高温水素分離用多孔質セラミック膜の開発

岩 本 雄 二*

1. はじめに

近年、クリーンエネルギーキャリアとして注目されている水素を利用した環境低負荷型エネルギーシステムの創成に強い関心が集まっており、その象徴的な技術の1つとして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。また、水素は基幹化学物質の合成原料であり、また石油精製、石油化学等における反応剤としての利用など、広範な産業分野で大量に使用されている。このような社会ニーズに対して、エネルギー原単位に優れた、かつ高効率な水素製造プロセスの開発が望まれている。

従来の水素製造プロセスの代表例として、天然ガス(主成分：メタン)の水蒸気改質反応(式(1))がある。

この改質反応は吸熱反応であり、一般にはニッケル系の触媒を用いて加圧・高温(約 1073 K)、 $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ モル比 3 前後の条件下で行われている。また、水素の生成工程と分離・精製工程が独立しているために、熱効率の向上、全体システムの簡素化等が技術課題となっている。このような現状の水素製造プロセスに対して、水素の生成工程と分離・精製工程を一体化した膜反応プロセス⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾が実現できれば、分離膜による生成水素の反応系外への引き抜きにより、式(1)の反応を水素生成側へ著しくシフトさせることが可能となり、約 773 K までの反応温度の低温化⁽²⁾や圧縮動力の低減等による水素製造プロセスの高効率化、小型化および省エネルギー化が期待できる。

このような技術開発ニーズを受けて、2002年(平成14年)度より経済産業省および独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO 技術開発機構)が推進する「高効率高温水素分離膜の開発」プロジェクトがスタートした。このプロジェクトでは、東京大学教授・中尾真一プロジェクトリーダーの下、9つの研究機関で構成された研究体において、約 773 K でのメタンの水蒸気改質反応を利用した水素生成と水素分離を一体的に行うことを特徴とする高効率高温水素

図1 「高効率高温水素分離膜の開発」プロジェクトの研究開発概要。

分離膜の開発と、膜モジュール化技術の開発が行われている(図1)。財団法人ファインセラミックスセンター(JFCC)は、このプロジェクトの集中研究所として、高温水素分離膜の合成研究、および評価技術の開発研究を実施している。本稿では、当該プロジェクトの研究開発概要と、JFCC 集中研究所で実施している新たな高温水素分離用多孔質セラミック膜の研究成果について紹介する。

2. 高温水素分離用多孔質セラミック膜

耐熱性水素分離膜としては、パラジウム(Pd)系合金膜、および多孔質セラミック膜が存在する。Pd 系合金膜は緻密膜であり、水素の選択溶解拡散機構により高い水素選択透過性を示す。しかし、水素脆性劣化を防ぐための取り扱いや、硫黄成分等による被毒・劣化等を考慮する必要がある。また、主原料である Pd が高価であるために、一般に広く普及・実用化するには難点がある。一方、多孔質セラミック膜は耐熱性や化学的安定性に優れており、Pd 系合金膜と比較してコスト面でも有望であることから、水素製造プロセスへの応用と実用化が期待できる。

多孔質セラミック膜による水素の分離は、膜厚を数百ナノメートルに制御するとともに、分離膜の細孔径を約 0.3 ナノメートルに制御して得られる分子ふるい機能による(図2)。

* 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研究第一部主席研究員(〒456-8587 名古屋市熱田区六野2-4-1)
Development of Microporous Ceramic Membranes for High-Temperature Separation of Hydrogen; Yuji Iwamoto (Materials Research and Development Laboratory, Japan Fine Ceramics Center, Nagoya)
Keywords: hydrogen, microporous ceramic membrane, molecular sieve, hydrogen affinity, chemical solution process
2004年10月1日受理

図2 高温水素分離用多孔質セラミック膜の構造模式図と開発課題。

このような多孔質薄膜は、自立膜として使用できない。そこで、図2に示すような多孔質支持基材、中間層および分離活性層の多層構造を、数百ナノメートルからサブナノメートルのサイズレベルで多孔質構造制御したセラミック膜の合成開発が進められている。

