

令和 3 年 6 月 27 日現在

機関番号：54101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04760

研究課題名(和文) Pd触媒フリーバナジウム膜の水素透過機構の解明とアンモニアからの水素分離への展開

研究課題名(英文) Elucidation of the mechanism for hydrogen permeation of Pd-free vanadium membrane and application for hydrogen separation from ammonia

研究代表者

南部 智恵 (Tomonori, Nambu)

鈴鹿工業高等専門学校・その他部局等・教授

研究者番号：10270274

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)：Pd触媒をコーティングしていないV膜が水素を透過する反応機構を解明するために、水素透過反応中に生じる表面V種の変化を調査した。酸化・還元処理直後の膜表面のV⁰⁺ / V^{2p3/2}の割合は約2%であり、V³⁺の量がV⁴⁺よりも多い。表面のV種組成のこの微妙なバランスがPdコーティングフリーV膜の高い水素透過能に寄与していることを明らかにした。酸化・還元処理された膜表面のV種は、長時間の水素透過試験中にV³⁺がV⁴⁺に酸化されることにより、V³⁺ < V⁴⁺に変化する。このようなV種組成のバランスの喪失が水素透過能の低下の原因であると考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水素を2次エネルギー源とした水素社会の構築に向けて、高純度の水素燃料を効率良く低コストに製造する技術の確立が求められている。こうした背景の中、金属膜による水素分離・精製法は最も効率良く超高純度の水素が得られる方法として注目されている。本研究では、高価な貴金属を使用しないバナジウム単体膜での水素透過反応機構を明らかにした。また、これまで水素透過反応を阻害していると考えられてきたバナジウム酸化物層が水素透過反応に効果的に寄与しているという新たな学術的知見を明らかにした。この研究成果により、将来の水素需要拡大に備えた完全貴金属フリーバナジウム膜の開発が加速する。

研究成果の概要(英文)：The effects of surface V species on the hydrogen permeability through V membrane without Pd-catalyst overlayer are investigated by the hydrogen permeation test and the XPS measurement. The steady-state hydrogen permeation flux through Pd-coating free V membrane after the redox treatment is more than twice that of the non-treated membrane. The fraction of V⁰⁺/V^{2p3/2} on the surface of membrane just after the redox treatment is approximately 2%, and the amount of V³⁺ is larger than V⁴⁺. This fine balance of the V species composition on the surface is found to induce the high hydrogen permeability. The composition of V species on the surface of the redox-treated membrane changes to V³⁺ < V⁴⁺ by oxidation of V³⁺ to V⁴⁺ during the hydrogen permeation test for a long time. The loss of the fine balance in the composition of V species is considered to be the cause of the degradation of hydrogen permeability.

研究分野：金属材料

キーワード：水素分離 バナジウム酸化物 金属膜 酸化 還元

1. 研究開始当初の背景

総合科学技術会議の戦略的イノベーション創造プログラム (SIP) では、我が国の新しいエネルギー社会を構築するための課題として「エネルギーキャリア」を掲げている。この SIP 課題では、アンモニアや有機ハイドライドを次世代エネルギーキャリアとして捉え、これらのエネルギーキャリアを安全に輸送・貯蔵し、効率良く水素を分離して利用する技術の開発に取り組んでいる。特に、水素分離技術は高純度水素の安定供給に向けて確立すべき重要な課題であり、世界に先駆けて燃料電池自動車の実用化を目指す我が国での水素社会の構築に必要な不可欠な基盤技術である。

