

Title	電子顕微鏡その場観察による Mg 系水素貯蔵材料の反応メカニズムの検討
Author(s)	小野, 晃史; 礒部, 繁人; 王, 永明; 橋本, 直幸; 大貫, 惣明
Citation	日本金属学会誌, 74(3), 205-208 https://doi.org/10.2320/jinstmet.74.205
Issue Date	2010-03
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/76276
Туре	article
File Information	J. Jpn Inst. Met. Mater. 74(3) 205.pdf



# 電子顕微鏡その場観察による Mg 系水素貯蔵材料の 反応メカニズムの検討

## 小野晃史\* 礒部繁人 王 永明 橋本直幸 大貫惣明

北海道大学大学院工学研究科材料科学専攻

J. Japan Inst. Metals, Vol. 74, No. 3 (2010), pp. 205–208 $\ensuremath{\mathbb{C}}$  2010 The Japan Institute of Metals

## In-Situ TEM Observation for Reaction Mechanism in MgH<sub>2</sub> Hydrogen Storage Material

Akifumi Ono\*, Shigehito Isobe, Yongming Wang, Naoyuki Hashimoto and Somei Ohnuki

Division of Materials Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Sapporo 060-8628

In-situ observation of the catalytic action of  $MgH_2$ -1 mol $Nb_2O_5$  and  $MgH_2$ -10 mol $Nb_2O_5$  was carried out by using transmission electron microscopy (TEM). In case of  $MgH_2$ -1 mol $Nb_2O_5$ , TEM analysis indicated that  $MgH_2$  started to decompose at 150°C and nano-size particle of Mg formed. However,  $Nb_2O_5$  was not observed in the diffraction pattern and images. In case of  $MgH_2$ -10 mol $Nb_2O_5$ , high resolution images, FFT and IFFT, revealed that the decomposition of  $MgH_2$  started with the contact region in  $Nb_2O_5$  and Mg formed. The result suggested that the reaction of dehydration could proceed due to hydrogen diffusion to the Mg-Nb $_2O_5$  interface.

(Received October 14, 2009; Accepted December 7, 2009)

Keywords: hydrogen storage materials, magnesium,  $Nb_2O_5$ , catalyst, transmission electron microscopy (TEM)

## 1. 序 論

水素の高効率利用のためには貯蔵技術の確立が必要であ り、現在は貯蔵手段として高圧水素ガス、液化水素、水素貯 蔵材料があるが、水素貯蔵材料は高圧ガスや液化水素より水 素を高密度に貯蔵することができる<sup>1,2)</sup>.マグネシウム Mg は多量の水素吸蔵能(7.6 mass%)を有するため貯蔵材料の基 金属として期待されている<sup>3-5)</sup>.しかし, Mgには水素化お よび脱水素化の反応速度が遅いという問題があり、その解決 方法のひとつとして触媒の添加がある. Barkhordarian ら は、酸化物触媒の中で Nb2O5 が Mgの水素化および脱水素 化特性に対して最良の触媒効果を示す、と報告した6-8). Hanada らは、ボールミリング法によりいくつかの遷移金 属, 遷移金属酸化物と MgH2の複合材料を作製し, その水 素吸蔵特性の報告をした9-11).報告では、1 mol%の Nb2O5 を触媒とする MgH2 が最も優れた水素放出特性を示すこと が明らかにされている.しかし,Nb2O5の触媒作用の詳細 はわかっていない. そこで本研究では, 電子顕微鏡(TEM) を用いて脱水素化前後における高分解能像の変化を観察し、 触媒作用の詳細を検討した.

## 2. 実験方法

本研究では2種類の試料を用いた. MgH<sub>2</sub>粉末(Alfa

Aesar 製)に 1 mol%の Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 粉末 (Sigma-Aldrich 製: Mesoporous pore size 2.2 nm)を添加し, 1.0 MPa の水素雰 囲気で 20 時間ボールミリング処理を施し,低濃度触媒試料 を作製した. MgH<sub>2</sub> 粉末(Alfa Aesar 製)に 10 mol%の Nb<sub>2</sub> O<sub>5</sub> 粉末(高純度化学研究所製: particle size 1  $\mu$ m)を添加し, Ar 雰囲気のグローブボックス内でメノウ乳鉢を用いて混合 し,高濃度触媒試料を作製した.