一般に、分離活性層としてはアモルファスシリカ系材料が用いられており、化学蒸着(CVD)法⁽³⁾⁽⁵⁾⁻⁽⁹⁾やゾルゲル法⁽⁴⁾⁽¹⁰⁾⁻⁽¹⁵⁾で合成されている。また、分離活性層を支える中間層としては、平均細孔径が約4 nmのメソ細孔を有する γ -アルミナがゾルゲル法⁽⁴⁾⁽¹¹⁾⁻⁽¹³⁾⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾によって合成されている。一方、多孔質支持基材としては、従来の粉末冶金法を利用して約80~150 nmの細孔を有し、気孔率を40~50%に多孔質構造制御した管状タイプの合成が可能である。

多孔質セラミック膜の水素分離特性は、水素透過率と、水素のみを篩い分ける特性(選択性)によって評価される。水素透過率は、膜の単位面積、単位差圧(差圧:膜を境にして設定されるガスの供給側と透過側の圧力差)、および単位時間あたりの水素の透過流量(P_{H_2} [mol/m²・s・Pa])で示される。そして、選択性は分離対象となる他のガスの透過率に対する水素の透過率の比によって求められる。一般に、水素選択性の評価としては、図2に示したように、本プロジェクトで分離対象となる一酸化炭素(CO)やメタン(CH₄)より分子直径が少し小さい窒素(N₂)の透過率(P_{N_2})に対する水素透過率の比、 $P_{H_2}/P_{N_2}[\alpha(H_2/N_2)]$ が広く用いられている。

多孔質セラミック膜の水素分離特性の報告値は、図3に示すように $\alpha(H_2/N_2)$ が高いものでは1000以上を示しているが、これらの水素透過率は 10^{-9} ~ 10^{-8} (mol/m²・s・Pa)オーダーと低い。一方、 10^{-6} (mol/m²・s・Pa)オーダーの比較的高い水素透過率を示すものでは、 $\alpha(H_2/N_2)$ は100未満と低い。多孔質セラミック膜の実用化のためには、このような水素の選択性と透過率の相反関係を改善して、高い水素の選択性と透過率の両立を図るための中間層と分離活性層の多孔質構造制御技術の高度化が課題となっている。また、773 K以上の高温環境に適した耐熱性や耐水蒸気性を実現するための、原子・分子レベルでの分離活性層および中間層を対象とした化学組成制御技術の開発も課題となっている。「高効率高温水素分離膜の開発」プロジェクトにおいては、図3中に示す最終目標値を設定し、これらの技術開発に取り組んでいる。その結果、現時点において図3中のa, bおよびcの

図3 多孔質セラミック膜の従来技術レベルとプロジェクトの目標値、およびプロジェクトによる開発膜の水素選択透過特性の比較(H16年7月時点)。

新規多孔質セラミック膜の合成開発に成功し、773 Kの高温下における水素の高い選択性と透過率の両立という点では、世界トップレベルの機能発現に至っている。更に、従来では報告例の無い、水素製造プロセスを模擬した773 Kの高温水蒸気雰囲気下(70~75 kPa)においても、高い水素選択透過性能を得ている。一方、JFCC 集中研究所においては、これらの研究開発に加えて、 γ -アルミナ系メソポーラス中間層の高温耐水蒸気性の向上検討⁽¹⁷⁾や、電気化学的手法による新たな多孔質支持基材の開発と、従来の分子ふるい機能に水素親和性を付与した新しい分離活性層の合成開発に取り組み、図3中のdに示す、非常に高い水素の選択性と透過率を有する多孔質セラミック膜の合成開発に成功している。また、ケイ素系ポリマーを出発原料に用いた新たな多孔質セラ

ミック膜の合成開発研究も実施している。本稿では、これらの JFCC 集中研究所における研究開発成果について紹介する。

3. 多孔質セラミック膜の新たな合成開発

(1) 耐水蒸気性メソポーラス陽極酸化アルミナ基材の開発

陽極酸化アルミナは、チャンネル状の細孔を有し、その細孔径は電解電圧によって制御されることが知られている⁽¹⁸⁾。また、細孔径が均一に揃っていることから、欠陥の少ない分離活性層の製膜に適した基材としての応用が期待される。これまで従来技術による陽極酸化アルミナの最小チャンネル細孔直径は 7 nm であったが⁽¹⁹⁾、JFCC 集中研究所では電解電圧をパルス状に印加することで、3 nm にまで微細化することに成功した⁽²⁰⁾。

図 4 には、合成開発に成功した陽極酸化アルミナ基材の外観(a)と模式図(b)、そして表面近傍の断面 TEM 観察像(c)、およびその細孔径分布(d)を示す。透光性のある基材であり、その細孔構造は電解電圧を段階的に小さくすることによって、外表面側ほど小さな細孔径となっている。そして、最外表面は最小径 3 nm の細孔で構成されていることが分かる。

