

研究課題名 気相拡散浸透法を中心とした V-Ni 系水素透過膜の製造技術確立に関する研究

所属研究機関名 独立行政法人物質・材料研究機構

研究者氏名 尾崎 哲也

研究計画の概要

研究計画の概要

水素は燃焼時に二酸化炭素を排出しない地球環境に優しいクリーンなエネルギーである。高効率な発電デバイスである燃料電池のエネルギー源として用いられることで、資源エネルギー問題の解決に大きな役割を果たすことが予想される。大量の高純度水素を効率的に製造するためには、水素の分離精製技術の発展が重要となる。吸収法、深冷分離法、吸着法などの水素分離法がこれまで用いられてきたが、水素透過金属膜を用いた拡散法は金属格子内における水素の可逆的な固溶と他の侵入型元素に比べ桁違いに速い拡散速度を利用していることから、高い水素選択透過性を示し、実用レベルの処理速度で純度 7N(99.99999%)以上の超高純度水素を得ることが可能である。水素透過膜としては Pd 合金膜が半導体製造用超高純度ガスの精製用途などに実用化されているが、Pd は非常に高価であることからコストが高く用途が限定されていた。また温度の低下とともに性能が低下するため、通常 300 °C より低い温度では使用が困難となる。これに対して、V-Ni 合金が高い水素透過度を有することが見出されており、両面に Pd を真空蒸着することで耐酸化性と水素解離反応性が向上し水素透過膜として使用可能なことが明らかにされている。V は Pd に比べて安価であり、Pd 被膜の厚さも 0.1 μm 以下と Pd 合金膜の 1/100 以下であることから、装置の低コスト化が可能となる。しかしながら V-Ni 合金は Pd 合金と異なり加工が容易ではなく、実用化のためには装置の小型化が可能となる水素透過流量が大きな薄膜または細管への加工技術とそれらの複雑な形状に対応した表面被覆技術の確立が課題となっている。

研究計画の概要

本研究は、この V-Ni 合金を実用レベルまで材料化するための技術基盤を確立することを目的とし、以下の 2 項目について研究を行う。

(1) 気相拡散浸透技術の確立

加工性の良好な純 V および純 Ni の状態で薄板まで加工した後、これに対して合金成分である Ni および V をそれぞれ温度勾配上を化学輸送させ合金化させる気相拡散浸透法による V-Ni 水素透過膜合金製造技術を確立する。熱力学計算をもとに化学輸送反応の進行条件を予測し、実際の化学輸送実験の結果とともに輸送条件の最適化を行う。SEM-EDX および AES などを用いて基材中における Ni および V の濃度分布と生成相を調べ、高い水素透過度を有することが知られている bcc 相を均一に得るための条件を決定する。気相拡散浸透法を用いて得られた V-Ni 合金に対し、水素透過特性を評価し、組成を制御することにより最適な水素透過膜合金膜を作製する。さらに、V-Al 系など優れた水素透過特性を示すことが知られている他の合金系に対してもこの方法の適用を検討する。

(2) 表面被覆技術の確立

V-Ni 合金膜に耐酸化性および水素解離触媒として Pd または Pd-Ag 合金を無電解めっき法およびスパッター法を用いて安定に被覆処理するための技術を確立する。簡便に種々の形状の基材への被覆が可能で有望な無電解めっき法に関して、還元剤、錯形成剤の種類、濃度を始めとする浴組成の析出挙動への影響を調べ、緻密な Pd 被膜が得られる条件を検討する。得られた Pd 被覆 V-Ni 膜に関して水素透過能の評価とともに、被覆界面の観察・分析を行い、前処理や温度条件についても高い水素透過特性に優れた耐久性のある被覆が得られる条件を探索する。さらに、この結果をもとに Pd 被膜より低温安定性に優れた Pd-Ag 被覆を V-Ni 合金上に形成させるための無電解めっき条件を検討する。一方、スパッター法に関しては、Pd と Ag の金属ターゲットを用い、V-Ni 合金膜上へ直接 Pd-Ag 合金被覆層を得る技術の確立をはかる。さらに各ターゲットのイオン化電圧を独立に設定することにより、Pd-Ag 合金被覆層の組成制御を試み、被覆層組成が V-Ni 合金膜の水素透過度に与える影響を検討する。

