

# 水素選択透過シリカ膜のモジュール化のための基礎的研究

野村幹弘\*・Suraj Gopalakrishnan\*・会田均\*・菅原孝\*・中尾真一\*・小島隆二\*\*

\*東京大学大学院 化学システム工学専攻

〒113-8656 文京区本郷 7-3-1

\*\*NOK株式会社 湘南開発センター

〒251-0042 藤沢市辻堂新町 4-3-1

## Study of a hydrogen permselective silica membrane for a membrane module

Mikihiro NOMURA\*, Suraj GOPALAKRISHNAN\*, Hitoshi AIDA\*, Takashi SUGAWARA

Shin-ichi NAKAO\* and Ryuji KOJIMA\*\*

\*The University of Tokyo

7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

\*\* NOK corporeation

4-3-1 Tsujido-Shinmachi, Fujisawa, 251-0042

Hydrogen permselective silica membranes were prepared by using a counter diffusion chemical vapor deposition method. H<sub>2</sub> permeances through silica membranes were over  $8 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ , and H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> permeance ratios were over 500 at 873 K. Reproducibility of the silica membranes were 87 %. Pore size of an alumina substrate was important parameter to obtain higher H<sub>2</sub> permeances. H<sub>2</sub> permeance was larger through a silica membrane deposited on a substrate having smaller pore size. Activation energies of H<sub>2</sub> permeance through the silica membranes increased with increasing the deposition temperatures. However, the membranes prepared over 873 K were not stable under steam at 773 K. A 3 membranes module was employed for the simultaneous multi membranes deposition of silica layers. H<sub>2</sub> permeance through the module was  $5.0 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ , and H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> permeance ratio was 3200 at 873 K. The deposited silica membrane properties on the membrane module was similar to that deposited on a single membrane substrate.

**Key words:** Hydrogen production, Silica membrane, Membrane Module

### 1. 緒言

水素エネルギーシステムの効率化には、水素分離精製技術の確立が望まれる。現在は、PSAなど吸着法により水素の精製が行われているが、水素製造反応より直接水素を抽出する水素選択透過型の膜反応器を開発することで、装置のコンパクト化や効率化が期待できる[1]。このような膜反応器を実現するためには、高温水素分離膜の製膜技術の進歩が必要である。現在、773 K程度の高温で水素を分離するために、パラジウムなどの金属膜[2]やシリカなどの金属酸化物膜[3,4]の開発が行われている。パ

ラジウム膜は水素が金属へ溶解する性質を利用したものであり、ピンホールのない膜を製膜することで非常に高い透過選択性が得られる。一方、シリカ膜は、材料の資源量が多く、パラジウム系の膜と比較して安価に製膜することができると考えられている。シリカ膜はパラジウム膜と比較して水素選択性や水蒸気耐久性に劣っていたが、近年、対向拡散CVD (Chemical Vapor Deposition) 法により、773 Kの水蒸気雰囲気下で水素および窒素の透過性能がほとんど変化しないシリカ膜が報告された[5]。この膜の873 Kでの水素透過率は $10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 程度であり、水素/窒素の単成分透過率比は1000以上と透過選

択性も非常に高かった。そこで、本研究では、このシリカ膜を大きな面積で利用するための基礎的な検討を行う。具体的には、単管での製膜再現性、蒸着温度や基材細孔径が膜性能に及ぼす影響、多本数の基材への同時蒸着について検討を行った。

## 2. 実験方法

図 1 に対向拡散 CVD 法および透過試験装置の模式図を示す。多孔質  $\alpha$ -アルミナキャピラリー基材（全長 350 mm, 有効部分 50 mm : 細孔径 0.1  $\mu\text{m}$  : 外径 3 mm :

