

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 6 日現在

機関番号：15401

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H05553

研究課題名(和文)有機無機ハイブリッドシリカ膜の大気圧プラズマ重合製膜

研究課題名(英文) Fabrication of organic/inorganic hybrid silica membranes via atmospheric-pressure plasma-polymerization

研究代表者

長澤 寛規 (Nagasawa, Hiroki)

広島大学・工学研究科・助教

研究者番号：30633937

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 18,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、大気圧プラズマを用いた有機無機ハイブリッドシリカ膜の常温常圧製膜法の開発を目指すものである。本研究では、大気圧プラズマを用いた製膜装置を開発するとともに、原料モノマーの化学構造や放電ガス、プラズマ出力等の製膜条件が膜透過特性に及ぼす影響を詳細に検討し、分子ふるい性を示す有機無機ハイブリッドシリカ膜を、常温常圧、ワンステップかつ極めて短時間で製膜可能な技術を確立した。本研究は、これまで困難であったシリカ系分離膜の低温製膜の可能性を示すもので、実用性の高い製膜技術の構築へつながる成果である。

研究成果の概要(英文)：Atmospheric-pressure plasma-based processing for the fabrication of organic-inorganic hybrid silica membranes under normal temperature and pressure was developed in the present study. In this study, a plasma reactor was newly designed for the membrane fabrication. The effects of the chemical structure of precursors, the composition of plasma working gas, and the plasma power on the gas permeation properties of the membranes were investigated. Consequently, hybrid silica membranes with molecular sieving property was successfully fabricated under normal temperature and pressure, by a one step with a short processing time. The results of the present study provide a practical membrane fabrication technique, which can significantly lower the processing temperature of silica membrane fabrication.

研究分野：膜工学

キーワード：大気圧プラズマ 化学気相蒸着法 シリカ膜 分子ふるい膜

### 1. 研究開始当初の背景

有機無機ハイブリッドシリカ膜は、数オングストロームの微細孔を有し、分子ふるい効果により高分子膜を凌ぐ高い分離性能を示すことが知られている。また、耐熱性や耐薬品性に優れており、高分子膜の使用が困難な高温でのガス分離や有機溶媒の浸透気化分離への応用が期待されている。有機無機ハイブリッドシリカ膜は、一般的にゾルゲル法や熱 CVD 法で製膜されるが、これらの手法では製膜時に焼結や熱分解を伴うため、原料種が制約されることや高温設備が必要となることが問題であった。

一方、研究代表者らは、有機無機ハイブリッドシリカ膜の低温製膜を目指して、プラズマ CVD 法を利用した製膜法の開発を行ってきた (Nagasawa *et al.*, *J. Membr. Sci.*, 2013; Nagasawa *et al.*, *Sep. Purif. Technol.*, 2014)。しかしながら、従来のプラズマ CVD 法では、安定なプラズマを得るために高真空が求められ、製膜がバッチ処理になること、真空容器のサイズにより膜面積が制限されることが課題であった。こうした課題を解決するアプローチとして、本研究では、近年様々な分野で用いられている大気圧グロープラズマに注目し、これを用いた有機無機ハイブリッドシリカ膜製膜法の開発を行った。

### 2. 研究の目的

本研究は、大気圧プラズマを用いた有機無機ハイブリッドシリカ膜の新規な製膜法を提案し、製膜技術として確立するとともに、作製した膜をガス分離及び浸透気化分離に応用することを目的とするものである。具体的には、大気圧プラズマを反応場とするモノマーの重合反応を利用することで、多孔質支持体上に 100 nm 以下の極めて薄い分離活性層を有し、高選択性と高透過性を兼ね備えた有機無機ハイブリッドシリカ膜を常温常圧で製膜する手法を提案する。モノマーの構造や大気圧プラズマの放電状態等の製膜条件が、膜透過特性に及ぼす影響を解明し、細孔径や表面特性の制御を可能とする。最終的には、製膜条件の最適化、連続化による大面積製膜について検討を行い、大気圧プラズマ重合による有機無機ハイブリッドシリカ膜の製膜技術を確立する。

### 3. 研究の方法

本研究では、アルミナ多孔質支持体上にナノ細孔を有する中間層を作製し、その上に大気圧プラズマ反応により有機無機ハイブリッドシリカ層を作製する。まず、上記の大気圧プラズマを用いた製膜を行うための種々の装置を考案、作製した。作製した装置を用いて、モノマーであるシリカ含有前駆体やプラズマ放電ガス、プラズマ出力等の製膜条件が膜構造及び気体透過特性に及ぼす影響を検討した。気体透過率の分子径依存性及び温度依存性から、大気圧プラズマを用いて製膜

