



HOKKAIDO UNIVERSITY

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; 磯部, 繁人; 王, 永明 他
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	https://hdl.handle.net/2115/76276
Type	journal 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* 磯 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
© 2010 The Japan Institute of Metals

In-Situ TEM Observation for Reaction Mechanism in MgH₂ 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 MgH₂-1 mol%Nb₂O₅ and MgH₂-10 mol%Nb₂O₅ was carried out by using transmission electron microscopy (TEM). In case of MgH₂-1 mol%Nb₂O₅, TEM analysis indicated that MgH₂ started to decompose at 150°C and nano-size particle of Mg formed. However, Nb₂O₅ was not observed in the diffraction pattern and images. In case of MgH₂-10 mol%Nb₂O₅, high resolution images, FFT and IFFT, revealed that the decomposition of MgH₂ started with the contact region in Nb₂O₅ and Mg formed. The result suggested that the reaction of dehydration could proceed due to hydrogen diffusion to the Mg-Nb₂O₅ interface.

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

Keywords: hydrogen storage materials, magnesium, Nb₂O₅, 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^{1,2)}。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³⁻⁵⁾。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。MgH₂ 粉末 (Alfa

Aesar 製) に 1 mol% の Nb₂O₅ 粉末 (Sigma-Aldrich 製: Mesoporous pore size 2.2 nm) を添加し、1.0 MPa の水素雰囲気中で 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。MgH₂ 粉末 (Alfa Aesar 製) に 10 mol% の Nb₂O₅ 粉末 (高純度化学研究所製: particle size 1 μm) 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°C 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°C 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。

3. 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°C 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、MgH₂

* 北海道大学大学院生 (Graduate Student, Hokkaido University)

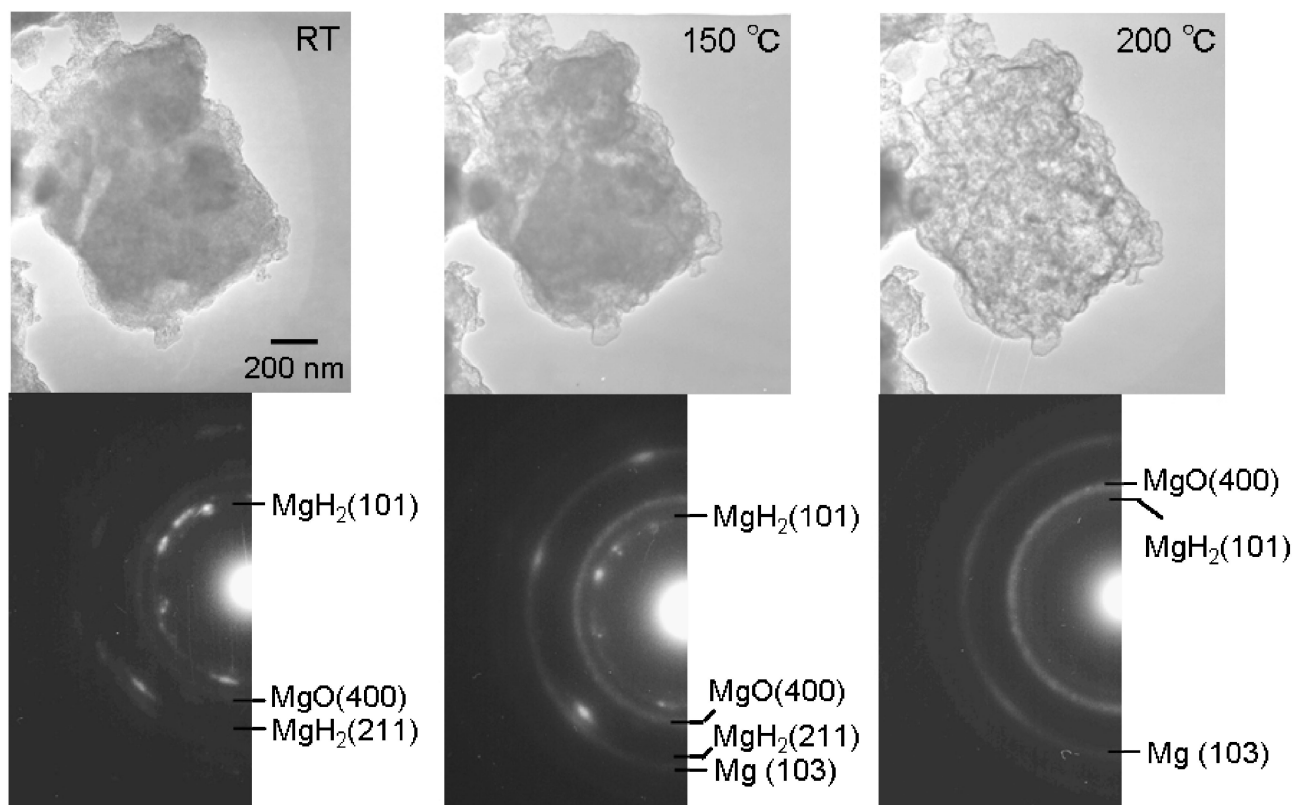


Fig. 1 Bright field images and diffraction pattern of 1 mol% sample at room temperature, 150°C and 200°C.

