

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

**Establishment of new paradigm for hydrogen permeable  
metal membrane and its application to optimal design of  
alloy membrane for low operative temperature**

2016 年

鈴木 飛鳥



# 目次

<b>第 1 章 序論</b> .....	<b>1</b>
1.1 高純度水素の需要 .....	1
1.2 水素製造技術の現状と課題 .....	1
1.3 水素透過膜の種類 .....	3
1.4 水素透過金属膜における水素透過反応のメカニズム .....	4
1.5 水素透過能の表現 .....	5
1.6 水素透過金属膜の種類 .....	7
1.7 分離・精製温度の低温化への要求 .....	7
1.8 低温化のための課題と解決策 .....	9
1.8.1 水素透過速度 .....	9
1.8.2 水素脆化 .....	10
1.8.3 水素化物の形成 .....	13
1.9 本研究の目的 .....	14
<b>第 2 章 水素透過能の新しい解析方法</b> .....	<b>18</b>
2.1 緒言 .....	18
2.2 新しい解析方法 .....	18
2.3 実験方法 .....	21
2.3.1 試料作製 .....	21
2.3.2 水素透過試験 .....	23
2.4 結果および考察 .....	26
2.4.1 実験結果 .....	26
2.4.2 水素透過流束と PCT 曲線の関係 .....	29

2.4.3	水素透過能の従来の表現の問題点 .....	30
2.5	小括 .....	32
<b>第3章 Pd-Ag 合金膜の特性評価.....</b>		<b>33</b>
3.1	緒言 .....	33
3.2	Pd-Ag 合金膜の特徴 .....	33
3.3	実験方法 .....	35
3.3.1	試料準備 .....	35
3.3.2	水素透過試験 .....	36
3.3.3	PCT 測定用試料の質量および密度測定 .....	37
3.3.4	PCT 測定 .....	38
3.4	結果および考察 .....	41
3.4.1	水素透過係数の温度依存性 .....	41
3.4.2	水素透過反応の律速段階 .....	42
3.4.3	水素透過能の新しい表現の適用 .....	44
3.4.4	水素原子の易動度 $B$ の温度依存性 .....	46
3.4.5	PCT 因子 $f_{\text{PCT}}$ の温度依存性 .....	47
3.4.6	水素透過能の温度依存性に及ぼす圧力条件の影響 .....	50
3.4.7	水素透過能の温度依存性に及ぼす Ag 濃度の影響 .....	51
3.5	小括 .....	54
<b>第4章 種々の元素を添加した V 系合金の水素溶解特性 .....</b>		<b>56</b>
4.1	緒言 .....	56
4.2	実験方法 .....	56
4.2.1	試料作製 .....	56

4.2.2	EDX 分析 .....	60
4.2.3	PCT 測定 .....	61
4.3	結果および考察 .....	61
4.4	小括 .....	64
<b>第 5 章 5 族金属系水素透過膜の設計指針 .....</b>		<b>65</b>
5.1	緒言 .....	65
5.2	条件に合わせた合金設計指針 .....	65
5.3	実験方法 .....	66
5.3.1	試料作製 .....	66
5.3.2	EDX 分析 .....	67
5.3.3	XRD 測定 .....	67
5.3.4	PCT 測定 .....	69
5.3.5	水素透過試験 .....	69
5.4	結果および考察 .....	70
5.5	小括 .....	74
<b>第 6 章 水素溶解特性と水素の拡散性に及ぼす合金効果 .....</b>		<b>76</b>
6.1	緒言 .....	76
6.2	実験方法 .....	76
6.2.1	試料作製 .....	76
6.2.2	EDX 分析と XRD 測定 .....	77
6.2.3	PCT 測定 .....	78
6.2.4	水素透過試験 .....	78
6.3	結果および考察 .....	85

6.3.1	水素溶解特性に及ぼす合金効果 .....	85
6.3.2	水素の拡散性に及ぼす合金効果 .....	98
6.3.3	水素の拡散性の文献値との比較 .....	111
6.3.4	低温における水素の拡散性向上に関する考察 .....	112
6.4	小括 .....	114
<b>第 7 章 水素化物の形成温度に及ぼす合金効果 .....</b>		<b>116</b>
7.1	緒言 .....	116
7.2	実験方法 .....	116
7.2.1	試料作製 .....	116
7.2.2	EDX 分析と XRD 測定 .....	116
7.2.3	水素雰囲気中その場 XRD 測定 .....	116
7.3	結果および考察 .....	118
7.3.1	$\beta$ 相の形成に伴う XRD プロファイルの変化 .....	118
7.3.2	$\beta$ 相の形成温度に及ぼす合金効果 .....	121
7.3.3	$\beta$ 相の形成温度に及ぼす水素圧力の影響 .....	127
7.3.4	$\beta$ 相の安定性の評価指標 .....	128
7.4	小括 .....	131
<b>第 8 章 第一原理計算に基づく合金効果の考察 .....</b>		<b>133</b>
8.1	緒言 .....	133
8.2	計算方法 .....	133
8.2.1	平面波基底擬ポテンシャル法 .....	133
8.2.2	計算モデル .....	133
8.2.3	構造最適化 .....	135

8.2.4	水素溶解エネルギーの計算 .....	136
8.2.5	水素の拡散の活性化エネルギーの計算 .....	136
8.2.6	$\alpha$ 相に対する $\beta$ 相の相対的安定性の評価 .....	138
<b>8.3</b>	<b>結果および考察 .....</b>	<b>139</b>
8.3.1	構造最適化の結果 .....	139
8.3.2	水素溶解特性に及ぼす合金効果の考察 .....	139
8.3.3	水素の拡散性に及ぼす合金効果の考察 .....	142
8.3.4	$\beta$ 相の形成温度に及ぼす合金効果の考察 .....	146
<b>8.4</b>	<b>小括 .....</b>	<b>149</b>
 <b>第9章 総括 .....</b>		<b>151</b>
 <b>付録 A 密度測定における補正項 .....</b>		<b>153</b>
 <b>付録 B PCT 測定における水素濃度の計算式 .....</b>		<b>156</b>
 <b>付録 C 金属—水素系における系の自由度 .....</b>		<b>158</b>
 <b>【本研究に関係した論文および関連する章】 .....</b>		<b>160</b>
 <b>【謝辞】 .....</b>		<b>162</b>





# 第1章 序論

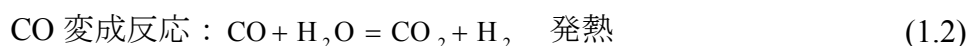
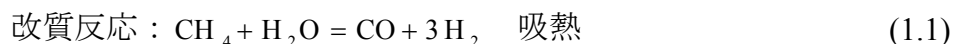
## 1.1 高純度水素の需要

近年、水素がエネルギーの中心を担う水素エネルギー社会に対する期待が高まっている。例えば、家庭用燃料電池型コージェネレーションシステム等の分野で水素エネルギーが普及しつつある。さらに、2014年12月にトヨタ自動車が燃料電池自動車MIRAIを発売したことで、今後水素エネルギーの需要は大きく拡大すると考えられる。

家庭用や自動車用などに用いられる固体高分子型燃料電池では、一酸化炭素等の不純物ガスによって負極触媒が被毒されるため、高純度の水素ガスを使用することが求められる。例えば、燃料電池自動車では、99.99%以上の高純度水素を供給する必要がある [1.1]。また、気相エピタキシャル成長法[1.2]を用いた Si ウェーハ半導体材料の結晶成長や加工におけるキャリアガスとして高純度水素ガスが使われている。このとき、不純物の混入によって半導体特性が低下することを避けるため、99.9999999%以上の超高純度水素ガスが使用されている。さらに、アンモニアやメタノール等の薬品を製造する原料として高純度水素が必要とされている。すなわち、水素を広く活用するためには「高純度」の水素を高効率かつ安定的に供給する必要がある。

## 1.2 水素製造技術の現状と課題

Fig. 1.1 に多岐にわたる水素製造プロセスの一覧を示す [1.3]。最も実用化されている方法は、炭化水素やアルコール等の有機系燃料を、水蒸気を用いて改質する方法（水蒸気改質法） [1.4]である。水蒸気改質法では、反応プロセスがシンプルであることに加えて、比較的低いコストで効率良く水素を生成することが可能である。さらに、水蒸気改質反応で生成する一酸化炭素を用いて、CO 変成反応により水素を生成することができる。以下に、都市ガスを用いた場合の反応式を例として示す。



こうした水蒸気改質法を含むすべての水素製造プロセスでは、不純物ガスが水素ガスと混合した状態で生成するため、水素ガスのみを分離・精製する工程が必要となる。現在、実用段階にある水素精製方法の一つに、圧力スイング吸着（PSA）方式と呼ばれる方法がある [1.5]。Fig. 1.2 に PSA 方式による精製の模式図を示す。Fig. 1.2 に示さ

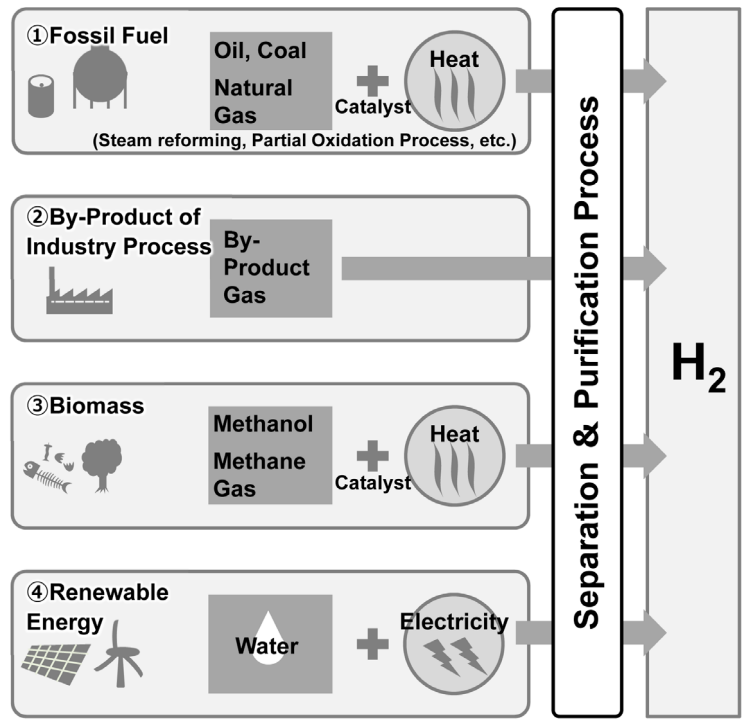


Fig. 1.1 Hydrogen production processes.

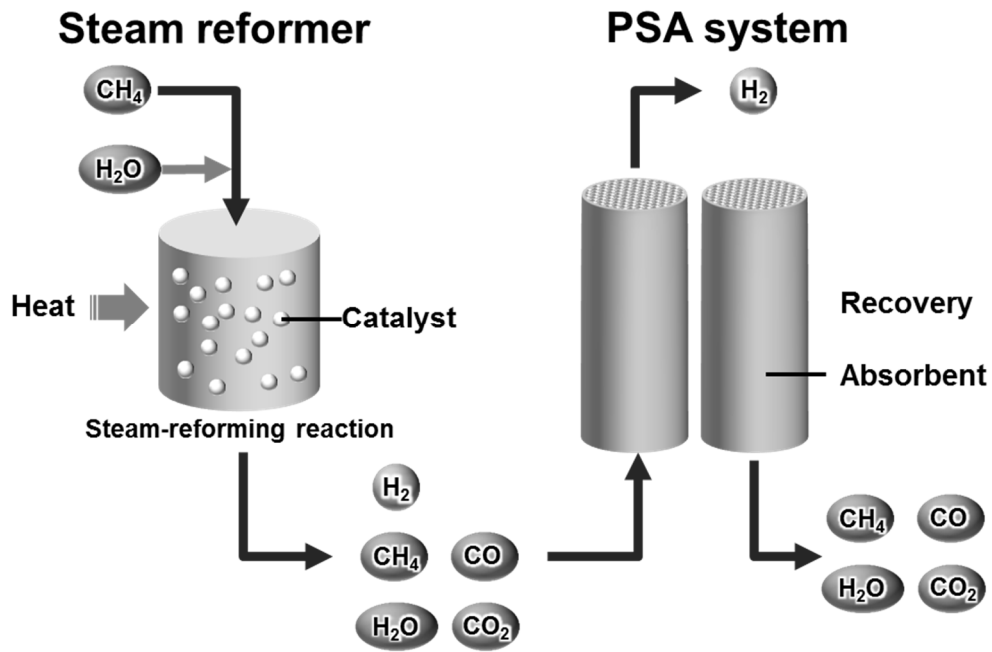


Fig. 1.2 Schematic illustration showing hydrogen production facility equipped with PSA system.

れるように、PSA 方式ではさまざまな成分を含む混合ガスから、吸着剤とガス成分との吸着力の差を利用して水素ガスを分離・精製する。吸着剤の吸着力は時間とともに劣化するが、減圧および洗浄によって再生することができる。そこで、工業的には吸着剤を充填した吸着塔を複数設置し、水素の分離・精製を行う塔と吸着剤の再生プロセスを行う塔を随時切り換えることで、連続運転を可能にしている。しかし、そうした観点からこのプロセスでは装置が非常に大型であり、反応経路が複雑になるといった欠点がある。また、PSA 方式による水素精製の限界純度は 99.999%とされている。

一方、次世代の水素精製方法には、水素のみを選択的に透過することができる水素透過膜による膜分離法がある [1.6]。水素透過膜を用いた膜分離法では、99.9999999%以上の超高純度の水素ガスを精製することができるものもある。また、適切な水素圧力差および温度条件を水素透過膜に負荷するだけのシンプルなプロセスで、効率的に水素ガスを精製することができる。こうした観点から、水素透過膜法は水素精製プロセスにおける重要な技術のひとつとして期待されている。

### 1.3 水素透過膜の種類

水素透過膜の種類には、セラミック系、高分子系、ゼオライト系、ナノカーボン系および金属系などがある [1.7]。

セラミック系、高分子系、ゼオライト系、ナノカーボン系の水素透過膜は、すべて細孔を通る水素と不純物ガスの分子サイズの違いによる透過性の差を利用する、いわば分子レベルのフィルターである。しかしながら、孔の微細化によって水素の選択性を向上させると、水素透過速度が低下してしまう。すなわち、水素の選択性と水素透過速度の両立が困難である。

一方、金属系の水素透過膜（以下、水素透過金属膜）は細孔のない緻密な金属の膜であるが、膜表面での水素分子の解離、膜中への水素原子の溶解、膜内における水素原子の拡散といったプロセスによって水素のみが選択的に膜を透過する、いわば原子レベルのフィルターである。水素以外の不純物分子はこれらのプロセスを経ることができないため、水素透過金属膜を用いることで原理的に限りなく 100%に近い超高純度の水素ガスを分離・精製することができる。また、水素透過速度も十分に速いため、効率的に水素を分離・精製できる材料として注目されている。

#### 1.4 水素透過金属膜における水素透過反応のメカニズム

Fig. 1.3 に水素透過金属膜における水素透過反応の模式図を示す。Fig. 1.3 に示されるように、膜に水素圧力差を負荷すると、高水素圧力側（混合ガス側、以下一次側）から低水素圧力側（精製ガス側、以下二次側）へ水素が透過する。このとき、以下に示す反応が起こる。

- (1) 金属膜の一次側表面に水素分子が吸着する。これを物理吸着という。
- (2) 一次側表面において、パラジウム等を触媒として水素分子から水素原子への解離反応が起こる。これを化学吸着という。
- (3) 一次側表面から金属格子内への水素原子の溶解反応が起こる。
- (4) 固溶した水素の濃度勾配を駆動力として、水素原子が金属格子間を拡散する。
- (5) 金属格子内から金属膜の二次側表面へ水素原子が放出される。
- (6) 二次側表面において、パラジウム等を触媒として水素原子から水素分子への再結合反応が起こる。
- (7) 水素分子として二次側表面から気相へ脱離する。

膜表面での反応が十分に早く水素透過反応が定常状態にある場合、一般に(4)の金属膜内の水素原子の拡散反応が全体の水素透過反応を律速していると考えられている。すなわち、水素透過金属膜を水素が透過する直接の駆動力は水素ガスの圧力差ではな

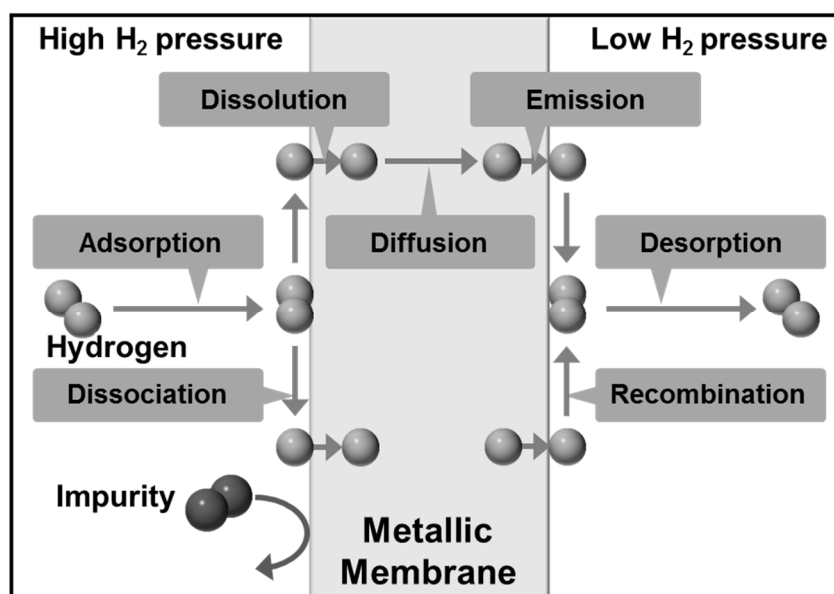


Fig. 1.3 Schematic illustration of the reaction of hydrogen permeation through metal membrane

く、金属膜内の水素濃度の勾配（正確には、化学ポテンシャルの勾配）である。

(1)～(7)に示した水素透過プロセスの中でも、水素の分離・精製に寄与しているのは、(3)および(4)の金属内への溶解反応と金属中の拡散反応である。水素以外のガス成分に含まれる元素は、金属中への溶解度が小さく、拡散速度も水素に比べると非常に遅い。例えば、バナジウム中の水素原子と炭素原子の拡散係数は 473 K でそれぞれ約  $1 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  と  $3 \times 10^{-19} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  である[1.7, 1.8]。平均拡散距離で考えると、約 200000 倍の差が存在することになる。これは、100  $\mu\text{m}$  の金属膜を水素原子が拡散する間に、炭素原子は約 0.5 nm 程度（V の金属格子 1～2 個分の距離）しか移動できないことを表す。このように、水素が金属中に侵入しやすいことと、金属内を高速に拡散できることが、上述した超高純度の水素を得ることができる理由となっている。

### 1.5 水素透過能の表現

ここで、水素透過金属膜において一般的に用いられている水素透過能の表し方について述べる。1.4 節で述べたように、定常状態下における水素透過反応は一般に金属膜内の水素の拡散反応が全体の反応を律速していると考えられている。このため、濃度勾配を拡散の駆動力とするフィックの第一法則をもとにその特性を評価することが一般的に行われてきた。

$$J(x) = -D(c) \frac{dc}{dx} \quad (1.3)$$

ここで、 $J(x)$  は膜内の厚さ方向の位置  $x$  における水素透過流束、 $D(c)$  は水素の拡散係数、 $dc/dx$  は膜内の厚さ方向における微小領域の濃度勾配である。しかしながら、実際の測定から微小領域における濃度勾配を得ることは困難である。そこで、膜厚  $L$  の金属膜に適用できるように、(1.3)式を変形する必要がある。まず、(1.3)式を金属膜全体で積分することで以下の式が得られる。

$$\int_0^L J(x) dx = - \int_{c_1}^{c_2} D(c) dc = \int_{c_2}^{c_1} D(c) dc \quad (1.4)$$

$c_1$  と  $c_2$  はそれぞれ金属膜の一次側および二次側表面における水素濃度である。また、膜内の厚さ方向の位置  $x$  は一次側を 0、二次側を  $L$  としている。ここで、水素透過反応が定常状態であると仮定する。定常状態は連続の式を用いて以下のように表される。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = - \frac{\partial J(x)}{\partial x} = 0 \quad (1.5)$$

ここで、 $\partial c / \partial t$  は水素濃度の時間微分である。定常状態では、各位置  $x$  における水素濃

度は時間に対して変化しないため、(1.5)式のように 0 とおける。このとき、水素透過流束の位置  $x$  による微分も 0 となるため、 $J(x) = J = \text{const.}$  とおくことで以下の式が得られる。

$$J = \frac{1}{L} \int_{c_2}^{c_1} D(c) dc \quad (1.6)$$

さらに、水素の拡散係数  $D(c)$  の水素濃度依存性が無視できると仮定する。このとき、 $D(c) = D = \text{const.}$  とおくことで以下の式が得られる。

$$J = D \frac{c_1 - c_2}{L} \quad (1.7)$$

このとき、金属膜内における水素濃度の分布は一定の傾きをもつ直線で近似できる。また、水素濃度が十分に希薄な場合、金属中の水素原子と気相中の水素分子との間に以下のジーベルツの法則が成立する。

$$c = K \sqrt{P} \quad (1.8)$$

ここで、 $P$  は水素の圧力、 $K$  は水素溶解度係数であり、水素の金属内への固溶のしやすさを表す定数である。一次側の圧力を  $P_1$  とし、二次側の圧力を  $P_2$  とすると、 $c_1$ 、 $c_2$  は以下のように表される。

$$c_1 = K \sqrt{P_1} \quad (1.9)$$

$$c_2 = K \sqrt{P_2} \quad (1.10)$$

よって、(1.7)式は以下のようになる。

$$J = D \cdot K \frac{\sqrt{P_1} - \sqrt{P_2}}{L} = \phi \frac{\sqrt{P_1} - \sqrt{P_2}}{L} \quad (1.11)$$

ここで、 $\phi (= D \cdot K)$  は水素透過係数である。水素透過係数  $\phi$  は水素原子の拡散性を表す  $D$  と水素の金属内への溶解特性を表す  $K$  の積で表され、水素透過能を表す指標として広く用いられている。また、(1.11)式は水素透過流束  $J$  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表している。このとき、平方根すなわち 0.5 乗という指数は気相中の水素分子が金属内に固溶するときに水素原子に解離することを表している。しかしながら、水素透過流束が圧力の平方根の差に比例せず、(1.11)式が成立しない場合があることが多く報告されている[1.9, 1.10]。このとき、(1.11)式における圧力の 0.5 乗を、0.6~0.7 乗に修正する方法が用いられてきた[1.9, 1.10]。しかしながら、0.6~0.7 乗といった指数には、上述した水素分子の解離といった物理的意味が存在しない。また、材料や温度、圧力条件によって指数を変化させてしまうと、水素透過係

数 $\phi$ のみで統一的に材料の特性を比較できない。すなわち、一般的に用いられている水素透過係数 $\phi$ では、水素透過能を十分に理解できないことが問題である。

## 1.6 水素透過金属膜の種類

水素透過金属膜は Pd 系合金膜と非 Pd 系合金膜に大別できる。Pd 系合金膜は代表的なものとして Pd-Ag 合金膜や Pd-Cu 合金膜などがあり、広く研究が行われてきた [1.11]。しかしながら、Pd が希少で高価な金属であることに加えて、水素透過能が不十分であることから、その代替材料となる非 Pd 系合金膜の設計・開発が行われている。例えば、V や Nb といった金属の水素透過係数は Pd に比べて 1 オーダー以上高い値を示す [1.12]。また、Pd に比べれば十分に安価であるため、代替材料として期待されている。

一方で、V や Nb は水素の溶解エンタルピーが負に大きく、多量の水素が固溶することで、機械的性質が著しく劣化する水素脆化を起こすことが問題となる [1.13]。そこで、合金元素を添加することで固溶水素濃度を抑制させることや、水素脆化を緩和する第二相を析出させるなどの試みがなされている。開発された代表的な水素透過金属膜として、V-15mol%Ni 過飽和固溶体合金膜 [1.14]、Nb-TiNi 系複相合金膜 [1.15]、Zr 系アモルファス合金膜 [1.16]、V もしくは Nb 系単相固溶体合金膜 [1.17]などが挙げられる。

ところで、非 Pd 系合金膜では、十分な水素透過速度を得るために、膜表面に Pd (または Pd 系合金) を被覆する必要がある。これは、1.4 節で述べた水素透過反応において、(2)や(6)などの表面反応を促進させるために触媒層としての Pd が必要であるためと考えられている。したがって、非 Pd 系合金膜は膜の両側に Pd を薄く (数百 nm 程度) 被覆した複合膜のことを指す場合が多い。表面に Pd を被覆した複合膜であれば、表面反応は円滑に起こるため、1.4 節で述べたように拡散反応が全体の反応を律速すると考えられている。また、Pd を被覆せずに、表面に酸化処理を施した V 膜が高速に水素を透過するといった成果も報告されている [1.18]。

## 1.7 分離・精製温度の低温化への要求

これまでの水素透過金属膜では、上述したメタンガスの水蒸気改質反応と水素透過膜を用いた分離・精製プロセスを一体化するメンブレンリアクターへの応用を目指した研究が広く行われてきた [1.19]。Fig. 1.4 にメンブレンリアクターの模式図を示す。

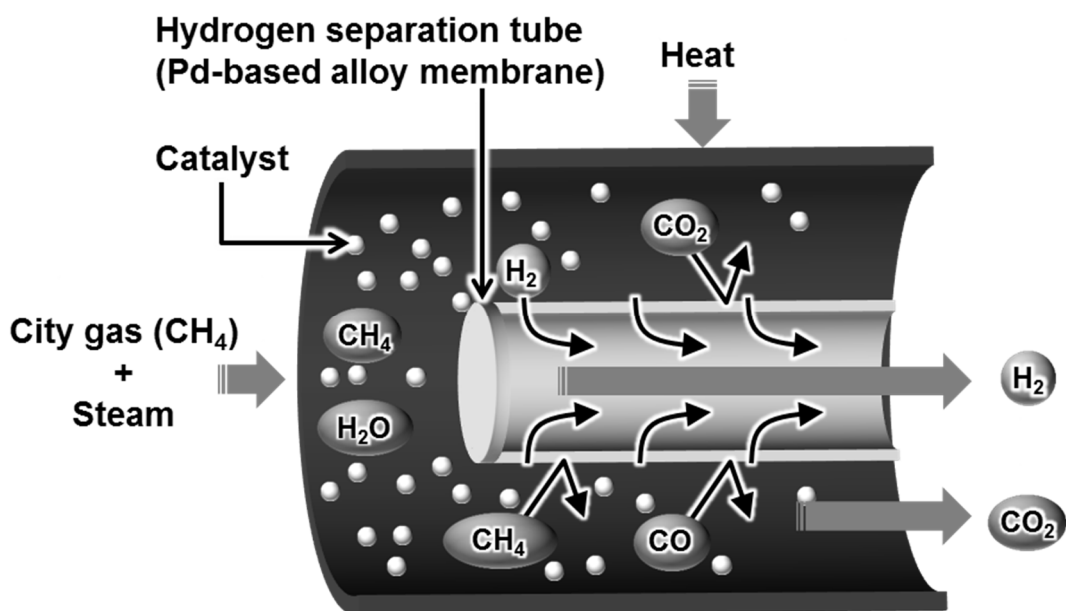


Fig. 1.4 Schematic illustration of membrane reactor module.

メンブレンリアクターは改質反応によって生じた水素を、水素透過膜を使ってその場で分離し、改質反応の化学平衡を水素が生成する方向にずらすことで、反応効率を向上させる反応器である。このときの反応温度は 773 K~873 K であるため、これまではそうした温度で性能を発揮する Pd 系合金膜および非 Pd 系合金膜の研究・開発が広く行われてきた。

しかしながら、近年ではメタノールの水蒸気改質反応 [1.4]、アンモニアや有機ヒドライドなどの水素エネルギーキャリア [1.20, 1.21]の分解反応、バイオマスの水素発酵 [1.22]などから生じる水素を分離・精製したいという要求が高まりつつある。メタノールの水蒸気改質反応では、上述したメタンガスの水蒸気改質反応に比べて比較的低い温度 (523 K~623 K) で反応が進行する [1.23]。また、水素を効率的に貯蔵・運搬するために、体積の大きい水素ガスを容易に液化できる水素エネルギーキャリアに変換する方法が検討されている。この方法では、水素を使用する際に水素エネルギーキャリアを分解させて水素を取り出すが、その分解反応もメタンガスの水蒸気改質反応に比べて、低温で進行することが想定される。

このような水素生成プロセスに対し、773 K~873 K で性能を発揮する水素透過金属膜を用いる場合、生成した混合ガスを昇温してから分離・精製しなければならず、熱効率の低下につながる。そこで、低温で生成した混合ガスから昇温せずに水素を分離・精製するために、低温で性能を発揮する水素透過金属膜が必要とされている。低温で



水素を分離・精製できれば、上述した比較的低温で水素を製造するプロセスには高温を必要とする工程が存在しないため、装置部材の耐熱特性への要求が低くなり、コストが下がるなどのメリットもある。

## 1.8 低温化のための課題と解決策

### 1.8.1 水素透過速度

1.7節で述べたように、低温で生成する水素を昇温せずに分離・精製できる低温作動型の水素透過金属膜の設計が求められている。しかしながら、水素透過金属膜の作動温度を低温化するためには、解決すべき課題が多数存在する。

第一の課題として、水素透過速度が挙げられる。1.4節で述べたように、定常状態における水素透過反応では、一般に金属膜内の水素の拡散反応が全体の反応を律速していると考えられている。したがって、温度の低下に伴って水素の拡散速度が低下するため、水素透過速度も低下すると考えられる。すなわち、低温作動型の水素透過金属膜には、低温においても水素の拡散速度が速いことが求められる。Fig. 1.5に各金属の水素の拡散係数のアレニウスプロットを示す [1.24]。Fig. 1.5において注目すべき点は、

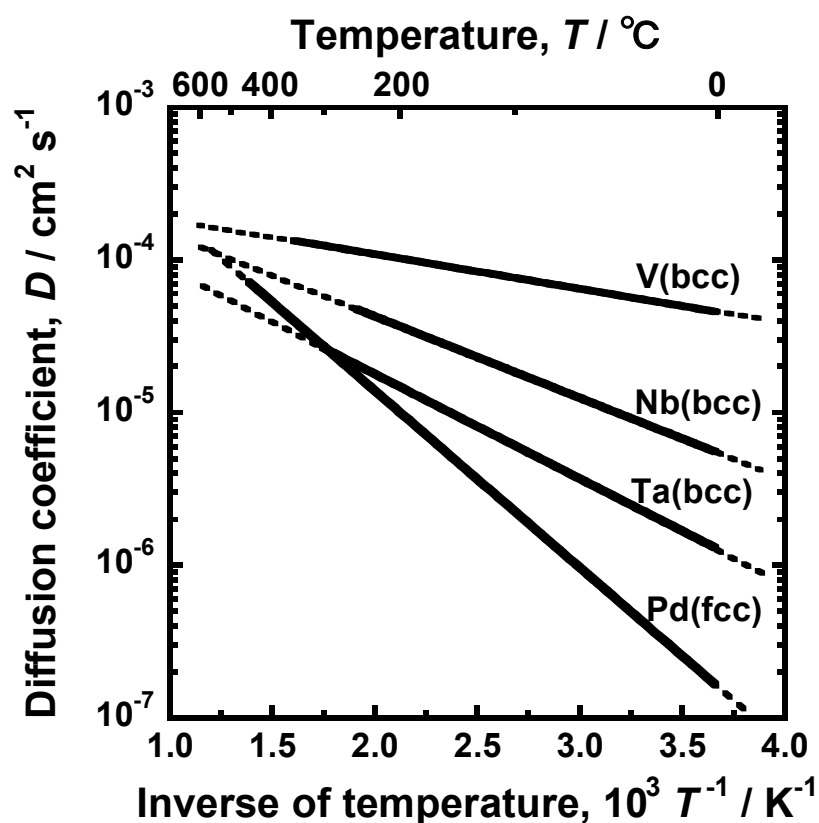


Fig. 1.5 Hydrogen diffusion coefficients in V, Nb, Ta and Pd.

従来の水素透過金属膜に使用されてきた面心立方 (fcc) 構造をもつ Pd に比べて、体心立方 (bcc) 構造をもつ V, Nb, Ta といった 5 族金属は水素の拡散係数が大きいことである。特に、これらの金属は水素の拡散の活性化エネルギーが小さいため、低温における拡散係数が大きいという特徴がある。したがって、これらの 5 族金属に着目し、特に活性化エネルギーの小さい V をベースとすることで、低温においても高い水素透過速度が得られると考えられる。

## 1.8.2 水素脆化

水素透過速度の観点から言えば、V をベースとする水素透過金属膜が最も作動温度の低温化に有利であると考えられる。ところで、V や Pd など水素透過金属膜の候補となる金属には、自発的に水素を溶解させるために、水素の溶解エンタルピーが負の値をもつ金属であることが求められる。こうした金属は温度の低下に伴い固溶水素濃度が増加するという特徴がある。Fig. 1.6 に純 V の水素溶解特性を表す圧力-組成-等温線 (Pressure-composition-isotherm, PCT 曲線) を示す [1.25]。PCT 曲線は一定温度の下で、金属内に固溶した水素と気相中の水素分子との化学平衡を表す曲線である。Fig. 1.6 に示されているように、一定圧力下においても、温度の低下に伴って固溶水素濃度が増加することが分かる。

しかしながら、1.6 節で述べたように、V を含む 5 族金属は固溶水素濃度の増加に伴い、機械的性質が著しく劣化する水素脆化を起こすことが報告されている [1.26, 1.27]。Fig. 1.7 に Matsumoto らによって示された純 V の水素中その場スモールパンチ (SP) 破壊試験の試験結果を示す [1.27]。Fig. 1.7 は 673K と 773K における SP 吸収エネルギーと原子数比で表した固溶水素濃度の関係を示している。Fig. 1.7 より、純 V の SP 吸収エネルギーは、固溶水素濃度が約 0.2 (H/M) を超えたところで、著しく低下し脆性的な破壊モードへ遷移していることが分かる。また、他の 5 族金属 (Nb, Ta) やこれらをベースとする合金系に関しても、ほぼ同じ水素濃度で延性-脆性遷移が起こることが報告されている [1.28]。ただし、0.2 (H/M) で延性-脆性遷移が起こる原因は現時点では明らかとなっていない。しかしながら、V (5 族金属) をベースとする水素透過金属膜において、0.2 (H/M) は膜の脆性破壊を回避するための一つの目安となる。一方で、水素透過金属膜は使用される条件によっては 1 気圧 (約 0.1 MPa) ~ 数気圧程度の水素に曝されることが想定される。しかしながら、Fig. 1.7 に示されているように、そうした雰囲気下では温度の低下に伴い 0.2 (H/M) 以上の水素が固溶するため、水素脆性破

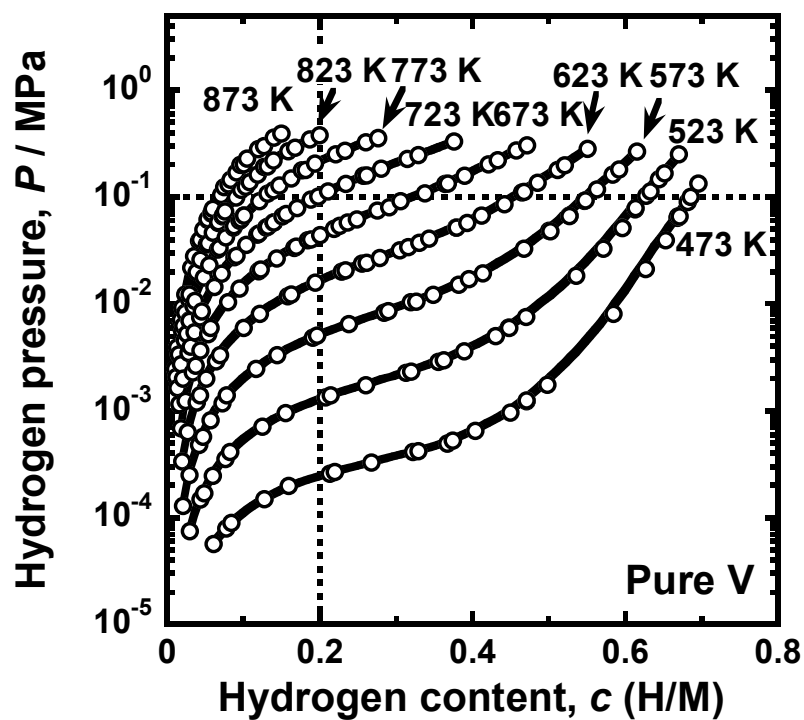


Fig. 1.6 Pressure-composition-isotherms (PCT curves) for pure V [1.25].

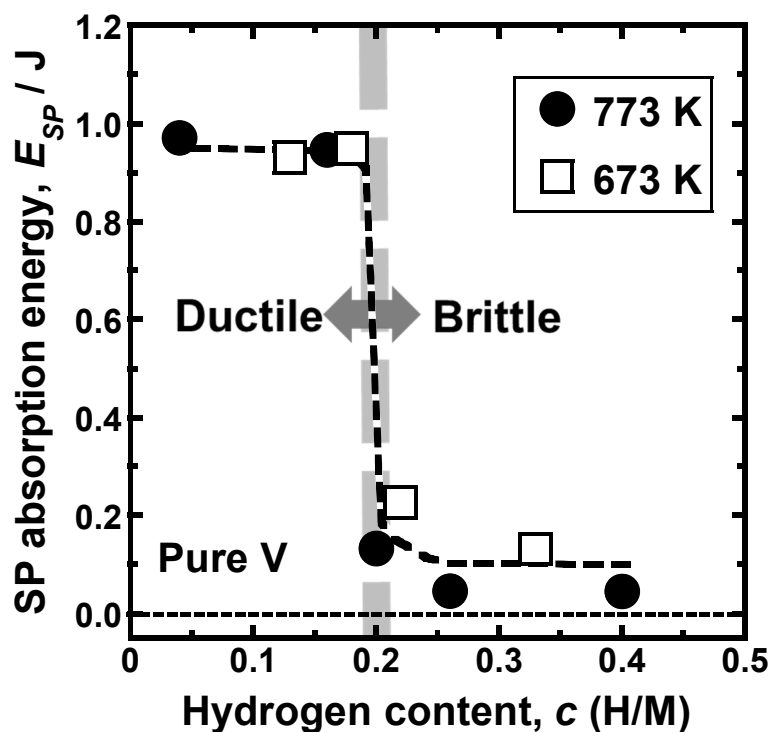


Fig. 1.7 Correlation between SP absorption energy and dissolved hydrogen concentration in pure vanadium [1.27].

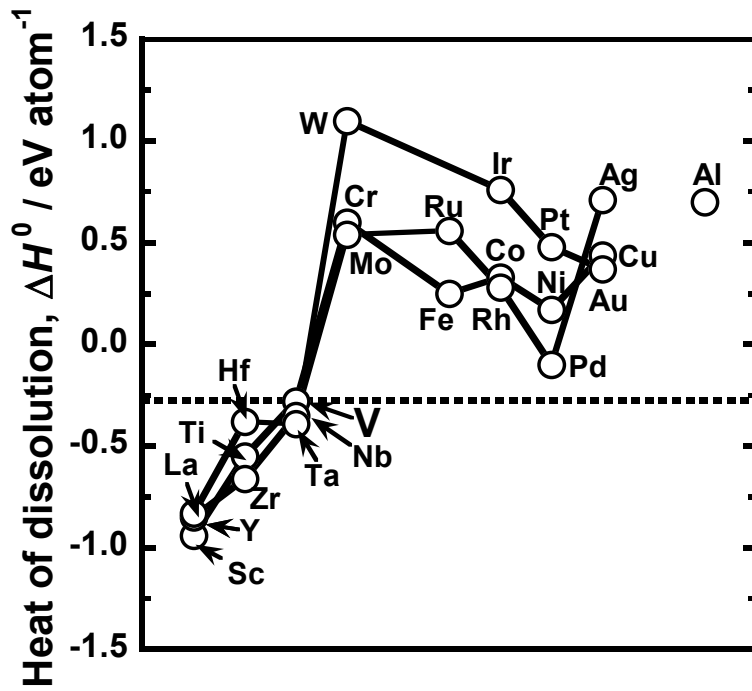


Fig. 1.8 Heat of hydrogen dissolution into metals in low concentration limit [1.29].

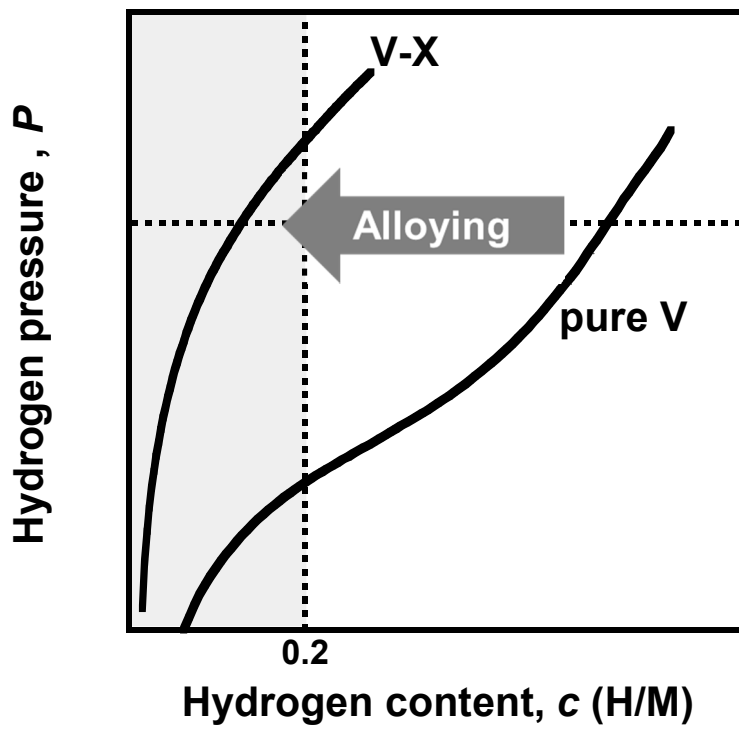


Fig. 1.9 Schematic illustration of the alloying effect on PCT curve.

壊に至る可能性が高い。

固溶水素濃度を 0.2 (H/M)以下に抑制する方法の 1 つとして、V に比べて水素との親和性が小さい金属を合金化することが挙げられる。Fig. 1.8 に種々の金属の水素溶解熱を示す [1.29]。Fig. 1.8 における値が大きいくほど、水素との親和性が小さい金属であるため、V の値よりも大きい値をもつ金属が合金元素の候補となる。こうした金属を合金化したときの PCT 曲線の振る舞いを Fig. 1.9 に模式図で示す。水素との親和性の小さい金属を添加することで、PCT 曲線が左にシフトし、固溶水素濃度を 0.2 (H/M)以下に抑制することが可能となる。

### 1.8.3 水素化物の形成

1.8.2 節において、水素透過金属膜の候補となる金属は水素との親和性が大きいことを述べた。こうした金属は特に低温域において安定な水素化物を形成する。Fig. 1.10 に V-H 二元系の平衡状態図を示す [1.30]。V-H 二元系では、約 473 K 以下の温度域で、 $\beta$ 相と呼ばれる水素化物を形成する。 $\beta$ 相は  $V_2H \sim VH$  の化学組成を有しており、結晶構造として体心正方 (bct) 構造をもつ。こうした相が形成すると、膜の脆性破壊につ

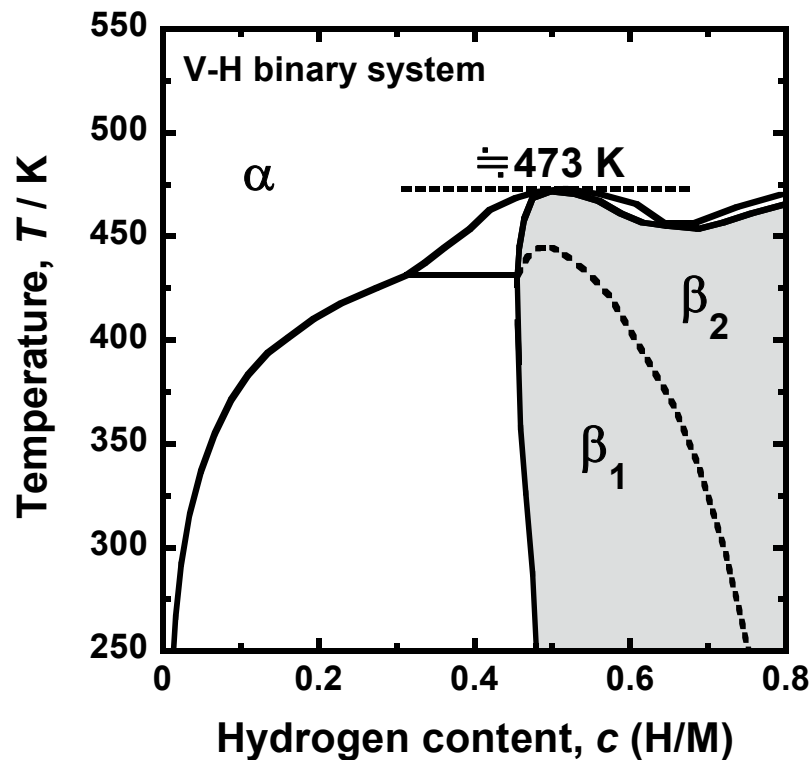


Fig. 1.10 Equilibrium phase diagram for vanadium-hydrogen binary system [1.30].

ながる可能性がある。したがって、473 K 以下の低温域で V 系水素透過膜を使用する場合には、こうした水素化物相の形成を抑制することが望ましい。

Dolan らは V に 10 mol% の Cr, Ni, Al を添加したときの  $\beta$  相の形成温度について報告している [1.31]。その報告によれば、Cr と Ni を添加した場合には  $\beta$  相の形成温度は上昇し、Al を添加した場合には  $\beta$  相の形成温度は室温以下まで低下する。すなわち、Al は  $\beta$  相の形成を大きく抑制できる元素である。

このように、適切な合金元素を選択することで、 $\beta$  相の形成温度は抑制できる。しかしながら、上述した研究では  $\beta$  相の形成温度を 100 K 刻みで測定しており、各合金元素がどの程度形成温度を変化させているか定量的に示されていない。また、 $\beta$  相の形成温度を抑制できる合金元素が、水素の拡散性や水素溶解特性に与える合金効果については考察していない。したがって、低温作動型の水素透過金属膜において、水素の拡散性、水素溶解特性、水素化物の形成温度の 3 つの特性に及ぼす合金効果を総合的かつ定量的に評価することが重要であると考えられる。

## 1.9 本研究の目的

水素透過金属膜の分野では、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という関係式に基づき、その比例定数である水素透過係数  $\phi$  を用いた特性評価が一般的に行われてきた。しかしながら、水素透過流束が水素圧力の平方根の差に比例しない場合があることが多く報告されており、水素透過能を記述する新しい関係式が必要とされている。

また、これまで水素透過膜の研究では、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、最近では比較的低温で水素を発生させる反応についても研究・開発が進んでおり、熱効率の観点からできる限り低い温度で水素を分離・精製したいという要求が高まりつつある。

水素透過金属膜の作動温度を低温化する上で、直面する問題点として水素の拡散速度、水素脆化、水素化物の形成が挙げられる。水素の拡散速度の観点から、拡散の活性化エネルギーの小さい V をベースとする水素透過金属膜が最も作動温度の低温化に有利であると考えられる。また、水素脆化の問題に関しては水素との親和性の小さい元素を V に添加することで、固溶水素濃度を抑制することが解決方法の 1 つとして挙げられる。さらに、水素化物の形成に関しては適切な合金元素を選択することで抑制

できると考えられる。このように、適切な合金元素を選択し V に添加することは作動温度の低温化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与える合金効果に関して、総合的かつ定量的な調査はこれまで行われていない。

そこで本研究では、水素透過能を記述する新しい表現を構築し、それに基づき低温作動型の水素透過金属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といった基礎的物性を評価することを目的とした。さらに、低温での水素脆性破壊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。

上述した背景と目的の下に、本論文は以下の 9 章から構成されている。以下に各章の内容の概略を示す。

第 1 章では、水素エネルギー社会の背景および高純度水素ガスの製造における新しい水素透過膜用金属材料の開発の意義、従来の水素透過能の表現における問題点、低温化に対する要求、低温化への課題と解決策および本研究の目的を述べた。

第 2 章では、水素透過金属膜の特性を正しく理解するための水素透過能の新しい解析方法について述べる。

第 3 章では、第 2 章で得られた水素透過能の新しい解析手法を Pd 系合金膜に適用する。

第 4 章では、各合金元素が V の PCT 曲線を立ち上げる効果を比較する。

第 5 章では、第 2 章で得られた新しい解析方法をもとに低温作動型の水素透過金属膜の設計方法とその例について述べる。

第 6 章では、V 系水素透過合金における水素溶解特性と水素の拡散性に及ぼす合金効果の定量評価について述べる。

第 7 章では、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について述べる。

第 8 章では、第 6 章、第 7 章で得られた各特性に及ぼす合金効果について第一原理計算を用いた考察を行う。

第 9 章では、本研究で得られた結果をまとめ、本論文の要約として総括を述べる。また、本研究における今後の課題も同時に述べる。

## 【参考文献】

- [1.1] 富岡秀徳, 水素エネルギーシステム 37 (1) (2012) 25-28.
- [1.2] R. C. Sangster, E. F. Maverick and M. L. Croutch, *J. Electrochem. Soc.*, Vol.104, No.5 (1957) 317-319.
- [1.3] NEDO 水素エネルギー白書 (2015) 5.
- [1.4] 五十嵐哲, 水素エネルギーシステム 25 (2) (2012) 62-70.
- [1.5] S. Sircar and T. C. Golden, *Sep. Sci. Technol.* 35(5) (2000) 667-687.
- [1.6] S. Adhikari and S. Fernando, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 875-881.
- [1.7] 西村睦, 元素戦略アウトルック 材料と全面代替戦略, 105-107, 物質・材料研究機構.
- [1.8] Y. Fukai. *The Metal-Hydrogen System*, Springer, (1993) 210-214.
- [1.9] R. C. Hurlbert and J. O. Konecny, *J. Chem. Phys.*, 34(2) (1961) 655-658.
- [1.10] B. D. Morreale, M. V. Ciocco, R. M. Enick, B. I. Morsi, B. H. Howard and A.V. Cugini, *J. Memb. Sci.*, 212 (2003) 87-97.
- [1.11] A. G. Knapton, *Plat. Met. Rev.*, 21 (2) (1977) 44-50.
- [1.12] S. A. Steward, Lawrence Livermore National Laboratory Reports, UCRL-53441, (1983).
- [1.13] S. Gahr and H. K. Birnbaum, *Acta Metall.* 26 (1978) 1781-1788.
- [1.14] C. Nishimura, M. Komaki, S. Hwang and M. Amano, *J. Alloys Compd.* 330-332 (2002) 902-906.
- [1.15] K. Hashi, K. Ishikawa, T. Matsuda and K. Aoki, *J. Alloys Compd.* 368 (2004) 215-220.
- [1.16] S. Hara, K. Sakaki, N. Itoh, H.-M. Kimura, K. Asami and A. Inoue, *J. Membr. Sci.* 164 (2000) 289-294.
- [1.17] H. Yukawa, T. Nambu, Y. Matsumoto, N. Watanabe, G. Zhang and M. Morinaga, *Mater. Trans.* 49(10) (2008) 2202-2207.
- [1.18] Y. Nakamura, H. Yukawa, A. Suzuki, T. Nambu and Y. Matsumoto, Y. Murata, *J. Alloys Compd.* 645 (2015) S275-S279.
- [1.19] S. Uemiya, N. Sato, H. Ando, T. Matsuda and E. Kikuchi, *石油学会誌* 33(6) (1990) 418-421.
- [1.20] 小島由継、市川貴之, 水素エネルギーシステム 36(4) (2011) 35-41.



- [1.21] 齋藤泰和, 水素エネルギーシステム 33(4) (2008) 2-7.
- [1.22] I. Ntaikou, G. Antonopoulou and G. Lyberatos, Water Biomass Valor 1 (2010) 21-39.
- [1.23] E. Kikuchi, S. Kawabe and M. Matukata, J. Jpn. Petrol. Inst., 46(2) (2003) 93-98.
- [1.24] Y. Fukai and H. Sugimoto, Adv. in Phys. 34, (1985) 263.
- [1.25] R. Lässer, P. Meuffels and R. Feenstra, KFA-Jülich Report, No. 2183 (1988).
- [1.26] S. Gahr and H. K. Birnbaum, Acta Metall. 26 (1978) 1781-1788.
- [1.27] Y. Matsumoto, H. Yukawa and T. Nambu, Metall J 2010;LXIII:74-78.
- [1.28] 松本佳久、湯川宏、南部智憲, 日本金属学会誌 77(12) (2013) 585-592.
- [1.29] Y. Fukai, The Metal-Hydrogen System, Springer, (1993) 7.
- [1.30] J. F. Smith and D. T. Peterson, Bull. Alloy Phase Diagrams 3 (1982) 55-60.
- [1.31] M. D. Dolan, K. G. McLennan, D. Chandra, M. A. Kochanek and G. Song, J. Alloys Compd. 586 (2014) 385-391.

## 第2章 水素透過能の新しい解析方法

### 2.1 緒言

第1章の1.8節において、低温作動型の水素透過金属膜を設計する上での問題点とその解決策について述べた。本研究において重要なことは、合金元素が水素透過金属膜の特性に与える影響を系統的に調査することで、低温作動型の水素透過金属膜設計のための指針を得ることである。一方で、第1章の1.5節で述べたように、水素透過能を解析するために従来用いられてきた式には、不十分な点が多いことが知られており[2.1, 2.2]、そうした理解の妨げになると考えられる。

本章では、水素透過能の新しい表現に基づく解析法について述べる。さらに、純Nb膜を用いた一連の実験によって新しい表現の妥当性について考察する。

### 2.2 新しい解析方法

第1章の1.5節で述べたように、従来の評価方法は水素の濃度勾配を拡散の駆動力とするフィックの第一法則に基づいている。しかしながら、厳密に言えば、水素の拡散は濃度勾配ではなく、水素の化学ポテンシャル勾配を駆動力としている。化学ポテンシャルに基づく拡散方程式は以下のように表される。

$$J(x) = -cB(c) \frac{d\mu}{dx} \quad (2.1)$$

ここで、 $B(c)$ は水素原子の易動度、 $d\mu/dx$ は膜内の厚さ方向における微小領域の化学ポテンシャル勾配である。まず、(2.1)式を以下のように変形する。

$$J(x)dx = -cB(c)d\mu = -cB(c) \frac{d\mu}{dc} dc \quad (2.2)$$

さらに、(2.2)式を膜厚 $L$ の金属膜に適用できるように、膜全体に対して積分をすることで以下の式が得られる。

$$\int_0^L J(x)dx = -\int_{c_1}^{c_2} cB(c) \frac{d\mu}{dc} dc = \int_{c_2}^{c_1} cB(c) \frac{d\mu}{dc} dc \quad (2.3)$$

このとき、膜の厚さ方向の位置 $x$ は一次側表面を0、二次側表面を $L$ としている。ここで、従来の表現を導く過程と同様に、水素透過反応が定常状態であると仮定する。水素透過試験では、定常状態における水素透過流束を測定するため、この仮定は妥当であると考えられる。このとき、 $J(x) = J = \text{const.}$ とおくことで、以下の式が得られる。

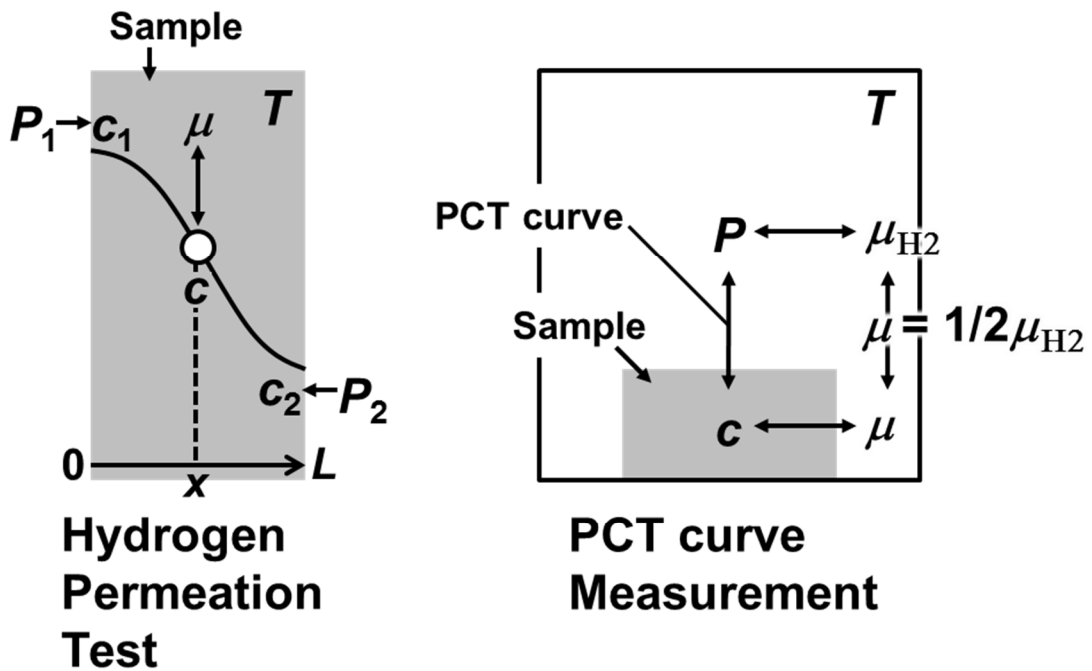


Fig. 2.1 Schematic illustration of correspondence relationship between each valuable during hydrogen permeation test and PCT curve measurement.

$$J = \frac{1}{L} \int_{c_2}^{c_1} cB(c) \frac{d\mu}{dc} dc \quad (2.4)$$

次に、水素原子の易動度  $B(c)$  の水素濃度依存性が無視できると仮定する。この仮定の妥当性については後述する。このとき、 $B(c) = B = \text{const.}$  とおくことで次式が得られる。

$$J = \frac{B}{L} \int_{c_2}^{c_1} c \frac{d\mu}{dc} dc \quad (2.5)$$

ここで、化学ポテンシャルの濃度による微分  $d\mu/dc$  を得ることが必要となる。しかしながら、金属内に固溶した水素原子の化学ポテンシャル  $\mu$  を直接測定するのは困難である。そこで本研究では、この項を得るのに PCT 曲線を利用する。Fig. 2.1 に水素透過試験および PCT 測定における各変数の対応関係を示す。Fig. 2.1 に示したように、水素透過試験では一次側と二次側に水素圧力として  $P_1$  と  $P_2$  を負荷すると、それに対応して一次側と二次側の水素濃度  $c_1$  と  $c_2$  が決まる。水素透過反応が定常状態に到達すると、金属膜内に  $c_1$  と  $c_2$  を境界条件としたある一定の水素濃度の分布が生じる。このとき、水素原子は各位置  $x$  における水素濃度  $c$  に対応した化学ポテンシャル  $\mu$  をもっている。一方、PCT 測定では、水素濃度  $c$  で金属内に固溶している水素原子と圧力  $P$  をもった気相の水素分子が平衡している状態を測定している。このとき、水素濃度  $c$  に対応した水素原子の化学ポテンシャル  $\mu$  と水素圧力  $P$  に対応した水素分子の化学ポ

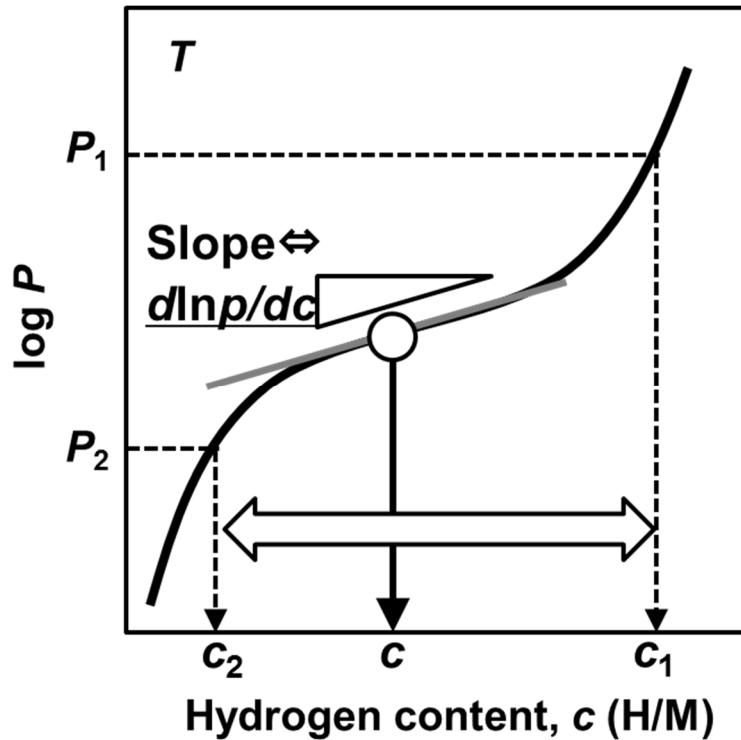


Fig. 2.2 Schematic illustration of PCT curve showing the terms in the PCT factor,  $f_{\text{PCT}}$ .

