

- 【実施課題番号】 2003B0194-NI-np-TU  
【実施課題名】 水素吸蔵材料多層薄膜の応力測定  
【実験責任者所属機関】 (株) 豊田中央研究所  
【実験責任者氏名】 砥綿真一  
【使用ビームライン】 BL19B2  
【共同実験者】 野崎洋, 青木正和, 則竹達夫, 小岩井明彦, 大庭伸子, 長廻尚之,  
妹尾与志木  
【実験結果】

## 1. 背景・目的

エネルギー問題や環境汚染問題解決の切り札として、燃料電池の開発が進められている。しかし、燃料として用いられる水素の貯蔵方法は確立しておらず、固体中への水素貯蔵が可能な高性能水素貯蔵材料の開発が求められている。水素吸蔵合金はその有力な候補材料であるが、自動車に搭載される燃料電池では 5wt%以上の水素吸蔵量が要求されており、Ti 系合金 (~3wt%) を代表とした既存合金では要求値の達成が困難な状況にある。一方、Mg は 7.6wt% もの水素吸蔵性能を有するが、水素放出温度が高い (~300°C) という問題がある。

Pd-Mg 多層薄膜は、水素放出温度が 100°C程度になり、Pd-Mg の水素放出温度低下には、多層薄膜の応力が関与しているとの報告がある<sup>1)</sup>。我々は、水素を吸蔵させた状態での Pd-Mg 系多層薄膜の歪み・応力測定を半球状に形成した高分子膜を用いて行ったが、水素を吸蔵させた状態での応力測定は Mg の強い配向のため精度の良い測定が行えなかった<sup>2)</sup>。

そこで今回は、Pd-Mg 系多層薄膜と同様に、室温で水素を吸蔵する Pd-V 系の高圧水素雰囲気下での歪み・応力測定を試みた。

## 2. 実験方法

Pd-V 系多層薄膜をスパッタ法により作製した。作製した多層薄膜は Si 基板上に Pd/V/Pd/Cr の順に積層させた (図 1)。各膜の厚さは、V=50nm, 100nm, Pd=20nm, Cr=30nm であった。Cr は Si 基板から多層薄膜が剥離するのを防ぐために積層させた。また、Pd と Si 基板のみの影響を調べるために、Pd20nm/Cr30nm の多層薄膜も作製した。以後の文章中で試料名は、V100 (=Pd20nm/V100nm/Pd20nm/Cr30nm), V50 (=Pd20nm/V50nm/Pd20nm/Cr30nm), Pd20 (=Pd20nm/Cr30nm) と表記する。歪み・応力の測定は SPring-8BL19B2 において行った。測定条件は以下の通りである。

- X線エネルギー :  $E = 10\text{keV}$  ( $\lambda = 1.24\text{\AA}$ )  
測定方法 : 側傾法  
モノクロ結晶 : Si(111)面

X線ビームサイズ	: 0.2mm×5mm
ソーラーズリット	: 0.1°
ミラー	: 4.2 mrad
受光スリット	: 10mm(h)×8mm(w)

測定した回折線は、Pd 111 ( $2\theta \sim 32.0^\circ$ ), V 110 ( $2\theta \sim 33.5^\circ$ ), PdH 111 ( $2\theta \sim 31.0^\circ$ ), VH 101 ( $2\theta \sim 31.5^\circ$ ) であった。水素化させた多層薄膜試料は大気中で水素が脱離するため、半球状に形成した高分子膜を用いた高圧雰囲気チャンバーを用いて水素雰囲気下での測定を行った。測定時の水素分圧は、 $p_{\text{H}_2}=0.6\text{MPa}$  であった。

