pa}^{-1}$  を示したが、複層化された表面層細孔径  $0.15\ \mu\text{m}$  支持体では  $1.0 \times 10^{-5}\ \text{mol m}^{-2}\ \text{s}^{-1}\ \text{Pa}^{-1}$  を示している。支持体の複層化で、細孔径が小さい緻密層の厚みの抵抗が軽減されているといえる。

Fig. 3-2 に使用した支持体表面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 画像、Fig. 3-3 にレーザー顕微鏡測定で得られた表面高さマッピング分析の結果を示す。SEM 観察は 1000 倍、表面分析は 50 倍にて行われた。SEM 画像より、アルミナ支持体は粒子が焼結して形成していることが確認できる。その粒子径は支持体によって異なり、細孔径が  $0.2\ \mu\text{m}$  の Type2-02 支持体では、 $\sim 2\ \mu\text{m}$  程度の粒子が確認されたが、Type2-07 支持体では  $0.5\text{--}5\ \mu\text{m}$ 、細孔径が  $1.3\ \mu\text{m}$  を示す Type2-13 支持体では  $2\text{--}7\ \mu\text{m}$  程度の粒子が確認できた。一方、ムライト支持体は、他とは異なり、柱状型の結晶が固まっており、その空隙が細孔をなしていた。支持体 X, Z には、下地となる微粒子層と部分的な凝縮物が観察された。支持体製造での塗布粒子径の分布や分散具合による影響が現れていると考えられる。レーザー顕微鏡では、高さマッピングでは、青 < 緑 < 赤となるにしたがって測定高さが大きくなる。マッピングの色の分布から、細孔径が小さい支持体程、一面が緑色を示し、高さにバラつきが見受けられなかった。対して、細孔径が大きい支持体ほど、マッピングの赤色や青色が数  $\mu\text{m}$  の大きさで点在しており、高さの分布幅がある傾向がみられる。また、細孔径が不明である支持体 X, Z では、高さが高い部分と低い部分が数  $10\ \mu\text{m}$  の範囲で観察されており、SEM 観察で見られた凝縮物であると考えられた。

Table 3-1 にレーザー顕微鏡で測定した高さデータの統計要約量を各支持体でまとめる。高さデータ数は  $2^{20}$  (= 1,048,576) であり、平均値で標準化された値をまとめた。統計要約量には、平均値、標準偏差、最小値、最大値、四分位数がそれぞれの支持体で算出された。支持体の中央値はいずれもおよそ 0 であり、ムライト支持体を除くと、第一四分位数と第三四分位数の絶対値の大きさがおよそ 10%以内とほぼ同一であった。すなわち、支持体表面高さの分布は、一つの山で左右に均等に分布している可能性が高いと考えられる。第一四分位数から第三四分位数までの範囲の大きさは、細孔径が最も小さい支持体 W で  $\pm 0.6 \mu\text{m}$  であったが、細孔径が大きいムライト支持体でおよそ  $\pm 2.3 \mu\text{m}$  となり、分布幅の増大が確認できる。支持体高さの標準偏差は、 $0.8\text{--}3.7 \mu\text{m}$  を示した。以降では、この標準偏差を支持体の表面粗さとした。Fig. 3-4 に支持体細孔径と表面粗さの関係をまとめる。両者には正の相関関係が確認され、細孔径が小さい支持体ほど、その表面粗さが小さくなる傾向が見られた。一般的に多孔質支持体は、セラミック粒子とバインダーを混合し、成型・焼結させて作製される。支持体細孔径は、焼結粒子同士の空間がなす孔であり、表面に露出した部分が粗さとなり得る。つまり、支持体作製に使用する粒子の大きさと形状は、その細孔径、表面粗さを定める共通因子であると考えられる。

Fig. 3-5 に支持体の高さデータのヒストグラムと支持体の表面粗さを元にして作成した標準正規分布を示す。ヒストグラムの階級数は 21 とした。いずれの支持体の高さ分布は、平均値 (=0) となる一つのピークが存在していた。また、左右にほぼ均等への分散が確認できる。この支持体高さデータを元にした正規分布に従う確率密度関数  $f(x, \mu, \sigma)$  は、式 (3-1) のように 高さ  $x$  を変数とし、平均値  $\mu = 0$ 、標準偏差  $\sigma$  (= 表面粗さ) とおいた。この式は、元のヒストグラムと形状が似通っており、支持体の表面状態は、高さデータによって得られる標準偏差で一般化ができる考えた。

$$f(x, \mu, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (3-1)$$

製膜では、中間層を支持体表面に欠陥なく均質に塗布する必要がある。膜欠陥の分類には、Fig. 3-6 に示されるように塗布した層で観察できるひび割れ (クラック) や剥離、小さな穴 (ピンホール)、塗布しきれていない厚み由来の欠陥が存在すると考えられる。クラックや剥がれは、塗布層の厚みが過剰であり、下地との熱膨張速度の差が原因である。ピンホールはゾル溶液に溶けていた空気や微粒子が原因とされる。これら欠陥はコーティング時のハンドリングや焼成条件によって改善される。高透過基材を作製するうえでは、最低限の厚みで中間層を塗布する必要があるが、非被覆域由来の欠陥が生じることが予想される。また、支持体によってその粗さが変わるため、支持体それぞれに対して有効となる中間層厚みは異なる考えた。ここで、支持体粗さは、その高さ分布を標準正規分布に従う確率密度関数  $f(x, \mu, \sigma)$  とみなしたとき、中間層厚みは、少なくとも表面に露出する支持体凹凸を覆わなければ、欠陥になり得る。厚さ由来の中間層の欠陥率は、片側が覆いきれていれば良いと考えられる。中間層厚みを  $t$  としたとき、式 (3-2) に示されるように、被覆割合は上側確率の積分値で計算されると定義し、その棄却域が欠陥割合であると定めた。中間層の被覆イメージ図は Fig. 3-7 のように示される。

$$(\text{Defects ratio}) = 1 - \int_{-\infty}^{\frac{t}{2}} f(x, \mu, \sigma) dx = 0.5 - \int_0^{\frac{t}{2}} f(x, \mu, \sigma) dx \quad (3-2)$$

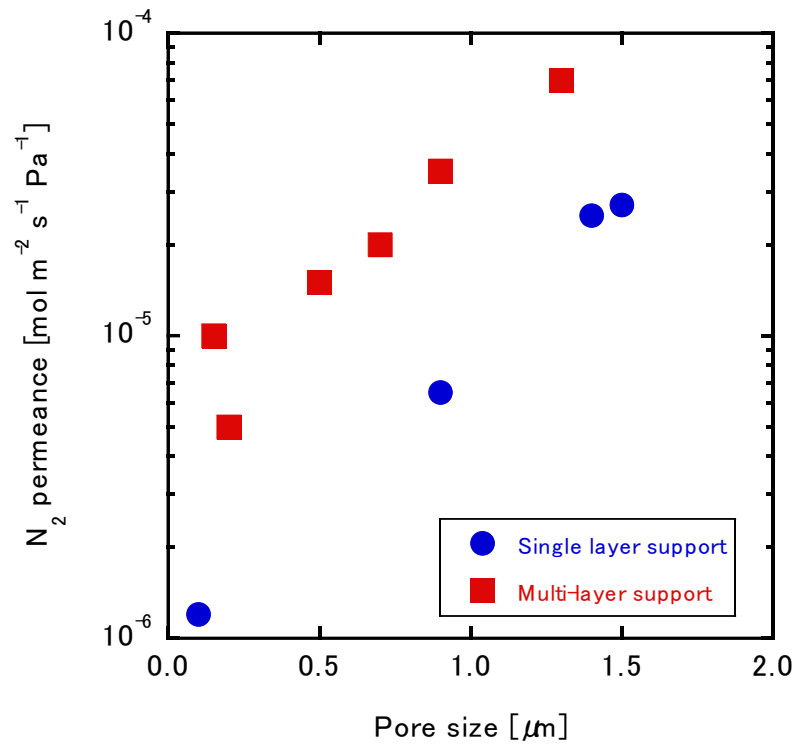


Fig. 3-1 支持体細孔径と N<sub>2</sub> ガス透過率の関係

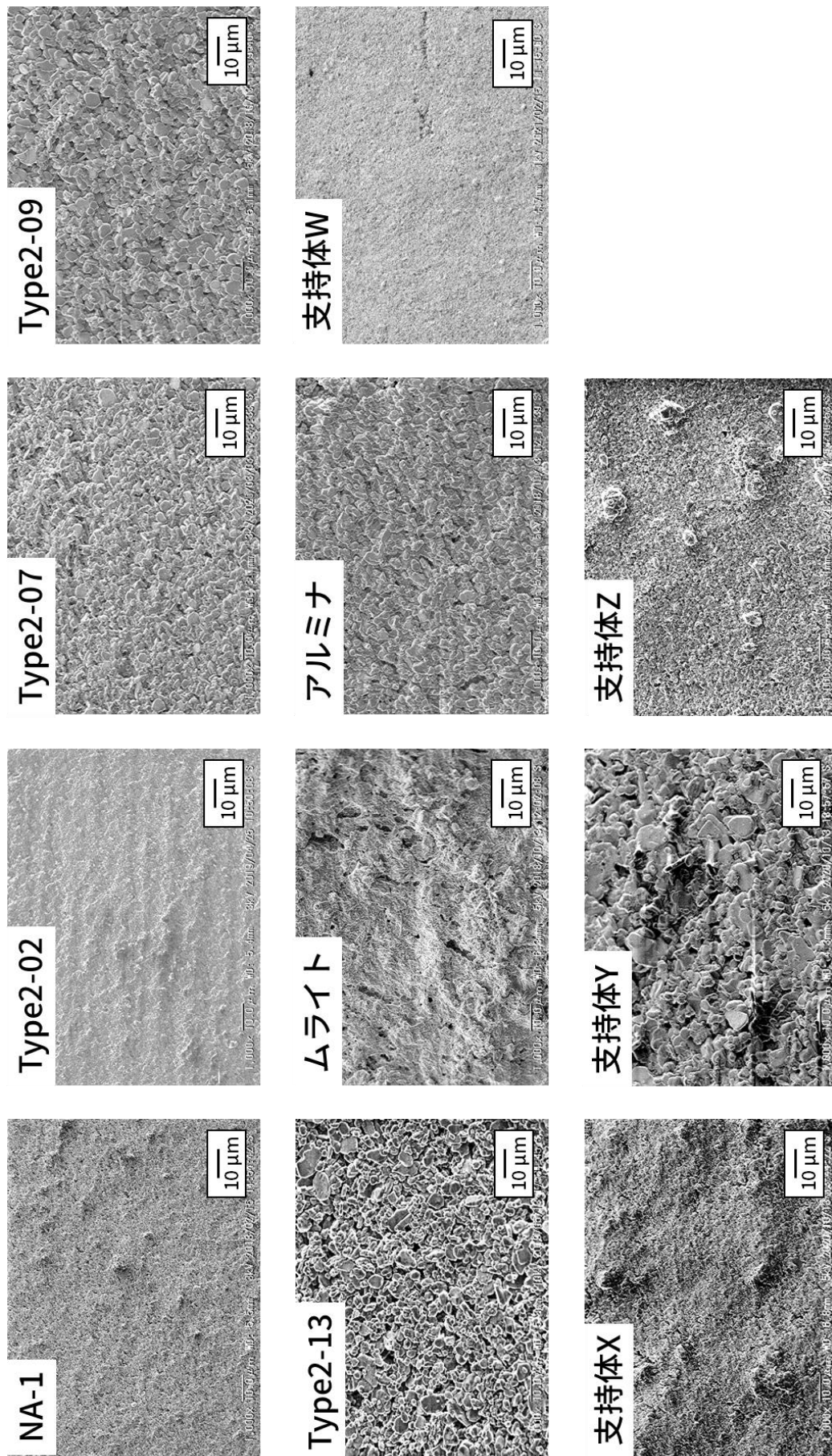


Fig. 3-2 支持体表面 SEM 像（観察倍率：1000 倍）

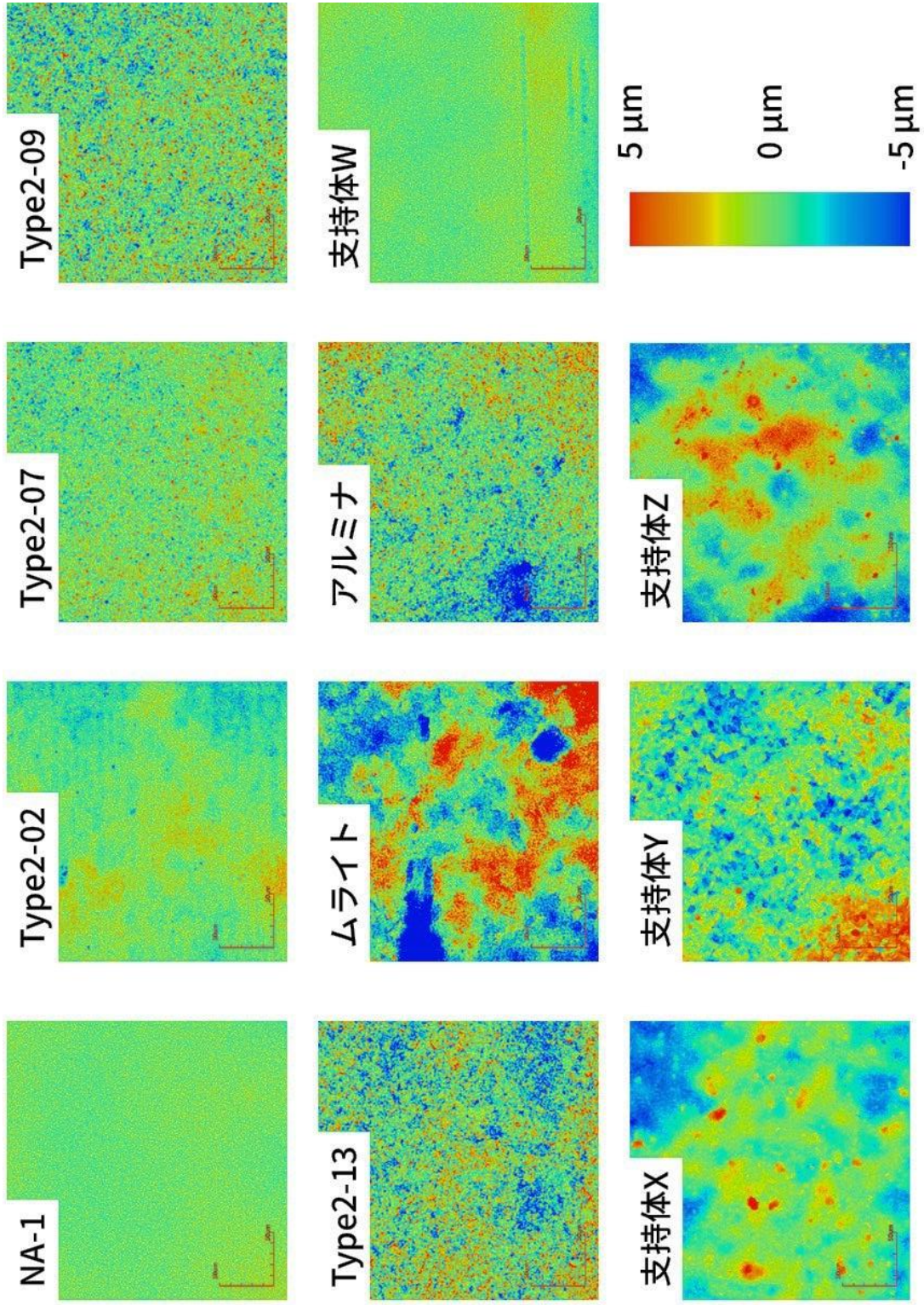


Fig. 3-3 レーザ顕微鏡による支持体高さマッピング

Table 3-1 支持体高さデータの要約統計量

支持体	データ数	平均値	標準偏差	最小値	第一四分位数 (25%点)	第二四分位数 (50%点)	第三四分位数 (75%点)	最大値
NA-1	2 <sup>20</sup>	0	0.8	-3.86	-0.56	-0.02	0.53	3.9
Type2-02	2 <sup>20</sup>	0	1.2	-5.82	-0.78	0	0.78	5.57
Type2-07	2 <sup>20</sup>	0	1.4	-10.4	-0.89	-0.02	0.87	10.3
Type2-09	2 <sup>20</sup>	0	1.9	-19.3	-1.14	-0.01	1.12	15.8
Type2-13	2 <sup>20</sup>	0	2.3	-17.6	-1.4	0.08	1.49	16.3
ムライト	2 <sup>20</sup>	0	3.7	-26.6	-1.77	0.18	2.28	13.1
アルミナ	2 <sup>20</sup>	0	2.2	-20.7	-1.2	0.12	1.38	15.4
支持体 W	2 <sup>20</sup>	0	0.9	-4.35	-0.58	-0.02	0.57	4.38
支持体 X	2 <sup>20</sup>	0	1.5	-5.38	-0.88	0.12	0.96	8.17
支持体 Y	2 <sup>20</sup>	0	1.8	-8.5	-1.13	0.01	1.12	6.52
支持体 Z	2 <sup>20</sup>	0	2.1	-9.73	-1.31	0.07	1.37	12.8

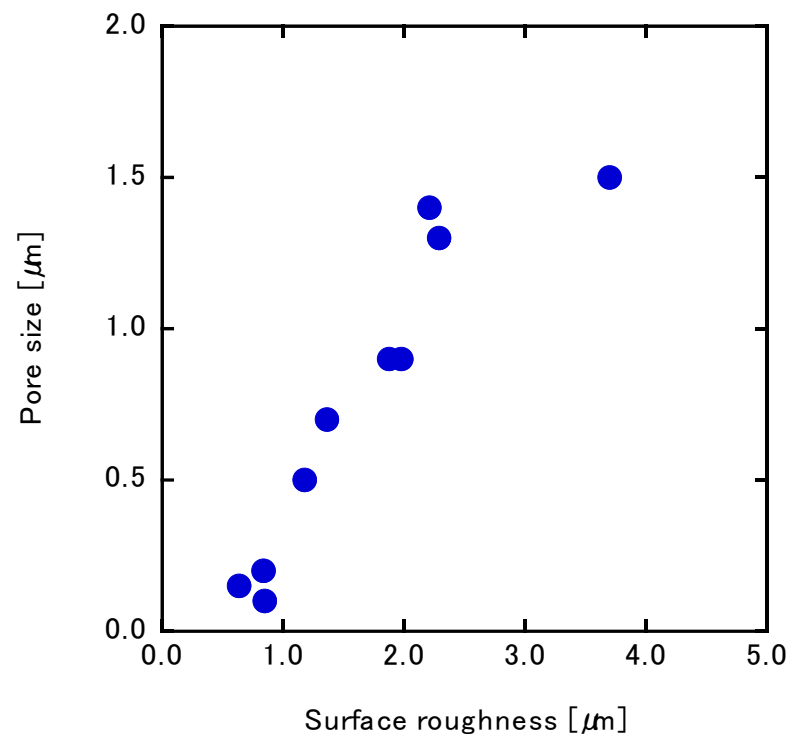


Fig. 3-4 支持体細孔径と支持体表面粗さの関係



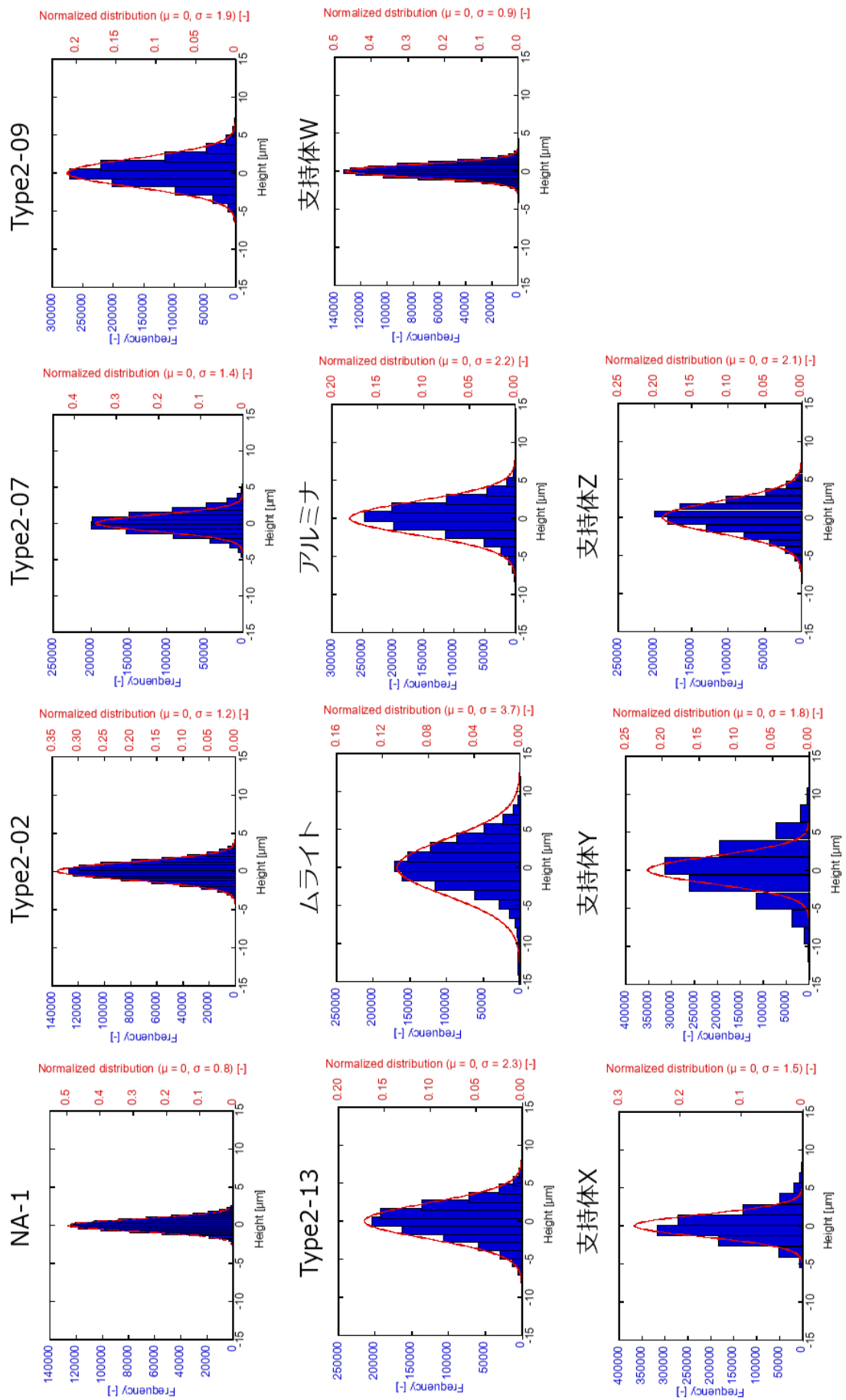


Fig. 3-5 支持体の高さのヒストグラムと表面粗さを元にした正規分布

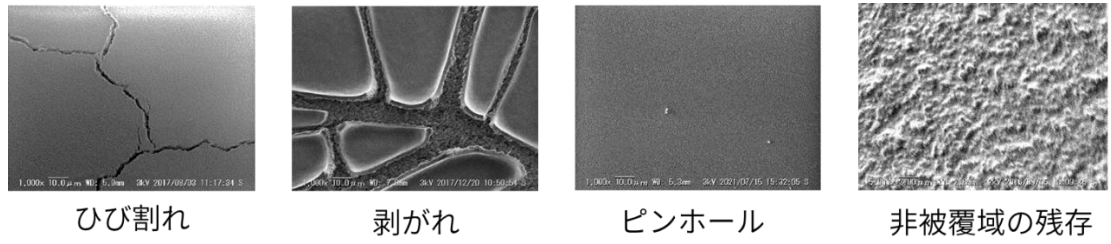


Fig. 3-6 コーティングの欠陥の分類

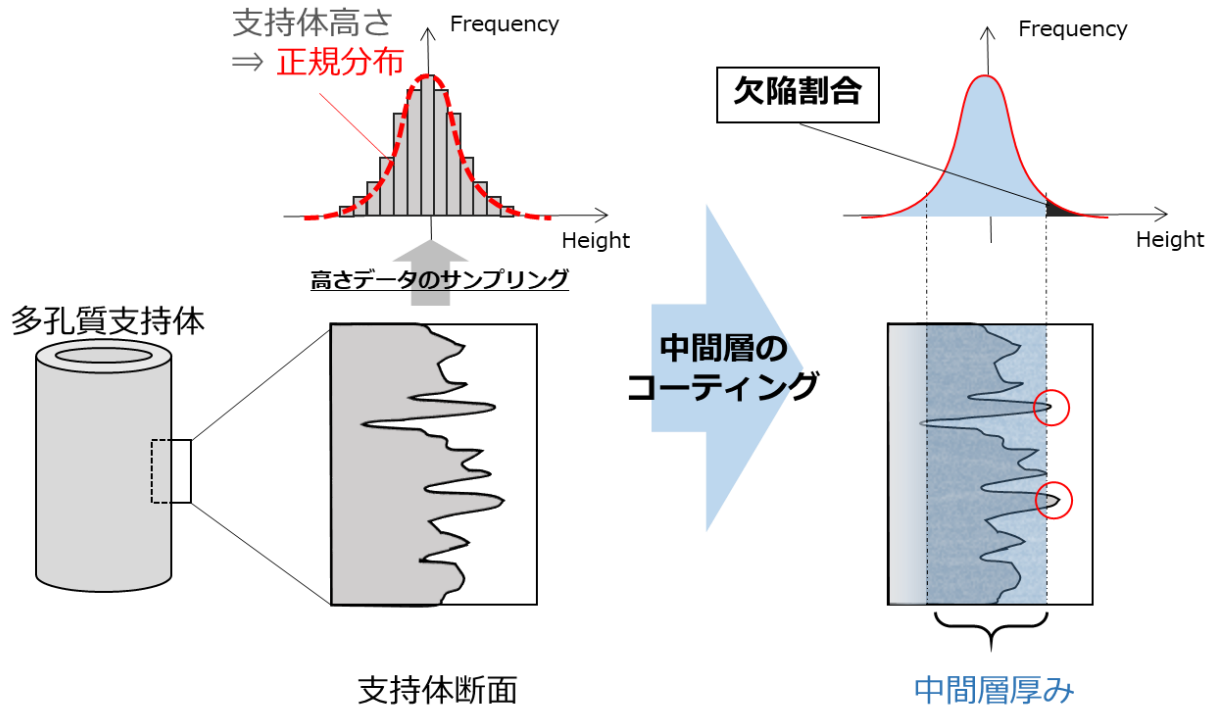


Fig. 3-7 支持体断面粗さと中間層の被覆イメージ図

### 3.2 アルミナゾルと支持体へのコーティング

Fig. 3-8 にコーティングに使用したアルミナゾルの粒子の動的散乱法 (DLS) の測定結果を、Fig. 3-9 にアルミナゾル 600°C 焼成粉末の窒素吸着の結果を示す。窒素吸着測定は 77 K にて行われた。DLS 測定より、使用したアルミナゾルの粒子半径は、2, 61 nm の 2 つのピークが存在した。およそ 90% は 61 nm をピークとした山に存在していた。窒素吸着測定より、吸着等温線は二段階の吸着量の上昇と、吸脱着のヒステリシスを示す IV 型であった。総吸着量は  $273 \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ g}^{-1}$  を示した。IV 型の吸着等温線から焼成粉末には、メソ孔の存在が示唆される。焼成後の粉末の細孔径を、BET プロットで算出すると 7.89 nm を示した。Fig. 3-10 に Type2-02 支持体に対する  $\gamma$ -アルミナ中間層塗布後の表面と断面の SEM 像を示す。表面は非常に滑らかになっており、Fig. 3-2 にみられた  $\alpha$ -アルミナ粒子層の被覆が確認できる。また、断面観察より  $\gamma$ -アルミナコーティング層厚みは  $3 \mu\text{m}$  であった。

Fig. 3-11 に ナノパーம்பロシメトリの測定結果を示す。コーティング支持体は、水蒸気雰囲気にて、 $\text{N}_2$  ガス透過率が測定された。Kelvin 凝縮が 10 nm 以下の細孔径で起こり得る水蒸気濃度の時、 $\text{N}_2$  ガス透過率は、初期値から 5% にまで低下した。透過率の減少量が半分となる平均細孔径はおよそ 6.5 nm を示した。値は粉末の窒素吸着測定との 7.89 nm とはやや異なるが、貫通孔と非貫通孔の違いであると考えられる。減少量の傾きの大きさから、中間層の細孔径は 5–8 nm にかけて分布していることが確認された。

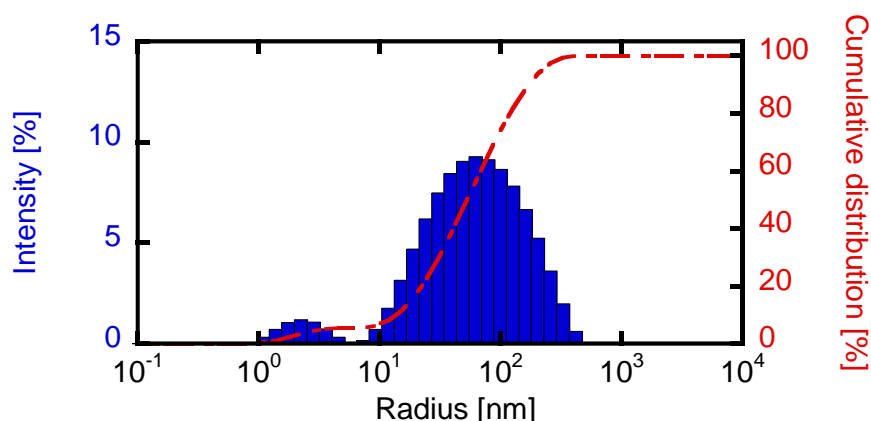


Fig. 3-8 アルミナゾルコーティング液粒径分布

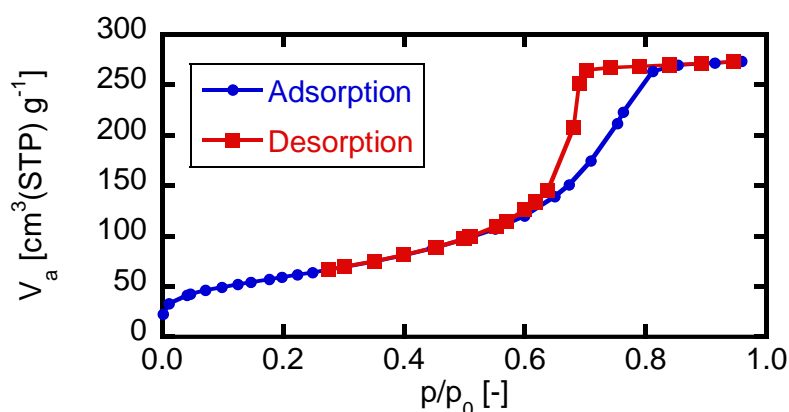


Fig. 3-9  $\gamma$ -アルミナ粉末窒素吸着測定 (吸着温度: 77K)

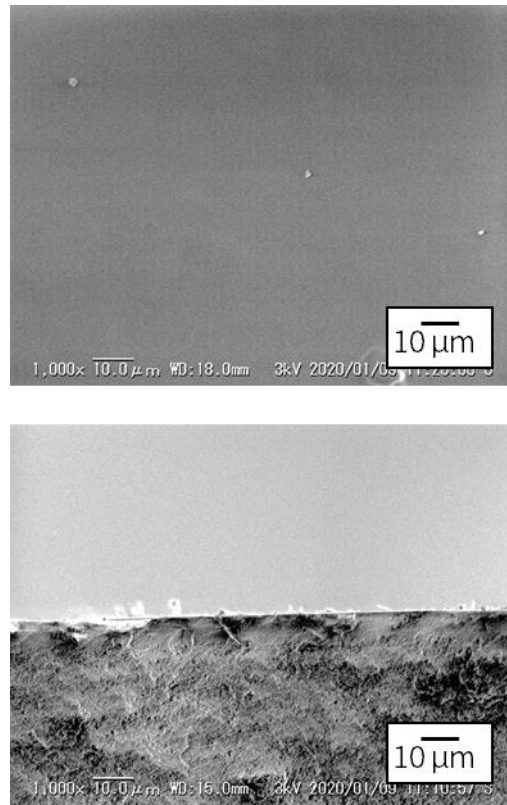


Fig. 3-10 Type2-02 支持体上への中間層コーティング後支持体表面と断面 SEM 像

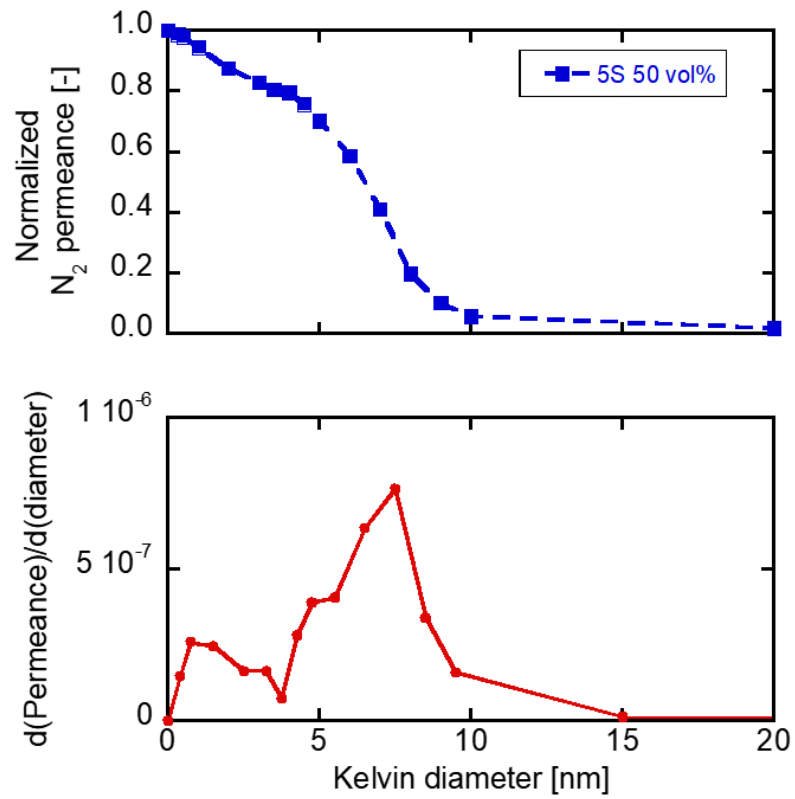


Fig. 3-11  $\gamma$ -アルミナコーティング支持体ナノパームポロシメトリ結果

### 3.3 支持体性能がコーティング後に及ぼす影響

Fig. 3-12 に各支持体での中間層塗布後の  $N_2$  ガス透過率と元の支持体の  $N_2$  ガス透過率の関係を示す。抵抗となる中間層が存在するため、中間層塗布後の支持体透過率は元の支持体よりも 10%–70%まで低下が起こった。Fig. 3-13 に Type2-02 と Type2-13 上に 25, 50, 75 vol% のアルミナゾル濃度で塗布した断面の SEM 画像、Fig. 3-14 にナノパーンプポロシメトリ測定結果を示す。細孔径が  $0.2 \mu\text{m}$  の Type2-02 支持体では、表面に  $\gamma$ -アルミナ層が形成していた。25, 50, 75 vol% で調製したゾル塗布後の中間層厚みはそれぞれ、 $<1, 3, 2.5 \mu\text{m}$  を示した。ナノパーンプポロシメトリの結果を見ると、ゾル濃度が小さい 25 vol% では、Kelvin 凝縮径  $10 \text{ nm}$  において  $N_2$  ガス透過率が 43% までしか低下しておらず、Kelvin 凝縮径  $20 \text{ nm}$  のとき、4% まで低下しており、 $10\text{--}20 \text{ nm}$  の細孔が残存していると考えられる。これは、コーティングが不十分であり、中間層の欠陥に繋がっているといえる。細孔径が  $1.3 \mu\text{m}$  の Type2-13 支持体への中間層は、断面観察での中間層を確認ができなかった。ゾルの粒子径が  $61 \text{ nm}$  であるため、支持体細孔内部への染み込みが起こっている可能性が高い。ナノパーンプポロシメトリの結果では、ゾル濃度が大きくなるほど、また Kelvin 凝縮径が大きくなるほど、ガス透過率が低下していたが、Kelvin 凝縮径が  $10 \text{ nm}$  でも 10% 程度までしか低下せず。膜には欠陥が残存しているといえる。

