

高耐久性水素分離膜 (メンブレン)の開発

日本ガイシ(株)

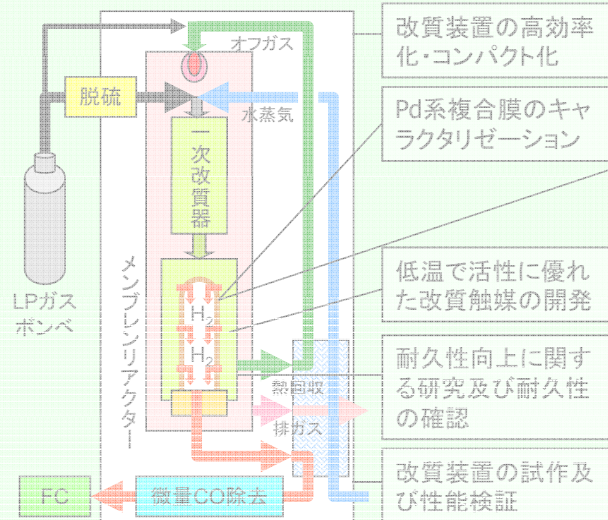
Ⅲ. 研究開発成果

全体における位置付け

(岩谷産業)

LPガス改質装置の開発

燃料電池システムにおける改質装置の性能評価



改質装置の高効率化・コンパクト化

Pd系複合膜のキャラクタリゼーション

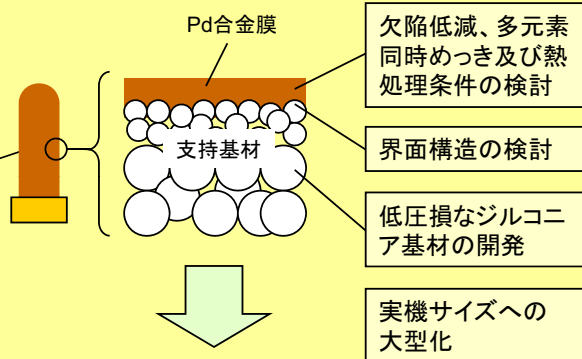
低温で活性に優れた改質触媒の開発

耐久性向上に関する研究及び耐久性の確認

改質装置の試作及び性能検証

(日本ガイシ)

高耐久性メンブレンの開発



欠陥低減、多元素同時めっき及び熱処理条件の検討

界面構造の検討

低圧損なジルコニア基材の開発

実機サイズへの大型化



実機サイズメンブレン

(1) 目標の達成度

Pd合金水素分離膜の耐久性及び水素透過性能を向上させるため、セラミック多孔質基材及びPd合金膜の組成や微構造の検討を実施し、LPガス改質装置に適した高耐久性のメンブレンを開発

項目	目標	結果
基材材質	ジルコニア	達成
膜サイズ	φ30 × L300mm	達成 (φ30 × L300mm以上可能)
水素透過速度	120Nml/min・cm ² ・atm ^{1/2}	達成 (>160Nml/min・cm ² ・atm ^{1/2})
耐久性(連続)*	20,000時間相当	合金膜部: 達成 接合部: 達成見通し(2010年度末)

