

気体分離用無機膜

大阪工業技術研究所

蔵岡孝治・矢澤哲夫

Inorganic membranes for gas separation

Koji Kuraoka and Tetsuo Yazawa

Osaka National Research Institute, AIST

Abstract

Recently, many active researches on inorganic membranes have been carried out. Because inorganic membranes have some attractive properties such as thermal stability and chemical stability. From these properties, inorganic membranes apply to gas separation at high temperature and membrane reactors. In this review paper, we describe the ability of gas separation of inorganic membranes making by sol-gel method and CVD(Chemical Vapor Deposition) method.

1. はじめに

膜分離は、分離の際に相変化を伴わないため省エネルギーである点、装置のコンパクト化が可能である点、分離操作が連続的に行える点から、エネルギー・環境問題に寄与する分離技術として注目されており、気体、液体等種々の物質の分離に対して分離膜が開発されている。現在、気体分離においても様々な種類の膜が検討されているが、成膜性、選択透過性などの点で優れていることから、その研究・開発は、有機高分子膜を中心に進められてきている。しかし、近年、熱的、化学的、機械的に安定で過酷な条件下で使用可能であるという無機分離膜の特性が注目され、無機膜に対しても種々の表面改質、細孔径制御により選択透過性を与える可能性が示されたことにより、無機膜の研究が急速に発展してきている。無機膜の場合は、有機高分子

膜とは異なり1 nm前後の超微細な細孔でも安定に存在することから、分子認識性を持った分離(分子ふるい)において、有機高分子膜にない特性を発揮することが期待される。ここでの分子ふるいとは、分子レベルで混合している系からのある特定物質の分離のことであり、近年、多種多様な分野でこのような分離への要求が高まってきている。

本稿では、最近の気体分離用無機膜についてその主な成膜法であるゾルーゲル法とCVD法を中心に述べる。本稿を読まれて、無機膜について興味をもたれた方は、さらに詳しい総説^{1)・2)}があるのでそちらを参考にさせていただきたい。

2. ゾルーゲル法

溶液中における金属アルコキシドの加水分解および縮重合反応を利用し、低温でガラスおよびセラミックスを合成する方法である。ゾルゲ

ル法の詳細については、紙面の都合上割愛させて頂くが、優れた成書^{3), 4)}があるのでそちらを参照されたい。

溶液を用いて成膜するため多孔質基板の上に薄膜としてコートし、複層膜とする。作製法の例をFig. 1に示す。所定の組成に調整したゾル液に多孔質基板膜（セラミックス、ガラスなど）を浸漬し、一定速度で引き上げた後、乾燥、焼成して無機膜とする。一回のコーティングで所定の膜厚を得られない場合には、コーティングを繰り返して必要な膜厚を得る。

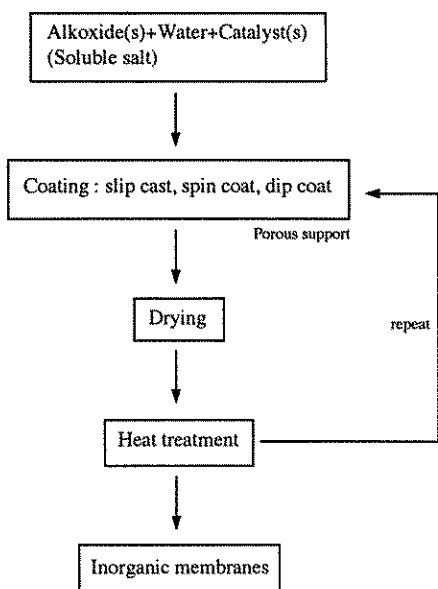


Fig.1 Sol-gel process for preparation of inorganic membranes.

このような方法によってアルミナ⁵⁾などのセラミックス膜やシリカ⁶⁾などのガラス膜等、種々の無機膜が作製されているが、ここでは、一例として比較的低温(100℃～200℃程度)で乾燥させることにより得られるキセロゲル膜について述べる。

2-1 キセロゲル膜⁷⁾

キセロゲルは、固体と気体（ほとんどの場合は、空気）で構成されたゲルであり、乾燥条件

によっては若干の水分、あるいは溶媒として用いたアルコールなどが残留している場合もある。例えば、ケイ素のアルコキシドであるテトラエトキシシラン（TEOS）から作製したシリカのキセロゲルでは、Fig. 2のFT-IRのスペクトルが示すように若干の水分の存在（作製したキセロゲルは、微細孔を有するため、表面に吸着した水であるのか実際に構造中に存在する水であるのか区別が難しい）は認められるが、シリカガラスのスペクトルと比較してもシロキサン結合のネットワークを有した構造でできており、無機物として考えても差し支えない。

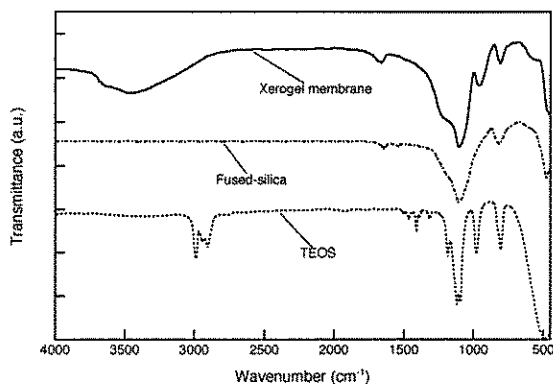


Fig.2 FT-IR spectra of TEOS, fused-silica and xerogel membrane⁷⁾.

