

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 23 日現在

機関番号：13903

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656408

研究課題名(和文) 第5族遷移金属水素透過膜の高温使用をめざした新規な表面コーティング層の開発

研究課題名(英文) Development of a new surface-coating layer on the fifth transition metals for the hydrogen permeation at high temperatures

研究代表者

吉成 修 (YOSHINARI, Osamu)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：10134040

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円、(間接経費) 960,000円

研究成果の概要(和文)：5族遷移金属は水素の透過能が高い金属として知られているが、酸化されやすいため通常Pdを表面コーティングして使用される。しかし500以上の温度水素透過を続けると、Pdとこれらの金属が反応して水素透過能が著しく劣化するという問題をかかえていた。本研究では、WO₃をPdとこれらの金属の間に挟むことで、これを防止できることを見出した、500以上でも水素透過膜として使用可能であることを示した。

研究成果の概要(英文)：The fifth transition metals have known to have high hydrogen permeability and are usually coated with thin Pd to prevent the surface oxidation. The utilization of the metals with Pd at high temperatures more than 500 C, however, leads to the degradation due to the reaction between the metals and Pd. We found that the insertion of WO₃ between the metals and the Pd layer and the new system can be used for the hydrogen permeation at temperatures higher than 500 C.

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：水素透過 水素拡散 水素溶解 酸化タングステン 5族金属 第一原理計算

1. 研究開始当初の背景

メタンガスの水蒸気改質を利用して水素を製造するメンブレンリアクター用の水素透過膜材料として、現在、Pd 合金が第一候補として考えられているが、Pd はレアメタルの中でも高価であり代替材料の必要性が叫ばれている。これに応えようとするのが、低価格の5族金属(V、Nb、Ta)をベースとする合金水素透過膜であり、近年、特に日本で研究が盛んになっている。これらの金属は表面酸化層が水素透過の妨げになるため通常、Pd コーティングを施したのち水素透過膜材料として使われる。しかし、水蒸気改質に必要な500以上の高温ではPdと合金膜の間の相互拡散により、金属間化合物相が生じたり合金成分がPd層の表面に偏析し酸化層となるなどの影響で水素透過性能が著しく阻害される問題があり、これをクリアできなければ、5族金属ベースの水素透過膜は実用化不可能とさえ言われている。

このため、近年Pdコーティングを安定化するために透過膜との間にバッファ層を入れる試みがおこなわれている。このバッファ層として、酸化物や窒化物が候補に挙げられているが、通常これらの物質は、水素の溶解量が小さいため、水素の輸送能力が乏しくバッファ層として用いるためには、層の厚さを極力小さくする必要がある。そこで、注目したのがタングステン酸化物(WO₃)である。WO₃は、水素センサーやエレクトロクロミック材料となることが知られているが、これは、この物質が室温付近でも水素を溶解しある程度輸送できることを示しており、本研究を推進する大きな動機付けとなった。

2. 研究の目的

5族金属ベースの水素透過膜材料のPdコーティングの中間バッファ材料としてWO₃が適しているかどうかを調べ、5族金属ベースの水素透過膜の実用化を大きく前進させることが本研究の目的である。そのために、具体的には以下をおこなう。(1)新しい表面コーティングを施した水素透過膜を作製して、実際に水素透過試験をおこなう。(2)WO₃そのものが、この目的にかなう性質を持っているかどうかを確かめるため、水素の吸蔵試験をおこなう。(3)第一原理計算法などを用いた計算により、WO₃中の水素の存在状態や水素拡散を明らかにする。

3. 研究の方法

(1)Pd/WO₃コーティングを施したV膜の水素透過性の測定

厚さ約0.5mmのディスク状のVに電解めっき法により厚さ約1μmのWO₃をコーティングした。堆積させたWO₃はアモルファス構造であったので、773Kで1hの熱処理を施すことにより結晶化させた。その後イオンビームスパッタリング法により、Pdを約100nmコーティングした。

水素透過測定は、水素検出装置として四重極質量分析器を備えた気体透過型の装置で、水素供給圧力1~40kPa、温度、573K~873Kの条件でおこなった。

(2)WO₃の水素吸蔵・放出のPCT特性の測定

市販の粉末に触媒としてPdブラックを少量加え、水素雰囲気下でメカニカルリングしたものを用いた。

この試料について、ジーベルツ型の装置によりPCT測定をおこなった。この際、系内が平衡にいたるまでの圧力変化も記録し、緩和曲線から水素の吸蔵・放出速度も測定した。

(3)WO₃中の水素の存在状態および拡散に関する計算

計算はW₈O₂₄の単斜晶(P2₁/c単位構造の2倍)に水素原子を1個入れたW₈O₂₄Hのスーパーセルについて、VASPコードを用いて全エネルギー計算をおこない水素の安定状態、遷移状態の情報を得た。また、これらの状態の水素ポテンシャルを用いシュレディンガー方程式を解き、遷移状態における量子力学的トンネリングの確率求め、水素の拡散を評価した。

