

令和元年6月5日現在

機関番号：16101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06828

研究課題名(和文) 水素の高速拡散を実現する細孔制御層を導入した多孔質SUSへのPd薄膜化技術の確立

研究課題名(英文) Establishment of palladium thin membrane preparation method onto porous SUS introduced pore control layer for high hydrogen diffusion

研究代表者

加藤 雅裕 (KATOH, Masahiro)

徳島大学・大学院社会産業理工学研究部(理工学域)・准教授

研究者番号：80274257

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、細孔径の広い分布をもつ平均細孔径0.5マイクロメートルの多孔質SUS支持体に対し、細孔制御層として球状シリカ微粒子を導入した。無電解めっき法で10.9マイクロメートルのパラジウム(Pd)膜を製膜したところ、高い水素透過性と耐久性が得られた。さらなる薄膜化をめざし、平均細孔径0.2マイクロメートルの支持体に対し、シリカの粒径や導入量を最適化したところ、Pdの膜厚は1/3まで減少、水素パーミアンスは3倍になり、水素の高速拡散を実現した。結果、Pd膜の薄膜化技術として、多孔質SUSへの最適なシリカ導入法を確立した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水素社会の実現にはいくつかの方策がある。我々が注目する「オンサイト水素製造」では、パラジウム(Pd)膜をベースとした膜型水素製造器の開発が進められている。しかし、Pdの価格は昨今高騰しており、高い水素透過性を得るためにも薄膜化が求められる。そこで、本研究でこの薄膜化を実現するために確立した「支持体細孔をセラミックス系微粒子で制御する技術」は微粒子工学の観点からも意義深い。さらに、「制御された支持体表面へのPdの薄膜化技術」は社会実装可能な技術の提案という点から社会的意義が大きい。

研究成果の概要(英文)：In this study, spherical silica powders introduced as a pore control layer to a porous SUS support with average pore diameter; 0.5 micrometer; having wide pore distribution. The thickness of palladium membrane electro-less plated was 10.9 micrometer and the membrane showed high hydrogen permeance and the durability.

For having thinner palladium membrane, the particle size and the amount of introduced silica particles were optimized for porous SUS support with average pore diameter; 0.2 micrometer. The thickness of membrane reduced to 1/3 times, the hydrogen permeance increased three times and high hydrogen diffusion was achieved. As the result, the optimized introduction method of spherical silica powders to porous SUS supports was established as the preparation technic of thin palladium membrane.

研究分野：化学工学・分離工学

キーワード：パラジウム膜 水素高速拡散 シリカ中間層 球状シリカ微粒子 耐久性向上

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

パラジウム (Pd) の緻密な膜を、多孔質 SUS やアルミナ支持体上に無電解めっき法や CVD 法で製膜し、高純度の水素を得るための研究が多数行われている。これらの研究は、長期間安定して水素を製造する実プロセスへの応用をめざしており、ハンドリングで優位な多孔質 SUS 管への製膜研究が米国を中心に盛んである。しかし、多孔質 SUS 管を支持体とした場合、支持体表面が粗く、広い分布をもつ細孔が原因となり、支持体上に Pd の緻密膜を得るには大きな膜厚を要する。Pd 膜での水素透過はシーベルト則に従うことから、膜厚の増加は水素の透過性を低下させる。そこで、この対策が広く検討されている。

この対策として、セラミック系中間層を導入する検討がなされ、ジルコニア、アルミナ、シリカ等が研究対象とされている。特に、イットリア安定化ジルコニア (YSZ) を用いた検討では、Yun らは無電解めっき法により多孔質 SUS 管上に $0.93 \mu\text{m}$ の Pd 薄膜の製膜に成功している [1]。この膜の H_2/N_2 選択率は 560 と大きな値を示しているが、水素パーミアンスは $73 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ MPa}^{-1}$ (673K、 $\Delta P=140\text{kPa}$) である。この値を、Mardilovich と Ma らの、酸化被膜を中間層として Pd 膜 ($20 \mu\text{m}$) を製膜した際の水素パーミアンス $40 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ MPa}^{-1}$ (623K、 $\Delta P=100\text{kPa}$) と比べる [2]。Yun らの膜の厚みは 1/20 以下で、水素透過の律速段階である Pd 層の拡散距離は大幅に減少しているにも関わらず、水素パーミアンスは十分な増加を示していない。これは、中間層として用いた YSZ 層では精密な細孔制御が困難で、この層において水素の透過が大幅に抑制されているためと考えられる。

