



水素ステーション用マグネシウム合金からの水素放出過程の可視化に成功

概要

九州大学大学院工学研究院の松村晶教授、野北和宏客員教授らの研究グループは、クイーンズランド大学（豪州）、インペリアルカレッジロンドン（英国）との共同研究において、既に実用化されている^{注1}水素ステーションで用いられる水素貯蔵マグネシウム合金^{注2}の水素放出過程を直接可視化することに世界で初めて成功しました。これは九州大学超顕微解析研究センター（センター長：松村晶）に設置している超高压透過型電子顕微鏡 JEM-1000 により実現したもので、実際に水素ステーション用に使用されている水素吸蔵合金粒（粒径 2 マイクロメートルを超えるマグネシウム水素化物の結晶粒）からの水素放出メカニズムの理解を飛躍的に高めた、学術的にかつ工業的にも意義ある成果です。本研究成果は、2015年2月13日（金）午前10時（英国時間）に、科学誌 Nature 姉妹紙オンラインジャーナル「Scientific Reports」に掲載されました。

背景

燃料電池自動車の普及のためには、安全で安価に水素を供給する水素ステーションの設置が急務となっています。水素貯蔵には、高压ガスとしてボンベに貯蔵する方法、金属に水素を吸蔵させる（水素吸蔵合金）方法など、いくつかの方法があります。その中でも水素吸蔵合金を使用する方法は、水素を固体の水素化物として貯蔵するため比較的低い圧力での貯蔵が可能であることなど安全面での長所があります。そのため、マグネシウム合金を鋳造により大量製造して充填した水素貯蔵システムが既に実用化されています^{注1、2}。金属の水素吸放出のメカニズムとプロセスを解明することは、安全で効率的に水素ステーションのシステムを制御、運転するためには必須であり、学術的にも工業的にも重要視されています。しかし、測定方法の難しさからそのメカニズムは未だに解明されていません。現在までに、X線回折や熱分析などの解析実験により様々な水素放出メカニズムが提唱されており、その中でも特に「水素化物の結晶粒の内部からの核形成、成長による水素の放出」、「水素化物の結晶粒の外周表面からの水素の放出」の相反する2つのメカニズムの間で議論がなされています。

内容

九州大学超顕微解析研究センターに設置している超高压透過型電子顕微鏡 JEM-1000 および試料温度をコントロールする試料ステージとその場観察レコーダーを用いると、実際に工業的に使用しているマグネシウム合金粒子の水素化物を、電子顕微鏡観察のために特に薄く試料調整することなく、そのままの状態を観察できます。水素放出過程を実験用に加工することなく直接放出過程を観察することは、超高压電子顕微鏡以外の他の測定手法ではなし得ないことであり、メカニズム解明に大きく寄与できます。透過型電子顕微鏡は物質内部の微細な構造を拡大して観察・解析する装置として、工学に限らず、鉱物、宇宙学、医学・生物学、芸術史料学など広範な分野の研究に利用されています。一般に使用されている透過型電子顕微鏡（加速電圧：200～300 kV）と比較して、電子の加速電圧が高い超高压透過型電子顕微鏡^{注3}（加速電圧：1,000 kV）の長所として、(1) 数マイクロメートルの厚い試料の内部構造の観察が可能、(2) 電子線を照射したことによる温度上昇等の影響が少ない、などの点があげられます。従来、一般の透過型電顕を利用して水素を貯蔵したときの水素化物MgH₂の内部の状態を観察・解析するためには、電子線が良く透過するように試料の厚さを100ナノメートル^{注4}以下に薄くする必要があります。また、観察のために電子線を試料にあてただけで試料が加熱されてしまい、水素放出現象が開始してしまうこともありました。それに対して、今回の超高压透過型電子顕微鏡での観察では、試料は実際に工業的に使用している約2マイクロメートルの大きさのままで、特に加工しておりません。電子線に対して試料も安定しており、電子線照射による試料温度の上昇も認められませんでした。観察試料の温

