

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4728308号
(P4728308)

(45) 発行日 平成23年7月20日 (2011.7.20)

(24) 登録日 平成23年4月22日 (2011.4.22)

(51) Int. Cl.

F 1

B 0 1 D 71/02 (2006.01)

B 0 1 D 71/02 5 0 0

C 2 3 C 16/42 (2006.01)

C 2 3 C 16/42

請求項の数 8 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2007-284764 (P2007-284764)	(73) 特許権者	503317164
(22) 出願日	平成19年11月1日 (2007.11.1)		中尾 真一
(65) 公開番号	特開2009-106912 (P2009-106912A)		東京都練馬区東大泉 2-11-19-11
(43) 公開日	平成21年5月21日 (2009.5.21)		04
審査請求日	平成22年10月29日 (2010.10.29)	(73) 特許権者	509074461
早期審査対象出願			赤松 憲樹
			東京都日野市高幡 2-9-403
		(73) 特許権者	000004293
			株式会社ノリタケカンパニーリミテド
			愛知県名古屋市西区則武新町 3 丁目 1 番 3
			6 号
		(74) 代理人	100117606
			弁理士 安部 誠
		(74) 代理人	100136423
			弁理士 大井 道子
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 水素分離膜および水素分離膜の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酸素と不活性ガスとからなる混合ガスと気化させたシリカ源とを用い、化学蒸着法によって多孔質基材の細孔を一部閉塞するように又は狭めるようにシリカが製膜されている水素分離膜であって、

前記シリカ源はジメトキシジフェニルシランであり、

H_2 透過速度が 1.0×10^{-6} モル/ $m^2 \cdot 秒 \cdot Pa$ 以上であることを特徴とする水素分離膜。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の水素分離膜において、

前記多孔質基材の片側に酸素と不活性ガスとからなる混合ガスと気化させた前記シリカ源とを流して製膜されていることを特徴とする水素分離膜。

【請求項 3】

請求項 1 または請求項 2 に記載の水素分離膜において、

前記多孔質基材は、 $1 \sim 20 \text{ nm}$ の径の孔を有する多孔質セラミックであることを特徴とする水素分離膜。

【請求項 4】

請求項 1 から請求項 3 のいずれか 1 項に記載の水素分離膜において、

前記多孔質基材は、多層構造を有し、最上層は $1 \sim 20 \text{ nm}$ の径の孔を有し、最下層は 100 nm 以上の径の孔を有することを特徴とする水素分離膜。

10

20

【請求項 5】

水素分離膜の製造方法であって、
酸素と不活性ガスとからなる混合ガスと、気化させたシリカ源としてのジメトキシジフェニルシランとを、多孔質基材の片側に流し、化学蒸着法によって多孔質基材の細孔を一部閉塞するように又は狭めるようにシリカ薄膜を製膜させることにより、 H_2 透過速度が 1.0×10^{-6} モル/ $m^2 \cdot \text{秒} \cdot \text{Pa}$ 以上である水素分離膜を前記多孔質基材の細孔内に形成することを特徴とする製造方法。

【請求項 6】

請求項 5 に記載の水素分離膜の製造方法において、
化学蒸着法による製膜温度は、 400°C 以上 700°C 以下であることを特徴とする製造方法。

10

【請求項 7】

請求項 5 または請求項 6 に記載の水素分離膜の製造方法において、
化学蒸着法による製膜時に、前記多孔質基材のもう一方側を減圧する化学蒸着法を、特徴とする製造方法。

【請求項 8】

請求項 7 に記載の水素分離膜の製造方法において、
前記減圧時の前記多孔質基材のもう一方側の圧力は、シリカ源側圧力が 100 kPa から 1 MPa に対し、その 100 分の 1 以下であることを特徴とする製造方法。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、水素と水素以外の分子量の異なる複数分子を分離可能であって高い耐熱性および耐水蒸気性を有する水素分離膜および水素分離膜の孔径制御方法と製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、クリーンエネルギーの観点から燃料電池が注目されている。この燃料電池は、水素と酸素とを反応させたときに得られる電荷移動を利用してエネルギーを発生させるものである。

30

【0003】

例えば、上記燃料電池に不可欠な水素の貯蔵または輸送方法として、近年、有機ハイドライドを用いた水素 (H_2) の貯蔵または輸送方法が提案されている。この有機ハイドライドを用いた水素の貯蔵・輸送方法は、従来の高圧ボンベや水素吸蔵合金を用いる場合に比べ、高い水素貯蔵能力を有し、また有機ハイドライド自体が安定な物質であるため高い安全性を有することから環境負荷が小さいという利点を有する（非特許文献 1 参照）。このため、有機ハイドライドを用いた水素の貯蔵・輸送方法は、現在注目されている技術である。

【0004】

上述した水素を貯蔵・輸送可能な有機ハイドライドとしては、例えば、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカリンなどが挙げられ、この有機ハイドライドは、水素生成工場等にて生成または貯蔵された水素を、ベンゼン、トルエン、ナフタレンなどの不飽和炭化水素環に水素添加することにより得られる。また、上記有機ハイドライドは、常温常圧で液体であり安定な物質であるため、上述した従来技術に比べ貯蔵・輸送が容易であり、また水素ステーションに輸送または貯蔵された有機ハイドライドを脱水素反応させることによって、容易に水素 (H_2) を取り出すことができる。

40

【0005】

したがって、上述した有機ハイドライドを用いた水素の貯蔵・輸送方法に適用させる水素分離膜としては、水素と、上述したベンゼン、トルエン、ナフタレンなどの不飽和炭化水素環と、必要に応じて脱水素未反応の有機ハイドライドとの分離性能が高いことが要求

50

される。

【0006】

一方、水素分離膜として、例えばシリカ源として、テトラエトキシシラン（TEOS）、フェニルトリエトキシシラン（PTES）、ジフェニルジエトキシシラン（DPDES）を用い、熱分解化学蒸着法（以下「熱分解CVD法」という）により、多孔質基材の細孔にシリカを製膜する方法が提案されている（非特許文献2、特許文献1参照）。この水素分離膜は、分離膜の細孔径分布は約0.3nmから約0.5nmであり、水素（H₂）と他の分子量140までの分子（例えばSF₆）とが分離可能であると報告されている。

【0007】

【特許文献1】特許第3373057号公報

【非特許文献1】Y. Okada et al., International Journal of Hydrogen Energy 31 (2006) 1348

【非特許文献2】B.-K. Sea et al., Journal of Membrane Science 130 (1997) 41

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、例えば上記提案された水素分離膜は、シラン源として、熱分解し易いテトラエトキシシラン（TEOS）、フェニルトリエトキシシラン（PTES）、ジフェニルジエトキシシラン（DPDES）を用いて、低温にて熱分解CVD処理がなされる。このため、熱分解CVD処理後であって焼成処理前の膜にはシラノール基が残存し易く、最終的に焼成しても、300℃における耐水蒸気性は経時で劣化していき、その結果、経時でH₂透過係数が低下し、H₂分離性能が低下してしまう可能性がある。

