

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 9 日現在

機関番号：15501

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560928

研究課題名(和文) クリーンで持続可能な水素製造プロセスの実用化に必要な高効率水素分離膜の開発

研究課題名(英文) Development of hydrogen selective membranes for sustainable hydrogen production

研究代表者

田中 一宏 (Tanaka, Kazuhiro)

山口大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：30188289

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では水素と酸素を室温付近で高効率分離するための分離膜の開発を行った。目標性能は分離係数が100、水素透過速度が100であった。ここで、分離係数は単位のない無次元数、透過速度は膜面積1m²、圧力差1Paあたり、1秒間に膜を透過する水素のモル数の10の10乗倍である。主に3種類の分離膜について検討した。それぞれの最高性能は、紫外線照射により架橋する高分子の薄膜が分離係数77、透過速度6であった。炭素薄膜は分離係数26、透過速度35であった。分離性の高いシリカ膜を得ることはできなかった。架橋高分子薄膜と炭素膜の2種類において、目標を超える性能の分離膜の作製条件を絞り込むことができた。

研究成果の概要(英文)：In this study, we have developed hydrogen selective gas separation membranes which can be used for the separation of hydrogen over oxygen in an atmospheric temperature and pressure. The goal performance was the separation factor of 100 and the hydrogen permeance of 100 [1E-10 mol/(m² s Pa)]. We selected three kind of membrane materials: a crosslinked polyimide, a carbon prepared from Kapton polyimide, and a silica to fabricate composite hydrogen selective membranes. The highest performance of the membrane prepared from each material is as follow. The separation factor and hydrogen permeance are 77 and 6 for the crosslinked polyimide membrane, 26 and 35 for the carbon membrane, respectively. Hydrogen selective silica membrane was not successfully fabricated. The performance for crosslinked polyimide and carbon membranes may be improved to some extent by optimizing fabrication conditions.

研究分野：膜分離工学

キーワード：水素製造 水素分離膜 ポリイミド膜 炭化膜 光触媒

1. 研究開始当初の背景

水素はクリーンなエネルギー媒体である。しかし、現在のように化石燃料から製造すれば製造時に二酸化炭素を発生し、資源の枯渇に影響を受ける。再生可能エネルギーを一次エネルギーとする水素の製造技術が持続可能な社会の構築に不可欠である。現在でも技術的に可能な方法は太陽電池により得られる電気エネルギーで水を電気分解する方法である。太陽電池の発電効率は20%を超え、40%の目標に向け開発が続けられている。しかし、水の電気分解の効率は30%弱であることから正味のエネルギー効率は12%程度である。

光触媒による水の分解は光のエネルギーを化学エネルギーである水素に直接転換できる技術である。近年、その進歩はめざましく、水650 mlに1 g懸濁させて紫外光を照射した時20 mmolの水素と量論比の酸素を発生させる光触媒も開発されている。紫外光照射下ではあるが、エネルギー変換効率は60%を超えると見積もられている。可視光応答型の光触媒の開発も進んでおり、可視光域でエネルギー変換効率が10%を超える光触媒の開発が目標とされている。太陽電池経由の電気分解と肩を並べる技術になると考えられる。

しかし、水素と同時に酸素が発生するため、両者を効率良く安全に分離する必要がある。燃焼範囲は水素濃度4%~96%であり、この範囲から外れる濃度のガスを製造する必要がある。ガス分離法の中で唯一、相変化を伴わないため消費エネルギーが少ない膜分離法はその有力な分離法である。また、膜分離法は装置をコンパクトにできるため、光触媒と膜分離の複合化も考えられる。

膜分離を実用化するときに最も重要な要素技術は高い分離性能を有する水素分離膜の開発である。しかし、光触媒により生成する水素と酸素の混合ガスを分離する方法を研究しているグループは国内にも国外にも我々を除いて他には無かった。我々は平成20年度にこの研究をスタートし、その成果は総説として報告した(田中, 酒多, 膜, 36, 113-121 (2011))。これまでに、水素製造プロセスに組み込むために必要な分離膜の要求性能をシミュレーションにより計算し、分離係数45、水素透過速度 $40 \times 10^{-10} [\text{mol}/(\text{m}^2 \text{s Pa})]$ 以上であることを明らかにした。そして、入手可能な多数の水素分離膜の水素ガスと酸素ガスに対する透過分離性能を調べた。一部のシリカ膜が100においてこの目標をクリアしたが、目標を超えないシリカ膜も多数存在した。また、いくつかの炭素膜は目標値に近い性能を示した。さらに、架橋芳香族ポリイミド膜も目標を超える性能を示す可能性があった。

