

## 鉄鋼副生ガスからの水素回収に必要な Pd-Ag 超格子ナノ薄膜

研究代表者 東京工業大学総合理工学研究科材料物理科学専攻 青木悠樹

### 要旨

20 原子厚さのパラジウム原子層と銀原子層を交互に組み合わせる事で、パラジウム層の格子定数がバルク結晶と比べて大きい超格子構造ナノ薄膜を作製し、そこにおける水素吸蔵特性を調べた。膜蒸着中の膜表面の格子定数変化は反射高速電子線回折を用いて測定を行った。作製した膜に室温で水素暴露を行い、昇温脱離スペクトルを観測する事により、超格子膜における水素吸蔵特性を調べた。その結果、超格子膜におけるパラジウム層の面内格子定数はバルク結晶と比べて 3 % 大きいことが分かった。また水素昇温脱離スペクトルに関しては 600-1200K でブロードなピークが得られ、純パラジウム結晶と比べ水素吸蔵量が増加する事が分かった。

### 1. はじめに

環境負荷物質を排出しない次世代エネルギー源として、水素の利用が期待されている。水素ガスは副産物として生成されることがあり、例えばコークス製造において水素を多量に含むコークス炉ガスが発生する。コークス炉ガスから水素のみを精製することができればエネルギーとしての利用が可能であり、効率の良い水素精製技術の確立は非常に重要である。現在では水素精製行程において

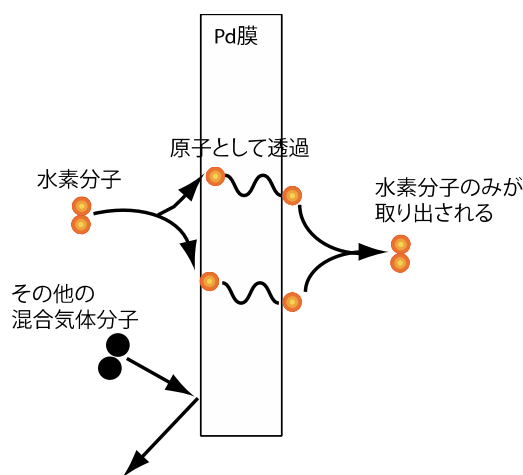


図 1 : Pd 膜による水素精製

金属透過膜を用いた精製が行われており、その金属材料としてパラジウム (Pd) が用いられている。Pd 膜表面に到達した気体分子のうち、水素分子は表面で原子状に自発的に解離し、Pd 内部に原子として取り込まれる。膜の片側から水素を含んだ混合ガスを押し込むと、膜の反対側からは純水素のみを取り出す事ができる。このようにして不純物を含んだ水素混合ガスから水素のみを精製する事ができる(図 1)。従来法の水素精製膜の原料となっている Pd 膜を用いた水素精製法には以下の

2点の問題が挙げられる。i). レアメタルであるPdの産出国がロシアと南アフリカに限られており、安定的な確保が困難である。ii). 水素の吸蔵・放出過程を繰り返す事でPd膜の劣化破損(水素脆化)が生じるため、耐久性が弱い。i). の問題を解消するにはPd使用量を削減させる必要があり、Pd膜の膜厚を如何に薄くできるかが重要となる。しかしながら同時に ii). で指摘した水素脆化の問題があるため、Pd膜が破損しリークが起こらない様、ある一定の膜厚が必要となる。そのため、実験室レベルでも水素透過膜として利用可能なPdの最低膜厚として10 $\mu$ mが必要であった。

以上の問題を受け、本研究では単体のPd金属ではなく、銀(Ag)との積層構造を持つPd-Ag薄膜を作成する事で、Pd膜の弱点であった水素脆化を抑制させ、水素精製膜として必要なPd使用量を従来の1/1000まで抑える事を目指す。Agそのものにおける水素原子の吸蔵能力は極めて低い。しかしながらPdとAgは周期表で隣り合った元素であり、共にfccの結晶構造を持つため、原子レベルで平坦な超格子構造を持った積層構造を作る事が可能である。Agを用いるポイントは、Pdと比較しAgの格子定数が5%大きい事にある。Pdに水素が吸蔵されるとPdの格子定数が4%拡張する事が知られている。水素吸蔵・放出に伴う4%の格子拡張・収縮の繰り返しが、Pd膜における水素脆化の本質である。本研究では、Pdより格子定数が5%大きいAg薄膜との超格子構造を作成する事で、Pdの格子が安定的に3%拡張した膜を作成する。この事により、水素吸蔵・放出に伴う格子拡張・収縮を大幅に減らした、水素脆化が起きない水素精製ナノ薄膜の実現が可能となる。

