

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 30 日現在

機関番号：12201

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656462

研究課題名(和文)無機鎖状酸化物を前駆体とするサブナノポーラス水素分離膜の開発

研究課題名(英文) Synthesis of hydrogen-selective sub-nanoporous membranes from the polymeric metal oxide precursors

研究代表者

松本 太輝 (MATSUMOTO, TAKI)

宇都宮大学・地域共生研究開発センター・准教授

研究者番号：00419417

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,500,000円、(間接経費) 750,000円

研究成果の概要(和文)：ジルコニウムテトラ-n-ブトキシド、触媒として1-ペンテン-3-オール、加水分解抑制剤としてジエチレングリコールを加えた1-ブタノール溶液から鎖状ジルコニア前駆体溶液を調製し、多孔質アルミナ支持体上にディップコーティングした後、後加水分解処理を行うことで、1nm以下の細孔を選択的に有するサブナノポーラスジルコニア薄膜を得た。支持体と薄膜の間に γ -アルミナ微粒子からなる中間層を導入し、水蒸気による後加水分解処理を行うことで、膜の剥離とクラック生成が抑制された結果、水素の選択透過性が向上した。

研究成果の概要(英文)：Zirconia membranes having sub-nano pores with the smaller pore size than 1nm were successfully prepared on porous alumina substrate by dip coating technique from the 1-butanol solution containing zirconium tetra-n-butoxide, diethylene glycol and 1-penten-3-ol. Installation of buffer layer constructed by gamma-alumina fine particles and post-hydrolysis process by steam treatment inhibited the peeling and cracking of the formed membranes, improving permselectivity of hydrogen gas.

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：水素選択透過 ジルコニア薄膜 分子ふるい ゼル-ゲルプロセス 鎖状酸化物

1. 研究開始当初の背景

(1) 水素製造と水素分離膜

燃料電池用の水素は天然ガス中の主成分であるメタンや、カーボンニュートラルなバイオマス原料の水蒸気改質反応で合成されている。この反応には平衡制約があり、従来型反応器での反応では、水素の製造効率が低い。この問題を打破する技術が「メンブレンリアクター」であり、反応で生成した水素を、水素選択分離膜を通して反応場から in-situ で分離し、平衡を水素生成側にシフトさせることで、小型の反応器でも極めて効率良い水素製造が可能となる (図1)。

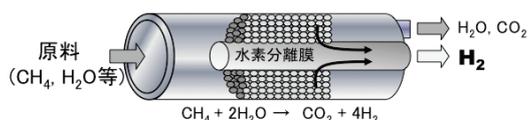


図1 水素製造用メンブレンリアクター

(2) 水素分離膜の現状

水素製造用メンブレンリアクターにおいてカギとなる技術が「水素選択分離膜」であり、特に実用的な特性を有する分離膜材料として、パラジウム合金が用いられている。しかしながら、パラジウムが希少・高価であるため、そのコストの高さや原料確保の持続性に問題を抱えている。

一方、水素が選択的に透過するようなサブナノ孔を有するアモルファスシリカ粒子 (コロイドを含む) やゼオライト結晶といった多孔性の粒子状前駆体を、支持体上に堆積することにより、安価な水素分離膜材料とする研究も進められているが、耐久性 (特に耐水蒸気特性) が十分でなく、反応中の膜材料の劣化・破壊が生じることに加え、粒子間隙からのリークが生じ水素の選択透過性が十分でないことが問題となっていた。

2. 研究の目的

(1) 研究着想の経緯

申請者らはこれまで、独自の触媒を導入したゾル-ゲル法により、有機高分子のように鎖状に成長した金属酸化物が生成することを報告している。また鎖状酸化物の絡み合いによって、メソ孔が無く 2nm 以下のマイクロ孔のみを選択的に有するシリカ、チタニア、アルミナが得られている。これらの研究成果を活用し、シリカよりも高い耐久性が期待できるジルコニアを鎖状に成長させ、それらの絡み合いによって構築される網目構造によってサブナノ孔を選択的に形成することができれば、分子ふるい効果を利用した低コストと高耐久性を両立する水素分離膜が得られるものと考えた (図2)。

