

機関番号 : 83906

研究種目 : 基盤研究 (C)

研究期間 : 2008~2010

課題番号 : 20560636

研究課題名 (和文) 高耐熱高耐水蒸気性水素分離膜の開発

研究課題名 (英文) Development of H₂-permselective membrane with hydrothermal stability

研究代表者 永野 孝幸 (Nagano Takayuki)

財団法人ファインセラミックスセンター・材料技術研究所・上級研究員

研究者番号 : 70450848

研究成果の概要 (和文) : 分離活性層として使用されるアモルファスシリカの耐熱耐水蒸気性を向上させるにはシリコン原料へのシロキサン結合導入、中間層として使用されるγ-アルミナへの Ni 添加が有効であった。高温水蒸気雰囲気における水素分離膜ガス分離特性劣化メカニズムはアモルファスシリカの緻密化による水素透過率の減少とγ-アルミナの細孔径増大による窒素透過率の増加によるものであり、水素分離膜全体の耐熱耐水蒸気性向上には中間層の耐熱耐水蒸気性の向上がより重要であることが分かった。

研究成果の概要 (英文) : The doping of Ni to γ -Al₂O₃ and the introducing of Si-O-Si bond to Si raw material are very effective to improve hydrothermal stability in H₂-permselective membrane. The degradation of hydrogen permselectivity was caused by both the densification of amorphous silica network and the increasing of pore size in γ -Al₂O₃ during hydrothermal exposure. The development of mesoporous intermediate layer with high hydrothermal stability is more important to improve hydrothermal stability in H₂-permselective membrane.

交付決定額

(金額単位 : 円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2009 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2010 年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野 : 化学

科研費の分科・細目 : 材料化学、無機工業材料

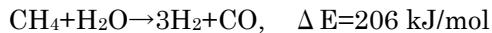
キーワード : セラミックス、多孔体

1. 研究開始当初の背景

近年、クリーンエネルギーキャリアである水素を利用した環境低負荷型エネルギーシステムが注目されており、中でも水素を燃料とする高効率燃料電池システム技術の確立とその実用化に対する期待が高まって

いる。水素はこのようなクリーンエネルギー源としての需要の他に基幹化学物質の合成原料、石油精製、石油化学等における反応剤としての利用等、広範な産業分野において大量に使用されている。

水素社会を担う水素は、現在そのほとんどが複雑な製造工程を必要とする天然ガス（主成分：メタン）の水蒸気改質反応によって製造されている。



この水素生成反応は吸熱を伴う平衡反応であり、その製造プロセスは改質触媒を用いた水素生成反応（800℃）、Fe-Cr系触媒を用いたCO低減反応（400℃）、Cu-Zn系触媒を用いたCO低減反応（250℃）、圧カスイング吸着法を用いた分離精製過程で構成されており、熱効率の向上や全体システムの簡素化等が技術的課題となっている。この水素製造プロセスに対し、水素生成工程と水素分離工程を一体化した膜反応プロセスを実現できれば、生成水素の反応系外への引き抜きによる改質反応促進と反応温度の低温化（800℃→500℃）、圧縮動力の低減により、水素製造プロセスの高効率化、小型・簡素化、省エネルギー化、触媒量の激減化が可能となる。

高温水素分離膜の候補としては高分子膜、パラジウム系合金膜、無機膜が挙げられる。しかしながら、高分子膜の耐熱性は100℃程度と低い。パラジウム系合金膜は高い水素選択性を有するものの、水素脆性劣化、硫黄成分等による被毒・劣化、資源の埋蔵量及び高コスト等の問題がある。一方、無機膜は耐熱性、化学的安定性に優れており、資源の埋蔵量、被毒性、コストの面でも有利である。