PdとAgの組み合わせによる水素精製膜は既にいくつかの先行研究があるが、PdとAgは200 $^{\circ}$ C以上で合金化し全率固溶する。合金中のAgとPdの原子は無秩序に分布し、特定の原子配列構造を持たないため、格子の歪みが不均一に分布してしまい、Pdの格子変調によってもたらされる水素吸蔵特製の正確な測定が難しくなる。そこで本研究では室温でPd原子とAg原子膜を交互に蒸着する事で、合金層とならない超格子の作製を行った。このことにより、空間的に均一な歪みを入れた薄膜作成を行い、膜構造を評価し、この膜における水素吸蔵特製を昇温脱離法により測定した。

## 2. 実験方法

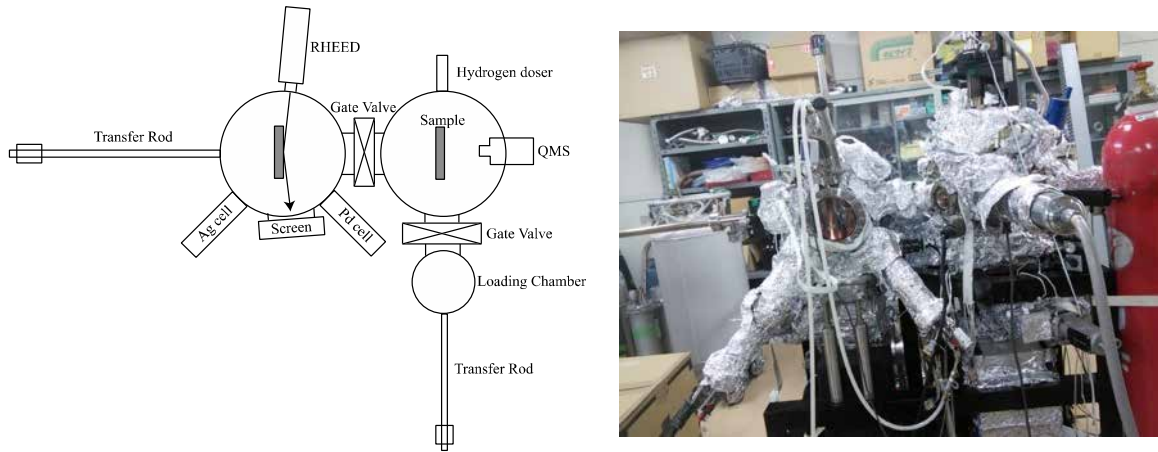


図 2：実験装置の構成(左)、装置写真(右)

### 2.1 試料作成

Pd と Ag 膜の作成、水素昇温脱離測定はベース圧力が  $1 \times 10^{-8}$  Pa の超高真空環境下で行った。超高真空チャンバーには、Pd と Ag の蒸着セル、作成した Pd 膜表面の格子定数を測定するための反射高速電子線回折、水素導入機構、四重極質量分析計が取り付けられている(図 2)Pd-Ag 薄膜は面方位が(111)である Si ウエハーを基盤として成長を行った。Pd を直接 Si 上に蒸着すると、界面においてシリサイドが形成されてしまうため、Si 基盤に  $\sim 100$  原子層厚さの Ag を蒸着したものを基盤として用いた。室温において Pd は Ag と合金化する事無く、エピタキシャル成長する事が知られている。Ag(111) 表面に Pd を蒸着すると、膜厚  $\theta_{Pd}$  に対して Pd の格子定数は図 3 の様に変化する。Pd と Ag を交互蒸着する事

