

機関番号：54101

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560849

研究課題名(和文) 長期耐久性を向上させるパラジウム系水素透過合金膜の機能設計

研究課題名(英文) Functional design of palladium-based hydrogen permeable alloy membrane for durability improvement

研究代表者

南部 智憲 (NAMBU, Tomonori)

鈴鹿工業高等専門学校・その他部局等・准教授

研究者番号：10270274

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：Pd系水素透過合金膜の耐久性に及ぼす遷移金属元素の添加効果を系統的に調査した。Pd合金膜に鉄粒子が付着するとガスリークの原因となる膜劣化を生じる。この問題について、周期表第5・6族金属、ZrおよびRe添加により、鉄粒子付着による膜劣化を防止できることがわかった。このような膜劣化防止元素をPdに添加すると、合金中の空孔形成エネルギーを増大し、原子拡散が生じにくくなり、膜劣化の原因であるケーケンダルボイドの形成が抑制されると理解できる。また、W添加はPd合金膜の強靱化にも有効である。これら元素の必要添加量はわずか1mol%であり、Pdの水素透過能を維持しつつ膜劣化を防止できることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：The alloying effects of the transition metals on the durability for Pd-based hydrogen permeable membranes are investigated systematically. The surface defects, so called Kirkendall voids, that cause a gas leakage, are formed around iron particles adhered on the Pd-based metal membrane during hydrogen permeation reaction. It is found that the formation of surface defects is prevented by the addition of group 5, 6 metals, Zr or Re into palladium. It can be understood that the improvement of the durability against the iron particles may be attributable to the decrement of the inter-diffusion rate through the modification of the vacancy formation energy by the addition of these metals. W addition is also effective for toughening of Pd-based alloy membrane. The durability is improved without compromising the high hydrogen permeability by the addition of prevents metals of only 1 mol% for surface defects.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：構造・機能材料

キーワード：水素 水素透過 水素分離 水素精製 拡散 カーケンダルボイド 表面欠陥 分離膜

1. 研究開始当初の背景

パラジウム (Pd) は水素のみを透過する機能材料であり、高純度水素精製用の分離膜として用いられている。しかし、水素透過反応中に Pd 合金膜表面に Fe_2O_3 などの金属系酸化物粒子が付着すると、膜が劣化することが問題となっている。 Fe_2O_3 粒子が Pd 合金膜に付着した劣化部の SEM 像を図 1 に示す。粒子周囲にガスリークの原因となる孔状の欠陥が形成されている。このように Pd 系水素透過合金膜では、長期耐久性能が低いことが深刻な問題となっている。総合科学技術会議の「平成 23 年度科学・技術重要施策アクション・プラン」においても、「耐久性に優れた Pd 系水素透過合金膜の開発」を取り組むべき重要な次世代技術として位置づけている。欠陥が形成される要因として、Pd/Fe 間の相互拡散係数の違いによって生じるカーケンダルポイドであると報告されているが、この欠陥防止に有効な学術的知見は未だに見出されていない。Pd 合金膜の長期耐久性能を向上するためには、 Fe_2O_3 粒子付着による膜劣化の原因を明らかにするとともに、防止技術を確認する必要がある。

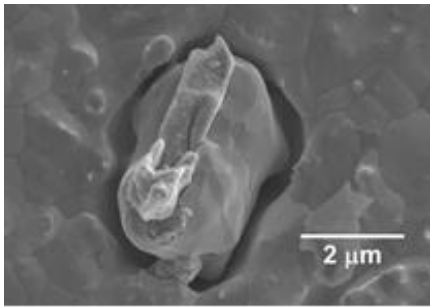


図 1 Pd 合金膜表面に Fe_2O_3 粒子が付着した箇所の SEM 像

2. 研究の目的

研究代表者らは最近、ニオブ (Nb) を微量添加した Pd 合金膜において、 Fe_2O_3 粒子が付着しても欠陥を形成しないという興味深い現象を発見した。Nb を微量添加した Pd 合金膜表面の SEM 像を図 2 に示す。粒子の周囲に孔状の欠陥が形成されている様子は全く見受けられず、Pd/Fe 間の相互拡散が抑制されているといえる。

