

令和 3 年 5 月 19 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04814

研究課題名(和文) 大気圧プラズマ気相蒸着法による高透過選択性シリカ膜の常温常圧製膜

研究課題名(英文) Fabrication of highly permselective silica membranes at ordinary temperatures and pressures using atmospheric-pressure plasma-enhanced chemical vapor deposition

研究代表者

長澤 寛規 (Nagasawa, Hiroki)

広島大学・先進理工系科学研究科(工)・助教

研究者番号：30633937

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、大気圧プラズマCVD法で作製したシリカ膜の透過選択性の向上を目指して、様々な製膜条件が膜構造および透過特性に及ぼす影響を明らかにした。シリカ前駆体(hexamethyldisiloxane (HMDSO) および tetramethyldisiloxane (TMDSO) を用いた)の分子構造や放電ガス組成(希釈ガス種(HeまたはAr)や添加ガス(N₂)濃度)を制御することによって、シリカネットワークがつくるサブナノ細孔サイズを制御できることが分かった。得られた膜は、優れた水素透過選択性を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

大気圧プラズマCVD法はシリカ膜を常温常圧で製膜できる技術であり、優れた分子ふるい性を有するシリカ膜を簡単に製膜できる技術である。本研究の最も重要な成果は、製膜条件を変化させることによって、得られる膜の細孔構造や透過特性を制御できることを明らかにした点にある。製膜機構の理解が深まったことで、更なる高透過選択膜の開発が期待される。また、本研究成果は、分離対象に応じて様々な特性を持つシリカ膜を作り分ける可能性を示すものであり、様々な分離系でシリカ膜の実用化を促進する画期的な成果である。

研究成果の概要(英文)：In this study, we investigated the effects of deposition conditions on the membrane structure and gas permeation characteristics in order to improve the permselectivity of silica membranes prepared via atmospheric-pressure plasma-enhanced CVD technique. It was found that the size of the sub-nanometer pores to be formed within the silica networks can be controlled by manipulating the molecular structure of the silica precursor (hexamethyldisiloxane (HMDSO) and tetramethyldisiloxane (TMDSO)) and discharge gas composition (diluted gas type (He or Ar) and additional gas (N₂) concentration). The resultant membranes showed excellent hydrogen permeation selectivity.

研究分野：膜分離工学

キーワード：大気圧プラズマ 化学気相蒸着 有機無機ハイブリッドシリカ膜 分子ふるい膜 常温常圧製膜

1. 研究開始当初の背景

アモルファスシリカ膜をはじめとする多孔性無機膜は、数オングストロームの微細孔を持ち、分子ふるい効果により高い透過選択性を示すことが知られている。また、耐熱性や化学的安定性に優れることから、膜分離の適用が困難だった苛酷な使用環境への展開が期待される。アモルファスシリカ膜の製膜には、ゾル-ゲル法や化学気相蒸着 (CVD) 法が用いられてきたが、製膜に高温を要するため、生産性の観点や有機無機ハイブリッドによる膜構造制御の観点から、製膜プロセスの低温化が求められていた。こうした中、我々は、プラズマ CVD 法により高選択性を有するハイブリッドシリカ膜の室温製膜が可能であることを報告した^[1]。しかしながら、一般的なプラズマ CVD 法では、プラズマの生成に高真空が必要で、製膜がバッチ処理であること、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。

この課題を解決するアプローチとして、我々は、近年技術的な発展が著しい大気圧非平衡プラズマに注目し、これをハイブリッドシリカ膜の製膜に応用した。基礎的検討の成果として、大気圧プラズマ CVD 法により分子ふるい性を示すアモルファスシリカ膜の製膜を達成した^[2]。しかしながら、本研究開始時点においては、膜構造の制御や機能化に関する検討は不十分で、分離対象に応じた精密製膜技術の確立には至っていなかった。

