

本件配布先：産総研 → 経済産業記者会、経済産業省ペンクラブ、中小企業庁ペンクラブ、資源記者クラブ、文部科学記者会、科学記者会、筑波研究学園都市記者会、福島県政記者クラブ、郡山記者クラブ、宮城県政記者クラブ、岩手県政記者クラブ、東北電力記者クラブ

## 高強度の水素精製用パラジウム銅合金を電解めっきでワンステップ成膜

— 従来成膜法に比べ簡単・安価・省エネを実現！ —

2019年3月4日

国立研究開発法人 産業技術総合研究所

株式会社 山王

### ■ ポイント ■

- ・ 高強度、均質で緻密なパラジウム銅(PdCu)合金を電解めっきでワンステップ成膜
- ・ 複数工程を必要としていた成膜工程を大幅に簡略化
- ・ 電解めっきで成膜した PdCu 合金膜を用いた水素精製装置の早期実用化に期待

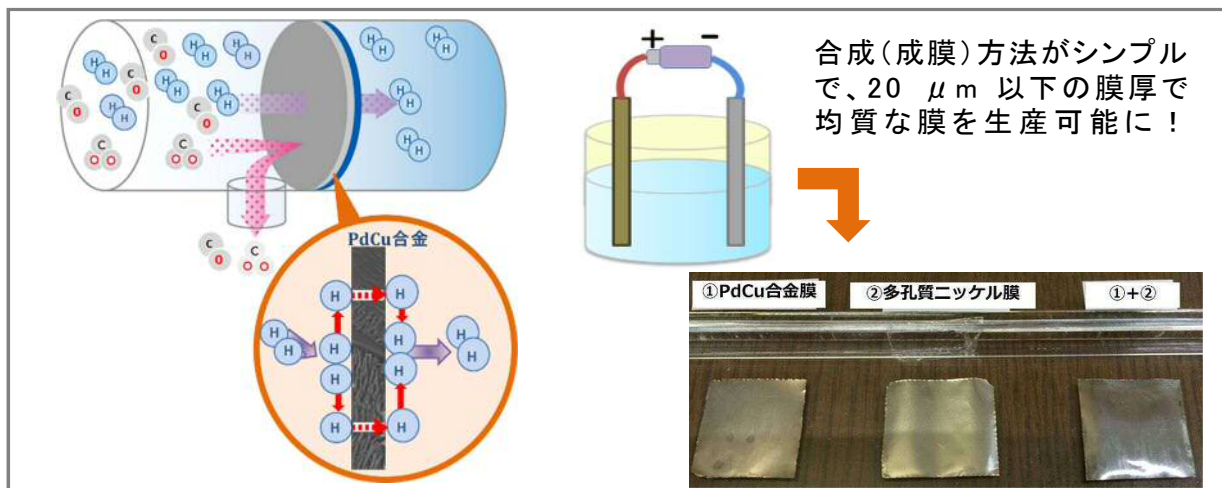
### ■ 概要 ■

国立研究開発法人 産業技術総合研究所【理事長 中鉢 良治】(以下「産総研」という)再生可能エネルギー研究センター【研究センター長 古谷 博秀】水素・熱システムチーム 遠藤 成輝 主任研究員、五舛目 清剛 研究員、前田 哲彦 研究チーム長は、株式会社 山王【代表取締役 鈴木 啓治】(以下「山王」という)事業開発部と共同で、高強度、均質で緻密なパラジウム銅(PdCu)合金をワンステップの電解めっきで簡単に合成(成膜)する技術を開発した。

今回の技術開発は主に産総研福島再生可能エネルギー研究所(以下「FREA」という)の被災地企業のシーズ支援プログラムで進めてきたもので、めっき液中に基板を入れて電気を流すだけで、膜厚 20 μm 以下の均質な PdCu 合金膜を成膜できる。簡単で安価に水素精製用 PdCu 合金が成膜できるだけでなく、今回開発した手法による PdCu 合金(めっき膜)は、従来の成膜法の中で最も典型的な成膜手法である圧延法で作製された PdCu 合金(圧延膜)よりも高強度であった。この手法で作製しためっき膜を用いた水素精製装置の早期実用化が期待される。

なお、この技術の詳細は、国際学術誌 *International Journal of Hydrogen Energy* に2019年2月28日(現地時間)にオンライン掲載された。

\_\_\_\_は【用語の説明】参照



PdCu 合金膜を用いた水素精製の模式図(左)と、今回の電解めっきによる成膜のイメージ図(右)

