急冷凝固 $(\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4})_{70}\text{Zr}_{30}$ アモルファス合金の水素透過性に対する表面被覆元素の影響

山浦真一* 井上明久

東北大学金属材料研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 74, No. 1 (2010), pp. 42-48
© 2010 The Japan Institute of Metals

Effect of Surface Coating Element on Hydrogen Permeability of Melt-Spun $(\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4})_{70}\text{Zr}_{30}$ Amorphous Alloy

Shin-ichi Yamaura* and Akihisa Inoue

Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

The effect of surface coating element on hydrogen absorption and permeation of the $(\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4})_{70}\text{Zr}_{30}$ amorphous alloy membrane was investigated. As a result, it was found that the Ni-coated sample exhibited a much slower hydrogen absorption rate than the Pd-coated sample. However, both types of sample showed same hydrogen absorption content after saturation. The Pd-coated sample showed hydrogen permeation one order of magnitude larger than Ni-coated sample. The pressure dependence of permeation flux was also investigated and it was found that the rate controlling factor of hydrogen permeation in the Pd-coated sample and in the Ni-coated sample was hydrogen diffusion in the alloy and surface reaction, respectively. It was also found that the permeability of the samples with Ni and Pd on the upper-side (retentate side) and the lower-side (permeate side) surfaces, respectively, was smaller than that of the Pd-coated samples, comparing those two types of the sample having the Pd coating layer on the lower-side surface of the membrane. This is because the hydrogen concentration gradient in the sample with Ni and Pd on the upper-side and the lower-side surfaces, respectively, is smaller than that in the Pd-coated sample due to the smaller solubility of hydrogen in the Ni coating layer than in the Pd coating layer. Furthermore, it was found that the element deposited on the lower-side surface of the membrane affected the promotion of hydrogen permeation more significantly than that on the upper-side surface. In this study, the hydrogen permeation of the sample with Ni coated on the lower-side surface of the membrane was much smaller than that with Pd on the lower-side surface. This observation suggests that the recombination of two H atoms and emission of H_2 molecules from the lower-side surface can be the significant barrier to hydrogen permeation. Therefore, it was concluded that the hydrogen concentration gradient in the matrix membrane and the reaction on the lower-side surface affected the hydrogen permeability of the membrane sample.

(Received May 8, 2009; Accepted September 25, 2009)

Keywords: hydrogen, permeation, separation, melt-spinning, amorphous alloy, surface coating

1. 緒 論

近年、地球温暖化防止の観点から CO_2 排出抑制の取り組みが世界各地で行われている。 CO_2 排出抑制のための現在の最も現実的な方策は、装置の省エネルギー化・高効率化による化石燃料消費の抑制であり、省エネルギー性に優れた機器の研究開発にしのぎが削られている。

そして、その次の段階に来る中長期的視野に立った将来的な化石燃料代替、クリーンエネルギー社会の構築には、燃料電池を中心とした水素エネルギー社会への転換が必要である。燃料電池は、燃料ガス(水素)と酸化剤(酸素, 空気)から電気を発生する高効率な発電装置であり、その排出物が理論的には水のみであることから、将来のクリーンエネルギー社会に最適な動力源と期待されている。しかしながら、燃料電池には今なお課題が山積しており、今後も多くの研究者の地道な努力が必要である^{1,2)}。

水素エネルギー社会が実現するためには、燃料電池それ自体の性能向上・低コスト化だけでなく、高純度水素の大量生産・安定供給技術の確立が望まれる。現在は、水素精製方式としては圧力スイング吸着法(PSA)^{3,4)}とPd膜分離法^{5,6)}が用いられ、すみ分けを行っている。

水素分離金属膜として現在実用化されているのはPd合金であり、Pd-AgやPd-Cu合金が市販されている⁷⁾。しかしながら、Pdは希少金属であり、高価かつ生産量も限られているため、Pd合金膜を用いた水素製造システムを将来的に世界中に広く行き渡らせることはあまり現実的でない。

そこで現在、非Pd系水素分離膜用金属材料の研究が盛んに行われている。V-Ni合金⁸⁾やTi-Ni-Nb合金⁹⁾、アモルファスNi-Zr合金¹⁰⁾等が報告されており、幾つかの合金はPd合金並みの水素透過係数が示されている。

