



水素貯蔵材料先端基盤研究事業

委託先：産業技術総合研究所、広島大学、日本原子力研究開発機構、高エネルギー加速器研究機構、北海道大学、上智大学
兵庫県立大学、神戸大学、大阪大学、高輝度光科学研究センター、岐阜大学、東北大学、物質・材料研究機構

再委託先：Los Alamos 国立研、日本原子力研究開発機構、京都大学、山形大学、福岡大学、九州大学、新潟大学

- ・産業界やNEDOの他の水素貯蔵材料関連事業との連携を進めた
- ・高性能水素貯蔵材料の指針のとりまとめに関する方向性を示した
- ・中性子高強度全散乱装置NOVAによる水素貯蔵材料の評価を開始、無機系水素貯蔵材料の機構解明、計算科学による新材料の検討、金属系材料に関する国際共同研究等を行った

背景

ガソリンのような既存の液体燃料と比較して希薄な水素を高密度に効率よく、安全に貯蔵輸送する技術の確立が必要

水素貯蔵材料は高密度水素輸送貯蔵の最も有力な候補であるが更なる高性能化のためには基礎基盤に立ち返ったチャレンジが不可欠

目的

高性能かつ先端的水素貯蔵材料開発に必要な水素貯蔵に関する基本原理を解明し、成果を先端的材料開発の技術開発指針として産業界へ提供

スケジュール

平成19年度より5年間

平成21年度に中間評価を受け体制を再構築した

平成22年度以降の課題

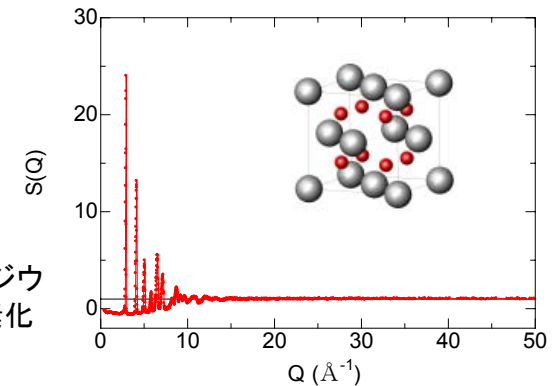
平成22年度は、公募によりメンバーを増強する。また、産業界との連携をさらに深めるとともに、J-PARCに建設した中性子散乱装置NOVAによる水素貯蔵材料の計測を開始するなど、基盤研究をさらに進め最終目標である「水素貯蔵材料の開発指針の方向を」定める

高性能水素貯蔵材料開発指針の提案



水素を「見る」唯一の方法である中性子を用いた高強度全散乱装置(構造解析装置)NOVAによる水素貯蔵材料評価を開始

NOVAで測定したバナジウムの水素化物(重水素化物)の中性子回折



【H21年度の代表的な成果】

- ・中性子・X線PDF法を用いて、Mg-Co合金の複雑な構造を解析し、2つの異なる局所構造をもつドメインからなることを見出した。
- ・固体NMR測定から、VへのMo添加の効果として、V水素化物中の水素の占有サイトの変化および拡散の活性化エネルギーの減少を明らかにした。
- ・透過型顕微鏡観察から、Ti-V-Mn系BCC合金の水素化課程において、特定の面に双晶境界および積層欠陥が形成されることを見出した。