図 5 には、本基材の水素と窒素の透過特性と 773 K の高温での水蒸気(75 kPa)暴露時間の関係を示す。従来用いられている γ -アルミナ層を中間層とする基材では、2 時間の水蒸気暴露によって、下地のアルミナ製多孔質支持基材のガス透過特性に近付いている⁽¹⁷⁾。一方、今回開発に成功したメソポーラス陽極酸化アルミナ基材では長時間安定したガス透過特性を示していることから、耐水蒸気性を有する新規な多孔質支持基材としての応用が期待できる。

(2) ニッケルナノ粒子分散アモルファスシリカ膜の開発

分子ふるい機能に加え、より高い水素の選択透過機能発現の糸口を探るために、アモルファスシリカと水素親和性材料との複合効果について検討を試みた。水素親和性材料としては、高温にて強い水素吸着特性を有するニッケル(Ni)を選択した。化学溶液法によって、均一な Si-Ni-O 系前駆体溶液を調製し、陽極酸化アルミナ基材にコートした。これを、873 K で大気焼成してアモルファス Si-Ni-O 膜(図 6(a))に変換した後、更に水素気流中、773 K で加熱した。その結果、図 6(b)に示すように、数~十数 nm の直径を有する Ni 粒子を分離活性層内にその場析出させたナノコンポジット構造を得た。図 7 には、773 K における Ni/Si=0.5 組成のナ

図 5 (a) 陽極酸化アルミナ基材と(b) 従来の γ -アルミナ中間層における透過率の高温水蒸気暴露時間依存性(温度: 773 K, 水蒸気分圧: 75 kPa). (b)の破線は下地多孔質支持基材のガス透過特性を示す。

図 4 陽極酸化アルミナ基材の(a) 外観, (b) 構造模式図, (c) 表面近傍の断面 TEM 観察像, および(d) 細孔径分布. TEM 観察像中の数値[V]は電解電圧を示す。

ノコンポジット膜のガス透過特性を示す。破線は従来のアモルファスシリカ膜で得られている分子ふるい機能を表す。今回、合成開発に成功したNiナノ粒子分散アモルファスシリカ膜では、従来の分子ふるい機能のみでは実現が不可能な、水素分子よりも小さいヘリウム(He)の透過率に対して、水素の透過率が約5倍大きくなることが確認された⁽²¹⁾。また、このHeに対する水素の選択性は、コンポジット膜の化学組成がNi/Si=0.1~0.5の範囲において、Ni量が増加するに従って直線的に向上することが分かった(図8)。

現在、Niを含めた水素親和性を有する元素の種類、および添加量の最適化を目指した研究開発を継続中であるが、773 Kの高温における水素選択透過性能は、図3中のdに示すように、高いものでは水素の透過率が $10^{-7} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ オーダーで、 $\alpha(\text{H}_2/\text{N}_2)$ が1000以上を達成している。また、このような高温水素透過率の選択的な向上メカニズムについても現在解析中の段階であるが、初期結果として、Ni/Si=0.5組成の前駆体溶液より合成したNiナノ粒子分散アモルファスシリカ粉末の773 Kにおける水素の吸着等温線を、Ni粉末およびアモルファスシリカ粉末と比較して図9に示す。なお、Ni粉末およびアモルファスシリカ粉末は、前駆体溶液の調製に用いたNiおよびシリカ前駆体より、それぞれ合成した。図9(a)に示すように、Niナノ粒子分散アモルファスシリカの水素吸着量は、高温で高い水素親和性を有するNi粉末の水素吸着量と、全く水素親和性を有さないアモルファスシリカの中間に位置している。一方、水素を吸着させた後に減圧下で強制脱気後、改めて水素の吸着挙動を調べると、Niナノ粒子分散アモルファスシリカのみが、新たに水素の吸着が可能であることが分かる(図9(b))。このように、Ni単体は高い水素親和性を有するが、その水素吸着特性は非可逆的であるのに対し、Niナノ粒子分散アモルファスシリカは、水素の可逆的な吸脱着特性を有することが見出されており、このユニークな水素の吸脱着特性が、Niナノ粒子分散アモルファスシリカ膜の高温水素透過率の選択的な

