

室温付近におけるパラジウム薄膜中の水素透過

羽 木 秀 樹*

Hydrogen Permeation through Palladium Membrane around Room Temperature

Hideki Hagi

In order to clarify the permeation process of hydrogen through palladium membrane around room temperature, the diffusion coefficient D_H of hydrogen in palladium was measured by using the electrochemical stripping method. The temperature dependence of D_H was given by $3.09 \times 10^{-7} (\text{m}^2/\text{s}) \exp(-22.0 (\text{kJ/mol})/RT)$. Hydrogen analysis was done for the palladium specimens polarized cathodically and holded in atmosphere at room temperature. Hydrogen, which was introduced into the specimen by cathodic polarization, was degassed by the holding. The degassing process of hydrogen was found to be not fast.

1. 結 言

近年、二酸化炭素の排出量が急増し、地球規模での温暖化が問題となっている。この問題解決のために、クリーンなエネルギーである水素エネルギーが注目され、自動車用の動力源として燃料電池の利用が検討されている。燃料電池には純水素を供給する場合もあるが、天然ガス、メタノール、ガソリンを原燃料とし、それらを改質して得られる水素を供給するシステムもある。ガソリンを燃料電池の原燃料として用いることができれば、ガソリンスタンドをエネルギー供給施設として利用できるので、自動車への燃料電池の普及は早くなる。しかしながら、このようなガソリン改質水素ガスを燃料電池に供給する際には、燃料電池の寿命を劣化させないために、CO濃度を可能な限り下げるとともに、硫黄分を 0.1ppm 以下に減らす必要がある⁽¹⁾⁽²⁾。

不純物を含む水素ガスの純化法にはいくつかあるが、金属薄膜中の水素透過を利用した方法では極めて高純度の水素ガスが得られる可能性がある。水素透過が薄膜中の水素の拡散に律速されている場合には、水素透過速度（単位時間当たりの透過水素原子数）は水素の拡散速度と固溶度の積に比例するので、これらの値が大きな金属材料がその薄膜材料として適することになる。パラジウムは水素の拡散速度と固溶度が比較的大きな金属であるので、その薄膜中の水素透過を利用して水素の純化が可能となるであろう。

そこで本研究では、パラジウム薄膜での水素透過を利用したガソリン改質型燃料電池における水素ガスの純化法を開発することを目的として、いくつかの基礎的実験を行うことにした。つまり、膜中の水素透過過程は、(1)膜への水素侵入、(2)膜中の水素拡散、(3)膜からの水素放出の3つの過程から成るので、まず、膜中の水素の拡散速度を測定できる電気化学的放出法によって(2)の過程を調べることにし、室温から約 350K までにおけるパラジウム中の水素の拡散係数の測定を行った。次に、(1)の過程を検討するために、膜中の水素透過が水素侵入側膜表面の水素

* 機械工学科

濃度に比例することを考慮して、カソード電解法でパラジウムに水素を導入した際の水素濃度を電気化学的放出法で測定した。このようにして、カソード分極した際の水素侵入側膜表面の水素濃度と、膜中の水素の拡散速度が明らかになった後、(3)の過程を検討するために、膜から真空雰囲気への水素放出速度を調べた。つまり、片側表面から水素を導入したパラジウム膜試料の他方の表面を真空雰囲気にして放出される水素を検出するとともに、水素導入したパラジウム試料を昇温加熱して水素放出量の測定する、いわゆる昇温脱離法によって水素の固溶状態と試料温度による放出速度の変化を調べた⁽³⁾。

2. 実験方法

2. 1 試料

試料は市販の純パラジウム (99.55mass%) であり、試料厚さ 0.07 ~ 0.22mm に冷間圧延し、適当な形状に切断した後、1073K で 10.8ks 真空焼鈍、徐冷したものを用いた。熱処理後、試料にリード線をスポット溶接した。リード線の露出部の腐食を防止するために、リード線と試料の溶接部をシリコン・シーラントで被覆した。

