

研究成果報告書

(国立情報学研究所の民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

研究テーマ (和文) AB		高耐久性を有する細孔内充填型水素分離膜の開発			
研究テーマ (欧文) AZ		Development of durable pore-fill type hydrogen separation membrane			
研究氏 代表名 者	カカナ CC	姓)ヨゴ	名)カツノリ	研究期間 B	2012 ~ 2014 年
	漢字 CB	余語	克則	報告年度 YR	2014 年
	ローマ字 CZ	YOGO	KATSUNORI	研究機関名	(公財)地球環境産業技術研究機構
研究代表者 CD 所属機関・職名		公益財団法人地球環境産業技術研究機構 化学研究グループ 主任研究員			
概要 EA (600 字~800 字程度にまとめてください。)					
<p>本研究ではパラジウム系水素分離膜の耐久性を飛躍的に向上させることを目的として、保護層を有する細孔内充填型パラジウム膜の調製とメンブレンリアクターへの適用性評価を行った。本研究のパラジウム膜の特色は、多孔質支持体内部にパラジウム層を形成させている点にある。パラジウム層が最表面層に存在しない膜構造を設計することによって、パラジウム層の物理的な剥離を抑制できる他に、触媒などの他の金属との合金化を抑制できる効果を期待している。細孔内で選択的にパラジウム層を形成させるために、多孔質支持体内部におけるパラジウム核の固定方法を検討した。</p> <p>実施内容としては、市販の多孔質 α-アルミナチューブ支持体を充填層として、多孔質アルミナの細孔内に膜欠陥が無い緻密なパラジウム層の形成を行う手法を検討した。</p> <p>我々はこれまで、アガロースゲルを用いた細孔内充填型パラジウム膜の作製に成功している (Chem.Lett. 40(1)19-21 (2011)、特許第 5253369 号)。また、従来の無電解メッキで作製される薄膜型の Pd 膜と同等の極めて大きな透過速度を示し ($1.2 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$)、かつ 473-873 K の温度範囲において高い水素選択透過性 ($\alpha_{\text{H}_2/\text{N}_2} = 10,000$ at 773 K) が得られている。また、150 時間にわたって水素の選択透過性が保持されること、メタンの水蒸気改質反応に対してメンブレンリアクターとして有効であることを確認している。この手法は、パラジウム源が溶解したアガロースゾルを多孔質 α-アルミナ支持体内部から注入し、冷却によりゲル化させることで、アルミナ支持体細孔内にパラジウムの種核を充填する。その後、余分なゲル層を洗浄除去し、ヒドラジンによって還元することで、支持体最表面から数十 μm 下にパラジウム核を担持することができる。</p> <p>本研究では調製方法の最適化を行うことで、均一性が良い、調製条件を変えることにより、製膜位置を多孔質支持体の任意の位置に制御可能な緻密な薄膜の調製が可能となった。結果として、水素分離性能は、$\alpha_{\text{H}_2/\text{N}_2} = \infty$ (窒素検出限界以下) を広い温度域 (300~600°C) で達成し、温度を昇降温しながら 150 時間位わたり安定した性能を示すことを確認した。また、30 cm の多孔質 α-アルミナ支持体に対して、膜厚が均一な細孔内充填型パラジウム膜の作製が可能であることも確認しており、実用化モジュールとして想定される 30 cm モジュールの製造工程への適用も可能であると期待される。</p>					
キーワード FA	水素分離膜	パラジウム			

(以下は記入しないでください。)

助成財団コード TA					研究課題番号 AA								
研究機関番号 AC					シート番号								

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）									
雑誌	論文標題 ^{GB}	特許出願中（公開前）につき雑誌等への投稿は公開後を予定している。							
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	～	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	～	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	～	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
図書	著者名 ^{HA}								
	書名 ^{HC}								
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}	
図書	著者名 ^{HA}								
	書名 ^{HC}								
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}	

欧文概要 EZ

Palladium-based membranes have been extensively studied for pre-combustion capture process due to their hydrogen selectivity and permeability. Early commercialization of Pd membranes involved rolled membrane plates with thicknesses of 20 μm. Many research groups have investigated reducing the amount of Pd required in these membranes, which directly affects their cost. Various preparation methods have been applied to prepare a thin Pd-based membrane, including electroplating, electroless plating, and chemical vapor deposition.

However, the α- to β-phase transition of Pd causes hydrogen embrittlement and reduces the membrane lifespan. Although thin Pd-based membranes show high permeability, thermal stress and hydrogen embrittlement greatly affect their stability. Performance of thin Pd membranes prepared on substrate surfaces is further degraded by the Pd layer peeling off, alloying with metal catalysts, and breakage caused by collision with other materials. Consequently, development of a new structural H₂ separation membrane is required.

In this work, we developed a new method for direct formation of the Pd layer in a porous substrate. This method was used to successfully prepare a new pore-fill-type Pd membrane, with the Pd layer encapsulated in a commercially available tubular porous α-alumina substrate.

Fabrication of thermally stable, low cost hydrogen separation membrane for pre-combustion process was studied. A novel composite membrane with Pd layer encapsulated in a porous α-alumina substrate was successfully prepared. Pd was observed only in the porous substrate matrix at a depth of 10 μm from the top surface. This membrane showed extremely high H₂ permselectivity ($\alpha_{H_2/N_2} = \infty$) at 773 K and good stability.