急冷凝固 Ni-Nb-Ta-Zr-Co アモルファス合金の水素透過性と メタノール水蒸気改質による水素製造への適用[†]

山 浦 真 一^{*} 木 村 久 道^{**} 井 上 明 久^{*}
新 保 洋 一 郎^{***} 西 田 元 紀^{***} 上 宮 成 之^{****}

Hydrogen Permeability of Melt-Spun Ni-Nb-Ta-Zr-Co Amorphous Alloy Membrane and Its Application to Hydrogen Production by Methanol Steam Reforming

by

Shin-ichi YAMAURA^{*}, Hisamichi KIMURA^{**}, Akihisa INOUE^{*}, Yoichiro SHIMPO^{***},
Motonori NISHIDA^{***} and Shigeyuki UEMIYA^{****}

The Ni₄₀Nb₂₀Ta₅Zr₃₀Co₅ amorphous alloy membranes were prepared by a single-roller melt-spinning technique. The crystallization temperature of the alloy is 825K in an Ar atmosphere. Hydrogen permeability of the alloy was measured at the temperature of 573~673K. As a result, it was found that the initial permeability measured at 673K was higher than $1 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2}$ and that the permeability significantly degraded during the measurement. However, the lower the measurement temperature was, the smaller the degradation of permeability became. The permeability of the alloy measured at 573K was kept constant at $5 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2}$ during the measurement. Then the hydrogen production by methanol steam reforming was conducted by using the amorphous alloy membrane. As a result, pure hydrogen was extracted by the amorphous alloy membrane from a reformed gas consisting of H₂, N₂, CO₂ and CO and its separation property did not degrade during the experiment for 6h. Moreover, it was found that the amount of hydrogen flux depended on the flow rate of Ar sweep gas introduced into the lower-side chamber of the reactor. From this observation, the hydrogen permeability of the membrane during the methanol steam reforming was roughly estimated. The estimated permeability during the reforming is about $3.4 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2}$. The value is smaller than that obtained from the permeation measurement with pure H₂, which may come from pressure loss caused by the boundary film layer on the membrane surface and from surface contamination such as CO adsorption. The potential of amorphous alloy membranes for hydrogen production has been successfully demonstrated.

Key words : Melt-spinning, Amorphous alloy, Hydrogen permeation, Hydrogen separation, Methanol steam reforming

1 緒 言

近年、地球温暖化による気候変動が人類の営みにも多大な影響を与え始め、地球規模での環境保護、CO₂等の温室効果ガス排出抑制の機運が高まっている。さらに、化石燃料の将来的な枯渇をも見据えた時、環境問題・エネルギー問題の解決には、中長期的視野に立った化石燃料消費社会から燃料電池を中心とした水素エネルギー社会への転換以外には道はないと思われる。現在、燃料電池の高性能化・低コスト化に向け世界中でのしがが削られているが、水素エネルギー社会到来のためには、燃料電池それ自体のさらなる高性能化は勿論のこと、高純度水素の大量製造技術の確立が必要不可欠である。

現在、Pd-Ag合金¹⁾による高純度水素精製法が実用化されており、特に半導体製造分野等で採用されている。²⁾金属膜による水素の分離・精製は相変化を伴わないため、一般に省エネルギーであるとされ、将来的な水素の大量

生産・大量精製方式として有望視されている。しかしPdは希少貴金属の一つであるため生産量も限られており、Pd-Ag合金膜を用いた水素精製法を低コストで広く普及させることは困難であろう。

そこで最近、Pd-Ag合金水素分離膜の代替材料の研究開発が盛んに行われている。例えば、VやNbは結晶格子が体心立方(BCC)構造であるため水素拡散が速く、非Pd系金属水素分離膜開発のベース金属としてよく取り上げられており、V-Ni合金³⁾やNb-Ni-Ti合金⁴⁾で高い水素透過性を示すことが報告されている(双方ともPd表面コーティングを施した上で使用)。

