

令和 2 年 4 月 8 日現在

機関番号：83906

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06901

研究課題名(和文) 高耐久炭化ケイ素系水素分離膜の革新的合成手法開発と評価

研究課題名(英文) Preparation of H₂-permselective SiC Membrane by Innovative Chemical Vapor Deposition

研究代表者

永野 孝幸 (Takayuki, Nagano)

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・主任研究員

研究者番号：70450848

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：Si-C結合を含む有機金属を出発原料として、対向拡散CVD法にてメソポーラス細孔内にSiC膜を合成することを試みた。SiC源としてシラシクロブタン(SCB)、基材は3mm、細孔径150nmの γ -Al₂O₃基材上にNi添加 γ -Al₂O₃を2層コートした。SCBのキャリアガスとしてAr、反応ガスとしてH₂を使用した。673Kにおける水素透過率は 1.2×10^{-7} mol/m²・s・Pa、H₂/CO₂=2600で、細孔径分布が非常にシャープであり、極めて欠陥の少ない膜が合成することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

コストの安価なアルミナ多孔質基材を利用して、耐熱性、耐久性に優れた炭化ケイ素膜を合成することが可能となったことで、過酷環境下における化学プロセスへの応用、化学プロセスの省エネルギー化が期待できる。

研究成果の概要(英文)：An amorphous silicon carbide (SiC) membrane with a H₂ permeance of 1.2×10^{-7} mol·m⁻²·s⁻¹·Pa⁻¹ and an excellent H₂/CO₂ selectivity of 2600 at 673 K was successfully synthesized on a Ni- γ -alumina (Al₂O₃)-coated γ -Al₂O₃ porous support by counter-diffusion chemical vapor deposition (CDCVD) using silacyclobutane (SCB) at 788 K. The dominant permeation mechanism for He and H₂ in the temperature range of 323-673 K was activated diffusion. An SiC active layer was formed inside the Ni- γ -Al₂O₃ intermediate layer. The thermal expansion coefficient mismatch between the SiC active layer and Ni- γ -Al₂O₃-coated γ -Al₂O₃ porous support was eased by the low decomposition temperature of the SiC source and the membrane structure.

研究分野：無機材料工学

キーワード：炭化ケイ素 アルミナ CVD 水素 二酸化炭素 分離 XPS EDS

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

炭化ケイ素は耐熱性、耐久性に優れており、その特性を分離膜として利用するために様々なアプローチがなされてきた。例えば、諸岡らはポリカルボシラン(PCS)を出発原料として、 $-Al_2O_3/-Al_2O_3$ 多孔質基材上に Si-O-C 膜を合成し、773K で水素透過率 $4 \times 10^{-8} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 、水素 / 窒素透過率比 20 を報告している¹⁻³⁾。Tsai らはポリジメチルシランの熱分解(873K)により、Si-C-O 膜を合成し、473K において、水素透過率 $2.7 \times 10^{-9} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 、水素 / 窒素透過率比 20 を報告している⁴⁻⁵⁾。著者らは PCS を原料として、酸素不融処理なしで、 $-Al_2O_3/-Al_2O_3$ 多孔質基材上に SiC 膜を合成し、873K で水素透過率 $1.3 \times 10^{-7} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 、水素 / 窒素透過率比 8.5 を報告している。膜のディップコート回数を増やすと水素選択透過性は向上するものの、分離活性層と多孔質基材間の熱膨張係数差に起因した残留応力の増加により、膜に亀裂が発生した⁶⁾。そこで、提案者らは $-Al_2O_3/-Al_2O_3$ 多孔質基材上に製膜した SiC 膜に CVI による SiC 封孔処理を行うことで選択性の向上を行った⁷⁾。しかしながら、高い焼成温度、コーティング毎の焼成、CVI 処理による熱履歴はアモルファスネットワークの緻密化につながり、実用上十分な水素透過率と水素選択透過性を両立することは困難であった。