・研究計画の詳細報告

(単位：百万円)

研究項目	所要経費			
	12年度	13年度	14年度	合計
1. 気相拡散浸透技術の確立				
(1) 化学輸送反応に対する熱力学的検討	← 0.5 →			0.5
(2) V-Ni 合金形成条件の探索	← 4.2 →	1.0		5.2
(3) V中へのNiの気相拡散浸透条件の最適化		← 10.0 →	5.0	15.0
(4) 他の合金系への適用可能性の検討			← 1.0 →	1.0
2. 表面被覆技術の確立				
(1) 無電解めっき法によるPd被覆の検討	← 8.3 →			8.3
(2) 無電解Pdめっき条件の最適化		← 1.0 →	5.0	6.0
(3) 無電解めっき法によるPd-Ag合金の被覆およびその評価			← 1.0 →	1.0
(4) スパッター法によるPd-Ag合金の被覆		← 1.5 →		1.5
所要経費(合計) (管理費を含む)	13.0	13.5	12.0	28.5

研究成果の概要

研究成果の概要

本研究課題では研究計画に基づき、水素分離精製用V-Ni合金膜の新規作成プロセスとして化学輸送反応を利用した気相拡散浸透法を検討した。HClおよびCl₂の存在下、NiおよびVを塩化物を経由して温度勾配上を、VおよびNi基材上に化学輸送させた場合の拡散浸透挙動を調べたところ、Vを基材、Niを蒸発源とした場合、NiはほとんどV上に化学輸送されなかった。一方、Niを基材、Vを蒸発源とした場合、1173K以上でVがNi基材上に化学輸送され、合金層が形成されることがわかった。蒸発源を基材より高温にした場合により拡散浸透量が多く、基材中のVの濃度分布は基材温度と基材と蒸発源の間の温度差に依存した。Cl₂を輸送剤とし、蒸発源温度を1273Kとし、厚さ20μmの薄いNi基材を用いることにより、相を主相とする均一な組成のV-22.5Ni合金膜が得られた。V-22.5Niを1528Kで熱処理することによりbcc相を主相とする合金が得られ、 $7 \times 10^{-9} \text{ mol H}_2 \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1/2}$ の水素透過度を示した。

表面被覆法に関しては、無電解めっき法およびスパッター法によりV-Ni合金基板にPdおよびPd-Ag合金を被覆する技術の確立を目指した。管状や薄板状の分離膜への被覆に適した簡便な被覆法として無電解めっき法の検討を行った。ヒドラジンを還元剤として用いたVおよびV-15Ni合金上への無電解Pdめっきを試み、感受性化・活性化処理を行うことにより、緻密な無電解めっきPd被膜が得られることがわかった。無電解めっきV試料は従来の電気めっき試料よりも水素透過度が高く、清浄な界面を有していることが示唆されたが、200以下の低温においては水素脆性による割れが生じた。一方、無電解めっきV-15Ni試料の水素透過度と水素固溶度は従来の電気めっきおよび真空蒸着によるPd被覆試料と同等であったが、水素拡散の活性化エネルギーは10.9kJ/molと低い値を示し、低温においても割れは観察されなかった。また、この試料は315時間の長時間水素透過試験においても水素透過度は初期値の98%を維持し、良好な耐久性を有していることが示された。また、実際にこの方法を用いて大面積のV-15Ni合金薄板に均一なPd被膜を得ることが可能であることがわかった。