水素分離技術には様々な競合技術が存在するが、水素のみを透過する機能を有する金属膜による分離が最も高純度な水素を高速に得られる。特に、バナジウム (V) は安価で水素分離性能に優れた金属膜であり、研究代表者らは極めて高機能な V 系合金膜の開発に成功している [1]。V 膜の水素透過速度を実用 Pd-Ag 系水素透過合金膜と比較して図 1 に示す。横軸は時間、縦軸は面積 1cm^2 の膜によって 1 分間に製造できる水素量を表している。V 単体膜では、水素を全く透過しておらず、自然に形成された表面酸化被膜が水素の溶解反応を阻害していると理解されている。V 膜では、表面に Pd 触媒層を薄くコーティングすることによって水素が透過するようになり、Pd-Ag 系合金の 4 倍程度も高い初期性能を発揮している。しかしながら、時間の経過とともに水素透過速度は低下していくことがよくわかる。これは Pd 触媒層の機能劣化が原因であり、Pd 触媒を必要とする非 Pd 系合金膜の弱点といえる。一方研究代表者らは最近、Pd 触媒層をコーティングしていない V 膜 (Pd 触媒フリー V 膜) が高い水素透過能を発揮するという驚くべき事実を見出した。さらに V 膜では、これまで水素透過反応を阻害すると理解されてきた酸化被膜を熱処理によって積極的に形成しており、図 1 は水素透過膜の研究分野での常識を覆す実験事実を表している。Pd 触媒層の機能劣化の影響が無いために、V 膜は十分な安定性が得られていることもよくわかる。このように貴金属である Pd の完全フリー化は金属系水素分離膜の開発分野において不可能とされてきた革新技术である。

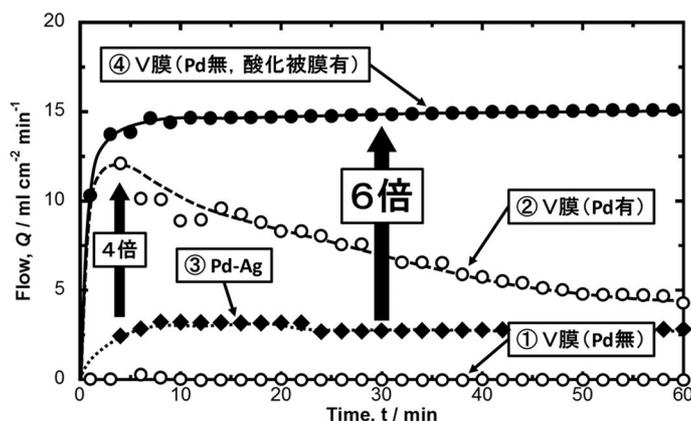


図 1 V 膜の水素透過速度

2. 研究の目的

これまで水素を透過しないと理解されてきた表面酸化被膜がなぜ水素を透過するのか、どのような構造の酸化被膜が水素を透過するのかなど、Pd 完全フリー化に向けた揺るぎない技術の確立には、学術的に未解明な点が多い。さらに最近、混合ガス中では Pd 触媒フリー V 膜の水素を透過する機能が失われるという課題があることも予備実験によってわかった。この新たな課題を解決するためには、Pd 触媒フリー V 膜の水素透過反応機構の学術的な解明が必要不可欠である。Pd 触媒フリー V 膜が何故水素を透過するのか、その反応機構を明らかにすることが本研究の目的である。

3. 研究の方法

3.1. 膜試料

厚さ 0.2mm 、純度 $99.9\text{wt}\%$ の太陽鋳工 (株) 製純 V 圧延材より、放電加工機を用いて 12mm のディスク状試料を切り出した。膜試料の汚れを落とすために、アセトン・蒸留水の順に 5 分間ずつ膜試料を超音波洗浄した。その後、加工ひずみを除去するための焼鈍し熱処理を行った。焼鈍し熱処理では、試料を入れた石英管内を $5 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 以下まで真空排気し、 1273K に加熱した後に加熱した電気炉中に石英管を 15 分間入れた後、常温まで冷却した。焼鈍し熱処理後の膜試料を水素透過試験および XPS 測定用膜試料とした。

