



Zコントラストに魅せられて

東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻
大学院生

石川 亮

はじめに

私は現在、走査透過型電子顕微鏡(STEM)を用いて、様々な物質の局所的な原子構造や電子状態の解明を行う研究室に所属しています。この度、本稿を執筆する機会を頂きましたので、現在取り組んでいる水素吸蔵合金に関する研究および今後の抱負について述べさせていただきます。

研究について

私は、博士課程から現在の研究室に所属しており、当研究室では、水素吸蔵合金、準結晶、金属ガラスおよびMg高強度合金などの様々な金属材料における原子スケールでの局所構造に関する研究を行っています。配属当初、水素吸蔵合金についての知識は全くなくどのように研究を進めて行けば良いのか分かりませんでした。水素吸蔵に伴って合金の体積がおおよそ20%程度も膨張するにも関わらず、繰り返しかつ可逆的に水素を吸蔵・放出できるというのは不思議であり魅力的なテーマだと思ったことを覚えています。現在の大きな課題の一つとして、燃料電池車への搭載を実現するにあたり、より高い水素吸蔵量を示す合金の開発が必要とされています。そのために、これまでに明らかとされてこなかった水素吸蔵機構の基本原則に対する深い知見が必要とされており、特に水素吸蔵前後における原子レベルでの構造変化が重要な要素となっています。そこで我々は、先端の電子顕微鏡法であるHAADF-STEM法を用いて原子レベルでの構造変化に注目することで、水素吸蔵過程で合金中に起こる現象を理解しようと考えました。HAADF-STEM法では原子位置情報に加え、原子番号Zに強く依存したコントラスト(Zコントラスト)が得られるため、原子種まで特定できることから現在最も注目されている顕微鏡法です。さらに、電子損失分光法(EELS)やエネルギー分散型X線分光法(EDX)を併用することで、ナノメートルスケールでの電子状態および定性的な組成分析の情報も得ることができます。従って、水素

吸蔵により導入された微細構造変化を詳細に解析することが可能となります。

代表的な水素吸蔵合金として、 AB_5 (Haucke相)および AB_2 (Laves相)合金がありますが、私はこの中間の組成比で出現する AB_x 合金($x=3\sim 4$)の水素吸蔵特性と局所構造の関係について研究を行っています。 AB_x 合金は、 AB_2 層(Laves-unit)および AB_5 層(Haucke-unit)が $1:n$ ($n=1, 2, 3, \dots$)の比で構成されるブロック積層型超格子構造を持つ金属間化合物を形成します。特に $LaNi_x$ を基本としてMgやYをドーブした化合物群は、室温付近で良好な水素吸蔵特性を示すことから最近注目を集めています。Yをドーブ(Laサイトを置換)した合金の水素吸蔵特性の測定を行った結果、水素吸蔵量は比較的大きな値を示すものの、吸蔵した水素の一部を放出しないということが分かりました。STEM観察から、水素吸蔵後では、 AB_2 層部分のみがc軸方向へ15%程度の局所的な膨張を示していることに加え、その膨張部分のZコントラストが非常に弱いことが分かりました。従って水素吸蔵初期段階では、 AB_2 層にのみ水素が吸蔵され、水素化物層を形成し局所的な膨張が起っていることが分かります。

おわりに

水素吸蔵を行うと合金の劣化や微粉化が著しいため、多くの関心が寄せられているにも拘わらずこれまで電子顕微鏡による局所構造解析はほとんど行われて来ませんでした。研究を始めた頃は実際に電子顕微鏡で観察できるのかどうかさえ分かりませんでした。誰もしないことだからこそ何か面白いことが分かるかもしれないと思ったことを覚えています。金属中での水素の振る舞いを直接観察することはできませんが、非常に大きな膨張を示すことから想像できるように、水素が引き起こした痕跡が何らかの形で残っているはずだと思います。その痕跡を直接観察することによって、実際に起こっている現象を理解できたと思います。

私は、学部、修士、博士課程で異なる研究室に所属してきたので、いくつかの異なる研究手法に触れる機会に恵まれました。多くの方が経験することだと思いますが、装置ごとに経験的にしか分からないけれども何故かうまくいくということにしばしば遭遇してきました。電子顕微鏡法も例外ではなく、小さな工夫や積み重ねが実験データ取得には大きな役割を果たすことを身にしみて感じています。その一例として、電子顕微鏡の世界では「深夜になれば良いデータが取れる」ということがあります。原子レベルでの観察を行う際の最大の敵は試料ドリフトですが、実験を重ねていくうちに建物内の人が少ない深夜ではかなりドリフトが止まることを体感しました。このような小さな工夫を積み重ね、これまでに誰もやってこなかったことにも目を向けることでその背後に潜む物理を理解できるような研究者を目指して、日々精進していきたいと思っています。

(2008年11月28日受理)

(連絡先: 〒113-8656 東京都文京区本郷7-3-1)