

令和 6 年 6 月 28 日現在

機関番号：83906

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05265

研究課題名（和文）高効率水素製造を可能とするガス分離セラミックス多孔体に関する研究

研究課題名（英文）Synthesis and characterization of high-porosity alumina madrepore for separation of hydrogen gas

研究代表者

高橋 誠治（Takahashi, Seiji）

一般財団法人ファインセラミックスセンター・その他部局等・特任主席研究員

研究者番号：90236290

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,100,000円

研究成果の概要（和文）：多孔体の成分として、構造セラミックスとして実績のあるアルミナを用いた。アルミナ多孔質球状粒子は噴霧熱分解法で合成した。原料として、硝酸アルミニウム9水和物、クエン酸、アンモニア水を持ちいて、溶液を超音波振動子によってミスト化する。ミストを一定流量の空気中、高温に保持した電気炉に導入し、出口側に用意した捕集器で粒子を回収する。粒子を仮焼後、成形し、1100℃2時間焼成することで、
-アルミナ多孔体を得た。アルキメデス法により開気孔率約60%、吸着等温線から孔径80nmの均一孔径を有する多孔体であることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水素製造の主流は、ナフサなどの水蒸気改質反応により合成され、圧力スウィング法や低温蒸留法により水素が分離され、商用されている。より効率的に水素を分離するために、ポリマー膜、パラジウム膜、非晶質シリカ膜などが検討されているが、さらに効率的かつ低コストの方法が望まれている。対候性、耐熱性を有する γ -アルミナの多孔体により、水素と二酸化炭素を分離することが可能となれば、高効率、高安定な水素分離設備の開発が容易になり、今後の水素社会の発展に期待できる。

研究成果の概要（英文）：The porous alumina for separation of hydrogen and carbon dioxide was studied recently. The pore size of 80nm and high open porosity of porous body are required for high performance component. In this study, porous alumina with a pore size of around 80nm was synthesized by improving the powder prepared by Spray pyrolysis method. The porous body showed the 59% open porosity and is expected as a material for high performance gas separator.

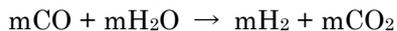
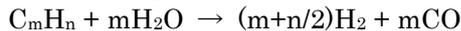
研究分野：機能性セラミックス

キーワード：水素製造 ガス分離 多孔体 アルミナ

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

現在、世界で製造されている水素の 90%以上がナフサの水蒸気改質反応およびそれに続く水性シフト反応によって合成されている。（通常、触媒下 500~800°Cで反応が進行する。）



合成ガス中には水素と二酸化炭素が含まれ、通常、二酸化炭素は吸着剤を利用した圧カスウィング法や低温蒸留法によって分離される。しかしながら、水素ガス改良に関わるエネルギー消費とコストを減少させる観点から、膜セパレーターを用いた 200~400°C高温における水素の分離が望ましい。200°C未満の動作であるがポリイミド膜は、水素ガスを分離できる膜として知られている^{1,2)}。ポリマー膜中において、ガス分子は、ポリマー・チェーン・ネットワークの隙間を通過して輸送され、水素分子は小さいため他ガスより容易に通抜けることが可能である。これにより水素分子だけを選択的に透過可能としている。ポリマー膜の水素選択性向上のため、金属添加³⁾や二酸化炭素の吸着性能向上のため表面にアミン基を導入する⁴⁾などの方法もとられている。また、より高温では、パラジウム膜⁵⁾や非晶質シリカ膜⁶⁾が用いられている。これらの膜中で水素は原子間の隙間を移動する。パラジウム膜中で水素は選択的に分離溶解し、原子間中を水素原子が移動する。パラジウム膜の研究では主に水素ガスの透過量と選択性を増加するためにピンホールのない膜の製造が行われている。この場合、基板材料からのデラミネーションを防ぐことが重要となる⁷⁾。2nm 以下のマイクロ孔を有する非晶質シリカのような膜において、小さなガス分子がより容易に孔を通り抜けることができる。このような膜では、450°C以上の高温でもマイクロ孔が減少しないことが研究の焦点となっている^{8,9)}。ポリシラザン由来のシリコン炭窒化物がこれらの条件を満たすことや、Ni の添加でさらに熱安定性が向上できること¹⁰⁾が報告されている。これらの分離膜で、水素ガスの分離選択性は十分に高いが、ガス高透過量は高圧の供給ガスの場合にだけ達成される。

