

平成 22 年 11 月 24 日現在

研究種目： 基盤研究(B)
 研究期間： 2007 ～ 2009
 課題番号： 19360315
 研究課題名(和文) 5 A族金属系水素分離膜合金の機能設計 —高い水素透過能と耐水素脆性の両立—
 研究課題名(英文) Design of Group 5 Metal-based Hydrogen Permeable Alloy Membranes -Satisfaction of both High Hydrogen Permeability and Resistance to Hydrogen Embrittlement-
 研究代表者
 湯川 宏 (Hiroshi Yukawa)
 名古屋大学・大学院工学研究科・助教
 研究者番号： 50293676

研究成果の概要(和文)：

5 族遷移金属 (Nb, V, Ta) 系水素透過合金について、水素の溶解特性、水素透過能および水素脆性を定量的に評価した。また、水素の化学ポテンシャルに基づく水素透過能の評価法を検討した。これらの結果に基づいて、高い水素透過能と優れた耐水素脆性を両立させるための設計指針を導出した。この指針に従って、水素脆化割れすることなく既存のパラジウム (Pd) 系合金膜に較べて 4～5 倍もの高い水素透過性能を発揮する Nb-W 合金、Nb-Ru 合金、Nb-W-Mo 合金などの BCC 型固溶体単相合金の開発に成功した。

研究成果の概要(英文)：

The hydrogen solubility, hydrogen permeability and hydrogen embrittlement of group 5 metal (Nb, V, Ta) based hydrogen permeable alloys have been investigated quantitatively. Also, the hydrogen permeability has been studied in view of hydrogen chemical potential. From these results, a concept for alloy design has been proposed in order to satisfy both high hydrogen permeability and strong resistance to hydrogen embrittlement. Following this concept, Nb-W, Nb-Ru and Nb-W-Mo alloys with bcc single solid solution phase have been designed and developed that phases 4~5 time higher hydrogen permeability than currently used Pd-based alloy membrane without showing any hydrogen embrittlement.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	4,500,000	1,350,000	5,850,000
2008 年度	8,900,000	2,670,000	11,570,000
2009 年度	2,000,000	600,000	2,600,000
年度			
年度			
総計	15,400,000	4,620,000	20,020,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：①水素精製 ②水素透過合金 ③ニオブ合金 ④水素透過能 ⑤耐水素脆性

1. 研究開始当初の背景

水素エネルギー社会の実現に向けて、多量の水素を高効率かつ低コストに精製するための材料技術が重要である。燃料電池へ供給する純度 7 N (不純物 0.01ppm 以下) の高純度水素を実用レベルの処理速度で精製できるのは、Pd-Ag 合金膜に代表される金属水素分離膜を用いた拡散法のみである。しかしながら、パラジウムは高価であるうえ、水素透過能が十分でない。また、耐久性の向上が重要な課題となっている。このため、より安価で高い水素透過能と耐久性を有する合金の開発が強く望まれている。

2. 研究の目的

水素透過膜用の合金の開発においては、材料コストの他に、高い水素透過速度などの機能材料特性と、高温強度や耐クリープ特性などの耐熱構造材料特性を考慮した材料設計が必要である。ニオブやバナジウムなどの 5 族遷移金属は、既存のパラジウム合金に比べて安価な上に、高い水素透過能と耐熱構造材料特性を兼ね備えている。しかし、水素雰囲気中で多量の水素を吸蔵し、水素脆性によって割れが生じることが問題である。

本研究の目的は、5 族遷移金属の高い水素固溶度と耐水素脆化特性の相反する要求を同時に満たすために、水素分離膜合金の設計指針を得ることである。

3. 研究の方法

PCT 測定によって試料膜中の固溶水素量を正しく理解し、その上で機械的性質を定量的に評価する。固溶水素量、水素中での機械的性質、水素の拡散係数および水素透過能に及ぼす合金元素の添加効果を定量的に評価し、得られた情報を総合的に解析することにより、高い水素透過能と耐水素脆性とを両立させた水素透過膜材料の設計指針の確立を目指す。

