

論文名

電気泳動法を使った新規水素選択透過膜調製法に関する研究

長崎大学大学院生産科学研究科 富永 亜希

クリーンなエネルギーシステムとして期待されている燃料電池は高純度水素の安定供給が必要で、その解決策の一つとしてスチームリフォーミング反応システムに加え水素のみを選択的に透過する高性能メンブレンリアクターシステムが提案されている。実現に向けての課題は水素透過膜の実用に耐える気体透過速度と水素選択性を実現する事である。このため、薄く緻密な水素透過膜が必要であり、従来の作製法、例えばメッキ法、焼結法などでは実現が難しい。そこで、単分散ナノ粒子を規則的に積層させる事で、従来より薄い高性能水素透過膜を作る事ができると考えた。本論文は、超音波化学と電気化学的手法を組み合わせた新たな薄膜調製法の手順とその水素選択透過能について研究したものである。

第1章、本研究の背景、エネルギーとしての水素の重要性と水素透過薄膜の必要性を解説し、既存及び研究開発中の水素生成法や膜作製技術を提示する。また一方で、新規材料として期待が高く研究開発の進む金属ナノ粒子の各種調製法に触れ、さらに本研究で用いた超音波還元法を使った金属ナノ粒子の調製に言及する。その上、金属(Pd)ナノ粒子を調製しこれを積み上げて薄膜を調製する本研究の必要性及び重要性を示している。

第2章、電気泳動法と水素透過膜の評価について述べる。本研究で用いる電気泳動法の歴史とその特性をまとめ、本研究に使用するコンセプトを示し、さらに本研究に用いる利点をまとめていく。さらに、本研究で用いた新たな水素透過膜の評価システムを論ずる。

第3章、本研究にて確立した電気泳動法を用いたPdのナノ粒子からなる新たな水素透過薄膜の調製手順とその評価法についての実験手順、さらにその結果及び考察を述べている。その概略について以下に示す。膜調製に使用したPdナノ粒子は、超音波還元法を使って0.4mMのPd²⁺イオンを含む水溶液から調製している。Pdナノ粒子は電気泳動法を用いて多孔質アルミナ基板上(anodisc, 13mmΦ, 厚さ60μm, 細孔サイズ20nm)に薄膜化し、さらに閉鎖循環系の真空装置を使用して膜の水素透過速度 R_{H_2} と選択分離能 α を測定、評価した。本章では、この粒子調製の際の条件や装置、電気泳動時の条件やその薄膜化装置、閉鎖循環系の真空ラインにおけるガス透過の手順と条件その際使用した装置を紹介し説明する。また、Pdナノ粒子調製過程で得られるUV-visスペクトル曲線やPdナノ粒子のHR-TEM像、電気泳動前後の膜の写真やFE-SEM像といった各種結果についても言及する。さらに、調製したPd水素透過薄膜の性能は、水素透過速度 R_{H_2} は $8.00 \times 10^{-6} [\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}]$ を、水素選択率 α は3.85である事を記した。本研究で新規水素選択透過薄膜調製法を確立できたこととまとめた。

第4章、Pdナノ粒子調製時のPd²⁺イオンの初期濃度を変化させ、各濃度に応じてできる水素透過薄膜の性能について言及している。本章ではPdイオンの初期濃度の変化(0.1~1.0mM)で出来たそれぞれのPdナノ粒子のHR-TEM像及びそのサイズ分布、得られたPdコロイド溶液の写真、それぞれの濃度で製膜した時に得られる膜の写真及び表面及び断面のFE-SEM像について言及している。ここで、Pd²⁺イオンの初期濃度の違いにより調製された各膜は、その初期濃度に依存して R_{H_2} が $1.60 \times 10^{-4} \sim 8.00 \times 10^{-6} [\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}]$ を、 α は3.27~3.85という水素選択分離能の違いを示し、1.0mMからできた膜は室温でガス透過性を有

していない結果を記した。さらに、FE-SEM の観察や UV-vis スペクトル 曲線から膜厚が 600nm 以下である事を確認した。これらの結果や文献値を用いて本研究調製膜の透過メカニズムについて考察し、0.4mM から調製した膜は Knudsen 拡散機構、一方、0.1mM から調製した膜は Knudsen と 11%の固溶拡散機構である事を確認した。Pd²⁺イオンの初期濃度の違いにより、異なる拡散機構を持つ膜が得られたとまとめた。

第 5 章, 前章までの研究結果より本研究で検討した電気泳動法を用いた Pd ナノ粒子からなる水素透過薄膜の調製は、簡便な方法で薄膜調製ができた。この薄膜調製法を用いて、初期 Pd²⁺イオン濃度 0.4mM の水溶液から 500nm 以下の超薄膜を調製でき、室温で R_{H_2} が $1.60 \times 10^{-4} \sim 8.00 \times 10^{-6} [\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}]$, α は 3.85 で、本研究中最も高い水素透過能を示した。また、本研究の薄膜は大部分が Knudsen 拡散機構であった。本論文での実験及び考察からこの薄膜化調製技術は多方面で広く適用できる期待があると結論した。