なお、今回採用したシリカ層を用いた研究例は少ないが、NaA ゼオライトを用いた報告が、Bosko らによってなされている [3]。彼らの Pd 膜の厚みは $19 \mu\text{m}$ であり膜厚の低減効果は認められない。しかし、水素パーミアンスが $130 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ MPa}^{-1}$ (723K、 $\Delta P=50\text{kPa}$) となり、先に示した酸化被膜や YSZ 層をバリア層とした結果に比べ高い値を示しており、ゼオライト系シリカ層を中間層として用いることの有効性が示唆されている。

2. 研究の目的

高い水素透過性を示す Pd 膜を、ハンドリングで優位な多孔質ステンレススチール (SUS) 支持体上に製膜するには、以下の 2 点が求められる。(1) 中間層導入による支持体表面の平滑化、(2) 支持体細孔を制御することによる水素拡散性の向上。

本研究では、支持体細孔を制御する中間層として、ミクロ孔をもつシリカライト、3 次元のメソ孔ネットワークをもつ MCM-48 および市販の無孔の球状シリカの 3 種を採用する。シリカライトについてはアルカリ処理 [4,5] により表層部のミクロ孔を拡大化し、水素の拡散性向上を図る。これら中間層を導入することで、多孔質 SUS 支持体固有のマイクロ孔を制御し、支持体上へ緻密な Pd 薄膜を製膜する。この結果、従来の欠点である水素の拡散性向上を目的とする。

3. 研究の方法

(1) ミクロ孔をもつシリカライトを 2 次成長法 [6] で、平均細孔径 $0.5 \mu\text{m}$ の多孔質 SUS 細孔内に形成した。続いて、種々の濃度でアルカリ処理を施すことにより、シリカライトの表層細孔の拡大化を図る。その後、アルミナコートならびに無電解めっき法により Pd 膜を形成した。得られた膜の水素透過試験ならびに耐久試験を実施する。

(2) 既報 [7] に従い調製した 3 次元のメソ孔ネットワークをもつ MCM-48 もしくは無孔の球状シリカ (粒子径 $1 \mu\text{m}$) を吸引法で支持体細孔内へ充填し、アルミナコートならびに無電解めっき法により Pd 膜を形成した。得られた膜の水素透過試験、選択率測定、耐久試験ならびに断面観察を実施する。

(3) さらに水素透過性向上をめざし、平均細孔径 $0.2 \mu\text{m}$ の多孔質 SUS 管へ球状シリカ (粒子径 $0.5 \mu\text{m}$) を吸引法で導入、アルミナコートならびに無電解めっき法による Pd 薄膜の形成を行う。得られた膜の水素透過試験を行う。

4. 研究成果

(1) 研究の主な成果

本研究では、まず、当初の研究方針に基づき、多孔質 SUS 管上に 2 次成長法でシリカライト中間層を形成、4 種の水酸化ナトリウム溶液 (0.01M , 0.02M , 0.03M , 0.2M) でアルカリ処理を施すことで、水素の拡散性を向上させた。Pd の無電解めっきに用いる強アルカリ試薬に対してシリカライト層が溶解することが予想されたため、メソ孔をもつ γ -アルミナ層をディップコート法で形成しシリカライト層を保護した後に、Pd 膜を形成した。その結果、 0.03M でアルカリ処理した場合、未処理の 10 倍程度まで水素透過性が向上することを見出した。しかし、その後、計 50 時間の水素透過を伴う耐久試験を 600 で実施したところ、水素パーミアンスならびに比較のために測定したヘリウムパーミアンス共に増加し、2 次成長法で多孔質 SUS 管細孔内に密着して形成されたシリカライトと SUS との熱膨張挙動の違い [8] を原因として、シリカライト層の破壊が起こり、層上の Pd 膜にリークが発生したと判断した。この結果を受けて、方針を転換し、MCM-48 もしくは無孔の球状シリカを吸引法で多孔質 SUS 管細孔に導入し、脱落防止のために γ -アルミナ層でコート後に Pd 膜を形成した。