した有機無機ハイブリッドシリカ膜の気体透過メカニズムを明らかにした。また、可動式プラズマヘッドを有する製膜装置を新たに構築し、大面積化に向けた検討も行った。

### 4. 研究成果

平成 27 年度は、シリカ前駆体としてヘキサメチルジシロキサン (HMDSO) を用い、大気圧プラズマ中での気相重合反応における放電ガスの影響について検討を行った。放電ガスとしてアルゴンあるいは酸素/アルゴン、窒素/アルゴン混合ガスを用いて大気圧プラズマを発生させ、その中でシリカ源である HMDSO を重合させハイブリッドシリカ膜を得た。放電ガス種中に酸素あるいは窒素を混合することにより反応雰囲気を変化させると、酸素を混合した時には無機的なシリカ構造、窒素を混合した時には有機無機ハイブリッド構造の膜が得られることを明らかにした。得られたハイブリッドシリカ膜の気体透過特性を評価した結果、放電ガスに窒素/アルゴン混合ガスを用いた場合に気体選択性を有する膜が得られることが分かった。He/N<sub>2</sub> および He/SF<sub>6</sub> 透過率比はそれぞれ最大で 100 及び 800 を示し、大気圧プラズマを用いて分子ふるい性を有するハイブリッドシリカ膜を製膜可能であることを世界で初めて明らかにした (図 1)。

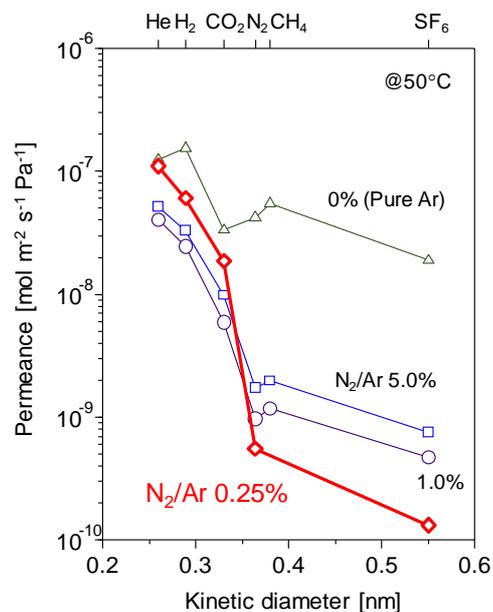


図 1 異なる放電ガスを用いて作製した有機無機ハイブリッドシリカ膜の気体透過率の分子径依存性。

また、高温での安定性を評価した結果、大気圧プラズマを用いて作製したハイブリッドシリカ膜は室温で製膜を行ったにも関わらず、200 度まで昇温しても分離性能を維持すること、昇温前後の室温におけるガス透過性能に変化がなく、極めて安定であることを明らかにした。

平成 28 年度は、分離性能の向上および分離対象に応じた分離性能のチューニングを目指し、製膜条件の最適化による膜構造制御について検討を行った。具体的には、図 2 に示すように、基本骨格となるシリカネットワークを形成するケイ素含有化合物と、プラズマ重合性の高い不飽和炭化水素化合物を、原料として同時供給することにより、ネットワーク構造内に炭素成分を取り込んだ有機無機ハイブリッド構造を有する膜の製膜を行った。HMDSO とシクロオクタジエン (COD) を同時供給して製膜することで、HMDSO 単成分で製膜したシリカ膜と比較して高い炭素含有率を持ち、比較的細孔径の大きな分離層が得られることを明らかにした (図 3)。また、分子内に酸素を持たないトリエチルシラン (TES) を用いた場合にも同様の傾向が見られた。また、可動式のプラズマ製膜装置を構築し、プラズマ走査速度や管状基材回転速度等の操作条件が製膜性に及ぼす影響などの大面積製膜に向けた基礎的検討を行った。