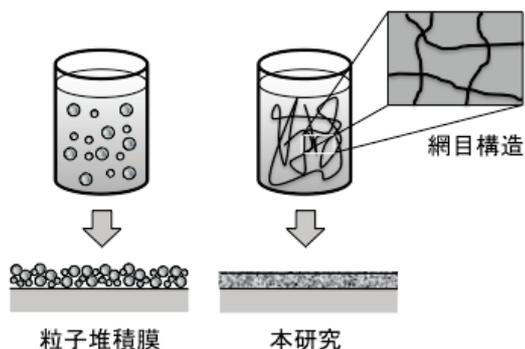


図2 粒子堆積膜 (従来) と本研究の差異

2) 本研究の目標

本研究は、独自のゾル-ゲル法で合成した鎖状のジルコニアを前駆体とし、それらの絡み合いによって構築される網目状の多孔構造を利用して粒子間隙のない連続的な細孔構造を有した材料を新たに合成し、水素選択透過性を有する膜材料とすることを目標としている。このような膜材料が得られれば、粒子間隙からのリークが生じないことに加えて、ジルコニア骨格の高い耐水蒸気特性も期待でき、低コスト、高耐久性、高選択性を兼ね備えた水素分離膜が創出できるものと期待される。

3. 研究の方法

(1) 鎖状ジルコニア前駆体溶液の調製

ジルコニウムアルコキシドを原料とし、ゾル-ゲルプロセスによって、有機高分子のような鎖状に成長したジルコニアが溶解した前駆体溶液を調製する。ジルコニアを低次元に成長するための触媒や、沈殿生成を抑制する加水分解抑制剤を探索する。

(2) 膜形成プロセス

管状の α -アルミナ多孔質支持体上に、得られた鎖状ジルコニア前駆体溶液をディップコートし、適宜加熱処理等を行うことによって、膜試料を形成する。

(3) サブナノ孔形成プロセス

得られた鎖状ジルコニア骨格の側鎖中に残存するアルコキシ基を、温水や水蒸気で処理することによって除去し、サブナノ孔を形成する (図3)。

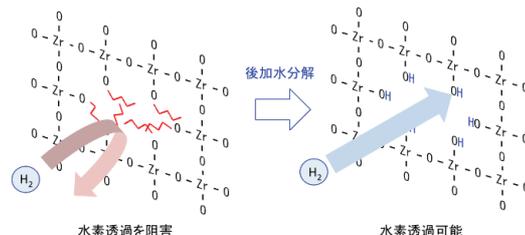


図3 後加水分解によるサブナノ孔生成の機構

(4) 膜の微細構造評価

α -アルミナ多孔質支持体上あるいはガラ

ス基板に形成したサブナノポーラスジルコニア膜の微細構造を走査型電子顕微鏡 (SEM) にて観察し、評価を行う。

(5) 細孔構造評価

鎖状ジルコニア前駆体溶液を乾燥、加熱して得られる粉末試料に関して、マイクロ孔とメソ孔の細孔径分布を窒素吸着法によって得られる等温線から、それぞれ SF 法と BJH 法を用いて算出し、サブナノポーラスジルコニアの細孔構造を評価する。

(6) 気体透過特性評価

α -アルミナ多孔質支持体上に形成したサブナノポーラスジルコニア膜に関して、窒素、ヘリウム、水素が膜を透過する際の圧力の経時変化からそれぞれの気体のパーミアンスを算出し、気体透過特性を評価する。

4. 研究成果

(1) 鎖状成長触媒の探索

ジエチレングリコール (DEG) を加水分解抑制剤とし、2nm 以下のマイクロ孔のみを選択的に有するシリカの合成に用いた実績を有する「ヒドロキシアセトン」を触媒として前駆体溶液を合成すると、反応後溶液が着色し、ゲル化により溶液が固化した。ヒドロキシアセトンがジルコニウムに配位して触媒能が失われたものと考えられる。一方で、「1-ペンテン-3-オール」を触媒とした場合には、透明な粘性ゾルが得られた (図 4)。