と MgO の回折が観察された。150°C では、MgH₂ 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°C 付近から MgH₂ が分解して Mg が形成したことが確認できた。さらに 200°C では、MgH₂ 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 Nb₂O₅ は確認できなかった。

同一粒子で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、MgH₂ 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、Nb₂O₅ と MgH₂ 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。Nb₂O₅ 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¹²⁾。

3.2 高濃度触媒試料のその場観察(1250 kV)

触媒粒子と MgH₂ 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 MgH₂ であり、下部は Nb₂O₅ である。FFT 像(b)は(a)の四角で示した Nb₂O₅ に接している MgH₂ から得たものである。IFFT 像(c)から触媒に接した領域の

MgH₂ 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、Nb₂O₅ に接している MgH₂ 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°C 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°C 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°C の FFT 像と IFFT 像である。100°C 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。

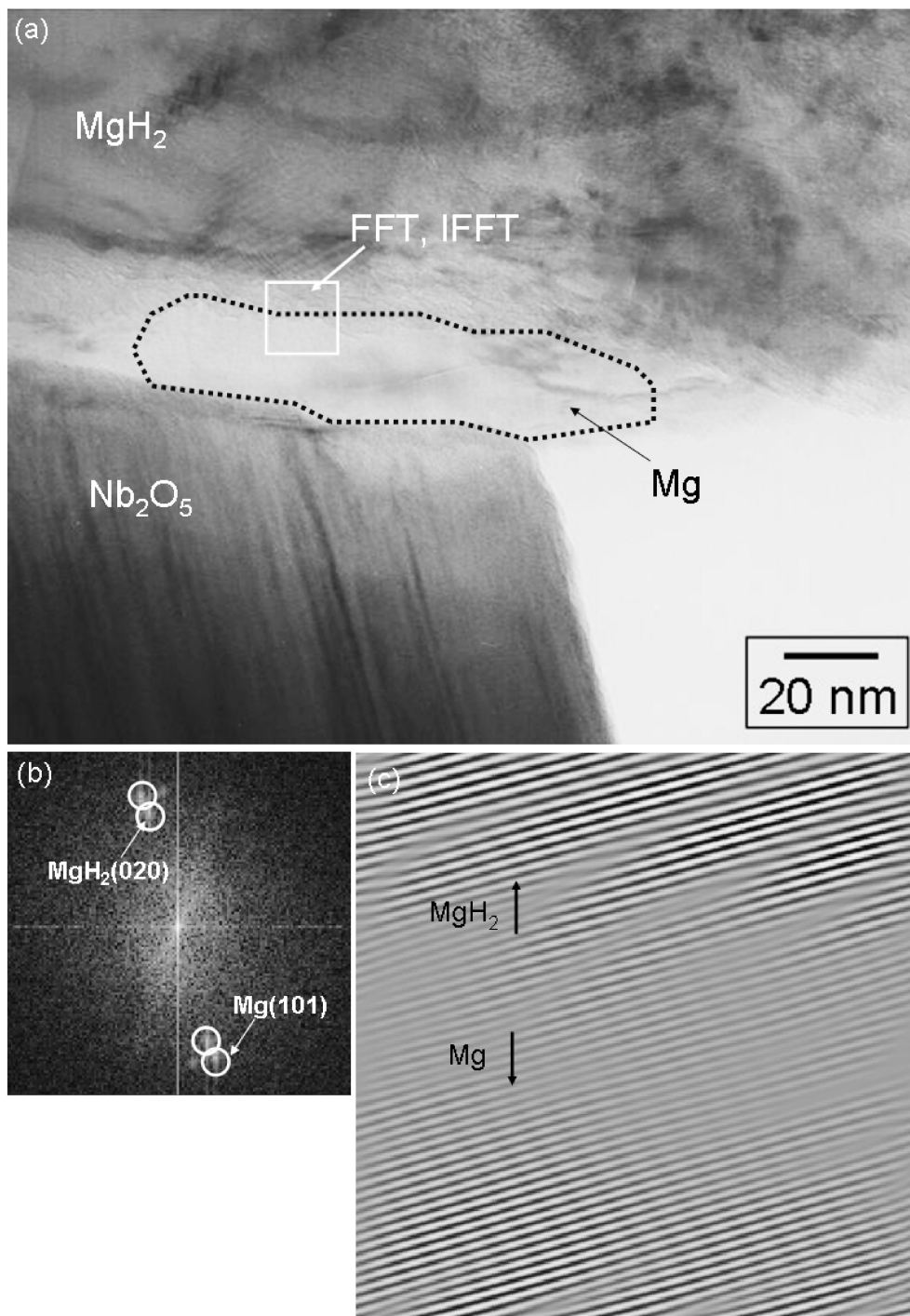


Fig. 2 Bright field image (a), FFT (b) and IFFT (c) from 10 mol% sample at room temperature.

