カーボン膜による水素分離

須田洋幸*・原谷賢治

独立行政法人産業技術総合研究所 環境化学技術研究部門 〒305-8565 茨城県つくば市東1-1 中央第5

Hydrogen Separation with Carbon Membranes

Hiroyuki Suda* and Kenji Haraya

Membrane Separation Processes Group, Research Institute for Innovation in Sustainable Chemistry,
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)
Higashi 1-1, Tsukuba 305-8565, JAPAN

Carbon membrane is one of the strong candidates for separation of hydrogen from the other gases. It is because pore structure of the carbon membranes can be tailored to fit hydrogen separation by use of numerous kinds of polymeric precursors and by the control of pyrolysis conditions and pre and post-pyrolysis conditions. In this article, recent studies on hydrogen separation with carbon membranes were reviewed. The reports on the carbon molecular sieve (CMS) membranes obtained by pyrolysis of a polymeric precursor or selective surface flow (SSF) carbon membranes with nano pore have continued to appear. The research which aimed at fabrication of better CMS membranes based on new ideas also attracts attention. In addition, research related to the effect of long-term preservation of the membranes under ambient atmosphere on their separation performance is reported.

Key words : carbon membrane / hydrogen / separation

1. はじめに

クリーンエネルギーである水素を分離・濃縮する膜として、耐熱性を有する無機セラミックス膜素材の利用が考えられている。そのなかでカーボン膜はシリカ膜や合金膜等と並んで、水素分離用として有望な無機膜のうちのひとつと捉えられている。それは、カーボン膜が多様な有機・高分子前駆体の熱分解によって容易に得られ、その微細構造や透過分離特性が前駆体の種類や熱処理条件等によって制御可能であることなどに依る。本稿では、カーボン膜による水素分離に関する既往の研究と最近の進展を概観するが、ガス分離用カーボン膜全般については他の総説・解説^{1~6)}も参照されたい。

2. 既往のカーボン膜研究

ガスの拡散挙動を緻密かつ詳細に検討していたBarrer一派が用いてきた、ペレットタイプのグラフアイト厚膜を除いて、ガス分離膜としてのカーボン膜の調製と評価に関する研究は、1980年代のKoresch and Sofferらの研究^{7~10)}に端を発する。彼らは、高分子中空糸膜を焼成することによって、分子ふるい的なガス透過挙動を示すカーボン膜が得られることを明らかにした。その後、ポリイミドフィルムを焼成して得られたカーボン平膜が、極めて高選択な分子ふるい性能を発現することが示されて以来^{11, 12)}、分子ふるいカーボン膜に関する研究が再び活発化した^{13~31)}。一方、Rao and Sircarの先駆的研究^{32~35)}によって、細孔壁に選択的に吸着するガスを優先的に透過させ、逆に小分子である水素などを排除する「逆ロジック」ナノポーラスカーボン膜が開発された (Fig. 1)。

* Corresponding Author

Tel : 029-861-4675 Fax : 029-861-4675

e-mail : h.suda@aist.go.jp

Fig. 1 Schematic of gas separation mechanism.

3. カーボン膜研究の進展

最近のカーボン膜研究の特徴としては、分子ふるい性能をさらに向上させるための研究、空気分離を念頭に置いた高透過性カーボン膜の調製に関する研究、ナノポーラスカーボン膜による易凝縮性ガスの優先透過の研究、実用化する際に問題となる膜性能の経時変化等の原因の解明とその対策を講じる研究、及び、前駆体や調製法の工夫による低コスト化の研究などが挙げられる。