*: 2,000時間程度の連続水素透過試験における劣化度合いから評価

(2) 成果の意義

成果の意義：世界最高水準となる高性能・高耐久性を有する大型Pd合金メンブレンの開発に目処

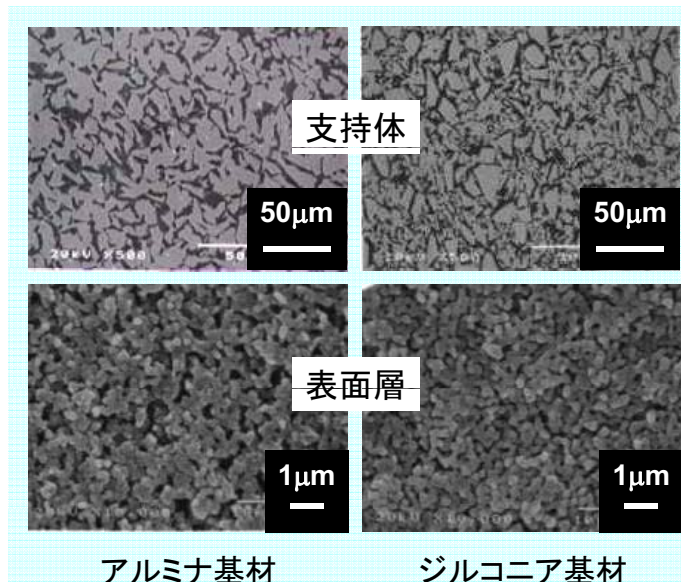
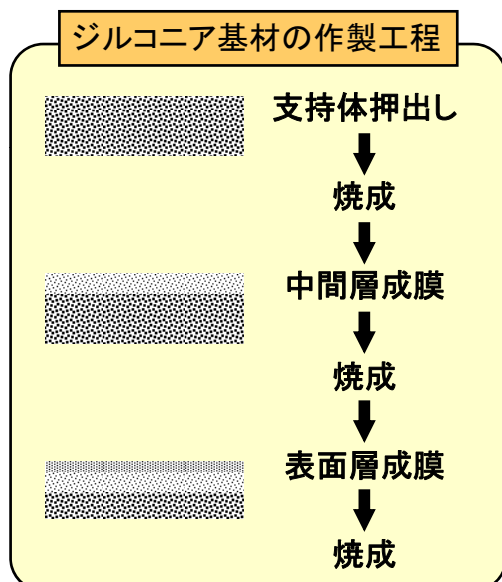
「高耐久性水素分離膜(メンブレン)の開発」における成果

- ・ φ30×L300mm以上の大型ジルコニア基材及びPd合金膜メンブレンを開発した。成膜条件等の改良により、メンブレンの欠陥を大幅に抑制し、耐久性を向上させた。
- ・ メンブレンの水素透過性能として、プロジェクト目標である120Nml/min・cm²・atm^{1/2}を上回る>160Nml/min・cm²・atm^{1/2}が得られた。
- ・ 鉄系微粒子とPd合金の反応により欠陥が発生することが判明した。鉄由来欠陥を抑制することにより、メンブレンの耐久性能は大幅に向上した。
- ・ 連続水素透過耐久試験から、Pd合金膜部は>20,000hの耐久性能を有すると推察した。接合部については、新たに耐熱性のある接合方法を開発した。

(2) 成果の意義 - ジルコニア基材の開発

メンブレンの耐久性向上のためには、膜と基材の熱膨張率差を小さくする必要があると考えられる。従来のアルミナよりもPd合金と熱膨張率が近いジルコニアを用いて、圧力損失が低く、欠陥の少ないメンブレン用多孔質基材の開発に成功した。

