

バナジウム合金膜を用いた 高純度水素分離デバイス

物質・材料研究機構

エネルギー・環境材料研究拠点

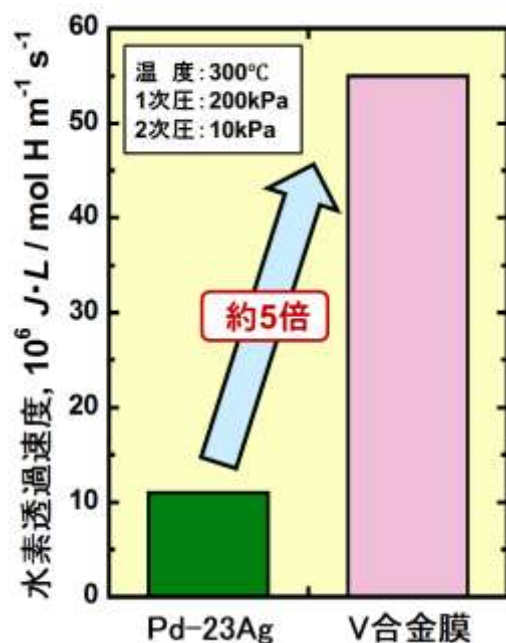
NIMS特別研究員 西村 睦

2020年11月6日

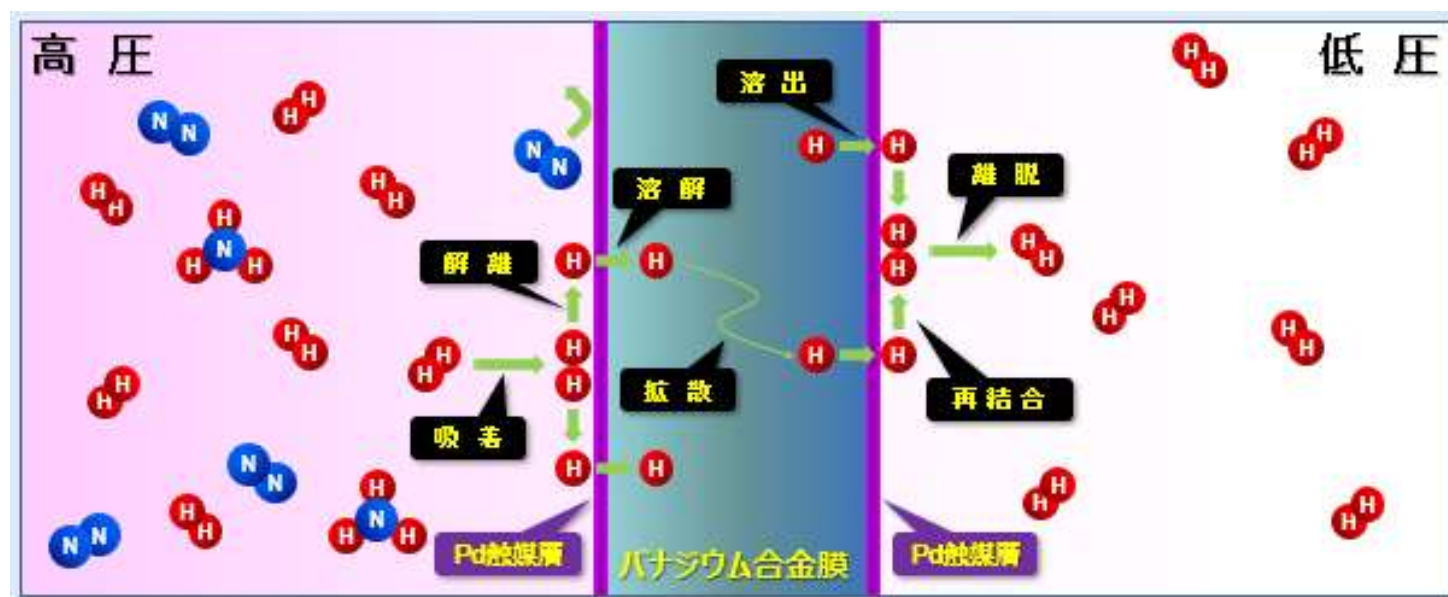
新技術の概要(CRESTの成果)

- ・独自のシーズであるバナジウム合金膜(水素を含む混合ガスから水素のみを極めて高い流速で分離する機能を持つ)を組み込んだ水素分離デバイスを開発した。
- ・各種エネルギーキャリアを触媒で分解したガスなどから、高純度水素を抽出する用途への適用が期待される。

