

平成22年 5月31日現在

研究種目：基盤研究 (B)

研究期間：2007～2009

課題番号：19360313

研究課題名 (和文) 4族金属炭化物・窒化物による複合材料水素透過膜の高性能化

研究課題名 (英文) IMPROVEMENT OF HIGH TEMPERATURE DURABILITY OF COMPOSITE HYDROGEN PERMEATION MEMBRANE BY USING CARBIDES AND NITRIDES OF GROUP 4 METALS AS INTERMEDIATE LAYER

研究代表者

波多野雄治 (HATANO YUJI)

富山大学・水素同位体科学研究センター・教授

研究者番号：80218487

研究成果の概要 (和文) : 5族金属 (バナジウム、ニオブ、タンタル) を基板、パラジウム (Pd) の極薄膜を酸化に対する保護層とする複合材料水素透過膜は、従来のPd合金透過膜に比べ貴金属であるPdの使用量の大幅削減と、より優れた水素透過性能を同時に実現できる。しかし、高温ではPdと5族金属の間で相互拡散や反応が生じるため水素製造装置への応用は困難であった。本研究では4族金属窒化物であり高温での化学的安定性に優れる窒化ハフニウムが水素透過能を有することを発見すると共に、これをPd保護層とタンタル基板との間に反応防止中間層として挿入することにより複合材料水素透過膜の高温安定性を著しく向上させることに成功した。

研究成果の概要 (英文) : In comparison with existing Pd-based hydrogen permeation membranes, composite membranes in which group 5 metals (V, Nb and Ta) are used as substrate and thin Pd films as protection layers against oxidation can simultaneously realize superior hydrogen permeability and significant reduction in consumption of expensive Pd. The application of the composite membranes for hydrogen production, however, had been recognized to be difficult because of interdiffusion and reaction between Pd and group 5 metals at high temperatures. It has been found in the present study that HfN has appreciable hydrogen permeability in a temperature range of hydrogen production together with noteworthy thermal stability. The high temperature stability of Pd/Ta composite membrane could be significantly improved by inserting thin HfN layer in between Pd and Ta to prevent interdiffusion and reaction.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	6,300,000	1,890,000	8,190,000
2008年度	3,100,000	930,000	4,030,000
2009年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
年度			
総計	10,900,000	3,270,000	14,170,000

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：透過膜、水素、炭化物、窒化物、ハフニウム、タンタル、パラジウム、表面改質

## 1. 研究開始当初の背景

水素は環境負荷が小さいエネルギー貯蔵媒体として利用の拡大が期待されている。しかし水素は単体としては天然にほとんど存在せず、利用拡大のためには高いエネルギー効率で炭化水素や水などの含水素分子を分解し水素を製造する技術の確立が必要不可欠である。

炭化水素と水蒸気を反応させて二酸化炭素と水素を得る水蒸気改質法が水素製造に広く用いられているが、近年、水素透過膜を組み合わせることでエネルギー効率を著しく向上させられることがわかってきた。すなわち、水素透過膜を用いて反応装置から生成水素のみを選択的に抽出することにより、逆反応が抑制されると共に、不純物除去工程が不要となり、エネルギー効率が著しく向上する。メンブレンリアクターと呼ばれるこの種の装置を普及させるには、安価で高性能の水素透過膜の開発が必要不可欠である。しかし、現在実用化されている透過膜は貴金属であるパラジウム (Pd) を主成分とするものであり、低価格化には自ずと限界がある。

一方、5 族金属 (バナジウム V, ニオブ Nb, タンタル Ta) は Pd に比べ安価なうえ、より高い水素透過能を有しているものの、酸化に弱く水蒸気雰囲気下では使用できない。そこで、5 族金属の表面に極薄い Pd 層を保護膜として形成させることで、Pd 使用量の大幅削減と水素透過性能向上の両立が図れてきた。しかし、水素を製造するような高温 (500~600°C) では Pd 層と 5 族金属との間で相互拡散や反応が起こり、Pd 層の保護性能が瞬く間に消失するという問題点があり、メンブレンリアクターへの応用は困難とされていた。