図 4 ヒドロキシアセトン (左) および 1-ペンテン-3-オールを触媒として調製した前駆体溶液の外観

1-ペンテン-3-オールを触媒として得られたゾル溶液を小角 X 線散乱にて評価したところ、直鎖ポリマー溶液から得られる散乱と同様な散乱挙動が得られた。

以上の結果から、1-ペンテン-3-オールを触媒とすることにより、鎖状に成長したジルコニア前駆体溶液が合成できたと考えられる。

(2) 後加水分解によるサブナノ孔形成

得られた鎖状成長ジルコニア試料を温水で処理することにより、後加水分解を行った。

後加水分解を行わずに得られた試料は、細孔をほとんど持たなかったのに対し、60°C 以上で後加水分解を行なって得られた試料は 1nm 以下のサブナノ孔を選択的に有しており、80°C で後加水分解して得られた試料ではそれらの細孔容積がより増大した (図 5、図 6)。後加水分解温度が高くなるほど加水分解反応が促進され、未反応アルコキシ基が除去されることによって、より多くの細孔が形成するものと考えられる。

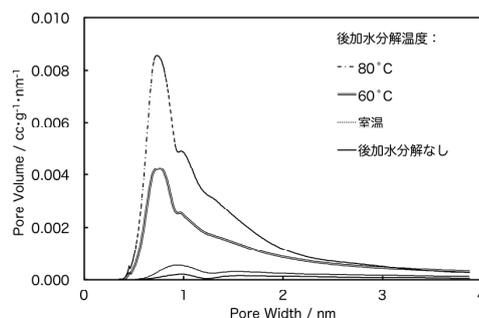


図 5 SF 法により算出したマイクロ孔領域の細孔径分布

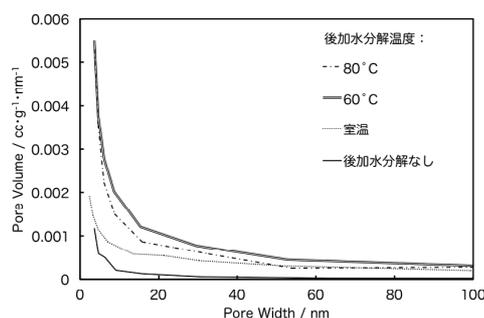


図 6 BJH 法により算出したメソ孔領域の細孔径分布

(3) 膜試料の気体透過特性

後加水分解して得られた膜試料のパーミアンスを測定したところ、後加水分解の有無に関わらず、パーミアンスは透過気体の分子量の逆数平方根に比例していた (図 7)。

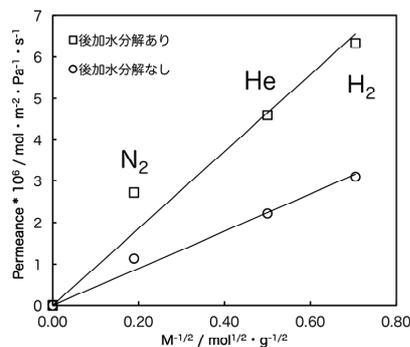


図 7 パーミアンスの分子量依存性

この結果は、得られた膜がサブナノ孔を選択的に有しているにもかかわらず、気体透過特性が、主として気体選択性のない Knudsen 流であることを示唆している。また、水素/窒素分離係数は 3.0 であり、Knudsen 拡散による水素/窒素分離係数の理論値である 3.8 を下回っていることから、分子ふるい効果による水素の選択透過性は発現していないものと評価される。