図6 陽極酸化アルミナ基材上に製膜した分離膜の断面TEM観察像。(a) 873 Kで大気中熱処理直後、(b) 773 Kで水素還元後。IおよびIIは、分離膜および基材をそれぞれ示す。

向上に寄与しているものと考えている⁽²²⁾。

以上の結果より、合成開発に成功した新規な水素親和性ナノ粒子分散型多孔質セラミック膜は、従来の水素の透過率と選択透過性能の相反関係から抜けだした高水素選択透過性膜の創出において、一つの重要な鍵となると期待される。

(3) ポリマープレカーサー法によるシリカ系分離膜の開発

ケイ素系ポリマーの一つ、ポリシラザン(PSZ, $[-\text{SiH}(\text{R})-\text{NH}-]_n$, $\text{R}=\text{CH}_3$ 等)は、有機ポリマーと同様に液体として取り扱いが可能であり、紡糸、あるいは基材に塗布することにより繊維や薄膜の合成が可能である。また、PSZはSi-O

図7 Niナノ粒子分散アモルファスシリカ膜(Ni/Si=0.5)の773 K, ドライ雰囲気でのガス透過特性。

図8 Niナノ粒子分散アモルファスシリカ膜のNi/Si化学組成比とヘリウムに対する水素の選択透過性能の関係(温度: 773 K)。

図9 773 Kにおける粉末試料の(a) 水素の吸着等温線, (b) 可逆的に吸脱着可能な水素の吸着等温線。

(シリカ), Si-O-C, Si-N, および Si-C-N 系等の多様なセラミック系材料へ変換できる⁽²³⁾。PSZ からセラミック材料への変換過程においては, 約 573 K までの不融化工程における低分子成分(オリゴマー等)の揮発・脱離, 更に高温では, 有機基の脱離反応が起こる。これらの脱離反応を制御する, 即ちオリゴマーや有機基を細孔形成のための造孔剤として利用することにより, 最終的に得られるセラミックスの多孔質構造を制御することが期待できる。そこで, 市販の PSZ(東燃製)と窒化ケイ素系多孔質支持基材を用いて, シリカ系分離膜の合成を検討した。その結果, 多孔質基材に PSZ を含浸させた後, 加熱処理条件を制御することにより, 含浸層の細孔径を中間層に適したメソポーラス層に変換できることを見出した(図10)。そこで, このメソポーラス含浸層の表面に PSZ をコーティングして, 中間層と分離活性層を一体的に合成することを試みた。図11には, 合成した試料の断面構造の TEM 観察結果の一例を示す。基材最表面上には欠陥の無い膜厚約 200 nm の分離活性層(図12(a))が形成できることが分かった。そして, この分離活性層は電子線回折パターン解析と EDS 分析(図12(b))よりアモルファスシリカであることが確認された。また, 基材表面近傍の内部は, 細孔径約 2~40 nm を有するメソポーラスシリカ/窒化ケイ素複合組織(図12(c))となっていることも確認された。

この合成法は, 一つの出発原料から分離活性層および中間層を同一材料系で, その場形成できることから, 従来の合成

図10 窒化ケイ素系多孔質支持基材中にポリシラザンを含浸後, 873 K で大気中酸化処理して得られた試料の細孔径分布。酸化処理過程において, 543 K で窒素中高分子化処理すると, 中間層に適したメソポーラス構造を構築できる。

図11 ポリシラザンを利用して窒化ケイ素系多孔質支持基材に製膜したアモルファスシリカ膜の断面 TEM 観察像。

法で問題となる, 分離活性層と中間層の異種界面を起点に生じる分離活性層内部の粗大孔欠陥の生成抑制に有効である。現在, このシリカ系分離膜の初期データとして, 573 K における水素透過率が $10^{-8} (\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ オーダーで, $\alpha(\text{H}_2/\text{CO})$ が 500 以上の特性が得られている⁽²⁴⁾。

4. お わ り に

高温水素分離用多孔質セラミック膜の新たな合成開発として, 新規パルス法による陽極酸化アルミナ多孔質支持基材, 化学溶液法を利用した水素親和性ナノ粒子分散シリカ膜, そしてポリマープレカーサーを用いた中間層と分離活性層のその場形成法によるシリカ系分離膜について紹介した。今後は, これらの合成手法を対象に, 各種合成条件の最適化を図り, 水素選択透過性能のより一層の向上を図って行きたい。また, 分離活性層および中間層の耐熱・耐水蒸気性の向上を