4. 研究成果

(1) 水素雰囲気中の機械的性質の定量評価
水素雰囲気中その場小型パンチ (*in-situ* SP) 試験装置を用いて、純 Nb の水素雰囲気中での機械的性質を定量評価した。SP 試験によって得られた SP 荷重-変位曲線から、試料が破壊に至るまでに吸収したエネルギー (SP 吸収エネルギー) を見積もった。SP 吸収エネルギーは、試料が破壊に至るまでに吸収した仕事量に相当する。図 1 は、純ニオブの SP 吸収エネルギーと固溶濃度の関係を示している。水素濃度が低い場合には、SP 吸収エネルギーが高く、この場合には延性的な破壊が起こっている。水素濃度の増加に伴って SP 吸収エネルギーは急激に減少し、脆性的な

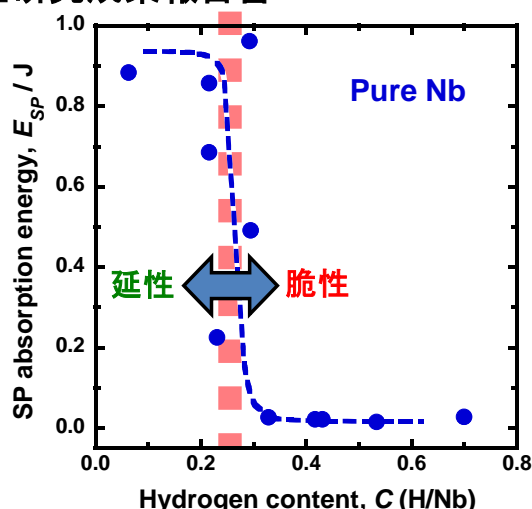


図 1. 純ニオブの 固溶水素濃度 と SP 吸収エネルギー の関係

破壊へと遷移する。この延性から脆性へ遷移する水素濃度 (DBTC: Ductile to Brittle Transition hydrogen Concentration) は、約 0.2 ~ 0.25 (H/M) にあることが分かる。すなわち、固溶水素濃度が低い場合には、純ニオブでも水素雰囲気中で延性的な性質を有している。この結果は、ニオブの耐水素脆性を改善する上で重要な知見である。

(2) 合金化による水素化特性の制御とニオブの耐水素脆性の改善

合金の水素化特性を調べるために、水素圧力-水素濃度-等温線 (PCT) の測定を行った。一例として、Nb-W 系合金の PCT 曲線を図 2 に示す。図に示すように、タングステンやモリブデンの添加によって PCT 曲線が立ち上がり、同じ水素圧力を負荷した場合の固溶水素濃度が抑制できることが分かる。