4. 研究成果

(1)水素透過実験結果

図1はPd/WO₃コーティング試料の透過係数の温度依存性である。水素透過係数は中間層なしの場合に比べ、中間層ありの場合では約1/10に減少した。またWO₃がポーラスの場合にはノンポーラスよりもさらに透過係数は低下した。透過係数低下の原因としてWO₃層によりWO₃/V界面での実効的な水素圧が低下したことが考えられる。またWO₃がポーラスの場合にはこのようにWO₃粒子とVの密着性が低かったために透過面積が減少したものと考えられる。

図2は、拡散係数の温度依存性である。拡散係数も中間層なしに比べ、約1/3に減少した。透過係数の場合と同様にWO₃/V界面で

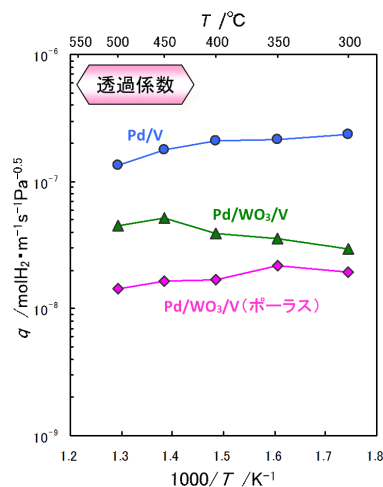


図1 Pd/WO₃コーティングしたVの水素透過係数

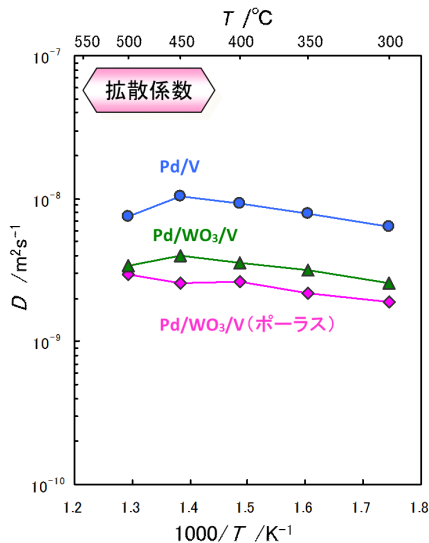


図2 Pd/WO₃ コーティングした V の水素拡散係数

の実効的な水素圧が低下し、それによって透過量の立ち上がりが遅れたためであると考えられる。このことから、中間層の厚さを薄くすることで水素の透過性能の改善が期待される。

Pd をコーティングしていない試料 (WO₃ のみのコーティング) では 573~673K の範囲では全く水素を透過せず、さらに温度を上げても Pd/V の 1/20 程度の透過係数しか示さなかった。これは WO₃ の触媒(水素解離)作用が Pd に比べ非常に小さいためであると考えられる。

図3は温度 773K で繰り返し水素透過測定をおこなった結果である。横軸は測定回数、縦軸は透過係数を示している。Pd/V 膜の場合、7回の測定で透過係数は 1/10 にまで低下している。一方、Pd/WO₃/V 膜の場合、7回の測定ではほぼ一定の値を維持している。このことから中間層の導入により高温での耐久性が向上したといえる。

