

# ガス分離に有用な PTFE 製超微小孔径膜 「ポアフロンナノ」

PTFE Gas Separation Membranes “Poreflon nano”

林 文弘\*  
Fumihito Hayashi

室谷 保彦  
Yasuhiko Muroya

橋本 隆昌  
Takamasa Hashimoto

宇野 敦史  
Atsushi Uno

鈴木 良昌  
Yoshimasa Suzuki

当社が世界に先駆けて開発した延伸ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 製多孔質体「ポアフロン」は耐薬品性で高耐熱性の精密ろ過膜として広範な産業分野で利用されている。その中で PTFE 膜の更なる微細孔径化が可能となれば、固／液の高精度分離の他に、従来は不可能であった過酷環境・条件下での脱気やガス分離プロセスでの実用化が期待される。当社独自開発のナノサイズ孔径 PTFE 膜「ポアフロンナノ」及びそのモジュールは、更なる技術の進展によって高い脱気性能とガス分離性能を獲得した。

Porous polytetrafluoroethylene (PTFE) membranes were first manufactured as “Poreflon” membranes by Sumitomo Electric Industries, Ltd. Thanks to their high chemical and heat resistance, Poreflon membranes have been used for microfiltration in various industrial applications. With advanced technological innovations, Sumitomo Electric has newly developed a nanoporous PTFE membrane “Poreflon nano” and confirmed its high degassing and gas separation performance.

キーワード：PTFE、ガス分離、脱気、モジュール

## 1. 緒言

当社は世界に先駆けて延伸ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 多孔質膜「ポアフロン」を開発<sup>(1)</sup>、製造販売している。ポアフロンでは孔径 0.05 $\mu\text{m}$  (50nm) から 10 $\mu\text{m}$  の精密ろ過膜が製造可能で、特に耐薬品性を要する半導体など電子部品製造用の化学薬液の異物除去や産業排水処理に利用されている<sup>(2)</sup>。特に半導体では、高集積化の進展により、ウェハー洗浄薬液には益々高い清浄度が求められている。

当社は微細異物除去の将来要求への持続的対応を目指して孔径 50nm 未満の超微細孔径 PTFE 分離膜「ポアフロンナノ」の独自開発に成功した<sup>(3)</sup>。今回は更にガス分離分野への利用拡大を目指して開発した孔径 10nm 以下ポアフロンナノのガス分離特性と脱気モジュール応用について報告する。

膜 (PN0.3) では混合ガスを分子の大きさで分けるガス分離用途に利用できる。素材の PTFE は耐熱性、耐薬品性、耐溶剤性や生体適合性に優れ、加えて非粘着性、耐水性、耐油性に由来する防汚性も有するため様々な産業利用が期待される。例えば半導体露光装置では、描画精度を高めるために、フォトレジストや現像液に溶存するガスを塗布ノズル直前で除去することが可能な耐溶剤性で且つ小型高効率な脱気モジュールが所望されている。また、エネルギー産業分野では、バイオマス・メタン発酵ガスの炭酸ガス／メタンガス分離では混在する有機酸や硫化水素に対する耐性が、天然ガスなど水蒸気改質水素製造プロセスでの水素ガス／炭酸ガス分離ではより高い耐熱性の分離膜が所望されている。

当社は PTFE 製ポアフロンナノで、前述のような過酷な環境下での分離技術革新を目指して開発に取り組んでいる。

## 2. ポアフロンナノの応用分野

分離 (精製) 技術の進展は、環境、エネルギー、材料、エレクトロニクス、ライフサイエンスなどの発展に必要不可欠となっている。その分離技術は蒸留、凝集、吸着、膜分離に分類され、その中で膜分離は高い効率 (能力) 且つ省エネルギーの分離技術として利用されている。

当社が開発したポアフロンナノは PTFE 多孔質膜製の分離膜であり、孔径 10nm に制御した膜 (PN10) は液体に溶存するガスを分離・除去する脱気用途や、液体に特定のガスを溶解させる給気用途に利用可能で、更に孔径 0.3nm の

## 3. ポアフロンナノ脱気モジュール (PN10)

### 3-1 中空糸構造・寸法

表1にポアフロンナノ (PN10) と従来ポアフロンの多孔質特性を示す。従来延伸技術では約 50nm が微小孔径<sup>\*1</sup>の限界で、その孔径制御と気孔率制御とはトレードオフ関係であるため 20% 以下の低気孔率<sup>\*2</sup>となるが、ポアフロンナノは 10nm 以下の超微細孔径と 60% 以上の高気孔率を両立し、且つ、外径 0.5mm / 内径 0.25mm の細径で薄膜の中空糸の製造が可能となった結果、膜自体のガス拡散効率は

