

特別寄稿

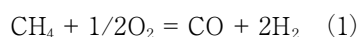
# 高温水素分離用アモルファスシリカ膜

名古屋工業大学大学院工学研究科 未来材料創成工学専攻 教授 岩本 雄二

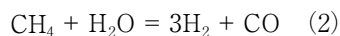


## 1. 緒言

優れた耐熱・耐化学性を有するセラミックス製ガス分離膜は、酸素富化や窒素製造等で実用化が先行している高分子膜では応用が困難な、高温・腐食環境下での実用化を目指した研究開発が進められている。特に近年では、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の高効率製造プロセスの開発を目指した膜反応器の実用化の鍵となる、酸素選択透過膜や水素選択透過膜の開発が活発化している。酸素選択透過膜は、ペロブスカイト系酸化物に代表される酸素イオン・電子混合導電性セラミックスを膜材料に用いた緻密膜で、膜表面に供給された空気から酸素のみが取り込まれてイオン化して反応器内の触媒反応部へ移動する。膜内部では、この酸素イオンの透過方向の逆に電子が輸送されるので、外部電圧の印加は必要なく、酸素の濃度勾配を駆動力とした透過機構をとる<sup>1,2)</sup>。このような酸素選択透過膜を用いた新規な膜反応器を開発することで、式(1)に示す天然ガス(主成分:メタン)の部分酸化改質反応を利用した水素製造プロセスの高効率化とコンパクト化が期待できる<sup>3)</sup>。



一方、従来の代表的な水素の製造プロセスとして、天然ガスの水蒸気改質反応(式(2))がある。



この反応は、吸熱を伴う平衡反応であり、一般には $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ モル比を3前後として約800℃の高温下、ニッケル系などの改質触媒を用いて行われている。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、総合的な熱効率の向上や、製造システム全体の簡素化が望まれている。この水蒸気改質反応において、水素選択透過膜を利用して生成水素を反応系外へ引き抜くことで、(2)式の反応を水素生成側へシフトさせることが可能となる。その結果、約500℃までの反応温度の低温化が期待できる。さらに、従来の水素精製プロセスで必要となっている圧縮動力を大幅に低減できることから、水素製造システム全体の省エネルギー化とコンパクト化が期待できる<sup>4)</sup>。

このような高温下での応用が可能な耐熱性を有する水素選択透過膜としては、パラジウム(Pd)系合金膜、およびセラミックス膜の研究開発が進められている。Pd系合金

膜は、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、水素脆性劣化や硫黄成分等による被毒劣化の不安要素がある。また、高価であるために、実用化において広く普及させるには難点がある。一方、セラミックス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利であることから、水素製造プロセスへの応用と実用化が期待できる。そこで本項では、高温水素分離用セラミックス膜の研究動向を紹介する。

## 2. 高温水素分離用多孔質セラミックス膜

セラミックス膜による水素の分離は、分離膜の細孔径を約0.3ナノメートル(nm)で高度に制御して得られる分子ふるい機能による。このようなマイクロ多孔質構造を有するセラミックス膜としては、アルミノシリケート系の結晶性マイクロ多孔質構造を有するゼオライト膜、アモルファスカーボンにより構成される炭素膜、そしてアモルファスシリカ膜が存在する。特に、アモルファスシリカ膜は比較的高い水素の選択性と透過性を有することから、高温水素分離膜としての開発研究が活発に行われている。図1には、高温水素分離用アモルファスシリカ膜の模式図、およびその構造観察例を示す<sup>5)</sup>。水素選択性ととも透過性を高めるために、分離活性層として機能するアモルファスシリカ膜の膜厚を数百nmに制御して多孔質支持基材に製膜する。この多孔質支持基材は、約80~150nmの平均細孔径で気効率は40%以上とすることで、水素ガス透過抵抗の低減化が図られている。一方、このような多孔質基材にアモルファスシリカ膜を直接製膜することは困難なため、平均細孔径が約4~10nmのメソ多孔質中間層を設けている。アモルファスシリカ膜の合成研究は、CVD(Chemical Vapor Deposition)法<sup>6,7)</sup>やゾルゲル法<sup>8-10)</sup>およびポリマープレカーサー法<sup>11)</sup>などを駆使した先駆的な研究を起点として、近年は益々活発化している。一方、中間層としては、ゾルゲル法によって合成されるメソ多孔質 $\gamma$ -アルミナ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ )が汎用となっている。

アモルファスシリカ膜に代表される多孔質セラミックス膜の水素分離特性は、水素( $\text{H}_2$ )の透過率( $P_{\text{H}_2}$ )と選択性によって評価される。水素選択性の評価としては、水素製造プロセスで分離対象となる一酸化炭素(CO)やメタン

(CH<sub>4</sub>) より分子直径が少し小さい窒素 (N<sub>2</sub>) の透過率 (P<sub>N<sub>2</sub></sub>) に対する水素透過率の比、P<sub>H<sub>2</sub></sub>/P<sub>N<sub>2</sub></sub> [ $\alpha$  (H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)] が広く用いられている。多孔質セラミックス膜の水素分離特性の従来の報告値としては、 $\alpha$  (H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) が 1000 以上の高いものでは、P<sub>H<sub>2</sub></sub> は 10<sup>-9</sup> ~ 10<sup>-8</sup> [mol·m<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>·Pa<sup>-1</sup>] オーダーと低い。多孔質セラミックス膜の実用化には、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、パラジウム (Pd) 系分離膜に匹敵する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 (図 2)<sup>12</sup>。また、水蒸気改質反応による水素製造プロセスへの多孔質セラミックス膜の応用を図るためには、500℃ 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。

