

結晶性層状ケイ酸塩の分子ふるいを活用した水素分離膜の新規開発

広島大学大学院 工学研究院 応用化学専攻 津野地直

Nao Tsunoji

Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Hiroshima University

構造中に水素を透過できる極微細孔を持つ、結晶性の層状化合物(層状ケイ酸塩)に着目し、その成膜技術を開発した。本膜素材の基礎構造となる二次元ケイ酸塩シート中の細孔(約 3Å)に小さな水素分子を透過させることで、合理的で効率的な分離膜の構築を目指した。さらに、その水素分離膜の性能を、様々に調製した水素透過モジュールを作成することで行った。

We focused on the crystalline layered material (layered silicate) having ultra-micropore with hydrogen permeation ability and the fabrication method of separation membrane based on them was developed. By using hydrogen permeable pore exists in the two-dimensional silicate sheets, we attempt to design rational hydrogen separation membrane. We also investigated the separation performance of the membrane by using various hydrogen permeation module prepared with different conditions.

1. はじめに

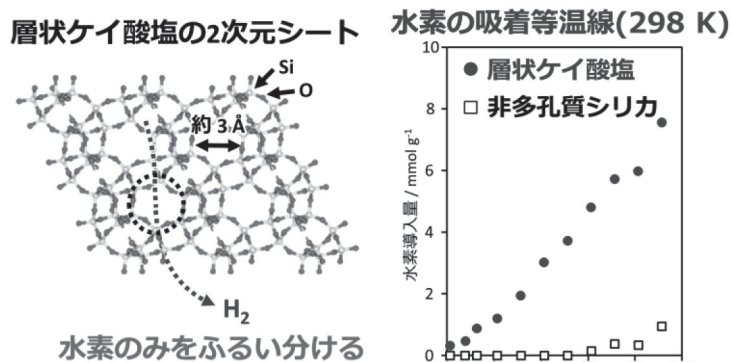
水素は環境負荷の小さい理想的なエネルギー媒体であり、その効率的な製造、貯蔵技術は、多様な分野の研究者による革新的な材料および新規な方法論の創生によって発展してきた。同時に、合理的な水素分離プロセスは、産業プロセスの効率化、省スペース化、省エネ化の観点から、水素社会構築の根幹を成す技術である。

分子ふるい作用は、文字通り多孔質材料の孔の入り口より小さい分子を取り込み、大きな分子からふるい分ける機能である。その作用を利用した分子ふるい膜は、分離対象とする生成物の大きさに応じた孔径をナノスケールで制御することで選択的な分離を可能とし、さらには、分離工程において、膜自体の物理、化学的な相変化を伴わない、省スペース、省エネルギーな合理的分離プロセスである。分子ふるいの代表格であるゼオライトはその結晶構造中に分子大の規則的細孔を有している。それらを膜素材としたゼオライト分離膜は、その結晶構造由来のナノレベルの構造規則性によって高い分離選択性を示し、耐熱性・耐薬品性も兼ね備えていることから、有機化合物の脱水やキシレンの異性化などの用途に代表される化学産業の中心を支える分離工程の一つとして利用されてきた。しかし、ゼオライトの孔径は 4~8Å 程度と水素分子よりも大きく、水素分離に適した微細孔を持つ新規膜素材の開拓が強く求められる。

本研究では、構造中に水素を透過できる極微細孔を持つ、結晶性の層状化合物(層状ケイ酸塩)に着目し、その成膜技術を開発する。申請者は、新規構造を持った層状ケイ酸塩「Hiorhima University Silicate (HUS)」の合成に成功しており [1-4]、それらの触媒、吸着

剤および多孔質材料前駆体としての性質を明らかにしてきた[5-12]。この HUS 膜素材の基礎構造となる 2 次元ケイ酸塩シート中の細孔(約 3 Å)に小さな水素分子を透過させることで、合理的で効率的な分離が可能となり、結晶学的根拠に基づいた水素分離膜設計手法を確立できる。実際に、我々が開発に成功

した層状化合物は窒素やメタンなどの大きな分子は全く吸着しない。一方で、非多孔質シリカにはほとんど吸着しない水素が、層状ケイ酸塩には明確に導入されている。本研究では、この新規層状ケイ酸塩 HUS を用いた水素分離膜モジュールの開発を検討し、その分離性能を評価する装置の試作を行った。



