

報告番号	甲 第 1159 号
------	------------

## 主 論 文 の 要 旨

論文題目 水素透過金属膜における新しい学術体系の構築と低温作動型合金膜の最適設計への展開

氏 名 鈴木 飛鳥

## 論 文 内 容 の 要 旨

水素をエネルギーとして活用するためには、高純度水素を高効率かつ安定的に供給することが課題の一つである。このとき、様々な水素製造法により発生する「水素を含む混合ガス」から水素のみを分離・精製するための技術が必要となる。このような観点から、水素原子のみを金属中に溶解・拡散させる原子レベルのフィルターとして機能する「水素透過金属膜」が近年注目されている。

水素透過金属膜における水素透過反応では、一般に水素原子の拡散反応が律速段階であると考えられている。そうした観点からこれまで、濃度勾配を拡散の駆動力とするフィックの第 1 法則とジーベルツの法則から得られる以下の式をもとに、その特性が評価されてきた。

$$J = \phi \frac{\sqrt{P_1} - \sqrt{P_2}}{L} \quad (1)$$

ここで、 $J$  は定常状態における水素透過流束、 $P_1$  と  $P_2$  はそれぞれ一次側と二次側の水素圧力、 $L$  は金属膜の膜厚である。(1)式は水素透過流束が一次側と二次側の水素圧力の平方根の差に比例することを示している。このとき、その比例定数である水素透過係数 $\phi$ が水素透過能を表す指標として広く使用されてきた。しかしながら、(1)式が適用できない例が多く報告されており、水素透過膜の特性をより統一的に解析できる新しい解析法が求められている。

一方、これまでの水素透過膜の分野では、メタン改質メンブレンリアクターへの応用を目指して、773 K~873 K 付近の比較的高温域で使用するための水素透過金属膜の設計・開発が行われてきた。しかしながら、近年ではより低い温度域で水素を発生させる反応につ

いても研究が進められており、これら低い温度で発生した水素をあえて昇温せずに分離・精製できる技術が求められている。

低温においても高い水素透過速度を得るためには、低温における拡散が比較的速い V をベースとすることが最も有利であると考えられる。しかしながら、V では固溶水素濃度が約 0.2 (H/M)を超えたあたりで、機械的性質が著しく劣化する水素脆化が起こることが報告されている。この問題を解決する方法として、V に比べて水素との親和性が小さい元素を添加することで、固溶水素濃度を抑制することが挙げられる。また、V は約 473 K より低温域で  $\beta$ 相と呼ばれる水素化物相を形成する。 $\beta$ 相の形成は膜の破壊といった問題に繋がる可能性がある。一方で、V に Al を添加することで、 $\beta$ 相の形成温度を低温化できることが報告されている。このように、V に適切な合金元素を添加することは低温作動型の水素透過金属膜に有利に働くと考えられるが、水素の拡散性、水素溶解特性、水素化物の形成温度に及ぼす合金効果を総合的に評価した研究は未だなされていない。

このような背景から本研究では、水素透過膜の特性をより統一的に解析できる水素透過能の新しい表現を構築し、それに基づき低温作動型の V 系水素透過合金膜において重要となる、水素の拡散性、水素溶解特性、水素化物の形成温度などの基礎的物性に及ぼす合金効果を定量的に評価することを目的とした。また、低温での水素脆化を回避しつつ高い水素透過能を両立させるための水素透過金属膜の設計方法について検討した。

## 第 1 章 序論

高純度水素の需要、水素透過金属膜の開発の意義、従来の水素透過能の表現とその問題点、水素透過金属膜の作動温度の低温化への要求、低温化における問題点および本研究の目的について述べた。

## 第 2 章 水素透過能の新しい解析方法

フィックの第 1 法則に代わり、水素の化学ポテンシャルの勾配を駆動力と考える拡散方程式をもとに、以下に示す水素透過能の新しい表現を導いた。

$$J = \frac{RTB}{2L} \int_{c_2}^{c_1} c \frac{d \ln p}{dc} dc = \frac{RTB}{2L} f_{\text{PCT}} \quad (2)$$

