

He⁺注入による無機-有機ハイブリッド膜の作製と気体透過特性評価

(都立大院工) 三宮啓・長岡昭二・川上浩良

(理研) 鈴木嘉昭・岩木正哉

Abstract

The inorganic-organic hybrid membranes with the carbonized skin layer were prepared from the asymmetric polyimide membrane by ion-irradiation. The ion species was He⁺, He ion influences were from 1×10^{12} to 3×10^{15} (ions/cm²), and He⁺ acceleration energy was 50keV. The (O₂/N₂) selectivity of the He⁺-irradiated inorganic-organic hybrid membrane was 7.8 and increased as compared with that of the asymmetric polyimide membrane without ion-irradiation. In addition, the O₂ permeability of the inorganic-organic hybrid membrane also increased as compared with that of the asymmetric membrane without ion-irradiation.

1.緒言

現在、気体の分離・回収は液化蒸留法、吸着法が主に用いられている。しかし、これらの方法は相変化を伴い、さらにエネルギー消費が多い点が問題とされている。これに対して、相変化を伴わず、連続操作が可能な省エネルギー型である膜分離法が注目されている。気体分離膜を分離プロセスへ導入する上で、気体分離膜には、①高気体透過性(高処理能力) ②高気体選択性(高分離性)を同時に実現させることが求められている。高分子膜では、気体透過性・気体選択性が相反関係(Fig.1)に有り、Upper Boundと呼ばれる性能限界線が知られている[1]。この Upper Bound を凌駕する性能を有する高分子膜を作製することが本研究の目的である。

近年、Koros らによりポリマーを熱分解することによって得られる炭素膜が、非常に高い気体選択性(Fig.1)を示すことが報告されている[2]。しかしながら、無機膜は膜厚制御が困難であり気体透過性が低いという欠点を持ち、さらに、物理的に脆い、高価であるという問題点もある。

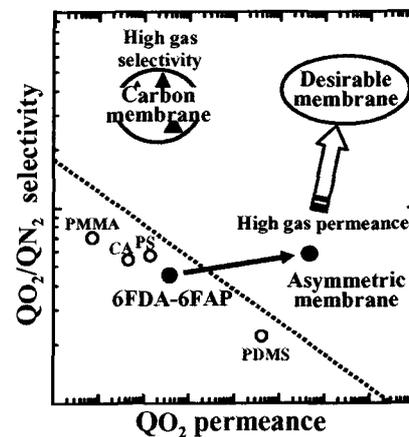


Fig.1 Relationship between QO₂/QN₂ selectivity and QO₂ permeance.

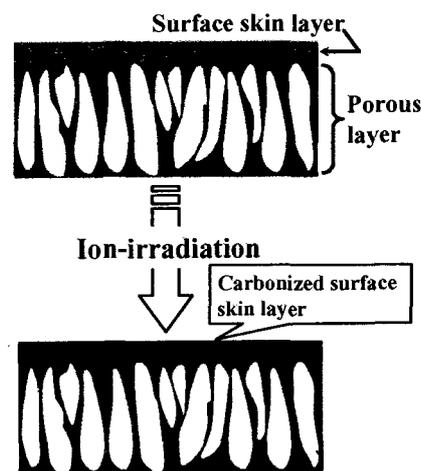


Fig.2 Preparation of asymmetric membrane with carbonized surface skin layer.

当研究室ではこれまでに含フッ素ポリイミド非対称膜の高気体選択性と高気体透過性に着目してきた。含フッ素ポリイミド非対称膜は、分離層である表面スキン層と支持体である多孔層からなるため(Fig.2)、分離層である表面スキン層のみを薄膜化することで、ポリイミド固有の気体選択性を損なうことなく、気体透過性を向上させてきた[3]。さらに、表面スキン層のみを選択的に炭素化させることで、非対称膜の持つ高い気体透過性と炭素膜の持つ高い気体選択性を兼ね備えた新規無機-有機ハイブリッド膜の作製を試みた。本研究では、表面スキン層を炭素化させる手法としてイオン注入を選択したが、これはイオン注入の処理深さと炭素化の進行を容易に制御可能なためである。

2.実験

2-1 含フッ素ポリイミドの合成

化学イミド化法により Fig.3 に示した含フッ素ポリイミド 6FDA-6FAP を合成した。分子量・分子量分布は GPC を用い評価した。

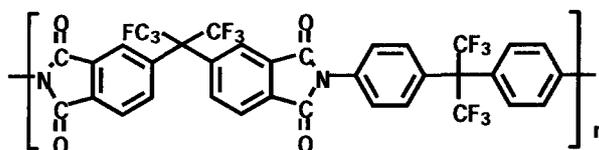


Fig.3 Structure of 6FDA-6FAP.

