

## シリカ系水素分離膜の開発

荒木 貞夫\* 山本 秀樹\*\*

### Development of hydrogen permselective silica membranes

Sadao Araki and Hideki Yamamoto

#### 1. はじめに

水素は燃料電池用のクリーンなエネルギーキャリアーとして、製造方法の高効率化が求められている。燃料電池は化学エネルギーを電気エネルギーに直接変換可能なため、従来の発電機よりも高い効率を得ることができる。また、水素と酸素の化学反応を利用するので、温室効果ガスである二酸化炭素を排出しない。現在、水素は主に天然ガスからの水蒸気改質、二酸化炭素と反応させるドライリフォーミング、または酸素と反応させる部分酸化反応などによって合成されている。これらの反応生成物には、水素の他に二酸化炭素、未反応のメタン、そして燃料電池の被毒物質にもなる一酸化炭素が含まれており、生成物から水素を分離する必要がある。水素の分離プロセスには圧力スイング吸着法 (pressure swing adsorption; PSA)、深冷分離法、膜分離法などが挙げられる。

膜による分離操作は、従来の分離方法、つまり深冷分離法、PSA、吸収法などと比べ、駆動力として膜両側の化学ポテンシャル差のみで対象物を分離することが可能であるため省エネルギーであり、連続的な操作が可能である。また、装置の構成要素としては膜モジュールが大半を占めており、従来の分離装置と比べてコンパクトである。特に、分離操作と反応を一つのユニットで行う膜型反応器 (メンブレンリアクター) は、省エネルギーで環境負荷低減のための新しい化学プロセスとして注目されている<sup>1, 2)</sup>。

メタンの水蒸気改質反応は式 (1) で表わされる反応

で一般的に973K から1073K で行われる。更に、式 (2) で表わされるようにメタンの水蒸気改質反応によって形成した一酸化炭素が水と反応して水素と二酸化炭素を生成する。この反応は473Kから673Kで行われる。そのため、分離操作を高温度で行うほうが効率的である。



セラミック膜やパラジウム膜は約573から873Kの範囲で使用することができる。パラジウムやパラジウムと銀などの合金膜は高い水素選択性と水素透過性を示す。しかし、パラジウムはセラミックスに使用される材料と比べて高価である。これらのことから、セラミックス膜が将来的に有効な水素分離膜として期待されている<sup>3, 4)</sup>。本稿では、多孔質シリカ膜を中心に多孔質膜の膜透過速度式、多孔質セラミック膜の調製方法と特徴、加圧CVD (HPCVD) による多孔質シリカ膜について紹介する。

#### 2. 膜透過速度式

一般的に成分  $i$  についての気体の透過流束は、膜の両側の分圧差を推進力としてフィックの法則 (Fick's law) から次式が成り立つ。

$$J_i = P_i(p_i - p_i') = P_i(p_{total}x_i - p_{total}'y_i) \quad (3)$$

ここで、 $p_i$  と  $p_i'$  はそれぞれ  $i$  成分の供給側と透過側の分圧であり、また  $p_{total}$  と  $p_{total}'$  はそれぞれ供給側と透過側の全圧である。 $x_i$  と  $y_i$  は供給側及び透過側のモル分率を表す。 $P_i$  は流束を推進力である分圧差で規格化した透過係数 (permeance/  $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}$ ) である。パラジウム膜のような金属膜の場合は、

原稿受付 平成23年9月13日

\*環境都市工学部 エネルギー・環境工学科 助教

\*\*環境都市工学部 エネルギー・環境工学科 教授

Sievert の法則により推進力は  $(p_i^{0.5} - p_i^{*0.5})$  で表わされる。

どれくらい選択的に目的物質が膜を透過するか判断する指標として、分離係数  $(\alpha_{ij})$  が挙げられる。成分  $i$  と  $j$  の透過流束の比は式 (3) から

$$\frac{J_i}{J_j} = \alpha \frac{x_i - \gamma y_i}{x_j - \gamma y_j} \quad (4)$$

となる。ここで、 $\gamma (=p_{total}'/p_{total})$  は供給側と透過側の全圧比であり、 $\alpha$  は式 (5) で表わされる透過係数比である。

$$\alpha = \frac{P_i}{P_j} \quad (5)$$

クロスフロー型の操作条件では、透過側の組成比は式 (4) で示した透過流束の比に等しくなるので、分離係数は式 (6) で表わされる。

$$\alpha_{ij} = \frac{y_i/y_j}{x_i/x_j} = \alpha \frac{1 - \gamma y_i/x_i}{1 - \gamma y_j/x_j} \quad (6)$$

