

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 12 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560926

研究課題名(和文)炭化水素ガスの反応性熱CVD法による多孔性炭素-セラミック複合薄膜の創製

研究課題名(英文)Development of microporous carbon-ceramic membranes by reactive thermal CVD of organic gases

研究代表者

吉岡 朋久 (YOSHIOKA, TOMOHISA)

広島大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：50284162

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：C₃H₆、iso-C₄H₈、およびトルエンを前駆体として、対向拡散CVD法により炭素-SiO₂膜を作製した。有機ガスはシリンダ状アルミナ基材の外側から供給され、基材の内側から供給された酸素と基材上中間層の細孔内で反応した。C₃H₆を用いて400℃で製膜した場合、200℃におけるHeの透過率は、 $3.9 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ であり、He/N₂およびHe/SF₆透過率比はそれぞれ27と215であった。一方、iso-C₄H₈およびトルエンを用いた場合は、He/N₂、He/SF₆透過率比は74、343 (iso-C₄H₈) および121、1620 (トルエン) と大きく改善された。

研究成果の概要(英文)：Three types of organic precursors of propylene (C₃H₆), isobutylene (iso-C₄H₈), and toluene were employed and counter diffusion CVD technique was used to prepare carbon-SiO₂ membranes. Organic gas diluted by nitrogen were fed from outside of the cylinder shaped Al₂O₃ substrate and also nitrogen diluted oxygen gas was fed from inside the substrate to meet a carbon precursor preferably in pores of SiO₂-ZrO₂ intermediate layer on the substrate. After counter diffusion CVD operation at 400℃ using C₃H₆ as a precursor, helium permeance at 200℃ was $3.9 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ with He/N₂ and He/SF₆ selectivity of 27 and 215, respectively. For the case of iso-C₄H₈ and toluene as precursors, helium permeance of 2.8×10^{-7} and $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ with improved He/N₂ and He/SF₆ selectivity of 74, 343 for iso-C₄H₈, and 121, and 1620 for toluene, respectively, were obtained, possibly due to the large molecular size of precursor.

研究分野：化学工学

キーワード：対向拡散CVD カーボン ガス分離 シリカ 有機無機ハイブリッド

1. 研究開始当初の背景

クリーンなエネルギー源獲得の観点から、天然ガス・バイオガス (CO_2/CH_4) などからの二酸化炭素分離が注目され、また、化学工業においてエチレンやプロピレン等有機ガス類の省エネルギー的な精製は不可欠な分離プロセスである。さらに、燃焼排ガス (CO_2/N_2) 処理は重要かつ早急な対応が望まれる分離プロセスである。これらの分離操作に省エネルギーである膜分離法の適用が期待されるが、炭素に関連する分子を選択的に透過させて分離を行う場合、膜材としてはカーボン系材料が透過分子との親和性も高く有利と考えられる。既存の炭素膜の作製法としては、1. ポリイミドなど自立した有機高分子膜の直接熱分解、2. 基材に塗布・蒸着したフルリルアルコールなどの熱分解、3. ゼオライトと有機高分子のナノ混合ハイブリッド材料の熱分解などの方法が報告されている。いずれも本来耐熱性や耐薬品性が弱い有機高分子材料を 600~800 の高温下で無機炭素化することにより作製されるが、自立膜では厚膜化による透過性の低下、コーティング膜では細孔径制御の困難さによる分離性の低下、ハイブリッド材料では膜の均質性やインプラントの有効性などの課題があり、研究開発が進められている。当研究グループでは、ゾル-ゲル法によりコーティングするコロイド粒子サイズや焼成条件等を適切に制御することで、 α アルミナ基材上に平均細孔径がナノからサブナノサイズで精度よく制御され、超薄膜層のため高透過性を有する、水素分離膜、 CO_2 分離膜、水/アルコール分離膜などの作製が可能であることを明らかとしてきた。また、分子動力学シミュレーションを用いることにより、そのような膜のアモルファスシリカ構造を再現し、細孔構造および膜細孔表面と透過分子との相互作用が透過特性に及ぼす影響についても検討を行ってきた。

