

C118

有機無機ハイブリッド多孔性シリカ膜の開発と超臨界コーティング法の検討

(広大院工) ○(学)下村 佳大・(正)金指 正言・(正)吉岡 朋久・(正)都留 稔了*

1. 緒言

水素分離のためのアモルファスシリカ膜はシリカネットワークと粒界細孔の二元的構造を有しており、水素透過率向上の為にはシリカネットワークの制御が重要であると考えられる。従来のシリカ膜ではTEOSなどのSi原子が1個のアルコキシドが用いられることが多く、シリカネットワークが緻密になりやすいと考えられる。本研究では、分子内に2個のSi原子を有し、その間に-C₂H₄-が組み込まれた1,2-bis(triethoxysilyl)ethane (以下 BTESE) を用いることでシリカネットワークを拡大させ、透過性と選択性の向上を期待する¹⁾。更に、微細構造体の乾燥方法として広く用いられている超臨界乾燥法をゾル-ゲル法の乾燥工程に応用し、乾燥によるゲル骨格の破壊を防いだ膜の作製を提案する。以上より、本研究では BTESE を用いた有機無機ハイブリッドシリカ膜の作製と新規製膜方法である超臨界コーティング法の開発を目的とした。

2. 実験

2.1 BTESE ゾル調製・製膜・気体透過特性評価

BTESE 濃度, pH を調整し、エタノール溶媒中で加水分解・縮重合させ、BTESE ポリマーゾルを調製した。H₂O/ BTESE は 6~60 とした¹⁾。

製膜は α -Al₂O₃ 多孔質管表面に α -Al₂O₃ 微粒子を担持、焼成を繰り返して平滑化し、SiO₂-ZrO₂ コロイドゾルをコーティングすることで 1~2 nm の細孔径を有する中間層を作製し、これを膜基材とした。これに BTESE ポリマーゾルをコーティングし、焼成することで分離層を作製した。

気体透過特性は He, H₂, N₂, SF₆ 等の分子径の異なる純ガスの透過率を測定した。

2.2 超臨界コーティング

超臨界コーティング装置に膜基材をセットした後、液 CO₂ を供給し透過させた。コーティング用ゾルを注入し液 CO₂ に同伴させて基材表面に堆積させ、更にゾル中の EtOH を液 CO₂ で置換した。臨界点以上まで加圧、昇温することで超臨界状態とした後、減圧、冷却を行った。これによりモジュール内の CO₂ は超臨界経路で液体から連続的に気体に変化し超臨界乾燥が行われた。

コーティング終了後、膜をモジュールに入れたまま 200~300°C, N₂ 雰囲気下で 1 時間焼成を行った⁴⁾。

3. 結果と考察

Fig.1-(a) に BTESE ポリマーゾルで作製した膜について純ガス透過率の分子径依存性(200°C)を示す。コーティング回数の増加に伴って特に SF₆ の透過率が大きく減少した。6 回目のコーティングを終えたところで、H₂ 透過率 1.14×10^{-4} m³/(m²·s·kPa)、透過率比 $\alpha(\text{H}_2/\text{SF}_6)=54000$ を示した。これはシリカネットワークの拡大により TEOS で作製された膜^{2,3)} (平均細孔径~3Å)よりも平均細孔径が大きく(平均細孔径~4Å)かつ分布がシャープな膜が作製できた為と考えられる。以上より、高透過・高選択性を有する有機無機ハイブリッドシリカ膜を作製することができた。

Fig.1-(b) に超臨界コーティング法で作製した膜の製膜前後での純ガス透過率の分子径依存性(200°C)を示す。膜基材の状態では Knudsen 的な分子径依存性を示していたが、コーティング後は特に SF₆ の透過率が大きく減少し、Knudsen での透過率比 $\alpha(\text{He}/\text{SF}_6)=6$ を上回る $\alpha=74$ を示した。以上より、超臨界コーティングで選択性を有するシリカ膜の作製が可能であった。

4. 参考文献

- 1) M. Kanezashi, K. Yada, T. Yoshioka, T. Tsuru, *J. Am. Chem. Soc.*, **131** (2) (2009) 414
- 2) R. M. de Vos, H. Verweij, *Science*, **279** (1998) 1710
- 3) T. Tsuru, H. Shintani, T. Yoshioka, M. Asaeda, *Appl. Catal., A* **302** (2006) 78
- 4) 下村, 金指, 吉岡, 都留, 日本膜学会第 31 年会 P-6 (2009)

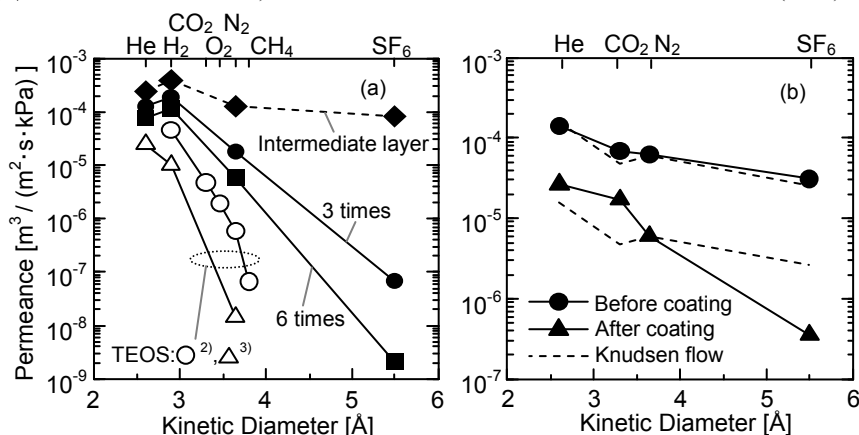


Fig.1 Kinetic diameter dependence of gas permeances for silica membrane (BTESE, TEOS)

(a: by cold or dip coating), (b: by supercritical coating)

*e-mail: tsuru@hiroshima-u.ac.jp