3.1 分子ふるい性能向上のための膜素材探索や新規調製法の研究

米国Foleyグループでは、焼結ステンレス多孔支持体上にポリフルフリルアルコール(PFA)をスプレーコーティング後、焼成炭化している。研究の初期では欠陥のない膜の調製が困難であったようであるがその後、超音波振動するスプレーノズルを使用することによって欠陥のない膜の調製に成功している^{36~39)}。ノズルは往復移動し、支持基膜も回転するため、均一な薄層コーティングが可能なのがポイントであり、例えば22℃における H_2 透過速度 $= 6.1 \times 10^{-10} [\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})]$ 、 H_2/N_2 透過速度比 $= 331$ のカーボン膜を得ている^{36~39)}。彼らは特に空気分離を念頭に置いており、同じ膜の22℃における O_2 透過速度は $0.6 \times 10^{-10} [\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})]$ であるが、 O_2/N_2 透過速度比が30という大きな値を得ている³⁷⁾。

スペイン国立カーボン研究所のFuertesらは、ポリエーテルイミド、フェノール樹脂、ポリアミック酸などの種々の前駆体ポリマーを原料にしたカーボン膜調製についての一連の研究を展開している^{40, 41)}。例えば、ポリ塩化ビニリデンとポリ塩化ビニルの共重合体をカーボン基材上にスピンコーティング後、

700℃で真空焼成することによって150℃における He 透過速度 $= 1.4 \times 10^{-8} [\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})]$ 、 He/N_2 透過速度比 ≈ 14 のカーボン膜を得ている⁴⁰⁾。また、真空焼成前に前駆体ポリマーを予備酸化して非晶質構造をより発達させることによるガス分離性能への効果も検討している。その結果、150℃、2.5日の予備酸化では、逆にほとんど分離性のないカーボン膜になってしまったが、200℃、6時間の予備酸化では、分離性能が向上したとしている⁴⁰⁾。

ところで、カーボン膜にもガス透過性と選択性にtrade offの関係があり、これをブレイクスルーする手法の開発が必要とされてきている。一方、適切な条件下で熱分解して調製した分子ふるいカーボン膜は、その特異的な分子オーダーの細孔に起因する透過ガスの収着選択性や拡散選択性によって、優れたガス透過選択性を発現している²⁶⁾。したがって、例えば膜中の透過パス近傍に機能性ナノ微粒子を分散して透過ガスの収着・拡散挙動を制御することによって、カーボン膜の限界性能を打破できるのではと考えられる。この仮説をもとに、銀錯体を溶解したポリアミック酸溶液から作製した銀分散ポリイミド膜を焼成することによって、粒径10nm程度の銀ナノ微粒子が均一分散した分子ふるいカーボン膜が調製された⁴²⁾。ナノ微粒子の膜中分散によって水素、酸素等の窒素に対する透過選択性の向上が可能であることや、酸素と親和性があるとされる銀の特性を反映した特異的な透過挙動が見いだされている。Twente大のBarsemaら⁴³⁾も、硝酸銀等を溶解した共重合ポリイミドの焼成によって、粒径50nm程度の銀微粒子を分散させたカーボン膜を調製し、銀を含まないカーボン膜に比べて酸素/窒素選択性を6割ほど向上させている。一方、特定のガスとの相互作用は見込まれない鉄化合物微粒子を分散した分子ふるいカーボン膜⁴⁴⁾では、 N_2 など分子径が大きいガスの透過係数は

大きく減少するが、 H_2 など小分子ガスの透過係数はあまり変化せず、その結果、 90°C における H_2 透過係数 $\approx 200\text{Barrer}$ で、 H_2/N_2 透過選択性を約 300 から約 500 へ増大させることが見いだされている（ここで、 $1\text{ Barrer} = 1 \times 10^{-10} [\text{cm}^3 (\text{STP}) \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})] = 3.35 \times 10^{-16} [\text{mol} \cdot \text{m} / (\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})]$ ）。鉄化合物微粒子がカーボン膜中の微細孔の口を塞ぐような形で分散し、大分子の細孔壁への表面収着量を低下させた結果、透過選択性が向上したものと考えられている。さらに水素との相互作用が期待される Pd ナノ微粒子を分散させたカーボン膜が超臨界 CO_2 含浸法によって作製されている^{45, 46)}。Pd ナノ微粒子の分散量や分布、粒径等は、含浸の際の温度、圧力、時間などによって精密に制御される。平均粒径が 5nm と極めて微細な Pd ナノ微粒子を $3.8\text{wt}\%$ 分散したカーボン膜 (Fig. 2) では、 H_2 透過係数を大きく減少させずに 100°C における H_2/N_2 透過選択性を約 300 から約 5000 以上へと飛躍的に増大させる、 N_2 に対する選択的バリア効果が顕著に現れることが見いだされている。この分離性はシリカ膜や Pd 合金膜と並んで最高レベルである。また Pd 使用量が少なく、カーボンマトリックス中で保護されているため、水素の繰り返し収脱着による脆化が軽減されうるなどの特徴を有する。今後、薄膜化等によって水素透過速度の向上が図れば、分子ふるい反応場を利用したメンブレンリアクターへの適応も併せ、実用的観点からも魅力的である。

