

## Pd-Mg 多層薄膜の水素吸放出特性

樋口浩一, 梶岡 秀, 問山清和, 本多正英

### Formation and analysis of Hydriding Properties on Some Nano-Composite Films Using In-Situ System with the functions of Thin Film Formation and Analysis of Hydrogen absorption-Desorption Properties (3rd Reports) Hydriding-dehydriding properties of Pd-Mg multi-layer films

HIGUCHI Koichi, KAJIOKA Hideshi, TOIYAMA Kiyokazu and HONDA Masahide

We have been investigated Pd-Mg films for hydrogen absorbed material. The Pd-Mg multi-layer thin films were prepared by sputtering method and examined the hydriding properties. The Pd/Mg/Pd films were absorbed 4 ~ 6 mass % of hydrogen for Mg and 0.15~0.3 mass% for Pd. With increasing Mg thickness, endpoints of hydrogen desorption temperature were changed from 220 °C to 120 °C. The Pd/Mg/Pd/Mg/Pd and Pd/Mg/Pd/Mg/Pd/Mg/Pd films were absorbed about 5 mass % of hydrogen for Mg and 0.1~0.3 mass% for Pd and the endpoints of hydrogen desorption temperature were 120 °C.

キーワード: ナノ複合化, 水素吸蔵, マグネシウム, パラジウム

## 1 緒 言

我々は大量に水素を吸蔵する物質と低温で水素を吸放出する物質を, ナノメーターサイズで構造制御し複合化することにより協力現象を誘発させ, 高性能水素吸蔵物質を開発することを試みている。これまでに我々は, 水素化した Pd/Mg 薄膜の脱水素化特性は Mg の構造に大きく影響を受けることを報告してきた<sup>1-3)</sup>。

本報では, 水素吸放出過程における水素原子の周囲のサブナノ格子の膨張・収縮による弾性エネルギーの開放に伴う協力現象の確認を行うため, パラジウムで挟まれたマグネシウム (Pd/Mg/Pd) 薄膜, Pd/Mg/Pd/Mg/Pd 薄膜や Pd/Mg/Pd/Mg/Pd/Mg/Pd 薄膜を作成し, 水素吸放出特性評価を行った結果を報告する。

## 2 実験方法

既報<sup>1)</sup>で示した in-situ ナノ複合化多層薄膜作成評価装置を用いて実験を行った。基板は, ガラス (コーニング 7059 20 × 20 × 0.5mm) を用いた。成膜は RF 支援マグネトロンスパッタリング法にて室温で行い, マグネシウムはアルゴンガス圧  $1.0 \times 10^{-1}$  Pa,

R.F. パワ=200W D.C. 電圧=0.05V の条件で, パラジウムはアルゴンガス圧  $1.0 \times 10^{-2}$  Pa R.F. パワ=50W, D.C. 電圧=1V の条件で, 目的の膜厚になるようにそれぞれ時間制御して作成した。Pd は 0nm 一定とし Pd/Mg/Pd 薄膜の Mg 膜厚は 50~800nm と変化させた。Pd/Mg/Pd/Mg/Pd 薄膜や Pd/Mg/Pd/Mg/Pd/Mg/Pd 薄膜の Pd および Mg の膜厚は, それぞれ 0nm 200nm 一定とした。作成した薄膜の水素化は, 100 °C 0.1MPa H<sub>2</sub>, 24 時間の条件で行った。得られた薄膜の構造は X線回折装置 (マックスサイエンズ XP18VA CuK $\alpha$  45kV, 200mA) や EM (日本電子 EM-3000F) で, 水素吸蔵量は熱的昇温脱離 (TDS) 分析装置 (日本真空技術) で, それぞれ評価を行った。

## 3 実験結果と考察

### 3.1 Pd/Mg/Pd 薄膜の水素放出特性

協力現象を確認するため Mg の膜厚を変化させて作成した Pd(50nm)/Mg(x nm)/Pd(50nm) 薄膜を水素化後 TDS 分析し, 温度とイオン電流 (m/e=2) の関係を求めた結果を図 1 に示す。マグネシウムの膜厚が増加するとともに水素放出温度は低下していることがわかる。いずれの試料も 2 つのピークを持ち, Mg の膜厚の増加と共に高温側のピーク面積が増大

