

令和 4 年 6 月 8 日現在

機関番号：16101

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05124

研究課題名（和文）セラミックス系中間層微粒子の易動性がもたらす水素高透過性パラジウム膜の耐久性向上

研究課題名（英文）Enhancement of durability of palladium membrane having high hydrogen permeability by easy moving ceramic intermediate powders

研究代表者

加藤 雅裕（KATO, Masahiro）

徳島大学・大学院社会産業理工学研究部（理工学域）・教授

研究者番号：80274257

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、幅広い細孔径分布をもつ多孔質SUS支持体へ、易動性の高いセラミックス微粒子として、チタニアもしくはゼオライトを中間層として導入し、水素の高い選択性をもつパラジウム膜の耐久性向上をめざした。

結果、平均細孔径0.2マイクロメートルの多孔質SUS支持体に、凝集したUSYゼオライトを導入したところ、膜厚10マイクロメートルのパラジウム膜のヘリウムに対する水素選択性は1100を示し、計50時間の耐久試験後も700を超える水素選択性を維持した。この結果、微粒子の粒度分布と支持体細孔表面の細孔径分布のマッチングに成功すると、高い水素選択性と耐久性の両立が可能であることが示された。

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、加えて長期間の耐久性が不可欠である。そこで、本研究でこれらを実現するために確立した「支持体表面の細孔径分布と易動性をもつセラミックス系微粒子の粒度分布のマッチングに基づく多孔質SUS支持体への中間層導入技術」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の薄膜形成技術」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, easy moving ceramics intermediate powders (titanium oxide or zeolites) were introduced into porous stainless steel (SUS) supports with wide pore size distribution. The aggregated USY zeolites were introduced into porous SUS tube (average pore diameter: 0.2 micrometer), the selectivity (hydrogen/helium) of palladium membrane (membrane thickness: 10 micrometer) reached 1100, and exceeded 700 after durability tests for 50 hours. As the results, the matching the pore size distribution over surface of porous SUS support and particle distributions of intermediate powders was important. The successful matching leads both high hydrogen selectivity and durability.

研究分野：化学工学・分離工学

キーワード：パラジウム膜 易動性 セラミックス系微粒子 中間層 多孔質SUS支持体

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

パラジウムの欠陥のない緻密な膜を、多孔質ステンレススチール(SUS)やアルミナ支持体上に無電解めっき法や化学蒸着法などで成膜し、高純度の水素を得る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、ハンドリングで優れた多孔質 SUS 管への成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、長期間の使用において、SUS 管を構成する鉄(Fe)、ニッケル(Ni)、コバルト(Co)などがパラジウム膜層へ拡散し、水素透過性や選択性に悪影響を与えることが知られており、この対策が広く検討されている。

この対策として、セラミックス系微粒子のバリア層を用いる検討がなされ、ジルコニア、アルミナ、シリカなどが対象とされている。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 らが無電解めっき法により多孔質 SUS 管上に $0.93 \mu\text{m}$ の Pd 薄膜の成膜に成功している[1]。この膜の H_2/He 選択率は 560 であり、Pd 膜に求められる 1000 を超える選択率には達していないが、膜がかなり薄いこと点を考慮すれば許容範囲である。ここで Pd 膜の薄膜化に期待される水素透過性に注目したい。この膜の水素パーミアンスは $9.1 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ (673 K, $\Delta P=140 \text{ kPa}$) である。この値を代表者の加藤が文部科学省在学研究員として滞在した研究室で成膜された、Mardilovich と Ma らの膜の値と比較する。Mardilovich らの膜は中間層を導入せず、多孔質 SUS 管上に直接、無電解めっき法で Pd 膜をめっきしている。緻密な膜を得るには 20 mm の Pd 膜の厚みが必要であったが、その水素パーミアンスは $5 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ (623 K, $\Delta P=100 \text{ kPa}$) である[2]。両者の測定条件は多少異なるが、大きな差はないことから両者を比較すると、Yun らの Pd 膜の厚みは Mardilovich らの膜に比べ 1/20 以下で、水素透過の律速となる Pd 膜内の拡散距離は大幅に短くなっているにも関わらず、水素パーミアンスは十分な増加をしていない。これは、支持体上に中間層として緻密に形成された YSZ 層において、水素の透過が大幅に抑制されていることを示している。

