

# He 分離プロセスに適用可能なシリカ系多孔膜 の細孔構造制御法の提案

Proposal of Pore Structure Controllability for Porous Silica-based Membranes Applicable to He Separation Processes

助成年度 令和 6 年度研究助成  
助成番号 MZR2024007  
研究期間 2024/04/01 ~ 2025/03/31  
代表研究者 金指 正言 (Kanezashi Masakoto)  
広島大学 大学院先進理工系科学研究科 化学工学プログラム  
キーワード 膜分離, アモルファスシリカ, 細孔径制御, 分離ふるい

## 1. 研究の背景と目的

He は分子径が最も小さく、最も沸点 ( $-269^{\circ}\text{C}$ ) が低いガスで、不活性、高熱伝導率、高拡散性などの特性を有する。冷却目的では  $\text{N}_2$ 、不活性を生かす目的では Ar など代替できるが、複数の特性を必要とする場合は他のガスで代替ができない。例えば、半導体、光ファイバー、分析のキャリアガス、ウエハー製造工程、超電導磁石 (MRI, リニアモーターカー) の冷却用ガス、低温工学、飛行船等の用途である。日本の販売構成比率は半導体、MRI、光ファイバーで全体の 42% (2021 年、日本産業・医療ガス協会) を占めており、必要不可欠なガスである。He の核融合による人工合成は研究途上で、低コスト・大量生産は不可能である。現在使用されている He は地下に埋蔵する可燃性ガス ( $\text{CH}_4$  主体) や不燃性ガス田 ( $\text{N}_2$  主体) に随伴して生産されたものである。近年、世界的に需要と供給のバランスが崩れており、100%輸入に依存している我が国は、入手困難な状況が続いている。

一般にガス田に含まれる He は微量であり、He 濃度は 0.1~3%に過ぎない。ガス田からの He 回収に膜分離技術を適用する場合、有機高分子膜は、耐圧、耐熱性の点で分離・回収の運転条件に制約がある。そのため、耐圧性、耐熱性を有する無機材料を用いることで、地下ガス層の温度・圧力エネルギーを活用した高差圧分離が可能となり、省エネ・低環境負荷の高効率分離プロセスを実現できる。シリカ系多孔膜は Si, O, H からなり、Si-O-Si からなるシロキサン結合を骨格とする  $\text{Si}_4\sim\text{Si}_8$  員環を主とするアモルファス構造を有する。He は  $\text{Si}_6$  員環以上の細孔を透過することができ、無機材料で唯一 He 分離に適している [1]。He 分離の分離対象 (He (0.26 nm),  $\text{N}_2$  (0.36 nm),  $\text{CH}_4$  (0.38 nm)) は、いずれも膜との吸着性が小さいため、分子ふるいをベースにした細孔径制御が重要である。従来のシリカ系多孔膜は、 $\text{Si}_4\sim\text{Si}_5$  員環が全空隙率の 50%を占める緻密な構造を有する [2]。He 透過性は温度依存性が大きく、高温 ( $> 400^{\circ}\text{C}$ )

で高透過性を示すが、ガス噴出温度（80–150℃）では透過性が大きく低下する。また、分離対象の  $N_2$  や  $CH_4$  は、その分子サイズから緻密構造を透過できず、膜内のピンホールを Knudsen 拡散により透過するため、低温ほど透過性が大きくなり、He 選択性は低温ほど大きく低下する点に課題を有する。 $N_2$  や  $CH_4$  の透過性を制御することは極めて重要な研究課題であり、Knudsen 拡散の透過流束式より、He 選択性が発現する 0.3 nm 以下の透過性は、Knudsen 拡散よりもずっと小さく、例えば、ピンホールの細孔径が 2 nm 程度であれば、その割合を 0.3 % 以下に制御する必要がある、ピンホールフリーでの製膜は極めてチャレンジングである。

本研究では、高選択透過膜開発を目的とし、図 1 に示すように Co が有機キレートと配位した金属錯体を用い、 $SiO_2$  との共重合により複合酸化物 ( $Si-O-Co$ ) を形成した。また、所定の条件でアモルファス構造内の有機キレート配位子をカーボン化させ、ネットワーク構造を制御し、細孔径や気体透過性に及ぼす影響を評価した。

