

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-858

(P2007-858A)

(43) 公開日 平成19年1月11日(2007.1.11)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
B O 1 D 69/10 (2006.01)	B O 1 D 69/10	4 D 0 0 6
C O 1 B 3/56 (2006.01)	C O 1 B 3/56 Z	4 G 1 4 0
B O 1 D 71/02 (2006.01)	B O 1 D 71/02 5 0 0	

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2006-66644 (P2006-66644)	(71) 出願人	000001199
(22) 出願日	平成18年3月10日 (2006.3.10)		株式会社神戸製鋼所
(31) 優先権主張番号	特願2005-150148 (P2005-150148)		兵庫県神戸市中央区脇浜町二丁目10番26号
(32) 優先日	平成17年5月23日 (2005.5.23)	(74) 代理人	100075409
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 植木 久一
		(74) 代理人	100115082
			弁理士 菅河 忠志
		(74) 代理人	100125184
			弁理士 二口 治
		(74) 代理人	100125243
			弁理士 伊藤 浩彰
		(72) 発明者	田中 丈晴
			神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会
			社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内
			最終頁に続く

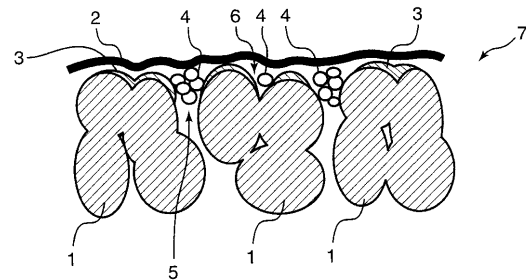
(54) 【発明の名称】 水素透過部材およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】金属製多孔質体と水素透過膜が直接接触するのを防止し、金属製多孔質体に含まれる金属が水素透過膜方向へ拡散して水素透過膜を劣化させるのを抑えた水素透過部材を提供する。

【解決手段】金属製多孔質体と水素透過膜が拡散防止層を介して積層されている水素透過部材であって、前記拡散防止層の欠落部に金属酸化物製粒子が充填されている水素透過部材である。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属製多孔質体と水素透過膜が拡散防止層を介して積層されている水素透過部材であって、

前記拡散防止層の欠落部に、金属酸化物製粒子が充填されていることを特徴とする水素透過部材。

【請求項 2】

金属製多孔質体と水素透過膜が拡散防止層を介して積層されている水素透過部材であって、

前記金属製多孔質体の表面に開放された細孔の開口部および／または前記金属製多孔質体の表面に形成された凹部に、金属酸化物製粒子が充填されていることを特徴とする水素透過部材。 10

【請求項 3】

前記金属製多孔質体が、ステンレス鋼の焼結体である請求項 1 または 2 に記載の水素透過部材。

【請求項 4】

前記水素透過膜が、水素透過性の金属膜である請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の水素透過部材。

【請求項 5】

前記水素透過性の金属膜が、Pd またはその合金膜である請求項 4 に記載の水素透過部材。 20

【請求項 6】

前記拡散防止層が、セラミックス層である請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の水素透過部材。

【請求項 7】

前記金属酸化物製粒子の最大粒子径が 1 μm 以下である請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の水素透過部材。

【請求項 8】

金属製多孔質体の表面に拡散防止層を設けた後、該拡散防止層の欠落部に、金属酸化物製粒子を充填し、次いで水素透過膜を形成することを特徴とする水素透過部材の製造方法 30

【請求項 9】

金属製多孔質体の表面に拡散防止層を設けた後、

前記金属製多孔質体の表面に開放された細孔の開口部および／または前記金属製多孔質体の表面に形成された凹部に、金属酸化物製粒子を充填し、次いで水素透過膜を形成することを特徴とする水素透過部材の製造方法。

【請求項 10】

前記拡散防止層を物理蒸着法によって形成する請求項 8 または 9 に記載の製造方法。

【請求項 11】

前記水素透過膜を物理蒸着法によって形成する請求項 8 ～ 10 のいずれかに記載の製造方法。 40

【請求項 12】

前記金属酸化物製粒子として最大粒子径が 1 μm 以下のものを充填し、次いで物理気相蒸着法によって前記水素透過膜を形成する請求項 8 ～ 11 のいずれかに記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水素ガス（以下、単に「水素」ということがある）を含む粗製ガスから水素ガスを選択的に分離して高純度の水素ガスを得るために用いる水素透過部材に関するものである。

【背景技術】

【0002】

省エネルギー型の気体分離技術として、膜による気体の分離法が注目されている。特に最近では、燃料電池の実用化研究が進むにつれて、燃料となる水素ガスを如何に高純度で効率よく製造するかが重要な課題になっている。

【0003】

水素ガスの代表的な製造方法としては、都市ガスや天然ガスの如き炭化水素ガスを熱分解して水素ガスを製造し、該ガス（粗製ガス）から高純度の水素ガスを分離する方法がある。この製造方法では、熱分解によって得られる粗製ガスには、水素ガスの他に一酸化炭素ガスや炭酸ガスなどが多量に含まれているため、該粗製ガスから水素ガスを選択的に分離する必要がある。

10

【0004】

粗製ガスから水素ガスを選択的に分離する際には水素透過部材（水素選択透過部材と呼ばれることもある）が使用される。水素透過部材とは、多孔質体の表面に水素透過膜（水素選択透過膜と呼ばれることもある）を形成した部材であり、水素透過膜自体では膜強度が不足するため、水素透過膜の支持体として多孔質体を用い、この多孔質体の表面に水素透過膜を設けている。多孔質体の素材としては、耐酸化性などの耐環境性や、設備施工時の接合性、設備稼働時の耐久性などを考慮して金属材が使用される。一方、水素透過膜の素材としては、一般に水素透過性の金属膜が使用される。

【0005】

20

ところで、例えば金属製多孔質体としてステンレス鋼等の鉄基合金の焼結体を用い、この焼結体の表面に水素透過膜として例えばPd系の水素透過膜を直接設けた水素透過部材では、多孔質体に含まれる例えばFeが使用時に水素透過膜方向へ拡散移行し、水素透過膜が合金化して水素透過膜の水素選択透過性を劣化させ、水素分離設備の耐久性を損なう。そこで本発明者らは、こうした金属製多孔質体に含まれる金属の水素透過膜方向への拡散移行を防止するために、水素透過膜の形成に先立って、金属製多孔質体の表面に予め拡散防止層を形成することを先に提案している（特許文献1）。しかし本発明者らが更に検討を重ねたところ、金属製多孔質体の表面に拡散防止層を形成しても、金属製多孔質体と水素透過膜が接触するのを防止できない場合があり、改善の余地があった。