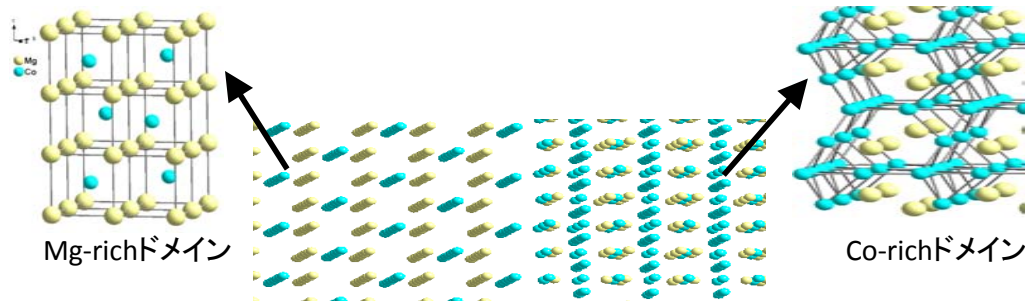


図1: PDF解析から得られたMg-Co中の2つのドメインの局所構造

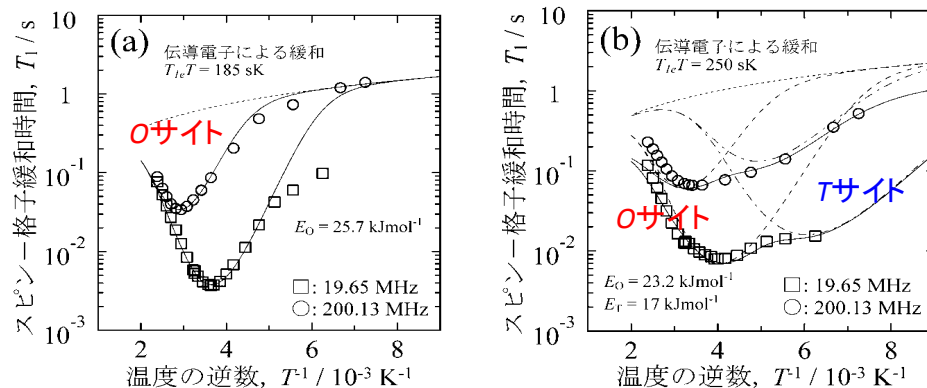


図2: ^1H T_1 (スピン-格子緩和時間) の温度依存性. (a) $\text{VH}_{0.68}$, (b) $\text{V}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{H}_{0.68}$.

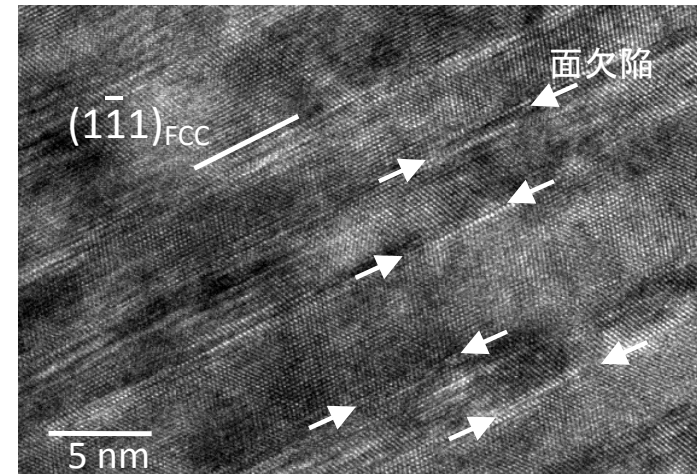


図3: 水素吸蔵・放出後の $\text{Ti}_{0.9}\text{V}_{1.1}\text{Mn}_{1.0}$ の透過電子顕微鏡(TEM)像

非金属系水素貯蔵材料の基礎研究 委託先：広島大、北海道大、上智大

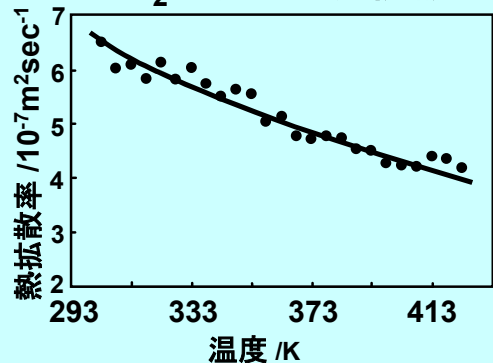
目的：非金属系水素貯蔵物質の反応速度(活性化エネルギー等)と熱力学特性(生成熱)制御技術開発

目標：非金属系水素貯蔵物質の反応機構解明

H21年度の主な成果：水素化物-アンモニアボラン複合物質の作製と解析、単結晶の熱拡散率測定、マグネシウム-炭素複合物質の作製と解析、動的挙動解析、その場透過電子顕微鏡(TEM)観察、電解チャージによる水素貯蔵

