

2023年11月27日

報道機関 各位

国立大学法人東北大学

金属中の水素の流れを動画撮影する技術を開発 水素社会を支える高機能材料の開発を迅速化する新技術として期待

【発表のポイント】

- 従来の検出技術では金属中の水素原子は観察が困難でしたが、光学顕微鏡と「水素原子と反応して色が変わる高分子」を用いて、水素原子が流れる様子の撮影に成功しました。
- 金属中の水素原子の流れを動画として撮影し、「金属のミクロな構造」と「水素の流れ」の関係を世界に先駆けて実験的に解明しました。
- 本手法は金属中の水素原子のふるまいを解析する道を拓き、水素社会を支える高機能材料の開発を飛躍的に促進することが期待されます。

【概要】

地球上のあらゆる場所に存在する水素は、国内でも製造できるだけでなく、利用時に二酸化炭素を排出しない環境にやさしいエネルギー源として期待されています。水素エネルギーを基盤とした社会（水素社会）の実現には、水素を製造、貯蔵、輸送そして保存するための材料が重要です。水素に関連する高機能の金属材料を開発するためには、材料中の水素のふるまいを理解する必要がありますが、最小原子である水素原子はその特異な性質ゆえにX線等では検出が難しいと考えられています。したがって、従来技術では金属中の水素原子を高空間分解能かつ高時間分解能で観察することは困難でした。

東北大学金属材料研究所の柿沼洋助教らは、光学顕微鏡と“水素原子と反応して色が変わる高分子”を用いて新しい水素観察手法を開発し、広い視野における金属中の水素原子の流れを高空間分解能で動画として撮影する技術の開発に世界で初めて成功しました。本成果により、これまで不明瞭であった原子レベルの金属の構造とマイクロスケール^(注1)の水素のふるまいの因果関係を直接観察できるため、耐水素材料や水素透過膜のような水素社会を支える機能性材料の開発を飛躍的に促進することが期待されます。

本研究成果は2023年11月17日に、無機物材料分野の専門誌 Acta Materialia に掲載されました。

【詳細な説明】

研究の背景

水素社会を支える高機能の金属材料を開発するには、金属と水素の相互作用を理解することが重要です。ところが、従来技術では金属中の水素原子の流れを観察することは難しく、金属のミクロな構造と水素のふるまいの関係は不明瞭でした。

金属中の水素原子を観察する技術は、長年に渡り研究開発が行われてきましたが、従来手法では高空間分解能と高時間分解能を同時に実現できませんでした。そのため金属の構造と水素のふるまいについては、数値計算によるシミュレーションを行うことでメカニズム解明が試みられてきました。ところが金属中の水素原子のふるまいについては統一的な理論が構築されておらず、原子レベルの金属の構造に依存した水素原子の流れを動画で撮影できる技術の開発が切望されてきました。

今回の取り組み

東北大学金属材料研究所の柿沼洋助教らは、「水素原子と反応して色が変わる高分子のポリアニリン^(注2)」と汎用的な光学顕微鏡を使用することで、簡便かつ安価な方法で金属中を水素が流れる様子を動画として撮影できる新技術を開発しました。ポリアニリンは、金属中の水素原子と反応して色が変わるため、金属中の水素の分布を見える化できます。また、光学顕微鏡はサブミリメートル^(注3)の広い視野をマイクロスケールの空間分解能で動画として撮影できます。したがって光学顕微鏡を用いてポリアニリンの色を観察することで、従来技術を遥かに凌ぐ空間分解能と時間分解能で広視野の水素を観察できます(図1a)。

本研究では純 Ni 箔中を流れる水素の観察を行いました。純 Ni 箔に侵入した水素は濃度勾配を駆動力として拡散し、ポリアニリンが成膜されている純 Ni 箔の反対側に到達しません(図1b)。ポリアニリンは金属中の水素原子と反応して紫から白へ変色するため、ポリアニリンの色を光学顕微鏡で観察することで、純 Ni 中の水素のふるまいを解析できます。実際に純 Ni 中の水素原子の流れを解析すると、水素は Ni 原子の配列が乱れている結晶粒界^(注4)を優先的に拡散することが分かりました(図2)。