2. 研究の目的

本研究の目的は、大気圧プラズマ CVD 法によるより実用的な製膜技術の確立、さらには分離対象に応じた製膜の精密制御技術の確立である。上記の目的を達成するために、モノマーの分子構造やプラズマガス組成等の製膜条件が膜構造や透過特性に及ぼす影響を評価し、大気圧プラズマ CVD 法によるシリカ膜の製膜機構を明らかにする。また、得られた結果に基づいて、膜構造 (細孔径や表面特性) の精密制御を実現する。

3. 研究の方法

本研究では、石英管を誘電体とし、電極および管状の製膜支持体が同心円状に配置された、誘電体バリア放電型大気圧プラズマ CVD 装置 (図 1) を用いて製膜を行った。製膜支持体には、平均細孔径 1 nm の $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 中間層を形成した多孔質 α -アルミナ管を用い、その上に大気圧プラズマ CVD 法によってシリカ膜の製膜を行った。シリカ前駆体には図 2 に分子構造を示す hexamethyldisiloxane (HMDSO) や tetramethyldisiloxane (TMDSO) を用いた。キャリアガスである N_2 をバブリングして前駆体を同伴し、He, Ar, あるいはその混合ガスで希釈して CVD 装置に供給した。総ガス流量は 500 sccm, シリカ前駆体の濃度は 25 ppm とした。内部電極と石英管外側の接地極の間に 4.5 kV の高電圧を印加することで、大気圧プラズマを発生させて製膜を行った。製膜条件が膜構造や透過特性に及ぼす影響を明らかにするために、製膜温度およびプラズマガス組成を変化させて製膜を行った。得られた膜の気体透過率を測定し、気体透過率の分子径依存性及び温度依存性から各膜における気体透過特性の解析を行った。

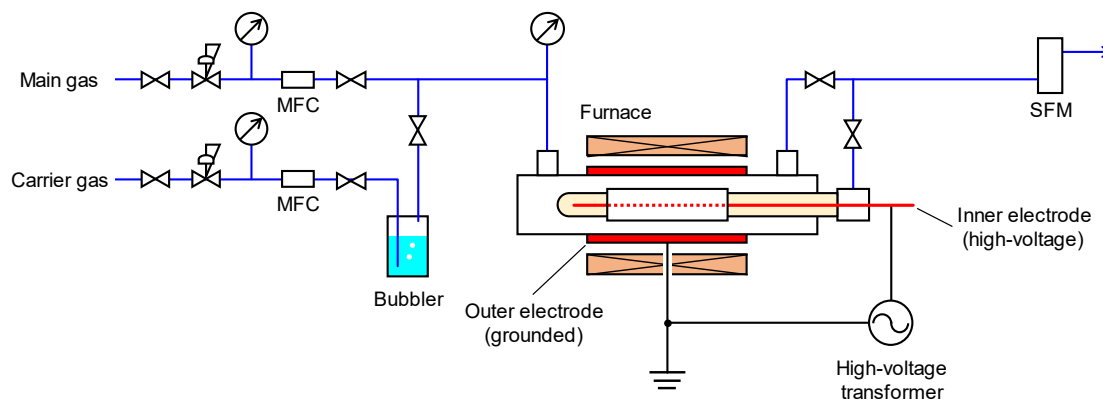


図 1 大気圧プラズマ CVD 装置

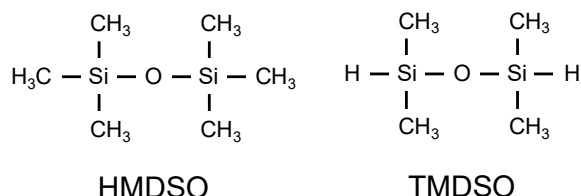


図 2 シリカ前駆体の分子構造

4. 研究成果

(1) 製膜温度の最適化^[3]