2. 2 電気化学的水素放出法

電気化学的水素放出法を用いて、パラジウム中の水素濃度と拡散係数の測定を行った。つまり、適当な電極電位でカソード分極して試料内部に水素を導入した後、電位を水素がイオン化する電位にステップ的に変化させて、水素の放出速度に対応するアノード電流の時間依存性の測定を行った。電解液には、0.2kmol/m³NaOH 水溶液を用い、液温すなわち測定温度は 273 ~ 358K とした。電極電位の制御にはポテンションスタットを、照合電極として銀塩化銀電極を用いた。

水素濃度を測定する場合には、水素の放出速度に対応するアノード電流の時間積分を行い、水素放出量を算出して、試料体積を考慮して濃度に換算した。

電気化学的水素放出法による水素の拡散係数の測定においては、適当な理論式を用いて、水素の放出速度に対応するアノード電流の時間依存性を解析して水素の拡散係数 D_H の値を得る。そこで、解析のための理論式を導出する：パラジウム試料からの水素の放出が薄膜試料中の拡散律速であるとすれば、試料中の水素濃度の分布 $c(x, t)$ は、Fick の法則による次式で与えられる。

$$\partial c(x, t) / \partial t = D_H \partial^2 c(x, t) / \partial x^2 \quad (1)$$

ここで x は試料表面からの距離、 t は放出時間である。放出実験の際の試料表面では水素の酸化が迅速に行われるとすれば、

$$c(0, t) = 0 \quad (2)$$

$$c(L_{Pd}, t) = 0 \quad (3)$$

である。ここで、 L_{Pd} はパラジウム薄膜試料の厚さである。また、放出実験直前では、試料内部の水素濃度の分布は均一であると仮定し、その値を C_0 とすれば、

$$c(x, 0) = C_0 \quad (4)$$

である。これらの境界条件 (式(2), (3)) と初期条件 (式(4)) に基づいて式(1)を解いて、水素の放出速度 I_H の時間変化を求める。

$$I_H = (\partial c(x, t) / \partial t)_{x=0} = (C_0 D_H / L_{Pd}^2) \sum \exp(-(2n+1)^2 \pi^2 D_H t / L_{Pd}^2) \quad (5)$$

t が大きくなると、式(5)は次式で近似できる。

$$I_H = (C_0 D_H / L_{Pd}^2) \exp(-\pi^2 D_H t / L_{Pd}^2) \quad (6)$$

すなわち $\log I_H$ と t の関係が直線となり、その傾き $(-\log e) \pi^2 D_H t / L_{Pd}^2$ から D_H が算出できる。

2. 3 昇温脱離法による水素分析

カソード電解法で水素導入したパラジウム試料からの水素放出を調べるために、昇温脱離法による水素分析を試みた。試料を赤外線ゴールドイメージ炉に入れた後、ターボ分子ポンプを用いて炉内を排気した。圧力がほぼ一定になった後に、排気を継続しながら、プログラム式温度調節器を利用して一定の昇温速度 (0.65K/s) になるようにして、室温から約 1073K まで試料を加熱した。試料から放出される水素の検出には質量分析型真空計を用いた。検出する気体の質量を 2 に固定して、水素ガスのみを検出できるようにした。本実験で用いた質量分析型真空計では、水素ガスの分圧を直接測ることはできず、それとほぼ比例するイオン電流値に比例する出力を測定した。このようにして測定した水素放出速度と加熱温度の関係を、本実験では、昇温脱離スペクトルと呼ぶことにする。

2. 4 水素透過実験装置

カソード電解法で水素導入したパラジウム試料からの水素放出と、パラジウム中の水素透過を調べるために、水素透過実験を行った。板状試料の片側表面から水素を導入し、試料を透過して他方の表面から放出される水素を検出することを試みた。試料への水素の導入には定電位分極によるカソード電解法を用い、電解液には 0.2kmol/m³NaOH 水溶液を用いた。試料から放出される水素の検出のために、その表面側はターボ分子ポンプを用いて真空中に排気しながら、水素分圧の変化を質量分析型真空計によって測定した。

