



## 常温でも働く水素分離膜の開発にはじめて成功

### ～燃料電池用の高純度水素供給に道を拓く～

#### 研究成果のポイント

- ・古くから知られる窒化チタンのナノ微粒子膜が、室温で優れた水素透過性を有することを解明。
- ・貴金属であり高価だった従来のパラジウム合金に代わる水素透過膜の開発に成功。
- ・各種化学プロセスにおける水素分離や、燃料電池への高純度水素分離供給を可能に。

#### 研究成果の概要

古くから知られるセラミックス\*<sup>1</sup>である窒化チタン (TiN) のナノ微粒子膜が、室温で非常に優れた水素透過性を持つことを世界に先駆け発見しました。TiN の仕事関数\*<sup>2</sup>は比較的小さいため、その粒子表面に吸着した水素はTiNから電子を受け取り、ヒドリドイオン (-1 価の水素イオン; H<sup>-</sup>) となって、TiN 粒子表面上の隣り合う Ti 間を容易に移動します。現在までに、TiN 微粒子からなる緻密膜を厚さ 200 nm まで薄くすることに成功しており、厚さ 5 $\mu$ m (1 $\mu$ m は 1000nm。5 $\mu$ m は 200nm の 25 倍) の銀パラジウム合金膜よりも室温で 50 倍高い水素透過速度を実現することに成功しました。これにより、燃料電池用高純度水素をより簡単に供給できることが期待されます。本成果で得られた水素膜は、各種化学プロセスにおける水素分離、または家庭用や車載用の燃料電池への高純度水素分離供給を可能にします。

#### 論文発表の概要

研究論文名: Hydrogen separation by nanocrystalline titanium nitride membranes with high hydride ion conductivity (高ヒドリドイオン伝導をもつナノ結晶窒化チタン膜による水素透過性の発現)

著者: 倉 千晴<sup>1</sup>, 國貞雄治<sup>2</sup>, 辻 悦司<sup>3</sup>, 朱 春宇<sup>2</sup>, 幅崎浩樹<sup>2</sup>, 永田晋二<sup>4</sup>, Michael P. Müller<sup>5</sup>, Roger A. De Souza<sup>5</sup>, 青木芳尚<sup>2,6</sup> (1 北海道大学大学院総合化学院, 2 北海道大学大学院工学研究院, 3 鳥取大学大学院工学研究科, 4 東北大学金属材料研究所, 5 アーヘン工科大学 & ユーリッヒ研究所, 6 JST さきがけ)

公表雑誌: Nature Energy

公表日: 日本時間 2017 年 9 月 26 日 (火) 午前 0 時 (イギリス時間 2017 年 9 月 25 日 (月) 午後 4 時) (オンライン公開)

## 研究成果の概要

### (背景)

水素は医薬品や様々な化学製品の原料として利用されるだけでなく、近年では燃料電池のクリーンエネルギー源として注目されており、その需要が益々高まっています。通常、水素は水の電気分解や天然ガスの改質などによって生成されますが、その過程で生じるプロセスガスには水素の他にも様々な成分が含まれてしまっており、プロセスガスから水素のみを選択的に分離することが必要となります。

水素を分離する最も簡単かつ効率よい方法は、水素のみを選択透過する固体膜を用いる方法です(図1(a))。ニッケル、チタン、ニオブやバナジウム等の合金は、水素を大量に吸収する性質を持っているため、これらの膜の片面に水素を含んだ高圧プロセスガスを充たし、反対側の面の圧力を下げると水素を分離することができます。

一方で、水素がこれらの合金を透過すると金属原子間の結合を切断してしまうため、いわゆる「水素脆化<sup>ぜいか</sup>」により合金が腐食し、選択透過膜として長時間使用することはできません。金属材料の中で唯一、パラジウム合金は深刻な水素脆化を起こさないことが知られていますが、パラジウムは希少金属であるため、大規模な応用や実用化は極めて困難です。以上のことから、近年では、金属の水素透過性に頼らない全く新しい原理の水素透過膜材料が模索されています。

