

令和 6 年 6 月 24 日現在

機関番号：54101

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01658

研究課題名（和文）プロチウム障壁成長コントロール因子の解明で実現する高耐久集合組織制御型水素分離膜

研究課題名（英文）Elucidation of Protium Barrier Growth Control Factors and Realization of Highly Durable Hydrogen Permeable Alloy Membranes by Crystal Orientation controlled

研究代表者

南部 智恵（Nambu, Tomonori）

鈴鹿工業高等専門学校・材料工学科・教授

研究者番号：10270274

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,700,000円

研究成果の概要（和文）：耐久性に優れるPd触媒被覆V-10Fe合金膜を開発するために、水素透過合金膜のプロチウム拡散の障壁として働く因子を調査した。Pd触媒との相互拡散によって形成される金属間化合物だけが、V膜の水素透過性低下の原因ではない。VがPd触媒に拡散して固溶体を形成することも、V膜の水素透過性を低下させる。(110)方位に配向したV結晶は、Pdとの相互拡散反応を起こしにくい。HPT処理後の再結晶熱処理は、V-10Fe合金膜の(110)方位への配向性を向上することができる。HPT処理のみのV-10Fe合金膜の水素透過耐久性は圧延膜より低い。HPT処理後の再結晶化により、圧延膜よりも水素分離耐久性が向上する。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現在、国内で工業的に消費されている水素は、海外から輸入される天然ガスから製造されている。2050年カーボンニュートラルを実現するために、輸入資源を天然ガスからアンモニアへと転換することが計画されている。このエネルギー資源のパラダイムシフトに備え、アンモニア分解ガスから水素のみを分離・精製する新技術の開発が急務とされている。バナジウム膜による水素分離・精製法は他の方法と比較してコンパクトかつ高効率に超高純度の水素が得られる方法である。しかしながら、表面Pd触媒層の低い耐久性が実用化の障壁となっている。本研究で明らかにした結晶方位制御という新たな耐久性向上技術はバナジウム膜の社会実装を加速する。

研究成果の概要（英文）：Factors that act as barriers to protium diffusion in hydrogen-permeable alloy membranes were investigated in order to develop a Pd-coated V-10Fe alloy membrane with excellent durability. Intermetallic compounds formed by interdiffusion with the Pd catalyst are not the only cause of the reduced hydrogen permeability through the V membrane. Diffusion of V into the Pd catalyst to form a solid solution also reduces the hydrogen permeability through the V membrane. (110) oriented V crystals are less likely to undergo interdiffusion reactions with Pd. Recrystallization heat treatment after HPT processing can improve the (110) orientation of the V-10Fe alloy membrane. The durability of the hydrogen permeability of a V-10Fe alloy membrane with HPT processing only is lower than that of a rolled membrane. Recrystallization after HPT processing provides better hydrogen separation durability than rolled membranes.

研究分野：金属材料

キーワード：水素分離 水素透過 高圧ねじり加工 水素キャリア 集合組織

1. 研究開始当初の背景

海外で製造した安価な水素をアンモニアや有機ヒドライドなどのキャリア物質に変換し、安全に輸送・貯蔵・利用することを国策として進めている（水素・燃料電池戦略ロードマップ 2019）。このような水素サプライチェーンを実現する上で、キャリア物質から水素のみを分離・精製する技術を確認し、水素を安価に安定提供することは喫緊の課題である。

