

(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2013-81908
(P2013-81908A)

(43) 公開日 平成25年5月9日(2013.5.9)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B O 1 D 71/02 (2006.01)	B O 1 D 71/02 5 0 0	4 D 0 0 6
B O 1 D 53/22 (2006.01)	B O 1 D 53/22	4 G 1 4 0
B O 1 D 69/10 (2006.01)	B O 1 D 69/10	
B O 1 D 69/12 (2006.01)	B O 1 D 69/12	
C O 1 B 3/56 (2006.01)	C O 1 B 3/56 Z	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2011-223994 (P2011-223994)
(22) 出願日 平成23年10月11日 (2011.10.11)

(71) 出願人 502362758
J X 日鉱日石金属株式会社
東京都千代田区大手町二丁目6番3号
(74) 代理人 110000523
アクシス国際特許業務法人
(72) 発明者 今村 裕典
茨城県日立市白銀町1-1-2 J X 日鉱日
石金属株式会社技術開発センター内
F ターム (参考) 4D006 GA41 KA15 KA31 KB30 KE16Q
KE16R MA06 MA09 MA31 MB04
MB15 MB16 MB18 MC02X NA31
NA45 NA50 PA01 PB66 PC69
PC80
4G140 FA04 FB09 FC01 FE01

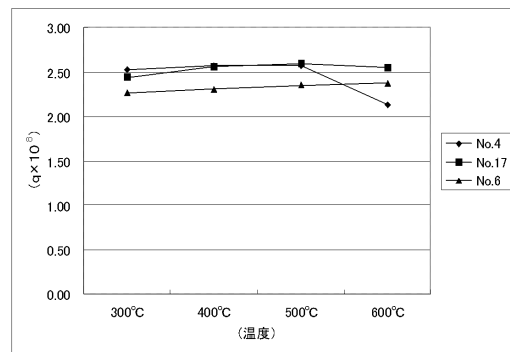
(54) 【発明の名称】 水素透過膜及びこれを利用した水素分離方法

(57) 【要約】

【課題】 高温下での水素透過率に優れた水素透過膜を提供する。

【解決手段】 非Pd系合金層、及び、前記非Pd系合金層の両表面に形成された水素透過層を備え、前記水素透過層はCu、Pd及びAlで構成される水素透過性銅合金で形成され、前記合金が、Cu、Pd及びAlの原子濃度(at%)をそれぞれ[Cu]、[Pd]及び[Al]とすると、 $[Pd] / ([Cu] + [Pd]) = 41 \sim 50\%$ 、 $[Al] / ([Cu] + [Pd]) = 0.05 \sim 4.0\%$ であって、式： $[Al] / ([Cu] + [Pd]) - (2/9) \times [Pd] / ([Cu] + [Pd]) - (64/9)\%$ の関係を満たす水素透過膜。

【選択図】 図3



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

非 Pd 系合金層、及び、前記非 Pd 系合金層の両表面に形成された水素透過層を備え、前記水素透過層は Cu、Pd 及び Al で構成される水素透過性銅合金で形成され、前記合金が、Cu、Pd 及び Al の原子濃度 (at%) をそれぞれ [Cu]、[Pd] 及び [Al] とすると、 $[Pd] / ([Cu] + [Pd]) = 41 \sim 50 \%$ 、 $[Al] / ([Cu] + [Pd]) = 0.05 \sim 4.0 \%$ であって、式： $[Al] / ([Cu] + [Pd]) - (2/9) \times [Pd] / ([Cu] + [Pd]) - (64/9) \%$ の関係を満たす水素透過膜。

【請求項 2】

前記水素透過層を形成する水素透過性銅合金が、 $[Pd] / ([Cu] + [Pd]) = 44 \sim 47 \%$ 、 $[Al] / ([Cu] + [Pd]) = 0.5 \sim 1.5 \%$ の関係を満たす請求項 1 に記載の水素透過膜。

【請求項 3】

前記水素透過層の少なくとも一方の厚みが $0.02 \sim 1 \mu\text{m}$ である請求項 1 又は 2 に記載の水素透過膜。

【請求項 4】

水素含有ガスが請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の水素透過膜を通過する工程を含む水素含有ガスからの水素分離方法。

【請求項 5】

水素含有ガスが前記水素透過膜を $550 \sim 650$ の温度で通過する工程を含む請求項 4 に記載の水素含有ガスからの水素分離方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水素透過膜及びこれを利用した水素分離方法に関し、より詳細には水素透過性 Cu - Pd 合金層を備えた水素透過膜及びこれを利用した水素分離方法に関する。

【背景技術】

【0002】

水素の用途は広く、例えば石油精製分野では脱硫剤として、化学工業分野ではアンモニアやメタノールをはじめとする各種化学品の原料として、半導体分野では還元雰囲気ガスとして、燃料電池分野では燃料として利用されている。

【0003】

水素の製造技術としては、炭化水素や石炭から水素を製造する水蒸気改質法が知られており、例えば金属触媒下、 $700 \sim 800$ の高温で水蒸気をメタンと反応させ、一酸化炭素と水素を得るという方法がある。一酸化炭素は更にシフト反応により、二酸化炭素に変換される。水素及び副生成物を含む混合ガスから水素を分離・精製する方法としては水素透過膜を利用する方法が知られている。水素透過膜は水素のみを選択的に透過する特性を有しており、水素透過膜の一方の面（一次側）に対して混合ガスで加圧すると、水素だけが水素透過膜中に溶け込んで拡散し、反対側の面（二次側）に到達することができる。このようにして混合ガスから水素を分離することにより、水素を高純度に精製できる。