Fig. 3-15 に支持体の細孔径と得られた中間層の厚みの関係を示す。細孔径  $0.1\text{--}0.2 \mu\text{m}$  の支持体に対して表面への塗布に成功したが、使用する支持体の細孔径が大きくなるにしたがって、中間層の厚みの低下が確認された。特に、細孔径が大きい支持体であるほど、中間層膜厚を確保できていない。コーティングゾルが細孔内部へと浸透してしまうため、表面で明確な中間層を確認できないためである。表面への中間層の塗布には、ゾルの粒子径の調製が必要であり、内部の浸透を抑制するためには、支持体細孔径と塗布粒子径が近い方が望ましいといえる。Fig. 3-16 にコーティング層の厚さと中間層の透過抵抗の関係を示す。中間層の透過抵抗は、直列抵抗モデルを利用して、塗布後の  $N_2$  ガス透過率の逆数から支持体の  $N_2$  ガス透過率の逆数を差し引いて算出している。同一の  $\gamma$ -アルミナゾルをコーティングしているにも関わらず、中間層の透過抵抗の大きさと、膜厚の関係に相関が見いだせなかった。コーティングゾルが支持体内部へと浸透し、観測できていない中間層厚さがあるといえる。

Fig. 3-17 に表面に中間層が確認できた支持体の中間層の粗さ由来の欠陥率とナノパーンプポロシメトリによる平均細孔径の関係を示す。欠陥率は式 (3-2) を平均細孔径はナノパーンプポロシメトリ法にて透過率が初期値から 50% 減少した値をそれぞれ使用して算出している。欠陥率の減少により、中間層平均細孔径が低下した。欠陥率がおおよそ 0.18 のときに細孔径が  $10 \text{ nm}$  を示したが、欠陥率が、0.15 で細孔径が  $6\text{--}6.5 \text{ nm}$  を示した。また、欠陥率がほとんど 0 となるときに  $5.8 \text{ nm}$  を示した。Fig. 3-18 に各種条件で蒸着させた膜の  $H_2/SF_6$  ガス透過率比と中間層コーティングの欠陥率の関係を示す。蒸着反応はさまざまな条件が含まれるため、製膜が進行しにくい条件も含まれており、欠陥率が少なくとも分離性能を示さない膜が存在するが、蒸着後の膜は欠陥率が少ないほど、ガス分離性能が高い膜が得られる傾向がみられた。特に  $H_2/SF_6$  ガス透過率比が 1000 以上を示すには欠陥率が多くととも 20% 未満となる必要があり、欠陥が少ない支持体ほど高分離性能を示していた。データの多さから欠陥率が 10% 未満の膜は、高分離性能を示す膜が大いに期待できる。高分離性能を示す膜の製膜には、欠陥がない中間層を持つ支持体を用いる必要があるが、この欠陥量は、中間層厚さと支持体粗さから推定が可能である。支持体粗さに対して 90% を覆う中間層厚みを確保することで、膜厚を低減しつつ分離能を示す膜が得られることが分かった。

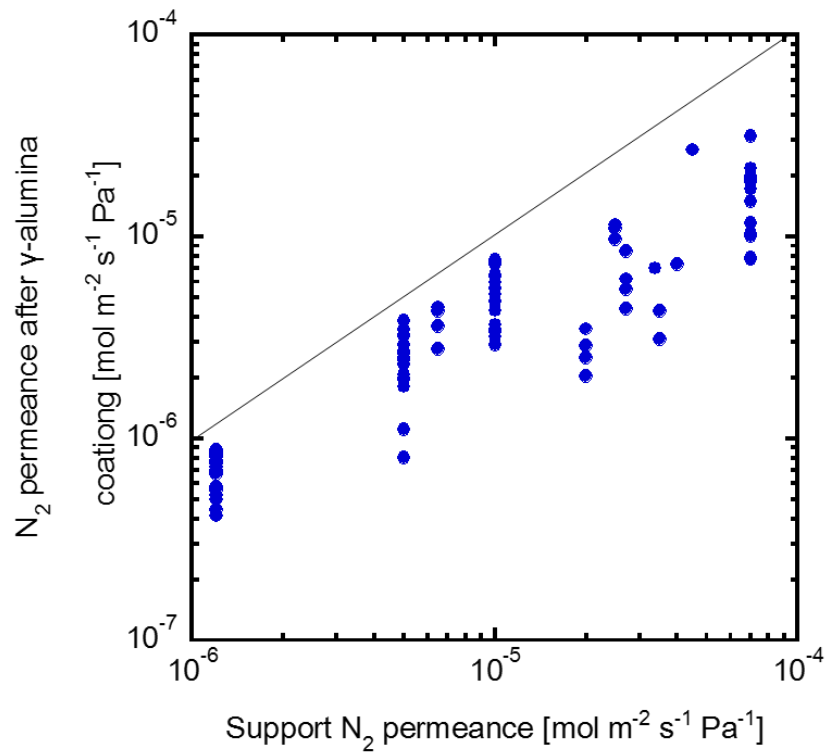


Fig. 3-12 支持体ガス透過率とコーティング後ガス透過率の関係

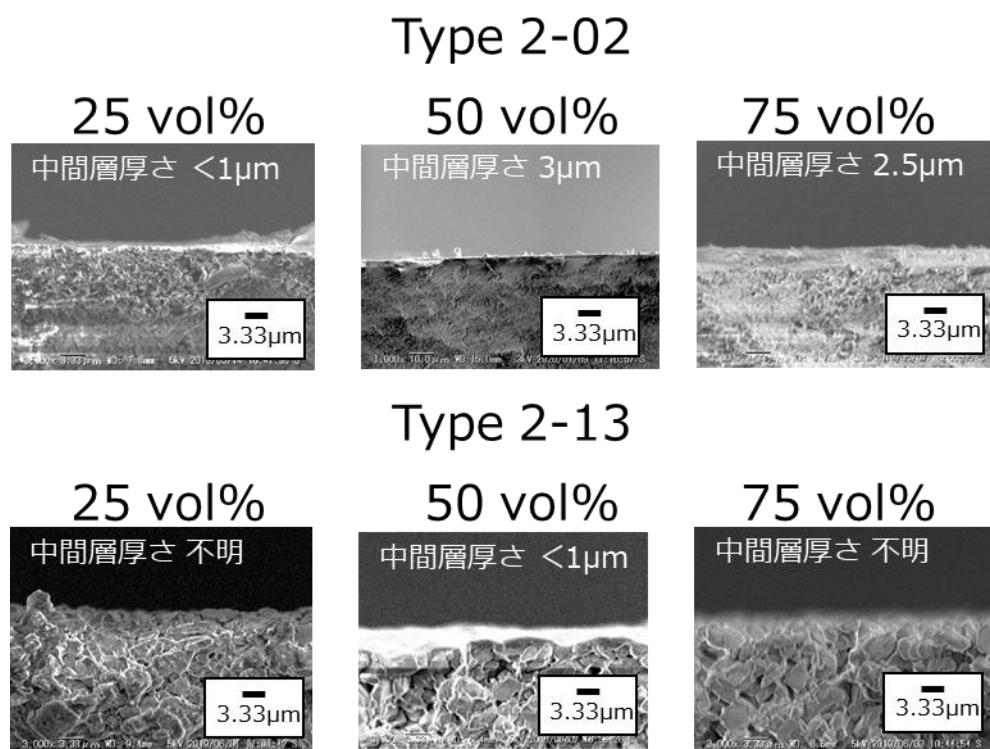


Fig. 3-13 コーティングゾル濃度と中間層厚み

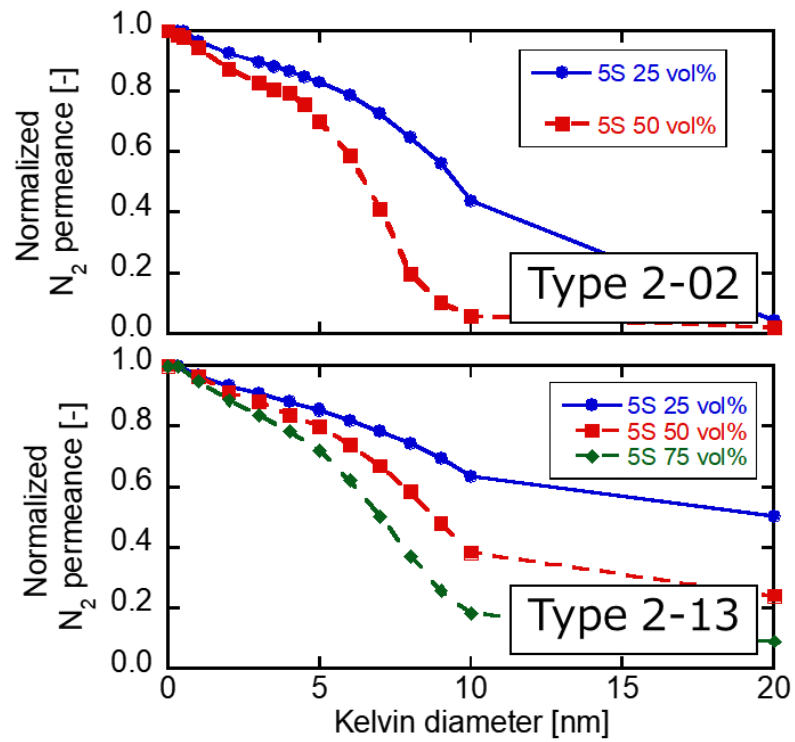


Fig. 3-14 コーティングゾル濃度とナノパームポロシメトリ測定結果

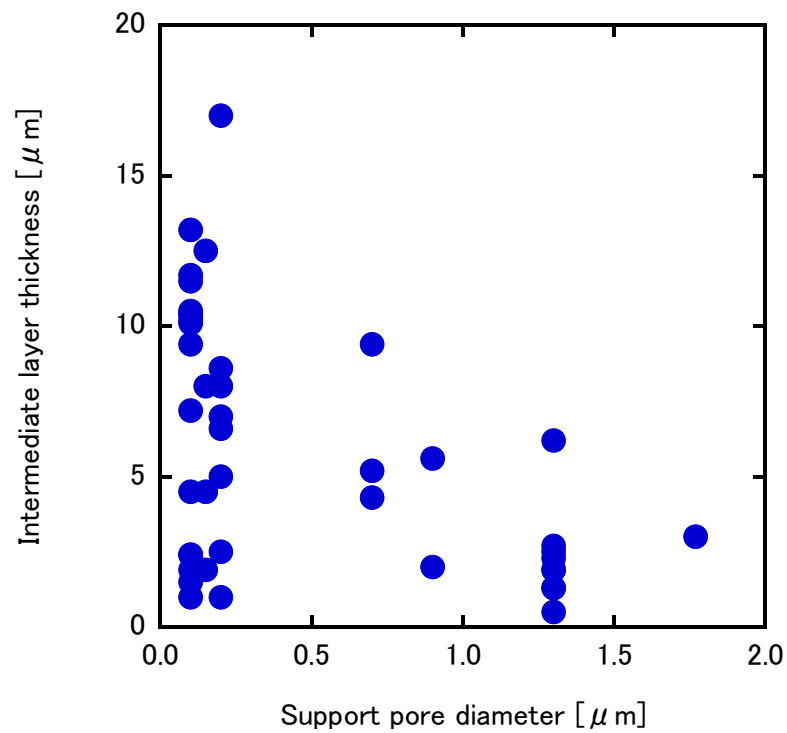


Fig. 3-15 支持体細孔径と中間層厚み

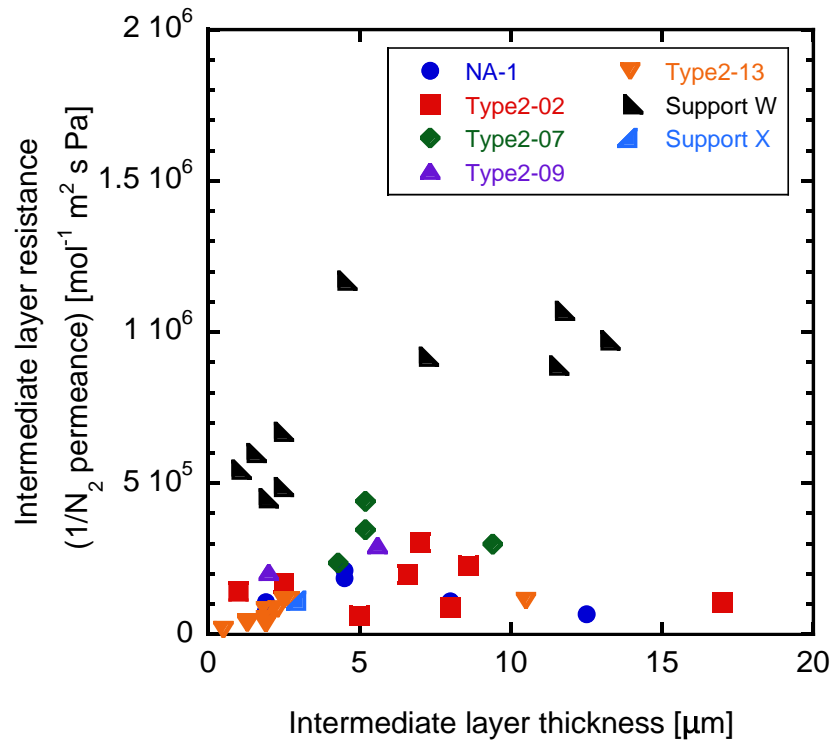


Fig. 3-16 表面中間層厚みと中間層透過抵抗値

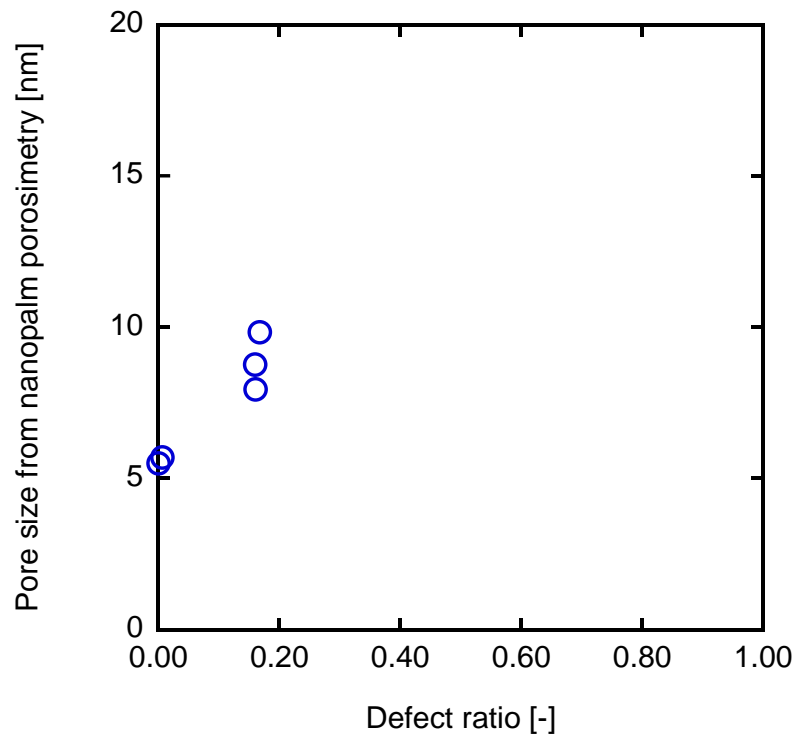


Fig. 3-17 中間層コーティング欠陥と中間層細孔径の関係



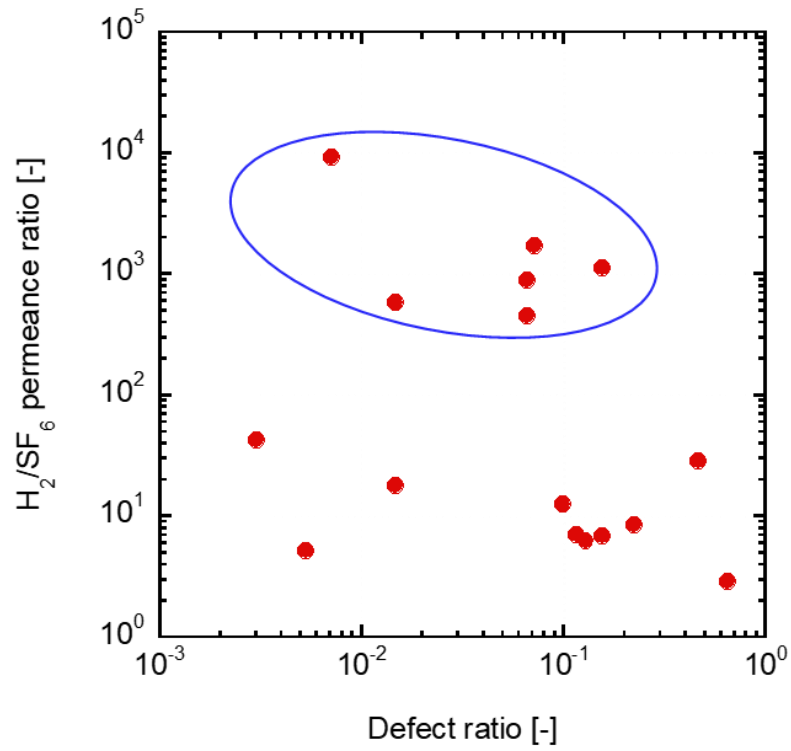


Fig. 3-18 各種条件で蒸着させた膜の H<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> ガス透過率比と中間層コーティングの欠陥率の関係

### 3.4 本章のまとめ

各種支持体へのコーティング検討を行うことで、対向拡散 CVD に用いる支持体特性と中間層コーティングへ及ぼす影響を調査し、高透過コーティング基材作製の方針を具体化した。中間層コーティングの因果関係は Fig. 3-19 のようにまとめられる。高透過基材作製には、支持体、中間層の透過性を低減する必要がある。支持体の透過性は、構成する粒子径に基づく細孔径が定めている。また、非対称構造支持体の方が高透過性を示した。中間層抵抗の低減には、その厚みを小さくする必要があるが、厚みを減らしすぎると、支持体表面を覆いきれずに欠陥が生じてしまう。最低限コーティングを行うための必要厚みは、支持体表面粒子が定める粗さから説明が可能であり、欠陥率が 10%未満の膜で CVD 処理後に  $H_2/SF_6$  ガス透過率比が 1000 以上分離性能を示す膜が多く得られた。

一方で支持体細孔径が大きい場合、コーティングゾル粒子が内部へと浸透し、明確な中間層厚みの観測ができなかった。ゾル粒子径と支持体細孔径による内部への浸透度は不明瞭であり、この関係はさらなる調査が必要である。ゾルの浸透抑制のためには、コーティングゾルの粒子径のコントロールや間にさらに中間層を挟む工夫が必要であると考えられる。

Fig. 3-18 コーティング基材欠陥率と CVD 処理後のガス分離性能

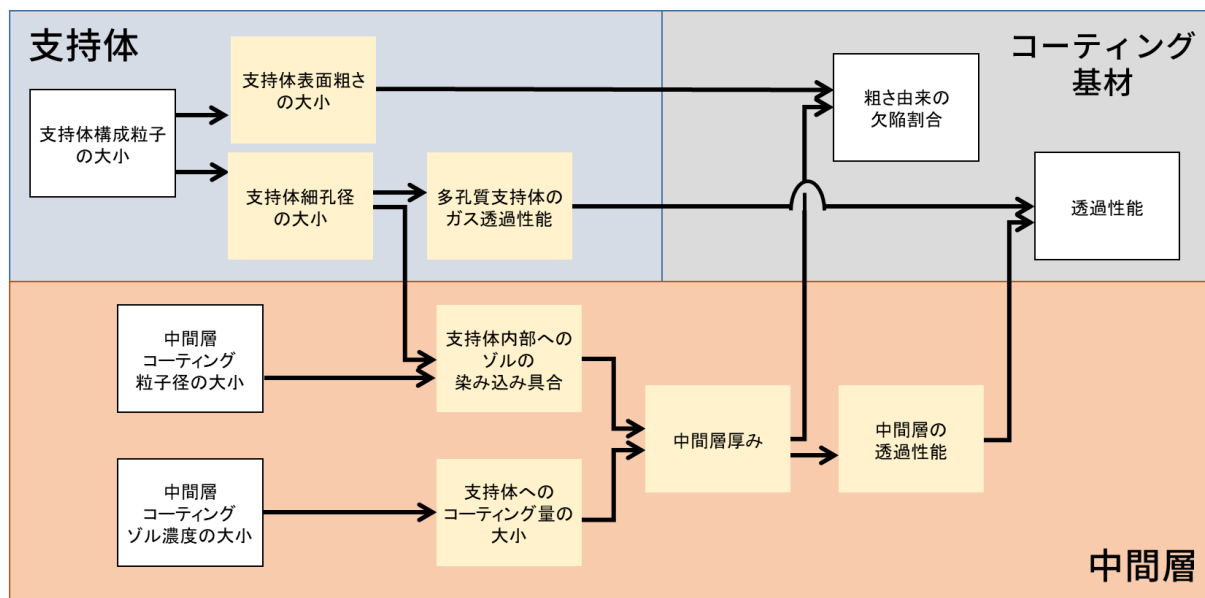


Fig. 3-19 中間層コーティングの因果関係図

### 3.5 参考文献

1. Yan, S.; Maeda, H.; Kusakabe, K.; Morooka, S.; Akiyama, Y. Hydrogen-Permselective SiO<sub>2</sub> Membrane Formed in Pores of Alumina Support Tube by Chemical Vapor Deposition with TetraethylOrthosilicate. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1994**, *33*(9), 2096–2101, doi:10.1021/ie00033a011

## 第4章 対向拡散 CVD 法によるシリカ膜の製膜

対向拡散 CVD シリカ膜開発は、高度な膜性能を示す報告が多数ある。これは製膜時間や反応温度、供給流量など各種条件を検討する中で、性能の最適化が続けられてきた結果である。一方、多様な分離系に対応するために、さまざまなシリカ前駆体による細孔径制御が検討されているが、経験と勘に基づいて製膜検討がなされているため、効率的な研究開発が行われているとは言い難い。本章では、質量分析器を用いた対向拡散 CVD によるシリカ膜による製膜中のガス拡散量のオンラインモニタリング手法を提案し、各種前駆体や反応温度が与える蒸着反応と細孔径の制御過程を調査した。

### 4.1 ガス分析を用いた対向拡散 CVD 法の製膜分析

CVD シリカ膜は、絶縁膜として開発が進められてきた。基板に対して蒸着によりシリカ層を積層させ、蒸着層の厚さと内部の温度分布の関係やマイクロレンジ内で積層する形状から反応速度の評価が行われている[1,2]。また、出口成分のガス分析を利用して、反応中間体や分解物を調べ、反応メカニズムを検討がなされているが、分離膜開発を目的とした製膜評価は行われていない。ここでは、対向拡散 CVD 法による製膜プロセスにて、反応分析を行うために、キャリアガスの拡散挙動の分析を初めて行った。分離膜での透過分析の検討では、長谷川らが MFI 型ゼオライト膜を用いた水/エタノール分離試験にて調査している。透過成分を質量分析器で検出し、成分量をリアルタイムで簡便に定量を行うことで、分離試験条件が及ぼす MFI 型ゼオライト膜の透過挙動を評価している[3]。本検討では、この手法を参考にして、分離膜の形成過程を評価する。対向拡散 CVD での製膜進行にあたって、基材細孔を蒸着するシリカが塞ぐことで、前駆体供給に使用するキャリアガスの拡散量が変化していくとし、蒸着中にガス成分を連続的に定量することで、製膜挙動の評価が可能であると考えた。

Fig. 4-1 に分析イメージ図を示す。対向拡散 CVD では、基材の片面に前駆体をバブリングで供給し、同時に反応助剤を別側の面へ供給して蒸着を行う。ここでは反応助剤側の出口ガスを質量分析器へと導入し、検出成分の定量を行った。蒸着が進行しない場合、反応助剤側の出口成分は、キャリアガスや前駆体が支持体から拡散するため、該当するマスペークの検出が予測される。蒸着が進む場合、基材細孔の閉塞が起こり、拡散量と検出量の低下が起こると考えられた。前駆体やキャリアガスの拡散量の減少挙動から、CVD シリカ膜が形成していく様子の評価が間接的に可能となる。また、質量分析計を用いると、複数種類のガス成分の定量ができる。前駆体のキャリアガスに混合ガスを使用して拡散量の差が現れる様子を分析し、膜のガス分離挙動の発現過程が評価できると考えられる。分析には、キャピラリーを用いた導入を行う都合上、シリカ蒸着により装置が痛む可能性があるため、反応助剤側のみ分析を行った。

Fig. 4-2 に、蒸着に用いたキャリアガス成分の親ピークの蒸着終了時の信号強度と蒸着後に得られた膜の単成分ガス透過性能を示す。バブリングには、ヘリウム、アルゴン、窒素、プロパン、六フッ化硫黄を単成分もしくは混合ガスとして使用した。それぞれガスの親ピークは  $m/z=4, 40, 28, 41, 127$  である。蒸着終了時点での質量分析計によるガス検出量と得られた膜の透過性能には相関関係が確認できる。いずれも相関係数は 0.7 以上を示しており、強い相関があるといえる。六フッ化硫黄の検出では、ほかの成分と比べて相関が低かった。特に検出強度が  $10^{-5}$  以下になると精度が落ちていた。 $\gamma$ -アルミナコーティング後の支持体の  $\text{SF}_6$  ガス透過率は、 $10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  から程度であり、製膜終了後に  $10^{-10} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  未満のガス透過性を示す膜が得られるケースがある。このときの質量分析計は六フッ化硫黄成

分の検出限界に近く低透過率の場合誤差が大きいと考えられる。製膜ではキャリアガスの拡散量が減少していく初期の挙動の方が重要であり、このような強度がごくわずかなデータの重要度は低いと考えた。結果より CVD シリカ膜の性能は、そのキャリアガスの拡散量との対応が確認できる。製膜途中の検出量もその時点での膜性能に対応している可能性が非常に高く、本技術を応用し、製膜挙動の分析が可能となる。また、拡散量は膜のガス透過性能と対応しており、狙ったガス透過性での蒸着の停止などさらなる CVD シリカ膜の製膜制御が可能であるといえる。

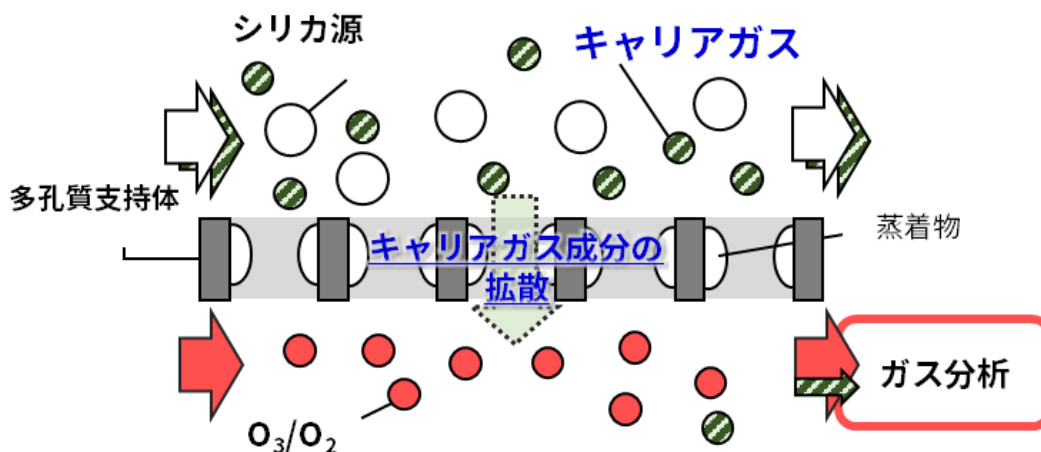


Fig. 4-1 対向拡散 CVD 分析イメージ図

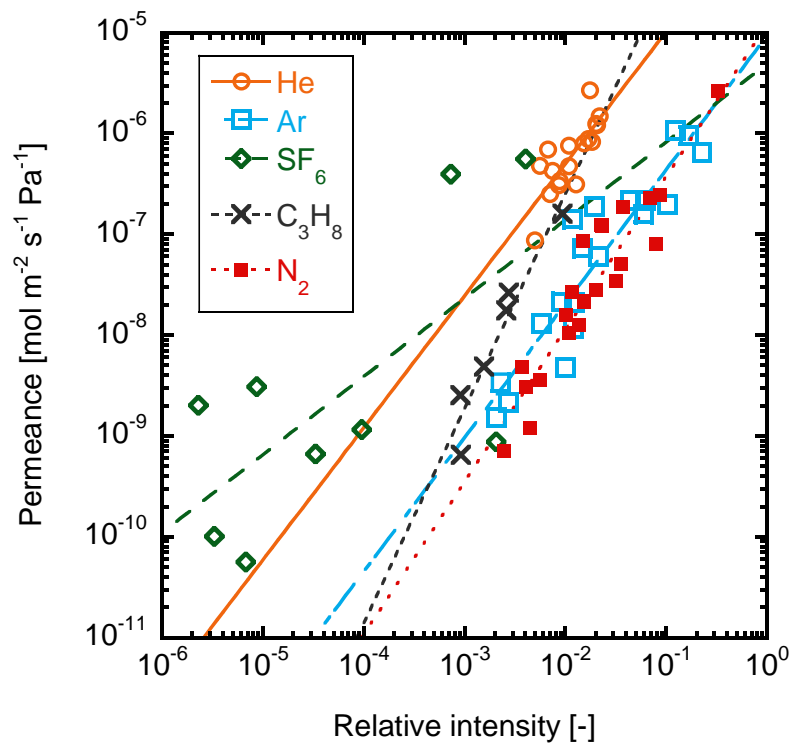


Fig. 4-2 蒸着終了時の質量分析器成分検出量と得られる膜のガス透過率の関係

## 4.2 酸素を反応助剤とした蒸着検討

ここでは、テトラメトキシシラン (TMOS), テトラエトキシシラン (TEOS), エチルトリメトキシシラン (ETMOS), ブチルトリメトキシシラン (BTMOS), ヘキシルトリメトキシシラン (HTMOS), 3-アミノプロピルトリメトキシシラン (APrTMOS) の 6 種類のシリカ前駆体と酸素 (O<sub>2</sub>) を使用して製膜温度の影響を調査した。それぞれの蒸着での膜性能とキャリアガス拡散量の変化から製膜挙動の比較を行った。

### 4.2.1 アルコキシシランの製膜温度と製膜過程

Fig. 4-3 に 400°C – 600°C の範囲にて TMOS, Fig. 4-4 に TEOS を使用して製膜した際の蒸着中のキャリアガス検出量の変化と得られた膜の水素 (H<sub>2</sub>), N<sub>2</sub> ガス透過率をまとめる。キャリアガスには窒素ガスを使用して、60 min の蒸着を行った。蒸着中のキャリアガスの検出では、蒸着開始直後に窒素由来の  $m/z = 28$  の検出が起こり、開始からおよそ 50 s 後に最大値をとった。その後、強度は指数関数的に減少し、検出量は 5 min 程でおおよそ 1/10 以下となり、変化量は次第に減少した。蒸着温度が高いほど、検出初期の減少速度が増加していた。製膜が起こりやすくなるほど中間層細孔がシリカの蒸着によって閉塞しており、その検出量減少速度は蒸着反応速度の増加に伴っていると考えられる。分析によって間接的ではあるもののシリカの製膜速度を評価できているといえる。

作製した膜のガス透過性能に関して、TMOS 蒸着後の膜の透過性能は、製膜温度が上昇するにしたがって N<sub>2</sub> ガス透過率が減少し、分離性能が発現した。400, 450°C での蒸着後は H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ガス透過率比が 4.0, 4.8 と分離性能を示さなかったが、600°C での蒸着後は H<sub>2</sub> ガス透過率  $2.5 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ , H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ガス透過率比 88 を示した。製膜速度が速い分中間層の細孔やピンホールが埋まりやすかったと考えられる。以降では、キャリアガス拡散量の減少速度を見かけの製膜速度とみなして議論を行う。TEOS の蒸着も TMOS と同様蒸着初期段階にて、キャリアガスの検出が起こり、数分後には、検出量は 1/10 程度まで減少して膜化が確認された。TMOS と TEOS を比較すると、TEOS 蒸着の方が製膜時のキャリアガスの減少量が小さく、N<sub>2</sub> ガス透過率が高く、分離性能を示さなかった。前駆体構造中のアルコキシ基が製膜速度に影響を及ぼしており、製膜速度が遅かったためと考えられた。

蒸着反応に関与する成分を調査するため、キャリアガスとともに検出が起こる質量電荷比を調べた。Fig. 4-5 に TMOS 蒸着時の  $m/z = 28$  の検出量の経時変化に対する各質量電荷比の経時変化の相関係数をまとめる。相関係数が高いほど、蒸着反応時にキャリアガスとともに支持体内部へと拡散する成分である。製膜時に相関が高かった質量電荷比は  $m/z = 1, 15, 17, 18, 29, 31, 44, 47, 59, 61, 91, 106, 121, 136, 151$  であった。検出が起こる成分は、前駆体や反応中間体、有機物が酸素と化合して生じる二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) や水蒸気 (H<sub>2</sub>O) などの検出が起こると推察される。製膜温度が 400°C の場合のみ  $m/z = 91, 106, 121, 136, 151$  の相関が高かった。この質量電荷比は TMOS の質量スペクトルに該当する成分である。つまり、未反応の TMOS が反応助剤側へと拡散しているとみなせる。これらの検出開始時刻は、キャリアガスとほとんど変わらず中間層細孔径での前駆体の拡散は、キャリアガスと共に起こっていた。500, 600°C での相関がみられた成分には、 $m/z = 15, 31$  にメトキシ基 (-OCH<sub>3</sub>),  $m/z = 17, 18$  に水蒸気、 $m/z = 14, 29$  は窒素由来のフラグメントや同位体ピーク、 $m/z = 44$  に二酸化炭素が考えられた。また、その他特徴的な成分には、 $m/z = 45, 47, 59, 61$  がみられた。これら構造は TMOS のフラグメントでもあるが、500, 600°C での製膜では、親ピークである  $m/z = 121$  と相関がみられないことから、分解物とみなせる。分子量に対応した分子式は、それぞれ HOSi, H<sub>3</sub>OSi, H<sub>3</sub>COSi, H<sub>5</sub>COSi であり、これらに関わる物質が蒸着反応に寄与している可能性が高い。

Fig. 4-6 に 400, 500, 600°C で製膜した TMOS 蒸着膜の膜断面の走査型電子顕微鏡 (SEM) の観察画像とエネルギー分散型 X 線分析器 (EDS) にて分析を行った元素マッピング画像を示す。SEM 像より、およそ 6  $\mu\text{m}$  の範囲で滑らかな  $\gamma$ -アルミナ中間層が確認され、表面から深さ方向に進むと  $\alpha$ -アルミナ支持体由来の細かな粒が観察された。断面の元素分析を行うと、支持体と中間層に含まれるアルミニウム (Al), 酸素(O) と、膜や前駆体構造由来と考えられる炭素 (C), ケイ素 (Si) の存在が確認された。シリカ膜に含まれる Si は、 $\gamma$ -アルミナ中間層に分布していることが確認できる。Fig. 4-7 に断面深さ方向に対する Si 原子の存在割合を示す。検出量はノイズを下げるために、 $n=10$  の移動平均が取られた。膜部分の Si の存在割合は、およそ 0.2 であった。製膜温度が最も高い 600°C 蒸着膜では、特に表面近傍での存在量が大きく、内部に潜るにしたがって存在量が低下していた。対向拡散 CVD では、前駆体は支持体内側へ拡散し、反応助剤と反応して製膜が起こる。製膜温度が高いほど、反応速度が高くなるが、蒸着反応速度が速すぎる場合、前駆体の拡散が律速となり、表面近傍で蒸着が起こると考えられる。結果、600°C での製膜では密なシリカ層を短時間で蒸着し、分離性能が現れたと考えられる。

