

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 16 日現在

機関番号：13701

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560906

研究課題名(和文)電子デバイスプロセスを利用した水素分離用金属薄膜の作製

研究課題名(英文) Fabrication of Metallic Thin Membrane for Hydrogen Separation Using Electoric Device Process

研究代表者

上宮 成之 (UEMIYA, Shigeyuki)

岐阜大学・工学部・教授

研究者番号：60221800

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：Pd複合膜の支持層部分の作製にフォトリソグラフィを応用した。従来、多孔質セラミック支持体を用いたときには開孔率は約35%であった。一方、本研究でPd層の上に作製した多孔質Ni支持層の開孔率は目標値(50%)を超える50.3%が得られた。開孔率を考慮して求めたPd複合膜水素透過係数(350)は、Pd膜での既報値とほぼ一致した。しかし、400より高温で水素雰囲気下ではPdとNiが合金化し複合膜の破壊に結びつくことがわかった。そこで、高融点金属であるRhをPdとNiの拡散抑止層として用いたところ、450でも破壊が生じず使用可能であることを実証した。

研究成果の概要(英文)：The photolithography was applied to fabrication of porous supporting layer of Pd-based composite membranes. When a porous ceramic medium was conventionally used as the support of Pd-based composite membrane, open porosity of the support was about 35%. In this study, the porous Ni layer was successfully fabricated on a dense and thin Pd membrane, and the observed open porosity was 50.3%, which exceeded a target value of 50%. The hydrogen permeation coefficient of this Pd composite membrane at 623 K, calculated in consideration of the open porosity, was almost the same as the reported values for Pd membranes. Unfortunately, it was found out that Pd and nickel alloyed under a hydrogen atmosphere at high temperature over 673 K, and it will be connected with destruction of the composite membrane. When Rh with a high melting point was used as a diffusion barrier layer of Pd and nickel, it was proved that the Pd composite membrane hardly destructed at least 723 K.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学 化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：膜分離 水素 フォトリソグラフィ 薄膜 パラジウム 複合膜

1. 研究開始当初の背景

水素製造のための炭化水素のスチームリホーミングでは、生成物である水素を触媒反応場から除去することで熱力学平衡を生成物側に移行させることができ、既存のプロセスより低い反応温度でも十分高いワンパス水素収率が得られる。隔壁を水素選択透過膜にした反応器（メンブレンリアクタ）を用いた燃料電池用水素製造に関する研究開発において、我が国は先駆的役割を果たしており、東京ガス・三菱重工業が開発したパラジウム膜を使用するメンブレンリアクターでは、都市ガス（主成分、メタン）からの水素製造において 40 Nm³ h⁻¹ 規模で 3000 h を超える耐久性と 81.4% の水素製造効率を達成している。また岩谷産業・日本ガイシはめっき法で作製したパラジウム膜を用いた LP ガス（主成分、プロパン）からの水素製造で、家庭用を想定した小型実験装置を作製し、1000 h を超える耐久性を実証している。一方、国外ではオランダ ECN のグループではメタンからの水素製造、イタリア Basile らのグループではアルコールからの水素製造においてメンブレンリアクタの研究開発が実施されている。

水素エネルギーシステムの実現に際し、家庭用や車載用として固体高分子形燃料電池が最初に実用化されるため、それらの燃料として 99.99% 以上の純度を有する水素を安価にかつ効率的に製造する技術確立しなくてはならない。特に東京や大阪などの都市部では初期投資費用を考慮するとコンパクトな水素製造装置が必須であり、高効率化にはエネルギーロスの少ない膜分離法を適用することが望ましい。申請者は、これまでパラジウムを緻密薄膜化して水素透過能を向上させるとともに、高価な貴金属であるパラジウムの使用量を削減することに取り組んできた。従来は多孔質基材の上にめっき法で緻密な薄膜を作製していたが、この方法では薄膜を基材表面に沿う方向にのみ成長させ、垂直方向（膜厚方向）の成長を抑制するのは困難であった¹⁾。実際多孔質セラミック基材の表面を完全に覆うには、平均細孔径(0.1 μm)の数十倍もの厚み(3.0-10.0 μm)の薄膜が必要であった。そこで従来法とは異なる新規なパラジウムの薄膜化法²⁾について検討を始めた。具体的には、電子デバイスプロセス技術の一つであるリソグラフィーに注目し、緻密なパラジウム薄膜をまず作製して、その薄膜上に多孔質支持体となる部分を後から形成する方法を検討することとした。