さらに、この方法を発展させV-15Ni合金上への無電解Pd-Agめっきを試みた。ヒドラジン、EDTAをそれぞれ還元剤、錯形成剤として含むPdとAgの混合めっき浴を用い、感受性化・活性化処理を行うことで無電解めっきによりV-15Ni合金上へPdとAgからなる緻密な被膜を得ることに成功した。被膜中のAg含有率はめっき浴中の[Ag⁺]イオン濃度の増大とともに増大した。被膜の組成は金属イオン、還元剤、錯形成剤の濃度といった他のめっき浴条件によっても大きく変化した。この被膜は723Kでの熱処理により均一なPd-Ag合金膜となることがわかった。無電解Pd-Agめっき試料は無電解Pdめっき試料に比べて低い水素透過度を示したが、高温での水素透過度は熱処理によって改善されることがわかった。AES深さ方向分析の結果、界面に生成した酸化物が水素透過を遅らせていることが示唆され、今後の無電解Pd-AgめっきV-15Ni合金膜の水素透過特性向上の指針が得られた。

一方、スパッター法に関しては、PdとAgの金属ターゲットを用い、イオン化電圧を独立に設定することにより、最適組成のPd-25Ag合金被覆層を得る技術を初めて確立した。室温でPd-Agをスパッター被覆したV-15Ni合金膜は十分な水素透過特性を示し、300、水素圧2気圧の大流量でも割れを生ぜず、安定に水素透過を行うことができた。さらに、新規導入した水素雰囲気下熱分析装置を用いて、PdおよびPd-25Ag被覆試料について水素雰囲気下で示差走査熱量測定(DSC)を行い、水素吸収・放出反応の温度特性、熱特性を評価したところ、Pdが水素化合物の生成・分解に伴うと思われる明瞭な発熱・吸熱ピークを示すのに対して、Pd-25Agは明瞭なピークを示さず、水素の吸収が穏やかに生じることが明らかになり、よりすぐれた耐久性を有していることが示唆された。V-15Ni試料は昇温・冷却時にそれぞれ2つの明白な吸熱・放出ピークを示した。その挙動から実際に水素精製処理を行う操作条件について指針が得られた。

波及効果 発展方向 改善点等

本研究課題は水素の選択的な分離精製が可能な水素透過金属膜に関するものである。この金属膜は超高純度水素を大量

に高効率で得ることが可能であることから、水素製造技術に燃料電池の。燃料電池は高効率発電、低二酸化炭素排出のクリーンなエネルギー変換デバイスである。反応触媒と組み合わせたメンブレンリアクターとすることでシクロヘキサン、デカリン、メタノールなどの大きな水素貯蔵量をもつ水素貯蔵化学媒体から高純度水素を直接得ることが可能となる。水素エネルギー利用において大きな役割を果たすことが知られている。しかしながら、これまで水素透過金属膜はPd系合金のみが実用化されており、Pdが高価なことから、低コスト化が難しく応用範囲はごく一部に限られていた。これに代わるものとしてV-Ni合金が近年、優れた水素透過特性を示すことが見出され、Pdを被覆することで酸化も抑えられることから、Pd合金膜に代わるものとして注目されている。しかしながら、この合金を実用化するためには、管状、薄板状などの大量の水素を処理できる形状の分離膜の作製技術、およびそのような複雑な形状のものにPdを被覆する技術が必要となる。本研究課題の研究項目の一つである気相拡散浸透法は、加工が容易な純金属を目的形状にしておき、合金元素を拡散浸透させることで、合金化させ合金膜の作製を可能とするものである。これまでに基材にVを拡散浸透させることにより50 μ mのV-22.5Ni合金膜を作製し、比較的高い水素透過能を有することを明らかにしており、この方法を用いて大面積形状のV-Ni水素分離膜を作製する可能性が示唆された。この方法の今後の改善点として、現時点ではbcc相を得るためには熱処理が必要であり、また、最も水素透過度の高いV-15Ni合金は得られていないことから、今後よりV高濃度合金が得られるよう蒸発源に用いる物質や化学輸送条件を探索する必要がある。