#### 4.2.2 アルキルアルコキシシランの蒸着

次にアルキル基を含む 4 種のシリカ前駆体を使用した製膜検討を行った。ETMOS, BTMOS, HTMOS 3 種類いずれかを使用した際の、キャリアガスの検出挙動と膜のガス透過性能を Fig. 4-8, 4-9, 4-10 にそれぞれ示す。製膜温度は、有機置換基の影響を見るために、先ほどよりやや低い 300°C–500°C とした。キャリアガスには窒素を使用し、蒸着時間は 30 min とした。先程と同様にアルキル基を含んだ場合でも、製膜開始直後にキャリアガスの検出が起こったのち、検出量が低下し、安定していく挙動が観測された。製膜温度が 300°C では、検出量の低下速度は非常に遅かった。製膜温度が 400°C 以上のとき、蒸着開始から 5 min 以降のキャリアガス検出量が徐々に減少した。膜のガス透過性能は、製膜温度が増大するにしたがって  $\text{N}_2$  ガス透過率が低下し、分離性能が表れた。ETMOS を 500°C で蒸着させたとき、膜は  $\text{H}_2$  ガス透過率  $2.5 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ ,  $\text{H}_2/\text{N}_2$  ガス透過率比 340 を示した。HTMOS 蒸着では、ほかの前駆体と異なり、400°C での蒸着でもガス分離性能を示し、 $\text{H}_2$  ガス透過率  $1.7 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ ,  $\text{H}_2/\text{N}_2$  ガス透過率比 110 を示した。

製膜温度での有機置換基の残存性を調査するため、それぞれの前駆体を加水分解重縮合で反応させ、そのゾルの乾燥粉末の熱重量測定を行った。Fig. 4-11 に有機置換基が異なるシリカ前駆体由来の粉末の熱分解挙動を示す。測定は窒素ガスを  $50 \text{ mL min}^{-1}$  で供給しながら  $3^\circ\text{C min}^{-1}$  で 600°C まで昇温しながら行った。使用するシリカ前駆体の置換基長さが長くなるほど、重量減少量は増大した。また、重量減少が起こる温度は、置換基の構造で異なり、前駆体構造中の有機置換基由来の分解であることが示唆される。メチルトリメトキシシラン (MTMOS) 由来の粉末ではメチル基部分とみられる分解が 540°C で確認された。エチル基を有する ETMOS 由来の粉末の場合、380°C と 475°C の 2 つに分解が見られ、MTMOS の分解量より温度が低下していた。プロピルトリメトキシシラン (PrTMOS) 由来の粉末は、140, 320, 430°C の 3 つが確認できた。140°C に関してはゾルに残存している水分であると考えられる。320°C の分解と 430°C の重量減少量は 1:2 であり、高温下ではメチル基部分の分解と残ったエチレン部分の分解が考えられた。BTMOS の分解では 320, 440°C の 2 つの温度で分解が起こっていた。両者の量はほぼ同一であり、炭素部分が 2 つずつ分解している可能性が高い。HTMOS 由来の粉末では 360, 420°C にて重量減少が確認された。Fig.4-12 に炭素鎖長さに対する重量減少温度をまとめる。重量減少は、MTMOS を除いて 2 回起こっており、それぞれを高温、低温での分解とおいた。置換基の分解は、300°C–530°C にかけて起こった。置換基が短い MTMOS ではメチル基由来とみられる分解が 530°C で起こったが、ア

アルキル鎖が長くなるにしたがって、高温での分解温度は低下し、最大が 450°C 程度となった。低温での分解は、およそ 300°C 台に分布しており、アルキル鎖がプロピル基、ブチル基であるとき分解温度が低かった。

さらに、製膜温度での置換基の分解特性を調査するため、計算化学を使用して、置換基部分の結合エネルギーを調べた。Table 4-1 に量子化学計算にて算出された前駆体有機置換基部分の結合エネルギーをまとめる。括弧内の数値は、アルキル鎖中の炭素に振った番号であり、前駆体中の Si を基準として、遠くなる炭素ほど番号が大きくなる。最も小さいエネルギーを示したのは Si-C 結合であり、およそ 475 kJ mol<sup>-1</sup> を示した。この結合エネルギーは MTMOS では、やや高く 500 kJ mol<sup>-1</sup> を示していた。また、いずれの前駆体も末端の C-C 結合エネルギーが最も高く 540–552 kJ mol<sup>-1</sup> を示した。BTMOS や HTMOS に着目すると C(2)–C(3)、の C(4)–C(5) の結合エネルギーが隣接する炭素同士の結合エネルギーは低い値を示した。置換基の安定性は末端のメチル基が安定的であり、アルキル鎖の炭素 2 つがまとめて分解している可能性が高いと考えられる。分解した構造からさらに分解が起こっているため、結合エネルギーだけでは表現しきれない部分もあるものの、TG 測定より 400°C 以上での置換基の分解と、Si-C 結合エネルギーが他の炭素同士の結合と比べて低い理由から、400°C 以上の高温下での製膜での置換基残存量は非常に少ないと考えられる。作製した膜は、アルコキシシランを蒸着させたときと同様、水素選択透過膜が得られたため、400°C 以上にて酸素を反応助剤に使用した蒸着検討では、細孔径制御が難しいと考えられた。

Fig. 4-13 に APrTMOS 蒸着時のキャリアガスの検出量と膜のガス透過性能を示す。ガスの検出はこれまでと異なり、一度検出量の減少が起こった後、途中から検出量の増加が起こった。途中からの検出量の変化は、製膜温度の増加に伴い、上昇速度が大きくなった。得られた膜の単成分ガス透過性能を見ると、ほとんど H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ガス分離性能を示さなかった。また、膜の N<sub>2</sub> ガス透過率は製膜温度が増加するにつれて上昇した。Fig. 4-14 に蒸着後の膜の写真を示す。通常シリカ膜は、表面が白色から灰色になるが起ころが APrTMOS 蒸着後の膜は褐色に変化した。前駆体のアミン由来の色と考えられる。また、この褐色は製膜温度が上昇するにしたがって淡く変化していた。膜構造中に前駆体のアミノ基由来の有機置換基が導入されており、製膜温度が高いほど置換基の分解が示唆された。直鎖状のアルキル基の前駆体と比べて、置換基の導入により、前駆体の反応性や置換基の分解性が異なったためと考えられた。

以上まとめとして、300°C–600°C での温度域にて酸素を反応助剤に使用した対向拡散 CVD 法による蒸着検討と製膜分析を行った。膜は製膜温度が上昇するにつれて、反応速度が上昇し、水素選択透過性能を示す傾向が APrTMOS を除く 5 種の前駆体 (TMOS, ETMOS, BTMOS, HTMOS, TEOS) で見られた。400°C 以上の製膜では、およそ 5 min 程度でキャリアガスの検出量が低下して膜化が確認できた。TMOS 蒸着膜での中間層内の Si の分布より、特に 600°C での蒸着では、前駆体の細孔内の拡散速度より反応速度が高いため、表面近傍に局所的なシリカの蒸着が起こり、分離能が現れたといえる。また、有機置換基を含む前駆体も同様製膜温度が高いほど、水素選択透過膜を得られやすかった。置換基の熱安定性を調査したところ、TG 測定より 400°C 以上で分解が起こった。高温域での製膜では、前駆体中に含まれる有機置換基がほとんど分解しており、細孔径制御が行われなかった。APrTMOS 蒸着では、アミノ基により膜の外見や反応性が大きく変化が現れており、製膜温度の増加に伴って置換基の分解が示唆された。



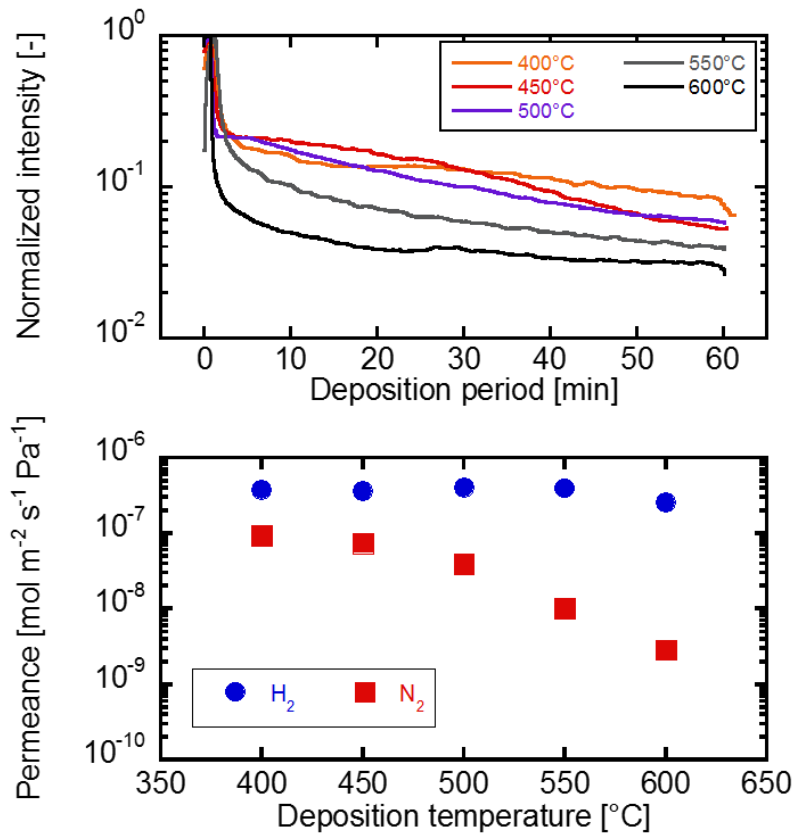


Fig. 4-3 TMOS 蒸着におけるキャリアガス拡散量の変化と得られた膜のガス透過率

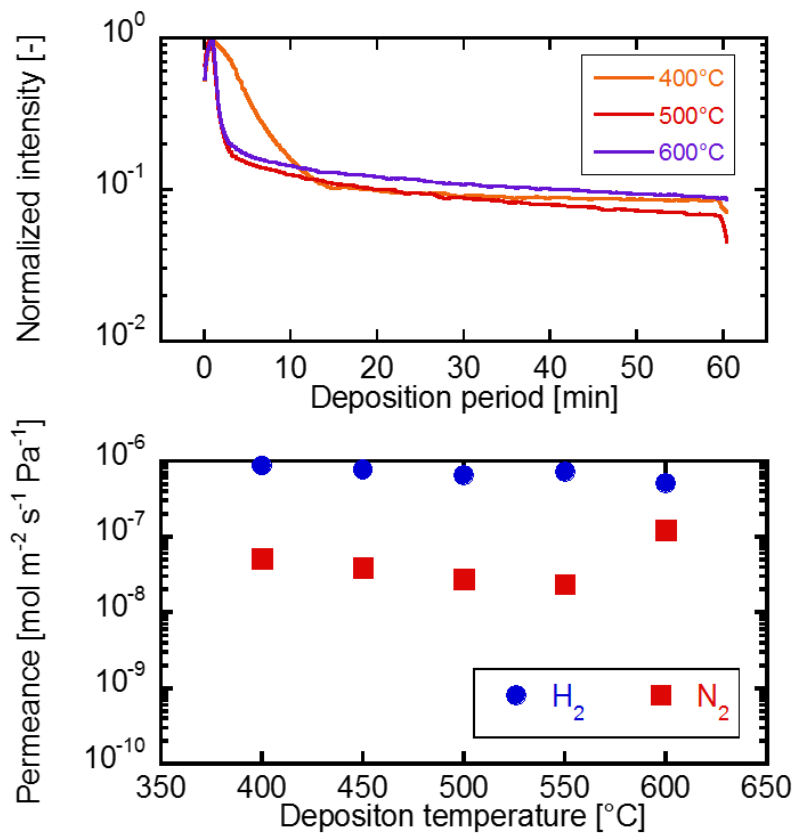


Fig. 4-4 TEOS 蒸着におけるキャリアガス拡散量の変化と得られた膜のガス透過率

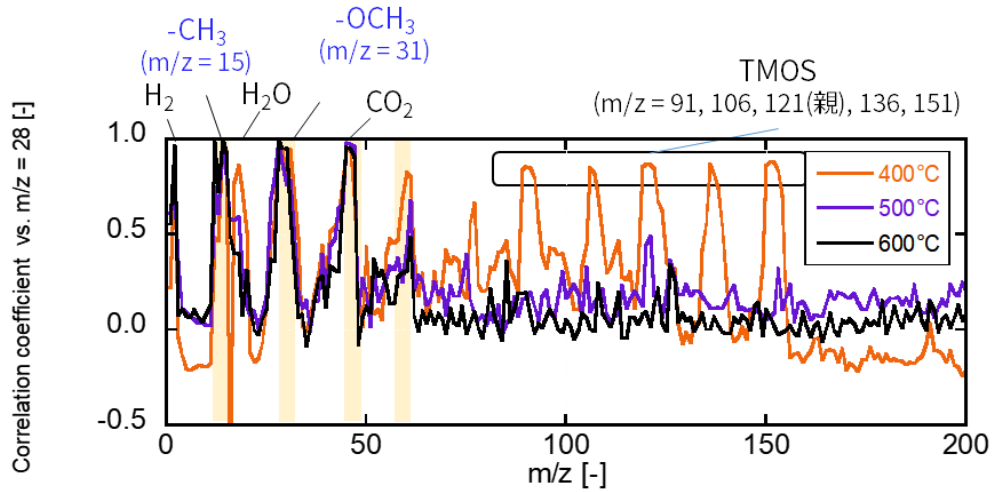


Fig. 4-5 TMOS 蒸着におけるキャリアガス拡散検出と各 m/z の相関

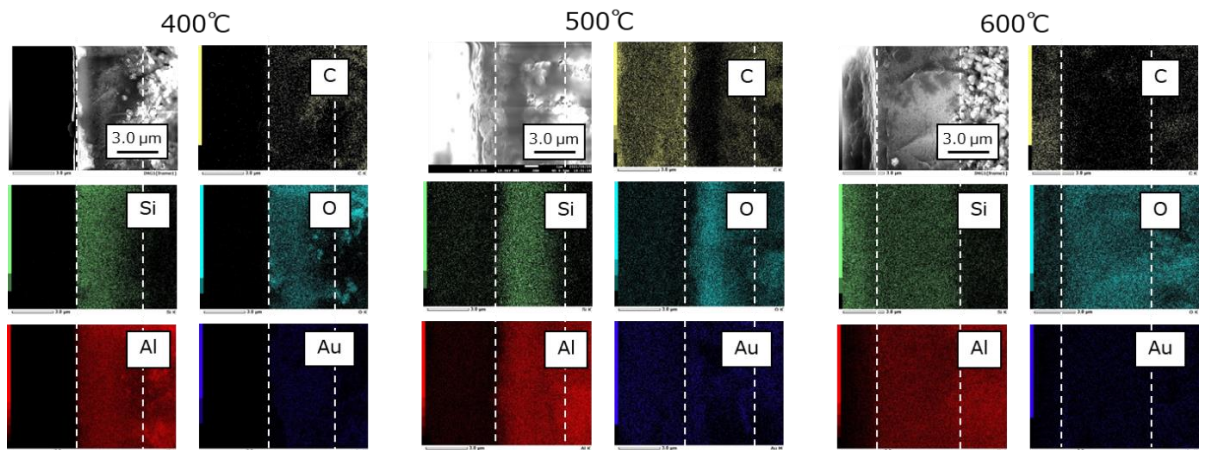


Fig. 4-6 TMOS 蒸着膜断面 EDS 分析

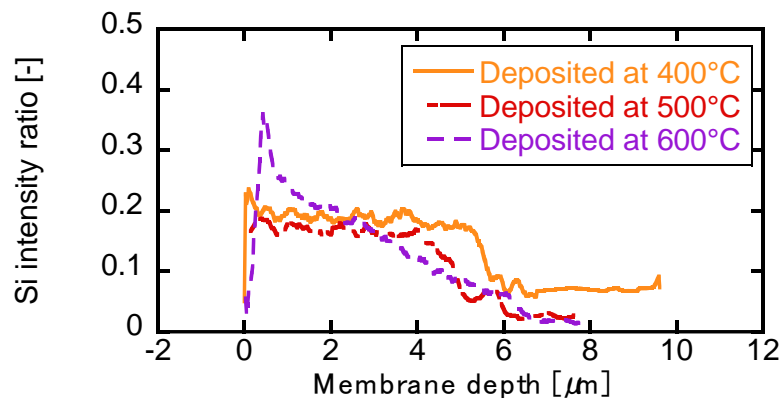


Fig. 4-7 TMOS 蒸着膜製膜温度と断面方向 Si 検出割合

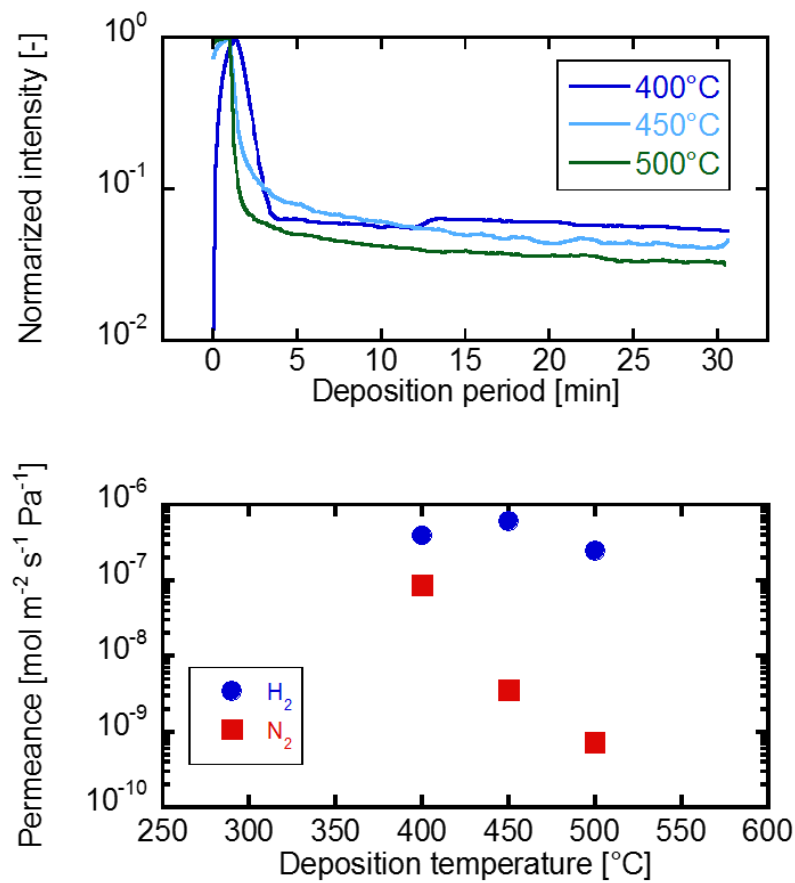


Fig. 4-8 ETMOS 蒸着におけるキャリアガス拡散量の変化と得られた膜のガス透過率

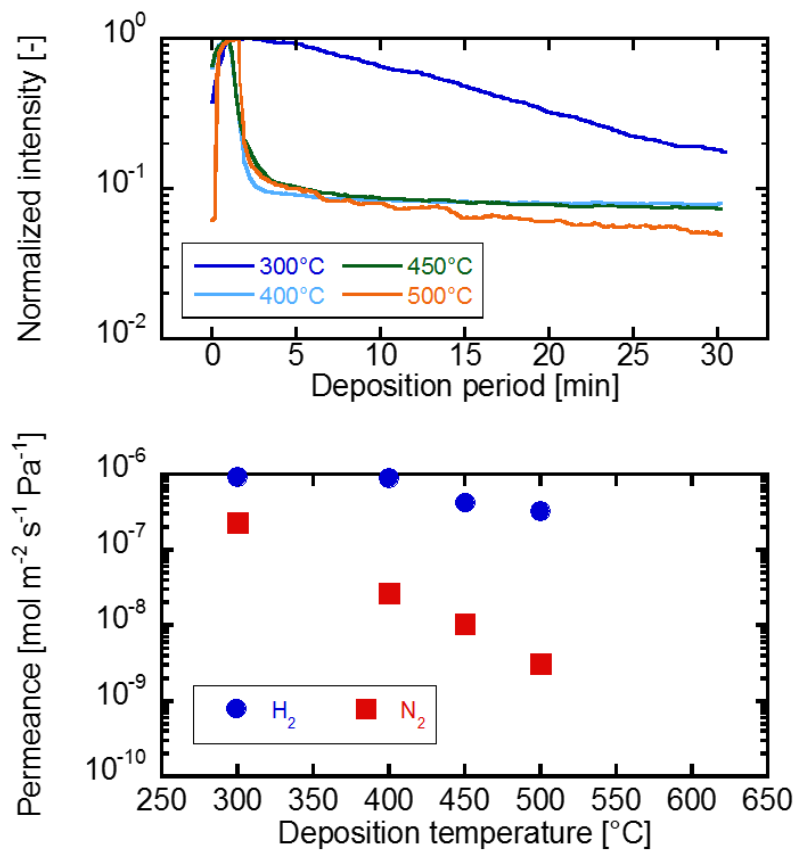


Fig. 4-9 BTMOS 蒸着におけるキャリアガス拡散量の変化と得られた膜のガス透過率

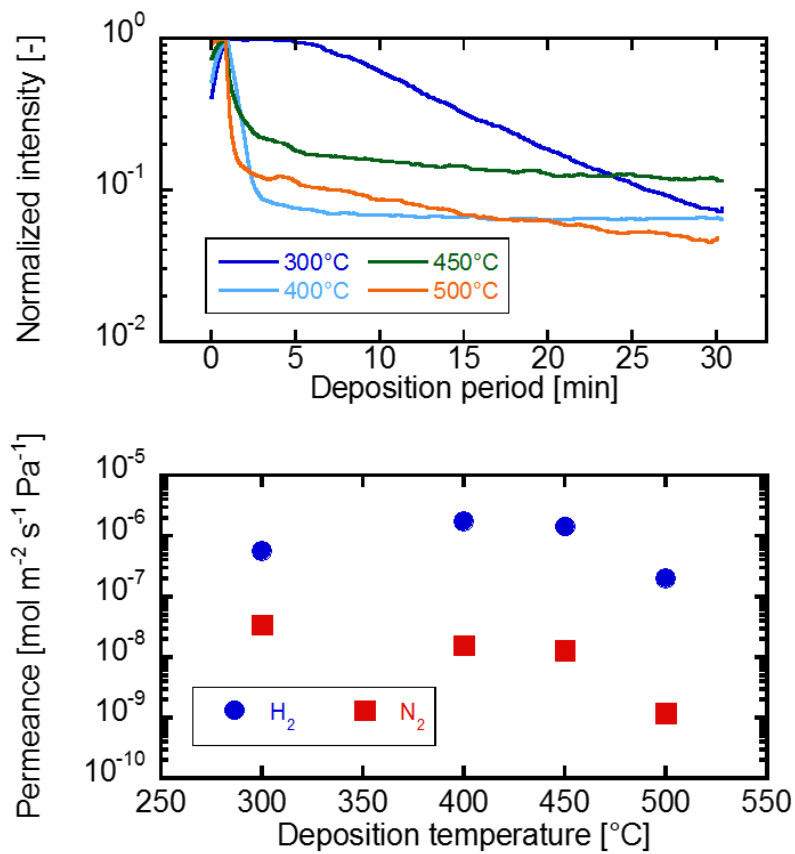


Fig. 4-10 HTMOS 蒸着におけるキャリアガス拡散量の変化と得られた膜のガス透過率

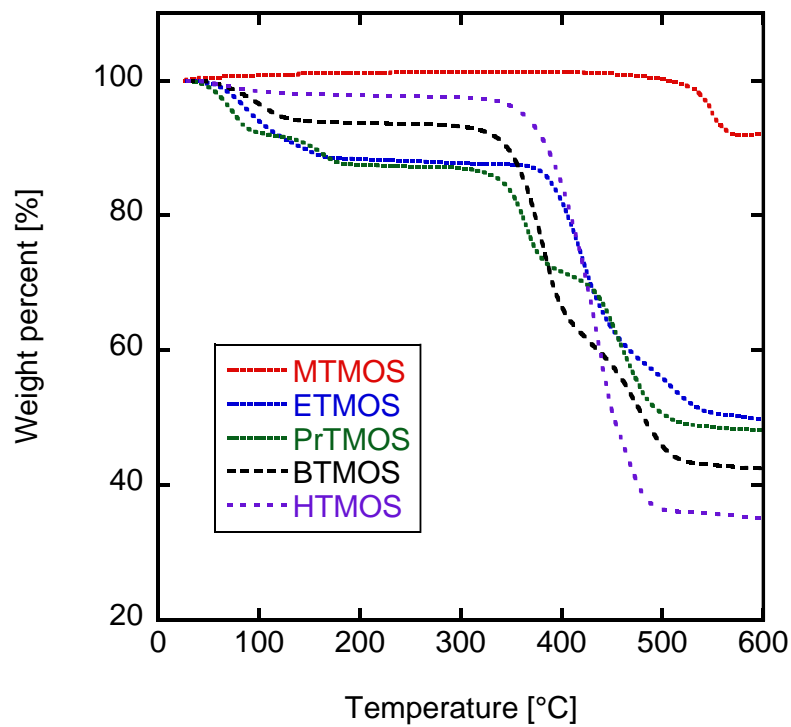


Fig. 4-11 シリカ前駆体加水分解粉末熱重量測定 (N<sub>2</sub> 流量 50 mL min<sup>-1</sup>, 昇温速度: 3°C min<sup>-1</sup>)

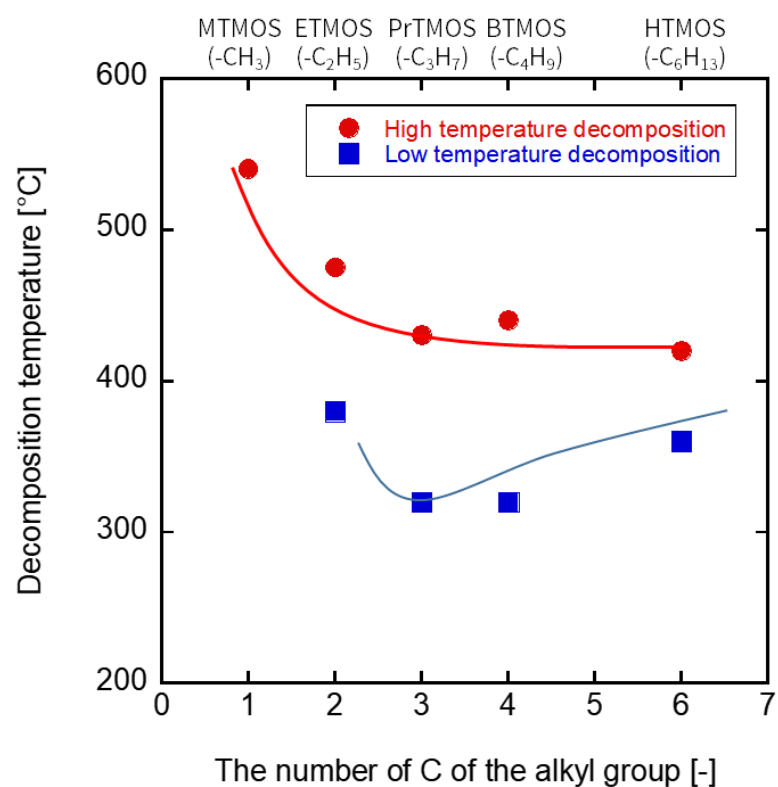


Fig. 4-12 置換基長さと重量減少温度の関係

Table 4-1 前駆体有機置換基部分の結合エネルギー

前駆体	Calculated binding energy [kJ mol <sup>-1</sup> ]					
	Si-C(1)	C(1)-C(2)	C(2)-C(3)	C(3)-C(4)	C(4)-C(5)	C(5)-C(6)
MTMOS	498.36	-	-	-	-	-
ETMOS	473.96	548.47	-	-	-	-
PrTMOS	476.02	527.13	537.58	-	-	-
BTMOS	474.67	528.05	514.80	550.72	-	-
HTMOS	472.67	526.55	514.23	529.20	528.56	552.12

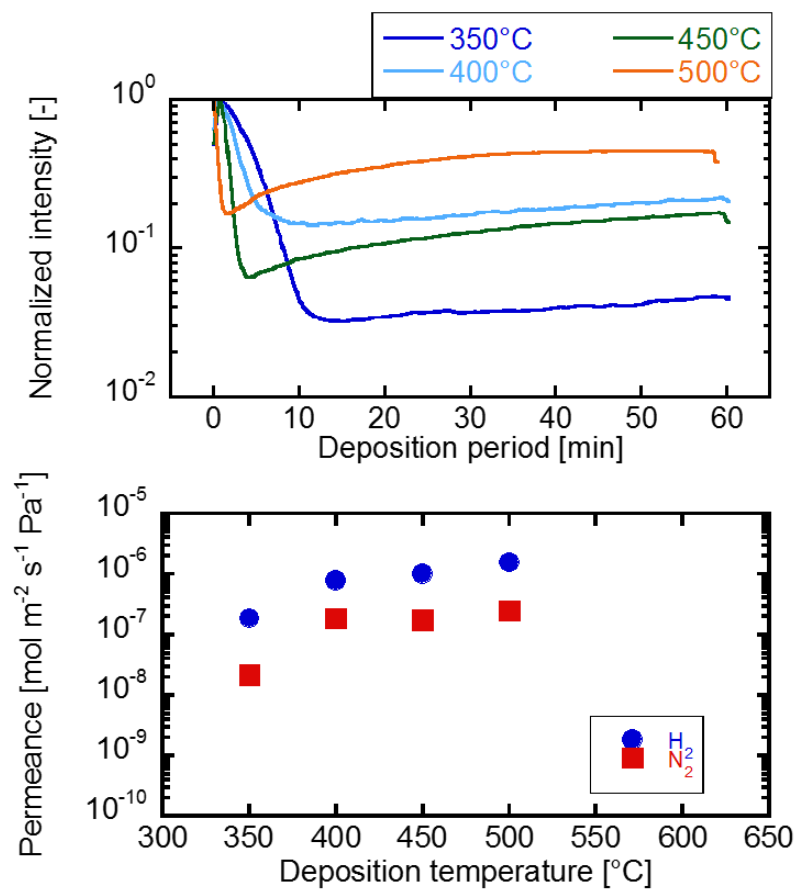


Fig. 4-13 APrTMOS 蒸着におけるキャリアガス拡散量の変化と得られた膜のガス透過率

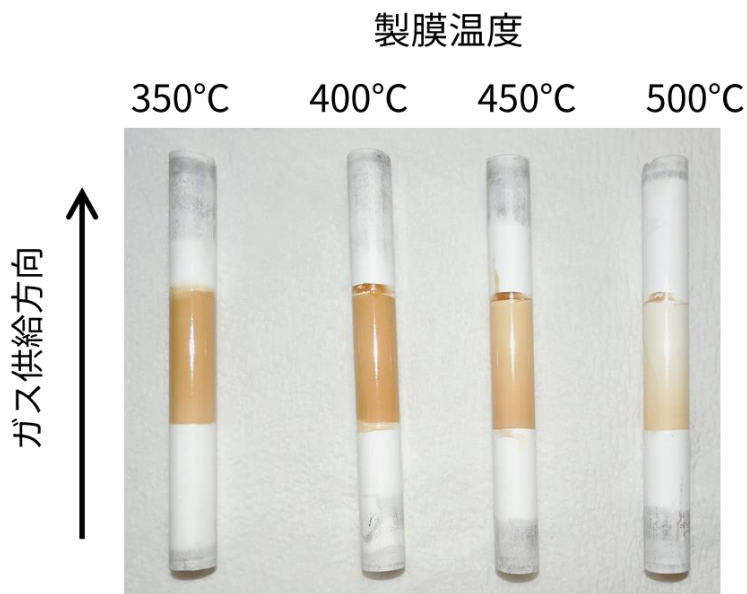


Fig. 4-14 APrTMOS 蒸着製膜温度と膜の見た目

### 4.3 速度論的評価と蒸着反応の活性化エネルギー

#### 4.3.1 前駆体濃度と製膜速度

供給するシリカ前駆体濃度の影響を調査した。Fig. 4-15 に 400°C にて BTMOS, Fig. 4-16 に 450°C にて HTMOS をそれぞれバブラー温度を変えて蒸着を行った際の、キャリアガスの拡散量の変化を示す。キャリアガスには窒素を使用した。どちらも前駆体濃度を増加させると、キャリアガス拡散量の低下速度が上昇した。検出量が最大値の半分の値となる時間を半減時間と定めるとき、BTMOS の製膜では、前駆体濃度が最も低いデータを基準として、前駆体濃度が 0.26, 0.72, 1.1 mol m<sup>-3</sup> となると、検出量半減時間は 1054, 523, 335 s となった。前駆体濃度が 2.7 倍となると半減時間は 1/2 倍、4.2 倍となると 1/3.2 倍となっており、製膜速度は濃度変化に対して 0.75 倍で変化していた。また、HTMOS 蒸着でも 0.25 mol m<sup>-3</sup> で供給した際は検出量が半分に低下する時間が 130 s であったが、0.50, 1.0 mol m<sup>-3</sup> で供給したとき、63, 33 s へと変化しており、前駆体濃度が 2, 4 倍になると、半減時間がおおむね 1/2, 1/4 倍へと変化していた。製膜温度によって反応経路が変わっている可能性があるが、見かけの蒸着速度は、前駆体濃度に対して、0.75–1 次反応的に進行が起きていると考えられる。

#### 4.3.2 見かけの蒸着反応の活性化エネルギー

Fig. 4-17 に 6 種類の前駆体 TMOS, ETMOS, BTMOS, HTMOS, APrTMOS, TEOS の蒸着における製膜初期のキャリアガス検出量の経時変化をまとめる。蒸着初期段階でのキャリアガス検出量は、いずれも指数関数的に減少した。蒸着初期過程の変化を指数関数でフィッティングし、指数項と前駆体供給濃度をもとに、見かけの蒸着速度定数を算出した。Fig. 4-18 に見かけの製膜速度定数のアレニウスプロットを示す。この傾きとなる見かけの蒸着反応の活性化エネルギーは、Table 4-2 にまとめる。値は前駆体構造中のアルコキシ基部分で変化した。TMOS で 44.3 kJ mol<sup>-1</sup> を示し、他の前駆体と比べると最も小さい値であった。有機置換基を含む ETMOS, BTMOS, HTMOS は 46–53 kJ mol<sup>-1</sup> を示したが、TEOS 蒸着は、71 kJ mol<sup>-1</sup> を示した。TEOS が他のシリカ源と比べて高いことおよび、Fig. 4-5 に示されるように TMOS 蒸着ではメトキシ基の分解の検出が起っていた結果より、前駆体の反応性には構造中のアルコキシ基が影響を及ぼしている可能性が高い。また、APrTMOS は、60.7 kJ mol<sup>-1</sup> を示したが、途中の上昇過程より置換基の分解が競合していたため、速度が遅く評価された可能性が考えられる。