【0004】

最近では、水素透過膜と改質器を組み合わせることで、水素の生成反応と水素の分離・精製を同時に行うメンブレンリフォーマー技術の開発が進んでいる。これは、シフト反応器や一酸化炭素の選択除去を必要としないことから新たな水素製造方法として期待されている技術であり、改質触媒を利用して $550 \sim 650$ 程度の従来に比べて低温でしかも高い改質効率で改質反応を進行させることができるという利点がある。

【0005】

パラジウムは水素の選択透過性を有していることから、水素透過膜の材料としてパラジウムを主体とする合金が使用されており、その中でも Pd - Cu 合金というのが知られて

10

20

30

40

50

いる。特表 2002-539918 号公報（特許文献 1）では 60 重量%のパラジウムと 40 重量%の銅の合金を水素透過膜として使用したことが記載されている。特開 2001-262252 号公報（特許文献 2）では、Pd を主成分として Cu を 0 ~ 20 at % 添加することで水素脆化を抑制することが記載されている。特開 2004-174373 号公報（特許文献 3）では Cu は Pd を合金化して強度を向上させ、水素脆化を抑制する効果があり、水素ガスが 400 以上になりうる水素ガス精製・分離装置に適用するには、高温強度を維持できるように Pd を主成分として Cu を 1 ~ 40 at % 含んだ合金組成とすることが好ましいとされている。

一方、貴金属 Pd を代替するために、Pd を使用しない透過膜（非 Pd 系水素透過膜）の開発も鋭意行われており、V 合金、Nb 合金、金属ガラス、アモルファス等が発表されている。これらの非 Pd 系水素透過膜は表面の酸化等により、水素解離活性が乏しく、Pd、Pd-Ag 合金または Pd-Cu 合金層を両面に形成することで、水素解離性を付与させている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特表 2002-539918 号公報

【特許文献 2】特開 2001-262252 号公報

【特許文献 3】特開 2004-174373 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

上記先行技術文献に記載されているように、Pd-Cu 合金は水素透過膜用の材料として有望であるが、Pd-Cu 合金は高温下における水素透過性が極端に低下するという問題がある。すなわち、Pd-Cu 合金は 500 程度までは水素透過性に大きな変化は見られないが、600 近くまで加熱すると一桁近くも水素透過係数が減少する。これは、水素解離活性を付与するために、表面に極薄く Pd-Cu 層を形成する場合であっても、非 Pd 系水素透過膜全体を通しての水素透過性を低下させる原因となる。特に 600 程度の高温では、解離結合などの水素の表面反応よりも膜中の水素の拡散が律速工程に近くなるため、0.1 μm 程度の膜厚でも、表面の Pd-Cu 層の水素透過性が水素透過膜全体を通しての水素透過性に大きく影響する。従って、Pd-Cu 層を高温での水素解離層として用いるためには、高温での水素透過性の低下を改善することが求められている。

【0008】

上述したように、水素製造のための改質反応は高温で行う必要があることから、高温下における水素透過率は特に優れていることが望ましい。特に 600 付近というのはメンブレンリフォーマー技術の実用化を進める上でも重要であることから、この温度付近における水素透過率を高める必要性が存在する。

【0009】

そこで、本発明は高温下での水素透過率に優れた水素透過膜を提供することを課題の一つとする。また、本発明はそのような水素透過膜を利用した水素含有ガスからの水素分離方法を提供することを別の課題の一つとする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者は上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねたところ、非 Pd 系合金層、及び、非 Pd 系合金層の両表面に形成された水素透過層を形成し、水素透過層を構成する合金を、所定の組成をもつ Cu-Pd 合金に対してアルミニウムを所定量含有させて形成することで、高温特性が有意に改善することを見出した。

【0011】

上記知見を基礎として完成した本発明は一側面において、非 Pd 系合金層、及び、前記非 Pd 系合金層の両表面に形成された水素透過層を備え、

10

20

30

40

50

水素透過層はCu、Pd及びAlで構成される水素透過性銅合金で形成され、前記合金が、Cu、Pd及びAlの原子濃度(at%)をそれぞれ[Cu]、[Pd]及び[Al]とすると、 $[Pd] / ([Cu] + [Pd]) = 41 \sim 50\%$ 、 $[Al] / ([Cu] + [Pd]) = 0.05 \sim 4.0\%$ であって、式： $[Al] / ([Cu] + [Pd]) (2/9) \times [Pd] / ([Cu] + [Pd]) - (64/9)\%$ の関係を満たす水素透過膜である。

【0012】

本発明に係る水素透過膜は一実施形態において、水素透過層を形成する水素透過性銅合金が、 $[Pd] / ([Cu] + [Pd]) = 44 \sim 47\%$ 、 $[Al] / ([Cu] + [Pd]) = 0.5 \sim 1.5\%$ の関係を満たす。