その結果、MCM-48 を導入した場合、 $7 \mu\text{m}$ の Pd 膜が、球状シリカを導入した場合、 $11 \mu\text{m}$ の Pd 膜が得られ、それらの種々の温度での水素とヘリウムのパーミアンスを、中間層を導入して

いない 35 μm の膜厚をもつ Pd 単体膜の結果と Fig.1 で比較した。 Fig. 1 より、Pd 単体膜に比べ、中間層を導入した膜では高い水素パーミアンスが得られることがわかった。そこで、中間層を導入した膜について耐久試験を実施した。

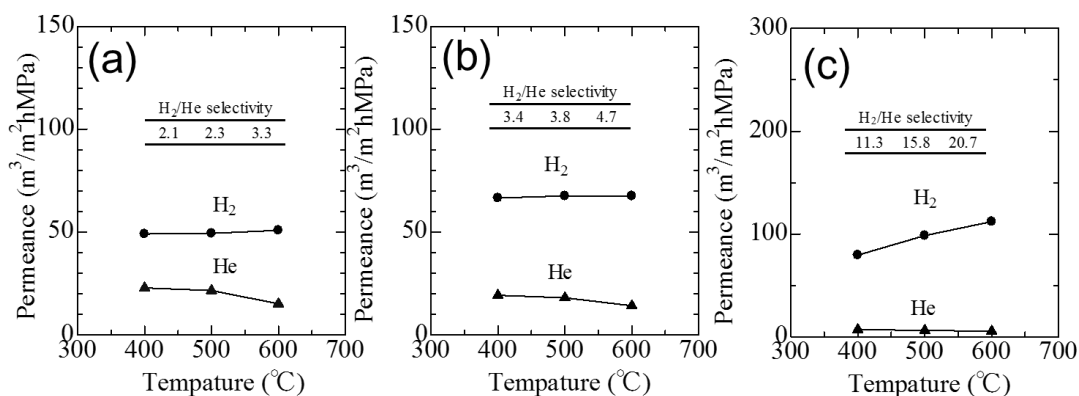


Fig. 1 Temperature dependence of H₂ and He permeance of Pd membrane on the non-intermediate layer (Pd single membrane) (a), double intermediate layers (MCM-48 and γ -alumina) (Pd/Al₂O₃/MCM-48 membrane) (b) and double intermediate layers (spherical commercial silica particles and γ -alumina) (Pd/Al₂O₃/SiO₂ membrane) (c) ($\Delta P = 0.10$ MPa).

Fig. 2 より、MCM-48 を導入した Pd 膜では、時間経過に伴いヘリウムパーミアンスが増加し、Pd 膜にリークが発生していることがわかる。一方、球状シリカを導入した場合、初期に水素パーミアンスが低下したが 20 時間経過後は安定し、ヘリウムパーミアンスの増加は見られない。この違いは MCM-48 の粒子は凝集して SUS 支持体上に堆積したため、支持体細孔を緻密に埋めることができた球状シリカの場合に比べ、表面の平滑性が低かったと判断した。この結果、中間層上に形成された Pd 膜の凹凸が大きく、重量法で推定される膜厚の比較以上に薄膜となり、耐久性が低下したと判断した。この表面の平滑性の低下については、SEM 観察の結果からも支持される。