α -アルミナ多孔質支持体上に前駆体溶液をコーティングした試料の断面を SEM によって観察し、EDX によって Zr 元素の分布を測定したところ、前駆体溶液が支持体の内部まで浸潤していることが明らかになった (図 8)。支持体の孔壁がジルコニアによってコーティングされる一方、支持体のマクロ孔をジルコニア膜によって封止することができなかつたため、分子ふるい効果による水素の選択透過性が発現しなかつたものと考えられる。

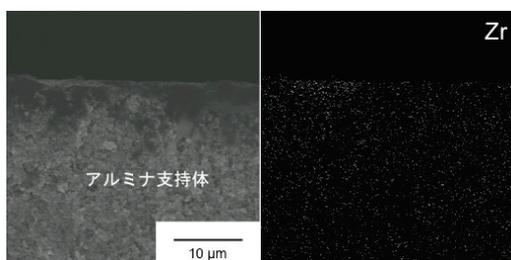


図 8 α -アルミナ多孔質支持体上にコーティングした試料の断面 SEM 像および Zr の元素分布

(4) 中間層の導入

α -アルミナ多孔質支持体上に、 γ -アルミナ微粒子からなる中間層を形成し、その上に鎖状ジルコニア前駆体溶液をコーティングしたところ、多孔質支持体内部への前駆体溶液の浸潤が抑制され、表面のみにサブナノポーラスジルコニア層を形成することができた (図 9)。

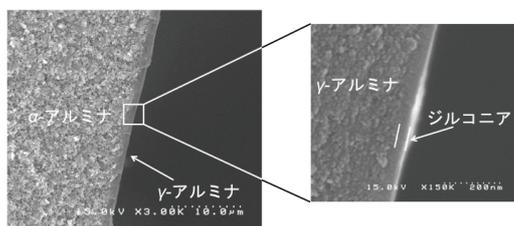


図 9 γ -アルミナ微粒子からなる中間層を導入した試料の断面 SEM 像

得られた膜の水素/窒素分離係数は中間層の導入によって 4.2 へと向上した。この値は、Knudsen 拡散による水素/窒素分離係数の理論値である 3.8 を上回っており、分子ふるい効果による水素の選択透過性が発現しているものと評価される。表面のみにサブナノポーラ

スジルコニア層を形成できたことにより、支持体のマクロ孔を封止出来たため、水素の選択透過性が発現したものと考えられる。

(5) 水蒸気処理による後加水分解プロセス

温水処理に変えて、80 °C の水蒸気中で試料を処理することにより、後加水分解を行った。

得られた試料の細孔構造を評価したところ、温水処理を行った試料と同様に、1nm 以下のサブナノ孔を選択的に有していた。また、水蒸気処理時間の増大とともに、サブナノ孔容量はさらに増大した (図 10)。

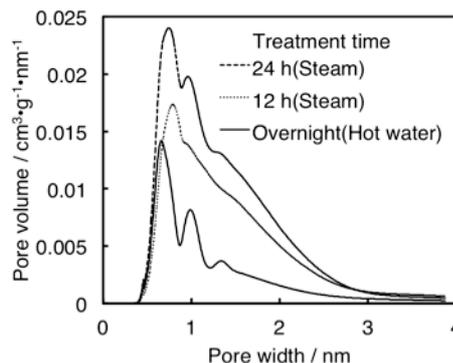


図 10 SF 法により算出したミクロ孔領域の細孔径分布

膜試料の気体透過特性を評価したところ、温水処理により後加水分解処理を行った試料の水素/窒素分離係数が 3.8 であったのに対し、水蒸気処理を 12 時間行った試料では、水素/窒素分離係数は 5.6 へと向上した。一方、水蒸気処理を 24 時間行った試料では、水素/窒素分離係数は 3.9 へと低下した (図 11)。

