

平成22年 4月8日現在

|  |
|--|
| 研究種目：若手研究 (B)  |
| 研究期間：2008～2009   |
| 課題番号：20760517  |
| 研究課題名 (和文) 新規アルコキシドを用いた超高透過性を有する水素分離膜の開発   |
| 研究課題名 (英文) Development of Hydrogen Separation Membranes with Controlled Silica Network sizes by structured Alkoxides |
| 研究代表者<br>金指 正言 (KANEZASHI MASAKOTO)<br>広島大学・大学院工学研究科・助教<br>研究者番号：10467764  |

研究成果の概要 (和文)：構造化アルコキシドとしてビストリエトキシシリルエタン (BTESE) ( $(\text{tEO})_3\text{-Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si-(OEt)}_3$ ) を選定し、ポリマー調製条件・焼成条件・気体透過特性の評価を行なった。BTESE 系シリカ膜は、TEOS 系シリカ膜よりも一桁高い水素透過率 ( $\sim 1 \times 10^{-5} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ ) を示し、 $\text{H}_2/\text{SF}_6$  透過率比は 1,000 以上を示し、 $\text{H}_2/\text{N}_2$  透過率比は 10 程度であった。一方、TEOS 系シリカ膜は  $\text{H}_2/\text{N}_2$  透過率比が 1,000 程度で BTESE 系シリカ膜よりも小さい細孔径分布を有していることが明らかになった。

研究成果の概要 (英文)：Bis (triethoxysilyl) ethane (BTESE), which consists of Si-C-C-Si bonds, was used as a silica precursor to prepare organic-inorganic hybrid silica membranes with loose amorphous networks. Pore size distribution, as determined by single gas permeation, suggested BTESE-derived silica membranes had loose amorphous silica structures compared to TEOS-derived silica membranes due to the differences in the minimum units of silica networks; for example, BTESE-derived silica membranes showed high hydrogen permeance ( $0.5\text{-}2.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ) with high selectivity of  $\text{H}_2$  to  $\text{SF}_6$  ( $\text{H}_2/\text{SF}_6$  permselectivity: 1,000-30,000) and low  $\text{H}_2$  to  $\text{N}_2$  permselectivity (10-20).

交付決定額

(金額単位：円)

|        | 直接経費      | 間接経費    | 合計        |
|--------|-----------|---------|-----------|
| 2008年度 | 2,200,000 | 660,000 | 2,860,000 |
| 2009年度 | 1,000,000 | 300,000 | 1,300,000 |
| 年度     |           |         |           |
| 年度     |           |         |           |
| 年度     |           |         |           |
| 総計     | 3,200,000 | 960,000 | 4,160,000 |

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学，化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：水素分離膜，構造化アルコキシド，ゾルーゲル法，分子ふるい

## 1. 研究開始当初の背景

近年、水素エネルギーは石油に代わるクリーンな代替エネルギーとして注目されており、燃料電池などの普及に伴い、今後ますます

すその需要が増加するものと考えられる。そのため、水素を省エネルギー的に生産・分離回収するための水蒸気改質膜型反応器に関する研究が世界的に盛んに行われている。こ

の水蒸気改質膜型反応器を実用プロセスへ応用するためのキーテクノロジーは、耐熱性、耐薬品性、耐水蒸気性に優れる高水素選択透過膜を開発する事である。

シリカ膜による水素分離膜は一般に CVD (Chemical Vapor Deposition) 法とゾルゲル法により製膜されるが、CVD 法によるシリカ膜は膜支持体上に緻密なシリカ層を蒸着させるため、水素選択性は高い ( $H_2/N_2$  選択性:  $>1,000$ ) が水素透過率は小さい (G. R. Gavallas *et al.*, *Chem. Eng. Sci.* **44** (1989) 1829). 一方、ゾルゲル法は、CVD 法に比べて細孔径制御に優れる特徴がある。

ゾルゲルシリカ膜のシリカ前駆体として珪酸エチル (TEOS) を用いることが一般的であるが、TEOS の加水分解・縮重合の段階で Si-O-Si 基がアモルファスシリカの最小ユニットになる。近年、分子動力学法により仮想的に作製したアモルファスシリカの細孔径分布より、アモルファスシリカには、水素の動的分子径 ( $d_H=0.289$  nm) よりも小さな細孔、すなわち、水素分子が透過できない細孔が多く存在することが明らかになった (T. Yoshioka *et al.*, *J. Membr. Sci.* **293** (2007) 81). さらに、これらの結合は比較的フレキシブルであり、焼成過程、とくに水熱条件では-SiOH の縮合による緻密化が生じ、ネットワークサイズを精密制御する上で問題がある。

