

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 17 日現在

機関番号：12102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2012

課題番号：23710120

研究課題名（和文）

ナノ超格子水素貯蔵デバイスの機能発現メカニズムの解明と耐久性向上

研究課題名（英文）

Investigation and Improvement of nano-super-lattice for hydrogen-storage

研究代表者

関場 大 一 郎 (SEKIBA DAIICHIRO)

筑波大学・数理物質系・講師

研究者番号：20396807

研究成果の概要（和文）：

筑波大学研究基盤総合センター応用加速器部門の 1 MV タンデトロン加速器の D コースに高分解能反跳原子検出法（HERDA: High-resolution Elastic Recoil Detection Analysis）ビームラインを構築した。入射イオン種を模索し、電流量や反跳断面積の大きさから、500 keV の  $^{16}\text{O}^+$  ビームを用いることとした。直径 1 mm のビームにおいて試料上で 300 nA の電流が取れることが分かった。入射イオンにより前方  $30^\circ$  に反跳された水素イオンをエネルギー分析する。軌道半径 200 mm の  $90^\circ$  マグネットとキネマティック・ブロードニングを補正するための静電 4 重極レンズを作製した。マグネットの磁場は 1 T を定格とした。偏向された水素イオンは MCP（Micro Channel Plate）と抵抗アレイを組み合わせた位置敏感検出器で検出する。位置敏感検出器の前には迷い粒子や前方散乱した入射イオンを除去するためのマイラ膜（2  $\mu\text{m}$  厚）を設置した。2  $\mu\text{m}$  厚のマイラ膜は手元にあった最も薄い膜であり、実際には 0.5  $\mu\text{m}$  厚まで薄い方が高分解能測定には適している。今回はテストとして 2  $\mu\text{m}$  厚を用いた。フッ酸処理した水素終端 Si(100)ウエハを試料とし、セットアップした HERDA 装置の基本動作確認を行った。

研究成果の概要（英文）：

A beam line for HERDA (High-resolution Elastic Recoil Detection Analysis) was developed in the D-course of 1 MV Tandetron accelerator in UTTAC, Univ. of Tsukuba. The 500 keV  $^{16}\text{O}^+$  was selected as the incident beam after a result of investigation of the suitable incident ion beam from the viewpoint of available current and cross section for ERDA. The 300 nA,  $\phi 1$  mm  $^{16}\text{O}^+$  beam was obtained on a target. The energy of the recoiled  $^1\text{H}^+$  ion (the recoil angle is set at 30 degree) was analyzed by 90 degree magnet. In this project, the 90 degree magnet with the radius of 200 mm and electrostatic quadrupole lens put in front of the magnet were prepared. The energy of the recoiled ion is determined by the PSD (Position Sensitive Detector) consists of the micro channel plate and the resistor array. The fundamentals of the developed beam line was checked by using the hydrogen-terminated Si(100) as a sample.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合 計
交付決定額	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：表面・界面科学

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学、ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：ナノ材料解析・評価

1. 研究開始当初の背景

Mg-Pd ナノ超格子とは Mg と Pd をナノメ

一トルの厚さで交互に積層したものであり、高い水素貯蔵量と低い水素放出温度を両立する新素材として注目されている。燃料電池車が現行のガソリン車と同等の走行距離を実現するには少なくとも 6 質量パーセント (wt%) の水素を吸収する材料が必要とされる。Mg-Pd ナノ超格子はすでに 5.5 wt% を実現しており、近年開発が進んでいるハイブリッドタンクなどと併用すれば十分実用的である。水素放出時の温度も 100°C と低温であり、目標値をクリアしている。通常の水素貯蔵合金と比べると性能は際立っている。高い水素貯蔵量を持つが放出温度が高い Mg と、その逆に水素貯蔵量は小さいが低温で水素を出し入れできる Pd を積層するというユニークなアイデアである。単純に合金化するとこのような性質は表れないため、ナノ構造特有の性質であることが分かる。機能発現のメカニズムが分かっていない他、課題は耐久性である。文献によれば 10 回の吸収・放出サイクルでナノ超格子の優れた性質は失われてしまうとされるが、その原因も分かっていない。