従来比3倍、モジュールへの充填膜面積は4倍となり、小型且つ高効率な脱気モジュールが実現可能となった。

表1 ポアフロナノ中空系の多孔質特性と寸法

	従来ポアフロナノとの比較		
	ポアフロナノ PN10	ポアフロナノ (従来技術) TB-21 OTB-21	
材質	PTFE	PTFE	PTFE
孔径 [nm]	9.4	1,200	66
気孔率	63%	62%	19%
IPAバブルポイント [kPa] <sup>*3</sup>	2,200以上 (測定限界以上)	80	350
外径 [mm]	0.50	2.0	2.0
内径 [mm]	0.25	1.0	1.0
肉厚 [mm]	0.13	0.5	0.5

### 3-2 脱気性能

図1に脱気メカニズムの模式図を示した。ポアフロナノ中空系膜の内側に液体を交通させ (内部灌流法)、中空系の外側を減圧すると、分圧差によって液中の溶存ガスは中空系多孔質壁を介して拡散除去、排出される。

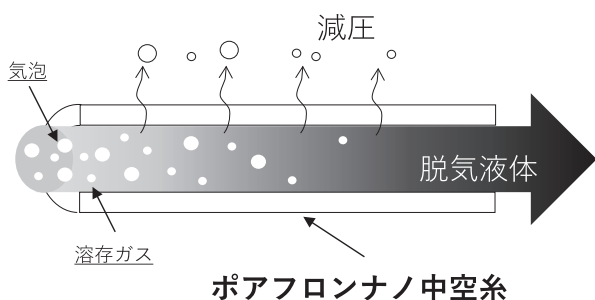


図1 ポアフロナノ中空系の脱気作用

図2にポアフロナノ小型脱気モジュールの外観・寸法と内部構造写真を示す。設置スペース効率を高めるために、一辺23mmの矩形断面で全長70mmの小型で、且つ、出っ張りとなるポート (ISO594-2準拋ルアーロック) をサイドに集中させた設計とした。

表2に脱気評価に用いた3種類のモジュールを示す。300mmH<sub>2</sub>Oの揚程差における純水流量は200cm<sup>2</sup>膜面積品で160ml/min、80cm<sup>2</sup>小膜面積品でも70ml/minであって、小型モジュールとして実用上十分な高流量の低圧損特性を示しているため、脱気システムにおいて送液動力の低減や送液装置自体を省略するコストダウンが期待できる。

図3に評価液に酸素飽和純水、真空圧力-85kPaでの脱気

性能を示した。ポアフロナノ (PN10) の脱気率は、膜面積対比で、ポリオレフィン膜で最高峰のポリメチルペンテン (PMP) 膜の1.5倍の高効率を示した。

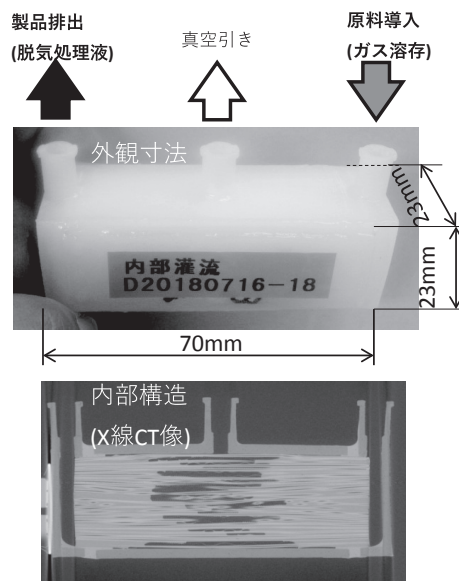


図2 ポアフロナノ脱気モジュールの外観と内部構造

表2 脱気評価に用いたポアフロナノモジュール

	ポアフロナノモジュール		
	No.1	No.2	No.3
タイプ	内部灌流	内部灌流	内部灌流
中空系	PN10	PN10	PN10
	210本	420本	530本
膜面積 [cm <sup>2</sup> ]	80	160	200
純水流量 @300mmH <sub>2</sub> O [ml/min]	70	130	160