10

【0013】

本発明に係る水素透過膜は別の一実施形態において、水素透過層の少なくとも一方の厚みが0.02～1μmである。

【0014】

本発明は別の一側面において、水素含有ガスが本発明に係る水素透過膜を通過する工程を含む水素含有ガスからの水素分離方法である。

【0015】

本発明に係る水素分離方法は一実施形態において、水素含有ガスが水素透過膜を550～650の温度で通過する工程を含む。

【発明の効果】

20

【0016】

本発明によれば、とりわけ600付近における高温特性に優れた水素透過膜を得ることができる。また、Pdは貴金属であり高価であるところ、本発明に係る水素透過膜の水素透過膜の組成に占めるPdの割合は原子比でCu以下であることから、従来に比べて安価に製造できるようになる。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】実施例において水素透過係数を求めた測定系の概略図を示す。

【図2】実施例において採用した組成範囲を示す。

【図3】実施例において、加熱温度を変化させたときの水素透過係数の推移を示した図である。

30

【発明を実施するための形態】

【0018】

以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

【0019】

本発明に係る水素透過膜は、水素及び副生成物を含む混合ガスから水素を分離・精製するための水素分離装置の水素分離部に設けられる。水素透過膜は、非Pd系合金層、及び、非Pd系合金層の両表面に形成された水素透過層を備えている。非Pd系合金層は、気体が通過することのできる気体透過性を有している材料で形成されており、例えば、V合金、Nb合金等で形成することができる。非Pd系合金層は、例えば、1～200μm厚に形成することができる。特に、Pd合金層としてPd-Cu合金を用いることで、硫黄への耐性や水素脆性への耐性を得ることができる。

40

【0020】

水素透過層は、Cu、Pd及びAlで構成される水素透過性銅合金で形成されている。該Cu-Pd合金は、Cu、Pd及びAlの原子濃度(at%)をそれぞれ[Cu]、[Pd]及び[Al]とすると、 $[Pd] / ([Cu] + [Pd]) = 41 \sim 50\%$ 、 $[Al] / ([Cu] + [Pd]) = 0.05 \sim 4.0\%$ を満たす組成を有する。

【0021】

本発明においては、原子濃度は、一定の質量の銅合金に含まれるCuのモル数、Pdのモル数及びAlのモル数を求め、

50

$[Cu] = (Cu \text{ のモル数}) / (Cu \text{ のモル数} + Pd \text{ のモル数} + Al \text{ のモル数})$

$[Pd] = (Pd \text{ のモル数}) / (Cu \text{ のモル数} + Pd \text{ のモル数} + Al \text{ のモル数})$

$[Al] = (Al \text{ のモル数}) / (Cu \text{ のモル数} + Pd \text{ のモル数} + Al \text{ のモル数})$

で計算される。

【0022】

Cu-Pd合金に対してアルミニウム(Al)を少量添加すると、600 付近の高温下における水素透過率が向上するという効果があり、 $[Al] / ([Cu] + [Pd])$ が0.05%以上になるとその効果が有意に表れてくる。ただし、 $[Al] / ([Cu] + [Pd])$ が4.0%を超えると今度は水素透過率の向上効果がほとんどなくなり、逆に悪化するケースもある。そこで、本発明では $[Al] / ([Cu] + [Pd])$ は0.05~4.0%と規定している。

10

【0023】

パラジウム(Pd)は、アルミニウム(Al)が存在しない系においては、 $[Pd] / ([Cu] + [Pd])$ が50%以上となる濃度に設定したほうが600 付近の高温下における水素透過率は向上する傾向にあるが、本発明者の検討結果によれば、アルミニウムを含む系においては、上記の41~50%の範囲が600 付近の高温下における高い水素透過率を得る観点で好ましく、50%を超えると逆に水素透過率が低下していく傾向にある。

【0024】

パラジウムの濃度が高いときには600 付近の高温下における最も高い水素透過率を得ることのできるアルミニウム濃度は高い方へシフトする傾向にある。逆に、パラジウムの濃度が低いときには600 付近の高温下における最も高い水素透過率を得ることのできるアルミニウム濃度も低い方へシフトする傾向にある。そのため、 $[Pd] / ([Cu] + [Pd])$ が47%を超える範囲では $[Al] / ([Cu] + [Pd])$ は1.5%を超えることが好ましく、 $[Pd] / ([Cu] + [Pd])$ が47%以下の範囲では $[Al] / ([Cu] + [Pd])$ は1.5%以下とすることが好ましい。600 付近で特に高い水素透過率を示すパラジウム濃度とアルミニウム濃度の組み合わせは、 $[Pd] / ([Cu] + [Pd])$ が44~47%、且つ、 $[Al] / ([Cu] + [Pd])$ が0.5~1.5%である。

20

【0025】

同様に、パラジウムの濃度が高いときには所望の効果を発揮する上で許容されるアルミニウム濃度も高くなる傾向にあり、パラジウムの濃度が低いときには許容されるアルミニウム濃度も低くなる傾向にある。本発明者の検討結果によれば、600 付近の高温下において優れた水素透過率を得るためには、銅、パラジウム及びアルミニウムの原子比の関係として次式：