2. 研究の目的

対向拡散 CVD 法による膜合成においては、分離活性層はメソポーラス中間層内に形成される。メソポーラス中間層の細孔内に形成された膜は体積が小さく、中間層や多孔質基材との熱膨張係数差による残留応力を極力小さくすることが可能である。コストが比較的安価でバリエーションが豊富なアルミナ多孔質チューブ並びにアルミナメソポーラス中間層を適用できれば炭化ケイ素系ガス分離膜の大幅なコストダウンと性能向上が同時に期待できる。

そこで、Si-C 結合を含む有機金属を出発原料として、対向拡散 CVD 法にてアルミナメソポーラス細孔内に SiC 膜を合成することで熱膨張係数差による残留応力を緩和し、水素透過率と水素選択透過性の両立を試みた。

3. 研究の方法

図 1 に SiC 源として使用した原料シラシクロブタン (SCB) を示す。熱で $-Si-CH_2-Si-$ 骨格を有する材料に変化する特徴を有している。基材は 3mm、細孔径 150nm の $-Al_2O_3$ 基材上に Ni 添加 $-Al_2O_3$ を 2 層コートした⁸⁾。 $-Al_2O_3$ の細孔径は 8nm であった。膜合成には図 2 に示すような対向拡散 CVD 装置を用い、SCB のキャリアガスとしてアルゴン、反応ガスとして水素を使用した。対向拡散 CVD 時の原料ガスの供給パターンは図 3 に示すようにアルゴンガスをキャリアガスとして 16 分 30 秒供給した。この時、原料容器のバプラー温度は 298K、アルゴンガス流量は 7.2 sccm であり、CVD チャンバーに供給する前にアルゴンガスを 64.3sccm 混合して、SiC 原料を希釈した。一方、反応ガスである水素は 90 秒ごとに供給、停止を繰り返し、水素を供給停止している間はアルミナチューブ内を真空ポンプで減圧状態とした。水素の流量は 275sccm であった。

