

A105

無電解メッキ法を用いた水素分離用 Pd-Cu 合金自立薄膜の作製

(産総研)○(正)高橋伸夫・(正)向田雅一*・久松敬子・石塚みさき・(正)原重樹・須田洋幸・原谷賢治

1. 緒言

膜を用いた水素精製法は分離効率が良く、装置の小型化が容易である等の利点がある。特に Pd 金属膜は水素透過特性に優れており、水素精製用金属膜として期待されているが、高価であることや水素脆化による劣化など耐久性の面で問題がある。これらの問題は、他金属と合金化することによって克服することができる。例えば Pd-Cu 合金は純 Pd に比べて優れた耐水素脆化特性を得られることが知られている。加えて高価な Pd の使用量を低減できるため、コスト削減にもつながる。我々は、Pd 微小核分散犠牲層を利用した新しいメッキ法を用いて、厚さ数 μm の Pd 自立薄膜の作製に成功している。今回の発表では、Pd 自立薄膜の両面に Cu をメッキし、さらに熱処理を行なうことによって得られる Pd-Cu 合金自立薄膜の作製を試みたことについて報告を行なう。

2. 実験

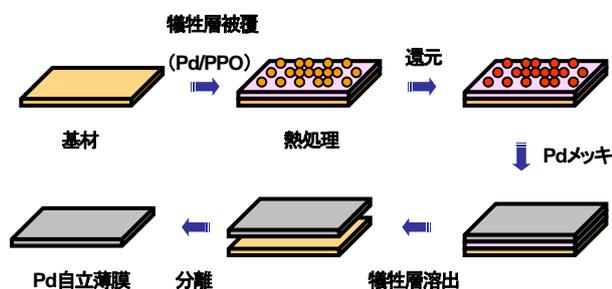


Fig. 1 Preparation of thin Palladium membrane.

Pd 自立薄膜の作製方法を Fig. 1 に示す。まず基材となる高分子フィルムに Pd 微小核分散犠牲層を被覆し、ヒドラジン水溶液を用いて還元を行なった。その後、無電解メッキにより Pd 薄膜を形成し、犠牲層をクロロホルムにより溶解除去することで Pd 自立薄膜を作製した。得られた Pd 自立薄膜を硫酸銅水溶液と数種の試薬で調製した無電解 Cu メッキ浴中(50 ~ 60 °C)に保持することで、Pd 薄膜表面に Cu メッキを施した。Cu メッキの量はメッキ時間で制御し、得られた膜の Pd と Cu の割合(wt %)は Cu メッキ前後の重量変化から求めた。その後、真空中で熱処理(500 ~ 600 °C, 2 ~ 5 時間)することにより Pd-Cu 合金膜を得た。相の同定及び格子定数の変化は、X 線回折により評価した。また表面組織を SEM

で、元素分布を EDX でそれぞれ観察した。

3. 結果

厚さ数 μm ~ 十数 μm の Pd 薄膜表面に、無電解メッキにより密着性の良い Cu 層を作製できた。得られた膜を熱処理し XRD 回折で生成相を調べた結果、500 °C の熱処理では Pd, Cu 及び Pd-Cu 合金のピークが確認され、合金化が不完全であることがわかった。より高温の 600 °C で熱処理した場合には、Pd-Cu 単相が得られることがわかった。Pd-Cu 合金では fcc 構造に比べて bcc 構造の方が水素透過係数は大きいことが知られている。本研究では、600 °C の熱処理条件で fcc のみを有する Pd-Cu 合金が得られた。fcc から bcc へ構造を転移するため 400 °C で 24 時間熱処理を行なったところ、bcc 相のピークは観察されたものの fcc 相のピークも残っていた(Fig. 2)。水素透過試験の結果からは、得られた Pd-Cu 合金薄膜の水素透過係数が報告されている値より低い値となった。これは、今回作製した合金薄膜が bcc 単相ではないためと考えられる。今後、完全な bcc への構造転移条件を明らかにすることで、より高い水素透過特性を有する Pd-Cu 合金自立薄膜の作製を目指す。

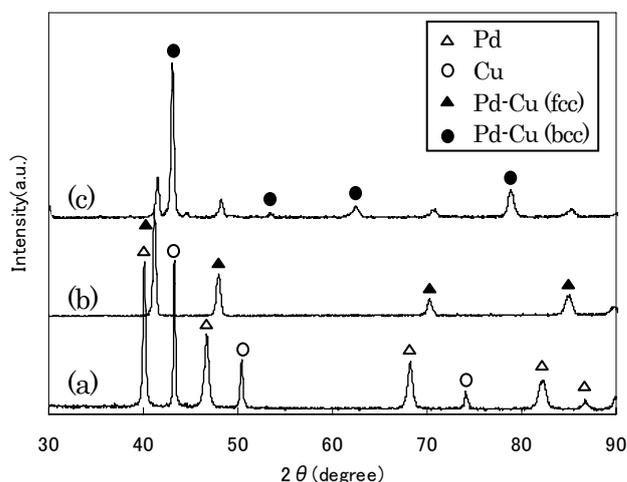


Fig. 2 XRD pattern of the Pd membrane after Cu plating (a), Pd-Cu membranes after annealing at 873 K (b) and after annealing at 673 K (c).

*E-mail: mskz.mukaida@aist.go.jp