

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	大規模水素製造に向けたニッケル支持型パラジウム銅複合水素透過膜の開発
Title(English)	Development of Porous Nickel-Supported Palladium-Copper Composite Hydrogen Permeable Membranes for Large-Scale Hydrogen Production
著者(和文)	篠田 泰成
Author(English)	Yasunari Shinoda
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第12456号, 授与年月日:2023年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:加藤 之貴,小林 能直,吉田 克己,原田 琢也,高須 大輝
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12456号, Conferred date:2023/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 原子核工学	系 コース	申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(工学)
学生氏名： Student's Name	篠田 泰成		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main)	加藤 之貴	
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub)		

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は「大規模水素製造に向けた多孔質ニッケル支持型パラジウム銅複合水素透過膜の開発 (Development of Porous Nickel-Supported Palladium-Copper Composite Hydrogen Permeable Membranes for Large-Scale Hydrogen Production)」と題し、全 6 章から構成されている。

第 1 章「緒言」では、研究背景として高純度水素 (H_2) を得るためのパラジウム (Pd) 合金を材料とした水素透過膜の必要性及び既存の複合膜の問題点を指摘し、本論文で開発した平板構造の金属支持型複合水素透過膜の意義を述べている。脱炭素社会の実現に向けて、原子力エネルギーを用いた H_2 製造が有効である。普及している燃料改質 H_2 製造時には、生成した H_2 を混合ガスの中から分離精製が必要であり、Pd 合金膜を使用した膜分離技術が有効である。しかし、Pd 材料の高コストが普及の課題となっており、使用量の削減のために Pd 合金膜の薄膜化が求められる。本論文では、パラジウム銅 (PdCu) 合金材料に着目し、高価な Pd 使用量を削減するために薄膜化を検討し、在来の Pd 合金圧延膜に対して実用的な水素透過膜の材料開発を目的としたと述べられている。

第 2 章「改良型逆ビルドアップ法の確立」では、本研究で開発した新規複合 H_2 透過膜の製膜方法が示されている。膜開発には、独自技術である逆ビルドアップ法を使用した。本論文では、従来の逆ビルドアップ法の各製膜工程を改良し、多孔質ニッケル (Ni) 支持体の複合化、および PdCu 層の $1\text{ }\mu\text{m}$ 未満までの薄膜化の技術を確認し、製膜を実証している。在来圧延方法で得られる PdCu 膜 ($20\text{ }\mu\text{m}$ 以上) に比べて極めて薄い製膜を実現している。

第 3 章「薄膜化した複合膜の性能評価」では、新たに開発した $3.7\text{ }\mu\text{m}$ 、さらに $0.2\text{ }\mu\text{m}$ まで薄膜化した PdCu と多孔質 Ni 支持体の複合膜の H_2 透過・選択性能の評価結果について言及されている。開発した複合膜は、 300°C 付近で H_2 透過性と透過選択率が安定するのに対して、 400°C では H_2 透過速度が経時劣化する現象が観察された。測定後の膜組成を分析の結果、支持体の Ni が PdCu 層まで拡散し、性能劣化が生じるメカニズムを明らかにした。 300°C 付近の安定した温度域における測定で、開発した複合水素透過膜は在来圧延膜と比較して高い性能を示し、Pd 使用量の大幅な削減が示された。これより、本研究で開発した逆ビルドアップ法は、既存の製膜方法よりも経済的優位性を示し、Pd 合金層をさらに薄膜化することで必要な Pd 量を低減できる可能性を見出している。

第 4 章「複合膜の速度論解析」では、開発した複合膜の H_2 透過機構の解析を行った。評価には $1\text{ }\mu\text{m}$ の PdCu 層厚の複合膜を使用した。 H_2 圧力指数である n 値は 1 と決定され、 H_2 透過機構における PdCu 表面での H_2 分子の吸着および解離の反応が律速段階になっていることが結論づけられている。既往のアルミナ多孔体支持の膜厚同程度の Pd 合金複合膜に対して H_2 透過性と選択率を比較した。開発膜は既往膜に対して、同程度以上の高い H_2 透過・選択性能を示していることが確認されている。本論文で作製した PdCu 層厚 $1.0, 2.2, 3.7\text{ }\mu\text{m}$ 膜の透過性能はほぼ等しい値を示し、PdCu 表面での反応過程が律速であることを明らかにしている。

第 5 章「原子力を利用した H_2 製造への膜の応用」では、現在運転中の加圧水型軽水炉の出力熱 (320°C を想定) に着目し、メタノールを燃料として想定した水蒸気改質反応の熱源としての利用を検討した。開発した複合水素透過膜を連結したプレート型非平衡改質器による H_2 製造システムを提案した。また、単位 H_2 量の分離に必要な所要 Pd 量が、開発した水素透過膜は在来圧延膜の $1/28$ 程度となることを示した。原子炉の熱出力を利用した燃料改質 H_2 製造に対して開発した水素透過膜は優れた経済的利点があることを実証している。

第 6 章「結論」では、各章で示された結果を統括し、本論文の結論が述べられている。これを要するに、本論文では、開発した新規の複合水素透過膜が、在来の圧延法で作製された Pd 合金膜に対して $1\text{ }\mu\text{m}$ 未満の厚みまでの薄膜化が実現でき、高価な Pd 材料の使用量を大幅に削減できることを示している。さらに、この複合膜の H_2 透過機構を明らかにし、既存の Pd 合金膜より優れた H_2 透過性能を実証している。以上のように、本論文では独自の製膜方法により経済的な Pd 合金複合膜を開発しており、その貢献は工学上及び工業上の発展に寄与するところが大きい。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 原子核工学	系 コース	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(工学)
学生氏名： Student's Name	篠田 泰成		指導教員（主）： Academic Supervisor(main)	加藤 之貴	
			指導教員（副）： Academic Supervisor(sub)		

要旨（英文 300 語程度）

Thesis Summary (approx.300 English Words)

Hydrogen (H₂) is attracting attention as an alternative energy carrier to fossil fuels to realize a low-carbon society. H₂, mainly produced by steam reforming, must be separated and purified from other gases to increase its purity. H₂ production using H₂-permeable membranes with palladium (Pd) alloys is a promising technology because it enables continuous gas separation and purification to a higher purity than the conventional pressure swing adsorption (PSA) method. However, the challenge for its widespread use is the high material cost of Pd, and thinner membranes are required to reduce the amount of Pd used. The thickness of Pd alloy membranes produced by the conventional rolling method is limited to 20 μm, and the high material cost is a disadvantage. In this study, we focused on palladium-copper (PdCu) alloy materials, developed new composite H₂-permeable membranes to reduce the use of expensive Pd, and investigated the thinning of the PdCu layer. The main objective was to develop practical H₂-permeable membranes for conventional Pd alloy rolled membranes. For the membrane development, we used our proprietary reverse build-up method. In this study, each membrane preparation process of the conventional reverse build-up method was improved, and the composite membrane of the porous nickel (Ni) support and the thinning of the PdCu membrane down to less than 1 μm were established and demonstrated. The thin membranes showed a significant reduction in the amount of Pd used. The results of this study demonstrate that the developed composite membranes are a practical material compared to conventional PdCu membrane. It was also shown that the composite membranes can be applied to H₂ production using the output heat of nuclear reactors.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).