## 2. 研究の目的

本研究では、シリカネットワークチューニングによる、水素高透過性を有する新規水素分離膜開発のために、シリカ前駆体にピストリエトキシシリルエタン (BTESE) ( $(tEO)_3Si-CH_2-CH_2-Si-(OEt)_3$ ) を用いた。これは、シリカ前駆体に BTESE を用いた場合 ( $(tEO)_3Si-CH_2-CH_2-Si-(OEt)_3$ ), Si と Si の間に加水分解されないエチレン基を有することで、Si と Si の原子間距離を大きく保つことができ、シリカネットワークをよりルースな構造に維持できる可能性があるためである。また、シリカネットワークに有機官能基を有するため、疎水性の増加による耐水蒸気性向上も期待できる。

## 3. 研究の方法

### (1) ポリマーゾル調製法および製膜法

BTESE 系シリカポリマーゾルは、120ml のサンプル瓶に溶媒としてエタノールを入れ、その中に所定の BTESE を加え分散させた。その後、溶媒のエタノールによって希釈した酸触媒の HCl をピペットで滴下し、イオン交換水を滴下し、室温で 90 分間加水分解・縮重合させた (出発溶液組成モル比 BTESE/EtOH/ $H_2O$ /HCl: 1/140/6/0.1)。

多孔性  $\alpha$ -アルミナ管外表面の平滑化を因

るために  $\alpha$ -アルミナ微粒子の担持、焼成を数回繰り返した後、シリカ-ジルコニア (Si/Zr=1) コロイドゾルをコーティングすることで数 nm 程度の細孔を持つ中間層を形成した。その上に有機無機ハイブリッドシリカポリマーゾルをコーティングし、200-500°C で所定時間焼成し、分離に活性な薄膜層を製膜した。

### (2) 気体透過実験

作製した BTESE 系シリカ膜の気体透過特性を、100-300°C の温度範囲で測定した。測定ガスは、He,  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$ , Ar,  $C_3H_8$ ,  $SF_6$  とした。測定ガスは、ガスシリンダー出口圧力をレギュレーターによって 200-500 kPa に調整後、無機ガス・有機ガス専用の乾燥管を通すことにより、測定ガス中の水分を除去し、マスフローコントローラーにより流量調整を行ない、膜モジュールに一定流量供給した。供給側 (分離膜外側) の圧力は、膜モジュール出口の圧力調整弁により調節し、透過側 (膜内側) は大気開放とした。分離膜を透過するガス流量は、石鹼膜流量計により測定した。膜に水蒸気を供給する時は、室温でバブリングしたキャリアーガスを 300°C で膜に所定時間供給した (水蒸気分圧は 3kPa)。

## 4. 研究成果

### (1) 膜特性評価 (SEM, XPS)

図 1 に BTESE 系シリカ膜の膜表面および断面 SEM 写真を示す。作製した分離膜は、基材部の粗いアルミナ層の上に  $\alpha$ -アルミナ大粒子、小粒子層、その上に薄膜層が形成されている。薄膜層の膜厚は  $1\mu m$  以下で薄膜形成が可能であったが、シリカ-ジルコニア中間層と構造化シリカ層の違いが SEM 写真では明確にならなかった。

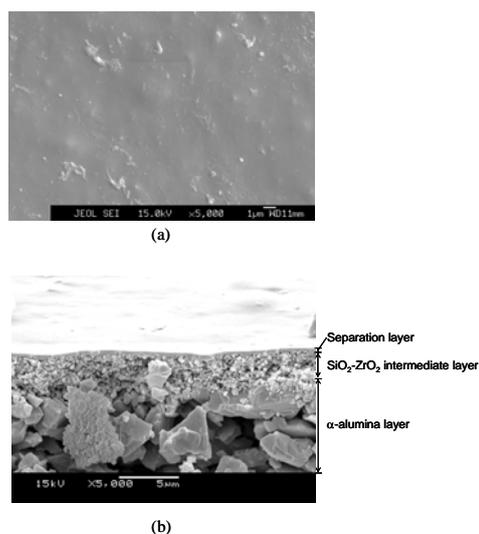


図 1 BTESE 系シリカ膜の SEM 写真、膜表面 (a)、断面 (b)

そこで、同一サンプルで XPS 分析を行ない組成分析 (Si, C, Zr, Al) した。実験結果を図 2 に示す。膜表面より Zr のピークが検出され、シリカ-ジルコニア層の細孔内に構造化シリカポリマーが浸透していることが分かった。これは、今回作製したシリカ-ジルコニア中間層の細孔内に BTESE 系シリカポリマーが浸透しゲル化したためと考えられる。Si ピークはシリカ-ジルコニア層由来のピークと BTESE 系シリカ層由来のピークとなるため、BTESE 系シリカ層由来の C よりも高い値を示しているが、減少割合が同程度であることから、膜厚は 100nm 以下であることが明らかになった。