無機膜で水素分離膜を合成する場合、細孔径が80-150nm程度で機械的強度を有する支持基材、分離活性層の欠陥生成抑制及び分離活性層との密着性に寄与する細孔径が4-10nmの耐熱性中間層、水素（分子径0.289nm）を選択透過する細孔径が0.3nm程度を有する分離活性層の多層構造で構成されるのが一般的である。

申請者らは多孔質無機膜の作製において、膜性能、量産性及び耐久性を考慮して中間層はゾルーゲル法、分離活性層は対向拡散CVD法を適用し、研究を進めてきた。従来のCVD法を用いたガス分離膜の作製法では分離活性層は中間層の最表面に生成される。そのため、水素選択性を向上させるためには分離活性層の欠陥生成を抑制するため、膜厚を厚くする必要があり、高い水素選択性と高い水素透過率を両立することは困難であった。対向拡散CVD法は膜の原料と反応ガスをそれぞれ基材の外側と内側から供給する方法で成膜条件をコントロールすることで中間層の内側に分離膜を合成することができる。申請者らは優れた水素選択性を得るためには細孔を水素選択透過性を有するアモルファスシリカで封孔し、且つ水素の通り道となるアモルファスシリカの断面積を大きくすることが重要であると発案し、中間層の細孔径、膜厚を変化させて、水素ガス透過率、水素ガ

ス選択透過性について比較検討し、チャンピオンデータを有する多孔質無機膜の開発に成功した。例えば、 γ -アルミナコートした α -アルミナ基材において、水素選択透過性、水素ガス透過率を考慮して、中間層である γ -アルミナの細孔径、膜厚を最適化し、 γ -アルミナ細孔内にアモルファスシリカ分離活性層を薄い膜厚で成膜することによって得られたガス透過特性はドライ雰囲気、798Kにおける水素ガス透過率 $1.2 \times 10^{-7} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 、窒素に対する水素ガスの選択透過性は >10000 を示し、現在水素分離膜としては最も優れた特性を示すパラジウム系合金膜の特性と同等以上の特性が得られた。また、この技術を応用し、分離膜を多数本束ねた小規模モジュールの実証試験においては、500℃、ドライ雰囲気では1000時間経過後も水素透過率、水素/窒素透過係数比とも初期性能の70%を維持し、優れた耐久性を有していることを確認した。

しかしながら、メタンの改質反応は高温水蒸気雰囲気で行われており、高温水素分離膜の耐久性評価は高温水蒸気雰囲気下で行う必要があるが、異なった膜構造でガス分離特性が同一のサンプルを作製することは困難であり、且つ水蒸気を含んだガスの透過特性評価が技術的に難しい等の理由により、未だ比較検討するための正確なデータが得られておらず、膜の耐久性に及ぼす暴露条件、膜構造の影響等を考察することは困難であった。

2. 研究の目的

これまで評価方法の困難さから不完全な耐久性評価データしか得られていない高温水素分離膜を構成するアモルファスシリカ分離活性層、 γ -アルミナ中間層の真の耐熱耐水蒸気性を明らかにすることを第一の目的とする。さらにこれらの基礎的知見を基にアモルファスシリカ分離活性層及び γ -アルミナ中間層の耐熱耐水蒸気性を向上させるため、材料合成プロセスの検討、複合化、アモルファスネットワーク構造制御により、トータルとして高温水素分離膜の耐熱耐水蒸気性向上を第二の目的とする。

3. 研究の方法

①金属添加メソポーラス γ -アルミナの作製

アルミニウムアルコキシドと対応する硝酸塩を出発原料としたゾルーゲルプロセスにより合成した。製膜用コーティング溶液はアルコキシド法で得られたゾルに市販のポリビニルアルコールを添加して調整した。多孔質基材は平均細孔径150nmの α -アルミナ多孔質基材（NOK株式会社）を用いた。