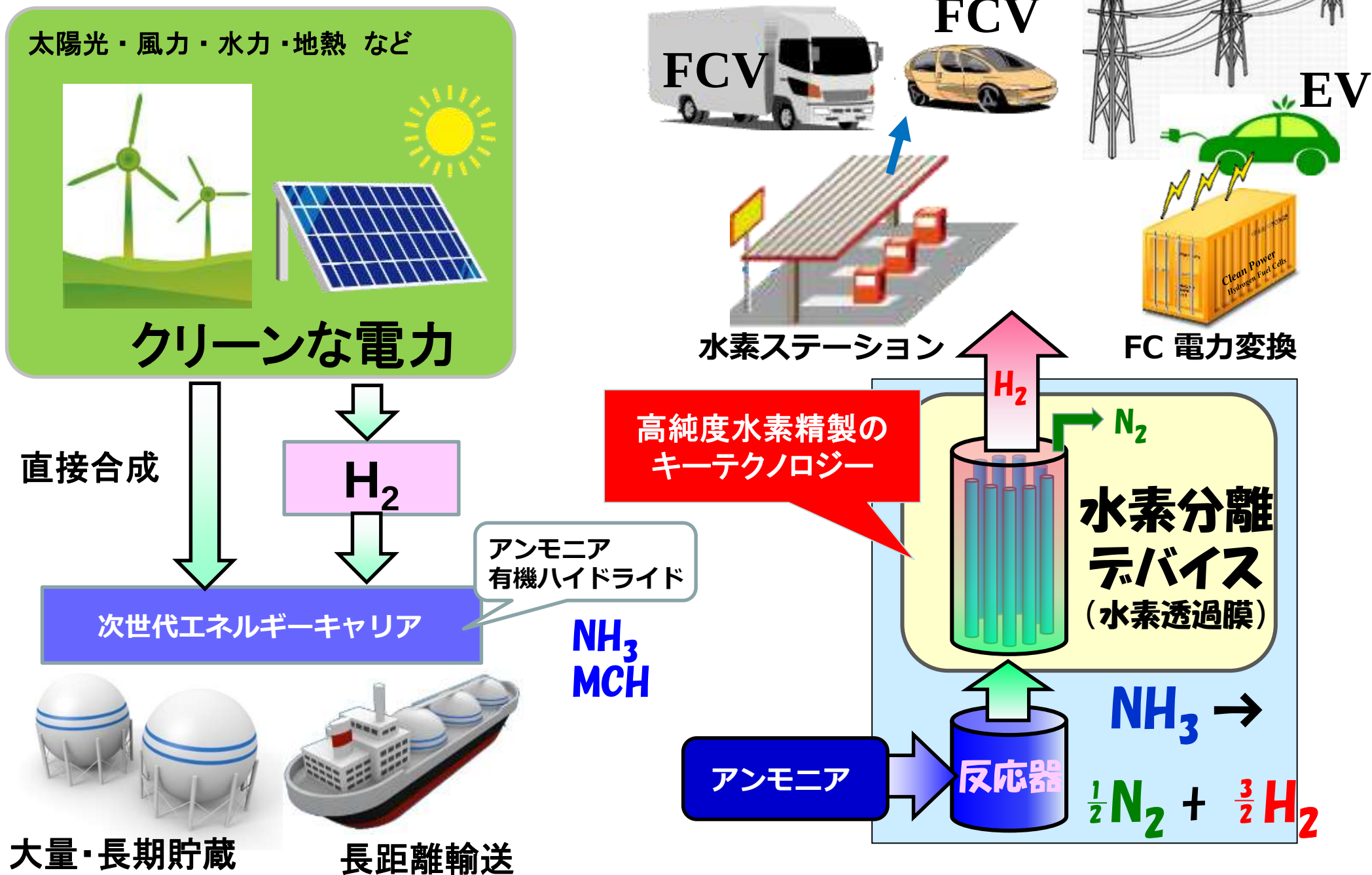
Pd合金の5倍の
水素透過性能



アンモニア、MCH分解ガスからの水素分離に適用可能



CREST研究の背景: エネルギーキャリアからの水素分離精製



CREST研究「バナジウム系合金膜による次世代エネルギーキャリアからの革新的水素分離・精製基盤技術の創出」の推進体制

全体統括：
西村 睦（物・材機構）

研究グループI

名古屋大（湯川 宏）

1. V系水素分離合金の最適設計
2. 模擬ガス中での水素化特性の定量評価
3. 初期膜形状の最適化と金属箔成形

大分高専（松本 佳久）

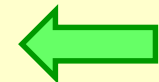
1. 模擬ガス中での機械的性質の定量評価
2. 実証モジュールの応力解析

鈴鹿高専（南部 智憲）

1. 模擬ガスによる水素分離性能の定量評価
2. 分離膜の構造解析

（基盤・要素技術担当）

合金組成
運転条件



Feedback

研究グループII

物・材機構（西村 睦）

1. モジュール中での応力緩和の検討
2. 水素透過膜表面のXPS測定

太陽鋳工（吉永 秀雄）

1. V系合金膜の大流量化に向けた要素技術の開発
2. 大容量モジュールの試作と評価

（モジュール設計・実証担当）

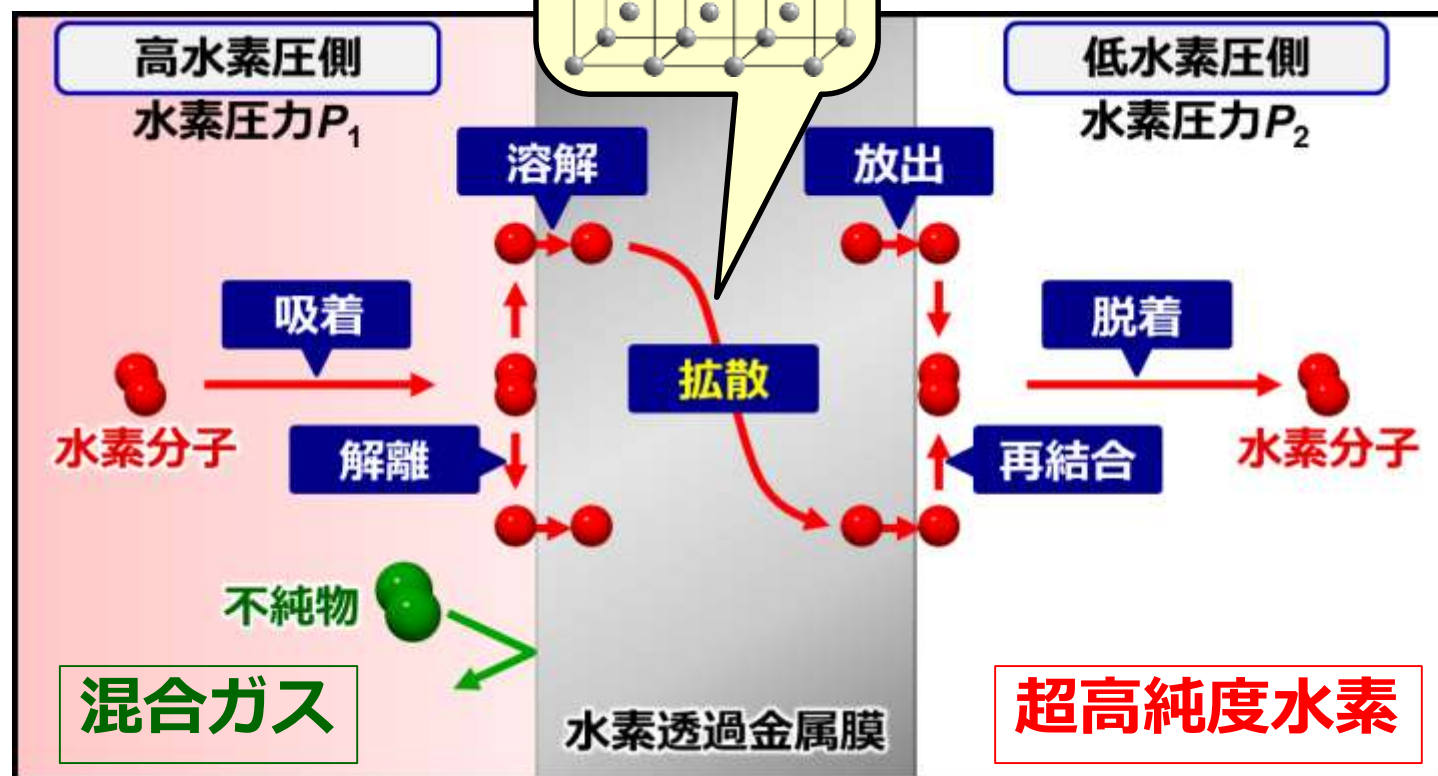
水素が透過する金属膜

結晶格子の空隙を
水素原子が高速拡散



Thomas Graham
(1805-1869)