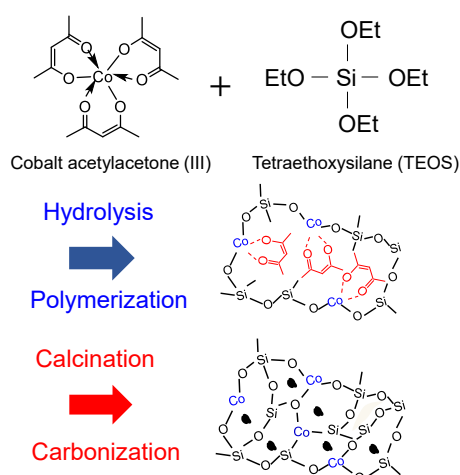


図 1 有機キレートを用いたシリカネットワーク形成概略図

## 2. 研究の内容・方法

### (1) ゼル調製と製膜

TEOS と  $Co-(acac)_3$  をエタノール溶媒中で 12 時

間攪拌することで加水分解、縮重合させ、 $SiO_2-Co-(acac)_3$  ゼルを調製した。製膜は、多孔質  $\alpha$ -アルミナ管外表面を平滑化するために、 $\alpha$ -アルミナ微粒子を担持、焼成を数回繰り返した後、 $Y-SiO_2-ZrO_2$  ゼルを塗布し、数 nm 程度の中間層を形成させた [3]。中間層上に  $SiO_2-Co-(acac)_3$  ゼルを塗布し、分離に活性な薄膜層を形成させた。焼成温度は 250–750 °C、 $N_2$  雰囲気で 15 分間焼成した。

### (2) 気体透過実験

各焼成温度で作製した膜は図 2 に示す加圧型気体透過試験装置を用い、50–500 °C で純ガス ( $He$ ,  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_3H_6$ ,  $C_3H_8$ ,  $SF_6$ ) の分子径依存性、温度依存性を評価した。

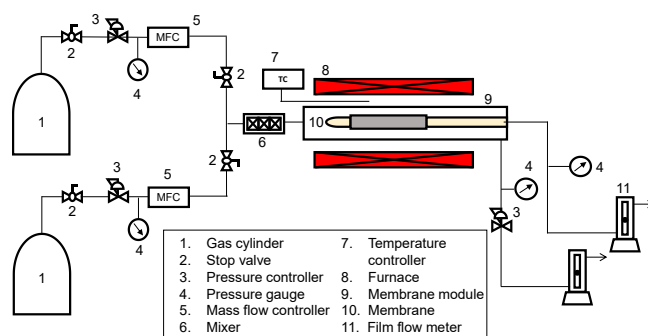


図 2 気体透過試験装置概略図

## 3. 研究の成果

### (1) 焼成温度と $SiO_2-Co-(acac)_3$ 構造の関係

図 3 に、 $SiO_2-Co-(acac)_3$  ゼルの各焼成温度における  $C1s$  スペクトルを示す。250 °C では炭素は有機物として存在していたが、焼成温度が高くなるにつれて  $C-C$   $sp^2$  結合が支配的になった。焼成温度 750 °C では、 $C1s$  の 90% 以上が  $C-C$   $sp^2$  結合になり、遊離残留炭素として存在する可能性が示された。キレート配位子として配位した炭素は、焼成温度に関係なく残留し、完全に除去されなかったことが明らかになった。

図 4 に  $SiO_2-Co-(acac)_3$  ゼルの各焼成温度における XRD パターンを示す。250–750 °C の  $N_2$  雰囲気

で焼成したすべての  $\text{SiO}_2\text{-Co-(acac)}_3$  試料は、 $21 \sim 26^\circ$  にアモルファスハローピークを示した。焼成温度が  $550^\circ\text{C}$  以下では、Co の結晶化が確認されず、アモルファス構造であった。一方、 $650^\circ\text{C}$  以上では、ピーク強度は弱いものの、 $2\theta = 44^\circ$  に Co 酸化物のピークが検出された。焼成温度  $750^\circ\text{C}$  では、結晶化が促進され、 $2\theta = 42^\circ$  のピークも確認された。これらは、 $42.4^\circ$  の CoO の (200) ピーク、 $44^\circ$  と  $51^\circ$  の  $\text{Co}_3\text{O}_4$  の (111) と (311) ピークであった。

