

氏名	ミヤジマケイタ 宮嶋圭太
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博第953号
学位授与の日付	平成26年3月23日
学位授与の条件	学位規則第4条第1項該当 課程博士
学位論文題目	有機-無機変換プロセスによるナノポーラスセラミックスガス分離膜の合成研究 (Nanoporous ceramic gas separation membranes fabricated using organic-to-inorganic conversion processes)
論文審査委員	主査 教授 岩本雄二 教授 春日敏宏 教授 平尾喜代司

論文内容の要旨

本研究は、ポリシラザン、シリコンアルコキシド等の金属有機前駆体を用いた有機・無機変換プロセスによるナノポーラスセラミックスガス分離膜の合成とそのガス分離特性についてまとめたものである。各章は次のように要約される。第1章は序論であり、本研究の背景にある水素エネルギーとそれを取り巻く環境、水素分離膜の開発動向について概説した。また、水素分離膜の種類と分離機構について述べると共に、セラミックス水素分離膜、特に有機金属前駆体を用いたナノポーラスセラミックス水素分離膜についての特徴や研究事例を挙げ、本研究の位置づけと目的を示した。

第2章では、前駆体としてオルガノポリシラザンを用いたアモルファス窒化ケイ素 (Si-N) 系水素分離膜の合成研究を述べた。オルガノポリシラザンの分子構造がマイクロ・メソ多孔質構造形成に与える影響を調査するために、分子量の異なるオルガノポリシラザンを用い、熱処理後のサンプルの細孔構造解析を行うとともに、熱処理過程の分解挙動を GC-Mass を用いて解析した。その結果、ポリシラザンに代表される高分子前駆体を水素分離膜原料に用いる場合は、より長鎖かつ末端が修飾された高分子を用いることで、高い水素透過率を示す分離膜が得られることを見出した。最も大きな分子量 (4800 g/mol) を有するオルガノポリシラザンを用いたアモルファス Si-N 系水素分離膜を製膜した結果、還元雰囲気の高い耐久性を有する非酸化物系分離膜の適応が期待される有機ハイドライド法の脱水素反応操作温度域 (200 °C) において、実用化を視野に入れることのできるレベルの水素透過率 $3.6 \times 10^{-8} \text{ mol Pa}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 、水素/窒素透過係数比 479 を示す分離膜が得られた。

第3章では前駆体としてパーヒドロポリシラザン (PHPS) を用い、PHPS 分子の末端化学構造

が分離膜の水素選択透過特性に及ぼす影響、および新規な空気プラズマ処理による PTFE 膜上へのアモルファスシリカ水素分離膜の製膜についての研究を述べた。PHPS を多孔質支持基材にコートした後、600 °C で熱処理して合成したアモルファスシリカ膜では、トリメチルシリル基で末端修飾された PHPS が未修飾のものよりも高い水素選択透過性を示すことを確認した。また、アモルファスシリカの水素選択透過性に影響を与えるマイクロ・メソ多孔質ネットワーク構造に関する知見を得るために、実験結果から算出されたヘリウムおよび水素の透過の活性化エネルギーと、 SiO_4 四面体を模擬した SiH_2O_2 を単位ユニットとしてアモルファスシリカネットワークをモデル化した第一原理計算による報告値との比較を行った。その結果、末端トリメチルシリル基修飾の PHPS を用いて作製した水素分離膜においては、マイクロ・メソ細孔を連結しているボトルネックは、主に 6 もしくは 7 員環で構成されたマイクロ細孔となっていることが強く示唆された。また、新規な空気プラズマ処理による PHPS の低温でのアモルファスシリカへの変換手法を見出し、PTFE 膜上へのアモルファスシリカ水素分離膜の低温製膜に成功した。この PTFE-アモルファスシリカ複合層膜は水素選択透過性と脱水性を併せ持つことが確認された。また、水素透過の活性化エネルギーの比較から、空気プラズマ処理で低温合成した水素分離膜は、600 °C で熱処理を行った膜と極めて近いアモルファスネットワークを有していることが推察された。

第 4 章では前駆体にヘキサメチルジシラザン(HMDS)を用い、対向拡散 CVD 法によりアモルファスシリカ膜を作製し、分離膜を構成するアモルファスシリカネットワーク構造が高温水蒸気耐久性に与える影響について詳細に検討した結果を述べた。分離膜中間層の劣化によるガス分離性能の低下を回避するために、従来のメソポーラス γ -アルミナ中間層に代えて、耐水蒸気性の高いメソポーラスシリカ中間層を開発した。得られた中間層を有する支持体上にアモルファスシリカ膜を 600 °C、700 °C で製膜し、それぞれの膜の水素透過率と耐水蒸気性を評価した。その結果、700 °C で製膜したアモルファスシリカ膜は、水素透過率 $3.77 \times 10^{-7} \text{ mol Pa}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 、水素/窒素透過係数比 829 を示し、600 °C で作製された分離膜より高い耐水蒸気性を示した。ガス透過実験結果から求められた水素透過率の活性化エネルギーの値、そして水素/窒素透過係数比の初期値より、700 °C で製膜されたアモルファスシリカ水素分離膜は、600 °C で製膜された膜と比較して、より緻密、且つ欠陥の少ないアモルファスネットワーク構造を有したため高い耐水蒸気性を示したものと結論づけられた。

第 5 章は総括であり、本研究の成果をまとめた。

論文審査結果の要旨

本研究は、ポリシラザン、シリコンアルコキシド等の金属有機前駆体を用いた有機・無機変換プロセスによるナノポーラスセラミックスガス分離膜の合成とそのガス分離特性についてまとめたものである。各章は次のように要約される。

