

平成 30 年 5 月 29 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H04144

研究課題名(和文)水素透過金属膜における新パラダイムの構築と低温作動型合金膜の最適設計への展開

研究課題名(英文) Establishment of new paradigm of hydrogen permeable metal membrane and its application to optimal design of alloy membrane for low temperature operation

研究代表者

湯川 宏 (Yukawa, Hiroshi)

名古屋大学・工学研究科・助教

研究者番号：50293676

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、水素透過金属膜の分野に、『水素の化学ポテンシャルに基づく新しい学術体系』を構築することを目的に、水素溶解特性と水素拡散性に及ぼす諸因子の影響を「水素透過能の統一的表現」に基づいて定量的かつ系統的に整理した。

Pd系合金膜で見いだされた低温域での水素透過能の特異な温度依存性の起源を、新たな視点から解明するとともに、水素透過能と耐水素脆性に優れた低温作動型のV系合金を設計するための指針を示した。

新たに設計したV-Fe合金は、300℃の低温でも水素脆化することなく、PdあるいはPd系合金膜の5～10倍の高い水素透過流束を1000時間以上にわたって安定して維持した。

研究成果の概要(英文)：This study is aim to establish a new paradigm in the field of hydrogen permeable metal membranes on the basis of hydrogen chemical potential. In view of the “Consistent description of hydrogen permeability”, the influences of various factors on hydrogen solubility and hydrogen diffusivity have been evaluated quantitatively.

From the new point of view, the origin of the anomalous temperature dependence of the hydrogen permeability at low temperature found in Pd-Ag alloy membrane has been elucidated. Also, a new guideline has been proposed to design V-based alloys with high hydrogen permeability and strong resistance to hydrogen embrittlement for low temperate operation.

It is demonstrated that the newly designed V-Fe alloy membrane maintains 5 to 10 times higher hydrogen permeation flux than that of Pd or Pd-alloy membranes, for more than 1000 hours without showing any hydrogen embrittlement even at low operating temperature of 300 C.

研究分野：水素分離金属膜

キーワード：水素透過金属膜 化学ポテンシャル 水素透過能 水素溶解特性 水素拡散性 水素化物形成温度 合金効果 合金設計

1. 研究開始当初の背景

金属膜の水素透過能はこれまで、フィックの法則とジューベルツ則に基づいて、水素透過係数 ϕ を用いて評価されてきた。しかし、5族金属系合金は通常の使用条件下ではジューベルツ則が成立しない。このため、従来の解析法では5族金属系合金膜の水素透過能を正しく評価できないことが問題である。

さらに、研究代表者らは最近、Pd-Ag合金膜において、温度の低下に伴って水素透過能が増大し極大を示す特異な現象を見いだした(図1)。この現象は、長年研究されてきたPd系合金膜の常識を覆すものであり、従来の水素透過係数 ϕ による解析では説明が出来ない。このように、フィックの法則を出発点とする水素透過金属膜の学術体系はその基盤が脆弱であると言える。

この問題に対して、研究代表者らは最近、水素の化学ポテンシャルに基づく拡散方程式を出発点とする、「金属膜の水素透過能の統一的表现」を提唱した。

$$J = \frac{RTB}{2L} \int_{c_2}^{c_1} c \frac{d \ln(P/P^0)}{dc} dc = \frac{RTB}{2L} f_{PCT} \quad (1)$$

2. 研究の目的

本研究の目的は、「水素透過能の統一的表现」に基づいて、水素透過金属膜の分野に新しい学術体系を構築することである。(1)式によれば、積分項 (f_{PCT}) と易動度 B が水素透過能を決める重要な因子である。 f_{PCT} は圧力-組成-等温線 (PCT 曲線) の傾きと水素濃度の積を濃度で積分して求められる。一方、易動度 B は水素流束 J と f_{PCT} の間の直線関係から見積ることが出来る。