図3に、シリカ前駆体としてHMDSO、希釈ガスとしてArを用い、製膜温度50~200°Cで製膜したシリカ膜の気体透過率の分子径依存性を示す。すべての製膜温度で分子ふるい性を示す膜が得られた。分子径の小さいガス(He, H₂, CO₂, N₂, CH₄)の透過率は製膜温度が高いほど向上したのに対し、分子径の大きいガス(CF₄, SF₆)の透過率は製膜温度に関わらず一定であった。その結果、He/SF₆透過率比は製膜温度と共に、大きく向上した。各ガスの分子径を考慮すると、分子径の小さいガスはシリカ層を透過し、分子径の大きいガスはシリカ層で被覆されなかった微少な欠陥を透過すると考えられる。従って、製膜温度とともに分子径の小さいガスの透過率が向上したのは、シリカ層の透過抵抗が製膜温度上昇とともに低下したためである。

XPSによる深さ分析を行った結果、いずれの膜もシリカ層の厚みは10 nm程度と極めて薄く、製膜温度による差異は見られなかったが、製膜温度が高いほど炭素/ケイ素比が減少し無機的な構造になることが確認された。FTIR分析より、シリカ層中の炭素は前駆体由来するメチル基であると考えられる。従って、製膜温度による透過特性の違いは、低温製膜では豊富に存在するメチル基によってシリカネットワークの空隙が塞がり気体透過が阻害されたのに対し、高温製膜ではメチル基が少ない高空隙な構造が形成されて透過性が向上したためである。

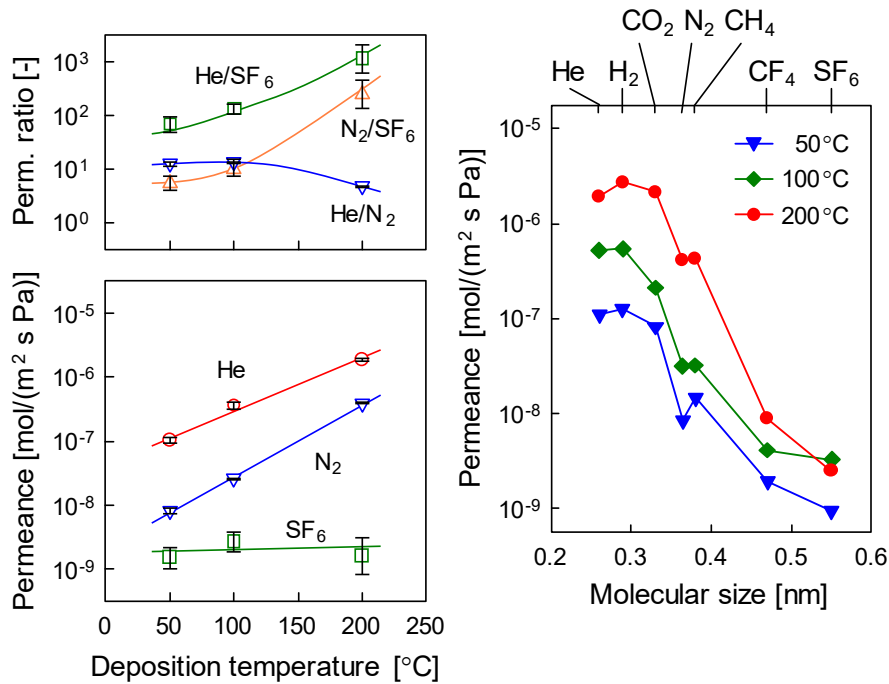


図3 製膜温度が大気圧プラズマCVDシリカ膜の気体透過特性に及ぼすの影響

(2) シリカ前駆体の影響

図4は、HMDSOおよびTMDSOを用いて製膜したシリカ膜の気体透過率の分子径依存性である(希釈ガス:Ar, 製膜温度:200°C)。TMDSO由来の膜は、HMDSO由来の膜に比べて低い透過率を示した一方で、HeからCH₄にかけての分子径の小さいガス同士の選択性は大きく向上した。例えば、HMDSO膜のHe/N₂透過率比は10倍以下であるのに対し、TMDSO膜のHe/N₂透過率比は100倍を超え、極めて強い分子ふるい性を示した。これは、HMDSOが分子内にメチル基を6個持つのに対し、TMDSOは4個と少なく、TMDSOの方が、同じ放電条件でもよりメチル基の残存が少ない無機的な構造のシリカ層を形成しやすいためである。この結果は、前駆体の分子構造や元素組成によって膜構造を制御可能であることを示すものである。将来的には、様々な前駆体を用いて種々の官能基をシリカ層に導入することで、透過分子との親和性を利用した更なる透過選択性の向上が期待される。