【0009】

本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、耐水蒸気性に優れ、経時で安定して水素（H₂）と水素より大きな分子量を有する分子との分離選択性が高く、従来のパラジウム膜に比べ膜製造コストを削減可能な水素分離膜および水素分離膜の孔径制御方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記課題は以下の本発明により達成される。すなわち、本発明は以下の特徴を有する。

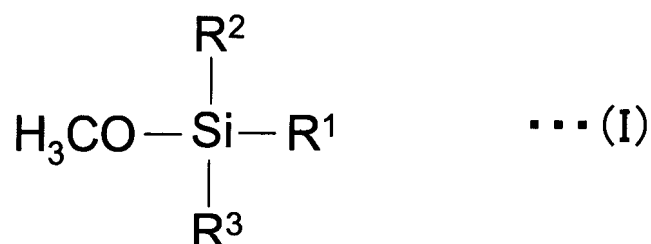
【0011】

（1）酸素と不活性ガスとからなる混合ガスと気化させたシリカ源とを用い、化学蒸着法によって多孔質基材の細孔を一部閉塞するように又は狭めるようにシリカが製膜されている水素分離膜であって、前記シリカ源は、少なくとも1つ以上のメトキシ基と少なくとも1つ以上の嵩高い基を有するシラン類、テトラアリアルオキシシラン類からなる群から選択される少なくとも1種である水素分離膜である。

【0012】

（2）上記（1）に記載の水素分離膜において、前記少なくとも1つ以上のメトキシ基と少なくとも1つ以上の嵩高い基を有するシラン類は、以下に示す一般式（I）のものであり、

【化1】



10

20

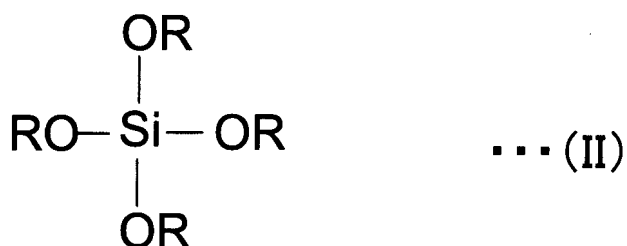
30

40

50

(式中、 R^1 , R^2 , R^3 は、独立にメトキシ基、単環炭化水素基、オキシ単環炭化水素基、縮合環炭化水素基、オキシ縮合環炭化水素基および単環炭化水素基、オキシ単環炭化水素基、縮合環炭化水素基、オキシ縮合環炭化水素基における少なくとも1つの炭素原子が窒素原子、酸素原子、硫黄原子のいずれかにより置換された基からなる群から選択される基であり、但し、 R^1 , R^2 , R^3 がすべてメトキシ基であるものを除く。)

前記テトラアリールオキシシラン類は、以下に示す一般式 (I I) のもの、
【化 2】



10

(式中、各 R は、単環炭化水素基、縮合環炭化水素基および単環炭化水素基、縮合環炭化水素基における少なくとも1つの炭素原子が窒素原子、酸素原子、硫黄原子のいずれかにより置換された基からなる群から選択される基であって、各 R が同一基であっても異なる基であってもよい。)

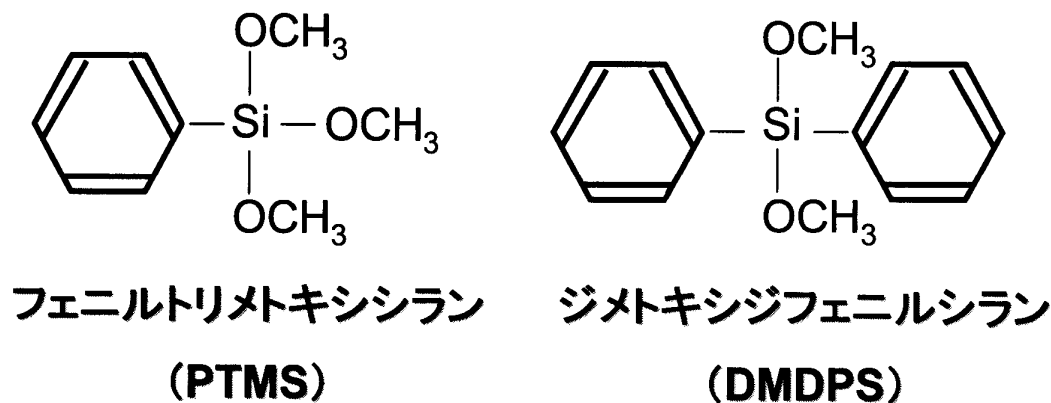
である水素分離膜である。

【0013】

20

(3) 上記 (2) に記載の水素分離膜において、前記少なくとも1つ以上のメトキシ基と少なくとも1つ以上の嵩高い基を有するシラン類は、以下に示す一般式 (I I I) に示すフェニルトリメトキシシラン、ジメトキシジフェニルシランのいずれかの構造を有するものであり、

【化 3】



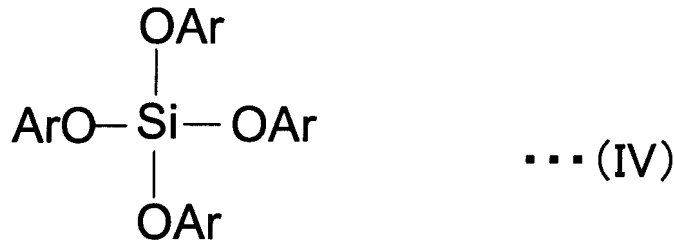
30

... (III)

40

前記テトラアリールオキシシラン類は、以下に示す一般式 (I V) , (V) のいずれかのもの、

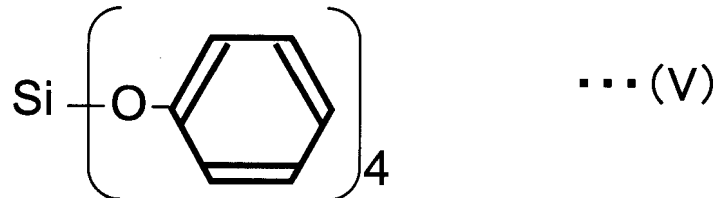
【化 4】



(式中、Ar は、芳香族炭化水素基である。)

10

【化 5】



である水素分離膜である。

【0014】

20

(4) 上記(1)から(3)のいずれか1つに記載の水素分離膜において、前記多孔質基材の片側に酸素と不活性ガスとからなる混合ガスと気化させたシリカ源とを流して製膜されている水素分離膜である。

【0015】

(5) 上記(1)から(4)のいずれか1つに記載の水素分離膜において、前記多孔質基材は、1～20nmの径の孔を有する多孔質セラミックである水素分離膜である。

【0016】

(6) 上記(1)から(4)のいずれか1つに記載の水素分離膜において、前記多孔質基材は、多層構造を有し、最上層は1～20nmの径の孔を有し、最下層は100nm以上の径の孔を有する水素分離膜である。