3. 実験結果および考察

3. 1 電気化学的水素放出法によるパラジウム中の水素の拡散係数の測定

電気化学的水素放出法によってパラジウム中の水素の拡散係数 D_H を測定した。電気化学的水素放出法の実験においては、前述の水素放出曲線の解析に用いる理論式導出の際の仮定が実験的に満足されていることを確認する必要がある。つまり、(1)試料中の水素濃度が希薄であること、(2)水素の放出過程が試料中の水素拡散に律速されていること、(3)試料をカソード分極して水素導入した後、アノード分極して水素を放出させる直前の水素濃度の深さ方向分布が一様であること、(4)アノード分極によって水素のイオン化が迅速に行われ、その試料表面の水素濃度が 0 に保たれることを確認する必要がある。これらは、水素放出曲線における直線部分の有無と、その傾きから算出される D_H の水素濃度依存性、試料膜厚依存性、カソード分極時間依存性、アノード分極の際の電極電位依存性を調べることによって確認できる。

カソード分極電位によって試料に導入される水素濃度が変化することが知られているので、 D_H の水素濃度依存性を検討するために、試料厚さ、液温、カソード分極時間を一定として、カソード分極電位の異なる条件での水素放出曲線を測定した。図 1 に示すように、電極電位が卑になるほどアノード電流値は大きくなるが、電極電位に依らず水素放出曲線には直線部分が認められる。これらの実験結果は、本実験での測定条件と、水素放出曲線の解析法が妥当なものであることを

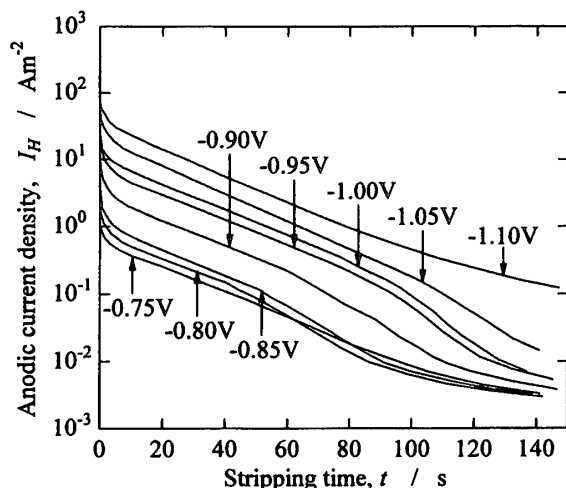


図1 298Kにおいて、カソード分極電位の異なる条件で測定された水素放出曲線

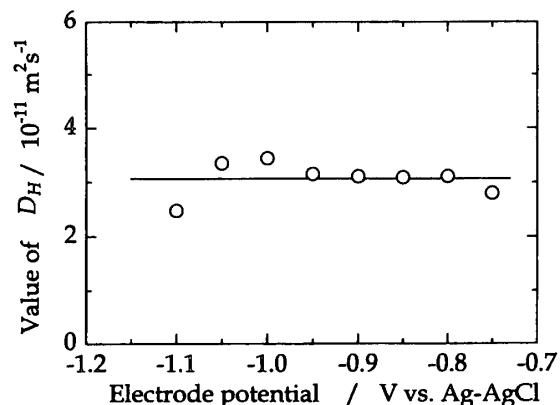


図2 図1に示した水素放出曲線の傾きから算出された D_H のカソード分極電位依存性

暗示する。図1における水素放出曲線の直線部分の傾きから、式(6)を用いて D_H の値を算出した。図2に示すように、得られた D_H のカソード分極電位依存性は認められない。この実験結果も、本実験での測定条件と水素放出曲線の解析法が妥当なものであり、そのようにして得られる D_H の値はパラジウムにおける“真の水素の拡散係数”であることを示唆する。