本件配布先: 産総研 → 経済産業記者会、経済産業省ペンクラブ、中小企業庁ペンクラブ、資源記者クラブ、文部科学記者会、科学記者会、筑波研究学園都市記者会、福島県政記者クラブ、郡山記者クラブ、宮城県政記者クラブ、岩手県政記者クラブ、東北電力記者クラブ

## ■ 開発の社会的背景 ■

地球環境の保全と持続可能な社会の構築に向け、エネルギーの多様化と低炭素社会の実現が世界的な課題となっている。このような中、利用時に二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)を排出しないクリーンエネルギーとして「水素」への期待が高まっている。水素をエネルギー源とした燃料電池自動車や定置式電池においては、高純度な水素を供給することが必要な固体高分子型の燃料電池が多く採用されている。

水素精製法の中で、単工程で純度 100 % の水素を精製できる金属系水素透過膜が注目され、中でも PdCu 合金はその高い耐久性と触媒機能のため世界中で研究開発が進められている。しかし、従来の成膜法では前処理や薄膜化に複数のプロセスが必要であり、簡略な成膜法の開発が求められていた。

## ■ 研究の経緯 ■

産総研 FREA は開所以来、「新しい産業の集積を通じた復興への貢献」を使命とし、2013 年度からは、東日本大震災の被災地(福島県、宮城県、岩手県の三県)に所在する企業を対象とした「被災地企業のシーズ支援プログラム」を実施してきた。産総研と山王の両者は、本プログラムのもとで、電解めっきを用いたパラジウム(Pd)系水素透過膜の研究開発を共同で推進してきた。

今回、PdCu 合金をワンステップで成膜できれば従来の成膜法の課題を克服できると考え、電解めっきによるワンステップ成膜の技術開発に取り組んだ。

## ■ 研究の内容 ■

水素精製用の PdCu 合金膜は高い機械的強度や水素透過性、均質な膜質などを兼ね備えることが必要である。このような PdCu 合金膜を作製するには、Pd と Cu の合金比率や結晶構造制御などの最適化が求められる。今回、電解めっきで水素精製用の PdCu 合金を成膜するための最適な合金比率や、組成ムラが少なく、厚さも均質になる 2 種の異なる金属の析出法を見いだした。これは、山王のめっき技術で成膜しためっき膜を産総研のさまざまな技術によって分析・解析し、その結果をめっき技術にフィードバックすることで実現できた。それによって、圧延法よりも容易で、省エネルギー化を達成できる電解めっきによる水素精製用 PdCu 合金の成膜法の開発に至った。

図 1(a)に電解めっきの様子を示す。電解めっきには特殊な装置などは使用しておらず、市販のステンレス基板(6 cm × 6 cm)と量販されている整流器を用いた。めっき膜は、膜の端に切り込みを入れることで基板から剥離でき、単体のめっき膜として回収できる(図 1(b))。また、流す電流の大きさ(電流密度)とめっき時間の制御により、膜厚も調整できる。

基板から回収しためっき膜から水素透過試験用めっき膜を切り取り(図 1(c))、Pd と銅(Cu)の組成を分析したところ、原子比で Pd と Cu の比率は 49:51 であった。PdCu 合金膜の中で最も水素透過量が高い Pd と Cu の組成は 47:53 であることが知られており、これに近い組成を実現できていた。また、6 cm × 6 cm のめっき膜の端部と中央部の濃度差は小さく、原子比で ±3 % 程度であった。

本件配布先: 産総研 → 経済産業記者会、経済産業省ペンクラブ、中小企業庁ペンクラブ、資源記者クラブ、文部科学記者会、科学記者会、筑波研究学園都市記者会、福島県政記者クラブ、郡山記者クラブ、宮城県政記者クラブ、岩手県政記者クラブ、東北電力記者クラブ

