

平成20年6月12日

報道機関 各位

北海道大学工学研究科  
広島大学先進機能物質研究センター

## 「環境セル型電子顕微鏡による水素放出反応の動的観察に成功」

### 1. 概要

軽元素の水素化物は質量水素密度が4~20質量%と水素吸蔵合金より高く、燃料電池自動車用の水素貯蔵材料として期待されています。これらの水素貯蔵材料の設計技術を開発するためには反応機構の解明が不可欠であり、世界中の研究者が水素化物とガスの反応過程をナノレベルで観察できることを希望していました。このたび北海道大学工学研究科の大貫惣明教授の研究グループと広島大学先進機能物質研究センターの小島由継教授の研究グループは2気圧までの反応ガス雰囲気で使用できる透過電子顕微鏡用の「環境セル」を開発し、これを用いて、水素化リチウムや水素化ナトリウムがアンモニアガスと室温で反応して水素が発生する過程を世界で初めて電子顕微鏡でその場観察することに成功しました。この際、中間生成物の発生と体積の膨張が観察されました。この成果は6月24~28日にアイスランドで開催される金属・水素システム国際シンポジウム(MH2008)などで発表します。

### 2. 新研究成果の内容

軽元素(Li, B, C, N, Mg, Al等)の水素化物は質量水素密度が4~20質量%であり、水素吸蔵合金(2~3質量%)に比べて高く、燃料電池自動車用の水素貯蔵材料として期待されています。一方で水素吸蔵・放出速度の改良や構造安定性の制御などの課題もあります。これらの軽元素水素貯蔵材料の設計技術を開発するためには反応機構の解明がまず必要であり、世界中の研究者が水素化物とガスの反応過程をナノレベルで観察できることを期待していました。

北海道大学工学研究科の大貫惣明教授の研究グループと広島大学先進機能物質研究センターの小島由継教授の研究グループは、NEDO水素貯蔵材料先端基盤研究事業の一環として透過電子顕微鏡用の「環境セル」を開発し、これを用いて、軽元素水素化物である水素化リチウム(LiH)や水素化ナトリウム(NaH)がアンモニアガス(NH<sub>3</sub>)と室温で反応する過程を電子顕微鏡により世界で初めてその場観察することに成功しました。この成果は、6月23日~26日に明治大学で開催されるNEDO平成19年度研究成果報告シンポジウム-地球温暖化防止のための革新的技術-燃料電池自動車の将来的な普及及び家庭用燃料電池システムの実用化に向けて-と、6月24~28日にアイスランドで開催される金属・水素システム国際シンポジウム(MH2008)で発表します。

