

論文内容の要旨

博士論文題目： 細孔内充填型 Pd 膜の作製と水素分離特性の評価

氏名： 永田 健祐

(論文内容の要旨)

本博士論文では、これまでに開発されている水素分離膜のコスト低減と耐久性の向上を目的として、新規な水素分離膜構造として、パラジウムを無機多孔質膜の細孔内に選択的に形成させ、支持体多孔質が保護層として作用しうる“細孔内充填型パラジウム—多孔質複合膜”の作製方法について検討した。

第1章では、水素分離膜のこれまでの開発状況と開発課題をまとめ、本論文の目的を示した。これまでに開発されている水素分離膜の中でも特にパラジウム合金を用いた圧延膜は優れた水素分離性能を有することが知られているが、高価なパラジウムを大量に使用するため薄膜化によるコスト低減が不可欠である。また、反応条件の変動に伴うパラジウムの水素脆化や金属触媒や飛来物との接触等による性能劣化・膜の破断が生じるため、耐久性の向上が期待されている。そのため、本博士論文では、これまでに開発されている水素分離膜のコスト低減と耐久性の向上を目的とした。

第2章では、均一な細孔を有するメソ細孔シリカを多孔質支持体上に薄膜形成し、その薄膜の細孔内にパラジウムナノ粒子を充填した新規な水素分離膜構造を提案し、その有効性を評価した。その結果、新たに開発したパラジウムの細孔内への高密度充填方法により作成した複合膜が水素選択分離性を発現することを見出している。特にアミノ基を用いてメソ細孔の表面修飾を行うことで、パラジウム粒子の細孔内への充填量が増加することを明らかとし、これまでに報告されている薄膜型のパラジウム膜と比較して大幅にパラジウムの使用量を低減することに成功した。

第3章では、市販の多孔質アルミナチューブ支持体を用いて、高耐久性を有する細孔内充填型パラジウム複合膜の調製方法について検討を行った。対向方向からパラジウム源と還元剤をそれぞれ供給する対向拡散手法にゲル化剤を加えることにより、表面層を形成することなく支持体細孔内部のみに選択的にパラジウム粒子を生成しうることを見出し、本手法を応用して調製した複合膜は広い温度範囲において高い水素透過度と水素分離選択性を長時間保持し、既報の薄膜型パラジウム膜と同等以上の性能を示すことを明らかとした。

第4章では、本論文で得られた新規細孔内充填型パラジウム—多孔質複合膜の調製方法、ガス透過に関する知見を総括し、今後の課題と対応策を示した。

以上のように本論文では、多孔質支持体内部に選択的にパラジウムを固定化する手法を見出し、パラジウムの使用量低減と表面保護層を有する新規な膜構造と製膜方法が示された。本研究結果は、今後の水素分離膜開発だけでなく、無機多孔質膜の機能向上などにも応用が期待できるものである。

| | |
|----|-------|
| 氏名 | 永田 健祐 |
|----|-------|

(論文審査結果の要旨)

低炭素社会の実現に向けて、近年、炭化水素の触媒改質反応器と水素分離膜を複合化したメンブレンリアクターの開発が活発に行われている。これまでに開発されている水素分離膜の中でも特にパラジウム合金を用いた圧延膜は優れた水素分離性能を有することが知られているが、高価なパラジウムを大量に使用するため薄膜化によるコスト低減が不可欠である。また、反応条件の変動に伴うパラジウムの水素脆化や金属触媒や飛来物との接触等による性能劣化・膜の破断が生じるため、耐久性の向上が期待されている。

本博士論文では、水素分離膜のコスト低減と耐久性の向上を目的として、新規な水素分離膜構造として、パラジウムを無機多孔質膜の細孔内に選択的に形成させ、支持体多孔質が保護層として作用しうる“細孔内充填型パラジウム-多孔質複合膜”の作製方法について検討し、以下の成果を得た。

メソ細孔シリカは鋳型合成という特徴から極めて均一な細孔を有し、フレームワークの熱運動/伸張性が低いという特徴があるため、高温域での分離膜材料への利用が期待できる。メソ細孔空間を鋳型としたゲスト化合物の合成や、内表面のOH基との反応を利用して種々のゲスト分子との複合化も可能である。本論文ではパラジウムナノ粒子を細孔内に充填した、新規な水素分離膜構造を提案し、新たに開発したパラジウムの高密度充填方法により作製した複合膜が水素選択分離性を発現することを見出した。

特にアミノ基を用いてメソ細孔の表面修飾を行うことで、パラジウム粒子の細孔内への充填量が増加することを明らかとし、これまでに報告されている薄膜型のパラジウム膜と比較して大幅にパラジウム使用量の低減に成功した。

一方、対向方向からパラジウム源と還元剤をそれぞれ供給する対向拡散手法にゲル化剤を加えることにより、表面層を形成することなく支持体細孔内部のみに選択的にパラジウム粒子を生成できることを見出した。本手法を応用して調製した複合膜は広い温度範囲において高い水素透過度と水素分離選択性を長時間保持し、既報の薄膜型パラジウム膜と同等以上の性能を示すことを明らかにした。

以上示すように本研究では、多孔質支持体内部に選択的にパラジウムを固定化し、パラジウム使用量の低減とともに、多孔質支持体を保護層とする新規な膜構造と製膜方法の開発に成功したもので工学的価値は高い。よって審査委員一同は、本論文は博士(工学)論文として価値あるものと認めた。