

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 21 日現在

機関番号：83906

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420772

研究課題名(和文)水素ステーション用高水素選択透過性ガス分離膜の開発と長寿命化に関する研究

研究課題名(英文)Development of high H<sub>2</sub> permselective membrane for hydrogen fueling station

研究代表者

永野 孝幸 (Nagano, Takayuki)

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) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：ガスを分子サイズで篩分けするためにはサブナノオーダーの細孔径分布制御技術が必要となる。アモルファスシリカ系ガス分離膜は多孔質支持基材、メソポーラス中間層、サブナノオーダー分離活性層で構成され、膜全体をトータルで最適化しなければ、透過率及び選択透過性を同時に両立することは困難である。著者らは高い水素選択透過性が期待できる対向拡散CVD法を用いて、水素透過率、水素選択透過性を同時に向上させるための成膜手法について検討した。水素ガス選択性を向上させるためには原料ガスがメソポーラス中間層に確実に供給され、且つ反応ガスが中間層内で衝突し、細孔内に成膜されるように合成条件を最適化することが重要であった。

研究成果の概要(英文)：An amorphous silica based membrane consists of a porous support, a mesoporous intermediate layer and sub-nano ordered active layer. Therefore, we have to optimize the whole membrane structure and the concurrent improving of H<sub>2</sub> permeance and H<sub>2</sub> permselectivity is difficult. We have developed the SiO<sub>2</sub> membrane with high H<sub>2</sub> permeance and high H<sub>2</sub> permselectivity by using a counter diffusion chemical vapor deposition. The high H<sub>2</sub> permselective membrane was obtained to be higher the possibility which source gas and oxygen gas reacted in mesoporous intermediate layer.

研究分野：無機材料工学

キーワード：シリカ 水素 窒素 圧力 CVD アルミナ ゼルゲル

### 1. 研究開始当初の背景

近年、化石燃料の大量消費による地球温暖化等環境問題の深刻化により、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、その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。

水素は常温では無色無臭の気体で、軽く、非常に燃えやすいといった特徴を持ち、様々な物質と化学反応を起こす。そのため、貯蔵や運搬が難しく、取扱にも注意を要する。一般に水素の貯蔵・運搬法としては水素ガス圧縮法、水素ガス液化法、アンモニア法、有機ハイドライド法がある。水素ガス圧縮法はタンカーやタンクローリーの圧力タンクに圧縮水素を充填する際にコンプレッサー駆動によるエネルギーロスが避けられず、安全性にも問題がある。水素ガス液化法では水素を冷却・液化するための駆動力、タンク充填時のガス発生、運搬時の圧力低下によるガス発生等エネルギーのロスが大きく、また極低温に耐える材料の開発が難しく、安全性にも問題がある。アンモニア法はハーバーボッシュ法に代わる低温低圧条件での合成方法が開発されており、水素の貯蔵能力が高く、カーボンフリーであるが、脱水素温度が 650 以上必要であり、耐久性を考慮すると膜分離適用には分解温度が高く、触媒開発による脱水素温度低温化が不可欠である。また、アンモニアの FCV 用水素燃料における許容濃度は 0.1ppm であり、精製プロセスに対するハードルが高い。一方、有機ハイドライドは常温・常圧で液体、沸点は約 200 と高く、ガソリンや灯油と同じように扱うことができ、既存のタンカーやタンクローリーによる運搬も可能である。また、重量貯蔵率、容量貯蔵率が高く、コストは 100-200 円/kg で再生可能な材料である。さらに、脱水素温度は 350 以下であり、分離膜の耐久性を確保しつつ、省エネ化が可能である。

有機ハイドライドにおける水素供給システムにおいては水素化反応転化率、脱水素反応転化率、水素精製時のロス等を考慮する必要があり、有効水素貯蔵率 (S) は以下の式にて表される。

$$S = THS \times CHY \times CDHY \times R$$

ここで、THS：理論水素容量、CHY：水素化反応転化率、CDHY：脱水素反応転化率、R：水素精製時の水素回収率、である。水素回収率 R は既存技術である圧力スイング吸着法 (PSA) では水蒸気改質法で発生した水素を精製する場合で 80% 程度の回収率である。したがって、有効水素貯蔵率を向上させる