2. 研究の目的

未だ実用化されていない「光触媒による水

の分解」技術の今後の発展に必要な水素と酸素の分離法を確立しようとするものである。シリカ膜は通常500以上で性能が評価される高温水素分離膜である。水素分子がシリカネットワークを活性化拡散する一方、より大きな分子は欠陥しか通れないので透過速度が温度に依存しない。従って原理的により高温での使用が有利となる。実際、500では既に本研究の目標性能を十分に超えるシリカ膜の性能が報告されている。しかし、光触媒は室温で動作するので、エネルギーロス計算すると、その分離もせいぜい100かそれ以下で行うべきである。そこで本研究は、このような低い温度で高い分離性を示す高効率水素分離膜の開発を目的に行った。

本研究では、これまでの研究結果を踏まえて、開発する水素分離膜の目標性能を設定した。研究開始の時点で得られていた最高性能の2倍である分離係数100、水素透過速度 $100 \times 10^{-10} [\text{mol}/(\text{m}^2 \text{s Pa})]$ とした。

3. 研究の方法

(1) ディップコーティング

本研究で作製したシリカ膜、高密度架橋高分子薄膜、炭素薄膜は多孔質セラミックス管(支持体と呼ぶ)の外側表面上にガス分離能のあるシリカ層、高密度架橋高分子層、炭素層(これらを分離活性層と呼ぶ)を形成した積層構造を有する複合膜である。支持体は、メーカーから入手したセラミックス管をそのまま用いた場合と、入手した管の外側に微粒子層(中間層と呼ぶ)を形成してから用いた場合の二通りで行った。分離活性層と中間層の形成には、溶液に浸漬した支持体をモーターにより一定速度で引上げ、乾燥と熱処理を行うディップコーティング法を用いた。

(2) シリカ膜の作製

エタノールにテトラエトキシシラン、硝酸水を加え、60で還流してシリカゾルを調製した。エタノールにより所定の濃度に希釈したゾルをコート溶液として用いた。ディップコーティングと乾燥の後、400、3時間熱処理することでシリカ膜を作製した。用いたゾルの平均粒子径は10~30nmであった。

(3) 高密度架橋高分子膜の作製

特定の化学構造を有するポリイミドは製膜後にUV照射することで架橋する。UV照射時間を長くすることで架橋密度を高くすると、H₂とO₂の分離性が90を超えることが知られていた。この膜素材の薄膜を検討した。UV架橋可能なポリイミドはモノマーであるベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物とトリメチルフェニレンジアミンの室温重縮合により合成した。得られた溶液を非溶媒に投入して再沈精製し、乾燥後、良溶媒に溶解してコート溶液を調製した。これを多孔質支持体上にディップコーティングし、乾燥してポリイミド複合膜を作製した。これに500W

高圧水銀ランプで発生させた UV 光を照射して架橋した。

(4) 炭素膜の作製

炭素膜の前駆体であるポリアミド酸は、モノマーであるピロメリット酸二無水物とジアミノジフェニルエーテルの室温重合により合成した。得られた合成溶液をコート溶液として用い、ディップコーティングと乾燥によりポリアミド酸複合膜を作製した。これを 200、20 時間、真空中で熱処理してポリイミド複合膜へと変換した。これを電気炉で窒素雰囲気下、600 ~ 1000 において焼成することで炭素膜を作製した。

(5) 支持体の細孔および分離膜の評価

支持体の改質などによる細孔径の変化は既存のパームポロメーターで評価した。細孔を閉塞する物質として水を、閉塞していない細孔の透過速度を評価するプローブとして N₂ または He ガスを用いた。マクロ孔の評価はバブルポイント法により行った。細孔を満たす液体としてエタノールを用いた。ガスには乾燥空気を用いた。分離膜の水素と酸素に対する透過速度と分離係数は既存の真空法によるガス透過実験装置を用いて評価した。25、1.2atm の条件で行った。H₂ と O₂ の他、He、CO₂、N₂、CH₄ に対する透過速度を測定した。支持体および分離膜の微細構造は走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察で評価した。

(6) 計算機実験

最も高い分離性を期待できるシリカ膜は 300 以上の高温での性能がよく研究されているが、本研究の目的は室温付近での高い水素分離性能を示す膜の開発であった。シリカ膜は室温付近においても高い水素分離性能を示すことが可能なのかが不明であった。そこで、計算機実験によりシリカネットワーク中の水素分子と酸素分子の透過性を評価してみることにした。市販の分子動力学シミュレーションソフトを用いて行った。

