

# 電子顕微鏡法その場観察による 高容量水素貯蔵物質の反応機構解析

磯部繁人

北海道大学 創成研究機構 兼 工学研究院  
〒064-8628 北海道札幌市北区北13条西8丁目

## Study on Reaction Mechanism in Hydrogen Storage Materials with High Capacity by In-situ Transmission Electron Microscopy

Shigehito Isobe

Hokkaido University, Creative Research Institution  
N-13, W-8, Sapporo, 060-8628

It is quite important to understand the reaction mechanism in nano-scale for tailoring much superior hydrogen storage materials. So far we have investigated the reaction mechanism of various hydrogen storage materials with high hydrogen capacity by in-situ Transmission Electron Microscopy (TEM) with Environmental Cell (EC). For example, absorption and desorption reactions of Mg/MgH<sub>2</sub> catalyzed by Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> have been observed in nano-scale. From the results, we proposed the reaction model during hydrogen absorption at the interface between Mg and catalyst. The model shows Mg forms at the interface of MgH<sub>2</sub> and catalyst with hydrogen diffusion through Mg phase. Moreover, we discussed the reaction mechanism of the other systems, such as NaH + NH<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>NH, NaAlH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub>, and AlH<sub>3</sub>, in this report.

Keywords: TEM, Hydrogen Storage Materials, Reaction Mechanism, Environmental Cell

### 1. 諸言

材料科学の分野において、電子顕微鏡法は有用な材料特性評価法の一つである。水素貯蔵材料、特に軽元素で構成される無機化合物を介した材料の水素化・脱水素化反応では、水素以外にも原子あるいはイオンの比較的長距離の移動を伴うと考えられる。最適な材料の設計指針を得るには、その反応機構を微視的に理解することが肝要である。本稿では、電子顕微鏡法その場観察による多様な高容量水素貯蔵物質の反応機構解析結果を要約する。

### 2. 環境セルホルダの開発

透過型電子顕微鏡による固相気相反応のその場観察方法は二種類あり、差動排気によって試料雰囲気と電顕鏡筒内の差圧を管理するオープン方式と、隔膜によって管

理するクローズ方式である。環境セルホルダは後者の試料ホルダを指す[1]。我々の使用している環境セルホルダは、上下2枚のカーボン補強高分子膜によって、水素ガス層と電子顕微鏡の鏡筒内の高真空雰囲気とを隔てる。一般に、鏡筒は電子ビームが通るため高真空状態を保たなければならない。分解能はこの隔膜の厚さ、材質等に強く依存する。現在、より高圧のガス環境、温度可変、圧力の測定・制御、容易な操作性、高い堅牢性を保証する環境セルを目指し、超高圧電子顕微鏡(JEOL ARM-1300 1250kV)用の環境セルの開発を続けている。現在、超高圧電顕用環境セルで格子像レベルの高分解能を得るためには隔膜の改良が必要なことが判明し、窒化ケイ素SiN隔膜の応用も検討中である。なお、超高圧電子顕微鏡は、通常の電顕が加速電圧~400keVであるのに対し、加速電圧が1250keVのため、透過能が高い。