既往のシリカの蒸着検討では、TEOS を用いて堆積するシリカ層の厚みから、見かけの活性化エネルギーが算出される。報告では、TEOS/O<sub>2</sub> 系にて 350°C–500°C 範囲での大気圧 CVD にて、見かけの活性化エネルギーは 11.8 kcal mol<sup>-1</sup> (= 49.37 kJ mol<sup>-1</sup>) がある [4]。本検討では、キャリアガス拡散による間接的な評価をしており、反応種同士が細孔内を対向拡散しているため、差異が現れていると考えられる。また、既往のメトキシシラン系の前駆体蒸着に関する報告は、調査した限り見受けられなかった。本実験検討より、メトキシ基を持つ前駆体はエトキシ基を持つ前駆体よりも相対的に反応しやすいことが明らかとなった。

前駆体のアルコキシ基の違いで反応性が変わる結果から、結合の安定性が反応性に寄与すると考えた。計算化学の観点から、前駆体構造の反応の妥当性を評価した。Table 4-3 に量子化学計算にて算出されたアルコキシ基部分の結合エネルギーをまとめる。Si–O 結合は、前駆体構造でほとんど変わらず 530 kJ mol<sup>-1</sup> を示した。O–R 結合にあたる O–CH<sub>3</sub> でおおよそ 490 kJ mol<sup>-1</sup>, O–C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> で 460 kJ mol<sup>-1</sup> を示した。結合エネルギーの大きさより O–R 結合の分解が起こりやすいと考えられるが、実験的に得られた見かけの活性化エネルギーとは相反する。蒸着反応では、前駆体の分解だけではなく、酸化剤と複合し、中間体の形成が起こるなど、複雑な素反応が起きている可能性があり、前駆体の構造のみでは評価しきれな

いと考えられる。

以上まとめとして、対向拡散 CVD での製膜速度評価をキャリアガス拡散量から見積もった。シリカ前駆体の濃度依存性と製膜速度を調査したところ、反応は 0.75-1 次反応的な進行が確認された。各種前駆体構造の反応温度とキャリアガス拡散量の減少速度から、反応種の見かけの活性化エネルギーを算出したところ、前駆体のアルコキシ基が反応速度に影響を及ぼしていることが明らかとなった。メトキシ基を持つ前駆体は  $45\text{--}52\text{ kJ mol}^{-1}$ 、エトキシ基を持つ前駆体は  $71\text{ kJ mol}^{-1}$  を示した。本検討より、メトキシ基を持つ前駆体はエトキシ基を持つ前駆体よりも相対的に反応しやすいことが明らかとなった。

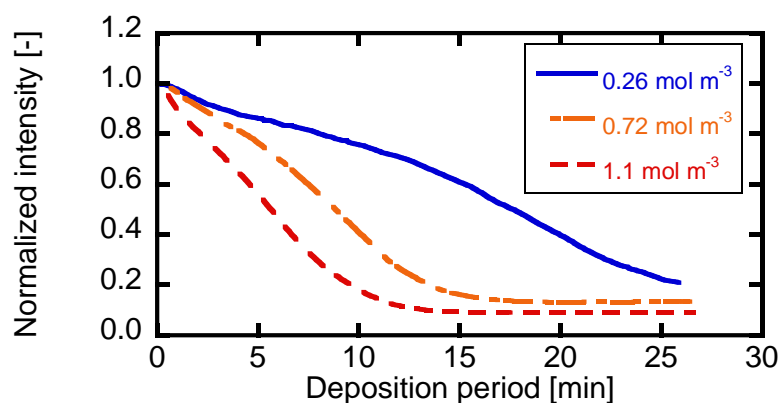


Fig. 4-15 BTMOS 400°C 蒸着における前駆体濃度とキャリアガス検出量の経時変化

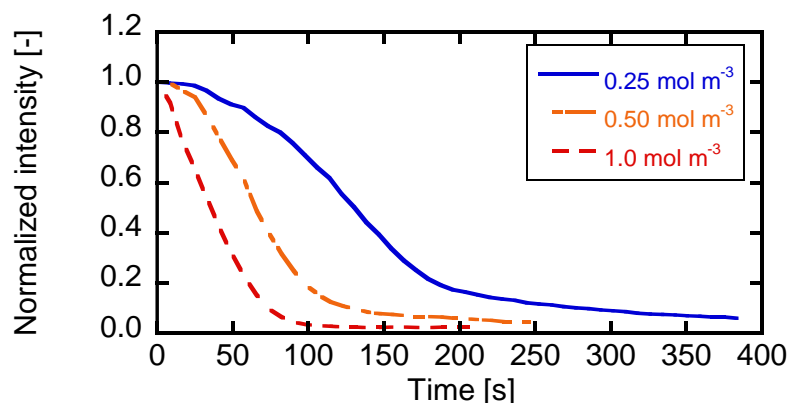


Fig. 4-16 HTMOS 450°C 蒸着における前駆体濃度とキャリアガス検出量の経時変化



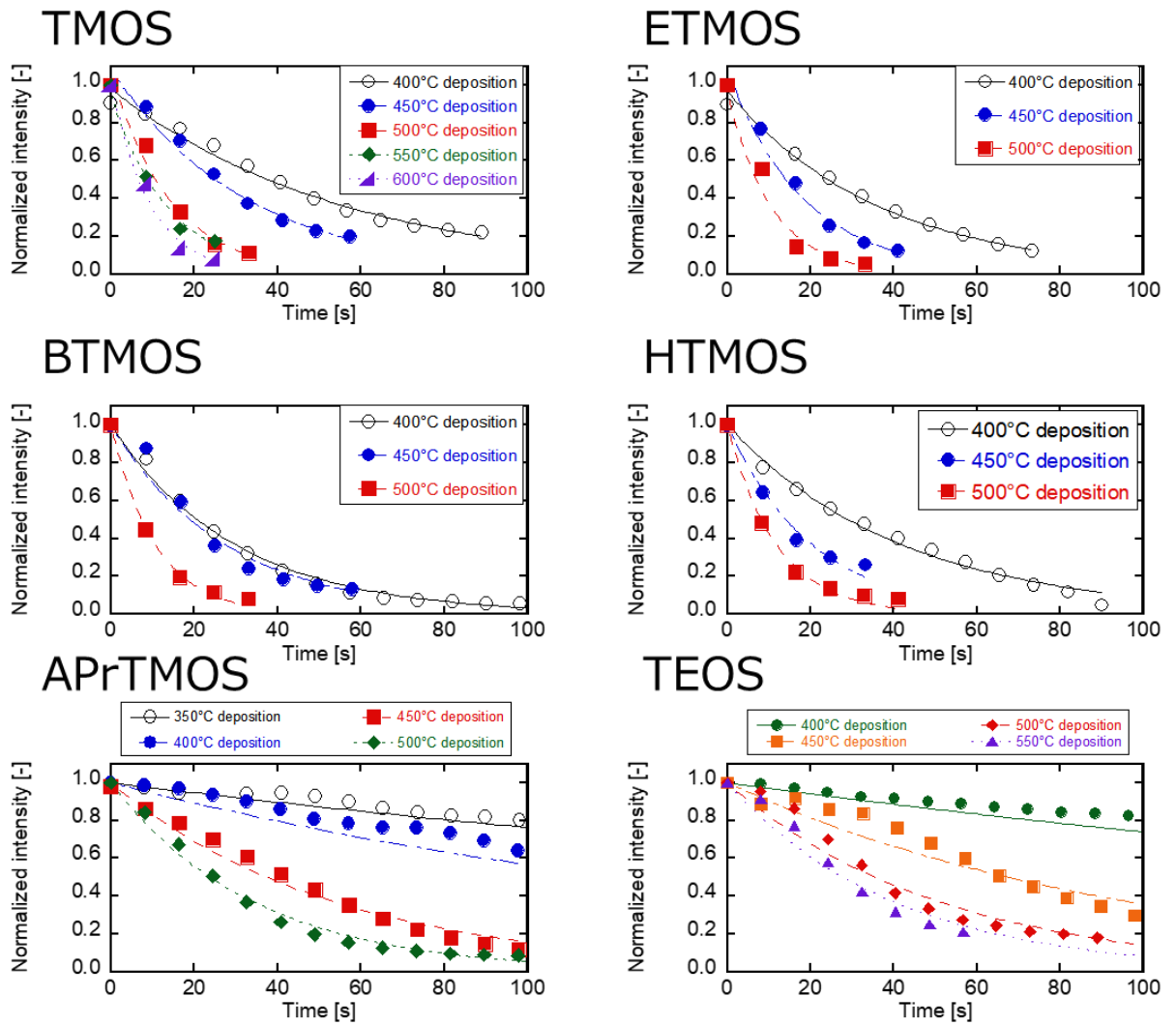


Fig. 4-17 蒸着初期におけるキャリアガス拡散量の経時変化

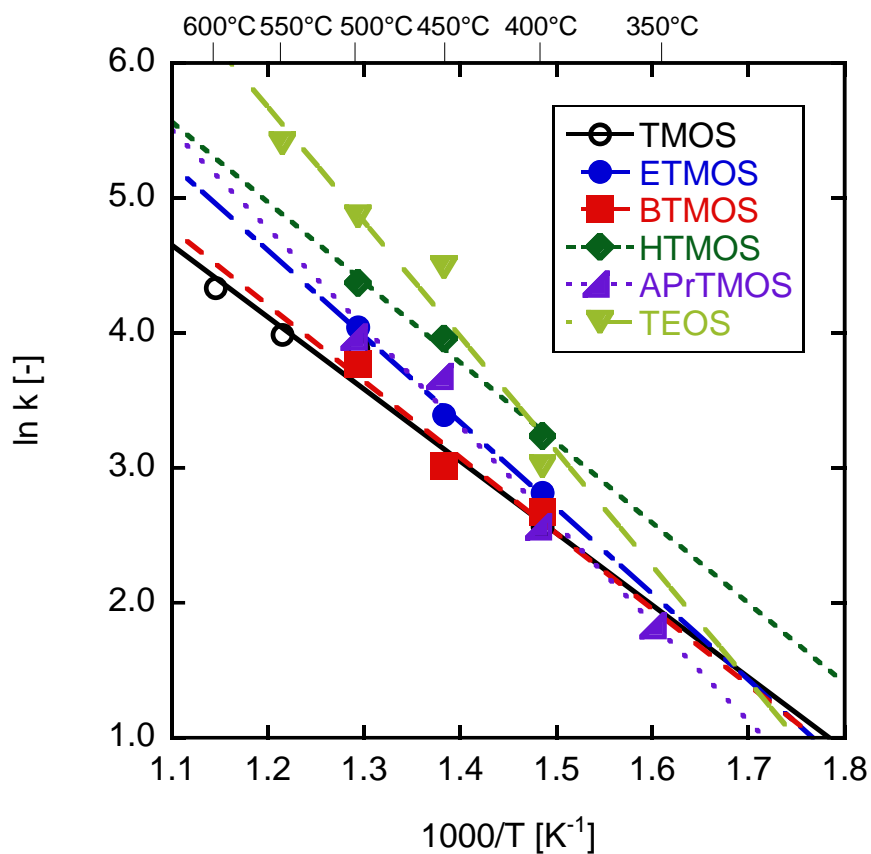


Fig. 4-18 見かけの製膜速度のアレニウスプロット

Table 4-2 前駆体と蒸着反応の見かけの活性化エネルギー

シリカ源	蒸着の見かけの活性化エネルギー [kJ mol <sup>-1</sup> ]
TMOS	44.3
ETMOS	52.8
BTMOS	46.7
HTMOS	49.4
APrTMOS	60.7
TEOS	71.0

Table 4-3 前駆体アルコキシ基部分の結合エネルギー

前駆体	Calculated binding energy [kJ mol <sup>-1</sup> ]	
	Si-O	O-CH <sub>3</sub> or O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
TMOS	533.26	485.88
MTMOS	532.04	495.61
ETMOS	528.67	491.06
PrTMOS	529.11	490.64
BTMOS	529.33	490.34
HTMOS	528.67	490.04
TEOS	525.38	469.69

#### 4.4 複数成分をキャリアガスとする蒸着時の拡散挙動評価

##### 4.4.1 酸素系高温蒸着

次に、CVD シリカ膜のガス分離性能の発現過程を調査するために、 $H_2/N_2$  混合ガスを用いて TMOS 蒸着検討を行った。Fig. 4-19 に TMOS を  $550^\circ C$  で 60 min 間蒸着させた際のキャリアガス拡散量と、各製膜時間での得られた膜のガス透過性能を示す。水素の親ピークは  $m/z = 2$ 、窒素の親ピークは  $m/z = 28$  である。蒸着中のキャリアガスの検出では、製膜開始直後に最大値を取り、その後拡散量の減少が起こった。分子径の小さい水素はわずかに減少が起こったが、窒素は最大値から 1/100 まで低下し、検出量に差が現れた。3 min の蒸着で拡散量に差が見られ、両者のガスの検出は安定化した。60 min の蒸着後には  $H_2/N_2$  ガス透過率比 82 を示す膜が得られた。結果をもとに、製膜時間を 3, 15, 30 min で別の支持体を使用して TMOS 蒸着を行ったところ、いずれの膜もガス分離性能を示した。 $H_2/N_2$  ガス透過率比は 33, 229, 54 であった。異なる支持体に蒸着を行ったので、その個体差により分離性能はばらついてしまったが、製膜が進むにつれて、水素ガス検出量がわずかに低下する挙動と水素と窒素検出量の差の発現から、ガス分離性能が分析からも明らかとなった。通常、CVD での反応助剤には酸素を使用し、酸化雰囲気での蒸着を行うため、還元性ガスである水素を混ぜた蒸着は望ましくないが、選択性の発現過程の評価を目的として、有用であると考えられる。例えば、キャリアガス中に分離対象となる標識分子を混ぜて、拡散量の評価ができれば、目的成分の分離性能を製膜中に調査ができると考えられる。

##### 4.4.2 オゾン系での蒸着検討

CVD シリカ膜は、前駆体に含まれる有機置換基長さが、膜の細孔径に影響を及ぼしているとされるが、ここまで作製した膜のほとんどが、 $H_2/N_2$  ガス透過率比が高く  $N_2/SF_6$  ガス透過率が Knudsen 比を示しており、細孔径制御がなされていない。4.1 節でも述べたように、 $400^\circ C$  以上の製膜では、反応前の置換基の分解が考えられた。そこで、有機置換基が残存し得るとされるオゾン雰囲気での製膜検討を行った。Fig. 4-20 にシリカ前駆体に APrTMOS を使用し  $270^\circ C$  にて蒸着を行った際のキャリアガスの拡散量の変化と得られた膜のガス透過性能をまとめる。キャリアガスには窒素、プロピレン混合ガスを使用した。それぞれの親ピークは  $m/z = 28, 41$  であり、形成するフラグメントも含めて重複しないマスピークを示す。ガスの検出では、蒸着開始直後に窒素、プロピレンの二成分が共に最大値を取り、15 min にかけて拡散量の低下が起こった。分子径が大きいプロピレンでは一度の減少が起こった後、安定した値を取ったが、窒素検出量は減少後に再度増加して安定していく挙動を示した。180 min 蒸着後のガス透過性能は、 $N_2/C_3H_6$  ガス透過率比 16 であった。従来の CVD シリカ膜は、水素選択透過性を示すため、分子径が 0.364 nm である窒素と 0.468 nm であるプロピレンのガス分離性能を示さないはずである。 $270^\circ C$  での蒸着では  $N_2/C_3H_6$  の Knudsen 比 = 1.2 を大幅に超えたため、膜の細孔径が純粋なシリカ膜と比べて変化しているといえる。別の支持体を使用して蒸着時間を 10–120 min の範囲で検討したところ、透過率は成分の分析での検出と対応しており、一度 20 min の蒸着で  $N_2$  ガス透過率が  $2.0 \times 10^{-9} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  へと低下が起こった後、60 min の蒸着で  $1.7 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  へと増加が起こっていた。ガスの分離性能も、窒素検出量の上昇が起こった 60 min 以降で発現しており、120 min の蒸着にて  $N_2/C_3H_6$  ガス透過率比最大 16.6 を示した。製膜途中の窒素ガスの検出量の上昇は、一度ガス透過率の低下後に起こっているため、シリカ蒸着によるの閉塞後に膜中に導入された置換基部分の分解によるものであると可能性が考えられた。また、得られる膜の NKP 細孔径は、0.47 nm であり水素分離性能のみならず、炭化水素ガス分離性能を示した。置換基を導入したシリカ前駆体による膜細孔径の制御が行われたといえる。

キャリアガス濃度が及ぼす膜性能の影響を調査した。Fig. 4-21 に 120 min にて APrTMOS を 270°C にて蒸着して得られた膜の単成分ガス透過性能と分子径の関係を示す。キャリアガスには窒素/プロピレン混合ガスを使用し、プロピレン濃度を 0–50 vol% の範囲で検討した。ガス透過性能に H<sub>2</sub> ガス透過率、分離性能に H<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> 比をみると、プロピレン濃度 0, 10, 30, 50 vol% にて H<sub>2</sub> ガス透過率  $9.6 \times 10^{-7}$ ,  $7.1 \times 10^{-7}$ ,  $6.3 \times 10^{-7}$ ,  $5.7 \times 10^{-7}$  mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> Pa<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> ガス透過率比 6600, 5700, 1100, 1800 を示した。いずれの膜も H<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> ガス透過率比 1000 以上の高分離性能の膜が得られたが、プロピレン濃度の上昇により H<sub>2</sub> ガス透過率の低下と分離性能の低下が起こった。プロピレンなどの不活性ガス以外の成分は、蒸着反応に関わる可能性も考えられるため、標識分子として微量の使用が望ましいと考えられる。

CVD シリカ膜が細孔径制御される製膜温度域について調査した。Fig. 4-22 に製膜温度ごとにプロットを変えて、膜の H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ガス透過率比と H<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> ガス透過率比の関係をまとめる。シリカ膜は通常 H<sub>2</sub> 選択透過性を示すため、N<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> 分離性能は示さず Knudsen 比となる。グラフの直線部分が N<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> ガス透過率比 2.2 にあたる線であり、この線より上にあるデータ程 N<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> ガス分離性能を示し、膜の細孔径に変化があるといえる。特に、製膜温度が 200°C 台の膜が N<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> ガス分離性能を示していることが確認された。200°C 台の製膜ではオゾンを経験した膜を反応助剤として使用しており、既往の報告にもあるように、置換基が熱で分解する温度域ではないため、適度に置換基を残存させる雰囲気であり[5]、製膜が細孔径制御に有効であると考えられた。

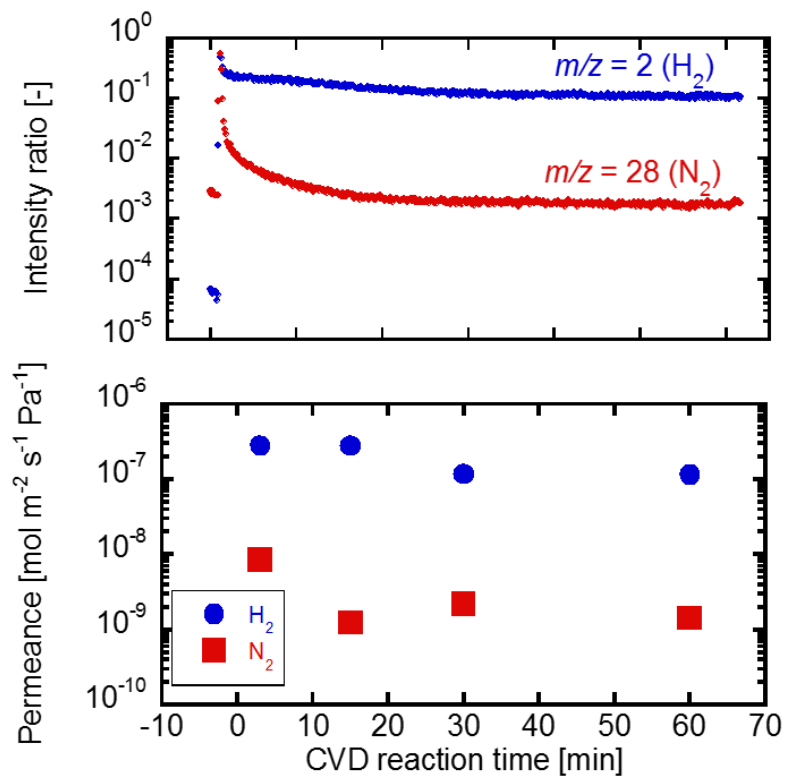


Fig. 4-19 キャリアガス拡散量の経時変化と膜のガス透過性能 (TMOS 550°C 蒸着)

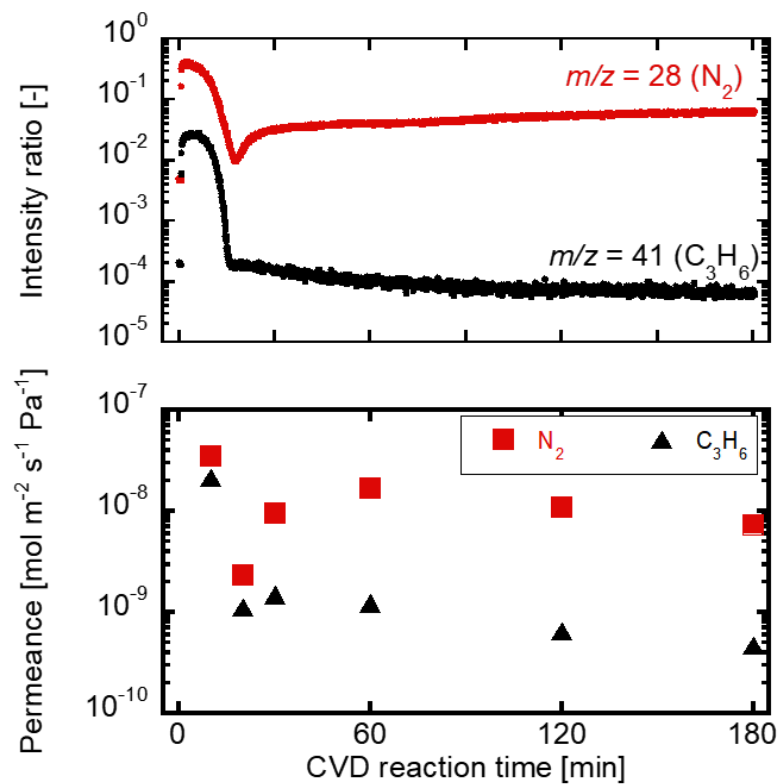


Fig. 4-20 キャリアガス拡散量の経時変化と膜のガス透過性能 (APrTMOS 270°C 蒸着)

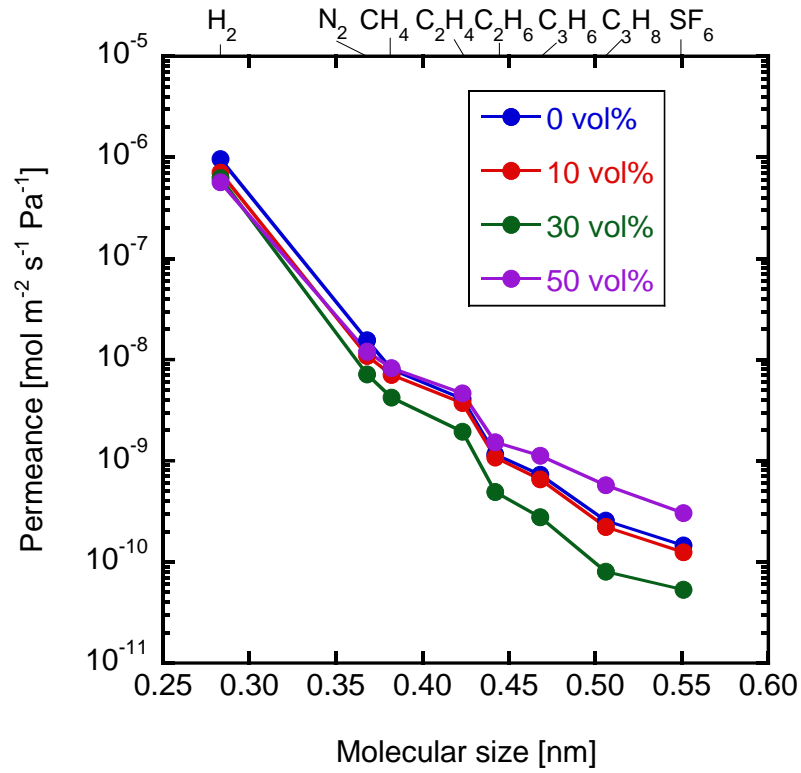


Fig. 4-21 キャリアガス中のプロピレン濃度と蒸着後の膜の単成分ガス透過性能 (APrTMOs 270°C, 120 min 蒸着)

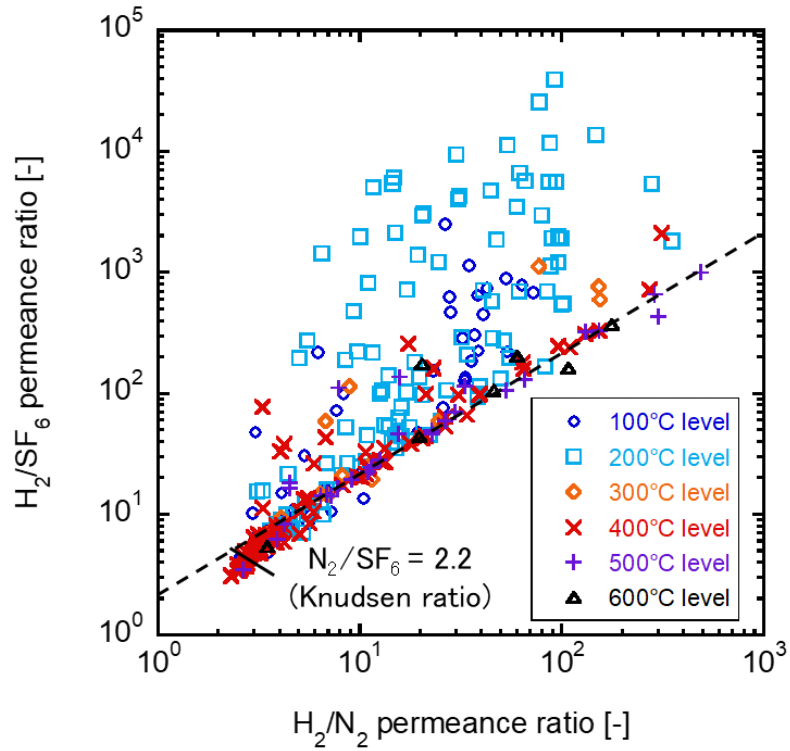


Fig. 4-22 製膜温度が及ぼす膜の  $H_2/N_2$ ,  $N_2/SF_6$  ガス透過率比の関係

#### 4.5 オゾン系での前駆体構造と膜特性

既往のシリカ前駆体が及ぼす膜性能への影響[6]は、製膜条件が最適化された膜同士で細孔径制御状況を比較しており、前駆体供給濃度が統一されていなかった。ここでは、オゾンを雰囲気での有機置換基を含むシリカ前駆体の蒸着検討を行い、膜の透過性と細孔径制御過程を調査した。前駆体には TMOS, MTMOS, ETMOS, BTMOS, HTMOS, APrTMOS, 3,3,3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン (TFPrTMOS) いずれかを使用し前駆体供給濃度を  $1.0 \text{ mol m}^{-3}$  と定めて  $250^\circ\text{C}$  での蒸着検討を行った。キャリアガスには分子径が異なるヘリウム (0.255 nm), アルゴン (0.34 nm), 六フッ化硫黄 (0.55 nm) の混合ガスを使用した。それぞれガスの親ピークは  $m/z = 4, 40, 127$  であり、フラグメントを含めて成分のマスピークは重複しない。

Fig. 4-23 に前駆体に TMOS, MTMOS, BTMOS, HTMOS を蒸着して製膜を行った際の、キャリアガスの検出挙動を示す。いずれの製膜でも検出量は、ヘリウム、アルゴン、六フッ化硫黄の順に小さくなった。キャリアガスの分子径はヘリウム、アルゴン、六フッ化硫黄の順に増加するため、大きさが大きい分子ほど拡散が抑制されているといえる。TMOS 蒸着では、反応開始後に、アルゴンや六フッ化硫黄が大幅に減少した。シリカの蒸着により中間層の細孔が閉塞し、ヘリウムとアルゴン分子径の間に相当する細孔の形成が考えられた。六フッ化硫黄検出の値の振れ幅が大きい、測定限界に近かったためであると考えられる。有機置換基を含む MTMOS, BTMOS の蒸着では、分子径が 2 番目のアルゴンの挙動が TMOS の蒸着とは異なった。MTMOS の蒸着では 20 min にかけてアルゴンと六フッ化硫黄の検出量が低下したが、アルゴンの検出量は下がりきらずアルゴンと六フッ化硫黄検出量に差が現れた。その後 20–90 min にかけてアルゴンが徐々に減少した。BTMOS の蒸着でも同様、アルゴン、六フッ化硫黄検出量の低下が起こった後、アルゴンは一時的に減少が止まり、その後徐々に減少していく挙動が確認できる。HTMOS の蒸着では、ヘリウムやアルゴンの検出量が低下したのち、蒸着開始から 40 min で再度検出量の上昇が起こった。HTMOS の挙動は先ほどの APrTMOS と同様膜中の置換基の分解による細孔径の拡大であると考えられる。Fig. 4-24 に各種前駆体によるシリカ膜の形成過程のイメージ図をまとめる。蒸着初期段階は、細孔が大きく前駆体と反応助剤の拡散が起こりやすいため、反応によりシリカの蒸着が進行する。そして、中間層細孔が埋まり、アルゴンや六フッ化硫黄の検出量の低下が起こったとみられる。TMOS のようなアルコキシシランの蒸着の場合はシリカの蒸着によって反応が自動停止するが、前駆体中に有機置換基が含まれる場合、膜中に置換基の導入が起こる。置換基が短い MTMOS や BTMOS は分子量が小さいため、六フッ化硫黄拡散量が減少後でも前駆体は、細孔内の拡散が継続したため、蒸着が進行することで、アルゴン拡散量が徐々に減少したと考えられた。一方 HTMOS のような分子量が大きい前駆体の場合、細孔の閉塞によって拡散と蒸着反応が抑制され、膜に導入された置換基が優先して分解することで、細孔径が徐々に拡大したと考えられる。細孔径制御では、前駆体の拡散と膜中の置換基の分解が競合しており、両者の制御が重要であるといえる。

得られた膜のガス単成分透過性能を Fig. 4-25 に示す。透過試験は、分子径が異なる 10 種類のガスを使用し、ガス透過率の差から膜の細孔の形成状況を評価した。TMOS 蒸着膜は、水素からメタンにかけてガス透過率の大幅な減少が確認できる。分子径が 0.29 nm である  $\text{H}_2$  のガス透過率が  $3.1 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  を示し、分子径が 0.38 nm である  $\text{CH}_4$  ガス透過率が  $2.1 \times 10^{-10} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  でおよそ 1000 倍以上透過速度に差があり、膜の細孔は、この範囲に大きく分布している。一般的なシリカ膜の細孔径は 0.3 nm とされるため、妥当な結果が得られているといえる。また分子径が最も大きい  $\text{SF}_6$  ガス透過率は、膜欠陥の少なさを示し、緻密な膜が製膜された目安である。TMOS 蒸着膜は  $\text{SF}_6$  ガス透過率  $5.7 \times 10^{-11} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  と非常に低いガス透過率を示した。対して、前駆体に有機置換基含まれると、分離性能を示



す範囲が増加する傾向が確認された。ここでは、無機ガス成分の  $\text{H}_2/\text{N}_2$  と  $\text{N}_2/\text{SF}_6$  のガス透過率比に着目する。窒素、六フッ化硫黄の分子径はそれぞれ 0.36, 0.55 nm であり、シリカ由来の細孔では本来選択性を示さないはずである。MTMOS 蒸着膜は置換基の長さが短く、細孔径制御の影響は強く見られなかった。MTMOS 蒸着膜は  $\text{H}_2$  ガス透過率  $1.2 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ ,  $\text{H}_2/\text{SF}_6$  ガス透過率比 1833 を示した。また、膜は  $\text{H}_2/\text{N}_2$  ガス透過率比が 351 を示し、 $\text{N}_2/\text{SF}_6$  ガス透過率比は 5.2 であり、水素選択透過性を示した。ETMOS 蒸着膜は  $\text{H}_2$  ガス透過率  $9.1 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ ,  $\text{H}_2/\text{SF}_6$  ガス透過率比 13782 と非常に高いガス透過率比を示した。膜の  $\text{H}_2/\text{N}_2$  ガス透過率比は 147 であったが、 $\text{N}_2/\text{SF}_6$  ガス透過率比は 93.1 で、細孔分布の変化が見られる。BTMOS 蒸着膜は、 $\text{SF}_6$  のガス透過率が低下せず、他のシリカ前駆体由来ほど緻密な膜が得られなかった。HTMOS 蒸着膜は  $\text{H}_2/\text{N}_2$  ガス透過率比 5,  $\text{N}_2/\text{SF}_6$  ガス透過率比 50 であり、 $\text{H}_2/\text{N}_2$  ガス透過率比は、検討したシリカ前駆体の中で最も小さい値を示した。 $\text{SF}_6$  ガス透過率は  $1.2 \times 10^{-9} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  と比較的高かった。HTMOS 蒸着膜は透過する分子径の増加によって成分の透過率は減少したが、減少量はほかの膜と比較して小さく、六フッ化硫黄の分子径よりも大きい細孔が形成している可能性が考えられた。

Fig. 4-26 にアミノプロピル基を含む APrTMOS とトリフルオロプロピル基を含む TFPPrTMOS の蒸着後の透過分子径とガス透過率の関係を示す。どちらの膜も水素から六フッ化硫黄にかけてガス透過率が減少し、 $\text{H}_2/\text{SF}_6$  ガス透過率比 1930, 2140 と高選択性能を示す膜が得られた。APrTMOS 蒸着膜は  $\text{H}_2$  ガス透過率  $8.7 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  を示した。この膜の分離性能として、 $\text{H}_2/\text{N}_2$  ガス透過率比 89,  $\text{N}_2/\text{SF}_6$  ガス透過率比 22 を示した。一方、TFPPrTMOS 蒸着膜はほかの前駆体と比較して最も高い  $\text{H}_2$  ガス透過率  $2.1 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  を示した。また、ガス透過率比は  $\text{H}_2/\text{N}_2$  ガス透過率比よりも  $\text{N}_2/\text{SF}_6$  の方が高く 130 を示しており、純粋なシリカ膜よりも大きい細孔が形成している可能性が非常に高い。この 2 種の前駆体は置換基の見かけの大きさは BTMOS に近いが、置換基の分解温度が異なるため、膜特性が変化したと考えられる。

得られた膜の細孔径を Lee らが報告している Normalized Knudsen-based Permeance (NKP) 法[7]を用いて推定した。Fig. 4-27 にフィッティング曲線と Table 4-4 に前駆体に応じて得られた膜の NKP 細孔径をまとめる。TMOS 蒸着膜の細孔径は 0.39 nm であった。ガス透過率は水素からメタンにかけて透過率が減少していたが、フィッティングでは透過分子径が関わるため、やや大きい値が推定値となっている可能性がある。一方他の直鎖のアルキル基を持つ前駆体は、置換基をエチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基と大きくなるにしたがって 0.39, 0.42, 0.44, 0.59 nm へと拡大した。置換基長さが短いメチルやエチル基を含むシリカ前駆体では、TMOS 蒸着膜と比べるとほとんど変化が見られず、0.39 nm であったが、炭素数が 3 以上の前駆体では拡大している傾向が確認できた。そのほか APrTMOS, TFPPrTMOS 蒸着膜も細孔径は、拡大しており、0.43 nm, 0.61 nm をそれぞれ示した。こちらの細孔径は置換基長さに対応していなかった。置換基部分の分解特性が細孔径制御に効いている可能性が考えられる。

