

令和元年6月13日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14114

研究課題名(和文) セラミックス薄膜の水素透過特性制御-水素遮蔽材料と水素透過材料への応用

研究課題名(英文) Control of Hydrogen Permeability of Ceramic Membranes

研究代表者

國貞 雄治 (Kunisada, Yuji)

北海道大学・工学研究院・助教

研究者番号：00591075

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：第一原理計算を用い、バルクセラミックス材料の水素固溶特性を調査した。特に、様々なアニオンサイト欠陥が導入された場合の水素の固溶状態変化を電子状態解析より明らかにした。これらの結果から、材料中への水素の侵入を抑制し、水素環境下で材料を長寿命化するための水素遮蔽膜としてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やTiNが有望であることを示した。

また、セラミックス材料界面における水素の拡散特性を調査した。様々な界面構造における水素透過特性を調査した結果、特定の界面幅において水素透過が促進されることを明らかにした。このとき、Heは界面を透過することができず、水素を選択的に透過する界面の設計が可能であることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

安価な水素遮蔽セラミックス膜が実現することにより、水素貯蔵タンクの低コスト化が可能である。また、安価な水素透過セラミックス膜・水素遮蔽セラミックス膜が実現することにより、現在用いられている高価な貴金属Pd膜を代替することができる。安価な水素貯蔵タンクや水素透過・分離膜が実現することにより、燃料電池などの水素エネルギーシステム全体の低コスト化を実現し、クリーンな水素エネルギー社会の実現に寄与することができる。また、本研究課題で得られた水素同位体用遮蔽膜の実現により、核融合炉の原料である重水素・三重水素の漏出を抑制することができる。

研究成果の概要(英文)：We investigated the hydrogen permeability of various ceramic materials using a first principles-calculation based on a density functional theory. From the calculation results of hydrogen absorption in anion-deficient and -substituted ceramic materials, we show that Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiN show large positive absorption energies of hydrogen isotopes, which indicates that these ceramic materials are promising materials for hydrogen permeation barriers. We also investigated the hydrogen permeation in the boundary region of ceramic materials. We shows that the activation barriers of hydrogen diffusion strongly depend on boundary width of ceramic materials, which indicates that we can design new hydrogen permeable membranes and hydrogen separation membranes by controlling boundary structures of nanocrystalline ceramic materials.

研究分野：材料科学

キーワード：水素脆化 ヒドリド 拡散 セラミックス 第一原理計算

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

水素はクリーンなエネルギー源として注目を集めており、水素社会の実現に向け積極的に研究・開発が行われている。現在、燃料電池自動車には 70 MPa の高圧水素タンクが用いられている。このような高圧水素環境下ではタンク材料に高い耐水素脆化特性が求められる。日本の高圧ガス保安法や米国自動車協会が作成した文書において、耐水素脆化特性の高い材料であるオーステナイト系ステンレス鋼(SUS316L)の使用が規定・例示されている。[1] しかし、SUS316L は高価であり、より安価で耐水素脆化特性に優れた新規材料の開発が望まれている。

また、燃料電池などの水素透過膜として用いられるパラジウムなど金属膜は水素脆化を起こし劣化することが問題となっている。そのため、水素透過膜の耐水素脆化特性の向上が必要である。

### 2. 研究の目的

セラミックス薄膜中の水素固溶・拡散に着目した研究に基づき、セラミックスの水素透過特性を制御し、水素遮蔽特性の向上のみに着目するだけでなく、セラミックスの水素透過特性を高め、水素透過膜として応用可能な材料も開発する。

#### (1) セラミックス材料の酸化数・欠陥・不純物が水素固溶に与える影響の解明

第一原理電子状態計算と原子核の量子状態計算を用い、様々なセラミックス材料中の水素の固溶状態を調査する。材料中の欠陥・不純物の安定性と水素固溶特性へ与える影響を明らかにする。得られた知見から、

#### (2) セラミックス材料界面における水素拡散特性の解明

次にセラミックス材料の界面を取り扱う。第一原理電子状態計算と原子核の量子状態計算を用い、セラミックス材料界面近傍における水素拡散特性を調査する。

### 3. 研究の方法

#### (1) バルクセラミックス材料中での水素固溶特性の調査

密度汎関数理論(DFT)に基づく第一原理電子状態計算を用いて研究を行った。第一原理計算コードは VASP を用い、交換・相関汎関数として GGA-PBE を用いた。セラミックスのバンドギャップや局在性の高い d 電子を正確に取り扱うため、d 軌道を含む元素については有効オンサイトクーロン相互作用を考慮した。セラミックス材料として、一般的なステンレス鋼に含まれている元素である Al, Si, Ti, Cr, Fe の酸化物及び窒化物 13 種類を取り扱った。これらのセラミックス材料中での様々なサイトにおける水素原子の固溶エネルギーを求めた。この時、水素の振動計算も併せて行い、原子核の量子効果を取り込むことにより零点振動と同位体効果の影響を考慮した。