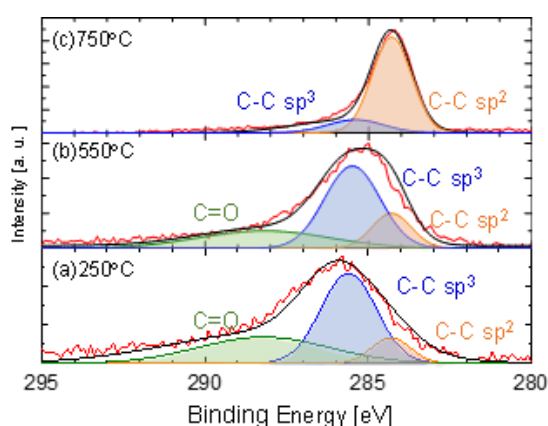


図3  $\text{SiO}_2\text{-Co-(acac)}_3$  ゲルの各焼成温度における C1s スペクトル

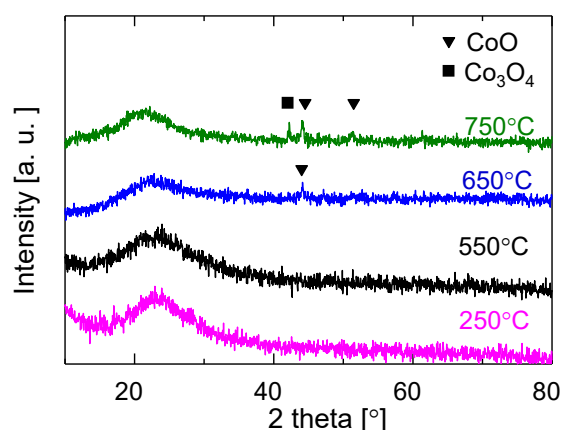


図4  $\text{SiO}_2\text{-Co-(acac)}_3$  ゲルの各焼成温度における XRD パターン

図5 (a) に  $750^\circ\text{C}$  で焼成した  $\text{SiO}_2\text{-Co-(acac)}_3$  試料の高分解能 TEM 像を示す。TEM 像では、約 1

nm 未満の小さなカーボンナノ粒子と、約 4 nm の金属由来のナノ粒子が観察された。図5 (b) に、同試料の高倍率選択領域電子回折像を示す。これより、2つの明瞭な回折スポットが観察され、弱い結晶性が示唆された。これらの  $d$ -space は  $4.56 \text{ \AA}$  であり、既報の  $\text{Co}_3\text{O}_4$  の (111) 面の  $d$ -space  $4.67 \text{ \AA}$  とおおよそ一致した。これは XRD 分析によって検出された Co のピークと一致しており、高温焼成においても Co の結晶化が抑制され、アモルファス構造を維持したと考えられる。

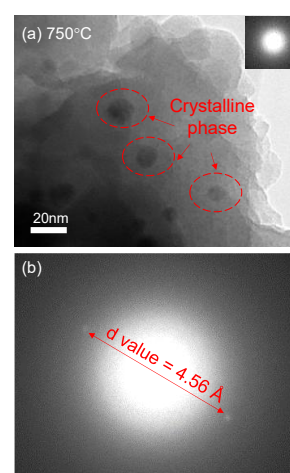


図5  $750^\circ\text{C}$  で焼成した  $\text{SiO}_2\text{-Co-(acac)}_3$  試料の TEM 像 (a)、同試料の高倍率選択領域電子回折像 (b)