まとめとして、前駆体濃度を定めて製膜検討を行い、細孔径制御過程の調査を行った。製膜過程は、有機置換基の有無と置換基長さに応じて 3 つに分類できる。シリカの蒸着による中間層の閉塞の他、前駆体の拡散・蒸着と、膜中に導入される有機置換基の分解の優劣によって、徐々に細孔が閉塞する過程と置換基分解による細孔拡大過程が存在している。直鎖のアルキルの長さを変えた前駆体を使用して、同一条件で蒸着を行い、膜性能の比較をしたところ、置換基長さが増加するにしたがって、細孔径が変化し、0.39–0.59 nm の範囲で膜が得られた。一方、アミノ基やフッ素を含む前駆体を元にした膜は、その置換基長さと膜細孔径は対応しなかった。オゾン雰囲気での置換基の安定性もしくは反応性が、細孔径に影響を及ぼしていると考えられた。

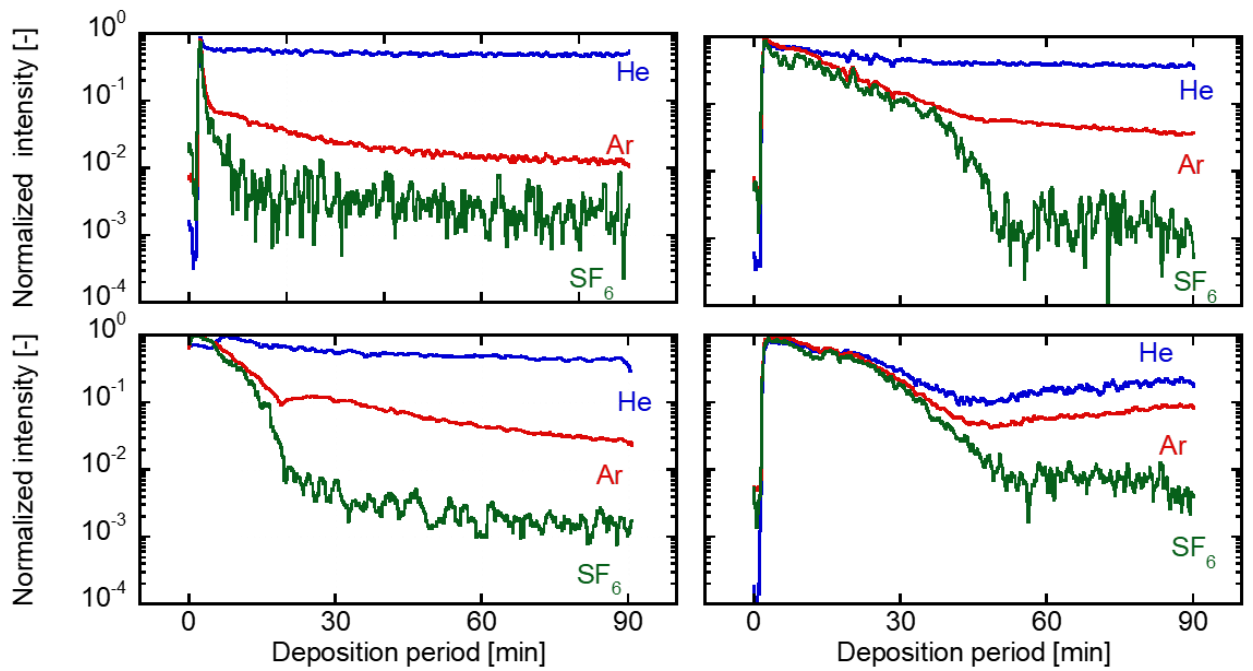


Fig. 4-23 各種前駆体を使用した 250°C での蒸着におけるバブリング成分の検出量の変化

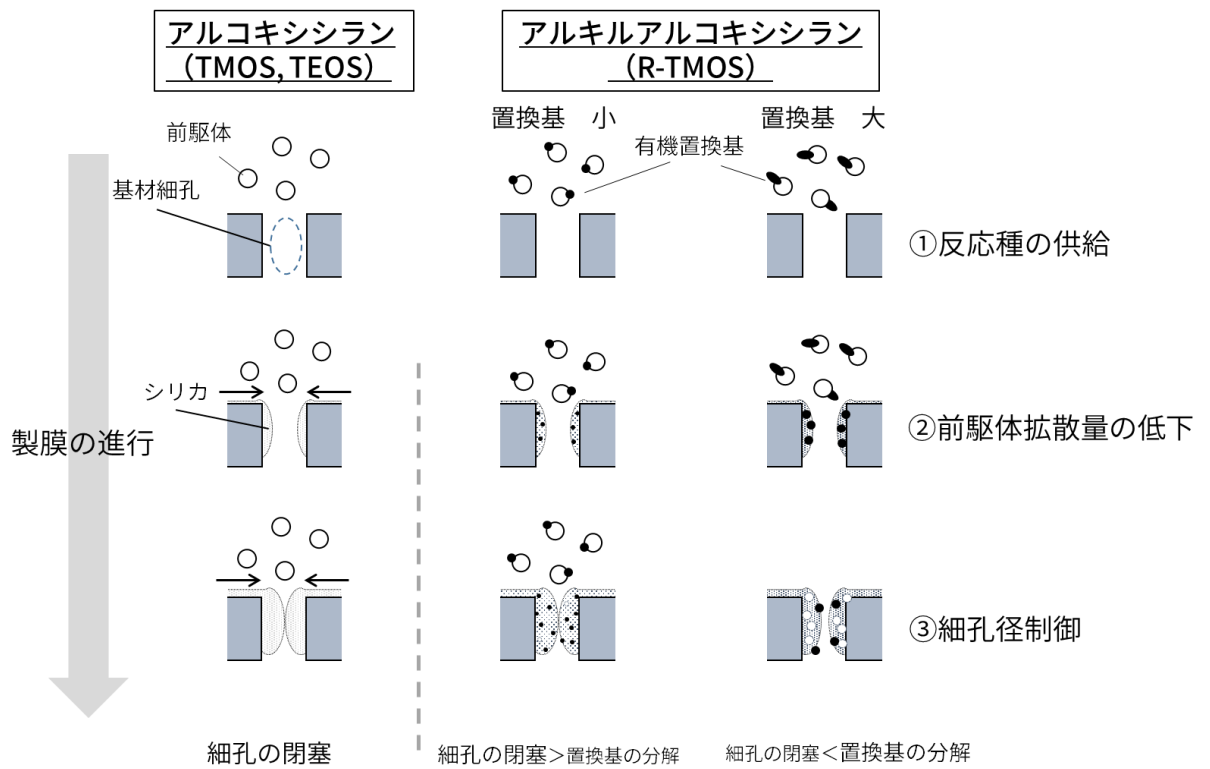


Fig 4-24 各種前駆体によるシリカ膜の形成過程のイメージ図

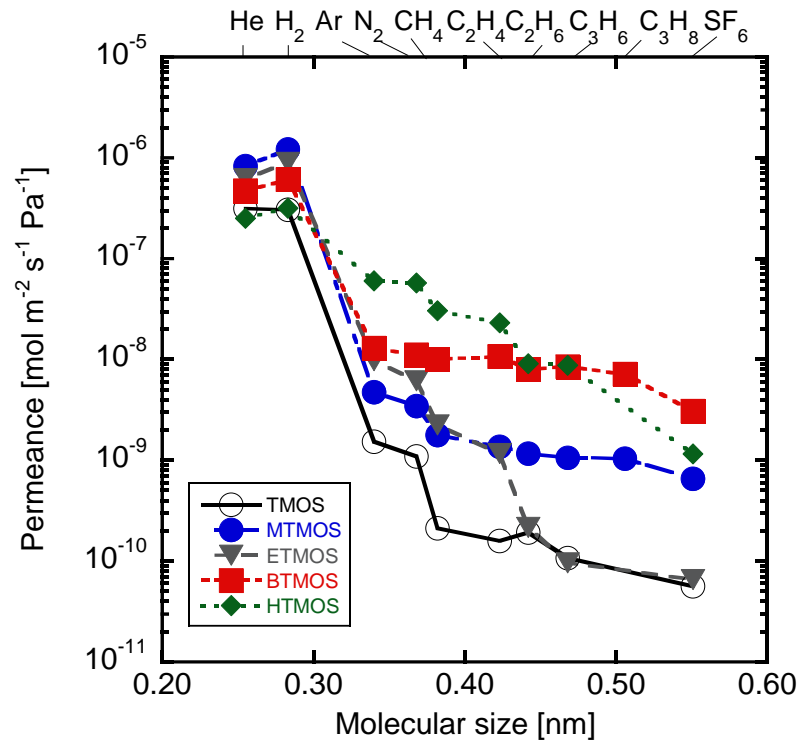


Fig. 4-25 アルキル系シリカ前駆体 250°C 蒸着後の膜の単成分ガス透過性能 (透過試験温度: 250°C)

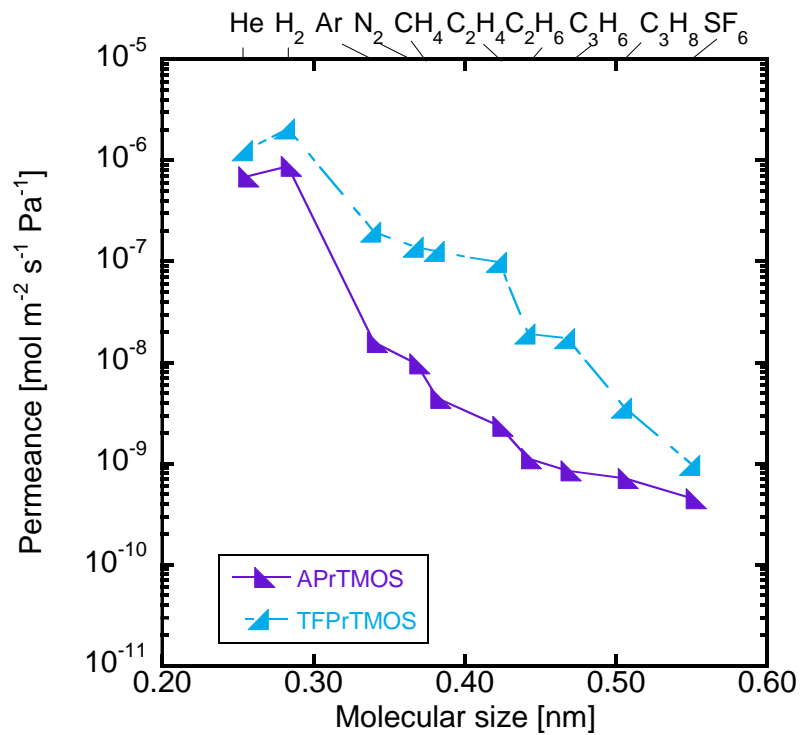


Fig. 4-26 250°C APrTMOS, TFPPrTMOS 蒸着膜の単成分ガス透過性能 (透過試験温度: 250°C)

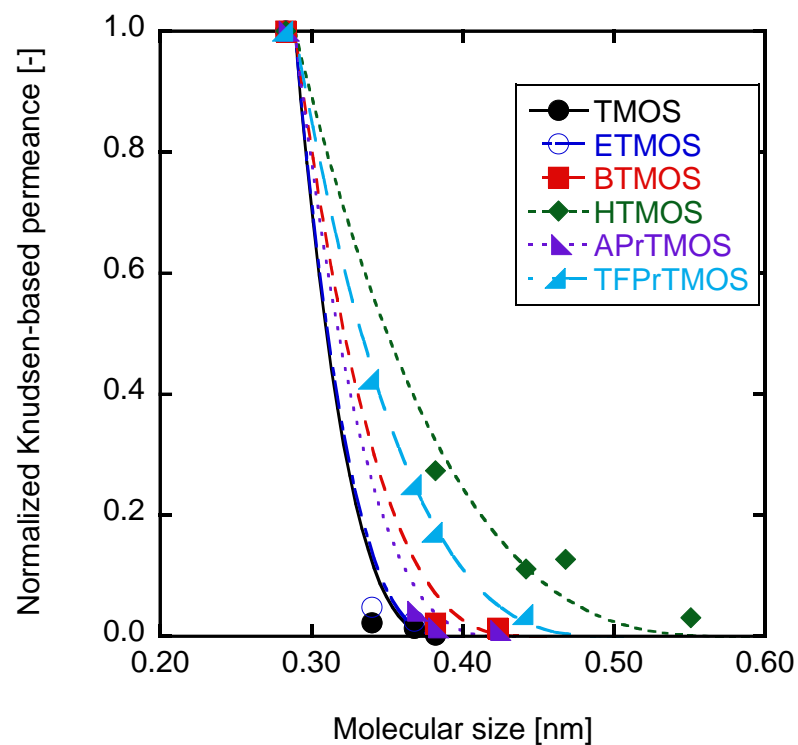


Fig. 4-27 250°C 蒸着膜のNKP フィッティング

Table 4-4 250°C 蒸着での前駆体と膜細孔径の関係

Precursor	Carbon number in alkyl chain	NKP pore size [nm]
TMOS	0	0.39
MTMOS	1	0.39
ETMOS	2	0.39
PrTMOS	3	0.42
BTMOS	4	0.44
HTMOS	6	0.59
-----		
APrTMOS	4	0.43
TFPrTMOS	3	0.61

#### 4.6 低温蒸着の検討

従来の熱 CVD による製膜温度帯は、シリカ前駆体の自己分解を利用した 600°C 以上の蒸着、反応助剤に酸素を利用する 450°C–600°C の蒸着、オゾンを利用する 250°C–360°C の蒸着の 3 つが挙げられる。ここでは、これら製膜温度よりも低い温度での製膜を試みた。以降 200°C 以下での蒸着を便宜上低温蒸着とする。CVD シリカ膜は、通常多孔質セラミック支持体上への製膜が行われるが、低温蒸着により耐熱性の乏しい素材への製膜が可能になると考えられる。また、膜の分離機構は分子の大小を利用した分子ふるい機構のほか、相互作用や吸着など物理的特性を生かした分離機構も存在する。APrTMOS や TFPrTMOS などを使用して、膜構造中に置換基をより多く導入できれば、機能的な膜が得られると考えられる。ここでは、特に 150°C でのシリカ膜の製膜検討を行った。

反応器前駆体を蒸気として供給するために、沸点が最も小さい MTMOS を前駆体を使用して低温での蒸着検討を行った。Fig. 4-28 に 15°C–250°C の範囲にて MTMOS を蒸着させた際の製膜時のキャリアガスの検出量を示す。キャリアガスにはヘリウム/アルゴン/六フッ化硫黄を使用した。製膜状況の評価のために分子径が最も大きい六フッ化硫黄の変化に着目している。250°C での製膜では、キャリアガスの拡散量が 17 min で六フッ化硫黄の検出量が初期値から 1%未満となり、シリカの蒸着による透過の抑制が確認できる。一方 150°C や 175°C での製膜では、六フッ化硫黄の検出量は非常に緩やかに減少が起こった。90 min の蒸着にて 150°C での製膜では 35%まで、175°C での製膜では、7%まで最大検出量の減少が確認できた。製膜温度の低下とともに蒸着反応速度が低下しているためであると考えられる。200°C 未満の低温での蒸着では製膜速度が遅いため長時間の蒸着により、シリカ膜の形成が期待できると考えられる。

低温蒸着での前駆体構造の影響を調査するため、TMOS, MTMOS, PrTMOS, HTMOS, DTMOS いずれかを使用して 150°C での製膜検討を行った。Fig. 4-29 に置換基のアルキル基長さに対する 150°C 蒸着後に得られた膜のガス透過性能を示す。TMOS, MTMOS では、製膜後に H<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> ガス分離性能をほとんど示さなかったが、PrTMOS 蒸着膜では H<sub>2</sub> ガス透過率  $5.7 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ , H<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> ガス透過率比 896 を示した。また HTMOS 蒸着膜は H<sub>2</sub> ガス透過率  $6.7 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ , H<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> ガス透過率比 630 を示し、DTMOS 蒸着膜は  $7.0 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ , H<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> ガス透過率比 2520 を示し、置換基長さが大きいシリカ源程反応が進んだ傾向がみられた。この理由として前駆体の分子量の増加により揮発性の低下が考えられる。製膜温度は 150°C であり、PrTMOS, HTMOS の沸点はそれぞれ 142, 202°C である。各前駆体の蒸気圧、界面張力は報告されていないため、Kelvin 凝縮が起こる細孔径を具体的に算出できないが、沸点が 168°C である TEOS の蒸気圧文献値[8]と一般的な物質の界面張力の範囲である 30–70 mN m と仮定すると、150°C では  $1.3\text{--}3.1 \times 10^{-7} \text{ m}$  未満の細孔で凝縮し得る。 $\gamma$ -アルミナ中間層の平均細孔径は 4–7 nm であることから、使用した前駆体は細孔内に凝縮した可能性が十分高いといえる。前駆体の凝縮によって、中間層表面近傍での反応種の濃度が確保されたため、通常の蒸気供給時より製膜が進行し、分離性能を示したと思われる。

前駆体の凝縮が起こっていると仮定すると、細孔内に保持された前駆体を、反応助剤で処理しても製膜ができると予測される。そこで、前駆体–反応助剤を交互に供給した製膜検討を行った。Fig. 4-30 交互に反応種を 30 min ごとに最大 3 サイクルまで供給した際に得られた膜のガス透過性能を示す。こちらの検討では TMOS, PrTMOS では製膜が全く進まずガス透過性能は基材とほとんど変わらなかったが、分子量の大きい HTMOS, DTMOS を使用すると、それぞれ H<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> ガス透過率比 790, 1140 を示す膜が得られた。先程と同様に分子量が大きい前駆体程製膜が進む傾向がみられた。PrTMOS では製膜が進まなかったが、製膜温度よりも PrTMOS の沸点の方が高いため、十分な量基材細孔に保持されなかったため

であると思われる。HTMOS を前駆体とした対向拡散 CVD シリカ膜と交互供給処理膜の比較を行った。Fig. 4-31 にガス透過率の関係を示す。膜の H<sub>2</sub> ガス透過性は交互供給処理膜の方が高く、N<sub>2</sub> ガス透過率が低下しており、対向拡散 CVD 処理よりも細孔径が小さい膜が得られていた。膜は最終的にオゾンによる処理が行われるため、置換基が分解し、純粋なシリカ膜に構造が近づいていると考えられる。

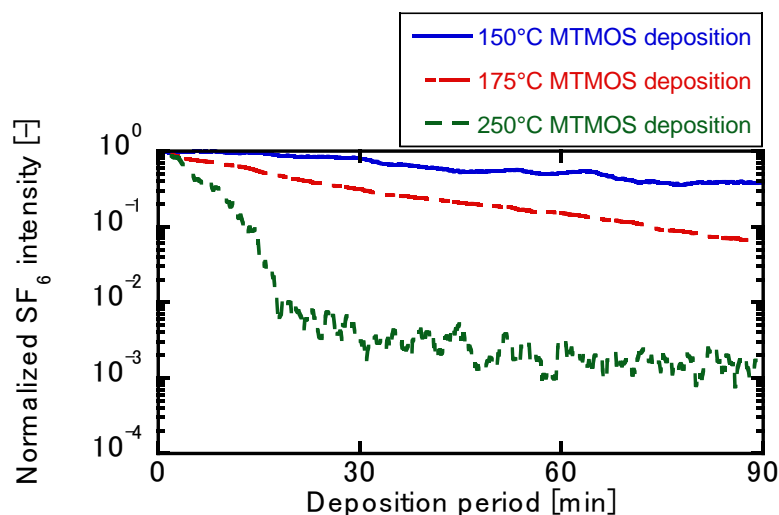


Fig. 4-28 MTMOS 蒸着における六フッ化硫黄拡散量の経時変化

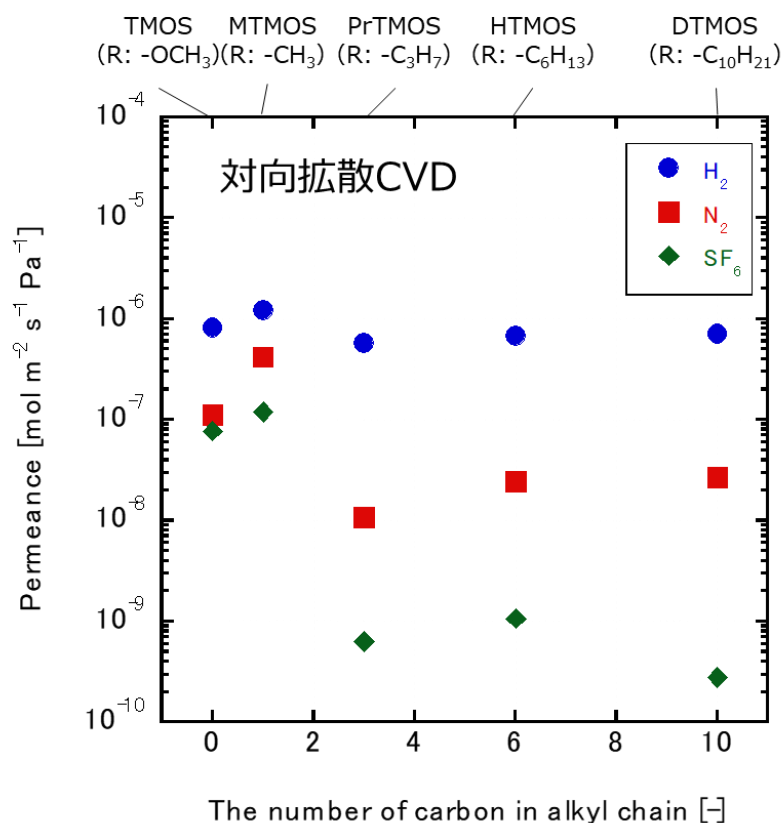


Fig. 4-29 各種前駆体を用いた対向拡散 CVD による 150°C 蒸着後のガス透過性能 (透過試験温度: 150°C)

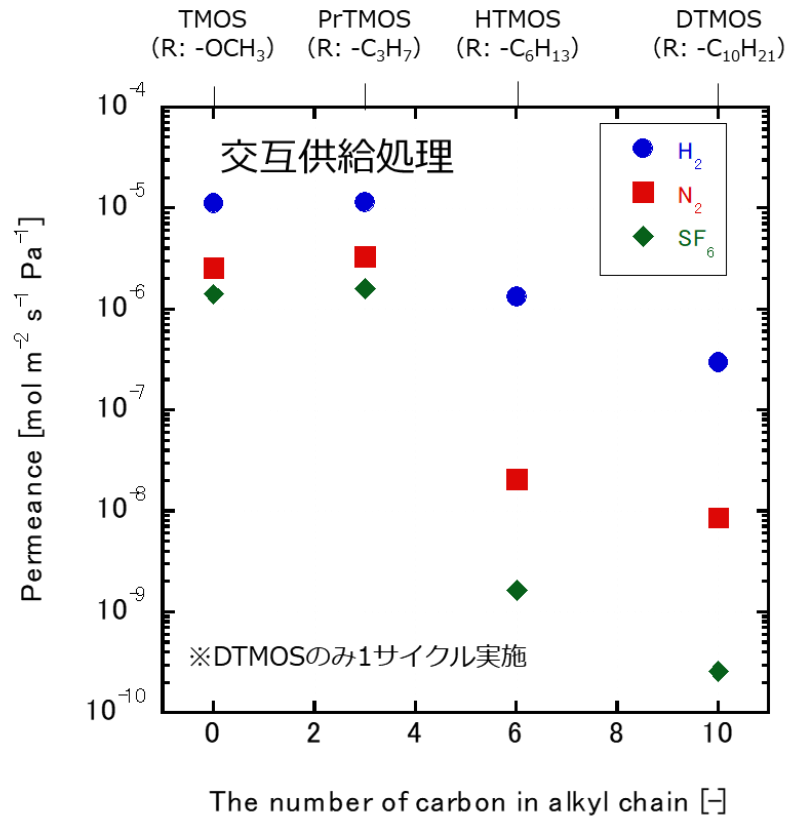


Fig. 4-30 各種前駆体を用いた反応種交互供給による 150°C 蒸着後のガス透過性能 (透過試験温度: 150°C)

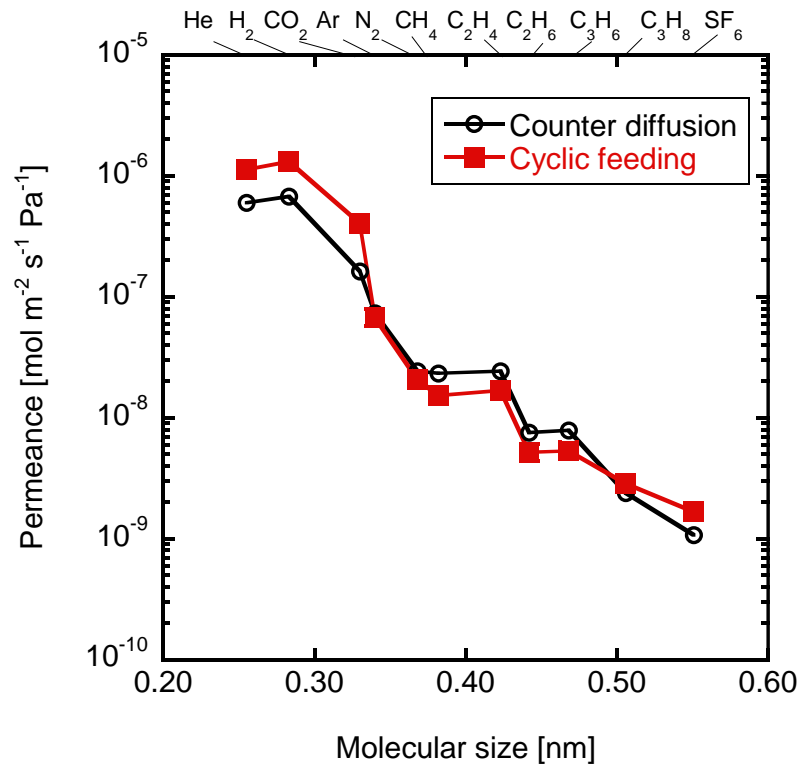


Fig. 4-31 150°C CHTMOS 蒸着膜のガス透過性能 (透過試験温度: 150°C)

#### 4.7 支持体透過性能が及ぼす CVD 後の膜のガス透過性能

透過性能が異なる支持体に対して同一の中間層の塗布と CVD を行い、支持体の違いを比較した。支持体には NA-1, Type2-02, 支持体 X の 3 種類を使用した。まず、Fig. 4-32 に中間層塗布後の断面の SEM 像を示す。NA-1 支持体上、Type2-02 支持体上、支持体 X 上の  $\gamma$ -アルミナ中間層厚さは、2.6, 6.2, 3.0  $\mu\text{m}$  であった。同一条件にて対向拡散 CVD による製膜を行った。前駆体には TFP<sub>r</sub>TMOS を使用し 250°C にて蒸着を行った。Fig. 4-33 にそれぞれの支持体を用いて作製した膜の透過分子径とガス透過率の関係を示す。いずれの蒸着も  $\text{H}_2/\text{SF}_6$  ガス透過率比が 1000 以上を示す膜が得られており、グラフの形はほとんど変わらないほど再現よく製膜が行われた。ここでは膜性能として  $\text{H}_2$  ガス透過率と  $\text{H}_2/\text{SF}_6$  ガス透過率比に着目した。NA-1 を支持体上の膜の  $\text{H}_2$  ガス透過率は  $2.5 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ ,  $\text{H}_2/\text{SF}_6$  ガス透過率比 2950 を示したが、Type2-02 支持体では、 $\text{H}_2$  ガス透過率  $1.6 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ ,  $\text{H}_2/\text{SF}_6$  ガス透過率比 5443 を、支持体 X 上に作製した膜は、 $\text{H}_2$  ガス透過率  $2.4 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ ,  $\text{H}_2/\text{SF}_6$  ガス透過率比 6116 を示した。対向拡散 CVD にて蒸着するシリカは  $\gamma$ -アルミナ中間層に堆積する。Type2-02 支持体上の中間層は NA-1、支持体 X よりも厚かったため、透過率が半分近く低下していた。ガス透過率比は、支持体 X や Type2-02 が大きかった。NA-1 支持体では、中間層厚さが薄い分わずかに欠陥が残存し、 $\text{SF}_6$  ガス透過率が低下しなかったため、透過率比が低かったと考えられる。支持体 X と Type2-02 支持体への製膜を比較すると、得られた膜は、ガス透過率が選択性能を維持したまま 1.5 倍程度向上していた。CVD による製膜は支持体、中間層が安定していれば非常に再現良く製膜が可能である。膜性能のさらなる高度化には、3 章に示される通り、支持体種類と中間層コーティングの厚さの最適化に改善の余地があるといえる。

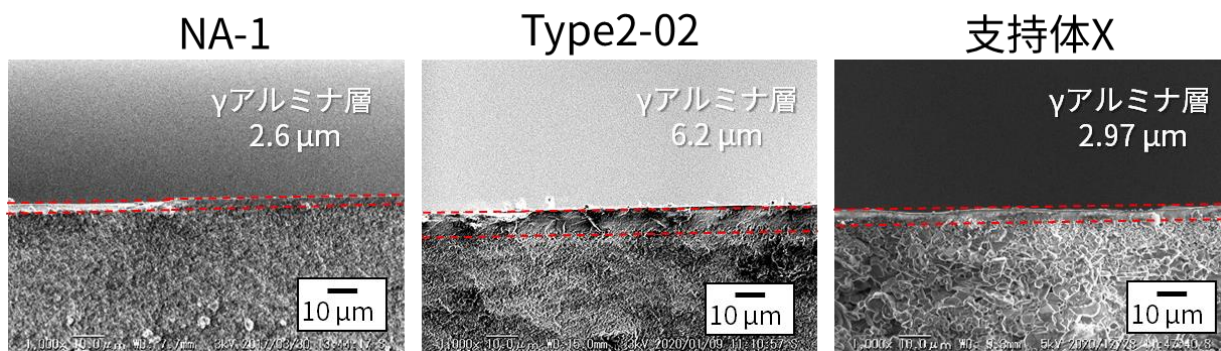


Fig. 4-32 各種支持体への  $\gamma$ -アルミナ中間層のコーティング



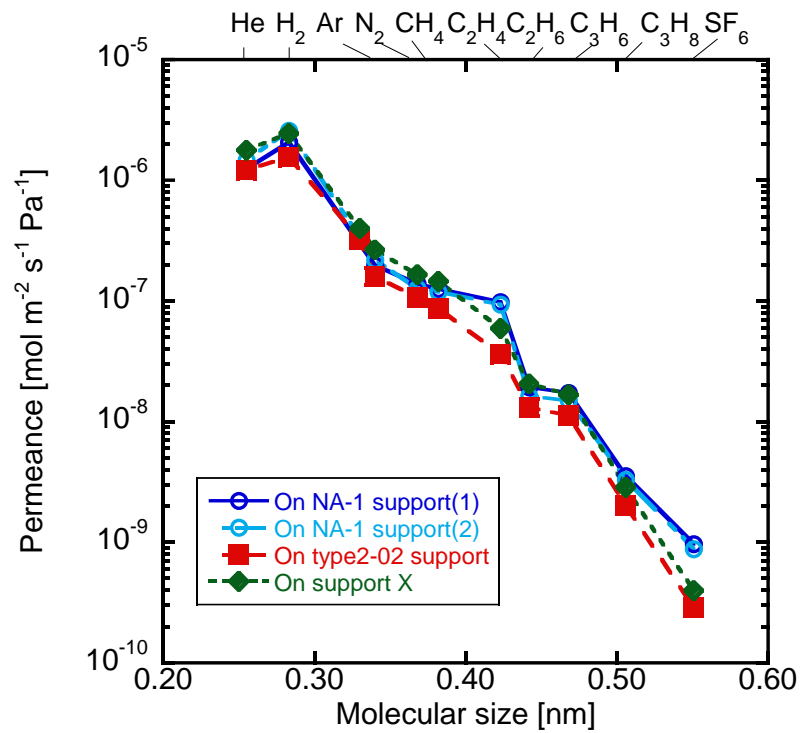


Fig. 4-33 各種支持体を用いた TFPrTMOS 250°C 蒸着膜単成分ガス透過性能  
(透過試験温度: 250°C)

#### 4.8 二酸化炭素分離

作製したいくつかの膜を使用して二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) /メタン (CH<sub>4</sub>) ガス分離の検討を行った。Fig. 4-34 に CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 混合ガス分離における供給ガス組成とガス透過率の関係を示す。膜は 150°C にて HTMOS を蒸着させた膜を使用した。CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分離係数は、二酸化炭素ガス供給濃度が低くなるほど大きくなる傾向を示し、最大で 29.8 を示した。混合系でのガス透過率と単成分ガス透過試験のガス透過率を比較すると、混合系では CO<sub>2</sub> ガス透過率が低下し、CH<sub>4</sub> のガス透過率は、二酸化炭素供給割合が増加するにしたがってガス透過率の上昇が確認された。作製した膜はヘキシル基を持っている可能性があり、有機物と相互作用を示した可能性が考えられる。また透過側でのメタンガス脱着が律速になっているため、低濃度域での分離性能を示したと思われる。

Fig. 4-35 に CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> の分離性能をまとめる。白抜きが混合ガス分離係数、塗りつぶしのプロットが単成分ガス透過率比であり、透過試験温度で色を変えている。点線はゾル-ゲル法にて作製されるシリカ膜の透過性能と分離性能のトレードオフラインである。作製した膜は、100°C でのガス透過性能が高い傾向が見られた。通常シリカ膜は透過試験温度が高くなるほど、ガス透過性が高くなるため、二酸化炭素の吸着作用が示唆される。作製した膜は最大で 60 程度の CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分離性能を示した。この性能は既往のゾル-ゲルシリカ膜と遜色ない性能であり、CVD 法を用いた二酸化炭素分離用シリカ膜の開発に成功したといえる。しかし、ゼオライト膜と比較すると選択性はまだまだ劣る。膜厚の最適化や二酸化炭素吸着能を含めた機能化など、透過選択性の改善が求められる。

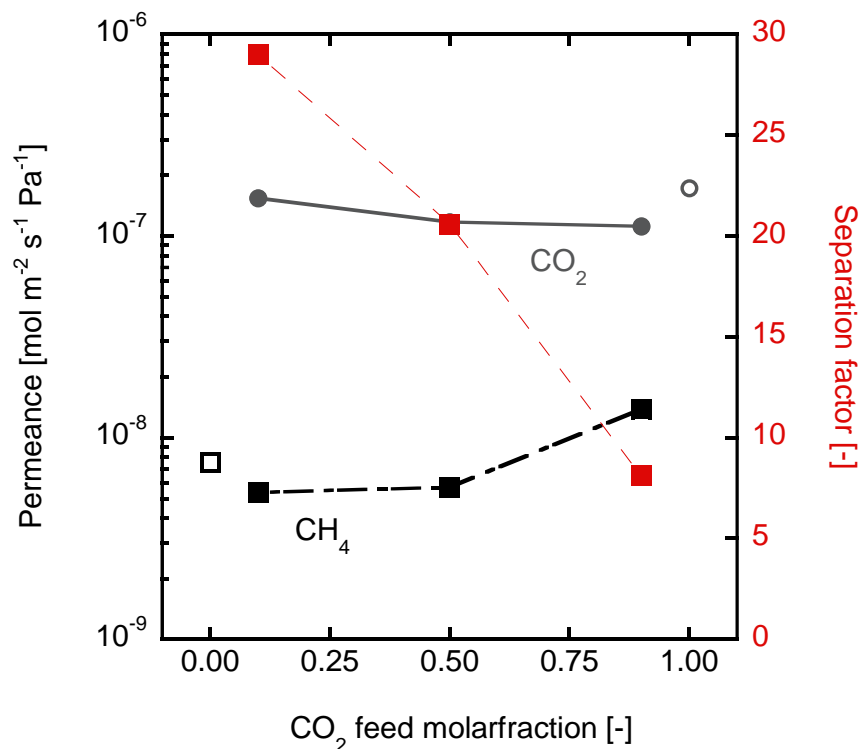


Fig. 4-34 HTMOS 蒸着膜を使用した供給濃度と CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> ガス分離性能の関係 (透過試験温度: 100°C)

