

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 8 日現在

機関番号：12301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25820351

研究課題名(和文) 面内方向に格子定数を拡張させたパラジウム薄膜における水素吸蔵

研究課題名(英文) Hydrogen absorption on the in-plane lattice expanded palladium film

研究代表者

青木 悠樹 (Aoki, Yuki)

群馬大学・教育学部・講師

研究者番号：60514271

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：水素貯蔵材料であるパラジウム(Pd)金属を、格子定数が大きいAg表面にエピタキシャル成長させる事でPdの格子定数を変調させ、それに伴う水素吸蔵特性変化を調べることを目的とする。Pd膜中における水素吸蔵量の全量は水素昇温脱離測定から調べた。一方、反射高速電子線回折(RHEED)を測定する事から、表面のPd格子定数の水素吸蔵に伴う格子定数変化を調べた。その結果から、Pd/Ag界面の効果は小さく、Pd表面近傍に濃度が高い水素化合物が形成されていることが分かった。

研究成果の概要(英文)：I investigated of the hydrogen absorption in the Pd metal whose lattice constant was distorted. The Pd film was grown on the Ag(111) surface whose lattice constant 5 % larger than that of Pd. The structure of the Pd film was investigated using Atomic Force Microscopy and Transmission Electron Microscope. The total amount of the hydrogen absorption was measured by thermal desorption spectrum. The Pd surface lattice constant change was studied by measuring of the Pd surface lattice constant using Reflection High Energy Electron Diffraction. I found that the hydrogen absorption property change at near Pd/Ag interface is small. Hydrogen concentration in the Pd film is not uniform, and it is localized near the Pd surface.

研究分野：表面科学

キーワード：水素吸蔵 パラジウム 銀 格子定数

1. 研究開始当初の背景

次世代エネルギー源として環境負荷物質を排出しない水素の利用が期待されている。水素ガスはアルコールや水の分解により製造された後、水素を含む混合ガスから精製され貯蔵されるが水素精製技術、貯蔵技術の確立は水素エネルギーの実用化に向けて重要なテーマである。水素精製・貯蔵技術に関して水素を大量に吸蔵可能な金属パラジウムが利用されている。

パラジウムバルク内における水素の拡散係数、水素吸蔵能に関しては、既に多くの研究が行われている。一方、表面科学の視点から見ると、原子レベルでのパラジウム表面における水素分子の解離吸着・脱離、バルク中への拡散の素過程の解明が重要となるが、これらに関して分かっていないことが多い。

2. 研究の目的

本研究では、パラジウムへの水素原子吸蔵・脱離が原子レベルでどのように行われているのかを調べることを目的とする。特に、パラジウムの格子定数変化に対して水素吸蔵がどのように変化するのかを調べるために、格子変調したパラジウム薄膜を用意し、膜における水素吸着・脱離を調べた。

3. 研究の方法

格子定数が変調したパラジウム膜を作製するために、パラジウムより格子定数が5%程度ほど大きい銀表面をパラジウムの下地として用いた。(111)方位の銀表面に同方位のパラジウムを成長させ、その成長過程をAFM、RHEEDを用いて調べた。また金属界面における様子をTEMにより調べた。パラジウム膜の構造を評価した後、水素吸蔵に関しては、その吸蔵全量をTDS、水素吸蔵に伴うパラジウム表面の格子定数変化に関しては、RHEEDで調べた。

4. 研究成果

(1). 装置に関して

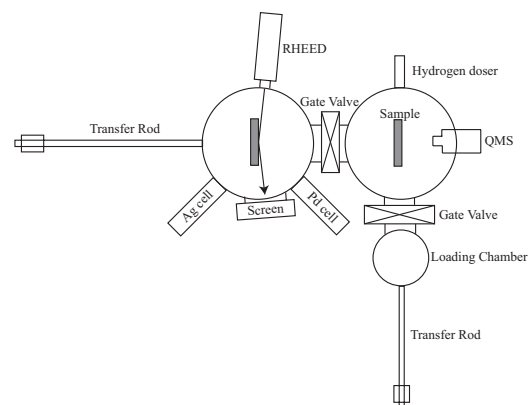


図1：実験装置

実験は図1にある装置をメインに用いた。別途大気中での測定として、AFM、TEM測定を実施した。図1の装置はPd膜蒸着チャンバー(左上)、水素吸蔵チャンバー(右上)、試料交換チャンバー(右下)の3つのチャンバーからなり、上の2つのチャンバー圧力は 2×10^{-8} Paの超高真空を維持している。Pd蒸着チャンバーには、PdとAgの蒸着セルと、RHEEDが搭載されている。また水素吸蔵チャンバーには、液体窒素冷凍機、通電加熱機構、水素導入機構、TDS測定を行うためのQMS、試料を昇温中の温度測定を行うための温度計が搭載されている。

