RF スパッタリング法による Ti-Ni 水素吸蔵合金膜の作製

釜 崎 清 治*, 岡 島 健 一*

Formation of Hydrogen Absorption Ti-Ni Alloy Films by RF Sputtering

Seiji KAMASAKI* and Kenichi OKAJIMA*

Key Words : RF Sputtering, Hydrogen Absorption Film, Ti-Ni Alloy

1. 緒 言

水素吸蔵合金膜は燃料電池水素透過膜電極¹⁾としての利用にとどまらず、粉末合金に比べて電気伝導、熱伝導が容易²⁾でクラックの発生や微粉化を生じにくい³⁾ことから、水素センサーあるいは水素精製・分離膜などへの応用も期待される。一方、クリーンでエネルギー密度が高いという水素自身の持つ特長を合わせ生かすためには、多量の水素を吸蔵することのできる合金の開発が必要となる。これには化学式量が小さい合金を選択する必要があり、希土類元素に比べ Ti, V そして Cr の水素化物およびそれらの合金の方が有利といえる。電気化学系では、合金の耐食性の点から一般にはアルカリ電解液が使用されるが、これらのうち V, Cr とその合金の多くはアルカリ中でも強い腐食作用を受けるため使用には適さない⁴⁾。

本報では、Ti 系水素吸蔵合金の中でも電気化学系内の水素吸蔵に対し安定で比較的活性の高い⁵⁾ことで知られる Ti-Ni 合金を選択し、広い組成範囲にわたる薄膜を簡便に得ることを目的に、複合ターゲットを用いた高周波スパッタリング法での成膜を検討した。

2. 実験方法

複合ターゲットは、ニッケル (3 inch-φ, 99.99%) 上の所定の位置に複数のチタンチップ (5 × 10 mm² × 1 mm, 99.9%) を載せ構成した。表 1 に複合条件 (Ti, Ni の面積百分率で表示) を示す。スパッタガスには純アルゴン (圧力; 5.0 × 10⁻¹ Pa) を使用し、RF 電力 200W でテフロンあるいは岩塩上に厚さ約 0.1 ~ 4 μm の合金膜を成長させた。得られた試料に対し、ICP 発光分光法による組成分析、X 線回折 (ターゲット; Co) および電子顕微鏡による膜構造の検討を実施した。またこれら生成膜の水素吸蔵の可否に関しては、40wt.% KOH 中での充放電試験により調査した。

3. 実験結果および考察

スパッタ膜の組成分析の結果を表 1 に示す。複合比率に比べ膜組成が多少チタンリッチとなっているが、これはスパッタリングガンのマグネトロン近傍にチタンチップを集中配置したことに起因している。表に示される通り、本研究で設定された条件に対し Ti-40at.%Ni ~ Ti-90at.%Ni という組成範囲に該当するスパッタ膜が得られた (ここでは便宜的に TiNi₃ の形で表示する)。なおスパッタ速度は 3.3 ~ 5.6 μm/h で、チタンのスパッタ率がニッケルに比べ小さいことを反映し⁶⁾、チタン複合比率の増加にともない減少した。

図 1 (a) にスパッタ膜からの X 線回折プロファイルを示す。TiNi₃ 膜のプロファイルに見られる $\theta = 52^\circ$ 付近の鋭いピークは Ni(111) に対応しており、ニッケルが極めてリッチである場合金属 Ni 相が混在することを示していた (表 1)。この点を除くと、スパッタ膜には共通して $2\theta = 51 \sim 54^\circ$ (Ti, Ni の原子半径の差などを反映しているものと考えられる) を中心にブロードなピークが観察され、X 線回折の上からはスパッタ膜が非晶質構造となっていることが示唆された。図 1 (b) に TiNi_{2.6} 膜の電顕写真を一例として示す。非晶質特有のコントラストを持つマトリックス中に黒い回折コントラストを持つ微細な結晶相 (矢印) が観察され、非晶質を基本とする本スパッタ膜の組織上の特長が理解できる。

スパッタ膜は 400 ~ 500°C での熱処理により結晶化した。一例として、TiNi_{0.8} 熱処理膜 (真空度約 5 × 10⁻⁴ Pa の雰囲気中で 1 時間実施) の X 線回折プロファイルを図 1 (a) に示す。金属間化合物 TiNi 相、TiN 相および金属 Ni 相の生成を示す TiNi(110)、TiN(200) および Ni(111) ピークなどが観察される。なお TiN 相は、熱処理過程で生成したものと考えられる。

