

連携記事

水素社会に貢献するパラジウム基合金極薄箔

Palladium-based Alloy Ultra-thin Foil Contribute to Future Hydrogen Society

窪田秀一 田中貴金属工業(株)
新事業開発統括部 金属材料開発部
Shuichi Kubota チーフマネージャー

1 はじめに

水素はエネルギー分野における多くの可能性を秘めた魅力的なエネルギーキャリアである。水素を燃焼させると水蒸気が唯一の副産物として発生する。水素は環境に対する負荷を極めて低減し、二酸化炭素や他の汚染物質の排出を削減が期待できる。このため、気候変動への対策に適したクリーンなエネルギー源として注目されている。また、水素はエネルギー源のみならず、鉄鋼製造、化学工業、製紙業などのカーボンインテンシブな産業の排出削減に貢献する可能性を持つ。このように、水素は持続可能な社会のエネルギー源のキーマテリアルとして、環境への影響を最小限に抑えつつ、エネルギー供給の革新を実現するための有望な選択肢として期待されている。

貴金属の一つであるパラジウムは水素に対して、触媒能や高い吸蔵性などのユニークな特性を持っている。本稿では、高純度化に使われるパラジウム基合金箔の特徴や課題を通して、水素社会の将来に対するパラジウム基合金極薄箔の役割をご紹介できればと考える。

2 水素の高純度化技術

水素の高純度化は、多岐にわたる分野で重要な要素技術として注目され、未来の水素社会に必要な技術と考える。例えば、エネルギー分野における燃料電池技術は高純度の水素を必要とし、これによって燃料電池内部における不純物の蓄積を防ぐことができる。水素が高純度でない場合、不純物が蓄積することで燃料電池の効率が低下し、エネルギー変換の効果が損なわれてしまう。また、高純度な水素供給は、燃料電池の効率を最大限に引き上げ、クリーンかつ持続可能なエネルギー供給を確保する面で不可欠となる。半導体製造、医療、分析分野においてもまた、高純度の水素を不可欠としてい

る。微細な電子部品の製造においては、水素が不純物を含むと製品の信頼性や性能に悪影響を及ぼす可能性がある。高純度の水素を使用することで、半導体製品の品質を確保し、高性能な電子機器の製造を可能となる。

このように、様々な場面で必要とされる高純度の水素は、それぞれの場面に応じた方法で提供され、未来のクリーンで効率的なエネルギー源として、環境への負荷を最小限に抑え、持続可能な社会の実現へ貢献すると期待されている。

3 パラジウム基合金箔を利用した水素精製

水素の高純度化については種々の方法があり¹⁾、様々な場面で応用されている。例えば、圧力変換吸脱法 (Pressure Swing Adsorption, PSA) は特定のガス成分 (この場合は水素) を吸着材に吸着させ、圧力を変化させることで回収し、高純度な水素を得る技術である。比較的高い水素回収率を維持し、エネルギー効率がよく、一定の運転条件で安定した性能を発揮し、変動する原料ガスにも適応可能である。工業規模での水素製造に適しており、実績のある技術である。また、膜分離法は、特定の膜材質を使用して水素を他のガスから分離する技術で、その材質にはポリマー、セラミックス、金属などがあげられ、それぞれ特有の利点と制約を持っている。選択される膜は、水素選択性、耐久性、製造コストなどの要因に基づいて選定される。水素精製用として使用される金属膜としてはパラジウム基合金箔が一般的であり、商用化されている²⁾。このパラジウム基合金箔を利用した技術は非常に古い技術である。パラジウム膜が水素を透過することは1866年にT. Grahamにより発見され、この原理は実験室や半導体製造向けに販売されている水素精製装置に50年以上前から利用されている。パラジウム基合金箔はパラジウム基合金の持つ水素のみを選択的に透過する性質を利用しているため、