Pd膜が水素を透過する
ことを発見 (1868)



水素透過反応の模式図

- 水素のみが選択的に透過する緻密な金属の膜
- 一段階のプロセスで超高純度水素が実用速度で得られる

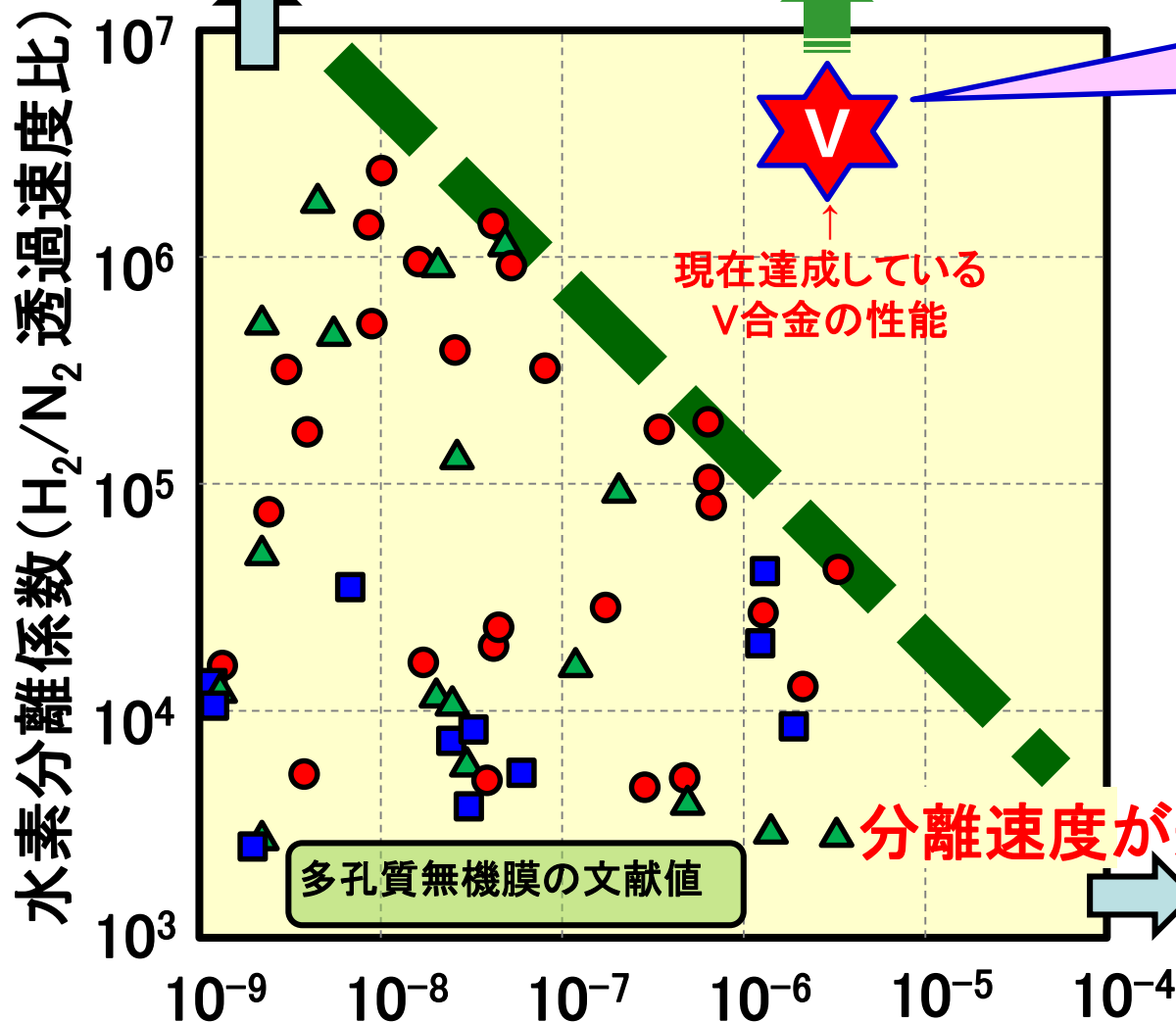
エネルギーキャリアからの水素分離・精製にバナジウム合金膜を適用

水素純度が高い

理論的な分離
係数は無限大

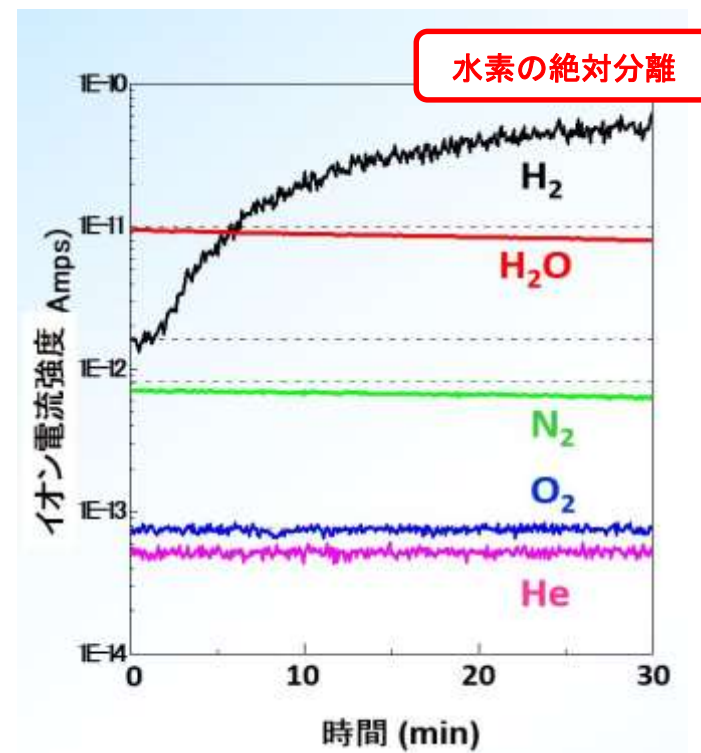
バナジウム系合金膜

原子状水素が拡散する膜



分離速度が速い

バナジウム合金膜では分離速度と分離係数(水素純度)の2つの性能の両立が可能である。



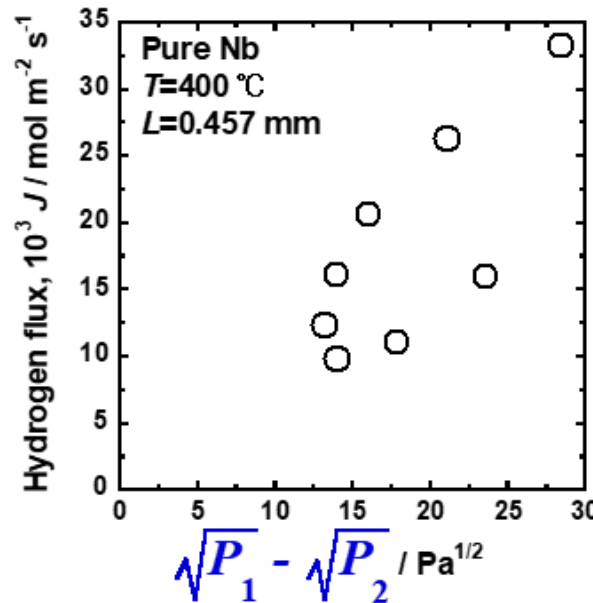
