

2014年度 芝浦工業大学大学院理工学研究科博士課程

博 士 論 文

題目：『対向拡散CVD法によるシリカ複合膜の細孔径制御』

専攻 地域環境システム専攻

学籍番号 na12103

ふりがな はが えみ

氏名 芳賀 絵美

指導教員 野村 幹弘

目次

序章	4
本研究のコンセプトと構成	6
1. 緒言	9
1.1 分離膜	10
1.2 無機多孔膜	10
1.3 無機多孔膜の透過機構	11
1.3.1 クヌーセン拡散	11
1.3.2 分子ふるい	12
1.3.3 分子径	12
1.4 シリカ膜	13
1.4.1 ゼルゲル法	13
1.4.2 化学蒸着法	13
1.5 具体的な分離系の例	14
1.5.1 水素系	14
1.5.2 二酸化炭素系	16
1.5.3 炭化水素系	18
1.5.3.1 メタン/エタン分離	18
1.5.3.2 プロパン/プロピレン系	19
1.5.3.3 ベンゼン/シクロヘキサン系	20
1.6 参考文献	21
2. 実験方法	25
2.1 原料	26
2.1.1 基材	26
2.1.2 酸化剤	27
2.1.3 シリカ源	31
2.2 蒸着方法	32
2.3 透過試験	33

2.3.1	ガス透過	33
2.3.2	液体透過	33
2.4	官能基分析	34
3.	結果と考察	36
3.1	加水分解物の官能基分析	37
3.1.1	熱重量測定	37
3.1.2	赤外分光評価	42
3.2	蒸着試験	45
3.2.1	無機ガス透過	46
3.2.1.1	アルキル基由来	46
3.2.1.2	フェニル基由来	54
3.2.1.3	無機ガス透過まとめ	57
3.3	具体的な分離系	60
3.3.1	二酸化炭素系	60
3.3.2	炭化水素系	65
3.3.2.1	メタン/エタン系	65
3.3.2.2	プロパン/プロピレン系	69
3.3.2.3	ベンゼン/シクロヘキサン系	72
3.3.2.4	デカン系	78
4.	結言	81
5.	謝辞	85

序章

現在の化学工業は、化学工学の発展と共に進展してきている。化学工学は、移動速度論や反応工学、分離工学など、化学工業の操作を具体化する手法で構成されている。この中で、分離操作は化学プロセスの消費エネルギーの40%程度を消費する場合があり、非常に重要な単位操作の一つである。分離操作としては、気液平衡濃度差を利用して分離する蒸留法、液体への溶解度差を利用して分離する抽出法、固体への吸着量の差を利用して分離する吸着法などがあげられる。本論文では、分離操作として膜分離法に注目した。

膜分離法は、薄膜の片側に、気体や液体原料を供給し、圧力差、温度差などを駆動力として、薄膜の反対側に特定物質を透過させる手法である。膜分離法は、薄膜への吸着性や溶解性の差、もしくは薄膜中の移動速度の差を利用して分離を行う方法であり、抽出法や吸着法と比較すると、連続処理操作が可能な点で優れている。また、分離系によっては、分離操作時に相変化を伴わないので、分離エネルギーが小さくなることが知られている。例えば、海水淡水化において、蒸発法と比較すると膜分離法は、海水を気化させずに塩分を除去できることで、大幅にエネルギー効率を向上させることができる。この様に、膜分離法は省エネルギーで連続操作が可能な優れた方法なので、この利点を実現してプロセス化のレベルにするためには、新規な分離膜開発において高い分離性能を示す膜の開発が重要である。

分離膜は、薄膜中に細孔をもたない無孔膜と多くの細孔をもつ多孔膜に分類できる。無孔膜では、膜素材への吸着性や溶解性の差を利用して分離することが多く、この性質を利用したガス分離膜の開発が行われている。細孔をもつ多孔膜は、細孔のサイズによって以下のように分類される。細孔径が大きい順に、ろ過膜、精密ろ過膜、限外ろ過膜、ナノろ過膜、逆浸透膜などがある。精密ろ過膜の細孔サイズは、マイクロメートルオーダーであり、菌体などの分離が可能である。限外ろ過膜の細孔はさらに小さく、ナノメートルオーダーである。

このような分離膜は、1960年頃より工業的に生産されるようになってきている。現在、実用化されている分離膜は主に高分子膜であり、無機膜の応用例はまだ少ない。無機膜は、高分子膜と比較して耐熱性や耐薬品性に優れており、これまで高分子膜では利用できないと考えられてきた高温のガス分離、有機溶剤分離、酸など腐食性の高い分離系への展開も期待できる。

無機分離膜は、ゼオライトなど結晶性の化合物を素材としたゼオライト膜とガラスなどアモルファスの化合物を素材としたシリカ膜に分けられる。いずれの素材においても、分子レベルの細孔をもつ膜の研究が進められている。多くの無機ガスや炭化水素などの分子径はサブナノメートルオーダーである。**Fig. 0.1**に各種分子の分子径の一覧を示す。基本的に、分子は真球でなく振動などの影響もあるため、分子の大きさを一律に分子径で表すことは容易ではない。そのため、この図の表記は目安といえる。ある特定の細孔をもつ膜が得られた場合、理想的には、膜の分子径より大きな分子は透過し、膜の分子径より小さな分子は透過しない。これが分子ふるい機構である。本論文では、この分子ふるい機構を利用した分離に注目した。

膜素材に、アモルファス構造をもつシリカを用いた。このアモルファスシリカが水素を選択的に拡散することより、シリカ膜は高温水素分離膜として開発されてきた。水素の分子径は0.29 nm程度であり、**Fig. 0.1**に示した分子の中では小さい。そのため、アモルファスシリカ膜を様々な物質の分離に適用するためには、この小さな細孔径を、目的の分子サイズに合わせて制御する必要がある。シリカ膜は、シリコンアルコキシドなど Si-O-C 結合をもつ原料より作製されることも多い。このシリコンアルコキシ

ドにアルキル基など-Si-C-結合をもつ原料を用いることで、アルキル基など有機官能基を導入できる可能性がある。この様に有機官能基を導入したシリカ膜はシリカ複合膜といえる。アモルファスシリカに、有機官能基を導入することで、シリカ中に存在する有機物の分解などを利用でき、細孔径制御が可能になると思われる。しかし、有機官能基の種類の影響、有機官能基の分解挙動、および、これらがアモルファスシリカ膜の透過性能におよぼす影響は全くわかっていなかった。そこで、本論文の目的は、以下の2点とする。

1. 有機官能基を含むアモルファスシリカ膜の作製法を体系化し、有機官能基の分解挙動によりこの作製法を理論的に説明する。
2. これらの知見を元に細孔径制御を行うことで高い分離性能をもつ膜を作製し、具体的な分離系で実証する。

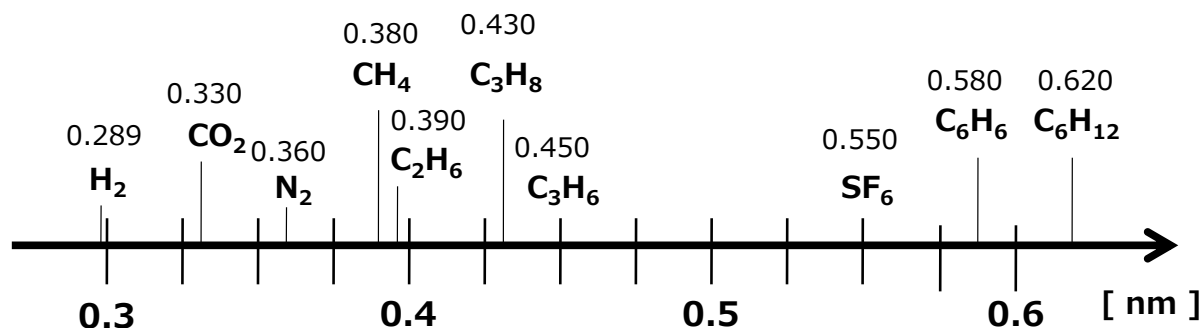


Fig. 0.1 Molecular size (kinetic diameter)

本研究のコンセプトと構成

序論で示した研究目的を、以下の手順で具体化した。

分離膜の重要な性能は、薄膜化と均質性の 2 点である。薄膜化することで、膜の機械的強度が低下することより、膜の非対称化により対応することが多い。非対称化とは、実際に必要な細孔径より大きな細孔をもつ膜を土台として用いることである。通常、この土台は基材と言われている。本論文では、基材として多孔質 γ -アルミナを用いた。この基材の細孔径は約 5 nm と Fig. 0.1 で示しているすべての分子より大きい。製膜方法には対向拡散 CVD (化学蒸着) 法を用いた。Fig. 0.2 に対向拡散 CVD 法の模式図を示す。対向拡散 CVD 法では、このアルミナ基材の両側より、それぞれ、2 種の反応原料を蒸気やガスなど気相として供給する。反応種と蒸着条件を適切に選択することで、約 5 nm の基材細孔中でアモルファスシリカが蒸着する。蒸着したアモルファスシリカで、原料の供給が制限され、反応が自動的に終了するので、非常に均質な薄膜が得られる方法である。そのため、基材の片側より原料を供給する一方供給 CVD 法と比較して、再現良く薄膜を得る方法といえる。

アモルファスシリカの原料となる反応原料として、シリコンアルコキシドをベースとした化学物質を選択した。シリコンアルコキシドは、構造の中心にシリコンがあり、その周囲に酸素を介してアルキル基が存在している。これは一般の CVD 法でも、非常によく利用される物質である。本論文の重要なポイントは、シリカの原料のシリコンアルコキシドの一部の結合を、酸素を介さない有機官能基とした点である。通常のアлкоキシドの結合は、 $-\text{Si}-\text{O}-\text{C}-$ となっているが、本論文で用いたシリカ原料は、 $-\text{Si}-\text{C}-$ 結合をもつ。 $-\text{Si}-\text{C}-$ 結合は、 $-\text{Si}-\text{O}-\text{C}-$ 結合と比較して、結合エネルギーが大きく、分解しにくい。Fig. 0.3 にシリカ源の PrTMOS (Propyltrimethoxysilane) を一例として用いたシリカ複合膜のイメージ図を示す。図に示すように、蒸着するアモルファスシリカの構造中に有機官能基が一部残存する可能性が高い。そして、対向拡散 CVD 法での蒸着時に、もう一つの反応種として酸素もしくはオゾンを用いた。アモルファスシリカ構造中に有機物が残存するような蒸着を酸化雰囲気で行うことが最も重要な研究のポイントとなる。アモルファスシリカネットワークの構築と有機官能基の分解が同時に起きることで、微細な制御も可能となり、高い選択性を示す膜が得られる。有機官能基が分解した部分が細孔となるので、蒸着条件やシリカ源を変化させることとで、細孔径制御が可能となる。ただし、蒸着と分解が同時に起こることより、蒸着状況の予想が困難である。膜の蒸着量も非常に小さいため、in-situ での分析も容易ではない。そこで、本論文では、まず、シリカ上のゾルゲル法で作製したアモルファスシリカ粉末上の有機官能基について分解挙動分析を行った。蒸着したシリカ上の有機官能基分解と類似の状況での調査を行うことにより、蒸着温度など製膜条件探索の参考とした。

本研究の構成を Fig. 0.4 に示す。1 章では、具体的な分離系の既報についてまとめた。2 章では、実験方法を記述した。3 章を大きく 2 節に分類し、3.1 にシリカ上の有機官能基の分析結果を示し、3.2 に透過試験結果を示す。この 2 点をまとめ、製膜指針の提案を行った。そして、3.3 では、具体的な分離系の分離結果を示した。

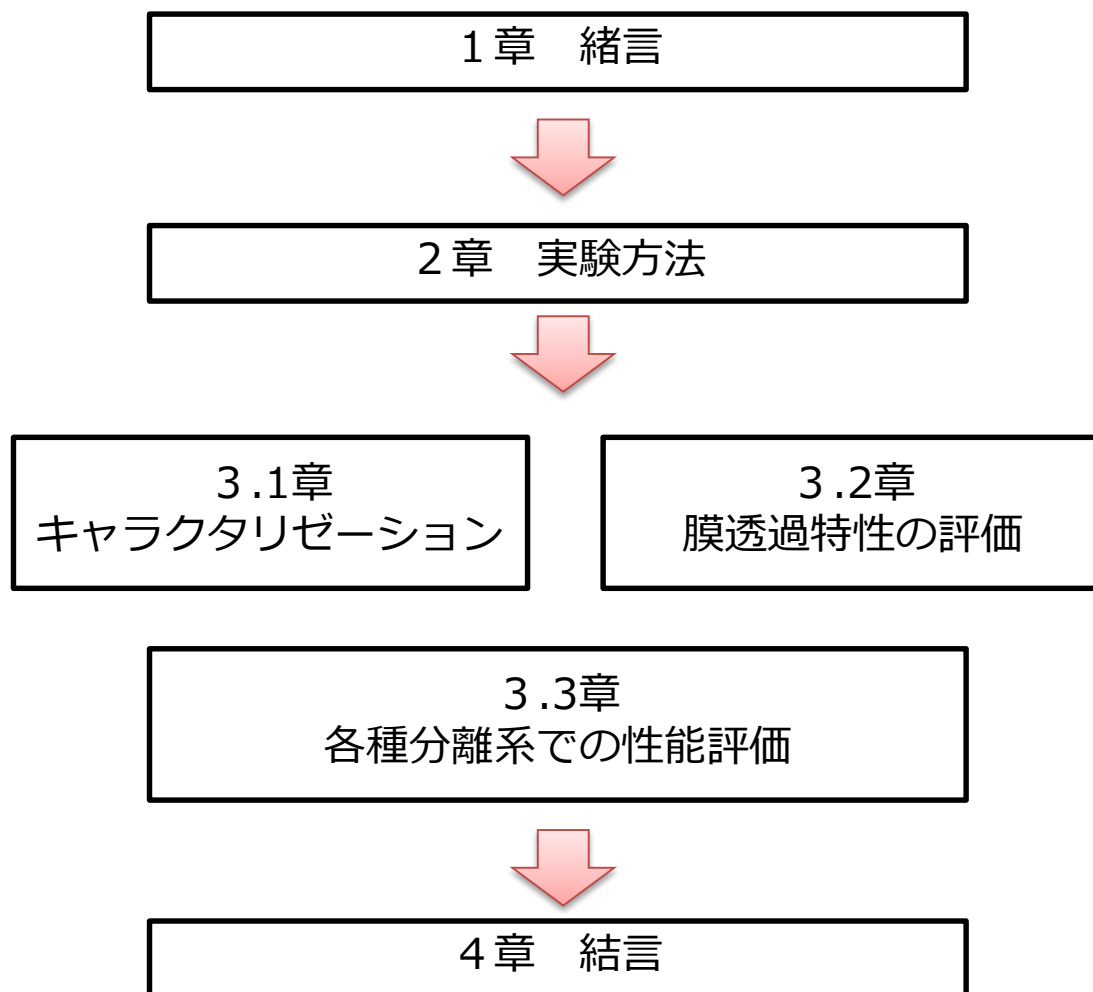


Fig. 0.4 Constitution of this report

1. 緒言

1.1 分離膜

分離膜は高分子膜と無機膜に大別される。高分子膜の材料にはポリエチレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニルデン、ポリプロピレン、酢酸セルロース、ポリアクリロニトリル、ポリイミド、ポリスルホン酸、ポリエーテルスルホン等がある。膜素材によって親水性、疎水性が異なるほか、耐熱性や耐薬品性も変わる。高分子素材は、柔軟性に富んでいるため加工しやすい利点がある。一方、無機膜の材料には、ゼオライト、シリカ、カーボン、金属などがある。柔軟性は劣るため、加工性には欠けるが、耐熱、耐溶媒性が優れ、耐久性の面で高分子膜よりも優れている利点がある。無機膜の1種である金属膜も無孔膜であり、溶解拡散機構である。一方、ゼオライト、シリカガラス、カーボンなどの無機材料については、サブナノメートルオーダー程度の細孔が存在することが明らかになっている。以下に、無機多孔膜の種類および代表的な透過機構について述べる。

1.2 無機多孔膜

無機多孔膜は、無機素材で構成されている多孔質な膜である。以下に、代表的な無機多孔膜であるカーボン膜、ゼオライト膜、シリカ膜およびシリカ複合膜について述べる。

カーボン膜

カーボン膜の作製方法の一つとして、高分子を前駆体として、不活性雰囲気下で数百度以上の熱処理があげられる。この様な製法で作製したカーボン膜は0.3~0.5 nm程度の細孔をもち細孔径分布が狭いため、高い分子ふるい能を有しガス分離に優れている。カーボンは、酸化されやすいため、高温の酸化雰囲気や硝酸のような酸化性の酸の分離系では、劣化することが予想される¹⁾。

ゼオライト膜

ゼオライトはアルミナとシリカを原料とするアルミノシリケート結晶の総称である。正四面体が規則的に配列した結晶であり、結晶構造に起因した規則的な細孔をもつ²⁻⁵⁾。また、結晶構造起因した吸着能などが発現することが知られている。一般に、ゼオライト膜では、このゼオライトを多結晶薄膜化して作製する。この多結晶薄膜の結晶間の間隙（粒界）を制御することで、規則的な細孔に起因する分子ふるい性能や、吸着性能を利用した分離膜となる。

アモルファスシリカ膜

アモルファス（非晶質）シリカは、ゾルゲル法やCVD法などにより作製することができ、-Si-O-Si-からなるシロキサン結合によって形成される微小な空間（細孔）をもつ^{4,5)}。この微小な空間は、分子径の小さいヘリウムや水素の拡散性が高い。そのため、アモルファスシリカ薄膜は、水素選択透過膜として開発されてきている。

シリカ複合膜

アルコキシド結合の一部の結合をアルキル基などの有機物に置換したシリカ源を用いることで、有機-シリカ複合膜とし、シリカ複合膜と称する。 $-\text{Si}-\text{C}$ 結合は、 $-\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ 結合と比較して結合エネルギーが大きいので分解しにくい。そのため、蒸着するアモルファスシリカの構造中に有機官能基が一部残存するはずである。シリカの緻密性と有機官能基の残存量により、細孔が変化する。

無機膜の基材

ゼオライト膜やシリカ膜など無機膜は、通常、アルミナなどの無機多孔質基材の上または基材細孔内部に製膜される。高い分離性能を示す薄膜の形成には、基材の表面凹凸や細孔径の均一性、基材抵抗など、基材性能が重要な役割を担っている。

1.3 無機多孔膜の透過機構

無機多孔膜によるガス分離の主な透過機構は、クヌーセン拡散および分子ふるい機構である。**Fig. 1.1 (a)** に、クヌーセン拡散機構、**Fig. 1.1 (b)** に、分子ふるい機構のイメージ図を示し、以下に説明する。最後に記号の説明を示す。

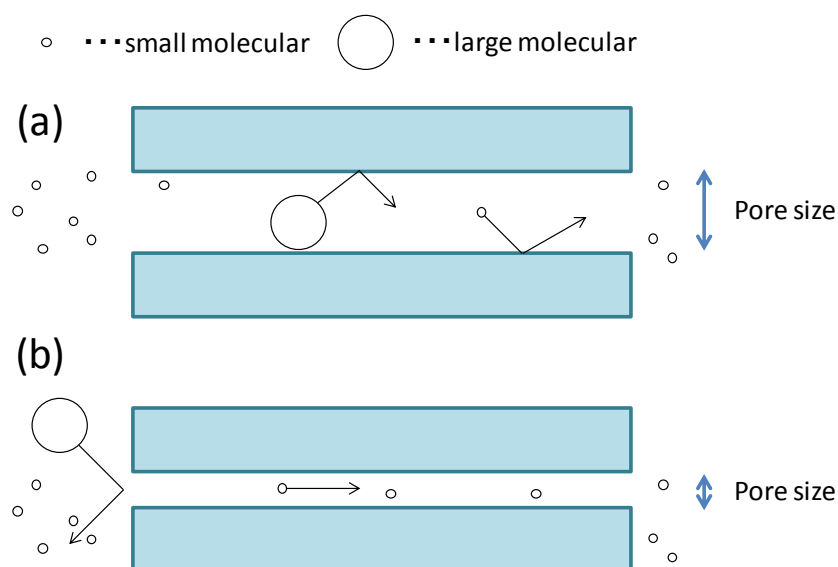


Fig. 1.1 Mechanisms for permeation of gases through membranes

1.3.1 クヌーセン拡散

細孔中の分子同士の衝突が支配的な場合、細孔中の流れは粘性流となる。細孔が小さく、分子の平均自由行程と比較して十分に小さくなった場合、分子同士の衝突より細孔内壁と衝突が支配的となる。このような場合、分子の移動はそれぞれの分子の速度に比例するクヌーセン拡散状態となる。この時分子の速度は分子量の平方根に反比例する。分子の細孔に対する衝突頻度は(1.1)式⁴⁾で表わされる。**Table**

1-1 にクヌーセン拡散における分子速度比の一例を示す。

$$Z_w = \frac{P}{(2\pi mkT)^{\frac{1}{2}}} \quad (1.1)$$

Table 1-1 Knudsen diffusion

	分子速度比
H ₂ /N ₂	3.73 倍
N ₂ /SF ₆	2.28 倍
CO ₂ /CH ₄	0.60 倍
CH ₄ /C ₂ H ₆	1.37 倍
C ₃ H ₆ /C ₃ H ₈	1.02 倍

1.3.2 分子ふるい

クヌーセン拡散状態よりも細孔径が小さくなり、分子径と細孔径が同レベルとなると分子ふるいの機構が出現する。分子ふるい機構とは、細孔径より大きな分子径をもつ分子は透過せず、細孔径より小さな分子径をもつ分子のみが透過する状況を指す。しかし、クヌーセン機構と異なり、気体分子運動論などから流束や選択性を算出することができない。このような場合、活性化エネルギーを算出することで、膜性能を評価することができる。活性化エネルギーの値が、大きい場合、透過分子が細孔を透過しにくい傾向を示す。活性化エネルギー(E_a)は(1.2)式のアレニウスの式⁴⁾から求められる。

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1.2)$$

以下に、具体例を記す。

25 °C、大気圧における窒素分子の平均自由行程は約 70 nm である。この場合、0.35 μm 以上の細孔径では粘性流となり、細孔径が 70 nm より小さくなるとクヌーセン拡散状態となる。また、0.36 nm 程度の細孔径の時、窒素分子が分子ふるい的に透過する。

1.3.3 分子径

分子ふるい機構の評価には、分子径を定義する必要がある。分子径には、動的分子径（以下 kinetic 径）と衝突分子径に分類できる。衝突分子径の一つとして、Lennard-Jones 径（以下 L-J 径）があげられる。L-J ポテンシャルが 0 となり、引力と斥力が等しくなる径を、分子径と仮定している。Table1-2 に本論文で使用した代表的な分子の kinetic 径と L-J 径を比較した表を示す。

Table1-2 Molecular size

	H ₂	CO ₂	N ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	SF ₆
Kinetic diameter [nm]	0.289	0.330	0.364	0.380	0.442	0.450	0.430	0.550
L-J length constant [nm]	0.289	0.300	0.368	0.382	0.442	0.468	0.506	0.551

使用記号	名称	単位
Ea	活性化エネルギー	k J mol ⁻¹
k	ボルツマン定数	J K ⁻¹
m	分子質量	m
p	圧力	kg
P	透過率	Pa
P ₀	プレファクター	mol m ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹
R	気体定数	J mol ⁻¹ K ⁻¹
T	温度	K ⁻¹
Z _w	衝突頻度	-
π	円周率	-

1.4 シリカ膜の製造方法

1.4.1 ソルゲル法

ゾルゲル法とは、膜の原料となるシリカ源を液相にて反応させる手法である⁵⁾。ゾルゲル法による製膜は、金属アルコキシドの加水分解・重縮合反応によりポリマー状あるいはコロイド状ゾルを調製し、ゾルを基材上にコーティングし乾燥することでゲル化させ、焼成することで得られる。ゾルゲル法では室温付近の溶液でゾルを作製するため、取り扱うことのできる金属酸化物の種類が多いことが特徴である。ゾルゲル法でシリカ膜を作製する場合、コロイド状ゾルでは粒子間隙が細孔を形成するのに対し、ポリマーゾルではシリカネットワークが細孔に相当する。ポリマーゾルはコロイド状ゾルに変換することも可能である。コーティングゾルの粒径および焼成温度によって細孔径を制御することが可能となる¹⁾。

1.4.2 化学蒸着法

CVD 法は、シリカ源を一度蒸気にした後に、熱分解や化学反応を利用して多孔質基材上に蒸着させる方法である。CVD 法は反応種を供給する方法で大きく 2 つに分類される。(I) 一方拡散 CVD 法と (II) 対向拡散 CVD 法である。

(I) 一方拡散 CVD 法

一方拡散 CVD 法は、シリカ源蒸気を基材の片側から供給する方法であり、膜の反対側を吸引することなどで基材表面に蒸着させる工夫がなされている。Fig. 1.2 (a) に一方拡散 CVD 法による蒸着イメージ図を示す。

(II) 対向拡散 CVD 法

対向拡散 CVD 法は、2 種の反応種を基材の両側より供給する方法である。反応種にはシリカ源と酸素やオゾンなど反応性の高い気体を用いる。この方法は、反応種の拡散により反応を制御する点が特徴であり、細孔内に蒸着したシリカで反応種の拡散が抑制され反応が停止する。そのため、ピンホールを作らず薄膜な膜を作製するのに適した技術といえる。Fig.1.2 (b) に対向拡散 CVD 法による蒸着イメージ図を示す。

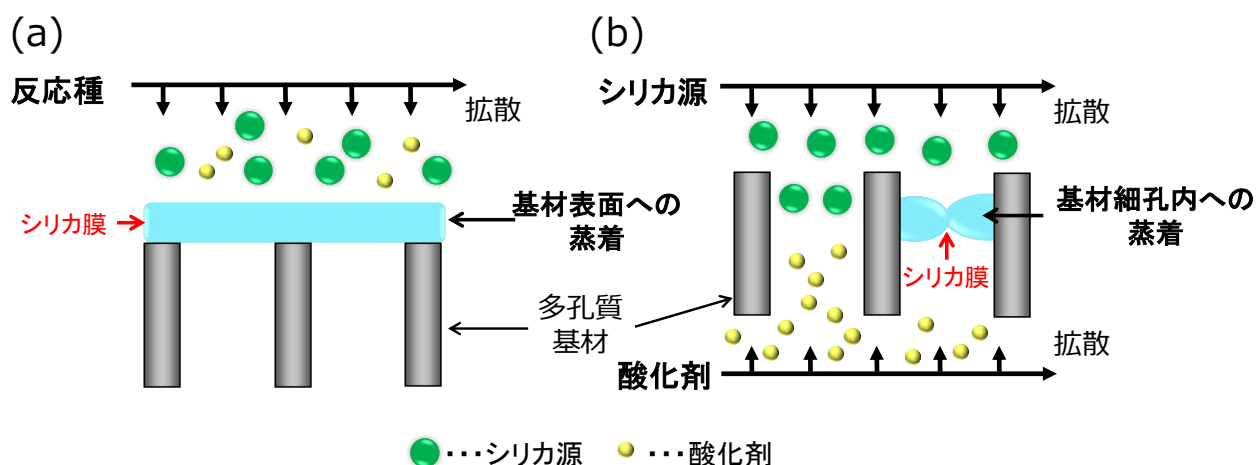


Fig. 1.2 Schematic diagrams for the CVD methods classified by the supply geometry of precursors (a) one side geometry CVD method, (b) counter diffusion CVD method

1.5 具体的な分離系の例

1.5.1 水素系

水素は、使用する過程で二酸化炭素を排出しないため、有効なエネルギーキャリアとして注目されている。水素選択透過膜は、Pd など金属系とシリカなどセラミック系の分離膜に分類できる。ここでは、シリカ系の水素選択透過膜に注目する。シリカ系の水素選択透過膜としては、水素以外の分子を透過しないことを目的とした場合と、トルエンなど比較的大きな分子との分離を目的とした 2 種に大別できる。前者は水素/窒素透過率、後者は水素/SF₆透過率比で評価されることが多い。以下に、ゾルゲル法と CVD 法による水素選択透過膜についての既報を述べる。

Brinker ら⁶⁾は tetraethoxysilane (TEOS) をシリカ源としゾルゲル法により、 α -アルミナ基材上にシリカ膜を作製した。細孔が 1 nm 以下で膜厚 20~120 nm 以下となった。また、de Vos ら⁷⁾はシリカ源

に TEOS を用い、 γ -アルミナ基材上にゾルゲル法でシリカ膜を作製した。分離層が 30 nm で細孔は 0.5 nm 以下とピンホールのない緻密な膜が得られた。この膜での 200 °C における水素/メタン透過率比は 500 以上となり、水素透過率は $2 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ となった。高温焼成により、シリカが緻密になることが報告された。Asaeda と Yamazaki⁸⁾らは 190 °C で温めた α -アルミナ基材上にゾルゲル法を用いてコロイド状シリカゾルからシリカ膜を作製した。300 °C にて水素透過率は $1.3 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 、水素/メタン透過率比 150 であった。Kanezashi ら⁹⁾はゾルゲル法により C-C 結合をもつ Bis (triethoxysilyl) ethane をシリカ源として細孔径制御を試みている。水素透過率 $0.2 \sim 1 \times 10^{-5} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ で水素/SF₆透過率比 1000~25500 となる膜の開発に成功した。この膜にて 99.9 %以上の水素製造によりメチルシクロヘキサン転化率を向上させることに成功している。

次に、CVD 法を用いた水素選択透過膜について述べる。1989年 Okubo ら¹⁰⁾や Gavalas ら¹¹⁾により、CVD 法の初期の報告がされている。シリカ源としては、SiH₄¹¹⁾、SiCl₄¹²⁾、TEOS^{10,13-16)}や tetramethoxysilane (TMOS)¹⁷⁻¹⁹⁾などが用いられてきた。Okubo らは、一方拡散 CVD 法を用い、細孔径 2 nm の Vycor Glass の内側に TEOS と酸素を流通させ、200 °C にて蒸着させた。また、Gavalas らは一方拡散 CVD 及び対向拡散 CVD 法により Vycor Glass 基材 (平均細孔径 4.4 nm) に SiO₂、TiO₂、Al₂O₃、B₂O₃ の製膜を行った。B₂O₃ は最も透過率比が高かったが、空気中の水分と反応して膜にクラックが生じ分離性能が低下した。また、TiO₂ は 500 °C 以上で相転移が起こり透過率が減少した。酸素系対向拡散 CVD 法を用い SiH₄ をシリカ源として 450 °C で作製した膜の水素/窒素透過率比は 2000 以上であった。Sea ら²⁰⁾は TEOS と phenyltriethoxysilane (PTES)、diphenyldiethoxysilane (DPDES) をシリカ源とし、一方拡散 CVD 法で製膜を行った。200 °C における PTES と DPDES 由来の膜の窒素/SF₆透過率比はそれぞれ 11.3 と 19.0 となった。Nomura ら^{18,19)}は、600 °C にて TMOS の酸素系対向拡散 CVD 法を用い、水素透過率 $1.5 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 、水素/窒素 1000 を越える膜を得た。

また、工学院大学のグループでも有機ハイドライドの脱水素を目的とした水素選択透過膜を開発している。Ohta ら²¹⁾は、酸素系対向拡散 CVD にて DPhDMS (Diphenyldimethoxysilane) をシリカ源として、300 °C で水素/SF₆透過率比 6800、窒素/SF₆透過率比 45 と高い透過性能を示す膜を得た。Seshimo ら²²⁾も、同様に酸素系対向拡散 CVD 法を用いて DPhDMS 由来の膜を作製し、2.0 %トルエン雰囲気下で水素選択透過膜を得た。当研究室でも、これまで対向拡散 CVD 法にてシリカ複合膜を作製してきた。シリカ源として、TMOS、MTMOS (Methyltrimethoxysilane)、PrTMOS (Propyltrimethoxysilane)、HTMOS (Hexyltrimethoxysilane)、DTMOS (Decyltrimethoxysilane) を用い、酸素系対向拡散 CVD 法により 500 °C、60 min 蒸着にて製膜を行った²³⁾。Fig. 1.3 に、それぞれの膜の単成分透過試験結果を示す。Si と直接結合したアルキル基の炭素数が多くなるに従い、得られた膜の水素透過率が増加した。TMOS 由来の膜での水素透過率 $9.1 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ となった。それに対して、DTMOS 由来の膜では水素透過率 $3.4 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ と 4 倍増加した。一方、水素/窒素透過率比は炭素数が多くなるにつれて減少した。TMOS 由来の膜では水素/窒素透過率比は 609 と高い値を示した。DTMOS 由来の膜では 6.4 とクヌーセン拡散レベルまで減少した。また、窒素/SF₆透過率比では、PrTMOS 由来の膜が約 30 と最も高かった。TMOS 由来の膜は細孔径が小さいため、小さな分子である水素の透過率が低く水素/窒素選択性が高い膜が得られたと考えられる。それに対して、PrTMOS 由来の膜では、プロピル基の熱分解のためか、TMOS 由来の膜と比較して大きな細孔が得られたと考えられる。そのため、水素より大きな分子である窒素の透過率が増加した。得られた細孔が均質であったので、窒素より分子径の大きな SF₆ に対する透過率比も増加したと考えられる。以上より、TMOS 由来の膜と比較して、他の