## (2) 各焼成温度で製膜した膜のガス透過特性評価

図6 に各焼成温度で製膜した  $\text{SiO}_2\text{-Co-(acac)}_3$  膜の  $200^\circ\text{C}$  における気体透過率と  $\text{He}/\text{CH}_4$ ,  $\text{He}/\text{N}_2$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$  選択性を示す。低分子量ガス ( $\text{He}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$ : 分子径  $0.38 \text{ nm}$  以下) の気体透過率は、 $250\text{--}550^\circ\text{C}$  で上昇し、 $550^\circ\text{C}$  以上の焼成で減少したが、 $\text{C}_3\text{H}_6$  (分子径  $0.468 \text{ nm}$ ) の透過率は  $300\text{--}550^\circ\text{C}$  の間で大きく変化せず、 $\text{C}_3\text{H}_8$  ( $0.506 \text{ nm}$ ) の透過率は  $300^\circ\text{C}$  で最も高い値を示した。 $550^\circ\text{C}$  で焼成した  $\text{SiO}_2\text{-Co-(acac)}_3$  膜はルースな細孔構造を示し、 $\text{He}$  透過率は  $3.0 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  を示した。また、 $\text{C}_3\text{H}_6$  透過率も高く、 $\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$  選択性 45 を示した。

$\text{He}$  選択性は、高温で製膜するほど高くなり、 $650$

°C で焼成した膜は、He/N<sub>2</sub> 選択性は 120, He/CH<sub>4</sub> 選択性は 830 程度を示した。一方で、750 °C で焼成した SiO<sub>2</sub>-Co(acac)<sub>3</sub> 膜では、He 選択性は大きく向上したが、シリカの緻密化が支配的になり、He 透過率は大きく低下した。

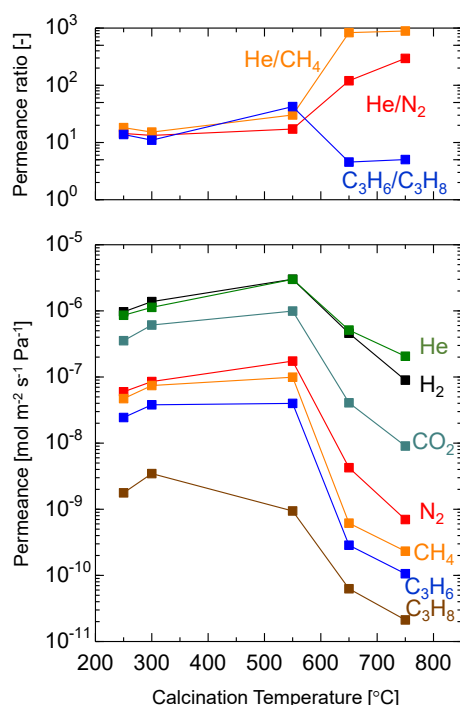


図 6 各焼成温度で製膜した SiO<sub>2</sub>-Co-(acac)<sub>3</sub> 膜の 200 °C における気体透過率と He/CH<sub>4</sub>, He/N<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 選択性

図 7 にガス透過 (He, CH<sub>4</sub>) の活性化エネルギーに及ぼす焼成温度の影響と、NKP プロット [4] を用い算出した細孔径の関係を示す。250 °C で焼成した膜の細孔径は 0.50 nm で、550 °C で焼成した膜では 0.52 nm, 750 °C で焼成した膜では 0.39 nm に減少した。250 °C から 550 °C まで、細孔径は大きく変化せず、He と CH<sub>4</sub> の透過の活性化エネルギーもほとんど変化しなかった。一方で、550 ~ 750 °C の間では、He と CH<sub>4</sub> の活性化エネルギーはいずれも大きく増加し、CH<sub>4</sub> の活性化エネルギーは He の値を上回った。焼結による粒界細孔の形成が抑制され、シャープな細孔径分布を有していると考えられる。焼成温度を制御パラメータとして、サブナノレベルで幅広い分離系に適した細