一方、もう一つの研究項目である表面被覆技術としては簡便で複雑な形状の金属膜にも均一な被覆が可能な無電解めっき法とスパッター法を検討した。これまでVへの無電解めっきは複雑な前処理を必要とする方法しか報告されてこなかったが、本研究では感受性化・活性化プロセスにより簡便にVおよびV-Ni合金上に緻密な無電解Pdめっきを得ることに成功した。無電解PdめっきV膜は高い水素透過度を有しながら低温で割れが生じるなどの問題点が見られたが、V-15Ni合金膜に関しては従来の真空蒸着や電気めっきにより被覆した合金膜と同等の水素透過性能と耐久性を示し、低温でも安定で実用化の可能性が示唆された。また、実際にこの方法を用いて大面積V-Ni合金試料への被覆が可能なることも明らかにした。さらにこの方法を発展させてV-15Ni合金上へPd-Agを無電解めっきにより被覆させることを検討し、めっき浴の組成を変化させることで、任意の組成のPd-Ag膜を得ることに成功した。現時点では無電解Pd-Agめっき試料の水素透過度は無電解Pdめっき試料に比べて低いが、高温での水素透過度が熱処理によって改善されることがわかり、AES分析の結果、界面に生成した酸化物が水素透過を遅らせていることが示唆され、これらの点を検討することにより、今後の無電解Pdめっきよりも低温安定性にすぐれた無電解Pd-AgめっきV-15Ni合金膜の作製が可能となると考えられる。

一方、スパッター法に関しては、PdとAgの金属ターゲットを用い、イオン化電圧を独立に設定することにより、最適組成のPd-25Ag合金被覆層をV-Ni合金上に得ることに初めて成功した。室温でPd-Agをスパッター被覆したV-15Ni合金膜は十分な水素透過特性を示し、300、水素圧2気圧の大流量でも割れを生ぜず、優れた耐久性を示し、スパッター法が今後、Pd合金被覆V-Ni膜を得る極めて有望なプロセスであることが実証された。

以上、本研究課題における研究成果は、V-Ni合金水素透過膜をPd合金膜に代わる材料として、実用化を進めるために必要となる薄膜作製技術と表面被覆技術の大きな可能性を示したものであり、本研究の研究成果より2件の特許出願が行われたことも併せて、低コスト高性能の分離膜作製の一つの指針となり、V-Ni合金を使用した水素分離装置の開発に将来的につながるものと考えられる。

. 研究成果公表等の状況

(1) 研究発表件数

	原著論文による発表	左記以外の誌上発表	口頭発表	合 計
国 内	1 件	1 件	10 件	12 件
国 際	5 件	1 件	6 件	12 件
合 計	6 件	2 件	16 件	24 件

(2) 特許等出願件数

2 件 (うち国内 2 件、国外 0 件)

(3) 受賞等

0 件 (うち国内 0 件、国外 0 件)

(4) 主な原著論文による発表の内訳

原著論文による発表

国内誌

1. 尾崎哲也, 張毅, 古牧政雄, 西村睦:「化学輸送法を用いた V 系合金の新規作成プロセス」, 日本金属学会誌, 66(9),857-860, (2002)

国外誌

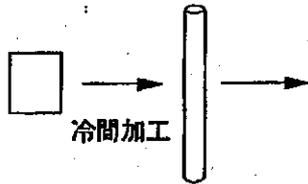
1. Tetsuya Ozaki, Yi Zhang, Masao Komaki, Chikashi Nishimura:「Preparation of palladium-coated V and V-15Ni membranes for hydrogen purification by electroless plating technique」, International Journal of Hydrogen Energy, 28(3), 297-302, (2003)
2. Tetsuya Ozaki, Yi Zhang, Masao Komaki, Chikashi Nishimura:「Hydrogen permeation characteristics of V-Ni-Al alloys」, International Journal of Hydrogen Energy, 28, 1229-1235, (2003).
3. Yi Zhang, Tetsuya Ozaki, Masao Komaki, Chikashi Nishimura:「Hydrogen permeation characteristics of V-15Ni membrane with Pd/Ag overlayer by sputtering」, Journal of Alloys and Compounds, 356-357, 553-556, (2003).
4. Tetsuya Ozaki, Yi Zhang, Masao Komaki, Chikashi Nishimura:「Preparation of V-based Alloy Membranes using Chemical Transport Process」, Materials Research Society Symposium Proceedings, vol.752, 271-276, (2003).
5. Yi Zhang, Tetsuya Ozaki, Masao Komaki, Chikashi Nishimura:「Hydrogen permeation of Pd-Ag Coated V-15Ni Composite membrane: Effects of Overlayer Composition」, Journal of Membrane Science, 224, 81-91, (2003).

