

(高性能水素吸蔵物質とその利用技術の開発)

## 9 V-Mg 薄膜の水素化特性

樋口浩一, 伊藤幸一, 宗綱洋人, 田邊栄司

(Development of high-performance hydrogen absorbed material and its utilization)

Hydriding properties of V-Mg film

HIGUCHI Koichi, ITOH Koichi, MUNETSUNA Hiroto and TANABE Eiji

We have investigated Pd-Mg films for hydrogen absorbed material. However, as Pd is very expensive, the vanadium is examined which has the similar hydriding properties. The V/Mg and Pd/V/Mg thin films were prepared by sputtering method and the hydriding properties of these films were examined. The absorbed hydrogen content for V(25 nm)/Mg(200 nm) film was 0.7 mass% and desorbed in the range from 270 to 420 . The absorbed hydrogen content for Pd(10 nm)/V(25 nm)/Mg(200 nm) film was 1.6 mass% 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, バナジウム, 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, 低温で使用でき大量に水素を吸放出する物質を開発することを試みてきた。

これまでに, 100 , 0.1MPa・H<sub>2</sub> の条件において Mg に対し水素を 4.4 mass% 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<sup>1) - 4)</sup>。

ここで使用したPdは, ¥1,000/gと高価であり, 水素吸蔵合金の実用化を困難にしている。そこで本年度は, Pdの代替として, 安価(¥895/kg)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 薄膜の水素化特性を明らかにした。

### 2 実験方法

薄膜の作製には, 既報<sup>1)</sup>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。基板にはガラス基板(コーニング#7059)を用いた。まずVの成膜条件を検討するため, DC電流0.4 Aとし, RFコイル電力0または 50W, アルゴンガス圧力0.1または1.0Paの4条件で成膜を行った。次に, 初めにMgを200nm成膜

し, その上にVを25nm成膜してV/Mg薄膜を作製した。この時のMgの成膜は, DC電流0.05 A, RFコイル電力200W, アルゴンガス圧力0.7Paの条件で, Vの成膜は, DC電流0.4A, RFコイル電力50W, アルゴンガス圧力0.1Paの条件で行った。

水素化は, 0.1MPa・H<sub>2</sub>, 24時間, 100, 200, 300, 400 の4条件で行った。

水素放出特性はTDS(熱的昇温脱離)分析法(4 /minの上昇温度), 薄膜の構造はX線回折分析法(CuK 45kV, 200mA)にて, それぞれ評価した。

さらに, V/Mg薄膜の上にPdを10nmコーティング(DC電流0.1A, RFコイル電力50W, アルゴンガス圧力0.07Pa)した薄膜も作製し, 水素放出特性や薄膜の構造評価を行った。

### 3 実験結果と考察

V/Mg 薄膜の作製前にV薄膜のみを作製し, 薄膜結晶配向性を調べた。図1には, 各種条件で成膜したVのX線回折図形を示す。いずれの条件においてもV(110)ピークのみしか見られない。アルゴンガス圧が高いとピーク強度は小さくなり, アルゴンガス圧が低いとピーク強度は大きくなるが, RFコイル強度の影響は大きく見られない。このことは, V薄膜は, Mg薄膜と同様にスパッタ時に存在するアルゴンガスの増加により, 基板の垂直方向を中心に配向軸の方向は少

し角度のばらつきを持って分布している可能性を示している<sup>4)</sup>。

図2には、V(25nm)/Mg(200nm) 薄膜の水素化前後のX線回折図形を示す。この時、Vは図1の(b)の成膜条件とした。水素化前のVMg薄膜は、Mgは(002)に、Vは(110)にそれぞれ配向している。これを、100 Pa、0.1MPa・H<sub>2</sub>において24時間水素化すると、VはVH<sub>x</sub>へとピークシフトすることから、水素化物ではなく固溶状態と考えられるが、Mgの水素化物は認められない。200または300 Pa、0.1MPa・H<sub>2</sub>において24時間

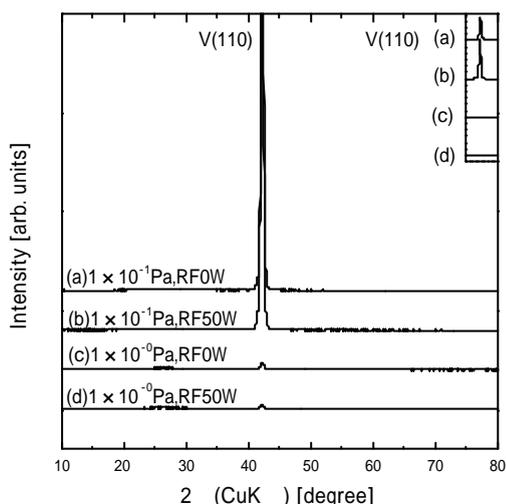


図1 各種V薄膜のX線回折図形

水素化すると、Vは同様に水素化するが、Mgはごく一部しか水素化していない。また、400 Paでは、Vの水素化物ピークはほとんど認められなくなり、Mg水素化物ピークも認められなくなった。これらの結果は、Pd/Mg薄膜の結果<sup>3)</sup>に比較し、VMg薄膜は同一の水素化条件で水素化が困難であることを示している。