透過側の圧力が非常に小さい  $\gamma \ll 1$  の場合は

$$\alpha_{ij} = \alpha \quad (7)$$

であり、分離係数と透過係数比が等しくなる。水素分離膜を議論する場合は、単成分ガスで測定が行われることが多く、この透過係数比がよく用いられている。

### 3. 多孔質セラミック膜の調製方法と特徴

多孔質セラミック膜は、支持体と膜からなる非対称膜が多く用いられる。シリカ膜での例を図 1 に示す。一般的には支持体に約 150nm の細孔を持つ  $\alpha$ -アルミナ支持体を用いられ、分離活性層の欠陥の形成を抑制するためにさらに細孔径が小さい (約 5nm)  $\gamma$ -アルミナを中間層として用いている。報告されている膜

の材料はシリカ、ジルコニア、チタニアなどが挙げられる。これら代表的な無機材料による細孔径の制御範囲を図 2 に示す<sup>5)</sup>。シリカ膜は細孔径の制御範囲が広く、水素分離膜についても数多くの研究がなされている。一般的な調製方法はゾル・ゲル法と CVD 法の 2 種類が挙げられる。ゾル・ゲル法は大きく分けてポリマー法とコロイド法に分類される<sup>6-8)</sup> (図 3)。金属アルコキシドとしては、主にケイ酸エチル ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ; TEOS) が用いられ、この加水分解・重縮合反応によってゾルが形成される。流動的なゾルの形成段階で多孔質支持体上にコートし、乾燥させることによりゲル膜が得られる。ゲル膜は熟成させることによって有機-無機ハイブリッド膜として用いられることもあるが、水素分離膜としてはこのゲルを約 800-900K の高温度で焼結させることによって分離活性層を形成させる。コロイド法では大量の水の存在下や塩基性触媒下において TEOS の加水分解速度が早いので、官能基がすべて水酸基になり三次元的に成長したコロイド状シリカとなる。特に、電解質の存在するコロイド状シリカの成長は DLVO 理論によって説明することができる<sup>9, 10)</sup>。シリカ粒子の凝集は個々の粒子のまわりの電気二重層によるポテンシャル障壁 ( $\zeta$  電位) によって決定される。この斥力の強度は pH や電解質の性質や濃度に依存する。浅枝らは TEOS 濃度を調整することによってコロイド粒子の大きさを制御し、粒子径の大きいものから小さいものをコーティングすることによる水素分離膜の調製方法を提案している<sup>11)</sup>。一方、ポリマー法では酸性触媒や少量の水しか存在しない場合、TEOS の加水分解及び重縮合反応の成長方向が抑制され網目状高分子となる。そして、ポリマーゾルが支持体上にコートされ、溶媒が蒸発する段階で未反応の水酸基やアルコキシル基が反応し、シリカ膜が形成される。膜の気孔率はゾル中の網目状高分子の形状によって決定される。Nair は図 4 に示す通り、枝分か

