

A201

分子ふるいシリカ複合膜の耐久性検討

(芝浦工大) ○(正) 野村 幹弘*・門間 慶太・木村 紗有佳・松山 絵美

1. 緒言

高温での炭化水素分離を目的として、オゾン系対向拡散CVD法を利用したシリカ複合膜の細孔径制御の検討¹⁾を行っている。シリカ源のアルコキシドの一部を有機物に置換したシリカ源を用いることにより、 H_2/N_2 透過率比が減少し、 N_2/SF_6 透過率比が上昇した²⁾。これより、シリカ源などの蒸着条件の最適化により、細孔の制御ができることを明らかにした。しかし、得られた膜は、常温で空气中に放置することにより、透過率が減少した。細孔中に水分子が吸着することで、透過が阻害される可能性が高い。そこで本研究の目的は、メタノールなどによる後処理処理により、シリカ膜の向上とした。

2. 実験方法

シリカ複合膜の製膜方法を示す。基材には、多孔質 γ -アルミナキャピラリー (NOK製：細孔径 4 nm) を用いた。シリカ源にはPropyltrimethoxysilane (PrTMSO: 信越化学製) を用いた。45°Cの窒素バブリングにより、シリカ源蒸気を基材の外側に 0.2 L min^{-1} で供給し、基材の内側に O_3 (76 g m^{-3}) を 0.2 L min^{-1} で供給した。蒸着は 320°C もしくは 150°C にて、90 min 行った。メタノールによる後処理は、200°C にて 6h、気相バッチ法にて行った。昇温速度は 1°C/min にて行った。膜の評価は、 H_2 、 N_2 、 SF_6 の単成分透過率で行った。

3. 結果と考察

Fig.1にメタノール処理前後の膜の、150°Cにおけるガス透過試験を示す。まず、処理前の膜の H_2/N_2 透過率比は13.5、 N_2/SF_6 透過率比は39.8と N_2 選択透過膜となっていた。 N_2 の分子径より、5Å程度の細孔が得られたと推測される。メタノール処理後は、透過選択性はほとんど変化しなかったが、 H_2 透過率は、 $2.57 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ から $4.30 \times 10^{-9} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ と1オーダー以上減少した。シリカ細孔表面のシラノール基とメタノールが反応 ($\equiv\text{Si-OH} + \text{MeOH} \rightarrow \equiv\text{Si-O-Me} + \text{H}_2\text{O}$) することにより、透過抵抗が大きくなっていると思われる。 N_2/SF_6 透過率比が61と若干上昇したことより、メタノール処理により細孔径が小さくなっている可能性もある。

Fig.2にメタノール処理前後の、膜の耐湿性試験結果を示す。蒸着後の膜を40 h空气中に放置したところ、 H_2 、 N_2 、 SF_6 ガス透過率が透過装置の測定限界 ($4.0 \times 10^{-12} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$) まで減少した。細孔中に水分子が吸着し、透過を阻害していると推測される。一方、メタノール処理後の膜の H_2 、 N_2 、 SF_6 ガス透過率、 H_2/N_2 透過率比、 N_2/SF_6 透過率比は、時間にかかわらず一定であり、透過性能を維持するこ

とができた。シリカ複合膜のシラノール基がメトキシ基に置換され、水の吸着を阻害することで、透過性を保つことができたと考えられる。

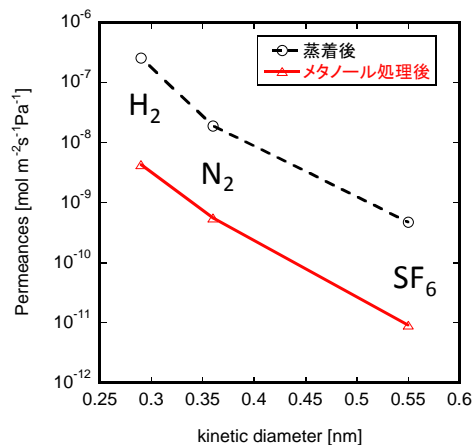


Fig.1 メタノール処理前後のガスの透過性能 (透過温度:150°C)

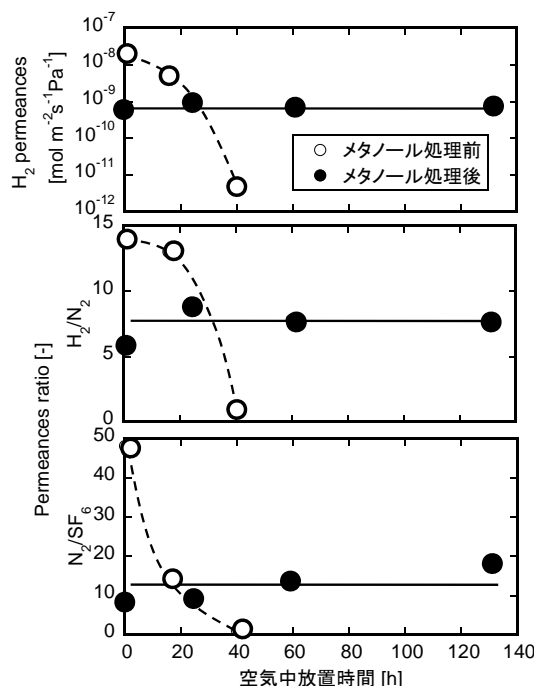


Fig.2 耐湿性試験 (透過温度: 常温)

4. 参考文献

1. M. Nomura et al., *J. Membr. Sci.*, **251** (2005) 151-158
2. M. Nomura et al., *J. Chem. Eng. Jpn.*, **40** (2007) 1235-1241