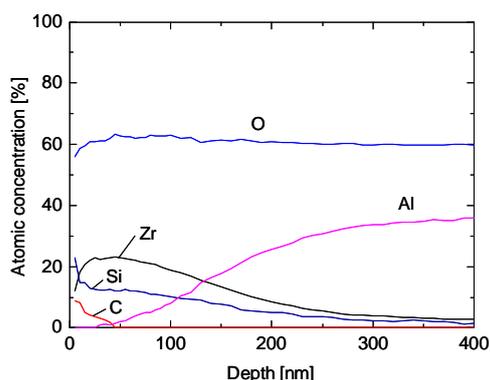


図 2 XPS による BTESE 系シリカ膜の膜断面元素組成分析

## (2) BTESE 系シリカ膜の気体透過特性

図 3 に BTESE 系シリカ膜と既往の報告例の TEOS 系シリカ膜 (de Vos *et al.*, *Science* **279** (1998) 1710.; T. Tsuru *et al.*, *App. Catal. A: General* **302** (2006) 78.) の 200°C における各気体透過率の分子径依存性を示す。BTESE 系シリカ膜は、TEOS より作製した既往のシリカ膜よりも一桁高い水素透過率 ( $1 \times 10^{-5} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ ) を示し、 $\text{H}_2/\text{SF}_6$  透過率比は 1,000 以上を示したが  $\text{H}_2/\text{N}_2$  透過率比は 10 程度であった。一方、TEOS 系シリカ膜は  $\text{H}_2/\text{N}_2$  透過率比が 1,000 程度で BTESE 系シリカ膜よりも明らかに小さい細孔径分布を有していることが明らかになった。これらの細孔径分布の明確な違いは、アモルファスシリカネットワークを形成する最小ユニットが Si-C-C-Si になることで、TEOS を用いた場合よりもルースになったためと考えられる。

Lee ら (Lee *et al.*, *J. Membr. Sci.* **321** (2008) 309.) は、ゼオライト膜において  $\text{SF}_6$  分子によるゼオライトチャンネルの “swelling” により粒界細孔が閉塞し  $\text{He}/\text{SF}_6$  が大幅に向上したと報告しており、BTESE 系シリカにおける  $\text{SF}_6$  分子の “swelling” の影響を検討した。図 4 に 200°C における  $\text{He}$ ,  $\text{SF}_6$

透過率の上流側  $\text{He}$  モル分率依存性を示す。 $\text{He}$ ,  $\text{SF}_6$  透過率はそれぞれの純ガス測定時の透過率と一致し、混合による透過阻害の影響は確認されなかった。このことから、BTESE 系シリカ膜における高水素選択性はアモルファスシリカネットワークによる分子ふるいによるものと考えられる。

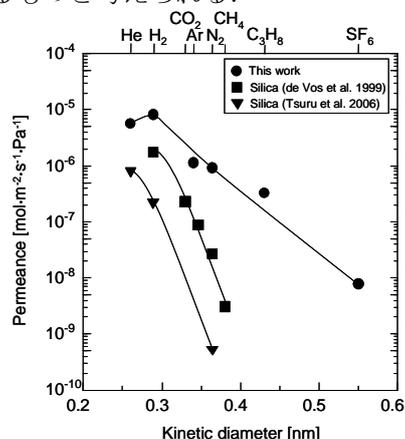


図 3 BTESE 系シリカ膜と TEOS 系シリカ膜 (de Vos *et al.*, 1999; Tsuru *et al.*, 2006) の 200°C における気体透過率の分子径依存性

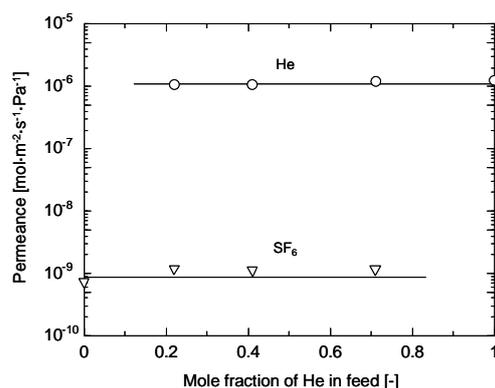


図 4 BTESE 系シリカ膜における  $\text{He}$ ,  $\text{SF}_6$  透過率の上流側  $\text{He}$  モル分率依存性 (200°C)