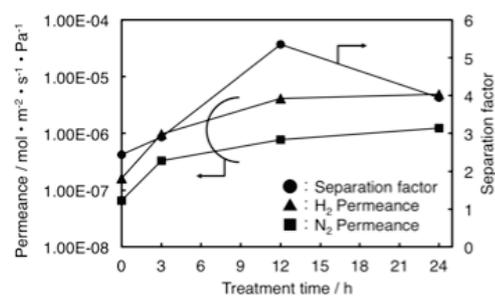


図 11 ジルコニア膜のパーミアンスおよび分離係数の水蒸気処理時間依存性

温水処理を行った膜試料と水蒸気処理を行った膜試料の表面を SEM にて観察したところ、温水処理を行った膜試料と水蒸気処理を 24 時間行った膜試料では多数のクラックが観察されたのに対し、水蒸気処理を 12 時間行った膜試料では、クラックの無い均一な表面が観察された (図 12)。

温水処理は膜のクラックを誘発する一方、

水蒸気処理による後加水分解プロセスは、クラックの発生を抑制しながらサブナノ孔を形成できることがわかった。また、過剰の水蒸気処理もまた、クラックの生成を誘発することが明らかになった。クラックが生成した場合、クラックからの気体のリークが生じるために、膜の水素選択透過性が低下するものと考えられる。

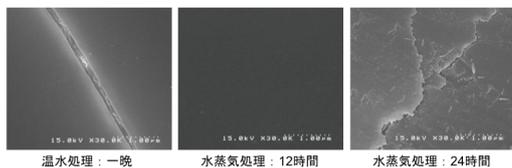


図 12 異なる後加水分解プロセスを経た膜試料表面の SEM 像

(6) 加水分解抑制剤種の検討

DEG に替えて、ジエタノールアミン (DEA) もしくはアセチルアセトン (AcacH) を加水分解抑制剤として得られた試料は、いずれの添加剤を用いた場合でも選択的にサブナノ孔が生成した。得られた膜試料表面を SEM で観察したところ、DEA 添加系では凹凸のある不均一な多孔構造の表面が観察されたのに対し、AcacH 添加系では緻密で比較的平滑な膜表面が観察された。DEA 添加系ではゾルの pH が高くなり、高次元成長によって粒子の析出が生じたのに対し、AcacH 添加系では低次元成長が維持された結果、平滑な表面が得られたものと考えられる。

AcacH 添加系の前駆体溶液をディップコートし、80 °C で水蒸気処理をした試料の水素/窒素分離係数は、水蒸気処理の時間によらず 3.3 程度でほぼ一定となり、水素選択透過性が発現しなかった。AcacH がジルコニウムに対して強く配位し、マイクロ孔を生成する加水分解反応が十分に進行せず。マイクロ孔容積が DEG を添加した系に比べて小さいためであると考えられる。

今回検討した範囲において、DEG が水素選択性透過膜の調製に最も適した加水分解抑制剤であった。

(7) 総括

ジルコニウムテトラ-n-ブトキシド、触媒として 1-ペンテン-3-オール、加水分解抑制剤としてジエチレングリコールを加えた 1-ブタノール溶液から鎖状ジルコニア前駆体溶液を調製し、 α -アルミナ多孔質支持体上にディップコーティングした後、後加水分解処理を行うことで、1nm 以下の細孔を選択的に有するサブナノポーラスジルコニア薄膜を得た。

α -アルミナ多孔質支持体とブナノポーラスジルコニア薄膜の間に、 γ -アルミナ微粒子からなる中間層を導入することで、分子ふるい効果による水素の選択透過性が発現した。

水蒸気処理によって後加水分解を行うこと

により、膜のクラック生成を抑制したままサブナノ孔を形成することができた。そのため温水処理による後加水分解を行ったサブナノポーラスジルコニア薄膜と比較して、水素の選択透過性が向上した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 0 件)

〔学会発表〕 (計 0 件)

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕 (計 0 件)

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松本 太輝 (MATSUMOTO, Taki)

宇都宮大学・地域共生研究開発センター・准教授

研究者番号：00419417

(2) 研究分担者

佐藤 高彰 (SATO, Takaaki)

信州大学・繊維学部・准教授

研究者番号：20373029

伊藤 直次 (ITO, Naotsugu)

宇都宮大学・工学研究科・教授

研究者番号：90356478