シリカ源からなる膜は細孔が大きくなっていると言える。シリカ源中の Si と直接結合したアルキル基の炭素数は、細孔径制御に重要な意味をもつことが示された。

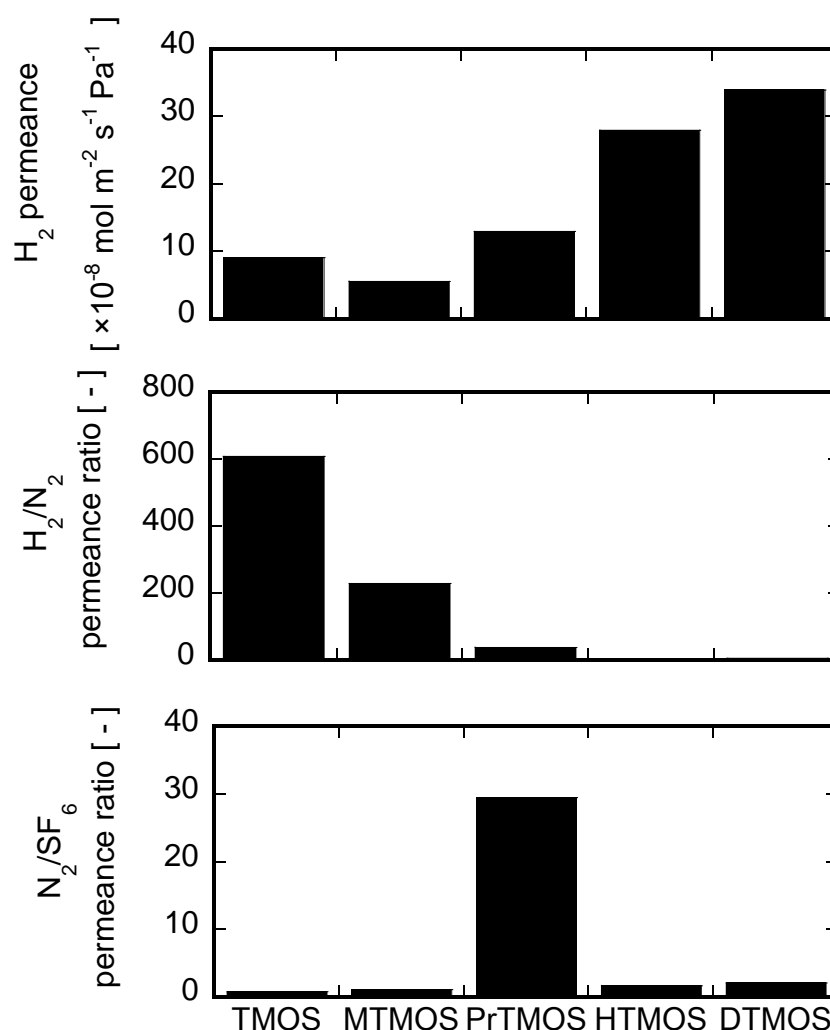


Fig. 1.3 Permeance properties of the silica membrane deposited by TMOS, MTMOS, PrTMOS, HTMOS and DTMOS ²³⁾

1.5.2 二酸化炭素系

二酸化炭素は、温室効果ガスとして地球温暖化の最大の原因とされている。二酸化炭素の排出量削減のために、農業・畜産業など人為起源からの排出量の抑制や森林の維持・育成や二酸化炭素は回収貯留 (CCS) 技術の開発など、二酸化炭素を削減する努力が進められている。特に、CCS 技術に関する報告は多い。現在、CCS 分離技術として主に、化学吸収法、物理吸収法、吸着法、膜分離法が用いられている。化学吸収法はアミン系の溶剤を用いて化学的に二酸化炭素を吸収液に吸収させ分離する方法である。二酸化炭素の回収率が高い・大容量に適している・消費動力が少ない等の長所がある反面、加熱用エネルギーが大きい・吸収液や部材の劣化速度が速く、コストが高い等の短所がある。エネルギー消費の多くが二酸化炭素を吸収した溶剤を加熱し二酸化炭素を放散する過程で使用されている。よって、放散す

べき二酸化炭素量が多いほど、エネルギー消費は増加する。物理吸収法は高圧下で二酸化炭素を物理吸収液に吸収させて分離する方法である。乾式の為、二次公害がない・メンテナンスが容易・二酸化炭素の回数率が高い等の長所がある。また、天然ガス中に有機硫黄化合物が含まれている場合に用いることが可能である。その反面、前処理として脱湿が必要・常圧・低圧ガスには不向き・等の短所がある。吸着法は活性炭やゼオライト等の多孔質の吸着剤を用いて二酸化炭素を吸着させる方法である。装置構成や操作がシンプルという長所がある。一方で二酸化炭素回収率が低い・減圧ポンプが必要等の短所がある。吸着すべき二酸化炭素量が大きくなるほど装置が巨大となり、天然ガスのような大型プラントへの適応は難しいとされている。膜分離法は、非透過の天然ガス側と透過二酸化炭素側との膜を介した圧力差（二酸化炭素分圧差）を駆動力として二酸化炭素を分離する。従って、高圧の天然ガスからの二酸化炭素分離にはエネルギーをほとんど消費せず高純度二酸化炭素が回収可能である。それに対して、二酸化炭素分離における二酸化炭素選択性が小さいためメタンが透過側二酸化炭素側に多くロスしてしまうという欠点がある。また、二酸化炭素混入濃度許容量が低い（50～100 ppm）場合、駆動力低下に起因する膜面積の増大が顕著となる。そのため、膜分離法を CCS プロセスに応用するためには、天然ガス中の二酸化炭素濃度が高い場合が望ましい。しかしながら、この場合にも二酸化炭素選択性の向上は必須である。そこで、高い二酸化炭素選択性を目指した膜の開発が多く報告されている^{24,25)}。

Fig. 1.4 に、高分子膜による二酸化炭素/メタン報告例をまとめた^{26,27,28)}。室温付近の透過試験では、二酸化炭素透過性、選択性共に優れた膜の報告もある。近年、有機無機複合膜を二酸化炭素/メタン分離に適応する試みもみられている。Swaidan ら²⁹⁾は、2 ナノメートル以下の微細な穴を有する高分子材料 (polymer of intrinsic microporosity : PIM) にチオアミド基(R-C(=S)-NR₁R₂) を修飾した膜を作製した。この膜は 35 °C、2 bar 下で、二酸化炭素/メタン選択性 21 を示し、二酸化炭素透過係数 786 Barrer と高い透過係数を示した。Qin ら³⁰⁾は、ポリスルホン酸/ポリ(4-ビニルピリジン) (4-PVP)/シリコンラバー複合膜にて、室温下で二酸化炭素/メタン選択性 29、二酸化炭素透過率 92 GPU を示した。基材であるポリスルホン酸の細孔が小さいほど、二酸化炭素/メタン選択性が小さくなる傾向を示した。無機膜による二酸化炭素/メタン分離膜の開発も近年盛んに行われている^{26,31-36)}。ZSM-5 や Y 型のように比較的細孔が大きいゼオライト素材を用いた膜では、二酸化炭素選択性 10 程度であった³¹⁻³³⁾。一方、T 型 (細孔径 : 0.41 nm)、DDR (細孔径 : 0.36~0.44 nm) や SAPO-34 (細孔径 : 0.38 nm) 等、比較的細孔が小さいゼオライト素材を用いた膜では、高い二酸化炭素/メタン選択性を示している。Tomita ら³⁴⁾は、アルミナ多孔質基材上に DDR 膜を製膜し、28 °C 0.5 MPa の透過試験で、二酸化炭素透過率 $7 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 、二酸化炭素/メタン選択性 220 であった。Li ら³⁵⁾は、SAPO-34 膜にて、7 MPa と高圧下の試験において、二酸化炭素/メタン選択性 100 となることを示した。Cui ら³⁶⁾は、T 型膜を作製し、35 °C の透過試験で、二酸化炭素透過率 $4.6 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 、二酸化炭素/メタン選択性 400 とであることを示した。しかしながら、これまで報告されている膜は 150 °C 以上の高温下では高い分離性能を示せていない。

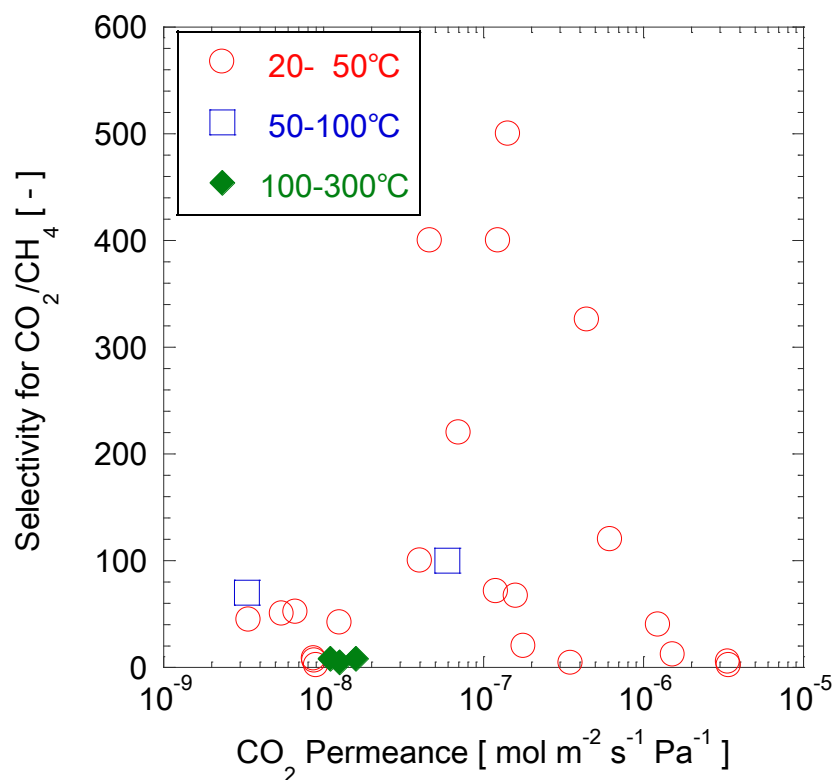


Fig.1.4 The comparison of CO₂/CH₄ separation selectivity classified according to temperatures

1.5.3 炭化水素系

1.5.3.1 メタン/エタン分離

まず、炭化水素分離としてメタン/エタン分離について述べる。メタンとエタンは、ナフサクラッカー出口にてナフサの分解生成物として得られる。メタンとエタン共に分子量が小さく、沸点も低いため、蒸留分離にて冷却操作が必要であり、大きな分離エネルギーを消費している。そこで、メタンとエタンの気相分離が可能な膜分離法に注目した。Fig. 1.5 に、既報のメタン/エタン分離膜性能についてまとめた。Khosravi ら³⁷⁾ は、30 °C にて、ゴム状ポリマーであるポリウレタンウレア膜の透過試験を行い、エタン/メタン透過率比 2.91、エタン透過率 87.33 Barrer を得た。また、Pinnau ら³⁸⁾ は、35 °C にて、ポリジメチルシロキサン膜の透過試験を行い、エタン/メタン透過率比 3.0、エタン透過率 1300 Barrer を得た。Graaf ら³⁹⁾ は、無機素材である silicalite-1 膜を用い、30 °C にて等モル比のエタン/メタン混合分離試験を行い、エタン選択性 10.4、エタン透過流束 23 mmol m⁻² s⁻¹ を得た。Titiloye と Hussain⁴⁰⁾ は、カーボングラファイトを酸化し基材とした。基材上に silicalite-1 を製膜し、20 °C にて等モル比のメタン/エタン混合分離試験を行った。メタン選択性 6.5、メタン透過流束 1.75 mmol m⁻² s⁻¹ であった。

BPDA-PPDA ポリイミドをベースとした炭素膜での 35 °C におけるプロピレン透過率は $7.9 \times 10^{-10} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ となり、プロピレン/プロパン透過率比 46 を示した⁴⁷⁾。Tiscornia ら⁴⁸⁾は、ETS-10 ゼオライト膜を用い、30 °C におけるプロピレン/プロパン混合ガスの透過試験をにて、プロピレン透過率 $1.3 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 、プロピレン/プロパン選択性は最大で 7.2 となることを示した。Pan ら⁴⁹⁾は、MOF (metal organic framework) として ZIF-8 膜の 100 °C における透過試験を行った。プロピレン透過率は $4 \times 10^{-9} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 、プロピレン/プロパン透過率比は 40 程度であった。また、Kanezashi ら⁵⁰⁾は、ゾルゲル法により多孔性シリカ膜を作製し、50 °C のプロピレン/プロパン透過率比が 6.9~33 (プロピレン透過率 $0.2 \sim 6.3 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$) と報告している。Nair ら⁵¹⁾はゾルゲル法により作製されたシリカ膜にて、50 °C でプロピレン/プロパン透過率比が 1.7 を示した。一方、Sea ら⁵²⁾は、CVD 法によりシリカ膜を作製した。200 °C でのプロピレン/プロパン透過率比は 0.8~1.0 程度であった。

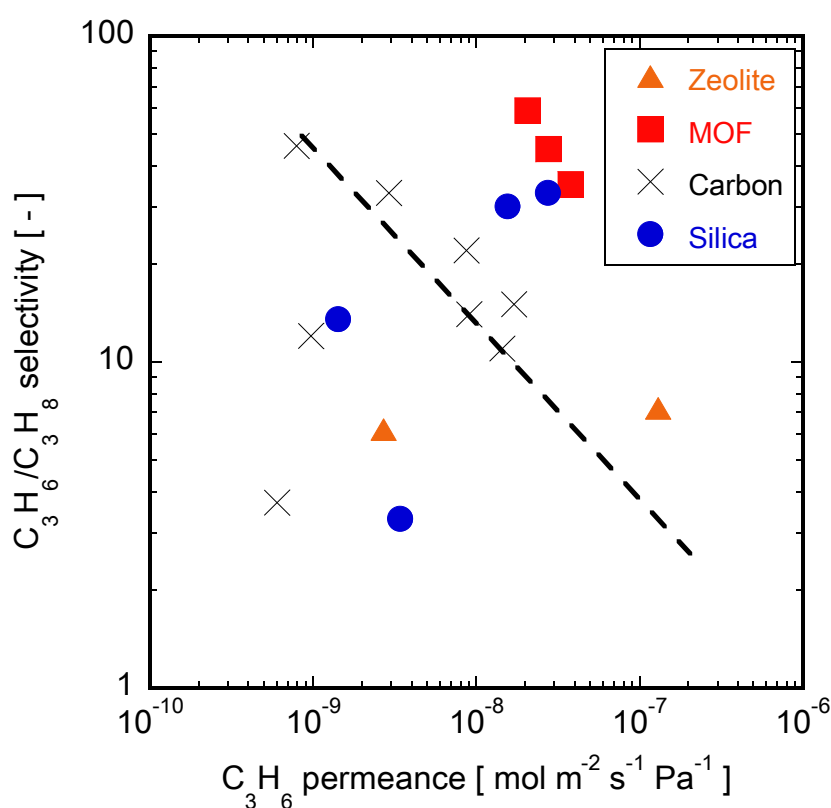


Fig. 1.6 C_3H_6/C_3H_8 selectivity for membranes

1.5.3.3 ベンゼン/シクロヘキサン系

芳香族と脂環式化合物の分離の研究は、1960 年代に始まる。そのモデル系であるベンゼン/シクロヘキサン分離は盛んに研究がされている。Fig. 1.7 (a)、(b) に、25 °C、80 °C における気液平衡曲線を示す。共沸化合物を生成することに加え、比揮発度が低く、蒸留分離が難しい系である。

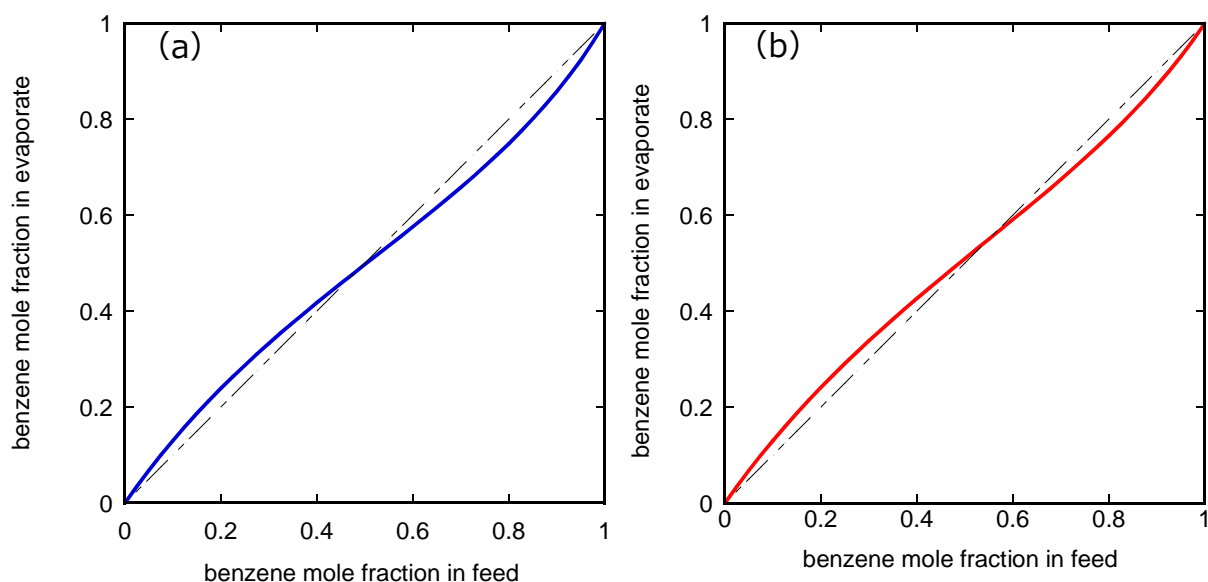


Fig. 1.7 Vapor-liquid equilibrium diagram of benzene/cyclohexane (a) 25 °C, (b) 80 °C

ベンゼン/シクロヘキサン分離膜の既往の研究を以下に記す。Kusumocahyo ら⁵³⁾は、高分子であるセルロースアセテートにジニトロフェニルを含有した高分子複合膜を開発し、70 °C における分離係数 103 (透過流束: $1.0 \times 10^{-2} \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) を示した。無機膜では、You ら⁵⁴⁾によって、NaY ゼオライト膜での透過試験において、ベンゼン選択性 13、ベンゼン透過流束 $8.2 \times 10^{-2} \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ となることを報告している。また、Rh を含む H- β ゼオライトをポリビニルクロライドに導入することで、ベンゼン透過流束 $3.9 \times 10^{-2} \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ 、ベンゼン選択性が 26 を示す膜が得られた⁵⁵⁾。

1.6 参考文献

- 1) 化学工学会分離プロセス部会 化学工学会編, 最近の化学工学63ここまできた膜分離プロセス～基礎から応用～, 三恵社, 東京 (2014)
- 2) 小野嘉夫, 八嶋建明(2000), ゼオライトの科学と工学, 講談社サイエンティフィク
- 3) 富永博夫(1987), ゼオライトの科学と応用, 講談社サイエンティフィク
- 4) 日本膜学会, 膜学実験法 ー人工膜編ー
- 5) 工業調査会, よくわかる分離膜の基礎
- 6) C. J. Brinker, T. L. Ward, R. Sehgal, N. K. Raman, S. L. Hietala, D. M. Smith, D. W. Hua and T. J. Headley, Ultramicroporous silica based supported inorganic membranes., *J. Membrane Sci.* **77** (1993) 165-179
- 7) R. M. de Vos and H. Verweij, Improved performance of silica membranes for gas separation, *J. Membrane Sci.* **143** (1998) 37-51
- 8) M. Asaeda and S. Yamasaki, Separation of inorganic/organic gas mixtures by porous silica membranes, *Sep. Purif. Tech.* **25** (2001)151–159
- 9) M. Kanazashi, M. Kawano, T. Yoshioka and T. Tsuru, Organic-inorganic hybrid silica membranes with controlled silica network size for propylene/propane separation, *Ind. Eng. Chem.* **51** (2012) 944–953

- 10) T. Okubo and H. Inoue, Introduction of specific gas selectivity to porous glass membranes by treatment with tetraethoxysilane, *J. Membrane Sci.* **42** (1989) 109–117
- 11) G. R. Gavalas, C. E. Megiris and S. W. Nam, Deposition of H₂-permselective SiO₂ films, *Chem. Eng. Sci.* **44** (1989) 1829–1835
- 12) M. Tsapatsisi, S. Kim, S. W. Nam and G. Gavalas, Synthesis of Hydrogen Permselective SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, and B₂O₃ Membranes from the Chloride Precursors, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30** (1991) 2152–2159
- 13) D. Lee and S. T. Oyama, Gas permeation characteristics of a hydrogen selective supported silica membrane, *J. Membr. Sci.* **210** (2002) 291–306
- 14) S. Nakao, T. Suzuki, T. Sugawara, T. Tsuru and S. Kimura, Preparation of microporous membranes by TEOS/O₃ CVD in the opposing reactants geometry, *Microporous Mesoporous Mater.* **37** (2000) 145–152
- 15) S. Morooka, S. Yan, K. Kusakabe and Y. Akiyama, Formation of hydrogen-permselective SiO₂ membrane in macropores of α -alumina support tube by thermal decomposition of TEOS, *J. Membr. Sci.* **101** (1995) 89–98
- 16) D. Lee, L. Zhang, S. T. Oyama, S. Niu and R. F. Saraf, Synthesis, characterization, and gas permeation properties of a hydrogen permeable silica membrane supported on porous alumina, *J. Membr. Sci.* **231** (2004) 117–126
- 17) T. Yamaguchi, X. Ying, Y. Tokimasa, B. N. Nair, T. Sugawara and S. Nakao, Reaction control of tetraethyl orthosilicate (TEOS)/O₃ and tetramethyl orthosilicate (TMOS)/O₃ counter diffusion chemical vapour deposition for preparation of molecular-sieve membranes, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2** (2000) 4465–4469
- 18) M. Nomura, K. Ono, S. Gopalakrishnan, T. Sugawara and S. Nakao, Preparation of a stable silica membrane by a counter diffusion chemical vapor deposition method, *J. Membr. Sci.* **251** (2005) 151–158
- 19) M. Nomura, H. Aida, S. Gopalakrishnan, T. Sugawara, S. Nakao, S. Yamazaki, T. Inada and Y. Iwamoto, Steam stability of a silica membrane prepared by counter diffusion chemical vapor deposition, *Desalination* **193** (2006) 1–7
- 20) B.-K. Sea, K. Kusakabe and S. Morooka, Pore size control and gas permeation kinetics of silica membranes by pyrolysis of phenyl-substituted ethoxysilanes with cross-flow through a porous support wall, *J. Membr. Sci.* **130** (1997) 41–52
- 21) Y. Ohta, K. Akamatsu, T. Sugawara, A. Nakao, A. Miyoshi and S. Nakao, Development of pore size-controlled silica membranes for gas separation by chemical vapor deposition, *J. Membr. Sci.*, **315** (2008) 93–99
- 22) M. Seshimo, T. Saito, K. Akamatsu, A. Segawa, S. Nakao, Influence of toluene vapor on the H₂-selective performance of dimethoxydiphenylsilane-derived silica membranes prepared by the chemical vapor deposition method, *J. Membr. Sci.* **415-416** (2012) 51–56
- 23) M. Nomura, K. Monma, Y. Negishi, E. Matsuyama, S. Kimura, Preparation of silica hybrid membranes for high temperature gas separation, *Desalin. Water Treat. Eng.* **17** (2010) 288–293

- 24) 三村知弘, 林幹洋, 萩生大介, CO₂化学吸収プロセスの開発～世界最高の低熱消費量への挑戦～, 新日鉄エンジニアリング技報 **3** (2012) 25–30
- 25) 飯嶋 正樹, 中谷 晋輔, 燃焼排ガスからのCO₂回収技術, 化学工学会, **77** (2013) 300–303
- 26) Y. Zhang, J. Sunarso, S. Liu, R. Wang, Current status and development of membranes for CO₂/CH₄ separation: A Review, *Int. J. Greenh. Gas Control* **12** (2013) 84–107
- 27) M. L. Cecopieri-Gómez, J. P. Alquisira, J.M. Domínguez, On the limits of gas separation in CO₂/CH₄, N₂/CH₄ and CO₂/N₂ binary mixtures using polyimide membranes, *J. Membr. Sci.* **293** (2007) 53–65
- 28) C.-C. Chen, W. Qiu, S. J. Miller, W. J. Koros, Plasticization-resistant hollow fiber membranes for CO₂/CH₄ separation based on a thermally crosslinkable polyimide, *J. Membr. Sci.* **382** (2011) 212–221
- 29) R. Swaidan, B. S. Ghanem, E. Litwiller, I. Pinnau, Pure- and mixed- gas CO₂/CH₄ separation properties of PIM-1 and an amidoxime-functionalized PIM-1, *J. Membr. Sci.* **457** (2014) 95–102
- 30) J.-J. Qin and T.-S. Chung, Development of high-performance polysulfone/poly(4-vinylpyridine) composite hollow fibers for CO₂/CH₄ separation, *Desalination* **192** (2006) 112–116
- 31) L. J. P. van den Broeke, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, Transport and separation properties of a silicalite-1 membrane. II. Variable separation factor, *Chem. Eng. Sci.* **54** (1999) 259–269
- 32) J. C. Poshusta, R.D. Noble, J. L Falconer, Temperature and pressure effects on CO₂ and CH₄ permeation through MFI zeolite membranes, *J. Membr. Sci.* **160** (1999) 115–125
- 33) K. Kusakabe, T. Kuroda, A. Murata, S. Morooka, Formation of a Y-Type zeolite membrane on a porous α -Alumina tube for gas separation, *Ind. Eng. Chem. Res.* **36(3)** (1997) 649–655
- 34) T. Tomita, K. Nakayama, H. Sakai, Gas Separation Characteristics of DDR Type Zeolite Membrane, *Microporous Mesoporous Mater.* **68** (2004) 71–75
- 35) S. Li, J. L. Falconer, R. D. Noble, SAPO-34 membranes for CO₂/CH₄ separations: Effect of Si/Al ratio, *Microporous Mesoporous Mater.* **110** (2008) 310–317
- 36) Y. Cui, H. Kita, K.-I. Okamoto, Preparation and gas separation performance of zeolite T membrane, *J. Mater. Chem.* **14** (2004) 924–932
- 37) A. Khosravi, and M. Sadeghi, Separation performance of poly(urethane–urea) membranes in the separation of C2 and C3 hydrocarbons from methane, *J. Membr. Sci.* **434** (2013) 171–183
- 38) I. Pinnau and Z. He, Pure- and mixed-gas permeation properties of polydimethylsiloxane for hydrocarbon/methane and hydrocarbon/hydrogen Separation, *J. Membr. Sci.* **244** (2004) 227–233
- 39) J. M. van de Graaf, E. van der Bijl, A. Stol, F. Kapteijn, and Jacob A. Moulijn, Effect of Operating Conditions and Membrane Quality on the Separation Performance of Composite Silicalite-1 Membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.* **37** (1998) 4071–4083
- 40) J. O. Titiloye and I. Hussain, Synthesis and characterization of silicalite-1/carbon-graphite membranes, *J. Membr. Sci.* **318** (2008) 50–58
- 41) 原伸生, 金属有機構造を用いた気体分離膜, ゼオライト **131(2)** (2014) 43–50
- 42) L. Burns and W. J. Koros, Defining the challenges for C₃H₆/C₃H₈ separation using polymeric

- membranes, *J. Membr. Sci.* **211** (2003) 299–309
- 43) R. B. Eldrige, Olefin/paraffin separation technology: A Review, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32** (1993) 2208–2212
- 44) D. J. Safarik and R. B. Eldrige, Olefin/paraffin separation by reactive absorption: A Review, *Ind. Eng. Chem. Res.* **37** (1998) 2571–2258
- 45) K.A. Stoitsas, A. Gotzias, E.S. Kikkinides, Th.A. Steriotis, N.K. Kanellopoulos, M. Stoukides and V.T. Zaspalis, Porous ceramic membranes for propane–propylene separation via the p-complexation mechanism: unsupported systems, *Microporous Mesoporous Mater.* **78** (2005) 235–243
- 46) S. W. Kang, K. Char and Y. S. Kang, Novel application of partially positively charged silver nanoparticles for facilitated transport in olefin/paraffin separation membranes, *Chem. Mater.* **20** (2008) 1308–1311
- 47) J. Hayashi, H. Mizuta, M. Yamamoto, K. Kusakabe and S. Morooka, Separation of ethane/ethylene and propane/propylene systems with a carbonized BPDA-pp'ODA polyimide membrane, *Ind. Eng. Chem. Res.* **35** (1996) 4176–4181
- 48) I. Tiscornia, S. Irusta, C. T'ellez, J. Coronas and J. Santamar, Separation of propylene/propane mixtures by titanosilicate ETS-10 membranes prepared in one-step seeded hydrothermal synthesis, *J. Membr. Sci.*, **311** (2008) 326–335
- 49) Y. Pan, T. Li, G. Lestari and Z. Lai, Effective separation of propylene/propane binary mixtures by ZIF-8 membranes, *J. Membr. Sci.* **390-391** (2012) 93–98
- 50) M. Kanezashi, W. N. Shazwani, T. Yoshioka and T. Tsuru, Separation of propylene/propane binary mixtures by bis(triethoxysilyl) methane (BTESM)-derived silica membranes fabricated at different calcination temperatures, *J. Membr. Sci.* **415-416** (2012) 478–485
- 51) B. N. Nair, K. Keizer, W. J. Elferink, M. J. Gilde, H. Verweij, A. J. Burggraaf, "Synthesis, characterisation and gas permeation studies on microporous silica and alumina-silica membranes for separation of propane and propylene, *J. Membr. Sci.* **116** (1996) 161–169
- 52) B.-K. Sea, K. Kusakabe, S. Morooka, Pore size control and gas permeation kinetics of silica membranes by pyrolysis of phenyl-substituted ethoxysilanes with cross-flow through a porous support wall, *J. Membr. Sci.* **130** (1997) 41–52
- 53) S. P. Kusumocahyo, T. Ichikawa and T. Shinbo, Pervaporative separation of organic mixtures using dinitrophenyl group-containing cellulose acetate membrane, *J. Membr. Sci.* **253** (2005) 43–48
- 54) Z. You, B. Li and J. Wang, Synthesis of NaY zeolite membrane for separation of benzene-cyclohexane by pervaporation, *Petrochem. Technol.*, **36** (2007) 804–807
- 55) X. Zhang, L. Qian, H. Wang, W. Zhong and Q. Du, Pervaporation of benzene/cyclohexane mixtures through rhodium-loaded β -zeolite-filled polyvinyl chloride hybrid membranes, *Sep. Purif. Tech.* **63** (2008) 434–443

2. 実験方法

2.1 原料

2.1.1 基材

本研究では、シリカ複合膜の基材として、 α -アルミナ多孔質上に、細孔径が 5 nm 程度の γ -アルミナ層をコーティングした 2 層構造のキャピラリーを用いた。Table 2-1 に、 α -アルミナ多孔質 (NOK 社製) の物性値を示す。

Table 2-1 Characterizations of porous α -alumina substrate

材質	アルミナ 99.99 %以上
平均細孔直径	150 nm
気孔率	46 % \pm 3 %
外径	2895 μ m \pm 115 μ m
厚み	320 μ m \pm 30 μ m

ガラスおよび γ -アルミナ被覆処理の方法を以下に説明する。まず、ガラス被覆処理の手順を述べる。三角フラスコ内に、 α -テルピネオールを 27.22 g、エチルセルロース 9.55 g、粉末ガラス (GA-13) 40.53g、エタノールを適量導入し、60 °C で攪拌する。 α -アルミナ多孔質を、水とアセトンにて、それぞれ 2 回洗浄後、有効膜部分をテフロンテープで巻き、両端はキムワイプを詰める。この α -アルミナ多孔質の両端を、予め調整した溶液に 10 秒間ディップする。ディップ後にテフロンテープを基材から取り外し、電気炉に入れ 1200 °C で 1 時間焼成した。電気炉の昇温速度は 1200 °C まで 2 時間とし、2 時間で室温まで冷却した。