テンシヤル  $\mu_g$  は以下に示す関係を満たしている。

$$\mu = \frac{1}{2} \mu_g \quad (2.6)$$

水素を理想気体と考えれば、気相の水素分子の化学ポテンシヤルは圧力  $P$  を用いて以下のように表すことができる。

$$\mu_g = \mu_g^0 + RT \ln \left( \frac{P}{P^0} \right) = \mu_g^0 + RT \ln p \quad (2.7)$$

ここで、 $\mu_g^0$  は気相の水素分子の標準化学ポテンシヤル、 $R$  は気体定数、 $T$  は絶対温度、 $P^0$  は標準水素圧力 (101325Pa)、 $p$  は無次元圧力 ( $p=P/P^0$ ) である。したがって、(2.6) 式と(2.7)式を用いることで、水素濃度  $c$  に対応した水素原子の化学ポテンシヤル  $\mu$  を気相の水素の圧力  $P$  を介して得ることができる。(2.6), (2.7)式から、(2.5)式は以下のように表される。

$$J = \frac{RTB}{2L} \int_{c_2}^{c_1} c \frac{d \ln p}{dc} dc \quad (2.8)$$

ここで、(2.8)式における積分項を、PCT 曲線をもとに説明する。Fig. 2.2 に PCT 曲線の模式図を示す。Fig. 2.2 に示したように、PCT 曲線は慣例的に縦軸を水素圧力の対数、横軸を原子数比の固溶水素濃度で表すことが多い。このとき、(2.8)式における  $d \ln p / dc$

は各水素濃度  $c$  における PCT 曲線の勾配に対応している。この PCT 曲線の勾配  $d \ln p/dc$  に水素濃度  $c$  を乗じたものを被積分関数とし、水素透過試験の圧力条件  $P_1$ ,  $P_2$  に対応した水素濃度  $c_1$ ,  $c_2$  の範囲で積分することで、(2.8)式における積分項が得られる。金属膜表面で気相の水素と膜表面近傍の水素原子との間に平衡状態が成立していると仮定すれば、Fig. 2.2 に示したように  $c_1$  と  $c_2$  は PCT 曲線から決定できる。すなわち、(2.8)式における積分項は水素透過試験条件と各材料がもつ PCT 曲線の形を反映した因子である。そこで本研究では、この積分項を PCT 因子  $f_{\text{PCT}}$  と定義する。このとき、(2.8)式は以下のように表される。

$$J = \frac{RTB}{2L} f_{\text{PCT}} \quad (2.9)$$

以上のように、水素の化学ポテンシャルに基づく拡散方程式を変形することで、水素透過能の新しい表現を得ることができた。(2.9)式の妥当性を実験的に確認するため、広い水素濃度域で水素透過試験を行った。

## 2.3 実験方法

### 2.3.1 試料作製

Fig. 2.3 に Lässer らによって測定された 673 K における V, Nb, Ta の PCT 曲線を示す [2.3]。Fig. 2.3 に示されるように、同じ温度、水素圧力で比較した場合、5 族金属の中では Nb の固溶水素濃度が最も大きい。したがって、Nb 膜を用いることでより広い水素濃度域で(2.9)式の妥当性を確認できると考えられる。以上の観点から、確認試験には純 Nb 膜を用いた。

引抜加工された  $\phi 12$  mm の純 Nb (純度 99.96 mass% : レアメタリック製) の丸棒から膜厚約 0.65 mm のディスク状試料を切り出した。切り出した試料について、加工ひずみの除去を目的として真空雰囲気のもとで 1253 K、24 時間の熱処理を行った。試料を石英ガラス管内に置き、圧力が  $5 \times 10^{-4}$  Pa 以下になるまで真空引きを行った。電気炉のスイッチを入れ、約 30 分で 1253 K まで昇温した。1253 K で 24 時間保持した後、炉のスイッチを切り電気炉の蓋を開けることで室温まで空冷した。温度が室温まで下がったのを確認し、石英ガラスから試料を取り出した。なお、熱処理中の温度については、石英ガラス内に熱電対を挿入し、試料の直上の温度を測定した。

熱処理後の試料の両面をアルミナの研磨紙 (#800, #1000, #1200)、1  $\mu\text{m}$  のダイヤモンドスラリー、0.05  $\mu\text{m}$  のアルミナ粉末の順に研磨した。研磨後に試料の膜厚を、

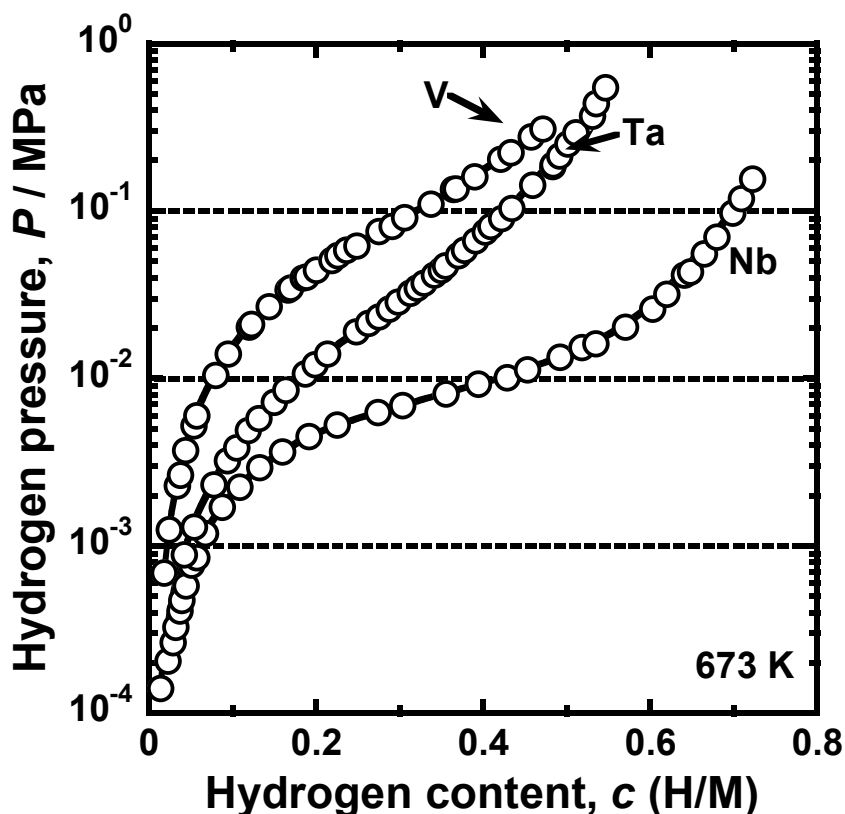


Fig. 2.3 PCT curves for vanadium, niobium and tantalum at 673 K [2.3].

マイクロメータを用いて測定した。試料の5箇所について測定し、その平均値を試料の膜厚とした。このとき、試料の膜厚は0.457 mmであった。

その後、高周波 (RF) スパッタリング装置を用いて、試料の両面に純 Pd をコーティングした。Fig. 2.4 にスパッタリング法 [2.4] の原理を表す模式図を示す。スパッタリング法では、ターゲット (ここでは Pd) と基材 (ここでは Nb) の間に電圧を印加し、チャンバー内の Ar ガスをイオン化させる。この Ar イオンがターゲット表面に衝突することで、ターゲットから Pd 粒子が飛び出し Nb 膜上に成膜される。RF スパッタリング法では、電圧を印加する際に高周波電源を使用している。これにより、直流電源では放電を維持できない絶縁体材料を成膜することができる。一方で、本研究のように導電性材料にも適用できる。このとき、ターゲット側の電極と電源の間にブロッキングコンデンサーを設置することで、ターゲットに負の自己バイアス電圧を発生させ、Ar イオンがターゲットに常に流れこむようになっている。

実際のスパッタリングの手順を示す。試料をチャンバー内にセットした後、圧力が  $5 \times 10^{-4}$  Pa 以下に到達するまで真空引きを行った。所定の真空度に到達後、真空引き

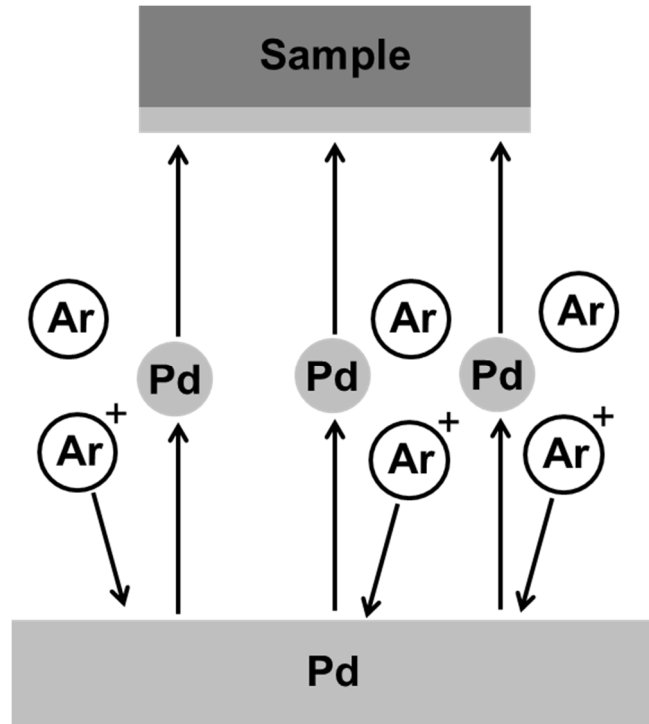


Fig. 2.4 Schematic illustration of mechanism of sputtering method.

を行いながら 573 K に昇温した。温度が安定した後、チャンバー内に 10~15 SCCM の Ar をフローさせ、圧力を 5 Pa に制御した。エッチング（逆スパッタリング）を 5 分間行い、試料表面の酸化皮膜を除去した。その後、Ar の圧力を 1 Pa に制御しながら、3 分間スパッタリングを行い、試料の表面に純 Pd を約 200 nm の厚さになるまでコーティングした。スパッタリング終了後、真空引きしながら温度を室温に下げ、チャンバーを大気開放した。試料を反転させ、同様の操作を行うことで、試料のもう一方の表面を被覆した。

### 2.3.2 水素透過試験

作製した試料を用いて、673 K で水素透過試験を行った。Fig. 2.5 に水素透過試験装置の概略図を示す。装置は水素透過膜を境目として、高压側（一次側）と低压側（二次側）の大きく 2 つの部分に分けられる。Fig. 2.5 における  $P_1$ 、 $P_2$  および  $P_3$  はそれぞれ圧力センサを表している。 $P_1$  は膜試料を隔てて一次側高压配管内（以下、高压セル）、 $P_2$  は膜試料を隔てて二次側低压配管内（以下、低压セル）、 $P_3$  は低压セルとニードルバルブを介して連結しているリザーブセルの圧力を計測するセンサである。これらのセル間を接続するバルブを操作することにより、セル内の圧力をそれぞれ独立して調

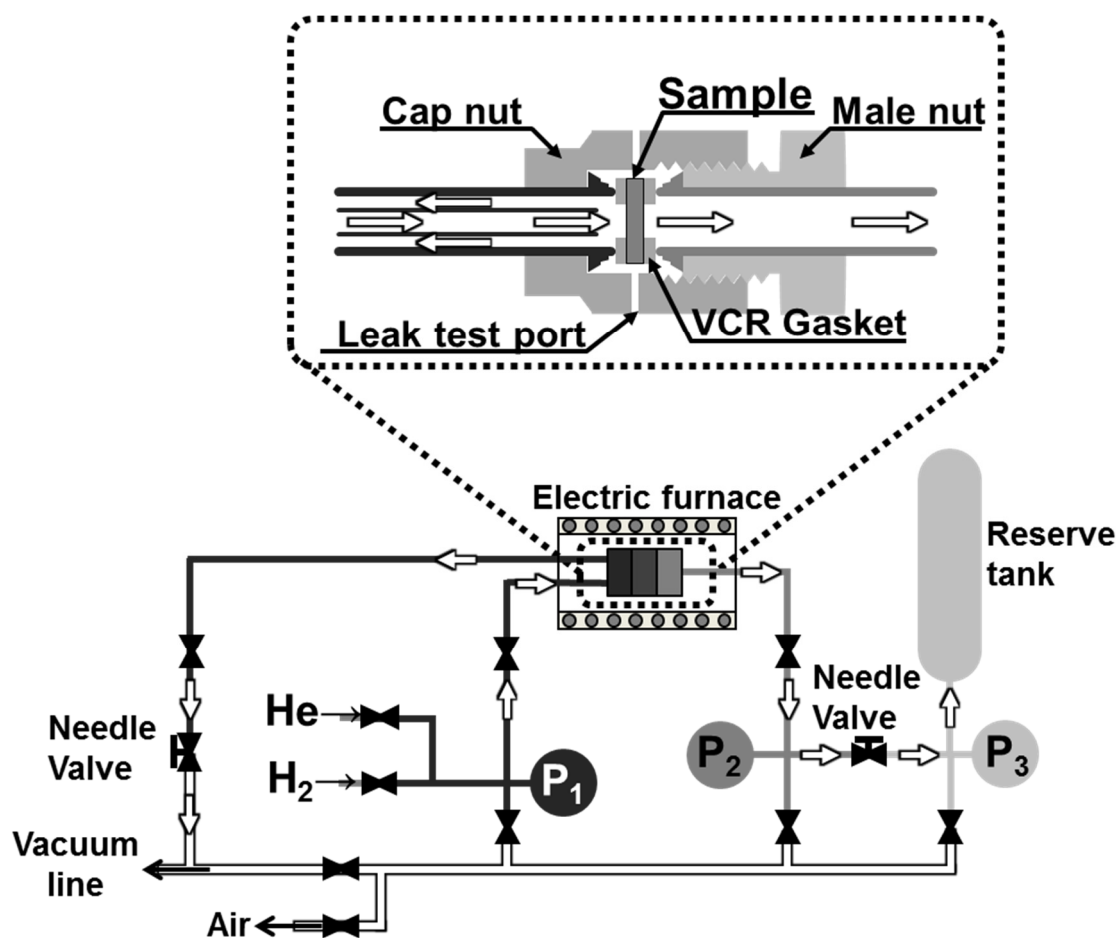


Fig. 2.5 Schematic illustration of the hydrogen permeation apparatus.

節することができる。Fig. 2.5 の中に水素透過膜試料を固定した部分の拡大図を示す。高圧セル側では、水素をフローさせることで常に高純度な水素が流れるようにしつつ、一次側の圧力が一定になる構造となっている。また、試料は2枚のステンレス製ガスケットを用いて固定されている。試験温度は、リークテストポートより熱電対を挿入し、熱電対の先端を試料の側面に接触させて測定した。

水素透過試験の測定手順を以下に示す。作製した試料を水素透過試験装置に取り付けた後、装置を真空排気し、試料セルを測定温度まで昇温した。その後、高圧セルおよび低圧セル内に  $P_1 > P_2$  となるように水素ガスを充填した。このとき、高圧セル側から低圧セル側へ水素が透過するため、低圧セル内の圧力が上昇する。そこでニードルバルブを開いて低圧セル内の水素ガスをリザーブセルが接続されている  $P_3$  側へ流し、 $P_2$  の指示圧力が一定となるようにニードルバルブの開閉量を調節する。その結果、リ



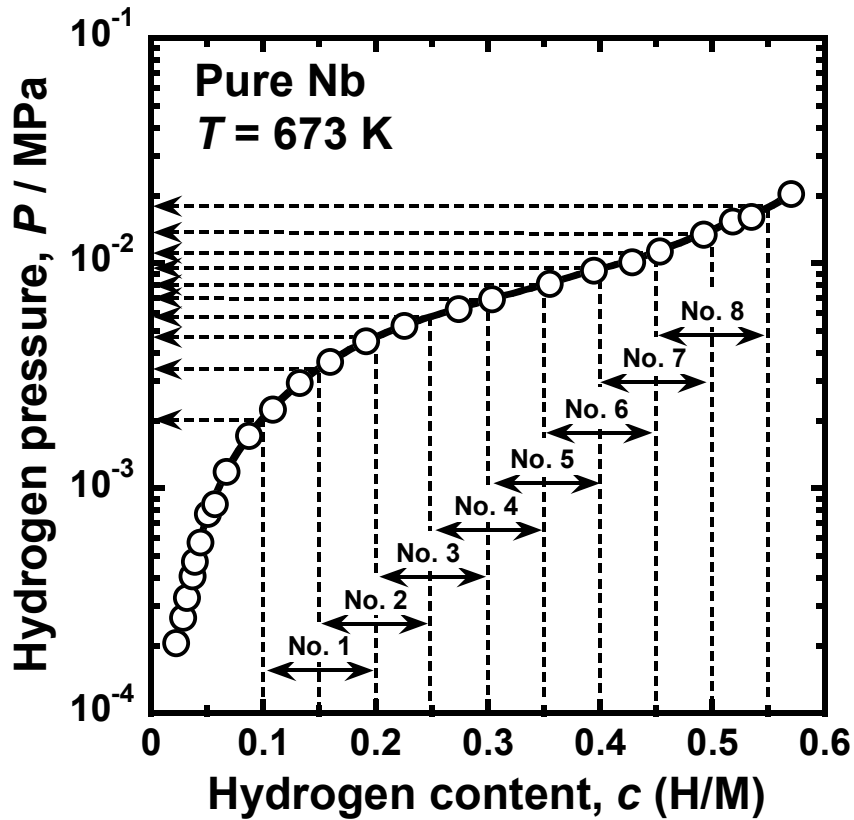


Fig. 2.6 PCT curve for pure niobium at 673K [2.3] and the pressure conditions of hydrogen permeation tests.

Table 2-1 Pressure conditions of hydrogen permeation

Test No.	Hydrogen content, $c$ (H/M)		Hydrogen pressure, $P$ / kPa	
	Feed	Permeation	Feed	Permeation
1	0.20	0.10	4.7	2.0
2	0.25	0.15	5.8	3.4
3	0.30	0.20	6.9	4.7
4	0.35	0.25	8.0	5.8
5	0.40	0.30	9.4	6.9
6	0.45	0.35	11.1	8.0
7	0.50	0.40	13.9	9.4
8	0.55	0.45	17.9	11.1

ザーブセルに水素が流入して  $P_3$  が上昇する。一定の時間間隔で  $P_3$  の圧力上昇を測り、得られた  $P_3$  の時間変化率  $\Delta P_3/\Delta t$  を次式によって、水素透過流束  $J$  に変換した。

$$J = \frac{2(\Delta P_3/\Delta t)V}{RTS} \quad (2.10)$$

ここで  $V$  はリザーブセル容積、 $R$  は気体定数、 $T$  はリザーブセル温度、 $S$  は透過面積である。透過面積は試料とガスケットの接触部の内径 (7.1 mm) から  $1.6 \times 10^{-4} \text{ m}^2$  と見積もった。

水素透過試験の圧力条件については、Fig. 2.3 に示した純 Nb の PCT 曲線を用いて決定した。Fig. 2.6 に Fig. 2.3 に示した純 Nb の PCT 曲線と本研究における実験条件の関係を示す。一次圧は一次側の固溶水素濃度が 0.20~0.55 (H/M) となるように 0.05 (H/M) 刻みで系統的に変化させた。二次圧は一次側と二次側の固溶水素濃度差が約 0.1 (H/M) になるように制御した。実際の圧力条件を Table 2.1 に示す。

(2.9)式を実験結果に適用するためには、各条件における  $f_{\text{PCT}}$  の値を見積もる必要がある。このとき、Fig. 2.6 に示した純 Nb の PCT 曲線を回帰する必要がある。そこで本研究では、以下の式を用いた。

$$\ln p = 2 \ln c + m_0 + \sum_i m_i c^i \quad (2.11)$$

ここで、 $m_i$  は回帰係数である。(2.11)式の右辺における第一項と第二項は希薄な水素濃度域におけるジューベルツの法則を表している。一方、第三項はジューベルツの法則からのずれを水素濃度の多項式関数で近似したものである。このとき、PCT 因子  $f_{\text{PCT}}$  は以下の式で表される。

$$f_{\text{PCT}} = \int_{c_2}^{c_1} c \frac{d \ln p}{dc} dc = 2(c_1 - c_2) + \sum_i \frac{i}{i+1} m_i (c_1^{i+1} - c_2^{i+1}) \quad (2.12)$$

## 2.4 結果および考察

### 2.4.1 実験結果

Fig. 2.7 に水素透過流束  $J$  と一次側の水素濃度  $c_1$  の関係を示す。Fig. 2.7 に示されるように、0.3 (H/M) 以下では水素透過流束  $J$  は水素濃度の増加とともに減少しているが、0.3 (H/M) 以上では増加している。本実験では、一次側と二次側の水素濃度差をほぼ一定に保っているため、第 1 章に示した(1.7)式に従うならば、 $J$  は  $c_1$  に対してほぼ一定になると考えられる。しかしながら、実際には  $J$  は  $c_1$  に対して大きく変化しており、(1.7)式が適用できないことを示している。また、Fig. 2.7 は見かけの拡散係数が水素濃

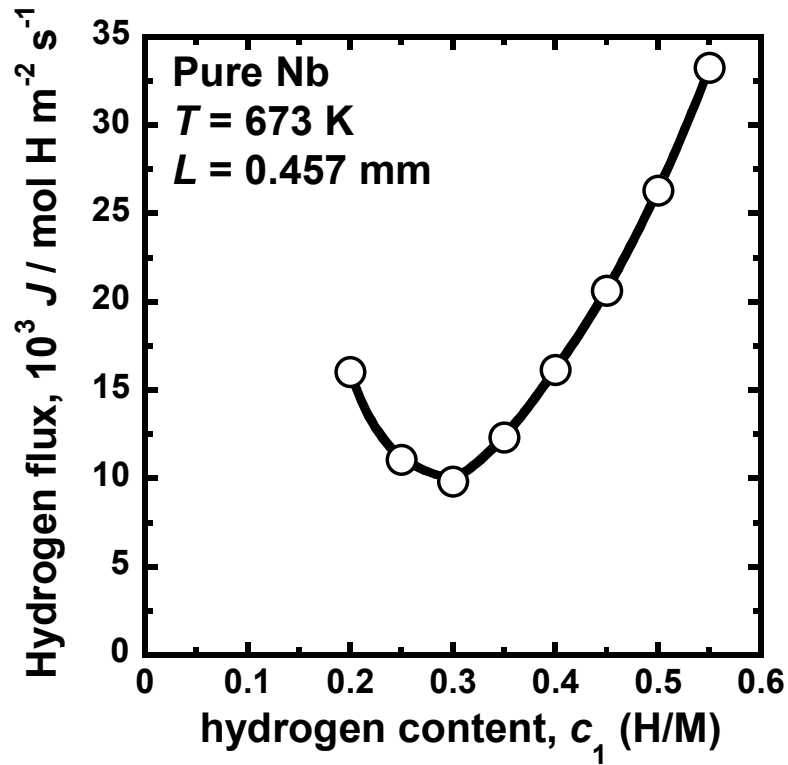


Fig. 2.7 Correlation between the hydrogen flux,  $J$ , and the hydrogen concentration at the feed side,  $c_1$ .

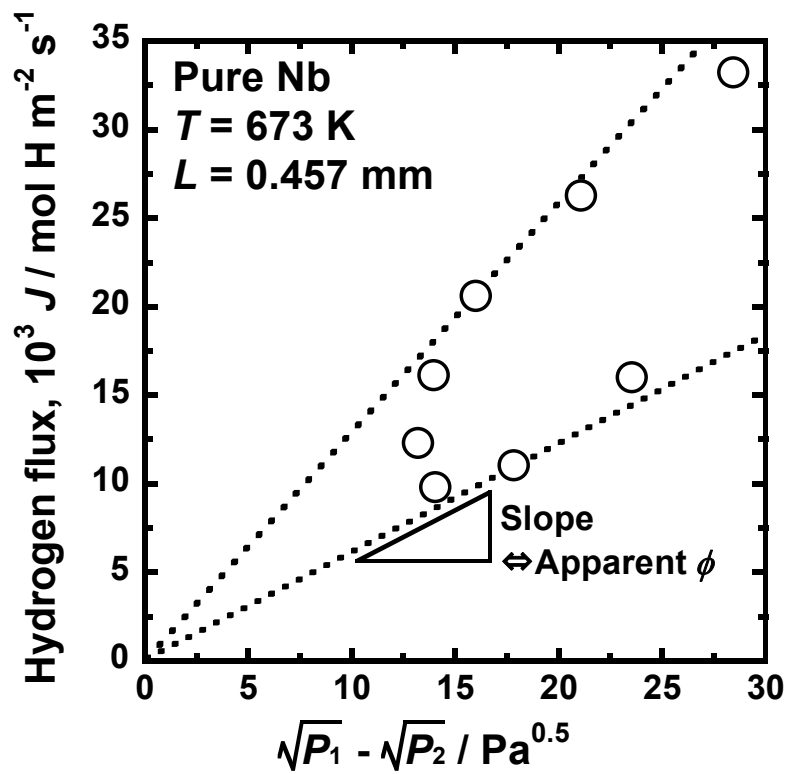


Fig. 2.8 Correlation between the hydrogen flux,  $J$ , and the difference of the square root of hydrogen pressure,  $\sqrt{P_1} - \sqrt{P_2}$ .

度により変化していることを示しており、(1.7)式を導く段階で拡散係数の水素濃度依存性を無視するという仮定が妥当ではないことを示している。V, Nb, Ta の 5 族金属系において、同様な水素の拡散係数の濃度依存性は他の研究においても報告されている [2.5, 2.6]。

Fig. 2.8 に水素透過流束  $J$  と水素圧力の平方根の差  $\sqrt{P_1} - \sqrt{P_2}$  の関係を示す。図中に示した破線は原点と各プロット点を結ぶ直線の中で、直線の傾きが最も小さいものと大きいものを示している。Fig. 2.8 に示されるように、 $J$  と  $\sqrt{P_1} - \sqrt{P_2}$  の間には直線関係が成立していない。第 1 章に示した(1.11)式が成り立つならば、 $J$  と  $\sqrt{P_1} - \sqrt{P_2}$  は原点を通る直線関係となると考えられる。したがって、Fig. 2.8 に示した結果は(1.11)式が適用できないことを表している。また、原点と各プロット点を結ぶ直線の傾きと膜厚  $L$  の積が見かけの水素透過係数  $\phi$  を表している ((1.11)式)。実際に、図中に示した破線の傾きから見かけの水素透過係数を見積もると、本実験の条件では最小値が  $1.4 \times$

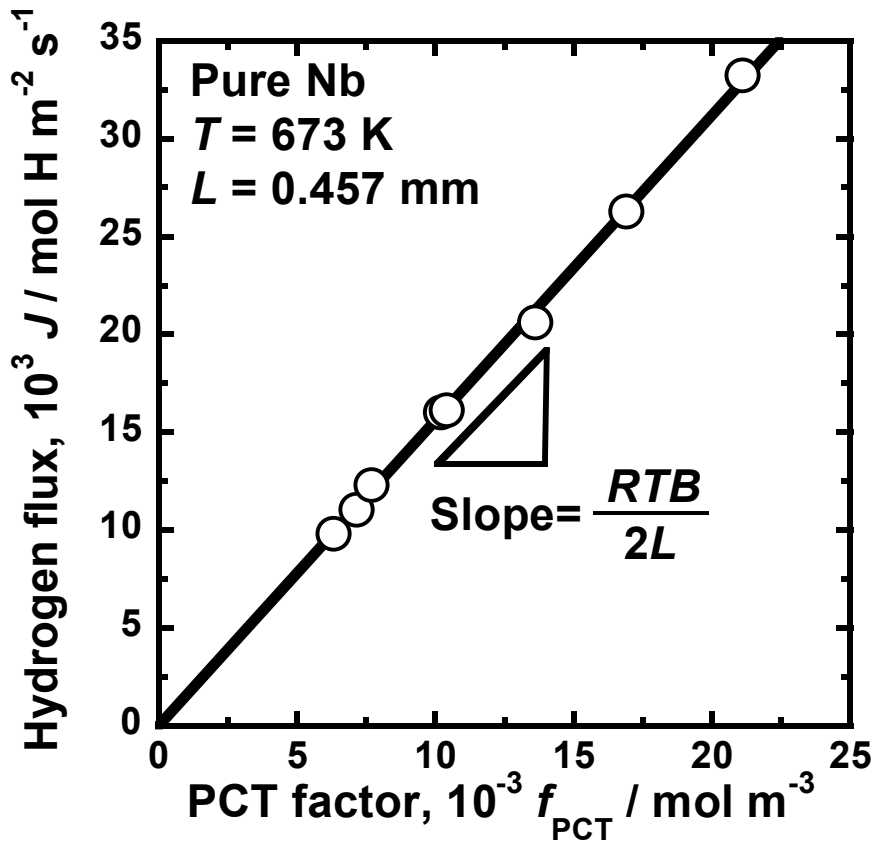


Fig. 2.9 Correlation between the hydrogen flux,  $J$ , and the PCT factor,  $f_{\text{PCT}}$ .

$10^{-7} \text{ mol H}_2 \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1/2}$ 、最大値が  $3.0 \times 10^{-7} \text{ mol H}_2 \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1/2}$  である。すなわち、条件によってその値に約 2 倍以上の差が生じるため、 $\phi$  を材料固有の値として一意的に定義することができない。このように、従来の水素透過係数を用いた評価方法には明らかに大きな問題があると考えられる。

Fig. 2.9 に水素透過流束  $J$  と PCT 因子  $f_{\text{PCT}}$  の関係を示す。Fig. 2.9 に示されるように、 $J$  と  $f_{\text{PCT}}$  の間にはほぼ原点を通る直線関係が成立している。すなわち、(2.9)式が適用可能であることを示している。Fig. 2.9 に示される直線の傾きは  $RTB/2L$  に相当し、水素原子の易動度  $B$  の水素濃度依存性を無視できるという仮定が妥当であることを表している。このように、水素透過能の新しい表現は従来の解析方法に比べて、水素透過反応をより良く表している。

#### 2.4.2 水素透過流束と PCT 曲線の関係

本研究では、一次側と二次側の水素濃度の差を約 0.1 (H/M) に固定して測定を行っているため、(2.8)式の積分区間は各条件においてほぼ一定である。したがって、水素透過流束の大きさは被積分関数である  $c \times d \ln p / dc$ 、すなわち水素濃度と PCT 曲線の勾配の積によって決定される。

Fig. 2.10 に Fig. 2.6 および(2.11)式より見積もった PCT 曲線の勾配  $d \ln p / dc$  と水素濃度の関係を示す。PCT 曲線の勾配  $d \ln p / dc$  の値は 0.35 (H/M) までは大きく低下するが、0.35 (H/M) 以上では増加に転じている。ここで、Fig. 2.7 の結果を Fig. 2.10 と比較して考察する。

Fig. 2.7 において水素透過流束  $J$  が減少している水素濃度域は、Fig. 2.10 において PCT 曲線勾配  $d \ln p / dc$  が減少している濃度域とほぼ一致している。したがって、水素濃度  $c$  は増加するが、 $d \ln p / dc$  が減少することによって、水素透過流束  $J$  も低下している。 $d \ln p / dc$  は化学ポテンシャルの勾配から得られる項であるため、拡散の駆動力の減少が  $J$  の減少の主要因であると言える。

一方、Fig. 2.7 において水素透過流束  $J$  が増加している水素濃度域は、Fig. 2.10 において PCT 曲線の勾配  $d \ln p / dc$  が増加している濃度域と一致する。すなわち、 $J$  の増加は水素濃度  $c$  および  $d \ln p / dc$  の増加によるものである。したがって、膜内を流れる水素の量および拡散の駆動力の増加によって、 $J$  が増加したと考えられる。

以上のように水素透過流束は PCT 曲線の形を反映して変化し、(2.8)式はその変化をよく表現できることが示された。また、水素透過能をより良く理解するためには、PCT

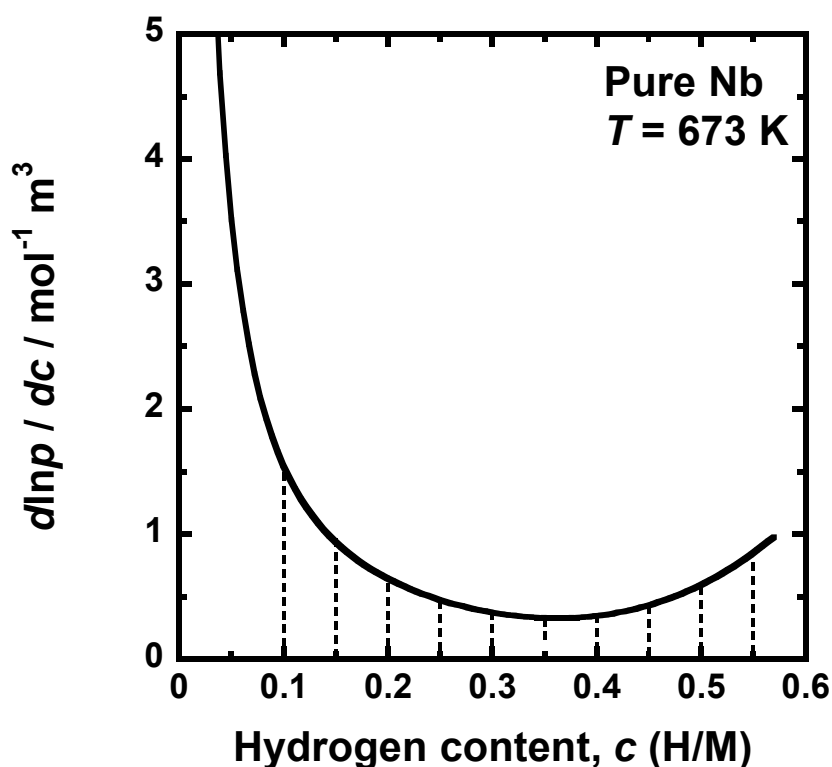


Fig. 2.10 Correlation between gradient of the PCT curve,  $d \ln p / dc$  and the hydrogen concentration,  $c$ , for pure niobium at 673 K

曲線を理解することが必要であることが示された。

### 2.4.3 水素透過能の従来表現の問題点

Fig. 2.11 に Fig. 2.6 より作成した純 Nb の 673 K における水素圧力の平方根  $\sqrt{P}$  と固溶水素濃度  $c$  の関係を示す。図中には、本研究における水素透過試験条件も示している。Fig. 2.11 に示されるように、水素濃度が約 0.05 (H/M) 以下の領域では  $\sqrt{P}$  と  $c$  の間に原点を通る直線関係が見られ、(1.8) 式に示したジーベルツの法則が成立している。しかしながら、0.05 (H/M) 以上の領域では、直線関係から大きく外れており、ジーベルツの法則は成立していない。また、Fig. 2.11 より、本研究における水素透過試験条件はすべてジーベルツの法則に従っていない領域であることが分かる。

第 1 章の 1.5 節で示した(1.11)式はジーベルツの法則をもとに導かれる。しかしながら、本研究における水素透過試験条件では、ジーベルツの法則は成立していない。したがって、Fig. 2.8 に示されるように、(1.11)式が適用できない結果は妥当である。

また、ジーベルツの法則が成立する範囲では、以下の式が成り立つ。

$$\ln p = 2 \ln c + \text{const.} \quad (2.13)$$

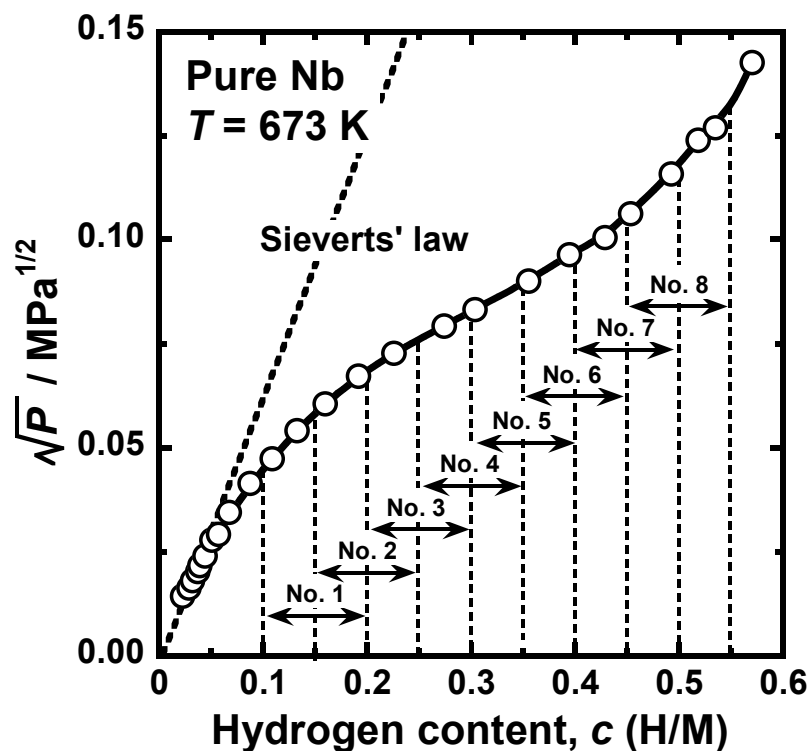


Fig. 2.11 Correlation between the square root of hydrogen pressure,  $\sqrt{P}$ , and hydrogen concentration,  $c$ , reproduced from Fig. 2.6.

このとき、PCT 因子  $f_{\text{PCT}}$  は以下のように表される。

$$f_{\text{PCT}} = \int_{c_2}^{c_1} c \frac{d \ln p}{dc} dc = 2(c_1 - c_2) \quad (2.14)$$

(2.14)式を(2.9)式に代入することで、以下の式が得られる。

$$J = \frac{RTB}{2L} \times 2(c_1 - c_2) = \frac{RTB}{L} (c_1 - c_2) = D^* \frac{c_1 - c_2}{L} \quad (2.15)$$

ここで、アインシュタインの関係式 ( $D^* = RTB$ ) を用いた。(2.15)式は第 1 章の 1.5 節で示した(1.7)式と等価な式である。このように、金属膜内の水素濃度の分布を直線的とみなす(1.7)式はジーベルツの法則をもとに導くことができる。逆に言えば、本研究のようにジーベルツの法則が成立しない条件では、(1.7)式は適用できない。

このように、水素透過能の従来の表現はジーベルツの法則をもとに成り立っている。例えば純 Nb では、ジーベルツの法則が適用できる条件は水素濃度が 0.05 (H/M)以下の範囲に限られる。こうした限られた範囲でのみ使用できる評価方法を用いることは水素透過膜の特性を正しく理解する上で妨げになると考えられる。

## 2.5 小括

従来の解析方法に代わる水素透過能の新しい表現を提案し、純 Nb を用いた一連の実験結果を解析した。その結果、従来の解析方法では非常に限られた水素濃度域でのみ解析が可能であるのに対し、新しい表現は広い水素濃度域における実験結果を一様に解析できることが明らかになった。水素透過能の新しい表現は PCT 曲線の形を反映しており、水素透過能に対する理解を深めるには、PCT 曲線を理解することが重要であることが示された。

### 【参考文献】

- [2.1] R. C. Hurlbert and J. O. Konecny, *J. Chem. Phys.*, 34(2) (1961) 655-658.
- [2.2] B. D. Morreale, M. V. Ciocco, R. M. Enick, B. I. Morsi, B. H. Howard and A.V. Cugini, *J. Memb. Sci.*, 212 (2003) 87-97.
- [2.3] 表面技術協会編, ドライプロセスによる表面処理・薄膜形成の基礎, (コロナ社, 2013) 68-84.
- [2.4] R. Lässer, P. Meuffels and R. Feenstra, *KFA-Jülich Report*, No. 2183 (1988).
- [2.5] H. C. Bauer, J. Tretkowski and G. Alefeld, *Diffusion of hydrogen and deuterium in Nb and Ta at high concentrations. Z Phys* 1978;B 29:17-26.
- [2.6] M. D. Dolan, M. E. Kellam, K. G. McLennan, D. Liang and G. Song, *Int J Hydrogen Energy*, 38 (2013) 9794-9799.



## 第3章 Pd-Ag 合金膜の特性評価

### 3.1 緒言

代表的な水素透過膜の材料として、Pd-Ag 系や Pd-Cu 系などの Pd 系合金が挙げられる。しかしながら、Pd 系合金膜の水素透過能は温度の低下とともに単調に低下すると考えられており、中・低温域における特性が十分に理解されていない。一方で、Pd 系合金膜の中・低温域における特性は、本研究の主題である低温作動型合金膜の設計において、重要なリファレンスデータとなる。

そこで本章では、最も実用的に用いられている Pd-Ag 合金膜に着目し、その特性を中・低温域も含めて広い温度範囲にわたり調査した。その結果に対して、第2章で示した水素透過能の新しい解析式を適用した。

### 3.2 Pd-Ag 合金膜の特徴

ここで、Pd-Ag 合金膜において Ag が添加される主な理由を述べる。1つ目の理由として、 $\alpha$ - $\alpha'$ 相転移の温度が挙げられる。Fig. 3.1 に Pd-H 二元系状態図を示す [3.1]。Fig. 3.1 に示されるように、Pd-H 二元系では、566 K 以下の温度で水素濃度の小さい $\alpha$ 相から水素濃度の大きい $\alpha'$ 相が形成する。 $\alpha$ 相では、金属格子は fcc 構造を有しており、水素原子は格子間の八面体サイトを占有する。 $\alpha'$ 相では、結晶構造や水素原子の占有サイトは $\alpha$ 相と同じである。しかしながら、 $\alpha$ 相に比べて水素濃度が大きいため、結晶格子が大きく膨張している。こうした $\alpha'$ 相が形成すると、膜内に膨張差に起因するひずみが発生し、膜の破壊といった問題が生じる可能性がある。一方で、この相転移温度は Ag を添加することで低温化できることが知られている。Fig. 3.2 に $\alpha$ - $\alpha'$ 相転移の臨界温度と Ag 濃度の関係を示す [3.2~3.9]。Fig. 3.2 より、 $\alpha$ - $\alpha'$ 相転移の臨界温度は Ag を添加することでほぼ直線的に低下することが分かる。このように、 $\alpha$ - $\alpha'$ 相転移を抑制し、膜の耐久性を改善する目的で Ag が添加される。

Ag を添加する2つ目の理由として、水素透過能が挙げられる。Fig. 3.3 に 623 K における水素透過係数 $\phi$ と Ag 濃度の関係を示す [3.10, 3.11]。Fig. 3.3 に示されているように、Pd に Ag を添加することで水素透過能は向上し、約 20 mol%~23 mol%において最大となっていることが分かる。このように、水素透過能を向上させる目的でも Ag が添加される。

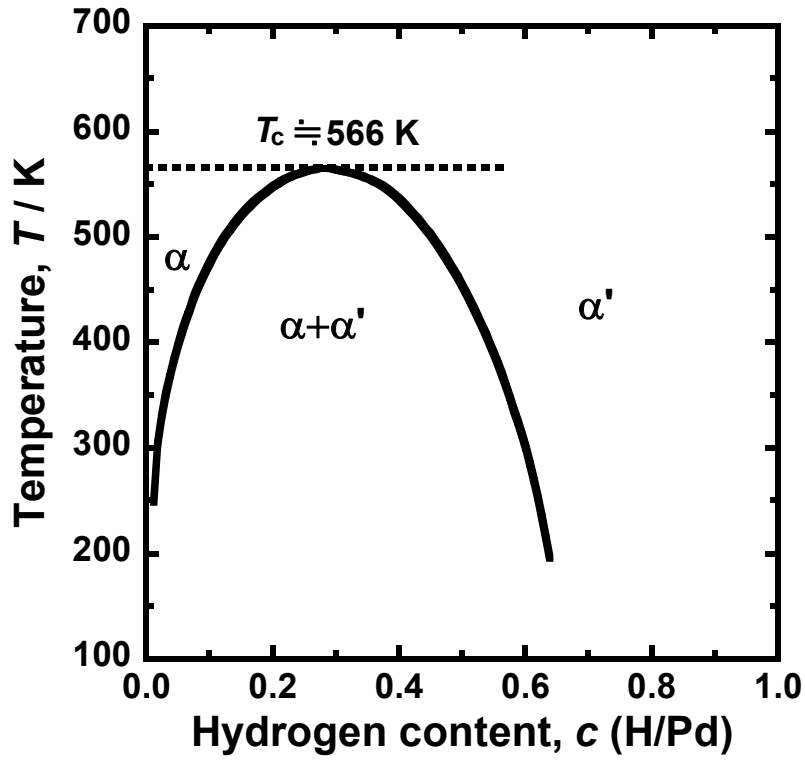


Fig. 3.1 Equilibrium phase diagram for Pd-H binary system [3.1].

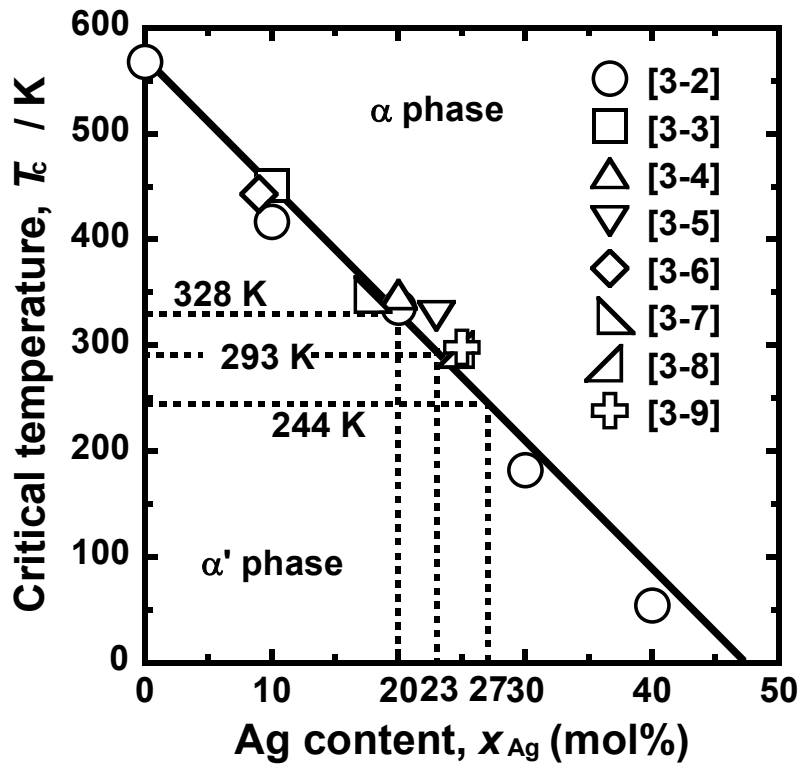


Fig.3.2 Correlation between the critical temperature of the miscibility gap for the  $\alpha$ - $\alpha'$  transformation and mole fraction of Ag content in Pd-Ag-H ternary system [3.2~3.9].

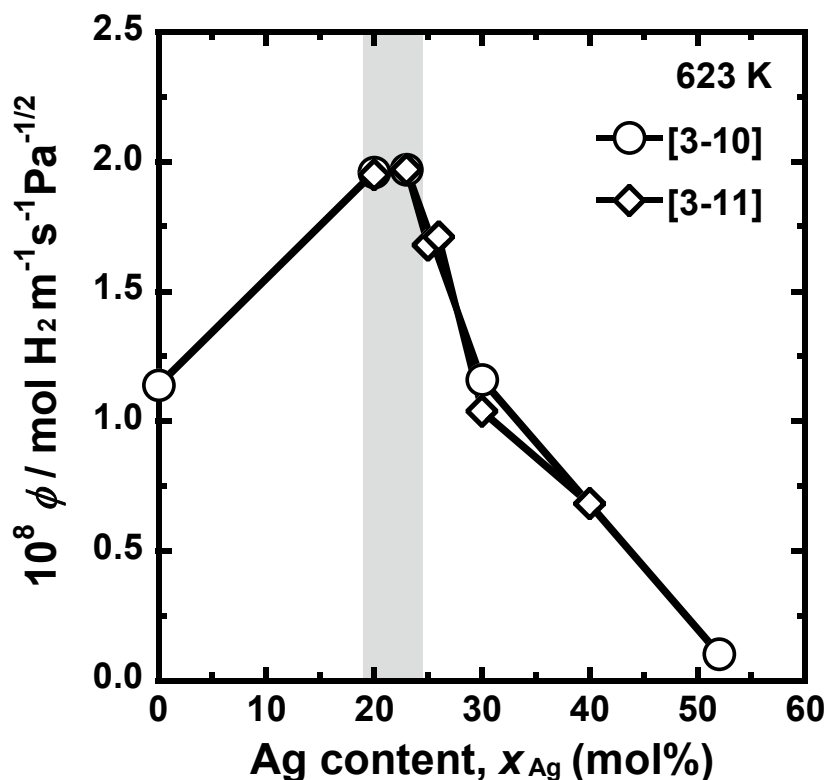


Fig. 3.3 Correlation between the hydrogen permeation coefficient,  $\phi$ , and the mole fraction of Ag content in Pd-Ag alloy membrane [3.10, 3.11].

その他の理由として、Ag の添加による固溶強化で膜強度を向上させること、Pd に比べて安価な Ag を添加することで材料コストを低減させることなどが挙げられる。

以上の観点を総合して、実用的に用いられている Pd-Ag 合金膜は 23 mol%程度の Ag が添加されている。このように、 $\alpha$ - $\alpha'$ 相転移を抑制することで優れた耐久性を示しながら、高い水素透過能をもつため、Pd-Ag 合金膜は有望な水素透過膜の 1 つと考えられている。そこで本研究では、Pd-23mol%Ag を中心に組成を変化させた合金膜を用いて、中・低温度域も含めて広く調査を行い、第 2 章で示した水素透過能の新しい表現を適用した。

### 3.3 実験方法

#### 3.3.1 試料準備

水素透過試験用の試料として、Pd-20mol%Ag, Pd-23mol%Ag, Pd-27mol%Ag 合金の薄膜（田中貴金属工業製）を準備した。Fig. 3.4 に Pd-Ag 二元系状態図を示す [3.12]。Fig. 3.4 に示されるように、Pd-Ag 二元系は全率固溶体を形成する。したがって、本研究で扱った試料は fcc 構造をもつ単相固溶体合金であると考えられる。試料の膜厚

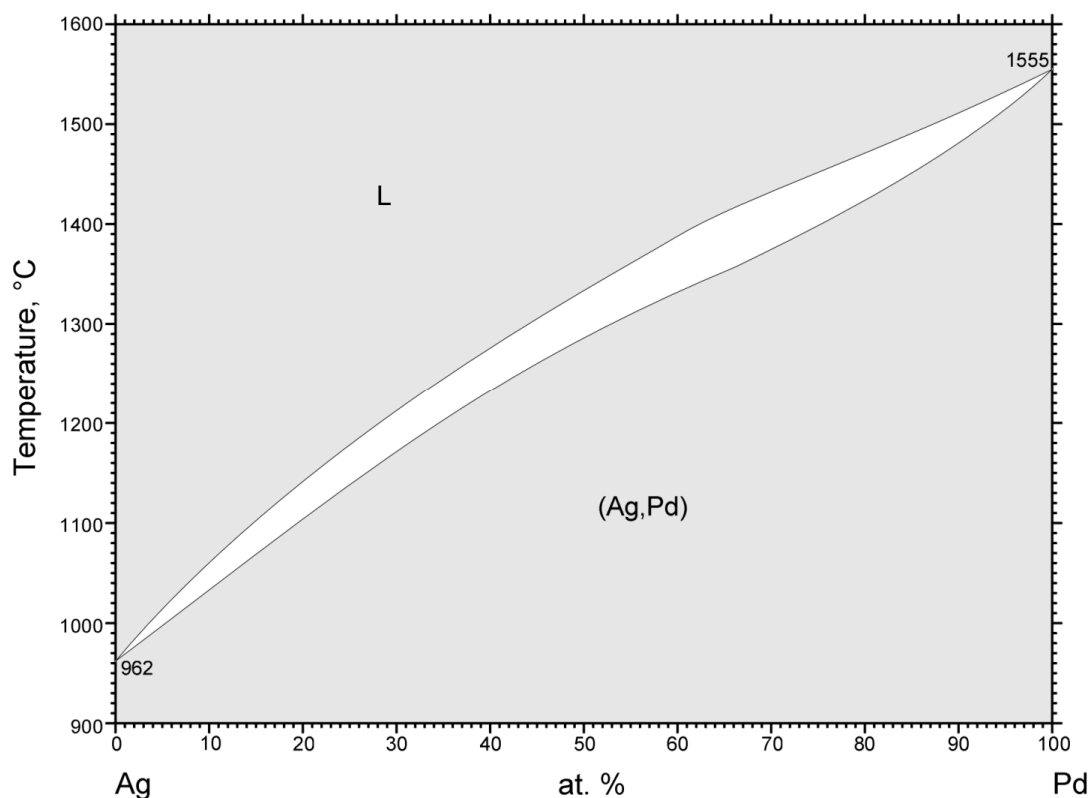


Fig. 3.4 Equilibrium phase diagram for Ag-Pd binary system [3.12].

は Pd-20mol%Ag が 25 $\mu\text{m}$ 、Pd-23mol%Ag が 30  $\mu\text{m}$  と 60  $\mu\text{m}$ 、Pd-27mol%Ag が 49  $\mu\text{m}$  である。これらの薄膜から直径約 12 mm のディスク状試料を切り出し、加工ひずみの除去を目的として真空雰囲気下で 973 K、1 時間の熱処理を施した。試料を石英ガラス管内に置き、圧力が  $5 \times 10^{-4}$  Pa 以下になるまで真空引きを行った。その後、電気炉のスイッチを入れ、約 30 分で 973 K まで昇温した。973 K で 1 時間保持した後、炉のスイッチを切り電気炉の蓋を開けることで室温まで空冷した。温度が室温まで下がったのを確認した後、石英ガラスから試料を取り出した。

また、PCT 測定用の試料として、Pd-23mol%Ag 合金の小片（田中金属工業製）を用いた。

### 3.3.2 水素透過試験

水素透過試験を 295 K ~ 773 K で行った。3.3.1 節で述べた膜試料について、アセトン中および蒸留水中で洗浄したのち、Fig. 2.5 に示した水素透過試験装置にセットした。測定方法は第 2 章で述べた方法と同様だが、一部手順を追加している。装置を真空排気後、773 K に昇温し、「エア処理」と呼ばれる処理を施した [3.13]。まず、試料セル

Table 3.1 Pressure and temperature conditions of hydrogen permeation tests.

Sample	Hydrogen pressure, $P$ / MPa		Temperature, $T$ / K
	Feed	Permeation	
Pd-20mol%Ag	0.10	0.01	373~773
Pd-23mol%Ag	0.10	0.01	295~773
	0.25	0.10	373~773
	0.50	0.10	
	0.80	0.10	
	1.00	0.10	
	1.00	0.20	
	1.00	0.40	
1.00	0.80		
Pd-27mol%Ag	0.10	0.01	373~773

内に大気圧の空気を導入し、10分間放置した。その後装置を真空排気し、高純度水素ガスを導入した。この一連の酸化・還元処理は試料表面を活性化すると考えられている [3.13]。その後、Table 3.1 に示した各温度・圧力条件において測定を行った。最初に 773K で水素透過試験を行い、次の測定温度に下げ温度が安定したのを確認した後、再度試験を行うという順序で測定を行った。

### 3.3.3 PCT 測定用試料の質量および密度測定

3.3.1 節で述べた PCT 測定用の Pd-23mol%Ag 合金の小片について、アルミナの研磨紙 (#400) で研磨し、アセトン中および蒸留水中で超音波洗浄を行った。本研究で用いた PCT 測定方法では試料の質量と密度が必要となる。そこで、洗浄後の試料の質量および密度をアルキメデスの原理を応用して測定した。本研究で用いた密度測定用の器具の模式図を Fig. 3.5 に示す。Fig. 3.5 に示した器具を電子天秤に接続し、試料ホルダー上部の皿に試料を載せることで試料の大気中の質量  $W^{\text{air}}$  を測定した。その後、試料を蒸留水中の試料ホルダー下部の皿に載せることで、蒸留水中の試料の質量  $W^{\text{water}}$

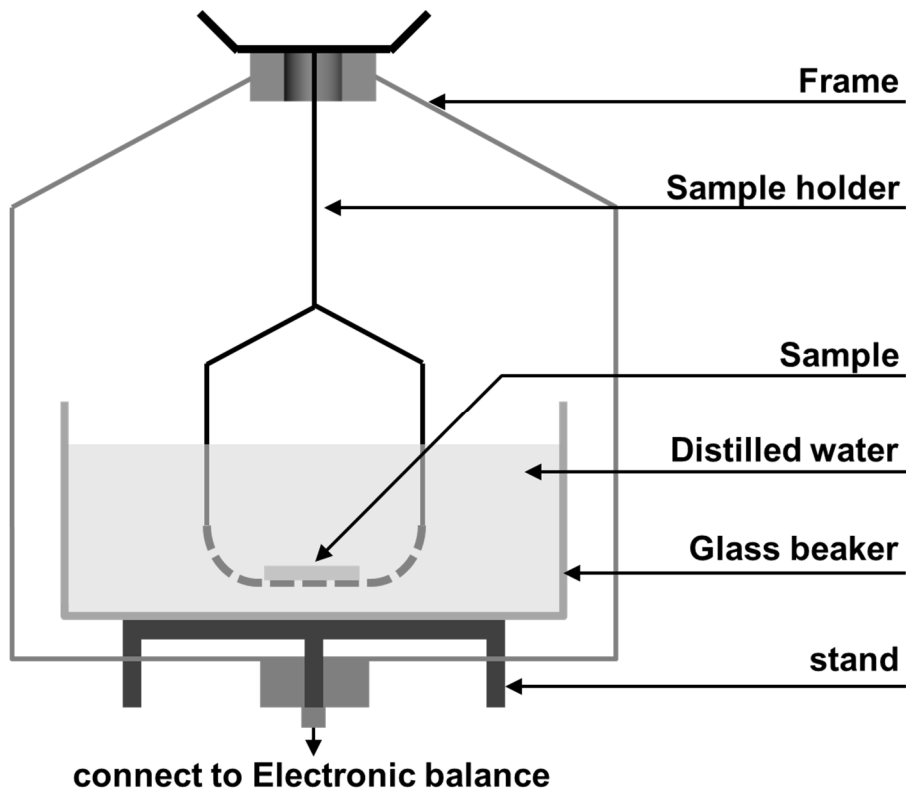


Fig. 3.5 Schematic illustration of the apparatus for measuring sample density.

を測定した。これらの値をもとに、以下の式を用いて試料密度  $\rho$  を見積もった。

$$\rho = \frac{W^{\text{air}} \times (\rho_{\text{water}} - 0.0012)}{0.99983G} + 0.0012 \quad (3.1)$$

ここで、 $\rho_{\text{water}}$  は水の密度、 $G$  は浮力に相当し、 $G = W^{\text{air}} - W^{\text{water}}$  で定義される。また、0.0012 と 0.99983 は空気の浮力および試料ホルダーのワイヤーの浸漬の深さを補正する項である（付録 A 参照）。水の密度  $\rho_{\text{water}}$  は水温によって変化するため、測定時の水の温度を測定した。測定時、水の温度は 287.3 K であり、水の密度は  $0.99923 \text{ g cm}^{-3}$  であった。また、試料の質量と密度はそれぞれ  $0.5903 \text{ g}$  と  $11.5219 \text{ g cm}^{-3}$  であった。

### 3.3.4 PCT 測定

PCT 因子  $f_{\text{PCT}}$  を評価するために、373 K～673 K で PCT 測定を行った。ここで、本研究で用いたジーベルツ型の PCT 装置の測定原理を述べる。まず、装置全体を真空に引いた後、体積が既知の標準セル内に水素を導入し、圧力を安定させる。その後、試料

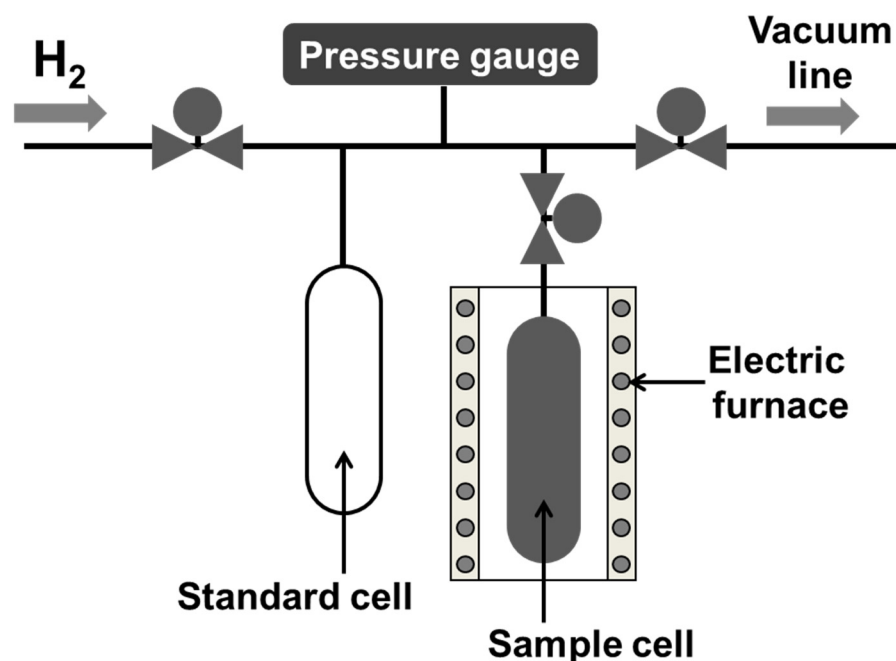


Fig. 3.6 Schematic illustration of the apparatus for PCT measurement.

