

バナジウム合金膜を用いた 大容量超高純度水素分離デバイスの開発

吉永英雄^{*1)} 中川宏司^{*2)} 櫻井星児^{*3)} 湯川 宏^{**}
松本佳久^{***} 南部智憲^{****} 西村 睦^{*****}

1. はじめに

メタンを水蒸気改質法により分解し、改質ガス中に含まれる水素以外の成分を吸着除去する圧力変動吸着法(PSA法)により精製して得られる燃料電池用の高純度水素は、工業的には、2段階以上の精製プロセスを経る必要があり、その精製装置も一般に大掛かりである。

一方、金属膜では、分子が金属表面で原子に解離して金属の結晶格子中に固溶、拡散して透過する。金属中の水素原子の拡散速度は他の原子よりも遙かに速いため、極めて高い分離係数が得られる。従って、高純度水素を一段階で精製することができる水素透過用合金材料に期待が寄せられている。

また、水素貯蔵密度の高いアンモニアや有機ハイドライドなど、水素に代わるエネルギーキャリアが注目されてきている。これらエネルギーキャリアの形で貯蔵・輸送された水素を燃料電池等で利用する高純度水素として取り出すためにも、高度な水素分離システムが必須である。

水素透過用合金としては、Pd-Ag合金を代表とするPd合金が唯一実用化されている。しかし、PdはV価格に比べて桁違いに高価であり、資源量が少ないため、大量に使用するのが困難な材料である。この高価なPdの代替として、V

やNb, Taなどの5族金属およびその合金を用いた水素分離膜が期待されている。しかし、これらの金属は水素による脆性破壊が著しく、このことが非Pd系合金水素透過膜の実用化を妨げる大きな課題であった。そこで、これらの金属を合金化することにより、高い水素透過能を維持しつつ、耐水素脆性に優れる水素分離合金膜が開発されてきた⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾。

さらに、高温水素雰囲気下でのその場小型パンチ(SP)試験により、VやNbは延性から脆性へと遷移する延性-脆性遷移水素濃度(DBTC)が、水素対金属の原子数比(H/M)0.2~0.3付近となることが報告されている⁽⁵⁾。また、合金組成毎の水素圧力-組成一等温線(PCT曲線)を用いることにより、使用条件に合わせたV合金膜の最適化学組成を精度良く決定できる合金設計指針が開発された⁽⁶⁾。

従来、非Pd系合金膜を用いた水素分離応用分野では、合金の水素透過性能を評価する目的で専ら直径20mm以下の合金膜が使用されており、大容量化については殆ど検討されてきていない。

そこで、上述の合金設計指針に基づき設計された組成であるV-10%Fe合金を作製し、この合金膜を使用する水素分離デバイスの大容量化について、膜応力の課題、混合ガスから水素分離を行うためのデバイス設計などについて検討し、500L/h規模の大容量水素分離デバイスを開発した。

2. 合金設計と水素分離用合金膜の作製

水素分離用V合金膜の設計方針は、Vに対する固溶限が大きく、PCT曲線の勾配を大きくする効果が大きい元素を添加することであり、FeやRuがその候補として挙げられる。V-Fe系合金において、11%以上のFe添加では固溶硬化により圧延加工性が悪化した。また、V-Ru系合金は延性に乏しく圧延加工が困難であった。上記の合金設計と加工性から、最適合金組成をV-10%Fe合金とした。

純Vと純Feを原料として所定の組成となる様に両金属を配合し、真空誘導溶解炉にて約2.4kgの合金を溶解した。得られた合金インゴットをステンレス容器内に真空封入した

* 太陽鋳工株式会社 赤穂研究所;

1) 研究所長 2) 研究員 3) 研究主事

** 名古屋大学大学院 工学研究科; 助教

*** 大分工業高等専門学校; 教授

**** 鈴鹿工業高等専門学校; 教授

***** 物質・材料研究機構 エネルギー・環境材料研究拠点; 副拠点長

Development of High Capacity Device for Highly-Pure Hydrogen Separation Using Vanadium Alloy Membrane; Hideo Yoshinaga*, Hiroshi Nakagawa*, Seiji Sakurai*, Hiroshi Yukawa**, Yoshihisa Matsumoto***, Tomonori Nambu**** and Chikashi Nishimura***** (*Taiyo Koko Co., Ltd. **Nagoya University. ***National Institute of Technology, Oita College. ****National Institute of Technology, Suzuka College. *****National Institute for Materials Science)

2017年10月31日受理[doi:10.2320/materia.57.23]

後、1200℃にて熱間鍛造を施し、組成を均質化させた。鍛造後の合金は、冷間圧延と1200℃での焼鈍を繰り返すことにより所定の厚さとした。

V-10%Fe 合金は、50 μm 程度までは加工できるが、合金膜自体の強度を保ちつつ、加工コストも考慮して取扱い易い100 μm を合金膜の厚さとした。

この合金膜を所定の形状に切出した後、DC マグネトロンスパッタリングにより合金膜の両面に100 nmの厚さのPd-25%Ag 合金層を被覆した。

この水素分離膜は、400℃以上の温度では表面Pd合金被覆層とV合金との相互拡散による膜劣化の問題が顕著となるため、耐久性を考慮して350℃で評価することとした。この温度で運転した場合にも合金膜が延性域を保持するよう、V-10%Fe合金のPCT曲線から、水素濃度が0.2(H/M)以下となる水素透過条件として、一次側水素圧力0.4 MPa、二次側0.1 MPaにて評価を行った。

