ジニトロスルファト白金 (Ⅱ) 酸浴から電析した Pt 膜中の水素

久永 尚哉^a, 福室 直樹^a, 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)

Hydrogen in Electrodeposited Pt Films from Dinitrosulfatoplatinate (Ⅱ) Solution

Naoya HISANAGA^a, Naoki FUKUMURO^a, Shinji YAE^a and Hitoshi MATSUDA^{a,*}

^a Graduate School of Engineering, University of Hyogo(2167, Shosha, Himeji-shi, Hyogo 671-2280)

Keywords : Pt Electrodeposition, Thermal Desorption Spectroscopy, Vacancy-Hydrogen Clusters, Diffusion Enhancement, Grain Growth

1. 緒 言

高温高水素圧下に置かれた金属には、水素の導入によって多量の原子空孔が生成されることが知られている¹⁾。この多量空孔は金属原子の拡散を促進し、ポイドやクラックの形成などをもたらすため、金属材料の性質に影響を及ぼすと考えられている^{2),3)}。金属の電析過程においても、膜中への水素の共析による多量空孔の生成が報告されており⁴⁾、めっき膜の構造と物性に影響を与えることが予測される。我々はめっき膜中の水素について研究を進めており⁵⁾、水素の共析によって Cu 電析膜では室温再結晶が引き起こされ⁶⁾、Rh 電析膜では数百℃の熱処理でポイドの形成と結晶粒成長が起こることを報告した⁷⁾。本稿では、ジニトロスルファト白金(Ⅱ)酸浴から電析した Pt 膜中の水素が組織構造と再結晶現象に及ぼす影響について報告する。

2. 実験方法

Pt めっき浴として $26 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ のジニトロスルファト白金 (Ⅱ) 酸 ($\text{H}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{SO}_4$) 水溶液 50 cm^3 (pH を硫酸で 0.8 に調整) を用いた。加熱した 60 % 硫酸で酸洗処理した Ti 基板 (析出面積: 1 cm^2) 上に、浴温 328 K、電流密度 $50 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ の条件で膜厚約 $1 \mu\text{m}$ の Pt 膜を電析した。Pt 膜の水素の熱脱離スペクトルを、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) によって、昇温速度 $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 、温度範囲 300~700 K で測定した。MgH₂ を標準試料として、Pt 膜中の水素濃度の定量を行った。X 線回折計 (XRD, 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 Pt 膜の組織構造変化を調べた。熱処理は真空中において所定の温度で 30 分間保持して行った。TEM 観察用の試料は、Ti 基板を溶解して得られた Pt 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

Pt 析出の電流効率は約 27 % であり、密着性の高い光沢膜が得られた。電析中に気体が発生したことから、電流効率が低い原因は多量の水素発生によるものと考えられる。図 1 に Pt 電析膜の水素熱脱離スペクトルを示す。約 400 K から水素の脱離が始まり、ブロードな二つのピークが見られた。300 K~700 K の昇温過程における全脱離水素量から求めた Pt 膜中の水素濃度 (原子比 $x = [\text{H}] / [\text{Pt}]$) は 5.0×10^{-2} であった。この値は Pt の水素固溶度 ($0.12 \times 10^{-12} \text{ at. \%}$ at 409 °C, $1.64 \times 10^{-2} \text{ at. \%}$ at 1342 °C)⁸⁾ を超えており、多量の水素が電析により Pt 膜中に共析されることがわかった。

図 2 に熱処理前後の Pt 電析膜の X 線回折図形を示す。析出時の膜は fcc 構造を示し、若干の格子収縮が認められたが、水素化物の形成は認められなかった (図 2 (a))。460 K で熱処理した Pt 膜では、ブロードなピークと鋭いピークが重なった回折図形となった (図 2 (b))。500 K で熱処理した Pt 膜では、さらに強度が高く鋭いピークとなり、半値幅は

Fig. 1 Thermal desorption spectra of hydrogen from electrodeposited Pt films.

Continuous line: as-deposited, broken line: after heat treatment at 500 K.

