PLD 法により作製した Mg/Fe 積層体の水素吸蔵放出特性

中島 洋平^{*1}, 納富 充雄^{*2}

Hydrogen absorption-desorption properties of Mg/Fe multi-layer film with PLD

Yohei NAKASHIMA^{*1} and Mitsuo NOTOMI^{*2}^{*1} Meiji University. Graduate School of Science and Technology
1-1-1 Higashi-Mita, Tama-ku Kawasaki-shi, Kanagawa 214-8571, Japan^{*2} Meiji University. School of Science and Technology
1-1-1 Higashi-Mita, Tama-ku Kawasaki-shi, Kanagawa 214-8571, Japan

Received 21 August 2014

Abstract

Hydrogen storage alloy has a potential material to become one of the most promising candidates as an effective storage system and it has higher safety and storage density than other storage systems. The Mg-based hydrogen storage alloy has the advantage of high hydrogen storage density (7.6 wt% in MgH₂), light weight and low cost, while it needs to improve its slow reaction kinetics and high desorption temperature for practical applications. In this research, we prepared the Mg/Fe multi-layer films with the pulsed laser deposition (PLD) method and studied their hydrogen absorption and desorption properties for the effects of the order of layer and the Ti layer on the surface. The differential scanning calorimetry (DSC) and X-Ray diffraction (XRD) were carried out to characterize the hydrogen desorption temperature and the hydride. As a result, it found that Polyimide/Fe/Mg/Ti multi-layer showed to make the magnesium hydride after hydrogenation and to leave it at 245 °C and that is 173 °C lower than that of pure magnesium hydride and Polyimide/Mg/Fe/Ti, Polyimide/Fe/Mg and SUS304/Fe/Mg/Ti showed no hydrogen desorption after the hydrogenation.

Key words : Hydrogen storage, Mg/Fe multi-layer thin film, Pulsed laser deposition, Hydrogen desorption temperature

1. 緒 言

近年、化石燃料の使用による環境問題や資源の枯渇が問題となっており、代替エネルギーとして水素が注目を集めている。現在、貯蔵は圧縮水素による方法が一般的ではあるが、安全性や体積貯蔵密度に課題が残されている。そこで、実用化に向けて安全かつ効率的な水素貯蔵技術の確立が求められている。ここで、圧縮水素での貯蔵に替わる水素貯蔵方法の一つとして水素吸蔵合金を利用する方法が挙げられる。水素吸蔵合金は合金自身の体積に対して 1000 倍以上の水素を吸蔵し、また固体内に水素を貯蔵するため安全性が高いといった利点がある。中でも、Mg 系水素吸蔵合金は軽量で 7.6wt.% (MgH₂) といった優れた水素貯蔵特性を有しており、資源が豊富かつ安価であるため、非常に有望な材料である。しかし、Mg 系水素化合物(MgH₂)の高い熱的安定性、遅い反応速度及び高い反応温度といった実用上で改善が必要な課題を残している。

これらの問題を改善する方法として水素放出を促す遷移金属の混合 (Jain, et al., 2010) がある。中でも Fe を添加した Mg-Fe 系水素吸蔵合金についてはこれまでも活発に研究が行われており、既にいくつかの研究結果が報告されている。Dobrovolskii ら(Dobrovolskii, et al., 2006) は 1.2MPa の H₂ 雰囲気中のメカニカルアロイング法によ

り Mg-10wt.%Fe の試料を作製し、Fe を Mg に添加することで、初期水素化反応速度と Mg 水素化物生成を向上し、Mg 水素化物の熱的安定性を低下させることができたと報告している。Bassetti ら(Bassetti, et al., 2005) は Ar 雰囲気中のメカニカルアロイング法により、 MgH_2 と Fe を 10 時間混合して試料を作製し、最適な Fe 量は約 10wt.% であり、これより Fe 量が少ないと混合不足が生じて十分な触媒効果が得られず、その一方で Fe 量がこれより多くても反応速度の向上には繋がらないと報告している。Tan ら(Tan, et al., 2011) は電子ビーム蒸着法により Mg-4at.% Fe の薄膜試料の作製を行っており、数 at.% の Fe により水素化物の成長速度を高めると報告している。これらの研究結果の報告では、Mg に対する Fe の添加は、水素吸蔵や放出反応に必要とされる活性化エネルギーの低下等の効果が期待できると指摘されている。