3. デバイス構造の検討

(1) V合金膜の大型化に伴う課題

これまで非Pd系水素透過合金膜の評価は、一般的にはSwagelok社のVCRメタル・ガスケット式面シール継手を利用して行われてきた。しかし本検討では、市販のステンレス管用フランジを加工することにより、任意の大きさのV合金膜が装着できるようにした。この加工フランジに銅ガスケットを取り付け、厚さ約100 μmのV-10%Fe合金膜を挟んで水素透過用単層セルとした。

上記の単層セルに水素透過有効径33 mmの合金膜を装着して水素透過試験を行ったところ、合金膜は図1(a)の様に破断した。この破断の要因は、延性域の運転であることから水素脆化ではなく、水素固溶による膨張、または、合金膜両面の圧力差による応力が原因と考えられた。そこで、二次側に合金膜の支持体として、ステンレス金網とステンレス繊維フィルターを装填することでV合金膜の破断が抑制できた。図1(b)は、水素透過有効径78 mmのV-10%Fe合金膜を用いて、二次側に支持体を設けた単層セルに装着し、50時間連続で水素透過した後の合金膜の外観である。合金膜表面は鏡面のように平滑・清浄であり、ひび、亀裂等は確認できなかった。

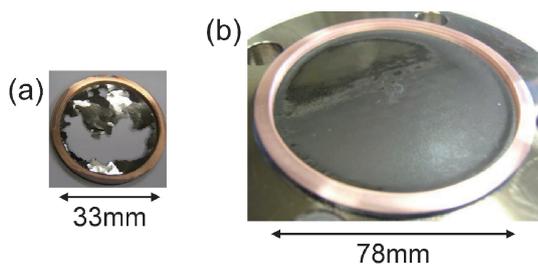


図1 水素透過試験に用いたV-10%Fe合金膜。
(a)支持体無し、(b)支持体有り

(2) アンモニア分解模擬ガスからの水素分離

次世代エネルギーキャリアとして有望視されているアンモニアからの水素抽出を念頭に置き、分解模擬ガスとして水素窒素混合ガス(水素：窒素=3：1)を原料ガスとした。実際にアンモニアをエネルギーキャリアとして用いた場合は、水素分離の前段に触媒等によるアンモニア分解の過程が必要となる。このステップに対する検討も進んでおり、反応平衡の関係上、500℃より高温で触媒を用いることで、アンモニアは殆ど全て水素と窒素に分解できる。また、アンモニア熱分解模擬ガス(水素：窒素=3：1、アンモニア濃度1%~10%)を供給ガスとして、V-10%Fe合金膜による水素分離試験を行った結果から、得られた精製水素中には窒素やアンモニアが混入しておらず、水素の完全分離が可能であることを明らかにされている。そのため、ここでは大容量化について検討した結果を報告する。

純水素ガスを用いて水素透過性能を評価する場合と異なり、混合ガスを使用する場合は、水素透過膜の全体に速やかに原料ガスを分配するとともに、透過膜の一次側表面に滞留しうる水素以外の気体を速やかに排出することができる様、従来の単層セルを一部改造し、図2に示す流配フランジを一次(ガス供給)側に取付けた。

流配フランジの有無による水素透過性能を比較するため、水素透過有効径52 mmのV-10%Fe合金膜を装填した単層セルを用いて、0.54 MPaの水素窒素混合ガス(水素分圧0.4 MPa)を原料ガスとして一次側から導入して評価した。その結果、流配フランジを取り付けることで、水素透過流量が30%以上増大することが明らかになり、流配フランジが水素透過性能の低下を防ぐのに有効であることが示された。

(3) 大容量積層デバイスによる水素分離

水素透過有効径90 mmの合金膜を装着し、その二次側に支持体が挿入でき、一次側に流配フランジを取り付けたセルを設計した。これらのセルを組み合わせることで、合金膜を4枚積層したデバイスを作製した。この積層デバイス構成図を図3(a)に、また、組立外観写真を図3(b)に示した。

