

解 説

# シリカ複合分離膜の細孔径微細制御

野村 幹弘

芝浦工業大学 工学部 応用化学科

(受取日：2022年8月23日，受理日：2022年9月27日)

## Detail Control of Pore Sizes for Silica Hybrid Separation Membranes

Mikihiro Nomura

Sibaura Institute of Technology, Department of Applied Chemistry

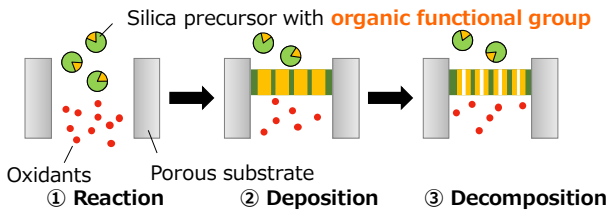
(Received Aug. 23, 2022; Accepted Sep. 27, 2022)

Detail pore size control for silica composite separation membrane was performed. Silica composite membranes were deposited on porous ceramic substrates by chemical vapor deposition. An organic group is introduced into the silica structure by introducing an organic group into the silica precursor used during membrane preparation. A membrane with a pore diameter of 0.37 nm without organic groups was obtained, which selectively permeated hydrogen. The pore diameters increased to 0.40 nm when propyl groups were introduced as an organic group. Furthermore, the hydrogen permeance also increased to 3.7 times. This vapor deposition phenomenon was investigated by investigating the thermal decomposition behavior of organic groups on hydrated silica powder. The decomposition/deposition behavior changes at low, medium, and high temperatures. Decomposition of organic groups by ozone was observed at a low temperature of about 200 °C. On the other hand, at medium temperatures of about 250 °C, the decomposition of the reaction aid, ozone, progressed, and the decomposition of the organic groups is limited. At high temperatures above 400 °C, thermal decomposition of the organic groups is dominant, and the amount of organic groups in the separation layer is decreasing. Keywords: silica membranes, pore size control, decomposition of organic groups

### 1. はじめに

2050年カーボンニュートラル社会の実現に向けて、二酸化炭素回収技術や効率的なグリーン水素製造法の開発が注目されている。そのため、従来用いられている高分子分離膜と比較して剛直な性質をもち、高い選択性と高温でのアプリケーションが期待できる無機分離膜の開発が進められている。<sup>1-3)</sup>ここでは、水素分離や二酸化炭素分離に向けたシリカ複合膜開発について記す。無機分離膜は、分離層を薄膜化するために、多孔質セラミック基材上に製膜されることが多い。分離層にピンホールなどの欠陥がある場合は、選択性が大きく低下するため、薄膜化と均質性の両立が重要である。そこで、我々は対向拡散化学蒸着 (CVD) 法を利用して膜開発を進めている。対向拡散 CVD 法では、多孔質基材の両側より、シリカ源となる前駆体と酸素などの反応助剤をそれぞれ別に供給する。多孔質基材の細孔の両側より拡散する前駆体と反応助剤が細孔中で接触することで蒸着反応が進行する。この反応でシリカ複合分離層が細孔中に蒸着していく。蒸着したシリカ複合分離層により、前駆体、反応助剤の拡散が抑制されて反応が止まり、均質な薄膜が得られる。<sup>4)</sup>この時、前駆体としてシリコンアルコキシドを用いた場合は、シリカ薄膜が得られる。シリカは、

水素の分子サイズより、わずかに大きい約 0.3 nm 程度の細孔をもつ。そのため、分子の大きさの違いによる分子ふるい機構により水素を選択的に透過する分離膜となる。分子ふるい機構で、二酸化炭素など、様々な分子を分離する膜を得るには、Å レベルで細孔径を制御する必要がある。そこで、前駆体として、有機シリコンアルコキシド等、有機物を含むものを用いるアイデアが提案された。<sup>5)</sup> Fig.1 にシリカ複合膜の製膜イメージを示す。有機シリコンアルコキシドの有機置換基は Si-C 結合をもち、アルコキシドの蒸着反応時に安定である。そのため、蒸着時に有機物が残存する。その後、残存した有機物の一部が分解するなどして、シリカ分離層と比較して細孔が大きくなる。この時の重要な蒸着条件は、蒸着温度である。分離層に残存した有機物が、熱分解や反応助剤の作用により一部分解し、微細な細孔制御が可能となる。ここでは、シリカ複合膜の蒸着状況と熱分解状況を調査し、細孔径の制御メカニズムについて考察する。シリカ複合膜の分離層は 1 μm 以下の厚みであり、その中に含有されている有機置換基は微量であり、分析が困難である。このため、シリカ前駆体を加水分解して作製したシリカ複合粉末上の有機置換基の熱・化学的分解挙動について検討を行い、蒸着膜との関係を考察した。