3.2 高透過性カーボン膜の調製に関する研究

カーボン膜は水素分離、 CO_2 分離などにおいて良好な分離性を示すが、空気分離特性にも優れる。これはカーボン膜以外では見られない特徴のひとつであるが、それでもやはり、trade off の問題は避けて通れない。一方、例えば医療用や燃焼効率の向上などに必要とされる酸素富化空気の場合の様に、質（少量の高酸素濃度空気）より量（若干酸素濃度を上げた大量の酸素富化空気）が重要なケースもある。したがって、カーボン膜の良好な分離性を保持あるいはさほど犠牲にせず、ガスの透過性をより向上させることを主目的とした研究も盛んになっている。

その手法としては、(1) 熱分解条件や後処理条件を変えること、(2) 前駆体の構造や組成を変えることそして、(3) 実効膜厚を薄くすることなどが挙げられる。(1) の例として Koros グループ^{13~15)} では、嵩高いトリフルオロ基を有する前駆体ポリイミドを熱分解温度直近の $500 \sim 550^\circ\text{C}$ 程度で注意深く熱分解して炭化を十分に進行させることによって、高透過性カーボン膜を調製している。このカーボン膜の室

Fig. 2 TEM photograph of carbon molecular sieve membrane dispersed with palladium nano particles.

温における H_2 透過速度 $\approx 3 \sim 7 \times 10^{-8} [\text{mol} / (\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})]$ 、 H_2/CH_4 透過速度比 ≈ 500 （空気分離では、 O_2 透過速度 $\approx 5 \sim 9 \times 10^{-9} [\text{mol} / (\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})]$ 、 O_2/N_2 透過速度比 $\approx 9 \sim 14$ ）であった。Nishiyama ら⁴⁷⁾ も、 $400 \sim 500^\circ\text{C}$ 程度で長時間熱分解することによって、 23°C における O_2 透過速度 $\approx 1 \times 10^{-6} [\text{mol} / (\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})]$ 、 O_2/N_2 透過速度比 ≈ 3.0 の高透過性カーボン膜を調製している。いずれも熱分解温度が通常の $600 \sim 1000^\circ\text{C}$ より低いため、高分子構造が残存していると思われるが、分離性を損なわずに透過性を上げる手法のひとつとして注目される。

(2) の例として Zhou ら^{47, 48)} は、比較的低温で熱分解脱離して細孔容積が増加することが期待されるスルホン基を有するフェノール樹脂から、 35°C における O_2 透過速度 $\approx 1 \times 10^{-8} [\text{mol} / (\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})]$ 、 O_2/N_2 透過速度比 ≈ 12 の高透過性カーボン膜を得ている。また、ポリイミド前駆体からは一般的に選択性に優れたカーボン膜を得ることができるが、そのガス透過性を向上させるために、Lee ら⁵⁰⁾ は熱分解性カルボキシル基を有するポリイミド前駆体から、 25°C における O_2 透過係数 $= 707\text{Barrer}$ 、 O_2/N_2 透過選択性 $= 9$ の高酸素透過性カーボン膜を調製している。一方、Lee ら⁵¹⁾ は、芳香族イミド相とシロキサン相とから成る 2 相共重合体の熱分解によって、サブナノサイズのシリカ粒子が分散したカーボン-シリカ複合膜を作製し、 O_2 透過性と O_2/N_2 透過選択性をともに向上させている。前出の米国 Foley グループにおいても、PFA のアセトン溶液を超音波下で焼結 SUS チューブ上にデポジットして焼成炭化する際に

Fig. 3 Hydrogen permselectivity of carbon membranes.

