

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 29 日現在

機関番号：13903

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2014

課題番号：26630312

研究課題名(和文)水素応答性ケミカルバルブセラミックメンブレンの開発研究

研究課題名(英文)Development of hydrogen- triggered ceramic-based chemical valve membranes

研究代表者

岩本 雄二 (IWAMOTO, YUJI)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：40399598

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：従来の分子ふるい機能を有する多孔質セラミックス膜に水素に対する化学反応性を付与し、水素分圧や温度条件に応答して開閉が可能なガス透過膜、即ちケミカルバルブメンブレンの開発を目的とした。化学溶液法を利用して、アモルファスシリカ系複合酸化物を合成して水素との反応性を調べた結果、一部の複合酸化物系は、250～400℃付近で水素の消費と放出機能を発現できることを確かめた。このような水素に対する反応応答性を有する材料を、多孔質支持基材に製膜することで薄膜化して、そのガス透過挙動を調べた。その結果、水素雰囲気ではガス透過量が増加し、不活性雰囲気ではガス透過量が減少することを実験的に確かめることができた。

研究成果の概要(英文)：This research aims at development of novel hydrogen-triggered ceramic-based chemical valve membranes. Amorphous silica-based composites were synthesized from solution precursors prepared by using metal-organic compounds. Under the cyclic atmosphere changing condition from hydrogen to an inert gas such as nitrogen and helium, some of the precursor-derived composites exhibited a unique reversible hydrogen consumption-desorption properties at 250 to 400°C. Then, thin film samples were fabricated on a porous alumina support. The gas permeation tests for the membranes at 300°C showed that hydrogen gas permeance increased under hydrogen atmosphere, while gas permeances decreased under inert gas atmosphere. These results suggested that the amorphous silica-based composite membranes have a potential as a hydrogen-triggered chemical valve membrane.

研究分野：無機材料科学

キーワード：機能性セラミックス材料 アモルファスセラミックス 分離膜 水素

1. 研究開始当初の背景

近年の地球温暖化に対して、水素をクリーンエネルギーキャリアに利用したエネルギー創成システムを駆使した新たな社会（水素社会）の構築が期待されている。そして、このような社会ニーズに対して、膜分離技術を利用した新たな水素の高効率製造プロセスや、水素の貯蔵・輸送・利用システムの開発が期待されている。

高分子膜では困難な高温環境下で応用可能な水素分離膜の一つとして、アモルファスシリカ分離膜の開発が進められている。アモルファスシリカ系膜では、約 0.3 nm の細孔径を有するミクロ多孔質構造によって得られる分子ふるい機能によって、水素の選択透過特性を得ている。しかし、分子ふるい機能のみでは、水素の選択性や透過率の向上に限界があること、そして 200 ~ 300 の比較的低温では、水素透過率の低下が著しいなどの問題がある。

2. 研究の目的

従来の分子ふるい機能を有する多孔質セラミックス膜に水素に対する化学反応性を付与し、水素分圧や温度条件に応答して開閉が可能なガス透過膜、即ちケミカルバルブメンブレンを開発することを目的とした。これにより、水素選択透過特性の飛躍的な向上と水素透過抵抗の低減化を狙った。このような研究開発を通じて、ケミカルハイドライドの脱水素反応などの水素生成反応の効率向上や、水素精製工程の高効率化に寄与する新たなセラミックス製分離膜の創製を可能とする材料基礎技術の構築を目指した。

3. 研究の方法

分離膜材料は、ゾルゲル法などの化学溶液法を利用して合成した。従来の分子ふるい膜にケミカルバルブ機能を付与するための H₂ 親和性を有す材料開発としては、水素選択透

過に適した分子ふるい機能発現を可能とするミクロ多孔質構造を有するアモルファスシリカをマトリックスとして、これに複数の異種元素イオンを添加した多元素系を検討した。これらの膜材料は、X線回折結晶構造解析 (XRD) や電子顕微鏡 (透過型: TEM、走査型: SEM) で組織形成と結晶化挙動を詳しく調べるとともに昇温反応/昇温脱離法 (TPD/TPR) より、水素との反応性や親和性を調べた。また、一部の材料系を対象に、多孔質アルミナ支持基材に製膜してガス透過特性を評価するとともに、ケミカルバルブ機能の発現を試みた (図 1)。