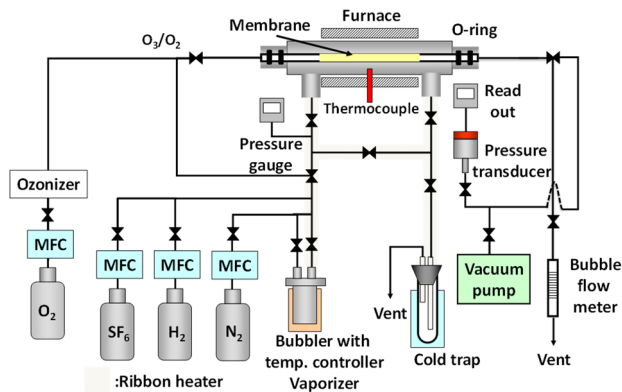
**Fig.1** Schematic diagram for pore size control of the counter diffusion chemical vapor deposition method.

## 2. 対向拡散 CVD 法

シリカ複合膜は、 $\gamma$ -アルミナ多孔質チューブ基材（外径 3.0 mm もしくは 10 mm, 孔径 150 nm）に製膜した。シリカ前駆体として **Table 1** に示すアルコキシド（信越化学製）を用いた。対向拡散 CVD 法による製膜・気体透過試験装置の概要図を **Fig.2** に示す。前駆体は 45~175 °C の金属容器より 200 L min<sup>-1</sup> の窒素パブリングで、チューブ基材の外側に供給した。反応助剤としてオゾンもしくは酸素を 200 mL min<sup>-1</sup> でチューブ基材内部に導入した。蒸着は 150-600 °C, 5-180 分で行った。

**Table 1** List of silicon precursors.

	abbreviation	substituent
Tetramethoxysilane	TMOS	—
Methyltrimethoxysilane	MTMOS	-CH <sub>3</sub>
Ethyltrimethoxysilane	ETMOS	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
n-Propyltrimethoxysilane	PrTMOS	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
Hexyltrimethoxysilane	HTMOS	-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>
Decyltrimethoxysilane	DTMOS	-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>
Phenyltrimethoxysilane	PhTMOS	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
Dimethoxydiphenylsilane	DPhDMOS	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> × 2
3-Aminopropyltriethoxysilane	APrTEOS	-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> NH <sub>2</sub>
3-Amino propyldiethoxymethylsilane	APrM	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> NH <sub>2</sub> , -CH <sub>3</sub>



**Fig.2** Schematic diagram of the CVD apparatus.

気体透過は、3 種類の無機ガスである水素 (H<sub>2</sub>, 0.28 nm), 窒素 (N<sub>2</sub>, 0.36 nm), 六フッ化硫黄 (SF<sub>6</sub>, 0.55 nm) を用いた蒸着温度が 270 °C よりも低い膜の場合は、蒸着させた温度と同温度で気体透過性能を評価した。蒸着温度が 270 °C より高い場合は、270 °C にて透過試験を行った。これらのガス透過試験結果より、フィッティングにより細孔径を推算している。