このように Mg-Fe 系水素吸蔵合金についてはメカニカルアロイング法による試料作製が多く行われており、その結果、Tan らを除けば、試料の形状は概ね粉末状となっている。しかし、水素吸蔵合金の水素吸蔵・放出特性においては、表面積が影響することから、粉末以外の形状についても検討する余地があると考えた。

水素吸蔵合金に関する薄膜状試料での研究結果は次のことが報告されている。Akyildiz ら(Akyildiz and Ozturk, 2010) は Mg-Cu 系で結晶構造とアモルファス構造を持つそれぞれの薄膜試料の水素吸蔵特性を調べている。その薄膜試料は真空蒸着法により基板温度をそれぞれ 223K, 298K として作製され、各基板温度で異なる結晶化度やアモルファス構造が得られている。そして、Akyildiz らは薄膜作製時に低い基板温度を用いることにより薄膜試料の水素吸蔵・放出温度が低下し、水素吸蔵・放出特性が改善したと結論している。この理由として、小さい粒径とアモルファス構造を挙げている。しかし、真空蒸着法では粒径はナノオーダーとなるが、メカニカルアロイング法よりは大きな値となっていた。著者らは、水素吸蔵合金にナノオーダーの微結晶構造を持たせることは反応速度等の改善に繋がることが報告されていることから、メカニカルアロイング法と同程度の粒径が得られる薄膜の作製方法を検討する必要があると考えた。

Radziszewska ら(Radziszewska, et al., 2010) は、パルスレーザーデポジション(PLD)法を用いて Al_3Mg_2 薄膜を作製し、PLD 法のパラメーター、即ち、基板温度やレーザーフルエンスが薄膜の形態、構造及び化学組成に及ぼす影響を調べた。走査型電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡及びエネルギー分散 X 線分光法観察より、作製された薄膜試料はナノ結晶構造を持つことが示されている。Pailler ら(Paillier, et al., 2006) は PLD 法により作製された Pd-Mg 薄膜の特性に蒸着雰囲気が与える影響について調べ、作製した薄膜の結晶サイズは、Mg が約 25nm, Pd が約 15nm であり、得られた結果より PLD 法がナノサイズの Pd-Mg 薄膜を作製するのに適した技術であることを示している。また、PLD 法はチャンバー内の雰囲気を変更することなく連続的に蒸発源を交換することが容易であることから、数ナノから数 100 ナノメートルの厚みを持つ多層膜の作製に適している。膜表面に酸化被膜が無いナノ構造多層膜積層体は合金と一部同様な働きを持つと同時に特有の特性を示す可能性を有していると考えた。

本研究では PLD 法により Mg/Fe 積層体を作製した。本 PLD 法はレーザー光で原子振動を励起することにより真空中に原子を昇華させ、それを基板の上に堆積させることにより膜を形成する方法で、レーザー源を真空槽の外におくことにより、真空環境の清浄性が保たれ、槽がコンパクトとなる。本方法により作製された Mg/Fe 積層体を用いて、Mg/Fe 系水素吸蔵合金の水素吸蔵・放出特性の改善を行い、Mg, Fe, Ti の積層順や Fe や Ti の添加による水素吸蔵・放出特性への影響について検討を行う。

