

「水素貯蔵材料先端基盤研究事業」

事業原簿(公開)

担当部	独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 新エネルギー部
-----	------------------------------------

目次

概要

プロジェクト用語集

I. 事業の位置付け・必要性について

1. NEDOの関与の必要性・制度への適合性.....	I-(1)
1.1 NEDOが関与することの意義.....	I-(1)
【政策上の位置付け】.....	I-(1)
【研究開発政策上の位置付け】.....	I-(2)
【NEDO 事業としての妥当性】.....	I-(3)
【本事業に向けたNEDOの準備】.....	I-(5)
【NEDO 関与の意義】.....	I-(6)
1.2 実施の効果(費用対効果).....	I-(6)
【経済効果】.....	I-(6)
【費用対効果】.....	I-(7)
【CO ₂ 削減効果】.....	I-(7)
2. 事業の背景・目的・位置付け.....	I-(8)
2.1 事業の背景.....	I-(8)
【我が国におけるFCVの動向】.....	I-(8)
【我が国における水素貯蔵システム(タンク)の動向】.....	I-(11)
【海外における水素貯蔵システム(タンク)の動向】.....	I-(13)
【標準・規格・基準に係る状況】.....	I-(18)
2.2 事業の目的.....	I-(19)
2.3 事業の位置付け.....	I-(19)

II. 研究開発マネジメントについて

1. 事業の目標.....	II-(1)
【事業全体の研究開発目標】.....	II-(1)
【研究開発項目毎の研究開発の目標】.....	II-(1)
2. 事業の計画内容.....	II-(3)
2.1 研究開発の内容.....	II-(3)
【研究開発の実施期間】.....	II-(3)
【研究開発予算】.....	II-(3)
【研究開発全体の計画内容】.....	II-(4)
【研究開発項目毎の計画内容】.....	II-(7)
2.2 研究開発の実施体制.....	II-(33)
2.3 研究の運営管理.....	II-(37)
2.4 研究開発の実用化に向けたマネジメントの妥当性.....	II-(43)
【実用化に向けたマネジメント】.....	II-(43)
【知財マネジメント】.....	II-(44)
【平成24年開始調査研究の検討】.....	II-(44)
3. 情勢変化への対応.....	II-(45)
【体制】.....	II-(45)
【加速財源】.....	II-(45)
4. 中間評価に対する対応.....	II-(47)
5. 評価に関する事項.....	II-(49)

Ⅲ. 研究開発成果について

1. 事業全体の成果	Ⅲ 1-(1)
1.1 目標の達成度	Ⅲ 1-(1)
1.2 成果の意義	Ⅲ 1-(1)
1.3 知的財産等の取得	Ⅲ 1-(7)
1.4 成果の普及	Ⅲ 1-(8)
2. 研究開発項目毎の成果	Ⅲ 2.1-(1)
2.1 研究開発項目①「金属系水素貯蔵材料の基礎研究」	Ⅲ 2.1-(1)
【研究開発の概要】	Ⅲ 2.1-(2)
【中間目標】	Ⅲ 2.1-(2)
【最終目標】	Ⅲ 2.1-(2)
【本研究開発の構成】	Ⅲ 2.1-(2)
【成果の概要】	Ⅲ 2.1-(3)
【これまでの成果】	Ⅲ 2.1-(5)
2.1.1 結晶構造および局所構造の解析..(産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門)	
2.1.2 局所構造および水素の存在状態の解析..... (産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門、計測フロンティア研究部門)	
2.1.3 欠陥構造・ナノ構造の解析.....(産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門)	
2.1.4 水素貯蔵材料の研究動向および先端的測定手法に関する調査..... (産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門、計測フロンティア研究部門)	
2.1.5 ロスアラモス国立研究所との共同研究..... (産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門－再委託 米国ロスアラモス国立研究所)	
2.1.6 豊田中央研究所との共同実施..... (産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門、計測フロンティア研究部門 －共同実施 豊田中央研究所)	
2.1.7 微細構造および欠陥構造の解析..... (産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門－再委託 九州大学)	
【成果の意義】	Ⅲ 2.1-(59)
2.2 研究開発項目②「非金属系水素貯蔵材料の基礎研究」	Ⅲ 2.2-(1)
【研究開発の概要】	Ⅲ 2.2-(1)
【中間目標】	Ⅲ 2.2-(1)
【最終目標】	Ⅲ 2.2-(1)
【本研究開発の構成】	Ⅲ 2.2-(1)
【成果の概要】	Ⅲ 2.2-(2)
【これまでの成果】	Ⅲ 2.2-(4)
2.2.1 ナノ複合水素貯蔵材料の作製、解析とその場分析..... (広島大学 先進機能物質研究センター)	
2.2.2 その場電子顕微鏡観察による反応機構解析..... (北海道大学大学院工学研究科材料科学専攻機能材料学研究室)	
2.2.3 電解チャージによる非金属系水素貯蔵材料の創製と反応機構解析..... (上智大学理工学部機能創造理工学科材料科学研究グループ)	
【成果の意義】	Ⅲ 2.2-(48)
2.3 研究開発項目③「水素と材料の相互作用の実験的解明」	Ⅲ 2.3-(1)
【研究開発の概要】	Ⅲ 2.3-(1)
【中間目標】	Ⅲ 2.3-(1)
【最終目標】	Ⅲ 2.3-(1)
【本研究開発の構成】	Ⅲ 2.3-(1)
【成果の概要】	Ⅲ 2.3-(2)
【これまでの成果】	Ⅲ 2.3-(4)
2.3.1 高密度水素化物の構造物性研究.....(日本原子力研究開発機構)	

2.3.2	水素貯蔵材料表面の化学的制御と材料特性の相関研究	
2.3.2.1	表面変性層制御と水素脱離温度特性との相関研究.....	(日本原子力研究開発機構)
2.3.2.2	水素貯蔵材料の表面改質と軟 X 線分光による表面化学分析.....	(兵庫県立大学)
2.3.2.3	水素化ダイヤモンドライクカーボンの表面処理と水素定量解析.....	(神戸大学)
2.3.2.4	水素貯蔵材料の反応における表面構造変化に関する研究.....	(大阪大学)
2.3.3	水素貯蔵物質の局所電子状態と構造変化の研究	
2.3.3.1	水素貯蔵物質の局所電子・振動状態の研究.....	(日本原子力研究開発機構)
2.3.3.2	水素貯蔵物質の精密結晶構造の研究.....	(高輝度光科学研究センター)
2.3.4	水素貯蔵材料の電子物性の研究	
2.3.4.1	硬X線分光を用いた水素化物の電子・磁気状態の研究.....	(広島大学 理学研究科)
2.3.4.2	放射光分光法による電子構造と磁性の研究.....	(日本原子力研究開発機構)
2.3.5	水素吸蔵合金の極限環境下における電子光物性の研究	
2.3.5.1	水素吸蔵合金の超高压環境下の電気的・磁気的研究.....	(大阪大学)
2.3.5.2	高压力下の光スペクトロスコープによる金属水素化物の光電子物性の研究.....	(岐阜大学)
2.3.6	水素貯蔵材料における M-e-H 間相互作用の NMR 分光解析.....	(東北大学 大学院工学研究科)
2.3.7	超高压法による高水素吸蔵材料の合成などに関する研究.....	
2.3.7.1	超高压法によるリチウム系高水素吸蔵材料の合成などに関する研究.....	(東北大学 大学院工学研究科 エネルギー情報材料学研究室)
2.3.7.2	超高压法によるマグネシウム系高水素吸蔵材料の合成などに関する研究.....	(再委託 産業技術総合研究所)
	【成果の意義】.....	Ⅲ 2.3-(201)
2.4	研究開発項目④「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」.....	Ⅲ 2.4-(1)
	【研究開発の概要】.....	Ⅲ 2.4-(1)
	【中間目標】.....	Ⅲ 2.4-(1)
	【最終目標】.....	Ⅲ 2.4-(1)
	【本研究開発の構成】.....	Ⅲ 2.4-(1)
	【成果の概要】.....	Ⅲ 2.4-(1)
	【これまでの成果】.....	Ⅲ 2.4-(4)
2.4.1	第一原理計算に基づく水素貯蔵材料の特性評価に関する研究.....	(産業技術総合研究所 計算科学研究部門)
2.4.2	水素貯蔵メカニズムに関する分子動力学的研究.....	(産業技術総合研究所 計算科学研究部門)
2.4.3	水素貯蔵材料の構造安定性に関する分子動力学的研究.....	(物質・材料研究機構)
2.4.4	新規水素貯蔵材料のシミュレーション探索研究.....	(東北大学 金属材料研究所)
2.4.5	水素貯蔵物質の電子状態と動的挙動解析.....	(広島大学大学院 総合科学研究所)
2.4.6	ゼオライト鋳型炭素をモデル物質とするスプルーオーバー水素貯蔵メカニズムの解明.....	(東北大学 多元物質科学研究所)
2.4.7	非金属系水素貯蔵物質の電子状態と構造安定性.....	(大阪大学産業科学研究所)
	【成果の意義】.....	Ⅲ 2.4-(57)
2.5	研究開発項目⑤「中性子実験装置による水素貯蔵材料に関する共通基盤研究」... Ⅲ 2.5-(1)	
	【研究開発の概要】.....	Ⅲ 2.5-(1)
	【中間目標】.....	Ⅲ 2.5-(2)
	【最終目標】.....	Ⅲ 2.5-(2)
	【本研究開発の構成】.....	Ⅲ 2.5-(2)
	【成果の概要】.....	Ⅲ 2.5-(2)
	【これまでの成果】.....	Ⅲ 2.5-(3)
2.5.1	中性子検出器システムの開発.....	(高エネルギー加速器研究機構)

2.5.2 中性子ビーム制御デバイスの研究開発.....	(高エネルギー加速器研究機構)
2.5.3 全散乱装置の研究開発.....	(高エネルギー加速器研究機構)
2.5.4 放射線安全設備の開発.....	(高エネルギー加速器研究機構)
2.5.5 装置制御・データ解析ソフトウェアの研究開発.....	(高エネルギー加速器研究機構)
2.5.6 水素貯蔵材料の構造研究.....	(高エネルギー加速器研究機構)
【成果の意義】.....	Ⅲ 2.5-(45)

IV. 実用化の見通しについて.....	IV-(1)
1. 成果の実用化について.....	IV-(1)
2. 波及効果.....	IV-(3)

(添付資料)

- ・プログラム基本計画 : エネルギーイノベーションプログラム基本計画
- ・プロジェクト基本計画 : 水素貯蔵材料先端基盤研究事業基本計画
- ・技術戦略マップ(分野別技術ロードマップ)
- ・事前評価関連資料(事前評価書、パブリックコメント募集の結果)
- ・水素貯蔵材料先端基盤研究事業(HYDRO☆STAR)活動記録
- ・特許・論文・発表・プレスリリース・受賞・その他リスト

概要

最終更新日 平成24年5月30日

プログラム (又は施策)名	エネルギーイノベーションプログラム						
プロジェクト名	水素貯蔵材料先端基盤研究事業	プロジェクト番号	P07002				
担当推進部/担当者	新エネルギー部 担当者氏名：細井敬、橋本秀昭、藤井千弘 (H24年2月) 新エネルギー部 担当者氏名：細井敬、中山博之、藤井千弘 (H23年1月～) 燃料電池・水素技術開発部 担当者氏名：青塚聡、中山博之 (H22年4月～) 燃料電池・水素技術開発部 担当者氏名：青塚聡、山本祐義 (H20年4月～) 燃料電池・水素技術開発部 担当者氏名：玉生良孝、青塚聡 (H20年1月～H20年3月) 燃料電池・水素技術開発部 担当者氏名：玉生良孝、山下隆志 (H19年6月～H19年12月)						
0. 事業の概要	燃料電池自動車の実用化に向けて重要となる水素貯蔵材料の開発のために、各種実験的検証と計算科学的検証を多角的・融合的に実施することにより、水素貯蔵の基本原理の解明、さらには水素貯蔵能力の革新的向上に必要な条件を明らかにして、開発指針を産業界へ提供することを目指す。						
I. 事業の位置付け・必要性について	本事業は、新エネルギー技術の開発等によってエネルギー供給の安定化・効率化、地球温暖化問題(CO ₂)等地球環境問題の解決、新規産業・雇用の創出、水素エネルギー社会の実現等を図ることを目的とする「エネルギーイノベーションプログラム」の一環として実施する。 現在、燃料電池自動車に大量の水素をより安全・簡便・効率かつ低コストに輸送・貯蔵するための技術として「水素貯蔵材料(水素を吸蔵することが可能な合金等)」が注目を浴びているが、実用化・普及のためには水素吸蔵能力の大幅な性能向上が必要とされている。 このような情勢を踏まえ、本事業では各種実験的検証と計算科学的検証を多角的・融合的に実施することにより、水素貯蔵の基本原理の解明、さらには水素貯蔵能力の革新的向上に必要な条件を明らかにして、開発指針を産業界へ提供することを目指す。 そして、本事業により得られた成果を水素貯蔵材料の開発指針として産業界に提供することにより、水素社会の真の実現に必要な基盤技術の確立を促進すること及び将来の燃料電池自動車の実用化・普及を図ることが期待できることから、本事業の必要性は高い。						
II. 研究開発マネジメントについて							
事業の目標	水素貯蔵材料の構造解析、貯蔵機構の原理解明等を実施して、高圧水素貯蔵方式よりコンパクトで効率的な水素貯蔵材料の開発指針を提供する。						
事業の計画内容	主な実施事項	H19fy	H20fy	H21fy	H22fy	H23fy	
	金属系材料の基礎研究	結晶構造等解析手法開発			▽金属系評価手法確立		
						材料評価による指針▽	
	非金属材料の基礎研究	ナノ構造材料解析手法開発			▽非金属系評価手法確立		
						材料評価による指針▽	
	水素と金属の相互作用の研究	装置導入・手法開発			▽SP8活用評価手法確立		
		典型金属・合金水素化物評価				水素貯蔵材料評価 高濃度化水素化物指針▽	
計算科学研究	計算手法開発・動力学解明				計算科学的手法確立▽		
中性子基盤研究	中性子散乱装置の開発・製作			▽中性子散乱装置の立上げ			
					中性子散乱法確立▽		
成果のまとめ				▽中間評価			

開発予算 (単位:百万円)	会計・勘定	H19fy	H20fy	H21fy	H22fy	H23fy	総額
	一般会計	0	0	0	0	0	0
	特別会計(需給)	757	908	1,000	843	580	4,088
	加速予算	0	210	269	0	0	479
	総予算額	757	1,118	1,269	843	580	4,567
開発体制	経産省担当原課	資源エネルギー庁 省エネルギー・新エネルギー部 新エネルギー対策課・燃料電池推進室					
	プロジェクト リーダー	秋葉悦男 (独立行政法人産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門 客員研究員)					
	委託先	(独)産業技術総合研究所エネルギー技術研究部門(再委託先:米国ロスアラモス国立研究所、九州大学、共同実施先:豊田中央研究所)、広島大学先進機能物質研究センター(再委託先:米国ロスアラモス国立研究所)、北海道大学、上智大学、(独)日本原子力研究開発機構、兵庫県立大学、神戸大学、大阪大学、岐阜大学、広島大学理学研究科、(財)高輝度光科学研究センター、東北大学大学院工学研究科、東北大学大学院工学研究科エネルギー情報材料科学研究室(再委託先:産業技術総合研究所)、産業技術総合研究所計算科学研究部門、(独)物質・材料研究機構、東北大学金属材料研究所、広島大学大学院総合科学研究所、東北大学多元物質科学研究所(再委託先:日産自動車(株))、大阪大学産業科学研究所、高エネルギー加速器研究機構(再委託先:(独)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、共同実施先:米国ロスアラモス国立研究所)					
情勢変化への対応	平成21年7月に、高エネルギー加速器研究機構(中性子グループ)の共同実施先として、ロスアラモス国立研究所を追加。これは、両者が既に包括的に結んでいる覚書(MOU)に基づくものであり、それぞれのノウハウや研究手法の有効活用を通して、中性子散乱法による水素貯蔵材料の構造・状態解析を高度化することが目的。 平成21年10月に、広島大学(非金属系グループ)の共同実施先として、ロスアラモス国立研究所を追加。これは、両者が既に包括的に結んでいる覚書(MOU)に基づくものであり、アンモニアボラン系ナノ複合水素貯蔵材料に関する基礎研究を行うことが目的。						
評価に関する事項	事前評価	18年度実施 担当部 燃料電池・水素技術開発部					
	中間評価	21年度実施 担当部 研究評価・広報部					
Ⅲ. 研究開発成果について	事業全体及び個別テーマ毎に研究開発目標と目標に対する成果を記載(目標未達の場合は、目標達成までの課題と課題解決の方針等を付け加える事)						
	投稿論文	266件					
	特許	「出願済」8件(国内)					
	その他の外部発表(プレス発表等)	プレス発表:6件、受賞:28件					
Ⅳ. 実用化、事業化の見通しについて	高性能な水素貯蔵材料の開発に必要な基盤技術の確立を目的として、先端的な計測評価技術を開発し、材料の評価を行うことで、水素貯蔵等に係る基本原理を解明し、産業界に水素貯蔵材料の高性能化への開発指針を提示した。今後は、本事業で策定した開発指針や、計測評価技術を産業界が活用することで、高性能な水素貯蔵材料の開発が加速される。						
Ⅴ. 基本計画に関する事項	作成時期	平成19年3月 制定					
	変更履歴	平成20年7月 改訂 (イノベーションプログラム基本計画の制定により、「(1)研究開発の目的」の記載を改訂) 平成21年3月 改訂 (中間目標、最終目標の詳細化、研究開発項目の分類変更等による改訂)					

プロジェクト用語集

研究開発項目①「金属系水素貯蔵材料の基礎研究」

用語	説明
エネルギー分散型X線スペクトル (EDS)	電子線を照射して試料から発生した特性 X 線を直接半導体検出器で検出し、電気信号に変えて分光分析する手法。波長分散型 (WDS) と比べ軽い元素 (B: ボロン以下) は分析できないが、検出効率が高い。定量精度は 0.5~5% である。略称は EDS であるが EDX ともいう。
拡散の活性化エネルギー	原子が材料中で拡散 (ジャンプ) するために必要なエネルギー。金属系水素貯蔵材料の場合、水素は結晶格子間サイトを占有するため、水素原子の拡散の活性化エネルギーは材料の結晶構造および水素占有サイトの種類などによって変化する。
金属間化合物	2種類以上の金属元素が整数比で混合してできる化合物。固溶体合金と併せて合金と総称される。一般に、異なる元素の原子どうしは規則的に配置する。(この点で固溶体合金と区別される)
固溶体合金	2種類以上の金属元素が互いに固溶してつくる合金。固溶可能な組成範囲では、連続的に組成を変化させることができる。
残存水素または残留水素	ある条件で水素を吸蔵・放出させた後に、材料中に残存(残留)する水素のこと
斜方晶	単位格子の3辺の長さがすべて同じで、3つの角がすべて 90°である結晶系
積層合金	2種類のサブ単位格子(セル)をある方向に積み重ねてつくられた「積層構造」をもつ合金
時分割測定	時間的に変化する特性を短時間に区切って測定すること。時間分解測定ともいう。
スピナー格子緩和時間	外部磁場の急な変化を与えたとき、核スピン状態の分布に変化が生じてから新しい熱平衡に達するまでの時間を緩和時間といい、とくにスピン系と格子系との間のエネルギー交換により緩和する時間をスピナー格子緩和時間という。金属中の水素の場合、水素原子が格子間サイトをジャンプする頻度と NMR 装置の測定周波数が等しくなったとき、スピナー格子緩和時間は最小値をとる。
双晶	一つの結晶粒の中で、結晶格子の構造は同じであるが、ある一定の面(双晶面という。)を境界にして、互いに鏡面对称となっているような結晶。

その場観察 (in situ) 法	材料に水素を吸蔵させ平衡状態を保ったまま、観察または測定する方法。試料セル (ホルダ) に水素を導入し、吸蔵時の圧力・温度を保持したまま測定する。
中性子 (X線) 全散乱	中性子 (X線) 散乱実験のうち、回折ピークだけでなく、ピークの裾野やバックグラウンドなどの散漫な散乱も精密に測定する手法。このデータから、二体分布関数を導くことができる。
転位/転位密度	格子欠陥の一種で、結晶格子がずれ変形を起こしている部分と、正常な部分との境界が線状 (転位線) になっているもの。転位密度は、結晶の単位体積当たりに含まれる転位線長さの総和、すなわち単位面積当たりを貫通する転位の本数。
同時係数ドップラー幅広がり (CDB) 法	陽電子の消滅ガンマ線のエネルギースペクトルを高精度に測定し、陽電子の消滅相手の電子が属する元素を同定する手法。欠陥周りの元素を同定することで、詳細な欠陥構造解析が可能。
二体分布関数 (PDF)	2原子間の距離の分布を表す関数で、全散乱データからフーリエ変換により導かれる。距離 r に対する強度の関数。共同は、距離 r をもつ原子のペアの数と、該当する元素の (中性子またはX線に対する) 散乱能に比例する。
マジック角回転法(MAS)	試料を強い磁場の中に入れ、磁場の方向に対して 54.7 度傾いた軸の周りで高速回転する方法を言う。固体試料の NMR シグナルは非常に線幅が広くスペクトルの分解能が低いが、マジック角回転法を用いて測定することにより、線幅の狭いシグナルとなり、高分解能スペクトルが得られる。54.7 度のことをマジック角と呼び、立方体の対角線が各稜線となす角に相当する。MAS は、 Magic Angle Spinning の略称である。
ミスフィット転位	格子面間隔の異なる界面で整合性を保つために歪み応力が生じ、これを緩和するために一定の間隔で余分な面が挿入されたり、逆に取り除かれたりしてできる転位。
ラーベス相(ラーベス合金)	二種類の金属 A および B からできる合金で AB_2 の組成比をもち、原子半径比が約 1.2:1 である一連の化合物
陽電子消滅法	電子の反粒子である陽電子をプローブとし、物質内の欠陥構造や電子の運動量分布を調べる手法。陽電子が物質中の電子と対消滅するとき発生するガンマ線を検出し、陽電子が消滅するまでの寿命 (陽電子寿命測定) や消滅相手の電子の運動量 (同時係数ドップラー幅広がり測定) を計測する。
リートベルト法	粉末回折データから結晶構造を精密化する方法。結晶構造のモデルをもとに、格子定数や原子位置などの構造パラメータから回折パターンを計算し、そのパターンが実測パターンに近づくようにパラメータを最適化する。
リバースモンテカルロ法	液体や非晶質のような乱れた構造をもつ物質の原子配置をモデリングする方法。ある大きさの箱の中に原子を配置し、

	この配置から導かれる PDF パターンが実測から得られたものに近づくように原子の位置を動かして最適な配置を決める。
立方晶	単位格子の3辺の長さがすべて同じで、3つの角がすべて90°である結晶系
BCC 構造	Body Centered Cubic (体心立方) 構造
CBD 比率曲線	研究対象の材料のドップラー幅広がり (CDB) スペクトル(消滅ガンマ線のエネルギースペクトル)を構成元素単体,または基準とする化合物のスペクトルで規格化した曲線。この曲線には陽電子の消滅相手の電子の属する元素の特徴が反映される。
CDB	Coincidence Doppler Broadening の略 (「同時係数ドップラー幅広がり (CDB) 法」を参照)
EDS	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy の略 (「エネルギー分散型 X 線スペクトル(EDS)」を参照)
ex situ 法	水素化物試料をある温度・圧力下で合成した後, 試料を合成容器から測定セル・測定装置等に移し替えて測定する方法。その場観察(in situ)法と対比する言葉として用いる。
in situ 法	その場観察法、その場測定のこと。測定セルに試料を入れて任意の条件で水素化し, その状態を保ったまま測定する手法。(「その場観察 (in situ) 法」を参照)
MAS	Magic Angle Spinning の略 (「マジック角回転法 (MAS)」を参照)
P-C 曲線または P-C-T 曲線	圧力(P)-組成(C) 等温線の呼称。水素貯蔵材料の一定温度下での水素吸蔵・放出平衡特性を示す。
PDF/PDF 法	PDF は, Pair Distribution Function の略 (「二体分布関数」を参照)。PDF 法は, 散乱データから導いた PDF データをもとに構造解析を行う手法。

研究開発項目②「非金属系水素貯蔵材料の基礎研究」

用語	説明
イオンビーム分析	試料表面に加速したイオンビームを照射し、散乱されたイオンや原子核、X線、中性子を測定することで、サンプルの構成元素を分析する手法。注目元素の深さ分布測定も可能である。
X線吸収端構造分析(X-ray absorption near edge structure)	X線吸収スペクトル上でX線の吸収端付近に見られる固有の振動構造を解析する手法。吸収端領域のピーク構造を解析することでX線を吸収する原子の電子状態を知ることができ、様々な物質の比較によってキャラクタリゼーションを行う。

X 線光電子分光分析 (XPS; X-ray Photoelectron Spectroscopy)	試料表面に X 線を照射し、生じる光電子のエネルギーを測定することで、サンプルの構成元素とその電子状態を分析する手法。物質のごく表面(数ナノメートル)の元素分布がわかる。また、アルゴンエッチングを適宜行うことで深さ方向の元素分布を知ることができる。
X 線全散乱測定(X-ray total scattering)	X 線散乱実験のうち、回折ピークだけでなく、ピークの裾野やバックグラウンドなどの散漫な散乱も精密に測定する手法。このデータをフーリエ変換することで二体分布関数を導くことができ、原子間距離の情報が得られる。
粉末 X 線回折	X 線が規則的な結晶格子によって回折を示すことを利用して、物質の結晶構造を決定する手法。とりわけ、粉末のように多数の微小な単結晶の集合と考えられる試料の X 線回折測定をいう。通常、未知試料の同定に使われる。
ラウエ写真	微小単結晶試料を固定した状態で連続 X 線を照射して前方に置かれた平面フィルムにラウエ斑点(X 線回折点)を記録する方法。結晶が持つ対称要素の判定や結晶軸の方位の決定に利用される。
拡散性水素、非拡散性水素	材料中に吸蔵された水素の分類方法の一例。室温で放出されやすい水素を拡散性、されにくい水素を非拡散性と呼ぶ。
核磁気共鳴分析 (Nuclear Magnetic Resonance; NMR)	外部静磁場に置かれた物質中の原子核が固有の周波数の電磁波と相互作用する現象を利用した分析手法。原子核の内部構造、物質の分析、同定的手段として用いられる。共鳴の緩和時間を利用し、コンピューター断層撮影法に応用したものが核磁気共鳴画像法 (MRI) として医療に使われている。
化学シフト	核磁気共鳴(NMR)分析において、測定核の化学的環境の違いに起因する共鳴周波数の変化のことである。化学シフトから分子の結合状態が分かるため、試料の構造情報として利用することが可能である。
環境セルホルダー	電子顕微鏡観察においては試料を真空中に入れ、電子線を透過するなどして拡大像や微少 X 線を分析するが、環境セルホルダーは隔膜の中に試料を置き、ガス環境することにより、電子線を丸ごと通してガス反応を観察しようとするものである。現在までは生体細胞などの含水物質の応用が考えられていたが、最近はガス反応の直接観察の試みが始まっている。
透過電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope)	観察対象に電子線を照射し、それを透過してきた電子が作り出す干渉像を拡大して観察する電子顕微鏡。対象物質は電子が透過できる程度の薄片である必要がある。
高分解能電子顕微鏡法	透過型電子顕微鏡で原子配列を直視できる方法である。結晶の多波干渉を利用して、0.1 ナノメートルレベルで原子配列を観察できる。これにより、水素化物の形成・分解反応を原子レベルで知ることが出来る。
熱重量・示差熱分析 (Thermogravimetry-differential thermal analysis)	試料の温度を一定のプログラムで変化または保持させながら、試料の質量(熱重量分析)、及び試料と基準物質の温度差(示差熱分析)を温度または時間の関数として同時に測定する分析手法。

