

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 11 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560853

研究課題名(和文)水素吸蔵・放出過程における格子欠陥形成機構の解明

研究課題名(英文) Investigation of microstructure evolution during hydrogenation/dehydrogenation

研究代表者

松田 潤子 (MATSUDA, Junko)

九州大学・カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所・助教

研究者番号：00415952

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：常温、1000 Pa以下で水素吸蔵放出するMg-Ni膜について、収差補正付環境制御型透過電子顕微鏡(ETEM)を用いて、試料周りに水素ガスを導入しながら水素化反応その場観察を行った。80 Paに保持した水素雰囲気中で6Mg-Ni膜を30万倍以上の高倍で観察したところ、観察開始から20秒以内でMg-Niアモルファスから2-5 nmの微結晶が生成・成長する様子が動的に観察され、Mg-Ni膜の水素化初期過程を格子像でとらえることに成功した。高分解能TEM像とフーリエ変換像を解析した結果、高分解能観察開始後20秒以内で単斜晶Mg₂NiH₄が生成し、約1分後にMgH₂が生成し始めることが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：In situ transmission electron microscopy (TEM) was performed to observe the hydrogenation of Mg-Ni films in a hydrogen atmosphere of 80-100 Pa. An aberration-corrected environmental TEM with a differential pumping system allows us to reveal the Angstrom-scale structure of the films in the initial stage of hydrogenation: first, nucleation and growth of Mg₂NiH₄ crystals with a lattice spacing of 0.22 nm in an Mg-rich amorphous matrix of the film occurs within 20 seconds after the start of the high-resolution observation, then crystallization of MgH₂ with a smaller spacing of 0.15 nm happens after approximately 1 min. Our in situ TEM method is also applicable to the analysis of other hydrogen-related materials.

研究分野：材料学、固体化学、電子顕微鏡

キーワード：水素吸蔵反応 その場観察 環境制御型TEM

1. 研究開始当初の背景

(1) 水素貯蔵材料の反応に伴う構造変化に関しては、X線回折や中性子回折を中心に解析が行われてきた。これら回折法では金属-水素固溶体と水素化物の結晶構造を明らかにするとともに、それらの結晶子サイズや格子ひずみの変化についての解析結果が報告されている。特にニッケル水素電池の負極材料として実用化されている LaNi₅ 系金属間化合物については、水素ガスを導入しながらのその場測定が行われ、水素吸蔵過程で特定の回折ピークのブロードニングが起こることなどが知られている^①。回折ピークのブロードニングはサイクル数増大に伴う水素吸蔵量低下と関係づけられ、LaNi₅ の Ni に他の金属を置換することなどにより、繰り返し特性を向上させるための研究が多く行われた。

(2) 回折法と比較し、透過電子顕微鏡 (TEM) による水素貯蔵材料の観察は報告例が少ない。これは電子顕微鏡観察下における高真空中で安定な水素化物が少ないこと、水素吸蔵・放出後の金属・合金を薄片化して格子レベルで観察することが難しいことなどが主な原因とされてきた。その中で 1970 年代には Zr や V などの純金属について、水素化物析出に着目した TEM 観察と構造解析が行われている。1990 年代以降、上述の LaNi₅ 系化合物の回折ピークブロードニングに対応して、いくつかのグループにより六方晶の a 面に平行な転位が多数形成されることが明らかにされ^{②,③}、これは水素吸蔵過程で水素化物と金属母相との間で生じた格子定数差を緩和するために形成されるミスフィット転位であると推測された。

(3) これまで本研究の代表者らは水素吸蔵・放出前後の LaNi₅ 系金属間化合物を TEM 観察し、吸蔵圧と放出圧の差が大きい系について水素吸蔵・放出後に六方晶の {01-10} 面上にバーガースペクトルを持つ二種類の刃状転位が導入されることを明らかにした。この結果からこの {01-10} 面が水素化物と固溶体との界面である可能性を示唆した^④。また、車載用水素貯蔵タンクへの応用が期待されている Ti-V-Mn 系体心立方 (BCC) 合金について、水素吸蔵・放出後に双晶界面と積層欠陥が導入されることを見出した。これらは BCC から面心立方構造 (FCC) を持つ水素化物へ変化する際、一軸方向に著しい膨張が起こって生じるせん断ひずみを緩和するため導入されるものと考えられた^⑤。