していることから、低温側のピークはパラジウムの水素化物、高温側のピークはマグネシウムの水素化物からの水素を示していると考えられ、すなわちMgに含まれる水素量が増加していることがわかる。

図1とPd/Mg薄膜の結果をまとめてMgの膜厚と水素放出温度の関係を図2に示す。ここではPdの水素化物の水素放出ピーク温度は低温側の水素放出ピーク温度、Mgの水素化物の水素放出ピーク温度は高温側の水素放出ピーク温度とそれぞれ定義した。Pd/Mg/Pd 3層薄膜においてはMg膜厚が25nmから800nmに増加するとともにPdの水素化物の水素放出ピーク温度は102から47℃、Mgの水

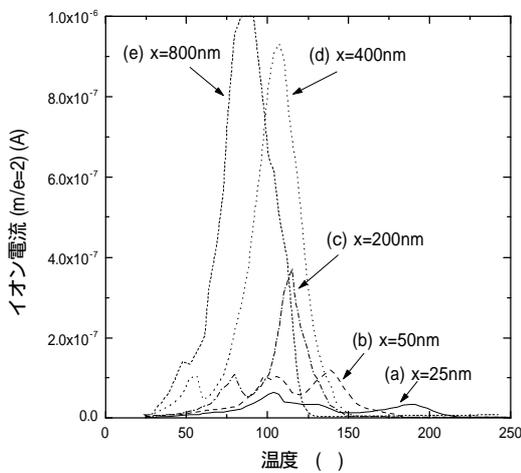


図1 水素化したPd/Mg/Pd薄膜のTDS分析結果 (a) x=25nm, (b) x=50nm, (c) x=200nm, (d) x=400nm および (e) x=800nm)

素化物の水素放出ピーク温度は92から37℃へ、いずれも低下している。いずれの温度もMgが200nm

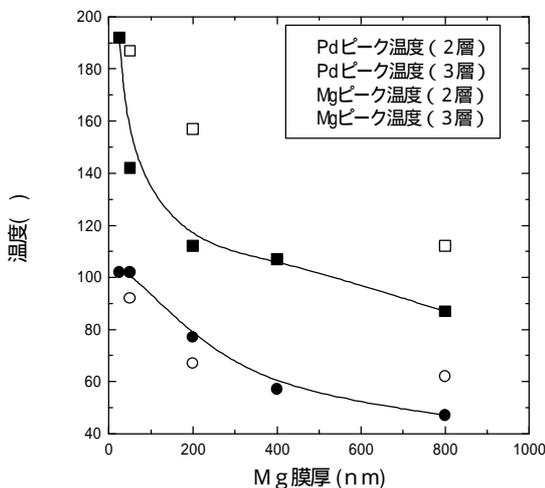


図2 水素放出温度とMg膜厚の関係

まで急激に低下するが、その後は緩やかとなる。同じMg膜厚におけるPd/Mg(2層膜)と比較すると、Pdピーク温度はあまり大きな変化はないが、Mgの水素化物の水素放出ピーク温度の低下が顕著に認められる。

次にMg膜厚と水素吸蔵量の関係を図3に示す。Pd/Mg/Pd薄膜においてMgに対する水素吸蔵量は膜厚に係わらず4.6mass%であり、膜厚に対し大きな変化は認められない。水素吸蔵量はPdに対してはMg膜厚が200nmまでは0.3mass%であるが、400nm以上では0.15mass%となり減少している。これはMg膜厚200nm以上では、水素化時に基板とPdの間で剥がれが生じ、装置内で真空にすることで、すでにPdH<sub>0.6</sub>の脱水素化が一部起こっているためと考えられる。なおPd/Mg膜ではMg膜厚が200nmの試料はH/Mgが5.6mass%、800nmの試料は2.6mass%であった。後述するX線回折の結果からもわかるようにPd/Mg/Pd 3層膜においてMgの膜厚が800nmになるとMgはすべては水素化されず一部はMgとして残っている。Mgが800nmのPd/Mg/Pd薄膜の場合、吸蔵されている水素量は同じMg膜厚のPd/Mg薄膜に比べ約2倍程度である。この理由として、一定条件下における水素化ではMgはPd薄膜からある厚さまでしか水素化しないがPd/Mg/Pd薄膜のMgは上下二方向にあるPd膜を通して水素化するため、一方向からのみ水素化するPd/Mg薄膜のMg<sup>4)</sup>に比較して水素吸蔵量が多いものと考えられる。