申請者はこれまで調光ミラーという全く別の観点から Mg-Ni ナノ薄膜の研究を行ってきた。ガラス基板上に Mg-Ni 合金と Pd キャップ層を蒸着したものである。Mg 系合金は水素を吸収すると透明になる性質があり、水素の出し入れにより鏡の状態と透明なガラスの状態をスイッチできる。このような機能性ガラスは調光ミラーと呼ばれる。調光ミラーも耐久性が低いという課題があったため、申請者は小型加速器を用いたラザフォード後方散乱 (RBS) および優れた水素分析手法である弾性反跳粒子検出法 (ERDA) によりその劣化メカニズムを調べてきた。その結果、水素の出し入れにともない余剰の Mg が Pd 層の下に析出し、それが水素放出を促進するために導入する酸素と反応して酸化膜を形成することが分かった。界面における安定な MgO 層の形成が水素の拡散を妨げ、調光ミラーを劣化させる。この経験から Mg-Pd ナノ超格子の場合もデバイス全体が劣化するわけではなく、表面やその近傍の界面における酸化膜や合金層などの形成や界面の水素脆化が劣化の原因ではないかと考える。仮にこの予想が正しければ、各層への触媒元素の添加やバッファ層の挿入といった比較的単純な方法で Mg-Pd ナノ超格子の優れた性質を損なうことなく高耐久性を実現できる可能性がある。実際、産総研の吉村らは調光ミラーにおいて、Mg-Ni 合金と Pd キャップ層の間に Al などのバッファ層を挿入することで 100 回未満だったスイッチング寿命が数千回以上へと飛躍的に向上することを報告している。

## 2. 研究の目的

Mg-Pd ナノ超格子における高い水素貯蔵量 (5.5 wt%) と低い水素放出温度 ~100°C が両立するメカニズムを理解することはデバイスの耐久性向上を考えるうえで重要である。Mg 層における安定な MgH<sub>2</sub> の形成は水素放出温度を大幅に引き上げるため (300°C 以上)、デバイスの耐久性にとってはマイナス要因のはずである。一方で、MgH<sub>2</sub> は非常に水素質量密度の高い物質 (7.2 wt%) であるため、MgH<sub>2</sub> の形成はデバイス全体の水素貯蔵量を上げる上ではプラスに働く。Mg-Pd ナノ超格子はこの 2 つのバランスをうまくとっている。

Mg-Pd ナノ超格子の優れた機能の発現メカニズムにおいて、まず思いつくのは「サイズ効果」である。ナノ粒子化、ナノ薄膜化することで MgH<sub>2</sub> からの水素放出温度が著しく低下することが近年理論により精力的に提案されている。このサイズ効果に立脚すれば、Mg-Pd ナノ超格子は水素化時に Pd 層、Mg 層ともに完全に水素化され、特に Mg 層は MgH<sub>2</sub> を形成すると考えられる。そしてナノサイズゆえに MgH<sub>2</sub> からも 100°C という低温で水素を取り出すことができる。この場合、劣化の原因は界面での合金化が進み、ナノ薄膜の状態が失われるためだと考えるのが自然である。

一方、昨年全く異なるメカニズムを示唆する実験結果が Baldi らにより報告された。Baldi らによれば、Mg-Pd 界面に生じる弾力的な応力によって、Mg が水素を吸収するときの水素ガスの平衡圧力は何桁も上昇する。水素化することにより Mg の体積は 25% ほど大きくなるが、Pd の体積はほとんど変化しない。そのため水素化に際し界面では Mg に対して Pd から非常に強い圧縮的なひずみ応力が働く。平衡圧の上昇は通常、系の温度が上昇した時に見られる現象である。言い換えれば、圧縮的なひずみ応力により低温でもあたかも高温にしたかのような効果を得ることができる。このことが Mg-Pd ナノ超格子の低い動作温度を実現している可能性は高い。本研究ではこれを「ひずみ効果」と呼ぶ。ひずみ効果に立脚すれば、界面での合金化はむしろ必須であり、劣化の原因は各層の脆化によって応力が散逸してしまうことによると考えられる。