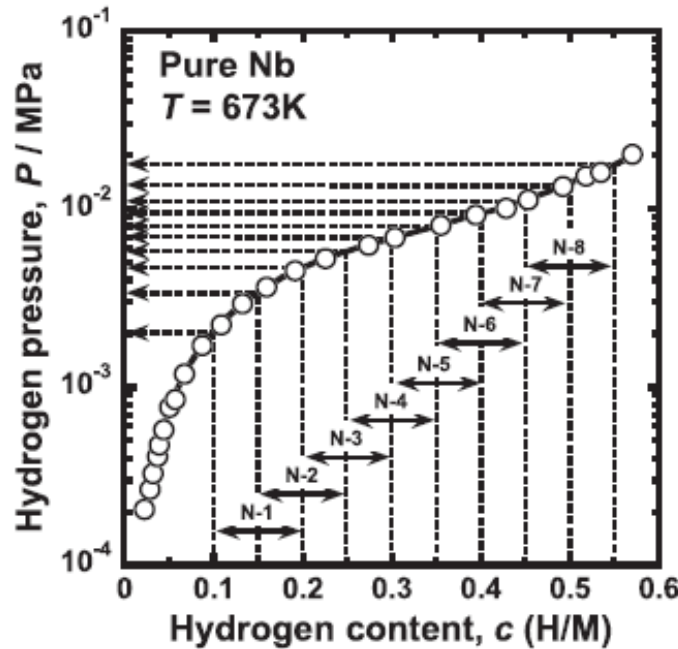
H₂-He混合ガスからV合金で水素分離したガスの分析結果

優れた基礎研究としての成果

水素固溶常数による水素透過性能の記述に代わる、新たな指標であるPCT因子を提案した。PCT因子とはPCT曲線の形状に関する値であり、この因子と各合金の延性－脆性遷移水素濃度との関係から、高い水素透過能と水素脆性に強い耐性を持つ合金(V-10mol%Fe合金)の設計が可能となった。

✓ 従来の表現

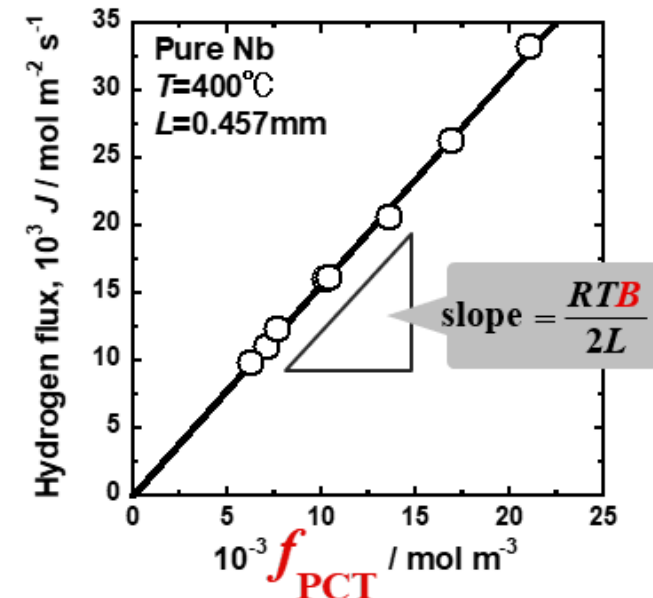
$$J = \phi \frac{\sqrt{P_1} - \sqrt{P_2}}{L}$$