このようなキセロゲル膜は以下の手順で得られる。TEOS：水：エタノール：塩酸を1：2：20：0.01（モル比）に調整したゾルを細孔径4nmの多孔質ガラス膜に3mm/sの速度でディップコートし、室温で1時間程度乾燥させた後、0.5℃/minの昇温速度で150℃で2時間乾燥する。上記の操作を数回繰り返すことにより膜を得る。このようにして得られた膜は、Fig. 3に示すように室温下ではあるが、窒素に対する二酸化炭素の透過速度比 P_{CO_2}/P_{N_2} が50程度にもおよぶ非常に高い選択性をもっている。なお二酸化炭素の透過速度は $10^{-5} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}$ 程度である。Fig. 4に窒素吸着法（MP

法)により求めたキセロゲル膜の細孔径分布を示す。細孔径 1 nm以下の微細な細孔が存在しているのがわかるが、こうした細孔径分布が分離能を著しく高めている一つの要因であると思われる。また、この膜は湿度を変化させることによりその気体選択性が変化するという興味深い性質を示すことも明らかになった⁸⁾ (Fig. 5 参照)。このような気体選択性の湿度応答性は、その透過機構が、キセロゲルへの空気中の水分の吸着の影響を受けていることを示唆している。

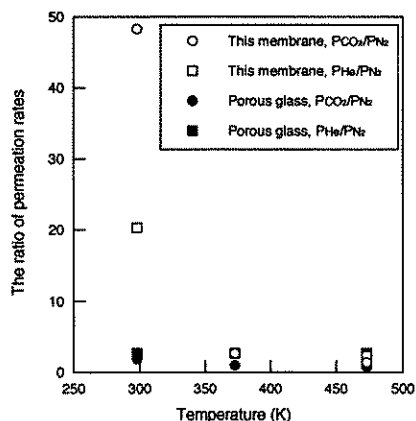


Fig. 3 The ratio of permeation rates, CO₂/N₂ and He/N₂ vs. temperature for xerogel membrane and porous glass.

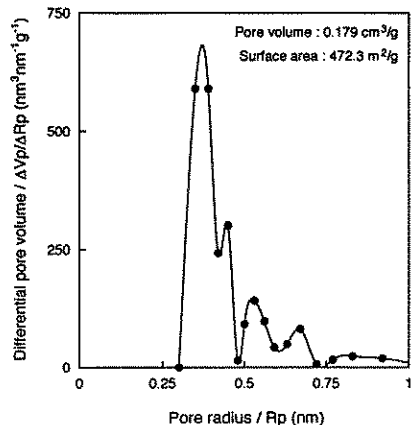


Fig. 4 Pore size distribution of xerogel membrane⁷⁾.

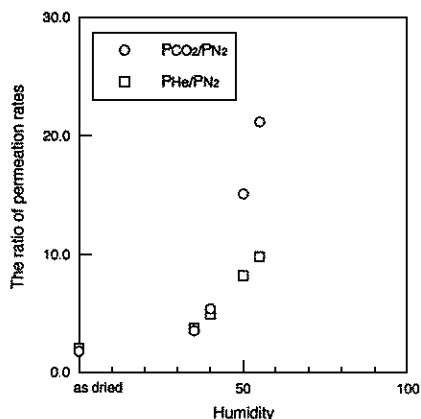


Fig. 5 The ratio of permeation rates, CO₂/N₂ and He/N₂ vs. humidity for xerogel membrane⁸⁾.

3. CVD法

CVD法は、気体反応原料を系内に導入し、熱、プラズマ等で励起・反応させ、所定の物質を析出させる方法である。無機膜の作製においては、TEOSの熱分解^{9), 10)}、TEOS-O₃系¹¹⁾、SiH₄-O₂系¹²⁾、SiCl₄-H₂O系¹³⁾等でシリカ膜の作製が行なわれてきている。Gavalasらは、Fig. 6に示すような実験装置(対向拡散法)を用いて多孔質ガラス上で、SiH₄とO₂を反応させ、細孔表面にSiO₂を形成し、450℃において窒素に対する水素の透過速度比PH₂/PN₂が2000から3000、水素の透過速度が10⁻⁶~10⁻⁵cm³(STP)・cm⁻²・s⁻¹・cmHg⁻¹程度の高性能水素透過膜

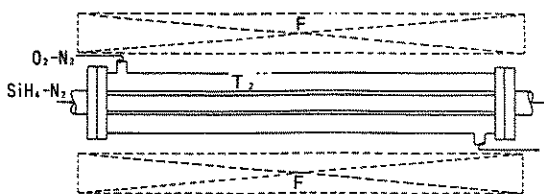


Fig. 6 Apparatus for film deposition by the opposing-reactants technique: T=porous Vycor tube, F=furnace¹²⁾.