この課題解決に向けて開発が進められている V 系合金膜は、実用 Pd 合金膜よりも高い水素分離性能と安い原料コストが魅力であるが、水素分離耐久性に乏しいという問題がある。水素分離膜の研究分野では非 Pd 系合金膜の機能低下について永く議論されてきた。最も有力な見解として、表面に薄くコーティングされている Pd 触媒層と合金膜との界面で水素原子（プロチウム）の拡散障壁となる相互拡散層（プロチウム障壁）を形成することが機能低下の原因とされている。プロチウム障壁の形成を防止するために、触媒層の化学組成や、界面への窒化物・酸化物の挿入が検討されてきたが、未だ完全な課題解決には至っていない。一例として、500、100 時間程度の水素分離試験で機能喪失した膜試料断面の SEM 像を図 1 に示す。試験前に厚さ 200nm であった触媒層が厚さ約 1 μ m ものプロチウム障壁に成長している。一方申請者らは最近、「V 系合金膜のプロチウム障壁の形成進度が V 基材の結晶方位によって著しく異なっていることを発見」した。特に、図 2 に示すように(110)面ではプロチウム障壁の形成が全く進行しておらず、厚さ 200nm の健全な触媒層が維持されているという驚くべき事実を捉えた。この結果は V 系合金膜の結晶方位によってプロチウム障壁の形成エネルギーが大きく異なっており、結晶方位を綿密に制御することで水素分離膜の耐久性を飛躍的に改善できることを示唆している。

一方、アンモニア分解ガスからの水素分離に最適設計した V-10Fe 合金膜を用いて、アンモニア分解模擬ガスからの水素分離試験結果を図 3 に示す。350 $^{\circ}$ C では、設計合金膜は市販 Pd-Ag 合金膜の実に 3 倍以上の水素分離速度（350 $^{\circ}$ C の実運転条件下）を発揮する。この独自設計した V 系合金膜を搭載した大容量超高純度水素分離デバイスでは、約 12cm 四方サイズのデバイス容積で、家庭用エネファーム 1 台分に相当する水素燃料の製造が可能である。この大容量高純度水素分離デバイスは、水素ステーションでの実用化も期待できる。しかしながら例によって、この Fe 添加 V 合金膜も 1000 時間程度の中に水素分離速度は次第に低下する傾向を示す。図 3 に示すように、500 $^{\circ}$ C での加速劣化試験ではわずか 100 時間程度で水素分離能力を喪失している。開発デバイスの実運転条件下では、3 万時間以内に初期性能の 20%にまで低下すると試算しており、水素ステーションに求められる 10 万時間の安定稼働には遠く及ばない。我が国が目指す水素サプライチェーンを実現するために、Fe 添加 V 合金膜の機能低下・喪失の問題を解決し、高耐久性水素合金膜を創出する必要がある。

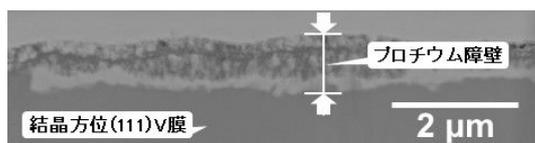


図 1 500 で機能を喪失した膜断面の SEM 像

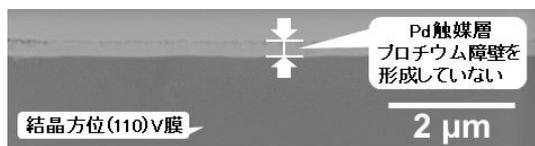


図 2 500 でもプロチウム障壁を形成していない(110)結晶断面の SEM 像

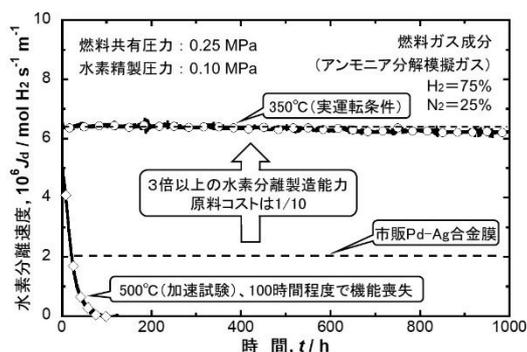


図 3 水素分離反応の経時変化

2. 研究の目的

本研究では、プロチウム障壁の成長に合金膜の結晶方位が関与していることに着目した。プロチウム障壁の成長速度が V 基材の結晶方位によって変化するメカニズムを解明し、耐久性に優れた Fe 添加 V 合金膜の革新的設計法を確認することが本研究の目的である。bcc 格子構造内部を動き回るプロチウムの拡散速度は結晶方位に依存しない。このよう学術的知見の観点から、bcc 金属膜の水素分離性能には異方性が現れないはずであり、結晶方位を制御する必要は無いと理解されてきた。一方、我々は(110)結晶方位を有する V 合金膜がプロチウム障壁を形成しにくいことを捉えており、bcc 格子構造を有する V 合金膜であっても結晶方位を制御することが重要であると考えている。また、高圧ねじり (HPT) 加工した純 V を再結晶化すると全面が優先方位(110)に配向した集合組織が得られることを予備実験で既に見出している。すなわち HPT 加工と適切な熱処理とを組み合わせることにより、プロチウム障壁を形成しにくい V 系合金膜の開発に挑戦する。