セルとの間のバルブを開き、水素を試料セル内に導入する。このとき試料セルの体積も既知であるため、試料が水素を吸蔵しない場合に定常する圧力は一意的に求まる。しかしながら、実際には試料が水素を吸蔵するため、その圧力よりも低い圧力で定常する。その圧力の差を固溶水素濃度に換算することで、固溶水素濃度とそれに平衡する圧力の関係を測定することができる（固溶水素濃度への換算式は付録 B を参照）。

密度測定後の試料を挿入した試料セルを PCT 装置にセットした。Fig. 3.6 に本研究で用いたジーベルツ型 PCT 測定装置の模式図を示す。試料セルを室温で 2 時間真空引きした後、PCT 測定前に活性化処理を行った [3.14]。活性化処理は試料の表面を活性化し、円滑に水素の吸蔵・放出ができるようにする処理である。本研究で行った活性化処理では、まず試料セルを真空排気しながら 773 K まで加熱し、約 5 MPa の水素を充填後に 30 分放置した。その後、水素を負荷したまま室温まで冷却し、温度低下と水素吸蔵により低下する圧力が安定するまで放置した。そして試料セルを再び 773 K まで加熱し、30 分の真空引きを行った。以上の操作を 4 回繰り返した。

各温度における測定前に 773 K で 2 時間の真空引きを行い、試料から水素を十分に放出させた。その後、測定温度に合わせて温度が安定したのを確認した後、PCT 測定を行った。

測定時には、試料が水素を吸蔵するだけでなく、ステンレス製の試料セルから微量の水素が抜けていき測定結果に影響を及ぼす。その影響は特に高温・高圧であるほど顕著である。その効果を補正するために、あらかじめ室温および各測定温度でブランク測定を行った。ブランク測定では、試料の入っていない試料セルで PCT 測定を行う。試料が入っていない場合でも、試料セルから水素が抜けるため、測定される見かけの水素濃度は 0 にならない。この見かけの水素濃度をバルブ、試料セルおよび試料セルとの連結配管の容積への補正として取り入れることで、実際に測定される試料の PCT 曲線から差し引いた。

各温度における測定はプログラムによって自動制御されているが、測定情報に関するパラメータを入力する必要がある。まず、試料の情報として「質量」、「密度」および「平均原子量」を入力する。質量と密度は 3.3.3 節で述べた値を用いた。平均原子量は金属データブック[3.15]に記載されている、Pd と Ag の原子量を組成平均することで見積もった。また、測定条件に関する情報として「圧力収束判断時間」、「圧力安定差圧」、「圧力安定待ち時間」、「収束判断時間」、「収束差圧」、「収束時間」を入力する。

「圧力収束判断時間」、「圧力安定差圧」、「圧力安定待ち時間」は標準セルに水素を導入したときに、平衡状態に到達したかどうかを判断するためのパラメータである。例えば、「圧力収束判断時間」を 2 分、「圧力安定差圧」を 0.001 MPa に設定した場合、標準セルに水素を導入してから経過した各時間における圧力とその 2 分前に記録された圧力を比較して、0.001 MPa 以内の差であれば収束したとみなして次のステップに進む。また、「圧力安定待ち時間」は次のステップに進むための最大限の保持時間である。圧力が「圧力安定差圧」内に収束しなくても、「圧力安定待ち時間」後には自動的に次のステップに進む。標準セルには試料が存在しないため、圧力は比較的短時間で収束する傾向にある。そこで、本研究では「圧力収束判断時間」を 2 分、「圧力安定差圧」を 0.001 MPa、「圧力安定待ち時間」を 2 分に設定した。一方、「収束判断時間」、「収束差圧」、「収束時間」は試料セル内に水素を導入したときの値である。すなわち、試料セルに水素を導入してから経過した各時間における圧力と「収束判断時間」前の圧力の差が「収束差圧」内であれば、次のステップに進む。収束しなくても「収束時間」が過ぎれば自動的に次のステップに進む。試料セル内に水素を導入した場合には、試料が水素を吸蔵するため、圧力が安定するまでに長時間を要する場合がある。特に、低温における測定では、試料が水素を吸蔵する速度が遅くなり平衡状態に到達するのに時間を要する。また、高温では反応速度が比較的速いため短時間で平衡に達するが、



試料セルから抜ける水素量が多くなる。その結果、長時間かけて測定するとブランク補正をしても誤差が大きくなる傾向がある。したがって、高温では短時間で、低温では長時間で測定することで、より正確な PCT 曲線を得ることができる。本研究では、673 K の測定では収束判断時間を 30 分、収束差圧を 0.001 MPa、収束時間を 60 分に、673 K よりも低い温度の測定では収束判断時間を 30 分、収束差圧を 0.0001 MPa、収束時間を 450 分に設定した。

### 3.4 結果および考察

#### 3.4.1 水素透過係数の温度依存性

Pd-Ag 合金膜の水素透過能は水素透過係数 $\phi$ を用いて広く調査されてきた。そこで、過去に報告された値と比較するために、水素透過試験より得られた水素透過流束 $J$ を、以下の式を用いて見かけの水素透過係数 $\phi$ に換算した。

$$\phi = \frac{J \cdot L}{2(\sqrt{P_1} - \sqrt{P_2})} \quad (3.2)$$

Fig. 3.7 に水素透過係数 $\phi$ のアレニウスプロットを示す。圧力条件は、一次圧が 0.10 MPa、二次圧が 0.01 MPa である。比較のため、Serra らによって報告されている Pd-25mol%Ag の水素透過係数を一点鎖線で示している [3.16]。Fig. 3.7 より、573 K~773 K の温度域では温度の低下に伴い単調に $\phi$ の値が減少しており、その値は Serra らによる報告と概ね一致している。しかしながら、523 K 以下の温度で $\phi$ の値は逆に増加して、453 K においてピークをもつことが分かる。ピークにおける $\phi$ の値は 673 K における値とほぼ同等であり、水素透過能を損なわずに 220 K の低温化が可能であることを示している。こうした結果は、本研究の目的である水素透過膜の作動温度の低温化に有利な知見であると考えられる。

同様の温度依存性は過去にも報告されているが、その原因に関しては $\alpha$ - $\alpha'$ 相転移をもとに理解されている [3.17]。しかしながら、Fig. 3.2 に示したように Pd に Ag を添加することで $\alpha$ - $\alpha'$ 相転移の臨界温度は低下していき、Pd-23mol%Ag において約 293 K になることが分かる。したがって、Fig. 3.7 に示される $\phi$ の値がピークとなる温度 (453 K) 付近では $\alpha$ - $\alpha'$ 相転移は起きていないと考えられる。すなわち、Fig. 3.7 に示される現象は膜の耐久性を損なわずに適用できると考えられる。

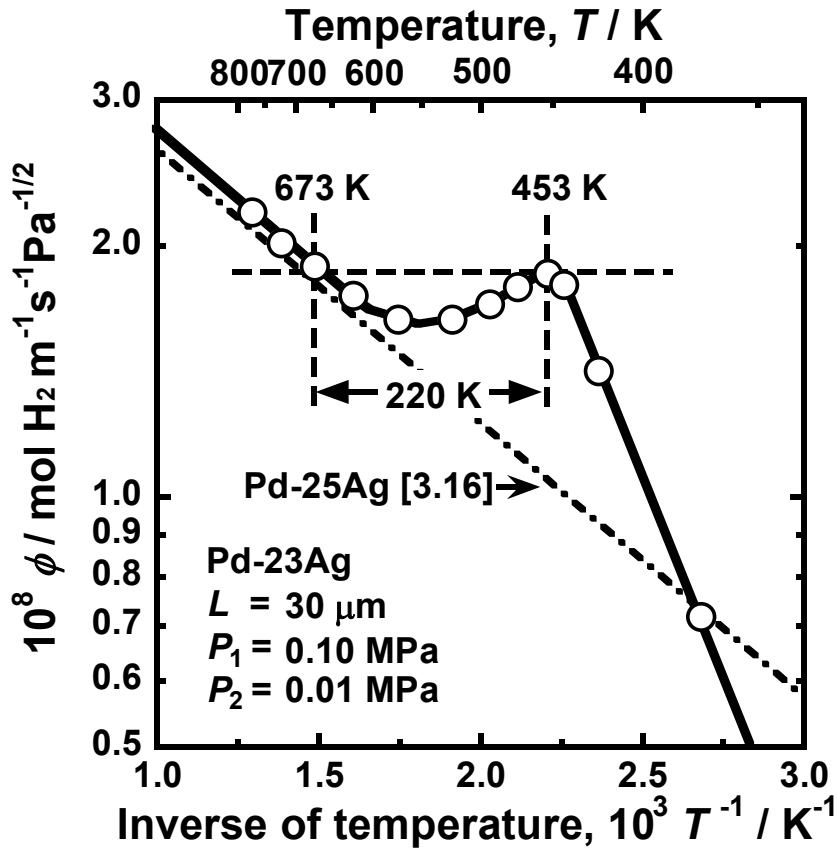


Fig. 3.7 Arrhenius plot of hydrogen permeation coefficient for Pd-23mol%Ag alloy membrane.

### 3.4.2 水素透過反応の律速段階

Fig. 3.7 において、水素透過係数 $\phi$ の値がピークとなる温度よりも低い温度域では、高い温度域に比べて傾きが大きい。この点について過去の報告では、ピークの温度の前後で律速段階が変化していると述べている [3.17]。第 1 章で述べたように、水素透過反応の律速段階は金属膜内の水素原子の拡散反応であると考えられている。しかしながら、ピークの温度の前後で傾きが変化するのは低温域で表面反応が律速段階となったことを示唆していると述べられている [3.17]。そこで、本研究では広い温度範囲で律速段階を調査した。

第 2 章における(2.4)式より、定常状態において拡散反応が水素透過反応全体を律速していれば、水素透過流束は膜厚の逆数に比例する。したがって、温度・圧力条件を固定した状態で、膜厚の異なる試料の水素透過試験を行い、水素透過流束  $J$  と膜厚の逆数  $L^{-1}$  の関係を調べることで、律速段階が拡散反応であるかどうかを確認できる。

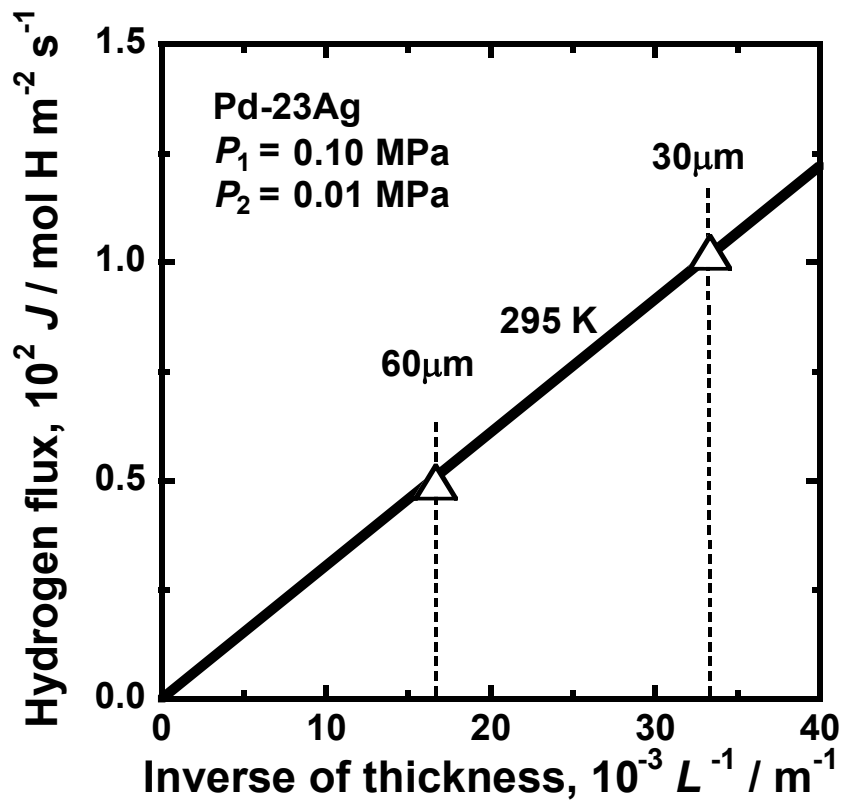
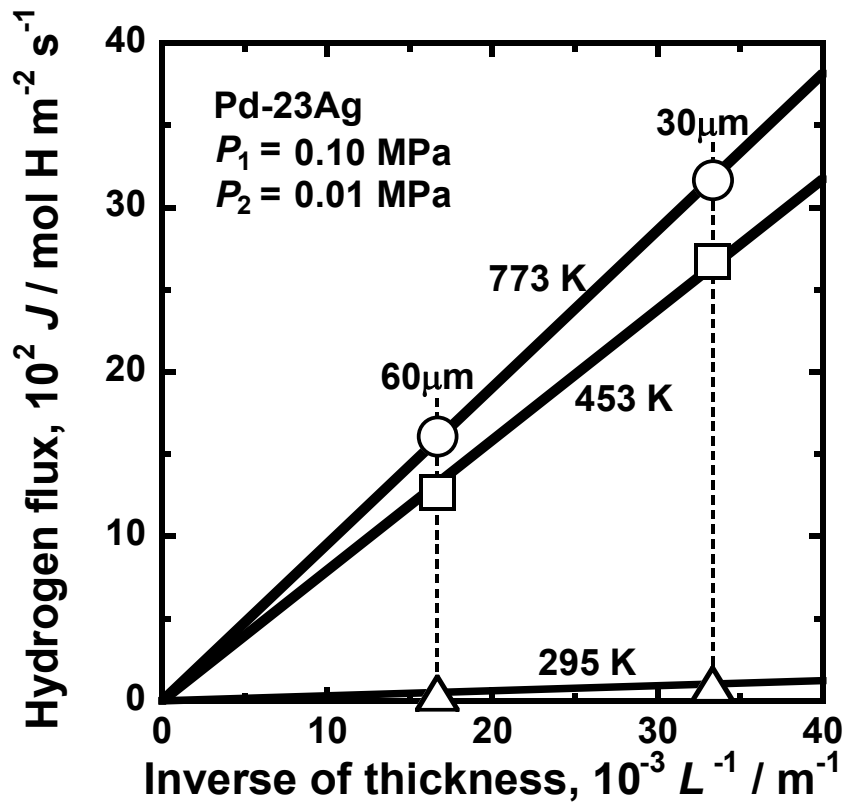


Fig. 3.8 Correlation between the hydrogen flux,  $J$ , and the inverse of thickness,  $L^{-1}$ , for Pd-23mol%Ag alloy membrane.

Fig. 3.8 に、Pd-23mol%Ag 膜における水素透過流束  $J$  と膜厚の逆数  $L^{-1}$  の関係を示す。温度は 773 K, 453 K, 295 K であり、圧力条件は一次圧が 0.10 MPa、二次圧が 0.01 MPa である。Fig. 3.8 より、水素透過流束と膜厚の逆数は各温度でほぼ原点を通る直線関係で表されることが分かる。これは広い温度範囲にわたり拡散反応が水素透過反応全体を律速していることを示している。したがって、Fig. 3.7 に示される水素透過能が増加してピークをもつ現象も拡散反応律速のもとで起こっている。

### 3.4.3 水素透過能の新しい表現の適用

3.4.2 節において、広い温度範囲にわたり拡散反応律速であることを確認した。第 2 章で述べた水素透過能の新しい表現は化学ポテンシャルに基づく拡散方程式より導いた式であるため、本章の結果に適用できると考えられる。第 2 章で示したように、水素透過流束  $J$  は以下のように表される。

$$J = \frac{RTB}{2L} \int_{c_2}^{c_1} c \frac{d \ln p}{dc} dc = \frac{RTB}{2L} f_{\text{PCT}} \quad (3.3)$$

まず、Pd-23mol%Ag 合金膜においても、水素透過流束  $J$  が  $f_{\text{PCT}}$  に比例して変化するか

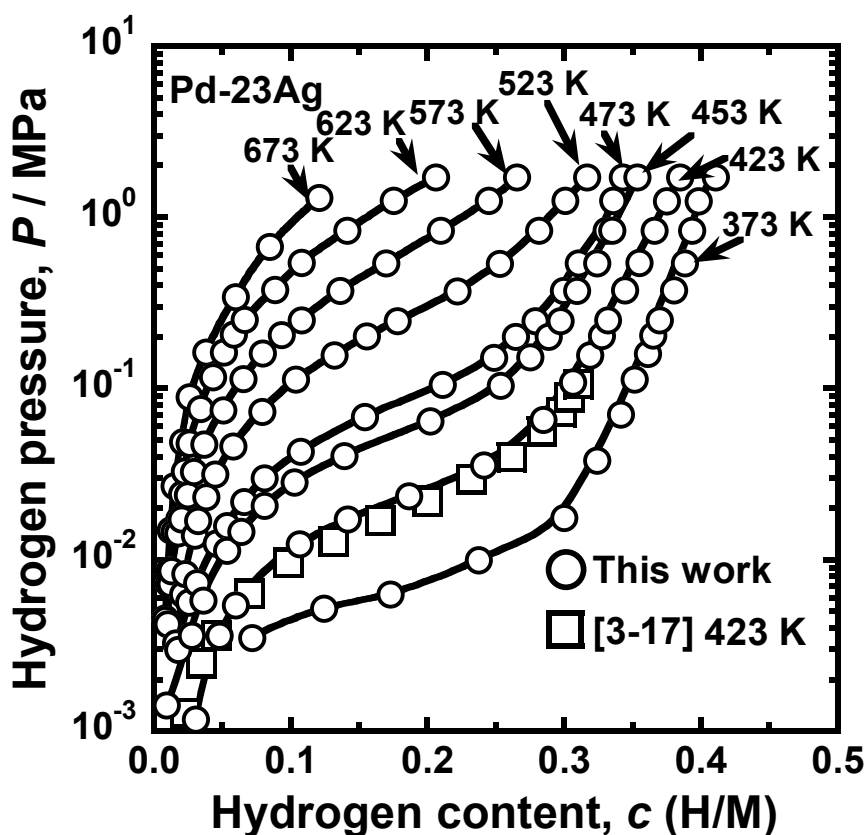


Fig. 3.9 PCT curves for Pd-23mol%Ag alloy at 373 K~673 K.

を確認する必要がある。そのために、それぞれの温度で複数の圧力条件のもとで測定された水素透過流束の値が必要になる。そこで、Pd-23mol%Ag 合金膜について、Table 3.1 に示した広い圧力条件の範囲で水素透過試験を行った。

また、(3.3)式を適用するためには、各条件について PCT 因子  $f_{\text{PCT}}$  を決定する必要がある。Fig. 3.9 に本研究で測定した Pd-23mol%Ag 合金の PCT 曲線を示す。比較のため、Wang らによって報告されている Pd-23mol%Ag 合金の 423 K における PCT 曲線も示している [3.18]。Fig. 3.9 に示されるように、Pd-23mol%Ag 合金の PCT 曲線は温度の低下とともに単調に右にシフトしている。また、本研究で測定した 423 K における PCT 曲線と Wang らによる報告は概ね一致している。Fig. 3.9 に示した本研究で測定した PCT 曲線をもとに、Table 3.1 に示した Pd-23mol%Ag 合金膜の各水素透過試験条件における  $f_{\text{PCT}}$  の値を見積もった。まず、第 2 章と同様に以下の式を用いて、Fig. 3.9 に示した各温度における PCT 曲線を回帰した。

$$\ln p = 2 \ln c + m_0 + \sum_i m_i c^i \quad (3.4)$$

このとき、 $f_{\text{PCT}}$  は第 2 章と同様に以下の式で表される。

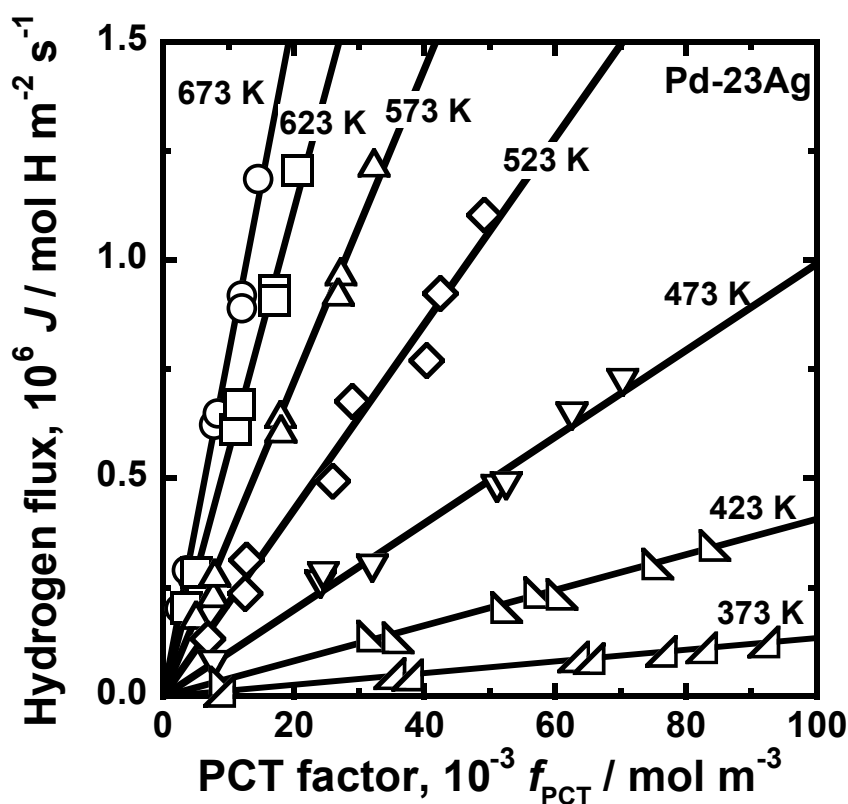


Fig. 3.10 Correlation between the hydrogen flux,  $J$ , and the PCT factor,  $f_{\text{PCT}}$ , for Pd-23mol%Ag alloy membrane.

$$f_{\text{PCT}} = 2(c_1 - c_2) + \sum_i \frac{i}{i+1} m_i (c_1^{i+1} - c_2^{i+1}) \quad (3.5)$$

(3.5)式に含まれる、 $c_1$ と $c_2$ の値は Table 3.1 に示した圧力条件および(3.4)式に示した回帰曲線をもとに見積もった。このとき、 $c_1$ と $c_2$ は以下の式を満たしている。

$$\ln \frac{P_1}{P^0} = 2 \ln c_1 + m_0 + \sum_i m_i c_1^i \quad (3.6)$$

$$\ln \frac{P_2}{P^0} = 2 \ln c_2 + m_0 + \sum_i m_i c_2^i \quad (3.7)$$

(3.6)式、(3.7)式を解くことで  $c_1$ と $c_2$ の値を決定し、(3.5)式に代入することで、各温度、圧力条件における  $f_{\text{PCT}}$ の値を見積もることができる。

Fig. 3.10 に水素透過流束  $J$ と  $f_{\text{PCT}}$ の関係を示す。Fig. 3.10 より、373 K~673 K の広い温度範囲にわたり、 $J$ と  $f_{\text{PCT}}$ はほぼ原点を通る直線関係であることが分かる。したがって、第2章で述べた純 Nb 膜だけでなく、Pd-Ag 合金膜についても(3.3)式が適用可能であることが示された。(3.3)式には、金属膜内の水素の拡散性を反映する水素原子の易動度  $B$ と水素溶解特性を反映する PCT 因子  $f_{\text{PCT}}$ が含まれている。そこで、これら2つの因子についてそれぞれ温度依存性を評価する。

#### 3.4.4 水素原子の易動度 $B$ の温度依存性

Fig. 3.7 の水素透過係数の温度依存性は、一定圧力下で測定している。このとき、(3.2)式に示されるように、見かけの水素透過係数  $\phi$ の温度依存性は水素透過流束  $J$ の温度依存性と等しい。したがって、Fig. 3.7 に示されている温度依存性を(3.3)式から議論することができる。

Fig. 3.10 に示した  $J$ と  $f_{\text{PCT}}$ の直線関係の傾きは、(3.3)式から分かるように  $RTB / 2L$ に相当する。したがって、各温度について水素原子の易動度  $B$ を見積もることができる。Fig. 3.11 に水素原子の易動度  $B$ のアレニウスプロットを示す。Fig. 3.11 より、 $B$ の値は概ね直線的に低下している。より正確に見ると、負の曲率をもった曲線で低下している。しかしながら、ここで注目すべき点は水素原子の易動度  $B$ には、Fig. 3.7に見られるピークの温度付近においても特異的な温度依存性は見られず単調に低下していることである。これは、Fig. 3.7に見られる温度依存性は水素の拡散性ではなく、水素溶解特性の温度依存性に起因することを示している。

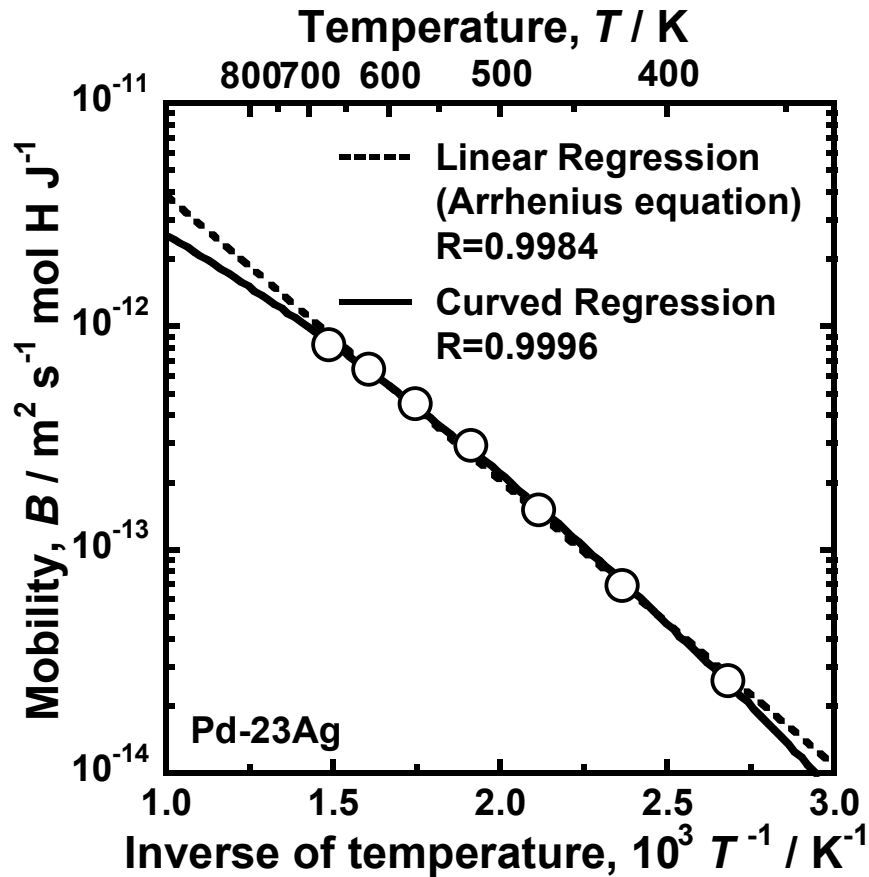


Fig. 3.11 Arrhenius plot of the mobility for hydrogen diffusion for Pd-23mol%Ag alloy.

### 3.4.5 PCT 因子 $f_{\text{PCT}}$ の温度依存性

Fig. 3.12 に PCT 因子  $f_{\text{PCT}}$  の温度依存性を示す。また、一次側と二次側の水素濃度  $c_1$ ,  $c_2$  およびその差  $\Delta c$  も示している。ただし、これらは 3.4.3 節で述べた方法で見積もった値である。ここでは、一次圧を 0.10 MPa、二次圧を 0.01 MPa としている。Fig. 3.12 に示されているように、 $c_1$  と  $c_2$  の値は温度の低下に伴い単調に増加している。これは Pd-23mol%Ag 中への水素溶解反応が発熱反応であるためである。このとき、523 K より低温域において一次側の水素濃度  $c_1$  のみが大きく増加し、水素濃度差  $\Delta c$  も大きく増加している。その結果として、(3.3)式中の積分区間  $c_2 \sim c_1$  と水素濃度  $c$  が大きく増加するため、 $f_{\text{PCT}}$  も大きく増加する。一方、423 K より低温域になると、 $c_1$  の増加が緩やかになり、 $c_2$  が大きく増加することで、水素濃度差  $\Delta c$  は減少に転じる。 $\Delta c$  の値が減少しても、膜内の水素濃度は増加しつづけるため  $f_{\text{PCT}}$  は増加するが、その傾きは緩やかになる。このように、Fig. 3.7 の水素透過係数  $\phi$  のピークの温度付近で、 $\Delta c$  は極大値

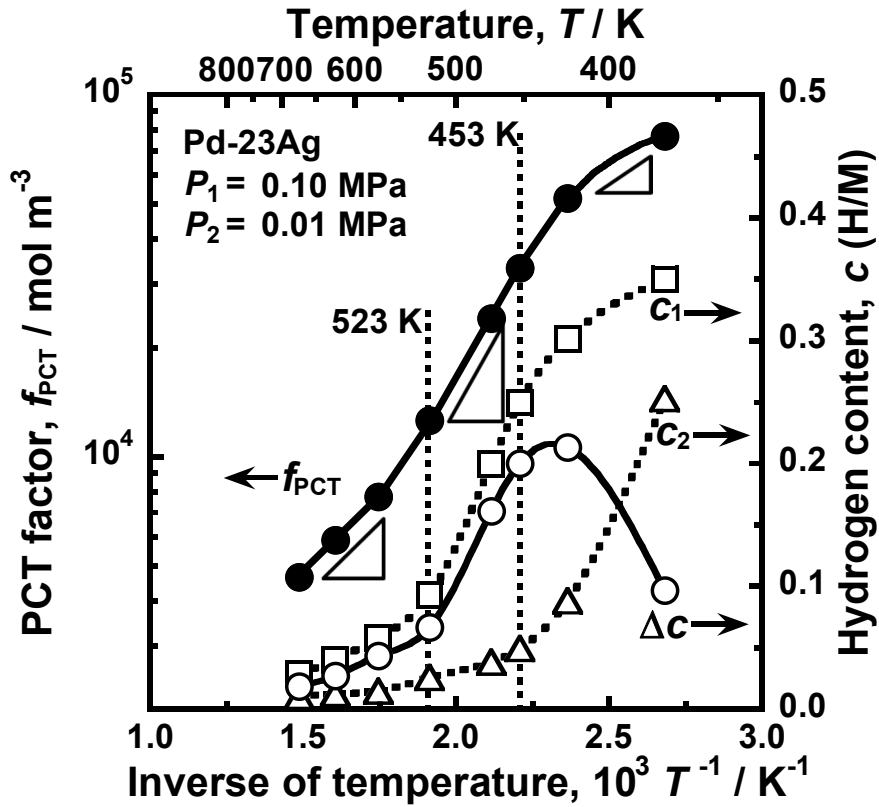


Fig. 3.12 Temperature dependence of the PCT factor,  $f_{\text{PCT}}$ , the hydrogen concentration at each feed and permeation side of the membrane,  $c_1$  and  $c_2$ , and their difference,  $\Delta c$ . The pressure conditions of the feed and permeation sides are fixed to be 0.10 MPa and 0.01 MPa, respectively.

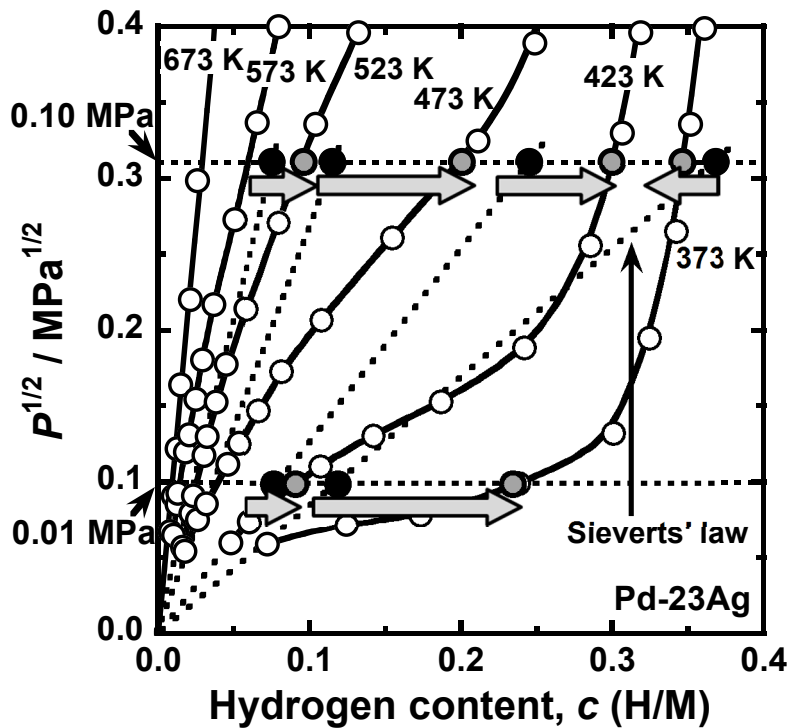


Fig. 3.13 PCT curves for Pd-23mol%Ag alloy at low pressure range.



をもち、 $f_{\text{PCT}}$ は変曲点をもつ。

Fig. 3.11 に示したように、水素原子の易動度  $B$  は温度の低下に伴いほぼ直線的に低下する。対照的に、PCT 因子  $f_{\text{PCT}}$  は温度の低下に伴い単調に増加する。(3.3)式に示されているように、水素透過流束  $J$  の温度依存性は  $B$  と  $f_{\text{PCT}}$  のバランスによって決定される。573 K 以上の温度域では、 $f_{\text{PCT}}$  の増加の傾きが  $B$  の減少の傾きに比べて緩やかであるため、 $J$  は温度の低下に伴い低下する。一方、523 K 以下の温度域で  $f_{\text{PCT}}$  が大きく増加するため、 $J$  は増加に転じる。しかしながら、423 K 以下の温度域では、 $f_{\text{PCT}}$  の増加が再び緩やかになるため、 $J$  は減少する。このように、Fig. 3.7 の水素透過係数  $\phi$  の温度依存性が生じると考えられる。また、453 K 以下の  $f_{\text{PCT}}$  の増加の傾きは 573 K 以上の  $f_{\text{PCT}}$  の増加に傾きに比べて緩やかである。それゆえ、Fig. 3.7 において 453 K 以下では、573 K 以上よりも大きな傾きをもって水素透過係数  $\phi$  が減少すると考えられる。このように、Fig. 3.7 に示した水素透過係数  $\phi$  の温度依存性におけるピークは PCT 因子  $f_{\text{PCT}}$  の温度依存性から理解できる。

Fig. 3.13 に Fig. 3.9 に示した Pd-23mol%Ag 合金の PCT 曲線において 0.16 MPa までの低圧領域を拡大したものを示す。この図の中では、縦軸を圧力の平方根、横軸を水素濃度で表しているため、ジーベルツの法則が成立するときには両者の間に直線関係が得られる。また、図中の水平破線はそれぞれ 0.10 MPa と 0.01 MPa を表している。Fig. 3.13 より、573 K 以上の温度域では概ねジーベルツの法則に従っている。しかしながら、523 K より低温では、特に一次側（すなわち 0.10 MPa）において、ジーベルツの法則で見積もられる値（傾きをもった破線と 0.10 MPa を表す水平破線の交点）よりも水素濃度が大きいことが分かる。一方、423 K より低温では、一次側の PCT 曲線の傾きが大きくなり、水素濃度のジーベルツの法則からのずれが小さくなっている。加えて、二次側（すなわち 0.01 MPa）において、水素濃度がジーベルツの法則から見積もられる値（傾きをもった破線と 0.01 MPa を表す水平破線の交点）よりも大きくなっている。

523 K より低温で一次側の水素濃度がジーベルツの法則で見積もられる値よりも大きくなるのは、水素が固溶することで金属格子が膨張し、次の水素が比較的容易に侵入するためであると理解されている [3.19]。このジーベルツの法則からのずれが Fig. 3.12 において、一次側の水素濃度  $c_1$  が大きく増加した理由である。一方、423 K 付近で一次側の PCT 曲線の傾きが大きくなっているのは、水素濃度が大きくなることで、水素原子同士の反発的な相互作用が顕著に現れるためと理解されている [3.19]。また、

このとき二次側において、水素濃度がジューベルツの法則から見積もられる値よりも大きくなるのは、一次側において 523 K で見られた現象と同様に、金属格子の膨張から理解できる。これらの結果として、Fig. 3.12 において一次側と二次側の水素濃度の差  $\Delta c$  が 423 K 付近で低下したと考えられる。このように、水素誘起の相互作用によって引き起こされる、実際の水素溶解特性とジューベルツの法則とのずれが、Fig. 3.7 において水素透過係数がピークをもつ主要因であると考えられる。このように、水素透過能は PCT 曲線の形を反映して変化しており、(3.3)式から Fig. 3.7 に見られる Pd-Ag 合金膜の特異的な温度依存性を理解できる。

### 3.4.6 水素透過能の温度依存性に及ぼす圧力条件の影響

3.4.5 節で述べたように、Fig. 3.7 に示される水素透過能のピークは PCT 曲線をもとに  $f_{PCT}$  の温度依存性から理解できる。したがって、圧力条件を変化させることで、 $f_{PCT}$  における積分区間が変化するため、水素透過能のピークの振舞いも変化すると予想される。そこで、本節では圧力条件を系統的に変化させたときの水素透過能の温度依存

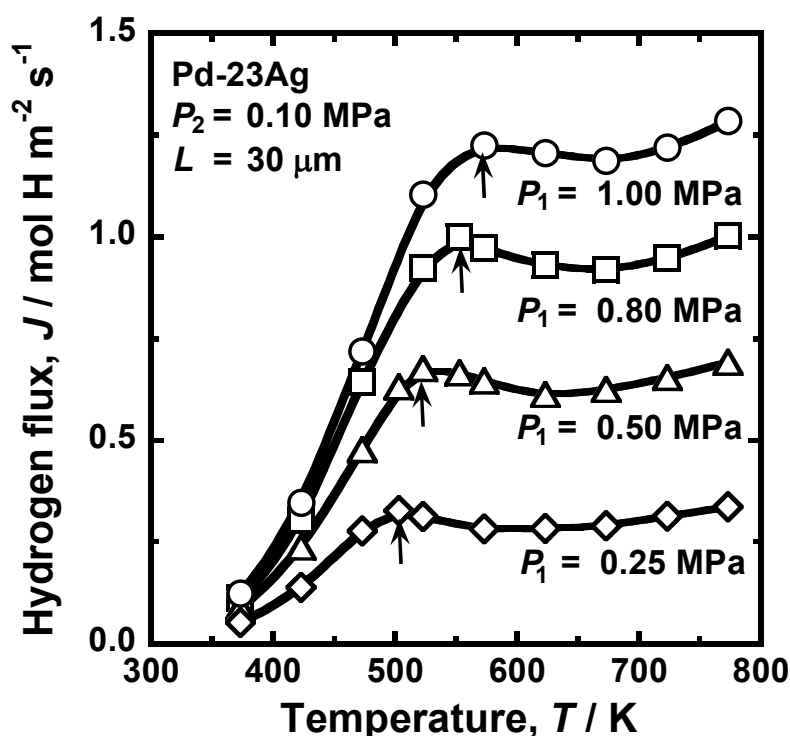


Fig. 3.14 The temperature dependence of the hydrogen flux,  $J$ , for Pd-23mol%Ag alloy membrane. The pressure condition of the feed side,  $P_1$ , is 1.00MPa, 0.80MPa, 0.50MPa and 0.25MPa, and the permeation side pressure,  $P_2$ , is fixed to be 0.10MPa.

性について述べる。ここで示す結果は、Fig. 3.10 に示した水素透過流束と  $f_{\text{PCT}}$  の比例関係を確認するために用いた水素透過試験結果の一部である。

また、本節では水素透過能を、水素透過流束  $J$  を用いて評価する。3.4.5 節で述べたように、水素透過能のピークは水素溶解特性のジーベルツの法則からのずれと対応している。したがって、ジーベルツの法則に基づく水素透過係数  $\phi$  を用いることは適切ではないと考え、水素透過流束  $J$  を採用した。

Fig. 3.14 に Pd-23mol%Ag の水素透過流束  $J$  と温度の関係を示す。Fig. 3.14 では、二次圧を 0.10 MPa に固定して、一次圧を 0.25 MPa, 0.50 MPa, 0.80 MPa, 1.00 MPa と変化させている。図中に示した矢印は水素透過流束がピークとなっている点を表している。Fig. 3.14 より、広い圧力条件の範囲で水素透過能のピークが見られている。また、ピークの温度は一次圧の増加とともに高くなる傾向があることが分かる。

3.4.5 節で述べたように、水素溶解特性がジーベルツの法則から外れるのは、固溶水素濃度の増加に伴い、水素誘起の相互作用の影響が現れるためである。Fig. 3.9 に示した Pd-23mol%Ag 合金の PCT 曲線から分かるように、負荷する水素の圧力が高いほど、固溶水素濃度は大きくなるため、より高い温度でジーベルツの法則から外れる。こうした理由から、一次側の水素圧力が大きいほどピークが現れる温度が高くなると理解できる。このようにピークの温度は一次圧に依存して変化するが、その依存性は PCT 曲線より理解できる。

### 3.4.7 水素透過能の温度依存性に及ぼす Ag 濃度の影響

上述のように、Pd-Ag 合金膜の水素透過能の温度依存性に現れるピークを理解するためには PCT 曲線が重要である。言い換えれば、PCT 曲線の形を変化させることで、ピークの振舞いも変化すると予想される。そこで、水素透過能のピークに対する Ag 濃度の依存性を調査することとした。

Fig. 3.15 に本研究で測定した 453 K における Pd-23mol%Ag の PCT 曲線および Lässer らによって報告された Pd-20mol%Ag および Pd-30mol%Ag の PCT 曲線 [3.20] を示す。Fig. 3.15 に示されるように、Ag の濃度の増加とともに低圧側の水素濃度が増加している。一方、高圧側では Ag 濃度の増加とともに水素濃度が減少することが分かる。低圧側で水素濃度が増加するのは、Ag が Pd に比べて原子半径が大きいため、格子定数を大きくすることで水素が侵入するサイトを大きくしているためと理解されている。一方、高圧側で水素濃度が減少する現象はバンド理論をもとに理解されている [3.21]。

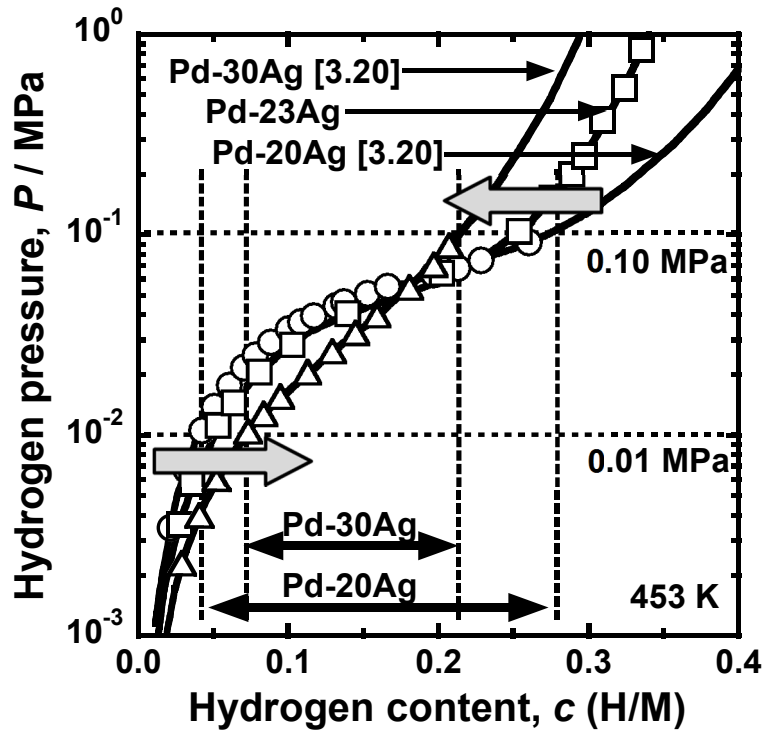


Fig. 3.15 PCT curves for Pd-20mol%Ag [3.20], Pd-23mol%Ag, Pd-30mol%Ag [3.20] at 453 K.

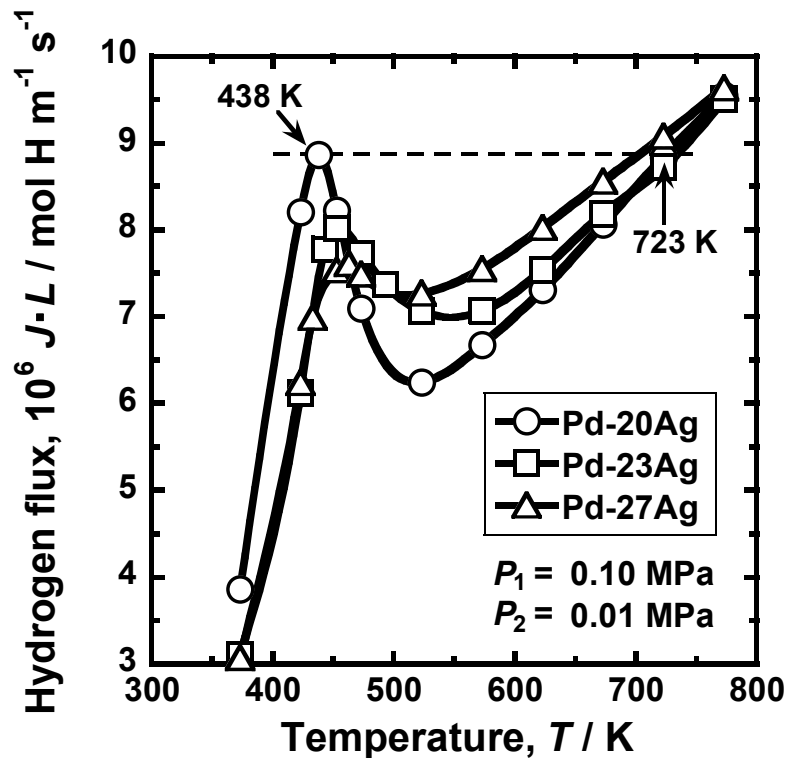


Fig. 3.16 The temperature dependence of the normalized hydrogen flux,  $J \cdot L$ , for Pd-20mol%Ag, Pd-23mol%Ag and Pd-27mol%Ag alloy membranes. The pressure conditions of the feed and permeation sides are fixed to be 0.10 MPa and 0.01 MPa, respectively.

水素濃度が小さいとき、Pd-H系では水素原子由来の電子は状態密度の大きいPdの4dバンドを占めるが、水素濃度の増加とともに状態密度の小さいPdの5sバンドを占めるようになり、フェルミエネルギーが大きく上昇する。その結果、水素の化学ポテンシャルが大きく増加し、PCT曲線の傾きが大きくなる。一方Pd-Ag-H系では、Ag由来の電子によってPdの4dバンドの一部が占められている。よって、Pd-H系に比べて水素濃度が小さい領域から水素由来の電子は5sバンドを占める。これがAg濃度の増加とともに、高压側で水素濃度が減少する原因と考えられている。こうした圧力によって異なる傾向を示すAgの合金効果を利用することで、ピークの温度における水素透過能を高めることができると考えられる。例えば、Fig. 3.15に示した水平破線のように、一次圧として0.10 MPa、二次圧として0.01 MPaを負荷すると、Ag濃度の小さい合金の方が一次側と二次側の水素濃度の差 $\Delta c$ 、すなわち $f_{PCT}$ における積分区間が大きくなる。したがって、 $f_{PCT}$ の値が大きくなり、水素透過能の温度依存性により顕著なピークが現れると予想される。そこで、本研究で用いたAg濃度の異なる合金膜を用いて、この差を検証することとした。

本節では、水素透過能を膜厚の逆数で規格化した水素透過流束 $J \cdot L$ を用いて評価した。3.3.1節で述べたように、本研究で使用したPd-20mol%Ag, Pd-23mol%Ag, Pd-27mol%Ag合金膜はそれぞれ膜厚が異なる。一方、3.4.2節で述べたように、定常状態における拡散反応律速のもとでは水素透過流束 $J$ と膜厚の逆数 $L^{-1}$ は比例関係にある。したがって、膜厚の逆数で規格化した水素透過流束 $J \cdot L$ を用いることで、異なる膜厚の試料の水素透過特性を比較することができる。

Fig. 3.16にPd-20mol%Ag, Pd-23mol%Ag, Pd-27mol%Ag合金膜の膜厚の逆数で規格化された水素透過流束 $J \cdot L$ と温度の関係を示す。圧力条件は一次圧が0.10 MPa、二次圧が0.01 MPaである。Fig. 3.16に示されるように、Pd-20mol%Ag合金膜が最も顕著なピークをもつことが分かる。また、Ag濃度の減少とともに、ピークの温度が低下することが分かる。このとき、Pd-20mol%Agにおけるピークの温度は約438 Kであり、723 Kとほぼ同等の水素透過能を示す。すなわち、水素透過能を損なうことなく、約285 Kの低温化が可能である。このように、Ag濃度を減らすことで、より高い温度における水素透過能をより低温で得ることができる。

Fig. 3.2より、Pd-20mol%Agの $\alpha$ - $\alpha'$ 相転移の臨界温度は約328 Kと見積もられる。したがって、Fig. 3.15におけるPd-20mol%Agの水素透過能のピークの温度である438 Kでは、 $\alpha$ - $\alpha'$ 相転移は起きていないと考えられる。しかしながら、さらにAg濃度を減

らすことで、 $\alpha$ - $\alpha'$ 相転移の臨界温度は水素透過能のピーク温度に近づくと予想される。すなわち、低温における水素透過能のピークを実際に適用するときには、 $\alpha$ - $\alpha'$ 相転移の臨界温度とピーク温度のバランスをもとに Ag 濃度を決定することが重要である。

3.2 節で述べたように、Pd-Ag 合金膜においては、Ag を 20~23mol%程度添加した合金が最適な組成であると考えられてきた。しかしながら、低温域ではより Ag 濃度の小さい合金の水素透過能がピークの温度においてより大きくなる。つまり、最適な Ag 濃度は温度や圧力条件によって変化する。そして最適な Pd-Ag 合金膜の組成は PCT 曲線と(3.3)式をもとに決定できると考えられる。

### 3.5 小括

Pd-Ag 合金膜の水素透過能を広い温度範囲にわたり詳細に評価した。Pd-23mol%Ag 合金膜の水素透過係数 $\phi$ は温度の低下とともに単調には低下せず、523 K より低温で増加し、453 K で極大となった。

Pd-23mol%Ag 合金では、453 K という温度は $\alpha$ - $\alpha'$ 相転移の臨界温度よりも高いため、 $\alpha$ - $\alpha'$ 相転移は水素透過能がピークをもつ現象の原因ではないと考えられる。また、295 K から 773 K の温度域で、水素透過反応の律速段階は変化しておらず、拡散反応律速であることを確認した。

第 2 章で示した水素透過能の新しい表現を適用し、水素の拡散性と水素溶解特性を分けて解析した。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ず、温度の低下とともにほぼ直線的に低下していた。一方、水素溶解特性を表す PCT 因子  $f_{\text{PCT}}$  は水素透過能がピークとなる温度付近で大きく増加していた。結果として、実際の水素溶解特性のジーベルツの法則からのずれが水素透過能の温度依存性におけるピークの原因であることが明らかとなった。

水素透過能におけるピークの圧力条件の依存性と Ag 濃度の依存性を調査した。ピークの温度は一次圧の増加とともに上昇した。また、Ag 濃度を減少させることで、ピークの温度が低温化し、より顕著なピークが現れることが明らかとなった。これらの結果は、Pd-Ag 合金膜における最適な組成が温度、圧力条件によって変化することを示唆している。Pd-Ag 合金膜の組成は使用条件と PCT 曲線をもとに決定することが重要である。

## 【参考文献】

- [3.1] F.D. Manchester, A. San-Martin and J.M. Pitre, *J. Phase Equi.* 15 (1994) 62–83.
- [3.2] H. Brodowsky and E. Poeschel, *Z. Phys. Chem. NF* 44 (1965) 143–159.
- [3.3] H. Buck and G. Alefeld, *Phys. Status Solidi B* 49 (1972) 317–327.
- [3.4] H. Brodowsky and E. Wicke, *Engelhard Ind. Techn. Bull.* 7 (1966) 41–50.
- [3.5] M. Nuovo, F.M. Mazzolai and F.A. Lewis, *J. Less Common Met.* 49 (1976) 37–48.
- [3.6] F.M. Mazzolai and F.A. Lewis, *J. Phys. F Met. Phys.* 3 (1973) L258–L262.
- [3.7] F.M. Mazzolai, F.A. Lewis, *Int. Fric. Utlr. Atten. Solid*, (1977) 467–471.
- [3.8] J.S. Carlow and R.E. Meads, *J. Phys. F Met. Phys.* 2 (1972) 982–984.
- [3.9] Y. Sakamoto, K. Yuwasa and K. Hirayama, *J. Less Common Met.* 88 (1982) 115–124.
- [3.10] A.G. Knapton, *Platin. Met. Rev.* 21 (1977) 44.
- [3.11] A.S. Darling, *Chemie–Ing. –Techn.* 37 (1965) 18.
- [3.12] I. Karakawa and W. T. Thompson, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 9(3) (1988) 237-242.
- [3.13] A.L. Mejdell, H. Klette, A. Ramachandran, A. Borg and R. Bredesen: *J. Membr. Sci.* 307 (2008) 96–104.
- [3.14] 深井有, 田中一英, 内田裕久, 水素と金属 次世代の材料学 材料学シリーズ, (内田老鶴圃, 1998) 150-152.
- [3.15] 改訂4版 金属データブック 日本金属学会編 (丸善株式会社, 2004) 4.
- [3.16] E. Serra, M. Kemali, A. Perujo and D.K. Ross, *Metall. Mater. Trans., A Phys. Metall. Mater. Sci.* 29A (1998) 1023.
- [3.17] J. Okazaki, D.A. Pacheco Tanaka, Margot A. Llosa Tanco, Y. Wakui, F. Mizukami and T.M. Suzuki, *J. Memb. Sci.* 282 (2006) 370–374.
- [3.18] D. Wang, T. B. Flanagan and K. Shanahan, *J. Phys. Chem. B* 112 (2008) 1135-1148.
- [3.19] Y. Fukai, *The Metal-Hydrogen System.* (Springer, 1993) 13–16.
- [3.20] R. Lässer, P. Meuffels and R. Feenstra, *KFA-Jülich Report*, No. 2183 (1988).
- [3.21] G. Alefeld and J. Volkl, *Hydrogen in Metals II*, Springer, Berlin (1978) 118–134.

## 第4章 種々の元素を添加した V 系合金の水素溶解特性

### 4.1 緒言

第1章において、Vを含む5族金属は水素濃度が約0.2 (H/M)を超えると、延性-脆性遷移が起こることについて言及した。したがって、水素透過金属膜の水素脆性破壊を回避するためには、固溶水素濃度を0.2 (H/M)以下に制御する必要がある。そこで、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、PCT曲線を立ち上げて固溶水素濃度を抑制することで水素濃度を制御することとした。しかしながら、各合金元素がPCT曲線を立ち上げる効果について系統的な調査は未だなされていない。

そこで本章では、添加量を固定した種々のV系合金についてPCT測定を行い、各合金元素がPCT曲線を立ち上げる効果を比較した。

### 4.2 実験方法

#### 4.2.1 試料作製

V-5mol%Mo, V-4mol%Cr, V-8mol%Cr, V-5mol%Al, V-5mol%Fe, V-5mol%Co, V-5mol%Ru のボタンインゴットを、トリアーク熔解炉を用いて溶製した。このとき、作製した各ボタンインゴットの質量は約25 gである。試料を作製する際に用いた原料は、純度99.9 mass%の純V (太陽鉬工製), 純度99.95 mass%の純Mo (ニラコ製), 純度99.99 mass%の純Cr (平野清左衛門商店製), 純度99.999 mass%の純Al (高純度化学研究所製), 純度99.99 mass%の純Fe (高純度化学研究所製), 純度99.9 mass%の純Co (レアメタリック製) および純度99.95 mass%の純Ru (レアメタリック製) である。Fig. 4.1~Fig. 4.6にV-Mo, V-Cr, V-Al, V-Fe, V-Co, V-Ru二元系の平衡状態図を示す[4.1~4.6]。Fig. 4.1~Fig. 4.6より、作製した試料はすべてbcc構造をもつ単相固溶体合金であると考えられる。

各合金は以下に示す手順で作製した。金属原料および酸素ゲッター用の純Tiを炉内に配置し、圧力が $1 \times 10^{-4}$  Pa以下になるまで真空引きを行った。また、炉内を1気圧のArで満たしてから再度真空引きを行う操作を3回行うことで酸素分圧を低下させた。アーク溶解を行うために炉内を1気圧のArで満たした。最初に、1本の電極棒を使用して200 Aの条件でTiインゴットを約1分間溶かして酸素と反応させ、さらに酸素分圧を低下させた。次に、1本の電極棒を使用して200 Aの条件でVと合金元素を



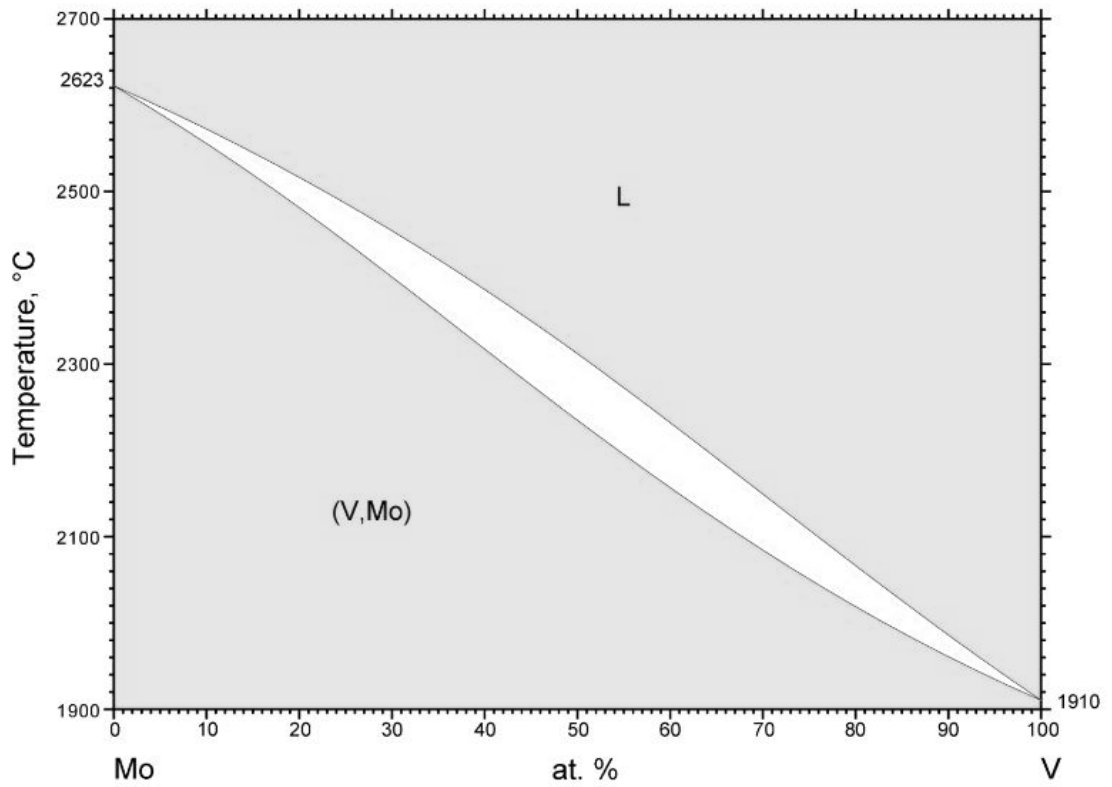


Fig. 4.1 Equilibrium phase diagram for Mo-V binary system [4.1].

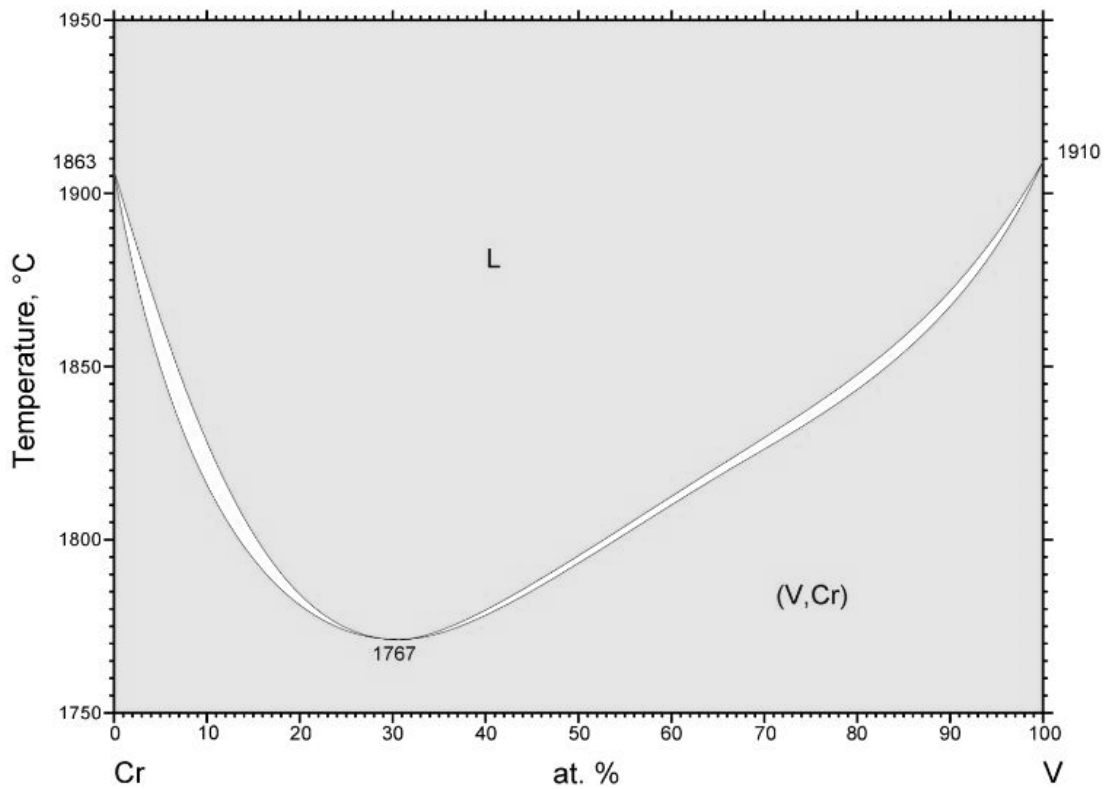


Fig. 4.2 Equilibrium phase diagram for Cr-V binary system [4.2].

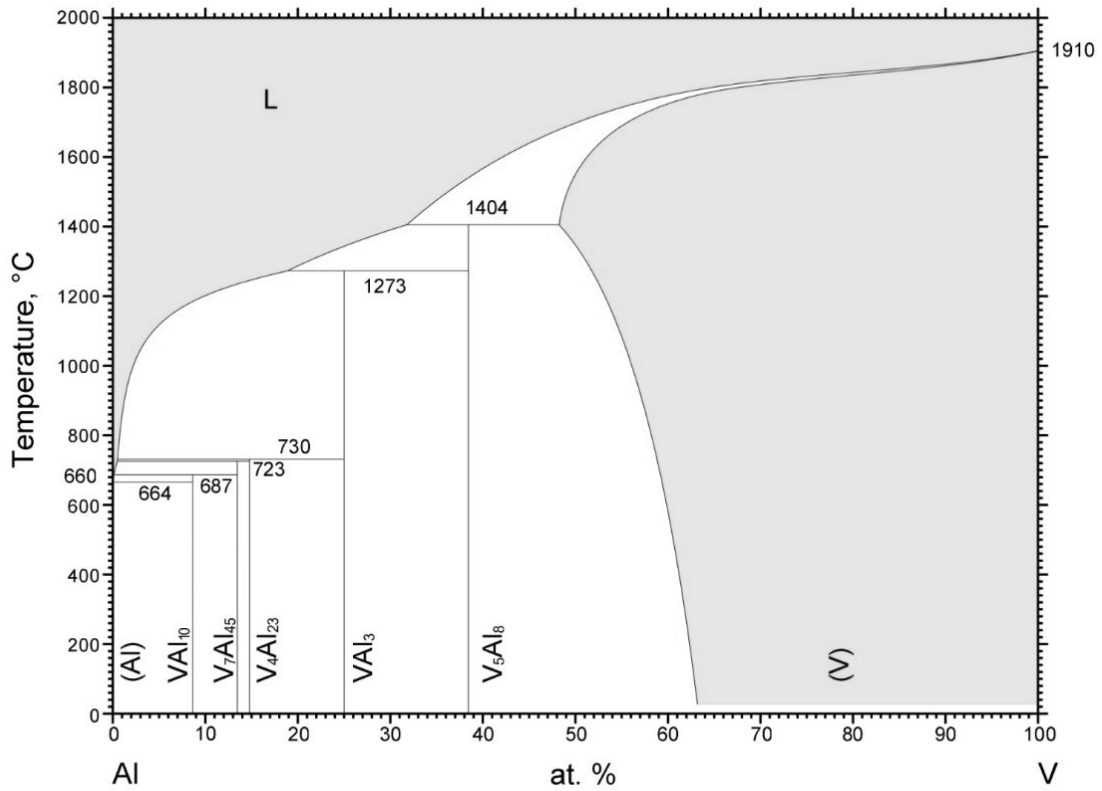


Fig. 4.3 Equilibrium phase diagram for Al-V binary system [4.3].

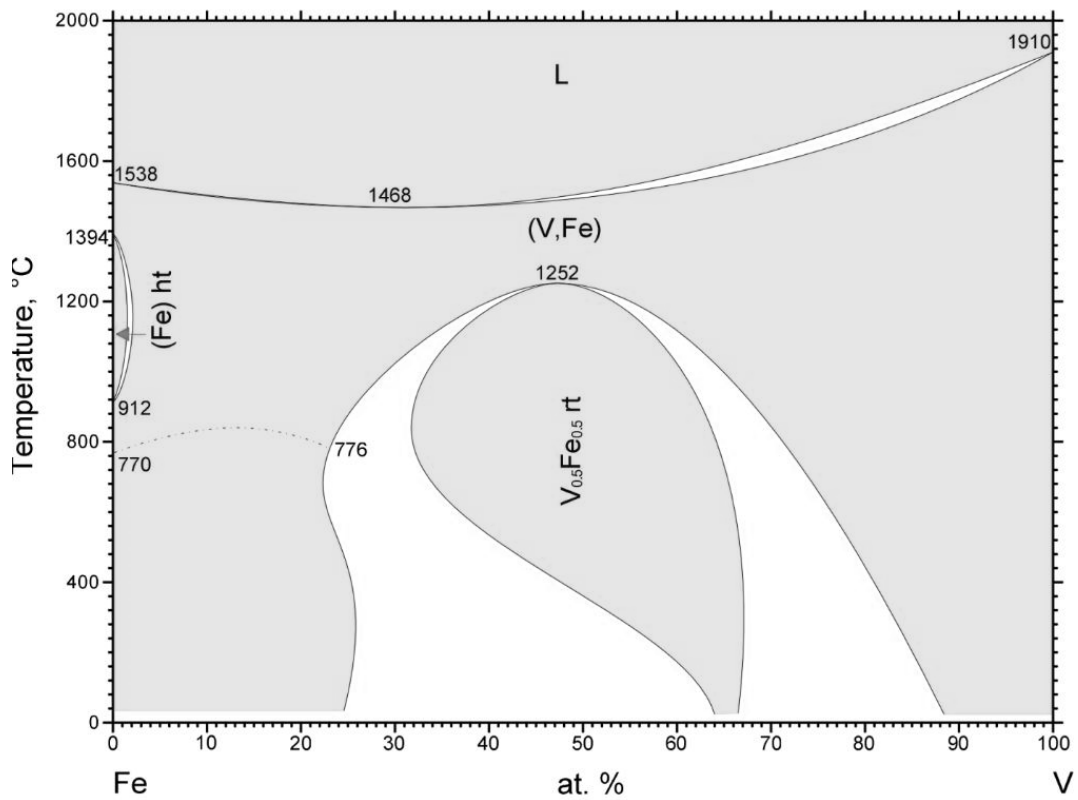


Fig. 4.4 Equilibrium phase diagram for Fe-V binary system [4.4.].