一方、このようなゾル-ゲル法で作製されたシリカ膜の欠点としては、(1) 炭化水素ガスとの親和性が大きくない、(2) ゼオライトのようなシャープな細孔径分布とはならない、(3) 水蒸気雰囲気には弱い、ことが挙げられる。そこで、任意の大きさに細孔径制御されたシリカ系多孔性薄膜を中間層として、その細孔表面や膜表面の極僅かな必要な部分のみに効果的に炭素材料からなる微小構造体を形成させることができれば、炭素材料により細孔径と表面特性が制御された超薄膜として、高透過性、高選択性、高耐水性を有する高性能炭素-セラミックハイブリッド膜となることが期待される。

2. 研究の目的

本研究では、現在の多孔性セラミック薄膜

作製技術を利用して、ナノサイズの任意の大きさに制御された耐熱性・化学的安定性に優れた多孔性セラミック薄膜の中間層を α アルミナ多孔質基材上に作製した。そして、プロピレンやブチレン等の炭化水素ガスを前駆体として比較的低温雰囲気における穏やかな酸化分解による反応性熱 CVD (化学気相蒸着) 法により多孔膜表面およびナノ細孔内にカーボンを蒸着させ、分子オーダーで細孔径と膜細孔表面特性を制御する手法を開発し、炭素含有分子の選択透過性に優れた新規な炭素-セラミックハイブリッド膜を創製することを目的とする。

(1) 一方向拡散法と対向拡散法による炭素膜作製

炭素蒸着法としては、前駆体であるオレフィンガスと酸素の混合原料ガスをシリカ中間層の外側のみから供給する一方向拡散法と、オレフィンガスと酸素をシリカ膜のそれぞれ反対側から供給し、細孔内で両成分が出会った場所に炭素蒸着層を形成させる対向拡散法が有望と思われる。一方向拡散法では基材となるシリカ膜の外表面および細孔表面に薄い炭素層を蒸着させ、炭素由来の表面特性を有する細孔径制御された炭素膜が期待できる。一方、対向拡散法では、セラミック細孔内で炭素相が形成すると原料ガスがそれ以上出会えず蒸着反応が停止することを利用し、炭素の超薄膜を形成させて高透過性を有する分子篩膜の作製を試みる。

(2) CVD 前駆体種が炭素膜性能に及ぼす影響評価

この CVD 操作では、前駆体オレフィン分子の炭素数・反応性の違い、供給原料ガスの組成・圧力・蒸着温度/時間などが膜性能を左右する重要な因子と思われる。これら製膜因子の影響を検討し、特に二酸化炭素および炭化水素ガス選択透過性に優れた炭素-シリカ複合 CVD 膜となる製膜条件を明らかにする。

(3) 炭素膜構造と気体透過性の相関を明らかにするための気体透過分子動力学シミュレーション

分子シミュレーションにより蒸着炭素膜構造を再現し、非平衡分子動力学気体透過シミュレーションを行うことにより、炭素膜構造と気体透過性の関係を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 対向拡散 CVD 装置の作製, セラミック基材膜の作製

既存の一方向拡散 CVD 装置 (兼気体透過試験装置) を改良し、現在の膜下流側からも同時に原料ガスを任意の圧力・流量で供給できるようにした。膜上流側からは窒素で希釈した C_3H_6 ガスを供給し、下流側からは空気ま

たは窒素で任意の組成に希釈した酸素ガスを所定の流量で供給した、1 ~ 50 ml/min での厳密なガス流量および組成制御が必要であり、電子式マスフロー制御器と高精度キャパシタンスマノメータを使用した。炭素膜を蒸着させる基材としては、当研究グループで常用している α -アルミナ多孔質管($\phi = 1.0$ cm, $L = 10$ cm)にアモルファスシリカ膜を中間層としてコーティングした膜エレメントを連携研究者の協力のもとで作製した。

(2) 一方向拡散 CVD および対向拡散 CVD の操作条件の最適化

一方向拡散 CVD では過剰な炭素が基材膜表面に堆積して厚膜化しないように、かつ大きな細孔に十分に炭素膜を蒸着できる操作条件を見極める必要がある。また、対向拡散 CVD 操作において、コンセプト通りにセラミック膜細孔内で蒸着反応を起こすためには、オレフィンガスと酸素のセラミック膜微細孔内での拡散性の違いを考慮して、ちょうど細孔内で出会って酸化分解・蒸着反応が進行するように原料ガス圧力や組成・流量を調節する必要がある。微細孔内気体透過モデルに従って各原料ガスの拡散性を予測しながら蒸着実験を行うことで、適切な操作条件を見極めた。