Ar 雰囲気のグローブボックス内で低濃度触媒試料をマイ クログリッドに付着させ,加熱ホルダにセットし,TEM (JEOL-2010;200 kV)を用いて室温から200℃まで加熱し て観察した.同様の手順で高濃度触媒試料を超高圧電子顕微 鏡(HVEM, ARM-1300;1250 kV)内で室温から200℃まで 加熱し,脱水素化反応の高分解能像その場観察を行なった. また,グローブボックスから電子顕微鏡へ試料を移動する 際,試料の酸化を防ぐため加熱ホルダをプラスチックバッグ に入れてAr雰囲気を保持しながら電子顕微鏡に装着した.

データ解析には、制限視野回折像および高分解能像を高速 フーリエ変換(FFT)と逆高速フーリエ変換(IFFT)すること によって得られる像を用い、全体的および局所的な解析を試 みた.

#### 実験結果と考察

#### 3.1 低濃度触媒試料のその場観察(200 kV)

まず,通常顕著な触媒効果が現れる低濃度触媒試料について検討した.Fig.1は室温,150,200℃における低濃度触媒 試料の明視野像と電子線回折図形を示す.室温では,MgH<sub>2</sub>

<sup>\*</sup> 北海道大学大学院生(Graduate Student, Hokkaido University)



Fig. 1 Bright field images and diffraction pattern of 1 mol% sample at room temperature, 150°C and 200°C.

と MgO の回折が観察された. 150 ° では, MgH<sub>2</sub> に起因す る回折が弱くなり, Mg に起因する回折が発現した. このこ とから 150 ° 付近から MgH<sub>2</sub> が分解して Mg が形成したこ とが確認できた. さらに 200 ° では, MgH<sub>2</sub> の回折はほぼ消 失し, Mg の回折はデバイリングであるため, その結晶子は 数十 nm サイズで形成したことがわかる. また, 明視野像と 電子線回折から Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> は確認できなかった.

同一粒子での一連の解析結果では分解が進行しても粒子の 外形は変化せずに全体は透明化している.これは粒子が低密 度化していることを示し、多量の空隙を有していることが推 定される.また、Fig.1の回折パターンから比較的多量の MgO が認められる.この MgO の成因は、MgH<sub>2</sub>の分解後 に形成した Mg が雰囲気に残留する酸素で酸化された、Nb<sub>2</sub> O<sub>5</sub> と MgH<sub>2</sub> との固相反応により生成した、という二つの可 能性が推察されるが、分解反応そのものには影響を受けない と考えられる.Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> が確認できなかったことは、ボール ミリングにより触媒粒子が分断され、原子レベルで混合して いることを示唆している<sup>12)</sup>.

#### 3.2 高濃度触媒試料のその場観察(1250 kV)

触媒粒子と $MgH_2$ との界面反応をモデル的に検証するために高濃度触媒試料での変化を検討した.

Fig. 2 は室温における高濃度触媒試料の明視野像(a), FFT 像(b)および IFFT 像(c)を示す.格子縞の間隔から明 視野像(a)の上部は  $MgH_2$  であり,下部は  $Nb_2O_5$  である. FFT 像(b)は(a)の四角で示した  $Nb_2O_5$  に接している  $MgH_2$ から得たものである. IFFT 像(c)から触媒に接した領域の  $MgH_2$ は分解して Mg が形成したことがわかる. また(a)の 点線内部は Mg であり、 $Nb_2O_5$ に接している  $MgH_2$  が分解 し、長径で約 60 nm の Mg が形成したことがわかった.