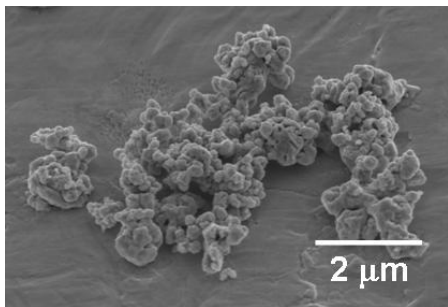


図 2 Nb 添加 Pd 合金膜表面に Fe_2O_3 粒子が付着した箇所の SEM 像

原子の相互拡散には原子空孔が重要な役割を果たすが、金属の空孔形成エネルギーは融点と強い相関があることが知られている。したがって、Nb のような高融点金属を添加することによって、Pd の空孔形成エネルギーが増大し、空孔濃度が低下すると考えられる。その結果として Pd/Fe 間の相互拡散が抑制され、カーケンダルポイドの形成が防止されたという仮説を立てることができる。この仮説を検証して欠陥形成のメカニズムを明らかにし、国策である「高い水素透過能と長期耐久性能とを両立した Pd 系水素透過合金膜の開発」に資する学術的知見を得ることが本研究の目的である。

3. 研究の方法

(1) 合金試料の作製

純度 4N 以上の金属原料を準備し、トリアーク炉を用いて総重量約 5g の合金試料を溶製した。本研究では、Pd に周期表 5・6 族金属 (V, Cr, Nb, Mo, Ta, W) を 1mol% 添加した 2 成分系合金と、Pd-25mol%Ag 合金に遷移金属 (Ti, Fe, Co, Ni, Zr, Ru, Rh, W, Re, Ir) を 1mol% 添加した 3 成分系合金との、大別して 2 種類の試料を準備した。得られたボタンインゴットを 50% 冷間圧延後に 900 $^{\circ}\text{C}$ 、 5×10^{-4} Pa の雰囲気下で 12 時間熱処理し、合金組成の均質化を行った。さらに、冷間圧延を行い、厚さ 0.05 mm~0.15 mm の範囲で仕上げた。得られた合金箔を 700 $^{\circ}\text{C}$ 、 5×10^{-4} Pa の雰囲気下で 1 時間熱処理することによって再結晶化させ、酸化物塗布試験、水素透過試験、ならびに引張試験用の試料に加工するための合金箔を作製した。また、Pd-25mol%Ag および Pd-25mol%Ag-1mol%W 合金については、700 $^{\circ}\text{C}$ 、 5×10^{-4} Pa の雰囲気下で 1.4 時間 (5 千秒間)、および 13.9 時間 (5 万秒間) 熱処理し、再結晶化後の結晶粒粗大化に及ぼす熱処理時間の影響を比較した。

(2) 酸化物塗布試験

合金箔試料表面に Fe_2O_3 粉末を塗布し、水素雰囲気中で加熱することによって試料と Fe_2O_3 との間の反応形態を調べた。本報告書では、この実験を酸化物塗布試験と称する。

厚さ 0.1 mm の合金箔試料より 5 mm \times 5 mm の試験片を切り出し、酸化物塗布試験用の試料とした。試料表面に Fe_2O_3 粒子を均等に散布して固定するために、イオン交換後に蒸留した純水中に純度 99.99 mass%、粒径約 1 μm の Fe_2O_3 粉末を混合させた懸濁液を準備した。その際、Fe 原子の濃度が 0.1 mol Fe/l となるように懸濁液中の Fe_2O_3 粉末の濃度を調整した。マグネトロンスパッタリング装置を用いて親水化処理した試料表面に 1 μl の懸濁液を滴下し、70 $^{\circ}\text{C}$ の大気中で乾燥させることによって Fe_2O_3 粒子を固定した。

管状電気炉内に挿入された石英ガラス管内に試料を配置し、石英ガラス管内を 5×10^{-4} Pa まで真空排気後に 500 $^{\circ}\text{C}$ あるいは 550 $^{\circ}\text{C}$