本研究では、水素溶解特性と水素拡散の易動度の各パラメータに及ぼす諸因子の影響を定量的かつ系統的に整理する。Pd系合金で見いだされた水素透過能の特異な温度依存性を、新しい視点から理解するとともに、低温作動型合金膜の最適設計の問題へ展開する。300°C以下の低温で高い水素透過性能と優れた耐水素脆性を発揮する新規バナジウム (V) 合金を設計する。

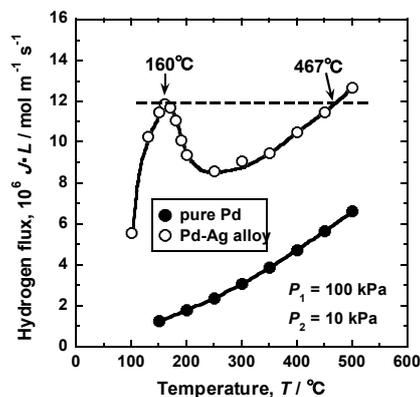


図1 Pd-23wt%Ag合金膜の水素透過流束の温度依存性

3. 研究の方法

① 水素溶解特性に対する合金効果の定量化
Pd-Ag合金および各種V-X二元系合金 (X=Cr, Fe, Co, Mo, Ru, W, Al) およびV-Fe-Y三元系合金 (Y=Cr, Al) をアーク溶解により作製し、PCT測定を実施した。

得られたPCT曲線から、0.2 H/M(DBTC)における平衡水素圧を求め、van't Hoffプロットにより、水素溶解に伴うエンタルピー変化 ΔH とエントロピー変化 ΔS に及ぼす合金効果を定量的に評価した。

② 水素易動度に対する合金効果の定量化

上記の合金について、水素透過試験を実施した。得られた水素流束を(1)式に基づいて解析し、水素拡散の易動度のアレニウスプロットにより、易動度の活性化エネルギー E_a と前指数因子 B_0 に及ぼす合金効果を定量的に評価した。

③ 第一原理計算に基づく合金効果の考察

DFT理論に基づく平面波擬ポテンシャル法を用いた第一原理計算により、V格子中での合金元素XとHの相互作用を調べた。計算には、Vのbcc格子を2×2×2まで拡張したスーパーセルを用いた。セルの中心の原子を合金元素X (X=Fe, Co, Ru, Cr, Al) で置換し、Xの第一近接の四面体侵入位置 (Tサイト) に水素原子Hを挿入した。

全エネルギーが最小となるよう、緩和計算を行い原子位置の最適化を行った。

④ 水素化物の形成温度に及ぼす合金効果

BCC構造のVは、低温で水素を吸蔵するとBCT構造のV₂H水素化物を形成する。低温作動型のV系合金を設計する上で、水素化物の形成温度に対する合金効果を理解するとは重要である。そこで、各種V-X二元系合金 (X=Fe, Ru, Pd, Al, Sn) について、大気圧の水素中で、温度を下げながらその場XRD測定を行った。回折ピークより水素化物が形成し始める温度に対する合金効果を調べた。

4. 研究成果

(1) Pd-Ag合金膜の特性評価

Pd-H系状態図にはミスシビリティーギャップが存在するため、臨界温度(約293°C)以下の水素雰囲気では α - α' の相転移が起こる。しかし、臨界温度はAgの添加により低下し、図1のPd-Ag合金の臨界温度は室温以下であることが分かっている。また、室温~500°Cでは、拡散反応律速であることも確認されている。

Pd-23wt%Ag合金について、PCT測定および水素透過試験を行った。一連の結果をフィックの法則にしたがって解析したところ、300°C以下の低温では、透過流速 J と濃度差 ΔC との間には直線関係は得られなかった。

一方、(1)式に基づいて解析した場合には、図2に示すように、広い温度範囲にわたって、透過流束 J と f_{PCT} の間に良い直線関係が得られた。各直線は原点を通過しており、水素透過流