## 2. 研究の目的

研究代表者らは 2005~2006 年度に科学研究費補助金基盤研究 (C) を受けて実施した研究「4 族・5 族金属炭化物の水素機能性材料としての可能性の探索」において、4 族金属炭化物 (炭化チタン TiC および炭化ジルコニウム ZrC) がメンブレンリアクターの運転温度領域において水素を高濃度まで吸収し、かつ可逆的に放出することを見出した。4 族金属炭化物は化学的・熱的にも安定であり、このような物質を中間層として Pd 層と 5 族金属の間に挿入することで、水素透過能を損なうことなく Pd/5 族金属間の相互拡散や反応を抑制し、複合材料水素透過膜の高温安定性を著しく向上させられるのではないかと着想した。そこで本研究では、4 族金属炭化物および結晶構造や物理的・化学的性質が近い 4 族金属窒化物 (窒化チタン TiN、窒化ジルコニウム ZrN、窒化ハフニウム HfN) に注目し、複合材料水素透過膜中間層としての特性を評価することを目的とした。

## 3. 研究の方法

まず、Pd 層の高温安定性が最も優れる組み合わせを探るため、V、Nb および Ta 上に厚さ約 300 nm の Pd 層を成膜し、真空中で 300~700°C に加熱した際の試料の表面状態および水素の表面反応速度の変化を調べた。Pd 層の成膜にはマグネトロンスパッタリング法を用いた。表面反応速度は水素の吸収速度より評価した。後述のように Pd-Ta 系が Pd-V および Pd-Nb 系に比べ優れた高温安定性を示したので、以降は Ta を中心に研究を進めた。

Ta も炭化物および窒化物を形成するため、4 族金属炭化物・窒化物が高温で安定に Ta 上に存在するためには、Ta 炭化物・窒化物との熱力学的安定性の差が最も大きいものを選ぶ必要がある。標準生成自由エネルギー等の熱力学パラメータを文献調査したところ、HfN が有望であるとの結論に達した。

以上の経緯より、板状 Ta 試料表面に HfN 層を成膜した上で、それを厚さ約 300nm の Pd 層で覆った Pd/HfN/Ta 試料および Ta 上に直接 Pd 層を成膜した Pd/Ta 試料を作製し、水素吸収実験および水素透過実験、ならびに種々の機器分析により Pd 層の高温安定性を比較した。HfN 層は 0.3 Pa の N<sub>2</sub> ガス雰囲気中でアークプラズマガンを用いて成膜し、厚さは約 80nm とした。図 1 は Pd 層を成膜する前に撮影した HfN 層の走査電子顕微鏡 (SEM) 像であるが、空隙や亀裂は見られず、緻密な HfN 層が形成されていることがわかる。

なお、Pd 層形成のためのマグネトロンスパッタリング装置および水素透過実験装置を本補助金により作製した。

## 4. 研究成果

厚さ約 300nm の Pd 層を成膜した直後の Pd/Ta 試料の SEM 像を図 2(a) に、エネルギー分散 X 線スペクトル (EDS) 測定の結果を同図 (b) に示す。Pd 層は均質な多結晶膜であり、結晶粒径が 100nm 程度であることがわかる。また、X 線スペクトルには Pd のみが検出され、

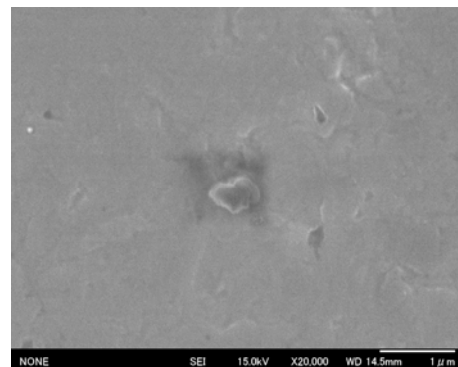


図 1 HfN 層の SEM 像

基板である Ta や不純物からの信号は測定さ

れず、高純度の Pd が試料全面を覆っていることが確認された。

図 3 は Pd/Ta 試料を真空中において 700°C で 1 時間あるいはさらに 600°C で 5 時間熱処理したのち、室温で大気に 1 時間曝露した上で、300°C で水素吸収速度を測定した結果である。熱処理前の結果も合わせて示している。閉鎖系内で水素を吸収させており、圧力減少が急激であるほど水素が速やかに吸収されていること、すなわち水素の表面反応速度が