### (研究手法)

近年、水素透過合金に代わる材料として、プロトン (+1 価の水素イオン;  $H^+$ ) と電子の両方を伝導する金属酸化が活発に研究されています。このような膜で高圧プロセスガスと低圧室を隔てると、膜中で図1(b)のような $H^+$ と電子の移動が起こり、結果的に水素を輸送することができます。しかし、セラミックス中における $H^+$ はセラミックス内の $O^{2-}$ イオンと非常に強く結びついているため、この束縛を逃れて自由に動き回るためには、セラミックスを高温にする必要があります。この束縛エネルギーが小さく、より低い温度で水素イオンが自由に動き出す材料(プロトン伝導体)は、水素膜としてだけでなく燃料電池にも不可欠な材料であるため、現在、世界中で活発に研究開発が行われています。

そこで、青木准教授らの研究グループは窒化チタン(TiN)に着目しました。この材料は非常によく知られた構造用セラミックス材料であり、金属ドリルや刃物などの超硬コーティングや、半導体装置の電極に使われています。TiNの特徴の一つは比較的小さな仕事関数を持つことであり、言い換えると、TiN中の電子は一般的な金属酸化物に比べ高いエネルギー準位<sup>\*3</sup>にあります。したがって、水素が金属酸化物中に入ると、通常、より低い電子エネルギーをもつ金属酸化物へ水素から電子が移動することで、水素は電子を一つ失ってプロトン( $H^+$ )として安定化されます。一方、水素がTiN中に入った場合には、より高い電子エネルギーを持つTiNから水素へ電子が移動し、電子を一つ獲得したヒドリドイオン( $H^-$ )として安定化すると予想されます。

### (研究成果)

青木准教授らの研究グループは、TiN微粒子が水素に触れると微粒子表面の $Ti^{3+}$ イオンと水素原子との間で反応が起こり、TiNから吸着水素原子に電子が移動することにより $Ti^{3+}-H$ 表面基が形成されることを発見しました。また、この $H^-$ イオンは微粒子表面を一つの $Ti^{3+}$ から隣の $Ti^{3+}$ へ簡単に移動でき、この移動に必要なエネルギーは10 kJ/mol程度と非常に小さいことがわかりました。この値は、室温でも十分 $H^-$ イオンが移動できることを示しています。したがって、このようなTiN微粒子が緻密

に凝集した膜では、H<sup>+</sup>イオンが各微粒子の表面をTi<sup>3+</sup>からTi<sup>3+</sup>へジャンプしながら膜内部へと移動し、最後にその反対の面から水素として放出されます。つまり、TiN 微粒子膜における水素透過は、以下に示すヒドライドー電子混合伝導によって発現します（図1(c)）。

- 1) 水素分子はTiNから電子を受け取ることでH<sup>+</sup>状態になり、表面のTi<sup>3+</sup>と結合してTi-H基を生成
- 2) H<sup>+</sup>イオンが膜中を拡散
- 3) 反対側の面で電子をTiNに渡してH<sub>2</sub>分子となり放出

この機構により、10nm程度のTiN微粒子からなるナノ結晶膜を使って、室温でパラジウム膜よりも50倍高い水素透過速度を実現しました。

#### （今後への期待）

各種化学プロセスにおける水素分離、特に光分解や電気分解によって生成する水素と酸素の混合ガスから水素のみを常温分離することを可能とし、更には家庭用や車載用の燃料電池への高純度水素分離供給を可能とすることが期待されます。