3. 研究の方法

3.1. 試料

太陽鋳工株式会社で製造された純V板材、およびV-10Fe合金板材より、直径20mmのディスク状試料を切り出した。厚さ0.1mmと0.8mmのディスク状試料を準備し、0.1mmの試料については、表面にPd触媒を厚さ200nmまでアークプラズマ蒸着し、水素透過膜試料とした。一方、厚さ0.8mmのディスク状試料については、HPT加工後に膜表面を鏡面まで研磨することで厚さ100 μ mに調整後、表面にPd触媒を厚さ200nmまでアークプラズマ蒸着し、水素透過膜試料とした。

3.2. HPT加工

図4にHPT加工治具の模式図を示す。直径20mm、厚さ0.8mmのディスク状試料を上下のアンビル間に装填し、圧力5GPa、回転速度0.2rpmでHPT加工した。純V HPT加工材の中心からの硬度変化を図5に示す。HPT加工回転数1回転では、中心から3mm付近まで硬度が上昇しており、全面に渡って十分に加工硬化していないことがわかる。一方、HPT加工回転数10回転では、中心から0.5mm付近ですでに最高硬度の約430HVに到達しており、全面に渡って一様な硬度が得られている。そこで本研究では、加工回転数10回転を採用した。HPT加工したディスク状試料を1000の真空中で30分間熱処理後、厚さ0.1mmとなるまで両面を鏡面研磨し、水素透過膜試料とした。

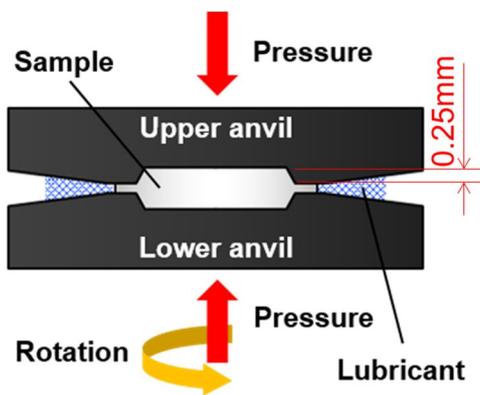


図4 HPT加工治具の模式図

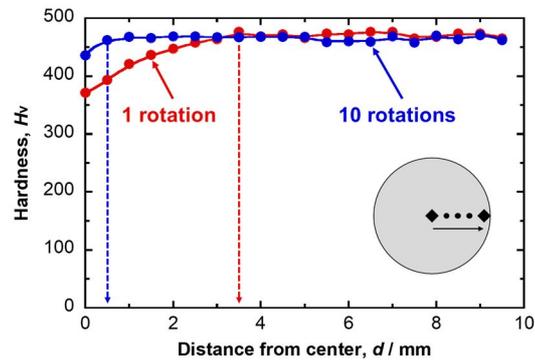


図5 HPT加工材の硬度変化

3.3. 水素透過試験

図6に水素分離試験装置、ならびに水素分離試験セルの膜試料固定部の模式図を示す。2枚のSUS316製1/2インチガスケット間に膜試料を挟み込み、1/2インチVCR継手間に膜試料を固定した。試験セル内を真空排気しつつ、管状電気炉で試験温度まで加熱後、一次側に所定の圧力まで水素、あるいは水素・窒素混合ガスを導入し、膜試料を介して二次側へと透過するガス流量を流量計で計測した。試験温度は300~500、一次側供給ガス圧力は0.15~0.4MPaとし、二次側は真空排気、あるいは大気圧とし、様々な試験温度、および水素分圧差の条件下で水素透過速度を計測した。試験後に膜試料を取り出し、走査電子顕微鏡、あるいは透過電子顕微鏡を用いて膜試料表面を観察するとともに、X線回折測定によって膜試料の構造変化等を調査した。