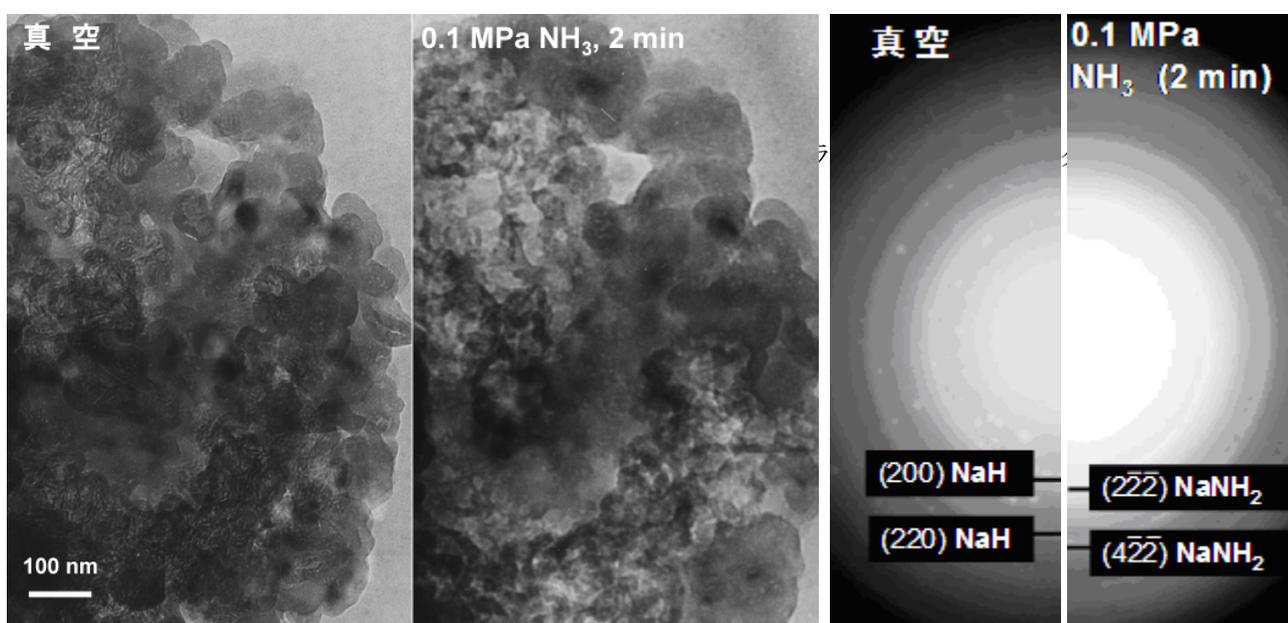
### 3. 水素吸蔵材料の研究での環境セルの重要性

電子顕微鏡は像を高倍率に拡大し試料の原子構造を見ることが可能であり、先端材料研究の強力な方法となってきましたが、その反面、試料を高真空中に置く必要があり、水素

やアンモニアなどのガスと材料の反応を観察することは不可能でした。この難点を克服するために、両研究グループは特殊な電子透過性ガス隔膜をつけた「電子顕微鏡用環境セル」をまず開発しました。この環境セルにより透過型電子顕微鏡の高真空中でも試料を2気圧(0.2 MPa)までのガス(アンモニア、水素、空気など)の環境におくことが可能となり、ナノレベルのその場観察が可能となりました。このようなガス環境で材料のナノレベルの微細構造を観察できる透過電子顕微鏡は世界でも例がなく、ガス反応のナノレベルでの可視化や生体の空気中の観察に道を開くものです。

#### 4. 環境セルによる軽量水素貯蔵材料の反応への適用

両グループはこの透過電子顕微鏡用の環境セルを用いて水素ガスと水素貯蔵材料の直接観察を重ねてきました。このたび、軽元素水素化物である水素化リチウムや水素化ナトリウムとアンモニアガスの反応により水素ガスが発生する過程を電子顕微鏡内で連続的に観察することに成功しました。下にナトリウム水素化物とアンモニアガスの反応の写真と電子回折を示します。



環境セル型透過電子顕微鏡で撮影されたナトリウム水素化物とアンモニアガスの室温での反応の高倍率像と電子回折リング。ナトリウムアミドと水素ガスの生成を示す。

反応前の水素化ナトリウムは、数十ナノメートルのサイズの微粒子の集合体として真空中に存在しますが、室温で1気圧のアンモニアガスを導入すると短時間で反応してナトリウムアミドへ変化し、また、微粒子集合体の体積は10～20%増加しました。これは $\text{NaH} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NaNH}_2 + \text{H}_2$ の反応が起きた結果、多量の水素が発生したことを示しています。

ナトリウムやリチウムの水素化物は、従来の水素吸蔵合金などに比べはるかに軽量で水素の発生量も多いことから、次世代の燃料電池自動車などの用途に適し、今後の水素貯蔵材料の開発研究の主軸のひとつとして期待される物質です。

#### 【問い合わせ等】

- 北海道大学工学研究科材料科学専攻  
教授 大貫 忠明  
電話 011-706-6769  
FAX 011-706-6772

[ohnuki@eng.hokudai.ac.jp](mailto:ohnuki@eng.hokudai.ac.jp)

- 広島大学先進機能物質研究センター  
教授 小島由継 准教授 市川貴之  
電話 082-424-3904、082-424-5744  
FAX 082-424-5744

[kojimay@hiroshima-u.ac.jp](mailto:kojimay@hiroshima-u.ac.jp)