V-10%Fe合金膜を4枚積層したデバイスを用いて、原料ガスに0.4 MPaの純水素ガスを導入し、水素透過試験を行

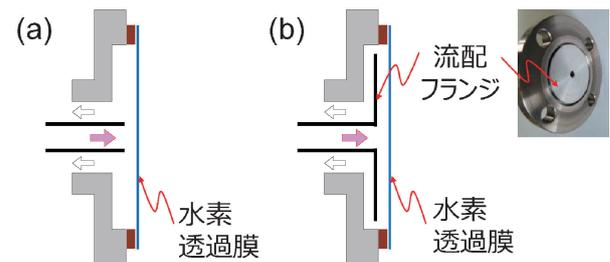


図2 一次側フランジの構成概要図。
(a)流配フランジ無し、(b)流配フランジ有り

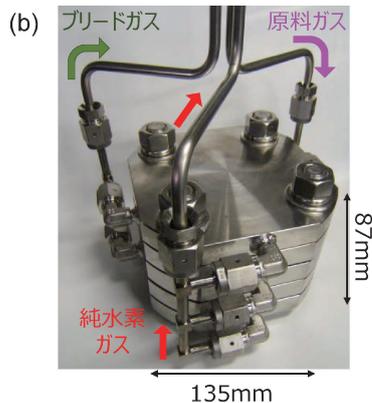
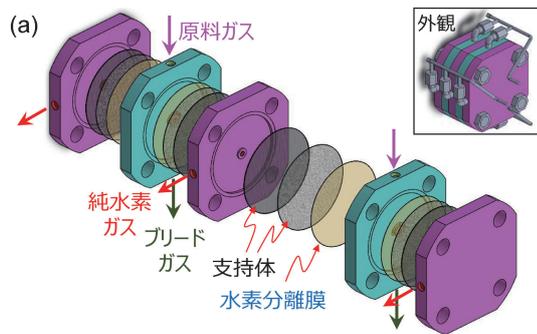


図3 積層デバイス。
(a)構成概略図, (b)組立外観写真

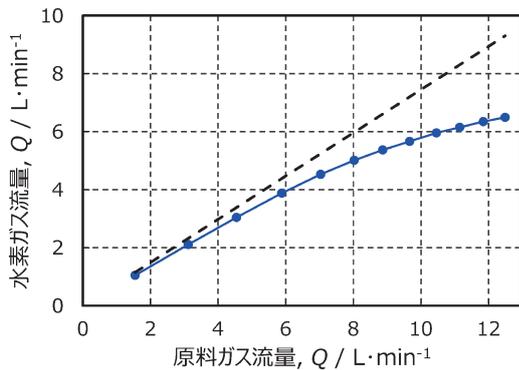


図4 積層デバイスによる水素透過試験結果.

った結果, 504 L/hの純水素が透過により得られた. このときの水素透過度は, $9.1 \times 10^{-8} (\text{mol H}_2 \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2})$ であり, 小径のV-10%Fe合金膜と同値であることから, 積層デバイスにおいても十分な水素透過性能が得られることが分かった.

次に, 原料ガスとして0.54 MPaの水素窒素混合ガス(水素分圧0.4 MPa)を導入し, 原料ガス流量を変化させた時の透過水素流量の変化を図4に示した. 図中の破線は, 原料ガス中に含まれる水素ガス流量を示す. 原料ガス流量を多くすると合金膜を透過しないでブリードガスとして排出される水素量が増加する傾向が見られた. この課題を克服するためには, 水素透過デバイスを複数接続して多段階の水素の分離回収を行うなど水素の収率を向上させる技術が必要である.



図5 パイプ状V-10%Fe合金膜セル.

従来, 著しい水素脆化のため小径合金膜により水素透過性能を評価してきた非Pd系合金膜であるが, 使用条件に合わせた合金設計と, 合金膜の応力緩和に寄与するデバイスの設計により大面積化が可能となった. 平膜を4枚積層させたデバイスに純水素を原料ガスとして導入することにより, 500 L/hを超える大容量水素分離デバイスに適用することができた. 開発したデバイスを用いて, アンモニア分解模擬ガスからの水素分離の実証に成功した.

このデバイス1個(150×150×87 mmH)により得られる高純度水素の量は, 家庭用エネファームに搭載されている燃料電池(700 W)の運転に必要な水素量に相当する.

4. 将来性と発展性

現在, 厚さ100 μm のV-10%Fe合金膜を筒状に丸めて溶接することにより, 直径6 mm長さ80 mmのパイプ状合金膜を試作している. このパイプ状合金膜の両端をSwagelok継手にて接合することにより, 図5に示すパイプ状V合金膜セルが完成した. このセルを用いて, 原料ガスに0.4 MPaの純水素ガスを一次側に導入し水素透過試験を行った結果, 30 L/hの純水素が透過により得られた.

今後は, これらパイプ状合金膜セルを複数本連結したデバイスを設計することで, 水素分離装置の更なるコンパクト化が期待できる.

なお, 本開発の関連特許は, 特願2017-121887を代表として2件出願している.

本研究は, JST, CREST(JPMJCR1443)の支援を受けたものである.

文 献

- (1) C. Nishimura, M. Komaki and M. Amano: Mater. Trans., **32** (1991), 501-507.
- (2) 石川和宏, 青木 清: までりあ, **45**(2006), 186-189.
- (3) H. Yukawa, T. Nambu, Y. Matsumoto, N. Watanabe, G. Zhang and M. Morinaga: Mater. Trans., **49**(2008), 2202-2207.
- (4) 西村 睦: 触媒, **59**(2017), 145-150.
- (5) 松本佳久, 湯川 宏, 南部智憲: 日本金属学会誌, **77**(2013), 585-592.
- (6) A. Suzuki, H. Yukawa, T. Nambu, Y. Matsumoto and Y. Murata: Mater. Trans., **57**(2016), 1823-1831.