① : Foley et al.^{36~39} , ② : Kita et al.^{3, 18, 19, 48, 49, 62} , ③ : Koros et al.^{13~15} , ④ : Suda et al.^{4~6, 22~29, 44} , ⑤ : Suda et al.^{45, 46} .

Note : Permeance values were converted from permeability values by using membrane thickness. ①~④ : measured at 25~35 °C, ⑤ : measured at 100 °C. The broken line (guide to the eye) implies trade off line.

ハイシリカゼオライト、二酸化チタン、ポリエチレングリーコールなどを添加することで高透過性膜の調製法を検討している⁵²。(3)の実効膜厚を薄くすることは、例えば非対称構造化などによって可能であり、これまでもキャピラリー膜や中空糸膜で多く試みられている^{1~5}。

3.3 表面吸着ナノポーラスカーボン膜による易凝縮性ガスの優先透過

Air Products and Chemicals, IncのSircarグループはここ十数年来、Selective Surface Flow (SSF) 膜と呼ばれるナノポーラスカーボン膜に関する一連の研究を展開している^{32~35, 53}。このSSFカーボン膜は、混合ガス中のより表面吸着性のガスを選択的に吸着、表面拡散させ分離するという、分子サイズの違いでふるい分ける従来の分子ふるいカーボン膜とは異なる機構をもとにした分離膜である (Fig. 1)。高純度水素の商業的生産は、例えば、水蒸気-メタンの改質 (SMR) と水性ガスシフト (WGS) 反応によって得られた粗水素を圧力スイング吸着 (PSA) プロセスによって精製することによって行われる。このPSAプロセスからの低圧排ガスは30~40%のH₂、50~60%のCO₂そして5~10%のCO + CH₄を含むが、この排ガスから水素富化ガスを製造するために

SSFナノポーラスカーボン膜の適応の可能性を検討している⁵³。SSF膜はCO₂や炭化水素などを選択的に吸着、表面拡散、そして脱着する機構によりこれらのガスを優先的に透過させ、水素富化ガスを供給ガス圧下で生産する、水素排除膜としての特徴を有する。そしてH₂-PSAプロセスとSSF膜を組合せたハイブリッドプロセスを運転した結果、SMR-WGS反応器排ガスからの水素回収率が6~7ポイント増加する事を見いだしている。一方、スペインFuertesグループでも、Novolakタイプのフェノール樹脂由来分子ふるいカーボン膜を、空气中、300~400 °Cで酸化することによって、SSF膜と同様の炭化水素/窒素の分離性に優れた吸着選択性カーボン膜 (Adsorption-Selective Carbon Membrane; ASCM) 膜を調製している^{54, 55}。