【0006】

30

なお、金属製多孔質体と水素透過膜が直接接触するのを防止する技術ではないが、特許文献2には、水素分離膜の膜厚を薄くした場合でも欠陥のない薄膜を簡便に製造することのできる技術として、無機多孔質体からなる支持体の表面に開口した空隙部に微粉末を充填した後、めっき法によってパラジウム薄膜を形成し、該薄膜の上に化学蒸着法でパラジウムからなる水素分離膜を設けることが提案されている。しかしこの技術では、無機多孔質体からパラジウム薄膜への金属拡散による水素選択透過性の劣化については考慮されていない。

【特許文献1】特開2002-219341号公報（特許請求の範囲、段落0042～0044等）

【特許文献2】特開2004-122006号公報（特許請求の範囲、段落0011、段落0015、段落0035～0037等）

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、この様な状況に鑑みてなされたものであり、その目的は、金属製多孔質体と水素透過膜が直接接触するのを防止し、金属製多孔質体に含まれる金属が水素透過膜方向へ拡散して水素透過膜を劣化させるのを抑えた水素透過部材を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上述したように、金属製多孔質体の表面に拡散防止層を形成しても、金属製多孔質体と

50

水素透過膜が直接接触するのを防止できないことがある。これは、金属製多孔質体の表面に開放された細孔の開口部や金属製多孔質体の表面に形成された凹部（孔が連通していない窪みを意味する。以下同じ）の開口形状は様々であり、また開口部や凹部（以下、これらをまとめて開口部等と称することがある）の開口径も一律でないため、該多孔質体の表面に拡散防止層を形成したとしても開口部等を全て覆うことが難しいからである。特に拡散防止層を物理的蒸着法で形成する場合には、金属製多孔質体の表面に開口した細孔の開口部や表面に形成された凹部以外を拡散防止層で覆うことができても、開口部等を拡散防止層で完全に被覆することは難しい。そのため拡散防止層で覆われていない開口部等の表面に水素透過膜を形成すると、金属製多孔質体と水素透過膜が直接接触し、金属製多孔質体に含まれる金属の拡散による膜劣化の原因となる。

10

【0009】

そこで本発明者らは、金属製多孔質体と水素透過膜の直接接触を確実に防止し、金属製多孔質体に含まれる金属が水素透過膜へ拡散することによって生じる水素透過膜の劣化を阻止すべく検討を重ねてきた。その結果、金属製多孔質体の表面に拡散防止層を形成した後、金属製多孔質体の表面に開放された細孔の開口部や表面に形成された凹部に粒子を充填してやれば、金属製多孔質結晶体と水素透過膜が直接接触するのを確実に防止できることを見出し、本発明を完成した。

【0010】

即ち、本発明は、金属製多孔質体と水素透過膜が拡散防止層を介して積層されている水素透過部材に関するものであり、前記拡散防止層の欠落部に、金属酸化物製粒子が充填されている点に要旨を有する。

20

【0011】

また、本発明の金属製多孔質体と水素透過膜が拡散防止層を介して積層されている水素透過部材は、前記金属製多孔質体の表面に開放された細孔の開口部および／または前記金属製多孔質体の表面に形成された凹部に、金属酸化物製粒子が充填されているものである。

【0012】

前記金属製多孔質体は、ステンレス鋼の焼結体であることが好ましい。前記水素透過膜は、水素透過性の金属膜であることが好ましく、該金属膜としては、Pdまたはその合金膜が例示される。前記拡散防止層はセラミックス層であることが好ましい。前記金属酸化物製粒子は、例えば最大粒子径が1 μm 以下であってもよい。

30

【0013】

本発明の水素透過部材は、例えば、金属製多孔質体の表面に拡散防止層を設けた後、該拡散防止層の欠落部に、金属酸化物製粒子を充填し、次いで水素透過膜を形成する方法を採用することにより製造できる。つまり、金属製多孔質体の表面に拡散防止層を設けた後、前記金属製多孔質体の表面に開放された細孔の開口部および／または前記金属製多孔質体の表面に形成された凹部に、金属酸化物製粒子を充填し、次いで水素透過膜を形成する方法を採用することにより製造できる。

【0014】

前記拡散防止層や前記水素透過膜は、物理蒸着法などによって形成することが好ましい。前記水素透過膜を物理気相蒸着法によって形成する場合には、前記金属酸化物製粒子として最大粒子径が1 μm 以下のものを充填するのがよい。

40

【発明の効果】

【0015】

本発明の水素透過部材は、拡散防止層の欠落部、即ち、金属製多孔質体の表面に開放された細孔の開口部や表面に形成された凹部を金属酸化物製の粒子で充填しているため、金属製多孔質体の表面が拡散防止層で完全に覆われていなくても金属製多孔質体と水素透過膜が直接接触するのを防止でき、水素透過膜の劣化を低減できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

50

本発明の水素透過部材は、金属製多孔質体と水素透過膜が拡散防止層を介して積層されており、特に、前記拡散防止層の欠落部に金属酸化物製粒子が充填されているところに特徴がある。本発明に係る水素透過部材の縦断面の一構成例を図面を用いて説明する。なお、本発明の水素透過部材はこの図面に限定されるものではない。

【0017】

図1は、本発明に係る水素透過膜の縦断面を拡大して示した説明図であり、図中、1は金属製多孔質体、2は水素透過膜、3は拡散防止層、4は金属酸化物製粒子、5と6は拡散防止層の欠落部、7は水素透過部材、を夫々示している、なお、5は金属製多孔質体の表面に開放された細孔の開口部、6は金属製多孔質体の表面に形成された凹部に相当する。

10

【0018】

図1に示すように、前記金属製多孔質体1の表面（即ち、水素透過膜との界面近傍）に開放された細孔の開口部5や、表面に形成された凹部6が拡散防止層3で被覆されておらず、拡散防止層に欠落部があっても、開口部5や凹部6に金属酸化物製の粒子4が充填されていることで、水素透過膜2が金属製多孔質体1に直接接触することを防止できる。その結果、金属製多孔質体1に含まれる金属が水素透過膜2方向へ拡散するのを防止できるため、水素透過膜の劣化を低減できる。

【0019】

つまり上記多孔質体としては、耐熱性や耐酸化性などの耐環境性や設備施工時の接合性、設備稼働時の耐久性などが求められるため、該多孔質体は金属材で構成される。また、多孔質体と水素透過膜は熱履歴を同じ条件で受けるため、多孔質体を金属材で構成し、多孔質体と水素透過膜の熱膨張率を近づければ、熱履歴を受けたときの膨張や伸縮による応力歪を抑えることができる。従って水素透過膜に欠陥を生じさせることなく使用できる。