(3) CVD 操作条件の最適化，前駆体および基材膜細孔径の影響の検討

(2)に引き続いて CVD 操作条件の最適化を行いつつ、次に、前駆体ガス種変えて炭素膜を作製した。前駆体としては、 C_3H_6 よりも分子サイズが大きい $iso-C_4H_8$ ガス、およびトルエン蒸気を用いた。

(4) 蒸着炭素のキャラクタリゼーション

蒸着炭素膜の SEM, EDX 分析により、炭素膜構造を評価した。前駆体の種類や蒸着条件(温度・組成・圧力)により炭素相の構造にどのような違いが現れるかを検討し、(3)で評価した様々な仕様の炭素蒸着膜の気体透過特性との関連を検討した。

(5) 分子動力学法による非晶質・グラファイト炭素膜構造の作製と気体透過シミュレーション

経験的なカーボン構造を再現するポテンシャル等を用いてスリット状細孔および非晶質相を有するカーボン構造を再現し、当研究室で開発した非平衡分子動力学透過シミュレーションシステムに組み込むことにより、ハイパフォーマンス・コンピュータを用いて気体分子の炭素膜透過シミュレーションを行った。

(6) 炭素 - セラミック複合膜による気体選択透過性評価と性能向上

これまでの研究成果を総合的に判断し、CVD 法により製膜可能な最適と考えられる製膜条件により炭素 - セラミック複合膜を

作製し、炭素前駆体が気体透過特性に及ぼす影響について検討した。

4. 研究成果

(1) 対向拡散 CVD 装置の作製

既存の一方向拡散 CVD 装置を改良し、膜下流側からも同時に原料ガスを任意の圧力・流量で供給できる製膜/膜性能評価装置を作製した(図1)。膜上流側からは窒素で希釈した C_3H_6 ガスを供給し、下流側からは窒素で任意の組成に希釈した酸素ガスを所定の流量で供給した。

操作圧力は常圧から 0.2 気圧程度の微加圧になる仕様とし、電子式マスフロー制御器を用いて、10 ~ 200 ml/min での厳密なガス流量および組成制御を行った。炭素膜を蒸着させる基材としては、アルミナ多孔質管に多孔性 SiO_2 膜をコーティングした膜エレメントを用いた。

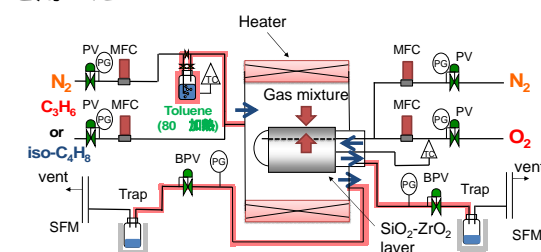


図1 対向拡散 CVD 製膜装置

(2) 一方向拡散 CVD および対向拡散 CVD の操作条件の最適化

一方向拡散 CVD では過剰炭素の基材膜表面への堆積による厚膜化を防ぎ、かつ細孔に蒸着できるように、また対向拡散 CVD 操作では、シリカ膜細孔内で C_3H_6 の酸化分解・蒸着反応が進行するように、それぞれ原料ガス圧力や組成・流量を調節する必要がある。蒸着温度は 400 °C とし、一方向拡散 CVD では、供給ガス流量: 15 ~ 150 ccm, C_3H_6 ガス組成: 10 ~ 40%, 上流側圧力: 0.15 ~ 0.25 MPa, また対向拡散 CVD では 供給ガス流量 20 ~ 40 ccm, C_3H_6 組成: 50%, 上流・下流側圧力: 0.16 MPa, という条件下で蒸着を行うことにより分子篩性を有する膜の作製が可能であった。蒸着炭素層は He のような小さなガスの抵抗にはなりにくいですが、窒素が透過する SiO_2 細孔は蒸着炭素により閉塞したと思われる。また、 SF_6 が漏れるような大きな SiO_2 細孔は閉塞が進みにくいことが示唆された。蒸着量が多くなると He/ N_2 透過率比は徐々に増加し、最大で 186 となった。