解析手順として、始めに各々の回折ピークを pseudo-Voigt 関数でフィッティングし、 $2\theta$  値を求めた。次に、 $2\theta$  値から歪み $\varepsilon$ (式 1), および  $2\theta \cdot \sin^2\psi$  線図から傾き  $M$  を求め、式 2 により応力 $\sigma$ を求めた。ここで、 $d$ : 面間隔,  $\theta$ : ブラッグ角,  $E$ : ヤング率,  $\nu$ : ポアソン比,  $M$ :  $2\theta \cdot \sin^2\psi$  線図の傾きである。応力計算に用いたヤング率とポアソン比を表 1 に示す。

$$\varepsilon_\psi = \frac{(d_\psi - d_0)}{d_0} = -\cot\theta_0(\theta_\psi - \theta_0) \quad \dots (式 1)$$

$$\sigma = -\frac{E \cdot \cot\theta_0}{2(1+\nu)} \cdot \frac{\partial 2\theta_{\psi}}{\partial \sin^2\psi} = K \cdot M \quad \dots (式 2)$$

### 3. 結果

水素化前の各試料の回折ピークを図 2 に、 $2\theta \cdot \sin^2\psi$  線図を図 3 に示す。水素化前の Pd は  $\psi$  角によらず、ピーク位置はほぼ一定で、応力を受けていないことがわかった。一方、V は  $\psi$  角の増加とともに明らかにピーク位置が高角側にシフトした。各回折ピーク位置から求めた歪み $\varepsilon$ を図 4 に、 $2\theta \cdot \sin^2\psi$  線図から求めた応力値を図 8 に示す。水素化前でも 0.5~0.6GPa の負 (圧縮) の応力を受けていることがわかった。これは、多層薄膜作製時に生じた熱応力と思われる。また、V50 と V100 では、歪み・応力はほとんど差が無かった。比較のために作製した Pd20 では、Pd に歪みは観測されなかった。

水素化後の回折ピークを図 5 に、 $2\theta \cdot \sin^2\psi$  線図を図 6 に示す。PdH, VH とともに  $\psi$  角が大きくなるにつれて、ピーク位置が高角側にシフトし、圧縮の応力を受けていることがわかった。各回折ピーク位置から求めた歪み $\varepsilon$ を図 7 に、 $2\theta \cdot \sin^2\psi$  線図から求めた応力値を図 8 に示す。歪みは、PdH, VH とともに負の値を示し、VH のほうが、PdH よりも大きな値を示した。VH の応力値は、V50, V100 の試料でほぼ同じ値を示し、約-0.8GPa であった。

Pd20 多層薄膜中の PdH は、Pd/V/Pd/Cr 多層膜中の PdH よりも大きな応力を受けていた。これは、Pd/V/Pd/Cr 多層膜では、VH の水素化による体積膨張のため、PdH の応力が緩和される方向に働いたためと推測される。

#### 4. まとめ, 今後の予定

今回の実験で, 水素吸蔵材料多層薄膜の応力測定を水素雰囲気下で行うことが出来た。今後は, 多層薄膜と下地材との影響, 膜厚比を変えたときおよび多層薄膜をさらに多段化したときの歪み・応力変化を調べる予定である。また, 現在多層薄膜の水素吸蔵能を測定中であり, 今回得られた歪み・応力との対応関係を調べることは今後の課題である。

#### 【参考文献】

1. K. Higuchi *et. al.*, J. Alloys Comp. **330-332**, (2002) 526-530.
2. SPring-8 実験課題番号 : 2003A0379-NI-np
3. 『金属データブック 改訂3版』(日本金属学会編), 丸善 (1993)