30

$$[Al] / ([Cu] + [Pd]) \quad (2/9) \times [Pd] / ([Cu] + [Pd]) - (64/9) \%$$

を満たすことが必要である。

【0026】

本発明の水素透過層を形成する銅合金は、Cu、Pd及びAlの三成分で構成されており、他の元素を積極的に含有させることはないが、製造過程で混入する不可避的不純物のように他の元素が極微量含有していても構わないため、そのような場合も本発明の範囲とする。他の元素の許容値は一概には決定できないが、600 付近における水素透過係数に有意な悪影響を与えない程度の場合(例：水素透過係数の低下率が5%以下)、例えばCu、Pd及びAlの合計に対してそれぞれ1at%以下の濃度で混入している場合には有意な悪影響はないと考えられる。他の元素としては、限定的ではないが、水素透過層への添加元素として公知であるGa、Pt、Rh、Ir、Ru、Ni、Co、Ti、Nb、Ta、Ag、B、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及びLuが挙げられる。

40

【0027】

50

本発明に係る水素透過膜は、水素透過層を形成する銅合金がこのようにAlを所定量添加したCu-Pd合金であり、600 付近における水素透過率がAlを添加しない場合よりも有意に高い。このため、当該温度付近で水素含有ガスから水素を分離することが要求される場合に好適に使用できる。

【0028】

本発明に係る水素透過膜は、限定されるものではないが、アーク炉での合金作製と圧延によって所定の厚さの非Pd系合金層を作製し、続いて、Cu、Pd及びAlが所定の原子比を満足する組成となるように成分調整したCu-Pd-Al合金をスパッタリングターゲットとして、非Pd系合金層の両面に所定の条件でスパッタリングを行うことで作製することができる。

10

【0029】

非Pd系水素透過膜表面に水素解離性を付与するための水素透過層であるPd合金層は、薄い方が貴金属Pd量が少なくなり好ましい。ただし、薄すぎると非Pd系水素透過膜の表面に対するバリアとしての機能が維持できなくなる。0.1 μm程度のPd合金層の場合、300 では水素解離結合の表面反応が律速過程であるが、600 の高温では膜内の水素拡散の影響が無視できなくなる。従って、高温ではPdCu水素解離活性は表面のPd合金層の膜厚は0.02 ~ 1 μmとするのが好ましく、0.05 ~ 0.3 μmとするのがより好ましい。膜厚はスパッタ電力と時間を制御することで調節可能である。

【0030】

本発明に係る水素透過モジュールを利用して水素含有ガスから水素を分離する方法は、水素含有ガスが水素透過モジュールを通過する工程を含む。一般的には、水素透過モジュールの一方の面（一次側）に水素を含有する混合ガスを配置し、一次側の圧力を水素透過モジュールの他方の面（二次側）に対して高くする方法が採用される。本発明に係る水素透過モジュールは特に600 付近での水素透過率に優れていることから、水素含有ガスは550 ~ 650 の温度として水素透過モジュールを通過することが好ましく、580 ~ 620 の温度として水素透過モジュールを通過することがより好ましい。

20

【0031】

水素透過モジュールを利用して水素含有ガスから水素を分離するシステム自体は公知であり、任意の公知のシステムを採用することができ、特に制限はない。一例を挙げると、本発明に係る水素透過モジュールを用いた水素分離システムは水素含有ガスを流すための一次側配管と、水素透過モジュールをガス通路に設置した加熱管と、水素透過モジュールを通過した後の水素ガスを流すための二次側配管とを備え、加熱管の入口を一次側配管に、出口を二次側配管に連結したシステムである。別の一例を挙げると、本発明に係る水素透過モジュールは水素分離型改質器であるメンブレンリフォーマーに組み込む水素透過モジュールとして使用することができる。

30

【実施例】

【0032】

以下に本発明を実施例でさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0033】

<実施例1. 合金組成が与える影響>

水素透過モジュールの水素透過膜を形成する銅合金の合金組成が水素透過モジュールの水素透過率に与える影響を検討するための試験を以下に行った。

まず、アーク溶解で作製したV-Ni合金に対し、熱処理と圧延によって厚さ100 μmのV-Ni合金箔（非Pd合金層）を作製した。続いて、Cu、Pd及びAlで構成され、表1に記載の原子比を満足する組成となるように成分調整したCu-Pd-Al合金をスパッタリングターゲットとして、前記非Pd合金層の両面に以下の条件でスパッタリングを行い、表1に記載した所定の膜厚の水素透過膜を形成した。スパッタリングに使用したターゲットは純度が3Nのものを用いた。

40

・装置：バッチ式スパッタリング装置（アルバック社、型式MNS-6000）

50

- ・到達真空度： $1.0 \times 10^{-5} \text{ Pa}$
- ・スパッタリング圧： 0.2 Pa
- ・スパッタリング電力： $\text{DC } 100 \text{ W}$