ナノ物質と単結晶の解析

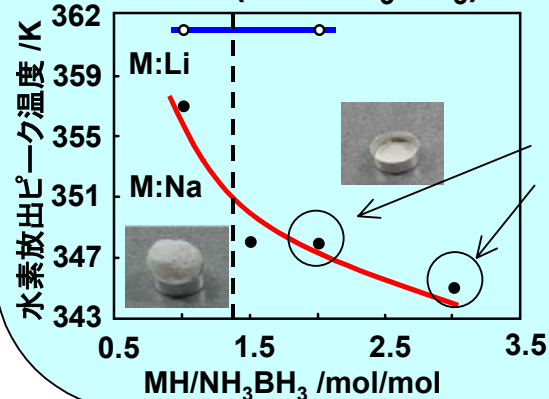
LiNH₂単結晶の熱拡散率



ミクロ
スケール
構造

単結晶

水素化物-アンモニアボラン 複合物質(MH-NH₃BH₃)



アンモ
ニア
発生
無

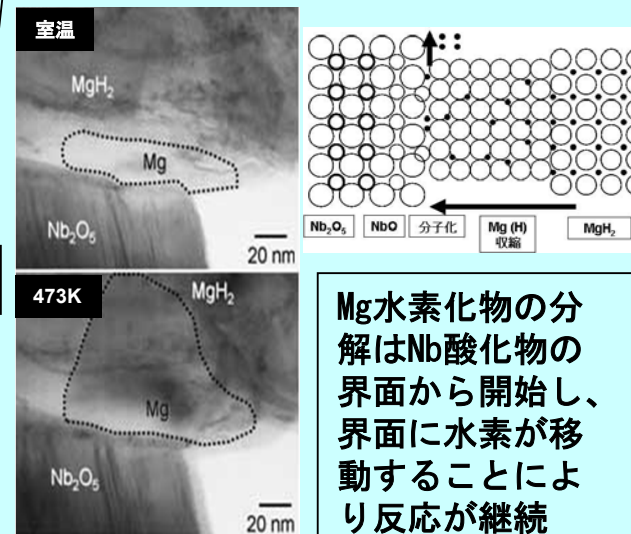
ナノ物質

ナノ
スケール
構造

その場TEM観察

Nb酸化物粒子上でのMg水素化物の分解過程のその場観察と、分解のモデル図

MgH₂? Mg + H₂



Mg水素化物の分解はNb酸化物の界面から開始し、界面に水素が移動することにより反応が継続

今後の研究課題

1. ナノ複合水素貯蔵物質と単結晶(バルク、薄膜)の作製及び構造解析

- ・核磁気共鳴分析
- ・その場TEM観察
- ・ラマン分光分析
- ・熱拡散率測定
- ・イオンビーム分析
- ・X線全散乱測定
- ・X線吸収微細構造測定

2. 有機溶媒中での電解チャージ



反応機構解明

水素と材料の相互作用の実験的解明



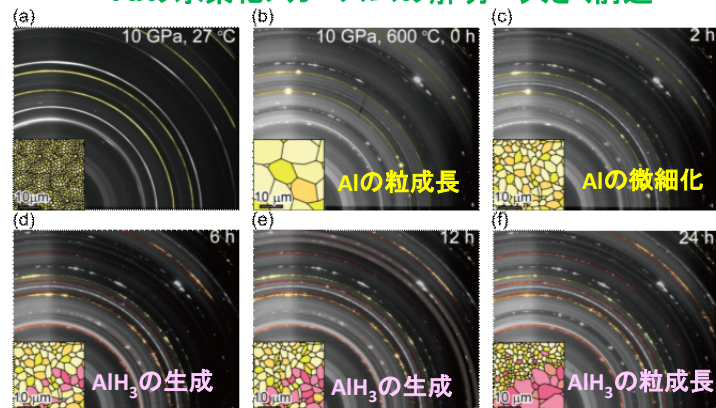
委託先：原子力機構、兵庫県立大、神戸大、阪大、広島大、岐阜大、高輝度光科学、東北大

水素化・脱水素化反応過程および水素吸蔵状態(水素化物)における水素-金属の結合状態、結合の再編機構の解明を目指し、放射光・中性子実験技術を主とする先端分析装置を利用した研究を推進