2. 研究の目的

(1) LaNi₅ 系化合物、Ti-V-Mn 系 BCC 合金いずれの場合でも格子欠陥が形成される場合は、金属-水素固溶体と水素化物が格子レベルで整合性を保持しながら反応が進行することを示していると考えられる。しかしながら LaNi₅ 系化合物で置換元素の種類や量を変え

て、LaNi_{4.75}Sn_{0.25} のように吸蔵・放出圧差が小さい場合に転位が形成されないことは、水素化物と金属-水素固溶体の格子定数差だけでは説明できず、水素化物の生成と成長の様式が異なる可能性がある。また Ti-V-Mn 系でも BCC 相組成により双晶が形成されない場合があり、格子欠陥形成メカニズムや水素吸蔵・放出特性と格子欠陥の関係を解明するには、水素吸蔵・放出反応途中の構造を明らかにする必要がある。

(2) 本研究では、水素吸蔵・放出反応における水素化物の核生成と成長に着目し、顕微鏡的手法を用いて水素吸蔵・放出反応における構造モデルを構築すること、反応過程における構造と水素吸蔵・放出特性との関係を明らかにすることを目的とする。水素吸蔵・放出に伴い形成される格子欠陥は、水素の拡散経路になって水素吸蔵・放出速度や平衡圧に関係したり、水素死蔵サイトになって有効水素貯蔵量や繰り返し特性に影響を与えたりする。よって水素吸蔵・放出過程における構造モデルを構築し格子欠陥形成メカニズムを解明することは、高性能水素貯蔵材料の構造設計に大きく貢献するものと考えられる。それだけでなく、水素吸蔵・放出反応を他の反応と比較し、熱力学・材料学的な視点から一般化して理解することに大いに貢献することができる。

3. 研究の方法

(1) 常温常圧で高い水素貯蔵量が期待できる体心立方 (BCC) 型合金について、成分元素・組成と水素吸蔵・放出特性 (水素貯蔵量、水素平衡圧、繰り返し特性など) および水素吸蔵・放出に伴う構造変化との関係を明らかにする。また純金属や他の結晶系に属する金属間化合物の結果と比較し、水素吸蔵・放出過程における構造の違い、特に水素化物核生成・成長過程の違いに着目し、格子欠陥形成メカニズムについて考察する。

(2) 0.1 MPa (大気圧) 以下で水素吸蔵する金属・合金について TEM の鏡筒外で水素化を行い、その後 TEM 鏡筒内に挿入して水素吸蔵途中の構造解析を行う。同時に In-situ 観察が可能な試料の形態 (粉末、バルク薄片加工など) と水素化反応および観察条件の検討を行う。

(3) 1000 Pa 以下で水素吸蔵・放出する材料で、TEM カラム内または TEM 内に挿入した隔膜付試料ホルダの隔膜セル内に水素ガスを導入し、水素吸蔵過程の構造変化を In-situ 観察する。また 1000 Pa から 0.1 MPa の範囲の平衡圧で水素吸蔵する材料についても水素吸蔵過程の構造変化を In-situ 観察することを検討する。

4. 研究成果

(1) 燃料電池自動車用水素貯蔵タンクの材料として応用が期待されている V-Ti 二元系合金について V/Ti 比を変えた合金 (V_xTi_{1-x} , $x=0.8, 0.6, 0.5, 0.4$) をアーク溶解により作製し、110°Cから 350°Cの範囲で 8 MPa まで加圧して水素吸蔵・放出特性を測定した。同時に水素吸蔵後の合金または水素化物を透過電子顕微鏡 (TEM) により観察した。その結果、V/Ti 比の小さい $V_{0.4}Ti_{0.6}$, $V_{0.5}Ti_{0.5}$ で面心立方構造を持つ水素化物の (111) 面に平行に、5-20 nm の間隔で双晶境界と積層欠陥が形成されていることを確認したが、V/Ti 比の大きい $V_{0.8}Ti_{0.2}$, $V_{0.6}Ti_{0.4}$ では双晶境界はほとんど観察されなかった。アーク溶解後の V_xTi_{1-x} 合金のヤング率を超音波パルス法により評価すると、 $x=0.8, 0.6, 0.5, 0.4$ の順に 114 GPa, 105 GPa, 104 GPa, 92 Pa で、V/Ti 比が小さくなるとヤング率が小さくなることがわかった。