Baldi らによる光透過率測定の結果は Mg-Pd 界面では応力により完全な MgH<sub>2</sub> の形成が抑制されることを示唆している。よって、サイズ効果とひずみ効果のどちらが支配的であるかを判断する上で、完全な MgH<sub>2</sub> 形成の有無が良い指標となる。MgH<sub>2</sub> 形成があればサイズ効果の可能性が高く、MgH<sub>2</sub> 形成が抑制

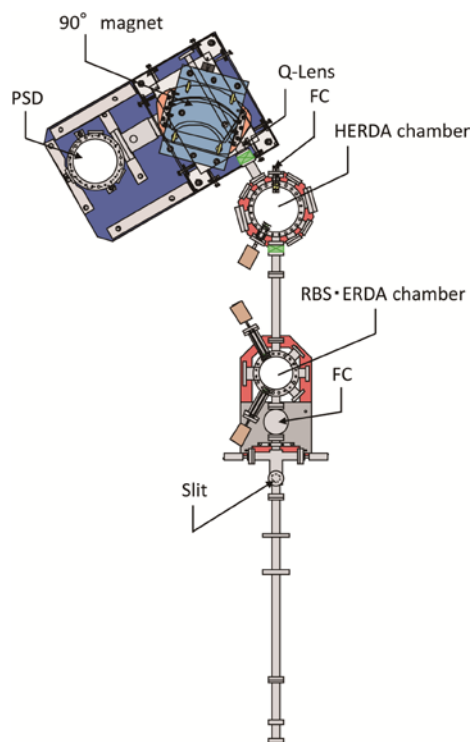
されていればひずみ効果の可能性が高い。本研究では加速器を用いた高分解能 ERDA により Mg 層での完全な MgH<sub>2</sub> 形成の有無を調べることによって2つのモデルのどちらが支配的なのかを明らかにし、その上でモデルに適したバッファ層の挿入、薄膜の改質を行うことでデバイスの耐久性を向上させることを目的とした。

### 3. 研究の方法

当初の研究計画は以下のものであった。平成 23 年度は磁場分析器、PSD (Position sensitive detector:位置検出器) を導入し、高分解能 ERDA 装置を立ち上げる。具体的にはイオン軌道のシミュレーションを行い、それに基づいて磁場分析器のポールピースの形状を修正する。その後装置の組み立てを行う。平成 24 年度は高分解能 ERDA を用いて水素吸収時における Mg 層での MgH<sub>2</sub> 形成の有無を明らかにする。MgH<sub>2</sub> 形成があれば、「サイズ効果」とみなし、Mg-Pd 間の合金化を抑制でき、かつ水素をよく透過する Ti をバッファ層として界面に挿入する。MgH<sub>2</sub> 形成が抑制されているようであれば「ひずみ効果」を採用し、界面での適度な合金化を促しつつも Pd と Mg の水素脆化を抑制することを考える。具体的には Pd の  $\beta$  相化するのを抑制するため Ag を添加し、Mg には触媒として Ni を入れる。最終的にこれらの処方が耐久性を向上させるかどうかを確認する。

