

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

2014年

宮嶋 圭太

目 次

第1章 序論	
1.1 本研究の背景	3
1.1.1 水素エネルギーを取り巻く環境	5
1.1.2 水素エネルギーと水素分離膜	9
1.1.3 水素分離膜の種類と特徴	10
1.1.4 前駆体を利用した水素分離膜の合成	12
1.2 本研究の目的	20
1.3 本論文の構成	22
参考文献	24
第2章 窒化ケイ素系水素分離膜の研究	
2.1 緒言	28
2.2 実験方法	29
2.3 結果および考察	31
2.3.1 Si-N系水素分離膜の水素分離性能	31
2.3.2 ポリシラザンの分子量が分離性能に与える影響	33
2.4 結言	36
参考文献	38
第3章 ポリシラザンを用いた水素分離膜の低温合成に関する研究	
3.1 緒言	40
3.2 実験方法	42
3.2.1 大気焼成によるアモルファスシリカ系水素分離膜の作製	42

3.2.2	空気プラズマを用いたアモルファスシリカ系水素分離膜の作製	44
3.2.3	PTFE-アモルファスシリカ複合層膜の作製	44
3.3	結果および考察	46
3.3.1	ポリシラザンを原料とした水素分離膜の水素分離性能	46
3.3.2	有機-無機変換プロセスの違いが分離膜の分子構造に与える影響	50
3.3.3	PTFE-アモルファスシリカ複合層膜のガス分離・脱水性能	51
3.4	結言	54
	参考文献	56
第4章	対向拡散CVD法で作製したアモルファスシリカ水素分離膜の耐水蒸気性	
4.1	緒言	59
4.2	実験方法	62
4.2.1	多孔質アルミナ基材の作製	62
4.2.2	対向拡散CVD法によるシリカ系水素分離膜の作製	64
4.3	結果および考察	65
4.3.1	多孔質アルミナ基材の耐水蒸気性	66
4.3.2	多孔質アルミナ基材の材料が分離膜の耐水蒸気性に与える影響	67
4.4	結言	75
	参考文献	77
第5章	総括	79
	謝辞	84

第1章 序論

1.1 本研究の背景

環境破壊、資源枯渇等の地球的規模の諸問題から、持続可能な社会の構築が求められている。特に私たちの生活、産業を支えるエネルギーに関しては、19世紀に起こった産業革命以来、石炭から石油という化石燃料に過度に依存している。化石燃料使用時の二酸化炭素（CO₂）排出にともなう温暖化、大気汚染という地球的規模の環境問題に加え、資源枯渇への危惧に起因する採掘権益の争奪、領土にまで影響が及んでおり、安定なエネルギー源の創出は国際平和においても重要な課題であると考えられる。

化石燃料への依存を低減可能なエネルギー源として、太陽光、原子力、風力、波力、バイオマス等が検討されてきた。しかし、2011年に発生した東日本大震災に伴う福島第一原子力発電所の事故により、原子力発電に対する安全神話が崩壊し、特に日本はそれまで推し進めてきたエネルギー政策を大幅に修正することとなった。図 1.1 に経済産業省資源エネルギー庁の「平成 24 年度エネルギーに関する年次報告（エネルギー白書）」¹⁾に見る日本のエネルギー分野の戦略市場創造プランを示す。この報告では、東日本大震災後のエネルギーの戦略分野として、「高効率火力発電」「二酸化炭素回収・貯蔵（CCS）」「風力」「地熱」「太陽光」「エネルギーマネジメントシステム」「次世代自動車」と並んで、『燃料電池』が挙げられている。

燃料電池発電は、基本的に水素と酸素の化学反応によるものであり、その歴史は古く 1801 年に英国のデービー卿が燃料電池の原理が発見して以来多くの研究が成され、1960 年代には米国のアポロ計画にも利用された。燃料電池発電のメリットは NO_x、SO_x 等の大気汚染物質をほとんど放出しないだけでなく、

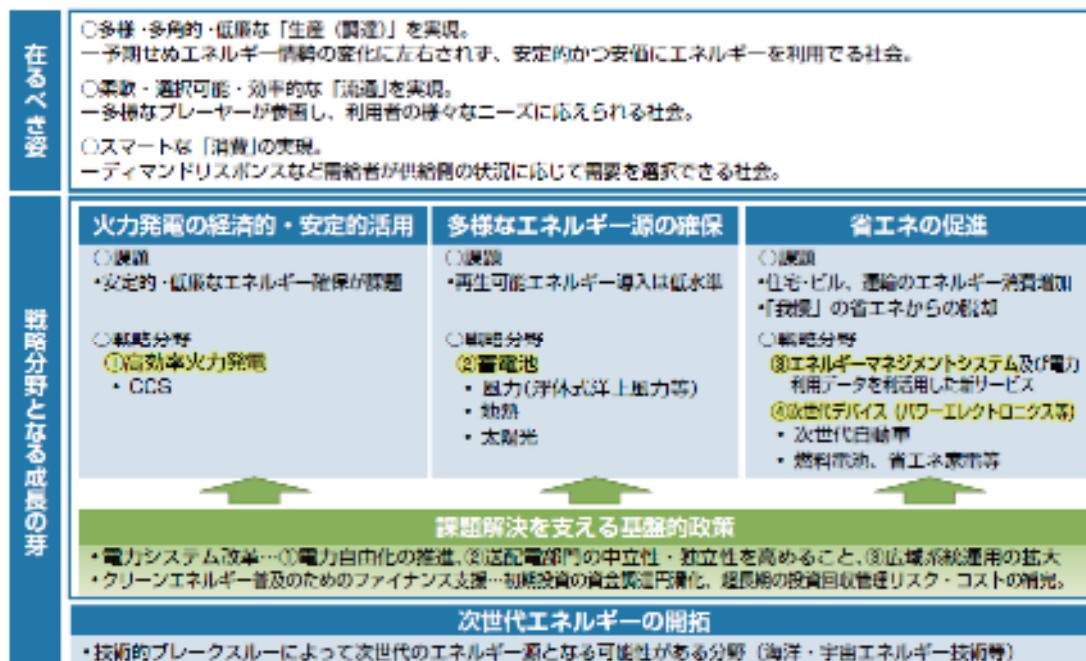


Fig. 1.1. Strategic plan for the industrial energy field. ¹⁾

発電効率も約 40 %と高く、排熱などを活用することで総合エネルギー効率は約 80 %まで高めることができる。燃料電池はこのような高い省エネルギー性と共に、バイオマス利用によるエネルギーの再生、水の光触媒による分解を利用し自然エネルギーも活用できることから、実用化および普及が非常に期待されている。燃料電池は発電方式、部材により、固体高分子型燃料電池（PEFC）、熔融炭酸塩型燃料電池（MCFC）、固体酸化物型燃料電池（SOFC）、固体アルカリ電解質型燃料電池（SAFC）、直接型メタノール燃料電池（DMFC）等に分類される。近年では PEFC、SOFC において活発な研究開発が行われており、PEFC は室温付近での動作と小型化が可能であるため、燃料電池自動車への応用が期待されている。図 1.2 に燃料電池自動車の実用化ロードマップを示す²⁾。燃料電池、特に PEFC での発電において燃料となる水素は、化合物としては地球上に多量に存在するがガスとして体気球にはほとんど存在しないため、様々なソースから製造する必要がある。また、図 1.2 にも示されるように、水素製造技術だ

けでなくインフラ構築のための水素貯蔵・輸送技術も極めて重要である。

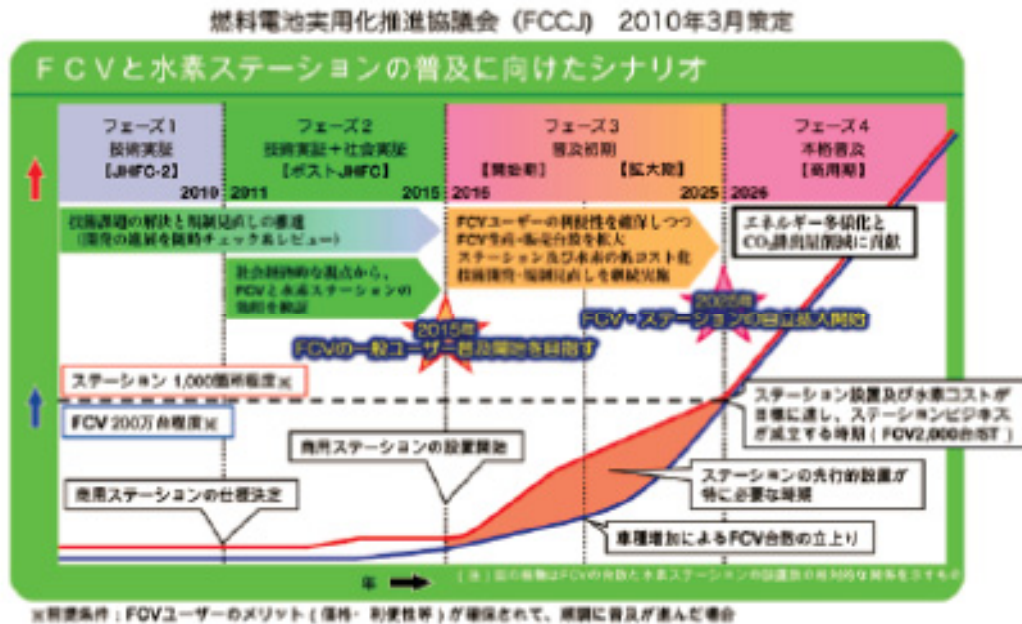


Fig. 1.2. The road map for practical use of fuel cell vehicles. ²⁾

本章では、本研究の背景にある水素エネルギー関連技術に関して概略を述べ、水素分離膜の重要性について示す。また、水素分離膜の既往の研究について述べ、本研究の中心である水素分離膜に活用可能な有機・無機変換材料を用いたナノ細孔セラミックスの研究の重要性、意義について示す。

1.1.1 水素エネルギーを取り巻く環境

図 1.3 に水素需給の現状および将来像を示す ³⁾。この資料は独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) から示されたものである。2015 年段階では水素供給は、天然ガスや石油化学プラントからの副生水素などの石化燃料由来が中心であるが、2030 年には国内外の再生可能エネルギーが利用されることが見込まれている。

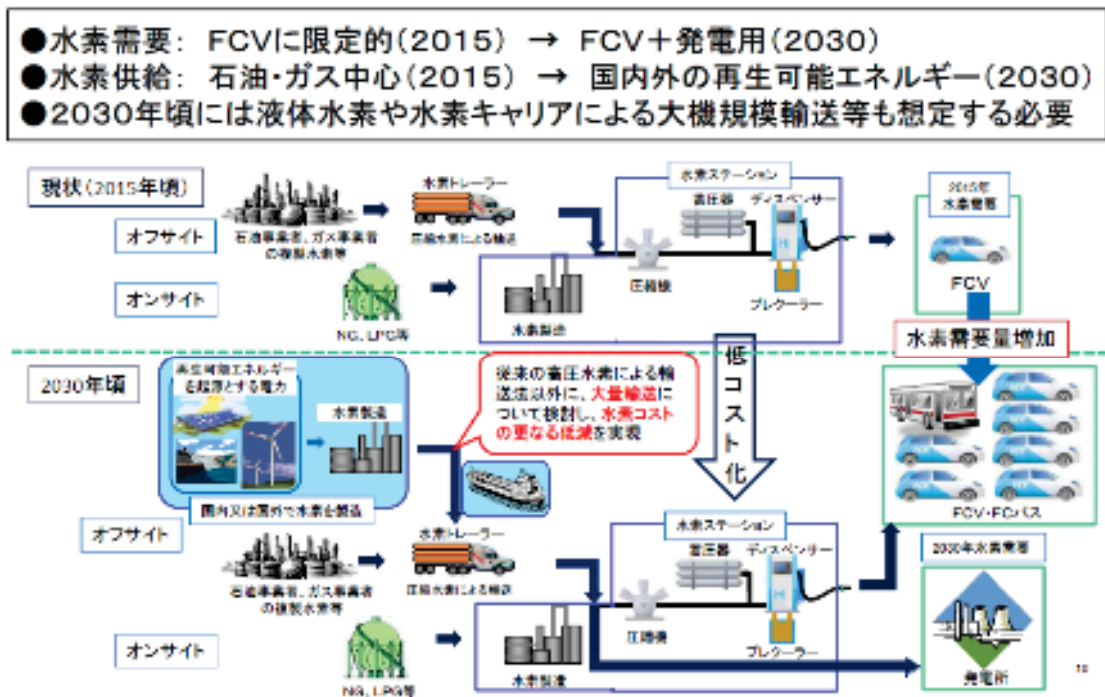


Fig. 1.3. The relationship of hydrogen demand and supply in current and future. ³⁾

図 1.4 に各種資源の燃料電池での利用イメージを示す。現在、水素は工業的には天然ガス（メタン）の水蒸気改質によってほとんどが製造されている。一方で、家畜糞尿、下水汚泥、食品系廃棄物、木質系廃棄物等のバイオマスからの水素製造も検討が進められている。バイオマスからの水素製造方法としては、バイオマスガス化プロセスや、嫌気性発酵プロセス^{4,5)}の開発が進められている。更に近年では、光触媒を用いた水の分解による水素製造プロセスが研究されている^{6,7)}。2012 年からは経済産業省の未来開拓研究プロジェクト「グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発（革新的触媒）」において、光触媒による水素製造、水素分離、水素を用いた基幹化学品の合成に関する研究が開始され注目を集めている⁸⁾。

上記の様に、様々なエネルギーソースからの水素製造方法の研究開発が進め

られているが、エネルギー需給の安定化のために水素の貯蔵・輸送方法の検討も同時に進められている。水素の貯蔵・輸送方法としては、圧縮水素・液体水素を用いる方法、水素吸蔵合金^{9, 10)}などがこれまで研究されてきたが、水素キャリアとしてベンゼンやトルエンなどの芳香族化合物を用いる有機ハイドライド法¹¹⁾ (図 1.5) は水素の重量貯蔵率、容量貯蔵率が共に高く再生利用可能な方法として実用化に向けた開発が進んでいる¹²⁾。

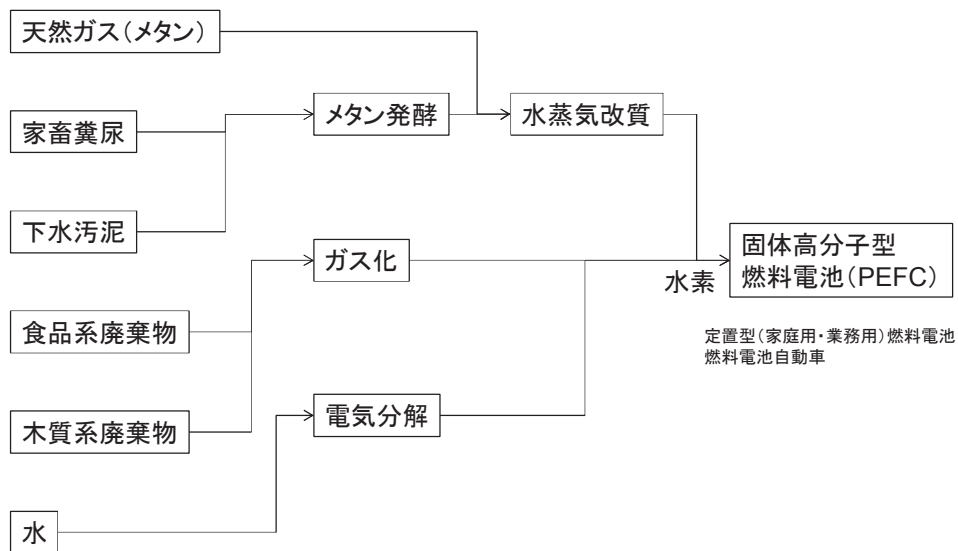


Fig. 1.4. Scheme of the hydrogen production using various kinds of sources. ⁴⁾



Fig. 1.5. Hydrogen storage system using organic hydride method.

様々なエネルギーソースからの水素製造および有機ハイドライドによる水素の貯蔵・輸送技術が確立されれば、理想のエネルギー供給システムとして期待されている『水素循環型社会』が構築可能となり、CO₂ 排出に伴う地球温暖化を主とする環境問題のみならず、石油・天然ガス等の化石燃料枯渇の問題も解決可能であると考えられている。更に、エネルギーの大半を海外に依存している日本にとっては、現在の中東・ロシアへの化石燃料の依存を低減することが可能になり、水素循環型社会の構築は産業上、政治上極めて重要であると認識されている。図 1.6 に水素循環型社会のイメージを示す。

そのため、独立行政法人科学技術振興機構（JST）においては、先手端低炭素化技術開発（ALCA）にて、水素製造・輸送・貯蔵関連の開発課題が 5 つ採択されており¹²⁾国を挙げた活発な研究開発が継続中である。

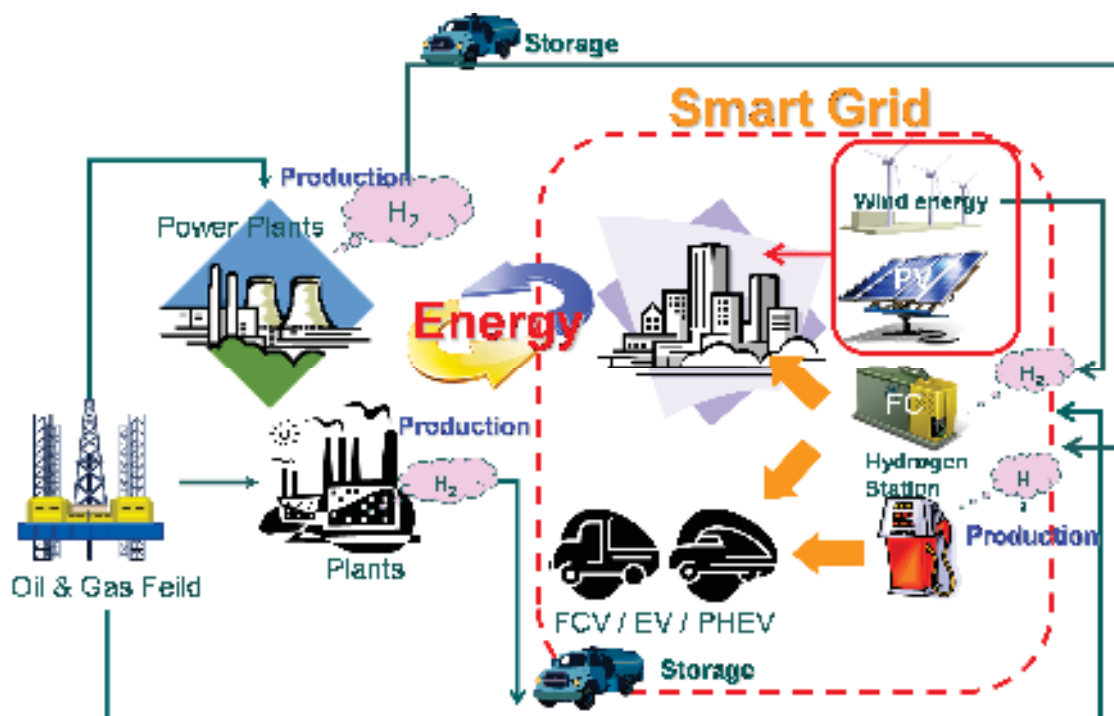
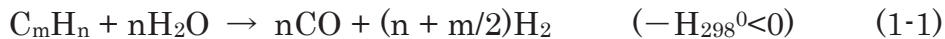


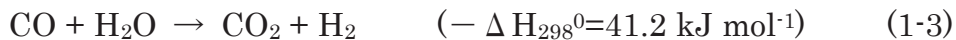
Fig. 1.6. Scheme of recycling-based hydrogen-fueled society.