さらに、水素の拡散は結晶粒界の種類によっても異なることが明らかになりました。これは、純 Ni 中の水素原子の拡散は Ni 原子の配列に依存し、幾何学的な空間が大きい粒界ほど水素の流れる量(水素の流束)が大きくなることを示唆しています。これらの結果は金属材料の原子レベルの構造的特徴と水素のふるまいの関係を実験的に明らかにした重要な情報であり、従来手法では達成できない高空間分解能、高時間分解能の水素観察技術によって初めて得られたものです。

今後の展開

本研究で開発された新しい水素観察手法は、あらゆる金属に適用可能です。この手法によって、これまでシミュレーションでしか議論できなかった様々な金属の構造と水素のふるまいの関係について実験的に解明することが期待されます。さらに、原子レベルの金属の構造とマイクロスケールの水素のふるまいの因果関係を明確にすることで効率的な材料設計が可能になり、水素社会を支える高機能材料の開発を飛躍的に促進すると考えられます。

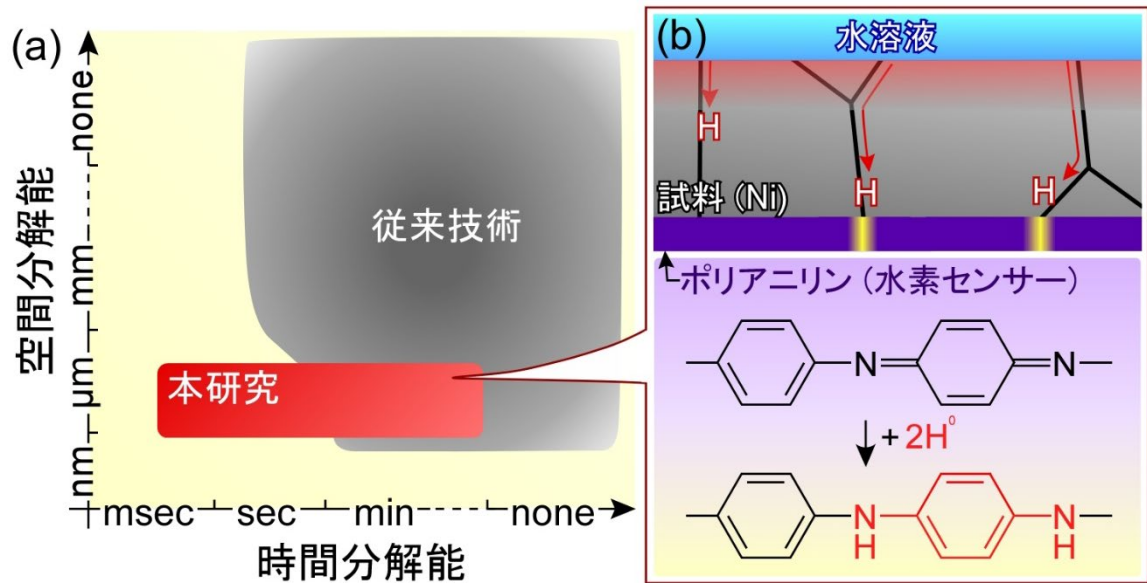


図 1. (a) 従来技術と本研究で開発した水素観察技術の性能比較 (b) ポリアニリンを用いた水素可視化法の断面模式図

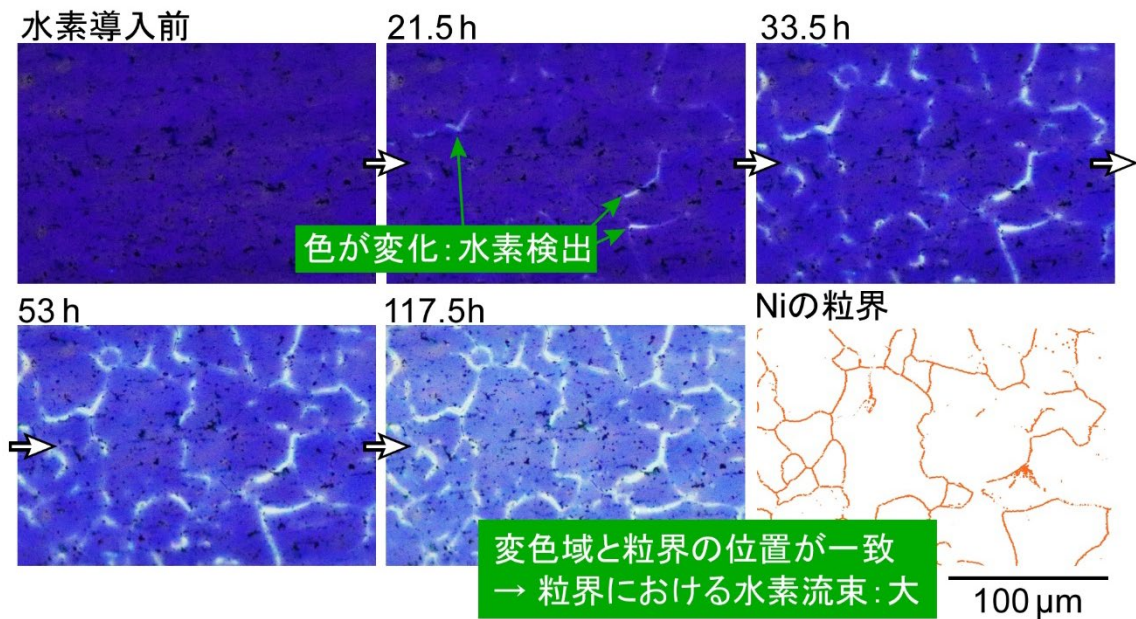


図 2. Ni 表面に成膜したポリアニリンの光学顕微鏡写真。時間の経過とともに Ni 中を水素が拡散するため、拡散した水素がポリアニリンの色の変化（紫色から白色）として可視化されている。Ni の粒界に対応する位置で色の変化が顕著なため、Ni の粒界で水素が優先拡散することが示されている。

【謝辞】

本研究は、日本学術振興会（JSPS）科研費新学術領域研究“ハイドロジェノミクス”（研究領域提案型、課題番号：JP18H05514）と東北大学金属材料研究所附属新素材共同研究開発センター共同利用研究課題（課題番号：202112-CRKKE-0410）の助成を受けて行われました。

【用語説明】

- 注1. マイクロスケール ミリメートル(mm)の 1000 分の 1 の長さをマイクロメートルといいます。マイクロスケールはマイクロメートル程度という意味になります。