度を制御しながら上昇させていくと、予め水素化物 MgH_2 の中に存在していた水素化されていない金属マグネシウムの小さな領域（数十ナノメートル）を「核」として、その周辺の MgH_2 相から水素が抜けて内部の金属マグネシウムの領域が成長していく過程によって、水素放出が進行していく様子をビデオで撮影することに成功しました（図1）。一方、比較のために汎用の電子顕微鏡（加速電圧：200 kV）で100 ナノメートル以下に薄く加工した試料を観察した結果では、水素を放出したマグネシウムは薄い結晶の表面から内部に向かって広がっていく様子が確認されました。このことから、工業的に使用している大きな水素化物からの放出メカニズムは、「予め存在しているマグネシウム粒子を核とした、結晶粒の内部から外表面への成長による水素の放出」であり、一方、水素化物の薄片やさらに微細なナノ粒子では、「水素化物の結晶粒の外表面からの水素の放出」によるというように、結晶粒の形状やサイズによってメカニズムが変化することを突き止めました（図2）。

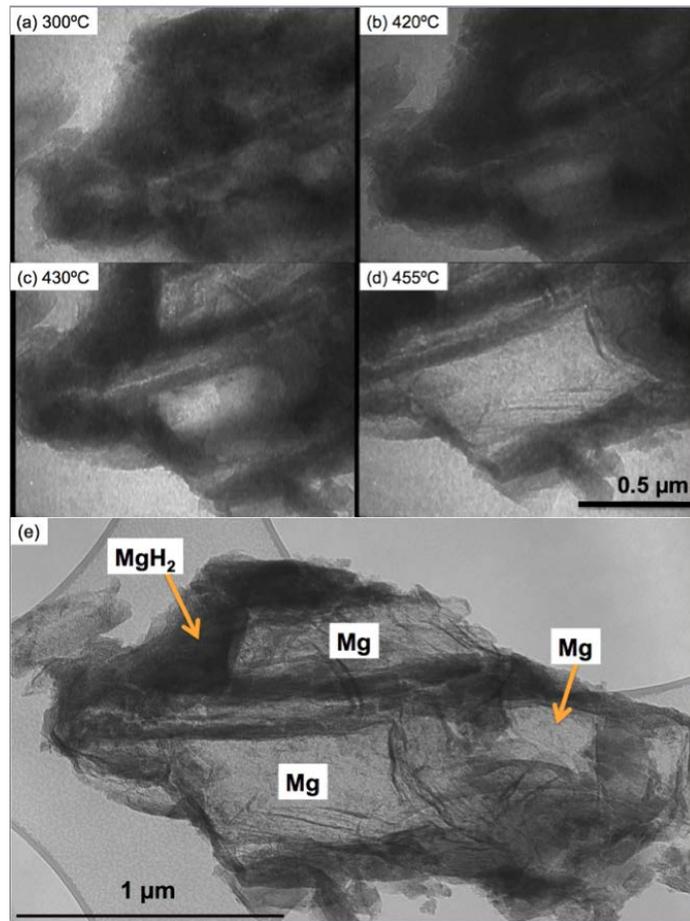


図1： 超高压電子顕微鏡によりビデオ撮影した直径約2マイクロメートルの水素化物からの水素放出過程。(a) 300°C, (b) 420°C, (c) 430°C および (d) 455°C (e) 455°Cでの低倍率写真による粒子の全体像。水素放出($\text{MgH}_2 \rightarrow \text{Mg}$)は粒内に残っているMg微小粒を核として、 MgH_2 内部からMgが成長している。論文では、動画も公開している。