膜のガス透過特性は純ガスを用いた減圧法で評価した。ガス種は He, H₂, CO₂, Ar, N₂ で、測定温度は 50 ~ 400 °C であった。

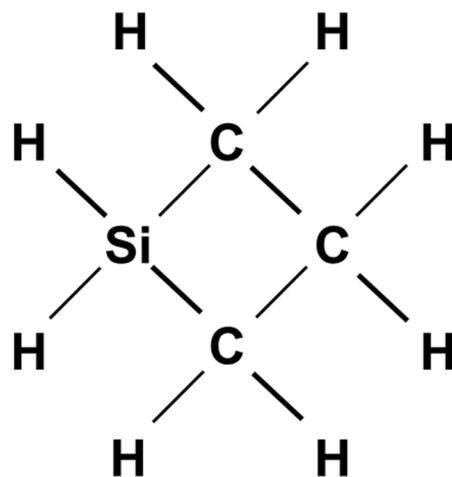


図 1 SiC 膜合成用 CVD 原料

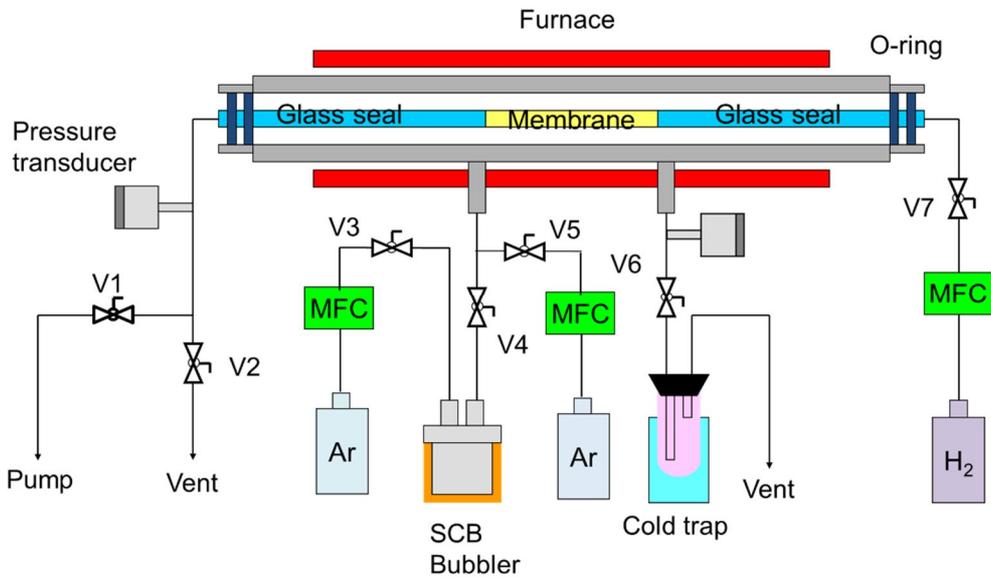


図2 対向拡散 CVD 法の模式図

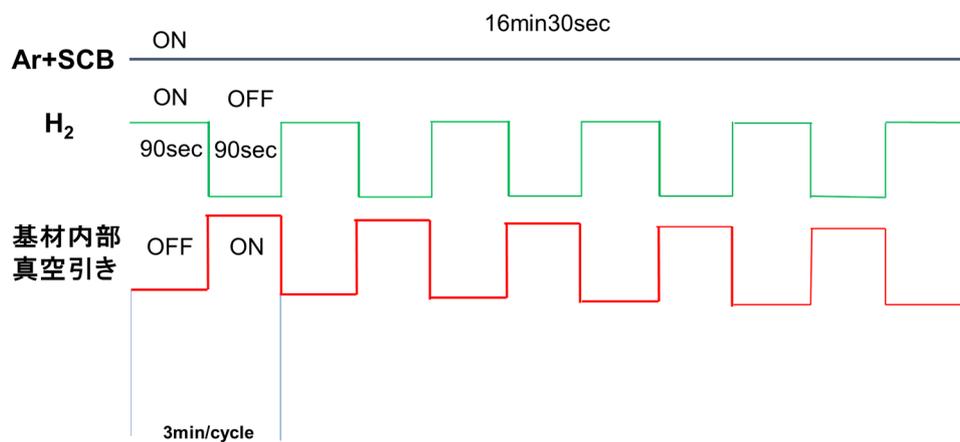


図3 対向拡散 CVD 時の原料並びに反応ガスの供給パターン

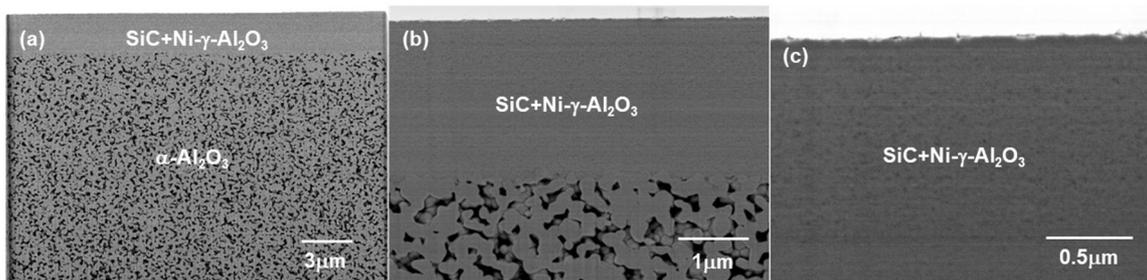


図4 SiC/γ-Al₂O₃/α-Al₂O₃膜の断面SEM像：(a)X5000, (b)X20000, (c)X50000

4. 研究成果

図4にSiC/ γ -Al₂O₃/ α -Al₂O₃膜の断面SEM像を示す。膜は アルミナと アルミナ+SiCの二層で構成されていた。アルミナ層の厚さは約2.3 μ mであった。

図5に323K から673K におけるガス透過特性を示す。673K における水素透過率は 1.2×10^{-7} mol/m²·s·Pa、水素/二酸化炭素透過率比2600であった。二酸化炭素、アルゴン、窒素はほぼ同じような透過率で、細孔径分布が非常にシャープで0.3nm程度であることを示していた。ヘリウム及び水素は透過温度とともに透過率が増加する活性拡散支配であり、その活性化エネルギーはヘリウム 9.8kJ/mol、水素 11.2kJ/mol と計算された。二酸化炭素、アルゴン、窒素はわずかではあるが、透過温度の増加とともに透過率が増加しており、極めて欠陥の少ない膜が合成されていることを示していた。