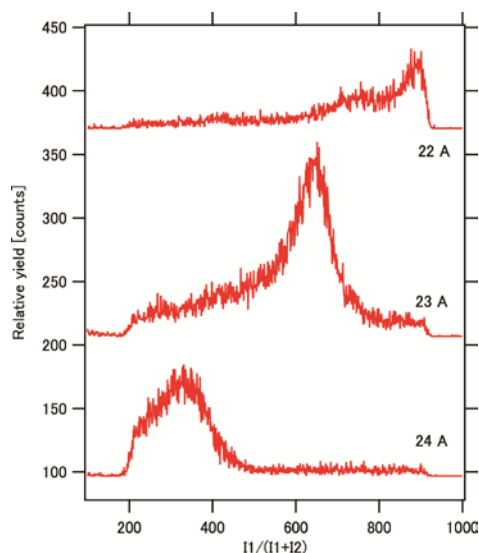
### 4. 研究成果

実際には震災で筑波大学研究基盤総合センター応用加速器部門の主力器である 12UD ペレット加速器が全壊した影響により、HERDA (高分解能 ERDA) ビームラインの建設までを行った。具体的には 1 MV タンデロン加速器の D コースにビームラインを構築した。入射イオン種を模索し、電流量や反跳断面積の大きさから、500 keV の <sup>16</sup>O<sup>+</sup>ビームを用いることとした。直径 1 mm のビームにおいて試料上で 300 nA の電流が取れることが分かった。過去のテスト資料では 700 nA の記録もあり、イオン源の工夫によりさらに向上する余地がある。入射イオンにより前方 30° に反跳された水素イオンをエネルギー分析する。軌道半径 200 mm の 90° マグネットとキネマティック・ブロードニングを補正するための静電 4 重極レンズを作製した。建設したビームラインの模式図を以下に示す。



マグネットの磁場は 1 T を定格とした。実際には 1.2 T までの磁場を観測した。偏向された水素イオンは MCP (Micro Channel Plate) と抵抗アレイを組み合わせた位置敏感検出器で検出する。MCP には浜松ホトニクス製のものを用意した。位置敏感検出器の前には迷い粒子や前方散乱した入射イオンを除去するためのマイラ膜 (2  $\mu$ m 厚) を設置した。2  $\mu$ m 厚のマイラ膜は手元にあった最も薄い膜であり、実際には 0.5  $\mu$ m 厚まで薄い方が高分解能測定には適している。今回はテストとして 2  $\mu$ m 厚を用いた。このマイラ膜を反跳された水素イオンが貫通できるよう、入射する <sup>16</sup>O<sup>+</sup>イオンのエネルギーを 1.22 MeV に設定した。フッ酸処理した水素終端 Si(100)ウエハを試料とし、セットアップした HERDA 装置の基本動作確認を行った。

反跳イオンが PSD に到達した際に MCP のアノードの両端から出る電流をプリアンプとリニアアンプで電圧として増幅し、2 ch の ADC でコインシデンスをとりながら電圧シグナルのピーク値を読み取る。反跳イオンの PSD 上の位置は 2 つのシグナルの強度を I<sub>1</sub>、I<sub>2</sub> とすると、I<sub>1</sub> / (I<sub>1</sub>+I<sub>2</sub>) から知ることができる。以下の図は 90° マグネットに流す電流量を 22 A、23 A、24 A にしたときに得られたスペクトルである。



磁場が強くなるにしたがって到達する反跳イオンのPSD上の位置が、軌道半径を小さくする方向に移動しており、おおよそ理論通りの振る舞いを示している。しかしPSDの両端ではスペクトル形状がくずれており、マグネットの前段に設置した4重極レンズがうまく機能していないように見える。実際、入射イオンのエネルギー1.22 MeVでは反跳イオンのエネルギーが高すぎて4重極レンズにかかる電圧の定格を超えてしまう。今後500 keVで入射して再度動作チェックを行っていく。

##### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計7件)

[1] Influence of the source gas ratio on the hydrogen and deuterium content of a-C:H and a-C:D films: Plasma-enhanced CVD with CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>/D<sub>2</sub>, CD<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> and CD<sub>4</sub>/D<sub>2</sub>, K. Ozeki, D. Sekiba, T. Suzuki, K. Kanda, M. Niibe, K.K. Hirakuri, T. Masuzawa, Applied Surface Science 265 (2013) 750-757.