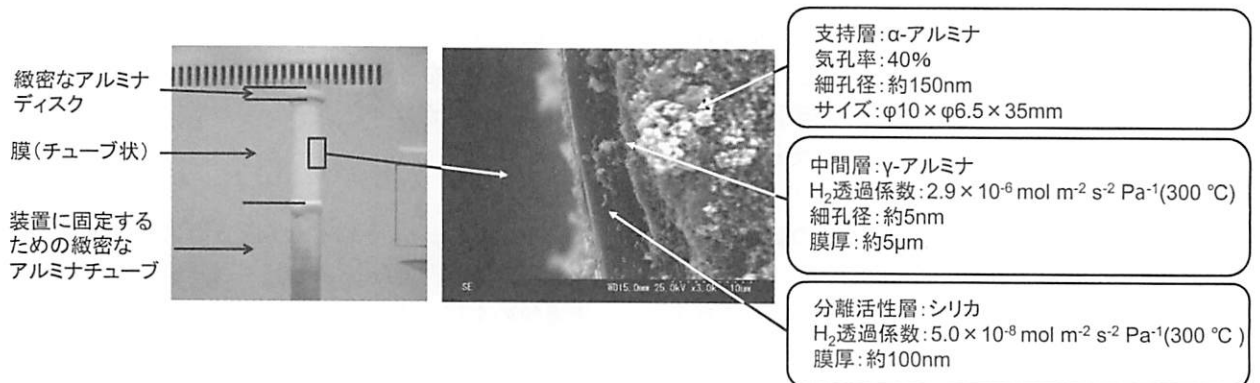


図 1 シリカ膜の外観写真、断面 SEM 写真及び構成

れの少ない線状ポリマーが、乾燥中のゲル形成過程でネットワークの崩壊を防ぎ、大きな細孔の形成を抑制すると報告している<sup>12)</sup>。一方で枝分れの多いポリマーで形成された膜ではN<sub>2</sub>などの分子が透過できる大きな細孔が形成される。

報告されているゾル・ゲル法で調製したシリカ膜は、比較的高い透過係数が得られるが、透過係数比は数百である。しかし、他の金属をドーピングさせる調製方

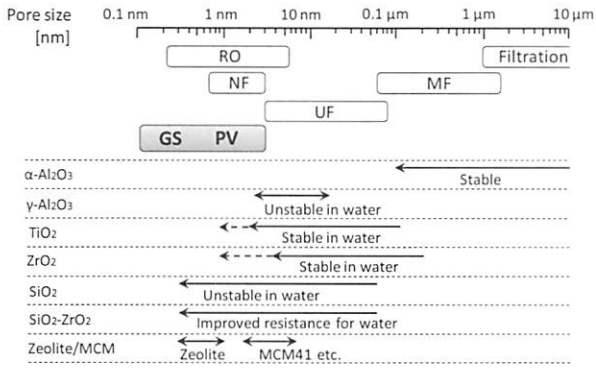


図2 無機材料による細孔径の制御範囲<sup>5)</sup>

法としては適しており、水蒸気存在下での耐久性を向上させるために、NiやZrなどの成分をドーピングしたシリカ膜が調製されている<sup>13, 14)</sup>。

一方のCVD法では、ゾル・ゲル法で調製したシリカ膜と比較して透過係数は若干低い、高い選択性の水素分離膜が数多く報告されている。CVD法には、対向拡散法<sup>15, 16)</sup>、強制対流法<sup>17)</sup>、そして熱分解法<sup>18, 19)</sup>が開発されている。対向拡散法は、膜の両側から異なるガスを供給し、細孔内を拡散することによって細孔内、もしくは片側の表面で出会ったところで反応させシリカを堆積させる方法である。強制対流方式はある方向から原料ガスを供給し、もう一方を減圧する方式である。熱分解法はシリカ源を熱によって分解させ堆積させる方法である。Oyamaらは基材として細孔径が約4 nmのVycorガラスを用いて、高温でTEOSの熱分解によりNanosil膜を調製している。この膜のメタンに対する水素の透過係数比は24,000以上という高い値を示すことを報告している<sup>18)</sup>。同様の調製方法で平均細孔径が約3 nmのγ-アルミナ上に形成した場合、1,500以上と透過係数比が減少している<sup>19)</sup>。γ-