ためには水素精製をいかに高効率化するかがポイントとなる。

### 2. 研究の目的

有機ハイドライドを水素キャリアとして想定し、水素ステーションにおける水素ガス規格である ISO14687-2 を満たす超高選択性水素分離膜の開発を行う。メチルシクロヘキサンを脱水素反応により水素とトルエンに変換し、混合ガス中から水素を精製する。最終的に燃料電池車 (FCV) 用水素燃料仕様では水素純度 99.99% 以上、総炭化水素は 2ppm 以下を達成する必要があり、圧力スイング吸着工程を簡素化するためにも分離膜の水素選択透過性は極めて重要である。具体的には原料の入り込めない微細孔を含まないように細孔径分布制御したメソポーラス中間層を多孔質支持基材上にコートし、シリコン源を含んだキャリアガスと反応ガスの流量及び圧力を精密制御した対向拡散 CVD 法を用いて、メソポーラス中間層内にピンホールの極めて少ないアモルファスシリカ系水素分離膜の作製手法を検討した。

### 3. 研究の方法

アモルファスシリカ系水素分離膜は細孔径が 150nm 程度で機械的強度を有する多孔質支持基材、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 4-8nm 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三層構造で構成されるのが一般的であり、中間層の細孔径分布、膜厚は分離活性層のピンホール生成に大きく影響する。また、シリコンプリカーサーの種類 (サイズ、分解温度)、合成条件 (成膜温度、原料ガス及び反応ガスの流量、成膜時間)、反応ガスの種類はガス分離特性に大きな影響を及ぼす。

そこで、以下の手順で研究を進めた。

#### [1] メソポーラス中間層の細孔径分布制御

中間層は金属添加 アルミナの金属添加量、焼成温度、焼成雰囲気等を制御し、成膜時にピンホールの原因となる原料の入らない小さな細孔を含まないシャープな細孔径分布に制御する。一般に耐熱耐水蒸気性を改善した金属添加 アルミナは平均細孔径が小さく、無添加の アルミナより分離活性層をコートした時のガス分離特性が劣るケースが多い。しかしながら、無添加のアルミナでは耐久性に問題があるので、細孔径分布制御した金属添加 アルミナの開発を進め、CVD 用に最適化した。

#### [2] 分離活性層成膜技術の開発

対向拡散 CVD 法は高い選択性を有する膜を合成することができる。さらに高い選択性を得るためには中間層のすべての細孔の極表面を封孔する必要がある。これまで合成温

度、シリコンプレカーサーの種類、シリコン原料キャリアガスの流量、反応ガスの流量を制御して膜合成を行ってきたが、さらに原料キャリアガスと反応ガスの圧力バランス制御機構を対向拡散 CVD 装置へ付加し、合成条件を精密制御することで成膜時に原料の行き渡らない細孔を無くし、封孔する。そして、メソポーラス中間層の膜厚、細孔径分布制御による最適化を組み合わせることで高い選択性を有する分離膜を開発することができる。

基材は直径 3mm、長さ 400mm、細孔径 150nm の アルミナ多孔質基材を使用した。基材の両端部はガラスシールを施し、基材中央部 5cm はゾル ゲル法で アルミナを 1~2 回コートし、大気中、600~800 で焼成して、メソポーラス中間層とした。分離活性層は対向拡散 CVD 法を用いて、600~625 60~80 分間の条件で成膜した。原料ガスはテトラメトキシシラン (TMOS)、フェニルトリメトキシシラン (PTMS)、反応ガスは酸素を用いた。ガス透過率は He、H<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、Ar、N<sub>2</sub>、SF<sub>6</sub> を用いた。

#### 4. 研究成果

まず、メソポーラス中間層の膜厚及び細孔径分布がガス透過特性に及ぼす影響について検討した。原料ガスは TMOS を用いた。

表 1 に中間層の膜厚、細孔径と水素/窒素選択透過性の関係を示す。中間層の膜厚、平均細孔径の増加とともに分子径の大きな窒素ガス透過率が減少する一方、アモルファスネットワーク内を透過できる分子径の小さな水素は中間層の平均細孔径の増加により、透過率が低下した。細孔径 4nm では中間層の膜厚が 2 $\mu$ m の方が H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 透過率比は高かった。これは中間層の膜厚が厚くなると原料ガスと反応ガスが衝突しやすくなること、細孔径が小さくなると成膜による封孔が起こりやすいことを示唆していた。

表 1 中間層の構造とガス透過特性の関係

膜厚	平均細孔径	H <sub>2</sub> 透過率	H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 比
2 $\mu$ m	4nm	1.7E-7	2500
	8nm	8.8E-8	7170
4 $\mu$ m	4nm	7.3E-8	70
	8nm	1.1E-7	7320