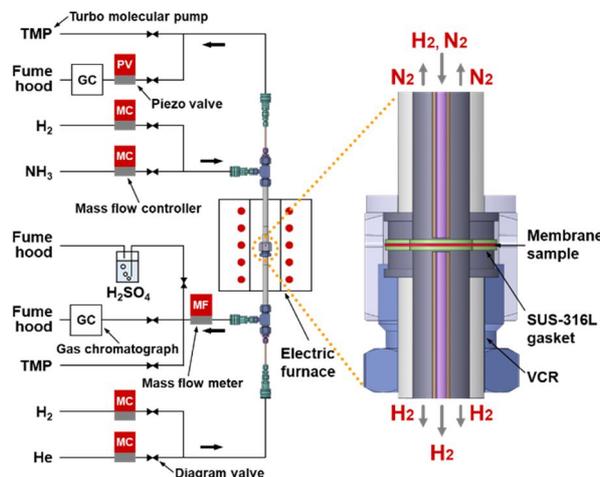


図6 水素分離試験装置の模式図

4. 研究成果

4.1. Fe 添加が再結晶化に及ぼす影響の解明と Fe 添加 V 合金膜の結晶方位制御法の確立

HPT 加工した純 V および V-10Fe 合金膜試料を真空中で室温から 1000 まで加熱し、300 から 1000 の範囲において 100 刻みにその場 X 線回折測定を行った。得られた X 線回折パターンを図 7 に示す。図 7(a)の純 V では、800 付近から (110) の回折ピークが強くなり、1000 では (110) に強く配向している。一方、図 7(b)の V-10Fe 合金では、温度の上昇にともなって次第に (110) の回折強度が強くなる傾向を示している。しかしながら、1000 でも (200) や (211) の小さいピークが表れており、純 V のように (110) に強く配向した集合組織を形成していない。

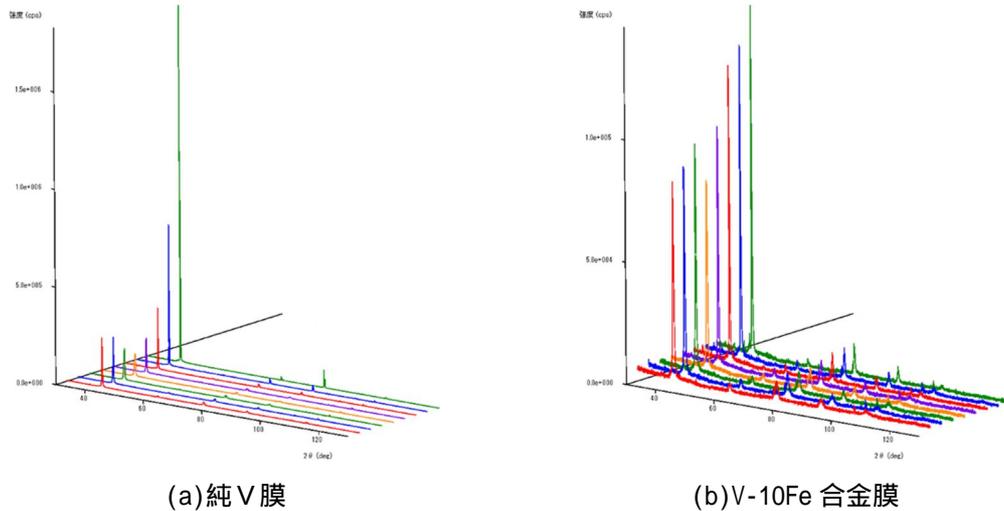


図 7 HPT 加工した純 V および V-10Fe 合金膜のその場 X 線回折パターン

HPT 加工した V-10Fe 合金について、1000 の真空中にて 1 時間、および 24 時間熱処理した試料の X 線回折測定を行った。その結果、1 時間の熱処理では (110) への配向が強くなるが、24 時間熱処理すると (211) 方位への配向も強くなるのがわかった。これは再結晶化後の粒成長により、(211) の面積率が大きくなったためと理解している。このように、V-10Fe 合金膜では (110) 集合組織のみに配向させることは困難であり、熱処理時間が増大すると (110) 以外の結晶方位を有する結晶組織が粗大化することが明らかとなった。