図 5 に BTESE 系シリカ膜、TEOS 系シリカ膜 (ゾルーゲル法、CVD 法) の 300°C における  $\text{He}/\text{H}_2$  透過率比、および  $\text{H}_2$  透過の活性化エネルギーの関係を示す。また、各々の  $\text{H}_2$  透過率と  $\text{H}_2$  透過の活性化エネルギーの関係も示す。CVD 法、ゾルーゲル法など製膜法によらず  $\text{H}_2$  透過の活性化エネルギーが増加するに伴い、 $\text{He}/\text{H}_2$  透過率比が増加する傾向が確認された。一方で、 $\text{H}_2$  透過の活性化エネルギーが増加するに従い、 $\text{H}_2$  透過率は減少した。これは、 $\text{He}$ ,  $\text{H}_2$  などの動的分子径の小さい気体分子 ( $\text{He}$ :  $d_m = 0.26 \text{ nm}$ ,  $\text{H}_2$ :  $d_m = 0.289 \text{ nm}$ ) はアモルファスシリカネットワークを透過することができると考えられており、 $\text{H}_2$  透過の活性化エネルギー  $E_p$  は  $\text{H}_2$  透過に有効な細孔サイズを示している。つまり、 $E_p$  は細孔径に依存し、斥

力は細孔径が小さくなるほど大きくなるため、細孔径が小さくなるにつれ  $E_p$  は大きくなる。また、He/ $H_2$  透過率比はアモルファスシリカネットワークの細孔径分布を示していると考えられ、このような相関関係が得られたと考えられる。本研究で作製した BTESE 系シリカ膜は、ルースなアモルファスシリカネットワーク構造を有するため、He/ $H_2$  透過率比、水素透過の活性化エネルギーとも TEOS 系シリカ膜よりも小さく、高い水素透過率を示した。また、TEOS 系シリカ膜において高温水蒸気透過後、He/ $H_2$  透過率比および活性化エネルギーとも細孔の緻密化に伴い大きく増加した。一方、BTESE 系シリカ膜では、He/ $H_2$  透過率比、 $H_2$  透過の活性化エネルギーともほとんど変化せず耐水蒸気性を有することが明らかになった。これは、シリカネットワークが Si-C-C-Si 結合を有することで膜の疎水性が増加し、水蒸気雰囲気下における Si-OH 基の生成を抑制したためと考えられる。

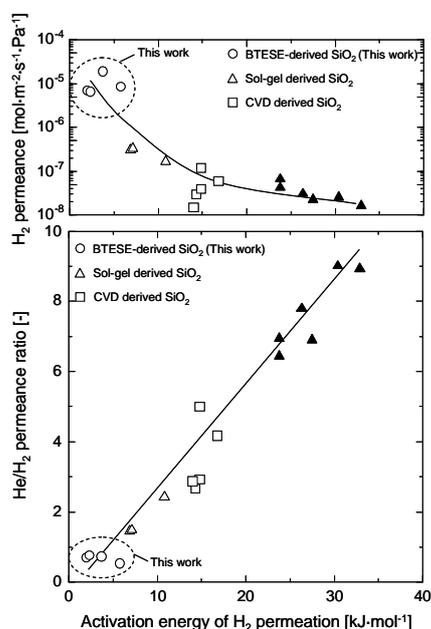


図5 BTESE系シリカ膜、TEOS系シリカ膜(CVD法、ゾルーゲル法)のHe/ $H_2$ 透過率比、 $H_2$ 透過率と $H_2$ 活性化エネルギーの関係(300°C)(closed symbols:水蒸気透過後, open symbols:水蒸気透過前)

無機膜(BTESE系シリカ、TEOS系シリカ、DDR-, MFI-型ゼオライト)の $H_2/SF_6$ 透過率比と $H_2$ 透過率の関係を図6に示す。一般にこのような図はトレードオフカーブと呼ばれ、 $H_2$ 透過率が増加するにつれて、水素選択性( $H_2/SF_6$ 透過率比)は減少する。ゼオライト膜は、チャンネルサイズが格子内のSiとAlの比により決定され、DDR型ゼオライトは平均チャンネルサイズが0.45 nm、MFI型ゼオライトは0.55 nm程度であり、 $H_2/SF_6$ 透過率