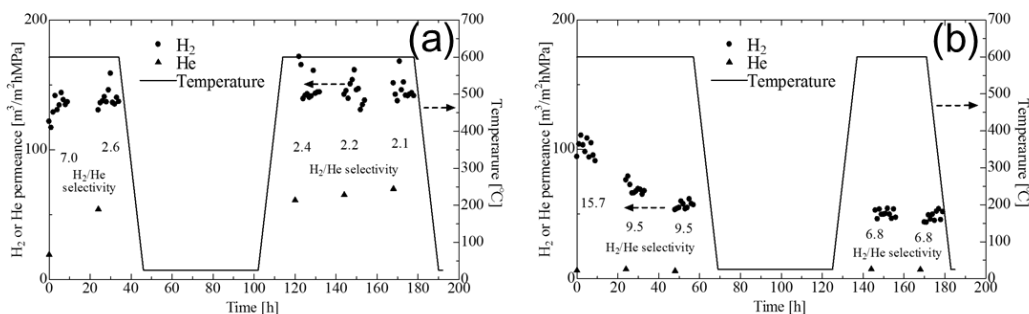


Fig. 2 Time dependence of H₂ or He permeance of Pd membrane for Pd/Al₂O₃/MCM-48 membrane (a) and Pd/Al₂O₃/SiO₂ membrane (b) on porous SUS tube ($\Delta P = 0.1$ MPa).

これらの結果から、無孔の球状シリカを Image 1 のように多孔質 SUS 支持体の細孔内に緻密に充填することで、粒子間隙を水素が透過し、高い水素透過性と耐久性を実現できることが示された。そこで、さらなる Pd 膜の薄膜化による水素パーミアンスの向上をめざして、支持体細孔をこれまでの平均細孔径 0.5 μm から 0.2 μm へ減じることとした。その際の球状シリカの導入条件の最適化を行い、球状シリカの粒子径を 1 μm から 0.5 μm へ、導入量を 0.06 g から半分の 0.03 g に変更した。この結果、膜厚は 11 μm から 3.4 μm へ、水素パーミアンスは 300 m³ m⁻² h⁻¹ MPa⁻¹ (873K, $\Delta P = 100$ kPa) となり、支持体の細孔径が 0.5 μm の場合に比べ 3 倍に、計 50 時間の水素透過に対しても水素透過性が安定することがわかった。

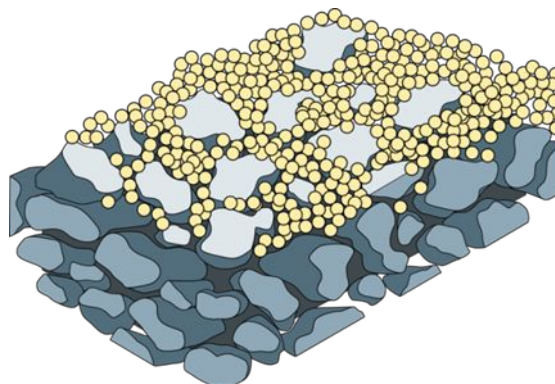


Image 1 Image of SiO₂ particles in porous SUS support.

以上のことから、比較的細孔径の小さい多孔質 SUS 支持体へ球状シリカを中間層として導入することで、水素の高い拡散性が得られ、長時間その透過性を維持できるパラジウム膜を製膜可能であることを見出した。

(2) 得られた成果の国内外における位置づけとインパクト

本研究では支持体として多孔質 SUS を用いているが、主に米国で主導して研究開発が進められてきた経緯がある。しかし、研究代表者の加藤雅裕が 2001 年 8 月から 1 年間、米国ウースター工科大学にて多孔質 SUS 管上への Pd 膜製膜技術を先導して研究していた、Ma 教授の研究室に文部科学省在外研究員として滞在した結果、日本においても多孔質 SUS 支持体への Pd 薄膜の製膜研究が展開されることとなった。この Pd 膜を分離器や反応器へ組み込むことを想定すると、セラミックス系支持体に比べ多孔質 SUS 支持体は強度上の信頼が高い点で優位であり、溶接等により既設設備との接続が確実であり、運用に高い安全性が求められる水素製造プロセスではその価値は国内外問わず揺るぎのないものである。