[2] Hydrogen isotope tracer experiment in a-C:H film deposition: Reactive RF magnetron sputtering with CH<sub>4</sub> and D<sub>2</sub>, D. Sekiba, N. Takemoto, M. Okada, S. Ishii, T. Sakurai, K. Akimoto, Diamond & Related Materials, 27-28 (2012) 60-63.

[3] Adsorption of CO on Iron Clusters on Graphite, Junpyo Oh, Takahiro Kondo, Daigo Hatake, Keitaro Arakawa, Tetsuya Suzuki, Daiichiro Sekiba, and Junji Nakamura, Journal of Physical Chemistry

C 116 (2012) 7741-7747.

[4] Development of micro-beam NRA for hydrogen mapping: Observation of fatigue-fractured surface of glassy alloys, D. Sekiba, H. Yonemura, S. Ogura, M. Matsumoto, Y. Kitaoka, Y. Yokoyama, H. Matsuzaki, T. Narusawa, K. Fukutani, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Volume 269 (2011) 627-631.

[5] Depth profiling of hydrogen under an atmospheric pressure, H. Yonemura, Y. Kitaoka, D. Sekiba, H. Matsuzaki, S. Ogura, M. Matsumoto, Y. Iwamura, T. Ito, T. Nausawa, K. Fukutani, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Volume 269 (2011) 632-635.

[6] Oxygen annealing for deuterium-doped indium tin oxide thin films, K. Okada, S. Kohiki, S. Luo, A. Kohno, T. Tajiri, S. Ishii, D. Sekiba, M. Mitome, F. Shoji, Physica Status Solidi A, 1-5 (2011)/DOI 10.1002/pssa.201026493.

[7] Correlation between resistivity and oxygen vacancy of hydrogen-doped indium thin oxide films, K. Okada, S. Kohiki, S. Luo, D. Sekiba, S. Ishii, M. Mitome, A. Kohno, T. Tajiri, F. Shoji, Thin Solid Films 619 (2011) 3557-4561.

[学会発表] (計16件)

[1] Direct Observation of Novel Hydrogen Uptake in Nano-scale superlattice of Mg thin film by ambient NRA, D. Sekiba, Y. Narita, S. Harada, M. Matsumoto, S. Ogura, H. Matsuzaki, K. Fukutani, 16th International Conference on Solid Films and Surfaces, Genoa, Italy, 1-6 July, 2012.

[2] 2012年11月14~16日 第53回真空に関する連合講演会(日本真空学会) 甲南大学ポートアイランドキャンパス(16Aa-3) SrTa 酸窒化物の重イオン ERDA 測定及びそれに用いる電離箱の開発、長嶋和毅、原山勲、関場大一郎、鈴木温、岡大地、広瀬靖、長谷川哲也

[3] 2012年11月14~16日 第53回真空に関する連合講演会(日本真空学会) 甲南大学ポートアイランドキャンパス(15P-31V)

水素雰囲気中 EXAFS による Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> 薄膜の構造解析、綿引悠美、仁谷浩明、関場大一郎

[4] 2012 年 11 月 14~16 日 第 53 回 真空に関する連合講演会 (日本真空学会) 甲南大学ポートアイランドキャンパス(15P-21) CVD を用いた a-C:H 薄膜作製における水素取り込み過程の研究、竹本直嗣、藤寄裕之、石井聡、尾関和秀、関場大一郎

[5] 2012 年 11 月 14~16 日 第 53 回 真空に関する連合講演会 (日本真空学会) 甲南大学ポートアイランドキャンパス(14P-37V) Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> の電子状態における水素の量子性の影響、栗田圭輔、関場大一郎、原田慈久、木内久雄、酒井智香子、尾嶋正治、袖山慶太郎、館山佳尚、佐藤龍太郎、松尾元彰、折茂真一

