

# Pd/Mg 水素吸蔵薄膜の元素濃度分析

伊藤幸一，樋口浩一，藤井敬二\*

## The development of the high-performance hydrogen absorbed material and its utilization (2st Reports)

### XPS analysis of Pd/Mg Thin Films for Hydrogen Storage

ITHO Koichi, HIGUCHI Koichi, FUJII Keiji\*

We have been investigated about Pd/Mg Hydrogen storage films. However, The mechanisms, which Hydrogen diffuses in Pd/Mg films have been unknown well. Therefore, These films were investigated with XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) at 150 . The results suggested during Hydration for Pd/Mg, Mg atoms diffuse toward the surface, and it may cause Pd catalytic deactivation.

キーワード：パラジウム，マグネシウム，水素化，XPS

## 1 緒言

Pd/Mg 水素吸蔵薄膜の水素吸放出特性は表面の状態に依存するため，薄膜表面および内部の濃度勾配および界面に関する情報は重要である。これまで既報<sup>1)</sup>でオージェ分光分析法により成膜時および水素化処理後の薄膜について深さ方向の元素濃度依存性および表面汚染について調べられてきた。今回，水素化処理後の Pd/Mg 薄膜について水素放出温度を維持しながら X 線光電子分光分析を行うことにより，実際の水素放出時に近い状態の表面分析を行った。分析結果から得られた水素放出時の元素濃度変化について報告する。

## 2 実験方法

Pd/Mg 水素吸蔵薄膜の作成方法については既報<sup>1)</sup>に詳細がある。基板はガラス（コーニング#7059，20×20×0.5mm）を用いた。Mg の成膜条件は室温，アルゴン圧 0.7Pa, RF パワー 200W, DC 電流 0.05A であった。Pd の成膜条件は室温，アルゴン圧 0.07Pa, RF パワー 50W, DC

電流 0.1A であった。このとき目的の膜厚になるように時間制御して作成した。水素化処理は水素雰囲気下で 0.1MPa, 100 で 24 時間保持した。表 1 に作成した試料について示す。なお Pd/Mg はガラス基板上に Mg をスパッタにより成膜を行い，Pd をコートしたものである。

表 1 試料作成条件

(a)	Pd(20nm)/Mg(20nm)
(b)	Pd(20nm)/Mg(20nm)+水素化処理
(c)	Pd(20nm)/Mg(100nm)+水素化処理

表 2 光電子分光分析装置仕様

測定室真空度	<10 <sup>-9</sup> mbar
試料導入室	<10 <sup>-6</sup> mbar
X線源	AlMg ツインアノード
	単色化Al
エネルギー分光	hemispherical型CMA
検出器	チャネルトロン
Ag3d <sub>5/2</sub>	368.33eV
アルゴンエッチング時	
測定室真空度	2.0x10 <sup>-6</sup> mbar
加速電圧	3KeV
試料電流値	1.7 μA

\*広島県立東部工業技術センター

X線光電子分光測定については広島県産業科学技術研究所の ESCALab-200iXL を用いた。X線光電子分光分析装置の仕様を表2に示す。X線源は単色化した Al の K 線を用いた。X線光電子分光分析は西部工業技術センターで成膜後、直ちに水素で満たされたガラス保存容器に移され測定まで保管された。

元素濃度の定量では Pd3d および Mg1s スペクトルの測定を行い、ピーク面積を sensitivity factor<sup>2)</sup>を用いて計算することにより原子濃度比を求めた。

### 3 実験結果と考察

#### 3.1 水素化処理前の濃度分布

図1は水素化処理を行っていない試料についての深さ分析の結果である。上層の Pd 薄膜の原子濃度が Ar スパッタ開始後 8分程度から低下し始め、代わりに Mg の濃度が高くなっ