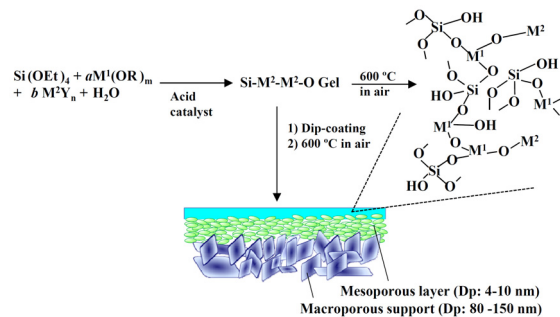


図 1 学溶液法を利用した分離膜材料の合成, および膜試料の合成

4. 研究成果

化学溶液法を利用することで、目的とする多元素系前駆体を調製できた。この前駆体を酸化雰囲気中で熱分解することで、多元素系セラミックス (Si-M¹-M²-O) へ変換した。M¹、M²の種類や量を系統的に変化させて材料探索を行った結果、水素との反応性や親和性が期待できる元素とともに、ケイ素以外の異種元素を添加することで 300 ~ 600 の高温で水素還元処理しても XRD 解析ではアモルファス状態 (以下 X-ray amorphous) を保持できる材料系を見出した。また、多元素材料を構成する元素 M¹、M²の組み合わせを種々検討した結果、どちらか単独でアモルファスシリカ中に存在すると、容易に還元されて金属微粒子となって析出するが、Si-M¹-M²-O 多元素系とすると、上述の高温水素雰囲気下において

も X-ray amorphous 状態を保持できることが分かった。このような添加元素の酸化状態と結晶化の違いにより、図 2 に示すように TPR/TPD 測定結果において、顕著な違いがみられた。

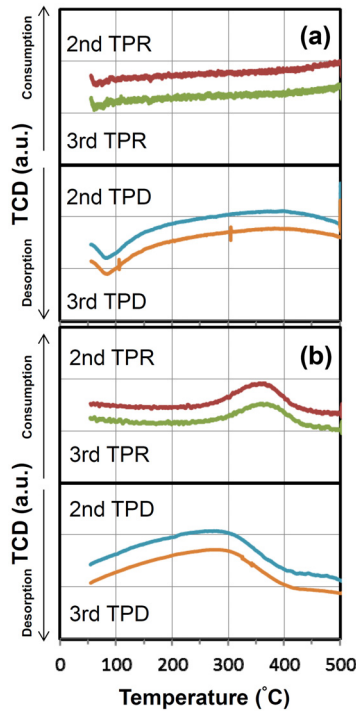


図 2 TPR/TPD 測定結果の一例 . (a) Si-M¹-0 系, (b) Si-M¹-M²-0 系.

図 2 (a) の Si-M¹-0 系では、通常の金属/セラミックス複合体と同様の TPR/TPD プロファイルを示し、TPR では主に 400 以上でスピルオーバーに帰属される水素の消費ピークが見られ、TPD では約 200 以下で吸着水素の放出、そして 400 以上の高温でスピルオーバー効果に由来する水素の放出が検出された。一方、これを Si-M¹-M²-0 系 (図 2 (b)) とすることで、水素の消費と放出温度域が変化して、いずれも 300~400 付近で顕著となることがわかった。このような、水素との反応性をしめす材料系の探索合成を継続して行った結果、図 3 に示したような 250 ~ 400 付近で、水素の繰り返し消費、放出を示す TPR/TPD プロファイルを示す材料系を見出した。なお、TPD 測定においては、放出

されるガスを対象にマスペクトル解析を行い、水素であることを確認した (図 4)。

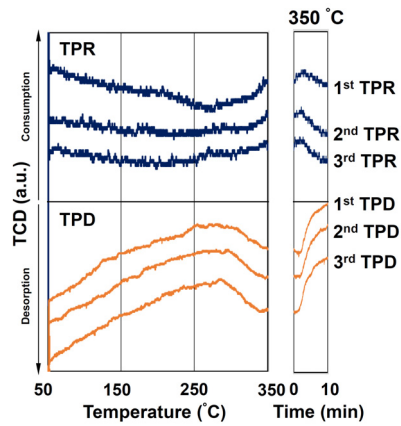


図 3 繰り返し TPR/TPD 測定結果.