シリカ前駆体の加水分解粉末は、ゾルゲル法を用いて作製した。前駆体に水酸化ナトリウム水溶液、エタノール、水

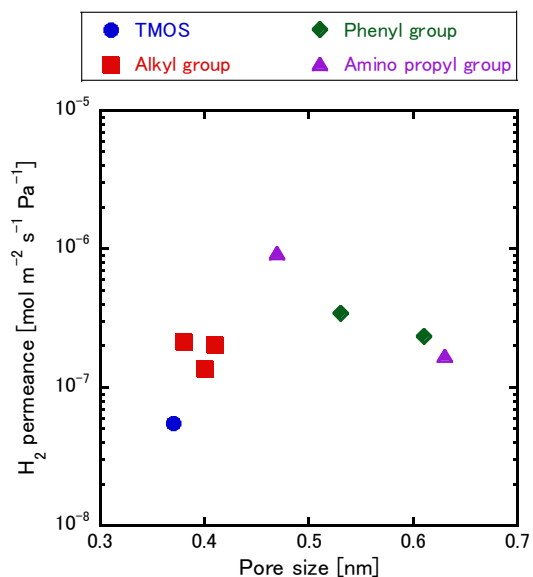
を加え攪拌し、その後 10 °C で乾燥させた。この加水分解粉末の熱分解挙動を熱重量測定装置 (TG : TGA-50, 島津製作所) にて調査した。50 mL min<sup>-1</sup> の窒素雰囲気下にて、600 °C まで 5 °C min<sup>-1</sup> で昇温し、重量減少を調査した。次に、酸化雰囲気での有機置換基の熱分解挙動を評価するため、CVD 条件と同様のオゾン流量・温度・時間でシリカ源加水分解粉末を処理し、オゾン処理前後のシリカ源加水分解粉末中の有機置換基量の変化をフーリエ変換赤外吸収スペクトル (FT-IR) (FTIR-8400S, 島津製作所製) で評価した。FT-IR 測定は KBr 錠剤法を用いて行った。

## 3. シリカ前駆体と蒸着膜性能の関係

### 3.1 前駆体種とガス透過性

まず、シリカ前駆体として有機置換基を含有しない TMOS を用いて製膜を行った。水素/窒素透過率比が 200 を超える膜が 88 % 得られた。これより対向拡散 CVD 法による製膜の再現性は高いと言える。シリカ前駆体に導入した有機置換基は、アルキル基、フェニル基、アミノプロピル基に分類できる。**Fig.3** に、**Table 1** で示したシリカ前駆体を用いて製膜した分離膜の透過特性をまとめる。シリカ膜は水素選択透過膜となるので、縦軸に水素透過率を用いる。横軸は、3 種のガスの透過率より評価した分離膜の細孔径を示す。前駆体に TMOS を用いたもののみ 600 °C 蒸着であり、他の膜はすべて 270 °C 蒸着である。水素分子の分子径は 0.28 nm なので、細孔径が 0.3 nm 程度であれば水素のみを選択的に透過する。ここで、二酸化炭素の分子径が 0.33 nm, プロピレンが 0.36 nm, ベンゼンが 0.60 nm なので、重要なガス分離用の膜の開発には、0.3~0.6 nm のレベルで、微細に細孔径が制御できることが重要である。前駆体がすべてアルコキシドで構成されている TMOS を原料蒸気とした場合に得られた膜の細孔径が 0.37 nm と最も小さかった。置換基がなく純粋なシリカ膜が得られたため細孔が小さかった。水素透過率は 10<sup>-7</sup> mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> Pa<sup>-1</sup> レベルであり、水素選択分離膜として十分に高い値である。

置換基としてアルキル基をもつ ETMOS, PrTMOS, HTMOS を用いて製膜した膜の細孔径は、0.38~0.41 nm と TMOS を原料とした分離膜よりわずかに大きくなっている。



**Fig.3** H<sub>2</sub> permeance through the deposited membranes by changing the silica precursors plotted as a function of pore sizes. Deposition temperature: 270 °C without TMOS (600 °C).