束は (1) 式に従って統一的に理解できる。

各直線の傾きより、各温度での易動度 B を求めた、易動度 B は図3のアレニウスプロットに示すように、温度に対して単調に変化している。したがって、Pd-Ag 合金で見いだされた水素透過能の特異なピーク (図1) は、水素拡散性の温度依存性からは理解することができない。

f_{PCT} のアレニウスプロットを図4に示す。 f_{PCT} の値は温度の低下とともに増加しているが、その増加傾向には特徴が見られた。すなわち、温度の低下に伴って、図1のピーク温度近傍である $200 \sim 180^\circ\text{C}$ での傾きが増大し、 180°C 以下の低温では再び減少した。

f_{PCT} の傾きは、PCT 曲線におけるジューベルト則からのズレに起因していることが明らかになった。すなわち、一次側圧力における水素濃度がジューベルト則から大きくずれており、かつ二次側

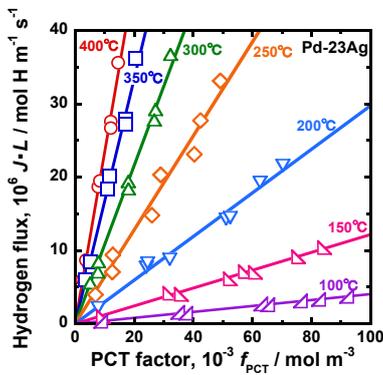


図2 水素透過流束と f_{PCT} の関係

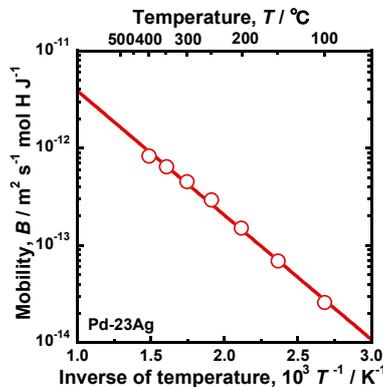


図3 易動度 B の温度依存性

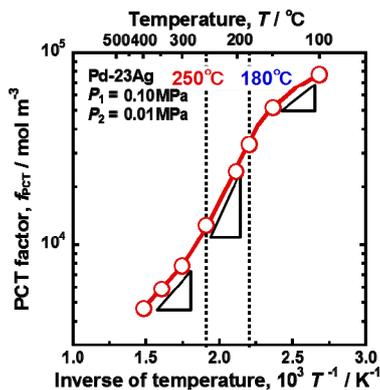


図4 f_{PCT} の温度依存性

圧力ではそのズレが小さい場合に f_{PCT} の増加率が大きい。 B は温度とともに単調に減少していることから、ピーク以下の温度で f_{PCT} の増加率が減少すると、水素透過流束が再び減少する。また B と f_{PCT} の温度依存性から、低温部での傾きが高温部のそれよりも大きいことも理解できる。

このように、「水素透過能の統一的表現」に基づいた一連の解析により、図1に示す水素透過能の特異な温度依存性について、その起源を明らかにした。

(2) V 系合金膜の特性評価

種々の V-X 二元系合金について PCT 測定を行い、固溶水素量が DBTC である $0.2(\text{H/M})$ での平衡水素圧を読み取り、温度の逆数に対してプロットした。一例として、V-10mol%Fe 合金の van't Hoff プロットを図5に示す。直線の傾きと y 切片から固溶水素濃度 $0.2(\text{H/M})$ における水素の部分モルエンタルピー変化 $\Delta\bar{H}_{0.2}$ および部分モルエントロピー変化 $\Delta\bar{S}_{0.2}$ を見積もった。

$$\ln \frac{P_{0.2}}{P^0} = \frac{2\Delta\bar{H}_{0.2}}{RT} - \frac{2\Delta\bar{S}_{0.2}}{R} \quad (2)$$

図6および図7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。図6に示されるように、合金元素の添加によりいずれの場合も $\Delta\bar{H}_{0.2}$ は増加している。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のに対して、Al と Ru を添加した場合は下に凸の曲線を描いて変化し、添加量の増大に伴って合金効果が顕著になった。一方、図7に示すように、