Jと $P_1^{1/2}-P_2^{1/2}$ の関係

✓ 新しい表現

$$J = \frac{RTB}{2L} f_{PCT}$$

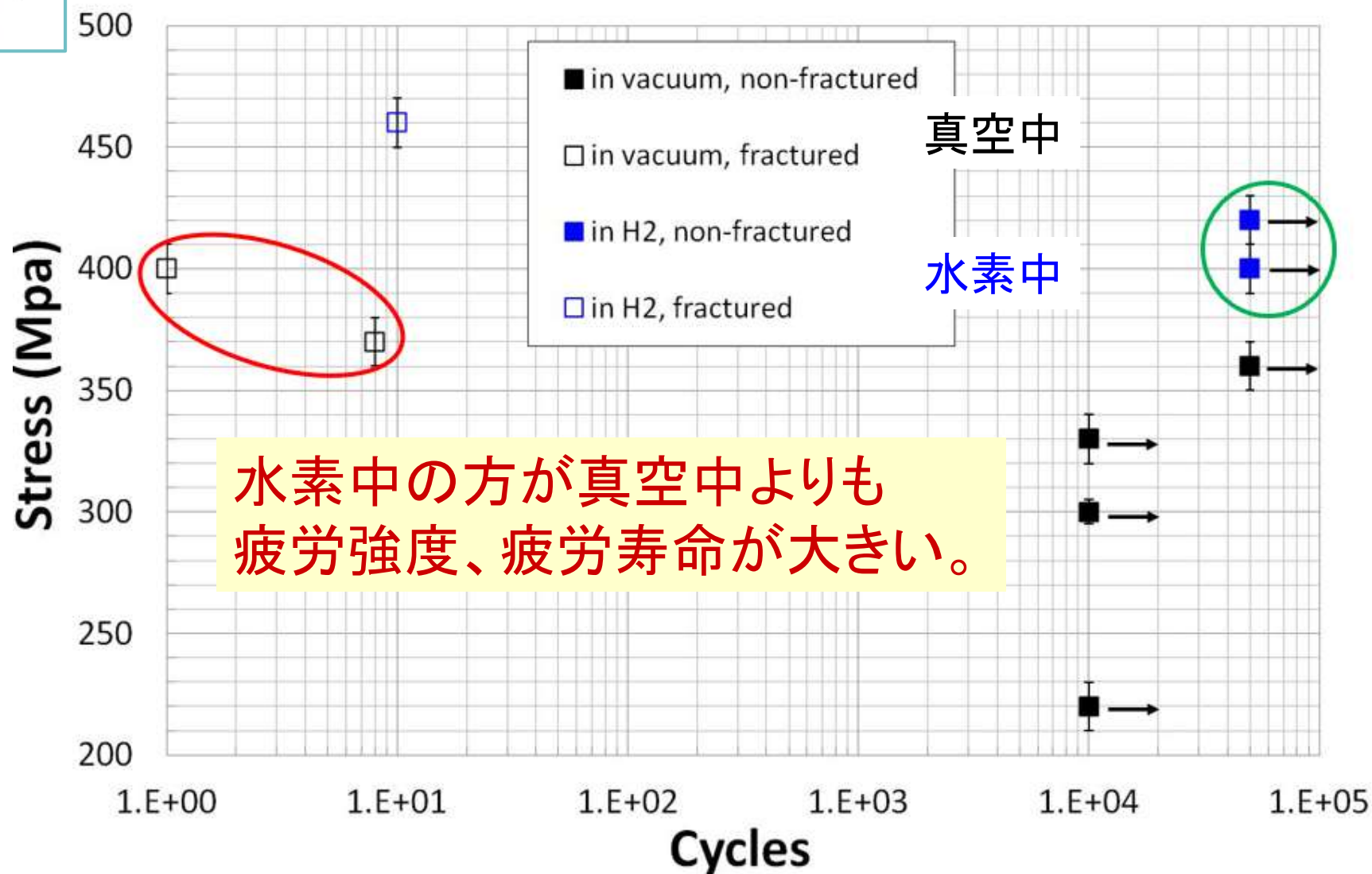


Jと f_{PCT} の関係

1. A. Suzuki, H. Yukawa, and Y. Murata, "Consistent description of hydrogen permeation through metal membrane based on hydrogen chemical potential and its application for alloy design", J. Materials Research, 2017. 32: p. 227-238.

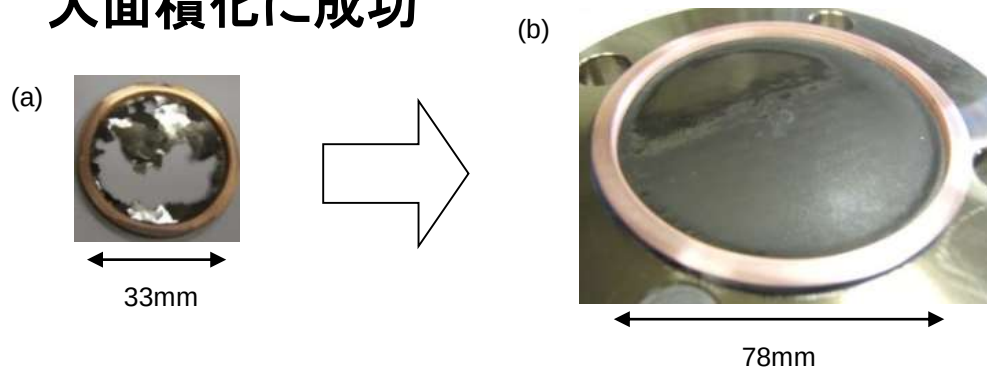
設計したV-10Fe 合金の興味深い性質 疲労試験結果(真空中と水素中での疲労破壊寿命)

350°C, 平型試験片, 10 Hz, 応力振幅: 10 MPa

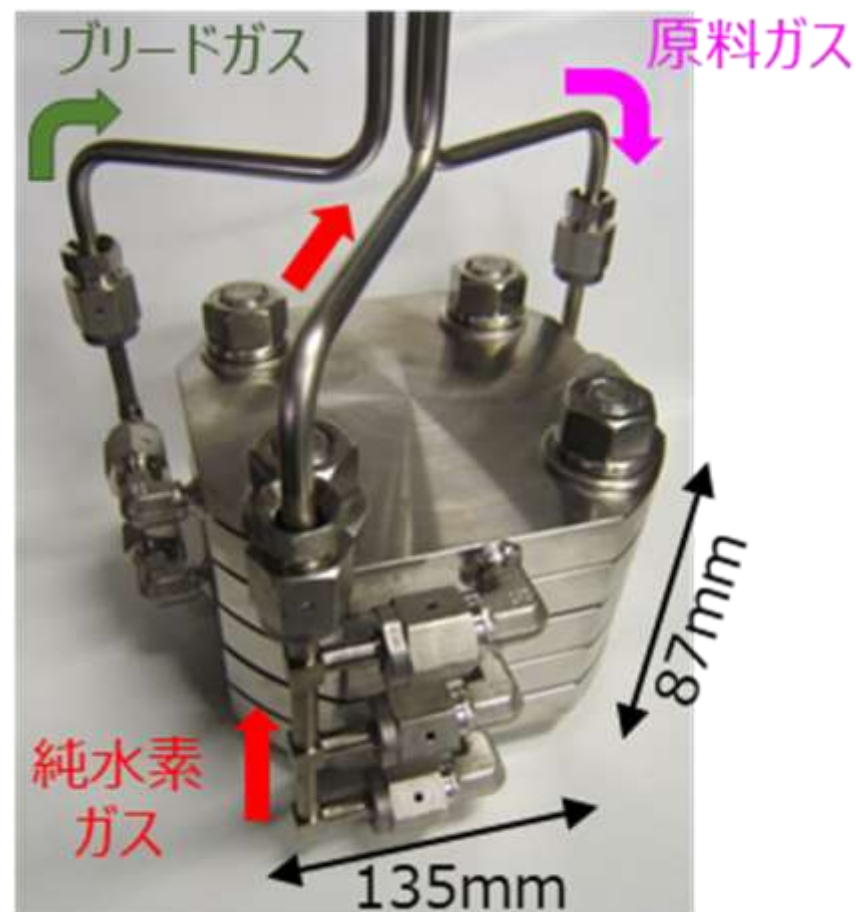
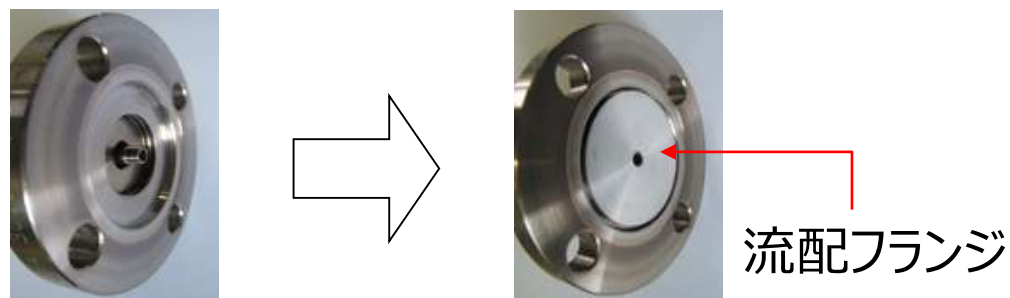