2. 方 法

本研究では Nd:YAG レーザー第 4 高調波(波長: $\lambda=266\text{nm}$)(Quanta-Ray INDI Pulsed Nd:YAG Laser, Spectra-Physics 社)を用いたパルスレーザーデポジション(PLD)法により Polyimide/Mg/Fe/Ti 積層体(試料 I)、Polyimide/Fe/Mg/Ti 積層体(試料 II)、Polyimide/Fe/Mg 積層体(試料 III)、SUS304/Fe/Mg/Ti 積層体(試料 IV)の 4 種類の試料を作製した。各膜材の原料として Mg(純度 99.9%), Fe(純度 99.5%), Ti(純度 99.9%)を使用し、基板材料として Polyimide フィルム(カプトン®, $50\text{mm} \times 50\text{mm} \times 7.5\mu\text{m}$)、stainless フィルム(SUS304, $50\text{mm} \times 50\text{mm} \times 10.0\mu\text{m}$)を使用した。図 1 に試料作製装置の概略を示す。各試料の蒸着は真空度 $5.0 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 以下の環境で行い、試料組成は Mg に対して Fe が 4.0at.%($\pm 1.0\text{at.}\%$)となるよう調整した。原料の切り替え装置(図 1)を自作し、真空状態を保持したまま原料を変更することを可能にした。このため層間で酸化物は生成されない。各層の厚みを表 1 に示す。層厚同定のための予備実験として、ある蒸着条件でそれぞれの材料で薄膜を作り、蒸着面積と質量の変化から層の厚さを決定した。実際に作製された試料では、予備実験の際の蒸着条件を基にして各層厚を推定している。

Table 1 Thickness of the samples

Sample No.	I	II	III	IV
Substrate	Polyimide	Polyimide	Polyimide	SUS304
Target	Mg	Fe	Fe	Fe
Thickness [nm]	345	8	8	8
Target	Fe	Mg	Mg	Mg
Thickness [nm]	8	345	345	345
Target	Ti	Ti	-	Ti
Thickness [nm]	12	12	-	12

Table 3 Activation and hydrogenation conditions

	Pressure [MPa]	Temperature [°C]	Time [min.]
Activation	Vacuum	200	60
	2.5 (H ₂)	200	30
	Vacuum	200	60
	2.5 (H ₂)	200	30
Hydrogenation	Vacuum	200	120
	2.5 (H ₂)	200	60

Table 2 The procedures for the analysis of each sample after the PLD preparation

Sample I : Polyimide/Mg/Fe/Ti					Sample II : Polyimide/Fe/Mg/Ti
① I _{Ap1}
					② I _{Ap2}				
					③ I _{Hy1}				
					④ I _{Hy2}				
	I _{Ap1}	I _{Ap2}	I _{Hy1}	I _{Hy2}		II _{Ap1}	II _{Ap2}	II _{Hy1}	II _{Hy2}
	DSC	XRD	Hydrogenation	Hydrogenation		DSC	XRD	Hydrogenation	Hydrogenation
↓	-	-	DSC	XRD	↓	-	-	DSC	XRD
	-	-	-	Dehydrogenation		-	-	-	Dehydrogenation
	-	-	-	XRD		-	-	-	XRD
Sample III : Polyimide/Fe/Mg					Sample IV : SUS304/Fe/Mg/Ti

					① III _{Ap1}				
					② III _{Ap2}				
					③ III _{Hy1}				
					④ III _{Hy2}				
	III _{Ap1}	III _{Ap2}	III _{Hy1}	III _{Hy2}		IV _{Ap1}	IV _{Ap2}	IV _{Hy1}	IV _{Hy2}
	DSC	XRD	Hydrogenation	Hydrogenation		DSC	XRD	Hydrogenation	Hydrogenation
↓	-	-	DSC	XRD	↓	-	-	DSC	XRD
	-	-	-	Dehydrogenation		-	-	-	Dehydrogenation
	-	-	-	XRD		-	-	-	XRD

作製した各試料は4等分に裁断して表2に示す処理および測定をそれぞれ行った。表中の図はそれぞれの試料の層構造を模式的に表しており、最下層が基板である。図右の○中の番号は試料を切り出した位置を表す番号を、ローマ数字は試験片番号を、添え字 Ap は作製直後のままで水素化処理を施さない、Hy は後に説明する水素化処理を施してから測定を実施することを示している。試料は PLD 装置から取り出して、別の装置で3回水素環境

Fig. 1 Schematic figure of the sample preparation

に曝すことで水素化を促進する。本研究では最初の2回を活性化、最後を水素化と呼び、両者で水素化処理となっている。これらの条件を表3に示す。なお、脱水水素化処理は一定温度 (300℃) の真空環境化で120分間行った。水素放出温度を同定するために、示差走査熱量測定 (DSC 測定) を援用し、化学反応で生じる発熱・吸熱反応とその時の温度を測定した。測定は示差走査熱量計 DSC-60(株式会社島津製作所)を用い、 N_2 を流量 50ml/min (N_2 雰囲気), 昇温速度を 5℃/min, 測定範囲を 50~500℃で行った。さらに、 MgH_2 の水素放出温度を測定するために商用 MgH_2 粉末 (バイオコーク技研) を購入し、同様の条件で測定を行った。