	熱分解に伴うガス放出反応による重量変化や反応熱変化を調べるのに用いられる。
昇温脱離ガス分析法	水素を含む試料を一定速度で連続加熱することにより放出される水素をガスクロマトグラフあるいは質量分析器により検出して温度に対する水素の放出速度の変化を測定する方法。測定結果を水素放出曲線と呼び、そこに現れるピークのスペクトラムから材料中の水素の存在状態を推測する。
走査トンネル顕微鏡観察 (STM; Scanning Tunneling Microscope)	非常に鋭く尖った探針を導電性の物質の表面または表面上の吸着分子に近づけ、流れるトンネル電流から表面の原子レベルの電子状態、構造など観測するもの。条件により気体中や液体中での観測も可能である。
第一原理計算	既存の実験結果などの経験的パラメーター等を一切用いない、あるいは実験結果に依らずに行う数値的計算。特に第一原理バンド計算のことを指す。
バンド計算	系の電子状態(バンド構造、電荷密度、状態密度、全エネルギー)を求める計算。第一原理計算とほぼ等価。
ミリング(ボールミル)	試料を粉碎、混合、反応させる方法の一つ。試料とボールと共に容器に入れ、振動あるいは回転運動させることで機械的エネルギーを与え、試料を合成する。
単結晶	結晶のどの位置であっても、結晶軸の方向が変わらないもの。シリコンの単結晶が半導体製造に欠かせないなど、工業的にも重要である。
アモルファス	結晶のような長距離秩序は持たないが、短距離秩序は有する物質の状態。熱力学的には自由エネルギーの極小にある状態のこと。非晶質ともいう。
電位-pH 図	水溶液中の酸化・還元反応の平衡電位と溶液のpHとの関係を示した図。電位とpHの組み合わせにより、材料の腐食・不導態・不変態のいずれかの反応が生じることが読み取れる。
電解水素チャージ	溶液中に二枚の電極を置き、電位差を与えると、溶液の電気分解により発生する、あるいは溶液中に存在する水素イオンの一部が負極側に置いた材料中に侵入する。これを電解水素チャージと呼ぶ。
サイクリックボルタンメトリー (Cyclic voltammetry)	電極電位を直線的に掃引し、応答電流を測定する手法。電気化学においてよく使用される測定法。
電解質	溶媒中に溶解する際に、陽イオンと陰イオンに電離する物質。
触媒毒	触媒反応において、触媒の作用を、微量の存在で著しく減退または全く失わせるような物質。
転位	固体の結晶内部で線状に生じる一連の原子の位置ずれ。格子欠陥の一種。

(原子)空孔	結晶の格子点で原子があるべきところに原子が存在しないところを指す。格子欠陥の一種。
ナノポーラス	ナノオーダーの均一サイズ孔が規則的に並んだ、ナノサイズ空間の構造をいう。ゼオライトや酸化物などは、機能分離膜や環境浄化、半導体デバイスなど、広い分野へ応用されている。
熱拡散率	物質中の温度の伝わりやすさを示す物理量であり、熱物性値の中で熱膨張係数や熱伝導率と並んで重要である。近年の電気電子機器の高性能化に伴う放熱制御技術や、熱電変換技術に幅広く要求される。
フォノン	結晶中での格子振動を量子化したもの。フォノン1つがある振動数を持つモードの単位をあらわし、振動が激しくなることはフォノンの数が増えることに相当する。フォノンの持つエネルギーは格子の熱振動エネルギーである。
非調和振動	結晶中の格子振動の様子を表す。調和振動であれば、格子は、バネにつながれた物体が振動運動するときと同様の振る舞いをする。一方、調和振動が乱された場合を非調和振動と言う。このとき、物質中の熱の伝導性が減少する減少が見られるなど、熱電変換物質の観点で注目されている。
比熱	圧力または体積一定の条件下で 1gあたりの物質の温度を 1℃上げるために必要な熱量。比熱が大きいと温まりにくく、冷めにくい。
ラマン分光分析	ラマン散乱光の振動数と入射光の振動数の差(ラマンシフト)は物質の構造に特有の値をとることから、ラマン分光分析は赤外分光分析と同様に分子の構造や状態を知るための非破壊分析法として利用されている。ラマン散乱と赤外線吸収の選択則は異なるため、赤外分光分析とは相補的關係にある。
赤外分光分析	測定対象に赤外線を照射すると、物質を構成する分子(単位)がある一定のエネルギーの光を吸収する。これを利用して、透過光あるいは反射光を分光することで対象の分子構造を調べる手法。

研究開発項目③ 「水素と材料の相互作用の実験的解明

用語	説明
圧力マーカー	圧力測定に用いるための標準物質。ダイヤモンドアンビルセルを利用した実験ではルビーを用い、その蛍光を測定することで圧力を測定する。
X線磁気円二色性	左円偏光と右円偏光を入射した場合に生じる X線吸収の差分スペクトル。試料が強磁性体あるいはフェリ磁性体の場合に観測される。スペクトルから電子の軌道(とスピン)磁気モーメントを検出することができる。
X線反射率法	全反射領域の近傍での単色 X線の反射率の角度分布、もしくは固定入射角度での白色 X線の反射スペクトルを測定することによって、表面のナノ形状や薄膜内部の「埋もれた」ナノ構造、特に密度(深さ分布含む)や薄膜の各層の厚さ、表

	面・界面ラフネス等の深さ方向の情報を非破壊的に得ることができる。
エネルギー分散型 X 線回折	白色 X 線を入射光とし、検出器にエネルギー分散可能な半導体検出器を用いることで、粉末 X 線回折パターンを収集する測定方法。高温高圧その場観察実験等において用いられる。
化学シフト	電子分光の用語では、原子を構成する電子が核から束縛される強さ（エネルギー）が、化合物や結晶を形成することにより、自由な状態と比較するとその値が僅かに変化すること。この化学シフトから分子の結合状態がわかる。 NMR の用語では、化学的環境の違いに起因する共鳴周波数の移動のことである。化学シフトは試料の構造情報として利用することが可能である。
核共鳴前方散乱	放射光核共鳴散乱法において、電子系との相互作用による原子核準位の超微細構造を測定する一手法。プローブ核の局所電子状態の情報（磁性や電場の偏り等）が得られる。
核共鳴非弾性散乱	放射光核共鳴散乱法において、核励起とフォノン励起の同時励起過程を測定する手法。プローブ核を含む原子の局所振動状態についての情報（フォノンの状態密度等）が得られる。
角度分解光電子分光	物質に単色光を照射し励起・放出された光電子のエネルギーと角度の分布を測定することによりバンド構造を調べる実験手法。従来は真空紫外光以下の励起光による測定が行われていたが、より高エネルギーの軟 X 線による角度分解光電子分光が近年行われるようになっている。
ガasket	ダイヤモンドアンビルセルで試料を封入するために用いる金属板。中央に微少な穴を開けてその中に試料を入れる。
角度分散法	単色 X 線を入射して回折パターンを測定する方法。高温高圧その場観察実験では、X 線透過率の高い立方晶窒化ホウ素を圧力発生のためのピストン（アンビル）に使い、二次元検出器であるイメージングプレートで X 線回折パターンを記録する。
吸収端	L1 および K 吸収端では主に s 軌道から p 軌道への電子遷移、L2 および L3 吸収端では p 軌道から d 軌道への電子遷移が生じる。この領域で XAS を測定した場合、それぞれ遷移先の電子殻における非占有状態密度が検出される。
光電子分光	物質に一定エネルギーの電磁波をあて、光電効果によって外に飛び出してきた電子（光電子とよばれる）のエネルギー分布を測定することにより内殻準位や価電子帯の電子状態を調べる実験手法。
質量分析装置	真空装置中のガス分子をイオン化して、その質量数を区別して検出する機能をもつ装置。真空装置に装着する分析管、RF 電源、制御電源、計測用 PC から構成される。分析管では、ガス分子を電子衝撃でイオン化し、RF 交流電位を印加した六極電極中を飛行させることで質量数を選別し、検出器に入

	るイオンの数を電圧パルスの数に変換して、横軸に質量数、縦軸に計数レートを表示して質量スペクトルとする。
四面体サイト	金属格子が最密構造（面心立方、六方最密）をとる時、八面体と四面体の空間が1対2の割合で生じる。四面体の中にある水素を、四面体サイトの水素と呼ぶ。
弱（強）強磁性	磁性をもつ電子バンドはアップスピンバンド(majority)とダウンスピンバンド(minority)に偏極が生じている。強強磁性はアップスピンバンドに空きがない状態であり、弱強磁性はアップスピンバンドとダウンスピンバンドの両方に空きがある。単純金属の場合、CoとNiが強強磁性に分類され、Feは弱強磁性である。
集束イオンビーム化学気相成長法	原料ガス雰囲気下で集束したイオンビームを位置制御することにより、任意の材料で任意形状の立体ナノ構造を形成することができるナノ構造形成方法。ビームに用いたイオンをコアとする構造物が作成されるので、様々な機能性を付与することもできる。
昇温脱離ガス分析	試料を真空中で加熱し、表面温度を一定の速度で昇温する際に表面から脱離する原子・分子を質量分析装置で検出する分析方法。ある質量のガス分子につき、横軸に表面温度、縦軸に単位時間に検出したイオンの強度を表示したものが昇温脱離スペクトルである。吸着分子や物質の熱分解過程について情報を得ることができる。
昇温脱離質量分析	昇温脱離ガス分析に同じ。
スパッタリング	真空中で加速した希ガスや反応性のガスを表面試料に衝突させ、表面に吸着した化学種を弾き飛ばす方法。表面の清浄化に使われる。
スピン-格子緩和時間	緩和とはNMRにより励起された系がエネルギーを放出し、熱平衡状態に戻る過程である。スピン-格子緩和は、磁気モーメントが格子にエネルギーを放出しておこるため、原子拡散などの内部運動の時間的な変化に強く依存する。この時間を測定することにより、原子のジャンプ頻度を導くことができ、原子の拡散の指標として用いることができる。
高圧セル	高圧合成では試料・試料容器・加熱用ヒータと電極および圧力媒体からなる、高圧実験パーツ群のこと。セルのデザインにより到達可能温度圧力が変わるため、実験に条件に合わせた最適化が常に必要となる。
全電子収量法	内殻光吸収の測定法。光吸収により試料から放出された電子の総量をエネルギー選別せずに測定する。
走査型トンネル顕微鏡	非常に鋭く尖った金属探針を導電性の物質の表面または表面上の吸着分子に近づけ、探針に流れるトンネル電流から表面の電子状態、構造などを原子レベルで観測する装置。

ダイヤモンドアンビルセル	1 対のダイヤモンドを用いて、その間に試料を挟み込んで試料を圧縮する装置。加圧できる試料の大きさは他の加圧装置と比較して微少であるが、数 100 万気圧までの加圧が可能である。
弾性反跳分析法	MeV 程度の高エネルギーイオンを固体試料に入射すると試料中の原子が反跳される。反跳原子は質量に対応したエネルギーをもつ。それゆえ、反跳原子のエネルギーを測定すると、試料を構成する原子の質量を決定でき原子種を同定することができる。RBS では水素の含有量を求めることができないため、本法が用いられる。
超音速分子線	数気圧のガスを直径 0.1mm 以下程度の小穴から真空中に噴出させて得られる高速の分子ビーム。噴出する際にガスが断熱膨張するため、ガス分子の振動・回転エネルギーが極低温になり、その内部エネルギー減少分が並進運動エネルギーに転化されて高速化する。その極低温での音速に比べて分子ビームの速さが数十倍になるため、「超音速」分子線と呼ばれる。
低速電子線回折	試料表面に 200eV 以下の低い速度エネルギーの電子線を入射させ、後方散乱された電子の回折パターンから表面構造を観測する方法。
内殻光吸収分光	単色光の照射により内殻から非占有準位へ電子励起された光吸収のエネルギー分布を測定し、非占有準位の電子状態を調べる実験手法。
内部磁場	核共鳴散乱測定におけるプローブ核の準位の分裂をもたらしている核位置の磁場のこと。プローブ核の局所磁気モーメントや外部から印加した磁場に連動して変化する。
内部転換計測法	核共鳴散乱過程において生じる、内部転換電子を計測する手法。原子核準位の超微細構造が測定できるため、プローブ核の局所電子状態の情報(磁性や電場の偏り等)が得られる。
ナノコンポジット材料	数種の材料を複合（コンポジット）化して、その組織や材料間の界面がナノレベルで制御された、各々の材料単体では現れない革新的な特性を持つ材料のこと。
軟 X 線	約 0.1 - 2keV のエネルギーを持つ電磁波。この領域の光をエネルギー連続的に供給できるのは、シンクロトロンだけである。軟 X 線は元素の内殻励起を起こすために非常に反応性に富み、透過性が弱い。
八面体サイト	金属格子が最密構造（面心立方、六方最密）をとる時、八面体と四面体の空間が 1 対 2 の割合で生じる。八面体の中にある水素を、八面体サイトの水素と呼ぶ。
発光分光	単色光励起に伴った光学遷移により放出された光を分光し、物質の電子状態を調べる実験手法。
パリ・エディンバラ式高压装置	機械的な固体圧縮の手法で 1 GPa 以上の超高压を発生させるための高压装置の一種。1 対のアンビルと呼ばれる超硬材料で作られた円錐台形状部品に試料を挟み、小型の油圧プレス

	で圧縮する。アンビルやガasket形状、プレス強度など、多くの工夫がなされており、放射光や中性子と組み合わせて多くの研究が行われている。パリ大学とエディンバラ大学の研究者が共同開発したところから、この名称がある。
反結合軌道	原子間における電子の結合形態の一つ。水素原子の場合、位相が反転した 1s 波動関数の重ね合わせで生じた結合が反結合軌道であり、これは励起状態である。位相が同じ波動関数の重ね合わせは結合軌道とよばれ、こちらが基底状態となる。
バンド構造	結晶中の電子が取ることの出来るエネルギーと波数との関係を示した曲線。
フェルミエネルギー	フェルミ統計に従う粒子系の絶対零度での化学ポテンシャル。
部分状態密度	物質を構成する元素の各サイト・軌道からの状態密度への寄与を示したもの。
ポリクロメーター	回折した X 線が焦点を結ぶように湾曲させた分光結晶のこと。Si 結晶が用いられている。エネルギー分散型 XAFS 測定で使用される。
マシニングセンタ	主として回転工具を使用し、工具の自動交換機能（タレット形を含む。）を備え、工作物の取付け替えなしに、多種類の加工を行う数値制御工作機械。(JIS 規格 工作機械—名称に関する用語(JIS B 0105)より抜粋)
メスバウアー分光	原子核から反跳を伴うことなく γ 線が放出され、同種原子核により同じく反跳なしに共鳴吸収される現象でドイツの物理学者メスバウアーが Ir について発見した現象で、彼は 1961 年にノーベル物理学賞を受けた。核準位は固体中の電子状態（原子配置、結合状態）によってわずかに変化を受けているから、放射体か吸収体の一方を mm/s の桁の速度で動かし、ドップラー効果によって共鳴吸収の位置、幅、あるいはスペクトルが求められる。スペクトルは励起準位の寿命を示す幅をもったローレンツ型成分からなり、ドップラー速度を横軸にした吸収曲線で表現される。吸収に次ぐ放射 γ 線、X 線あるいは内部転換電子を測定して発光スペクトルを得ることもある。スペクトルは試料の核位置の s 電子密度を示す異性核シフト、核スピンの周囲から受けた内部磁場による核ゼーマン分裂、核 4 極子モーメントが結晶電場勾配によって生じる 4 重極分裂 (quadropole split) などの量を含み、固体の結合に関する電子状態、原子配置、相の分布や比率、電氣的、熱的、磁氣的状態を知る手段となる。
ラザフォード後方散乱法	ヘリウムなどの軽元素イオンを加速器を用いて高速で試料に衝突させて、試料中の原子核に衝突してはね返ってきたイオンのエネルギーの大きさを測定することで、相手元素やその分布などを分析する方法。標準試料なしで絶対定量が可能

	だが、水素は後方散乱しないために測定できない。
ラマン散乱	光が物質に入射した時、固体や分子中の原子振動等により光が変調され、原子の振動数だけ、もとの光の振動数とは異なる振動数の光として観測される。振動数のずれ（原子の振動数）はラマンシフト/cm-1 で表される。材料中の、水素の振動を観測することにより、金属—水素の相互作用に関する情報が得られる。
ルビー蛍光測定装置	ダイヤモンドアンビルセル中の発生圧力を測定する装置。微小なルビー片を試料と一緒に封入して、ルビーにレーザーを照射したときに発生する蛍光を測定することで圧力を測ることができる。
レナード・ジョーンズ・ポテンシャル	2つの原子間の相互作用ポテンシャルエネルギーを表す経験的なモデルから決められるポテンシャル。
DAC	Diamond Anvil Cell の略称。ダイヤモンドアンビルセルのこと。
DXAFS	Energy Dispersive XAFS の略称。エネルギー分散型 XAFS。ポリクロメーターの焦点に試料を置き、位置敏感型検出器で XAFS スペクトルの測定を行う。ミリ秒の時間分解能での測定が可能である。
ERDA	Elastic Recoil Detection Analysis の略称。弾性反跳分析法のこと。
FEFF8.4	多重散乱理論による X 線吸収スペクトルをシミュレーションする計算コード。
FIB-CVD	Focused Ion Beam-Chemical Vapor Deposition の略称。集束イオンビーム化学気相成長のこと。
HXPES	Hard X-ray photoemission spectroscopy の略称。硬 X 線を励起光として用いた光電子分光のこと。
JRR-3	Japan Research Reactor No.3 の略称。日本原子力研究開発機構東海研究開発センター内に設置されている研究用原子炉施設。初の国産研究炉で、出力 20MW。種々の中性子ビーム実験、原子力燃料・材料の照射試験、ラジオ・アイソトープやシリコン半導体の製造などが行われている。
NEXAFS	Near Edge X-ray Absorption Fine Structure の略称。X 線吸収端近傍微細構造。X 線吸収の内、吸収端付近に現れる微細構造、または分光法を指すこともある。対象元素の価数など電子状態の情報を得ることができる。
RBS	Rutherford Backscattering の略称。ラザフォード後方散乱法のこと。
SXPES	Soft X-ray Photoemission Spectroscopy の略称。軟 X 線を用いた光電子分光のこと。

white-line	白色線。一般に狭いエネルギー範囲で大きな吸収が生じるスペクトル構造をいう。主に L2 および L3 吸収端の X 線吸収スペクトルで観測され、d 電子の非占有状態密度に対応する。
XAFS	X-ray Absorption Fine Structure の略称。X 線吸収微細構造。X 線吸収スペクトルで吸収端近傍から高エネルギー側に出現する微細な構造のこと。吸収端近傍を NEXAFS、吸収端より数十 eV より大きなエネルギー領域のものを EXAFS (Extended XAFS) という。EXAFS には近接原子間距離、配位数などの局所構造の情報が含まれる。
XAS	X-ray Absorption Spectrum の略称。X 線吸収量の X 線エネルギー依存性。X-ray Absorption Spectroscopy (X 線吸収分光法) の略語としても使用される。
XMCD	X-ray Magnetic Circular Dichroism の略称。X 線磁気円二色性のこと。
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy (X 線光電子分光) の略称。
XRR	X-ray Reflectivity の略称。X 線反射率法のこと。

研究開発項目④

「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」

用語	説明
経路積分法	Feynman によって提案された量子力学の表式の一つ。量子系をばねでつながれた複数の古典系（ビーズ）として扱い、量子統計平均を算出する。古典系の統計をとる手法にはモンテカルロ法や分子動力学法が用いられる。
格子欠陥	単結晶から外れた構造の乱れの総称で、欠陥の連続性によって 0 次元欠陥から 3 次元欠陥まで考えられる。0 次元欠陥（点欠陥）には原子欠損や格子間原子、1 次元欠陥には転位、2 次元欠陥には粒界や表面、3 次元欠陥にはアモルファス領域などがある。
水素ハイドレート	ハイドレート構造内にゲストとして水素分子を含む材料。ハイドレート構造を形成するためには低温、高圧の条件を必要とするため、本事業では、形成条件を常温、常圧に近づけるための添加剤（ヘルプガス）を探索し、それらのヘルプガスを含む系における水素貯蔵量の圧力・温度依存性を示す相図を作成した。
水素誘起アモルファス化	アモルファス(非晶質)は結晶のような長距離秩序はないが短距離秩序はある物質の状態、熱力学的には自由エネルギーの極小（非平衡準安定）状態にある。水素誘起アモルファスは、水

	素が吸蔵されてアモルファス化が起きる現象のこと。
スピルオーバー	気相中の水素分子が金属表面へ解離吸着し、さらに金属に接触している別の固体表面へ原子状水素（水素ラジカル）が移動する現象のこと。
ゼオライト	結晶性アルミノシリケートの総称。その多くは多孔性である。
ゼオライト鑄型炭素	ゼオライトの細孔に炭素を充填し、ゼオライトを溶解除去して得られる多孔性炭素。ゼオライトの規則構造が転写された構造をもつ。
ハイドレート	ガス分子を中心にして周囲を水分子が囲んだ形になっている固体結晶。低温かつ高压の条件下で、水分子は立体の網状構造を作り、内部の隙間にガス分子が入り込み氷状の結晶になっている。本プロジェクトでは水素分子を取り込んだ水素ハイドレートを扱い、ハイドレート構造の安定性、添加剤分子を入れたときの水素分子数の圧力依存性などを調べた。
分子動力学法	原子配置から各原子間に働く力を計算し、運動方程式を解くことによって原子の位置と速度の時系列データを得る方法。原子に働く力を古典ポテンシャル関数から求めるのが「古典分子動力学法」、第一原理的に求めるのが「第一原理分子動力学法」である
ミクロ孔金属錯体物質(MOM)	適切な剛直有機配位子と配位方向が規定された金属クラスターを選択することにより得られる、金属イオンまたは金属クラスターを剛直な有機分子で繋ぎポーラスを持つ結晶性化合物。大きなポーラス、単位重量あたり大きな表面積をもつなどガス貯蔵材料として適しているが、水素分子の吸着が物理吸着であり、実用化にはその吸着エネルギーを大きくする課題がある。 (有機金属構造体(MOF)と同様)
モンテカルロ法	シミュレーションや数値計算を乱数を用いて行なう手法の総称。分子シミュレーション分野では各原子の座標を乱数で発生させるモンテカルロ法がよく行われる。
有機金属構造体(MOF)	適切な剛直有機配位子と配位方向が規定された金属クラスターを選択することにより得られる、金属イオンまたは金属クラスターを剛直な有機分子で繋ぎポーラスを持つ結晶性化合物。大きなポーラス、単位重量あたり大きな表面積をもつなどガス貯蔵材料として適しているが、水素分子の吸着が物理吸着であり、実用化にはその吸着エネルギーを大きくする課題がある。 (ミクロ孔金属錯体物質(MOM)と同様)
有機 Pt 錯体	有機基や有機分子を配位子とする Pt 錯体。カーボン担体と疎水性相互作用するため、従来の無機系 Pt 錯体より高分散で担持することができる。
ラーベス相	ある組成の金属の組み合わせで生じる金属間化合物の相である。ドイツの鉱物学者、フリッツ・ラーベスから名付けられた。2

	種類の金属 A、B の原子半径の比が $r_A/r_B=1.225$ に近いとき、金属 A と金属 B の間に AB_2 の組成の金属間化合物の結晶が生じる。
粒界	2つの単結晶領域が接する界面のこと。2つの異なる結晶方位（あるいは結晶構造）が接するため、粒界では必ず構造の乱れが伴う。原子配置の整合性が良い場合には界面エネルギーは低く安定で、界面の構造は単純な転位列等で記述できる。対応粒界や対称傾角粒界がそれに当たる。整合性が悪い場合はランダム粒界と呼ばれ、原子配列の乱れが厚さ 1nm 程度の領域まで及び、界面エネルギーは高い。
EAM	Embedded Atom Method（原子埋め込み法）の略で、主に金属原子間の相互作用を表す多体ポテンシャル関数の一つ。自分の周りの原子が作る電子密度と、そこに自分自身（原子）を埋め込む際のエネルギーを「埋め込みエネルギー」として記述する。一般に二体項と組み合わせて用いる。
PCT 曲線	圧力-組成等温線。水素貯蔵材料においては、ある温度において、水素圧に対してどれだけ水素が入るかを示す曲線。
Pt ナノ粒子	塩化白金酸やジニトロジアンミン Pt 錯体など無機系 Pt 錯体を還元して調製される。粒径は通常 1~5 nm 程度である。
Pt 超微粒子	粒径 1 nm 以下の極めてサイズの小さい Pt 金属粒子

研究開発項目⑤「中性子実験装置による水素貯蔵材料に関する共通基盤研究」

用語	説明
結晶構造解析	中性子線、X線または電子線が、試料の原子配列により回折される様子を観測し、回折の強弱により生じるパターンから原子配列を決定する解析。原子配列に規則性がある場合、つまり結晶に適用される。
生体遮蔽体	中性子線やガンマ線等の放射線を遮蔽し、環境の放射線レベルの増加を防ぐもの。中性子の遮蔽には、コンクリート、ホウ素、鉄等が用いられ、全散乱装置本体の周辺に設置される。
大強度陽子加速器施設（ <u>J</u> apan <u>P</u> roton <u>A</u> ccelerator <u>R</u> esearch <u>C</u> omplex, J-PARC）	茨城県那珂郡東海村において、高エネルギー加速器研究機構と日本原子力研究開発機構が共同で建設した世界最大級の陽子加速器施設。パルス中性子源施設のほか、ミュオン施設、ハドロン施設、ニュートリノ施設等からなり、宇宙の起源を探る基礎研究から材料開発を念頭にいた材料研究まで、幅広い研究が展開される。
ディスクチョッパー	一部に中性子遮蔽を塗布した円盤状の回転体を、パルス中性子の発生周期に同期させて回転させることで、不要な長波長中性子を除去するデバイス。

T0(ティーゼロ)チョッパー	鉄系の遮蔽体をパルス中性子の発生周期に同期させて回転させ、高速中性子を除去するデバイス。
中性子回折	中性子は波の性質を持つので、原子をかすめた時に、幾何学的に直進せずに回り込む現象が起きる。これを中性子回折と呼ぶが、原子の配列と波長がブラッグの条件またはラウエ条件を満たす方向に強い回折線が現れる。
中性子全散乱法	中性子による回折パターンをフーリエ変換することで、二体分布関数を求め、原子間距離や配位数を導出する手法のこと。原子配置に規則性のない液体やガラスの研究に主に用いられてきたが、結晶における乱れや揺らぎの解析方法としても適用されはじめている。
同位体置換法	中性子に対する原子の散乱断面積は、同位体によっても異なる。これは、散乱断面積が原子核の構造に依存するためである。同位体の化学的性質が近い事を利用し、試料中の元素を同位体で置換すると、異なる回折パターンを得る事ができ、パターンの変化から特定の元素の位置の特定が可能である。中性子回折に特有の手法で、主に液体やガラスの構造研究で用いられる。
2体分布関数 (Pair Distribution Function)	ある原子を座標原点としたときに、原子間距離をパラメーターとして他の原子の存在頻度を表す関数。
飛行時間法	中性子源において中性子が発生した時間を原点として、検出器により検出されるまでの時間を測定すると、中性子源から検出器までの距離が既知であるので、中性子の速度が計算できる。中性子はドブロイ波であるので、速度から波長、波数、運動量遷移量やエネルギー遷移量等が計算できる。ただし、どのような値が測定できるかは、測定装置に依存する。
パルス中性子源	加速器により加速された電子または陽子を物質に照射し、核破砕反応により中性子を取り出す中性子源のこと。照射に同期して中性子が発生するため、時間に対してパルス状に中性子が発生する。パルス状に発生するため、発生から検出までの中性子飛行時間を測定でき、中性子の速度が求められる。ちなみに原子炉中性子源では、連続的に中性子が発生する。
フェルミチョッパー	パルス中性子源から発生する白色中性子を単色化するデバイス。回転体に中性子遮蔽材で構成するスリットを挿入した形状で、これを中性子の発生に同期させて回転させ、スリットが中性子ビームラインの平行になったときにのみ、中性子がスリットを透過する。回転位相を、必要な中性子の速度(=波長)に合わせることで、任意の中性子を単色化できる。
ヘリウム-3(He-3)中性子検出器	中性子を、検出器内のヘリウムガス(He-3)が吸収し、陽子とトリトンを放出することで荷電粒子に変換し、電気信号として検出する。

リートベルト解析	回折パターンに対して、結晶構造パラメーター(分率座標、占有率、原子変位パラメーター)と格子定数を最適化する方法。初期値となるパラメーターを与える必要がある。
リバースモンテカルロ (Reverse Monte-Carlo、RMC)法	計算機上で原子配置を構成し、原子配置から計算される回折パターンと実測を比較し、モンテカルロ法により原子位置を変えながら実測パターンを再現する原子配置を求める方法。
EPSR (Empirical Potential Structure Refinement) 法	主として溶液の構造解析に用いられる構造モデリング手法で、原子や分子間位置の最適化に経験的ポテンシャルを用いる。
GEM (Gas Electron Multiplier) 検出器	ホウ素により中性子をアルファ粒子に変換し、電気信号として検出する。ポリイミドにホウ素の同位体 (^{10}B) を蒸着して使用しているのが特長。ヘリウムガスではなく、ホウ素の用いることで空間分解能や計数率の向上を実現している。
PDF 解析	全散乱装置のデータから、PDF (2 体密度相関関数、the atomic pair-density correlation function) を導出し、結晶構造解析を行う手法のこと
Placzek 効果	水素のような軽元素は、中性子と質量が近いために、中性子が原子より散乱される際に生じる反跳がおきやすい。散乱過程で生じる反跳により回折パターンが変形してしまうことを Placzek 効果と呼ぶ。特に液体や気体のように原子が自由に動く事ができる状態の構造解析では Placzek 効果が無視できない。Placzek 効果は、軽水素と重水素でも程度が異なり、一般的には重水素の方が補正が容易である。