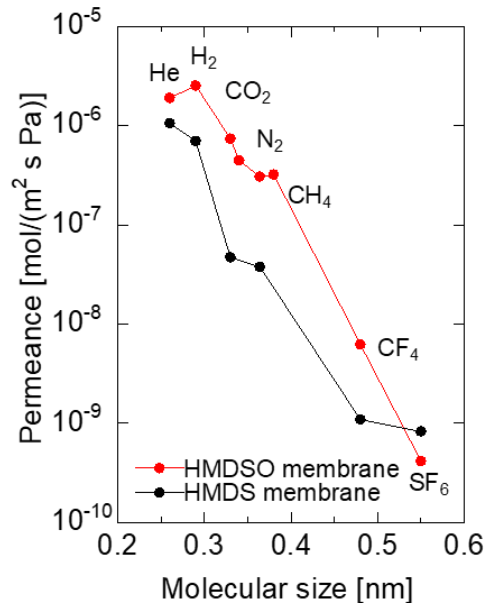


図5 シリカ前駆体の分子構造の影響

(3) プラズマガス組成の影響

図5に、シリカ前駆体に HMDSO を用い、プラズマガス中の窒素濃度を变化させて製膜を行った膜の気体透過特性をまとめた (希釈ガス: Ar, 製膜温度: 200°C). 気体等透過率は窒素濃度によらず概ね高い値を示した一方, 選択性は窒素濃度 0.2~0.4% で最も高い値を示した. プラズマガス中に窒素が存在すると, メチルラジカルのような重合を停止する作用のある化学種を消費し, 架橋度の高い蒸着物が得られることが報告されている^[4]. 本研究においても, 微量の窒素は同様のメカニズムでシリカ層の架橋度を向上させ, 選択性の向上に寄与したと考えられる. また, 選択性が極大値を示したのは, 過剰な窒素が存在すると放電が不安定化し, 膜の均一性が低下するためであると考えられる.

図6に, He と Ar を任意の割合で混合した希釈ガスを用いて HMDSO で製膜した膜の気体透過率の分子径依存性を示す (製膜温度: 200°C). 放電ガスとして Ar を用いた膜は緩やかな分子ふるい性を示したのに対し, 放電ガスとして He を用いた膜では He/N₂ 透過率比が 50 倍以上に向上し, 強い分子ふるい性を示す緻密なシリカ層が得られることが明らかとなった. また, He:Ar = 1:1 で製膜した膜は, 両者の中間的な透過特性を示し, 放電ガス組成を制御することで任意の細孔径を有するシリカ膜が製膜できる可能性が示された.

さらに, 得られた膜の耐熱性や耐水蒸気性の評価も実施し, 大気圧プラズマ CVD シリカ膜は 200 度以下の低温で製膜したものであるにもかかわらず, 高温や水蒸気共存下でも安定した気体透過性能を有することを確認した. これらの成果は, 大気圧プラズマ CVD 法を用いることで, 分子ふるい性を示しかつ安定なシリカ膜を従来法と比較して温和な条件でも製膜可能であることを明らかにする画期的な成果である.