また、試料の各状態における Mg 水素化物の含有状態を調べるために、X 線回折装置 (MiniFlex600, 株式会社リガク) を用いて X 線回折(XRD)による定性分析を行った。なお、表2において、ローマ数字の添え字の Ap あるいは Hy の隣の数字は、1 が DSC 測定用, 2 が XRD 用の試料であることを示している。さらに、各サンプル層構造の図の下を表は、測定と水素化処理の履歴を示す。例えば、 I_{Ap1} 試料は作製直後に DSC 測定を実施し、 I_{Hy2} 試料は、水素化処理を施した後に XRD を、さらに脱水水素化処理後に再び XRD を実施したことを示している。

3. 結 果

DSC 測定によって各 Fe/Mg 積層体の水素吸蔵・放出反応について調べた。図2(i)は試料 I の 100℃から 350℃の範囲における DSC 測定結果であり、水素化処理前後において発熱・吸熱反応はない。次に薄膜材料の積層順を試料 I の Polyimide/Mg/Fe/Ti から Polyimide/Fe/Mg/Ti に変更した試料 II の DSC 測定結果を図2(ii)に示す。水素化処理後の試料 II では、吸熱反応が認められ、水素放出の可能性を示唆している。図2(ii)中には比較対象として商用 MgH_2 粉末の加熱過程における DSC プロファイルを示している。ここで 418℃の吸熱反応は Mg 水素化物から水素が分離し、水素が放出される際の化学反応に相当している。

図3に試料作製後、水素化処理後及び水素放出処理後の試料 II の XRD プロファイルを示す。ここで水素放出処理後の試料の Mg 層の状態はその加熱条件より DSC 測定後の試料の状態に相当すると考えられる。この XRD プロファイルから定性分析を行った結果、水素化処理後の XRD プロファイルに Mg 水素化物(MgH_2)の存在を示す回折ピークが認められた。さらに、DSC 測定を模擬した脱水水素化処理後の XRD プロファイルではこのピークが消失していることから、図2(ii)の吸熱反応は MgH_2 の Mg と H_2 への分解反応、すなわち、水素放出反応であることが示された。さらに、試料 II において水素は Mg に固溶するのではなく水素化物を形成することが分かった。なお、試料 I では吸熱反応が生じなかったことから、Ti 表面から吸蔵された水素は水素放出を促す性質を持つ Fe 層によって Mg 層への侵入・拡散が妨げられたと考えられる。一方、試料 II では Ti 表面から吸蔵された水素が Fe 層に妨げられることなく Mg 内部へ侵入・拡散し、吸蔵したと考えられる。試料 I, II では膜厚等の条件はほぼ同じであることから、薄膜材の積層構造が水素の吸蔵において重要な因子であることが示された。

Fig. 2 DSC profiles of Sample I and II before and after hydrogenation

Fig. 3 XRD profiles of Sample II: Polyimide/Fe/Mg/Ti, (a) as-prepared, (b) after hydrogenation and then (c) after dehydrogenation. (Ap2 and Hy2)

Fig. 4 DSC profile of Sample III as-prepared and after hydrogenation. (Ap1 and Ap2)

試料 II に対して、Ti を積層しなかった試料 III の DSC 測定結果を図 4 に示す。試料 I と同様に DSC プロファイルには吸熱反応が認められなかった。この場合、試料 III は (a) 水素を吸蔵しなかった、あるいは (b) 水素を吸蔵したが放出しなかった、のいずれかと考えられる。一般に、Ti の酸化物には分子を分解する触媒効果があることが知られている。試料は作製後に PLD 装置の真空槽から取り出され、別の装置で水素化されるため、表面には Ti の酸化膜が生成される。そこで、試料 I と II では酸化 Ti 層には同様な効果が発揮され则认为、酸化 Ti 層がない試料 III は水素分子を分解することができずに (a) 水素を吸蔵しなかった。と考えている。なお、Nelson ら (Nelson and Murray, 1984) は鋼に TiO_2 をコーティングすることによって水素侵入による脆化を防ぐことができると述べているが、最小の膜厚でも本研究の 4 倍あることから、本試料において水素は酸化 Ti 層を透過することができたと考えている。

