

A108

Pd/ γ -アルミナ傾斜複合膜の水素透過特性
および耐久性向上に関する研究(東農工大院)○(学)瀬下 雅博・小澤 稔・(東工大精研)(正)曾根 正人
(東農工大)(正)桜井 誠・(正)亀山 秀雄*

1. 緒言

近年、水素はクリーンなエネルギー媒体として注目を集めている。現在では高純度かつ高効率な水素製造方法が求められており、その水素製造方法のひとつとして水素選択性透過膜を用いた膜反応器が挙げられる。また、膜反応器の実用化に向けては水素選択性透過膜自身の耐久性が重要な課題となってくる。耐久性については、既往の研究^{1,2)}より Pd/ γ -アルミナ傾斜層を形成させることで向上させることが可能であることが示唆された。

本研究では水素透過特性および耐久性の向上を目的とし、基材にアルミニウムエッチング箔を用いた Pd/ γ -アルミナ傾斜複合膜を作製し、性能を評価した。

2. 実験方法

2-1 Pd/ γ -アルミナ傾斜複合膜の作製方法

Pd/ γ -アルミナ傾斜複合膜を以下の手順にて作製した。

陽極酸化; 硫酸浴を用いて 5min 行った。条件は、電流値 20A で 5.0x5.0cm の電極を用いた。陽極酸化後、浴温 85°Cにて熱水処理を行った。

めっき前処理; めっき前処理には液層還元を用いた。そのプロセスは、PdCl₂ 溶液(1mol/l)に浸漬し、ヒドラジン溶液(1.5M)に浸漬する。それぞれの浸漬時間は 1.5min である。

無電解めっき; Pd 膜の作製は無電解めっき法を用いた。めっき液組成は PdCl₂(50mg/l)、HCOONa(100mg/l)、NH₂CH₂CH₂NH₂(10mg/l)である。めっき時間は 30、60min として浴温 65°Cにて行った。

2-2 水素透過試験および耐久性試験

H₂を供給側に 50ml/min でながし、Ar を透過側にスイープガスとして 50ml/min で流した。出口ガス流量は石鹼膜流量計で測定し、ガスクロマトグラフにて組成を分析し、水素透過流束の算出を行った。N₂を供給側に 50ml/min で流し、同様の測定を行い H₂/N₂分離率の算出を行った。

3. 結果および考察

3-1 水素透過試験

Table 1 にそれぞれのサンプルの水素透過試験結果を示した。比較のために市販の Pd 箔(膜厚 5 μ m)の結果もあわせて示した。水素透過試験はセパレータ温度を 400°Cに設定して行った。Table 1 より H₂/N₂分離率についてはめっき時間 60min のほうが 30min より

も優れている。これは Pd 粒子界面における欠陥に由来するものであると考えられる。また各サンプルの温度依存性を測定したところ拡散における活性化エネルギーは同様の値を示した。

Table 1 それぞれの H₂透過流束と H₂/N₂分離率

Sample	Support	Method	Thickness [mm]	H ₂ Flux [mol·m ⁻² ·s ⁻¹]	Selectivity H ₂ /N ₂
Commercial Pd Film	Anodic alumina		5	0.12	>10000
30 min	Etched aluminum film	Electroless plating	2.5	0.28	817
60 min	Etched aluminum film	Electroless plating	4.5	0.17	5259

3-2 耐久性試験結果

耐久性試験結果を Fig.1 に示した。耐久性試験は室温から 400°Cまで N₂雰囲気下で昇温した後、H₂を流し始めた。またヒートショックを 35-40h と 57-68h に行った。耐久性試験前後の N₂透過流束を測定したところ 3.4x10⁻⁵mol·m⁻²·s で安定しているため、Fig.1 の水素透過流束の上昇は膜の破壊によるものではないと考えられる。この意味では、Pd/ γ -アルミナ傾斜複合膜は 100 時間程度の耐久性を有しており、ヒートショックにも耐えうる膜であることが示されたといえる。

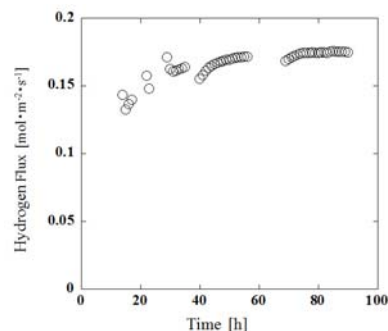


Fig.1 耐久性試験結果

4. 結言

アルミニウムエッチング箔上に製膜した Pd/ γ -アルミナ傾斜複合膜は無電解めっき時間 60min において H₂/N₂分離率が 5259 と優れた値を示した。また、耐久性試験において、100h 程度の耐久性とヒートショックにも耐えうる膜であることが示された。

【Reference】

- 1) M. Seshimo et al., J. Memb. Sci. 324, (2008), 181.
- 2) M. Seshimo et al., J. Memb. Sci. 342, (2009), 321.

E-mail; tatame@cc.tuat.ac.jp