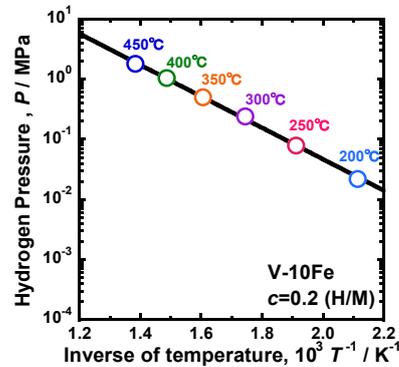


図5 水素圧力の温度依存性 ($c=0.2(\text{H/M})$)

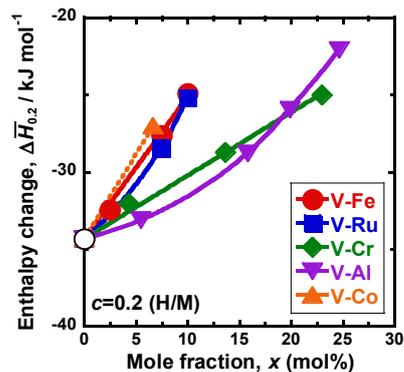


図6 $\Delta H_{0.2}$ とモル分率の関係

$\overline{\Delta S_{0.2}}$ は合金元素の種類や濃度に依らずほぼ一定の値となった。

各合金について水素透過試験を行い、(1)式を用いて解析した。すなわち、各合金の PCT 曲線から、各透過試験条件における f_{PCT} を見積もり、図2と同様の解析を行うことにより、水素拡散の易動度を求めた。さらに、易動度 B のアレニウスプロットより、拡散の活性化エネルギー E_a と前指数因子 B_0 を見積もった。

各合金の B_0 と E_a の関係を図8に示す。V-Fe, V-Ru, V-Cr, V-Co 系合金の場合には、 E_a と B_0 の対数の間には一つの直線関係が成り立つことが分った。すなわち、 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。このような、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は Meyer-Neldel の法則が成り立っていた。このよ

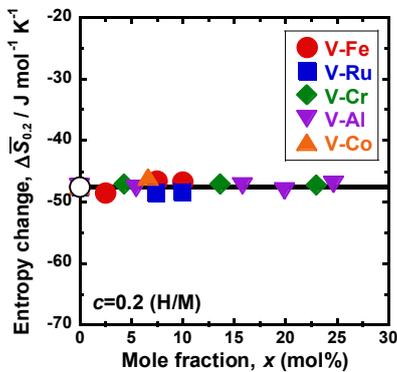


図7 $\Delta S_{0.2}$ とモル分率の関係

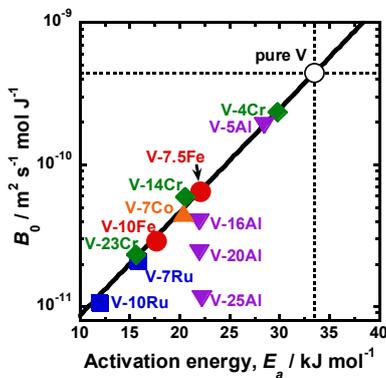


図8 B_0 と E_a の関係

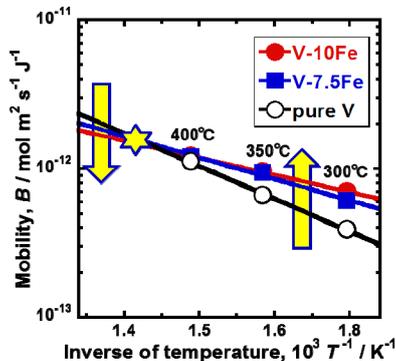


図9 V-Fe 系の水素原子の易動度のアレニウスプロット

うな場合、易動度 B のアレニウスプロットにおいて、純 V と合金の直線がある温度 (T_m) で交わり、それより低温では合金化により易動度 B が高くなり拡散性が向上する。一例として、V-Fe 合金の場合を図9 ($T_m=700K$) に示す。

一方で、Al を高濃度添加した合金では、 B_0 と E_a の関係が直線から外れ、Al 添加量の増加に伴って、 E_a がほぼ一定のまま B_0 のみが減少した。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ことが明らかになった。