2. 研究の目的

申請者はメンブレンリアクタに関する研究をライフワークとして取り組んできており、スチームリホーミングのみでなく、炭化水素の脱水素や脱水素環化などへの適用も試みてきた。メンブレンリアクタ用水素分離膜としてパラジウム膜の薄膜化に取り組んできたが、従来法のめっき法では多孔質基材

上にパラジウムの緻密薄膜を作製しており、基材の完全被覆には平均細孔径の数十倍の厚みの薄膜が必要であった。さらなる薄膜化には斬新な薄膜化法を採用すべきと考え、非多孔質な凹凸のない基材上に緻密なパラジウム薄膜を従来法での膜厚以下で作製した後、多孔質支持体となる部分を後から形成する方法に注目し、多孔質層の形成には電子デバイスの作製で使用されるフォトレジストを採用した。

図1にはフォトリソグラフィを用いた水素分離用パラジウム系複合膜作製の概念図を示す。まずプラスチック（製膜後、基板を除去）製基板上にパラジウム薄膜を作製する。その上に細孔部となるパターン形成し、そこに支持体層となるニッケルをめっき法で析出させる。そして最終的には感光部と基板を除去する。

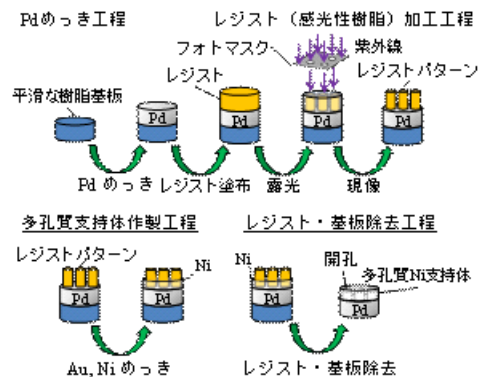


図1 フォトリソグラフィを用いたパラジウム系複合膜作製の概念図

3. 研究の方法

パラジウム薄膜上にレジスト材を塗布し電子線描画法により数十μm程度の細孔となる箇所を描画できていた。しかし、電子線は数μm程度しかレジスト材料中を透過できないため、多孔質支持体層となる部分に相当する厚みのレジスト層への描画には適しない。そこで本研究では紫外線を用いるフォトリソグラフィを用いて、支持体層となる部分を描画することとした。以下に研究計画を示す。

(1)パラジウム薄膜から剥離が容易な基材素材の選定

従来にない膜厚の薄いパラジウム緻密薄膜を形成するために、製膜後パラジウム薄膜から剥離が容易であることのほかに、表面粗度が小さく無電解めっき（化学反応）の触媒となるパラジウム超微粒子が高密度で付着しやすいことが必要である。またレジスト材を塗布前後には通常熱処理(100 程度)を施すので、基材にはある程度の耐熱性・耐薬品性が必要である。そこで製膜後有機溶剤に可溶で剥離が可能と考えられる、ABS樹脂や

ポリカーボネートなどの素材について厚みをかえたものを用意し、熱処理による変形の有無、有機溶剤への可溶性などから基材を選定した。

(2) 光露光技術における最適なレジスト材の選択、感光および前・後処理技術の確立

機械的強度のある多孔質支持層にはある程度の厚みが必要で、レジスト層にもある程度の厚みを大きくできることが必要とされる。フォトリソグラフィは電子デバイスの作製においては時代に逆行した技術であるが、支持体部の構造（細孔径、膜厚）を考えるとパラジウム複合膜の作製には必要と言える。まず文献調査や聞き取り調査により、公知レジスト試薬から使用する候補を2-3に絞ることにした。支持体として十分な強度が得られるであろう50 μm程度を目標としてレジスト層を作製した。また、一連の感光および前・後処理も最適な条件を見出すとともに、気体分離用薄膜の加工技術としての有効性を実証することとし、主として走査型電子顕微鏡による観察で判断した。なお、20 mm程度の円板に設計に従った模擬パターンの形成を判断基準として採用した。