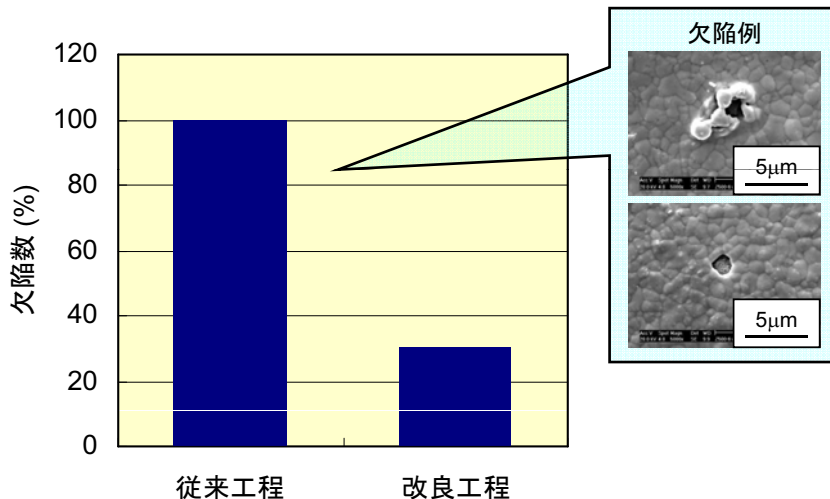
Pat. 2007-178898



(2) 成果の意義 - Pd-Ag合金膜の欠陥低減

異物対策を行うなど成膜条件を改良することにより、ジルコニア基材Pd合金メンブレンに発生する欠陥を大幅に抑制することが可能となった。

Pat. 2007-301273

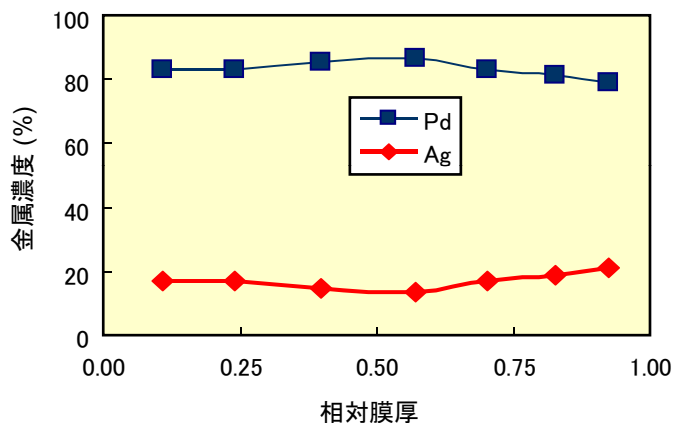


従来工程と改良工程の欠陥数の比較(従来工程を100%とした場合の値)

(2) 成果の意義 - Pd-Ag同時めっき膜の開発

Pd-Ag同時めっき条件の最適化を行うことによって、φ30大型ジルコニア基材上に、膜厚方向の組成分布が一定となるPd-Ag合金膜の作製に成功した。

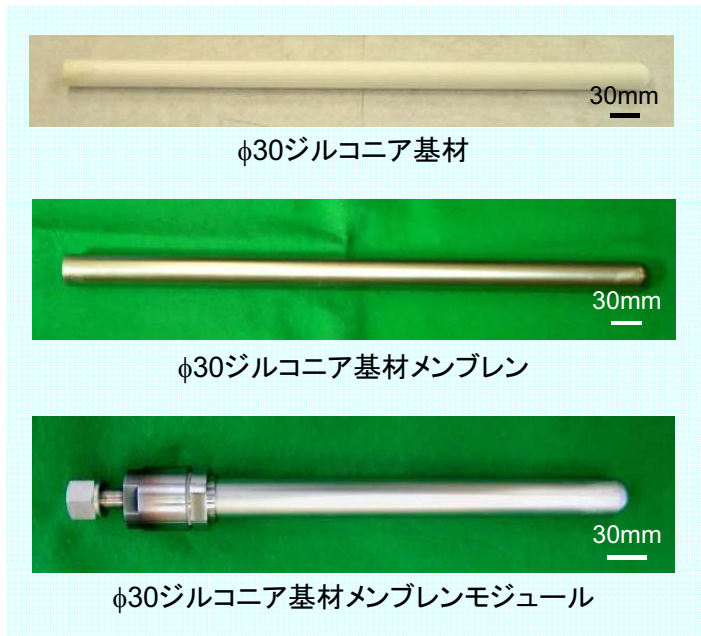
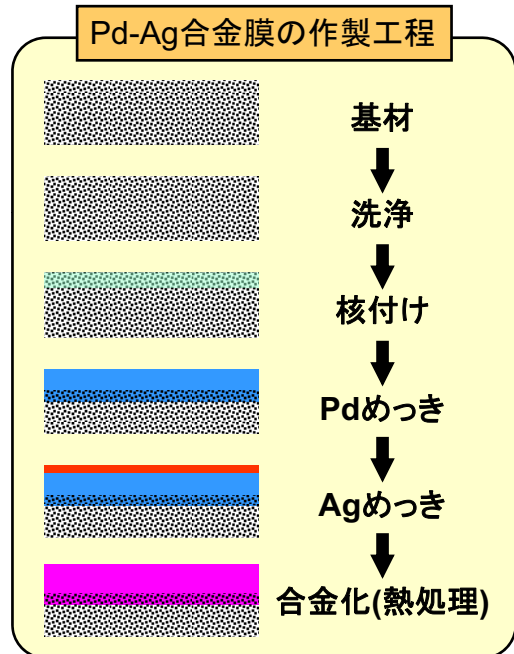
Pat. 2008-023181