30

【0017】

(7) 上記(1)から(5)のいずれか1つに記載の水素分離膜において、 H_2 透過速度が 1.0×10^{-6} モル/ $\text{m}^2 \cdot \text{秒} \cdot \text{Pa}$ 以上である水素分離膜である。

【0018】

(8) 酸素と不活性ガスとからなる混合ガスと気化させたシリカ源とを、多孔質基材の片側に流し、化学蒸着法によって多孔質基材の細孔を一部閉塞するように又は狭めるようにシリカ薄膜を製膜させる水素分離膜の孔径制御方法である。

【0019】

(9) 上記(8)に記載の水素分離膜の孔径制御方法において、前記少なくとも1つ以上のメトキシ基と少なくとも1つ以上の嵩高い基を有するシラン類は、上記一般式(I)のものであり、前記テトラアリアルオキシシラン類は、上記一般式(II)のものである水素分離膜の孔径制御方法である。

40

【0020】

(10) 上記(9)に記載の水素分離膜の孔径制御方法において、前記少なくとも1つ以上のメトキシ基と少なくとも1つ以上の嵩高い基を有するシラン類は、上記一般式(III)に示すフェニルトリメトキシシラン、ジメトキシジフェニルシランのいずれかの構造を有するものであり、前記テトラアリアルオキシシラン類は、上記一般式(IV)、(V)のものである水素分離膜の孔径制御方法である。

【0021】

(11) 上記(8)から(10)のいずれか1つに記載の水素分離膜の孔径制御方法に

50

において、化学蒸着法による製膜温度は、400℃以上700℃以下である水素分離膜の孔径制御方法である。

【0022】

(12) 上記(8)から(11)のいずれか1つに記載の水素分離膜の孔径制御方法において、化学蒸着法による製膜時に、前記多孔質基材のもう一方側を減圧する水素分離膜の孔径制御方法である。

【0023】

(13) 上記(12)に記載の水素分離膜の孔径制御方法において、前記減圧時の前記多孔質基材のもう一方側の圧力は、シリカ源側圧力が100KPaから1MPaに対し、その100分の1以下である水素分離膜の孔径制御方法である。

10

【0024】

(14) 上記(8)から(13)のいずれか1つに記載の水素分離膜の孔径制御方法において、前記シリカ源は、少なくとも2種以上選択され、且つ2種以上のシリカ源は、前記化学蒸着法による製膜時にシリカ源の流量比が制御され、製膜後の孔径を調整可能である水素分離膜の孔径制御方法である。

【0025】

(15) 上記(8)から(14)のいずれか1つに記載の水素分離膜の孔径制御方法において、得られた水素分離膜が、 H_2 透過速度が 1.0×10^{-6} モル/ $m^2 \cdot \text{秒} \cdot \text{Pa}$ 以上である水素分離膜の孔径制御方法である。

【発明の効果】

20

【0026】

本発明によれば、耐水蒸気性に優れ、経時で安定して水素(H_2)と水素以外の他の複数種の分子との分離選択性が高く、また耐水蒸気性に優れ、さらに従来のパラジウム膜に比べ膜製造コストを削減可能な水素分離膜を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0027】

本発明の水素分離膜およびその製造方法に関し、以下に例示しながら説明する。

【0028】

本実施の形態における水素分離膜は、酸素と不活性ガスとからなる混合ガスと気化させたシリカ源とを用い、化学蒸着法によって多孔質基材の細孔を一部閉塞するように又は狭めるようにシリカが製膜されている水素分離膜であって、前記シリカ源は、少なくとも1つ以上のメトキシ基と少なくとも1つ以上の嵩高い基を有するシラン類、テトラアリアルオキシシラン類からなる群から選択される少なくとも1種である。

30

【0029】

上記酸素は、25重量%以上の純粋酸素であることが好ましい。上記濃度以上純粋酸素を用いることにより、耐熱性および耐水蒸気性に優れた水素分離膜を得ることができる。

【0030】

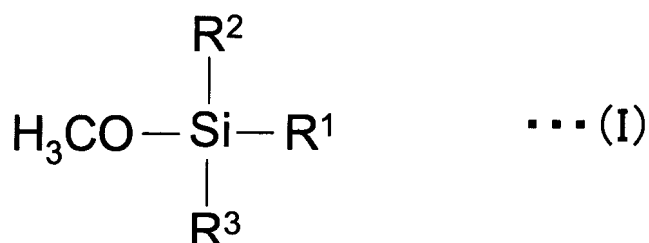
また、上記不活性ガスとしては、 N_2 ガス、Arガス、Heガス、Neガス、 H_2O 蒸気のいずれを用いてもよい。

【0031】

40

また、上記シリカ(SiO_2)源としては、例えば、以下に示す一般式(I)、(II)のものが挙げられる。

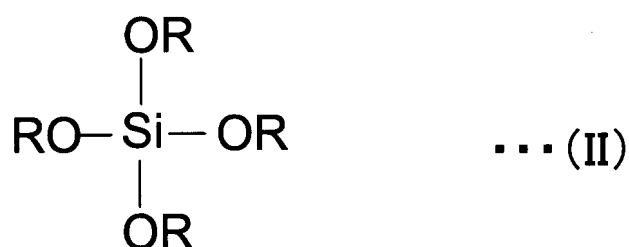
【化 6】



(式中、 R^1 , R^2 , R^3 は、独立にメトキシ基、単環炭化水素基、オキシ単環炭化水素基、縮合環炭化水素基、オキシ縮合環炭化水素基および単環炭化水素基、オキシ単環炭化水素基、縮合環炭化水素基、オキシ縮合環炭化水素基における少なくとも1つの炭素原子が窒素原子、酸素原子、硫黄原子のいずれかにより置換された基からなる群から選択される基であり、但し、 R^1 , R^2 , R^3 がすべてメトキシ基であるものを除く。)

10

【化 7】



20

(式中、各Rは、単環炭化水素基、縮合環炭化水素基および単環炭化水素基、縮合環炭化水素基における少なくとも1つの炭素原子が窒素原子、酸素原子、硫黄原子のいずれかにより置換された基からなる群から選択される基であって、各Rが同一基であっても異なる基であってもよい。)