次に、 γ -アルミナ被覆処理について述べる。Fig. 2.1 に Boehmite ゴルと PVA 溶液の作製方法を示す。Boehmite ゴルと PVA 溶液を容量比で 3:2 の割合で混合する。有効膜部分以外はテフロンテープを巻き、両端はキムワイプを詰めておく。6 秒間ディップし、1 秒間で引き上げる。ディップ後にテフロンテープを基材から取り外し、基材を電気炉に入れ、60 °C で 3 時間ホールドし、600 °C で 3 時間焼成し、9 時間で室温まで冷却した。電気炉の昇温速度は 60 °C から 600 °C まで 6 時間とした。

Fig. 2.2 に作製した基材の写真を示す。

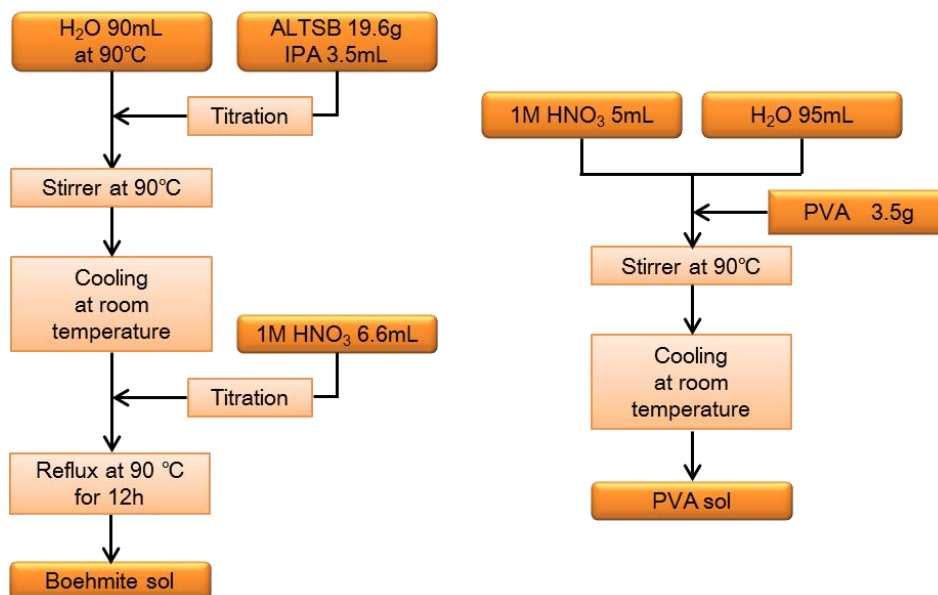


Fig. 2.1 Production process for boehmite and PVA sol

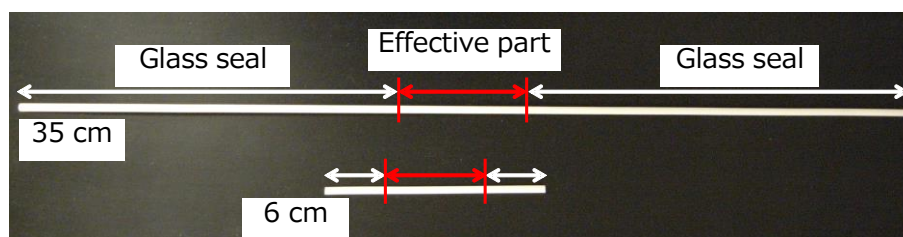


Fig. 2.2 Photograph of 35 cm and 6 cm substrates

2.1.2 酸化剤

本研究では、製膜を行う際の酸化剤としてオゾンを用いている。オゾン発生器として、商研株式会社製の ZOS-YB-6G と SOW-5000R を用いた。Table 2-2 に ZOS-YB-20G と SOW-5000R の仕様を示す。

Table 2-2 Specification of ozonizer

型式	SOW – 5000 R	ZOS-YB-20G
消費電力	140 W	300 W
オゾン生成量 [mg hr ⁻¹]	5000 (酸素 6 L/min)	10000 (酸素)
	1000 (内蔵ポンプ : 4 L/min)	

オゾンは、膜反応器中で熱分解するので、反応器出口のオゾン濃度を測定した。パラメータは、入口オゾン濃度、モジュール温度、モジュールサイズである。オゾン濃度測定器はEG-600（荏原実業株式会社製）を用いた。**Fig. 2.3**に、ZOS-YB-20Gを用いた場合の35 cmモジュール出口のオゾン濃度測定結果を示す。酸化剤流量の供給を 0.2 L min^{-1} とし、モジュールの入口のオゾン濃度を 76.8 g m^{-3} とした。モジュール温度を $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ とした場合のモジュール出口のオゾン濃度は 2.0 g m^{-3} となった。図に挿入した直線より、オゾン濃度の変曲点は約 $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ であった。 $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ より高温では、オゾンの熱分解速度が増加し、オゾン濃度が大きく減少した。

Fig. 2.4に6 cm用モジュール出口のオゾン濃度測定結果を示す。モジュール入口のオゾン濃度を 74.0 g m^{-3} とした。モジュール温度を $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ とした場合の出口のオゾン濃度は、約 50 g m^{-3} であった。**Fig. 2.3**で示した35cm用モジュール出口のオゾン濃度より高い値であった。**Fig. 2.5**に、SOW-5000Rの6 cm用モジュール出口のオゾン濃度測定結果を示す。モジュールの入口のオゾン濃度は 52.4 g m^{-3} であるのに対して、 $240 \text{ }^{\circ}\text{C}$ では 6.5 g m^{-3} と初期値の87.6%に大きく減少した。 $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ でのモジュールの出口のオゾン濃度は 2.5 g m^{-3} となった。オゾン濃度の変曲点は約 $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ であった。オゾンの熱分解挙動がモジュール長さで変化するわけではないので、35cm用モジュールとの変曲点の違いは、滞留時間の変化を示していると思われる。**Fig. 2.6**に、酸化剤流量とモジュール体積から算出したオゾンの滞留時間と、6 cm用モジュール出口のオゾン濃度の関係を示す。出口オゾン濃度を対数軸とすることで、図中のオゾン濃度は滞留時間に対して直線的に減少した。これより、オゾン濃度は一次反応で分解したと思われる。

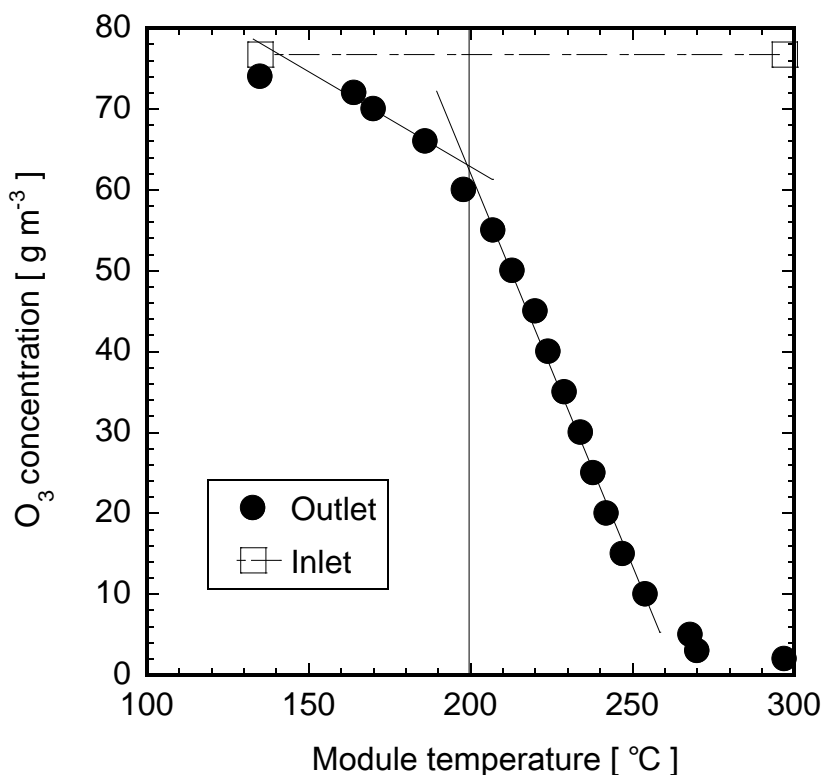


Fig. 2.3 O₃ concentrations at the inlet or at the outlet of the membrane module by changing the module temperature (Total oxidant flow rate 0.2 L min^{-1}) (35 cm module, ZOS-YB-20G)

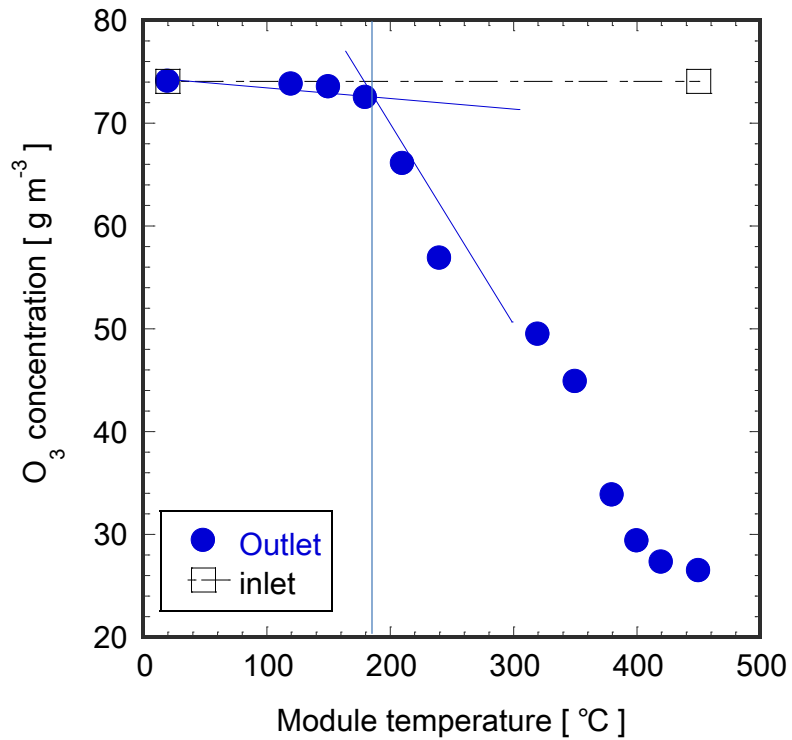


Fig. 2.4 O₃ concentrations at the inlet or at the outlet of the membrane module by changing the module temperature (Total oxidant flow rate 0.2Lmin⁻¹) (6 cm module, ZOS-YB-20G)

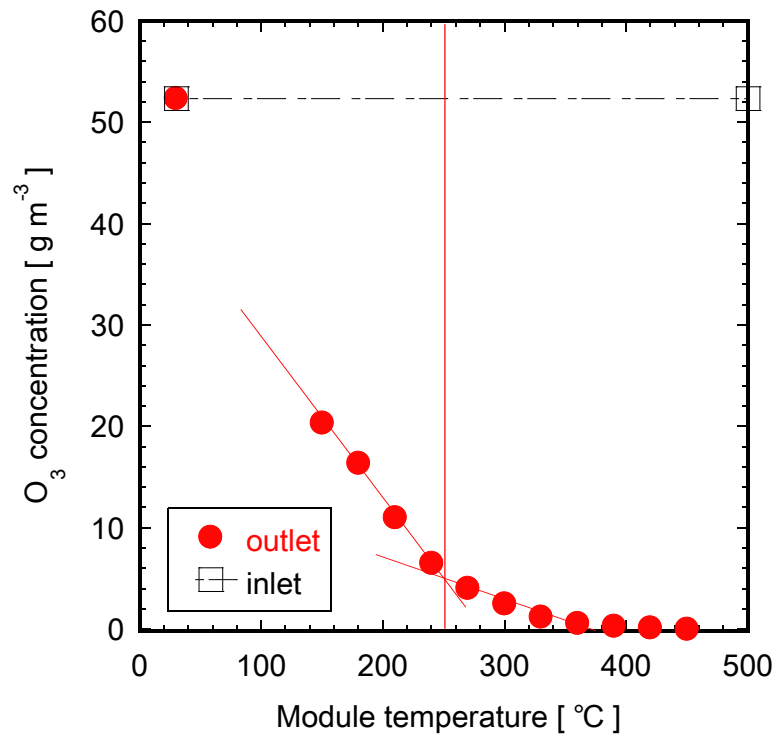


Fig. 2.5 O₃ concentrations at the inlet or at the outlet of the membrane module by changing the module temperature (Total oxidant flow rate 0.2Lmin⁻¹) (6 cm module, SOW-5000R)

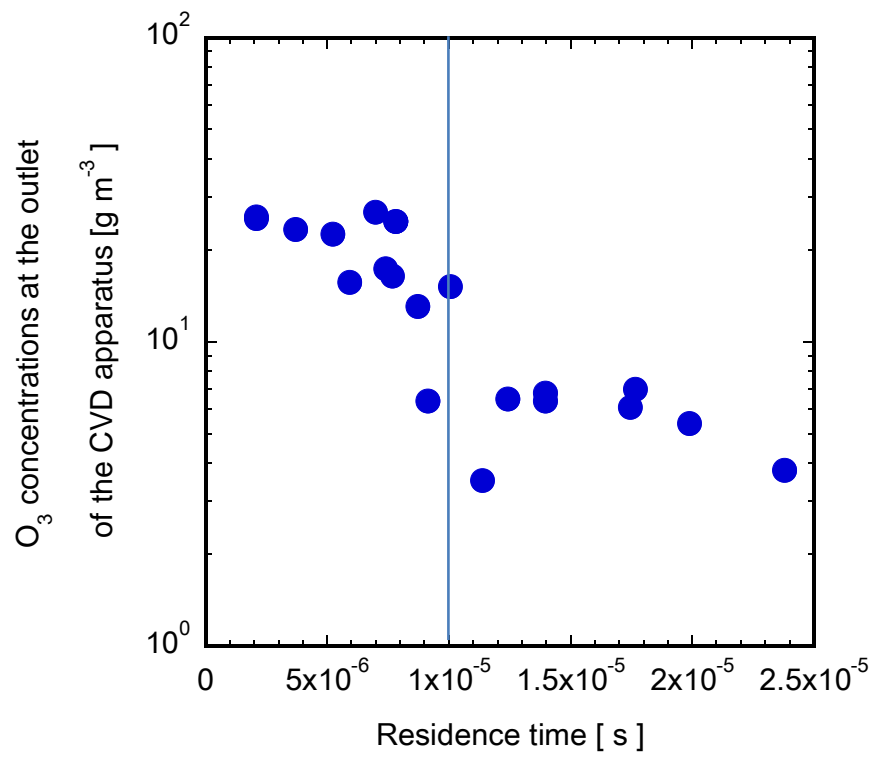




Fig. 2.6 O₃ concentrations at the outlet of the CVD apparatus by changing the residence time (300 °C)

2.1.3 シリカ源

本実験では、信越化学製の珪素化合物をシリカ源として用いた。実験に用いた珪素化合物の試薬一覧を **Table 2-3** に示す。

Table 2-3 Details values of Silica precursors

化学式	名称	分子量	沸点[°C]	分類
Si(OCH ₃) ₄	TMOS (Tetramethoxysilane)	152.2	121~122	アルコ キシド
Si(OC ₂ H ₅) ₄	TEOS (Tetraethoxysilane)	208.3	168	アルコ キシド
(CH ₃) ₂ Si(OCH ₃) ₂	DMDMS (Dimethoxydimethylsilane)	120.2	82~83	アルキル
CH ₃ Si(OCH ₃) ₃	MTMOS (Methyltrimethoxysilane)	136.2	102~103	アルキル
C ₂ H ₅ Si(OCH ₃) ₃	ETMOS (Ethyltrimethoxysilane)	150.25	124	アルキル
CH ₃ CH ₂ CH ₂ Si(OCH ₃) ₃	PrTMOS (Propyltrimethoxysilane)	164.3	142	アルキル
CH ₃ (CH ₂) ₅ Si(OCH ₃) ₃	HTMOS (Hexyltrimethoxysilane)	206.4	202	アルキル
CH ₃ (CH ₂) ₉ Si(OCH ₃) ₃	DTMOS (Decyltrimethoxysilane)	262.5	132 (10 mHg)	アルキル
 - Si(OCH ₃) ₃	PhTMOS (Phenyltrimethoxysilane)	198.3	218	フェニル
() ₂ - Si(OCH ₃) ₂	DPhDMS (Dimethoxydiphenylsilane)	244.4	304	フェニル
H ₂ N(CH ₂) ₃ Si(OC ₂ H ₅) ₃	APTEOS (3-Aminopropyltriethoxysilane)	221.37	217	アミン
H ₂ N(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃	APTMO (3-Aminopropyltrimethoxysilane)	179.3	215	アミン
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$	APDMS (3-Aminopropyldiethoxymethylsilane)	191.3	85	アミン

2.2 蒸着方法

CVDおよび透過試験装置図を図2.7に示す。多孔質 γ -アルミナキャピラリー基材の両側をバイトン O-リングによりシールした。酸素 1.0 L min^{-1} をオゾン発生器に導入し、オゾン発生器から排出した酸素とオゾンとを混合したガスを必要な流量に調製し、基材の内側に供給した。便宜上、酸素とオゾンが混合したガスの流量を酸化剤流量と呼ぶ。シリカ源を $45 \sim 125 \text{ }^\circ\text{C}$ のバブラーに導入し、 0.2 L min^{-1} の窒素にて基材の外側に流通させた。蒸着温度は $150 \sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$ 、蒸着時間は $5 \sim 90 \text{ min}$ とした。

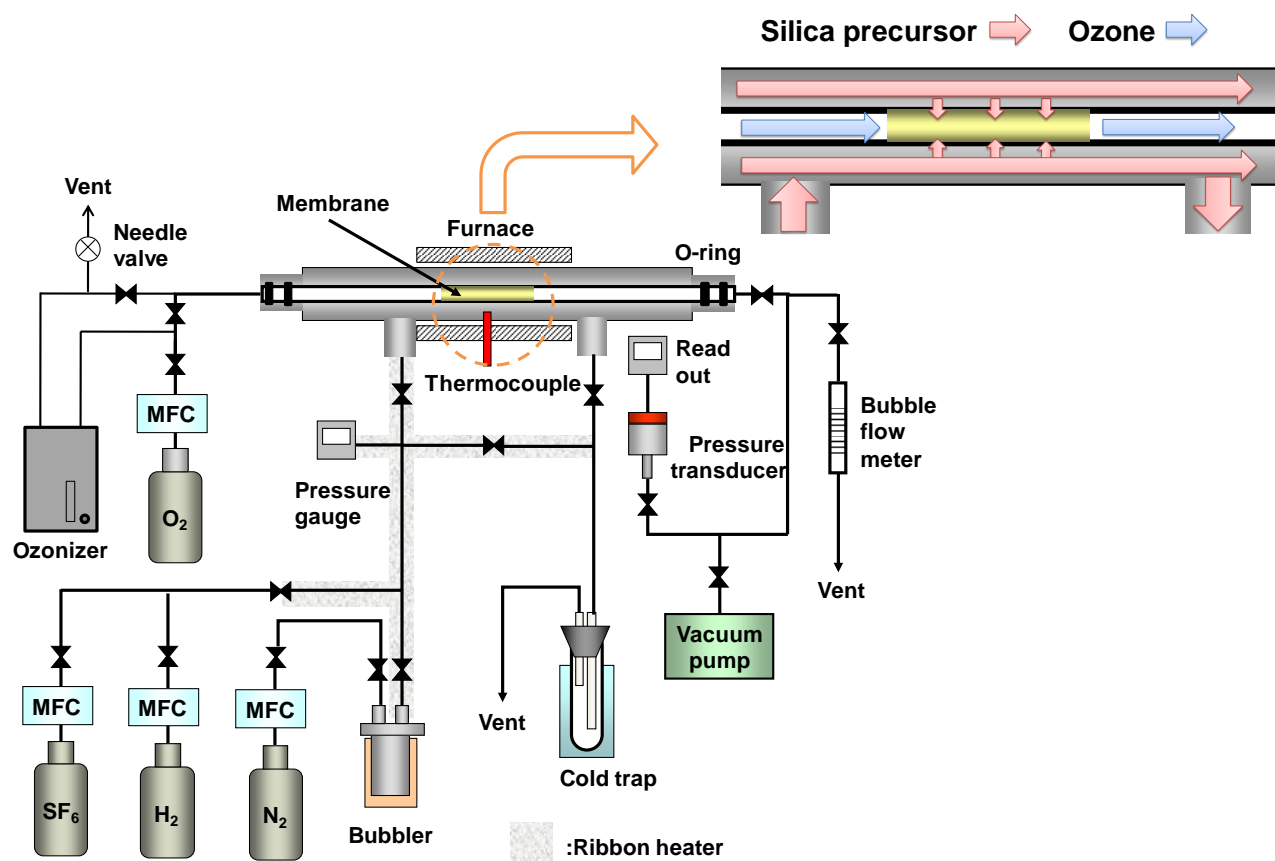


Fig. 2.7 Schematic diagram for a counter diffusion CVD apparatus

2.3 透過試験

2.3.1 ガス透過

単成分ガス透過は、水素、窒素、SF₆、二酸化炭素、メタン、エチレン、エタン、プロピレン、プロパンを用いて行った。270 °C 以下で蒸着した膜では、透過試験を蒸着温度で測定し、270 °C 以上で蒸着した膜では 270 °C にて単成分透過ガス測定を行った。透過率は、容積法もしくは差圧法を用いて測定した。容積法では、膜によって隔てられた透過側を大気圧に保ち、もう一方の供給側に試験ガスを大気圧以上の圧力で導入する。膜を透過したガスを石鹼膜流量計によって測定する。それに対して、差圧法は、膜によって隔てられた透過側を真空ポンプなどで低圧に保ち、もう一方の供給側に試験ガスを導入する。真空ポンプなどのラインを遮断することで、膜を透過した分子により低圧側の圧力が増加する。この圧力変化速度を圧力センサー (626A11TBE, mks) で読み取り、透過側の容量より透過量を算出する。透過率の算出式を式 (2.1) に示す。透過率 P [mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹] は単位時間あたりに膜透過モル数 Q [mol s⁻¹] を膜面積 A [m²] と気体分子の圧力差 ($P_1 - P_2$) で割ることで算出される。

$$P = \frac{Q}{A \cdot (P_1 - P_2)} \quad (2.1)$$

2.3.2 液体透過

浸透気化法

Fig. 2.8 に浸透気化 (Pervaporation: 以下 PV) 装置の模式図を示す。PV 法では、膜によって隔てられた供給側に所定温度に保った透過溶液を配置する。膜によって隔てられた透過側を真空ポンプなどで低圧に保つことで、透過物が蒸気として得られる。この蒸気を液体窒素トラップなどで回収する。回収した透過物の重量と濃度を分析することで透過流束と分離係数を算出する。透過係数と分離係数の算出式を式 (2.2) および式 (2.3) に示す。透過流束 J は透過した質量 M [kg] を膜面積 A [m²] と測定時間 T [h] で割ることで算出される。また、供給側の成分 A と成分 B のそれぞれの重量分率またはモル分率を X_A, X_B 、透過側の成分 A と成分 B のそれぞれの重量分率またはモル分率をそれぞれ Y_A, Y_B とした場合、2 成分混合系における分離係数 α は式 (2.3) のように表すことができる。

$$J = \frac{M}{A \cdot T} \quad (2.2)$$

$$\alpha = \frac{Y_B / Y_A}{X_B / X_A} \quad (2.3)$$

本論文では、ベンゼン/シクロヘキサン PV 試験おを行った。所定濃度の供給液を室温～80 °C に保ち、60～240 min 定常を待ったのち、30～360 min サンプルングした。供給液および透過液はガスクロマトグラフィー (GC8-A, 島津製作所:ベンゼン/シクロヘキサン系、SBS-120 SHINCARBON A 80/100 : デカン系 Thermon-3000 SHINCARBON A 60/100) にて分析した。、透過液が少ない場合は、透過液を 1 mL のトルエンで希釈後、分析を行った。

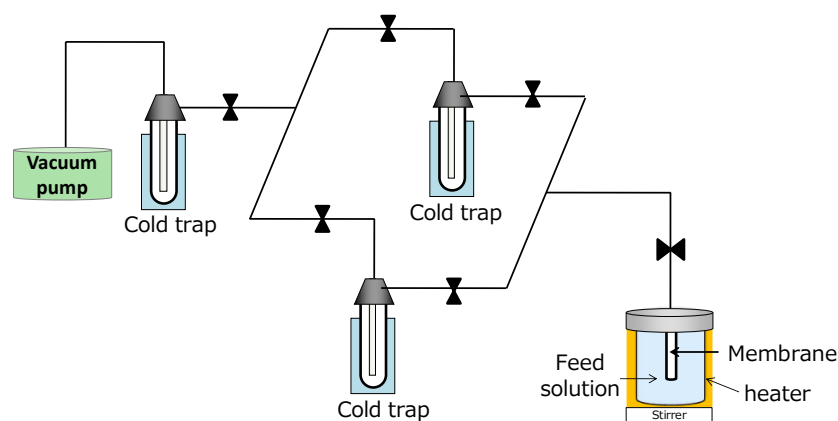


Fig. 2.8 A schematic diagram for PV apparatus

2.4 官能基分析

アモルファスシリカ上の官能基の分解挙動を検討するために、各種シリカ源の加水分解物粉末をゾルゲル法により作製した。**Table 2-4** に、原料モル比の一覧を示す。シリカ源にエタノールと酸あるいは塩基を加えた後、80 °C で 2 時間攪拌する。得られた固形物は 100 °C 12 時間乾燥させた。

Table 2-4 The molar compositions of the solutions

	Silica precursor	EtOH	H ₂ O	HNO ₃ or NaOH
TMOS	1	3.8	6.4	0.085 (HNO ₃)
DMDMS	1	3.8	22	0.60
MTMOS	1	3.8	22	0.80
ETMOS	1	3.8	22	0.84
PrTMOS	1	3.8	25	0.94
HTMOS	1	3.8	42	2.5
DTMOS	1	3.8	35	2.1
PhTMOS	1	3.8	30	1.3
DPhDMS	1	3.8	30	1.3
APTEOS	1	3.8	50	0.5
APT MOS	1	3.8	50	0.5
APDMS	1	3.8	50	0.5

熱重量測定

熱重量（以下 TG）測定には、TGA 50（島津製作所）を用いた。窒素またはオゾンを供給し、昇温速度を $3\sim 5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ とした。また、各温度の分解速度を解析するために、各温度で 2 h 保温して重量減少速度を測定した場合もある。詳細な温度変化条件は、各実験結果に示す。

フーリエ変換赤外分光光度測定

フーリエ変換赤外分光光度（以下、FT-IR）測定は、FTIR-8400S（島津製作所）を用いて行った。測定前に、前節で作製した加水分解粉末の前処理を行った。Fig. 2.9 に、前処理装置のイメージを示す。加水分解物粉末を $\phi 3\text{mm}$ の石英管の中に設置し、片方に石英ウールを詰めた。石英ウールを詰めていない側より、オゾン流量 $0.2\sim 0.8\text{ L min}^{-1}$ にて供給し、温度が $150\sim 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ となるよう制御した。この処理後の粉末を FT-IR 測定することで、アモルファスシリカ上の各種官能基の分解挙動を調査した。

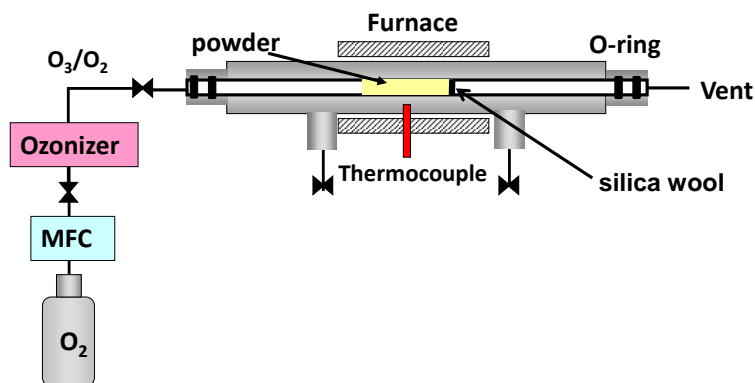


Fig. 2.9 Schematic diagram of the powder treatment apparatus

走査型電子顕微鏡

物理的評価として走査型電子顕微鏡（以下、SEM）は JSM7400F（日本電子株式会社製）を用いて行った。

3. 結果と考察

3.1 加水分解物の官能基分析

3.1.1 熱重量測定

本節では、官能基の熱分解挙動を調べるため、全て窒素雰囲気下 $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ で測定を行った。酸化雰囲気での検討は次節の FT-IR 測定で行う。Fig. 3.1 に、TMOS、DMDMS、MTMOS および ETMOS の加水分解物粉末における TG 測定結果を示す。TMOS の加水分解物粉末（以後、TMOS 粉末）では、 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 付近で約 20 % の重量減少が見られた。 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ での減少は物理吸着水の脱離だと考えられる。 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上での重量減少はほとんど見られなかった。TMOS 粉末は、加水分解が十分に進行しているとすると、シリカとなっている。高温での重量減少が少ないことは、加水分解が十分進行していることを示している。DMDMS 粉末でも $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 付近での重量減少が見られた。しかし、TMOS 粉末とは異なり、 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 付近で全体重量の 30 % 程度の重量減少が観察された。 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上の重量減少は、ほぼ一定となった。TMOS 粉末はシリカで構成されていたが、DMDMS 粉末では、 Si-O-CH_3 結合とは異なり Si-CH_3 結合部分は加水分解されにくく、シリカ上にメチル基が残存している。 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 付近での重量減少はメチル基の分解と考えられる。すべてのメチル基が残存しているとするとシリコン一原子に対してメチル基が 2 つ結合していることになる。単純に重量比を考えると、シリコン（と酸素）とメチル基の分子量より、全量に対するメチル基の重量は 38 % 程度である。以上より、Fig. 3.1 での $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 付近の DMDMS 粉末の重量減少はメチル基の分解と考えられる。MTMOS 粉末と ETMOS 粉末では $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 付近での重量減少は見られなかった。表面が疎水的であったと考えられる。上記の DMDMS 粉末と同様に考えると、MTMOS 粉末のメチル基の重量割合は 19 % 程度である。MTMOS 粉末では $550\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 間で 10 % 程度とわずかに減少した。MTMOS 粉末上のメチル基は、DMDMS 粉末上のメチル基と比較して安定と思われる。それに対して、ETMOS 粉末では、 $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ 付近と $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ 付近の 2 段階で重量減少が見られた。重量減少も 85 % と大きかった。ETMOS 粉末中のエチル基の重量は 31 % 程度である。そのため、今回作製した ETMOS 粉末の重量減少は、エチル基の分解のみでは説明できない。粉末中に、未分解のアルコキシドが残存しているか、粉末中に水を含有しているなどの可能性がある。ただし、 $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ より低い温度での重量減少はないことより、エチル基の分解開始温度は $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ 程度と言える。

Fig. 3.2 に、PrTMOS、HTMS および DTMOS 粉末の TG 測定結果を示す。PrTMOS 粉末では、約 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ で 10 % 程度の重量減少が見られた。この重量減少は物理吸着水の脱離だと考えられる。その後、温度の上昇と共に $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 付近と $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 付近で 2 段階の重量減少が観察された。 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 付近の重量減少は、シリカ表面上のプロピル基の分解反応 ($\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3 \rightarrow \text{Si-CH}_3 + \text{CH}_2=\text{CH}_2$) だと思われる。 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 付近の重量減少は、シリカ上のメチル基の脱離と推測される。DMDMS 粉末の時と同様に考えると、PrTMOS 粉末中のプロピル基の重量は 34 % である。 $300\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 間での PrTMOS 粉末の重量減少は 44 % であった。ETMOS 粉末と同様に未分解のアルコキシドが一部残存していると思われる。一方、HTMOS と DTMOS 粉末における $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 付近の減少は 5 % 未満であった。HTMOS 粉末では、 $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ 付近で約 65 % の重量が減少した。HTMOS 粉末中のヘキシル基の重量割合は 57 % 程度なので、今回の測定値と同レベルであった。DTMOS 粉末では $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 付近で約 60 % の重量減少が観察された。DTMOS 粉末のデシル基の重量比の計算値は 69 % である。分解開始温度は PrTMOS、HTMOS、DTMOS 粉末の順番で高くなった。分解温度が高いことは、シリカ上のアルキル基（プロピル基、ヘキシル基、デシル基）が安定であることを示している。アルキル基の炭素数が増加するに連れて、アルキル基が安定化していることが示された。

