

# 論文要旨

2022年3月7日

※報告番号	甲第301号	氏名	石井 克典
-------	--------	----	-------

## 主論文題名

オンラインモニタリングを活用したシリカ膜の開発とその応用

### 第1章 序論

気候変動問題の解決へ向け、既存のエネルギー・システムの改良や新規エネルギー・技術の開発が必要とされている。膜分離技術は、従来の分離プロセスに比べ、省エネルギーである特徴や物質移動を取り入れた効率的な反応分離が可能である。ここでは無機分離膜の一つである化学蒸着(CVD)シリカ膜に着目した。CVDシリカ膜は、水素選択透過性を活用した反応利用や、膜の細孔径制御により様々な分離系での報告が存在する。一方、製膜はそれぞれのグループ独自で発展してきた経験に基づいており、多岐にわたる蒸着条件の最適化を繰り返した開発が進められている。本研究では、対向拡散CVD法を用いた膜開発の効率化のために、製膜時にオンラインモニタリングを用いた手法を提案した。また、分離、反応分離に適用可能な高性能シリカ膜の開発を行い、その応用例を示すことを目的とした。

### 第2章 実験方法・理論

本章では、本研究に使用する対向拡散CVD法による製膜手法と膜の評価手法を述べた。

### 第3章 多孔質支持体と中間層のコーティング

本章では、膜の下地に利用される多孔質支持体と中間層の調査を行った。膜厚方向の欠陥は、支持体表面粗さを基にした正規分布と、コーティング層厚みの棄却域で説明できることが分かった。最低限のコーティング厚みは、表面粗さに対して欠陥割合が10%程度となる厚みであり、この値未満の欠陥割合の多く基材は、CVD処理後にH<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub>ガス透過率比1000以上を示した。

### 第4章 対向拡散CVD法によるシリカ膜の製膜

本章では、対向拡散CVDによるシリカの蒸着反応中に、連続的に出口ガス成分を初めて分析し、拡散するキャリアガスを定量することで、製膜状況の評価を行った。拡散するキャリアガス量の変化は、シリカの蒸着で閉塞していく多孔質基材細孔の状態を間接的に評価しており、反応温度や前駆体化学構造の影響および、ガス分離性能発現過程を新たに明らかにした。

※印欄記入不要

# 論文要旨

2022年3月7日

※ 報告番号	甲第301号	氏名	石井 克典
--------	--------	----	-------

前駆体構造による見かけの蒸着反応の活性化エネルギーを算出したところ、構造中のアルコキシ基が反応性を定めていることが示唆された。メトキシ基を持つ前駆体は  $46\text{--}53\text{ kJ mol}^{-1}$ 、エトキシ基を持つ前駆体は  $71\text{ kJ mol}^{-1}$  を示した。高速での薄膜製膜を行う上ではメトキシ基を有する前駆体が適していることが分かった。

混合ガスをキャリアガスに使用し、拡散状況を評価することで、細孔径制御過程の評価に成功した。前駆体にアルコキシランを使用した場合、シリカの蒸着による中間層の閉塞で分離能が発現するが、有機置換基を含む前駆体を使用した場合、蒸着反応と置換基の分解が競合した。400°C以上の蒸着では、蒸着前に置換基の分解するため、作製された膜のほとんどが H<sub>2</sub> 分離性を示したが、製膜温度が 100°C–300°C では、水素ガス分離性に加えて N<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> ガス透過率比が Knudsen 比を上回り、膜細孔径の変化が確認された。前駆体中の置換基がメチル基やブチル基と小さい場合、前駆体の拡散性が高いため、反応は継続して徐々に細孔径が小さくなる様子が分析から確認された。対して、ヘキシル基のような大きい置換基を持つ前駆体の場合、製膜の進行に伴って拡散が抑制され、導入された置換基の分解が起こり、細孔が拡大していく様子の分析に成功した。置換基分解量の制御が細孔径制御につながることが示唆された。

## 第5章 対向拡散 CVD シリカ膜を使用した膜反応器への応用とスケールアップ検討

本章では、対向拡散 CVD シリカ膜の実用化を見据え、反応利用とスケールアップ検討を行った。プロパン脱水素反応にシリカ膜反応器を適用したところ、600°Cにてプロパン転化率 53%，プロピレン選択率 68.5%を示した。成分分析より、副反応の一つであるエチレンの水素付加反応が抑制されたため、選択率が触媒充填床反応器よりも向上したことが確認された。スケールアップ検討では、40 cm 支持体に対して、中央 30 cm 部分への中間層コーティングに成功した。対向拡散 CVD による製膜では、反応助剤に酸素を使用し、450°Cでの CVD 処理にて、H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ガス透過率比 255 を示す膜の開発に成功した。一方、150, 250°Cでの製膜では、反応器内でオゾンが熱分解するため、反応種供給濃度の低下が起こり、これまで検討されてきた条件での製膜ができなかった。製膜時間を 180 min に延ばすことでの 250°C の蒸着にて H<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> ガス透過率比 1500 を示すシリカ膜が得られた。

## 第6章 総括

第3章から第5章までで得られた知見をまとめ、本論文の総括とした。