0.01 nm レベルと非常に微細なレベルの細孔径制御が可能であることが示された。水素透過率は、TMOS を原料とした分離膜の 2.5 倍~4 倍と非常に大きくなっている。細孔径の増大は、膜中の拡散抵抗の減少につながり、透過性も向上したことがわかる。置換基のサイズが大きなフェニル基をもつ前駆体である PhTMOS, DPhDMOS を用いた場合は細孔径がそれぞれ 0.53 nm, 0.61 nm と非常に大きくなった。フェニル基を一つもつ PhTMOS と比較して二つもつ DPhDMOS を原料とした場合の方が大きな細孔の膜が得られている。導入する置換基のサイズだけでなく置換基の個数も細孔径に影響を与えることがわかる。水素透過率はアルキル基を導入した前駆体の場合と同レベルである。ある程度細孔径が大きくなると、細孔径増大が透過性に及ぼす影響が小さくなる。アミノプロピル基を導入した APrTEOS と APrMDEOS の場合は、この 2 種で得られた膜の性質は大きく異なっていた。APrTEOS は、PrTMOS のプロピル基の末端の水素がアミノ基 (NH<sub>2</sub>) に置き換わったものである。そのため、上で記した PrTMOS を用いた膜と比較して得られた膜の細孔径は大きい。水素と比較してアミノ基のサイズが大きいためである。一方、APrMDEOS は APrTEOS のアルコキシドがメチル基に置き換わったものである。APrMDEOS を用いたものは細孔径が最も大きい反面、水素透過率はそれほど大きくない。APrMDEOS を原料とした場合は、蒸着反応が抑制されるなど、置換基のサイズの影響以外の原因を考察する必要がある。以上、270 °C 蒸着においては、大まかには前駆体の置換基サイズの増大に伴い得られる膜の細孔径が微細に制御できることがわかった。以下、各種前駆体について蒸着温度の影響を、同じ前駆体より作製した加水分解粉末上の置換基分解挙動と共に考察する。

### 3.2 アルキル基導入前駆体について

Fig.4 に、有機置換基として 3 つの炭素より構成されるプロピル基をもつ PrTMOS を用いて製膜した分離膜の細孔径の蒸着温度依存性を示す。同じ図中に加水分解粉末の FT-IR 測定結果および TG 分解挙動を示す。上から順に分離膜の細孔径、IR 測定におけるアルキル基起因の 2960 cm<sup>-1</sup> のオゾン処理前後の比率、TG 測定における重量変化である。PrTMOS 膜の細孔径は、低温である 180 °C で蒸着させた膜は 0.66 nm、中温である 240~360 °C で蒸着させた膜は 0.49±0.03 nm、高温である 400 °C で蒸着させた膜は 0.58 nm と 3 つに分類できる。TG 結果より、300~400 °C で重量減少が確認できることから、プロピル基はこの温度域で分解し、400 °C 以上では残存していないといえる。FT-IR 結果より、200 °C 以下の吸光度比は、200~300 °C でオゾン処理した加水分解粉末よりも吸光度比が 0.2 と低いことから、熱分解ではなくオゾンの影響でプロピル基が分解したといえる。以上から、200 °C 以下で蒸着させた膜の細孔径が大きい理由は、オゾンによりプロピル基が分解されたためといえる。一方、400 °C 以上では、熱分解の影響でプロピル基が分解し、大きな細孔径の膜が得られた。

Fig.5 に、6 つの炭素より構成されるヘキシル基をもつ HTMOS の結果を示す。プロピル基の結果と同様に、細孔径、FT-IR、TG の結果を上から順にまとめる。PrTMOS 膜と同様に細孔径の大きさは蒸着温度で 3 段階に分類できる。区分 1 は 180 °C で蒸着させた膜、区分 2 は 270 °C から 450 °C で蒸着させた膜、区分 3 は 500 °C で蒸着させた膜である。1 つ目と 3 つ目の細孔径が 0.76±0.01 nm と大きい膜が得られた理由は、前述の PrTMOS 膜と同様であると考えられる。

TG 測定より、ヘキシル基の分解温度域は 350 °C から 480 °C であり、プロピル基よりも耐熱性が高いことが示唆された。また FT-IR より、ヘキシル基のオゾン分解はプロピ

