

Sub-10 nm 超薄分子ふるいシリカ膜によるロバスト逆浸透膜の開発

広島大学大学院先進理工系科学研究科化学工学プログラム 助教 長澤 寛規

1. 研究背景および目的

逆浸透 (RO) 膜は、健全な水循環を達成し持続可能な水利用を実現する上で不可欠な技術となっている。汚濁の進んだ水 (下水や工業廃水) を RO 膜による高度処理で再生・再利用できれば、水ストレスの高い地域においても、飲用水や工業用水を確保することができる。また、RO 法は相変化を伴わない分離技術であることから、蒸発潜熱として多量のエネルギーを消費する蒸留法に代替することができれば、化学プロセスをはじめとする産業分野において大幅な省エネルギーを実現することができる。しかしながら、現状の RO 膜には解決すべき多くの課題が存在する。水処理分野における最大の障壁は、微生物によるファウリング (バイオフィアリング) である。実際の水処理プロセスでは、塩素を用いた前処理によってバイオフィアリングを抑制しているが、最も普及している RO 膜であるポリアミド膜は耐塩素性に乏しく、前処理後に塩素を取り除く必要がある。そのため、前処理をすり抜けた微生物が膜に付着して繁殖すると、甚大なバイオフィアリングが発生してしまう。化学プロセス分野における応用に向けては、膜を構成する高分子材料の化学的な劣化や膨潤、浸透圧の高い高濃度領域での分離操作を可能とする膜の機械的強度の向上が課題である。

多孔性シリカ膜は、アモルファスシリカの三次元的なネットワーク構造がつくるサブナノメートル細孔を持つ分子ふるい膜である。有機無機ハイブリッド構造の導入によって細孔構造を制御したシリカ膜 (図 1) は、気相系分離 (水素精製, 二酸化炭素除去, 有機ガス分離など) や液相系分離 (有機水溶液の浸透気化脱水, ナノろ過・逆浸透) において、既存の高分子膜を凌駕する高い分離性能を示すことが知られている¹。また、シリカ膜は耐熱性や耐圧性, 耐化学薬品性に優れ、これまで膜分離プロセスの適用が困難だった過酷な分離系への実装が可能である。我々は、有機無機ハイブリッドシリカ膜が高い耐塩素性を有し、RO プロセスにおいてファウリングが発生しても、それらを直接洗浄することで

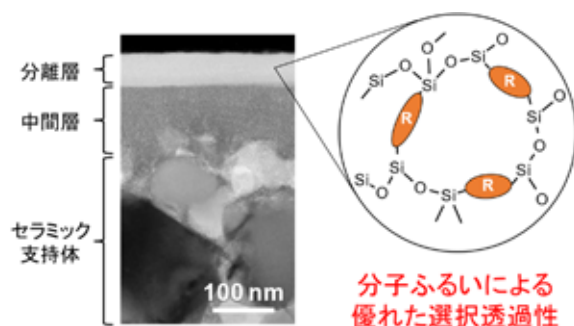


図 1 有機無機ハイブリッドシリカ膜

膜性能を回復できる優れたロバスト性を有することを明らかにしてきた²。また、有機溶剤系においても安定な RO 性能を有し、既存のポリアミド膜をはじめとする高分子膜では適用困難な超高压条件下 (~180 気圧) においても有機溶剤混合物の分離が可能であることを明らかにしてきた³。しかしながら、ハイブリッドシリカを含む従来の多孔性シリカ膜の透水性は既存のポリアミド膜の 10 分の 1 程度であり、実用的には透水性の大幅な向上が必要である。