20

【0020】

ところが上記金属材は素材原料としての他に、合金成分として、あるいは不可避不純物として、FeやNi、Crなどを含むことが多い。そのため金属製多孔質体がFeやCr、Niなどの金属元素を含んでいると、該金属製多孔質体と上記水素透過膜との接触部で、金属製多孔質体中の金属が水素透過膜方向へ拡散し、水素透過膜を合金化して水素透過性能を劣化させることがある。こうした金属製多孔質体と水素透過膜の接触は、該金属製多孔質体の表面に開放された細孔の開口部や表面に形成された凹部で発生し易い。その理由

30

【0021】

そこで本発明の水素透過部材では、前記開口部や凹部を金属酸化物製粒子で充填している。金属酸化物からなる粒子は、水素雰囲気下でも還元されず、水素分離を行う600程度の高温でも安定であるため、金属酸化物製粒子と水素透過膜が直接接触しても該粒子に含まれる金属が水素透過膜へ拡散して膜を劣化させることはない。

【0022】

上記金属酸化物製粒子としては、例えば、Al、Si、Zr、Ti、Mg、Y、Cd、Ga、Ge、Sr、Cr、Ta、Nb、Mn、La、Liなどの金属の酸化物、即ち、 Al_2O_3 （アルミナ）、 SiO_2 （シリカ）、 ZrO_2 （ジルコニア）、 TiO_2 （チタニア）、 MgO 、 Y_2O_3 、 CdO 、 Ga_2O_3 、 GeO 、 SrO 、 Cr_2O_3 、 TaO_2 、 Nb_2O_5 、 MnO 、 La_2O_3 、 Li_2O などの金属酸化物製粒子を用いることができ、これらの粒子を単独で用いてもよいし、任意に選択される2種以上の粒子を混合して用いてもよい。また、これらの金属を2種以上を含む複合金属酸化物製粒子を用いてもよい。例えば、SiとAl、MgとTa、NbとTa、MgとSi、GaとSi、GeとAl、GaとGe、MgとAl、LaとAl、SrとTi、YとVなどを組み合わせた複合酸化物を用いることができる。特に、 Al_2O_3 と SiO_2 を単独で、あるいは併用し、またはAlとSiの複合酸化物を用いることが好ましい。

40

【0023】

上記金属酸化物製粒子は、多孔質のものを用いることが好ましい。多孔質の粒子を用い

50

ることで水素の透過率を高めることができる。金属酸化物製多孔質粒子としては、例えば、ゼオライトやメソポーラス金属化合物などが例示される。なお、金属酸化物製粒子が多孔質である場合の粒子の開口率については特に限定されず、水素ガスの透過を阻害しない範囲であればよい。

【0024】

上記開口部や凹部への金属酸化物製粒子の充填率を測定することは困難なため、充填率は一律に規定することはできない。金属酸化物製粒子は、拡散防止層の欠落部（即ち、開口部や凹部）に充填したときに、水素透過膜が金属製多孔質体に直接接触することを防止できる程度であればよい。金属酸化物製粒子の充填が不十分では充填することによる拡散防止効果が得られなくなる。金属製多孔質体の表面に開放された細孔の開口部や表面に形成された凹部は、金属酸化物製粒子で密に充填されてもよいが、拡散防止層の表面側にまで金属酸化物製粒子を過剰に充填すると、拡散防止層と水素透過膜の間に金属酸化物製粒子が介在することにより、拡散防止層と水素透過膜の密着性が低下し、層間剥離を起こし易くなる原因となる。

10

【0025】

上記金属製多孔質体を構成する金属材の種類は特に制限されず、例えば、鉄基金属（鉄やその合金）、あるいはチタンやニッケル、アルミニウム、クロムの如き非鉄金属、またそれらの合金を用いることができる。但し、構造強度やコストなども含めて総合的に考慮すると、該金属製多孔質体の素材としては鉄基金属（鉄やその合金）が好ましく、中でもステンレス鋼が最適である。

20

【0026】

上記金属製多孔質体としては、金属粉末を焼結した多孔質焼結体の他に、例えば、金属不織布の焼結体、発泡メタル、あるいはバルク材に微細な穴を無数に空けたもの等を用いることができる。特に好ましいのは金属粉末を焼結した多孔質焼結体である。

【0027】

上記金属製多孔質体の平均細孔径は特に限定されず、支持体としての強度や水素選択処理時の圧損などを考慮して定めればよい。平均細孔径を大きくすると、水素選択処理時における圧損は小さくなるが、緻密で薄い水素透過膜を形成することが困難となる。一方、平均細孔径を小さくすると、緻密で薄い水素透過膜を容易に形成できるが、水素選択処理時における圧損が大きくなる。

30

【0028】

上記金属製多孔質体は、単層で構成されていてもよいし、2層以上の多層構造であってもよい。例えば、金属製多孔質体を2層以上の多孔質焼結体で構成する場合には、相対密度の異なる多孔質焼結体を複数層積層すればよい。

【0029】

上記金属製多孔質体の形状は特に限定されず、板状（例えば、円盤状など）や筒状（例えば、円筒状など）など公知の形状とすればよい。

【0030】

上記拡散防止層は、金属製多孔質体の表面に設けられているが、金属製多孔質体の表面に開放された細孔の開口部や表面に形成された凹部には設けられておらず、こうした拡散防止層が設けられていない部分が拡散防止層の欠落部となる。

40

【0031】

この拡散防止層としては、金属製多孔質体自体の酸化物層やあるいはその他のセラミックス層が例示される。好ましいのはセラミックス層である。なお、前者の酸化物層は、金属製多孔質体の表面を酸化処理することによって形成される。そのため金属製多孔質体の表面にほぼ均一に拡散防止層が形成され、該金属製多孔質体の表面に開放された細孔の開口部や表面に形成された凹部に金属酸化物製粒子を充填しなくても金属製多孔質体と水素透過膜の接触を防止できる。

【0032】

一方、上記拡散防止層を構成するセラミックスは、例えば、酸化物や窒化物、炭化物、

50

硼化物などいずれであってもかまわないが、特に窒化物は、形成が容易で、且つ優れたバリア性を与え、また水素透過膜（特に、PdまたはPd合金）との密着性も良好で、更に熱に対して安定しているため好適に用いることができる。窒化物としては、例えばTiNやCrN、TiAlN、CrAlN、ZrN、HfN、VN、NbN、TaNなどが挙げられる。好ましくはTiN、CrN、TiAlN、CrAlNであり、特に好ましくはTiNである。

【0033】

上記拡散防止層の厚さは、金属製多孔質体に含まれる金属の水素透過膜への拡散を防止できる範囲であれば特に限定されないが、例えば0.1μm程度以上、より好ましくは0.2μm程度以上、更に好ましくは0.3μm程度以上とする。しかし拡散防止層が厚くなり過ぎると、細孔径を狭めることとなり、水素の透過が阻害されて水素透過性が劣化する。従って拡散防止層の厚さは、好ましくは2μm程度以下、より好ましくは1.5μm程度以下、更に好ましくは1μm程度以下に抑えることが望ましい。