これらの方法とは異なり、多孔体の孔径を制御することで水素を分離する研究が行われている¹¹⁾。多孔体中でのガスの透過性については一般に Knudsen や Poiseuille の式で表される。

$$J = \alpha \cdot \Delta P / L$$

この式で α はガスの透過係数で Knudsen 式と Poiseuille 式で因子が異なる。 $\Delta P / L$ はガスの出入り口間の圧力勾配である。図 1 は水素と二酸化炭素の平均自由行程の圧力依存性を示している。ここで 80nm の孔径を有する多孔体中をこれらのガスが透過した場合、水素は Knudsen 流れ、二酸化炭素は Poiseuille 流れとなる。この差は、混合ガスが多孔体を透過するとき、一方が流れやすく、一方が流れにくいことを意味する。また、その現象は孔径や圧力勾配によりクリティカルに制御できると考えられる。Shimonosono¹¹⁾らはこの方法によりガス分離が可能であることを証明している。

しかしながら、この研究では非常に孔径分布の均一な多孔体が用いられてはいるが、選択性や透過量に課題が残されている。この原理を応用展開するためには、さらに孔径分布が急峻で、開気孔率が大きい、少なくとも 50%以上の多孔体を開発し、選択性と透過量を確保する必要がある。

2. 研究の目的

前述のようにセラミックスの多孔体を用いることで簡便で高効率の水素ガス分離の可能性が指摘されている。このような多孔体で更なる高効率・高性能化を達成するためにはより開気孔率が高く、数十 nm 程度の均一な孔径分布を有する、高強度の材料が必須と考えられる。セラミックス系の材料では、強度を増加させるため通常焼結温度を上げる。セラミックス粒子間での体積拡散により、より強い結合＝高強度を達成する。しかしながら、このような体積拡散により、開気孔率は減少することとなり、高开気孔率かつ高強度の多孔体を得ることは困難となる。申請者は、「エネルギー・環境新技術先導プログラム／超精密原子配列制御型排ガス触媒の研究開発」

（平成 27~平成 29 年度）において、高性能触媒担体を目指して、多孔質球状粒子を用いた高开気孔率アルミナ多孔体の合成の研究を行ってきた。その結果、高开気孔率 (>50%)で、平均細孔径 0.27 μm 、孔径分布がシャープで（図 2）、曲げ強度 55MPa という高強度を同時に達成した従来

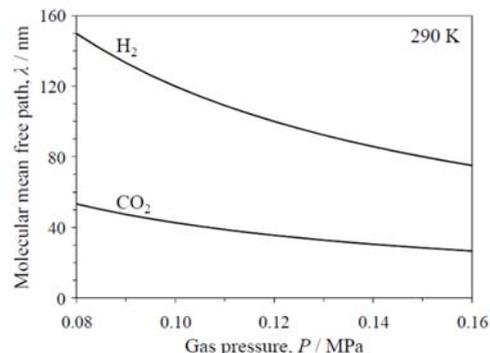


図 1 水素と二酸化炭素の平均自由行程の圧力依存性¹¹⁾

1. David, O.C. et al., J. Membr. Sci. 2011, 378, 359–368.
2. Guzmán-Lucero, D. et al., Materials 2015, 8, 1951–1965.
3. Wang, N. et al., Chem. Eng. Sci. 2015, 124, 27–36.
4. Friebe, S. et al., J. Membr. Sci. 2016, 516, 185–193.
5. Lewis, A.E. et al., J. Membr. Sci. 2013, 437, 257–264.
6. De Vos, R.M. et al., Science 1998, 279, 1710–1711.
7. Basile, A. et al., Membr. Sci. Technol. 2008, 13, 255–323.
8. Kroke, E. et al., Mater. Sci. Eng. R 2000, 26, 97–199.
9. Konegger, T. et al., Microporous Mesoporous Mater. 2016, 232, 196–204.
10. Bazarjani, M.S. et al., Mater. 2011, 23, 4112–4123.