次に、基板について検討する。図 5 に薄膜材料の積層構造は同じで、基板材料が Polyimide から stainless に変更された試料 IV の DSC プロファイルを示す。図 2 と比較すると、温度変化によってベースラインは変化せず、ほぼ一定となった。これは、基板が高分子から金属材料となったため、比熱の温度依存性が低下したためと考えられる。さらに、水素化処理後の DSC プロファイルにおいて吸熱反応は認められなかった。図 6 に試料作製後および水素化処理前後の試料 IV の XRD プロファイルを示す。定性分析の結果、水素化処理後の試料 IV において、図 3 で示されたような Mg 水素化物の回折ピークは確認されなかった。これらの結果から試料 IV において Mg 層は本実験の水素雰囲気中で水素化物を生成しないと考えられる。

4. 考 察

4・1 水素吸蔵放出特性

DSC プロファイルより Polyimide/Fe/Mg/Ti 積層体（試料 II）は 245℃で水素放出反応を開始している．一方，商用 MgH_2 粉末の水素放出温度は 418℃である．これらを比較すると，Polyimide/Fe/Mg/Ti 積層体は 173℃水素放出温度が低下している．これは，薄膜化，4.0at.%(± 1.0 at.%)の遷移金属 Fe による Mg 結晶への効果によると考えられる．一方，Mg 表面に積層された Ti 層については，触媒の添加が要因と考えられ，これらの相乗効果により，Mg 薄膜の水素放出特性が改善されたと考えられる．

一方，Polyimide/Mg/Fe/Ti 積層体（試料 I）と Polyimide/Fe/Mg 積層体（試料 III）は DSC プロファイルより水素の放出が確認されなかった．前者は，Fe 層が Mg 層への水素の拡散を妨げたため，後者は酸化 Ti 層の欠如による水素分子分解作用が低下したためと考えられる．なお，水素貯蔵量においては，PCT 測定等により引き続き検討する必要がある．

4・2 基板の影響

試料 II と試料 IV もとも基板を除いて同様の積層構造であるのにも関わらず，SUS304 基板を用いた試料 IV では水素放出反応を示す吸熱反応ピークが認められなかった．そこで，図 3 と図 6 の Mg(0002)のピークシフトについて詳細に検討した．Mg(0002)の回折角から求めた Mg(0002)の格子面間隔を表 4 に示す．試料 II では，水素化処理後に格子面間隔が 2.39pm ほど増加している．これは，水素が吸蔵され水素化物が形成された結果と考えられる．さらに，水素放出处理後に 1.06pm ほど格子面間隔が縮んでいる．

一方，試料 IV は，試験片作製直後の試料 II と比較すると，格子面間隔が 2.05pm ほど大きい．これは各基板材

Fig. 5 DSC profiles of Sample IV as-prepared and after hydrogenation. (Ap1 and Hy1)

Fig. 6 XRD profiles of Sample IV (a) as-prepared and (b) after hydrogenation. (Ap2 and Hy2)

Table 4 Lattice spacing and their changes of Mg (0002) for Sample II and Sample IV at as-prepared, after hydrogenation and then after dehydrogenation

Sample		Lattice spacing [pm]	Δ spacing [pm]
Sample II : Polyimide/Fe/Mg/Ti	As-prepared	259.09	--
	Hydrogenation	261.48	2.39
	Dehydrogenation	260.42	-1.06
Sample IV : SUS304/Fe/Mg/Ti	As-prepared	261.14	--
	Hydrogenation	262.57	1.43