次にアニオンサイトに原子空孔や置換型不純物を含む計を取り扱った。この時、水素原子とセラミックスや欠陥・不純物間の結合状態を詳細に解析し、水素原子の固溶状態を決定している要因を明らかにする。また、欠陥や不純物の導入の容易さや、水素原子の固溶によるセラミックスの電子状態変化も明らかにする。

#### (2) セラミックス材料界面中での水素固溶・拡散特性の調査

(1)と同様 VASP を用い、セラミックス材料界面における水素原子の拡散特性を調査した。交換・相関汎関数として、rev-vdW-DF2 を用いた。セラミックス材料として水素の高速拡散が実験的に報告されている TiN を取り扱った。セラミックス界面構造を変化させながら水素の固溶・拡散特性を調査することにより、セラミックス界面構造が水素の固溶・拡散特性に与える影響を調査した。水素の拡散特性は、拡散の活性化障壁を正確に計算することができるナジドエラスティックバンド(NEB)法を用いて調査した。

### 4. 研究成果

#### (1) バルクセラミックス材料中での水素固溶特性の調査

完全結晶の場合、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{AlN}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{CrN}$  および TiN が水素遮蔽膜として有望な材料であることを明らかにした。また、典型元素酸化物、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  中では、水素は結合を形成しないこと、遷移金属酸化物中では水素原子は O 原子と共有結合を形成し、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  を除く典型元素および遷移金属窒化物中ではイオン結合を形成することを明らかにした。

アニオンサイト空孔が導入される場合、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{SiO}_2$  は依然として高い水素遮蔽特性を示すことを明らかにした。一方、TiN は水素を固溶しやすくなるものの空孔が非常に導入されづらいため、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  に加え TiN も水素遮蔽膜として有望な材料であることを示唆している。また、水素原子は空孔サイトに固溶し、空孔導入により発生した余剰な電子を受け取り、負に帯電して周囲のカチオンとイオン結合を形成することを明らかにした。

アニオン置換型不純物が導入される場合、CrN と TiN が高い水素遮蔽特性を示した。また、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{SiO}_2$  はアニオン置換型不純物が導入されづらいことが明らかとなった。したがって  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , CrN および TiN が水素遮蔽膜として有望な材料であることが示唆された。固溶した水素原子はアニオン置換型不純物によって導入された電子の過不足により、周囲の原子と共有結合やイオン結合を形成しやすくなることを明らかにした。

また、核融合炉などへの応用を検討するため、零点振動エネルギーを考慮することにより水素同位体効果を調査した。ここから質量の大きい同位体のほうが小さいものに比べて固溶しやすいことを明らかにした。

## (2) セラミックス材料界面中での水素固溶・拡散特性の調査

高い水素拡散特性を示すことが実験により報告されている TiN ナノ結晶を模擬するため、TiN 界面の幅、組成、配向などを変化させ水素の固溶・拡散特性を調査した。その結果、特定の界面幅を有する場合に水素の固溶・拡散特性が向上することを明らかにした。このとき、水素の拡散障壁は TiN 表面上の拡散の場合と比較し、1/4 程度の値まで小さくなった。この値は Pd 中の拡散障壁よりも小さな値である。また、このとき、水素は拡散するものの He は界面内へ侵入することができず、水素を選択的に透過することが示唆された。これらの結果より、セラミックス材料の界面構造を制御することにより、水素透過膜や水素分離膜の実現が可能であることを示した。

## (3) その他の成果

本研究課題を通して得られたアニオンサイト置換型不純物に関する知見を活用し、新規セラミックス蛍光体を設計した。また、水素を透過しないセラミックス材料に担持した新規触媒材料を設計した。加えて、実験的に水素を観察するための手法を提案した。

## 参考文献

[1] 飯島 高志, 阿部 孝行, 井藤賀 久岳, 水素エネルギー社会実現に向けた高圧水素ガス中材料試験装置の開発と材料評価方法の国際比較, シンセシオロジー, Vol.8, 2015, 62-69.

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計5件)

T. Watanabe, Y. Kunisada, N. Sakaguchi, Hydrogen isotope absorption in unary oxides and nitrides with anion vacancies and substitution, ChemPhysChem, 査読有, 2019, Vol.20, 2019, 1369-1375 DOI:10.1002/cphc.201801091

G. Saito, Y. Kunisada, T. Watanabe, X. Yi, T. Nomura, N. Sakaguchi, T. Akiyama, Combustion synthesis of AlN doped with carbon and oxygen, Journal of the American Ceramic Society, 査読有, Vol.102, 2019, 524-532 DOI:10.1111/jace.15947

C. Kura, S. Fujimoto, Y. Kunisada, D. Kowalski, E. Tsuji, C. Zhu, H. Habazaki, Y. Aoki, Enhanced hydrogen permeability of hafnium nitride nanocrystalline membranes by interfacial hydridic conduction, Journal of Materials Chemistry A, 査読有, Vol.6, 2018, 2730 - 2741 DOI:10.1039/C7TA10253D