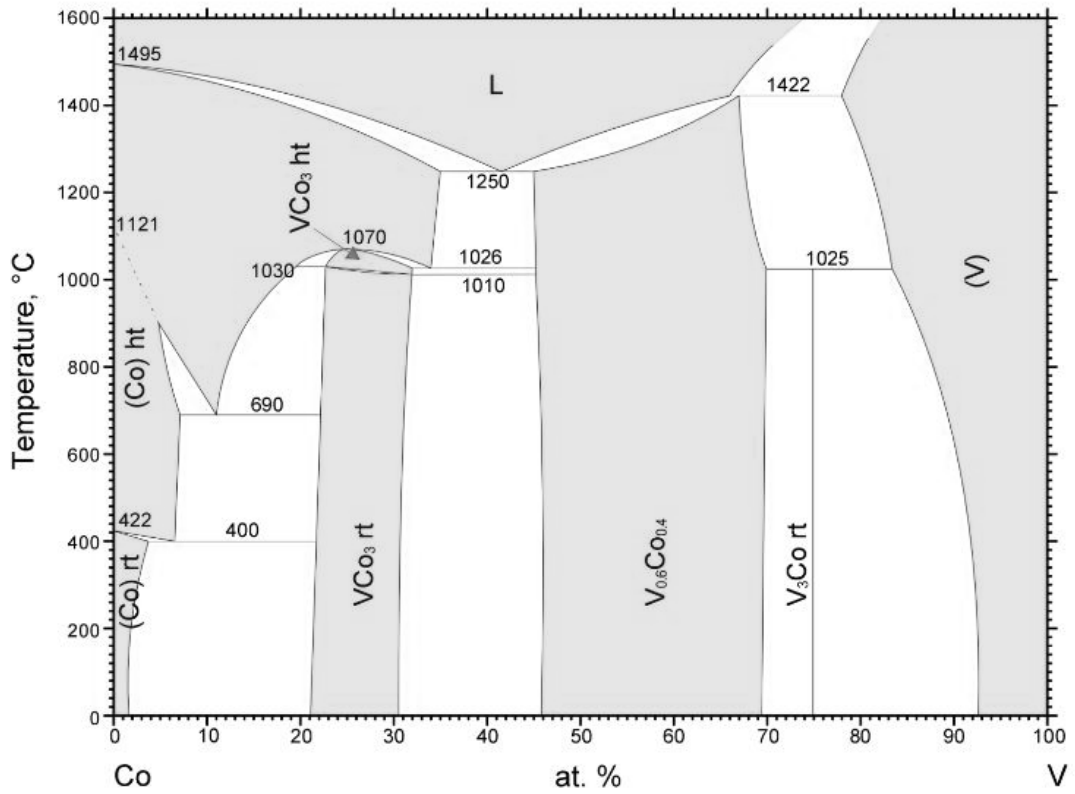


Fig. 4.5 Equilibrium phase diagram for Co-V binary system [4.5].

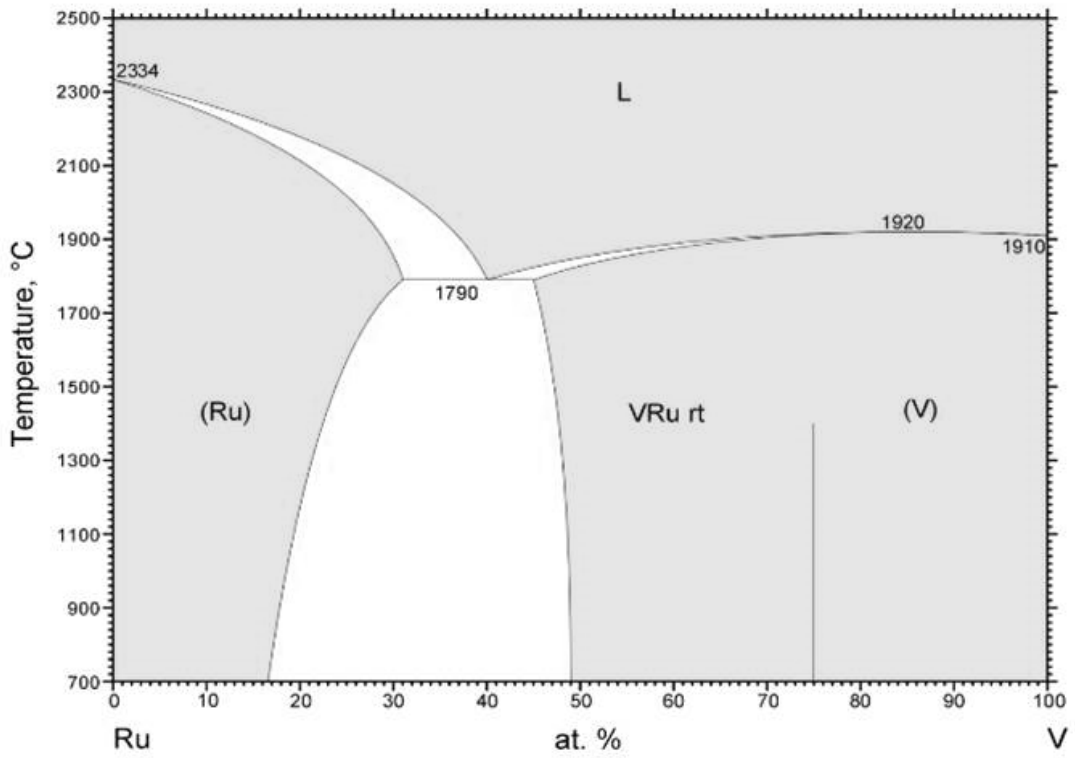


Fig. 4.6 Equilibrium phase diagram for Ru-V binary system [4.6].

溶解し合金化した。続いて、3本の電極棒を使用して600 Aの条件で合金を約1分間攪拌した。試料を均質化するために、凝固後のボタンインゴットを反転させて再度溶解する操作（フリッピング）を行った。このとき、高融点金属であるMoを含む合金は溶け残りによる偏析を防ぐためにフリッピングを6回行った。その他の合金については4回行った。

#### 4.2.2 EDX 分析

SEM-EDX 分析装置を用いて作製した試料の組成分析を行った。分析のために、各合金のボタンインゴットから平行な板状に試料（厚み約2.5 mm）を切り出し、アルミナ研磨紙、9  $\mu\text{m}$  と1  $\mu\text{m}$  のダイヤモンドスラリーの順に研磨した。EDX 分析では試料の5箇所を面分析でランダムに測定し、その平均値を合金の組成とした。分析時のSEMの倍率は100倍とした。合金の組成をTable 4.1に示す。測定した5箇所の組成は平均値から $\pm 0.5$  mol%以内であったため、均質な試料であると判断した。

Table 4.1 Alloy compositions of V-based alloys used in this study.

Sample	Mole fraction of alloying element (mol %)
V-5Mo	5.1
V-4Cr	4.0
V-8Cr	8.4
V-5Al	5.5
V-5Fe	5.0
V-5Co	5.2
V-5Ru	5.4

### 4.2.3 PCT 測定

作製した合金の水素溶解特性を評価するために、773 K で PCT 測定を行った。まず、ボタンインゴットから約 1 g の棒状の試料を切り出し、試料の各面をアルミナ研磨紙にて研磨することで、酸化皮膜の除去を行った。アセトン中および蒸留水中で試料を洗浄した後、第 3 章で述べた方法と同様に試料の質量と密度を測定した。このとき、各試料の質量と密度は、V-5mol%Mo が 0.3848 g および 6.0385 g cm<sup>-3</sup>、V-4mol%Cr が 1.0130 g および 6.1604 g cm<sup>-3</sup>、V-8mol%Cr が 0.5779 g および 6.1356 g cm<sup>-3</sup>、V-5mol%Al が 0.4624 g および 5.8976 g cm<sup>-3</sup>、V-5mol%Fe が 0.7963 g および 6.2063 g cm<sup>-3</sup>、V-5mol%Co が 0.6040 g および 6.2403 g cm<sup>-3</sup>、V-5mol%Ru が 0.5685 g および 6.5206 g cm<sup>-3</sup> であった。各試料の平均原子量は金属データブック [4.7] に記載されている各金属の原子量を、Table 4.1 の組成で平均することで見積もった。その後、試料を PCT 測定用の試料セルに入れ、第 3 章で述べた方法と同様に活性化処理および PCT 測定を行った。このとき、収束判断時間を 20 分、収束差圧を 0.001 MPa、収束時間を 30 分に設定した。

### 4.3 結果および考察

Fig. 4.7 に V-5mol%Al, V-4mol%Cr, V-8mol%Cr, V-5mol%Fe, V-5mol%Co, V-5mol%Ru 合金の 773 K における PCT 曲線を示す。また、Lässer らおよび Yukawa らによって報告されている pure V および V-5mol%W 合金の 773 K における PCT 曲線も示している [4.8, 4.9]。Fig. 4.7 より、V に Al, W, Mo, Cr, Fe, Co, Ru を添加することで、PCT 曲線が左上に立ち上がっていることが分かる。特に、Fe, Co, Ru を添加した場合には、他の元素を添加した場合に比べて PCT 曲線が大きく立ち上がっていることが分かる。すなわち、Fe, Co, Ru といった元素は固溶水素濃度を抑制する効果大きい。

第 1 章で述べたように、V および V 系合金では 0.2 (H/M) 付近で延性—脆性遷移が起こることが報告されている [4.10, 4.11]。そこで、Fig. 4.7 より 0.2 (H/M) における平衡水素圧を見積もり、V の PCT 曲線に及ぼす合金効果を比較する。平衡水素圧の値を見積もるときに、Fig. 4.7 に示した PCT 曲線を以下の式を用いて回帰した。

$$\ln p = 2 \ln c + m_0 + \sum_i m_i c^i \quad (4.1)$$

(4.1)式において、 $c=0.2$  (H/M) とすることで、0.2 (H/M) における平衡水素圧の値を見積もることができる。

Table 4.1 に示したように、本章で扱う合金は合金元素の添加量を概ね 5 mol% に統一

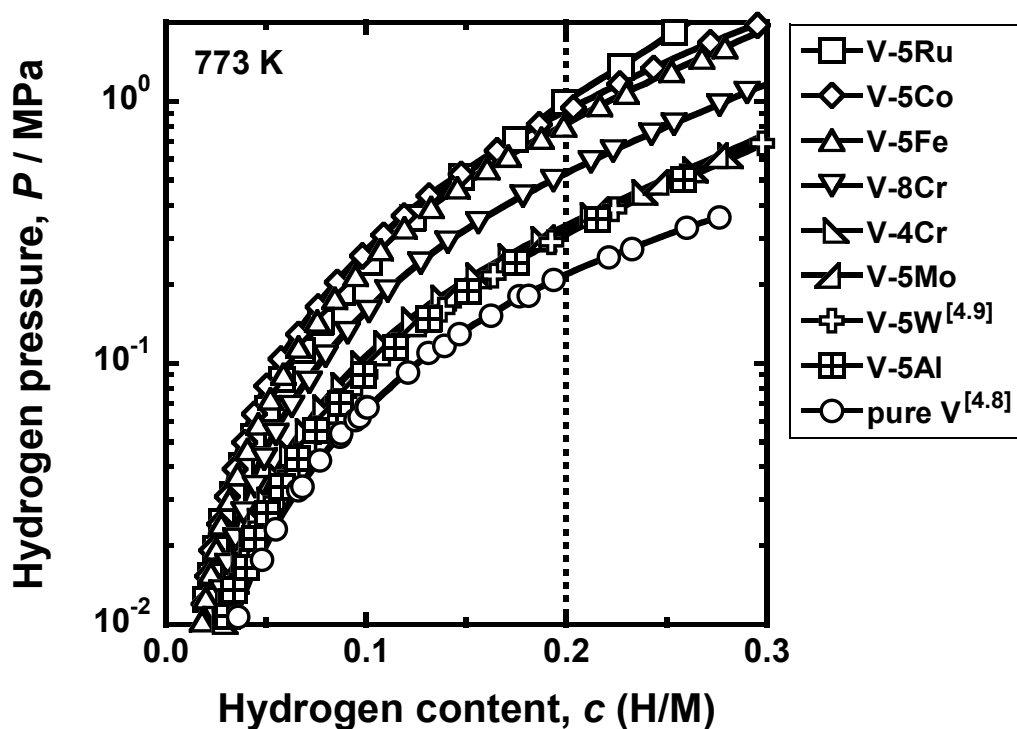


Fig. 4.7 PCT curves for pure V [4.8], V-5mol%Al, V-5mol%W [4.9], V-5mol%Mo, V-4mol%Cr, V-8mol%Cr, V-5mol%Fe, V-5mol%Co and V-5mol%Ru alloys.

している。しかしながら、V-Cr 系合金のみ Cr 濃度が 5 mol%から大きくずれている。そこで、V-4mol%Cr 合金と V-8mol%Cr 合金の結果を用いて、V-5mol%Cr 合金の 0.2 (H/M)における平衡水素圧を見積もった。Fig. 4.8 に 0.2 (H/M)における平衡水素圧と Cr 濃度の関係を示す。Fig. 4.8 に示したように、V-Cr 系合金では 0.2 (H/M)における平衡水素圧の対数と Cr 濃度の間にほぼ直線関係が成立する。したがって、図中に示した破線のように、V-5mol%Cr 合金の 0.2 (H/M)における平衡水素圧を 0.37 MPa と見積もることができる。

Fig. 4.9 に V-5mol%X 合金 (X=Al, W, Mo, Cr, Fe, Co, Ru) の 0.2 (H/M)における平衡水素圧を示す。Fig. 4.9 に示したように、Fe, Co, Ru を添加した場合には、Al, W, Mo, Cr を添加した場合に比べて 0.2 (H/M)における平衡水素圧が大きく増加している。Fe, Co, Ru の 3 つの元素の中では、Fe<Co<Ru の順に合金効果が大きいことが分かる。また、6 族元素である W, Mo, Cr の合金効果にもわずかに差があり、大小関係は W<Mo<Cr となっている。すなわち、6 族元素では周期表で上にある元素ほど合金効果が大きい。3d 遷移金属では、Cr<Fe<Co の順に合金効果が大きいことため周期表で右にある元素ほど合金効果が大きいことが分かる。

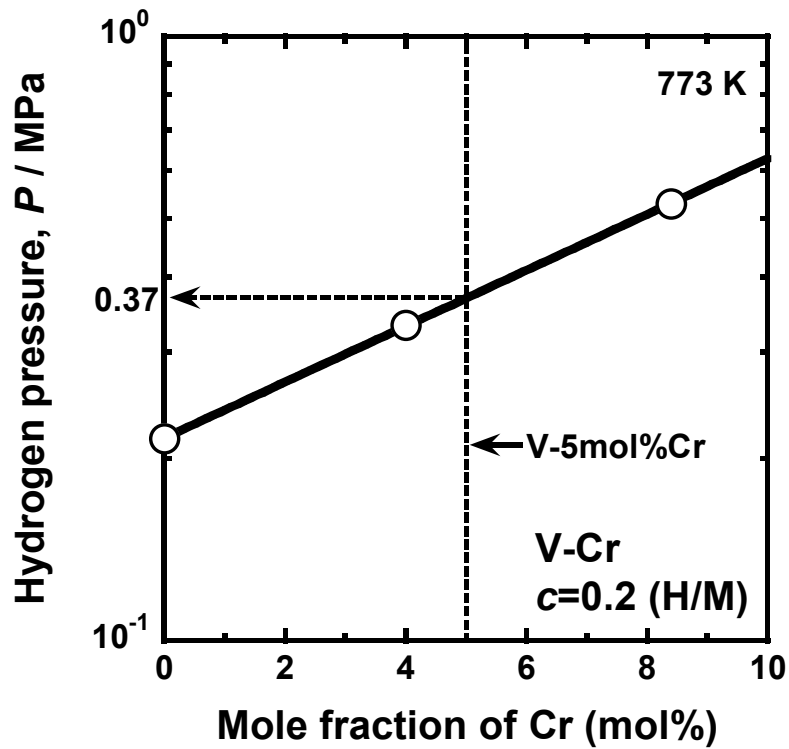


Fig. 4.8 Correlation between the equilibrium hydrogen pressure at 0.2 (H/M) and the mole fraction of Cr.

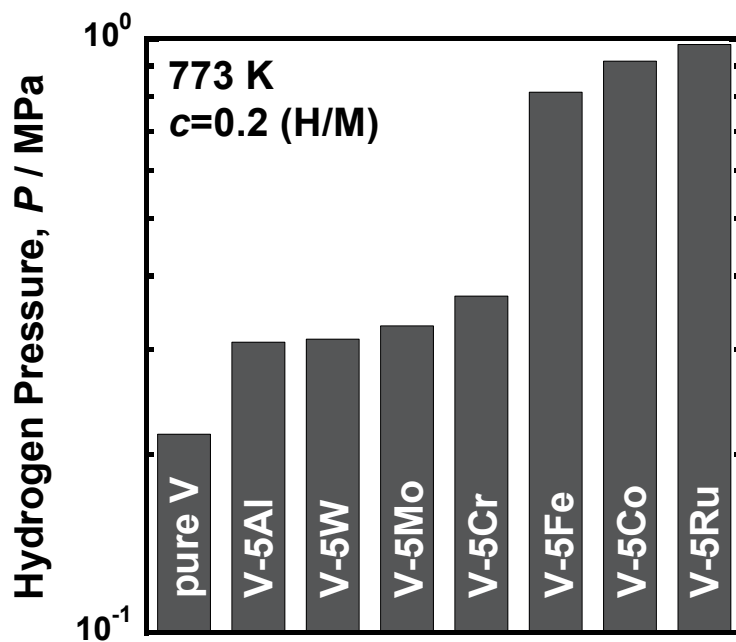


Fig. 4.9 Comparison of the equilibrium hydrogen pressure at 0.2 (H/M) for the alloys investigated in this study.

このように、V の PCT 曲線に及ぼす合金効果を調べた結果、Fe, Co, Ru を添加することで固溶水素濃度を大きく抑制できることが明らかとなった。第 1 章で述べたように、水素との親和性の大きい V では、温度の低下に伴い固溶水素濃度が大きくなる。したがって、本研究の主題である低温作動型の合金膜では、高温よりも大きく水素濃度を抑制する必要がある。そうした観点から、固溶水素濃度を大きく抑制できる、Fe, Co, Ru といった元素は有望な添加元素であると考えられる。

#### 4.4 小括

種々の合金元素を 5 mol% 添加した合金の PCT 曲線を測定することで、V の水素溶解特性に及ぼす合金効果を系統的に調べた。その結果、Fe, Co, Ru といった合金元素が大きく V の PCT 曲線を立ち上げて、固溶水素濃度を大きく抑制することが明らかとなった。固溶水素濃度が増大する低温域では、これらの元素が有望な添加元素であることが示唆された。

#### 【参考文献】

- [4.1] J. F. Smith, *J. Phase Equilib.*, 13 (1992) 50-53.
- [4.2] G. Ghosh, *J. Phase Equilib.*, 23 (2002) 310-328.
- [4.3] W. Gong, Y. Du, B. Huang and R. Schmid Fetzner, C. Zhang and H. Xu, *Z. Metallkd.*, 95 (2004) 978-986.
- [4.4] J. F. Smith, *Bulletin of Alloy Phase Diagram*, 5 (1984) 184.
- [4.5] J. F. Smith, *Binary Alloy Phase Diagrams*, II Ed., Ed. T.B. Massalski, 2 (1990) 1255-1257.
- [4.6] J. F. Smith, *Binary Alloy Phase Diagrams*, II Ed., Ed. T.B. Massalski, 3 (1990) 3266-3269.
- [4.7] 改訂 4 版 金属データブック 日本金属学会編 (丸善株式会社, 2004) 4.
- [4.8] E. Veleckis and R.K. Edwards, *J. Phys. Chem.* 73(8) (1969) 683-692.
- [4.9] H. Yukawa, T. Nambu and Y. Matsumoto, *J. Alloys Compd* 509S (2011) S881-S884.
- [4.10] Y. Matsumoto, H. Yukawa and T. Nambu, *Metall J* 2010;LXIII:74-78.
- [4.11] 松本佳久、湯川宏、南部智憲, *日本金属学会誌* 77(12) (2013) 585-592.



## 第5章 5族金属系水素透過膜の設計指針

### 5.1 緒言

第1章において、5族金属は水素濃度が約0.2 (H/M)を超えると、延性-脆性遷移が起こることについて言及した。また第2章では、水素透過能を記述する新しい解析式を示した。その結果、水素透過能を理解するためには、PCT曲線を理解することが重要であることが明らかとなった。さらに第4章では、種々の合金元素がVのPCT曲線を立ち上げる効果について系統的に比較した。これらの観点から、新しい解析式とPCT曲線に基づいて、与えられた条件に対して水素脆化を回避して高い水素透過流束を与える合金設計の指針を得ることができる。

そこで本章では、水素透過能の新しい表現によって導かれる、使用条件に合わせた5族金属系水素透過膜の設計方法について述べ、さらに実際に適用した例について示す。

### 5.2 条件に合わせた合金設計指針

第2章で示したように、水素透過流束 $J$ は以下の式で表される。

$$J = \frac{RTB}{2L} \int_{c_2}^{c_1} c \frac{d \ln p}{dc} dc = \frac{RTB}{2L} f_{\text{PCT}} \quad (5.1)$$

(5.1)式において、圧力条件に依存する項はPCT因子 $f_{\text{PCT}}$ のみである。したがって、ある与えられた圧力条件に対して、 $f_{\text{PCT}}$ が大きくなるような合金を設計することが重要である。Fig. 5.1にPCT曲線に基づいて、水素脆化の問題を回避しつつ大きな $f_{\text{PCT}}$ 値を得るための合金設計の模式図を示す。一次圧を $P_1$ 、二次圧を $P_2$ とすると、(i)のPCT曲線をもつ金属(合金)は固溶水素濃度が0.2 (H/M)を超えているため、第1章で述べたように脆性的な振舞いを示す可能性が高い。したがって、この材料を適用する場合には一次側圧力を $P_1'$ まで減圧することが望ましい。そこで、第1章の1.8.2節で述べたように、水素との親和性の小さい合金元素を添加してPCT曲線を立ち上げることで、(ii)のPCT曲線をもつ合金では同じ圧力条件下でも固溶水素濃度を0.2 (H/M)以下に抑制することができる。さらに、(ii)のPCT曲線は(i)のPCT曲線に比べて傾きが大きいため、 $d \ln p/dc$ の項が大きくなる。したがって、(5.1)式から分かるように、(i)のPCT曲線をもつ材料に対して圧力を $P_1'$ まで減圧した条件を負荷する場合に比べて水素透

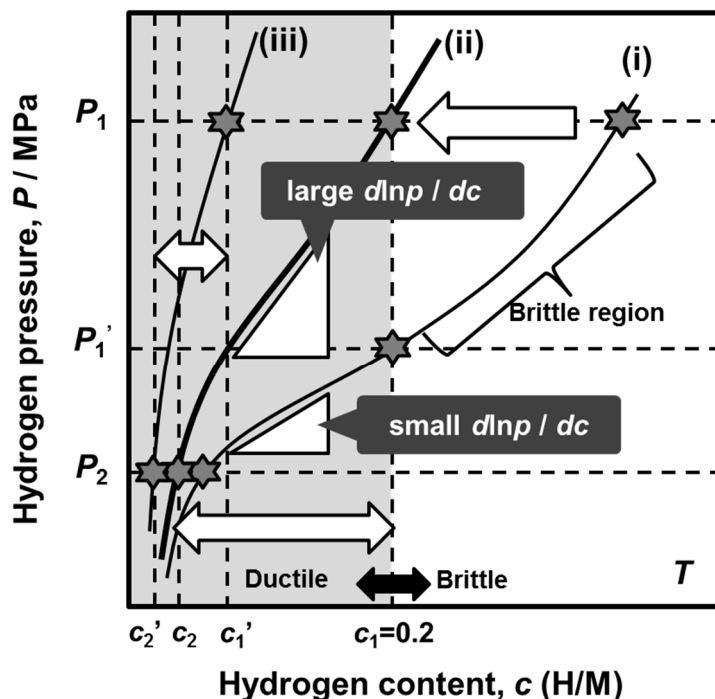


Fig. 5.1 Schematic illustration of the concept of alloy design based on PCT curve.

過流束の向上に寄与できる。ただし、(iii)の PCT 曲線をもつ合金のように、大きい  $d \ln p / dc$  を得るために PCT 曲線を立ち上げすぎると、(5.1)式における固溶水素濃度  $c$  および積分区間  $c_2 \sim c_1$  が小さくなってしまいうため、高い水素透過流束は得られにくくなる。すなわち、与えられた圧力条件に対して、固溶水素濃度 0.2 (H/M)以下の領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必要となる。

このように適切に PCT 曲線を制御する合金設計の適用例を以下に示す。

### 5.3 実験方法

#### 5.3.1 試料作製

第4章で述べたように、Vに Al, W, Mo, Crを添加した場合に比べて、Fe, Co, Ruを添加した場合の方が大きく PCT 曲線を立ち上げることができる。そこで本章では、Fe, Co, Ru の3つの元素のうち、Feを添加した合金を代表例として、4種類の合金を準備した。

V-2.5mol%Fe, V-7.5mol%Fe, V-10mol%Fe, V-11mol%Fe 合金のボタンインゴットをアーク溶解により作製した。各ボタンインゴットの質量は V-2.5mol%Fe, V-7.5mol%Fe, V-10mol%Fe 合金が約 60g、V-11mol%Fe 合金が約 25 g である。試料を

作製する際に用いた原料は、第 4 章の 4.2.1 節で述べたものと同様である。第 4 章の Fig. 4.4 に示した V-Fe 二元系状態図より、作製した試料はすべて bcc 構造をもつ単相固溶体合金であると考えられる。

V-2.5mol%Fe, V-7.5mol%Fe, V-10mol%Fe 合金の溶製手順を示す。これらの合金では、約 12 g の小ボタンインゴットを 5 つ作製し、最後にそれらを溶解することで約 60 g のボタンインゴットを作製した。各合金の金属原料および酸素ゲッター用の純 V を炉内に配置し、圧力が  $5 \times 10^{-3}$  Pa 以下になるまで真空引きを行った。また、炉内を 1 気圧の Ar で満たしてから再度真空引きを行う操作を 2 回行うことで酸素分圧を低下させた。アーク溶解を行うために炉内を 1 気圧の Ar で満たした。最初に、1 本の電極棒を使用して 200 A の条件で純 V インゴットを溶かして酸素と反応させ、さらに酸素分圧を低下させた。次に、1 本の電極棒を使用して 200 A の条件で V と Fe を 2 分間溶解し、約 12 g のボタンインゴットを 5 つ作製した。凝固後に各インゴットを反転させ、再度同様の条件で溶解することで、試料を均質化した。溶製した小ボタンインゴットを 1 箇所を集め、3 本の電極棒を使用して 500 A の条件で 2 分間溶解し、約 60 g のボタンインゴットを作製した。凝固後にインゴットを反転させ、再度同様の条件で溶解することで、均質化を図った。

V-11mol%Fe 合金については第 4 章で作製した合金と同様の手順で作製した。このとき、フリッピングは 4 回行った。

### 5.3.2 EDX 分析

作製した試料の組成分析を SEM-EDX 分析装置を用いて行った。分析のために、各合金のボタンインゴットから平行な板状に試料（厚み約 2.5 mm）を切り出し、アルミナ研磨紙、9  $\mu\text{m}$  と 1  $\mu\text{m}$  のダイヤモンドスラリーの順に研磨した。EDX 分析では試料の 5 箇所を面分析でランダムに測定し、その平均値を合金の組成とした。分析時の SEM の倍率は 100 倍とした。合金の組成を Table 5.1 に示す。測定した 5 箇所の組成は平均値から  $\pm 0.5$  mol%以内であったため、均質な試料であると判断した。

### 5.3.3 XRD 測定

作製した試料が bcc 構造をもつ単相固溶体合金であることを確認するために XRD 測定を行った。ここで測定に使用した試料は 5.3.2 節で EDX 分析を行うために切り出した板状試料である。

Table 5.1 Alloy compositions of V-Fe alloys used in this study.

Sample	Mole fraction of Fe (mol %)
V-2.5Fe	2.5
V-7.5Fe	7.6
V-10Fe	10.1
V-11Fe	11.0

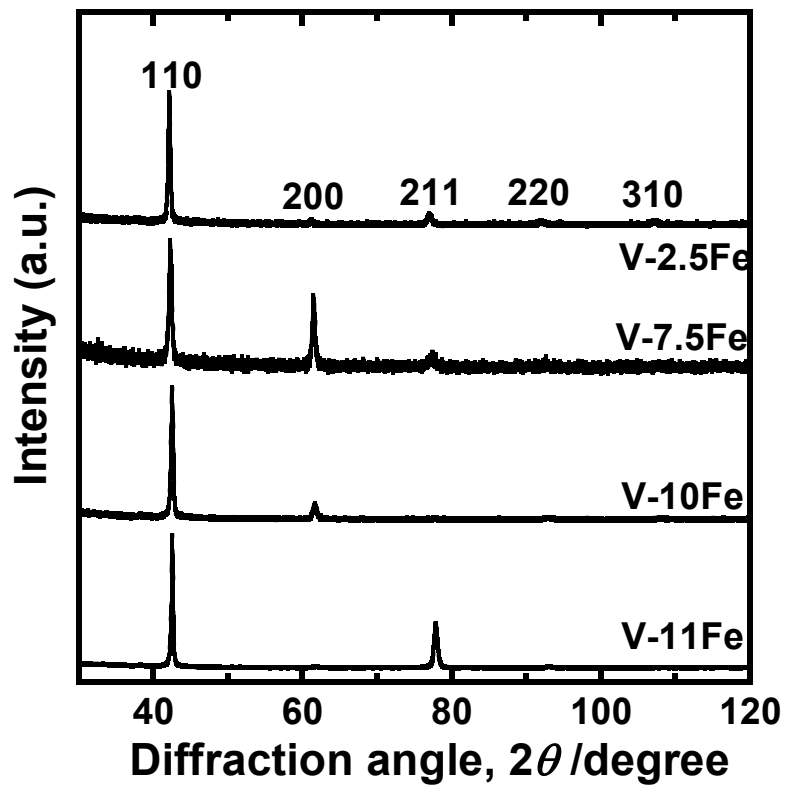


Fig. 5.2 XRD profiles for V-2.5mol%Fe, V-7.5mol%Fe, V-10mol%Fe and V-11mol%Fe alloys.

横制限スリットとしては集中法用スリット (BB : Bragg-Brentano method) を、縦制限スリットとしては受光縦制限スリット (DHL) 5 mm を使用した。試料をアルミのフレームに粘土を用いて固定し、装置にセットして測定を行った。測定範囲は  $2\theta = 30 \sim 120^\circ$  であり、光源として Cu  $K\alpha$  線を使用した。X 線管の出力は 40 kV、40 mA に設定した。Fig. 5.2 に作製した試料の XRD プロファイルを示す。Fig. 5.2 に示されるように、面指数 ( $h k l$ ) が  $h+k+l$  が偶数となる面に対応した回折ピークのみが現れている。したがって、作製した試料はすべて bcc 構造をもつ単相固溶体合金であることが確認された。

#### 5.3.4 PCT 測定

第 4 章の 4.2.3 節で述べた手順と同様の方法で、PCT 測定用の試料を作製し、第 3 章と同様の方法で試料の質量と密度を測定した。このとき、各試料の質量と密度は V-2.5mol%Fe 合金が 0.7727 g および  $6.1433 \text{ g cm}^{-3}$ 、V-7.5mol%Fe 合金が 0.53348 g および  $6.2315 \text{ g cm}^{-3}$ 、V-10mol%Fe 合金が 0.5760 g および  $6.4379 \text{ g cm}^{-3}$ 、V-11mol%Fe 合金が 0.6066 g および  $6.4663 \text{ g cm}^{-3}$  であった。各試料の平均原子量は金属データブック [5.1] に記載されている、V と Fe の原子量を Table 5.1 の組成で平均することで見積もった。その後、試料を PCT 測定用の試料セルに入れ、第 3 章で述べた方法と同様に活性化処理および PCT 測定を行った。

#### 5.3.5 水素透過試験

V-7.5mol%Fe, V-10mol%Fe, V-11mol%Fe 合金のボタンインゴットから放電加工により  $\phi 12 \text{ mm}$  のディスク状試料を切り出し、試料の両面をアルミナ研磨紙 (#400, #600) にて研磨したのち、凝固ひずみの除去を目的として真空雰囲気 ( $5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$  以下) のもとで 1273 K、24 時間の熱処理を行った。熱処理の手順は第 2 章の 2.3.1 節と同様である。その後、試料の両面をアルミナ研磨紙 (#800, #1000, #1200)、 $9 \mu\text{m}$  と  $1 \mu\text{m}$  のダイヤモンドスラリーの順に研磨を行った。最終的な膜試料の膜厚は、V-7.5mol%Fe が 0.508 mm、V-10Fe が 0.437 mm、V-11mol%Fe が 0.511 mm である。

第 2 章の 2.3.1 節と同様に RF スパッタリング装置を用いて、試料両面に約 200nm の Pd-27mol%Ag 合金を 573 K でコーティングした。ここで、純 Pd ではなく Pd-Ag 合金を被覆した理由について述べる。第 3 章で述べたように、Pd-H 系では低温で  $\alpha$ - $\alpha'$  相転移が起こり、水素濃度の高い  $\alpha'$  相が形成する可能性がある。こうした相が形成すると、

コーティング層が大きく膨張して剥落するなどの問題が発生することが懸念される。そこで、低温作動型 V 系合金膜の被覆材としては、 $\alpha$ - $\alpha'$ 相転移が十分に抑制された Pd-Ag 合金を用いることが適切であると考え、Pd-27mol%Ag 合金をコーティングした。なお、表面に Pd の代わりに Pd-Ag 合金膜を被覆しても、十分に触媒層として働くことは過去に報告されている [5.2]。

その後、試料を水素透過試験装置にセットし、第 2 章の 2.3.2 節と同様の方法で水素透過試験を行った。試料の膜厚による影響を排除するために、測定によって得られた水素透過流束  $J$  を膜厚の逆数で規格化した値  $J \cdot L$  に換算した。

#### 5.4 結果および考察

合金設計の指針を適用するためには、膜の使用条件を設定する必要がある。水素の分離・精製では、混合ガスの種類にも依るが、一次圧を 1 気圧～10 気圧 (約 0.1MPa～約 1MPa) 程度、二次圧を真空～2 気圧程度 (0MPa～約 0.2MPa) とする場合が多い。圧力条件はこの範囲内にある圧力として、一次圧を 0.20MPa、二次圧を 0.01MPa と設定した。また、温度の条件はこれまで水素透過膜の分野で広く研究されてきた 773 K～873 K よりも低い温度として 573 K と設定した。この温度・圧力条件はあくまで一例であり、その他の条件を適用することも可能である。

Fig. 5.3 に V-Fe 二元系合金の 573K における PCT 曲線を示す。また、Lässer らによって報告された純 V の PCT 曲線 [5.3]を四角印 (□) で示している。Fig. 5.3 に示されるように、Fe の添加量の増加とともに、PCT 曲線が単調に立ち上がっている。このとき、0.2 (H/M)における平衡水素圧は純 V が 0.005 MPa、V-2.5mol%Fe 合金が 0.010 MPa、V-7.5mol%Fe 合金が 0.070 MPa、V-10mol%Fe 合金が 0.237 MPa、V-11mol%Fe 合金が 0.367 MPa である。

Fig. 5.3 に示した PCT 曲線をもとに、一次圧 0.20 MPa、二次圧 0.01 MPa における適切な合金組成を考える。Fig. 5.3 より、V-7.5mol%Fe 合金では、0.20 MPa の一次圧である水素圧を負荷すると、水素濃度が 0.2 (H/M) を超えることが分かる。したがって、Fig. 5.1 における(i)の PCT 曲線の場合と同様に、一次圧を約 0.07 MPa まで低下させて使用することが望ましい。一方、V-11mol%Fe 合金では、0.20 MPa の一次圧を負荷しても水素濃度が 0.2 (H/M)に比べて大きく抑制されている。実際に、V-11mol%Fe に 0.20 MPa を負荷した場合の固溶水素濃度は約 0.15 (H/M)であり、0.2 (H/M)以下の水素濃度域を有効に活用しきれていない。つまり、V-11mol%Fe 合金 では、Fig. 5.1 における(iii)

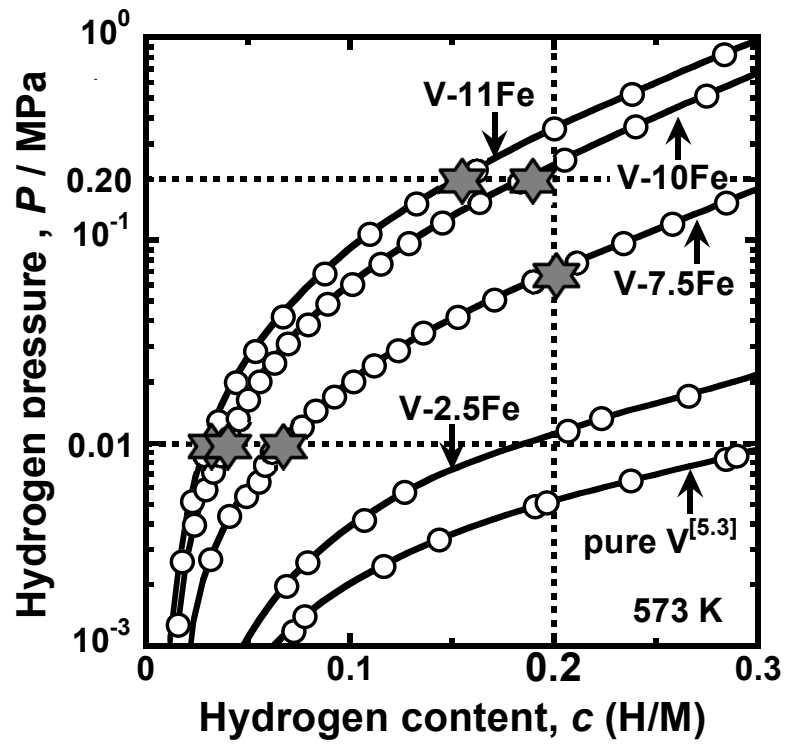


Fig. 5.3 PCT curves for pure V [5.3] and V-Fe alloys at 573K.

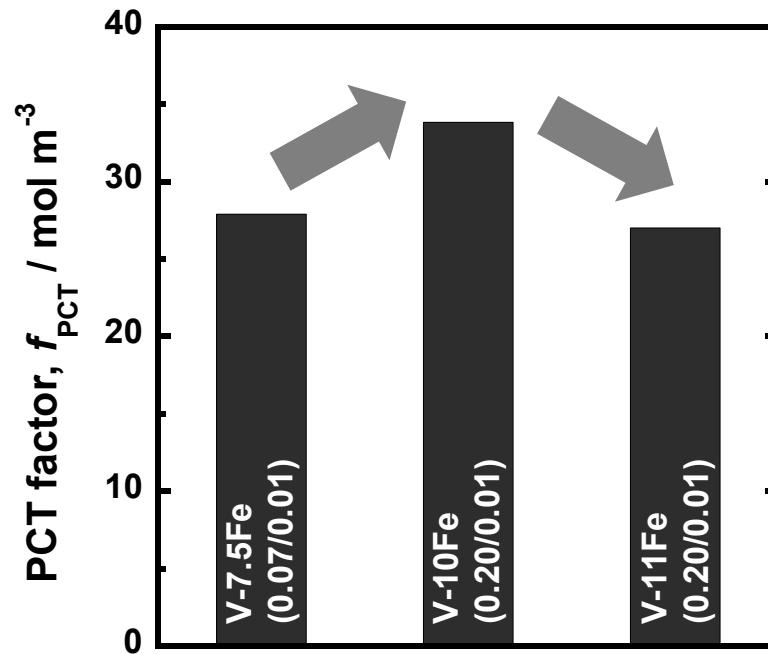


Fig. 5.4 Estimated PCT factor for each alloy at each condition represented by star symbol (★) in Fig. 5.3

の PCT 曲線をもつ合金のように、PCT 曲線を少し立ち上げすぎている。そして、V-10mol%Fe 合金では 0.20 MPa における水素濃度は約 0.18 (H/M)であり、概ね 0.2 (H/M)以下の水素濃度域を有効に活用できる。すなわち、V-10mol%Fe 合金は、Fig. 5.1 における(ii)の PCT 曲線をもつ合金のように、適切な PCT 曲線をもつ合金であることが分かる。

実際に、V-7.5mol%Fe, V-10mol%Fe および V-11mol%Fe 合金について、Fig. 5.3 の PCT 曲線を用いて図中の星印のついた条件で  $f_{\text{PCT}}$  の値を見積もった。このとき、第 3 章における 3.4.3 節に示した方法と同様に、Fig. 5.3 における PCT 曲線を回帰し、回帰曲線から一次側および二次側における水素濃度  $c_1$ 、 $c_2$  を見積もった。Fig. 5.4 に実際に見積もった V-7.5mol%Fe, V-10mol%Fe および V-11mol%Fe 合金の  $f_{\text{PCT}}$  の値を示す。Fig. 5.4 より、V-7.5mol%Fe 合金から V-10mol%Fe 合金にかけて  $f_{\text{PCT}}$  の値は増加しているが、V-10mol%Fe 合金から V-11mol%Fe 合金にかけて  $f_{\text{PCT}}$  の値は低下している。すなわち、この条件では V-10mol%Fe 合金が最も大きい  $f_{\text{PCT}}$  の値をもつことが分かる。このように、設定した条件に対して適切に PCT 曲線を立ち上げた合金の  $f_{\text{PCT}}$  が最大となることが確認された。そこで、実際に水素透過試験を行い、設計した V-10mol%Fe 合金の水素透過能を調査した。

Fig. 5.5 に V-7.5mol%Fe, V-10mol%Fe, V-11mol%Fe 合金膜の 573K における膜厚の逆数で規格化した水素透過流束  $J \cdot L$  の経時変化を示す。ただし、圧力条件は Fig. 5.3 中に示した星印の条件である。また比較のため、実用合金である Pd-23mol%Ag 合金膜の V-10mol%Fe 合金膜と同条件における値を、第 3 章で得られた結果と(5.1)式より見積もっている。Fig. 5.5 より、条件に合わせて  $f_{\text{PCT}}$  が最大となった V-10mol%Fe 合金膜が最も高い水素透過流束を示すことが分かる。また、Pd-23mol%Ag 合金膜と比較すると、V-10mol%Fe 合金膜は約 5 倍という高い水素透過流束を示している。また、その値を約 1000 時間後まで安定して維持している。本研究においては、約 1000 時間で測定を終了したが、測定中に性能が変化する傾向は観測されなかったため、さらに長時間後も性能は維持されると推測される。

表面に Pd や Pd 系合金を被覆した V 系や Nb 系の合金膜では、773 K 以上の高温域で水素透過試験を行うと、数時間程度で水素透過性能が大きく劣化することが報告されている [5.4]。これは、表面の Pd 層とベースの V 層や Nb 層との間で相互拡散が起こり、金属間化合物 ( $\text{Pd}_3\text{V}$ ,  $\text{Pd}_2\text{V}$ ,  $\text{Pd}_3\text{Nb}$  など) を形成するためと考えられている [5.5]。本研究における水素透過試験温度である 573 K では、相互拡散が十分に抑制されて



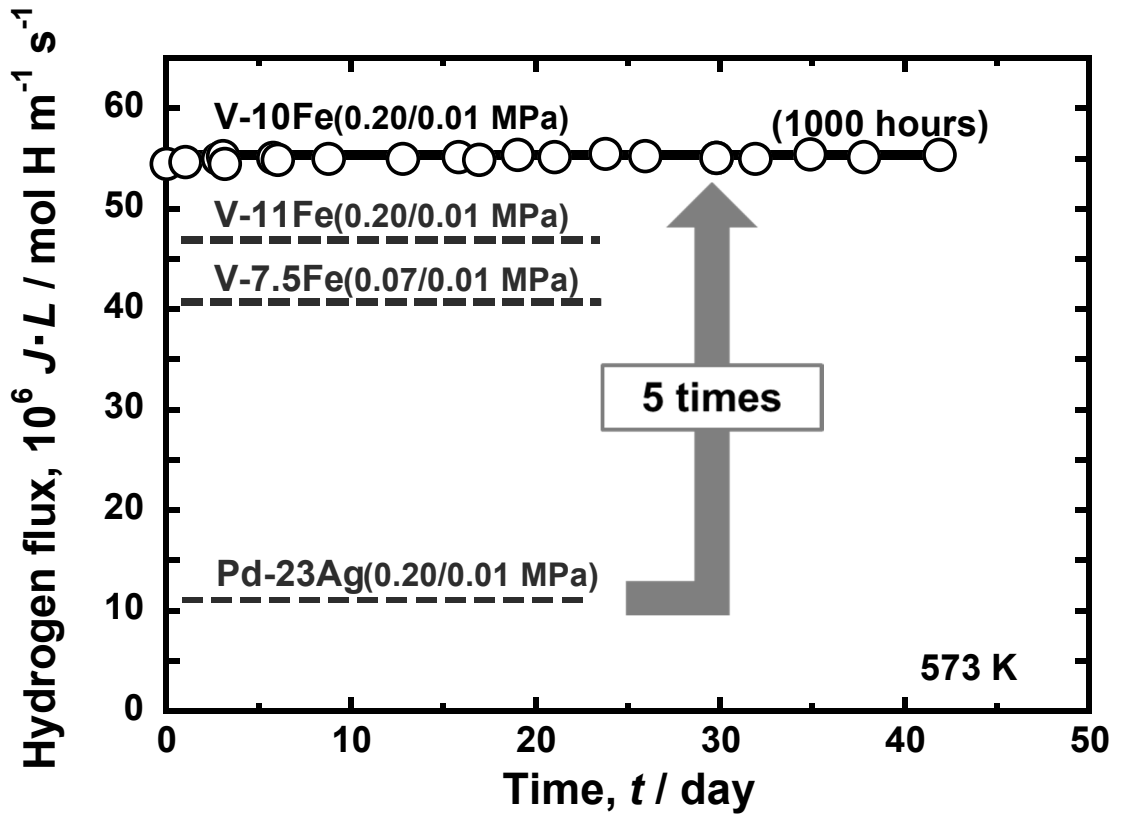


Fig. 5.5 Time dependence of the normalized hydrogen flux for V-10mol%Fe at 573 K. The values for V-7.5 mol%Fe and V-11mol%Fe are also shown. In addition, the estimated value for Pd-23mol%Ag alloy is shown for comparison.

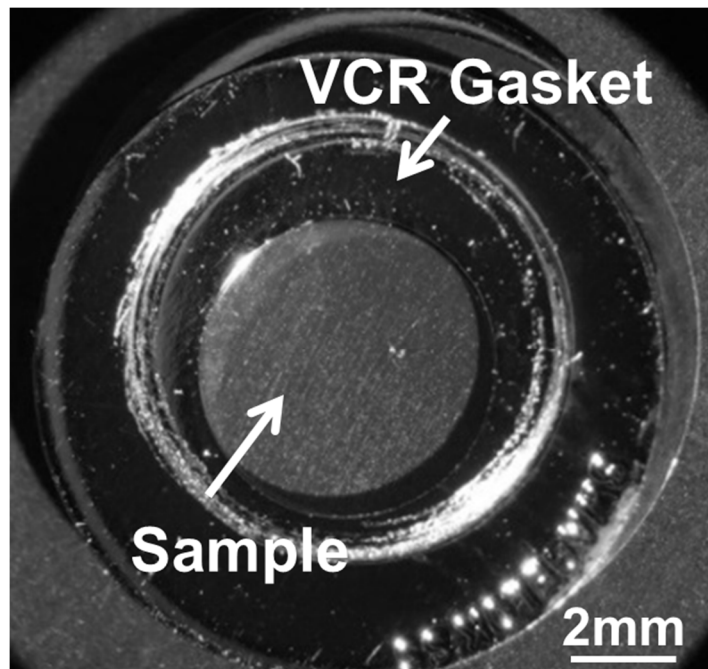


Fig. 5.6 Photo image of V-10mol%Fe alloy membrane evacuated and cooled down to room temperature after 1000 hours of hydrogen permeation test.

1000 時間以上の耐久性が得られたと考えられる。

1000 時間の水素透過耐久性試験後に装置全体を真空に引いたのち、一次側のみにヘリウムガスを導入して、リークテストを行った。このとき、二次側の圧力は増加しなかったため、膜試料に破損はないと判断できる。また、Fig. 5.6 に試験後に装置から取り出した膜試料の写真を示す。試料には水素脆化による劣化などは観察されなかった。したがって、573 K という比較的低い温度において、実用合金よりも遥かに高い水素透過能と優れた耐水素脆性を両立する水素透過金属膜の設計が可能であることが示された。このように、5.2 節で述べた PCT 曲線に基づく合金設計は低温作動型の水素透過金属膜設計に対して有効である。

本研究で示した合金設計において重要なことは、適切な合金組成は膜の使用条件によって変化することである。本章では、一例として温度を 573 K、一次圧を 0.20 MPa、二次圧を 0.01 MPa と設定して、V-10mol%Fe 合金を設計した。しかしながら、一次圧がより低い圧力の場合には、Fe の添加量を減らすことが望ましい。例えば、一次圧が 0.07 MPa の場合には、V-7.5 mol%Fe 合金が適切な組成となる。一方、一次圧がより高い圧力の場合には、Fe の添加量を増やすことが求められる。例えば、一次圧が 0.36 MPa の場合には、V-11mol%Fe 合金が適切な組成である。このように、使用条件が決まったときに、PCT 曲線を適切に制御して合金を設計することが重要である。

## 5.5 小括

水素透過能の新しい表現に基づけば、与えられた温度、圧力条件に対して PCT 曲線を適切に制御し、PCT 曲線の勾配を大きくしながら固溶水素濃度 0.2 (H/M)以下の領域を有効に活用することが重要である。

実際に V-Fe 二元系合金に適用したところ、設定した条件に対して適切に PCT 曲線を制御した V-10mol%Fe 合金は、573 K という比較的低温域において、実用合金である Pd-23mol%Ag の約 5 倍の性能を 1000 時間以上維持することが明らかとなった。また、1000 時間後の取り出した膜試料には水素脆化による劣化などは観察されなかった。すなわち、水素透過能の新しい表現から導かれる、条件に合わせて PCT 曲線を適切に制御する合金設計によって、高い水素透過速度と優れた耐水素脆性を両立する低温作動型の水素透過金属膜の設計が可能であることが示された。

### 【参考文献】

- [5.1] 改訂4版 金属データブック 日本金属学会編（丸善株式会社，2004）4.
- [5.2] Y. Zhang, T. Ozaki, M. Komaki and C. Nishimura, *J. Membr. Sci.* 224 (2003) 81-91.
- [5.3] R. Lässer, P. Meuffels and R. Feenstra, *KFA-Jülich Report*, No. 2183 (1988).
- [5.4] Y. Nakamura, H. Yukawa, A. Suzuki, T. Nambu, Y. Matsumoto and Y. Murata, *J. Alloys Compd.* 645 (2015) S275-S279.
- [5.5] K. Sasaki, M. Hattori, K. Tsuchimoto, H. Yukawa, S. Arai, T. Tokunaga, Y. Murata and T. Yamamoto, *J. Alloys Compd.* 573 (2013) 192-197.

## 第6章 水素溶解特性と水素の拡散性に及ぼす合金効果

### 6.1 緒言

第2章では従来の水素透過能の解析方法に代わる、水素透過能の新しい表現に基づく解析方法について述べた。また、第5章では水素透過能の新しい表現に基づき、条件に合わせてPCT曲線を適切に制御する合金設計について示し、実際に高い水素透過能をもつ合金を設計した。一方で、与えられた条件に対してPCT曲線を適切に制御して合金設計を行うためには、各元素のVのPCT曲線を立ち上げる合金効果が整理されている必要がある。すなわち、Vの水素溶解特性に与える合金効果を定量的に評価することが重要である。また、水素透過能の新しい表現には、水素の拡散性を反映するパラメータである水素原子の易動度 $B$ が含まれているが、この項に関する言及を第5章では行っていない。この項の値を低下させる元素と増加させる元素があるとすれば、後者を選択して合金設計を行うことが望ましい。すなわち、V中の水素の拡散性に与える合金効果を定量的に評価することも重要である。

そこで、本章では低温作動型の水素透過金属膜設計のためのさらなる指針を得るために、Vの水素溶解特性と水素の拡散性に与える合金効果を定量的に評価した。

### 6.2 実験方法

#### 6.2.1 試料作製

第4章で示したように、Fe, Co, RuはAl, W, Mo, Crに比べてPCT曲線を立ち上げる効果大きい。そこで本章で扱う合金元素として、合金効果の大きいFe, Co, Ruを選択した。加えて、合金効果の小さい元素を添加した合金についても比較として測定・評価を行った。このとき、6族元素の1つであるCrと典型元素であるAlを選択することで、周期表上で広く調査を行うこととした。

第4章で作製したV-5mol%Al合金および第5章で作製したV-Fe系合金に加えて、V-16mol%Al, V-20mol%Al, V-25mol%Al, V-7mol%Ru, V-10mol%Ru, V-4mol%Cr, V-14mol%Cr, V-23mol%Cr, V-7mol%Co合金のボタンインゴットをトリアーク炉により作製した。このとき用いた金属原料は第4章の4.2.1節で示したものと同様である。溶製した各合金のボタンインゴットの質量は約25gであり、溶製手順は第4章で述べた方法と同様である。また、第4章に示したV-Al, V-Ru, V-Cr, V-Co二元系の平衡

状態図より、今回作製した合金はすべて bcc 構造をもつ単相固溶体合金であると考えられる。

### 6.2.2 EDX 分析と XRD 測定

第 5 章と同様に、SEM-EDX 分析と XRD 測定を行った。EDX 分析については試料の 5 箇所を面分析でランダムに測定し、その平均値を合金の組成とした。分析時の SEM の倍率は 100 倍とした。合金の組成を Table 6.1 に示す。測定した 5 箇所の組成は平均

Table 6.1 Alloy compositions of V-Al, V-Ru, V-Cr and V-Co alloys used in this study.

Sample	Mole fraction of alloying element (mol %)
V-16Al	15.8
V-20Al	19.9
V-25Al	24.7
V-7Ru	7.4
V-10Ru	10.1
V-4Cr	4.3
V-14Cr	13.7
V-23Cr	23.0
V-7Co	6.7

値から±0.5 mol%以内であったため、均質な試料であると判断した。また、XRD 測定によって、作製した試料が bcc 構造をもつ単相固溶体合金であることを確認した。

### 6.2.3 PCT 測定

第 4 章の 4.2.3 節で述べた手順と同様の方法で、PCT 測定用の試料を作製し、試料の質量と密度を測定した。このとき、各試料の質量と密度は、V-16mol%Al 合金が 0.3575 g および  $5.5167 \text{ g cm}^{-3}$ 、V-20mol%Al 合金が 0.9688 g および  $5.4545 \text{ g cm}^{-3}$ 、V-25mol%Al 合金が 0.4562 g および  $5.2778 \text{ g cm}^{-3}$ 、V-7mol%Ru 合金が 0.6198 g および  $6.5790 \text{ g cm}^{-3}$ 、V-10mol%Ru 合金が 0.62603 g および  $6.6821 \text{ g cm}^{-3}$ 、V-4mol%Cr 合金が 0.6353 g および  $6.1765 \text{ g cm}^{-3}$ 、V-14mol%Cr 合金が 0.6625 g および  $6.2396 \text{ g cm}^{-3}$ 、V-23mol%Cr 合金が 0.5464 g および  $6.3529 \text{ g cm}^{-3}$ 、V-7mol%Co 合金が 0.6330 g および  $6.2742 \text{ g cm}^{-3}$  であった。また、各試料の平均原子量は金属データブック [6.1]に記載されている各金属の原子量を、Table 6.1 の組成で平均することで見積もった。その後、試料を PCT 測定用の試料セルに入れ、第 3 章の 3.3.4 節で述べた方法と同様に活性化処理および PCT 測定を行った。測定温度は 473K~773K である。どの試料の PCT 測定も高い温度から順に行った。773 K および 723 K の測定では収束判断時間を 20 分、収束差圧を 0.001 MPa、収束時間を 30 分に設定した。その他の温度における測定条件は第 3 章との 3.3.4 節と同様である。

### 6.2.4 水素透過試験

第 5 章の 5.3.5 節と同様の手順でボタンインゴットから切り出し、熱処理、研磨、RF スパッタリングを行うことで試料を作製し、573 K~673 K の範囲で水素透過試験を行った。比較のため、純 V についても測定を行った。純度 99.9 mass%の純 V（太陽鉍工製）のインゴットから、 $\phi 12 \text{ mm}$  のディスク状試料を切り出した後、他の試料と同様の処理を施し、573 K~673 K で水素透過試験を行った。試料の膜厚および透過試験の条件を Table 6.2~Table 6.8 に示す。温度は 573 K→623 K→673 K の順に、圧力は低圧の条件から順次圧力を負荷して測定した。

Table 6.2 Temperature and pressure conditions of hydrogen permeation tests for pure V membrane.

Sample	Temperature, $T / K$	Hydrogen Pressure, $P / kPa$	
		Feed	Permeation
pure V ( $L=0.542mm$ )	573	15	5
		20	
	623	20	10
		30	
		44	
	673	20	10
		30	
		44	

Table 6.3 Temperature and pressure conditions of hydrogen permeation tests for V-7mol%Co alloy membrane.

Sample	Temperature, $T / K$	Hydrogen Pressure, $P / kPa$	
		Feed	Permeation
V-7Co ( $L=0.472mm$ )	573	50	10
		60	
		70	
	623	70	
		100	
		130	
		150	
		180	
		100	
	673	150	
		200	
		250	
		300	
		350	
		400	

Table 6.4 Temperature and pressure conditions of hydrogen permeation tests for V-Fe alloy membranes.

Sample	Temperature, $T / K$	Hydrogen Pressure, $P / kPa$	
		Feed	Permeation
V-7.5Fe ( $L=0.508mm$ )	573	50	10
		60	
		70	
	623	70	
		100	
		130	
		150	
		180	
	673	50	
		100	
		150	
		180	
		200	
		250	
		300	
		350	
	400		
	V-10Fe ( $L=0.437mm$ )	573	
130			
150			
200			
623		100	
		200	
		300	
		350	
		400	
673		100	
		200	
		300	
		400	
		500	
		600	



Table 6.5 Temperature and pressure conditions of hydrogen permeation tests for V-5mol%Al and V-16mol%Al alloy membranes.

Sample	Temperature, $T / K$	Hydrogen Pressure, $P / kPa$	
		Feed	Permeation
V-5Al ( $L=0.550mm$ )	573	20	10
	623	20	
		25	
	673	25	
		30	
		40	
		50	
		60	
		70	
	V-16Al ( $L=0.562mm$ )	573	
40			
50			
623		30	
		40	
		50	
		80	
		100	
		130	
		150	
673		50	
		100	
		150	
		200	
		250	
		300	
350			

Table 6.6 Temperature and pressure conditions of hydrogen permeation tests for V-20mol%Al and V-25mol%Al alloy membranes.

Sample	Temperature, $T / K$	Hydrogen Pressure, $P / kPa$		
		Feed	Permeation	
V-20Al ( $L=0.425mm$ )	573	100	10	
		150		
		200		
	623	200		
		300		
		400		
		500		
	673	200		
		500		
		600		
		700		
		1000		
	V-25Al ( $L=0.504mm$ )	573		300
				400
				500
600				
700				
800				
623		300		
		400		
		500		
		600		
		700		
		800		
		900		
673		300		
		500		
	800			
	1000			

Table 6.7 Temperature and pressure conditions of hydrogen permeation tests for V-Ru alloy membranes.