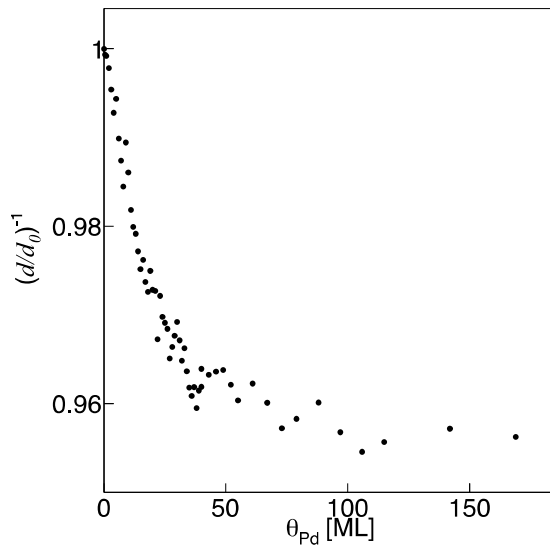


図 3: Pd 膜厚に対する格子定数変化

により作成した超格子膜を作製した(図4)。Pd, Ag 層の厚さはそれぞれ 20 原子厚さとした。蒸着の試料表面は反射高速電子線回折により評価した。

## 2.2 測定方法

試料作成チャンバーで作成した超格子膜試料を、真空内で連結された水素暴露用チャンバーに移し、昇温脱離スペクトルを測定した。水素暴露時の水素分圧は  $10^{-4}$ Pa にて行った。試料に水素暴露後、通電加熱法により一定の昇温速度 ( $\sim 4$ K/sec) で加熱を行い、その際に試料から脱離する水素分子を四重極質量分析計によりカウントした。試料加熱中の試料表面温度は放射温度計、また試料ホルダーに取り付けられている熱電対を用いて測定した。スペクトルを分析する事から、水素脱離量の見積もりを行った。

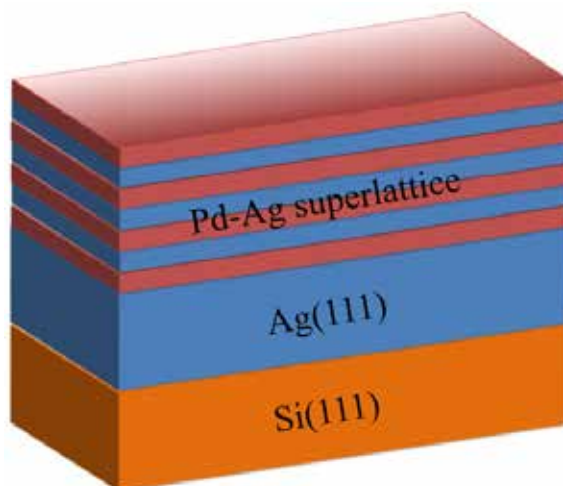


図4 : Pd-Ag 超格子構造

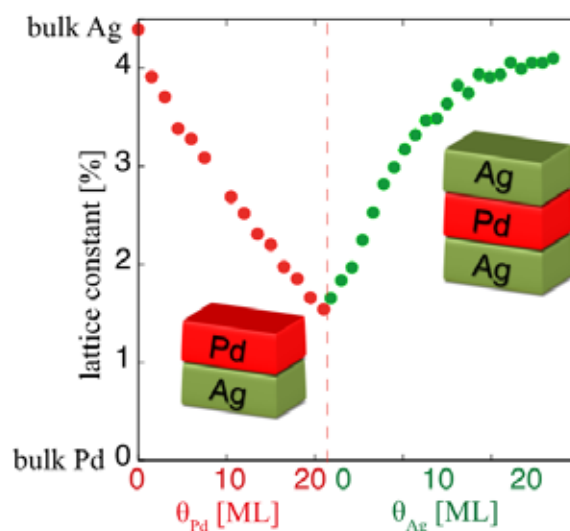


図5 : Pd 層と A 層の膜厚に対する表面格子定数変化

### 3. 結果と考察

#### 3.1 Pd-Ag超格子構造

PdとAgの超格子構造は、PdとAgを20原子層ずつ交互に蒸着することで作製した。この成長過程時における格子定数は、Pd膜における成長時と同様に反射高速電子線回折を用いて評価した。膜厚に対する格子定数変化を図5に示す。このように超格子構造を作製する事で、Pdに均一な歪みを導入でき、バルクPdの格子定数と比較し、約3%広がっている事が分かった。