BCC 合金が FCC 水素化物に変化する過程で双晶が形成される場合、BCC 合金の a 軸、FCC 水素化物の c 軸の格子定数をそれぞれ a, c ($\sim\sqrt{2}a$) とすると双晶境界の間隔 D は

$$D \sim (g\gamma/CM\phi) 1/2$$

$$\phi = 2(c-a)/(c+a), \quad C \sim 1$$

と表される。ただし g は粒径、 γ は双晶境界形成エネルギー、M は弾性定数である。この式とヤング率の測定結果から、V/Ti 比が小さく双晶境界の間隔が狭い $V_{0.5}Ti_{0.5}$, $V_{0.4}Ti_{0.6}$ の方が積層欠陥形成エネルギーが小さくなっている可能性がある。さらに、水素吸蔵・放出特性と合わせて考えると、双晶境界が形成されていた $V_{0.5}Ti_{0.5}$, $V_{0.4}Ti_{0.6}$ では有効水素貯蔵量が減少しており、双晶境界が水素をトラップして見かけの水素貯蔵量を減少させる原因になる可能性が示唆された。

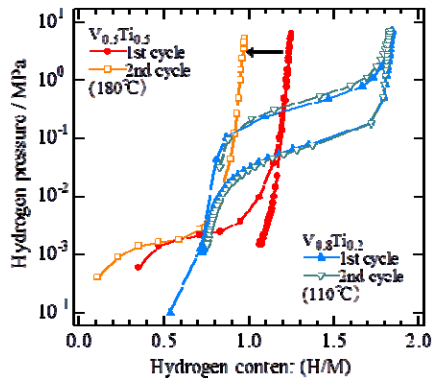


図 1 V-Ti 合金の水素吸蔵放出特性

(2) 常温、1000 Pa 以下で水素吸蔵・放出する Mg-Ni 膜について環境制御型透過電子顕微鏡 (ETEM) のカラム内に水素ガスを導入しながら水素化反応のその場 (in-situ) 観察を行った。Mg-Ni 膜は Si 基板上にマグネトロンスパッタ法により作製し、TEM 観察用断面試料はイオンミリング法により液体窒素で冷却しながら作製した後、予備観察を行った。

ETEM での水素雰囲気その場観察は、試料周りに段階的に水素ガスを導入し、80-100 Pa で保持し、0.05 秒に 1 フレームの速度で動画撮影を行った。

水素雰囲気 100 Pa で試料上の電子線照射密度を 3.2×10^3 A/cm² とし、その場観察した際には 6Mg-Ni 膜中の Mg₂Ni が結晶化し、数分で 10 nm 程度まで成長する様子が見られた。次に水素雰囲気 80 Pa で試料上の電子線照射密度を 1.6×10^3 A/cm² にして観察すると、高分解能観察開始後から 20 秒以内でアモルファス中から格子面間隔 0.22 nm の結晶核が生成し、2-5 nm に成長することが明らかになった。観察開始後約 1 分では 0.14-0.15 nm の狭い面間隔を持つ結晶核が生成する様子が観察され、高分解能 TEM 像とフーリエ変換像から、最初に結晶化するのは単斜晶の Mg₂NiH₄ で、観察開始から約 1 分後に結晶化するのは正方晶の MgH₂ であることが明らかになった。