1.1.2 水素エネルギーと水素分離膜

これまで、水素エネルギーの重要性と水素エネルギー開発を取り巻く環境について述べた。ここでは、水素エネルギーと水素分離膜の関係性について示す。現在、水素の大半は工業的に天然ガス（メタン）等の水蒸気改質反応で製造されている。炭化水素と水蒸気とを反応させる水蒸気改質反応は以下の反応式で表わされる。



燃料ガスにメタンを用いた場合の最終的なガス組成は、(1-2)式、および(1-3)式の化学平衡により決定される。



これらの反応は、工業的には安価で高活性な Ni 系触媒等が利用されている。(1-2)式の水素生成反応は吸熱反応であり、水素の生成収率を向上されるためには反応温度を上げることが実行的であり、一般的には約 800 °C で運転される。

上記の水蒸気改質反応をより効率良く行う方法の一つとしては、(1-2)式の反応系から水素を選択的に分離し、化学平衡を水素生成側にシフトさせることが効果的である。反応を水素生成側にシフトさせることにより(1-2)式の反応に必要な熱量を低減させることが可能となり、水素製造効率を向上させることが可能である^{13,14)}。そのためには、反応部から生成水素を分離し抜き出すこと必要となり、水素分離膜の適応が検討されている。この膜分離法を用いた水蒸気改質反応では、従来法の約 800 °C 必要であった反応温度を 500~600 °C まで低下

させることができる。

一方、水素輸送・貯蔵方法として検討が進められている有機ハイドライド法においても水素分離膜の応用が検討されている。(1-4)式には、代表的な水素キャリアであるメチルシクロヘキサン (C_7H_{14} :MCH) の脱水素反応を示す。



反応は一般的には 200~300 °Cで行われ、Pt/Al₂O₃系の触媒が利用されている。有機ハイドライド法による水素輸送・貯蔵システムは、将来的には現在のガソリンスタンドの様に燃料電池自動車 (FCV) に水素を供給する方法として検討が進められている。PEFC 方式の FCV では供給される水素の不純物濃度は 20 ppm 以下が求められている。(1-4)式の脱水素反応の転化率は 90~95 %程度であり、FCV 用には更に水素を精製する必要があるため水素分離膜の適応が検討されている。

1.1.3 水素分離膜の種類と特徴

1.1.2 および 1.1.3 では、水素エネルギーを取り巻く環境と水素分離膜の関係性について述べた。本項では、将来実現が期待される水素循環型社会においてもキーアイテムの一つと考えられる水素分離膜に関する研究開発動向について示すとともに、本研究で対象とするナノ細孔セラミックス材料の優位性と課題について述べる。

水素分離膜は、金属膜¹⁵⁻¹⁷⁾、有機膜¹⁸⁾、セラミックス膜において数多くの研究が成されてきた。金属膜においてはパラジウム (Pd) 系が主な材料系として研究が行われてきた。Pd 系での水素分離メカニズムは、Pd への水素の溶解によるものであり、水素分子は Pd 膜の表面で 2 つの水素原子に解離、膜中に溶解

する。Pd 膜内部で、溶解した水素原子は金属原子の隙間を縫って拡散し、膜の反対側で再結合することで透過する。水素以外の分子は解離、溶解、拡散が困難なことから透過できない。Pd 膜は実際の水素精製に既に実用化されており、半導体、発光ダイオード (LED) の製造用超高純度の水素においてパラジウム膜を用いて純度 99.999999 % の水素が製造されている。また、FCV 用水素ステーション開発においては、東京ガスはパラジウム合金を用いて 40 Nm³/h 級の水素製造装置を作製、運転試験を行った。その結果、水素純度 99.999 % 以上、水素製造効率 76.2 %、1400 時間の初期耐久性が確認されたことが報告されている¹⁹⁾。このように、Pd 系分離膜は高純度な水素を高効率で製造するには有効であるが、化学的耐久性が課題とされており、硫黄化合物による被毒により水素分離特性が劣化することが知られている²⁰⁾。この問題に対しては、合金化および触媒一体化により改善²¹⁻²²⁾が図られているが、Pd は貴金属であり分離膜が非常に高価となってしまうため水素製造装置としての採算性が根本的な課題として残されている。

一方、有機膜としてはポリイミド系水素分離膜が石油精製や化学工業において既に実用化されている²³⁾。しかし、有機材料であるため 200 °C 以上の高温域では使用できない。また、膜面積当たりの水素透過量の向上も課題とされている。

金属膜、有機膜と比較してセラミックス水素分離膜の利点としてまず挙げられるのは、高い機械的強度と高温安定性である。特に現在の水素製造の大半を占める水蒸気改質法に水素分離膜を適応する場合、少なくとも 500 °C 以上での熱的安定性が不可欠である。この観点から、セラミックス水素分離膜では緻密膜と多孔質膜がこれまで研究されてきた²⁴⁾。緻密膜については 1990 年代から研究が行われており、主に SrCeO₃ 系、BaCeO₃ 系、A₂B'B''O₆、A₃B'B''₂O₉ 系ペロブスカイト型複合酸化物を中心に多くの研究例がある²⁵⁻²⁸⁾。緻密セラミッ

クス水素分離膜では、Pd系触媒により水素がプロトン(H⁺)に乖離され、材料中を拡散することによって水素が透過する。そのため、水素以外のガスは透過せず100%に近い選択性で水素を分離できることが利点である。しかし、(1-2)式に見られるように、膜型反応器として水蒸気改質反応の化学平衡を水素生成側に効率良くシフトさせるためには、水素選択性だけでなく高い水素透過性が重要になる。現在までの研究で、緻密セラミックス水素分離膜においては、後述する多孔質セラミックス水素分離膜が有する高い水素透過性が得られておらず課題とされている。

多孔質セラミックス水素分離膜の利点を以下にまとめる。

- ① 高水素透過率
- ② 熱的、機械的安定性
- ③ 低コスト

このような利点から、これまで数多くの研究が成され多くの成果が示されてきた。

1.1.4 前駆体法を利用した水素分離膜の合成

ヘリウムや水素を始めとするガスがガラス中を透過することは古くから知られており、特にシリカ²⁹⁾、トリジマイト、クリストバライト³⁰⁾等を対象としたガス透過機構の研究が進められてきた³¹⁾。その後、最終目的生成物であるセラミックス材料を効率良く合成するために、分子構造や化学組成を制御した金属有機化合物を前駆体に用いたケミカルプロセスによるセラミックス系材料の合成技術の進展により、ゾル-ゲル法、化学気相成長(CVD)法、無機高分子の熱分解法(ポリマープレカーサー法)などによるセラミックス薄膜合成技術の高度化が進み、多孔質セラミックス水素分離膜に関する多くの研究が行われてきた。

Table 1.1. Typical amorphous membranes for hydrogen separation studied in the past

Support	Precursor	Method	Membrane Material	H ₂ Permeance (10 ⁻⁸ mol Pa ⁻¹ m ⁻² s ⁻¹)	Selectivity (-)	Activation energy (kJ mol ⁻¹)	Reference
Vycor	SiCl ₄	CVD	Amorphous Silica	2.2(at 873K)	H ₂ /N ₂ =500-1000(at 873K)	17-26	32)
Alumina	TEOS	Sol-gel	Amorphous Silica	5.4(at 500K)	He/N ₂ >300	12.2	33)
Alumina	TEOS	Sol-gel	Amorphous Silica	0.98(at 873K)	H ₂ /N ₂ =1000	-	34)
Porous glass	SiH ₄	CVD	Amorphous Silica	1.4(at 873K)	H ₂ /N ₂ =2000-3000	35	35)
Porous glass	TEOS, SiCl ₄	CVD	Amorphous Silica	2.9(at 973K)	H ₂ /N ₂ =500-3000	6	36)
Porous glass	SiCl ₄	CVD	Amorphous Silica	1.6(at 873K)	H ₂ /N ₂ =200-300	16	37)
Alumina	TEOS	CVD	Amorphous Silica	4.0(at 873K)	H ₂ /N ₂ =100-1000	9-13	38)
Vycor	SiCl ₄	CVD	Amorphous Silica	2.2(at 873K)	H ₂ /N ₂ >500	10-15	39)
Vycor	SiCl ₄	CVD	Amorphous Silica	3.9(at 873K)	H ₂ /N ₂ =350	14-21	40)
Vycor	SiH ₄	CVD	Amorphous Silica	1.5(at 873K)	H ₂ /N ₂ =2000-3000	6-30	41)
Porous glass	TEOS	CVD	Amorphous Silica	0.4(at 473K)	He/O ₂ =6	37	42)
Alumina	TEOS	CVD	Amorphous Silica	0.34-2.13(at 873K)	H ₂ /N ₂ =12-73	6-20	43)
Alumina	TEOS	CVD	Amorphous Silica	0.89-9.8(at 873K)	H ₂ /N ₂ >1000	28	44)
Alumina (SiO ₂ -ZrO ₂ intermediate layer)	TEOS+Ni(NO ₃) ₂	Sol-gel	Ni doped amorphous silica	93(at 573K)	H ₂ /N ₂ =160	7	45)
Alumina	Si-B-C-N precursor	PDCs	Si-B-C-N	-	-	-	46)
Alumina	TMOS	CVD	Amorphous Silica	12(at 873K)	H ₂ /CH ₄ =2800	12.8	47)
Alumina	TEOS	CVD	Amorphous Silica	3.5(at 408K)	He/N ₂ =485	19.6(He)	48)
Alumina	PTMS	CVD	Amorphous Silica	20(at 573K)	H ₂ /N ₂ =1000	11	49)
Alumina	TMMOS	CVD	Amorphous Silica	140(at 873K)	H ₂ /N ₂ =200	10	50)
Alumina	HMDPS	CVD	Amorphous Silica	71(at 873K)	H ₂ /N ₂ =390	5.5	51)
Alumina	DMDPS	CVD	Amorphous Silica	120(at 503K)	H ₂ /SF ₆ =12000	0.8	49)
Alumina	TEOS-ATSB	CVD	Amorphous silica-alumina	16(at 873K)	H ₂ /CH ₄ =940	14.2	52)
Alumina	TEOS+TIP	CVD	Amorphous silica-titania	24(at 773K)	H ₂ /CH ₄ =14.7	-	53)
Alumina	BTESE	Sol-gel	Organic-inorganic hybrid silica	567(at 273K)	H ₂ /SF ₆ =25500	5	54)

TEOS : Tetraethylorthosilicate, TMOS : Tetramethylorthosilicate, PTMS : Phenyltrimethoxysilane, TMMOS : Trimethylmethoxysilane, TMMS : Trimethylmethoxysilane, HMDS : Hexamethyldisiloxane
DMDPS : Diphenyldimethoxysilane, ATSB : Aluminium-tri-sec-butoxide, TIP : Titanium-iso-propoxide, BTESE : Bis(triethoxysilyl)ethane
Si-B-C-N precursor : 1,3,5-trivinyl-1,3,5-trimethyl-cyclotrisilazane with borane dimethylsulphide

表 1.1 にこれまで行われた多孔質セラミックス水素分離膜の研究の代表例を示す³²⁻⁵⁵⁾。また、図 1.7 に多孔質セラミックス水素分離膜の基本構造を示す。多孔質セラミックス水素分離膜は一般に、サブマイクロメートル～数マイクロメートル程度の細孔径を有するマクロポーラス基材上に、数ナノ～数十ナノメートル程度の細孔径を有するメソポーラス中間層を形成した基材上に製膜されてきた。また、これまでの研究では、サブミクロン程度の細孔を有する Vycor ガラスを基材に利用したり、マクロポーラス基材には α -アルミナが、メソポーラス中間層には γ -アルミナが、それぞれ汎用されて来た。

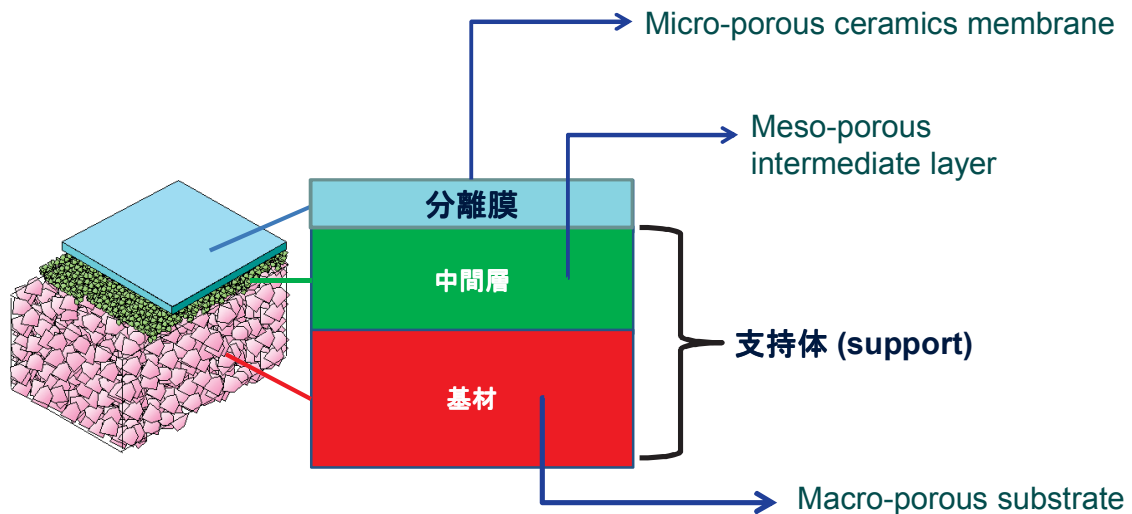


Fig. 1.7. Typical multi-layered structure of the porous ceramic membranes for gas separation.

水素分離膜の製膜方法については、CVD 法、ゾル-ゲル法を用いて多くの研究が成されてきた。1990 年代初頭に、これらの合成手法によって、窒素に対する水素の透過係数比が数百以上の高い水素選択透過性を有する分離膜が得られたが、水素透過率については $10^{-8} \text{ mol Pa}^{-1}\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$ 程度であった。その後、水素製造や水素貯蔵・輸送に実用可能なレベルにするために更なる改善が試みられた。2000 年代に入り、S.T. Oyama らや、中尾らによりテトラエチルオルトシリケ

ート (TEOS)、テトラメチルオルトシリケート (TMOS) 等のシリコンアルコキサイドを原料とした CVD 法にて $10^{-7} \text{ mol Pa}^{-1}\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$ 以上の高い水素透過率を有する水素選択透過性膜が報告された。また、Prasad らのポリマープリカーサー法による Si-B-C-N 系水素分離膜の合成報告例⁵⁷⁾がある。さらに近年では、特に有機ハイドライドを利用した水素貯蔵・輸送システムの構築を目指した水素分離膜の開発において、水素選択透過性を得るために水素分離膜の細孔径のチューニングを目的として、様々な有機官能基を有するシリコンアルコキサイドを用いた水素分離膜の合成に関する研究が活発に行われている。金指らは水素分離膜の前駆体に Bis(triethoxysilyl)ethane を用い、Si-C-C-Si 結合を有する有機-無機ハイブリッド膜作製し、 $10^{-6} \text{ mol Pa}^{-1}\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$ 以上の高い水素透過率を達成した⁵⁴⁾。また、水素選択透過性の改善と共に、メタンの水蒸気改質反応のような高温での水素製造での分離膜の実用化を狙い、化学的耐久性の改善、特に高温 (500~600 °C) での耐水蒸気性の向上に関する研究も進められており、アモルファスシリカ-アルミナ⁵³⁾、シリカ-チタニア⁵⁴⁾などのシリカ複合酸化物系の水素分離膜に関する研究が進められてきた。

上記の様な合成面での水素分離膜の研究と共に、分離膜材料のマイクロ構造がガス透過機構に与える影響に関する研究も進められてきた。分離膜中のガス透過量 Q は一般に式(1-5)で表される。

$$Q = \{A \cdot t \cdot P_0(p_h - p_l)\} / l \quad (1-5)$$

(P_0 : 透過係数、 p_h : 高圧側圧力、 p_l : 低圧側圧力、 l : 膜厚、 A : 膜面積、 t : 時間)

多孔質支持体上に形成された多孔質セラミックス膜の場合、支持体の細孔内部にも分離膜層が形成されることが多いため、膜厚を正確に測定することが難しいため、(1-6)式のように透過率 P を用いて評価されることが多い。

$$P = P_0/l = Q/\{(p_h - p_l) \cdot A \cdot t\} \quad (1-6)$$

図 1.8 に分離膜のガス透過機構を示す。多孔質セラミックス水素分離膜において主となるガス透過機構は、(a)粘性流、(b)ヌッセン拡散、(c)分子ふるい、であり、(a)および(b)については多孔質材料の細孔径 d_p とガス分子の平均自由行程 λ の関係で分類することができる。

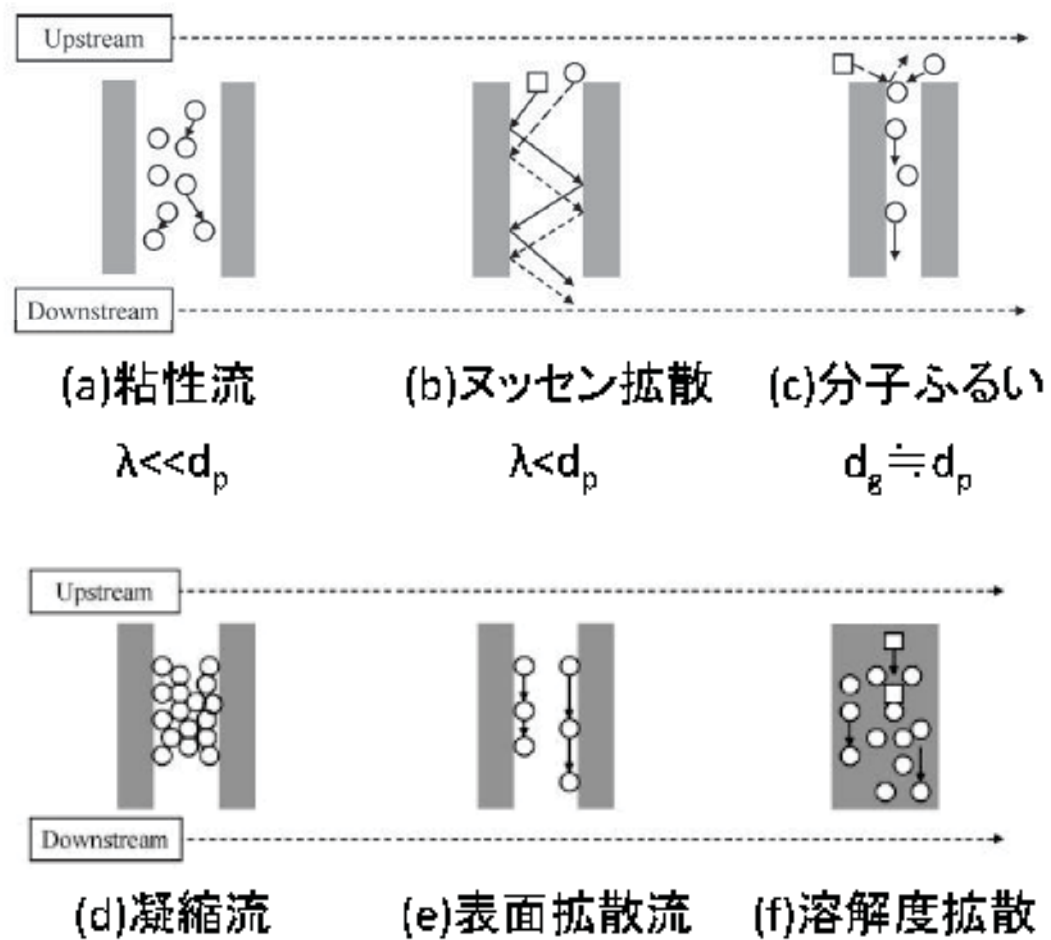


Fig. 1.8. Mechanisms of gas diffusion in the gas separation membrane.

平均自由行程はガス分子同士が衝突するまでの間に飛行する平均距離であり、(1-7)式で表される。

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d_g p} \quad (1-7)$$

(k: ボルツマン定数、 d_g : ガス分子径、p: 圧力)

$d_p \gg \lambda$ ではガス分子が細孔壁と衝突する回数よりガス分子同士が衝突する回数の方が圧倒的に多く、分子同士の摩擦抵抗（粘性抵抗）が透過抵抗となりポアズイユの式が適用できる。ここで細孔を円管状と近似し細孔径 d_p 、長さ l のポアズイユの式を透過係数の形で表すと(1-8)式のように表すことができる。

$$\frac{Nl}{\pi r^2(p_h - p_l)} = \frac{r^2 p_{av}}{8\mu RT} \quad (1-8)$$

(p_{av} : p_h 及び p_l の平均、R: 気体定数)

(1-6)式を細孔の形状係数 k_0 、迷路係数 q 、気孔率 ε により多孔質体の透過係数 P_0 に書き直すと(1-9)式のように表される。

$$P_0 = \frac{\varepsilon d_p^2 p_{av}}{k_0 q^2 \mu RT} \quad (1-9)$$

粘性流での純ガス透過係数はガスの種類によって粘性の違いにより異なる値を示す。しかしガス同士が衝突を繰り返しながら透過をするため、混合ガス系では平均化した粘度に対応する透過率を示すのみで分離性は示さない。多孔質セラミックス分離膜においては、サブミクロン～数ミクロン程度の細孔を有する多孔質基材において粘性流による透過が起きる。

次に $d_p \ll \lambda$ の条件下で生じるヌッセン拡散について述べる。多孔質セラミックス分離膜においては数ナノメートル～サブミクロン程度の細孔を有する中間層において生じる透過機構である。 $d_p \ll \lambda$ の条件下では、ガス分子同士の衝突

より、ガス分子と細孔壁との衝突回数が圧倒的に多くなる。したがって透過速度はガス分子の持つ熱運動速度に比例する。ヌッセン拡散の式を表すと(1-10)式の様になる。

$$P_0 = \frac{4\varepsilon d_p}{3k_0 q^2} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \left(\frac{1}{RT} \right) \quad (1-10)$$

(M: 透過ガスの分子量)

ヌッセン拡散においては、一定温度での P_0 は分子量の逆数の平方根に比例し、軽分子量 M_A のガスと、重分子量 M_B のガスの透過係数比 $\alpha_{(A/B)}$ は

$$\alpha_{(A/B)} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}} \quad (1-11)$$

として表される。完全なヌッセン拡散領域は $\lambda/d_p \geq 10$ で成立するといわれており、室温、1気圧のガスの平均自由行程 (λ) は 100 nm 程度であるため、10 nm 程度の細孔径においてヌッセン拡散が主体的となる。

更に、細孔径 (d_p) がガス分子径 (d_g) に近くなると、分子ふるい的なガス透過機構となる。表 1.2 に各種ガスの分子径⁵⁵⁾をまとめる。 $d_p \approx d_g$ の細孔を有する多孔体でのガスの流速(J)は Fick の第 2 法則より以下の様に表される。

$$J = J_0 \exp\left(\frac{-E_{act}}{RT}\right) \quad (1-12)$$

(J_0 : 自由体積中でのガス流速、 E_{act} : 活性化エネルギー)

ナノ細孔中でのガス透過率の評価においては、ガス透過率の温度依存性のア

アレニウスプロットから線形近似曲線の傾きを求めることで活性化エネルギー E_{act} を求めることができる。

Table 1.2. Kinetic diameters of gases. ⁵⁵⁾

ガス種	分子径 (nm)
He	0.26
H ₂	0.29
Ne	0.28
Ar	0.34
O ₂	0.35
N ₂	0.36
CO	0.38
CO ₂	0.33
H ₂ O	0.27
NH ₃	0.26
SO ₂	0.36
CH ₄	0.38
C ₂ H ₂	0.33
C ₂ H ₄	0.39
C ₂ H ₆	0.43
Propyren	0.45
n-Butane	0.43
iso-Butane	0.50

上記の様に、マクロ細孔からナノ細孔までのガスの透過機構がこれまでの研究で理論的に求められているが、多孔質セラミックス分離膜においては現在のところ分離膜の透過抵抗は再表面の分離層の透過抵抗に起因しており、本研究でも(1-12)式から求めることのできる細孔内のガス拡散の活性化エネルギーを用い、作製した分離膜の細孔構造を考察した。

活性化エネルギーを用いた、多孔質セラミックスガス分離膜の細孔構造・ガス透過機構に関する研究は、Oyama らがアモルファスシリカネットワークの単位構造を β クリストバライトの環状構造として近似し、第一原理計算を用いた^{56,57)}。Oyama らの研究では、水素やヘリウムのようなガスがアモルファスシリカネットワーク内を移動する時、 β クリストバライトの3, 4, 5, 6, 7, 8員環構造を通過する際のエネルギー障壁が最も高くなり、そのエネルギー障壁の値を活性化エネルギーとして算出した。その結果、より3員環、4員環の様な小さな環状構造を有する『緻密な』アモルファスシリカネットワーク構造において活性化エネルギーが上昇し、逆に7員環、8員環の様な大きな環状構造を有する『疎な』アモルファスネットワークにおいては活性化エネルギーが低下することを示した。

1.2 本研究の目的

水素分離膜は水素循環型社会における水素製造、水素貯蔵・輸送等様々なアプリケーションで応用が期待されており、更なる水素分離性能および耐久性の向上が望まれている。多孔質セラミックスガス分離膜は有力な候補の一つであり、1.1.3 および 1.1.4 で述べたように分離膜の合成、評価・解析において数多くの研究が成されてきた。特に水素分離膜性能の向上の研究においては、近年細孔径のチューニングに関する研究が数多くなされている。その多くはシリコ

ンアルコキサイドにメチル基、フェニル基といった有機官能基を付与し、アモルファスシリカネットワークの側鎖の構造の違いを用い、マイクロ多孔質構造を制御しているものである。一方で、アモルファスネットワークの主鎖の部分でマイクロ多孔質構造を制御している研究例はほとんど無い。

そこで本研究では、水素分離膜の合成に用いる前駆体の分子構造に着目した。具体的に、前駆体にオルガノポリシラザン、およびパーヒドロポリシラザン (PHPS)、を用い、前駆体ポリマーが有する Si-N-Si 骨格構造の長さや末端構造が、アモルファスセラミックスへ変換された後、ガス分離膜としての機能発現を支配すると考えられる材料因子、即ち分子レベルのローカル構造やマイクロ多孔質構造形成に与える影響を明らかにすることを目的とした。