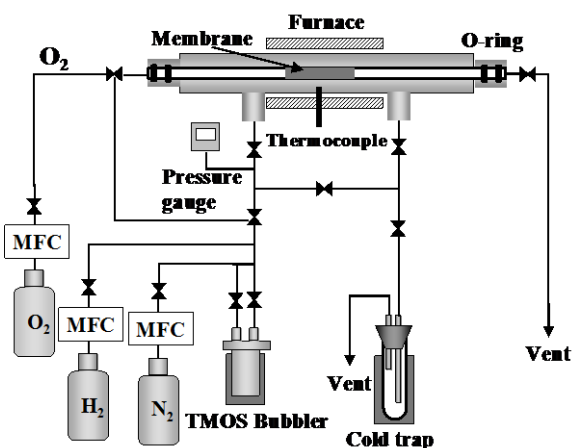


図 1 CVD 装置の模式図

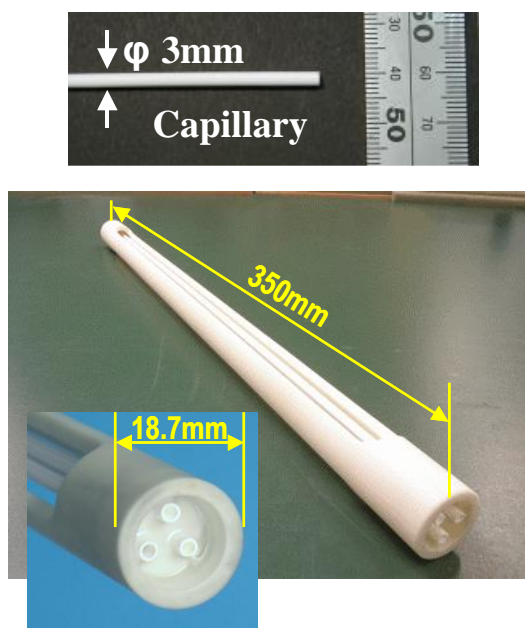


図 2 アルミナ基材と 3 本膜モジュールの写真

NOK 製) に  $\gamma$ -アルミナ層をゾルゲル法でキャピラリーの外側にコーティングし、細孔径を 4 nm もしくは 13nm とした。細孔径はパームポロメーター (西華産業) にて確認した。膜の内側に酸素を 200 ml  $\text{min}^{-1}$  で流通させ、膜の外側はテトラケイ酸オルトメチル (TMOS) を 318 K での窒素バブリング (200 ml  $\text{min}^{-1}$ ) で流通させた。製膜は 773~973 K にて 2 時間行った。水素もしくは窒素の単成分透過試験は圧力変化法にて行った。水蒸気耐久試験は、図 1 で示す製膜透過装置のバブラーに水を導入し、窒素バブリングによって膜の外側に水蒸気を供給して行った。バブラー温度は 365 K、シリカ膜温度は 773 K とした。図 2 に多本数同時製膜用のモジュールエレメント (NOK 製) の写真を示す。3 本の多孔質アルミナ基材の両端をガラスシーラ材で溶着し、セラミック製の鞘に固定した。外側の鞘の直径は 18.7 mm である。多孔質アルミナ基材の中心間の距離は 4.5 mm と 6.1 mm の 2 種類で検討を行った。CVD 製膜は、図 1 に示した単管と同じものを用い、ガス流量、バブラー温度など製膜条件も単管と同じとした。

## 3. 製膜の再現性

図 3 に、当研究グループで製膜を行ったすべてのシリカ膜 (基材細孔径 4 nm : 873 K 蒸着) の透過試験結果を示す。製膜試験を 15 回行い、873 K での透過試験結果を水素透過率と水素/窒素透過率比でプロットした。目安のために、水素透過率が  $8 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  以上、水素/窒素透過率比が 500 以上を良い膜の基準として、図中に破線で示す。この基準を下回ったサンプルは 2 つであった。再現性は 87% (13/15) となり、分子ふるい性能をもつ膜の製膜としては非常に高かった。基準を下回ったサンプルでも選択性は 100 以上あり、対向拡散 CVD 法により均質な処理が行われていることが示された。この基準をクリアした 13 本のシリカ膜の水素透過率は  $8.44 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  ~  $4.26 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  と大きく異なっている。これより、透過係数の制御に関しては、実験的なパラメーターの検討が必要であることがわかる。対抗拡散 CVD 法は 2 種の反応種が細孔中で反応することが特徴である。そのため重要な製膜パラメーターは、TMOS 濃度、酸素濃度 (細孔中の濃度に影響)、蒸着温度 (反応速度などに影響)、基材細孔径などである。図 4 に対向拡散 CVD 法での蒸着の概念図を示す。図 4(a)

に示すように、基材細孔径が大きくなると、蒸着するシリカの量が多くなり、透過係数が小さくなることが予想される。また、蒸着温度が高くなると (図 4(b))、蒸着されるシリカの密度が大きくなり、水素透過の活性化エネルギーが大きくなると考えられる。

表 1 基材細孔径とシリカ膜性能の関係 (873 K 蒸着)