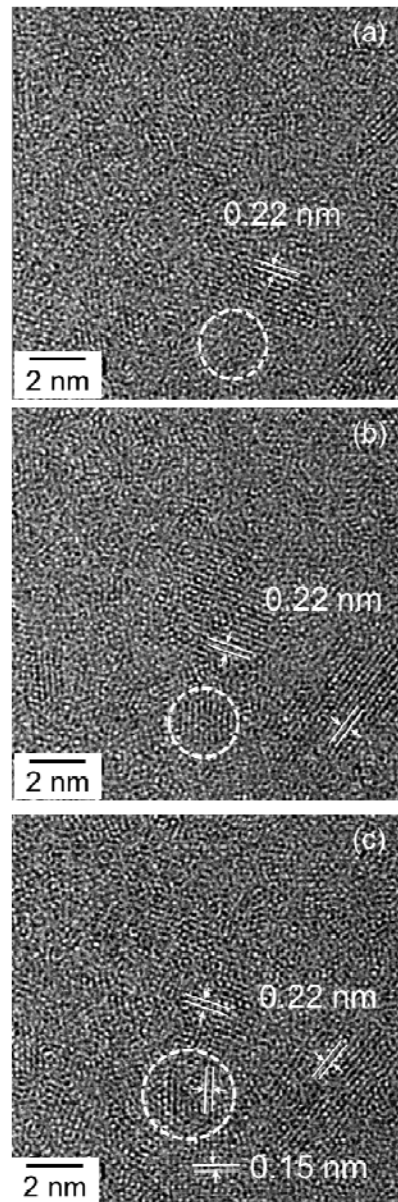


図 2 水素雰囲気 80 Pa でその場観察した 6Mg-Ni 膜の TEM 写真: (a) 高分解能観察開始から 40 秒後; (b) 100 秒後; (c) 140 秒後

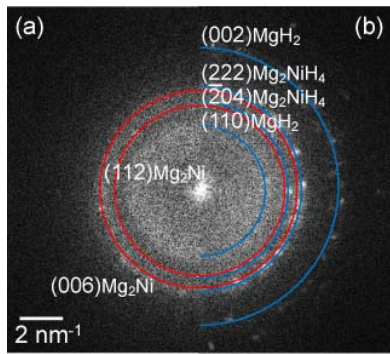


図 3 水素ガス導入前(a)と導入後(b)の6Mg-Ni膜TEM写真のフーリエ変換像

図3は水素ガス導入前後の6Mg-Ni膜の高分解能TEM写真について、 $25 \times 25 \text{ nm}^2$ の領域から得たフーリエ変換像を示す。

(3) Mg-Ni膜のMg/Ni比を変えた2Mg-Niおよび10Mg-Ni膜について水素雰囲気80-50 PaでTEMその場観察を行った。いずれも2-5 nmの微結晶が生成・成長する様子が観察され、2Mg-Ni膜では水素ガス導入前後で膜厚が約23%増加した。

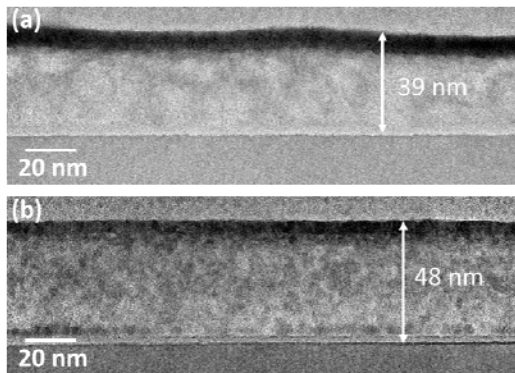


図 4 水素ガス導入前(a)と導入後(b)の2Mg-Ni膜低倍TEM写真

実際に水素吸蔵・放出を200サイクル繰り返した6Mg-Ni膜の断面をTEM観察すると、結晶化が進行して Mg_2NiH_4 、 MgH_2 およびMgが生成するとともに、膜中にポアが形成され膜表面の凹凸が粗くなる様子が見られる^⑥。これは水素化過程で膜体積が増加するためと考えられていたが、TEMその場観察の結果はそれを実証しているものと考えられる。

10Mg-Ni膜の場合は、水素ガス導入前後で膜厚が減少していた。水素化前後の密度変化に対して、体積膨張よりも結晶化度による影響が大きいからと推測されるが、詳細は今後の課題である。結晶化がより進むことは、10Mg-Ni膜の水素放出速度が遅いことと関係している可能性がある。