3.2. 水素透過試験

膜試料を2枚の1/4インチ SUS316製のガスケットで挟み、VCR継手製の水素透過試験セルに固定した後、真空中で773 Kに加熱した。酸化・還元処理の有無による水素透過能を評価するために、水素透過試験前に酸化処理および還元処理を行った。酸化処理は膜試料固定部に大気を一分間導入することにより行い、還元処理は5分間の真空排気をした後、0.2 MPaの水素ガスを5分間導入することによって行った。酸化・還元処理後に高純度水素ガス(>99.999%, Air Liquid Japan Ltd.)を膜試料固定部に導入し、膜試料の一次側と二次側の水素圧をそれぞれ0.2 MPaと0.1 MPaに調整することにより水素透過試験を行った。単位厚さ、単位面積、単位時間で正規化された水素透過速度 J_d ($\text{mol H m}^{-1} \text{s}^{-1}$)を二次側のデジタル質量流量計により計測された水素ガス流量 Q (cc min^{-1})から算出した。

3.3. X線光電子分光分析

Pd触媒コーティングフリーV膜における膜表面のV原子価の変化を調べるために、X線光電子分光分析(XPS)によりV膜表面の分析を行った。XPS測定による表面の分析は酸化・還元処理前後および水素透過試験後に行った。XPSスペクトルは 10^{-7} Paの動作圧力下で400 Wの非単色Mg-K X線源を使用して記録した。また、膜試料は標準物質として用いる金メッシュとともに試料台に固定し、結合エネルギーを84.0 eVでのAu $4f_{7/2}$ のピークを参照にして補正した。V種の組成は510 eV~520 eVに出現するV $2p_{3/2}$ のピークより決定した。

4. 研究成果

4.1. 酸化・還元処理による水素透過能の変化

試験温度773 Kで一次側水素圧力を0.2 MPa、二次側水素圧力を0.1 MPaとして、3時間の水素透過試験を行った際の水素透過速度の経時変化を図2に示す。酸化・還元処理を行わない未処理膜の水素透過速度は圧力差をかけるとともに徐々に増加し、約1.3時間後に $29 \text{ mol H m}^{-1} \text{s}^{-1}$ の水素透過速度で安定した。一方、酸化・還元処理膜の場合、水素透過速度は0.8時間後に $67 \text{ mol H m}^{-1} \text{s}^{-1}$ の水素透過速度で安定した。このようにPd触媒コーティングフリーV膜では酸化・還元処理を行うことにより、一定状態の水素透過速度が未処理膜と比較して2倍以上も高くなる。さらに、水素透過速度が一定となるまでの時間が短縮され、水素透過速度の初期性能が改善されることも明らかとなった。

図2の水素透過試験で使用した膜試料について、160時間に延長した際の水素透過速度の経時変化を図3に示す。酸化・還元処理膜は未処理膜と比較して優れた水素透過速度の初期性能を示すが、水素圧力差を負荷してから50時間後の酸化・還元処理膜の水素透過速度は未処理膜とほぼ同程度まで低下した。このように酸化・還元処理膜では、試験温度773 Kで約50時間の水素透過反応中に未処理膜と同程度まで水素透過速度が低下することが明らかとなった。

