

高純度水素製造技術 — 水素分離膜の開発 —

Hydrogen Purification Technology — Development of Hydrogen Permeation Membrane —

内田 美佐子 技術開発本部基盤技術研究所材料研究部 課長 博士（理学）
 美野 和明 元技術開発本部基盤技術研究所材料研究部 部長 工学博士
 近藤 直実 石川島検査計測株式会社研究開発事業部研究支援部
 吉澤 廣喜 技術開発本部基盤技術研究所材料研究部 部長代理 技術士（金属部門）Ph. D.

燃料電池自動車燃料用の水素精製技術として、水素分離膜が期待されているが、パラジウム（Pd）合金ではコストが高い。車載用水素の価格を下げるため、安価で高性能な材料の開発が望まれている。水素透過度と水素吸収による膨張の関係に着目し、水素ステーションの運転を想定した水素精製中の膜の膨張と休止中の収縮の繰り返しによる疲労について検討した。水素透過度が高い方が装置の小型化につながるが、水素吸収による膨張が大きく、耐久性に問題が生じる。適度な水素透過度の材料開発が重要であることが分かった。

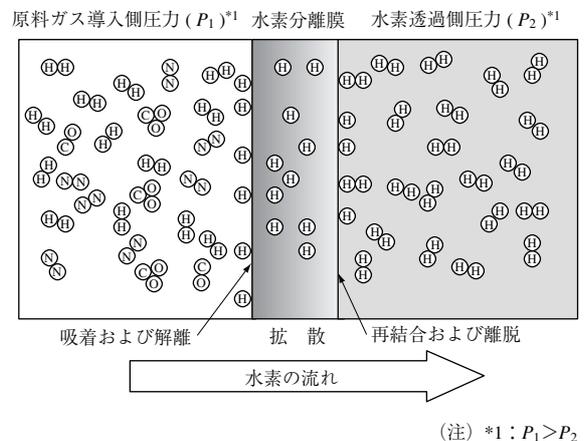
Palladium alloy membranes have been used in hydrogen purifiers. Alternative alloys with higher permeability and lower cost have been studied with a current development of hydrogen generators for PEM fuel cell automobiles. The hydrogen permeability for V, Pd alloys and Ni base amorphous were measured and compared with the calculated values from the measured dilation data. The measured permeability showed good agreement with calculated values, and V, which has high hydrogen permeability, expanded a lot in hydrogen atmosphere. Membrane modules were prepared and exposed in a cyclic heating under hydrogen pressure, which simulated starting and shut down of hydrogen purification system. It was found that alloys with proper permeability should be chosen to avoid breaking by cyclic operation.

1. 緒 言

高分子形燃料電池自動車に使用される水素燃料に対する品質要求は、水素純度 99.99%以上、CO 濃度 0.2 ppm 以下という厳しいものになっている。現在は PSA（圧力スイング吸着法）を用いて高純度化が行われているが、PSA は吸着方式のため、吸着した他気体元素の洗浄に水素を使用しなければならない。このため、効率が低下する、コンパクト化が困難、という欠点がある。一方、水素分離膜方式は水素を固溶する元素を利用する方法であり、高効率化およびコンパクト化が可能と考えられている。水素分離膜の原理を第 1 図に示す。水素の固溶度は圧力に依存し、圧力が高ければ大きいので、一酸化炭素や二酸化炭素を含む原料ガス側の水素分圧を高くし、反対側の圧力を下げることによって、水素分離膜内に水素濃度分布ができる。これによって、原料中の水素が水素分離膜中を拡散して低圧側に吐き出され、高純度化が可能となる。半導体製造用水素精製にはパラジウム（Pd）合金水素分離膜が利用されているが、車載用水素の価格を下げるためには、より安価で高性能な材料の開発が望まれている。