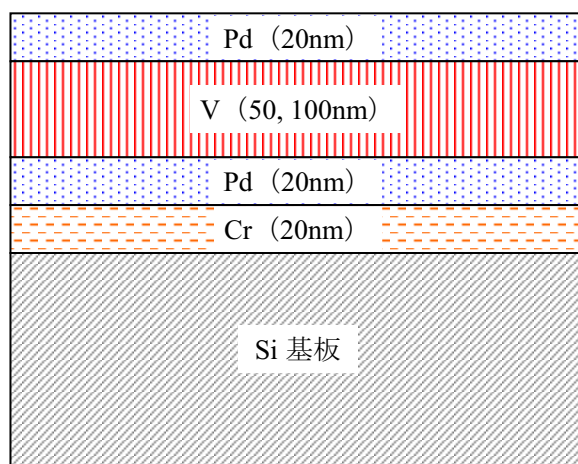


図1 Pd-V系多層薄膜模式図

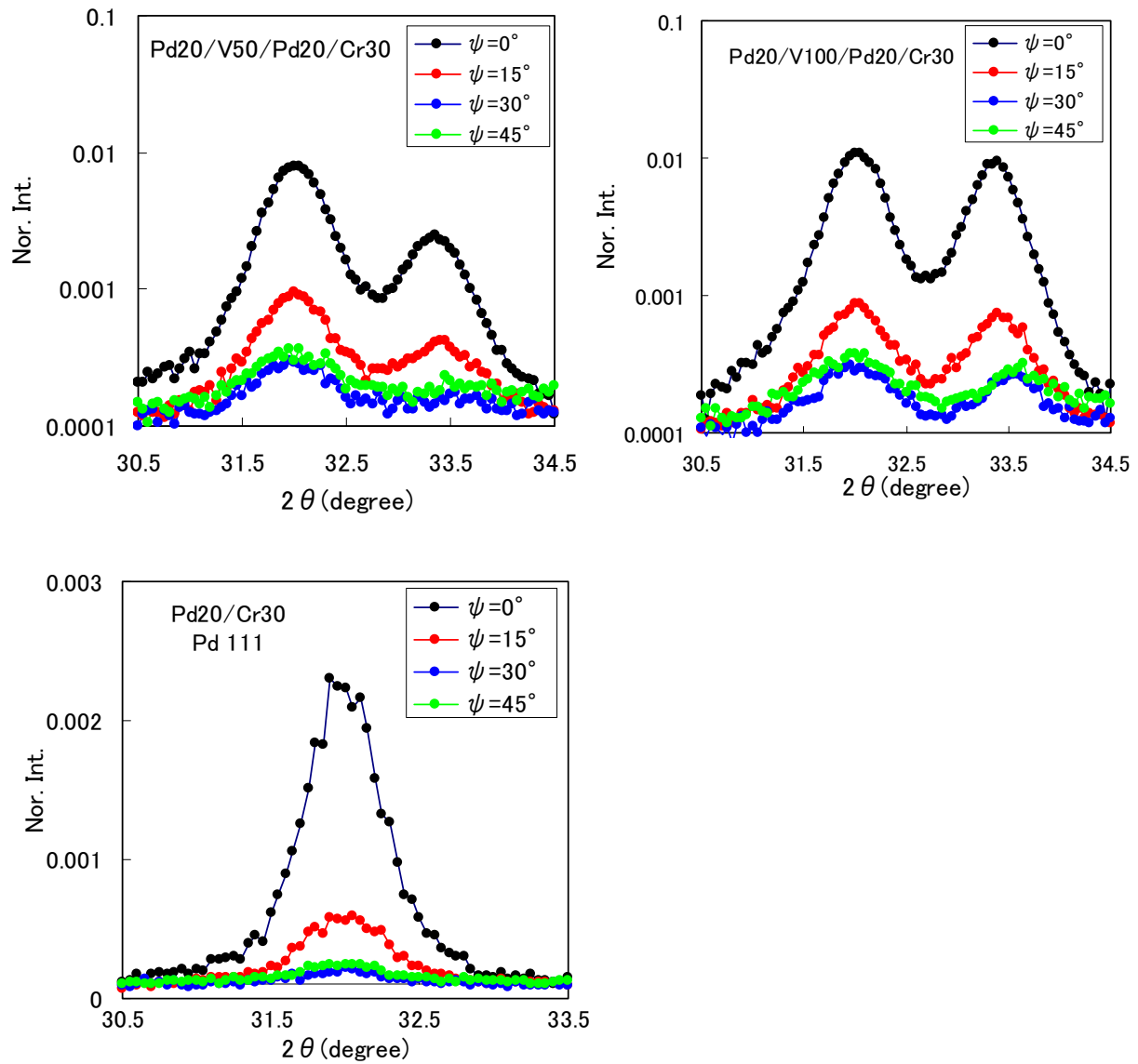


図2 水素化前の Pd/V/Pd/Cr 多層薄膜の X 線回折図形  
(左上 : V50, 右上 : V100, 左下 : Pd20)