なお、今回採用したチタニアやゼオライト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 膜は $19 \mu\text{m}$ であり、NaA ゼオライト導入による膜厚の低減効果は認められない。しかし、水素パーミアンスは $16 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ (723K, $\Delta P=50 \text{ kPa}$) となり、先に示した YSZ 層を中間層として導入した膜や中間層を導入していない Pd 膜と比べ高い値を示しており、ゼオライト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

本研究の目的はセラミックス微粒子の易動性が Pd 膜の耐久性向上に寄与することを実証することである。従来の支持体への中間層導入は、支持体細孔内にゼオライトの種結晶を塗布し、導入した種結晶を起点に水熱合成によりゼオライト結晶を成長させる方法、つまり SUS 支持体上に緻密なゼオライト膜を形成させる方法である。この方法では、支持体細孔をゼオライト結晶で満たすことが可能であり、支持体表面の平滑化を達成した。しかし、Pd 膜には、実プロセスで想定される水素製造に必要な温度である 600 での水素透過と、システムメンテナンスで想定される膜雰囲気の室置換後の室温への温度低下、さらに 600 への温度上昇と水素透過を繰り返す温度サイクル環境での耐久性が求められる。結果、SUS 支持体とゼオライトとの熱膨張挙動の違い[4]からゼオライト層に亀裂が生じた。当然、ゼオライト層上に形成された Pd 膜にも同様に亀裂が生じ、水素選択率の低下をもたらした。よって、長期間安定した水素選択率が求められる Pd 膜の製法としては不適である。

そこで、新たな試みとして、市販のセラミックス微粒子の導入に着目した。この微粒子を支持体細孔に充填後、微粒子の脱落を防ぐためにメソ孔をもつ γ -アルミナで被覆する。これらの工程で、支持体表面の平滑化が図れるだけでなく、600 から室温へ再び 600 へと温度サイクル環境下においても微粒子が支持体細孔内での易動性をもつことができることから、アルミナ層上に形成された Pd 膜は安定性が保たれ、耐久性の大幅な向上が期待される。この市販のセラミックス微粒子を導入するアイデアは学術的に独自の手法であり、この微粒子をさらにアルミナ層で被覆することで耐久性の高い Pd 膜を創造すること点が本研究の目的である。

3. 研究の方法

(1) セラミックス系中間層として様々な粒子径や粒子形状をもつ市販のチタニア微粒子を選定した。アナターズ型とルチル型のチタニアはいずれも凝集体を形成したが、液性をアルカリ側に变化させることでいずれも分散性が向上することから、液性を变化させてチタニア微粒子を平均細孔径 $0.5 \mu\text{m}$ の多孔質 SUS 細孔内に吸引法により導入した。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した。

(2) チタニア同様、支持体細孔より粒子径の小さい USY ゼオライトを吸引法で平均細孔径 $0.5 \mu\text{m}$ の多孔質 SUS 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した。

(3) 実プロセスへの適用を想定しさらなる水素選択率向上をめざし、平均細孔径 $0.2 \mu\text{m}$ の多孔質 SUS 支持体へ凝集した USY ゼオライトを吸引法で導入、アルミナコートならびに無電解めっき法による Pd 薄膜の形成を行った。得られた膜の水素透過試験ならびに耐久試験を実施した。