(3) 第一原理計算に基づく合金効果の考察

上述のように、V への 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。

そこで、各特性に及ぼす合金効果に対する洞察を深めるために、第一原理計算を行い、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た。

計算結果の一例として、V-Fe 系と V-Al 系の各モデルについて、最適化計算後の構造を図10に示す。Al 以外の合金元素の場合、構想最適化によって水素の位置が初期の位置からわずかに移動していたが、水素は初期の第1近接の T サイトに留まっていた。これに対して、合金元素が Al の場合には水素が第2近接の T サイトまで追い出されていた。

Al 原子による水素拡散のブロッキング効果の模式図を図11に示す。水素は Al の第1近接の T サイトを占有できず、迂回するように拡散すると考えられる。これにより、拡散の活性化エネルギーが変化せず、見かけの易動度が低下することになる。これらの計算結果は、図8に示す Al の添加効果の結果に対応していると考えられる。

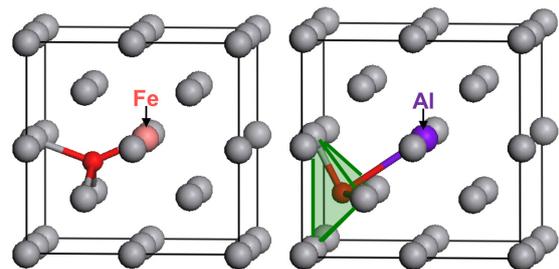


図10 $V_{15}Fe_1H_1$ と $V_{15}Al_1H_1$ の構造最適化後の構造

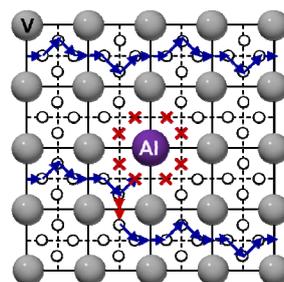


図11 Al によるブロッキング効果の模式図

(4) 水素化物の形成温度に及ぼす合金効果

BCC 構造の V は低温で水素を吸蔵すると、BCT 構造の V_2H 水素化物を形成する。このとき、X 線回折プロファイルのピークが a 軸と c 軸に分裂する。この現象を利用して、大気圧の水素雰囲気下で温度を下げながらその場 XRD 測定を行い、水素形成温度に及ぼす合金効果を調べた。

測定結果の一例として、V-2.5mol%Fe および V-5.5mol%Al 合金について、大気圧の水素雰囲気中で測定した(211)回折ピーク近傍の XRD プロファイルの温度変化を図 12 に示す。

V-2.5Fe 合金では、208°C で水素化物のピークが確認でき、水素化物の形成開始温度は、純 V の場合 (169°C) と比べて約 40°C も上昇した。一方、V-5.5Al 合金では、温度の低下に伴ってピーク位置が低角側にシフトするものの、水素化物のピークは室温まで確認できなかった。

各合金について、水素化物の形成開始温度と合金元素の添加量の関係を図 13 に示す。Fe の場合には、添加量の増加に伴って温度が上昇し、再び低下する傾向が見られた。Fe 添加量の多い合金では、PCT 曲線が立ち上がっており、水素濃度が低いと考えられる。このため、水素化物への相転移に必要な固溶水素量が不足し、水素化物の形成開始温度が低下したと考えられる。同様の傾向は、Pd でも確認された。