T. Sugimoto, Y. Kunisada, K. Fukutani, Inelastic electron tunneling mediated by a molecular quantum rotator, Physical Review B, 査読有, Vol.96, 2017, 241409(R) DOI:10.1103/PhysRevB.96.241409

C. Kura, Y. Kunisada, E. Tsuji, C. Zhu, H. Habazaki, S. Nagata, M. Patrick Müller, R. A. De Souza, Y. Aoki, Hydrogen separation by nanocrystalline titanium nitride membranes with high hydride ion conductivity, Nature Energy, 査読有, Vol.2, 2017, 786 - 794 DOI:10.1038/s41560-017-0002-2

[学会発表](計18件)

Y. Kunisada, Y. Aoki, C. Kura, C. Zhu and H. Habazaki, Fast Hydrogen Diffusion in TiN Nanocrystalline Membranes, 14th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-14), 仙台, 2018

T. Watanabe, Y. Kunisada, N. Sakaguchi, Hydrogen Isotope Absorption States in Ceramic Materials With Cationic Defects, 16th International Symposium on Metal-Hydrogen Systems (MH2018), 広州, 2018

渡邊拓海 國貞 雄治 坂口 紀史 第一原理計算を用いた水素遮蔽膜用セラミックス材料探索, 水素化物に関わる次世代学術・応用展開研究会 第5回研究会, つくば, 2018

國貞 雄治, 坂口 紀史, MXene 上での Cu 原子の吸着状態, 2018 年日本表面真空学会学術講演会, 神戸, 2018

國貞 雄治, TiN 中の水素の拡散, 第 15 回 水素量子アトムクス研究会/第 1 回ハイドロジェノミクス研究会, 柏, 2018

國貞 雄治, 坂口 紀史, Ti, Cr, V 系 MXene 上での Pt 原子の吸着状態, 日本金属学会 2018 年秋期講演大会, 仙台, 2018

齊藤 元貴, 國貞 雄治, 渡邊 拓海, 能村 貴宏, 衣 雪梅, 坂口 紀史, 秋山 友宏, 炭素および酸素をドーブした AlN の燃焼合成, 日本金属学会 2018 年秋期講演大会, 仙台, 2018

國貞 雄治, 青木 芳尚, 倉 千晴, 朱 春宇, 幅崎 浩樹, TiN ナノ結晶における水素の拡散機構の第一原理計算による検討, 日本物理学会 2018 年秋季大会, 京田辺, 2018

渡邊拓海, 國貞雄治, 坂口紀史, 酸化物および窒化物中への水素固溶における同位体効果, 日本金属学会・日本鉄鋼協会両支部合同サマーセッション, 札幌, 2018

國貞 雄治, 坂口 紀史, MXene ナノシート担体上における白金原子の安定性, 日本物理学会第 73 回年次大会, 千葉, 2018

渡邊拓海, 國貞雄治, 坂口紀史, セラミックス材料中におけるカチオンサイト置換型不純物が水素の固溶状態に与える影響, 日本金属学会 2018 年春期講演大会, 千葉, 2018

渡邊 拓海, 國貞 雄治, 坂口 紀史, カチオン置換型不純物を含む酸化物および窒化物中の水素の固溶状態, 平成 29 年度日本金属学会・日本鉄鋼協会両支部合同冬季講演大会, 札幌, 2018

T. Watanabe, Y. Kunisada, N. Sakaguchi, Hydrogen Absorption States in Oxide Minerals, Symposium "Evolution of Molecules in Space", 札幌, 2017

Y. Kunisada, G. Saito, K. Hayami, T. Nomura, N. Sakaguchi, Atomic scale characterization of brownmillerite oxides: A combined study using STEM-EELS and first-principles calculation, 11th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '17 (ALC'17), Hawaii, 2017

國貞 雄治, 渡邊 拓海, 坂口 紀史, セラミックス材料中の水素原子の安定性, 水素化物に関わる次世代学術・応用展開研究会 第 4 回研究会, 那覇, 2017

國貞 雄治, 金属表面上の物理吸着水素分子とその回転状態, 日本物理学会 2017 年秋季大会, 盛岡, 2017

渡邊 拓海, 國貞 雄治, 坂口 紀史, 置換型不純物を含む酸化物および窒化物中での水素の固溶状態, 日本金属学会 2017 年秋期講演大会, 札幌, 2017

渡邊拓海, 國貞雄治, 坂口紀史, 酸化物および窒化物中での水素の固溶状態, 第 33 回ライラックセミナー・第 23 回若手研究者交流会, 小樽, 2017

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年:

国内外の別:

○取得状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年:

国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

<http://labs.eng.hokudai.ac.jp/labo/LIFM/index.html>

## 6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名:

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8桁）：

(2)研究協力者

研究協力者氏名：坂口 紀史

ローマ字氏名：Norihito Sakaguchi

研究協力者氏名：渡邊 拓海

ローマ字氏名：Takumi Watanabe

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。