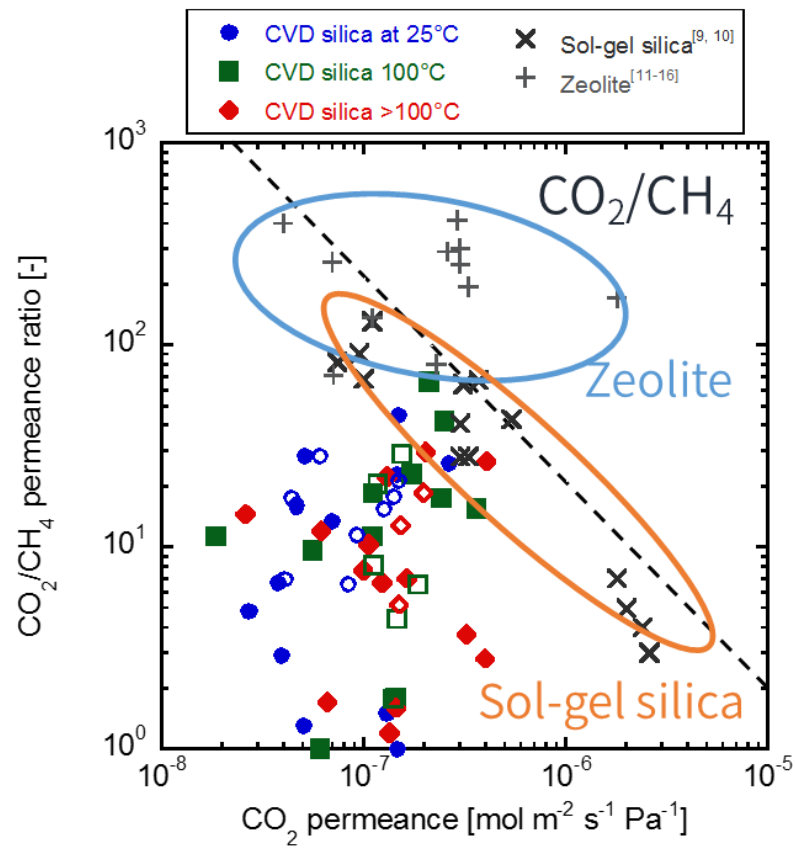


Fig. 4-35 シリカ系膜による CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>分離性能まとめ

#### 4.9 本章のまとめ

本章では、対向拡散 CVD 法による製膜にガス分析を組み合わせ、製膜の速度論的評価と製膜プロセスの評価を行った。対向拡散 CVD における反応助剤側でのキャリアガス検出は、製膜開始直後に最大値を示し、蒸着が進むにつれて指数関数的に減少が起こった。また、製膜温度が上昇するにつれて減少速度が大きくなる挙動を示した。この減少は支持体細孔へ蒸着するシリカによる中間層の閉塞によるものであり、拡散状況の経時変化から製膜プロセスの間接的評価が可能であることを示した。

酸素を反応助剤とした 400°C–600°C での蒸着では、600°C にて最も H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ガス透過率比が高い膜が得られた。TMOS 蒸着にてキャリアガスと同時に検出される成分は、分解物である二酸化炭素、水蒸気の他、TMOS 由来の分解物として  $m/z = 15, 31, 45, 47, 59, 61$  が存在した。これらは前駆体からメトキシ基が分解した構造であり、反応にアルコキシ基の分解が強く関わっていることがわかった。そのほか、アルキル基を含む製膜検討を行ったが、いずれも H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ガス透過率比が高い水素選択透過膜が得られた。CVD シリカ膜の細孔径制御では、置換基の分解を活用する必要があるが、製膜温度が大きい場合膜構造に導入される前に分解が起こるため、細孔径制御に適さない温度帯であることが考えられた。

前駆体の反応性をキャリアガス拡散量の減少速度から評価した。バブラーから供給される前駆体濃度と製膜状況より、反応は見かけ上前駆体濃度に対して 0.75–1 次反応的に進んでいた。また、製膜温度依存性から各種前駆体蒸着反応の見かけの活性化エネルギーを算出したところ、メトキシシラン系で活性化エネルギーが 45–52 kJ mol<sup>-1</sup>、エトキシシラン系で 71 kJ mol<sup>-1</sup> を示した。製膜速度は構造中のアルコキシ基に依存していることが明らかとなった。

前駆体供給に使用するキャリアガスを複数種混ぜて製膜を行い、分離性能発現過程を調査した。キャリアガスに窒素ガスのみならず、ヘリウムやアルゴン、六フッ化硫黄などを混合して使用することで、細孔形成過程の評価が可能である。製膜では大きい分子ほど、拡散量の低下が起こった。通常のシリカの蒸着では中間層の孔が塞がる過程で分離能が発現するが、有機置換基を含む前駆体の蒸着では、導入された置換基が膜中で分解して細孔径制御がなされる様子が、キャリアガスの検出量の経時変化より明らかとなった。

細孔径制御では、蒸着後に膜中で置換基を分解させる必要があるため、分解速度が遅い低温での製膜が細孔径制御に向いている。250°C にてオゾンを経験した各種シリカ源の製膜検討を行ったところ、有機置換基長さが長くなるにつれて膜の細孔径は増大しており 0.39–0.61 nm の範囲で膜が得られた。ETMOS を蒸着することで H<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> ガス透過率比 13700 を示す膜が得られた。

低温での蒸着として 150°C での製膜検討を行ったところ、一部反応しない前駆体が見受けられたが、置換基長さが大きい前駆体で、H<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> ガス透過率比 700–1100 程度を示す膜が得られた。いずれも沸点に近いもしくは沸点未満の温度で製膜を行っていたため、中間層に凝縮が起こり、部分的に濃度が高くなったため、蒸着の進行が示唆された。

#### 4.10 参考文献

1. Cale, T.S.; Raupp, G.B.; Chaara, M.B.; Shemansky, F.A. Reaction mechanism discrimination using experimental film profiles in features. *Thin Solid Films* **1992**, *220*, 66–72, doi:10.1016/0040-6090(92)90550-U.
2. Hong, L.S.; Shimogaki, Y.; Komjyama, H. Macro/microcavity method and its application in modeling chemical vapor deposition reaction systems. *Thin Solid Films* **2000**, *365*, 176–188, doi:10.1016/S0040-6090(99)01058-5.
3. Hasegawa, Y.; Kimura, K.; Nemoto, Y.; Nagase, T.; Kiyozumi, Y.; Nishide, T.; Mizukami, F. Real-time monitoring of permeation properties through polycrystalline MFI-type zeolite membranes during pervaporation using mass-spectrometry. *Sep. Purif. Technol.* **2008**, *58*, 386–392, doi:10.1016/j.seppur.2007.05.014.
4. Pavelescu, C.; Kleps, I. Activation energies in chemical vapour deposition kinetics of SiO<sub>2</sub> films using TEOS chemistry. *Thin Solid Films*. **1990**, *190*, 3–5, doi:10.1016/0040-6090(90)90140-9.
5. 池田歩 シリカ複合膜による気体および液体の分離, 2017年度 芝浦工業大学大学院 博士論文
6. Ikeda, A.; Nomura, Mikihiro. Permeation of Amorphous Silica Based Membranes for Separation of Hydrocarbons. *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **2016**, *59(6)*, doi.org/10.1627/jpi.59.259.
7. Lee, H.R.; Kanezashi, M.; Shimomura, Y.; Yoshioka, T.; Tsuru, T. Evaluation and fabrication of pore-size-tuned silica membranes with tetraethoxydimethyl disiloxane for gas separation. *AIChE J.* **2011**, *57*, 2755–2765, doi:10.1002/aic.12501.
8. Daniel R. Stull; Vapor pressure of pure substances. Organic and inorganic compounds. *Ind. Eng. Chem.* **1947**, *39*, 4, 517–540, doi:10.1021/ie50448a022.
9. Xin, Y.; Lie, M.; Takuya N.; Hiroki, N.; Masakoto, K.; Tomohisa, Y.; Toshinori T. Network engineering of a BTESE membrane for improved gas performance via a novel pH-swing method. *J. Membr. Sci.*, **2016**, *511*, 219–227, doi:10.1016/j.memsci.2016.03.060.
10. Masakoto, K.; Takahiro, S.; Takahiro, G.; Toshinori, T. Gas permeation properties of silica membranes with uniform pore sizes derived from polyhedral oligomeric silsesquioxane. *AIChE J.*, **2012**, *58*, 1733–1743, doi:10.1002/aic.12716.
11. Shuji, H.; Toshihiro, T.; Kenji, S., Kunio, N.; Kenji, Y.; Shuichi, Y. Synthesis and Permeation Properties of a DDR-Type Zeolite Membrane for Separation of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Gaseous Mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*, 21, 6989–6997, doi:10.1021/ie061682n.
12. Mirfendereski, S.M.; Mazaheri, T.; Sadrzadeh, M.; Mohammadi, T. CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> permeation through T-type zeolite membranes: Effect of synthesis parameters and feed pressure. *Sep. Purif. Technol.*, **2008**, *61*, 317–323, doi:10.1016/j.seppur.2007.11.007.
13. Li, S.; Martinek, J. G.; Falconer, J. L.; Noble, R. D.; Gardner, T. Q. High-pressure CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation using SAPO-34 membranes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2005**, *44*, 3220–3228 doi:10.1021/ie0490177.
14. Carreon, M. A.; Li, S.; Falconer, J. L.; Noble, R. D., Alumina-supported SAPO-34 membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 5412–5413, doi:10.1021/ja801294f
15. Li, G.; Yang, J.; Wang, J.; Xiao W.; Zhou, L.; Zhang, Y.; Lu, J.; Yin. D. Thin carbon/SAPO-34 microporous composite membranes for gas separation. *J. Membr. Sci.*, **2011** *374*, 83–92, doi:10.1016/j.memsci.2011.03.022.

16. Hong, M.; Li, S.; Funke, H.F.; Falconer, J. L.; Noble, R.D. Ion-exchanged SAPO-34 membranes for light gas separations, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2007**, *106*, 140–146, doi:10.1016/j.micromeso.2007.02.037.

## 第5章 対向拡散 CVD シリカ膜を使用した

### 反応器への応用とスケールアップ検討

第5章では、得られた膜の実用化を目指し、膜反応器への応用と CVD シリカ膜のスケールアップ検討を行う。反応系として、プロパン脱水素反応への検討を行い、分離膜を加えた膜反応器での反応を実践した。膜のスケールアップ検討では、これまで 9.5 cm 支持体で開発されてきた膜を大型の反応器を使用して 40 cm 長さへの支持体での製膜検討を行い、中間層コーティングや膜性能を従来のものと比較した。

#### 5.1 プロパン脱水素反応

プロピレン ( $C_3H_6$ ) は、石油由来のナフサのクラッキングで得られる分解物の一つであり、さまざまな高分子材料など化学製品の原料となる。近年の天然ガス生産量の増加に伴う、ナフサクラッキングプラントの製造量の低下により、エチレン ( $C_2H_4$ ) とは相対的にプロピレン生産量の低下が見込まれている。プロパン脱水素反応は式 (5-1) に示されるように、プロパン ( $C_3H_8$ ) の熱分解によりプロピレンと水素( $H_2$ )を生成する反応である。得られるプロピレンは基礎化学製品、水素はエネルギー利用が可能である。



反応は、生成物側の分子数が多いため、高温下でないと転化が起こりにくい特徴がある。Fig. 5-1 に 1 気圧におけるプロパン脱水素反応の反応温度と平衡転化率の関係を示す。分解反応は、およそ 350°C 以上で起こり、転化率 50%を超えるには 600°C 以上の温度が必要である。また、この反応は式 (5-2~5-4) に示されるいくつかの副反応が起こり得る。



副反応ではプロパンが分解して、メタン ( $CH_4$ ) と、エチレンが生じる。ここで生成したエチレンが、式 (5-1) で生成した水素と反応し、エタン ( $C_2H_6$ ) が生成するとされる。また、別経路で、炭素析出が起こるとされる。メタンとエチレンの生成反応は、詳しい調査が行われていないため、全体を通した平衡組成は算出できない。式 (5-3) に示されるエタンの水素付加反応は、エタン脱水素反応の逆反応である。エタン脱水素反応の反応温度と転化率の関係は、Fig. 5-2 に示される。プロパン脱水素反応よりも 50°C 程高い温度で反応が進行する。

これまでこの反応の転化率向上をねらって、抽出型膜反応器として、パラジウム合金膜[1]や SAPO-34 ゼオライト膜[2]を使用した例があるが、CVD シリカ膜の報告は存在しない。ここでは、プロパン脱水素反応の効率化を目的に、水素透過型膜反応器を利用し、プロパン脱水素反応への水素引き抜き効果の検証と触媒利用方法の検討を行う。

Fig. 5-3 に検討を行った触媒と膜の設置状態を示す。反応は 3 つの反応形態を検討した。触媒充填型反応器 (Packed bed reactor: PBR) は、反応種となるプロパンを触媒充填層へ導入し、反応を起こす装置である。膜による引き抜きはなく、出口から生成物が流出する。触媒充填型膜反応器 (Packed bed membrane reactor: PBMR) は PBR 全体を膜で覆い、反応を行いながら、反応種の供給もしくは生成物の

分離を行う反応器である。出口は膜透過側と非透過側の2つが存在する。本検討では、水素選択透過膜を使用して、生成した水素の透過を行う。非透過側ではプロピレンが保持されたまま流出する。触媒担持型膜反応器 (Catalyst supported membrane reactor: CSMR) は、触媒を膜構造中に担持させた膜反応器である。触媒には、プラチナ (Pt) 触媒 (エヌ・イー ケムキャット (株)) と  $\alpha$ -アルミナ粉末を混合して使用した。また、中間層担持には、Sun らの手法[3]を参考に、 $\gamma$ -アルミナ中間層コーティング後に触媒前駆体溶液に含浸、焼成して Pt/スズ(Sn) 触媒を担持させて作製した。

### 5.1.1 触媒充填型反応器 (PBR) と触媒充填型膜反応器 (PBMR)

PBR と PBMR を利用してプロパン脱水素反応の比較を行った。PBMR に使用した膜の透過性能を Fig. 5-4 に示す。膜は、エチルトリメトキシシラン (ETMOS) を蒸着させたものであり、500°C での透過性能である。H<sub>2</sub> ガス透過率は、他の分子の透過率と比べて高く水素選択透過性能を示した。分子径が増加するにしたがって、ガス透過率が下がる傾向が見られたが、エタン、プロパンの一部のガス透過率は、分子径に対応して低下が起こらなかった。透過試験温度では一部のアルカンが分解して、水素とアルケンとなっているためと考えられた。H<sub>2</sub> ガス透過率は、 $2.5 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 、H<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> ガス透過率比 1040 を示した。

Fig. 5-5 に 500, 550, 600°C におけるプロパン脱水素反応の C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 転化率、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 選択率、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 収率をまとめる。反応は PBR, PBMR にて行った。曲線は、1 気圧におけるプロパン脱水素反応の平衡転化率であり、反応が起こるプロパン転化率の理論値となる。500, 550, 600°C での PBR での転化率は、それぞれ 14, 27, 39% であり、この値は理論値よりも下回った。吸熱反応による反応器内部温度の低下や反応装置内部に流通する時間が短く、反応種が十分な加熱が行われなかったため、わずかに低下したと考えられる。対して、膜を利用して反応を行う PBMR での C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> の転化率は、いずれの反応温度でも PBR の転化率を上回り、500, 550, 600°C にてそれぞれ 24, 40, 53% を示した。これら値は理論値を上回っており、膜を用いた水素ガスの引き抜きによる転化率の向上に成功したといえる。生成した成分に着目すると、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 選択率は、PBR よりも PBMR の方が高かった。両者の差は、反応温度が上昇するほど増加が確認できる。通常の反応での C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 選択率低下の原因は、副反応によってプロピレンが別の物質へと反応するためである。この副反応は、式 (5-2~5-4) の反応が起こるとされる。プロパン脱水素反応や炭素析出は、高温になるほど反応が進行するため、600°C での PBR にて選択率が最も低かったと考えられた。また、PBMR での選択率が高い理由は、水素を系外へと引き抜き、式 (5-3) に示されるエチレンと水素の付加反応が抑制されたためであると推測される。転化率と選択率の積で表される収率は、いずれの反応温度でも PBMR の方が PBR よりも向上していた。

Fig. 5-6 に PBR, PBMR での 500°C – 600°C での反応器のスイープガス成分を除いた出口ガスの組成を示す。PBMR は、非透過側 (Retentrate side) と透過側 (Permeate side) の2つが存在する。どちらの反応器でも反応温度が上昇するにしたがって、出口の成分プロパン割合が減少し、プロピレンや水素とその他炭化水素量が増大していた。PBR を使用した反応では、500°C において、出口成分のおよそ 70% がプロパンであり、未反応のまま流出しており、水素、プロピレンはそれぞれ 12%–13% であった。550°C での反応は、出口ガスの半分の成分がプロパンであったが、水素は 19%、プロピレンは 24% それぞれ出口にて検出された。反応生成物の量に偏りが生じており、メタンが 3.2% と増加していた。さらに 600°C では反応が進み、出口ガスのプロパン量は 38% まで減少したが、メタンが 7.2% まで増えていた。副反応が反応温度の増加によって進行したといえる。PBMR の非透過側では、PBR とは異なり、水素割合が非常に少ないことが特徴的であった。出口のプロピレン量に対して、23%–36% であるのに対して、水素割合



は、いずれも 5%未満であった。また、副反応で生成するメタン、エチレン、エタンの総割合が、PBR と比べて少なかった。PBMR の透過側成分を見ると、そのほとんどが水素であり、膜による、水素の引き抜き効果が確認できる。水素割合は反応温度が高い程多くなり、透過側では最大で 80%を占めた。残りの成分は、わずかに透過が起こる未反応のプロパンやプロピレンであった。

Fig. 5-7 に PBMR での反応率の経時変化を示す。反応は最大 120 min 行ったが、転化率、選択率はいずれも安定していた。最も高い反応温度である 600°C では、副反応や炭素析出が起こりやすくなるとされるが、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 転化率は開始直後 54%、120 min 後 53%とほとんど減少が起こらなかった。本検討でのプロパン脱水素反応にて、触媒性能の劣化の確認はされなかった。

以上プロパン脱水素反応に対して、水素選択透過シリカ膜を適用した検討を行った。膜による水素引き抜き効果にて C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 転化率の向上が確認された。また、反応では副反応の一つであるエチレンの水素付加反応が抑制されることにより、副反応全体が進行しなくなる傾向がみられた。水素選択透過膜を用いたプロパン脱水素反応にて効率的な反応が実現できることが示された。

### 5.1.2 触媒担持型膜反応器 (CSMR)

触媒充填型膜反応器では、充填した触媒領域で反応が起こるため、生成物が支持体細孔内部へ拡散する必要がある。触媒から膜までの拡散距離が短いほど、引き抜き効果が増加すると考えて、触媒を担持させた膜の検討を行い、反応への影響を調査した。ここでは、 $\gamma$ -アルミナをコーティングした支持体を、含浸法にて Pt/Sn 触媒を担持させ、触媒担持基材を作製し、プロパン脱水素反応での反応性を調査した。

作製した基材と ETMOS を蒸着させた膜の単成分ガス透過性能を Fig. 5-8 に示す。触媒担持基材の H<sub>2</sub> ガス透過性能は  $9.1 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  で、H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ガス透過率比 3.8 を示した。透過率比は、Knudsen 比 (=3.7) に近く、ガス分離性能を示さなかった。ETMOS 蒸着後の H<sub>2</sub> ガス透過率は  $2.0 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 、H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ガス透過率比 513 を示した。触媒担持操作後での対向拡散 CVD による製膜に成功した。プロパン脱水素反応に関わるプロピレン、プロパンは、窒素よりも分子径が大きいいため、これらのガス透過率は N<sub>2</sub> ガス透過率よりも低下し、水素/炭化水素ガス分離性能が期待される。Fig. 5-9 に作製した膜の断面の EDS による元素マッピングの結果を示す。支持体、中間層はそれぞれ  $\alpha$ -アルミナ、 $\gamma$ -アルミナであるため、Al、O が特に検出された。担持された触媒由来の Pt/Sn 層は、Al 層の表面部分にて検出が行われた。どちらの元素も表面に均質に乗っており、中間層内部に取り込まれていることがわかる。また、同じ箇所に Si 層が検出されており、CVD による  $\gamma$ -アルミナ中間層へのシリカの蒸着が確認できた。

触媒担持を行った支持体および、担持膜を使用してプロパン脱水素反応を行った。反応の結果を Table. 5-1 にまとめる。600°C にて反応器にプロパンを  $5 \text{ mL min}^{-1}$  で供給して反応を行った。触媒担持支持体の転化率は 16%、CVD 後の転化率は 13%であり 600°C での理論転化率である 48%を大きく下回ってしまった。原因として、反応に使用する触媒量が不十分であると考えられる。5.1.1 節での PBR や PBMR にて充填を行った触媒重量はおおよそ 0.028 g であるのに対して、表面に担持された触媒重量は、0.009 g であった。担持膜に使用する触媒量が低下した。また、触媒は  $\gamma$ -アルミナ中間層、蒸着したシリカ層とも共存しており、反応に利用されるプロパンが、触媒へ接近できなかったため、転化率が支持体よりも低下した可能性がある。触媒担持膜の利用では、触媒量と担持箇所の制御が必要であると考えられる。

### 5.1.3 膜性能が及ぼすプロパン脱水素反応への転化率計算

反応器利用のために必要な膜性能を算出した。反応器モジュールの微小長さ範囲で、プロパン脱水素反応の化学平衡が成り立つと仮定し、膜のガス透過率にしたがって膜面積から水素ガスの引き抜きとプ

ロピレン、プロパンの透過が起こるものとした。反応は副反応を考慮せず、平衡組成の算出、膜による引き抜き、微小区間の移動のステップで実験検討を行った 3.0 cm までの計算を行った。Fig. 5-10 に膜の  $H_2$  ガス透過率が  $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  であり膜の  $H_2/C_3H_6$  ガス分離性能を変えたときの反応温度と転化率の関係を示す。 $C_3H_6/C_3H_8$  ガス透過率比は 1 と仮定した。いずれの場合も膜反応器の利用によって、黒線で示される理論転化率よりも、低い温度域での転化率向上が見込める。500°C での理論転化率は 17% から 25%, 600°C での理論転化率は 48% から 57% へと改善すると算出された。一方、膜の分離性能は分離性能が 50 から 10000 まで向上しても転化率に影響を及ぼさなかった。Fig. 5-11 に  $H_2$  ガス透過率を  $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 、 $H_2/C_3H_6$  ガス透過率比 1000 の膜を使用した場合のプロパン転化率の転化率の計算を行った結果を示す。転化率は  $H_2$  のガス透過率の向上により、曲線は左側へとシフトし、大幅に転化率の改善が起こった。500°C での理論転化率は 17% であるが、 $H_2$  ガス透過率が  $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  の膜を使用して 55% への改善が計算より確認された。反応の転化率向上には、反応系外への水素ガスの引き抜きが必要であり、膜の透過性が水素引き抜きに表れていると考えられる。さらなるプロパン脱水素反応を改善するためには、ガス透過性能の向上や膜面積の拡張が転化率改善につながると考えられる。

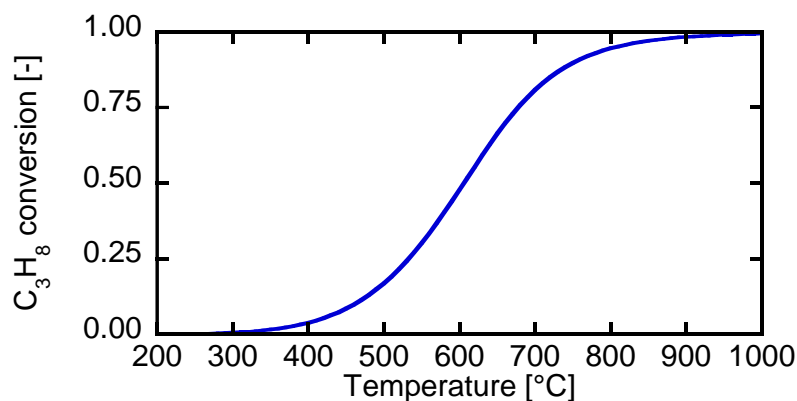


Fig. 5-1 プロパン脱水素反応におけるプロパン転化率と温度の関係 (1 気圧)

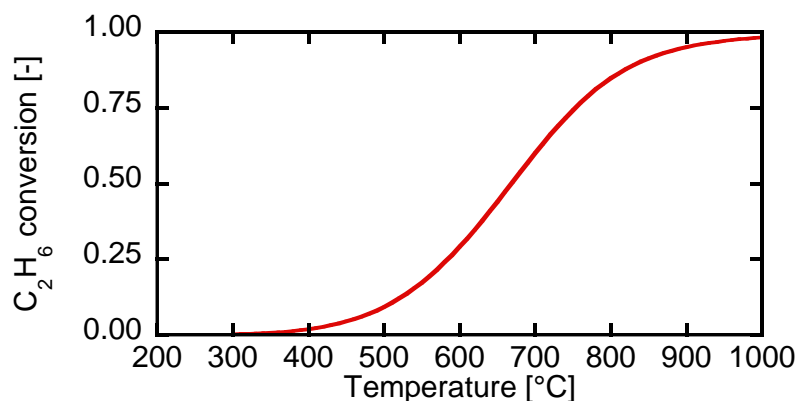


Fig. 5-2 エタン脱水素反応におけるエタン転化率と温度の関係 (1 気圧)

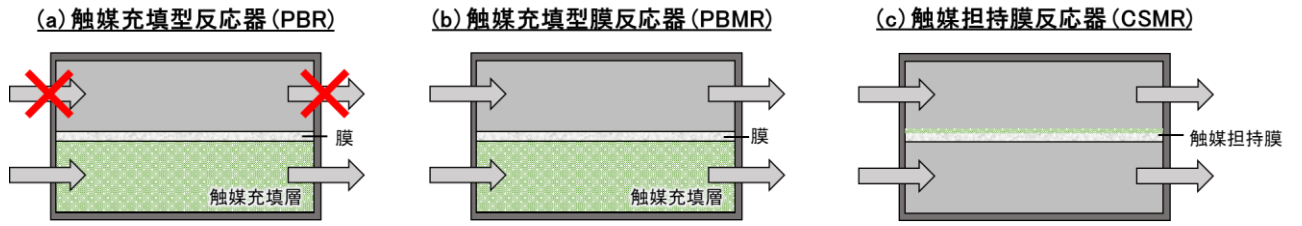


Fig. 5-3 触媒と膜の設置状態

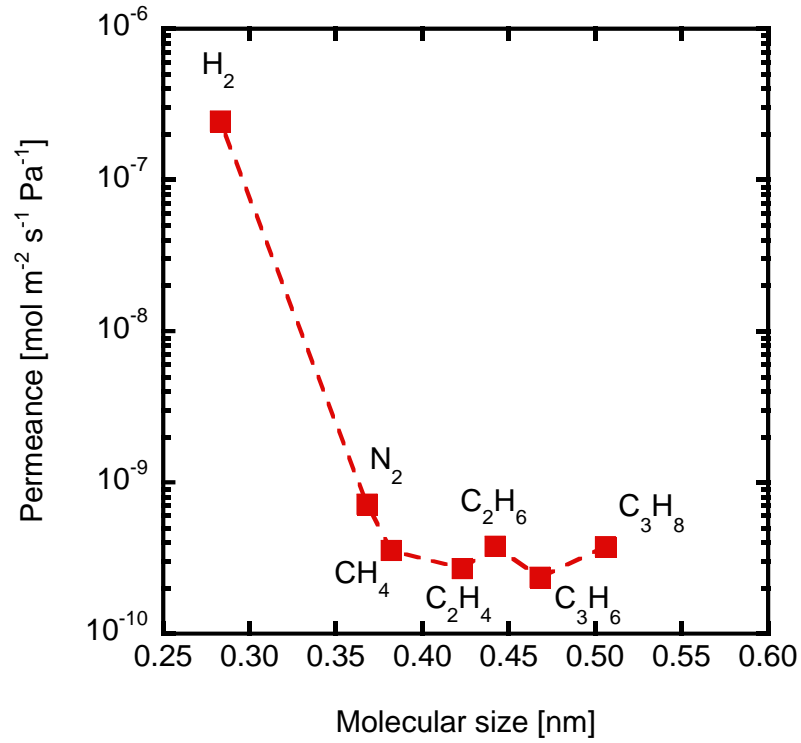


Fig. 5-4 反応器試験に用いた膜のガス透過性能 (500°C)

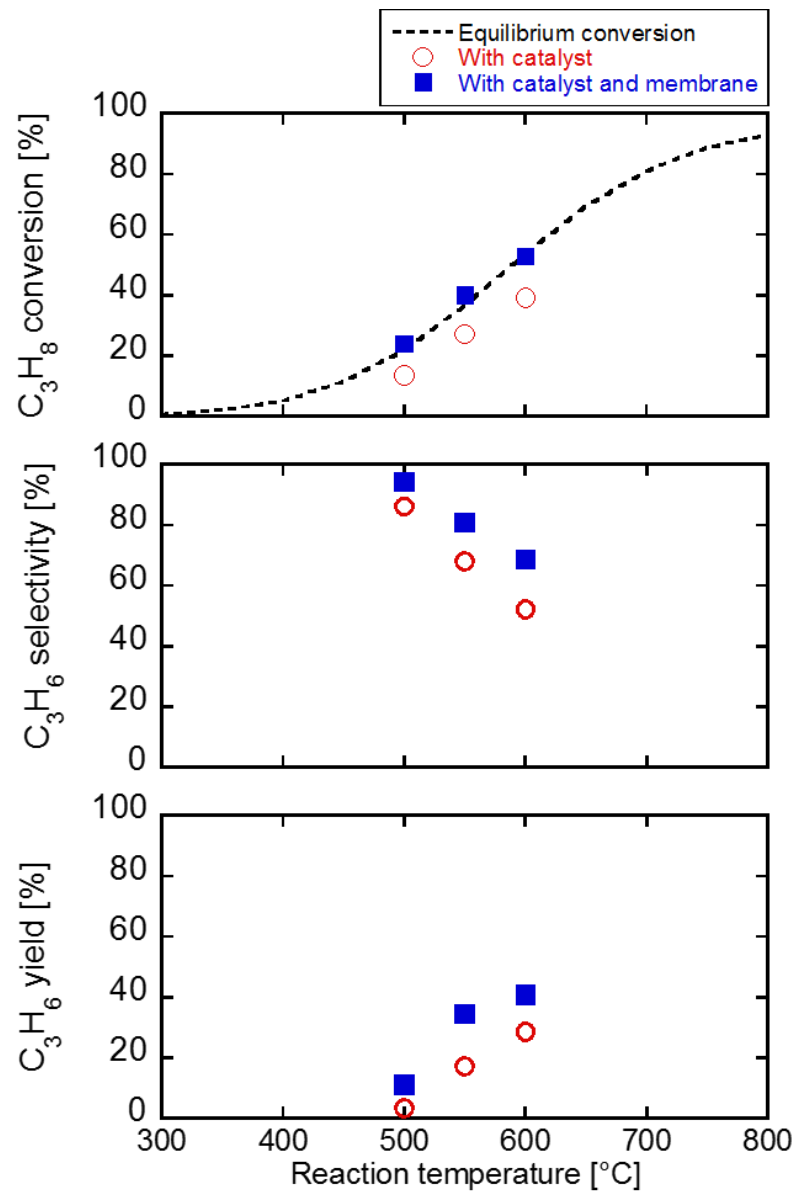


Fig. 5-5 触媒充填型反応器と触媒充填膜反応器のプロパン脱水素反応での転化率、選択率、収率

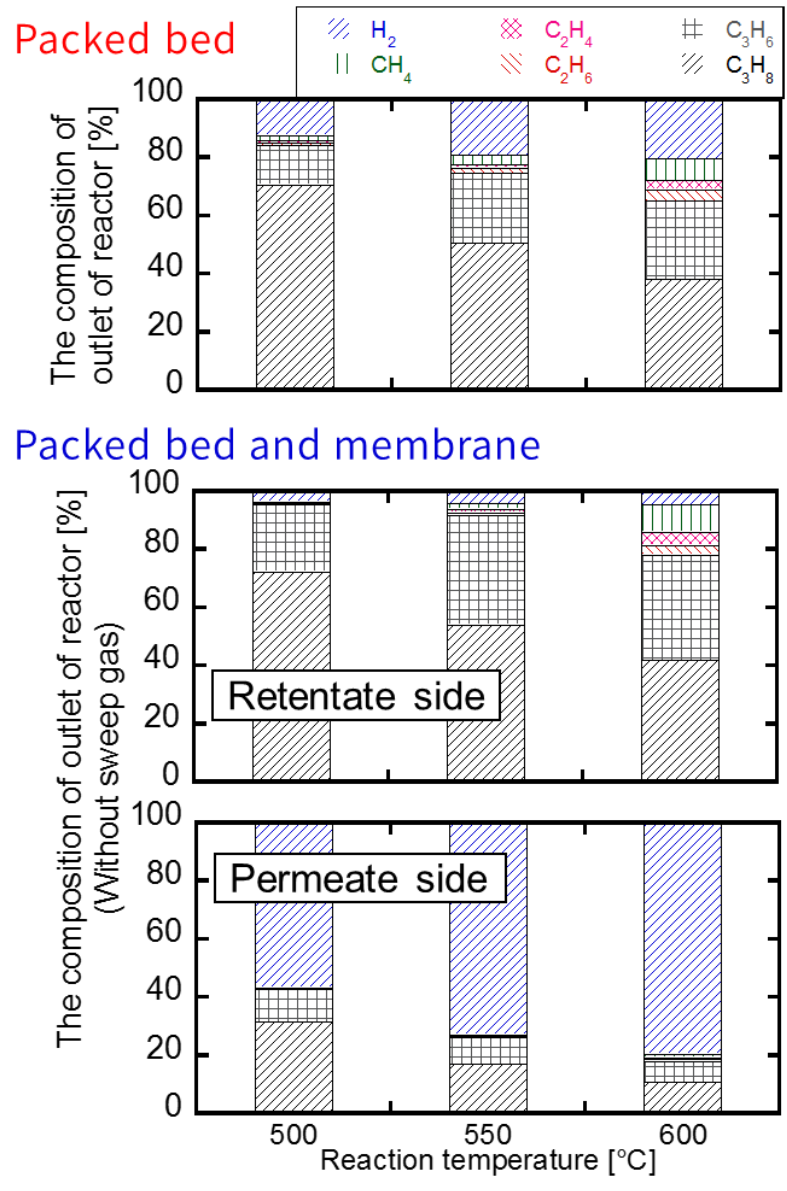


Fig. 5-6 各反応温度の反応器出口成分ガス組成

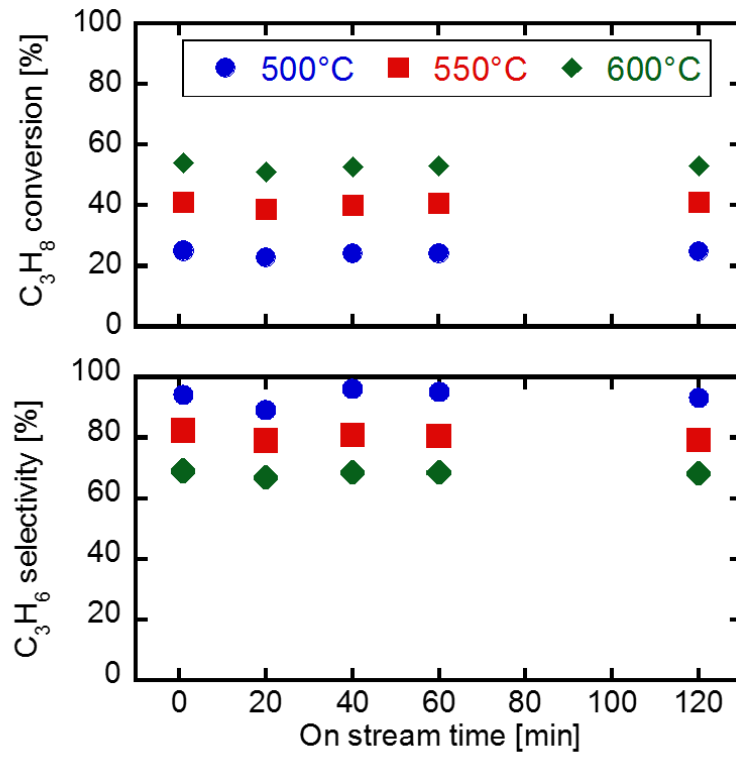


Fig. 5-7 膜反応器試験における転化率、選択率の経時変化

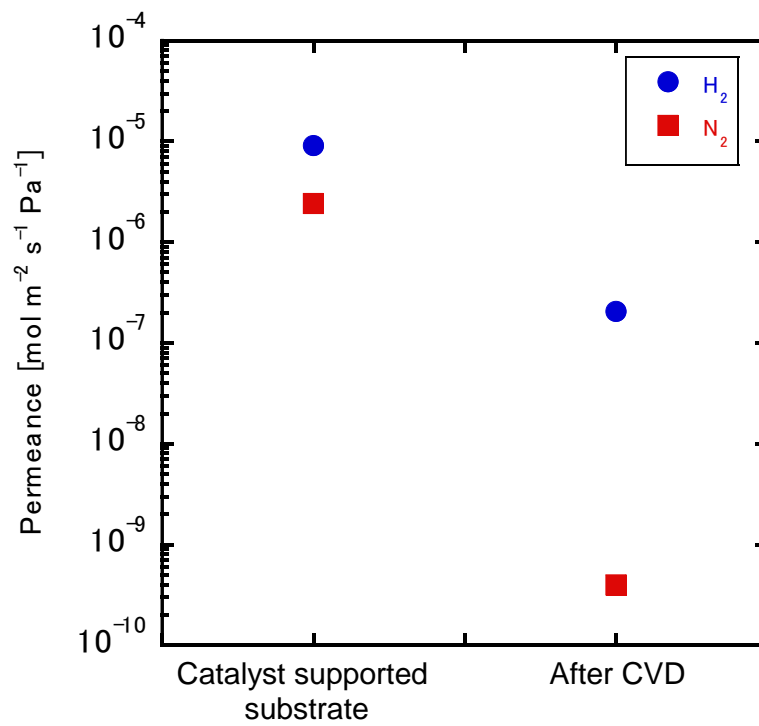


Fig. 5-8 触媒担持支持体と蒸着後のガス透過性能

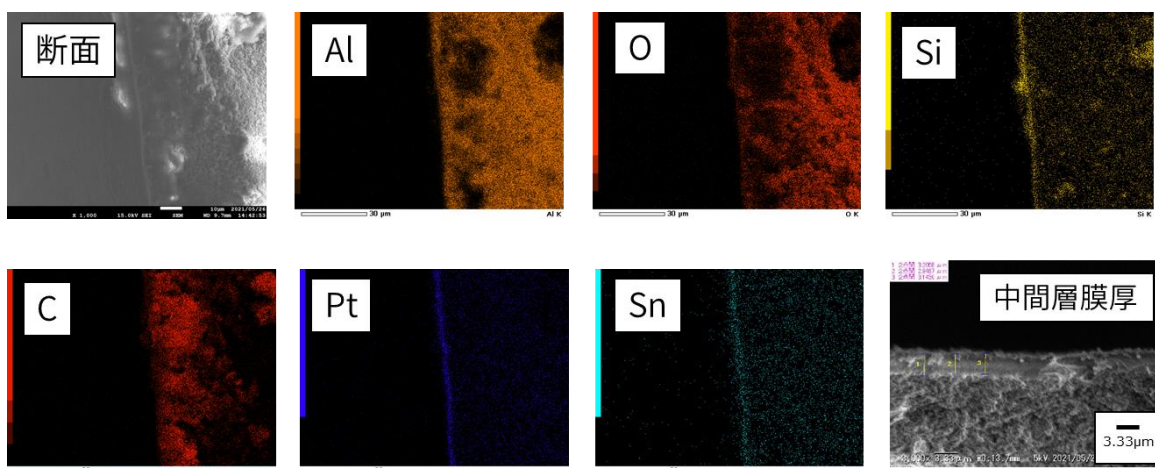


Fig. 5-9 触媒担持支持体蒸着後の膜の断面元素マッピング

Table 5-1 触媒担持支持体のプロパン脱水素反応性能 (反応温度 600°C)