【0032】

ここで、上記「環炭化水素基」は、芳香族炭化水素基、脂環炭化水素基を含む意である。

【0033】

30

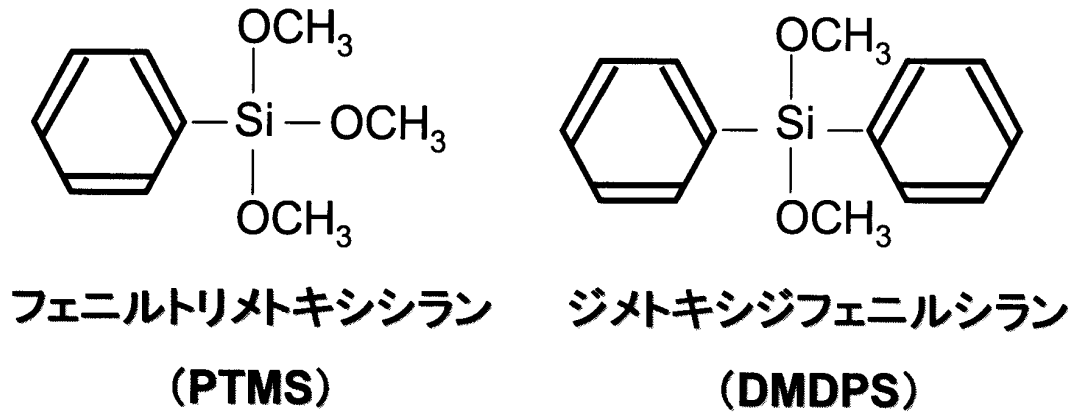
さらに、上記シリカ源は、上記一般式(I)において、 R^1 , R^2 , R^3 は、独立にメトキシ基、フェニル基(C_6H_5-)、フェノキシ基($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}-$)、シクロヘキシル基($\text{C}_6\text{H}_{11}-$)、ヘキサノイル基($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}-$)からなる群から選択される基であって、 R^1 , R^2 , R^3 がすべてメトキシ基であるものを除く構造を有するものが好ましい。また、上記一般式(II)において、各Rが、アリール基、好ましくはフェニル基であって、各Rが同一基または異なる基である構造を有するものが好ましい。

【0034】

上記シリカ源としては、以下に示す一般式(III)に示すフェニルトリメトキシシラン、ジメトキシジフェニルシランのいずれかの構造を有するもの、以下に示す一般式(V), (V)のいずれかのものがより好ましい。

40

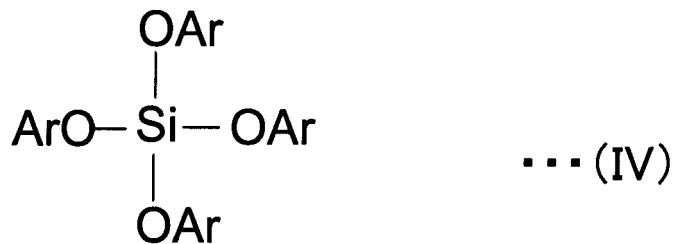
【化 8】



10

... (III)

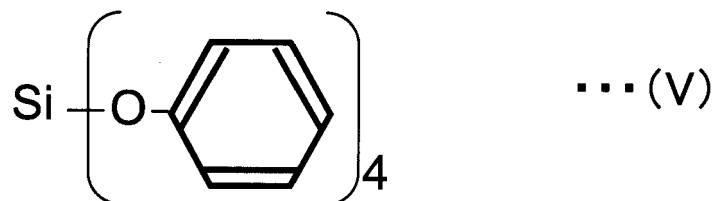
【化 9】



20

(式中、Ar は、芳香族炭化水素基である。)

【化 10】



30

【0035】

上記シラン源は、いずれも耐熱分解性を有し、高温、例えば400℃から700℃、場合によっては500℃から700℃における酸素共存下での化学蒸着法(CVD法)を行うことができ、CVD製膜後の膜にはシラノール基がほとんど残存せず、したがって後述するように、膜の耐水蒸気性は経時でも劣化せず、その結果、経時におけるH₂透過係数は高いまま維持され、高いH₂分離性能が維持される。

【0036】

40

上記多孔質基材としては、例えば、多孔質セラミックスが挙げられ、具体的には、耐熱性を考慮すると金属酸化物、金属炭化物、金属窒化物が好ましく、より具体的には、アルミナ、ジルコニア、チタニア、シリカ、マグネシアなどが好適である。

【0037】

上記多孔質基材は、1~20nmの径の孔を有する。1nmより細孔径が小さい場合には、シリカ源が細孔内を透過しないため、酸素共存下での化学蒸着によるシリカ膜が形成できなくなる。一方、細孔径が20nmを超える場合には、酸素共存下での化学蒸着によるシリカ膜の形成に長時間を要してしまう。従って、シリカ膜の製膜効率および得られた水素分離膜の性能を考慮すると、20nm以下が好ましい。

【0038】

50

さらに、上記多孔質基材は、多層構造を有し、最上層は1～20nmの径の孔を有し、最下層は100nm以上の径の孔を有してもよい。例えば、孔径100nm以上を有する α -アルミナに、孔径1～20nmを有する γ -アルミナ層が最上層として設けられている多孔質基材を用いてもよい。また、多孔質基材の形状としては、キャピラリー（一般に径が5mm以下）、径が5mmを超える管状（チューブラー）、モノリス（蓮根状）、ハニカムおよび平板状が挙げられる。

【0039】

また、本実施の形態の水素分離膜は、図2に示すように、多孔質基材の片側に酸素と不活性ガスとからなる混合ガスと気化させたシリカ源とを流し、一方多孔質基材のもう一方側を減圧しながら化学蒸着を行うことによって製膜している。なお、本明細書中では、多孔質基材の片側に酸素と不活性ガスとからなる混合ガスと気化させたシリカ源とを同一方向から基材最上層の細孔内に拡散させ、一方多孔質基材のもう一方側を減圧する化学蒸着法を、以下「片側減圧一方拡散CVD」ともいう。また、上記「多孔質基材の片側」が多孔質基材の外殻側を指す場合には、上記「多孔質基材のもう一方側」は多孔質基材のコア側を指し、一方、上記「多孔質基材の片側」が多孔質基材のコア側を指す場合には、上記「多孔質基材のもう一方側」は多孔質基材の外殻側を指す。

【0040】

製膜時の多孔質基材加熱温度は、200℃～700℃であり、好ましくは400℃～700℃、より好ましくは500℃～700℃である。加熱温度が200℃未満の場合には製膜に長時間を要し、一方、700℃を超えると多孔質基材の劣化を招くおそれがあるためである。

【0041】

また、本発明の水素分離膜の性能は、 H_2 透過速度が 1.0×10^{-6} モル/ $m^2 \cdot \text{秒} \cdot Pa$ 以上である。なお、本発明の水素分離膜の H_2 透過速度は、ガス透過温度にほとんど依存しない。また、上記水素(H_2)と水素以外の他の複数種の分子との分離選択性を有する水素分離膜としては、図8に示すように、 H_2/SF_6 分離係数が2,000以上であることが好ましい。また、水素(H_2)と分離される分子がベンゼンの場合、本実施の形態の水素分離膜の H_2/C_6H_6 分離係数は4,800以上または H_2/SF_6 分離係数が6,500以上であることが好ましい。また、上記 H_2/C_6H_6 分離係数を、 H_2 の透過速度を一定とし、 C_6H_6 および SF_6 の透過をクヌッセン流で近似しさらに分子量にて補正することによって、上記 H_2/SF_6 分離係数を求めた。いずれの性能もこの値以下では、水素と分離すべき対象分子であるベンゼンまたはトルエンとの選択性の高い水素分離膜が得られる可能性は低い。

