

令和 3 年 5 月 14 日現在

機関番号：17401

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2019～2020

課題番号：19K22087

研究課題名（和文）炭素ナノシート積層膜を用いた超選択的水素分離

研究課題名（英文）Highly selective hydrogen separation using carbon nanosheet membrane

研究代表者

木田 徹也（Kida, Tetsuya）

熊本大学・大学院先端科学研究部（工）・教授

研究者番号：70363421

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：水素を次世代のエネルギー源として利用するためには水素の安定供給が不可欠である。そのためには経済性に優れた水素製造法が必要であるが、同時に効率的な分離・精製技術も開発しなければならない。そこで本研究では、電子導電性とプロトン導電性を兼ね備える酸化グラフェンを用いて、混合ガスから水素のみを分離する技術の開発を試みた。金属イオンをドーブした酸化グラフェンの自立膜の両面にPt/C触媒を塗布し、水素透過膜を作製した。80℃付近において水素の自己透過が観測され、電極触媒によって水素がプロトンと電子に解離し、膜内を拡散し、反対側で再結合することによって水素透過が生じたと結論付けた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水素エネルギー社会の到来は目前に迫っており、水素ステーションも日本各地に配備され燃料電池車の本格普及も間近である。その実現の鍵となるのは、水素の安定供給である。本技術により水素の分離精製をより経済的・効率的に行うことができれば、来る水素エネルギー社会の持続化に大きく資することができる。化学工業においては、生成物・中間生成物の分離精製に多大なエネルギーを消費していると言われており、その工程を効率化できる膜技術への期待は大きい。大規模水素製造施設のみならず、個別水素製造設備および装置にこの膜を組み込み、その場で水素の純化が可能になれば、水素製造・輸送上のコストを大きく低減できる。

研究成果の概要（英文）：A stable supply of hydrogen is indispensable for using hydrogen as a next-generation energy source. For that purpose, an economical hydrogen production method is required, but at the same time, an efficient separation / purification technology must be developed. Therefore, in this research, we have developed a technology to separate only hydrogen from the mixed gas using graphene oxide, which has both electron and proton conductivities. A Pt / C catalyst was applied to both sides of a metal ion-doped graphene oxide self-supporting membrane to fabricate a hydrogen permeable membrane. Self-permeation of hydrogen was observed around 80 °C, suggesting that hydrogen permeation occurred via dissociation of hydrogen into protons and electrons by the electrode catalyst, electron/proton diffusion in the membrane, and their recombination at the opposite side.

研究分野：材料化学、化学工学

キーワード：酸化グラフェン プロトン導電性 水素透過

1. 研究開始当初の背景

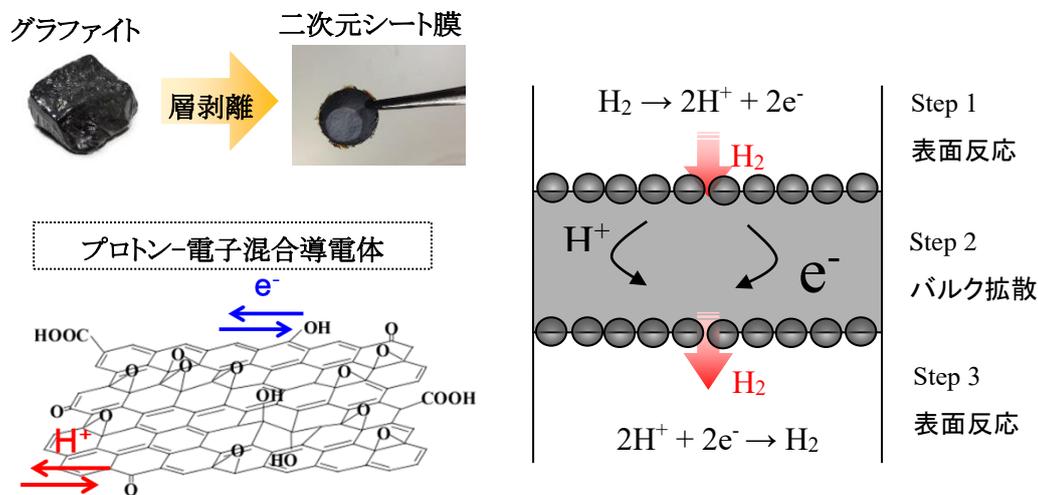
水素を次世代のエネルギー源として利用するためには水素の安定供給が不可欠である。そのためには経済性に優れた水素製造法が必要であり、同時により効率的な分離・精製技術も求められる。水素の製造方法としては炭化水素の水蒸気改質が代表的であるが、その場合、未反応原料や二酸化炭素などが共存する中、水素のみを取り出す事が必要となる。ここで、この分離・精製プロセスをより効率化できれば水素製造の低コスト化が可能になるはずである。

