

## 水素吸蔵反応の TEM その場観察

## In situ TEM Observation on Hydrogenation of Hydrogen Storage Materials

松田潤子<sup>a</sup>, 吉田健太<sup>b, c</sup>

Junko Matsuda and Kenta Yoshida

<sup>a</sup>九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所<sup>b</sup>名古屋大学高等研究院<sup>c</sup>フラインセラミックスセンターナノ構造研究所

**要旨** 地球温暖化や化石燃料枯渇が問題となる中で、電気と相互変換可能な水素をコンパクトかつ安全に貯蔵・輸送することのできる水素貯蔵材料の開発が重要となっている。水素貯蔵材料の水素吸蔵能、繰返し特性、反応速度などの特性は水素吸蔵・放出過程における微構造と関係する。本研究では水素吸蔵・放出過程における水素貯蔵材料の構造を明らかにすることを目的とし、リトラクタブル方式の環境セル (ex situ セル) 付 TEM 試料ホルダを作製した。これにより水素ガスに曝したパラジウム粉末を大気中に取り出さずにそのまま TEM 観察したところ、結晶粒の粗大化が観察された。次にオープン方式の環境制御型 TEM により Mg-Ni 膜の水素雰囲気中でのその場観察を行い、Mg-Ni 膜の水素化初期過程の格子像をとらえることに成功した。その結果、 $Mg_2NiH_4$  の生成の後、 $MgH_2$  が結晶化することを明らかにした。

キーワード：水素吸蔵反応, ex situ セル, その場観察, 環境制御型 TEM, 高分解能 TEM

## 1. はじめに

金属格子間を水素原子が占有し、金属水素化物を形成する水素吸蔵合金は、コンパクトに水素を貯蔵・運搬できる材料として、燃料電池自動車などの水素燃料貯蔵タンクあるいは定置式水素貯蔵システム用材料などとして実用化が期待されている<sup>1)</sup>。

これら侵入型水素化物を形成する水素吸蔵合金では、水素化反応の際、著しい体積膨張のためにひずみが生じ、このひずみを緩和するために原子空孔の他、転位や積層欠陥などの格子欠陥が多数導入されることが報告されている。例えば室温常圧で可逆的に水素吸蔵・放出し、ニッケル水素電池の負極材料のベースとなっている  $LaNi_5$  系金属間化合物では、水素化により六方晶の  $\{1\bar{2}10\}$  面 (a 面)<sup>2,3)</sup> と  $\{0001\}$  面 (c 面)<sup>4)</sup> に平行に転位が多数導入され、これらは水素化物と金属-水素固溶体の界面で格子整合性を保つために形成されるミスフィット転位であると考えられている。一方、最大水素吸蔵量が 3 wt% 以上で燃料電池自動車などへの応用が期待されている Ti-V 系体心立方 (BCC) 型合金では、水素吸蔵過程で  $(1\bar{1}1)_{FCC}$  面に平行に双晶境界と積層欠陥が導入され、BCC 合金が面心立方 (FCC) 構造を持つ二水素化物へ変化する際、c 軸方向に著しく膨張するために生ずる異方性ひずみを緩和すると推測され

る<sup>5)</sup>。これら格子欠陥は放出過程で水素をトラップし放出量を低下させたり、逆に吸蔵過程で水素の拡散経路になって反応速度を促進したりする可能性がある。熱力学的にも格子欠陥を導入するために過剰な水素化生成エンタルピーを必要とし、水素吸蔵平衡圧が放出圧より高くなると言われている<sup>6)</sup>。また、格子欠陥の種類・構造は水素吸蔵・放出過程での微構造に関係し、例えば上述の  $LaNi_5$  系のようなミスフィット転位が形成される場合には水素化物と金属-水素固溶体の結晶粒が一定の方位関係を持って生成し、その界面が複数の結晶子に渡って直線的であると推測されるが、BCC 系のように双晶が形成される場合は水素化物が均一核生成・成長する様式が考えられる。しかしながら水素化によって導入される格子欠陥の構造は様々であり、その欠陥構造がよく知られていないのと同時に、水素化過程での結晶構造変化や微細組織変化について統一的理解が得られていないのが現状である。