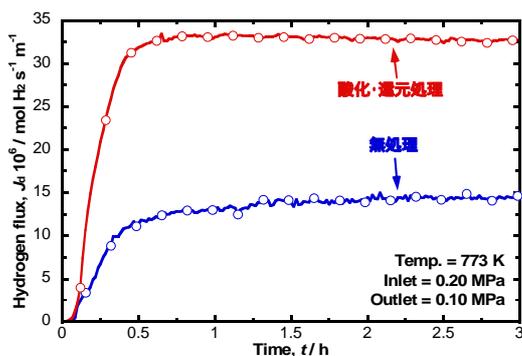


図2 純水素供給による3時間の水素透過試験を実施した際の水素透過速度の経時変化

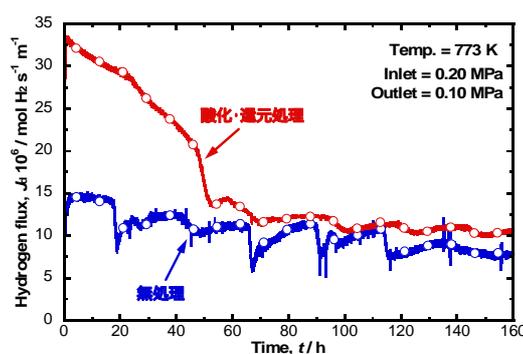


図3 純水素供給による160時間の水素透過試験を実施した際の水素透過速度の経時変化

4.2. 表面V種の変化

図4(a)および(b)はそれぞれPd触媒コーティングフリーV膜の未処理材および酸化・還元処理材における膜表面のV $2p_{3/2}$ -XPSスペクトルを示している。破線で示されるV $2p_{3/2}$ -XPSスペクトルは実線で示される V^{0+} 、 V^{2+} 、 V^{3+} 、 V^{4+} および V^{5+} のスペクトルに分離することができる。測定されたV $2p_{3/2}$ -XPSスペクトルに対する各V種の面積率をそれぞれの価数の横に示した。図4から、酸化・還元処理により膜表面の V^{0+} の割合は10%から2%に減少していることがわかる。また、図には示していないが、酸化処理後に測定されたXPSスペクトルでは大幅な V^{5+} の増大がみられた。しかしながら、図4(b)に示すように V^{5+} を H_2 ガスで還元しても V^{0+} はほとんどみられない。図2に示すように酸化・還元処理を行うことで水素透過速度の初期性能が向上したことから、 V^{0+} の減少はPd触媒コーティングフリーV膜における水素透過反応に効果的に寄与することが理解できる。