φ30大型Pd-Ag同時めっき膜の膜厚方向組成分布

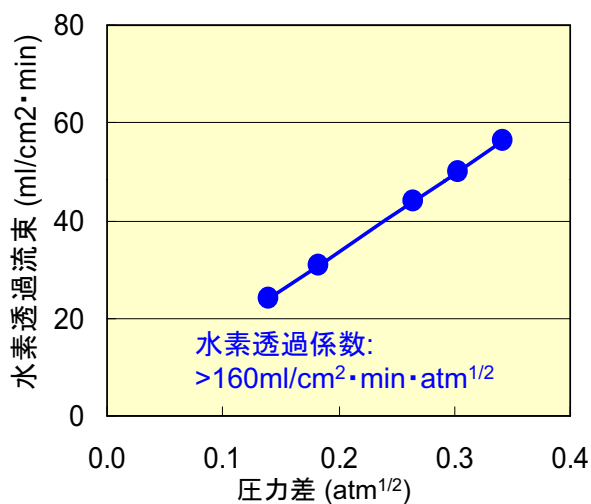
(2) 成果の意義 - 大型Pd-Ag合金膜の作製

本プロジェクトで得られた知見に基づき、基材及び成膜方法の開発・改良を行うことによって、Pd-Ag合金膜からなるφ30大型ジルコニア基材メンブレンを作製した。



(2) 成果の意義 - メンブレンの水素透過性能

φ30大型ジルコニア基材メンブレンの水素透過係数は $>160\text{ml}/\text{cm}^2 \cdot \text{min} \cdot \text{atm}^{1/2}$ であり、プロジェクト目標である $120\text{ml}/\text{cm}^2 \cdot \text{min} \cdot \text{atm}^{1/2}$ を十分に上回る値が得られた。

