

In-situ XAFS による Nb-Ti-Ni 合金系水素分離膜の劣化機構解明 Mechanistic study by in-situ XAFS on deactivation of hydrogen permeable membrane composed of Nb-Ti-Ni alloy.

岩波 睦修^a, 木村 信治^a, 紺野 博文^a, 今野 聡一郎^a, 柴野 純一^b, 石川 和弘^b,
王 偉亮^b, 新居 恭征^b
Yoshimu Iwanami^a, Nobuharu Kimura^a, Hirofumi Konno^a, Souichiro Konno^a, Jun-ichi Shibano^b,
Kazuhiro Ishikawa^b, Wang Weiliang^b, Takayuki Arai^b

^a新日本石油株式会社, ^b国立大学法人北見工業大学

^aNippon Oil Corporation, ^bNational University Corporation Kitami Institute of Technology

Pd スパッタリング Nb₄₀Ti₃₀Ni₃₀ 合金系水素分離膜は、高温で使用すると水素解離能の高い Pd が表面から内部に拡散するとともに水素解離能のない TiO₂ が表面に析出することから、水素透過能力が低下すると推定された。

キーワード：水素分離膜、合金、パラジウム

背景と研究目的：

エネルギー源の多様化によるエネルギーセキュリティーが要求される中、水素社会の早期実現が期待されており、低コスト・高効率な水素製造技術の開発が求められている。本研究が対象としている水素分離膜を用いるガス分離技術は、現在適用されている圧力スイング吸着法と比べ燃料電池に必要な高純度水素(>99.99%)の製造を低コスト・高効率化できる技術として注目されている。我々は Nb-Ti-Ni 合金表面に水素解離能を有する Pd をスパッタリングした膜材料は透過性能が高くかつ耐水素脆性に優れていることを見出したが、実用化に向けて更なる耐久性の向上が課題となっている。

これまでの検討で水素分離膜は高温で使用すると水素透過能が失われることがわかっているが、その原因は明らかでない。そこで、この原因を明らかにするために Pd と Nb-Ti-Ni 合金中元素との相互作用の様子(Pd、合金中元素の化学状態)を推定することを目的として XAFS 測定を行った。

実験：

BL14B2 ステーションにおいて Pd K および Ti K 吸収端の XANES 測定を行った。測定試料および XANES 測定条件等を以下に示した。

1. 測定試料

- (1)Pd スパッタリング Nb₄₀Ti₃₀Ni₃₀ 合金系水素分離膜
- (2)Nb₄₀Ti₃₀Ni₃₀ 合金膜
- (3)標準試料：①金属 Pd、②Ti₉₇Pd₃、③Ni₉₇Pd₃、④金属 Ti、⑤TiO₂、⑥Ti₅₀Ni₅₀

2. XANES 測定条件

- (1)分光結晶：Si(311)(Pd K 吸収端)、Si(111)(Ti K 吸収端)
- (2)測定法：透過法(Pd K 吸収端)、転換電子収量法(Ti K 吸収端)
- (3)エネルギー範囲：24.3~24.45keV(Pd K 吸収端)、4.9~5.1keV(Ti K 吸収端)
- (4)測定温度：室温~600°C(In-situ セル使用測定時)
- (5)測定雰囲気：H₂ 流通下(In-situ セル使用測定時)

3. データ解析プログラム

リガク製 REX2000

結果および考察：

1. Pd K 吸収端、透過法

Pd スパッタリング Nb₄₀Ti₃₀Ni₃₀ 合金系水素分離膜について H₂ 流通下 200, 300, 400, 500, 600°C で処理を行った。処理前後水素分離膜の Pd K 吸収端 XANES スペクトル (Fig.1) の形状を比較した結果、両者は同様であったため、処理により Pd の化学状態は変化しないことがわかった。また、水素分離膜の Pd K 吸収端スペクトルを Pd 標準試料 (金属 Pd, Ti₉₇Pd₃, Ni₉₇Pd₃) と比較した結果、Pd は金属状態に近いことがわかった。さらに、in-situ セルを使用して H₂ 流通下 600°C × 0~7 時間の条件で Pd K 吸収端 XANES スペクトルの経時変化を追跡した結果、0~7 時間経過しても Pd は金属状態であることがわかった。以上の結果とこれまでに実施した水素分離膜表面の XPS 分析および断面の SEM/EDX 分析の結果から、Pd スパッタリング Nb₄₀Ti₃₀Ni₃₀ 合金系水素分離膜は高温で処理すると Pd が金属状態で内部に拡散すると推定された。