2. 実験方法

2.1 成膜手法の開拓

当研究室で持ち合わせている、アルミナチューブ支持体上に緻密で欠陥の無い成膜手法を確立するために、成膜条件(水熱合成条件、層状ケイ酸塩塗布方法)を検討し、得られた膜の成膜状態を簡易な水の気化透過試験にて評価した。水熱合成および塗布による成膜手法を検討し、得られた膜の諸物性と性能の因果関係をまとめた。

2.2 分離膜の構造解析

支持体上に癒着した分離膜の構造解析を行うために、粉末 X 線回折装置のホルダーをキャピラリー状に成型し、得られた成膜後のアルミナ支持体を測定可能にした。多量の層状ケイ酸塩膜が塗布された支持体は回折測定にて評価可能であったが、薄い薄膜が塗布されているサンプルの解析は困難であった。そこで、電子顕微鏡での観察を試み、支持体上の成膜状態が分離性能に大きく影響していることを明らかにした。

2.3 水素分離膜としての性能評価

試験的な水素透過試験を PTFE で完全にシール処理を行ったアルミナ支持体で行い、層状ケイ酸塩分離膜が得られた後に、それらとの相対的性能評価を行った。初期段階として水素および窒素の単成分透過試験を行い、得られた分離膜の性能を評価した。PTFE シールを行った支持体は、窒素、水素とも透過しなかった。層状ケイ酸塩膜の短成分透過試験から、該当の膜は窒素またはメタンをほとんど透過しない一方で、水素を良好に透過することを明らかにした。さらに、窒素またはメタンと水素の混合成分の分離を行ったところ、得られた層状ケイ酸塩膜は、混合成分からも選択的に水素を透過し、本検討で得られた水素分離膜モジュールの有用性が示唆された。

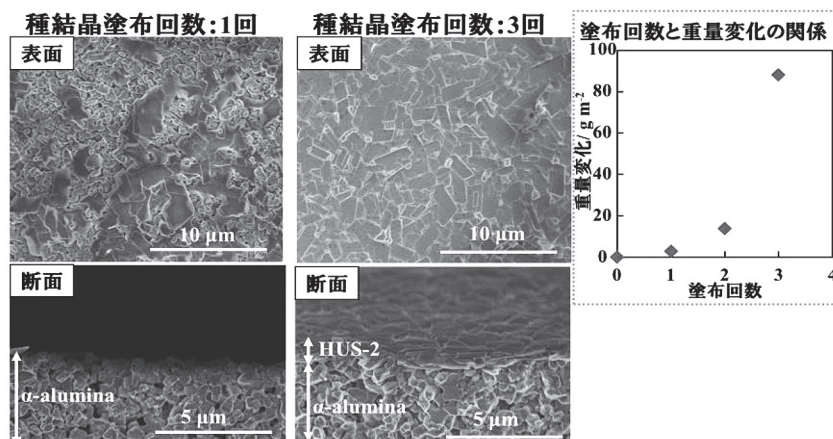
3. 結果と考察

3.1 成膜状態の確認

成膜手法としては主に塗布による成膜を主に検討した。手法としては、粉末状の層状ケイ酸塩サンプルの層間拡張→水溶液へのサンプルの分散処理→モジュールに固定したアルミナ支持体上への塗布→

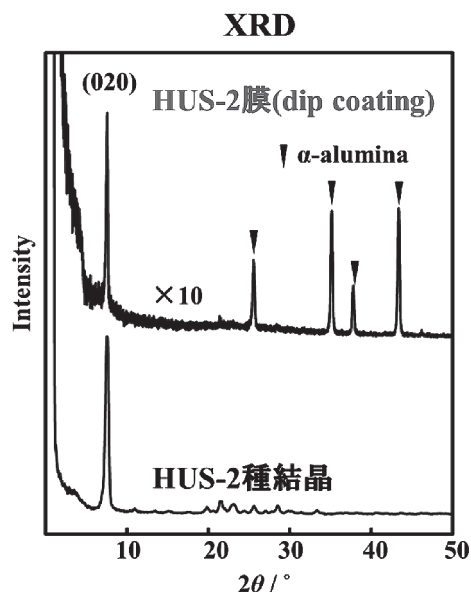
後処理(焼成など)と多段階の工程を経ている。これら手法で検討するパラメータと成膜状態の関係、さらには水素透過性能の因果関係を整理し、最も性能に影響のある因子の抽出を行った。一方で、水熱合成による一段階での膜合成も検討した。一段階の膜処理の手法は、アルミナ支持体を層状ケイ酸塩合成用の水性ゲル内で水熱合成することにより行った。成膜前に、アルミナ支持体上に膜の成長を促す目的で層状ケイ酸塩の種結晶を塗布したが、その塗布の手法によって大幅に膜の形態と膜性能が異なることが判明した。