我々はこれまでアモルファス合金の水素透過性に関する研究を行い、Ni-Nb-Zrアモルファス合金がPd並みの優れた水素透過係数を示すことを見出し、さらにアモルファス合金

* Corresponding author, E-mail: yamaura@imr.tohoku.ac.jp

の原子配列の局所構造を調べ、水素透過機構を考察した^{11,12)}。

しかしながら、Pd 合金以外のこれらの金属水素分離膜はいずれの場合も水素透過の促進のためには表面に Pd 被覆層が必要である。Pd 表面被覆層は水素分子 $\rightleftharpoons$ 水素原子の解離・再結合を促進する触媒作用があり、膜表面の水素の吸収・脱離に効果を持っている。電気化学的に溶液中で調べた水素透過性の報告には、試料表面に Ni 被覆の例もある¹³⁾。ガス分離による測定の場合は、高い水素透過性を示す研究報告では大抵、Pd 被覆が使用されている⁸⁻¹²⁾が、原らは $\text{Ni}_{64}\text{Zr}_{36}$ アモルファス合金を適切に活性化熱処理することによって、Pd 被覆なしでも $10^{-9}[\text{mol}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1/2}]$ 台前半の水素透過性を示すことを報告している¹⁴⁾。

現状では水素解離・再結合活性の付与による水素透過の促進や酸化防止の観点から金属水素分離膜の水素透過性評価には Pd 被覆が不可欠であるが、将来的には Pd 被覆層の不要な金属水素分離膜の開発が望ましい。そのためには、表面被覆層の役割・効果に関する理解が不可欠である。そこで本研究ではその端緒となる試みとして、同じ組成の金属膜に Pd 被覆および同族である Ni 被覆を施し、その水素透過性を比較した。

2. 実験方法

我々は以前、Pd 被覆 Ni-Nb-Zr アモルファス合金が Pd 並みの高い水素透過係数を示すことを見出した¹²⁾。本研究では、金属水素分離膜の組成は ($\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4}$) $_{70}\text{Zr}_{30}$ に固定し、その上流側および下流側膜表面の被覆元素と水素透過量の関係を調べた。

まず始めにアーク溶解炉を用いて ($\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4}$) $_{70}\text{Zr}_{30}$ 合金インゴットを Ar 雰囲気中で作製し、母合金とした。その母合金を使用し、Ar 雰囲気下で液体急冷凝固法を用いて幅 20 mm×厚さ約 35 μm の急冷凝固薄帯を作製し、試料とした。

急冷試料のアモルファス性確認には X 線回折法 (XRD, Cu-K α , 40 kV, 40 mA, Bruker D8Advance) を用いた。熱的安定性の調査には示差走査熱分析法 (DSC, 昇温速度 20 K $\cdot\text{min}^{-1}$) を用いた。Ar 雰囲気中における測定には Seiko Instruments Inc. 社製示差走査熱分析装置 (Ar 気流中) を、 H_2 雰囲気中における測定には Rigaku 社製示差走査熱分析装置 (H_2 0.5 MPa) を用いた。

作製した試料薄帯の両面を #1000 のエメリー紙で手動研磨し、アセトン中で超音波洗浄した。次に試料の両面に Pd あるいは Ni 層を RF マグネトロンスパッタ法を用いて作製した。被覆層の厚さは 0.1 μm に統一した。

水素吸蔵速度は、鈴木商館製 PCT 特性測定装置を用いて 573 K において測定した。

水素透過測定の評価は従来広く用いられているガス透過法を用いた。被覆を施した膜試料をリング状の Al ガスケットで挟み、試料ホルダーに固定した。装置内を数回 He 置換し、油回転ポンプで真空中に引きながら昇温した。所定の温度に到達後、装置内に H_2 を導入し、上流側を加圧する。下流側は常に大気圧とした。すると、膜を透過した H_2 が下流側を流れるので、その流量を質量流量計を用いて測定した。透