(3) CVD 操作条件の最適化，前駆体の影響の検討

C_3H_6 よりも分子サイズが大きい $iso-C_4H_8$ ガスを用いて炭素膜蒸着を行った。基材膜上流から $iso-C_4H_8 : N_2 = 30:22.5$ ccm, 膜下流から

O₂ : N₂=30:30 の流量比で供給し、上流圧 0.135 MPa、下流圧 0.130 MPa、蒸着温度 400 °C、合計 30 分間の CVD 操作を行った。C₃H₆ を前駆体として用いた場合、200 °C において He 透過率 : $3.9 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 、He/N₂ = 27、He/SF₆ = 215 が得られたのに対して、iso-C₄H₈ を用いた場合、CVD 操作後、C₃H₆ の場合と同様に透過率は減少し選択性は増加したが、蒸着開始後 10 分における透過率の減少が大きく、200 °C において He 透過率 : $2.8 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 、He/N₂ = 74、He/SF₆ = 343 が得られた。C₃H₆ (4.5nm) と比較して iso-C₄H₈ (5nm) は分子径が大きく、熱分解反応により生じる炭素蒸着物の構造が大きいと細孔を閉塞しやすく、C₃H₆ よりも iso-C₄H₈ を用いた方が高透過選択性を有する膜となることが示唆された。

(4) 炭素含有セラミック膜のキャラクタリゼーション

iso-C₄H₈ を前駆体として一方向拡散 CVD および対向拡散 CVD 法で作製した炭素蒸着膜の SEM 観察および EDX 分析を行ったところ、いずれの場合も炭素成分の蒸着が確認され、基材表面上に欠陥のない蒸着層が形成されている様子が見られた(図 2)。しかし、対向拡散 CVD 法で作製された膜の方が蒸着量が少なく、薄膜化できること示された。キレートとして炭素成分を添加することで作製した炭素含有セラミック膜では、ピンホールの閉塞による He、CO₂ などの透過選択性の向上が認められ、炭素成分の担持効果が確認された。

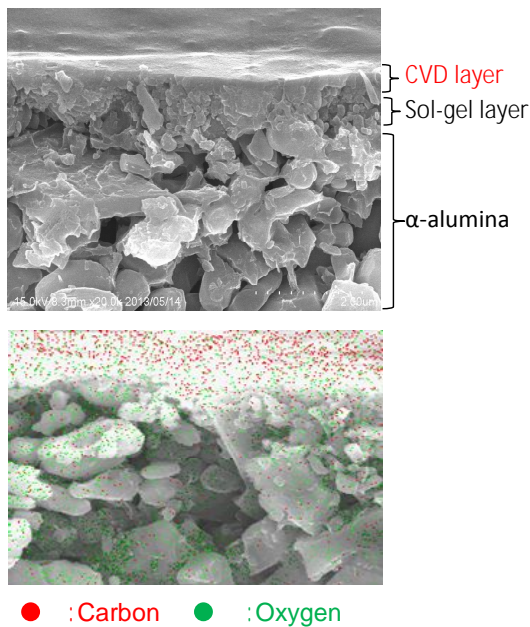


図 2 炭素-SiO₂膜のSEM断面図 (C₃H₆)

(5) 分子動力学法による非晶質・スリット状膜構造の作製と分子透過シミュレーション

スリット状細孔、およびカーボン結晶を溶

融・冷却することにより非晶質カーボン構造(図 3)を計算機上に作製し、非平衡分子動力学透過シミュレーションにより、気体分子および液体分子の膜透過シミュレーションを行った。スリット状細孔における液体状分子の透過には通常の Hagen-Poiseuille 流れからの偏倚が観測され、細孔表面からの相互作用が透過分子に影響することが示唆された。非晶質カーボン構造における気体透過では、Knudsen 拡散的な傾向が見られ、炭素膜としては比較的大きい細孔構造となっていることが示された。これは緻密な炭素膜における透過傾向とは異なり、炭素膜のモデル化の精度向上が必要であると思われる。