- ・様々な工夫による大面積化、大流量化
- ・平膜積層化による大流量デバイス

膜の支持方法の工夫により、割れを抑止して大面積化に成功

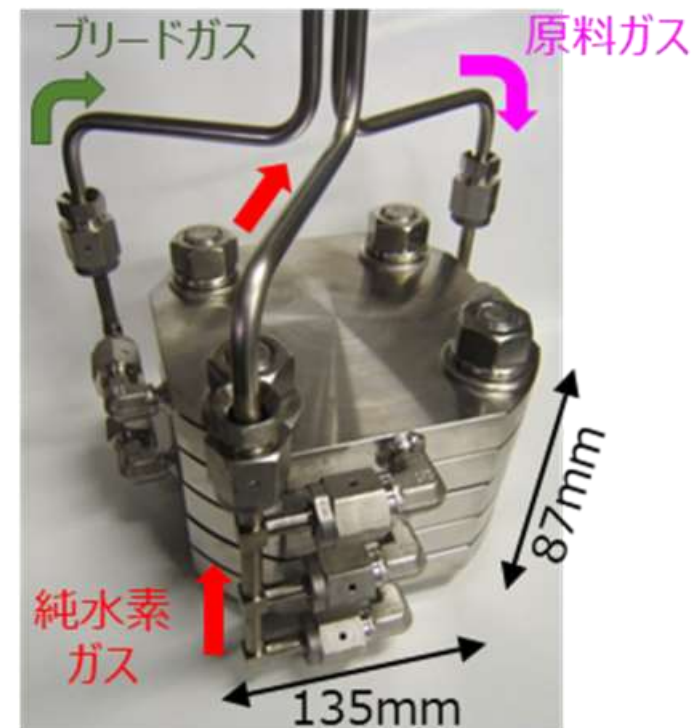
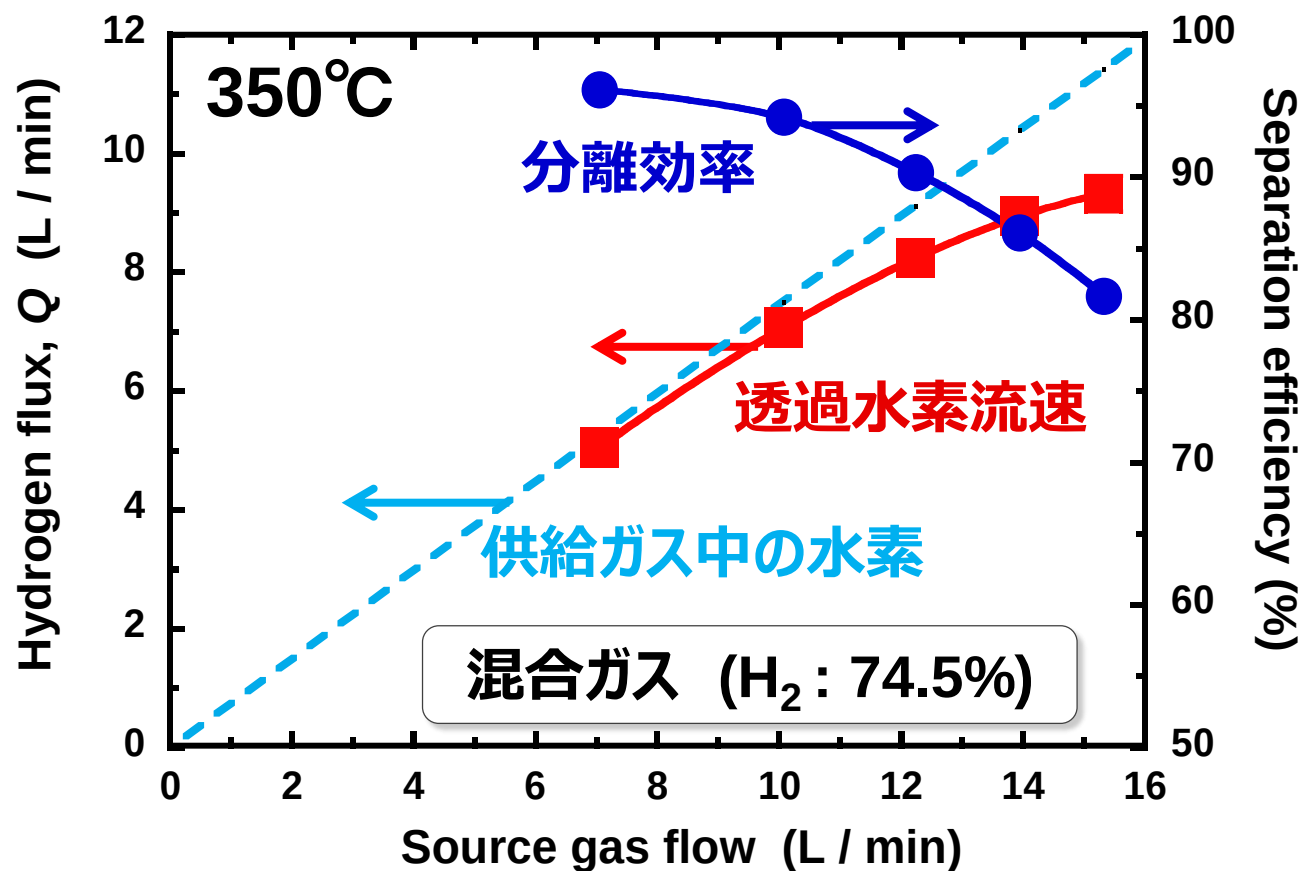