透過型電子顕微鏡 (TEM) その場観察は、高真空あるいは不活性ガスや酸素、CO ガス雰囲気中で常温、または加熱・冷却してその場観察することが古くから行われてきた<sup>7~9)</sup>。しかしながら可燃性ガスであり、拡散速度が速く微量リークでも電子銃にダメージを与える純水素ガス雰囲気下のその場観察については、その安全性の観点から強い抵抗があった。そこで本研究では、逐次観察 (ex situ observation) による安全性確認と観察対象の絞り込み、およびその場観察 (in situ observation) による原子構造解析を組み合わせた新しい実験方法を提案し、大気圧付近で水素吸蔵・放出する水素貯蔵材料のその場観察を行うことを目標としている。

<sup>1)</sup> 〒 819-0395 福岡市西区元岡 744

TEL & FAX: 092-802-6732

E-mail: junko.matsuda@i2cner.kyushu-u.ac.jp

2014 年 4 月 5 日受付

我々はまず、試料ホルダを TEM の予備排気室に挿入した状態で、試料を水素化し、そのまま TEM 内に入れて観察できる「ex situ セル付試料ホルダ」とそのホルダ専用のガス環境調整用装置を作製した。これによってパラジウム (Pd) 粉末や  $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$  粉末など大気圧以下で水素化する金属系材料の水素吸蔵過程における構造を TEM 観察した。

近年ではリチウムイオン電池などの電極や触媒など、環境・エネルギー材料の解析を実用環境で行う需要が高まってきたことから、隔膜セル付試料ホルダが改良され、不活性ガスや空気を大気圧付近まで導入してその場観察したり、液体セルを作製して液体中での反応を観察したりすることが可能になってきた<sup>10~12)</sup>。さらに水素雰囲気下でも 0.5–4.5 bar で Pd の格子面が 3% 程度長くなることを電子回折パターンで動的に観察した例が報告された<sup>13)</sup>。差動排気真空システムを備えて TEM カラム内に反応ガスを直接導入するオープンタイプの環境制御型 TEM (ETEM) では、水素雰囲気圧 140 Pa で燃料電池電極材界面をその場観察している<sup>14)</sup>。ガスや液体中での観察は、電子線を散乱させることになり高分解能観察を困難にさせるが、球面収差を補正した対物レンズを用いたジャストフォーカス結像により、ガスや液体分子に起因する像ボケを最小に抑制することができる。本研究では、球面収差補正機を搭載した ETEM (TitanETEM, FEI Company) により、水素ガスを 100 Pa まで導入し、Mg-Ni 膜断面試料の水素化反応をその場観察した。通常の Titan ETEM は試料交換の際に使用するターボ分子ポンプ 1 台に加え、差動排気用の 6 台のターボ分子ポンプを搭載しているが、高分解能その場観察用に開発されたこの第三世代 Titan ETEM は 3 台のターボ分子ポンプを追加し、電子銃の真空度を  $\sim 8 \times 10^{-6}$  Pa に維持しつつ、試料室のガス分圧を 1800 Pa まで制御することを可能にした<sup>15)</sup>。これは 1997 年に報告された最初の差動排気型 ETEM である Phillips CM30T の真空排気システムと同じ設計<sup>16)</sup> であるが、最近の真空技術の発展により、ガス導入前の試料室の真空度を  $1 \times 10^{-4} \sim 3.5 \times 10^{-5}$  Pa まで低下させることが可能になった。さらに、ターボ分子ポンプの振動が試料の微小な動きをとらえるその場観察のノイズにならないよう、ポンプユニット一式をアクティブ除振器の上を避けて設置することにより、0.10 nm の分解能を実現している。