4.2. プロチウム障壁成長プロセスのその場観察と成長メカニズムの解明

V-10Fe 合金膜表面に Pd-25Ag 合金触媒を厚さ 200nm 被覆した膜試料を 500 の真空中で 24 時間熱処理し、膜試料表面の変化を調査した。表面を SEM 観察した結果を図 8 に示す。結晶粒界はドーム状に盛り上がり、光学顕微鏡観察で黒く変色している結晶の表面は荒れた状態で盛り上がっている。SEM 像中央部の平滑結晶部と黒色結晶部との境界付近を FIB で断面加工し、SEM で観察した断面 SEM 像を図 9 に示す。平滑な結晶部では、直上に被覆された Pd-25Ag 触媒層との間に相互拡散反応は生じておらず、健全な状態が維持されている。一方、黒色に変色した結晶部では、Pd-25Ag 触媒層がやや厚くなっており、また、V-10Fe 合金側にも触媒層側の成分が拡散したと考えられる変質層が形成されている。特に、結晶粒界部では相互拡散反応が激しく生じているようで、触媒層側、ならびに V-10Fe 側ともに相互拡散層が広がっている。EBSD 解析を行った結果、平滑な結晶部は表面が (110) 方位の結晶であり、黒色部の結晶方位は (100) であった。このように、(110) 方位の結晶では相互拡散が抑えられることが明らかとなった。

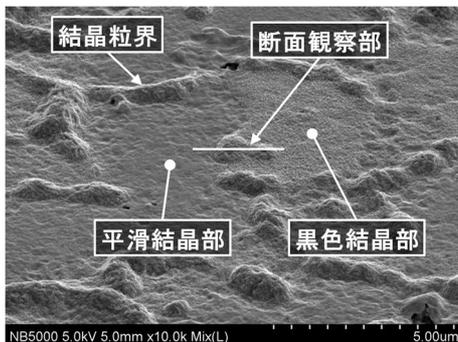


図 8 表面 SEM 観察像

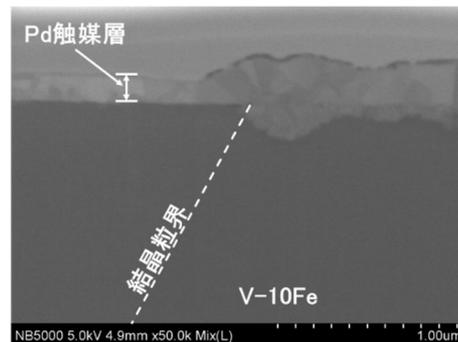


図 9 断面 SEM 観察像

Pd 触媒被覆 V 膜を 400 °C にて水素透過試験を行った結果、時間の経過とともに 400 °C でも水素透過速度が低下する現象を捉えた。そこで、Pd 触媒被覆 V 膜を 400 °C で熱処理した断面 TEM 観察像および EDS マッピング像を図 10 に示す。Pd 触媒層に V が拡散し、固溶体を形成している様子がわかる。特に、Pd 層の結晶粒界に沿って V が濃縮しており、結晶粒界で優先的に拡散が生じていることも捉えることができた。さらに最表面に V が濃縮しており、酸素濃度も高いことから、表面で酸化 V を形成していることも明らかとなった。これまで、Pd 触媒被覆 V 膜の水素透過能の劣化は金属間化合物の形成によるものだと考えられてきたが、新たに Pd-V 固溶体、ならびに酸化 V の形成により引き起こされることを明らかにした。