多孔性シリカ膜は、一般的にゾル-ゲル法や化学気相蒸着 (CVD) 法を用いて多孔質支持体上に製膜されるが、いずれも高温 (~600°C) での焼成や長時間 (数時間) の反応を伴うため、工程が煩雑でサイクルタイムが長くスループットが低い。実用的には製膜プロセスの生産性の向上が強く求められており、高品質なシリカ膜を高速かつ大面積で形成できる技術が要望されている。こうした中、我々は、室温近傍の低温で高活性な反応場を形成する大気圧プラズマを利用した CVD 法 (大気圧プラズマ CVD 法) による製膜技術を開発し、分子ふるい性を有するシリカ膜の常温常圧製膜を実現した^{4,5}。大気圧プラズマ CVD 法は、従来の製膜法と異なり高温工程を必要としないため、サイクルタイムの短縮や設備の簡素化が可能であり、連続化や大面積化による製膜生産性の大幅な向上が期待される。さらには、大気圧プラズマ CVD 法による製膜においては、イオンの衝突による表面原子のスパッタリングやマイグレーションが膜成長とバランスすることで、厚さ方向への成長を抑えながら欠陥を閉塞することが可能で、10 nm レベルの超薄かつ均一なシリカ層を形成することも明らかとなっている⁵。従来のハイブリッドシリカ RO 膜の膜厚は 100~200 nm であることから、大気圧プラズマ CVD 法で得られる 10 nm レベルの超薄シリカ膜を用いれば、水の透過抵抗を大幅に低減し、高い透水性とロバスト性を兼ね備えた革新的な RO 膜を創製できるものと考えられる。

大気圧プラズマ CVD シリカ膜を RO 膜に応用するためには、分離対象に応じた膜構造制御技術の確立が不可欠である。具体的には、分子ふるい膜であるシリカ膜の選択性は第一義的には細孔径で決定されるため、サブナノメートルレベルでの精密な細孔径制御を可能とする技術の開発が求められる。大気圧プラズマ CVD 法は、気相及び表面における反応と物質移動が絡み合う複雑なプロセスであり、その制御には多くの製膜条件の調整が必要である。本研究では、特にシリカ前駆体に着目し、その構造やプラズマ中での存在量が膜構造や透過特性に及ぼす影響を系統的に明らかにすることで、反応・製膜メカニズムを理解し、大気圧プラズマ CVD シリカ膜の透過選択性を定量的に制御する手法を確立する。さらには、得られた膜の RO 特性を評価することで、大気圧プラズマ CVD シリカ膜の RO 膜への応用可能性を明らかにする。

2. 実験

多孔性シリカ膜は、機械的強度を付与する多孔質支持体 (α -アルミナ多孔質管, 平均細孔径 2 μm) の上に、製膜の下地層となる中間層 (シリカ-ジルコニアナノ多孔層, 平均細

孔径 1~2 nm) を形成し、その表面に大気圧プラズマ CVD でシリカ層を形成した非対称構造を有している。この様な非対称構造とすることで、機械的強度を保持しながら分離機能層であるシリカ層の超薄膜化を実現している。大気圧プラズマ CVD によるシリカ層の製膜には、図 2 に示す、誘電体バリア放電型の大気圧プラズマ反応器を用いた⁵⁾。反応器は外側に接地極である銅箔を巻いた石英管から成り、その中に製膜支持体および無孔アルミナ管で被覆した高電圧極が同軸状に挿入されている。シリカ前駆体にはテトラメチルジシロキサン (tetramethyldisiloxane, TMDSO) およびヘキサメチルジシロキサン (hexamethyldisiloxane, HMDSO) を用い、バブリングによって窒素ガス (1.0 mL/min) に同伴させた後、主放電ガスであるアルゴン (500 mL/min) と混合して反応器に供給した。電極間に高電圧 (4.5 kV) 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。製膜部は外部加熱により 200°C に保たれている。また、バブリング温度によってシリカ前駆体の蒸気圧を変化させ、反応器に供給されるシリカ前駆体濃度を制御した。所定の製膜時間毎に He, N₂, SF₆ の気体透過率を測定し、透過率および透過率比が一定値に達した時点で製膜完了とした。大気圧プラズマ CVD で得られる膜の化学構造は、同一の条件でシリコンウエハ上に製膜した薄膜試料を用いて FTIR 法で分析した。また、分子サイズの異なる種々のガスの気体透過特性を評価し、分子運動論に基づく多孔質膜の気体透過モデル (修正 gas-translation モデル^{6,7)} を用いた解析を行うことで、透過に有効な細孔サイズを推算し、前駆体の構造やプラズマ中での存在量が大気圧プラズマ CVD シリカ膜の透過選択性に及ぼす影響を定量的に評価した。また、大気圧プラズマ CVD シリカ膜の RO 特性は、分子量の異なるアルコールを含む水溶液を用いて、圧力 6 MPa, 温度 50°C の条件で評価した。