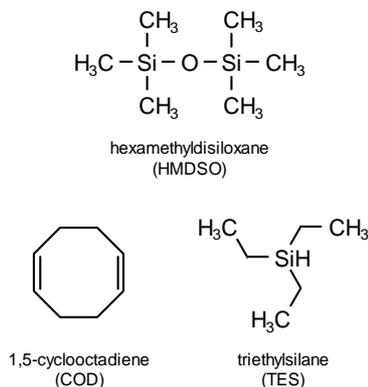


図 2 製膜に用いた前駆体の化学構造。

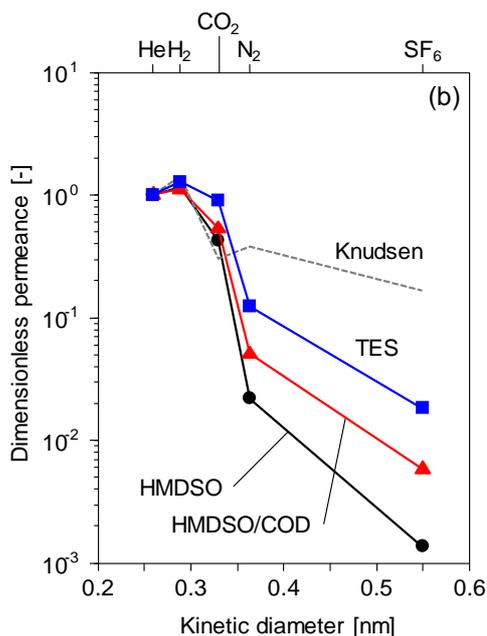


図 3 異なる前駆体を用いて作製した有機無機ハイブリッドシリカ膜の気体透過率の分子径依存性。

平成 29 年度は、膜性能や生産性の更なる向上を目指して、プラズマ反応装置の改良及び製膜メカニズムに関するより詳細な検討を行った。具体的には、これまでプラズマ活性種をガス流により噴射し、放電部の外で反応・製膜を行っていたものを、原料前駆体及び基材を放電部に導入し、プラズマ中で直接反応・製膜を行う形式にプロセスを改めた。新たに作製した製膜装置内部での流動状態を考慮し、反応器や反応条件を設計することで、前駆体濃度の変化により生じる製膜速度分布を抑制し、基材全面に均一な薄膜の作成を可能とした。製膜に関わる全ての反応を活性な大気圧プラズマ中で行うことで、反応速度が大幅に向上し、ワンステップかつ極めて短時間で分離活性層を形成することが可能となった。

さらに、前駆体濃度などの製膜条件を変化させて検討を行った結果、本手法による製膜では、プラズマ中で生成した製膜に直接関わる活性種の基材表面への付着過程が、膜性能を決める重要な因子である可能性が示唆された。具体的には、基材表面に達した活性種が、膜として固定化される前に、表面に残る欠陥などの周囲よりエネルギー的に安定なサイトまで移動できる十分な拡散性が得られる条件で製膜を行うことで、選択性の向上が可能であることを見出した。得られた知見をもとに、製膜条件を最適化して作製した有機無機ハイブリッドシリカ膜は、水素透過率が  $10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$ 、 $\text{H}_2/\text{SF}_6$  透過率比が 1000 を超える、既存のゾルゲル法や熱 CVD 法で作製したシリカ膜を超える高い透過選択性を示した (図 4)。以上のように、大気圧プラズマを用いた全く新しい、常温常圧での有機無機ハイブリッドシリカ膜の製膜法の開発を達成した。

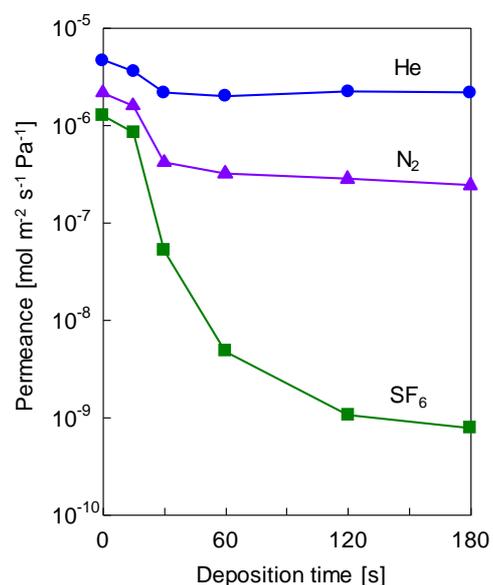


図 4 大気圧プラズマ中での直接製膜におけるハイブリッドシリカ膜の気体透過率の経時変化。

5. 主な発表論文等  
(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(査読有 2 件, 計 2 件)

1. H. Nagasawa, Y. Yamamoto, M. Kanezashi, T. Tsuru, Atmospheric-pressure plasma-enhanced chemical vapor deposition of hybrid silica membranes, *J. Chemical Engineering of Japan*, in press.
2. H. Nagasawa, Y. Yamamoto, N. Tsuda, M. Kanezashi, T. Yoshioka, T. Tsuru, Atmospheric-Pressure Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition of Microporous Silica Membranes for Gas Separation, *J. Membrane Science*, **524**, 644-651, 2017.