3.4 保存雰囲気等のガス透過特性に与える影響の研究

特に水素分離に限るテーマではないが、カーボン膜の特徴として保存雰囲気等によって、表面・細孔性状が変化し、ガス透過特性に多大な影響を与えることが知られている。

カーボン材料は室温で空气中に曝されると酸素が不可逆吸着し、高温不活性雰囲気でも脱着しにくいC=O表面吸着種となり、さらにこの吸着種は水蒸気吸着を誘導することは良く知られている。したがって通常の空气中保存によって、ガス透過速度やガス拡散係数が減少することが容易に予想され、これを支持する既往の報告⁵⁶もある。種々の保存雰囲気の影響を検討した結果⁵⁷、空气中で保存すると酸素の不可逆吸着によって透過速度が激減し、熱処理では再生しにくいことが判明した。さらに、窒素中保存による透過速度の減少の度合いはかなり小さく、一方プロピレン中保存では、プロピレンが細孔に優先吸着して細孔径を拡げることによって、逆に透過速度は増大するが透過速度比は若干減少することが報告されている。これは、アモルファスカーボンの構造が、ある程度の柔軟性を有しているためと考えられている。また、真空中600 °Cの熱処理でも部分的にしか再生できず、更に高温の600~800 °C加熱で再生可能だが、アニール効果 (細孔の縮小) あるいはカーボンのガス化 (細孔の拡大) が生じてしまうので、このような高温再生は不適切であろうとしている。空气中の酸素や水蒸気の吸着によるガス透過特性の変化を防止するために、カーボン膜表面を疎水性のテフロン⁵⁸ やシリル基⁵⁹ でコーティングすることが試みられている。

4. おわりに

カーボン膜の水素透過分離性能の比較を Fig. 3 に示す。カーボン膜は分子オーダーの細孔に起因する分子ふるい効果によって大きさの異なるガスの透過分離特性に優れる。また水素とは特異的な親和性（大きな収着係数）²⁶⁾ があり、水素分離用としても有望な膜であることがわかる。しかし、カーボン膜は文字通り、その基本骨格が炭素原子よりなるため、中高温以上での酸化雰囲気下での使用は望めない。ただしカーボン膜は、非酸化雰囲気下での使用あるいは酸化雰囲気下でも中低温以下での使用は可能である。例えば、水素キャリアーとしての C_6H_{12} から水素を取り出す脱水素メンブレンリアクターの膜素材としても検討されている⁶⁰⁾。今後、カーボン膜に高温耐酸化性能を付与することができれば、透過分離性能に優れたカーボン膜の応用範囲が一気に広がる可能性もある。

一方、カーボン膜は多様な前駆体を熱分解することによって得られることが大きな特徴の一つであり、ポリイミドなどの高価な合成ポリマーではなく、自然に産する原料を前駆体として用いる試みも散見される。例えば、石炭タールピッチを熱処理、鋳型成形、予備酸化、熱分解することによってカーボンペレット膜を得る研究⁶¹⁾ や、未利用バイオマスであるリグニンから作られるリグノフェノールの高密度炭素構造を応用したカーボン膜への変換の研究⁶²⁾ などがある。前者のカーボン膜では Knudsen 流と粘性流が支配的で水素分離性能は低いが、今後は、カーボン膜の一層の高性能化、劣化挙動の解明と並んで、低コスト化を見据えたこの方面の研究も進展していくと思われる。また、カーボン膜研究の進展に伴って、透過分離性能や保存雰囲気の影響などの実験データがかなり蓄積されてきている。これを理論的に解明し、実験研究を加速するシミュレーション研究^{63)~65)} の重要性が増している。SSF 膜やナノ微粒子分散分子ふるい膜など新しいタイプの透過メカニズムの解明と、これを膜作りへフィードバックすることによって、カーボン膜研究が更に進展することが期待される。

文 献

- 1) Ismail AF, and David LIB : *J.Memb.Sci.*, **193** 1 (2001)
- 2) Ismail AF, and David LIB : *Carbon*, **42** 241 (2004)
- 3) Okamoto K, Yoshino M, Noborio K, Maeda H, Tanaka K, and Kita H : *ACS. Symp.Ser.*, **744** Chap.21, 314 (2000)
- 4) Suda H and Haraya K : *ACS. Symp.Ser.*, **744** Chap.20, 295 (2000)