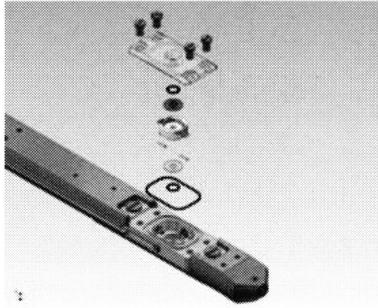


図1. 環境セルホルダ先端部の構造

### 3. マグネシウムの水素吸蔵反応その場観察

200keV汎用電顕と環境セルホルダを用いて、マグネシウムMgの水素化における粒子の形状変化過程をその場観察した。試料は、水素化マグネシウムMgH<sub>2</sub>に五酸化ニオブNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を1mol%添加し、水素圧1.0MPa雰囲気下・室温で2時間ミリング処理した後、400°Cで14時間熱処理し脱水素化したMgの微粉末である。図2（上）に水素導入前の明視野像と電子線回折パターンを示す。回折パターンより、Mg (101) (103) (112), MgO (200) が検出された。図2（下）は図2（上）と同一領域の水素導入1分後の明視野像と回折パターンを示す。微粒子の膨張が確認され、Mgの回折スポットの強度が弱まったことから水素化反応が進行したと推察できるが、MgH<sub>2</sub>相の回折スポットは現れなかった。MgH<sub>2</sub>相の検出に向けて、より透過能の高い隔膜の開発が必要であると考えられるため、現在、カーボン補強高分子膜よりも高性能であるとされるSiN隔膜の作製に取り組んでいる。

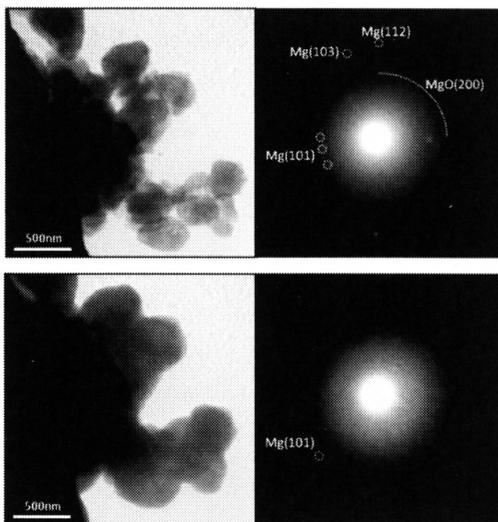


図2. Mgの観察前後での明視野像と回折パターン、水素導入前（上）水素導入1分後（下）

### 4. マグネシウムと触媒界面における水素放出反応 [2]

触媒添加のMgH<sub>2</sub>の脱水素化反応TEMその場観察から、その触媒機構を検討した。MgH<sub>2</sub>粉末にNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>粉末を混合した試料について、超高压電子顕微鏡内で室温から250°Cまで加熱し、脱水素化反応過程をその場観察した。図3（左）に室温と200°Cでの高分解能の明視野像を示す。フーリエ変換FFTと逆フーリエ変換IFFTによると点線部のMgの領域は加熱により拡大することがわかった。これは、加熱中にMgH<sub>2</sub>が分解してMgになった直接的証明である。すなわち、MgH<sub>2</sub>の分解は触媒との接触界面から開始し、水素が界面に移動することにより反応が継続すると推定できる。図3（右）は母材と触媒の界面で起きる水素の挙動のモデルである。

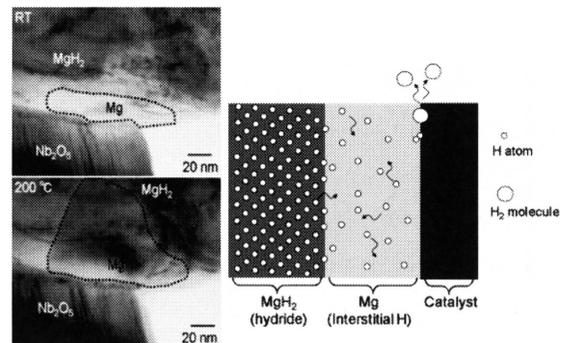


図3. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>上にあるMgH<sub>2</sub>粉末の分解過程（左、上下）と反応機構のモデル（右）

### 5. ナトリウム水素化物とアンモニアの水素放出反応その場観察 [3]

ナトリウム水素化物NaHとアンモニアNH<sub>3</sub>の脱水素化反応を、透過電子顕微鏡によりその場観察した。試料はNaHの微粉末であり、真空とNH<sub>3</sub>ガス雰囲気（0.1MPa）での変化を連続的に観察した。アンモニア導入前後のNaHの明視野像を図4に示す。アンモニアガスとの反応の結果、粒子の明確な体積膨張が示された。この変化は、