Fig. 3.3 に、フェニル基をもつ PhTMOS および DPhDMS 粉末の TG 測定結果を示す。計算上のフェニル基の重量は、PhTMOS 粉末は 55 %、DPhDMS 粉末は 76 % である。比較として PrTMOS 粉末の結果も同じグラフ中に示す。PhTMOS 粉末では、約 270 °C より重量が減少し、最終的に 30 % 程度の重量が減少した。DPhDMS 粉末も分解開始温度は約 270 °C であった。メチル基の場合 (MTMOS 粉末と DMDMS 粉末) は、シリカ源のシリコンへの有機官能基の結合している数が増えると分解開始温度が変化した。しかし、フェニル基の場合は、PhTMOS 粉末と DPhDMS 粉末で分解開始温度は同レベルであった。フェニル基のサイズがメチル基より大きいため、加水分解粉末のシリカネットワークの構造が、シリカ源のシリコンへの有機官能基の結合している数により変化していない可能性がある。詳細な議論には加水分解物の微細な構造解析が必要である。DPhDMS 粉末の 270~400 °C 間の重量減少は約 48 % であった。PhTMOS 粉末の場合と同様に、計算上のフェニル基重量比 (76 %) より小さかった。炭素数が 6 のヘキシル基をもつ HTMOS 粉末の分解開始温度は約 360 °C と同じく炭素数 6 の官能基であるフェニル基の分解開始温度より約 90 °C 高い値であった。アルキル基はフェニル基より熱安定性が高いといえる。

Fig. 3.4 に、アミノ基をもつ APTEOS、APTMO S、APDMS 粉末の TG 測定結果を示す。比較として PrTMOS 粉末の結果も同じグラフ中に示す。APTEOS 粉末と APTMO S 粉末は、アルコキシド部分のみが異なるので、加水分解が十分進行していれば同じ構造になるはずである。いずれも、全体に対するプロピルアミノ基の重量比は 48 % である。APTEOS と APTMO S 粉末の分解挙動はほとんど一致したことより、加水分解による粉末作製に関して差異はないことが分かった。分解開始温度は、380 °C 程度であり、減少量は約 30 % であった。PrTMOS 粉末の分解開始温度と比較して、APTEOS 粉末と APTMO S 粉末の分解開始温度は約 60 °C 高い。プロピルアミノ基はプロピル基の末端の水素原子がアミノ基に置き換わっている。Fig. 3.2 で議論したように、アルキル基の分解の場合は、アルキル基の炭素数 (分子量) の増加と共に分解温度が高くなっていた。しかし、プロピルアミノ基の分解開始温度は、分子量の大きなヘキシル基の場合よりも高い。この違いは、末端のアミノ基の影響であると考えられる。一方、APDMS は、プロピルアミノ基とメチル基がシリコンと結合しているシリカ源である。APDMS 粉末では、約 240 °C より重量減少が観察され、約 60 % 減少した。DMDMS 粉末では、約 300 °C より重量減少したことより、APDMS 粉末の分解温度が非常に低いことがわかる。また、2 種の有機官能基をもつにもかかわらず、重量減少曲線に変曲点が見られない。APDMS 粉末の加水分解物のシリカネットワークの構造なども影響していると思われるが、ここでは詳細は不明である。

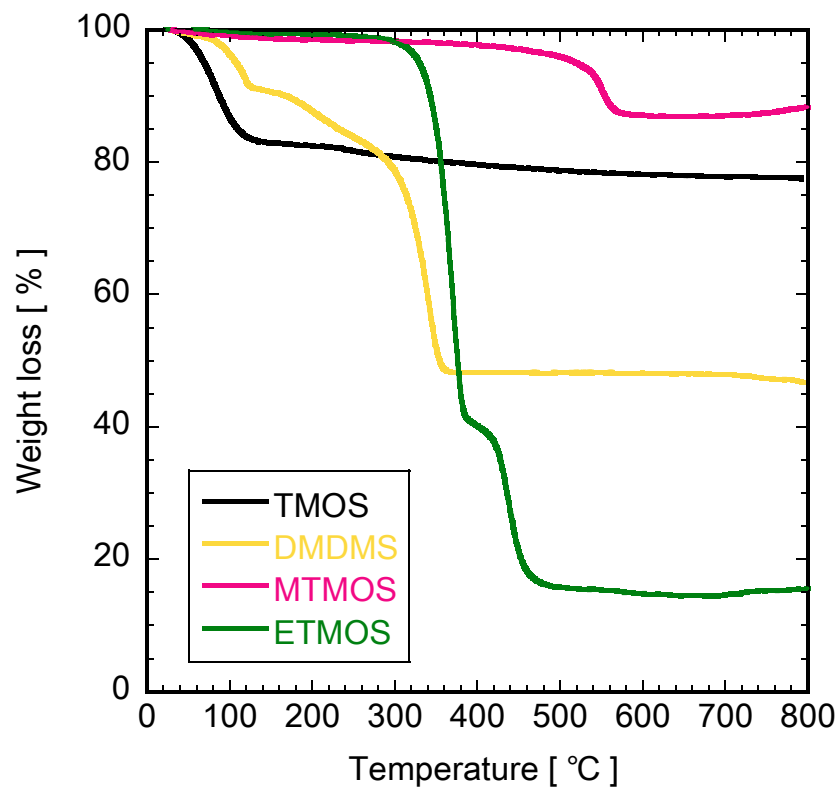


Fig. 3.1 Thermogravimetric measurements for TMOS, DMDMS, MTMOS and ETMOS derived powders under N₂ (5 °C min⁻¹)

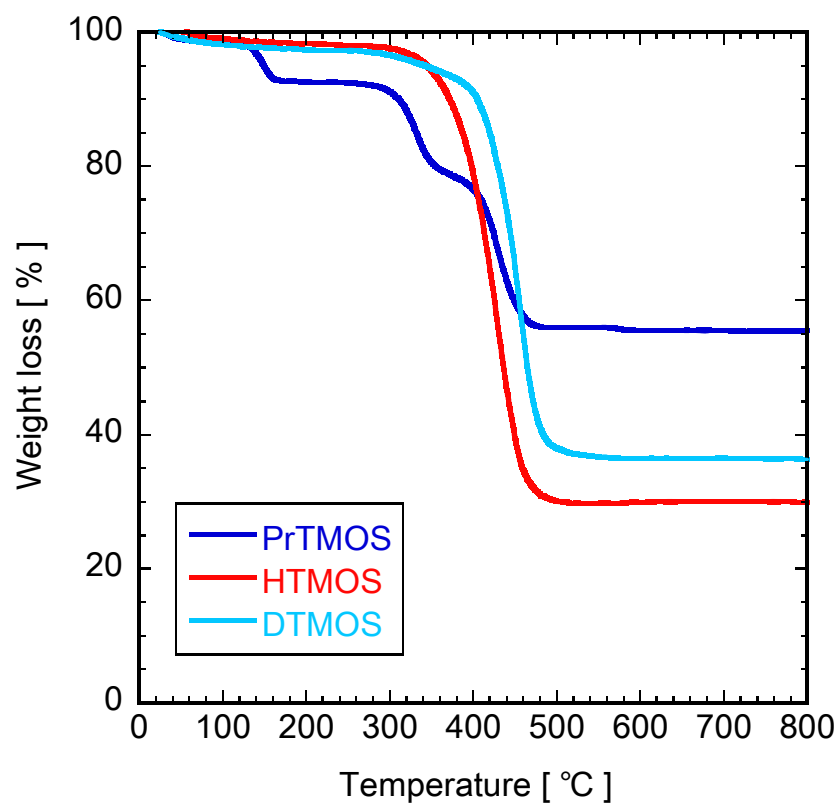


Fig. 3.2 Thermogravimetric measurements for PrTMOS, HTMOS and DTMOS derived powders under N₂ (5 °C min⁻¹)

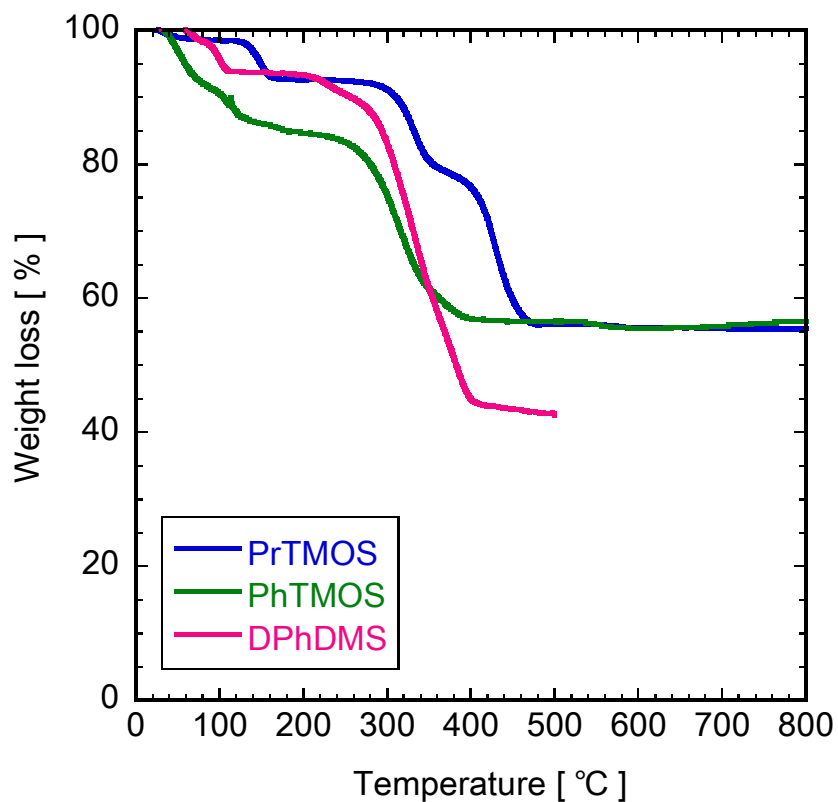


Fig. 3.3 Thermogravimetric measurements for PrTMOS, PhTMOS and DPhDMS derived powders under N_2 ($5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$)

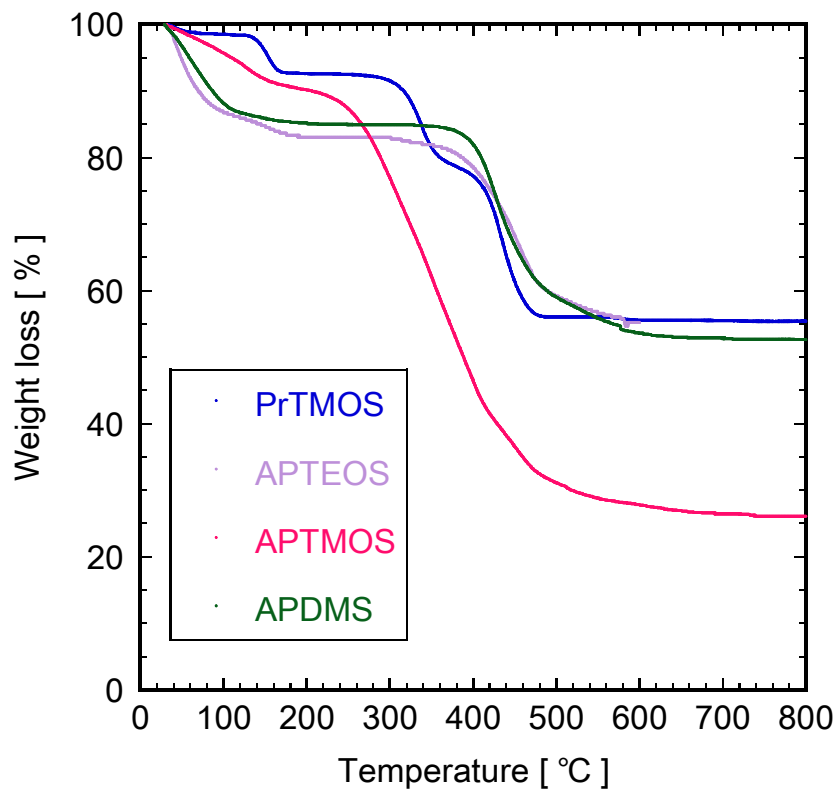


Fig. 3.4 Thermogravimetric measurements for PrTMOS, APTEOS, APTMOS and APDMS derived powders under N_2 ($5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$)

次に、ステップ加熱法での 1 時間あたりの重量減少速度について、PrTMOS、PhTMOS および DPhDMS 粉末の比較を行った。Fig. 3.5 に解析結果を示す。PhTMOS 粉末、DPhDMS 粉末の総重量減少は 12.8 wt% および 24.7 wt% であった。Fig. 3.3 で示した値より小さくなった。PhTMOS 粉末では 300 °C 以下、PrTMOS 粉末と DPhDMS 粉末では 360 °C 以下にて、処理温度の上昇共に 1 時間あたりの重量減少速度は増加した。240 °C 以下での 1 時間あたりの重量減少速度は PhTMOS が最も大きかった。360 °C 以上では PhTMOS 粉末の重量減少速度は小さかった。Fig. 3.3 での PhTMOS 粉末の結果と同様に、360 °C 以上ではフェニル基が残存していない。PrTMOS では、360 °C での重量減少速度は 5.1 wt% h⁻¹ となった。PhTMOS 粉末の結果と比較するとプロピル基の方が、熱安定性が高いと言える。

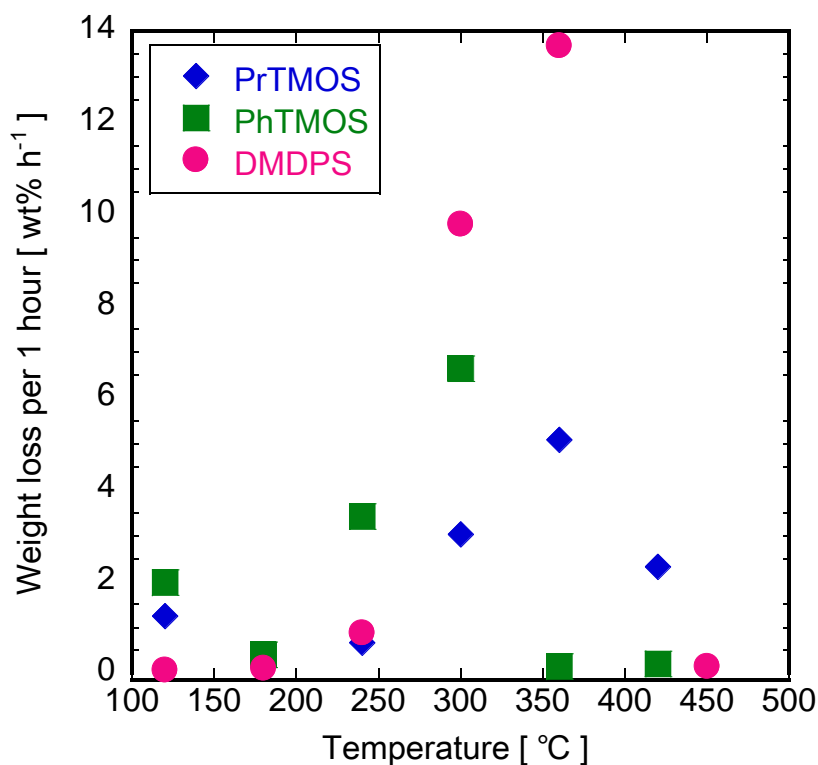


Fig. 3.5 Weight loss per 1 hour for PrTMOS, PhTMOS and DPhDMS derived powders

3.1.2 赤外分光評価

Fig. 3.6 に、未処理 PrTMSO 粉末の IR を示す。1000 cm^{-1} 付近では、Si-O-Si または Si-C を示している。1070 cm^{-1} では、Si-nC₃H₇ を示しており、1100 cm^{-1} 付近は、Si-O-Si 鎖状である。2960 cm^{-1} 付近は、C-CH₃ を示している。

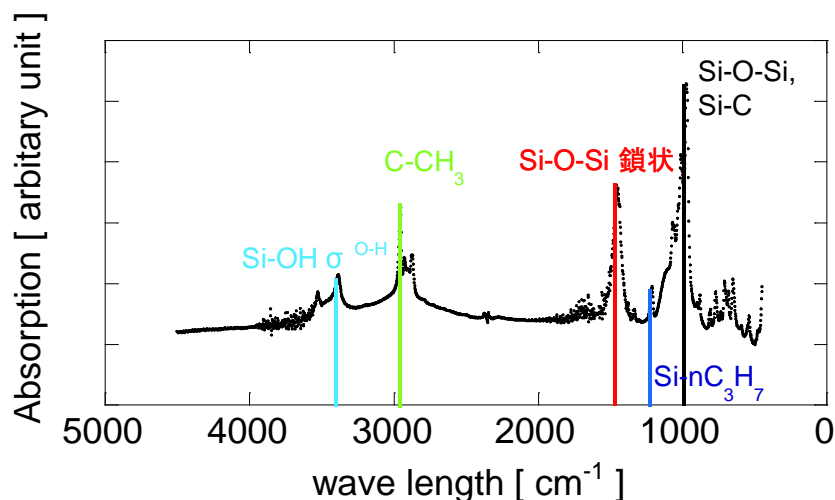


Fig. 3.6 Infrared spectroscopy for a powder sample prepared from PrTMSO as-made

Fig. 3.7 に、DMDMS、ETMOS、PrTMSO 粉末の 150~400 $^{\circ}\text{C}$ でのオゾン雰囲気下（供給オゾン濃度約 75 g m^{-3} 、酸化剤流量 0.2 L min^{-1} ）において処理したサンプルの FT-IR 測定結果を示す。縦軸は、未処理の C-CH₃ (2960 cm^{-1}) の吸収スペクトルで基準化した吸収強度である。この値が大きいかほどプロピル基の残存量が多いことを示している。処理後のサンプルの吸収比が 1 より小さいことより、今回のオゾン処理によりプロピル基が分解していることがわかる。TMOS 粉末では、有機物の吸収は見られなかった。PrTMSO 粉末における 150 $^{\circ}\text{C}$ 処理の吸収比は 0.2 と低い値であった。150 $^{\circ}\text{C}$ 処理では、処理反応器出口でのオゾン濃度が 73 g m^{-3} と高く、このオゾンによる有機物の分解だと考えられる。一方、270 $^{\circ}\text{C}$ 処理後の吸収比は 0.41 と最大値を示した。処理反応器出口でのオゾン濃度は 3.0 g m^{-3} と低かった。270 $^{\circ}\text{C}$ 以下の処理温度では、オゾン濃度の影響が大きい。300 $^{\circ}\text{C}$ 以上では、吸収比大きく減少した。この処理温度では、オゾンはほぼ失活していると考えられるので、オゾンと共に供給している酸素によるプロピル基の焼失であると思われる。ETMOS 粉末の吸収比の温度依存性は PrTMSO 粉末と同じ傾向であった。Fig. 3.8 に、PrTMSO、HTMOS、DTMOS 粉末の IR 測定結果を示す。HTMOS 粉末のアルキル基の吸収比は、処理温度の上昇に伴い、0.31 から 0.10 に減少した。DTMOS 粉末の吸収比は、同じ処理温度変化にて 0.83 から 0.02 と大きく減少した。デシル基やヘキシル基はプロピル基より分解速度が遅いためと考えられる。炭素数が大きいかほど熱安定性が高いことが示唆された。

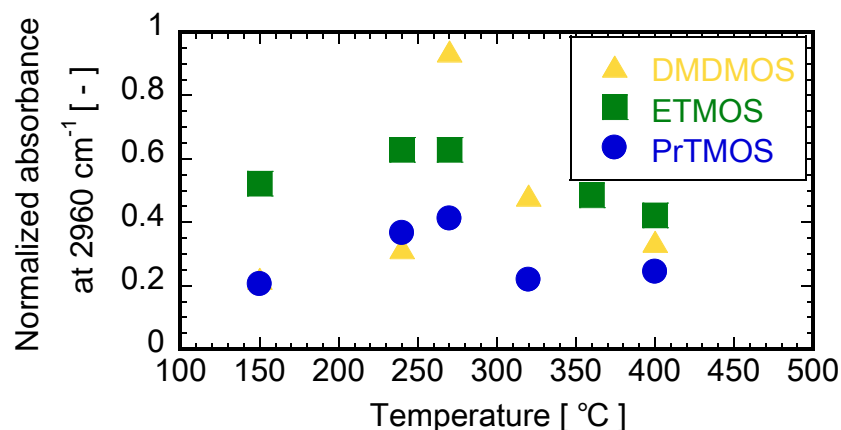


Fig. 3.7 FT-IR measurements of the DMDMS, ETMOS and PrTMOS derived powder samples after O₃ treatment at 150–450 °C for 90 min

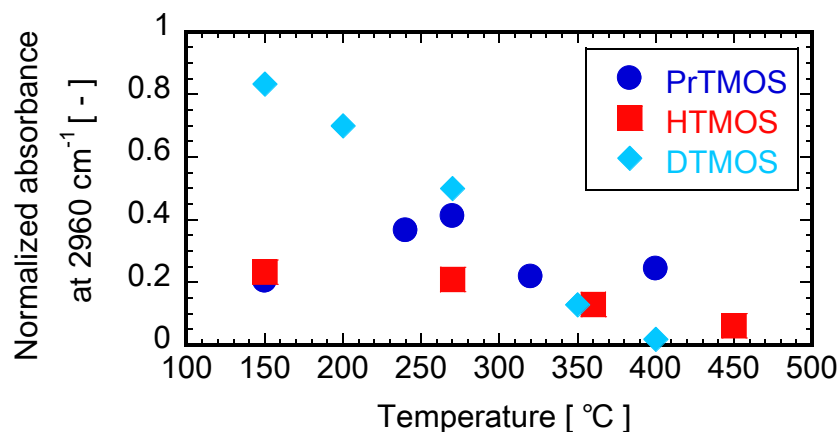


Fig. 3.8 FT-IR measurements of the PrTMOS, HTMOS and DTMOS derived powder samples after O₃ treatment at 150–450 °C for 90 min

次に、これまでと同じオゾン濃度、酸化剤流量にて PrTMOS 粉末のオゾン処理時のモジュール全長 (35 cm、6 cm) 影響を比較した。Fig. 3.9 に測定結果を示す。35 cm モジュールの結果は Fig. 3.7 に示した値と同じである。6 cm モジュールにて処理を行った場合、処理温度の上昇に伴い吸収比は徐々に減少した。300 °C 以上の処理では、モジュールに依らずアルキル基の吸収量が、6 cm モジュール処理と 35 cm モジュール処理で同程度となった。300 °C 以上の処理では、モジュール内でオゾンが、ほぼすべて分解 (cf. Fig. 2.2) している。そのため、モジュール長さの違いが小さい。300 °C 以下の処理では、6 cm モジュールの吸収度は、35 cm モジュールの吸収度よりも高かった。6 cm モジュール内のオゾン濃度は高いので、オゾンによりプロピル基が分解されていると考えると、6 cm モジュール処理のアルキル基の吸収度は低下するべきであり、実験結果と傾向が一致しない。モジュール内の温度分布の影響などを考察すべきであると思われる。

Fig. 3.10 に、6 cm モジュール処理による供給オゾン濃度の影響 (75 g m⁻³、95 g m⁻³) の検討結果を示す。300 °C 以下では、供給オゾン濃度が 75 g m⁻³ の吸収比は Fig. 3.9 に示した値と同じである。供給

オゾン濃度を 95 g m^{-3} とすることで、 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下の処理の吸収比が低下した。この結果より、 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下の処理では、オゾンによりプロピル基が分解していることが示された。一方、 $320 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上の処理では、Fig. 3.9 の結果と同様に、供給オゾン濃度に寄らず、吸収比は 0.2 程度であった。

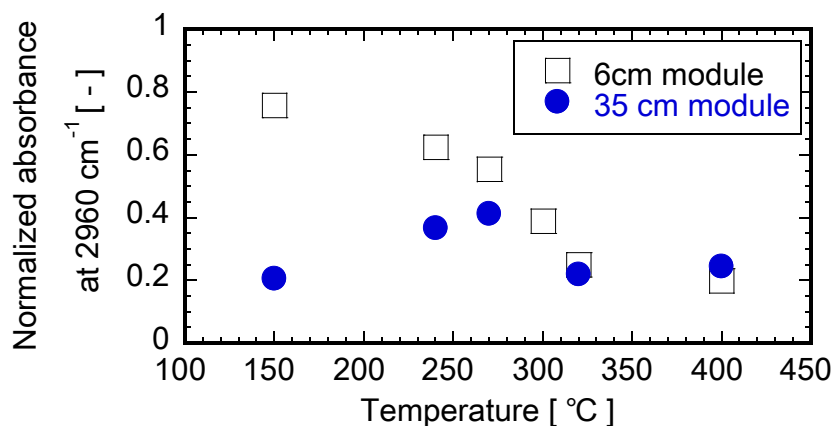


Fig. 3.9 FT-IR measurements of the hydrolyzed PrTMOS derived powder samples after O_3 treatment at $150\text{--}400 \text{ }^\circ\text{C}$ for 90 min (Feed O_3 concentration 75 g m^{-3})

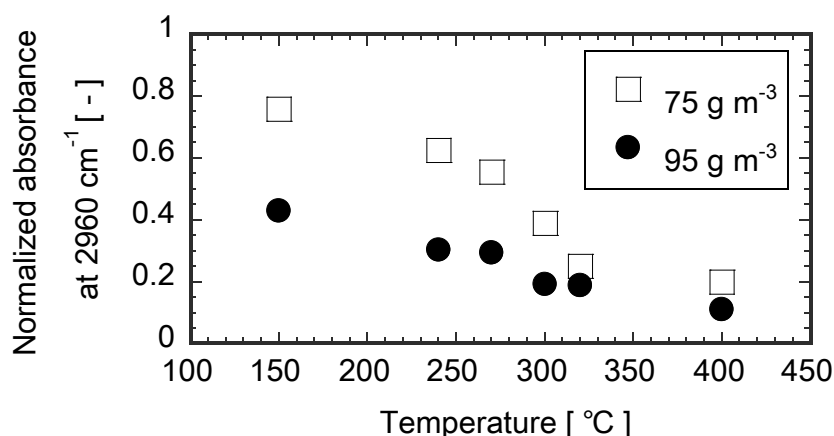


Fig. 3.10 FT-IR measurements of the hydrolyzed PrTMOS derived powder samples after O_3 treatment at $150\text{--}400 \text{ }^\circ\text{C}$ for 90 min (6 cm module)

Fig. 3.11 に、オゾン処理時の供給オゾン濃度が 47 g m^{-3} の場合の PhTMOS および DPhDMS 粉末を吸収比を示す。縦軸は、未処理粉末の 1460 cm^{-1} (Si-Ph) の吸収スペクトルで基準化した処理後の吸収比である。PhTMOS 粉末では、 $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 処理後の吸収比が 0.54 と最も高くなった。フェニル基とプロピル基に関して、IR 吸収比を直接比較して良いかは議論があるが、 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下の処理温度での吸収比を比較すると、フェニル基はアルキル基よりもオゾン耐久性が高いことが考えられる。粉末作製時の加水分解が十分進行していれば、DPhDMS 粉末のフェニル基数は PhTMOS 粉末のフェニル基数の 2 倍となるはずである。Fig. 3.10 の縦軸は処理前のそれぞれの粉末で規格化しているため、 $180 \text{ }^\circ\text{C}$ における PhTMOS 粉末の吸収比と DPhDMS 粉末の吸収比は同程度の値であったが、フェニル基残存量は、DPhDMS 粉末の方が多いいえる。PhTMOS 粉末の $360 \text{ }^\circ\text{C}$ 処理後では、吸収比は約 0.2 と低い値で

あった。一方、DPhDMS 粉末の 360 °C 処理後では、吸収比は約 0.7 と高い値であった。

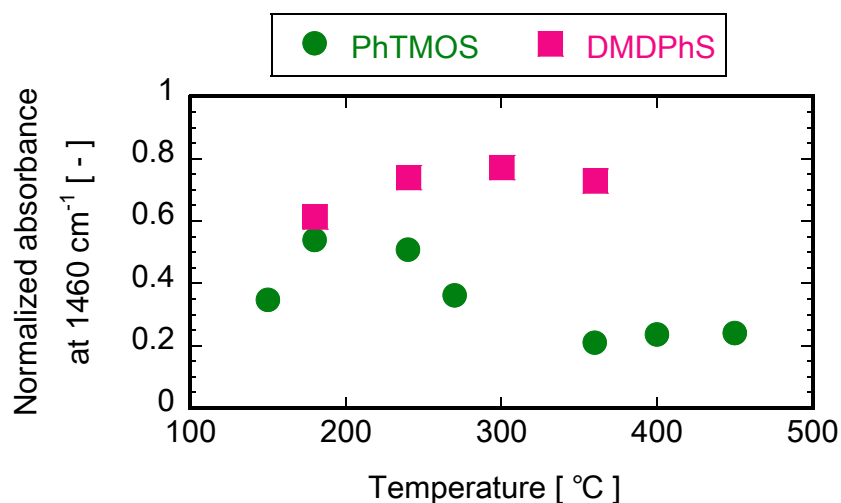


Fig. 3.11 FT-IR measurements of the PhTMOS and DPhDMS derived powders samples after O₃ treatment at 150–450 °C for 90 min (6 cm module, PrMOS: 95 m⁻³, PhTMOS and DPhDMS: 47 g m⁻³)

3.2 蒸着試験

Fig. 3.12 に PrTMOS 320 °C 蒸着膜の SEM 画像を示す。断面画像では、2層が観察された。一番下の層は α -アルミナ基材、上の層は γ -アルミナ層である。 γ -アルミナ層は 12 μm であった。蒸着部分の観察は困難であった。表面と断面画像のどちらからもシリカ粒子が蒸着していることが確認されていないことから、基材細孔中にて蒸着が行われていると推測される。

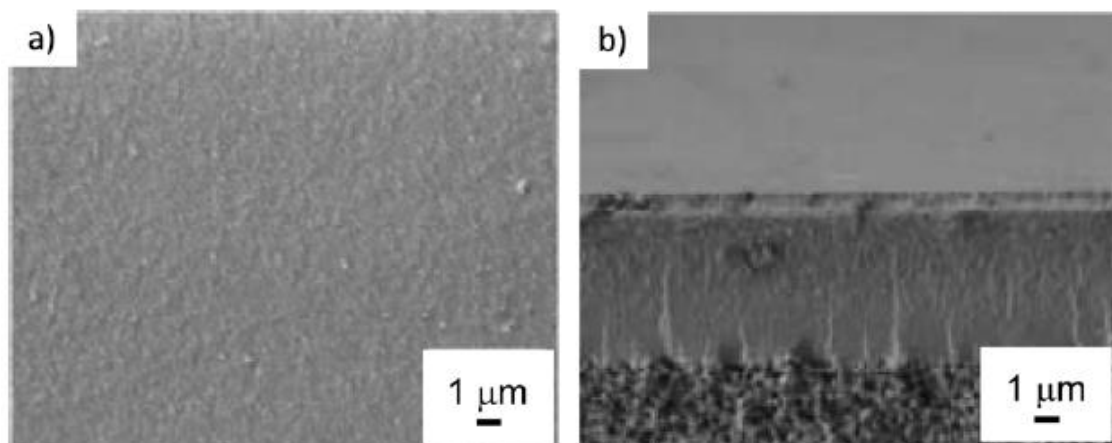


Fig. 3.12 SEM images for the PrTMOS membrane deposited at 320 °C
(a) Surface view, (b) Cross-sectional view