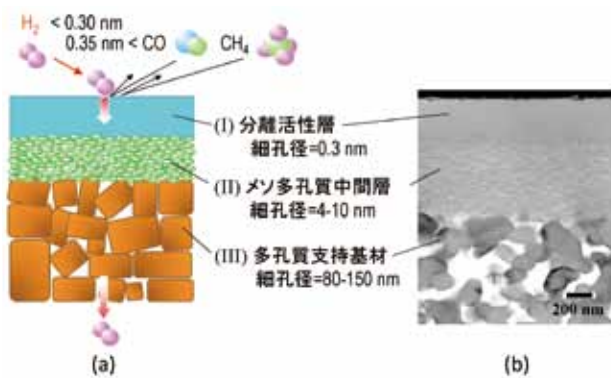


図 1 高温水素分離用アモルファスシリカ膜 (a) 構造模式図, (b) 電子顕微鏡による観察例

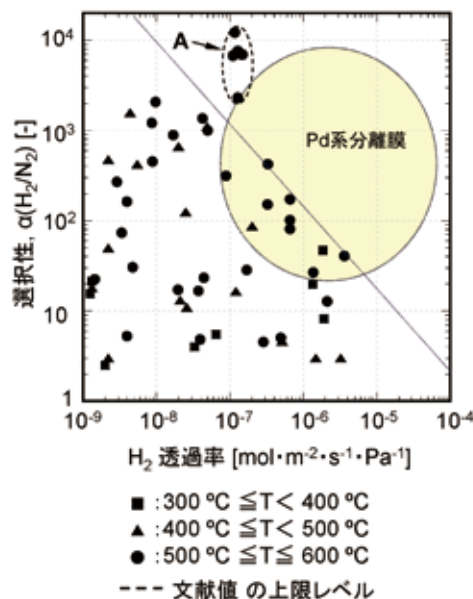


図 2 アモルファスシリカ膜の水素選択透過特性

近年、これらの課題の解決にむけて研究開発が進められた結果、対向拡散 CVD 法を用いて、分離活性層とし

て機能するマイクロ多孔質アモルファスシリカをメソ多孔質中間層内に形成させることで、従来問題となっていたクラックや空孔など欠陥生成の大幅な低減化に成功するとともに、アモルファスシリカ形成層の厚みを数百ナノメートルサイズレベルで高度に制御することに成功した (図 3)。その結果、P<sub>H<sub>2</sub></sub> が 10<sup>-7</sup> [mol·m<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>·Pa<sup>-1</sup>] オーダーで、かつ  $\alpha$  (H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) が 10000 以上<sup>12,13</sup> と、500℃ 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 (図 2 中の A)。

一方、膜反応器を用いたメタン水蒸気改質反応による水素製造プロセスへのアモルファスシリカ膜の応用を図るためには、500℃ 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メソ多孔質中間層と分離活性層を対象とした材料開発が継続課題となっている。本項では、特に最近の研究動向として、アモルファスシリカ膜の水蒸気雰囲気下での劣化挙動に関する研究や、メソ多孔質中間層、そして分離活性層の耐水蒸気性の向上をめざした材料合成研究について紹介する。

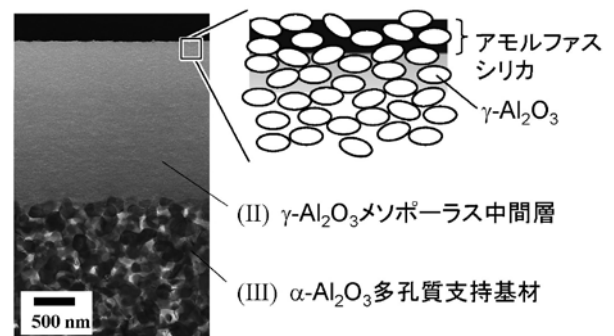


図 3 対向拡散 CVD 法により  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> メソ多孔質中間層内にアモルシリカを形成した分離膜の断面 TEM 像、および模式図

### 3. 高温水蒸気雰囲気下におけるアモルファスシリカ膜の劣化挙動

中間層として広く用いられているメソ多孔質  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、そして分離活性層として機能するアモルファスシリカは、ともに水素製造プロセス環境下である 500℃ 以上の高温水蒸気雰囲気下での劣化が問題視されていたが、その具体的な劣化挙動についての知見は非常に限られていた。そこで、図 3 に示したメソ多孔質中間層とアモルファスシリカの複合構造を有する分離膜を対象に、メソ多孔質中間層の材料組成と平均孔径、そして対向拡散 CVD 法によるアモルファスシリカの形成条件を系統的に変化させた膜試料を合成して、これらのガス透過特性の高温水蒸気暴露時間依存性を計測することで、メソ多孔質  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中間層、およびアモルファスシリカ分離活性層の耐水蒸気性がガス透過特性に及ぼす影響を詳細に調べた。また、この試験評価温度は膜反応器によるメタンの水蒸気改質反応を想