図3には、200 Pa、0.1MPa・H<sub>2</sub>で24時間水素化したV(25nm)/Mg(200nm)薄膜の脱水水素化特性を示す。Pd/Mg薄膜のそれと異なり<sup>5)</sup>、ピークは一つしか認められなかったため、以下の水素吸蔵量は、VとMgに

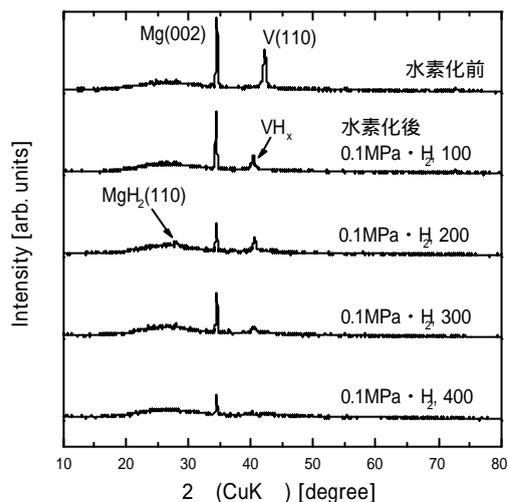


図2 V(25 nm)/Mg(200 nm) 薄膜の水素化前後のX線回折図形

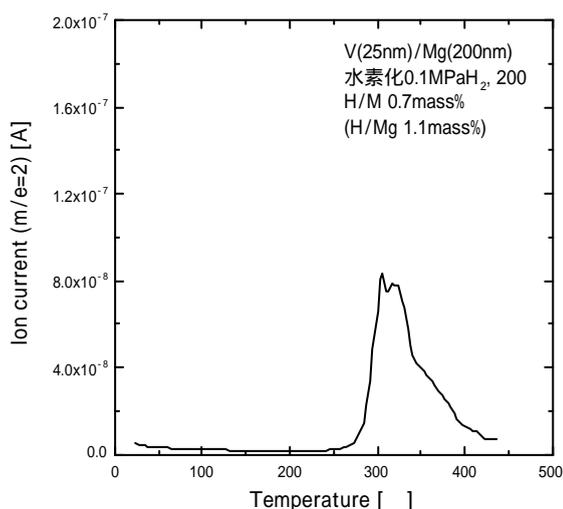


図3 水素化したV(25 nm)/Mg(200 nm) 薄膜の脱水水素化特性 (初回)  
(200 Pa, 0.1MPa・H<sub>2</sub>, 24時間水素化)

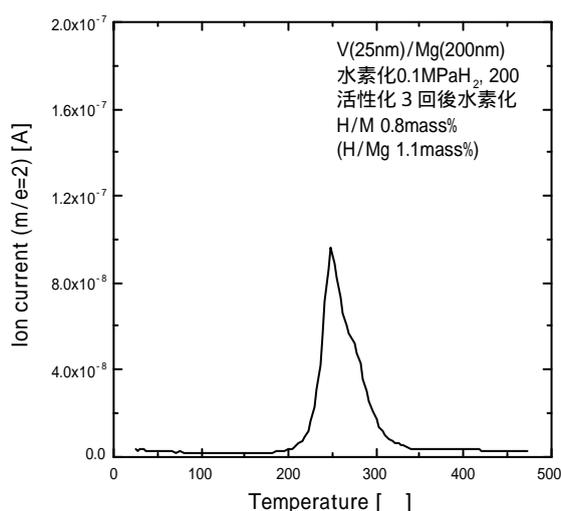


図4 水素化したV(25 nm)/Mg(200 nm) 薄膜の脱水水素化特性 (活性化後)  
(200 Pa, 0.1MPa・H<sub>2</sub>, 24時間水素化)