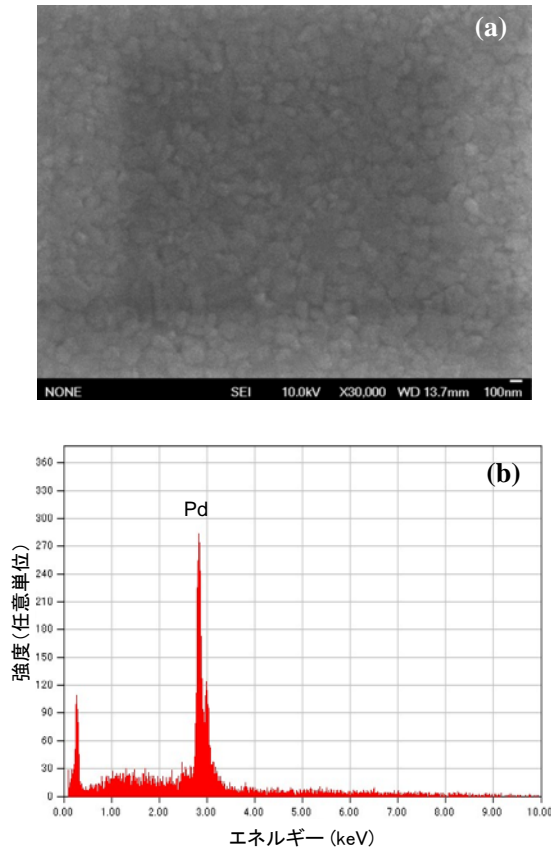


図 2 Ta 上に成膜した Pd 層の SEM 像(a)および X 線スペクトル(b)

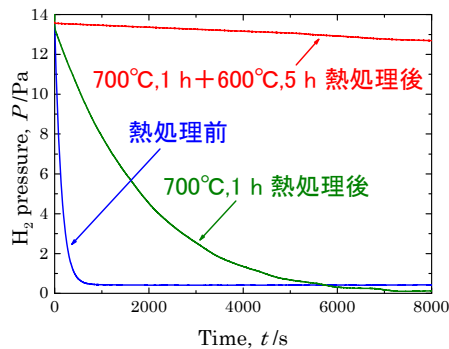


図 3 熱処理による Pd/Ta 試料の水素吸収速度の変化 (水素吸収実験: 300°C)

大きいことを示している。熱処理前は水素が速やかに吸収されているものの、700°C で熱処理すると明らかに水素吸収速度が低下し、さらに 600°C で 5 時間加熱するとほとんど水素を吸収しなくなっている。700°C で熱処理した試料の表面を SEM で観察したところ、図 4(a) に示すように著しく多孔質化していた。また、EDS 測定では同図(b)に示すように明瞭な Ta のピークが見られた。加えて、低角入射法による X 線回折測定では、図 5 のよ

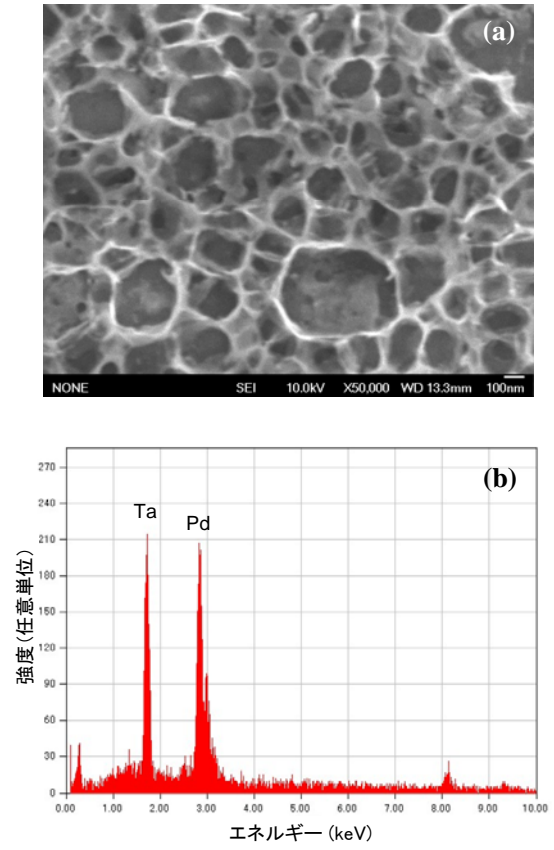


図 4 700°C で 1 時間熱処理した Pd/Ta 試料の SEM 像(a)および X 線スペクトル(b)