ただし、非 Pd 系の場合には、耐酸化および分離膜表面での水素分子の解離、再結合の触媒として Pd の被覆が必要となる。

水素分離膜はその原理から、水素精製中は水素を吸収して膨張する。水素ステーションなどでの運転を想定すると、運転中の膨張と休止中の収縮が繰り返されることが考えら



第 1 図 水素分離膜の原理
 Fig. 1 Principle of hydrogen permeation membrane

れる。本研究では、水素分離モジュールを試作し、疲労試験を行った。また、水素吸収による膨張および水素透過性を測定し、疲労試験結果と比較検討した。

2. 試験方法

試験に用いた材料（試料）を第1表に示す。 $(\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4})_{0.7}\text{Zr}_{0.3}$ アモルファスは福田金属箔粉工業株式会社が作製したものである⁽¹⁾。非Pd系であるバナジウム（V）および $(\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4})_{0.7}\text{Zr}_{0.3}$ アモルファスにはPd被覆を施した。長さ20 mmの試料を伸び計にセットし、0.1 MPa水素中で温度安定を確認しつつ0.2 ksから1.8 ksごとに昇温、冷却をしながら膨張、収縮量を測定した。

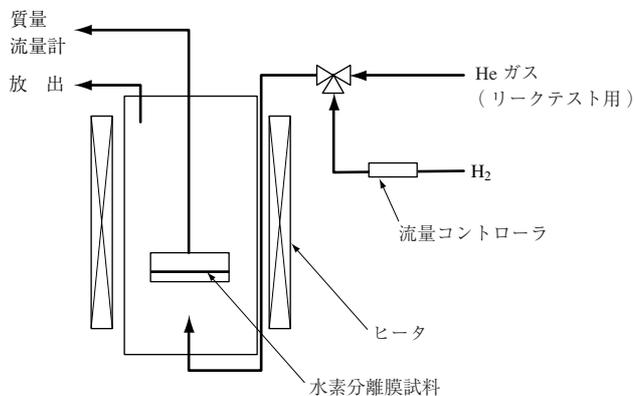
第2図に水素透過度測定装置の概略図を示す。まず測定前に容器内にヘリウム（He）ガスを導入してリークディテクタで水素分離膜のリークの有無を確認した。その後水素（H₂）を導入し、水素分離膜を透過した水素量を質量流量計で測定した。水素透過が拡散律速で行われるとすると、水素の流量 $Flux$ (mol/m²/s) は以下のように表される。

$$Flux = \lambda (P_1^{0.5} - P_2^{0.5}) / t \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 λ は水素透過度、 P_1 、 P_2 は一次側（原料ガス

第1表 試験に用いた材料
Table 1 Materials used in tests

材料（試料）	厚さ（ μm ）	Pd皮膜厚さ（ μm ）
V	50 100	0.3
Pd	20	—
Pd-23wt%Ag	20 100	—
$(\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4})_{0.7}\text{Zr}_{0.3}$ アモルファス	50	0.6



第2図 水素透過度測定装置の概略図

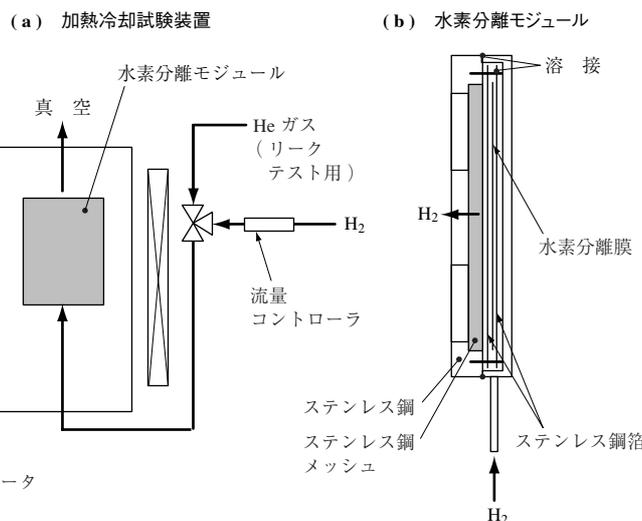
Fig. 2 Schematic diagram of hydrogen permeability measurements

導入側）および二次側（水素透過側）の圧力、 t は水素分離膜厚さである。二次圧を0.1 MPaにし、一次圧を0.8 MPaまで0.1 MPaごとに昇圧しながら流量を測定し、その傾きから水素透過度を求めた。