(2). 実験手順

アセトンで超音波洗浄を行ったSi(111)基板を試料交換チャンバーからインストールし、水素吸蔵チャンバー内でフラッシュ、アニールを行い、Si(111)7x7の清浄表面を作る。その後試料をPd蒸着チャンバーに移動し、Agを蒸着し、Ag(111)の膜を作製する。この表面を下地としてPd蒸着を行い、Pd(111)を作製する。Pd蒸着中の表面の格子定数変化をRHEEDで観測し、また、構造評価を大気中でのAFM、TEM観察により実施した。

作製したPd膜試料を水素吸蔵チャンバーに移動し、液体窒素温度まで冷却した後、水

素暴露を行う。随時、水素暴露を停止し、Pd 蒸着チャンバーに搭載されている RHEED で、水素暴露による Pd 表面の格子定数変化を調べる。Pd 膜に吸蔵した水素の全量を調べるために、通電加熱機構により昇温し、TDS 測定を行う。水素暴露量、Pd 膜厚を変化させる事で、水素の吸蔵深さを調べた。

(3). Pd/Ag 膜構造

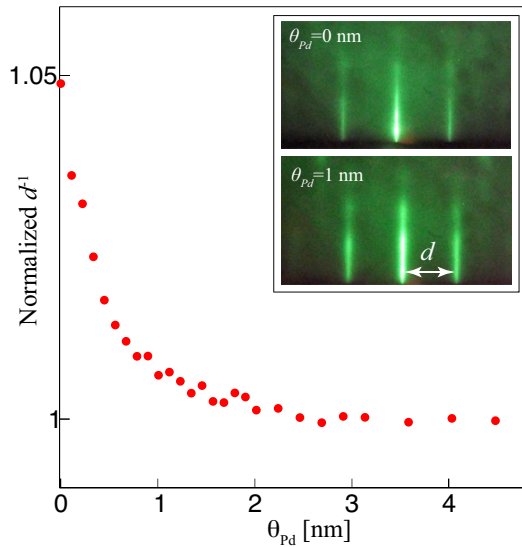


図 2 : Ag(111)表面の RHEED 画像(インセット上)。Pd 膜厚 1nm の時の RHEED 像(インセット下)。(00), (11)ロッド間隔(矢印)から求めた、格子定数の変化。

Pd 蒸着中の Pd の面内格子定数の変化を RHEED により調べた。Pd 蒸着前の Ag(111)の RHEED 像を図 2 インセットの上図に示す。この表面を下地とし、Pd を蒸着する。Pd 膜厚が 1nm の時の RHEED 像がインセットの下図である。Pd 蒸着前と同じ(111)パターンが観測されるが、Pd 膜厚に応じて表面の格子定数が変化し、(00)と(11)のロッド間隔(図の矢印)が変化しているのが分かる。このロッド間隔を測定する事から、Pd 膜厚に対する格子定数変化をプロットしたものが図 2 である。Pd 膜厚 1nm 程度で格子定数は Pd バルクの値へと