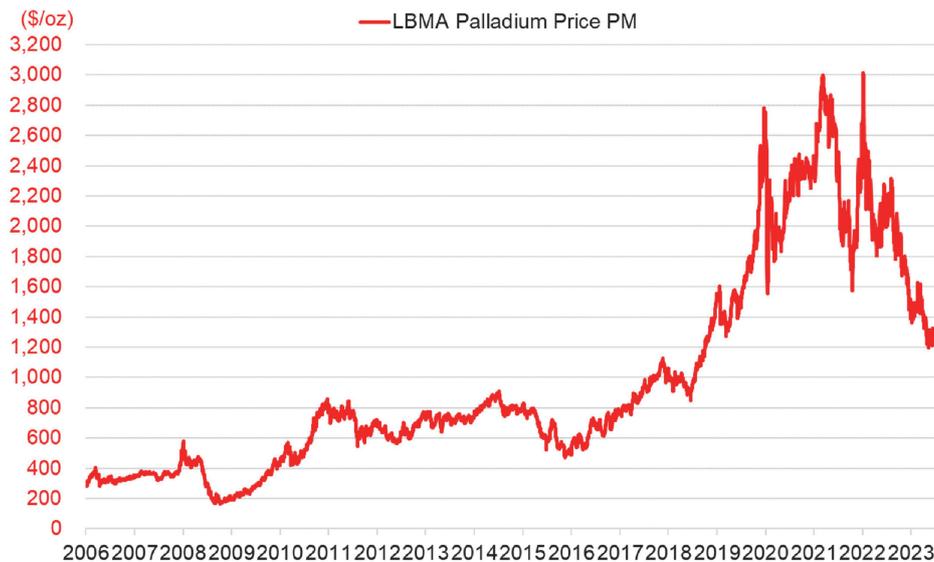


図1 Pdの価格チャート（出展：LPPM）（Online version in color.）

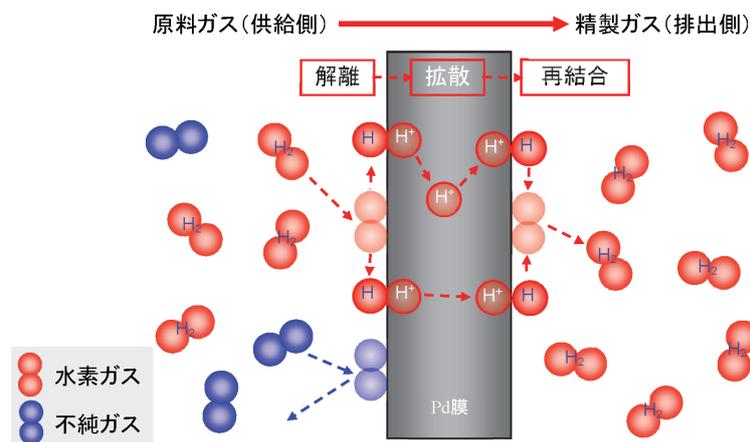


図2 パラジウム基金箔における水素透過原理の模式図（Online version in color.）

最大のメリットは得られる水素の純度であり、精製器の設計次第で9N以上の純度を実現可能である。また、目的とする流量が得られるだけの面積を持つ箔を設置するだけであるため、小型化が容易であり、メンブレンリアクターとすることでエネルギー効率も高くすることが可能である。しかしながら、デメリットもある。一つは精製のために圧力差を必要とすることである。圧力差を設けるために原料側の昇圧が必要な場合があり、付帯機器のコストを考慮しなければならないことがある。二つ目はパラジウムが貴金属で高価であり、地金価格の影響を受けるということである。パラジウムは原産国が限られており、図1に示すような価格の乱高下が生じやすい元素である³⁾。このため、パラジウム基金箔を広く様々な用途で使用するためには貴金属地金の使用量をできる限り少なくすることが必要となる。

パラジウム基金箔における水素透過原理の模式図を図2に示す。パラジウム基金箔に吸着した原料ガス中の水素分子がパラジウムの触媒作用により水素原子に解離し、パラジウム基金箔中に溶解する。溶解した水素はパラジウム基金箔の結晶格子間を拡散し、反対側の膜表面で再結合し水素分子となる。この際に原料ガス側の水素分圧を精製ガス側のそれより高く維持することで水素分圧による溶解度によってパラジウム基金箔内に濃度勾配が生じ、継続的に水素ガスの精製を行うことが可能となる。原料ガス中の水素分子以外の成分はこのような反応を示さないため、精製されたガスには水素分子しか含まれなくなり、超高純度水素ガスを得ることができる。このような原理からパラジウム基金箔やその精製器に欠陥がなければ、水素の超高純度化を容易に、且つ半永久的に行うことが可能である。

