

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 6 日現在

機関番号：16101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420804

研究課題名(和文)多孔質SUS支持体へ2層のシリカ層を付与することで耐久性を高めたPd系薄膜の創製

研究課題名(英文) New approach of preparation of thin and durable Pd membrane by introduction of double silica layers into porous SUS support

研究代表者

加藤 雅裕 (Kato, Masahiro)

徳島大学・ソシオテクノサイエンス研究部・准教授

研究者番号：80274257

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、多孔質SUS支持体へ複層化した中間層を導入することで耐久性を高めたPd系薄膜の創製をめざした。具体的には、中間層としてマイクロ孔をもつシリカライト層上にメソポーラスシリカ層の形成をめざしたが、強度が不十分であった。そこで、耐久性を向上させるため、メソポーラスシリカ層もしくはシリカライト層上にメソ孔をもつアルミナ層を載せた中間層の形成を行った。結果、高い水素パーミアンスを示すメソポーラスシリカ層をもつPd膜と、室温でヘリウムを透過しないシリカライト層をもつPd膜が得られた。よって、水素パーミアンスと水素選択率の両者を制御する手法として、複層化した中間層の導入が有効であることが示された。

研究成果の概要(英文)：In this study, thin and durable palladium (Pd) membranes were prepared by a new approach. Double intermediate layers were introduced into porous stainless steel (PSS) supports. The purposes were to modify the pore size of the PSS support and to improve the hydrogen permeability. At first, silicalite with micro pores and mesoporous silica (MCM-48) were selected as double layers. But the mechanical strength of these layers were not enough for electro-less plating of Pd on layers. For an enhancement of durability of intermediate layers, an alumina (boehmite) layer with mesopores was choose as an upper intermediate layer. As the results, Pd membrane with mesoporous silica showed high hydrogen permeance and Pd membrane with silicalite showed no helium permeance at room temperature. The results of this research show that the introduction of double intermediate layers into porous stainless steel support was effective for controlling both hydrogen permeance and selectivity.

研究分野：化学工学

キーワード：膜分離 薄膜形成

## 1. 研究開始当初の背景

パラジウム (Pd) および Pd 系合金の緻密な膜を、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、長期間の使用において、SUS 管を構成する Fe、Ni、Cr が Pd 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、セラミック系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  $\text{H}_2/\text{N}_2$  選択率は 560 と十分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

高い耐久性を示す 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) SUS 支持体を構成する金属の Pd 膜中への拡散の阻止、(2) Pd 膜の超薄膜化。

本研究では、金属拡散を阻止するバリア層として細孔を精密に制御可能なシリカ層を採用する。このシリカ層としては、ミクロ孔をもつゼオライト層、および、メソ孔を付与したシリカ層を用いる。これらミクロ孔からメソまで種々の細孔をもつ 2 層のシリカ層を付与することで、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、従来の欠点である耐

久性への不安を解消することを目的とする。

## 3. 研究の方法

(1) ミクロ孔をもつゼオライトとしてシリカライトを選択し、中間層として多孔質 SUS シート上へ形成した。続いて、Pd 層を無電解めっき法により製膜し、支持体固有のマイクロ孔をミクロ孔で被覆することで Pd 層の薄膜化を行う。

(2) メソポーラスシリカとして、3 次元の細孔構造をもつ MCM-48 を選択した。多孔質 SUS シート上へメソポーラスシリカ層をコートし、メソ孔を付与した支持体の製法を確立する。

(3) メソポーラスシリカ層を導入した多孔質 SUS シートへシリカライト層を形成する。さらに無電解めっき法で Pd 膜を製膜することで、Pd 膜の厚みを低減し、耐久性の高い Pd 膜を得る。

(4) 上記で実証された手法に基づき、支持体をシート状から管状へ変更し、緻密な Pd 膜を製膜する。

## 4. 研究成果

(1) シリカライト層は、水熱合成により導入した。多孔質 SUS シート上に、水熱合成 1 回で約  $90 \mu\text{m}$  のシリカライト層が形成され、室温でのヘリウムパーミアンスをシリカライト導入前の値から約 350 分の 1 まで低減できた。この低減効果は、無電解めっき法で直接 Pd 膜を形成した場合に必要な膜厚  $20 \mu\text{m}$  に相当することから、シリカライト層の導入により、約  $20 \mu\text{m}$  相当の Pd が削減可能であることを見出した。

(2) メソポーラスシリカ層のみを 2 回の水熱合成により導入したところ、室温でのヘリウムパーミアンスを 1/10 まで低減させ、3 回の水熱合成では 1/100 程度まで低減できることを見出した。

(3) 多孔質 SUS シート上へメソポーラスシリカ層を形成後、シリカライト層を形成したところ、中間層の強度が不十分であり、これら 2 層の複層化は困難と判断した。

そこで、シリカライト層の代替として、アルミナ層を支持体シート上へ形成した。その結果、アルミナ層の形成にはベーマイトゾルを用い、その濃度を支持体の細孔径に対して最適化することで、ディッピングにより安定したアルミナ層を形成できることを見出した。加えて、アルミナ層上には、多孔質 SUS 支持体上へ Pd 膜を無電解めっき法で製膜する手法と同様の手順で、Pd 膜を製膜可能であった。よって、ベーマイトゾルを用いて形成したアルミナ層が、複合化した中間層の上層として適していることを見出した。

多孔質 SUS シート上へ、吸引法によりメソポーラスシリカ層を形成後、同じくメソ孔をもつアルミナ層をディッピング法で形成した。さらに、アルミナ層上に無電解めっき法により、Pd 膜を製膜できることを見出した。

(4) 以上の成果に基づき、シートと同様の手順で多孔質 SUS 管上に製膜を実施した。こ

の結果、形成した中間層上に無電解めっき法で Pd 膜を形成すると、Fig. 1 に示すように、中間層を導入しない場合に比べ、Pd の膜厚を 30  $\mu\text{m}$  から 7  $\mu\text{m}$  まで約 1/4 に抑えた膜が得られた。

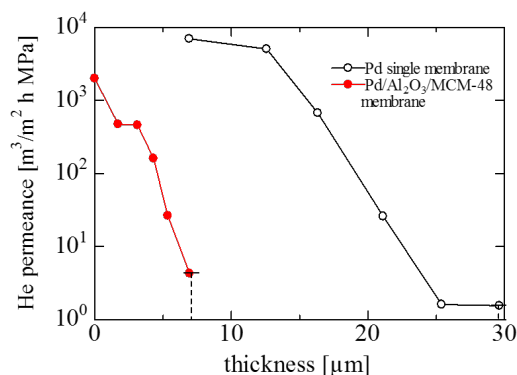


Fig. 1 Change of He permeance to the thickness of Pd single membrane and Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MCM-48 membrane at room temperature.

さらに、Fig. 2 に示すように、水素選択率はそのまま水素パーミアンスを約 1.3 倍向上できた。よって、メソ孔をもつ複層からなる中間層の導入により、高い水素パーミアンスを実現できることを見出した。これは、吸引法で支持体細孔に充填されたメソポーラスシリカのメソ孔や粒界間隙を、水素が効率的に透過できていることを示している。

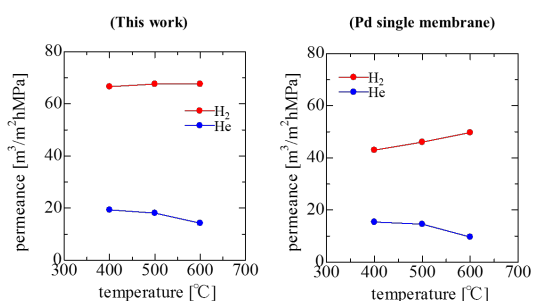


Fig. 2 Temperature behavior of H<sub>2</sub> and He permeance ( $\Delta P=0.1$  MPa).

新たに、ミクロ孔をもつシリカライトとメソ孔をもつアルミナで複層化した中間層の導入についても検討した。この場合、Fig. 3 に示すように、第 1 層のシリカライト層形成により、支持体細孔の中間層導入による閉塞度の指標であるヘリウムパーミアン스가大きく減少し、シリカライト層のもつミクロ孔が効果的に支持体細孔を埋めることができることが示された。これは、支持体細孔内に充填されたシリカライト種結晶から、水熱合成により成長したシリカライト結晶が、細孔を有効に閉塞できたことを示している。その後、アルミナ層で被覆し Pd めっきを行うと、Pd の膜厚約 7  $\mu\text{m}$  において室温でヘリウムを全く透過しない緻密膜が得られた。

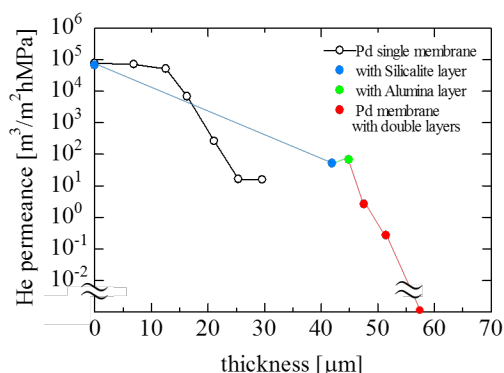


Fig. 3 Change of He permeance to the thickness of Pd single membrane and Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Silicalite membrane at room temperature.

本研究で 2 種の複層化した中間層について検討したところ、高い水素パーミアンスを示すメソポーラスシリカ層をもつ Pd 膜と、室温でヘリウムを透過しないシリカライト層をもつ Pd 膜が得られた。よって、水素パーミアンズと水素選択率の両者を制御する手法として、複層化した中間層が有効であることが示された。

#### <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.

#### 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)

- K. Kinouchi, M. Katoh, K. Nakagawa, S. Sugiyama, T. Yoshikawa, M. Wada, Effect of Reaction Temperature and Steam to Carbon Ratio on Hydrogen Production for Steam Reforming of Bio-Ethanol Using the Palladium Membrane Reactor, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 査読有, 47 巻, 2014, 14-20  
DOI: 10.1252/jcej.13we099

〔学会発表〕(計 8 件)

- 高谷 真弘、天真 淳志、加藤 雅裕、中川 敬三、杉山 茂、シリカライトとアルミナの複層を中間層として導入した多孔質 SUS 管支持体への Pd 薄膜形成、

化学工学会 81 年会、2016 年 3 月 15 日、  
関西大学千里山キャンパス（大阪府吹田  
市）

港 勇介、新居 聖也、杉浦 光、加藤  
雅裕、中川 敬三、杉山 茂、MCM-48  
とアルミナの複層を中間層として導入し  
た多孔質 SUS 支持体への Pd 薄膜形成の  
試み、中国四国支部・関西支部合同支部  
大会「大学院生発表会」、2015 年 12 月 12  
日、岡山大学津島キャンパス（岡山県、  
岡山市）

高谷 真弘、加藤 雅裕、中川 敬三、  
杉山 茂、多孔質 SUS 管への Pd 薄膜の  
製膜をめざしたシリカライトとアルミナ  
を複層化した中間層の導入、第 9 回中四  
国若手 CE 合宿、2015 年 9 月 4 日、安芸  
グランドホテル（広島県廿日市市）

真田 雄基、加藤 雅裕、中川 敬三、  
杉山 茂、Pd 薄膜形成のための A 型ゼオ  
ライトとアルミナを複層化した中間層の  
多孔質 SUS 管への導入、第 9 回中四国若  
手 CE 合宿、2015 年 9 月 4 日、安芸グ  
ランドホテル（広島県廿日市市）

真田 雄基、港 勇介、新居 聖也、加  
藤 雅裕、中川 敬三、杉山 茂、A 型  
ゼオライトとアルミナを複層化して中間  
層を形成した多孔質 SUS 支持体への Pd  
膜の製膜、第 17 回化学工学会学生発表会、  
2015 年 3 月 7 日、徳島大学常三島キャン  
パス（徳島県、徳島市）

高谷 真弘、天真 淳志、新居 聖也、  
加藤 雅裕、中川 敬三、杉山 茂、シ  
リカライト層を中間層として導入した多  
孔質 SUS 管上への Pd 膜の製膜、第 17 回  
化学工学会学生発表会、2015 年 3 月 7 日、  
徳島大学常三島キャンパス（徳島県、徳  
島市）

新居 聖也、石井 亜理沙、星野尾 知  
也、加藤 雅裕、中川 敬三、杉山 茂、  
多孔質 SUS 支持体へのシリカ系中間層の  
付与によるパラジウム薄膜調製の試み、  
化学工学会第 79 年会、2014 年 3 月 19 日、  
岐阜大学柳戸キャンパス（岐阜県、岐阜  
市）

新居 聖也、石井 亜理沙、星野尾 知  
也、加藤 雅裕、中川 敬三、杉山 茂、  
パラジウム薄膜の形成を目的とした多孔  
質 SUS 支持体へのシリカ系中間層の付与、  
第 7 回中四国若手 CE 合宿、2013 年 9 月  
26 日、ホテル常盤（山口県、山口市）

〔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/perso  
n/10695/profile-ja.html](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)研究代表者

加藤 雅裕 (KATO, Masahiro)  
徳島大学・大学院ソシオテクノサイエンス  
研究部・准教授  
研究者番号：80274257

### (2)研究分担者

中川 敬三 (NAKAGAWA, Keizo)  
徳島大学・大学院ソシオテクノサイエンス  
研究部・講師  
研究者番号：60423555