4. 結 論

有効な触媒効果のある低濃度触媒試料では、 MgH_2 の分解は 150°C 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。

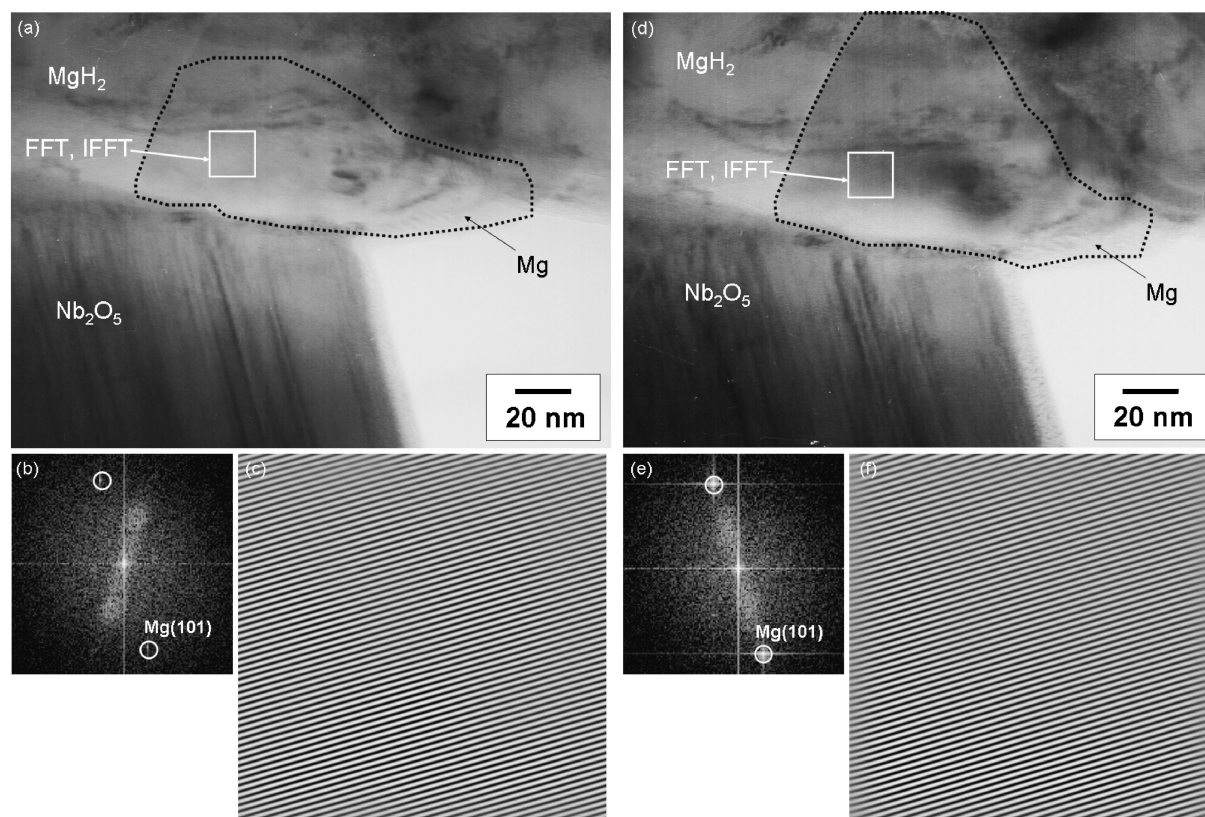


Fig. 3 Bright field image (a), FFT (b) and IFFT (c) from 10 mol% sample heating at 100°C. Bright field image (d), FFT (e) and IFFT (f) from 10 mol% sample heating at 200°C.

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.
- 2) W. Grochala and P. P. Edwards: *Chem. Rev.* **104** (2004) 1283–1315.
- 3) J. Prigent and M. Gupta: *J. Alloy. Compd.* **446–447** (2007) 90–95.
- 4) 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.
- 7) 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.
- 11) N. Hanada, T. Ichikawa and H. Fujii: *Phys. B* **383** (2006) 49–50.
- 12) N. Hanada, E. Hirotsoshi, T. Ichikawa, E. Akiba and H. Fujii: *J. Alloy. Compd.* **450** (2008) 395–399.