

大気圧プラズマを用いた多孔性シリカ分離膜の製膜と気体透過特性

Atmospheric-Pressure Plasma-Deposition of Microporous Silica Membranes and Their Gas Permeation Properties

広大院工 ○長澤 寛規, 山本 裕太, 金指 正言, 都留 稔了

Hiroshima Univ., °Hiroki Nagasawa, Yuta Yamamoto, Masakoto Kanezashi, Toshinori Tsuru

E-mail: nagasawa@hiroshima-u.ac.jp

【緒言】 多孔性シリカ膜は、水素等の微小分子のみが透過可能な、シリカポリマー鎖の間隙に由来する 0.3 nm 程度の微細孔を有する分離膜である。また、シリカ膜は耐熱性や化学的安定性に優れ、従来の高分子膜の使用が困難な過酷な環境での分離操作にも適用可能である。シリカ膜は、一般的に、ゾル-ゲル法や熱 CVD 法等の高温プロセスで製膜されてきたが、近年、有機官能基の導入やナノ材料とのハイブリッドによる機能性付与を志向した製膜プロセスの低温化が求められている。我々は、これまでに減圧プラズマ CVD 法で多孔性シリカ膜を製膜し、従来法と比較して遜色ない分離性能が得られることを報告している¹⁾。しかしながら、減圧型の製膜プロセスは大面積化や連続化における制約が大きい。そこで本研究では、減圧プラズマに代わるプラズマ源として大気圧プラズマを用いた多孔性シリカ膜の製膜プロセスの開発に取り組むとともに²⁾、得られた膜の気体透過特性の評価を行った。

【実験】 放電部 (PF-DFMJ, プラズマファクトリー) に放電ガス (Ar, O₂/Ar, N₂/Ar) を導入して大気圧プラズマを発生させ、放電部の下流に前駆体である hexamethyldisiloxane (HMDSO) を供給することにより、平均細孔径 1 nm の SiO₂-ZrO₂ 中間層を持つ α-Al₂O₃ 多孔質基材上にシリカ層を蒸着した。放電ガス流量は 5.0 L/min, HMDSO は Ar をキャリアガス (200 mL/min) として 60°C でバブリングすることにより蒸気として供給した。得られた膜の透過特性は、分子サイズの異なる気体の透過率を測定することで評価した。

【結果と考察】 Fig. 1 に異なる放電ガスを用いて製膜したシリカ膜の、50°C における純ガス透過率の分子系依存性を示す。Ar あるいは O₂/Ar を放電ガスとして製膜した膜の選択性は、分子量のみで拡散性が決まる Knudsen 拡散が支配的な場合に予想される値と同程度で、分子ふるい性は見られなかった。一方、N₂/Ar を用いて製膜した膜は、Knudsen 比を大きく上回る選択性を示した。特に、Ar に微量の N₂ (0.25%) を添加して製膜した膜では、H₂/N₂ = 100, CO₂/N₂ = 33 の高い選択性が得られた。以上より、大気圧プラズマ CVD 法により、気体分離性能を有する多孔性シリカ膜の製膜が可能であることが明らかとなった。

¹⁾ Nagasawa et al., *J. Membr. Sci.*, 2013. ²⁾ Nagasawa et al., *J. Membr. Sci.*, 2017.

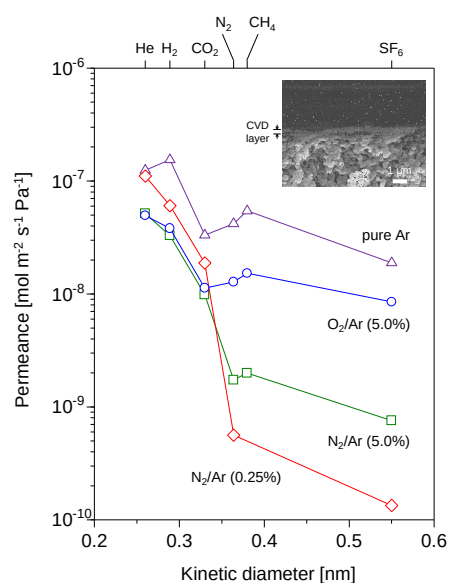


Fig. 1 Single gas permeances at 50°C for AP-PECVD-derived silica membranes.