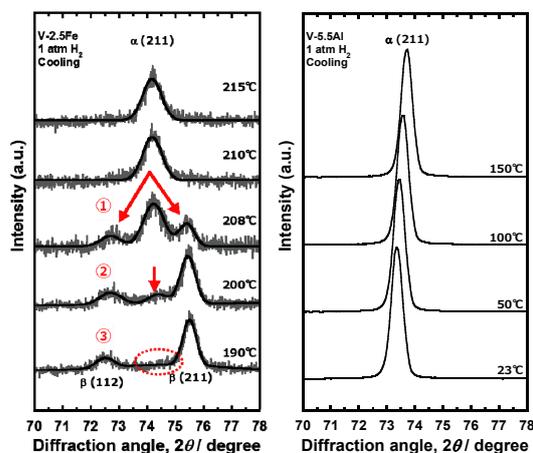


図 12 V-Fe および V-Al 合金の降温時の X 線回折プロファイル変化

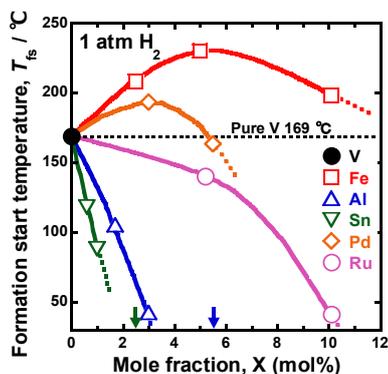


図 13 各合金における水素化物の形成開始温度

一方、Ru, Al, Sn の場合には水素化物の形成温度が低下した。例えば、Al の場合には約 3.5mol%程度、Sn の場合には約 2mol%程度の添加により、室温大気圧の水素雰囲気でも水素化物が形成しないと考えられる。

(5) 低温作動型 V 系合金の設計に向けて

水素化物の形成温度の観点からは、合金元素として Al や Sn が有望である。しかし Al は PCT の立ち上げ効果が低いため、Al の添加量を増やす必要がある。この場合、Al が水素の拡散を阻害してしまう。一方、Sn の場合には低濃度合金にも関わらず加工性に問題があった。

Fe の場合には、水素化物の形成温度を上昇させるものの、添加量を増やすことにより、その影響を軽減できることが分った。Fe, Co, Ru は PCT の立ち上げ効果が大きく、また、低温において、水素の易動度が高いため、これらの合金元素は耐水素脆性と水素透過能の 2 つの観点から有望である。

以上の観点を総合し、300°C をターゲットとして、V-Fe 系合金を新たに設計した。設計した合金膜について、300°C での透過試験を行った結果、水素脆化割れすること無く、Pd 系合金の 5~10 倍の高い水素透過能を 1000 時間以上安定して得られることを確認した。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 15 件)

1. A.Suzuki, H.Yukawa, T.Nambu, Y.Matsumoto and Y.Murata, Alloy design of V-based hydrogen permeable membrane under given temperature and pressure condition, *Int'l J. Hydrogen Energy*, 42 (2017), 22325-22329. 査読有
2. R.Kawai, H.Yukawa, A.Suzuki, T.Nambu and Y.Murata, Alloying effects of Fe and Al on formation and decomposition temperatures of vanadium hydride, V_2H , *Int'l J. Hydrogen Energy*, 42 (2017), 22564-22574. 査読有
3. 鈴木飛鳥, 湯川宏, 南部智憲, 松本佳久, 村田純教, Pd-Ag 合金膜の水素透過能における特異的な温度依存性と水素の化学ポテンシャルに基づく解析, *日本金属学会誌*, 81 (2017), 327-334. 査読有
4. A.Suzuki, H.Yukawa and Y.Murata, Consistent description of hydrogen permeation through metal membrane based on hydrogen chemical potential and its application for alloy design, *J. Mater. Res.*, 32 (2017) 227-238. 査読有
5. A.Suzuki, H.Yukawa, T.Nambu, Y.Matsumoto and Y.Murata, Quantitative evaluation of hydrogen solubility and diffusivity in V-Fe alloys toward the design of hydrogen permeable membrane for low operating temperature, *Mater. Trans.*, 57 (2016) 1823-1831. 査読有
6. A.Suzuki, H.Yukawa, T.Nambu, Y.Matsumoto and Y.Murata, Anomalous temperature dependence of hydrogen permeability through

- palladium–silver binary alloy membrane at low temperature, Materials Transactions, 57 (2016) 695-702. 査読有
7. A.Suzuki, H.Yukawa, T.Nambu, Y.Matsumoto and Y.Murata, Analysis of pressure–composition–isotherms for design of non Pd–based alloy membranes with high hydrogen permeability and strong resistance to hydrogen embrittlement, J. Membr. Sci., 503 (2016), 110-115. 査読有
 8. A.Suzuki, H.Yukawa, T.Nambu, Y.Matsumoto and Y.Murata, Analysis of hydrogen mobility in Nb-based alloy membranes in view of new description of hydrogen permeability based on hydrogen chemical potential, J. Alloys Compd., 645 (2015), S107-S111. 査読有
 9. A.Suzuki, H.Yukawa, T.Nambu, Y.Matsumoto and Y.Murata, Alloying effects on hydrogen solubility and hydrogen permeability for V-based alloy membrane, Mater. Trans., 36 (2015), 1688-1692. 査読有