## 2. Ex situ セル付試料ホルダを用いた実験

「ex situ セル付試料ホルダ」は日本電子 (株) 製 加速電圧 200 kV の電界放大型 TEM JEM-2100F 用に作製した。ポールピースは高分解能型で試料傾斜角度は x 軸方向のみ  $\pm 30^\circ$  である。図 1 (a) は試料を TEM カラム内に入れて観察する状態と同じで、ホルダ先端に試料保持部がある (図 1 (b))。このホルダの軸は二重の管になっていて、図 1 (c) のように、試料保持部を引き出して、ex situ セル内に試料を格納することができる。Ex situ セル内には水素やアルゴンなどのガスを大気圧まで導入することが可能である。

この ex situ セル付試料ホルダを用いて、室温での水素吸

蔵平衡圧が 2000 Pa 程度の市販 Pd 粉末の水素化過程における構造を観察することを試みた。まず水素化前の粉末を TEM 観察し、観察視野の位置を記録した上で試料ホルダ全体を予備排気室まで引き出し、さらに試料保持部を ex situ セル内に格納して水素ガスをセル内に導入した。0.01 MPa に達してから 30 分保持し、いったん真空引きした後予備排気室に試料を戻し、さらにホルダ全体を TEM カラム内に挿入して観察を行った。図 2 (a)–(c) に水素化前、水素雰囲気中 30 分保持後、同様に 60 分保持した後の TEM 写真を示す。この図より水素化に伴って Pd 粒子が粗大化し、部分的に粒子が剥がれ落ちていた様子が観察された。粗大化の要因は、金属水素固溶体が形成されるに伴い、金属中の原子拡散が容易になり、粒子界面での原子の相互拡散、すなわち粒子間の結合が進んだものと考えられる。

以上より、ex situ セル付試料ホルダを用いることにより、大気圧以下で水素化する試料について水素吸蔵過程の構造を TEM 観察することが可能であることを示した。しかしながら、この方法の場合、試料を水素雰囲気に曝した後、予備排気室に戻す前と戻した後 (カラム内に挿入する前) に再度真空引きする必要がある。この時に平衡圧が高く水素を放出しやすい試料については、水素化した状態で観察できているかどうか十分な検討が必要になる。Pd 粉末についても水素化に伴う形態変化は観察できた。しかしながら、制限視野電子回折パターンを比較すると、水素化前後の結晶構造である FCC の面間隔が水素化後にわずかに広がる傾向が見られたものの、その変化は 3% 以下であり、水素化物そのものを観察しているかどうか、判断できない視野も多かった。

## 3. ETEM による Mg-Ni 膜の水素雰囲気その場観察

水素化過程の構造変化を高分解能観察することを目的とし、室温での水素吸蔵平衡圧が数百 Pa であると推測される Mg-Ni 膜を試料として選択した。この Mg-Ni 膜は水素化に伴い金属から半導体へ変化するため、水素リークチェックシートや調光ガラスなどへ応用されているものである<sup>17,18)</sup>。特に Mg/Ni 比を 4~6 に制御すると、室温で水素ガスに曝すと直ちに水素化し、可視光透過率が 60% 近くになり、水素ガス流を切ると数分で水素を放出し金属光沢に戻る。TEM 観察した Mg-Ni 膜は、Mg/Ni=6 としてマグネトロンスパッタ法により、10 mm 角の Si 基板上に成膜した。Mg-Ni 膜表面には上記の特性を示す膜と同じように酸化保護膜として Pd を蒸着し、膜厚は 30–40 nm および 70–80 nm になるようにした。TEM 観察用試料は約  $3 \times 1$  mm の短尺状の切片を切り出し、イオンミリング法により断面試料を作製した。

水素雰囲気でのその場観察する前に、JEM-2100F で予備観察し、STEM-EDS により組成分布を分析した。ETEM は加速電圧 300 kV で、基準真空  $5.0 \times 10^{-5}$  Pa に純水素ガス ( $\text{H}_2$ , 99.9995%) を 80–100 Pa まで導入し、Mg-Ni 膜水素化反応のその場観察を行った。動画は 0.05 秒/フレームの時間分解能で撮影した<sup>15)</sup>。