次に、水素のガスポンベ（図示せず）、加熱炉 11、一次側水素配管 12、二次側水素配管 13、管状炉内に配置され、一次側水素配管及び二次側水素配管を連結する 1/2 VCR（登録商標）継手内にガスケットと共に固定された水素透過モジュール 14（水素透過部の直径 5.6 mm）、二次側の水素配管に連結した水素測定器（水素用マスフローコントローラ（山武、MQV9050））を備えた測定系を構築した（図 1 参照）。水素のガスポンベから配管を通じて供給される水素は VCR 継手の一次側に入り、水素透過モジュール 14 を通過して、VCR 継手の二次側から出てくる。水素透過モジュール 14 を固定した VCR 継手が入っている管状炉は所定の温度に加熱可能となっており、水素固定部の VCR 継手部分の温度を熱電対で測定している。測定試験は、一次側圧と二次側圧との差（ P ）をそれぞれ表 1 に記載の通りとし、一次側の水素供給量を 50 sccm として 600 に水素を加熱しながら 2 時間供給し続けたときの水素透過量を測定し、以下の式により水素透過係数 q を測定した。

10

$$q = f_M \cdot d \cdot S^{-1} \cdot (P^{1/2} - p^{1/2})^{-1}$$

q ：水素透過係数 ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2}$)

f_M ：二次側水素流量 ($\text{mol} \cdot \text{sec}^{-1}$)

d ：膜厚 (m)

S ：膜面積 (m^2)

P ：一次側圧力 (Pa)

p ：二次側圧力 (Pa)

20

【0034】

試験結果を表 1 に示す。図 2 は、横軸に $[Pd] / ([Cu] + [Pd])$ （以下、「Pd 比」ともいう）、縦軸に $[Al] / ([Cu] + [Pd])$ （以下、「Al 比」ともいう）をとり、試験したデータ範囲を示している。台形で囲った範囲が本発明の範囲である。得られた結果を幾つかの切り口で以下に検討する。

【表 1】

No.	膜厚 (μm)	ΔP (MPa)	Pd/(Pd+Cu) (%)	Al/(Pd+Cu) (%)	$(2/9) \times \text{Pd}/(\text{Cu}+\text{Pd})$ $-(0.64/9)$	$q \times 10^8$	備考
1	0.2	0.1	41.1	0.00	2.02	2.11	
2	0.2	0.1	41.3	0.05	2.06	2.24	
3	0.2	0.1	41.3	1.97	2.06	2.25	
4	0.2	0.1	46.4	0.00	3.20	2.13	
5	0.2	0.1	46.0	0.22	3.11	2.36	
6	0.2	0.1	45.8	2.07	3.08	2.37	
7	0.2	0.1	49.7	3.12	3.93	2.27	
8	0.2	0.1	49.8	0.05	3.95	2.23	
9	0.2	0.1	49.7	1.96	3.93	2.34	
10	0.2	0.1	50.1	3.99	4.03	2.23	
11	0.2	0.1	46.3	3.27	3.17	2.20	
12	0.2	0.1	50.2	4.25	4.04	2.21	
13	0.2	0.1	39.5	2.01	1.67	2.16	
14	0.2	0.1	52.4	2.20	4.53	2.15	
15	0.2	0.1	41.1	0.50	2.02	2.38	
16	0.2	0.1	41.3	2.10	2.08	2.20	
17	0.2	0.1	46.1	1.03	3.13	2.52	
18	0.2	0.1	46.8	0.05	3.29	2.33	
19	0.2	0.1	51.9	0.05	4.42	2.16	
20	0.2	0.1	40.1	3.94	1.80	2.18	
21	0.2	0.1	51.6	3.98	4.36	2.14	
22	0.2	0.1	50.3	0.00	4.07	2.14	
23	0.01	0.1	46.2	1.03	3.16	—	透過せず
24	0.10	0.1	46.3	1.03	3.17	2.52	
25	1.00	0.1	46.3	1.03	3.19	2.30	
26	1.50	0.1	46.1	1.03	3.13	2.10	

10

20

【0035】

(1) $[Pd] / ([Cu] + [Pd])$: 約 41%

表 1 から Pd 比が 41% 付近の例を抽出し、Al 比の小さい順に並べたのが表 2 である。表 2 より、Al 比が 0 のとき (No. 1) は水素透過係数が最も低く、Al 比が増加するにつれて水素透過係数が徐々に上昇し、Al 比が 0.50% のとき (No. 15) に最大の水素透過係数が得られた。その後、更に Al 比を増加させていくと今度は徐々に水素透過率が減少していき、Al 比が 2.10% まで増えたと (No. 16)、式： $[Al] / ([Cu] + [Pd]) \cdot (2/9) \times [Pd] / ([Cu] + [Pd]) - (64/9)$ % を満たさなくなったため、優れた水素透過係数は得られなくなった。

30

【0036】

【表 2】

No.	膜厚 (μm)	ΔP (MPa)	Pd/(Pd+Cu) (%)	Al/(Pd+Cu) (%)	$(2/9) \times \text{Pd}/(\text{Cu}+\text{Pd})$ $-(0.64/9)$	$q \times 10^8$
1	0.2	0.1	41.1	0.00	2.02	2.11
2	0.2	0.1	41.3	0.05	2.06	2.24
15	0.2	0.1	41.1	0.50	2.02	2.38
3	0.2	0.1	41.3	1.97	2.06	2.25
16	0.2	0.1	41.3	2.10	2.08	2.20