10

【0034】

上記拡散防止層の厚さは、水素透過部材の縦断面を走査型電子顕微鏡（SEM）で2000～10000倍程度で観察すれば測定できる。測定位置は、金属製多孔質体の表面とするが、該表面に開放された細孔の開口部や表面に形成された凹部の表面は除く。

【0035】

拡散防止層を設けた金属製多孔質体の見かけの平均細孔径は、0.1～20μmであることが好ましい。好ましい平均細孔径は1μm以上、15μm以下である。

20

【0036】

上記水素透過膜としては、高水素透過量を確保するために、緻密で薄いものが求められており、一般には水素透過性の金属膜が用いられる。水素透過性の金属としては、例えば、Pd（パラジウム）、V、Ti、Zr、Nb、Ta、あるいはこれらを含む合金などが挙げられる。これらの中でも好ましいのは、Pd、あるいはPd-Ag合金やPd-Po（ポロニウム）合金等である。中でも特に好ましいのは、Pd-Ag合金であり、その好ましい組成は、Agを10～30at%程度（好ましくは15～25at%程度、特に好ましくは23at%）含むPd合金である。

【0037】

上記水素透過膜の厚さは、水素透過膜としての強度を確保しつつ、粗製ガスから水素ガスを選択的に分離できるものであればよく、例えば1μm以上、10μm以下である。より好ましい下限値は2μm、更に好ましい下限値は3μmであり、より好ましい上限値は9μm、更に好ましい上限値は8μmである。

30

【0038】

上記水素透過膜の厚さは、水素透過部材の縦断面を走査型電子顕微鏡（SEM）で1000～5000倍程度で観察すれば測定できる。測定位置は、金属製多孔質体の表面とするが、該表面に開放された細孔の開口部や表面に形成された凹部の表面は除く。

【0039】

次に、本発明に係る水素透過部材の製法について説明する。本発明の水素透過部材は、金属製多孔質体と水素透過膜が拡散防止層を介して積層されており、こうした水素透過部材は、例えば、金属製多孔質体1の表面に拡散防止層3を設けた後、該拡散防止層の欠落部（即ち、金属製多孔質体の表面に開放された細孔の開口部5や金属製多孔質体の表面に形成された凹部6）に、金属酸化物製粒子4を充填し、次いで水素透過膜2を形成すれば製造できる（前記図1参照）。

40

【0040】

上記金属製多孔質体としては、前述した如く金属粉末を焼結した多孔質焼結体や金属不織布の焼結体、発泡メタル、あるいはバルク材に微細な穴を無数に空けたもの等を用いることができ、公知の方法で得られたものを用いればよい。例えば、金属粉末を焼結した多孔質焼結体は、金属粉末を冷間等方加圧成形（Cold Isostatic Pressing；CIP）や熱間等方加圧成形（Hot Isostatic Pressing；HIP）によって製造される。

50

g ; H I P)、あるいはC I PとH I Pを組み合わせて行った後、焼結すれば得ることができる。このとき金属粉末としては、平均粒径が1 ~ 100 μm 程度(好ましくは4 ~ 45 μm 程度)のものをを用いればよい。

【0041】

次に、上記金属製多孔質体の表面に、公知の方法で拡散防止層を設ける。拡散防止層としてセラミックス層を設ける場合は、物理蒸着法を採用するのがよく、物理蒸着法としては、物理気相蒸着法(例えば、スパッタリング法や(アーク)イオンプレーティング法など)を適用できる。

【0042】

次に、金属製多孔質体の表面に開放された細孔の開口部や表面に形成された凹部に、金属酸化物よりなる粒子を充填する。金属酸化物製粒子の充填方法は特に限定されず、(1) 予め調製しておいた金属酸化物製粒子を、金属製多孔質体の表面に開放された細孔の開口部や表面に形成された凹部に擦り込む方法や、(2) 金属酸化物製粒子を含むスラリーを金属製多孔質体に塗布した後、乾燥させる方法、(3) 金属酸化物製粒子の原料となるゾルを金属製多孔質体に塗布した後、ゲル化させる方法、(4) 金属製多孔質体をろ材として用い、スラリーをろ過することにより金属製多孔質内にスラリーを充填した後、これを乾燥させる方法、などが挙げられる。

【0043】

上記(2)や(3)の方法で金属製多孔質体に塗布する方法としては、例えば、スピコート、ディップコート、スプレーコートなどを採用できる。なお、上記開口部や凹部に金属酸化物製粒子を充填する際には、金属酸化物製粒子が開口部や凹部を超えて過剰にならないように金属製多孔質体表面に付着した余分な金属酸化物製粒子を除去する。

【0044】

上記金属酸化物製粒子の粒径は、金属製多孔質体の表面に開放された細孔の開口部や表面に形成された凹部に充填できる程度であれば限定されないが、空塔速度や水素透過膜の成膜性を考慮すると、平均粒径が0.01 ~ 45 μm 程度のものをを用いることが好ましい。平均粒径のより好ましい下限値は0.03 μm であり、より好ましい上限値は20 μm (更に好ましい上限値は10 μm)である。

【0045】

上記金属酸化物製粒子は、平均粒径の異なる粒子を複数併用してもよい。例えば、上記開口部や凹部が大きい場合は(例えば、開口径50 μm 程度)、まず大きめの金属酸化物製粒子(例えば、平均粒径45 μm 程度)で開口部や凹部をある程度充填した後、平均粒径が中程度の金属酸化物製粒子(例えば、平均粒径20 μm 程度)で充填し、次いで細かい金属酸化物製粒子(例えば、平均粒径4 μm 程度)で充填すればよい。また平均粒径の異なる金属酸化物製粒子を混合したものを上記開口部や凹部に充填してもよい。

【0046】

表面に開放された細孔の開口部や表面に形成された凹部に、金属酸化物製粒子を充填した後は、水素透過膜を形成する。水素透過膜を形成する方法は特に限定されず、例えば、物理蒸着法や化学蒸着法、めっき法、溶射法などを採用できる。これらの中でも、成膜性や膜性能を考慮すると物理蒸着法が好ましく、物理蒸着法の中でも物理気相蒸着法(例えば、スパッタリング法や(アーク)イオンプレーティング法など)が好ましい。物理気相蒸着法で水素透過膜を形成すれば、水素透過膜と、上記拡散防止層または金属酸化物製粒子との密着性が良好となるため、水素透過部材の使用中に水素が水素透過膜に溶解して水素透過膜が膨張しても、金属製多孔質体からの水素透過膜の剥離を防止できる。