	$C_3H_8$ conversion [%]	$C_3H_6$ selectivity [%]	$C_3H_6$ yield [%]
触媒担持支持体	15.42	91.09	13.35
CVD 後	12.99	92.03	12.00

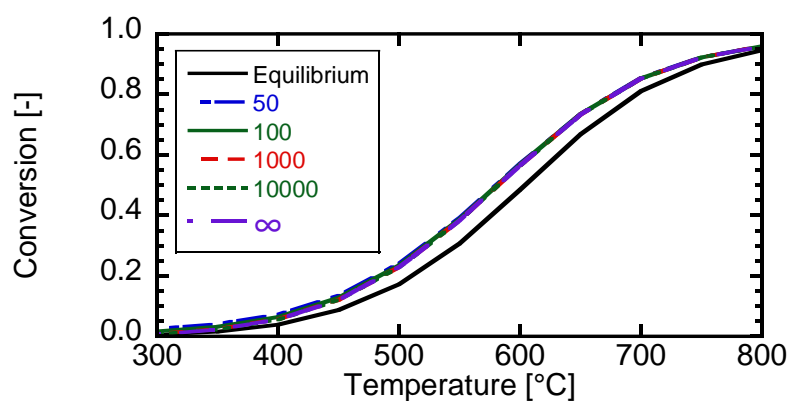


Fig. 5-10 膜の  $H_2/C_3H_6$  分離性能と転化率理論曲線 ( $H_2$  ガス透過率  $1 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ )

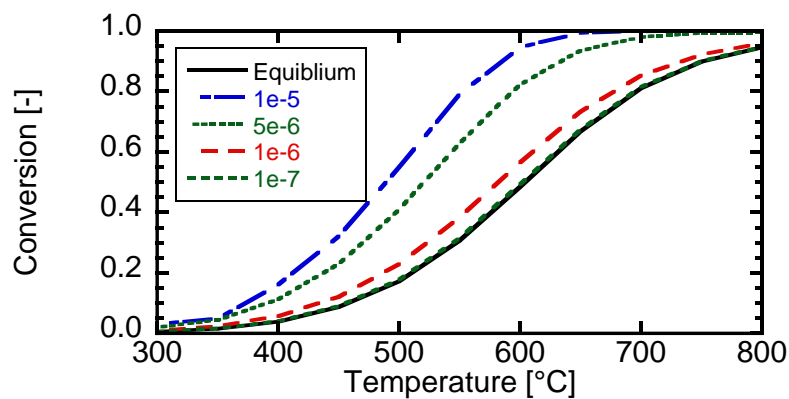


Fig. 5-11 膜の  $H_2$  ガス透過率と転化率理論曲線 ( $H_2/C_3H_6$  ガス透過率比 = 1000)

## 5.2 支持体のスケールアップと CVD による製膜

CVD シリカ膜の工業プロセスへの応用には、性能はもちろんスケールアップを行い、処理量を向上させる必要がある。ここでは、検討されてきた 9.5 cm の支持体の長さを 40 cm へと拡張して対向拡散 CVD 法によるシリカ膜の製膜の検討をした。

初めに、 $\gamma$ -アルミナコーティング検討を行った。40 cm 長さの支持体 W に対して、9.5 cm 支持体と同様の手順で中央 30 cm へコーティングをした。有効膜長さが増大した分、コーティングの均質性が担保されない恐れがあるため、各部分でのコーティング状況を調査した。コーティング部分を端から 0.00–3.00, 6.75–9.75, 13.5–16.5, 20.25–23.25, 27.0–30.0 cm の範囲で 5 つに分割し、それぞれ A, B, C, D, E と定めた。そして、それぞれの表面、断面 SEM 観察、ガス透過性能を調査した。Fig. 5-12 にそれぞれの部分の表面および断面観察の SEM 画像をまとめる。表面の SEM 観察よりいずれもコーティング後は、支持体 W 由来の細かな粒子はみられず、表面全体が滑らかとなっており、 $\gamma$ -アルミナ中間層の塗布ができたといえる。断面観察より中間層の厚みはおよそ 10  $\mu\text{m}$  であった。9.5 cm 長さの同一支持体では厚みが 11.5  $\mu\text{m}$  となったため、一部コーティングの引き上げ時に液が垂れて厚みの低下が起こっていると考えられた。Fig. 5-13 に各範囲での  $\gamma$ -アルミナ中間層コーティング後のガス透過性能をまとめる。コーティング後  $\text{N}_2$  ガス透過率は、およそ  $8.3 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  を示した。A 部分のみ  $\text{N}_2$  ガス透過率が若干高かったが、十分に膜厚が観察されているため、許容誤差と判断した。以上長尺の 40 cm 支持体に対しても、9.5 cm と同様の手法で、30 cm 範囲までの中間層塗布が可能であることが確認された。

次に対向拡散 CVD 法による製膜検討を行った。反応器長さが長い分、長さ方向に対して均一な蒸着が可能であるか不明瞭であるため、有効膜長さは中央 10 cm にて製膜した。製膜温度は、450°C にて反応助剤に酸素を使用した高温の検討と 150, 250°C で反応助剤にオゾンを使用した低温での検討を行った。

前駆体に HTMOS、反応助剤に酸素を使用し、450°C で蒸着させて作製した膜の各温度での単成分ガス透過性能を Fig. 5-14 に示す。蒸着後の 450°C の膜のガス透過性能は、 $\text{H}_2$  ガス透過率  $1.6 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ ,  $\text{H}_2/\text{N}_2$  ガス透過率比 255 を示した。25, 200, 300°C にて  $\text{SF}_6$  のガス透過性能は、 $\text{N}_2$  ガス透過率のおよそ 1/2 程度であった。 $\text{H}_2/\text{N}_2$  ガス透過率比が大きく、 $\text{H}_2$  ガスの透過試験温度依存性が現れていることから、 $\text{H}_2$  選択透過膜が得られたといえる。40 cm 長さの支持体を使用して、これまで検討される膜よりも 3.3 倍面積が大きい  $\text{H}_2$  分離性能を示す膜の製膜に成功した。9.5 cm 支持体との性能の比較を行った。Fig. 5-15 に 9.5 cm 支持体に同一条件にて蒸着を行った膜の単成分ガス透過性能を示す。長さで装置の都合上支持体は別のものを使用している。9.5 cm 支持体の膜はいずれも  $\text{H}_2/\text{N}_2$  ガス透過率比 110 を示した。分離性能は近い膜が得られているため、反応器長さが変わっても同様の蒸着ができるといえる。一方支持体透過性が 40 cm 支持体の膜は透過率が低下していた。使用支持体の透過性や中間層コーティング厚みが最適化されていないためであると考えられる。酸素系での製膜においては、有効膜長さを 3.0 cm から 10 cm へとスケールアップしても同様の蒸着が可能であることが確認された。

次に、オゾンを経験した反応助剤として 150, 250°C での製膜検討を行った。供給方式は、Fig. 5-16 のように、反応器に対して 1 方向から行うのものと、端と中央の 2 方向からの供給を行う 2 つの方式について 250°C での TMOS 蒸着検討を行った。180 min 蒸着後のガス透過性能は、両者にほとんど差は見られず一方向からの前駆体供給では、 $\text{H}_2$  ガス透過率  $2.0 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ ,  $\text{H}_2/\text{SF}_6$  ガス透過率比 62 を示した。二方向からの前駆体供給では、 $\text{H}_2$  ガス透過率  $1.8 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ ,  $\text{H}_2/\text{SF}_6$  ガス透過率比 55 を示した。9.5 cm 長さへの製膜では、90 min の蒸着でさえ  $\text{H}_2/\text{SF}_6$  ガス透過率比 5387 を示していたため、蒸着反応が十分に進行していないと考えられる。この理由は反応を活性化させるオゾンの濃度が不十分であると



考えた。Fig. 5-17 に反応器長さ方向に対するオゾン濃度の分布状況を算出した結果を示す。オゾン濃度は 9.5 cm 反応器モジュール温度と出口オゾン濃度、オゾン流量の関係より、オゾン分解反応を一次反応と見立てて算出している。9.5 cm 用の反応器では高温に晒される時間が短く蒸着が起こりうる範囲での濃度が  $30\text{--}60\text{ g m}^{-3}$  であったが、40 cm モジュールでは、製膜範囲への到達前に分解が起こってしまったため、十分な製膜速度を確保できなかつたと考えられる。

オゾン流量を変更し、製膜検討を行った。Fig. 5-18 に製膜時のオゾン流量と TMOS 蒸着後に得られる膜の単成分ガス透過性能を示す。膜はオゾン流量の増大とともに  $\text{SF}_6$  のガス透過率が低下し、緻密になっている傾向がみられたが、分離性能が低下してしまった。支持体内側から外側へと拡散するオゾン量が増大し、前駆体が支持体細孔内の拡散を妨げたと考えられる。蒸着は膜表面に対して起こりやすくなり、ガス透過性能の低下は起こったものの、膜厚が増大してしまった結果、全体的に透過性能が下がったと思われる。流量増加により反応器内にオゾンを残存することはできたと考えられるが、支持体外側と内側の流量差が大きく、対向拡散の状態が制御できなかったため、分離能を示す膜が得られなかつたと考えられた。

オゾンの分解を抑制するために製膜温度を下げ、 $150^\circ\text{C}$  での蒸着検討を試みた。この温度帯では、4.6 節でも述べたように前駆体の凝縮が効いていると考えられるため、前駆体に有機置換基を含む HTMOS を使用して蒸着温度と手法の検討を行った。対向拡散 CVD による製膜と前駆体の交互供給による製膜結果を Fig. 5-19 にまとめる。白抜きなのが、9.5 cm 支持体、塗りつぶしが 40 cm 支持体である。いずれの製膜でも  $\text{SF}_6$  ガス透過性能はおよそ  $10^{-7}\text{ mol m}^{-2}\text{ s}^{-1}\text{ Pa}^{-1}$  台を示し、緻密な膜が得られなかつた。9.5 cm の支持体ではいずれの条件でもガス透過率が  $10^{-9}\text{ mol m}^{-2}\text{ s}^{-1}\text{ Pa}^{-1}$  台で得られているため、こちらの条件でも製膜速度が確保できなかつたと考えられる。製膜後の膜の取り出し時には前駆体で支持体が湿っており、前駆体の凝縮が確認された。この前駆体が、オゾン処理されるべきであるが、こちらの反応器温度でもオゾン濃度が確保できなかつた点が課題であると考えられた。

$150^\circ\text{C}$  の蒸着よりも  $250^\circ\text{C}$  での蒸着にて  $\text{SF}_6$  ガス透過率が低い膜が得られたことから、製膜温度が高い条件で膜化が期待できる。そこで、 $250^\circ\text{C}$  での製膜時間を延ばして検討を行った。反応時間を 180 min にして製膜を行った。Fig. 5-20 に 90, 180 min で蒸着した膜の  $250^\circ\text{C}$  での単成分ガス透過性能を示す。180 min の蒸着で緻密な膜が得られ、 $\text{SF}_6$  ガス透過率は測定限界以下となり、 $2 \times 10^{-10}\text{ mol m}^{-2}\text{ s}^{-1}\text{ Pa}^{-1}$  未満となった。膜は、 $\text{H}_2$  ガス透過率  $3 \times 10^{-7}\text{ mol m}^{-2}\text{ s}^{-1}\text{ Pa}^{-1}$  を示し、 $\text{H}_2/\text{SF}_6$  ガス透過率比 1500 を示すシリカ膜が得られた。また、 $\text{N}_2/\text{SF}_6$  ガス透過率比 39 を示しており、Knudsen 比よりも大きいことから膜の細孔径制御がなされているといえる。この膜と 9.5 cm 支持体に 90 min 蒸着させて得られた膜性能を Fig. 5-21 に示す。 $\text{SF}_6$  のガス透過率を  $2 \times 10^{-10}\text{ mol m}^{-2}\text{ s}^{-1}\text{ Pa}^{-1}$  と仮定しておくと  $\text{H}_2$  ガス透過率が同程度であるが、 $\text{SF}_6$  ガス透過率がやや低い。反応時間が長いため、性能が異なるものとなった可能性がある。

Table 5-2 に長尺支持体を使用した膜のガス透過性能を既往の研究と比較した。既報の長尺膜の対向拡散 CVD シリカ膜の検討では、特に  $450^\circ\text{C}$  や  $600^\circ\text{C}$  の蒸着で  $\text{H}_2/\text{SF}_6$  ガス透過率比 1000 以上の高分離性能を示す膜が得られている。本研究では酸素を反応助剤に使用して  $\text{H}_2/\text{N}_2$  ガス透過率比 255 の膜が得られた。また、オゾンを経験助剤として使用した CVD を行い、 $\text{H}_2/\text{SF}_6$  ガス透過率比 1500 を示すシリカ膜が得られた。特に、オゾンを用いた検討は初めてである。長尺支持体への蒸着は、反応器長さが長くなる分反応種の供給状況が変化する。特にオゾンを経験助剤として用いる場合、反応器内で熱分解が起こるため、供給濃度の低下が起こる。今回の検討では、通常の CVD 処理時間よりも長時間の蒸着によって反応量を確保することで、選択性能を示す膜が得られたが、性能は 9.5 cm 支持体上へのものとは異なっていた。9.5 cm 支持体に使用した反応器の状態に近づけることで、従来の細孔径制御を活かした膜開発が

可能となると考えられる。そのためにも、長さ方向に対する反応種のオゾン供給濃度分布をなくす工夫が必要である。装置の形状や流量、製膜時間など条件の設定など今後の開発課題である。

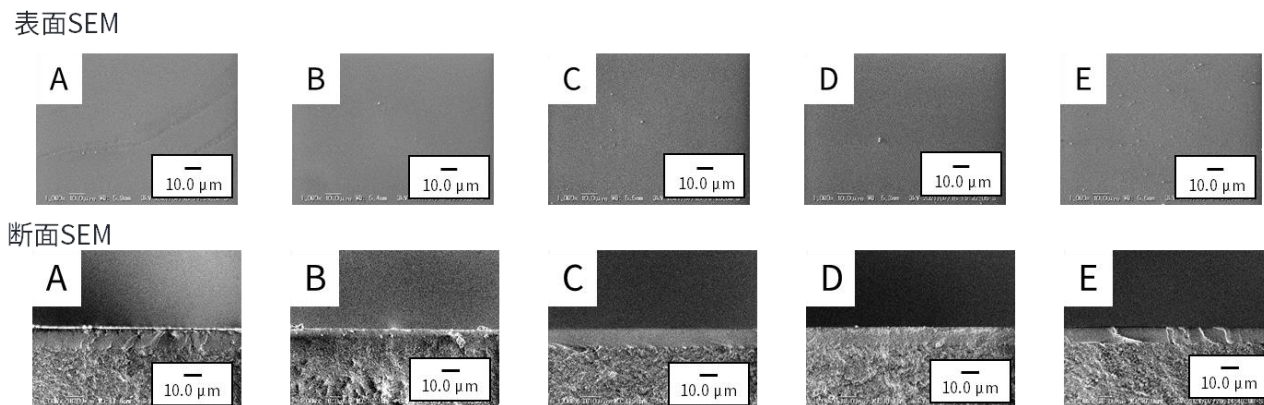


Fig. 5-12 長尺支持体への中間層表面と断面の中間層 SEM 像

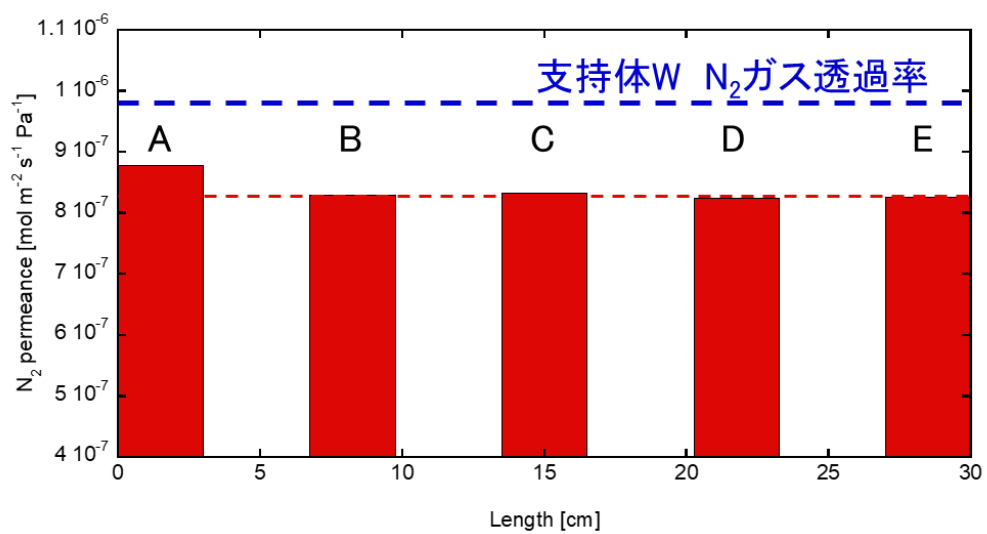


Fig. 5-13 長尺支持体中間層コーティング後ガス透過率

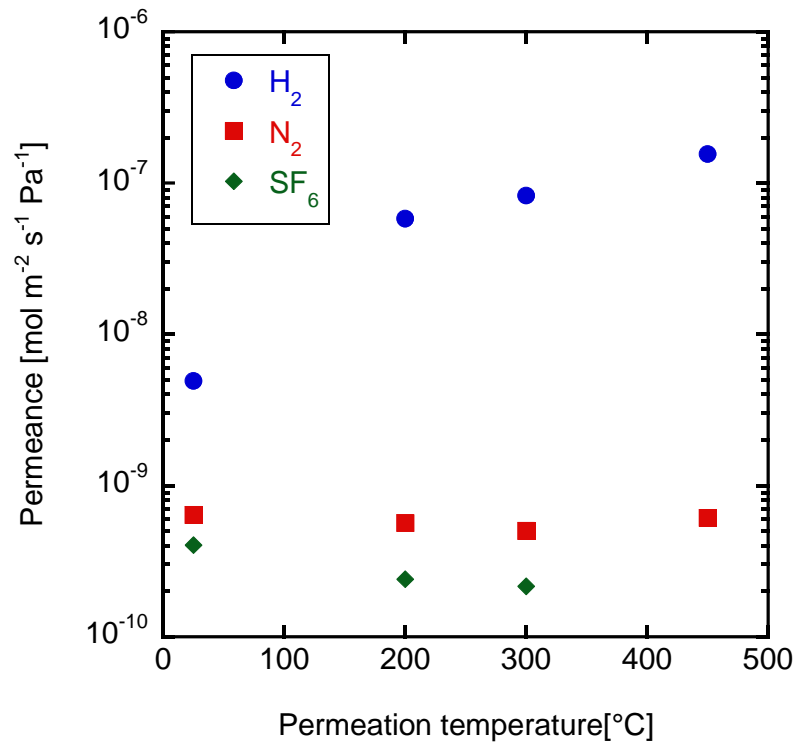


Fig. 5-14 40 cm 支持体上 450°C HTMOS 蒸着膜透過試験温度とガス透過性能

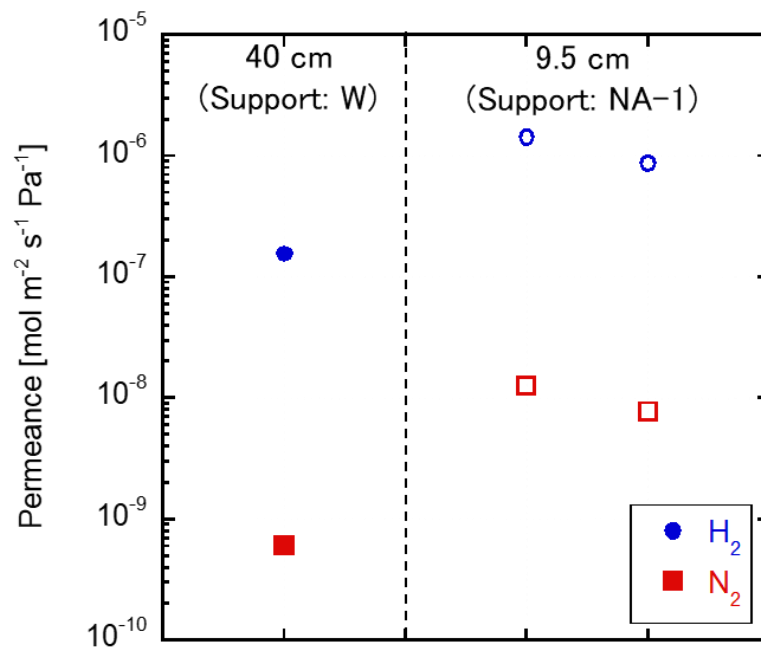


Fig. 5-15 9.5 cm 支持体上膜と 40 cm 支持体上膜のガス透過性能 (HTMOS450°C 蒸着, 透過試験温度: 450°C)

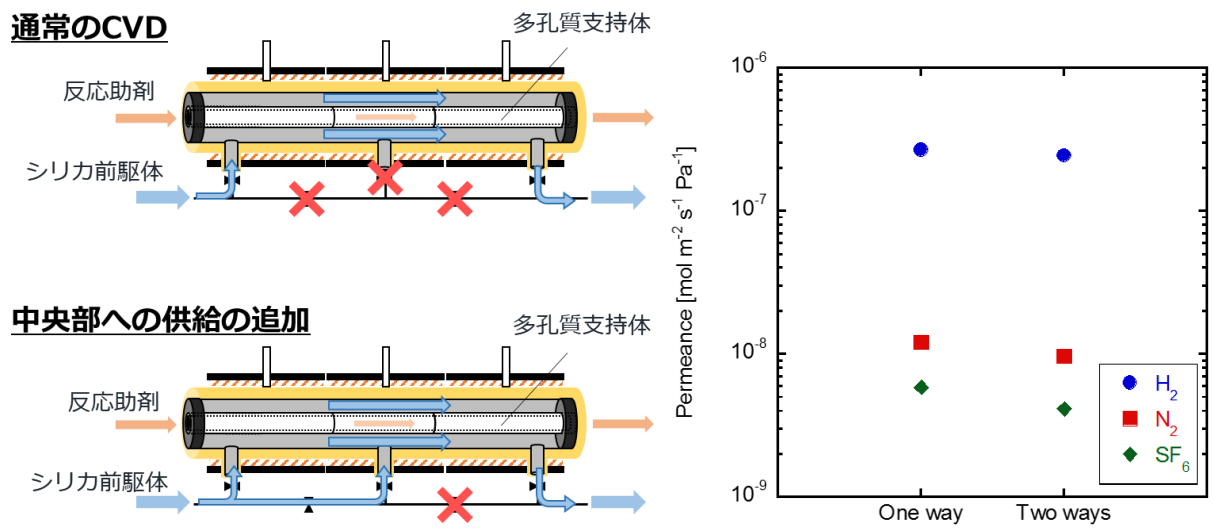


Fig. 5-16 シリカ前駆体供給方法と蒸着後のガス透過性能 (TMOS, 250°C 蒸着)

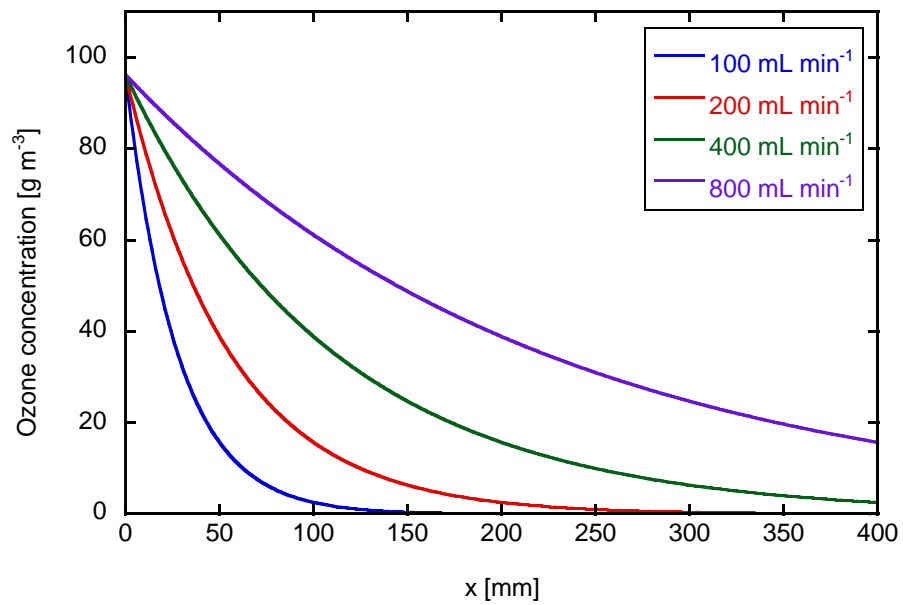


Fig. 5-17 250°C の反応器における支持体長さ方向のオゾン濃度の分布

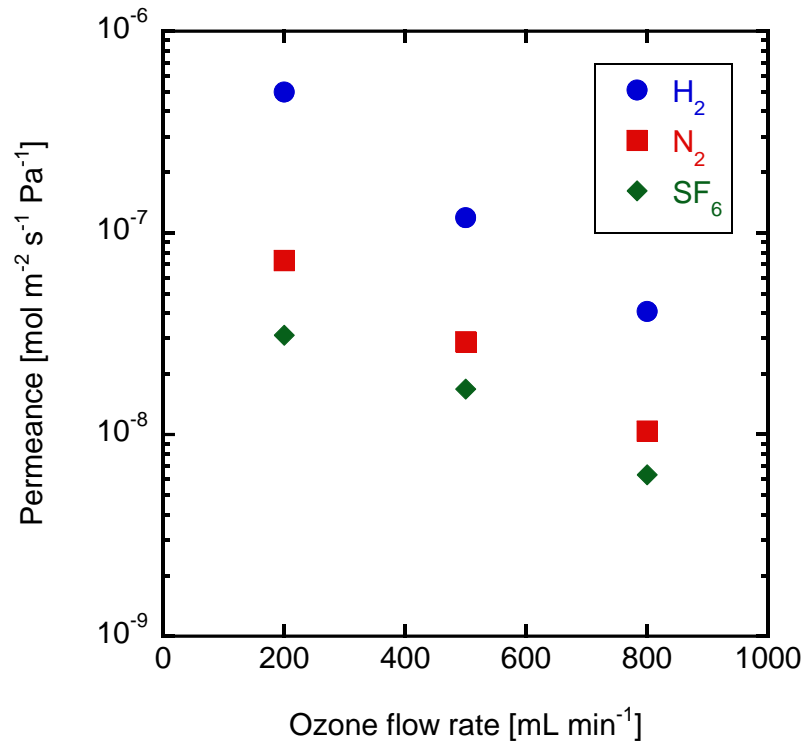


Fig. 5-18 供給オゾン流量と TMOS 250°C 蒸着膜単成分ガス透過性能 (透過試験温度: 250°C)

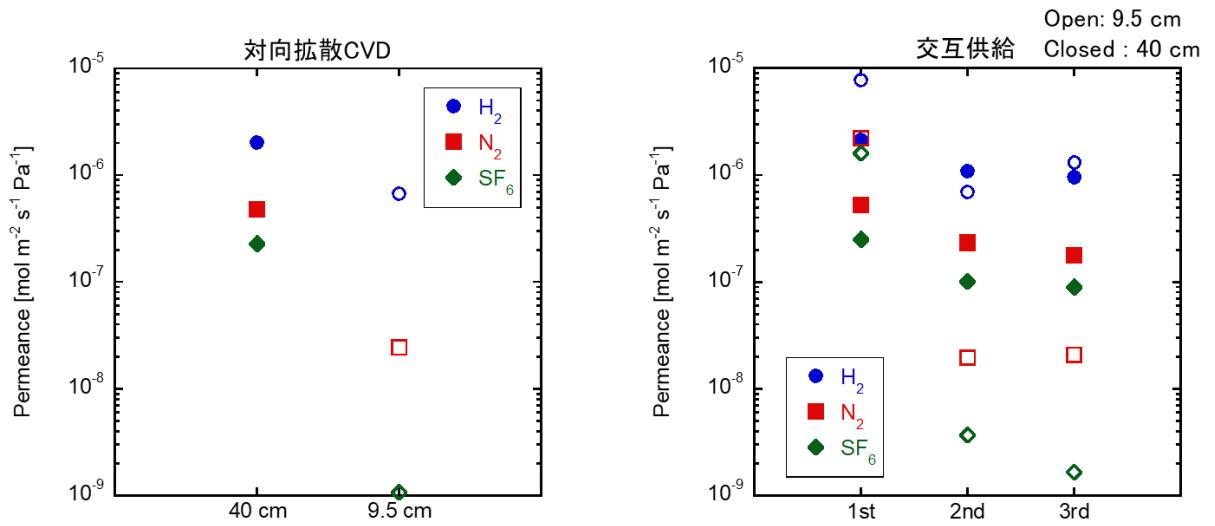


Fig. 5-19 150°C での HTMOS 蒸着 (左) 対向拡散 CVD (右) 反応種交互供給処理 (透過試験温度: 150°C)

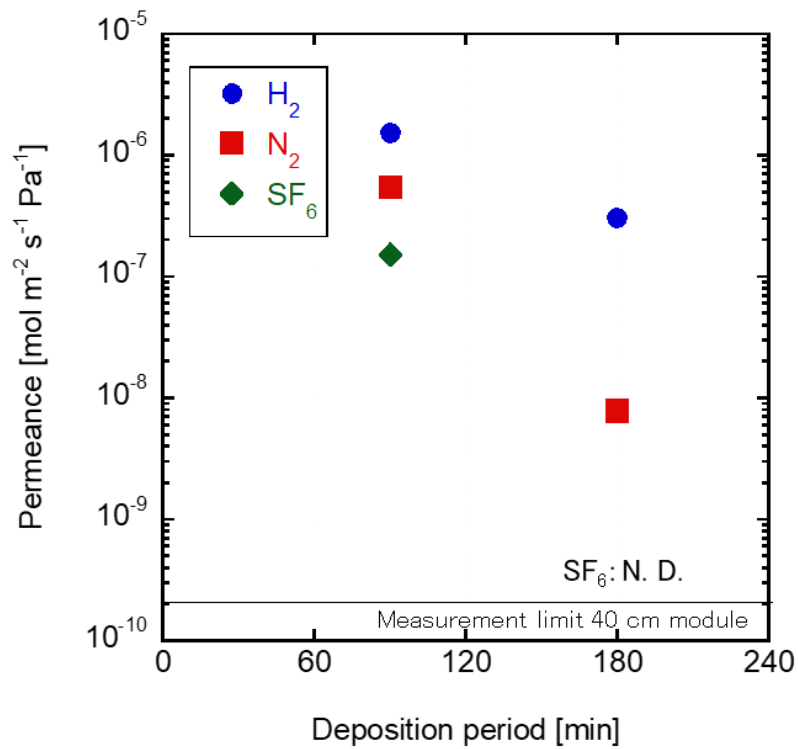


Fig. 5-20 HTMOS 250°C 蒸着での製膜時間とガス透過性能 (透過試験温度: 250°C)