この基材表面にゾルを2回ディップコートした後、大気中、1073Kで焼成した。

②アモルファスシリカ膜の作製

長さ400mmの α -アルミナキャピラリー基材の中央5cmを残して、両端をガラスでシールし、対向拡散CVD用の基材とした。そして、基材中央部に上述の方法で γ -アルミナ相を形成し、シリコン原料は窒素ガスをキャリアとして基材外部から、反応ガスである酸素ガスはキャピラリー基材の内部から供給することにより、 γ -アルミナ内部でアモルファスシリカ膜を形成させた。シリコン原料はテトラメトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサンを使用した。製膜条件は873K 1hであった。

③高温水蒸気曝露

膜反応器による水素製造プロセス（メタン水蒸気改質）を模擬した773K、 $H_2O/N_2=3$ の高温水蒸気雰囲気中に曝露した。

④ガス透過率測定

高温水蒸気曝露前後の γ -アルミナは加圧法にて、高温水蒸気曝露前後のアモルファスシリカ膜は減圧法にてガス透過率を測定した。水蒸気を伴うガス透過率の評価は技術的に難しいため、所定時間、高温水蒸気曝露したサンプルはドライ雰囲気に戻した後、測定用ガスで1時間置換して、評価した。

⑤細孔径分布測定

高温水蒸気曝露前後の γ -アルミナはナノパーンプポロメーターを用いて、水蒸気を含んだ窒素ガスにて細孔径分布を測定した。

4. 研究成果

①メソポーラス γ -アルミナの耐熱耐水蒸気性改善

γ -アルミナへの金属添加はNi, Co, Mg, Fe, Znの5種で添加量は0-30mol%であった。すべての添加元素の中で最も耐熱耐水蒸気性の改善が見られたのはNiを5mol%添加したケースであった。

図1に γ -アルミナとNiをドープした γ -アルミナのXRD回折パターンを示した。 γ -アルミナのピークはブロードであり、Ni添加5mol%までは γ -アルミナ以外の相は検出されなかった。Ni添加量が10mol%以上ではNiOの相が検出された。 γ -アルミナ(400), (440)に相当する回折ピークはNiドープに伴い低角側にシフトしており、Niの γ -アルミナへの固溶が示唆された。

図2(a)-(d)に γ -アルミナ及びNi添加した γ -アルミナの高温水蒸気曝露前後の細孔径分布変化を示す。 γ -アルミナは773K Steam/ $N_2=3$ 50hの条件で曝露すると平均細孔径が6.1nmから7.2nmへ増加した。