アモルファス合金の水素透過性に関してもかなり古くから調べられており、例えばLinらによるFe-Ni-P-Bアモルファス薄膜(1982)⁵⁾、Adachiら、SakaguchiらによるLaNi₅アモルファス薄膜(1984⁶⁾、1990⁷⁾)の水素透過性の研究を始めとして、天野らによるFe-Tiアモルファス薄膜

[†] 原稿受理 平成20年1月11日 Received Jan. 11, 2008 ©2008 The Society of Materials Science, Japan

^{*} 東北大学金属材料研究所 〒980-8577 仙台市青葉区片平, Inst. for Materials Res., Tohoku Univ., Aoba-ku, Sendai, 980-8577

^{**} 正 会 員 東北大学金属材料研究所 〒980-8577 仙台市青葉区片平, Inst. for Materials Res., Tohoku Univ., Aoba-ku, Sendai, 980-8577

^{***} 福田金属箔粉工業(株) 〒607-8305 京都市山科区西野山中臣町, Fukuda Metal Foil & Powder Co., Ltd., Yamashina-ku, Kyoto, 607-8305

^{****} 岐阜大学工学部 〒501-1193 岐阜市柳戸, Faculty of Eng., Gifu Univ., Yanagido, Gifu, 501-1193

(1990)⁸⁾, Liu らによる Ni-P アモルファス薄膜 (1997)⁹⁾, Hara らによる Ni-Zr アモルファス薄膜 (2000)¹⁰⁾等, 多くの研究報告が行われている。水素分離膜にアモルファス合金を使用する利点として考えられることは, 1) 水素を吸蔵させても明瞭な水素化物を作らず比較的水素ぜい化に対する耐性があること, 2) 組成によっては結晶材に比して高い水素固溶性・水素拡散性を示し得ること, 3) 組成によっては急冷凝固法を用いて 20 ~ 50 μ m の薄膜が比較的簡単に得られ, 強度の高い自立膜が検討可能であること, 等が挙げられる。そこで我々も従来より広く合金系を探索し, 高い水素透過性を有するアモルファス合金の研究に取り組んできた。その結果, Pd 表面コーティングした Ni-Nb-Zr 系アモルファス合金膜が Pd と同程度の高い水素透過性を示すことを見出し,¹¹⁾アモルファス局所構造と水素透過の関係¹²⁾や金属ガラス過冷却液体状態における水素透過性¹³⁾の解明を行ってきた。本研究では, 新規に調製した急冷凝固 Ni-Nb-Ta-Zr-Co アモルファス合金の水素透過性の測定と共にメタノール水蒸気改質装置に実際に組み込み, 本アモルファス合金膜を使用した水素製造に関する実証的研究を行った。本研究の成果は, 新規水素分離用材料の開発と実的な水素製造の実践において重要な知見となると考えた。

2 実 験

水素分離膜は通常 573 ~ 773K 程度の高温で使用する。アモルファス合金は原子の配列が非平衡状態のまま凍結された構造を有しているため, 結晶材に比べて熱的に不安定である。仮に 573K で使用するとしてもなるべく結晶化温度 T_x は高くし, 結晶化温度と使用温度の差に余裕を持たせることが望ましい。そこで本研究では高い水素透過性を示すことを既に報告した Ni₄₂Nb₂₈Zr₃₀ アモルファス合金¹¹⁾をベースに, 熱的安定性 (結晶化温度 T_x) 向上の目的で Ta を, さらに経験上ある程度の水素ぜい化抑制を期待できる Co を少量添加した Ni₄₀Nb₂₀Ta₅Zr₃₀Co₅なる組成を持つ急冷凝固アモルファス合金薄膜を作製し, 試料表面を軽く研磨後に Pd コーティングを施し, 水素透過性評価およびメタノール水蒸気改質水素製造実験に供した。試料作製および実験の詳細は以下の通りである。