また、シラザン系ポリマーを前駆体として用いると、従来のアモルファスシリカ系に加えて、特に還元雰囲気での耐熱性に優れる非酸化物系材料であるアモルファス窒化ケイ素系セラミックスの合成が可能である。このような高温耐熱性は、有機ハイドライドの脱水素反応をはじめ、セラミックス水素分離膜のより広範囲な分野での実用化において有用である。そこで、アモルファス窒化ケイ素系水素分離膜の作製を本研究の目的の一つとした。

更に、水素分離膜のアモルファスシリカネットワーク構造が高温耐水蒸気性に与える影響の解析を本研究の目的として設定した。従来、多くの水素分離膜の研究では、水素分離膜の基材には前述のメソポーラス γ -アルミナ中間層が用いられてきた。しかしメソポーラス γ -アルミナは高温水蒸気環境下において劣化し細孔径が変化することが知られている⁵⁹⁾。そのため、水素分離膜の高温水蒸気劣化挙動についてはマイクロポーラス構造を有する水素分離活性層の劣化の影響と、メソポーラス中間層の劣化の影響が明確に区別されていなかった。そのため本研究では耐水蒸気性の高いメソポーラスシリカ中間層を作製し、水素分離活性層の高温耐水蒸気性の評価と、評価結果を基にした今後のセラミッ

クス水素分離膜の開発指針の構築を目指すことにした。

以上の研究目的を次の 3 つの項目にまとめて示す。

- (1) シラザン系ポリマーを前駆体に用いたアモルファスシリカ系、およびアモルファス窒化ケイ素系水素分離膜の創製。
- (2) 前駆体ポリマーの分子構造、特に骨格長さ（分子量）やポリマーの末端化学構造が、水素分離膜を構成するアモルファスネットワークのミクロ・メソ多孔質構造形成に与える影響を明らかにする。
- (3) セラミックス水素分離膜を構成するアモルファスネットワーク構造と耐水蒸気性の関係についての知見を得る。

1.3 本論文の構成

本論文は、以下の様に 5 章から構成される。

第 1 章は、本研究の背景、目的、意義について述べる。

第 2 章では、オルガノポリシラザンを前駆体として用いたアモルファス窒化ケイ素 (Si-N) 系水素分離膜の研究について述べる。分子量の異なるオルガノポリシラザンを用いアモルファス Si-N 系水素分離膜を合成し、その水素分離特性を評価・解析することにより、オルガノポリシラザンの分子量、特に主鎖の長さが得られる分離膜のアモルファス Si-N ネットワーク構造に与える影響を考察した。

第 3 章では、パーヒドロポリシラザン (PHPS) を用いた水素分離膜の低温合成に関する研究について述べる。PHPS を、空気プラズマにより室温付近でアモルファスシリカに変換可能とする技術の構築と、多孔質 PTFE 膜上にアモルファスシリカ水素分離膜の形成に関する研究成果を示すとともに、PHPS の分子構造、特に末端化学構造が水素分離膜のアモルファスシリカネットワークに

与える前駆体分子構造の影響について考察した。

第4章では、対向拡散 CVD 法で作製したアモルファスシリカ水素分離膜の耐水蒸気性について述べる。従来用いられてきた γ -アルミナ中間層有する多孔質アルミナ支持体の耐水蒸気性を改善するために、コロイダルシリカを用い耐水蒸気性の高いメソポーラスシリカ中間層を作製した。更に、前駆体にヘキサメチルジシロキサン (HMDS)を用い、対抗拡散 CVD 法によりアモルファスシリカ水素分離膜を作製した。また、対抗拡散 CVD 法の熱処理温度を変えることで、細孔構造の異なるアモルファスシリカ水素分離膜を作製し、耐水蒸気性に与える影響について調査した。

第5章は、本研究成果のまとめである。

<参考文献>

- 1) 経済産業省資源エネルギー庁、平成 24 年度エネルギーに関する年次報告 (エネルギー白書)、P96 (2013) .
- 2) 独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) 燃料電池・水素技術開発部、NEDO 燃料電池・水素技術開発ロードマップ 2010、P9 (2010).
- 3) 神奈川県産業労働局 産業・エネルギー部 スマートエネルギー課、神奈川県水素革命トップセミナー資料、「水素エネルギー社会実現への挑戦」 .
- 4) M. Ni, D. Y. Leung, M. K. Leung and K. Sumathy, Fuel processing technology, **87**, 461-472 (2006).
- 5) R. C. Saxena, D. K. Adhikar and H. B. Goyal, Renewable and Sustainable Energy Reviews, **13**, 167-178 (2009).
- 6) Z. Zou, J. Ye, K. Sayama and H. Arakawa, Nature, **414**, 625-627 (2001).
- 7) K. Maeda, K. Teramura, D. Lu, T. Takata, N. Saito, Y. Inoue and K. Domen, Nature, **440**, 295-295 (2006).
- 8) 経済産業省産業技術環境局、グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発 (革新的触媒) 実施計画 (2012) .
- 9) B. Sakintuna, F. Lamari-Darkrim and M. Hirscher, International Journal of Hydrogen Energy, **32**, 1121-1140 (2007).
- 10) M. Bououdina, D. Grant and G. Walker, International journal of hydrogen energy, **31**, 177-182 (2006).
- 11) 伊藤 直次, 触媒, **51**, 281-286 (2009).
- 12) <http://www.jst.go.jp/alca/outline.html>
- 13) E. Kikuchi, Catal. Today, **56**, 97-101 (2000).
- 14) E. Kikuchi and S. Uemiya, Gas separation & Purification, **5**, 261-266 (1991) .

- 15) N. Ito, *AIChE J.* **33**, 1576-1578 (1987).
- 16) E. Kikuchi, *Catal. Today*, **25**, 333-337 (1995).
- 17) S. Uemiya, N. Sato, H. Ando, T. Matsuda and E. Kikuchi, *Appl. Catal.*, **67**, 223-230 (1991).
- 18) K. Tanaka, H. Kita, K. Okamoto, A. Nakamura and Y. Kusuki, *J. Membr. Sci.*, **47**, 203-215 (1989).
- 19) 白崎義則、第24回水素エネルギー協会大会講演予稿集、**A10**, P35 (2004).
- 20) H. Gao, Y. S. Lin, Y. L. and B. Zhang, *Industrial & engineering chemistry research*, **43**, 6920-6930 (2004).
- 21) T. Kume, Y. Ikeda, T. Iseki, H. Yakabe, H. Tanaka, H. Hikosaka, Y. Takagi and M. Ito, *International Journal of Hydrogen Energy*, **38**, 6079-6084 (2013).
- 22) T. Kume, Y. Ikeda, Y. Nakagawa, R. Tominaga, T. Iseki, M. Tamura, H. Yakabe, H. Tanaka, H. Hikosaka, Y. Takagi and M. Ito, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, **3**, 591-600 (2011).
- 23) http://www.ube-ind.co.jp/japanese/products/fine/fine_05_01.htm
- 24) H. Iwahara, *Solid State Ionics*, **77**, 289-298 (1995).
- 25) H. Iwahara, Y. Asakura, K. Katahira and M. Tanaka, *Solid State Ionics*, **168**, 299-310 (2004).
- 26) M. V. Mundschau, X. Xie, C. R. Evenson and A. F. Sammells, *Catal. Today*, **118**, 12-23 (2006).
- 27) T. Oh, H. Yoon, J. Li and E. D. Wachsman, *J. Membr. Sci.*, **345**, 1-4 (2009).
- 28) J. Li, H. Yoon and E. D. Wachsman, *Journal of Hydrogen Energy*, **37**, 16006–16012 (2012).
- 29) J. F. Shackelford and J. S. Masaryuk, *J Non-Cryst. Solids*, **30**, 127-134 (1978).
- 30) R. M. Barrer and D. E. W. Vaughan, *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 2275-2290 (1967).

- 31) P. L. Studt, J. F. Shackelford and R. M. Fulrath, *J. Appl. Phys.*, **41**, 2777-2780 (1970).
- 32) S. Kim and G. R. Gavalas, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 168-176 (1995).
- 33) S. Kitao and M. Asaeda, *Key Eng. Mater.*, **61**, 267-272 (1991).
- 34) S. Morooka, S. S. Kim, S. Yan, K. Kusakabe and M. Watanabe, *Int. J. Hydrogen Energy*, **21**, 183-188 (1996).
- 35) G. R. Gavalas, C. E. Megriss and S. W. Nam, *Chem. Eng. Sci.*, **44**, 1829-1835 (1989).
- 36) H. Y. Ha, S. W. Nam, S.-A. Hong and W. K. Lee, *J. Membr. Sci.*, **85**, 279-290 (1993).
- 37) T. Ioannides and W. E. Verykios, *Catal. Lett.*, **36**, 165-169 (1996).
- 38) B.-K. Sea, M. Watanabe, K. Kusakabe, S. Morooka and S.-S. Kim, *Gas Sep. Purif.*, **10**, 187-195 (1996).
- 39) M. Tsapatsis and G. Gavalas, *J. Membr. Sci.*, **87**, 281-296 (1994).
- 40) S. Jiang, Y. Yan and G. R. Gavalas, *J. Membr. Sci.*, **103**, 211-218 (1995).
- 41) S. W. Nam and G. R. Gavalas, *AIChE Symp. Ser.*, **85**, 68-74 (1989).
- 42) T. Ohkubo, H. Inoue, *J. Membr. Sci.*, **42**, 109-117 (1989).
- 43) J. C. S. Wu, H. Sabol, G. W. Smith and D. L. Flowers, *J. Membr. Sci.*, **96**, 275-287 (1994).
- 44) S. Yan, H. Maeda, K. Kusakabe, S. Morooka, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 2096-2101 (1994).
- 45) M. Kanezashi, M. Asaeda, *J. Membr. Sci.*, **271**, 86-93 (2006).
- 46) Y. Iwamoto, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **115**, 947-954 (2007).
- 47) D. Lee, L. Zhang, S. T. Oyama, S. Niu, R. F. Saraf, *Synthesis, J. Membr. Sci.* **231**, 117-126 (2004).

- 48) B. N. Nair, T. Yamaguchi, T. Ohkubo, H. Suematsu, K. Keizer and S.-I. Nakao, J. Membr. Sci., **135**, 237-243 (1997).
- 49) Y. Ohta, K. Akamatsu, T. Sugawara, A. Nakao, A. Miyoshi and S.-I. Nakao, J. Membr. Sci., **315**, 93-99 (2008).
- 50) M. Nomura, T. Nagayo and K. Monma, J. Chem. Eng. Jpn., **40**, 1235-1241 (2007).
- 51) Y. Yoshino, Y. Ando, H. Hisatomi and N. Ito, **34**, 242-248 (2008).
- 52) Y. Gu, P. Hacırlıođlu, S. T. Oyama, J. Membr. Sci., **310**, 28-37 (2008).
- 53) Y. Gu, S. T. Oyama, J. Membr. Sci., **345**, 267-275 (2009).
- 54) M. Kanezashi, K. Yada, T. Yoshioka and T. Tsuru, J. Membr. Sci., **348**, 310-318 (2010).
- 55) D. W. Breck, Zeolite Molecular Sieves, Structure Chemistry and Use, Wiley and Sons, New York (1973).
- 56) P. Hacırlıođlu, D. Lee, G.V. Gibbs and S.T. Oyama, J. Membr. Sci., **313**, 277-283 (2008).
- 57) S.T. Oyama, D. Lee, P. Hacırlıođlu, R.F. Saraf, J. Membr. Sci., **244**, 45-53 (2004).
- 58) R. Prasad, F. Notaro and D. R. Thompson, J. Membr. Sci., **94**, 225-248 (1994).
- 59) T. Nagano, K. Sato, T. Saitoh and S. Takahashi, J. Ceram. Soc. Japan., **117**, 832-835 (2009).

第2章 窒化ケイ素系水素分離膜の研究

2.1 諸言

水素を基盤としたエネルギーシステムは二酸化炭素排出による地球温暖化の様な拡大しつつある環境問題を解決可能な方法として注目されている。それ故に、近い将来水素のエネルギーとしての需要は急速に増加するものと考えられている。現在約 50 %の水素が天然ガスの水蒸気改質反応によって製造されている。水蒸気改質反応は以下の式で表される。



上記の反応系から、水素のみを分離膜により選択的に取り出すことが出来れば、化学平衡を水素生成側にシフトさせることが可能であることが知られている。このシフトにより、より低い温度（約 600 °C以下）¹⁻³⁾で高い水素転化率を得ることが可能になる。そのような高効率水素製造を実現するためには、高温での高い水素選択透過性と耐久性を有する分離膜が求められる。そのため、マイクロポアを有するセラミック分離膜が他の、金属膜、有機膜に比べ最も好適であると考えられている。セラミック水素分離膜は、アモルファスシリカ系⁴⁻⁹⁾、炭化珪素系¹⁰⁻¹³⁾、シリカ-アルミナ複合系^{14,15)}等で、世界中の多くの研究者により開発が進められている。

アモルファスシリカ水素分離膜での水素の透過のメカニズムについては、水素分子はアモルファスネットワークにより形成された溶解サイト (solubility site) に吸着し、その後そのサイト間をジャンプしながら移動するモデルが提案されている。そのサイト間のジャンプの際に通過するネットワークの網目は5員環、

6員環、7員環、8員環の Si-O の環状結合により形成されているものと考えられている^{16,17)}。

我々は上記のような推察が、アモルファス窒化珪素系の分離膜においても適応できるのではないかと考え、Si-N アモルファスネットワーク形成の制御が水素の高い選択透過性には最も重要ではないかと考えた。本研究では、Si-N 系マイクロポーラス材料の細孔形成挙動を、原料であるポリシラザンの制御された雰囲気中での有機-無機変換過程を解析し、細孔構造を定量的に評価することにより調査した。更に、多孔質窒化ケイ素基材上にポリシラザン由来のマイクロポーラス Si-N 系水素分離膜を作製し、そのガス透過率と選択性を評価した。

2.2 実験方法

アモルファス Si-N 系マイクロ細孔材料の合成には、異なる数平均分子量 ($M_n = 1300, 2800, 3000, 4800 \text{ g/mol}$) を有するポリシラザン (チッソ社製) を用いた。ポリシラザンの熱的挙動は高純度アンモニア (NH_3) (住友精化製、純度: 99.999%) 中で、550~1500 °C の温度範囲で調査した。熱処理中のガス発生挙動は示唆熱・熱重量/ガスクロマトグラフ質量分析装置 (TG-DTA/GC-MS: リガク社製) を用い、ヘリウム (He) をキャリアガスとして測定した。熱処理を行ったポリシラザンの比表面積と細孔径は、ガス吸着式細孔径比表面積測定装置 (島津製作所製: ASAP2010) を用い、窒素ガス吸着により測定した。比表面積・細孔径測定に用いたすべてのサンプルは、650 °C、 NH_3 雰囲気中で熱処理をし、その後更に 950 °C、1100 °C、1300 °C の熱処理を窒素雰囲気中で行ったものを用いた。

Si-N 系水素分離膜の作製には、基材としてチューブ状の多孔質窒化ケイ素を用いた (長さ 120 mm、外径 12 mm、内径 10 mm)。多孔質窒化ケイ素基材に

は、細孔径 1000 nm、気孔率 35 %の基材上に、細孔径 100 nm、気孔率 50 %の多孔質窒化ケイ素中間層を形成した。基材は(株)ノリタケカンパニーリミテドにおいて作製された¹⁸⁾。

多孔質窒化ケイ素基材上への水素分離膜の製膜は、数平均分子量 4800 g/molのポリシラザントルエン溶液を用い、ディップコーティング法により行った。コーティングは、適正な膜厚が得られるまで繰り返し行い、その後高純度 NH₃ 雰囲気中 650 °Cで熱処理を行い。アモルファス Si-N 薄層膜を形成した。

得られたアモルファス Si-N 系水素分離膜のガス分離性能の評価は図 2.1 に示す装置で行った。ヘリウム (He)、水素 (H₂)、二酸化炭素 (CO₂)、メタン (CH₄) のガス透過率を測定するために、それぞれの単成分ガスを圧力 0.2 MPa で図 2.1 の装置の外部から評価容器に供給した。評価温度は 200 °Cとした。

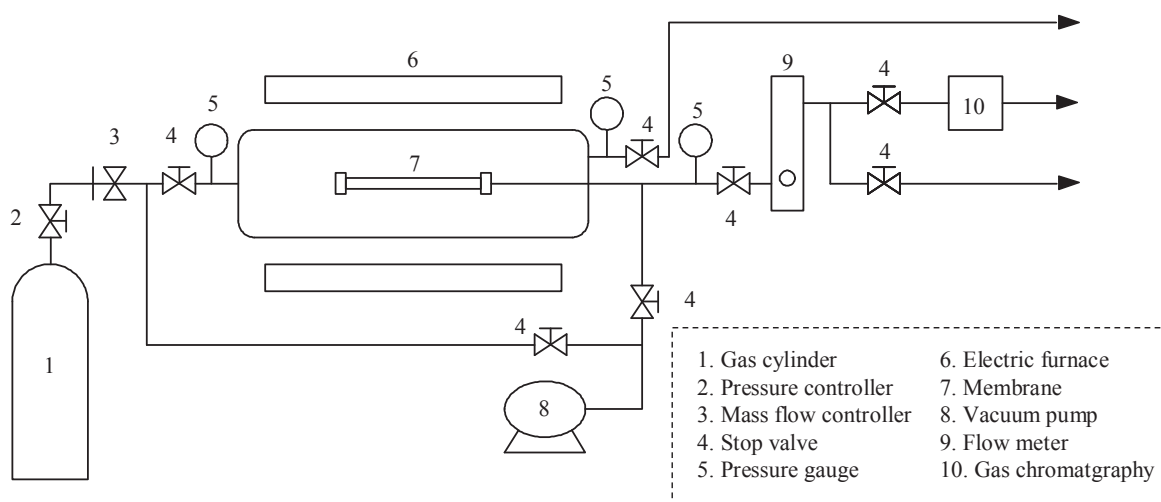


Fig. 2.1. Schematic diagram of the experimental setup for evaluation of gas permeation properties.

各種ガスの透過率は、分離膜を透過したガスの流量から計算した。温度が H₂ 透過率および H₂ 選択率に与える影響を評価するために、H₂, N₂ 混合ガス (混合

比： $H_2/N_2=1$ （モル比）を用いた分離性能評価も行った。 H_2 , N_2 混合ガスの供給圧力は 0.4 MPa とし、200～600 °Cにて評価を行った。供給ガス流量は 3 L/min に制御した。分離膜を透過したガスの流量は流量計で、ガス組成はガスクロマトグラフィーを用いてそれぞれ測定し、 H_2 と N_2 の透過率を計算した。

2.3 結果および考察

2.3.1 Si-N 系水素分離膜の水素分離性能

NH_3 雰囲気中での熱処理によってポリシラザン（数平均分子量：1300 g/mol）から放出されるガスの GC-MS による分析結果を図 2.2 に示す。600～850 °Cにおいて CH_4 および NH_3 の放出が観察された。一方 H_2 については、 CH_4 と NH_3 の発生温度よりも高い 700～1100 °Cにおいて放出が認められた。

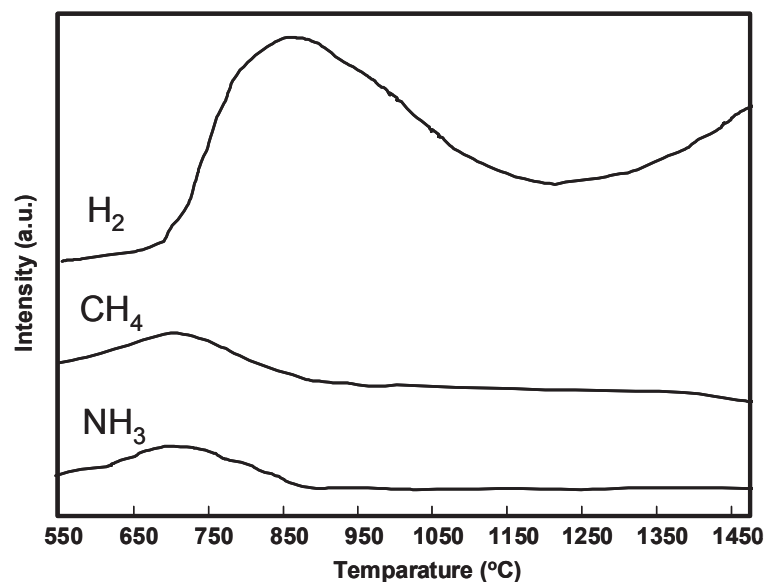


Fig. 2.2. Mass spectra detected during heat treatment under NH_3 atmosphere of polysilazane ($M_n=1300$ g/mol).

図 2.3 に、熱処理温度がポリシラザン由来アモルファス Si-N ミクロ細孔材料

の比表面積、平均細孔径に与える影響を示す。図 2.3 の結果から、ポリシラザン由来のアモルファス Si-N-Si ネットワークの縮重合反応とそれに伴う緻密化は 650°C以上の温度域で進行することが確認された。

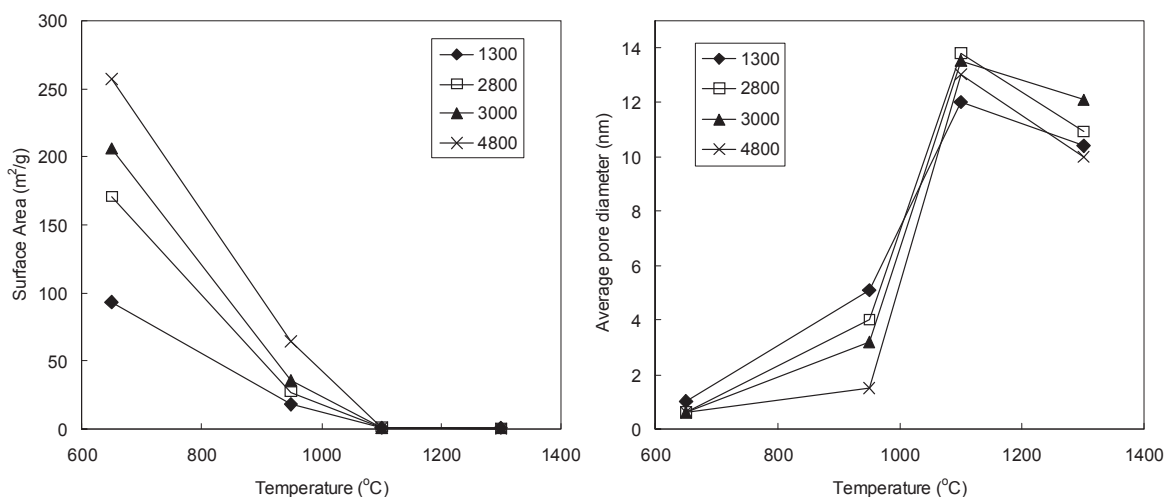


Fig. 2.3. Effect of temperature range on the surface area and average pore diameter of polysilazane having different number-average molecular weights.