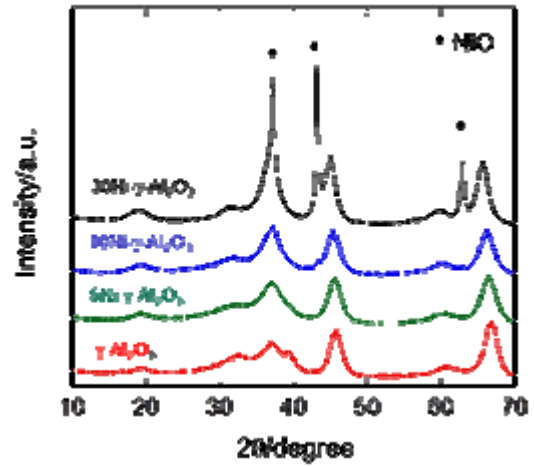


図1 γ -アルミナ及びNi添加 γ -アルミナのXRD回折パターン

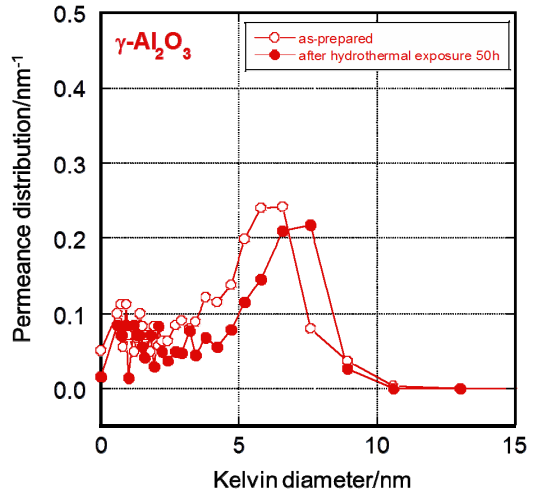


図2(a) 高温水蒸気曝露前後における γ -アルミナの細孔径分布変化

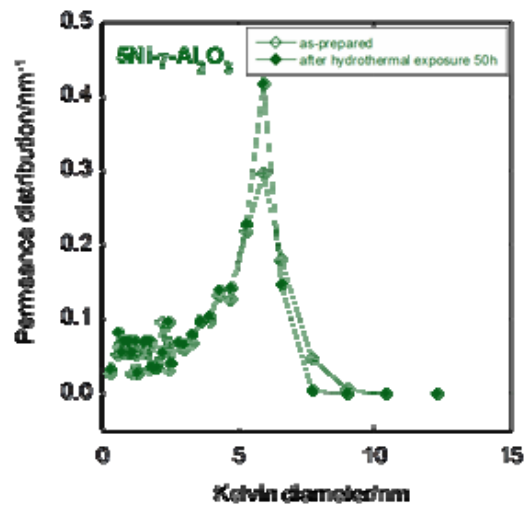


図2(b) 高温水蒸気曝露前後における5mol%Ni添加 γ -アルミナの細孔径分布変化

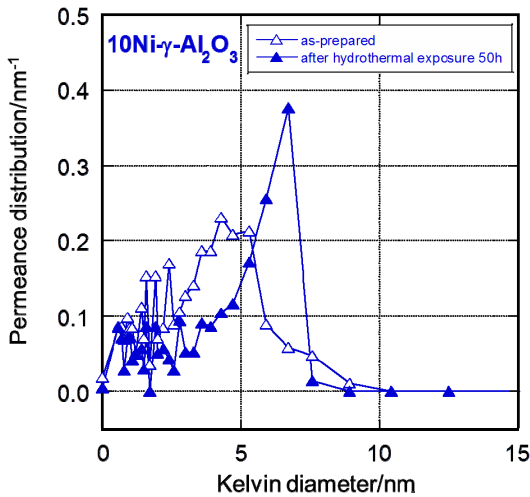


図 2(c) 高温水蒸気曝露前後における 10mol%Ni 添加 γ -アルミナの細孔径分布変化

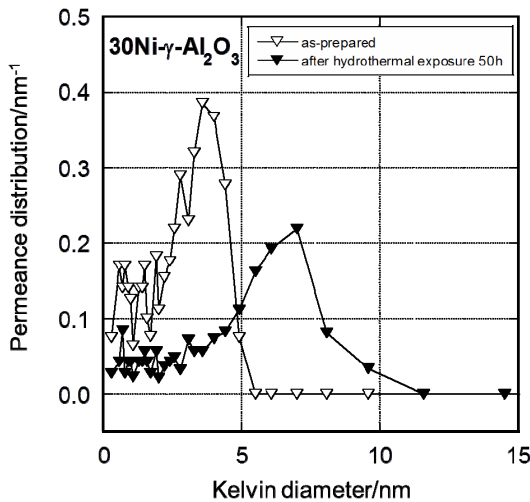


図 2(d) 高温水蒸気曝露前後における 30mol%Ni 添加 γ -アルミナの細孔径分布変化

一方、Ni を 5mol% 添加した γ -アルミナでは 773K Steam/N₂=3 50h の曝露後においても細孔分布はほとんど変化がなかった。Ni を 10mol% 以上添加した γ -アルミナでは曝露後、細孔径が大きく増加していた。