I. 事業の位置付け・必要性について

1. NEDOの関与の必要性・制度への適合性

1.1 NEDOが関与することの意義

【政策上の位置付け】

資源に乏しい我が国が将来にわたり持続的発展を達成するためには、革新的なエネルギー技術の開発、導入・普及によって、各国に先んじて次世代型のエネルギー利用社会の構築に取り組んでいくことが不可欠である。このため、政府が長期を見据えた将来の技術進展の方向性を示し、官民双方がこの方向性を共有することで、将来の不確実性に対する懸念が緩和され、官民において長期にわたり軸のぶれない取組の実施が可能となることを目指し、「エネルギーイノベーションプログラム基本計画」(別添1)が2008年4月に制定された。「水素貯蔵材料先端基盤事業」(以下、本事業という。)は、その「エネルギーイノベーションプログラム」の一環として実施した。

我が国におけるエネルギー供給の安定化・効率化、地球温暖化問題(CO₂)・交通量の多い都市部等における地域環境問題(NO_x、浮遊粒子等)の解決のためには、国全体として省エネルギーを推進するとともに、新エネルギー技術の開発、コスト削減及び利便性・性能の向上に積極的に取り組むことが極めて重要である。燃料電池は、上記の目的達成に向けたキーテクノロジーとして、その実用化への期待が高い。

「新・国家エネルギー戦略」(経済産業省、2006年5月)では、2030年に向け運輸部門の石油依存度が80%程度となることを目指し必要な環境整備を行うことを目標として、燃費改善、燃料多様化とともに、電気・燃料電池自動車等の開発・普及促進が掲げられている。

「Cool Earth - エネルギー革新技術計画」(経済産業省、2008年3月)では、世界全体の温室効果ガスの排出量を現状に比して2050年までに半減するという長期目標を達成するために選定された、エネルギー分野における21の革新的技術開発に、燃料電池自動車、水素製造・輸送・貯蔵が含まれている(図I-(1))。

「環境エネルギー技術革新計画」(内閣府、2008年5月)では、低炭素社会実現に向けた我が国の技術戦略において、需要側技術として燃料電池自動車を、また、水素利用については効率的な水素貯蔵・輸送技術、化石燃料に依存しない水素製造の低コスト化等を、開発の必要な技術として位置付けている。

「低炭素社会づくり行動計画」(2008年7月)では、排出量のうち約2割を占める運輸部門からの二酸化炭素削減を行うため、次世代自動車(ハイブリッド自動車、電気自動車、プラグインハイブリッド自動車、燃料電池自動車、クリーンディーゼル車、CNG自動車等)について、2020年までに新車販売のうち2台に1台の割合で導入するという目標の実現を目指すとしている。

「エネルギー基本計画」（経済産業省、2010年6月）では、エネルギー源のベストミックスを確保するためには燃料電池の技術開発の促進と内外への普及拡大によって天然ガスシフトを推進すべきであること、燃料電池の普及に向けた最大の課題であるコストの低減に向けて水素製造・輸送・貯蔵のための基礎的な部分も含めた技術開発を推進するとしている。

「新成長戦略」（内閣府、2010年6月）では、燃料電池分野において日本が技術的優位性を有しており、戦略的な国際標準化を進めるとしている。

いずれにおいても、燃料電池自動車が、運輸部門からの二酸化炭素排出を削減する次世代自動車の一つとして位置付けられるとともに、その普及と表裏一体をなす水素の製造・輸送・貯蔵技術が重要課題と位置付けられている。

「Cool Earth-エネルギー技術革新技術 技術開発ロードマップ」
【出典：経済産業省】



出典：経済産業省「Cool Earth-エネルギー革新技術計画」

図 I -(1) 重点的に取り組むべきエネルギー革新技術

【研究開発政策上の位置付け】

経済産業省は、政策を踏まえて、全ての研究開発プロジェクトを7つの「イノベーションプログラム」の下で体系的に推進しているが、前記したように、本事業はそのうちの一つ「エネルギーイノベーションプログラム」に含まれている。

我が国が持続的発展を達成するためには、革新的なエネルギー技術の開発、導入・普及により世界に先んじて次世代型のエネルギー利用社会の構築に取り組むことが不可欠であるが、エネルギー技術開発には長期期間と大規模投資を必要とするとともに将来の不確実性が大きいことから、民間企業が持続的に取り組むことは容易ではない。「エネルギーイノベーションプログラム」は、政府が長期を見据えた将来の技術進展の方向性を示し、官民双方が方向性を共有し、長期にわたり軸のぶれない取組の実施を可能にすることを目指して、制定されている。

「エネルギーイノベーションプログラム」は、5つの柱、総合エネルギー効率の向上、運輸部門の燃料多様化、新エネルギー等の開発・導入促進、原子力等利用の推進とその大前提となる安全の確保、並びに、化石燃料の安定供給確保と有効かつクリーンな利用から構成されている。本事業は、運輸部門の石油依存度を2030年度までに80%程度とすることを旨とする、運輸部門の燃料多様化のための研究開発施策として位置付けられているとともに、他の3つの柱、総合エネルギー効率の向上、新エネルギー等の開発・導入促進、化石燃料の安定供給確保と有効かつクリーンな利用にも寄与する研究開発施策として位置付けられている。

【NEDO事業としての妥当性】

FCV・水素インフラおよび定置用燃料電池はこれまでにない製品・エネルギーの普及であることから技術開発に留まらず、技術実証、制度の整備（規制見直し）、標準化が必要であり、図 I -(2)に示すように、NEDO はこれらプロジェクトを産学官協調の下、一体的・総合的に推進している。

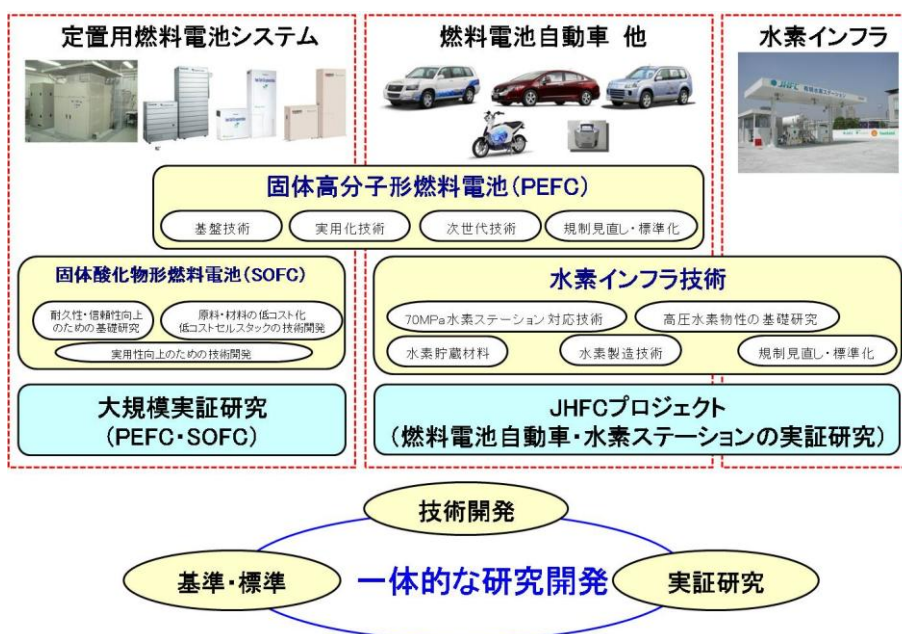


図 I -(2) NEDO における燃料電池・水素分野の取り組みの概要

表 I -(1)に NEDO の燃料電池・水素技術分野のプロジェクトの年度展開を示す。水素利用・供給技術に関しては、本事業と並行し、「水素安全利用等基盤技術開発」(2003～2007 年度)では、水素の安全性に係るデータの取得に基づく安全技術の確立、水素の製造・輸送・貯蔵・充填等に係わる技術開発を行い、その後継事業である「水素製造・輸送・貯蔵システム等技術開発」(2009～2013 年度)では来るべき水素エネルギー普及のための水素供給インフラ市場立上げ(関係産業界要望を元に平成 27 年/2015 年頃を想定)に向け、水素製造・輸送・貯蔵・充填に関する低コストかつ耐久性に優れた機器及びシステムの実用化検証、要素技術開発、次世代技術開発及びシナリオ策定等調査研究・フィージビリティスタディを行い、水素エネルギーの導入・普及に必要な一連の機器及びシステムに関する技術を完成させることを目的としている。

「水素社会構築共通基盤整備事業」(2005～2009 年度)では安全の確認、規制の再点検に必要な技術開発、データ収集、規制当局へのデータ提供等を行うとともに、社会的受容性、水素ステーションコストの試算等を NEDO が調査を行ってきた。「水素先端科学基礎研究事業」(2009～2013 年度)では水素物性等に係る基礎的な研究を実施し、高度な科学的知見の集積を行い、水素社会到来に向けた基盤整備を行うことを目的に、高压化状態における水素物性の解明や材料の水素脆化にかかる基本原理の解明及び対策検討など、高度な科学的知見を要する根本的な現象解析を実施している。

また、2015 年の FCV の一般ユーザー普及開始に向けて、実使用に近い条件で FCV ・水素供給インフラに関する技術実証を行うと共に、ユーザー利便性、事業成立性、社会受容性等を検証し、普及開始に向けての課題を解決する。さらに、水素供給インフラの画期的な低コスト化に繋がる技術実証、地域特有の技術や資源を活かした水素供給インフラの技術実証・調査等を行い、将来における地域への水素供給インフラの導入可能性を明らかにすることを目的とした「地域水素供給インフラ技術・社会実証」(2011 年～2015 年度)を実施している。

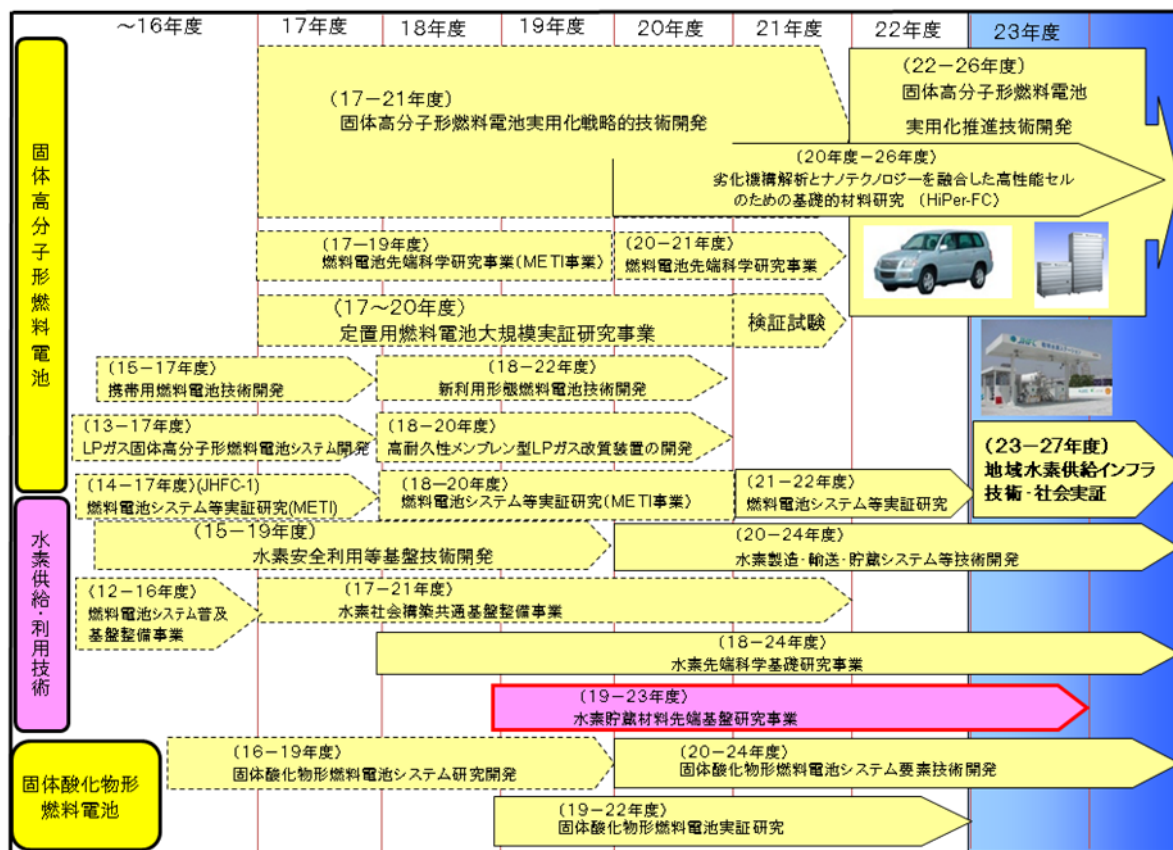
これら関係する複数のプロジェクトは連携・整合して進める必要があり、民間企業の活動のみでは効果的・効率的な研究開発が見込まれないことから、新エネルギー・省エネルギーに係る国家プロジェクトをマネジメントする NEDO の関与が不可欠である。

また、「水素製造・輸送・貯蔵システム等技術開発」、「水素先端科学基礎研究事業」等の関連事業の委員会には、各プロジェクトリーダーが相互に乗り入れる等により、緊密な情報交換の手段を講じて連携の推進を図っている。

燃料電池自動車の普及、水素供給インフラストラクチャの確立は、我が国一国だけで成し遂げられるものではなく、また、世界的な広がりがあるからこそエネルギー・環境に大きな効果をもたらすものである。国際的な関係の構築においても、NEDO の関与は有効である。例えば、本事業においては、NEDO 燃料電池水素技術開発部、産業技術総合研究所エネルギー技術研究部門、米国ロスアラモス国立研究所水素燃料電池研究所の間で情報交換等に係る覚

書を締結していたが、NEDO は米国エネルギー省担当部署との折衝を経産省と連携して担った。また、国際エネルギー機関の水素協定に NEDO が参加し、その協定の annex の一つにおいて、日本側責任者として秋葉 PL が水素貯蔵材料に係る情報交換等をリードするとともに、必要に応じて関係者に情報を展開している。

表 I -(1) NEDO の燃料電池・水素技術分野のプロジェクトの年度展開



【本事業開始に向けた NEDO の準備】

NEDO は、「水素安全利用等基盤技術開発」（平成 15 年度～19 年度）においても、水素貯蔵に係る技術を網羅的に取り上げて絞り込んでいくという方式を採用し、十以上のテーマを NEDO が個別に委託して実施した。そのため、いくつかのテーマについては世界水準と同等あるいは先行するレベルの研究開発成果を實現しているとの評価を受けた一方で、研究管理体制について工夫が必要であるとの指摘を受けた。また、個別委託先の技術レベルは向上するものの、委託先間の連携・情報交換が弱いことから、日本全体としての基盤強化には直接的には効果が薄いと反省があった。

一回の水素供給による自動車走行距離が 500km という最低限の目標が、高圧水素タンクの技術開発進展によって達成されるに至った。ただし、コスト低減、エネルギー効率向上の観点から高圧水素タンクを越える技術の必要性を、産業界より要望された。

水素貯蔵技術に関する取組を検討するために、NEDO は、平成 17 年 6 月に関係者含み 50 人規模での連絡会を開催、平成 17 年 11 月から平成 18 年 5 月にかけて 20 名規模の懇話会を 3 回開催し、平成 18 年 11 月に専門家による意見交換会を開催した。これらを踏まえて、研究内容、技術課題等に対する意見を当該分野に関連する専門家の方を中心として幅広く求めることを目的としたワークショップを、平成 19 年 1 月に開催した。なおその場において、本事業のプロジェクトリーダーとして、NEDO が産業技術総合研究所秋葉氏を指名した。

これらの検討過程を通じて、NEDO は次の 3 点に留意して、本事業の計画・体制の構築に努めた。水素貯蔵技術にブレークスルーをもたらすためには基礎に立ち返った研究が必要であること、強力なプロジェクトリーダーの存在が有効であること、機関の壁を越えて可能な限り情報交換・研究交流を行うこと、である。

【NEDO 関与の意義】

新エネルギー・省エネルギーに係る国家プロジェクトをマネジメントする、並びに、燃料電池と水素製造・貯蔵・輸送の開発・普及に係る複数の研究事業を連携・整合して進めるとの観点から、NEDO の関与は不可欠である。また、燃料電池自動車の普及、水素供給インフラストラクチャの確立は、世界的な広がりがあるからこそエネルギー・環境に大きな効果をもたらすものであり、国際的な関係の構築において NEDO の関与は有効である。さらに、本事業の立ち上げの検討を主体的に担ってきた NEDO が関与することが最適である。

1.2 実施の効果

【経済効果】

2010 年に(株)富士経済が実施した国内市場規模の予測によると燃料電池・水素分野の国内市場規模は 2015 年で 1,823 億円、2025 年で 2 兆 3,433 億円と予想されており、我が国への期待は大きく、本事業はその一翼を担う。FCV の国内市場規模の予測について図 I -(3)に示す。市場は 2015 年頃から立ち上がり、2020~2025 年に普及が拡大すると予測されている。2025 年 FCV の市場規模は、約 9,900 億円（45 万台/年）と予測されている。2025 年時点で、燃料電池自動車の生産台数を 45 万台と仮定し、自動車搭載の水素貯蔵システムが 10 万円（現状では 100 万円程度）とすると 45 億円となる。2010 年の世界の自動車生産台数が約 7,200 万台であることから、燃料電池自動車が更に普及すれば、年間数百万台の生産は期待できることから、水素貯蔵システムの市場規模も数千億円となり、経済効果への期待も大きい。

また、自動車用途以外でも例えば欧米で既に市場が確立しつつある PEFC フォークリフトへの水素貯蔵システム等についても市場が立ち上がる可能性がある。

さらに、水素貯蔵材料はニッケル水素電池用の電極材料として商品化されており、同材料の最大市場となっている。その市場規模は、ニッケル水素電池として、2010 年は 1,161 億円

となる見込みである（(株)富士経済の調査結果より）。

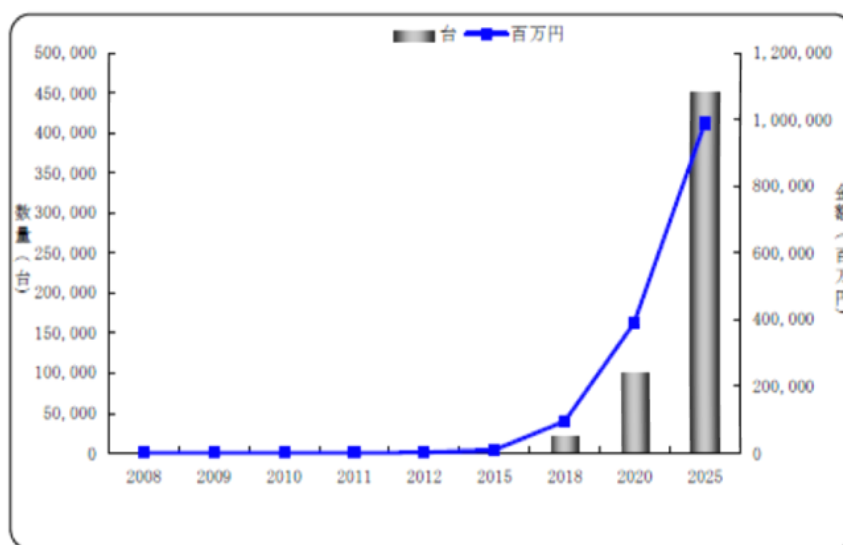


図 I-(3) 2025 年の FCV の市場規模

出典：「2010 年度版 燃料電池関連技術・市場の将来展望」（株式会社富士経済）

【費用対効果】

本事業の開発予算を、表 I-(2)に示す。H19 年度～H23 年度までの 5 年間の予算総額は、約 46 億円である。これまでに、研究設備としては、J-PARC に構築した中性子全散乱装置関連、SPring-8 のビームライン用実験装置（高圧実験用など）、各研究機関における実験室系の分析・試料作成装置群、ならびに計算装置等が導入された。このように、主に水素貯蔵材料の構造物性測定用や反応機構解析用などを初めとする実験装置群、ならびに計算科学的なアプローチを進展させるためのハード群といった、水素貯蔵材料に関する基本原理を解明するための研究環境が着実に整えられ、実質的な研究活動に活用されており、上記のとおり経済効果からすると十分な費用対効果があると言える。

表 I-(2) 水素貯蔵材料先端基盤研究事業 予算 (百万円)

会計・勘定	19 年度	20 年度	21 年度	22 年度	23 年度	合計
特別会計（需給）	757	908	1,000	843	580	4,088
加速財源	0	210	269	0	0	479
合計	757	1,118	1,236	900	595	4,567

【CO₂削減効果】

「燃料電池システム等実証研究」における試算結果では、図 I-(4)に示すように、FCV の

CO₂ 排出量（1 次エネルギーの採掘から車両走行に至る全エネルギーを考慮した際の CO₂ 排出量）はガソリン車の約 1/3 となっている。一方、運輸部門の CO₂ 排出量を 257 百万トン/年（2005 年度：「長期エネルギー需給見通し」による）の 9 割が自動車によるものとし、保有台数を約 7,500 万台とすれば、自動車 1 台当たりの約 3 トン-CO₂/年となる。したがって、FCV1 台当たりの CO₂ 削減量は約 2 トン-CO₂/年となる。これに前記した 2025 年の FCV の市場規模（導入台数 45 万台/年）を当てはめると、年間 90 万トンの CO₂ 削減効果が期待できることになる。

また、「定置用燃料電池大規模実証研究」において実測された家庭用 PEFC システムの CO₂ 削減量は、系統電力とガス給湯器の組み合わせに対して 1 台当たり約 1.2 トン-CO₂/年となっている。これに前記した 2025 年の家庭用 PEFC の市場規模（導入台数 70 万台/年）を当てはめると、年間 84 万トンの CO₂ 削減効果が期待できる。

FCV と家庭用 PEFC を合わせると、2025 年における CO₂ 削減効果は年間約 174 万トンとなる。

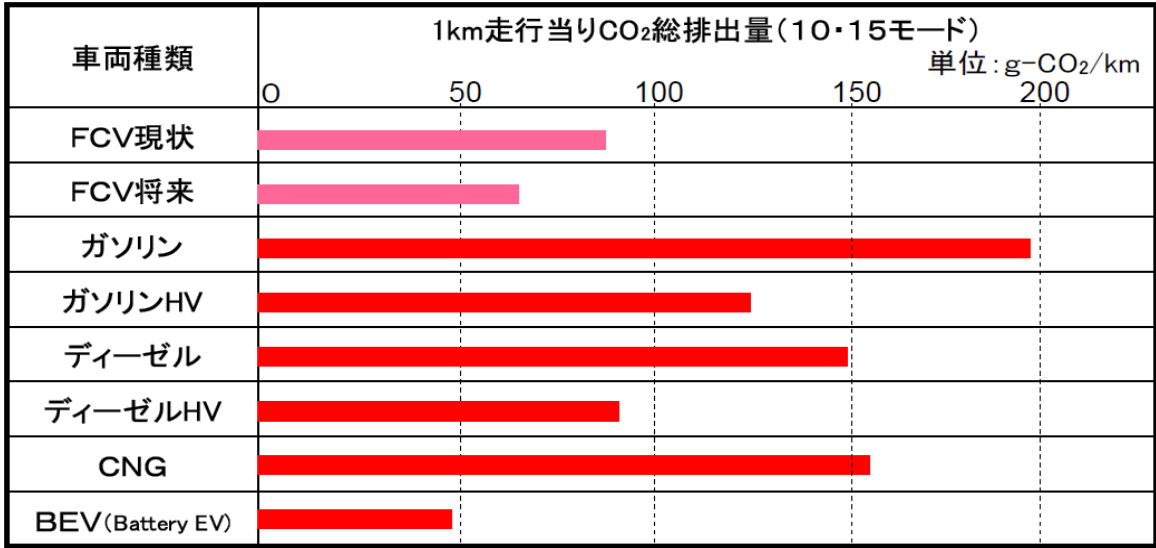


図 I -(4) 各種車両の Well to Wheel の CO₂ 排出量

2. 事業の背景・目的・位置づけ

2.1 事業の背景

【我が国における FCV の動向】

我が国においては FCV の普及を目指し、2002 年より JHFC プロジェクト（水素・燃料電池実証プロジェクト：Japan Hydrogen & Fuel Cell Demonstration Project）が経済産業省の直轄事業として開始されており、FCV の公道走行試験や水素ステーションの運用等が行われてきた。

図 I -(5)に JHFC プロジェクトの概要を示す。

その結果、FCV の燃料電池スタックや燃料電池システムの改良が進み、表 I -(3)に示すように、我が国自動車メーカーの FCV の航続距離は 500km 以上、最高速度 150km/h 以上となり、性能は内燃機関車と遜色ないレベルに到達している。



図 I -(5) JHFC プロジェクトの概要

表 I -(3) 各自動車メーカーの FCV

	トヨタ FCHV-adv	ホンダ FCX Clarity	ニッサン X-TRAIL FCV 2005モデル	GM Chevrolet Equinox	Daimler B-class F-cell
車両重量	1,880 kg	1,625 kg	1,860 kg	2,010 kg	
航続距離	830 km	620 km	500 km以上	320 km	400 km
最高速度	155 km/h	160 km/h	150 km/h	160 km/h	174 km/h
燃料電池出力	90 kW	100 kW	90 kW	93 kW	80 kW
水素充填圧力	70 MPa	35 MPa	70 MPa	70 MPa	70 MPa

トヨタ自動車は 2008 年 6 月に FCHV-adv の型式認証を取得し、9 月よりリース販売開始している。ホンダは 2008 年 6 月に FCX クラリティの第 1 号車 (米国仕様) をラインオフし、日米合わせた販売計画台数として年間数十台、3 年間で 200 台程度を予定していることを公表している。日産自動車は 2008 年 8 月に新開発の燃料電池スタックを発表し、出力を従来の

90kW から 130kW に向上させながら、体積を 3/4 にして高出力密度化を実現している。

また、2008 年 7 月、我が国の主要な自動車メーカー、エネルギー関係企業等が参加する燃料電池実用化推進協議会（FCCJ）によって、2015 年に商用の水素ステーションの設置を開始し、FCV の一般ユーザーへの普及開始を目指すという普及シナリオ（図 I -(6)）が発表されている。さらに、2010 年 7 月には、このシナリオをさらに発展させものとして、2025 年時点で FCV を 200 万台程度、水素ステーションを 1,000 箇所程度普及させ、その後は経済原理に基づいて自立的に普及させていくとのシナリオ（図 I -(7)）が発表されている。

また、2011 年 1 月、我が国の主要な自動車メーカー、エネルギー関係企業等の計 13 社が、燃料電池自動車（FCV）の国内市場導入と水素供給インフラ整備に関する共同声明を発表した。この共同声明では、自動車メーカーが FCV 量産車を 2015 年に 4 大都市圏（首都圏、中京、関西、福岡）を中心とした国内市場への導入と一般ユーザーへの販売開始を目指すこと、水素供給事業者が、FCV 量産車の初期市場創出のため、2015 年までに FCV 量産車の販売台数の見通しに応じて 100 箇所程度の水素供給インフラの先行整備を目指すこと、普及支援策や社会受容性向上策等を含む普及戦略について官民共同で構築することを表明している。