そこで、このような電気化学的水素放出法によってパラジウム中の水素の拡散係数 D_H の温度依存性を調べることにした。厚さ 0.085mm の試料を、273 ~ 313K の液温の電解中で、カソード分極電位 -0.90V、分極時間 1200s の条件で、カソード分極して水素放出曲線を測定した。図3に示すように、アノード電流 I_H の対数は水素放出時間 t の増大とともに減少し、ある放出時間範囲において、それらの間には直線関係が成り立つことがわかる。そこで、図3におけるその直線部分の傾きから、式(6)を用いて D_H を算出した。算出した D_H のアレニウス・プロットを図4に示す。そのアレニウス・プロットは1本の直線で表すことができ、その温度依存性は次式で表すことができる：

$$D_H(\text{m}^2/\text{s}) = 2.94 \times 10^{-7} (\text{m}^2/\text{s}) \exp(-22.0(\text{kJ}/\text{mol})/RT) \quad (273 \sim 313\text{K}) \quad (7)$$

次に、測定温度を高温に拡張することを試みた。厚さ 0.085mm の試料を、308 ~ 353K の液温の電解液中で、カソード分極電位 -0.90V、分極時間 1200s の条件で、カソード分極して水素放出曲線を測定した。図5に示すように、測定温度が高温になると、水素放出曲線が直線となる放出時間範囲が狭くなり、その傾きの測定が困難になる。このように、この場合は D_H の測定精度が良くないが、その部分の傾きから D_H を算出した。算出した D_H のアレニウス・プロットを図6に示す。 D_H のアレニウス・プロットは直線のようになるので、その温度依存性を求めた：

$$D_H(\text{m}^2/\text{s}) = 5.35 \times 10^{-7} (\text{m}^2/\text{s}) \exp(-23.7(\text{kJ}/\text{mol})/RT) \quad (308 \sim 353\text{K}) \quad (8)$$

図5に示した比較的低温での D_H の値と、図6に示した比較的高温での D_H の値を比較すると、図5の低温での D_H の測定値から高温側に外挿した値よりも図6の D_H の測定値は小さいことがわかる。また、それらの温度依存性(式(7)、(8))も異なる。つまり、高温での D_H の測定を行