2・1 試料作製

まず所定の組成となるよう秤量した金属素材をアーク熔解炉を用いて熔解し, 母合金を作製した。得られた母合金を石英ノズルに詰め, 単ロール液体急冷装置にて Ar 減圧雰囲気下で幅 20mm, 厚さ 40 μ m の急冷凝固薄膜試料を作製した。作製した薄膜試料のアモルファス相の確認には X 線回折装置 (XRD ; BrukerAXS 社製, D8 Advance, Cu-K α 40kV, 40mA) を使用した。また, 薄膜試料の熱的安定性調査は示差走査熱量計 (DSC ; Seiko Instruments Inc. 社製 DSC6300) を用い, Ar フロー中で昇温速度 0.67K/s の条件下で行った。その後, 試料の表面をエメリー紙を用いて手動研磨し, RF マグネトロンスパッタリング装置 (ULVAC 社製 SH-350) を用いて試料表面に純 Pd をコーティングした。Pd 層の厚さはおよそ 0.1 μ m であり, 薄膜試料の両面について Pd コーティングを施した。

2・2 水素透過性評価

水素透過性の評価には, Pd コーティングを施した薄膜試料を使用した。測定装置の模式図を Fig. 1 に示す。試料は金属製ガスケットに挟み, 試料ホルダーにセットした。ロータリーポンプを用いて不活性ガス置換後, 真空中に引きながら試料ホルダーを赤外線ランプヒーターで加熱した。DSC 測定の場合と昇温速度を合わせ, 0.67K/s とした。測定温度は 573 ~ 673K とした。所定の温度に到達後, 試料膜両側に水素を導入し, 膜を挟んで下流側を大気圧とし, 上流側を加圧して差圧 $\Delta P = 0 \sim 0.1$ MPa に保った。水素透過係数は実際の実験条件を以下の式に代入して計算した。

$$J = \frac{P \cdot S}{t} (\sqrt{p_{upper}} - \sqrt{p_{lower}}) \quad (1)$$

ここで水素透過流量: J [mol $\cdot$ s⁻¹], 透過面積: S [m²], 膜厚: t [m], 上流側水素圧力: p_{upper} [Pa], 下流側水素圧力: p_{lower} [Pa], 水素透過係数: P [mol $\cdot$ m⁻¹·s⁻¹·Pa^{-1/2}] である。水素透過係数 P はその材料固有の言わば物性値であるので, 材料間の水素透過性を比較するには通常 P を使うと良い。

2・3 メタノール水蒸気改質試験

本試験は触媒を用いてメタノール水蒸気から改質ガス (H₂ + CO₂) を生成し, 水素分離膜を用いて主成分 H₂ のみを抽出・精製するものである。改質反応器 (兼試料ホルダー) 部分の模式図を Fig. 2 に示す。反応器上流側には銅系触媒 (ブードケミー社製 MDC-3) を充填した。改質ガスは以下の反応によって生成される。

この時, CO₂ の逆シフト反応により, 少量の CO も生成される。式 (2) から分かる通り, この反応では CH₃OH 1 モルと H₂O 1 モルの混合液を 473 ~ 573K 程度まで加熱し, 得られた混合ガスから触媒反応が完全に進行すれば 3 モルの H₂ と 1 モルの CO₂ が生成する。反応器下流側は Ar スイープガスを流して水素濃度を低く抑えているため反応器の上流側と下流側には水素分圧差が生じ, 分離膜の水素透過の駆動力となる。上流側の改質ガスと下

Fig. 1 A schematic diagram of H₂ permeation measurement apparatus.

Fig. 2 A schematic illustration of membrane reactor.

流側の透過ガスのガス成分組成をガスクロマトグラフ装置（島津製作所製 GC-2014）を用いて分析し、両者を比較した。実験条件の詳細を Table 1 に示す。

3 結果と考察

3・1 アモルファス合金膜の作製

本研究で作製した急凝固 Ni₄₀Nb₂₀Ta₅Zr₃₀Co₅ アモルファス合金薄帯の外観写真を Fig. 3 に示す。急凝固法は石英ノズル内の合金溶湯を高速回転する銅ロール上に噴き出し、瞬時に数メートル～数十メートルの長さの急凝固薄帯を作製することが出来る大変量産性に優れた試料製造法である。本研究の試料も急凝固法を用いて何ら問題なく作製することができた。

本材料の XRD パターンを Fig. 4 に示す。アモルファス材料特有のブロードなハローピークのみが得られ、結晶相の存在を示すシャープなピークは見られなかったことから、本研究に使用した薄帯試料はアモルファス合金であると判断された。

次に、本材料の DSC 測定結果を Fig. 5 に示す。約

Table 1 Experimental conditions of methanol steam reforming.