<引用文献>

- ① Y. Nakamura, K. Oguro, I. Uehara, E. Akiba, X-ray diffraction peak broadening and lattice strain in

LaNi₅-based alloys, J. Alloys Compd., 298, 2000, 138-145

- ② T. Yamamoto, H. Inui, M. Yamaguchi, Deformation of LaNi₅ by uniaxial compression and hydrogenation, Intermetallics, 9, 2001, 987-991
- ③ B. Decamps, J.-M. Joubert, R. Cerny, A. Percheron-Guegan, TEM study of the dislocations generated by hydrogen absorption/desorption in LaNi₅ and derivatives, J. Alloys Compd., 404-406, 2005, 570-575
- ④ J. Matsuda, Y. Nakamura, E. Akiba, Lattice defects introduced into LaNi₅-based alloys during hydrogen absorption-desorption, J. Alloys Compd., 509, 2011, 7498-7503
- ⑤ J. Matsuda, Y. Nakamura, E. Akiba, Microstructure of Ti-V-Mn BCC alloys before and after hydrogen absorption-desorption, J. Alloys Compd., 509, 2011, 4352-4356
- ⑥ J. Matsuda, N. Uchiyama, T. Kanai, K. Harada, E. Akiba, Effect of Mg/Ni ratio on microstructure of Mg/Ni films deposited by magnetron sputtering, J. Alloys Compd., 617, 2014, 47-51

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2件、いずれも査読あり)

- ① Junko Matsuda, Kenta Yoshida, Yukichi Sasaki, Naoki Uchiyama, Etsuo Akiba, In situ observation on hydrogenation of Mg-Ni films using environmental transmission electron microscope with aberration correction, Appl. Phys. Lett., 105, 2014, 083903(1)-(5)
DOI: 10.1063/1.4894101
- ② 松田 潤子, 吉田 健太, 水素吸蔵反応のTEMその場観察、顕微鏡、49、2014、83-87

[学会発表] (計4件)

- ① 松田 潤子, 吉田 健太, 佐々木 優吉, 内山 直樹, 秋葉 悦男, Mg-Ni膜の水素吸蔵反応その場TEM観察、日本顕微鏡学会第71回学術講演会、2015年5月14日、京都市
- ② Junko Matsuda, Kenta Yoshida, Yukichi Sasaki, Naoki Uchiyama, Etsuo Akiba, In situ TEM observation on hydrogen storage materials, 18th International Microscopy Congress 2014 (IMC2014), 2014. 9.8-9.9, Prague, Czech Republic
- ③ Junko Matsuda, Kenta Yoshida, Yukichi Sasaki, Naoki Uchiyama, Etsuo Akiba, In situ TEM observation on

hydrogenation of Mg-Ni films deposited by magnetron sputtering, 14th International Symposium on Metal-Hydrogen systems (MH2014), 2014. 7. 24, Manchester, UK

- ④ Junko Matsuda, Naoki Uchiyama, Tomoni Kanai, Kazumi Harada, Etsuo Akiba, Microstructure and hydrogenation/dehydrogenation properties of Mg-Ni films deposited by magnetron sputtering, Gordon Research Conference Hydrogen-Metal Systems, 2013. 7. 14-19, Barga, Italy

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松田 潤子 (MATSUDA, Junko)

九州大学・カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所・助教

研究者番号：00415952

(2) 研究分担者

吉田 健太 (YOSHIDA, Kenta)

名古屋大学・高等研究院・助教

研究者番号：10581118

(3) 研究分担者

Shao Huaiyu (SHAO, Huaiyu)

九州大学・カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所・助教

研究者番号：20614697

(4) 研究分担者

李 海文 (LI, Haiwen)

九州大学・水素エネルギー国際研究センター・准教授

研究者番号：40400410

(5) 研究分担者

佐々木 優吉 (SASAKI, Yukichi)

ファインセラミックスセンター・ナノ構造解析研究所・グループ長、主席研究員

研究者番号：40426507

(6) 研究分担者

秋葉 悦男 (AKIBA, Etsuo)

九州大学・工学研究院・教授

研究者番号：90356345