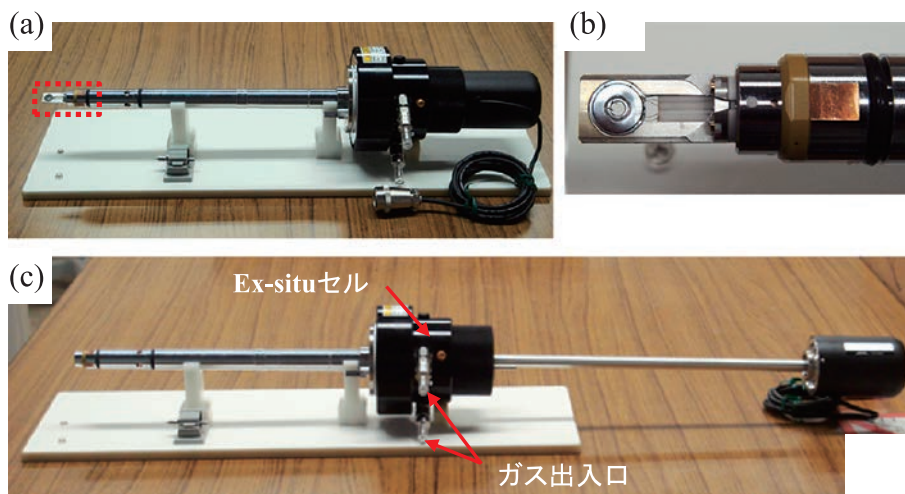


図1 Ex situ セル付 TEM 試料ホルダ：(a) 通常の観察・分析時；(b) 試料保持部；(c) 試料保持部を ex situ セル内に格納した状態。

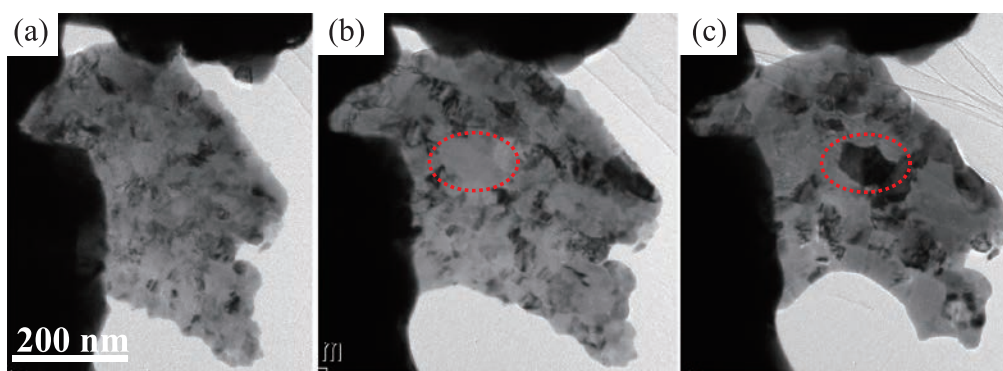


図2 Ex situ セル付試料ホルダを用いて撮影した Pd 粉末 TEM 写真：(a) 水素暴露前；(b) ex situ セル内に格納して 0.01 MPa, 30 分水素ガスに曝した後；(c) さらに 0.01 MPa で 30 分水素ガスに曝した後。点線で囲んだ部分に 100 nm 程度の結晶が観察される。

