

## 世界最高の水素透過性能を発揮するニオブ系合金膜の開発に成功 —燃料電池用の高純度水素製造システムへの応用に期待—

この度、名古屋大学大学院工学研究科の湯川 宏助教、大分工業高等専門学校（旧大分大学）の松本佳久教授、ならびに鈴鹿工業高等専門学校の南部智憲准教授の共同研究グループは、金属ニオブの水素脆化の問題を解決すると同時に、世界最高の水素透過能（水素精製能力）を発揮する新しいニオブ系合金膜の開発に成功しました。

### 【ポイント】

- ・ニオブ（Nb）をベースとして、これにタングステン（W）やモリブデン（Mo）を添加して合金化することによって、金属ニオブの水素脆化の問題を解決すると同時に、世界最高の水素透過能（水素精製能力）を発揮するニオブ系合金膜の開発に成功した。
- ・既存の実用パラジウム（Pd）合金膜に較べて、水素透過能が5倍以上、材料コストは1000分の1以下である。
- ・競合する、他の非パラジウム系合金（V-15Ni合金、Nb-TiNi複相合金など）と比較しても、水素透過係数が約1桁高い。
- ・主成分の金属ニオブは資源量が豊富で安価、価格変動も小さく安定供給されている元素である。
- ・金属ニオブは融点が2467°Cの高融点金属であり、高温強度などの高温下における機械的性質に優れている。
- ・開発合金は、体心立方構造（bcc構造）を有する単相の固溶体合金であり、高温での組織安定性に優れている。また、加工性も良好で、圧延加工によって薄膜化が容易である。
- ・この研究成果は、7月19～23日にモスクワで開催される、国際会議（International Symposium on Metal-Hydrogen Systems、（金属－水素系国際会議（MH2010））で発表される予定です。また、成果の一部は7月27日に刊行予定の専門誌「燃料電池」に掲載される予定です。

### 【背景】

水素は天然には産出しないが、様々な方法で製造することができるクリーンなエネルギー源である。そのため、天然資源に乏しい我が国では、低炭素社会の構築に加え、高度なエネルギー・セキュリティ確保の観点から、水素エネルギー関連材料に対する社会的重要性が強まってきている。

例えば、水素をエネルギー源とする燃料電池自動車の普及が期待されているが、燃料電池に供給する高純度水素を、高効率に大量生産し、安価に安定供給するための材料技術を

確立することが急務の課題である。水素の製造方法として、水の電気分解やメタンを水蒸気で改質する方法、バイオマスを活用する方法などの様々な水素製造方法が提案されているが、いずれも水素を含む混合ガスが生成されるため、最終プロセスにおいて水素を精製し高純度化する必要がある。また、「高効率」、「大量生産」、「安価」、「安定供給」などの観点から、当面は、メタンなどの炭化水素を水蒸気で改質して水素を製造する方法が主流になると考えられている。

現在、JHFC（水素・燃料電池実証プロジェクト）の主導のもと、様々な水素製造システムの実証試験が行われている。その中でも膜分離型水素製造システムは、81.4%の世界最高の水素製造効率と99.999%の高い水素純度（CO濃度は検出限界（0.5ppm）以下）を達成している。さらに、この膜分離型水素製造システムは、オフガス（排ガス）からのCO<sub>2</sub>の回収も可能なため、CO<sub>2</sub>排出量を最小限に抑制できる水素製造技術として大きな注目を集めている。

この膜分離型水素製造システムのキー・テクノロジーは、水素のみを透過する金属隔膜（水素透過膜）を用いた水素分離・精製技術である。現在、水素透過膜としてPd-Ag合金などのパラジウム系合金膜が用いられているが、①高価な貴金属（160万円/kg）を主成分としている、②水素の分離・精製効率が低い、③高温での膜強度が低い、③長期耐久性能に劣る、などの問題を抱えており、水素透過膜を用いた膜分離型水素製造技術の実用化への障壁となっている。

そこで、低コスト化、高耐久性および水素製造能力拡大の観点から、さらに高性能な水素透過合金膜の開発が求められている。NEDO（新エネルギー・産業技術総合開発機構）における水素透過膜の開発目標は、既存のPd系合金膜に較べて1/2のコスト低減と2倍の水素透過能および5万時間の耐久性能を達成することである。