#### お問い合わせ先

北海道大学大学院工学研究院応用化学部門 准教授 青木 芳尚（あおき よしたか）

TEL : 011-706-6752 FAX : 011-706-6575 E-mail : y-aoki@eng.hokudai.ac.jp

ホームページ : <http://labs.eng.hokudai.ac.jp/labo/elechem/>

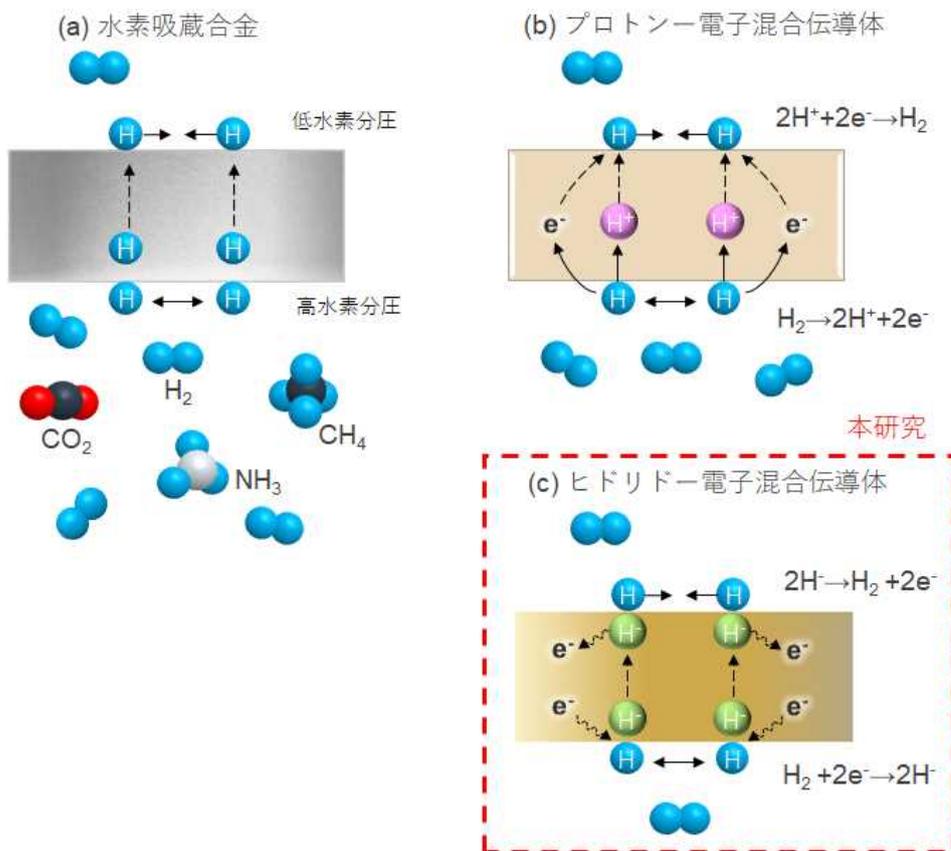


図 1. 水素固溶機構 (a) 及び水素イオン-電子混合伝導機構 (b, c) による水素透過膜の概念図。

- (a) 水素透過合金膜による水素分離の様子。H<sub>2</sub> 分子は金属表面に吸着し、原子状の H に乖離して合金膜を通り抜ける。CO<sub>2</sub> などのその他の気体は合金膜を透過できないため、水素だけを分離することができる。
- (b) プロトン (H<sup>+</sup>) - 電子混合伝導性セラミックス膜。H<sub>2</sub> 分子は膜表面で吸着・乖離した後、H<sup>+</sup> と電子にイオン化してセラミックス中を透過する。
- (c) 本研究で開発したヒドライド (H<sup>-</sup>) - 電子混合伝導性セラミックス膜。H<sub>2</sub> 分子は膜表面で吸着・乖離した後、膜から電子を受け取って H<sup>-</sup> となり、セラミックス中を透過する。

#### 【用語解説】

- \*1 セラミックス … 無機物を加熱処理し、焼き固めたもの。
- \*2 仕事関数 … 固体表面にある自由電子を真空に放出させるのに必要なエネルギー。仕事関数が小さいということは、他の物質を接触させた場合、相手に電子を与えやすいことを示している。
- \*3 エネルギー準位 … ある量子状態にある電子のエネルギー。エネルギー準位が高いということは、その電子が不安定であることを意味する。即ち、エネルギー準位が高いと電子を失いやすいため、他の物質を接触させると、相手に電子を与えやすい。