

(技術資料)

シミュレーションによる水素透過モジュール用多孔質金属支持体の構造設計

Structural Design Simulation of Porous Metal Supports for Hydrogen-permeable Membrane Modules



三谷宏幸*
Hiroyuki Mitani



佐藤俊樹*
Toshiki Satou



川中岳穂*
Takao Kawanaka



細井宏一**
Koichi Hosoi

Effects of structure on porous metal supports were investigated using a boundary elements method (BEM) simulation to improve hydrogen flux in hydrogen-permeable membrane modules. Through the simulation the quantitative rate of hydrogen-permeation of hydrogen-permeable membrane modules could be estimated. A design for porous supports to increase hydrogen flux was suggested by the simulation results.

まえばき = 燃料電池は、発電効率が高く温暖化ガスや有害物質を発生しないクリーンな次世代エネルギー源として有望視されている。燃料電池は、使用する水素の純度により効率が左右されるため、都市ガスなどを改質して水素を製造する場合、高純度な水素を製造する必要がある。高純度の水素が得られるのは合金膜を使用した拡散法であり、すでにパラジウム合金膜が実用化されている¹⁾。最近では、水素透過膜としてパラジウム合金膜を使用した水素透過モジュールの高効率化技術開発が進められており、圧延箔やめっき膜、物理成膜などが検討されている²⁾。

ところが、圧延箔は薄膜化が困難であり、透過性能の向上や低コスト化に不利であるため、めっき膜や物理成膜が水素透過膜として有力と考えられる。これら水素透過膜は、強度が低いので自立膜として使用できず、支持体上に成膜することが必要である。支持体は、気体が流れやすく成膜が可能な程度の孔径を有する多孔質であることが望ましく、材質はセラミックや金属がある。

多孔質材料としてセラミックは実績があるが、脆いことや水素透過膜との熱膨張係数が異なることなどの理由で、金属多孔質体が良いと考えられる。そこで、多孔質金属焼結体を支持体とした水素透過モジュールの開発を目指し、支持体に求められる特性を検討したので報告する。

1. 多孔質金属焼結体の作製

多孔質金属焼結体は、ステンレス鋼 (SUS316) 粉末をCIPなどで筒状に成形し、焼結することにより作製される。平均10 μ mのSUS316粉末を使用して、900 $^{\circ}$ Cで焼結した多孔質金属焼結体の研磨表面を写真1に示す。写真

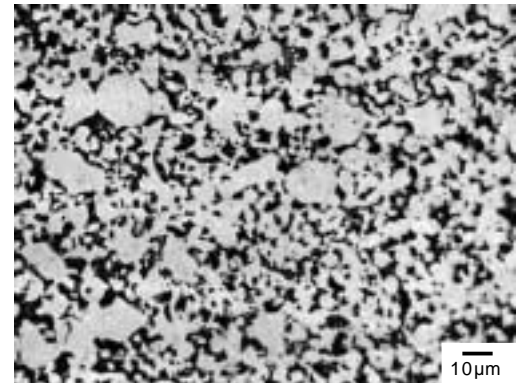


写真1 多孔質金属支持体における研磨後の表面写真
Photo 1 Optical micrograph of polished surface of porous metal support

より、数 μ mの孔径を有する多孔質金属焼結体であることがわかる。

多孔質金属支持体は、上記の多孔質焼結体の片側をSUS316キャップで溶接封止し、残りの端をSUS316パイプが溶接されたSUS316キャップで溶接し、多孔質焼結体表面を研磨して平滑化したものである。この多孔質金属支持体に水素透過膜を成膜した水素透過管をモジュールとする。

2. 水素透過量のシミュレーション

水素透過量は、水素透過膜の水素透過係数や膜厚などの膜特性だけでなく、多孔質体の構造、すなわち、多孔質体の孔径、孔の体積比率、水素透過膜と多孔質体の界面における孔の面積や孔径などに大きく影響される。従って、必要な水素透過量を有する水素透過モジュールを設計するためには、このような多孔質体の構造を決定す