【0042】

次に、本実施の形態における水素分離膜10の製造方法に用いる装置100の一例を、図1を用いて説明する。

【0043】

多孔質基材11は、同軸状に固定された反応器内に配置されている。反応器の外周には、反応器内の温度を一定温度に保つための管状電気炉(Furnace)12が配設されている。また、反応器の一端口は閉鎖され、反応器の側面導入口42には、酸素ポンプ20から純粋酸素がマスフローコントローラ32によりガス流速を制御して供給し、さらに、窒素ポンプ22からマスフローコントローラ36により流速が制御された N_2 ガスが気化器26に供給され、この N_2 ガスによりバブリングされ気化されたシリカ源と N_2 ガスが反応器内に導入される。一方、反応器の他端口46は、配管を介して減圧ポンプ50に接続され、減圧ポンプ50によって多孔質基材11の内部を減圧にする。また、反応器の側面排出口44からは、未反応シリカ源および反応時に送流される酸素の一部およびキャリアガスである窒素ガスが排出され、未反応シリカ源はコールドトラップ30にて回収される。また、反応器の他端口46からは未反応酸素、窒素、酸素共存下での化学蒸着時に発生した二酸化炭素、水等が排出される。また、図示しないが、気化器26の側壁には、ヒーターが設けられており、ヒーターによりシリカ源の気化温度が制御されている。

【0044】

次に装置を用いてシリカ製膜の動作について説明をする。

【0045】

管状電気炉12を用い、多孔質基材11を200℃～700℃、好ましくは400℃以上700℃以下、より好ましくは500℃以上700℃以下の所望の一定温度に保つ。そののち、酸素ボンベ20から反応器内で例えば25%酸素濃度になるように側面導入口42に酸素が供給されるとともに、窒素ボンベ22を開けてN₂ガスを気化器26に所定量導入し、シリカ源を気化させ、この気化したシリカ源とN₂ガスとを側面導入口42から反応器に導入させる。このとき、酸素と、キャリアとなる窒素ガスとシリカ源との供給圧力を調整しながら、酸素と窒素ガスとシリカ源を側面導入口42から反応器内に導入し、多孔質基材11の片側に酸素とN₂ガスと気化させたシリカ源とを流す。一方、減圧ポンプ50を用いて、多孔質基材11のもう一方側の圧力は、シリカ源側圧力が100KPaから1MPaに対し、その100分の1以下となるように、反応器の他端口46より反応器内を減圧に保つことによって、多孔質基材11の内部と外周（外側）との差圧を設け、酸素を介在させてシリカ源を酸素共存下で化学蒸着させ（いわゆる片側減圧一方拡散CVDを行い）、多孔質基材11の細孔内にシリカ膜を製膜させる。

10

【0046】

本実施の形態における水素分離膜の孔径制御方法に用いる装置200の一例を、図3を用いて説明する。

【0047】

20

本実施の形態における水素分離膜の孔径制御方法に用いる装置200は、2種類のシリカ源を用いて水素分離膜10を製造する装置であり、装置200には、2種のシリカ源供給可能な構成、すなわち、窒素ボンベ22からマスフローコントローラ36により流速が制御されたN₂ガスが気化器26aに供給され、このN₂ガスによりバブリングされ気化された第1のシリカ源とN₂ガスが反応器内に導入される系と、窒素ボンベ24からマスフローコントローラ34により流速が制御されたN₂ガスが気化器26bに供給され、このN₂ガスによりバブリングされ気化された第2のシリカ源とN₂ガスが反応器内に導入される系とが設けられている。なお、他の構成は、上述した図1に示す装置100の構成と同一であるため、同一の符号を付しその説明を省略する。また、図示しないが、気化器26a、26bの側壁には、ヒーターが設けられており、ヒーターによりシリカ源の気化温度が制御されている。

30

【0048】

上記構成とすることにより、水素分離膜の細孔径分布および細孔径を制御するために、上述したシリカ源から任意に2種選択して、窒素ボンベ22、24からの窒素流速をマスフローコントローラ36、34により制御しながら、第1、第2のシリカ源の流量比をコントロールして反応器内に導入することができる。なお、第1、第2シリカ源の流量比を変えるように反応器内に導入する以外は、上述した図1に示す装置100によるシリカ製膜の製造方法と同じであるため、その動作の説明は省略する。ここで、「流量比」は、第1、第2のシリカ源のモル比または質量比により決定され、第1、第2シリカ源を気化させるN₂ガスの流速により制御してもよい。さらに、水素分離膜の細孔径分布および細孔径を制御するために、図1に示す気化器26および図2に示す気化器26a、26bのそれぞれの側壁に設けられたヒーター（不図示）を用いて、シリカ源の気化温度制御してもよい。

40

【0049】

図3では、2種類のシリカ源を用いるため、シリカ源供給用の窒素ボンベとマスフローコントローラと気化器とからなるセットを2セット用いた装置構成が示されているが、これに限るものではなく、水素分離膜の細孔径分布および細孔径を制御する際に用いるシリカ源の個数に応じて、上述したセットを複数セット用いてもよい。

【実施例】

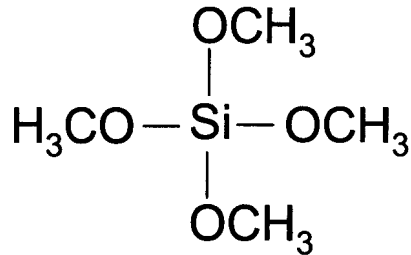
【0050】

50

以下に本発明を、実施例を挙げてより具体的に説明する。但し、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、本実施例では、シリカ源として、上述したフェニルトリメトキシシラン（PTMS）、ジメトキシジフェニルシラン（DMDPS）を用い、参考例としてテトラメトキシシラン（TMOS）を用いて実験を行っている。

【0051】

【化11】



10

テトラメトキシシラン (TMOS)

【0052】

[シリカ源（プレカーサー）種と透過率および分離選択性]

シリカ源として、フェニルトリメトキシシラン（PTMS）、ジメトキシジフェニルシラン（DMDPS）、テトラメトキシシラン（TMOS）を反応活性種（Precursor）として選択し、それぞれ図1に示す装置100を用いて、以下の条件にて水素分離膜を製造した。

20

【0053】

<条件1>

多孔質 α -アルミナキャピラリ（全長350mm、有効部分50mm、細孔径100nm、NOK社製）に γ -アルミナ層をゾルゲル法によって2回コーティングし、細孔径5nmから6nmとしたものを多孔質基材として用いた。多孔質基材の外側にシリカ源蒸気と酸素とキャリアガスの窒素を流す際のシリカ源蒸気と酸素によるCVDの温度は600℃であり、シリカ源気化器温度は、TMOS、PTMS、DMDPSにてそれぞれ45℃、180℃、200℃であった。N₂ガス流速は0.2リットル/分、O₂ガス流速は0.2リットル/分とし、多孔質基材の外側の圧力が100KPaに対して、多孔質基材の内側の圧力を100Paから200Paに保ち、CVD反応時間を60分間とした。以下、上記条件により製造されたTMOS、PTMS、DMDPSを用いて製造された水素分離膜に関し、各種評価を行った。