4. 研究成果

(1) シリカ膜の作製

支持体として細孔径が 150nm の市販の多孔質基材を入手し、その表面にチタニア微粒子をコーティングし、より小さい細孔径の中間層を形成する表面改質を行った。中間層を形成した支持体をナノパームポロメーター装置によって評価した。その結果を図 1 に示す (No.20)。平均細孔径を 15nm まで小さくすることができた。この支持体上に平均粒子径 30nm のシリカゾルをコーティングし、乾燥と熱処理をへてシリカ層を形成させた。得られたシリカ膜のガス透過速度はガスの分子量の平方根に反比例していたことからクヌーゼン拡散が支配的な膜であり、水素分離性能は示さなかった。シリカ層を形成した後の膜の表面 SEM 写真を図 2 に示す。部分的に

気泡が観察された。乾燥-熱処理条件の最適化を検討したが分離性の高いシリカ膜を得ることはできなかった。

細孔径が 150nm の多孔質基材は入手が容易ではなかったため、比較的入手しやすい細孔径 1.3 μm の多孔質基材に平均粒子径 0.5 μm のアルミナ粒子のスラリーをコーティングした第 1 の中間層を作製し、その後チタニアの中間層を作製する方法も試みた。シリカ層のコーティング前の支持体のナノパームポロメーターの結果も図 1 に示す (No.27)。No.20 と同等の細孔径分布を有する中間層を作製することができたと考えられる。さらにガス透過速度は細孔径 150nm の多孔質基材から作製した No.20 の 3 倍もあり、分離膜の支持体として好ましい特性を示した。しかし、水素分離性能を有するシリカ膜の作製には至らなかった。シリカ膜の作製においては細孔径と表面の平滑さをより高度に制御した支持体あるいは中間層の作製が必要であるが、操作因子が多岐にわたること、表面の平滑さの評価が SEM 観察以外にないことから、水素分離性を示すシリカ膜の作製に必要なノウハウの蓄積に時間がかかると考えられる。

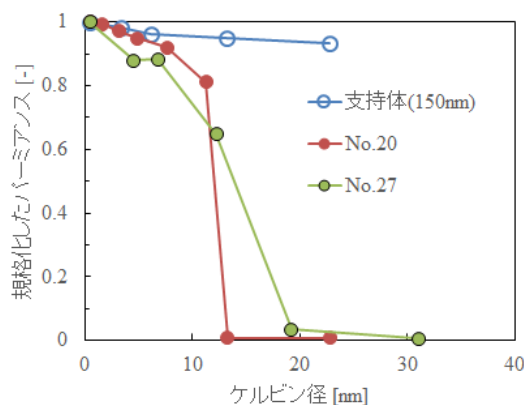


図 1 支持体のナノパームポロメーターの結果

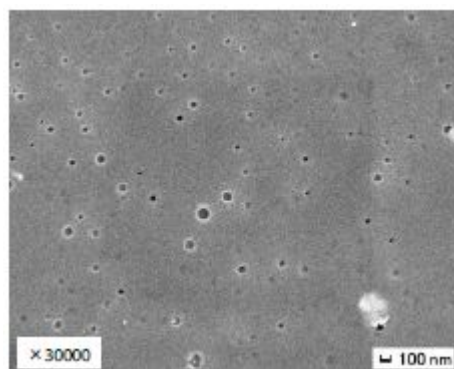


図 2 作製したシリカ膜の表面 SEM 写真 (30,000 倍)

(2) 高密度架橋高分子薄膜

特定の化学構造を有するポリイミドは製膜後に UV 照射することで架橋する。UV 照射時間を長くすることで架橋密度を高くする

と、 H_2 と O_2 の分離性が90を超えることが知られていた。その結果は膜厚 $20\mu m$ の平膜で得られていた。この膜素材を $1\mu m$ まで薄くできれば計算上目標性能付近の透過速度が達成可能である。そこで、シリカ膜の作製に用いた多孔質セラミックス支持体チューブ上に前駆体のポリイミドをディップコーティングしてポリイミド複合膜を作製し、これにUVを照射して高密度架橋高分子薄膜の作製を試みた。当該ポリイミドを実験室でモノマーから合成した。固有粘度0.6以上のポリイミド溶液は製膜が可能であった。作製した主な複合膜の H_2 と O_2 の透過分離性能を図3に示す。図中の一点鎖線は $20\mu m$ の平膜で得られている分離係数であり、同程度の分離係数を示す分離膜は欠陥の無いポリイミド層が形成されていると考えられる。透過速度から推算した複合膜の膜厚（有効膜厚）は膜No.5において $2\mu m$ であった。目標の2倍程度の膜厚であるが、欠陥のないポリイミド薄膜を作製することができた。