### 3. 2 Pd/Mg/Pd 薄膜の構造

前章で述べたPd/Mg/Pd 3層薄膜の良好な水素放出特性を示す原因を解明するため、TEM断面観察お

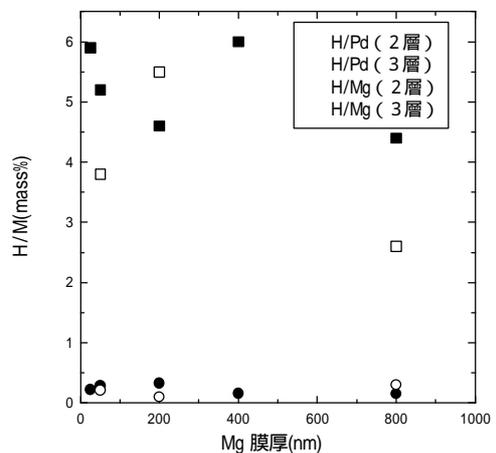


図3 水素吸蔵量とMg膜厚の関係

よびX線回折装置で水素化前後および脱水素化後の薄膜構造を評価した。

### 3.2.1 TEM 観察

写真2は、3層薄膜Pd(50nm)/Mg(200nm)/Pd(50nm) 薄膜断面のTEM 写真である。写真1の2層膜の断面観察の結果と比較するとc-軸方向を向いた柱状粒の直径は3層膜の方が小さく、多層化によって超微細化はさらに進行していることがわかる。ちなみに、3層膜のそれは30-50nm程度で2層膜(100nm)の半分以下である。さらにMg膜厚200nmの3層膜についてTEM観察したところ写真2と同様に30-50nm程度の柱状粒構造が膜厚に関係なく均質に形成されていることを確認した。以上の結果より、この3層膜に観測された超微細柱状粒構造の形成が水素化特性を著しく改善する源であると推測

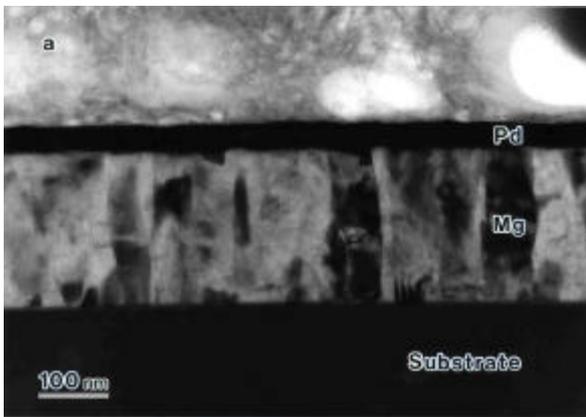


写真1 Pd(25nm)/Mg(200nm)2層膜の断面TEM写真

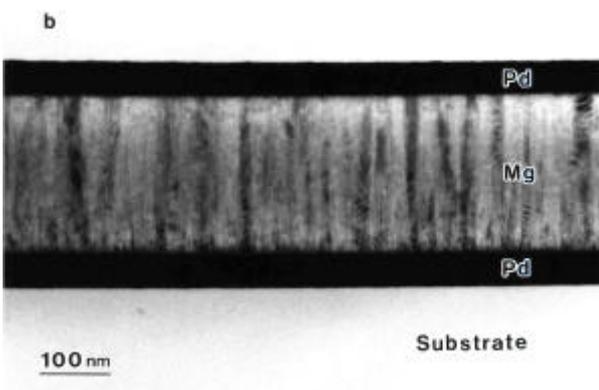


写真2 Pd(50nm)/Mg(200nm)/Pd(50nm)3層膜のTEM写真

される。

### 3.2.2 水素化前のX線回折図形

Mgの膜厚を変化させて作成したPd(50nm)/Mg(xnm)/Pd(50nm)薄膜のX線回折図形を図4に示す。

Pd(111) Pd(220) Mg(002) Mg(004)のピークが認められMg(100)に強く配向し、膜厚の増加と共にMg(002)のX線強度は急上昇している。これは、Pd/Mg 2層膜と同様にPd上においてもMgはc-軸配向していることを示している。Mg膜厚が25nmの試料はMgのピークを認められないが、これはMgの膜厚が薄いためである。いずれの試料も、成膜時に剥がれは認められなかった。