*技術開発本部 材料研究所 **溶接カンパニー 経営管理部

る必要がある。

水素透過量を計算により求めるためには、水素透過膜中の水素の濃度分布と拡散流速が必要である。通常、膜中の定常拡散における拡散種の濃度分布や拡散流速は、Fickの第二法則をある境界条件の下に解くことにより求められるが、複雑な形状の境界を持つ場合には、解析的に拡散方程式を解くことは困難である。水素透過管の場合、図1に示すように、水素透過膜と多孔質体の界面が孔の部分とSUS316の部分で不均一であるため、境界条件が複雑で水素透過量を正確に導き出すことは難しい。

一方、境界要素法(BEM)は、Poisson方程式やLaplace方程式を複雑な境界を持つ領域に対して、数值的、近似的に解くのに有効な手法である。定常拡散問題は、ある境界条件の下にLaplace方程式を解くことであるから、適当なモデルにより水素透過量を定量的に求められる可能性がある。

そこで、以下に示すモデルにより、多孔質体の構造、水素透過膜の膜厚に対する水素透過量を、2次元のBEMを用いて計算し、目標の水素透過量を得るため多孔質体の構造や水素透過膜の膜厚を検討した。

2.1 モデル

全体のモデルを図2に示す。また、図3にBEM適用部分の要素分割模式図を示す。図3に示すように、モデルは2次元として一定要素を用いた。

BEMによる水素透過量の計算を行うために、以下のような仮定を設定した。

水素の透過は、水素透過膜中の水素の拡散、または多孔質体中の水素の透過が律速とする。

水素透過膜表面の膜中水素濃度は、雰囲気の水素ガス分圧と平衡になっている。

次の平衡が水素透過膜と水素ガス接触界面で常に成立っており、平衡の式は(1)で表されるとする。

$$1/2 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H} \\ C_s = S \times P^{1/2} \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 C_s : 水素透過膜表面の膜中水素濃度 (mol/m³)

P : 水素ガス分圧 (Pa)

S : Sieverts 定数 (mol/m³·Pa^{1/2})

水素透過膜と多孔質体SUS316粒子との接触界面での膜厚方向の水素拡散速度は0とする。また、モデルの対称性から、透過膜側面の境界の法線方向の拡散流速は0とする。

水素透過膜と接触している多孔質体の孔は、全て同じ孔径であり、孔と孔の間隔も全て等しいとする。

多孔質体の圧力損失と水素流量の関係は(2)式(Blake-Kozenyの式)に従い、多孔質体中の水素は層流で流れていると仮定する。

$$P = K \times L \times u \times \mu \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 P : 多孔質体の内外面間の圧力差 (N/m²)

L : 多孔質体の厚さ (m)

u : 多孔質体を通る水素の空塔速度 (m³/m²·s)

μ : 水素の粘性係数 (N·s/m²)

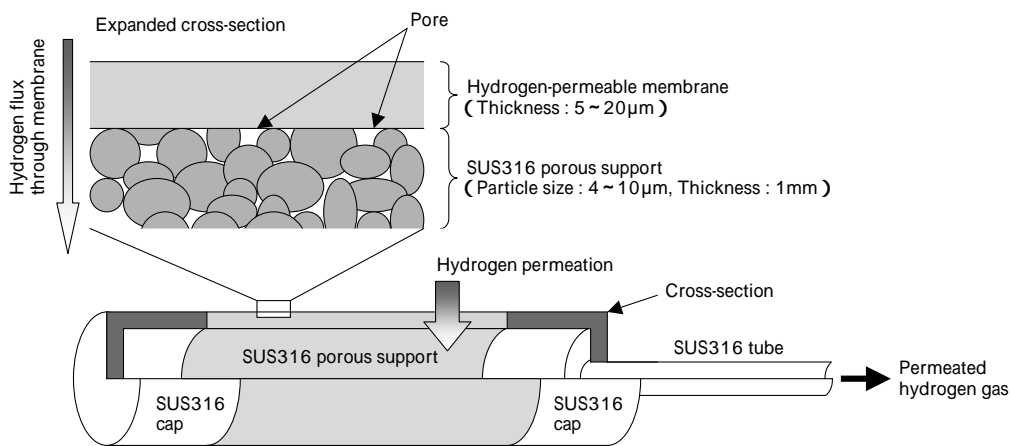


図1 水素透過モジュールの構造と断面模式図
Fig. 1 Structure of hydrogen-permeable membrane module and schematic of membrane cross-section