Sample	Temperature, $T / \text{K}$	Hydrogen Pressure, $P / \text{kPa}$	
		Feed	Permeation
V-7Ru ( $L=0.515\text{mm}$ )	573	50	10
		60	
		70	
	623	70	
		100	
		130	
		150	
		180	
		150	
	673	200	
		250	
		300	
		350	
		400	
		100	
V-10Ru ( $L=0.505\text{mm}$ )	573	130	
		150	
		180	
		200	
		250	
		250	
	623	300	
		350	
		400	
		500	
		600	
		700	
	673	300	
		400	
		500	
		600	
		700	
		800	
900			

Table 6.8 Temperature and pressure conditions of hydrogen permeation tests for V-Cr alloy membranes

Sample	Temperature, $T / K$	Hydrogen Pressure, $P / kPa$		
		Feed	Permeation	
V-4Cr ( $L=0.500mm$ )	573	30	10	
		35		
		40		
	623	28		
		30		
	673	30		
		40		
		50		
		60		
		70		
	V-14Cr ( $L=0.428mm$ )	573		30
				35
40				
45				
623		45		
		60		
		80		
		100		
		120		
673		120		
		150		
		180		
		250		
		280		
V-23Cr ( $L=0.521mm$ )	573	100		
		130		
		150		
		180		
		200		
	623	200		
		250		
		300		
		350		
		400		
		450		
		500		
	673	500		
		600		
		700		
800				
900				

## 6.3 結果および考察

### 6.3.1 水素溶解特性に及ぼす合金効果

各試料の PCT 曲線を Fig. 6.1～Fig. 6.13 に示す。また、0.2 (H/M)の位置を各図中の破線で示している。各合金系について温度の低下とともに、PCT 曲線が右にシフトしている。また、各合金元素の添加量の増加とともに PCT 曲線が立ち上がっていることが確認できる。また、特に V-Al 系合金では、Al を多量に添加した V-20mol%Al や V-25mol%Al 合金などで PCT 曲線の傾きが他の合金系に比べて大きいことが分かる。

Fig. 6.14 に Fig. 6.3, Fig. 6.6, Fig. 6.9, Fig. 6.12 から抜粋した V-10mol%Fe、V-20mol%Al、V-10mol%Ru、V-23mol%Cr 合金の 573 K における PCT 曲線を示す。Fig. 6.14 より、これらの合金は 0.2 (H/M)における平衡水素圧が概ね等しいことが分かる。しかしながら、0.2 (H/M)以下の水素濃度域では、同じ圧力で比較したときに V-20mol%Al 合金の固溶水素濃度がその他の合金に比べて大きいことが分かる。一方、0.2 (H/M)以上の水素濃度域では、V-20mol%Al 合金が最も固溶水素濃度が小さい。また、V-10mol%Ru 合金も V-10mol%Fe や V-23mol%Cr 合金に比べて固溶水素濃度が抑制されていることが分かる。このように、合金元素によって PCT 曲線の形状に与える影響は大きく異なる。

水素溶解特性に対する合金効果を定量評価するために、熱力学的な考察を行った [6.2]。以下に解析方法を示す。

気相の水素  $H_2$  と金属内に固溶した水素原子  $H^a$  との間の平衡反応は次のように表される。



それぞれの化学ポテンシャルを  $\mu_g$ ,  $\mu$  とすれば、(6.1)式の平衡状態は次式で表される。

$$\frac{1}{2}\mu_g = \mu \quad (6.2)$$

水素を理想気体と仮定することで、気相の水素分子の化学ポテンシャル  $\mu_g$  は、以下の式で表される。

$$\mu_g = \mu_g^0 + RT \ln p \quad (6.3)$$

(6.2)式と(6.3)式から、金属内に固溶した水素原子の化学ポテンシャル  $\mu$  は、以下の式で表現できる。

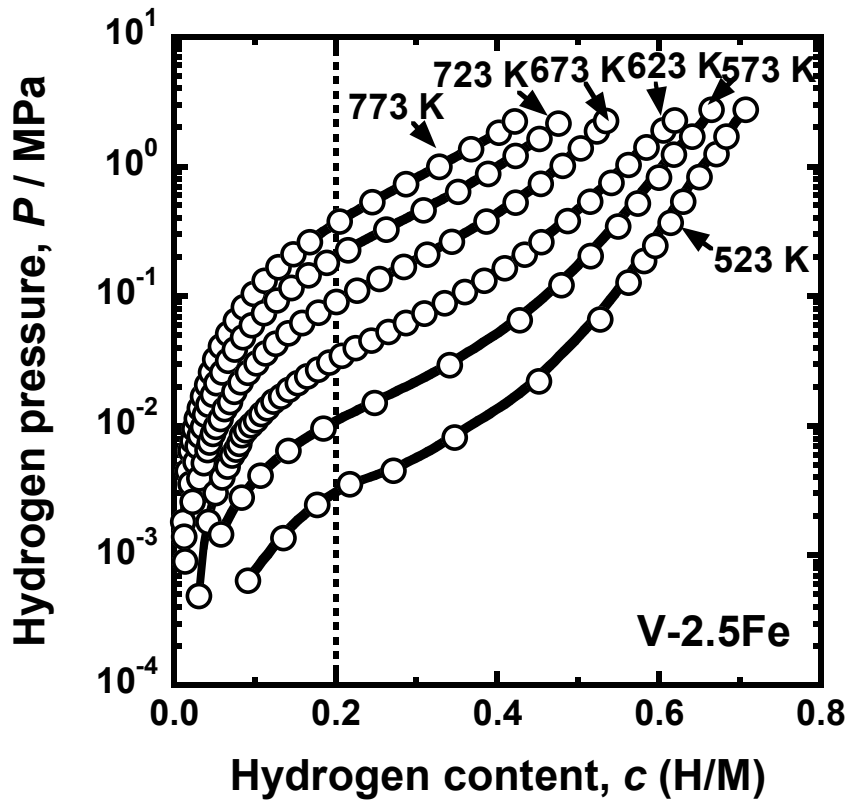


Fig. 6.1 PCT curves for V-2.5mol%Fe alloy.

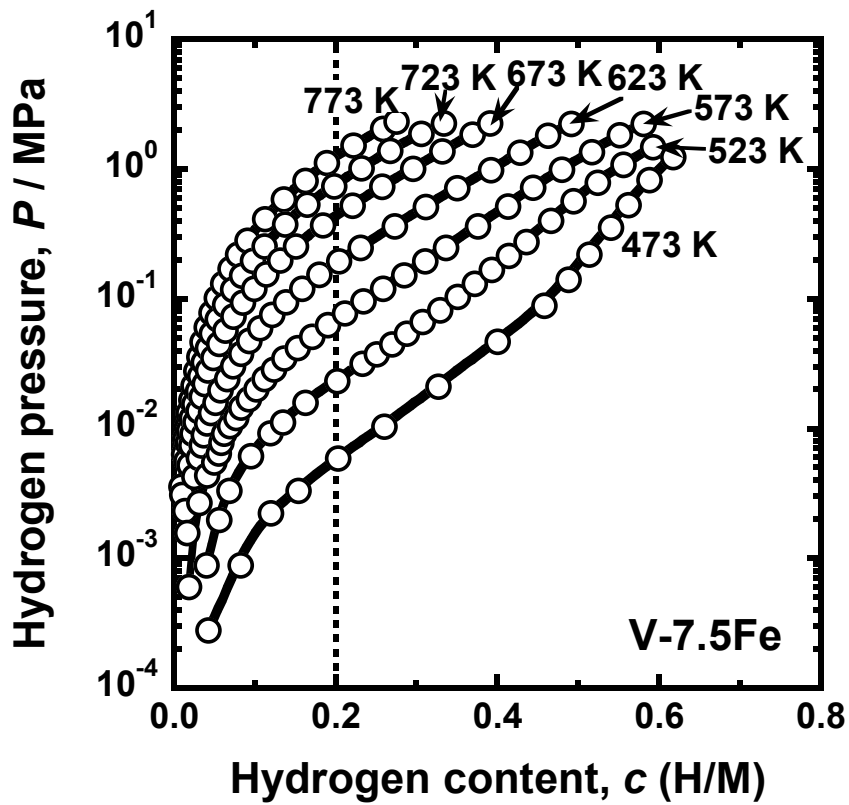


Fig. 6.2 PCT curves for V-7.5mol%Fe alloy.

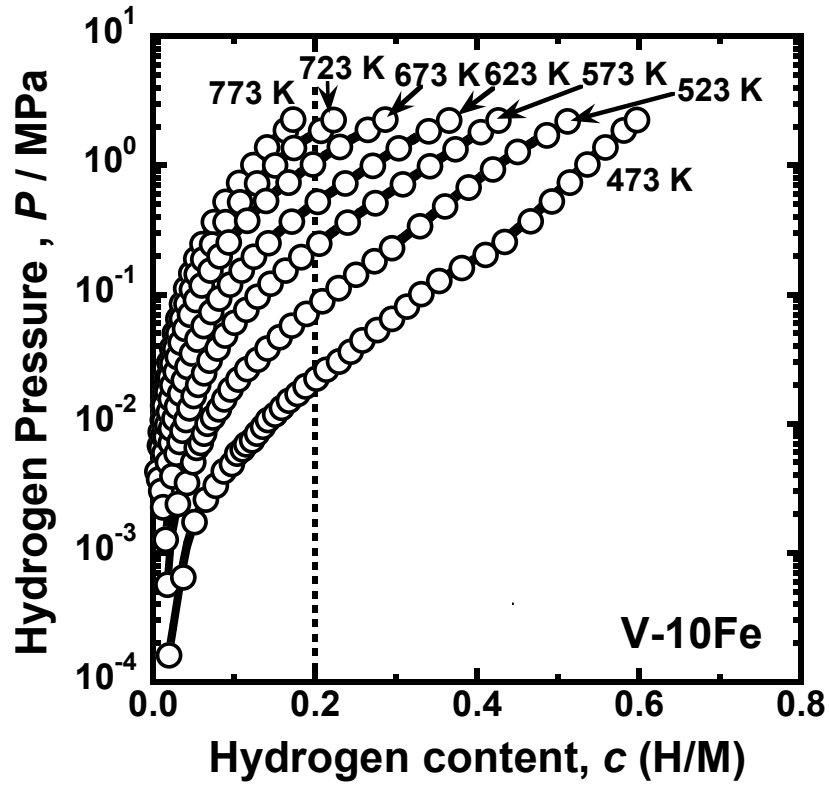


Fig. 6.3 PCT curves for V-10mol%Fe alloy.

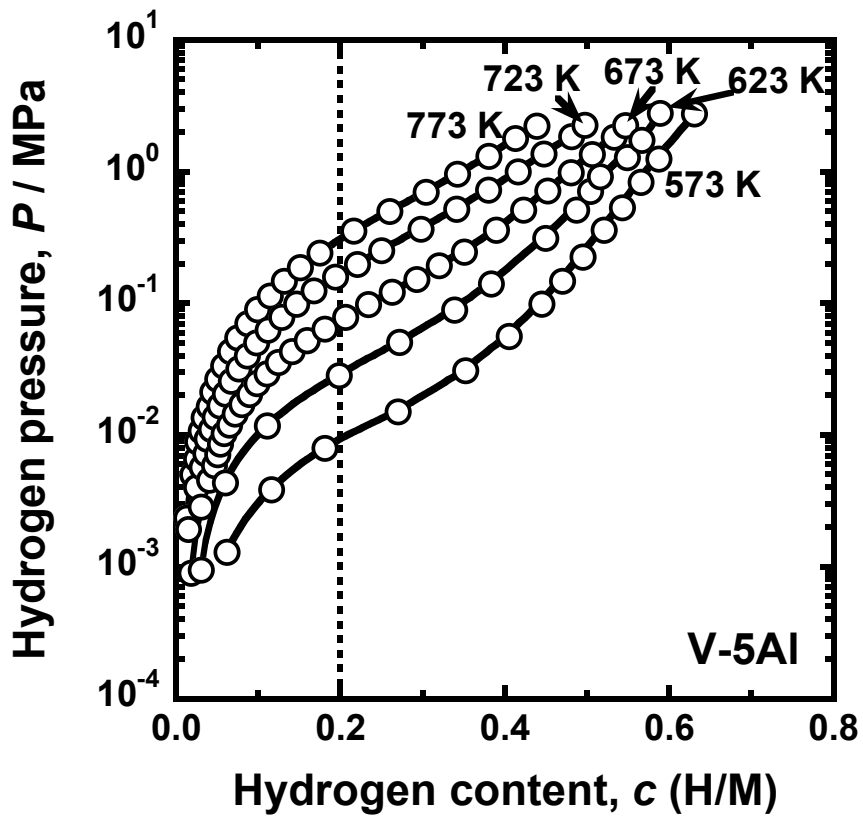


Fig. 6.4 PCT curves for V-5mol%Al alloy

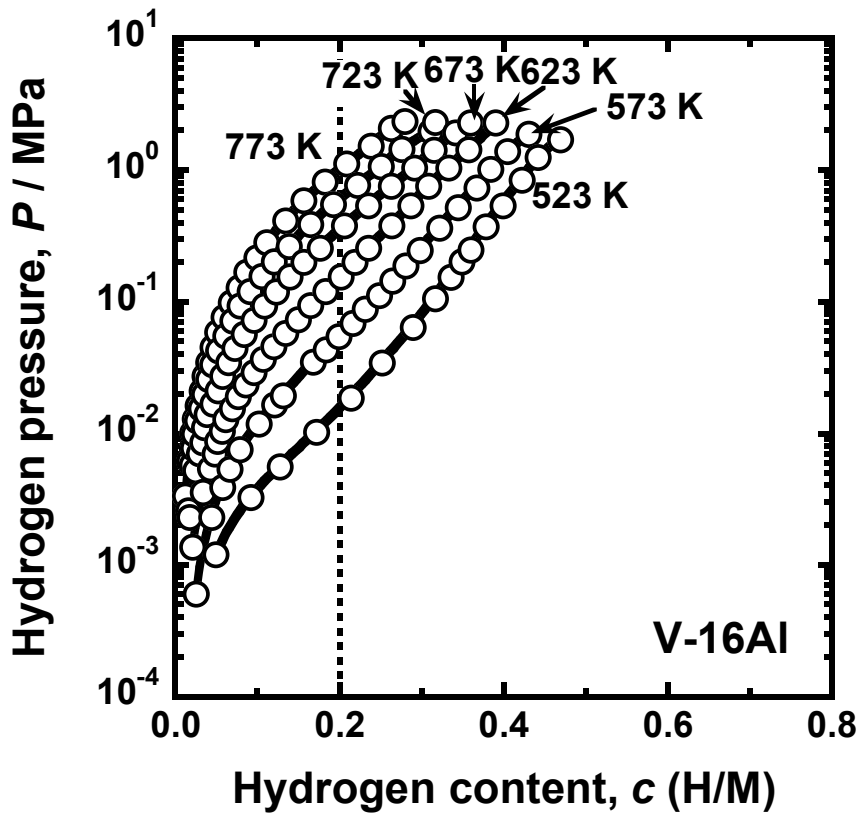


Fig. 6.5 PCT curves for V-16mol%Al alloy

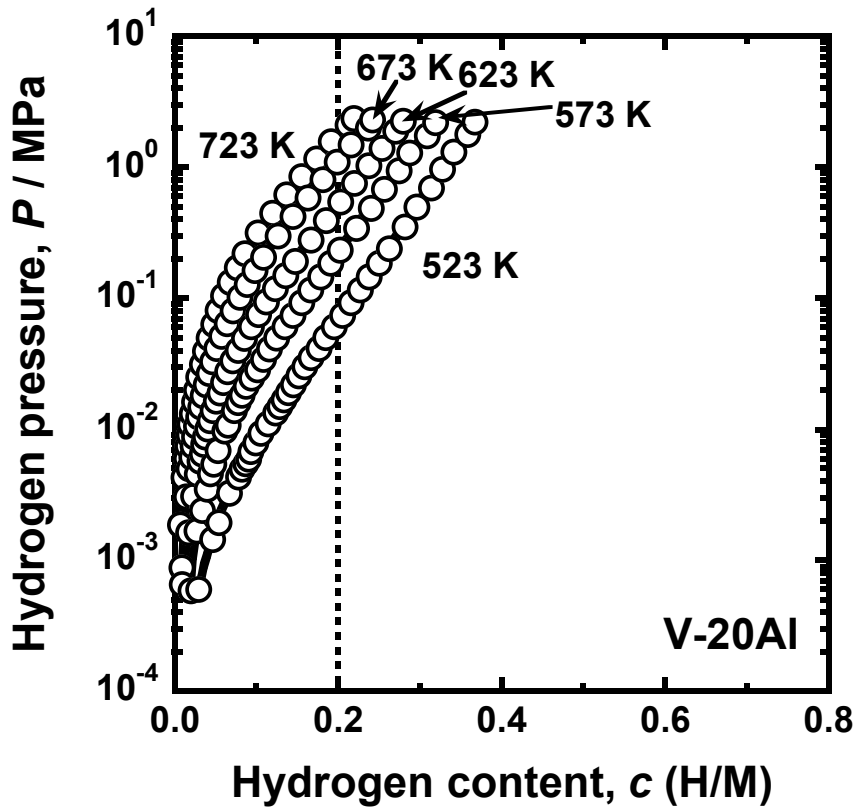


Fig. 6.6 PCT curves for V-20mol%Al alloy



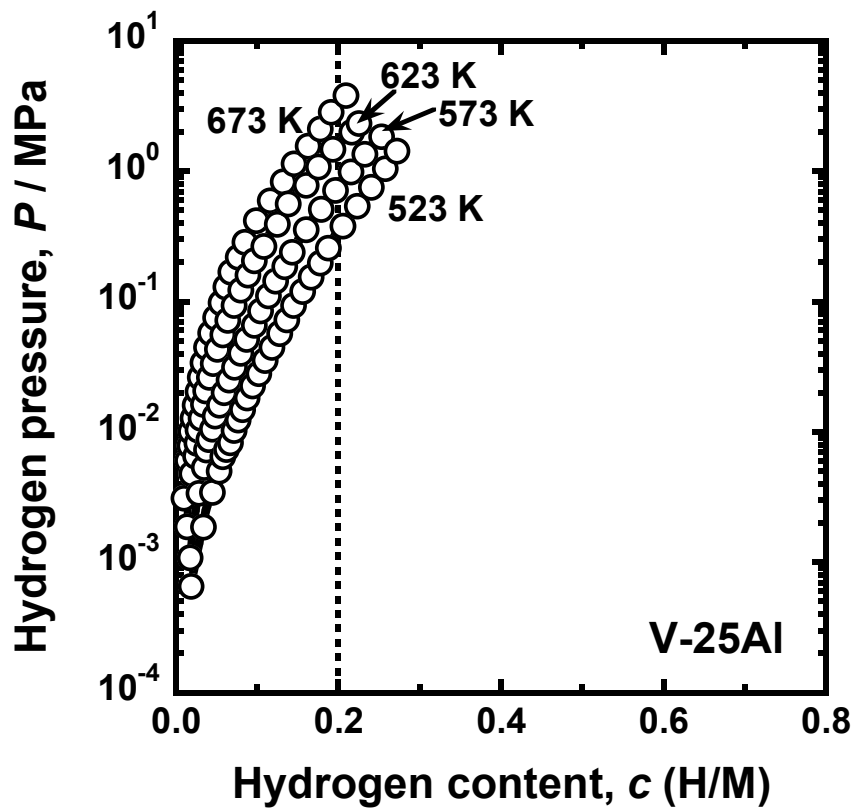


Fig. 6.7 PCT curves for V-25mol%Al alloy.

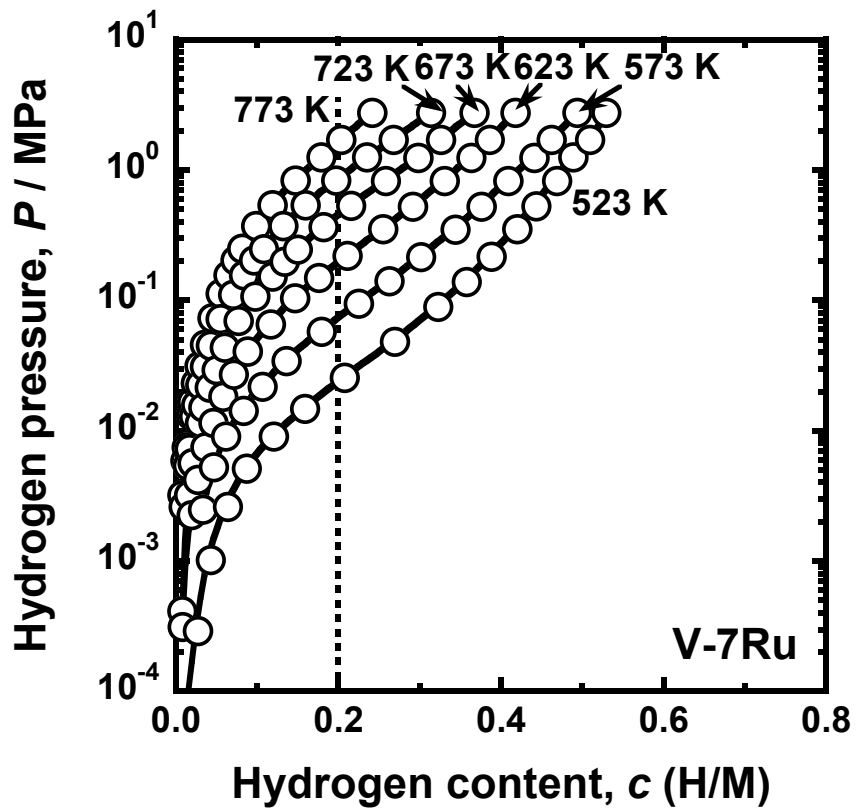


Fig. 6.8 PCT curves for V-7mol%Ru alloy.

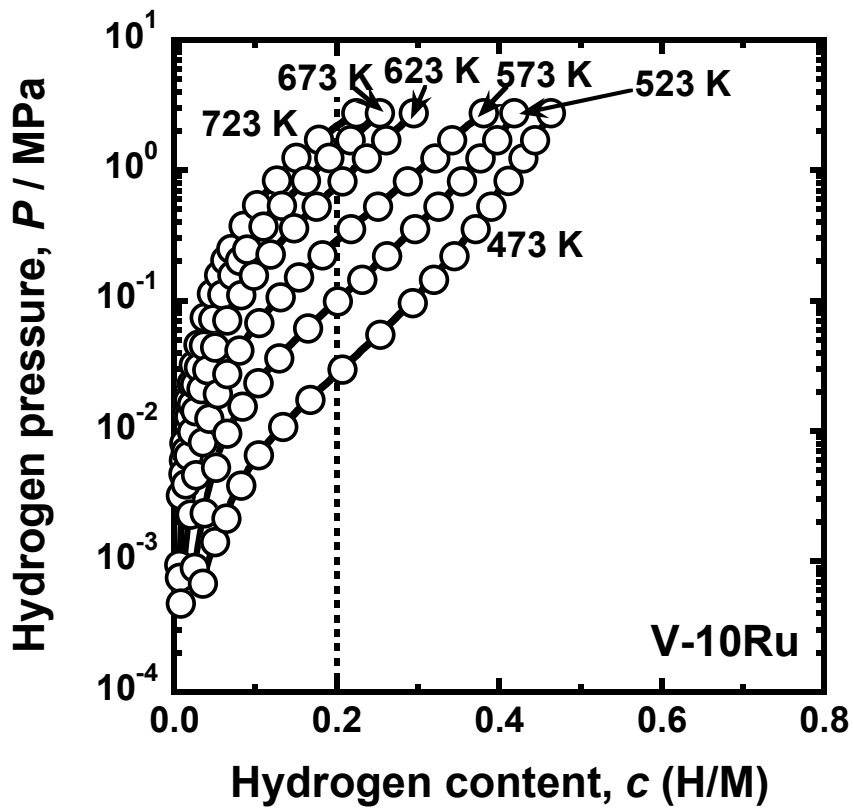


Fig. 6.9 PCT curves for V-10mol%Ru alloy.

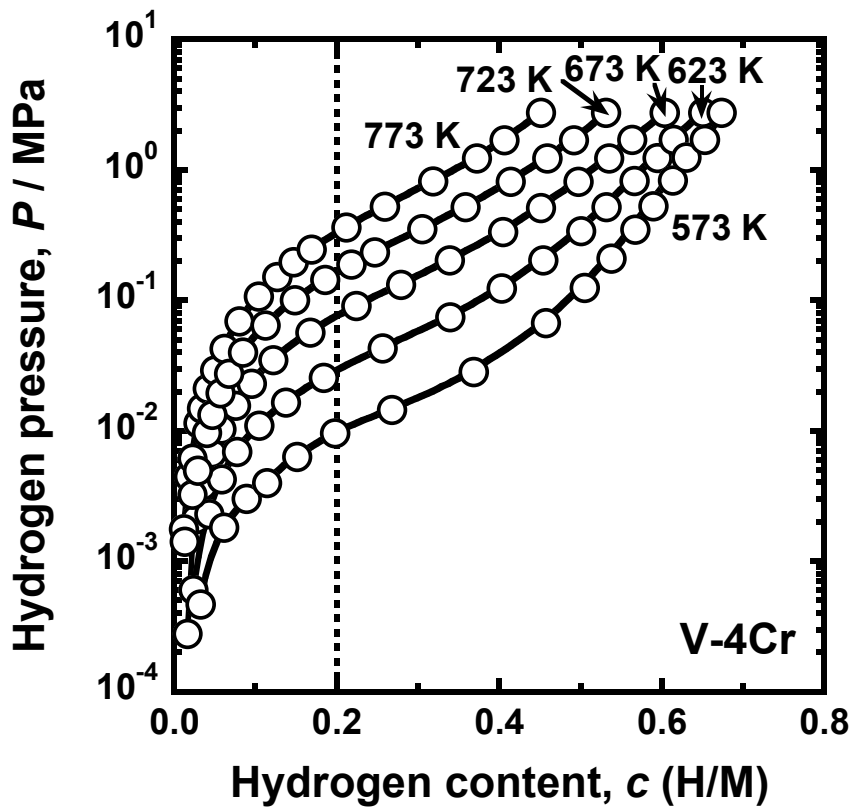


Fig. 6.10 PCT curves for V-4mol%Cr alloy.

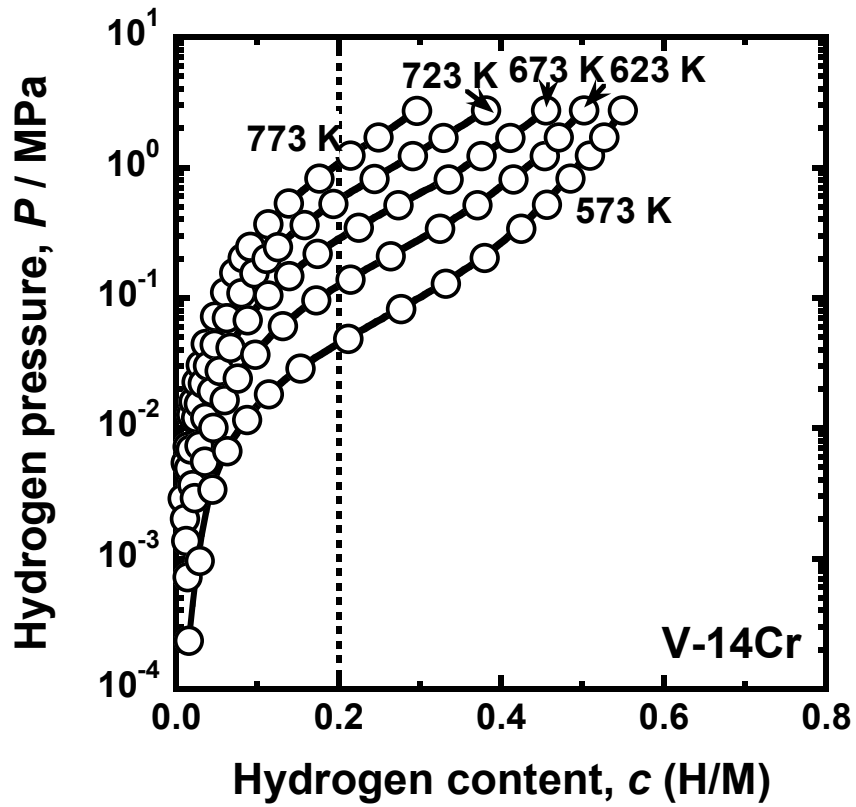


Fig. 6.11 PCT curves for V-14mol%Cr alloy.

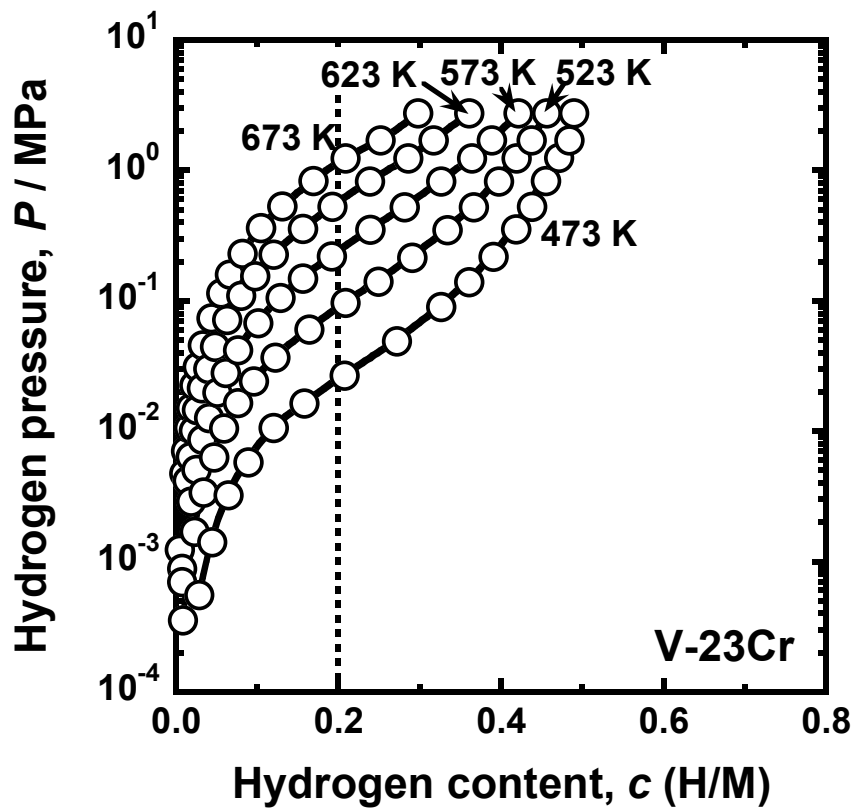


Fig. 6.12 PCT curves for V-23mol%Cr

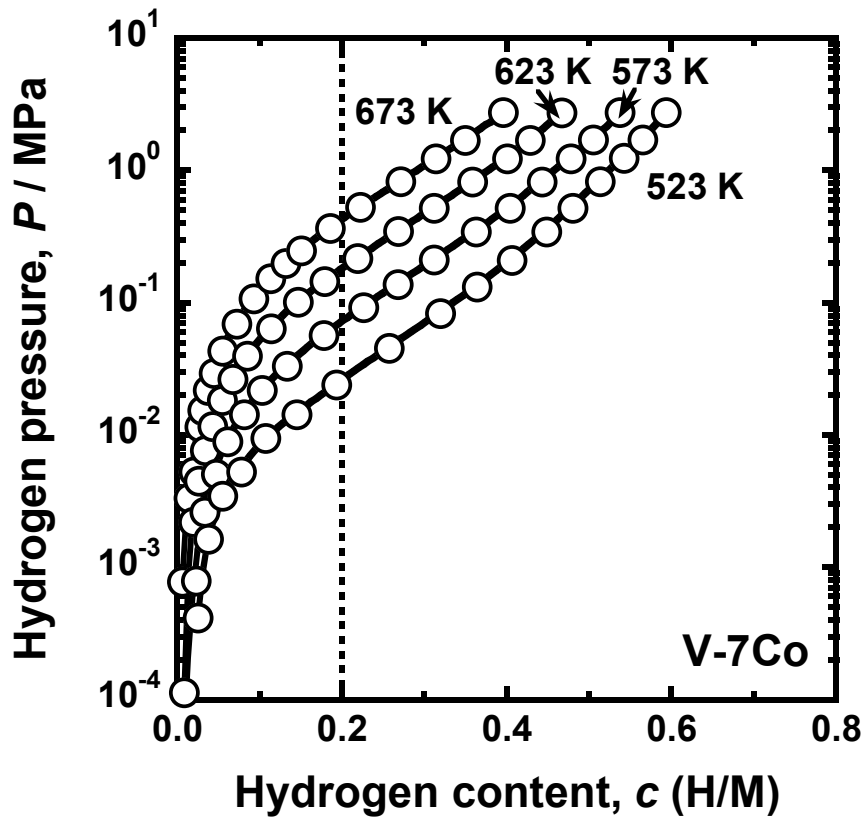


Fig. 6.13 PCT curves for V-7mol%Co alloy.

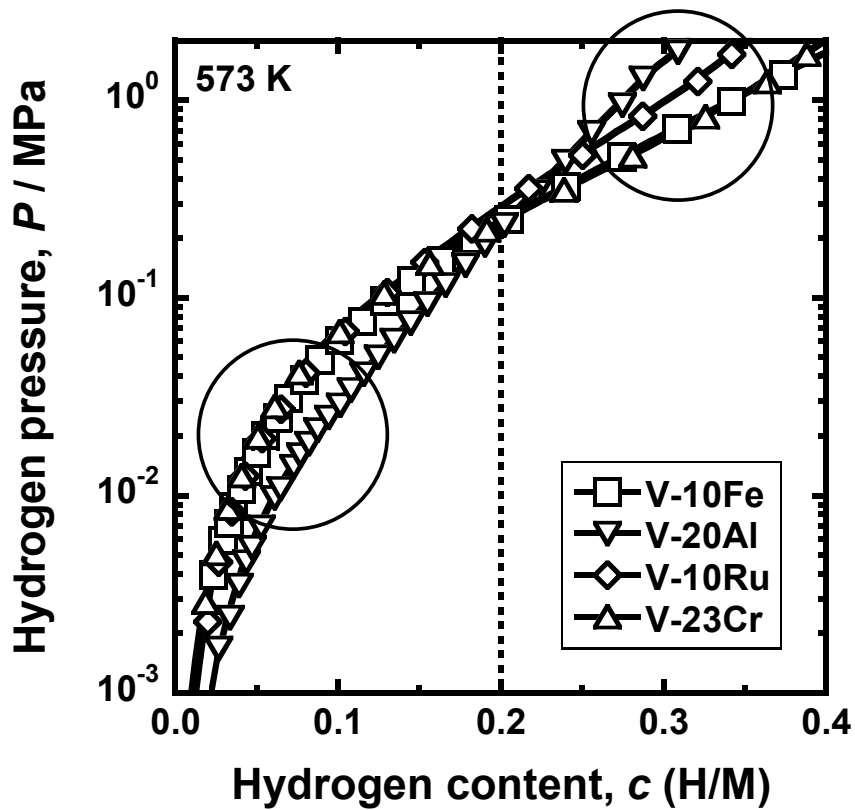


Fig. 6.14 PCT curves for V-10mol%Fe, V-20mol%Al, V-10mol%Ru, V-23mol%Cr at 573 K.

$$\mu = \frac{1}{2} \mu_g^0 + \frac{1}{2} RT \ln p \quad (6.4)$$

ここで、水素原子の標準状態における化学ポテンシャルを、気相の水素分子の標準状態における化学ポテンシャルの1/2であると定義する。このとき、水素が金属内に固溶することで生じる水素の部分モル自由エネルギー変化 $\Delta\bar{G}$ は以下の式で表される。

$$\Delta\bar{G} = \mu - \frac{1}{2} \mu_g^0 = \frac{1}{2} RT \ln p \quad (6.5)$$

(6.5)式に $\Delta\bar{G} = \Delta\bar{H} - T\Delta\bar{S}$ を代入することによって、以下に示す Van't Hoff の式が得られる。

$$\ln p = \frac{2\Delta\bar{H}}{RT} - \frac{2\Delta\bar{S}}{R} \quad (6.6)$$

ここで、 $\Delta\bar{H}$ は水素の溶解に伴う水素の部分モルエンタルピー変化、 $\Delta\bar{S}$ は部分モルエントロピー変化である。(6.6)式によれば、 $\Delta\bar{H}$ と $\Delta\bar{S}$ の温度依存性が無視できるならば、 $\ln p$ が温度の逆数 $T^{-1}$ に比例する。Fig. 6.15~6.19にFig. 6.1~Fig. 6.13のデータを基に求めたV-Fe, V-Al, V-Ru, V-CrおよびV-Co系の固溶水素濃度0.2(H/M)における平衡水素圧と温度の逆数の関係を示す。また、Fig. 6.15~6.19に示した純Vの結果は第1章のFig. 1.6に示したPCT曲線を解析したものである。Fig. 6.15~6.19に示されているように、圧力の対数と温度の逆数の間にはほぼ直線関係が成り立つ。したがって、(6.6)式に基づいて直線の傾きとy切片から固溶水素濃度0.2(H/M)における水素の部分モルエンタルピー変化および部分モルエントロピー変化 $\Delta\bar{H}_{0.2}$ と $\Delta\bar{S}_{0.2}$ を見積もることができる。

Fig.6.20 (a)および(b)にそれぞれ $\Delta\bar{H}_{0.2}$ および $\Delta\bar{S}_{0.2}$ と合金元素のモル分率との関係を示す。Fig. 6.20 (a)に示されるように、合金元素の濃度に対して $\Delta\bar{H}_{0.2}$ は増加している。

$\Delta\bar{H}_{0.2}$ は合金と水素との親和性を反映しているため、Fe, Al, Ru, Cr, Coといった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、増加していると考えられる。FeおよびCrを添加した場合、 $\Delta\bar{H}_{0.2}$ の変化はモル分率に対してほぼ直線的に変化している。一方、AlとRuを添加した場合は下に凸の曲線を描いて変化しており、モル分率が大きくなるほど合金効果が大きくなることが分かる。そうした変化のため、例えばCrとAlのように、添加量によって合金効果の大小関係が入れ替わることもある。

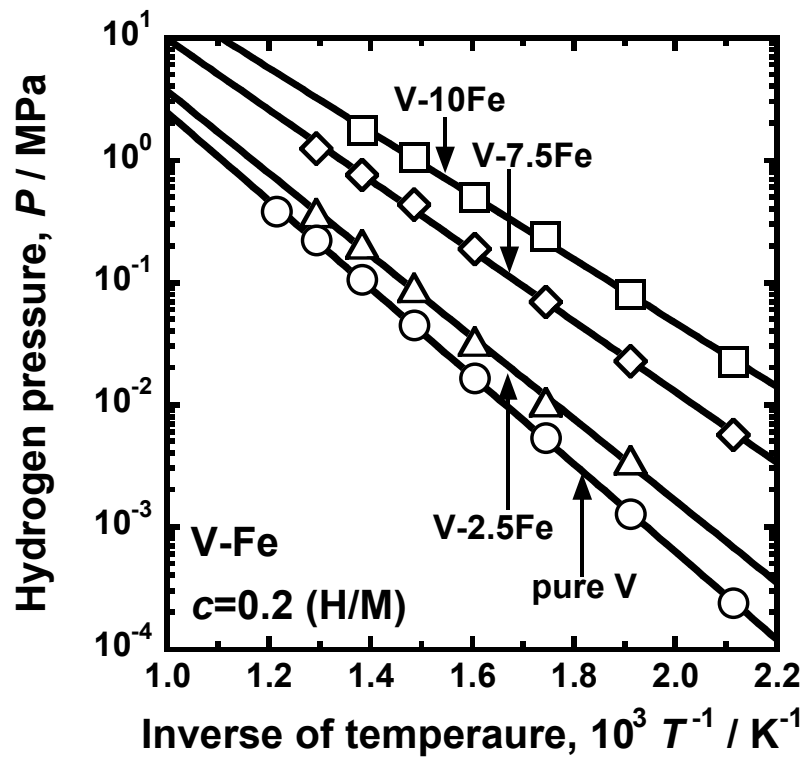


Fig. 6.15 Correlation between the hydrogen pressure,  $P$ , at 0.2 (H/M) and the inverse of temperature,  $T^{-1}$ , for V-Fe alloys.

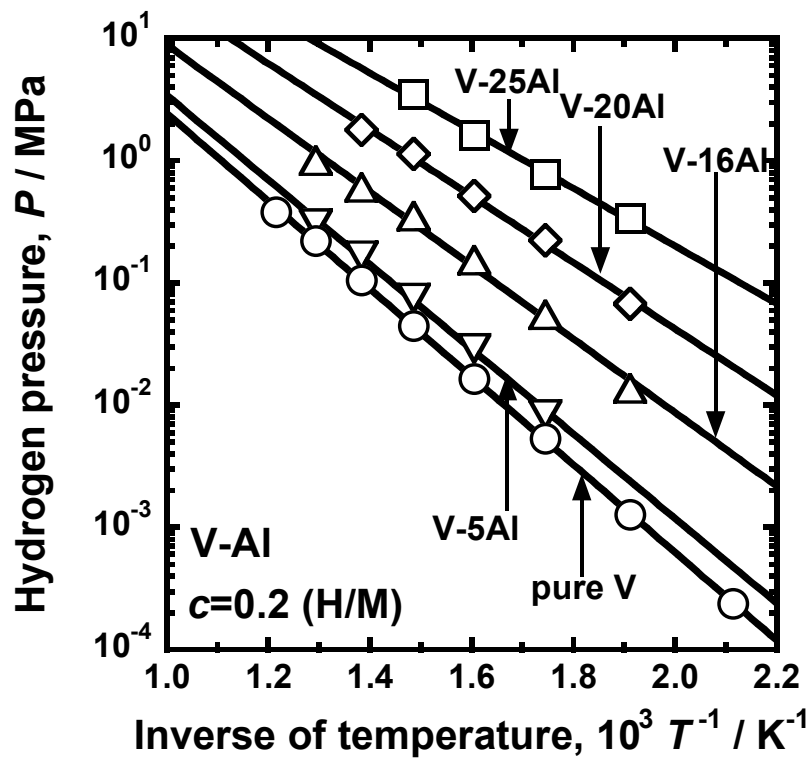


Fig. 6.16 Correlation between the hydrogen pressure,  $P$ , at 0.2 (H/M) and the inverse of temperature,  $T^{-1}$ , for V-Al alloys.

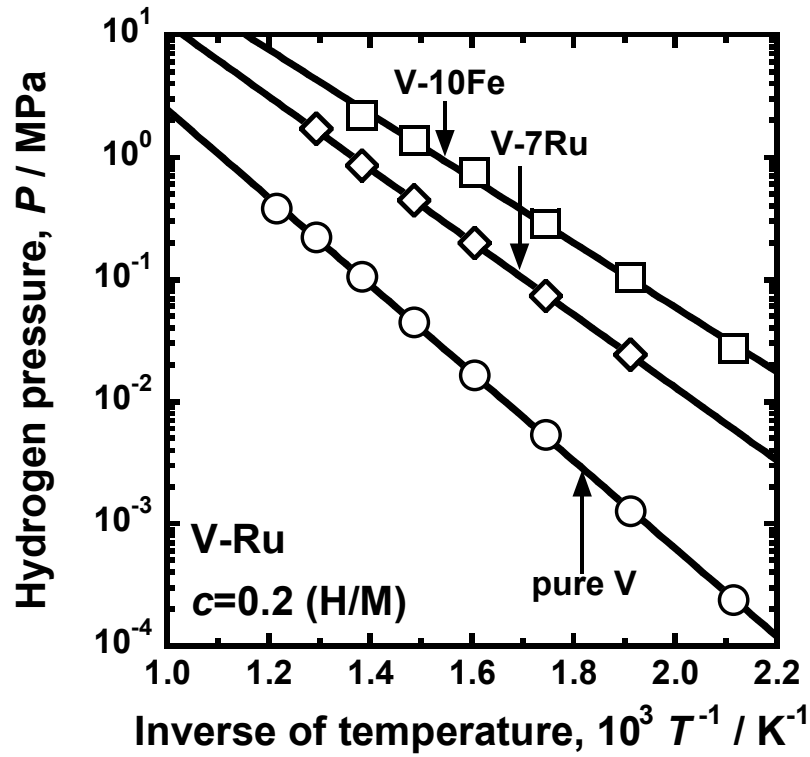


Fig. 6.17 Correlation between the hydrogen pressure,  $P$ , at 0.2 (H/M) and the inverse of temperature,  $T^{-1}$ , for V-Ru alloys.

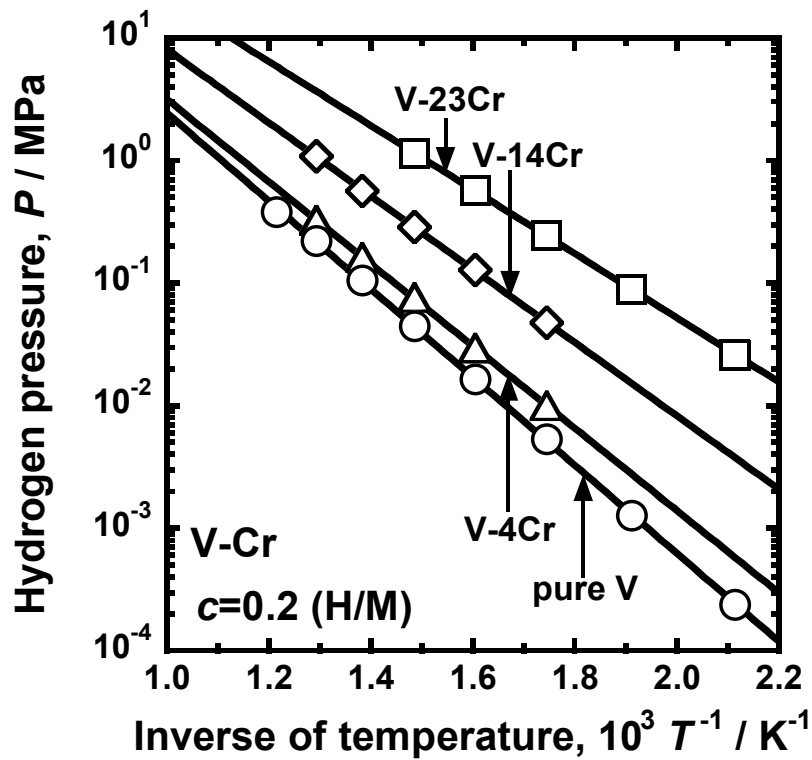


Fig. 6.18 Correlation between the hydrogen pressure,  $P$ , at 0.2 (H/M) and the inverse of temperature,  $T^{-1}$ , for V-Cr alloys.

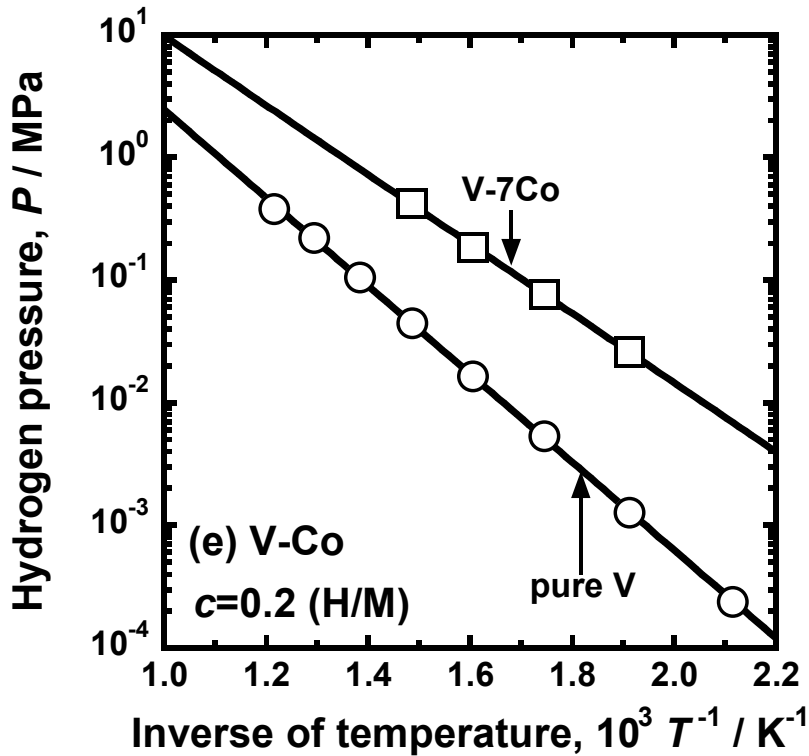


Fig. 6.19 Correlation between the hydrogen pressure,  $P$ , at 0.2 (H/M) and the inverse of temperature,  $T^{-1}$ , for V-7mol%Co alloy.

このように、 $\Delta\bar{H}_{0.2}$ に対する合金効果の大きさは添加元素や添加量によって大きく異なる。(6.6)式において、0.2 (H/M)における平衡水素圧の温度依存性に直接的に影響する $\Delta\bar{H}_{0.2}$ が大きいほど、低温においても高い水素圧を負荷できるため、低温化に有利な添加元素であるといえる。すなわち、 $\Delta\bar{H}_{0.2}$ の観点から言えば、Fe, Ru, Coは有望な添加元素であると考えられる。

一方、Fig. 6.20(b)に示されるように、 $\Delta\bar{S}_{0.2}$ は合金元素の種類や濃度に依らずほぼ一定の負の値(約 $-48 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )となっていることが分かる。 $\Delta\bar{S}_{0.2}$ は(6.1)式の反応から、以下の式で表される。

$$\Delta\bar{S}_{0.2} = \bar{S}_{0.2} - \frac{1}{2} S_{\text{H}_2}^0 \quad (6.7)$$

ここで、 $\bar{S}_{0.2}$ は0.2(H/M)における固溶した水素の部分モルエントロピー、 $S_{\text{H}_2}^0$ は気体の



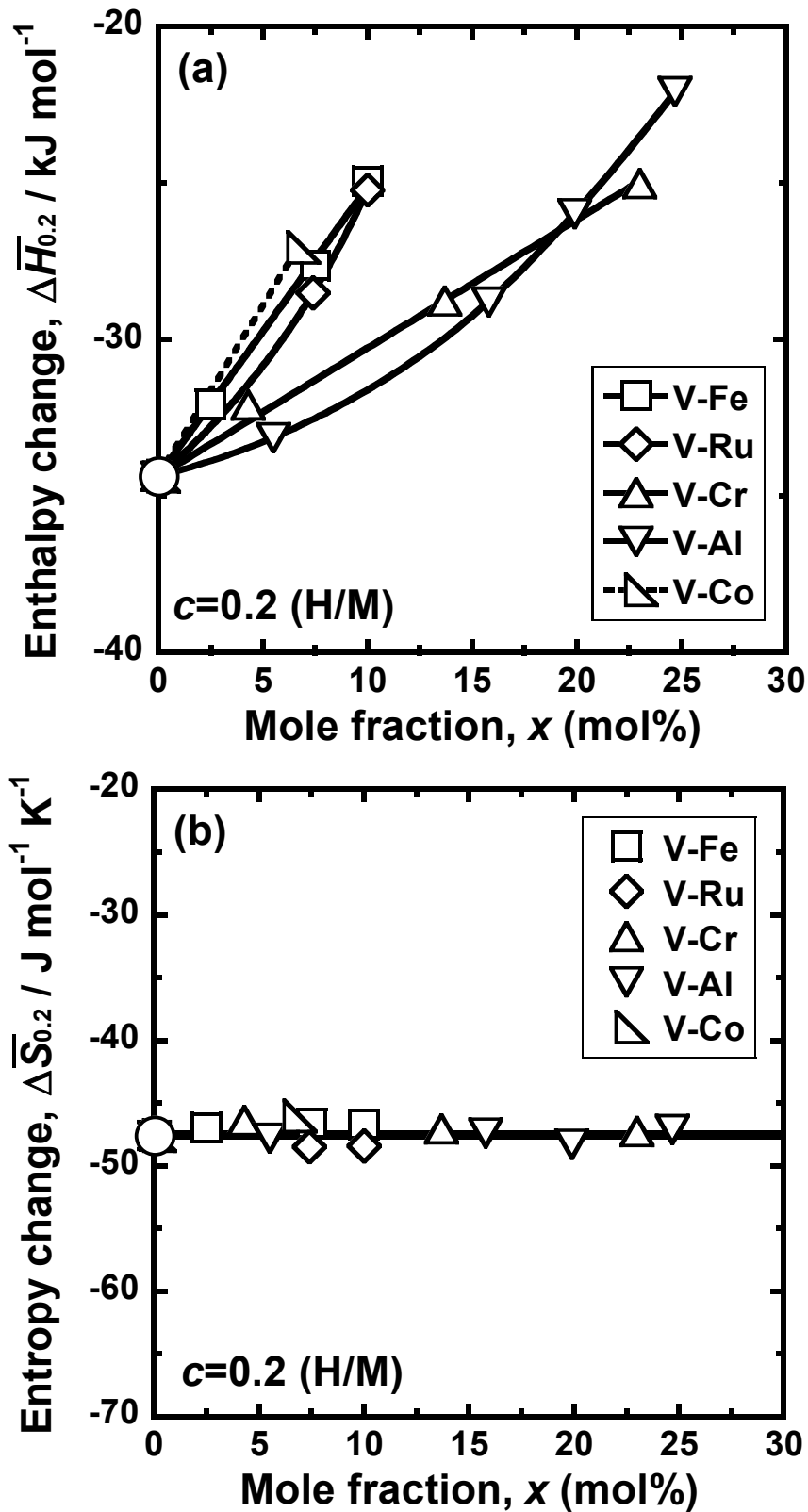


Fig. 6.20 Correlation between (a) the partial molar enthalpy, and (b) the partial molar entropy for hydrogen dissolution at 0.2(H/M),  $\Delta\bar{H}_{0.2}$  and  $\Delta\bar{S}_{0.2}$ , and the mole fraction of alloying element,  $x$ .

水素の標準エントロピーである。(6.7)式より、 $\Delta\bar{S}_{0,2}$ が Fig. 6.20(b)に示されているように大きく負の値となるのは、気体の水素のエントロピーが固溶した水素に比べて非常に大きいためである。一般的に、気相のもつエントロピーは凝縮相のもつエントロピーに比べて非常に大きいことが知られている [6.2]。

以上より、水素溶解特性に対する合金効果に関しては、 $\Delta\bar{H}_{0,2}$ は合金化によって増加するが、 $\Delta\bar{S}_{0,2}$ はあまり変化しない。すなわち、 $\Delta\bar{H}_{0,2}$ に対する合金効果をもとに、PCT 曲線を適切に制御することができる。また、 $\Delta\bar{H}_{0,2}$ を大きく増加させるのは Fe, Ru, Co であり、水素溶解特性の観点から言えば、これらは有望な添加元素であることが明らかとなった。

### 6.3.2 水素の拡散性に及ぼす合金効果

純 V 膜および各合金膜の水素透過試験結果を、第 2 章で述べた水素透過能の新しい表現を用いて解析し、水素の拡散性の定量評価を行った。純 V については第 1 章の Fig. 1.6, 各合金については Fig. 6.1~Fig. 6.13 に示した PCT 曲線を用いて、各透過試験条件における  $f_{\text{PCT}}$  の値を見積もった。このとき、第 3 章における 3.4.3 節に示した方法と同様に、Fig. 1.6 および Fig. 6.1~Fig. 6.13 に示した PCT 曲線を回帰し、回帰曲線から一次側および二次側における水素濃度  $c_1$  と  $c_2$  の値を見積もった。Fig. 6.21~Fig. 6.33 に純 V 膜および各合金膜の膜厚の逆数で規格化した水素透過流束  $J \cdot L$  と PCT 因子  $f_{\text{PCT}}$  の関係を示す。Fig. 6.21~Fig. 6.33 に示されるように、 $J \cdot L$  と  $f_{\text{PCT}}$  の間には、純 V 膜および各合金膜についてほぼ原点を通る直線関係が成り立つ。これらの直線関係の傾きから水素原子の易動度  $B$  を見積もった。

Fig. 6.34~6.38 にそれぞれ V-Fe, V-Al, V-Ru, V-Cr および V-Co 系合金における水素原子の易動度  $B$  のアレニウスプロットを示す。各図中に純 V における水素原子の易動度も示している。Fig. 6.34 に示した V-Fe 系合金の結果では、本研究で調査した Fe 濃度範囲 0~10 mol%、温度範囲 573 K~673 K で純 V に比べて、Fe 濃度の増加とともに  $B$  の値が増加している。このとき、特に低温側ほど  $B$  の値が大きく増加していることが分かる。Fig. 6.35 に示した V-Al 系合金の結果では、V-5mol%Al 合金における  $B$  の値は 573 K~673 K で純 V に比べて大きい。しかしながら、Al を 15 mol%以上添加

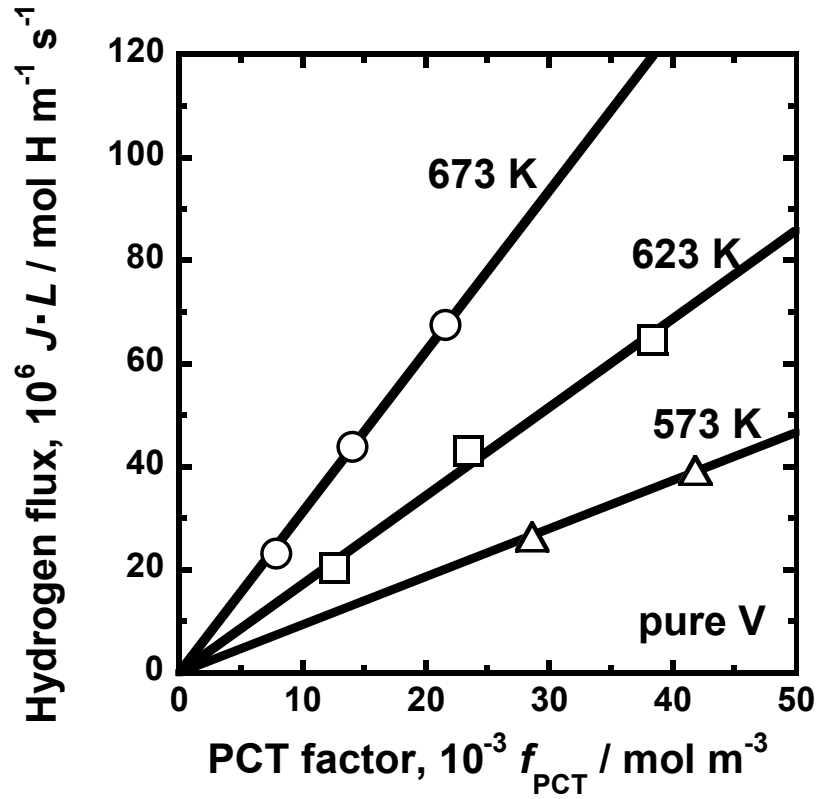


Fig. 6.21 Correlation between the normalized hydrogen flux,  $J \cdot L$ , and the PCT factor,  $f_{\text{PCT}}$ , for pure V

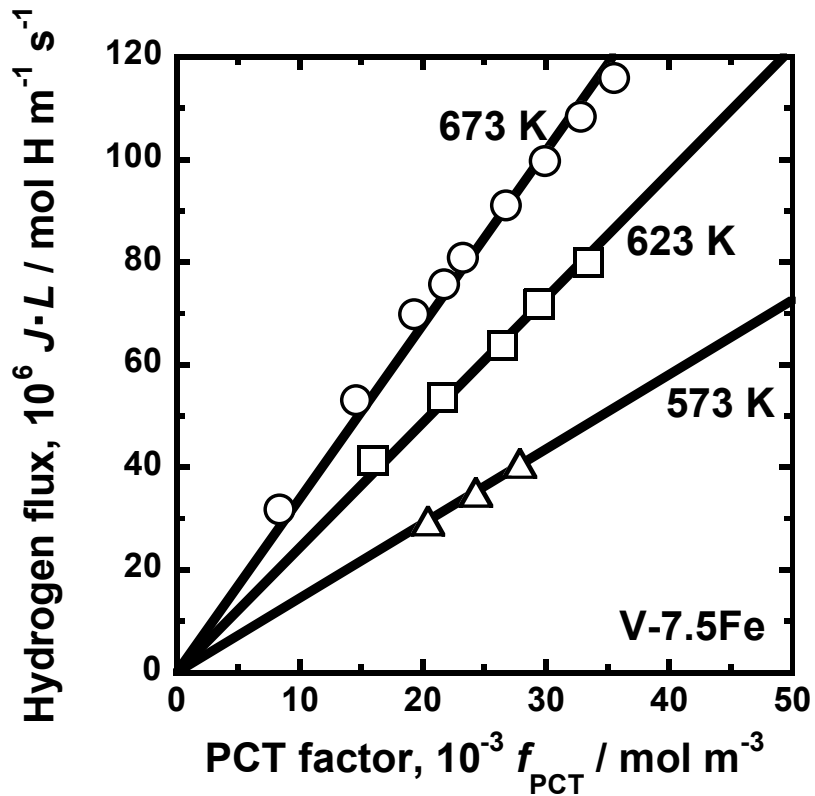


Fig. 6.22 Correlation between the normalized hydrogen flux,  $J \cdot L$ , and the PCT factor,  $f_{\text{PCT}}$ , for V-7.5mol%Fe alloy.

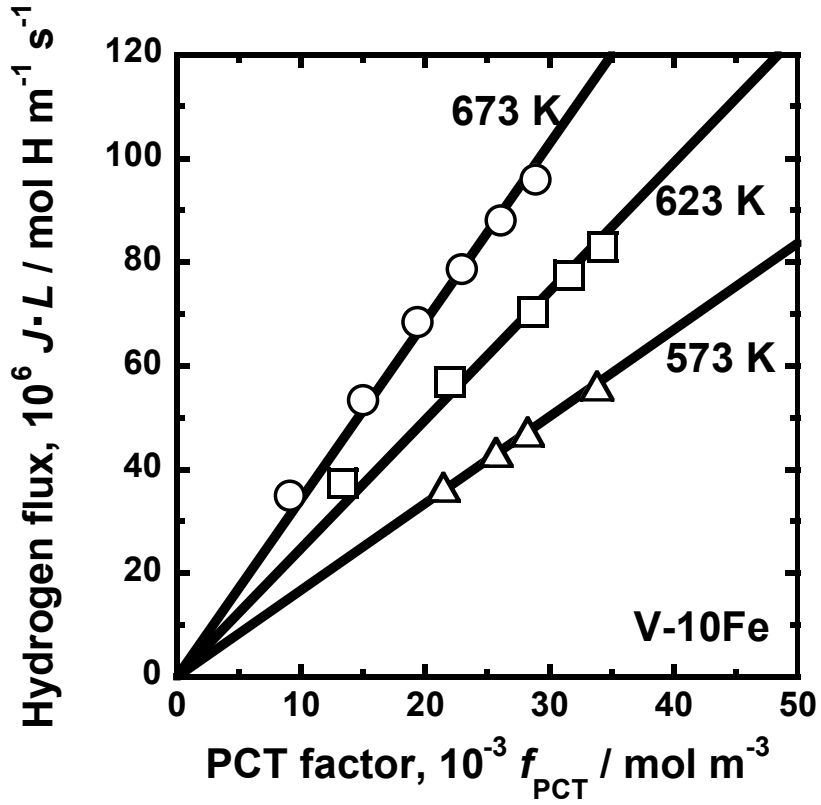


Fig. 6.23 Correlation between the normalized hydrogen flux,  $J \cdot L$ , and the PCT factor,  $f_{\text{PCT}}$ , for V-10mol%Fe alloy.

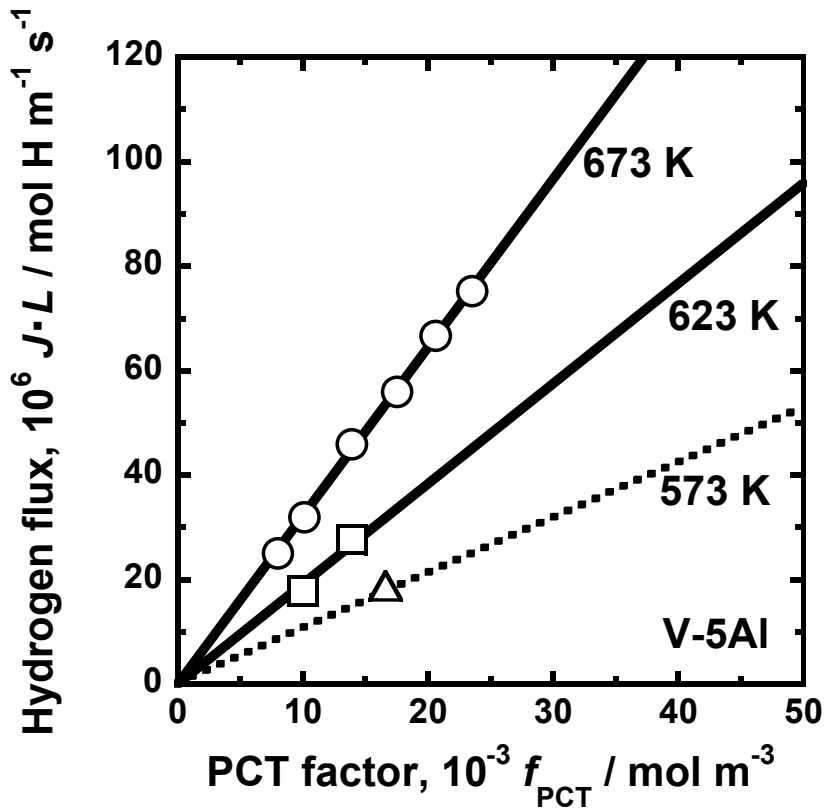


Fig. 6.24 Correlation between the normalized hydrogen flux,  $J \cdot L$ , and the PCT factor,  $f_{\text{PCT}}$ , for V-5mol%Al alloy.