図 3 (a) にその場観察前の  $Mg_6Ni$  膜の高分解能断面 TEM 写真の一例を示す。Si 基板直上の厚さ 2–3 nm のアモルファスは酸化シリコン膜であり、水素化・脱水素化を 200 回繰り返した後の試料の断面を TEM 観察することにより、その構造は変化しないことを確認している。 $Mg_6Ni$  膜表面全体は、幅 10 nm 程度の結晶粒が連なっている Pd 保護膜に覆われていた。図 3 (b), (c) には図 3 (a) 中の四角で囲った部分を更に高倍に拡大した図とその高速フーリエ変換 (FFT) 像を示す。図 3 (b) 中で三方向の格子面間隔はそれぞれ 0.22, 0.21, 0.32 nm, 面間角度は 0.22 nm と 0.21 nm の間が  $90^\circ$ , 0.22 nm と 0.32 nm の間が  $45^\circ$  でそれぞれ  $Mg_2Ni$  (六方晶,  $P6222$ ,  $a = b = 0.521$  nm,  $c = 1.323$  nm,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ ) の (200) 面, (006) 面, (103) 面に相当し、観察方位は [010] であることが明らかになった。フーリエ変換像からも同様の格子面が確認された。さらに STEM-EDS 分析から、 $Mg_6Ni$  膜中のコントラストの黒い微結晶は Ni 成分が多く、コントラストの薄いアモルファス部分では Mg が多いことが確認された。

図 4 (a)–(c) に膜厚 30–40 nm の  $Mg_6Ni$  膜断面を水素雰囲気 100 Pa, 試料上での電子線照射密度約  $3.2 \times 10^3$  A/cm<sup>2</sup> で動画撮影したものから一部静止画として取り込んだものを示

す。断面試料を作製する際に使用したエポキシ樹脂が取り外された後、 $Mg_6Ni$  膜中の黒く見える部分の微結晶が大きくなり、 $Mg_6Ni$  成分の結晶化が進行することがわかった。これらの結晶は、水素雰囲気下、電子線照射状態で 15 分、水素雰囲気下で 1 時間以上保持しても 10 nm 以上には成長せず、安定構造と考えられた。

図 5 (a)–(c) に膜厚 70–80 nm の  $Mg_6Ni$  膜断面を水素雰囲気 80 Pa, 電子線照射密度約  $1.6 \times 10^3$  A/cm<sup>2</sup> でその場観察して撮影した動画から、静止画として撮りこんだ写真を示す。このように高倍で観察し始めてから 20 秒以内で、Mg-Ni アモルファス中で 1 nm 以下のクラスターが結晶核となり、そこから 2–5 nm の微結晶が成長する様子が動的に観察された。また、結晶化初期過程においては 0.22 nm の格子面間隔がしばしば観察されたが、電子線照射・観察開始直後から 1 分ほど経過すると 0.14–0.15 nm の短い周期性を持つ結晶が現れることがわかった。

図 6 (a)–(c) には図 3 と同じ試料について、同様に水素雰囲気 80 Pa で 20 秒毎に逐次撮影を行い、測定開始から 1 分後の高分解能写真、図 6 (a) 中に四角で囲んだ領域 1 および領域 2 の拡大写真とフーリエ変換像をそれぞれ示す。領域 1