## 【研究の内容】

ニオブ（Nb）は資源量が豊富で安価（5000円/kg）であり、水素透過能が高い金属である。また、高温強度や耐クリープ特性などに優れるため、次世代の水素透過合金膜への応用が期待されている。しかし、実用的な水素圧力の環境下において多量の水素を固溶してしまい、水素脆化によって著しく劣化することが問題であった。例えば、水素透過試験後に取り出された純ニオブ膜は図1(a)に示すように激しく破壊されている。水素脆化を抑制するためには、水素の固容量（溶解度）を下げるのが有効であるが、同時に水素透過能も低下してしまうと従来は考えられてきた。

研究グループでは、従来の常識にとらわれない逆転の発想によって、ニオブ(Nb)をベースとしてこれにタングステン(W)やモリブデン(Mo)を添加して合金化することにより、「高い水素透過能」と「優れた耐水素脆性」の2つの特性を両立させることに成功した。

一例として、Nb-5mol%W5mol%Mo合金膜の水素透過性能を、実用Pd-26mol%Ag合金膜と比較して図2に示す。膜厚で規格化した水素透過速度（mol H / m s）の経過変化をプロットして

おり、膜間に負荷した水素圧力条件を括弧内に記す。負荷した水素圧力差が 1/2 以下であるにもかかわらず、Nb-5mol%W-5mol%Mo 合金膜は実用 Pd-26mol%Ag 合金膜の 5 倍以上もの高い水素透過速度を発揮している。この水素透過性能は、学术论文や公開特許に示されている数値と比較して世界最高値（チャンピオンデータ）である。

また、開発合金では水素脆化の問題が解決されており、例えば、水素透過試験後に取り出された Nb-5mol%W5mol%Mo 合金膜では、図 1 (b)に示すように、水素脆化による割れや変形を生じていない。

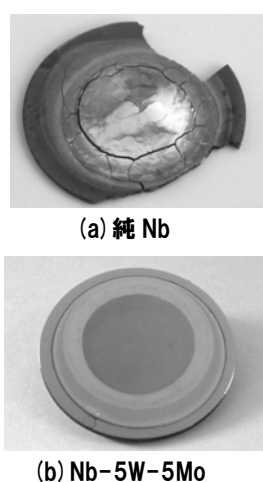


図 1 水素透過試験後の膜試料

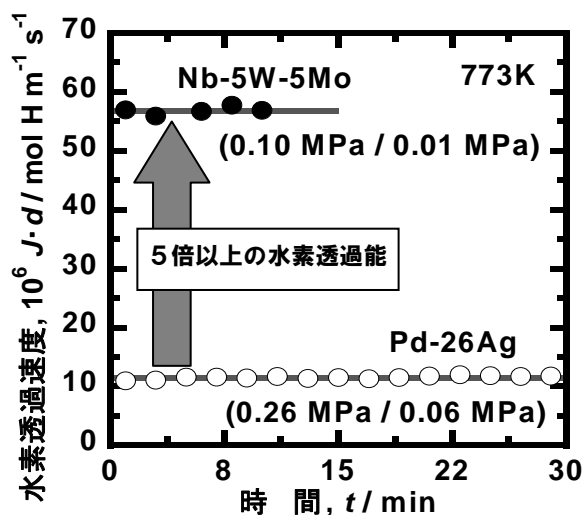


図 2 水素透過速度の比較

### 【成果の意義】

本研究で開発した合金膜は、低炭素社会の実現に向けた家庭用燃料電池（例えば、エネファームなど）や水素燃料電池自動車への水素供給インフラへの応用が期待されます。また、開発合金を膜分離型水素製造システムへ搭載することによって、膜モジュールのコスト削減と水素製造効率の向上を図ることが可能になると考えられます。

さらに、その他産業面においては、半導体製造用の超高純度水素ガス (99.99999%以上) を安価に製造する分野への応用が期待されます。

## 【用語説明】

### ・水素透過（金属）膜：

水素のみを透過することが出来る緻密な（原子レベルの篩いとも言える）金属や合金の膜。水素透過金属膜における反応を図3に模式的に示す。

膜間に水素圧力差を負荷すると、①高压側の金属表面に水素分子が吸着し、②表面の触媒作用によって2つの水素原子に分離（解離）する。③水素原子は金属の結晶格子中へ入り込み（固溶）、④金属格子の隙間を高速に拡散して膜を通過する。⑤低水素圧側の表面で水素原子は再結合し、⑥分子となって放出される。一般に、金属中の水素の拡散速度は、他の元素と比較して遙かに大きいため、実質的に水素のみが膜を透過することができる。

このように、水素透過金属が有する「水素原子のみを金属中に溶解し高速に拡散する機能」を利用して、不純物を含む水素混合ガスから純水素を分離することができる。

高い水素分離係数（超高純度化）と高い水素透過速度（水素精製速度）を両立できるのは、水素透過金属膜を用いた水素透過法のみであり、水素圧力差を負荷するだけの一段階のプロセスで、高純度水素が得られる高効率な水素分離・精製方法である。