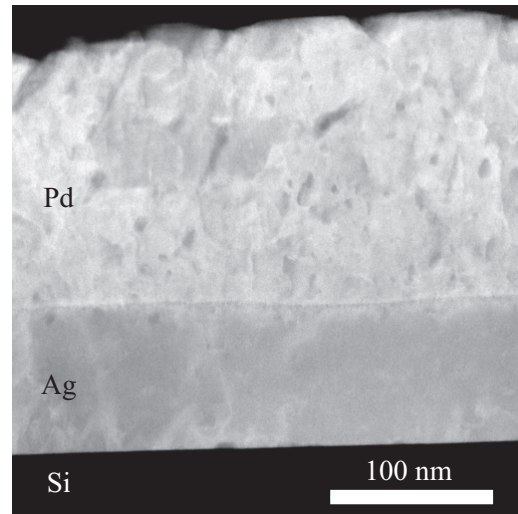


図 3 : Pd/Ag/Si 界面の TEM 像

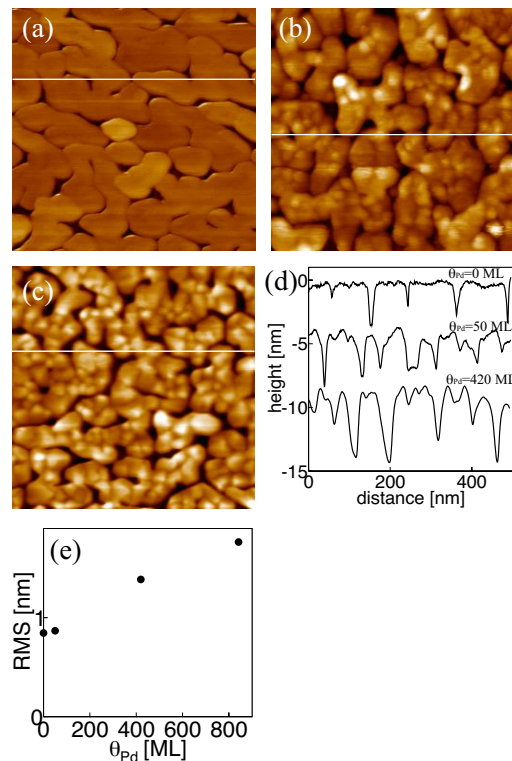


図 4 : Ag 表面(a), Pd 膜厚 50 原子層(b), 420 原子層(c)。 (d): (a)-(c)における白線でのクロスセクション。RMS の膜厚依存性。

緩和していることが分かった。この緩和は既に発表されている結果と比較し、一桁近い早い緩和であった。

また Pd/Ag の界面での格子定数変化を調べるために TEM 観察を行った (図 3)。Pd の蒸着は室温で行ったが、Pd と Ag の合金化は見られず、図のように境界線が非常にはっきりしていた。Pd/Ag 界面付近での更なる詳細な観測を行う事で、境界での面内の格子定数変化は図 2 の RHEED 測定とよく一致し、Pd は界面では面直方向にも引き延ばされている事が分かった。これらの成果に関して論文投稿準備中である。

作製した Pd 膜の構造を AFM で評価した (図 4)。Pd 蒸着前の Ag (111) 表面が (a)、Pd 膜厚 50 原子層 (b)、Pd 膜厚 400 原子層が (c) である。画像は 500x500nm である。Pd の成長が進むに従い、表面がラフになり、Pd は柱状成長をしていることが分かる (d-e)。

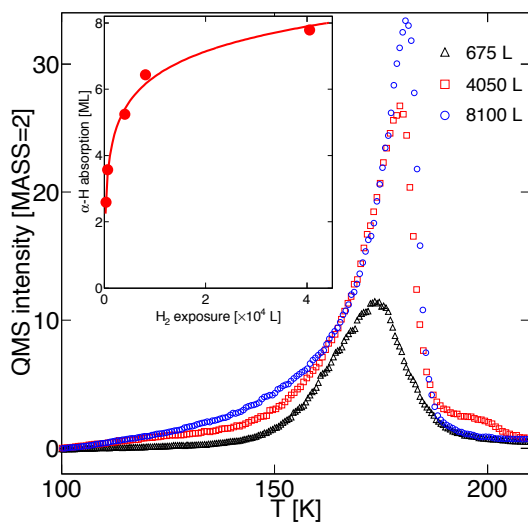


図 5 : TDS 測定の水素暴露依存性。Pd 膜厚は 420 原子層。

膜評価を行った試料に 100K で水素を暴露し、TDS の水素暴露依存性を示したグラフが図 5 である。Pd の膜厚は 420 原子層に固定してある。図にあるように α シグナルと呼ばれる脱離シグナルが 200K 以下で観測され、暴露量の増加に伴い飽和傾向を示している。こ

のことから、Pd 膜中での水素の飽和濃度は約 2% 程度である事が分かった。

次に水素の暴露量を固定し、Pd 膜厚を変化させた結果がグラフ 6 である。室温付近に見られる Pd 最表面からの脱離シグナルは変わらないが、 α シグナルは Pd 膜厚に応じて成長している様子が分かる。

α シグナルは、Pd の表面極近傍に吸蔵した水素に由来すると従来考えられていたが、図 5、6 の結果から水素は Pd の膜のバルク結晶中まで入り込んでおりその水素濃度は 2 % 程度である事が分かった。