30

【0054】

図4には、300℃におけるガス透過試験の結果が示されている。図4に示すように、DMDPSの水素透過率は、 10^{-6} モル/㎡・秒・Pa以上であり、またH₂、O₂、N₂、4フッ化炭素（CF₄）、6フッ化硫黄（SF₆）に対する透過率を考慮すると、分子篩効果はTMOS、PTMS、DMDPSの順に高くなっていることがわかる。また、フェニル基を一つ有するPTMSの膜では酸素・窒素間で分子篩効果が発現した。さらにフェニル基を二つ有するDMDPSの膜では全ての分子間でクヌッセン流を超える選択性が見られたことから、透過率を測定した上記分子の大きさを考慮すると、細孔径は約0.3nmから約0.5nmにかけて幅広い分布を持っていると考えられる。さらに、DMDPSをシリカ源として用いて製造された水素分離膜は、図4に示すように、H₂/SF₆の選択性が8000以上であることが判明した。なお、H₂/SF₆分離係数（選択性）が8000以上の場合、クヌッセン流で近似しさらに分子量にて補正することによって、理論上、H₂/C₆H₆分離係数が5,700以上である。

40

50

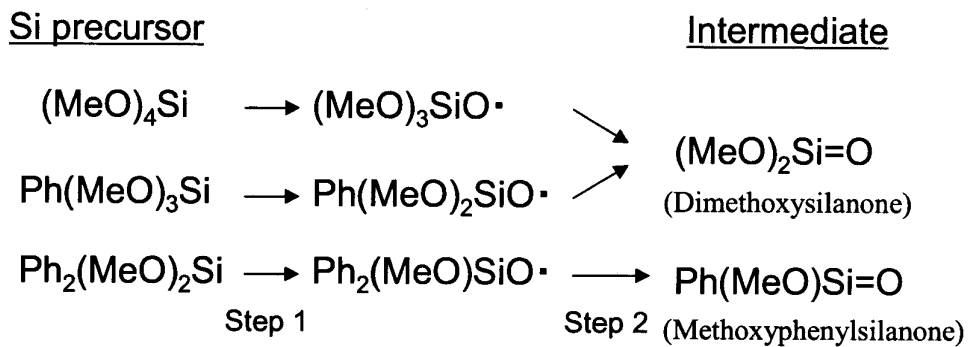
【0055】

さらに、図5にはアレニウスプロットが示されている。図5に示すように、TMO Sを用いて製造された水素分離膜は水素のみが活性化拡散していることがわかり、細孔径は約0.3 nmであることが推測できる。一方、PTMSを用いて製造された水素分離膜は酸素の活性化も見られ、水素の活性化エネルギーも小さくなっていることから細孔径が若干拡大していることがわかる。さらにDMDPSを用いて製造された水素分離膜では、水素・酸素・窒素の活性化は見られず、CF₄に大きい活性化エネルギーが出ていることから細孔径は約0.45 nmにピークを持っていると判明した。したがって、シリカ源のフェニル基の数によるアモルファスシリカ膜の細孔径制御が可能であることが判明した。

【0056】

シリカ源 (Si precursor) は、後述するように、酸素共存下のCVDにおいて、以下に示すように、2段階を経て多孔質基材の細孔に蒸着する、反応性の高いシラノン (Si=O) を有する中間体 (intermediate)、すなわち製膜種が生成していると推測される。

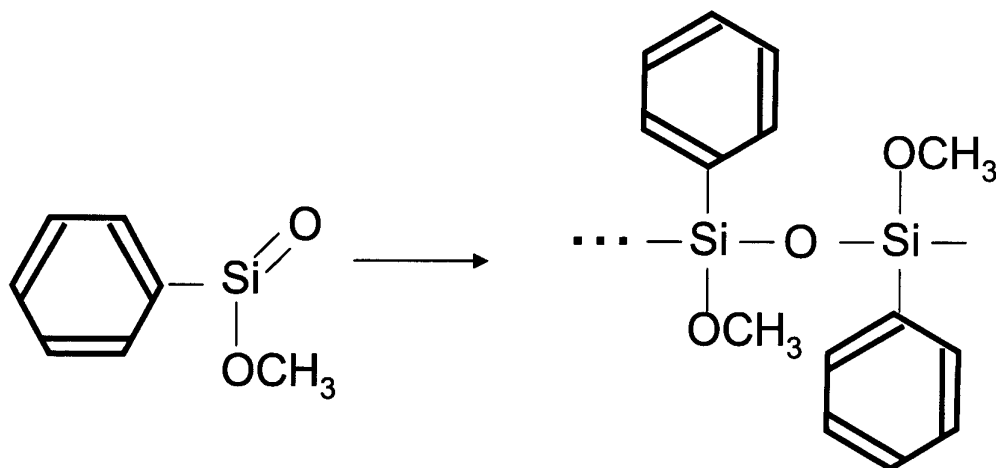
【化12】



【0057】

特に、DMDPSを用いた場合のシラノンを有する製膜種は、以下に示すようなメカニズムで重合してゆき、フェニル基を有しつつ製膜するため、フェニル基を1つ有するPTMSに比べ、嵩高い基が残りやすく、酸素存在下のCVD処理終了時には最終的には膜内に残らないものの、細孔径を拡大することが可能となると考えられる。このことから、シリカ源は、反応性の高いシラノン (Si=O) を有する製膜種を生成可能な構造体であって且つ嵩高い基が製膜種に存在可能な構造体であればよく、またシリカ源が有する嵩高い基の大きさおよびその数を選択することによって、焼成後の水素分離膜の細孔径分布を制御することができることが判明した。

【化13】



【0058】

また、表1に結合解離エネルギーを算出した。計算は今回実験で用いたTMO S, PTMS, DMDPSからなる化学種に関して行った。その結果、一番弱いMe-O結合 (約

400 kJ/mol) がまず解離し、その後側鎖のメトキシ基やフェニル基が解離して反応性の高いシラノン (Si=O) が成膜種として生成することが示唆された。この反応メカニズムはTEOS (テトラエトキシシラン) に関する既往の研究結果と一致した (Seshu B, Desu., J. Am. Ceram. Soc., 72 (1989) 1615, Y. Hatanaka et al., J. Electrochem. Soc., 145 (1998) 2866, S. Wickramanayaka et al., Chem. Mater., 13 (2001) 1884)。また、Si-OMeの結合エネルギーが約480 kJ/molであるのに対してSi-Phは約440 kJ/molであることから、上述したStep 2では、PTMSとDMDPSでフェニル基が優先的に解離すると考えられる。このようにフェニル基を二つ有するDMDPSのみがフェニルを残した中間体 (メトキシフェニルシラノン) を形成するために、PTMSに比べて細孔径拡大の影響が大きく現れたと考えられる。