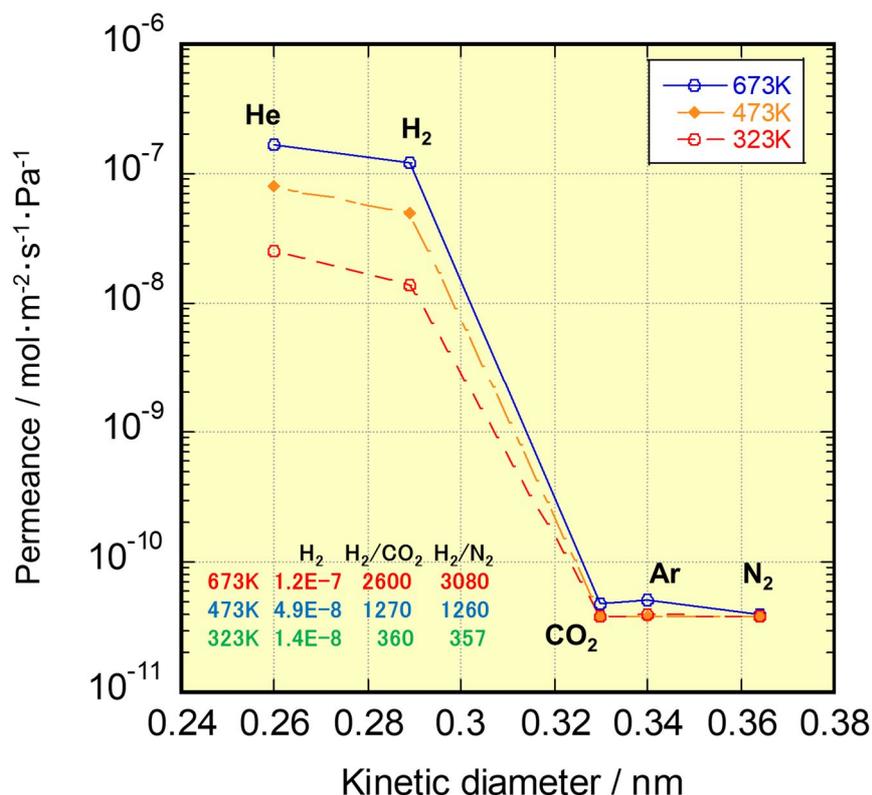


図5 323k から 673K における SiC/Ni- γ -Al₂O₃/ α -Al₂O₃膜のガス透過特性

参考文献

- 1) Li, Z.K. et al., J. Membr. Sci., **118**, 159 (1996).
- 2) Li, Z.K. et al., Sep. Sci. Tech., Japan, **32**, 1233 (1997).
- 3) Kusakabe, K. et al., J. Membr. Sci., **103**, 175 (1997).
- 4) Lee, L.-I., et al., J. Am. Ceram. Soc., **82**, 2796 (1999).
- 5) Lee, L.-I., et al., Ind. Eng. Chem. Res., **12**, 3754 (2002).
- 6) Nagano, T., et al., J. Ceram. Soc. Jpn., **114**, 533 (2006).
- 7) Nagano, T., et al., Soft Materials, **4**, 109 (2006).
- 8) Nagano, T., et al., J. Ceram. Soc. Jpn., **117**, 832 (2009).

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 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Nagano Takayuki, Sato Koji, Kawahara Koichi	4. 巻 10
2. 論文標題 Gas Permeation Property of Silicon Carbide Membranes Synthesized by Counter-Diffusion Chemical Vapor Deposition	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Membranes	6. 最初と最後の頁 11 ~ 11
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/membranes10010011	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 永野孝幸、佐藤功二
2. 発表標題 対向拡散CVDによる炭化ケイ素系水素分離膜の合成
3. 学会等名 化学工学会第84年会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 ガス分離材およびその製造方法	発明者 永野孝幸、佐藤功二	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2019-017475	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔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
研究分担者	佐藤 功二 (Sato Koji) (20552590)	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・技師 (83906)	
研究協力者	川原 浩一 (Kawahara Koichi)		