【0047】

上記水素透過膜を物理気相蒸着法で形成する場合には、上記開口部や上記凹部に充填する金属酸化物製粒子として、最大粒子径が1 μm 以下の粒子を用いることが好ましい。水素透過膜を物理気相蒸着法で形成すると、支持体の表面(拡散防止層の表面または金属酸化物製粒子の表面)に水素透過膜を構成する金属結晶が徐々に成長し、最終的に水素透過膜が形成される。このとき金属は、支持体の表面に対してほぼ垂直な方向に柱状結晶を成

10

20

30

40

50

長させる。従って支持体表面の凹凸が小さく、滑らかであれば、柱状結晶は支持体の表面に隙間なく成長し、結晶間に隙間の無い水素透過膜が形成されるが、支持体表面に大きな凹凸があると、金属は凹部や凸部を起点として成長するため、金属結晶が扇状に異常成長してしまい、周囲の柱状結晶との間に隙間ができる。結晶間に隙間が発生すると、この隙間が水素透過膜の欠陥となり、水素透過部材の水素選択性を低下させてしまう。このことを図面を用いて説明する。

【0048】

図2と図3は、金属結晶が成長するときの様子を模式的に示した図である。図中、2は水素透過膜、4は金属酸化物製粒子を示している。

【0049】

支持体（図2と図3では金属酸化物製粒子）の表面に水素透過膜を物理気相蒸着法で形成する場合に、図2に示すように、金属酸化物製粒子4の粒径が小さく、支持体表面が滑らかであれば、柱状結晶は上方に向かって規則正しく成長し、結晶間に隙間の無い水素透過膜が形成されるが、図3に示すように、金属酸化物製粒子4の粒径が大きく、支持体表面に大きな凹凸があると、柱状結晶の成長方向にバラツキが生じる。そのため図3に点線で囲んだように、周囲の柱状結晶との間に隙間ができ、この隙間が水素透過膜の欠陥となる。よって水素透過膜を物理気相蒸着法で形成する場合には、支持体の表面に大きな凹凸を作らないために、金属酸化物製粒子として最大粒子径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子を用いることが好ましく、より好ましくは $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

【0050】

上記金属酸化物製粒子の平均粒径と最大粒子径は、レーザー回折式粒度分布測定方法で測定できる。レーザー回折式粒度分布測定装置としては、例えば株式会社島津製作所製のレーザー回折式粒度分布測定装置「SALD-2000」（装置名）を用いることができる。

【0051】

本発明において、平均粒径とは、粒子の粒度分布を測定し、全体の50%（個数基準）の位置が $D_1\text{ }\mu\text{m}$ である場合をその粒子の平均粒径が $D_1\text{ }\mu\text{m}$ であるとする。また、最大粒子径とは、粒子の粒度分布を測定し、全体の99%（個数基準）以上が $D_2\text{ }\mu\text{m}$ 以下である場合をその粒子の最大粒子径が $D_2\text{ }\mu\text{m}$ であるとする。

【0052】

測定に使用する分散媒は、金属酸化物製粒子の素材に応じて適当なものを選択すればよい。金属酸化物製粒子が、例えば、シリカやアルミナなどの場合には、分散媒としてイオン交換水を用い、分散剤としてヘキサメタリン酸ナトリウムを約0.2質量%添加したものをを用いればよい。また、分散媒としてエタノールを用いてもよい。金属酸化物製粒子を分散媒中へ分散させる際には、例えば超音波洗浄機を用いてもよい。

【実施例】

【0053】

以下、本発明を実施例によって更に詳細に説明するが、下記実施例は本発明を限定する性質のものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更して実施することも可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に含まれる。

【0054】

（実施例1）

平均粒径が $10\text{ }\mu\text{m}$ のステンレス鋼製の粉末を用い、CIP法で直径 20 mm 、厚さ 1 mm の円盤状のステンレス製支持体を成形した。得られた支持体を、 600°C で脱ろう処理した後、不活性ガス雰囲気下で、 950°C で焼結して金属製多孔質焼結体（金属製多孔質体）を得た。

【0055】

得られた金属製多孔質焼結体の表面に、拡散防止層としてTiNをアークイオンプレーティング法で成膜して多孔質体Aを得た。アークイオンプレーティング法による成膜は、ターゲットとしてTiを使用し、アークイオンプレーティング装置のチャンバー内を窒素

10

20

30

40

50

ガスで置換して行った。窒素ガスの分圧は 2.7 Pa であり、ターゲットにアーク電流を 150 A 流してアーク放電し、金属製多孔質体の表面に TiN を成膜した。

【0056】

多孔質体 A の表面を走査型電子顕微鏡 (SEM) で 5000 倍で観察したところ、開口径 (開口部の開口径と凹部の開口径を含む意味。以下同じ) は約 $2 \sim 4 \mu\text{m}$ であった。

【0057】

次に、上記多孔質体 A の表面に開放された細孔の開口部と表面に形成された凹部に、下記実験例 1 ~ 5 に示す手順で金属酸化物製多孔質粒子 (金属酸化物製粒子) を充填した後、水素透過膜として Pd-Ag 合金膜を成膜して水素透過部材を得た。

【0058】

10

実験例 1

金属酸化物製多孔質粒子は次の手順で調製した。セパラブルフラスコに、セチルトリメチルアンモニウムブロマイド [$\text{CTAB}; \text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$] 37 質量部と、アンモニア水溶液 189 質量部を入れ、蓋をして室温で 1 時間攪拌することにより CTAB をアンモニア水溶液に溶解させた。 1 時間攪拌後、テトラエチルオルトシリケート [$\text{TEOS}; \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$] 41 質量部を加え、セパラブルフラスコに冷却管を付けて還流しながら室温で 1.5 時間攪拌した。 1.5 時間攪拌後、白濁液を 70°C まで加熱し、この温度で 2 時間還流しつつ攪拌した。次いで、冷却管を外し、 70°C で更に 2 時間攪拌して溶媒を蒸発させ、得られた生成物を濾別し、これをイオン交換水で洗浄した後、 100°C で 18 時間乾燥させた。乾燥後、窒素雰囲気中で 550°C まで昇温速度 3 20
 $^\circ\text{C}/\text{min}$ で加熱し、 550°C で 2 時間保持して焼成することによりメソポーラスシリカ (金属酸化物製多孔質粒子) を得た。得られたメソポーラスシリカの平均細孔径を、窒素吸着等温線を用いて Horvath-Kawazoe 法で測定したところ、 3.7 nm (37 \AA) であった。

【0059】

次に、メソポーラスシリカを乳鉢を用いて平均粒径 $1 \mu\text{m}$ に粉砕した。粉砕したメソポーラスシリカを上記多孔質体 A の表面に開放された細孔の開口部と表面に形成された凹部に擦り込んだ。メソポーラスシリカを擦り込んだ後、余剰分を払い落とし、多孔質体の表面を走査型電子顕微鏡 (SEM) で 5000 倍で観察した。その結果、拡散防止層の欠落部にはメソポーラスシリカが充填されているのに対し、拡散防止層の上にはメソポーラス 30
 シリカは付着していなかった。

