

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月11日現在

機関番号：15401

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22760583

研究課題名（和文）ゾルゲル法による超薄膜パラジウム分散型
シリカ系高水素選択透過膜の開発研究課題名（英文）Development of Pd-SiO₂ Mixed-Matrix Membranes with Superior Hydrogen Permeability

研究代表者

金指 正言 (KANEZASHI MASAKOTO)

広島大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号：10467764

研究成果の概要（和文）：ゾルゲル法により、高温において高水素透過率と耐水蒸気性を有する Pd-silica mixed-matrix 膜を開発した。分離活性層である Pd-silica 層は非常に薄膜（膜厚：100-200 nm）であり、アモルファスシリカマトリックス内に数 nm 程度のパラジウムが高分散していることが明らかになった。水素透過率の向上は、アモルファスシリカマトリックス内におけるパラジウム連続層の形成によるものと考えられる。

研究成果の概要（英文）：Pd-silica mixed-matrix membranes with superior H₂ permeability and hydrothermal stability at high temperatures were successfully fabricated using a sol-gel method. The Pd-silica layer was quite thin (100-200 nm) and small Pd particles (several nm) dispersed well in an amorphous silica matrix. The improved hydrogen permeability can be ascribed to the formation of continuous Pd layer in amorphous silica matrix.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2011年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,000,000	900,000	3,900,000

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：ゾルゲル法，シリカ，パラジウム，水素分離膜，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ことである。

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 (H₂/N₂ 選択性: >1,000) が水素透過率は小さい (G. R. Gavalas *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が、多孔性シリカ膜は、高温水蒸気雰囲気において、膜構造を形成している Si-O-Si からなるシロキサン結合と水蒸気が反応し、Si-OH 基を形成することで、シリカネットワーク構造が再配列し膜構造が緻密になる。

シリカに Ni, Co などをドーブした金属ドーブシリカ膜において、従来の水素分離膜と比較し耐水蒸気性が大幅に向上し、シリカネットワークが安定化することが明らかになっている (M. Kanezashi *et al.*, *J. Membr. Sci.* **271** (2006) 86). しかし、水素選択透過性に関しては、依然として研究課題が残っていた。例えば、MOCVD 法 (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) により作製したパラジウム膜は数 μm 程度の薄膜で、 H_2/N_2 透過率比 10,000 以上を示し、Ni ドーブシリカ膜の H_2/N_2 透過率比の 10 倍以上であった。

2. 研究の目的

本研究では、添加金属に“パラジウム”を選定し、最適化した金属ドーブ法を応用することで、水素分子が選択的に透過すると考えられているシリカネットワーク構造の安定化 (耐水蒸気性の改善)、および超薄膜 Pd 粒子層の形成による超高透過性水素選択透過膜を開発することを目的とする (具体的には従来の水素分離膜における水素透過率の 10 倍以上: $1 \times 10^{-5} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 以上, H_2/N_2 選択性: $>10,000$).

3. 研究の方法

3. 1 Pd ドーブシリカポリマーゾル調製

三角フラスコに溶媒としてイオン交換水を入れ、Pd 源である塩化パラジウムを投入し、触媒の塩酸をピペットで滴下した。その後、 SiO_2 源であるケイ酸エチルを加えて 12 時間室温で攪拌し、Pd ドーブシリカポリマーゾルを調製した。Pd 添加率は 25~90 mol% (Si/Pd=3/1, 3/7, 2/8, 1/9) とした。

3. 2 Pd-SiO₂ 膜の作製

多孔性 α -アルミナ管外表面の平滑化を図るために α -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 3. 1 節で調製したポリマーゾルをポリマー濃度の大きなゾルより順番にホットコーティングし、 550°C 、空気雰囲気あるいは水素雰囲気で焼成した。以上の工程を数回繰り返すことによって Pd-SiO₂ 膜 (Si/Pd=3/1, 3/7, 2/8, 1/9) を製膜した。

3. 3 純ガス透過試験と水蒸気透過試験

Pd-SiO₂ 膜の気体透過特性を減圧型気体透過装置により評価した。膜を透過セルにセッ

トした後、膜上流側に大気圧で窒素ガスを供給し、膜下流側を減圧し 500°C まで昇温した。その後、純成分 H_2 , He, N_2 透過率を測定した。各気体透過率は、透過セルと真空ポンプ間のオリフィスで生じた圧力を測定し、あらかじめ作成していた検量線により求めた。