40

【0037】

(2) $[Pd] / ([Cu] + [Pd])$: 約 46%

表 1 から Pd 比が 46% 付近の例を抽出し、Al 比の小さい順に並べたのが表 3 である。表 3 より、Al 比が 0 のとき (No. 4) は水素透過係数が最も低く、Al 比が増加するにつれて水素透過係数が徐々に上昇し、Al 比が 1.03% のとき (No. 17) に最

50

大の水素透過係数が得られた。その後、更に A l 比を増加させていくと今度は徐々に水素透過率が減少していき、A l 比が 3 . 2 7 % まで増えると (N o . 1 1)、式： $[Al] / ([Cu] + [Pd]) \cdot (2/9) \times [Pd] / ([Cu] + [Pd]) - (64/9) \%$ を満たさなくなったため、優れた水素透過係数は得られなくなった。

【 0 0 3 8 】

【表 3】

No.	膜厚 (μm)	ΔP (MPa)	Pd/(Pd+Cu) (%)	Al/(Pd+Cu) (%)	$(2/9) \times Pd/(Cu+Pd)$ $-(0.64/9)$	$q \times 10^8$
4	0.2	0.1	46.4	0.00	3.20	2.13
18	0.2	0.1	46.8	0.05	3.29	2.33
5	0.2	0.1	46.0	0.22	3.11	2.36
17	0.2	0.1	46.1	1.03	3.13	2.52
6	0.2	0.1	45.8	2.07	3.08	2.37
11	0.2	0.1	46.3	3.27	3.17	2.20

10

【 0 0 3 9 】

(3) $[Pd] / ([Cu] + [Pd])$: 約 5 0 %

表 1 から Pd 比が 5 0 % 付近の例を抽出し、A l 比の小さい順に並べたのが表 4 である。表 4 より、A l 比が 0 のとき (N o . 2 2) は水素透過係数が最も低く、A l 比が増加するにつれて水素透過係数が徐々に上昇し、A l 比が 1 . 9 6 % のとき (N o . 9) に最大の水素透過係数が得られた。その後、更に A l 比を増加させていくと今度は徐々に水素透過率が減少していき、A l 比が 4 . 2 5 (N o . 1 2) のときは、式： $[Al] / ([Cu] + [Pd]) \cdot (2/9) \times [Pd] / ([Cu] + [Pd]) - (64/9) \%$ を満たさなくなったため、優れた水素透過係数は得られなくなった。

20

【 0 0 4 0 】

【表 4】

No.	膜厚 (μm)	ΔP (MPa)	Pd/(Pd+Cu) (%)	Al/(Pd+Cu) (%)	$(2/9) \times Pd/(Cu+Pd)$ $-(0.64/9)$	$q \times 10^8$
22	0.2	0.1	50.3	0.00	4.07	2.14
8	0.2	0.1	49.8	0.05	3.95	2.23
9	0.2	0.1	49.7	1.96	3.93	2.34
7	0.2	0.1	49.7	3.12	3.93	2.27
10	0.2	0.1	50.1	3.99	4.03	2.23
12	0.2	0.1	50.2	4.25	4.04	2.21

30

【 0 0 4 1 】

(4) $[Al] / ([Cu] + [Pd])$: 約 0 . 0 5 %

表 1 から A l 比が 0 . 0 5 % 付近の例を抽出し、Pd 比の小さい順に並べたのが表 5 である。表 5 より、Pd 比が 4 1 . 3 % のとき (N o . 2) から増加するにつれて水素透過係数が徐々に上昇し、Pd 比が 4 6 . 8 % のとき (N o . 1 8) に最大の水素透過係数が得られた。その後、更に Pd 比を増加させていくと今度は徐々に水素透過率が減少していき、Pd 比が 5 1 . 9 % まで増えると (N o . 1 9)、優れた水素透過係数は得られなくなった。

40

【 0 0 4 2 】

【表 5】

No.	膜厚 (μm)	ΔP (MPa)	Pd/(Pd+Cu) (%)	Al/(Pd+Cu) (%)	$(2/9) \times Pd/(Cu+Pd)$ $-(0.64/9)$	$q \times 10^8$
2	0.2	0.1	41.3	0.05	2.06	2.24
8	0.2	0.1	49.8	0.05	3.95	2.23
18	0.2	0.1	46.8	0.05	3.29	2.33
19	0.2	0.1	51.9	0.05	4.42	2.16

【 0 0 4 3 】

(5) $[Al] / ([Cu] + [Pd])$: 約 2 . 0 %

50

表 1 から Al 比が 2.0% 付近の例を抽出し、Pd 比の小さい順に並べたのが表 6 である。表 6 より、Pd 比が 39.5% のとき (No. 13) は水素透過係数が最も低く、Pd 比が増加するにつれて水素透過係数が徐々に上昇し、Pd 比が 45.8% のとき (No. 6) に最大の水素透過係数が得られた。その後、更に Pd 比を増加させていくと今度は徐々に水素透過率が減少していき、Pd 比が 52.4% まで増えると (No. 14)、優れた水素透過係数は得られなくなった。また、Pd 比 41.3% で Al 比 2.10% のとき (No. 16) は、式： $[Al] / ([Cu] + [Pd]) - (2/9) \times [Pd] / ([Cu] + [Pd]) - (64/9) \%$ を満たさなくなったため、水素透過係数が低かった。