【0060】

実験例 2

金属酸化物製多孔質粒子として東ソー株式会社製の FAU 型ゼオライト粉末 (「合成ゼオライト F-9 粉末 (商品名)」) を用い、これを乳鉢を用いて平均粒径 $1 \mu\text{m}$ に粉砕した。次に、粉砕した FAU 型ゼオライト粉末を上記多孔質体 A の表面に擦り込んだ。その後、余剰分を払い落としてから多孔質体の表面を走査型電子顕微鏡 (SEM) で 5000 倍で観察した。その結果、拡散防止層の欠落部には FAU 型ゼオライト粉末が充填されているのに対し、拡散防止層の上には FAU 型ゼオライト粉末は付着していなかった。

【0061】

40

実験例 3

水ガラス、アルミン酸ナトリウム、水酸化ナトリウムおよびイオン交換水を、原料の組成で、 $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}_3 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 19.2 : 17 : 975$ (モル比) で混合したものをゼオライト合成用ゾルとした。このゾルに上記多孔質体 A を浸漬したものをオートクレーブに入れて 90°C で 24 時間水熱合成した。

【0062】

合成後、多孔質体をイオン交換水で洗浄し、更に超音波洗浄した後、乾燥させ、次いで表面を研磨して多孔質体表面に付着した余分な金属酸化物製多孔質粒子を除去した。この多孔質体の表面を走査型電子顕微鏡 (SEM) で 5000 倍で観察した。その結果、拡散防止層の欠落部には金属酸化物製多孔質粒子が充填されているのに対し、拡散防止層の上 50

には金属酸化物製多孔質粒子は付着していなかった。拡散防止層の欠落部に充填されている金属酸化物製多孔質粒子の成分組成をX線回折すると、FAU型のゼオライトであった。

【0063】

実験例4

セパラブルフラスコに、エタノール12質量部、触媒（硝酸水溶液：pH=3.0）5質量部を入れ、均一な溶液になるまで混合した後、これにテトラエチルオルトシリケート[TEOS; Si(OC₂H₅)₄]11質量部を加え、60の温水浴で3時間攪拌反応させた。3時間攪拌後、セチルトリメチルアンモニウムブロマイド[CTAB; C₁₆H₃₃(CH₃)₃NBr]3質量部を入れ、CTABが溶解するまで攪拌した。

10

【0064】

CTABが溶解した後、上記多孔質体Aを浸漬し、10分間静置した後に取り出し、表面をエタノールで洗浄した。

【0065】

得られた多孔質体を100に加熱したオーブンに入れて乾燥させた後、焼成炉に入れて、窒素気流中で550まで昇温速度3/minで昇温し、同温度で2時間保持して焼成した。

【0066】

焼成した多孔質体の表面を走査型電子顕微鏡(SEM)で5000倍で観察した。その結果、拡散防止層の欠落部には金属酸化物製多孔質粒子が充填されているのに対し、拡散防止層の上には金属酸化物製多孔質粒子は付着していなかった。開口部や凹部に充填されている金属酸化物製多孔質粒子の成分組成をX線回折すると、メソポーラスシリカであった。

20

【0067】

実験例5

セパラブルフラスコに、1Mの硝酸水溶液4質量部と、メタノール4質量部を入れ、均一な溶液になるまで混合した後、これにメチルトリメトキシシラン[MTMS; Si(CH₃(OCH₃))₃]15質量部を加え、5分間攪拌反応させて溶液を得た。この溶液に上記多孔質体Aを浸漬し、40で24時間静置した。静置後、サンプルを取り出して乾燥し、次いで表面を研磨して多孔質体表面に付着した余分な金属酸化物製多孔質粒子を除去した。

30

【0068】

得られた多孔質体の表面を走査型電子顕微鏡(SEM)で5000倍で観察した。その結果、拡散防止層の欠落部には金属酸化物製多孔質粒子が充填されているのに対し、拡散防止層の上には金属酸化物製多孔質粒子は付着していなかった。開口部や凹部に充填されている金属酸化物製多孔質粒子は、直径が0.1μm程度の細孔を有していた。

【0069】

次に、金属酸化物製多孔質粒子が充填されている上記実験例1~5で得られた多孔質体の表面に、水素透過膜としてPd-Ag合金膜を、アーキオンプレーティング法またはスパッタリング法で成膜した。

40

【0070】

アーキオンプレーティング法による成膜は、ターゲットとしてPd-Ag合金(Agを23at%含むPd合金)を使用し、アーキオンプレーティング装置のチャンバー内をアルゴンガスで置換して行った。アルゴンガスの分圧は2.7Pa(20mTorr)であり、ターゲットにアーク電流を80A流してアーク放電し、多孔質体の表面にPd-Ag合金膜(Agを23at%含むPd合金膜)を成膜した。膜厚は6μmである。

【0071】

スパッタリング法による成膜は、ターゲットとして直径6インチのPd-Ag合金(Agを23at%含むPd合金)を使用し、スパッタリング装置のチャンバー内をアルゴンガスで置換して行った。アルゴンガスの分圧は0.3Paであり、ターゲット側をマイナ

50

ス、ワーク側をプラスとし、Pd-Ag合金ターゲットをDCパワー500Wで放電させてターゲットをスパッタして多孔質体の表面にPd-Ag合金膜(Agを23at%含むPd合金膜)を成膜した。膜厚は6μmである。

【0072】

一方、比較例として、上記金属製多孔質焼結体の表面に、下記実験例6～8に示す手順で水素透過膜としてPd-Ag合金膜を、アークイオンプレーティング法またはスパッタリング法で成膜した。

【0073】

実験例6

上記多孔質体Aの表面に、水素透過膜としてPd-Ag合金膜を直接成膜して水素透過部材を得た。

10

【0074】

実験例7

上記実験例2において、粉碎したFAU型ゼオライト粉末を上記多孔質体Aの表面に擦り込んだ後、余剰分を払い落とさなかった以外は同じ条件で粉碎したFAU型ゼオライト粉末を上記多孔質体Aの表面に擦り込み、次いで上記手順で水素透過部材を得た。

【0075】

水素透過膜を形成する前の多孔質体の表面を走査型電子顕微鏡(SEM)で5000倍で観察した。その結果、拡散防止層の欠落部にはFAU型ゼオライト粉末が充填されていたが、拡散防止層の上にもFAU型ゼオライト粉末が付着していた。

20

【0076】

実験例8

拡散防止層を設けていない金属製多孔質焼結体を用いる以外は上記実験例1と同じ条件で粉碎したメソポーラスシリカを擦り込み、次いで上記手順で水素透過部材を得た。なお、金属製多孔質焼結体の表面を走査型電子顕微鏡(SEM)で5000倍で観察したところ、開口径は約2～4μmであった。