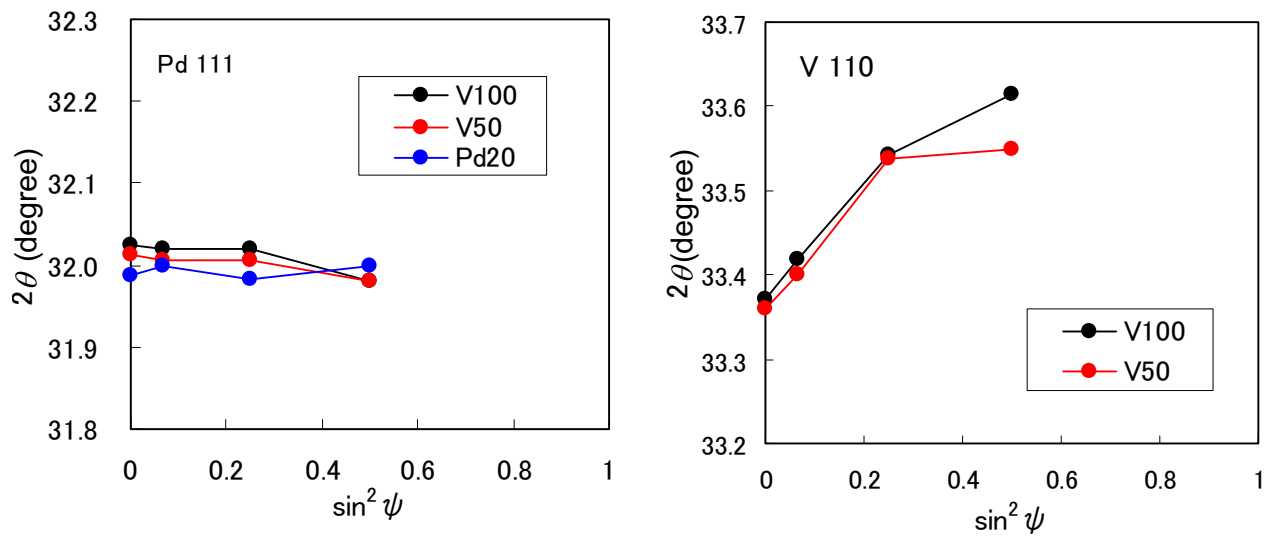


図3 水素化前の  $2\theta$ - $\sin^2\psi$ 線図

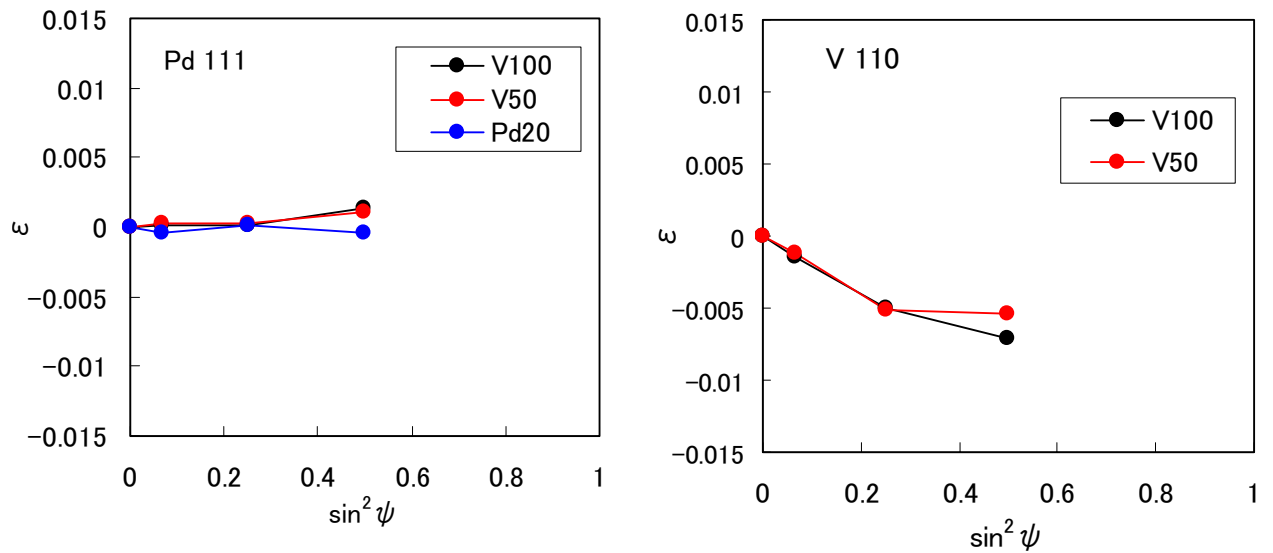