### 3.2.3 水素化後のX線回折図形

作成したPd/Mg/Pd薄膜を、水素ガス(7N)圧力0.1MPa、温度00の条件で24時間水素化を行った試料を大気中に取り出し直ちに測定したX線回折図形を図5に示す。水素化後Mg膜厚が200nmまでの試料はPdH<sub>0.6</sub>(111) PdH<sub>0.6</sub>(200)ピークが認められるがMg膜厚が400nm以上の試料ではPdH<sub>0.6</sub>(111)の他にPd(111)ピークが認められる。このことは、水素化後取り出したときにすでにPdH<sub>0.6</sub>の水素が脱水素化していることを示している。また、いずれの試料もMg膜厚に関係なくMgは水素化してMgH<sub>2</sub>(110)ピークが認められるがMg膜厚が800nmの試料では一部水素化しておらず、また残存するMgの強い配向性も認められなくなっている。Pd/Mg/Pd薄膜のMgH<sub>2</sub>(110)ピークはPd(25nm)/Mg(200nm)の試料と異なりピーク強度は小さく、これは水素化により結晶方位がランダムな微細構造化していることが考

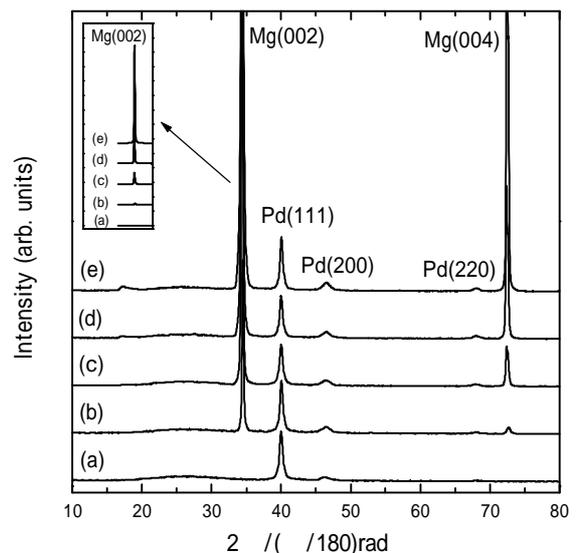


図4 Pd/Mg/Pd薄膜のX線回折図形

(a) x=25nm, (b) x=50nm, (c) x=200nm, (d) x=400nm および (e) x=800nm)

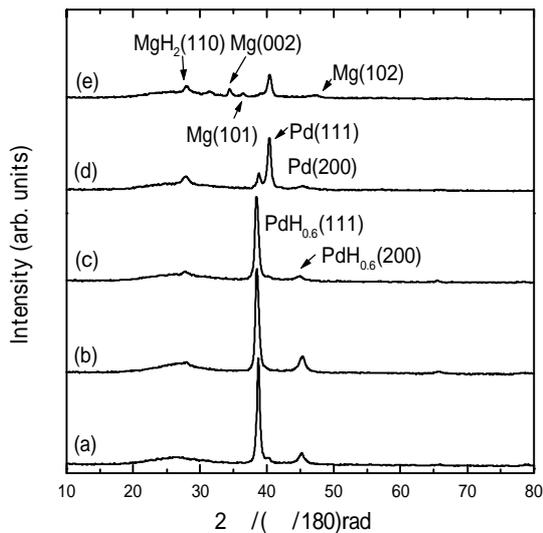


図5 水素化したPd/Mg/Pd薄膜のX線回折図形  
 (a)  $x=25\text{nm}$ , (b)  $x=50\text{nm}$ , (c)  $x=200\text{nm}$ , (d)  $x=400\text{nm}$  および (e)  $x=800\text{nm}$ )

えられる。なお、水素化後Mgの膜厚が200nm以下の試料は剥がれは認められなかったがMgの膜厚が400nm以上の試料は、下層のPdとガラス基板界面で剥がれが認められ、その度合いはMg膜厚の増加と共にひどくなった。これはMgの水素化に伴い、生成したMgH<sub>2</sub>の量に対応して応力が発生し、その結果、密着力が一番弱いPdとガラス基板界面で剥がれが生じたものと考えられる。