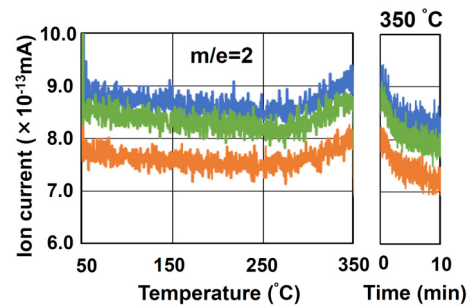


図 4 TPD 測定における水素の放出挙動.

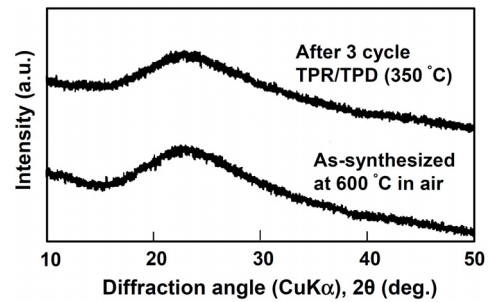


図 5 Si-M¹-M²-0 系材料の XRD パターン.

そこで、これらの材料系を対象に、水素との繰り返し反応性や材料の結晶化状態を詳しく調べた。その結果、350 を上限温度とした 3 回の繰り返し TPR/TPD 測定を行っても、材料合成時と同様に X-ray amorphous 状態を保持できる材料組成系を有る程度まで絞り込めることができた (図 5)。

さらに、TEM 観察と EDS 分析を組み合わせて X-ray amorphous 状態の材料を詳しく調べ

た。その結果、材料は主にアモルファス状態であることが確認された（図6）。また、EDS分析により、材料全体としては、比較的均一な組織となっていたが、特に水素との反応性に関与したと推察される添加元素は、アモルファス状態で数ナノメートルから数十ナノメートルのサイズで局在していることが分かった（図7）。また、TEM観察を詳細に行った結果、極一部ではあるが、約5nmの金属微粒子の析出も観察された（図8）。

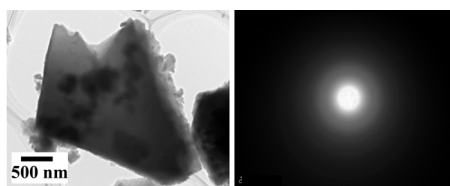


図6 Si-M¹-M²-O系材料のTEM像と電子線回折パターン。

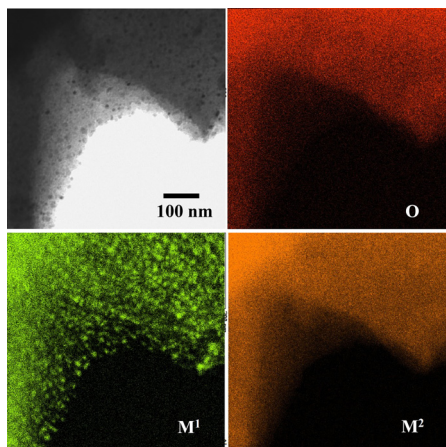


図7 Si-M¹-M²-O系材料のTEM像（明視野像）とEDSマッピング分析結果。

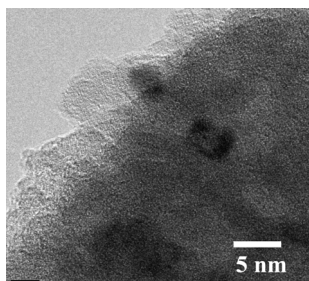


図8 Si-M¹-M²-O系材料のTEM像（ごく稀ではあるが、アモルファスシリカ系マトリックス内で微細結晶相が析出していることを確認した）。

以上の評価・解析結果より、水素との繰り返し反応性を有するSi-M¹-M²-O系材料は、主にアモルファス相で形成されているが、ごく一部において結晶相の生成も確認できた。従って、合成した材料が示した水素との繰り返し反応については、極僅かの金属ナノ粒子が水素の解離触媒として機能している可能性があることが分かった。一方、この金属ナノ粒子は、繰り返し水素との反応によってほとんど成長していないことから、この温度領域、すなわち350を上限温度とすることで、安定に存在できるものと判断した。そこで、薄膜試料を合成して、そのバルブ機能評価を試みることにした。