(5) 主要雑誌への研究成果発表

Journal	ImpactFactor
International Journal of Hydrogen Energy	1.509
日本金属学会誌	0.598
Journal of Membrane Science	1.965
Journal of Alloys and Compounds	1.014

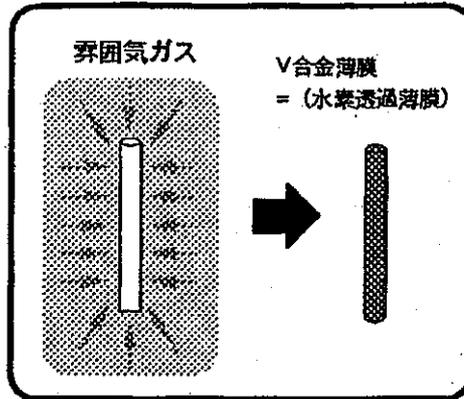
(1) 気相拡散浸透技術の確立

加工性のよい純金属の段階で冷間加工した後の試料表面から気相拡散浸透法により合金成分を浸透させ、水素透過用薄肉細管を作製する。



加工性の良いV金属

気相拡散浸透法

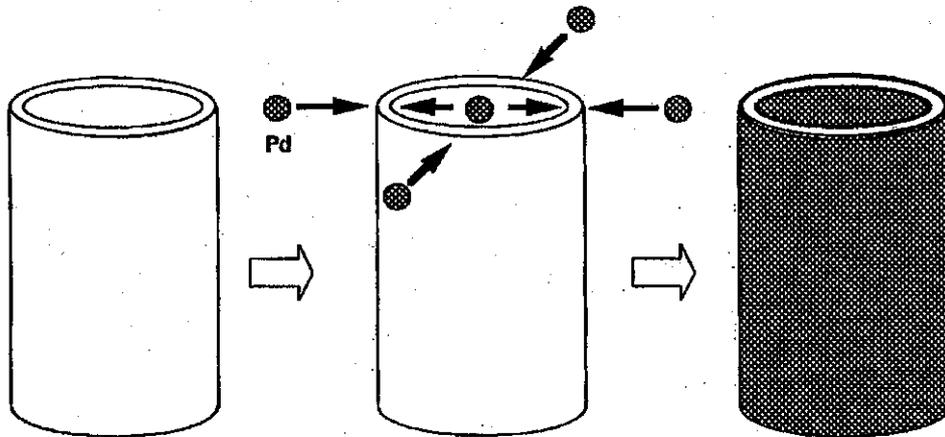


研究要素

- ・熱力学的シミュレーションと実験による、反応条件の最適化
- ・温度傾斜炉中での処理による傾斜組成化の検討

(2) 表面被覆技術の確立

得られたV-Ni合金薄板および薄肉細管の両面にPdまたはPd-Ag合金を電気化学メッキ、無電界メッキ、スパッター法などにより被覆する技術の開発。



V-Ni合金細管 (薄板)

電気化学メッキ
無電界メッキ
スパッター法

優れた水素透過性能を持つ
V-Ni合金に優れた表面特性
(耐酸化性+触媒性)を持つ
Pdを被覆した高性能複合膜

研究要素

- 無欠陥被覆技術確立, 新複合材料の開発
- 耐久性界面制御技術, 界面反応解析