### 3.2.4 Pd/Mg/Pd/Mg/Pd 5層およびPd/Mg/Pd/Mg/Pd/Mg/Pd 7層薄膜の水素放出特性

多層化によって水素化特性が、さらに改善されるかを明らかにする目的でPdとMgからなる5層膜、7層膜を作成し、水素化特性を評価した。図6は、Mg膜を200nmに固定し多層化に伴う水素放出TDSプロファイルを測定したものである。多層化とともに、水素放出温度は低温化していることがわかる。図7および図8には、それぞれTDSプロファイルがピークを取る水素放出温度およびピーク面積より見積もった水素放出量の多層化依存を示している。Mg膜の単位重量当たりの水素吸蔵量は多層化によって変化せず一定で、約5 mass%であるが、水素放出温度は多層化とともに著しく低下していることがわかる。このように、水素の示す協力現象を利用しMgとPd金属の水素化特性の利点を引き出すことによって、Pd(50nm)/Mg(200nm)/Pd(50nm) 7層膜において1.00 MPa、水素圧0.1MPaの下で5

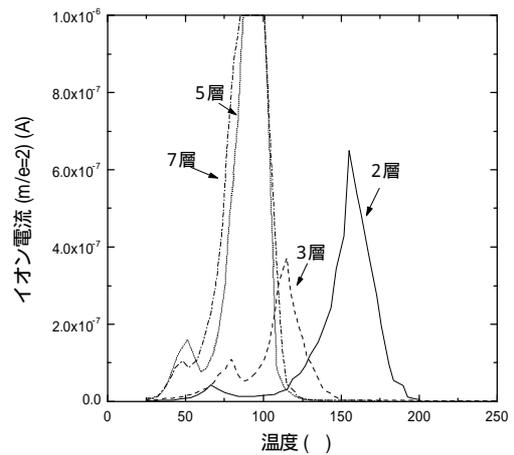


図6 多層化に伴うTDSプロファイルの変化

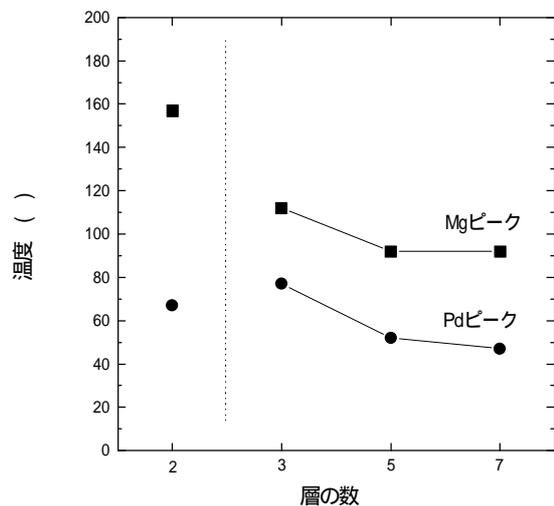


図7 水素放出温度の多層化依存

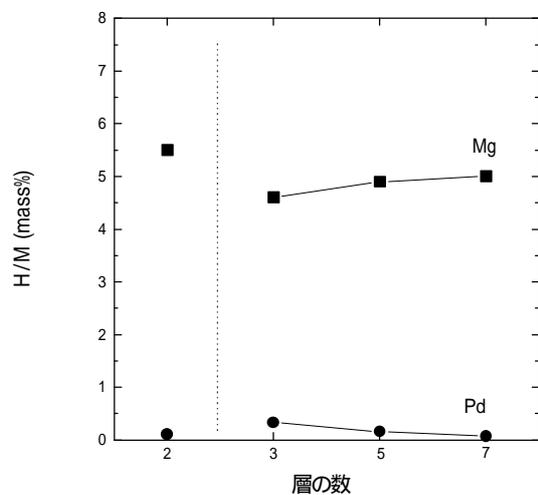


図8 放出水素量の多層化依存

mass % 以上の水素を吸蔵し、真空中、120 °C 以下の温度においてその水素を放出させることが可能となった。

### 3.3 協力現象

なぜ3層や多層薄膜において Mg の膜厚の増加とともに水素放出温度が100 °C 以下にまで低下するか考えてみる。我々は薄膜の形態観察より、水素化時に Mg 膜の膜厚が厚くなると下地である基板ガラスとPd 膜との間で、薄膜が剥離している様子を確認した。つまり Mg 膜が水素化することによって発生するストレスをMg 膜厚が厚くなるとPd 膜が吸収しきれなくなってPd 膜と下地ガラスの間が剥離する。今ここで、この剥離が水素放出温度を低下させる要因であると仮定すると、水素放出温度の低温化のシナリオは以下のように描ける。図9は3層膜の水素吸蔵状態を模式的に示したものである。今、温度を上昇させる場合を考えるとPd 膜中の水素は100 °C 以下で不安定化するから、まず剥離することによってMg 膜の両面に密着したPd 膜から水素放出が始まる。(1) これは2層膜より水素吸放出パスを余分に一つ増やしたことになり放出温度を低下させる一因となる。(2) 加えて、水素放出によってPd 膜は収縮する。このとき発生する圧縮応力はMg 膜に影響を与えMg 膜を収縮させる。この応力はMg 膜中の水素を不安定化させPd 膜からの水素放出に引きずられる形でMg 膜からの水素放出を促し、放出温度の低温化に導く。