

補助事業番号 2023M-423

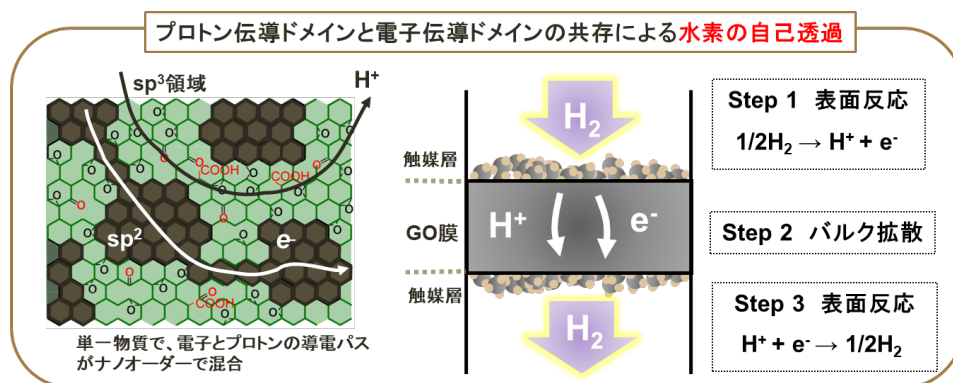
補助事業名 2023年度 炭素二次元ナノシート膜を用いた低温作動型水素分離膜の開発

補助事業

補助事業者名 熊本大学・教授・木田 徹也

1 研究の概要

水素を次世代のエネルギー源として利用するためには水素の安定供給が不可欠である。そのためには経済性に優れた水素製造法を利用する必要があり、同時にその分離・精製技術も開発しなければならない。我々はこれまでに、電子導電性とプロトン導電性を兼ね備える酸化グラフェン(Graphene Oxide: GO)を用いて、混合ガスから水素のみを分離する技術の開発に取り組んできた。酸化グラフェン(GO)は、グラファイトを酸化した後、層剥離することによって大量に得られるシート状のナノ炭素材料であり、グラフェンに種々の酸素官能基(水酸基-OH、カルボキシル基-COOH、エポキシ基-C-O-C、カルボニル基-C=O)が接合した構造を有する。この材料を部分的に還元(酸素除去)することで、プロトン導電性ととも電子導電性が表れることを我々は最初に報告した(Chem. Mater. 26, 5598 (2014))。最近になって、この部分還元したGOの積層緻密膜に白金カーボン電極を接合して水素分離に供したところ、Heや窒素が共存するガス中から、水素のみを選択的に取り出すことに成功した。水素透過の原理としてはは次のように説明できる。膜がプロトンおよび電子導電性を有する場合には、膜の片面で供給した水素のアノード酸化が生じプロトンと電子が生成する(Step 1)。生成したプロトンと電子が膜内を拡散し(Step 2)、膜の反対側で再結合する



酸化グラフェンにおける混合導電性の発現とそれを利用した水素の自己透過

ことで水素が放出される(Step 3)。

本分離膜は室温で動作可能で、緻密膜である故CO₂やN₂はブロックし、混合導電性により水素のみを選択的に透過させることができる。駆動力は水素の分圧差のみであり、高圧や電力は必要無い。GOは天然グラファイトからも製造でき、安価である上、耐久性も高い。また大面

積化も可能である。しかしながら、その透過速度は現状では、 0.02 ml/min/cm^3 (室温・無加圧で30% H_2 供給時)と低く、実用には大幅な性能向上が必要である。そこで本研究では、混合導電性カーボン膜を薄膜化して透過膜の増大化を図った。そのため、新しい透過膜の構造として、多孔質の支持体上に透過膜の薄膜を積層した非対称型水素透過膜を作製し、大幅な性能改善を目指した。

多孔質なカーボンペーパー上にGOナノシートを積層して触媒を両面に取り付け、非対称型の水素透過膜を作製した。本水素透過膜は薄膜化によって10倍の水素透過速度を示した。さらに、プロトンのホッピングサイトとなる2-ヒドロキシエタンスルホン酸を膜にドーピングすることでプロトン導電性を向上させ、表面触媒にパラジウム担持カーボン (Pd/C) を用いて表面反応を促進した結果、室温において無加圧で 0.26 ml/min/cm^3 の水素透過速度を達成した。