3.2.1 無機ガス透過

3.2.1.1 アルキル基由来

次に、各シリカ源で蒸着した膜の透過試験結果を示す。Fig. 3.13 に、PrTMOS をシリカ源として 150～400 °C 蒸着膜のガス透過試験結果を示す。以下、供給酸化剤流量を 0.2 L min^{-1} とした。35 cm モジュールを用い、オゾン供給濃度は 75 g m^{-3} にて製膜を行った。蒸着温度 150、180 °C では SF_6 透過率が $2.7\sim 5.0 \times 10^{-10} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ と比較的高い値であった。この蒸着温度では、十分な蒸着が進行していないことが示唆された。一方、蒸着温度 400 °C では、 SF_6 透過率が高くなった。Fig. 2.2 で示したように、300 °C 以上のモジュール出口では、供給したオゾン濃度と比較して非常に低い濃度となっていた。そのため、十分蒸着しなかったと思われる。蒸着温度 240 °C では、水素/窒素透過率比が 250 となり、水素選択透過膜が得られた。水素、窒素の分子径は 0.29 nm, 0.36 nm であることより、得られた膜の細孔径は 0.3 nm 程度と考えられる。蒸着温度 270 °C では、窒素/ SF_6 透過率比が 529 となった。 SF_6 の分子径が 0.55 nm であることより、細孔径は、0.4～0.5 nm 程度と考えられる。いずれの蒸着温度でも製膜再現性は高く、5 サンプル中全てで 240 °C 蒸着では水素/窒素透過率比が 25 以上、270 °C 蒸着では窒素/ SF_6 透過率比が 300 以上の膜が得られた。Fig. 3.7 で示したように、PrTMOS 粉末の 270 °C オゾン処理後では、40 %もプロピル基が残存していた。有機官能基の残存量が、得られた膜の細孔径と関係があると思われる。詳細な検討には、蒸着膜の官能基分析などが必要である。以上より、オゾン系の対向拡散 CVD 法では、適切な蒸着温度に制御する必要があると言える。

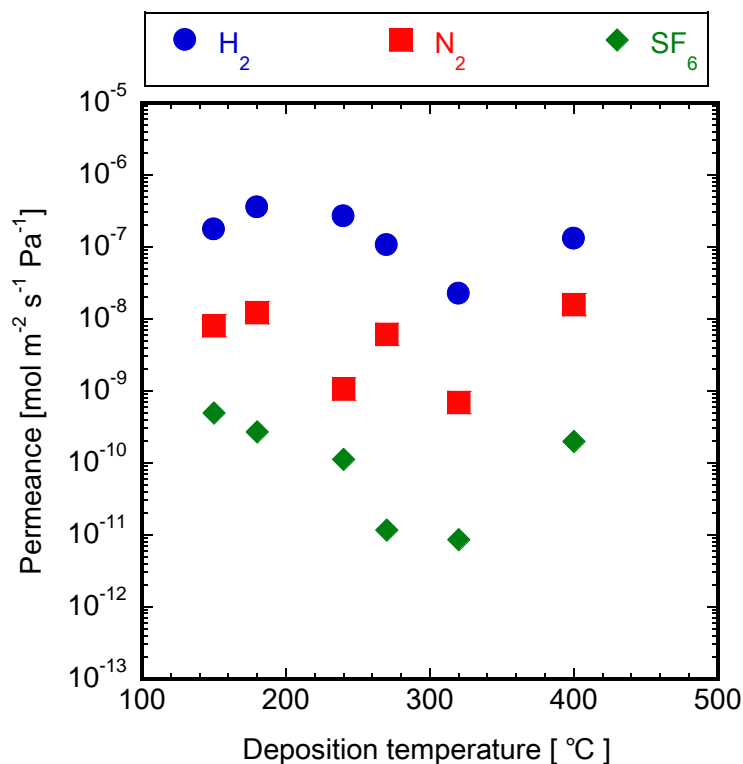


Fig. 3.13 Single gas permeances through the PrTMOS derived membranes by changing deposition temperatures for 90 min (35 cm module, feed O_3 concentration 75 g m^{-3})

Fig. 3.14、**Fig. 3.15** に DMDMS および ETMOS をシリカ源とした場合の無機ガス透過率の蒸着温度依存性を示す。前節で検討した通り、200 °C から 300 °C の範囲での蒸着を検討した。DMDMS 240 °C 蒸着膜にて水素/窒素透過率比が 100 程度となった。また、270 °C 蒸着膜では、水素透過率は $6.9 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 、水素/SF₆透過率比約 2500 となり、PrTMOS 蒸着膜と同様の傾向が見られた。

ETMOS 270 °C 蒸着膜の水素/窒素透過率比が約 150 となった。300 °C 蒸着膜の窒素/SF₆透過率比は 410 となった。**Fig. 3.1** に示した熱重量測定結果では、DMDMS 粉末の分解開始温度が ETMOS 粉末の分解開始温度より低かった。そのため、ETMOS を用いた蒸着で、窒素/SF₆透過率比が高くなる膜が得られる温度が高くなったと思われる。

Fig. 3.16 に、HTMOS をシリカ源とした場合の無機ガス透過率の蒸着温度依存性を示す。この蒸着条件では高い透過率比を示す膜が得られなかった。

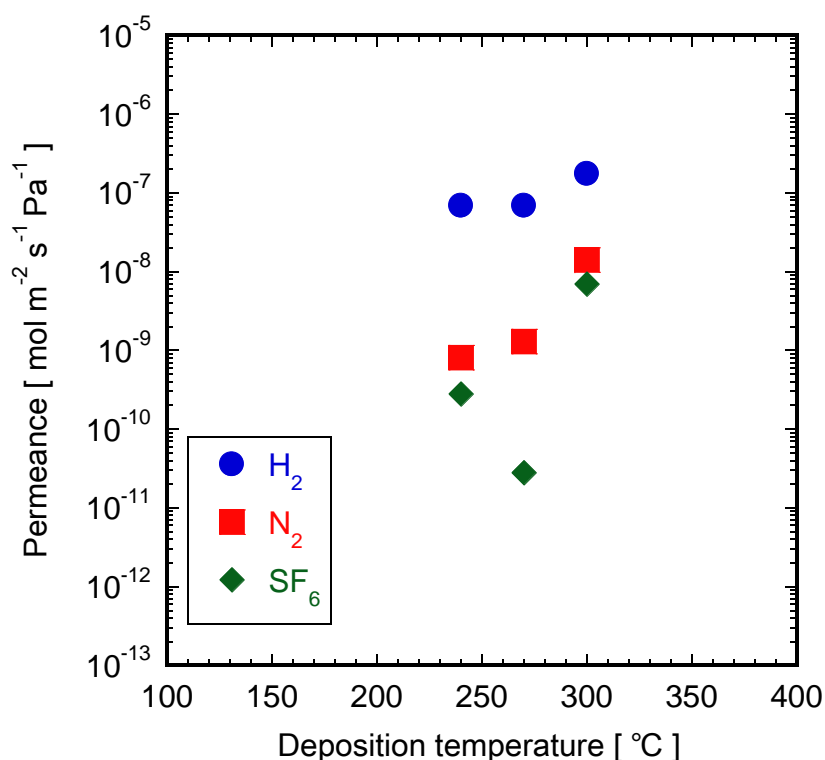


Fig. 3.14 Single gas permeances through the DMDMS derived membranes deposited for 90 min by changing deposition temperatures (6 cm module, feed O₃ concentration 95 g m⁻³)

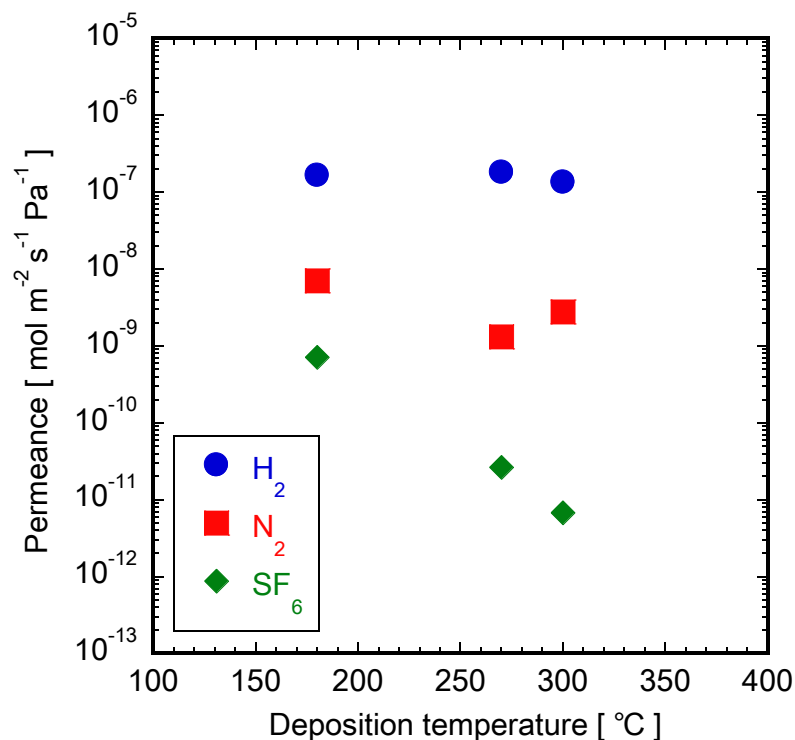


Fig. 3.15 Single gas permeances through the ETMOS derived membranes deposited for 90 min by changing deposition temperatures (6 cm module, feed O₃ concentration 95 g m⁻³)

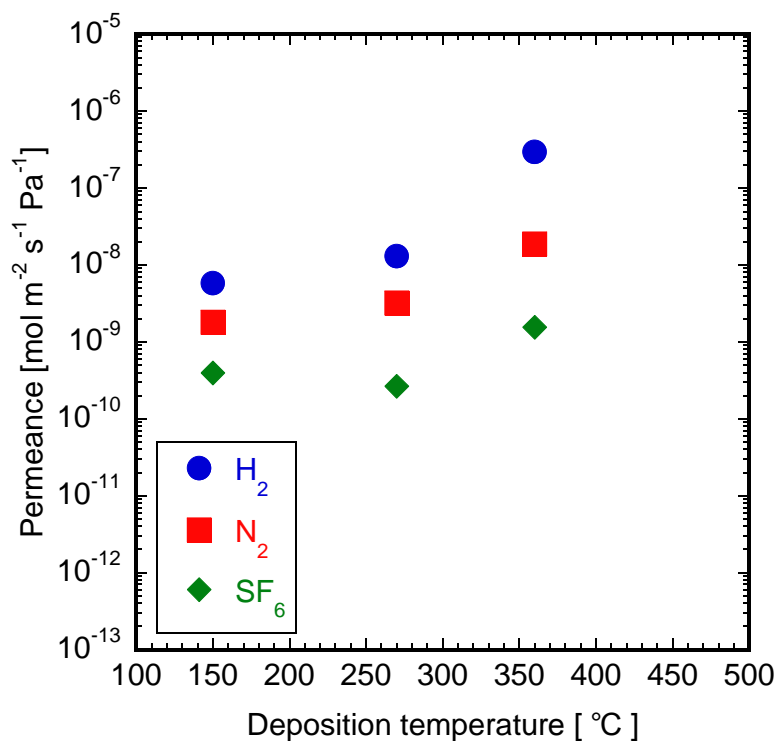


Fig. 3.16 Single gas permeances through the HTMOS derived membranes deposited for 90 min as a function of deposition temperatures (35 cm module, feed O₃ concentration 75 g m⁻³)

蒸着時間依存性

Fig. 3.17 に、PrTMOS をシリカ源とした場合の 270 °C 蒸着における蒸着時間が無機ガス透過率に及ぼす影響を示す。5 min 蒸着膜の水素透過率は $5.4 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ であった。90 min 蒸着膜では水素透過率は $1.3 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ と上昇した。窒素透過率も水素透過率の変化と同様に 5 min 蒸着から、90 min 蒸着まで上昇した。一方、 SF_6 透過率は、5 min 蒸着後 $6.0 \times 10^{-10} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ であったが、徐々に減少していき、180 min 蒸着には $7.3 \times 10^{-11} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ となった。この結果、90 min 蒸着後に、窒素/ SF_6 透過率比が最大値である 529 を示した。PrTMOS 膜の場合、短時間蒸着では高い選択性を示す膜は得られなかった。5 min から 90 min 蒸着膜で水素、窒素の透過率が上昇している点は、蒸着後の有機物の分解によるものだと説明できる。一方、 SF_6 透過率は、5 min から 180 min 蒸着膜まで、蒸着時間の増加とともに減少している。270 °C 蒸着では、反応種はオゾンであると想定している。窒素が透過する細孔であっても、オゾンは透過できないために、長時間蒸着においても透過率比が上昇したと思われる。

Fig. 3.18 に、HTMOS をシリカ源とした場合の、360 °C 蒸着の蒸着時間が単成分ガス透過率に及ぼす影響を示す。5 min 蒸着後の水素透過率は $8.6 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 、90 min 蒸着後には $2.9 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ と減少した。一方、 SF_6 透過率は、5 min 蒸着後で $5.6 \times 10^{-10} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 、90 min 蒸着後には、 $1.6 \times 10^{-9} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ と増加した。窒素/ SF_6 透過率比は 5 min 蒸着後に 64 と最大値を示した。360 °C の蒸着では反応種は酸素と考えられるため、窒素が透過する細孔が残存する場合は、酸素がシリカ源側に拡散し、反応が停止しないと思われる。これより、300 °C 以上の反応温度では短時間での蒸着が重要である。

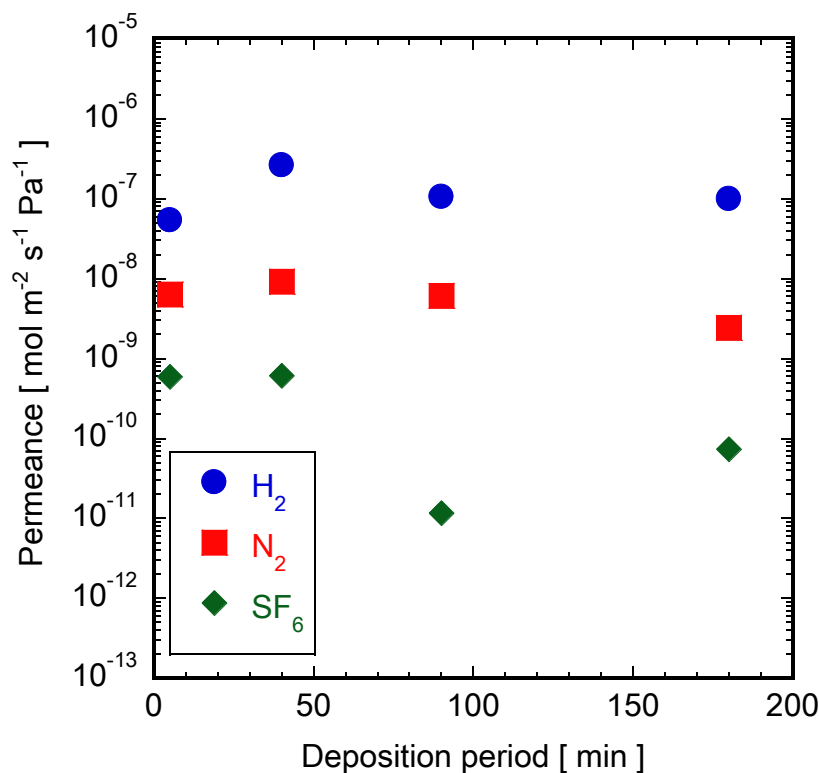


Fig. 3.17 Time course of gas permeances through the PrTMOS derived membranes deposited at 270 °C (35 cm module, feed O₃ concentration 75 g m⁻³)

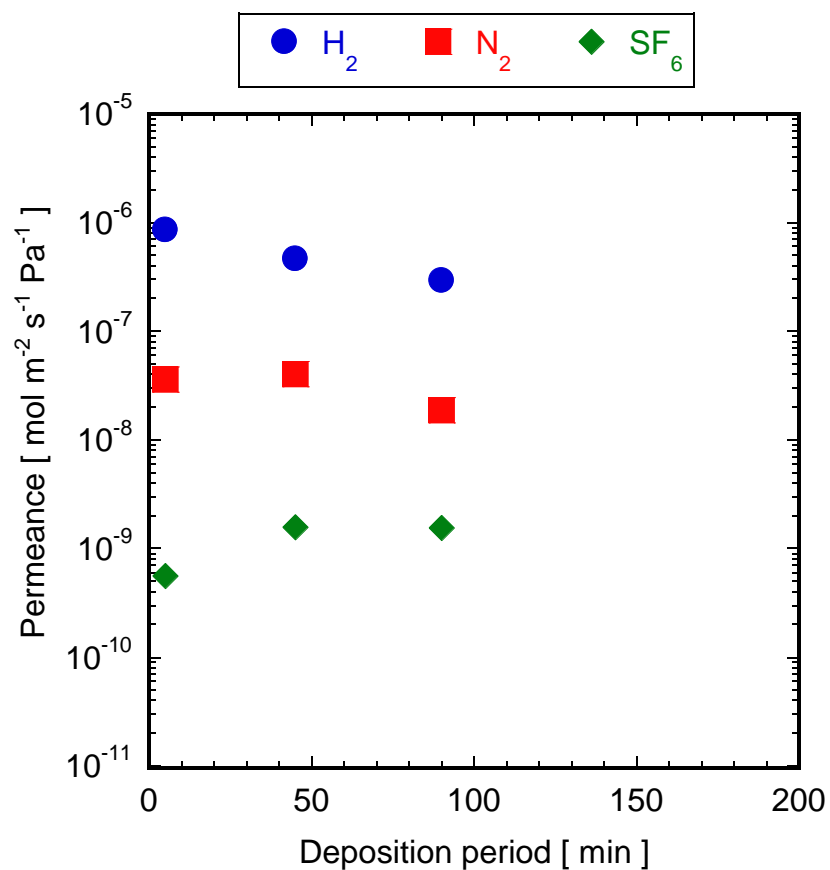


Fig. 3.18 Time course of gas permeances through the HTMOS derived membrane deposited at 360 °C (35 cm module, feed O₃ concentration 75 g m⁻³)

Fig. 3.19 に、HTMOS をシリカ源として、5 min 蒸着した場合の単成分ガス透過率の温度依存性を示す。150 °C 蒸着膜の SF₆ 透過率は $2.8 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ であったが、蒸着温度 450 °C では $3.6 \times 10^{-13} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ と最も低くなった。450 °C 蒸着膜の窒素/SF₆ 透過率比は 2.2×10^5 と最大値を示した。この値は我々の調査した範囲では最も高い。これは、高温かつ短時間で蒸着したことにより、薄膜が得られたためと考えられる。

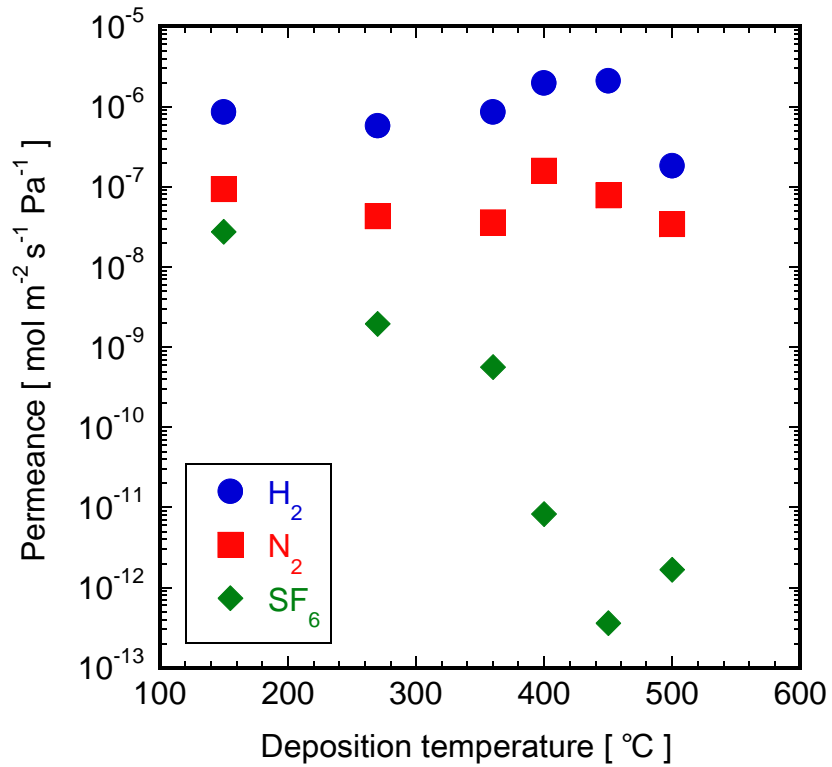


Fig. 3.19 Effect of deposition temperature through the HTMOS derived membranes deposited for 5 min (35 cm module, feed O₃ concentration 75 g m⁻³)

オゾン濃度依存性

Fig. 3.20 に、PrTMOS をシリカ源とし 270 °C 蒸着において供給オゾン濃度が無機ガス透過率に及ぼす影響を示す。供給オゾン濃度 75 g m⁻³ まで、供給オゾン濃度の増加に伴い SF₆ 透過率は減少した。全ての膜で水素/窒素透過率比 100 以上を示した。供給オゾン濃度の増加に伴い、窒素/SF₆ 透過率比は増加した。供給オゾン濃度 95 g m⁻³ 蒸着膜では窒素/SF₆ 透過率比は 133 となった。

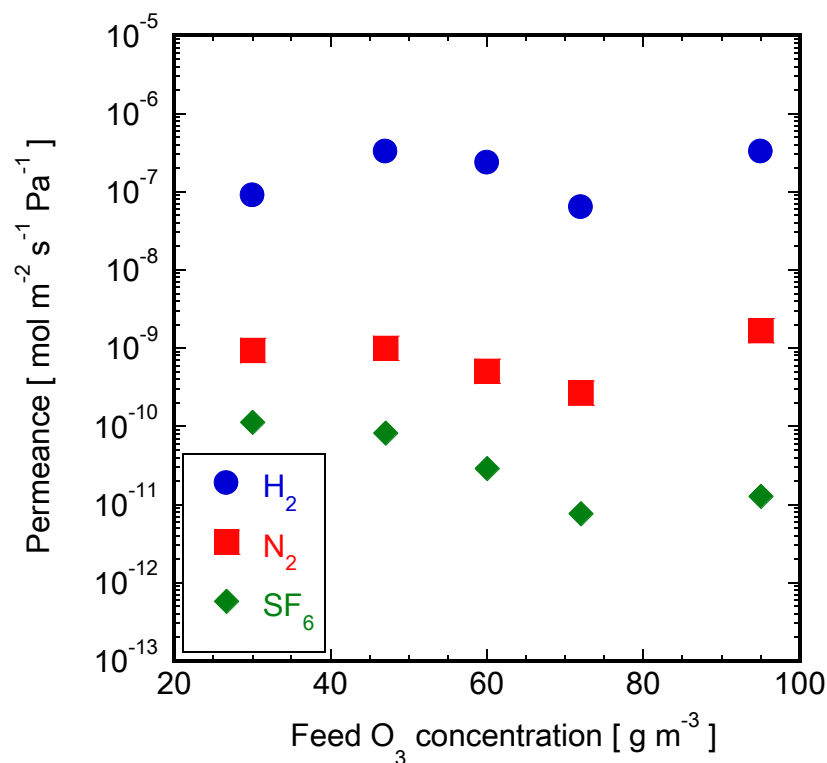


Fig. 3.20 Single gas permeances through the PrTMOS derived membranes by changing feed O₃ concentration (6 cm module, deposition period 5 min)

Fig. 3.21 に、供給オゾン濃度を 75 g m^{-3} または 95 g m^{-3} とした場合の無機ガス透過率の蒸着温度依存性を示す。270～320 °C の蒸着では、供給オゾン濃度に依らず、すべての膜で SF₆ 透過率は $10^{-11} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 以下と緻密な膜が得られた。この蒸着温度域では、供給オゾン濃度が 75 g m^{-3} の場合、水素透過率は、約 $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ とほぼ一定となったが、供給オゾン濃度 95 g m^{-3} では蒸着温度の上昇と共に水素透過率が減少した。この違いに関しては、このデータだけでは、説明がつかないこともある。有効膜厚などのキャラクタリゼーションが必要である。

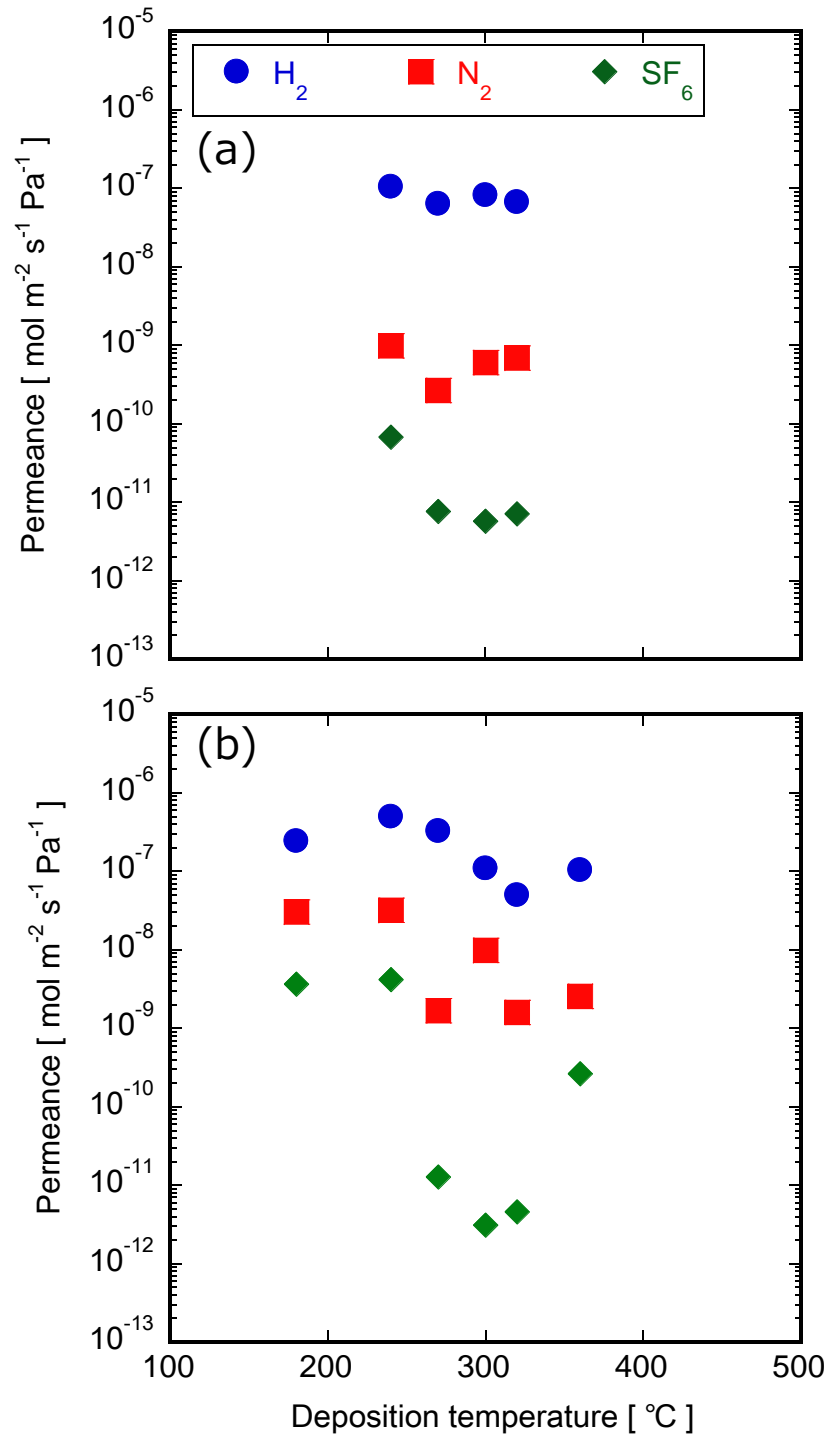


Fig. 3.21 Single gas permeances through the PrTMOS derived membranes as a function of deposition temperatures deposited for 90 min (6 cm module, Feed O_3 concentration: (a) 95 gm^{-3} , (b) 75 gm^{-3})

3.2.1.2 フェニル基由来

Fig. 3.22 と Fig. 3.23 に、PhTMOS と DPhDMS をシリカ源として 150~450 °C、90 min 蒸着で製膜した膜の単成分透過試験結果を示す。PhTMOS 由来の膜と DPhDMS 由来の膜では、蒸着温度に対するガス透過性の傾向に大きな違いが現れた。PhTMOS 由来の膜では、270~320 °C の蒸着時に、SF₆ 透過率が $10^{-10} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 以下と緻密な膜となった。320 °C 蒸着膜の窒素/SF₆ 透過率比は 2400 と高い値を示した。DPhDMS をシリカ源とした場合、蒸着温度により異なる分離性能を示した。180 °C 蒸着膜では、窒素/SF₆ 透過率比が 2530、SF₆ 透過率 $1.8 \times 10^{-11} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ と緻密な膜が得られた。また、180 °C では、反応器出口のオゾン濃度が 16 g m^{-3} と比較的高かった。DPhDMS 由来の膜にて 200 °C 以下の蒸着で高い分離性能を示した理由として、粉末 IR 分析より、DPhDMS 由来の膜では有機物残存量が多いためであると推測できる。210 °C にて蒸着した膜の SF₆ 透過率は $1.0 \times 10^{-9} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 以上、窒素/SF₆ 透過率比は 63 と透過率比が低い値であった。210 °C の蒸着温度では、DPhDMS の分解が遅いためか蒸着が不十分であったと考えられる。300~400 °C 蒸着では 400 を越える高い窒素/SF₆ 透過率比を示す膜が得られた。400~500 °C の蒸着では、窒素/SF₆ 透過率も 40 以下と低い膜が得られた。酸化物である有効オゾン濃度が反応器内の熱分解などにより低下したためと思われる。

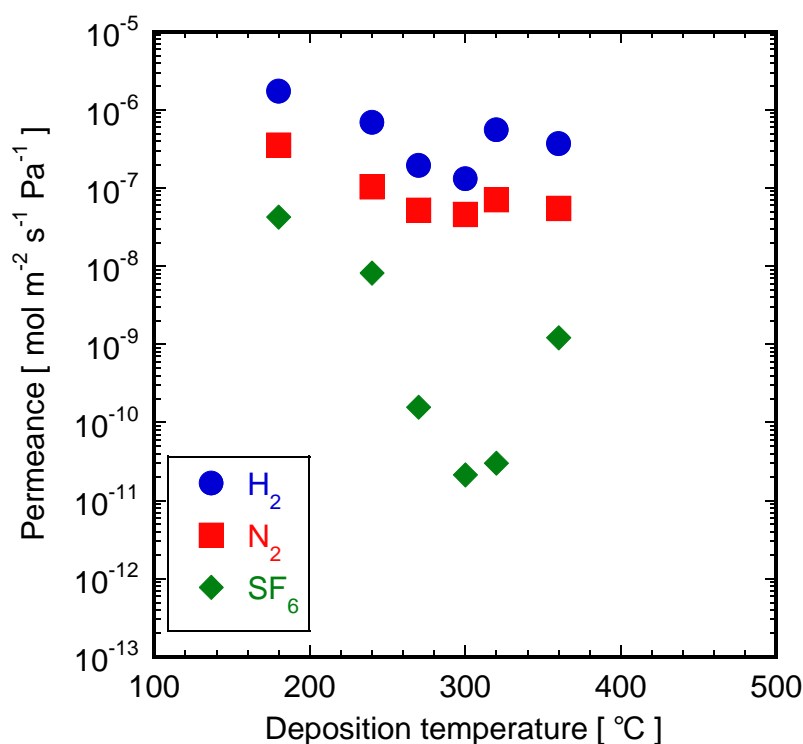


Fig. 3.22 Single gas permeances through the PhTMOS derived membranes as a function of deposition temperatures through membranes deposited for 90 min (feed O₃ concentration: 47 gm^{-3})

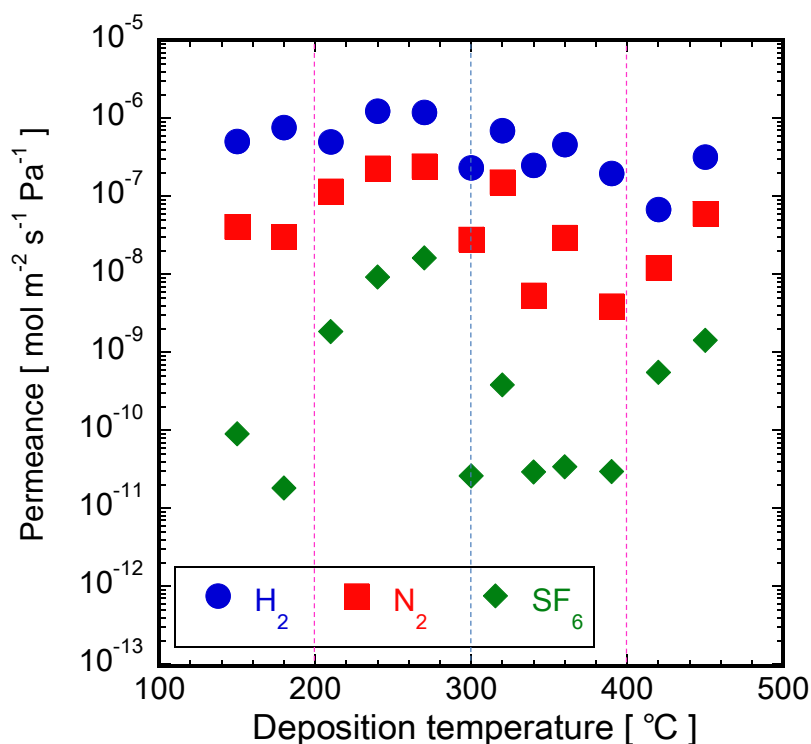


Fig. 3.23 Single gas permeances through the DPhDMS derived membranes as a function of deposition temperatures through membranes deposited for 90 min (feed O₃ concentration: 47 gm⁻³)