4. 研究成果

(1) チタニア微粒子の中間層としての導入

まず、様々な粒子径や粒子形状をもつ市販のチタニアに注目した。採用したアナターズ型チタニアとルチル型チタニアは液性が中性領域ではそれぞれ凝集体を形成するが、液性をアルカリ性にする事で分散性が向上し、粒度分布が大きく変化した。図1にアナターズ型チタニアの粒度分布を例として示す。この結果、分散剤のない場合、ブロードな2つのピークを示し、凝集した粒子の平均粒子径は0.95 μmであった。一方、分散剤を加えることで粒度分布は比較的シャープな1つのピークとなり、その平均粒子径は0.34 μmであった。また、今回チタニアを導入する平均細孔径0.5 μmの多孔質SUS管の水銀圧入法による細孔径分布は、平均細孔径4.8 μmであった(図2)。この細孔径分布から予想されるように、凝集していないアナターズ型チタニアのみを支持体細孔に導入すると、すべて支持体細孔を通過し堆積しなかった。そこで、まずは、分散していないチタニアを導入し、その上に分散させたチタニアを、また、分散させていないチタニアを、さらにその上に分散させたチタニアを交互に積層して中間層を形成した(図3)。結果、ヘリウムに対する水素の選択率は240(600, P=0.1 MPa)と高い値を示し、温度サイクルを伴う計50時間の耐久試験においても安定した水素選択性を示すことがわかった。

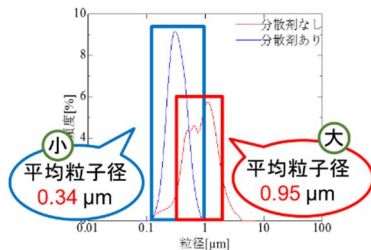


Fig.1 分散剤ありとなしのアナターズ型チタニア微粒子の粒度分布の比較

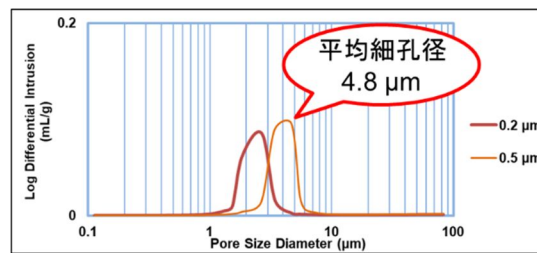


Fig.2 多孔質SUS管の細孔分布の比較

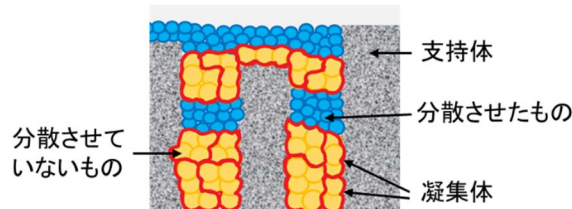


Fig.3 交互に導入した膜の中間層の堆積イメージ図

(2) USY ゼオライト微粒子の中間層としての導入

次に、チタニア同様、大量に精算され安定して入手可能なゼオライトに注目した。種々のゼオライトの粒度分布測定、SEM 観察を行い、平均細孔径0.5 μmの支持体表面の細孔径分布とのマッチングを行った。その結果、図4に示す凝集したUSYゼオライトが支持体細孔へ導入するゼオライトとして適していることを見出した。このゼオライトを中間層として導入後、アルミナコート、無電解めっきでPd膜を形成した。得られた膜の水素選択性は先のチタニアを導入した膜よりは低い165であり、50時間後も140までは低下したが、比較的高い値を維持していたことから、市販のゼオライト微粒子の中間層としての有効性を確認することができた。

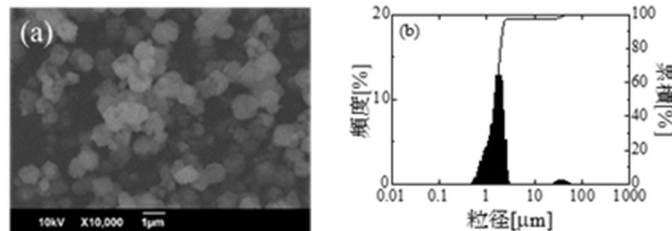


Fig.4 USY (SiO₂/Al₂O₃=29)のSEM像(a)および粒度分布(b)