混合ガスからの水素分離において、流配フランジによる、透過流量の最大化に成功



- ・特願2017-121887
- ・まてりあ vol.57, 1, 23-25 (日本金属学会 2018年度技術開発賞受賞論文)

4枚積層デバイスを用いた水素分離試験



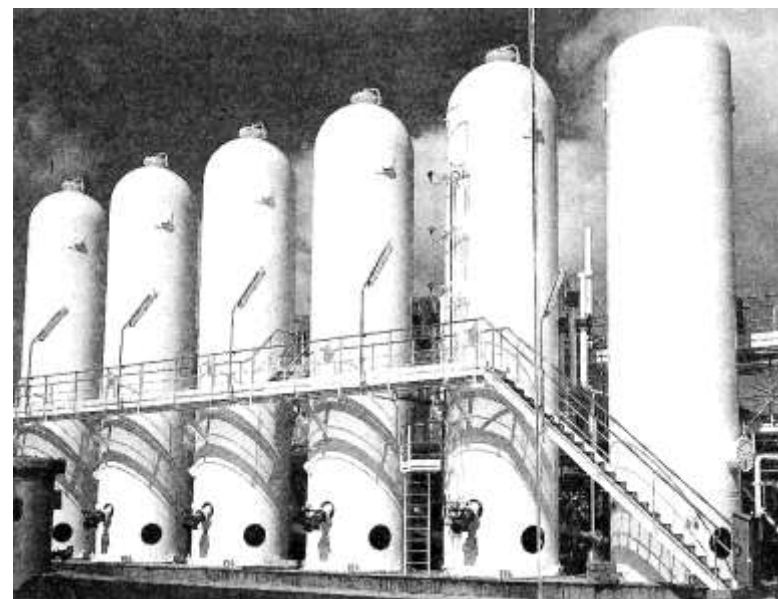
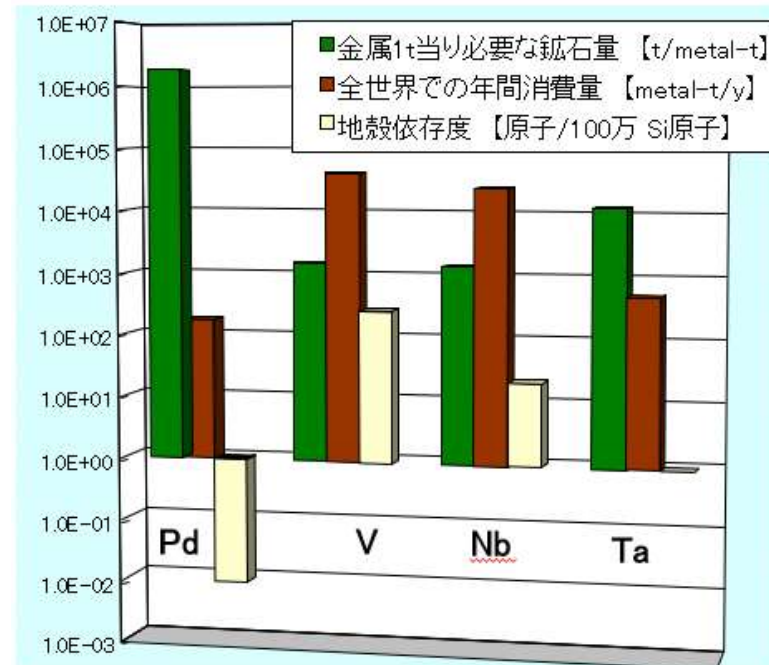
V-10Fe 合金膜
($\phi 98 \times 100 \mu\text{m}$)

- 9.3 L/min (= 540 L/h) 以上の水素流速が 80% の分離効率で得られている。
(90% の分離効率の場合でも、8.2 L/min (= 500 L/h) の透過水素流速)

500 L/h = 家庭用エネファームの運転に必要な水素量に相当

新技術の特徴・従来技術との比較

- バナジウムは古くから水素分離膜として実用されているパラジウムよりはるかに安価(素材ベースで1/150!)
- 資源も豊富(10^4 以上)であり、パラジウム水素分離膜よりも広範な用途に適用されると期待される。
- また水素の精製に工業的に用いられているPSA法と比較して、小型の用途に適しており、省エネで安価に水素を精製可能である。



大型水素PSA装置

「水素エネルギー最先端技術」NTS, 1995より

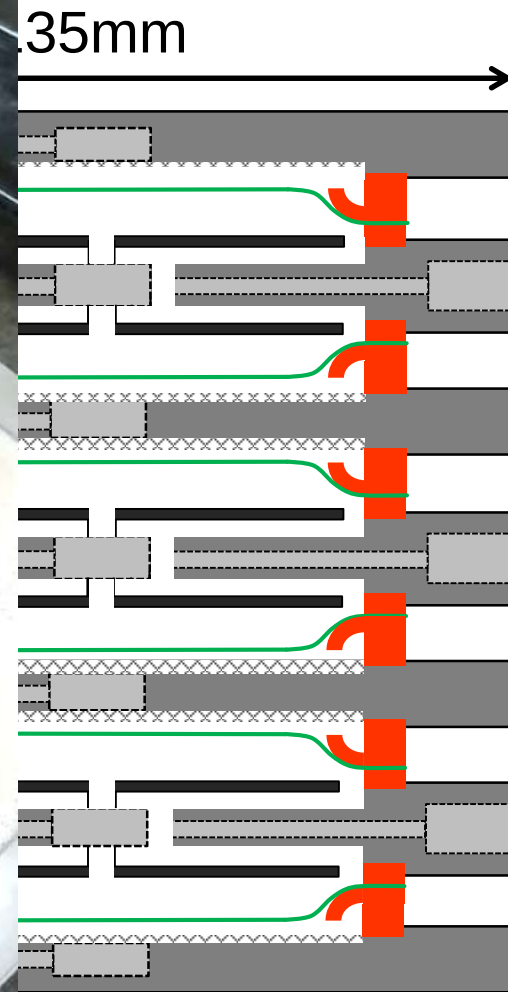
新技術の特徴・従来技術との比較

- 高純度水素を実用的なレベルの速度で精製可能なコンパクトなデバイス。
- 細孔やピンホールの無い緻密な金属膜により、水素の絶対分離が可能
- 貴金属のパラジウムと比較して素材ベースで1/150以下の低価格