オゾン濃度依存性

前述したように、アルキル基を有するPrTMOS由来の膜における供給オゾン濃度による影響は大きい。そこで、フェニル基を有するPhTMOS由来の膜についても検討を行った。**Fig. 3.24**に、PhTMOS をシリカ源として、300 °Cにて蒸着した膜における供給オゾン濃度と単成分ガス透過率の関係を示す。供給オゾン濃度47、60 g m⁻³ の場合、SF₆透過率はそれぞれ4.8 x 10⁻¹¹ mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹、3.6 x 10⁻¹¹ mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹ と低い値を示した。窒素/SF₆透過率比は、それぞれ1400、760であった。水素/窒素透過率比は約10程度であった。一方、供給オゾン濃度を95 g m⁻³ とした場合には、SF₆透過率が1.4 x 10⁻⁸ mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹ となった。水素/窒素、窒素/SF₆透過率比も、それぞれ2.3、9.1と低かった。

Fig. 3.25に、供給オゾン濃度を47 g m⁻³とした場合の300 °Cにおけるオゾンの滞留時間と単成分ガス透過試験結果との関係を示す。滞留時間は、供給酸化剤流量と反応器体積より算出した。滞留時間1.0 x 10⁻⁵ s 以上で製膜した膜の窒素/SF₆透過率比は700以上となり高い分離性能を示した。一方、6.5 x 10⁻⁵ s 以下の滞留時間で製膜した膜の窒素/SF₆透過率比は低かった。**Fig. 2.6**で述べた様に、滞留時間が1 x 10⁻⁵ s 以下で反応器内のオゾン濃度が高い領域となっている。そのため、高オゾン濃度下で蒸着した膜の分離性能は低いことが示された。**Fig. 3.24**で検討した供給オゾン濃度が単成分ガス透過試験に及ぼす影響の場合と同様に、PhTMOS由来の膜では高オゾン濃度下では高い分離性能を示さないことが明らかとなった。これは、**Fig. 3.11**で述べたように、フェニル基がアルキル基よりもオゾン雰囲気下で安定性が高いため、分解が遅くなり、蒸着がしづらくなつたと考えられる。

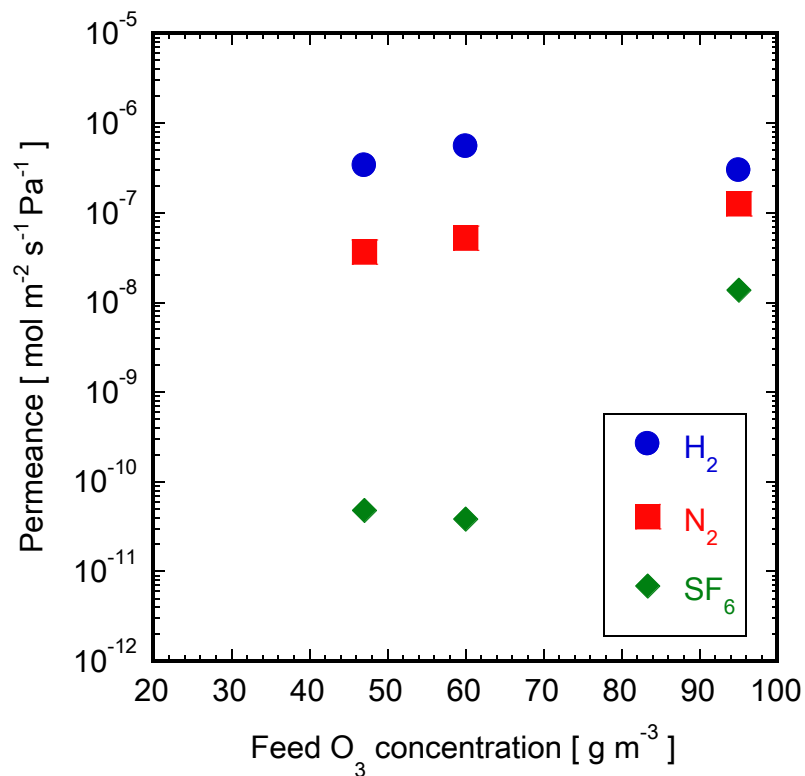


Fig. 3.24 Single gas permeances through the PhTMOS derived membranes deposited at 300 °C by changing feed O₃ concentration

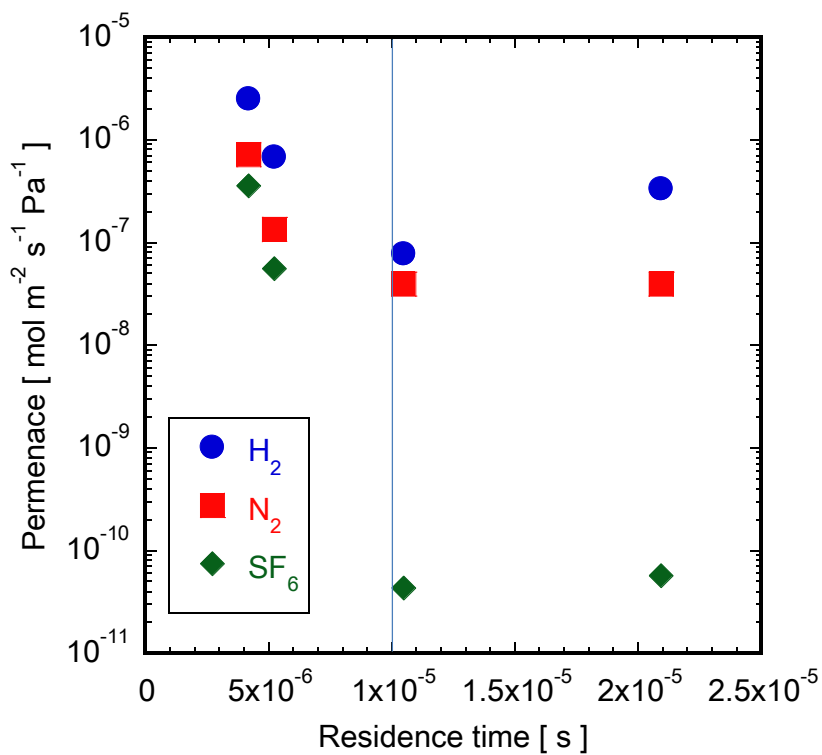


Fig. 3.25 Single gas through PhTMOS derived membranes deposited at 300 °C by changing the residence time (feed O₃ concentration: 47 g m⁻³)

3.2.1.3 無機ガス透過まとめ

Fig. 3.26 に、各種のシリカ源より作製した膜で最も高い水素/SF₆透過率比を示した蒸着温度での透過性能を示す。いずれの膜も、水素/SF₆透過率比が 10000 を超える高い水素選択透過性を示した。ETMOS、PrTMOS 由来の膜の水素透過率は $2.0 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 以下と低い値となった。PhTMOS、DPhDMS 由来の膜では、水素透過率は $5.0 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ と同程度の値を示した。HTMOS 由来の膜の水素透過率は $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 以上と基材（水素透過率： $4.0 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ ）と同レベルであった。

次に、水素透過の活性化エネルギーについて議論を行う。**Fig. 3.27** に、シリカ源の Si に直接結合している官能基の炭素数に対する水素透過の活性化エネルギーの値を示す。活性化エネルギーの値は同条件で作製した 3 本の平均値をとった。ETMOS、PrTMOS 由来の膜における水素の活性化エネルギーは 0 kJ mol^{-1} 以上となり、HTMOS、PhTMOS、DPhDMS 由来の膜の活性化エネルギーは 0 kJ mol^{-1} 以下となった。透過の活性化エネルギーは透過分子の分子径と細孔径の関係を示していると考えられ、活性化エネルギーが大きい場合に小さな細孔となっていると推測できる。ETMOS、PrTMOS、HTMOS 由来の膜では、この順番に活性化エネルギーの値が減少していることより、細孔径がこの順に大きくなっていると考えられる。PhTMOS、DPhDMS 由来の膜の活性化エネルギーは同程度であった。大まかに見て、Si に直接結合している官能基のサイズが大きくなるにつれて水素透過の活性化エネルギーが減少している。HTMOS 由来の膜を除くと、蒸着温度は 300°C 前後である。加水分解粉末の熱重量測定結果を見ると、 300°C 付近では各種官能基は残存している。そのため、透過の活性化エネルギーの違いは、残存している官能基のサイズや官能基の運動性などの影響を受けている可能性がある。

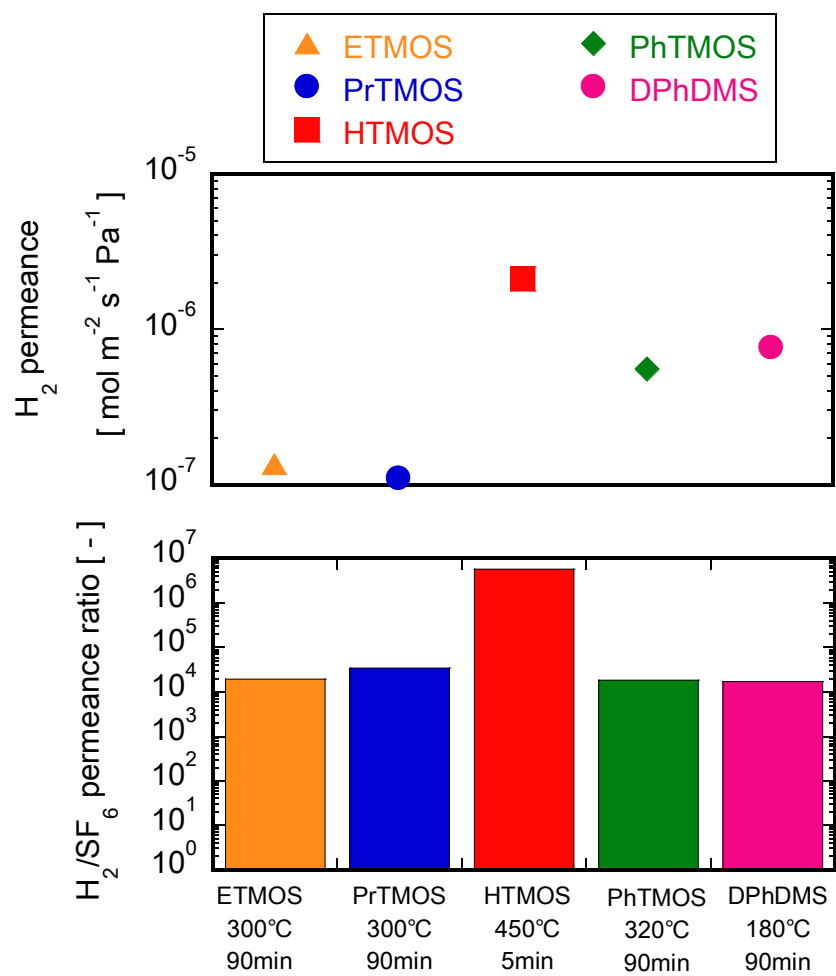


Fig. 3.26 H₂ permselective silica hybrid membranes

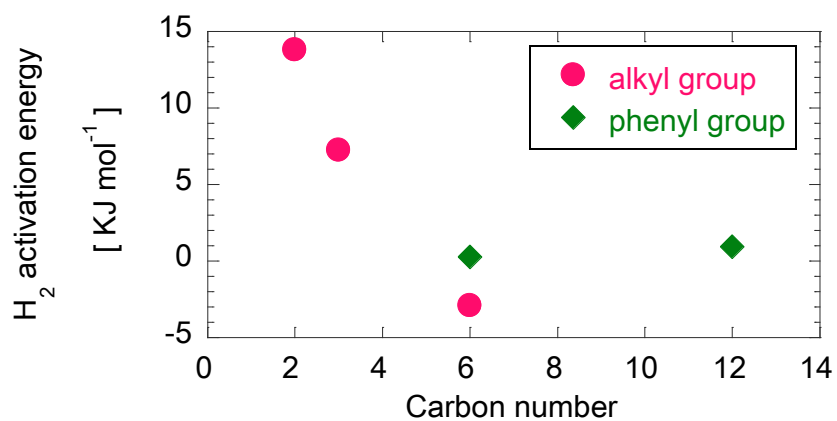


Fig. 3.27 Relationship of carbon number and H₂ activation energy

次に、TMOS/O₂系 600 °C 蒸着膜と HTMOS/O₃系 450 °C 蒸着膜の 270 °C における単成分透過ガスについて比較した。Fig. 3.28 に、各透過分子の分子径に対する単成分透過率について示す。TMOS 600 °C 蒸着膜の水素/窒素透過率比は 5000 以上と大きい。しかしながら、水素が 10⁻⁷ mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹ オーダーと低い。それに対し、HTMOS450 °C 蒸着膜では、1.0 x 10⁻⁶ mol 程度と高い水素透過率を示し、窒素透過率も TMOS600 °C 蒸着膜と比較して 3000 倍と高い。このグラフより HTMOS450 °C 蒸着膜の平均細孔径は TMOS 由来の膜より大きいといえる。

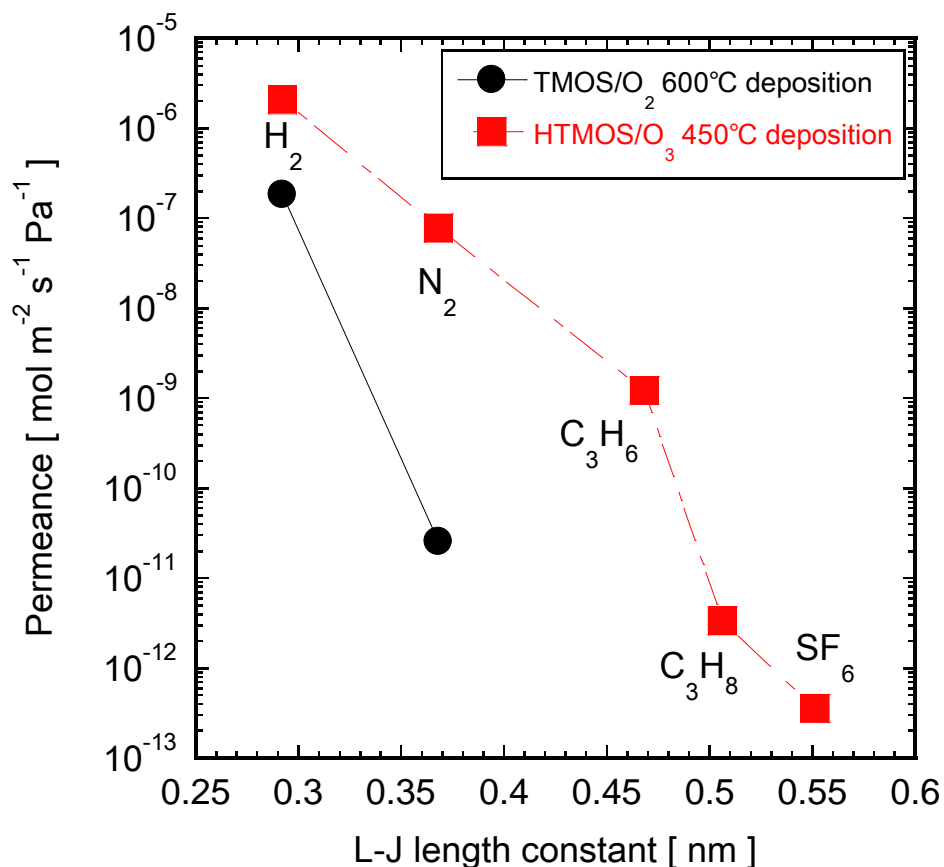


Fig. 3.28 Single gas permeances plotted as a function of molecular size of the permeation gas calculated based on the L-J potential (270 °C)

3.3 具体的な分離系

3.3.1 二酸化炭素系

ここでは、透過温度が 300 °C 程度にて二酸化炭素/メタン透過率比を示す膜の開発を目指す。まず、PrTMOS、PhTMOS 由来の膜の蒸着温度依存性を調べた。Fig. 3.29、Fig. 3.30 に PrTMOS および PhTMOS をシリカ源とした蒸着温度依存性を示す。PrTMOS 由来の膜の二酸化炭素透過率は $5 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ であるのに対して、PhTMOS 由来の膜の二酸化炭素透過率は $1 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 以上となった。また、PrTMOS 由来の膜では、窒素とメタン透過率が異なるのに対して、PhTMOS 由来の膜では、窒素とメタン透過率はほぼ同程度となった。

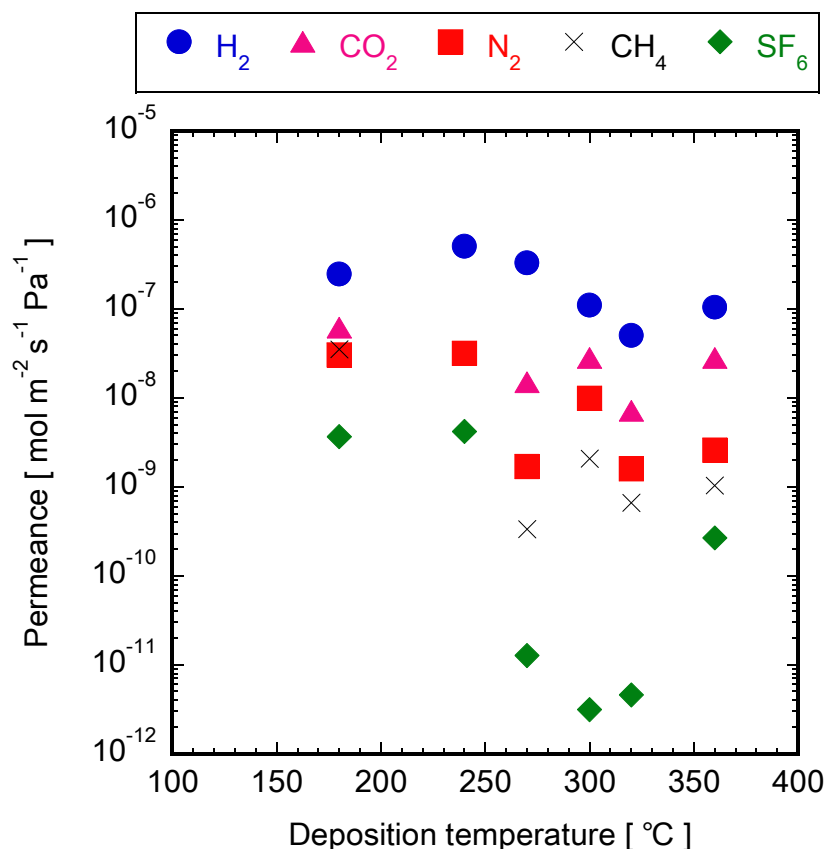


Fig. 3.29 Single gas permeances through the PrTMOS derived membranes by changing deposition temperatures for 90 min (6 cm module, feed O₃ concentration 75 g m⁻³)

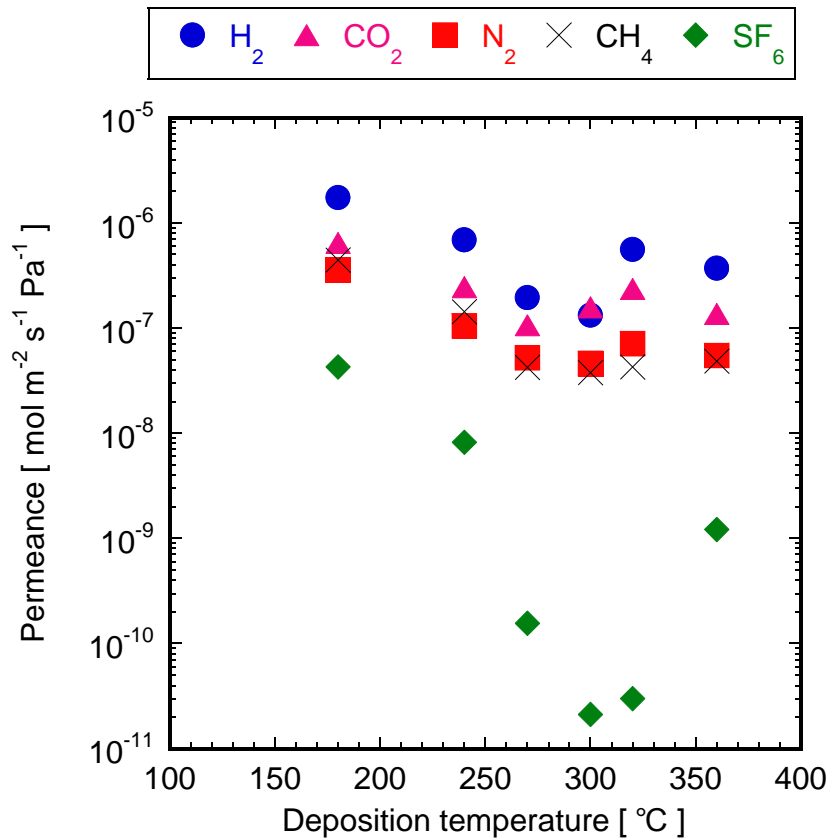


Fig. 3.30 Single gas permeances through the PhTMOS derived membranes as a function of deposition temperatures through membranes deposited for 90 min (feed O₃ concentration: 47 gm⁻³)

Fig. 3.31 に、PrTMOS 由来の膜 (**Fig. 3.29**) と PhTMOS 由来の膜 (**Fig. 3.30**) の二酸化炭素/メタン透過性能をまとめた。PrTMOS 由来の膜で、270~300 °C の間で蒸着した膜の二酸化炭素/メタン透過率比が高くなった。一方、PhTMOS 由来の膜では、二酸化炭素/メタン透過率比は 10 以下と低い値であった。**Fig. 3.32** に、PrTMOS、PhTMOS 由来の膜における SF₆透過率と二酸化炭素/メタン透過率比の関係を示す。クヌーセン拡散機構での二酸化炭素/メタン透過率比は 0.6 である。今回このグラフ中に示したすべての PrTMOS、PhTMOS 由来の膜の二酸化炭素/メタン透過率比は 0.6 以上を示した。ここで示したすべての PhTMOS 由来の膜の SF₆透過率は $1.0 \times 10^{-11} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 以上であり、二酸化炭素/メタン透過率比の最大値は 6.4 であった。一方、PrTMOS 由来の膜では二酸化炭素/メタン透過率比の最大値は 45 となった。このときの SF₆透過率は $1.3 \times 10^{-11} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ と非常に低かった。

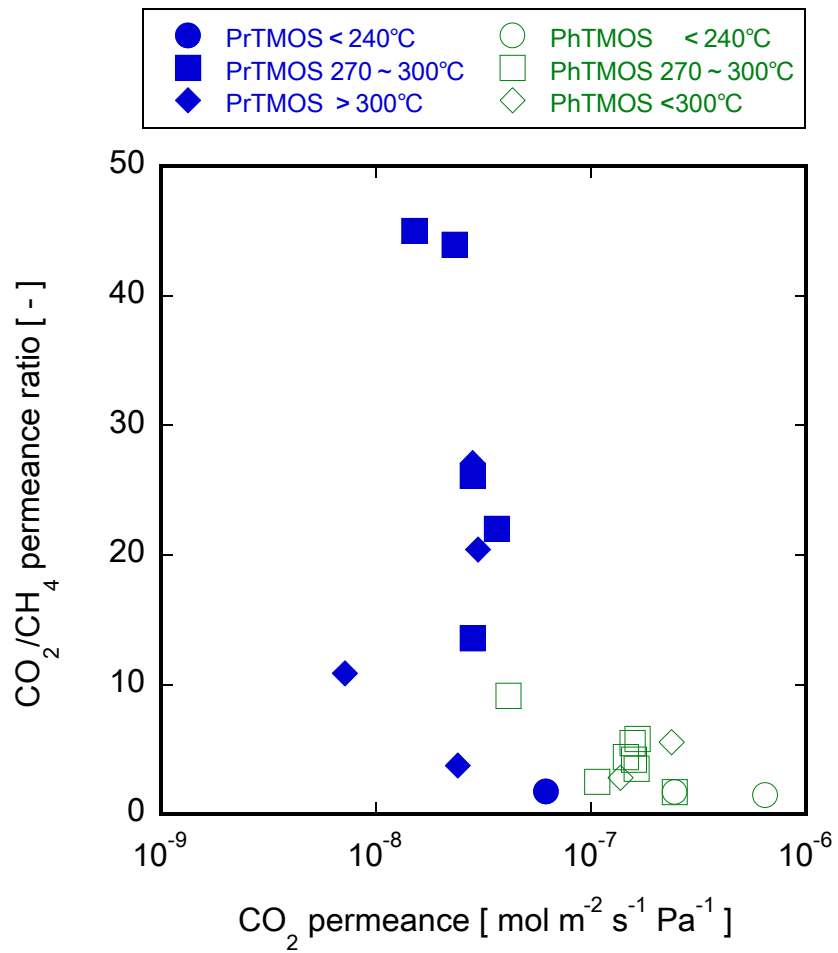


Fig. 3.31 CO₂/CH₄ permeance ratios plotted as function of CO₂ permeance through PrTMOS and PhTMOS derived membranes

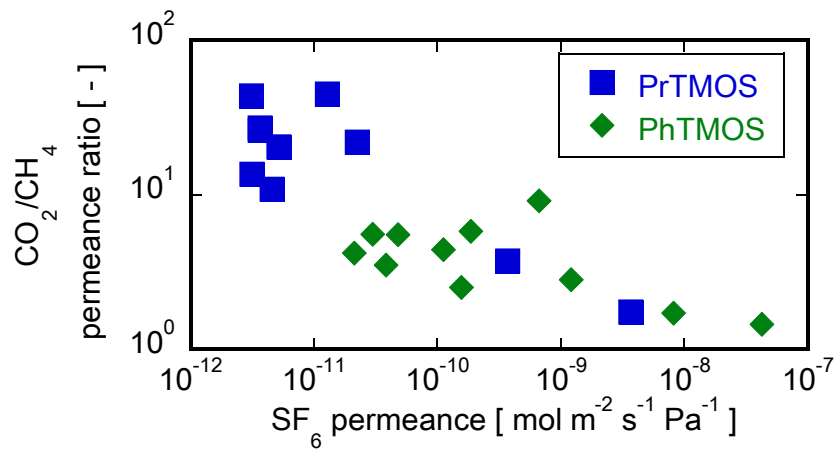


Fig.3.32 Relationship between SF₆ permeances and CO₂/CH₄ permeance ratios through PrTMOS and PhTMOS derived membranes

Fig.3.33 に、得られた膜の単成分透過率と透過分子の分子径の関係を示す。水素透過率は、 $10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ オーダーであった。PhTMOS 由来の膜の窒素透過率は水素透過率と同程度となった。一方、TMOS 由来の膜の窒素透過率は $3.2 \times 10^{-11} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ と非常に低い。PrTMOS 由来の膜の窒素透過率は $1.5 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ であった。このグラフの傾きが細孔径分布を示していることより、有機物が残存していると考えられる PhTMOS、PrTMOS 由来の膜は TMOS 由来の膜よりも細孔径が大きいと推測される。今回の分離膜は水素～メタン間での傾きが直線的に下がっており、細孔径に分布が存在する。そのため、二酸化炭素～メタン間の傾きをよりシャープにすることができれば、更なる選択性の向上が見込める分離系といえる。

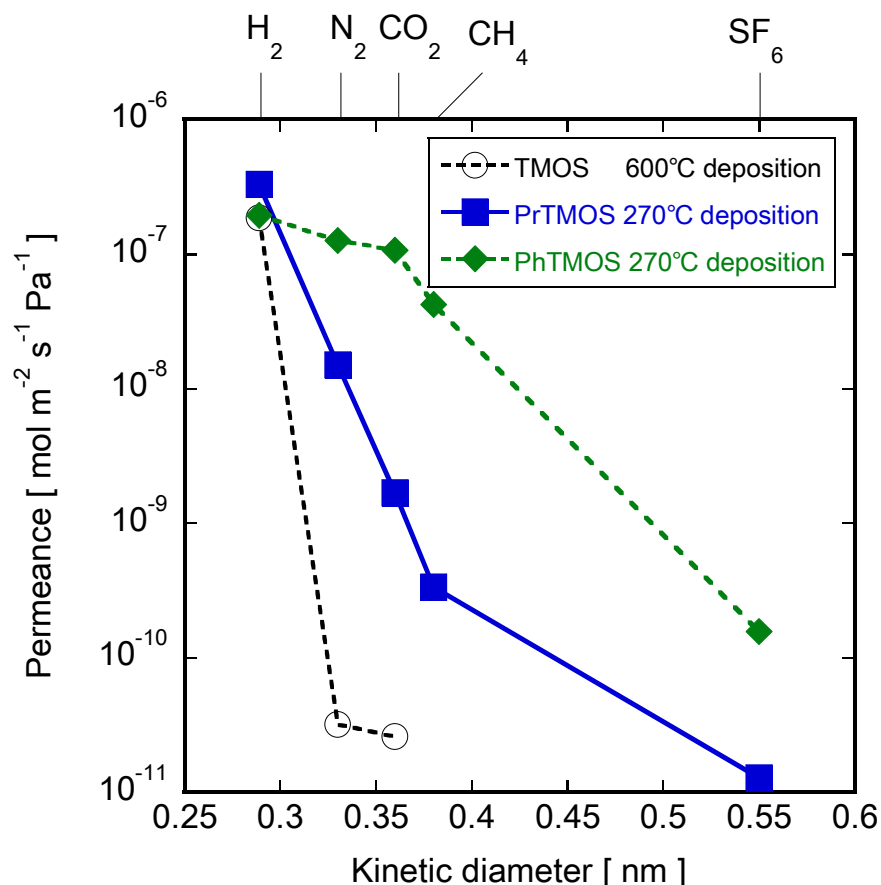


Fig.3.33 Single gas permeances and kinetic diameter of the permeation gases
Permeation temperature: 270 °C

Fig.3.34 に、300 °C にて蒸着した PrTMOS 由来の膜の透過の活性化エネルギーを示す。水素、窒素、メタン と SF₆ 透過率 の活性化エネルギーはそれぞれ 7.2、12 と 18 kJ mol⁻¹ となり、プラスを示した。活性化エネルギーがプラスの場合、活性化拡散であることを意味している。それに対して、二酸化炭素透過率の活性化エネルギーは -0.1 kJ mol⁻¹ となり、マイナスを示した。二酸化炭素透過は表面拡散によるものだと考えられる。

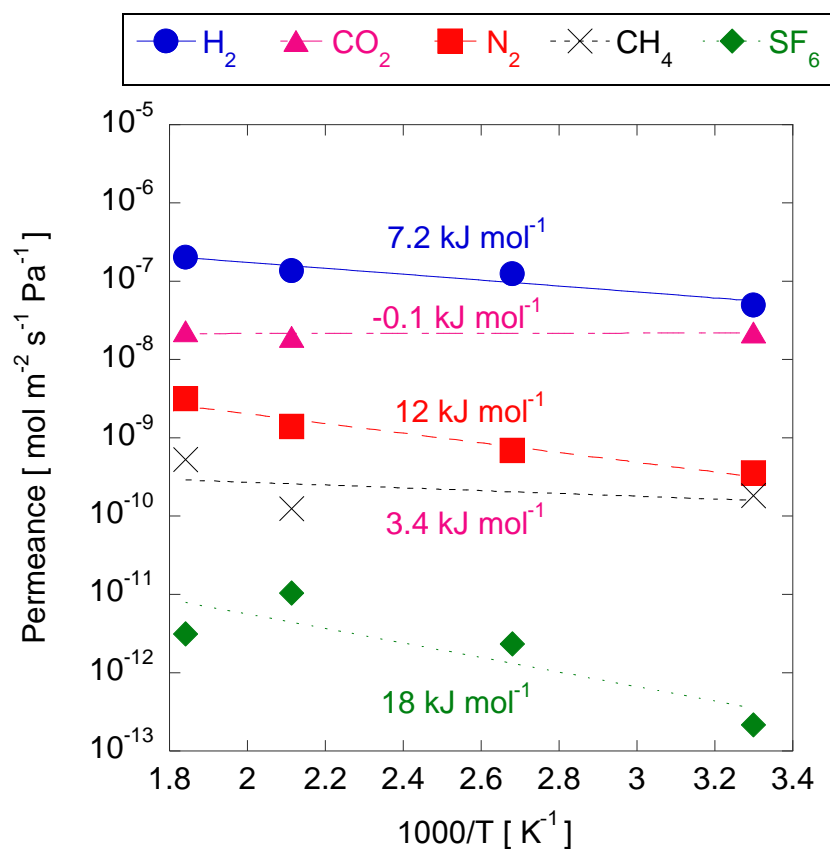


Fig.3.34 Arrhenius plot through the PrTMOS membrane deposited at 270 °C
Permeation temperature: 270 °C