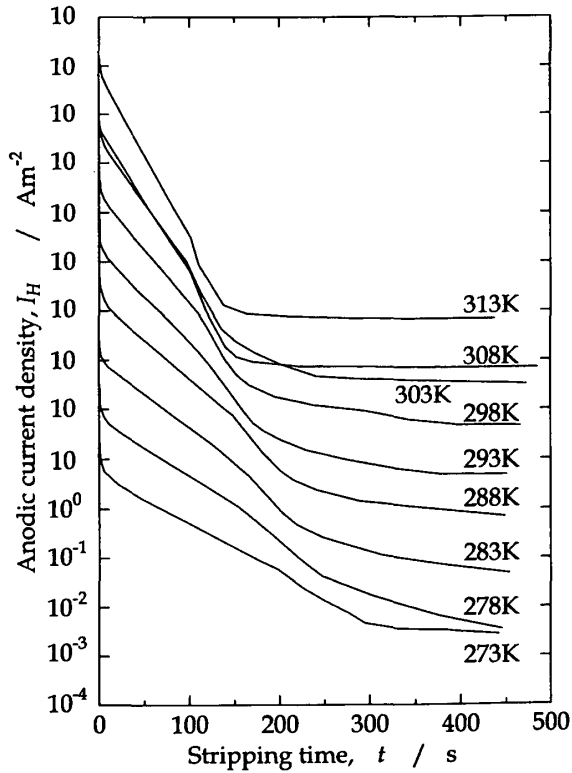


図3 板厚 0.085mm の試料で測定された 273 ～ 313K での水素放出曲線

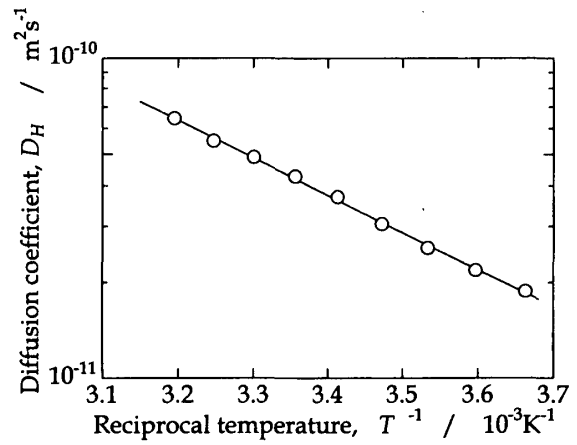


図4 図3に示した水素放出曲線から求められた D_H のアレニウス・プロット

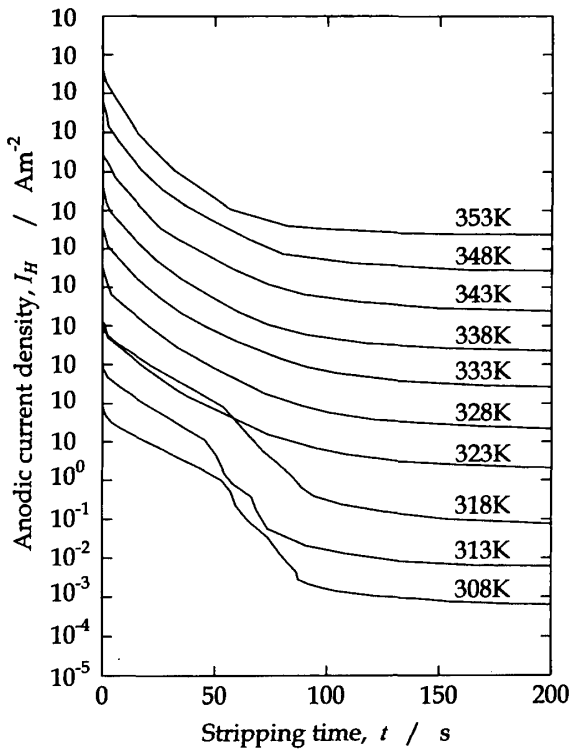


図5 板厚 0.085mm の試料で測定された 308 ～ 353K での水素放出曲線

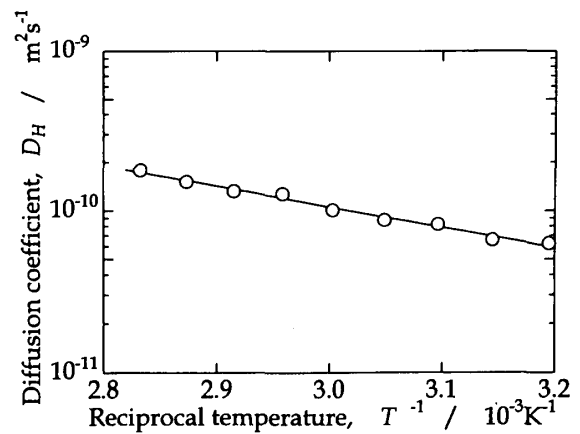


図6 図5に示した水素放出曲線から求められた D_H のアレニウス・プロット

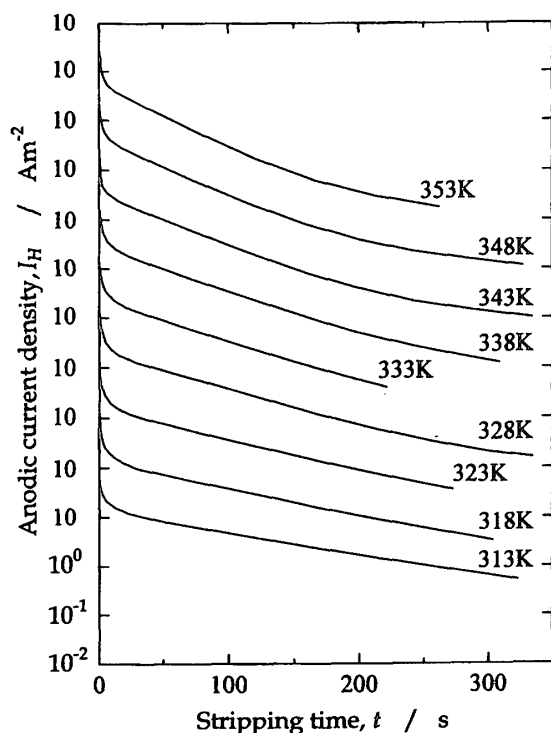


図7 板厚 0.22mm の試料で測定された 313 ～ 353K での水素放出曲線

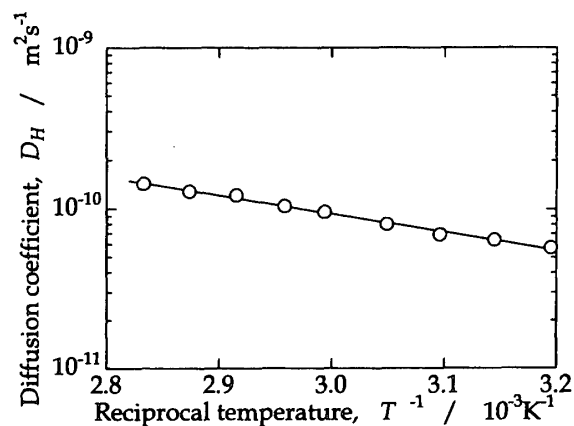


図8 図7に示した水素放出曲線から求められた D_H のアレニウス・プロット

うためには、その実験条件では不適當であると言える。

そこで、水素放出曲線の直線部分の放出時間範囲が広がるように、試料厚さを大きくして同様の実験を行った。厚さ 0.22mm の試料を用い、313 ～ 353K の液温の電解液中で、分極電位 -0.90V、分極時間 1200s の条件でカソード分極して、水素放出曲線を測定した。図7に示すように、この場合にも水素放出曲線に直線部分が認められ、その時間範囲は比較的広い。そこで、その直線部分の傾きから D_H を算出した。算出した D_H のアレニウス・プロットを図8に示す。そのアレニウス・プロットは1本の直線で表され、その温度依存性は次式で表される：

