

戦略的創造研究推進事業 CREST  
研究領域「再生可能エネルギーからのエネルギーキャリア  
の製造とその利用のための革新的基盤技術の創出」  
研究課題「バナジウム系合金膜による次世代エネルギー  
キャリアからの革新的水素分離・精製基盤技術  
の創出」

## 研究終了報告書

研究期間 2016年 10月～2020年 3月

研究代表者：西村 睦  
(物質・材料研究機構経営企画部門  
部門長)

## § 1 研究実施の概要

### (1)実施概要

アンモニアやメチルシクロヘキサン(MCH)等のエネルギーキャリアからの水素分離・精製に、世界で初めてバナジウム系合金膜を適用し、水素分離デバイスを試作する。エネルギーキャリアを含む混合ガス中での V 合金の水素固溶特性、水素透過特性、機械的特性の基礎的な評価から開始して、2017 年度には高純度水素の製造能力 0.5Nm<sup>3</sup>/hr.の水素分離デバイスの作成を達成して、それ以降はより一層の大流量化と長時間・繰り返し使用寿命の改善に向けた取り組みをチーム一丸となって進めてきた。

物・材機構は研究代表として全体を統括するとともに、V-10Fe 合金の分解模擬ガス中における基礎的な機械的特性を評価し、同合金が水素の存在下で降伏応力が増大し、延性は幾分低下するものの良好な延性を保つこと、および、微量なアンモニアや MCH が機械的特性に殆ど影響を与えないこと、溶接部で破断が起こらないことを明らかにした。また水素の吸収・放出の繰り返しでは、V-10Fe 合金が殆ど劣化しないこと、繰り返し疲労試験において、水素雰囲気では降伏強度が上がる分、疲労強度も上がるという知見を得た。さらに MCH の分解模擬ガス中で Pd を用いて水素透過を行い、400°C以下では劣化が生じないこと、アンモニアを含む分解模擬ガス中で水素透過した Pd の表面には窒素が認められるが、Pd-Ag 合金表面には認められないことを XPS により明らかにした。

名古屋大学は V への固溶限の大きい元素を中心に合金元素の探索を行い、混合ガス中での水素化特性に及ぼす合金効果を明らかにするとともに、耐水素脆性、水素透過能および加工性に優れた最適合金について運転条件を考慮して設計を行い、さらに耐久性の観点を加味して 350°Cの比較的低温で高い水素流速の得られる合金として V-10mol%Fe 合金(以下、V-10Fe 合金)を提案した。また、高温での加速劣化試験により、Pd 被覆 V 合金複合膜の耐久性向上に向けた Pd 触媒被覆の最適化を行った。さらに、膜の大面积化に伴って顕在化する機械的な耐久性低下の課題について、応力集中を緩和するために最適な膜形状を提案し、箔試料を目的の形状に成形するための絞り成形加工技術を確立した。

大分高専はアンモニア分解模擬ガス中で V 合金の機械的特性、破壊特性を評価する試験装置を整備し、水素透過時のように二次側を減圧して水素濃度を下げることにより、膜の延性が保持されて割れが生じにくいことを明らかにした。また有限要素法を用いて V 合金膜の応力解析を行い、水素透過時の膜の各部位にかかる応力状態、サイズ効果などを明らかにした。さらに膜構造、膜と構造体との固定・支持形状、最大負荷圧力条件など、膜モジュール設計に資する構造解析手法を確立した。この結果、膜の大面积化に伴って生じる機械的な構造健全性を担保するために応力集中を緩和する最適膜形状や膜の保持形状を解析的に提案した。

鈴鹿高専はアンモニア分解模擬ガス中で、V 合金の水素透過特性を評価する装置を整備し、透過ガスからは窒素、アンモニアが全く検出されないこと、350°Cでは 1000 時間後も高い水素透過能が維持されることを示した。高温で劣化した膜では、金属の相互拡散によって V 合金と被覆層の Pd が反応して Pd<sub>2</sub>V が生成すること、被覆層の一部に Ag 濃度の増大が生じており、それらが水素分離速度低下の原因であることを明らかにした。さらに V-10Fe 合金の結晶方位が相互拡散に大きく影響することを明らかにした。