金属箔による膜分離法で得られる透過ガスの流束は金属膜中の水素溶解度がSieverts則に従う仮定の下で、次式で示される。

$$J = \frac{\phi}{l} (\sqrt{P_f} - \sqrt{P_p}) \dots\dots\dots (1)$$

ここで J は流束、 ϕ は材質固有で温度に依存する水素透過係数、 l は膜厚、 P_f と P_p はそれぞれ原料側と精製側の水素分圧である。

式(1)からわかるように透過ガス流束を高めるためには、透過係数を高くする、膜厚を薄くする、圧力差(差圧)を大きくすることが必要となる。透過係数を高くするためには使用する温度を高めるか、新たな合金の探索が必要となり大きな効果を得ることは難しい。膜厚については薄くすることによって耐圧強度が減少することと、ピンホールなど欠陥が発生しやすくなることから限界があるが、比較的効果が得やすい。差圧については装置設計や法律などによる制限があり、また平方根で影響を受けるため、コントロールが難しく効率性が低い。

このようなことから、無欠陥で薄い箔を作る技術を確認することは、高い透過ガス流束を得るだけでなく、パラジウム地金の削減にもつながり、パラジウム基合金を用いた水素精製の普及に重要と考えられる。

4 水素分離膜に使用されるパラジウム基合金

パラジウムは、水素の溶解・放出を繰り返した時に体積変化による変形が生じてしまうことが知られている。純パラジウム金属をプロセスへ適応した場合、体積変化による膜破壊が容易に生じてしまうため、実際に使用されることは非常に少ない。この水素溶解と放出による変形を緩和する為に様々な合金が開発されてきた。その一例を図3に示す。図3に示したパラジウム基合金種の中で実用プロセスに使用されている主な合金種は、パラジウム-銀合金およびパラジウム-銅合金である。

パラジウム-銀合金は、パラジウムよりも高い水素透過係数を有しており、主としてPd-23wt.% AgやPd-25wt.% Agが使用されている。パラジウムほどではないが、パラジウム-銀合金も比較的高い水素溶解度を持つことが知られている¹⁾。図4に冷却時におけるパラジウム-銀合金の線膨張係数変化を示す。アルゴンガス(不活性ガス)雰囲気下では熱膨張に伴う膨張係数の変化であるが、水素雰囲気下では低温になるにつれて水素吸蔵に伴う線膨張係数の増加が認められる。プロセスの運転条件によっては、水素の溶解・放出による膜の破壊が生じる可能性がある為、装置設計の際に注意が必要である。

パラジウム-銅合金は、他の合金種より水素透過係数は劣るが、他のパラジウム合金と比較して材料強度が高い。パラジウム-銅合金の中では特に水素透過係数が高いPd-40wt.% Cuが、主に使用されている。Pd-40wt.% Cuは、水素拡散係数の高い規則合金状態(B2構造)を利用するため、水素溶解度が低く、水素の溶解による体積変化が非常に小さい。図5に冷却時におけるパラジウム-銅合金の線膨張係数変化を示す。アルゴン雰囲気と水素雰囲気の値を比較すると、ほぼ同等の値であることから、水素吸蔵に伴う膨張は、非常に小

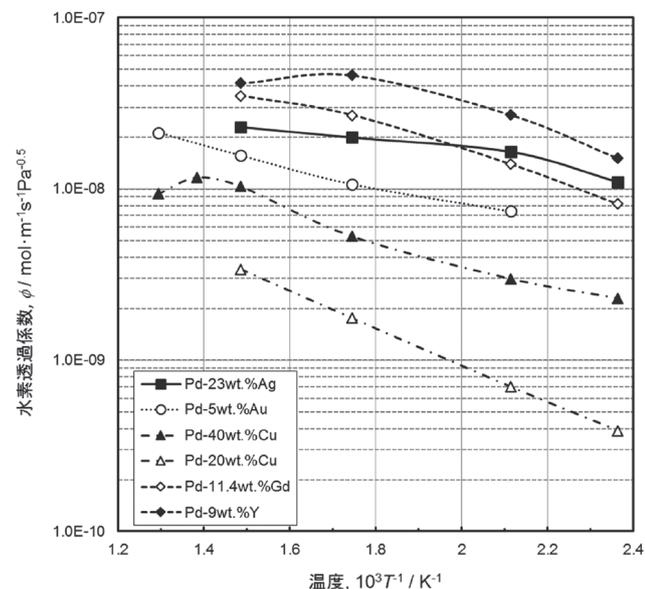


図3 パラジウム基合金の水素透過係数と温度の関係(出展:当社試験データ)