〔学会発表〕(計 12 件)

1. 長澤 寛規, 香川 貴彦, 金指 正言, 都留 稔了, 誘電体バリア放電反応器によるシリカ膜のプラズマ CVD 製膜, 化学工学会第 83 回秋季大会, 吹田, 2018/3/13-15.
2. (招待講演) H. Nagasawa, Development of microporous organo-silica membranes and their applications for molecular separation, International Workshop on Materials, Membranes, Energy and Water Management, Banjarmasin, Indonesia, 2017/12/6-8.
3. 香川 貴彦, 長澤 寛規, 金指 正言, 都留 稔了, 誘電体バリア放電を用いたシリカ膜の大気圧プラズマ CVD 製膜, 化学工学会第 49 回秋季大会, 名古屋, 2017/9/20-22.
4. H. Nagasawa, Y. Yamamoto, M. Kanezashi, T. Tsuru, Atmospheric-pressure plasma-enhanced chemical vapor deposition of silica membranes for gas separation, 11th International Congress on Membranes and Membrane Processes (ICOM), San Francisco, USA, 2017/7/29-2017/8/4.
5. 長澤 寛規, 山本 裕太, 金指 正言, 都留 稔了, リモートプラズマによるシリカ膜の常圧 CVD 製膜, 日本膜学会第 39 年会, 東京, 2017/5/26-27.
6. 長澤 寛規, 山本 裕太, 金指 正言, 都留 稔了, 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, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 横浜, 2017/3/14-17.
7. H. Nagasawa, M. Kanezashi, T. Yoshioka, T. Tsuru, Plasma-Enhanced CVD of Amorphous Carbon Membranes: Gas Permeation Behavior at High Temperature, The 10th Conference of Aseanian Membrane Society (AMS10), Nara, Japan, 2016/7/26-29.
8. H. Nagasawa, M. Kanezashi, T. Yoshioka, T. Tsuru, Microporous organosilica membranes prepared via plasma-enhanced chemical vapor deposition, 14th International

Conference on Inorganic Membranes, Atlanta, USA, 2016/7/10-13.

9. H. Nagasawa, Y. Yamamoto, M. Kanezashi, T. Yoshoka, T. Tsuru, Atmospheric-pressure plasma deposition of microporous silica membranes for molecular separation, 14th International Conference on Inorganic Membranes, Atlanta, USA, 2016/7/10-13.
10. 長澤 寛規, 山本 裕太, 金指 正言, 都留 稔了, 大気圧プラズマ CVD 法によるオルガノシリカ分子ふるい膜の作製, 日本膜学会第 38 年会, 東京, 2016/5/10-11.
11. 長澤 寛規, 山本 裕太, 金指 正言, 都留 稔了, 大気圧プラズマ CVD 法によるシリカ膜の作製, 化学工学会 79 年会, 吹田, 2016/3/13-15.
12. 山本 裕太, 長澤 寛規, 金指 正言, 吉岡 朋久, 都留 稔了, 大気圧プラズマを用いたシリカ系分離膜の作製および透過特性, 膜シンポジウム 2015, 神戸, 2015/11/25-26.

〔図書〕(計 2 件)

1. H. Nagasawa, T. Tsuru, "Low-temperature Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition of Silica-Based Membranes: Synthesis, Characterization, and Gas Permeation Properties," in *Advanced Materials for Membrane Fabrication and Modification*, CRC press, 303-336, 2018.
2. 長澤 寛規, 都留 稔了, プラズマ CVD 法による気体分離膜の創製, ケミカルエンジニアリング, **61**, 344-353, 2016.

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

名称: 気体分離フィルタの製造方法  
発明者: 都留 稔了, 長澤 寛規, 金指 正言  
権利者: 国立大学法人広島大学  
種類: 特許  
番号: 特願 2016-14990  
出願年月日: 平成 28 年 1 月 29 日  
国内外の別: 国内

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕  
ホームページ等

6. 研究組織

- (1) 研究代表者  
長澤 寛規 (NAGASAWA HIROKI)  
広島大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号: 3 0 6 3 3 9 3 7

- (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

(3) 連携研究者 ( )

研究者番号：

(4) 研究協力者 ( )