放射光を中心とした最先端分析装置を利用した、水素化物の生成過程、精密構造の測定および電子構造の解明

研究成果-1 角度分散型放射光X線回折実験により、水素化反応過程におけるAl金属と水素化物の結晶粒の時間変化を観測。

Alの水素化メカニズムの解明へ大きく前進

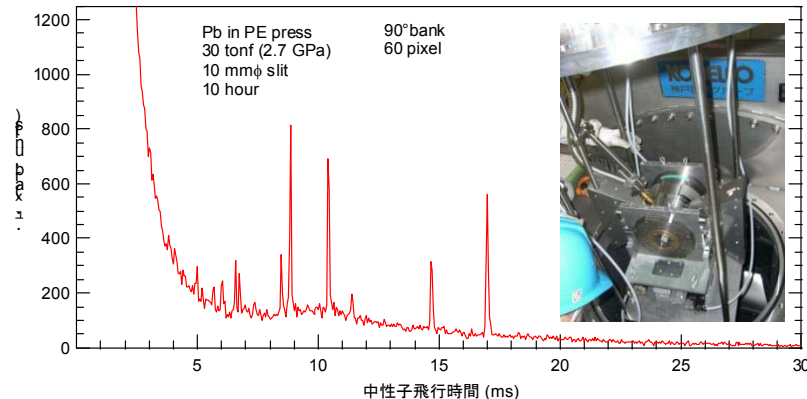


1. Al金属の微細化、2. 微細化したAlの水素化、3. 生成したAlH₃の固相粒成長の3段階でAlH₃が生成・成長する過程をその場観測

研究成果-2 NOVAを利用して、標準試料(鉛)の高圧下中性子回折パターンの取得に成功。

放射光と中性子を相補的・協奏的に利用した金属水素化物の全構造測定に向けての装置・技術基盤を整備

パリ・エディンバラ高圧プレスを用いてNOVAの真空槽へ設置して測定

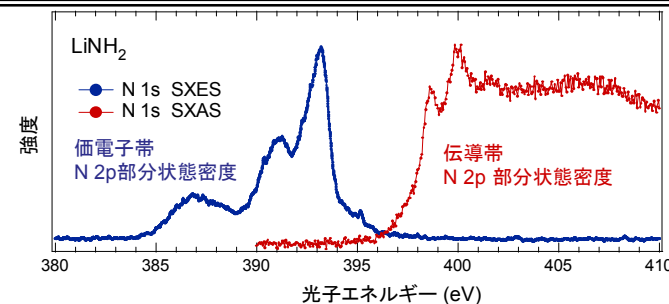


研究成果-3 軟X線分光実験によりリチウムアミドの電子構造を測定。混成軌道の形成によりN-H結合が強くなっていることを観測。

水素貯蔵材料の特性評価へ電子構造からのアプローチを展開

N 1s軟X線発光(SXES)・吸収(SXAS)分光実験によって、Li-(NH₂)では電荷移動によりイオン結合的に、N-Hでは混成軌道により共有結合的になっている。

N-H結合は理論計算よりも強いことを示す、LiNH₂試料：非金属系G（広島大小島研）
水素放出特性を理解する上で重要な結果 軟X線分光実験：BL27SU@SPring-8



今後の課題：水素化・脱水素化反応過程のその場観察、時分割測定および放射光と中性子の相補的・協奏的利用など、これまでに整備された装置・技術基盤を駆使して、水素と材料の相互作用に関する静的及び動的な研究を加速する。