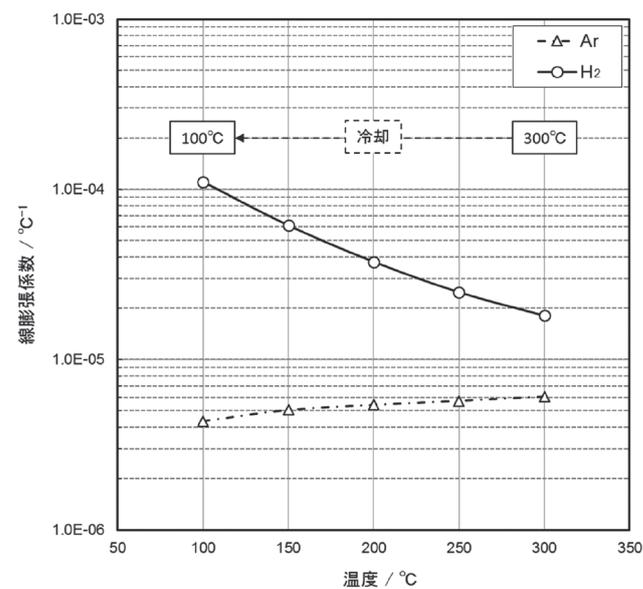


図4 冷却時におけるパラジウム-銀合金の線膨張係数変化(大気圧下)

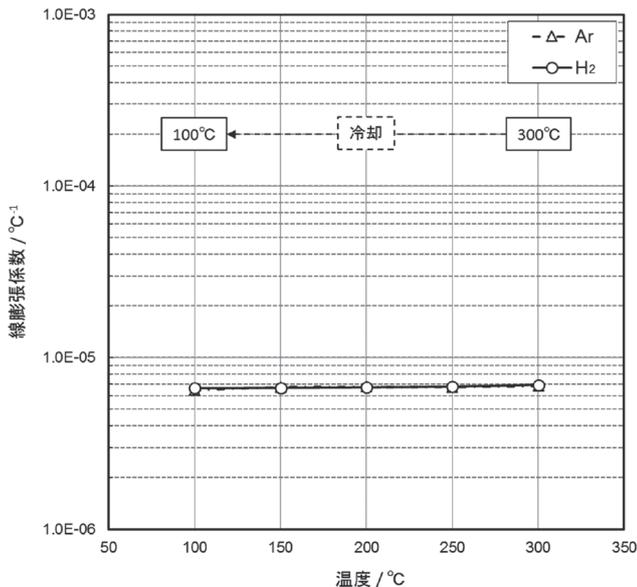


図5 冷却時におけるパラジウム-銅合金の線膨張係数の変化 (大気圧下)

さいと考えられる。ただし、図3に示したように450°Cを超えると相変態により高温相が形成されるため水素透過係数が急激に減少するため、実用上、450°C以上の高温に曝されない温度制御や装置設計が必要である。このようにパラジウム-銅合金は、組成範囲と使用温度範囲の制限があるが、他のパラジウム基合金と比較して耐久性の観点で非常に優秀であるため、商用化されている。

上記のパラジウム基合金以外にパラジウム-金合金やパラジウム-希土類合金も開発されている。パラジウム-金合金は、硫黄化合物のような腐食成分を含む原料ガスから水素を分離する用途で開発された合金である。現在、開発段階であり、今後実用プロセスへの利用が期待される合金である。また、パラジウム-希土類合金は、パラジウム基合金の中で最も高い水素透過係数を有する。しかしながら、パラジウムと同様に水素の溶解・放出を繰り返した時に体積変化による変形が生じてしまう上、塑性加工性が低く薄箔化が困難であるため、実用プロセスへの利用は対水素精製効率の観点で困難となる。

5 水素分離膜に使用されるパラジウム基合金箔の課題

圧延金属箔としては最薄板厚で15 μ mの製品が一般に流通しており、15~25 μ mの膜厚のパラジウム基合金箔が水素分離膜として実際に利用されている。組成としては、450°C以下の使用で耐久性を要する場合、Pd-40wt.% Cuが使用される。一方で、室温~100°Cや450°C以上の高温でパフォーマンス