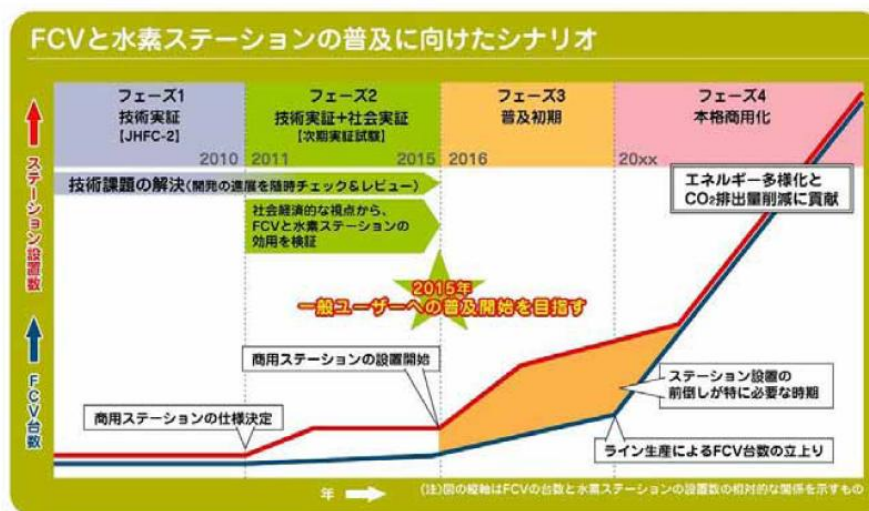


図 I -(6) FCV と水素ステーションの普及シナリオ（2008 年 7 月 FCCJ 発表）

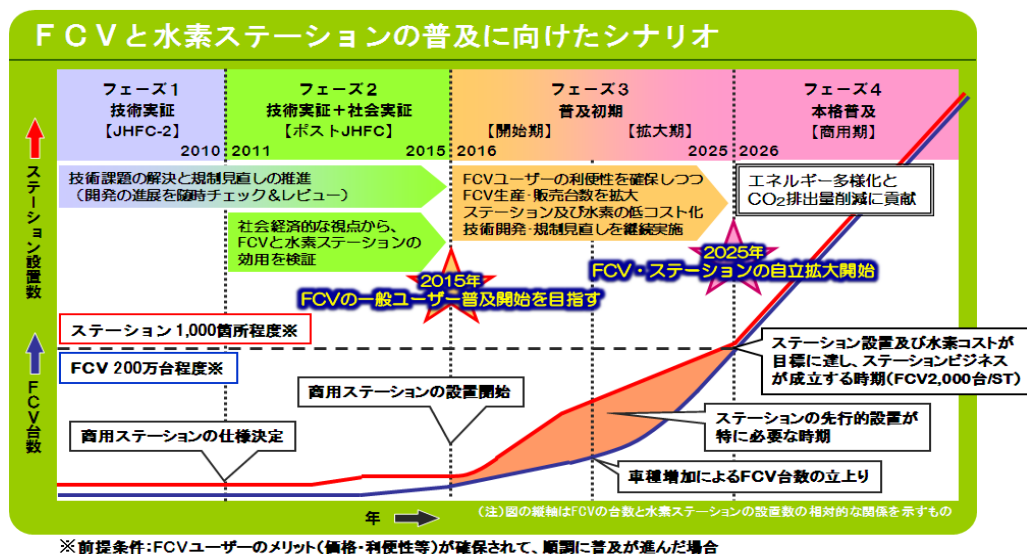


図 I -(7) FCV と水素ステーションの普及シナリオ (2010 年 7 月 FCCJ 発表)

【我が国における水素貯蔵システム (タンク) の動向】

前述のとおり、2015 年からの F C V 販売に向け、我が国の主要な自動車メーカー、エネルギー関係企業等が FCV、および水素インフラの開発に注力している。FCV 販売に向けた大きな課題として FCV のコスト低減が求められている。コスト高の大きな要因としては、稀少材料である白金を用いたスタックと水素貯蔵システム (タンク) にある。水素の体積エネルギー密度はガソリンのわずか三千分の一程度であるため、自動車のような限られた空間に搭載するためには、水素をコンパクトに輸送貯蔵する技術の確立が必要とされる。コンパクトに水素を貯蔵するための方法としては大きく下記の 3 種類の手法が検討されている。

- ① 高圧水素容器 (35MPa、70MPa)。
- ② 液体水素容器。
- ③ 水素貯蔵材料を用いたハイブリッド容器。

しかしながら、高圧水素容器 (35MPa、70MPa) のみが、現時での唯一の実用可能技術であることが実状である。すでに世界各地で実証試験行われており、2015 年の FCV 販売開始時に国内自動車会社は全て高圧水素容器を用いた F C V を市場に導入することで進められている。しかしながら、高圧水素容器は強度と耐久性を確保するための炭素繊維 (CFRP) が非常に高コストなため、現状、70MPa 容器のコストは 300~500 万円とされており、その 80% が炭素繊維の価格とされている。2025~2030 年の F C V 普及期での水素貯蔵システム (タンク) の開発目標を表 I -(4) に示す。水素貯蔵システム (タンク) コストは 10 万円程度となることが求められているため、炭素繊維使用量の大幅な低減や、炭素繊維に代わる高強度材料の開発が望まれる。また、F C V が 500km 走行するために必要とされる水素 5kg を搭載するための容積がガソリン車の燃料タンクに対して容積で約 2.5 倍、重量で約 1.5 倍となっており、車両設計に大きな制約を与えている。その

ため、FCVの本格普及に向けては水素貯蔵容器の軽量化、コンパクト化及び低コスト化が実現できる水素貯蔵システムの開発が必要である。

表 I -(4) FCV 用水素貯蔵システムの開発目標

車載水素貯蔵容器・システム					
総重量	総体積	吸蔵速度	温度範囲	耐久性	コスト
70kg以下	70ℓ以下	5kg/3分	100℃以下	1,000回以上	10万円程度

そこで、FCV 普及期に向けた低コストかつコンパクトな水素貯蔵システムを達成するため、水素貯蔵材料を用いたハイブリッドタンクが期待されている。ハイブリッド容器とは圧縮による水素貯蔵と、水素貯蔵材料による水素貯蔵を同時に行うシステムのことである。このようなハイブリッドタンクは水素貯蔵材料を用いるため、体積貯蔵密度が高く、コンパクト化が実現可能であり、また、低コストな水素貯蔵材料、汎用的な水素タンク（20MPa 程度）を用いることでコストの低減が見込まれる。

しかしながら、水素貯蔵材料を用いた車載用ハイブリッドタンクの実用化・普及のためには、7.5 質量%以上の高い水素貯蔵量、水素貯蔵に最適な水素化エンタルピー（水素化反応の反応熱）、実用に足る反応速度および十分な耐久性などが高い性能が求められている。表 I -(5)にこれまでに開発された水素貯蔵材料の一例を示す。着実に材料性能の向上は見られているが、実用化までのハードルは以前高い。また、水素貯蔵材料に求められるコストは 1000 円/kg 程度とされているが、近未来に有望視されている水素貯蔵材料の中で上記コストを満たすことができる材料はなく、実用化に向け大きな課題が存在しているのが実状である。

表 I -(5) FCV 用水素貯蔵システムの開発目標

材料種	重量比有効水素貯蔵量 (wt%)	体積比有効水素貯蔵量 (kg/ℓ)	水素放出温度 (°C)	備考	
目標値	7.5以上※)	0.07以上※)	100以下	NEDOロードマップ2030年目標値	
合金系	BCC合金	3.2	0.19~0.22	120	-
	ラーベス	1.7	0.10~0.12	25	-
	Mg ₂ Ni	3.6	0.09	250~300	-
金属水素化物	MgH ₂	7.6	0.11	300~400	300℃以上で再吸蔵が可能
	AlH ₃	10.1	0.15	100	500℃以上、5GPa以上で再吸蔵が可能
ホウ素系	Mg(BH ₄) ₂ 系	10	約0.1	300以上	300℃以上で再吸蔵が可能、水素放出速度が遅い
アミド系	Mg(NH ₂) ₂ -LiH系	4.5~5.0	約0.045~0.05	150	200℃以上で再吸蔵が可能

※)水素貯蔵システムとしての目標値

【海外における水素貯蔵システム（タンク）の動向】

a. 米国

米国ではPlug Power社、Ballard Power System社、Hydrogenics社、Nuvera社等がPEFCを商品化しており、出力が数kWから数十kWのフォークリフト、非常用電源等で数kWから市場が形成されつつある。また、FCVについてはカリフォルニア州の燃料電池パートナーシップを中心に実証試験が継続されており、2010年時点で州内に26カ所の水素ステーションの設置と250台のFCVを導入した。2014年までに46カ所の水素ステーションと4,300台のFCVの導入を見込んでいる。

表 I -(6)に示すように、米国エネルギー省（DOE）は水素・燃料電池に関する支援を継続して実施しており、水素・燃料電池に対する強い期待が伺える。

DOE/EERE（エネルギー効率・再生可能エネルギー局）の燃料電池プログラムの2013年度予算要求額は8000万ドル（2012年度は1億362万ドル）。（表 I -(6)）。

表 I -(6) 水素燃料電池プログラムの予算

EERE FCT Funding (\$ in thousands)			
Key Activity	FY 2011 Allocation	FY 2012 Appropriation	FY 2013 Request
Fuel Cell Systems R&D	41,916	44,812	38,000
Hydrogen Fuel R&D	32,122	34,812	27,000
Technology Validation	8,988	9,000	5,000
Market Transformation	0	3,000	0*
Safety, Codes & Standards	6,901	7,000	5,000
Education	0	0	0
Systems Analysis	3,000	3,000	3,000
Manufacturing R&D	2,920	2,000	2,000
Total	\$95,847	\$103,624	\$80,000*

FY 2013 Request = \$13M
FY 2012 Appropriation = \$17.4M

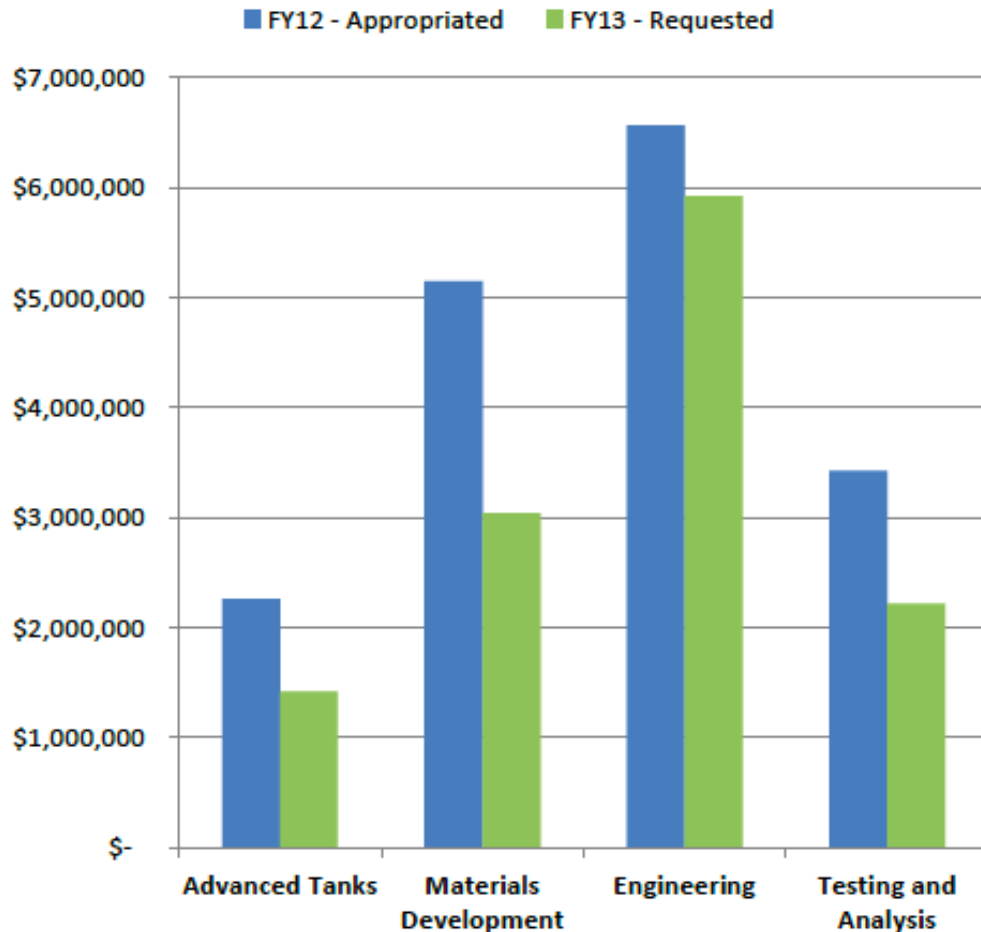


図 I -(8) 水素貯蔵に関する予算

水素貯蔵材料についても開発が進められており、2013年度予算要求額は1300万ドル（2012年度は1740万ドル）となっている（図 I -(8)）。主な目標（2017年目標）は、水素貯蔵密度5.5%以上、体積貯蔵密度40g/L以上、約100°C以下で水素を放出可能である（表 I -(7)）。2010年度で材料開発を目指した3つのセンター・オブ・エクセレンス（CoE）、（金属水素化物CoE、化学的貯蔵CoE、水素吸着CoE）の5年間の活動が終了した。現在は、材料に関わるCoEが開発した材料を実際にタンクに搭載することをミッションとするエンジニアリングCoEが研究開発を進めている外、独立プロジェクトおよびBES（基礎エネルギー科学局）予算による水素貯蔵材料研究が進行中である。

2011年度の主な成果としては、エンジニアリングCoEにてタンクに搭載する材料二種を選択し

たことである。具体的には、液体の化学的水素貯蔵材料および吸着材料である。

表 I -(7) 水素貯蔵材料を利用したシステムのターゲット

Storage Targets	Gravimetric kWh/kg (kg H ₂ /kg system)	Volumetric kWh/L (kg H ₂ /L system)	Costs* \$/kWh net (\$/kg H ₂)
2010	1.5 (0.045)	0.9 (0.028)	TBD (TBD)
2017	1.8 (0.055)	1.3 (0.040)	TBD (TBD)
Ultimate	2.5 (0.075)	2.3 (0.070)	TBD (TBD)

Current Status	Gravimetric (kWh/kg sys)	Volumetric (kWh/L sys)	Costs (\$/kWh)
700 bar compressed (Type IV) ^a	1.7	0.9	18.9
350 bar compressed (Type IV) ^a	1.8	0.6	15.5
Cryo-compressed (276 bar) ^a	1.9	1.4	12.0
Metal Hydride (NaAlH ₄) ^b	0.4	0.4	11.3
Sorbent (MOF-5, 200 bar) ^b	1.7	0.9	18.0
Off-board regenerable (AB) ^b	1.4	1.3	NA

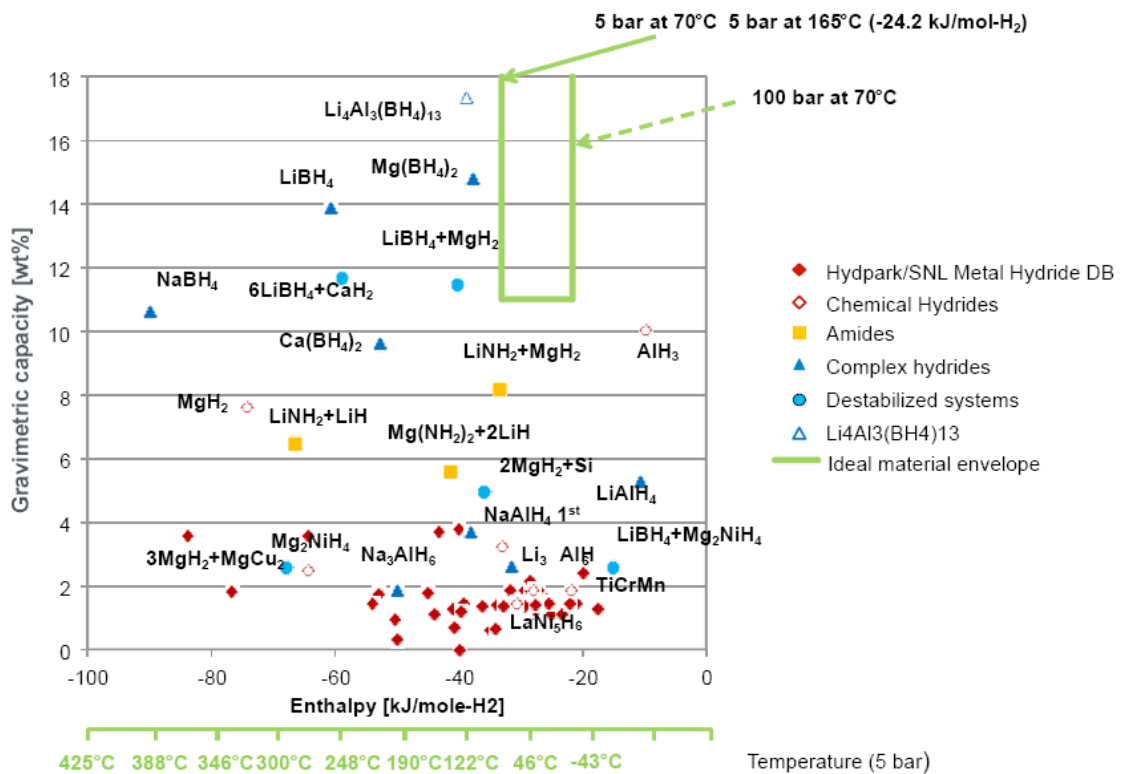


図 I -(9) DOE の水素貯蔵目標値と水素貯蔵マップ

b.欧州

欧州では、燃料電池・水素の EU プロジェクト（FCH JTI）により燃料電池の研究開発が進められており、本プロジェクトには 4 億 5000 万ユーロ（2008～2013）の予算が投入されている。

EU プロジェクトとは別に、ドイツ政府は 4 省（交通建設住宅省、経済技術省、環境省、教育省）が協力した水素・燃料電池技術革新プログラム（NIP）を立ち上げ、官民がリスク負担し、FCV・水素エンジン車および水素供給インフラの技術開発、実証、規格・標準化等を推進している。実証の中心的事業はベルリンおよびハンブルグ市の公共交通機関、国内主要自動車メーカ、エネルギー事業者が参加して 2002 年にスタートしたクリーンエネルギー・パートナーシップ（CEP）であり、2008 年に水素動力車両の走行距離は 50 万 km に達している。

NIP の予算規模は 10 年間で 14 億ユーロとなっている。図 I -(10)に示すように、特に自動車分野に多くの予算を割り当てている。また、NIP の FCV（自動車）分野のロードマップを図 I -(11)に示す。2010 年までの第 1 期が既存技術の改良発展段階、それ以降 2015 年までの第 2 期が市場向け製品開発のための実証期間とされている。

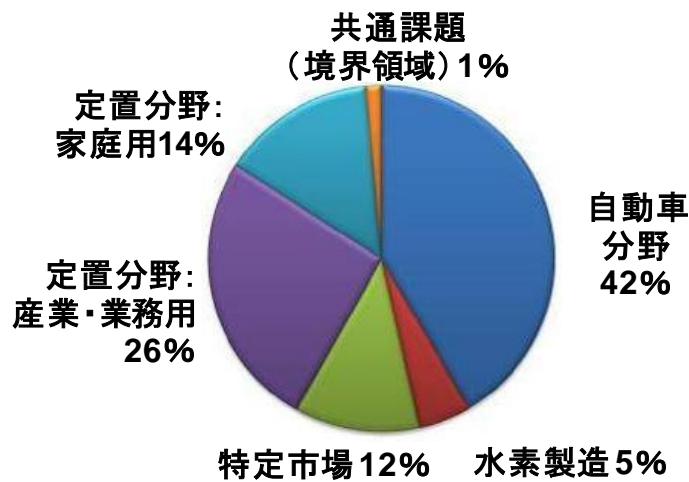


図 I -(10) 独NIPの燃料電池・水素関係の予算内訳

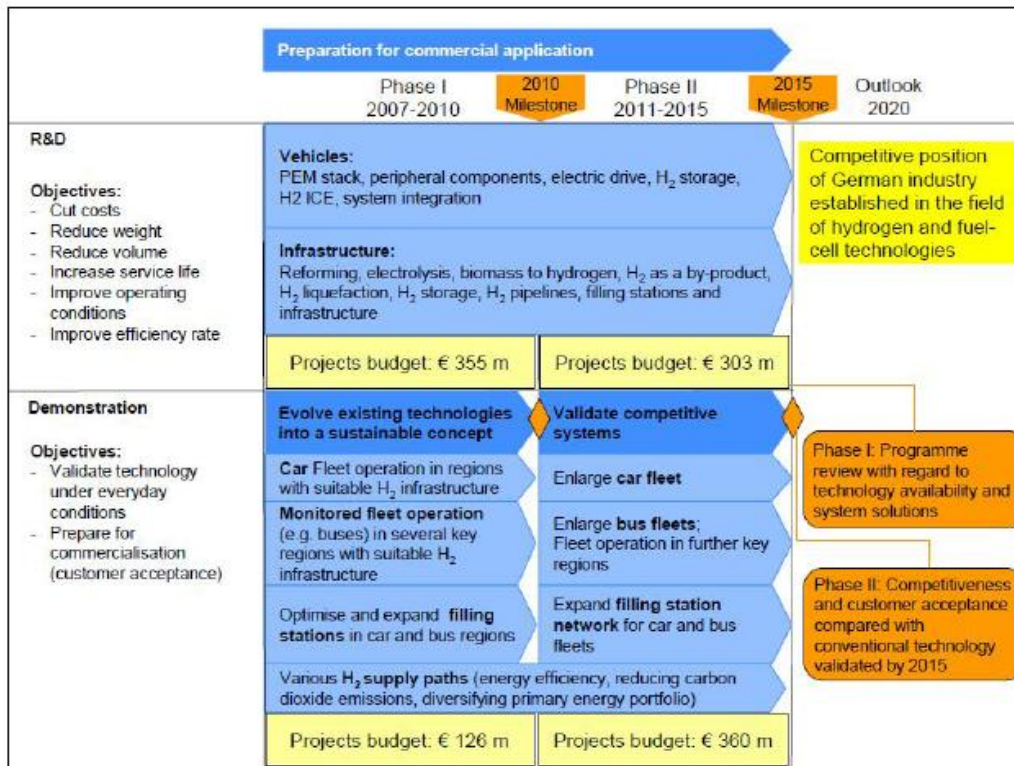


図 I -(11) 独NIPのFCV分野ロードマップ

また、EUの第6次研究開発フレームワークプログラムの一環として2004年3月～2008年8月まで実施されたEUの自動車向け水素貯蔵に関する研究開発プロジェクト「StorHy」では、水素の貯蔵方法に関して、貯蔵方法、貯蔵材料、製造技術、車両上でのタンクのモニタリング方法、自動車事故時の水素タンクの安全性等、広範囲に渡り実施されている。このプロジェクトの総予算1,870万ユーロのうち、1,070万ユーロがEU第6次研究フレームワークプログラムから拠出されている。

水素貯蔵材料についても検討が進められており、ノルウェーのエネルギー技術研究所率いるStorHyの固体貯蔵サブプロジェクトは、水素貯蔵材料の有望な候補として、複合アラネイト（AlH₄化合物）を挙げ、その物理的および化学的挙動に関する基本的な理解等を進めてきた。

しかしながら、固体貯蔵は現在のところ、自動車への適用の機が熟しているとは言えず、FCVの次世代モデルは70 MPaの高圧、または極低温水素貯蔵システムを搭載したものとなっている。

水素貯蔵材料を用いた定置式水素貯蔵装置が商品化されている。Mg水素化物を用いて水素を大量かつコンパクトに貯蔵できる装置で、既に一定数販売されている。わが国へも一台輸入されて試験に供されている。

【標準・規格・基準に係る状況】

a. FCV の状況

FCV の国際標準化については ISO (International Organization for Standardization : 国際標準化機構) の中に設置された TC22 (Technical Committee 22 : 第 22 専門委員会) /SC21 (Sub-committees 21 : 分科委員会) および TC197 で進められている。規格化の活動については ISO/TC22/SC21 (電気自動車) の中に設置された WG1 (安全) と WG2 (性能) の 2 つの WG (作業会) および TC197 (水素技術) の中に設置された WG5 (水素充填コネクタ)、WG6 (車載用圧縮水素容器)、WG12 (FCV 用水素製品仕様) の 3 つの WG 中でそれぞれ検討が行われている。日本は前記の WG のうち WG2(性能)および WG12 (FCV 用水素製品仕様) のコンビナを担当しており、ISO の審議において日本がリードし国際標準化を進めている。ISO 規格として、これまでに 6 件 (WG1 : 3 件 (電池・機能・電気)、WG2 : 2 件 (燃費・EV 排ガス燃費試験法)、WG5 : 1 件 (水素充填コネクタ 35MPa)) の IS (International Standard : 国際規格) が発行されている。

また、2 件 (WG6、WG12) の TS および 1 件 (WG2/TF1 : 最高速) の TR (Technical Report : 技術報告書) が発行されている。今後も、NEDO で取得する技術データを活用する等、産学官連携による国際標準化活動を推進し、日本が国際会議の議論をリード等してゆくことが益々重要となる。

FCV の国内規制見直しについては、FCV に搭載する車載用圧縮水素容器および付属品について、貯蔵圧力のさらなる高圧化 (70MPa) および軽量・低コスト化のために技術基準の見直しを検討し、規制適正化を進めている。

b. 水素インフラの状況

水素インフラの国際標準化については ISO の中に設置された TC197 (水素技術) で進められている。規格化の活動については TC197 の中に設置された WG5 から WG15 の 10 の WG、および 1 つの Ad-Hoc (水素部品) グループの中でそれぞれ検討が行われている。水素インフラ関連の国際標準化の取り組みは比較的遅れていたが、近年 3 つの WG (WG12 : FCV 用水素製品仕様、WG13 : 水素検知器、WG14 : 定置用 FC 水素製品仕様) で日本がコンビナとなり、国際標準化を推進している。

ISO 規格として、これまでに 4 件 (WG8 : 水電解水素製造装置、WG9 : 改質器、WG10 : MH 容器、WG13 : 水素検知器) の IS が発行されている。今後も、NEDO で取得する技術データの活用や水素インフラ関連業界との連携強化等、産学官連携による国際標準化活動を推進し、国際会議の議論に日本の意見を反映させてゆくことが益々重要となる。

水素インフラの国内規制見直しについては、FCV の導入に向けて 35MPa 充填対応水素スタンド等の水素インフラに係わる規制見直しが実施されている。今後の FCV の普及拡

大に向けて更なる高圧化（70MPa）への対応が必須であり、70MPa 充填対応水素スタンドの技術基準策定のためのデータ取得が実施されている。

2.2 事業の目的

燃料電池自動車の燃料として期待されている水素は、様々なエネルギー資源から製造されるエネルギー媒体である。水素は圧縮ガスとして現在は輸送貯蔵される場合が多いが、室温で数十気圧以上の圧力では超臨界状態となり、圧縮する効率が圧力と共に低下することが知られている。また、圧力容器に使われている材料には高価かつ再利用しがたいとされるものもあって、圧縮ガスよりもより優れた水素の輸送貯蔵法が求められている。

燃料電池自動車に大量の水素をより安全・簡便・効率的かつ低コストに輸送するための技術として、水素貯蔵材料の有用性に関しては論を待たないが、実用化・普及のためには水素貯蔵能力等の大幅な性能向上が必要である。車載用には 7.5 質量%以上の高い水素貯蔵量、水素貯蔵に最適な水素化エンタルピー（水素化反応の反応熱）、実用に足る反応速度および十分な耐久性などが求められる性能である。また、水素貯蔵材料は 1970 年初頭にその概念が示された材料であり、そのわずか 20 年後にはニッケル水素電池用の電極材料として商品化されたという経緯がある。短期間で商品に結びつける必要に迫られて、材料としての基礎研究は発見以来の 40 年弱の間、十分になされてきたとは言いがたい。これらの材料開発にあたり水素貯蔵材料に関する基本原理から解明し、それに基づいて応用技術の発展を図らなければ、ブレークスルーはもたらされない。

本事業では、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の解明及び材料の応用技術に必要な基盤研究を幅広い分野で横断的に行い、水素貯蔵材料の基本原理の解明、計算科学等材料研究への応用技術の基礎を確立する。それにより得られた成果を水素貯蔵材料の開発指針として産業界に提供することにより、水素社会の真の実現に必要な基盤技術の確立を促進することを目的とする。

2.3 事業の位置づけ

NEDO は、平成 23 年度現在、本事業の他、「水素製造・輸送・貯蔵システム等技術開発」「水素先端科学基礎研究事業」「地域水素供給インフラ技術・社会実証」と併せて、4 つの事業を推進している。水素貯蔵材料・貯蔵システムについては、「水素安全利用等基盤技術開発」（平成 19 年度終了事業）および後継事業である「水素製造・輸送・貯蔵システム等技術開発」の中で実施されていた（水素貯蔵材料及び水素貯蔵材料を用いた水素貯蔵システムに関する事業については平成 22 年度終了）。本事業は後者の水素貯蔵材料関連プロジェクトと密接に連携しつつ、推進した。

産業界等における水素貯蔵材料の開発を通しての代表的な実用化・応用先としては、燃料

電池自動車（FCV）用の水素貯蔵容器を想定している。具体的には、「NEDO 燃料電池・水素技術ロードマップ 2010(平成 22 年 7 月)」の「水素貯蔵技術ロードマップ」（図 I -(12)）に示すとおり、燃料電池自動車の、水素貯蔵材料を内蔵した高压水素容器、すなわちハイブリッド容器である。NEDO はこのロードマップにおいて、本事業を革新的な水素貯蔵材料に必要とされる貯蔵メカニズムを解明するための基盤研究に位置づけている。