第3図に水素中繰り返し加熱冷却試験装置と水素分離モジュールの概略図を示す。V, Pd, Pd-23wt%Agの各水素分離モジュールを試作して試験を行った。40 mm × 100 mmの水素分離膜箔をステンレス鋼製の枠に溶接で固定し、低圧側にステンレス鋼製のメッシュを設置して圧力差による破壊を防止した。モジュールを試験装置に設置し、703 Kまで真空中で昇温した後、水素を0.5 MPaでモジュール中に導入して723 Kまで昇温、5分間保持してから冷却した。冷却中713 Kで水素の排気を開始した。高温時のみ水素を導入した理由は、水素分離膜材料の水素固溶度が低温ほど高く、大きな水素膨張による破壊を防止するためである。試料の昇温、冷却に当たっては、ヒータを上下移動させることによって大きな昇温、冷却速度を得た。

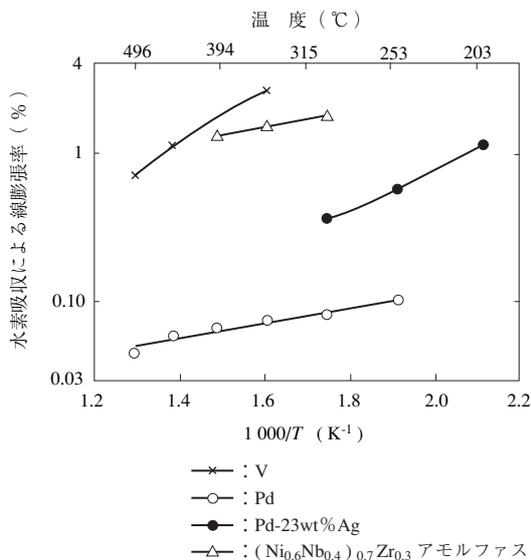
3. 試験結果および考察

加熱、冷却中ともに同程度の膨張率であったことを確認した。第4図に0.1 MPa水素雰囲気中での水素吸収による線膨張率の温度依存性を示す。縦軸の膨張率は、測定した線膨張率から熱膨張を差し引いた値である。V, Pd, Pd-23wt%Ag、 $(\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4})_{0.7}\text{Zr}_{0.3}$ アモルファスともに温度が下がるに伴って水素吸収による膨張率は高くなった。これは負の溶解熱をもつことを示し、水素固溶度が高く、水素分離膜材料としての要素を兼ね備えていることを示す。



第3図 水素中繰り返し加熱冷却試験装置の概略図

Fig. 3 Schematic diagram of heating / cooling cyclic experiments under high hydrogen pressure



第 4 図 水素吸収による線膨張率の温度依存性
 Fig. 4 Temperature dependent of expansion due to hydrogen absorption

測定した水素吸収による膨張率から水素透過度を計算した。原子間水素によるモル体積の膨張量 $\Delta\Omega$ は、次の (2) 式で表される⁽²⁾。

$$\Delta\Omega = \Omega - \Omega_0 = \beta X_H \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 Ω_0 は原子間水素がない状態での体積、 X_H は水素原子数の比率 (水素の原子数 [H] / 金属の原子数 [M]) である。比例係数 β は多くの遷移金属で $(2.8 \pm 0.2) \times 10^{-30} \text{ m}^3$ と知られている。測定した線膨張率 α は、体膨張率の約 1/3 であることから、(2) 式を用いて X_H を計算し、ジューベッツの法則に従うと仮定してジューベッツ係数 κ を計算した。一方、水素透過度 λ は、ジューベッツ係数 κ と拡散係数 D の積で表される。