まで加熱した。500 °Cあるいは 550 °Cで 30 分間放置後、石英ガラス管内に純度 99.99999 %の水素ガスを 0.1 MPa まで充填した。水素ガスを充填してから 24 時間後、再び石英ガラス管内を真空排気して 30 分間放置した。室温まで冷却して試料を取り出し、走査電子顕微鏡を用いて Fe₂O₃ 粒子周囲の表面形態を観察した。また 550 °C、0.1 MPa の水素中で 5 日間熱処理する実験も行い、より過酷な条件下での耐久性を評価した。その際、24 時間が経過する毎に石英ガラス管内を 1 時間真空排気し、再び 0.1 MPa まで水素ガスを導入することによって反応管内に高純度の水素が充填されている状態を維持した。なお、Fe₂O₃ 粒子を 0.1 MPa の水素中で加熱すると、400 °C以下で Fe₂O₃ が還元されて活性な Fe 粒子となり、Pd との間で拡散反応を生じることを予備実験で確認している。

(3) 水素透過試験

厚さ約 0.15 mm の Pd-25mol%Ag-1mol%W および Pd-25mol%Ag-1mol%Zr 合金板状試料より、φ12 mm のディスク状試料を切り出し、水素透過試験用膜試料とした。酸化物塗布試験と同様の方法で表面に Fe₂O₃ 粒子を固定した膜試料を水素透過試験セルに装着し、試験セル内を真空排気後に管状電気炉を用いて 500 °Cまで加熱した。膜試料の一次側に 0.26 MPa、二次側に 0.06 MPa まで純度 99.99999 %の水素ガスを充填し、膜試料間の水素圧力差が 0.2 MPa の条件下で膜試料中に水素を透過させた。500 °Cで水素透過試験後、400 °Cおよび 300 °Cの各温度においても同様の水素圧力条件下で水素透過試験を実施した。測定された水素透過速度 $J(\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1})$ より、水素透過係数 $\Phi(\text{mol m}^{-1} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1/2})$ を算出し、水素透過能を定量評価した。水素透過試験後に膜試料を取り出し、表面を走査電子顕微鏡観察した。

(4) 水素化試料の引張試験

厚さ 50 μm の Pd-25mol%Ag および Pd-25mol%Ag-1mol%W 合金箔より、平行部の幅 4 mm×長さ 16 mm のダンベル状引張試験片を切り出し、引張試験用の試料とした。試料を 550 °C、0.1 MPa の水素中で 15 時間熱処理し、0.1 MPa の水素中で室温まで炉冷することによって試料中に水素を十分に吸蔵させた。炉から取り出した試料を直ちに引張試験し、水素を吸蔵させた合金箔の機械的性質を評価した。引張試験は室温の大気中で行い、0.16 mm/min のクロスヘッドスピードで得られる荷重-変位曲線より、公称応力-公称ひずみ線図を算出した。比較のために、水素を吸蔵させるための熱処理を実施していない試料についても同様に引張試験した。

4. 研究成果

(1) Pd の膜劣化防止に及ぼす周期表第 5・6 族金属の添加効果

純 Pd の酸化物塗布試験後の表面の SEM 像を図 3 に示す。Fe₂O₃ 粒子と母層とが反応し、Fe₂O₃ 粒子側に Pd が拡散して膨れ上がっている様子がうかがえる。また、粒子を取り囲むように溝状の欠陥が形成されており、図 1 に示した膜分離型水素精製システムの実証試験で問題となっている膜劣化部と似通った表面形態をしている。

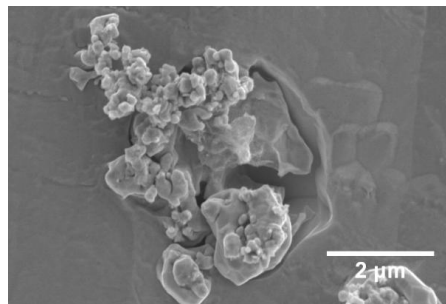


図 3 酸化物塗布試験後の Pd 表面の SEM 像

Pd に V あるいは Cr を 1mol%添加した 2 成分系合金の酸化物塗布試験後の表面の SEM 像を図 4 および図 5 に示す。図 1 に示した純 Pd の結果と同様に、V あるいは Cr を 1mol%添加した合金においても Fe₂O₃ 粒子側に母層が拡散して膨れ上がっている。しかしながら図 4(a)あるいは図 5(a)に示すように、Fe₂O₃ 粒子周囲を取り囲む溝状の欠陥は形成されていない。特筆すべきことに、図 4(b)あるいは図 5(b)に示すように、Fe₂O₃ 粒子付着部近傍の結晶粒界が凹んでいる。このような現象は V あるいは Cr を添加した合金の特徴であり、他の周期表 5・6 族金属を添加した 2 成分系合金では観察されていない。図 4(b)と図 5(b)とを比較すると、V を添加した方が結晶粒界の凹みが明瞭に現れている。また図 5(b)に示すように、Cr を添加した合金では Fe₂O₃ 粒子周囲は平滑な表面であるものの、Fe₂O₃ 粒子よりやや離れた箇所では表面が荒れた状態となる特徴も現れている。