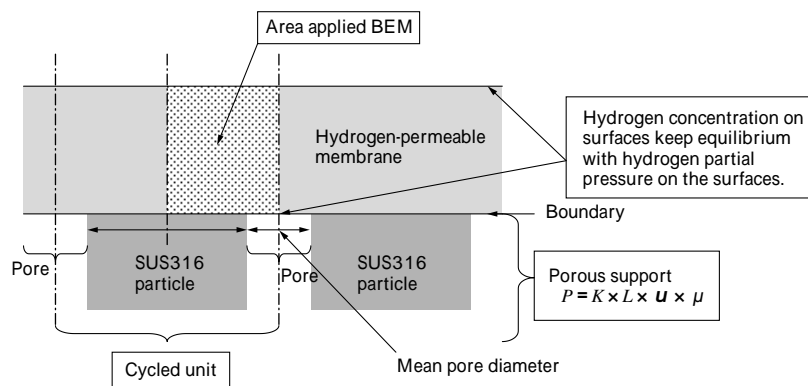


図2 計算に用いる水素透過膜と支持体の構造
Fig. 2 Model structure of hydrogen-permeable membrane and porous support for simulation

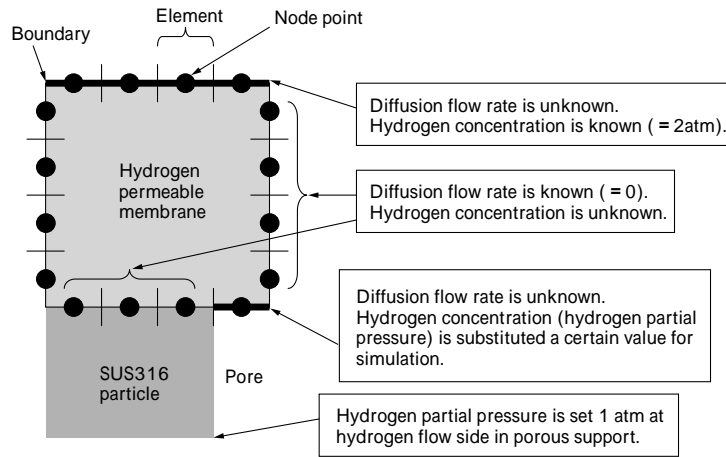


図3 図2のBEM適用部分の境界要素模式図と境界条件
Fig. 3 Schematic of boundary element model in area applied BEM in Fig. 2 and boundary condition for simulation

K :多孔質体の水素透過抵抗係数 (m^{-2})

これらの仮定の下に、まず、未知数である水素透過膜と多孔質体境界の水素圧力 P_{in} を適当に仮定し、各要素での水素濃度と拡散速度の線形方程式からなる連立方程式を解くことにより、境界上すべての要素の水素濃度と拡散速度を数値的に求める。これによって、水素透過膜と接している多孔質体の孔1個あたりの流量が求められるので、この流量を水素透過膜と接している多孔質体の孔の個数倍することにより、水素透過膜から多孔質体に流出する全水素流量が求められる。次に、この水素流量と(2)式から得られる多孔質体中を流れる水素流量が等しくなるという条件から P_{in} が妥当か吟味し、水素透過膜と多孔質体の水素流量が等しくなるまで P_{in} の値を変えて繰り返し計算を行うことによって、水素透過量が求められる。

2.2 計算結果と実測値の比較

2.2.1 水素透過量の実測

水素透過管は、1章で示した多孔質金属支持体(外径約22mm×75mm(面積50cm²)のSUS316多孔質焼結体)に、AIP装置でバリア層としてTiNを膜厚1μm成膜して、さらにPd-23at%Agを膜厚10μm成膜したものをを用いた。

このようにして作製した水素透過管を、圧力が2気圧の水素雰囲気炉内に入れ、水素透過管の内部の圧力を1気圧として、炉内温度を350~550℃まで変えたときの水素透過管の内部から出てくる水素の流量を測定した。