定した 500°C とする一方、高温水蒸気雰囲気組成としては  $H_2O/N_2=1/11$  と水蒸気分圧を低く設定して、ガス透過挙動の変化を詳細に調べた。その主な評価解析結果を図 4～7 に示す<sup>14)</sup>。メソ多孔質中間層に汎用の  $\gamma-Al_2O_3$  を用いたアモルファスシリカ膜は、初期特性として  $P_{H_2}=6.2 \times 10^{-7}$  [mol·Pa<sup>-1</sup>·m<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>]、および  $a(H_2/N_2)=380$  を有していたが、試験初期の水蒸気暴露 20 時間以内で水素透過率は著しく低下した。その後 50 時間以降で僅かに上昇した後、最終的に 200 時間後まで約  $1 \times 10^{-7}$  [mol·Pa<sup>-1</sup>·m<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>] を保持した。一方、窒素透過率は暴露試験開始直後から 100 時間後まで急激に上昇し、200 時間後では  $P_{N_2}=2.3 \times 10^{-8}$  [mol·Pa<sup>-1</sup>·m<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>] となった結果、 $a(H_2/N_2)$  は 5.6 まで低下した (図 4)。

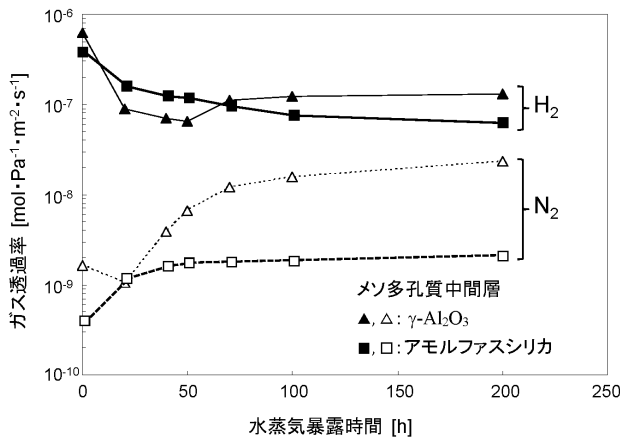


図 4 アモルファスシリカ膜の耐水蒸気性に及ぼす中間層の影響 (高温水蒸気暴露条件: 500°C,  $H_2O/N_2=1:11$ )

メソ多孔質中間層にアモルファスシリカを用いた分離膜においても高温水蒸気暴露 20 時間以内で同様の傾向を示したが、その劣化挙動はかなり改善された。そして、分離活性層として機能するアモルファスシリカの形成温度を定法の 600°C から 700°C と高温にすることで、その高温水蒸気劣化は明らかに改善されることが分かった。この 700°C 合成膜の初期特性は  $P_{H_2}=3.8 \times 10^{-7}$  [mol·Pa<sup>-1</sup>·m<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>] で、 $a(H_2/N_2)$  は 829 まで向上できた。そして、図 4 に示すように、特に 20 時間以降の水蒸気雰囲気下での劣化挙動が改善されることが分かった。そこで、このアモルファスシリカをメソ多孔質中間層に用いて 700°C で合成した分離膜を対象に、水素透過の活性化エネルギーを評価した。その結果、初期値は 11.5 [kJ·mol<sup>-1</sup>] で、CVD 法で合成されたアモルファスシリカ膜の文献値<sup>15,16)</sup>に近い値を示した。しかし、水蒸気暴露時間に依存して活性化エネルギーは増加し、200 時間後は 18 [kJ·mol<sup>-1</sup>] まで増加した。また、この増加挙動は図 4 に示した暴露時間に比例した水素透過率の減少挙動と良い相関関係にあった (図 5)。

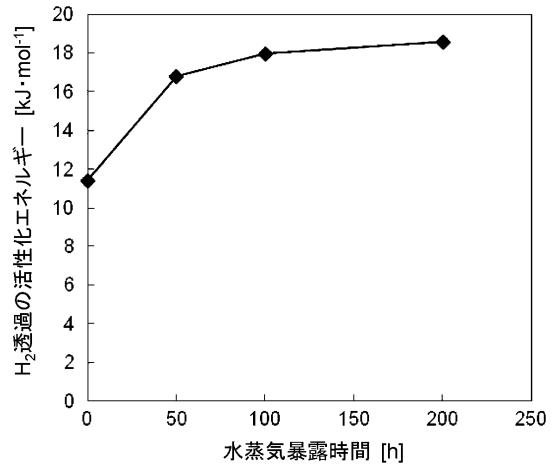


図 5 アモルファスシリカ膜の高温水蒸気暴露時間と水素透過の活性化エネルギーの関係

図 6 には、これらの 2 種類の分離膜の合成に用いたメソ多孔質中間層の細孔径分布の評価結果を示す。汎用の  $\gamma-Al_2O_3$  の平均細孔径は約 4 nm であったが、水蒸気暴露 50 時間後では明らかに平均細孔径が大きくなっていた。一方、アモルファスシリカの平均細孔径の初期値は約 20 nm で比較的大きいものであったが、水蒸気暴露 50 時間後においてもほとんど変化していないことが確認された。