(3) フォトレジスト法によるパラジウム上への多孔質ニッケル薄膜支持体層の作製

パターン形成にはフォトマスクが必要である。数百μm程度のスケールでのパターン形成であれば、市販のソフトウェアで原図を作成しそれをOHPシートに高解像度プリンターで印刷を応用したフォトマスクが作製であった。また反応工学分野におけるマイクロリアクターを作製時に使用している、拡大印刷したパターンを写真撮影した現像フィルムを用いたフォトマスク作製技術も検討した。フォトレジストによる支持体細孔構造のパターニングを確立した後、支持層部となるニッケル層を電気めっき法で形成した。なお、パラジウムとニッケルは高温下では容易に合金化し、さらには相互拡散における両金属の拡散速度が異なるためにカーケンダルポイドが発生することが懸念されたため。パラジウムとニッケルの間に、金、さらには高融点金属である白金族金属（ロジウムなど）をめっきし、熱拡散抑制層を作製した。パラジウムとニッケルの相互拡散の有無は、使用温度（350-600 °C）より若干高温で熱処理し、エネルギー分散X線分析法による元素分析結果をもとに判定した。

作製したPd複合膜の水素透過性能を水素透過試験（試験温度：350 ~ 450 °C、圧力差：0.02 ~ 0.04 MPa）にて評価した。

4. 研究成果

(1) パラジウム薄膜から剥離が容易な基材素材の選定

いくつかの樹脂基板を用意し剥離性や前処理時の耐熱性の観点から検討したが、ABS/

ポリカーボネート樹脂基板が最も良好な成果が得られた。この基板は表面粗度が小さく、めっき触媒核が良好に担持できた。

(2) 光露光技術における最適なレジスト材の選択、感光および前・後処理技術の確立

ABS/ポリカーボネート樹脂基板上に無電解めっきでパラジウム薄膜を形成し、さらにパラジウム薄膜上にネガ型およびポジ型のレジストをスピン塗布した。その後、露光・現像処理を行い、支持体層（電解金めっき・電解ニッケルめっき）が可能であることを確認することにした。最初にネガ型レジストを用いてレジストパターンを作製したが、拡散防止層形成のために金電解めっきを行ったが、電流は全く流れないことが判明した。その原因として、使用したフォトマスクのマスク部分にも一部の光が透過したため、一部レジストが溶解せず固化したためと考えた。

そこでネガ型に替えて、ポジ型レジストを検討した。スピン塗布では回転数の増加に伴い膜厚が減少し、2500 rpmのときに17 μm程度の膜厚のレジスト層が作製できた。露光・現像工程において露光条件を変化させた結果、露光時間50 s以上で不必要なレジスト部分を完全に除去できた。また、金めっき（膜厚50 nm）では、めっき前後で明らかに色の変化が確認でき、良好に金が析出したことを確認できた。レジストパターン部分以外のパラジウム薄膜上には、レジストよりも大きい膜厚の多孔質ニッケル層（約50 μm）を得ることができ、機械的強度を保つために支持層が作製できることを確認した。

(3) フォトレジスト法によるパラジウム上への多孔質ニッケル薄膜支持体層の作製

作製したパラジウム複合膜の表面のSEM観察結果を図2に示す。多孔質ニッケル支持層の微細構造は、インク径170 μm、インク間距離30 μmのフォトマスクでは開孔径160 μm、開孔間距離40 μm、開孔率50.3%であった（図2d）。その他のフォトマスクを使用したときも、フォトマスクと多孔質ニッケル支持層の微細構造には5 μm程度の相違があった。これは使用した露光装置では厚みのある基板（3 mm）ではフォトマスクと基板の密着性が不十分となり、光の広がりが生じたためと考えた。

作製したパラジウム複合膜の水素透過性能を評価したところ、開孔率50.3%では350 °Cにおいて水素透過係数は圧力に依存せずほぼ一定値となり、パラジウム複合膜で報告されている値³⁾にほぼ一致した。しかし、400 °Cや450 °Cでは圧力上昇に伴って水素透過係数が文献値と比べてかなり大きくなった。これは、400 °C以上ではパラジウム複合膜に欠陥が生成したことを意味している。また、その他の開孔率のパラジウム複合膜でも同様の傾向を示した。水素透過試験後のパラジウム複合膜の表面を観察したところ、多孔質ニッケル