Fig.3.35 に、270、300 °C にて蒸着した PrTMOS 由来の膜の結果と既報を比較した。100~300 °C 間で試験された既報と比較すると、透過率は同程度であるにもかかわらず選択性は 5 倍以上となった。

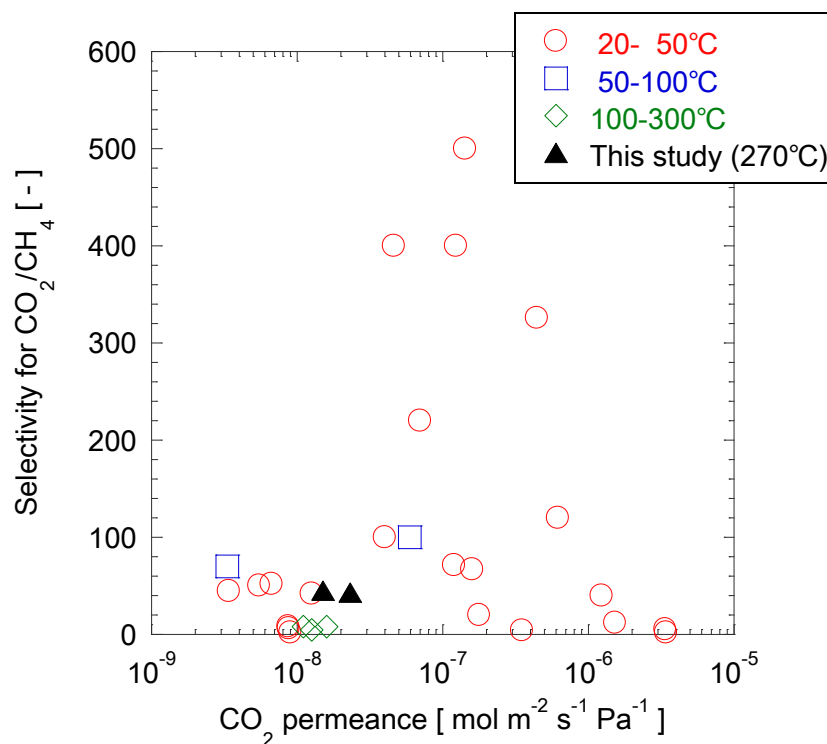


Fig.3.35 The comparison of CO₂/CH₄ separation selectivity classified according to temperatures

3.3.2 炭化水素系

3.3.2.1 メタン/エタン系

ここでは、高メタン/エタン透過率比を示す膜の開発を目指す。高いメタン/エタン透過率比を示すために、窒素/SF₆透過率比とSF₆透過率に注目した。メタン (0.382 nm)とエタン (0.442 nm)は、窒素 (0.368 nm)とSF₆ (0.551 nm)の間に位置している。そのため、ある程度高い窒素/SF₆透過率比を示す必要がある。また、SF₆透過率が低いことは、ピンホールの数の減少を示しており、SF₆透過率が低いことも重要だと考えた。そこで、蒸着温度、酸化剤流量、シリカ源を検討項目とすることで、高いメタン選択透過膜を得ることを目的とする。

Fig. 3.36にPrTMOS由来の膜のメタン、エタンなどの透過特性の蒸着温度依存性を示す。(a)は窒素/SF₆透過率比、(b)はメタン透過率、(c)はメタン/エタン透過率比である。クヌーセン機構では、メタン/エタンの透過率比は1.4である。180°Cでの蒸着膜では、メタン透過率も $3.5 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 、メタン/エタン透過率比1.2であった。270°C、300°C、320°Cでの蒸着膜のメタン/エタン透過率比は、それぞれ6.3、6.1、6.3となった。この時、300°Cでの蒸着膜における3サンプルのメタン/エタン透過率比は6.1、6.3、5.7と同程度であった。270°C、300°C、320°Cでの蒸着膜の窒素/SF₆透過率比の値は大きく異なる。メタン/エタン透過率比と窒素/SF₆透過率比の相関は低いといえる。340°C、360°Cでの蒸着膜のメタン/エタン透過率比は、それぞれ1.8、1.9ととそれほど高くなかった。

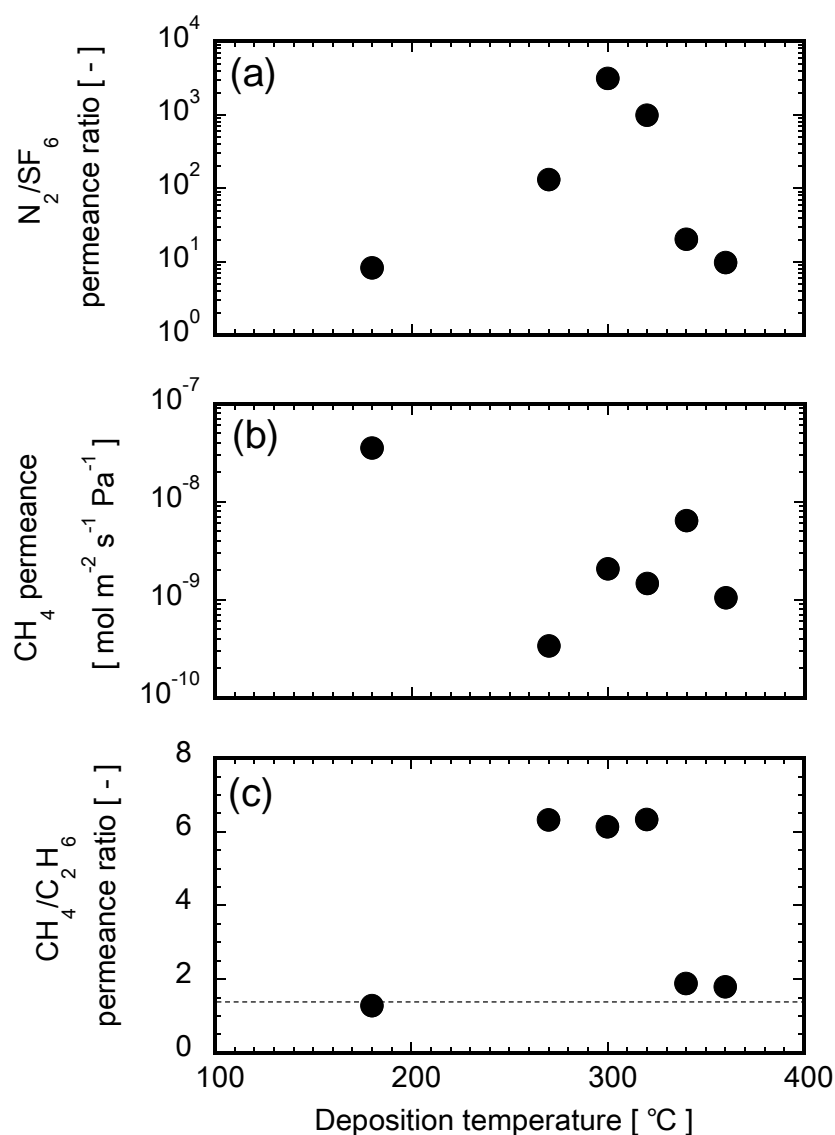


Fig. 3.36 Single gas permeances through the PrTMOS derived membrane prepared by changing deposition temperatures for 90 min
 (a) N_2/SF_6 permeance ratio, (b) CH_4 permeance, (c) CH_4/C_2H_6 ratio
 (6 cm module, feed O_3 concentration $75\ g\ m^{-3}$)

Fig. 3.37 に、 SF_6 透過率とメタン/エタン透過率比の関係を示す。蒸着温度 180~360 °C で得られた膜の全データを載せている。 SF_6 透過率 $1.0 \times 10^{-10}\ mol\ m^{-2}\ s^{-1}\ Pa^{-1}$ 以上の膜ではメタン/エタン透過率比が 2 以下となった。一方、 SF_6 透過率 $1.0 \times 10^{-10}\ mol\ m^{-2}\ s^{-1}\ Pa^{-1}$ 以下の膜では、メタン/エタン透過率比が 2 以上となった。

Fig. 3.38 に、300 °C での蒸着膜の単成分ガス透過率を透過分子の分子径に対してプロットした。酸化剤に酸素を用いた場合とオゾンを用いた場合では大きく膜性能が異なったため、300 °C 蒸着の有効な酸化剤はオゾンであることが示された。酸化剤流量が $0.1\ L\ min^{-1}$ と $0.2\ L\ min^{-1}$ の場合、窒素 および SF_6 透過率は同レベルであったが、 $0.1\ L\ min^{-1}$ での蒸着膜のエタン透過率は $5.3 \times 10^{-11}\ mol\ m^{-2}\ s^{-1}\ Pa^{-1}$ と $0.2\ L\ min^{-1}$ での蒸着膜より 16% 低い値を示し、メタン/エタン透過率比が 20 となった。酸化剤流量

が小さい場合は、反応器中でのオゾンの熱分解により、有効オゾン濃度が低下していると考えられる。Fig.3.24 で検討した通り、オゾン濃度が一定以上高くなった場合、SF₆透過率が上昇することがわかっている。オゾンは、反応開始材としての役割だけでなく、細孔径の微細制御にも関与していると考えられる。

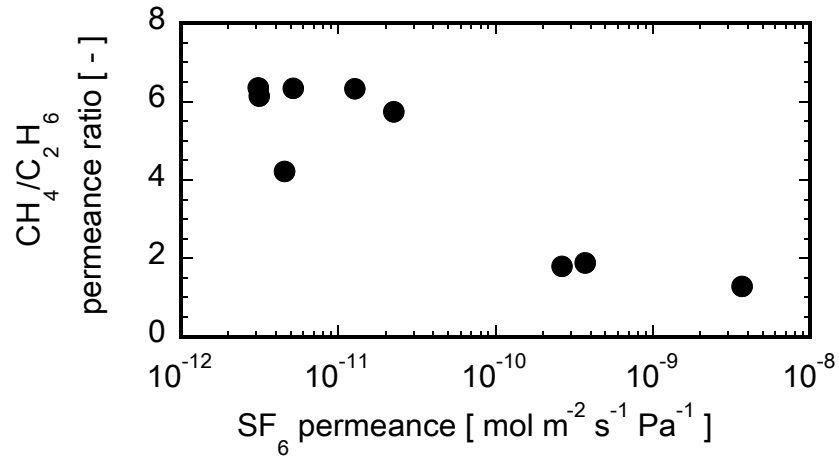


Fig. 3.37 Relationship of SF₆ permeances and CH₄/C₂H₆ permeance ratios through PrTMOS derived membranes

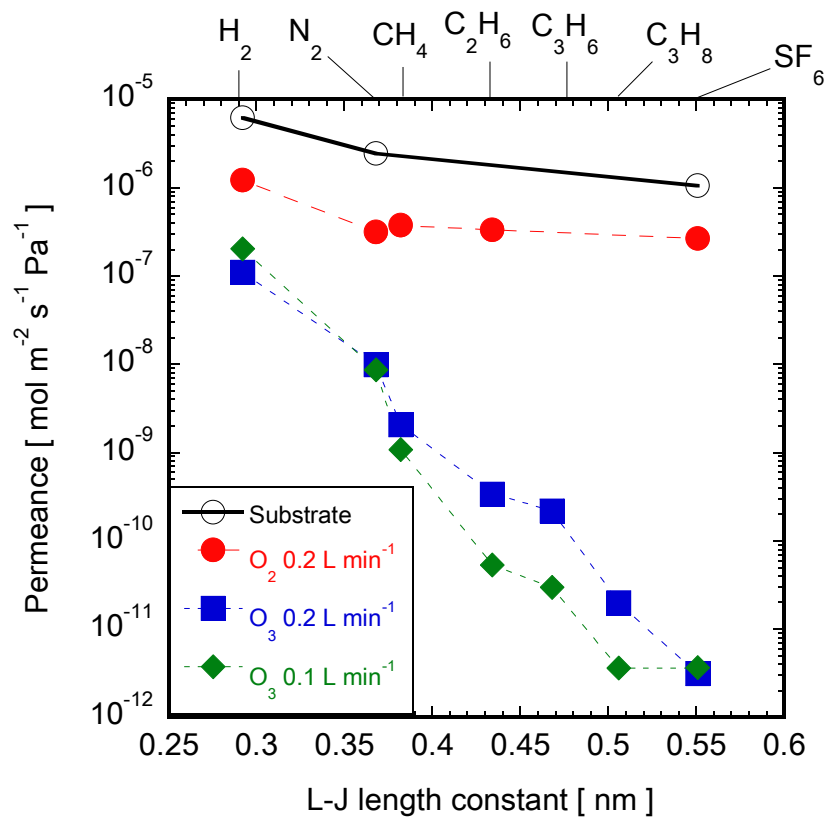


Fig. 3.38 Effect of O₃ flow rate on single gas permeation through membranes deposited at 300 °C

(feed O₃ concentration: 95 g m⁻³, permeation temperature 270 °C)

Fig. 3.39 に、300 °C にて蒸着した ETMOS 由来における膜の単成分透過率の透過分子径依存性を示す。参考までに、Fig. 3.38 に示した PrTMOS 由来の膜のデータも示してある。酸化剤流量を 0.2 L min⁻¹ 供給した ETMOS 由来の膜のエタン透過率は、PrTMOS 由来の膜よりも小さくなった。ETMOS 由来の膜のメタン/エタン透過率比は 37 と非常に高い値を示した。メタン、エタンの透過率比が高かったことより、300 °C 蒸着での ETMOS 由来の膜の細孔径は 0.40 nm 程度であると考えられる。

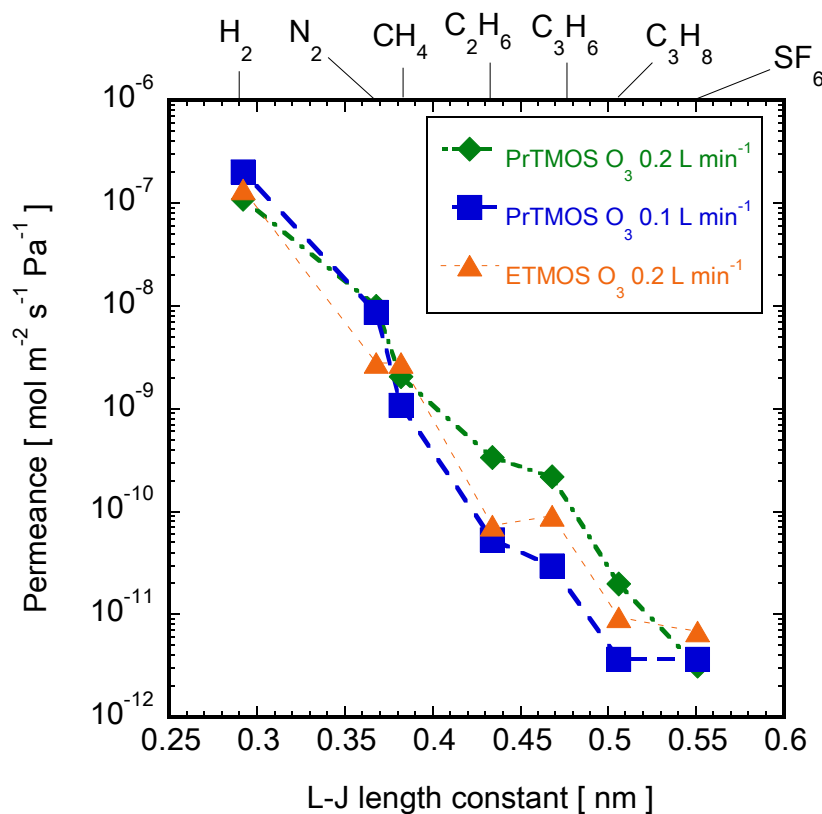


Fig. 3.39 Effect of silica precursors on single gas permeation through membranes deposited at 300 °C
(feed O₃ concentration: 95 g m⁻³, permeation temperature 270 °C)

Fig. 3.40 に、今回の結果を既往の報告と比較した。既往のメタン選択透過膜では 10⁻⁸ mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹ オーダーであったのに対して、メタン/エタン分離シリカ複合膜では、10⁻⁹ mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹ オーダーとなり、減少した。分離係数は既往の結果と比較して約 4 倍以上となり、高いメタン/エタン透過率比を示した。

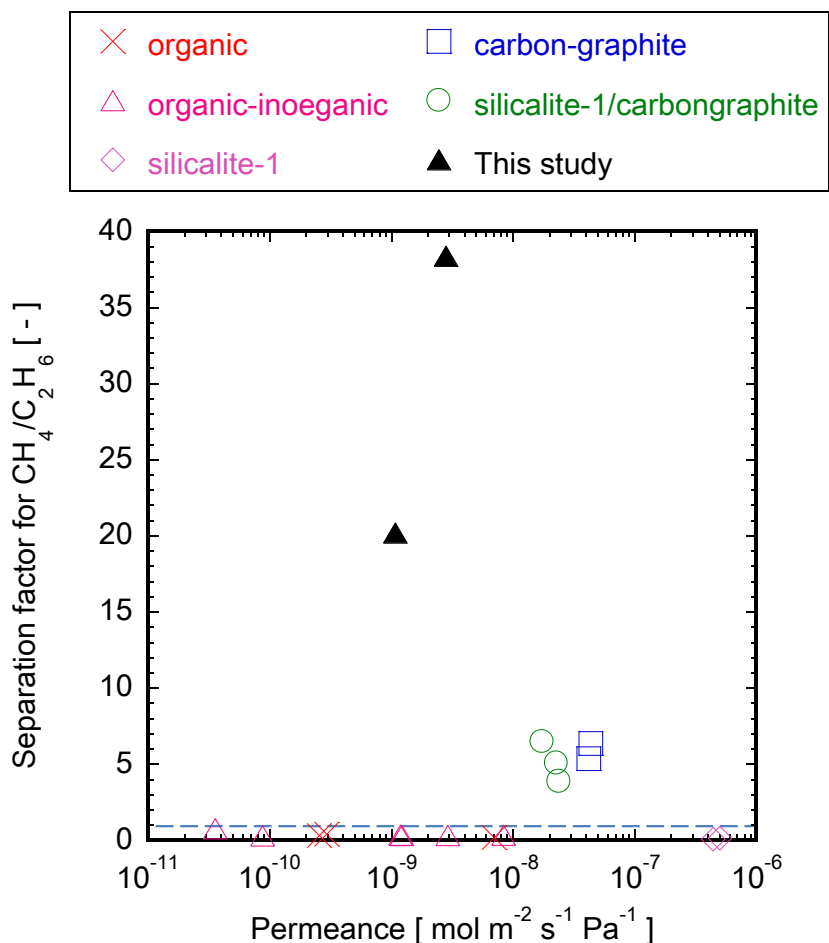


Fig. 3.40 CH₄/C₂H₆ selectivity for membranes

3.3.2.2 プロパン/プロピレン系

ここでは、高プロピレン/プロパン透過率比を示す膜の開発を目指す。Table 1.2 で示すように、透過分子の L-J 径は、プロピレンは 0.468 nm、プロパンは 0.506 nm である。シリカ源には PrTMOS と HTMOS を用いた。Fig. 3.2 より、HTMOS は PrTMOS よりも分解温度が高くなり、Fig. 3.20 が示すように高温かつ短時間で高い窒素/SF₆透過率比を示した。

Fig. 3.41 に、PrTMOS、HTMOS 由来の膜の単成分透過率と透過分子の分子径の関係を示す。PrTMOS 由来の膜では 270 °C 蒸着膜を用い、HTMOS 由来の膜では 450 °C 蒸着膜を用いた。PrTMOS 膜と HTMOS 膜の窒素透過率とプロピレン透過率はほとんど違いが見られなかった。それに対して、水素透過率と SF₆透過率は大きく異なっていた。これは、高温での蒸着した HTMOS 由来の膜は、PrTMOS 由来の膜と比較して、薄膜であることが理由と考えられる。HTMOS 由来の膜では、酸化剤の違いによらず、同じ様な透過性能を示す膜が得られた。プロピレン/プロパン透過率比は、酸素を酸化剤とした時に得られた膜で 414 となった。270 °C という高温透過試験でのプロピレン/プロパン透過率比では、最高値である。Table 3-2 に、HTMOS 由来の膜の透過の活性化エネルギーを示す。プロパンおよび SF₆ では、それぞれ 22 kJ mol⁻¹ と 13 kJ mol⁻¹ であった。透過の活性化エネルギーが正なので、活性化拡散しているといえる。窒素およびプロピレンの透過活性化エネルギーは、それぞれ -3.3 kJ mol⁻¹ と -0.8 kJ mol⁻¹ のマイナスの値を示した。窒素およびプロピレン透過率は、いずれも 1.0 x 10⁻⁸ mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹

以上と非常に高かった。プロパンおよび SF₆ の透過率は、いずれも $1.0 \times 10^{-12} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 以下と非常に低かった。

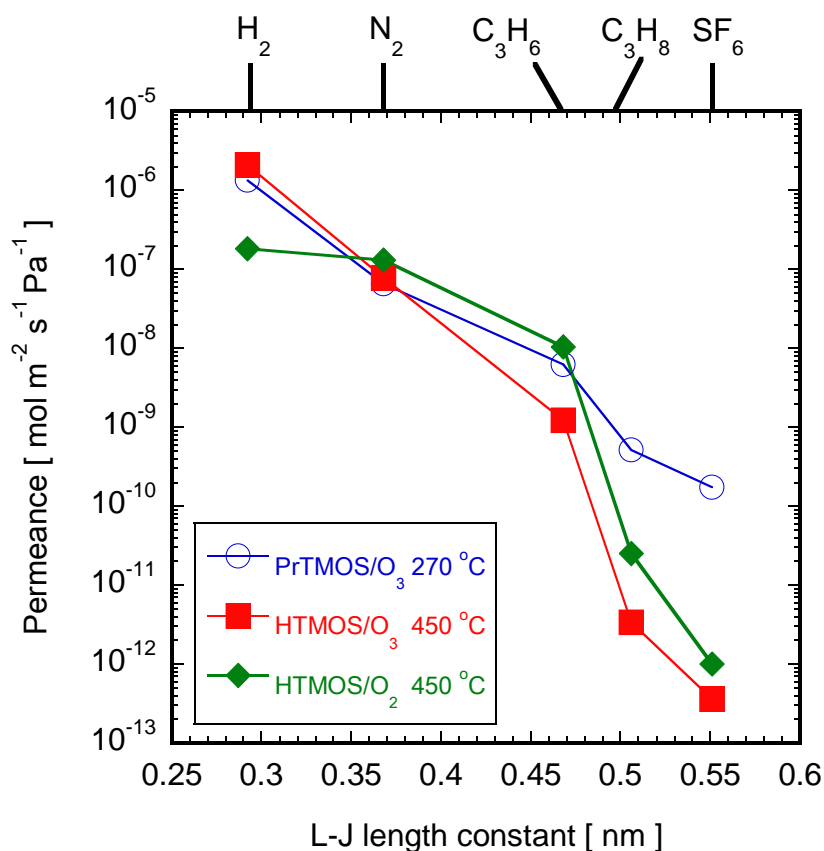


Fig. 3.41 Single gas permeances plotted as a function of molecular size of the permeation gas calculated based on the L-J potential (permeation temperature 270 °C)

Table 3-2 Activation energies of permeation through the HTMOS/O₂ derived membranes prepared at 450 °C for 5 min

Permeation molecules	N ₂	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	SF ₆
E_{act} [kJ mol ⁻¹]	-3.3	-0.8	22	13

Fig. 3.42 に PrTMOS 膜、HTMOS 膜の 窒素/SF₆ 透過率比とプロピレン/プロパン透過率比の関係を示す。窒素/SF₆ 透過率比とプロピレン/プロパン透過率比の相関性は高い。PrTMOS 膜では、窒素/SF₆ 透過率比が最大の 529 を示した膜で、プロピレン/プロパン透過率比が最大の 17 となった。HTMOS でも、窒素/SF₆ 透過率比が最大値である 1.3×10^5 を示した膜で、プロピレン/プロパン透過率比が最大値である 414 となった。この様に高い透過率比が得られたことより、HTMOS をシリカ源とし、450°C5min 蒸着膜の細孔径分布は非常に狭く、細孔径は約 0.48 nm であると考えられる。

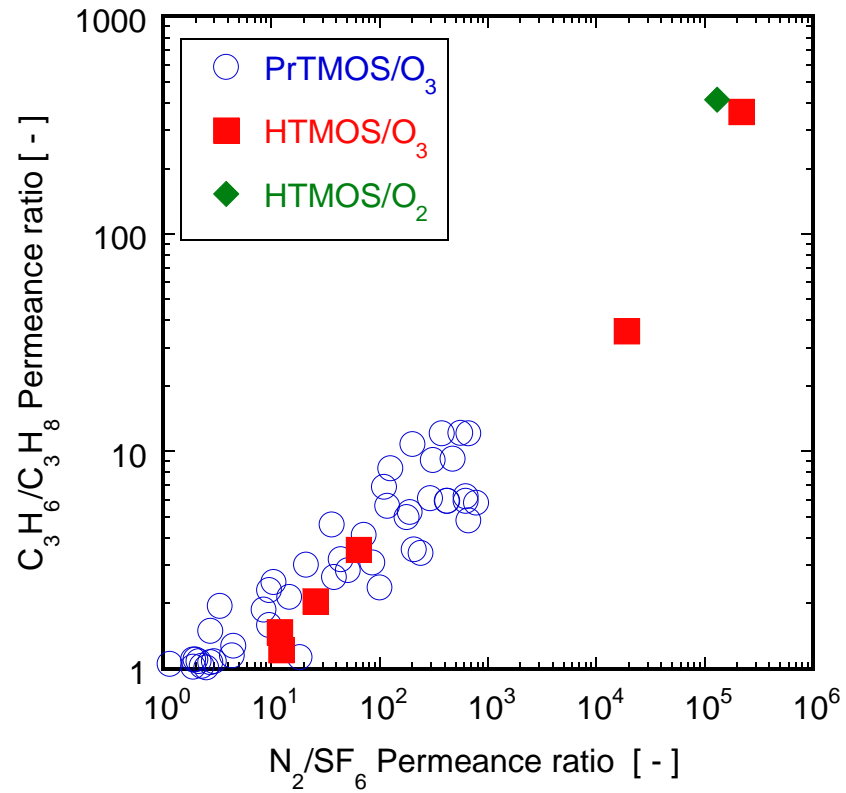


Fig. 3.42 Relationship of N_2/SF_6 permeance ratio and C_3H_6/C_3H_8 permeance ratio through the PrTMOS and HTMOS derived membranes

Fig. 3.43 に、今回の結果を既往の報告と比較した。今回の結果は、カーボン膜の上限を越える高い分離性能を示した。プロピレン選択性が 400 以上を示し、既往の報告と比較しても非常に高い選択性を示したといえる。

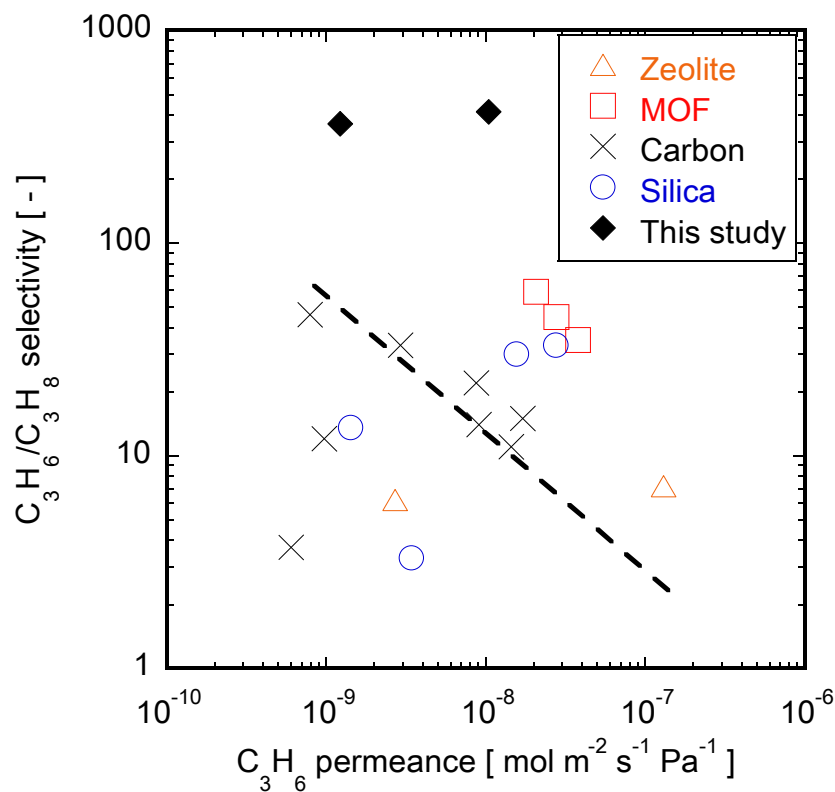


Fig. 3.43 C_3H_6/C_3H_8 selectivity for membranes

3.3.2.3 ベンゼン/シクロヘキサン系

ここでは、蒸着温度、オゾン流量、シリカ源を検討項目とすることで、ベンゼン/シクロヘキサン分離膜の開発を目指す。

Fig. 3.44 に PrTMOS をシリカ源として、各蒸着温度における透過試験結果を示す。(a) は SF_6 透過率、(b) はベンゼン/シクロヘキサン PV 試験での全透過流束、(c) はベンゼン選択性である。240 °C 以下の蒸着で得られた膜では、ベンゼン選択性は 1.5 以下であった。270 °C にて蒸着した膜のベンゼン選択性は 3.5 であった。320 °C にて蒸着した膜では、ベンゼン選択性が 31 となった。270 °C にて蒸着した膜の SF_6 透過率は $3.5 \times 10^{-11} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ であるのに対して、320 °C にて蒸着した膜の SF_6 透過率は $8.5 \times 10^{-12} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ と約 30 % 低い。

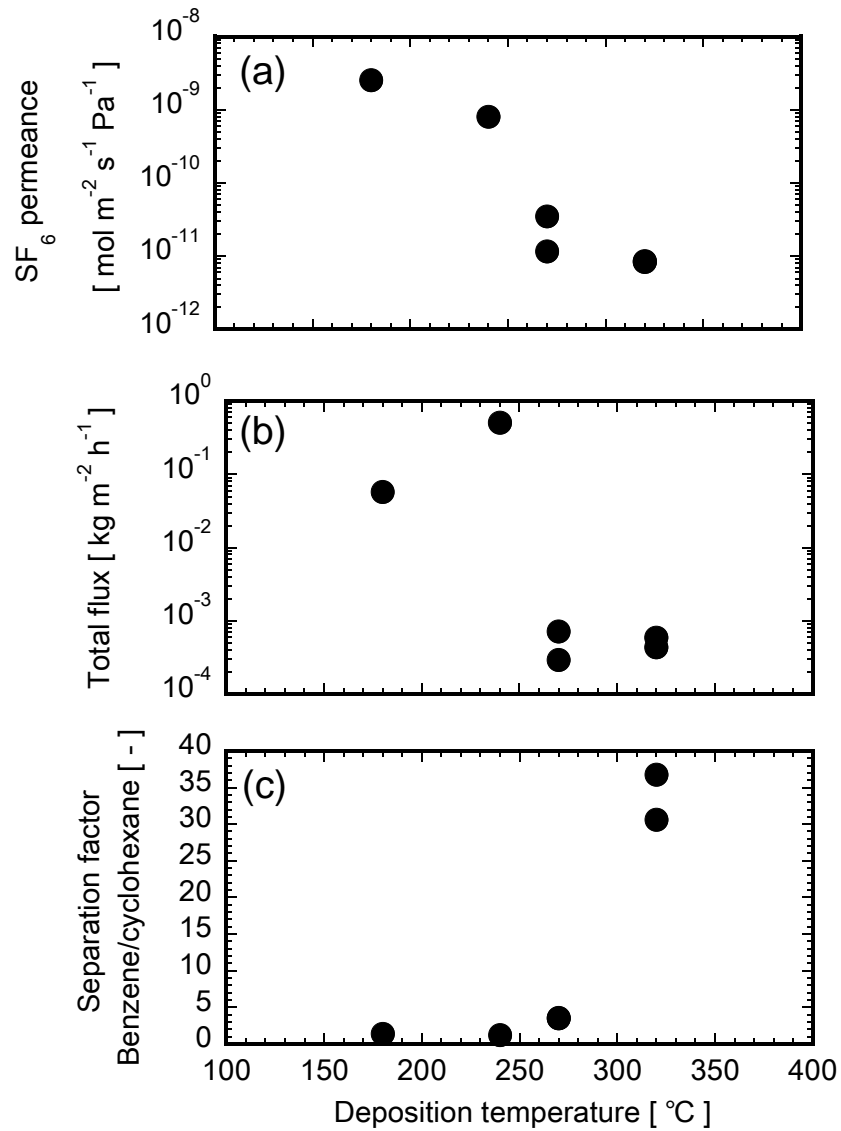


Fig. 3.44 Effect of deposition temperature on single gas permeation and PV performances through the PrTMOS derived membranes (6 cm module, feed O₃ concentration 75 g m⁻³)
 (a) Single permeance (b) Total flux of benzene/cyclohexane
 (c) Separation factor of benzene/cyclohexane