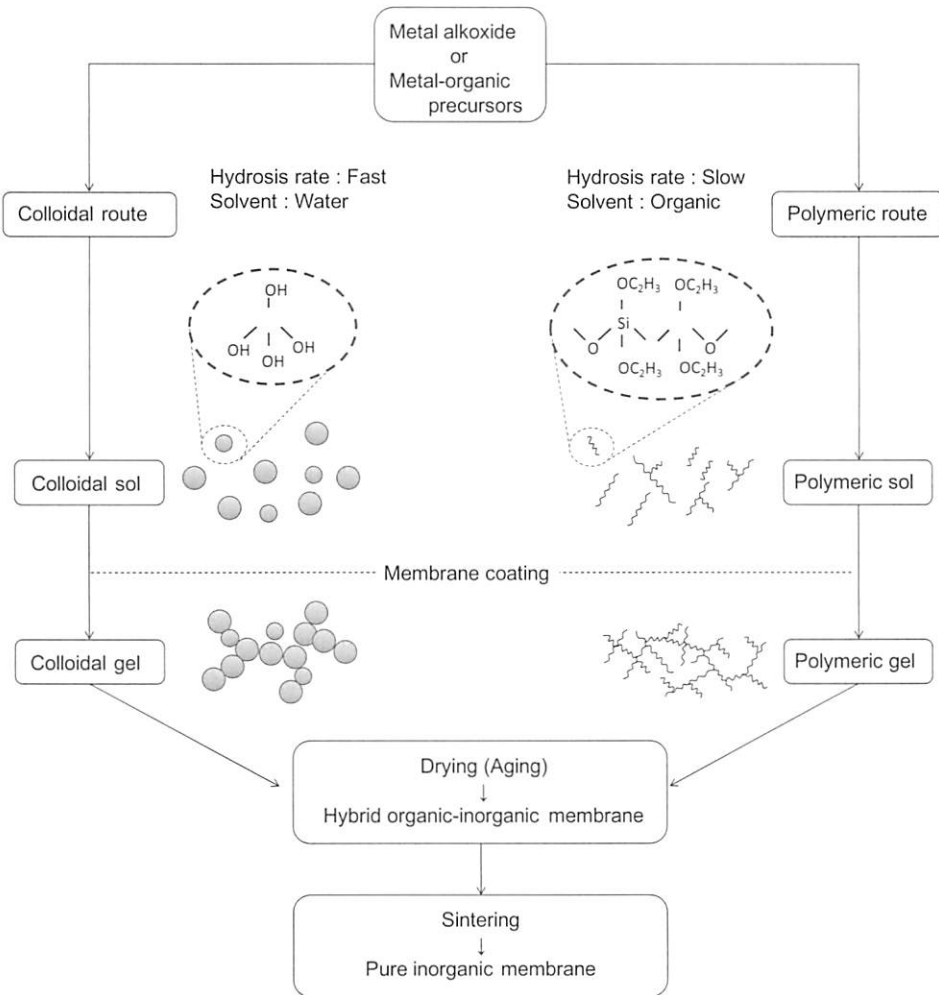


図3 ゾルゲル法によるシリカ膜の調製方法

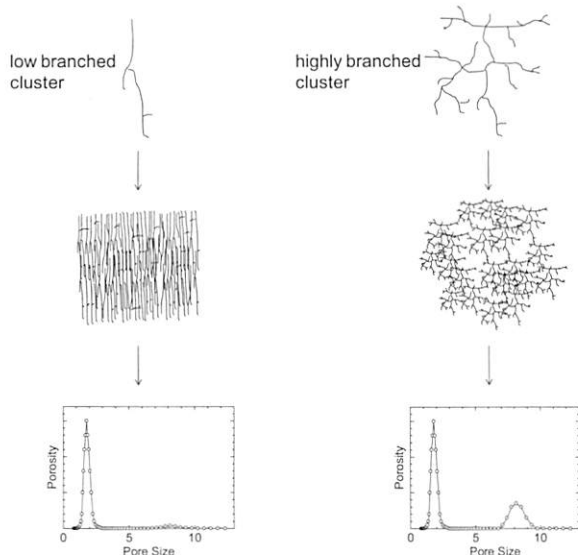


図4 前駆体ポリマーの膜細孔への影響

アルミナは細孔径の分布が広いので、選択性の減少につながったと考えられる。

#### 4. HPCVD 法による高選択性シリカ膜の開発

対向拡散 CVD 法は前述の通り、異なる反応ガスを膜の支持体の両側に供給することによって行われる。シリカは供給したガス同士の反応によって支持体の細孔内に堆積する (図 5 (a))。シリカ源としてケイ酸チル ( $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ , TMOS) を反応管の外側から供給する。また、反応を促進させるために支持体の内側に酸素を供給し、 $\gamma$ -アルミナ中間層もしくは細孔内にシリカを堆積させる。通常の対向拡散 CVD 法では大気圧下で行われるが、我々は欠陥のないシリカ膜を調製するために、TMOS を供給する側を酸素側よりも加圧して調製した (図 5 (b) HPCVD 法)。

調製時の圧力の影響を検討するために CVD 時間を 10h で一定とし、膜の気体透過係数を 573K で測定した。結果を図 6 に示す。メタンに対する水素の透過係数比 ( $\alpha(\text{H}_2/\text{CH}_4)$ ) は TMOS 側と酸素側の圧力差が増加するにつれ、指数関数的に増加した。0.1MPa の差圧で調製したシリカ膜の  $\alpha(\text{H}_2/\text{CH}_4)$  は 24,000 を示した。一方、TMOS 側を加圧しなかった場合の  $\alpha$  は約 1,000 であった。アモルファス Si-O のネットワークによる細孔<sup>18)</sup> は水素分子が膜を通過するためには十分に大きい。しかし、メタン分子が透過するためには小さいため、メタンはシリカ膜中に存在するピンホールやクラックを通過していると考えられる。これらの結果から、シリカ層が堆積する TMOS 側を加圧することによって、膜中に形成されるピンホールやクラックを抑制できたと考えられる。