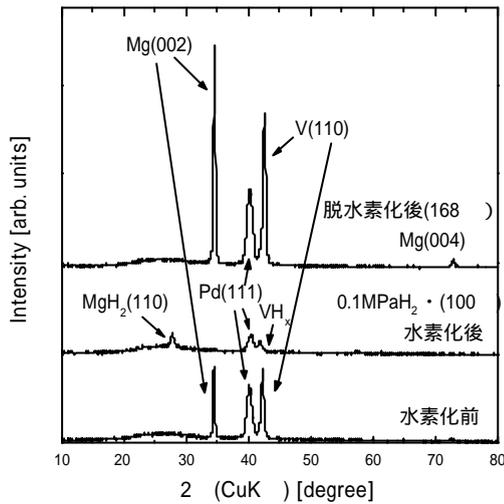


図5 水素化前後および脱水素化後のPd(10 nm)/V(25 nm)/Mg(200 nm)薄膜のX線回折図形

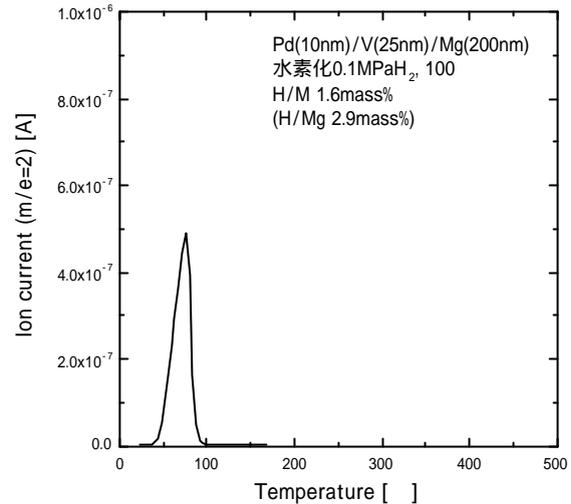


図6 水素化したPd(10 nm)/V(25 nm)/Mg(200 nm)薄膜の脱水素化特性

分離して計算するのではなく、全金属に対する水素吸蔵量として求めた。初期の脱水素化では、脱水素化温度は270~420℃、水素吸蔵量は0.7mass%であった。

次に、Vは初期活性化が困難であることが知られているため、200℃にて活性化処理(水素化(0.1 MPa・H<sub>2</sub>)-真空引(10<sup>-6</sup>Pa台)を繰り返し、各12時間)を3回行った後、同条件で水素化を行ったV/Mg薄膜の脱水素化特性を測定した。その結果を図4に示す。水素吸蔵量は0.8mass%と初期測定時とほぼ同等であるが、脱水素化温度は200~340℃となり、脱水素化温度は低下し、活性化の効果が認められた。

以上の結果から、VはMgの水素化促進のための触媒作用を示すものの、Pdに比較してその能力は小さいことがわかった。

このため、PdとV/Mg薄膜を複合化した薄膜(Pd/V/Mg薄膜)の水素化特性について調べた。

図5には、水素化前後および脱水素化後のPd(10 nm)/V(25 nm)/Mg(200 nm)薄膜のX線回折図形を示す。水素化前はMg(002)、V(110)、Pd(111)ピークが認められる。100℃、0.1MPa・H<sub>2</sub>で24時間水素化すると、Mg(002)ピークは消失しMgH<sub>2</sub>(110)ピークが認められるようになり、PdのないV(25 nm)/Mg(200 nm)薄膜の図2の結果と比べ、Mgの水素化が進むことがわかる。

そこで、100℃、0.1MPa・H<sub>2</sub>で24時間水素化したPd(10 nm)/V(25 nm)/Mg(200 nm)薄膜の脱水素化特性

を調べた結果を図6に示す。脱水素化温度は40~100℃、水素吸蔵量は1.6mass%であり、Pd(25 nm)/Mg(200 nm)の結果(水素放出温度190℃、水素吸蔵量2.8mass%)<sup>5)</sup>と比較し、水素吸蔵量は少なくなっているものの脱水素化温度の低下が認められた。なお脱水素化後のPd(10 nm)/V(25 nm)/Mg(200 nm)薄膜は、水素化前と同様な構造であることが図5のX線回折図形からわかった。

## 4 結 言

- (1) VとMgをナノメートルサイズで複合化すると、PdとMgをナノメートルサイズで複合化した場合に比べ、Mgは水素化しにくいこと、また脱水素化温度も高いことがわかった。
- (2) さらにPd、VとMgをナノメートルサイズで複合化することで、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。

すなわち、水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術(WE-NET)第1期目標値である水素吸蔵量3.0mass%、脱水素化温度100℃以下の合金系水素吸蔵用材料の開発に対して、得られた成果はいずれかの目標値が達成されていないが、今後Pd、V、Mg複合膜の構造を制御することにより、上記目標値の達成の可能性を見いだせるものと考えられる。

## 謝 辞

本研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の「水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術（WE-NET）第 期、タスク11水素貯蔵用材料の開発」にて行われた研究成果である。NEDOおよびタスク11の取りまとめしていただいた大阪科学技術センター（OSTEC）に感謝致します。

## 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, No.44(2001), 59
- 5) 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)
- 6) K. Higuchi, H. Kajioka, K. Toiyama, H. Fujii, S. Orimo and Y. Kikuchi, *Journal of Alloys and Compounds*, 293-295 (1999) 484-489.
- 7) 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.