

低温で水素吸放出可能な高容量ナノ複合化 Mg 薄膜

樋口浩一, 伊藤幸一, 藤井敬二*

The development of the high-performance hydrogen absorbed material and its utilization (1st Reports)

The nano-composite Mg film which can absorbed and desorbed hydrogen at low temperature

HIGUCHI Koichi, ITHO Koichi and FUJII Keiji*

We have been investigated Pd-Mg films for hydrogen absorbed material. The Pd/Mg/Pd thin films were prepared by sputtering method and examined the hydriding properties. The absorbed hydrogen content for Pd(50nm)/Mg(200nm)/Pd(50nm) films were 4.6 mass% of for Mg and 0.33 mass% for Pd at first time, but were decreased after ten cycles. The absorbed hydrogen content for Pd(10nm)/Mg(200nm)/Pd(10nm) films were 4.5 mass% of for Mg and 0.30 mass% for Pd at first time. The endpoints of hydrogen desorption temperature were nearly 150 °C for all films.

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(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協現象を誘発させ，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，100 °C，0.1MPa・H₂の条件においてMgに対し水素を4.4mass%吸蔵し，真空中120 °C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⁾。

本年度は，実用化にあたり問題となる耐久性を調べるため，ナノメートルサイズで複合化したPd-Mg系多層薄膜の水素吸蔵 - 放出繰り返し後の水素化特性と，また安価な水素吸蔵物質を作製するため，高価なPdを減少させて作製したPd-Mg系多層薄膜の水素化特性を，それぞれ明らかにしたので報告する。

2 実験方法

Pd/Mg/Pd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。Pdの成膜は，室温，DC電流0.1A，RFコイル電力50W，アルゴンガス圧力0.07Paの条件で，Mgの成膜は，室

温，DC電流0.05A，RFコイル電力200W，アルゴンガス圧力0.7Paの条件で行った。基板にはガラス(コーニング#7059，20×20×0.5mm)を用い，初めにPdを10または50nm成膜して，その後Mgを200nm成膜して，Pdを10または50nm成膜した。水素化は，100 °C，0.1MPa，24時間の条件で行った。水素化 - 脱水素化を繰り返す場合，水素化は100 °C，0.1MPa，12時間，脱水素化は100 °C，10⁻⁶Pa台，12時間行った。得られた薄膜の構造はX線回折装置(マックサイエンス MXP18VA CuK α 45kV, 200mA)を用いて，また水素吸蔵量は熱的昇温脱離(TDS)分析装置(日本真空技術)を用いて，それぞれ評価を行った。

3 実験結果と考察

図1には，Pd(50nm)/Mg(200nm)/Pd(50nm)薄膜の初期水素化時，それを水素化 - 脱水素化を10回繰り返した後，Pd(10nm)/Mg(200nm)/Pd(10nm)薄膜の初期水素化時の脱水素化特性を示す。いずれも，放出される水素は低温側と高温側の2つのピークをもち，すべての水素は150 °C以下で放出する。低温側のピークはパラジウムからの，高温側のピークはマグネシウムからの水素と考えられる。⁵⁾ Pd(50nm)/Mg(200nm)/Pd(50nm)薄膜においては，初期水素吸蔵時も，水素化 - 脱水素化を10回繰り返した

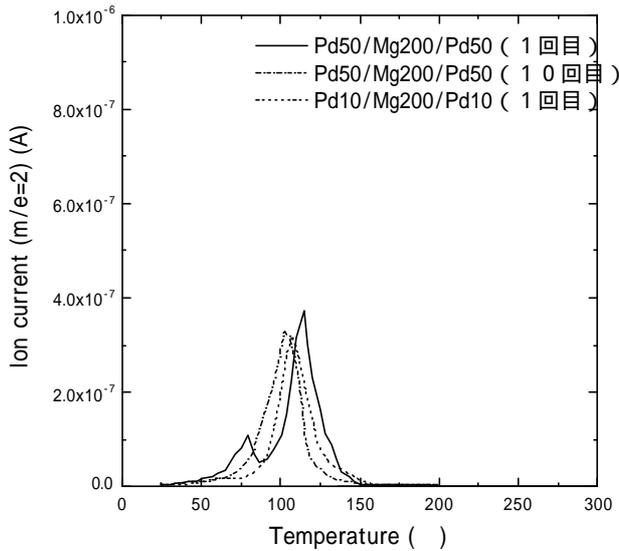


図1 Pd/Mg/Pd 薄膜の脱水素化特性

後も、水素放出プロファイルはほとんど変化していないが、水素吸放出繰り返し後は低温側のピークが減少していることがわかる。これは、水素化 - 脱水素化における Pd/Mg/Pd 構造が変化していること⁶⁾ が影響していると考えられる。また、Pd(10nm)/Mg(200nm)/Pd(10nm) 薄膜においては、Pd(50nm)/Mg(200nm)/Pd(50nm) 薄膜と比べ Pd 量が減少していることに対応して、低温側のピークも小さくなっているが、水素放出温度に関しては Pd(50nm)/Mg(200nm)/Pd(50nm) 薄膜と比較してもほとんど変化が認められていない。

表1には、図1の結果から計算によって得られた各種 Pd/Mg/Pd 薄膜の水素吸蔵量を示す。水素化 - 脱水素化を繰り返すことにより、Pd や Mg に含まれる水素吸蔵量、全水素吸蔵量とも減少することがわかる。これは水素吸放出繰り返しによる構造変化の影響が考えられる。また、Pd 量を 1/5 に減少すると、Pd や Mg に含まれる水素吸蔵量は変化しないが、全水素吸蔵量は 1.3mass% から 2.8mass% と増加する。すなわち、Pd を減少しても水素放出温度は変化しないで全水素放出量を増加させることが可能であり、