【0044】

10

【表 6】

No.	膜厚 (μm)	ΔP (MPa)	Pd/(Pd+Cu) (%)	Al/(Pd+Cu) (%)	$(2/9) \times \text{Pd}/(\text{Cu}+\text{Pd})$ -(0.64/9)	$q \times 10^8$
13	0.2	0.1	39.5	2.01	1.67	2.16
3	0.2	0.1	41.3	1.97	2.06	2.25
16	0.2	0.1	41.3	2.10	2.08	2.20
6	0.2	0.1	45.8	2.07	3.08	2.37
9	0.2	0.1	49.7	1.96	3.93	2.34
14	0.2	0.1	52.4	2.20	4.53	2.15

【0045】

(6) $[Al] / ([Cu] + [Pd])$: 約 4.0%

20

表 1 から Al 比が 4.0% 付近の例を抽出し、Pd 比の小さい順に並べたのが表 7 である。表 7 より、Pd 比が 40.1% のとき (No. 20) は水素透過係数が最も低く、Pd 比が 50.1% のとき (No. 10) に最大の水素透過係数が得られた。Pd 比が 51.6% まで増えると (No. 21)、優れた水素透過係数は得られなくなった。また、Pd 比 50.2%、Al 4.25% のとき (No. 12) は、式： $[Al] / ([Cu] + [Pd]) - (2/9) \times [Pd] / ([Cu] + [Pd]) - (64/9) \%$ を満たさなくなったため、水素透過係数が低かった。

【0046】

【表 7】

No.	膜厚 (μm)	ΔP (MPa)	Pd/(Pd+Cu) (%)	Al/(Pd+Cu) (%)	$(2/9) \times \text{Pd}/(\text{Cu}+\text{Pd})$ -(0.64/9)	$q \times 10^8$
20	0.2	0.1	40.1	3.94	1.80	2.18
10	0.2	0.1	50.1	3.99	4.03	2.23
12	0.2	0.1	50.2	4.25	4.04	2.21
21	0.2	0.1	51.6	3.98	4.36	2.14

30

【0047】

(7) 膜厚 0.01 ~ 1.5 μm

表 1 から Pd 比 46.1%、Al 比 1.03% の PdCuAl 層について、水素透過膜の膜厚が 0.01 μm から 1.5 μm の例を抽出したのが表 8 である。膜厚 0.01 μm のとき (No. 23)、水素は透過しなかった。試験終了後の試料は表面が酸化していた。膜厚が 1.5 μm の場合は膜厚が厚すぎるため透過量が低下した。

40

【0048】

【表 8】

No.	膜厚 (μm)	ΔP (MPa)	Pd/(Pd+Cu) (%)	Al/(Pd+Cu) (%)	$(2/9) \times \text{Pd}/(\text{Cu}+\text{Pd})$ -(0.64/9)	$q \times 10^8$
23	0.01	0.1	46.2	1.03	3.16	—
24	0.10	0.1	46.3	1.03	3.17	2.52
25	1.00	0.1	46.3	1.03	3.19	2.30
26	1.50	0.1	46.1	1.03	3.13	2.10

【0049】

50

< 実施例 2 . 加熱温度の影響 >

水素ガスの加熱温度が水素透過モジュールの水素透過率に与える影響を検討するための試験を以下のように行った。

【 0 0 5 0 】

実施例 1 の No . 4 , 6 , 1 7 の試料に対して、実施例 1 と同様の手順で水素透過係数を測定した。ただし、水素ガスの加熱温度を 3 0 0 、 4 0 0 、 5 0 0 、 及び 6 0 0 に変動させることで、水素透過係数の変化を調べた。

【 0 0 5 1 】

試験結果を、温度 () を横軸に、水素透過係数を縦軸にしてプロットして示したのが図 3 である。これらから、Cu - Pd 合金に対して Al を所定量添加した場合、水素透過係数は、低温領域では Al を添加しない場合よりも低いにもかかわらず、高温条件下 (とりわけ 6 0 0 付近) では逆転し、Al を添加しない場合よりも高いことが分かる。

10

【 表 9 】

No.	膜厚 (μm)	ΔP (MPa)	[Pd]	[Al]	$q \times 10^6$			
					300°C	400°C	500°C	600°C
4	0.2	0.1	46.4	0.00	2.53	2.58	2.57	2.13
17	0.2	0.1	46.1	1.03	2.44	2.56	2.60	2.54
6	0.2	0.1	45.8	2.07	2.27	2.31	2.35	2.37