水素エネルギー社会の到来は目前に迫っており、水素ステーションも日本各地に配備され燃料電池車の本格普及も間近である。その実現の鍵となるのは、水素の安定供給である。本技術により水素の分離精製をより経済的・効率的に行うことができれば、来る水素エネルギー社会の持続化に大きく資することができる。化学工業においては、生成物・中間生成物の分離精製に多大なエネルギーを消費していると言われており、その工程を効率化できる膜技術への期待は大きい。大規模水素製造施設のみならず、個別水素製造設備および装置にこの膜を組み込み、その場で水素の純化が可能になれば、水素製造・輸送上のコストを大きく低減できる。室温付近でも作動できる分離膜が開発できれば安全性の問題も低減され、活用できる産業分野が広がると見込める。さらにメンブレンリアクターへの応用も期待できる。水素の透過側に触媒を積層させることで、活性化された水素が存在する反応場を提供し、効率的な物質変換を可能にする。例えば、有機化合物の水素化や水酸基の導入、過酸化水素の製造などが考えられる。一方で、膜の反対側は酸化雰囲気となるので、有機化合物の部分酸化や脱水素化が可能であろう。

2. 研究の目的

そこで本研究では、電子導電性とプロトン導電性を兼ね備える酸化グラフェンを用いて、混合ガスから水素のみを分離する技術を開発する。本分離膜は原理的に室温付近で動作でき、窒素や酸素は全く通さないが、水素のみを選択的に透過させることができる。駆動力は水素の分圧差のみであり、電力は必要無い。酸化グラフェンは天然グラファイトからも製造でき、安価である上、耐久性も高い。また大面積化も可能である。さらにはメンブレンリアクターとして、有機分子の脱水素反応による直接水素製造/分離・精製プロセスへの適用も期待できる。

酸化グラフェンはグラファイトを部分酸化した後、層剥離することによって得られるシート状のナノ材料である。我々はこの材料を適切な条件によって部分還元することで、プロトン導電性ととも電子導電性が表れることを見出している (*Chem. Mater.* 26, 5598 (2014))。この材料を隔膜として水素分離に供したところ、二酸化炭素と窒素が共存するガス中から、水素のみを選択的に取り出すことができた。膜の表面にポーラスな白金電極を積層することで、膜の片側で水素のアノード酸化が生じてプロトンが生成し、それが膜内を拡散し、膜のもう一方側でカソード還元され、再度水素分子となってガス透過が生じると考えられる (下図)。本研究では、この水素透過速度を決める因子 (プロトン導電率、電子導電率、作動温度、膜厚、表面触媒など) を詳細に調べることによって、高性能な水素分離膜の開発を目指した。



3. 研究の方法

水素の透過速度を高めるためにはプロトン導電率の向上が必要である。そこで金属イオン添加による導電性の向上を図った。得られた膜は XRD、XPS、FT-IR、SEM、TEM によってキャラクタリゼーションを行い、濃淡電池法による輸率測定、電気化学インピーダンス分光法(EIS)による導電性評価、直流二端子法による電子導電性評価によって電気特性を評価した。最後に水素透過能を評価した。