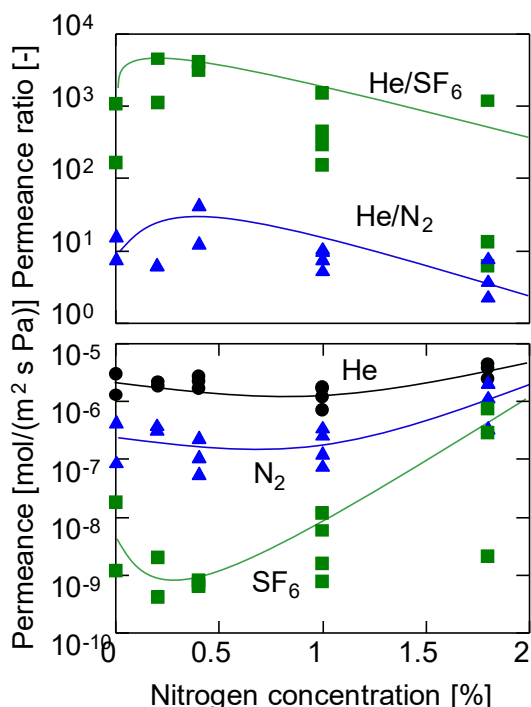


図5 窒素濃度の影響

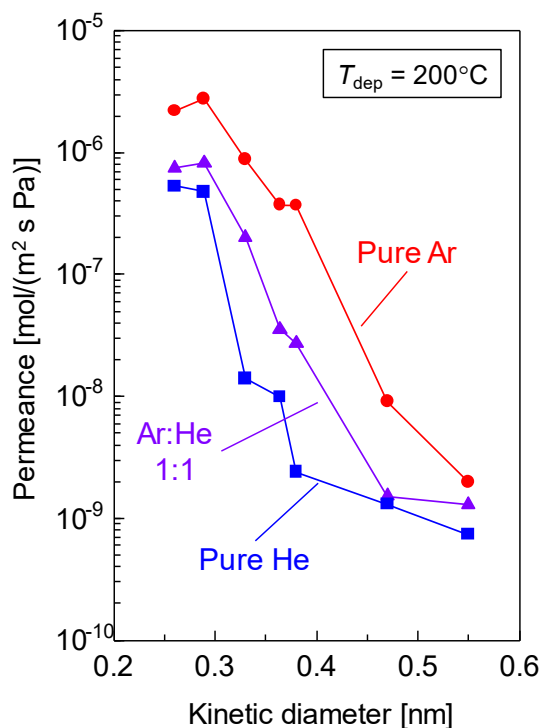


図6 希釈ガス種の影響

<引用文献>

- [1] H. Nagasawa, H. Shigemoto, M. Kanezashi, T. Yoshioka, T. Tsuru, Characterization and gas permeation properties of amorphous silica membranes prepared *via* plasma enhanced chemical vapor deposition, *J. Membr. Sci.*, 441 (2013) 45-53.
- [2] H. Nagasawa, T. Yamamoto, N. Tsuda, M. Kanezashi, T. Yoshioka, T. Tsuru, Atmospheric-pressure plasma-enhanced chemical vapor deposition of microporous silica membranes for gas separation, *J. Membr. Sci.*, 524 (2017) 644-651.
- [3] H. Nagasawa, T. Kagawa, T. Noborio, M. Kanezashi, A. Ogata, T. Tsuru, Ultrafast synthesis of silica-based molecular sieve membranes in dielectric barrier discharge at low temperature and atmospheric pressure, *J. Am. Chem. Soc.*, 143 (2021) 35-40.
- [4] R. Maurau, N. D. Boscher, J. Guillot, P. Choquet, Nitrogen introduction in pp-HMDSO thin films deposited by atmospheric pressure dielectric barrier discharge: An XPS study, *Plasma Process. Polym.*, 9 (2012) 316-323.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Nagasawa Hiroki, Kagawa Takahiko, Noborio Takuji, Kanezashi Masakoto, Ogata Atsushi, Tsuru Toshinori	4. 巻 143
2. 論文標題 Ultrafast Synthesis of Silica-Based Molecular Sieve Membranes in Dielectric Barrier Discharge at Low Temperature and Atmospheric Pressure	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 35 ~ 40
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.0c09433	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Xu Jing, Nagasawa Hiroki, Kanezashi Masakoto, Tsuru Toshinori	4. 巻 6
2. 論文標題 TiO ₂ Coatings Via Atmospheric-Pressure Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition for Enhancing the UV-Resistant Properties of Transparent Plastics	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 1370 ~ 1377
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.0c04999	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 長澤 寛規	4. 巻 44
2. 論文標題 大気圧プラズマCVD法によるハイブリッドシリカ膜の常温常圧製膜	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 膜	6. 最初と最後の頁 10-15
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計15件（うち招待講演 4件/うち国際学会 7件）