ここで、 $R$  は気体定数、 $T$  は絶対温度、 $B$  は水素原子の易動度、 $c$  は水素濃度、 $c_1$  と  $c_2$  はそれぞれ一次側と二次側の水素濃度、 $p$  は水素の無次元圧力である。(2)式における積分項は水素溶解特性を表す圧力-組成-等温線 (PCT 曲線) の形を反映している。そこで本研究では、この積分項を PCT 因子  $f_{\text{PCT}}$  と定義した。(2)式は水素透過流束が PCT 因子  $f_{\text{PCT}}$  に比例して変化することを示している。(2)式の妥当性を検証するために、純 Nb 膜を用いた水素透過試験を行った。その結果、純 Nb 膜の水素透過流束は(1)式ではなく、(2)式に従って変化していた。すなわち、水素透過膜の特性を正しく理解するためには、(2)式を用いることが重要である。また、(2)式において水素透過流束は PCT 曲線の形を反映して変化するため、PCT

曲線を理解することが重要であることが示唆された。

### 第3章 Pd-Ag 合金膜の特性評価

実用合金膜の1つである Pd-23mol%Ag 合金膜の水素透過能を広い温度範囲にわたって調査し、その結果に対して(2)式を適用した。Pd-23mol%Ag 合金膜の水素透過能は温度の低下とともに単調には低下せず、523 K 以下の温度で増加して、453 K でピークをもつ特異的な挙動を示した。この特異的な挙動を(2)式をもとに解析したところ、水素の拡散性を表す水素原子の易動度  $B$  には特異的な温度依存性は見られなかった。一方、水素溶解特性を反映した PCT 因子  $f_{\text{PCT}}$  はピークの温度付近で大きく変化していた。PCT 曲線と  $f_{\text{PCT}}$  の温度依存性を比較することで、実際の水素溶解特性が水素誘起の相互作用によってジューベルツの法則から外れることが、水素透過能がピークを示す主要因であることが明らかとなった。

### 第4章 種々の元素を添加した V 系合金の水素溶解特性

種々の合金元素を添加した V 系合金の PCT 曲線を測定し、各合金元素が PCT 曲線を立ち上げる効果について系統的に調査した。その結果、Fe, Co, Ru などの合金元素は Al, W, Mo, Cr に比べて、V の PCT 曲線を大きく立ち上げることが明らかとなった。

### 第5章 5 族金属系水素透過膜の設計指針

第2章で得られた(2)式をもとに5族金属系水素透過合金膜の設計指針を導いた。この設計指針では、PCT 曲線の傾き ( $d \ln p / dc$ ) を高めながら、0.2 (H/M) 以下の水素濃度域を有効に活用できるように、PCT 曲線を適切に制御することが重要となる。実際に、設定した温度・圧力条件に適した合金の設計を V-Fe 系合金を例として行った。水素透過試験条件として温度を 573 K、一次圧を 0.20 MPa、二次圧を 0.01 MPa に設定した場合、V-Fe 系合金では V-10mol%Fe 合金が最も適切な PCT 曲線を有していた。実際に水素透過試験を行ったところ、V-10mol%Fe 合金膜の水素透過能は実用合金である Pd-23mol%Ag 合金膜に比べて約 5 倍という高い値を示した。また、その性能を 1000 時間以上安定的に維持しており、試験後の膜試料には水素脆化による劣化が観察されなかった。このように、PCT 曲線を適切に制御する合金設計を行うことで、高い水素透過能と優れた耐水素脆性の両立が可能であることが示された。

### 第6章 水素溶解特性と水素の拡散性に及ぼす合金効果

任意の温度、圧力条件において適切な合金設計を行うために必要となる、V の水素溶解特性と水素の拡散性に及ぼす合金効果を定量的に評価した。このとき、合金元素として Cr, Fe, Co, Ru, Al を選択した。

PCT 曲線を解析することで、0.2 (H/M) における水素溶解に伴う水素の部分モルエンタルピー変化 ( $\Delta \bar{H}_{0.2}$ ) およびエントロピー変化 ( $\Delta \bar{S}_{0.2}$ ) を見積もった。 $\Delta \bar{H}_{0.2}$  は各合金元素