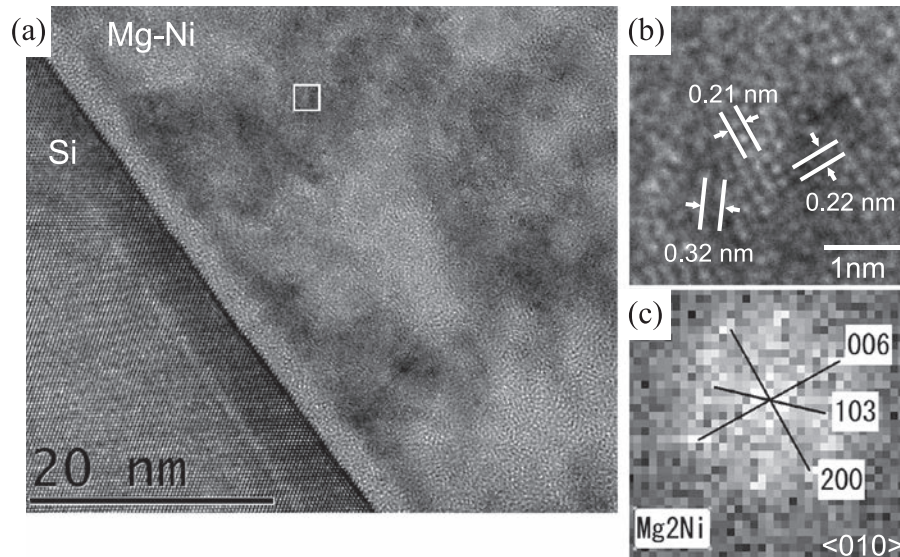


図3 (a) Pd/Mg<sub>6</sub>Ni/Si 膜中 Mg<sub>6</sub>Ni/Si 界面付近の断面 TEM 写真 (Mg<sub>6</sub>Ni 膜厚 70–80 nm) ; (b) Mg<sub>6</sub>Ni 膜中 Mg<sub>2</sub>Ni 微結晶高分解能像 ; (c) (b) の FFT 像。

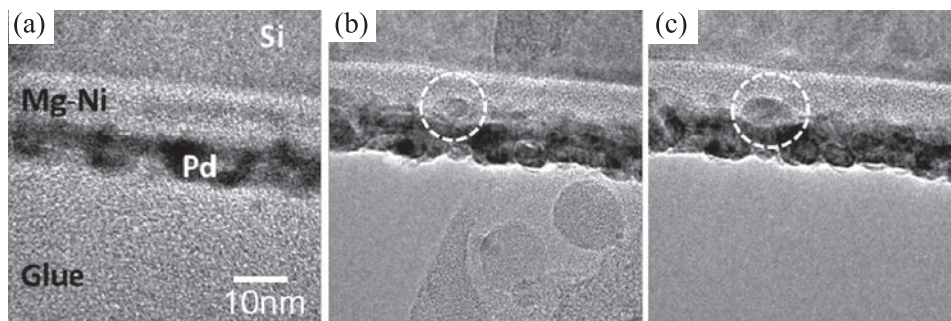


図4 水素雰囲気 100 Pa でその場観察した Pd/Mg<sub>6</sub>Ni/Si 膜断面 TEM 写真 ; (a) 電子線照射直後 : (b) 4 分 40 秒後 : (c) 7 分後。

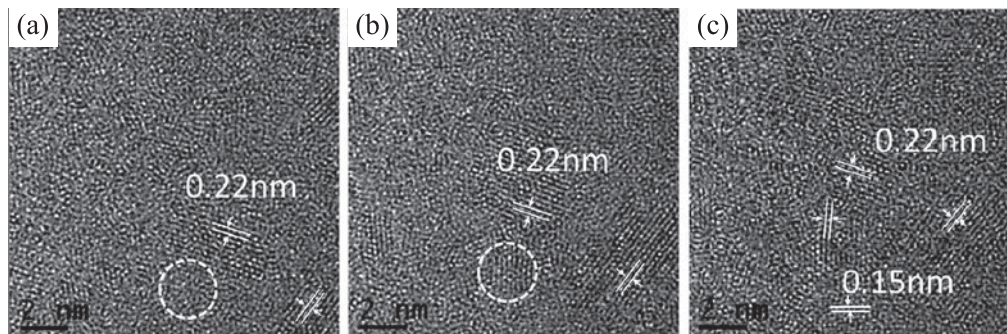


図5 水素雰囲気 80 Pa でその場観察した Pd/Mg<sub>6</sub>Ni/Si 膜断面 TEM 写真 ; (a) 電子線照射から 40 秒後 : (b) 1 分 40 秒後 : (c) 2 分 20 秒後。

の格子像を解析した結果、0.22 nm の面間隔を持つ格子面は単斜晶 ( $C2/m$ ,  $a = 0.6496$  nm,  $b = 0.6412$  nm,  $c = 1.3204$  nm,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 93.23^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ) の Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> の (222) 面に相当すると示唆された。フーリエ変換像から面間角度を測定し、XRD データベースと比較したところ、領域 1 に観察された微結晶の結晶構造および入射方位は Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> の  $[2\bar{3}1]$  入射であることが明らかになり、水素雰囲気中のその場観察によって Mg<sub>2</sub>Ni の水素化物が形成されていることがわかった。さらに領域 2 の中に観察された 4 回軸対称を有する格子像とフーリ