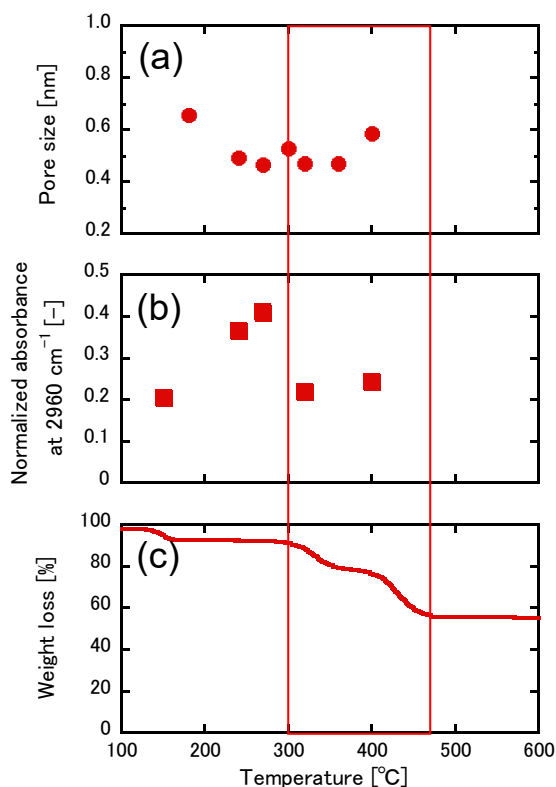


Fig.4 (a) Pore sizes through the PrTMOS derived membranes by changing the deposition temperature. (b) FT-IR absorbance ratio of PrTMOS hydrated powder after O<sub>3</sub> treatment. (c) TG measurement of PrTMOS hydrated powder under N<sub>2</sub>.

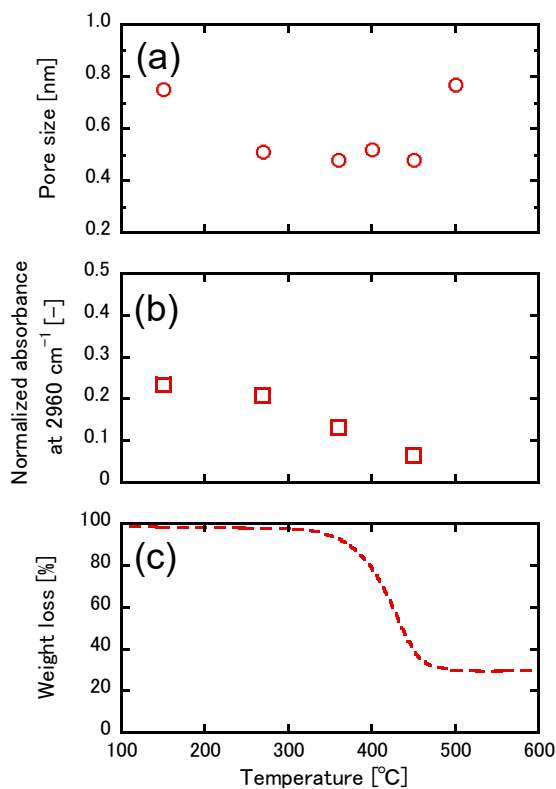


Fig.5 (a) Pore sizes through the HTMOS derived membranes by changing the deposition temperature. (b) FT-IR absorbance ratio of HTMOS hydrated powder after O<sub>3</sub> treatment. (c) TG measurement of HTMOS hydrated powder under N<sub>2</sub>.

ル基より大きいアルキル基の炭素数が大きくなって分解が容易になったためである。

PrTMOS 膜と HTMOS 膜の細孔径を比較すると、区分 1, 2, 3 のいずれも HTMOS 膜の細孔径の方が PrTMOS 膜よりも大きかった。ここで Fig.6 に MTMOS, ETMOS, DTMOS 加水分解粉末の TG 結果を示す。各シリカ源加水分解粉末の分解温度域に焦点を当てると、メチル基, エチル基, デシル基をもつシリカ源で分解温度域は、それぞれ 500-580 °C, 320-500 °C, 450-480 °C であった。このようにアルキル基の長さが変わることで、熱分解温度域が変わることがわかった。

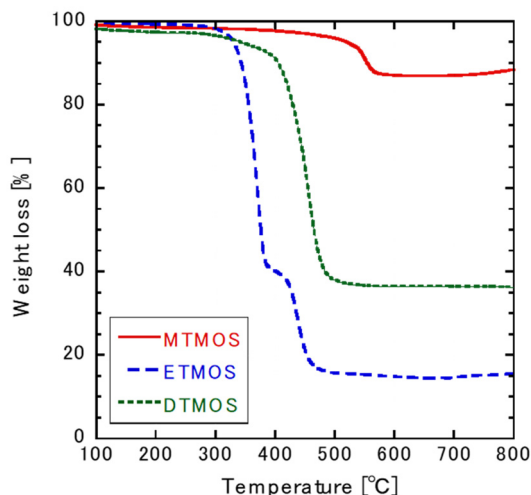


Fig.6 TG measurement of MTMOS, ETMOS and DTMOS hydrated powder under N<sub>2</sub>.