$$D_H(\text{m}^2/\text{s}) = 3.24 \times 10^{-7} (\text{m}^2/\text{s}) \exp(-21.9(\text{kJ}/\text{mol})/RT) \quad (313 \sim 353\text{K}) \quad (9)$$

この式(9)は低温での D_H の温度依存性を示す式(7)とほぼ一致する。そこで、これらの温度依存性から 273 ～ 353K でのパラジウム中の水素の拡散係数の温度依存性を求めると、

$$D_H(\text{m}^2/\text{s}) = 3.09 \times 10^{-7} (\text{m}^2/\text{s}) \exp(-22.0(\text{kJ}/\text{mol})/RT) \quad (273 \sim 353\text{K}) \quad (10)$$

となる。この温度依存性は、従来の測定値⁽⁴⁾

$$D_H(\text{m}^2/\text{s}) = 2.4 \times 10^{-7} (\text{m}^2/\text{s}) \exp(-21.6(\text{kJ}/\text{mol})/RT) \quad (11)$$

とほぼ一致する。

3. 2 電気化学的水素放出法によるパラジウム中の水素濃度の測定

カソード分極電位を変化させて水素放出曲線の一例を、図9に示す。アノード電流値が電位急変直後のほぼ 1/100 になるまでの放出時間範囲でアノード電流値を積分して、水素濃度 C_H を算出した。このようにして算出した C_H のカソード分極電位依存性を図10に示す。カソード分極電