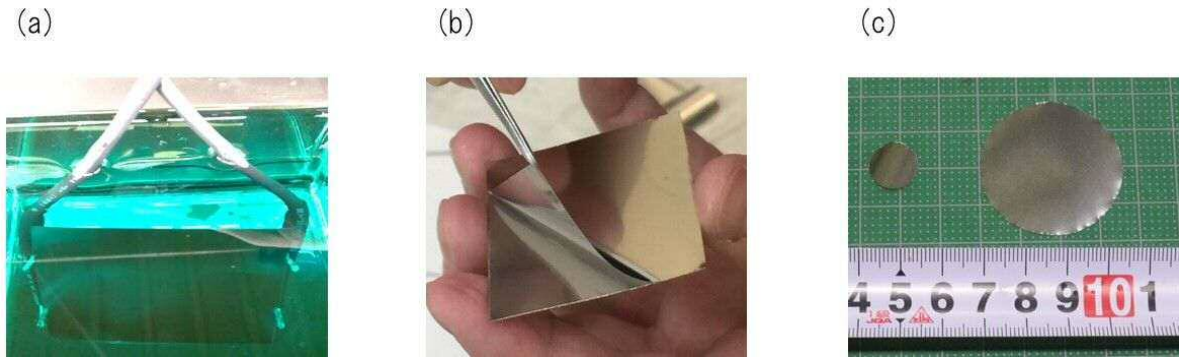


図1 (a)電解めっき中の様子(基板は6 cm×6 cmのステンレス板) (b)めっき膜を基板から剥離し回収している様子 (c)水素透過試験用に切り取っためっき膜

次に、めっき膜の機械的性質を調べた。機械的性質の評価には引っ張り試験が一般的であるが、膜厚5  $\mu\text{m}$  や10  $\mu\text{m}$  という金属箔試料の場合には試験中に破膜する可能性が高いため通常の引っ張り試験での評価が難しい。そこで、数  $\mu\text{m}$  程度の膜厚試料でも定量的に機械的性質が評価できるように、産総研と山王が考案した手法を用いた(特許第 6265196 号)。この手法は、試料をホルダーで挟み、球形の治具で押込んだ時の荷重による膜の伸びと膜が破膜するポイントの荷重を求めるものである(図 2 (a))。膜厚5  $\mu\text{m}$  と10  $\mu\text{m}$  のめっき膜と圧延膜を評価したところ、いずれの膜厚でも、伸びでは1.7倍、破膜ポイントの荷重は3倍と、めっき膜の方が高かった(図 2(b))。より高強度であり、また伸びが大きくより高荷重に耐えられるということは、めっき膜は圧延膜より破膜しにくく、より容易に装置へ組み込める可能性を示している。

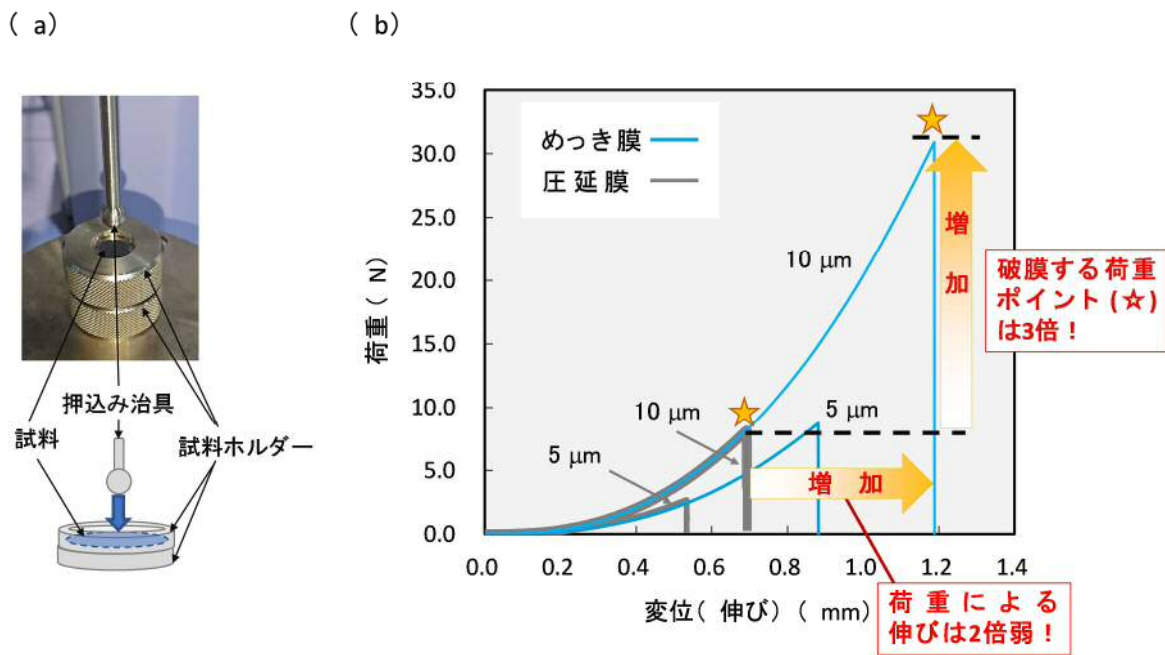


図2 (a)機械的性質評価試験のセットアップ (b)めっき膜と圧延膜(膜厚5  $\mu\text{m}$  と10  $\mu\text{m}$ )の変位(伸び)に対する荷重の関係