にない多孔体の開発に成功した。

この多孔体は前述のガス分離多孔体と鋭い孔径分布を有している点が類似している。開気孔率については50%以上であるのでより高いガス透過性能を期待できる。孔径を数十 nm 程度に調整することだけが課題となっている。本研究では、多孔質球状粒子を原料とする多孔体を合成し、孔径を制御することにより、高効率ガス分離多孔体の合成を目標とする。

3. 研究の方法

多孔質球状粒子から多孔体を合成した場合に、多孔体の孔は、おもに球状粒子の成形体の隙間から形成される。したがって、主要な孔径は球状粒子のサイズで調整可能と考えられ、本研究では孔径制御のため多孔質球状粒子のサイズ調整を行って、多孔体の孔径を制御する。以下に研究の進め方を示す。

・多孔質球状粒子の合成

硝酸アルミニウム、クエン酸、アンモニア水を混合した水溶液を原料溶液として用いる。この溶液を図3の噴霧熱分解装置で、ミスト化、乾燥、熱分解を行い、多孔質球状粒子(図4)を合成する。種々の条件で仮焼を行う。また、多孔質球状粒子のサイズなどを調節するために装置改造を行う。

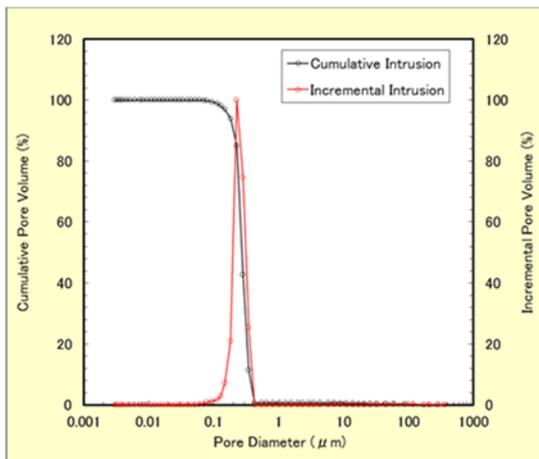


図2 アルミナ多孔体の孔径分布 (水銀ポロシメータ)

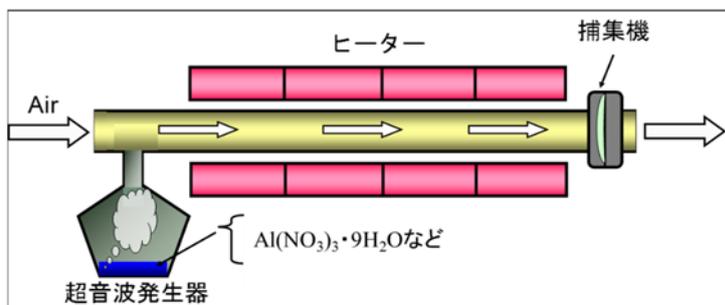


図3 噴霧熱分解装置概念図



図4 多孔質球状粒子

4. 研究成果

アルミナ多孔体は、噴霧熱分解法により合成した前駆体粉末を、後加熱処理、粉碎、成形、焼結の工程を経て、合成された。工程の中の条件を変化させながら、良好な多孔体の合成を得られる条件を選択していった。

表1 多孔体の特性

Sintering Temp. (°C)	Bulk density (g/cm ³)	Open porosity (%)	Closed porosity (%)	Total porosity (%)	Relative density (%)
1050	1.93	47.8	3.4	51.2	48.8
1100	2.08	49.1	(1.7)	47.3	52.7

最初の合成条件では、Al(NO₃)₃・9H₂O とクエン酸をそれぞれ 0.3M, 0.6M となるように調整した溶液を噴霧熱分解法により前駆体粒子を合成した。噴霧条件は電気炉 200-400-600-800°C、キャリア空気 10L/min とした。得られた粒子を 600°C12h および 800°C2h 仮焼後、湿式遊星ボールミルにより粉碎し、成形用粉末を調製した。Φ0.1 ジルコニアビーズを用い、600rpm3h の粉碎条件とした。合成粉末を 49MPa で一軸加圧成型したのち、215MPaCIP 成形をおこなった。焼結条件は 1050, 1100°C2h 大気中とした。得られた多孔体の特性を表1に示す。開気孔率 47~49%程度の多孔体を得られたが、XRD プロファイルから ZrO₂ が混在していることが明らかとなった。これは、アルミナ前駆体粒子を粉碎する際にビーズ成分が研削されて混入したものと考えられた。このため、粉碎方法を改良することとした。