膜に水蒸気を供給する時は、プランジャーポンプにより所定流量の水を供給し、十分に予熱し気化させたのち膜上流側に供給した。水蒸気分圧は 70 kPa とした。膜を透過した水蒸気は、膜下流側 (透過側) 液体窒素によりコールドトラップで捕集した。

4. 研究成果

4. 1 焼成法が Pd 分散性に及ぼす影響

図 1 に 1-STEP 焼成法 (550°C) で作製した粉体試料、図 2 に 2-STEP 焼成法 ($350^\circ\text{C} \rightarrow 550^\circ\text{C}$) で作製した粉体試料の TEM 写真を示す。なおいずれの粉体試料も水素雰囲気焼成した。1-STEP 焼成法では、粒径が大きく Pd が移動・凝集している可能性があったが、2-STEP 焼成法では微細で均一な構造をしており、水素透過に対して安定である可能性が示唆された。これは、2-STEP 焼成法では低温下 (350°C) でのシリカの焼結速度が Pd の拡散速度より速いと考えられ、Pd の移動・凝集が生じる前にシリカネットワークが形成されて Pd の移動・凝集が抑制されたためだと考えられる。

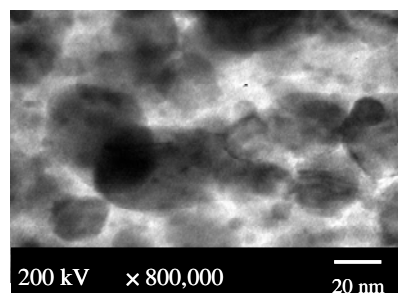


図 1 1-STEP 焼成 (550°C) Pd 粉体試料 (Si/Pd=1/9) の TEM 写真

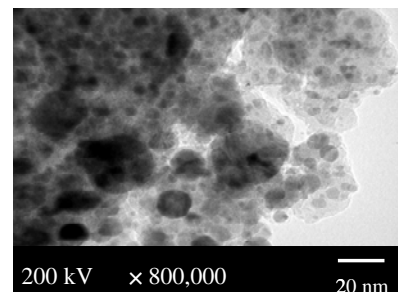


図 2 2-STEP 焼成 ($350^\circ\text{C} \rightarrow 550^\circ\text{C}$) Pd 粉体試料 (Si/Pd=1/9) の TEM 写真

4. 2 Pd-SiO₂膜の耐水蒸気性

図3に550°C, H₂雰囲気製膜したPd-SiO₂膜 (Si/Pd=3/7)の水蒸気雰囲気 (steam: 70 kPa), H₂雰囲気, における透過率の経時変化を示す. 高温水蒸気雰囲気において He, H₂, N₂透過率がわずかに減少したものの, 一定値に漸近し, 安定した水素透過特性を示した. He 透過の活性化エネルギーがほとんど変化していないことから, He, H₂が優先的に透過しているシリカネットワークの緻密化を抑制できていると考えられる. 以上よりPd-SiO₂膜をH₂雰囲気製膜することで, パラジウム (超微小粒子, イオン結合あるいは共有結合でシリカと複合物) がシリカネットワーク内に取り込まれた状態で, ネットワークの緻密化を抑制したと考えられる.

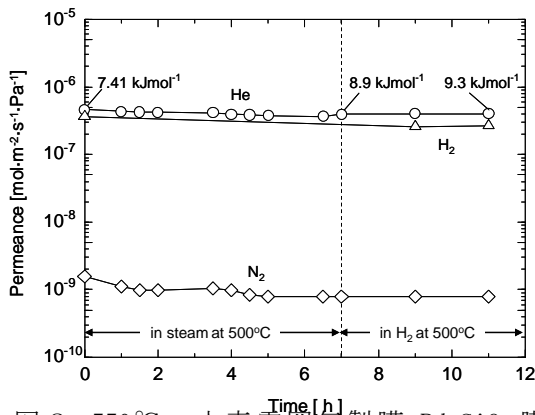


図3 550°C, 水素雰囲気製膜 Pd-SiO₂膜 (Si/Pd=3/7)の水蒸気雰囲気 (500°C, 70 kPa), 水素雰囲気における気体透過率の経時変化 (500°C)