2.2.2 BEMによる計算

計算を行うためには、Pd-23at%Ag膜中の水素の拡散係数とSieverts定数、水素の粘性係数、(2)式の K 値、多孔質体表面の開孔率、及び孔の平均径が必要となる。これらのパラメータは以下のようにして決定した。

水素透過膜(Pd-23at%Ag)の水素の拡散係数 D と Sievert定数 S

以下の式(3)、(4)を用いて計算した³⁾。ただし、式(4)の S_0 は、600℃における水素透過膜中の水素の透過係数: $3.399 \times 10^{-8} \text{ mol/m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}^{1/2}$ (AIPで成膜したPd-Ag合金単体膜の実測値)を用いて、透過係数 = $D \times S/2$ の関係を使って求めた。また、 D_0 、 E_D 、 H 、 S はPd-20at%Ag

の値を用いた。

$$D = D_0 \exp(-E_D/RT) (\text{m}^2/\text{s}) \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 $D_0 = 2.33 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$

$$E_D = 22.3 \text{ kJ/mol}$$

R = 気体定数

T = 温度(K)

$$S = S_0 \exp[(H/RT) - (S/R)] (\text{mol/m}^3 \cdot \text{Pa}^{1/2}) \dots\dots\dots (4)$$

ここで、 $H = 14.1 \text{ kJ/mol}$

$$S = 50.2 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

$$S_0 = 378.25 \text{ mol/m}^3 \cdot \text{Pa}^{1/2}$$

水素の粘性係数

各温度に対する粘性係数の値⁴⁾から、最小二乗法による直線近似式(5)を使用した。

$$\mu = 1.622 \times 10^{-7} t + 8.6474 \times 10^{-5} (P) \dots\dots\dots (5)$$

ここで、 t : 温度(℃)

K 値

Pd-Agをコーティングする前に、実際に水素透過試験に用いた多孔質体(面積50cm²、厚さ1mm)の内部を真空ポンプで真空に引いたときの多孔質体内部の真空度 p (torr)と、ポンプの排気速度 V (=115m³/h)から

$$u = V/3600 \times p/760 \times 10000/50 (\text{m}^3/\text{s} \cdot \text{m}^2)$$

により、多孔質体単体のガスの空塔速度 u を求めた⁵⁾。測定に用いたガスは空気で、測定温度条件は室温(25℃)のため、空気の室温における粘性係数 (= $1.837 \times 10^{-4} \text{ Pa}$)を用いて、(2)式から水素ガスの K 値を求めた。 p は7.4torrであったことから、 $K = 8.78 \times 10^{-13} \text{ m}^{-2}$ となった。

多孔質体表面に占める孔の面積率及び孔の平均径

実際に水素透過試験に用いた多孔質金属焼結体表面の光学顕微鏡写真(写真1)を画像解析することにより、孔の面積比は15%、孔の平均径は3μmと求められた。

以上のパラメータを用いて、300℃、400℃、500℃、600℃における水素透過管の水素透過係数を算出した。

2.2.3 実測値と計算値の比較

図4と表1に、種々の温度における実際の水素透過管の水素透過量測定結果と、BEM計算結果との比較を示す。図4から、水素透過係数の計算値は実測値と非常に

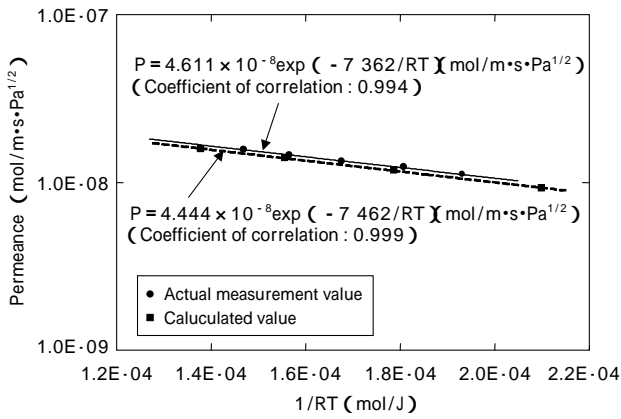


図4 水素透過係数の温度依存性

Fig. 4 Temperature dependency of permeance in hydrogen-permeable membrane module
($K = 8.78 \times 10^{13} \text{m}^{-2}$, Thickness = $10 \mu\text{m}$, Ratio of pore area = 10%, Mean pore diameter = $3 \mu\text{m}$)