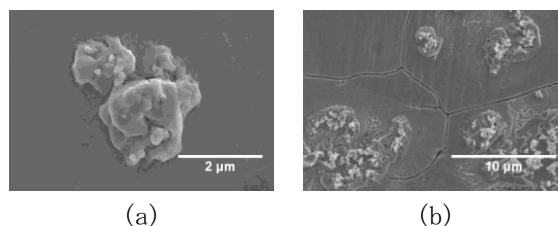


図 4 酸化物塗布試験後の Pd-1mol%V 合金表面の SEM 像

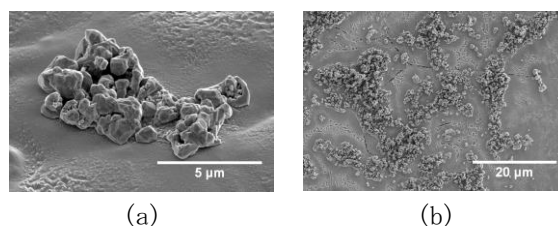


図 5 酸化物塗布試験後の Pd-1mol%Cr 合金表面の SEM 像

Pd に Nb、Mo、Ta および W を 1mol% 添加した 2 成分系合金の酸化物塗布試験後の表面の SEM 像を図 6(a)～(d) にそれぞれ示す。V あるいは Cr を添加した場合の結果と同様に、 Fe_2O_3 粒子側に母層が拡散して膨れ上がっているものの、 Fe_2O_3 粒子周囲を取り囲む溝状の欠陥は形成されていない。特に Ta あるいは W を添加した合金では、他の元素を添加した合金と比較して健全な表面状態が維持されている。また、いずれも V あるいは Cr を添加した合金で観察されるような結晶粒界に沿った凹みを形成する現象も表れていない。このように、周期表第 5・6 族金属をわずか 1 mol% 添加するだけで、 Fe_2O_3 粒子付着による膜劣化を防止できることを明らかにした。

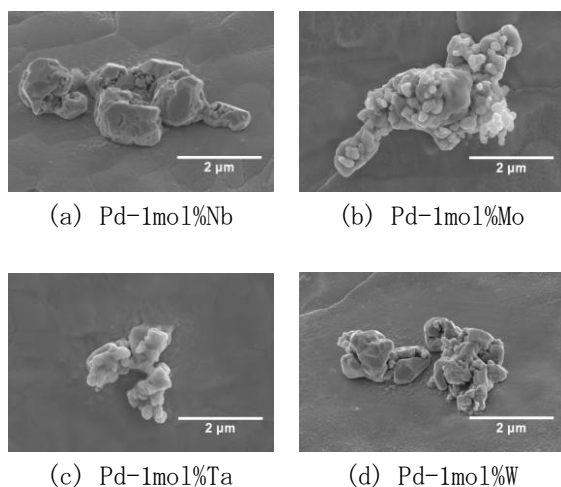


図 6 酸化物塗布試験後の Pd-1mol%M (M=Nb, Mo, Ta, W) 合金表面の SEM 像

(2) Pd-Ag 系合金の膜劣化防止に及ぼす遷移金属の添加効果

Pd-25mol%Ag 合金の酸化物塗布試験後の表面の SEM 像を図 7 に示す。純 Pd の結果と同様に Fe_2O_3 粒子と母層とが反応し、 Fe_2O_3 粒子側に母層が拡散して膨れ上がっている様子がうかがえる。また、粒子を取り囲むように溝状の欠陥が形成されている。図 3 に示した純 Pd の結果と比較すると、Pd-25mol%Ag 合金の方が Fe_2O_3 粒子周囲に大きな溝状欠陥を形成していることがわかる。