本事業は、水素貯蔵技術にブレークスルーをもたらす基礎的な研究開発を実施する事業である。また、これにより、水素貯蔵材料に関する世界トップレベルの我が国の技術力を、一層強化することも見通している。

国内研究機関を結集した緊密かつ柔軟なネットワークを基盤に集中的な研究開発を実施し、また、若手研究者、計算科学・放射光や中性子を初めとする分析科学などの異分野の研究者を積極的に登用し、さらに国外トップラボである米国ロスアラモス研究所との共同研究・連携により、水素貯蔵材料の構造解析等に「大強度陽子加速器（J-PARC）」や「Los Alamos Neutron Science Center:(LANSCE)」といった量子ビーム施設の相互活用やシミュレーション技術等を補完することも含めて、強力な実施体制を構築して研究開発課題に取り組んでいる。水素貯蔵材料の構造物性測定や反応機構解明の基礎となる基盤研究を高度化することを通して、材料科学・技術の進歩に対しても大きく貢献するものであり、J-PARC における中性子全散乱装置による高度な材料解析手法の構築を初めとする様々な研究成果については、その汎用性・応用性が極めて高いといえる。

水素貯蔵材料は実用化までのハードルが依然高いため、「水素貯蔵ロードマップ」に示すとおり、長期的及び段階的に推進する必要がある。本事業で得られた開発指針や先端的評価解析手法を産業界が活用することで、水素貯蔵材料の開発を加速し、2025 年頃の水素貯蔵材料容器システムとしての実用化を目指す。

水素貯蔵技術ロードマップ

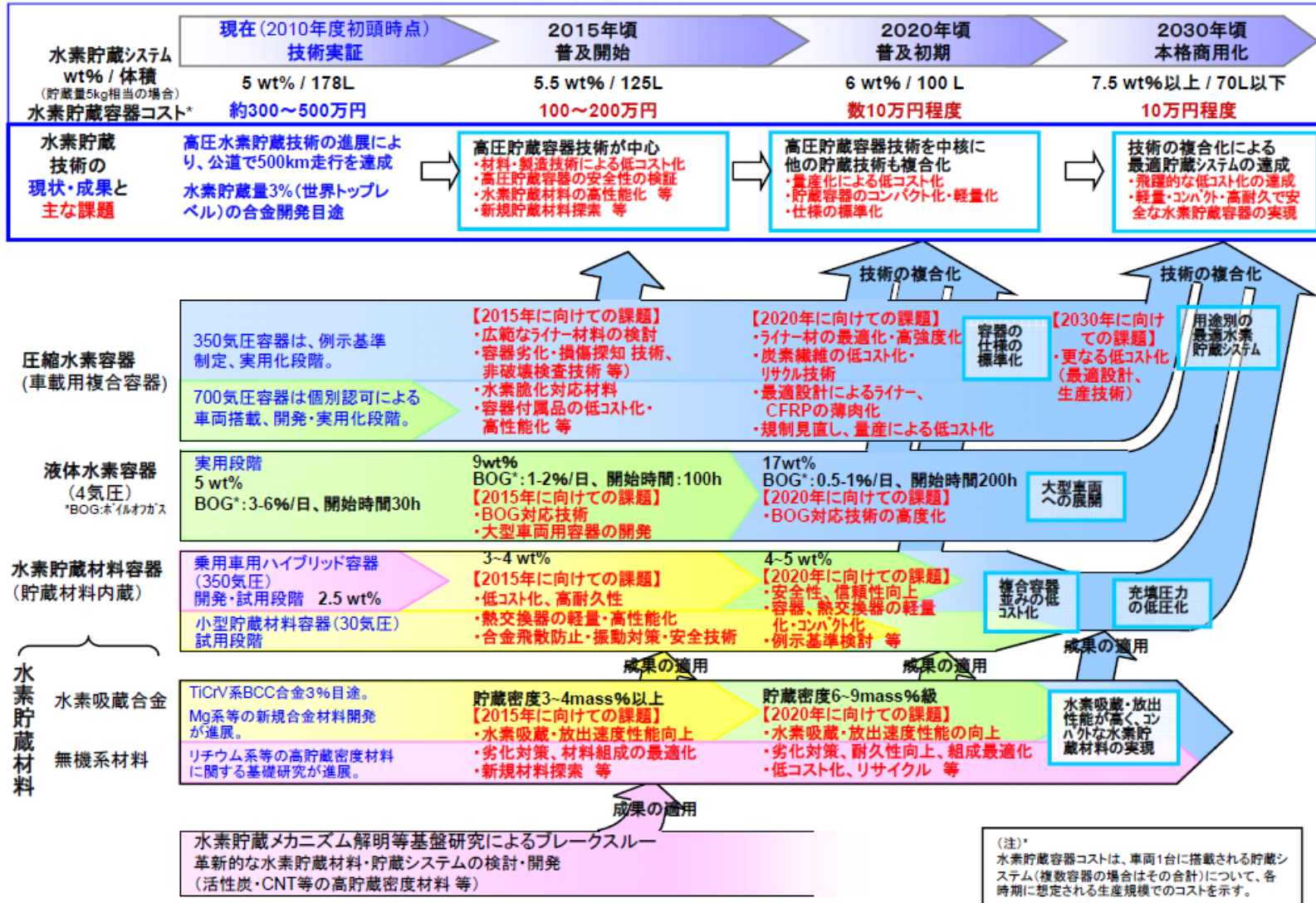


図 I -(12) 水素貯蔵ロードマップ (2010年7月)

II. 研究開発マネジメントについて

1. 事業の目標

本事業では、水素貯蔵材料の応用技術に必要な知見を得るための基礎研究を幅広い分野で行い、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するとともに、その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することによって、水素社会の真の実現に貢献する。

将来の燃料電池車の技術動向・市場動向を見通すと、官民を上げて燃料電池車の普及開始を目指す2015年以降の中長期的な視点においては、高圧水素貯蔵方式よりもコンパクトで効率的な水素貯蔵システムに対するニーズはより高まるものと想定される。そのため、それに応えうる実用特性を有する水素貯蔵材料が必要とされる。

本事業の具体的な目標設定にあたっては、貯蔵材料の実用特性値などについて材料開発的な数値目標等を設定するのではなく、それぞれの研究開発項目毎に得意とする基礎研究アプローチによって、水素貯蔵材料の実験・解析手法の高度化を通して基礎的知見を獲得し、開発指針を提供することに重点をおいた。

以上を踏まえて、本事業全体の研究開発目標と、研究開発項目毎の目標について、中間目標（平成21年度）、最終目標（平成23年度）を以下のように設定した。

【事業全体の研究開発の目標】

中間目標（平成21年度）

- ・水素貯蔵材料の構造解析、貯蔵原理の基礎解明等を進め、水素貯蔵材料の開発指針作成の方向性を定める。

最終目標（平成23年度）

- ・水素貯蔵材料の構造解析、貯蔵機構の原理解明等を実施して、高圧水素貯蔵方式よりコンパクトで効率的な水素貯蔵材料の開発指針を提供する。

【研究開発項目毎の研究開発の目標】

研究開発項目① 金属系水素貯蔵材料の基礎研究

中間目標：金属系水素貯蔵材料の構造解析を高度化し、水素吸蔵・放出反応特性の理解および反応機構の解明への道筋を見出す。

最終目標：金属系水素貯蔵材料の開発指針を提示する。

研究開発項目② 非金属系水素貯蔵材料の基礎研究

中間目標：ナノ複合水素貯蔵材料の反応機構解明のための指針を得るとともに、電子状態や

構造安定性を解明する。

最終目標：非金属系水素貯蔵材料の開発指針を提示する。

研究開発項目③ 水素と材料の相互作用の実験的解明

中間目標：水素と材料との相互作用により出現する構造の変化などの研究から、水素貯蔵材料の開発指針作成の方向性を定めるための基礎知見を獲得する。

最終目標：高濃度水素化物の開発指針を提示する。

研究開発項目④ 計算科学による水素貯蔵材料の基盤研究

中間目標：種々の水素吸蔵材料について、電子密度分布、最安定な水素位置等を明らかにし、吸蔵特性等に寄与するマイクロ構造等に関する指針を得る。

最終目標：計算科学的手法による開発指針を提示する。

研究開発項目⑤ 中性子実験装置による水素貯蔵材料に関する共通基盤研究

中間目標：J-PARCにおける中性子全散乱装置の運用を開始し、中性子全散乱装置の性能を実証するとともに、水素位置情報の精密測定に用いる中性子制御デバイスの仕様を策定する。

最終目標：基盤技術としての中性子散乱法を確立する。

2. 事業の計画内容

2.1 研究開発の内容

【研究開発の実施期間】

本事業の研究開発の期間は、平成 19 年度から平成 23 年度までの 5 年間である。

【研究開発予算】

表Ⅱ-(1)に、研究開発項目毎の予算の推移を示す。特に、中性子Gについては、国内初となる中性子全散乱装置の建設に潤沢な投資が必要であり、初期の3年間で約10億円をかけて、本格供用に向けた準備を整える等、国内初となる大型研究設備を導入する委託先に予算を重点配分した。

表Ⅱ-(1) 研究開発予算（研究開発項目毎） (百万円)

研究G	会計・勘定	19年度	20年度	21年度	22年度	23年度	合計
金属系 G	特別会計（需給）	149	148	273	184	78	829
	加速財源	0	11	40	0	0	51
	小計	149	158	313	184	78	880
非金属系 G	特別会計（需給）	146	99	114	142	84	585
	加速財源	0	30	5	0	0	35
	小計	146	129	119	142	84	620
材料物性 G	特別会計（需給）	166	160	155	223	178	882
	加速財源	0	64	22	0	0	86
	小計	166	224	177	223	178	968
計算科学 G	特別会計（需給）	98	117	167	126	139	647
	加速財源	0	0	80	0	0	80
	小計	98	117	247	126	139	727
中性子 G	特別会計（需給）	198	384	291	168	103	1,153
	加速財源	0	105	122	0	0	227
	小計	198	489	413	168	103	1,380
合計	特別会計（需給）	757	908	1,000	843	580	4,088
	加速財源	0	210	269	0	0	479
	合計	757	1,118	1,269	843	580	4,567

【研究開発全体の計画内容】

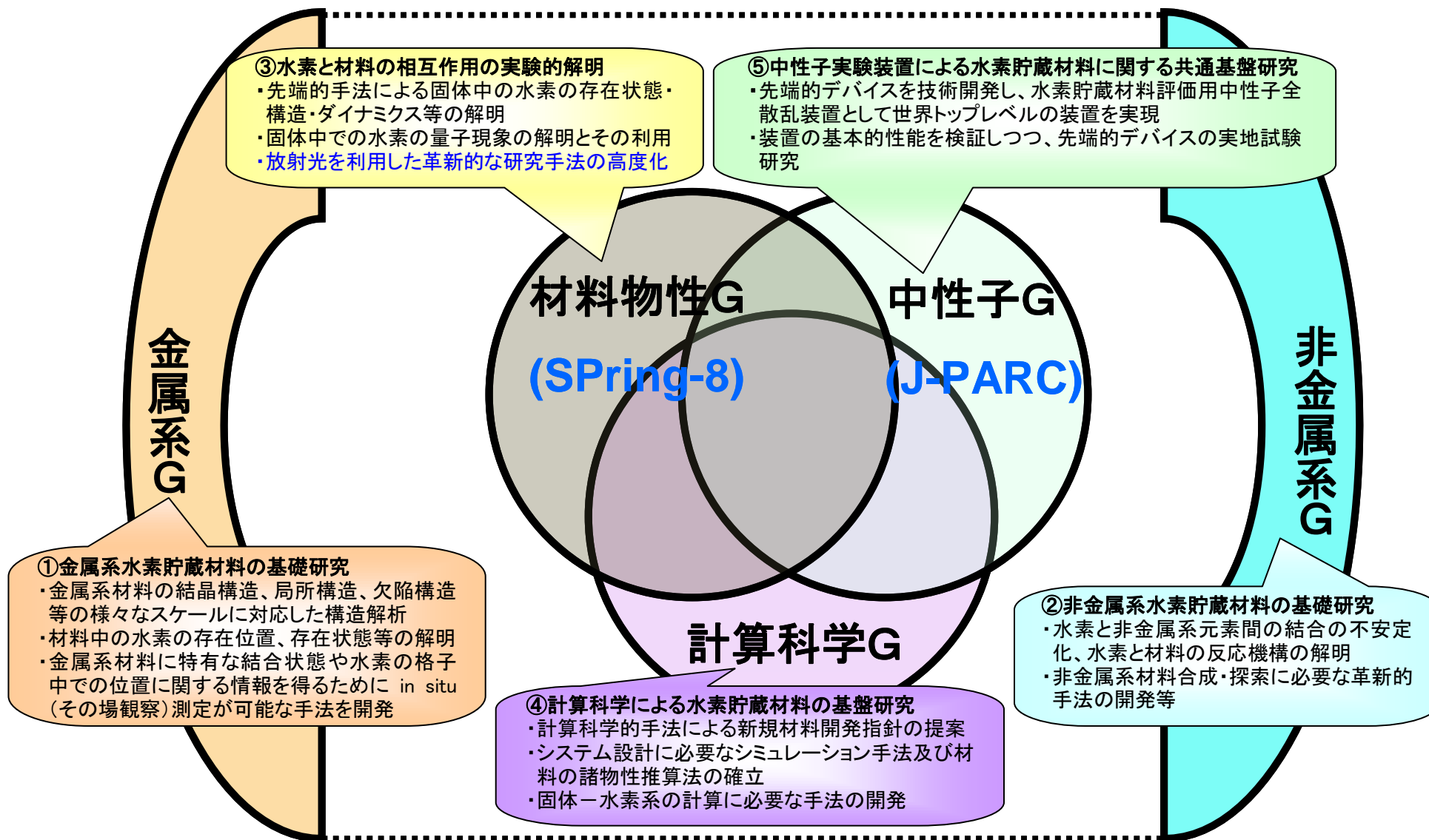
本事業では、高性能かつ先端的水素貯蔵材料開発に必要な水素貯蔵に関する基本原理の解明、および材料の応用技術に必要な基盤研究を幅広い分野で横断的に行う。特に、材料と水素の相互作用・構造等の解明のため大型放射光施設（SPring-8）及び大強度陽子加速器（J-PARC）のような世界に誇る大規模量子ビーム施設を活用した極めて高度な解析技術を確立し、材料の個々の性質に即した水素貯蔵材料の基本原理の解明、計算科学等材料研究への応用技術の基礎を確立する。

研究開発の全体構成としては、以下の5つの研究開発項目を担当するグループが、プロジェクトリーダー（PL）のもと相互に連携しながら、総合的かつ一体的に事業を推進する。

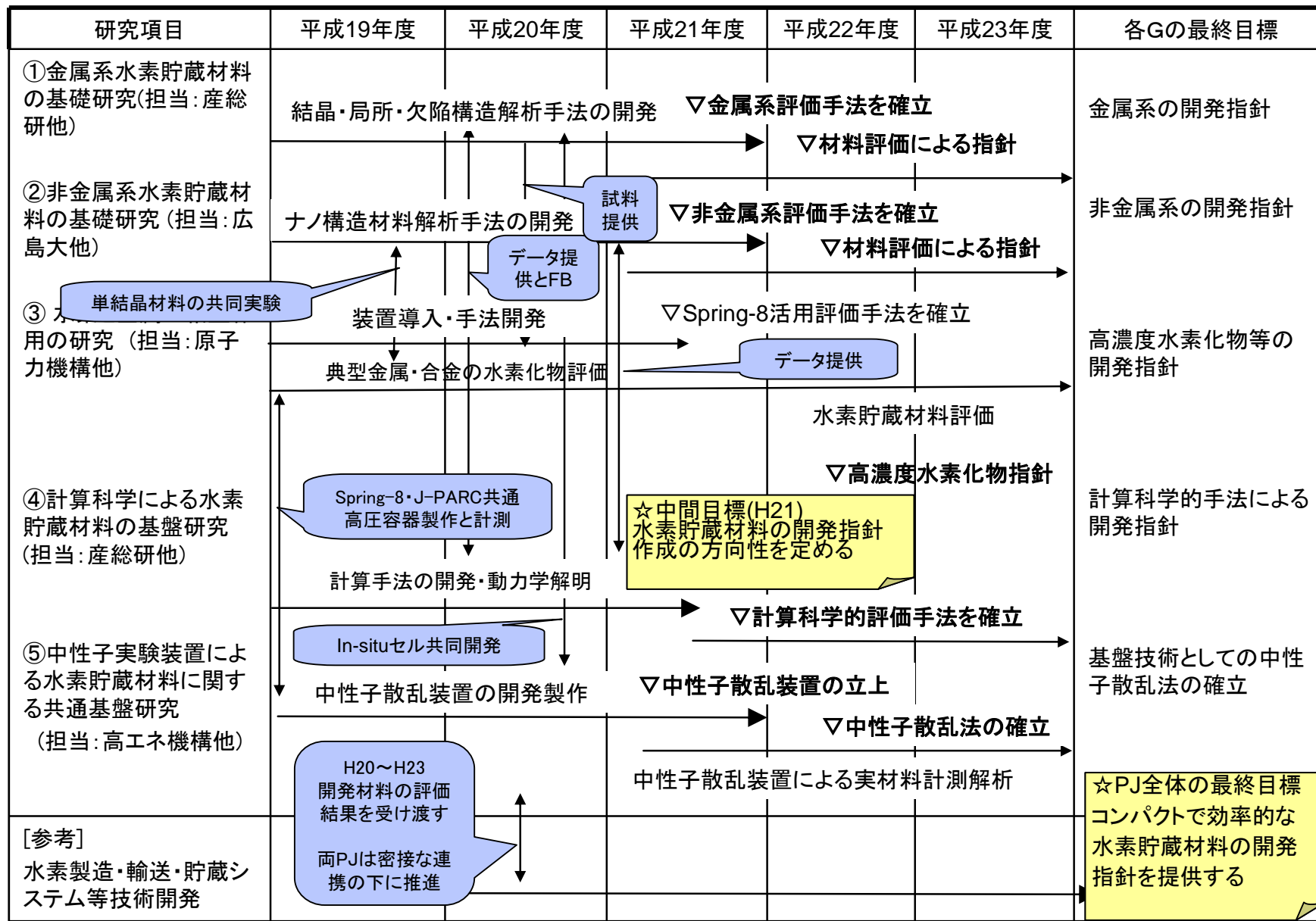
- 研究開発項目① 金属系水素貯蔵材料の基礎研究・・・・・・・・・・金属系材料 G
- 研究開発項目② 非金属系水素貯蔵材料の基礎研究・・・・・・・・・・非金属系材料 G
- 研究開発項目③ 水素と材料の相互作用の実験的解明・・・・・・・・・・材料物性 G
- 研究開発項目④ 計算科学による水素貯蔵材料の基盤研究・・・・・・・・・・計算科学 G
- 研究開発項目⑤ 中性子実験装置による水素貯蔵材料に関する共通基盤研究・・・中性子 G

図Ⅱ-(1)に、研究開発グループの相互関係について示す。プロジェクトを推進する上で、金属系 G と非金属系 G は、それぞれの保有する水素貯蔵材料に関する材料科学的基礎研究アプローチを活用するとともに、材料物性 G の保有する放射光による構造物性の研究アプローチ、中性子 G の構築する全散乱測定による研究アプローチ、ならびに計算科学 G の保有する材料の特性予測などの研究アプローチを相互補完的・融合的に活用して、プロジェクトの成果最大化を図る。

本事業の研究開発計画を、図Ⅱ-(2)に、プロジェクト全体のマスタープランとして示す。5つの研究グループは、それぞれの保有する研究アプローチによって、水素貯蔵材料の構造解析、貯蔵原理の基礎解明等を進めるにあたって、研究用試料や材料評価・計算結果の受け渡しによる相互補完・協力のみならず、研究手法そのものを共同構築することなどを通して、中間目標としての水素貯蔵材料の開発指針作成の方向性を定める。さらに、構築した研究手法をフルに活用して材料の評価・解析等を進め、最終目標としてのコンパクトで効率的な水素貯蔵材料の開発指針提供を目指す。



図II-(1) 研究開発グループの相互関係



図II-(2) プロジェクト全体の研究マスタープラン

【研究開発項目毎の計画内容】

2.1.1 「金属系水素貯蔵材料の基礎研究」

金属系材料を対象とした実験的アプローチによる基礎研究を行う。種々の高度な測定手法を駆使して、結晶構造、局所構造、欠陥構造等の様々なスケールに対応した構造を解析する。反応中の「その場観察法」によるキャラクタリゼーションの結果をもとに、水素吸蔵特性を考える上で重要な因子の特定、反応機構の解明等を進める。より詳細な情報を得るための測定および解析方法の高度化、中でもその場観察法、またはそれに準じたリアルな状態での測定を実現するための手法開発を併せて行う。X線/中性子回折・散乱法、陽電子消滅法、透過電子顕微鏡および核磁気共鳴法など、有効な構造解析手法の高度化を図るとともに、これらのうち複数の手法を用いて、例えば BCC 合金、ラーベス相合金および積層合金などから選択した材料系の構造と反応機構について多面的な解析を進める。得られた解析結果をもとに、主に、結晶格子の膨張挙動、水素の占有分布、格子欠陥の種類・密度などの重要な構造因子と水素吸蔵・放出特性との間の相関を詳細に検討することにより、高性能貯蔵材料の開発指針を導出する。また、ロスアラモス研究所とは中性子全散乱法を用いた「その場観察」測定環境の構築と、産総研において合成した試料の結晶構造・局所構造解析を実施する。また、X線と中性子を相補的に活用した構造解析、乱れた構造のモデリングなどの手法を検討することにより、構造解析の高度化を図る。

2.1.1.1 結晶構造および局所構造の解析（産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門）

X線回折法および中性子回折・散乱法により、水素吸蔵材料の結晶構造および局所構造を調べる。水素の情報を得るための限られた手法である中性子回折・散乱法を利用して、水素の位置を含めた結晶構造解析および水素原子周りの局所構造解析を進める。そのために、本事業において J-PARC 内に建設される中性子全散乱装置などを用いる。また、SPring-8 のグループとの協力により、高輝度 X 線を活用した精密回折測定および反応を追跡する時分割測定にも着手する。しかしながら、これら量子ビームを利用できる機会は限られているため、これを補完する手段として、実験室用の高性能な X 線構造解析装置を導入し、合金試料および水素化物試料について、金属格子に関する詳細解析、および種々の水素化条件による構造変化の測定などを行う。その場 X 線回折のための水素導入試料室を製作し、より高い平衡圧力をもつ水素化物相の構造解析を可能とする。また、中性子グループ、ロスアラモス研との連携により、中性子回折・散乱法における「その場」測定の高度化を図り、X 線構造解析の結果と併せて、材料中の水素の占有状態に関するより詳細な知見を導く。

2.1.1.2 局所構造および水素の存在状態の解析

(産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門、計測フロンティア研究部門)

核磁気共鳴法(NMR)を用いて、水素の存在位置、存在状態等を調べる。水素(H, D)および金属元素の NMR を駆使し、X線・中性子を用いた構造解析を相補的に用いることにより、より詳細に局所構造および水素の存在状態を検討する。また、緩和時間等の測定により、金属中の水素の拡散挙動を調べる。水素雰囲気での測定が可能な試料セルの試作を行うとともに、金属水素化物に適した測定方法の探索、その場観察手法、またはそれに準じたリアルな状態での測定手法の開発等を行う。さらに、その場 NMR 測定を用いて水素化物相中の水素の状態の解析を進める。とくに V 基水素化物の水素圧力依存性を中心に詳細に調べる。また、マジック角回転法 (MAS) によるデータの高精度化を図り、水素化物中に含まれる水素の相の帰属、占有サイトの同定および水素量の評価を行う。

2.1.1.3 欠陥構造・ナノ構造の解析 (産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門)

金属系材料が水素を吸蔵する際に導入される転位や空孔などの格子欠陥の詳細、および欠陥生成のメカニズムについて、陽電子消滅測定、電子顕微鏡観察などの手法を用いて調べる。その結果に基づき、欠陥生成を考慮した水素化反応のメカニズム、欠陥生成が水素化特性に及ぼす影響等について検討する。さらに陽電子消滅法を用いて、水素化時に導入される空孔の周りの原子配置に関する解析を進める。また、透過電子顕微鏡観察を用いて二相共存状態の詳細観察、脱水素過程のその場観察などを試み、水素化・脱水素化の機構の解明に繋げる。

上記 2.1.1.1~2.1.1.3 において研究対象としては、 AB_5 系、 AB_2 系、それらを組み合わせた積層構造をもつ系、BCC または類似構造をもつ系を中心に異なる複数の手法を組み合わせ、多面的な解析を進め、主に結晶格子の膨張挙動、水素の占有分布、格子欠陥の種類・密度などの重要な構造因子と水素吸蔵・放出特性との間の相関を詳細に検討することにより、高性能貯蔵材料の開発指針を導出する。

2.1.1.4 水素貯蔵材料の研究動向および先端的測定手法に関する調査

(産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門、計測フロンティア研究部門)

水素貯蔵材料の海外における研究開発動向および本研究の推進に必要な先端的測定手法に関する情報を得るために、米国、欧州等での海外調査を適宜実施する。

2.1.1.5 ロスアラモス国立研究所との共同研究

(産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門—再委託 米国ロスアラモス国立研究所)

水素貯蔵材料の革新的性能向上に必要な条件等を明らかにすることを目指し、産業技術総合研究所とロスアラモス国立研究所は、以下の4つの内容について国際共同研究を実施する。

- ・ロスアラモス国立研究所が保有する世界トップレベルの量子ビーム（中性子線）施設であるロスアラモス中性子科学センター（LANSCE）を活用し、水素貯蔵材料のための高度な構造解析手法の研究を行う。とくに、中性子粉末回折装置（NPDF）を用いた結晶構造・局所構造の解析手法を、当プロジェクトでの中性子実験装置による研究へ応用し、発展させることを目指す。
- ・ロスアラモス国立研究所が得意とする中性子回折に関するソフトウェア技術を活用し、本事業で建設する中性子散乱装置からのデータ取得とその解析に適宜反映させる。
- ・中性子全散乱法を用いた「その場観察」測定環境の構築を行い、これを用いて産総研で合成した試料の結晶構造・局所構造解析を実施する。
- ・X線と中性子を相補的に活用した構造解析、乱れた構造のモデリングなどの手法を検討することにより、構造解析の高精度化を図る。

2.1.1.6 豊田中央研究所との共同研究

（産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門、計測フロンティア研究部門
—共同実施 豊田中央研究所）

燃料電池自動車に搭載する水素貯蔵材料の性能向上に必要な条件等を明らかにすることを旨とし、産業技術総合研究所と豊田中央研究所は、以下の内容について共同研究を実施する。

- ・上記 2.1.1.1～2.1.1.3 において構築した産業技術総合研究所の解析技術を用いて、豊田中央研究所において合成および性能評価された水素貯蔵材料の構造解析を行い、その結果をもとに共同で水素貯蔵性能の支配因子を検討し、性能向上への方策を見出すことを目的とする。

2.1.1.7 微細構造および欠陥構造の解析

（産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門
—再委託先 九州大学）

透過型電子顕微鏡を用いて得られる知見に基づく材料開発の指針の提示を目的として、金属系水素貯蔵材料の微細構造および欠陥構造の解析を行う。透過型電子顕微鏡により、微細構造として水素化物生成時の界面の状態など、欠陥構造として格子欠陥の種類や密度の反応に伴う変化などを解析する。解析結果と各水素貯蔵特性、たとえば水素吸蔵量、平衡水素圧力、繰り返し吸蔵特性などとの間の相関性を検討し、微細構造や欠陥生成が水素貯蔵特性へ及ぼす効果を明らかにし、効果発現のメカニズムを解明する。その結果に基づき、材料開発のための指針を導出する。