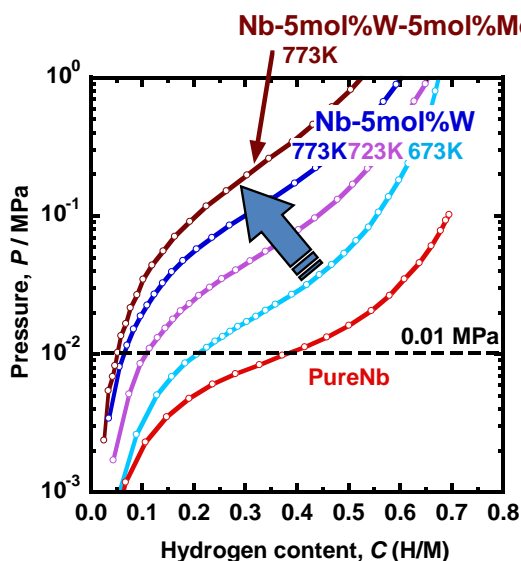


図 2. Nb-W 系合金の PCT 曲線

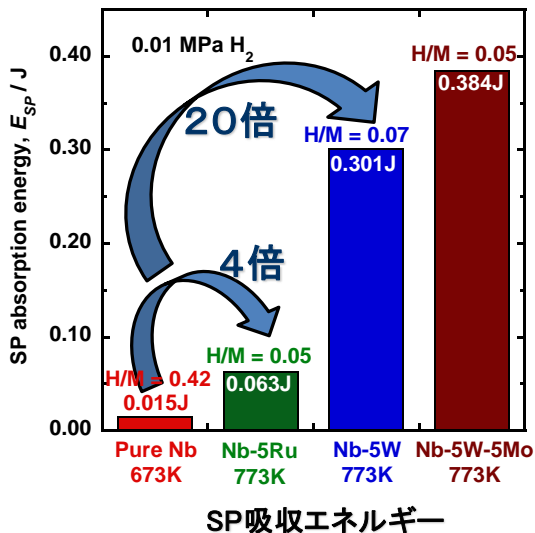


図3. 純ニオブおよびニオブ合金のSP吸収エネルギー

また、温度の上昇とともにPCT曲線は更に立ち上がり、固溶水素濃度の抑制効果は高温ほど高いことが明らかになった。

このように合金化あるいは温度の制御によってPCT曲線が変化し、固溶水素濃度を抑制できる。その結果として、耐水素脆性が改善されることが明らかになった。実際にNb-5mol%Ru合金、Nb-5mol%W合金およびNb-5mol%W-5mol%Mo合金を773K、0.01MPaの水素雰囲気中でSP試験したときのSP吸収エネルギーを、純ニオブを673K、0.01MPaで試験した場合と比較して図3に示す。固溶水素濃度を抑制することによって、SP吸収エネルギーは純ニオブに較べて、Nb-5mol%Ru合金では約4倍、Nb-5mol%W合金では約20倍、Nb-5mol%W-5mol%Mo合金では約25倍も増大している。このように、固溶水素濃度を抑制することによって、ニオブ合金の耐水素脆性が改善されることが明らかになった。

(3) 水素の化学ポテンシャルに基づく水素透過能の理解

従来、水素透過膜の特性は水素透過係数 ϕ を用いて評価されてきた。しかし、ニオブおよびニオブ合金はジューベルト則に従わないため、水素透過能を ϕ を用いて評価することは適切ではない。さらに、ジューベルト則に従うパラジウム合金でも、水素透過速度が ϕ では評価出来ないことが明らかになった。

本研究では、ニオブ系合金およびパラジウム系合金について、種々の温度および水素圧力条件下で水素透過試験を行い、得られた結果を水素の化学ポテンシャルの観点から解析した。その結果、水素透過速度が $c \times \Delta\mu$ に比例することが明らかになった。ここで、 $\Delta\mu$ は1次側(P_1)と2次側(P_2)の水素原子の化学ポテンシャルの差であり、圧力の関数と

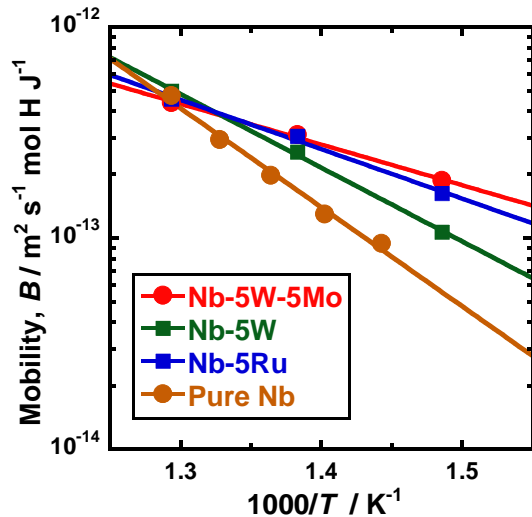


図4. ニオブ合金膜における水素原子の易動度のアレニウスプロット

して $\Delta\mu = 1/2 RT \ln(P_1/P_2)$ と表記される。 c は固溶水素濃度である。

この考え方に基づいて、ニオブ合金中の水素原子の水素の拡散現象を水素の化学ポテンシャルの観点から解析した。図4は、ニオブ合金中の水素の易動度 B のアレニウスプロットである。この図より、ニオブ合金中の水素原子の易動度の温度依存性と、易動度の活性化エネルギーに及ぼす合金効果を初めて明らかにした。

