Rh 電析膜中の水素誘起超多量空孔の影響

福室直樹^{a,*}, 成田真嗣^b, 八重真治^a, 松田 均^a^a 兵庫県立大学 大学院工学研究科 (〒 671-2280 兵庫県姫路市書写 2167)^b 兵庫県立大学 工学部 (〒 671-2280 兵庫県姫路市書写 2167)

Influence of Hydrogen-Induced Superabundant Vacancies in Electrodeposited Rh Film

Naoki FUKUMURO^{a,*}, Shinji NARITA^b, Shinji YAE^a and Hitoshi MATSUDA^a^a Graduate School of Engineering, University of Hyogo(2167, Shosha, Himeji-shi, Hyogo 671-2280)^b School of Engineering, University of Hyogo(2167, Shosha, Himeji-shi, Hyogo 671-2280)**Keywords** : Electrodeposited Rh Film, Thermal Desorption Spectroscopy, Superabundant Vacancies, Vacancy-Hydrogen Clusters, Diffusion Enhancement

1. 緒 言

電析膜中に共析した水素が膜の構造と物性にさまざまな影響をおよぼすことは以前から問題とされているが¹⁾, 膜中の水素の存在状態とその作用について具体的な解析が行われるようになったのは最近のことである。昇温脱離スペクトル (Thermal Desorption Spectroscopy : TDS) は, 金属中の水素の脱離温度から, そのトラップ状態と含有量を分析する方法である。TDS を用いた研究から電析した金属中の水素は高温・高水素圧処理された金属中の水素と同様に格子間, 空孔, ボイドなどにトラップされ, 固溶限を越えて存在していることが明らかにされている^{2)~5)}。その中で, 金属中に空孔-水素クラスターとして導入された空孔の濃度は, 通常の金属の融点での空孔濃度 $x_v = 10^{-4} \sim 10^{-3}$ と同程度と高く, これを水素誘起超多量空孔と呼んでいる⁶⁾。この水素誘起超多量空孔によって金属原子の拡散係数は室温で何桁も増加するため, さまざまな影響がもたらされることが示唆されている^{6)~8)}。金属の電析過程では, 高過電圧下で金属原子と水素原子が同時に堆積するため, 室温で多量の空孔-水素クラスターを含む欠陥構造が生成され, 特に電析時に水素を発生しやすい白金族金属については水素誘起超多量空孔による拡散促進効果が顕著に現れることが予測される^{2)~8)}。本研究では, ロジウム (Rh) 電析膜中の水素の存在状態を調べ, 再結晶現象への影響について検討した。

2. 実験方法

50 mM ($M = \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) の $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3$ と 1.05 M の H_2SO_4 からなる Rh めっき浴を用いた。直流電解ではクラックの発生により厚い Rh 膜を得ることが困難であったため, パルス発生装置 (北斗電工 HB-211) を用いて電流密度 $1000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ で通電時間 (T_{on}) を 0.01 msec, 休止時間 (T_{off}) を 0.5 msec, デューティ

比 ($D = T_{\text{on}} / (T_{\text{on}} + T_{\text{off}})$) を約 0.0196 として, 電解研磨した銅基板上に室温で Rh 膜を電析した⁹⁾。析出面積を $1 \times 1 \text{ cm}^2$ として重量法によって Rh 電析膜の析出量と電流効率および膜厚を求めた。四重極型質量分析計 (ANELVA M-100QA-M) を有する昇温脱離分析装置 (TDS) により昇温速度 $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ で温度範囲 300~1000 K の水素の熱脱離スペクトルを測定し, 膜中の水素の存在状態の解析と水素濃度の定量を行った。X 線回折 (Rigaku RINT-2200) および透過電子顕微鏡 (TEM, JEOL JEM-2100) により熱処理前後の組織構造の変化を調べた。TEM 観察用の試料は, 銅基板を硝酸中で溶解し, 剥離した Rh 膜をイオンミリングにより薄片化して作製した。

3. 結果および考察

パルス電解による Rh 膜析出の電流効率は約 80% であり, 水素発生がともなわれたが, 膜厚 $1.5 \mu\text{m}$ 以上の光沢膜が得られた。図 1 に析出 1 時間後に測定した Rh 電析膜の水素の熱脱離スペクトルを示す。全脱離水素量から求めた Rh 電析

Fig. 1 Thermal desorption spectrum of hydrogen from electrodeposited Rh film. The heating rate was 5 K min^{-1} and $x = [\text{H}]/[\text{Rh}]$.

* E-mail : fukumuro@eng.u-hyogo.ac.jp

Fig. 2 TEM images of electrodeposited Rh films. As-deposited (a), (b), and after annealed at 600 K (c), (d) and 1000 K (e), (f).