2-2 含フッ素非対称膜の作製

超薄膜表面スキン層を有する含フッ素ポリイミド非対称膜は 6FDA-6FAP、良溶媒(ジクロロメタン、1,1,2-トリクロロエタン)、貧溶媒(1-ブタノール)から成る三種混合溶液をガラス板状にキャストし 15 秒間静置させた後、メタノール凝固浴に浸漬させる乾湿式相転換法により作製した。その後、作製した含フッ素ポリイミド非対称膜を凝固浴から取り出し自然乾燥させ、150℃,15h 熱処理を施した。

2-3 イオン注入

6FDA-6FAP 非対称膜の表面スキン層を炭素化させるために、イオン注入を施した。イオン注入装置は理化学研究所 200kV イオン注入装置を用いた。イオン注入条件は、イオン種(He⁺)、加速エネルギー(50keV)、イオン注入量(1×10¹²~3×10¹⁵ions/cm²)とした。加速エネルギー50keVにおける処理深さは、シミュレーションソフト Trim を用い算出し Fig.4 に示した。He⁺注入により作製した無機-有機ハイブリッド膜の表面構造は ATR-FTIR・SEM・AFM・Raman を用いて評価した。

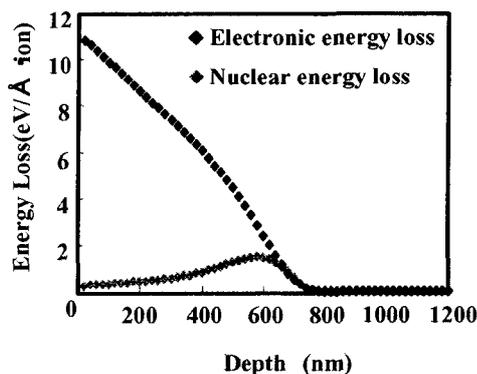


Fig.4 Relationship between energy loss and depth for He⁺-irradiation.

2-4 気体透過測定

イオン注入前後の 6FDA-6FAP 非対称膜の気体透過特性は、バラトロン計を用いた低真空法により 35℃、1atm の条件で N₂, O₂, CH₄, CO₂ の気体透過測定を行い検討した。

3.結果と考察

3-1 6FDA-6FAP 非対称膜の作製

GPC 測定の結果、作製した 6FDA-6FAP の分子量及び分子量分布は $M_w=1.6 \times 10^5$, $M_w/M_n=1.8$ であった。作製した 6FDA-6FAP 非対称膜の分離層である表面スキン層厚は、気体透過測定より算出し約 80nm となった。

3-2 無機-有機ハイブリッド膜の物性評価

まず、AFM, SEM を用いた表面構造観察の結果を示す。SEM では、構造変化は殆ど見られず、支持体は影響をあまり受けずに表面のみが選択的に処理されることを確認した。それに対して、AFM 測定ではイオン注入により膜表面が平滑化していることが明らかとなった(Fig.5)。

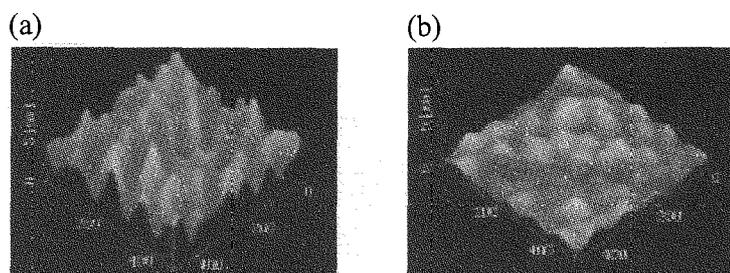


Fig.5 AFM images of ion-irradiated asymmetric 6FDA-6FAP membranes.
(a) Control: $R_a=1.1\text{nm}$, (b) He^+ , 50keV, $3 \times 10^{15}\text{ions/cm}^2$: $R_a=0.27\text{nm}$