エ変換像を解析した結果、この部分は MgH<sub>2</sub> の  $[\bar{1}10]$  入射であり、MgH<sub>2</sub> が生成していることが明らかになった。これは Mg<sub>6</sub>Ni 膜が室温で速やかに水素化することと対応しており、Mg<sub>2</sub>Ni が Mg の水素化を促進する働きを持つことが示唆される。Mg<sub>6</sub>Ni バルク試料の室温での水素平衡圧は 200 Pa と推定されるが、これより低い平衡圧で水素化が観測されたのは、TEM 中では試料周りの水素ガスが電子線照射により原子状に解離するため、通常より低い水素圧で水素化が可能になったものと考えられる。なお、Pd の水素吸蔵平衡圧は

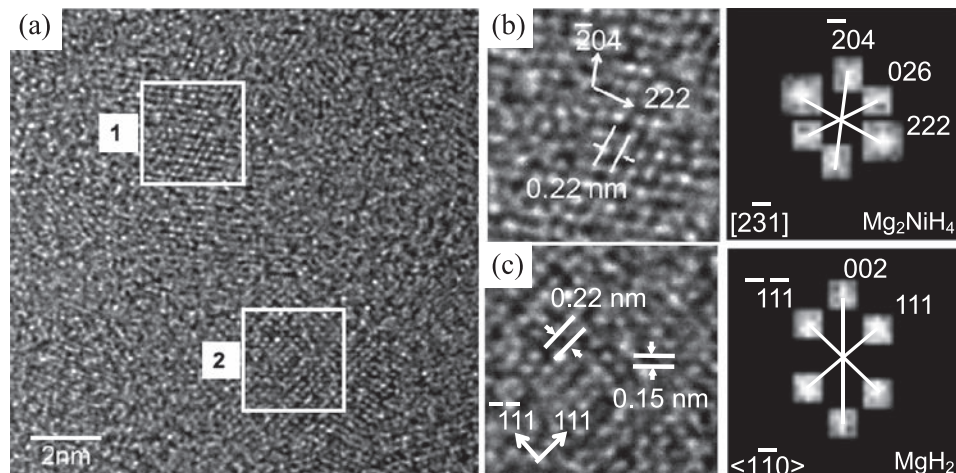


図6 水素雰囲気 80 Pa でその場観察した Pd/Mg<sub>2</sub>Ni/Si 膜断面 TEM 写真；(a) 電子線照射から 60 秒後；(b) (a) の領域 1 の拡大像と FFT 像；(c) (a) の領域 2 の拡大像と FFT 像。

2 節で述べた通り 2000 Pa 程度であり、今回のその場観察では格子面の広がりなどの変化は観察されなかった。

#### 4. まとめ

本稿では、水素貯蔵材料の水素化過程における構造変化、特に水素化物の生成・成長メカニズムを解明することを目的に、ex situ セル付試料ホルダと差動排気型 ETEM を用いてそれぞれ Pd 粉末、Mg-Ni 膜の水素化反応過程を観察することを試みた結果を紹介した。Ex situ セル付試料ホルダでは、大気圧付近で水素化する材料の反応途中の構造を観察することが可能であり、通常の TEM で実験することができるため、ETEM での in situ 観察に必要な試料調製条件等を検討することもできる。その反面、TEM 内に挿入する前に真空引きする必要があるため、脱水素化し水素化途中の構造が保たれない可能性がある。これに対し、ETEM では数 100 Pa 程度の反応ガス圧でその場観察を行うことが可能であり、今後更に観察可能な環境は材料の実用環境に近づいていくものと考えられる。実用化のための高性能材料開発を実現するためには、ex situ セル付試料ホルダと環境制御型 TEM とをうまく組み合わせることで構造解析を行っていくことが重要であると考えられる。

