

(高性能水素吸蔵物質とその利用技術の開発)

7 Pd-V-Mg 多層薄膜の水素化特性 (第4報)

樋口浩一, 伊藤幸一, 本多正英, 田邊栄司

The development of the high-performance hydrogen absorbed material and its utilization The hydriding properties of Pd-V-Mg multilayer films (4th Report)

HIGUCHI Koichi, ITOH Koichi, HONDA Masahide and TANABE Eishi

We have been investigated V-Mg films for hydrogen absorbed material. However, V/Mg films were not absorbed hydrogen easily. In this time, the Pd/V/Mg, Pd/V/Mg/V/Pd and Pd/V/Mg/V/Pd/V/Mg/V/Pd thin films were prepared by sputtering method and examined the hydriding properties. The absorbed hydrogen content for Pd(2 nm)/V(5 nm)/Mg(200 nm) film was 1.9 % and desorbed in the range from 40 to 150 . The absorbed hydrogen content for Pd(2 nm)/V(5 nm)/Mg(200 nm)/V(5 nm)/Pd(2 nm) and Pd(2 nm)/V(5 nm)/Mg(100 nm)/V(5 nm)/Pd(2 nm)/V(5 nm)/Mg(100 nm)/V(5 nm)/Pd(2 nm) film were 2.4 % and 1.6 %, respectively, and desorbed in the range from 40 to 100 .

キーワード：ナノ複合化, 水素吸蔵, マグネシウム, パナジウム, パラジウム

1 緒 言

我々は, 大量に水素を吸蔵する物質 (Mg) と低温で水素を吸放出する物質 (Pd) を, ナノメートルサイズで構造制御し複合化することにより, 大量に水素を吸放出してかつ低温で使用できる物質を開発することを試みてきた。これまでに, 100 , 0.1MPa・H₂ の条件において Mg に対し水素を4.4%吸蔵し, 真空中120 以下にてすべての水素を放出するナノメートルサイズで複合化した Pd-Mg 系多層薄膜を作製することが可能であることを報告してきた^{1)・4)}。また, 昨年度は, Pd の代替として, 安価 (¥895/kg (\$7.16/kg, \$ 1 = ¥125) 金属鋳業事業団 H14年11月調べ) でかつ低温で水素吸放出する V を用い, ナノメートルサイズで複合化した V-Mg 薄膜について水素化を試みたが, Pd/Mg と同条件での水素化は困難であることが分かった⁵⁾。また, V/Mg 上に Pd を積層することにより, 水素吸蔵が促進され, さらに低温で水素が放出されることが明らかになった⁵⁾ ので, 今年度は, Pd, V, Mg を多層化し, その水素放出特性を明らかにした。

2 実験方法

薄膜の作製には, 既報¹⁾で示した *in-situ* 水素吸蔵ナノ複合化多層薄膜作製評価装置を用い, RF 支援マグネトロンスパッタリング法で行った。基板にはコーニング #7059を用いた。Pd, V, Mg の成膜条件は表

1に示す。

また, 作製した薄膜の構造は, 表2に示す。いずれの試料も, 全 Mg 膜厚は200nm 一定とした。Sample (a), (b) は, Mg 上に V, Pd を成膜した試料であり, 水素放出特性に及ぼす触媒層である V, Pd の膜厚の影響を明らかにするため, Sample (b) の V, Pd 膜厚は, Sample (a) の 1/5 とした。Sample (c), (d), (e) は, 水素の侵入経路を増やす目的で, Mg を V, Pd で挟んだ試料である。なお, Sample (c) は3層膜の Sample (b) の下層に V, Pd を付けた試料, Sample (d) は Sample (c) の V 膜厚を薄くした試料, Sample (e) は一層当たりの Mg を 1/2 にして, より多くの水素侵

表1 成膜条件

| 金属 | アルゴンガス圧 (Pa) | DC 電流 (A) | RF コイル電力 (W) | 温度 () |
|----|----------------------|--------------|-----------------|-----------|
| Pd | 7.0×10^{-2} | 0.1 | 50 | R.T. |
| V | 1.0×10^{-1} | 0.4 | 50 | R.T. |
| Mg | 7.0×10^{-1} | 0.05 | 200 | R.T. |

表2 作製した薄膜

| Sample | 薄膜の構造 |
|--------|--|
| (a) | Pd10/V25/Mg200 |
| (b) | Pd 2 / V 5 / Mg200 |
| (c) | Pd 2 / V 5 / Mg200 / V 5 / Pd 2 |
| (d) | Pd 2 / V 2 / Mg200 / V 2 / Pd 2 |
| (e) | Pd 2 / V 5 / Mg100 / V 5 / Pd 2 / V 5 / Mg100 / V 5 / Pd 2 |