表1 Pd/Mg/Pd 薄膜の水素吸蔵量

	H/Pd (mass%)	H/Mg (mass%)	H/M (total) (mass%)
Pd(50nm)/Mg(200nm)/Pd(50nm) (初回)	0.33	4.6	1.3
Pd(50nm)/Mg(200nm)/Pd(50nm) (10回目)	0.17	3.8	0.97
Pd(10nm)/Mg(200nm)/Pd(10nm) (初回)	0.30	4.5	2.8

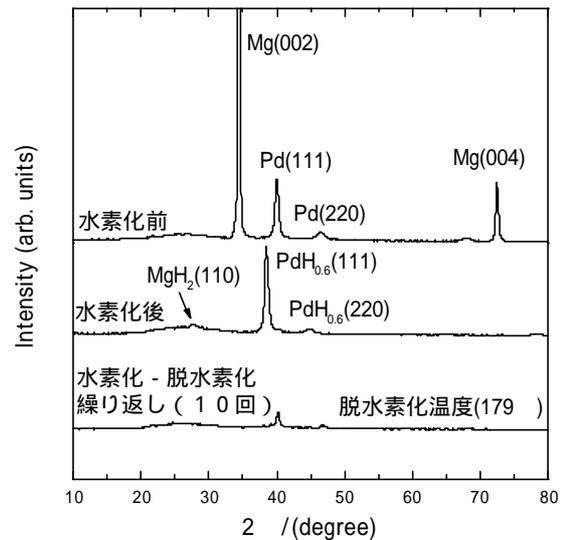


図2 水素化前後および水素化 - 脱水素化 10 回繰り返し後の Pd(50nm)/Mg(200nm)/Pd(50nm) 薄膜の X 線回折図形

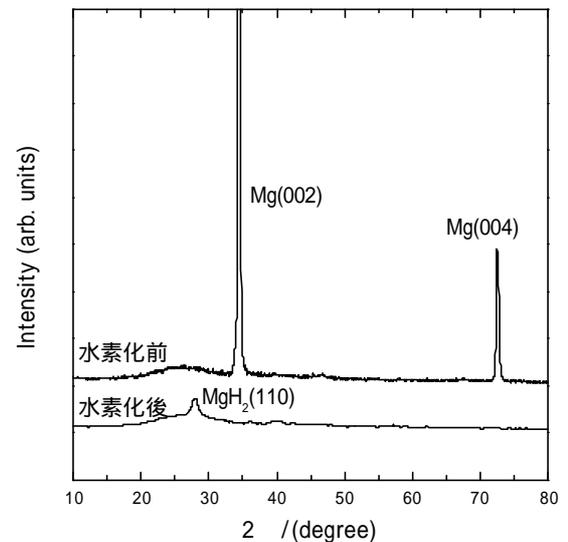


図3 Pd(10nm)/Mg(200nm)/Pd(10nm) 薄膜の水素化前後の X 線回折図形

また、高価なPdの使用量を減しても同等な水素吸放出特性を維持していることがわかる。

図2には、水素化前後および水素化 - 脱水素化を10回繰り返した後のPd(50nm)/Mg(200nm)/Pd(50nm)薄膜のX線回折図形を示す。いずれの20~30°付近のブロードなピークはガラス基板からのものである。水素化前のMgはc軸方向に強く配向しているが、Pdの配向は認められない。初期水素化後はPdはPdH_{0.6}となり、MgはMgH₂となるがそのピーク強度は小さい。水素化 - 脱水素化繰り返し10回目の脱水素化した試料(脱水素化温度最高179℃)はPdのピークは認められるが、Mgのピークは認められない。この結果と図1の結果を合わせて考えると、水素化 - 脱水素化繰り返しによって水素化時のMgH₂の結晶方位がランダムに微細構造化していることを示していると考えられる¹⁻³⁾。

図3にはPd(10nm)/Mg(200nm)/Pd(10nm)薄膜の水素化前後のX線回折図形を示す。図2と同様にいずれの20~30°付近のブロードなピークはガラス基板からのものである。Pd膜厚はPd(50nm)/Mg(200nm)/Pd(50nm)薄膜に比較して薄いため、水素化前にはPdピークは認められず、また水素化後もPdおよびPdH_{0.6}ピークとも認められない。Mgは水素化前にはc軸方向に強く配向し、水素化後にはMgH₂を形成していることはPd(50nm)/Mg(200nm)/Pd(50nm)薄膜と同様である。すなわち、本水素化条件(100℃, 0.1MPa, 24時間)ではPd膜厚が10または50nmのいずれであっても、Pd/Mg/Pd薄膜のMgは水素化物を生成していることを示している。

4 結 言

Pd(50nm)/Mg(200nm)/Pd(50nm)薄膜は、水素化 - 脱水素化の繰り返しの伴い水素吸蔵量が若干低下するものの、少なくとも10回まで水素化 - 脱水素化を繰り返すことは可能であり、最終水素放出温度は150℃以下と初期の水素化特性と比較して大きく変化しないことがわかった。また、Pd量を減少させることにより、水素放出温度を変えることなく、全水素吸蔵量を増加させることが可能であることがわかった。

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「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「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「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) 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.
- 6) 伊藤, 樋口, 藤井: 広島県立西部工業技術センター研究報告, No.45(2002), ??