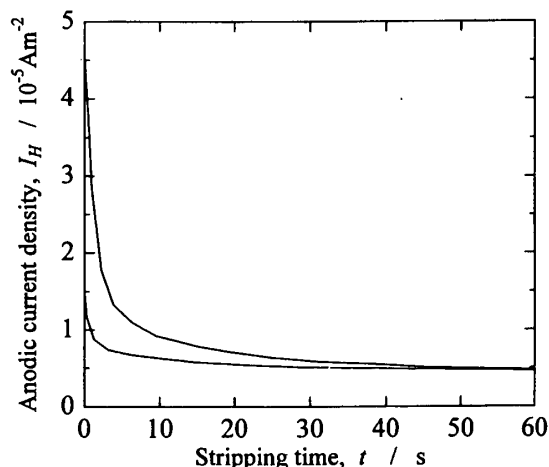


図9 298Kにおいて測定された水素放出曲線の一例

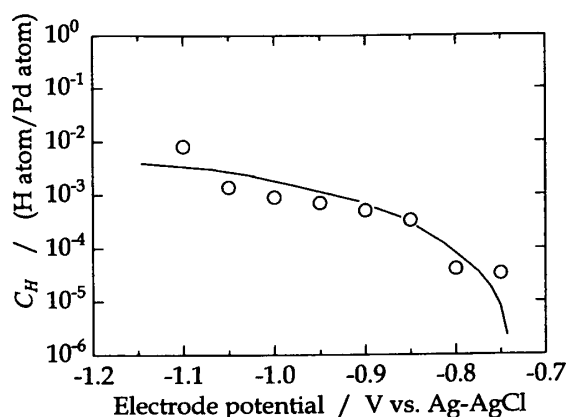


図10 水素放出曲線の時間積分から算出された水素濃度 C_H のカソード分極電位依存性

位が卑になるとともに C_H は大きくなる。

膜中の水素透過において、膜表面での水素放出が迅速に行われ、水素拡散が律速であれば、水素透過速度は水素侵入側表面直下の水素濃度と水素の拡散速度の積に一致する。つまり、定電位カソード分極によってパラジウム膜の片面から水素を導入し、それらの仮定が満足されれば、パラジウム膜中の水素透過速度は式(6)と図10から求められる。

3.3 昇温脱離法によるパラジウム試料の水素分析

カソード分極によって水素を導入した試料からの水素放出を調べるために、カソード分極電流遮断後できるだけ手早く加熱炉内に入れ、電流を遮断してから約2ks後の試料と、電流遮断後、54ks室温放置した試料での水素放出に関する昇温脱離スペクトルを測定した。図11に示すように、カソード分極電流遮断後できるだけ手早く測定した場合には、試料加熱直後から水素放出が認められ、約350Kに水素放出ピークが現れる。つまり、カソード分極によってパラジウム試料に水素が侵入することと、昇温脱離スペクトルを測定するまでに約2ks室温放置しても試料中の全ての水素は放出されないことがわかる。一方、54ks室温放置した試料ではそのピークが消滅している。つまり、室温付近でパラジウム中の水素は比較的容易に放出される。これらの実験結果から、室温付近におけるパラジウムからの水素の放出速度は極めて大きくもなく、小さくもないことがわかる。

3.4 水素透過実験

板厚 0.21mm のパラジウム試料を用いて、パラジウムから真空中への水素放出速度を調べることにした。つまり、カソード分極電位を変化して水素を導入し、他面から放出される水素を質量分析型真空計の圧力変化によって検出することを試みた。試料の片側表面をカソード分極すると容易に試料への水素侵入が起こるとともに、他面までの水素拡散に要する時間は前述の水素の拡散係数 D_H から見積もることができるので、圧力の時間変化から真空中への水素の放出速度が議論できることになる。

