

5族金属水素分離膜上へのPd合金のスパッタコーティングの最適化 Optimization of Pd Alloy Sputter Coating on Group 5 Hydrogen Separation Membranes

松本 佳久¹⁾, 小林 綾斗²⁾

Yoshihisa MATSUMOTO¹⁾, Ryoto KOBAYASHI²⁾

¹⁾ 大分高専 機械工学科, ²⁾ 大分高専 専攻科学生

¹⁾ Dept. Mechanical Engineering, National Institute of Technology, Oita College, JAPAN

²⁾ Advanced Course Student, National Institute of Technology, Oita College, JAPAN

【緒言】

VやNbなどの5族金属は高い水素透過係数, ϕ を有しており, 近年, これらbcc金属ベースの水素透過膜材料の開発が注目されている。中でもNbは最も ϕ が高く, Pdよりも安価であることから, 新たな膜材料として有望である。一方で5族金属は水素解離性を有しないため, 膜表面を水素解離触媒機能のあるPdやPd合金でコーティングする必要がある。しかしながら673K以上の高温ではPdあるいはPd合金被膜とVやNb基材との相互拡散による金属間化合物相の生成により, 水素透過時間の経過に伴って水素透過能が著しく減少する傾向が見られており, 耐久性への懸念がある。

そこで本研究では, これら相互拡散層が及ぼす水素透過への影響を調べるため, 高温保持後の各元素の濃度変化を求めた。また, 高温in-situ TEMを用いた膜断面の観察及びEDX分析により, 膜試料表面近傍の界面の劣化メカニズムの解明に向けた検討を行った。さらに, DCあるいはRFスパッタコーティング条件やコーティング前処理の水素透過能への影響について調べた。

【方法】

図1はRFスパッタでPdコーティングしたNb-5W合金の773Kでの水素透過試験結果の一例である。水素透過時間の経過に伴い水素透過量が低下した。これはPdとNbの相互拡散が原因であると予測したため, 本実験では773Kに加熱したNb-5W合金膜試料の0s, 3.6ksおよび144ks経過後の膜試料の断面TEM観察と, その際のNbとPdの各濃度変化(厚さ方向プロファイル)をEDX分析で求めた。

また結晶粒を微細化した純Vの各種スパッタ条件が及ぼす水素透過能への影響を検討した。

Pd-25Ag合金膜について, <13.3Paの減圧, 室温条件下でのDCマグネトロンスパッタによる成膜と0.2または0.6PaのAr雰囲気下で基板温度を室温, 373K, 573Kに設定したRFスパッタ装置で成膜されたV膜試料についての水素透過能を比較した。

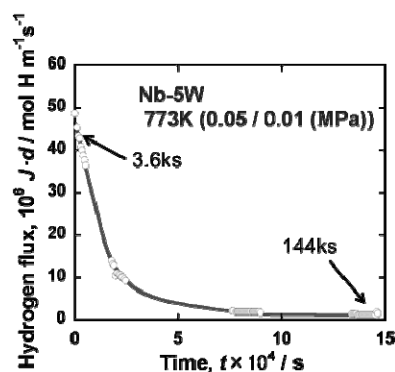


図1 Nb-5Wの水素透過流束の変化

【結果】

Nb-5W合金膜試料の773K, 144ks加熱後の表面近傍には純Pd柱状組織は観察されなかった。またEDXによるPdの濃度プロファイルからは膜試料表面に金属間化合物のNbPd₃が形成されており, これが水素透過流束 $J \cdot d$ 値の減少を招いていることを明らかにした。

Vの各種スパッタ条件の検討については, 図2に示すように, 試料表面の前処理として電解研磨を施し, 基板温度を573KとしてPd-25Ag合金をRFスパッタ法にて成膜させた場合に最も高い水素透過流束が得られることが明らかとなった。実際, FE-SEMによる表面観察でも, この成膜条件の場合に最も緻密かつ高密着度でV水素分離膜表面にPd-25Agが堆積していることが確認された。

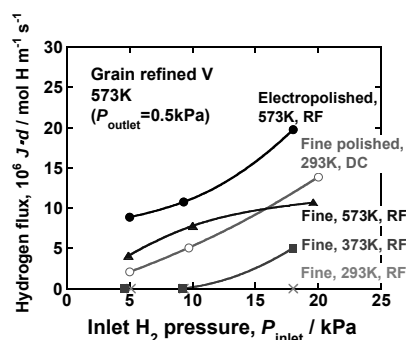


図2 各種スパッタ条件による573Kでの水素透過流束の変化