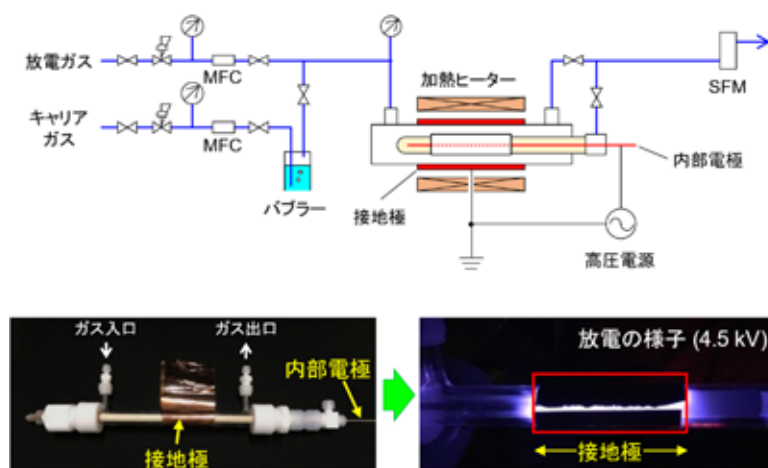


図 2 大気圧プラズマ CVD 装置

3. 結果および考察

3.1. FTIR 分析

図 3 は、TMDSO および HMDSO を用いて作製した薄膜試料の FTIR スペクトルであ

る。反応器入口におけるシリカ前駆体濃度は、バブリング温度によって約 40 ppm に制御した。いずれの試料においても、 $1000\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ に Si-O-Si 構造の伸縮運動に由来する強い吸収ピークが見られ、シロキサン結合を主骨格とする薄膜の形成が確認された。HMDSO を用いて作製した試料では、 1260 cm^{-1} および $750\sim 850\text{ cm}^{-1}$ に末端基である Si-(CH₃)_x に由来する吸収ピークが見られた。一方、TMDSO を用いて作製した試料では、Si-(CH₃)_x に由来するピークは減衰し、 910 cm^{-1} に Si-OH に由来するピークが現れた。Si-OH 基は、シリカ前駆体が重合して薄膜形成する過程で形成された反応性の末端部が酸化して生成したものであると考えられる。主骨格である Si-O-Si に対する Si-(CH₃)_x および Si-OH のピーク面積比を求めたところ、TMDSO を用いて作製した試料では、Si-(CH₃)_x/Si-O-Si が 0.039、Si-OH/Si-O-Si が 0.032 であったのに対し、HMDSO を用いて作製した試料の Si-(CH₃)_x/Si-O-Si は 0.152 であった (Si-OH については有意なピークは検出されず)。これは、分子内に 6 個の Si-CH₃ を持つ HMDSO を用いた場合の方が、Si-CH₃ を 4 個しか持たない TMDSO を用いた場合に比べて、膜中により多くの有機的な構造が取り込まれていることを示しており、HMDSO を用いた方が TMDSO を用いた場合よりも相対的に有機無機ハイブリッド的な構造が形成されることを示している。これは、従来の減圧プラズマ CVD で作製した膜において、前駆体分子内の元素組成によって得られる膜の構造を制御できることと定性的に一致する知見であり、大気圧プラズマ CVD によって形成されるシリカ膜においても、前駆体の分子構造によって膜構造の制御が可能であることを示すものである。