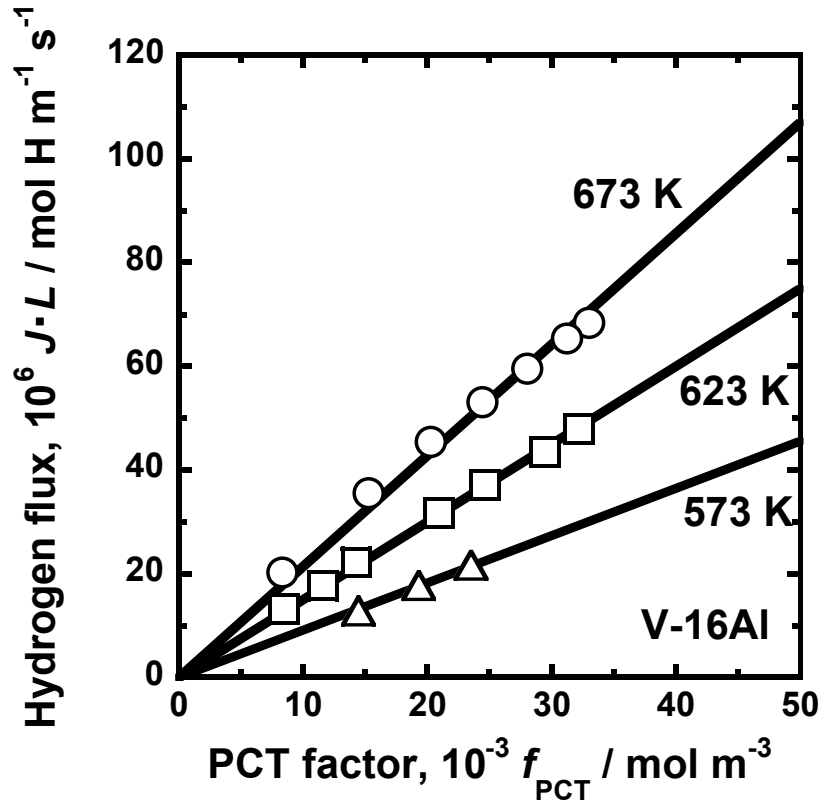


Fig. 6.25 Correlation between the normalized hydrogen flux,  $J \cdot L$ , and the PCT factor,  $f_{\text{PCT}}$ , for V-16mol%Al alloy.

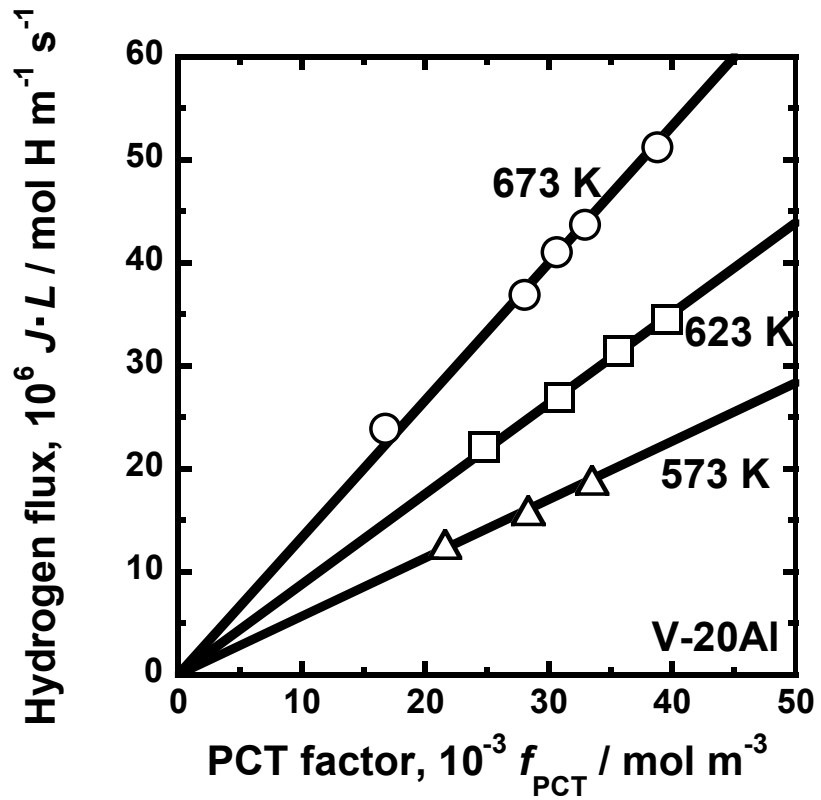


Fig. 6.26 Correlation between the normalized hydrogen flux,  $J \cdot L$ , and the PCT factor,  $f_{\text{PCT}}$ , for V-20mol%Al alloy.

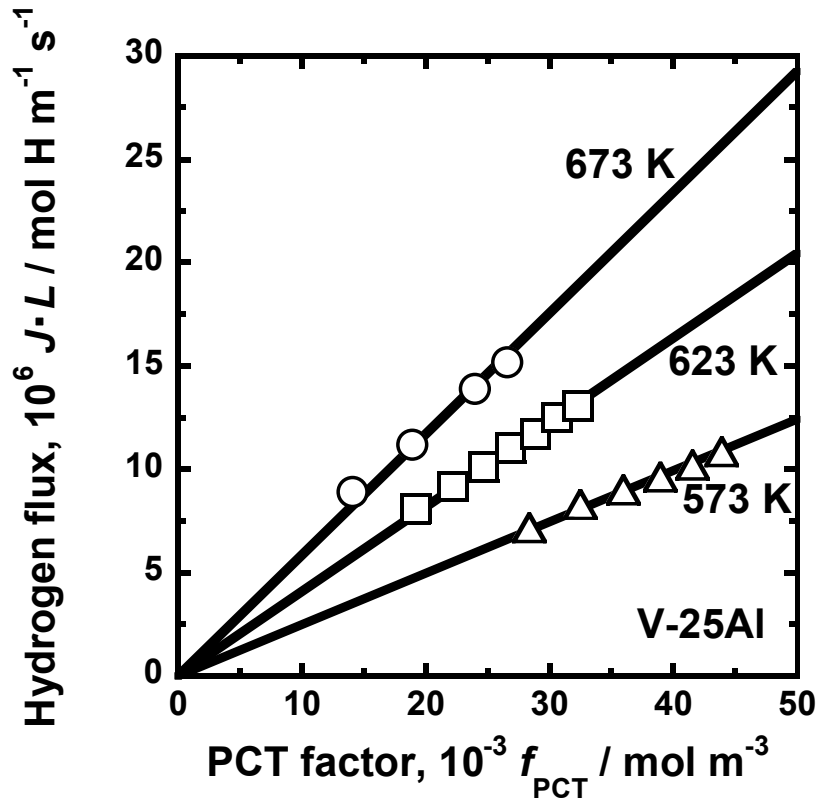


Fig. 6.27 Correlation between the normalized hydrogen flux,  $J \cdot L$ , and the PCT factor,  $f_{\text{PCT}}$ , for V-25mol%Al alloy.

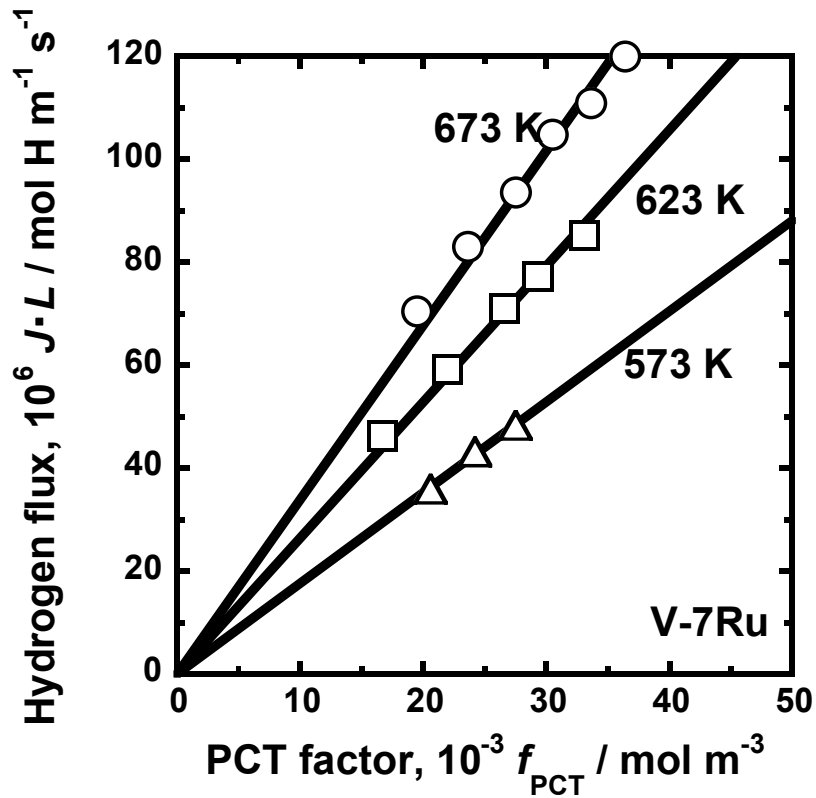


Fig. 6.28 Correlation between the normalized hydrogen flux,  $J \cdot L$ , and the PCT factor,  $f_{\text{PCT}}$ , for V-7mol%Ru alloy.

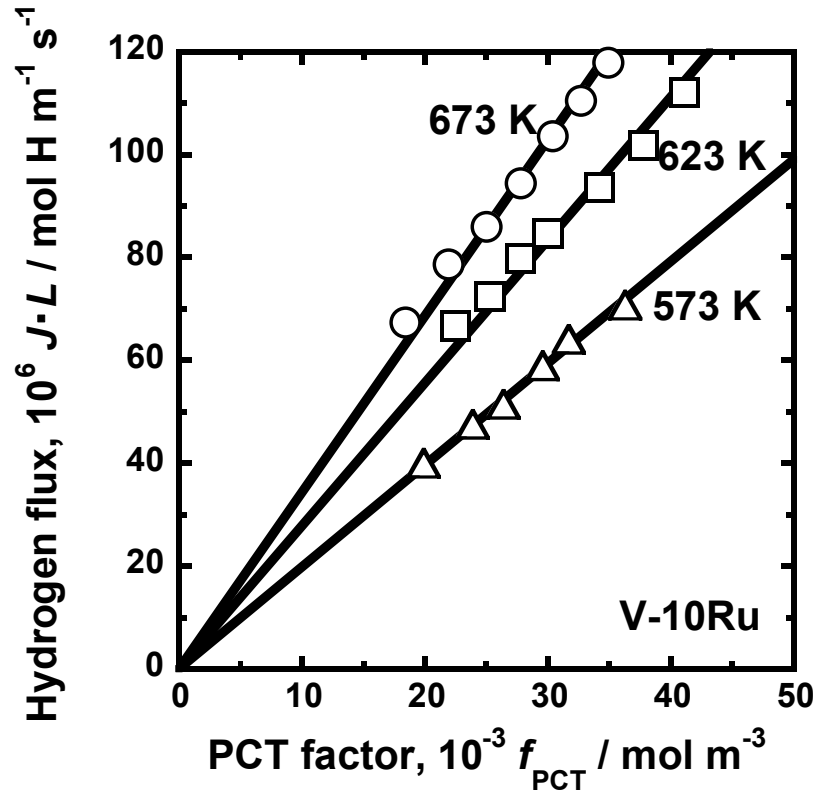


Fig. 6.29 Correlation between the normalized hydrogen flux,  $J \cdot L$ , and the PCT factor,  $f_{\text{PCT}}$ , for V-10mol%Ru alloy.

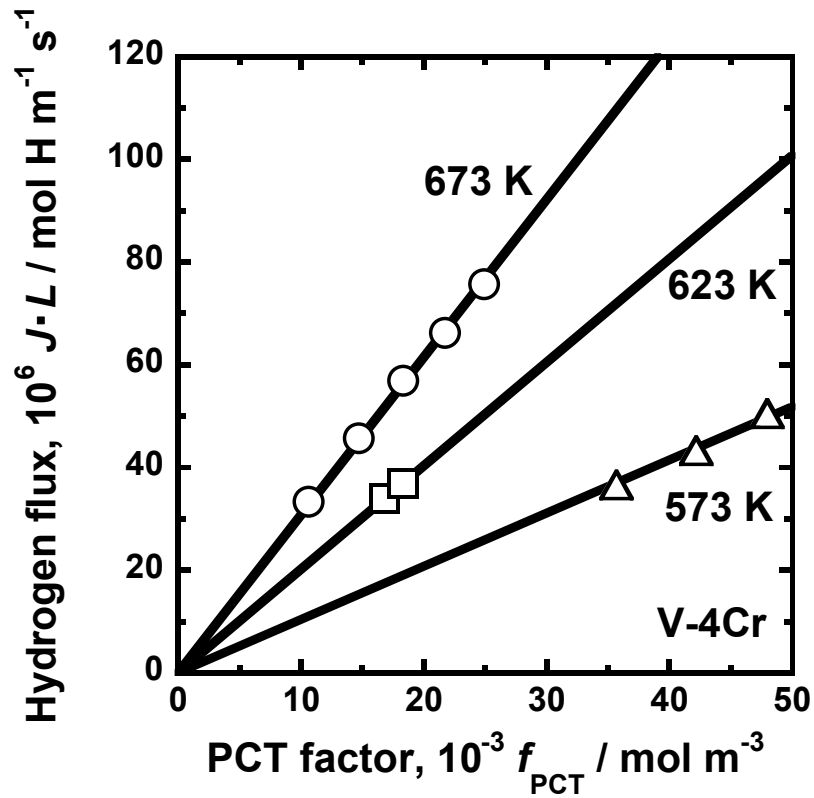


Fig. 6.30 Correlation between the normalized hydrogen flux,  $J \cdot L$ , and the PCT factor,  $f_{\text{PCT}}$ , for V-4mol%Cr alloy.

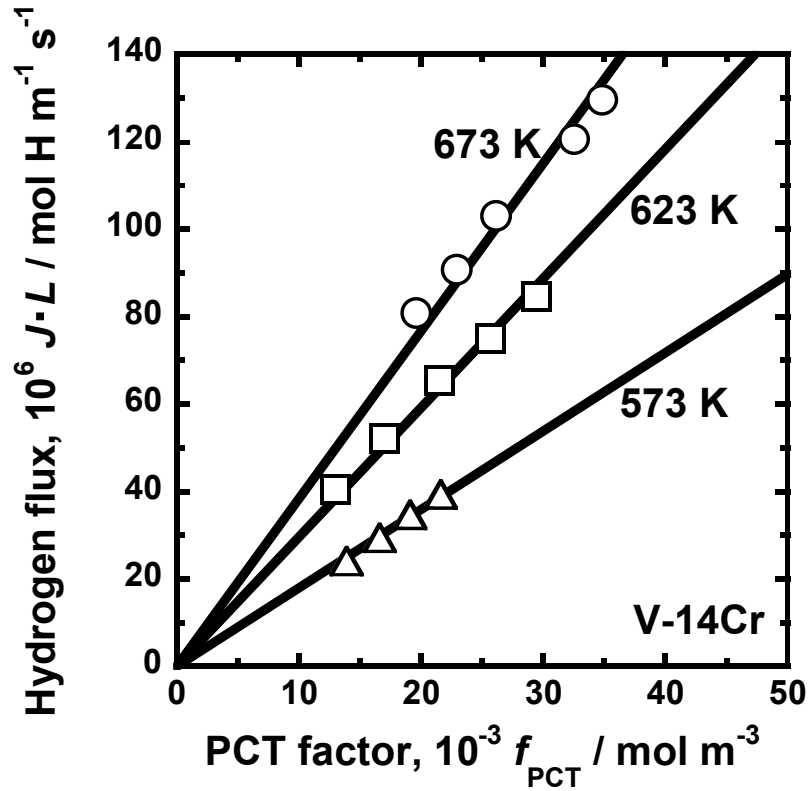


Fig. 6.31 Correlation between the normalized hydrogen flux,  $J \cdot L$ , and the PCT factor,  $f_{\text{PCT}}$ , for V-14mol%Cr alloy.

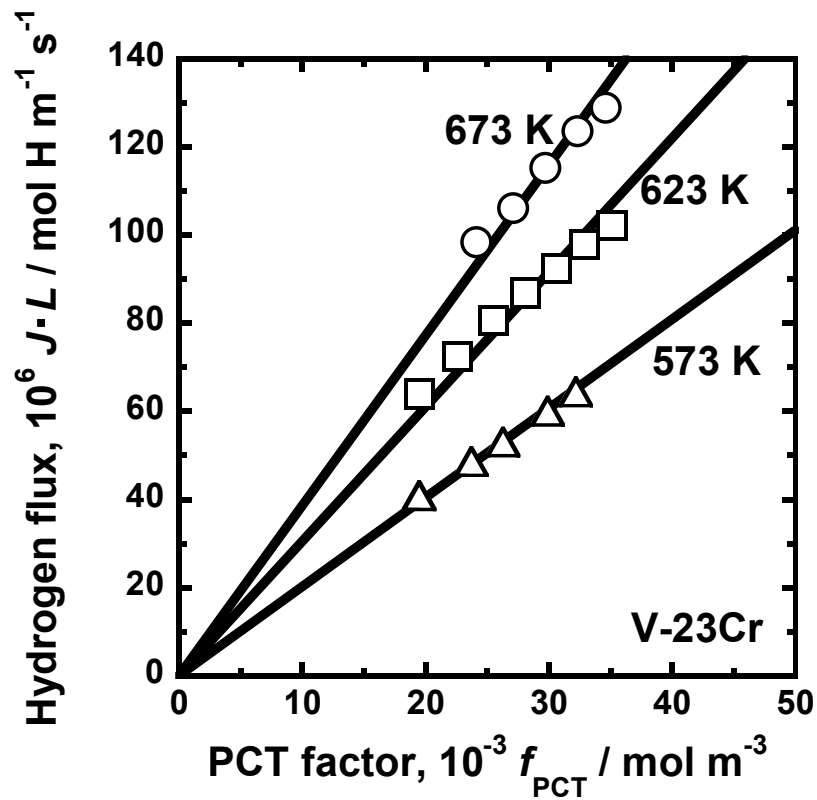


Fig. 6.32 Correlation between the normalized hydrogen flux,  $J \cdot L$ , and the PCT factor,  $f_{\text{PCT}}$ , for V-23mol%Cr alloy.



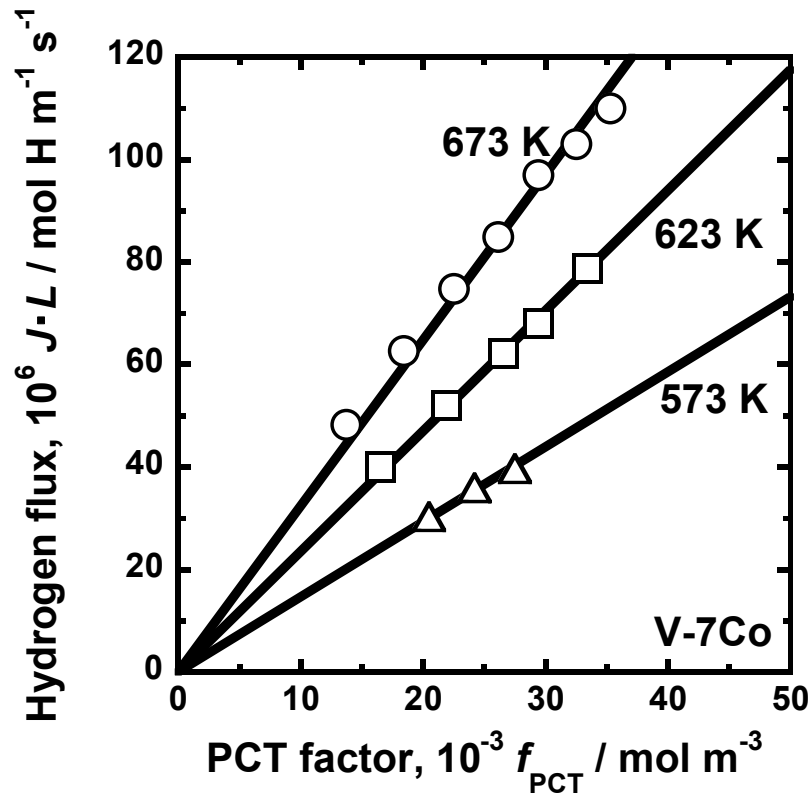


Fig. 6.33 Correlation between the normalized hydrogen flux,  $J \cdot L$ , and the PCT factor,  $f_{\text{PCT}}$ , for V-7mol%Co alloy.

した場合には、純 V に比べて  $B$  の値は低下していることが分かる。Fig. 6.36 に示した V-Ru 系合金の結果では、Ru を添加することで、Ru 濃度範囲 0~10 mol%、温度範囲 573 K~673 K で純 V に比べて  $B$  の値は単調に増加している。このとき、特に低温側ほど  $B$  の値は大きく増加している。Fig. 6.37 に示した V-Cr 系の結果では、Cr 濃度の増加とともに、Cr 濃度範囲 0~23 mol%、温度範囲 573 K~673 K で  $B$  の値は増加しており、特に低温側ほど大きく増加している。また、Fig. 6.38 に示した V-Co 系では、7 mol% の Co を添加することで、573 K~673 K で純 V に比べて  $B$  の値が増加しており、低温側ほど顕著な増加が見られる。以上の結果をまとめると、Fe, Ru, Cr, Co を添加した場合には、添加量の増加とともに純 V に比べて特に低温側での  $B$  の値が増加する。一方、V に Al を添加した場合には、少量の添加であれば  $B$  の値は増加するが、多量に添加すると  $B$  の値が減少することが明らかとなった。また、すべての合金系について、水素原子の易動度  $B$  の温度依存性は以下に示すアレニウスの関係にほぼ従っている。

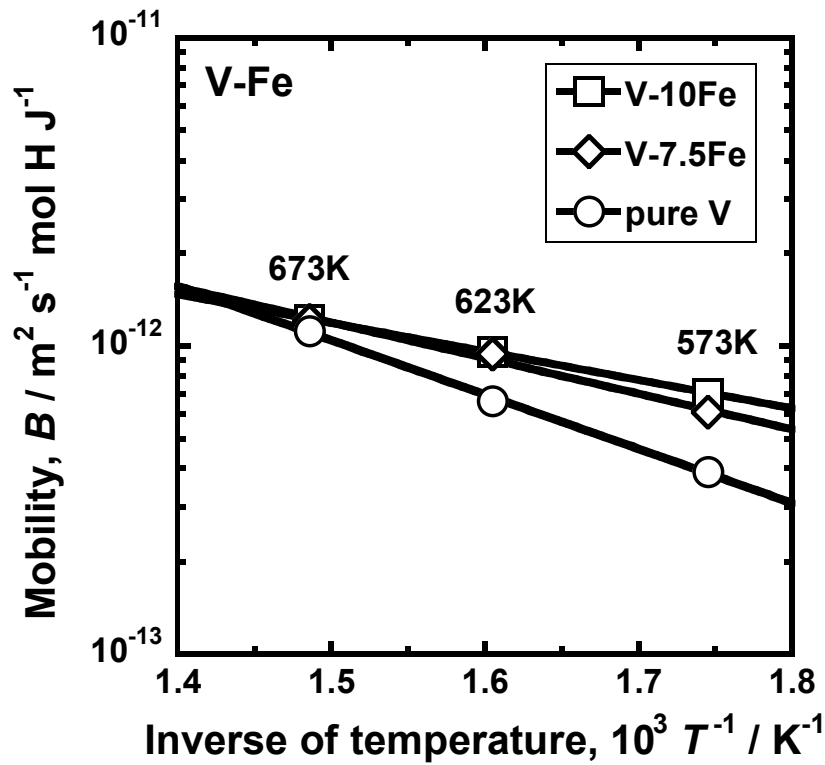


Fig. 6.34 Arrhenius plots of the mobility for hydrogen diffusion during hydrogen permeation for V-Fe alloys.

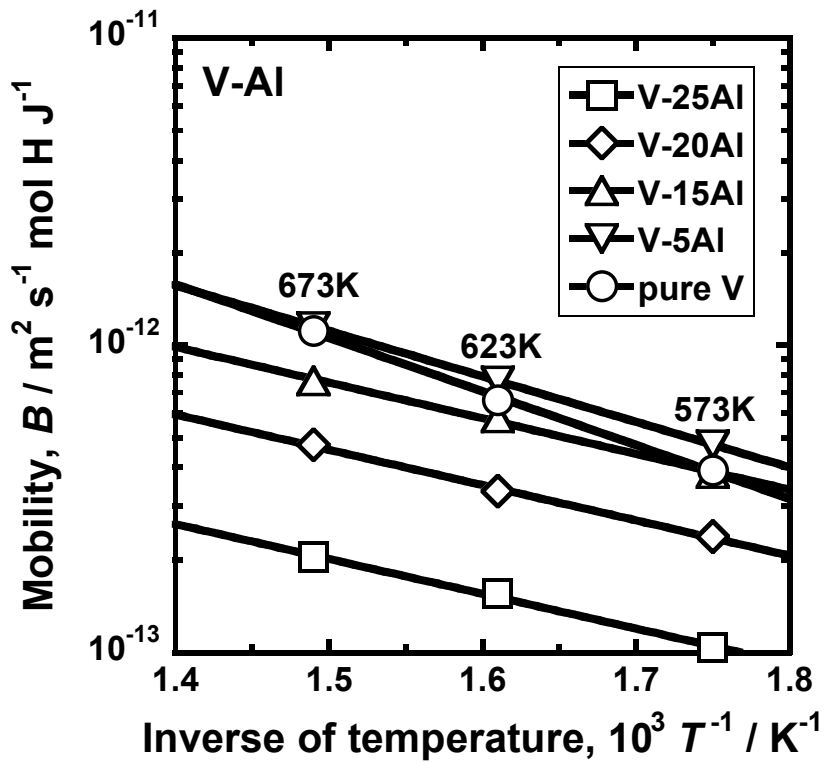


Fig. 6.35 Arrhenius plots of the mobility for hydrogen diffusion during hydrogen permeation for V-Al alloys.

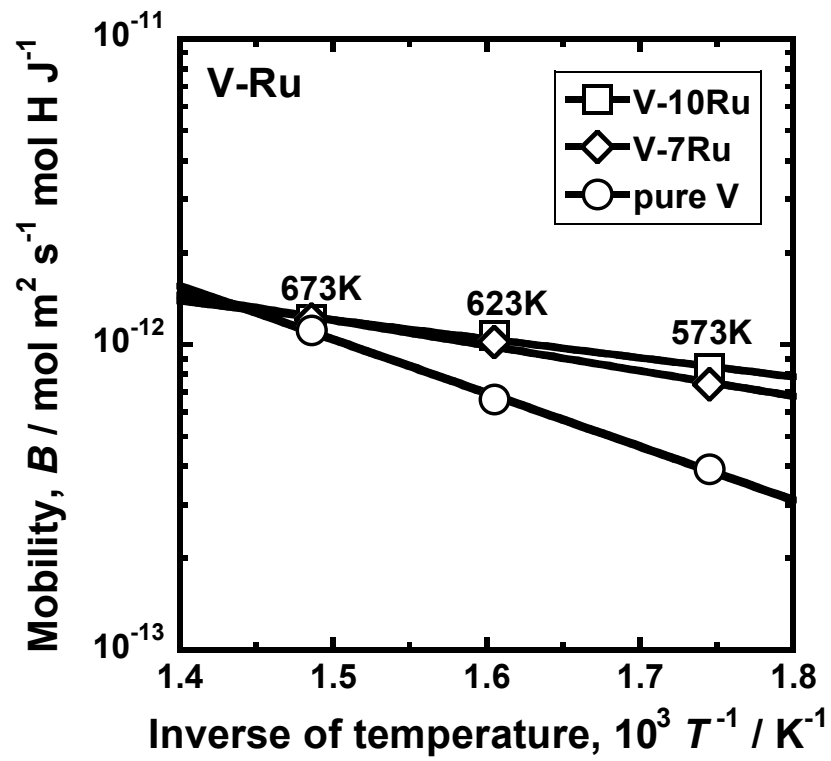


Fig. 6.36 Arrhenius plots of the mobility for hydrogen diffusion during hydrogen permeation for V-Ru alloys.

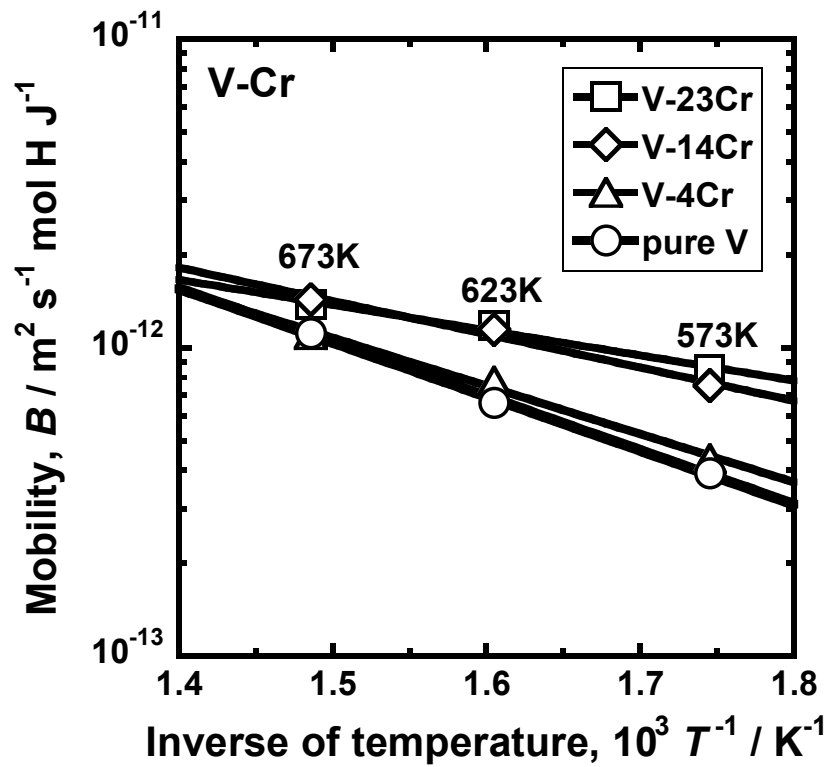


Fig. 6.37 Arrhenius plots of the mobility for hydrogen diffusion during hydrogen permeation for V-Cr alloys.

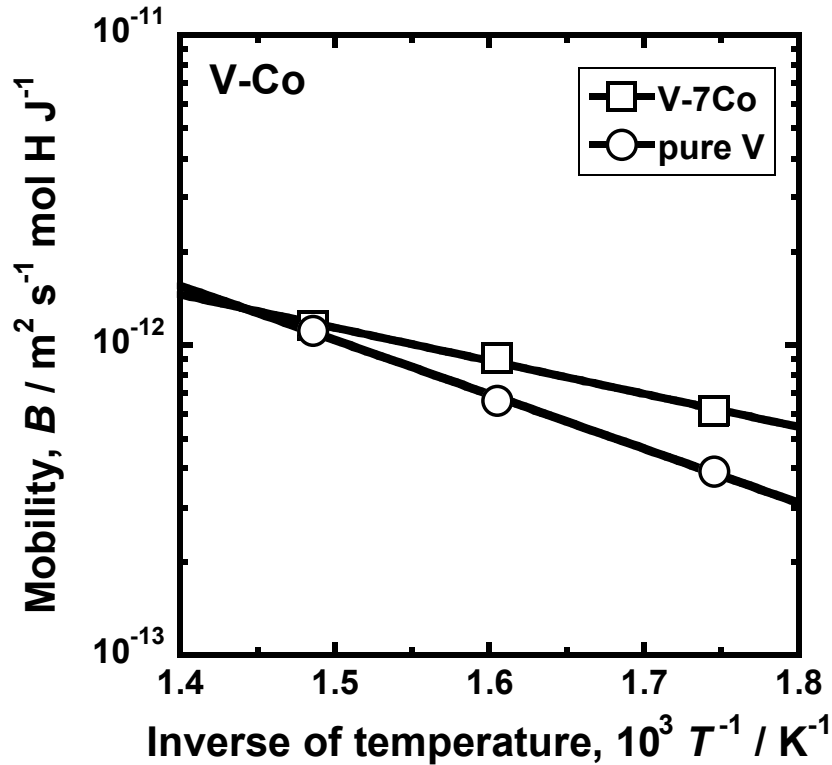


Fig. 6.38 Arrhenius plots of the mobility for hydrogen diffusion during hydrogen permeation for pure V and V-7mol%Co alloy.

$$B = B_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (6.8)$$

ここで、 $B_0$ は振動数項、 $E_a$ は水素の拡散の活性化エネルギーである。(6.8)式において、 $B_0$ が大きく、 $E_a$ が小さければ、水素原子の易動度は大きくなる。さらに、温度依存性に直接的に影響する  $E_a$  が小さいことは低温作動型の水素透過金属膜において重要な特性である。そこで、Fig. 6.34~6.38 の直線の傾きおよび y 切片から  $E_a$  および  $B_0$  を見積もり、それぞれと合金元素のモル分率の関係を整理した。その結果を Fig. 6.39 (a) および(b)に示す。

Fig. 6.39 (a)より、Fe, Ru, Cr, Co を添加した場合、各合金元素のモル分率の増加とともに  $E_a$  の値は概ね直線的に低下している。また、その傾きは  $Cr < Fe < Co < Ru$  の順に大きい。しかしながら、Al を添加した場合、Al のモル分率が小さい領域では  $E_a$  の値は低下するが、15 mol%以上ではほぼ一定となることが分かる。一方 Fig. 6.39 (b)より、 $B_0$  の値は Fe, Al, Ru, Cr, Co を添加することで、概ね直線的に低下することが分かる。また、その傾きは  $Cr < Al < Fe < Co < Ru$  の順に大きいことが分かる。

Fig. 6.39 (a)および(b)を比較すると、Fe, Ru, Cr, Co を添加した場合、 $E_a$  と  $B_0$  の値

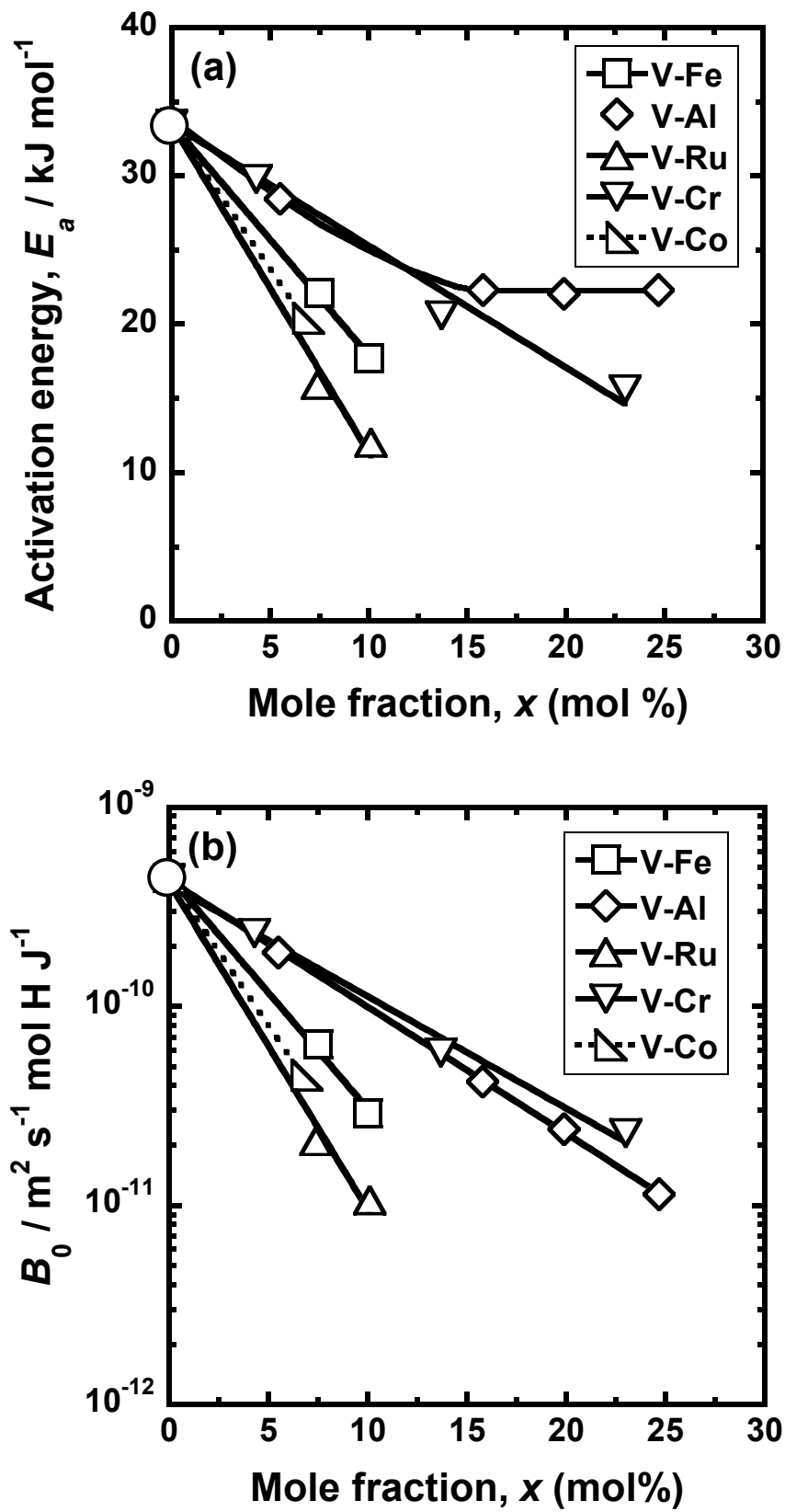


Fig. 6.39 Correlation between (a) the activation energy for hydrogen diffusion,  $E_a$ , and (b) the pre-exponential factor,  $B_0$ , and the mole fraction of alloying element,  $x$ .

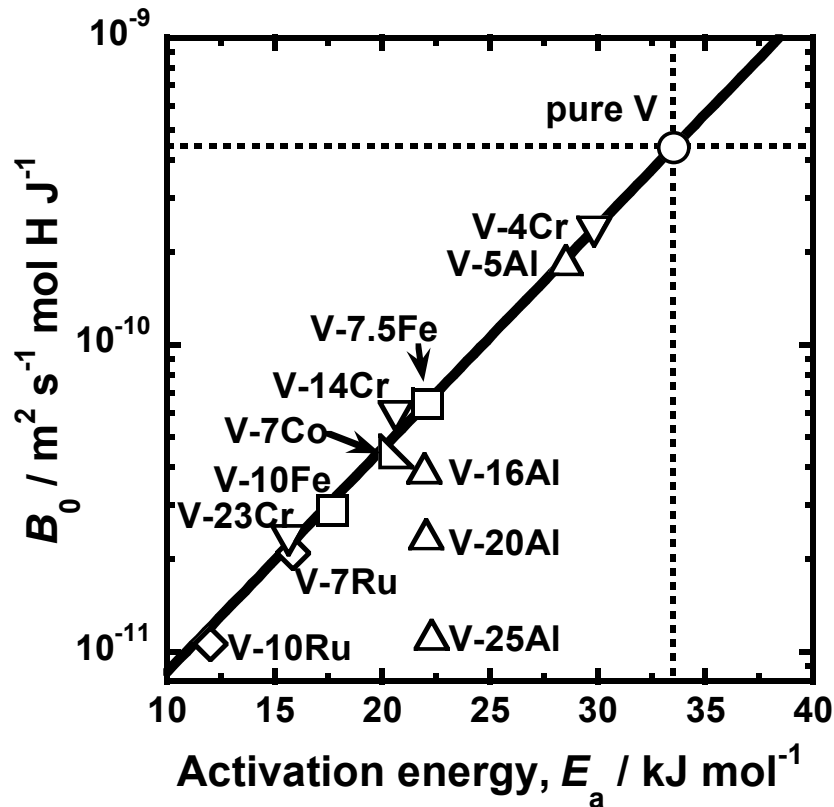


Fig. 6.40 Correlation between the pre-exponential factor,  $B_0$ , and the activation energy for hydrogen diffusion,  $E_a$ .

はほぼ同じ傾向で低下している。 $E_a$ および $B_0$ と各合金元素のモル分率の直線関係の傾きの大小関係はともに、 $\text{Cr} < \text{Fe} < \text{Co} < \text{Ru}$ である。このとき、純Vに比べて $B_0$ の値が減少するが、同時に $E_a$ の値も減少するため、低温における水素原子の易動度は増加する。すなわち、Fe, Ru, Cr, Coの添加は本研究の目的である低温作動型の水素透過金属膜に有利であることが分かる。一方、Alを添加した場合、 $B_0$ は単調に減少しているのに対し、 $E_a$ はAlの濃度が約15mol%を超えたところで、ほぼ一定になっている。すなわち約15mol%以上のAlを添加すると、 $B_0$ の減少に伴って水素原子の易動度は減少することになる。よって、Alを高濃度まで添加することはFe, Ru, Cr, Coに比べると、低温作動型の水素透過金属膜に不利であることが分かる。

Fig. 6.40に水素の拡散の活性化エネルギー $E_a$ と振動数項 $B_0$ の関係を示す。Fig. 6.40に示されるように、V-Fe, V-Ru, V-Cr, V-Co系合金の $E_a$ と $B_0$ の対数の間にはほぼひとつの直線関係が成り立つ。このように、アレニウスの式における前指数因子と活性化エネルギーの間に相関関係が見られる現象はMeyer-Neldelの法則と呼ばれている[6.3]。一方で、Alを高濃度添加した合金では、2つのパラメータの関係が直線関係か

ら外れていることが分かる。V-Fe, V-Ru, V-Cr, V-Co 系合金では、 $E_a$  と  $B_0$  のそれぞれに及ぼす合金効果に大小はあっても、その比率（バランス）がほぼ一定に保たれていると考えられる。一方、Al を添加した場合には、2 つのパラメータに対する合金効果のバランスが他の元素とは異なる。このように、V 中の Al は他の元素とは異なる合金効果を示し、添加量が増加するほど水素の拡散性を低下させる。

以上より、水素の拡散性に対する合金効果を振動数項と拡散の活性化エネルギーの 2 つのパラメータに分けて定量評価した。その結果、Fe, Ru, Cr, Co といった元素は V 中の低温における水素の拡散性を向上させることが明らかとなった。一方で、Al のように、多量に添加することで拡散性を低下させる特異的な効果を示す元素もあることが分かった。

### 6.3.3 水素の拡散性の文献値との比較

6.3.2 節の Fig. 6.21～Fig. 6.33 において、 $J \cdot L$  と  $f_{CT}$  の間に原点を通る直線関係が成立することは、水素原子の易動度  $B$  が水素濃度にほぼ依存しないことを示している。このとき、希薄領域の水素の固有拡散係数をアインシュタインの式  $D^* = RTB$  より見積もることができる。そこで、Fig. 6.34～Fig. 6.38 に示されている純 V 中の水素原子の易動度  $B$  から固有拡散係数を見積もり、過去に報告されている値と比較することとした。

Fig. 6.41 に本研究で得られた純 V 中の水素の固溶拡散係数のアレニウスプロットを示す。比較のため、Cantelli らおよび Schaumann らによって報告された V 中の希薄領域における水素の拡散係数も示している[6.4, 6.5]。これらの文献値はゴルスキー効果を用いて測定されている。水素濃度は本研究では 0.08 (H/M)～0.41 (H/M)、Cantelli らの調査では質量濃度で 61ppm ( $\cong 1.2 \times 10^{-6}$  (H/M))、Schaumann らの調査では 0.2～4.3mol% ( $\cong 0.002 \sim 0.044$  (H/M)) である。Fig. 6.41 に示されるように、本研究で得られた水素の拡散係数の値は過去に報告された値に比べて小さい。また、本研究で得られた結果の方がアレニウスの直線関係の傾きが大きく、活性化エネルギーが大きいことが分かる。こうした相違が生じる理由は現時点では明らかになっておらず、今後の課題として挙げられる。しかしながら、本研究で水素の拡散性を評価するために用いた水素原子の易動度  $B$  は水素透過試験結果を直接解析することで得ているため、水素透過金属膜の特性としては重要なデータであると考えられる。

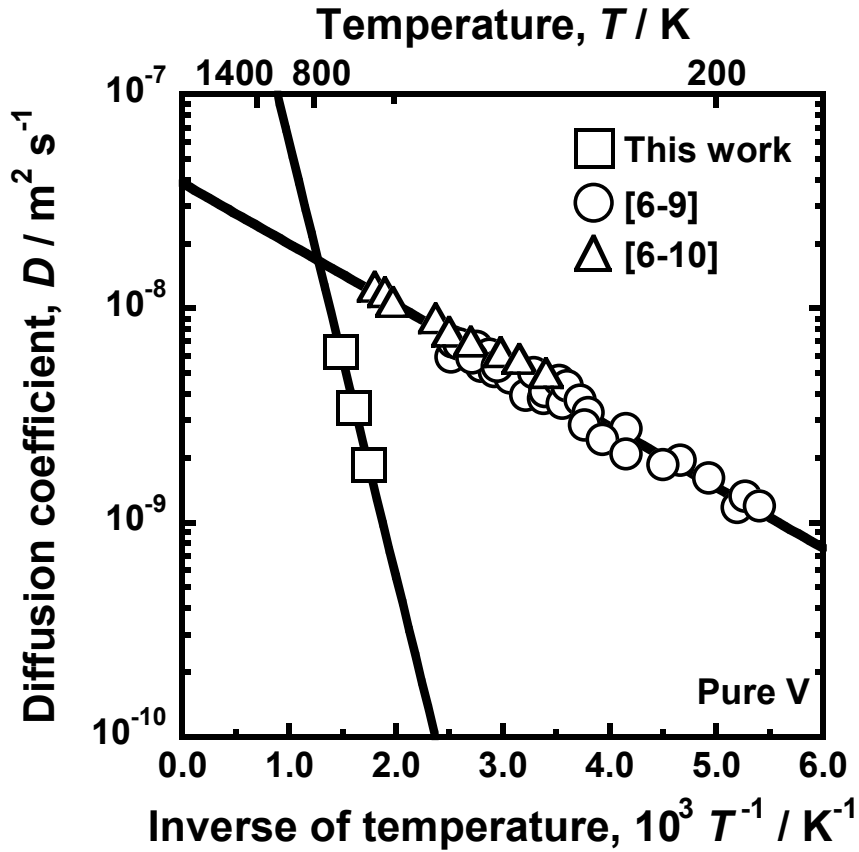


Fig. 6.41 Arrhenius plots of the intrinsic hydrogen diffusion coefficient for pure V defined by the Einstein's equation. The values obtained by the Gorsky effect measurements are also shown [6.9, 6.10].

### 6.3.4 低温における水素の拡散性向上に関する考察

6.3.2 節で述べたように、Fe, Ru, Cr, Co は拡散のための活性化エネルギーを減少させることで、低温における水素原子の易動度を増加させる。ここで、その理由について考察する。

Fig. 6.42 は、6.3.2 節で得られた活性化エネルギー $E_a$ と 6.3.1 節で得られた 0.2 (H/M) における水素溶解に伴う部分モルエンタルピー変化 $\Delta\bar{H}_{0.2}$ と関係である。ここで、V-Ru 系はやや例外的であるものの、V-Fe, V-Cr, V-Co 系合金における $E_a$ と $\Delta\bar{H}_{0.2}$ は概ね 1 つの直線関係で表されることが分かる。 $\Delta\bar{H}_{0.2}$ に対する合金効果は水素との親和性が小さい合金元素が PCT 曲線を立ち上げる効果を反映している。PCT 曲線を立ち上げると、同じ水素濃度の水素を固溶させるのに、より高い圧力(化学ポテンシャル)を与える。



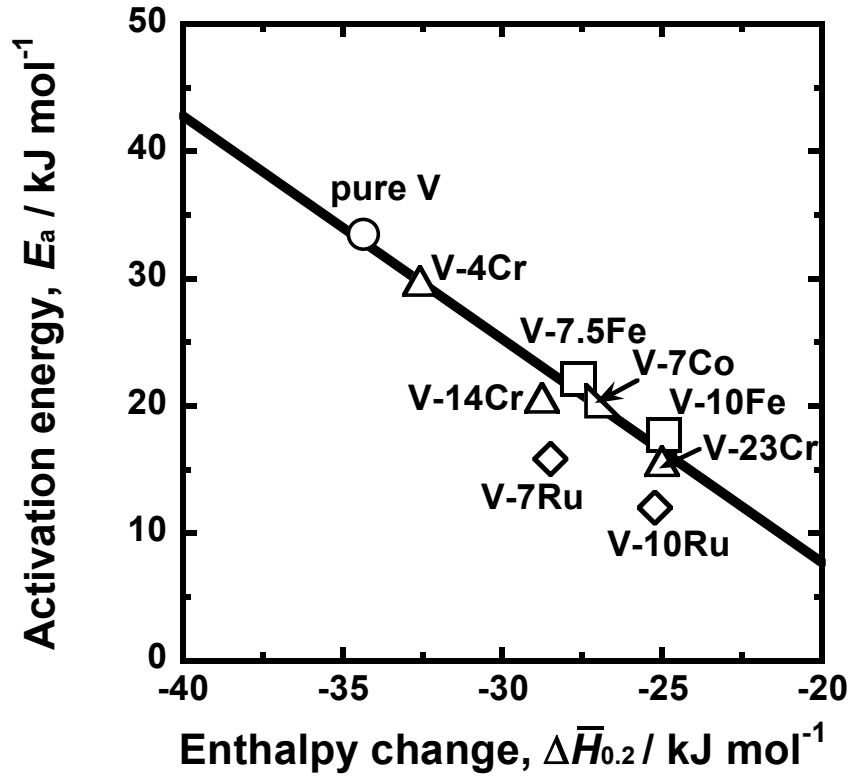


Fig. 6.42 Correlation between the activation energy,  $E_a$ , for hydrogen diffusion and the partial molar enthalpy change for hydrogen dissolution at 0.2 (H/M),  $\Delta\bar{H}_{0.2}$ .

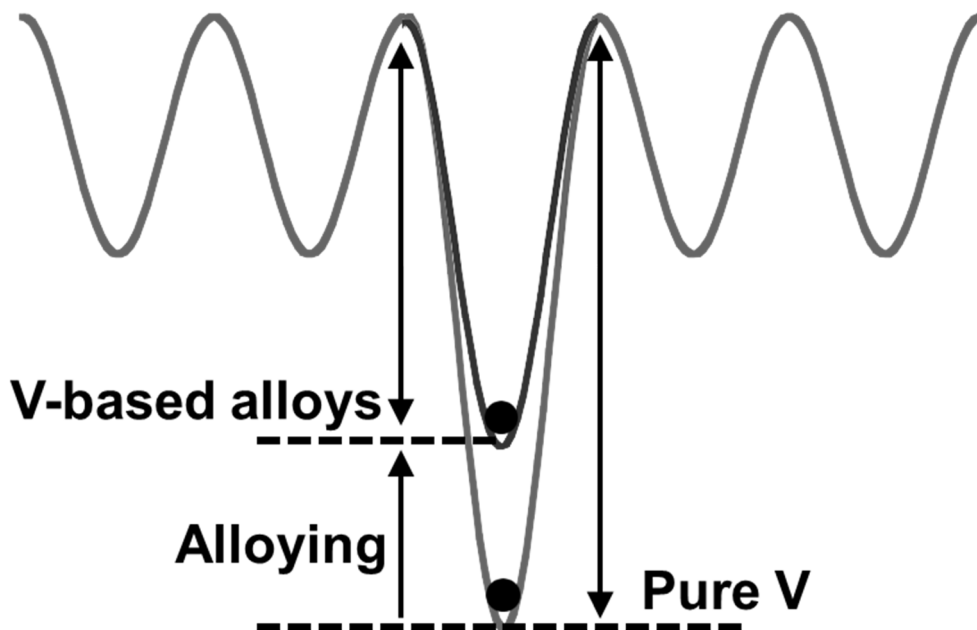


Fig. 6.43 Schematic illustration showing the potential of hydrogen atom at interstitial site in pure vanadium and V-based alloys.

必要がある。これは金属格子間の安定位置を占める水素原子のポテンシャルを増加させることに対応する。一方、活性化エネルギー $E_a$ は水素原子が安定位置から隣の安定位置へジャンプするときの障壁の高さを表し、安定位置と遷移状態の水素原子のポテンシャルの差によって決まる。したがって、合金元素が安定位置を占める水素原子のポテンシャルを増加させることは、安定位置と遷移状態のポテンシャル差を減らして活性化エネルギーを低下させる可能性がある。Fig. 6.43 にその模式図を示す。このように、水素との親和性が小さい合金元素が安定位置を占有する水素原子のポテンシャルを増加させ、隣のサイトへジャンプするための活性化障壁を低下させていると考えられる。一方、Fig. 6.43 では合金化によって遷移状態にある水素のポテンシャルが変化することを無視している。ここまでの議論が成立するためには、遷移状態よりも安定位置を占有する水素原子のポテンシャルを高める効果の方が大きいことが必要である。

#### 6.4 小括

水素透過金属膜において重要な特性である、水素溶解特性と水素の拡散性に与える合金効果を定量評価した。

水素溶解特性に関しては、水素溶解に伴う水素の部分モルエンタルピー変化の値は合金化によって増加するが、部分モルエントロピー変化の値は金属・合金の種類に依らずほぼ一定であった。すなわち、部分モルエンタルピー変化の観点から PCT 曲線の適切な制御が可能である。また、Fe, Ru, Co は部分モルエンタルピー変化に大きな合金効果を与えることが明らかとなった。

一方、水素の拡散性に関しては、拡散の活性化エネルギーと振動数項の両方に合金効果が顕著に現れた。本研究で調査した合金の中では、Al を添加した合金に特異的な挙動が現れた。Al を添加した場合、振動数項は Al の添加量に対して単調に減少するが、活性化エネルギーは Al の濃度が約 15 mol%程度を超えたところで、Al の添加量に対してほぼ一定となった。したがって、水素の拡散性の観点から言えば、Al は低温作動型の水素透過金属膜に不利な合金元素であることが明らかとなった。一方、Fe, Ru, Cr, Co を添加した場合には、活性化エネルギーと振動数項の変化がほぼ同様の傾向であり、低温における水素の拡散性が向上した。すなわち、これらの元素は低温作動型の水素透過金属膜において有望な添加元素であることが明らかとなった。

### 【参考文献】

- [6.1] 改訂4版 金属データブック 日本金属学会編 (丸善株式会社, 2004) 4.
- [6.2] 大角泰章, 新版 水素吸蔵合金 –その物性と応用–, (アグネ技術センター, 1999).
- [6.3] A. Yelon, B. Movaghar, and H. M. Branz, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 12244.
- [6.4] R. Cantelli, F. M. Mazzolai and M. Nuovo, *J. Phys. Chem. Solids Pergamon Press* 31 (1970) 1811-1817.
- [6.5] G. Schaumann, J. Volkl and G. Alefeld, *Phys. Stat. Sol.* 42 (1970) 401-413.

## 第7章 水素化物の形成温度に及ぼす合金効果

### 7.1 緒言

第6章において、水素溶解特性と水素の拡散性に及ぼす合金効果を水素透過能の新しい解析手法に基づいて評価した。これは、水素脆化の問題を回避しつつ、高い水素透過速度を得るためである。一方、第1章で述べたように、水素化物の形成も低温作動型の水素透過膜を設計する上で大きな問題となりうる。

そこで本章では、バナジウムの水素化物の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。また、第6章で評価した水素溶解特性および水素の拡散性と対応づけることで、低温作動型の水素透過膜を設計するためのさらなる指針を得る。

### 7.2 実験方法

#### 7.2.1 試料作製

第4章～第6章で作製した合金に加えて、V-2mol%Al, V-3mol%Al, V-5mol%Fe合金を新たにアーク溶解により作製した。溶製手順は第4章で述べた方法と同様である。

#### 7.2.2 EDX 分析と XRD 測定

第5章と同様に、SEM-EDX 分析と XRD 測定を行った。EDX 分析は試料の5箇所で行い均質性を確認するとともに、得られた組成の平均値を試料の組成とした。得られた試料の組成を Table 7.1 に示す。また、XRD 測定によって、作製した試料が bcc 構造をもつ単相固溶体合金であることを確認した。

#### 7.2.3 水素雰囲気中その場 XRD 測定

V-2.5mol%Fe, V-5mol%Fe, V-10mol%Fe, V-2mol%Al, V-3mol%Al, V-5mol%Al, V-10mol%Ru 合金のボタンインゴットから放電加工によって $\phi 12$  mm のディスク状試料を切り出した。比較のため、太陽鋳工製の純バナジウムのインゴットから同様に $\phi 12$  mm のディスク状試料を切り出した。その後、試料の両面をアルミナ研磨紙、 $9\ \mu\text{m}$  と  $1\ \mu\text{m}$  のダイヤモンドスラリーの順に研磨を行った。

第2章の2.3.1節と同様に RF スパッタリング装置を用いて、エッチング（逆スパッタリング）により酸化皮膜を除去した後に、試料の両面に約 100 nm の Pd-27mol%Ag

Table 7-1 Alloy compositions of V-Fe, V-Al alloys.

Sample	Mole fraction of alloying element (mol %)
V-5Fe	5.1
V-2Al	1.7
V-3Al	3.1

を 573 K でコーティングした。ここで、Pd-27mol%Ag 合金をコーティングしているのは、水素を円滑に吸蔵させ平衡状態に到達するまでの反応時間を短縮するためである。表面に Pd-27mol%Ag 合金を被覆することで、XRD プロファイルには Pd-27mol%Ag 合金のピークが現れるが、Pd-27mol%Ag 合金は fcc 構造をもつものに対し、V 系合金は bcc 構造をもつためピークを分離して解析することができる。また、純 Pd ではなく、Pd-27mol%Ag 合金を被覆した理由は第 5 章の 5.3.5 節で述べたように、Pd-H 系における  $\alpha$ - $\alpha'$  相転移を抑制するためである。

各試料について、真空雰囲気下および 1 気圧または 5 気圧の水素雰囲気下で、296K ~ 573K の温度範囲で XRD 測定を行った。Fig. 7.1 に水素雰囲気中その場 XRD 測定に使用した高温・高圧チャンバーの模式図を示す。試料が置かれた台座が下から加熱されることで、試料部のみを測定温度に効率的に加熱できる。密閉されたチャンバー内は測定する水素圧力に制御することができる。チャンバーには、X 線が透過できる Be の窓が取り付けられており、この窓を透過してきた X 線が試料表面で回折したのち、再び窓を通過して検出器に入る機構になっている。こうしたチャンバーを用いることで、水素圧力および温度を制御しながら、試料の構造解析が可能となる。光源は Cu K $\alpha$  線を使用した。X 線管の出力は 45 kV、40 mA に設定した。

実際の測定手順を述べる。まず、試料をチャンバー内の台座に設置したのち、試料の高さ調整を行った。その後、真空引きを行い、真空雰囲気下で XRD 測定を行った。

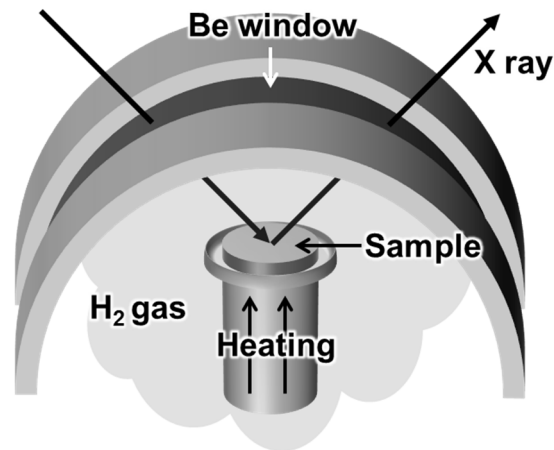


Fig. 7.1 Schematic illustration of apparatus for in-situ X-ray diffraction measurement while controlling the temperature and the hydrogen pressure.

このとき、真空度は約  $10^2$  Pa であった。真空引きを行いながら、V-10mol%Fe 合金および V-10mol%Ru 合金の測定時には 573 K まで、その他の合金の測定時には 523 K まで昇温した。温度が安定した後、真空雰囲気下で XRD 測定を行った。次に 1 気圧または 5 気圧の水素でチャンバー内を満たし、再度 XRD 測定を行った。その後、順次温度を下げて、温度が安定したのを確認した後に測定を行った。各温度での測定は複数回行い、各回とその一回前に測定された XRD プロファイルにおける各面の回折ピークがほぼ重なっていれば、平衡状態に到達したと判断した。温度を下げると、温度および水素吸蔵の影響でチャンバー内の圧力は低下するため、各温度で 1 気圧または 5 気圧に圧力を合わせた。また、本研究で測定した試料はアーク溶解で作製したボタンインゴットからそのまま切り出しているため、比較的結晶粒が大きく、試料ごとに異なる配向性を示す。そこで本研究では、各試料で最も明瞭に観測されたピークに着目して  $\beta$  相の形成温度を調べた。

## 7.3 結果および考察

### 7.3.1 $\beta$ 相の形成に伴う XRD プロファイルの変化

Fig. 7.2 に真空雰囲気下また水素雰囲気下で測定した純 V の XRD プロファイルを示す。ここでは、比較的明瞭に観測された(211)面ピークに着目している。Fig. 7.2 に示したように、523 K の真空雰囲気下における(211)面ピークに比べて、同温度の 1 気圧の水素雰囲気下におけるピークは大きく低角側へシフトしている。これは試料に水素

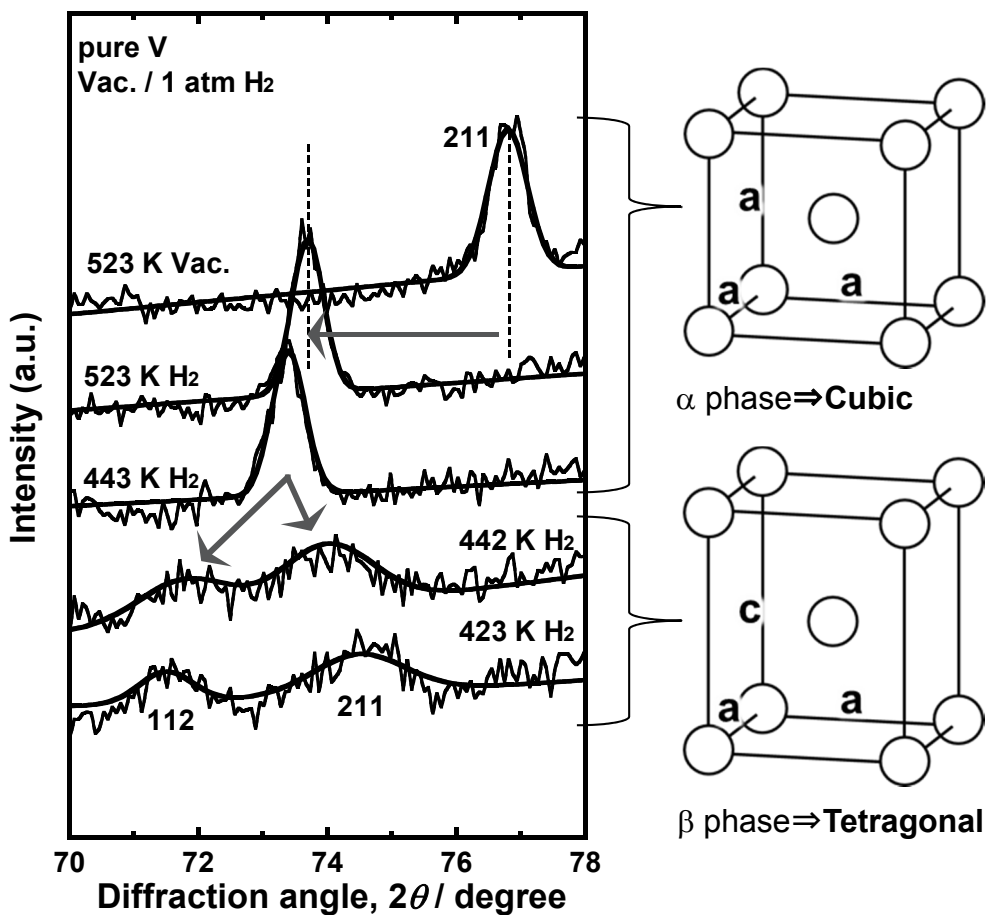


Fig. 7.2 XRD profiles for pure V under 1 atm of H<sub>2</sub> atmosphere.