3.1 Ce⁴⁺をドーピングした酸化グラフェン膜の作製

膜の原料となる酸化グラフェン分散液は Tour's 法により合成した。図 1 に Tour's 法による合成スキームを示す。膨張黒鉛 (Expanded Graphite) を原料とし、KMnO₄、H₂SO₄ および H₃PO₄ により加熱攪拌下で酸化を行い、酸化グラファイトを得た。過酸化水素を添加して反応を止めた後、5% HCl 水溶液と蒸留水を用いて遠心分離を行いながら生成物を洗浄した。洗浄後、5~6 時間ほどの超音波処理により酸化グラファイトを剥離し単層の GO を得た。これを超遠心分離し上澄み液として GO 分散液を得た。

この GO 分散液に硫酸セリウム四水和物 Ce(SO₄)₂ · 4H₂O を 0.0020 g (Ce⁴⁺: 0.0050 mmol) 添加しよく混合した後、吸引ろ過を行い Ce⁴⁺を含む GO 膜 (Ce-GO 膜) を作製した。吸引ろ過にはポアサイズ 180 μm と 0.4 μm のろ紙を用いた。さらに、膜の両面に触媒電極としてイソプロパノールに分散させた Pt/C (Pt: 40 wt%, カーボンブラック: 60 wt%) をスプレーで塗布した。

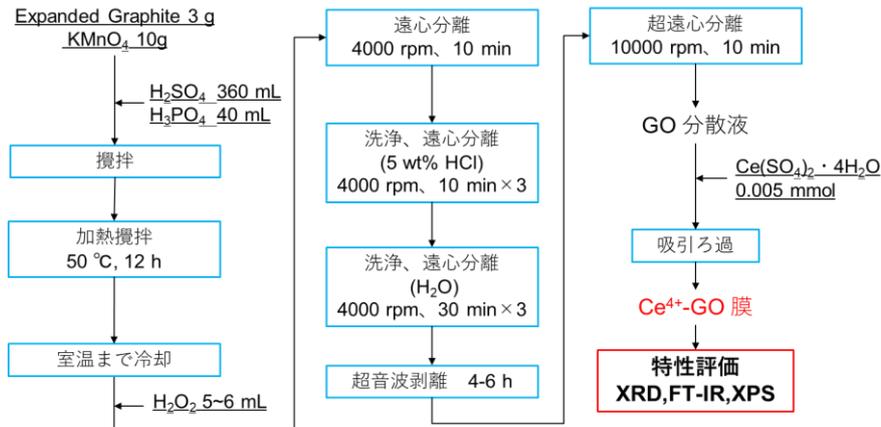


図 1 Tour's 法による GO の合成スキームと Ce ドーピング手法

3.2 膜の評価法

膜の電気的特性評価・水素透過試験には図 2 に示す装置を使用した。膜は二つのガラス管セルに固定した。その際触媒を塗布した膜を白金メッシュで挟み、白金線を取り付けた。濃淡電池法では、上下のガラス管セルそれぞれに水素濃度の異なるガスを流通し、濃度勾配より生じる起電力を測定した。水素透過能の評価においては、スイープガスを Ar: 30 mL/min、フィードガスを H₂(5%, Ar balance): 60 mL/min, He: 20 mL/min とし、水素透過量を GC-TCD により決定した。水素透過試験においては外部回路に接続せず、70~110 °C の各温度での水素透過速度を調べた。

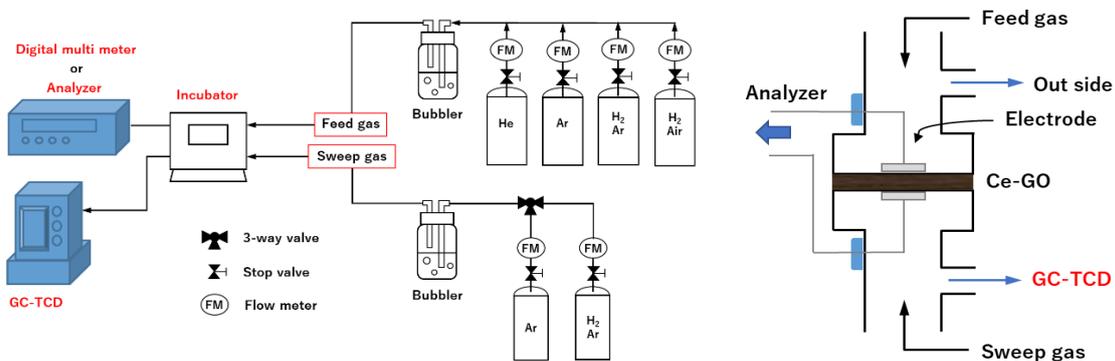


図 2 電気特性・水素透過速度の評価装置

4. 研究成果

4.1 XPS による GO 膜の評価

GO 膜の酸化度および酸素官能基の存在を XPS により調べた (図 3)。ワイドスキャンによる全元素分析(a)では、Ce ドープ有り無しの両サンプルにおいて O1s、C1s、S2p のピークが検出された。このうち、O1s および C1s ピークは GO の炭素骨格と酸素官能基に帰属し、S2p は GO 合成時に用いた硫酸の残留に起因するものと考えられる。また、Ce-GO では微小ながら Ce に由来するピーク Ce3d が出現しており、膜内に Ce がドープされていることを確認できた。C1s スペクトルのナローズキャンにおいては、C-O や C=O などの酸素官能基に帰属できるピークが存在しており、酸素官能基を多量に含むことがわかる。また、Ce の添加によって C-O ピークの相対強度が増大しており、Ce⁴⁺の酸化作用によってエポキシ基が増加したことが示唆された。

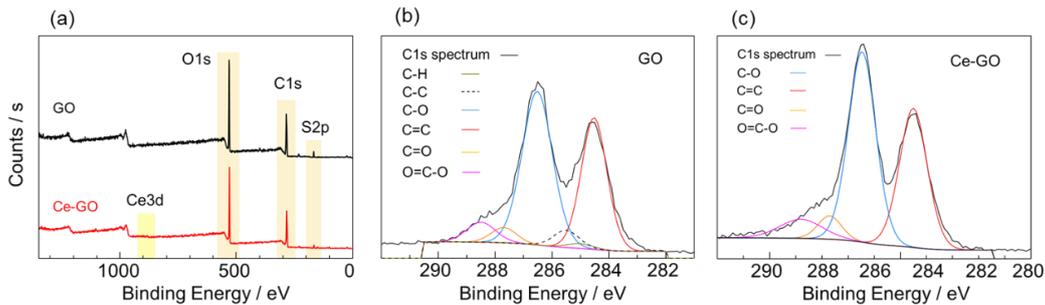


図 3 GO および Ce-GO 膜の XPS スペクトル. (a)ワイドスキャン (b, c) C1s スペクトル

4.2 プロトン導電率および電子導電率

Ce-GO 膜の EIS 測定で得られた Nyquist plot を図 4(a)に示す。下記に示す Randles 型回路によってカーブフィッティングを行い、バルク抵抗 R_b を算出した。

$$Z = R_b + \frac{1}{j\omega C_{dl} + \frac{1}{R_{ct} + \frac{(1-j)\delta}{\sqrt{\omega}}}} \quad (1)$$

$$Z'' = Z' - (R_b + R_{ct} - 2\delta^2 C_{dl}) \quad (2)$$

プロトン導電率および電子導電率は式(3)を用いて算出した。

$$\sigma = \frac{l}{R \times A} \quad (3)$$

ここで、 σ は導電率(S/cm)、 A は試料表面積(cm²)、 l は膜厚(cm)、 R は EIS および直流電圧法により求めた Ce-GO 膜のバルク抵抗値(Ω)である。プロトン導電率および電子導電率の温度依存性を図 4(b)に示す。室温ではプロトン導電率および電子導電率はそれぞれ 5.87×10^{-5} S/cm、 2.73×10^{-7} S/cm となり、電子導電率が極めて小さい。プロトン導電率は 80°C で最大値となる 1.05×10^{-4} S/cm を示し、温度の上昇に伴い低下を続けた。80°C までの昇温でプロトン導電率が上昇した要因として、高温・高湿度環境下で Grotthuss 機構および Vehicle 機構によるプロトン拡散の促進が挙げられる。しかし、より高温ではプロトン導電性の低下が生じた。一方、電子導電率は 80°C で 1.60×10^{-5} S/cm と室温の 100 倍程度の値を示し、温度が上昇するにつれて増大する傾向を示した。このことから、加熱還元によって酸素官能基が脱離しプロトン導電性が低下する一方、電子導電性が発現したと考えられる。

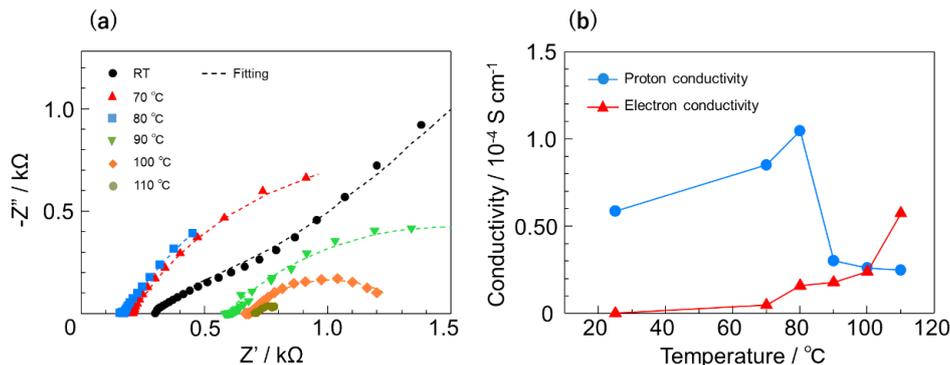


図 4 Ce-GO 膜の(a)Nyquist plot と(b)導電率の温度依存性

4.3 水素分離能と透過速度

水素透過試験は、以下の条件(C1)~(C3)で行った。

- (C1) 湿潤状態 (相対湿度：90~100%) / 表面触媒有り
- (C2) 湿潤状態 (相対湿度：90~100%) / 表面触媒無し
- (C3) 乾燥状態 (相対湿度：7~10%) / 表面触媒有り

(C1)~(C3)の各条件における透過速度 J と温度の関係を図5に示す。条件(C1)では70~90°Cにおいて H_2 の選択的透過が確認された。透過速度 J_{H_2} は80°Cで最大値の $0.0130 \text{ mL min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ を示した。一方で、100~110°Cにおいてはいずれのガスも透過しなかった。本実験条件で H_2 の選択的透過が確認された温度域(70~90°C)は、図4(b)に示した Ce-GO 膜に混合導電性が発現する温度域と概ね一致している。

条件(C2)では Pt/C 触媒を塗布していない膜を用いて透過実験を行った。その結果、いずれの温度域においても H_2 の選択的透過が確認されなかった。よって、 H_2 の選択的透過には Pt/C 触媒が寄与しており H_2 の解離吸着プロセスが必要である。また、90°C以上においては微量ながら H_2 と He の透過が確認された。これは、分子サイズの小さな H_2 と He が、還元によって生じた炭素シートの欠陥・ポイド部分や GO シート間の間隙を通じて、膜の反対側に拡散したためだと考えられる。

条件(C3)では乾燥ガスを用いて透過実験を行ったが、条件(C2)と同様に選択的な水素の透過は生じず、微量の H_2 と He の透過が観測された。GO 膜は湿潤状態ではプロトン導電性を示すが、乾燥状態では GO シート間に水素結合ネットワークを構築できないため、プロトンの Grotthuss 機構による拡散が難しく、プロトン導電性が著しく低下することが判明している。よって、 H_2 の選択的透過には GO 膜が十分な量の水分子を層間を含むことが重要である。

以上の結果から、本実験条件における H_2 の選択的透過は、① H_2 の触媒表面への吸着解離、② 混合導電性によるプロトンと電子の伝導、③ H_2 の再生成および脱離という3つのプロセスから成る電気化学的水素透過であることが示唆された。また、水素に比べ分子サイズの小さな He の透過量が極めて少ないことから、Ce-GO 膜によって高選択性水素分離を実現できたものと結論できる。