基材細孔径 nm	水素透過率 mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> Pa <sup>-1</sup>	透過率比 -
4	8.77 x 10 <sup>-8</sup>	1200
13	5.66 x 10 <sup>-9</sup>	56

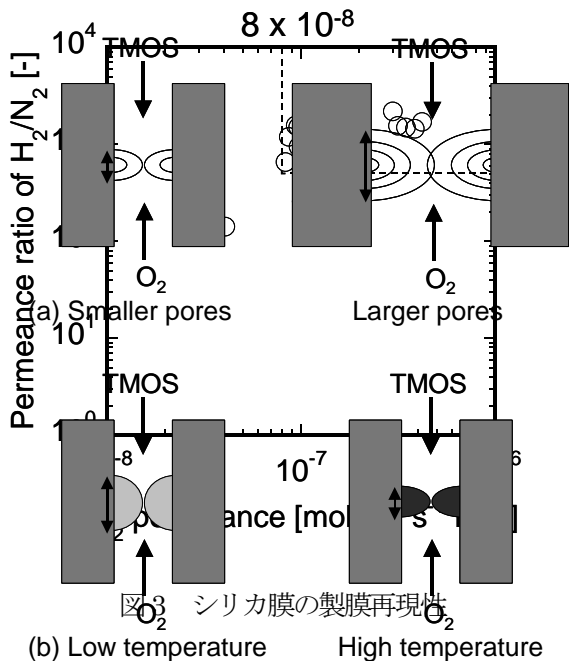


図 4 対向拡散 CVD 法の製膜メカニズム

4. 基材細孔径の影響

まずは、多孔質アルミナ基材の細孔径の影響を検討した。873 K にて、4 nm および 13 nm の細孔径をもつ基材へ製膜を行い、水素透過率と水素/窒素透過率比を比較した。結果を表 1 に示す。基材細孔径が 13 nm と大きな基材への蒸着では水素透過率、水素/窒素透過率比が共に低下することがわかった。図 4(a) に示したように、基材細孔径が大きいと細孔中を閉塞させるための蒸着物の量 (膜厚) が大きくなるのが原因であろう。これより、水素透過率、水素/窒素透過率比が高い膜を得るためには、基材の細孔径が小さく、細孔径分布も小さな膜が有利であるといえる。γ-アルミナの 773 K での水蒸気耐久性に関しても検討している報告[6]もあり、水蒸気改質反応へのシリカ膜の適用には、基材である γ-アルミナ層の細孔径分布や安定性などの検討も重要である。

5. 蒸着温度の影響

次に、蒸着温度の影響を検討した。細孔径を 4 nm とし、773 K、873 K、973 K での蒸着を行い、それぞれの膜の水素透過率の温度依存性を調べた。結果をアレニウスプロットとして、図 5 に示す。図中の透過率の傾きより水素透過率の活性化エネルギーを算出した。すべての膜で水素/窒素透過率比は 100 以上あり、活性化エネルギーへのピンホールの影響はない。水素透過率の活性化エネルギーは、14.7 kJ mol<sup>-1</sup> から蒸着温度が上昇するに従い大きくなり、973 K での蒸着では 27.0 kJ mol<sup>-1</sup> であった。図 4(b) で示したように、蒸着温度が高くなると密なシリカが蒸着されていると考えられる。石英ガラス中の水素拡散の活性化エネルギーは、37.7 kJ mol<sup>-1</sup> 程度である[7]ことより、973 K での蒸着でも、石英ガラスよりも疎なシリカが蒸着していることがわかる。同じ測定温度での水素透過率は、蒸着温度が高くなると減少しており、高い水素透過率を得るためには、低い温度で蒸着する必要がある。

ただし、蒸着したシリカ密度が小さくなると耐久性に問題が出ると予想される。そこで、蒸着温度と膜の耐久性の関係を検討した。シリカ膜が高温水蒸気雰囲気下で劣化する際には、シリカの圧密化により水素透過係数が