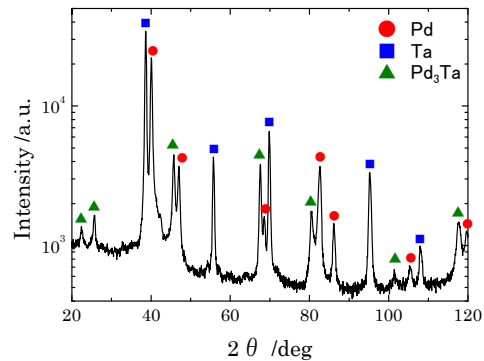


図 5 700°C で 1 時間熱処理した Pd/Ta 試料の低角入射 X 線回折パターン

うに金属間化合物 Pd<sub>3</sub>Ta のピークが観察された。以上の結果から、熱処理により水素の表面反応速度が急激に低下したのは、Pd 層と基板 Ta との間での相互拡散とそれに伴う金属間化合物形成が進行すると共に、Pd 層が多孔質化したことにより酸化されやすい Ta が露出し、大気に曝露した際に表面に Ta 酸化物の被膜が形成されたためだと結論した。

また、400~600°Cで水素透過実験を行ったところ、500°C以下では30時間程度の連続運転において顕著な劣化は生じなかったが、600°Cでは吸収実験の場合と同様に Ta の露出と酸化物の形成が確認された。これらの結果は、500~600°Cでの長時間運転が必要な水蒸気改質方式水素製造装置で Pd 薄膜被覆 Ta 水素透過膜を使用することは困難であることを示唆している。

一方、V や Nb については同様の条件で 500°Cに加熱した時点で Pd 層の多孔質化と金属間化合物の形成、およびそれらに伴う水素の表面反応速度の低下が観察された。すなわち、Pd-Ta 系の高温安定性は実用化に十分ではないものの、Pd-V および Pd-Nb 系よりは明らかに優れていた。そこで、Pd-Ta 系をベースに改良型透過膜の開発を試みることにした。

図 6 は Pd 層と Ta 基板との間に厚さ 80nm の HfN 層を中間層として挿入した Pd/HfN/Ta 試料について、図 3 の場合と同様の手順で 300°Cにおける水素吸収速度を測定した結果である。熱処理前の状態において、中間層のない Pd/Ta 試料 (図 3) と比べるとやや速度は低いものの、Pd/HfN/Ta 試料も明確な水素吸収を示している。すなわち水素が HfN 層を通して Ta 基板に吸収されているわけであるが、図 1 に示したように HfN 層は緻密な膜として形成されているので、この結果は HfN が水素透過能を有することを示している。さらに注目すべきことに、熱処理を施しても水素の表面反応速度は全く低下しなかった。

700°Cで1時間熱処理した Pd/HfN/Ta 試料の SEM 像を図 7(a) に示す。ところどころに瘤状のふくらみが観察されるものの、図 4(a) のように全面的に多孔質化するには至っていない。また、図 7(b) は EDS 測定の結果であるが、図 4(b) に比べ下層にある Hf や Ta のピーク強度が著しく小さいことがわかる。低角入射 X 線回折法による分析も行ったが、金属間化合物の形成は見られなかった。

以上の結果より、HfN 層を中間層として挿入することで、水素透過能を大きく損なうことなく、Ta 上の Pd 層の高温安定性を飛躍的に向上させられると結論した。今後、長時間の水素透過実験等を通して、実用性の有無を評価する予定である。

これまでも Pd 層と 5 族金属の間に酸化物等の化学的に安定な物質を中間層として

挿入する研究はいくつかあった。しかし、化学的に安定な物質は水素とも反応しないもの、すなわち水素透過能を持たないものが大部分であり、結果として中間層を多孔質とし、水素に空隙中を透過させるしかなかった。多孔質体の上に薄く且つピンホールのない Pd 層を形成させることが困難であるため、これらの研究では厚さ数十μm の Pd 膜が用いられており、Pd 使用量の削減効果や水素透過