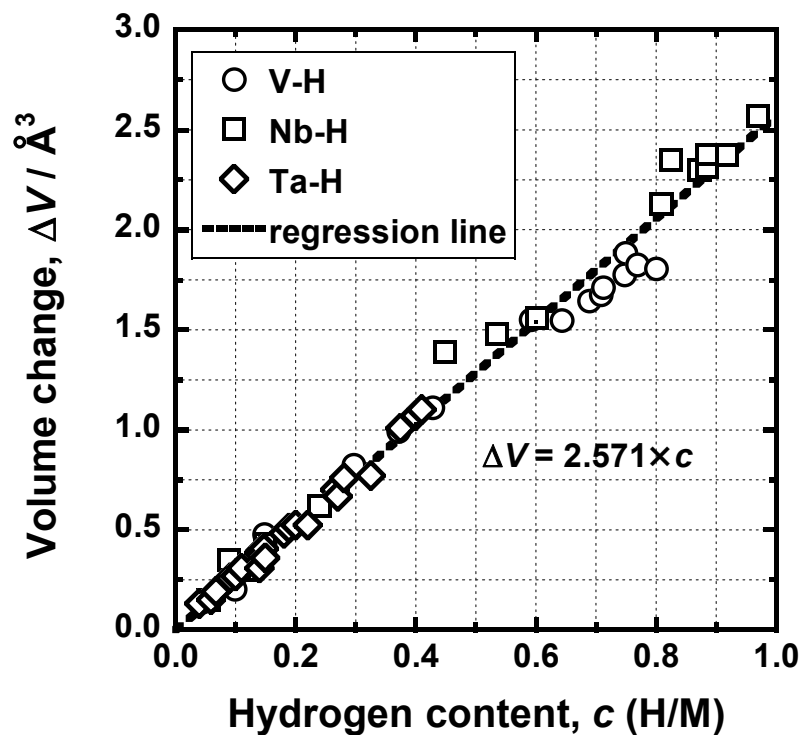


Fig. 7.3 Correlation between the volume change per metal atom,  $\Delta V$ , and the hydrogen concentration,  $c$ .

が固溶したことで V の結晶格子が膨張したためである。この段階では、bcc 構造を有しており水素固溶体相 ( $\alpha$ 相) であることが分かる。1 気圧の水素を負荷した状態で温度を下げていくと、固溶水素濃度の増大に伴って(211)面ピークはさらに低角側へシフトするものの、443 K までは $\alpha$ 相を維持している。しかしながら、442 K において(211)面ピークが 2 つに分裂しており、 $\beta$ 相が形成していることが分かる。このとき、ピークの分裂が観測されるのは、 $\alpha$ 相が立方晶系の結晶構造をもつものに対して、 $\beta$ 相は正方晶系の結晶構造 (bct 構造) をもち、(112)面の面間隔が(211)面、(121)面とは異なるためである。したがって、V の 1 気圧の水素雰囲気下における $\beta$ 相の形成温度は 443 K と 442 K の間に存在することになる。本研究では、初めてピークの分裂が観測された 442 K を形成温度とする。

このように、 $\beta$ 相が形成する際のピークの分裂を利用して、その形成温度を定量的かつ精密に測定できることが分かる。そこで、各合金についても同様の測定を行うことで、 $\beta$ 相の形成温度に及ぼす合金効果を評価できる。

また、523 K で見られた格子膨張によるピークシフトをもとに固溶水素濃度を見積もることができる。まず、Fig. 7.2 のプロファイルから V の真空雰囲気中および 1 気圧の水素雰囲気中における格子定数を見積もる。ここで、以下に示すブラッグの回折条件および面間隔  $d$  と格子定数  $a$  の関係を用いる。

$$2d \sin \theta = \lambda \quad (7.1)$$

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (7.2)$$

ここで、 $\theta$ は回折角、 $\lambda$ は入射 X 線の波長 (1.5418 Å)、 $(h k l)$ は面指数である。Fig. 7.2 に示した 523 K における回折角は、真空雰囲気中では  $2\theta = 76.84^\circ$ 、1 気圧の水素雰囲気中では  $2\theta = 73.67^\circ$  である。これらの値と(7.1)式および(7.2)式より、523 K における格子定数を見積もると、真空雰囲気下では 3.039 Å、1 気圧の水素雰囲気下では 3.150 Å である。次に、見積もった格子定数を以下の式を用いて、金属原子 1 原子当りの体積変化 $\Delta V$ に換算する。

$$\Delta V = \frac{a_H^3 - a_0^3}{N} \quad (7.3)$$

ここで、 $a_H$ と  $a_0$ はそれぞれ水素雰囲気中および真空雰囲気中における格子定数である。また、 $N$ は単位格子に含まれる金属原子の数であり、bcc 構造の場合には  $N=2$  である。したがって、(7.3)式において  $a_H=3.150$  Å、 $a_0=3.039$  Å とすることで、 $\Delta V$ の値は  $1.595$  Å<sup>3</sup>



と見積もられる。

Fig. 7.3 に V, Nb, Ta の水素溶解に伴う金属原子 1 原子当りの体積変化 $\Delta V$ と固溶水素濃度の関係を示す [7.1]。Fig. 7.3 に示されているように、体積変化量と固溶水素濃度は直線関係にあり、その傾きは金属・合金の種類にあまり依存しないことが知られている。したがって、 $\Delta V$ の値を Fig. 7.3 に示した直線関係の回帰式に代入することで、固溶水素濃度を約 0.62 (H/M) と見積もることができる。一方、第 1 章の Fig. 1.6 に示した V の PCT 曲線から見積もられる、523 K, 1 気圧における固溶水素濃度は約 0.63 (H/M)である。したがって、この実験条件では、十分に水素を吸蔵して平衡状態に達していることが確認できる。

### 7.3.2 $\beta$ 相の形成温度に及ぼす合金効果

Fig. 7.4~7.6 に V-Fe 系合金の 1 気圧の水素雰囲気下における XRD プロファイルを示す。Fig. 7.4 は V-2.5mol%Fe 合金の 463 K~488 K における XRD プロファイルである。ここでは、(211)面ピークに着目している。Fig. 7.4 より、483 K 以上の温度では bcc 構造に起因するピークのみが現れており、 $\alpha$ 相単相であることが分かる。しかしながら、481 K において、 $\alpha$ 相の(211)面ピークの左右に新たなピークが現れており、 $\beta$ 相が形成したことが分かる。 $\alpha$ 相のピークは 478 K においても存在しているが、473 K ではかなり小さくなり、463 K では完全に消失している。次に、Fig. 7.5 は V-5mol%Fe 合金の 488 K~501 K における XRD プロファイルである。ここでは、(200)面ピークに着目している。500 K 以上の温度では、 $\alpha$ 相単相であることが分かるが、499 K において $\alpha$ 相のピークより高角側の  $61^\circ$  付近に肩が現れている。498 K では、499 K における肩の位置からピークが現れていることから、499 K において $\beta$ 相が形成していたことが分かる。また、 $\alpha$ 相のピークは 492 K でわずかに存在しているが、491 K では消失している。さらに、Fig. 7.6 は V-10mol%Fe 合金の XRD プロファイルである。ここでは、(211)面ピークに着目している。472 K 以上では、 $\alpha$ 相単相であるが、471 K において bcc 構造に起因するピークより高角側の  $76.5^\circ$  付近に肩が現れている。470 K では、471 K の肩の位置にピークが現れていることから、471 K において $\beta$ 相が形成していたことが分かる。また、 $\alpha$ 相のピークは 468 K までは観測されているが、463 K では完全に消失している。

Fig. 7.7~Fig. 7.9 に V-Al 系合金の 1 気圧の水素雰囲気下における XRD プロファイルを示す。Fig. 7.7 は V-2mol%Al 合金の XRD プロファイルである。ここでは、(110)面ピ

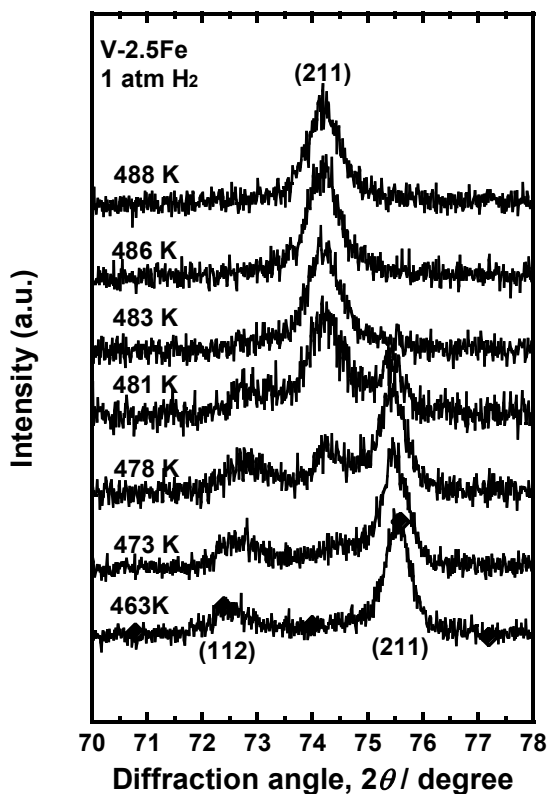


Fig. 7.4 XRD profiles for V-2.5mol%Fe alloy under 1 atm of H<sub>2</sub> atmosphere.

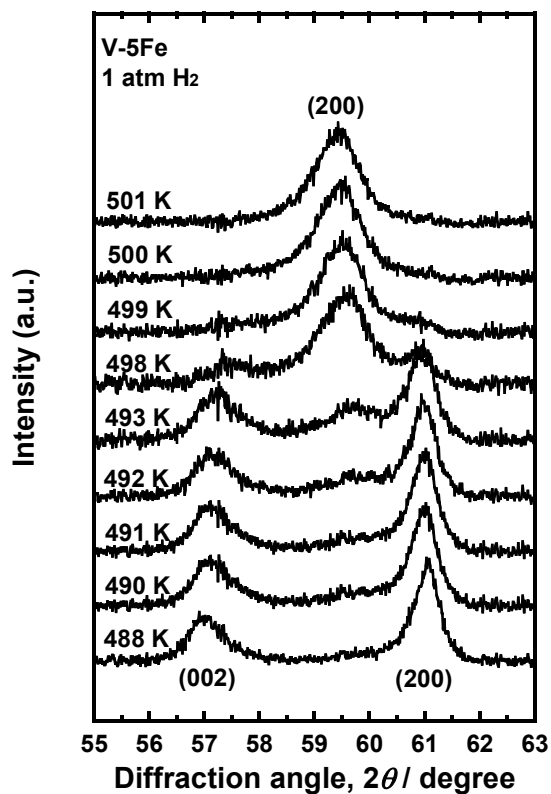


Fig. 7.5 XRD profiles for V-5mol%Fe alloy under 1 atm of H<sub>2</sub> atmosphere.

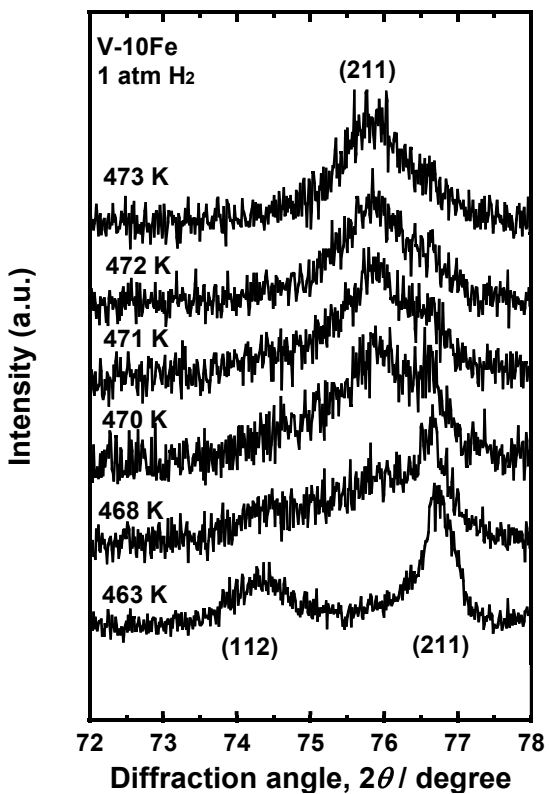


Fig. 7.6 XRD profiles for V-10mol%Fe alloy under 1 atm of H<sub>2</sub> atmosphere.

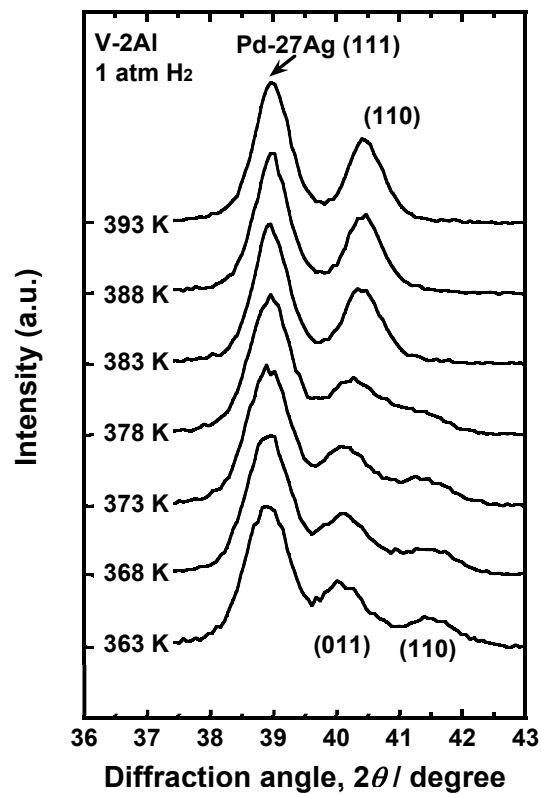


Fig. 7.7 XRD profiles for V-2mol%Fe alloy under 1 atm of H<sub>2</sub> atmosphere.

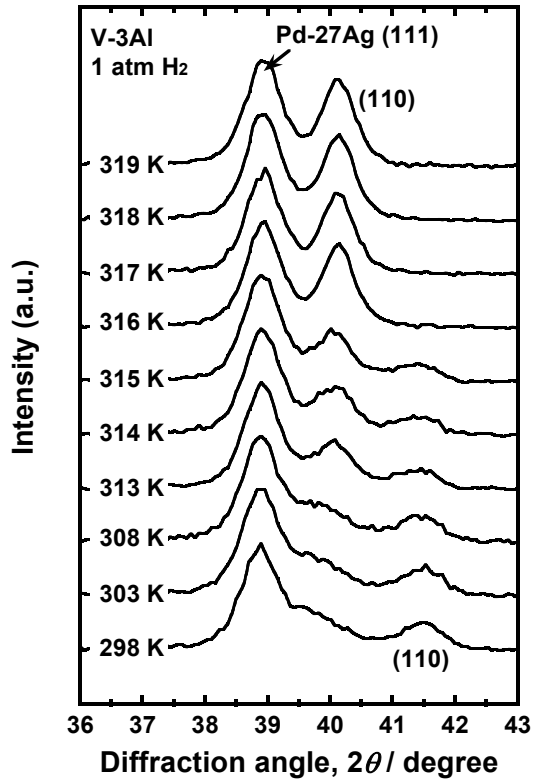


Fig. 7.8 XRD profiles for V-3mol%Al alloy under 1atm H<sub>2</sub> atmosphere

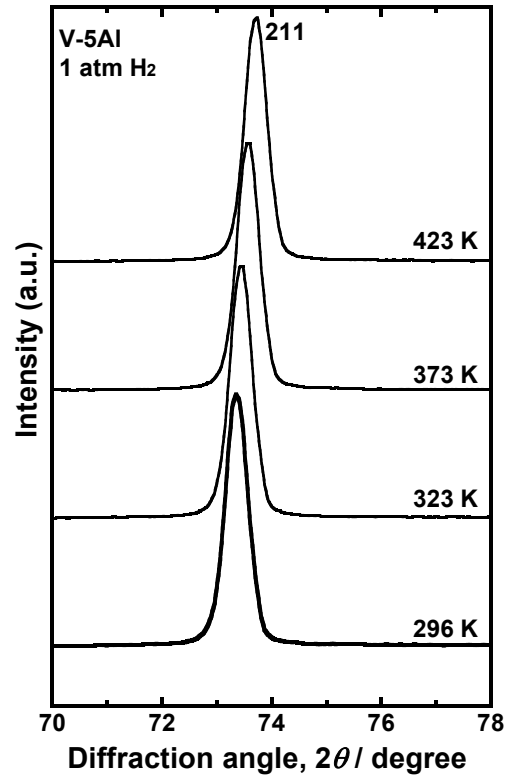


Fig. 7.9 XRD profiles for V-5mol%Al alloy under 1atm H<sub>2</sub> atmosphere

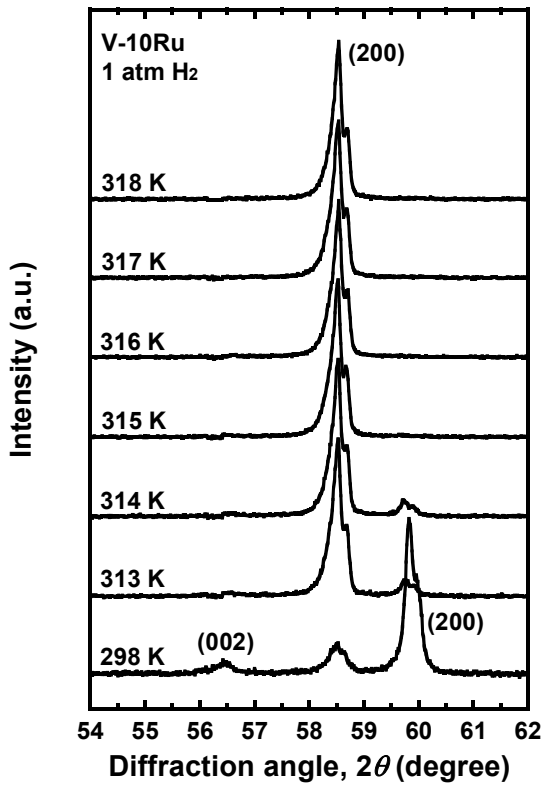


Fig. 7.10 XRD profile for V-10mol%Ru alloy under 1atm H<sub>2</sub> atmosphere

ークに着目している。(110)面ピークの低角側に現れているピークは、表面に被覆した Pd-27mol%Ag 合金の (111)面ピークである。383 K 以上の温度では、bcc 構造に起因するピークのみが現れ、 $\alpha$ 相単相であることが分かる。しかしながら、378 K ではピークの形が大きく変化している。さらに温度を下げていくと 363 K で 2 つのピークに分裂していることから、378 K で $\beta$ 相が形成していたことと判断できる。 $\alpha$ 相のピークの消失温度に関しては、 $\alpha$ 相のピークと $\beta$ 相の低角側のピークを明瞭に分離できないため、Fig. 7.7 から議論することはできない。次に、Fig. 7.8 は V-3mol%Al 合金の XRD プロファイルである。ここでも、(110)面ピークに着目している。316 K 以上の温度では $\alpha$ 相単相であることが分かるが、315 K において bcc 構造に起因するピークの高角側の 41.5° 付近に新たなピークが観測されている。したがって、315 K において $\beta$ 相が形成したと判断できる。Fig. 7.8 においても、 $\alpha$ 相のピークと $\beta$ 相の低角側のピークを明瞭に分離できないため、 $\alpha$ 相のピークの消失温度を議論することはできない。さらに、Fig. 7.9 は V-5mol%Al 合金の XRD プロファイルである。ここでは、(211)面ピークに着目している。Fig. 7.9 より、温度の低下とともにピークは低角側にシフトしているため、水素を吸蔵して結晶格子が膨張していることが分かる。しかしながら、296 K まで bcc 構造に起因するピークのみが観測されており、室温まで $\alpha$ 相単相を維持している。

Fig. 7.10 に V-10mol%Ru 合金の 1 気圧の水素雰囲気下における XRD プロファイルを示す。ここでは、(200)面ピークに着目している。315 K 以上の温度では、bcc 構造に起因するピークのみが観測されており、 $\alpha$ 相単相である。しかしながら、314 K において $\alpha$ 相のピークの高角側の 60° 付近に新たなピークが現れており、 $\beta$ 相が形成したことが分かる。また、 $\alpha$ 相のピークは 298 K (室温) においても消失しておらず、 $\alpha$ 相の消失温度に関しては明らかとならなかった。

Fig. 7.4~7.10 において共通していることは、 $\alpha$ 相と $\beta$ 相が共存する温度範囲が現れていることである。これは合金化によって、系の自由度が増加するためである (付録 C 参照)。水素透過膜の特性としては、膜の破壊を回避するという観点から、 $\beta$ 相の形成開始温度 ( $\alpha$ 相単相から $\beta$ 相のピークが初めて観測される温度) の方が $\beta$ 相の形成終了温度 ( $\alpha$ 相と $\beta$ 相が共存している状態から $\alpha$ 相のピークが消失する温度) に比べて重要である。そこで本研究では、 $\beta$ 相の形成開始温度を形成温度として評価した。

ここで、各合金について、 $\beta$ 相の形成温度の直上の温度における $\alpha$ 相中の水素濃度を見積もる。水素濃度を見積もる方法は 7.3.1 節で述べた方法と同様に、格子膨張に伴うピークシフトを利用する。このとき、金属 1 原子あたりの体積変化 $\Delta V$ を求めるために、

Table 7.2 Lattice parameter and Hydrogen concentration just above the formation temperature of  $\beta$ -hydride.

Sample	Temperature, $T_{af} / \text{K}$	Lattice parameter, $a / \text{\AA}$		Hydrogen concentration, $c \text{ (H/M)}$
		in Vacuum	in $\text{H}_2$	
Pure V	443	3.037	3.160	0.69
V-2.5Fe	483	3.028	3.130	0.56
V-5Fe	500	3.023	3.109	0.47
V-10Fe	472	3.011	3.070	0.32
V-2Al	383	3.041	3.157	0.65
V-3Al	316	3.044	3.178	0.76
V-10Ru	315	3.067	3.154	0.49

各温度における真空雰囲気中と水素雰囲気中の格子定数が必要となる。水素雰囲気中の格子定数は Fig. 7.2 および Fig. 7.4~7.10 に示した XRD プロファイルから、(7.1)式と (7.2)式を用いて見積もることができる。一方で、 $\beta$ 相の形成温度の直上の温度における真空雰囲気下の XRD プロファイルは本研究では測定していない。そこで、以下の式を用いて概算した。

$$a_0(T_{af}) = \frac{a_0(T_{\max}) - a_0(T_R)}{T_{\max} - T_R} \times (T_{af} - T_R) + a_0(T_R) \quad (7.4)$$

ここで、 $T_{af}$ 、 $T_{\max}$ 、 $T_R$ はそれぞれ $\beta$ 相の形成温度の直上の温度、測定における最大の温度、室温 (=298 K) を表す。また、 $a_0(T_{af})$ 、 $a_0(T_{\max})$ 、 $a_0(T_R)$ は各温度における真空雰囲気下での格子定数を表す。 $T_{\max}$ は 7.2.3 節で述べた真空引きしながら昇温した温度であり、V-10mol%Fe および V-10mol%Ru では 573 K、その他の合金では 523 K である。(7.4)式では、熱膨張に起因する格子定数の変化が温度に対して直線的であると近似している。(7.4)式と Fig. 7.2 および Fig. 7.4~7.10 に示した XRD プロファイルより見積もった格子定数および水素濃度を Table 7.2 に示す。

Fig. 7.11 に Fig. 7.4~7.10 をもとに決定した、1 気圧の水素雰囲気下における $\beta$ 相の形成温度  $T_f$ と合金元素のモル分率の関係を示す。図中の各プロットの近くに記載した水素濃度は Table 7.2 に示したものと同様であり。どの程度水素が固溶した状態から $\beta$ 相が形成したかを表す。Fig. 7.11 より、Fe を添加した場合には、 $T_f$ の値は約 5 mol%ま

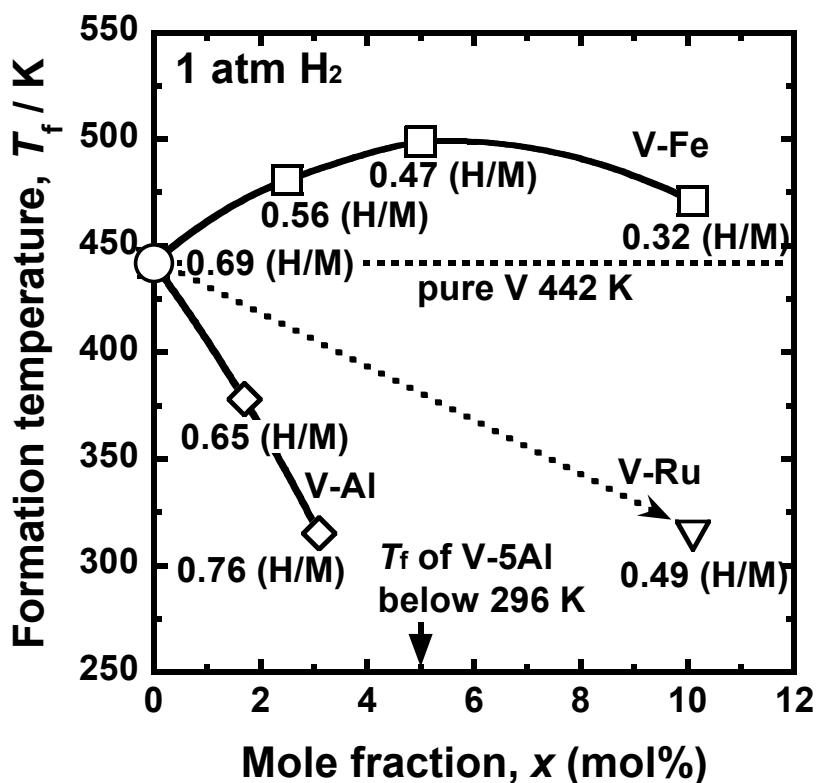


Fig. 7.11 Correlation between the formation temperature of  $\beta$ -hydride,  $T_f$ , and the mole fraction of alloying element,  $x$ , under 1 atm of  $H_2$  atmosphere

では上昇して、それ以上添加すると低下する傾向があることが分かる。このとき、最も形成温度が高い V-5mol%Fe 合金で、約 500 K まで上昇している。また、Fe 高濃度側で  $T_f$  の値が低下するのは、一定水素圧力下では Fe の添加により固溶水素濃度が減少するためと考えられる。しかしながら、本研究で調査した V-10mol%Fe 合金まで  $T_f$  の値は純 V に比べて一貫して高いことが分かる。一方、Al を添加した場合には、 $T_f$  の値は大きく低下し、V-5mol%Al 合金では室温においても  $\beta$  相は形成しなかった。また、Al ほど大きな合金効果ではないが、Ru を添加した場合にも  $\beta$  相の形成を抑制できることが分かる。V-10mol%Ru 合金の  $T_f$  の値は 314 K であり、V-10mol%Fe が 471 K で  $\beta$  相を形成するのと対照的である。

第 6 章で述べたように、Fe は PCT 曲線の立ち上げ効果が大きく、低温における水素の拡散性を向上させる有望な添加元素である。実際に、第 5 章で設計した V-10mol%Fe 合金は、573 K において高い水素透過能と優れた耐水素脆性を両立する合金であった。しかしながら、Fig. 7.11 より、Fe は  $\beta$  相の形成温度を上昇させる元素であるため、例えば、473 K 以下で使用する場合には  $\beta$  相が形成することが懸念される。

第 1 章で述べたように、Dolan らは V-10mol%Al 合金について同様の調査を行い、室温まで $\beta$ 相は形成しなかったと述べている [7.2]。本研究によって、実際には約半分 の 5 mol%でも室温まで $\beta$ 相は形成しないことが確認され、Al には従来考えられていた よりも大きく $\beta$ 相の形成を抑制する効果があることが明らかとなった。一方で、第 6 章で述べたように、Al は PCT 曲線の立ち上げ効果が小さく、低温で使用する場合には多量の添加が必要となる合金元素である。しかしながら、第 6 章で述べたように、Al を多量に添加することで水素の拡散性は低下する。したがって、 $\beta$ 相の形成温度の観点からは Al は非常に有望な添加元素であるが、Al の添加では水素の拡散性の観点から高い水素透過速度が得られないという欠点がある。

Ru を添加した場合、Al ほどではないが、 $\beta$ 相の形成温度が大きく低下する。第 6 章で述べたように、Ru は Fe とほぼ同等の PCT 曲線の立ち上げ効果をもち、低温における水素の拡散性を向上させる元素である。したがって、Ru は水素の拡散性、水素溶解特性、水素化物の形成温度の全てに対して有利な効果を与える有望な添加元素である。水素化物の形成が懸念される 473 K 以下の温度域では、こうした元素を添加することが重要である。

### 7.3.3 $\beta$ 相の形成温度に及ぼす水素圧力の影響

Fig. 7.12 (a), (b) に 5 気圧の水素雰囲気下における V-10mol%Fe 合金および V-10mol%Ru 合金の XRD プロファイルを示す。Fig. 7.12 (a)では、(211)面ピークに着目している。510 K 以上の温度では、bcc 構造に起因するピークのみが現れており、 $\alpha$ 相単相であることが分かる。しかしながら、509 K において $\alpha$ 相のピークより高角側の 76.5° 付近において新たなピークが現れている。したがって、V-10mol%Fe の 5 気圧の水素雰囲気下における $\beta$ 相の形成温度は 509 K であると判断できる。一方、Fig. 7.12 (b) に示した V-10mol%Ru の(200)面ピークでは、298 K まで bcc 構造に起因するピークが観測されており、室温まで $\alpha$ 相単相であることが分かる。

7.3.2 節の Fig.7.11 に示したように、1 気圧の水素雰囲気下では、V-10mol%Fe 合金の $\beta$ 相の形成温度は 471 K であり、圧力を 5 気圧に上昇させることで約 40 K 程度上昇している。一方、V-10mol%Ru 合金では、1 気圧の水素雰囲気中において 314 K で $\beta$ 相が形成していた。したがって、V-10mol%Ru では水素圧力を増加することでむしろ形成温度が低下することが明らかとなった。水素圧力の増加が $\beta$ 相の形成を抑制する方向へ働くことは、高い水素圧力下においても $\beta$ 相を形成しないため、低温作動型の合金

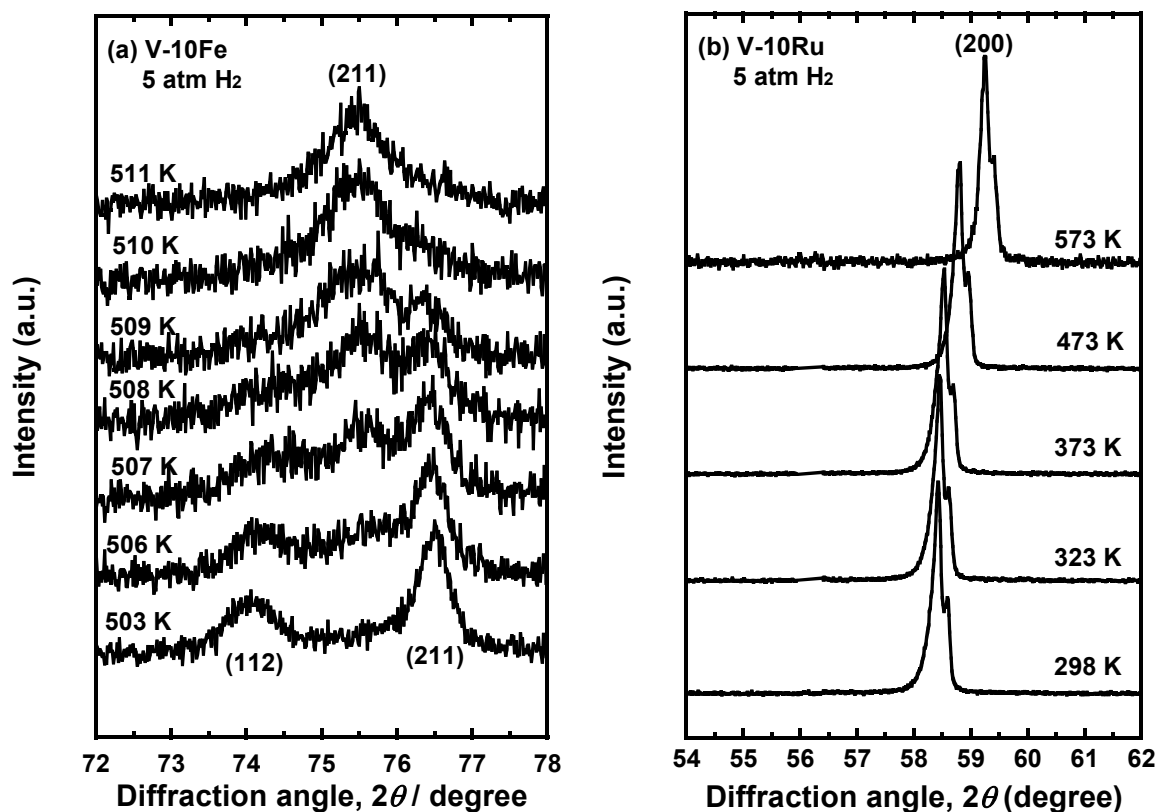


Fig. 7.12 XRD profiles for (a) V-10mol%Fe and (b) V-10mol%Ru alloys under 5 atm of H<sub>2</sub> atmosphere.

膜に有利な特性であるといえる。こうした観点からも、Ruは有望な添加元素であると考えられる。

### 7.3.4 β相の安定性の評価指標

本研究および Dolan らによって調査された元素 (Cr, Fe, Ni, Ru, Al) はすべて V に比べて水素に対する親和性が小さい元素である。したがって、合金化によって水素に対する親和性が低下して、β相が不安定化することが予想される。Fig. 7.13 に Yukawa らによって調査された V, V-3mol%Cr, V-3mol%Fe, V-3mol%Ni の PCT 曲線を示す [7.3]。Fig. 7.13 に示した PCT 曲線には、水素濃度の増加に対して圧力が変化しない、もしくは変化が小さい領域 (プラトー領域) が見られる。プラトー領域は二つの相が共存していることを表し、Fig. 7.13 ではα相とβ相の共存領域に相当する。合金化したときにプラトー領域が水素濃度に対して傾斜するのは、系の自由度の増加によるものである (付録 C 参照)。プラトー領域における平衡水素圧力 (プラトー圧) は水素化物の安



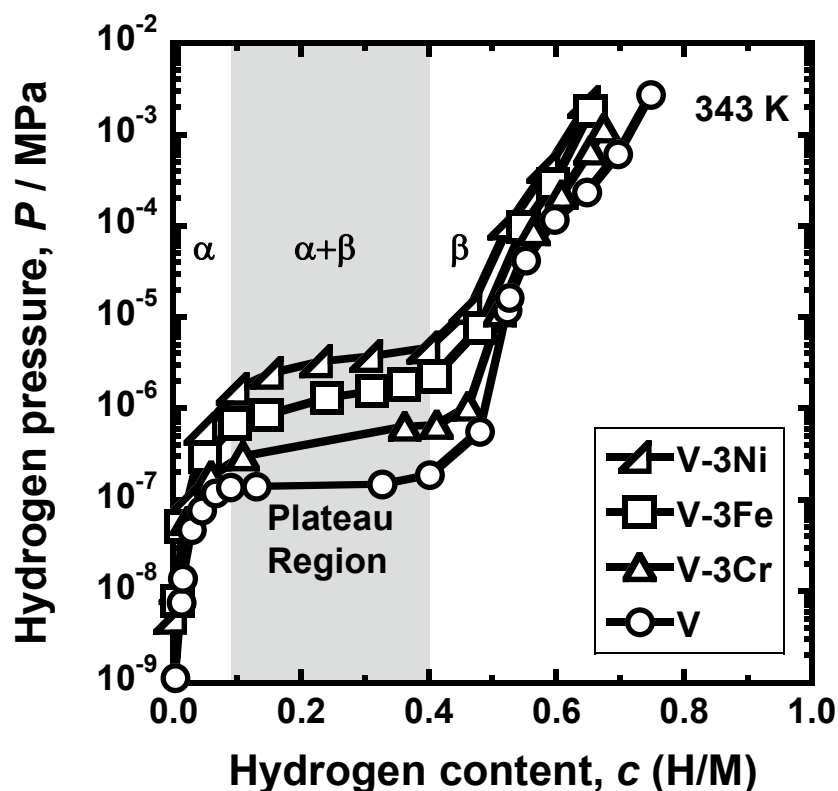


Fig. 7.13 PCT curves for pure V, V-3mol%Cr, V-3mol%Fe and V-3mol%Ni measured at low hydrogen pressure range [6.3].

定性を評価するための指標として広く用いられている。Fig. 7.13 より、Cr, Fe, Ni を添加することで V に比べてプラトー圧は増加している。したがって、 $\beta$ 相を形成するためにはより高い圧力を負荷する必要がある、 $\beta$ 相が不安定化していると理解できる。一方、本研究および Dolan らの研究によって、Cr, Fe, Ni を添加することで $\beta$ 相の形成温度が上昇する結果が得られた。これはより高い温度においても $\beta$ 相が形成されることを示しており、 $\beta$ 相が安定化していると理解できる。このように、安定性を評価する指標によって、合金効果は異なる傾向を示す。ここで、この相違について熱力学的な考察を行う。

Fig. 7.14 (a), (b), (c)に自由エネルギー曲線の模式図を示す。(a)は V-H 二元系を、(b)は(V-X)-H 擬二元系 (X=Cr, Ni, Fe) を、(c)は(V-Y)-H 擬二元系 (Y=Al, Ru) を想定して描いている。また、図中の  $T_L$ ,  $T_M$ ,  $T_H$  は温度を表し、 $T_L < T_M < T_H$  である。まず、Fig. 7.14 (a)-(i)をもとに、金属-水素系の相平衡を考える。金属-水素系では気相の水素が存在し、その温度、圧力に対応した化学ポテンシャルを与えている。この化学ポテンシャルの値の 1/2 は常に平衡状態における金属内の水素原子の化学ポテンシャルである。したがって、水素のモル分率が 1 となる横軸の右端において、気相の水素の

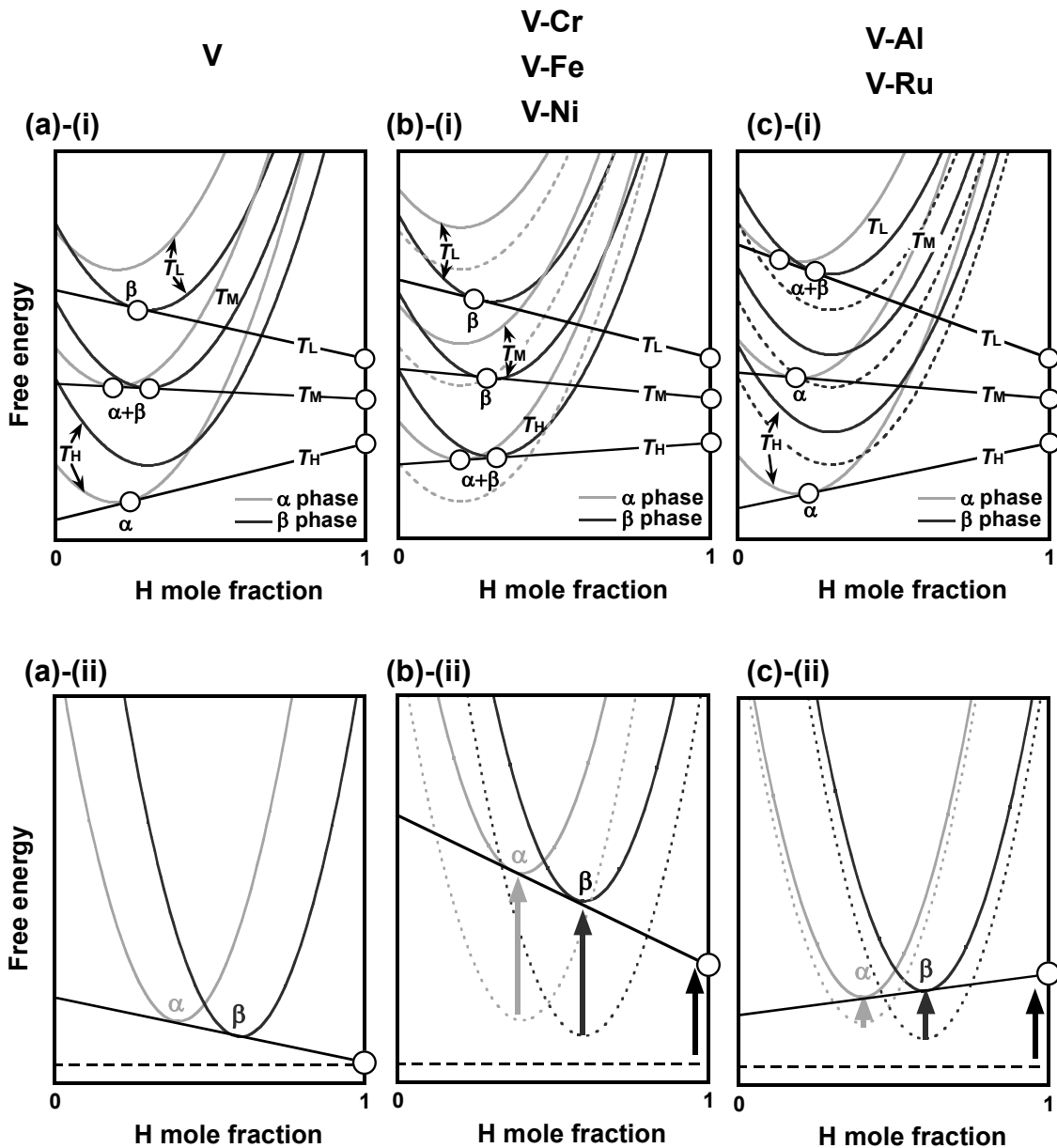


Fig. 7.14 Schematic illustrations of free energy curve assuming (a) V-H system, (b) V-X-H (X=Cr, Ni, Fe) system and (c) V-Y-H (Y=Al, Ru) system.

化学ポテンシャルの 1/2 に対応する点をとる必要がある。例えば Fig. 7.14 (a)-(i)の  $T_H$  では、気相の水素の化学ポテンシャルの 1/2 に対応する点から  $\alpha$  相の自由エネルギー曲線に接線を引いた方が  $\beta$  相に比べてエネルギー的に安定となるため、 $\alpha$  相単相を形成する。一方で、 $\beta$  相などの水素化物相は水素の配置がある程度決まっており、水素が無秩序に配置される  $\alpha$  相に比べて自由エネルギーに対するエントロピー項の寄与が小さい。つまり、 $\beta$  相の自由エネルギー曲線は温度依存性が小さい傾向にある。このとき、温度を下げることで、エントロピー項の寄与が大きい  $\alpha$  相の自由エネルギー曲線が  $\beta$  相

に比べて大きく上にシフトする。そして、Fig. 7.14 (a)-(i)の  $T_M$  のように、両方の自由エネルギー曲線に気相の水素の化学ポテンシャルの 1/2 に対応する点から共通接線を引くことができるとき、 $\alpha$ 相と $\beta$ 相が共存する。つまり、 $T_M$  が $\beta$ 相の形成温度である。さらに温度を下げると、Fig. 7.14 (a)-(i)の  $T_L$  のように、 $\alpha$ 相と $\beta$ 相の関係性は逆転するため、 $\beta$ 相単相を形成する。

次に、合金元素を添加した場合におけるプラトー圧の変化を考える。Fig. 7.14 (b)と (c)は、ともに水素との親和性が小さい元素を添加することで、 $\alpha$ 相と $\beta$ 相の自由エネルギー曲線が上にシフトすることを仮定して、その様子を描写している。ただし、Fig. 7.14 (b)は特に $\alpha$ 相の、Fig. 7.14 (c)は $\beta$ 相の、自由エネルギー曲線をそれぞれより大きく上にシフトさせている。Fig. 7.14 (b)-(ii)、Fig. 7.14 (c)-(ii)より、ともに気相の水素の化学ポテンシャルの 1/2 に対応する点は上にシフトすることが分かる（ただし、7.14 (b)-(ii)の場合は $\alpha$ 相と $\beta$ 相への寄与のバランスによっては下にシフトすることもありうる）。これは、水素との親和性の小さい元素を添加することで、プラトー圧が増加することに対応する。つまり、プラトー圧は合金元素が $\alpha$ 相と $\beta$ 相のどちらに大きく影響を与えていても、一様に増加しうる。

次に、合金元素を添加した場合における $\beta$ 相の形成温度を考える。合金元素が $\beta$ 相に比べて $\alpha$ 相の自由エネルギー曲線を上にシフトさせる場合には、Fig. 7.14 (b)-(i)のように、 $T_M$ より高い温度  $T_H$  で両方の自由エネルギー曲線に共通接線を引くことができる。このとき、 $\beta$ 相の形成温度は  $T_M$  に比べて上昇して、 $T_H$  となる。逆に、Fig. 7.14 (c)-(i)のように、 $\beta$ 相の自由エネルギー曲線への寄与が大きいと、共通接線を引くことができる温度は  $T_M$  より低い温度  $T_L$  となる。このとき、 $\beta$ 相の形成温度は  $T_M$  に比べて低下して、 $T_L$  となる。すなわち、形成温度は合金元素が $\alpha$ 相と $\beta$ 相のどちらに大きく影響を与えるかを反映して変化する。これらの考察と実験結果を比較すると、Cr, Fe, Ni は $\alpha$ 相を、Al, Ru は $\beta$ 相を不安定化する効果が大きいと考えられる。

このように、水素化物の安定性の指標となるプラトー圧および形成温度に及ぼす合金効果について、熱力学の観点から考察を行った。 $\beta$ 相の形成温度に及ぼす合金効果は、合金元素が $\alpha$ 相と $\beta$ 相のどちらに大きく影響を及ぼすかを反映したものであると考えられる。

## 7.4 小括

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水素中その場 XRD 測

定により評価した。V は 1 気圧の水素圧力下では、442 K で $\beta$ 相の形成に伴うピークの分裂が確認された。Fe を添加した場合には、442 K より高い温度で $\beta$ 相が形成し、V-5mol%Fe 合金では水素 1 気圧下で約 500K 程度まで上昇していた。また、水素圧力の増加に伴い、V-Fe 系合金の $\beta$ 相形成温度は上昇する傾向があった。したがって、V-Fe 系合金膜は、 $\beta$ 相の形成温度を考慮して使用温度を決定することが望ましい。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。特に Al は合金効果が大きく、約 5 mol%添加することで、1 気圧の水素雰囲気における形成温度を室温以下にすることができる。Ru に関しては、10mol%の添加で 314 K まで 1 気圧の水素雰囲気における形成温度が低下していた。さらに、水素圧を 5 気圧に増加させることで室温以下まで形成温度が低下する。水素の拡散性、水素溶解特性、 $\beta$ 相の形成温度に及ぼす合金効果を総合的に評価すると、Ru は有望な添加元素の 1 つであると考えられる。

また、 $\beta$ 相の形成温度に及ぼす合金効果は、合金元素が $\alpha$ 相と $\beta$ 相のどちらに与える影響が大きいかを表していると考えられる。従来のプラトー圧に基づく水素化物の安定性の評価に加えて、形成温度も重要な評価指標となる。

#### 【参考文献】

- [7.1] G. Alefeld and J. Volkl, Hydrogen in Metals I, Springer, Berlin (1978) 64-74.
- [7.2] M. D. Dolan, K. G. McLennan, D. Chandra, M. A. Kochanek and G. Song, J. Alloys Compd. 586 (2014) 385-391.
- [7.3] H. Yukawa, D. Yamashita, S. Ito, M. Morinaga and S. Yamaguchi, Mater. Trans. 43 (2002) 2757-2762.

## 第8章 第一原理計算に基づく合金効果の考察

### 8.1 緒言

第6章において、Vの水素溶解特性と水素の拡散性に及ぼす合金効果を実験的に定量評価した。水素溶解特性では、Fe, Ru, Coは合金効果が大きく、Cr, Alは合金効果が比較的小さい。水素の拡散性では、Fe, Ru, Cr, Coの添加は低温における水素の拡散性を向上させるが、Alの添加は水素の拡散性を低下させることが分かった。また、第7章において、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調査した。その結果、Feの添加は $\beta$ 相の形成温度を上昇させ、AlとRuの添加は低下させることが明らかとなった。このように、低温作動型の水素透過膜に求められる特性に与える影響は合金元素によって大きく異なる。こうした知見は今後のさらなる合金設計に向けて重要なものである。

そこで、本章では第一原理計算を用いて、V中における合金元素と水素原子との相互作用を調査し、各特性に及ぼす合金効果に対する洞察を深める。

### 8.2 計算方法

#### 8.2.1 平面波基底擬ポテンシャル法

本研究では、密度汎関数理論 (DFT) に基づく平面波基底擬ポテンシャル法を用いて計算を行った。平面波基底擬ポテンシャル法では、波動関数を平面波の重ね合わせとして定義する。また、物質の多くの物理的、化学的性質が主に価電子状態により決まり、原子核付近に局在している内殻電子の状態にはあまり影響されないことから、原子核付近の内殻電子を価電子に対するポテンシャル関数に置き換える計算手法である。この方法を用いることにより、計算時間を大幅に短縮できるなどの利点がある。

本研究では、平面波基底擬ポテンシャル法の一つであるCASTEPコード[8.1]を用いて、構造最適化および全エネルギー計算を行った。擬ポテンシャルとしてはVanderbiltのultrasoft型のものを用い、また交換相関汎関数はGGA-PBEを用いた。

#### 8.2.2 計算モデル

計算に用いたスーパーセルの模式図をFig. 8.1 (a)~(f)に示す。Fig. 8.1 (a)はVのbcc格子を $x \times y \times z = 2 \times 2 \times 2$ まで拡張し、スーパーセルの中心の原子を本研究で調査した

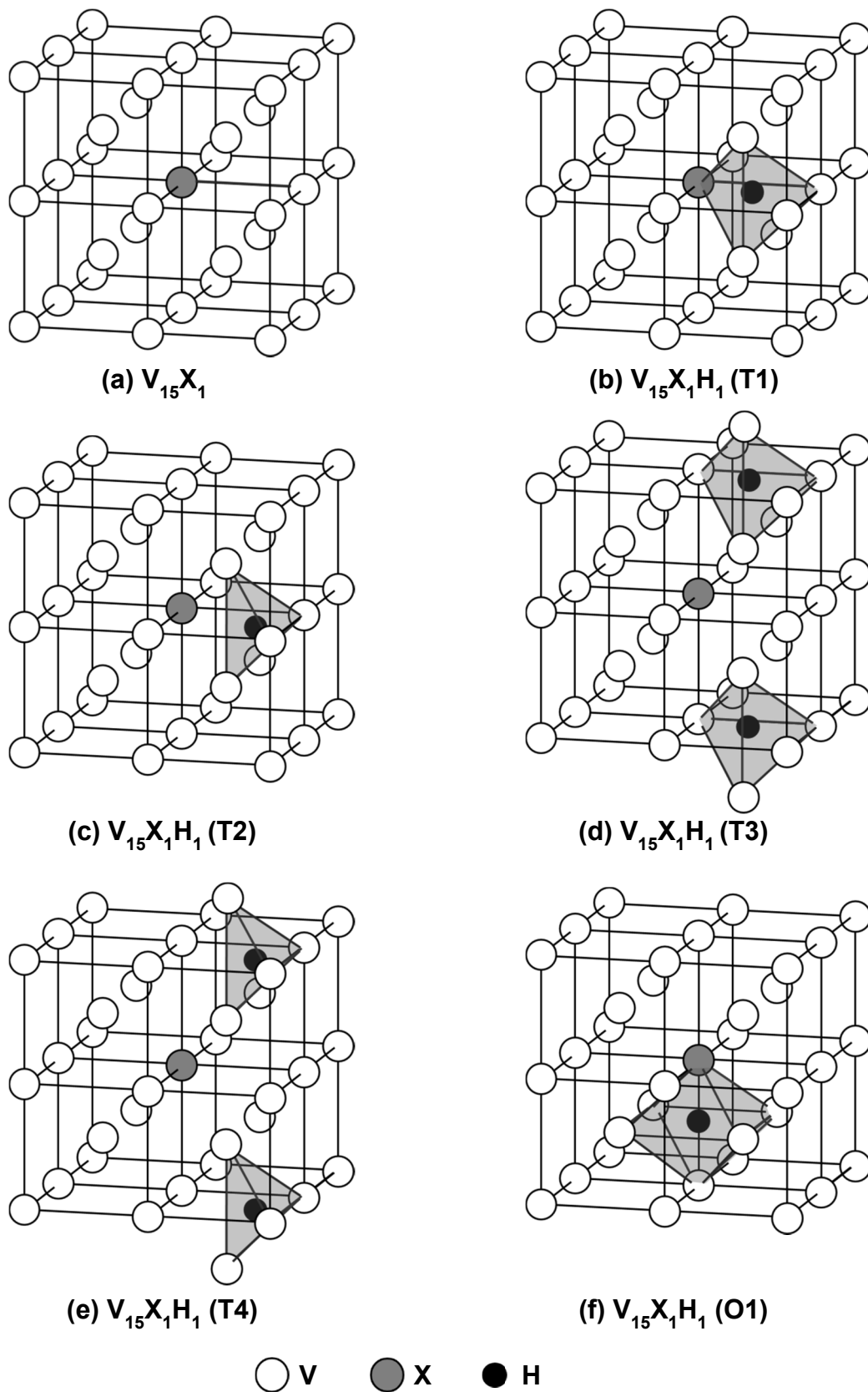


Fig. 8.1 Supercell modes of (a)  $V_{15}X_1$ , (b)  $V_{15}X_1H_1$ (T1), (c)  $V_{15}X_1H_1$ (T2), (d)  $V_{15}X_1H_1$ (T3), (e)  $V_{15}X_1H_1$ (T4) and (f)  $V_{15}X_1H_1$ (O1).

合金元素 X (X=V, Fe, Al, Ru, Cr, Co, Ni) に置換したスーパーセルである。ここでは Fig. 8.1 (a)の計算セルを  $V_{15}X_1$  と定義する。V のように bcc 格子をもつ金属の水素固溶体では、水素原子は金属格子間の四面体サイト (T サイト) を占めることが知られている [8.2]。Fig. 8.1 (b)~(e)は本研究で用いた水素固溶体モデルであり、水素原子をそれぞれ合金元素 X の第一近接, 第二近接, 第三近接, 第四近接の T サイト (以下、それぞれを T1 サイト, T2 サイト, T3 サイト, T4 サイトとする) に挿入したスーパーセルである。本研究では、それぞれを  $V_{15}X_1H_1(T1)$ ,  $V_{15}X_1H_1(T2)$ ,  $V_{15}X_1H_1(T3)$ ,  $V_{15}X_1H_1(T4)$  と定義する。また、第 7 章で形成温度を調査した  $\beta$  相では水素が八面体サイト (O サイト) を占有する [8.2]。Fig. 8.1 (f)は  $\beta$  相を想定したモデルで、水素原子を合金元素 X の第一近接の O サイト (以下、O1 サイトとする) に挿入したスーパーセルである。この計算セルを  $V_{15}X_1H_1(O1)$  と定義する。なお、Fig. 8.1 (b)~(f)の計算セルには、金属原子が 16 個、水素原子が 1 個含まれるため、水素濃度は  $1/16=0.0625$  (H/M) である。

構造最適化および全エネルギー計算における k 点のサンプリングは  $8 \times 8 \times 8$  個であり、カットオフエネルギーは 400 eV とした。

### 8.2.3 構造最適化

各構造においてエネルギーが極小となる構造を決定する構造最適化計算を行った。まず、 $V_{15}X_1$  の計算セルについてスーパーセル内のすべての原子を緩和させる構造最適化計算を行い、格子定数を調べた。次に、以下に述べる方法で各  $V_{15}X_1H_1$  の計算セルに関して構造最適化計算を行った。金属格子内に水素が侵入すると、周囲の原子を押し広げて結晶格子全体を膨張させる。このとき、第 7 章で述べたように、金属原子 1 原子当たりの体積変化が金属・合金の種類に依らずほぼ一定であることが知られている [8.3]。本研究では、第 7 章の Fig. 7.3 に示した V, Nb, Ta における金属原子 1 個あたりの体積変化と水素濃度の関係を用いて  $V_{15}X_1H_1$  の格子定数を決定した。 $V_{15}X_1$  の構造最適化計算の結果から、水素濃度が 0 のときの格子体積を決定し、Fig. 7.3 の直線関係から 0.0625 (H/M)における  $V_{15}X_1H_1$  の格子体積  $v^{V_{15}X_1H_1}$  を見積もった。水素固溶体相を想定して水素原子を T サイトに挿入した場合は、立方晶系とすることが現実的であるため、格子定数  $a^{V_{15}X_1H_1(T)}$  は以下の式をもとに決定した。

$$a^{V_{15}X_1H_1(T)} = \sqrt[3]{v^{V_{15}X_1H_1}} \quad (8.1)$$

T サイトに水素を挿入したモデルではこうして得られた格子定数を採用し、スーパー

セルおよびユニットセルのサイズを固定した状態で、セル内部の原子位置を緩和することで構造最適化を行った。また、O サイトに水素を挿入したモデルではβ相を想定しているため、正方晶系にすることが現実的である。そこでまず、V<sub>16</sub>H<sub>1</sub>(O1)についてスーパーセル内のすべての原子を緩和させる構造最適化計算を行い、正方晶軸比 (*c/a* 比) の値 (=1.029) を得た。この値を他のモデルでも統一的に用いることとして、各格子定数  $a^{V_{15}X_1H_1(O)}$ 、 $c^{V_{15}X_1H_1(O)}$  を以下の式で決定した。

$$a^{V_{15}X_1H_1(O)} = \sqrt[3]{\frac{V^{V_{15}X_1H_1}}{1.029}} \quad (8.2)$$

$$c^{V_{15}X_1H_1(O)} = 1.029 \times a^{V_{15}X_1H_1(O)} \quad (8.3)$$

O サイトに水素を挿入したモデルでは、このようにして決定した格子定数を用いて、同様にスーパーセルおよびユニットセルのサイズを固定した状態で、セル内部の原子位置を緩和することで構造最適化を行った。

#### 8.2.4 水素溶解エネルギーの計算

8.2.3 節で構造最適化した構造をもとに全エネルギー計算を行った。T1~T4 サイトおよび O1 サイトを水素が占有するときの水素溶解に伴う全エネルギー変化 (以下、水素溶解エネルギー)  $\Delta E_s$  を求めた。

$$\Delta E_s = E^{V_{15}X_1H_1} - E^{V_{15}X_1} - \frac{1}{2}E^{H_2} \quad (8.4)$$

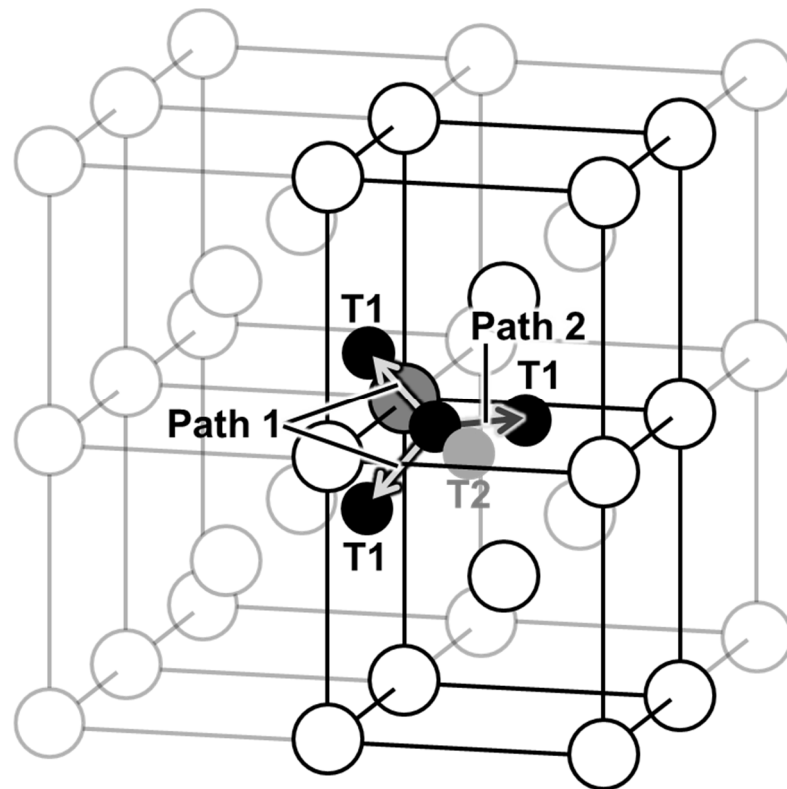
ここで、 $E^{V_{15}X_1H_1}$ 、 $E^{V_{15}X_1}$ 、 $E^{H_2}$  はそれぞれ V<sub>15</sub>X<sub>1</sub>H<sub>1</sub>、V<sub>15</sub>X<sub>1</sub>、H<sub>2</sub> 分子の全エネルギーである。このとき、H<sub>2</sub> 分子の全エネルギーは十分に大きい計算セル (ここでは、10Å × 10Å × 10Å) の中に 2 つの水素原子をおき、構造最適化を行った結果をもとに計算している。溶解エネルギー  $\Delta E_s$  の値は水素が金属内に侵入するときのエネルギー変化を示しており、それぞれの V<sub>15</sub>X<sub>1</sub>H<sub>1</sub> モデルの安定性を比較することができる。

#### 8.2.5 水素の拡散の活性化エネルギーの計算

水素の拡散性に関する知見を得る目的で、遷移状態の探索と移動経路の計算を行った。遷移状態の探索は、反応物から生成物への反応経路の中で超えなければならない活性化障壁が最小となる遷移状態を決定する計算手法である。このときの遷移状態は



(a)



(b)

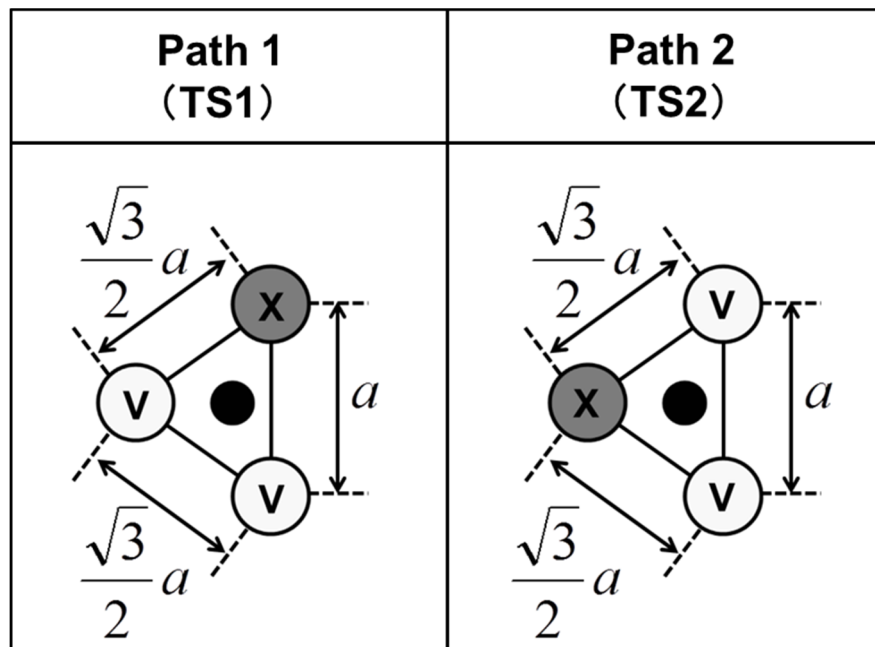


Fig. 8.2 (a) Schematic illustration of two types of diffusion paths from T1 site to the nearest neighbor T1 site. (b) Two types of configuration of metal atoms near hydrogen at transition states in each diffusion path.