一方、水素の透過係数は調製時の圧力差によって変

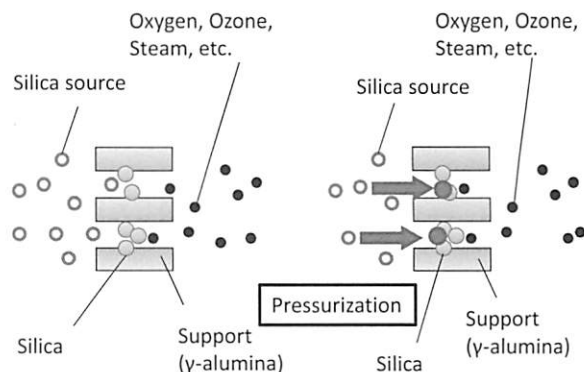


図5 対向拡散 CVD 法によるシリカ膜の合成  
(a) 一般的な対向拡散 CVD 法  
(b) HPCVD 法

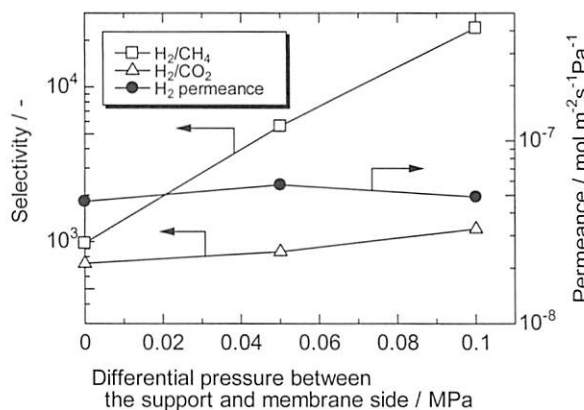


図6 調製時の圧力と水素透過係数、透過係数比の関係

化しなかった。一般的には気体の透過係数は膜厚に依存する。水素の透過が一定であったことは TMOS 側を加圧することによって与えるシリカの膜厚への影響が少ないことを示している。シリカは対向拡散によって TMOS と酸素の反応によって形成される。シリカが形成された部分ではそれ以上反応が進行しないため、調製時の加圧条件によって膜厚に違いが生じなかったと考えられる。また、欠陥を透過するメタンの透過は  $10^{-10} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  程度であり、水素の透過係数 ( $5.0 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ ) と比較して非常に小さい。つまり、欠陥を透過する水素の割合はアモルファス Si-O のネットワークを透過するものと比較して非常に小さいため、欠陥の減少は水素の透過係数にあまり影響を与えなかったと考えられる。また、 $\alpha(\text{H}_2/\text{CO}_2)$  は  $\alpha(\text{H}_2/\text{CH}_4)$  と比較して調製時の圧力差の増加に対してわずかしか増加しなかった。二酸化炭素の動的分子直径はメタンや酸素に対して小さい ( $\text{CO}_2=0.33\text{nm}$ ,  $\text{CH}_4=0.38\text{nm}$ ,  $\text{O}_2=0.35\text{nm}$ )。HPCVD 法で調製したシリカ膜に関して、二酸化炭素はシリカのネットワークを拡散することが可能なため、 $\alpha(\text{H}_2/\text{CO}_2)$  が低い値

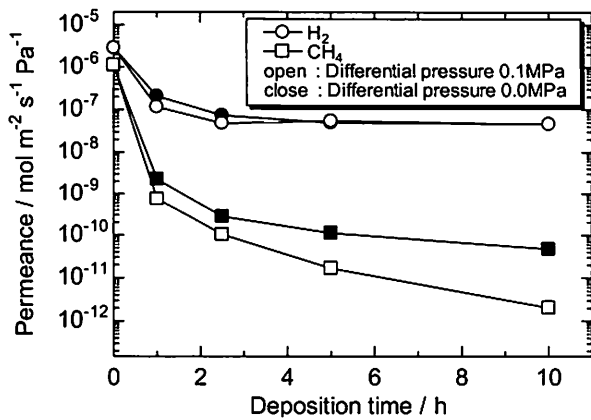


図7 HPCVD 時間と水素透過係数と透過係数比の関係

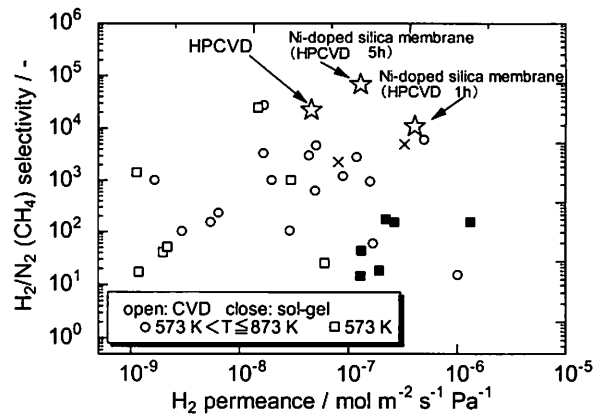


図8 HPCVD で調製したシリカ膜と文献値との比較

を示したと考えられる。HPCVD 法は TMOS 供給側を加圧することによって酸素との反応が促進され、ピンホールやクラックなどの発生を抑制できるが、二酸化炭素のような酸素よりも小さい分子に対しては効果が低かった。

図7にCVD時間と水素及びメタンの透過係数の関係を示す。気体の透過係数の測定は573Kで行った。2.5h後に水素の透過係数は $4.5\text{--}5.5 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ の範囲でほぼ一定になった。このことから、アモルファスシリカのネットワークは2.5h程度で形成したと考えられる。メタンの透過係数は反応時間の早い段階で急速に減少し、2.5時間以降は緩やかに減少した。HPCVD法で調製したシリカ膜のメタンの透過は通常のCVD法で調製したものと比較してどの反応時間においても低い値を示した。TMOSを加圧して供給することによって $\gamma$ -アルミナ中間層中のTMOSの拡散が促進され、反応時間を低減できたと考えられる。