ケル支持層の開孔部の間から破壊が起きて
いることが確認できた。

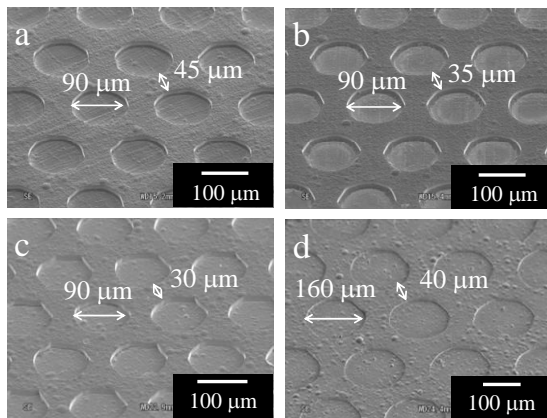


図2 パラジウム複合膜の表面 SEM 像
(開孔率 a:34.9%, b:40.7%, c:44.2%,
d: 50.3%)

パラジウム複合膜が破壊された原因を探
索するため、開孔率 50.3%の膜 (Pd: 10 μm,
Au: 100 nm, Ni: 20 μm) を用いて、窒素お
よび水素による耐久試験 (450 °C, 0.02 MPa)
を実施した。窒素ではパラジウム複合膜は破
壊されなかったのに対して、水素では破壊が
起こった。また、試験後のパラジウム複合膜
の断面を SEM・EDX にて観察・分析を行っ
たところ、いずれもパラジウムと多孔質ニッ
ケル支持層の合金化が進行していた (図3)。

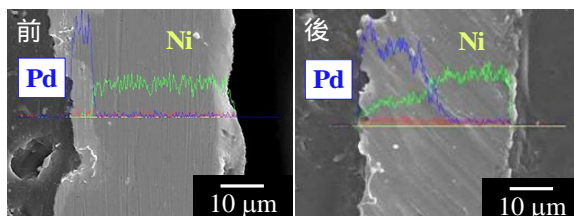


図3 透過試験前後でのパラジウム複合膜の
断面 SEM 像と EDX 元素分析

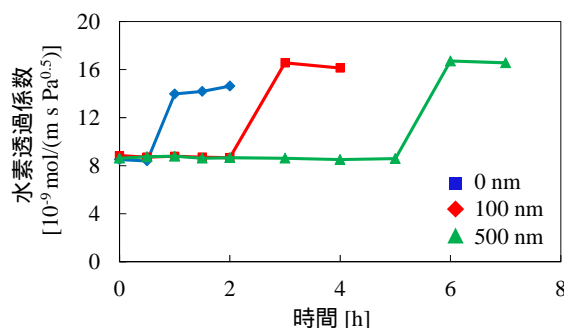


図4 熱拡散抑制層 (金属) の厚みが異なる
パラジウム複合膜の耐久性評価

次に、熱拡散抑制層である金の膜厚を 0,
100, 500 nm としたパラジウム複合膜 (Pd:
10 μm, Ni: 20 μm) の水素透過耐久試験 (450 °C,

0.02 MPa) を実施した。金属の厚みが大きい
ほどパラジウム複合膜の破壊までの時間が
長くなった (図4)。また、試験後のパラジ
ウム複合膜の断面を SEM・EDX にて観
察したところ、いずれもパラジウムと多孔
質ニッケル支持層の合金化が確認された。
金属の膜厚が厚いほど合金化速度を低下
させることができるが、合金化によりパラ
ジウム複合膜が破壊されることが示唆さ
れた。ニッケルに金属が固溶すると結晶格
子がひずみ、固溶強化作用を示すが、固
溶水素が原子間に侵入すると固溶強化作
用が低減されニッケル基合金が脆化するこ
とが知られている⁴⁾。以上から、「水素の
存在」、「パラジウムと多孔質ニッケル
支持層との合金化」がパラジウム複合膜
の破壊の原因であることが分かった。

そこで、金よりも高融点であり合金化の防
止が期待できるロジウムを用いてパラジ
ウム複合膜の作製し、水素透過耐久試験
(450 °C, 0.02 MPa) を実施した。その結
果を図5に示す。パラジウムと多孔質ニ
ッケルの間にロジウム拡散抑制層を形成
したパラジウム複合膜では 24 h の試験
中に破壊は起きず、水素透過係数は報告
値と一致した。また試験後のパラジウム
複合膜の断面を SEM・EDX にて観察・
元素分析したところ、合金化は進行して
いなかった。