- 5) 原谷賢治 : 繊維と工業, **56**, 20 (2000)
- 6) 原谷賢治 : 膜, **26**, 79 (2001)
- 7) Koresh JE and Soffer A : *J.Chem.Soc.Faraday Trans. I*, **76** 2457 (1980)
- 8) Koresh JE and Soffer A : *Sep.Sci.Tech.*, **18** 723 (1983)
- 9) Koresh JE and Soffer A : *J.Chem.Soc.Faraday I*, **82** 2057 (1986)
- 10) Koresh JE and Soffer A : *Sep.Sci.Tech.*, **22** 973 (1987)
- 11) Hatori H, Yamada Y, Shiraishi M, Nakata H and Yoshitomi S : *Carbon*, **30** 305 (1992)
- 12) Haraya K and Itoh N : *Proc.ICOM'93*, Heidelberg, p.2-5 (1993)
- 13) Jones CW and Koros WJ : *Carbon*, **32** 1419 (1994)
- 14) Jones CW and Koros WJ : *Ind.Eng.Chem.Res.*, **34** 158 (1995)
- 15) Geiszler VC and Koros WJ : *Ind.Eng.Chem.Res.*, **35** 2999 (1996)
- 16) Hayashi J, Yamamoto M, Kusakabe K and Morooka S : *Ind.Eng.Chem.Res.*, **34** 4364 (1995)
- 17) Hayashi J, Mizuta H, Yamamoto M, Kusakabe K, Morooka S and Suh S-H : *Ind.Eng.Chem.Res.*, **35** 4176 (1996)
- 18) Kita H, Yoshino M, Tanaka K and Okamoto K : *J.Chem.Soc. Chem. Commun.*, 1051 (1997)
- 19) Kita H, Maeda H, Tanaka K and Okamoto K : *Chem.Lett.*, 179 (1997)
- 20) Wang S, Zeng M and Wang Z : *J.Memb.Sci.*, **109** 267 (1996)
- 21) Wang S, Zeng M and Wang Z : *Sep.Sci.Tech.*, **31** 2299 (1996)
- 22) Suda H and Haraya K : *J.Chem.Soc.Chem. Commun.*, 1179 (1995)
- 23) Haraya K, Suda H, Yanagishita H and Matsuda M : *J.Chem.Soc.Chem. Commun.*, 1717 (1995)
- 24) Matsuda M, Suda H, Yanagishita H, Itoh N, Haraya K and Hakuta T : *J.Nat.Inst.Mater.Chem.Res.*, **4** (4), 223 (1996)
- 25) Suda H, Kazama S and Haraya K : *Proc. ICOM'96*, 460 (1996)
- 26) Suda H and Haraya K : *J.Phys.Chem.B*, **101** 3988 (1997)
- 27) Suda H and Haraya K : *J.Chem.Soc.Chem. Commun.*, 93 (1997)
- 28) Petersen J, Matsuda M and Haraya K : *J.Memb.Sci.*, **131** 85 (1997)
- 29) Suda H, Wenzel A, Yanagishita H and Haraya K : *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **341** 567 (2000)
- 30) Wang K, Suda H and Haraya K : *Ind.Eng.Chem.Res.* **40** (13), 2942 (2001)
- 31) Wang K, Suda H and Haraya K : *Sep.Purif.Tech.*, **31** 61 (2003)
- 32) Rao MB and Sircar S : *J.Memb.Sci.*, **85** 253 (1993)
- 33) Rao MB and Sircar S : *J.Memb.Sci.*, **110** 109 (1996)
- 34) Anand M, Langsam M, Rao MB and Sircar S : *J.Memb.*