膜中の水素濃度 $x = [H]/[Rh]$ は 2.0×10^{-2} であり、常温常圧では水素をほとんど固溶しない Rh に電析過程で過飽和の水素が強制固溶されたことがわかった。400 K 付近のショルダーピークは電析してから数日後には現れなくなることから、格子間と格子欠陥などに弱くトラップされた拡散性の水素の脱離によるものと判断できる。これよりも高温側に見られる脱離ピークは膜中に安定に存在する水素の脱離に起因するものであり、脱離温度から 500 K 付近のピークは空孔-水素クラスターとしてトラップされた水素の脱離、700~900 K に見られる複数のピークは複空孔またはボイド中にトラップされた水素の脱離と推測される^{2),6)}。この他にも昇温にともなうさまざまな格子欠陥の解消の過程で起こる水素の脱離がスペクトルに重畳されていると考えられる。Rh 電析膜の X 線回折図形は (111) 面に優先配向した fcc 構造を示し、水素化物の形成は認められなかった。

図 2 に Rh 電析膜の熱処理前後の膜面 TEM 像を示す。析出時の Rh 膜は双晶と積層欠陥を有する 100 nm 以下の微細粒組織であり、いくつかの結晶粒内にはナノボイドが観察された(図 2 (a), (b))。Rh 膜の (111) 回折線の半価幅から Scherrer 式で求めた結晶粒径は、析出時では 45 nm であったが、空孔にトラップされた水素が全て脱離する温度 600 K で 1 時間熱処理した後では 81 nm に増大していた。この熱処理後の Rh 膜の TEM 像から、面欠陥が減少して粒成長した組織が観察され、ほとんどの結晶粒内に大量のナノボイドが見られるようになった(図 2 (c), (d))。これらの結果から、過飽和の水素を固溶した Rh 電析膜は、Rh の融点 2239 K から予測される再結晶温度 900 ~ 1120 K よりも低い温度で粒成長を起こしたことが確認された。Rh 電析膜中の水素 ($x = [H]/[Rh] = 2.0 \times 10^{-2}$) のほとんどは空孔-水素クラスターとして存在し、これは通常の金属の融点での空孔濃度 $x_v = 10^{-4} \sim 10^{-3}$ を超えている。従って、600 K の熱処理で見られた結晶粒の成長は、水素の脱離によって不安定になった水素誘起超量空孔が結晶粒界に移動して消滅する過程で金属原子との位置交換が進行する拡散促進効果によって引き起こされたと

説明できる^{6)~8)}。そして、結晶粒内の大量のナノボイドは過剰に存在する空孔が凝集して生成したものであると考えられる。Rh 電析膜中の水素が全て脱離する 1000 K で熱処理を行うと結晶粒はさらに増大し、100 nm より大きくなった結晶粒内の面欠陥とナノボイドは減少して結晶粒界に数十 nm のボイドが多く見られるようになった(図 2 (e), (f))。これは、Rh の再結晶温度付近で面欠陥の解消と結晶粒同士の合体が進行する過程で、結晶粒内の大量のナノボイドが結晶粒界に移動して凝集したことを示している。このことから、700~900 K に見られた複数の水素の脱離ピークは面欠陥とボイドの消滅に起因することが示唆された。

4. 結 言

Rh 電析膜中の水素の存在状態とその効果について検討した。水素は Rh 膜中に過飽和に固溶して、多量の空孔、双晶、積層欠陥およびナノボイドなどの欠陥構造を形成して存在する。水素誘起超量空孔からの水素の脱離にともなう拡散促進効果によって、低温で Rh 膜の再結晶現象が認められた。

(Received April 20, 2011 ; Accepted May 11, 2011)

文 献

- 1) Ch. J. Raub ; *Plat. Surf. Finish.*, **80**, (9), 30 (1993).
- 2) Y. Fukai, M. Mizutani, Y. Yokota, M. Kanazawa, Y. Miura, T. Watanabe ; *J. Alloys Compd.*, **356-357**, 270 (2003).
- 3) Y. Miura, S. Yokota, Y. Fukai, T. Watanabe ; *Mater. Trans.*, **46**, 963 (2005).
- 4) Y. Fukai, T. Hiroi, N. Mukaibo, Y. Shimizu ; *J. Japan Inst. Metals*, **71**, 388 (2007).
- 5) H. Hagi, M. Higashi ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **53**, 54 (2002).
- 6) 深井 有, 田中一英, 内田裕久 ; 水素と金属, p. 241 (内田老鶴圃, 1998).
- 7) Y. Fukai ; *J. Alloys. Compd.*, **356-357**, 263 (2003).
- 8) H. Koike, Y. Shimizu, A. Yazaki, Y. Fukai ; *J. Phys.: Condens. Matter*, **16**, 1335 (2004).
- 9) W. S. Miu, Y. S. Fung ; *Plat. Surf. Finish.*, **73**, (3), 58 (1986).