数平均分子量が 4800 g/mol のポリシラザンを用いたサンプル以外は、950 °C で細孔径の増大が認められ、950 °Cの熱処理後は 3~5 nm 程度になっていることが確認された。本実験で用いたポリシラザンの化学式は $[(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{NH}]_x[\text{MeSiH}_2\text{NH}]_y[\text{MeSiN}]_z$ (Me=CH₃)と表される¹⁹⁾。650 °Cまでの熱処理によってほとんどすべてのメチル基 (Me-Si-) が熱分解され CH₄を放出すると共に、部分的に-Si-NH-Si-への縮重合反応を伴う NH₂-Si-結合の形成が進行したと考えられる。650 °Cでは、Si-N-Si の架橋反応が十分に進行しておらず非架橋の窒素元素が相当量残っていると考えられることから、アモルファス Si-N-Si ネットワークは疎な状態であると考えられる。700~1100 °Cでの H₂の

放出は更なる縮重合反応に起因するものであり、この縮重合反応によりアモルファス-Si-N-Si-ネットワークがより密な状態になっているものと考えられる (図 2.4)。

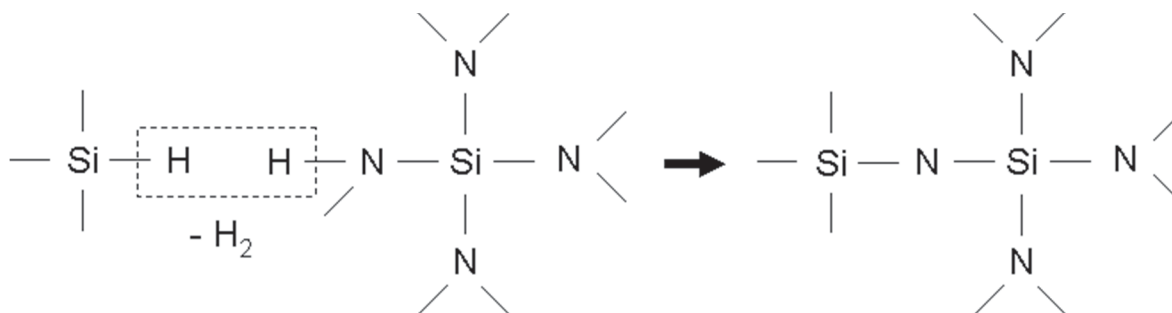


Fig. 2.4. Condensation reaction to form amorphous Si-N-Si network.

2.3.2 ポリシラザンの分子量が分離性能に与える影響

図 2.3 に示した様に、650 °Cで熱処理を行ったサンプルの比表面積は、原料であるポリシラザンの分子量の増加に伴い増大していた。更に、最も高い分子量 (Mn=4800 g/mol) のポリシラザンを用いたサンプルのマイクロ細孔構造は950 °Cまで安定であることが示された。このメカニズムについては詳細には明らかになっていないが、ポリマー状態における縮重合反応と、その後続くアモルファス Si-N ネットワークの緻密化を制御するうえで、ポリシラザンの分子量制御が非常に重要であることが明らかになった。以上の結果から、数平均分子量 4800 g/mol、650 °Cアンモニア雰囲気中での熱処理が水素分離膜合成に適していることが確認された。

図 2.5 に多孔質窒化ケイ素基材上に合成されたアモルファス Si-N 系水素分離膜の断面 SEM 観察像を示す。多孔質基材の外表面にクラックの無い 200 nm 程度の膜厚の薄膜が形成されていることが確認された。ポリシラザン由来アモルファス Si-N 系水素分離膜のガス分離性能を図 2.6 および図 2.7 に示す。200 °Cにおける単成分ガス透過率評価では、He、H₂、CO₂、N₂の透過率はそれぞれ

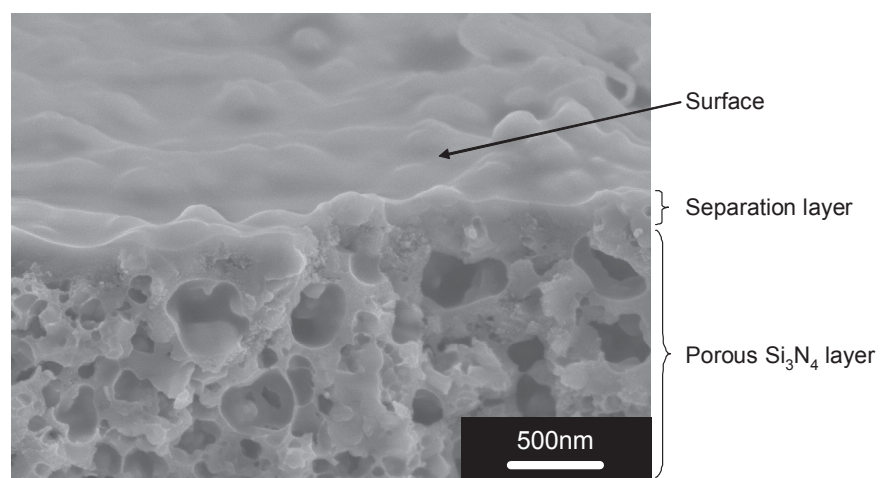


Fig. 2.5. Cross-sectional SEM image of Si-N based hydrogen separation membrane.

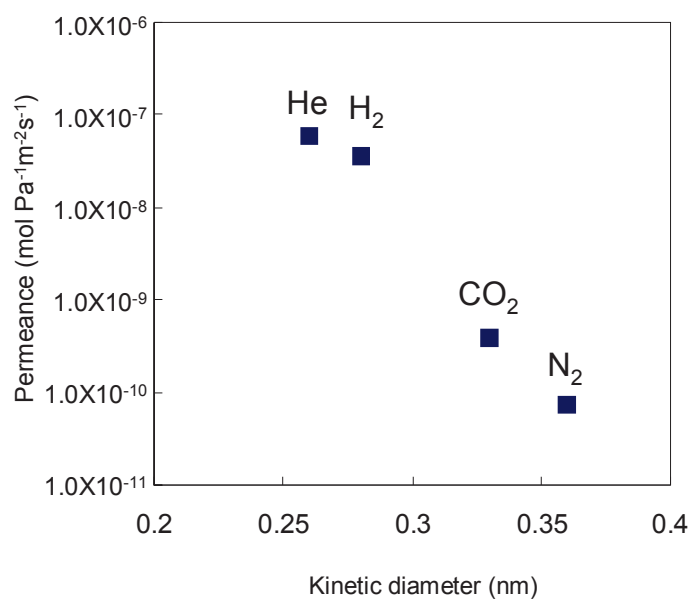


Fig. 2.6. Single gas permeances of He, H₂, CO₂ and N₂ through amorphous Si-N membrane derived from polysilazane (M_n=4800 g/mol).

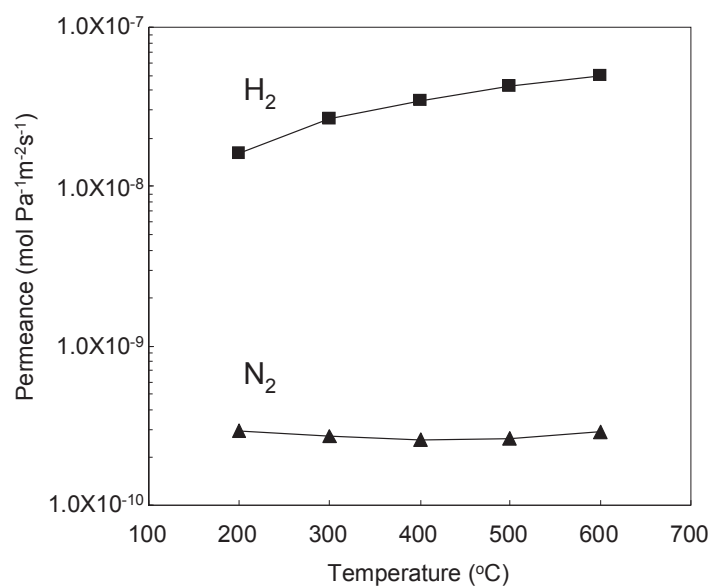


Fig. 2.7. Temperature dependence of H₂ and N₂ permeances through the Si-N membrane evaluated using a mixed gas of H₂/N₂=1 (molar ratio).

5.9 × 10⁻⁸、3.6 × 10⁻⁸、3.8 × 10⁻¹⁰、7.4 × 10⁻¹¹ mol Pa⁻¹m²s⁻¹であった (図 2.6)。分子径 0.3 nm 以下のガス分子の透過率は、0.3 nm 以上の分子径のガスより高い値を示しており、H₂/CO₂ 透過係数比=94、H₂/N₂ 透過係数比=479 であることが示された。H₂、N₂ 混合ガス (混合比 H₂/N₂=1 (モル比)) を用いたガス透過率の温度依存性評価では、水素透過率は評価温度の上昇と共に増加し、600 °C において 5 × 10⁻⁸ mol Pa⁻¹m²s⁻¹ に達した。一方、窒素透過率は温度の上昇とともに若干減少し、600 °C において 2.9 × 10⁻¹⁰ mol Pa⁻¹m²s⁻¹ を示し、同温度における H₂/N₂ 透過係数比は 170 であった (図 2.7)。

本研究においては、He と H₂ はポリシラザン由来のアモルファス Si-N-Si ネットワーク中を透過することが可能であり、He と H₂ の透過率は高温において上昇することが確認された。一方、0.3 nm より大きな分子径を有するガス (CO₂、N₂) の透過は基本的に抑制されていることが判明した。本実験での CO₂ と N₂ の透過は分離膜中にわずかに存在する欠陥によるものであり、その透過は

Knudsen 拡散によるものと推察される。

本研究で合成したポリシラザン由来アモルファス Si-N 系マイクロ多孔質材料は非常に高い水素選択透過性を示した。更に本研究の材料は優れた高温安定性を示したため、今後発展することが期待されている高温水素分離用途の分離膜材料として高い可能性を有しているものと考えられる。

2.4 結言

本研究では、数平均分子量 1300、2800、3000、4800 g/mol を有するポリシラザン $[(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{NH}]_x[\text{MeSiHNNH}]_y[\text{MeSiN}]_z$ (Me=CH₃) の有機-無機変換挙動について研究を行った。その結果、多孔質窒化ケイ素基材上に、新規の水素選択透過性アモルファス Si-N 系分離膜が合成された。以下に本研究の結言を記す。

(1) 熱処理過程でのポリシラザンからの放出ガス質量スペクトルから、650 °C までにメチル基が分解して Si-N 結合の形成が進行することが確認された。更に、700~1100 °C での熱処理によりアモルファス Si-N-Si ネットワークの緻密化が進行することが示された。

(2) 650 °C で熱処理を行ったサンプルの窒素吸着による細孔特性評価結果から、ポリマー状態における縮重合反応と、その後続くアモルファス Si-N ネットワークの緻密化を制御する上で、ポリシラザンの分子量制御が非常に重要であることが明らかになった。また、最も大きな分子量を有するポリシラザン (Mn=4800 g/mol) を用いた材料において、最も高い比表面積が得られることが判明した。更に、上記材料は 950 °C までの熱処理に対しても高い熱的安定性を示し、平均細孔径が 2 nm 以下に維持されることが確認された。

(3) 最も大きな分子量 ($M_n=4800$ g/mol) を有するポリシラザンに由来するアモルファス Si-N 系分離膜は 200 °C での単成分ガス分離評価において H_2 透過率 3.6×10^{-8} mol Pa⁻¹m²s⁻¹、 H_2/N_2 透過係数比 479 を示した。600 °C での H_2 , N_2 混合ガス (混合比 $H_2/N_2=1$ (モル比)) による H_2 選択透過性評価では、 H_2 透過率 5.0×10^{-8} mol Pa⁻¹m²s⁻¹、 H_2/N_2 透過係数比 170 を示した。これらの結果から、本研究のポリシラザン由来アモルファス Si-N 系水素分離膜は高効率水素製造用膜反応器にも適応の可能性があると考えられる。

<参考文献>

- 1) Jarosch and H. I. de Lasa, Chem. Eng. Sci., **54**, 1455-1460 (1999).
- 2) E. Kikuchi, Y. Nemoto, M. Kajikawa, S. Uemiya and T. Kojima, Catal. Today, **56**, 97-101 (2000).
- 3) N. Ito and K. Haraya, Catal Today, **56**, 103-111 (2000).
- 4) T. Okubo and H. Inoue, J. Membr. Sci., **42**, 109-117 (1989).
- 5) A. K. Prabhu and S. T. Oyama, J. Membr. Sci., **176**, 233-248 (2000).
- 6) D. Lee, S. T. Oyama, J. Membr. Sci., **210**, 291-306 (2002).
- 7) B. N. Nair, T. Okubo and S. Nakao, Membrane, **25**, 73-85 (2000).
- 8) S. Gopalakrishnan, Y. Yoshino, M. Nomura, B. N. Nair and S. Nakao, J. Membr. Sci., **297**, 5-9 (2007).
- 9) Y. Iwamoto, J. Ceram. Soc. Jpn, **115**, 947-954 (2007).
- 10) R. J. Ciora, B. Fayyaz, K. T. Liu, V. Suwanmethanond, R. Mallada, M. Sahimi and T. T. Tsotsis, Chem. Eng. Sci., **59**, 4957-4965 (2004).
- 11) H. Suda, H. Yamauchi, Y. Uchimaru, I. Fujiwara and K. Haraya, Desalination, **193**, 252-255 (2006).
- 12) B. Elyassi, M. Sahimi and T. T. Tsotsis, J. Membr. Sci., **288**, 290-297 (2007).
- 13) F. Chen, R. Mourhatch, T. T. Tsotsis and M. Sahimi, Chem. Eng. Sci., **63**, 1460-1470 (2008).
- 14) N. Nishiyama, M. Yamaguchi, T. Katayama, Y. Hirota, M. Miyamoto, Y. Egashira, K. Ueyama, K. Nakanishi, T. Ohta, A. Mizusawa and T. Satoh, J. Membr. Sci., **306**, 349-354 (2007).
- 15) Y. Gu, P. Hacırlıoğlu and S. T. Oyama, J. Membr. Sci., **310**, 28-37 (2008).
- 16) S. T. Oyama, D. Lee, P. Hacırlıoğlu and R. F. Saraf, J. Membr. Sci., **244**, 45-53

(2004).

17) P. Hacıoğlu, D. Lee, G. V. Gibbs and S. T. Oyama, *J. Membr. Sci.*, **313**, 277-283

(2008).

18) JP Patent 2005-270716 .

19) E. Kroke, Y-L. Li, C. Konetschny, E. Lecomte, C. Fasel and R. Riedel, *Mater. Sci.*

Eng., **R26**, 97-199 (2000).

第3章 ポリシラザンを用いた水素分離膜の低温合成に関する研究

3.1 諸言

ガス・蒸気分離膜を用いた分離技術は、化学工業の濃縮、高純度化、回収プロセスで消費される膨大なエネルギーを低減できる可能性があるため非常に注目を集めている。そのため金属¹⁾、有機²⁾、無機材料やそれらの複合材料等^{3,4)}、様々な材料が高い選択透過性を有する分離膜を作製するために研究されてきた。ナノ細孔を有する無機材料を用いたガス分離は、有機材料のガス分離膜に比べ幅広い温度域において高いガス透過率を示し、且つ膨潤や溶出により有機膜が使用できないような有機系の蒸気を含む雰囲気中でも使用可能可能であるため、有機膜に代わる分離膜材料として期待されている。特に、ゾル-ゲル法や化学的气相成長法（CVD法）で作製されたマイクロ細孔を有するアモルファスシリカ膜は、水素分離に好適な細孔径（約0.3 nm）を有するため、メタン水蒸気改質法による水素製造や有機ハイドライド法による水素輸送等の工業的アプリケーションに応用するために研究が数多く成されてきた⁵⁻⁹⁾。更に近年は、アモルファスシリカ膜の細孔径制御方法の研究^{10,11)}や、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 系¹²⁾、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系¹³⁾の複合膜の研究が進められている。

他の無機分離膜においては、ゼオライト膜や金属有機構造体（Metal-Organic-Framework: MOF）を用いた膜の研究が活発に行われている。アルコールやエステル、有機酸の脱水工程に使用可能な蒸気分離（Vapor Permeation: VP）膜もしくは浸透気化分離（Pervaporation: PV）膜は特に注目されて研究が進められており、NaA型のゼオライト膜は既に実用化されている^{14,15)}。無機分離膜の研究においてはこのように顕著な進展が報告されてきているが、例えば水蒸気を含む混合ガス中からの水素分離のように、ガス分離と

蒸気分離の機能を併せ持つ膜に関する研究はほとんど報告されていない。工業的なガス分離工程の多くの場合、混合ガスは水蒸気を含むことが多い。しかし、水蒸気の動的分子径 (0.265 nm) は水素の動的分子径 (0.289 nm) よりも小さく、水素分離膜は水蒸気も同時に透過してしまうため、分離膜を用いたガスの高純度化プロセスではガス分離操作と脱水操作を別個に行う必要がある¹⁶⁾。そのため、ガス分離と同時に脱水も可能な分離膜は、分離工程の単純化および省エネ化のために要求が高い。

Polytetrafluoroethylene (PTFE) の様な撥水性を有する有機多孔体は、空気電池のガス拡散層などに既に実用化されてきた¹⁷⁻¹⁹⁾。空気電池では、陽極活性物質の酸素を電解液に電解液を漏らすことなく供給する必要がある。加えて、電解液が水分により希釈されることを防ぐために、水蒸気の混入無く酸素を電解液に供給する必要がある。そのため、多孔質 PTFE 層はガス拡散と水蒸気バリア機能を同時に実現する材料として使用されている。

以上に述べたように、我々は無機膜と有機膜を複合化することにより、分子ふるい機能と水蒸気バリア性を併せ持つ膜が得られるのではないかと考えた。有機膜と無機膜を複合化するためには、アモルファスシリカ膜の様な無機膜を例えば 200 °C 以下の様な低温で合成する必要がある。

ポリシラザンは窒化ケイ素 (Si_3N_4) の高分子前駆体の一つであり、窒素ガス (N_2) の様な不活性雰囲気下での高温熱処理により高温構造材として使用されている。更に、ポリシラザンは酸化雰囲気中での低温処理によりアモルファスシリカにも変換可能である²⁰⁾。ガス分離膜の合成に関する研究では、650 °C 空気雰囲気中でのパーヒドロポリシラザン (Perhydropolysilazane: PHPS) の熱処理により、水素選択透過性を有するアモルファスシリカ膜が得られたという報告がある²¹⁾。アモルファス Si-N 系での水素分離膜についても、アンモニア雰囲気中 650 °C でのオルガノポリシラザンの熱分解反応により合成可能であり、水素

透過率と選択透過性はオルガノポリシラザンの分子構造の影響を顕著に受けることが示されている²²⁾。

以上のことから、本研究では水素分離と脱水の機能を同時に実現するために、撥水性の PTFE 多孔質膜上に水素選択性を有するアモルファスシリカ膜を低温合成することを主たる目的とした。

アモルファスシリカ膜の低温合成の研究に先行して、従来と同様の方法で PHPS を 650 °C 空气中で熱処理し、アモルファスシリカ膜を合成した。従来法で作製した PHPS 由来アモルファスシリカ膜のガス透過率を測定し、PHPS の化学的な構造がガス透過特性に与える影響について調査した。適切な化学構造を有する PHPS を原料として選択したのちに、低温でのプラズマ照射による酸化反応を用い、PHPS をアモルファスシリカに変換した。有機前駆体からアモルファスシリカへの変換状態については、フーリエ変換赤外分光測定を用いて確認した。最後に、PTFE-アモルファスシリカ複合層膜を新規のプラズマ酸化プロセスにより合成した。得られた膜のガスおよび水蒸気の透過率を評価し、水素の選択透過と脱水を同時に実現可能な新規の機能について考察を行った。

3.2 実験方法

3.2.1 大気焼成によるアモルファスシリカ系水素分離膜の作製

アモルファスシリカ膜の合成には市販の 2 種類の PHPS (AZ エレクトロニックマテリアル製) を用いた。NN310 は Si-N 結合から成る主鎖の末端がトリメチルシリル基で修飾されている PHPS であり、NN110 は末端未修飾の PHPS である。NN110 と NN310 の平均分子量はそれぞれ 500 g/mol、1500 g/mol である。以下、NN110 由来の分離膜を PHPS1、NN310 由来の分離膜を PHPS2 と呼ぶことにする。

PHPS 由来シリカ膜はチューブ状の多孔質窒化ケイ素基材（外径 13 mm、内径 11 mm、長さ 100 mm：㈱ノリタケカンパニーリミテド製）上に合成された。基材はチューブの内側と表面側で異なる細孔構造を有し、チューブ状基材の内側の層は平均細孔径 1.0 μm 、気孔率 35 % であり、外表面層は細孔径 0.1 μm 、気孔率 50 % の多孔質窒化ケイ素で形成されている。外表面層は既往の研究例²²⁾に従って更にオルガノポリシラザンで修飾され、分離膜に発生する欠陥を最低限に抑制するための高精細な中間層形成が形成された。オルガノポリシラザン由来の高精細中間層の膜厚は約 3 μm であった。

上記方法で作製した多孔質窒化ケイ素基材上に PHPS キシレン溶液をディップコーティング法により製膜し、650 $^{\circ}\text{C}$ 空気雰囲気中で熱分解を行った。コーティングと熱分解プロセスは 2 回繰り返し行った。1 回目のコーティングには 5 wt% の PHPS キシレン溶液を用い、2 回目のコーティングには 2.5 wt% の PHPS キシレン溶液を用いた。ここで、既往のメソポーラス γ -アルミナ層とマクロポーラス α -アルミナ層から成る非対称多孔質アルミナ基材²⁵⁾は本研究の PHPS を用いた分離膜の製膜には使用できなかったことを特に記載する。その原因は、PHPS がアモルファスシリカに変換される際に大きな体積膨張を伴うためメソポーラス γ -アルミナ層と、マクロポーラス γ -アルミナ層の界面に剥離や欠陥が生じるためである。一方、本研究の共同研究者の一人は以前にマクロポーラス窒化ケイ素基材上に PHPS 由来のアモルファスシリカ膜の合成に成功²¹⁾しているため、本研究においても PHPS 由来のアモルファスシリカ膜が合成可能な基材として非対称構造を有する多孔質窒化ケイ素基材を用いた。多孔質窒化ケイ素基材に欠陥や剥離が発生しない原因は、窒化ケイ素の強度がアルミナに比べて高いためと考えられる。

PHPS1 膜の微構造観察を電界放出形走査型電子顕微鏡（FR-SEM：Model S-4700、日立製）を用いて行った。PHPS 由来のアモルファスシリカ膜の水素

および窒素透過率測定を 50～600 °C の温度域で行い、水素透過のための活性化エネルギーを測定した水素透過率のアレニウスプロットから算出した。

3.2.2 空気プラズマを用いたアモルファスシリカ系水素分離膜の作製

PHPS(NN310)を前駆体とし、空気プラズマ酸化を用いてアモルファスシリカの低温合成を行った。キシレン溶液をアルミナ坩堝中に入れ 100 °C で 1 時間乾燥を行った。乾燥体を粉砕し、プラズマリアクター(ヤマト科学製 Model PR-41)のチャンバーに入れ空気プラズマを照射した。PHPS 乾燥体を効果的に酸化するためには、酸素をプラズマ源として用いる方が良いが、実験の安全のために本試験では合成空気(酸素 : 22 vol%、窒素 : 78 vol%)をプラズマ源として使用した。プラズマリアクター中の空気の圧力は 100 Pa とし、印加電力 500 W でプラズマ照射を行った。プラズマ未照射と照射後 5 分、20 分、60 分のサンプルの FT-IR スペクトルを測定し、プラズマ照射による PHPS の化学構造変化を分析した。