(4) 5族金属系水素透過合金の設計指針

上記の結果を総合して、高い水素透過能と優れた耐水素脆性を両立されるための設計指針を提唱した。水素の化学ポテンシャルに基づいた水素透過合金膜の設計指針の概念図を図5に示す。圧力-組成-等温線(PCT曲線)を制御し、固溶水素濃度を延性・脆性遷移水素濃度(DBTC)以下に抑制する。こ

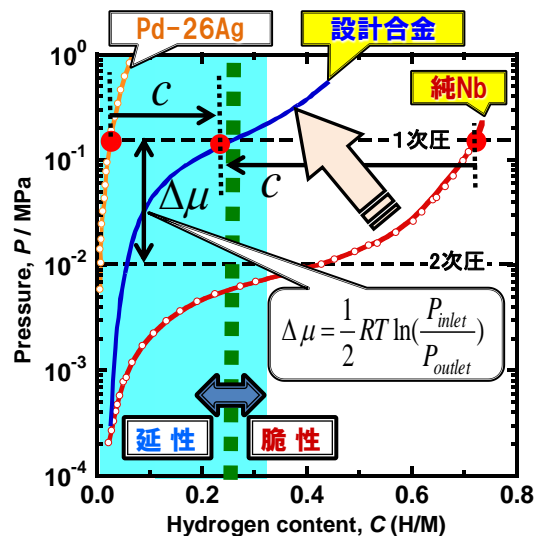


図5. 設計指針の概念図 (PCT 曲線)

れにより耐水素脆性の向上を図る。その上で、 $c \times \Delta \mu$ が高い値となる温度と水素圧力の条件を導出し、高い水素透過速度を得る。例えば、Pd-26Ag 合金は PCT 曲線が立ち上がり過ぎていたため固溶水素濃度が非常に小さい。この場合には、固溶水素濃度を増加させるための設計が必要になる。この設計指針に基づいて、実用 Pd-Ag 合金を遙かに凌駕する高い水素透過性能と、優れた耐水素脆性を発揮する、Nb-Ru 合金、Nb-W 合金、Nb-W-Mo 合金などの開発に成功した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 21 件)