の反応によると判断した。体積膨張は、理論的には約11~12%増加することが予想され、実験結果とよく一致する。今後は、より高分解能の像を解析することで生成物と出発物質の界面について、その結晶方位依存性などを議論したいと考えている。

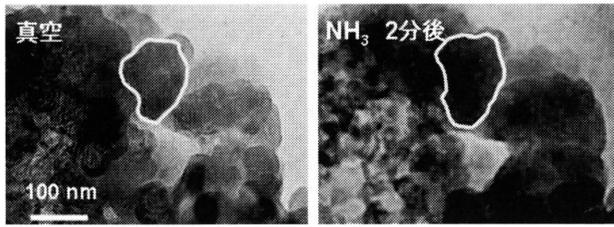


図4. NaHのアンモニアガス導入前後での変化

### 6. リチウムイミド系材料の水素化過程観察

アミド・イミド系材料はP.Chenらによって水素貯蔵材料の候補として2002年に報告された材料系である[4]。この材料系の水素放出反応メカニズムについてはいくつかの報告例があるが[5, 6]、その水素化反応メカニズムは未解明である。目的は、 $\text{Li}_2\text{NH}$ および $\text{TiCl}_3$ を添加した $\text{Li}_2\text{NH}$ の水素化過程で $\text{LiH}$ 、 $\text{Li}_2\text{NH}$ 、 $\text{LiNH}_2$ 各相の生成位置とサイズを電子顕微鏡観察してそのメカニズムを解明することである。これにより、アミド・イミド系材料の高性能化への設計指針を得ようと考えている。非金属系材料は多段反応で水素以外のガスを放出する場合があります、この系では $\text{LiH}$ と $\text{Li}_2\text{NH}$ および $\text{LiNH}_2$ の三種類の固相が関与して微量のアンモニアガスが放出されると予想される。本実験では、 $\text{LiNH}_2$ の熱処理による $\text{Li}_2\text{NH}$ を水素圧1.0MPa、200°Cで1~2000分間水素化して得た水素化率の異なる試料を観察に用いた。図5(左)は $\text{Li}_2\text{NH}$ の水素化200分後の明視野像である。回折パターンと暗視野像から、粒子サイズ100nm程度の $\text{LiH}$ が $\text{Li}_2\text{NH}$ と $\text{LiNH}_2$ の表面に生成することが判明した。この結果は $\text{LiH}$ 粒子と微細な $\text{LiNH}_2$ 粒子が多数生成することで水素化が進行することを示している。この結果をふまえて、水素化途中段階の反応モデル図5(右)を提案した。 $\text{LiH}$ が表面に生成するには、 $\text{Li}$ イオンが核である $\text{Li}_2\text{NH}$ から表面へ拡散しなければならない。相補的に $\text{H}$ イオンが核へ向けて拡散し $\text{LiNH}_2$ を形成すると考えられる。

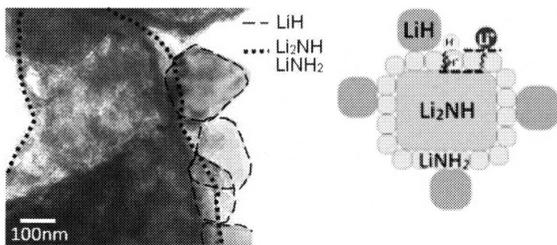


図5.  $\text{Li}_2\text{NH}$ の水素化により形成される反応生成物の位置関係

### 7. アラナイト系材料の熱分解過程その場観察 [7]

$\text{NaAlH}_4$ の分解に伴うナノスケール構造変化をその場観察から明らかにした。 $\text{NaAlH}_4$ は電子線に対して不安定な物質である。このような物質の観察には、試料に照射される電子線の電流密度を出来るだけ下げて、熱が籠らない様に薄く小さい粒子を観察するなどの工夫を要する。方法として、市販の $\text{NaAlH}_4$ を試料として、超高压電子顕微鏡内で室温から250°Cまで分解過程をその場観察した。