次に、処理温度 320 °C にて、酸化剤流量を 0.2~0.8 L min⁻¹ に変化させ検討を行った。**Fig. 3.45 (a)** に単成分ガス透過率、**Fig. 3.45 (b)** に加水分解物の前処理時の酸化剤流量を変化させた場合の IR 吸収 (2960cm⁻¹) 比を示す。酸化剤流量が 0.4 L min⁻¹ の時では、SF₆透過率が 3.2 x 10⁻¹² mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹ と最小値を示した。また、320 °C 処理の IR 吸収比は低かった。

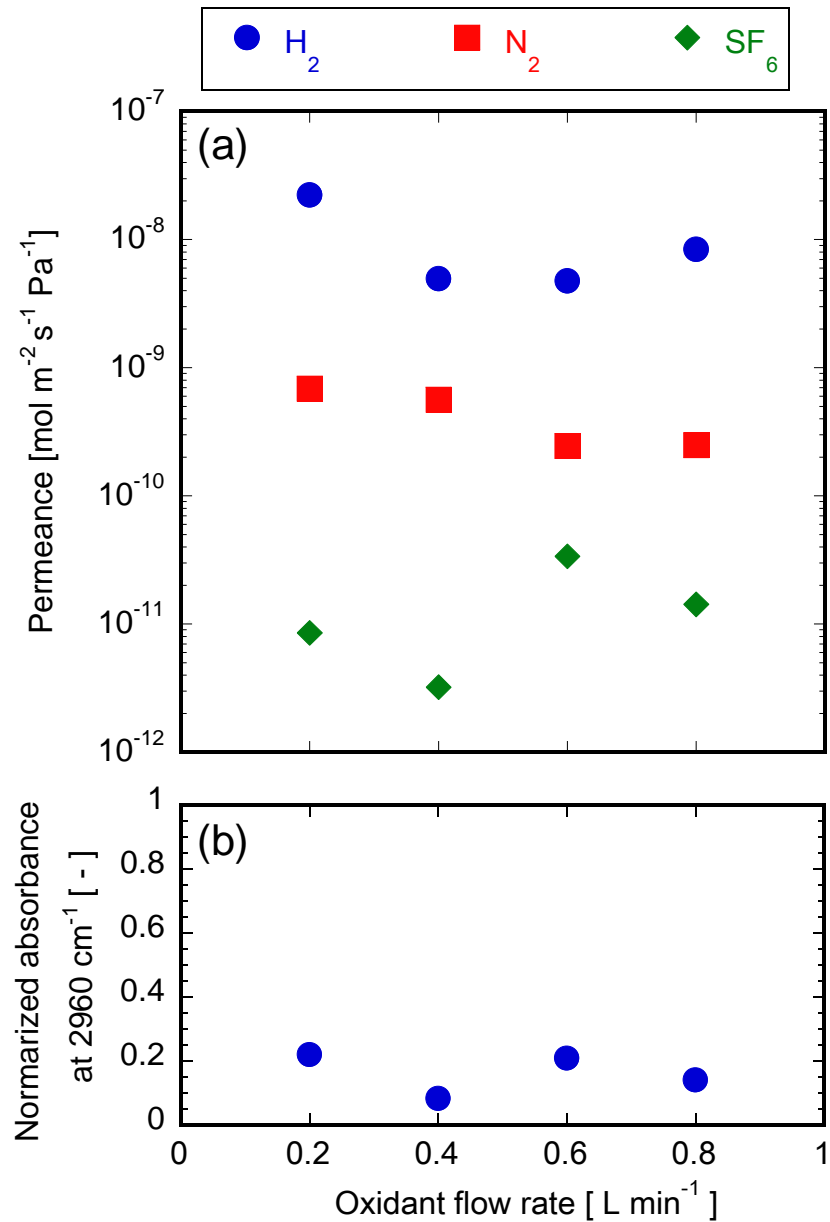


Fig. 3.45 Effect of O₃ flow rate on single gas through the membranes deposited at 320 °C (a) Single gas permeation through the membranes (b) FT-IR

Fig. 3.46 に、酸化剤流量を変化させて製膜した場合、ベンゼン/シクロヘキサン PV 試験結果を示す。酸化剤流量 0.4 L min⁻¹ での蒸着膜の全透過流束は 2.2 × 10⁻⁴ kg m⁻² h⁻¹、ベンゼン選択性は 113 と最大値を示した。

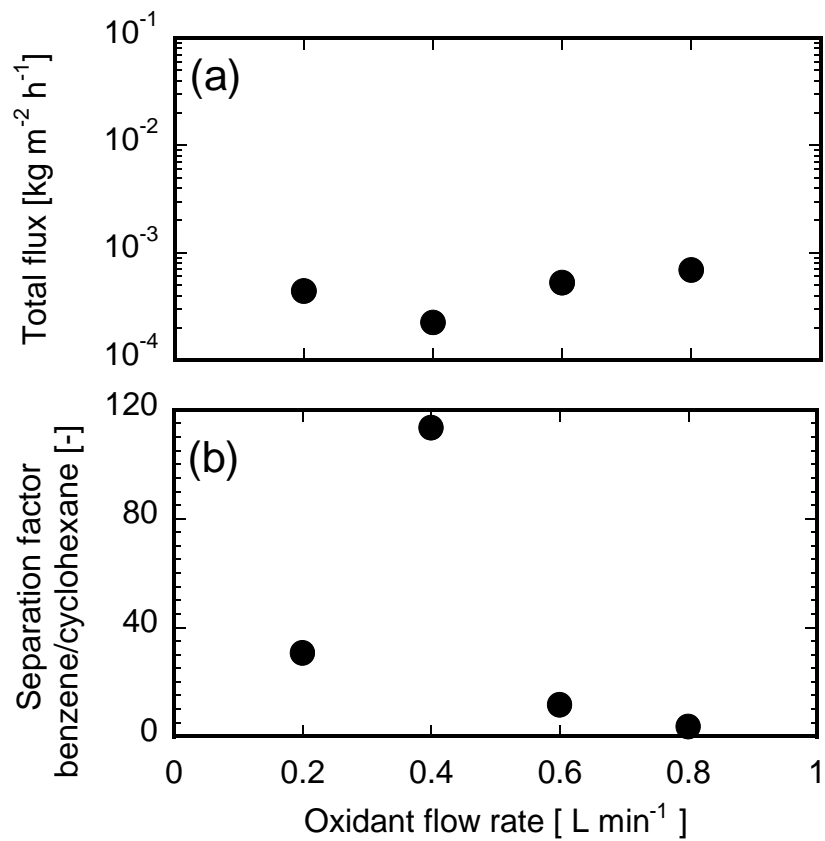


Fig. 3.46 Effect of O₃ flow rate on PV performances through the PrTMOS derived membranes deposited at 320°C

(a) Total flux of benzene/cyclohexane (b) Separation factor of benzene/cyclohexane

Fig. 3.47 に、PhTMOS、DPhDMS 由来の膜の 25 °C と 60 °C におけるベンゼン/シクロヘキサン PV 試験結果を示す。SF₆透過率と PV 試験における全透過流束は相関がある。

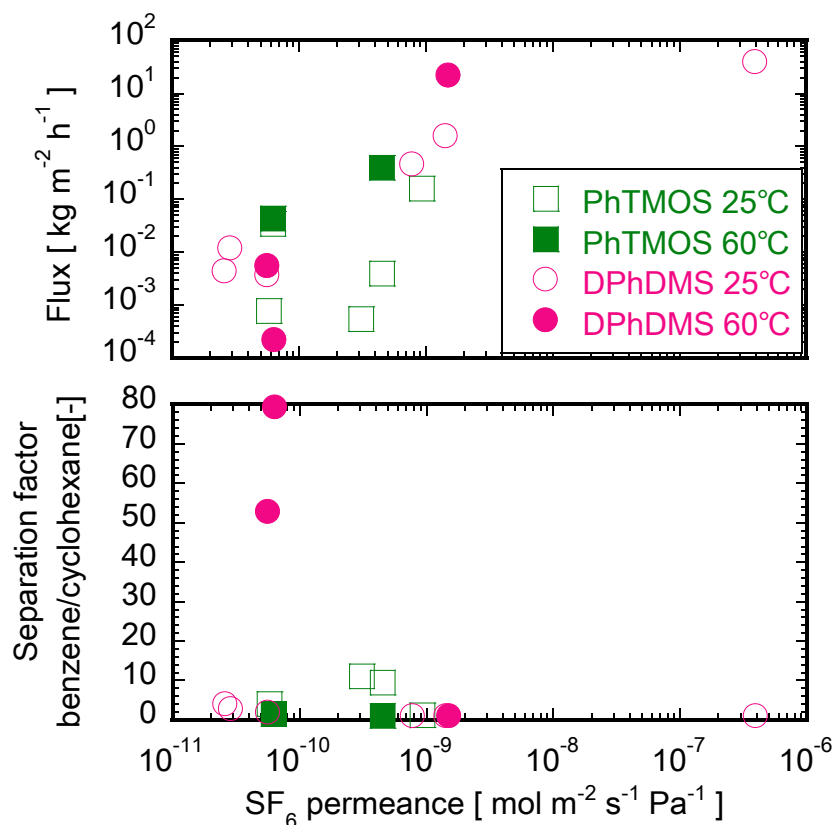


Fig. 3.47 The comparison of PV performance in our groups study
(Deposition temperature 180~450 °C)

Fig. 3.48 に、180 °C、210 °C、300 °C、450 °C にて蒸着した DPhDMS 由来膜のガス透過および PV 試験結果をまとめる。SF₆ 透過率が減少するに連れて PV 透過試験での全透過流束の増加し、ベンゼン選択性が低下する傾向が観察された。210 °C、450 °C 蒸着膜は、窒素/SF₆ 透過率比が比較的 low、蒸着が不十分であったと考えられる。180 °C、300 °C 蒸着膜では、SF₆ が $5 \times 10^{-11} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 以下まで下がることで、窒素/SF₆ 透過率比が 500 以上に増加した。

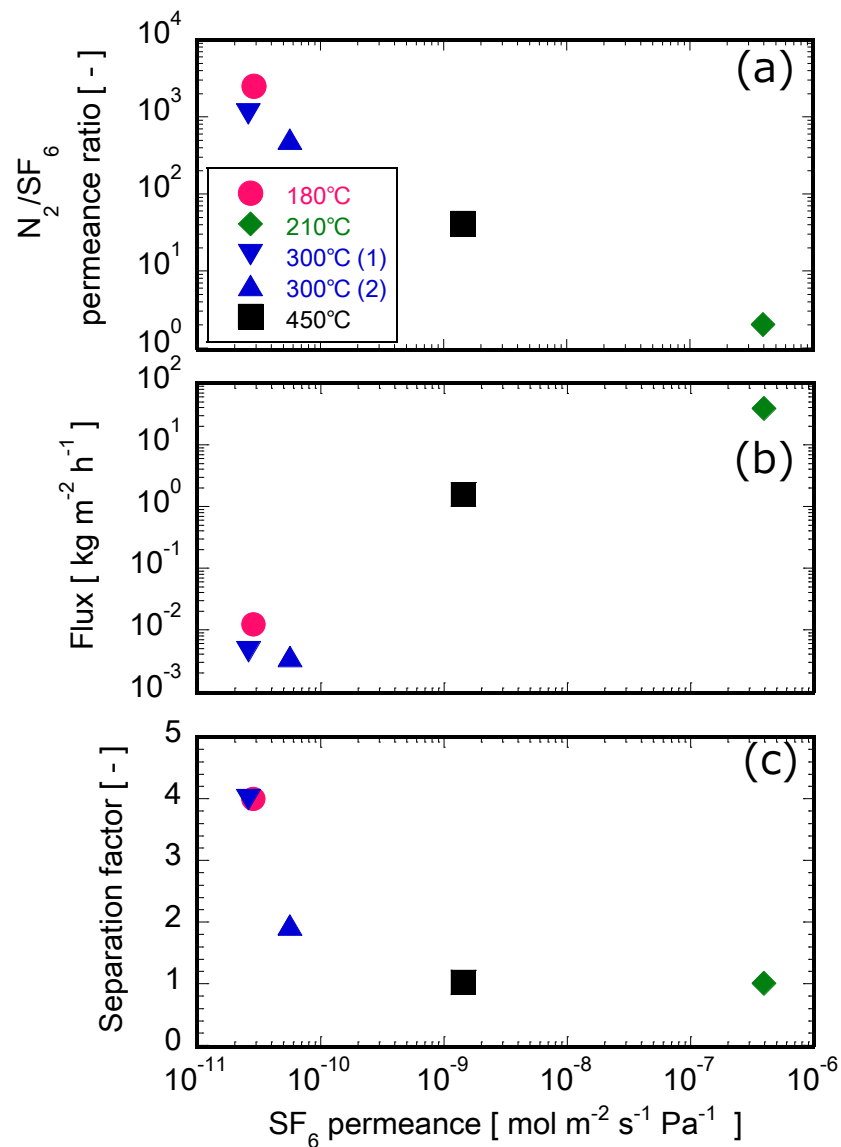


Fig. 3.48 Relationship of single gas permeations and PV performances through the DPhDMS derived membranes deposited at 180–450 °C
 (a) Single permeance, (b) Total flux of benzene/cyclohexane, (c) Separation factor of benzene/cyclohexane

Fig. 3.49 に、300 °C にて蒸着した DPhDMS 由来の膜における 25 °C および 60 °C での PV 試験結果を示す。25 °C の PV 試験ではベンゼン選択性が 1.9、60 °C の PV 試験では全透過流束が $5.6 \times 10^{-3} \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ 、ベンゼン選択性が 60 であった。温度を上げることで、ベンゼンの拡散性が上昇することでベンゼン選択性が向上したと考えられる。

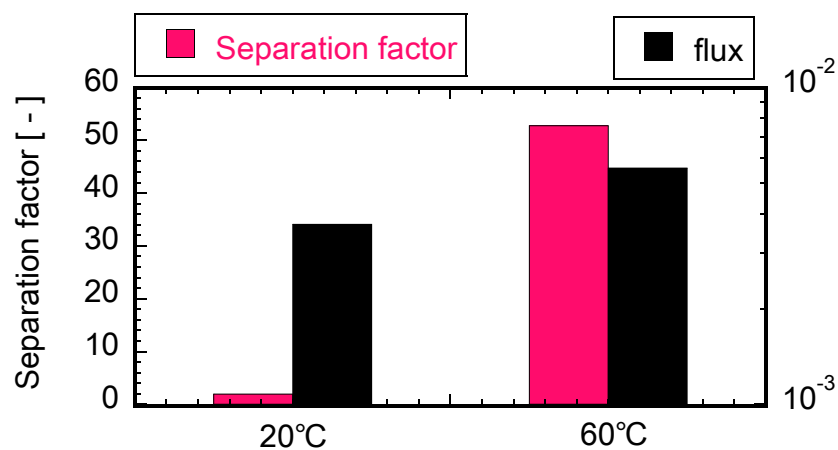


Fig. 3.49 The comparison of PV performance among the DPhDMS membranes deposited at 300 °C with different temperature

Fig. 3.50 に PrTMOS 由来の膜、PhTMOS 由来の膜と DPhDMS 由来の膜における PV 試験結果をまとめる。DPhDMS 由来の膜にて、PrTMOS と PhTMOS 由来の膜より高い透過流束を示した。

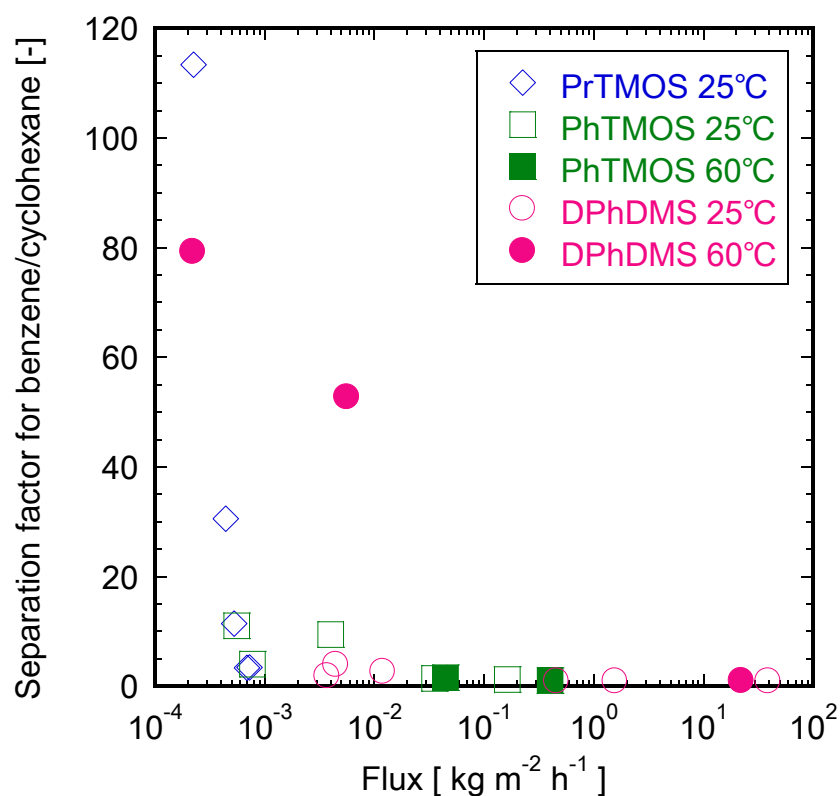


Fig. 3.50 The comparison of PV performance in our groups study and previous study

3.3.2.4 デカン系

ここでは、本研究のシリカ複合膜を用い、重質油分離の可能性検討を行った。炭素数 10 の炭化水素である n-デカン、デカリン、テトラリンの 3 種類の分離を目的とする。PhTMOS 240, 320 °C 蒸着膜

および、PrTMOS 320 °C 蒸着膜を用い、様々な細孔径をもつ膜で検討を行った。透過率は、Fig. 3.22 (b) と Fig. 3.23 を参照されたい。

Fig. 3.52 に、室温での n-デカン、デカリン、テトラリンの 3 種類の単成分 PV 試験結果を示す。240 °C にて蒸着した PhTMOS 由来の膜は、320 °C にて蒸着した PhTMOS 由来の膜と比較して透過流束が高かった。透過流束は、デカリン>テトラリン>> n-デカン順に小さくなった。分子径は、デカリン>テトラリン> n-デカンの順に小さい。一般に、分子ふるい機構では小さな分子の透過流束が高くなることより、今回の透過は分子ふるい機構ではないと考えられる。膜中のフェニル基との親和性などが推測されるが、今後詳細な検討が必要である。

Fig. 3.53 に、320 °C にて蒸着した PrTMOS 由来の膜の 80°C における PV 透過試験結果を示す。透過流束は n-デカン>テトラリンの順となった。n-デカンとテトラリンの透過流束比は 7.3 となり、今回の試験した透過流束比の中で最も高い値を示した。膜中のプロピル基では、炭素との吸着が見られていないため、分子ふるい機構であると考えられる。

今後の検討として、PrTMOS, PhTMOS と DPhDMSなどをシリカ源を用い、フェニル基と炭素数 10 の炭化水素との親和性などを検討していくべきである。

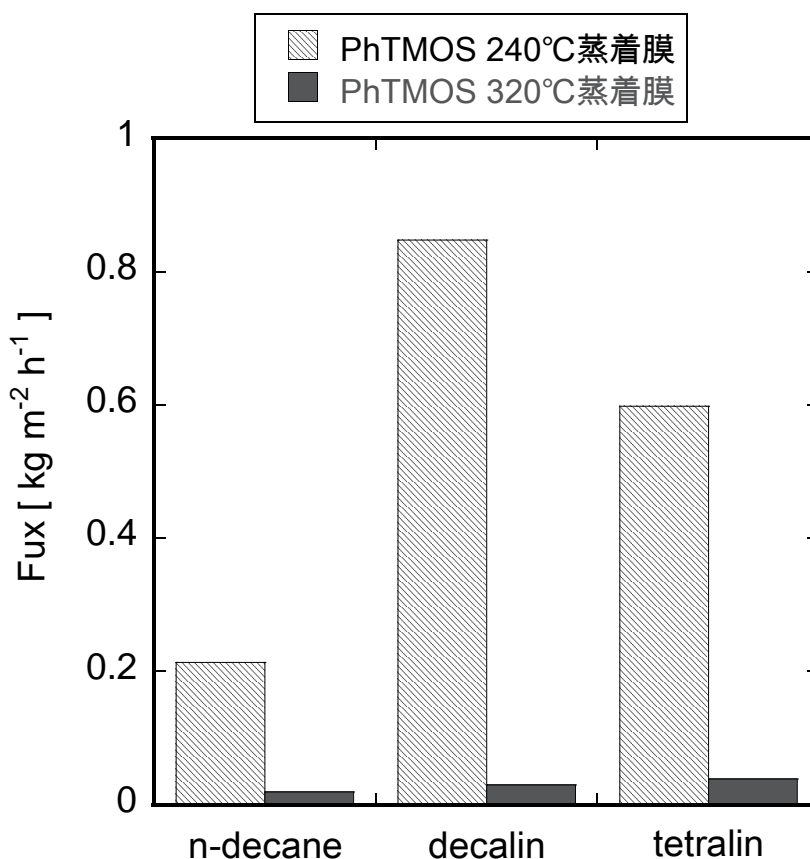


Fig. 3.52 PV performance at room temperature through PhTMOS derived membranes deposited at 240 °C and 320 °C

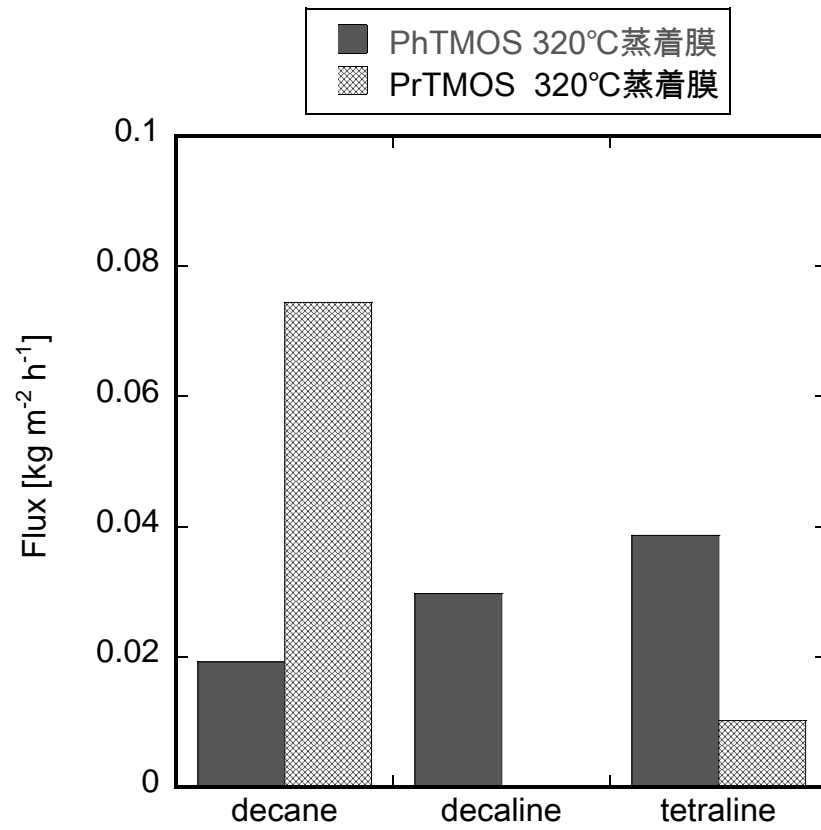


Fig. 3.53 PV performance at 80 °C through PrTMOS and PhTMOS derived membranes deposited at 240 °C and 320 °C

4. 結言

反応種の分解挙動と膜の関係性

- 有機官能基を導入したシリカ源を用いオゾン系対向拡散 CVD 法にて製膜を行う場合、シリカ源中の有機物とシリカの蒸着が同時に起きるため、複雑な反応系である。製膜試験結果より、細孔径制御に關与するパラメータは、蒸着温度、蒸着時間、オゾン濃度である。
- 各シリカ源により熱安定性やオゾン安定性に違いがあることが明らかとなった。アモルファスシリカ粉末上の有機官能基について分解挙動分析を行うことで、製膜条件の参考とした。
- DMDMS 以外のシリカ源にて製膜した膜にて、水素/SF₆透過率比が 10000 と高い選択性を得た。
- シリカ源中のアルキル基を比較する場合、側鎖の炭素数が多いほど平均細孔分布が大きくなる傾向であることが示された。
- アルキル基を側鎖にもつシリカ源 (PrTMOS) の場合、高オゾン濃度下かつ有機物分解速度が速い 300 °C 付近にて窒素/SF₆透過率比 1000 を越える高い分離性能を発揮することが示された。それに対して、フェニル基を側鎖にもつシリカ源 (PhTMOS) では、高オゾン濃度下では高い窒素/SF₆透過率比を示さなかった。フェニル基がアルキル基よりもオゾン雰囲気下で安定性が高いためであると考えられる。供給オゾン濃度を下げることで、300 °C 付近にて窒素/SF₆透過率比 1000 を越える膜を得た。

具体的な分離系

水素系

- シリカ源に依らず、水素/SF₆透過率比が 10⁴程度と高くなった。270 °C 透過試験における HTMOS 由来の膜では、水素透過率 1.0 x 10⁻⁶ mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹、水素/SF₆透過率比が 6.0 x 10⁶ と高い値を示した。

二酸化炭素系

- 270 °C にて蒸着した PrTMOS 由来の膜の二酸化炭素/メタン透過率比は最大値 45 (二酸化炭素透過率 : 1.5 x 10⁻⁸ mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹)を示した。二酸化炭素/メタン透過率比と SF₆透過率比には強い相関性が見られた。

メタン/エタン系

- 300 °C にて蒸着した ETMOS 由来の膜のメタン/エタン透過率比は 37、メタン透過率 2.8 x 10⁻⁹ mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹となった。

プロピレン/プロパン系

- HTMOS をシリカ源とし、450 °C 5分と高温かつ短時間で蒸着した膜にて、プロピレン/プロパン透過率比が最大値である 414 (プロピレン透過率 : $1.0 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$)を示した。窒素/SF₆透過率比とプロピレン/プロパン透過率比には強い相関性が見られた。

ベンゼン/シクロヘキサン系

- 300 °Cにて蒸着したPrTMOS由来の膜では、分離係数60、透過流束が $5.6 \times 10^{-3} \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ となった。

デカン系

- 320 °Cにて蒸着した PrTMOS 由来の膜にて、80 °C での PV 透過試験より、デカンとテトラリンの透過流束比は 7.3 となった。

まとめ

- シリカ複合膜をサブナノオーダーで制御することでメタン/エタン分離の低級炭化水素分離から重質油分離までの分離系にて、高い選択性を示す膜を得た。さらに、炭化水素分離系以外の水素/SF₆分離、二酸化炭素/メタン分離においても高い選択性を得た。以上より、シリカ複合膜の細孔径制御技術は確立したといえる。

文献リスト

本研究に関連する論文を以下に記載する。

1. “High temperature propylene/propane separation through silica hybrid membranes”, E. Matsuyama, A. Ikeda, M. Komatsuzaki, M. Sasaki, M. Nomura, Separation and Purification Technology, vol.128, pp. 25-30, 2014.5
2. 「対向拡散 CVD 法による高温プロピレン透過膜の開発」, 松山絵美, 内海恵介, 池田歩, 野村幹弘, 化学工学論文集, vol.39(4), pp. 301-306, 2013.7
3. 「対向拡散 CVD 法により作製したシリカ複合膜のベンゼン/シクロヘキサン浸透気化分離」, 松山絵美, 木村紗有佳, 門間慶太, 内海恵介, 三宅遼, 河本高志, 黒沼良介, 野村幹弘, 化学工学論文集, vol.39(2), pp. 98-103, 2013.5
4. “Preparation of silica hybrid membranes for high temperature CO₂ separation”, Mikihiro Nomura, Emi Matsuyama, Ayumi Ikeda, Makoto Komatsuzaki, Misa Sasaki, Journal of Chemical Engineering of Japan, vol. 47(7), pp. 569-573, 2014.8
5. “Development of inorganic silica reverse osmosis membranes by using a counter diffusion chemical vapor deposition method”, Ayumi Ikeda, Emi Matsuyama, Makoto Komatsuzaki, Misa Sasaki, Mikihiro Nomura, Journal of Chemical Engineering of Japan, vol. 47(7), pp. 574-578, 2014.8
6. “Preparation of silica RO membranes by using a counter diffusion chemical vapor deposition method”, Ayumi Ikeda, Emi Matsuyama, Ryo Tanahashi, Kyota Shimazaki, Misa Sasaki, Mikihiro Nomura, Chemical Engineering Series, vol.3, pp. 447-452, 2014.2
7. “High temperature CO₂ separation through silica hybrid membranes”, Mikihiro Nomura, Emi Matsuyama, Ayumi Ikeda, Ryo Tanahashi, Kyota Shimazaki, Misa Sasaki, Chemical Engineering Series, vol.3, pp. 453-457, 2014.1
8. “Hydrogen permselective silica hybrid membranes prepared by a novel CVD method”, Mikihiro Nomura, Keita Monma, Emi Matsuyama, Sayuka Kimura, Ryo Miyake, Keisuke Utsumi, Transactions of the Materials Research Society of Japan, vol.36(2), pp. 209-212, 2011.6
9. “Preparation of silica hybrid membranes for high temperature gas separation”, Mikihiro Nomura, Keita Monma, Yoshio Negishi, Emi Matsuyama, Sayuka Kimura, Desalination and Water Treatment Science and Engineering, vol.17, pp. 288-293, 2010.5
10. 「シリカ複合膜による高温 C₃H₆/C₃H₈ 分離」, 野村幹弘, 門間慶太, 木村紗有佳, 松山絵美, 三宅遼, 内海恵介, 膜, vol.35(5), pp. 236-241, 2010.9

5. 謝辞

本博士論文を書くにあたり、多くの方々にご協力いただきました。以下に簡単ではありますが謝辞を述べさせていただきます。

芝浦工業大学 木戸脇 匡俊准教授には IR 装置の提供をしていただきました。また、木戸脇研の学生の皆様には装置を使用するにあたり多くのご配慮をしていただきました。本研究をスムーズに進めることができました。誠に感謝しております。

研究室の先輩方からは、多くの御指導をしていただきました。卒業してからも優しくしてくださる先輩方に感謝しております。また、研究室の 6 年間、本当に多種多様な性格をもつ後輩たちに出会いました。数えられないほどの経験をさせていただいたことに感謝しております。本当に、皆様のおかげで多くのことを学ばせていただきました。卒業した方々が社会人として頑張っている姿を見ると嬉しく感じしております。これから卒業する皆様も自分の後悔のしない人生を歩んでください。本当にありがとうございました。

家族には私の夢の実現のために最大限の協力をしていただき、感謝しても感謝しきれません。特に、妊娠・出産、育児にいつも私の体を心配していただき、夫と私に負荷がかかり過ぎないように連携してサポートをしていただきました。本当に最高の家族だと思っております。これからも仲良くしてください。

最後に、野村幹弘教授には、学部時代から現在に至るまで、数えきれないほどのことを学ばせていただきました。そして、多くの御指導・御助言をしていただきました。研究者として活躍できるよう、精一杯がんばります。本当にありがとうございました。

平成 27 年 1 月 10 日