図4 水素化前の歪み $\epsilon$

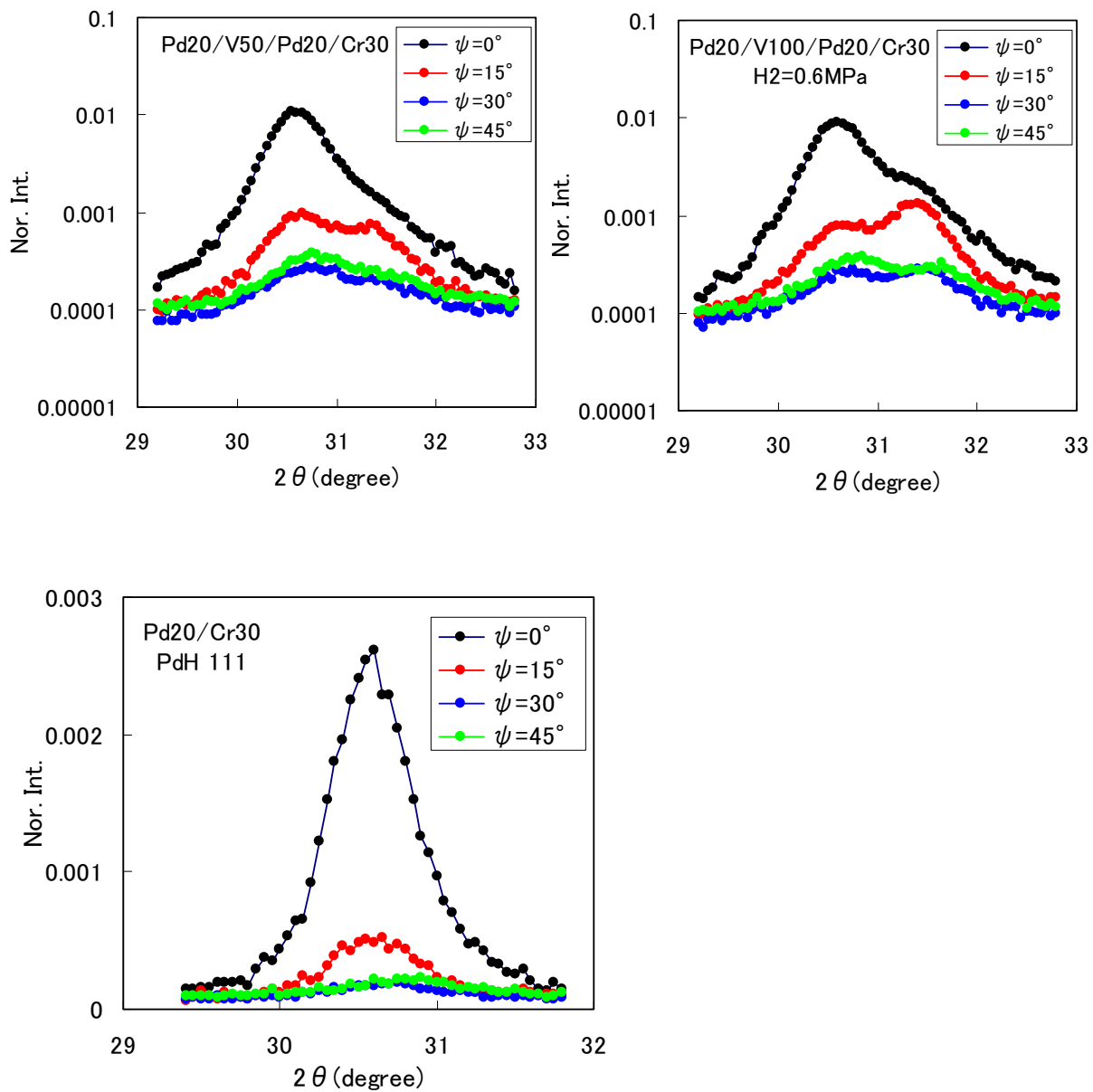


図5 水素化後の Pd/V/Pd/Cr 多層薄膜の X線回折図形 (左 : V50, 右 : V100)