(元素記号右の数値は nm を示す)

入経路を持たせた試料である。

得られた薄膜は、いずれの試料も $0.1\text{MPa} \cdot \text{H}_2$ 、24時間、100 の条件で水素化を行った。水素放出特性は TDS (熱的昇温脱離) 分析法 (日本真空技術, $4^\circ\text{C}/\text{min}$ の上昇温度), 薄膜の構造は X 線回折分析法 (マックサイエンス MXP18VA $\text{CuK}\alpha$ 45kV, 200mA) にて、それぞれ評価した。なお、水素吸蔵量は、全金属当たりの質量%で示した。

3 実験結果と考察

昨年度に作製した Pd(10nm)/V(25nm)/Mg(200nm) 薄膜 (Sample(a)) および水素化を促進する Pd, V 層を減少させた Pd(2nm)/V(5nm)/Mg(200nm) 薄膜 (Sample(b)) の水素放出特性を 図1 に示す。Sample(a), Sample(b)とも、40 付近から水素放出が認められ始め、Sample(a)では90 付近で放出が止まるが、Sample(b)では150 付近まで放出が続く。これは、低温で放出する Pd や V の膜厚が薄いためと考えられる。なお、水素放出量は Pd, V, Mg 膜厚の相対的な違いにより、全体量としては Sample(b)が1.9%と Sample(a)の1.6%に比べ多くなっている。これは、各 Pd, V, Mg 層に Sample(a), (b)とも同じ量の水素吸蔵したとしても、すなわち水素化後、Pd は $\text{PdH}_{0.7}$, V は VH_x ($x \approx 2$), Mg の一定割合は MgH_2 になっていると考えると、Sample(b)は(a)は全重量に対する Pd, V の割合が高く、また Mg の水素吸蔵量に比べ少ないため、結果として Sample(b)の全水素吸蔵量は少なくなることが考えられる。

図2 には、Sample(b)の水素化前、水素化後、脱水素化後の X 線回折図形を示す。水素化前の Pd/V/Mg

薄膜は、Mg は(002)に、V は(110), Pd は(111)にそれぞれ配向している。これを、100, $0.1\text{MPa} \cdot \text{H}_2$ において24時間水素化すると、 MgH_2 (110) ピークが認められ、Mg の一部は水素化していること、また V は低角度側へシフトしていることから V も水素化 (固溶状態と考えられる) していることが分かる。なお、Pd は膜厚が薄いことからはっきりしたピークは認められなかった。水素化後191 まで昇温した Sample(b)は、Mg 及び V の水素化物から Mg 及び V へと元の構造に戻っていることが分かる。これは昨年度行った Pd(10nm)/V(25nm)/Mg(200nm) と、Pd ピークの有無を除き同様な結果である⁵⁾。これは Pd 膜厚が薄いため、Pd ピーク強度が小さくなっていると考えられる。