図 4 は、HMDSO 濃度と膜構造 (Si-(CH₃)_x/Si-O-Si および Si-OH/Si-O-Si ピーク面積比) の関係である。Si-(CH₃)_x/Si-O-Si は HMDSO 濃度と共に増加した。これは、HMDSO 濃度が高いほど膜中により多くの有機的な構造が取り込まれて、有機無機ハイブリッド構

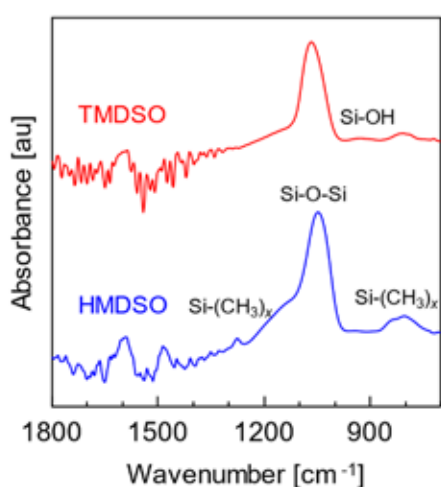


図 3 TMDSO および HMDSO で作製した薄膜試料の FTIR スペクトル

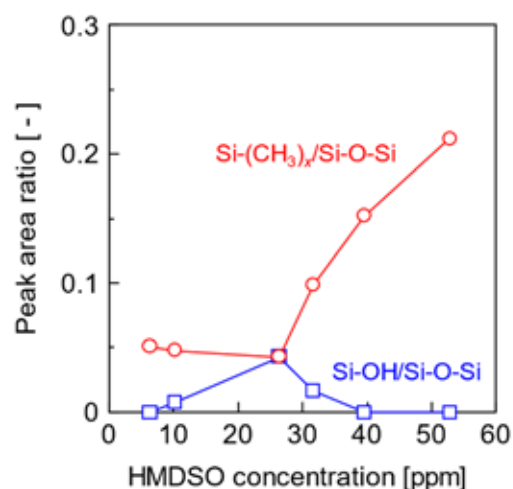


図 4 Si-(CH₃)_x/Si-O-Si および Si-OH/Si-O-Si 面積比の HMDSO 濃度依存性

造が形成されることを示している。一方、 $\text{Si-OH} / \text{Si-O-Si}$ は HMDSO 濃度 25 ppm 付近で最大値を示した。本研究では、放電時に供給する電力を一定に保って製膜を行っている。従って、前駆体濃度による膜構造の変化は、前駆体あたりの供給エネルギーの違いによってもたらされたものと考えるのが妥当である。反応器に供給される製膜原料ガスの主成分はアルゴンであることから、放電によって生じる活性種の主体も励起されたアルゴンイオンや準安定状態のアルゴンであると考えられ、両者の持つエネルギーは、それぞれ 15.8 eV および 11.6 eV である。一方、HMDSO から 1 つの -CH_3 が解離して中間体 ($\text{Si}_2\text{OC}_5\text{H}_{15}$) を生成するのに必要なエネルギーは 9.6 eV であり、2 つの CH_3 が解離した中間体 ($\text{Si}_2\text{OC}_4\text{H}_{12}$) の生成には 26.8 eV のエネルギーが必要である⁸。アルゴン由来の活性種の持つエネルギーと両中間体を生成するのに必要なエネルギーの比較から、大気圧プラズマ CVD による膜形成における主要な中間体は前者 ($\text{Si}_2\text{OC}_5\text{H}_{15}$) であると考えられる。この中間体は周囲の HMDSO と連鎖重合して直鎖状のシロキサンポリマーを形成すると考えられており⁹、本研究で見られたような有機構造を取り込んだ膜が形成される。HMDSO 濃度の高い領域では、上記のメカニズムに従って膜が形成されたと考えている。