水素の拡散係数と試料板厚を考慮し、パラジウム表面での水素放出反応が十分に速いと仮定し

て理論的に計算すると、カソード分極電流の通電と遮断によって、数分以内に圧力の変化が認められるはずである。しかしながら、分極電流の通電と遮断を繰り返しても、圧力の変化は認められなかった。つまり、パラジウム中の固溶水素原子→パラジウム表面の吸着水素原子→吸着水素原子の結合による吸着水素分子→真空中への水素分子の脱離の過程を経る水素放出はかなり遅いことになる。この結果は、前述の室温放置に伴う水素濃度の変化とも対応する。さらに、電気化学的放出法での水素放出過程は固溶水素原子→吸着水素原子→水素イオンであり、この場合には試料からの水素放出が迅速に行われることを考慮すると、吸着水素原子の結合反応または吸着水素分子の脱離反応が遅いことがわかる。

4. 結 論

パラジウム薄膜中の透過過程をいくつかに分けて検討した。パラジウム膜への水素侵入過程と膜中の水素拡散過程を検討するために、電気化学的水素放出法を用いてパラジウム中の水素の拡散係数と水素濃度の測定を行った。また、水素放出過程を検討するために、昇温脱離法による水素分析と水素透過実験を行い、次の結論を得た。

(1)室温付近の温度において、パラジウム試料の板厚(膜厚)、カソード分極電位とカソード分極時間(つまり水素濃度)、水素放出の際の電極電位に依存しない D_H の値が得られ、その値は物理的に意味のある水素の拡散係数の値であることが確かめられた。このことから、本実験での水素放出実験によって水素の拡散係数 D_H の値を測定できることがわかった。

(2)273 ~ 358K におけるパラジウム中の水素の拡散係数 D_H の温度依存性として、 $D_H(\text{m}^2/\text{s}) = 3.09 \times 10^{-7} (\text{m}^2/\text{s}) \exp(-22.0(\text{kJ}/\text{mol})/RT)$ が得られた。この温度依存性は、従来報告されている高温での測定値とほぼ一致する。

(3)電気化学的放出法によって測定された水素放出速度にほぼ対応するアノード電流値の時間積分から、水素濃度 C_H のカソード分極電位依存性が測定できた。カソード分極電位が卑になるほど水素濃度 C_H は増加した。

(4)長時間室温に放置するとパラジウム中の水素はほぼ完全に放出されるが、真空(大気)中への水素の放出は比較的遅い。これは、吸着水素原子の結合反応または吸着水素分子の脱離反応が遅いためである。

参 考 文 献

- (1) 石井弘毅：なるほどナットク！燃料電池がわかる本，オーム社，(2001)，p.90.
- (2) 佐久間裕三：クルマと化学，大日本図書，(1991)，p.171.
- (3) 東 昌幸：福井工業大学大学院工学研究科修士論文，(2001)，p.6.
- (4) D.J.Fisher：Hydrogen Diffusion in Metals, Scitec Publications Ltd, (1999), p.201.

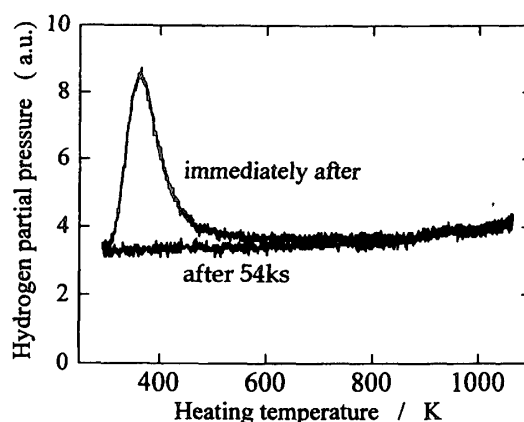


図 11 カソード分極電流遮断直後と 54ks 室温放置後に水素分析装置に入れた試料で測定された水素の昇温脱離スペクトル

(平成 16 年 12 月 2 日受理)