#### 謝 辞

本報告の「ex situ セル付 TEM 試料ホルダ」と専用のガス環境調整装置は、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) から委託された「水素貯蔵材料先端基盤研究事業」のもとで導入し実験を実施したものであり、特に当時ガス環境調整装置の設計を担当して頂いた日本電子 (株) の福嶋球琳男氏、大崎暁弘氏、櫻井仁嗣氏らに心より感謝致します。

差動排気型 ETEM を用いたその場観察実験は、科学研究費助成事業 (JSPS 科研費 24560853) の助成を受けて実施したものである。この実験について、ファインセラミックスセンターの佐々木優吉氏に有益なアドバイスを頂きました。また Mg-Ni 膜の作製については (株) アツミテックの内山直

樹氏らにお世話になりました。さらに、本稿の研究全般に渡り、九州大学工学研究院機械工学部門 秋葉悦男教授にご指導を賜りました。ここに感謝申し上げます。

#### 文 献

- Mori, D. and Hirose, K.: *Int. J. Hydrogen Energy*, **34**, 4569–4574 (2009)
- Decamps, B., Joubert, J.-M., Cerny, R. and Percheron-Guegan, A.: *J. Alloys Compd.*, **404–406**, 570–575 (2005)
- Yamamoto, T., Inui, H. and Yamaguchi, M.: *Intermetallics*, **9**, 987–991 (2001)
- Matsuda, J., Nakamura, Y. and Akiba, E.: *J. Alloys Compd.*, **509**, 7498–7503 (2011)
- Matsuda, J., Nakamura, Y. and Akiba, E.: *J. Alloys Compd.*, **509**, 4352–4356 (2011)
- Flanagan, B.T. and Clewley, D.J.: *J. Less-Common Met.*, **83**, 127–141 (1982)
- Hashimoto, H., Tanaka, K. and Yoda, E.: *J. Electron Microsc.*, **6**, 8–11 (1958)
- Hansen, P.L., Wagner, J.B., Helveg, S., Rostrup-Nielsen, J.R., Clausen, B.S. and Topsøe, H.: *Science*, **295**, 2053–2055 (2002)
- Yoshida, H. and Takeda, S.: *Phys. Rev. B*, **72**, 195428-1-7 (2005)
- Fukushima, K., Ishikawa, A. and Fukami, A.: *J. Electron Microsc.*, **34**, 47–51 (1985)
- Creemer, J.F., Helveg, S., Hoveling, G.H., Ullmann, S., Molenbroek, A.M., Sarro, P.M. and Zandbergen, H.W.: *Ultramicroscopy*, **108**, 993–998 (2008)
- Yaguchi, T., Suzuki, M., Watabe, A., Nagakubo, Y., Ueda, K. and Kamino, T.: *J. Electron Microsc.*, **60**, 217–225 (2011)
- Yokosawa, T., Alan, T., Pandraud, G., Dam, B. and Zandbergen, H.: *Ultramicroscopy*, **112**, 47–52 (2012)
- Jeangros, Q., Faes, A., Wagner, J.B., Hansen, T.W., Aschauer, U., Van herle, J., Hessler-Wyser, A. and Dunin-Borkowski, R.E.: *Acta Materialia*, **58**, 4578–4589 (2010)
- Yoshida, K., Tominaga, T., Hanatani, T., Tagami, A., Sasaki, Y., Yamasaki, J., Saitoh, K. and Tanaka, N.: *Microscopy*, **62**, 571–582 (2013)
- Boyes, E.D. and Gai, P.L.: *Ultramicroscopy*, **67**, 219–232 (1997)
- Richardson, J.T., Slack, L.J., Armitage, D.R., Kostecki, R., Farangis, B. and Rubin, D.M.: *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 3047–3049 (2001)
- Yoshimura, K., Yamada, Y. and Okada, M.: *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 4709–4711 (2002)