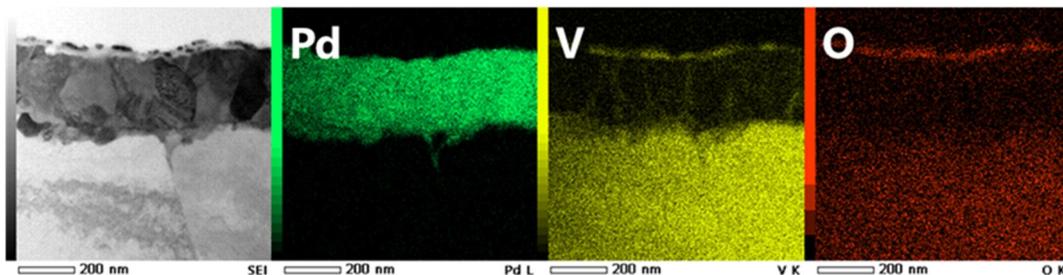


図 10 熱処理後の Pd 触媒被覆 V 膜断面の TEM 観察像、および EDS マッピング像

4.3. 優先方位(110)再結晶集合組織に制御された Fe 添加 V 合金膜の水素分離耐久性性能評価

HPT 加工後、1000 °C の真空中で 1 時間熱処理した V-10Fe 合金膜について、500 °C での水素分離試験結果を図 11 に示す。比較のために、HPT 加工のみ、および圧延加工後に 1000 °C の真空中で 1 時間熱処理した V-10Fe 合金膜の試験結果を同図中に示す。一次側には、全圧 0.3MPa の水素・窒素混合ガスを 100mL/min ($H_2 = 75\text{mL/min}$, $N_2 = 25\text{mL/min}$) で供給し、二次側に透過する水素圧力を大気圧として水素分離速度を計測した。図 11 の縦軸は、水素分離速度の初期性能を 100% としてプロットしている。HPT 加工材は水素分離試験開始直後から急速に水素分離速度が低下し、3 時間程度で水素分離能を喪失した。圧延材、および HPT 加工材においても、時間が経過するに従って水素分離速度が低下している。しかしながら、初期性能の 50% まで低下する時間は圧延材では約 5 時間後、HPT 加工材では約 17 時間後と、HPT 加工材の耐久性は圧延材の 3 倍以上にまで改善されている。HPT 加工材を熱処理し、(110) 集合組織を形成することにより、Pd 触媒層の劣化を抑制することで、V-10Fe 合金膜の耐久性を改善できることを明らかにした。