【0077】

上記実験例1～8で得られた水素透過部材について、下記の手順で(1)水素透過膜と多孔質体の密着性、(2)水素透過性、(3)ピンホール発生の有無、(4)水素透過膜劣化の有無、を夫々評価し、結果を下記表1に示す。なお、下記表1のNo.13と14は、密着性不良のため、上記(2)～(4)について評価できなかった。

30

【0078】

[水素透過膜と多孔質体の密着性]

水素透過膜と金属製多孔質焼結体の密着性を目視で評価した。評価基準は次の通りである。

<評価基準>

：Pd-Ag合金膜の剥離が全く認められない(合格)。

：Pd-Ag合金膜の剥離が若干認められたが、水素透過部材としての使用には支障がない(合格)。

×：Pd-Ag合金膜の剥離が認められるため、水素透過部材として使用できない(不合格)。

40

【0079】

[水素透過性試験]

上記水素透過部材を用い、水素供給側(水素透過部材のうち水素透過膜側)に純水素ガスを供給すると共に、水素供給側と水素透過側(水素透過部材のうち金属製多孔質焼結体側)の圧力差を98kPa(1kgf/cm²)として水素透過性試験を行った。水素透過性試験は、600で3時間以上継続して行い、透過水素流量の経時変化を測定することによって、水素透過部材の水素透過性能を評価した。評価基準は下記の通りである。

<評価基準>

：3時間経過後、水素透過性試験開始直後からの透過水素流量の低下量が10%未満で

50

あり、水素透過性良好（合格）。

×：3時間経過後、水素透過性試験開始直後からの透過水素流量の低下量が10%以上であり、水素透過性不良（不合格）。

【0080】

〔ピンホール発生の有無〕

上記水素透過性試験後の水素透過部材について、水素透過膜にピンホールが発生しているかどうかを、室温で空気の透過量を測定して確認した。評価基準は下記の通りである。

<評価基準>

：ピンホールの発生無し（合格）。

×：ピンホールの発生有り（不合格）。

10

【0081】

〔水素透過膜劣化の有無〕

上記水素透過性試験後の水素透過部材について、下記の手順で金属製多孔質焼結体に含まれる金属の水素透過膜への拡散の有無を調べ、水素透過膜劣化の有無を評価した。

【0082】

水素透過性試験後の水素透過部材の縦断面を露出させ、これを樹脂に埋め込み、鏡面研磨した後、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて5000倍と15000倍で観察し、水素透過膜における金属拡散の有無を調べた。

【0083】

また、Auger観察を併せて行い、水素透過膜のうち金属製多孔質焼結体側に、金属製多孔質焼結体に含まれる金属の拡散の有無を調べた。

20

【0084】

上記Auger観察して金属の拡散が認められない場合には、更に詳細に金属拡散の有無を調べるために、水素透過性試験後の水素透過部材をスライシングした後、集束イオンビーム装置（Focused Ion Beam：FIB）で薄膜化し、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて1万倍、6万倍、150万倍で観察し、金属製多孔質焼結体に含まれる金属の拡散の有無を調べた。

【0085】

また、FIBで薄膜化した試験片を用い、電子エネルギー損失分光（Electron Energy Loss Spectroscopy：EELS）分析を行った。格子像をとり、金属製多孔質焼結体と水素透過膜の境界から数nm～10nm程度、水素透過膜側で微量成分の拡散の有無を調べた。評価基準は下記の通りである。

30

<評価基準>

：Auger観察とEELS分析をしても水素透過膜に金属の拡散が認められず、水素透過膜劣化無し（合格）。

×：Auger観察またはEELS分析で金属拡散が認められ、水素透過膜劣化有り（不合格）。

【0086】

【表 1】

No.	実験例	成膜方法	膜厚 (μm)	密着性	水素透過性	ピンホール	膜の劣化
1	1	スパッタリング	6	◎	○	○	○
2	1	アークイオンプレーティング	6	◎	○	○	○
3	2	スパッタリング	6	◎	○	○	○
4	2	アークイオンプレーティング	6	◎	○	○	○
5	3	スパッタリング	6	◎	○	○	○
6	3	アークイオンプレーティング	6	◎	○	○	○
7	4	スパッタリング	6	◎	○	○	○
8	4	アークイオンプレーティング	6	◎	○	○	○
9	5	スパッタリング	6	◎	○	○	○
10	5	アークイオンプレーティング	6	◎	○	○	○
11	6	スパッタリング	6	◎	×	×	×
12	6	アークイオンプレーティング	6	◎	×	×	×
13	7	スパッタリング	6	×	—	—	—
14	7	アークイオンプレーティング	6	×	—	—	—
15	8	スパッタリング	6	○	×	○	×
16	8	アークイオンプレーティング	6	○	×	○	×

10

20

30

【0087】

表 1 から次のように考察できる。No. 1 ~ 10 は、本発明で規定する要件を満足する水素透過部材であり、金属製多孔質焼結体に含まれる金属が水素透過膜へ拡散するのを防止できており、水素透過膜の劣化を低減できている。一方、No. 11 ~ 16 は、本発明で規定する要件を満足しない水素透過部材であり、金属製多孔質焼結体に含まれる金属が水素透過膜へ拡散している。

40

【0088】

(実施例 2)

上記実施例 1 で得られた多孔質体 A の表面に開放された細孔の開口部と表面に形成された凹部に、下記実験例 9 ~ 10 に示す手順で金属酸化物製多孔質粒子 (金属酸化物製粒子) を充填した後、水素透過膜として Pd - Ag 合金膜を成膜して水素透過部材を得た。

【0089】

実験例 9

50

金属酸化物製多孔質粒子として日産化学社製のシリカゾル（「スノーテックスXL（商品名）」、最大粒子径は $0.06\mu\text{m}$ ）を用いた。このシリカゾルを上記多孔質体Aの表面に擦り込んだ後、余剰分を払い落としてから多孔質体の表面を走査型電子顕微鏡（SEM）で5000倍で観察した。その結果、拡散防止層の欠落部にはシリカゾルが充填されているのに対し、拡散防止層の上にはシリカゾルは付着していなかった。

【0090】

実験例10

金属酸化物製多孔質粒子としてFAU型ゼオライト粉末（「合成ゼオライトF-9粉末（商品名）」）を用い、これを乳鉢を用いて粉碎し、最大粒子径が $2.1\mu\text{m}$ の粒子を得た。

【0091】

得られたFAU型ゼオライト粒子を上記多孔質体Aの表面に擦り込んだ。その後、余剰分を払い落としてから多孔質体の表面を走査型電子顕微鏡（SEM）で5000倍で観察した。その結果、拡散防止層の欠落部にはFAU型ゼオライト粉末が充填されているのに対し、拡散防止層の上にはFAU型ゼオライト粉末は付着していなかった。