また、オージェ電子分光の深さ分析の測定の結果、Pd/WO₃/V 膜では表面への V の拡散が抑制されていることが確認できた。

以上の水素透過測定の結果、以下が明らかとなった。

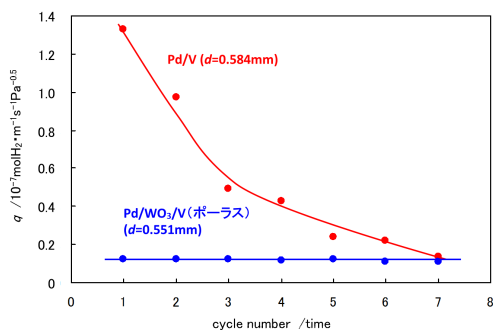


図3 WO₃ 中間層のある試料とない試料の透過係数のサイクル依存性

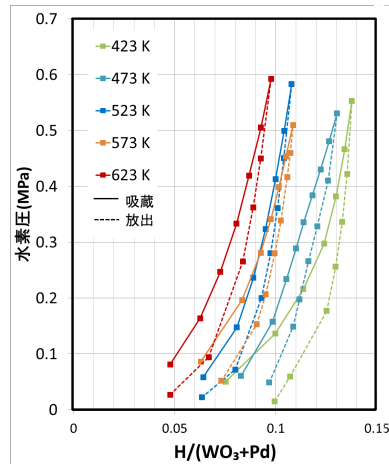


図4 WO₃ 粉末の PCT 特性

Pd/WO₃/V 膜では Pd/V 膜に比べ透過係数、拡散係数はともに大きく減少したが、これは WO₃/V 界面での実効的な水素圧力が低下したためと考えられ、WO₃ 層の厚さを薄くすることで改善が期待される。

また、WO₃/V 膜では 673K 以下の温度では水素を透過せず、またさらに温度を上げても Pd/V 膜の 1/20 程度の透過係数しか示さなかった。これは WO₃ の触媒作用が非常に小さいためであると考えられる。繰り返し測定、オージェ深さ分析の結果、Pd/WO₃/V 膜では Pd/V に比べ高温での耐久性が向上していることが確認された。

以上のことから、Pd/WO₃/V 膜は WO₃ の膜厚制御により高い水素透過性と耐久性をもつ膜となると期待され、WO₃ は拡散バリアとして有用であるといえる

(2) WO₃ の水素吸蔵・放出の PCT 特性の測定

図4は種々の温度における PCT 曲線の結果を示す。圧力が一定となるプラトー領域が見られなかったことから水素は固溶により吸蔵され、特定の水素化物は形成しないと考えられる。図5は PCT の結果から得られた

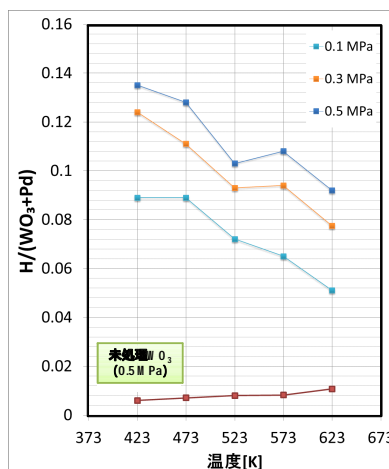


図5 WO₃ 粉末の水素吸蔵量の温度依存性

各平衡圧における水素吸蔵量の温度依存性を示す。温度が高くなると吸蔵される水素の量が少なくなっていることがわかる。また、未処理の WO_3 では水素とほとんど反応しなかったことから、 WO_3 の水素吸蔵に対する表面障壁が高いことがわかった。水素吸蔵量の温度依存性から、 WO_3 の水素の溶解熱を算出したところ、水素濃度が高いほど溶解熱が高くなることがわかった。

PCT 測定での水素吸蔵過程の際の水素吸収の時間依存性を測定して水素の吸蔵速度の評価をおこなった。各温度における水素吸蔵の緩和時間を求め、その温度依存性から水素吸蔵の活性化エネルギーを求めると、0.70 eV となった (図 6)。この値は後述の第一原理計算によって算出された拡散の活性化エネルギー (0.1 eV) と比較してかなり高い。これは WO_3 は Pd を加えてもなお表面障壁が高く、本測定中は表面反応が律速段階であったと考えられる。

これらから以下を結論した。

Pd を添加しない粉末は高温ほど水素を吸蔵するすなわち、水素の溶解熱は負である。また、溶解熱には水素濃度が依存性があり、高濃度ほど溶解熱は正の方向に向かい、水素を吸蔵しにくくなる。

WO_3 の水素吸蔵に対する表面障壁は高く、触媒なしではほとんど水素を吸蔵しない。Pd を添加すると水素の吸蔵反応は速くなるがその場合でも、水素吸蔵の反応は表面反応が律速段階にあると考えられる。

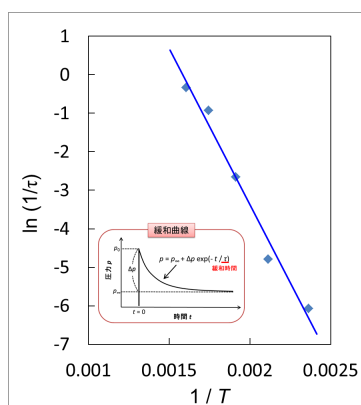


図 6 WO_3 粉末の水素吸蔵の緩和時間の温度依存性

(3) WO_3 中の水素の存在状態および拡散に関する計算

WO_3 の構造は W を取り囲む酸素の八面体により構成されているが (図 7 参照) 頂点の酸素を結ぶと O-O 間が 0.30 および 0.44 nm からなる平面状のネットワークとなっている。水素は距離の短い O-O 間の O-H 距離が 0.10 nm となる位置にはいる。水素がこれらの位置に入ると、O-O 間距離がさらに短くなり 0.26 nm 程度となる。すなわち、水素の両側の酸素八面体が水素側に傾くような構造緩和が起こる。水素の安定位置のエネルギー