2 研究の目的と背景

水素エネルギーの利用拡大の鍵を握るのは水素の大量かつ安価な供給ルートの確立である。したがって、エネルギー効率に優れカーボンエミッションの少ない水素製造技術が強く求められている。水素の製造方法としては炭化水素の水蒸気改質や部分酸化が代表的であるが、その場合、未反応原料や一酸化炭素が共存する中、水素のみを取り出す事が必要となる。ここで、この分離・精製プロセスをより効率化できれば水素製造の低コスト化が可能になるはずである。そのため、水素の製造技術とともに、水素を高純度化する技術の開発が重要になっている。

しかしながら、水素の選択的な分離は難しく、ゼオライトや多孔質シリカといった材料では窒素や二酸化炭素などの共存ガスを完全に排除することはできない。現状では、パラジウム膜を用いることで選択的な水素分離が可能であるが、パラジウムは非常に高価であり、高温でなければ分離膜として機能しない。従って、安価な材料を用いて低消費エネルギーで作動できる新たな水素分離膜技術を確立する必要がある。特に材料としては資源的な制約が無い炭素材料が望ましく、二次元ナノシート構造を有する酸化グラフェンが膜材料として有望である。

そこで本研究では、電子導電性とプロトン導電性を兼ね備える酸化グラフェンを用いて、混合ガスから水素のみを分離する技術を開発する。本分離膜は原理的に室温付近で動作でき、窒素や酸素は全く通さな



非対称型プロトン導電体膜の構造と構成材料

いが、水素のみを選択的に透過させることができる。駆動力は水素の分圧差のみであり、電力は必要無い。酸化グラフェンは天然グラファイトからも製造でき、安価である上、耐久性も高い。また大面積化も可能である。透過能の大幅な性能向上を目指し、多孔質支持体上にGOナノシート積層薄膜を形成した非対称型水素分離膜を作製した。

3 研究内容

(1)炭素二次元ナノシート膜を用いた低温作動型水素分離膜の開発

URL: <https://www.kida-lab-kumamoto.com/research-j2>

H₂を含む気体混合物の精製には、費用対効果の高いH₂分離法が必要である。そこで本研究では、Ce イオンをドーピングした部分還元酸化グラフェン(prGO: partially reduced graphene oxide)膜のH₂分離特性を調べた。膨張黒鉛の酸化剥離によって合成したGOナノシートの水分散液にCeイオンを加え、その分散液を減圧濾過することでCeイオンがドーピングされたCe-GOナノシート積層膜を作製した。この膜を120℃でアニールすることで、電子-プロトン混合導電性を発現したCe-prGOナノシート積層膜を得た。最後にPt/C触媒で膜の両面をコーティングして水素透過膜とした。本Ce-prGOナノシート積層膜は室温でH₂のみを透過させ、HeとCO₂の透過をブロックすることを確認した。この選択的なH₂の透過はCe-prGOの混合伝導性に基づいている。H₂はまず供給側でプロトンと電子に解離する。生成したプロトンと電子は膜中を拡散し、透過側で再結合してH₂を生成している。そのため、HeやCO₂のような他の分子の拡散が制限され、超選択的分離が実現したと結論できる。さらに、多孔質のカーボンペーパーに薄膜化したCe-prGOナノシート積層膜を形成することでプロトン拡散を向上させ、2-ヒドロキシエタンスルホン酸をドーピングし、パラジウム担持カーボン(Pd/C)を触媒とすることで0.26 ml/min/cm³の水素透過速度を達成した。最後に、開発した炭素系混合プロトン/電子伝導(MPEC)膜が、D₂Oからの重水素ガス製造、有機分子の重水素化に利用できることを実証した。

4 本研究が実社会にどう活かされるか—展望

今回開発した水素透過膜は室温で使用でき、混合ガスから水素のみを選択的に分離することができるため、水素ガスの純化に使用できる。さらに、重水素ガス製造、有機分子の重水素化にも利用でき、本分離膜の実用化によって高純度水素や医薬品分子の製造といったプロセスの低コスト化が可能になり、CO₂排出量の削減にも貢献できると考えられる。