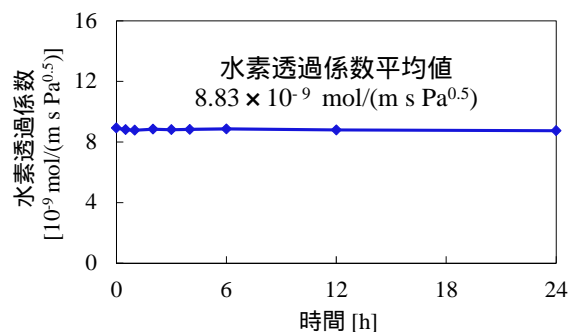


図5 ロジウムを熱拡散抑制層としたパラジ
ウム複合膜の水素透過性能

以上の結果から、パラジウムと多孔質ニ
ッケル支持層が合金化し、多孔質ニッケル
支持層の内部に水素が多量に吸蔵されと
ことで機械的強度の低下が起き、パラジ
ウム複合膜の破壊に至ったと考えた。ロ
ジウムなどの高融点金属を熱拡散防止層
として用いると耐久性が向上することを
実証したが、実用化を考えると安価な
高融点金属で熱拡散防止層を作製する
必要がある。

参考文献

- 1) S. Uemiyama et al., *Chem. Lett.*, 17, 1988, 1687-1690
- 2) T. Shimoji et al., Japan Patent, 2006245464 (2006)
- 3) P. P. Mardilovich et al., *AIChE Journal*, 44, 310 (1998)
- 4) I. M. Robertson et al., *Acta Metall.*,

34, 353 (1986)

5. 主な発表論文等

(研究代表者, 研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 1 件)

上宮 成之, 膜分離を利用した水素製造, 日本エネルギー学会誌, 無, 91, 2013, 1052-1058

[学会発表](計 6 件)

上宮成之, 水素透過型メンブレンリアクタと耐熱性水素分離膜の高性能化, ニューメンブレンテクノロジーシンポジウム 2013 (招待講演), 2013年11月26日, 三田NNホール(東京都港区)

原田真吾, 村瀬達也, 宮本 学, 近江靖則, 上宮成之, 山田博史, 田川智彦, フォトリソグラフィを利用した Pd 複合膜における支持体の微細構造制御, 化学工学会第 45 秋季大会, 2013年9月18日, 岡山大学, 岡山県岡山市

Shigeyuki Uemiya, Shingo Harada, Seiji Sato, Manabu Miyamoto, Yasumori Oumi, Hiroshi Yamada, Tomohiko Tagawa, Novel Fabrication Technique of Pd-based Composite Membrane, 11th International Conderence on Catalysis in Membrane Reactors, 2013年7月11日, Porto, Portugal

上宮成之, 原田真吾, 佐藤誠司, 宮本 学, 近江靖則, 山田博史, 田川智彦, フォトリソグラフィを活用した Pd 複合膜の作製と水素透過性能評価, 金属学会 2013 年春期大会, 2013年3月28日, 東京理科大学(東京都新宿区)

上宮成之, 原田真吾, 佐藤誠司, 宮本 学, 近江靖則, 山田博史, 田川智彦, フォトリソグラフィを利用した新規なパラジウム複合膜の作製法の開発, 日本膜学会膜シンポジウム 2012, 2012年11月6日, 神戸大学(兵庫県神戸市)

原田真吾, 佐藤誠司, 宮本 学, 近江靖則, 上宮成之, 山田博史, 田川智彦, フォトリソグラフィによる Pd 複合膜の作製と評価, 化学工学会第 44 秋季大会, 2012年9月20日, 東北大学(宮城県仙台市)

[図書](計 0 件)

[産業財産権]

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

上宮 成之 (UEMIYA, Shigeyuki)

岐阜大学・工学部・教授

研究者番号: 60221800

(2)研究分担者

宮本 学 (MIYAMOTO, Manabu)

岐阜大学・工学部・助教

研究者番号: 60538180

(3)連携研究者

()

研究者番号: