水素と材料の相互作用の実験的解明

町田晃彦（原子力機構）
委託先
（独）日本原子力研究開発機構
高輝度光科学研究センター
大阪大学
広島大学
岐阜大学
東北大学
（再委託：産総研関西センター）

本事業における最終目標へのアプローチの手法

HYDRO STAR

高性能水素貯蔵材料

重要課題	アプローチ	具体的手段・検討内容	
水素吸蔵量	高濃度水素化物の実現	高濃度状態の実現と構造物性測定	希土類金属、遷移金属、ラーベス相化合物、Li系合金、Mg系合金など
	高濃度状態の安定構造の解明	水素化反応過程のその場観察	Al、Al系合金など
水素化物安定性	相図の作成	電子状態・磁気構造測定	遷移金属、希土類金属、ラーベス相化合物、AlH_3、アミド、イミド、ボロンハイドライドなど
	結合状態変化の実験・計算的解明	表面状態解析	V-Cr-Ti、V-Cr-Ta、TiFe、V, Pd、DLCなど
反応速度	表面状態と水素脱離特性との相関解明	水素吸放出過程の時分割測定	$LaNi_5$、$La(Ni,Al)_5$、Pd微粒子など
耐久性	水素化による（局所）構造変化の解明	ミクロ構造変化計測	希土類金属など
	水素の格子間移動に伴う結晶粒径変化の解明		

放射光測定技術を中心とした先端計測技術開発

金属の水素吸蔵過程の考察

表面での分子解離→

反応速度

金属格子内の拡散→

反応速度

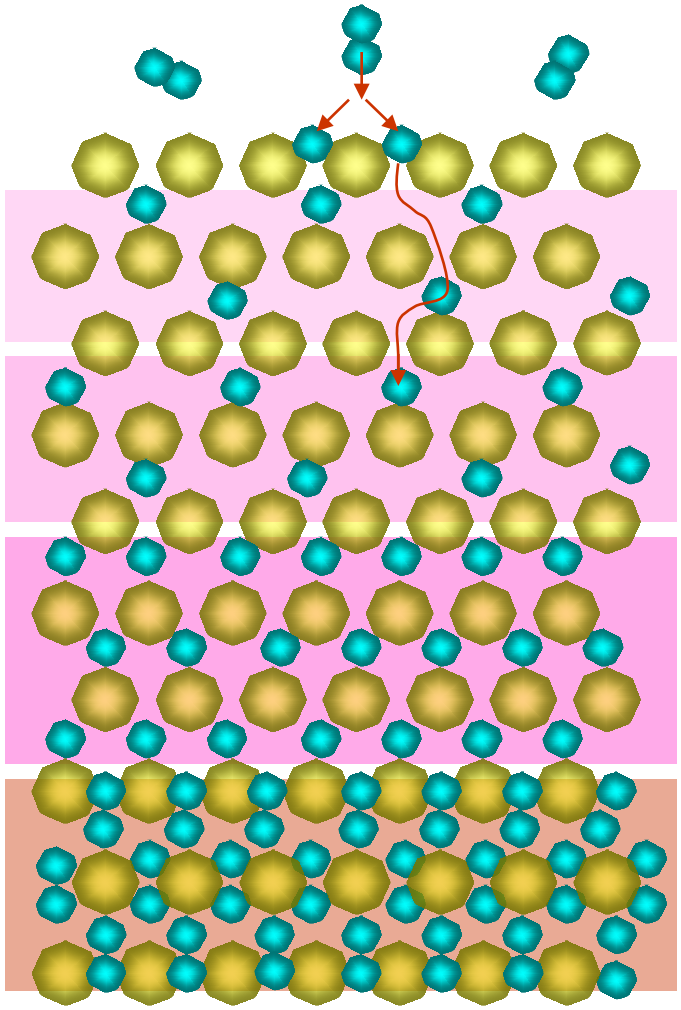
耐久性

安定点の占有→

水素化物安定性

飽和貯蔵状態→

水素吸蔵量



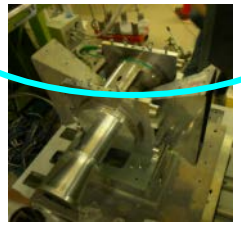
水素吸蔵過程を水素−金属結合の切断−形成の繰り返し、すなわち**結合の再編過程**として捉える。

→*Back to the Basic*
　の視点

放射光測定技術を中心とした先端計測技術開発

HYDRO STAR

中性子計測技術



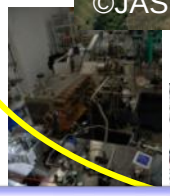
原子力機構

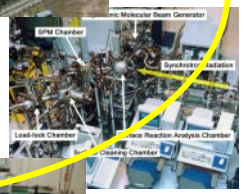
放射光計測技術

JASRI

広島大

兵庫県大(~H21)





神戸大(~H21)

阪大

岐阜大

雰囲気制御NMR装置

東北大

高温高圧合成

東北大(H22~)

産総研(再委託 H22~)

先端計測手法

水素化物の精密結晶構造
水素化物の化学結合状態
水素吸収・放出過程のその場観察

研究概要

➢高輝度放射光など先端測定手法を駆使した水素化物の研究基盤の開発・整備

➢それらを利用した水素と材料を構成する元素との化学結合状態の精密な解析

重点課題

軽元素水素化物

Alの水素化反応と反応速度の制御
新規Al基、Li基、Mg基水素化物の合成
ボロンハイドライドの水素放出反応の触媒機構の解明
アミド、イミドの結合状態

その場観察、時分割測定の装置群の開発

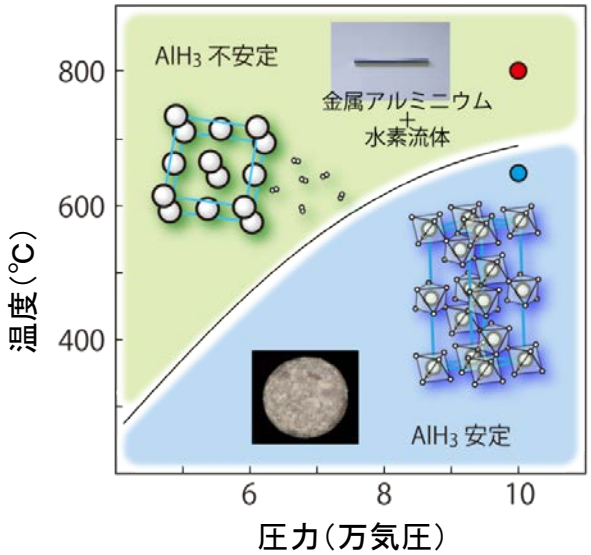
SPring-8ビームライン（BL11XU、BL22XU）に水素ガス供給システムを設置
その場条件下での高速実時間分解測定（X線回折、XAFS）
水素放出量との同時測定（XAFS、表面光電子分光）
In-situ　放射光メスバウアー分光測定
雰囲気制御NMR測定

高濃度水素化物の実現・放射光と中性子の相補利用

超高水素圧力下における希土類金属水素化物、ラーベス相合金水素化物

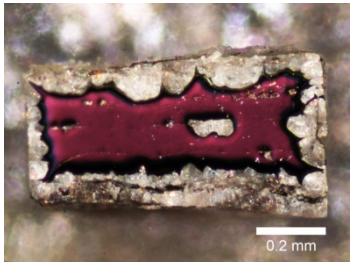
Alの水素化反応と反応速度の制御

ー　研究の狙い　ー



AlH_3

- 高水素濃度(10.1 wt.%, 148 kg/m^3)
- 常圧での100~200℃で分解



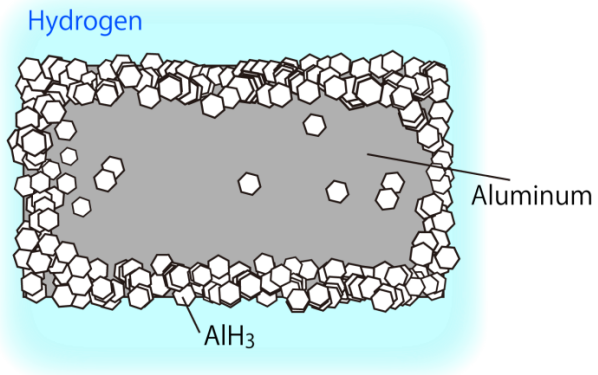
・AlH_3中の水素の拡散速度向上
・水素供給パス(元素添加)の導入による収率の向上
・Al-Hの結合状態の制御

材料開発指針へ

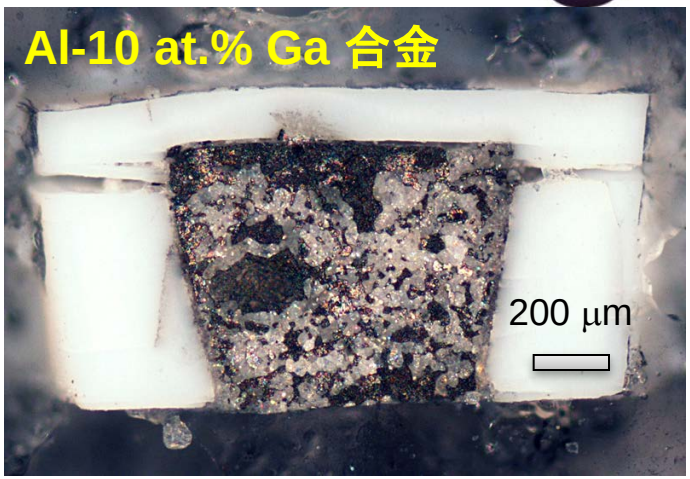
・AlH_3安定温度、圧力領域(相図)の決定
・低水素化反応速度の観測　収率50%/24h
・Al金属表面酸化膜の水素化反応抑制効果の観察
・酸化膜フリーの高純度水素化物の安定化の観察
・水素化反応の前駆現象、Al金属の自己微細化現象の観察
・放射光軟X線分光によるAl-H結合状態の実験的解明

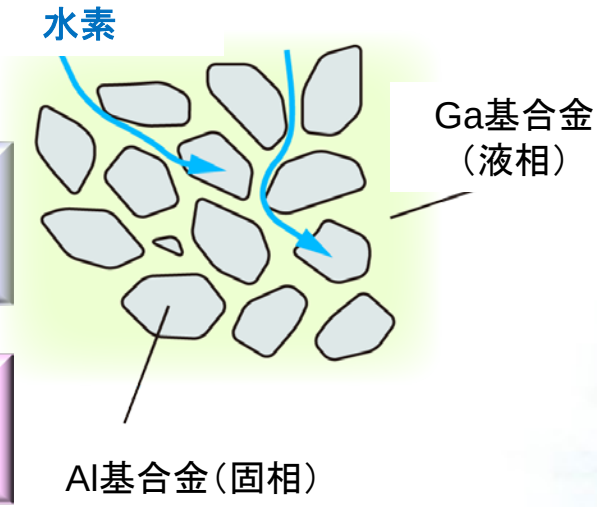
水素化反応における水素供給パスの導入で内部まで水素化に成功

H. Saitoh et al., J. Appl. Phys. **108**, 063516 (2010).



Al-Ga合金の相分離を利用した水素供給パスの導入





溶融Ga中で水素が拡散しAlが内部まで水素化

Al表面に生成したAlH_3自身が内部の水素化を阻害

合金化による水素化反応の促進に成功

軟X線発光・吸収分光によるAl-H結合様式を実験的に解明することに成功

Y. Takeda et al., Phys. Rev. B **84**, 153102 (2011)

過去の理論予測

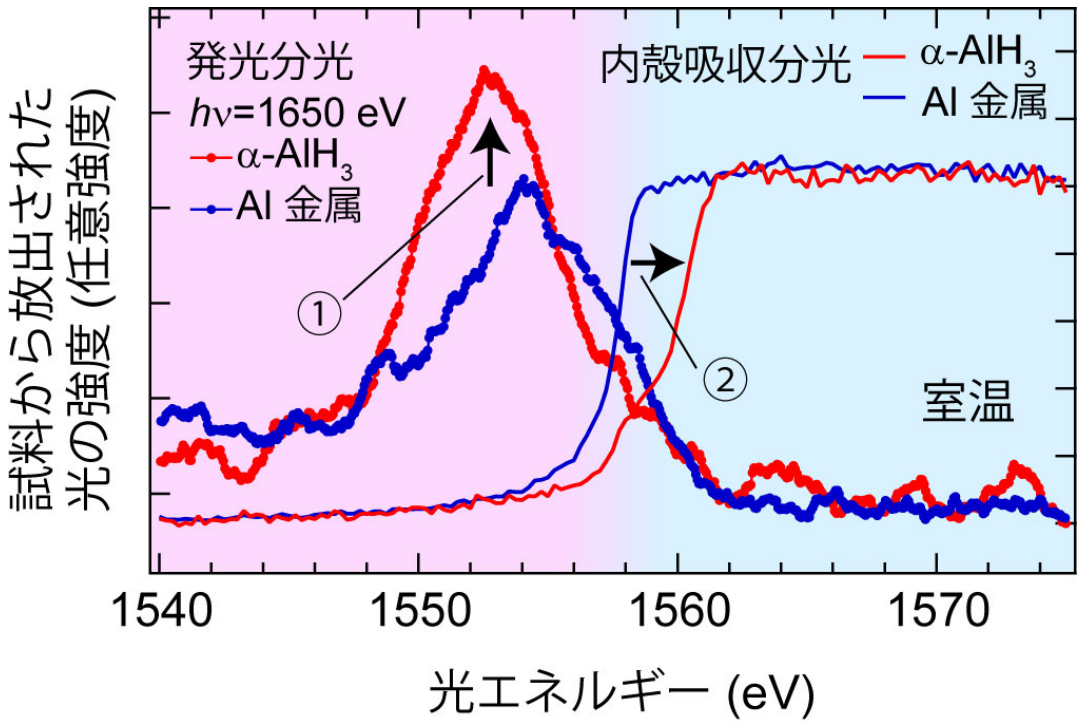
共有結合、イオン結合の決着がついていない

放射光軟X線分光実験

高圧合成で作製された良質の結晶を用いることで、Al-H結合は共有結合的であることを実験的に解明

Al-Hの強い共有結合が遅い水素吸収・放出反応の原因

異種金属置換による Al-H結合の制御



① Al 3p電子数の増加
② バンドギャップの形成（金属→絶縁体）

アルミ系貯蔵材料の開発指針

AlH_3の利用

水素化物安定性

AlH_3は不安定であり、水素吸蔵の手法が課題

アルミニウムを直接水素化するためには数万気圧が必要 → 化学合成プロセスが必須
異種金属の固溶による水素化圧力の低減 → 成功例なし

AlH_3中でのAl-H結合と同様の結合様式をもつM-H結合の探索

反応速度

表面酸化膜とは別に、水素の遅い拡散が反応を抑制

水素パスの導入 → Al+BN複合材、Al-Ga合金の部分溶融液体相、・・・
水素拡散速度の向上 → 異種元素添加、欠陥の導入、・・・
水素化反応時に金属アルミニウムが自己微細化し、水素供給に寄与 → 機構解明と応用

AlH_3と異なる結晶構造を有するアルミ系貯蔵材料の利用

水素化物安定性

高温高圧下ではAl_3Ti水素固溶体の実現に成功　　H. Saitoh et al., Mat. Trans. **52**, 602 (2011).

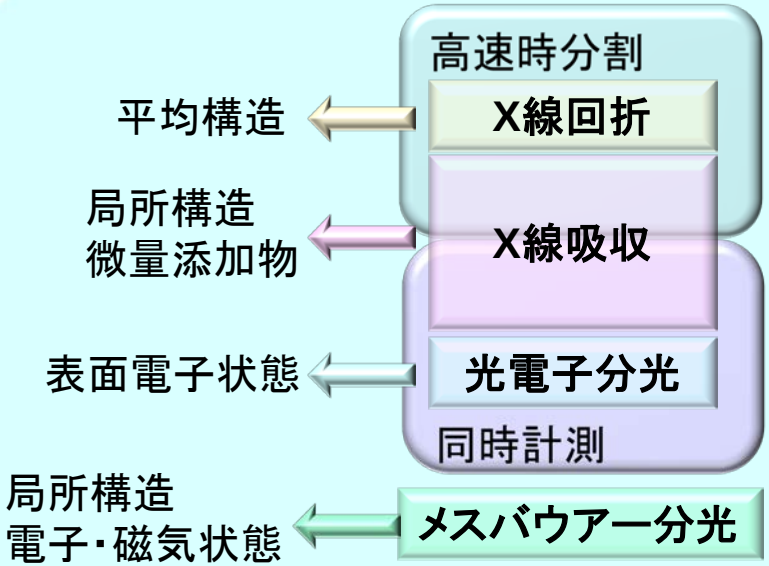
AlH_3中でのAl-H結合と異なる結合様式をもつAl-H結合の探索

放射光を利用した水素吸蔵・放出過程のその場観察手法の確立

HYDRO STAR

ー　研究の狙い　ー

高輝度放射光の特長を活かした反応過程その場観察手法の開発を実施し、その有効性を実証



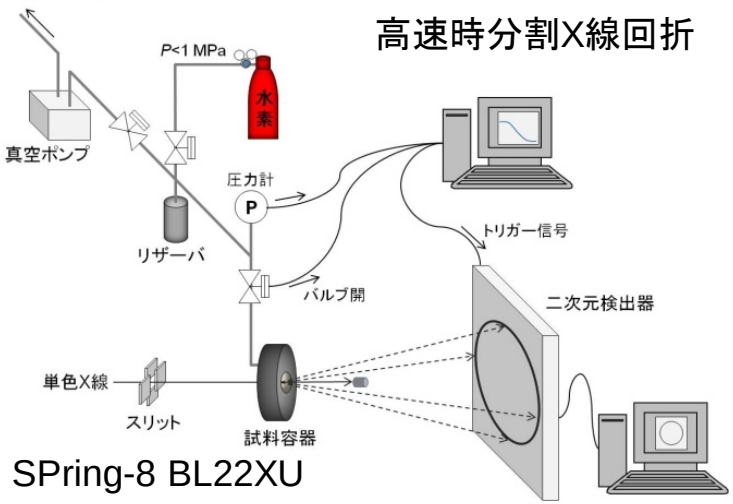
高速時分割測定を実現し水素吸蔵放出反応過程を捉える

- 水素吸蔵放出速度向上に向けた反応速度の律速過程の解明と反応速度向上への指針提案

水素放出量の同時測定を実現し、構造、電子状態変化と水素放出温度特性とを直接的に繋げる。

- 水素放出温度特性向上に向けた触媒効果・表面効果の解明と反応温度低下への指針提案

その場観察、時分割測定の装置群の開発

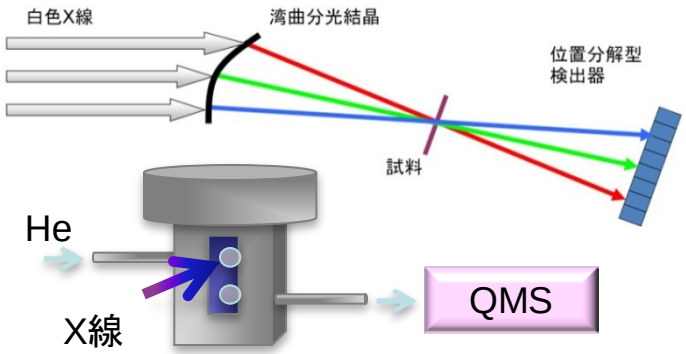


水素吸蔵放出過程の過渡的な構造変化を観測する。

水素の吸蔵、放出の際の「鍵」となる構造変化を特定する。

水素圧力:1 MPa未満
時間分解能: 0.008秒
（構造解析可能なデータは0.5秒）

SPring-8 BL14B1　高速時分割XAFS



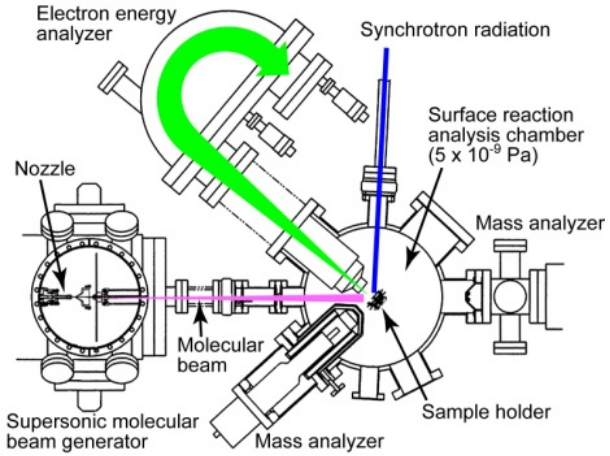
X線吸収分光の連続測定、及び、水素等のガス放出曲線との連動が可能。

最高フレームレート:　200 Hz (5 ms毎)

水素吸蔵、放出反応の際の元素選択的な局所構造、電子状態変化を観測する。

水素の吸蔵、放出の際の「鍵」となる構造、電子状態を特定する

SPring-8 BL23SU



表面光電子分光＋TDS同時測定

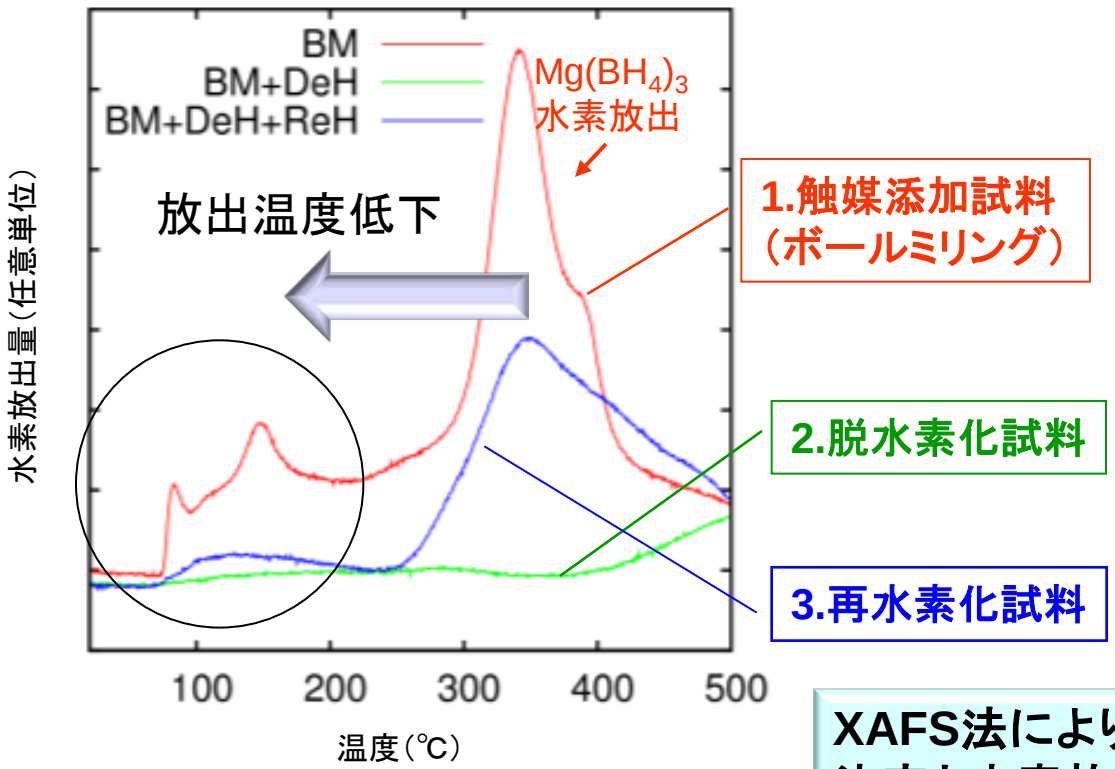
表面酸化皮膜の熱処理に伴う酸化膜厚や化学結合状態の変化とH_2分子の熱脱離特性との相関

昇温速度を35℃/分で光電子分光の測定時間約86秒
この間に8.6 eVのエネルギー範囲を測定

XAFSを利用した水素化・脱水素反応その場観察による添加物などの効果の解明

ー　研究の狙い　ー

$Mg(BH_4)_2$ + $TiCl_3$(10 mol%)



$TiCl_3$添加により水素放出温度低下

↓

再水素化試料では低温での放出がほとんど無い

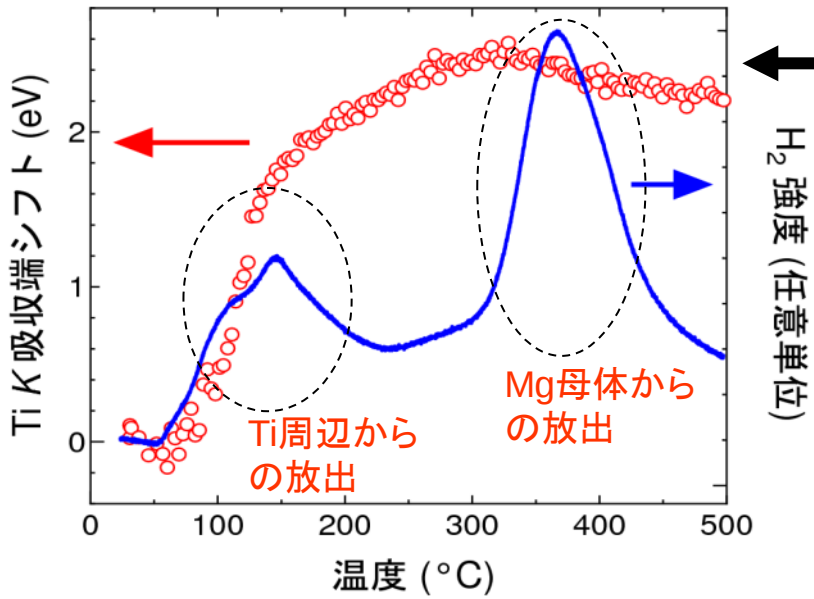
↓

$TiCl_3$ 触媒の機能解明と性能向上

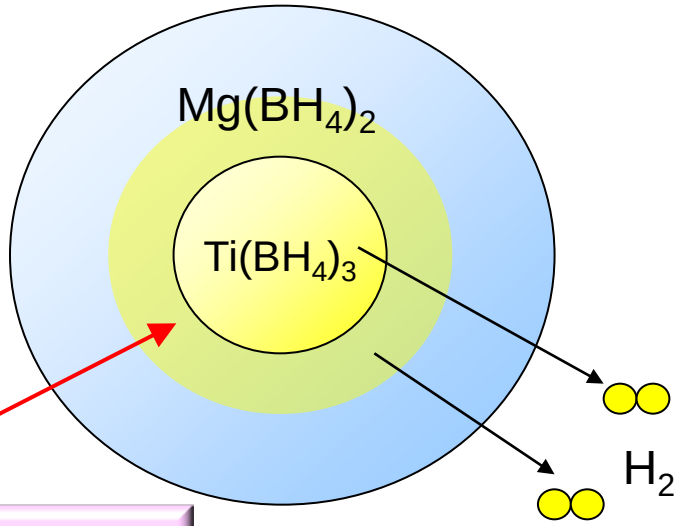
XAFS法により微量添加物である触媒自身の構造の決定と水素放出測定との同時測定を実施

$Mg(BH_4)_2$の水素放出温度を低下させる$TiCl_3$添加物の働きを解明

D. Matsumura et al., Mater. Trans. **52**, 635 (2011).



$Mg(BH_4)_2$ + $TiCl_3$ 10 mol%の水素放出曲線とTi*K*吸収端シフト



水素放出と局所構造変化との「その場同時連続」観察

ミリング合成により$Ti(BH_4)_3$構造が形成
Tiは周辺の$Mg(BH_4)_2$も巻き込んで、低温で水素放出
置換金属原子の遠距離触媒効果（少量の触媒で大きな効果）

一方、TiB_2形成により「触媒効果」が低下

ボロン化合物系触媒の開発指針

遷移金属系触媒

水素化物安定性

遷移金属との複合ボロハイドライド形成による水素放出特性の制御

遠距離効果を持つ「金属触媒」の探索

⇩

低温水素放出量の増加

耐久性

遷移金属のホウ化抑制による複合ボロハイドライドの安定化

・ホウ素化されない「金属触媒」の探索

⇩

水素吸収、放出反応のサイクル化
中間安定状態の制御

H19年度－H23年度（予定含）の成果件数