近い値を示しており、水素透過管の水素透過係数の活性化エネルギーも、計算値が -7.462kJ/mol 、実測値が -7.362kJ/mol とほぼ一致していることがわかる。

以上の結果から、BEMにより水素透過管の水素流量を精度良く推定できることがわかった。

2.3 流量に及ぼす多孔質体の構造と膜厚の影響

2.3.1 孔径及び孔の密度

図5及び図6に計算結果を示す。この計算結果から、より粒子径の小さなSUS316粉末を用いて孔径を小さくすることと、孔の密度を大きくすることが、実際の多孔

質体において水素流量を向上するには有効と考えられる。しかし、粒子径の小さな粉末を用いると、多孔質体表面の孔径だけでなく内部の孔も小さくなるため、多孔質体を流れる水素の圧力損失が大きくなり、逆に、ある孔径以下では水素透過流量は減少すると考えられる。

2.3.2 開孔率

図7に計算結果を示す。同じ開孔率でも、孔径が小さい方が水素透過量が大きくなっている。これは、同じ開孔率では、孔径が小さい方が孔の密度が高いため、このような差が出たと考えられる。孔径 $5 \mu\text{m}$ で孔径 $1 \mu\text{m}$ と同じ程度の孔の密度が得られれば、孔が大きい分より高い水素透過量が得られるが、実際の多孔質体において、孔径 $5 \mu\text{m}$ で孔径 $1 \mu\text{m}$ と同等の孔の密度を得ることは不可能である。従って、孔径を小さくして孔の密度を上げることが、水素透過量を向上させる方法として現実的と考えられる。

2.3.3 膜厚さ

図8に計算結果を示す。水素透過量は、孔径 $1 \mu\text{m}$ の方が孔径 $5 \mu\text{m}$ よりも膜厚の影響を受けやすく、絶対量でも、孔径 $1 \mu\text{m}$ は、孔径 $5 \mu\text{m}$ に比べて同じ膜厚では約2倍も水素透過量が高いことがわかる。このことから、孔径を小さくして孔の密度を増大することが、水素透過量向上に有効であるといえる。

2.3.4 K値

図9に計算結果を示す。K値についても、孔径 $5 \mu\text{m}$ より孔径 $1 \mu\text{m}$ の方がK値の水素透過量に与える影響が

表1 水素透過量の実測値と計算値

Table 1 Actual measurement values and calculated values of permeance in hydrogen-permeable membrane module

Actual measurement value			Calculated value		
Temperature ()	Permeance (mol/m²·s·Pa¹/²)	Rate of hydrogen permeation (l/min·50cm²)	Temperature ()	Permeance (mol/m²·s·Pa¹/²)	Rate of hydrogen permeation (l/min·50cm²)
343.8	1.09×10^{-8}	0.966	300	9.26×10^{-9}	0.821
392.4	1.24×10^{-8}	1.099	400	1.18×10^{-8}	1.042
444.6	1.33×10^{-8}	1.179	500	1.40×10^{-8}	1.237
495.5	1.45×10^{-8}	1.286	600	1.590×10^{-8}	1.405
545.5	1.57×10^{-8}	1.392			

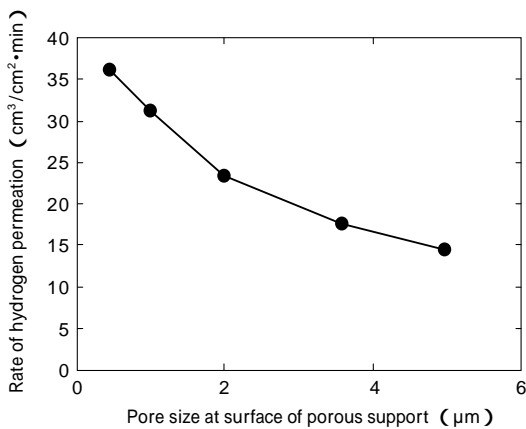


図5 孔径と水素透過量の関係

Fig. 5 Relationship between pore diameter and rate of hydrogen permeation
($K = 1.65 \times 10^{14} \text{m}^{-2}$, Membrane thickness = $10 \mu\text{m}$, Ratio of pore area = 10%, Porous support thickness = 1mm , Temperature = 600)