2. Ti K 吸収端、転換電子収量法

Nb₄₀Ti₃₀Ni₃₀ 合金膜の Ti K 吸収端 XANES スペクトル (Fig.2) の形状を標準試料 (金属 Ti, TiO₂, Ti₅₀Ni₅₀) と比較した結果、Ti は主に合金状態 (Ti₅₀Ni₅₀) であることがわかった。一方、H₂ 流通下 600°C で処理を行った Pd スパッタリング Nb₄₀Ti₃₀Ni₃₀ 合金系水素分離膜の Ti は TiO₂ であることがわかった。これらの結果から、水素分離膜は高温で処理すると Ti が酸化物 (TiO₂) となって表面に析出すると推定された。

上記結果より、Pd スパッタリング Nb₄₀Ti₃₀Ni₃₀ 合金系水素分離膜は、高温で使用すると水素解離能の高い Pd が表面から内部に拡散するとともに水素解離能のない TiO₂ が表面に析出することから、水素透過能力が低下すると推定された。

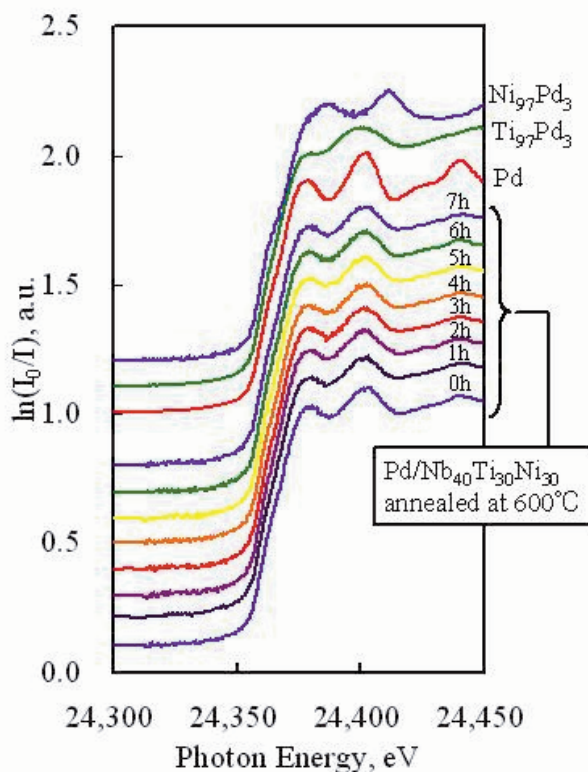


Fig. 1 Pd K edge XANES spectra.
(Transmission mode)

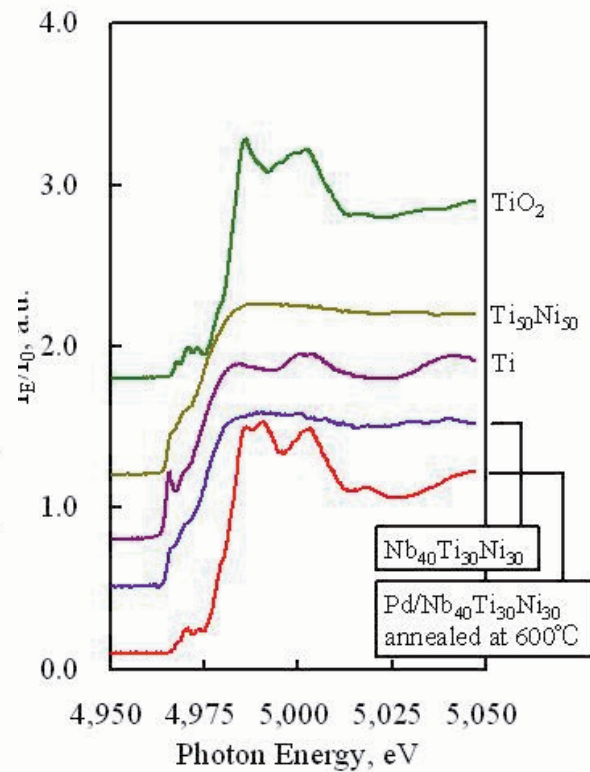


Fig. 2 Ti K edge XANES spectra.
(Conversion electron yield mode)

今後の課題：

今回の実験結果から、水素分離膜表面にスパッタリングしたPdが金属状態で分離膜内部に拡散することが明らかになったため、Pdが内部に拡散しない分離膜構造を設計する必要がある。さらにTiO₂の表面析出も明らかになったため、TiO₂生成を引き起こす酸素源の特定とその除去方法の検討が必要である。