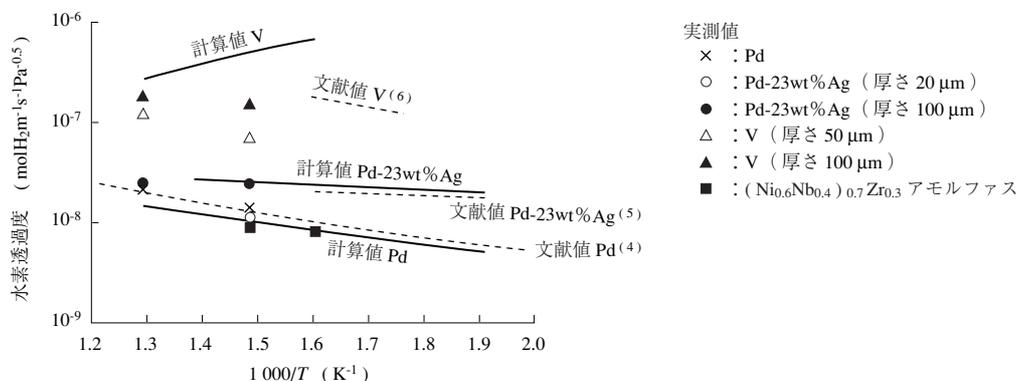
$$\lambda = D\kappa \dots\dots\dots (3)$$

拡散係数については、文献値⁽³⁾ を利用して水素透過度を計算した。第 5 図に水素透過度の計算値および実測値を

文献値と併せて示す。Pd および Pd-23wt%Ag については計算値、文献値、実測値がほぼ一致した。一方バナジウム (V) では、実測値は文献値と傾向は同じであったが、若干低い値であった。ただし、実測値、文献値ともに特に低温において計算値よりも低く、さらに温度依存性が逆転した。これは、以下の二つの理由が考えられる。一つ目は低温において表面反応が無視できずに拡散律速でなかったことである。二つ目は低温側で水素固溶度が高いために水素濃度が高く、ジューベッツの法則に従わなかったことである。また、実測値に注目すると、Pd-23wt%Ag については厚さ 20 μm 箔の低温側でのデータや計算値は厚さ 100 μm 箔のそれよりも小さかった。バナジウムにおいても厚さ 50 μm 箔のデータは低温になるほど厚さ 100 μm 箔の値よりも小さかった。以上の結果から、箔の厚さが小さくなったことによって、表面状態や表面反応の影響が大きいと考えられる。

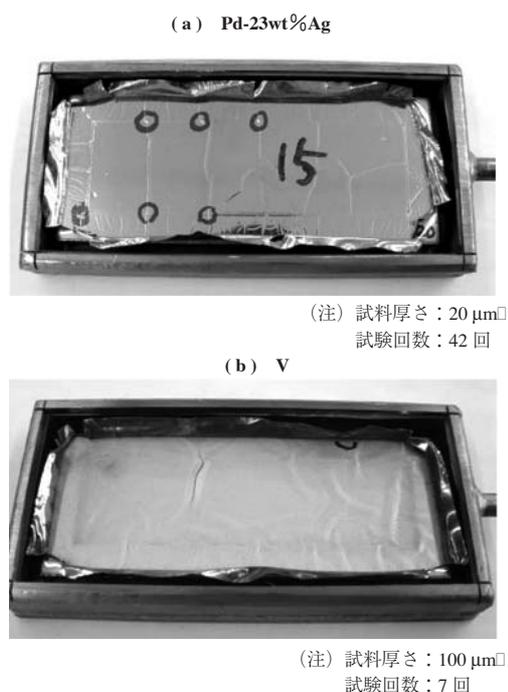
第 6 図に繰り返し加熱冷却試験後の試料を示す。Pd-23wt%Ag 試料では、厚さ 20 μm 箔で 42 回で破損 (第 6 図 - (a)) したが、厚さ 100 μm 箔では 242 回でも破損しなかった。一方、バナジウム (V) 試料厚さ 100 μm 箔では 7 回で破損 (第 6 図 - (b)) した。Pd-23wt%Ag 試料の 20 μm 箔では細かいしわができ、しわが交差した部分で応力集中が起こり、割れが発生したと考えられる。V ではしわは発生せず、膜全体が高圧側に膨張し、破損した。