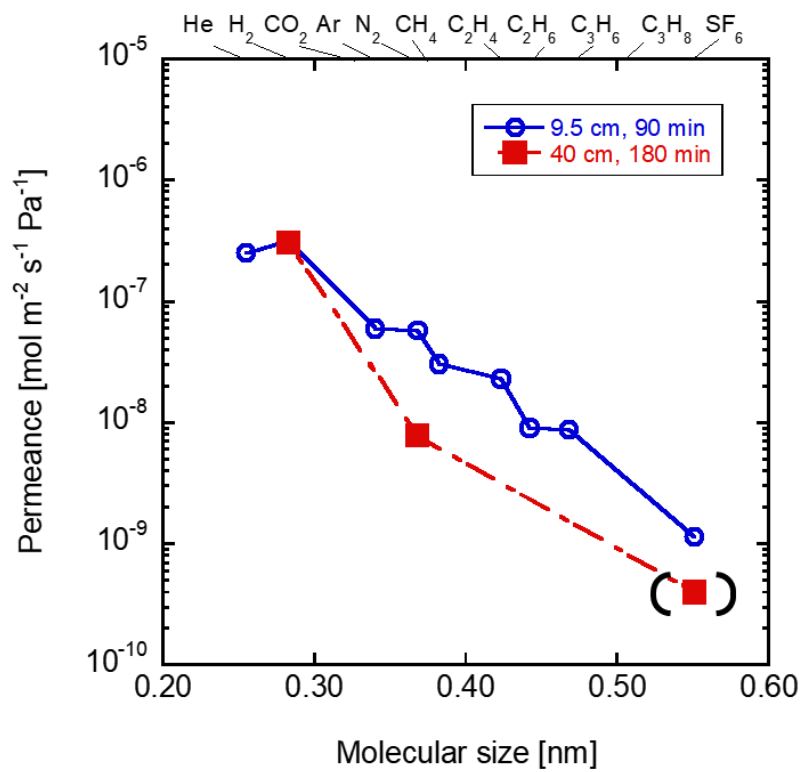


Fig. 5-21 HTMOS 250°C 蒸着膜単成分ガス透過性能 (透過試験温度: 250°C)

Table 5-2 長尺支持体への検討文献との比較

文献番号	有効膜長さ/ 支持体長さ [mm]/[mm]	シリカ前駆体	製膜温度 [°C]	系	H <sub>2</sub> ガス透過率 [mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> Pa <sup>-1</sup> ]	透過率比 [-]	備考
[4]	350/400	TMOS	600	H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	$5.2 \times 10^{-7}$	160	
[4]	350/400	TMOS	600	H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	$2.8 \times 10^{-8}$	1800	
[4]	350/400	TMOS	600	H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	$3.2 \times 10^{-8}$	5800	
[4]	350/400	TMOS	600	H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	$7.8 \times 10^{-8}$	3700	
[4]	350/400	TMOS	600	H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	$1.9 \times 10^{-7}$	1300	
[5]	200/N.A.	DPhDMOS	600	H <sub>2</sub> /SF <sub>6</sub>	$1.0 \times 10^{-6}$	10000	
[5]	500/N.A.	DPhDMOS	600	H <sub>2</sub> /SF <sub>6</sub>	$1.3 \times 10^{-6}$	12000	
[5]	200/N.A.	DPhDMOS	600	H <sub>2</sub> /SF <sub>6</sub>	$2.84 \times 10^{-6}$	21300	
[5]	200/N.A.	DPhDMOS	600	H <sub>2</sub> /SF <sub>6</sub>	$2.00 \times 10^{-6}$	15100	
[5]	200/N.A.	DPhDMOS	600	H <sub>2</sub> /SF <sub>6</sub>	$1.94 \times 10^{-6}$	13100	
[5]	200/N.A.	DPhDMOS	600	H <sub>2</sub> /SF <sub>6</sub>	$2.09 \times 10^{-6}$	9300	
[5]	200/N.A.	DPhDMOS	600	H <sub>2</sub> /SF <sub>6</sub>	$2.04 \times 10^{-6}$	39300	
[5]	200/N.A.	DPhDMOS	600	H <sub>2</sub> /SF <sub>6</sub>	$1.87 \times 10^{-6}$	10300	
[6]	300/400	HTMOS	450	H <sub>2</sub> /SF <sub>6</sub>	$1.4 \times 10^{-7}$	1240	シリカ中間層 片端閉じ
[6]	300/400	HTMOS	450	H <sub>2</sub> /SF <sub>6</sub>	$5.6 \times 10^{-7}$	907	片端閉じ
This work	100/400	HTMOS	450	H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	$1.6 \times 10^{-7}$	255	
This work	100/400	HTMOS	250	H <sub>2</sub> /SF <sub>6</sub>	$3.0 \times 10^{-7}$	>1500	オゾン系
This work	100/400	HTMOS	250	H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	$3.0 \times 10^{-7}$	38	オゾン系

### 5.3 本章のまとめ

本章では、CVD シリカ膜の実用化へ向けた検討として、膜反応器を活用したプロパン脱水素反応と膜のスケールアップ検討を行った。

CVD シリカ膜を用いたプロパン脱水素反応では、PBMR を用いて平衡転化率以上のプロパンの転化に成功した。反応では水素ガスが反応系外に引き抜かれることで、副反応の一つであるエチレンの水素付加が抑制されていた。結果、転化率のみならず  $C_3H_6$  選択率が PBR より向上し、 $600^\circ\text{C}$  にて  $C_3H_8$  転化率 53%、 $C_3H_6$  選択率 68.5%を示した。CSMR の反応検討を行ったが、シリカが蒸着される中間層に触媒が分布してしまったため、プロパンが触媒へ接近しにくくなり、転化率が大幅に減少してしまった。

対向拡散 CVD シリカ膜のスケールアップ検討では、40 cm 長さの支持体を用いて、中間層コーティングの検討を行い、30 cm 長さの中間層の作製に成功した。有効膜長さ 10 cm にて HTMOS を使用して  $450^\circ\text{C}$  で蒸着し、 $H_2/N_2$  ガス透過率比 255 を示す膜の製膜に成功した。低温での製膜にて TMOS を前駆体を使用して蒸着を  $250^\circ\text{C}$  で 90 min 行ったが、膜は 9.5 cm 支持体上の膜性能とは大きく異なり、 $N_2$  ガス透過率が減少しなかった。長尺支持体への蒸着は、反応器長さが大きくなり、反応種の供給状況が変化する。オゾンを経験剤として用いる場合、反応器内で熱分解が起こるため、供給濃度の低下が起こってしまう。製膜時間を 180 min に延ばして、 $250^\circ\text{C}$  の蒸着にて  $H_2/SF_6$  ガス透過率比 1500 を示すシリカ膜が得られた。特に、オゾンを用いたスケールアップ検討は、これまでにない報告である。



#### 5.4 参考文献

1. Montesinos, H.; Julián, I.; Herguido, J.; Menéndes M. Effect of the presence of light hydrocarbon mixtures on hydrogen permeance through Pd–Ag alloyed membranes, *Int. J. Hydrog. Energy* **2015**, *40*, 3462–3471, doi:10.1016/j.ijhydene.2014.11.054.
2. Kim, S.; Liu, Y.; Moore, J.; Dixit, R.; Pendergast, J.; Sholl, D.; Jones, C.; Nair, S. Thin Hydrogen-Selective SAPO-34 Zeolite Membranes for Enhanced Conversion and Selectivity in Propane Dehydrogenation Membrane Reactors *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 12, 4397–4402 doi:10.1021/acs.chemmater.6b01458.
3. Sun, C.; Luo, J.; Cao, M.; Zheng, P.; Li, G.; Bu, J.; Cao, Z.; Chen, S.; Xie, X. A comparative study on different regeneration processes of Pt-Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for propane dehydrogenation. *J. Energy Chem.* **2018**, *27*, 311–318, doi:10.1016/j.jechem.2017.09.035.
4. Yoshino, Y.; Ando, Y.; Taguchi, H.; Itoh, N. Selection of CVD Precursors for Improving High-Temperature Stability of Porous Silica Membrane for Hydrogen Separation. *KAGAKU KOGAKU RONBUNSHU* **2008**, *34*, 242–248, doi:10.1252/kakoronbunshu.34.242.
5. Seshimo, M.; Urai, H.; Sasa, K.; Nishino, H.; Yamaguchi, Y.; Nishida, R.; Nakao, S. Bench-scale membrane reactor for methylcyclohexane dehydrogenation using silica membrane module. *Membranes (Basel)*. **2021**, *11*, doi:10.3390/membranes11050326.
6. Myagmarjav, O.; Shibata, A.; Tanaka, N.; Noguchi, H.; Kubo, S.; Nomura, M.; Takegami, H. Fabrication, permeation, and corrosion stability measurements of silica membranes for HI decomposition in the thermochemical iodine–sulfur process. *Int. J. Hydrogen Energy* **2021**, *46*, 28435–28449, doi:10.1016/j.ijhydene.2021.06.079.

## 第6章 総括

本研究では、対向拡散 CVD シリカ膜の製膜設計として、下地となる支持体と中間層、分離層となるシリカの蒸着反応、プロパン脱水素反応とスケールアップ検討の応用となる3つの検討を行い、以下に示す知見を得た。

### 第3章 多孔質支持体と中間層コーティング

11種類の多孔質支持体への中間層の塗布前後のガス透過性能の評価を行った。中間層コーティング支持体は支持体透過抵抗と中間層透過抵抗の和によって表されるため、高透過性の膜を作製するためには透過性能が高い支持体を使用する必要がある。一方で多孔質支持体には、構成する粒子由来の細孔と表面粗さが存在する。中間層コーティングは通常支持体表面に行われるが、細孔が大きい場合は内部への浸透が起り、厚みが増大することで、抵抗となりうる。本検討では、粒子径が61 nmのゾルを使用して細孔径0.1–0.2  $\mu\text{m}$ の支持体に対して表面への塗布に成功したが、細孔径0.5  $\mu\text{m}$ 以上の支持体では内部への浸透が発生し、十分な中間層厚みの確保ができなかった。

支持体表面高さをレーザー顕微鏡で分析したところ、高さの分布は正規分布であることが確認された。欠陥が無い中間層のコーティングには、支持体表面粗さを覆う膜厚が望ましい。膜厚方向の中間層欠陥割合は、支持体の表面粗さを基にした正規分布と、コーティング層厚みの棄却域で説明することが可能であることがわかった。高透過基材の作製には、中間層厚みを極力小さくする必要があるが、厚みを減らしすぎると、支持体表面を覆いきれずに欠陥が生じてしまう。欠陥率が異なる基材に、CVD処理をしたところ、欠陥率が10%未満の膜で $\text{H}_2/\text{SF}_6$ ガス透過率比が1000以上分離性能を示す膜が多く得られた。高分離性能を示すための最低限コーティングを必要厚みは、支持体表面粗さの90%を覆う厚みであるといえる。

### 第4章 対向拡散 CVD 法によるシリカ膜の製膜

本検討では、対向拡散 CVD によるシリカの蒸着反応中に、連続的に出口ガス成分を質量分析計で初めて分析し、拡散するキャリアガスなどを定量することで、シリカ膜の製膜状況の評価を行った。前駆体供給側から反応助剤供給側へと拡散するキャリアガス量の変化は、シリカの蒸着によって閉塞していく多孔質基材細孔の状態を間接的に評価しており、反応温度や前駆体化学構造の影響および、ガス分離性能発現過程を新たに明らかにした。

キャリアガスに使用したヘリウム、アルゴン、窒素、プロパン、六フッ化硫黄ガスの5つの成分は、蒸着終了時点にて該当する親ピークの検出量と蒸着後に得られる膜の透過性能に強い相関が確認された。ガス検出は、シリカの蒸着によって閉塞する支持体細孔の透過性を反映しており、CVD中に製膜過程を調べることが可能である。

前駆体にTMOS、反応助剤に酸素を使用して400°C – 600°Cの範囲にてシリカ膜の製膜状況の評価を行った。キャリアガス検出量は、製膜開始直後に最大値をとり、その後指数関数的に減少が起り、安定した値を取った。製膜速度が高いほど、キャリアガス検出量の減少速度は大きく、また得られる膜の

H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ガス透過率比が上昇し、600°C での蒸着にて H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ガス透過率比 88 を示した。膜断面の元素分析を行ったところ、シリカ膜由来のケイ素は、中間層内部に 20%–35%程度存在しており、製膜温度が上昇するにしたがって膜表面に分布していくことが確認された。製膜温度が高いほど、反応速度が高くなるため、拡散よりも蒸着が優先して起こることで、表面近傍で膜化したといえる。

バブラー温度の制御し、前駆体供給濃度と蒸着反応の影響を調査した。キャリアガス拡散量の減少が起こる時間は、前駆体の濃度と反比例しており、蒸着反応はおおむね一次反応的に蒸着が起こることが示唆された。400°C–600°C の範囲にてキャリアガスの拡散量の減少速度をもとに、各前駆体の見かけの蒸着反応の活性化エネルギーを算出した。TMOS 蒸着では 44 kJ mol<sup>-1</sup>, ETMOS, BTMOS, HTMOS 蒸着では、46–53 kJ mol<sup>-1</sup>, TEOS 蒸着では 71 kJ mol<sup>-1</sup> を示した。前駆体構造中のアルコキシ基の違いが反応性を定めていることが示唆された。

キャリアガスに混合ガスを使用し、製膜時にそれぞれの検出量の経時変化を調べることで、ガス分離性能の発現過程の評価が可能であることが示された。CVD シリカ膜の製膜は、シリカの蒸着による中間層の閉塞で分離能が発現するが、有機置換基を含む前駆体を使用した場合、シリカの蒸着と置換基の分解が競合するとされる。400°C 以上の蒸着では、得られる膜のほとんどが水素選択透過性を示し、細孔径制御がなされなかった。製膜温度が高く置換基分解が蒸着前に起こったと考えられる。製膜温度が 100°C – 300°C での蒸着では、水素分離性に加えて N<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> ガス透過率比が Knudsen 比を上回り、膜細孔径の変化が確認された。キャリアガス拡散量の経時変化を測定すると、置換基が小さい MTMOS, BTMOS の蒸着では、前駆体の拡散性が高いため、キャリアガス拡散量が減少しても蒸着反応は継続し、徐々に細孔径が小さくなる様子が確認された。対して HTMOS のような大きい置換基を持つ前駆体を使用した蒸着場合、製膜の進行に伴って前駆体の拡散が抑制され、蒸着反応よりも膜に導入された置換基が分解し、細孔径が拡大していく様子が確認された。

150°C での CVD によるシリカ膜の製膜検討を行ったところ、TMOS, MTMOS のような分子量の小さい前駆体は、蒸着がほとんど進行せずガス分離性能を示す膜が得られなかったが、HTMOS, DTMOS, CPrTMOS のような分子量が大きい前駆体を使用した製膜では、H<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> ガス透過率比 700 – 1100 程度を示す膜が得られた。いずれの前駆体も沸点に近いもしくは沸点未満の温度で蒸着を行っていたため、基材細孔への Kelvin 凝縮が示唆された。通常は反応温度の低下とともに、製膜速度が低下し、十分な膜が得られないが、細孔への凝縮によって表面近傍の前駆体濃度が向上して反応が進行したと推察された。150°C にて前駆体と反応助剤をそれぞれ交互に供給して基材の処理を行ったところ、対向拡散 CVD 処理と同様に分子量が大きい前駆体を使用したときに分離性能を示す膜が得られた。

## 第 5 章 対向拡散 CVD シリカ膜を使用した反応器への応用とスケールアップ検討

PBMR にて CVD シリカ膜を用いたプロパン脱水素反応を行ったところ、系外へ水素ガスを引き抜きが起こり、平衡転化率以上のプロパンの転化に成功した。加えて水素がの引き抜きは、副反応のひとつであるエチレンの水素付加反応が抑制され、プロピレン選択率の向上が起こった。膜反応器試験においては、600°C にて C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 転化率 53%, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 選択率 68.5%を示した。また、CSMR の検討を行ったが、膜が用意される中間層に触媒が分布してしまったため、プロパンが触媒へ接近しにくくなり、転化率が大幅に減少してしまった。

シリカ膜の長尺化のため 40 cm 長さの支持体を用いた検討を行った。中間層コーティングでは、従来の 9.5 cm 支持体と同様の手法で、30 cm 長さでの中間コーティングに成功した。

酸素を反応助剤に使用した高温での製膜とオゾンを経反応助剤に使用した低温での対向拡散 CVD 法による蒸着検討を、有効膜長さ 10 cm の長尺基材にて行った。酸素系での高温製膜では、HTMOS を前駆体に使用して 450°C で蒸着させることで、 $H_2/N_2$  ガス透過率比 255 を示す膜の製膜に成功した。オゾンを反応助剤として用いる場合、反応器内で熱分解が起こるため、供給濃度の低下が起こってしまうことが確認され、9.5 cm 支持体と同様の条件での製膜では分離性能を示す膜が得られなかった。製膜時間を 180 min に延ばすことで、250°C の蒸着にて  $H_2/SF_6$  ガス透過率比 1500 を示すシリカ膜が得られた。

### 今後の展望と課題

各種支持体への中間層コーティング検討を行い、細孔径が小さい支持体に対するコーティングは成功した。一方、支持体細孔が大きい場合、コーティングゾルの染み込みが起こっていた。この細孔径とゾル粒径が与える染み込み量の影響を明らかにすることで、高透過支持体の作製につながると考えられる。

対向拡散 CVD でのキャリアガス拡散量の分析を通じて膜が形成していく様子や前駆体の反応性を定量化することに成功したが、反応する化学種の間体構造や分解物の化学構造がまだまだ不明瞭である。高度な分析器や分子シミュレーションを駆使して素反応を調査し、製膜メカニズムを調べる必要がある。

有機置換基を持つ前駆体を使用した膜特性は、高い分離性能と EDS による元素の検出による置換基の残存は確認できているが、膜中に極微量にしか存在していないため、その結合形態や化学構造、細孔へ及ぼす影響は詳しく調査できていない。このような化学構造や形態を分析にて明らかにすることができれば、厳密な制御と CVD シリカ膜のさらなる分離系の展開ができると考えられる。

本研究では、プロパン脱水素反応にてシリカ膜を使用して平衡転化率よりも高いプロパンの転化に成功した。さらなる転化率の改善には膜性能はもちろんハンドリングの相性を含めた触媒種類の選定や反応器試験条件の最適化が求められる。

従来行われてきた 9.5 cm 支持体から 40 cm 支持体への長尺化検討を行った。膜部分の長さが中央 10 cm のみであるため、さらなる膜面積の拡大が必要である。このとき、流通式の反応器では反応器長さが長くなるほど入口濃度と出口濃度の差が大きくなり、膜の長さ方向に関する均質性が保証されていない。例えば、円筒形支持体の外側の複数箇所にオゾン、内側に前駆体を供給できるようにするなど、反応種の分解性を考慮して均質に供給する手法を確立する必要があると考えられる。

## 使用記号

$A$	頻度因子	$s^{-1}$
$A$	膜面積	$m^2$
$a$	ガス透過率比	—
$C$	濃度	$mol\ m^{-3}$
$D$	拡散係数	$m^2\ s^{-1}$
$d$	細孔直径、分子径	$M$
$\Delta E$	活性化エネルギー	$kJ\ mol^{-1}$
$F$	モル流量	$mol\ s^{-1}$
$f$	Normalized Knudsen-based Permeance	—
$k$	速度定数	$s^{-1}$
$L$	膜厚	$m$
$M$	分子量	—
$n$	サンプル数	—
$P$	ガス透過率	$mol\ m^{-2}\ s^{-1}\ Pa^{-1}$
$p$	圧力	$Pa$
$R$	気体定数	$J\ K^{-1}\ mol^{-1}$
$r$	相関係数	—
$r$	細孔半径	$m$
$S$	反応選択率	—
$Sq$	表面二乗高さ	$m$
$T$	絶対温度	$K$
$t$	厚さ	$m$
$w$	重量	$kg$
$X$	転化率	—
$x$	サンプルデータ高さ	—
$\bar{x}$	平均値	—
$Y$	収率	—
$\alpha$	分離係数	—
$\varepsilon$	気孔率	—
$\eta$	粘性係数	$Pa\ s$
$\mu$	平均値	—
$\pi$	円周率	—
$\sigma$	標準偏差	—

## 略語一覧

ALTSB	Aluminium tri-sec-butoxide	アルミニウム-トリ-sec-ブトキシド
APrMDEOS	3-Aminopropyldiethoxymethylsilane	3-アミノプロピルジエトキシメチルシラン
APrTEOS	3-Aminopropyltriethoxysilane	3-アミノプロピルトリエトキシシラン
APrTMOS	3-Aminopropyltrimethoxysilane	3-アミノプロピルトリメトキシシラン
BTESE	1,2-Bis(triethoxysilyl)ethane	1,2-ビス(トリエトキシシリル)エタン
BTMOS	n-Butyltrimethoxysilane	n-ブチルトリメトキシシラン
CCS	Carbon dioxide Capture and Storage	二酸化炭素回収・貯留
CCU	Carbon dioxide Capture and Utilization	二酸化炭素回収・利用
CFD	Computational Fluid Dynamic	数値流体力学
COP	Conference of the Parties	締約国会議
CPrTMOS	3-Chloropropyltrimethoxysilane	3-クロロプロピルトリメトキシシラン
CSMR	Catalyst Supported Membrane Reactor	触媒担持膜反応器
CVD	Chemical Vapor Deposition	化学気相成長、化学気相蒸着、化学蒸着
DPhDEOS	Dipenyldiethoxysilane	ジフェニルジエトキシシラン
DPhDMOS	Dipenyldimethoxysilane	ジフェニルジメトキシシラン
DTMOS	n-Decyltrimethoxysilane	n-デシルトリメトキシシラン
EDS	Energy dispersive X-ray spectroscopy	エネルギー分散型 X 線分析
ETMOS	Ethyltrimethoxysilane	エチルトリメトキシシラン
HMDSO	Hexamethyldisiloxane	ヘキサメチルジシロキサン
HTMOS	n-Hexyltrimethoxysilane	ヘキシルトリメトキシシラン
IR	Infrared spectroscopy	赤外分光法
MCH	Methylcyclohexane	メチルシクロヘキサン
MMM	Mixed Matrix Membrane	混合マトリクス膜
MOF	Metal Organic Frameworks	金属有機構造体
MTMOS	Methyltrimethoxysilane	メチルトリメトキシシラン
NKP	Normalized Knudsen-based Permeance	—
PBMR	Packed Bed Membrane Reactor	触媒充填層膜反応器
PBR	Packed Bed Reactor	触媒充填層反応器
PhTEOS	Phenyltriethoxysilane	フェニルトリエトキシシラン
PhTMOS	Phenyltrimethoxysilane	フェニルトリメトキシシラン
PrTMOS	n-Propyltrimethoxysilane	n-プロピルトリメトキシシラン
PVD	Physical Vapor Deposition	物理蒸着法
QMS	Quadrupole Mass Spectrometer	四重極型質量分析計
SDGs	Sustainable Development Goals	持続可能な開発目標
SEM	Scanning Electron Microscope	走査型電子顕微鏡
TEOS	Tetraethylorthosilicate	オルトケイ酸テトラエチル、テトラエトキシシラン

TFPrTMOS	3,3,3-Trifluoropropyltrimethoxysilane	3,3,3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン
TG	Thermogravimetry	熱重量測定
TMOS	Tetramethylorthosilicate	オルトケイ酸テトラメチル、テトラメトキシシラン
TOL	Toluene	トルエン

## 参考

### 論文

1. Katsunori Ishii, Mikihiro Nomura, “The Evaluation of Counter Diffusion CVD Silica Membrane Formation Process by in Situ Analysis of Diffusion Carrier Gas” *Membranes*, **2022**, *12*(2), 102.
2. Gabriel Gama da Silva Figueiredo, Daishi Takayama, Katsunori Ishii, Mikihiro Nomura, Takamasa Onoki, Takuya Okuno, Hiromasa Tawarayama, Shinji Ishikawa, "Development of Pure Silica CHA Membranes for CO<sub>2</sub> Separation" *Membranes*, **2021**, *11*(12), 926.
3. Gama da Silva Figueiredo, Mikihiro Nomura, Kohei Suzuki, Souta Maehara, Katsunori Ishii, Takamasa Onoki, Takuya Okuno, Hiromasa Tawarayama, Shinji Ishikawa, “Pure Silica CHA Zeolite Membrane Synthesized on Porous Silica Substrate for CO<sub>2</sub> Separation”, *SEATUC journal of science and engineering*, **2021**, *2*(1), 21–27.
4. Katsunori Ishii, Mikihiro Nomura, “Pore Size Control of Silica Membranes by Counter Diffusion CVD Method”, *SEATUC journal of science and engineering*, **2021**, *2*(1), 15–20.
5. Katsunori Ishii, Yuhei Nagataki, Junko Yoshiura, Yuta Saito, Takaya Nagataki, Mikihiro Nomura, “Development of Hydrogen Permselective Membranes for Propylene Production”, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **2021**, *54*(5), 260–265.
6. Shusei Tanizume, Sota Maehara, Katsunori Ishii, Takamasa Onoki, Takuya Okuno, Hiromasa Tawarayama, Shinji Ishikawa, Mikihiro Nomura, “Reaction of methanol to olefin using a membrane contactor on a silica substrate” *Sep. Purif. Technol.*, **2021**, *254*, 117647.
7. 野村幹弘, 石井克典, 「化学蒸着法による炭化水素分離用シリカ膜の開発」、*膜 (MEMBRANE)*, **2020**, *45*(6), 268-274.
8. Junko Yoshiura, Katsunori Ishii, Yuta Saito, Takaya Nagataki, Yuhei Nagataki, Ayumi Ikeda, Mikihiro Nomura, “Permeation Properties of Ions Through Inorganic Silica-Based Membranes”, *Membranes*, **2020**, *10*(2), 27.
9. Shusei Tanizume, Toshihiro Yoshimura, Katsunori Ishii, Mikihiro Nomura, “Control of Sequential MTO Reactions through an MFI-Type Zeolite Membrane Contactor”, *Membranes*, **2020**, *10*(2), 26.
10. Katsunori Ishii, Ai Shibata, Toshichika Takeuchi, Junko Yoshiura, Takumi Urabe, Yosuke Kameda, Mikihiro Nomura, “Development of Silica Membranes to Improve Dehydration Reactions”, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **2019**, *62*(5), 211–219.
11. Katsunori Ishii, Ayumi Ikeda, Toshichika Takeuchi, Junko Yoshiura, Mikihiro Nomura, “Silica-based RO Membranes for Separation of Acidic Solution”, *Membranes*, **2019**, *9*(8), 94.

### 国際学会発表

1. Katsunori Ishii, Mikihiro Nomura, “Pore Size Control of Silica Membranes by Counter Diffusion CVD Method” *The 15th SEATUC (South East Asian Technical University Consortium) Symposium*, Virtual Online Symposium Institut Teknologi Bandung (ITB), Indonesia (2021), Feb. 25th
2. Katsunori Ishii, Junko Yoshiura, Yuta Saito, Takaya Nagataki, Mikihiro Nomura, “Development of Hydrogen Permselective Membranes for Propylene Production”, *The 5th International Symposium on Innovative Materials for Processes in Energy Systems (IMPRES2019)*, P117, Kanazawa Chamber of Commerce and Industry (KCCI), Kanazawa, Japan (2019), Oct. 22nd
3. Katsunori Ishii, Junko Yoshiura, Yuta Saito, Takaya Nagataki, Mikihiro Nomura, “Reaction Analysis of the



- Silica Membranes by Using a Counter Diffusion CVD Method”, *The 18th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering (APCChE2019)*, PJ350, Sapporo Convention Center, Sapporo, Japan, (2019), Sep. 25th
4. Katsunori Ishii, Junko Yoshiura, Yuta Saito, Takaya Nagataki, Mikihiro Nomura, “Deposition Mechanism of the Silica Hybrid Membranes Prepared by Counter Diffusion CVD Method”, *The 12th Conference of Aseanian Membrane Society (AMS12)*, P2-31, Ramada Plaza Jeju Hotel, Jeju Korea, (2019), Jul. 4th
  5. Katsunori Ishii, Manami Yoshida, Yousuke Kameda, Junko Yoshiura, Ayumi Ikeda, Mikihiro Nomura, “In Situ Measurements of N<sub>2</sub> Diffusion During Deposition of Molecular Sieve Silica Hybrid Membranes”, *The 15th International Conference on Inorganic Membranes*, T-01, Hotel Westin Bellevue Dresden, Dresden, Germany, (2018), Jun. 19th

#### 国内学会発表

1. 石井克典、野村幹弘、「質量分析計を用いた対向拡散CVDシリカ膜の成分分析」*化学工学会第87年会*、K306、オンライン、2022年3月18日（発表予定）
2. 石井克典、野村幹弘、「ガス分析を活用した対向拡散CVDシリカ膜の開発」*膜シンポジウム2021*、O-201、オンライン、2021年11月17日
1. 石井克典、野村幹弘、「低温対向拡散 CVD によるシリカ膜の製膜と膜特性」*化学工学会第 52 回秋季大会*、VK113、岡山大学 津島キャンパス、岡山、2021 年 9 月 22 日
2. 石井克典、野村幹弘、「CVD シリカ膜による二酸化炭素分離」、*日本膜学会第 42 年会*、2A-8、オンライン、2021 年 6 月 5 日
3. 石井克典、野村幹弘、「オゾン反応剤とした対向拡散 CVD シリカ膜の膜特性」、*化学工学会第 86 年会*、J115、オンライン、2021 年 3 月 20 日
4. 石井克典、野村幹弘、「水素分離用シリカ膜の製膜機構」、*第 40 回水素エネルギー協会大会 (HESS 大会)*、7P06、タワーホール船堀、東京、2020 年 12 月 2 日
5. 石井克典、野村幹弘「対向拡散 CVD シリカ膜の製膜へ及ぼすシリカ源の影響」、*膜シンポジウム 2020*、O-1-7、オンライン、2020 年 11 月 12 日
6. 石井克典、野村幹弘、樋口隼人、高羽洋充、「対向拡散 CVD シリカ膜の蒸着コントロール」、*化学工学会第 51 回秋季大会*、S215、オンライン、2020 年 9 月 25 日
7. 石井克典、野村幹弘、樋口隼人、高羽洋充、「CVD シリカ膜の蒸着機構検討」、*日本膜学会第 42 年会*、1A-3、早稲田大学 西早稲田キャンパス、東京、2020 年 6 月 1 日
8. 石井克典、野村幹弘、樋口隼人、高羽洋充、「対向拡散 CVD 法による製膜の蒸着メカニズム解明」、*化学工学会第 85 年会*、I115、関西大学 千里山キャンパス、大阪、2020 年 3 月 15 日
9. 石井克典、野村幹弘、「CVD 法による水素分離用シリカ膜の蒸着制御」、*第 39 回水素エネルギー協会大会 (HESS 大会)*、A08、タワーホール船堀、東京、2019 年 12 月 3 日
10. 石井克典、吉浦詢子、齋藤優太、長滝貴哉、長瀧悠平、野村幹弘、「フッ素系シリカ膜の蒸着機構」、*膜シンポジウム 2019*、P-43S、大阪大学 豊中キャンパス、大阪、2019 年 11 月 12 日
11. 石井克典、樋口隼人、高羽洋充、野村幹弘、「対向拡散 CVD 法による細孔制御メカニズム」、*第 18 回無機膜研究会*、P-3、国民宿舎恵那山荘、岐阜、2019 年 10 月 25 日
12. 石井克典、吉浦詢子、齋藤優太、長滝貴哉、長瀧悠平、野村幹弘、「In situ 分析による炭化水素分離用シリカ膜の製膜」、*第 24 回 JPIJS 若手研究者のためのポスターセッション*、P41、タワーホール船堀、東京、2019 年 5 月 28 日

13. 石井克典、吉浦詢子、齋藤優太、長滝貴哉、長瀧悠平、野村幹弘、「分子ふるいシリカ膜の蒸着メカニズム検討」、*日本膜学会第41年会*、1A-5、早稲田大学 西早稲田キャンパス、東京、2019年5月9日
14. 石井克典、柴田愛、竹内淳登、卜部拓巳、亀田洋輔、吉浦詢子、野村幹弘、「CVD シリカ膜の蒸着機構検討」、*化学工学会第84年会*、PD314、芝浦工業大学 豊洲キャンパス、東京、2019年3月15日
15. 石井克典、池田歩、吉田真奈美、亀田洋輔、吉浦詢子、野村幹弘、「対向拡散 CVD 法によるガス分離用シリカ膜の設計」、*化学工学会第83年会*、PD339、関西大学 千里山キャンパス、大阪、2018年3月15日
16. 石井克典、吉田真奈美、野村幹弘、「対向拡散 CVD 法におけるシリカ膜蒸着状況の in situ 測定」、*膜シンポジウム2017*、P-4S、富山大学 五福キャンパス、富山、2017年11月13日
17. 石井克典、吉田真奈美、野村幹弘、「対向拡散 CVD 法によるシリカ複合膜の透過性改善」、*化学工学会東京大会2017*、A119、早稲田大学 西早稲田キャンパス、東京、2017年8月9日
18. 石井克典、吉田真奈美、野村幹弘、「水素/炭化水素分離用シリカ複合膜の開発」、*第22回JPLIS 若手研究者のためのポスターセッション*、P10、タワーホール船堀、東京、2017年5月23日
19. 石井克典、吉田真奈美、野村幹弘、「シリカ複合膜の炭化水素分離」、*化学工学会第82年会*、PD334、芝浦工業大学、東京、2017年3月8日
20. 石井克典、柴田愛、池田歩、野村幹弘、「蒸留塔効率化のための炭化水素分離シリカ膜の開発」、*第6回CSJ 化学フェスタ2016*、P4-134、タワーホール船堀、東京、2016年11月15日
21. 石井克典、奥村愛、柴田愛、池田歩、野村幹弘、「シリカ複合膜による低級炭化水素分離」、*日本膜学会第38年会*、P-3S、早稲田大学、東京、2016年5月10日

#### 書籍

1. 野村幹弘、石井克典、吉浦詢子「セラミック膜による高圧透水膜の開発」『新材料・新素材シリーズ 水処理用分離膜の開発最前線』、シーエムシー出版、pp.139-154

## 謝辞

本論文は、筆者が芝浦工業大学大学院 理工学研究科 博士（後期）課程 地域環境システム専攻に在学中の研究成果をまとめたものです。研究の遂行し論文をまとめるにあたり、多くの方のご指導ご鞭撻を賜りました。この場を借りて感謝を申し上げます。

指導教員である芝浦工業大学 工学部 応用化学科教授 野村幹弘先生には、学部3年生の10月に配属されてから6年と半年間大変お世話になりました。この数年で時代が移り変わり、時には思うような実験検討ができないこともございましたが、できることを尽くし、最後まで辛抱強くご指導いただいたことに大変感謝しております。学部生の頃から学会への参加機会を多くいただき、またその中で、一研究者としてのあるべき姿をご教授下さったことに対して、重ねて感謝申し上げます。先生にご指導戴き、研究を通じて多くの人と関わることができた時間は、私にとっての生涯の宝物となりました。

同科教授の山下光雄先生、濱崎啓太先生、大口裕之先生、工学院大学 先進工学部 環境化学科教授 赤松憲樹先生には、本論文を作成するにあたって、お忙しい中査読して戴き、貴重ご助言を賜るとともに、今後の糧となる大変有用な考えをご教示くださりました。心より御礼申し上げます。

工学院大学 先進工学部 環境化学科教授の高羽洋充先生、同大学同科 環境計算化学工学研究室の樋口隼人氏には、量子化学計算をご協力いただきました。

個々のお名前は失礼ながら省略させていただきますが、研究室の先輩方、同期、後輩の皆様には公私ともに大変お世話になりました。おかげさまで充実した日々を過ごすことができました。心より感謝申し上げます。

最後に私事で恐縮ですが、本研究ならびに学業全般にわたって経済的・心身的に支援して下さる家族に改めてここに感謝させて戴きます。

令和4年3月

石井克典