これは、以前から我々が主張してきた「ナノ領域で水素の示す協力現象」の出現であると言える<sup>3)</sup>。まさに、脱脂綿に吸わせた水を脱脂綿の繊維を収縮させて多量の水を放出させる現象を連想させる、つまり、膜厚の増加とともに発生する薄膜の剥離が、(1)、(2)の理由により水素放出温度を低下させる起源であると言える。一方、もし薄膜の剥離が起らないときには、水素吸放出パスは薄膜表面のみしか存在しないこと、お

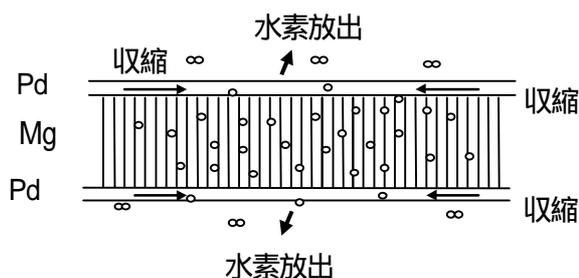


図9 ナノ領域で水素の示す協力現象

よび水素吸蔵による格子変形は膜面に垂直方向にしからないため協力現象は抑えられ、水素放出温度の低温化は妨げられると考察される。

## 4 結 言

水素化した d/Mg/Pd 薄膜の全水素放出温度は Mg 膜厚が等しい Pd/Mg 薄膜に比べ低温化した。TEM 観察の結果から、いずれの Mg も柱状粒を示すが、その幅は 00nm から 30nm 程度に微細化しており、これが一つの原因と考えられた。

In-situ ナノ複合化多層薄膜作成評価装置を用い Pd/Mg をナノ複合化することにより、100 °C、水素圧 1MPa の下で 5 mass % 以上の水素を吸蔵し、真空中、120 °C 以下の温度において、その水素を放出可能な物質を作成できた。

本研究は、新エネルギー・産業総合技術開発機構の平成2年度新規産業創造型提案公募事業により実施された。TEM 観察は、本事業の共同研究機関であるマツダ(株)技術研究所の山本研一主務の協力を得て行った。

## 文 献

- 1) 樋口; 水素吸蔵複合化物質の高機能化メカニズムの解明と創製に関する研究, 平成9年度研究成果報告書, (財) 広島県産業技術振興機構・先端技術共同研究センター, (1998) 68
- 2) 平成0年度EDO新規産業創造型提案公募事業報告書「水素の示す協力現象」広島大学 (1999)
- 3) 平成1年度EDO新規産業創造型提案公募事業報告書「水素の示す協力現象」広島大学 (2000)
- 4) 平成1年度EDO新規産業創造型提案公募事業報告書「水素の示す協力現象」マツダ(株) (2000)
- 5) P. Benjamin and C. Weaver, Proc. Roy. Soc. **A254** (1960) 163.
- 6) H. Fujii, S. Orimo and K. Ikeda; Cooperative hydriding properties in a nano-structured Mg<sub>2</sub>Ni-H system. J. Alloys and Compounds **253 & 254** (1997) 80-83