次に、原料にアンモニア水 2.7M を追加して前駆体粒子を合成した。前駆体粒子をイオン交換水に分散し、乾燥後、600°C12h 仮焼し、乾式遊星ボールミルにより粉碎し成形用粉末とした。Φ5 ジルコ

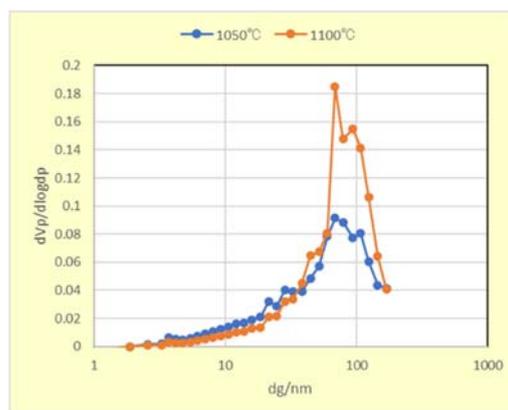


図5 多孔体の孔径分布

ニアボールを用い、400rpm15hを粉碎条件とした。同条件で成型、焼結を行った。得られた多孔体の特性を表2に示す。開気孔率~45%程度の多孔体が得られ、XRDプロファイルから α -アルミナ単相であることを確認した。この多孔体の孔径分布を、ガス吸着等温線から評価した。(図5) 80nm近傍に孔径ピークがあり、ピークがブロードであることがわかった。さらに急峻なピークとすることで、ピーク位置の変化可能なパラメータの抽出が課題として残った。

表2 多孔体の特性

Sintering Temp. (°C)	Bulk density (g/cm ³)	Open porosity (%)	Closed porosity (%)	Total porosity (%)	Relative density (%)
1050	2.04	45.0	3.5	48.5	51.5
1100	2.05	44.4	3.7	48.2	51.8

表3 多孔体の特性

Calcination Cond.	Bulk density (g/cm ³)	Open porosity (%)	Closed porosity (%)	Total porosity (%)	Relative density (%)
①	1.72	55.7	0.78	56.5	43.5
②	1.69	56.2	0.96	57.2	42.8
③	1.84	52.6	0.93	53.5	46.5

ZrO₂混入の原因が、前駆体粒子の高温仮焼である可能性があったため、仮焼600°C12hだけとして、湿式ボールミルで粉碎後(φ0.1ジルコニアビーズ、600rpm3h)、再度仮焼(①700°C12h②600°C12h③400°C1h)することで成型用粉末を合成した。その後、同条件で成型し、1100°C2hで焼結した。この多孔体にはZrO₂の混入は見られなかった。得られた多孔体の特性を表3に、孔径分布を図6に示す。開気孔率52~56%と比較的高気孔率の多孔体を得ることができた。孔径ピーク95nmと少し大きい孔径であったが、急峻な分布の多孔体を得ることができた。また、各多孔体の表面SEM写真を図7に示す。比較的均一な組織であり、仮焼温度の低下とともに、粒子サイズが減少する傾向が確認された。