太陽鉦工は、水素透過性能評価で用いていた直径 12mm 程度の大きさから、水素透過有効径 90mm の大面积化に成功し、そのサイズでも合金の持つ水素透過性能をほぼ完全に発揮できることを示した。また、水素分離装置のコンパクト化を目指してパイプ形状デバイスについて検討し、かしめ接続法により、水素化膨張時でも割れの生じないデバイスの試作に成功した。大容量モジュールの試作と評価では、V 合金膜の水素化膨張による応力集中に起因する割れ対策に苦労したが、大分高専による応力解析、名古屋大学による耐久性付与のための形状制御により、繰り返し耐久性に優れた V 合金膜ができ、その合金膜を 6 枚積層したデバイスによって、740L/hr. の透過水素流量が得られた。このデバイスを 4 個並列接続することにより、全体計画に掲げた 3Nm<sup>3</sup>/hr. の水素流量が達成できると見込まれる。

## (2) 顕著な成果

### <優れた基礎研究としての成果>

1. A. Suzuki, H. Yukawa, and Y. Murata, “Consistent description of hydrogen permeation through metal membrane based on hydrogen chemical potential and its application for alloy design”, J. Materials Research, 2017. 32: p. 227-238.

#### 概要:

水素固溶常数による水素透過性能の記述に代わる、新たな指標である PCT 因子について詳述した。PCT 因子とは PCT 曲線の形状に関係する値であり、この因子と各合金の延性-脆性遷移水素濃度との関係から、高い水素透過能と水素脆性に強い耐性を持つ合金の設計が可能となった。本論文では V-Al 系合金の合金設計を詳細に示し、論文 2. の V-Fe 合金の設計にも繋がる成果である。新しい水素透過能の記述を最初に行った論文であり、先導的で国際的にも高く評価されている。

2. A. Suzuki, H. Yukawa, T. Nambu, Y. Matsumoto, and Y. Murata, “Quantitative evaluation of hydrogen solubility and diffusivity in V-Fe alloys toward the design of hydrogen permeable membrane for low operating temperature”, Materials Transactions, 2016. 57: p. 1823-1831.

#### 概要:

V 合金中の水素固溶特性・拡散係数を定量的に解析し、合金設計法を提示した。V, V-7.5Fe, V-10Fe 合金について、水素固溶特性(PCT 曲線)と水素のモビリティを測定により求め、水素の延性条件範囲内で、高い水素透過性能を持つ合金の設計が可能であることを示した。一例として V-10Fe 合金は 573K で高い水素性能を 1000 時間以上安定に示すことを明らかにした。本プロジェクトの大元となる合金設計を可能にした論文成果であり、先導的で国際的にも高く評価されている。

3. Y. Matsumoto, H. Yukawa, and T. Nambu. Evaluation of Ductile-to-Brittle Transition for Tantalum in Hydrogen Environment by Small Punch Test, Proc. of the 4th International Conference on Small Sample Test Techniques (SSTT2016), pp.65-69, 2016.

#### 概要:

V と同じく 5 族金属である Ta について、スモール・パンチ(SP)試験法による機械的特性(吸収エネルギー)の評価と水素吸収測定(PCT 測定)を行い、脆性・延性の遷移が起こる水素濃度が Ta においても  $H/M=0.2$  付近であることを明らかにした。脆性・延性の遷移水素濃度が、本プロジェクトで対象とする V だけでなく、より広い 5 族元素全体において 0.2 付近であることを示した論文成果であり、金属学の分野で注目されている。この現象を明らかにするために 2019 年秋に J-PARC にて中性子回折実験を予定している。

### <科学技術イノベーションに大きく寄与する成果>

1. 水素分離装置及び水素分離システム(特願 2017-121887)