【0092】

次に、金属酸化物製多孔質粒子が充填されている上記実験例9～10で得られた多孔質体の表面に、水素透過膜としてPd-Ag合金膜を、上記実施例1と同じ条件でスパッタリング法で成膜した。なお、膜厚は $6\mu\text{m}$ である。

【0093】

水素透過膜を成膜した後、水素透過部材の表面を走査型電子顕微鏡で3000倍で撮影した。実験例9で得られた水素透過部材の表面を撮影した図面代用写真を図4に、実験例10で得られた水素透過部材の表面を撮影した図面代用写真を図5に夫々示す。

【0094】

図4と図5から次のように考察できる。図4から明らかなように、表面は滑らかで、水素透過膜の表面に凹凸は殆ど認められない。一方、図5から明らかなように、最大粒子径が $1\mu\text{m}$ を超える金属酸化物製多孔質粒子を用いると、表面に大きな凹凸が現れることが分かる。このため特に物理気相蒸着法によって膜を形成する場合には、最大粒子径が $1\mu\text{m}$ 以下の金属酸化物製多孔質粒子を用いるときと比べて、欠陥が発生する確率が高まると考えられる。

【図面の簡単な説明】

【0095】

【図1】図1は、本発明に係る水素透過膜の縦断面を拡大して示した説明図である。

【図2】図2は、金属結晶が成長するときの様子を模式的に示した図である。

【図3】図3は、金属結晶が成長するときの様子を模式的に示した図である。

【図4】図4は、実験例9で得られた水素透過部材の表面を撮影した図面代用写真である。

【図5】図5は、実験例10で得られた水素透過部材の表面を撮影した図面代用写真である。

【符号の説明】

【0096】

- 1 金属製多孔質体
- 2 水素透過膜
- 3 拡散防止層
- 4 金属酸化物製粒子
- 5 金属製多孔質体の表面に開放された細孔の開口部
- 6 金属製多孔質体の表面に形成された凹部
- 7 水素透過部材

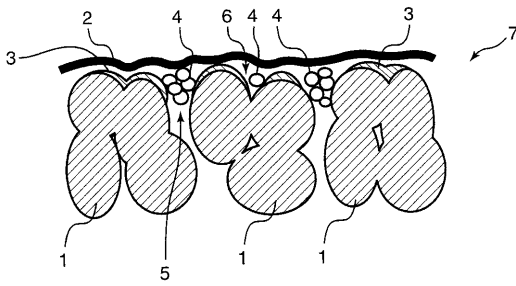
10

20

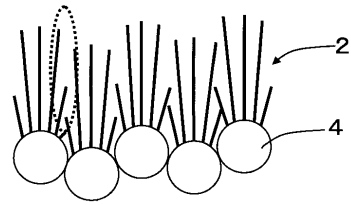
30

40

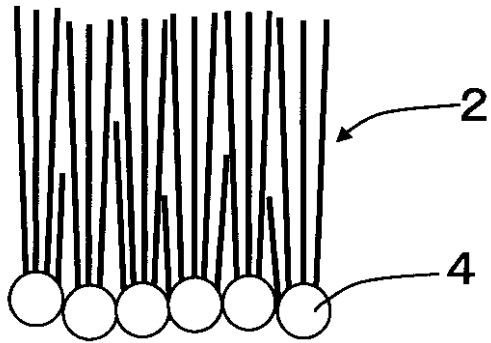
【 図 1 】



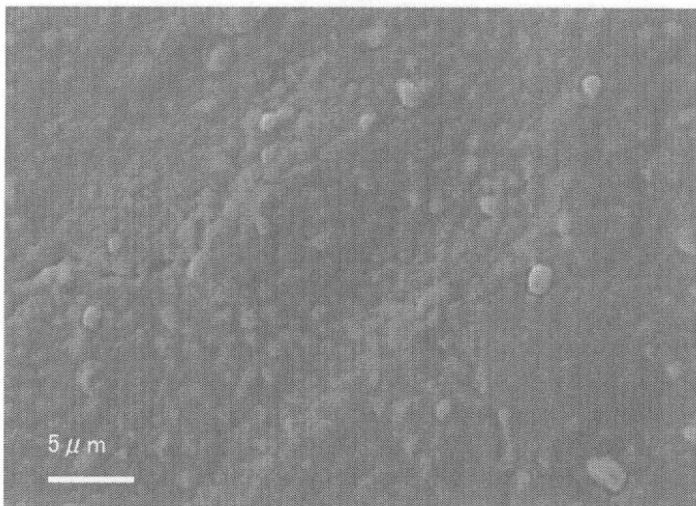
【 図 3 】



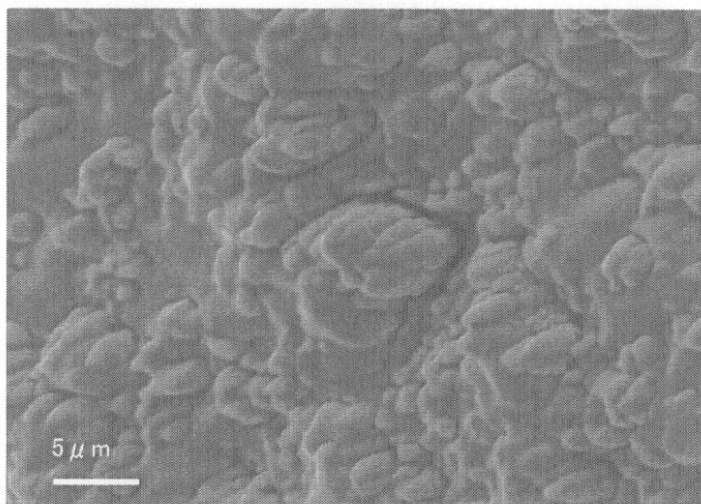
【 図 2 】



【 図 4 】



【 図 5 】



フロントページの続き

- (72)発明者 河田 和久
神戸市西区高塚台 1 丁目 5 番 5 号 株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内
- (72)発明者 三谷 宏幸
神戸市西区高塚台 1 丁目 5 番 5 号 株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内
- (72)発明者 佐藤 俊樹
神戸市西区高塚台 1 丁目 5 番 5 号 株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内
- (72)発明者 中尾 昇
神戸市西区高塚台 1 丁目 5 番 5 号 株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内
- (72)発明者 山下 岳史
神戸市西区高塚台 1 丁目 5 番 5 号 株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内
- (72)発明者 由良 慶太
神戸市西区高塚台 1 丁目 5 番 5 号 株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内
- F ターム(参考) 4D006 GA41 MA09 MA10 MB04 MC02X NA31 NA45 PA05 PB18 PB66
4G140 FA06 FB09 FC01 FE01