エネルギー的に「鞍点」となる。また、移動経路を計算することで、反応物、遷移状態、生成物をつなぐ最小エネルギー経路 (Minimum Energy Path; MEP) を計算した。遷移状態の探索は、CASTEP コードに実装されている LST/QST 同時トランジット法 (LST/QST synchronous transit methods) を用いて計算した [8.4]。また、移動経路の計算は NEB 法 (Nudged elastic band method) で行った [8.5]。本研究では、合金元素の影響をより顕著にするために、水素原子が T1 サイトから隣接する T1 サイトにジャンプする過程の遷移状態と移動経路を扱った。このとき、どの T1 サイトも対称性からすべて等価であるが、遷移状態における原子配置の観点からジャンプ経路は 2 種類あることに注意する必要がある。Fig. 8.2 (a), (b) に 2 種類のジャンプ経路と遷移状態における水素原子の周りの金属原子の配置の模式図を示す。Fig. 8.2 (a) に示されるように、T1 サイトに隣接する 4 つの T サイトのうち、3 つは等価な T1 サイト、1 つは T2 サイトである。一方、Fig. 8.2 (b) に示したように、遷移状態では 3 個の金属原子に囲まれる三角形内に水素原子が存在する。bcc 構造では、この三角形は正三角形ではないため、2 種類の金属原子の配置が存在する (各原子配置に対応した遷移状態を TS1, TS2、それに対応するスーパーセルを  $V_{15}X_1H_1(TS1)$ ,  $V_{15}X_1H_1(TS2)$  と定義する)。したがって、隣接する 3 つの T1 サイトにジャンプする経路は、Fig. 8.2 (a) に示したように Path 1, Path 2 に分類できる。本研究では、2 種類のジャンプ経路についてそれぞれ計算を行った。また、以下の式より各遷移状態を経由する拡散の活性化エネルギー  $E_a$  を求めた。

$$E_a = E^{V_{15}X_1H_1(TS_i)} - E^{V_{15}X_1H_1(T1)} \quad (8.5)$$

ここで、 $E^{V_{15}X_1H_1(T1)}$ ,  $E^{V_{15}X_1H_1(TS_i)}$  はそれぞれ  $V_{15}X_1H_1(T1)$ ,  $V_{15}X_1H_1(TS_i)$  ( $i$  は遷移状態の番号;  $i=1, 2$ ) の全エネルギーである。

### 8.2.6 $\alpha$ 相に対する $\beta$ 相の相対的安定性の評価

第 7 章で述べたように、 $\beta$ 相の形成温度に及ぼす合金効果は、合金元素が $\alpha$ 相と $\beta$ 相のどちらにより影響を与えるかを反映していると考えられる。8.2.2 節で述べたように、 $\alpha$ 相と $\beta$ 相の主な相違点の 1 つは水素が占有するサイトにある。 $\alpha$ 相では水素原子は T サイトをランダムに占めるのに対し、 $\beta$ 相では水素原子は O サイトを占める。このとき、特定の O サイト ( $O_z$  サイト) を優先的に占めることで、 $c$  軸方向に格子が膨張して bct 構造となる。したがって、 $\alpha$ 相と $\beta$ 相への合金効果は T サイトを占める水素原子と O サイトを占める水素原子への合金効果から理解できる可能性がある。そこで、 $\beta$

相の形成温度に関する知見を得る目的で、以下に示す水素が T サイト占める構造に対する O サイトを占める構造の相対的エネルギー差  $\Delta E_{T \rightarrow O}$  (以下、相対的エネルギー差) を計算した。

$$\Delta E_{T \rightarrow O} = E^{V_{15}X_1H_1(O1)} - E^{V_{15}X_1H_1(T1)} \quad (8.6)$$

ここで、 $E^{V_{15}X_1H_1(O1)}$  は  $V_{15}X_1H_1(O1)$  の全エネルギーである。

## 8.3 結果および考察

### 8.3.1 構造最適化の結果

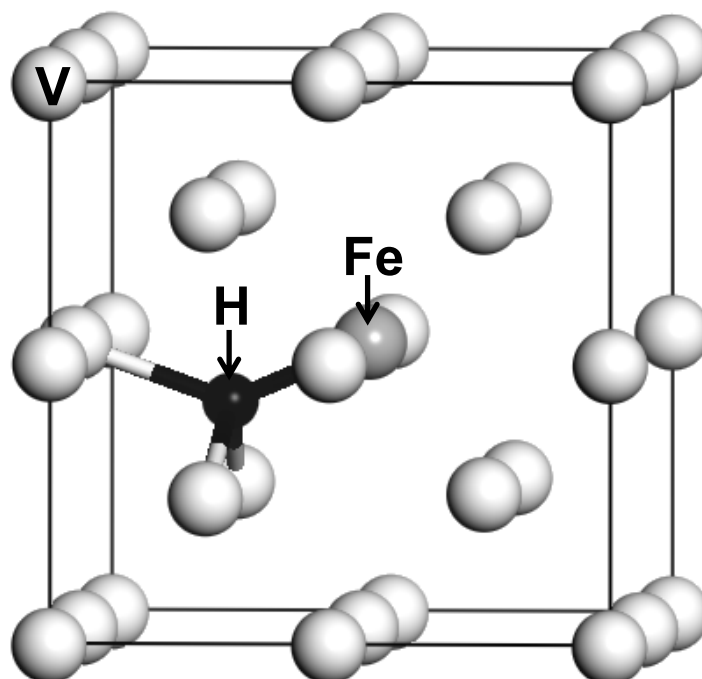
Fig. 8.3 (a), (b) にそれぞれ  $V_{15}Fe_1H_1(T1)$  と  $V_{15}Al_1H_1(T1)$  の構造最適化後のスーパーセルを示す。Fig. 8.3 (a) より、中心の原子が Fe である場合には、水素原子は T1 サイトを占有できることが分かる。また、中心の原子を Ru, Cr, Co にした場合、Fe と同様に水素原子は T1 サイトを占有できることを確認した。一方 Fig. 8.3 (b) より、中心の原子が Al の場合には水素原子は初期の T1 サイトから大きく移動し、T2 サイトを占有していることが分かる。同様な計算結果は他の研究者からも報告されている[8.6]。この結果は、Al の T1 サイトは水素原子にとってエネルギー的に極小でないことを示している。すなわち、V 中の Al は水素原子と大きな反発的な相互作用を示すと考えられる。

以上のような構造最適化計算の結果によって、Al が V 中で水素原子と大きな反発的な相互作用を示し、水素原子が T1 サイトを占有できないことが明らかとなった。これは Fe, Ru, Cr, Co とは異なる特異的な挙動である。

### 8.3.2 水素溶解特性に及ぼす合金効果の考察

Fig. 8.4 に水素溶解エネルギー  $\Delta E_s$  と各サイトの関係を示す。ただし、 $V_{15}Al_1H_1(T1)$  に関しては、水素原子の位置を初期位置に固定した状態で構造最適化計算を行ったセルを用いて、全エネルギーを計算している。 $V_{16}H_1(T)$  では、水素原子にとって T1~T4 サイトはすべて等価であり、 $\Delta E_s$  の値は -0.36 eV である。一方、0.0625 (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の実験値は約 -0.32 eV H atom<sup>-1</sup> であり [8.7]、実験値と計算値は概ね一致している。合金元素を添加すると、T1~T4 サイトに水素を挿入したモデルはそれぞれ異なるエネルギーをもつ。このとき、 $V_{15}Al_1H_1(T1)$  は全体の中で、最も高いエネルギーをもっており、構造最適化計算から

(a)  $V_{15}Fe_1H_1$



(b)  $V_{15}Al_1H_1$

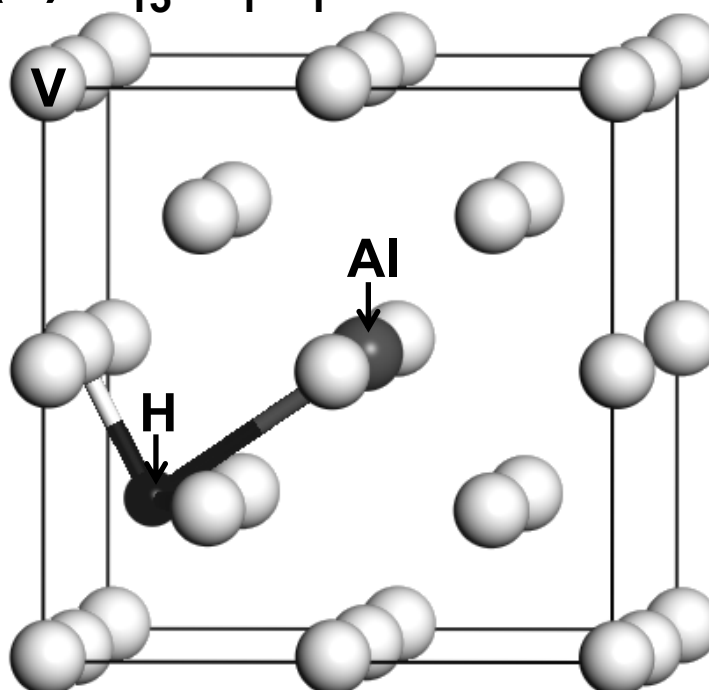


Fig. 8.3 final structure after geometry optimization for (a)  $V_{15}Fe_1H_1$ (T1) and (b)  $V_{15}Al_1H_1$ (T1)

推測されるように不安定な構造であることが分かる。一方で、 $V_{15}Al_1H_1(T2)$ や $V_{15}Al_1H_1(T3)$ は $V_{16}H_1(T)$ とほぼ同等のエネルギーをもっており、Alから少し離れたサイトを占有することで、大きく安定化することが分かる。したがって、Alと水素原子の間の反発的相互作用は近距離のみで生じるものである。

8.3.1節で述べたように、水素原子はRuのT1サイトを占有できたが、 $\Delta E_s$ はかなり大きい値をとっていることが分かる。また、 $V_{15}Ru_1H_1(T2)$ は特異的に大きなエネルギーを有していないため、Ruと水素原子の間にも近距離でのみ働く反発的な相互作用があると考えられる。一方、中心の原子をFe, Cr, Coにした場合には、溶解エネルギー $\Delta E_s$ の変化は比較的緩やかである。実際の合金中では、Vと合金元素は単相固溶体を形成しており、合金元素の配置はほぼランダムであるとみなせる。こうした場合には、Fe, Cr, Coといった元素は、水素の侵入サイトのポテンシャルをほぼ平均的かつ全体的に増加させているとみなすことができると考えられる。

ここで、8.3.1節で示した構造最適化計算および本節の溶解エネルギー $\Delta E_s$ の評価と、

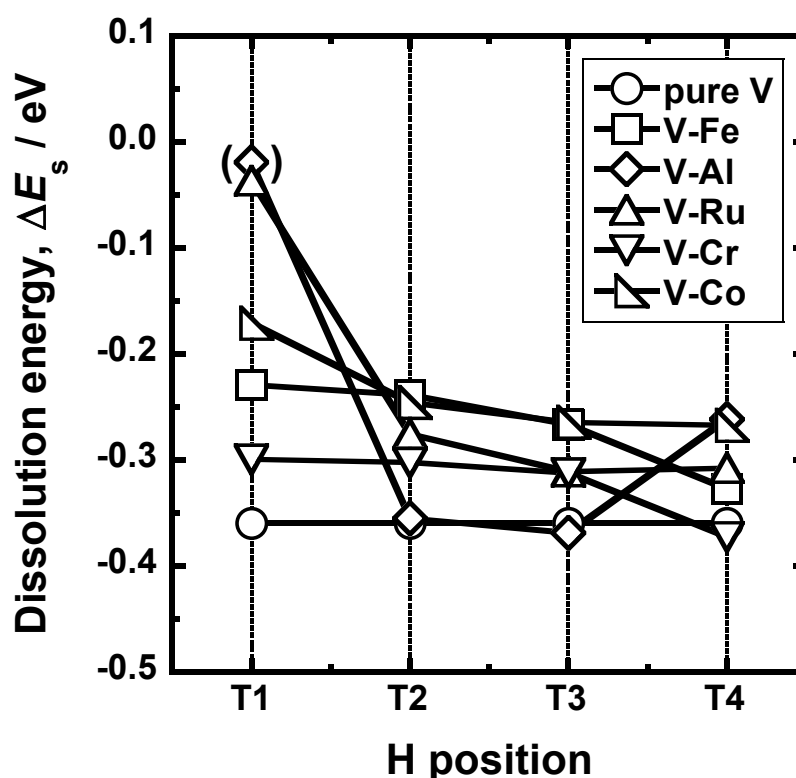


Fig. 8.4 Energy change for hydrogen dissolution,  $\Delta E_s$ , into four types of tetrahedral sites.

第 6 章の Fig. 6.20(a)に示される 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 $\Delta\bar{H}_{0.2}$ を比較する。Fig. 6.20(a)に示されるように、Fe および Cr の添加では、それぞれの濃度に対してほぼ直線的に $\Delta\bar{H}_{0.2}$ が増加している。これは上述したように、Fe および Cr が V 中の水素原子の侵入サイトのポテンシャルをほぼ均一的に増加させていることを示していると考えられる。

一方、Fig. 6.20(a)に示したように、Al および Ru の添加では、Al および Ru の濃度に対して下に凸の曲線を描いて $\Delta\bar{H}_{0.2}$ が増加しており、濃度が増加するほど合金効果が大きくなる傾向を示している。これは濃度が増加するほど、V 中の Al や Ru が水素原子に対して示す反発的な相互作用が顕著に現れるようになるためだと推測される。しかしながら、Al と Ru の $\Delta\bar{H}_{0.2}$ に対する合金効果のメカニズムは異なる可能性がある。構造最適化の結果から、水素原子は Al の T1 サイトを占有できないが、Ru の T1 サイトは占有できる。よって、Ru を添加した場合に関しては、Ru 濃度が増加することで、Ru の T1 サイトを水素原子が占有する確率が増加し、合金効果が増加したと考えられる。一方、水素原子は Al の T1 サイトを占有できないため、T1 サイト以外の T サイトを占めることになる。このとき、Al の濃度の増加に伴い水素の侵入できるサイトは必然的に減少する。水素の侵入可能なサイトが少なくなると、水素同士の距離が近くなる確率が大きくなると推測される。ところで、第 3 章で述べたように、金属中の水素原子同士は互いに反発的な相互作用をされると考えられている[8.8, 8.9]。すなわち、Al 濃度の増加に伴う合金効果の増加は、Al の T1 サイトがブロックされたことによる水素原子同士の距離の接近に由来する反発的相互作用が寄与していると推測される。

以上より、水素溶解特性を担う水素溶解に伴う水素の部分モルエンタルピー変化 $\Delta\bar{H}_{0.2}$ を第一原理計算に基づく構造最適化および水素溶解に伴う全エネルギー変化 $\Delta E_s$ と関連づけることで考察を行った。V 中で水素原子と近距離で反発的な相互作用を示す元素の添加は、添加量の増加に伴い合金効果が増加すると考えられる。

### 8.3.3 水素の拡散性に及ぼす合金効果の考察

Fig. 8.5 (a), (b)に最小エネルギー経路におけるエネルギーと反応座標の関係を示す。

横軸に示した反応座標は、初期構造を 0、最終構造を 1 として反応がその間でどの程度進行したかを表す。また、縦軸に示したエネルギーは反応座標が 0 または 1、つまり  $V_{15}X_1H_1(T1)$  がもつエネルギーを基準としている。Fig. 8.5 (a) に示される Path 1 では、合金効果が如実に現れており、Fe, Cr, Co の添加によって活性化エネルギーは純 V のそれに比べ減少し、Ru の添加によって増加していることが分かる。一方、Fig. 8.5 (b) に示される Path 2 では、どの元素を添加しても合金効果は小さいことが分かる。

Fig. 8.6 に、活性化エネルギー  $E_a$  と T1 サイトへの溶解エネルギー  $\Delta E_s$  の関係を示す。Fig. 8.6 より、Path 1 の経路でジャンプする場合には、 $\Delta E_s$  の増加とともに  $E_a$  が低下する傾向が見られる。これは第 6 章の Fig. 6.42 に示した傾向に類似しており、Fig. 6.43 に示した侵入サイトにおける水素のポテンシャルが増加することで、活性化エネルギーを低下させる描像に近い。一方、Path 2 の経路でジャンプする場合には、 $E_a$  はほぼ一定である。これは侵入サイトの水素のポテンシャルが増加するとともに、遷移状態の水素のポテンシャルも同様に増加していることを示している。このように、遷移状態における水素原子周りの金属原子の配置が活性化エネルギーに大きく影響することが明らかとなった。水素原子はより活性化エネルギーの低い経路でジャンプする確率が高いと考えられるため、合金元素は活性化エネルギーを低下させる代わりに、ジャンプする方向を制限している可能性がある。言い換えれば、合金元素はジャンプ可能なサイトの数を見かけ上減少させると考えられる。ジャンプサイトの数が水素原子の易動度  $B$  の振動数項  $B_0$  に含まれるとすれば、第 6 章で示したように活性化エネルギーと振動数項が合金化によってともに低下する原因の一つと考えられる。

一方で、 $V_{15}Ru_1H_1$  における Path 1 の経路では、活性化エネルギーはむしろ増加している。第 6 章で示したように、本研究で調査した元素の中で Ru は最も大きく拡散の活性化エネルギーを低下させた元素である。このように、Ru に関しては計算で得られた結果と実験で得られた結果は対応しておらず、本研究で行った水素の拡散に関する計算には考慮できていない因子があると考えられる。

また、8.3.1 節で示したように、水素原子は Al の T1 サイトを占有できないため、拡散に関する計算は行っていない。一方で、水素原子が Al の T1 サイトを占有できないことは拡散性に影響を与えると考えられる。例えば、水素の拡散経路に対してブロッキング効果が働くと考えられる [8.10]。Fig. 8.7 にその模式図を示す。Fig. 8.7 に示したように、Al の T1 サイトを占有できないため、Al の近くを拡散するときには迂回をする必要があり、透過方向に対する拡散距離が増加する。その結果として、見かけ

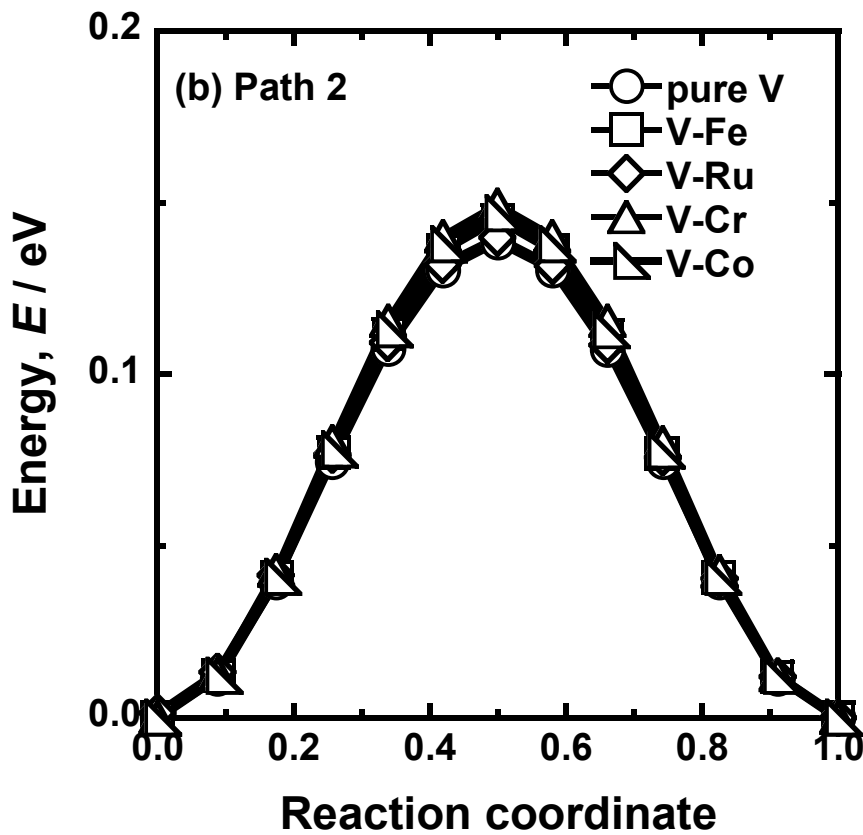
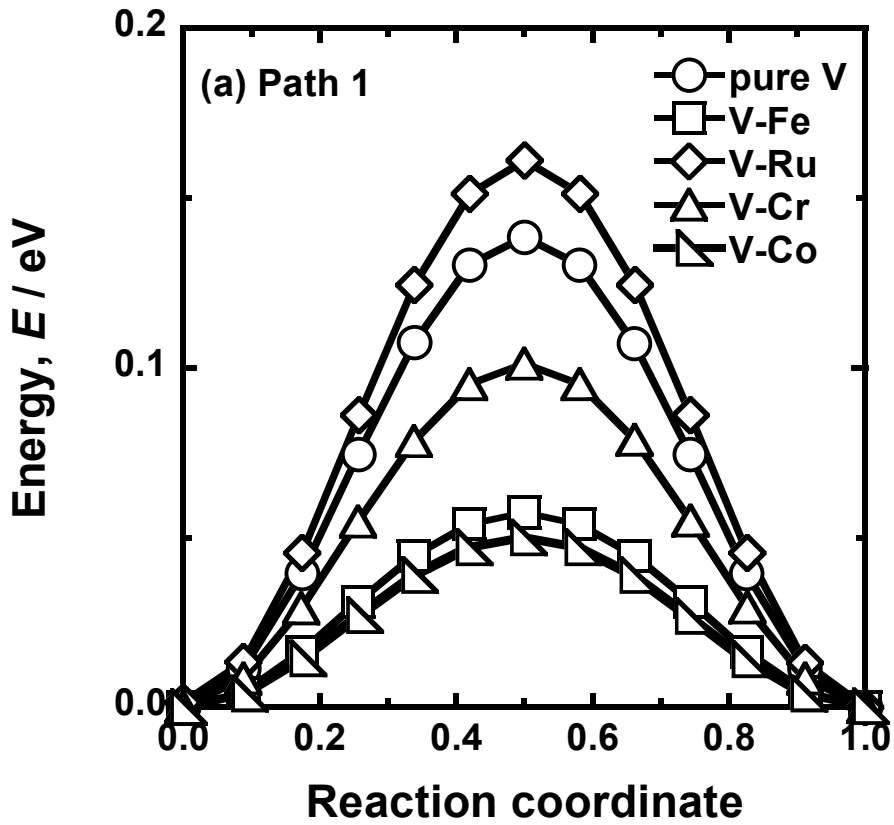


Fig. 8.5 Correlation between the energy change and the reaction coordinate from T-site to the nearest neighbor T-site.



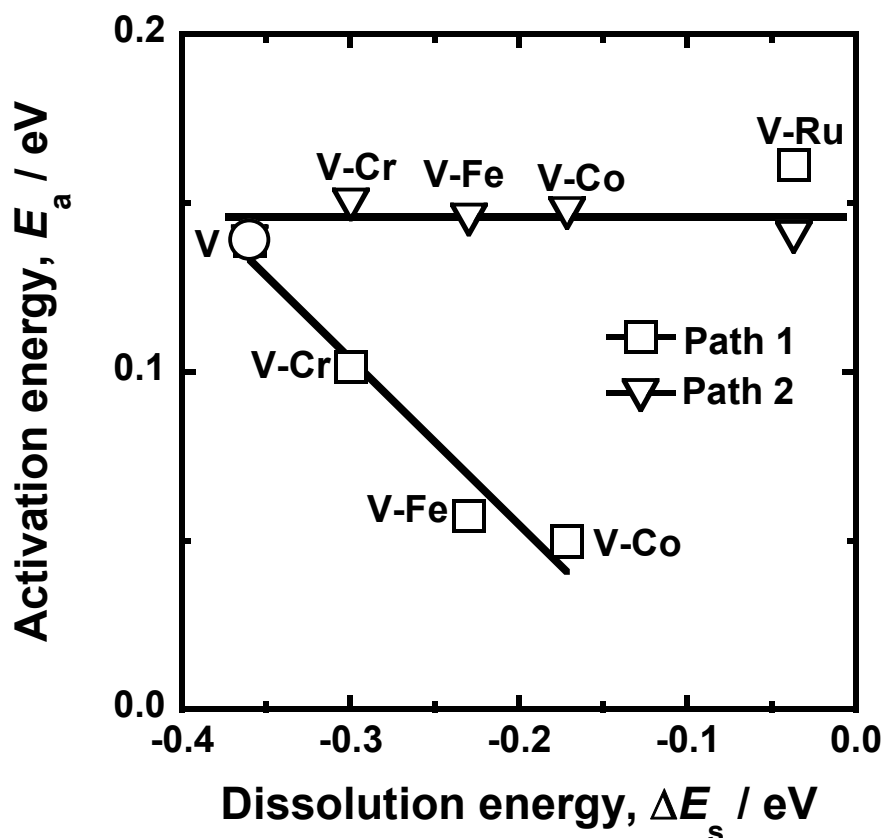


Fig. 8.6 Correlation between the activation energy,  $E_a$ , for jump from T1 site to the nearest T1 site and the dissolution energy,  $\Delta E_s$ , into T1 site.

上拡散速度が低下すると考えられる。例えば、上述のように、Fe, Cr, Coがある方向へのジャンプの活性化エネルギーを低下させる代わりにジャンプサイトの数を制限しているとする、Alは同様の効果に加えてブロッキング効果が働くため、振動数項と活性化エネルギーに与える合金効果のバランスは保てない。一方で、Fig. 6.39 (a)に示したように、Alを多量添加したときの効果は活性化エネルギーが低下しないという形で現れる。ブロッキング効果でジャンプサイトの数を劇的に減少させるならば、 $B_0$ に特異的な効果が現れると考えられる。この点に関しては、本研究では明らかとなっておらず、今後の課題として挙げられる。

以上より、水素の拡散性に及ぼす合金効果を第一原理計算の観点から考察した。低温における水素の拡散性を向上させる元素の中で、Fe, Cr, Coに関しては拡散の活性化エネルギーを低下させるとともに、水素原子がジャンプする方向を制限している可能性が示唆された。一方で、Ruに関しては実験結果と計算結果は異なる傾向を示しており、考慮できていない因子があると考えられる。また、水素の拡散性を低下させたAlに関しては、8.3.1節で示したAlのT1サイトをブロックする効果に由来した拡散

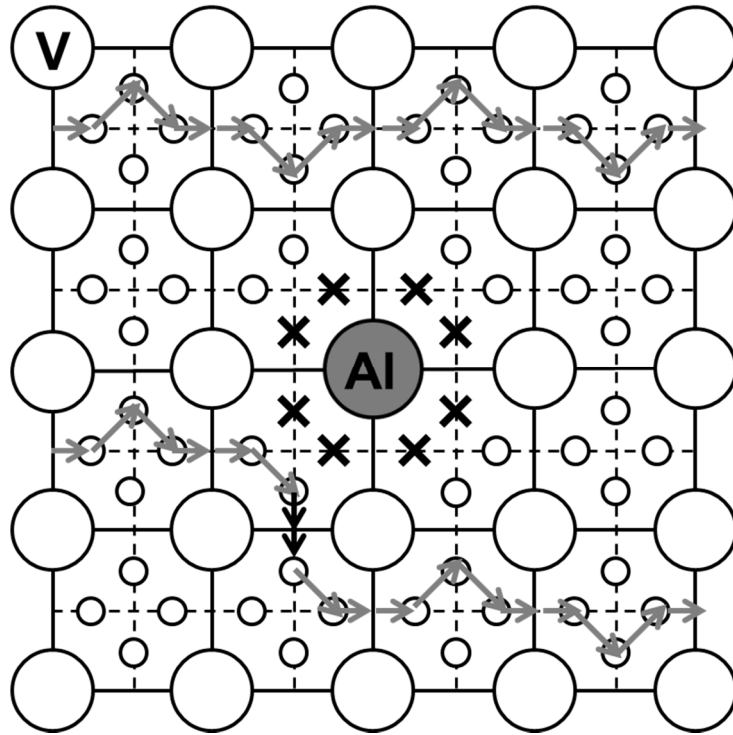


Fig. 8.7 Schematic illustration of the blocking effect of Al atom for hydrogen diffusion resulting in V.

経路の障害が原因と考えられる。

### 8.3.4 $\beta$ 相の形成温度に及ぼす合金効果の考察

Fig. 8.8 に相対的エネルギー差  $\Delta E_{T \rightarrow O}$  を示す。本研究で行った計算では水素原子を 1 個だけ挿入しており、水素濃度は実際の  $\beta$  相の組成 ( $V_2H \sim VH$ ,  $0.5(H/M) \sim 1.0(H/M)$ ) に比べて非常に小さい。そのため、水素固溶体相を想定した水素原子を T サイトに挿入した計算セルの方がエネルギー的に安定であり、 $\Delta E_{T \rightarrow O}$  は正の値をとっている。一方で、Fig. 8.8 より、Cr, Fe, Co, Ni を添加することで、 $\Delta E_{T \rightarrow O}$  は純 V に比べて小さくなるのが分かる。すなわち、これらの添加元素が T サイトと O サイトを占める水素原子のエネルギー差を減少させ、水素原子を O サイトに移動しやすくしている。その結果、実際に水素濃度が高いときには合金元素近くの水素原子が O サイトを優先的に占有するようになり、純 V に比べて  $\beta$  相の形成温度を上昇させると考えられる。また、Dolan らは V-10mol%Cr は 473~573K、V-10mol%Ni は 673K 以上の温度で  $\beta$  相が形成したと報告している [8.11]。本研究において、V-10mol%Fe はおよそ 473K で  $\beta$  相が

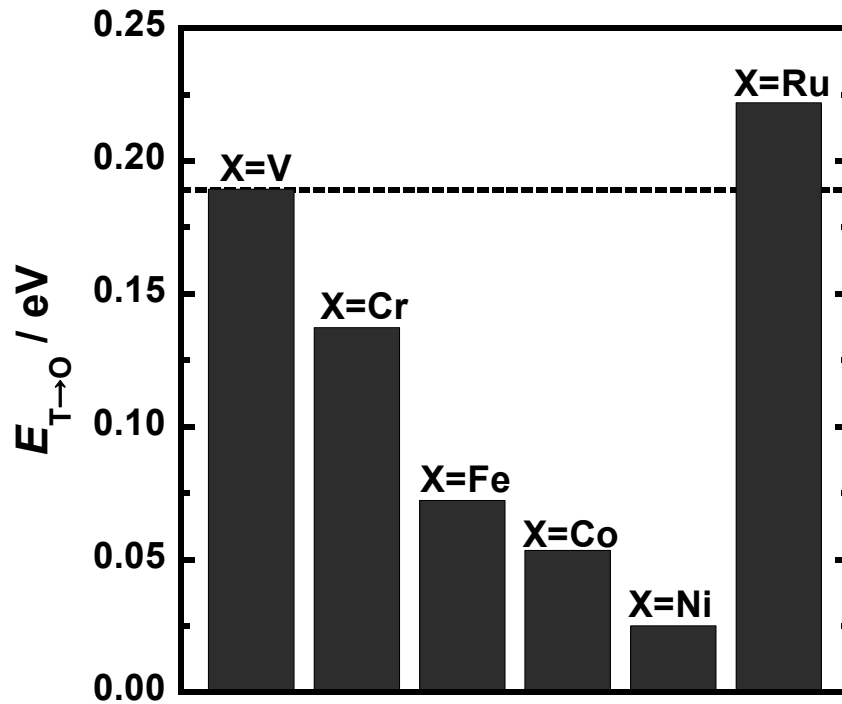


Fig. 8.8 Comparison of the energy difference between  $V_{15}X_1H_1(O1)$  and  $V_{15}X_1H_1(T1)$

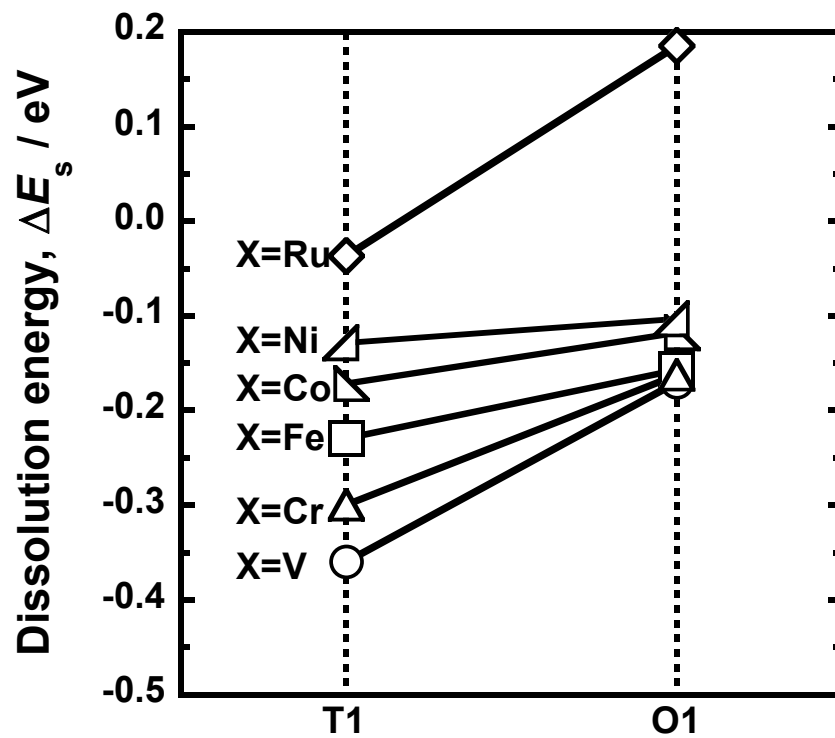


Fig. 8.9 Comparison of the alloying effects on dissolution energy,  $\Delta E_s$ , for  $V_{15}X_1H_1(T1)$  and  $V_{15}X_1H_1(O1)$

形成していたため、これらの結果を総合すると、Fe や Cr に比べて Ni はβ相の形成温度を増加させる効果大きい。Fig. 8.8 より、 $V_{15}Ni_1H_1$  は  $V_{15}Fe_1H_1$  や  $V_{15}Cr_1H_1$  に比べて大きく  $\Delta E_{T \rightarrow O}$  が低下しており、実験結果の傾向と対応している。また、Fig. 8.8 より、Ru を添加した場合には  $\Delta E_{T \rightarrow O}$  は  $V_{16}H_1$  に比べて増加しており、形成温度を低下させる合金効果と対応している。Fig. 8.9 に、 $V_{15}X_1H_1(T1)$  と  $V_{15}X_1H_1(O1)$  の水素溶解エネルギー  $\Delta E_s$  に及ぼす合金効果の比較を示す。Cr, Fe, Co, Ni を添加した場合、 $V_{15}X_1H_1(T1)$  では顕著に合金効果が現れるのに対して、 $V_{15}X_1H_1(O1)$  では影響が小さいことが分かる。これは、第7章における、Cr, Fe, Ni がβ相に比べてα相を不安定化する効果大きいという議論に対応すると考えられる。また、8.3.2 節で述べたように、 $V_{15}Ru_1H_1(T1)$  はエネルギー的に不安定であったが、 $V_{15}Ru_1H_1(O1)$  の水素溶解エネルギー  $\Delta E_s$  は大きく正の値をとっており、さらに不安定な構造であることが分かる。このように、Ru は T1 サイト、O1 サイトどちらを水素原子が占める構造に対しても寄与が大きい、特に O1 を占める構造への寄与の方が大きい。これは、第7章における、Ru がα相に比べてβ相を不安定化する効果大きいという議論に対応すると考えられる。

Al や Ru が近距離で水素に対して反発的な相互作用を示すことは、β相の形成温度を低下させる一因であると考えられる。その理由の1つとして、占有可能なサイト数が挙げられる。bcc 格子中の T サイトが金属原子1個あたり6個あるのに対して、 $O_z$  サイトは金属原子1個あたり1個しか存在しない（すべての  $O_z$  サイトを占めると、β相の化学組成範囲の上限である VH となる）。ここで、Al や Ru を添加すると、その近接サイトがブロックされるもしくは不安定化する。このとき、 $O_z$  サイトのようにサイト数が少ないと、Al や Ru の近接サイトを占有しない配置は限られる。このように限られた配置の中では、水素原子同士の距離が近くなり、反発的な相互作用が現れることが予想される。こうした結果、Al や Ru を添加することで、α相よりもβ相の方が大きく不安定化されると考えられる。

以上より、β相の形成温度に及ぼす合金効果を第一原理計算の観点から考察した。Fe, Cr, Ni といった元素は水素原子が T サイトを占有する構造を大きく不安定化させることで、O サイトを相対的に占有しやすくし、β相の形成温度を上昇させると考えられる。一方、Al や Ru を添加した場合には、近接サイトをブロックもしくは不安定化

する効果が $\beta$ 相を不安定化させ、形成温度を低下させると予想される。

#### 8.4 小括

第一原理に基づく構造最適化および全エネルギー計算の結果、V 中の Al と水素原子が近距離で非常に強い反発的相互作用を示し、水素原子が Al の第一近接の T サイトを占有できないことが明らかとなった。こうした結果は水素の拡散性を低下させ、 $\beta$ 相の形成温度を低下させる効果と関連していると考えられる。また、Al ほど顕著ではないが、Ru も近距離で水素と反発的な相互作用を示す。一方、Fe, Cr, Co は水素がどの T サイトを占有するときもエネルギーを概ね均一的に増加させていた。また、これらの元素はある方向にジャンプするときの活性化エネルギーを低下させる効果を有していた。このとき、溶解エネルギーと活性化エネルギーは相関をもっており、実験結果の傾向と対応していた。

T1 サイトと O1 サイトに水素を挿入した計算セルのエネルギー差を比較したところ、Fe, Cr, Co, Ni を合金元素とした場合には、相対的に O サイトに移動しやすくなることが明らかとなった。これは $\beta$ 相の形成温度を上昇させる効果と対応していると考えられる。

このように、第一原理計算をもとに実験的に得られた合金効果を考察した。一方で、本研究で行った計算だけでは明らかとなっていない部分もあり、さらなる調査が必要である。

#### 【参考文献】

- [8.1] M D Segall, Philip J D Lindan, M J Probert, C J Pickard, PJ Hasnip, S J Clark and M C Payne, *J. Phys.: Condens. Matter* 14 (2002) 2717–2744.
- [8.2] 深井有, 田中一英, 内田裕久, 水素と金属 次世代の材料学 材料学シリーズ, (内田老鶴圃, 1998) 55-58.
- [8.3] Y. Fukai, *The Metal-Hydrogen System*. Springer, (1993) 95-100.
- [8.4] T. A. Halgren and W. N. Lipscomb, *Chem. Phys. Lett.* 49 (1977) 225-232
- [8.5] G. Henkelman and H. Jonsson, *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 9978-9985.
- [8.6] Young-Su Lee, Chuying Ouyang, Jin-Yoo Suh, Eric Fleury, Young Whan Cho and Jae-Hyeok Shim, *J. Membr. Sci.* 422-424 (2012) 332–341.
- [8.7] E. Veleckis and R.K. Edwards, *J. Phys. Chem.* 73(8) (1969) 682-692.

- [8.8] Y. Fukai, *The Metal-Hydrogen System*. Springer, (1993) 12-18.
- [8.9] D. G. Westlake, *J. Less-Common Met.* 911 (1983).
- [8.10] 小岩昌宏, 中嶋英雄, 材料における拡散 格子上のランダム・ウォーク, 材料学シリーズ (内田老鶴圃, 2009) 52-54。
- [8.11] M. D. Dolan, K. G. McLennan, D. Chandra, M. A. Kochanek and G. Song, *J. Alloys Compd.* 586 (2014) 385-391.

## 第9章 総括

本研究では、低温で発生する水素を昇温せずに分離・精製できる、低温作動型の水素透過金属膜の設計に向けた基礎的物性の調査を行った。まず、水素透過金属膜の特性を正しく理解するために、水素の化学ポテンシャルに基づく水素透過能の新しい表現を提案し、その妥当性を実験的に確認した。また、Pd-Ag 合金膜の温度依存性における特異的な挙動を見出し、新しい表現をもとに理解できることを示した。V 系合金膜では、水素透過能の新しい表現に基づき、PCT 曲線を条件に合わせて適切に制御する合金設計の指針を提案した。その指針をもとに設計した V-10mol%Fe 合金膜は 573K という比較的低温域で、従来合金である Pd-23mol%Ag に比べて約 5 倍という高い水素透過能を 1000 時間以上維持していた。

このように、低温において高い水素透過速度と優れた耐水素脆性を発揮できる合金が設計できることが示されたため、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 といった特異的な元素が存在することが明らかとなった。また、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。特に注目すべき点は、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であった。こうした相互作用が本研究で調査した元素の中で Al のみが水素の拡散性を低下させた一因であることを示した。

第 1 章では、上述のように現在のエネルギー背景および高純度水素ガスの製造における新しい水素透過膜用金属材料の開発の意義、一般的に用いられる水素透過能の表現およびその問題点、水素透過金属膜の作動温度の低温化に対する要求、低温化のための課題と解決策および本研究の目的を述べた。

第 2 章では、従来の解析方法に代わる水素透過能の新しい表現を提案し、その妥当性を一連の実験を通して実証した。また、新しい表現によって、PCT 曲線を理解することの重要性が示された。

第3章では、第2章で得られた水素透過能の新しい表現を代表的な水素透過膜であるPd-Ag合金膜に適用した。その結果、水素透過能の新しい表現を用いることで、低温におけるPd-Ag合金膜の特異的な挙動を理解できることを示した。

第4章では、添加量を統一した種々のV系合金についてPCT曲線を測定し、各合金元素のPCT曲線の立ち上げ効果を比較した。その結果、Fe, Co, Ruといった元素がAl, W, Mo, Crに比べてPCT曲線を立ち上げる効果が大きいことが明らかとなった。

第5章では、第2章で得られた水素透過能の新しい表現に基づき、PCT曲線を適切に制御する合金設計の指針を提案した。この指針をもとに設計したV-10mol%Fe合金膜は573Kという比較的低温において、従来合金であるPd-23mol%Ag合金膜の約5倍の性能を1000時間以上維持した。また、水素脆化の挙動が観測されなかったことから、低温において高い水素透過速度と優れた耐水素脆性を両立する合金膜が設計可能であることが示された。

第6章では、さらなる合金設計に向けて、水素溶解特性と水素の拡散性に及ぼす合金効果を整理した。その結果、Fe, Ru, Cr, Coといった有望な添加元素が存在する一方で、水素の拡散性を低下させるAlといった特異的な元素が存在することが明らかとなった。

第7章では、Vの水素化物の1つであるβ相の形成温度に及ぼす合金効果を評価した。Feはβ相の形成温度を上昇させ、AlとRuは低下させることが明らかとなった。

第8章では、第6章と第7章で得られた各特性に及ぼす合金効果に関する理解を深めるために第一原理計算を行った。その結果、Alと水素原子との間には強い反発的な相互作用が働き、それが実験的に見られたAlの特異性の一因であることを示した。

最後に本研究の今後の課題について述べる。本研究で得られた水素の拡散性、水素溶解特性、水素化物の形成温度に関する合金効果に関しては、第一原理計算などからある程度考察したが、より深い理解を得るためにさらなる研究が必要である。また、本研究では低温作動型の水素透過金属膜の組成設計に関わる知見を得るために純水素下での特性評価に終始している。今後は実際の使用を模擬した混合ガスが与える影響についても定量的に評価していく必要がある。また、圧延や熱処理などが水素透過膜の特性に与える影響についても調査する必要がある。本研究で得られた知見とこうした今後の研究によって、低温作動型の水素透過膜のさらなる発展が期待できる。



## 付録 A 密度測定における補正項

アルキメデスの原理によれば、流体中の物体にはその物体が押しつけている流体の重さと同じ大きさの浮力が生じる。大気中で測定される試料の質量を  $W^{\text{air}}$ 、水中で測定される試料の質量を  $W^{\text{water}}$  とする。その差  $G = W^{\text{air}} - W^{\text{water}}$  は試料によって押しつけられた水の質量であり、浮力に相当する（厳密には、重力加速度を掛ける必要があるが、密度を見積もる過程で消去されるため、ここでは省略する）。また、試料の密度を  $\rho$ 、水の密度を  $\rho_{\text{water}}$  とすると、以下の式が成立する。

$$\frac{W^{\text{air}}}{\rho} = \frac{G}{\rho_{\text{water}}} \quad (\text{A.1})$$

$$\rho = \frac{W^{\text{air}} \times \rho_{\text{water}}}{G} \quad (\text{A.2})$$

しかしながら、大気中で測定される試料の質量  $W^{\text{air}}$  は空気の浮力の影響を受けており、厳密には試料の真の質量ではない。そこで、試料の真の質量を  $W$ 、空気の密度を  $\rho_{\text{air}}$  とすると、(A.2)式と同様に以下の式が得られる。

$$\rho = \frac{W \times \rho_{\text{air}}}{W - W^{\text{air}}} \quad (\text{A.3})$$

$$\rho = \frac{W \times \rho_{\text{water}}}{W - W^{\text{water}}} \quad (\text{A.4})$$

(A.3)、(A.4)式から  $W$  を消去することで以下の式が得られる。

$$\rho = \frac{W^{\text{air}} \times (\rho_{\text{water}} - \rho_{\text{air}})}{W^{\text{air}} - W^{\text{water}}} + \rho_{\text{air}} = \frac{W^{\text{air}} \times (\rho_{\text{water}} - \rho_{\text{air}})}{G} + \rho_{\text{air}} \quad (\text{A.5})$$

また、密度測定を行うときには、第3章の Fig. 3.5 に示した密度測定用の器具を電子天秤にセットした状態を質量のゼロ点に設定したのち、試料ホルダーの上部や下部の皿に試料を載せる。このとき、器具の重さは測定中に変化しないことを前提としている。しかしながら、試料ホルダーの下部の皿に試料を載せたとき、水の液面が上昇するため、試料ホルダーを支えるワイヤーの浸漬深さが変化する。その結果、ワイヤーに働く浮力が増加して、その見かけの重さが減少するため、ゼロ点がわずかにずれる。この効果を補正するために、(A.4)式を以下のように修正する。

$$\rho = \frac{W \times \rho_{\text{water}}}{W - W_0^{\text{water}}} \quad (\text{A.6})$$

ここで、 $W_0^{\text{water}}$  はゼロ点が変わらない理想的な状態で、水中にて測定される試料の質量である。また、試料を水中のホルダーに載せたとき、試料の体積分だけ液面が上昇するため、以下の式が成立する。

$$\frac{W - W_0^{\text{water}}}{\rho_{\text{water}}} = \frac{\pi D^2 \Delta h}{4} \quad (\text{A.7})$$

$$\Delta h = \frac{4(W - W_0^{\text{water}})}{\pi D^2 \rho_{\text{water}}} \quad (\text{A.8})$$

ここで、 $D$  は Fig. 3.4 に示したガラス製ビーカーの内径、 $\Delta h$  は試料を水中のホルダーに載せたときの液面上昇量である。一方、液面上昇によるワイヤーに働く浮力の増加分  $\Delta G_{\text{wire}}$  は以下の式で与えられる。

$$\Delta G_{\text{wire}} = 2 \times \frac{\pi d^2}{4} \times \Delta h \times \rho_{\text{water}} = \frac{\pi d^2 \Delta h \rho_{\text{water}}}{2} \quad (\text{A.9})$$

ここで、 $d$  はワイヤーの直径である。(A.8)式を(A.9)式に代入することで、以下の式が得られる。

$$\Delta G_{\text{wire}} = \frac{2d^2}{D^2} (W - W_0^{\text{water}}) \quad (\text{A.10})$$

したがって、水中で実際に測定される試料の質量  $W^{\text{water}}$  は以下の式で表される。

$$W^{\text{water}} = W - (W - W_0^{\text{water}}) - \Delta G_{\text{wire}} = W - (W - W_0^{\text{water}}) - \frac{2d^2}{D^2} (W - W_0^{\text{water}}) \quad (\text{A.11})$$

(A.11)式を以下のように変形する。

$$W - W_0^{\text{water}} = \frac{1}{1 + \frac{2d^2}{D^2}} (W - W_0^{\text{water}}) = k(W - W_0^{\text{water}}) \quad (\text{A.12})$$

(A.12)式を(A.6)式に代入し、(A.3)式と連立して  $W$  を消去すると、試料の密度  $\rho$  は以下の式で表される。

$$\rho = \frac{W^{\text{air}}(\rho_{\text{water}} - k\rho_{\text{air}})}{k(W^{\text{air}} - W^{\text{water}})} + \rho_{\text{air}} = \frac{W^{\text{air}}(\rho_{\text{water}} - k\rho_{\text{air}})}{kG} + \rho_{\text{air}} \quad (\text{A.13})$$

本研究で用いたガラス製のビーカーの内径は  $D=76$  mm、試料ホルダーのワイヤーの直径は  $d=0.7$  mm である。これらの値を代入することで、 $k$  の値が得られる。

$$k = \frac{1}{1 + \frac{2 \times 0.7^2}{76^2}} = 0.99983 \quad (\text{A.14})$$

また、空気の密度を $\rho_{\text{air}}$ は温度、湿度、圧力によっても変化するが、標準状態では約 $0.0012 \text{ g cm}^{-3}$ である。これらの値を(A.13)式に代入することで、第3章における(3.1)式が得られる。

$$\rho = \frac{W^{\text{air}}(\rho_{\text{water}} - 0.99983 \times 0.0012)}{0.99983G} + 0.0012 \approx \frac{W^{\text{air}}(\rho_{\text{water}} - 0.0012)}{0.99983G} + 0.0012 \quad (\text{A.15})$$

ワイヤーの浸漬深さを補正する項は本研究で用いたガラス製のビーカーおよび試料ホルダーに関する値から見積もられている。したがって、異なる測定用の器具を使用した場合、補正項の値は変更する必要がある。

## 付録 B PCT 測定における水素濃度の計算式

水素を理想気体と仮定すると、その状態方程式は以下の式で表される。

$$PV = nRT \quad (\text{B.1})$$

ここで、 $P$  は水素ガスの圧力、 $V$  は体積、 $n$  は水素分子の物質量、 $R$  は気体定数、 $T$  は絶対温度である。理想気体で近似できない場合、(B.1)式は圧縮率因子  $z(P, T)$  を用いて補正される。

$$PV = z(P, T)nRT \quad (\text{B.2})$$

水素は理想気体に比較的近い振る舞いを示す ( $z(P, T) \approx 1$ ) が、本研究で用いた PCT 測定ソフトウェアでは、正確性を保証するために圧縮率因子を導入している。したがって、水素分子の物質量は以下の式で表現できる。

$$n = \frac{PV}{z(P, T)RT} \quad (\text{B.3})$$

PCT 測定装置は、標準セル、試料セルとの連結配管（以下、配管）、試料セルによって構成されている（標準セルとの連結配管は標準セルに含める）。ここで、それぞれにおける水素ガスの圧力、体積、温度、物質量に下付きの添字として、st, p, sa をつけて表現する。また、試料セルに水素を導入した後の平衡状態における圧力、温度、物質量に「'」をつけて表現する（例えば、試料セルに水素を導入した後の標準セルの圧力は、 $P'_{st}$  で表現される）。試料セルに水素を導入する前、標準セルと配管および試料セルは切り離されているため、 $P_{sa} = P_p \neq P_{st}$  である。このとき、水素分子の全物質量  $n_{total}$  は以下の式で表される。

$$n_{total} = \frac{P_{st}V_{st}}{z(P_{st}, T_{st})RT_{st}} + P_{sa} \left\{ \frac{V_p}{z(P_{sa}, T_p)RT_p} + \frac{V_{sa}}{z(P_{sa}, T_{sa})RT_{sa}} \right\} \quad (\text{B.4})$$

一方、水素ガスを試料セルに導入すると、標準セル、配管、試料セルはすべて連結されるため、平衡状態では  $P'_{sa} = P'_p = P'_{st}$  である。このとき、水素分子の全物質量  $n'_{total}$  は以下の式で表される。

$$n'_{\text{total}} = P'_{\text{sa}} \left\{ \frac{V_{\text{st}}}{z(P'_{\text{sa}}, T'_{\text{st}})RT'_{\text{st}}} + \frac{V_{\text{p}}}{z(P'_{\text{sa}}, T'_{\text{p}})RT'_{\text{p}}} + \frac{V_{\text{sa}}}{z(P'_{\text{sa}}, T'_{\text{sa}})RT'_{\text{sa}}} \right\} \quad (\text{B.5})$$

(B.4)式と(B.5式)の差  $\Delta n_{\text{total}} = n_{\text{total}} - n'_{\text{total}}$  は試料に吸蔵された水素の物質質量に相当する。

したがって、試料内の原子数比で表した固溶水素濃度の増加量  $\Delta c$  は以下の式で表される。

$$\Delta c = \frac{2\Delta n_{\text{total}}}{n_{\text{sample}}} \quad (\text{B.6})$$

ここで、 $n_{\text{sample}}$  は試料に含まれる金属原子の全物質質量である。また、右辺の分子に「2」を乗じているのは、試料内の水素は水素原子として存在しており、その物質質量は水素ガス（水素分子）の2倍になるためである。導入圧力を段階的に増加させ、(B.4)~(B.6)式を用いることで、PCT 曲線における一連のプロット点を得ることができる。また、 $n_{\text{sample}}$  は PCT 測定における入力パラメータである、試料の質量  $W$ 、平均原子量  $M$  を用いて以下のように計算できる。

$$n_{\text{sample}} = \frac{W}{M} \quad (\text{B.7})$$

試料の密度  $\rho$  は試料セルの体積（正確には、試料セルに満たされる水素ガスの体積）を求めるときに必要である。試料の入っていない試料セルの体積はあらかじめ測定しており、既知の値 ( $V_{\text{sa}}^{\text{blank}}$  とする) である。試料が入っている場合、水素ガスが存在できる体積は試料の体積分小さくなる。したがって、 $V_{\text{sa}}$  は以下の式で表される。

$$V_{\text{sa}} = V_{\text{sa}}^{\text{blank}} - \frac{W}{\rho} \quad (\text{B.8})$$

## 付録 C 金属—水素系における系の自由度

ギブスの相律によれば、系の自由度  $F$  は以下の式で与えられる。

$$F = n + 2 - r \quad (\text{C.1})$$

ここで、 $n$  は独立成分の数、 $r$  は相の数である。また、(C.1)式中の「2」は圧力と温度が与える自由度である。PCT 測定を行うときは温度を、水素雰囲気下 XRD 測定を行うときは圧力を、それぞれ固定して測定を行っている。したがって、実質的な自由度は以下の式で表される。

$$F = n + 1 - r \quad (\text{C.2})$$

(C.2)式をもとに、最初に V-H 二元系における自由度を考える。水素固溶体 ( $\alpha$ 相) 単相領域においては、全成分の数は  $V^\alpha$ 、 $H^\alpha$ 、 $H_2$  の 3 つである。 $V^\alpha$ 、 $H^\alpha$  は  $\alpha$ 相中の V および H を表す。また、 $H^\alpha$  と  $H_2$  は以下の反応式の制約を受ける。



したがって、独立成分の数  $n$  は  $n=3-1=2$  である。また、相の数は固溶体相と気相の 2 つであるため、 $r=2$  となる。以上より、V-H 二元系における固溶体領域の自由度  $F_{V-H}^\alpha$  は、以下のようなになる。

$$F_{V-H}^\alpha = 2 + 1 - 2 = 1 \quad (\text{C.4})$$

これは、PCT 測定を行う場合には圧力を、水素雰囲気下 XRD 測定を行う場合には温度を、それぞれ決めることで水素濃度が一意的に決まることに対応している。一方、固溶体と水素化物が共存するとき、全成分の数が  $V^\alpha$ 、 $H^\alpha$ 、 $VH_x$ 、 $H_2$  の 4 つとなる (ここで、 $VH_x$  は組成比  $1:x$ 、つまり  $H/M=x$  の水素化物を表す。)。このとき、(C.3)式に加えて、以下の反応式が制約条件となる。



したがって、独立成分の数は  $n=4-2=2$  で変化しない。相の数は固溶体相、水素化物相、気相の 3 つであるため、 $r=3$  となる。以上より、V-H 二元系における固溶体と水素化物が共存する領域の自由度  $F_{V-H}^{\alpha+\beta}$  は、以下のようなになる。

$$F_{V-H}^{\alpha+\beta} = 2 + 1 - 3 = 0 \quad (\text{C.6})$$

これは、PCT 曲線では水素濃度に対して圧力の変化しないプラトー領域が生じること

に対応している。また、水素雰囲気下 XRD 測定では固溶体相と水素化物相の共存領域が観測されないことに対応する。

次に、V-X-H 三元系における自由度を考える。固溶体領域においては、全成分は  $V^\alpha$ 、 $X^\alpha$ 、 $H^\alpha$ 、 $H_2$  の 4 つである。これらの成分に制約を与える反応式は (C.3) 式のみであるため、独立成分の数  $n$  は  $n=4-1=3$  となる。よって、V-X-H 三元系における固溶体領域の自由度  $F_{V-X-H}^\alpha$  は、以下のようになる。

$$F_{V-X-H}^\alpha = 3 + 1 - 2 = 2 \quad (C.7)$$

これは、PCT 測定では X の組成と圧力を、水素雰囲気下 XRD 測定では X の組成と温度を、それぞれ決めることで水素濃度が一意的に決定できることに対応する。ただし、測定中に各合金の X の組成を変化させることはできないため、実質的な自由度は圧力または温度のみであると考えてよい。一方、固溶体と水素化物が共存するとき、全成分の数は  $V^\alpha$ 、 $X^\alpha$ 、 $H^\alpha$ 、 $(V_{1-y}X_y)H_x$ 、 $H_2$  の 5 つである（ここで、 $(V_{1-y}X_y)H_x$  は  $V:X=1-y:y$ 、 $H/M=x$  の水素化物を表す）。このとき、(C.3) 式に加えて、以下の反応式の制約を受ける。

$$(1-y)V^\alpha + yX^\alpha + xH^\alpha = (V_{1-y}X_y)H_x \quad (C.8)$$

したがって、独立成分の数  $n$  は  $n=5-2=3$  となる。また相の数は固溶体相、水素化物相、気相の 3 つであるから、 $r=3$  となる。したがって、固溶体と水素化物が共存する領域における自由度  $F_{V-X-H}^{\alpha+\beta}$  は、以下のようになる。

$$F_{V-X-H}^{\alpha+\beta} = 3 + 1 - 3 = 1 \quad (C.9)$$

これは、PCT 測定では圧力を、水素雰囲気下 XRD 測定では温度を、それぞれ決めることで各相の組成が一意的に決まることを表している。つまり、V-X-H 三元系では V-H 二元系と異なり、固溶体と水素化物が共存するときに圧力また温度が変化できるだけの自由度が存在する。これは、PCT 曲線ではプラトー領域が水素濃度に対して傾斜することに対応する。また、水素雰囲気下 XRD 測定では固溶体相と水素化物相の共存領域が観測されることに対応している。このように、合金化するとプラトー圧や水素化物の形成温度は一意的に定義しにくくなる。そこで、本研究で調査した  $\beta$  相の形成温度は、本文中で述べたように  $\beta$  相の形成開始温度を用いることとした。

## 【本研究に関係した論文および関連する章】

### I. 学会誌等

1. “Consistent description of hydrogen permeability through metal membrane based on hydrogen chemical potential” 第2章  
Asuka Suzuki, Hiroshi Yukawa, Tomonori Nambu, Yoshihisa Matsumoto and Yoshinori Murata, International Journal of Hydrogen Energy, 39 (2014) 7919-7924.
2. “Alloying Effects on Hydrogen Solubility and Hydrogen Permeability for V-Based Alloy Membranes” 第4章  
Asuka Suzuki, Hiroshi Yukawa, Shunsuke Ijiri, Tomonori Nambu, Yoshihisa Matsumoto and Yoshinori Murata, Materials Transactions, 56(10) (2015) 1688-1692.
3. “Analysis of hydrogen mobility in Nb-based alloy membranes in view of new description of hydrogen permeability based on hydrogen chemical potential” 第6章  
Asuka Suzuki, Hiroshi Yukawa, Tomonori Nambu, Yoshihisa Matsumoto and Yoshinori Murata, Journal of Alloys and Compounds, 645 (2015) S107-S111.
4. “Analysis of pressure-composition-isotherms for design of non-Pd-based alloy membranes with high hydrogen permeability and strong resistance to hydrogen embrittlement” 第5章  
Asuka Suzuki, Hiroshi Yukawa, Tomonori Nambu, Yoshihisa Matsumoto and Yoshinori Murata, Journal of Membrane Science, 503 (2016) 110-115.
5. “Anomalous Temperature Dependence of Hydrogen Permeability through Palladium-Silver Binary Alloy Membrane and Its Analysis Based on Hydrogen Chemical Potential” 第3章  
Asuka Suzuki, Hiroshi Yukawa, Tomonori Nambu, Yoshihisa Matsumoto and Yoshinori Murata, Materials Transactions, 57(5) (2016) 695-702.



## II. 国際会議

1. “Analysis of hydrogen mobility in Nb-based alloy membranes in view of new description of hydrogen permeability based on hydrogen chemical potential”  
Asuka Suzuki, Hiroshi Yukawa, Tomonori Nambu, Yoshihisa Matsumoto and Yoshinori Murata, 14<sup>th</sup> International Symposium on Metal-Hydrogen Systems, TuP-085, 22 July 2014 第 6 章
2. “Analysis of pressure-composition-isotherm for the design of hydrogen permeable metal membrane”  
Asuka Suzuki, Hiroshi Yukawa, Tomonori Nambu, Yoshihisa Matsumoto and Yoshinori Murata, 11<sup>th</sup> International Conference on Diffusion in Solids and Liquids, DSL353, Munich, Germany, 24 June, 2015 第 5 章

## 【謝辞】

本研究の遂行および本論文の作成にあたり、親切なる御指導と御助言を賜りました、名古屋大学大学院工学研究科教授 村田 純教 博士、同助教 湯川 宏 博士に深く感謝の意を表します。さらに、本論文をまとめるにあたって有益な御助言とご討論を頂きました名古屋大学教授 小山 敏幸 博士、同教授 小橋 眞 博士、同教授 市野 良一 博士、同教授 齋藤 弥八 博士に深謝いたします。

本研究における水素雰囲気中その場 XRD 測定では、鈴鹿工業高等専門学校材料工学科教授 南部 智憲 博士、ならびに物質・材料研究機構経営企画部門長 西村 睦 博士にご協力を賜りました。また、本研究における試料の放電加工では、大分工業高等専門学校機械工学科教授 松本 佳久 博士にご協力を賜りました。本研究で用いた高純度バナジウムの提供では、太陽鋳工株式会社赤穂研究所所長 吉永 英雄 博士にご協力頂きました。

本研究を共に遂行した、名古屋大学大学院工学研究科マテリアル理工学専攻学生 川井 良介 氏に深く感謝いたします。また、日々の研究活動において御世話頂いた、技官 佐々木 康俊 氏、秘書 三摩 唱子 氏、ならびに産学連携材料開発グループの皆様にご感謝を申し上げます。