3.2.3 PTFE-アモルファスシリカ複合層膜の作製

PHPS(NN310)を撥水性多孔質 PTFE フィルム上にコーティングし、有機-無機複合層膜を作製した。膜の形状を保持し、機械的強度を向上させるために、PTFE 粘着フィルムを平板上の多孔質アルミナ基材(円板径 : 6.5 mm、厚さ : 1.0 mm、平均細孔径 : 0.7 μ m、気孔率 35%)上に貼付した。PTFE フィルム上への PHPS のコーティングの前に、PTFE の濡れ性を改善するために窒素プラズマ照射を行った。窒素プラズマ処理条件は、窒素圧力 100 Pa、印加電力 500 W とし、3 分間照射を行った。表面処理の後に、PTFE フィルム上に PHPS(NN310)のキシレン溶液(濃度 1 wt%)をディップコーティング法によりコーティングし、空气中 100 °C にて乾燥させた。コーティングした PHPS に空

気プラズマを1時間照射した。空気プラズマ処理条件は、空気圧力 100 Pa、印加電力 500 W とした。

作製した有機-無機複層膜の分離膜のガスおよび蒸気の透過率を測定した。ガス透過率測定装置の概略を図 3.1 に示す。膜のシールには O-リング(Kalrez®, DuPont Inc., USA)を用いた。ガスおよび蒸気を供給する前に、評価装置の容器および配管を油回転ポンプ(アルバック製 VD301)で真空引きした。その後、ガスもしくは蒸気を装置の内管を通じて供給した(図 3.1(a))。本実験では、ヘリウム(He)、二酸化炭素(CO₂)、窒素(N₂)、水蒸気、トルエンの透過率を測定した。He、H₂、CO₂、N₂の透過率は単成分ガスで測定した。それぞれの単成分ガスの供給圧力を 0.15 MPa、透過側の圧力を 0.10 Ma とした。透過したガスの流量を石鹼膜式流量計で測定した。水蒸気とトルエンの透過率は混合蒸気を用いて測定した。キャリアガスとして N₂ を使い、60 °Cの混合液中をバブリングすることで混合蒸気を供給した(図 3.1(b))。

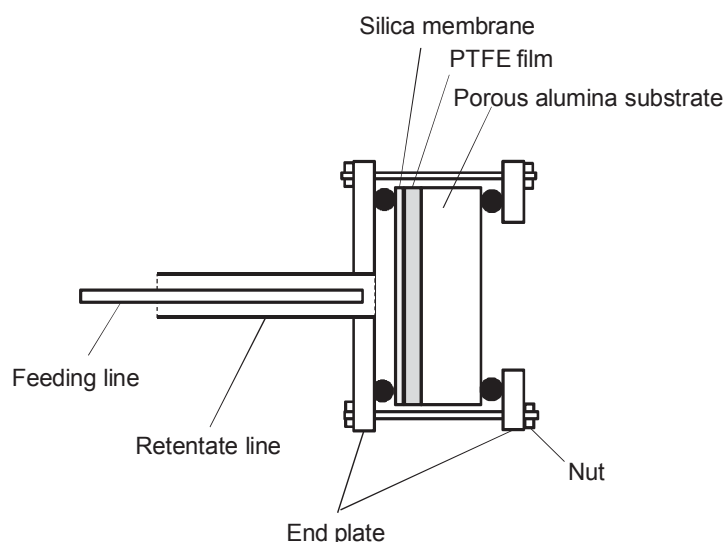
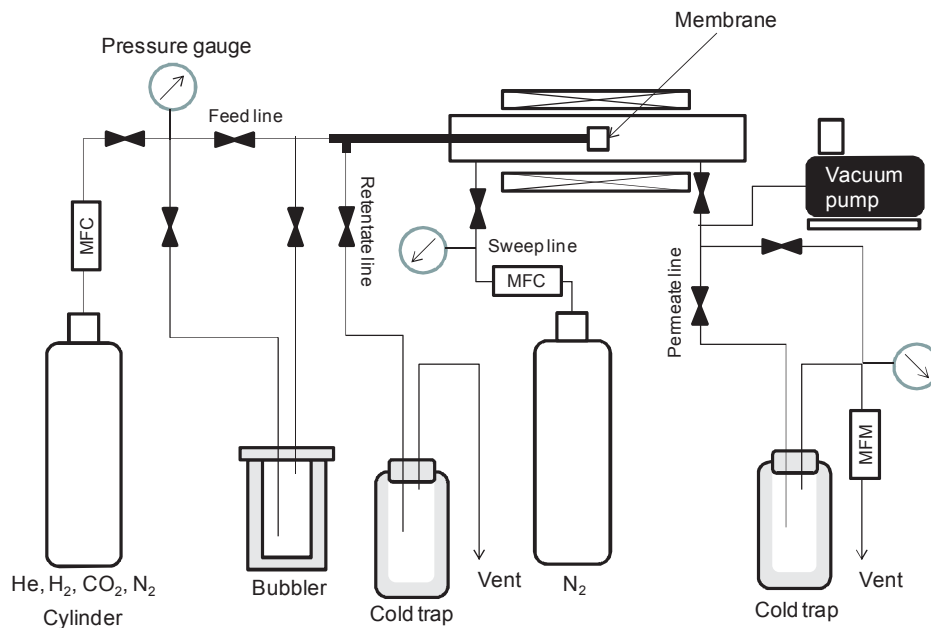


Fig. 3.1. (a) The setup to evaluate gas permeation of organic-inorganic layered membrane.



(b) The system of apparatus.

Fig. 3.1. (b) Experimental apparatus to evaluate gas and vapor permeations through the organic-inorganic layered membrane.

水とトルエンの混合蒸気を用いた透過率測定では、 N_2 キャリアガスの流量とスイープガスの流量を 300 ml/min とした。供給ガスおよび透過ガス中の水蒸気およびトルエンの濃度は、 $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ に冷却したコールドトラップに収集した液体の量を測定して求めた。比較のために、アモルファスシリカ層のない PTFE フィルムの H_2 、 N_2 、水蒸気の透過率を上記と同様の条件で測定した。 He と H_2 の透過のための活性化エネルギーを He と H_2 の透過率のアレニウスプロットから算出するために、 He と H_2 の透過率を $30\sim 150 \text{ }^\circ\text{C}$ の温度範囲で測定した。

3.3 結果および考察

3.3.1 ポリシラザンを原料とした水素分離膜の水素分離性能

典型的な観察結果の一つとして、図 3.2 に多孔質窒化ケイ素基材上に合成されたアモルファスシリカ膜 (PHPS1) の断面 SEM 像を示す。クラックの無い膜厚 3 μm 程度の薄膜が観察された。PHPS キシレン溶液は容易に表面層の微細な細孔中に侵入し、そのままアモルファスシリカに変換され PHPS 由来のアモルファスシリカ/窒化ケイ素複合薄膜を形成したと考えられる。

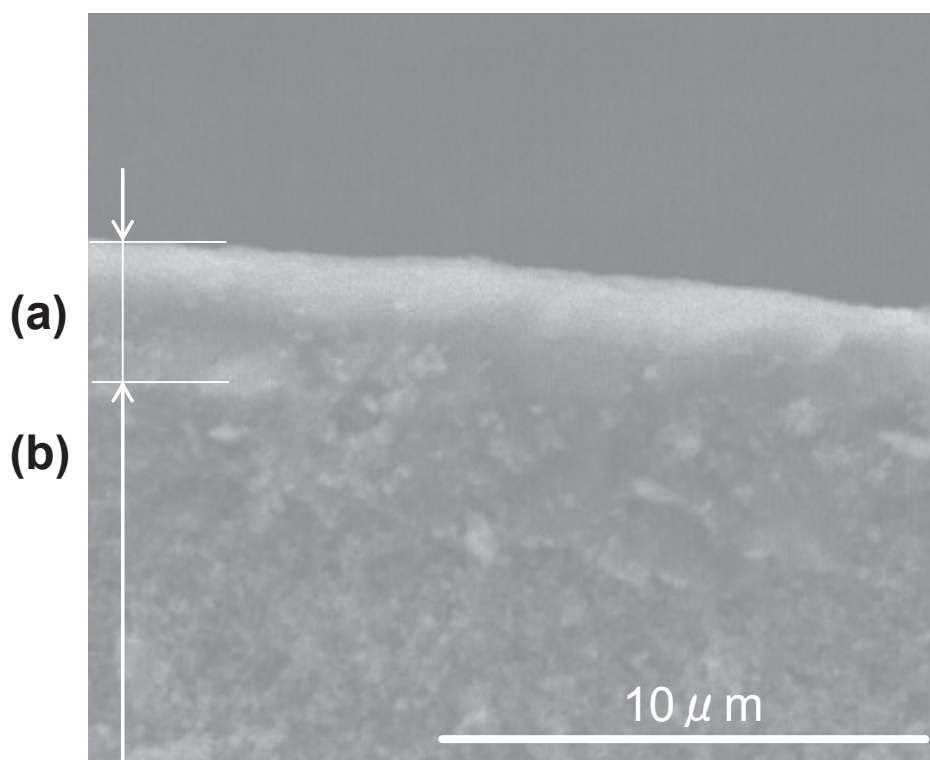


Fig. 3.2. Cross sectional SEM image of the PHPS-derived amorphous silica membrane (PHPS1) synthesized on a porous Si_3N_4 support.

(a) PHPS-derived amorphous silica + Si_3N_4 composite layer.

(b) macroporous Si_3N_4 support.

多孔質窒化ケイ素基材とその上に作製したアモルファスシリカ膜の透過率測定結果を表 3.1 に示す。多孔質窒化ケイ素基材の水素透過率は $4.86 \times 10^{-7} \text{ mol Pa}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 、 H_2/N_2 透過係数比は 4.4 であった。一方、PHPS1 膜の水素透過率は $1.04 \times 10^{-8} \text{ mol Pa}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 、 H_2/N_2 透過係数比は 169 であった。また、PHPS2

膜の水素透過率は $5.79 \times 10^{-8} \text{ mol Pa}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 、 H_2/N_2 透過係数比は 479 に向上した。PHPS1 膜と PHPS2 膜の $50 \sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$ での水素透過率のアレニウスプロットを図 3.3 に示す。PHPS1 膜および PHPS2 膜の水素透過のための活性化エネルギーは、それぞれ 17 kJ mol^{-1} 、 15 kJ mol^{-1} と算出された。

Table 3.1. Gas permeances at $150 \text{ }^\circ\text{C}$ of PHPS-derived amorphous silica membranes and a porous Si_3N_4 support.

Sample	Permeance ($\text{mol Pa}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$)		Selectivity
	H_2	N_2	
PHPS1	1.9×10^{-8}	1.2×10^{-10}	170
PHPS2	5.8×10^{-8}	1.2×10^{-10}	480
Porous Si_3N_4	4.9×10^{-7}	1.1×10^{-7}	4.5

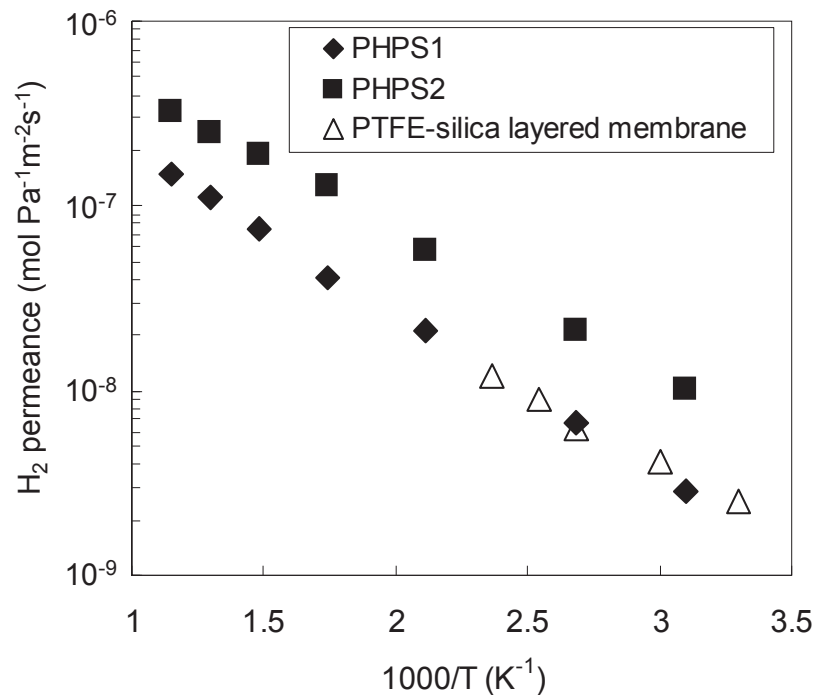


Fig. 3.3. Arrhenius plots of the H_2 permeances through PHPS1, PHPS2 and PTFE-amorphous silica layered membrane.

表 3.2 に様々な金属-有機前駆体由来のアモルファスシリカ分離膜のデータを示す。本研究の PHPS1 膜と PHPS2 膜の H₂ 透過率、H₂/N₂ 透過係数比、H₂ 活性化エネルギーは、TEOS を前駆体に用いたゾル-ゲル法²⁸⁾、ならびに SiCl₄ を前駆体に用いた CVD 法⁸⁾で作製したアモルファスシリカ膜に匹敵することが示された。

Table 3.2. H₂ permeation properties of metal-organic precursors-derived amorphous silica membranes.

Precursor	Method	Membrane material	H ₂ permeance (mol Pa ⁻¹ m ⁻² s ⁻¹)	Selectivity (-)	Activation energy (kJ/mol)	Reference
Diphenyldimethoxysilane (DMDPS)	CVD	amorphous silica	1.2X10 ⁻⁶ at 230°C	H ₂ /SF ₆ =12000	H ₂ : 0.8 (100-300°C)	[11]
Hexamethyldisiloxane (HMDS)	CVD	amorphous silica	7.1X10 ⁻⁷ at 600°C	H ₂ /N ₂ =390	H ₂ : 5.5 (300-600°C)	[26]
Trimethylmethoxysilane (TMMOS)	CVD	amorphous silica	1.4X10 ⁻⁶ at 600°C	H ₂ /N ₂ =200	H ₂ : 10 (around 600°C)	[10]
Phenyltrimethoxysilane (PTMS)	CVD	amorphous silica	2.0X10 ⁻⁷ at 300°C	H ₂ /N ₂ =1000	H ₂ : 11 (100-300°C)	[11]
Tetramethylorthosilicate (TMOS)	CVD	amorphous silica	1.2X10 ⁻⁷ at 600°C	H ₂ /CH ₄ =2800	H ₂ : 12.8 (100-600°C)	[27]
Tetramethylorthosilicate (TEOS)	Sol-gel	amorphous silica	3.5X10 ⁻⁸ at 135°C	He/N ₂ =485	He: 19.6 (30-187°C)	[28]
Silicon tetrachloride	CVD	amorphous silica	2.2X10 ⁻⁸ at 600°C	H ₂ /N ₂ =300	H ₂ : 22 (100-600°C)	[8]
Perhydropolysilazane	PDCs	amorphous silica	1.9X10 ⁻⁸ at 150°C	H ₂ /N ₂ =170	H ₂ : 17 (50-600°C)	This work (PHPS1)
Perhydropolysilazane	PDCs	amorphous silica	5.8X10 ⁻⁸ at 150°C	H ₂ /N ₂ =480	H ₂ : 15 (50-600°C)	This work (PHPS2)

CVD 法で作製されたアモルファスシリカ膜の細孔構造は前駆体の分子構造の影響を受けることが報告されている。特に、シリコンアルコキサイドのアルキル基については、膜の H₂ 透過率や H₂/N₂ 透過係数比において顕著な違いが示されており、アモルファスシリカネットワークの形成に与える影響が大きいものと考えられている^{10,11)}。

一方、Hacarlioglu らは、アモルファスシリカ膜中の水素の拡散に関する活性化エネルギーを、第一原理計算を用いて計算した²⁹⁾。彼らは、アモルファスシリカ膜のネットワーク構造をβクリストバライトの結晶構造が不規則にならんだシリカガラスとしてモデル化した³⁰⁻³²⁾。このモデルでは、SiO₄四面体の頂点に位置する酸素原子を共有して 3, 4, 5, 6, 7, 8 員環の Si-O-Si 不規則構造が形成されており、He および H₂ がその環状構造の中を透過すると考えられている。彼等の計算では、シリカの環状構造が大きいほど He および H₂ の活性化エネルギー

ギーは低くなり、逆にシリカの環状構造が小さいほど活性化エネルギーは高くなることが示された。

表 3.2 に示したように、フェニル基 (PTMS)¹¹⁾ や 3 つのメチル基 (TMMOS)¹⁰⁾ が Si 原子に結合したシリコンアルコキシドモノマーを用い CVD 法により作製されたアモルファスシリカ膜は TMOS²⁷⁾ や SiCl₄²⁸⁾ を用いて作製された膜よりも低い H₂ 活性化エネルギーを示し、更に大きな官能基を有する DMDPS¹¹⁾ や HMDS²⁶⁾ を前駆体として作製された膜では顕著な H₂ 活性化エネルギーの低下が見られる。

これらの比較から、金属有機前駆体由来のアモルファスシリカ膜 H₂ 活性化エネルギーは官能基のサイズや数に相関性があり、官能基がテンプレートとして燃え抜けることでより大きな環状構造を有する低密度なアモルファスシリカネットワークが形成されるものと考えられる。

本研究では、PHPS2 の H₂ 活性化エネルギーが PHPS1 よりも小さいことが実験的に測定されたが、これは PHPS2 のアモルファスネットワーク中の大きな環状構造の体積分率が PHPS1 よりも大きいためと考えられる。更に、PHPS2 は PHPS1 よりも高い H₂ 透過率を示し、それに伴い高い H₂/N₂ 透過係数比をしめした。これらの結果から、PHPS の末端基として存在するトリメチルシリル基が、より高い H₂/N₂ 選択透過性に寄与する 6 員環、7 員環を含む大きな環状構造の形成に重要な役割を果たしていると考えられる。

3.3.2 有機-無機変換プロセスの違いが分離膜の分子構造に与える影響

空気プラズマ照射前後の PHPS の FT-IR スペクトルを図 3.4 に示す。照射前の末端にメチル基を有する PHPS は、3400 cm⁻¹ (N-H), 2150 cm⁻¹ (Si-H), 1200 cm⁻¹ (Si-CH₃) および 800 cm⁻¹ (Si-N-Si) に吸収帯を示した。プラズマ照射後のスペクトルでは、これらの特徴的な吸収帯は焼失し、1100 cm⁻¹ に Si-O 結合に

帰属される強い吸収帯が観察された。この結果から、PHPSは60分間の空気プラズマ照射により完全に酸化されアモルファスシリカに変換されたものと考えられる。

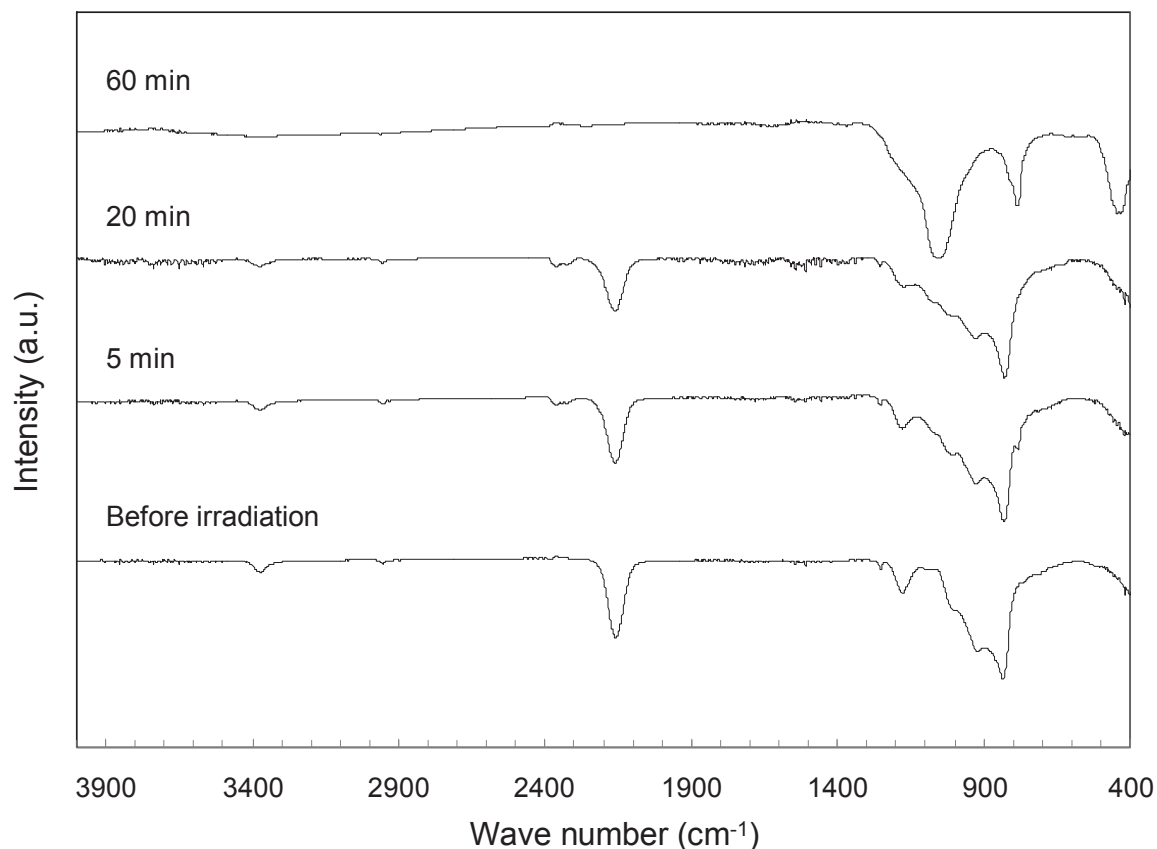


Fig. 3.4. FT-IR spectra of PHPS having $-\text{CH}_3$ end groups before and after air plasma irradiation.