[学会発表] (計 28 件)

1. 湯川宏, 松本佳久, 南部智憲, 非パラジウム系水素透過合金の設計コンセプトと V-Fe 合金への適用, 日本金属学会 (2017), 北海道大学
2. H.Yukawa, Design of V-based Hydrogen Permeable Alloy Membranes and its Application to Large-Scale Hydrogen Separation Device, 2017 INT'L SYMP. FOR ADV. MATER. RES. (ISAMR 2017), Sun Moon Lake, Taiwan, Aug. 18-21, 2017 (招待講演)
3. H. Yukawa, A. Suzuki, Y.Matsumoto, T. Nambu, Design of V-Fe alloys with high hydrogen permeability and strong resistance to hydrogen embrittlement, Hydrogen - POver THEoretical and Engineering Solutions Int'l Sym. (HYPOTHESIS XII), June 28-30, 2017, Siracusa, Italy.
4. 湯川宏, 鈴木飛鳥, 南部智憲, 村田純教, 水素透過合金の水素中その場 XRD 測定による水素化特性の評価、日本金属学会 (2016)、大阪大学
5. 鈴木飛鳥, 湯川宏, 村田純教, 水素の化学ポテンシャルに基づく V-Al 系合金の水素溶解特性と水素拡散性の評価、日本金属学会 (2016)、大阪大学
6. A.Suzuki, H.Yukawa, and Y.Murata, Alloy Design of V-based Hydrogen Permeable Membrane under Given Temperature and Pressure Condition, 15th Int'l Sym. on Metal-Hydrogen Systems (MH2016), 7-12 August, 2016, Interlaken, Switzerland
7. A.Suzuki, H.Yukawa, T.Nambu, Y.Matsumoto and Y.Murata, Analysis of pressure–composition–isotherms for the design of hydrogen permeable metal membrane, 11th International Conference on Diffusion in Solids and Liquids (DSL2015), Munich, Germany, June 22-26, 2015.

8. 鈴木飛鳥, 湯川宏, 村田純教, 水素透過金属膜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解析、日本金属学会(2016)、東京理科大学
9. 鈴木飛鳥, 湯川宏, 村田純教, パラジウム系合金膜の水素透過能における特異的な温度依存性と水素の化学ポテンシャルに基づく解析、日本金属学会(2015)、九州大学

[図書] (計 1 件)

- 1.湯川宏, 鈴木飛鳥, 材料中の水素機能解析技術 (1.2 節および 2.2 節を分担), 共立出版,(2017),PP. 3-7, 24-35.
[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

- 名称: 水素吸蔵量測定方法および水素吸蔵量測定装置
発明者: 湯川宏, 鈴木飛鳥, 南部智憲, 西村睦
権利者: 名古屋大学、高専機構、物材機構
種類: 特許
番号: 特願 2015-110682
出願年月日: 2015 年 05 月 29 日
国内外の別: 国内

- 名称: 水素分離装置及び水素分離システム
発明者: 吉永英雄, 湯川宏, 西村睦, 松本佳久, 南部智憲
権利者: 太陽鋳工、名古屋大学、高専機構、物材機構
種類: 特許
番号: 特願 2017-121887
出願年月日: 2017 年 6 月 22 日
国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ
http://profs.provost.nagoya-u.ac.jp/view/html/100001948_ja.html

6. 研究組織

- (1)研究代表者
湯川 宏 (Hiroschi 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
- (3)連携研究者
森永 正彦 (Masahiko Morinaga)
公益財団法人豊田理化学研究所・フェロー
研究者番号: 50126950
- (4)連携研究者
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