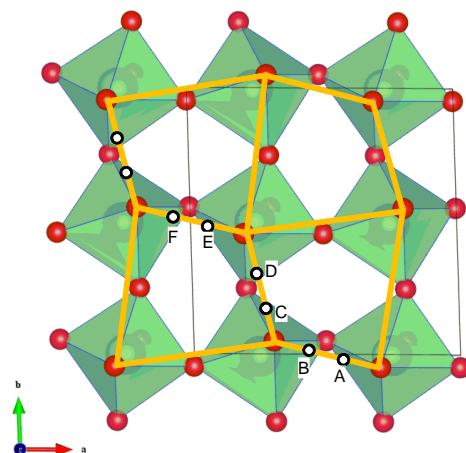


図 7 WO_3 中の水素存在位置

は場所ごとに多少値が異なるが、これらの値から水素の溶解熱は -0.20eV 程度と求められ、 WO_3 の水素吸収反応は発熱型であることがわかった。また、水素の拡散は図中の A-B-C-D-E のように短い O-O 上を伝わって 1 次元的に起こるものと考えられる。図は、 c 軸にほぼ垂直な面 (c 面) のネットワークを示したものであるが、 a 面、 b 面でも同様なネットワークが形成されており、それらの面の特定な方向に 1 次元的な長距離の拡散が起こる。拡散の過程は A-B、C-D のような同一の O-O 間でのジャンプ、B-C、D-E のような異なる O-O 間でのジャンプからなっているが、遷移状態のエネルギーや振動の零点エネルギー等を考慮すると、ジャンプの活性化エネルギーは前者では $0.01\sim 0.02\text{eV}$ 程度、後者では 0.1eV 程度であった。これらから、異なる O-O 間でのジャンプが拡散を律速していることがわかる。この水素の拡散係数は、金属 V と Pd 中の水素拡散の中間程度であり、室温付近でも水素が WO_3 を拡散移動できることを示している。

第一原理計算の結果から、水素が格子間に侵入すると酸素原子間の距離が短くなることがわかった。前述の水素溶解の実験結果では、溶解熱が水素濃度とともに正になった。第一原理計算の結果に照らし合わせると、水素の溶解により O-O 間距離が短くなると、相対的に他の O-O 間の距離が長くなり、このため、後から侵入してくる水素原子は先に侵入した水素に比べて高いエネルギーを持つことになり、結果的に溶解熱の値が大きくなるものと推察される。

(4) 研究成果のまとめ

酸化タングステンは水素の溶解熱が負であり水素吸蔵しやすい材料であるとともに、水素の拡散は室温付近でも十分速いことが明らかになった。5 族金属の Pd コーティングの際 WO_3 を中間層に用いると、773K の高温においても、Pd と 5 族金属との相互拡散を抑制することができる。このことから、Pd/ WO_3 を表面コーティングとして用いれば

5 族金属をベースとした水素透過膜の繰り返し特性を改善するのに有効であることがわかった。本研究で用いた、 WO_3 コーティングは多結晶の粒子状であったが、結晶性のよい膜の作製、触媒として Pd を効果的に分散させることができれば、さらなる透過性能の向上ができることが示唆された。

5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 1件)

Osamu Yoshinari, Quantum mechanical calculation of diffusion of hydrogen isotopes in vanadium, Journal of Alloys and Compounds, 査読有、580 巻、S36-S39、

DOI: 10.1016 / j.jallcom.2012.12.108

[学会発表](計 4件)

吉成 修、 WO_3 の水素透過膜への応用、第 10 回水素量子アトミックス研究会

吉成 修、 WO_3 の水素拡散、金属学会 2013 年秋期講演大会

新田真弘、吉成 修、粉末の水素吸蔵特性、金属学会 2013 年秋期講演大会

大島達也、吉成 修、日原岳彦、Pd/ WO_3 膜の電気抵抗に対する水素の影響、金属学会 2013 年秋期講演大会

6 . 研究組織

研究代表者

吉成 修 (YOSHINARI, Osamu)

名古屋工業大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：10134040