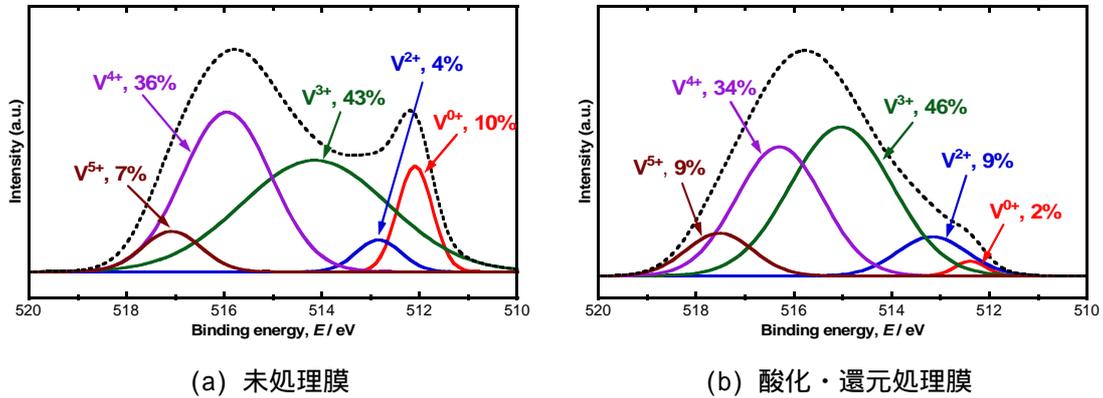


図 4 水素透過試験前の Pd 触媒コーティングフリー-V 膜の V $2p_{3/2}$ - XPS スペクトル

図 5 は図 3 に示す長時間の水素透過試験後の Pd 触媒コーティングフリー-V 膜の V $2p_{3/2}$ -XPS スペクトルを示している。図 4 と同様に破線は V $2p_{3/2}$ -XPS スペクトルを示しており、それぞれの実線は V^{0+} 、 V^{2+} 、 V^{3+} 、 V^{4+} および V^{5+} の分離スペクトルを示している。図 5(a) ~ (d) は酸化・還元処理の有無における水素透過試験後の Pd 触媒コーティングフリー-V 膜の一次側と二次側の XPS スペクトルである。図 2 では酸化・還元処理の有無により 2 倍以上も水素透過速度の差があるにも関わらず、図 5(a) および (b) では一次側膜表面の各 V 種の面積率は類似する結果となった。図 4(a) および (b) と比較して、図 5(a) および (b) に示す一次側の結果に注目すると、未処理膜表面の V^{0+} の割合は水素透過試験中に 10% から 2% に減少しており、酸化・還元処理膜では V^{0+} の割合は約 2% に保たれていた。また、 V^{3+} の割合は 43% から 26% (未処理膜) および 46% から 31% (酸化・還元処理膜) に減少していた。対照的に V^{4+} の割合は 36% から 65% (未処理膜) および 34% から 60% (酸化・還元処理) に増加していた。未処理膜の場合、 V^{0+} を酸化して水素透過反応を促進する酸化被膜を形成しているために、水素透過速度が安定するまでの時間が長くなると考えられる。また、 V^{0+} の酸化中に V^{3+} も V^{4+} に酸化され、V 種の組成が $V^{3+} < V^{4+}$ に変化している。そのため、図 2 に示すように未処理膜の一定状態に保たれた水素透過速度は酸化・還元処理膜と比較して半以下になると考えられる。この結果より水素透過反応を促進していると考えられる酸化被膜の中でも、特に V^{3+} が効果的に寄与していると理解できる。これらの結果は V^{3+} が秩序構造を形成している場合において、XRD の結果に基づいて V_2O_3 層が水素透過反応を促進することを説明している文献と一致している [2, 3]。