#### 概要:

水素を含む混合ガスから水素のみを極めて高い流速で分離する機能を持つバナジウム合金膜を組み込んだ水素分離システム。大流量化には膜の面積化が必要で、従来は膜の破損が生じていた。また従来、混合ガスからの水素分離では、膜の入り口側表面で不純物ガスの濃化が生じて透過水素の流量が低下してしまい、膜の性能を十分に発揮できずにいた。本発明ではその課題を解決した。バナジウムは古くから水素分離膜として実用されているパラジウムよりはるかに安価で資源も豊富であり、広範な用途に使われると期待される。

2. 水素透過装置及び水素透過装置の製造方法(特願 2019-041118)

概要:

バナジウムを代表とする水素透過能の高い5族金属をベースとする非パラジウム合金と、水素乖離用パラジウム合金触媒層との界面で生じる相互拡散を抑制することで、安価で長寿命な水素透過装置を得るための基本技術を確認した。本プロジェクトで得られた、パラジウム合金触媒層の組成最適化による長寿命化と水素透過合金の結晶方位制御による相互拡散の抑止を適用した、安価で高耐久性の水素透過装置を提供するものである。水素分離装置の長寿命化に関わる発明であり、実用上のインパクトが大きいと期待される。

3. 水素分離装置(特願 2019-103837)

概要:

大面積の水素透過用合金膜を組み込んだ水素分離装置において、さらに大流量を得るためには、高い水素圧力を付加する必要があるが、水素吸収による膨張とガス圧力による高い応力にさらされるために、膜が破壊しやすくなる。本プロジェクトで得られた、膜の形状を制御することで応力を緩和し、安定に大流量での水素分離処理を行う水素分離装置である。水素の精製速度の増大に関わる発明であり、実用上のインパクトが大きいと期待される。

<代表的な論文>

1. A. Suzuki, H. Yukawa, and Y. Murata, “Consistent description of hydrogen permeation through metal membrane based on hydrogen chemical potential and its application for alloy design”, J. Materials Research, 2017. 32: p. 227-238.
2. A. Suzuki, H. Yukawa, T. Nambu, Y. Matsumoto, and Y. Murata, “Quantitative evaluation of hydrogen solubility and diffusivity in V-Fe alloys toward the design of hydrogen permeable membrane for low operating temperature”, Materials Transactions, 2016. 57: p. 1823-1831.
3. Y. Matsumoto, H. Yukawa, and T. Nambu. Evaluation of Ductile-to-Brittle Transition for Tantalum in Hydrogen Environment by Small Punch Test, Proc. of the 4th International Conference on Small Sample Test Techniques (SSTT2016), pp.65-69, 2016.

## § 2 研究実施体制

### (1) 研究チームの体制について

#### ① 物質・材料研究機構グループ

研究代表者: 西村 睦 (物質・材料研究機構経営企画部門 部門長)

研究項目: V合金の応力緩和と表面観察

- 1) 水素分離デバイス中での応力緩和の検討、
- 2) 水素透過膜表面のその場 XPS

#### ② 名古屋大学グループ

主たる共同研究者: 湯川 宏 (名古屋大学大学院工学研究科材料デザイン工学専攻 助教)

研究項目: V合金の水素化特性評価と最適設計

- 1) アンモニア分解模擬混合ガス中での水素化特性の評価
- 2) 水素分離合金の最適設計

#### ③ 大分工業高等専門学校グループ

主たる共同研究者: 松本 佳久 (大分工業高等専門学校機械工学科 教授)

研究項目: V合金の機械的特性評価と応力解析

- 1) 模擬ガス中での設計合金の機械的特性の定量評価
- 2) 実証モジュールの応力解析

#### ④ 鈴鹿工業高等専門学校グループ

主たる共同研究者: 南部 智憲 (鈴鹿工業高等専門学校材料工学科 教授)