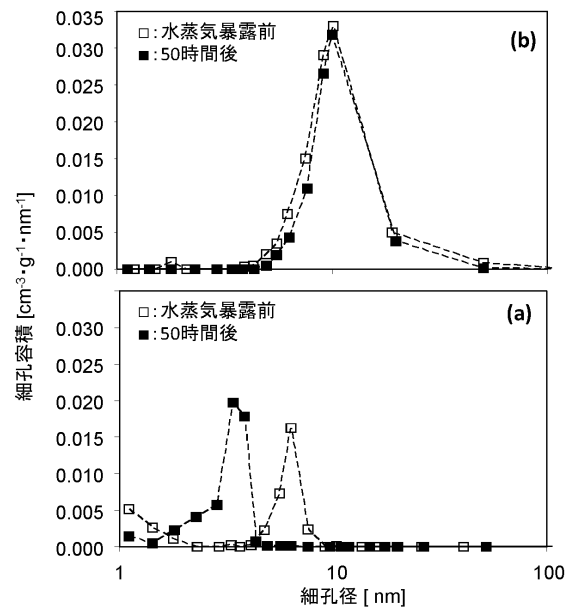


図 6 耐水蒸気試験用に調製したメソ多孔質中間層材料の細孔径分布 (窒素吸着法)  
(a)  $\gamma-Al_2O_3$ , (b) アモルファスシリカ (水蒸気暴露条件: 500°C, 50 時間,  $H_2O/N_2=1/11$ )

これらの結果を基に推定されるアモルファスシリカ膜の高温水蒸気雰囲気下での劣化機構を図 7 に示す。図 5 に示したように水素透過の活性化エネルギーが増加したことから、高温水蒸気雰囲気下で分離活性層として機能するアモルファスシリカの緻密化が進行したと考えられる。一

方、図 6 に示したように、メソ多孔質  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  の細孔径は高温水蒸気雰囲気下で増大した。これらの分離活性層とメソ多孔質中間層の相反する構造変化が進行した結果、図 7 に示した空孔欠陥などが形成されて窒素透過率が増加して  $a$  ( $\text{H}_2/\text{N}_2$ ) が著しく低下したものと考えられる。このような劣化に対して、高温水蒸気雰囲気下で比較的構造安定性に優れたメソ多孔質アモルファスシリカを中間層とすることで、窒素透過率の上昇が抑制されたものと考えられる。さらに対向拡散 CVD 法による分離活性層の形成温度を高温の  $700^\circ\text{C}$  としたことで、従来と比較して緻密化したアモルファスシリカが得られた結果、高温水蒸気雰囲気下での水素透過率の経時的な低下を抑制できたと考えられる。

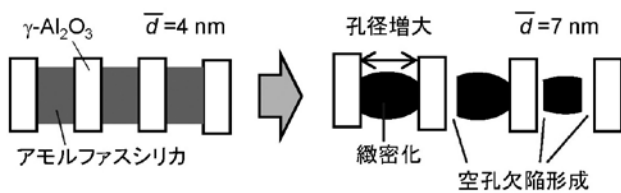


図 7 ガス透過試験結果から推定された高温水蒸気雰囲気下でのアモルファスシリカ膜の劣化機構 (高温水蒸気暴露条件:  $500^\circ\text{C}$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2=1:11$ )

#### 4. 耐水蒸気性の向上をめざした分離膜材料の合成開発

##### (1) メソ多孔質中間層

$500^\circ\text{C}$  以上の高温水蒸気雰囲気下での耐水蒸気性を付与することを目的としたメソ多孔質  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  系材料の合成研究が進められている。ここでは、高温水蒸気雰囲気下で触媒等としての応用が検討されている  $\text{Al}_2\text{O}_3$  複合酸化物系材料に着目して、ガリウム (Ga)<sup>17,18)</sup>、およびランタニウム (La)<sup>19,20)</sup> の異種金属添加についての検討報告を概説する。表 1 には中間層として検討された代表的な材料系を示す。アルミニウムアルコキッドを出発原料としたゾルゲル反応プロセスを基本として、これに硝酸塩 [ $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ] を添加して  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  複合酸化物系膜原料として化学組成を制御したゾルを調整した。これに市販のポリビニルアルコールの水溶液を添加して、中間層製膜用コーティング溶液とした。多孔質支持基材には、非対象断面構造を有する  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  管 ( $\phi 6$  mm, L 800 mm, 最外表面の平均細孔径: 80 nm, 気孔率: 43%, Noritake Co.ltd., Japan) を用いた。この基材表面にコーティング溶液をディップコートした後、大気中  $600^\circ\text{C}$  で加熱処理した。このディップコート/加熱処理を 2 回繰り返して耐水蒸気試験用薄膜を合成した (図 8)。これらの薄膜試料の走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察結果の代表例を図 9 (a) に示す。いずれの材料系の場合も、膜厚約  $2\ \mu\text{m}$  の均一な薄膜が形成されていることが確認できた。

表 1 ゼルゲル法で合成した  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  系メソ多孔質中間層材料の組成