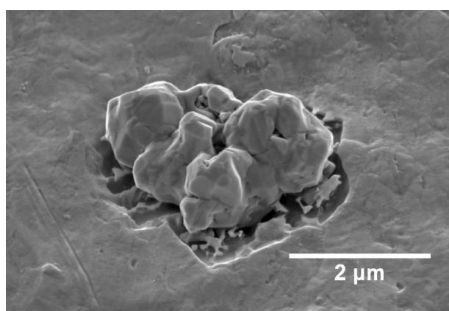


図 7 酸化物塗布試験後の Pd-25mol%合金表面の SEM 像
Pd-25mol%Ag 合金に Co、Ni、Ru、Rh および

Ir を 1 mol% 添加した 3 成分系合金の酸化物塗布試験後の表面の SEM 像を図 8(a)～(e) にそれぞれ示す。これらの金属を微量添加した合金では、 Fe_2O_3 粒子と母層とが反応し、 Fe_2O_3 粒子側に母層が拡散して膨れ上がっている。また、 Fe_2O_3 粒子を囲むような溝状の欠陥を形成しており、純 Pd あるいは Pd-25mol%Ag 合金の結果と似通った表面形態を示している。すなわち、Co、Ni、Ru、Rh および Ir は膜劣化防止効果を有していないことが明らかとなった。

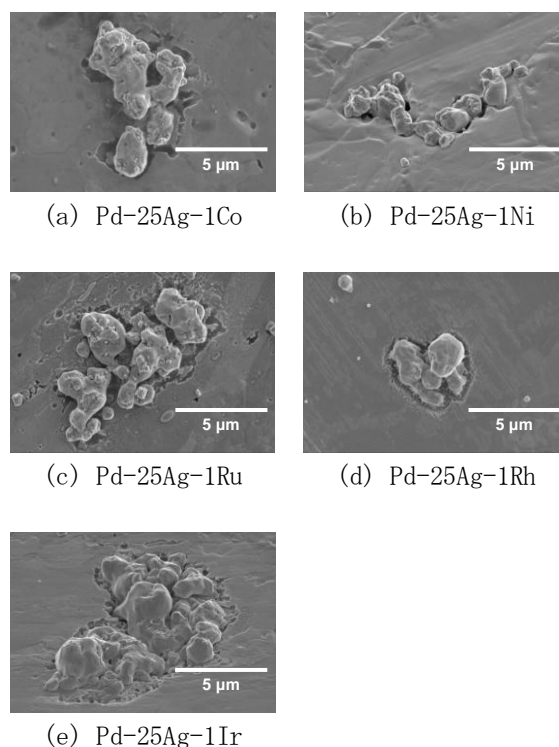


図 8 酸化物塗布試験後の Pd-25mol%Ag-1mol%M (M=Co, Ni, Ru, Rh, Ir) 合金表面の SEM 像

Pd-25mol%Ag 合金に Ti あるいは Fe を 1 mol% 添加した 3 成分系合金の酸化物塗布試験後の表面の SEM 像を図 9(a) および (b) にそれぞれ示す。これらの金属を微量添加した合金では、 Fe_2O_3 粒子周囲には溝状の欠陥を形成していない。しかしながら、 Fe_2O_3 粒子周囲の母層の結晶粒界が大きく広がっている様子が見受けられる。この結果は、図 4(b) あるいは図 5(b) に示した V あるいは Cr を添加した 2 成分系合金の結果と似通っている。

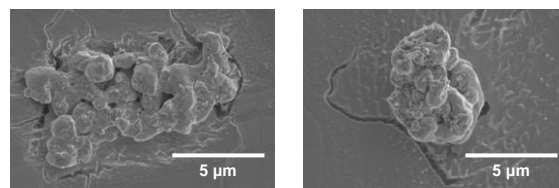
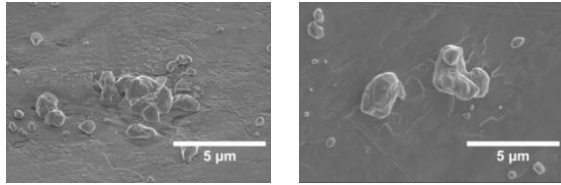