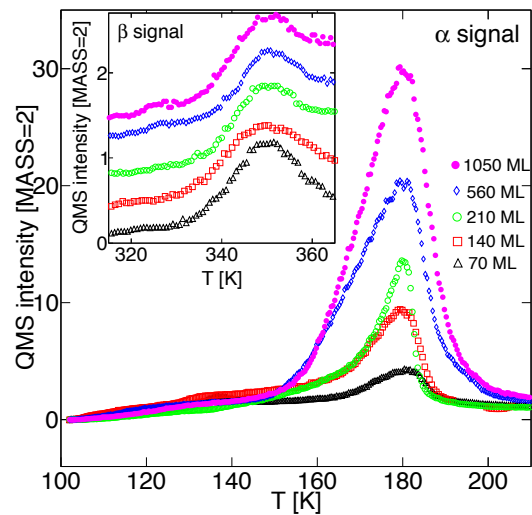


図 6 : TDS 測定の水素暴露依存性。水素暴露量は 4000L に固定。

飽和状態近くまで水素暴露を行った後に RHEED で Pd 最表面原子の格子定数測定を行うと、水素暴露により格子定数が 4 % 程度拡張される事が分かった。この格子拡張は Pd の水素濃度 60-80 % 程度に相当する。このことから、Pd 表面近傍には高濃度な水素化物が形成されている事が分かる。

以上のことより、水素吸蔵の不均一性は格子不整合が起きている Pd/Ag 界面ではなく、Pd 表面で起きている可能性が濃厚に

なってきた。これまでの研究から、水素は Pd の表面極近傍で高濃度な水素化物を作る可能性が示唆されており、今後、Pd 表面での水素吸蔵分布に関して詳細を調べる必要があると考えている。

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 5 件)

1. S. Murakawa, A. Yamaguchi, M. Wasai, Y. Aoki, H. Ishimoto, R. Nomura, Y. Okuda, Y. Nagato, S. Higashitani, and K. Nagai, "Spin-Dependent Acoustic Response in the Nonunitary A_1 and A_2 Phases of Superfluid ^3He under High Magnetic Fields", Phys. Rev. Lett., 114, 105304-1-5 (2015).
2. J. Sone, T. Ymagami, Y. Aoki, K. Nakatsuji, H. Hirayama, "Epitaxial growth of silicene on ultra-thin Ag(111) films", New Journal of Physics, 16, 095004 (2014).
3. Y. Aoki, I. Iwasa, T. Miura, D. Takahashi, A. Yamaguchi, S. Murakawa, and Y. Okuda, "Resonant Frequency Change of Torsional Oscillator Induced by Solid ^4He in Torsion Rod", J. Phys. Soc. Jpn. 83, 084604-1-5 (2014).
4. Y. Yoshiike, H. Fukumoto, I. Kokubo, Y. Aoki, K. Nakatsuji, H. Hirayama, "Regular ripples at the surfaces of heteroepitaxially grown Ag(111) ultra-thin films on Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -B substrates", Appl. Phys. Lett., 104, 191605 (2014).
5. Y. Aoki, "Hydrogen adsorption on thickness and lattice spacing controlled palladium film by thermal desorption spectrum", J. Jpn. Soc. Colour Mater. **86**, 260-266 (2013).

[学会発表] (計 5 件)

1. Y. Aoki, K. Nakatsuji, H. Hirayama, "H adsorption and absorption at epitaxially grown Pd film on Ag/Si(111)", ACSIN-12 & ICSPM21, Tsukuba, Japan Nov. 4-8 (2013).

2. Y. Aoki, I. Iwasa, T. Miura, A. Yamaguchi, S. Murakawa, and Y. Okuda, "Frequency change of Torsional oscillator induced by solid ^4He in torsion rod" QFS2013, Matsue, Japan, Aug. 1-6 (2013).
3. Y. Aoki, S. Nakajima, K. Nakatsuji, and H. Hirayama, "H absorption depth profiling measurement at ultra-thin Pd(111) film by thermal desorption spectroscopy", AVS 59th International Symposium & Exhibition, Tampa, Florida, USA, Oct. 28-Nov. 2 (2012).
4. 青木 悠樹、中辻 寛、平山 博之 「TEMとRHEEDによるPd/Ag(111)界面の格子定数評価」日本物理学会第69回年次大会、東海大学、(2014年3月27日～30日)。
5. 青木 悠樹、中辻 寛、平山 博之 「Ag/Si(111)上におけるPd成長と水素吸着・吸蔵」日本物理学会2013年秋季大会、徳島大学、(2013年9月25日～28日)。

6. 研究組織

(1)研究代表者

青木 悠樹 (AOKI, Yuki)

群馬大学教育学部・講師

研究者番号 : 60514271