試料名	材料系	組成 [mol%]
$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	[100]
G10A90	$\text{Ga}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	[10:90]
G20A90	$\text{Ga}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	[20:80]
G30A70	$\text{Ga}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	[30:70]
L6A94	$\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	[6:94]
L6G30A64	$\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	[6:30:64]
C10Z10A80	$\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	[10:10:80]

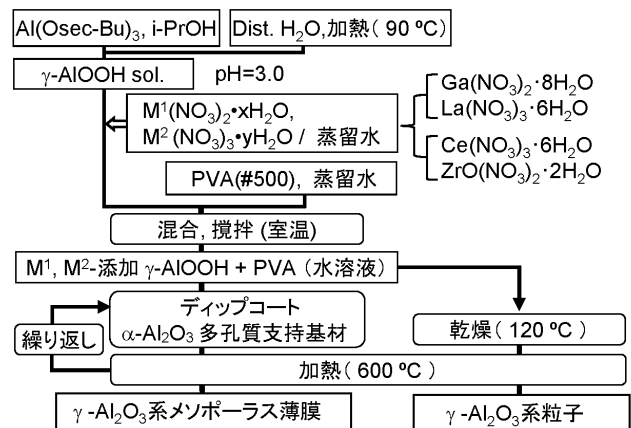


図 8 ゼルゲル法による  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  系材料の合成と、メソ多孔質薄膜の製膜方法

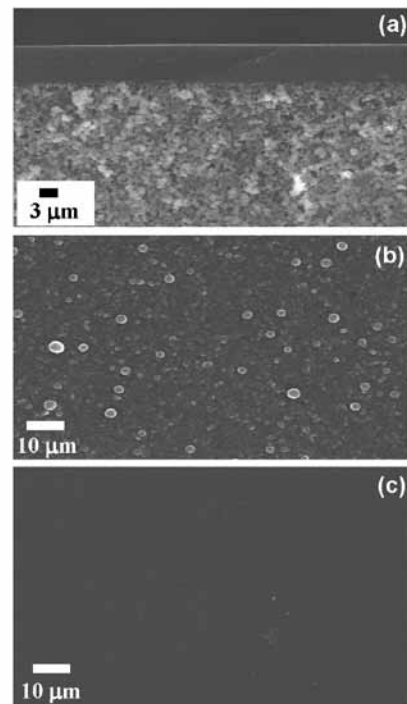


図 9  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  多孔質支持基材上に製膜した (a)  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  系メソ多孔質薄膜の断面 SEM 像、および高温水蒸気暴露試験後の膜表面組織: (b)  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  および (c) L6G30A65 (高温水蒸気暴露条件:  $500^\circ\text{C}$ , 20h,  $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2=3$ )

これらの膜試料について、膜反応器による水素製造プロセスを模擬した  $500^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2=3$  の高温水蒸気雰囲気での暴露時間と水素ガス透過率の関係を調べた結果を図 10 に示す。中間層として汎用されている  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  は、水蒸気暴露後 2～4 時間で、水素の透過率が急激に上昇し、その後も上昇傾向を示した。これに対して Ga を添加すると、添加量の増加に従って、特に水蒸気暴露 2 時間以内の初期変化が抑制されること、そして 4 時間以降の水素透過率は安定しており、いずれの添加量の場合もほぼ一定値を保つことが分かった。一方、La を 6 mol% 添加した試料膜 (L6A94) では、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  と同様に水蒸気暴露により水素透過率は急激に上昇して、暴露 20 時間で  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  多孔質支持基材と同等となった。しかし、最も耐水蒸気性が向上した、G30A70 を対象とした La の添加効果を検討した結果、特に少量 (6 mol%) 添加が水蒸気暴露後 2～4 時間の初期劣化の抑制に極めて有効であり、その後の水素透過率も安定することが見出された。

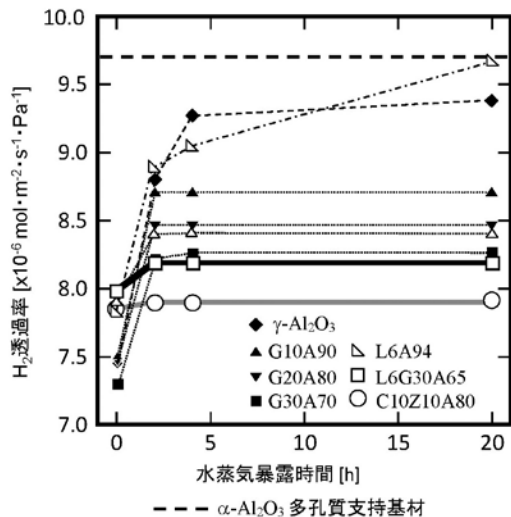


図 10  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  多孔質支持基材上に製膜した  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  系メソ多孔質薄膜の高温水蒸気 ( $500^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2=3$ ) 暴露時間と水素ガス透過率の関係

高温水蒸気暴露 20 時間後の膜資料の SEM 観察により、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  膜の表面は、数マイクロメートルの粗大粒子で構成された不均一な組織 (図 9 (b)) に変化していたが、L6G30A65 は暴露前と同様の均一な組織を維持していることが確認された (図 9 (c))。また、凝集性ガスの毛管凝縮による非凝縮性ガス透過のブロッキングによって細孔分布を推定するナノパームポロメトリー法を用いて図 10 の暴露試験前後の試料の細孔径分布の変化を詳しく調べた結果、暴露 20 時間後の  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  では 6 nm 以上のメソ細孔が明らかに増加していたが、L6G30A65 の細孔径分布は暴露前の分布からほとんど変化しておらず、微構造組織の変化と良く対応していることが確認できた。(図 11)。