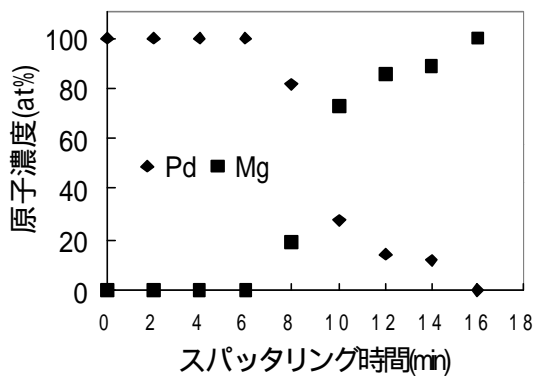


図1 Pd/Mg 積層膜の深さ分析 (水素化前)

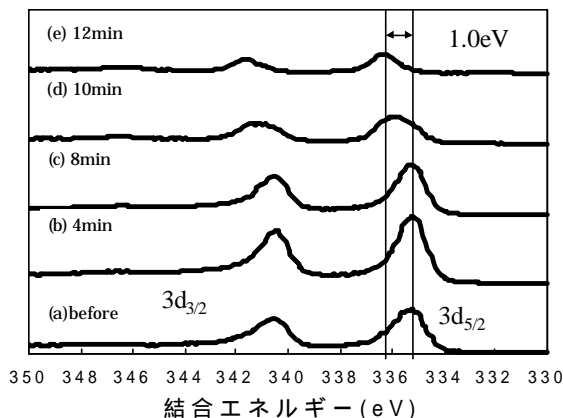


図2 スパッタリングによるピークシフト

ていることから、このあたりで Pd-Mg の界面層が始まっていることがわかる。Pd-Mg 界面で Pd 濃度低下が急峻でないのは、下層の Mg で発生した光電子の脱出深度が 2nm 程度あるのに加え、アルゴンエッチングのフォーカスがややずれているためアルゴンイオンのビームが広がってしまった可能性が考えられる。

図2は深さ方向の Pd3d のピークシフトを示したものである。薄膜表面から Pd/Mg 界面に向かって結合エネルギーが高エネルギー側にシフトしていることがわかる。Pd/Mg 境界付近で、Pd/Mg 合金層が生じているか、もしくはエッチングによるミキシングが起こっているものと思われる<sup>1)</sup>。またこの境界層の厚さは 4nm 程度と見積もられる。

図3は水素化処理後の深さ方向に関する Mg 濃度の分析結果である。これによると表面近傍で水素化処理前には見られなかった Mg の領域が見られた。Mg 濃度は Pd-Mg 境界面に近づくにつれて減少し、界面に達し再び濃度が上昇した。また、この傾向は Pd/Mg の膜厚比を変えた試料によっても同様であった。

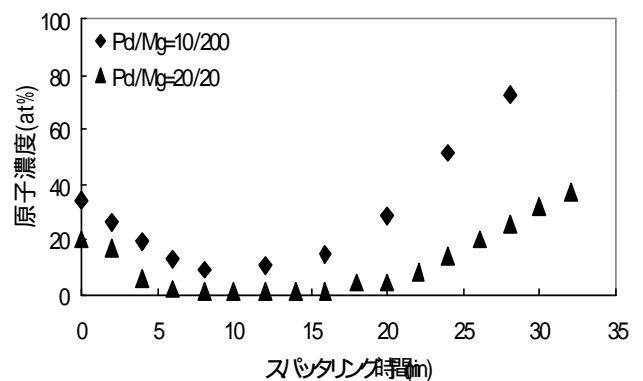


図3 Mg 濃度分布(水素化後)

#### 3.2 水素放出時の濃度分布

次に水素放出時の薄膜の状態を調べるため加熱したまま X線光電子分光測定を行った。図4は加熱状態の測定の概略図である。水素化処理後の試料を加熱ホルダーに取り付け試料の下側から 150 で加熱し、この状態を保持したまま X線光電子分光測定を行った。