水素透過モジュールの大容量化



6枚積層デバイス × 2セット

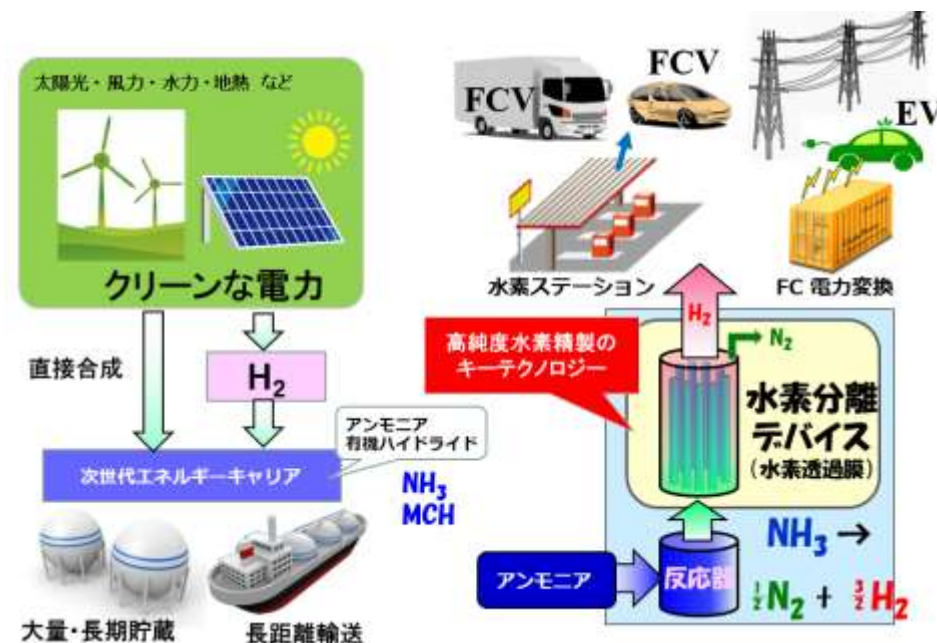


6枚積層デバイス模式図

- ✓ 2、4、6枚とV合金膜を並列に積層可能とするデバイスにより大容量化
- ✓ 6枚積層デバイスを並列に2セットを接続
- ✓ 350°C、水素分圧0.4MPaにてデバイス一式で0.74Nm³/hr.の水素精製速度

想定される用途

- エネルギーキャリア(NH_3 , MCH等)を触媒で分解したガスからの水素分離
- エネファーム等固体高分子型燃料電池システムへの燃料水素供給



- バイオ由来のガスからの水素分離精製 (牧場等における分散型エネルギーシステム)



実用化に向けた課題

- 現在、V合金膜6枚を組み込んだ平型水素分離膜デバイス2式にて $1.5\text{Nm}^3/\text{hr.}$ の高純度水素分離流量を達成しており、1000時間の連続運転と50回程度までの運転寿命(on/off)を確認している。
- 今後、様々な分離ガス・運転条件で実験データを取得し、各種混合ガスからの水素分離・精製に適用していく場合の条件設定を行っていく。
- 実用化に向けて、未反応ガスの分離・回収機構を組み込んだ分離システム化技術を確立する必要もあり。

企業への期待

- デバイス化、システム化、反応プロセスの技術を持つ、企業との共同研究を希望。
- 水素エネルギー分野（水素分離・抽出、高純度水素供給）への展開を考えている企業には、本技術の導入が有効と思われる。

企業への期待(太陽鋳工との仕分け)

太陽鋳工

他の企業

V合金製造

膜の加工・製造

分離デバイスの製造

未反応ガスの分離・回収

分離システムの設計・製造

分離プラントの設計・製造

ライセンス and/or 共同研究を希望

本技術に関する知的財産権(1)

- 発明の名称: 水素分離装置
- 出願番号 : 特願2019-103837
- 出願人 : 太陽鋳工株式会社、国立大学法人東海国立大学機構
(旧: 名古屋大学)、国立研究開発法人物質・材料研究
機構、独立行政法人国立高等専門学校機構
- 発明者 : 吉永英雄、中川宏司、湯川宏、湯川伸樹、西村睦、
松本佳久、南部智憲

本技術に関する知的財産権(2)

- ・ 発明の名称 : 水素分離装置及び水素分離システム
- ・ 出願番号 : 特願2017-121887
- ・ 公開番号 : 特開2019-5684
- ・ 出願人 : 国立大学法人東海国立大学機構、太陽鋳工株式会社、国立研究開発法人物質・材料研究機構、独立行政法人国立高等専門学校機構
- ・ 発明者 : 吉永英雄、湯川宏、西村睦、松本佳久、南部智憲

- ・ 発明の名称 : 水素透過装置及び水素透過装置の製造方法
- ・ 出願番号 : 特願2019-041118
- ・ 出願人 : 国立大学法人東海国立大学機構、独立行政法人国立高等専門学校機構、太陽鋳工株式会社、国立研究開発法人物質・材料研究機構、
- ・ 発明者 : 湯川宏、松本佳久、南部智憲、西村睦、吉永英雄、

産学連携の経歴(西村 睦)

- 1989年～ V合金系水素分離膜の研究開始
- 2011年-2014年 太陽鋳工株式会社と共同研究実施
- 2011年-2017年 NIMS-トヨタ次世代自動車材料研究センター長
- 2013年-2014年 水素透過膜材料の機能活用に関する研究会(愛知県事業に採択)
- 2014年-2021年 JST-CREST事業に採択

お問い合わせ先

国立研究開発法人物質・材料研究機構
外部連携部門 企業連携室

企業様向け総合窓口HP（スマホ対応）

<https://technology-transfer.nims.go.jp/>

企業様向けの総合窓口です。お気軽にお問い合わせ、ご相談などお気軽にご連絡ください。

NIMS

基礎研究を社会へつなげる

こちらは、企業様向けの総合窓口です。
NIMSは技術指導、共同研究、装置利用など、
企業様の多様なご要望に対応しております。

技術指導・業務実施
研究者からアドバイスが欲しい

試料貸与
NIMSの研究試料（サンプル）を
評価してみたい

装置利用
NIMSの持つ最先端設備を使って
評価・分析を行いたい

実施許諾
特許やノウハウをライセンスしてほしい

共同研究
NIMSの研究者と一緒に研究がしたい

その他