以上の結果から、水素の侵入経路を増やせば、より

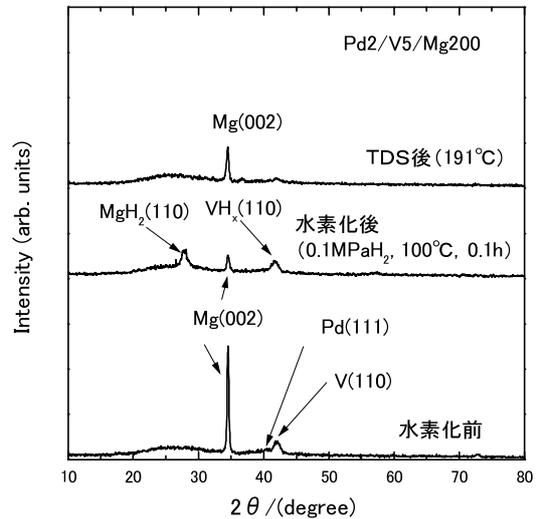


図2 Sample(b)の X 線回折図形

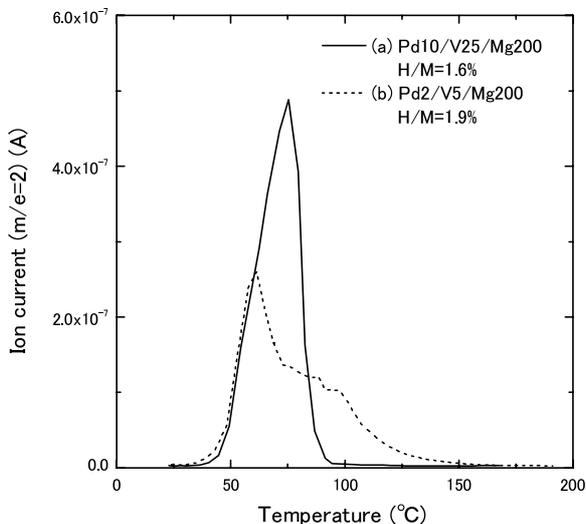


図1 Pd/V/Mg 薄膜の脱水素化特性

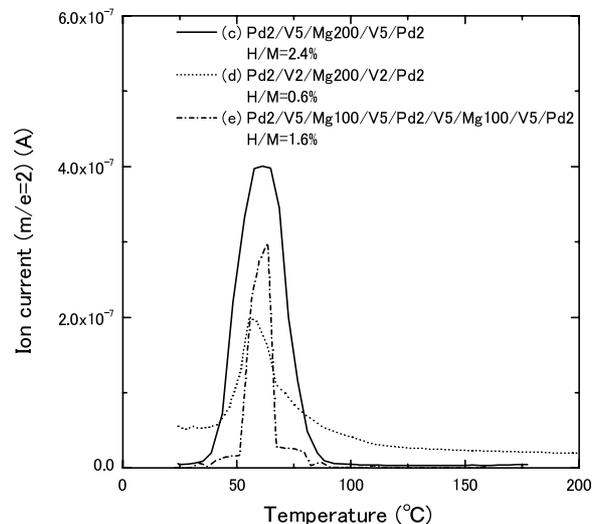


図3 Pd-V-Mg 多層薄膜の脱水素化特性

多くの水素の吸放出が可能であろうと推定し、Mg 薄膜を触媒である Pd, V 薄膜で挟んだ試料を作製した。作製した試料は、Pd (2 nm)/V (5 nm)/Mg (200nm)/V (5 nm)/Pd (2 nm) 薄膜 (Sample (c)), Pd (2 nm)/V (2 nm)/Mg (200nm)/V (2 nm)/Pd (2 nm) 薄膜 (Sample (d)), Pd (2 nm)/V (5 nm)/Mg (100nm)/V (5 nm)/Pd (2 nm)/V (5 nm)/Mg (100nm)/V (5 nm)/Pd (2 nm) 薄膜 (Sample (e)) の3種類である。これらの試料を 100 , 0.1MPa · H₂ で24時間水素化した後の水素放出特性を図3に示す。いずれの試料も水素放出温度は 30 前後から放出を開始し、100 以下ですべての水素を放出していることが分かる。ただし、水素吸蔵量は大きな違いがあり、V 膜厚の厚い Sample (c) は、水素放出量が2.4%であるが、V 膜厚の薄い Sample (d) は、0.6%と少なく、水素吸蔵条件が同一下でも異なることが分かる。これは先に述べた Pd/V/Mg 薄膜と同様の結果であり、水素化における触媒層 (Pd や V) の量の重要性がわかる。また、Sample (e) では、水素吸蔵量が1.6%となり Sample (c) に比べ低下しているが、これも Pd/V/Mg 薄膜と同様に相対的に重い V や Pd 量が増えているため、全体としての水素吸蔵量が低下していると考えられる。なお、Sample (d) のバックグラウンドが高くなっているが、これは測定前の TDS 室の空焼きが十分でなかった可能性があるが、水素吸蔵量の測定には問題はなかった。

図4, 5, 6には、それぞれ Sample (c), Sample (d), Sample (e) の水素化前、水素化後、脱水素化後の X 線回折図形を示す。いずれの試料も水素化前は、Mg は (002) に、V は (110), Pd は (111) にそれぞれ配向している。これらを、100 , 0.1MPa · H₂ に

おいて24時間水素化すると、いずれの試料も Mg の一部は水素化し、MgH₂ (110) となり、また V は低角度側へシフトしていることから水素化 (固溶状態と考えられる) していることが分かる。なお、このとき Pd は膜厚が薄いことや V のピークシフトと重なることから、はっきりしたピークは認められなかった。TDS 分析後の Sample (c) (178 まで昇温), Sample (d) (500 まで昇温), Sample (e) (160 まで昇温) は、いずれも Mg および V の水素化物から Mg および V へと元の構造に戻っていることが分かる。なお、Pd ピークは膜厚が薄いことからはっきりとは認められなかった。