孔径制御の可能性が示された。

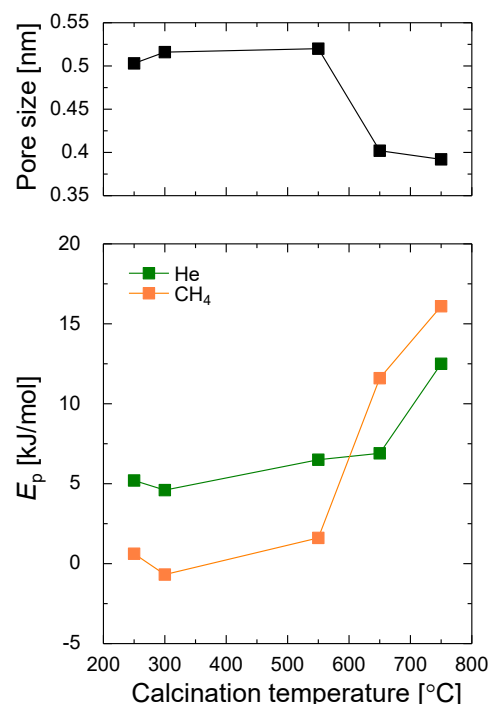


図 7 各焼成温度で製膜した SiO<sub>2</sub>-Co-(acac)<sub>3</sub> 膜の活性化エネルギーと細孔径の関係

図 8 に SiO<sub>2</sub>-Co(acac)<sub>3</sub> ネットワークの形成における焼成温度の影響の概略図を示す。細孔径の変化は、高密度に架橋したシリカネットワークの構造変化と、細孔内に残存する acac 由来の炭素の構造変化に起因すると考えられる。250~550 °C の焼成で、細孔内の有機キレートからケトン基と一部のカーボンが熱分解し、低分子量ガスの透過に適した細孔が形成され、He~CH<sub>4</sub> の透過率が上昇したと考えられる。

650 °C 以上の製膜では、各種特性評価より、有機部分が C-C sp<sup>2</sup> 結合に変化し、Co が部分的に結晶化したと考えられる。その結果、緻密化したアモルファスネットワーク構造になり、He, H<sub>2</sub> 分離に適した細孔径が形成したと考えられる。

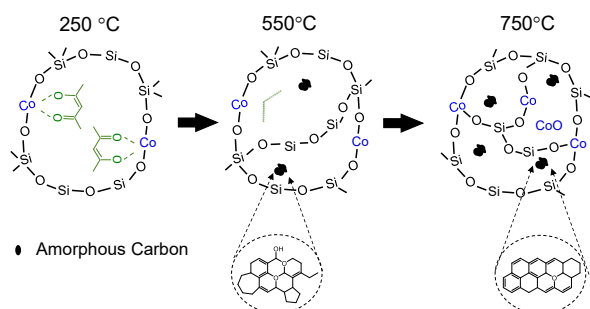


図 8  $\text{SiO}_2\text{-Co}(\text{acac})_3$  ネットワークの形成における焼成温度の影響の概略図

#### 4. 結び

$\text{Si-O-Co}$  ネットワークの縮重合度，アモルファス構造内のキレート配位子の存在形態，Co の結晶化などが焼成温度により制御可能であった。ピンホールレスでの製膜が可能で，サブナノレベルで幅広い分離系に適した細孔径制御の可能性が示された。

#### 5. 今後の研究方向性・課題

ガス噴出温度（80–150°C）で He 選択透過性をさらに向上させるためには，He の活性化エネルギーと  $\text{N}_2$ ， $\text{CH}_4$  の活性化エネルギー差が大きくなるような構造設計が望ましい。シリカ構造における Co 濃度の最適化について検討する必要がある。また，混合分離実験を行ない，操作条件が He 分離特性に及ぼす影響を明らかにする必要がある。

#### 6. 参考文献

- [1] Ockwig, N. W., Nenoff, T. M. Membranes for hydrogen separation. *Chem. Rev.* 2007; 107: 4078–4110.
- [2] Lee, D., Oyama S. T. Gas permeation characteristics of a hydrogen selective supported silica membrane. *J. Membr. Sci.* 2002; 210: 291–306.
- [3] Lawal, S., Takahashi, Y., Nagasawa, H., Tsuru, T., Kanezashi, M. Microporous structure control of  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  composite

membranes via Yttrium doping and an evaluation of thermal stability. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2022; 104: 566–579.

- [4] Lee, H. R., Kanezashi, M., Shimomura, Y., Yoshioka, T., Tsuru, T. Evaluation and fabrication of pore-size-tuned silica membranes with tetraethoxydimethyl disiloxane for gas separation. *AIChE J.* 2011; 57: 2755– 2765.

#### 7. 謝辞

本研究の遂行にあたり，一般財団法人向科学技術振興財団より多大なご支援を頂きましたことを深く御礼申し上げます。