図6(上)に、分解によりナノレベルのポアが形成されてポーラス構造になった明視野像を示す。体積は理論上35%程度減少するため、この変化は、粒子全体が収縮するのではなく、個々の結晶が収縮し、吸放出を繰り返すとナノ結晶化することを意味する。200°Cでは $\text{NaH}$ および $\text{Al}$ であることが確認され、分解により結晶粒子径が減少した。図6(下)は分解過程のモデルである。分解に伴ってポアが生成し、その付近で $\text{Al}$ 粒子が生じている。この際、 $\text{NaAlH}_4$ と $\text{Na}_3\text{AlH}_6$ から生じる2種類の $\text{Al}$ 粒子のサイズは、20nm程度でほとんど差異が無い。これらは $\text{NaAlH}_4$ の分解反応がほとんど拡散を伴わずにナノクラスターごとに進むナノレベルの反応であることを示している。

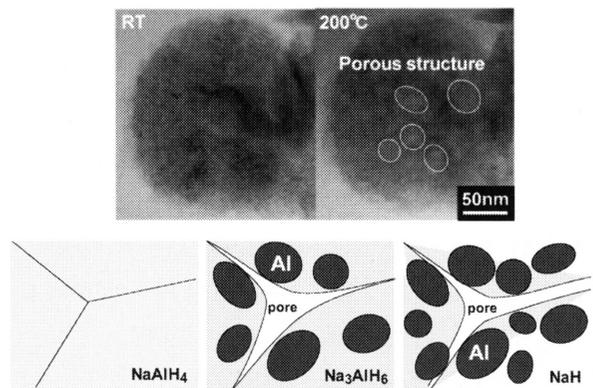


図6  $\text{NaAlH}_4$ の分解による組織変化、加熱前後のTEM像(上)、反応モデル(下)

### 8. アンモニアボランの熱分解過程

アンモニアボラン $\text{NH}_3\text{BH}_3$ は含有水素貯蔵密度の観点から最も有望視される材料系の一つである。 $\text{NH}_3\text{BH}_3$ の分解は、



で進行し、種々のポリマーを生成することが知られているが、その詳細は未解明である。TEMその場観察の結果

を図7に示す。

$\text{NH}_3\text{BH}_3 \rightarrow 4\text{NH}_3\text{BH}_3(\text{s}) \rightarrow [\text{NH}_2\text{BH}_2]_4(\text{s}) + 4\text{H}_2$   
 の反応を捉えた。他の視野でも同様の結果が得られたことから、 $(\text{NH}_2\text{BH}_2)_4$ が優先的な反応生成物であると判断する。また室温の観察では出発物質の $\text{NH}_3\text{BH}_3$ と少量の $(\text{NH}_2\text{BH}_2)_4$ が確認された。これは、 $\text{NH}_3\text{BH}_3$ が電子線照射により一部分解反応したことを示す。現在、出発物質と生成物の結晶構造の相関性を精査しており、分解のダイナミクスをモデル化したいと考えている。