ピークトップは破膜するポイントを示す

本件配布先: 産総研 → 経済産業記者会、経済産業省ペンクラブ、中小企業庁ペンクラブ、資源記者クラブ、文部科学記者会、科学記者会、筑波研究学園都市記者会、福島県政記者クラブ、郡山記者クラブ、宮城県政記者クラブ、岩手県政記者クラブ、東北電力記者クラブ

最後に、膜厚が 10 μm のめっき膜と圧延膜の水素透過試験を行った。めっき膜では直径 1.2 cm と 2.3 cm、圧延膜では 1.2 cm の試料で評価した。直径が 1.2 cm の試料では支持体を用いず膜単体で評価し、直径が 2.3 cm のめっき膜試料では多孔質ニッケルを支持体として用いて評価した(支持体の水素透過度に与える影響は無視できることは確認している)。水素透過試験の前後でヘリウムガスを用いた試料の破膜チェックを行い、いずれも破膜していなかったことから、ピンホールなどの欠陥のない緻密な膜であるといえる。また、めっき膜と圧延膜の水素透過度の温度依存性(図3)については、めっき膜と圧延膜はほぼ同等で、いずれも文献値の  $5 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1/2}$  (図 3(b)の中央の点線)以上の値を示し、過去に報告されている PdCu 合金と遜色ない性能を示した。なお、同一温度における水素透過能の経時変化を測定し、長時間耐久性については現状は圧延膜に劣るが、組成最適化などを行うことで耐久性向上の見込みは立っている。

これらの結果より、従来技術では達成困難であった成膜法の大幅な簡略化を実現し、高強度の水素精製用 PdCu 合金が得られることを示した。

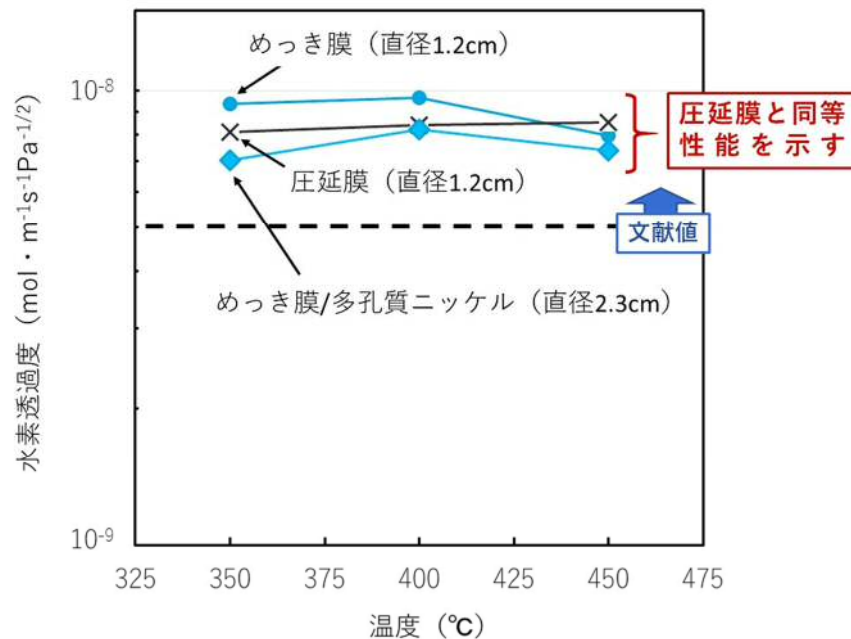


図3 めっき膜と圧延膜の水素透過度の温度依存性

膜厚は何れも 10 μm

■ 今後の予定 ■

今後は、より大面積のめっき膜を成膜するめっき技術の確立と長時間耐久性の向上を図る。また、実用化に関しては、めっき膜の単体としては今後 1~2 年以内の事業化を、めっき膜を用いた水素精製装置の事業化は 3 年以内を目指す。