Fig. 3 に 100℃ における高濃度触媒試料の明視野像(a), FFT 像(b), IFFT 像(c)および 200℃ における高濃度触媒 試料の明視野像(d), FFT 像(e), IFFT 像(f)を示す. (b) と(c)は室温と同じ領域から得た FFT 像と IFFT 像であ り,格子縞の間隔から Mg が成長し拡大していることがわ かった. 広範囲における FFT, IFFT をおこなった結果, (a)の点線部で示した Mgの領域も室温と比較して拡大して いる.これは、加熱によって MgH2 の分解が進行して Mg が成長したためと考えられる. (e)と(f)は室温と同領域から 得た 200℃の FFT 像と IFFT 像である. 100℃ と同様にほ ぼすべての領域が Mg に変化していることがわかった.ま た,広範囲における FFT, IFFT をおこなった結果,(d)の 点線部で示したように Mg の領域がさらに拡大している. これらの結果から、MgH2の分解はNb2O5に接している領 域から始まり、加熱に伴って MgH2 側に分解が進行してい くことが明らかになった. すなわち, MgH2の分解は触媒と の接触時から開始され、その界面に水素が移動することによ り反応が継続することが示された.この結果は、MgH2の界 面反応を直視した最初の結果と思われる.なお、この実験で MgO が検出されなかったのは、使用した電子顕微鏡の鏡体 内の真空度が良好で,酸化が進行しなかったためであると考 えられる.



Fig. 2 Bright field image (a), FFT (b) and IFFT (c) from 10 mol% sample at room temperature.

## 4. 結 論

有効な触媒効果のある低濃度触媒試料では、MgH<sub>2</sub>の分解は 150℃ で始まりナノ粒子の Mg が形成することを電子線

回折図形から類推した.また,高濃度触媒試料の高分解能観 察により、 $Nb_2O_5$ に接している部分から $MgH_2$ の分解が始 まりMgが形成することを見出した.この結果から、 $MgH_2$ の分解は触媒との接触界面から開始し、界面に水素が移動す ることによって反応が継続することを示している.



Fig. 3 Bright field image (a), FFT (b) and IFFT (c) from 10 mol% sample heating at 100 $^{\circ}$ C. Bright field image (d), FFT (e) and IFFT (f) from 10 mol% sample heating at 200 $^{\circ}$ C.

本研究の一部は NEDO (Hydro☆Star)の助成を受けて実施 した.

## 文 献

- 1) L. Schlapbach and A. Züttel: Nature 414(2001) 353–358.
- W. Grochala and P. P. Edwards: Chem. Rev. **10**4(2004) 1283– 1315.
- 3) J. Prigent and M. Gupta: J. Alloy. Compd. **446-447** (2007) 90-95.
- X. L. Wang, J. P. Tu, P. L. Zhang, X. B. Zhang, C. P. Chen and X. B. Zha: Int. J. Hydrogen Energ. **32**(2007) 3406–3410.

- 5) L. Schlapbach, D. Shaltiel and P. Oelhafen: Mater. Res. Bull. 14 (1979) 1235–1246.
- 6) G. Barkhordarian, T. Klassen and R. Bormann: Scr. Mater. 49 (2003) 213–217.
- G. Barkhordarian, T. Klassen and R. Bormann: J. Alloy. Compd. 364(2004) 242–246.
- 8) G. Barkhordarian, T. Klassen and R. Bormann: J. Alloy. Compd. 407 (2006) 249–255.
- 9) N. Hanada, T. Ichikawa and H. Fujii: J. Alloy. Compd. **404–406** (2005) 716–719.
- 10) N. Hanada, T. Ichikawa, S. Hino and H. Fujii: J. Alloy. Compd. 420 (2006) 46–49.
- N. Hanada, T. Ichikawa and H. Fujii: Phys. B 383 (2006) 49–50.
  N. Hanada, E. Hirotoshi, T. Ichikawa, E. Akiba and H. Fujii: J. Alloy. Compd. 450 (2008) 395–399.