この多孔質 SUS 支持体上へ良質のパラジウム薄膜を製膜するために、今回取り組んだシリカビーズ中間層の導入技術については、2016 年 12 月に関西広域連合主催で開催された「グリーン・イノベーション研究成果企業化促進フォーラム」において、研究代表者である加藤雅裕が、「貴金属使用量を大幅削減した水素製造パラジウム膜型反応器の開発」と題して講演した。この講演に対しては大きな反響があり、SUS 材料を開発している企業、めっき試薬の製造企業、セラミックス粉体材料を製造している企業などから、共同研究の申し出があり、継続して共同研究を実施しており、関連する国内企業に大きなインパクトを与えた。さらに、2017 年 9 月に開催された化学工学会第 49 回秋季大会において発表した「市販の球状シリカ微粒子を中間層として導入した多孔質 SUS 管への Pd 薄膜形成」は、着眼点と研究手法に対し高い評価をいただき優秀ポスター賞を受賞している。よって、国内企業から大きな注目を浴びている点と学術的な価値を有する点の 2 点からも、今回得られた「水素の高速拡散を実現する多孔質 SUS へのパラジウム薄膜化技術」のインパクトは大きいと判断される。

(3) 今後の展望

本研究で採用したシリカビーズは粒子径が制御され、凝集性も低いことから最適な中間層形成材料であることが示されたが、昨今のパラジウム価格の高騰を考えると、さらなる薄膜化、安価な中間層形成材料の探索が不可欠である。そこで、我々は、光触媒として大量に生産され安価に入手可能なチタニアや、ゼオライトの中でも比較的容易に合成でき、価格も安い NaA 型ゼオライトに注目している。しかし、今回採用した球状シリカに比べ、粒子径や凝集性が異なることから、導入時の液性を変化させることで分散状態を制御し、多孔質 SUS 支持体表面が平滑化される条件の探索が必要である。なお、これらが解決されれば、安価な Pd 薄膜形成法として高い可能性を有した手法と考える。

<引用文献>

- [1] S. Yun, J. H. Ko, S. T. Oyama, Ultrathin palladium membranes prepared by a novel electric field assisted activation, *J. Membr. Sci.*, 369(2011)482-489.
- [2] P. P. Mardilovich, Y. She, Y. H. Ma, M-H Rei, Defect-Free Palladium Membrane on Porous Stainless-Steel Support, *AIChE J.* 44(1998)310-322.
- [3] M. L. Bosko, F. Ojeda, E. A. Lombrardo, L. M. Cornaglia, NaA zeolite as an effective diffusion barrier in composite Pd/PSS membranes, *J. Membr. Sci.*, 331(2009)57-65.
- [4] M. Katoh, M. Kimura, M. Sugino, T. Horikawa, K. Nakagawa, S. Sugiyama, Modification of commercial NaY zeolite to give high water diffusivity and adsorb a large amount of water, *J. Colloid Interface. Sci.*, 455(2015)220-225.
- [5] M. Katoh, A. Satoh, T. Horikawa, K. Nakagawa, S. Sugiyama, The Effects of Created Mesopores in ZSM-5 Zeolites by an Alkali Treatment on Water Adsorption, *J. Chem. Eng. Japan*, 49(2016)1-6.
- [6] H. Negishi, T. Imura, D. Kitamoto, T. Ikegami, H. Yanagishita, Preparation of Tubular Silicalite Membranes by Hydrothermal Synthesis with Electrophoretic Deposition as a Seeding Technique, *J. Am. Ceram. Sci.*, 89, (2006)124-130.
- [7] B. Boote, H. Subramanian, K. T. Ranjit, Rapid and facile synthesis of siliceous MCM-48 mesoporous materials, *Chem. Commun.*, (2007)4543-4545.
- [8] 佐野 庸治、川上 雄資、清住 嘉道、柳下 宏、ゼオライト膜の合成と分離性能、膜、19(1994)171-181

5 . 主な発表論文等

[学会発表](計 13 件)

上嶋 朋恵、加藤 雅裕、霜田 直宏、杉山 茂、水素の拡散性向上をめざした種々のセラミックス系中間層を導入した多孔質 SUS 管への Pd 薄膜形成、化学工学会第 84 年会、2019 年 3 月 15 日、芝浦工業大学豊洲キャンパス (東京都港区)

稲津 佳希、大南 紘太、加藤 雅裕、霜田 直宏、杉山 茂、アナターズ型チタニア微粒子の導入により表面を平滑化した多孔質 SUS 管への Pd 薄膜形成、第 21 回化学工学会学生発表会、2019 年 3 月 2 日、京都大学桂キャンパス (京都府京都市)