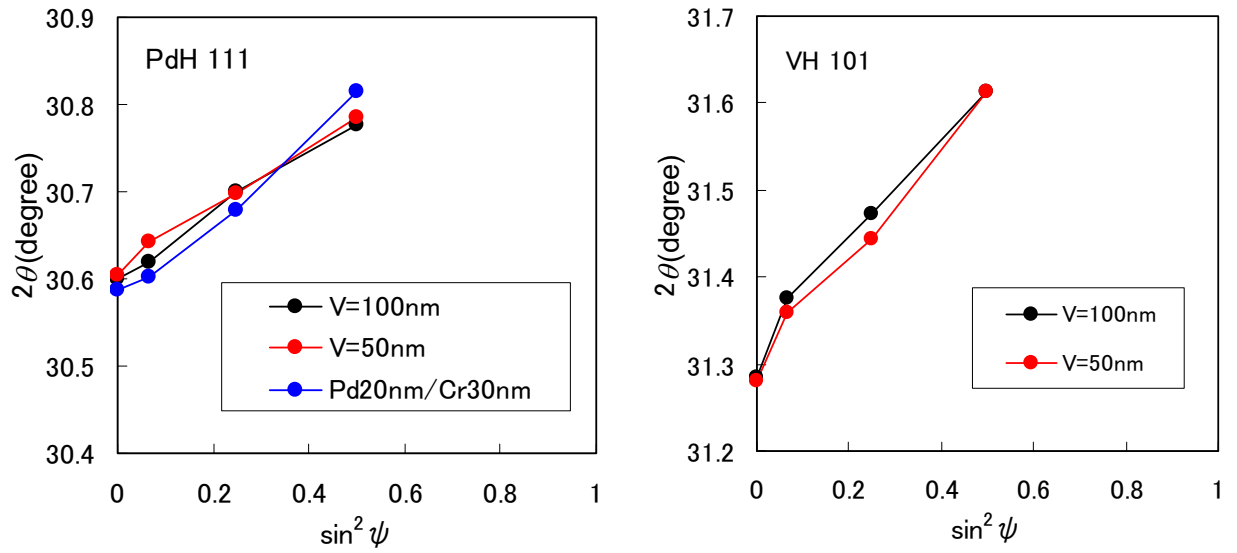


図 6 水素化後の  $2\theta$ - $\sin^2 \psi$  線図

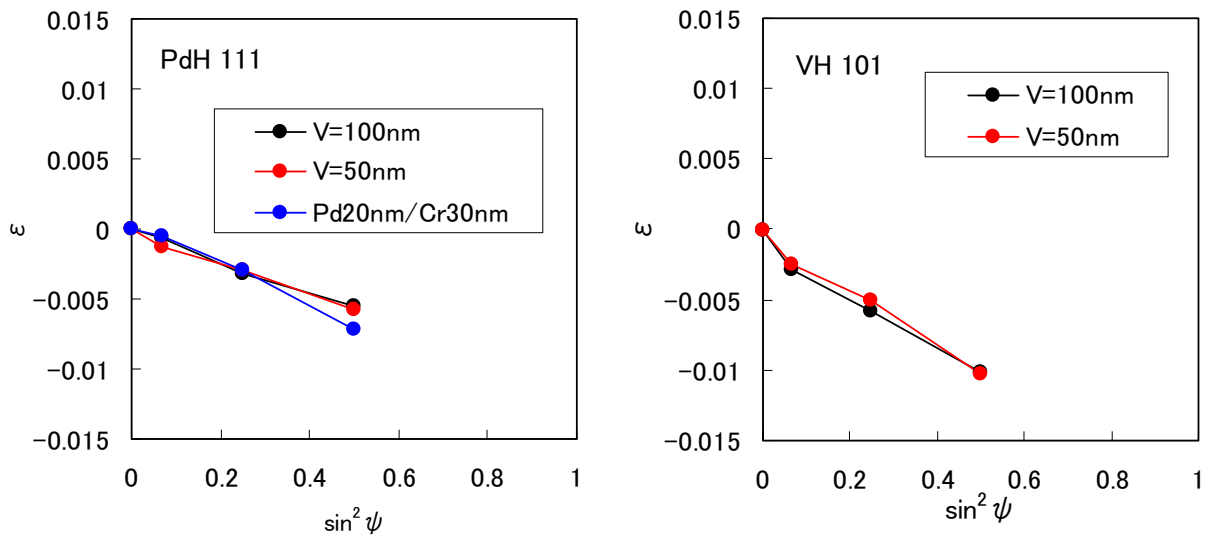


図 7 水素化後の歪み  $\epsilon$

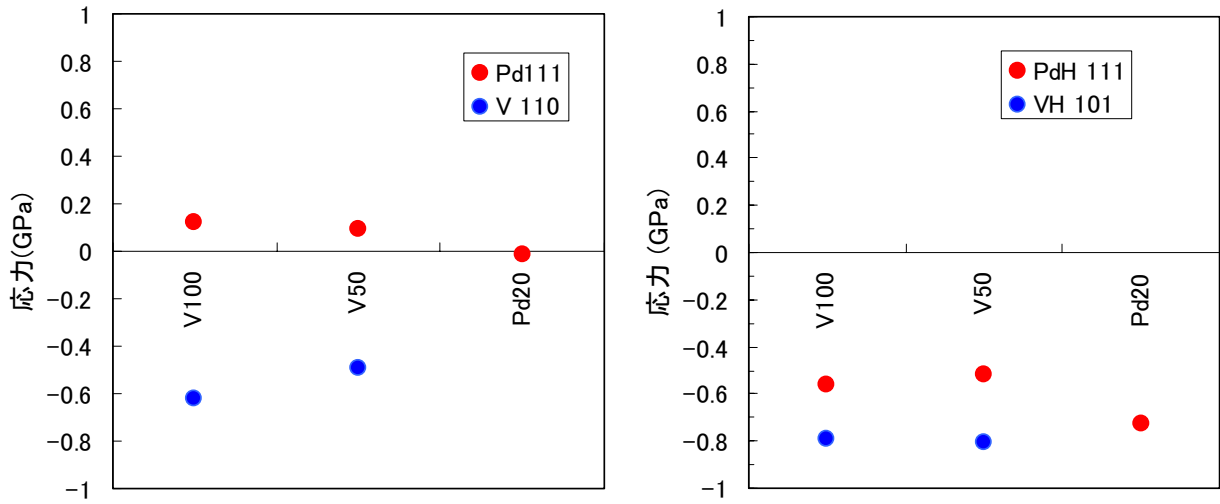


図 8  $2\theta - \sin^2\psi$  線図から求めた応力 (左 : 水素化前, 右 : 水素化後)

表 1 計算に用いた V, VH, Pd, PdH のヤング率とポアソン比

	ヤング率 (GPa)	ポアソン比
V (実験値 : 300K) <sup>3)</sup>	130.15	0.361
VH (計算値)	123.48	0.397
Pd (実験値 : 300K) <sup>3)</sup>	145.70	0.374
PdH (計算値)	125.97	0.381