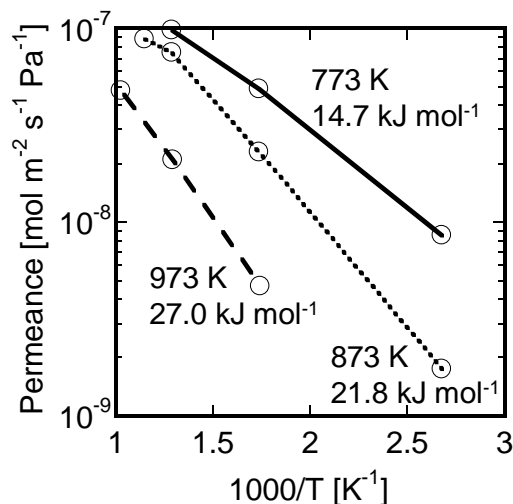


図 5 蒸着温度の影響

減少することが知られている[8]。そこで、773 K~973 K で蒸着した膜の初期水素透過率を 1 として、水蒸気処理による水素透過率の経時変化を図 6 に示す。図中の実線は 873 K 蒸着の膜であり、初期に若干の水素透過率の減少が見られるが、この後、82 時間の水蒸気処理でも水素透過率および水素/窒素透過率比は減少しなかった。図より、初期の水素透過率は、蒸着温度が低いものは 300 min で 10%以下の変化と影響が小さかった。一方、873 K より高い温度で蒸着した膜は、20%以上透過率が減少した。今回の検討結果では、873 K 以下の蒸着温度の膜が安定であった。しかし、一般には、密なシリカが得られる高い温度での蒸着により安定な膜が得られると考えられる。今回の基材に用いたγ-アルミナ層は873 Kにて焼成することで作製している。このα-アルミナ層の純度は 95.0% であり、シリカの CVD 蒸着がない場合には 773 K の水蒸気で劣化することが知られている[6]。結論を出すにはさらなる検討が必要であるが、水蒸気安定性に基材のα-アルミナ層の安定性も影響を及ぼしていると推測される。

6. 多本数同時製膜

単管の膜にて高い製膜の再現性が得られたことより、大きな膜面積をもつ膜モジュールの製膜のため、複数本の基材への同時製膜の検討を行った。図 2 に示した 3 本膜モジュールエレメントを用い、基材中心間の距離が 4.5 mm と 6.1 mm の 2 種類について検討を行った。γ-アルミナ基材の細孔径は 4nm とした。図 7 に製膜後の水素、窒素透過率の温度依存性を示す。図より明らかなように、基材ピッチが 4.5 mm および 6.1 mm のモジュールエレメントでの違いはほとんどない。873 K での水素透過率

は、それぞれ  $5.0 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 、 $6.6 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  であり、水素/窒素透過率比は 3200 と 4000 であった。単管への製膜試験結果と比較して、水素透過率は若干低いが選択性が高かった。水素透過の活性化エネルギーも、 $21.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $20.9 \text{ kJ mol}^{-1}$  と単管の値 (約  $21 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) と等しい。以上より、4.5 mm および 6.1 mm のモジュールエレメント両者へ単管と同じ性質のシリカ膜が製膜できたといえる。また、同じ原料供給速度にて、形状の大きく異なる単管と 3 本膜モジュールエレメントで同等の性能を示す膜が得られたことより、この製膜方法では、ガス流速の影響が小さいと考えられる。次に、基材ピッチが 4.5 mm のモジュールエレメントへ製膜したシリカ膜の水蒸気耐久性を調べた。図 8 に、773 K での水蒸気暴露試験によるモジュールエレメントの水素および窒素の透過率の経時変化を示す。水蒸気暴露試験では、モジュールエレメントの片側を真空ポンプで吸引し、水蒸気が膜を透過する状況とした。試験の初期に、水素および窒素透過率が若干変化しているが、その後、透過率の変化は観察されなかった。初期に水素、窒素透過率がわずかに変化する点、その後の水素および窒素透過率が安定する点、共に単管の膜と同じ傾向を示した。この膜の透過特性 (特に高い水素/窒素透過率比) と水蒸気耐久性が単管へのシリカ膜蒸着と同じ性質を示したことより、3 本同時蒸着においても均質な CVD 処理ができたといえる。

7. 結言

テトラケイ酸オルトメチルと酸素を原料とした対向拡散 CVD 法により得られるシリカ膜のモジュール化のため、製膜の再現性と蒸着パラメーターについて検討を行った。今回検討した製膜条件では、873 K での透過率が  $8 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  以上、水素/窒素の透過率比が 500 以上のシリカ膜を 90% 近くの再現性で作製することに成功した。基材細孔が大きくなるとシリカ膜の水素透過率が減少したことより、高い水素透過率を得るためには、均質で小さな細孔をもつ基材が良いことが示された。また、高い温度での蒸着では、蒸着後のシリカ膜の水素透過の活性化エネルギーが大きくなった。しかし、蒸着温度が 873 K より高くなると、水蒸気暴露試験において水