3.3.3 PTFE-アモルファスシリカ複合層膜のガス分離・脱水性能

PHPS 由来アモルファスシリカ膜が空気プラズマ照射を用いることで PTFE フィルム上に形成された。図 3.5 に 150 °C で測定した PTFE-アモルファスシリカ複合層膜と、比較のために PTFE フィルムのみの場合のガスおよび蒸気の透過率を示す。

PTFE フィルムは、分子ふるい機能を伴わない典型的な脱水機能を示した。

水蒸気、H₂およびN₂の透過率はそれぞれ、 4.5×10^{-10} 、 1.0×10^{-5} および 3.8×10^{-6} mol Pa⁻¹ m⁻² s⁻¹であった。

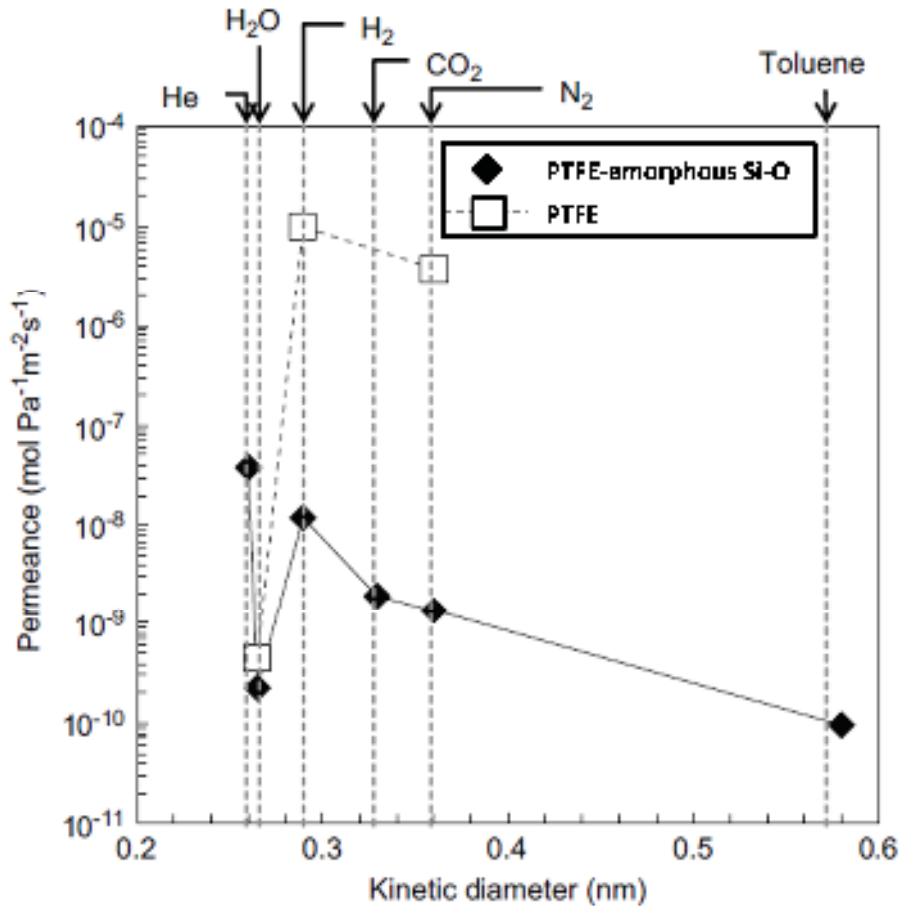


Fig. 3.5. Gas permeation behaviors of the PTFE-amorphous silica layered membrane by comparing with those of the PTFE film.

一方、PTFE-アモルファスシリカ複合層膜においては、水素分離機能と脱水機能が同時に実現された。水蒸気、H₂、N₂およびトルエンの透過率は 2.2×10^{-10} 、 1.2×10^{-8} 、 1.3×10^{-9} 、 9.4×10^{-11} mol Pa⁻¹ m⁻² s⁻¹であった。更に、H₂/N₂、H₂/水蒸気、H₂/トルエンの透過係数比はそれぞれ、9.1、55、130であった。

図 3.6 に PTFE-アモルファスシリカ複合層膜の He および H₂ 透過のための活性化エネルギーを示す。He と H₂ の活性化エネルギーはそれぞれ 7.0 および 14

kJ mol^{-1} であった。PHPS および PHPS2 と比較するために、 H_2 透過率を図 3.3 にプロットした。30~150 °Cにおいて PTFE-アモルファスシリカ複層膜は 150 °C以下で測定した PHPS2 の H_2 透過率と一致した。このことから、空気プラズマにより作製したマイクロ細孔アモルファスシリカネットワークは、従来の熱処理で作製した PHPS2 のネットワークに近い構造を持つと考えられる。

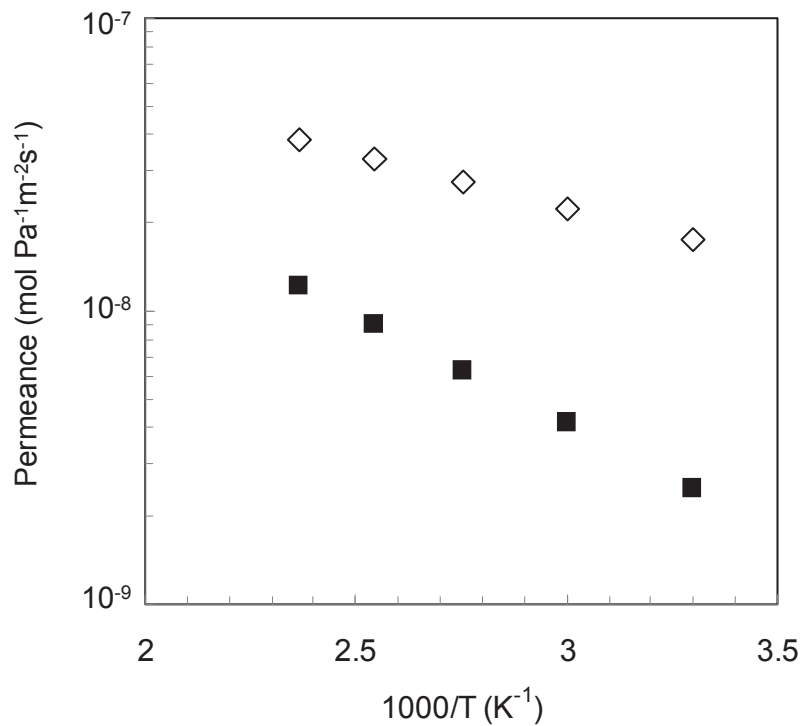


Fig. 3.6. Arrhenius plots of He (\diamond) and H_2 (\blacksquare) permeances of PTFE-amorphous silica layered membrane.

以上の結果は、空気プラズマが PHPS を短時間で完全に酸化できることを示している。空気プラズマ照射の間、空気は連続的に置換されていた。その結果、副生成物（特に水分 (H_2O)) がプラズマリアクター外部に排出され、アモルファスシリカネットワーク中の Si-OH 結合の数を減少させたため、高い H_2 選択透過性に必要な高密度な Si-O-Si 結合が得られたものと考えられる。本研究で行

った空気プラズマ法は、比較的低温での処理にも関わらず H_2 選択透過性アモルファスシリカネットワークを形成できるという可能性を示しているが、さらなる水素選択透過性および脱水性能の改善のためには、特に PTFE とアモルファスシリカの異種材料界面間の欠陥を抑制するための作製条件の適正化が必要であると考えられる。

3.4 結言

本研究では市販の PHPS を前駆体として得られるマイクロ多孔質アモルファスシリカ膜のガスおよび蒸気透過について研究を行った。アモルファスシリカ膜を、PHPS を用い従来の熱処理法と空気プラズマ照射法により合成した。結果を以下にまとめる：

- (1) 末端トリメチルシリル基修飾の PHPS と末端未修飾の 2 種類の PHPS を用いアモルファスシリカ膜を合成した結果、末端にトリメチルシリル基を有する PHPS を用いた膜は、未修飾の PHPS を用いた膜に比べて高い H_2 透過率と H_2/N_2 透過係数比を示した。
- (2) 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で算出された He および H_2 活性化エネルギーの文献値と、本研究の He および H_2 活性化エネルギーの実測値との比較から、末端トリメチルシリル基修飾の PHPS を用いて作製されたアモルファスシリカ膜は、メソ・マイクロ細孔が主に 6 員環もしくは 7 員環のシリカ環状構造をボトルネックとして連結されたマイクロ細孔構造で形成されていると推察される。

- (3) 60 分間の空気プラズマ照射により、末端トリメチルシリル基修飾の PHPS はアモルファスシリカに変換されたと考えられる。この新規の低温合成手法により、アモルファスシリカ膜が多孔質アルミナ基材に貼付されたポリテトラフルオロエチレン(PTFE)上に形成された。
- (4) 新規の PTFE-アモルファスシリカ複合層膜は、当初の材料設計通りに水素分離機能と脱水機能を同時にしめした。その結果、水蒸気、 H_2 、 N_2 およびトルエンの $150^\circ C$ の透過率は、 2.2×10^{-10} 、 1.2×10^{-8} 、 1.3×10^{-9} 、 9.4×10^{-11} mol Pa⁻¹ m² s⁻¹を示した。更に H_2/N_2 、 H_2 /水蒸気、 H_2 /トルエンの透過係数比はそれぞれ、9.1、55、130 に達した。
- (5) $50 \sim 600^\circ C$ でのアモルファスシリカ膜(PHPS2)の活性化エネルギーと、 $30 \sim 150^\circ C$ での新規 PTFE-アモルファスシリカ複合層膜の活性化エネルギーはそれぞれ、15、14 kJ mol⁻¹であった。これらの結果から、空気プラズマ処理により作製されたマイクロ多孔質アモルファスシリカネットワーク構造は、従来の熱処理で作製された PHPS2 の構造と極めて近いものと考えられる。

<参考文献>

- 1) E. Kikuchi and S. Uemiya, *Gas Sepa. Puri.*, **5**, 261-266 (1991).
- 2) K. Tanaka, H. Kita, K. Okamoto, A. Nakamura and Y. Kusuki, *J. Membr. Sci.*, **47**, 203-215 (1989).
- 3) M. Kanezashi and M. Asaeda, *J. Membr. Sci.*, **271**, 86-93 (2006).
- 4) M. Kanezashi, K. Yada, T. Yoshioka and T. Tsuru, *J. Membr. Sci.*, **348**, 310-318 (2010).
- 5) W.G. Perkins and D.R. Begeal, *J. Chem. Phys.*, **54**, 1683 (1971).
- 6) R.S.A. de Lange, J.H.A. Hekkink, K. Keizer and A.J. Burggraaf, *J. Membr. Sci.*, **99**, 57-75 (1995).
- 7) K. Kusakabe, S. Sakamoto, T. Saie and S. Morooka, *Sep. Purif. Tech.*, **16**, 139-146 (1999).
- 8) G. R. Gavalas, C. E. Megiris and S. W. Nam, *Chem. Eng. Sci.*, **44**, 1829-1835 (1989).
- 9) A. K Prabhu, S. T. Oyama, *J. Membr. Sci.*, **176**, 233-248 (2000).
- 10) M. Nomura, T. Nagayo and K. Monma, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **40**, 1235-1241 (2007).
- 11) Y. Ohta, K. Akamatsu, T. Sugawara, A. Nakao, A. Miyoshi and S-I. Nakao, *J. Membr. Sci.*, **315**, 93-99 (2008).
- 12) Y. Gu and S. T. Oyama, *J. Membr. Sci.*, **345**, 267-275 (2009).
- 13) Y. Gu, P. Hacarlioglu and S.T. Oyama, *J. Membr. Sci.*, $\text{mol}\cdot\text{Pa}^{-1}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ **310**, 28-37 (2008).
- 14) Y. Morigami, M. Kondo, J. Abe and H. Kita, K. Okamoto, *Sep. Purif. Tech.*, **25**, 251-260 (2001).
- 15) K. Sato, K. Aoki, K. Sugimoto, K. Izumi, S. Inoue, J. Saito, S. Ikeda and T. Nakane,

- Microporous and Mesoporous Materials, **115**, 184-188 (2008).
- 16) D. W. Breck, Zeolite Molecular Sieves; Structure, Chemistry and Use, John Wiley and Sons, New York, 636 (1973).
 - 17) JP S63-052431.
 - 18) JP H2-13427.
 - 19) JP H5-72709.
 - 20) E. Kroke, Y-L. Li, C. Konetschny, E. Lecomte, C. Fasel and R. Riedel, Mater. Sci. Eng., **R26**, 97-199 (2000).
 - 21) Y. Iwamoto, K. Sato, T. Kato, T. Inada, and Y. Kubo, J. Europ. Ceram. Soc., **25**, 257-264 (2005).
 - 22) K. Miyajima, T. Eda, H. Ohta, Y. Ando, S. Nagaya, T. Ohba and Y. Iwamoto, Ceram. Trans., **213**, 87-94 (2010).
 - 23) JP 3971546
 - 24) JP 4482016
 - 25) Y. Yoshino, T. Suzyki, B.N. Nair, H. Taguchi and N. Ito, J. Membr. Sci., **267**, 8-17 (2005).
 - 26) Y. Yoshino, Y. Ando, H. Hisatomi and N. Ito, Kagaku Kogaku Ronbunshu, **34**, 242-248 (2008).
 - 27) D. Lee, L. Zhang, S. T. Oyama, S. Niu and R. F. Saraf, J. Membr. Sci, **231**, 117-126 (2004).
 - 28) B. N. Nair, T. Yamaguchi, T. Ohkubo, H. Suematsu, K. Keizer and S.-I. Nakao, J. Membr. Sci., **135**, 237-243 (1997).
 - 29) P. Hacırlıoğlu, D. Lee, G.V. Gibbs and S.T. Oyama, J. Membr. Sci., **313**, 277-283 (2008).
 - 30) S.T. Oyama, D. Lee, P. Hacırlıoğlu and R.F. Saraf, J. Membr. Sci., **244**, 45-53

(2004).

31) D. Davazoglou and V. Em. Vamvakas, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, F90-F96 (2003).

32) R.L. Mozzi and B.E. Warren, *J. Appl. Crystallogr.*, **2**, 164-172 (1969).

第4章 対抗拡散 CVD 法で作製したアモルファスシリカ水素分離膜の耐水蒸気性

4.1 諸言

水素は地球温暖化や、化石燃料の枯渇といった地球規模の問題を解決可能な次世代のクリーンエネルギー源の一つとして期待されている。そのため、水素製造、回収、輸送システムの中で利用可能な水素分離膜は非常に注目されている。特に、メタンスチームリフォーミング反応に水素分離膜を応用することで水素生成側に化学シフトを移動させることが可能であり、より低温での水素製造が可能になることから、水素製造用高温膜反応器への応用が期待されている^{1, 2)}。

高性能な水素分離を開発するために、金属³⁾、有機物⁴⁾、無機物やそれらの化合物⁵⁾等、様々な材料が研究されてきた。特にアモルファスシリカは水素分離に好適な約0.3 nm程度の平均細孔径を有することから非常に高い水素選択透過性を示す材料である⁶⁾。そのためこれまで、ゾル-ゲル法^{7, 8)}、化学的気相成長法 (Chemical Vapor Deposition 法 : CVD 法)^{9, 10)}、有機金属高分子の熱分解¹¹⁾等を用いたアモルファスシリカ合成プロセスが活発に研究されてきた。

過去に行われたアモルファスシリカ系分離膜の研究例を表 4.1 に^{9), 12-20)}、分離膜の基本構造を図 4.1 に示す。一般的に、アモルファスシリカ膜はマクロ多孔質の α - Al_2O_3 基材上に形成される。基材において最も重要な構造は、内側のマクロ多孔質の α - Al_2O_3 基材と表面層の水素選択透過性ミクロ多孔質シリカ系分離膜の間に形成されるメソ多孔質の(2 nm < ϕ < 50 nm)中間層である。高い水素選択透過性を有するアモルファスシリカ膜を合成するためには、欠陥やクラックの無い高精細な中間層を形成する必要がある。近年、アモルファスシリカ膜

の水素選択透過性は飛躍的に向上したが、これは分離膜作製プロセスの進歩のみならず中間層形成プロセスの改善によって達成されたものである²¹⁾。

ゾルゲル法で作製される γ - Al_2O_3 は、600 °Cでの焼成の後に高い表面積を維持するためこれまで多くの中間層に利用されてきた。

Table 4.1. Typical amorphous silica-based membranes studied in the past.

Macroporous support	Mesoporous intermediate layer	Microporous membrane	Membrane syn. method	Ref.
Porous Vycor glass	-	Amorphous silica	CVD	9)
α - Al_2O_3	γ -alumina	Amorphous silica	Sol-gel	12)
α - Al_2O_3	γ -alumina	Amorphous silica	CVD	13)
α - Al_2O_3	SiO_2 - ZrO_2	Ni-doped amorphous silica	Sol-gel	14)
α - Al_2O_3	γ -alumina	Amorphous silica	CVD	15)
α - Al_2O_3	γ -alumina	Amorphous silica	CVD	16)
α - Al_2O_3	γ -alumina	Silica alumina	CVD	17)
α - Al_2O_3	γ -alumina	Silica titania	CVD	18)
α - Al_2O_3	γ -alumina	Silica alumina	CVD	19) ,20)

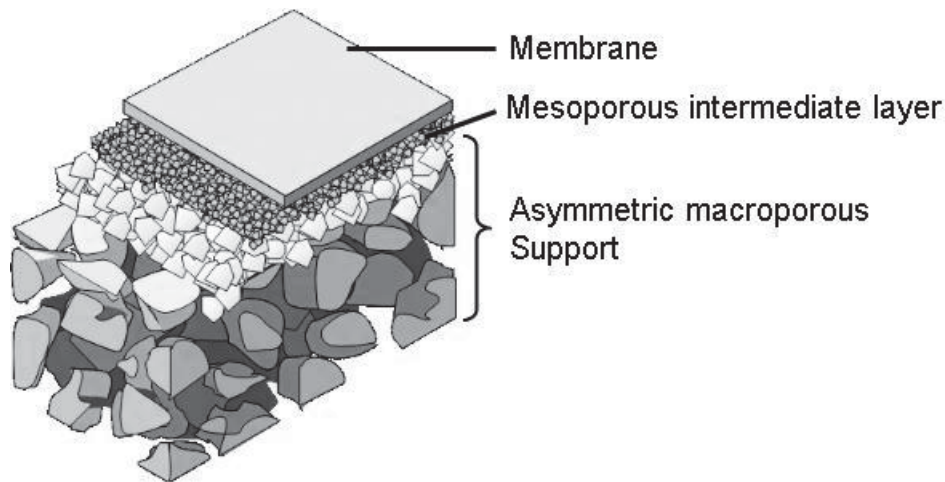


Fig. 4.1. Typical multi-layered structure of amorphous silica membranes for hydrogen separation.

上記の水蒸気改質反応では、高温かつ多くの水蒸気を含む雰囲気中での運転が必要とされる。そのため、分離膜には高温水蒸気環境下での安定性が求められる。近年、Zahir らは、 γ - Al_2O_3 の細孔径が 500 °C での水蒸気暴露によって顕著に増大する一方で、 La_2O_3 添加 Ga_2O_3 - Al_2O_3 固溶体は上記環境下でも比較的安定であることを示した^{22, 23)}。更に、 CeO_2 - ZrO_2 - Al_2O_3 ナノコンポジット²⁴⁾ や Ni 添加 γ - Al_2O_3 ²⁵⁾ も 500 °C での高温水蒸気環境下にて安定であることが示された。

本研究では、市販のナノサイズのコロイダルシリカを用いて、マクロ多孔質の α - Al_2O_3 基材の上にメソ多孔質アモルファスシリカ中間層を形成した。これは、熱膨張係数の様な機械的・熱的特性を適正化し、更にメソ細孔中間層とミクロ多孔質アモルファスシリカの緻密化挙動を一致させることによって、ミクロ多孔質アモルファスシリカ膜の高温水蒸気下での安定性を改善できると考えたためである。

本研究では、メソ多孔質アモルファスシリカ中間層の高温水蒸気安定性を、

従来のメソ多孔質 γ - Al_2O_3 中間層の 500 °C での高温水蒸気環境での劣化挙動と比較した。その後、メソ多孔質 γ - Al_2O_3 中間層もしくはアモルファスシリカを有するマクロ多孔質 α - Al_2O_3 基材上に対向拡散 CVD 法 (CD-CVD 法) を用いてアモルファスシリカ膜を形成した。アモルファスシリカ膜の耐水蒸気性は、500 °C の水蒸気-窒素混合ガス雰囲気中に膜を暴露し、その間の水素と窒素の透過率を 200 時間に渡り測定することで評価した。

4.2 実験方法

4.2.1 多孔質アルミナ基材の作製

マクロ多孔質 α - Al_2O_3 基材はノリタケカンパニーリミテド製のものを使用した^{26, 27)}。この基材は、マクロ多孔質の α - Al_2O_3 基材 (平均細孔径 700 nm、気孔率 35-40 %) のチューブ状基材の外側に、更に高精細な表面層 (平均細孔径 70 nm、気孔率 35-40 %) が形成されている非対称型基材である。チューブ状基材は、長さ 100 mm、外径 10 mm のものを用いた。基材の両端には、後工程の CD-CVD 法でのアモルファスシリカ膜製膜において接続部においてリークを生じないように緻密なガラス膜をコーティングした。

メソ多孔質 γ - Al_2O_3 中間層を既往の研究例²⁶⁻²⁸⁾ に従ってチューブ状基材の外側に形成した。0.05 M のアルミニウム-tri-sec-ブトキシド (ASTB: アルドリッチ製) を無水イソプロパノール (和光純薬性) に溶かし、0.1 M のアルコキシド溶液を精製水と 90 °C で反応させベーマイト (γ - AlOOH) を合成した。混合物を 90 °C にて少なくとも 1 時間保持し、蒸留によりイソプロパノールとブタノールを除去した。混合物を室温まで冷却し、pH が約 3 になるまで 1 M 硝酸を加えて解膠させた。合成中はゾルを十分に攪拌した。解膠した混合物を 90 °C にて 12 時間還流した。得られたベーマイトゾルをポリビニルアルコール

(PVA#500、関東化学製) の 3.5 wt%水溶液にて希釈し、チューブ状基材上にコーティングした。ベーマイト濃度は 0.025 mol/l とした。コーティングした基材を空気中にて 600 °C で焼成した。焼成後、精製水で希釈した 0.005 mol/l のベーマイトゾルを前記基材上にコーティングし、空気中、600 °C にて焼成した。

メソ多孔質アモルファスシリカ中間層については、平均粒子径 15 nm の市販のコロイダルシリカゾル (PL-1 : 扶桑化学工業製) を用いた。シリカゾルを 10 wt% のポリビニルアルコール水溶液で希釈、1 wt% のシリカゾル溶液をマクロ多孔質 α - Al_2O_3 チューブ状基材の外側にコーティングし、空気中 800 °C にて焼成した。1 回目の焼成後に、精製水で希釈した 0.5 wt% のシリカゾルをコーティングし、同様に空気中 800 °C にて焼成した。

細孔径分布測定用サンプルとして、60 °C で乾燥しそれぞれ 600 °C、800 °C で焼成したベーマイトゾルおよびシリカゾルを作製した。作製後の細孔径分布測定を窒素吸着法 (BEL-SORP max、日本ベル社製) により測定した。メソ多孔質 γ - Al_2O_3 とアモルファスシリカの平均細孔径はそれぞれ、4 nm、20 nm であった。以下、 γ - Al_2O_3 およびアモルファスシリカのメソ多孔質中間層を有するチューブ状マクロ多孔質基材をそれぞれ、ALG04、ALS20 と略称する。