Si-M¹-M²-O系薄膜は、厚み約2.5μmのメソポーラス-Al₂O₃層を表面層とする-Al₂O₃多孔質支持体（平均細孔径約150nm、気効率約35%）上に製膜した。製膜には粉末試料の合成と同様の前駆体ゲルを多孔質支持体にコーティングして、600で1時間加熱処理した。得られた膜試料の断面構造の観察結果（図9）より、前駆体溶液由来のSi-M¹-M²-O系材料は細孔を埋める形でメソポーラス-Al₂O₃層内に存在していることが分かった。

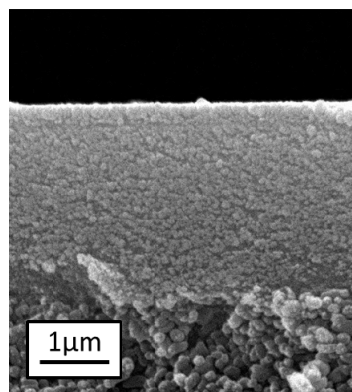


図9 膜試料の断面SEM像。

得られた膜試料のガス透過特性評価結果を図10にまとめて示す。比較的低温の300においても、水素暴露時間に比例して水素透過率が上昇すること、そして窒素(N₂)またはヘリウム(He)雰囲気とすることで時

間とともに水素透過率が減少することを確認した(図10(a))。また、N₂雰囲気あるいはHe雰囲気とした時のこれらのガスの透過率も合わせて測定したところ、暴露時間とともに減少することが分かった(図10(b))。

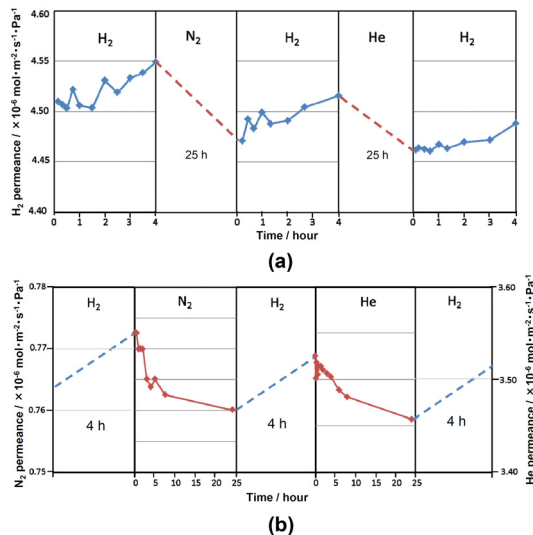


図10 膜試料のガス透過挙動。

以上の結果より、本研究の目的としていた水素ガスとの反応性を利用したセラミックス薄膜試料のケミカルバルブ機能発現を実験的に示すことができた。なお、現時点はバルブ応答性(開閉に要する時間)や繰り返し特性に関わる種々の材料因子の最適化には至っておらず、引き続き材料探索合成と膜試料のケミカルバルブ機能の発現について継続研究中である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表](計 4 件)

齋藤彰太、大幸裕介、本多沢雄、岩本雄二、”Ni ドープ非晶質アルミノシリケートの水素反応挙動”、日本セラミックス協会 2015 年年会 岡山大学 (2015/3/18-20)

齋藤彰太、多田翔太郎、名打圭佑、大幸裕介、本多沢雄、岩本雄二、”遷移金属カチオンドープアモルファスシリカの水素反応挙動”、平成 26 年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会

名工大(2014/12/6)

Y. Iwamoto, “Chemistry and Hydrogen Gas Permeation Properties of Microporous Amorphous Silica-based Ceramic Membranes”, 13th International Ceramics Congress (CIMTEC2014) Montecatini Terme, Italy (2014/6/8-13)

Y. Iwamoto, “Metal-organic precursor-derived ceramic-based membranes having chemical affinity toward hydrogen”, 2014MRS Spring meeting & Exhibit (2014MRS) San Francisco, Ca. USA (2014/04/21-25)

[図書](計 1 件)

岩本雄二, ”メタンの水蒸気改質反応への応用をめざした多孔質セラミックスの開発研究”, エネルギー・化学プロセスにおける膜分離膜技術, S&T 出版, pp. 268- 275, 2014.

[その他]

ホームページ等

<http://chempro.web.nitech.ac.jp/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岩本 雄二 (IWAMOTO YUJI)

名古屋工業大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 4 0 3 9 9 5 9 0