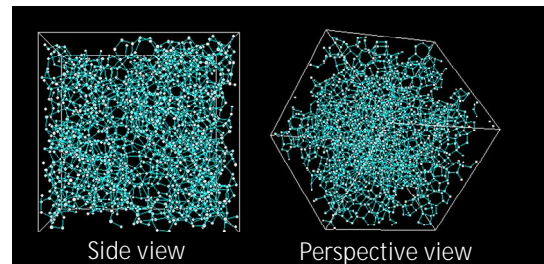


図 3 アモルファスカーボン構造

(6) 炭素 - セラミック複合膜による気体選択透過性評価と性能向上

さらなる気体透過選択性の向上を目指して、トルエン蒸気を炭素前駆体として用いた対向拡散反応性熱 CVD 法により炭素膜をセラミック基材上に作製した。この膜の He/SF₆ 透過率比は 1620 を示し、前駆体として C₃H₆ (分子径 4.5nm, He/SF₆=215) や iso-C₄H₈ (同 5nm, 343) を使用した膜に比べて高い He 選択性が得られた。ゾルゲル法でセラミック膜にベンゼン環を有する有機キレートを追加・熱処理した場合にも高い He 透過選択性が観測されたことから、分子サイズが大きいトルエン (0.585nm) では、基材の大きい細孔内にも炭素が効率良く蒸着することにより SF₆ の透過を阻害したと思われる。しかし、CO₂/N₂ 選択性については 200 °C で 4 程度であり CO₂ 選択性は高くなかった。

図 4 は SiO₂-ZrO₂ 中間層、および C₃H₆、iso-C₄H₈、C₆H₅CH₃ を用いた CVD 後の 200 °C における気体透過率の分子径依存性を示す。前駆体である有機物の炭素数の増加に伴い、各気体の透過率は減少し、He/SF₆ の気体選択透過性の向上が見られた。図 5 に 200 °C における He の透過率に対する He/SF₆ の透過率比の Trade-off 関係を示す。本製膜法では、製膜時に有機物と酸素の反応による蒸着と、酸素による蒸着炭素成分の分解が同時に起こることで動的平衡になるため、透過率が一定に漸近しつつ選択性が向上すると考えられる。また、C₃H₆ や iso-C₄H₈ の場合に形成される蒸

着物は酸素によって容易に分解され易く、大きな細孔を閉塞する前に蒸着・分解の動的平衡になってしまうのに対し、環状構造を持つ $C_6H_5CH_3$ の場合は比較的分解しにくく、動的平衡に達するまでの時間が遅く蒸着物も分解しにくいいため、大きな細孔を閉塞しやすいのではないかと考えられる。

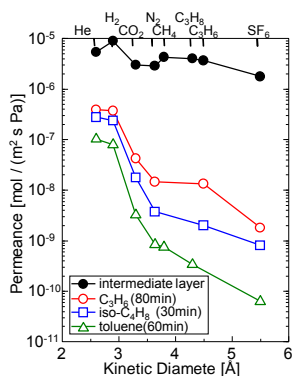


図 4 CVD 膜における気体透過率の分子径依存性 (200 °C)

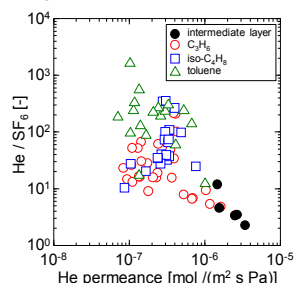


図 5 CVD 膜における He 透過率と He/SF₆ 選択性の関係 (200 °C)

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](計3件)

1. Toshiya Fukumoto, Tomohisa Yoshioka, Hiroki Nagasawa, Masakoto Kanezashi, Toshinori Tsuru, Development and gas permeation properties of microporous amorphous TiO₂-ZrO₂-organic composite membranes using chelating ligands, *Journal of Membrane Science*, **461**, 査読有, 2014, 96-105, DOI: 10.1016/j.memsci.2014.02.031
2. Mingming Zhai, Tomohisa Yoshioka, Jianhua Yang, Jinming Lu, Dehong Yin, Jinqu Wang, Preparation and characterization of amorphous carbon (a-C) membranes by molecular dynamics Simulation, *Desalination and Water Treatment*, **51**, 査読有, 2013, 5231-5236, DOI: 10.1080/19443994.2013.768446
3. Takashi Shimoyama, Tomohisa Yoshioka, Hiroki Nagasawa, Masakoto Kanezashi, Toshinori Tsuru, Molecular dynamics simulation study on characterization of bis(triethoxysilyl)ethane and bis(triethoxysilyl)ethylene derived silica-based membranes, *Desalination and Water Treatment*, **51**, 査読有, 2013, 5248-5253, DOI:

10.1080/19443994.2013.768747

[学会発表](計10件)

1. 吉岡朋久, 山本正基, 長澤寛規, 金指正言, 都留稔了, トルエンを用いた対向拡散反応性熱 CVD 法による炭素修飾セラミック膜の作製, 化学工学会第 80 年会, 2015 年 3 月 19 日 ~ 2015 年 3 月 21 日, 芝浦工業大学(東京都・江東区)
2. Tomohisa Yoshioka, Shintaro Narukiyo, Toru Wakihara, Takeyuki Iida, Hiroki Nagasawa, Masakoto Kanezashi, Tatsuya Okubo, Toshinori Tsuru, Preparation and characterization of organosilica structures for membranes and prediction of permeation properties by molecular simulations, 13th International Conference on Inorganic Membranes (ICIM), 6-10 July 2014, Brisbane (Australia)
3. Rina Kunimori, Tomohisa Yoshioka, Hiroki Nagasawa, Masakoto Kanezashi, Toshinori Tsuru, Study of liquid phase permeation mechanisms in nano-pores using molecular dynamics simulation, 13th International Conference on Inorganic Membranes (ICIM), 6-10 July 2014, Brisbane (Australia)
4. Masaki Yamamoto, Tomohisa Yoshioka, Hiroki Nagasawa, Masakoto Kanezashi, Toshinori Tsuru, Preparation and gas permeation characteristics of porous Carbon-SiO₂ membranes by counter diffusion CVD method of organic gases, 13th International Conference on Inorganic Membranes (ICIM), 6-10 July 2014, Brisbane (Australia)
5. 吉岡朋久, 下山高志, 長澤寛規, 金指正言, 都留稔了, 分子シミュレーションによる有機基架橋型シリカ膜材料の構造作製および特性評価, 膜シンポジウム 2013, 2013 年 11 月 7 日 ~ 2013 年 11 月 8 日, 京都府立医科大学 京都府・京都市)
6. 山本正基, 吉岡朋久, 長澤寛規, 金指正言, 都留稔了, プロピレンを用いた対向拡散 CVD 法による Carbon-SiO₂ 膜の作製と気体透過特性, 膜シンポジウム 2013, 2013 年 11 月 7 日 ~ 2013 年 11 月 8 日, 京都府立医科大学 (京都府・京都市)
7. 山本正基, 吉岡朋久, 長澤寛規, 金指正言, 都留稔了, プロピレンを用いた対向拡散 CVD 法による Carbon-SiO₂ 膜の作製と気体透過特性, 分離技術会年会 2013, 2013 年 5 月 24 日 ~ 2013 年 5 月 25 日, 日本大学 (千葉県・習志野市)
8. Mingming Zhai, Tomohisa Yoshioka, Jianhua Yang, Jinqu Wang, Preparation of Amorphous Carbon (a-C) Membranes from Diamond Structure by Molecular Dynamics Simulation, International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals 2012 (ZMPC2012), 28 July-1 Aug 2012, Hiroshima (Japan)
9. Mingming Zhai, Tomohisa Yoshioka, Toshinori Tsuru, Jianhua Yang, Jinqu Wang,

Characterization of Amorphous Carbon (a-C) Membranes Prepared from Diamond and Graphite Materials by Molecular Dynamics, The 7th Conference of Asian Membrane Society (AMS7), 4-7 July 2012, Busan (Korea)

10. 吉岡朋久, 林明日香, 金指正言, 都留稔了, 炭化水素ガスの反応性熱 CVD 法による Carbon-SiO₂ 膜の作製と気体透過特性, 日本膜学会第 34 年会, 2012 年 5 月 8 日 ~ 2012 年 5 月 9 日, 早稲田大学(東京都・新宿区)

6 . 研究組織

(1)研究代表者

吉岡 朋久 (YOSHIOKA TOMOHISA)

広島大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号 : 50284162

(2)連携研究者

金指 正言 (KANEZASHI MASAKOTO)

広島大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号 : 10467764