1. 発表者名 Hiroki Nagasawa
2. 発表標題 Atmospheric-Pressure Plasma-Assisted Synthesis of Silica Membranes for Gas Separation
3. 学会等名 2020 Dalian University of Technology-Overseas Partner Universities Series Online Exchange Conference (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 長澤 寛規, 登尾 拓史, 金指 正言, 都留 稔了
2. 発表標題 誘電体バリア放電を用いた大気圧プラズマCVDによるシリカ膜の高速製膜
3. 学会等名 化学工学会第86年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 川崎貢功, 長澤寛規, 金指正言, 都留稔了
2. 発表標題 大気圧プラズマCVD 法によるLayered-hybridシリカ膜の作製
3. 学会等名 日本膜学会第42年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 川崎貢功, 長澤寛規, 金指正言, 都留稔了
2. 発表標題 大気圧プラズマCVD法layered-hybridシリカ膜の気体透過特性
3. 学会等名 膜シンポジウム2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 川崎貢功, 長澤寛規, 金指正言, 都留稔了
2. 発表標題 大気圧プラズマCVD法による高分子支持体へのシリカ膜の作製と気体透過特性
3. 学会等名 化学工学会広島大会2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 登尾 拓史, 長澤 寛規, 金指 正言, 都留 稔了
2. 発表標題 大気圧プラズマCVDを用いた分子ふるいシリカ膜の気体透過特性と構造制御
3. 学会等名 化学工学会第51回秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Hiroki Nagasawa
2. 発表標題 Plasma-assisted low-temperature fabrication of silica-based membranes for gas separation
3. 学会等名 9th International Symposium on Inorganic Membranes (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hiroki Nagasawa, Takuji Noborio, Masakoto Kanezashi, Toshinori Tsuru
2. 発表標題 Facile synthesis of microporous silica membranes via atmospheric-pressure plasma-enhanced CVD
3. 学会等名 12th Conference of the Aseanian Membrane Society (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 長澤 寛規
2. 発表標題 シリカ系多孔膜の大気圧プラズマCVD製膜および気体透過特性
3. 学会等名 第13回 中四国若手CE合宿 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hiroki Nagasawa
2. 発表標題 Plasma-assisted low temperature facile synthesis of silica membranes and their application in gas separation
3. 学会等名 China-Japan Bilateral Symposium on Advanced Membranes (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 登尾 拓史, 長澤 寛規, 金指 正言, 都留 稔了
2. 発表標題 大気圧プラズマCVDシリカ膜の気体透過特性と構造制御
3. 学会等名 日本膜学会第41年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 登尾 拓史, 長澤 寛規, 金指 正言, 都留 稔了
2. 発表標題 大気圧プラズマCVD条件がシリカ膜の膜構造と気体透過特性に及ぼす影響
3. 学会等名 化学工学会姫路大会2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hiroki Nagasawa, Takahiko Kagawa, Masakoto Kanezashi, Toshinori Tsuru
2. 発表標題 Atmospheric-pressure plasma-enhanced CVD of microporous SiO ₂ membranes in a direct barrier discharge
3. 学会等名 ASCON- IEEChE 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hiroki Nagasawa, Takahiko Kagawa, Masakoto Kanezashi, Toshinori Tsuru
2. 発表標題 Atmospheric-pressure plasma-enhanced CVD for low-temperature rapid synthesis of silica membranes
3. 学会等名 15th International Conference on Inorganic Membranes (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hiroki Nagasawa, Takahiko Kagawa, Masakoto Kanezashi, Toshinori Tsuru
2. 発表標題 Plasma-deposition of silica membranes for gas separation in atmospheric-pressure dielectric barrier discharges
3. 学会等名 The 11th Conference of the Aseanian Membrane Society (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関