4. 3 Pd-SiO₂膜の水素透過特性

図4に500°CにおけるH₂/He透過率比とHe活性化エネルギーの関係を示す. シリカ系水素分離膜は細孔径が小さく構造が緻密なほど, つまり, He透過の活性化エネルギーが大きくなるにつれて, 分子ふるい効果が大きくなり, 分子径の小さなHeの方がより優先透過するようになる. 従って, He透過の活性化エネルギーが大きくなるにつれて, H₂/He透過率比が小さくなる. ゼルゲル法, CVD法などの製膜法によらず, He活性化エネルギーが増加するにつれて, H₂/He透過率比が小さくなった.

Pd-SiO₂膜 (Si/Pd=7/3)は, シリカ系水素分離膜の相関線と測定データが良好に一致した. 一方, Pd-SiO₂膜 (Si/Pd=3/7, 2/8, 1/9)膜はH₂/He透過率比が相関線より高い値を示し, Pd添加率が大きくなるにつれて, H₂/He透過率比も大きくなった. Pd-SiO₂膜 (Si/Pd=1/9)は最大でH₂/He透過率比4.0を示し, Pdによる新たな水素透過パスが発現し, 水素選択性が向上したと考えられる.

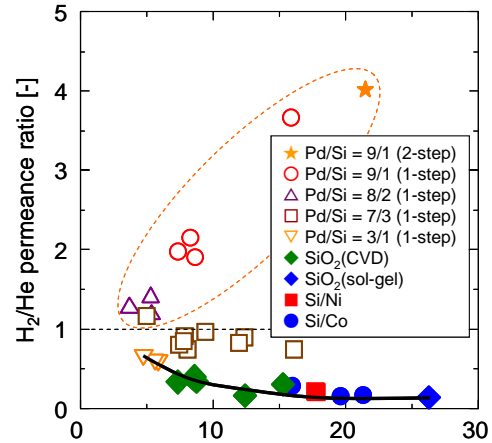


図4 500°CにおけるH₂/He透過率比とHe活性化エネルギーの関係 (Pd-SiO₂膜, 金属 (Ni, Co) ドープ膜, SiO₂膜 [H₂/N₂ > 100])

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3件)

1. 金指 正言, “ゾルゲル法による多孔質シリカ膜の細孔径制御法と耐水蒸気性”, 膜, **36** (2011) 97-103, 査読有
2. 金指 正言, 島田 千絵, 佐野 充典, 吉岡 朋久, 都留 稔了, “ゾルゲル法によるPdドーピングシリカ膜の開発と水素透過特性・耐水蒸気性の評価,” 化学工学論文集 **36** (2010) 472-479, 査読有
3. M. Kanazashi, M. Sano, T. Yoshioka and T. Tsuru, “Extremely thin Pd-silica mixed matrix membranes with nano-dispersion for improved hydrogen permeability,” *Chemical Communications* **46** (2010) 6171-6173, 査読有

[学会発表] (計3件)

1. 金指 正言, “高水素選択性を有するPd-SiO₂薄膜の開発と水素透過特性, 日本膜学会第33年会, 2011年5月12日, 産総研臨海副都心センター
2. M. Kanazashi, “Sol-gel derived Pd-SiO₂ composite membranes for hydrogen separation, 第20回日本MRS学術シンポジウム (招待講演), 2010年12月21日, 横浜
3. 金指 正言, “ゾルゲル法によるPd-SiO₂ mixed-matrix膜の作製と水素透過特性, 膜シンポジウム2010, 2010年11月20日, 京都大学

[図書] (計1件)

1. M. Kanezashi and T. Tsuru, “Gas permeation properties of helium, hydrogen and polar molecules through microporous silica membranes at high temperatures: Correlation with silica network structure,” *Membrane Science and Technology Series 14*, Chapter 6, p. 117-136, Elsevier (2011), 査読有

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

金指 正言 (KANEZASHI MASAKOTO)
広島大学・大学院工学研究院・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