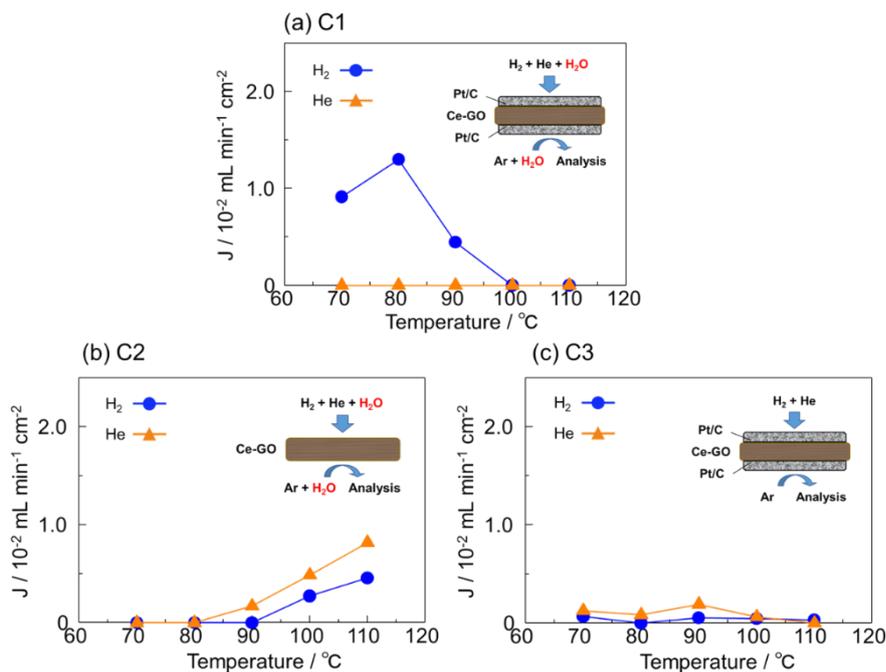


図5 水素透過速度と温度の関係. 実験条件：(C1)~(C3)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Nur Laila Hamidah, Masataka Shintani, Aynul Sakinah Ahmad Fauzi, Ghina Kifayah Putri, Shota Kitamura, Kazuto Hatakeyama, Mitsuru Sasaki, Armando T Quitain, Tetsuya Kida	4. 巻 in press
2. 論文標題 Graphene Oxide Membranes with Cerium-Enhanced Proton Conductivity for Water Vapor Electrolysis	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Appl. Nano Mater.	6. 最初と最後の頁 in press
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 2件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Tetsuya Kida
2. 発表標題 Energy Applications of Graphene Oxide Nanosheet membranes
3. 学会等名 International Conference on Engineering and Industrial Technology, Pattaya, Thailand (online) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 北村頌太, Nur Laila Hamidah, Aynul Sakinah, Ahmad Fauzi, Armando T. Quitain, 木田徹也
2. 発表標題 触媒担持酸化グラフェンナノシート積層膜を用いた電気化学的水素分離膜の開発
3. 学会等名 日本セラミックス協会九州支部2020年度秋季研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Shota Kitamura, Nur Laila Hamidah, Aynul Sakinah, Ahmad Fauzi, Armando T. Quitain, Tetsuya Kida
2. 発表標題 Hydrogen Separation Using Graphene Oxide Membrane with Mixed Proton-Electron Conductivity
3. 学会等名 The 15th International Student Conference on Advanced Science and Technology, Kumamoto, Japan (online) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Aynul Sakinah, Ahmad Fauzi, Nur Laila Hamidah, Shota Kitamura, Kazuto Hatakeyama, Tetsuya Kida
2. 発表標題 Electrochemical gas sensor based on graphene oxide membranes attached with WO3/rGO electrodes
3. 学会等名 The 14th Graphene Oxide Symposium, Kumamoto, Japan (online)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Tetsuya Kida
2. 発表標題 Electrochemical Membrane Reactor Systems Using Graphene Oxide Nanosheets
3. 学会等名 2019 International Symposium on Novel and Sustainable Technology (2019 ISNST), 12-13 December, Tainan, Taiwan (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019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
---------	---------