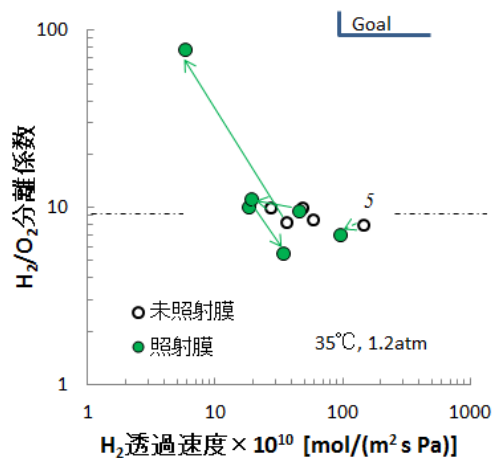


図3 高密度架橋高分子膜の H_2 透過分離性能の比較

しかし、高い透過速度を示す複合膜のUV照射による分離係数の増加は小さく、目標性能を超える高密度架橋高分子薄膜を得ることはできなかった。低い透過速度を示す複合膜の分離係数は77で目標に近い分離係数を示したが、透過速度は目標から一桁小さく、有効膜厚は $10\mu m$ であった。より薄いポリイミド層の作製も試みた。その結果、図4に示すように、 $1\mu m$ 以下のポリイミド層が支持体上に形成可能であることが分かった。しかし、部分的にポリイミドが支持体の細孔内に浸み込んでいることが確認され、分離係数は低かった。透過性の高いシリコンゴムをポリイミド層の外側にコートすることで欠陥を閉塞し分離係数を向上させることは可能であった。ただ、シリコンゴムのコーティング条件の最適化が十分でなく、シリコンゴム層が想定($5\mu m$)よりも厚く、結果として得られた複合膜の分離係数は目標値を超えなかった。以上のように、膜厚は厚いものの

複合膜の形態でも目標値に近い分離係数を示す複合膜が得られたこと、分離性は低いものの支持体上に $1\mu m$ 以下の薄膜の形成を確認したことから、まだ報告例のない架橋高分子の薄膜の作製が可能であることを示す結果が得られたと考えられる。今後、製膜条件とUV照射条件の最適化により目標に近い性能を示す複合膜を実際に作製して発表する予定である。

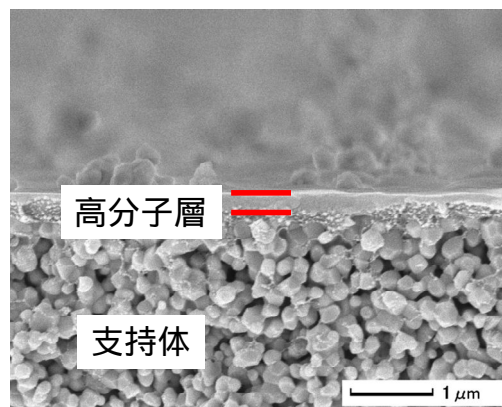


図4 高分子薄膜の断面SEM写真
(20,000倍)

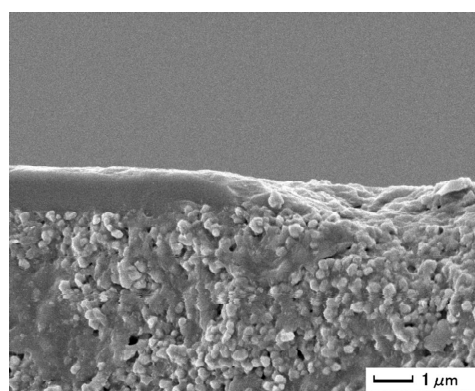


図5 炭素薄膜(800 焼成)の断面SEM写真(5,500倍)

(3) 炭素薄膜

耐熱性高分子であるKaptonの平膜を不活性雰囲気下、 $950^\circ C$ で焼成して得られる炭素膜が高い水素分離係数を示すことが報告されている。平膜の膜厚は $25\mu m$ であるが、この素材を $1\mu m$ の薄膜に成形できれば、目標性能を超える透過速度が得られる可能性がある。そこで、シリカ膜の作製に用いた多孔質セラミックス支持体チューブ上に、熱イミド化することでKaptonと化学構造が同じになる前駆体ポリアミド酸をディップコーティングしてポリイミド複合膜を作製し、これを炭化して炭素薄膜の作製を試みた。当該ポリイミドを実験室でモノマーから合成した。固有粘度2以上のポリイミド溶液は製膜が十分に可能であった。透過速度と分離係数の両方が目標の $1/3 \sim 1/4$ の複合膜を作製するこ