過面積は Pd 被覆試料の場合 0.196 cm^2 (5 mm ϕ)、Ni 被覆試料の場合は 0.785 cm^2 (10 mm ϕ) とした。本研究では、上流側および下流側膜表面に Pd あるいは Ni を被覆し、4 通りの試料を作製した。上流側、下流側膜表面共に Pd あるいは Ni スパッタ被覆を施した試料はそれぞれ PP 試料、NN 試料とした。この場合は常にアモルファス薄帯のロールに接する側 (ロール面側) を透過測定の上流側に固定した。また、片側に Pd、反対側に Ni を被覆する場合は、薄帯試料の自由凝固面側に Pd スパッタ、ロール面側に Ni スパッタを行い、上流側 Pd、下流側 Ni 被覆として測定を行った試料を PN 試料、上流側 Ni、下流側 Pd 被覆として測定を行った試料を NP 試料と以後表記した。

3. 実験結果

本研究で作製した ($\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4}$) $_{70}\text{Zr}_{30}$ アモルファス合金急冷凝固薄帯試料の XRD 回折パターンにはどれも 40° 付近にブロードなハローパターンのみが見られ、結晶相に由来する明瞭なピークは認められなかった。従って、本研究で使用した薄帯試料はアモルファス単相であると確認された。

Fig. 1 には DSC 測定結果を示す。Fig. 1(a) は as-spun 試料の Ar 雰囲気下における DSC 曲線、また Fig. 1(b), (c) はそれぞれ 0.5 MPa の H_2 雰囲気下で測定を行った場合の PP 試料および NN 試料の DSC 曲線である。 H_2 雰囲気下での測定は装置上の制約から 873 K までとした。図を見ると PP 試料は 420 K、NN 試料は 450 K 付近に H_2 吸収の放熱ピークが見られる。また、これらのピークの低温側の裾を見ると、PP 試料の方がより低温から H_2 吸収が開始していることも分かる。従って、これら二つのピークの出現位置の違いは、PP 試料と NN 試料の H_2 吸収速度および吸収開始温度の違いに起因するものと考えられる。さらに、いずれの試料を見ても約 750 K から 900 K の温度範囲内に結晶化による放熱ピークが現れ、結晶化した。As-spun 試料では、まず結晶化温度 $T_x = 788$ K 付近から始まるなだらかなピークに続いて、二段の明瞭な結晶化ピークが出現した。これら 3 本のピークにより本試料は Ar 雰囲気下で 3 段階を経て結晶化が進行することが分かる。一方、 H_2 雰囲気下では NN 試料、

Fig. 1 DSC curves of ($\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4}$) $_{70}\text{Zr}_{30}$ amorphous alloy in three different conditions.

PP 試料のどちらも結晶化温度 $T_x=826\text{ K}$ であり、本材料の場合は H_2 雰囲気下で T_x が約 38 K 上昇した。アモルファス相に H が侵入すると、巨視的にはアモルファス相を維持したまま、局所的には四面体や八面体構造の中心位置に H が入り、あるいは水素化物ライクなクラスターを形成する。そのように H が侵入することで、結晶化による原子の再配列が阻害され、結晶化温度が上昇したと考えられる。さらに H_2 雰囲気下では NN 試料、PP 試料の結晶化ピークが一つであったことから、Ar 雰囲気下の場合と比較して結晶化過程が変化したことも分かる。ただし本研究では、実験に使用した本アモルファス合金をなるべく結晶化し難い温度領域で使用するので、結晶化によって出現する結晶相の同定までは行わなかった。

次に、PP 試料および NN 試料の水素吸蔵速度を調べた。測定条件は測定温度 573 K 、 H_2 圧力 0.2 MPa である。得られた結果を Fig. 2 に示す。図から明らかなように、NN 試料の方が吸蔵速度が遅く、吸蔵量の上昇が鈍いことが分かる。しかしながら PP 試料、NN 試料共に最終的に得られた最大水素吸蔵量は約 $0.6\text{ mass\%}$ であり、差はなかった。このことから、Pd および Ni による被覆は基材であるアモルファス合金膜の水素固溶量自体には影響を及ぼさないことが分かる。

Fig. 3 には PP 試料の透過流量の時間変化を示す。透過流量は、実験による透過流量の実測値を試料の透過面積で割った値を用いている。Fig. 3(a), (b), (c) はそれぞれ測定温度 $673, 623, 573\text{ K}$ の測定結果である。図中には差圧も記す。測定の始めにはまず、圧力を変化させて圧力依存性を調べ、その後、差圧を 0.2 MPa に固定して時間変化を調べた。差圧を測定したのは測定最初期であったので、透過流量がまだ飽和状態に達していないためか、例えば、 573 K では差圧 0.1 MPa において測定時間とともに透過流量は増大したが、総じて各温度とも測定時間を経るとともに透過流量は減少する傾向が見られた。圧力依存性を調べている時間における透過流量の変化を考慮すれば最初期の透過流量はもっと多い場合もあると思われるが、今回は圧力依存性を調べた際の各圧力における透過流量の最も大きい値を用いた。