成果	件数
誌上発表（査読あり）	80
誌上発表（査読なし）	5
口頭発表・ポスター発表	299
特許出願	3
プレス発表	4
受賞	8

(1) **クリーンな水素エネルギー社会実現へ向けた材料開発へ指針**
ー水素とアルミニウムの直接反応によるアルミニウム水素化物の合成に成功ー
原子力機構　H20年10月20日　日経産業新聞、日刊工業新聞、化学工業日報、電気新聞、科学新聞、燃料電池新聞で掲載
(2)**世界初、室温でリチウム高速イオン伝導を示す水素化物の開発に成功**
東北大学　H21年1月23日　日経（オンライン）、日刊工業新聞、科学新聞で掲載
(3) **希土類金属水素化物の結晶構造の一般則を確立**
ー 水素吸蔵材料の設計指針に重要な知見を提供 ー
JASRI他　H23年7月5日　日経（オンライン）、日刊工業で掲載
(4) **水素を大量に貯蔵したアルミニウムの結合様式を放射光で解明**
ーアルミニウム水素化物の水素貯蔵性能を改良するための指針を提供ー
原子力機構他　H23年10月20日　電気新聞、化学工業日報で掲載

まとめ

放射光を利用した多様な計測技術に加えてNMRなどの先端計測技術を駆使した水素貯蔵材料の研究開発基盤の構築とその有効性を実証

成果

その場観察、時分割測定の装置群の開発

Al-H反応過程や結合状態の解明

$Mg(BH_4)_2$へのTiCl$_3$添加効果の解明

⋮

知見

【軽元素水素化物】

結合状態の解明とそれに立脚した材料開発の有効性

AlH_3、$M_n(NH_2)_m$　金属元素置換、複合化

触媒機構の解明とそれに立脚した触媒開発の有効性

$M_n(BH_4)_m$+Ti触媒　金属元素置換、複合化

指針

革新的水素貯蔵材料開発には経験的、定性的な考えではなく、実験事実に基づいた定量的な考えや先端計測装置・技術による新たな知見に基づいた物質設計が必要