1. Y. Awakura, T. Nambu, M. Matsumoto and H. Yukawa, Hydrogen solubility and permeability of Nb-W-Mo alloy membrane, J. Alloys Compd., in press, 査読有
2. H. Yukawa, T. Nambu and M. Matsumoto, V-W Alloy Membranes for Hydrogen Purification, J. Alloys Compd., in press, 査読有
3. H. Yukawa, T. Nambu and M. Matsumoto, In-situ analysis of hydrogen mobility during hydrogen permeation through Nb-based hydrogen permeable membranes, Defect and Diffusion Forum, in press. 査読有
4. H. Yukawa, T. Nambu and M. Matsumoto, Ta-W Alloy for Hydrogen Permeable Membrane, Mater. Trans., in press, 査読有
5. Y. Awakura, T. Nambu, M. Matsumoto and H. Yukawa, Hydrogen solubility and permeability of Nb-W-Mo alloy membrane, J. Alloys Compd., in press, 査読有
6. H. Yukawa, G. X. Zhang, M. Morinaga, T. Nambu and Y. Matsumoto, Alloying effects on the hydrogen diffusivity during hydrogen permeation through Nb-based hydrogen permeable membranes, Defect and Diffusion Forum, **297-301** (2010), 1091-1096, 査読有
7. G. X. Zhang, H. Yukawa, T. Nambu, Y. Matsumoto and M. Morinaga, Alloying effects of Ru and W on hydrogen diffusivity during hydrogen permeation through Nb-based hydrogen permeable membranes, Int' l J. Hydrogen Energy, **35** (2010), 1245-1249, 査読有
8. 湯川宏, 松本佳久, 南部智憲, 高純度水素を分離・精製するためのニオブ系固溶体合金膜の開発, OHM, 97 (2010), 2-3, 査読無
9. 湯川宏, 南部智憲, 松本佳久, 高い水素透過性と優れた耐水素脆性を両立したニオブ系固溶体合金膜の開発, 燃料電池, **10** (2010), 45-51, 査読無
10. H. Yukawa, M. Morinaga, T. Nambu and Y. Matsumoto, A New Concept for Alloy Design of Nb-based Hydrogen Permeable Alloys with High Hydrogen Permeability and Strong Resistance to Hydrogen Embrittlement, Mater. Sci. Forum, **654-656** (2010), 2827-2830, 査読有
11. H. Yukawa, G. X. Zhang, N. Watanabe, M. Morinaga, T. Nambu and Y. Matsumoto, Analysis of hydrogen diffusion coefficient during hydrogen permeation through niobium and its alloys, J. Alloys Compd., **476** (2009), 102-106, 査読有
12. H. Yukawa, G. X. Zhang, N. Watanabe, M. Morinaga, T. Nambu and Y. Matsumoto, Hydrogen diffusion coefficient during hydrogen permeation through Nb-based hydrogen permeable membranes, Defect and Diffusion Forum, **283-286** (2009), 225-230, 査読有
13. N. Watanabe, H. Yukawa, T. Nambu, Y. Matsumoto, G. X. Zhang and M. Morinaga, Alloying effects of Ru and W on the resistance to hydrogen embrittlement and hydrogen permeability of niobium, J. Alloys Compd., **477** (2009), 851-854, 査読有
14. 渡邊直, 湯川宏, 南部智憲, 松本佳久, 張国興, 森永正彦, 水素透過用 Nb-W-Ta 合金の水素雰囲気中における機械的性質と水素透過能, 日本金属学会誌, **73** (2009), 742-746, 査読有
15. H. Yukawa, T. Nambu, Y. Matsumoto, N. Watanabe, G. X. Zhang and M. Morinaga, Alloy Design of Nb-Based Hydrogen Permeable Membrane with Strong Resistance to Hydrogen Embrittlement, Mater. Trans., **49** (2008), 2202-2207, 査読有
16. G. X. Zhang, H. Yukawa, N. Watanabe, Y. Saito, H. Fukaya, M. Morinaga, T. Nambu and Y. Matsumoto, Analysis of hydrogen diffusion coefficient during hydrogen permeation through pure niobium, Int' l J. Hydrogen Energy, **33** (2008), 4419-4423, 査読有
17. T. Nambu, K. Shimizu, Y. Matsumoto, R. Rong, N. Watanabe, H. Yukawa, M. Morinaga and I. Yasuda, Enhanced Hydrogen Embrittlement of Pd-coated Niobium Metal Membrane Detected by In-situ Small Punch Test under Hydrogen Permeation, J. Alloys Compd., **446-447** (2007), 588-592, 査読有

〔学会発表〕(計 65 件)

1. 湯川宏, 森永正彦, 南部智憲, 松本佳久, 水素の化学ポテンシャルに基づいた水素透過能の理解, 日本金属学会. (2010. 3. 30). 筑波大学.