Fig. 4 には NN 試料を用いて Fig. 3 と同様に各温度で透

Fig. 2 Hydrogen absorption rate of the Pd-coated and Ni-coated $(\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4})_{70}\text{Zr}_{30}$ amorphous alloys at 573 K in H_2 0.2 MPa atmosphere.

過流量の時間変化を調べた結果を示す。Fig. 4(a), (b), (c) はそれぞれ試験温度 $673, 623, 573\text{ K}$ における測定結果である。図を見るとまず、透過流量が PP 試料の場合に比べて著しく小さいことが分かる。また、 $673, 623\text{ K}$ の場合は測定開始直後に最も透過流量が多く、測定時間とともに透過流量は低下した。一方で 573 K においては、透過流量の平衡状態に到達するのが遅く、最大透過流量に達するまでに約 1 h 程度必要であった。

Fig. 5(a), (b) には Fig. 3, Fig. 4 のデータより求めた PP 試料および NN 試料それぞれの各温度における透過流量の圧力依存性を示す。Fig. 5(a) の縦軸は透過流量、横軸は上流側圧力と下流側圧力それぞれの平方根の差である。図を見ると、どの温度でも原点を通る直線上にデータ点が乗り、透過流量は上流側圧力の平方根と下流側圧力の平方根の差に比例していることが分かる。一方、Fig. 5(b) の縦軸は透過流量、横軸は上流側圧力と下流側圧力の単純な差である。図から分かるように、NN 試料の場合は透過流量は上流側・下流側圧力の単純な差に比例した。

Fig. 6 には NP 試料と PN 試料の 573 K における水素透過性を調べた結果を示す。測定の結果、上流側に Ni、下流側

Fig. 3 Hydrogen permeation flux through the PP-samples as a function of time measured at (a) 673 K , (b) 623 K and (c) 573 K .

Fig. 4 Hydrogen permeation flux through the NN-samples as a function of time measured at (a) 673 K, (b) 623 K and (c) 573 K.

に Pd を被覆した NP 試料の方が、上流側に Pd、下流側に Ni を被覆した PN 試料よりも透過流量が多く、透過係数が大きかった。

Fig. 7 には PP, NN, PN および NP 試料の透過係数をまとめてアレニウスプロットに示す。透過係数には、圧力依存性を調べた際の各圧力における透過流量から透過係数を求め、各温度におけるそれらの平均値を用いた。PP 試料と NN 試料とを比較すると、PP 試料の方が透過係数が一桁大きかった。試験温度 573 K における各試料の透過係数はそれぞれ、PP: 1.17×10^{-8} , NP: 2.21×10^{-9} , NN: 8.05×10^{-10} , PN: $3.36 \times 10^{-10} [\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2}]$ であった。本研究の PP 試料の結果を我々の以前の報告¹²⁾と比較すると、同じ合金にもかかわらず以前の報告では温度の上昇とともに水素透過係数が増加するという結果が得られている。一方、本研究では、同一の合金であるにもかかわらず、最も低温 (573 K) で最も大きな水素透過係数が得られている。この相違は測定法が異なることに起因する。以前の報告では、各温度における測定を一度の実験で一つの試料を用いて行い、最初に 673 K にて透過流量を測定し、その後、炉冷しながら 623, 573 K でも測定を行い、プロットした。本研究の Fig. 3, 4 から分

Fig. 5 Hydrogen fluxes of (a) the PP-samples and (b) the NN-samples as a function of the difference in square roots of the hydrogen pressure between the upper-side and the lower-side of the membranes.

Fig. 6 Hydrogen permeabilities of the NP- and PN-samples measured at 573 K.

かる通り、アモルファス合金膜は測定を開始した時点から徐々に透過流量が低下していくので、水素透過係数の大きさも測定した順番 (673→623→573 K) と対応する結果となった。一方、今回は 1 温度条件 1 試料として測定を行ったため、623 K や 573 K における試料の劣化が以前の報告に比べて

Fig. 7 Arrhenius plots of the hydrogen permeability of all the samples prepared in this study. Hydrogen permeation of the $\text{Ni}_{64}\text{Zr}_{36}$ amorphous alloy reported by Hara *et al.*¹⁴⁾ was also plotted in the figure.

少なくなり、測定最初期の透過係数が高くなったと考えられる。

4. 考 察

4.1 Pd と Ni の H_2 解離能

通常、水素分離膜は以下のステップを経て水素を透過すると考えられている¹⁵⁾。すなわち、(i) H_2 分子が上流側膜表面に吸着→原子に解離、(ii)H原子が膜中に固溶→拡散、(iii)H原子が下流側膜表面で再結合→脱離、である。これらの過程において、PdとNiが H_2 に対してどのように振舞うかを比較することは、本研究にとって有意義である。ステップ(i)では H_2 分子が膜表面に吸着し、H原子に解離する。宮崎らはBond Energy Bond Order法を吸着に応用し、 H_2 分子が金属表面に吸着する際のポテンシャルエネルギーの変化を調べた¹⁶⁾。その結果、Ⅴa～Ⅷ族遷移元素は全て、表面に H_2 分子が吸着すると自発的にH原子に解離することが分かった。 H_2 分子が金属表面に吸着し、H原子に解離することによって放出する吸着熱 H_{adhesion} は、宮崎らによれば $H_{\text{adhesion}}(\text{Pd}) < H_{\text{adhesion}}(\text{Ni})$ であるため、NiよりもPdの方が水素との表面相互作用は少ないと言える。これはNiとPdのd軌道の電子占有率とも関係があるであろう。例としてNiとPdの孤立原子の最外殻構造を調べるとNi: $3d^8 4s^2$, Pd: $4d^{10}$ であり、d軌道の電子占有率はPdの方が高い。この特徴は結晶におけるdバンド中の空孔(dバンドの最大エネルギーとフェルミエネルギーの差)の量にも影響を及ぼし、Pdの方がdバンド中の空孔が少ないため、吸着したH原子との相互作用が少なく、吸着熱が小さくなったのである。しかしながら、PdもNiも H_2 分子をH原子に解離させる触媒作用は共に放熱反応であり、速やかに自発的に進むと考えられるため、ステップ(i)の過程はNi被覆試料の方が水素透過量が少なくなる原因には恐らくならないであろう。

4.2 Pd と Ni の H_2 吸蔵能の差

次のステップ(ii)は膜中のHの固溶と拡散である。NiはH原子の溶解熱が $+16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ であり¹⁷⁾、H原子は自発的にはNi中に溶け込まない。一方、PdのH溶解熱は $-10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ であり、値が負であることからPd表面でH原子は自発的に溶解する。また、PdとNiでは、Pdの方が二桁程度、H固溶度が大きい¹⁸⁾。さらにPd、Ni中のH拡散も、Pdの方が拡散係数が大きく、拡散速度が速い¹⁹⁾。

4.3 Pd および Ni 被覆の透過係数への影響

一般に、金属の水素透過は次式で表される。すなわち、

$$J = \frac{D(c_{\text{upper}} - c_{\text{lower}})}{d} = \frac{P(\sqrt{p_{\text{upper}}} - \sqrt{p_{\text{lower}}})}{d} \quad (1)$$

但し、単位面積当たりの透過流量 J 、拡散係数 D 、膜厚 d 、上流側および下流側の膜表面の水素濃度 c_{upper} , c_{lower} 、透過係数 P 、上流側および下流側の水素圧力 p_{upper} , p_{lower} である。式(1)はシーベルツ則を元に導出されたものである。青木らの報告したZr-Niアモルファス合金²⁰⁾の場合の類推から、本研究で使用した試料も高压ではもはやシーベルツ則 $c \propto \sqrt{p}$ (金属表面の水素濃度 c 、水素圧力 p)は成り立たないかもしれないが本ディスカッションでは、式(1)は成り立つとして考察する。