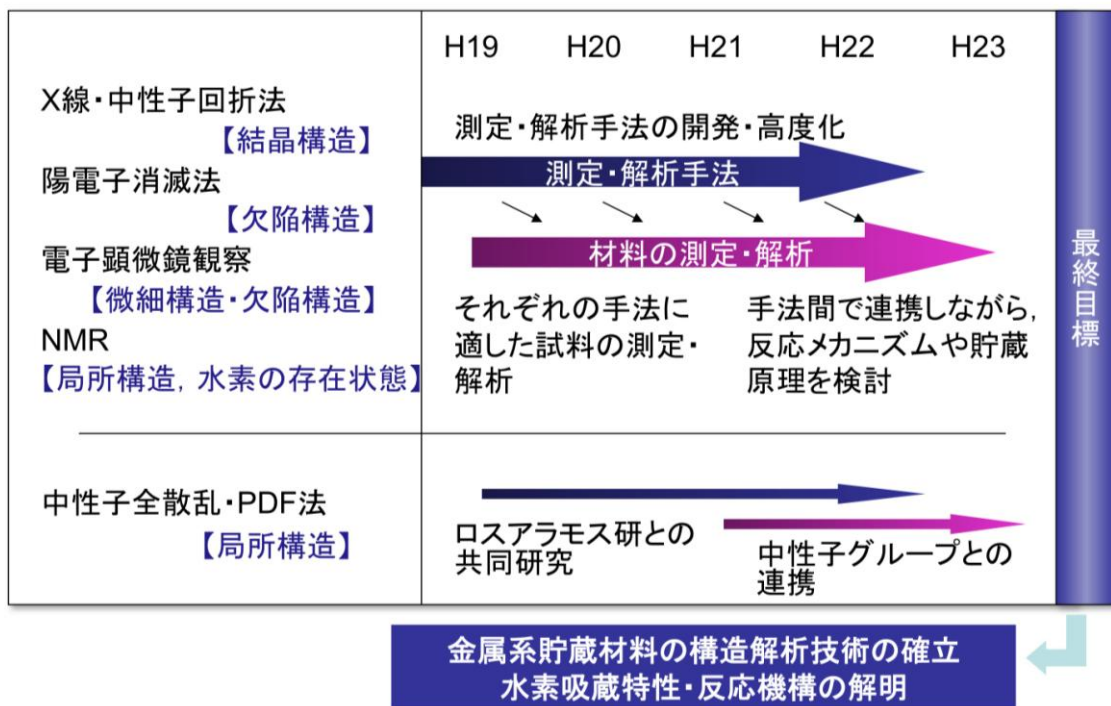
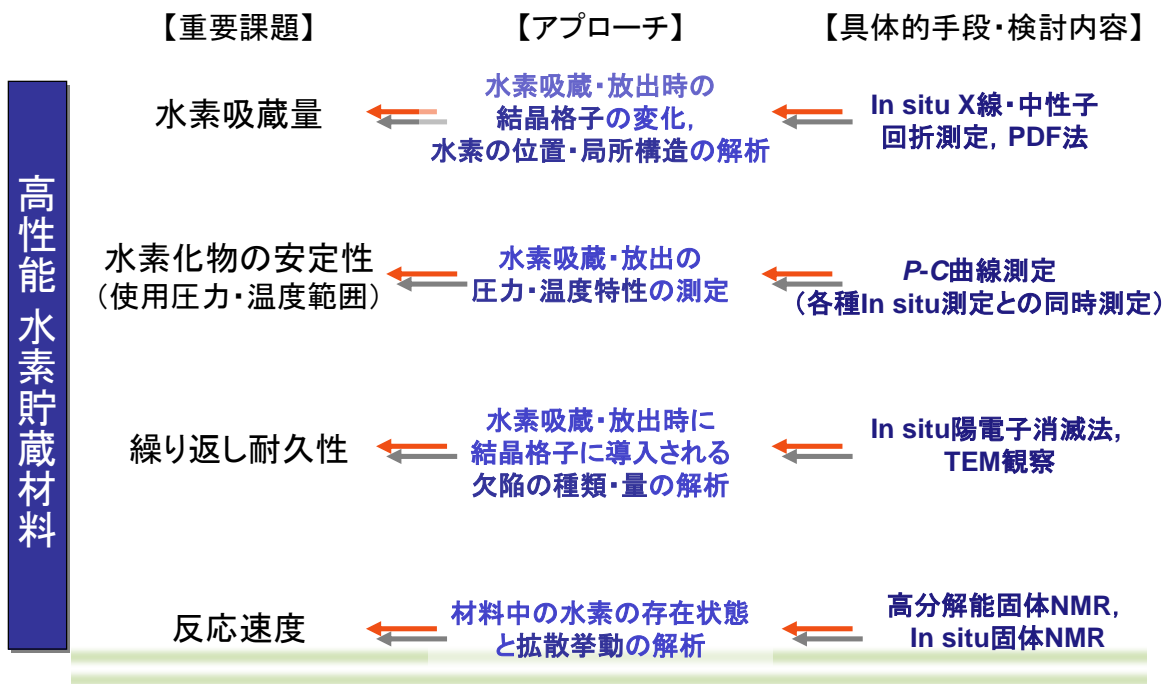


図 II-(3) 「金属系水素貯蔵材料の基礎研究」の研究開発計画

2.1.2 「非金属系水素貯蔵材料の基礎研究」

軽元素系水素貯蔵材料(NaAlH_4 , MgH_2 , Li-Mg-N-H 等)の重量水素密度は水素吸蔵合金に比べ大きく、水素貯蔵タンク軽量化をはかることが可能である。しかし、これらの材料の水素吸蔵・放出速度、反応温度および水素貯蔵量は実用的な水素貯蔵材料として不十分である。燃料電池自動車には水素吸蔵・放出速度が速く、不安定（生成熱の絶対値が小）で、水素貯蔵量の多い材料が必要である。このような特性は従来の軽元素材料のみでは達成できず、触媒や複数の水素化物等のナノ複合化によって可能になるものと考えられている。ところが、ナノ複合水素貯蔵材料の研究は試行錯誤的に行われてきており、水素貯蔵機構を明らかにすることが高性能水素貯蔵材料開発には不可欠である。そこで、本研究開発では非金属系水素貯蔵材料（ナノ複合水素貯蔵材料）の反応機構を解明し、高性能水素貯蔵材料として応用するために必要な基盤技術の原理を確立する。さらに、アンモニアボラン系ナノ複合水素貯蔵材料等高容量非金属系材料を作製してその場観察・分析や放射光、中性子散乱、を駆使することによる組織、構造、物性の解析を行う。また、水素化物薄膜や単結晶を作製して、解析を進め、ナノ複合材料、単結晶、薄膜試料の解析結果を有機的に結合して反応機構解明を進め、反応速度と構造安定性を制御するための指針を得る。なお、放射光、中性子散乱を用いた解析では材料物性グループ、中性子グループと連携し、計算科学グループから第一原理計算による解析支援を受ける。

2.1.2.1 ナノ複合水素貯蔵材料の作製、解析とその場分析

(広島大学 先進機能物質研究センター)

広島大学の実験研究グループはナノ複合水素貯蔵材料を合成するための極限反応技術とその場(in situ)分析技術を確立する。その場分析技術を用いてナノ複合水素貯蔵材料の種々の吸蔵状態での形態変化、組織変化、構造変化、触媒の化学状態変化等を解析し、反応機構解明のための指針を得る。広島大学の理論グループは、第一原理手法により非金属系水素貯蔵材料（ナノ複合水素貯蔵材料）の動的挙動の解析、電子状態や構造安定性を解明する。また、ロスアラモス国立研究所とはアンモニアボラン系ナノ複合水素貯蔵材料に関する基礎研究を行う。

2.1.2.2 その場電子顕微鏡観察による反応機構解析

(北海道大学大学院工学研究科材料科学専攻機能材料学研究室)

透過電子顕微鏡を用い、アンモニアボラン系、 MgH_2 系、 NaAlH_4 系等のナノ複合水素貯蔵材料を中心として加熱分解過程と水素化過程のその場観察と反応機構解明を目指す。

電子顕微鏡内で水素吸蔵材料の形成過程をその場観察するために、従来の環境セルに機能を付加した加熱型環境セルを作製し、表面活性な水素吸蔵材料の生成と分解の過程を電子顕

微鏡内でその場観察するために、電子顕微鏡用試料を高度の不活性雰囲気内で装着が可能な不活性試料装着システムを開発、整備する。

また、室温から 100°C程度の温度領域で実用され得る水素吸蔵材料の研究には室温以下の水素化挙動も重要であり、小型冷却循環装置の付随した冷却型環境セルを製作し、各種吸蔵材料の生成反応を解析する。さらに反応過程に対応する微量ガスの分析を可能とし、可逆反応のその場観察を行うために隔膜の改良を行う。

さらに、その場加熱実験による各種吸蔵材料の分解反応を解析すべく、触媒や複数の軽量水素化物をナノレベルで分散させたナノ複合材料に対して真空中の加熱分解過程を高分解能電子顕微鏡で観察し、水素化物の熱的安定性から反応機構の解明を目指す。

2.1.2.3 電解チャージによる非金属系水素貯蔵材料の創製と反応機構解析

(上智大学理工学部機能創造理工学科材料科学研究グループ)

電解水素チャージによる水素貯蔵材料創製技術を確立し、この手法によって、ナノ複合水素貯蔵材料の構造解析、水素吸蔵放出特性評価を行い、反応機構解明にせまる。また、材料を変形させることにより、格子欠陥密度を変え、水素吸蔵量や水素化物生成促進も試みる。

本研究項目では、軽元素に対して電解水素チャージ法を確立し、これによって水素貯蔵材料の創製に向けた基礎的知見を蓄積し、その反応機構解析を行う。電解水素チャージで合成した非金属系水素貯蔵材料はプロジェクト内で相互評価する。合成した非金属系水素貯蔵材料をグローブボックス中で取り扱うことにより、試料表面の酸化物を取り除いたり、表面形状を変化（表面粗さ計で評価）させて、反応速度を評価する。また、物理的手法（電解水素チャージや機械的変形）により反応速度と熱力学的安定性を変化させたナノ複合水素貯蔵材料の構造解析、水素吸蔵放出特性評価を行う。これらの研究を通して、非金属系水素貯蔵物質の反応速度と生成熱を制御する技術の基盤を作る。

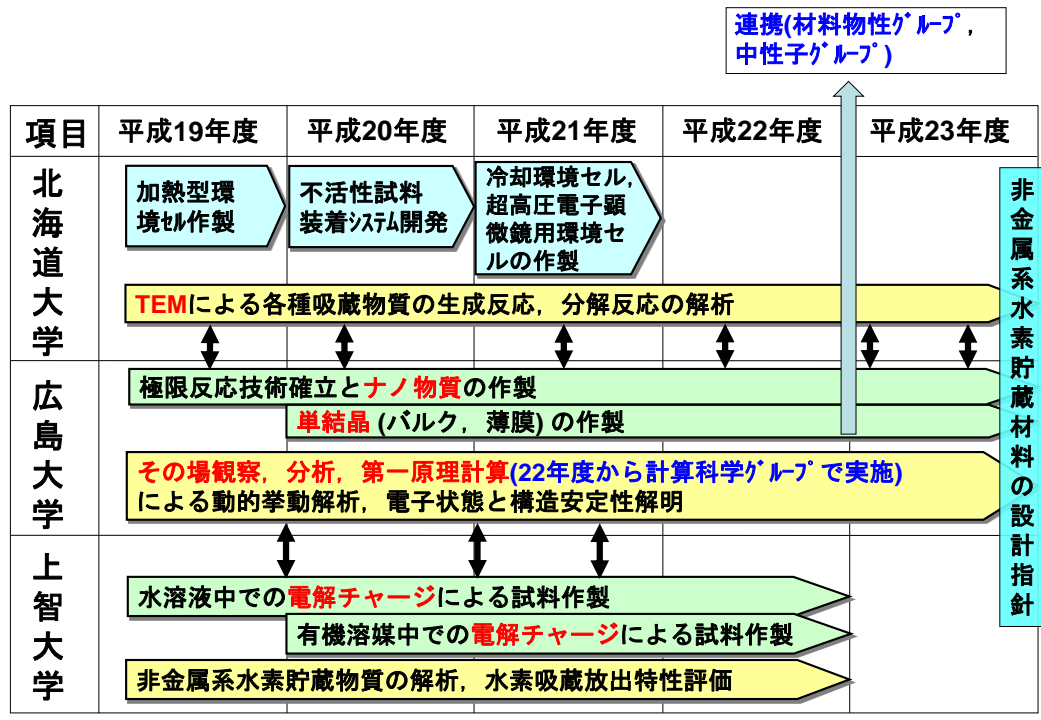
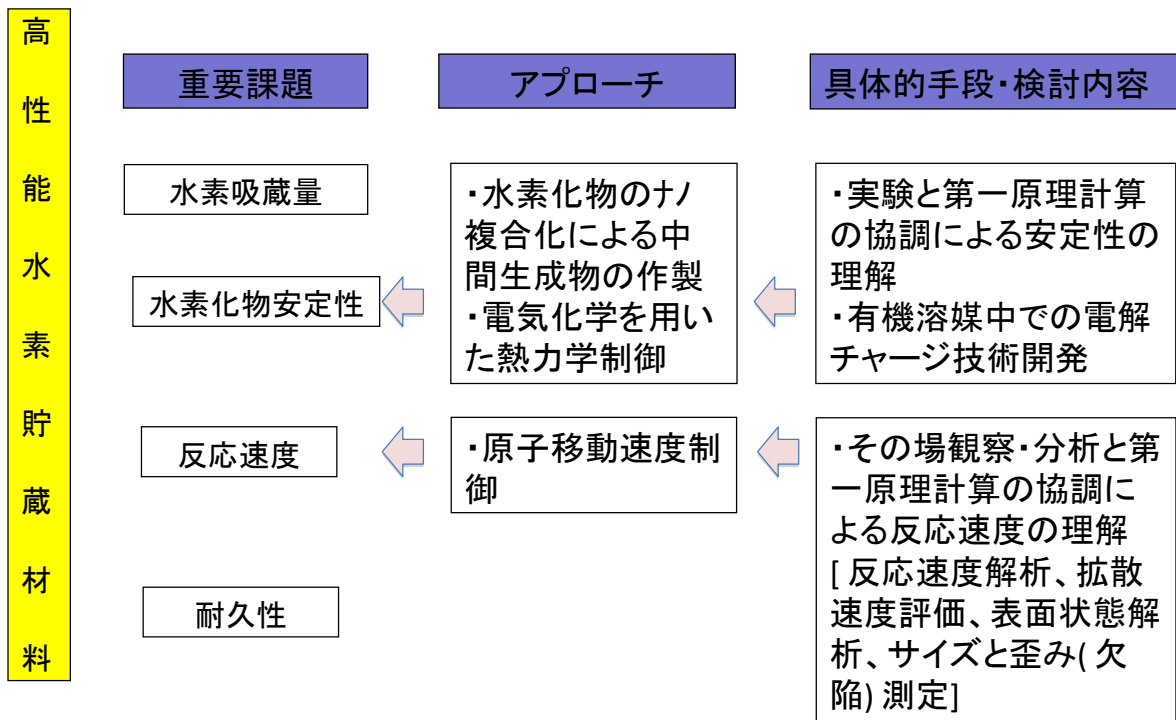


図 II -(4) 「非金属系水素貯蔵材料の基礎研究」の研究開発計画

2.1.3 研究開発項目③「水素と材料の相互作用の実験的解明」

水素と材料の相互作用の実験的解明のために。高密度水素化物の構造物性、水素貯蔵材料表面の化学的制御と材料特性の相関、水素貯蔵物質の局所電子状態と構造変化、水素貯蔵材料の電子物性、水素吸蔵合金の極限環境下における電子光物性、水素貯蔵材料における M-e-H 間相互作用の NMR 分光解析を行う。平成 22 年度からは中間評価結果を受け超高压合成法を用いた水素吸蔵合金の合成に関する研究も新たに実施する。本研究開発項目では主に SPring-8 の高輝度放射光を利用し、各種の放射光利用分析機器を有効活用する。また、SPring-8 に加えてそれぞれの物性測定に相応しい、先端的かつ独自性の高い計測装置を用いる。放射光 (X 線) と中性子は相補的な関係にあるので、下記 2.1.5 の中性子グループとの連携も進め、放射光と中性子の相補的・協奏的研究基盤の構築を図る。

2.1.3.1 高密度水素化物の構造物性研究

(日本原子力研究開発機構)

水素化によって金属-絶縁体転移、構造相転移など特徴的な水素-金属相互作用を示す希土類金属 (La、Y 等) の 2 および 3 水素化物を対象に、原子間距離の圧縮に伴う構造相転移の探索と転移機構の解明研究を行う。また、高压下で融点降下が報告されている遷移金属水素化物を対象に、高温高压下で液体状態を実現し、液体中での金属原子の近距離及び中距離秩序を解析することにより、水素の高密度凝集構造を明らかにする。さらに、高温高密度水素流体を用いた直接水素化反応によってアルミニウムの高密度水素化物 AlH_3 を合成し、結晶構造及び熱安定性などの基礎物性について研究するとともに水素化反応メカニズムの解明研究を行う。高压下における金属格子の連続変形及び構造相転移に伴う水素位置の変化測定から水素-金属原子及び水素-水素相互作用を解明するために、放射光 X 線回折実験と合わせて、中性子グループと共同して中性子回折により水素原子位置を決定する実験を行い、高密度水素化物の精密構造解析を行う。これらに研究により高濃度水素貯蔵材料の開発指針に繋げる。また、水素化・脱水素化反応過程における構造変化を研究するため、金属系グループと協力して、放射光 X 線回折による水素化・脱水素化反応過程における構造変化を測定する。水素化・脱水素化過程を時分割測定することで、反応過程における結晶構造の変化を詳細に調べ、水素吸蔵・放出速度向上指針に繋げる。

2.1.3.2 水素貯蔵材料表面の化学的制御と材料特性の相関研究

2.1.3.2.1 表面変性層制御と水素脱離温度特性との相関研究 (日本原子力研究開発機構)

水素貯蔵合金において水素は結晶中に貯蔵されるが、脱離や吸蔵は結晶表面を介して起こる。そのため、水素の脱離温度特性や吸蔵に関わる圧力、温度などの条件は表面皮膜の膜厚や膜質に大きく左右される。

そこで、水素貯蔵合金の水素脱離温度特性を評価するために、水素貯蔵合金の表面に存在

する自然皮膜を真空中で取り去り、改めて酸化膜等の人工的な皮膜を形成する方法を開発し、金属・合金毎に最適条件を見出す。また昇温脱離分析によって自然皮膜や人工皮膜を介した水素脱離温度特性の差異を評価する。

水素貯蔵合金の表面化学状態を評価するために、単色化した軟 X 線放射光を活用した X 線光電子分光法を適用する。それによって自然皮膜および人工皮膜の構成元素の光電子スペクトルを測定し、その化学シフトを観測することによって他の構成元素との化学結合状態を評価する。また光電子分光と昇温脱離分析との同時測定を実現し、表面皮膜の膜質と水素脱離温度特性との相関関係を評価することで水素放出特性向上に向けた指針に繋げる。

一般にガスと材料との化学反応によって結晶の構造や電子状態が変化する。その時間変化を観測する研究は緒についたばかりである。特に水素が表面皮膜を介して材料結晶から脱離、あるいは、結晶中に吸蔵される過程の水素材料の結晶構造や電子状態変化について、エネルギー分散型 XAFS (DXAFS) システムを用いた水素貯蔵材料の時間分解構造解析および電子状態解析によって評価する。また XAFS と水素脱離曲線との連続同時測定を実現し、錯体水素化物への添加物効果の解明に適用することで、水素貯蔵材料高性能化へ向けた (添加物) 触媒の開発指針へ繋げる。

また水素吸着・吸蔵により誘起される表面超構造の X 線構造解析を実施する。水素の吸着・吸蔵によって誘起される金属単結晶の最表面から表面数層にわたる原子の変位を評価し、従来提案されている水素吸着・吸蔵モデルの妥当性を検討する。

2.1.3.2.2 水素貯蔵材料の表面改質と軟 X 線分光による表面化学分析 (兵庫県立大学)

水素貯蔵材料の貯蔵能は材料の表面物性に大きく依存する。大きく表面物性を変えることができるイオン照射や反応断面積の大きい軟 X 線放射光照射を用いて水素貯蔵材料の表面改質を行う。また表面物性を遷移金属の化学状態解析に有効な軟 X 線光電子分光および炭素原子の局所構造・化学状態解析に有用な吸収端近傍微細構造の測定から評価を行い、表面近傍の化学状態と水素吸蔵の関係を把握する。

2.1.3.2.3 水素化ダイヤモンドライクカーボンの表面処理と水素定量解析 (神戸大学)

水素化 DLC は原子数比で 40%を超える水素原子を膜内に貯蔵していることが知られており、材料内部に貯蔵された水素の放出特性、特に表面層の効果を研究するには適した材料である。そこで、水素化 DLC をモデル材料として、表面皮膜と水素放出特性・利用効率に関して調査することで、水素貯蔵材料の表面変性層制御に関する研究指針を得る。

2.1.3.2.4 水素貯蔵材料の反応における表面構造変化に関する研究 (大阪大学)

チタン(Ti)表面における水素の吸着構造や吸着量を原子レベルで調べ、水素貯蔵の初期吸着

機構についての知見を得るため、水素貯蔵合金表面構造の解析システム製作の一環として、実空間構造を観察する走査型トンネル顕微鏡(STM)と表面層間距離を厳密測定できる低速電子回折装置(LEED)を組み合わせた独自の構造解析システムの開発を行う。また、昇温脱離スペクトル(TDS)を併用することにより水素の吸収・放出の動的挙動と構造変化を明らかにするシステムを構築する。これらの実験システムを活用して、水素の挙動と表面構造変化を評価し、水素貯蔵合金設計のための指針を追究する。

また、NiTi 水素吸蔵合金表面の酸素分子の吸着に対する構造変化を、高分解能 X 線光電子分光を用いて調査し、吸着に関する構造変化(金属の析出過程)の検出の可能性を検討する。

2.1.3.3 水素貯蔵物質の局所電子状態と構造変化の研究

2.1.3.3.1 水素貯蔵物質の局所電子・振動状態の研究 (日本原子力研究開発機構)

水素貯蔵材料の高圧下磁気特性評価および複数元素に対するメスバウアー分光法の開発を行い、水素貯蔵物質について、メスバウアー分光(核共鳴散乱)測定を用いて、水素を貯蔵する宿主物質(原子)と水素との相互作用が局所的電子状態(および磁気状態)に及ぼす影響や、それと高圧環境下での宿主物質の状態変化との関連性を明らかにする。また、核共鳴非弾性散乱法を用いて、高い振動数で局所的な振動を行っていると考えられる水素と結合している宿主原子の振動状態の測定も行う。これらの結果に基づいて、水素との結合による状態変化についての基礎物性的知見を得る。

また、水素化による構造や電子、磁気状態の動的変化をその場観察するためのメスバウアー実験環境整備を実施し、水素吸蔵合金開発に資する知見を導くことを目指す。

2.1.3.3.2 水素貯蔵物質の精密結晶構造の研究 (高輝度光科学研究センター)

金属水素化物に対して高圧・低温下での X 線回折実験と実施するためにダイヤモンドアンビルセル(DAC)を収納可能なクライオスタットを利用する。同クライオスタットを搭載するために、高耐加重型ゴニオステージを導入し、低温・高圧 X 線回折実験と放射光メスバウアー分光測定で利用する。また、DAC を使用した超高压下での X 線回折またはメスバウアー分光(核共鳴散乱)を行う際の高密度 X 線ビームを発生させるために、光硬化性樹脂製 X 線屈折レンズを使用した X 線集光光学系及び X 線コリメーターを開発し、水素貯蔵物質の精密結晶構造を高精度、かつ効率良く測定する。金属水素化物に対して多重極限・複合物性測定が可能なクライオスタット搭載用 DAC を開発する。これらの一連の装置・手法開発を通じて、金属水素化物に関する精密構造解析と磁気構造解析の研究を実施し、得られた知見を下に高濃度極限の探索、積極的な新奇水素化物の合成や構造固定化への展開を試みて、新規材料設計への指針へと繋げることを目標とする。

2.1.3.4 水素貯蔵材料の電子物性の研究

2.1.3.4.1 硬 X 線分光を用いた水素化物の電子・磁気状態の研究

(広島大学 理学研究科)

高濃度水素化物である希土類水素化物と、反対に水素化が困難な遷移金属水素化物において、水素と金属との相互作用によって引き起こされる電子・磁気状態変化およびその相違を、硬 X 線分光法を用いて解明する。得られた知見から、これらの物質の中間に水素化の安定性を有する水素貯蔵材料開発への指針を得る。

希土類水素化物の希土類 L 吸収端 X 線吸収分光 (XAS) 測定を行い、水素による電荷移動の有無や価数 (水素がアニオンかカチオンかの評価) など、水素-金属間の結合様式を明らかにする。また、平成 21 年度までは発光分光を XAS の結果に対して相補的に用い、電子状態のプローブとして有効であるかの可能性を調べた。

金属水素化物では水素化によって格子の膨張や構造相転移が生じる。X 線磁気円二色性 (XMCD) の特長である元素選択性と電子殻選択性を活用すると、金属水素化物の磁気状態に関する知見が得られる。本研究では代表的な強磁性体である遷移金属 (Fe、Co、Ni) の高圧水素化物や希土類金属 2 水素化物の磁気状態を XMCD から調べる。

これらの X 線分光法を用いた電子状態の研究から水素-金属結合状態に関する研究を通して高性能水素貯蔵材料開発の課題の一つである安定性に繋がる知見を得る。

2.1.3.4.2 放射光分光法による電子構造と磁性の研究

(日本原子力研究開発機構)

水素化物の電子構造を精密測定するために、希土類や合金等の水素化物に対し、内殻吸収分光測定を行い、スペクトル形状や結合エネルギーの変化から、水素化による母体元素の価数変化や水素原子との電荷移動方向を調べる。さらに、光電子分光法を適用し、価電子帯の電子構造に関する詳しい情報を得る。また単結晶試料の角度分解光電子分光によるバンド分散・フェルミ面形状の実験的決定について検討する。

水素化物の元素選択的磁気状態を精密測定するために、特に強磁性を示す水素化物に対して、大型放射光施設 SPring-8 の BL23SU において、軟 X 線吸収磁気円二色性(MCD)測定を行い、元素及び電子軌道を選択的に調べる事により、磁性の内部構造の磁場及び温度依存性の詳細を知る。

絶縁体である AlH_3 やアミド系水素化物等の電子状態を調べるために軟 X 線領域における内殻吸収分光及び発光分光測定を適用し、価電子バンド及び伝導バンドの部分状態密度の直接観測を行う。

上記測定で得られた電子状態に対し、水素化物電子構造計算装置を用いたバンド理論による第一原理計算やモデル計算による解析を行い、水素化物の電子構造に関する理論的な解釈を与える。放射光分光測定により水素化物の電子構造や磁気構造を決定する。放射光電子分

光法で得られた実験結果とバンド理論計算の結果との相互比較から、水素-金属結合に関する知見を得る。

2.1.3.5 水素吸蔵合金の極限環境下における電子光物性の研究

2.1.3.5.1 水素吸蔵合金の超高圧環境下の電氣的・磁氣的研究 (大阪大学)

低温式水素流体充填装置の製作・導入し、超高圧環境下における研究手法の充実を図る。また、水素充填中の発生圧力のその場測定が正確な吸蔵圧力条件の設定や測定には欠かせないため、ファイバー式ルビー蛍光測定装置を導入する。液化水素流体を水素吸蔵合金に圧力をかける際の圧力媒体としても機能させる。これらの取り組みによって、水素吸蔵の過程における電気伝導率や光学特性などの物性変化が、より高精度で観測できる強力な研究ツールとなるので、金属-絶縁体転移や圧力下での再金属転移の過程を解明に活用する。

希土類水素化物の高圧下電気伝導を評価する。水素吸蔵に伴って金属-絶縁体転移が起こるが、さらに圧力を印可することで絶縁体-金属転移が起こるとされている。それらの転移機構を調査し、金属-絶縁体転移や圧力下での再金属転移のメカニズムを総合的に明らかにする。その結果から金属-水素結合状態変化に対する材料安定性に関する知見を得て、材料開発指針へ繋げる。

2.1.3.5.2 高圧力下の光スペクトロスコピーによる金属水素化物の光電子物性の研究

(岐阜大学)

ラマン散乱による振動分光測定、及び可視紫外光の吸収分光測定を用いて、代表的な金属水素化物である MH_3 や MH_2 における、水素と金属材料 (M) の振動状態の直接観測によるそれぞれの位置 (構造) と動き、および、エネルギーバンド等の電子状態に関する情報を得る。圧力誘起の構造相転移や金属化転移現象を研究し、水素と材料の相互作用を解明する。金属-水素結合状態および結晶構造を母体金属の原子半径により整理し、高濃度水素化物の開発指針へ繋げる。

2.1.3.6 水素貯蔵材料における M-e-H 間相互作用の NMR 分光解

(東北大学 大学院工学研究科)

水素貯蔵材料に特化した高温・雰囲気制御 NMR プローブの開発を行う。既存の高温プローブには検出コイル周りにテフロンやプロトンを含有する接着材が用いられており、スペクトルにこれらがプロトンのバックグラウンドを与える。そこで、プロトンフリーな材料で構成され、かつ、水素吸放出を *in situ* 観測できるプローブを開発する。