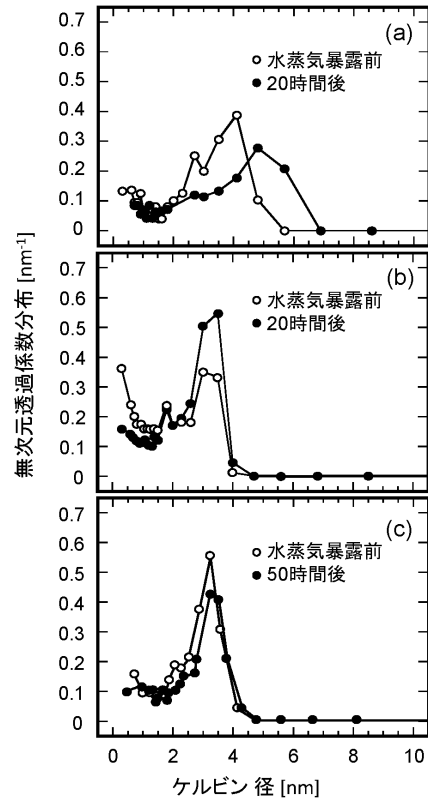


図 11  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  多孔質支持基材上に製膜した  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  系メソ多孔質薄膜の細孔径分布 (ナノパームポロメトリー法) (a)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、(b) L6G30A65 および (c) C10Z10A80 (水蒸気暴露条件:  $500^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2=3$ )

また、近年では自動車用排ガス触媒などとしての応用が検討されている  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  系<sup>21,22)</sup> にも着目して、耐水蒸気性を有する中間層としての応用を検討した。薄膜試料は、先の  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  系と同様に合成した。ここでは、材料組成と組織形成、および薄膜試料の耐水蒸気性を系統的に詳しく調べた。その結果、 $\text{CeO}_2\text{:ZrO}_2\text{:Al}_2\text{O}_3$  (モル比)=10:10:80 (C10Z10A80) のゾルから得られる多結晶体が中間層として有用なメソポーラス構造を形成できることを見出した。そこで先の L6G30A65 と同様の条件で高温水蒸気雰囲気に暴露させたところ、優れた耐水蒸気性を有することが確かめられた (図 10、図 11)<sup>17)</sup>。

次に、これらの L6G30A65 や C10Z10A80 組成のメソ多孔質材料の高温耐水蒸気性の向上に寄与する材料因子を詳しく調べた。L6G30A65 を対象とした XRD 解析では、Ga は  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  に固溶していること、一方 La は  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  結晶粒子表面に微細粒子で析出する、あるいはアモルファス薄膜を形成していることが示唆された。また図 12 に示すように、TEM 観察では  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (図 12 (a)) と比較して L6G30A65 (図 12 (b)) では、結晶粒子サイズが小さくなっていることが確認された。一方、C10Z10A80 (図 12 (c)) では、さらに組織が微細化するとともに  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  マトリックス粒子の結晶性も低下傾向にあった。そして電子線

回折パターン解析 (図 12 (d)) により、この多結晶体は  $(\text{Zr}_{0.32}\text{Ce}_{0.68})\text{O}_2$  と  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  のナノメートルサイズレベルでの複合体 (ナノコンポジット) であること、そして極微量の  $\text{ZrO}_2$  が  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  結晶性の低下に関与していることが示唆された。

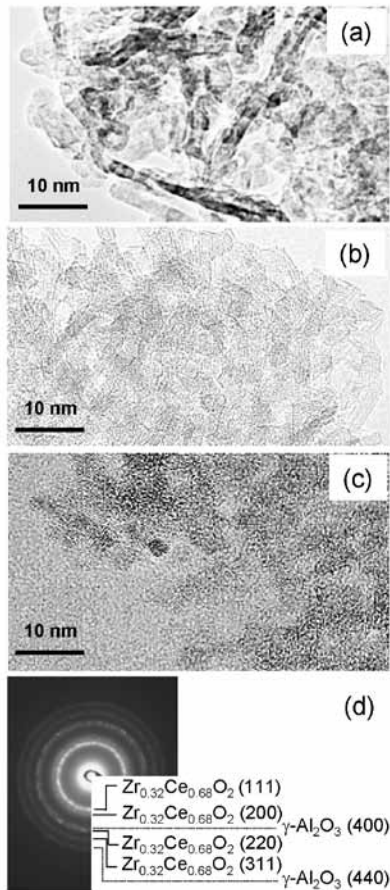


図 12 メソ多孔質中間層材料の TEM 観察結果 (a)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , (b) L6G30A65, (c) C10Z10A80 および (d) C10Z10A80 の電子線回折パターン