10

【表1】

		$\Delta_r H^\circ_{298} \text{ kJ mol}^{-1}$
Si-O Bond Dissociations		
1)	$\text{SiH}_3\text{OMe} \rightarrow \text{SiH}_3 + \text{MeO}$	469.4
2)	$\text{MeOSiH}_2\text{OMe} \rightarrow \text{SiH}_2\text{OMe} + \text{MeO}$	503.7
3)	$\text{PhSiH}_2\text{OMe} \rightarrow \text{SiH}_2\text{Ph} + \text{MeO}$	476.6
Si-C(phenyl) Bond Dissociations		
4)	$\text{SiH}_3\text{Ph} \rightarrow \text{SiH}_3 + \text{Ph}$	422.7
5)	$\text{PhSiH}_2\text{OMe} \rightarrow \text{SiH}_2\text{OMe} + \text{Ph}$	436.4
Lower Energy Dissociations of Methoxy Silanes		
6)	$\text{SiH}_3\text{OMe} \rightarrow \text{SiH}_3\text{O} + \text{Me}$	400.8
7)	$\text{MeOSiH}_2\text{OMe} \rightarrow \text{OSiH}_2\text{OMe} + \text{Me}$	400.9
8)	$\text{SiH}_3\text{OMe} \rightarrow \text{SiH}_3\text{OCH}_2 + \text{H}$	408.0

20

【0059】

30

また、図6には、TMO Sを用いて製造された水素分離膜とDMDPSを用いて製造された水素分離膜のXPS分析結果が示されている。図6に示すように、エッチングタイム (Etching time) は膜表面からの深さ方向に比例する値である。TMO Sを用いて製造された水素分離膜に比べてDMDPSを用いて製造された水素分離膜の方がSiの割合が短時間で減少していることから、このDMDPSを用いて製造された水素分離膜は疎な構造を有しているだけでなく、膜厚もTMO Sを用いて製造された水素分離膜より薄いことが確認された。

【0060】

さらに、図7には、上述した条件により製造されたDMDPSを用いて製造された水素分離膜における水蒸気試験の結果が示されている。なお、水蒸気試験に先駆け、窒素ガス雰囲気下300℃で150時間窒素ガスを透過させたのち、26℃における飽和蒸気圧の水蒸気の存在下、300℃で通算420時間後であっても、 H_2 、 N_2 、 SF_6 の透過率にほとんど変化はなく、分離選択性も維持されていることが分かる。この結果より、DMDPSを用いて製造された水素分離膜は、極めて耐水蒸気性に優れていることが判明した。なお、TMO Sを用いて製造された水素分離膜においても耐水蒸気性に優れていることは既に本発明者らにより報告されており (例えば、特開2005-254161号公報)、したがってPTMSを用いて製造された水素分離膜も耐水蒸気性に優れることはいうまでもない。

40

【0061】

<条件2>

50

上記条件1と同様に、多孔質 α -アルミナキャピラリ（全長350mm、有効部分50mm、細孔径100nm、NOK社製）に γ -アルミナ層をゾルゲル法によって2回コーティングし、細孔径5nmから6nmとしたものを多孔質基材として用いた。多孔質基材の片側にシリカ源蒸気と酸素を流す際のシリカ源蒸気と酸素によるCVDの温度は500℃にした以外は、上記条件1に準じて水分離膜を製造した。条件2により得られたPTMS，DMSPSを用いて製造された水素分離膜の H_2 透過速度は、いずれも 1.0×10^{-6} モル/ $m^2 \cdot 秒 \cdot Pa$ 以上であった。

【産業上の利用可能性】

【0062】

本発明の水素分離膜およびその製造方法は、水素を他の気体を分別する用途であればいかなる用途にも用いることができるが、水素と水素以外の複数種の分子とを分離する膜の用途に好適である。

【図面の簡単な説明】

【0063】

【図1】本発明の実施の形態における水素分離膜製造装置の一例の概要を示す模式図である。

【図2】片側減圧一方拡散CVD法の概念を説明する概略図である。

【図3】本発明の実施の形態における水素分離膜製造装置の他の例の概要を示す模式図である。

【図4】シリカ源と各種ガスの透過率の関係が示された図である。

【図5】各種ガスのアレニウスプロットの比較図である。

【図6】XPSによる水素分離膜の構造解析の結果を示す図である。

【図7】耐水蒸気性評価を説明する図である。

【図8】製膜時の減圧条件を変えた場合における水素透過速度と H_2/SF_6 分離係数との関係を示す図である。

【符号の説明】

【0064】

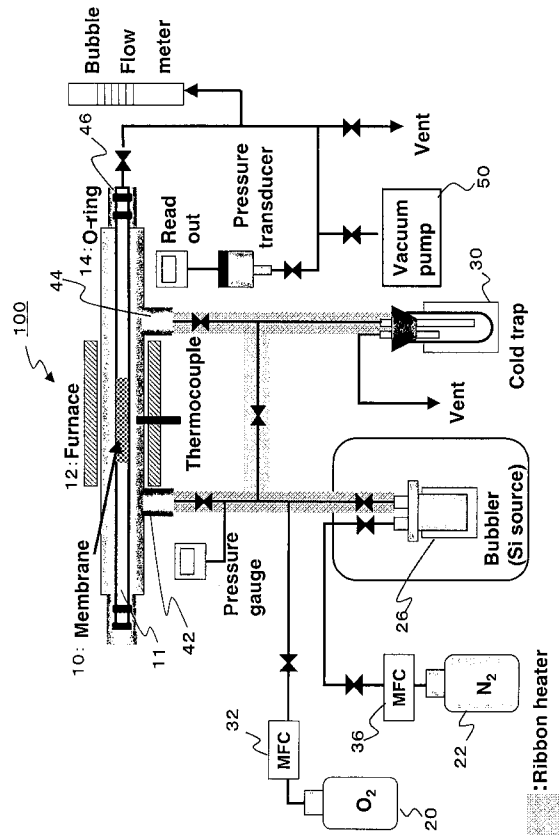
10 水素分離膜、11 多孔質基材、12 管状電気炉、20 酸素ポンプ、22、24 窒素ポンプ、26、26a、26b 気化器、30 コールドトラップ、32、34、36 マスフローコントローラ、42 側面導入口、44 側面排出口、46 他端口、50 減圧ポンプ、100、200 装置。