比がこれらのゼオライト膜性能を評価する際の指針になる。すなわち、これらのゼオライト膜に結晶粒界が存在せず、ゼオライトチャンネルのみで分離が行なわれると $SF_6$ 分子( $d_m = 0.55$  nm)はゼオライトチャンネルを透過することができず、 $H_2$ 分子は透過することができるため非常に高い $H_2/SF_6$ 透過率比を示す。高性能なDDR型ゼオライト膜は、 $H_2/SF_6$ 透過率比10,000以上を示したが、ゼオライト膜厚が10  $\mu$ m程度であり $H_2$ 透過率は $10^{-6}$  mol  $m^{-2}$   $s^{-1}$  Pa $^{-1}$ 程度を示した。MFI型ゼオライト膜における、 $H_2$ 透過率、 $H_2/SF_6$ 透過率比は研究グループにより大きくバラついている(10~1,000)。これは、膜内の粒界細孔に $H_2$ 透過率、 $H_2/SF_6$ 透過率比が大きく依存しているためと考えられる。これに対して、BTESE系シリカ膜は再現性よく高 $H_2$ 透過率、 $H_2/SF_6$ 透過率比(1,000~30,000)を示した。 $H_2$ 透過率は $10^{-5}$  mol  $m^{-2}$   $s^{-1}$  Pa $^{-1}$ 程度を示し、活性化拡散的な透過メカニズムを示す(温度の増加に伴い透過率増加)、超薄膜パラジウム膜の200°Cにおける値よりも高いことが明らかになった。

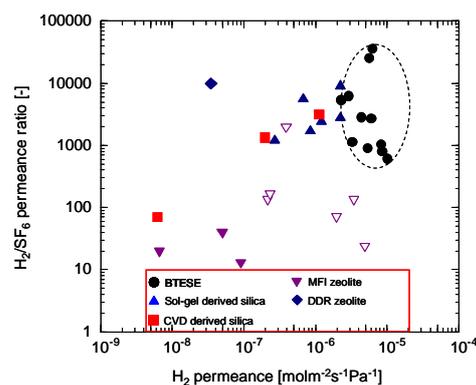


図6 無機膜(BTESE系シリカ、TEOS系シリカ、DDR-, MFI-ゼオライト)の $H_2/SF_6$ 透過率比と水素透過率の関係(closed symbols: 200°C, open symbols: 25°C)

## 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5件)

- ① M. Kanezashi, A. Yamamoto, T. Yoshioka and T. Tsuru, "Characteristics of ammonia permeation through porous silica membranes," *AIChE Journal*, **56** (2010) 1204-1212, 査読有
- ② M. Kanezashi, K. Yada, T. Yoshioka and T. Tsuru, "Organic-inorganic hybrid silica membranes with controlled silica network size: Preparation and gas permeation characteristics," *Journal of Membrane Science* **348** (2010)

- 310-318, 査読有
- ③ M. Kanezashi, K. Yada, T. Yoshioka and T. Tsuru, “Design of silica networks for development of highly permeable hydrogen separation membranes with hydrothermal stability, ” *Journal of the American Chemical Society* **131** (2009) 414-415, 査読有
  - ④ M. Kanezashi, K. Yada, T. Yoshioka and T. Tsuru, “Design of silica networks using organic-inorganic hybrid alkoxides for highly permeable hydrogen separation membranes, ” *Ceramic Engineering and Science Proceedings* **30** (2009) 229-240, 査読有
  - ⑤ J. Dong, Y. S. Lin, M. Kanezashi and Z. Tang, “Microporous inorganic membranes for high temperature hydrogen purification, ” *Journal of Applied Physics*, **104** (2008) 121301-121317, 査読有

[学会発表] (計4件)

- ① M. Kanezashi, “Sol-gel derived organic-inorganic silica membranes with controlled silica network size, ” 239<sup>th</sup> American Chemical Society National Meeting & Exposition, 2010年3月20日, San Francisco, USA
- ② 金指正言, “構造化アルコキシドを用いたシリカネットワーク制御による新規水素分離膜の開発, ” 膜シンポジウム2009, 2009年11月19日, 広島大学
- ③ 金指正言, “ゾルゲル法による構造化アルコキシドを用いた新規水素分離膜の開発, ” 化学工学会第40回秋季大会, 2008年9月25日, 東北大学
- ④ M. Kanezashi, “Development of highly permeable hydrogen separation membranes by sol-gel method using structured alkoxides, ” 10<sup>th</sup> International Conference on Inorganic Membranes, 2008年8月20日, 早稲田大学

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称：分離膜および分離膜の製造方法  
発明者：都留稔了, 金指正言, 矢田和也  
権利者：国立大学法人広島大学  
種類：  
番号：特開 2009-233540  
取得年月日：2009年10月15日  
国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

金指正言 (KANEZASHI MASAKOTO)  
広島大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号：10467764

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし