●特集 人工膜ミニシンポジウム：水素製造のための膜分離技術の進展

金属膜による水素分離の進展

須田洋幸

産業技術総合研究所 環境化学技術研究部門 〒305-8565 茨城県つくば市東1-1 中央第5

Recent Development of Hydrogen Separation with Metal Membranes

Hiroyuki Suda

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)
Higashi 1-1, Tsukuba 305-8565, Japan

The increasing demand for pure hydrogen in operating fuel cells, the great attraction of dehydrogenation and hydrogenation membrane reactions, prospective uses in producing hydrogen related fine chemicals, and the traditional application in petrochemical and metallurgical processes make the Pd-based metal membrane for hydrogen separation extremely important. Prior to its industrialization, however, the metal membrane must satisfy multiple objectives, such as delivering high hydrogen permeance, overcoming hydrogen embrittlement, showing mechanical/thermal/chemical stability, and lowering cost.

Of these the important points to be addressed are how to prepare thinner membrane without defects and how to avoid stress and force at interface between the membrane and substrate. Here a survey on this point was made, followed by an introduction of a novel combined organic/inorganic process for preparing a thin and defect-free metal membrane with a small interstice at the membrane/substrate interface. This novel structure led to excellent hydrogen permeance, selectivity and membrane stability for long-term use.

Key words : metal membrane / hydrogen separation

1. はじめに

パラジウムおよびその合金膜に代表される金属膜は、原理的に水素のみを透過する究極の水素分離膜である (Fig. 1). しかし、実際の水素選択透過性能や機械的/熱的/化学的長期安定性、原料/製造コストの低減などの問題が、その広範な実用化を阻んできた。これらの課題を解決するために、薄膜化や合金化、多元組成化、プロセスの簡素化などを主眼とした技術開発が盛んに行われている^{1~5)}。その意味で、本来の膜性能を最大限に発揮しつつ、その性能の長期安定性を向上させるための調製技術は現在でも進展し続けているといえる。本報告では、これまでの水素分離用金属膜の調製技術の進展と、我々が提案している新規調製技術の紹介を行いたい。

2. 既往の金属膜開発

既往の研究には多様な観点があるが、ここでは薄膜化と長期安定性を主眼とした研究に限定して概観する。薄膜化に関しては、これに伴って増大する欠陥生成の確率をどのように抑えるかが鍵を握る。例えば、金属膜をコーティングする基材表面の平滑化や、細孔径のより小さな中間層の導入により、膜厚の均一化と無欠陥化を達成しうる。

一方、長期安定性に関しては、金属膜層と基材との熱膨張係数の差に加えて、水素の収脱着にともなう大きな体積変化に起因する応力を如何に回避するかがその鍵を握る。これに関しては、金属膜層を基材あるいは中間層にできるだけ密着させる、あるいは、基材の細孔など規定された構造内に固定^{6,7)}することです法変化の度合いを抑える、いわば「応力を

Fig. 1 Schematic of hydrogen permeation through metal membrane.

抑制すること」を目的とした研究が多い。しかし、これとは異なる考え、すなわち、発生した「応力を緩和」しうる構造や空間層を、意図的に設ける手法も一方では検討されている⁸⁾。

これまで検討されてきた金属膜の形態を大まかに分類すると、Fig. 2の模式図のようになる。

(a) は多孔基材の上に厚膜をコーティングした「複合厚膜」で、(b) はこの金属膜層をできるだけ薄膜化するために、基材の上に細孔径が小さく、表面がより平滑な中間層を形成した「複合薄膜」である。この膜形態の大きな利点は、水素透過速度の向上が期待される点である。しかしながら、膜厚が不均一なためにアンカーされている微小部分への応力集中が不可避な時など、薄膜化に伴う欠陥生成の確率を低くできていない場合には、水素分離性や長期安定性が損なわれる可能性がある。また、薄膜性能が基材の出来に大いに依存するため、基材の精密制御に必要なコストが嵩んでしまう。たとえば、Roa ら⁹⁾

は、PdCu 合金チューブ膜の作製コストの実に 9 割以上が、基材作製コストであると試算しており、可能であれば基材の精密制御が不要な方が望ましい。さらに、下地の細孔内への過度な浸透がある場合には、実効膜厚が大きくなり、見かけ膜厚から予想される水素透過速度が得られていない例も報告されている。

一方、(c) は圧延あるいは溶融急冷して形成した金属箔であり、いわゆる膜厚の大きな自立膜である。(d) はこのような自立可能な箔を多孔基材に接触あるいは巻き付け、溶接等でシールして作製するものである。この膜形態の優れる点は、厚膜と基材との間に空間層が導入されているために、形態 (b) の弱点であった水素分離性や長期安定性に優れることにある。また、基材構造への依存性も小さいため、基材の精密制御に必要なコストを低く抑えられることも実用化の際の利点となりうる。しかし、厚膜であるが故に、水素透過速度が小さく合金使用量も多いなどの欠点を有している。

3. 応力緩和層を有する金属薄膜の調製

高純度水素の長期安定供給を可能にする金属薄膜を調製するべく、我々は金属薄膜と中間層あるいは基材表面との間に極薄の応力緩和層を導入することを目的に、低コストかつ生産性の高いプロセスを検討した (Fig. 2, (e))。その結果、有機高分子膜調製技術とメッキプロセスを融合させた新規有機／無機複合プロセス技術により、上記膜形態 (b) と (d) の各長所を備えた無欠陥金属薄膜の調製が可能であることがわかった¹⁰⁾。ここでは、純パラジウム薄膜を例として、各ステップにおける断面構造の模式図 (Fig. 3) を使いながら、本プロセスの特徴を紹介する。

Fig. 2 Membrane types (a-d) reported and (e) newly proposed.

Fig. 3 Schematic of combined organic/inorganic process for preparing defect-free and uniform thin Pd membrane on porous substrate.
Cross sections : (1) substrate, (2) polymer layer + substrate, (3) Pd layer + polymer layer + substrate, (4) Pd layer + small interstice + substrate, and (5) defect-free Pd layer + small interstice + substrate.

Fig. 4 Cross sectional view of thin Pd/alumina composite membrane with interstice between the membrane/substrate interface.

通常、無電解メッキの前処理として、パラジウム含有溶液への塗布・熱処理・還元サイクルを複数回、施すことによって、基材へのパラジウム触媒核の塗布・定着（活性化処理）が行われる。一方、当該有機・無機ハイブリッド法においては、所定濃度のポリマー、溶媒、パラジウム原料を含む活性化溶液を α アルミナ多孔チューブなどの多孔基材上に一回塗布し熱処理するだけで、パラジウム微小核が高密度分散した、緻密で平滑なポリマー表面が形成される（ステップ (1), (2)）。この際、通常の活性化過程で用いられる Sn のような異種金属を含まないのもひとつの特徴である。

次にこのポリマー表面上に、塩化パラジウムや EDTA などを含むパラジウムメッキ浴中で無電解メッキを施すと、通常メッキでは数時間以上かかるところを、短時間（20 分程度以下）で十分な膜厚の Pd 層が形成され、Pd／ポリマー／基材の 3 層構造とな

る（ステップ (3)）。この際、緻密かつ平滑なポリマー表面上でメッキが進行するため、緻密かつ無欠陥で膜厚の均一な Pd 層が下層への浸透が無いまま形成される。

その後の処理によってポリマー層が除去され、極薄の空間層を有する Pd／空間層／基材の 3 層構造が形成される（ステップ (4)）。なお、ポリマー層除去の際に極少数の欠陥が生じた場合でも、再度無電解メッキを極短時間行うことによって、その欠陥を完全に閉塞することが可能である（ステップ (5)）。全体を通してみると、シンプルで低コストかつ生産性の高い調製プロセスであることがわかる。

このプロセスによって調製したパラジウム薄膜の一例を Fig. 4 に示す。サブミクロンオーダーの極薄い応力緩和層が、均一膜厚の Pd 層と多孔基材の間に形成されていることがわかる。なお、この写真には、膜厚 $5\ \mu\text{m}$ 程度の Pd 層の例を示してあるが、これをさらに薄くした均一膜厚の Pd 層や Pd 合金層も作製可能である。

4. 水素選択透過性能と長期安定性

得られたパラジウム薄膜の水素選択透過性能の温度および水素分圧差依存性を検討した。その結果、水素透過フラックスは温度および水素分圧差の増大とともに増加し、例えば、温度 $773\ \text{K}$ 、差圧 $100\ \text{kPa}$ における水素透過フラックスは、 $0.33\ \text{mol m}^{-2}\ \text{sec}^{-1}$ と、 $5\ \mu\text{m}$ 膜厚のパラジウム薄膜としては比較的大きいことがわかった。この理由として、膜厚が均一であり、下層の細孔への浸透がないため、実効膜厚が見かけ膜厚と同程度であること、膜の裏面で基材のアルミナ粒子と直接接触していない割合が大きいこと、拡散してきた水素原子の再結合ならびに水素分子としての脱着過程が妨げられないことなどが考えられた。これに対して通常の複合薄膜では、実効膜厚が見かけ膜厚より大きく、また、裏面の実効膜面積も開孔率に応じて減少しているために、見かけ膜厚から期待されるほどの水素透過フラックスが得られていない場合があるのではないかと考えられた。なお、窒素より分子径の小さなヘリウムによるリークチェックを行ったところ、透過測定当初だけではなく、下記の長期安定性試験も含め、その測定終了後においても、差圧 $300\ \text{kPa}$ でのヘリウムは測定限界以下であった。

Fig. 5 Membrane stability designated by H₂ flux versus gas exchanging cycles between hydrogen and helium measured at 773 K with a pressure difference of 100 kPa.

続いて、水素選択透過性能の長期安定性を検討した。長期安定性試験としては熱衝撃試験などがあるが、ここでは水素選択透過性能のガス交換回数依存性、すなわち、水素の収脱着に伴う体積変化に対する耐久性を長期安定性の指標とした。ここでいうガス交換回数とは、透過させる水素ガスとリークチェック用のヘリウムあるいは窒素を測定毎に入れ替える操作の回数を表す。なお、測定は各試験ガスで膜セル内を十分置換し、定常状態に達した後に行った。その結果、水素と不活性ガスであるヘリウムを数十回以上ガス交換した後でも水素透過フラックスの値が安定しており（Fig. 5）、また試験終了後においても、差圧 300 kPa でのヘリウムが検知されなかったことから、長期安定性に優れることがわかった。これは、均一膜厚の薄膜層であるために局所的な微小欠陥の生成確率が低いことに加えて、Pd 膜層と基材とが密着していないので、水素の収脱着に伴う大きな体積変化に起因する Pd 膜層／基材界面の応力を回避できていることが主要因と考えられた。

5. まとめ

パラジウム合金等の膜素材としての本来の水素選択透過性能は、依然として、他の膜素材のそれをリードしている。しかし、今後の本格的な水素社会の到来に向けて、金属膜の広範な実用化を阻んできた種々の要因を的確に把握し、これを改善していく必要がある。

ここで提案する新規プロセスはそれら要因のうち、薄膜化と長期安定性にポイントを絞り、その両立を目指したものである。本稿で紹介したシンプルな有

機／無機複合プロセスに依れば、極薄の応力緩和層を意図的に導入した無欠陥均一薄膜を、低コストかつ生産性高く調製することが可能である。

今後は、既往の膜形態も含め、シール法、実ガス試験、力学解析等による長期安定性試験や、他の要因も考慮に入れた評価方法の標準化など、適用先に応じた総合的な判断が、ますます重要になってくると思われる。

謝 辞

本研究は、Jianhua Tong 博士（元、日本学術振興会 JSPS フェロー）との共同研究によって得られた成果です。なお、本講演内容をまとめるにあたり、岐阜大学の上宮成之先生には有益な示唆を頂きました。併せて、御礼申し上げます。

文 献

- 1) Uemiya S : *Sep. Purif. Methods*, **28**(1), 51-85 (1999)
- 2) 上宮成之: ケミカルエンジニアリング, **51**(5), 29-36 (2006)
- 3) 草壁克己: *Membrane*, **30**(1), 2-6 (2005)
- 4) 上宮成之: *Membrane*, **30**(1), 13-19 (2005)
- 5) 伊藤直次: *Membrane*, **30**(1), 38-45 (2005)
- 6) Yan S, Maeda H, Kusakabe K, Morooka S : *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 616-622 (1994)
- 7) Tanaka DAP, Tanco MAL, Nagase T, Okazaki J, Wakui Y, Mizukami F, Suzuki, TM : *Adv. Mater.*, **18**, 630-632 (2006)
- 8) Tosti S, Bettinali L, Violante V : *Int. J. Hydrogen Energy*, **25**, 319-325 (2000)
- 9) Roa F, Way JD, McCormicka RL, Paglieri SN : *Chem. Eng. Journal*, **93**, 11-22 (2003)
- 10) Tong JH, Su L, Haraya K, Suda H : *Chem. Commun.*, 1142-1144 (2006)

(Received 21 June 2006 ;

Accepted 30 June 2006)

著者略歴

須田 洋幸（すだ ひろゆき）

1994年3月 東京工業大学大学院
総合理工学研究科博士
課程修了

同 年4月 通商産業省工業技術院
物質工学工業技術研究
所（現産総研）入所

2000年4月～ ドイツ GKSS 研究所客員研究員

現在

独立行政法人 産業技術総合研究所 環境化学技術研究部門
膜分離プロセスグループ 主任研究員