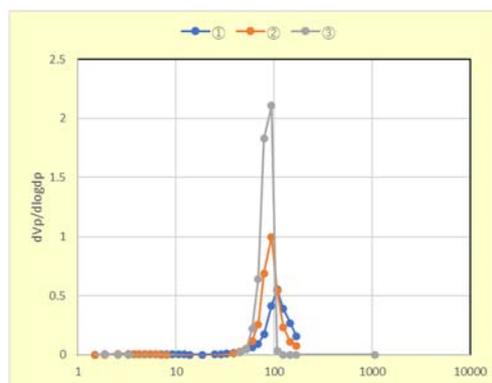
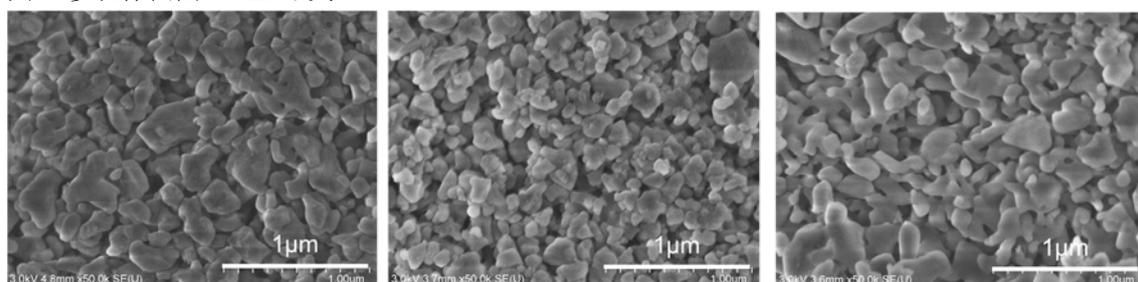


図6 多孔体の孔径分布

図7 多孔体表面のSEM写真



①

②

③

先のプロセス条件から、600°C12hの仮焼条件を変化させた場合の、多孔体について検討を行った。前駆体は前回と同様の条件の噴霧熱分解法で合成し、その後、300、400、500、600°C12hの仮焼を行い、その後、湿式遊星ボールミル粉碎を行い、粉碎スラリーをスプレードライにより顆粒化し、成型用粉末とした。成形条件、焼結条件は同上とした。得られた多孔体の特性を表4に、孔径分布を図8に示す。開気孔率55~60%と比較的高気孔率の多孔体を得ることができた。孔径ピーク100nmとより大きい孔径であり、ブロードな分布の多孔体となることがわかった。

表4 多孔体の特性

Calcination Temp.(°C)	Bulk density (g/cm ³)	Open porosity (%)	Closed porosity (%)	Total porosity (%)	Relative density (%)
300	1.70	55.5	1.4	56.9	43.1
400	1.62	58.0	1.0	59.0	41.0
500	1.56	59.3	1.3	60.6	39.4
600	1.51	60.4	1.5	61.8	38.2

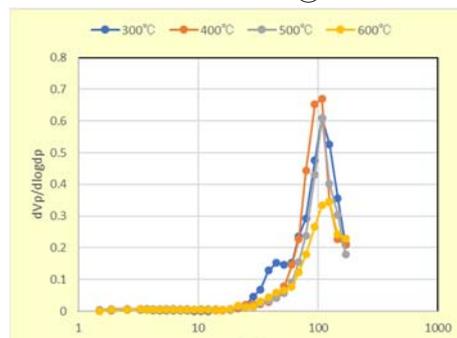


図8 多孔体の孔径分布

高気孔率の多孔体を得られる傾向は分かったが、より小さい孔径と急峻な分布の制御が困難であることがわかった。そこで、2 番目に行ったアルミナ前駆体粒子をイオン交換水に分散することで、微細な前駆体粒子にする方法を改良する検討を行った。先と同条件でアルミナ前駆体を合成し、イオン交換水に分散、乾燥後、350, 400, 600°C12h の条件で仮焼し、湿式遊星ボールミルで粉砕し（φ5 ジルコニアビーズ、200rpm5h）、得られたスラリーをスプレードライにより顆粒化し、成形体粉末とした。以下、同様の条件で多孔体を得た。得られた多孔体の特性を表 5 に、孔径分布を図 9 に示す。開気孔率 58~62 と非常に高い気孔率をしめすことがわかった。また、孔径ピークは 80nm で、非常に急峻な分布を示すことがわかった。また、各試料の表面 SEM 写真（図 10）から、特徴的な微細構造が観察され、孔径サイズについても矛盾がないことがわかった。