上図に様々な塗布条件を変えたサンプルの成膜状態を示す。成膜における塗布は、水溶液中に分散させた層状ケイ酸塩(種結晶)を、引き上げ法、または透過側から真空中で癒着させる手法を用いた。塗布回数に伴う膜表面の変化を走査型電子顕微鏡 SEM で観察した結果から、塗布回数を増加させることで、表面を一部覆っていた板状の粒子がアルミナ支持体全体を覆い、3回の塗布後に、支持体全体を被覆していることを確認した。また、塗布に伴う支持体の重量変化を調べたところ、塗布回数の増加に伴って徐々に支持体重量が増加し、付着した層状ケイ酸塩の増加が示唆された。



3.2 分離膜の解析手法

分離膜の解析として、キャピラリー用のホルダーを備えたX線回折測定用の非晶質ガラスへ、支持体を固定しXRD測定を行った。測定用のガラスホルダーは通常のホルダーの表面をアルミナ支持体のサイズに合うよう成型した。また、正確な測定のため、アルミナ支持体の円の頂点部がX線の回折位置と一致するように深さ方向の距離を調製した。右図にはサンプル塗布後の層状ケイ酸塩膜(上)と粉末状態の種結晶のXRDパターンを示す。成膜を行ったサンプルには層状ケイ酸塩のシリケートシートの積層方向に由来する回折ピーク(002面)が観察されている。これは、層状ケイ酸塩が高い配向性をもって成膜がされているためである。分離膜の透過性能は膜厚が薄くなるほど向上するため、SEMによる表面の微細構造分析を行い、膜厚を見積もったところ、その値は約200 nmであった。