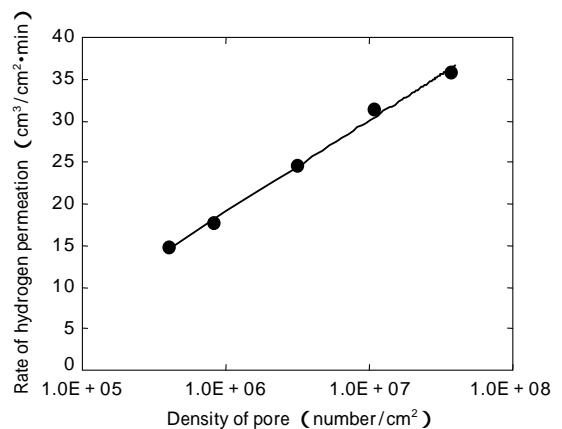


図6 孔の密度と水素透過量の関係

Fig. 6 Relationship between pore density and rate of hydrogen permeation
($K = 1.65 \times 10^{14} \text{m}^{-2}$, Membrane thickness = $10 \mu\text{m}$, Ratio of pore area = 10%, Porous support thickness = 1mm , Temperature = 600)

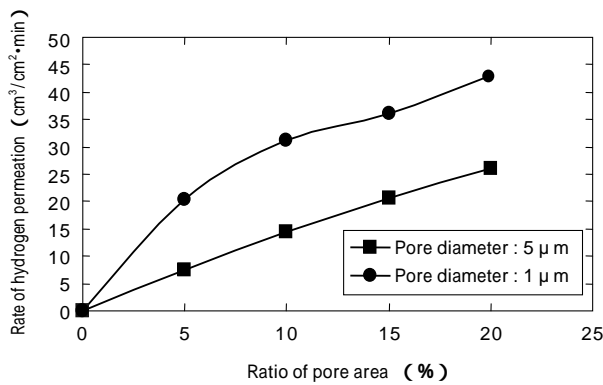


図7 開孔率と水素透過量の関係

Fig. 7 Relationship between pore ratio of pore area and rate of hydrogen permeation
($K = 1.65 \times 10^{14} \text{m}^{-2}$, Membrane thickness = 10 μm , Porous support thickness = 1mm, Temperature = 600)

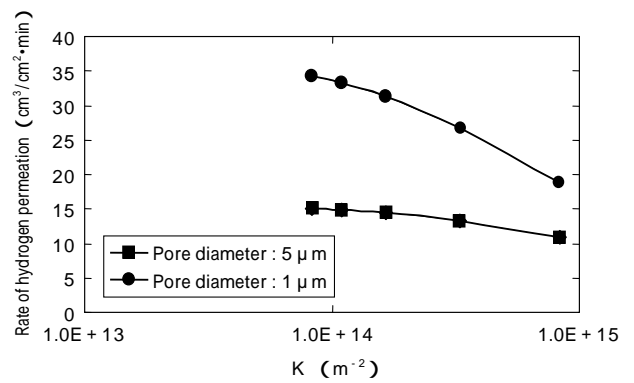


図9 K値と水素透過量の関係

Fig. 9 Relationship between K value and rate of hydrogen permeation
(Membrane thickness = 10 μm , Ratio of pore area = 10%, Porous support thickness = 1mm, Temperature = 600)