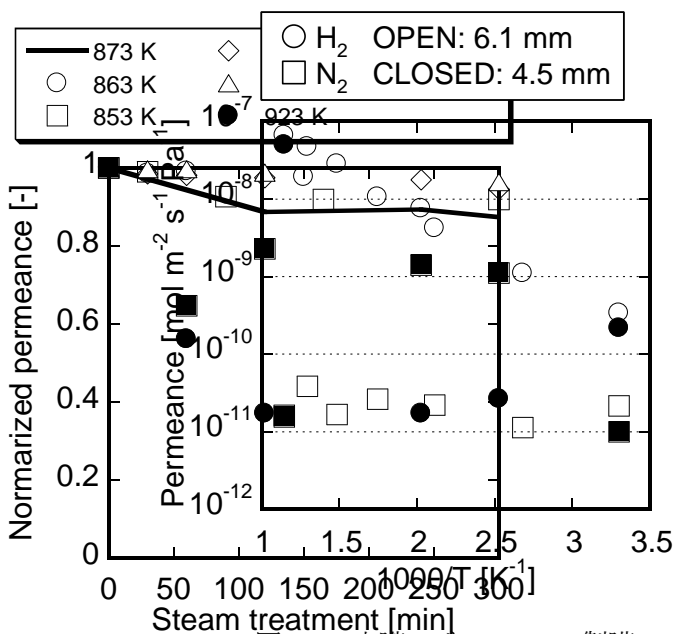


図7 3本膜モジュールへの製膜

図6 蒸着温度と水蒸気安定性

素透過率の減少が観察された。現在の製膜条件で安定な膜を得るには、873 K での蒸着が望ましい。さらに、基材 3 本を束ねたモジュールエレメントへの同時蒸着にも成功した。水素透過率の活性化エネルギーや耐久性の結果も単管のシリカ膜と変わらなかった。

以上より、対向拡散 CVD 法による製膜のばらつきの一因も明らかとなり、また、3 本膜モジュールエレメントのような複雑な形状の膜モジュールへも、対向拡散 CVD 法での処理が可能であることを示したことで、今後のシリカ膜モジュールへの知見を得たといえる。

### 謝 辞

本研究の一部は、経済産業省「高効率高温水素分離膜の開発事業」の一環として、NEDO から委託を受けて実施したものである。また、ゾルゲル法に関して有益な議論をいただいたノリタケカンパニーの Balagopal N. Nair 氏に感謝する。

### 参考文献

1. 白崎義則, 安田勇, *Material Stage*, **4**, 43-47 (2005)
2. S. Uemiya, *Sep. Purif. Methods*, **28**, 51-85 (1999)
3. B. N. Nair et al., *膜*, **25**, 73-85 (2000)
4. 野村幹弘ら, *膜*, **26**, 124-133 (2001)
5. M. Nomura et al., *J. Membr. Sci.* **251**, 151-158 (2005)
6. M. H. Zahir et al., *J. Membr. Sci.* **247**, 95-101 (2005)
7. R. W. Lee, *J. Phys. Chem.*, **38**, 448-455 (1963)

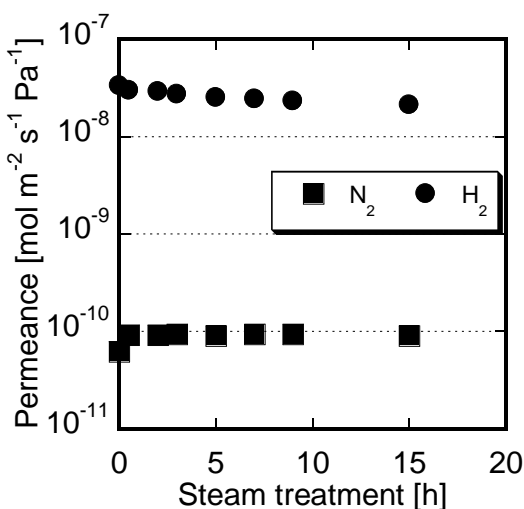


図8 3 本膜モジュールシリカ膜の安定性

8. M. Asaeda et al., *Proc. 5<sup>th</sup> International Inorganic Confer.*