を作製している¹²⁾。この膜はFig. 7に示すように温度が高いほど、水素の透過速度が高くなるという活性拡散の透過機構を示し、それに伴い水素の分離能も高くなるという特徴を持っている。

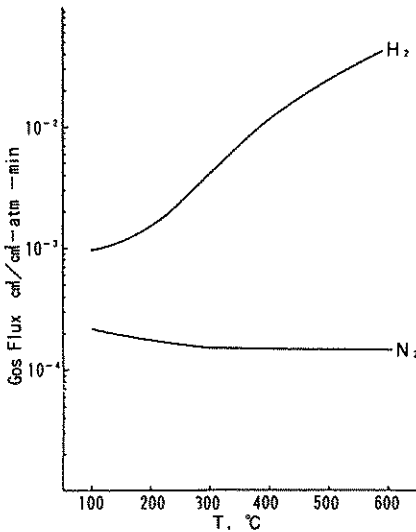


Fig. 7 H₂ and N₂ fluxes through a porous Vycor tube carrying a SiO₂ film deposited by the opposing-reactants technique¹²⁾.

このような高性能水素透過膜の発表以来、多くの類似の研究が行なわれ、いずれも高い分離能を持った膜が得られている。また、TEOSの熱分解によるCVD法でPHe/P₂O₅が6程度の膜が作製されている⁹⁾。さらに、多孔質アルミナ管の細孔(150nm)を通してTEOSを吸引し細孔内で熱分解(600°C以上)して成膜する方法でもPH₂/PN₂が1000以上と非常に高い水素分離能をもった膜が作製されている¹⁰⁾。この膜のH₂-N₂系における透過特性は、TEOSを吸引しない場合には、PH₂/PN₂が3.7程度と分子流(Knudsen流)とよばれる、細孔径が分子の平均自由行程と同程度、またはそれより小さくなった際に現れる透過機構により、予測される値(PH₂/PN₂=3.7)を示しているが、TEOSを吸

引し細孔内で熱分解を行った場合には、N₂の透過は測定できず、H₂のみが透過し、その透過機構は、Gavalasらの膜と同様に活性拡散の傾向を示している。この膜における水素の透過速度は、10⁻⁵cm³(STP)・cm⁻²・s⁻¹・cmHg⁻¹程度である。

4. おわりに

以上概観してきたように無機膜による気体分離の研究は、ここ数年で急速に発展してきている。水素、ヘリウム分離膜については、非常に高性能な無機膜が開発され、ほぼ完成されたように思われる。現在、二酸化炭素、硫化水素、酸素、NO_x、SO_x等の分離膜の研究が精力的になされているところである。二酸化炭素については、高温での分離について無機膜を中心にした研究が、現在、熱心に行われている。今後、石油精製プロセス分野への適応や触媒と組み合わせたメンブレンリアクターへの応用など、無機膜の研究開発が活発に行なわれていくことが予測される。いずれにせよ、今後の高性能無機膜の研究のさらなる発展が期待される。

参考文献

- 1) 矢澤哲夫、膜、20、183-193(1995)。
- 2) 田中博史、矢澤哲夫、蔵岡孝治、大阪工業技術研究所季報、45、137-154(1994)。
- 3) 作花済夫、ゾルーゲル法の科学、アグネ承風社、1988。
- 4) C.J. Brinker and G.W.Scherer, Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing, Academic Press, Inc.,1990。
- 5) R. J. R. Uhlhorn, M. H. B. J. Huisin' tveld, K. Keizer and A. J. Burggraaf, J. Mater. Sci., 27, 527- 537(1992)。
- 6) C.J. Brinker, T.L.Ward, R.Sehgal, N.K.Raman, S. L.Hietala, D.M.Smith, D.Hua and T.J. Headley, J. Membrane Sci., 77, 165-179(1993)。
- 7) K.Kuraoka, H.Tanaka and T.Yazawa, J.Mater. Sci. Lett., 15, 1-3(1996)。

(P.56 下段へつづく)

(P. 48 のつづき)

- 8) K. Kuraoka and T. Yazawa, Proc. of the 1996 International Congress on Membranes and Membrane Processes, 474-475(1996).
- 9) T. Okubo and H. Inoue, J. Membrane Sci., 42, 109-117(1989).
- 10) S. Morooka, S. Yan, K. Kusakabe and Y. Akiyama, J. Membrane Sci., 101, 89-98(1995).
- 11) S. Nakao, Y. Satoh and S. Kimura, Proc. of the third International Conference on Inorganic Membranes, 37(1994).
- 12) G. R. Gavalas, C. E. Megiris and S. W. Nam, Chem. Eng. Sci., 44, 1829-1835(1989).
- 13) M. Tsapatsis, S. Kim, S. W. Nam and G. Gavalas, Ind. Eng. Chem. Res., 30, 2152-2159(1991).