NMR 及び電子状態計算に供する試料は、 YH_3 等の $H/M=3$ の配位をとれる水素化物、高压合成で得られる Mg 基水素化物、BCC 系材料、Li 系水素貯蔵材料である。水素貯蔵材料の

NMR による評価・解析法の条件を検討し、材料の化学シフトや緩和時間を測定結果から、NMR の観点から水素の存在状態についての知見を得る。

また、NMR の測定結果との対応をとるために、NMR 測定に供する試料の電子状態計算を行う。その結果からフォノン解析、有効電荷の計算も実施する。

さらに、NMR分光と電子状態計算から得られる知見（シフト量、緩和時間、有効電荷等）と水素吸放出特性（平衡圧や放出温度）の相関図を作成し、水素貯蔵材料の開発指針に繋げる。

2.1.3.7 超高压法による高水素吸蔵材料の合成などに関する研究

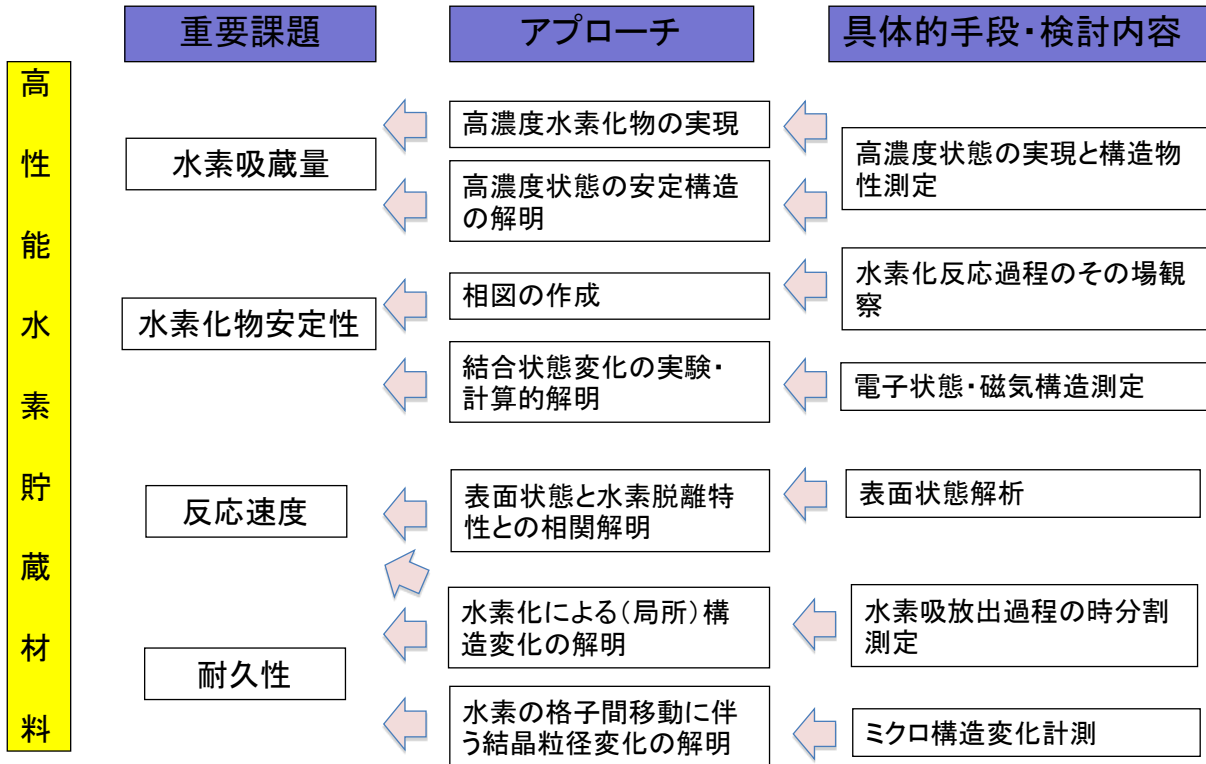
2.1.3.7.1 超高压法によるリチウム系高水素吸蔵材料の合成などに関する研究

（東北大学 大学院工学研究科 エネルギー情報材料学研究室、再委託：産業技術総合研究所）

東北大学 大学院工学研究科において、リチウム（Li）元素を構成元素の軸として希土類、遷移金属の他、軽元素の添加も探索範囲とし、超高压合成法を用いて新規 Li 合金系水素貯蔵材料の探索を行う。アンビル式超高压プレス装置を用いて超高压雰囲気下で Li 系新規水素化物の合成を試み、組成分析（SEM-EDX 分析及び水素溶解抽出法）及び粉末 X 線回折により生成相の同定を行う。それらの結果を元に新規 Li 系水素化物の探索指針について提案する。また超高压水素雰囲気下で Li を含有させて希土類三水素化物高压相が安定化する機構解明に取り組み、新しい水素貯蔵材料の探索指針の提案をする。

再委託先である産業技術総合研究所においてマグネシウム（Mg）元素を構成元素の軸として遷移金属、軽元素（アルカリ金属、Al、Si、B）の添加も探索範囲とし、超高压合成法を用いて新規 Mg 合金系水素貯蔵材料の探索を行う。アンビル式超高压プレス装置を用いて超高压雰囲気下で Mg 系新規水素化物の合成を試み、組成分析及び粉末 X 線回折により生成相の同定を行う。また得られた新規相については、水素含有量、水素吸蔵・放出温度や反応速度、水素平衡解離圧や可逆水素吸蔵量などについて評価することで、新規水素貯蔵材料としての性能実証を行う。このような新規物質の特性評価と放射光などを利用しての新物質の精密構造解析と水素貯蔵機構の解明を系統的に行い、実用に展開できる高密度水素貯蔵材料の開発指針に繋げる。

本事業における最終目標へのアプローチの手法



研究項目	平成19年度	平成20年度	平成21年度	平成22年度	平成23年度	各担当の最終目標
①高密度水素化物の結晶構造と物性の相関研究 (担当：JAEA)			▽放射光・中性子を利用した高密度構造を解明			高密度状態における水素-水素、水素-金属間相互作用に関する知見を得る。
②水素貯蔵材料表面の化学的制御(酸化・表面改質)と材料の水素吸蔵放出特性の相関研究 (担当：JAEA, 兵庫県大(-H21), 神戸大(-H21), 阪大(-H21))		高密度構造の知見を適宜受け渡す。	▽放射光等を利用した表面状態測定法と時分割測定法の開発	極限環境下の構造の知見を適宜受け渡す。		表面状態が水素吸蔵放出特性に与える影響の知見を得る。
③水素貯蔵物質の局所電子状態と構造変化の研究 (担当：JAEA, JASRI)		電子状態の知見を適宜受け渡す。	▽放射光を利用した多重極限下局所構造測定法の開発	電子状態・磁気構造の知見を適宜受け渡す。		水素と金属の相互作用によって受ける局所的な構造・電子状態に関する知見を得る。
④水素貯蔵材料の電子物性の研究 (担当：広島大, JAEA)			▽放射光を利用した電子・磁気状態精密測定法の開発			水素と金属の結合状態と物性との相関に関する知見を得る。
⑤水素吸蔵合金の極限環境下(高圧・低温)における電子光物性(電気抵抗、光学特性など)の研究 (担当：阪大, 岐阜大)		高密度状態の物性の知見を適宜受け渡す。	▽高密度状態の電気伝導・光学特性等の解明			高密度状態における電子状態・振動状態に関する知見を得る。
⑥水素貯蔵材料におけるM-e-H間相互作用のNMR分光解析 (担当：東北大)		合成試料の構造評価を適宜行う。	▽プロトンフリーなNMRプローブの開発			化学シフト、緩和時間等と水素吸蔵放出特性との相関に関する知見を得る。
⑦超高压法による高水素吸蔵材料の合成などに関する研究(H22-) (担当：東北大, 再委託：産総研)				▽高温高压法による新規水素貯蔵材料の合成		超高压合成法による新規Li及びMg系水素化物の探索指針について提案する。
			☆中間目標(H21) 測定法の開発と典型金属における結合状態の知見を得る		☆G全体の最終目標 水素-金属(元素)結合状態とその再編機構を解明し、高密度水素貯蔵材料開発へ向けた先端基礎的な研究基盤を構築する。	

図 II-(5) ③「水素と材料の相互作用の実験的解明」の研究開発計画

2.1.4 「計算科学による水素貯蔵材料の基盤研究」

計算科学的アプローチによる水素貯蔵材料の構造や特性に関する研究を行う。まず、第一原理計算を用いて、種々の水素貯蔵系における最安定水素位置、電子密度分布、電子構造、水素吸蔵過程のダイナミクス解析等を行う。一方、より大規模な空間・時間スケールの現象を扱える古典分子動力学法を用い、貯蔵材料内での水素の拡散と格子欠陥との相互作用、多元系結晶の構造安定性と組成依存性等について解析する。また、新しい水素吸蔵材料として着目されているマイクロ孔金属錯体物質(MOM)とクラスレートハイドレート为例として、探索用高度第一原理計算をメインとした計算手法の確立により、様々な条件に対応できる水素貯蔵材料の候補とその構造的特徴を明らかにする。さらに、水素貯蔵材料中の水素原子・水素分子のより詳細な解析に基づき、水素貯蔵特性を向上させるための研究を行う。計算対象として金属・合金系、非金属系、カーボン系、ハイドレート、有機材料、ナノスケール構造体等の幅広い水素貯蔵材料を想定し、実験系グループの結果とも比較検討しながら解析を進め、水素貯蔵特性向上のための条件や構造的特徴、貯蔵特性予測、新規貯蔵材料提案など、水素貯蔵材料開発における計算科学的および実験的立場からの材料設計指針を提示する。

2.1.4.1 第一原理計算に基づく水素貯蔵材料の特性評価に関する研究

(産業技術総合研究所 計算科学研究部門)

量子力学に基づいた電子状態の第一原理計算では、系を構成する原子とその配置が分かっている場合には、そのポテンシャルエネルギーを、経験的パラメータを用いることなく、求めることが原理的に可能である。本研究では、プロジェクト内の実験結果との対比を念頭に、種々の水素貯蔵系について最安定な水素位置、電子密度分布、電子構造の決定等を試みる。また、水素貯蔵系で重要となる物性データ計算の新しい手法の開発を行う。

第一原理分子動力学シミュレーションによる水素吸蔵過程のダイナミクス解析は計算機速度の制約のために難しい課題となっている。水素分子の吸着、原子解離、拡散、結晶の相変態といった過程の中で、比較的高速の素過程は大規模並列計算、オーダーN法の利用等、低速の活性化素過程は活性化エネルギーの推算手法の開発等によって解析を試みる。計算にはこれらの目的に適したコードである OpenMX 及び QMAS を用い、コード開発者から水素吸蔵系に適用するための助言を得ながら解析を進める。

これらの計算・解析環境として原子構造データをインプットし、そこから様々な物性データを推算して実験データとの比較を行う「第一原理計算解析システム」の開発とその動作実証を行う。グラフィックを用いたプリ・ポスト・プログラムを開発し、関連実験分野の研究者が使いやすいように整備する。さらに、プロジェクトの後半では、近年注目を集めているグラフェン系材料に関する第一原理計算を行う。ZTC (Zeolite-Templated Carbon) をはじめとするグラフェン系材料は新規水素貯蔵材料として有望であるが、その合成プロセスと得られ

る構造、水素貯蔵特性の関連については未知な部分が多い。そこでその構造的特徴を反映したモデルにおける材料表面への水素の物理吸着・化学吸着特性について、主に分子軌道法および経路積分法による解析を行い、東北大学多元物質科学研究所の実験グループの結果と比較検討することにより、水素貯蔵特性向上をもたらす要因を明らかにする。さらに、水素原子との相互作用に伴う格子膨張や転位・界面の生成など、安定貯蔵状態に至るまでに実際の材料中で起こるプロセスを考慮した解析を行う。基本構造として金属結晶格子考え、表面、点欠陥、転位、界面等の欠陥構造を加えたモデルについてシミュレーションを行う。これにより、水素貯蔵量や吸放出特性の向上をもたらす材料中の微視的構造の特徴を抽出し、貯蔵材料設計の計算科学的指針としてまとめる。また、研究中に開発した解析プログラム等を水素貯蔵材料解析用のツール群として整備する。

2.1.4.2 水素貯蔵メカニズムに関する分子動力的研究

(産業技術総合研究所 計算科学研究部門)

古典分子動力学計算は原子間の相互作用に簡略化されたモデル関数を用いることにより、第一原理計算では実現不可能な大きな空間・時間スケールの現象を追跡することができる手法で、温度等の条件を変えての計算も容易である。しかし相互作用の簡略化により絶対精度が犠牲になっているため、定性的な議論、特に材料特性発現メカニズムの解明等への利用が有効である。本研究では水素貯蔵プロセスに関連するテーマとして、貯蔵材料内での水素の拡散や偏析、水素脆化、細粒化、粒界組織形成などのメカニズムを、原子スケールから追跡する。研究手法としては産総研で開発された構造モデリング・ツール GBstudio/GRcut と組織解析用プログラムをベースに、既存の汎用可視化ソフトウェアの利用に関する外部協力者の助言も得ながら、水素貯蔵材料に対応したプログラムを新たに開発・整備して用いる。欠陥構造中の水素位置把握のために分子模型も活用する。計算は小規模クラスター計算機を導入して行う。これにより、材料内での水素の拡散、貯蔵、放出をはじめとする素過程、および材料全体の脆化や微細化に関するメカニズムを解明する。

2.1.4.3 水素貯蔵材料の構造安定性に関する分子動力的研究 (物質・材料研究機構)

水素貯蔵材料の性能向上を図る上で、水素貯蔵状態での金属間化合物の構造安定性を理解することは重要である。そのためには静的なエネルギー論のみならず、動力的な考察が必要となる。そこで、静的な量子力学計算のみならず、動的な分子動力学計算を駆使して、構造安定性に関する研究を行う。また材料の構造安定性のみならず、貯蔵された水素の静的・動的安定性も検討し、水素貯蔵特性と材料安定性、およびそれらのメカニズムを明らかにする。更に水素貯蔵量を増大させるために、水素圧力-組成等温線 (PCT 曲線) の理論計算手法を確立する。統計熱力学モデルを用いて PCT 曲線を再現し、プラトー領域を支配するパラメ

ータを導入する。この現象論的パラメータの原子論的意味を、第一原理法および古典分子動力学法により解明し、水素量を制御するための知見を得る。手法としては第一原理計算による水素安定サイトにおけるエネルギー計算および物質・材料研究機構で開発された分子動力学コードによる動力学計算を行う。本研究により、多元系における貯蔵材料の構造安定性・水素拡散・貯蔵量制御のメカニズムに関する基礎理解を確立し、材料開発への指針を得る。さらに、第一原理計算によるエネルギー論および古典動力学計算により、水素貯蔵特性と材料安定性、およびそれらのメカニズムを明らかにする。特に将来有望と考えられている AlH_3 や、現在利用されている希土類系化合物などの貯蔵特性を第一原理計算および古典動力学計算により明らかにし、実用化・性能向上に向けた指針を得る。また統計熱力学手法を用いて貯蔵量を予測するマクロモデルを確立し、貯蔵量増大の指針を得る。手法としては第一原理法、分子動力学法、モンテカルロ法、統計熱力学を用いる。計算はクラスタ計算機を導入して行った。本研究により水素貯蔵メカニズムに関する理解を確立し、水素貯蔵量増大、平衡水素圧の制御などの指針を得る。

2.1.4.4 新規水素貯蔵材料のシミュレーション探索研究 (東北大学 金属材料研究所)

東北大学で開発されている混合基底第一原理計算コード TOMBO を用いて第一原理計算を行う。このコードは水素、炭素をはじめとした軽元素の計算を得意としており、水素吸蔵材料への適用とともに継続的にプログラム開発も行う。クラスレートハイドレートの系においては、特に重要となる水素分子と水の相互作用を高度第一原理計算手法による詳細解析をすすめる。さらに第一原理計算と格子力学を組み合わせた計算手法により熱力学的安定性を議論し、広範囲の圧力・温度領域におけるクラスレートハイドレートの相図を求め、高吸蔵量を実現する材料を探索する。ミクロ孔金属錯体物質(MOM)においてはホスト構造、リンカー元素による水素吸着能力、熱力学的安定性への影響を第一原理計算により明らかにする。計算は同大学情報シナジーセンターおよび金属材料研究所に新規導入されたスーパーコンピュータを用いて行う。また MOM の計算法や精度、クラスハイドレートの実験データや構造安定性に関して、外部有識者の助言を得ながら研究を進める。これにより、様々な条件に対応できる水素貯蔵材料の候補とその構造的特徴を明らかにする。さらに、水素ハイドレートや MOF(Metal Organic Framework:有機金属構造体)、COF(Covalent Organic Framework)、カーボン系、BN 系などの有機材料による水素分子の形で水素を貯蔵する系において、特に重要となる水素分子同士や水素分子と材料との相互作用の解析を進める。また、グラフェンに水素を吸着させたグラフェン材料のように水素原子の形で水素を貯蔵する材料も計算対象に加える。また新しい第一原理計算の計算方法や計算精度、確立されている適用範囲、最先端の水素貯蔵材料の実験データや結晶、分子構造に関して、外部有識者の助言を得ながら研究を進める。これにより、様々な条件に対応できる水素貯蔵材料の候補とその貯蔵過程の特徴を明

らかにする。

2.1.4.5 水素貯蔵物質の電子状態と動的挙動解析 (広島大学大学院 総合科学研究科)

第一原理手法により水素貯蔵物質の電子状態や構造安定性を解明し、水素の動的挙動の解析を行うことで物質設計の指針を提示する。対象とする水素貯蔵物質としては、本プロジェクト内の実験グループが取り組んでいる非金属系材料（ナノ複合水素貯蔵材料）や遷移金属水素化物に中心を置くが、実験グループの進捗状況に応じて新物質へも迅速に対応する。第一原理計算手法としては全て広島大学オリジナルコードである、電子状態及び関わる物性量の計算に関しては全電子 FLAPW コードを、動的挙動シミュレーションに関しては第一原理分子動力学コード（系によっては古典手法とのハイブリッド法）を用いる。計算科学グループ（特に大阪大学産業科学研究所の研究グループ）内での情報共有・交換を行うと共に、実験グループ（特に広島大学内の非金属系グループ）との共同研究を積極的に進め、実験グループ主催の研究会や研究打ち合わせにも参加する。また、国内外学会や国際会議に参加し関連研究の情報収集に努める。

2.1.4.6 ゼオライト鋳型炭素をモデル物質とするスピルオーバー水素貯蔵メカニズムの解明 (東北大学 多元物質科学研究所)

炭素系吸着材料による室温における水素吸蔵量は約 2 wt% が限界といわれているが、「物理吸着＋スピルオーバー」の貯蔵方式にはその限界を大きく超える可能性がある。しかし、スピルオーバーのメカニズムが不明のため、材料設計の指針が立てられないのが現状であり、計算科学による原理解明および最適構造の予測が強く求められている。そこで本研究開発では、計算科学によるスピルオーバー水素貯蔵メカニズムの解明のため、炭素系吸着材料としてゼオライト鋳型炭素 (Zeolite Templated Carbon; ZTC) を利用する。ZTC は活性炭などの複雑で乱雑な構造とは全く異なり、分子構造の明らかな規則正しい炭素骨格から成る物質であり、計算科学で取り扱う材料として理想的である。しかも、炭素系吸着材料として世界最大の水素吸蔵能 (30 °C、34 MPa で 2.2 wt%) を示す。ZTC をベースに、計算科学研究に必要な実験データを取得し、ZTC をモデル物質として用いた産業技術総合研究所ナノシステム研究部門の計算結果との比較から、スピルオーバー水素貯蔵メカニズムを解明する。最終的には計算科学が予測する理想吸蔵物質の合成実証を行うことで、水素吸蔵量 5～6 wt% を達成するための材料開発指針を得る。計算科学研究に必要なモデル炭素物質の実験データ提供および予測された最適炭素構造の合成実証は東北大学が行い、高圧下での水素吸蔵能評価を再委託先として日産自動車株式会社が行う。研究の総括は東北大学で行う。

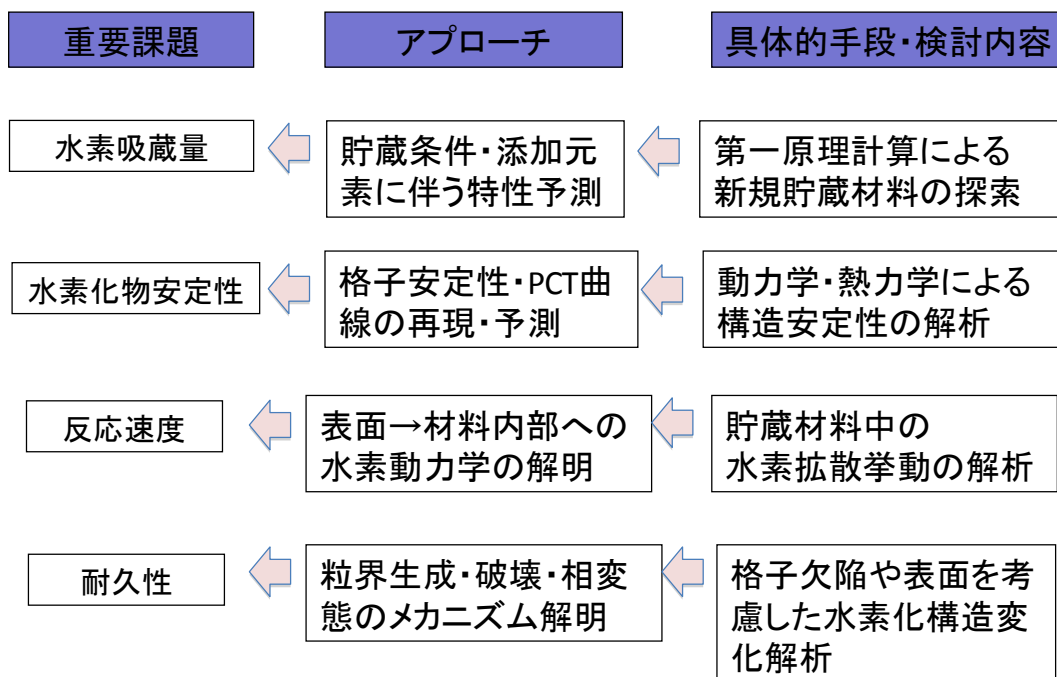
2.1.4.6 非金属系水素貯蔵物質の電子状態と構造安定性

(大阪大学産業科学研究所)

本研究では、第一原理手法により水素貯蔵物質の電子状態や構造安定性を解明し、物質設計の指針を提示する。対象とする水素貯蔵物質としては、本プロジェクト内の実験グループが取り組んでいる非金属系材料（ナノ複合水素貯蔵材料）に中心を置くが、実験グループの進捗状況に応じて新物質へも迅速に対応する。第一原理計算手法としては研究グループのオリジナルコードである全電子 FLAPW コードを用いる。計算科学グループ内（特に広島大学の研究グループ）での情報共有・交換を行うと共に、実験グループ（特に広島大学の非金属系グループ）との共同研究を積極的に進め実験グループ主催の研究会や研究打ち合わせにも参加する。また、国内外学会や国際会議に参加し関連研究の情報収集に努める。水素貯蔵材料に関わる基本物質をベースとして、第一原理手法により各反応段階での電子状態や構造安定性を調べ、物質設計指針を構築する。

本事業における最終目標へのアプローチの手法

高性能水素貯蔵材料



研究項目	平成19年度	平成20年度	平成21年度	平成22年度	平成23年度	最終目標
①特性評価 (産総研)		水素拡散に対する有効性を確認▽ 手法開発・触媒効果の解析		ZTC最適化法を提案▽ ZTCの理論解析		基本吸蔵特性の定量評価予測技術の確立
⑥検証研究 (東北大多元研)		プロジェクト間連携	水素製造・輸送・貯蔵システム等技術開発専業 テーマ移動	ZTCの貯蔵特性向上 貯蔵量アップ▽		ZTC水素貯蔵特性の向上
②メカニズム (産総研)		計算手法の確立	ZTCの理論解析	格子欠陥と水素貯蔵の動力学	特性向上・劣化要因を解明▽	格子欠陥と水素間の相互作用機構の解明
③構造安定性 (物材機構)		構造安定性・吸蔵放出の動力学	実験データを再現▽	NMRデータ	RDFデータ	安定水素貯蔵評価法の確立
④新規材料探索 (東北大金研)		手法の有効性を確認▽ 最適条件予測・促進剤効果	表面処理の提案	AlH ₃ の表面	新規水素貯蔵材料を提案▽	新規貯蔵材料と特性向上法の提案
⑤非金属材料 (広島大)			非金属系Gから移動	反応促進機構を解明▽	反応過程の解析	水素吸放出機構の解明
⑦非金属材料 (阪大)		測定データの提供	計算結果の提供	研究実施者の具動	設計指針を提示▽	物質設計指針の提示
実験系グループ			グループ間連携			

☆中間目標(H21)

- ・各種水素吸蔵材料の電子状態や安定水素位置等の解明
- ・吸蔵特性等に寄与するミクロ構造等の指針

☆G全体の最終目標

- ・計算科学的手法による水素貯蔵材料の特性向上と開発指針の提示

図 II-(6) ④「計算科学による水素貯蔵材料の基盤研究」の研究開発計画

2.1.5 「中性子実験装置による水素貯蔵材料に関する共通基盤研究」

水素貯蔵材料の種類は、従来から知られている合金系材料（水素吸蔵合金）に加えて、無機材料、炭素系材料、酸化物系材料などへとバラエティーが増しているのが現状である。また、その性状もナノ材料や非晶質などの従来の結晶の概念では整理できないものへと拡大している。「中性子全散乱装置」は、ブラッグ反射に加えて散漫散乱も併せて測定でき、両者を使って解析することでナノ材料や非晶質の水素貯蔵材料中の水素の位置を正確に求める事ができる。もちろん、ブラッグ反射のみを用いて結晶性の高い水素貯蔵材料の詳細な構造を解析することも可能であり、水素貯蔵材料に関連する構造的基礎研究において重要な装置と位置づけられる。本研究で建設する中性子全散乱装置の特徴は、最隣接原子間相関から数十ナノメートル程度までの幅広い距離相関を一挙に観測でき、かつ短時間で測定可能ということであり、世界的にも類の無い装置となる。上記 2.1.1～2.1.4 に共通する基盤研究テーマとして、水素貯蔵材料の構造研究に加え、原子レベルでの構造ひずみ解析及び秩序—無秩序転移の観測、原子拡散メカニズム、イオン伝導メカニズム、多様な環境下での水素結合反応の構造解析等を行う。

先端的デバイスの技術開発を行い、水素貯蔵材料評価用中性子全散乱装置として世界トップレベルの装置の実現を図る。

平成 19 年度には中性子検出器システムの開発、生体遮蔽体の製作、平成 20 年度には中性子検出器システムの製作と設置、平成 21 年度には総有効検出面積の 70%程度の中性子検出器を製作及び設置、水素ガス雰囲気下（水素圧力は最大 10MPa、試料温度範囲は-220℃～200℃で制御可能）で実験を行するための試料環境整備、水素位置の精密補正のためのフェルミチョッパー製作、中性子ビームを用いた装置性能評価を開始し、平成 22 年度には性能評価をほぼ完了するとともに、水素貯蔵材料の *in situ* 実験を開始する。性能評価においては、中性子全散乱装置を用いた金属系材料水素貯蔵材料における水素の局所構造解析、非金属材料における水素放出による構造変化、そして希土類水素化物の高圧下における相転移・相分離挙動の解明について、各グループと連携を深めながら推進する。また、高温炉を用いた熔融状態の構造研究、水素位置の精密補正のためのフェルミチョッパーによる非弾性散乱測定など、各種デバイスを含む中性子全散乱装置としての性能検証を行う。水素位置の精密補正ソフトウェア開発に着手し、水素貯蔵材料への計算機を用いた構造モデリングを進め、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。また、機器全般の設計及び装置建設に際しては、全散乱装置を使った研究のエキスパートである再委託先研究者と密接連携しながら進め、共同実施先のロスアラモス研究所とは、NPDF との PDF 測定における性能比較を行い、解析ソフトウェア整備を行う。

2.1.5.1 中性子検出器システムの開発 (高エネルギー加速器研究機構)

高性能中性子検出器システムを開発し、性能を検証するために、測定時間をより短くし、かつ精度の高いデータを得るための検出器および検出器エレクトロニクスを開発を行う。中性子検出器システムの回路開発と基本試験を行い、その結果に基づいて、一次元位置敏感型ヘリウム中性子検出器システム製作する。また、中性子を使用せずに回路の特性を調べるためのヘリウム検出器調整回路を開発し、中性子ビームを使った補正時間を短縮する。さらに、ヘリウムガス中性子検出器システムよりも一桁以上高い計数率(200KHz以上)を有するGEM(Gas Electron Multiplier)型中性子検出器システムの開発・試作を進め、入射中性子モニターとして実用化する。実地試験結果やモニター検出器の性能を評価しながら、改良を重ねて、21年度以降に最終版を製作、設置をする。