一方、HMDSO 濃度の低い領域では、アルゴン由来の活性種に対して、シリカ前駆体およびその中間体の存在量が相対的に低下する。このような状況下においては、1 度目の衝突で前駆体が励起されて生成した中間体が、アルゴン由来の活性種との衝突を繰り返して解離し、より断片化した中間体が形成される確率が高まる。こうしたものの中には、より多くの -CH_3 を失った中間体や、HMDSO の Si-O-Si 部分が切断された中間体も含まれる。複数の -CH_3 を失った中間体の様により多くの活性部を持つ中間体は、分岐して架橋密度の高い緻密な構造の形成に寄与すると考えられる。また、 CH_3 や SiC_3H_9 といった中間体は、脱水素や脱メチル反応を介して膜構造の無機化に寄与すると考えられる。これが、低濃度領域で $\text{Si-(CH}_3)_x / \text{Si-O-Si}$ が減少する要因である。膜構造の無機化に伴って、無機的な末端構造である Si-OH の存在量も増加するが、HMDSO 濃度がより低い領域では、気相反応で消費されなかったアルゴン由来の活性種は膜表面に到達して Si-OH の縮重合などの膜内反応を促進するため、25 ppm 付近で $\text{Si-OH} / \text{Si-O-Si}$ に最大値が見られたものと考えられる。以上の結果より、シリカ前駆体濃度を変化させることによって、得られる膜の構造を無機的なものから有機無機ハイブリッド的なものまで幅広く制御できることが明らかとなった。これは、前駆体の分子構造のみでは困難な連続的な構造制御を可能とするものであり、後述する透過選択性の精密制御において極めて重要な知見であると言える。

3.2. 気体透過特性評価

図 5 は、TMDSO および HMDSO を用いて作製したシリカ膜 (TMDSO 膜および HMDSO 膜) の気体透過率の分子径依存性である。前駆体濃度は 35~40 ppm で統一した。いずれの膜においても、気体透過率は分子径とともに減少した。これは、気体透過が分子ふるいによって支配されていることを示している。両者はほぼ同じレベルの He 透過率を

示した一方で, He より分子径の大きなガスの透過率は TMDSO 膜の方が低い値を示した。例えば, TMDSO 膜の He/N₂ 透過率比は 100 を超える高い値を示したのに対し, HMDSO 膜の He/N₂ 透過率比は 10 未満であり, 分子ふるいによらない Knudsen 拡散による選択性 (He/N₂ = 2.64) を僅かに上回る程度である。これは, TMDSO 膜の方が HMDSO 膜より分子ふるい性の強い膜であることを示している。分子ふるい性の強さは膜の持つ微細孔の大きさによって決まり, 細孔径が小さいほど分子ふるい性は強くなる。従って, この結果は TMDSO 膜の方が HMDSO 膜よりも小さい細孔径を有していることを示している。1 nm 以下の微細孔を有する膜の細孔径は, 分子運動論に基づく多孔質膜の気体透過モデル (修正 gas-translation モデル^{6,7}) を用いた解析 (Normalized Knudsen Permeation (NKP) 法) によって推算することが可能で, 図 5 に示した TMDSO 膜および HMDSO 膜の細孔径は, それぞれ 0.40 nm および 0.60 nm であった。図 3 の FTIR 分析を考慮すると, TMDSO 膜では無機的で従来のシリカ膜の様な緻密な微細孔が形成されたのに対し, HMDSO 膜は有機無機ハイブリッド構造によるルースな微細孔が形成されたものと考えられる。

図 6 は, HMDSO 濃度を変化させて作製したシリカ膜の透過率および透過率比の HMDSO 濃度依存性である。HMDSO 濃度が増加すると, He 透過率は上昇し, He/N₂ 透過率比は減少した。図 4 の膜構造の HMDSO 濃度依存性を考慮すると, 低濃度では無機的で緻密なシリカ層が形成されて, 選択性の高い膜が得られたのに対し, 高濃度では有機無機ハイブリッド構造によるルースで透過性の高い膜が得られたものと考えられる。その