(3) 平均細孔径0.2 μmの支持体へのUSYゼオライトの導入

最後に実用化を考える時、さらなる選択率の向上が求められることから、支持体を平均細孔径0.5 μmのものから0.2 μmのものに変更した。支持体細孔が小さくなることで、中間層の緻密な導入が可能になり、選択率向上に寄与すると予想した。

結果、10 μm程度の膜厚でヘリウムに対する初期水素選択率は1100、窒素に対しては2400と、大幅な選択率向上を達成した。加えて、耐久試験後もヘリウムに対して700を超える耐久性を維持していた。過去の我々の研究室で同じストラテジーで導入したシリカビーズを中間層とした

膜の選択率を大きく上回り、選択率と耐久性の両面から大幅な向上を達成した（図5）。

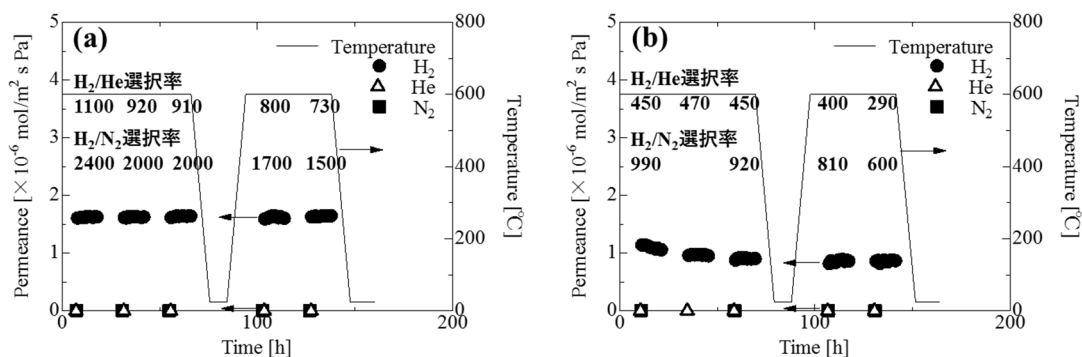


Fig. 5 耐久試験の結果 (a)USY-29 を導入した Pd 膜(膜厚 10.1 μm);(b)シリカビーズを導入した Pd 膜(膜厚 9.7 μm)

(4) まとめ

本研究で着目した市販のセラミックス微粒子を、支持体表面の細孔径分布に注目して選定し導入することで、アルミナコートにより導入した中間層の易動度を維持したまま保持し、その上に Pd 薄膜を形成できた。得られた膜は水素選択性および膜の耐久性の両面から実用的な膜であることが示され、本研究の目的が達成された。

< 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] 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

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Masahiro Katoh, Tomoe Ueshima, Masahiro Takatani, Hikaru Sugiura, Kota Ominami, Shigeru Sugiyama	4. 巻 10
2. 論文標題 Effects of different silica intermediate layers for hydrogen diffusion enhancement of palladium membranes applied to porous stainless steel support	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 5148-5148
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41598-020-62054-3	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計18件（うち招待講演 0件／うち国際学会 0件）