#### 3.2 Pd-Ag超格子構造における昇温脱離スペクトル

格子薄膜における昇温脱離スペクトルを図6に示す。超格子の厚さは下地の影響のない160原子厚さの試料を用いた。銀における水素溶解度はPdのそれと比較し非常に小さい事が知られているため、水素は超格子中のPd層にのみ吸着する。水素曝露温度は室温、曝露量は1000 Lで行った。比較として同条件で測定した純Pd薄膜での結果を載せた。160原子厚さの超格子におけるPd層は半分の80原子厚さであるため、80原子厚さの純Pd薄膜のスペクトルと比較した。純Pd膜において850, 1050 Kで観測されているピークはPd膜中に吸蔵された水素ではなく、AgとSi基板界面に吸着された物であることが分かっている。そのため、純Pd膜における水素吸蔵量はほとんどゼロである。一方、超格子膜においては、600-1200Kの領域においてブロードな脱離が観測され、この吸蔵量はPd1原子層につき約10%と非常に高濃度であることが分かった。銀を導入する事による水素吸蔵量の増加は、Pd銀合金系に関しては既に報告がされている。合金系では、銀原子が無秩序に配置しているためにスピノーダル分解曲線が高濃度側にシフトする。しかしながら超格子系においては、原子配置が秩序的であるため、スピノーダル分解曲線のシフトは起きていない可能性が考えられ、バルクの相図から判断すると、水素濃度が

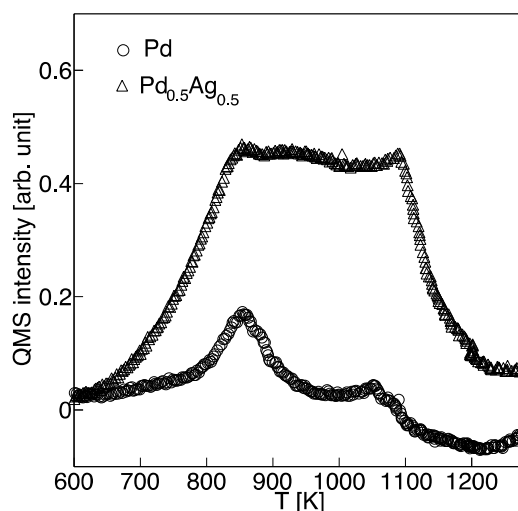


図6 : Pd<sub>0.5</sub>Ag<sub>0.5</sub>膜からの水素昇温脱離スペクトル。純Pd膜からのスペクトルと比較。

10%では $\beta$ 相への転移が起きていることになる。現段階では $\beta$ 相に転移(水素化物形成)しているのか、格子拡張のため固溶体として多量の水素が吸蔵しているのかは分かっていない。もし $\beta$ 相への転移が起きているのであれば、反射高速電子線回折で格子の拡張が観測できると考えられる。このように原子配置が規則的である系においては合金系とはその吸蔵メカニズムが大きく異なり、既に行われている理論モデル計算との比較を行う上でも超格子系での水素吸蔵メカニズムを明らかにすることは重要である。

#### 4. 謝辞

本研究は公益財団法人 JFE21 世紀財団より 2013 年度・技術研究助成を受けて行われました。ここに付記し感謝の意を表します。

#### 5. 参考文献

1. 青木悠樹, 色材協会誌, 86, 260-264 (2013).
2. G. Alefeld, J. Volkl (Eds.), Hydrogen in Metals I and II, Topics in *Appl. Phys.*, vol. 28-29, Springer, Berlin, 1978.
3. M. Rose, A. Borg, T. Mitsui, D. F. Ogletree, M. Salmeron, *J. Chem. Phys.* 115 (2001) 10927.
4. M. Wilde, M. Matsumoto, K. Fukutani, T. Aruga, *Surf. Sci.*, 482-485 (2001) 346.
5. G.E.Gdowski, T.E.Felter, R.H.Stulen, *Surf. Sci.*, 181(1987)L147. 尾澤伸樹、中西寛、国方伸一、笠井秀明、*J. Vac. Soc. Jpn.*, 50, (2007) 440.
6. J. Dumont, J. Ghijsen, and R. Sporken, *Surf. Sci.*, 507-510, (2002) 234.