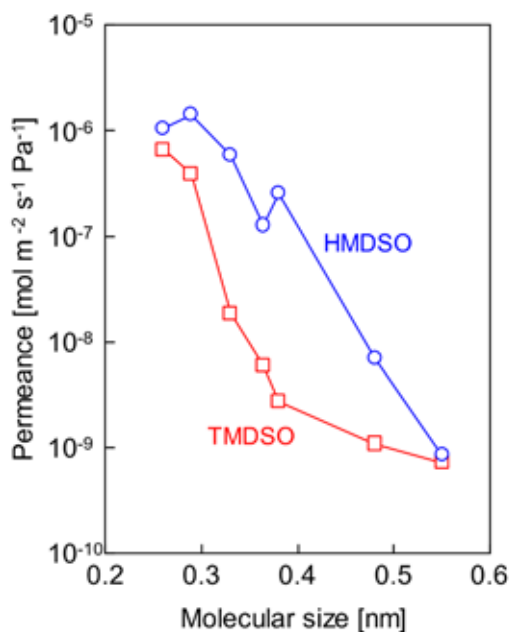


図 5 TMDSO および HMDSO で作製した膜の 200°C における気体透過特性

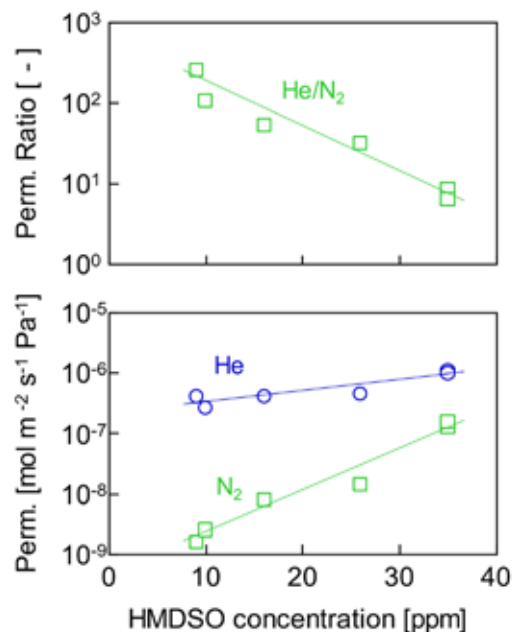


図 6 透過率および透過率比の 200°C における HMDSO 濃度依存性

結果、細孔径は 0.40 nm から 0.60 nm の範囲で制御された。以上の結果より、シリカ前駆体濃度によって膜構造を変化させることで、細孔径を連続的に制御することが可能であることが明らかとなり、分離系に応じてサブナノメートルレベルでの精密な細孔径制御を可能とする製膜技術が確立された。

3.3. RO 特性評価

図 7 は、純水および各種アルコール水溶液を用いて評価した大気圧プラズマ CVD シリカ膜の RO 特性である。RO 特性評価には、前節で作製した膜のうち最も気体透過性が高かった HMDSO 濃度 35 ppm で作製した膜を用いた。これは、一般的に純シリカ膜は水に対する安定性が低いため、有機無機ハイブリッド構造が形成される条件で製膜を行うことで安定な RO 性能を有する膜が得られると考えたためである。純水の透過流束は $21.3 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ と極めて高い値を示し、透過流束を膜間差圧で除した純水透過係数は $9.8 \times 10^{-13} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ で、従来のゾル-ゲル法で作製したオルガノシリカ膜¹⁰の 3~4 倍に相当する透水性の向上が達成された。これは、膜の細孔径 (0.60 nm) が水分子 (0.2955 nm) に対して充分大きく、膜中での水分子の動きの制約が小さかったためであると考えられる。一方、溶質であるアルコールの阻止率は分子量の増加と共に向上し、tert-ブタノール阻止率は 78%であった。tert-ブタノールの Stokes 径は 0.672 nm であることから、膜の細孔径と阻止できる分子のサイズは概ね一致しており、RO においても分子ふるいが支配的な透過機構であることが示唆された。以上の結果より、大気圧プラズマ CVD シリカ膜が RO においても優れた分離性能を有することが初めて明らかとなった。

