

A106

水素濃度依存性を考慮したパラジウム膜中の水素拡散係数の評価

(産総研)○(正)原重樹*・カラベッラ アレッシオ・石塚みさき・(正)須田洋幸・(正)向田雅一・(正)原谷賢治
(日大生産工)嶋野絵理香・(正)辻智也

【はじめに】

パラジウム(Pd)合金に代表される金属膜は水素のみを透過させることから、水素分離・精製プロセスでの利用が期待されている。現在、透過速度向上と Pd 使用量削減・代替を目指した活発な材料開発が進められている。

材料開発においては材料特性を精確に評価・解析することが重要である。これまで、金属膜の水素透過流束は膜の供給側と透過側の水素圧の平方根の差に比例する(平方根則)とみなし、その比例係数を膜厚で規格化したものを透過係数と呼んで材料指標に用いてきた。この手法は金属中への水素溶解量が平衡水素圧の平方根に比例すること(Sieverts 則)を根拠に置いている。

これに対し、Pd 膜^{1,2)}、Nb 膜^{3,4)}など多くの膜で平方根則に従わないことが報告されている。Sieverts 則からのずれが原因と考えられているが、その影響を定量的に議論したものは少ない。特に Pd 膜に関しては皆無である。

我々は平方根則や Sieverts 則に従わない金属膜の評価・解析手法を提案している⁵⁾。本研究では、この手法に基づいて Pd 膜の各法則からのずれを定量的に評価・解析することを目的とした。具体的には水素透過特性、水素溶解特性を調べ、その結果に基づいて拡散係数を水素濃度の関数として評価することを試みた。

【実験方法】

石福金属工業(株)より厚さ 200 μm の Pd 板を購入して試料とした。まず結晶粒界・内部応力等の欠陥を極力除去するため、Ar-5% H_2 還元雰囲気下、973 K で 5 時間熱処理した。

その後 773 K 以下の温度で水素透過試験を行った。有効膜面積は 2.980 cm^2 であった。供給側、透過側ともに純水素(G1 グレード: 99.99999%)を一定流量で供給し、いずれも背圧弁を用いて 1.0 MPa 以下の範囲で制御した。透過側の排出速度をマスフローメーターで測定し、供給速度との差を透過量とした。なお、マスフローメーターから得た値は石鹼膜流量計の測定値と一致するよう補正してから評価に用いた。透過速度の試験後、1.0 MPa で混合ガス(74.4% H_2 、23% CO_2 、2.6% CO)を供給側に導入して大気圧の透過側から排出されるガスをガスクロマトグラフで分析し、不純物が検出されず、膜が崩壊していないことを確認した。

同様に熱処理した Pd 板の水素溶解特性は容積法を用いて評価した。測定試料の重量は 1.407 g で、試料を納めたセルの容積は 8.275 ml であった。最初に 1 MPa の水

素を導入し、その後放出・吸蔵の順で測定した。

【結果および考察】

水素透過流束 J [$\text{mol H}_2/\text{m}^2 \text{s}$] は供給側の水素圧の平方根 $\sqrt{p^f}$ [Pa] に対して直線的、すなわち平方根則にほぼ従っていた。しかし、以前報告した厚さ 50 μm の膜⁵⁾と同様、低温・高圧を中心にずれが観測された。そこで J を $\sqrt{p^f}$ の関数として表現し、 $\sqrt{p^f}$ で微分することにより透過係数 ϕ [$\text{mol H}_2/\text{m s Pa}^{0.5}$] を圧力の関数として得た。

水素溶解特性は図 1 の通りであった。横軸は溶解した水素原子数と Pd 原子数の比、縦軸は平衡水素圧の平方根としてある。溶解量は低圧域において直線的となっており、Sieverts 則に従っていることが分かる。しかし、水素透過に使用される 0.1 MPa 以上の圧力では Sieverts 則からのずれが顕著になっている。この関係を 3 次の多項式で近似し、 \sqrt{p} で微分することにより溶解度係数 $K(C)$ [$\text{mol H}/\text{m}^3 \text{Pa}^{0.5}$] を水素濃度の関数として得た。

最後に次式に従って拡散係数の水素濃度依存性 $D(C)$ [m^2/s] を得た。

$$D(C) = \frac{2\phi(C)}{K(C)} \quad (1)$$

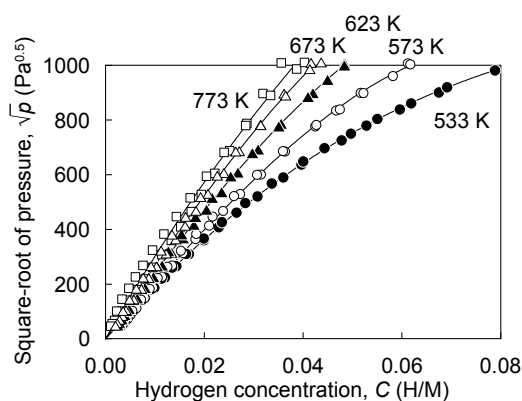


図 1 Pd 膜中への水素溶解特性

【文献】

- 1) Hurlbert *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **34** (1961) 655.
- 2) Morreale *et al.*, *J. Membr. Sci.*, **212** (2003) 87.
- 3) 南部ら, *日本金属学会誌*, **69** (2005) 841.
- 4) Zhang *et al.*, *Int. J. Hydrogen Energy*, **33** (2008) 4419.
- 5) Hara *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **B113** (2009) 9795.

*tel.: 029-861-9336, fax: 029-861-4726

e-mail: s.hara@aist.go.jp