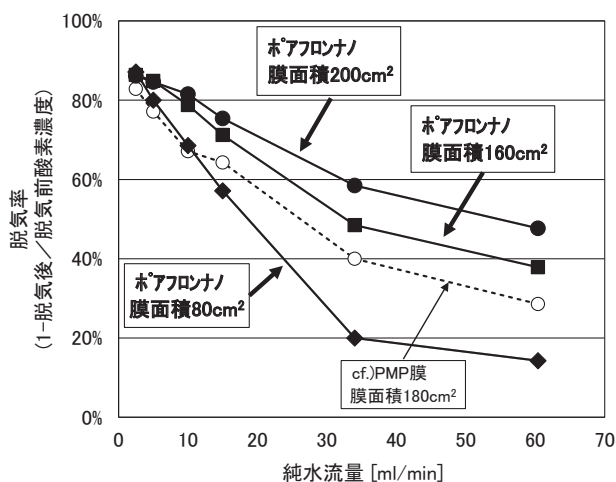


図3 ポアフロナノモジュールの脱気性能

## 4. ガス分離機能付与ポアフロンナノ (PN0.3)

### 4-1 断面構造

図4はポアフロンナノ膜 (PN0.3) の液体窒素冷却法による凍結断面のSEM写真である。ガス分離機能層はガス透過度を高めるため約5 $\mu\text{m}$ の薄膜とし、ポアフロン支持層で補強一体化した多層構造とした。

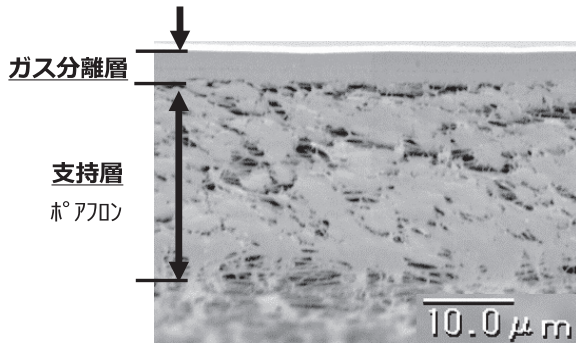


図4 ポアフロンナノ (PN0.3) の断面SEM写真

### 4-2 ガス透過度とガス選択性

ガス分離膜の性能評価において、処理能力の指標はターゲットガスの透過度 (透過ガス流量) で、分離精度の指標のガス選択性は気体X/気体Y透過度比によって求めることができる<sup>(4)</sup>。試験ガスにはヘリウム (He)、水素 (H<sub>2</sub>)、二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>)、窒素 (N<sub>2</sub>) とメタン (CH<sub>4</sub>) の単一ガスを用い、差圧法 (JIS K7126-1GC)、23°C 0%RH、上流側100kPa、下流側は0kPaの条件で測定した。

図5に示す通り、単一ガス透過度は分子直径<sup>(4)</sup>が小さくなるとともに指数関数的に増大する特性を示した。

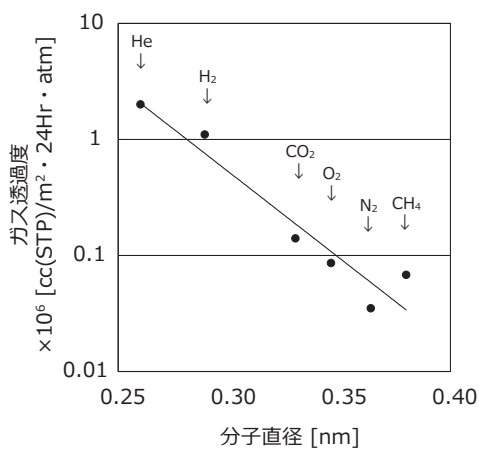


図5 ポアフロンナノ (PN0.3) のガス透過度

また、分離精度 (ガス選択性) は、表3に示す通り、ヘリウムガス/メタンガス比、水素ガス/炭酸ガス比、炭酸ガス/メタンガス比は各々29、7.9、2.1と高く、酸素ガス/窒素ガス比も2.5と高いことから酸素富化の利用も期待できる。更に材質の特性の透過係数は水素ガスで $82 \times 10^{-10}$  [cc (STP) · cm/cm<sup>2</sup> · s · cmHg] で他素材のセルロースアセテート膜、ポリサルフォン膜、ポリイミド膜のそれ<sup>(4)</sup>の1.5倍から5倍である一方で、炭酸ガスの透過係数 $11 \times 10^{-10}$  [cc (STP) · cm/cm<sup>2</sup> · s · cmHg] は同他素材群と同等に低い透過性を示すことから、ポアフロンナノ (PN0.3) は例えば水素製造において、より高い処理能力と分離精度を有することが確認できた。

表3 ポアフロンナノ (PN0.3) の透過度比 (ガス選択性)

		透過度比 (y/x)					
y	He	1.0	1.8	14	23	57	29
	H <sub>2</sub>		1.0	7.9	13	31	16
CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>			1.0	1.6	4.0	2.1
	N <sub>2</sub>				1.0	2.5	1.3
	CH <sub>4</sub>					1.0	0.51
	He						1.0
		He	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
		x					