[6] 2012 年 11 月 14~16 日 第 53 回 真空に関する連合講演会 (日本真空学会) 甲南大学ポートアイランドキャンパス(14P-13V) イオンビーム分析用多チャンネルシリコン検出器の開発、千東謙太、関場大一郎、島添健次、高橋浩之

[7] 2012 年 8 月 20~21 日 第 10 回 水素量子アトミクス研究会 KEK 物構研 (KEK3 号館 1 階セミナーホール) Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> の超高分解能軟 X 線発光分光でみる水素の量子性、関場大一郎、栗田圭輔、千東謙太、原田慈久、木内久雄、酒井智香子、尾嶋正治、袖山慶太郎、館山佳尚、佐藤龍太郎、松尾元彰、折茂真一

[8] 2012 年 2 月 17 日 ISSP-Workshop 「東京大学アウトステーション (Spring-8 BL07LSU) での研究成果と今後の展望」 東京大学 工学部 14 号館 429 号室、金属水素化物の軟 X 線発光分光に向けて、関場大一郎、袖山慶太郎

[9] 2011 年 12 月 9~10 日 第 12 回 「イオンビームによる表面・界面解析」特別研究会 東京大学生産技術研究所 As 棟 311・312 号室、水素雰囲気中 NRA の開発と水素貯蔵ナノデバイスへの応用、成田洋平、原田俊也、石井聡、小倉正平、米村博樹、松本益明、福谷克之、\*関場大一郎

[10] 2011 年 12 月 9~10 日 第 12 回 「イオンビームによる表面・界面解析」特別研究会 東京大学生産技術研究所 As 棟 311・312 号室、水素および重水素の ERDA によるアモルファスカーボン薄膜成長過程研究、竹本直嗣、岡田匡人、関場大一郎、石井聡、櫻井岳

暁、秋本克洋

[11] 2011 年 11 月 16~18 日 第 52 回 真空に関する連合講演会 学習院創立百周年記念会館 18Bp-1 Mg 薄膜の水素吸蔵過程観察に向けた水素雰囲気中 NRA の開発、原田俊也、成田洋平、山崎幸春、石井聡、小倉正平、米村博樹、松本益明、福谷克之、関場大一郎

[12] 2011 年 11 月 16~18 日 第 52 回 真空に関する連合講演会 学習院創立百周年記念会館 18Bp-2 Mg 薄膜の水素吸蔵過程における弾性応力依存性、成田洋平、原田俊也、山崎幸春、石井聡、小倉正平、米村博樹、松本益明、福谷克之、関場大一郎

[13] 2011 年 11 月 16~18 日 第 52 回 真空に関する連合講演会 学習院創立百周年記念会館 16P-30V 紫外光電子分光装置用電源製作と H/Pd(110)電子状態測定への応用、栗田圭輔、所畑成明、大島弘行、関場大一郎

[14] 2011 年 11 月 7~9 日 日本金属学会 2011 年秋期講演 (第 149 回) 大会 沖縄コンベンションセンターおよびカルチャーリゾートフェストーネ、S4-6 マグネシウム系水素化物の結晶構造、山崎幸春、綿引悠美、\*関場大一郎

[15] 2011 年 8 月 31 日 応用物理学会 第 72 回学術講演会 山形大学小白川キャンパス 31a-P4-26 反応性高周波プラズママグネトロンスパッタリング法によって成膜された重水素添加アモルファスカーボンの光学的、構造的な特性、岡田匡人、竹本直嗣、関場大一郎、櫻井岳暁、秋本克洋

[16] 2011 年 8 月 31 日 応用物理学会 第 72 回学術講演会 山形大学小白川キャンパス 31a-P4-27 イオンビーム分析による a-C:H への水素取り込み過程の研究、竹本直嗣、関場大一郎、石井聡、岡田匡人、櫻井岳暁、秋本克洋

[その他]  
ホームページ等  
<http://www.tac.tsukuba.ac.jp/~sekiba/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

関場 大一郎 (SEKIBA DAIICHIRO)  
筑波大学・数理物質系・講師  
研究者番号：20396807