次に透過機構ステップ(iii)について考察する。ステップ(iii)は下流側金属表面における水素原子の再結合→脱離である。金属表面近傍におけるH原子の単純化したポテンシャル図をFig. 8に示す^{21,22)}。ステップ(i)と(iii)は同じ経路を逆向きにたどると考えられる。図から明らかなように、ステップ(i)では吸着解離したH原子が活性化エネルギー E_A を得て吸着サイトから固溶サイトへ移動し、最終的に溶解熱 E_S を放出してH原子はPd金属内に溶解する。一方、ステップ(iii)では固溶サイトにあるH原子が E_B の活性化エネルギーを得て吸着サイトに移動し、次に E_D のエネルギー(吸着・解離熱)を得て励起され、再結合の後に脱離していく。実線はPd、破線はNiの場合を示している。Niは水素の溶解熱が正、Pdは負であるため、 H_2 ガスのエネルギーを基準にしてNiは E_S が基準より上、Pdは下にある。それ故、NiにはHが侵入し難く、上流側金属表面がNi被覆(NN)の場合は膜表面の水素濃度がPd被覆(PP)の場合に比べて低くなる。

試料全体の水素透過係数 P は上流側被覆層、アモルファス合金基材膜、下流側被覆層の水素透過係数の合成であるが、被覆層の厚さはアモルファス合金膜の厚さよりも非常に薄いため、被覆層中の水素拡散の試料全体の水素透過に対する影響は少ないと仮定すると、試料全体の水素透過に影響する要素は、(1)上流側・下流側被覆層の水素固溶によるアモルファス合金膜中の水素濃度勾配の形成、(2)下流側被覆層表面からの水素の脱離、の二点であると考えられる。

Fig. 2を見ると、明らかにNN試料の方が吸蔵速度が遅かったものの、最終的な吸蔵量にはNN試料、PP試料で違いが見られなかった。NN試料の方が吸蔵速度が遅い理由としては、Niの方がPdよりも水素固溶量が少ないためであると考えられる。そのため、式(1)の c_{upper} (上流側金属表面の

Fig. 8 Simplified schematic potential energy diagram of the Pd/H and Ni/H systems after Refs. 21, 22.

水素濃度)が上がり、Pd よりも吸蔵速度が遅くなったと考えられる。しかしながら、アモルファス合金基材膜は同じであるため、両者とも最終的な水素吸蔵量は同じであった。

また、Fig. 3, Fig. 4 に示す水素透過流量も NN 試料の方が PP 試料よりも少なかった。これも上記 Fig. 2 の場合と同様に c_{upper} が上昇せず Ni 被覆ではアモルファス基材膜中に Pd 被覆の場合ほど大きな水素濃度勾配が形成されないこと、Pd よりも Ni の方が表面からの水素の脱離が遅いことの二点から、透過流量が低下したと考えるのが妥当であろう。また、Fig. 3, Fig. 4 を見ると PP 試料よりも NN 試料の方が透過流量の時間劣化が著しかった。この理由としては、アモルファス中への金属原子の拡散は原子寸法の小さな原子ほど拡散が速いという一般的な傾向が認められているため、本研究の場合でも Pd よりも Ni の方が原子寸法が小さいために拡散が速く、Ni 被覆層の方がより早く拡散消失し、表面水素解離機能(ステップ(i))が失われるためではないかと思われる²³⁾。

Fig. 5(a), (b)には、PP 試料および NN 試料の透過流量と圧力の関係をそれぞれ示す。Fig. 5(a)を見ると、データは原点を通る直線にのり、透過流量が上流側圧力および下流側圧力の平方根の差に比例した。すなわち、式(1)の $P(\propto D)$ が定数として求まり、PP 試料中の水素透過機構が拡散律速であると判断される。これは上述したように、上流側 Pd 被覆層の水素固溶度が高くアモルファス基材膜中の水素濃度勾配が大きくなること、なおかつ下流側 Pd 被覆層からの水素の脱離が比較的容易であり速やかに進むこと、の二点からアモルファス基材膜中の水素拡散が PP 試料の水素透過の律速種となると考えられる。一方、Fig. 5(b)に示すように、NN 試料の透過流量は上流・下流圧力の単純な差に比例することから、拡散律速よりもむしろ表面律速であると判断される。すなわち、上流側表面の水素濃度が低いこと、下流側表面からの H 分子の脱離が少ないことから、表面反応が透過過程の律速種になったと考えられる。

Fig. 7 には本研究で得られた各試料・各温度の水素透過係

数をアレニウスプロットの形で記した。図を見ると、PP 試料の透過係数が最も大きかった。これも、上流側 Pd 被覆層の高い水素固溶度に起因してアモルファス基材膜中の水素濃度勾配が大きくなること、なおかつ下流側 Pd 被覆層からの水素の脱離が比較的容易であり速やかに進むこと、の二点から水素透過速度が上昇したと考えられる。また、図中に同時に示した Pd 被覆を施していない $\text{Ni}_{64}\text{Zr}_{36}$ アモルファス合金¹⁴⁾のデータはちょうど本研究の NN 試料とほぼ同等であった。原らによれば、活性化処理を行うことで $\text{Ni}_{64}\text{Zr}_{36}$ アモルファス合金の表面に Ni が析出する。すなわち、 $\text{Ni}_{64}\text{Zr}_{36}$ 合金の表面析出 Ni が本研究の Ni 被覆層と同じ役割を持ち、同等の水素透過性を示したと思われる。Ni-Zr や Ni-Nb-Zr 系アモルファス合金の水素吸蔵性は Zr 量に依存するので^{12,20)}、 $\text{Ni}_{64}\text{Zr}_{36}$ と ($\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4}$) $_{70}\text{Zr}_{30}$ では $\text{Ni}_{64}\text{Zr}_{36}$ の方が若干水素透過係数が大きいと予想されるが、本研究の場合は Ni 被覆の影響の方が大きいため、両者に水素透過係数の差は殆ど見られなかった。

また、Fig. 7 から傾向として分かることは、下流側に Ni 被覆を施した試料(NN, PN)は下流側が Pd 被覆の試料(PP, NP)よりも透過係数が低いことである。これも上述のように、Ni の方が Pd よりも脱離に必要なエネルギーが大きい、すなわち吸着サイト E_D の谷が深いからであろう。さらに、PN 試料は NN 試料よりも低い水素透過性を示した。この理由は不明だが、NN 試料の水素透過が拡散律速ではないことを考えると、膜中の水素濃度勾配の差と言うよりもむしろ、表面反応、特に下流側の H 放出過程で何らかの理由で差が生じたと考えられる。しかし、この現象については他の組成のアモルファス合金膜でも同様の傾向が見られた。

Fig. 5 の結果から、本研究の PP 試料中の水素透過はアモルファス基材膜中の水素拡散律速であり、NN 試料のそれは表面律速であることが示唆される。さらに Fig. 8 に示した Pd と Ni の表面エネルギープロファイルの観点では、脱離エネルギー E_D の差から、特に下流側の表面反応速度に違いがある。表面被覆元素の違いにより、アモルファス基材膜中の水素濃度勾配の付き方が変化すること、および下流側表面反応(水素脱離速度)が変化すること、の二点が影響を及ぼし、本研究で用いた水素分離複合膜の水素透過性が決定付けられると考えられる。

最近、幾つかの研究グループの報告から、Pd を表面被覆した多くの種類の金属材料が Pd 以上の優れた水素透過性を示すことが明らかにされた⁸⁻¹²⁾。Pd 合金に代わる実用的な水素透過膜を開発する際には、Pd 被覆は無いことが望ましい。そのため、Pd 合金に代わる新しい膜材料は水素溶解熱が負であり、なおかつ表面からの水素の脱離エネルギーが小さいこと、水素の拡散が大きいこと、さらに耐酸化性に優れること、水素に脆化しないことが必要である。

5. 結 論

本研究では、($\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4}$) $_{70}\text{Zr}_{30}$ アモルファス合金の水素吸蔵速度および水素透過性に対する表面被覆元素の影響について調べた。その結果、以下の知見を得た。

両面に Pd 被覆を施した試料(PP)と Ni 被覆を施した試料(NN)の水素吸蔵速度を調べた結果, PP 試料の方が NN 試料よりも吸蔵速度が速いものの, 最終的な吸蔵量は両試料に違いは見られなかった。

さらに, $(\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4})_{70}\text{Zr}_{30}$ アモルファス合金膜の水素透過に対する表面被覆元素の影響を調べた。その結果, 両面に Pd 被覆を施した PP 試料は Ni 被覆を施した NN 試料に比べて一桁大きな水素透過係数を示した。また, 両試料の水素透過の圧力依存性を調べた結果から, PP 試料中の水素透過機構はアモルファス合金膜中の水素拡散律速, NN 試料の場合は表面反応律速であることが分かった。

