

博士論文審査結果の要旨

博士論文審査委員会

主 査 野村 幹弘

審査委員 今林 慎一郎

審査委員 清野 肇

審査委員 田中 耕太郎

審査委員 吉宗 美紀

氏 名	芳賀（松山）絵美
論文題目	対向拡散 CVD 法によるシリカ複合膜の細孔径制御
〔論文審査の要旨〕 2015年1月21日12時30分より、芝浦工業大学豊洲キャンパス405教室にて、審査委員全員の出席のもと、表記の博士論文審査を行った。発表内容は、博士論文に基づき4章（緒言、実験方法、実験結果、総括）から構成されていた。緒言では、分離膜の基礎的情報から、対向拡散 CVD 法による分離膜の既報などについてプレゼンテーションが行われた。製膜アイデアとして、アルコキシド系のシリカ源にシリコンに直接結合した炭素を導入したものをを用いることを強調していた。実験方法の紹介の後、具体的な分離系の例として、プロパン/プロピレン系と二酸化炭素/メタン系について実験結果の紹介があった。プロパン/プロピレン系では、シリカ複合膜のシリカ源として Hexyltrimethoxysilane を用い、蒸着温度 450℃、蒸着時間を 5 分で、透過率比 414 と世界最高値を示す膜の開発に成功した。また、二酸化炭素/メタン系では、シリカ複合膜のシリカ源として Propyltrimethoxysilane を用い、270℃の透過試験で透過率比 45 と、この透過温度での最高値を示す膜を得た。総括では、シリカ複合膜の蒸着条件についてまとめていた。プレゼンテーション、質疑が終了した後、審査委員のみの非公開の審査を行った。専門性、広範な教養、業績、コミュニケーション能力について問題がないとのことで、全員一致で合格との審査結果となった。	

※報告番号	甲 第 170号	氏 名	芳賀 絵美 (旧姓：松山)
-------	----------	-----	---------------

主論文題名
 対向拡散 CVD 法によるシリカ複合膜の細孔径制御

内容の要旨
 本研究では、対向拡散 CVD 法を用いたシリカ複合膜の細孔径制御を目的として研究を行った。本研究は 4 章から構成される。1 章では、具体的な分離系の既報についてまとめた。2 章では、実験方法を記述した。3 章では、実験結果を示した。3.1 章にシリカ上の有機官能基の分析結果を示し、3.2 章には透過試験結果を示した。さらに、3.3 章では、具体的な分離系の分離結果を示した。そして、4 章に総括を記した。以下に本研究の詳細を記す。

近年、膜分離法は省エネルギーの技術として蒸留法の代替技術として注目されている。現在、実用化されている分離膜は主に高分子素材を用いた膜であり、無機素材由来の膜の応用例はまだ少ない。無機膜は、高分子膜と比較して耐熱性や耐薬品性に優れており、これまで高分子膜では利用できないと考えられてきた高温のガス分離、有機溶剤分離、酸など腐食性の高い分離系への展開も期待できる。本研究では、無機素材の一種であるアモルファス構造をもつシリカを用いた分離膜に注目した。製膜方法には、対向拡散 CVD (化学蒸着) 法を用いた。対向拡散 CVD 法とは、2 種の反応種を基材の両側より供給する手法である。反応種にはシリカ源と酸化剤 (オゾン、酸素) を用いた。この方法は、分離膜に重要な均質性の担保に優れた方法といえる。シリカ膜の細孔は 0.3 nm 程度と小さく、炭化水素成分を分離するためには、細孔を 0.4~0.6 nm 程度に制御する必要がある。そこで、シリカ源であるシリコンアルコキシドにアルキル基などの有機官能基を導入したものをを用いることで、シリカ膜の細孔を拡大・制御を行った。 $-\text{Si}-\text{C}$ -結合は、 $-\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ -結合と比較して、結合エネルギーが大きく、分解しにくい。そのため、蒸着するアモルファスシリカの構造中に有機官能基が一部残存する可能性が高く、有機官能基を導入したシリカ膜はシリカ複合膜といえる。アモルファスシリカに、有機官能基を導入することで、シリカ中に存在する有機物の分解などを利用でき、細孔径制御が可能になると思われる。しかし、有機官能基の種類の影響、有機官能基の分解挙動、および、これらがアモルファスシリカ膜の透過性能におよぼす影響は不明瞭であった。

<p>※ 報告番号</p>	<p>第 170号</p>	<p>氏 名</p>	<p>芳賀 絵美 (旧姓：松山)</p>
<p>内容の要旨</p> <p>そこで、シリカ上のゾルゲル法で作製したアモルファスシリカ粉末上の有機官能基について分解挙動分析を行った。蒸着したシリカ上の有機官能基分解と類似の状況での調査を行うことにより、蒸着温度など製膜条件探索の参考とした。さらに、各シリカ源の透過試験結果をまとめた。有機官能基の分解挙動と透過試験結果から、製膜指針の提案を行った。そして、メタン/エタン、プロピレン/プロパン分離などのガス分離からベンゼン/シクロヘキサン、重質油分離などの液体分離までの C1 から C10 までの炭化水素分離系で、高い選択性を示す膜を得た。さらに、炭化水素分離系以外の二酸化炭素/メタン分離においても高い選択性を得た。以上のことから、シリカ複合膜の細孔径を微細に制御することが可能となった。</p>			