の添加により単調に増加していたが、その合金効果は合金元素の種類によって大きく異なり、Fe, Ru, CoはCr, Alに比べて合金効果が大きかった。一方、 $\Delta\bar{S}_{0.2}$ は合金元素によらず、ほぼ一定の値であった。このように、水素溶解特性に及ぼす合金効果はエンタルピー変化に現れ、 $\Delta\bar{H}_{0.2}$ の観点から合金設計において重要となるPCT曲線の適切な制御が可能となる。また、水素溶解特性の観点から言えば、合金効果の大きいFe, Ru, Coなどの合金元素は低温作動型の合金膜において有望な添加元素であると言える。

各合金膜の水素透過試験結果を(2)式を用いて解析し、水素原子の易動度( $B$ )を見積もった。さらに、 $B$ の温度依存性を解析することで、水素の拡散の活性化エネルギー( $E_a$ )および振動数項( $B_0$ )を求めた。Fe, Ru, Cr, Coを添加した場合には $E_a$ と $B_0$ の値はともに直線的に低下しており、低温域での水素の拡散性が向上した。すなわち、これらの合金元素は低温作動型合金膜において有望な添加元素である。一方、Alを多量に添加した場合には、 $B_0$ の値のみが低下し、水素の拡散性が低下した。すなわち、Alは低温作動型合金膜の特性に不利に働く添加元素であることが明らかとなった。

このように、水素溶解特性と水素の拡散性を評価した結果、低温作動型の水素透過合金膜を設計するためには、低温における水素の拡散性を向上させる元素を用いて、 $\Delta\bar{H}_{0.2}$ の観点からPCT曲線を適切に制御することが重要であるという指針が得られた。

## 第7章 水素化物の形成温度に及ぼす合金効果

第6章で評価した水素溶解特性と水素の拡散性に加えて、低温作動型のV系合金膜において重要となる $\beta$ 相の形成温度を水素中その場XRD測定を用いて評価した。

1気圧の水素雰囲気下で調査を行った結果、Feを添加した場合には、純Vに比べて $\beta$ 相の形成温度が上昇していた。一方、AlとRuを添加した場合には、 $\beta$ 相の形成温度は低下していた。第6章と第7章の結果から、Ruは水素溶解特性、水素の拡散性、 $\beta$ 相の形成温度の3つの特性すべてに有利な効果を与える有望な添加元素であることが明らかとなった。

## 第8章 第一原理計算に基づく合金効果の考察

第6章、第7章で得られた各元素が与える合金効果を、第一原理計算を用いて考察した。V-Al系合金の場合に特に顕著な効果が現れ、水素原子はAl原子の近接サイトを占有できないことが明らかとなった。この影響により、VにAlを添加することで、水素の拡散性が低下し、 $\beta$ 相の形成温度が低下したと考えられる。

## 第9章 総括

本論文の総括を述べた。本研究では、水素透過膜の特性をより良く理解できる(2)式を提案し、その妥当性を実証した。また、Pd-Ag合金膜における特異的な水素透過能を(2)式の観点から理解できることを示した。さらに、(2)式の観点から、V系合金膜の設計指針を提案し、実際に高い水素透過能と優れた耐水素脆性を両立する合金の設計が可能であること

を示した。

さらなる合金設計に向けて V の水素溶解特性と水素の拡散性に対する合金効果の定量評価を行った。その結果、Fe, Ru, Cr, Co などの有望な添加元素だけでなく、水素の拡散性を低下させる Al といった特異的な合金元素が存在することが明らかとなった。さらに、V の水素化物の 1 つである  $\beta$  相の形成温度に及ぼす合金効果を評価した。 $\beta$  相の形成温度は Fe を添加することで上昇し、Al, Ru を添加することで低下していた。こうした添加元素ごとに異なる合金効果への洞察を深めるため、第一原理計算を行った。その結果、Al と水素原子が近距離で強い反発的な相互作用を示し、水素原子が Al の近接サイトを占有できないことが明らかとなった。こうした相互作用により、Al は水素の拡散性を低下させ、 $\beta$  相の形成温度を低下させたと考えられる。

以上のように、低温作動型の水素透過膜を設計するための指針および重要な知見を得た。