1. 発表者名 赤木 空良, 山内 太陽, 加藤 雅裕, 仲井 和之
2. 発表標題 多孔質SUS管状支持体へのシリカライト膜の成膜と二酸化炭素の分離性
3. 学会等名 第14回中四国若手CE合宿
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 香西 朋哉, 寺崎 勝薫, 加藤 雅裕
2. 発表標題 多孔質SUS支持体上に導入するゼオライト系微粒子の探索とパラジウムの薄膜化
3. 学会等名 第14回中四国若手CE合宿
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 寺崎 勝薫, 香西 朋哉, 加藤 雅裕
2. 発表標題 多孔質SUS支持体上にパラジウム薄膜を形成するための中間層微粒子の探索
3. 学会等名 化学工学会第52回秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 赤木 空良, 畠山 大輝, 加藤 雅裕, 近江 靖則, 仲井 和之
2. 発表標題 二酸化炭素分離をめざした多孔質管状支持体へのシリカライト膜の成膜
3. 学会等名 第34回日本吸着学会研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 寺崎 勝薫, 香西 朋哉, 加藤 雅裕
2. 発表標題 パラジウムの薄膜化をめざした多孔質SUS支持体へのゼオライト系微粒子の導入
3. 学会等名 第37回ゼオライト研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 畠山 大輝, 赤木 空良, 加藤 雅裕, 近江 靖則, 仲井 和之
2. 発表標題 多孔質アルミナ支持体上へのシリカライト膜の成膜と二酸化炭素の分離性
3. 学会等名 第24回化学工学会学生発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 清家 滉士, 田中 千賀, 加藤 雅裕
2. 発表標題 チタニアを導入した多孔質SUS管への吸引法を伴う無電解めっきによるPd緻密膜の形成
3. 学会等名 第24回化学工学会学生発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 田中 千賀, 加藤 雅裕
2. 発表標題 シリカビーズを導入した多孔質SUS管への吸引圧力を変えた無電解めっきによるPd膜形成
3. 学会等名 化学工学会第87年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 稲津佳希・大南紘太・加藤雅裕・霜田直宏・杉山茂
2. 発表標題 多孔質SUS管へのチタニア粉末の導入と吸引を伴う無電解めっきによるPd緻密膜の調製
3. 学会等名 化学工学会第51回秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 寺崎勝薫・稲津佳希・加藤雅裕・霜田直宏・杉山茂
2. 発表標題 凝集したNaAゼオライト粉末の導入による多孔質SUS管表面の平滑化とPd薄膜形成
3. 学会等名 化学工学会第51回秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 赤木空良・山内太陽・加藤雅裕・霜田直宏・杉山茂・仲井和之
2. 発表標題 シリカライト膜の多孔質SUS管への成膜と二酸化炭素の分離性
3. 学会等名 第23回化学工学会学生発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 香西朋哉・寺崎勝薫・加藤雅裕・霜田直宏・杉山茂
2. 発表標題 パラジウムの薄膜化をめざした多孔質SUS管上に導入するゼオライト系微粒子の探索
3. 学会等名 第23回化学工学会学生発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田中千賀・稲津佳希・加藤雅裕・霜田直宏・杉山茂
2. 発表標題 シリカビーズを導入した多孔質SUS管上への吸引を伴う無電解めっき法によるPd緻密膜の形成
3. 学会等名 第23回化学工学会学生発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 稲津佳希・加藤雅裕・霜田直宏・杉山茂
2. 発表標題 中間層として導入するチタニアの粒子特性が多孔質SUS管上でのPd膜形成に与える影響
3. 学会等名 第13回中四国若手CE合宿
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 野村実由・加藤雅裕・霜田直宏・杉山茂・仲井和之
2. 発表標題 ゼオライト膜への二酸化炭素の吸着が透過挙動に与える影響,
3. 学会等名 第33回日本吸着学会研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 寺崎勝薫・稲津佳希・加藤雅裕・霜田直宏・杉山茂
2. 発表標題 Pd薄膜の形成をめざした市販のNaAゼオライト粉末の多孔質SUS管への導入
3. 学会等名 第22回化学工学会学生発表会(岡山大会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山内太陽・野村実由・加藤雅裕・霜田直宏・杉山茂・仲井和之
2. 発表標題 ゼオライト膜への気体の吸着を考慮した膜透過機構の解析,
3. 学会等名 化学工学会第85年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 稲津佳希・大南紘太・加藤雅裕・霜田直宏・杉山茂
2. 発表標題 チタニア微粒子を導入した多孔質SUS管へ吸引法により無電解めっきを施したPd薄膜の成膜
3. 学会等名 化学工学会第85年会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

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>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	霜田 直宏 (SHIMODA Naohiro) (50712238)	徳島大学・大学院社会産業理工学研究部(理工学域)・助教 (16101)	
研究分担者	杉山 茂 (SUGIYAMA Shigeru) (70175404)	徳島大学・大学院社会産業理工学研究部(理工学域)・教授 (16101)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関