Experimental conditions	
Temperature	573K
Flow rate of H ₂ O and CH ₃ OH mixed solution (Gas state)	0.01 cm ³ ·min ⁻¹ (7.66 cm ³ ·min ⁻¹)
Amount of catalyst	Cu-based catalyst: 8.3g + quartz sand: 8.5g
Carrier gas	Ar
Membrane compositions	Ni ₄₀ Nb ₂₀ Ta ₅ Zr ₃₀ Co ₅ (amorphous)
Membrane surface treatment	Pd coating (thickness<0.1 μm)
Membrane thickness	40 μm
Permeation area	14mm × 47mm

Fig. 3 Photograph of the melt-spun Ni-Nb-Ta-Zr-Co alloy.

Fig. 4 XRD pattern of the melt-spun Ni-Nb-Ta-Zr-Co alloy.

Fig. 5 DSC curve of the melt-spun Ni-Nb-Ta-Zr-Co alloy.

800K 付近から結晶化を表す発熱ピークが立ち上がる。T_x は 825K であった。既報の Ni₄₂Nb₂₈Zr₃₀ アモルファス合金¹¹⁾の場合、T_x = 794K であったので、高融点金属 Ta を 5at% 添加したことにより、約 30K の T_x の上昇が確認された。

3・2 水素透過性評価

Fig. 6 には 573K, 623K, 673K の各温度で測定した水素透過係数の時間変化を示す。Pd の文献値⁸⁾も同図中に付記する。時間 0s から数 100s 程度までの間透過係数の値が急激に立ち上がっているのは、所定の圧力まで水素を導入するのに数分程度の時間がかかってしまうためである。測定温度 673K では測定最初期には純 Pd より優れた水素透過性を示したが、時間とともに透過係数は著しく低下した。本合金の T_x は 825K であり、673K での測定ではおおよそ 150K 程のマーゲンがあるが、水素が結晶化を促進する可能性があることもあり、温度的に余裕がなかったと思われる。一方、図から明らかなように、測定温度を下げると透過係数の経時劣化が抑制され、573K では透過係数がほぼ安定し、 $5 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2}$ 程度の値を示した。測定温度を 573K まで落とした場合、T_x との差は約 250K である。アモルファスの結晶化を律速する因子は拡散であるが、拡散に対する温度の影響は温度が低くなるにつれて指数関数的に減少する。それ故、673K よりも 573K の方が格段に結晶化が抑制され、Ta 添加により T_x が上昇したこともあり、573K では透過係数が安定したものと思われる。また、高温での Pd 表面コーティング層の膜金属への内方拡散・消失を考慮すれば、現状では使用温度をなるべく低く抑えた方が望ましい。

Fig. 6 Hydrogen permeation of the amorphous alloy.

以上のことから, 本研究では本合金膜を 573K 程度で使用出来るメタノール水蒸気改質法を用いて実際の水素製造プロセスへの適用可能性を検討した。

3・3 メタノール水蒸気改質試験

Fig. 7 に改質ガスおよび透過ガスのガスクロマトグラムを示す。水性ガスシフト反応の平衡に支配されるために, 一酸化炭素 (CO) が発生する。反応器下流側 (透過側) には Ar スweepガスを流し, なおかつガスクロマトグラフ装置のキャリアガスも Ar であるため, 透過ガスのガスクロマトグラムには Ar ピークは現れない。