2. 南部智憲, 湯川宏, 森永正彦, 松本佳久, ニオブの水素透過能と水素の化学ポテンシャル, 日本金属学会, (2010. 3. 30), 筑波大学.
3. 松本佳久, 湯川宏, 張国興, 森永正彦, 南部智憲, Nb, V および V-W 水素透過膜の延性-脆性遷移固溶水素濃度, 日本金属学会, (2010. 3. 28), 筑波大学.
4. 湯川宏, 優れた水素透過性能と耐水素脆性を両立させたニオブ系水素透過合金, 第6回 国際水素・燃料電池展 FC-EXPO 2010, (2010. 3. 4), 東京.
5. 湯川宏, 張国興, 森永正彦, 南部智憲, 松本佳久, 5A 族金属系合金の水素化特性と水素透過能, 日本金属学会, (2009. 9. 16), 京都大学.
6. 南部智憲, 湯川宏, 張国興, 森永正彦, 松本佳久, Nb-W 系合金の水素化特性と水素透過能に及ぼす Mo の添加効果, 日本金属学会, (2009. 9. 16), 京都大学.
7. H. Yukawa, G. X. Zhang, M. Morinaga, T. Nambu and Y. Matsumoto, Alloying effects on the hydrogen diffusivity during hydrogen permeation through Nb-based hydrogen permeable membranes, 5th Int' l Conf. on Diffusion in Solids and Liquids, (2009. 6. 24), Rome, Italy.
8. 湯川宏, 張国興, 渡邊直, 森永正彦, 南部智憲, 松本佳久, ニオブ系水素透過膜の水素透過中その場の水素拡散係数の解析, 日本金属学会, (2009. 3. 29), 東工大.
9. H. Yukawa, M. Morinaga, N. Watanabe, G. X. Zhang, T. Nambu, Y. Matsumoto and I. Yasuda, Alloying effects on hydrogen solubility and resistance to hydrogen embrittlement for Nb-based hydrogen permeable membranes, 10th Int' l Conf. on Inorganic Membranes (ICIM10), (2008. 8. 21), Tokyo, Japan.
10. H. Yukawa, N. Watanabe, G. X. Zhang, H. Fukaya, Y. Saito, M. Morinaga, T. Nambu and Y. Matsumoto, Hydrogen diffusion coefficient during hydrogen permeation through Nb-based hydrogen permeable membranes, 4th Int' l Conf. on Diffusion in Solids and Liquids (DSL-2008), (2008. 7. 9), Barcelona, Spain.
11. H. Yukawa, N. Watanabe, G. X. Zhang, H. Fukaya, Y. Saito, M. Morinaga, T. Nambu and Y. Matsumoto, Analysis of hydrogen diffusion coefficient during hydrogen permeation through niobium and its alloys, Int' l Symp. on Metal-Hydrogen Systems (MH2008), (2008. 6. 25), Reykjavík, Iceland
12. 湯川宏, 張国興, 森永正彦, 渡邊直, 南部智憲, 松本佳久, 高固溶水素濃度状態における水素透過能の解析法, 日本金属学会, (2008. 3. 27), 武蔵野工大.
13. 南部智憲, 松本佳久, 渡邊直, 湯川宏, 張国興, 森永正彦, 高い水素透過能と耐水素脆性および耐久性に優れたニオブ系水素透過膜合金の設計方法, 日本金属学会, (2008. 3. 27), 武蔵野工大.
14. 松本佳久, 佐藤翔平, 森迫和宣, 都甲紘千, 渡邊直, 南部智憲, 湯川宏, 森永正彦, 水素透過その場破壊試験装置の開発と水素脆性の定量評価, 日本金属学会, (2008. 3. 27), 武蔵野工大.
15. 湯川宏, 渡邊直, 張国興, 森永正彦, 南部智憲, 松本佳久, ニオブ系水素透過膜合金の耐水素脆性改善のための合金設計, 材料における水素有効利用研究会, (2007. 12. 7), 屋久島.

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 13 件)

名称: 水素分離方法及び装置

発明者: 湯川宏, 南部智憲, 松本佳久, 森永正彦,
黒川英人

権利者: 名古屋大学、国立高専機構、東京ガス(株)

種類: 特許

番号: 特願 2010-213773

出願年月日: 2010 年 9 月 24 日

国内外の別: 国内

名称: 水素分離膜

発明者: 湯川宏, 南部智憲, 松本佳久, 森永正彦,
黒川英人

権利者: 名古屋大学、国立高専機構、東京ガス(株)

種類: 特許

番号: 特願 2010-213772

出願年月日: 2010 年 9 月 24 日

国内外の別: 国内

名称: 水素分離膜および水素分離法

発明者: 湯川宏, 南部智憲, 松本佳久, 森永正彦,
黒川英人、西井匠、白崎義則、安田勇

権利者: 名古屋大学、国立高専機構、東京ガス(株)

種類: 特許

番号: PCT/JP2010/065788

出願年月日: 2010 年 7 月 30 日

国内外の別: 国外

名称: 水素透過速度の推定方法、水素分離膜装置およびその運転方法

発明者: 湯川宏, 南部智憲, 松本佳久, 森永正彦,
黒川英人

権利者: 名古屋大学、国立高専機構、東京ガス(株)