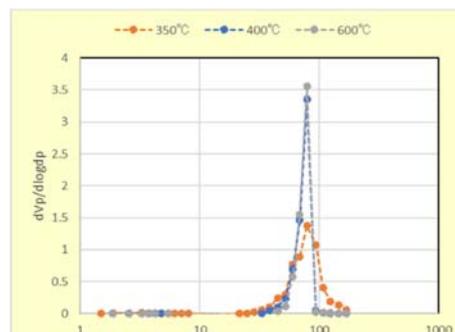
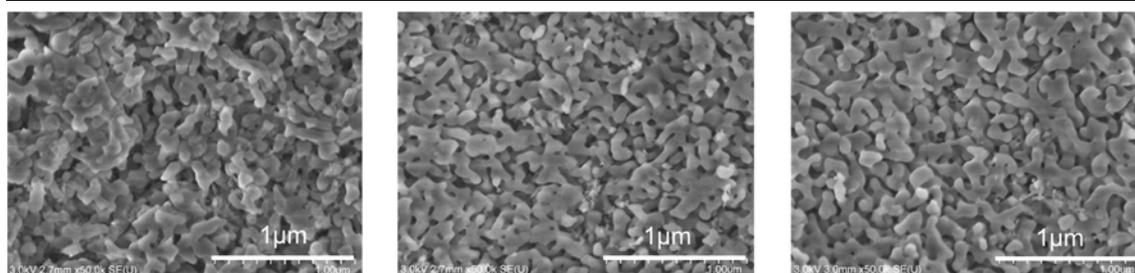


図 9 多孔体の孔径分布

表 5 多孔体の特性

Calcination Temp.(°C)	Bulk density (g/cm ³)	Open porosity (%)	Closed porosity (%)	Total porosity (%)	Relative density (%)
350	1.43	62.7	1.2	63.9	36.1
400	1.59	58.7	1.0	59.7	40.3
600	1.62	58.0	1.0	59.0	41.0



350°C

400°C

600°C

図 10 多孔体表面の SEM 写真

まとめ

今回のプロセス検討結果から、以下のプロセスが、高気孔率と急峻な孔径分布を有する多孔体を合成可能なプロセスであることがわかった。

- ・硝酸アルミニウム、クエン酸、アンモニア水を各 0.3M、0.9M、2.7M とする水溶液を原料として、噴霧熱分解法によりアルミナ前駆体粒子を合成する。噴霧条件は 200-400-600-800°C、10L/min とした。
- ・アルミナ前駆体粒子をイオン交換水中に分散、乾燥後、400°C12h 仮焼し、遊星ボールミルで湿式粉砕を行う（φ5 ジルコニアボール、200rpm5h）。得られたスラリーをスプレードライにより顆粒化し、成形体用粉末とする。
- ・合成粉末を 49MPa で一軸加圧成型した後、215MPa で CIP 成形する。成形体を 1100°C2h 焼結する。
- ・開気孔率約 60%、孔径 80nm で急峻な孔径分布を有する α-アルミナ多孔体を得ることができる。

今回の研究の最終目標は得られた多孔体を用いたガス分離特性まで行う予定であったが、合成プロセスの検討に注力した結果、ガス分離特性の評価までには至らなかった。今後、ガス分離特性について、多孔体の孔径分布の制御とともに検討を進める予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 高橋誠治、高田雅介、平野眞一
2. 発表標題 均一孔径を有する高気孔率アルミナの合成と評価
3. 学会等名 日本セラミックス協会第35回秋季シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 高橋誠治、高田雅介、平野眞一
2. 発表標題 数十nm孔径を有する高気孔率アルミナの合成と評価
3. 学会等名 日本セラミックス協会第61回セラミックス基礎科学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 高橋誠治、高田雅介、平野眞一
2. 発表標題 均一孔径を有する高気孔率アルミナの合成と評価
3. 学会等名 賢材研究会第4回学術技術交流会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 高橋誠治、高田雅介、平野眞一
2. 発表標題 数十 nm 均一孔を有する高気孔率アルミナ多孔体の合成プロセスの研究
3. 学会等名 日本セラミックス協会第36回秋季シンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 高橋誠治、高田雅介、平野真一
2. 発表標題 数十nm均一孔を有する高気孔率アルミナ多孔体の合成
3. 学会等名 日本セラミックス協会第62回セラミックス基礎科学討論会
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------