また, 本実験では真空ポンプを用いた真空引きは行っていないため, ガス流量の比較的小さい上流側には残留大気由来の N_2 の高いピークが見られた。さらに, 装置配管からのサンプルガスの採取には注射器タイプのマイクロシリンジを使用したため, 針先に僅かに大気が混入した。そのため, 透過ガスのガスクロマトグラム中にも大気由来の小さな N_2 ピークが見られるが結論には影響ない。以上の点を念頭に置いて分析結果を見てみると, 改質ガスには H_2 , CO , CO_2 , N_2 が含まれ, 透過ガスには H_2 と Ar が含まれていることが明らかである。改質ガスと透過ガスのガスクロマトグラムを比較すると, 改質ガス中に存在する CO_2 と CO が透過ガス中には全く検出されなかった。このことから, 反応器内にセットした本アモルファス合金膜が改質ガスから H_2 のみを抽出したことが分かる。また, Fig. 7 に示した透過ガスのクロマトグラムは, 改質反応器にメタノール水蒸気を導入し始めてから 6 時間経過後に採取したガスの分析結果であり, この時間レベルでは膜の変質による分離性能の著しい経時変化は見られなかった。

次に, 反応器下流側に流した Ar スweepガスの流量と透過ガス中の H_2 濃度の関係を Fig. 8 に示す。Sweepガス流量を変えた後は 0.5 ~ 1h 程度はそのまま保持し, 平衡状態に達してからガスクロマトグラム分析を行った。その結果, Ar スweepガスの流量が増えると透過ガス中の H_2 濃度は低下することが分かった。しかし, Ar スweepガス流量が $20\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ から $80\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ の 4 倍に増やしても H_2 濃度は半分程度にしか減っていない。図から Ar スweepガス流量が 20, $80\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ の時の透過 H_2

Fig. 7 Gas chromatograph analysis of reformed and permeated gases in methanol steam reforming.

Fig. 8 Relation between the flow rate of sweep Ar and hydrogen concentration in permeated gas.

濃度はそれぞれ 28, 15% であるので, 簡単な計算から H_2 の透過流量は $7.8, 14.1\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ となる。もし Ar スweepガス流量を 20 から $80\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ に増やしても H_2 透過流量が $7.8\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ で変わらないとすると, H_2 濃度は約 8.9% にしかならないので, これは Ar スweepガス流量が増えることで下流側の水素分圧が下がり膜透過 H_2 量が増加したことを示す。改質ガス, 透過ガス中の正確な H_2 分圧が不明なのであくまで概算であるが, 膜透過 H_2 流量 $14.1\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$, 膜厚 $40\mu\text{m}$, 透過面積 6.6cm^2 , 式 (2) から改質ガス中には 3 モルの H_2 と 1 モルの CO_2 が生成するので上流側 H_2 分圧を 0.075MPa とし, さらに下流側についてはガスの流れる方向に沿って H_2 の濃度勾配ができていられると思われるので下流側平均 H_2 分圧を 0.0075MPa ($=H_2 15\% \rightarrow 0.015/2\text{MPa}$) と見積もり, これらの値を式 (1) に代入すると, 透過係数は $3.4 \times 10^{-9}\text{mol}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1/2}$ となった。純 H_2 を用いた 573K における透過係数の実測値はおおよそ $5 \times 10^{-9}\text{mol}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1/2}$ であったので, メタノール水蒸気改質実験においても同レベルのオーダーの透過性は示していた。純 H_2 の場合の透過係数に比べて低下している分の原因としては, CO 被毒による膜機能の低下や, 改質ガスおよび透過ガスが膜面に対して平行に流れることによる圧損 (境界膜による影響) が考えられる。

4 結 論

本研究では急冷凝固法を用いて $\text{Ni}_{40}\text{Nb}_{20}\text{Ta}_{5}\text{Zr}_{30}\text{Co}_5$ アモルファス合金膜を作製し, その水素透過性評価を行い, 続いてメタノール水蒸気改質に適用し水素製造の実証的研究を行った。

本アモルファス合金の結晶化温度 T_x は 825K であった。本合金薄帯の両面に Pd コーティングを施し測定に供した。その結果, 測定温度 673K では初期には $10^{-8}\text{mol}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1/2}$ 台の透過係数を示したが, 時間と共に著しく透過係数が低下していった。一方, 測定温度を下げていくと次第に透過係数の経時変化が抑制され, 573K の測定では測定時間内では透過係数 $5 \times 10^{-9}\text{mol}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1/2}$ の安定した値を示した。次に本アモルファス合金薄帯を用いて試験温度 573K のメタノール水蒸気改質実験を行っ