とはできたが、目標には届かなかった。炭素薄膜については分離係数が大きく増加する炭化温度である 800 を超える温度での焼成を行うと炭素収率が極端に低下するという問題に直面し、結果として 800 までしか炭素化ができなかった。原因が炭素化条件と合成条件の両方にあることを突き止め、現在は 800 を超える温度での炭素化が可能となったので、目標値を超える炭素薄膜の作製に向け最適な条件の探索を行っている。まだ報告例のない 950 という高温で焼成した炭素の薄膜の実現の可能性は十分あると考えられる。

(4) 計算機実験

シリカ膜は-Si-O-の単位が5個から8個でできた5~8員環のネットワークでできていると考えられている。そこで、そのようなサイズの網目で構成される三次元ネットワークを構築して、そこでの水素分子と酸素分子の拡散係数を計算しようと考えた。しかし、三次元ネットワークの作製は困難であった。-Si-O-結合の二次元ネットワークは比較的簡単に構築できるが、その後、Si部分で架橋させる作業に時間がかかり、設定通りの環のサイズのネットワークの構築は難しかった。そこで、市販のソフトウェアに見本として用意されていたシリカガラスの構造をモデルとして用いた。図6に示すように、2つのシリカガラスの層で大気圧と同じ密度で分子が存在するガス層を挟んだモデルを設定し、分子動力学計算を行った。第4の層は初め何も存在しない真空の層に設定した。時間とともにガス分子がシリカ層を透過して真空層へと移動するまでの時間から透過のしやすさを評価しようとしたが、通常の分子動力学の計算時間ではその透過が起こらなかった。用いたガラス構造は6員環で構築されている細孔サイズの小さいネットワークであったこと、ガスの分子の数を多くできなかったことが透過のイベントが観測できなかった原因と考えられる。現在、透過のイベントに頼らない方法としてシリカネットワーク中にガス分子を混ぜた系など、別の評価法を検討している。

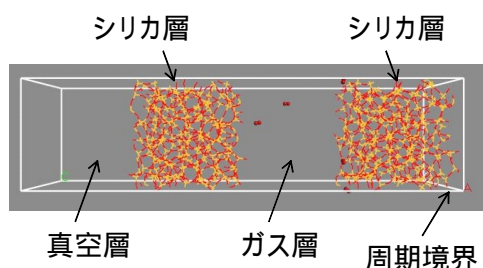


図6 計算機実験に用いた分子モデル

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)

〔雑誌論文〕(計0件)

〔学会発表〕(計6件)

林 健太郎、熊切 泉、田中 一宏、喜多 英敏、光触媒水素製造に用いる光架橋ポリイミド複合膜の作製条件の検討、化学工学会第80年、2015年03月21日、芝浦工業大学豊洲キャンパス(東京都・江東区)

林 健太郎、香河 憲成、松永 理光、熊切 泉、田中 一宏、喜多 英敏、多孔質セラミックス支持体へのポリイミド薄膜の作製、化学工学会第79年会、2014年03月19日、岐阜大学柳戸キャンパス(岐阜県・岐阜市)

松永 理光、熊切 泉、田中 一宏、喜多 英敏、高分子複合膜用の多孔質セラミックス支持層の作製条件の検討、化学工学会中国四国支部大会、2013年12月13日、山口大学常盤キャンパス(山口県・宇部市)

松永 理光、林 健太郎、熊切 泉、田中 一宏、喜多 英敏、ポリイミド複合膜に用いる多孔質セラミックス支持体への中間層の作製、化学工学会第45回秋季大会、2013年09月17日、岡山大学津島キャンパス(岡山県・岡山市)

田中一宏、松永理光、林 健太郎、古賀智子、飯田高史、熊切 泉、喜多英敏、水素分離用ポリイミド複合膜の作製と性能評価、第62回高分子討論会、2013年09月12日、金沢大学角間キャンパス(石川県・金沢市)

縫部 優一、松永理光、生田大心、熊切 泉、田中 一宏、喜多 英敏、膜分離を複合化した光触媒水素製造に用いるシリカ膜の作製、化学工学会高松大会、2012年12月06日、サンポートホール高松(香川県・高松市)

〔その他〕

ホームページ等

<http://web.cc.yamaguchi-u.ac.jp/~bunshi/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

田中 一宏(TANAKA, Kazuhiro)
山口大学・大学院理工学研究科・准教授
研究者番号：30188289

(2)研究分担者

熊切 泉(KUMAKIRI, Izumi)
山口大学・大学院理工学研究科・准教授
研究者番号：20618805