第 7 図に 0.1 MPa での水素吸収による膨張率 (第 4 図) から計算した 0.4 MPa 水素中での材料の膨張率を示す。縦軸の膨張率は熱膨張を含んでいる。枠の材質のステンレス鋼はほとんど水素吸収しないため、熱膨張のみから計算した。ステンレス鋼との膨張率の差が材料のひずみとなる。Pd-23wt%Ag の場合、試験温度 723 K でのひずみ

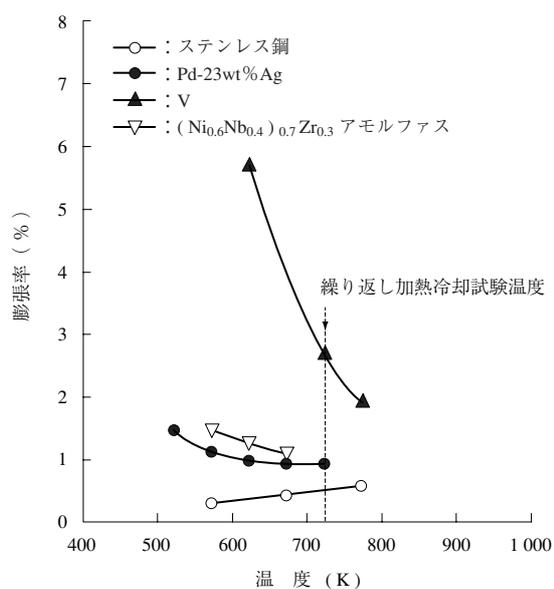


第 5 図 水素透過度の計算値と実測値
 Fig. 5 Calculated permeability and measured values

(注) (4) ~ (6) は参考文献番号を示す。



第 6 図 繰り返し加熱冷却試験後試料
Fig. 6 Samples after temperature cyclic experiments



第 7 図 0.4 MPa 水素中での膨張率 (計算値)
Fig. 7 Calculated expansion under 0.4 MPa hydrogen environment

は約 0.4%であり、鉄鋼材料ならば 100 万回の疲労寿命になる程度のひずみである。このため、応力集中部が発生しなければ、繰り返し加熱冷却に耐えることができると考えられる。一方 V の場合、ひずみは 2.2%程度と大きく、疲労寿命は短いと考えられ、試験結果と一致する。V は水素透過度が Pd-23wt%Ag の約 10 倍と非常に高く有望な材料

であるが、水素吸収による膨張が大きく、繰り返し加熱冷却の寿命が短かった。このことから、水素分離膜開発においては、枠材との膨張率の差も考慮して、ひずみが大きくなりすぎない程度の水素透過度の材料を開発することが重要であることが分かった。

4. 結 言

0.1 MPa 水素中での膨張率を測定して水素透過度を計算した結果と実測値を比較し、よく一致した。また、0.4 MPa 水素中でのステンレス鋼枠固定時のひずみを計算し、繰り返し加熱冷却試験結果と比較した。水素分離モジュール小型化のためには、水素透過度が高い方が良いが、水素透過度が大きい材料ほど水素吸収による膨張率が高く、繰り返し加熱冷却による寿命が短くなることが分かった。水素分離膜開発のためには、実用上、適度な水素透過度を指すことが重要である。

— 謝 辞 —

本研究は「固体高分子形燃料電池の研究開発」の一環として、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) から委託を受けて実施したものである。NEDO および関係各位に深く感謝の意を表します。

参 考 文 献

- (1) N. Nishida et al. : Development of high-performance hydrogen separating membrane using the Ni-Nb-Zr based amorphous alloy ribbons Proceedings of Fuel Cell Seminar San Antonio U. S. A. (2004.11)
- (2) Y. Fukai : Journal of Less-Common Metals 101 (1984) p.1
- (3) J. Volkl and G. Alefeld : Diffusion in Solids ed. A. S. Nowick and J. J. Burton Academic Press (1975) p.232
- (4) S. A. Koffler et al. : Transaction of AIME 245 (1969) p.1 735
- (5) C. Nishimura et al. : Journal of Alloys and Compounds 330-332 (2002) p.902
- (6) T. S. Moss et al. : International Journal of Hydrogen Energy 23 (1998) p.99