Heating rate: $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, x : atomic ratio of hydrogen to Pt ($[\text{H}] / [\text{Pt}]$).

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

Fig. 3 TEM images of electrodeposited Pt films. As-deposited (a), (b), after heat treatment at 460 K (c), (d), and 500 K (e), (f).

Fig. 2 XRD patterns of electrodeposited Pt films. As-deposited (a), after heat treatment at 460 K (b), and 500 K (c). ● : Substrate (Ti).

小さくなった(図2(c))。格子収縮は熱処理によって緩和され、1000 Kの熱処理でバルク Pt の格子定数(0.3923 nm)⁹⁾とほぼ同じとなった。

図3に Pt 電析膜の熱処理前後の膜面 TEM 像を示す。析出時の Pt 膜は結晶粒径 10 nm 以下の微細粒組織であり、粒内には多数のナノボイドが観察された(図3 (a), (b))。460 K で熱処理後の Pt 膜では、微細粒組織の中に数 μm に粗大化した結晶が観察された(図3 (c), (d))。これは粒成長の始まりをとらえたものであり、図2 (b)の X 線回折のピーク形状と対応している。500 K で熱処理後の Pt 膜では、全ての結晶粒が数 μm に成長した(図3 (e), (f))。これより高温(800 K)の熱処理を施しても 500 K の場合と同様の組織となり、TEM 像からは変化は認められなかった。Pt の融点(2043 K)から再結晶温度は約 1000 K と予測されるが、本研究で作製した Pt 電析膜では 460 K から結晶粒成長が見られた。このような低温での再結晶現象は前報の Cu 電析膜や Rh 電析膜でも認められている^{5), 6)}。しかし、Pt 電析膜ではそれらよりも多

量の水素が共析されており、より大きな粒径への結晶粒成長が観察された。

これらの結果は次のように説明できる。Pt 電析膜中には、多量の共析水素に誘起されて、多量の空孔が生成すると推測される。多量空孔の存在により、Pt 膜の結晶格子が収縮するとともに、一部の空孔の集積によりボイドが形成される。460 K の熱処理では、水素の脱離にともない、空孔を介した金属原子の拡散が活発となって、粒成長が進行する。500 K の熱処理では、低温側の水素が脱離して全ての結晶粒が粗大となる。さらに高温側では、顕著な粒成長は起こらないが、空孔の拡散は継続して、1000 K 程度まで格子収縮の緩和が続く。

4. 結 言

ジニトロスルファト白金 (II) 酸浴から電析した Pt 膜中の水素とその影響について検討した。Pt 電析膜中には多量の水素が共析されており、比較的低温(460 K)の熱処理によって水素の脱離をともないながら顕著に粒成長することが明らかとなった。これは水素の共析とともに多量の空孔が生成されたため、金属原子の拡散が促進されたものと考えられる。

(Received June 11, 2012 ; Accepted July 7, 2012)

文 献

- 1) Y. Fukai ; *Materia Japan*, **50**, 465 (2011).
- 2) Y. Fukai ; *Materia Japan*, **50**, 521 (2011).
- 3) Y. Fukai ; *Materia Japan*, **51**, 8 (2012).
- 4) Y. Fukai, M. Mizutani, S. Yokota, M. Kanazawa, Y. Miura, T. Watanabe ; *J. Alloys Compd.*, **356-357**, 270 (2003).
- 5) N. Fukumuro, S. Yae, H. Matsuda, Y. Fukai ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **63**, 222 (2012).
- 6) N. Fukumuro, T. Adachi, S. Yae, H. Matsuda, Y. Fukai ; *Trans. Inst. Met. Finish.*, **89**, 198 (2011).
- 7) N. Fukumuro, S. Narita, S. Yae, H. Matsuda ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **62**, 317 (2011).
- 8) T. B. Massalski ; *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd, ed. (ASM International, Materials Park, OH, 1990) (CD-ROM).
- 9) L. G. Berry ; *Powder Diffraction File*, Joint Committee on Powder Diffraction ed., **1-5**, p. 576 (Park Lane, Swarthmore, Pennsylvania, 1974).