ALS20、ALF04 および ALS20 の高温水蒸気耐久性試験を行った。図 4.2 に高温水蒸気耐久試験と CD-CVD 法によるアモルファスシリカ膜の合成を行った装置の概略図を示す。サンプルを容器の中に設置し、サンプルの両端をカーボンフェルール (GL サイエンス製) にてシールした。水蒸気を含む窒素ガスを、バブラーを用いてチューブ状サンプルの外側から供給した。室温での窒素ガスと水蒸気の流量をそれぞれ、200 ml/min、18 ml/min とした。チューブ状サンプル基材の内側にはスweepガスとして窒素を室温にて 200 ml/min の流量で供給した。サンプル基材は電気炉にて 500 °C に加熱した。耐水蒸気試験は 50 時間行い、試験中の水素 (H_2) および窒素 (N_2) の透過率を測定した。

上述と同様の試験条件にて 600 °C 焼成したメソ多孔質 γ - Al_2O_3 と 800 °C 焼成したアモルファスシリカサンプルについても 50 時間水蒸気暴露を行い、水蒸気暴露前後の細孔径分布を比較した。

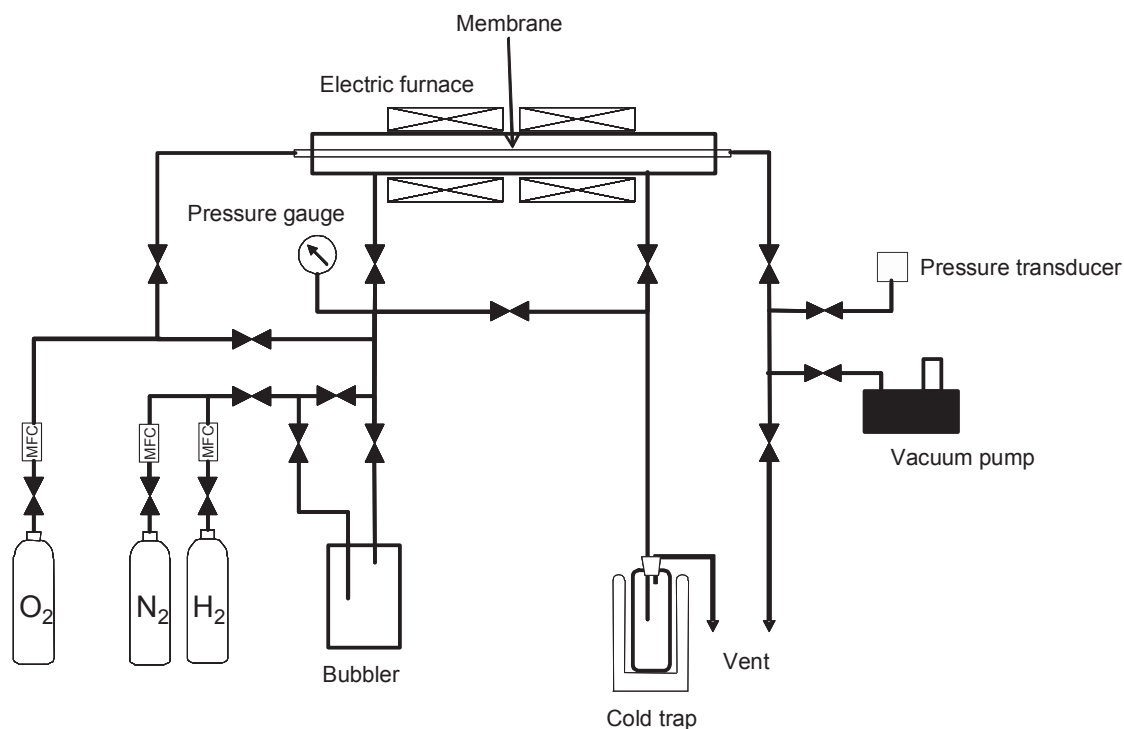


Fig. 4.2. Experimental apparatus for hydrothermal test and amorphous silica membrane synthesis.

4.2.2 対抗拡散 CVD 法によるシリカ系水素分離膜の作製

アモルファスシリカ膜の前駆体としてヘキサメチルジシロキサン(HMDS)を用いた。メソ多孔質中間層を有する多孔質基材を図 4.2 に示した様に容器内に配置し、その両端をカーボンフェルール (GL サイエンス製) でシールした。HMDS は N₂ ガスをキャリアガスとして容器内に共有された。昇化した前駆体を多孔質基材の外側に供給し、一方で反応ガスとして酸素ガスを多孔質基材の内側に供給した。基材の外側と内側の圧力は、それぞれ 150.2 kPa、150 kPa に厳密に制御した。

表 4.2 に本研究のアモルファスシリカ膜合成条件をまとめる。反応ガスである O₂ ガスは室温における流量で 200 ml/min に設定し HMDS のキャリアガスである N₂ ガスは、ALG04 に対しては 200 ml/min に、ALS20 に関しては 20 ml/min に設定した。製膜温度は 600 °C および 700 °C とした。最終的に、3 種類の異なったアモルファスシリカ膜、G600、S600、S700 を作製した。G600 は、メソ多孔質 γ -Al₂O₃ 中間層を有するマクロ多孔質アルミナ基材上に 600 °C でアモルファスシリカ膜を製膜したものであり、S600 は、メソ多孔質アモルファスシリカ中間層を有するマクロ多孔質アルミナ基材上に 600 °C でアモルファスシリカ膜を製膜したものである。更に、S700 は S600 に用いた基材上に 700 °C でアモルファスシリカ膜を製膜したものである。

Table 4.2. Amorphous silica membranes synthesized by the CD-CVD method.

Name	CD-CVD condition			Membrane support			
	Formation Temp./°C	Gas flow rate /ml·min ⁻¹		Mesoporous intermediate layer		Macroporous support *	
		N ₂	O ₂	Name	Material (d ₅₀ /nm)	Material	Porosity/ %
G600	600	200	200	ALG04	γ -Al ₂ O ₃ (4)	α -Al ₂ O ₃	35-40
S600	600	200	40	ALS20	Amorphous silica (20)	α -Al ₂ O ₃	35-40
S700	700	200	40	ALS20	Amorphous silica (20)	α -Al ₂ O ₃	35-40

* Asymmetric tubular support composed of macroporous α -Al₂O₃ (d₅₀: 700 nm, porosity: 35-40 %) and a fine outer surface thin layer with a thickness of approximately 100 nm (d₅₀: 70 nm, porosity: 35-40 %).

上記の様に製膜したアモルファスシリカ膜の H₂ と N₂ の単成分ガス透過率の測定を行った。多層膜の微細構造を静電放出形走査型電子顕微鏡 (FE-SEM : Model S-4700、日立製) で観察した。

アモルファスシリカ膜の高温水蒸気耐久性試験を 4.2.2 において記載した同様の条件にて行った。200 時間の試験中の H₂ と N₂ の透過率を測定した。

4.3 結果および考察

4.3.1 多孔質アルミナ基材の耐水蒸気性

図 3.4 に ALG04 と ALS20 の高温水蒸気耐久性試験中のガス透過率変化を示す。製膜直後の ALG04 と ALS20 の水素透過率はそれぞれ、 $1.7 \times 10^{-5} \text{ mol Pa}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 、 $1.1 \times 10^{-5} \text{ mol Pa}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ であった。しかし、ALG04 の H_2 と N_2 透過率は初期の数時間の間に大幅に上昇し、その後暴露時間が伸びるにつれて徐々に増加した。一方 ALS20 では 50 時間後もほぼ初期の透過率を維持していた。

図 4.4 にメソ多孔質 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ とアモルファスシリカの同条件の高温水蒸気試験前後での細孔径分布変化を示す。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の耐水蒸気試験後の細孔径分布は明らかに試験前よりも大きなサイズにシフトしており、このことはパームポロメーターを用いて $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 膜の耐水蒸気性について調査した既往の試験結果と一致している²²⁻²⁴。一方で、メソ細孔アモルファスシリカにおいては 50 時間までの高温水蒸気環境下でも細孔構造は劣化が無く安定していることが示された。これは、ALS20 のガス透過挙動が 50 時間の耐水蒸気試験後も安定していることに寄与していると考えられる。

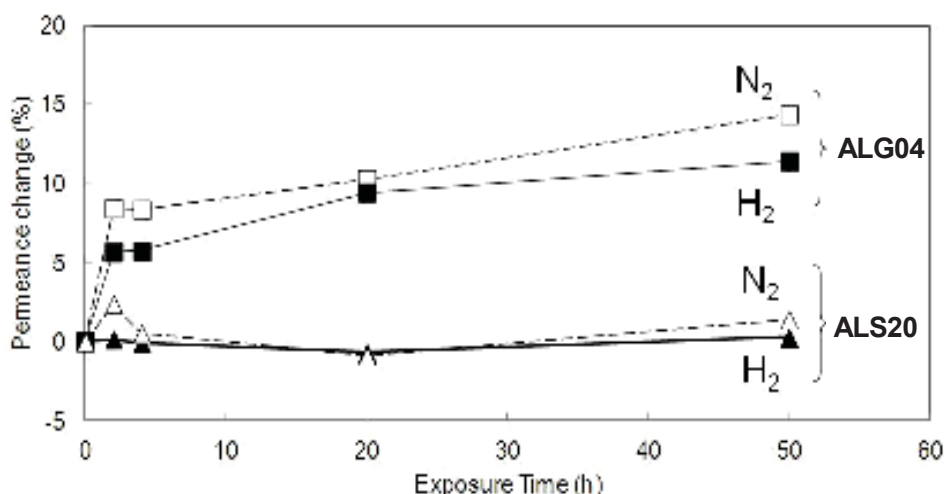


Fig. 4.3. Gas permeance changes observed for $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ tubular porous support sample with a mesoporous intermediate thin layer during the hydrothermal test at 500 °C for 50 h.

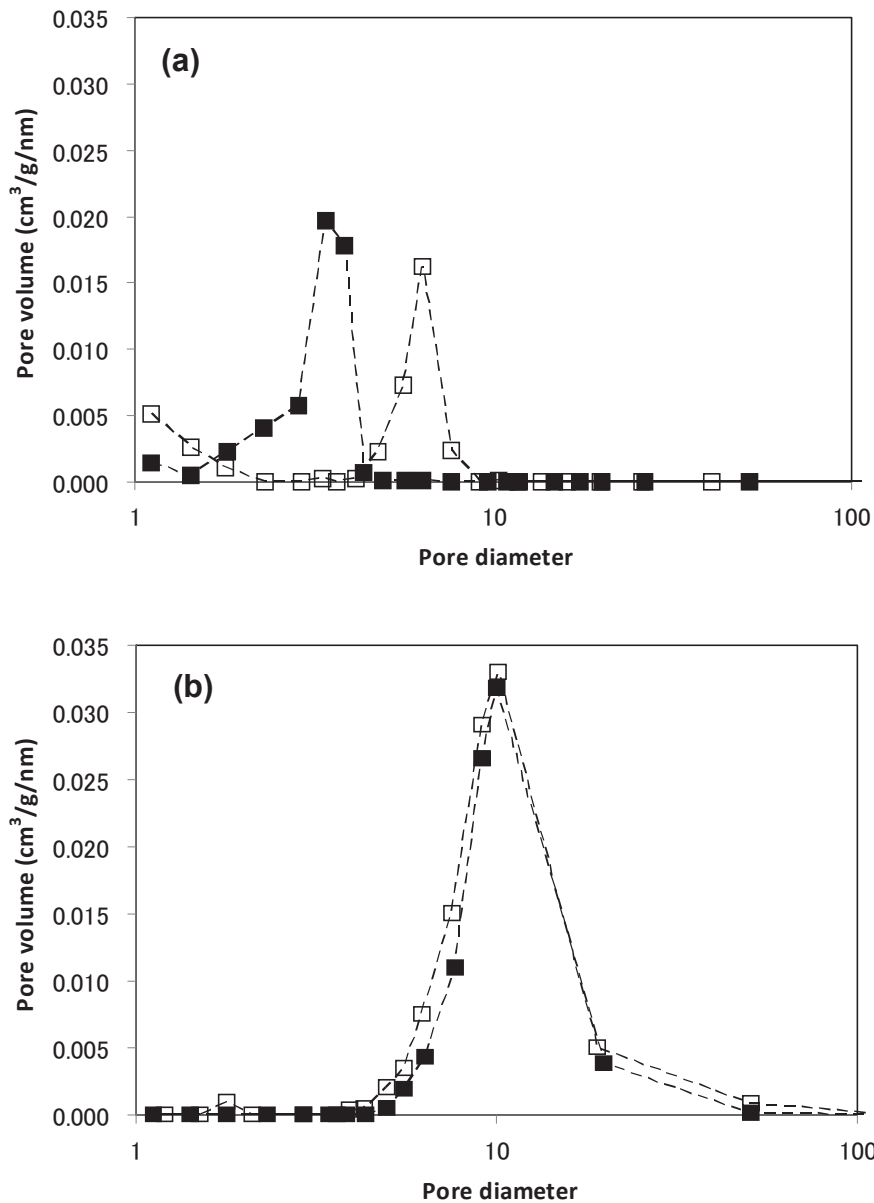


Fig. 4.4. Pore size distribution of mesoporous (a) γ -Al₂O₃ and (b) amorphous silica. ■: Before and □: After hydrothermal test at 500 °C for 50 h.

4.3.2 多孔質アルミナ基材の材料が分離膜の耐水蒸気性を与える影響

G600 の断面 SEM 像を図 4.5(a)に示す。欠陥の無い、膜厚 2 μ m 程度の薄膜がマクロ多孔質 α -Al₂O₃ 基材上に製膜されていることが観察されるとともに、

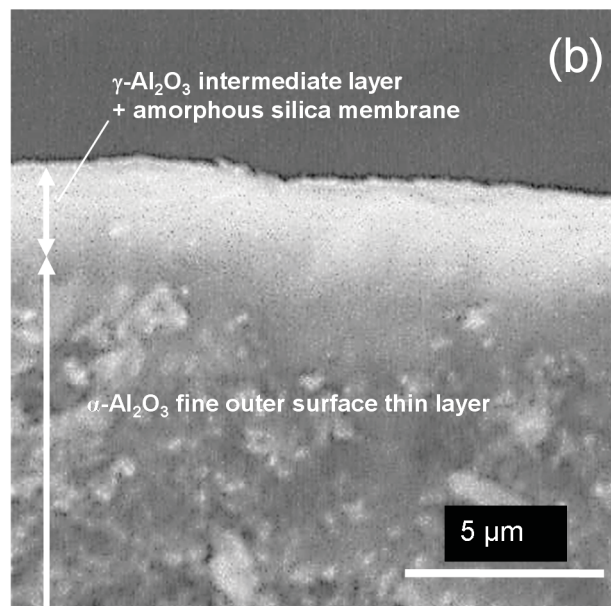
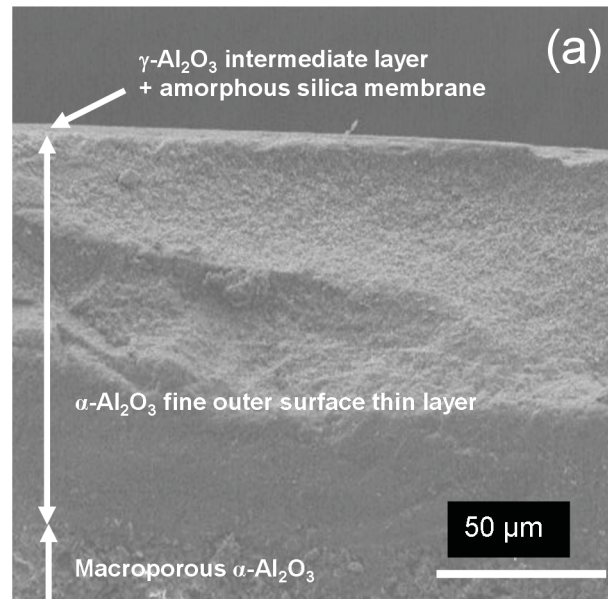


Fig. 4.5. Cross sectional FE-SEM images of amorphous silica membranes.

(a), (b) : G600

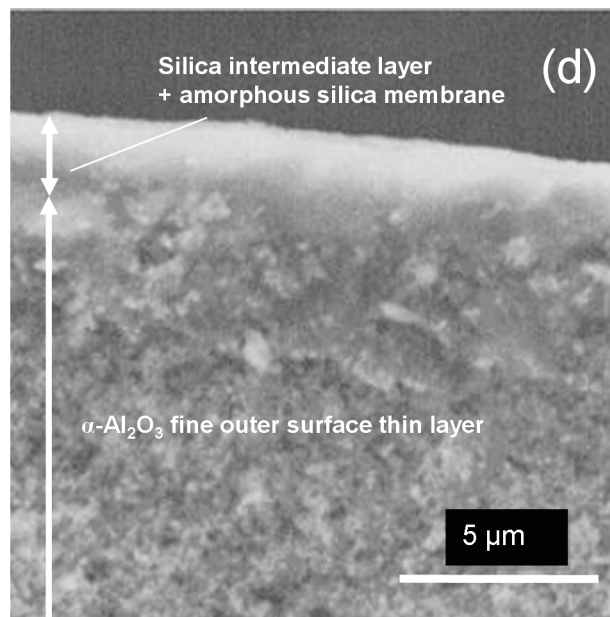
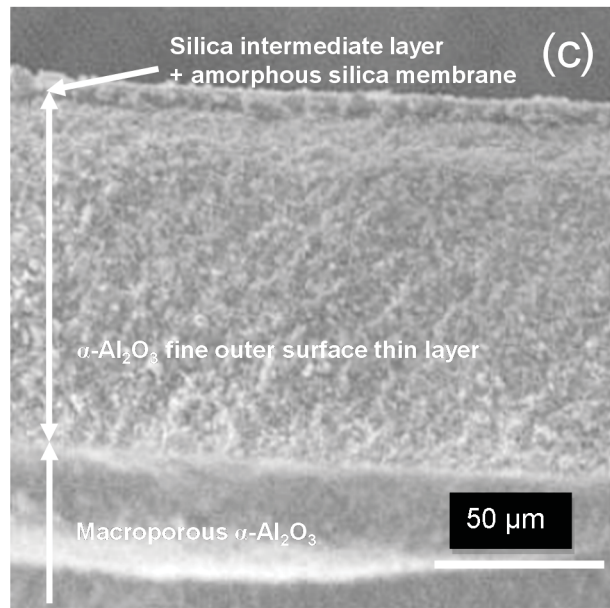


Fig. 4.5. Cross sectional FE-SEM images of amorphous silica membranes.

(c), (d) : S600

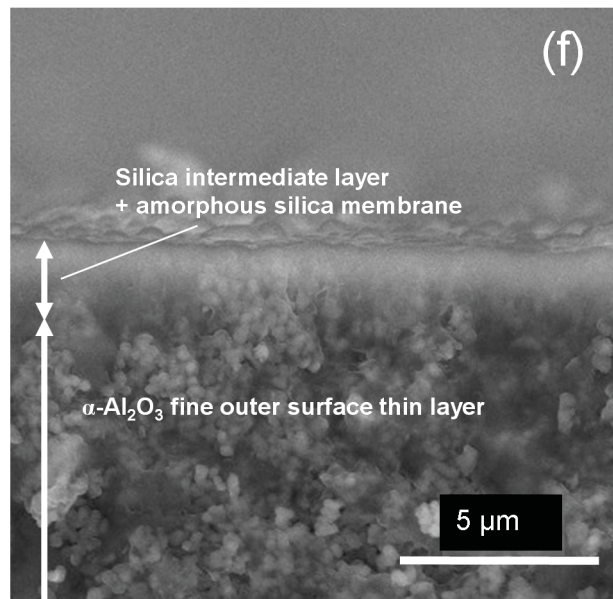
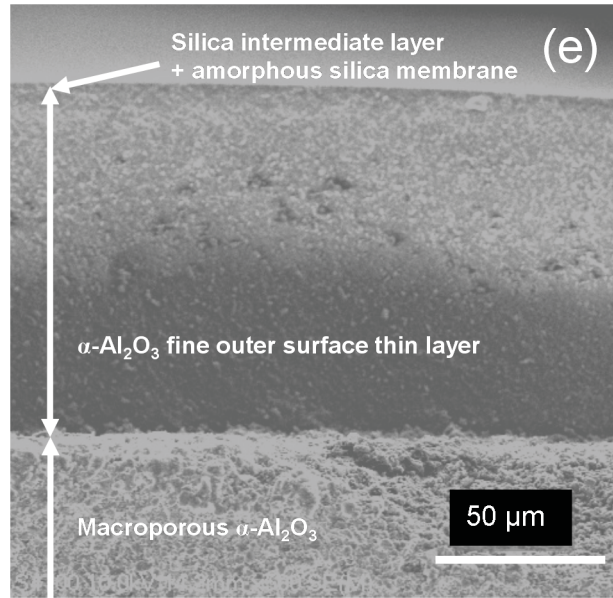


Fig. 4.5. Cross sectional FE-SEM images of amorphous silica membranes.