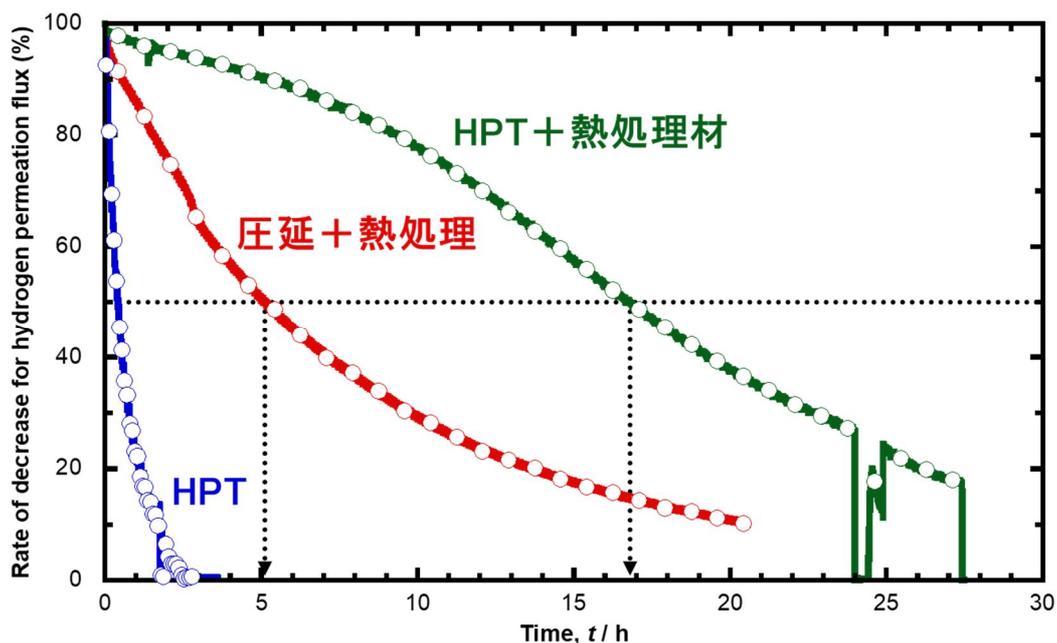


図 11 V-10Fe 合金膜の水素分離速度の経時変化

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Omata Kaori, Sato Katsutoshi, Nagaoka Katsutoshi, Yukawa Hiroshi, Matsumoto Yoshihisa, Nambu Tomonori	4. 巻 47
2. 論文標題 Direct high-purity hydrogen production from ammonia by using a membrane reactor combining V-10mol%Fe hydrogen permeable alloy membrane with Ru/Cs20/Pr6011 ammonia decomposition catalyst	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 International Journal of Hydrogen Energy	6. 最初と最後の頁 8372 ~ 8381
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ijhydene.2021.12.191	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 前田晃志, 松本佳久
2. 発表標題 バナジウムの機械的特性に及ぼす固溶水素濃度と結晶粒径の影響
3. 学会等名 第32回日本MRS年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 藤丸朋泰, 松本佳久
2. 発表標題 バナジウム中の水素の存在状態および拡散経路の解明のための新しいITDAシステムの開発
3. 学会等名 第32回日本MRS年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松本佳久, 木本裕大, 佐藤宏和, 森迫和宣
2. 発表標題 バナジウム中の水素の高速拡散経路の人工的増殖による水素透過性能の向上
3. 学会等名 第32回日本MRS年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 男澤桜子, 清水一行, 鎌田康寛, 松本佳久
2. 発表標題 Vを主成分とするHEA・MEAの創製と水素透過能
3. 学会等名 日本金属学会2022年秋期第171回講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松本佳久
2. 発表標題 水素分離・精製に向けた金属膜材料研究の取り組みと最近の進展について
3. 学会等名 第16回水素若手研究会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 杉村友高, 片伯部拳磨, 南部智慧, 小俣香織, 戸高義一, 櫻井星児, 吉永英雄
2. 発表標題 高圧ねじり加工による集合組織制御型バナジウム系水素分離合金膜の製造技術の開発
3. 学会等名 2021年度先進的技術シンポジウム（ATS2021）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小俣香織, 南部智慧, 湯川宏, 佐藤勝俊, 永岡勝俊, 松本佳久
2. 発表標題 V-10mol%Fe水素分離合金膜とRu/Cs20/Pr6011アンモニア分解触媒とを組み合わせたメンブレンリアクタによる高純度水素製造
3. 学会等名 日本金属学会2022年春期（第170回）講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 南部智恵, 小俣香織, 湯川宏, 佐藤勝俊, 永岡勝俊, 松本佳久
2. 発表標題 アンモニアガスから直接水素を製造するメンブレンリアクタでのPdコーティングV-10mol%Fe合金膜の水素透過能
3. 学会等名 日本金属学会2022年春期(第170回)講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 高橋雄大, 南部智恵
2. 発表標題 V-10mol%Fe水素透過合金膜とRu/Cs20/Pr6011アンモニア分解触媒とを組み合わせた水素製造膜反応器の開発
3. 学会等名 第31回材料フォーラムTOKAI
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 水素分離膜	発明者 松本佳久, 佐藤宏和	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2023-30956	出願年 2023年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	松本 佳久 (Matsumoto Yoshihisa) (40219522)	大分工業高等専門学校・機械工学科・教授 (57501)	
研究分担者	湯川 宏 (Yukawa Hiroshi) (50293676)	名古屋大学・工学研究科・助教 (13901)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	戸高 義一 (Todaka Yoshikazu) (50345956)	豊橋技術科学大学・工学(系)研究科(研究院)・教授 (13904)	
研究分担者	小俣 香織 (Omata Kaori) (50734133)	山梨大学・大学院総合研究部・助教 (13501)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関