図 9 酸化物塗布試験後の Pd-25mol%Ag-1mol%M (M=Ti, Fe) 合金表面の SEM 像

Pd-25mol%Ag 合金に Zr あるいは Re を 1 mol%添加した 3 成分系合金の酸化物塗布試験後の表面の SEM 像を図 10(a)および(b) にそれぞれ示す。これらの元素を微量添加した場合には、 Fe_2O_3 粒子周囲を取り囲む溝状の欠陥は形成されていない。また、Ti あるいは Fe を添加した合金で観察されるような母層の結晶粒界に沿った凹みも形成されておらず、健全な表面形態が維持されている。このように、周期表 5・6 族金属の他に、Zr および Re の微量添加が膜劣化防止に有効であることが明らかとなった。



(a) Pd-25Ag-1Zr (b) Pd-25Ag-1Re
図 10 酸化物塗布試験後の Pd-25mol%Ag-1mol%M (M=Zr, Re) 合金表面の SEM 像

(3)Pd-Ag 系合金膜の水素透過能に及ぼす膜劣化防止元素の添加効果

酸化物塗布試験において、周期表 5・6 族金属の中で最も優れた膜劣化防止効果を発揮した W、および周期表 5・6 族金属意外の元素の中で最も優れた膜劣化防止効果を発揮した Zr に注目し、Pd-25mol%-1mol%W および Pd-25mol%Ag-1mol%Zr 合金の水素透過試験を行った。得られた水素透過係数のアレニウスプロットを図 11 に示す。比較として、Pd-25mol%Ag 合金の水素透過係数を破線で同図中に示す。いずれも、ほぼ同等の水素透過係数を示しており、W あるいは Zr の微量添加が水素透過能に悪影響を及ぼしていないことが明らかとなった。

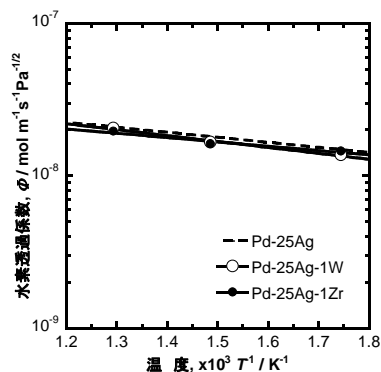
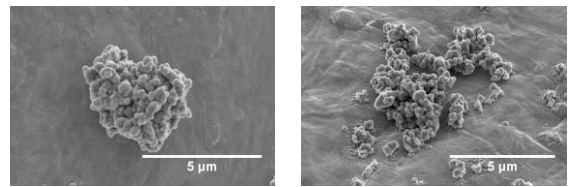
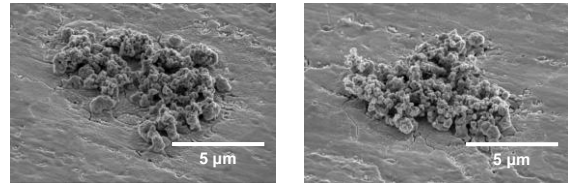


図 11 水素透過係数のアレニウスプロット

水素透過試験後の膜表面の SEM 像を図 12 および図 13 にそれぞれ示す。W 添加および Zr 添加合金のいずれもが Fe_2O_3 粒子周囲に溝状の欠陥を形成していない。すなわち、これら元素の微量添加が水素透過反応中においても膜劣化防止効果を発揮していることを実証した。



(a) 一次側 (b) 二次側
図 12 水素透過試験後の Pd-25mol%Ag-1mol%W 合金表面の SEM 像



(a) 一次側 (b) 二次側
図 13 水素透過試験後の Pd-25mol%Ag-1mol%Zr 合金表面の SEM 像

(4)Pd-Ag 系合金の機械的性質に及ぼす W の添加効果

Pd-25mol%Ag および Pd-25mol%Ag-1mol%W 合金の公称応力-公称ひずみ線図を図 14 に示す。いずれも実線が圧延材、破線が水素化熱処理材の引張試験で得られた結果である。W をわずか 1 mol%添加するだけで、降伏応力、ならびに最大引張強度ともに大きく増大している。また水素を吸蔵させると、いずれの合金も降伏応力ならびに最大引張強度が低下し、破断にいたるひずみ量が減少している。しかしながら、降伏後破断にいたるまでに十分な塑性変形領域が現れており、水素の吸蔵によって塑性変形を消失するほどには脆化していないといえる。また水素化された状態でも、Pd-25mol%Ag-1mol%W 合金は Pd-25mol%Ag よりも高い降伏応力、最大引張強度が現れており、W 添加が膜の高強度化に寄与していることがわかる。水素透過膜は、水素を透過するという機能性と、水素圧力差に耐えるという構造材料特性を要求されることから、W 添加は構造材料特性の向上にも大変有効であることが明らかとなった。