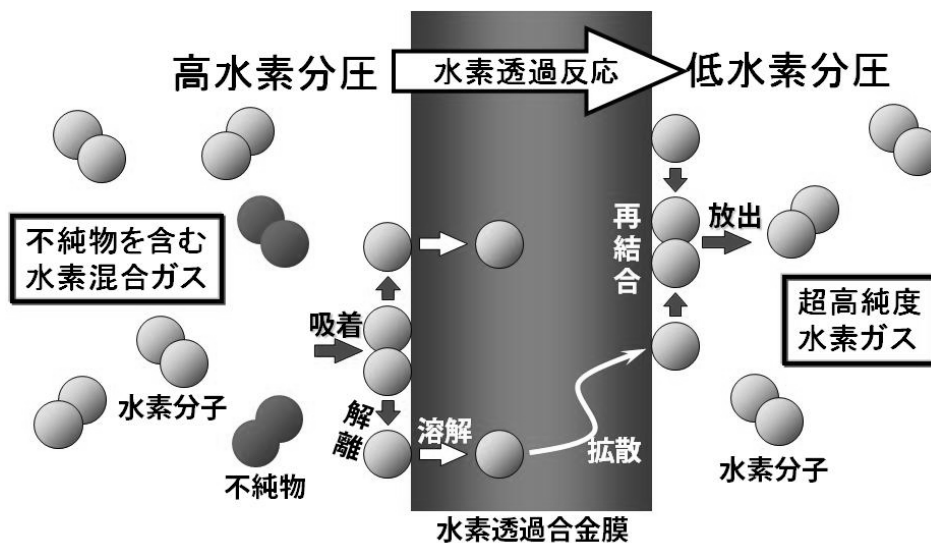


図3 金属膜の水素透過反応の模式図

### ・水素透過速度（J）：

単位時間あたりに、単位面積の金属膜を通り抜ける水素の量を表す。水素透過速度の値が大きいほど、短時間に多量の水素を精製（製造）できることを表す。水素透過速度は、膜厚の逆数に比例して増大する。

単位時間あたり、単位面積、単位厚さの金属膜を通り抜ける水素の量は、膜厚で規格化した水素透過速度（ $J \cdot d$ ）と称して、単なる水素透過速度（J）と区別している。

#### ・水素透過係数 ( $\phi$ ):

水素透過反応の生じやすさを表す指標の一つであり、水素透過係数の値が大きい程、水素を透過しやすいことを表す。水素透過係数  $\phi$  は、金属中への水素の入り易さを表す溶解度係数 ( $K$ ) と、金属中での水素の移動のし易さを表す拡散係数 ( $D$ ) の積として定義されている ( $\phi = D \times K$ )。この係数は材料固有の係数であり、金属の種類によって水素透過係数は異なる。金属では、 $Nb > V > Ta > Pd$  の順に水素透過係数が大きいことが知られている。

#### ・水素脆化:

金属中に多量の水素原子が溶け込むと、金属的な延性を失い、ガラスのような脆性的な性質になってしまう現象。鉄鋼材料を中心に長年にわたり研究が行われているが、水素脆化のメカニズムは未解明の問題である。

#### ・膜分離型水素製造システム:

炭化水素化物 (例えばメタンガス) を水蒸気と混合し、水素を製造する方法を水蒸気改質という。水蒸気改質と同時に、生成した水素を反応系から分離する水素製造システムを、水素分離型水素製造システムと称する。

水素の分離に水素透過金属膜を用いた場合を、膜分離型水素製造システムという。

#### ・耐クリープ特性:

金属に引張りや圧縮などの一定の荷重を加えていると、大きく変形しない程度の弱い力であるにもかかわらず、時間が経過するに従い、その金属がしだいに変形をはじめ、やがて破壊される。この現象をクリープと称する。変形が生じる荷重が大きく、破壊されるまでの時間が長いほど、耐クリープ特性に優れていることを意味する。

#### ・単相の固溶体合金:

2種類以上の金属原子が不規則に混じり合いながら、一種類の結晶を形作っている状態。本研究で開発された合金は、体心立方構造の結晶を有する単相の固溶体合金である。固溶体合金は軟らかく加工性に富んでいるため、圧延加工によって薄膜化が容易である。

#### ・複相合金:

2種類以上の結晶が混在した合金は単相の固溶体合金と区別して、複相合金と称される。複相合金では、圧延加工で薄膜化した際の組織制御が困難である。