本件配布先: 産総研 → 経済産業記者会、経済産業省ペンクラブ、中小企業庁ペンクラブ、資源記者クラブ、文部科学記者会、科学記者会、筑波研究学園都市記者会、福島県政記者クラブ、郡山記者クラブ、宮城県政記者クラブ、岩手県政記者クラブ、東北電力記者クラブ

## 【用語の説明】

### ◆パラジウム銅(PdCu)合金

パラジウム(Pd)と銅(Cu)からなる合金。水素精製用の合金膜としては、組成は原子比で 5:5 近傍、温度は 450 °C未満で使用されることが多い。銅が原子比で 50 %以上含まれるため、高価なパラジウム使用量を低減できる。また、化石燃料中に含まれる硫黄の被毒に強い。

### ◆電解めっき

成膜法の一つ。めっき浴中にめっきしたい部材を陰極として、めっきする金属を陽極として浸す。めっき液に溶解しない不溶性の陽極を用いることもある。外部電源から電子を供給して、溶液中の金属イオンを金属として還元し、陰極に析出させる。シンプルな装置、前処理・膜厚制御が容易、大量生産に向き、再現性が高いといった利点があるが、めっきしたい部材には電導性が必須という制約がある。一方、外部電源から電子を供給せずに還元剤の酸化による電子供給で、金属イオンを金属にする手法を無電解めっきという。電導性基板という制約は無く、電解めっきと同様の利点があるが、異なる点として煩雑な前処理が必要、組成制御が困難、膜試料に不純物が混入しやすいなどが挙げられる。

### ◆被災地企業のシーズ支援プログラム

東日本大震災において甚大な被害を受けた被災地(福島県、宮城県、岩手県の 3 県)の企業が開発した再生可能エネルギーに関連するシーズを、産総研 FREA が技術支援する事業。本事業では、企業のシーズ技術・製品などを産総研のノウハウや研究設備を用い、技術の性能評価などの技術支援を実施している。その成果を当該企業での実用化を通じて、被災地域における新たな産業の創出を目的としている。

なお本事業は 2018 年度より、「被災地企業等再生可能エネルギー技術シーズ開発・事業化支援事業」として、被災地企業などがコンソーシアムを組み、これまでの成果である技術シーズを集結した被災地三県発の再生可能エネルギー関連産業の事業化を目指す新たな支援事業を展開している。

### ◆従来の成膜法

従来の成膜法としては、圧延法、蒸着法、電解/無電解めっき法が挙げられる。最も典型的なものは圧延法であるが、金属元素インゴットの溶解→目的の厚さまで繰り返し圧延する、という複数の工程を必要とする。また、薄膜化が難しく、生産性は低くなり高コストになる。蒸着法は超高真空の装置を必要とし、大面積化や大量生産に向いていない。従来の電解/無電解めっき法での PdCu 合金の成膜は、Pd 層の上に Cu 層を堆積し、熱処理を施して合金化することが一般的で、複数の工程が必要であった。

### ◆金属系水素透過膜

金属原子の隙間を利用した究極の「原子ふるい」で水素だけを膜に透過させて、100 %の純水素を精製する金属膜のこと。膜にピンホールがあり、その中を水素ガス(水素分子)が通るのではなく、膜の入り口側の表面で水素分子が水素原子へ解離し、原子が膜中を拡散し、膜の出口側表面で水素原子が再結合して水素ガスとなることで水素の精製を行う(1 ページ目の図(左)の丸枠を参照)。このため原理的に単工程で完全な精製が可能となる。金属系水素透過膜として Pd 合金系の他に、水素透過能が高

本件配布先: 産総研 → 経済産業記者会、経済産業省ペンクラブ、中小企業庁ペンクラブ、資源記者クラブ、文部科学記者会、科学記者会、筑波研究学園都市記者会、福島県政記者クラブ、郡山記者クラブ、宮城県政記者クラブ、岩手県政記者クラブ、東北電力記者クラブ

いニオブ、バナジウム、タンタルの合金系が知られている。

#### ◆多孔質ニッケル

表裏に貫通した細孔(直径数 $\mu\text{m}$ )が多く開いたニッケルめっき膜。しなやかで耐熱性に優れ、高い水素流通性を示す。詳細は特許第 6319771 号(山王との共同)や金属学会欧文誌 *Materials Transactions* (Endo et al., *Mater. Trans.* 58 (2017) 1093)に記載されている。

#### ◆水素透過度

水素の透過しやすさを表す値。金属系水素透過膜の性能を評価する値として広く用いられている。