研究項目: V合金の水素分離性能評価と構造解析

- 1) 模擬ガスによる水素分離性能の定量評価
- 2) 分離膜の構造解析

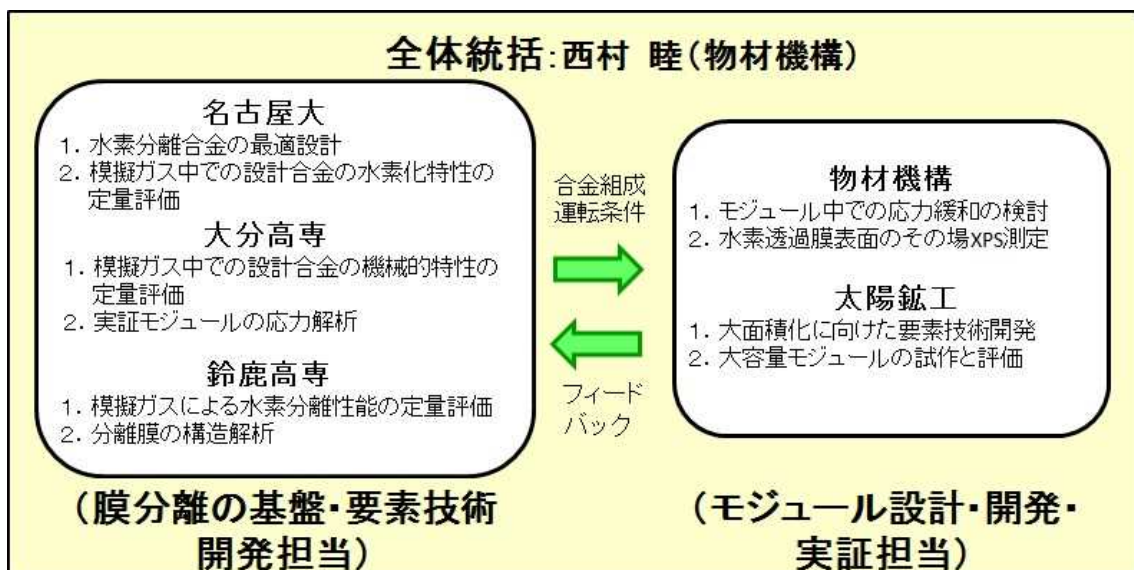
#### ⑤ 太陽鋳工株式会社グループ

主たる共同研究者: 吉永 英雄 (太陽鋳工(株)赤穂研究所 所長)

研究項目: V合金膜のモジュール化

- 1) 大面積化に向けた要素技術開発
- 2) 大容量モジュールの試作と評価

上記各機関の役割分担を図にまとめる。



(2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

・産業界との連携は、チーム内に材料メーカーの太陽鋳工株式会社を抱えることで、出口ニーズを捉えつつ、実用化への課題を明確に視野に入れて研究を進める体制とした。

・チームメンバーの湯川、西村は日本学術振興会産学協力研究委員会「材料中の水素機能解析技術」第190委員会の学界委員として、また吉永は産業界委員として、水素エネルギー利用関係、特に材料中の水素機能解析技術領域における産学協力の推進活動に参加し、ネットワーク形成にも強く関わっている。

・金属系水素分離膜を含む水素エネルギー利用材料の研究開発に関しては、日本金属学会の大会開催時等に、同分野の産学の研究者と常に交流している。

・エネルギーキャリアからの水素分離に関しては、化学工学会、日本膜学会の大会開催時等に西村がガス分離膜のセッションで講演を行う他、関連する分野の研究者らと常に交流し、最新の情報・動向を得るように努めている。

・同じ領域のCREST代表者である現名古屋大学の永岡教授とは以前から、研究室を訪問するなど交流していたが、触媒・膜反応器に関して連携を企画中である。

・同じ領域の元さきがけ研究者、北海道大学の青木芳尚准教授が水素透過膜型燃料電池の研究を行うに当たり、助言と試料提供を行った。現在西村は、青木准教授が代表として推進中の未来社会創造事業の探索加速型テーマ「実用的中温動作型水素膜燃料電池の開発」に共同研究者として参画中である。