(e), (f) : S700

アモルファスシリカ膜はメソ多孔質 γ - Al_2O_3 の内部に担持され微細な複合層を形成していると考えられる。

S600 と S700 においても同様の構造が観察され、これらのサンプルの表面層はコロイダルシリカ由来のメソ多孔質アモルファスシリカと CVD 由来のマイクロ多孔質アモルファスシリカで構成されていると考えられる。典型的な観察結果として、S700 の断面 FE-SEM 像を図 4.5(e), (f) に示す。

図 4.6 に製膜直後のアモルファスシリカ膜のガス透過率を示す。製膜直後の S600 膜は H_2 透過率 $5.60 \times 10^{-7} \text{ mol Pa}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 、 H_2/N_2 透過係数比 255 を示した。S600 のガス透過率は G600 と近い値となった。より高温の 700°C で製膜を行ったアモルファスシリカ膜 (S700) については、 H_2 透過率は少し減少して $3.77 \times 10^{-7} \text{ mol Pa}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ となり、一方 H_2/N_2 透過係数比は大幅に上昇して 829 となった。

高温水蒸気耐久性試験の間に、G600 膜は開始から 20 時間以内での H_2 透過率の急速な減少と 100 時間以内での急速な N_2 透過率の増加による大幅な性能低下をしめた。200 時間後の H_2 透過率と H_2/N_2 透過係数はそれぞれ、 $1.31 \times 10^{-7} \text{ mol Pa}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ と 5.6 であった (図 4.6(a))。

メソ多孔質アモルファスシリカ中間層を有する分離膜サンプルである S600 も同様に性能の低下をしめしたが、ガス透過挙動は G600 と異なる結果となった (図 4.6(b))。特に、 H_2 透過率は水蒸気暴露時間が長くなるにしたがって徐々に減少したのに対して、 N_2 透過率は次第に増加する程度であり、 N_2 透過率は 100 時間以内では大幅に増加しなかった。

S600 と比較して、 700°C で製膜された S700 膜は水蒸気耐久性の改善が示され、耐水蒸気試験前半の H_2 と N_2 透過率の変化は大幅に改善された。最終的に、200 時間の試験後の H_2 透過率と H_2/N_2 透過係数比はそれぞれ、 $6.54 \times 10^{-8} \text{ mol Pa}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ と 28.6 となった。

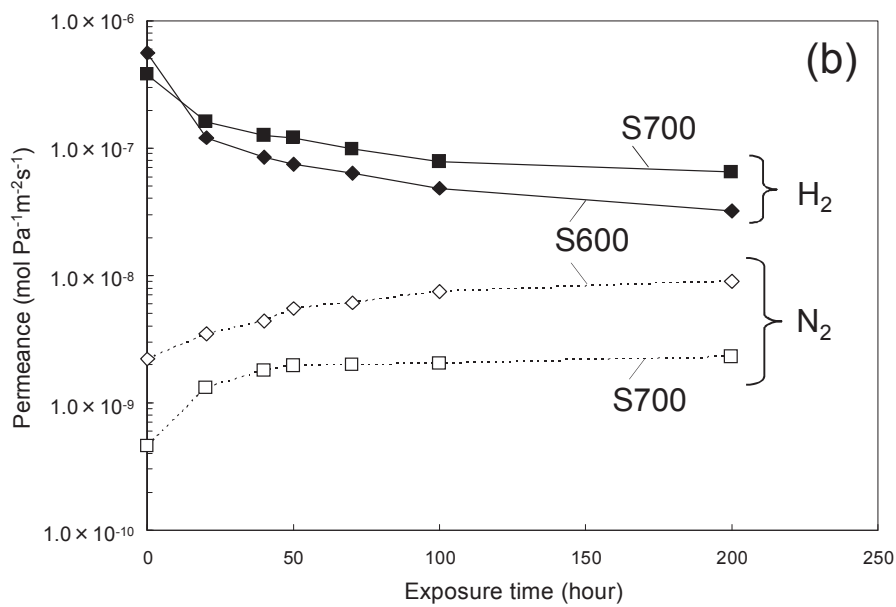
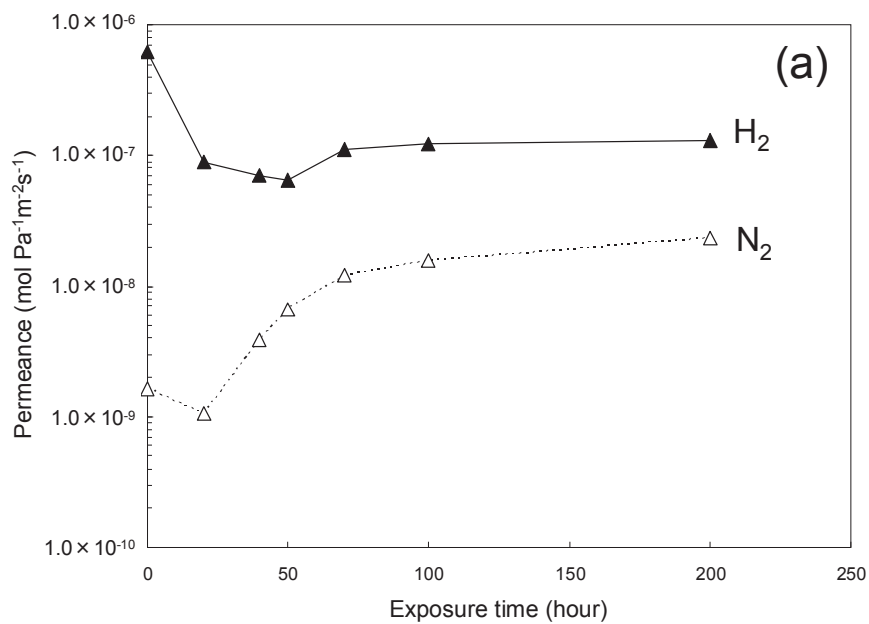


Fig. 4.6. H₂ and N₂ gas permeation behaviors during the hydrothermal stability test at 500 °C. Test sample membranes: (a) G600 and (b) S600 and S700.

S600 膜と S700 膜の水素透過のための活性化エネルギーを、図 4.7 の 200～500 °C の温度範囲で測定した H₂ 透過率のアレニウスプロットから算出した。S600 膜と S700 膜の初期の活性化エネルギーはそれぞれ、6.5 と 11.5 kJ/mol であった。S600 膜の活性化エネルギーの値は既往の研究の 300～500 °C での CVD 法によるアモルファスシリカ分離膜²⁷⁾の値に相当し、一方 S700 膜は 100～300 °C¹⁶⁾、もしくは 100～600 °C²⁸⁻²⁹⁾での既往の研究に近い値をとった。

図 4.7 に示される様に、S600 膜と S700 膜の H₂ 透過のための活性化エネルギーは 50 時間の水蒸気暴露の間に急速に上昇し、その後少しずつ上昇して最終的にそれぞれ 19.9 と 18.0 kJ/mol に達した。この結果は、図 4.6(b)に示した S600 および S700 膜 H₂ 透過率の減少挙動と一致した。これらの結果から、水蒸気耐久性試験の間に、CD-CVD 法で作製したアモルファスシリカネットワークに水蒸気に起因する緻密化が生じたものと推察される。

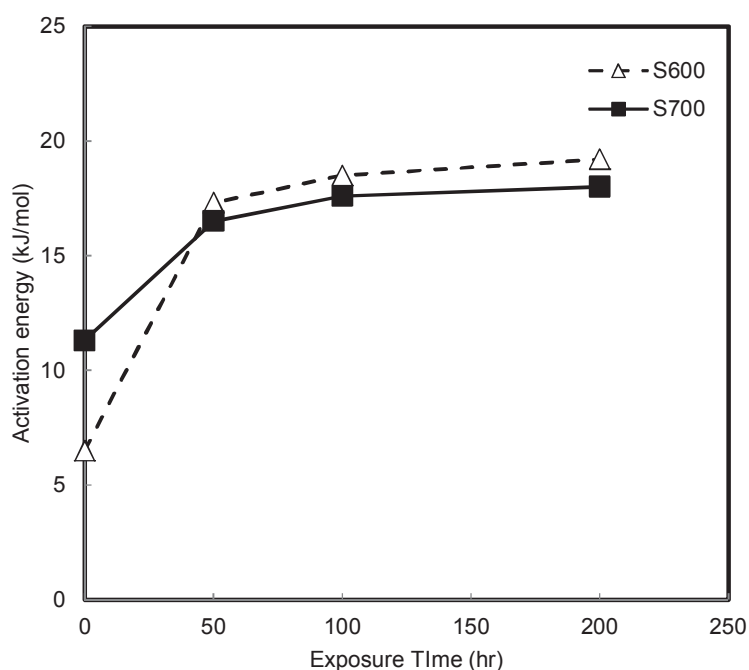


Fig. 4.7. Activation energy for H₂ permeation through amorphous silica membranes, S600 and S700 as a function of steam exposure time at 500 °C.

G600 膜の場合、 N_2 (分子径 0.368 nm) の様な大きなガス分子は理想的なアモルファスシリカ中は透過することが出来ないが、アモルファスシリカ中の大きな欠陥やゾルゲル法で作製した γ - Al_2O_3 のメソ多孔体の壁面と CD-CVD 法で作製したアモルファスシリカの異種界面でのクラックや隙間は透過することが可能である。一方で、水蒸気の動的分子径 (0.625 nm) は H_2 (0.289 nm) よりも小さいため、水蒸気はマイクロ多孔質アモルファスシリカ膜を透過してメソ多孔質中間層にまで到達することが可能である。そのため、図 4.4.(a)に示される様に、G600 膜においては CD-CVD 法で作製したアモルファスシリカの水蒸気に起因する緻密化に加えて、メソ多孔質 γ - Al_2O_3 中間層において水蒸気に起因する細孔径の増大も発生しているものと考えられる。G600 膜における大幅な性能の低下は、600 °C で作製されたアモルファスシリカとゾルゲル法で作製されたメソ多孔質 γ - Al_2O_3 の両方が高温水蒸気環境下で不安定性であり、特に γ - Al_2O_3 とマイクロ細孔アモルファスシリカの異種界面において大きな欠陥を生じることが原因と考えられる。その結果として、G600 の窒素透過率は図 4.6(a)に見られるように水蒸気暴露後 20 時間で急速に増加したものと推察される。

製膜直後の S600 膜に比べて、S700 膜は低い H_2 透過率と高い選択透過性、および高い水素透過のための活性化エネルギーを示した。S700 膜においてはアモルファスシリカネットワーク内部の大きな欠陥の形成を抑制することができたため H_2 選択透過性が向上したものと考えられる。活性化エネルギーはアモルファスシリカネットワーク中を水素拡散のエネルギー障壁の大きさを示す。また、一般的に緻密なアモルファスシリカネットワークの場合 H_2 透過率は低くなり、活性化エネルギーは高くなる傾向がある。以上のことから、700 °C で製膜したアモルファスシリカは、大きな欠陥の少ない緻密なアモルファスネットワークとなっていると推察される。このことから、耐水蒸気試験初期の 50 時間の間に、S600 膜においては急速な緻密化によりアモルファスネットワーク中の欠陥が減

少し、活性化エネルギーが増加したと考えられる。S700 膜においては、製膜直後の段階で緻密化が進んでいるため、水蒸気暴露に伴う大きなアモルファスネットワークの変化が無かったため安定した耐水蒸気性を示したものと推察される。

本研究では、耐水蒸気性の高いメソ多孔質アモルファスシリカ中間層を用いて、CD-CVD 法で作製したマイクロ多孔質アモルファスシリカ膜の耐水蒸気性を評価し、高温水蒸気耐久性の低いメソ多孔質 γ - Al_2O_3 中間層との比較から、高温水蒸気環境下での膜性能の低下にアモルファスシリカネットワークの水蒸気に起因する緻密化が本質的に影響を与えている明らかにした。

4.4 結言

本研究では、耐水蒸気性に限界がある従来のメソポーラス γ -アルミナ中間層を用いた分離膜、およびコロイダルシリカを出発原料に利用したメソポーラスシリカ中間層を用いた分離膜を作製して、耐水蒸気性を比較した。更に、メソポーラスシリカ中間層を有する支持体上にヘキサメチルジシロキサン(HMDS)を用いて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。評価結果より、製膜温度がアモルファスシリカ水素分離膜のマイクロ・メソ多孔質構造形成や、耐水蒸気性に与える影響を考察した結果、以下の結論を得た。

- (1) N_2 /水蒸気混合ガスを用いた 500 °C、20 時間の耐水蒸気試験の結果、メソポーラスシリカ中間層は、従来のゾル-ゲル法を用いて作製した γ - Al_2O_3 中間層に比べて優れた耐水蒸気性を示すことが確認された。

- (2) メソポーラスシリカ中間層上に対向拡散 CVD 法を用いて 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 を示した。
- (3) N₂/水蒸気混合ガスを用いた 500 °C、200 時間の耐水蒸気試験の結果、700 °Cで作製された分離膜は、600 °Cで作製された分離膜より高い耐久性を示した。
- (4) 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するため、高い耐水蒸気性を示したものと推察された。

<参考文献>

- 1) K. Jarosch and H. I. de Lasa, Chem. Eng. Sci., **54**, 1455-1460 (1999).
- 2) E. Kikuchi, Catal. Today, **56**, 97-101 (2000).
- 3) E. Kikuchi and S. Uemiya, Gas separation & Purification, **5**, 261-266 (1991) .
- 4) K. Tanaka, H. Kita, K. Okamoto, A. Nakamura and Y. Kusuki, J. Membr. Sci., **47**, 203-215 (1989) .
- 5) M. Kanezashi and K. Yada, T. Yoshioka and T. Tsuru, J. Membr. Sci., **348**, 310-318 (2010) .
- 6) W.G. Perkins and D.R. Begeal, J. Chem. Phys., **54**, 1683-1694 (1971).
- 7) R.S.A. de Lange, J.H.A. Hekkink, K. Keizer and A.J. Burggraaf, J. Membr. Sci., **99**, 57-75 (1995) .
- 8) K. Kusakabe, S. Sakamoto, T. Saie and S. Morooka, Sep. Purif. Tech., **16**, 139-146 (1999).
- 9) G. R. Gavalas, C. E. Megiris and S. W. Nam, Chem. Eng. Sci., **44**, 1829-1835 (1989).
- 10) A. K Prabhu and S. T. Oyama, J. Membr. Sci., **176**, 233-248 (2000).
- 11) Y. Iwamoto, K. Sato, T. Kato, T. Inada and Y. Kubo, J. Europ.Ceram. Soc., **25**, 257-264 (2005) .
- 12) B.-K. Sea, K. Kusakabe and S. Morooka, J. Membr. Sci., **130**, 41-52 (1997).
- 13) S. -I. Nakao, T. Suzuki, T. Sugawara, T. Tsuru and S. Kimura, Micropor. Mesopor. Mater., **37**, 145-152 (2000).
- 14) M. Kanezashi and M. Asaeda, J. Membr. Sci., **271**, 86-93 (2006) .
- 15) M. Nomura, T. Nagayo and K. Monma, J. Chem Eng. Jpn., **40**, 1235-1241 (2007) .
- 16) Y. Ohta, K. Akamatsu, T. Sugawara, A. Nakao, A. Miyoshi and S. -I. Nakao, J.

- Membr. Sci., **315**, 93-99 (2008).
- 17) Y. Gu, P Hacarliouglu and S. T. Oyama, J. Membr. Sci., **310**, 28-37 (2008).
 - 18) Y. Gu and S. T. Oyama, J. Membr. Sci., **345**, 267-275 (2009).
 - 19) M. Amanipour, A. Safekordi, E.G. Babakhani, A. Zamanian and M. Heidari, J. Membr. Sci., **423-424**, 530-535 (2012).
 - 20) M. Amanipour, A. Safekordi, E.G. Babakhani, A. Zamanian and M. Heidari, International Journal of Hydrogen Energy, **37**, 15359-15366 (2012).
 - 21) Y. Iwamoto, J. Ceram. Soc. Jpn, **115**, 947-954 (2007).
 - 22) M. D. H. Zahir, K. Sato and Y. Iwamoto, J. Membr. Sci., **247**, 95-101 (2005).
 - 23) Md. Hasan Zahir, K. Sato, H. Mori, Y. Iwamoto M. Nomura and S. Nakao, J. Am. Ceram. Soc., **89**, 2874-2880 (2006).
 - 24) Md. H. Zahir, Y. Ikuhara, K. Sato, S. Fujisaki, T. Nagano and Y. Iwamoto, J. Mater. Res., **22**, 3201-3209 (2007).
 - 25) T. Nagano, K. Sato, T. Saitoh and S. Takahashi, J. Ceram. Soc. Japan., **117**, 832-835 (2009).
 - 26) Y. Yoshino, T. Suzuki, B. N. Nair, H. Taguchi and N. Ito, J. Membr. Sci., **267**, 8-17 (2005).
 - 27) Y. Yoshino, Y. Ando, H. Taguchi and N. Ito, Kagaku Kogaku Ronbunshu, **34**, 242-248 (2008) .
 - 28) B. N. Nair, K. Keizer, T. Ohkubo and S.-I. Nakao, Adv. Mater., **10**, 249-252 (1998).
 - 29) D. Lee, L. Zhang, S. T. Oyama, S. Niu and R. F. Saraf, J. Membr. Sci, **231**, 117-126 (2004).

第 5 章 総括

以下に、本論文の各章の主要な成果、および水素分離膜開発の今後の展望について述べる。

第 2 章では、前駆体としてオルガノポリシラザンを用い、多孔質窒化ケイ素支持体上にアモルファス窒化ケイ素 (Si-N) 系水素分離膜を作製した。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、1300、2800、3000、4800 g/mol の数平均分子量を有するオルガノポリシラザンを用い、ガス吸着法による細孔構造解析を行うとともに、オルガノポリシラザンの熱分解挙動を GC-Mass を用いて解析した。また、分子量 4800 g/mol のオルガノポリシラザンを用いた分離膜の水素分離性能の評価と解析を行った結果、以下の結論を得た。

(1) GC-Mass を用いたポリシラザンの熱分解挙動の解析結果から、高純度アンモニア中 650 °C までの熱処理において、ポリシラザンが有するメチル (-CH₃) 基が分解し Si-N 結合が生成すること、そして 700~1100 °C において Si-N-Si 結合が形成され、緻密化が進行することを明らかとした。

(2) 650 °C で熱処理を行ったサンプルの窒素ガス吸着測定結果から、ポリシラザンのような金属有機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前駆体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が示唆された。

(3) 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多孔質窒化ケイ素基材上に Si-N 系水素分離膜を製膜した結果、200 °C での水素・窒素純ガスを用いた透過率評価において水素透過率 $3.6 \times 10^{-8} \text{ mol Pa}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 、水素/窒素透過係数比 479 を示す分離膜が得られた。また、600 °C における水素・

窒素混合ガス（水素/窒素=1（モル比））を用いたガス透過率評価においては水素透過率 $5.0 \times 10^{-8} \text{ mol Pa}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 、水素/窒素透過係数比 170 を確認した。これらの結果から、オルガノポリシラザン由来のアモルファス Si-N 分離膜の水素製造用膜反応器への応用可能性が示された。

第 3 章ではパーヒドロポリシラザン (PHPS) を用いたシリカ系水素分離膜の合成研究について述べた。ここでは、多孔質窒化ケイ素支持基材上での高温加熱処理によるアモルファスシリカ膜の合成において、PHPS の末端化学構造が水素選択透過特性に及ぼす影響の解析結果を示した。また、水素透過率のアレニウスプロットから水素拡散の活性化エネルギーを求め、PHPS の末端化学構造が水素選択透過機能を支配するマイクロ多孔質構造に及ぼす影響を考察した。さらに、これらの知見を基に空気プラズマ処理による PTFE 膜上でのアモルファスシリカ水素分離膜の低温合成研究についても述べた。空気プラズマを用いたアモルファスシリカの低温合成については、空気プラズマ照射に伴う PHPS の分子構造の変化を FT-IR スペクトルを用いて解析した。

結論を以下にまとめる。

(1) トリメチルシリル基で末端が修飾された PHPS と、未修飾の PHPS を用いて水素分離膜の作製を行った結果、トリメチルシリル基で修飾された PHPS を用いたアモルファスシリカ水素分離膜がより高い水素透過率と水素/窒素透過係数比を示した。

(2) 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で算出された He および H_2 活性化エネルギーの文献値と、本研究の He および H_2 活性化エネルギーの実測値との比較から、末端トリメチルシリル基修飾の PHPS を用いて作製されたアモルファスシリカ膜は、メソ・マイクロ細孔が主に 6 員環もしくは 7 員環のシリカ環状構造

をボトルネックとして連結された多孔質構造を有していると推察された。

(3) トリメチルシリル基で末端修飾された PHPS は 60 分の空気プラズマ照射によりアモルファスシリカに変換されることが確認された。この空気プラズマ照射法を用いることで、多孔質アルミナ支持体上に貼付され PTFE フィルム上でのアモルファスシリカ膜の低温合成に成功した。

(4) 新規 PTFE-アモルファスシリカ複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。各種ガスの透過率測定から、水蒸気、水素、窒素、トルエンの 150 °C における透過率はそれぞれ、 2.2×10^{-10} 、 1.2×10^{-8} 、 1.3×10^{-9} 、 $9.4 \times 10^{-11} \text{ mol Pa}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ であることが示された。更に各種ガスの透過係数比は、水素/窒素=9.1、水素/水蒸気=55、水素/トルエン=130 であることが確認された。

(5) トリメチルシリル基で末端修飾された PHPS を用いた多孔質窒化ケイ素基材上に作製した水素分離膜の 50~600 °C での水素透過の活性化エネルギーは 15 kJ/mol、一方 PTFE-アモルファスシリカ複層膜の 30~150 °C での活性化エネルギーは 14 kJ/mol であった。これらの結果より、空気プラズマを用いて低温合成した水素分離膜のアモルファスネットワーク構造は、従来の熱処理により作製した膜のアモルファスネットワーク構造と同等であると推察された。

第 4 章では、耐水蒸気性に限界がある従来のメソポーラス γ -アルミナ中間層を用いた分離膜、およびコロイダルシリカを出発原料に利用したメソポーラスシリカ中間層を用いた分離膜を作製して、耐水蒸気性を比較した。更に、メソポーラスシリカ中間層を有する支持体上にヘキサメチルジシロキサン (HMDS) を用いて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。評価結果より、製膜温度がアモルファスシ

リカ水素分離膜のマイクロ・メソ多孔質構造形成や、耐水蒸気性に与える影響を考察した結果、以下の結論を得た。

(1) 窒素/水蒸気混合ガスを用いた 500 °C、20 時間の耐水蒸気試験の結果、メソポーラスシリカ中間層は、従来のゾル-ゲル法を用いて作製した γ -アルミナ中間層に比べて優れた耐水蒸気性を示すことが確認された。

(2) メソポーラスシリカ中間層上に対向拡散 CVD 法を用いて 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 を示した。

(4) 窒素/水蒸気混合ガスを用いた 500 °C、200 時間の耐水蒸気試験の結果、700 °C で作製された分離膜は、600 °C で作製された分離膜より高い耐久性を示した。

(5) 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するため、高い耐水蒸気性を示したものと推察された。

本研究では、オルガノポリシラザン、パーヒドロポリシラザン (PHPS)、ヘキサメチルジシロキサン (HMDS) という異なる化学構造や組成を有する前駆体を用いた水素分離膜の作製を行い。それぞれの膜において高い水素選択透過特性を得ることに成功した。

これらの研究を通じて、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するとともに、これらの反応を精密に制御することで水素の選択透過機能発現を可能とするマイクロ細孔有する多孔質アモルファスネットワーク組織形成制御

についての基礎技術を構築できた。特に、ポリシラザン系前駆体を用いた分離膜の作製手法では、従来汎用であったゾル-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作製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作製と、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。

以上のように本研究は部材作製技術も提供しており、本研究で得られた成果の意義は高いと考える。

謝辞

本論文を結ぶにあたり、終始暖かいご指導並びにご鞭撻を賜り、公私にわたりお世話になりました、名古屋工業大学 大学院工学研究科 未来材料創成工学専攻 教授 岩本雄二先生に深甚の謝意を表すとともに厚く御礼申し上げます。

本論文の審査にあたり、適切なお助言を頂きました、名古屋工業大学 大学院 工学研究科 未来材料創成工学専攻 教授 春日敏宏先生、同教授 平尾喜代司先生に深く感謝いたします。

本研究を進めるにあたり、懇切なるご指導とお助言を頂きました、株式会社ノリタケカンパニーリミテド 安藤泰典様、Balagopal N. Nair 様、江田智一様、太田晴香様に深く感謝いたします。

窒化ケイ素系水素分離膜の研究においては、中部電力株式会社 長屋重夫様、チッソ株式会社 大場智之様にご協力を頂きました。厚く御礼申し上げます。

対抗拡散 CVD 法で作製したアモルファスシリカ水素分離膜の耐水蒸気性に関する研究では、名古屋工業大学 大学院工学研究科 未来材料創成工学専攻 助教 本多沢雄先生にご協力を頂きました。深く感謝いたします。また、有益な学術的助言を頂きました、工学院大学工学部 環境エネルギー化学科 教授 中尾真一先生に深く感謝いたします。

最後に、いつも暖かく見守り、ご協力を頂きました 妻・朋と、息子・太一、潤、並びに父・紀一、母・和子に深く感謝いたします。