種類: 特許

番号: 特願 2010-172964

出願年月日: 2010 年 7 月 30 日

国内外の別: 国内

名称：5 A族金属系水素分離膜を用いた水素分離システム
発明者：湯川宏、南部智憲、松本佳久、森永正彦、黒川英人、西井匠、白崎義則、安田勇
権利者：名古屋大学、国立高専機構、東京ガス(株)
種類：特許
番号：特願 2010-007613
出願年月日：2010年1月15日
国内外の別：国内

名称：2 段式水素分離型改質器
発明者：湯川宏、南部智憲、松本佳久、森永正彦、黒川英人、西井匠、白崎義則、安田勇
権利者：名古屋大学、国立高専機構、東京ガス(株)
種類：特許
番号：特願 2010-007516
出願年月日：2010年1月15日
国内外の別：国内

名称：Nb 膜、周期律表 5 A族金属合金膜を使用した水素分離システム
発明者：湯川宏、南部智憲、松本佳久、森永正彦、黒川英人、西井匠、白崎義則、安田勇
権利者：名古屋大学、国立高専機構、東京ガス(株)
種類：特許
番号：特願 2010-007428
出願年月日：2010年1月15日
国内外の別：国内

名称：V-W 系合金膜からなる水素分離膜及び水素分離方法
発明者：湯川宏、南部智憲、松本佳久、森永正彦、黒川英人、西井匠、白崎義則、安田勇
権利者：名古屋大学、国立高専機構、東京ガス(株)
種類：特許
番号：特願 2009-212550
出願年月日：2009年9月14日
国内外の別：国内

名称：Nb-W-Mo 系合金膜からなる水素分離膜及び水素分離法
発明者：湯川宏、南部智憲、松本佳久、森永正彦、黒川英人、西井匠、白崎義則、安田勇
権利者：名古屋大学、国立高専機構、東京ガス(株)
種類：特許
番号：特願 2009-212357
出願年月日：2009年9月14日
国内外の別：国内

名称：水素分離装置および水素分離方法
発明者：湯川宏、南部智憲、森永正彦
権利者：名古屋大学、国立高専機構
種類：特許
番号：特願 2009-073130,
出願年月日：2009年3月25日
国内外の別：国内

名称：Nb 膜を使用した水素分離システム
発明者：湯川宏、南部智憲、松本佳久、森永正彦、黒川英人、西井匠、白崎義則、安田勇
権利者：名古屋大学、国立高専機構、東京ガス(株)
種類：特許
番号：特願 2009-062146
出願年月日：2009年3月14日
国内外の別：国内

名称：Nb 膜からなる水素分離膜による水素分離法
発明者：湯川宏、南部智憲、松本佳久、森永正彦、黒川英人、西井匠、白崎義則、安田勇
権利者：名古屋大学、東京ガス(株)
種類：特許
番号：特願 2008-072607
出願年月日：2008年3月19日
国内外の別：国内

名称：Nb-W 系合金膜からなる水素分離膜及び水素分離法
発明者：湯川宏、南部智憲、松本佳久、森永正彦、黒川英人、西井匠、白崎義則、安田勇
権利者：名古屋大学、東京ガス(株)
種類：特許
番号：特願 2008-072609
出願年月日：出願日：2008年3月19日
国内外の別：国内

〔その他〕
新聞報道：朝日新聞、中日新聞、日刊工業新聞、東京新聞 他
2010年7月15日 朝刊

ホームページ等
<http://sigma.numse.nagoya-u.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者
湯川 宏 (Hiroshi Yukawa)
名古屋大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：50293676

(2) 研究分担者
南部 智憲 (Tomonori Nambu)
鈴鹿工業高等専門学校・材料工学科・准教授
研究者番号：10270274

松本 佳久 (Yoshihisa Matsumoto)
大分工業高等専門学校・機械工学科・教授
研究者番号：40219522

森永 正彦 (Masahiko Morinaga)
名古屋大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：50126950