図 13 (a) には、今回検討した  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  複合酸化物系材料構成元素のイオン半径を示す。  $\text{Ga}^{3+}$  は  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  に固溶するのに対して、イオン半径の大きい  $\text{La}^{3+}$  は  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  結晶粒子表面に微細粒子で析出する、あるいはアモルファス薄膜を形成して  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  の粒成長を抑制していると考えられる (図 13 (b))<sup>23,24)</sup>。一方、  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  系の場合では、  $\text{Al}^{3+}$  と比較してイオン半径が大きい  $\text{Zr}^{4+}$  と  $\text{Ce}^{4+}$  は固溶体  $(\text{Zr}_{0.32}\text{Ce}_{0.68})\text{O}_2$  として、  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  多結晶間に結晶化析出してナノコンポジットを形成したと考えられる (図 13 (c))<sup>25,26)</sup>。

現在、これらの L6G30A65 や C10Z10A80 組成の耐水蒸気性に優れたメソ多孔質中間層を利用した多孔質セラミックス膜の合成研究が継続検討されている。また、本研究を通じて得られたナノメートルサイズレベルの複合組織の知見を基にした、新たな高温耐水蒸気性に優れたメ

ソ多孔質中間層材料の設計と合成研究が合わせて進行している。

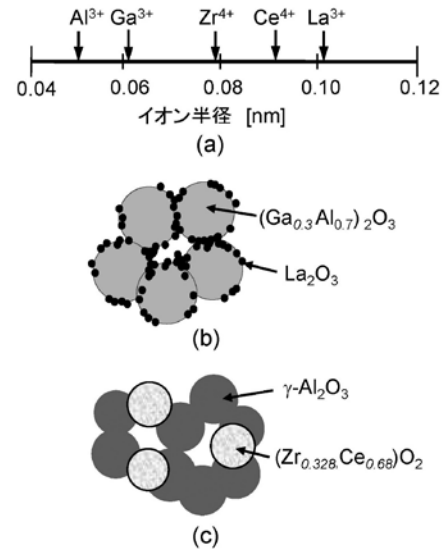


図 13 メソ多孔質中間層材料の微構造組織 (a)メソ多孔質中間層材料構成元素のイオン半径、 (b) L6G30A65 および (c) C10Z10A80

(2) 分離活性層

約 0.3nm のマイクロポアを有する多孔質アモルファスシリカは、優れた水素の選択透過特性を有するが、図 4 および図 5 に示したように高温水蒸気雰囲気下での緻密化による水素透過率の低下が問題である。これまでに、このメソ多孔質アモルファスシリカネットワークの強化を目的とした異種金属イオンの添加<sup>27-35)</sup>や、炭素結合の導入による有機・無機ハイブリッド化<sup>36,37)</sup>についての検討が報告されている。

炭素結合の導入による有機・無機ハイブリッド化については、やはり高温安定性に限界があることから、メタンなどの水蒸気改質反応プロセスへの応用は難しいと考えられるが、近年に別途報告されている有機・無機複合積層膜<sup>38)</sup>などとともに、比較的低温の脱水プロセスへの応用が期待される。

一方、アモルファスシリカへの異種金属イオンの添加については興味深い知見が得られている。具体的な金属イオン種としては遷移金属のジルコニウム (Zr)<sup>27)</sup>、ニッケル (Ni)<sup>28,29)</sup>、チタン (Ti)<sup>30)</sup>、コバルト (Co)<sup>31-34)</sup>、その他の金属種としてはアルミニウム (Al)<sup>35)</sup>の添加が報告されている。これらの報告については基材の影響、特に図 6 に示したようなメソ多孔質中間層の劣化の影響も無視できないと考えられる場合も含まれている。そのため、これらの添加効果についての議論には注意が必要であるが、特に Ni<sup>28,29)</sup> や Co<sup>31,33)</sup>の添加検討では、耐水蒸気性に優れた Zr 添加アモルファスシリカが中間層に用いられており、これらの異種金属イオン添加によるアモルファスシリカネットワークの耐水蒸気性の向上は、今後の実用化を目指した高温耐

水蒸気性アモルファスシリカ膜の合成開発において、極めて有用な知見である。

## 5. おわりに

高温水素分離用多孔質セラミックス膜の水素製造プロセスへの実用化を目指した近年の研究動向として、アモルファスシリカ膜の水蒸気雰囲気下での劣化挙動に関する研究や、メソ多孔質中間層、そして分離活性層の耐水蒸気性の向上をめざした材料合成研究について紹介した。これらの研究開発成果が、将来の水素社会の構築に寄与することを大いに期待したい。

この特別寄稿は、「公益信託 ENEOS 水素基金」の 2010 年度の研究助成対象となられた先生方に寄稿をお願いし、快諾いただいたものです。

(ENEOS Technical Review 編集事務局)