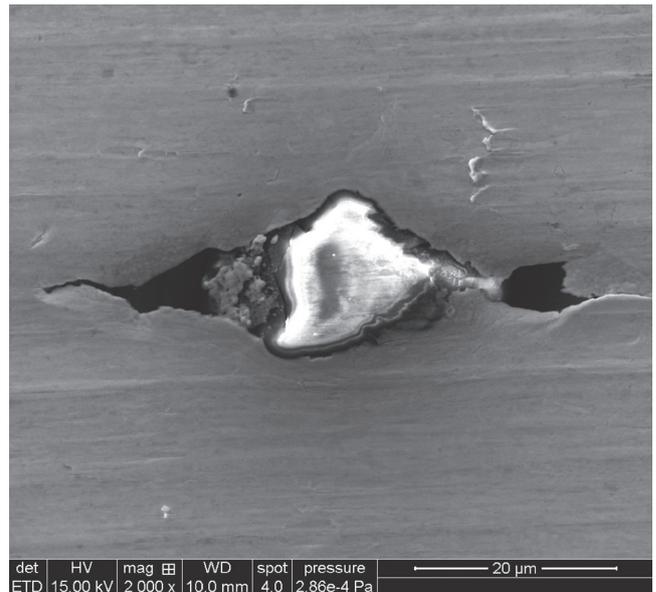


図6 パラジウム基合金膜のピンホール主要原因となる酸化物パーティクル

スを要求するときはPd-23wt.% Agが使用される。ただ、どちらの組成においてもできる限り薄く、かつピンホールがないという相反する特性が要求されており、この要求を満足することが幅広い普及への大きな課題となる。

ピンホールの原因は図6に示すような酸化物のパーティクルであることが大半を占めることが分かっている。この酸化物のパーティクルを原材料~圧延プロセス~最終製品の間でコントロールをすることが発展させるべき重要な技術となる。工程中で酸化物のパーティクルがパラジウム基合金に介在するタイミングは、

- ①原材料 (精製塊作成時のろつぽに酸化物が使用されているため)
- ②スターティングマテリアルとしての合金化溶解時 (溶解時のろつぽ由来)
- ③焼鈍時 (焼鈍炉の耐火物、搬送ロール、炉壁材質など)
- ④圧延などの塑性加工時 (圧延油、圧延ロール、設置環境由来)

であることが当社のこれまでのプロセス開発のデータで判明している。すべての工程ですべて大きさのパーティクルをゼロとすることは現実的に困難であるが、各工程の各厚みに応じた大きさのパーティクルを対象としてコントロールすることは可能であり、効率的である。具体的には次のことを考えてプロセス設計を行う。①、②については比較的大きなサイズのパーティクルを対象として、溶解炉の設計と溶解条件を最適化することによりコントロールを行う。③については、耐火物などがパラジウム基合金に接触しないような焼鈍炉の設計や焼鈍後の材料洗浄を行うことが有効となる。④につ



図7 パラジウム基金箔 (Online version in color.)

いては①、②の時より小さいサイズのパーティクルを対象として、圧延油や圧延ロールなどの内部由来のパーティクル制御、および装置設置環境由来のパーティクルを制御する。これらパーティクル制御の組み合わせにより、パラジウム基金箔の酸化物パーティクルを大きく低減することが可能となる。ただし、このように作製された極薄箔においても、ピンホールはゼロとはできないため、最終段階でピンホール部分を検出しその部分のみの切除をする。水素精製を対象とする場合、サブミクロン未満の大きさの極小なピンホールの検出が要求される。そのため、極小なピンホールの検出技術も必要な技術の一つとなる。

水素分離箔として使用する際には、極薄のため自立膜としての使用は不可能であり、精製側には箔を強度的にサポートす

る支持体が必要となる。支持体については、材質、形状、水素透過箔との親和性などが水素分離箔のパフォーマンスに影響を与えるため、箔と支持体をセットとした設計も重要となる。

6 まとめ

このように極薄に塑性加工する技術は勿論のこと、各工程に応じたパーティクル制御技術と極小ピンホール検出技術を駆使することで、圧延法による水素透過膜向けパラジウム基金箔0.015mm厚みの安定的な提供が実現可能となった。近い将来には0.010mm厚みの極薄圧延箔(図7)を量産品として市場に提供できる見込みである。この厚みのパラジウム基金箔を使用することにより、貴金属地金代は3分の2、水素精製能力は2分の3倍となり、様々な用途で広く使用することが期待される。今後さらに装置の小型化や様々な環境へ対応できるよう、新規組成の探索(水素透過係数 ϕ の向上)や工程の最適化を進め、少貴金属化を通して、水素社会に当社が少しでも貢献できれば幸いである。

参考文献

- 1) 本郷成人ほか：貴金属の科学 応用編 改訂版, 田中貴金属工業株式会社, (2001), 308.
- 2) D.Edlund : Methanol Fuelcell Systems, Pan Stanford Publishing, (2011), 83.
- 3) London Platinum & Palladium Market

(2023年11月27日受付)