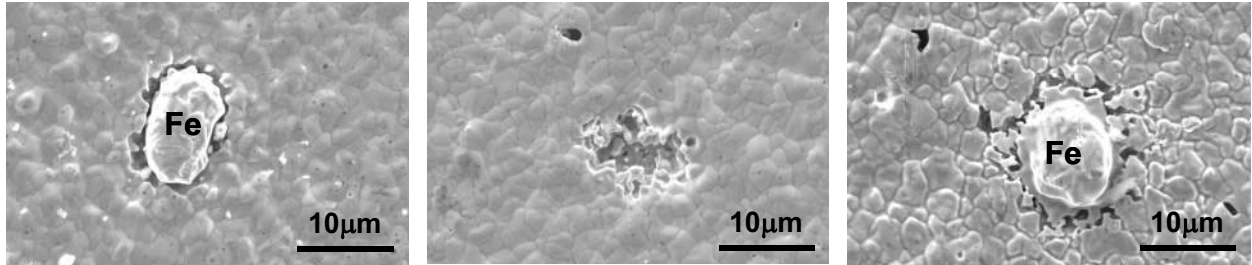


供給ガス: 純水素
供給側: 0.13-0.18MPa
透過側: 0.10MPa
試験温度: 600°C

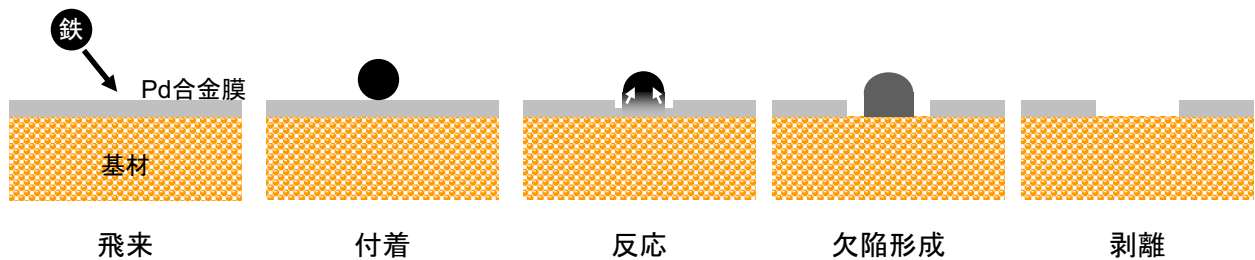
水素透過試験結果

(2) 成果の意義 - メンブレンの欠陥解析

連続水素透過耐久試験において、鉄由来欠陥によりメンブレンが劣化したことが判明した。
鉄由来欠陥は、鉄とPd合金が拡散・反応することによって発生すると推定した。



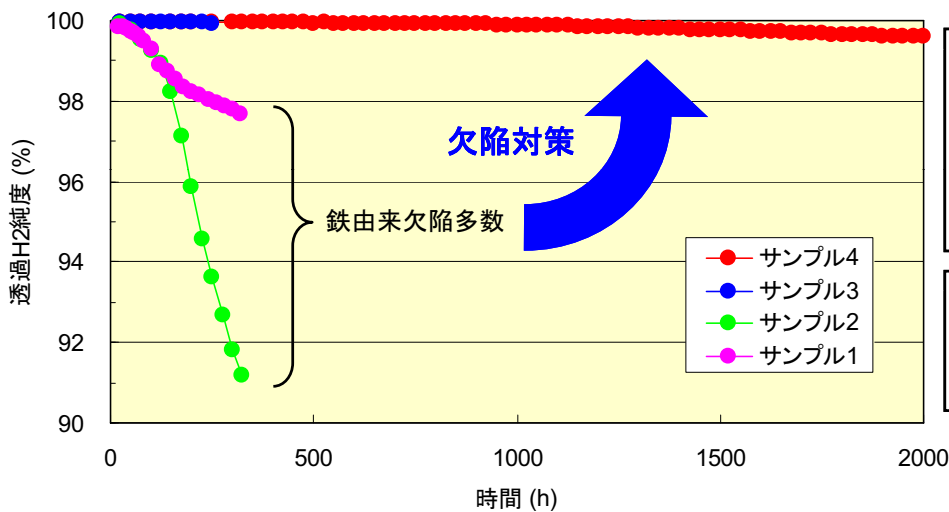
鉄由来欠陥



鉄由来欠陥生成メカニズム(推定)

(2) 成果の意義 - メンブレンの耐久試験-1

φ30大型ジルコニア基材メンブレンについて、2,000hの連続水素透過耐久試験を実施した。
鉄由来欠陥の生成を抑制することにより、メンブレンの耐久性能は大幅に向上した(サンプル3, 4)。



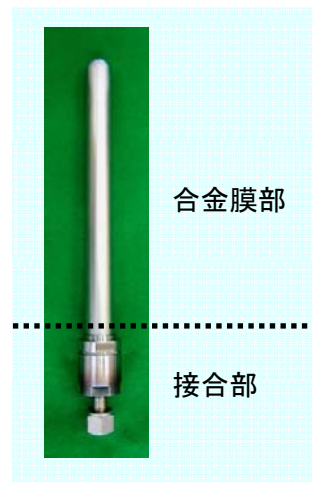
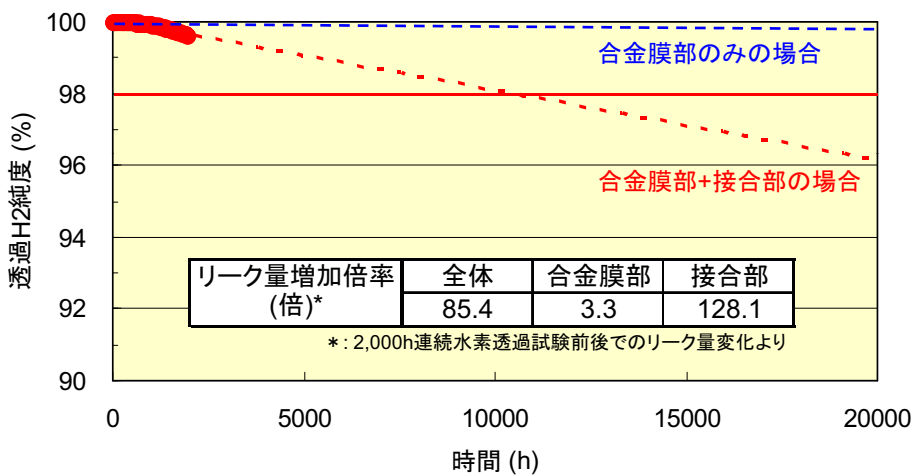
【試験条件】
供給ガス: H₂:N₂=1:1
供給側圧力: 0.2MPaG
透過側圧力: 0MPaG
評価温度: 600°C