### — 参考文献 —

- 1) Y. Teraoka, H.M. Zhang, S. Furukawa and N. Yamazoe, *Chem. Lett.*, 1743-1746 (1985).
- 2) T. Ishihara, H. Matsuda and Y. Takita, *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 3801-3803 (1994).
- 3) H. Nagahama, *Fuel Cell*, 7, 112-117 (2007).
- 4) E. Kikuchi, *Catal. Today*, 56, 97-101 (2000).
- 5) T. Nagano, K. Sato, T. Saito, Y. Iwamoto, *J. Ceram. Soc. Japan*, 114, 533-538 (2006).
- 6) G. R. Gavalas, C. E. Megriss and S. W. Nam, *Chem. Eng. Sci.*, 44, 1829-1835 (1989).
- 7) A. K. Prabhu and S. T. Oyama, *J. Membr. Sci.*, 176, 233-248 (2000).
- 8) S. Kitao, H. Kameda and M. Asaeda, *Membrane*, 15 (4), 222-227 (1990).
- 9) B. N. Nair, T. Yamaguchi, T. Okubo, H. Suematsu, K. Keizer and S.-I. Nakao, *J. Membr. Sci.*, 135, 237-243 (1997).
- 10) R. M. de Vos and H. Verweij, *J. Membr. Sci.*, 143, 37-51 (1998).
- 11) Y. Iwamoto, K. Sato, T. Kato, T. Inada, and Y. Kubo, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 25, 257-264 (2005).
- 12) Y. Iwamoto, *J. Ceram. Soc. Japan*, 115, [12], 947-954 (2007).
- 13) T. Nagano, S. Fujisaki, K. Sato, K. Hataya, Y. Iwamoto, M. Nomura and S.-I. Nakao, *J. Am. Ceram. Soc.*, 91, 71-76 (2008).
- 14) K. Miyajima, T. Eda, B. N. Nair and Y. Iwamoto, *J. Membr. Sci.*, submitted.
- 15) Y. Ohta, K. Akamatsu, T. Sugawara, A. Nakao, A. Miyoshi, S.-I. Nakao, *J. Membr. Sci.*, 315, 93-99 (2008).
- 16) D. Lee, L. Zhang, S. T. Oyama, S. Niu, R. F. Saraf, *J. Membr. Sci.*, 231, 117-126 (2004).
- 17) K. Shimizu, A. Satsuma, and T. Hattori, *Appl. Catal. B.*, 16, 319-326 (1998).
- 18) M. Haneda, Y. Kintaichi, T. Mizushima, N. Kakuta, and H. Hamada, *Appl. Catal. B.*, 31, 81-92 (2001).
- 19) J. S. Church, N. W. Cant, and D. L. Trimm, *Appl. Catal. A*, 101, 105-116 (1993).
- 20) K. L. Yeung, J. M. Sebastian, and A. Varma, *J. Membr. Sci.*, 131, 9-28 (1997).
- 21) J. Kašpar and P. Fornasiero, *J. Solid State Chem.*, 171, 19-29 (2003).
- 22) E.L. Crepaldi, G.J. de A.A. Soler-Illia, A. Bouchara, D. Grosso, D. Durand and C. Sanchez, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 42, 347-351 (2003).
- 23) Md. Hasan Zahir, K. Sato and Y. Iwamoto, *J. Membr. Sci.*, 247, [1-2], 95-101 (2005).
- 24) Md. Hasan Zahir, K. Sato, H. Mori, Y. Iwamoto, M. Nomura and S. Nakao, *J. Am. Ceram. Soc.*, 89, 2874-2880 (2006).
- 25) Md. H. Zahir, K. Sato, Y. H. Ikuhara, T. Nagano and Y. Iwamoto, *J. Mater. Res.*, 22, 3201-3209 (2007).
- 26) Md. H. Zahir, K. Sato, S. Fujisaki, T. Nagano and Y. Iwamoto, *Desalination and Water treatment*, 2, 223-230 (2009).
- 27) K. Yoshida, Y. Hirano, H. Fujii, T. Tsuru and M. Asaeda, *J. Chem. Eng., Japan*, 34, 523-530 (2001).
- 28) M. Kanezashi and M. Asaeda, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 38, 908-912 (2005).
- 29) M. Kanezashi, and M. Asaeda, *J. Membr. Sci.*, 271, 86-93 (2006).
- 30) Y. Gu and S. Ted. Oyama, *J. Membr. Sci.*, 345, 267-275 (2009).
- 31) R. Igi, T. Yoshioka, Y. H. Ikuhara, Y. Iwamoto and T. Tsuru, *J. Am. Ceram. Soc.*, 91, 2975-2981 (2008).
- 32) D. Uhlmann, S. Smart and J. C. Diniz da Costa, *Sep. Purif. Technol.*, 76, 171-178 (2010).
- 33) T. Tsuru, R. Igi, M. Kanezashi, T. Yoshioka, S. Fujisaki and Y. Iwamoto, *AIChE J.*, 57, 618-629 (2011).
- 34) C. Yacou, S. Smart and J. C. Diniz da Costa, *Energ. Environ. Sci.*, 5, 5820-5832 (2012).
- 35) Y. Gu, P. Hacarlioglu and S. Ted. Oyama, *J. Membr. Sci.*, 310, 28-37 (2008).
- 36) H.L. Castricum, R. Kreiter, H. M. van Veen, D. H. A. Blank, J. F. Vente, J. E. ten Elshof, *J. Membr. Sci.*, 324, 111-118 (2008).
- 37) M. Kanezashi, K. Yada, T. Yoshioka and T. Tsuru, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 414-415 (2009).
- 38) Miyajima, T. Eda, B. N. Nair and Y. Iwamoto, *J. Membr. Sci.*, 124-130, 421-422 (2012).