5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

申請者は、1993年の卒業研究からイオンが固体の中を拡散できる材料である固体電解質の研究を始めた。さらに、大学准教授となった2006年から電子とイオンが拡散する混合導電体の研究を開始した。特に、酸化物イオンと電子の混合導電体であるペロブスカイト型酸化物を用いた酸素分離膜を検討してきた。今回の研究はこれまでの成果を更に発展させたものであり、プロトン-

電子の混合導電体を用いることで水素を室温で分離できる手法を基礎的に明らかにした。

6 本研究にかかわる知財・発表論文等

学会発表予稿

- (1) 高瀬 亜美, 山口 真奈, Ahmad Sohail, 猪股 雄介, 木田 徹也, プロトン導電性酸化グラフェン膜型反応器による一置換ベンゼンの重水素標識, 電気化学会第92回大会, 2025年3月18日
- (2) 清澤飛羽馬, Muhammad Sohail Ahmad, 猪股雄介, 木田徹也, 混合導電性酸化グラフェン膜反応器を用いたアルコールの酸化による水素製造, 第63回セラミックス基礎科学討論会, 朱雀メッセ 新潟コンベンションセンター, 2025年1月8日
- (3) Ami Takase, Takeru Nakahara, Imam Sahroni, Mana Yamaguchi, Sohail Muhammad Ahamad, Tetsuya Kida, Synthesis of deuterium labeled compounds using graphene oxide membrane reactor, 19th ICAST 2024, Taipei, Taiwan, 2024年11月27日
- (4) Toma Kiyozawa, Muhammad Sohail Ahmad, Yusuke Inomata, Tetsuya Kida, Production of Deuterium Gas from Heavy Water by Using Mixed Conductive Graphene Oxide Membrane Reactor, The 50th International Congress on Science, Technology and Technology-based Innovation, Chiang Mai, Thailand, 2024年11月26日
- (5) 清澤飛羽馬, Muhammad Sohail Ahmad, 猪股雄介, 木田徹也, 混合導電性酸化グラフェン膜を用いた水素と重水を原料とする重水素ガスの製造, トークシャワー・イン・九州2024, 2024年9月5日
- (6) 高瀬亜美, 中原尊, Imam Sahroni, 山口真奈, Ahmad Sohail, 猪股雄介, 木田徹也, プロトン導電性酸化グラフェン膜型反応器を用いた有機化合物の重水素標識化, 第61回化学関連支部合同九州大会, 北九州国際会議場, 2024年6月29日
- (7) Putri Ghina Kifayah, Sohail Ahmad, 中原 尊, Quitain Armando, 猪股 雄介, 木田 徹也, Selective Hydrogen Separation at Room Temperature Using Mixed-Conducting Carbon Nanosheet Membranes, 2023電気化学秋季大会, 九州大学伊都キャンパス, 2023年9月12日
- (8) Ghina Kifayah Putri, Sohail Ahad, Armando T. Quitain, Yusuke Inomata, Tetsuya Kida, Asymmetric graphene oxide membrane for high selective hydrogen purification at room temperature, 第60回化学関連支部合同九州大会, 北九州国際会議場, 2023年7月1日
- (9) 中原尊, Imam Sahroni, Sohail Ahmad, Armando T. Quitain, 猪股雄介, 木田徹也, 酸化グラフェン積層膜を用いた重水素製造, 第60回化学関連支部合同九州大会, 北九州国際会議場, 2023年7月1日
- (10) Imam Sahroni, Taiga Kodama, Yusuke Inomata, Tetsuya Kida, Electrochemical Hydrogenation of Unsaturated Organic Bonds with Proton Conductive Graphene

Oxide Membranes, 第60回化学関連支部合同九州大会, 北九州国際会議場, 2023年7月1日

7 補助事業に係る成果物

(1) 補助事業により作成したもの

該当なし

(2) (1) 以外で当事業において作成したもの

該当なし

8 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名: 熊本大学大学院先端科学研究部

(クマモトダイガク ダイガクイン センタンカガクケンキュウブ)

住 所: 〒860-8555 熊本市中央区黒髪2-39-1

担 当 者: 役職名 教授 木田徹也 (キダテツヤ)

担 当 部 署: 材料化学工学研究室 (ザイリョウカガクコウガク ケンキュウウシツ)

E - m a i l: tetsuya@kumamoto-u.ac.jp

U R L: <https://www.kida-lab-kumamoto.com/>