### 3.3 フェニル基導入前駆体について

次にフェニル基をもつシリカ複合膜について、細孔径とフェニル基の熱分解挙動を調査した。Fig.7 に PhTMOS を原料として得られた膜の細孔径とフェニル基の残存量の温度依存性を示す。図は上より、分離膜の細孔径、IR 測定におけるフェニル基起因の 1431 cm<sup>-1</sup> のオゾン処理前後の比率、TG 測定における重量変化である。PhTMOS 膜の細孔径は、蒸着温度 300 °C 以下の膜は約 0.6 nm、蒸着温度が 300 °C より高い膜は約 0.9 nm であった。熱分解時に、フェニル基由来の質量分析ピーク (m/z = 78) を確認した。TG 測定結果より、フェニル基は 2 段階で分解していることが分かった。300 °C 以上で分解量が増加し、その後 450 °C 以降はフェニル基が検出されなかったため、全てのフェニル基が分解したといえる。PhTMOS 膜の細孔径が蒸着温度 300 °C 前後で大きく変化しているのは、フェニル基の分解量の増加に由来する。

Fig.8 に DPhDMOS 膜の細孔径とフェニル基の残存量の温度依存性を示す。シリカ源の構造中にフェニル基を 2 つもつ DPhDMOS 膜の細孔径は、最大細孔径が 1.13 nm、最小細孔径が 0.6 nm であった。前駆体中にフェニル基を 2 つもつが、得られた膜の細孔径分布は小さく、図中に示した値であった。最小細孔径は PhTMOS 膜と同程度であった。TG 結果より、フェニル基の分解量は 300 °C 以上で増加し、PhTMOS, DPhDMOS とともに同じであることが分かった。フェニル基の分解量の少ない 240 °C で蒸着させた DPhDMOS 膜は、細孔径が 0.87 nm であり、240 °C 蒸着させた PhTMOS 膜の細孔径の 1.8 倍大きかった。シリカ源中に含まれるフェニル基の量が DPhDMOS は PhTMOS の 2 倍であるため、大きな細孔径が形成されやすい可能性がある。

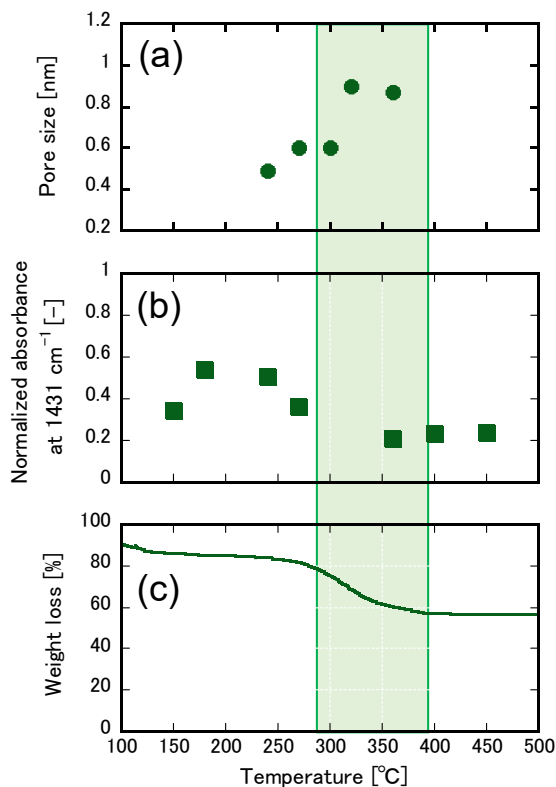


Fig.7 (a) Pore sizes through the PhTMOS derived membranes by changing the deposition temperature, (b) FT-IR absorbance ratio of PhTMOS hydrated powder after O<sub>3</sub> treatment. (c) TG measurement of PhTMOS hydrated powder under N<sub>2</sub>.