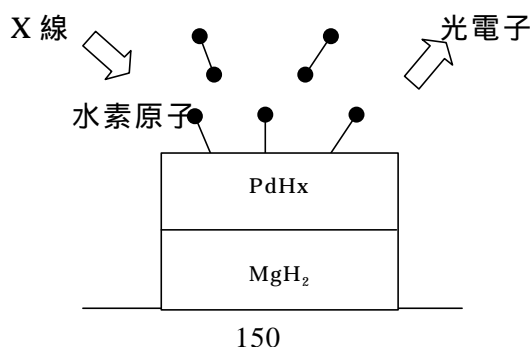


図4 加熱状態でのXPS測定

図5は水素化処理後のPd/Mg薄膜(試料b)に水素放出温度で保持したときのMg濃度変化を測定したものである。

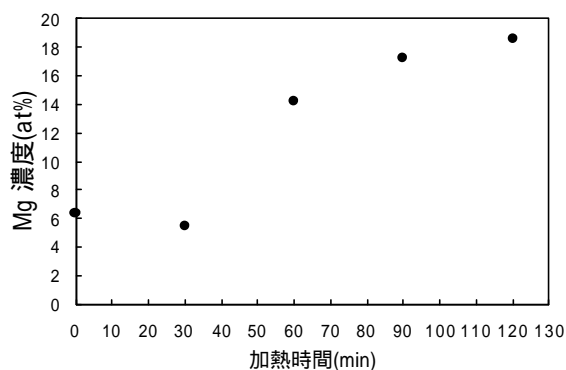


図5 加熱時間によるMg濃度変化

これによると150 保持開始後、最初の30分では濃度変化は見られないが、その後上昇し120分後ではほぼ飽和状態に達していると思われる。このときのMg濃度は18.6at%であり、試料(b)の表面Mg濃度(20.4at%)とほぼ一致した。これは水素放出過程では水素の放出とともに下層のPd-Mg境界層から表面層のPdへMgの移動が起こっているものと考えられる。(図6)この結果、Pd表面層にMgが移動することから表面でPd-Mg合金層もしくはMg領域が形成される可能性がある。これらの相が形成されるとPdの触媒活性が低下し、水素吸蔵放出の繰り返し過程において収蔵能の低下をもたらすことが予想される。MgがPd表面層に移動する機構についてはPd膜が欠陥の多い不均一な膜として形成されていることが原因の一つではないかと推測される。熱によって不安定化したMgは膜に対して垂直方向に存在する欠陥部分を通してPd層に侵

入し、表面に移動しているのではないかと考えられる。

またTanaka<sup>3)</sup>らによるとRFマグネトロンスパッタ法を用いてNi/Nb薄膜を成膜した場合、水素雰囲気下でアニールした場合、今回のPd/Mg薄膜と同様に表面に下層のNbが表面のNi層に移動するのに対し、真空中でアニールした場合、表面のNi層へNbの移動が起こらないことが報告されている。

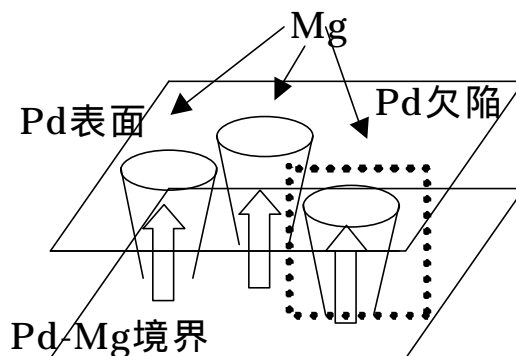


図6 Mg移動モデル

## 4. 結言

Pd/Mg水素吸蔵薄膜についてX線光電子分光分析装置を用いて元素濃度分析を行った。

その結果、深さ方向についての元素濃度分析については既報<sup>1)</sup>のオージェ分光分析結果とほぼ一致した。また水素化薄膜では表面のPd層に下層のPd-Mg境界層からMgが移動し、表面近傍でMg濃度が増大していることが判明した。移動したMg濃度は表面で最大値となり、Pd/Mg境界層に近づくにつれて減少し、Pd-Mg境界層に達した後、増大した。さらに水素放出温度で保持したところPd表面層でMg濃度の増大が見られた。

### 文献

- 1)樋口,梶岡,問山,本多:広島県西部工業技術センター報告, No42,1
- 2)表面科学会編: X線光電子分光法, (丸善)
- 3)K.Tanaka, H.Tanaka, H.Hawaguchi: Journal of Alloy and Compound, 330(2002),256