- 注2. ポリアニリン 低コストで重合が容易な導電性高分子。高い電気伝導性を有するため、様々な分野で研究・応用が進められています。電位によって変色する特性「エレクトロクロミズム」を示します。
- 注3. サブミリメートル ミリメートル(mm)の 10 分の 1 程度の長さをいいます。
- 注4. 結晶粒界 一般的に金属は微細な多数の結晶で構成されます。金属中の個々の結晶のことを結晶粒と呼び、結晶粒の内部では原子は規則的に配列されています。しかし、結晶粒と結晶粒の間では原子の配列が乱れており、このような結晶粒同士の境界部を結晶粒界と呼びます。

【論文情報】

タイトル : *In situ* visualization of misorientation-dependent hydrogen diffusion at grain boundaries of pure polycrystalline Ni using a hydrogen video imaging system

著者 : Hiroshi Kakinuma*, Saya Ajito, Tomohiko Hojo, Motomichi Koyama, Eiji Akiyama

*責任著者 : 東北大学 金属材料研究所 助教 柿沼洋

掲載誌 : Acta Materialia

DOI : 10.1016/j.actamat.2023.119536

URL : <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2023.119536>

【問い合わせ先】

(研究に関すること)

東北大学金属材料研究所

助教 柿沼洋

TEL : 022-215-2062

Email : hiroshi.kakinuma.a1@tohoku.ac.jp

(報道に関すること)

東北大学金属材料研究所

情報企画室広報班

TEL : 022-215-2144 FAX : 022-215-2482

Email : press.imr@grp.tohoku.ac.jp