計算科学的手法に基づく水素吸蔵材料の特性評価とメカニズム解明に関する研究

委託先：
産業技術総合研究所
東北大学・広島大学
物質・材料研究機構

目的：計算による水素貯蔵機構の解明と新規材料の探索、開発指針の確立

HYDRO
STAR



第一原理計算 (MO, DFT, PI)
古典MD、フォノン計算、熱力学モデル

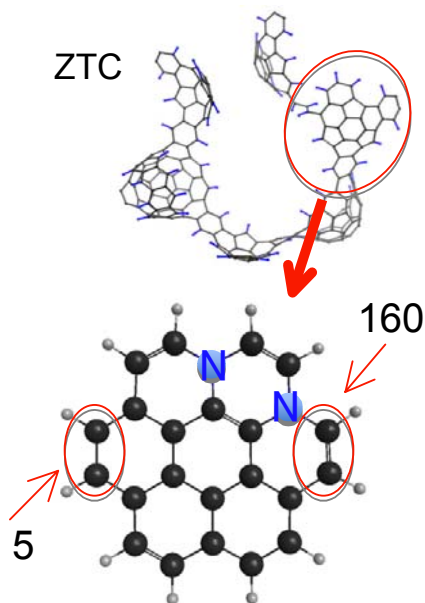


カーボン材料 ZTC

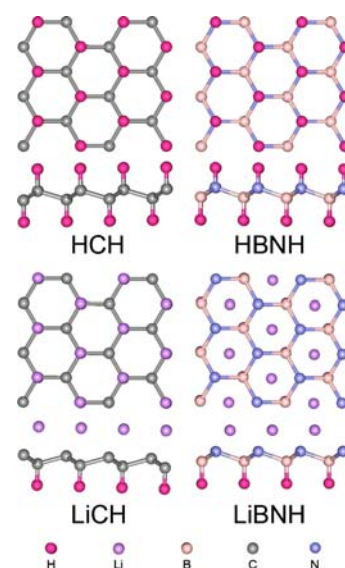
新規材料 Li-C/BN

合金クラスター Li-Al

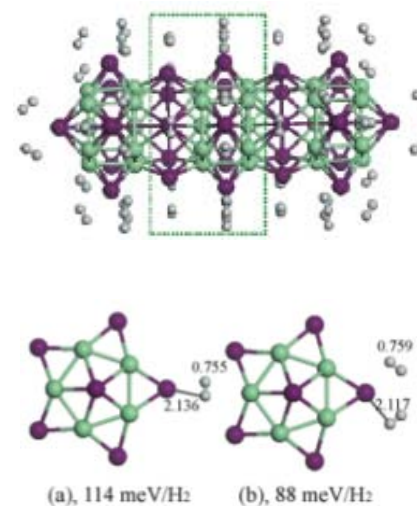
PCT曲線の推算



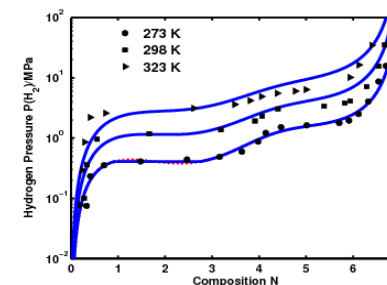
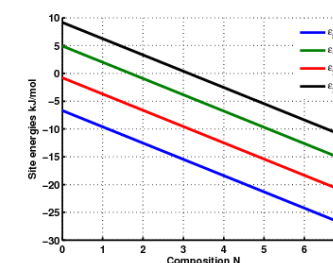
窒素置換・曲率・吸着位置
による吸着エネルギー変化



グラフェン加工による
放出温度制御法の提案



Li-Al 一次元クラスター
による水素の物理吸着



サイトエネルギー変化
から貯蔵特性を推算

大強度陽子加速器施設(J-PARC)において、同施設の世界最高強度の中性子源を用いた高強度全散乱装置(NOVA)を建設し、平成21年度より中性子回折実験による装置性能検証を開始した。

目的

高性能かつ先端的水素貯蔵材料開発に必要な基盤研究として、中性子全散乱装置を開発及び建設し、水素貯蔵材料の構造研究を行う。中性子全散乱装置は、結晶材料のみならず、アモルファス相や液相における原子配列を観測可能な装置とし、水素吸蔵・放出過程に生じる様々な構造変化を観測する。各種デバイス開発やソフトウェア開発により、水素貯蔵材料構造解析のための基盤技術としての中性子散乱法を確立する。

スケジュール

平成19年度より5年間。

- 平成21年度より、装置の性能実証試験を開始、基本性能を実証した。
- 平成22年度より、水素貯蔵材料の構造解析に本格的に着手。

平成22年以降の主な課題

- NOVA性能検証・性能向上
- 水素貯蔵材料の水素貯蔵・放出過程のその場観測
- 非弾性散乱デバイスを利用した測定方法の開発
- 構造モデリング手法の開発
- 米国ロスアラモス研究所（共同実施先）との、PDF解析ソフトウェア整備