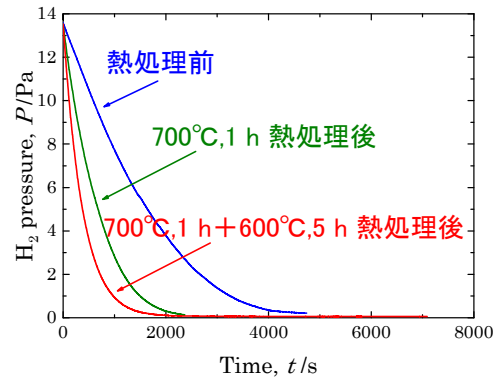


図 6 熱処理による Pd/HfN/Ta 試料の水素吸収速度の変化 (水素吸収実験 : 300°C)

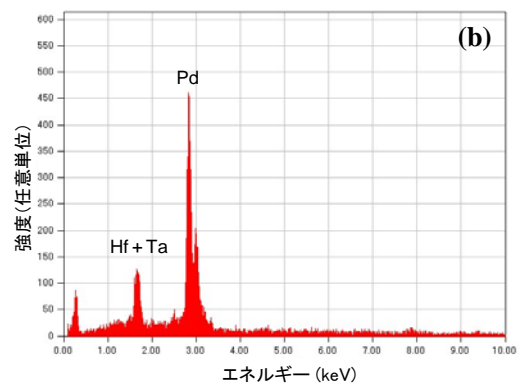
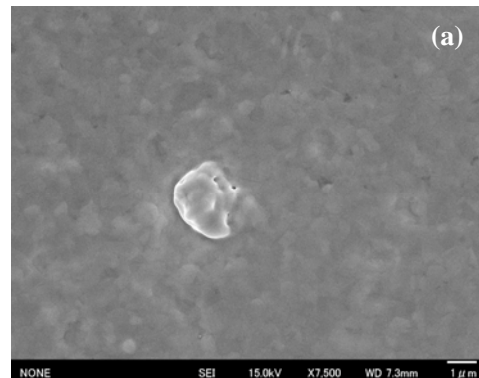


図 7 700°Cで1時間熱処理した Pd/HfN/Ta 試料の SEM 像 (a) と X 線スペクトル (b)

性能の向上がほとんど期待できない状態であった。一方、本研究で見出した HfN 中間層は、化学的に安定でありながら水素透過能を有しており、緻密膜として用いることができる点が画期的である。それ故、容易に Pd 層を極薄膜とすることができ、原理的に大きな Pd 使用量削減効果と水素透過性能の向上が期待できる。

#### 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 2 件)

- ① T. Nozaki, E. Yamakawa, A. Hachikawa, K. Ichinose, M. Hara and Y. Hatano, Application of Palladium Coating on Group 5 Metals for Vacuum Permeator –Possible Problems and Solutions–, Annual Report of Hydrogen Isotope Research Center, University of Toyama, 査読有, 印刷中.
- ② Yuji Hatano, K. Ishiyama, T. Inoue, T. Nozaki, Stability of Pd Layers on Group 5 Metals, 査読無, Proceedings of 10th International Conference on Inorganic Membranes, August 18-22, 2008, Tokyo.

[学会発表] (計 11 件)

- ① 野崎天生、波多野雄治、山川絵梨子、八川明日華、市瀬和義、Pd/HfN/Taの水素吸収放出挙動、日本金属学会 2009 年春期大会、2009 年 3 月 28 日～30 日、東京.
- ② 波多野雄治、4 族金属炭化物・窒化物の水素吸収放出特性と水素透過膜への応用、MH 利用研究会平成 20 年度第 4 回研究会、2009 年 2 月 16 日、堺市.
- ③ Y. Hatano, T. Nozaki, T. Inoue, K. Ishiyama, Stability of Pd Layer on Group 5 Metals, 10th International Conference on Inorganic Membranes, August 18-22, 2008, Tokyo.
- ④ T. Nozaki, Y. Hatano, Thermodynamics of Hydrogen Interaction with TiC, International Symposium on Metal-Hydrogen Systems, 24-28, 2008, Reykjavik, Iceland.

[その他]

ホームページ等

<http://www3.u-toyama.ac.jp/hrcmaster/>

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

波多野 雄治 (HATANO YUJI)

富山大学・水素同位体科学研究センター・教授

研究者番号：80218487

##### (2) 研究分担者

原 正憲 (HARA MASANORI)

富山大学・水素同位体科学研究センター・准教授

研究者番号：00334714

##### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：