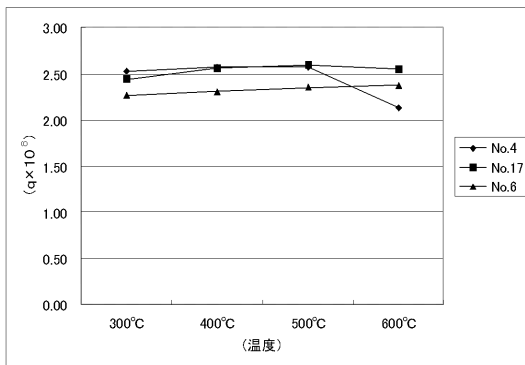
【 符号の説明 】

【 0 0 5 2 】

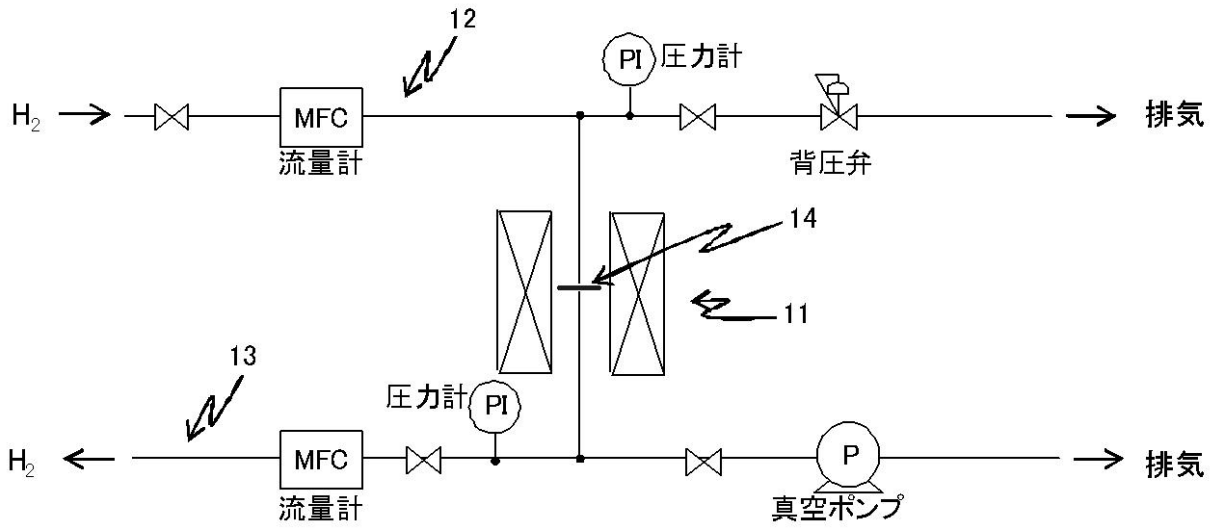
- 1 1 加熱炉
- 1 2 一次側水素配管
- 1 3 二次側水素配管
- 1 4 水素透過モジュール

20

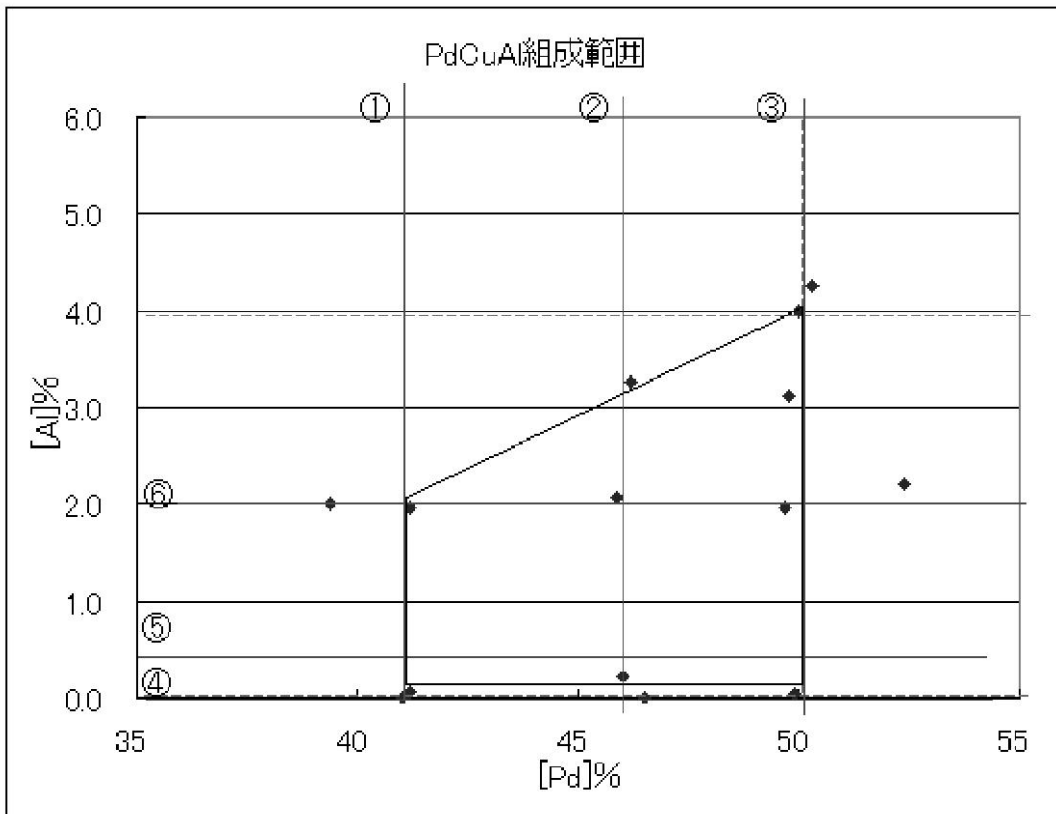
【 図 3 】



【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.

C 2 2 C 5/04 (2006.01)
C 2 2 C 9/00 (2006.01)

F I

C 2 2 C 5/04
C 2 2 C 9/00

テーマコード(参考)