【鉄由来欠陥対策】
サンプル3: めっき処理
サンプル4: セラフィルタ

連続水素透過耐久試験結果

(2) 成果の意義 - メンブレンの耐久試験-2

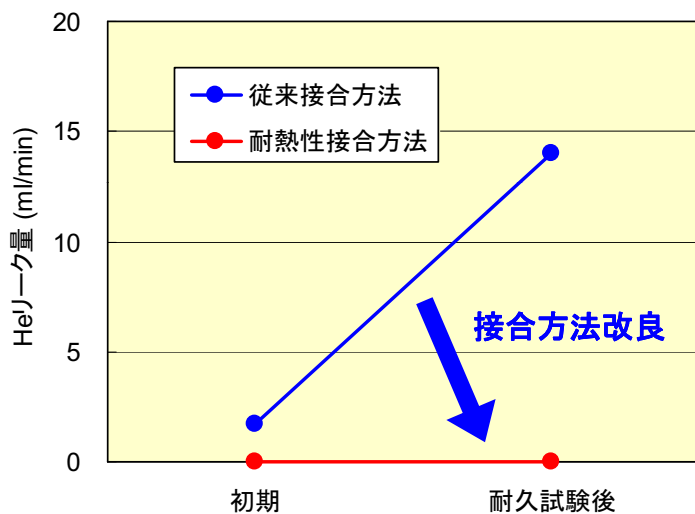
外挿によりメンブレンの耐久性能を推定した結果、耐久性能は約10,000hであった。
 メンブレンの透過水素純度低下の主要因は、接合部からのリーク量増加によるものであり、Pd合金膜部のみでは、>20,000hの耐久性能を有していると推察できる。



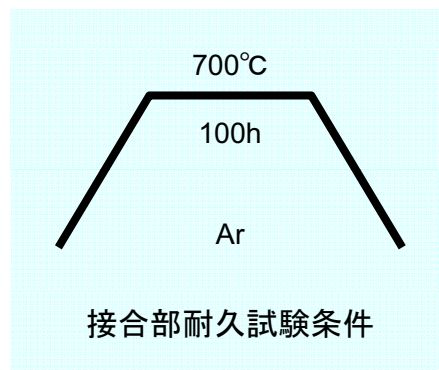
メンブレン耐久性能推定結果(サンプル4)

(2) 成果の意義 - 接合方法の開発

水素透過時の接合部からのリーク量増加を抑制するために、耐熱性を有する接合方法を開発した。
 耐熱性のある接合方法とPd合金膜を組み合わせることにより、耐久性の向上が期待できる。



接合部耐久試験結果



(2) 成果の意義 - 目標達成の見通し

未達であるメンブレンの耐久性についても、**耐熱性のある接合方法とPd合金膜を組み合わせることにより、目標を達成できる見通し**

項目	目標	結果
基材材質	ジルコニア	達成
膜サイズ	φ30 × L300mm	達成 (φ30 × L300mm以上可能)
水素透過速度	120Nml/min・cm ² ・atm ^{1/2}	達成 (>160Nml/min・cm ² ・atm ^{1/2})
耐久性(連続)*	20,000時間相当	合金膜部: 達成 接合部: 達成見通し(2010年度末)

*: 2,000時間程度の連続水素透過試験における劣化度合いから評価

(3) 知的財産権等の取得

基材から成膜方法にいたるまで、得られた成果については内容を吟味しつつ、計画的に特許を出願

内容	件数
特許出願	4件

名称	出願番号
水素分離体及びその製造方法	特願2007-178898
ガス分離体及びその製造方法	特願2007-301273
Pd-Agの同時メッキによる水素分離用薄膜の作製方法	特願2008-023181
水素分離体	特願2008-209287

(4) 成果の普及

学会発表や論文等によって、プロジェクトで得られた成果を一般に公表

内 容	件数
学会発表	5件
論文(査読付き)	1件
論文(その他)	1件
展示会	2件
成果報告会	3件