野村 実由、加藤 雅裕、霜田 直宏、杉山 茂、仲井 和之、多孔質 SUS 管型支持体上に成膜されたゼオライト膜へのガスの吸着および透過挙動の評価、化学工学会中国四国・

関西支部合同徳島大会、2018年12月8日、徳島大学常三島キャンパス（徳島県徳島市）
野村 実由、加藤 雅裕、霜田 直宏、杉山 茂、仲井 和之、ゼオライト膜への水蒸気、
もしくはエタノールの吸着ならびに透過挙動を評価する装置の試作、第32回日本吸着学会
研究発表会、2018年11月8日、大阪大学豊中キャンパス（大阪府豊中市）
大南 紘太、加藤 雅裕、霜田 直宏、杉山 茂、ルチル型チタニア微粒子の分散性が多
孔質 SUS 表面の平滑化に与える影響、第12回中四国若手 CE 合宿、2018年9月25日、倉
敷シーサイドホテル（岡山県倉敷市）
大南 紘太、杉浦 光、加藤 雅裕、霜田 直宏、杉山 茂、ルチル型チタニア微粒子の
導入により表面を平滑化した多孔質 SUS 管への Pd 薄膜形成、化学工学会第50回秋季大会、
2018年9月20日、鹿児島大学郡元キャンパス（鹿児島県鹿児島市）
森口 実、加藤 雅裕、霜田 直宏、杉山 茂、細孔径の異なる多孔質 SUS 管型支持体へ
のシリカ系微粒子の導入による Pd 薄膜形成、化学工学会第50回秋季大会、2018年9月20
日、鹿児島大学郡元キャンパス（鹿児島県鹿児島市）
杉浦 光、加藤 雅裕、杉山 茂、市販の球状シリカ微粒子を中間層として導入した多孔
質 SUS 管への Pd 薄膜形成、化学工学会第49回秋季大会、2017年9月20日、名古屋大学
東山キャンパス（愛知県名古屋市）
上嶋 朋恵、加藤 雅裕、杉山 茂。パラジウム膜の水素拡散性向上をもたらすシリカラ
イト中間層のアルカリ処理条件の検討、第11回中四国若手 CE 合宿、2017年8月31日、か
んぼの宿 徳島（徳島県徳島市）
高谷 真弘、加藤 雅裕、馬場 雄三、杉山 茂、多孔質 SUS 管上に製膜した Pd 膜の水素
透過性向上をめざしたシリカライト中間層の形成条件の検討、化学工学会第82年会、2017
年3月8日、芝浦工業大学豊洲キャンパス（東京都港区）
上嶋 朋恵、高谷 真弘、加藤 雅裕、馬場 雄三、杉山 茂、多孔質 SUS 管上に製膜し
た Pd 膜の水素拡散性向上をめざしたシリカライト中間層へのアルカリ処理、第19回化学
工学会学生発表会、2017年3月4日、大阪大学豊中キャンパス（大阪府豊中市）
Yuki Sanada, Yusuke Minato, Masahiro Katoh, Yuzo Baba, Shigeru Sugiyama, Preparation
of palladium thin membrane over porous SUS tube introduced double intermediate layers
with NaA zeolite and alumina, The 29th International Symposium on Chemical
Engineering, 2016年12月3日, Sheraton Grande Ocean Resort, Miyazaki, Japan
杉浦 光、港 勇介、加藤 雅裕、馬場 雄三、杉山 茂、シリカとアルミナの複層化し
た中間層を導入した多孔質 SUS 管への Pd 薄膜形成、化学工学会第48回秋季大会、2016年
9月7日、徳島大学常三島キャンパス（徳島県徳島市）

〔その他〕

ホームページ等

徳島大学/教育研究者総覧 加藤 雅裕

<http://pub2.db.tokushima-u.ac.jp/ERD/person/10695/profile-ja.html>

徳島大学 化学応用工学科 化学プロセス工学 C3 講座

<http://www.chem.tokushima-u.ac.jp/C3/>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：杉山 茂

ローマ字氏名：(SUGIYAMA, shigeru)

所属研究機関名：徳島大学

部局名：大学院社会産業理工学研究部（理工学域）

職名：教授

研究者番号（8桁）：70175404

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。