### 4-3 産業利用モデル実験結果

表4に天然ガス水蒸気改質ガスからの水素製造、バイオマス・メタン発酵ガス (バイオガス) からのメタン製造及び、大気組成の酸素富化を想定したモデルガスの分離性能を示す。4-2と同じ評価条件とし、モデルガスと1回目分離後のガス組成はガスクロマトグラフィーで測定し、2回目と3回目の組成は1回目の分離結果より得たガス透過度比より算出した。

表4 産業利用モデルガス組成とモデルガス分離実験結果

想定利用分野	水素製造	メタン製造	ライフサイエンス	
機能	天然ガス改質 H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> 分離	バイオガス CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> 分離	大気組成制御 O <sub>2</sub> 富化	
想定ガス組成	H <sub>2</sub> (80%)/ CO <sub>2</sub> (20%)	CO <sub>2</sub> (40%)/ CH <sub>4</sub> (60%)	O <sub>2</sub> (21%)/ CO <sub>2</sub> (0.1%)/ N <sub>2</sub> (78%)	
モデル 実験結果	モデルガス (実測値)	H <sub>2</sub> (75%)/ CO <sub>2</sub> (25%)	CO <sub>2</sub> (40.1%)/ CH <sub>4</sub> (59.1%)	
	1回目分離後 (実測値)	H <sub>2</sub> (84.4%)	CO <sub>2</sub> (93.1%)	O <sub>2</sub> (46.4%)
	2回目分離後 (計算値)	H <sub>2</sub> (90.7%)	CO <sub>2</sub> (99.6%)	O <sub>2</sub> (72.0%)
	3回目分離後 (計算値)	H <sub>2</sub> (94.6%)	CO <sub>2</sub> (99.98%)	O <sub>2</sub> (81.0%)

天然ガス水蒸気改質ガスモデルでは3段分離処理により、元80%の水素濃度が94%以上へ濃縮、バイオガスモデルでは同様に2段分離処理で炭酸ガスを99%以上を除去できる可能性を示した。また大気モデルでは1回の分離処理で酸素濃度が元21%から46%までに濃縮された。30%濃度酸素の吸引には心理的及び肉体的ストレスを改善する効果があり、住宅室内全体を癒し空間としたり、自動車運転時の疲労軽減や眠気防止（覚醒）機能を有する空調装置<sup>(5)</sup>への応用展開も考えられる。

## 5. 結 言

当社は独自開発したPTFE製「ポアフロンナノ」によって、従来PTFEでは不可能な50nm未満異物除去、高い脱気性能及びガス分離性能を有する分離膜及びモジュール技術を獲得した。分離技術の進展は科学技術の発展に必要不可欠であり、その中で当社は独自PTFE多孔化技術と更なる開発継続によって、幅広い利用分野での分離技術革新の一端を担っていく。

## 用語集

### ※1 孔径

純水圧入式孔径分布装置で得られるピーク孔径。

### ※2 気孔率

中空糸膜体積に占める孔（空隙）体積の比率。

### ※3 IPA バブルポイント

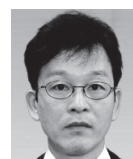
イソプロパノール（IPA）に浸漬した中空糸の内側に空気圧を掛ける。毛細管力に打ち勝つ最低圧力で、小孔径に高い値を示す。

## 参 考 文 献

- (1) 特公昭42-13560
- (2) 当社HP, URL <http://www.sei.co.jp/poreflon/about/>, 及び <http://www.sei-sfp.co.jp/products/poreflon-membrane.html>
- (3) 片山寛一、林文弘、新原直樹、宇野敦史、鈴木良昌、「ナノサイズの微小孔を有する次世代フッ素樹脂多孔膜」、SEIテクニカルレビュー第189号、PP.62-66 (July 2016)
- (4) Ricard W. Baker, Membrane Technology and Applications 2nd Edition, ed. John Wiley & Sons, Ltd., pp.88, pp.309, pp.538 (2014)
- (5) 桶田岳見、西田博史、安井圭子、磯田憲生、守屋好文、「酸素濃度30%の空気の吸引による快適性の評価（第11報 ストレス改善に関する評価）」、空気調和・衛生工学会大会学術講演論文集、No.C-46、pp.949-952 (August 2005)

## 執 筆 者

林 文弘\* : 部門スペシャリスト  
住友電工ファインポリマー(株) 主幹



室谷 保彦 : 住友電工ファインポリマー(株)



橋本 隆昌 : 住友電工ファインポリマー(株) 課長  
博士（工学）



宇野 敦史 : 住友電工ファインポリマー(株) 主幹



鈴木 良昌 : 住友電工ファインポリマー(株) 部長



\*主執筆者