②アモルファスシリカの耐熱耐水蒸気性改善

分離活性層として使用されるアモルファスシリカの耐熱耐水蒸気性を向上させるにはシリコン原料へのシロキサン結合導入が有効であった。

③高温水蒸気曝露によるガス分離特性変化

耐熱耐水蒸気性について対策前の水素分離膜は図 3 に示すように 500°C、Steam/N₂=3

の曝露条件において、アモルファスネットワークの緻密化によりネットワーク内を通過する水素透過率が減少した。また、 γ -アルミナの細孔径変化により、N₂透過率が増減を繰り返した。一方、対策後の水素分離膜は γ -アルミナの耐熱耐水蒸気性向上により、膜欠陥を通過する N₂ ガスの透過率が安定化するとともに、原料へのシロキサン結合導入によるアモルファスシリカ緻密化抑制効果により、H₂ ガス透過率の減少が抑制された。耐熱耐水蒸気性水素分離膜では 120 時間曝露後において、対策前との比較で H₂ 透過率 5.5 倍、H₂/N₂ 透過率 3.7 倍の向上が確認できた。また、これらの曝露前後のガス分離データからガス分離膜としての耐熱耐水蒸気性向上のためには中間層の耐熱耐水蒸気性の向上がより重要であると結論づけられた。

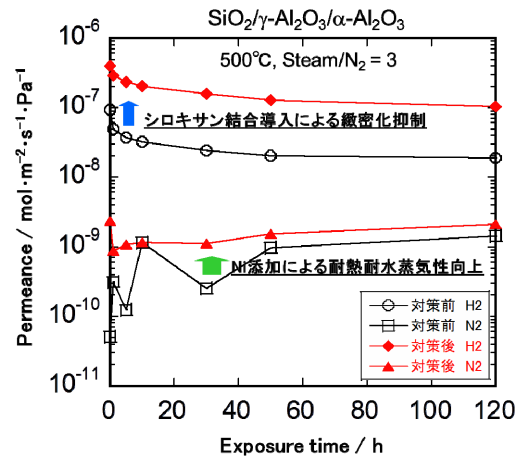


図 3 Ni 添加 γ -アルミナ内にヘキサメチルジシロキサンにより製膜した分離膜の耐熱耐水蒸気特性

④高温水蒸気雰囲気における水素分離膜ガス分離特性劣化メカニズム

図 3 に示すような高温水蒸気曝露によるガス分離特性変化から膜特性劣化メカニズムについて考察した。

図 4 に高温水蒸気雰囲気におけるガス分離特性劣化メカニズムを示す。対向拡散 CVD 法で作製された分離活性層は γ -アルミナ中間層内で形成されるため、曝露前は細孔を塞いでいる。高温水蒸気雰囲気で曝露されるとアモルファスシリカが緻密化し、体積が減少する。同時に中間層の γ -アルミナの細孔径が増加する。 γ -アルミナは曝露時間とともに細孔径が増加する傾向があるものの、粒成長と粒子再配列を生じるため、一時的な封孔に伴う窒素ガス透過率の減少が起きる。

したがって、水素選択透過膜の耐熱耐水蒸気性を向上させるためにはアモルファスシリカの緻密化と中間層の細孔径増大を同時

に抑制することが必要である。また、製膜プロセスを考慮すると原料サイズと中間層の細孔径のマッチングがガス分離特性に大きな影響を及ぼすことから、耐熱耐水蒸気性を有し、且つ細孔径制御した中間層の開発がより重要である。

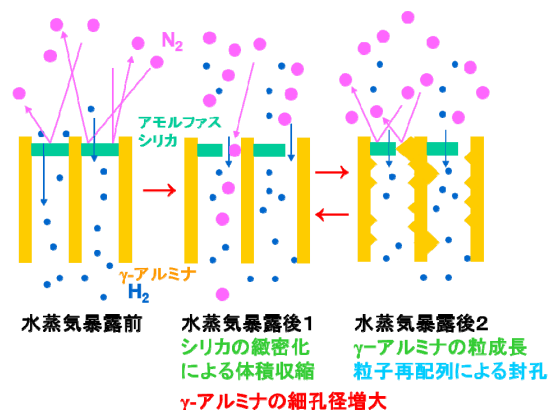


図4 高温水蒸気雰囲気における水素分離膜ガス分離特性劣化メカニズム

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2件)