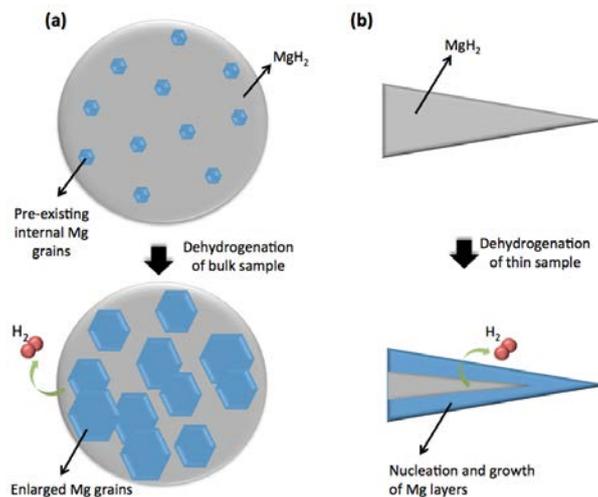


図 2： 水素化物からの水素放出メカニズムの模式図。(a) 水素化物の結晶粒の内部から、予め存在している微小なマグネシウムを「核」とした成長による水素の放出、(b) 水素化物の結晶粒の外表面からの水素の放出。今回の発見で、大きな水素化物（実際に工業的に使用している直径約 2 マイクロメートルの MgH_2 ）からの水素放出メカニズムは、(a)であることが証明された。

■効 果

今回の研究により、工業的に使用されているマイクロメートル程度の大きさの粒子の水素化物では、予め内部に残存している水素化されていないマグネシウムの領域が水素放出過程で重要な役割を担い、水素化物の内部から水素放出が進行することが世界で初めて明らかにされました。この成果は、学術的に重要なばかりでなく、実際に水素ステーションの水素貯蔵システムの制御、運転上でも重要な知見を与えるものです。

■今後の展開

今回の実験手法を発展させて、例えば、温度上昇の速度や一定温度保持での水素放出過程の測定などを通して、水素放出過程の速度制御などに関する新たな知見を得ていく予定です。また、超顕微解析研究センターに設置されている、電子エネルギー分光機能などの状態解析機能を有する最新鋭の超高压透過型電子顕微鏡 JEM-1300NEF（加速電圧：1,300 kV）などを使用して、今回よりもさらに精度の高い定量データの取得を目指します。今後、さまざまな水素吸蔵合金材料に本解析法を適用することで、マグネシウム合金によるより安全で効率の良い水素貯蔵システムの開発のみならず、他のシステムに有用な知見を得ていけるものと期待しています。

なお、本研究の一部は、文部科学省「超高压電子顕微鏡連携ステーション」事業および日本学術振興会-豪州アカデミーオブサイエンス「外国人招へい研究者」制度の一環として行ったものです。

<用語解説>

注 1：既に実用化されている

現在豪州Hydrexia社 (<http://hydrexia.com/>)にて鋳造により製造されたマグネシウム合金を用いて、水素貯蔵システムが開発されている。

注 2：水素ステーションで用いられる水素貯蔵マグネシウム合金

マグネシウム (Mg) とニッケル (Ni) に金属組織改良添加物を加えて、鋳造により安価に大量生産可能な水素吸蔵合金。2005 年にクイーンズランド大学の野北和宏（機械鋳山工学部准教授、日本スペリア電子材料製造研究センター長、および九州大学客員教授）らによって発明され、特許化された。

注 3 : 超高圧電子顕微鏡

電子を加速する電圧が 1,000 kV 以上の透過型電子顕微鏡を超高圧電子顕微鏡と呼ぶ。加速電圧が高いため、装置は大型であり高さは 14 m ほどになる。電子が高い電圧で加速されるために、その速度は光の速度ほどになり、汎用の 200 kV 程度の電圧の装置と比べて、マイクロメートル以上の厚い試料でも電子が透過することができて、内部の構造を高い分解能で観察することができる。九州大学には、箱崎キャンパスと伊都キャンパスにそれぞれ JEM-1000 型、JEM-1300NEF 型の 2 台の超高圧電子顕微鏡を設置している。伊都キャンパスの JEM-1300NEF は世界で唯一の電子エネルギーフィルターを内蔵した新鋭機である。

注 4 : ナノメートル (nm)

10 億分の 1 メートルのこと。すなわち、1 メートルの 1000 分の 1 である 1 ミリメートルの、さらに 100 万分の 1 の長さ。

【お問い合わせ】

大学院工学研究院 教授／超顕微解析研究センター長

松村 晶 (まつむら しょう)

電話 : 092-802-3486

FAX : 092-802-3486

Mail : syo@nucl.kyushu-u.ac.jp