10

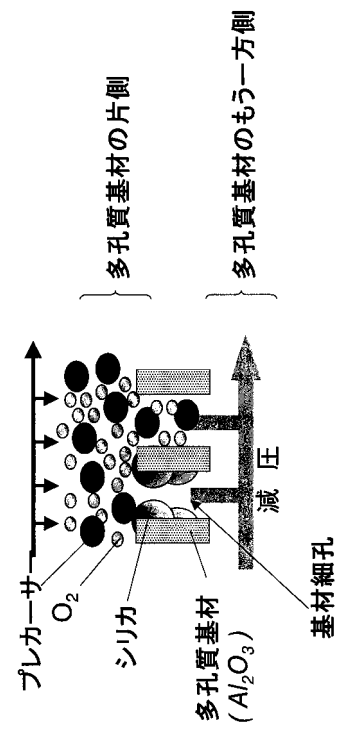
20

30

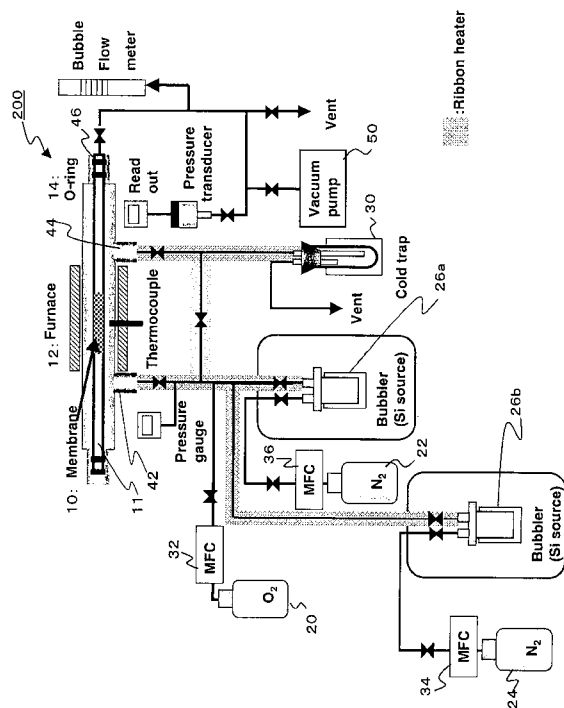
【図 1】



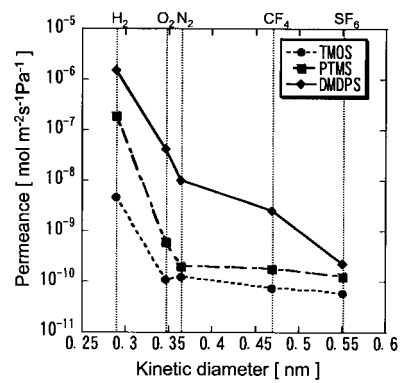
【図 2】



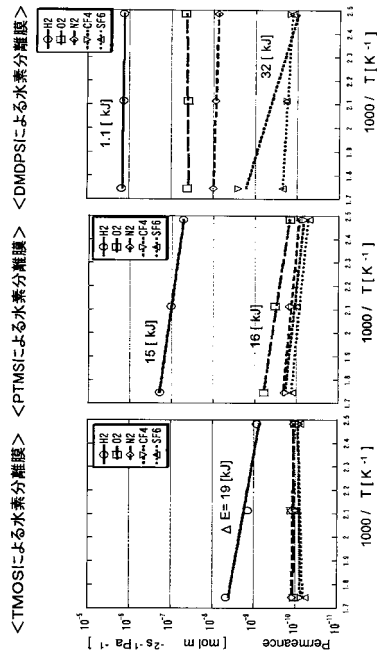
【図 3】



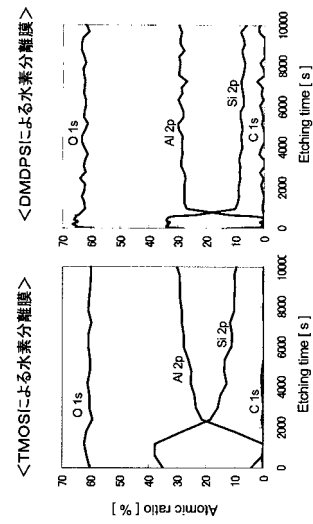
【図 4】



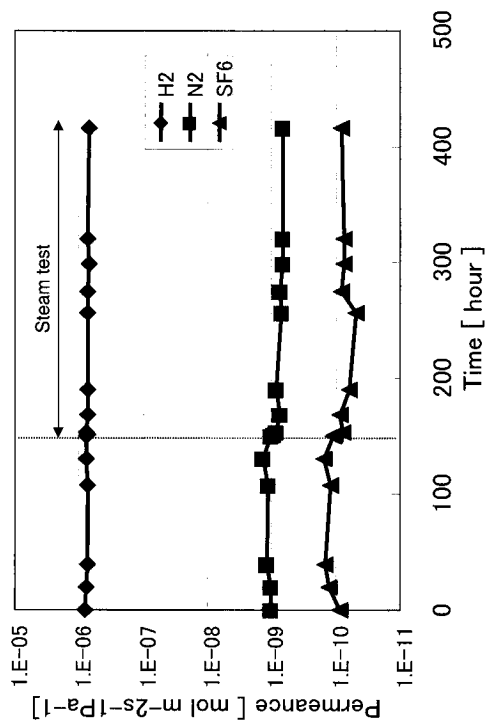
【図 5】



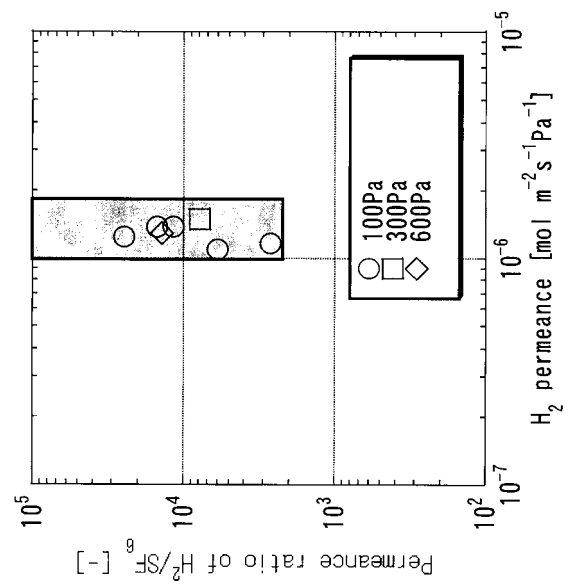
【図 6】



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

- (72)発明者 中尾 真一
東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内
- (72)発明者 菅原 孝
東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内
- (72)発明者 赤松 憲樹
東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内
- (72)発明者 太田 雄大
東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内

審査官 川合 理恵

- (56)参考文献 特開2005-254161(JP, A)
特開平08-038864(JP, A)
特開2006-239663(JP, A)
化学工学会研究発表講演要旨集 第72年会, 2007年, 750頁
Journal of Chemical Engineering of Japan, 2007年, vol.40, no.13,, Advanced Publication, p.1235-1241
Separation and Purification Technology, 2001年, vol.25,, p.161-166
セラミックス, 第41巻 11月号, 第917-920頁

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B01D 61/00-71/82
B01D 53/22