た。その結果、本合金膜によって改質ガスから水素のみが抽出され、水素製造プロセスに適用可能であることが分かった。また本実験で測定を行った6時間程度では、分離性能の経時変化は見られなかった。さらにメタノール水蒸気改質中の本合金膜の水素透過係数を見積もったところ、おおよそ $3.4 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2}$ であった。

参 考 文 献

- 1) S. Uemiya, T. Matsuda and E. Kikuchi, "Hydrogen Permeable Palladium-Silver Alloy Membrane Supported on Porous Ceramics", *Journal of Membrane Science*, Vol.56, pp.315-325 (1991).
- 2) T. Ohta, "Suiso energy saientan gijutsu", pp.149-169 (1995) NTS.
- 3) C. Nishimura, M. Komaki, S. Hwang and M. Amano, "V-Ni alloy membranes for hydrogen purification", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.330-332, pp.902-906 (2002).
- 4) K. Hashi, K. Ishikawa, T. Matsuda and K. Aoki, "Microstructures and Hydrogen Permeability of Nb-Ti-Ni Alloys with High Resistance to Hydrogen Embrittlement", *Materials Transactions*, Vol.46, No.5, pp.1026-1031 (2005).
- 5) R. W. Lin and H. H. Johnson, "Hydrogen Permeation in the Metallic Glass $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ ", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol.51, pp.45-56 (1982).
- 6) G. Adachi, H. Nagai and J. Shiokawa, "LaNi₅ film for hydrogen separation", *Journal of the Less-Common Metals*, Vol.97, pp.L9-L10 (1984).
- 7) H. Sakaguchi, H. Seri and G. Adachi, "Preparation of amorphous and crystalline LaNi₅ thin films using a sputtering method and thermodynamics of hydrogen absorption in these films", *The Journal of Chemical Physics*, Vol.94, pp.5313-5316 (1990).
- 8) M. Amano, Y. Sasaki, K. Nakamura, C. Nishimura, M. Komaki and M. Shibata, "Kouseinou suisobunriyou goukin no kai-hatsu nikansuru kenkyu", *Kinzokuzairiyogijutsu-kenkyujo kenkyu houkokusyu* (Annual report of National Research Institute for Metals, Vol.11, pp.277-287 (1990).
- 9) B. S. Liu, H. Li, Y. Cao, J. F. Deng, C. Sheng and S. Zhou, "Preparation and characterization of Ni-P amorphous alloy/ceramic composite membrane", *Journal of Membrane Science*, Vol.135, pp.33-39 (1997).
- 10) S. Hara, K. Sakai, N. Itoh, H. M. Kimura, K. Asami and A. Inoue, "An amorphous alloy membrane without noble metals for gaseous hydrogen separation", *Journal of Membrane Science*, Vol.164, pp.289-294 (2000).
- 11) S. Yamaura, Y. Shimpō, H. Okouchi, M. Nishida, O. Kajita, H. M. Kimura and A. Inoue, "Hydrogen Permeation Characteristics of Melt-Spun Ni-Nb-Zr Amorphous Alloy Membranes", *Materials Transactions*, Vol.44, No.9, pp.1885-1890 (2003).
- 12) S. Yamaura, M. Sakurai, M. Hasegawa, K. Wakoh, Y. Shimpō, M. Nishida, H. M. Kimura, E. Matsubara and A. Inoue, "Hydrogen permeation and structural features of melt-spun Ni-Nb-Zr amorphous alloys", *Acta Materialia*, Vol.53, pp.3703-3711 (2005).
- 13) S. Yamaura, S. Nakata, H. M. Kimura and A. Inoue, "Hydrogen permeation of the $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{12.5}\text{Pd}_5$ alloy in three different microstructures", *Journal of Membrane Science*, Vol.291, pp.126-130 (2007).