

クボ ミワコ

氏 名 久保 美和子

学位の種類 博士（工学）

学位記番号 博第1190号

学位授与の日付 2021年3月31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 Development of Hydrogen-Permeable SiCH-based Organic-Inorganic Hybrid Membranes
(水素選択透過性SiCH系有機・無機ハイブリッド膜の創製)

論文審査委員 主査 教授 岩本 雄二
教授 橋本 忍
准教授 籠宮 功
教授 坂本 渉
(中部大学)

論文内容の要旨

本論文は、光触媒反応を用いた太陽光水素製造システムへの応用を目的とした、新規な水素選択透過性 SiCH 系有機・無機ハイブリッド膜の創製研究結果を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、本研究の研究背景として、水素の社会ニーズと光触媒による水分解反応で水素を生成するソーラー水素製造技術について概説した。また、この製造方法で生成する水素と酸素の混合ガスから、安全かつ低コストで水素を分離精製する方法としては膜分離が提唱されており、現状の水素分離膜では対応が困難な、室温付近の低温かつ高湿度で優れた水素選択透過機能を発現可能な新たな分離膜の開発ニーズを述べるとともに、ポリマープレカーサー法を利用した有機・無機ハイブリッド系水素分離膜の開発指針を述べた。

第2章では、室温付近の低温かつ高湿度環境下での、細孔内での水の吸着と凝縮によるガス透過特性の著しい劣化が技術課題になっている多孔質セラミックス系分離膜の疎水化処理についての成果を述べている。多孔質セラミックス膜は、多孔質支持体、メソポーラス中間層および水素分離活性層で構成されており、特に分離活性層を直接担持しているメソポーラス中間層には、親水性が極めて高いメソポーラス γ -アルミナ (γ - Al_2O_3) が汎用と

して用いられている。本研究では、疎水性に優れた SiCH 系有機・無機ハイブリッド材料を見出し、ポリマープレカーサー法を利用して多孔質支持体に形成したメソポーラス γ -Al₂O₃ 層を SiCH 系ハイブリッドで表面改質することで、室温付近の高湿度環境下で安定したガス透過特性を得ることに成功した。

第 3 章では、ケイ素系ポリマーの化学構造を制御することで、SiCH 系ハイブリッド・ γ -Al₂O₃ 複合膜の合成に成功した。ソーラー水素製造条件に相当する 50 °C の飽和水蒸気雰囲気下において、安全性を考慮して酸素の代替マーカーとして用いた窒素と水素の混合ガスからの水素分離機能を評価した結果、 $3.5 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ の高い水素の透過率で H₂/N₂ 選択性は 36 を達成して、従来報告例のないソーラー水素製造条件下での水素分離機能発現に成功した。また、SiCH 系ハイブリッドは、特異な水素親和性を有しており、分子サイズの小さいヘリウムに優先して水素が透過することを見出した。

第 4 章では、第 2 章および第 3 章の成果を基に、高重合化したケイ素系ポリマーを利用して SiCH 系ハイブリッド・ γ -Al₂O₃ の二層複合膜の合成に成功し、ガス透過特性を詳細に評価・解析した。その結果、水素の優先透過は緻密な SiCH 系有機・無機ハイブリッドマトリックスの固相拡散機構によることを明らかにした。さらに、この特異な水素の優先透過機能を利用することで、SiCH 系ハイブリッド・ γ -Al₂O₃ 二層複合膜によって、50 °C の飽和水蒸気下における水素・窒素混合ガスから、 $10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ オーダーの高水素透過率で窒素透過率は評価下限値未満と、極めて高い選択性で水素を分離・精製することに成功した。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

本論文は、光触媒反応を用いた太陽光水素製造システムへの応用を目的とした、新規な水素選択透過性SiCH系有機・無機ハイブリッド膜の創製研究結果を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、本研究の研究背景として、水素の社会ニーズと光触媒による水分解反応で水素を生成するソーラー水素製造技術について概説した。また、この製造方法で生成する水素と酸素の混合ガスから、安全かつ低コストで水素を分離精製する方法としては膜分離が提唱されており、現状の水素分離膜では対応が困難な、室温付近の低温かつ高湿度で優れた水素選択透過機能を発現可能な新たな分離膜の開発ニーズを述べるとともに、ポリマープレカーサー法を利用した有機・無機ハイブリッド系水素分離膜の開発指針を述べた。

第2章では、室温付近の低温かつ高湿度環境下での、細孔内での水の吸着と凝縮によるガス透過特性の著しい劣化が技術課題になっている多孔質セラミックス系分離膜の疎水化処理についての成果を述べている。多孔質セラミックス膜は、多孔質支持体、メソポーラス中間層および水素分離活性層で構成されており、特に分離活性層を直接担持しているメソポーラス中間層には、親水性が極めて高いメソポーラス γ -アルミナ (γ - Al_2O_3) が汎用として用いられている。本研究では、疎水性に優れたSiCH系有機・無機ハイブリッド材料を見出し、ポリマープレカーサー法を利用して多孔質支持体に形成したメソポーラス γ - Al_2O_3 層をSiCH系ハイブリッドで表面改質することで、室温付近の高湿度環境下で安定したガス透過特性を得ることに成功した。

第3章では、ケイ素系ポリマーの化学構造を制御することで、SiCH系ハイブリッド・ γ - Al_2O_3 複合膜の合成に成功した。ソーラー水素製造条件に相当する50℃の飽和水蒸気雰囲気下において、安全性を考慮して酸素の代替マーカーとして用いた窒素と水素の混合ガスからの水素分離機能を評価した結果、 $3.5 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ の高い水素の透過率で H_2/N_2 選択性は36を達成して、従来報告例のないソーラー水素製造条件下での水素分離機能発現に成功した。また、SiCH系ハイブリッドは、特異な水素親和性を有しており、分子サイズの小さいヘリウムに優先して水素が透過することを見出した。

第4章では、第2章および第3章の成果を基に、高重合化したケイ素系ポリマーを利用してSiCH系ハイブリッド・ γ - Al_2O_3 の二層複合膜の合成に成功し、ガス透過特性を詳細に評価・解析した。その結果、水素の優先透過は緻密なSiCH系有機・無機ハイブリッドマトリックスの固相拡散機構によることを明らかにした。さらに、この特異な水素の優先透過機能を利用することで、SiCH系ハイブリッド・ γ - Al_2O_3 二層複合膜によって、50℃の飽和水蒸気下における水素・窒素混合ガスから、 $10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ オーダーの高水素透過率で窒素透過率は評価下限値未満と、極めて高い選択性で水素を分離・精製することに成功した。

第5章は総括であり、本研究の成果をまとめた。

以上、本論文では、従来に報告例の無い固相拡散機構に基づく水素透過と、特異な親和性に基づく水素の優先透過特性を合わせ持つ新規なSiCH系有機・無機ハイブリッド膜の創製に成功し、ソーラー水素製造条件下で優れた水素選択透過特性を示すことを見出した。これらの成果は、3編の有審査論（うち、第1著者3編）としてまとめられている。よって、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。