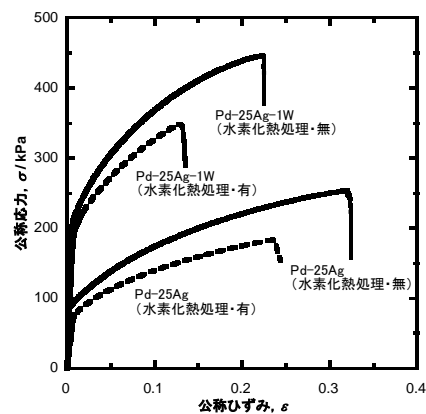


図 14 公称応力-公称ひずみ線図

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)

- ① 木村 彩香、有馬 義貴、南部 智憲、湯川 宏、松本 佳久、パラジウム系水素透過合金膜の耐久性に及ぼす周期表第5族および第6族金属の添加効果、日本金属学会誌、76巻、2012、607-613

[学会発表] (計7件)

- ① 南部 智憲、湯川 宏、松本 佳久、高機能水素透過合金の設計開発と水素製造技術への展開、日本金属学会 2013 年秋期 (第 153 回) 大会、2013 年 09 月 18 日、金沢大学
- ② 有馬 義貴、南部 智憲、Pd-Ag 系水素透過合金膜の耐久性および水素透過能に及ぼす遷移金属元素の添加効果、日本金属学会 2013 年秋期 (第 153 回) 大会、2013 年 09 月 18 日、金沢大学
- ③ 有馬 義貴、平岡 孝由貴、寺田 安梨沙、南部 智憲、Pd-Ag 系水素透過合金膜の機械的性質に及ぼす膜劣化防止元素添加の影響、日本金属学会 2012 年秋期 (第 151 回) 大会、2012 年 09 月 19 日、愛媛大学
- ④ 佐々木 勝寛、服部 雅史、南部 智憲、湯川 宏、荒井 重勇、山本 剛久、Pd 系水素透過膜の表面穿孔現象のその場 TEM 観察、日本金属学会 2012 年秋期 (第 151 回) 大会 2012 年 09 月 19 日、愛媛大学
- ⑤ 有馬 義貴、木村 彩香、南部 智憲、Pd-Ag 合金膜の耐久性および水素透過能に及ぼす bcc 金属の添加効果、日本金属学会 2012 年春期 (第 150 回) 大会、2012 年 3 月 29 日、横浜国立大学
- ⑥ 木村 彩香、有馬 義貴、南部 智憲、Pd-Ag 系水素透過合金膜の長期耐久性能に及ぼす bcc 金属の添加効果、日本金属学会 2012 年春期 (第 150 回) 大会、2012 年 3 月 30 日、横浜国立大学
- ⑦ 木村 彩香、有馬 義貴、竹中 司、南部 智憲、パラジウム系水素透過合金と鉄粒子との相互拡散反応に及ぼす、日本金属学会 2011 年秋期 (第 149 回) 大会、2011 年 11 月 9 日、沖縄コンベンションセンター

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称：水素分離方法

発明者：湯川 宏、鈴木 飛鳥、南部 智憲、松本 佳久、黒川 英人、白木 正浩

権利者：東京瓦斯株式会社、国立大学法人名古屋大学、独立行政法人国立高等専門学校機構

種類：特許

番号：特願 2013-49020

出願年月日：2013 年 03 月 12 日

国内外の別：国内

○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等

www.suzuka-ct.ac.jp/mse/

6. 研究組織

(1) 研究代表者

南部 智憲 (Tomonori Nambu)

鈴鹿工業高等専門学校・材料工学科・準教授

研究者番号：10270274

(2) 研究分担者

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

湯川 宏 (Hiroshi Yukawa)

名古屋大学・工学研究科・助教

研究者番号：50293676