次に、Raman, IR を用い炭素化の進行を検討した(Fig.6)。イオン注入前の Raman スペクトルでは、 1780cm^{-1} の $\text{C}=\text{O}$ 、 $1630 \sim 1570\text{cm}^{-1}$ の芳香族環、 1360cm^{-1} の CF_3 、 1230cm^{-1} の CN と 6FDA-6FAP に固有なピークが得られた。それに対してイオン注入により作製した無機-有機ハイブリッド膜では、6FDA-6FAP 固有ピークは殆ど見られず、ブロードな 1360cm^{-1} の D ピークと 1590cm^{-1} の G ピークが得られた。この二つのピークは非晶なカーボン材料に特有なピークとして知られており[4]、イオン注入により表面スキン層が炭素化していることが明らかとなった。さらに(b)よりもイオン注入量が多い(c)で、炭素化を示すピークが明確に現れており、注入量の増加は炭素を促進させることも明らかとなった。IR から Raman スペクトルを支持する結果が得られた。

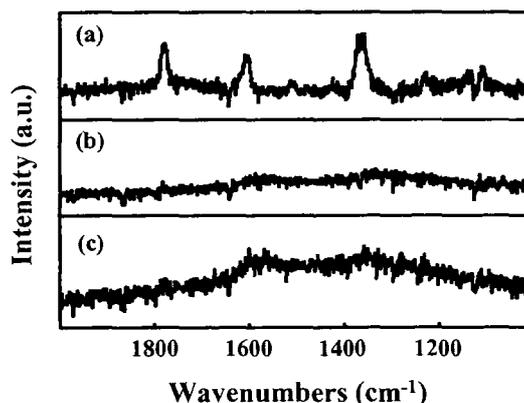


Fig.6 Raman spectra of ion-irradiated asymmetric 6FDA-6FAP membranes.
(a) Control, (b) He^+ 50keV $1 \times 10^{15}\text{ions/cm}^2$
(c) He^+ 50keV $3 \times 10^{15}\text{ions/cm}^2$

3-3 気体透過測定

3-2 より、イオン注入量の増加に従い表面スキン層の炭素化が強く進行することを明らかとした。そこで、炭素化の進行度の違いが気体透過特性に与える影響について検討するために、イオン注入量 $1 \times 10^{12} \sim 3 \times 10^{15}$ ions/cm² で処理した非対称膜の気体透過測定を行った(Table1)。低イオン注入量条件($1 \times 10^{12} \sim 1 \times 10^{14}$ ions/cm²)では、未処理と比較し

Table1 Effect of He⁺ fluence on gas permeance and selectivity of He⁺-irradiated asymmetric polyimide membranes at 35°C and 76cmHg.

He ⁺ fluence (ions/cm ²)	QO ₂	QCO ₂	QO ₂ /QN ₂	QCO ₂ /QCH ₄
Virgin	8.1	28	4.8	30
1×10^{12}	10	35	4.8	32
1×10^{13}	10	37	4.6	32
1×10^{14}	7.4	27	4.6	30
1×10^{15}	5.4	22	6.7	59
3×10^{15}	3.3	15	7.8	79

Apparent skin layer thickness is 80 ± 3.7 nm.
Q: 10^{-5} [cm³(STP)/(cm² sec cmHg)]

て気体選択性、気体透過性の変化は殆ど見られなかった。それに対し、高イオン注入量条件($1 \times 10^{15}, 3 \times 10^{15}$ ions/cm²)では気体選択性が著しく向上した。特に、 3×10^{15} ions/cm² でイオン注入を施した条件で顕著であり、 $PO_2/PN_2=4.8 \rightarrow 7.8$ と高い値を示した。

以上の結果より、イオン注入量を増加し炭素化を強く進行させることで、気体選択性は大きく向上することを明らかとした。さらに、気体透過量は気体のサイズ(CO₂:3.3 Å > O₂:3.4 Å > N₂:3.6 Å > CH₄:3.8 Å)に従い減少しており、イオン注入によって作製した炭素化表面スキン層では、気体のサイズに従った新たな気体の透過経路が構築されていると考えられる。そのため、気体選択性は PO_2/PN_2 より PCO_2/PCH_4 で大きな向上を示した。

今後はさらにイオン条件を詳細に変化させることで、より優れた気体透過特性を示す無機-有機ハイブリッド膜を作製したい。

4.結論

- ・ イオン注入量の増加に従い、表面スキン層の炭素化は進行し気体選択性は向上した。本実験条件下では、He⁺, 50keV, 3×10^{15} ions/cm² の条件で最も高い気体選択性を示した。

5.参考文献

- [1] L.M. Robeson, *J. Membrane Science* 62 (1991) 165
- [2] C.W. Jones, W.J. Koros, *Carbon* 32 (1994) 1427
- [3] H. Kawakami, M. Mikawa, S. Nagaoka, *Macromolecules* 31 (1998) 6636
- [4] H. Watanabe, K. Takahashi, M. Iwaki, *NIMB* 80/81 (1993) 1489