以上の結果から、Pd-V-Mg 多層薄膜は、Pd-Mg 薄膜⁹⁾と同様に水素吸蔵材料として繰り返し使用ができることが期待できる。

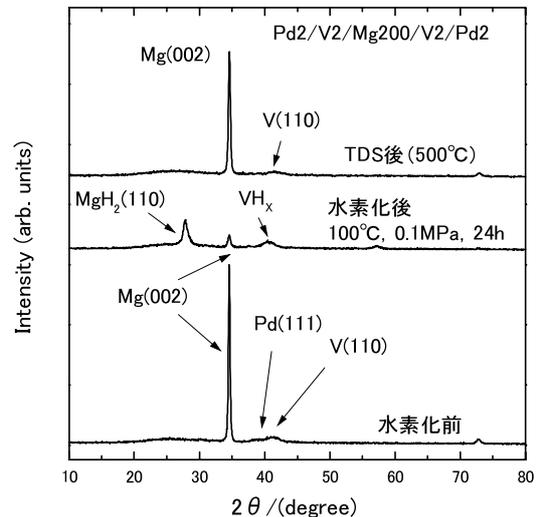


図5 Sample (d) の X 線回折図形

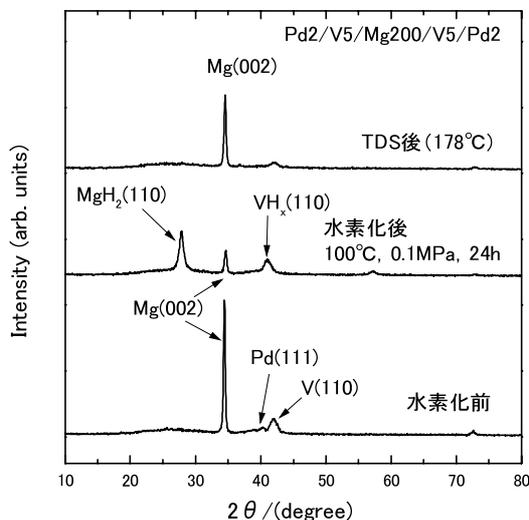


図4 Sample (c) の X 線回折図形

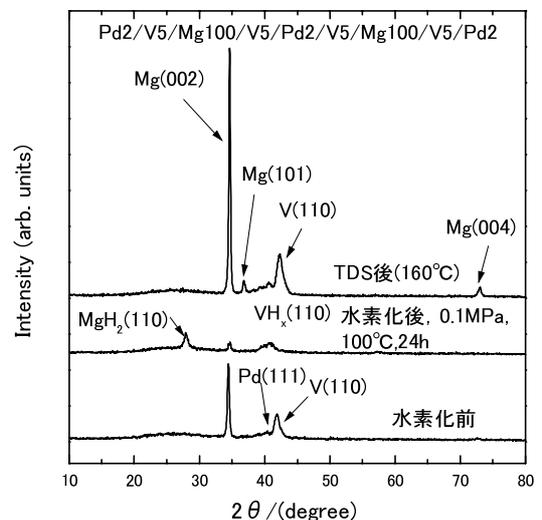


図6 Sample (e) の X 線回折図形

4 結 言

Pd, V と Mg をナノメートルサイズで複合化した薄膜は, 0.1MPa・H₂, 24時間, 100 の条件で水素化した。また, Pd と Mg をナノメートルサイズで複合化した場合に比べ水素吸蔵量は少ないものの, 脱水素化温度は100 以下まで低下することがわかった。

Pd, V, Mg 多層膜水素吸蔵合金は, 触媒層である Pd, V 膜厚に適切な膜厚があるものと考えられた。Mg を適切な膜厚の Pd, V で挟み込むことにより, 100 以下で水素放出し, かつ水素吸蔵量が2.4%の試料を作製できた。

文 献

- 1) 平成12年度 NEDO 新規産業創造型提案公募事業報告書「ナノ領域で水素の示す協力現象」広島県立西部工業技術センター (2001)
- 2) 平成12年度 NEDO 新規産業創造型提案公募事業報告書「ナノ領域で水素の示す協力現象」広島大学 (2001)
- 3) 平成12年度 NEDO 新規産業創造型提案公募事業報告書「ナノ領域で水素の示す協力現象」マツダ(株) (2001)
- 4) 樋口, 梶岡, 問山, 本多: 広島県立西部工業技術センター研究報告, No44 (2001), 59
- 5) 樋口, 伊藤, 宗綱, 田邊: 広島県立西部工業技術センター研究報告, No46 (2003), 31
- 6) 平成10年度 NEDO 新規産業創造型提案公募事業研究成果報告書, 「ナノ領域で水素の示す協力現象」広島大学 (1999)
- 7) K. Higuchi, H. Kajioka, K. Toiyama, H. Fujii, S. Orimo and Y. Kikuchi, *Journal of Alloys and Compounds*, 293 - 295 (1999) 484 - 489 .
- 8) K. Higuchi, K. Yamamoto, H. Kajioka, K. Toiyama, M. Honda, S. Orimo and H. Fujii, *Journal of Alloys and Compounds*, 330 - 332 (2002) 526 - 530 .
- 9) 樋口, 伊藤, 藤井: 広島県立西部工業技術センター研究報告, No45 (2002), 50