また, 膜の上流側・下流側にそれぞれ Ni, Pd 被覆を施した NP 試料と, 両面に Pd 被覆を施した PP 試料とを比較すると, PP 試料の方が水素透過性は高かった。これは NP 試料の上流側が Ni 被覆層であり, Pd に比べて水素固溶性が低いために PP 試料の場合よりも試料中に大きな水素濃度勾配が形成されなかったためと考えられる。

加えて, 膜の下流側に Pd を被覆した試料(PP および NP 試料)の方が Ni を被覆した試料(NN および PN 試料)よりも水素透過性に優れていることも分かった。これは, 水素透過には下流側表面からの水素の脱離反応が非常に重要な要素であるということを意味している。この結果から, 水素透過においては脱離過程が透過障壁となり得ることが示唆される。従って, 本研究の結果から, 本研究で作製した触媒金属被覆水素分離膜の場合, 基材膜中の水素濃度勾配および下流側被覆膜表面における脱離反応が水素透過性に大きな影響を及ぼしていると結論される。

文 献

- 1) H. L. Hellman and R. Hoed: Int. J. Hydrogen Energy **32**(2007) 305–315.
- 2) H. Tsuchiya and O. Kobayashi: Int. J. Hydrogen Energy **29**(2004) 985–990.
- 3) J. Izumi, A. Yasutake, N. Tomonaga, H. Tsutaya and N. Oka: Mitsubishi Heavy Industries, Ltd. Technical Review **39**(2002) 6–10.
- 4) K. Harada: *Gas Bunri-Seisei Gijutsu*, (Toray Research Center R&D Library, Tokyo, 2007) pp. 31–37.
- 5) T. Yamamoto: Kagaku Kogyo (Chemical Industry) **20**(1969) 1033–1038.
- 6) E. Kikuchi: Catal. Today **56**(2000) 97–101.
- 7) F. Roa, M. J. Block and J. D. Way: Desalination **147**(2002) 411–416.
- 8) C. Nishimura, M. Komaki, S. Hwang and M. Amano: J. Alloy. Compd. **330–332**(2002) 902–906.
- 9) K. Hashi, K. Ishikawa, T. Matsuda and K. Aoki: Mater. Trans. **46**(2005) 1026–1031.
- 10) S. Hara, N. Hatakeyama, N. Itoh, H. M. Kimura and A. Inoue: Desalination **144**(2002) 115–120.
- 11) S. Yamaura, Y. Shimpo, H. Okouchi, M. Nishida, O. Kajita, H. M. Kimura and A. Inoue: Mater. Trans. **44**(2003) 1885–1890.
- 12) S. Yamaura, M. Sakurai, M. Hasegawa, K. Wakoh, Y. Shimpo, M. Nishida, H. M. Kimura, E. Matsubara and A. Inoue: Acta Mater. **53**(2005) 3703–3711.
- 13) W. C. Chian, W. D. Yeh and J. K. Wu: Mater. Lett. **59**(2005) 2542–2544.
- 14) S. Hara, K. Sakaki, N. Itoh, H. M. Kimura, K. Asami and A. Inoue: J. Membr. Sci. **164**(2000) 289–294.
- 15) S. Uemiy: Topics in Catal. **29**(2004) 79–84.
- 16) E. Miyazaki: J. Catal. **65**(1980) 84–94.
- 17) Y. Fukai, K. Tanaka and H. Uchida: *Suiso to Kinzoku*, (Uchida Rokakuho Publishing, Tokyo 1998) p. 29.
- 18) Y. C. Huang, K. Fujita and H. Uchida: Bullet. Japan Inst. Metals **18**(1979) 694–703.
- 19) Y. Fukai and H. Sugimoto: Adv. Phys. **34**(1985) 263–326.
- 20) K. Aoki, M. Kamachi and T. Masumoto: J. Non-Cryst. Solids **61–62**(1984) 679–684.
- 21) K. Christmann: Surf. Sci. Rep. **9**(1988) 1–163.
- 22) J. W. Davenport, G. J. Dienes and R. A. Johnson: Phys. Rev. **B25**(1982) 2165–2174.
- 23) Y. Shimpo, S. Yamaura, M. Nishida, H. M. Kimura and A. Inoue: J. Membr. Sci. **286**(2006) 170–173.