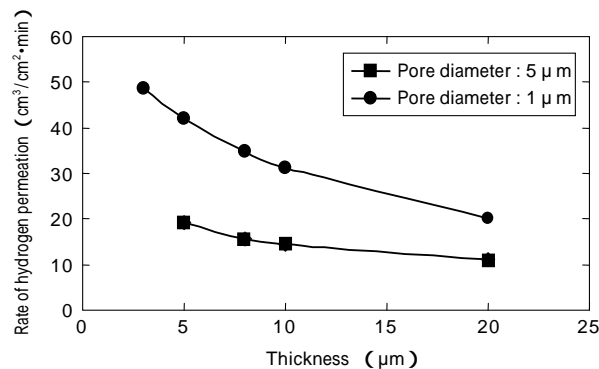


図8 水素透過膜の膜厚と水素透過量の関係

Fig. 8 Relationship between thickness of membrane and rate of hydrogen permeation
($K = 1.65 \times 10^{14} \text{m}^{-2}$, Ratio of pore area = 10%, Porous support thickness = 1 mm, Temperature = 600)

大きい。ただし、 K 値が $1 \times 10^{14} \text{m}^{-2}$ 付近では、孔径 $1 \mu\text{m}$ でも K 値に対する変化は緩やかになってきており、水素透過量に対する影響はほぼ飽和状態になっていると考えられる。

3. 多孔質金属焼結体に求められる構造

上記のシミュレーションを用いることにより、必要な透過性能を発揮するための水素透過膜の厚さや多孔質金属焼結体の構造パラメータ（孔径、開孔率、 K 値）を決めることができる。例えば、 $2 \text{l/min}/50 \text{cm}^2$ の透過量を出すためには、孔径が $1 \mu\text{m}$ 、開孔率 10% である K 値 $1.65 \times 10^{14} \text{m}^{-2}$ の多孔質支持体に、 $5 \mu\text{m}$ の透過膜を成膜すればよい。ここで、孔径を小さくすると内部の孔も小さくなるため、圧力損失が大きくなる。すなわち K 値は小さくなる。これを改善するためには、写真 2 に示すような、水素透過膜と接する多孔質体表面側のみに微細な SUS316 粒子を、その他の部分は粗い SUS316 粒子を用いて焼結した 2 層構造とすれば良いと考えられる。

この 2 層管により、 $K = 2.21 \times 10^{14} \text{m}^{-2}$ 、平均孔径 $1 \mu\text{m}$ 、開孔率 10% が得られており、水素透過膜の膜厚を $5 \mu\text{m}$ とすると、シミュレーションからほぼ $40 \text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$ の水素流量が期待できる。

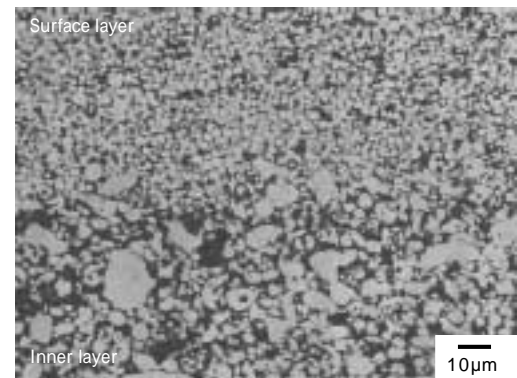


写真 2 2 層構造にした多孔質金属支持体における層境界の断面写真
Photo 2 Optical micrograph of boundary between surface layer and inner layer of double layered porous metal support

むすび = 水素透過モジュール用支持体となる多孔質金属焼結体に求められる特性について、BEM を用いたシミュレーションにより検討した。その結果、水素透過量に対する水素透過膜の膜厚や多孔質金属焼結体の構造パラメータの影響を定量的に把握することができ、水素透過管の設計指針が得られた。今後、これらの設計指針に従った、多孔質金属焼結体の成形技術や表面の加工技術、成膜技術などの向上により、水素透過性能の向上が期待される。

参考文献

- 1) 天野宗幸ほか：金属材料研究所研究報告, Vol.11 (1990), p.277.
- 2) (社)日本ガス協会：高効率燃料電池システム実用化等記述開発事業 高効率燃料電池システム実用化技術開発 水素分離型改質技術開発, 新エネルギー・産業技術総合開発機構, 平成13年度成果報告書 (2001)
- 3) J. Shu et al.: Canadian J. Chem. Eng., Vol.69 (1991), p.1036.
- 4) 日本化学会：化学便覧, 改訂 2 版 基礎編 (1975), p.569, 丸善株。
- 5) 飯島徹徳ほか：真空技術活用マニュアル (2000), p.101, 工業調査会。