1. 永野孝幸、岩本雄二、“セラミックス製ガス分離膜”、セラミックデータブック 2010/11、**38** (2010) 101-105 (査読無)。
2. T. Nagano, K. Sato, T. Saitoh, S. Takahashi, “Hydrothermal stability of Mesoporous Ni-doped γ - Al_2O_3 ,” J. Ceram. Soc., Japan, **117** (2009) 832-835 (査読有)。

[学会発表] (計8件)

1. T. Nagano, K. Sato, S. Suda, “Pore size control of amorphous silica membrane by counter diffusion chemical vapor deposition,” The 3rd International Congress on Ceramics (ICC-3), 2010/11/18, グランキューブ大阪。
2. 平田慧、永野孝幸、本多沢雄、橋本忍、岩本雄二、“ゾルゲル法によるメソポーラス γ - Al_2O_3 系薄膜の合成とガス透過率特性の評価”、第48回セラミックス基礎科学討論会、2010/1/13、宜野湾国際会議場。
3. 浅井智晴、幡谷耕二、永野孝幸、本多沢雄、橋本忍、岩本雄二、“アモルファスシリカ系材料の合成とネットワーク構造の解析”、第22回日本セラミックス協会秋季シンポジウム、2009/9/17、愛媛大学。
4. T. Nagano, “Development of H_2 -permselective inorganic membrane,”

Materials Science & Technology 2009 Conference & Exhibition (MS&T09), 2009/10/26, David Lawrence Center in USA.

5. T. Nagano, K. Sato, M. Akiyama, S. Takahashi, “Hydrothermal stability of Ni-doped γ - Al_2O_3 ,” The Fifth Conference of Aseanian Membrane Society (ASM5), 2009/7/13, 神戸ポートピアホテル。
6. T. Nagano, K. Sato, K. Hataya, Y.H. Ikuhara, S. Takahashi, Y. Iwamoto, M. Nomura and S.-I. Nakao, “Gas permeation property and hydrothermal stability of amorphous silica membrane synthesized by counter diffusion chemical vapor deposition,” The 10th International Conference on Inorganic Membranes (ICIM10), 2008/8/19, 早稲田国際会議場。
7. 永野孝幸、佐藤功二、幡谷耕二、幾原裕美、高橋誠治、岩本雄二、野村幹弘、中尾真一、“対向拡散CVD法で作製したアモルファスシリカ系水素分離膜のガス分離特性と耐水蒸気特性”、日本セラミックス協会第21回秋季シンポジウム、2008/09/18、北九州国際会議場。
8. 佐藤功二、永野孝幸、高橋誠治、“金属添加メソポーラス γ - Al_2O_3 分離膜の耐熱耐水蒸気特性”、日本セラミックス協会第21回秋季シンポジウム、2008/09/18、北九州国際会議場。

[図書] (計1件)

1. 永野孝幸、サイエンス&テクノロジー株式会社、“薄膜の機械的物性と不良対策・高品質化”、(2008) 318-328。

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称：耐熱耐水蒸気性多孔質膜、耐水蒸気性多孔質複合膜及びこれらの方法

発明者：佐藤功二、永野孝幸、高橋誠治

権利者：(財) ファインセラミックスセンター

種類：特許出願(審査請求中)

番号：2008-171416

出願年月日：2008年6月30日

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者 永野 孝幸

(Nagano Takayuki)

財団法人ファインセラミックスセンター・

材料技術研究所・上級研究員

研究者番号：70450848

(2) 研究分担者 幾原 裕美
(Ikuhara Yumi)
財団法人ファインセラミックスセンター・
ナノ構造研究所・主任研究員
研究者番号：80450849