料の剛性の相違によるものと考えている。いずれの試料においても基板は蒸着の時には蒸着原子によって加熱され膨張する。試料 II の基板である Polyimide の線膨張係数は、有機物としては低く金属に近いので、加熱による膨張の傾向は SUS304 とほぼ同じと考えている。蒸着が終了すると基板の温度は室温になり収縮する。この時、Polyimide は剛性が低いので薄膜材料と共に収縮するが、stainless (SUS304) の方は剛性が高いので薄膜材料の収縮が抑制される。さらに、この状態から水素化すると、いずれの試料でも水素によって格子面間隔が上昇し、試料 II では 2.39pm ほど大きくなるが、試料 IV は 1.43pm 大きくなるに留まっている。ここで試料 IV の格子面間隔の上昇は本条件の水素化によって水素を固溶していることを示唆しているが、前節で述べたように水素化物を生成してはいない。そこで、薄膜構造が同じ試料 II と異なり、試料 IV が水素化物を生成しなかったのは、水素化処理によって水素は固溶したもの、基板の剛性が高かったため、薄膜材料の水素化物形成に必要な格子面間隔の伸びを許容できなかったためと考えられる。

5. 結 言

本研究では、パルスレーザーデポジション(PLD)法により薄膜間に酸化被膜のない、厚さが nm オーダーの Mg/Fe 積層体を作製した。この Mg/Fe 積層体の Mg 層は表面が(0002)となった。Polyimide/Fe/Mg/Ti 積層体は 200°C、2.5MPa 水素雰囲気中の条件の下で Mg 水素化物を生成することにより水素を吸蔵し、さらに、245°C の大気圧の条件下で水素を放出した。これは、薄膜化、Fe による Mg 結晶への効果及び酸化 Ti の触媒効果の相乗効果であり、水素貯蔵応用において意味ある改善となっている。一方、Polyimide/Mg/Fe/Ti 積層体と Polyimide/Fe/Mg 積層体は、先の条件で水素化したにもかかわらず DSC 測定において水素の放出を確認できなかった。さらに、基板を Polyimide から stainless に変更した SUS304/Fe/Mg/Ti 積層体では、やはり、DSC 測定において水素の放出を確認できなかった。XRD 測定より、基板の stainless の剛性が高く、水素化物の生成によって生じる Mg 層のひずみを基板が許容できないためと考えた。

謝 辞

PLD 装置の作製に際しては、明治大学理工学部三浦登准教授ならびに渡邊友亮教授にご協力いただいた。本研究は科学研究費助成事業基盤研究(C) (課題番号 25420035) の援助を受けた。ここに記して謝意を表する。

References

- Akyildiz, H. and Ozturk T., Hydrogen sorption in crystalline and amorphous Mg-Cu thin films, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.492 (2010), pp.745-750.
- Bassetti, A., Bonetti, E., Pasquini, L., Montone, A., Grbovic, J. and Vittori, A. M., Hydrogen desorption from ball milled MgH₂ catalyzed with Fe, *The European Physical Journal B – Condensed Matter and Complex Systems*, Vol.43 (2005), pp.19-27.
- Dobrovol'skii, V. D., Radchenko, O. G., Solonin, Y. M. and Gorbachuk, N. P., Thermal stability of hydride phase obtained by mechanical treatment of Mg-10 mass% Fe in hydrogen under pressure, *Powder Metallurgy and Metal Ceramic*, Vol.45 (2006), pp.381-386.
- Jain, I.P., Chhagan, L. and Jain, A., Hydrogen storage in Mg: A most promising material, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.35 (2010), pp.5133-5144.
- Nelson, J.G. and Murray, G. T., Prevention of hydrogen embrittlement by a TiO₂ surface layer, *Metallurgical Transactions A*, 15A (1984), pp.597-600.
- Paillier, J., Bouhtiyaa, S., G.Ross, G. and Roue, L., Influence of the deposition atmosphere on the characteristics of Pd-Mg thin films prepared by pulsed laser deposition, *Thin Solid Films*, Vol.500 (2006), pp.117-123.
- Radziszewska, A., Kac, S. and Feuerbacher, M., Nanostructured Thin Films β -Al-Mg Obtained Using PLD technique, *Acta Physica Polonica A*, Vol.117 (2010), pp.799-802.
- Tan, Z., Chiu, C., Heilweil, E. J. and Bendersky, L. A., Thermodynamics, kinetics and microstructural evolution during hydrogenation of iron-doped magnesium thin films, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.36 (2011), pp.9702-9713.