- Sci.*, **123** 17 (1997)
- 35) Naheiri T, Ludwig KA, Anand M, Rao MB and Sircar S : *Sep.Sci.Tech.*, **32** 1589 (1997)
- 36) Acharya M and Foley HC : *J. Memb.Sci.*, **161** 1 (1999)
- 37) Shiflett MB and Foley HC : *Science*, **285** (5435), 1902 (1999)
- 38) Shiflett MB, Pedrick JF, McLean SR, Subramoney S and Foley HC : *Adv. Mater.* **12** 21 (2000)
- 39) Acharya M and Foley HC : *AIChE J.*, **46** 911 (2000)
- 40) Centeno TA and Fuertes AB : *Carbon*, **38** 1067 (2000)
- 41) Centeno TA and Fuertes AB : *J.Memb.Sci.*, **160** 201 (1999)
- 42) Suda H and Haraya K : *Proc.ICIM* 6, p.406 (2000)
- 43) Barsema JN, Balster J, Jordan V, van der Vegt NFA and Wessling M : *J.Memb.Sci.*, **219** 47 (2003)
- 44) Suda H, Fujiwara I and Haraya K : *Trans.Mater.Res.Soc. Jpn.*, **29** 3275 (2004)
- 45) Suda H and Haraya K : *Proc.ICIM8*, 479 (2004)
- 46) Yoda S, Hasegawa A, Suda H, Uchimaru Y, Haraya K, Tsuji H and Otake K : *Chem.Mater.*, **16** 2363 (2004)
- 47) Nishiyama N, Momose W, Egashira Y and Ueyama K : *J. Chem.Eng.Jpn.*, **36** 603 (2003)
- 48) Zhou W, Yoshino M, Kita H and Okamoto K : *J.Memb. Sci.*, **217** 55 (2003)
- 49) Zhou W, Yoshino M, Kita H and Okamoto K, : *Ind.Eng. Chem.Res.*, **40** 4801 (2001)
- 50) Kim YK, Lee JM, Park HB and Lee YM : *J.Memb.Sci.*, **235** 139 (2004)
- 51) Park HB and Lee YM : *J.Memb.Sci.*, **213** 263 (2003)
- 52) Shiflett MB and Foley HC : *J.Membr.Sci.*, **179** (1-2), 275 (2000)
- 53) Sircar S, Waldron WE, Rao MB and Anand M : *Sep.Purif. Tech.*, **17** 11 (1999)
- 54) Fuertes AB : *J.Memb.Sci.*, **177** 9 (2000)
- 55) Fuertes AB : *Carbon*, **39** 697 (2001)
- 56) Jones CW and Koros WJ : *Ind.Eng.Chem.Res.*, **34** 158 (1995)
- 57) Menendez I and Fuertes AB : *Carbon*, **39** 733 (2001)

- 58) Jones CW and Koros WJ : *Ind.Eng.Chem.Res.*, **34** 164 (1995)
- 59) Momose W, Zheng T, Nishiyama N, Egashira Y and Ueyama K : *J.Chem.Eng.Jpn.*, **37** 1092 (2004)
- 60) Itoh N and Haraya K : *Catal.Today*, **56** 103 (2000)
- 61) Liang C, Sha G and Guo S : *Carbon*, **37** 1391 (1999)
- 62) Kita H, Nanbu K, Hamano M, Yoshino M, Okamoto K and Funaoka M : *J.Polym.Environment*, **10** 69 (2002)
- 63) Furukawa S and Nitta T : *J.Chem.Eng.Jpn.*, **30** 116 (1997)
- 64) Furukawa S and Nitta T : *J.Memb.Sci.*, 107 (2000)
- 65) Seo YG, Kum GH and Seaton NA : *J.Memb.Sci.*, **195** 65 (2002)

(Received 9 November 2004 ;

Accepted 29 November 2004)

著者略歴

須田 洋幸 (すだ ひろゆき)

1994年3月 東京工業大学大学院総合理工学研究科博士課程修了

同年4月 通商産業省工業技術院物質工学工業技術研究所(現産総研)入所

2000年4月～9月 ドイツ GKSS 研究

所客員研究員

独立行政法人産業技術総合研究所環境化学技術研究部門膜分離プロセスグループ主任研究員

原谷 賢治 (はらや けんじ)

1974年3月 東京教育大学大学院農学研究科修士課程修了

1974年4月 通商産業省工業技術院東京工業試験所(現産総研)入所

1989年3月 工学博士

1990年7月～1991年9月 シンシナティ大学客員研究員

1994年4月 研究室長

2003年7月 副研究部門長

独立行政法人産業技術総合研究所環境化学技術研究部門副研究部門長(兼任)膜分離プロセスグループ長