更なる透過速度の増加のためにシリカ層の薄膜化が試みられている。Gopalakrishnanらはシリカ層の薄膜化としてゾル-ゲル法とCVD法を組み合わせたハイブリッド法と呼ばれる手法を報告している<sup>20)</sup>。我々も、ゾル-ゲル法とHPCVD法を組み合わせ、Niドープシリカ膜の調製を試みている<sup>21)</sup>。水蒸気に対する耐久性は乏しいが、ドライ雰囲気では高い水素透過速度と高い水素選択性を有した膜の開発に成功している。HPCVD法のシリカ膜と併せてNiドープシリカ膜の結果を図8に示す。本研究で調製したシリカ膜は、従来の研究と比べても高い水準の透過係数と透過係数比の関係を有していた。

これらの結果から、HPCVD法は水素分離膜用のシリカ膜の調製において合成時間の短縮や高い性能が得られる有効な合成方法であると考えられる。

## 5. おわりに

本稿では、クリーンなエネルギーキャリアーとして注目される水素の分離・回収するための多孔質セラミック膜について述べた。多孔質セラミック膜は約573K~873Kで使用することが可能であり、メンブレンリアクターに適用することができれば、水素製造プロセスの更なる高効率化が期待できる。

HPCVD法で調製したシリカ膜はドライ雰囲気では従来のものと比べ、高い水素透過性と水素選択性の関係を有していた。しかしながら、実用化のためには水蒸気や熱に対する耐久性、信頼性の向上が不可欠である。今後、来る水素エネルギー社会において重要な分離技術となるように、これらの課題を解決していきたい。

## 参考文献

- 1) S. Adhikari, S. Fernando, *Ind. Eng. Chem. Res.* **45**, 875 (2006).
- 2) R.W. Spillman, *Chem. Eng. Prog.* **85**, 41 (1989).
- 3) M. W. Lee, Separation membrane development for hydrogen; Westinghouse Savannah River Company: Siken, SC, 2000.
- 4) D. Edlund, Hydrogen separation and purification using dense metallic membranes; DOE Hydrogen Separation and Purification Technologies; Arlington, VA, 2004.
- 5) T. Tsuru, *J Sol-Gel Sci Technol.* **46**, 349-361 (2008).
- 6) P.K. Iler, *The Chemistry of Silica*, John Wiley & Sons, 1979.
- 7) C.J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science*, Academic Press, 1990.
- 8) T. Yazawa, H. Tanaka, *Maku (Membrane)* **19**, 182 (1994).

- 9) B.V. Derjaguin and L.D. Landau, *Acta Physicochim. URSS*, **14**, 633 (1941).
- 10) E. Verwey and J.T.G. Overbeek, *Theory of the stability Lyophobic Colloids*. Elsevier, Amsterdam, 1948.
- 11) M. Asaeda, K. Okazaki, A. Nakatani, *Ceramic Transactions "Porous Materials"*, **31**, 411 (1993).
- 12) B.N. Nair, *Structure-property relationships in silica sols, gels and molecular-sieving membranes*, doctoral thesis, 1998.
- 13) M. Kanezashi, M. Asaeda, *J. Membr. Sci.* **271**, 86 (2006).
- 14) K. Yoshida, Y. Hirano, H. Fujii, T. Tsuru, M. Asaeda, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **34**, 523 (2001).
- 15) G.R. Gavalas, C.E. Megiris, S.W. Nam, *Chem. Eng. Sci.* **44**, 1829 (1989).
- 16) M. Nomura, K. Ono, S. Gopalakrishnan, T. Sugawara, S.-I. Nakao, *J. Membr. Sci.* **251**, 15 (2005).
- 17) J.L. Tedder, G. Lu, J.E. Crowell, *J. Appl. Phys.* **69**, 7037 (1991).
- 18) S.T. Oyama, D. Lee, P. Hacırlıoğlu, R.F. Sarf, *J. Membr. Sci.* **244**, 43 (2004).
- 19) A.K. Prabhu, S.T. Oyama, *J. Membr. Sci.* **176** (2000) 233.
- 20) S. Gopalakrishnan, Y. Yoshino, M. N., Balagopal N. Nair, S. Nakao, *J. Membr. Sci.* **297**, 5 (2007).
- 21) S. Araki, H. Yano, S. Tanaka, Y. Miyake, *Chemistry letters*, **40**, 1159 (2011).