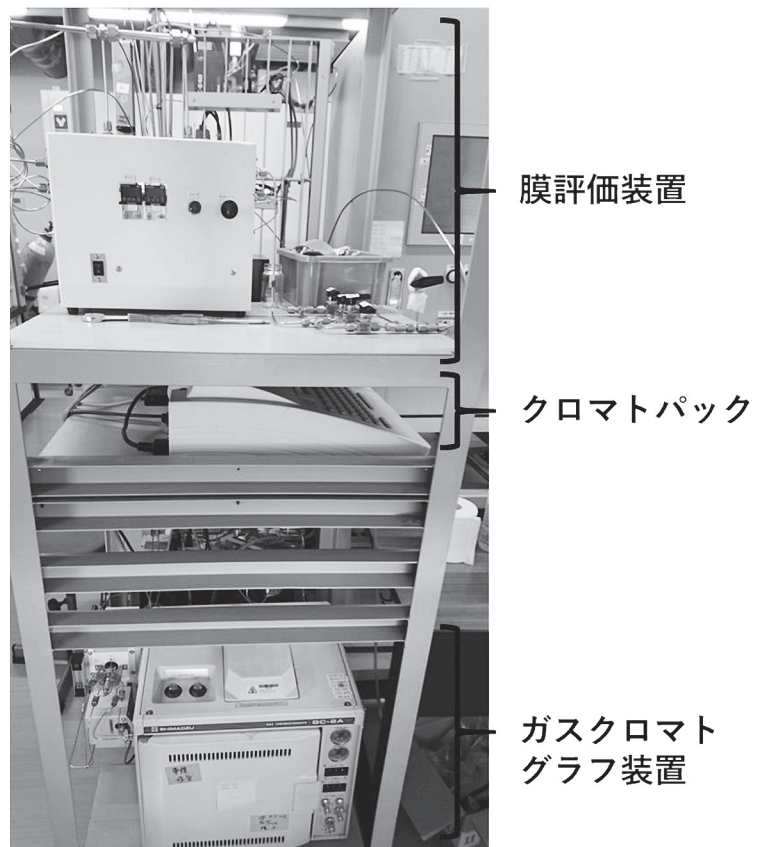
3.3 分離膜の性能評価

分離膜の膜性能評価は研究室で独自に製作した写真の評価装置を利用して行った。本装置は膜評価装置、クロマトパック、ガスクロマトグラフ装置が一体となっており、右図の膜評価装置にステンレス膜モジュールを固定し、マスフローメータにより流量を調節したガスを流通させる。透過前のガス圧は装置ガスライン中の圧力調整器によって一定に保ち(通常は 0.1 MPa)透過側の、流速および圧力変化からガスの透過流束を見積もった。さらに、透過及び、流通してきたガスは両者ともガスクロマトグラフ装置に導入、解析可能になるよう装置を改良し、オンサイトの電磁弁制御バルブにより、ガスクロマトグラフ装置中のカラムへと注入する。また、本装置には複数ガス成分の解析機能および温調機能を付随させており、より複雑な評価機能を付与した。単成分の透過試験結果より、層状ケイ酸塩膜は窒素およびメタンはほとんど透過せず(透過側の圧力変化はほとんどなく 1 時間後も変化がない)、一方で、水素は分離膜を透過し、良好な透過性能を示すことがあきらかとなった。続いて窒素またはメタンと水素の多成分分離の評価を行ったところ、混合成分ガスからも層状ケイ酸塩膜は水素を選択的に透過した。しかしながらその選択率は既存に開発されている分離膜より低く、不完全な成膜によって膜に欠損部があることが示唆された。また分離温度が分離特性に与える影響を調査するために、分離時に温度を室温から 200 度まで可変させ性能評価を行った。低温時は温度変化に伴って膜分離性能にほとんど変化はなかったが、100 度以上の分離を行ったところ水素の透過流速が増加する傾向が観察された。これは高温によって膜表面に付着していた水分子が除去され、ケイ酸塩シートの積層方向の透過性が向上したためと考えられる。

4. 結論

層状ケイ酸塩水素分離膜の成膜手法の確立、解析、単成分での性能評価を行える装置の立ち上げに成功した。しかしながら、その性能は実用化に向けて十分とは言えず、更なる研究検討の必要性が示唆された。今後の検討として、成膜では、性能にかかわる成膜パラメータを探し出し、構造解析と合わせて膜状の

どのような物性が性能にかかわっているかを評価していく。特に、塗布による膜形成に着目し、塗布後の構造と性能の因果関係から最適な成膜手法を洗い出す。性能評価では、現在立ち上げた加熱システム、多成分、温度変化、および異種ガスの透過を引き続き行っていく。また、ガスに限らず、水、有機化合物蒸気も実際の水素分離系には混在するため、



気化器による、それら蒸気ガスの導入システムの構築も着手する。最終的に、得られた基礎知見から、層状ケイ酸塩を母体とした分子ふるい的な水素分離膜設計の指針を構築し、現在の膜性能を実用利用に耐えうる性能まで引き上げ、水素活用社会の礎として、現在の研究成果が活かせるように研究指針を構築していく。

5. 謝辞

本研究は、平成 28 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝いたします。

6. 参考文献

- [1] T. Ikeda, Y. Oumi, K. Honda, T. Sano, K. Momma, F. Izumi, *Inorg. Chem.*, 50 (2011) 2294-2301.
- [2] N. Tsunoji, T. Ikeda, Y. Ide, M. Sadakane, T. Sano, *J. Mater. Chem.*, 22 (2012) 13682-13690.
- [3] N. Tsunoji, M. Fukuda, K. Yoshida, Y. Sasaki, T. Ikeda, Y. Ide, M. Sadakane, T. Sano, *Journal of Materials Chemistry a*, 1 (2013) 9680-9688.
- [4] N. Tsunoji, T. Ikeda, M. Sadakane, T. Sano, *Journal of Materials Chemistry a*, 2 (2014) 3372-3380.
- [5] N. Tsunoji, Y. Ide, M. Torii, M. Sadakane, T. Sano, *Chem. Lett.*, 42 (2013) 244-246.
- [6] K. Honda, Y. Ide, N. Tsunoji, M. Torii, M. Sadakane, T. Sano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 87 (2014) 160-166.
- [7] N. Tsunoji, K. Takahashi, M. Sadakane, T. Sano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 87 (2014) 1379-1385.
- [8] N. Tsunoji, Y. Ide, Y. Yagenji, M. Sadakane, T. Sano, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6 (2014) 4616-4621.
- [9] Y. Ide, T. Masato, N. Tsunoji, T. Sano, *CLAY SCIENCE*, 19 (2015) 56-62.
- [10] N. Tsunoji, S. Yuki, Y. Oumi, M. Sekikawa, Y. Sasaki, M. Sadakane, T. Sano, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7 (2015) 24360-24369.
- [11] N. Tsunoji, M. Bandyopadhyay, Y. Yagenji, H. Nishida, M. Sadakane, T. Sano, *Dalton Trans.*, 46 (2017) 7441-7450.
- [12] N. Tsunoji, M.V. Opanasenko, M. Kubů, J. Čejka, H. Nishida, S. Hayakawa, Y. Ide, M. Sadakane, T. Sano, *ChemCatChem*, 10 (2018) 2536-2540.