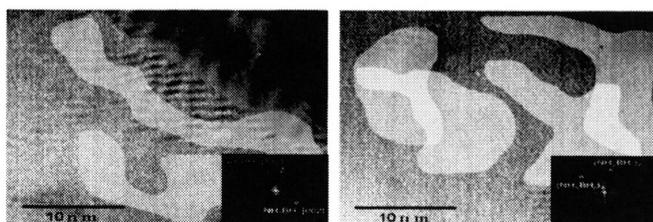


図7.  $\text{NH}_3\text{BH}_3$ の熱分解過程その場観察高分解能像

## 9. アルミニウム水素化物の熱分解過程その場観察

アルミニウム水素化物 $\text{AlH}_3$ は極めて高い水素貯蔵密度(10.1mass%, 149kg/m<sup>3</sup>)を有し、また100°C~200°Cという比較的低い温度で $\text{AlH}_3 \rightarrow \text{Al} + 3/2\text{H}_2$ の比較的単純な脱水素化反応を起こすため、水素貯蔵材料として注目されているが、反応速度が遅い。この原因として、 $\text{AlH}_3$ 粒子周囲の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜の影響が考えられるため[8]、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜の脱水素化反応に及ぼす影響をTEM観察結果から検討した。図8は、 $\text{AlH}_3$ のTEM像(左:室温)、(右:200°C)を示す。熱分解に伴って、Al粒子が凝集成長している様子が観察された。図9は、200°C、1時間加熱後のTEM像である。これは、熱分解後のAl粒子と $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜を捉えたもので、Al粒子が成長し、膜を突き破って成長したと推測できる。脱水素化反応の前後で、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜の厚さに変化は見られなかったが、亀裂箇所は多々観察された。以上のことから、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜の亀裂から水素が放出されたと推察する。

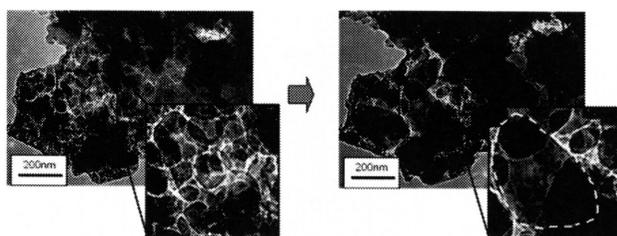


図8.  $\text{AlH}_3$ の熱分解過程その場観察(室温、200°C)

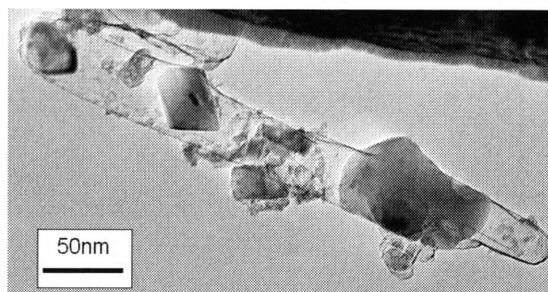


図9.  $\text{AlH}_3$  200°C、1時間加熱後のTEM像

## 10. おわりに

本稿では、透過電子顕微鏡を用いたその場観察で数種類の高容量水素貯蔵物質の水素吸蔵放出反応についての研究例を紹介した。まだ未解明な点多々あるが、水素の反応を視覚化することは、今後の材料開発に向けて、あるいは「水素」科学の発展において重要であると信じている。

## 謝辞

本研究の一部は、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)水素貯蔵材料先端基盤研究事業(HYDRO STAR)の委託、および北海道大学基礎融合科学領域リーダー育成システムのサポートを受けて実施されました。ここに感謝の意を表します。

## 参考文献

- 1 Koya Okudera et al., *Advanced Materials Research*, 26-28, 877 (2007)
- 2 Shigehito Isobe et al., *Appl. Phys. Lett.* 96, 223109 (2010)
- 3 Hiroko Hirasawa et al., *Proceedings of 2009 MRS Fall Meeting (Symposium W)* 1216-W03-34
- 4 Ping Chen et al., *Nature* 420, 302-304 (2002)
- 5 Ping Chen et al., *J. Phys. Chem. B*, 107, 10967-10970 (2003)
- 6 Shigehito Isobe et al., *J. Phys. Chem. B* 109, 14855-14858 (2005)
- 7 Shigehito Isobe et al., *Int. J. Hydrogen Energy* 35, 7563-7567 (2010)
- 8 Shunsuke Kato et al., *Appl. Phys. Lett.* 96, 051912 (2010)