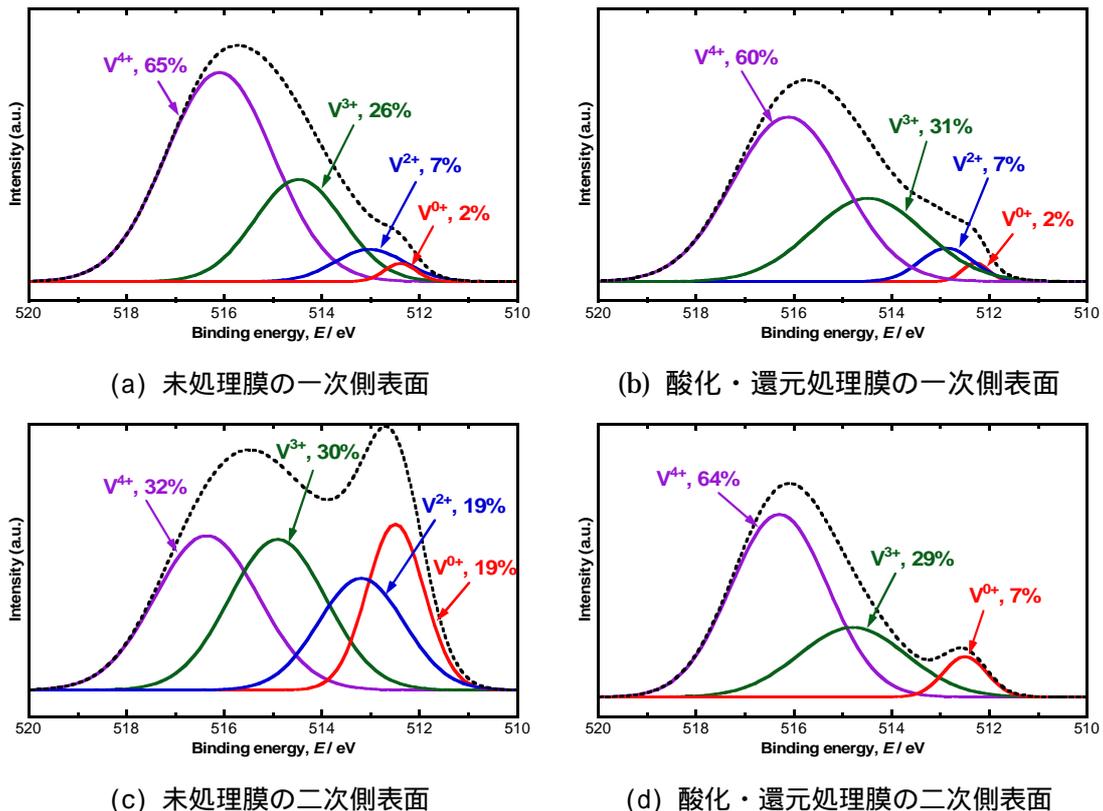


図 5 水素透過試験後の Pd 触媒コーティングフリー-V 膜の V $2p_{3/2}$ - XPS スペクトル

図 2 に示す長時間の水素透過試験では、酸化・還元処理膜の水素透過速度は 50 時間程度で未

処理膜と同程度まで低下することが明らかとなった。XPS 測定の結果より、 V^{3+} が V^{4+} に酸化されることによりV種の組成比が $V^{3+} < V^{4+}$ に変化するため、酸化・還元処理膜の水素透過速度は未処理膜と同程度まで低下すると考えられる。また、Pd触媒コーティングフリーV膜では図3(b)に示すように、酸化・還元処理を行うことにより V^{3+} が主成分となる表面酸化被膜が得られる。 V_2O_5 を H_2 ガスで還元することによって V_2O_3 を形成できることが他の文献でも報告されており、この結果は他の文献と矛盾がない[4]。しかしながら、エリンガム図を参照すると本試験で使用した純度99.999% H_2 ガスの PH_2 / PH_2O は約 10^5 であるため、773 Kの温度条件での水素透過試験における表面酸化被膜の安定相は VO_2 となる。そのため、 V^{4+} が水素透過試験中に表面酸化被膜の主成分となることは必然的である。 V^{3+} が主成分となっている水素透過試験前の酸化・還元処理膜において、最も高い水素透過速度が得られたことより、長期間にわたって高い水素透過速度を得るためには V^{3+} を安定化する必要があると考えられる。

一方、図4(a)および(b)と比較して、図5(c)および(d)に示す二次側表面では酸化・還元処理の有無に関係なく、水素透過試験後に V^{0+} の割合が10%から19%(未処理膜)および2%から7%(酸化・還元処理膜)に増加していた。このように長期の水素透過試験では二次側表面に V^{0+} の増加がみられた。 V^{0+} が増加する要因としては、膜内で拡散する水素原子が二次側表面に溶出した際に表面の酸化物を還元していることが考えられる。前述の考察より、 V^{3+} を主成分とした酸化被膜でV膜表面を覆うことにより水素透過速度が向上すると理解している。そのため、二次側表面における V^{0+} の増加はPd触媒コーティングフリーV膜の水素透過速度を減少させる原因の1つであることが理解できる。

参考文献

- [1] A. Suzuki, H. Yukawa, T. Nambu, Y. Matsumoto and Y. Murata, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 42, pp.22325-22329 (2017).
- [2] Y. Nakamura, H. Yukawa, A. Suzuki, T. Nambu, Y. Matsumoto and Y. Murata : J. Alloy. Compd, Vol.645, s275-s279 (2015).
- [3] T.F.Fuerst, E.P.Petsalis, S-T.B.Lundin, J.Wilcox, J.D.Way and C.A.Wolden: J.Phys.Chem.C, Vol.122, pp.3488-3496 (2018).
- [4] R.Matsuura : J.Synth.Org.Chem.Jpn, Vol.21, pp.836-847 (1963).

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 1件）

1. 著者名 Yuya Shirasu, Tomonori Nambu, Kaori Omata, Hiroshi Yukawa, Yoshihisa Matsumoto	4. 巻 60
2. 論文標題 Effects of Surface Vanadium Species on the Hydrogen Permeability through Vanadium Membrane without Palladium-Catalyst Overlayer	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Materials Transactions	6. 最初と最後の頁 2174-2178
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2320/matertrans.MT-MAW2019005	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 小俣香織, 南部智恵, 白敷祐哉, 湯川宏, 松本佳久
2. 発表標題 Pd触媒コーティングフリー・バナジウム膜の水素透過能と表面V種
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 白敷 祐哉, 南部 智恵, 小俣 香織, 池畠 博人, 湯川 宏, 松本 佳久
2. 発表標題 Pd触媒コーティングフリー・バナジウム膜の水素透過能に及ぼす表面酸化・還元処理の影響
3. 学会等名 日本金属学会2019年春季（第164回）講演大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------