第1章は序論であり、本研究の背景にある水素エネルギーとそれを取り巻く環境、水素分離膜の開発動向について概説した。また、水素分離膜の種類と分離機構について述べると共に、セラミックス水素分離膜、特に有機金属前駆体を用いたナノポーラスセラミックス水素分離膜についての特徴や研究事例を挙げ、本研究の位置づけと目的を示した。

第2章では、前駆体としてオルガノポリシラザンを用いたアモルファス窒化ケイ素 (Si-N) 系水素分離膜の合成研究を述べた。オルガノポリシラザンの分子構造がマイクロ・メソ多孔質構造形成に与える影響を調査するために、分子量の異なるオルガノポリシラザンを用い、熱処理後のサンプルの細孔構造解析を行うとともに、熱処理過程の分解挙動を GC-Mass を用いて解析した。その結果、ポリシラザンに代表される高分子前駆体を水素分離膜原料に用いる場合は、より長鎖かつ末端が修飾された高分子を用いることで、高い水素透過率を示す分離膜が得られることを見出した。最も大きな分子量 (4800 g/mol) を有するオルガノポリシラザンを用いアモルファス Si-N 系水素分離膜を製膜した結果、還元雰囲気が高い耐久性を有する非酸化物系分離膜の適応が期待される有機ハイドライド法の脱水素反応操作温度域 (200 °C) において、実用化を視野に入れることのできるレベルの水素透過率 $3.6 \times 10^{-8} \text{ mol Pa}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 、水素/窒素透過係数比 479 を示す分離膜が得られた。

第3章では前駆体としてパーヒドロポリシラザン(PHPS)を用い、PHPS 分子の末端化学構造が分離膜の水素選択透過特性に及ぼす影響、および新規な空気プラズマ処理による PTFE 膜上へのアモルファスシリカ水素分離膜の製膜についての研究を述べた。PHPS を多孔質支持基材にコートした後、600 °C で熱処理して合成したアモルファスシリカ膜では、トリメチルシリル基で末端修飾された PHPS が未修飾のものよりも高い水素選択透過性を示すことを確認した。また、アモルファスシリカの水素選択透過性に影響を与えるマイクロ・メソ多孔質ネットワーク構造に関する知見を得るために、実験結果から算出されたヘリウムおよび水素の透過の活性化エネルギーと、 SiO_4 四面体を模擬した SiH_2O_2 を単位ユニットとしてアモルファスシリカネットワークをモデル化した第一原理計算による報告値との比較を行った。その結果、末端トリメチルシリル基修飾の PHPS を用いて作製した水素分離膜においては、マイクロ・メソ細孔を連結しているボトルネックは、主に6もしくは7員環で構成されたマイクロ細孔となっていることが強く示唆された。また、新規な空気プラズマ処理による PHPS の低温でのアモルファスシリカへの変換手法を見出し、PTFE 膜上へのアモルファスシリカ水素分離膜の低温製膜に成功した。この PTFE-アモルファスシリカ複合層膜は水素選択透過性と脱水性を併せ持つことが確認された。また、水素透過の活性化エネルギーの比較から、空気プラズマ処理で低温合成した水素分離膜は、600 °C で熱処理を行った膜と極めて近いアモルファスネットワークを有していることが推察された。

第4章では前駆体にヘキサメチルジシラザン(HMDS)を用い、対向拡散 CVD 法によりアモルファスシリカ膜を作製し、分離膜を構成するアモルファスシリカネットワーク構造が高温水蒸気耐久性に与える影響について詳細に検討した結果を述べた。分離膜中間層の劣化によるガス分離性能の低下を回避するために、従来のメソポーラスアルミナ中間層に代えて、耐水蒸気性の高いメソポーラスシリカ中間層を開発した。得られた中間層を有する支持体上にアモルファスシリカ膜を 600 °C、700 °C で製膜し、それぞれの膜の水素透過率と耐水蒸気性を評価した。その結果、700 °C で製膜したアモルファスシリカ膜は、水素透過率 $3.77 \times 10^{-7} \text{ mol Pa}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 、水素/窒素透過係数比 829 を示し、600 °C で作製された分離膜より高い耐水蒸気性を示した。ガス透過実験結果から求められた水素透過率の活性化エネルギーの値、そして水素/窒素透過係数比の初期値より、700 °C で製膜されたアモルファスシリカ水素分離膜は、600 °C で製膜された膜と比較して、より緻密、且つ欠陥の少ないアモルファスネットワーク構造を有したため高い耐水蒸気性を示したものと結論づけられた。

第5章は総括であり、本研究の成果をまとめた。

以上のように本論文では、前駆体の分子構造に起因するアモルファスネットワーク構造の違いが水素選択透過性に与える影響に着目し、前駆体から分離膜材料への変換プロセス、即ち前駆体ポリマーの高重合化反応と有機官能基の分解脱理反応についての知見を集積した。特に、ポリシラザン系前駆体を用いた分離膜の合成手法では、従来のゾル-ゲル法では合成が困難な非酸化物系であるアモルファス窒化ケイ素系の分離膜の合成に成功するとともに、実用化を視野に入れることのできるレベルの水素選択透過機能を達成できた。また、新規な空気プラズマ照射法を利用したポリシラザン系前駆体からのアモルファスシリカ膜の室温合成法を見出した結果、従来の高温熱処理プロセスを利用する CVD 法やゾル-ゲル法などでは合成が困難な PTFE-アモルファスシリカ複合層膜の合成と、複合層膜による水素の選択透過機能と脱水機能の同時発現にも成功した。これらは、3 編の審査有の原著論文 (すべて第1著者) としてまとめており、本論文は学位論文として十分価値あるものと認められる。