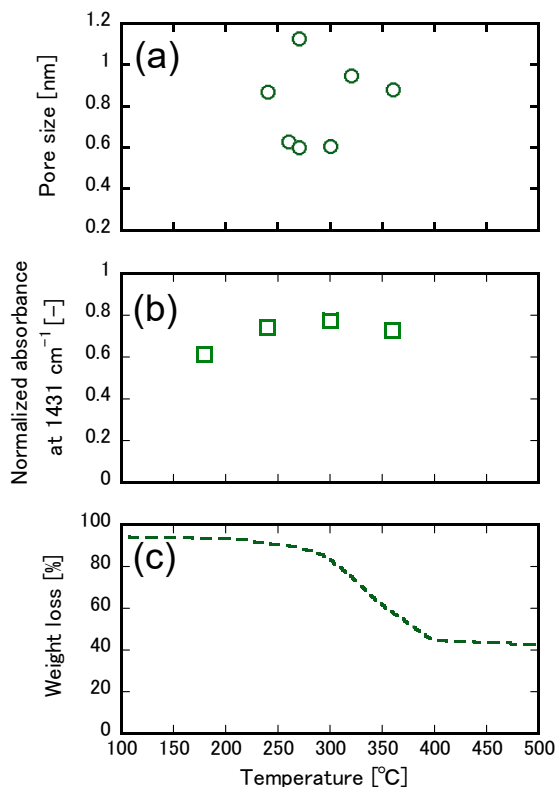


Fig.8 (a) Pore sizes through the DPhDMOS derived membranes by changing the deposition temperature. (b) FT-IR absorbance ratio of DPhDMOS hydrated powder after O<sub>3</sub> treatment. (c) TG measurement of DPhDMOS hydrated powder under N<sub>2</sub>.

#### 4. おわりに

対向拡散 CVD 法により、多孔質セラミック基材上にシリカ複合膜を作製した。シリカ前駆体としてシリコンアルコキシドを用い、アルコキシド基をアルキル基など有機置換基に置き換えることで、蒸着膜の細孔径を微細に制御できることを明らかにした。有機置換基を導入しない場合の細孔径は 0.37 nm と水素を選択的に透過する膜が得られた。置換基としてプロピル基を導入した場合の細孔径は、0.40 nm と 0.03 nm 細孔径が大きくなった。非常に微細なレベルの細孔径制御が可能である。さらに、水素透過率も 3.7 倍と大きくなった。細孔径制御により、膜中の拡散抵抗を減少させ、透過性も向上できる。置換基のサイズが大きなフェニル基をもつ前駆体である PhTMOS を用いた場合の細孔径は 0.53 nm であった。細孔径は導入する置換基サイズと対応した。このような蒸着現象を、シリカ加水粉末上の有機置換基の熱分解挙動を調査することで考察した。有機置換基の分解温度は、有機置換基の種類で変化するが、分解・蒸着挙動は低温、中温、高温で変化することがわかった。200 °C 程度の低温ではオゾンによる有機置換基の分解が観察された。一方、250 °C 程度の中温では、反応助剤であるオゾンの分解も進み、有機置換基の分解は限定的であった。400 °C 以上の高温では、有機置換基の熱分解が支配的であり、分離膜中の有機物は少なくなっていると推測される。そのため、低温、高温蒸着では、得られる膜の細孔径が小さくなり、中温蒸着において大きな細孔径が得られる傾向を見出した。この様なシリカ複合膜の細孔径制御技術をベースに、二酸化炭素分離、炭化水素分離など大きな分離マーケットに適用できる分離膜の開発を進めていきたい。

#### 文 献

- 1) M. Kanezashi, *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.* **51**, 944-953 (2012).
- 2) M. Tsapatsis and G. R. Gavalas, *J. Membr. Sci.* **87**, 281-296 (1994).
- 3) J. Hayashi, *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.* **35**, 4176-4181 (1996).
- 4) M. Nomura, *et al.*, *J. Membr. Sci.* **251**, 151-158 (2005).
- 5) M. Nomura, *et al.*, *J. Chem. Eng. Jpn.* **40**, 1235-1241 (2007).



野村 幹弘  
Mikihiro Nomura  
E-mail: Lscathy@shibaura-it.ac.jp