透過率の単位は mol/m<sup>2</sup>·s·Pa

図 1 にアルミナ多孔質基材の気孔率とガス透過特性の関係を示す。原料ガスは TMOS であった。基材の気孔率が増加すると水素は透過率が減少する傾向がある一方、窒素はほとんど透過率は変わらなかった。また、反応ガスの流量を減少させると窒素ガスの透過率が減少する傾向が見られた。これは基材の気孔率の減少や反応ガス流量の増加により、原料ガスと反応ガスが衝突しやすくなり、膜厚が増加する傾向がある一方、細孔は塞がりにくくなる傾向があることを示していた。

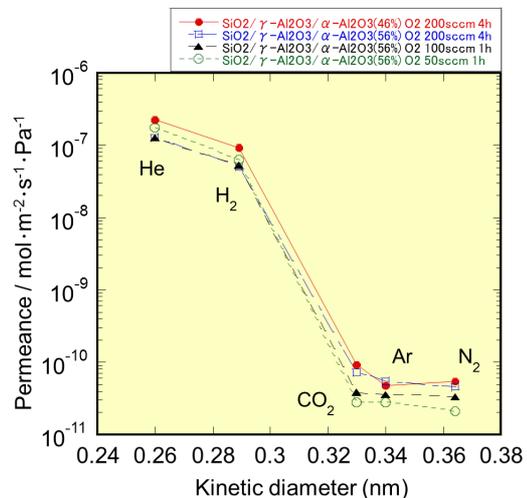


図 1 基材気孔率とガス透過特性の関係

図 2 に原料ガスとして PTMS を用いて、基材の外側、内側の圧力差を精密制御した場合のガス透過特性 (573K) を示す。原料側の圧力を最適条件で高くすると最も高い H<sub>2</sub> 透過率及び、H<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> 透過率比を示した。

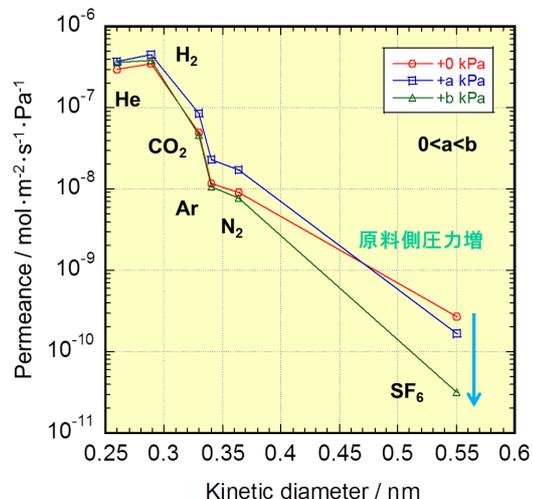


図 2 基材内外の差圧とガス透過特性の関係

これらの実験結果から、ガス選択性を向上させるためには原料ガスがメソポーラス中間層に確実に供給され、且つ反応ガスが中間層内で衝突し、細孔内に成膜されるように合成条件を最適化することが重要であると考えられた。

#### 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. Md. Hasan Zahir and Takayuki Nagano, "High-Selectivity Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Doped SiO<sub>2</sub> Nanocomposite Membranes for Gas Separation in Steam at High

- Temperatures,” J. Am. Ceram. Soc., 1-9 (2015) DOI: 10.1111/jace.14010
2. Md. Hasan Zahir, Takayuki Nagano, Mohammad Mizanur Rahman, K. Alhooshani, Shakhawat Chowdhury, Md. Abdul Aziz, “Microstructural Investigations of Tubular  $-Al_2O_3$ -supported  $-Al_2O_3$  Membranes and Their Hydrothermal Improvement,” J. Euro. Ceram. Soc., **37** (2017) 2637-2647.

〔学会発表〕(計3件)

1. 永野孝幸、“水素分離・精製～セラミックス膜のポテンシャルと可能性～”、“ファインセラミックスシンポジウム2016 (平成28年10月7日)
2. 永野孝幸、“水素エネルギーがもたらす低炭素社会”、東海化学工学会 (平成28年11月25日)
3. 永野孝幸、佐藤功二、“ガス分離膜の低欠陥化に関する検討”、日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会 (平成28年12月10日)

#### 6. 研究組織

(1)研究代表者 永野 孝幸

(Nagano Takayuki)

一般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 主任研究員

研究者番号：70450848

(2)研究分担者 佐藤 功二

(Koji Sato)

一般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 上級技師

研究者番号：20552590