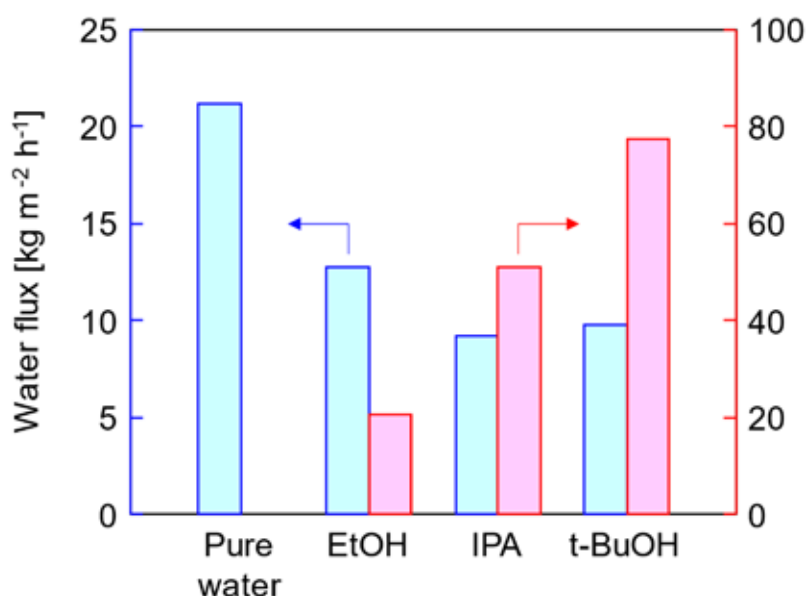


図 7 大気圧プラズマ CVD シリカ膜の各種アルコール水溶液における RO 特性

4. まとめ

大気圧プラズマ CVD シリカ膜の RO 膜への応用を企図して、膜構造制御による透過特性の精密制御技術の開発を行った。シリカ前駆体に着目した検討を行い、分子構造やプラズマ中での存在量によって透過特性を制御できることを明らかにした。特に、前駆体濃度を変化させることで、細孔径を連続的に制御することが可能であることが明らかとなり、分離系に応じてサブナノメートルレベルでの精密な細孔径制御を可能とする製膜技術が確立された。本研究によって、大気圧プラズマ CVD シリカ膜の液相系での分離性能が初めて明らかとなり、大気圧プラズマ CVD シリカ膜の新たな応用可能性が示された。

謝辞

本研究は、公益財団法人 JFE21 世紀財団の助成を受けて実施しました。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- 1) T. Tsuru, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 51 (2018) 713-725.
- 2) S. M. Ibrahim et al., *J. Membr. Sci.*, 526 (2017) 242-251.
- 3) G. Dong et al., *AIChE J.*, 66 (2020) e16283.
- 4) H. Nagasawa et al., *J. Membr. Sci.*, 524 (2017) 644-651.
- 5) H. Nagasawa et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 143 (2021) 35-40.
- 6) H. R. Lee et al., *AIChE J.*, 57 (2011) 2755-2765.
- 7) H. Nagasawa et al., *AIChE J.*, 60 (2014) 4199-4210.
- 8) R. Basner et al., *Int. J. Mass Spectrom.*, 176 (1998) 245-252.
- 9) M. R. Alexander et al., *J. Phys. Chem. B*, 101 (1997) 3614-3619.
- 10) R. Xu et al., *Langmuir*, 27 (2012) 13996-13999.