以上、一部の組成で生成膜中に金属 Ni 相が混在したが、簡易型の複合ターゲットによって比較的広い組成範囲の Ti-Ni 非晶質膜が作製可能であることが確認された。

次に、これらの水素吸蔵能について検討した。厚さ約

* 東京都立大学工学部 (〒192-03 東京都八王子市南大沢 1-1)
Fac. of Tech., Tokyo Metropolitan Univ. (1-1, Minami-ohsawa, Hachioji-shi, Tokyo 192-03)

Table 1 Surface area ratio of titanium and nickel in a split-type target and composition of sputtered Ti-Ni films.

No.	Ratio in a target		Composition of films		X in TiNi _x	Ref.* ²
	Ti	Ni	Ti	Ni		
1	10	90 (%)	10.7	89.3 (at%)	8.3	Amor. + Ni
2	15	85	20.4	79.6	3.9	Amor. + Ni
3	19	81	27.8	72.2	2.6	Amor. + Ni
4	29	71	32.9	67.1	2.0	Amor.
5	21* ¹	79	34.3	65.7	1.9	Amor.
6	41	59	44.9	55.1	1.2	Amor.
7	52	48	55.8	44.2	0.8	Amor.

*1 In this target almost all titanium tips were located in a field of the planner magnetron.
*2 These show the crystallographic phases of sputtered Ti-Ni films determined by the X-ray diffraction analysis. (Amor. ; Amorphous phase, Ni ; Metallic nickel phase)

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of sputtered Ti-Ni films before and after heat-treatment (a), and an electron-micrograph and its diffraction pattern of sputtered TiNi₂₆ film (b).

2 μm の膜電極に対し 50A/m²の定電流でカソード分極（充電）を行って水素を吸蔵させ、引き続き 5 A/m²，放電終止電位 -0.7V vs.Hg/HgOのアノード分極（放電）を行って吸蔵水素の酸化電流量を調査した。種々充電深度からの放電曲線を，TiNi_{0.8}スパッタ膜を例に示す。図2に示される通り，充電の深度に対応して水素の酸化電流量は増加し，スパッタ膜電極中に水素が吸蔵されていることが確認された。なお十分に活性化状態のTiNi_{0.8}膜電極に対し，結晶性TiNi合金で期待される理論水素吸蔵量（化学量論的にTiNiHまで）に対応する充電を実施した結果，電極の開回路電位は，20℃，40 wt.%・KOH中でTiNiH水素化合物が示す-0.950V vs. Hg/HgOに近い値を示し⁵⁾，水素がスパッタ膜中に安定した状態で吸蔵されていることを裏付けていた。

現在，これらスパッタ膜電極の水素吸蔵挙動の詳細について検討を進めている。

4. 結 論

水素吸蔵能を有する Ti-Ni 膜をスパッタリング法で

Fig. 2 Discharge curves of TiNi_{0.8} film electrodes in 40wt.%・KOH.

簡便に作製することを目的に，簡易型複合ターゲットを用いた膜の作製を行い，その水素吸蔵の可否についての評価を実施した。得られた結論は次の通りである。

- 1) 一部金属 Ni 相の共存が認められたが，広い組成範囲の Ti-Ni 非晶質膜を作製することができた。
- 2) これらのスパッタ膜は，電極のカソード分極によって容易に活性化され，水素を吸蔵した。
- 3) 吸蔵水素は安定した状態でスパッタ膜中に保持されていた。(1992-9-19 受理)

文 献

1) 例えば，F. A. Lewis, A. Obermann, R. V. Bucur, J. N. A. Bell and W. F. N. Leitch ; Power Sources, Vol. 6 , p.259 (Academic Press, 1977)
2) G. Adachi, K. Niki, H. Nagai and J. Shiokawa ; J. Less Commom Metals, 88, 213 (1982)
3) T. Sakai, H. Miyamura, K. Ogura, T. Iwasaki and H. Ishikawa ; Z. Physik. Chem., 164, 1539 (1989)
4) M. Pourbaix ; Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, p.70 (National Association of Corrosion Engineering, 1974)
5) M. A. Gutjar, H. Buchner, K. D. Beccu and H. Saufferer ; Power Sources, Vol. 4 , p.79 (Oriel Press, 1973)
6) K. Kanaya, K. Honjo, K. Koga and K. Toki ; Jpn. J. Appl. Phys., 12, 1297 (1973)