経時変化測定用回路を開発する。J-PARCの中性子源では、40ミリ秒毎に中性子がパルス状に発生する。パルス毎に発生した中性子を識別する回路系を中性子検出器システムに組み込むことで、ミリ秒単位での経時変化測定が可能である。水素吸蔵、放出過程における材料内での水素位置の情報を、ミリ秒単位で観測するための基盤技術開発を行う。J-PARCにおける大強度中性子源を用いることで初めて可能になる実験である。こうした実験のため、21年度までに、パルス中性子発生タイミングと試料環境制御(水素圧、温度など)を関連づける回路の中性子検出器システムへの組み込み方法を検討し、平成22年度以降に、性能を検証、実験に供する。また、ガス圧力計の応答速度の制限により、数秒程度の経時変化測定を実施する。

2.1.5.2 中性子ビーム制御デバイスの研究開発 (高エネルギー加速器研究機構)

中性子ビーム整形機器として、中性子ビームのサイズを決定する機器(コリメーター、スリットなど)、波長範囲を決定する機器(ディスクチョッパー、T0チョッパーなど)等、試料に照射される中性子ビームが実験に最適になるように整形する機器、高エネルギー中性子によるバックグラウンドを低減するための機器等を製作する。

水素位置情報の精密解析手法を確立するために、以下の研究開発を行う。中性子による軽水素原子(1H)の構造観測において、非干渉性散乱と呼ばれる原子の構造情報を含まない散乱がバックグラウンドとなるため、構造観測の精度を向上させるためには適切なバックグラウンド補正が必要となる。非干渉性散乱補正の困難さは、中性子が試料中原子とエネルギーをやり取りする非弾性散乱に起因しているため、非弾性散乱を測定することの有効性が期待できる。強度損失は同程度であるが、経時変化はなく、波長依存性も解析可能になる。そこで、非弾性散乱デバイス(フェルミチョッパー)を用いた非干渉性散乱補正について検討し、計算や実験を行いながらデバイスの仕様を策定し、平成21年度に作製する。さらにフェルミチョッパーを用いて非弾性散乱実験が行える事を確認し、水素貯蔵材料へ適用する。また、フ

エルミチョッパー制御ソフトウェアの開発を行い、フェルミチョッパーによる非弾性散乱データを用いた精密補正ソフトウェア開発と検証を行う。

2.1.5.3 全散乱装置の研究開発 (高エネルギー加速器研究機構)

全散乱装置の研究開発にあたっては、利用研究のエキスパートである再委託先研究者と密接連携しつつ、以下の分担で進める。

「中性子検出器配置の最適化設計」(再委託：京都大学原子炉実験所)

「全散乱装置真空槽の開発」(高エネルギー加速器研究機構)

「全散乱装置の性能評価」(高エネルギー加速器研究機構)

「PDF解析法による結晶性水素貯蔵材料の構造解析による全散乱装置性能の実証」

(再委託：日本原子力研究開発機構)

「PDF解析法によるナノ構造体またはバルク結晶材料の構造解析による全散乱装置性能の

実証」(再委託：日本原子力研究開発機構)

「水素貯蔵非晶質金属、水素貯蔵ナノ複合材料の構造解析による全散乱装置性能の実証」

(再委託：京都大学原子炉実験所)

「イオン伝導物質をモデル物質に用いた構造解析による全散乱装置性能の実証」

(高エネルギー加速器研究機構)

「酸化物ガラスをモデル物質に用いた構造解析による全散乱装置性能の実証」

(再委託：日本原子力研究開発機構)

「有機溶液および水溶液中の水素位置の構造解析による全散乱装置性能の実証」

(再委託：山形大学)

「大量の水素を含む生体分子をモデル物質に、それに特有な水和構造解析による全散乱装置

性能の実証」(再委託：福岡大学)

「金属ガラス、単純金属液体等のガラス状態あるいは液体状態の金属をモデル物質に用いた

構造解析による全散乱装置性能の実証」(再委託：九州大学・日本原子力研究開発機構)

「液体金属、半導体金属等のモデル物質を用いた構造解析による全散乱装置性能の実証」

(再委託：新潟大学)

2.1.5.4 放射線安全設備の開発 (高エネルギー加速器研究機構)

中性子線という放射線を安全に利用するための、生体遮蔽体やインターロック等の安全設備を20年度の前半までに完成させる。生体遮蔽については、19年度に設計を開始し全体の2/3を同年度内に製作・設置し、残りの1/3を20年度前半までに製作・設置する。中性子発生時に生体遮蔽体内に人が立ち入らないようにするためのインターロックについては、20年度に設置を完了する。再委託先の日本原子力研究開発機構と密接に連携し、設計、建設を進

める。

2.1.5.5 装置制御・データ解析ソフトウェアの研究開発（高エネルギー加速器研究機構）

<装置制御ソフトウェアシステム開発>

高性能検出器システムや経時変化測定を始めとするハードウェアの制御は高度な操作が要求されるため、計算機ソフトウェアシステムの成否は、装置性能を決定する大きな要因である。従って、根幹となる装置制御ソフトウェアは J-PARC 物質生命科学実験施設で開発された汎用ソフトウェアを利用することとし、19年度に全散乱装置の中性子検出器システムを制御するソフトウェアを整備し、20年度に開始する中性子散乱実験に供する。その実験において判明した問題点や経時変化測定を始めとする本装置の実験に特化した機能について 22年度にソフトウェアに修正・改造を加えて、完成させる。

<データ解析ソフトウェアシステム開発>

本装置の測定データ量は数十ギガバイトから数百ギガバイトに達すると予想され、大規模データの高速処理が可能なデータ処理ソフトを開発する必要がある。さらに、より精度が高く処理速度の速いデータ解析ソフト、複雑な構造変化を可視化するためのソフトウェア等に関して動向調査を行い、20年度よりデータ解析ソフトウェアを開発する。下記の項目を各研究機関が分担して実施する。なお、データ解析ソフトウェアについては、これまでのグループ員の豊富な経験・ソフトウェア資産をベースに自作、もしくは既存ソフトウェアを有効活用する予定である。下記の項目を各研究機関が分担して実施する。

「全散乱装置による結晶水素貯蔵合金の詳細構造解析のため、J-PARC 全散乱装置に特化し

た 2 体分布関数のモデル計算プログラムの開発」(再委託：京都大学原子炉実験所)

「PDF 解析法とリートベルト解析法の特徴を使った解析システムの構築」

(再委託：京都大学原子炉実験所)

「水素貯蔵ナノ結晶材料の PDF 解析法の開発」(再委託：京都大学原子炉実験所)

「PDF 解析法を用いたナノ構造体またはバルク結晶材料の構造解析法の開発」

(再委託：日本原子力研究開発機構)

「モンテカルロ法を用いた構造シミュレーション（リバースモンテカルロ法）のガラス物質への適用」(再委託：九州大学・日本原子力研究開発機構)

「モンテカルロ法を用いた構造シミュレーション（リバースモンテカルロ法）の液体物質への適用」(再委託：新潟大学)

「経験的ポテンシャルを用いた構造シミュレーション（EPSR 法）の水素系物質への適用」

(再委託：福岡大学)

「同位体置換を用いた精密構造解析法の水素系物質への適用」(再委託：山形大学)

2.1.5.6 水素貯蔵材料の構造研究 (高エネルギー加速器研究機構)

水素貯蔵材料の構造や水素を吸蔵放出する反応に伴う構造変化を調べるための試料周辺機器(水素雰囲気制御型試料セル並びに試料温度調節機器等)の開発を21年度に行う。中性子全散乱装置に特化した設計と2.5.1.の経時変化測定用回路と組み合わせた実験のための開発も合わせて行い、22年度以降における水素ガス雰囲気での *in situ* 実験に資する。また③「水素と材料の相互作用の実験的解明」により製作された高圧発生装置の予備実験を21年度に実施する。さらに試料環境制御ソフトウェアとして、試料環境とデータ集積を統合的に行うためのソフトウェア開発を行う。

また、中性子実験を行う水素貯蔵材料については、金属系グループや非金属系グループと連携しながら選定・構造解析を進める。また、物性グループと放射光を相補的に用いた構造解析を進めるとともに、得られた構造モデルの評価について計算グループと連携する。

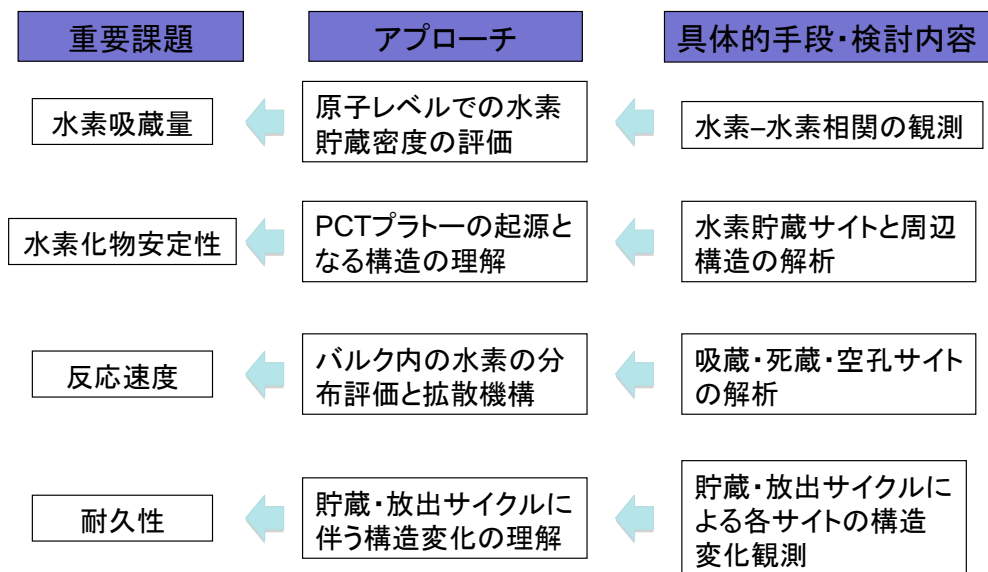
2.1.5.7 水素貯蔵材料の PDF 解析

(高エネルギー加速器研究機構-共同実施 ロスアラモス国立研究所)

中性子散乱実験によって、無機系水素化物等の水素の放出・貯蔵に伴う構造変化を観測するため高温炉を整備する。複雑な構造を有する無機系水素化物等を対象に、J-PARC 中性子全散乱装置により構造変化の概要を観測し、ロスアラモス国立研究所に設置されている高空間分解能中性子全散乱装置を用いて精密な構造解析を行うため、必要な実験環境を整備する。

また、結晶 PDF 解析での実績を有するロスアラモス国立研究所の中性子グループと共同で、NOVA の結晶 PDF 解析性能を検証する。さらに、NPDF と J-PARC 中性子全散乱装置の性能比較を進め、PDF 解析ソフトウェアの整備を進める。

本事業における最終目標へのアプローチの手法



研究課題	平成19年	平成20年	平成21年	平成22年	平成23年
ハードウェア建設			検出器増設・機器改良		
その場測定実験		機器開発	実験		
解析ソフトウェア開発	既存ソフト	調査・開発	ソフト改良		
水素貯蔵材料実験*		実験内容の検討		実験実施	

図Ⅱ-(7) ⑤「中性子実験装置による水素貯蔵材料に関する共通基盤研究」

2.2 研究開発の実施体制

本事業では、(独)産業技術総合研究所エネルギー技術研究部門 副部門長 秋葉悦男氏をプロジェクトリーダーとし、その下に、①金属系材料、②非金属系材料、③材料物性、④計算科学、⑤中性子の5つの研究グループを形成している。本事業は、基礎の立ち返り、かつ、広い分野の研究者の協同によって新たなブレークスルーをもたらすことを目指していることから、サブリーダーとしては、比較的若手であって、各研究分野の第一線で活躍する研究者を登用した。

NEDOは、委託先公募に先立って開催したワークショップ(平成19年2月)にてリーダーとして秋葉氏を指名した。そのことによって、広く、研究者と研究アイデアがプロジェクトリーダーの下に集約されることを意図したものである。ただし、採択審査に当たっては、利害関係のない外部有識者による審査によって、公平性、公正性を担保した。

秋葉氏をプロジェクトリーダーとして指名した理由は、大きくは以下の4点である。当該分野において世界第一線の研究者であること、優れたマネジメント能力を有していると認められること(「水素安全利用等基盤技術開発」プロジェクトの水素貯蔵関連の研究実施に当たってリーダー的な役割を果たしている)、国際的にも優れた研究者のネットワークのハブとなっていること(国際エネルギー機関の水素協定の下で ANNEX、米国ロスアラモス国立研究所との研究協力において日本側の研究責任者として指名されていること)、本事業の背景・目的等を熟知していること(本事業立ち上げに際して NEDO が設置した水素貯蔵材料懇談会等において、検討をリード、整理した)。

PLの役割や実績は、研究計画の策定と見直し(重要案件の加速等)、予算作成/配分検討(補正予算などの加速財源による重要課題の選定)、実施計画の推進/進捗状況の管理(事業内の成果報告会等)、成果発信、事業の認知度向上(学会や産業界における積極的な認知活動)、成果の普及(産業界を交えた技術検討会議の開催、ロスアラモス研とのワークショップなど)、産業界との連携推進(技術検討会議による連携、並行事業との連携、公募による連携)である。

プロジェクトを推進する上で、金属系Gと非金属系Gは、それぞれの保有する水素貯蔵材料に関する材料科学的基礎研究アプローチを活用するとともに、材料物性Gの保有する放射光等による構造および物性に関する研究アプローチ、中性子Gの構築する全散乱測定による研究アプローチ、ならびに計算科学Gの保有する材料の特性および反応予測などの研究アプローチを相互補完的・融合的に活用して、プロジェクトの成果最大化を図る。5つの研究グループは、それぞれの保有する研究アプローチによって、水素貯蔵材料の構造解析、貯蔵原理の基礎解明等を進めるにあたって、研究用試料や材料評価・計算結果の受け渡しによる相互補完・協力のみならず、研究手法そのものを共同構築することなどを通して、中間目標としての水素貯蔵材料の開発指針作成の方向性を定める。さらに、構築した研究手法をフルに

活用して材料の評価・解析等を進め、最終目標としてのコンパクトで効率的な水素貯蔵材料の開発指針提供を目指した。また、委託先間での議論の活発化や、外部協力機関との議論を開始するために、委託先間で秘密保持契約を締結し、議論の活性化に努めた。

上記事項に従い、本事業は（図Ⅱ-(8)）に示すとおり、委託先 16 機関、再委託先 6 機関で研究開発を実施した。平成 21 年に中間評価を受け、指摘を受けた事項について体制の見直しを実施した。具体的には、材料研究への取り組みを充実させるため、材料物性グループには極限下で大量の水素を貯蔵する材料の合成、物性解析及び水素吸蔵特性評価に関する研究機関、計算科学グループには計算結果を合成実証するための研究機関について新規公募を行い、3 件の委託先（再委託先：1 件）を追加した。また、材料物性グループで実施していた表面化学分野の研究については原子力機構に 1 本化し、整理・集約して推進すると共に、非金属系グループの一部で実施していた計算分野については、計算科学の研究者間の連携を密にするため、計算科学グループへ移籍することとした。計算科学グループへは、炭素系高性能水素貯蔵材料の合成と評価に関する委託先および再委託先を追加し、計算科学と実験研究の高度な連携を図ることとした。上記等の見直しを実施することで、事業終了時には、（図Ⅱ-(9)）に示す委託先 16 機関、再委託先 7 機関での実施となった。

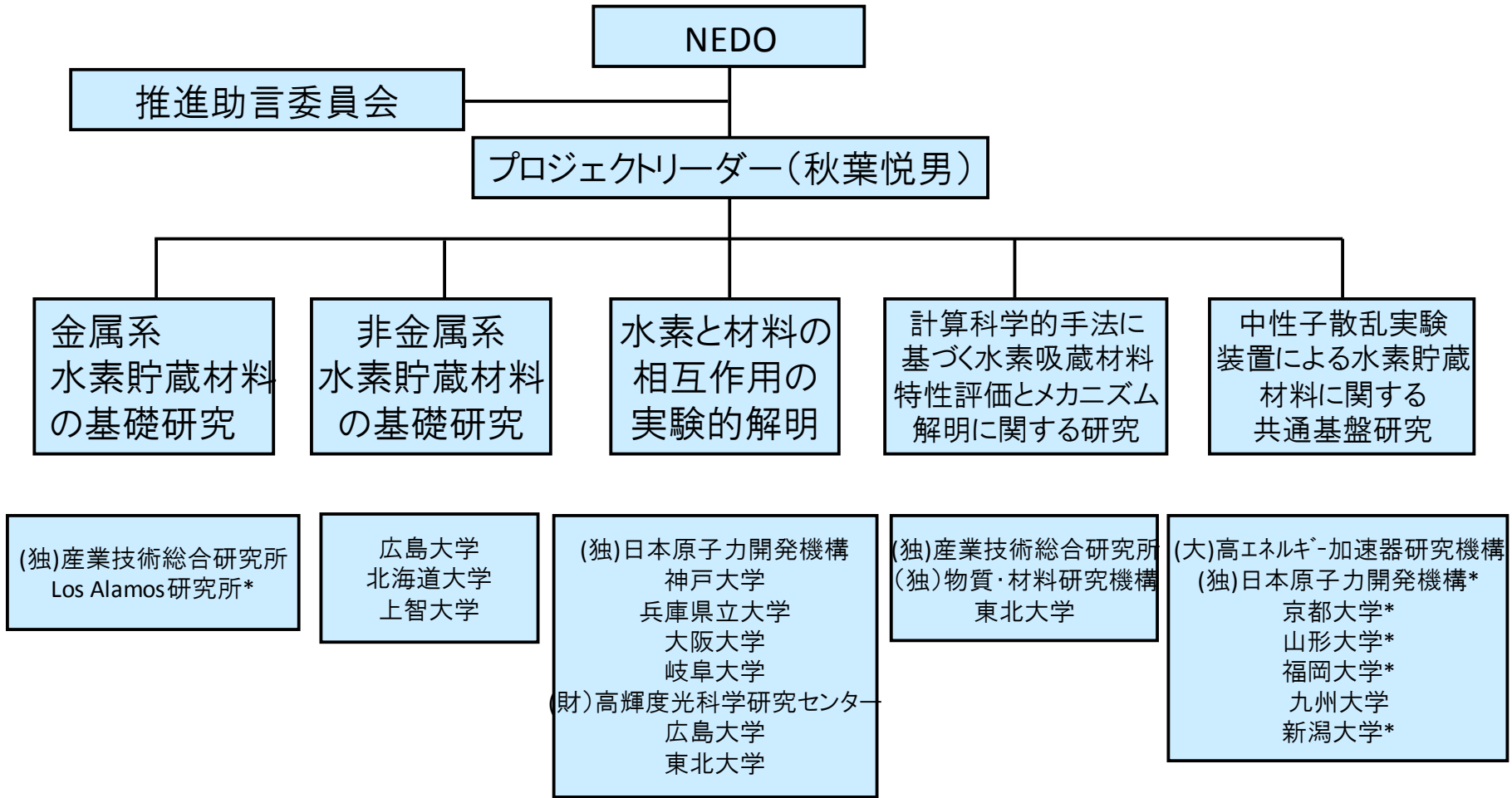


図 II-(8) 研究開発の実施体制 (事業開始時)

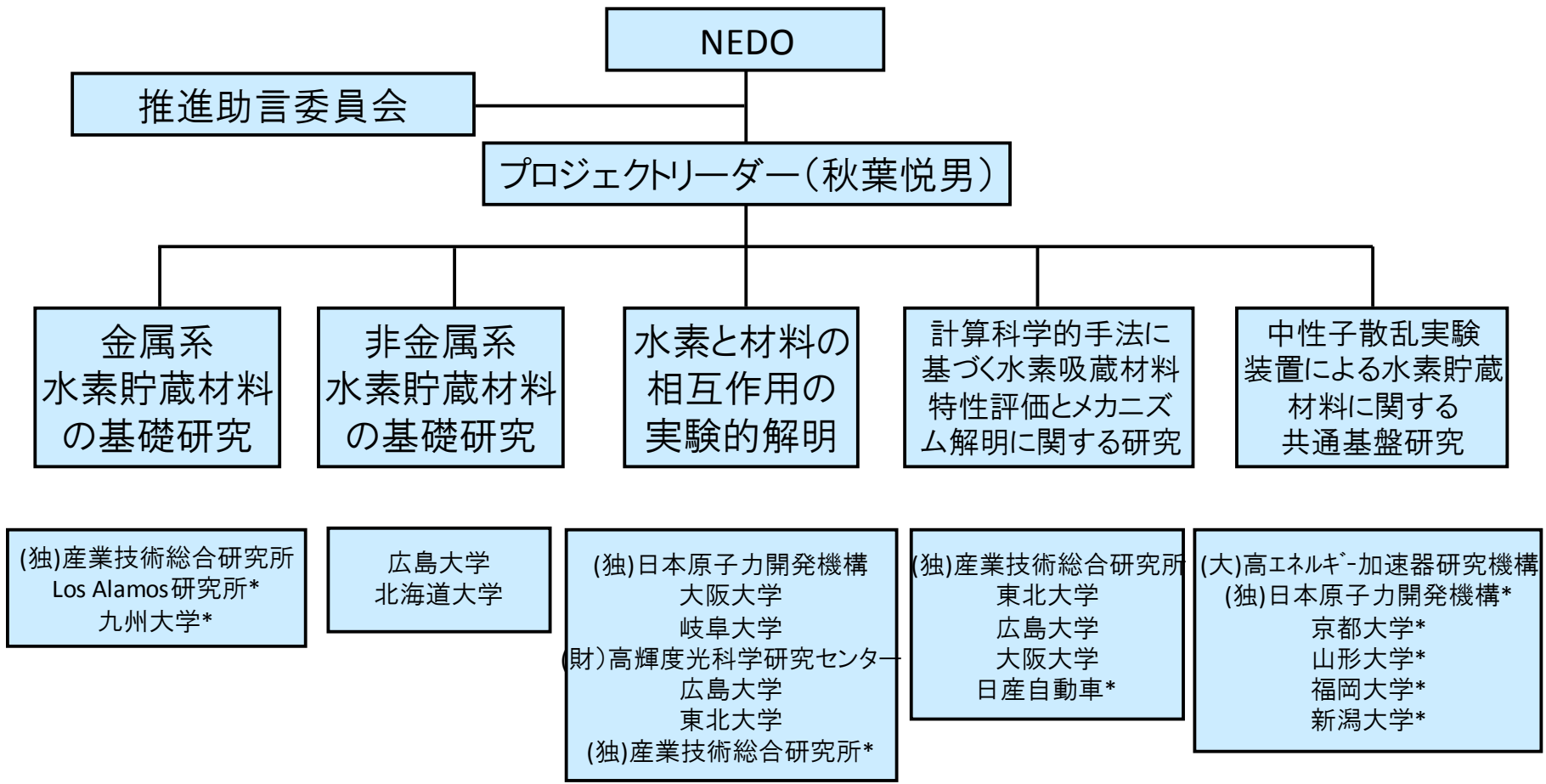


図 II-(9) 研究開発の実施体制（事業終了時）

2.3 研究の運営管理

NEDO は、経済産業省及びプロジェクトリーダーと密接な連携を持って、目的及び目標に照らし、適切に運営管理することを目指している。

まず、プロジェクト内の検討の場として、リーダー・サブリーダー会議をこれまでに合計 9 回、各グループ内の連絡会議およびグループ間の意見交換会等を合計 90 回以上開催し、最新の進捗状況を共有するとともに研究討議を通して、推進を図った。(詳細は、巻末の添付資料を参照)

一方、外部有識者のアドバイスを得る観点から、推進助言委員会を設置している(表 II-(1))。委員は、水素貯蔵に係る有識者、関連プロジェクトに関わる有識者、関連企業の研究者、関連業界の技術者より構成している。第 1 回を平成 20 年 5 月 26 日、第 2 回を平成 21 年 6 月 2 日、第 3 回を平成 22 年 3 月 12 日に開催し、特に以下のような指摘を受けて、研究計画等に反映させている(表 II-(2))。

表 II-(1) 「水素貯蔵材料先端基盤研究事業」推進助言委員

	所属	氏名
委員長	東京大学大学院工学研究科・教授	堂免 一成
委員	早稲田大学 名誉教授	南雲 道彦
委員	九州大学 副学長	村上 敬宜
委員	横浜国立大学大学院工学研究院 機能の創生部門・教授	太田 健一郎
委員	(独)産業技術総合研究所 ユビキタスエネルギー研究部門 新エネルギー媒体研究グループ・グループ長	栗山 信宏
委員	(社)日本自動車工業会燃料電池自動車分科会 分科会長	河津 成之
委員	トヨタ自動車 FC技術部 部長	小島 康一
委員	(株)本田技術研究所 基礎技術研究センター第1研究室・主任研究員	市川 政夫
委員	新日本石油(株)研究開発本部 中央技術研究所 水素・新エネルギー研究所 水素グループ・プリンシパルリサーチャー	小堀 良浩
委員	日本重化学工業(株) 小国事業所 金属事業部 開発部・部長	角掛 繁
委員	(株)日本製鋼所 室蘭研究所・研究副所長	岩本 隆志
委員	高圧ガス保安協会 機器検査事業部 審議役	竹花 立美

表 II-(2) 推進助言委員会の指摘内容と反映事例

指摘内容	NEDO の対応	反映事例
「金属系材料の水素貯蔵メカニズム解明を通して、貯蔵限界を超えるための方策を明確にすべき」	原研 Sprin-8、高エネ研 NOVA 等、研究基盤追加の重点加速を実施した。	【H20 年度成果の展開事例】 AlH ₃ の高圧下直接合成に成功 →配位数 2(H/M=2)の壁を超えるために、高圧環境下における水素化挙動をブレイクスルーとすべく、研究を展開した。

<p>「水素貯蔵材料の実用化上の技術課題を念頭に、材料開発指針の提示に向けたアプローチが大切（水素貯蔵能、耐久性、吸放出温度、吸放出速度）」</p>	<p>アプローチの具体化を図るべく実務者レベルの推進会議を主催し、実用化上の技術課題の共有化を促進した。</p>	<p>実験系Gのみならず、計算科学Gも実用課題を意識した展開</p> <p>①吸放出温度を予測するための PCT 曲線の平衡計算を実施した。</p> <p>②耐久性向上のための格子欠陥等を考慮した水素吸蔵挙動解析を実施した。</p> <p>③吸放出速度向上のため、材料中の水素拡散挙動の解析を実施した。</p> <p>④温度及び圧力特性を考慮した新規材料探索を実施した。</p>
--	--	---

また、研究成果を公表し、広く外部からの意見を伺う観点から、「Hydro☆Star 講演会」等の情報発信の機会を設けている(表 II-(3))。特に、平成 20 年 2 月 24 日には、「水素貯蔵材料フォーラム 2009」を開催し、並行事業「水素製造・輸送・貯蔵システム等技術開発」の 6 つの水素貯蔵材料関連プロジェクトと本事業の報告による情報交換の機会を設けるとともに、関係産業界からの要望を交えたパネルディスカッションを実施し、両事業の連携にむけた課題共有を図った。本フォーラムによって、NEDO が推進する水素貯蔵材料開発の方向性と連携について、一般に広く知ってもらうための機会を提供するとともに、本事業の成果の活用についても、NEDO が機会を提供することを公表した。そして、本事業で構築された高度な実験・解析技術を活用して、産業界との研究開発の連携を図るために、本事業の委託先からの公募によって、広く産業界から先進的な水素貯蔵材料の提供を受けるための、スキームを構築した。

事業外部については、並行事業である「水素製造・輸送・貯蔵システム等技術開発」の中の、車載システム開発や水素貯蔵材料開発の PJ との連携を図るべく、平成 21 年 7 月 8 日に発足させた同事業の「水素貯蔵材料 WG」との、研究の最新状況の進捗共有や意見交換を実施した。

また、平成 23 年 5 月 27 日に行った「水素貯蔵材料先端基盤研究事業 検討会」では、水素貯蔵材料の開発に関して、シーズである本プロジェクトの成果とニーズ側である自動車メーカーからの要望と期待を紹介し、今後の水素貯蔵材料の技術開発の展開について議論を行った。

さらに、平成 24 年 1 月 26 日に行った「水素貯蔵材料先端基盤研究事業 最終報告会」では、プロジェクトの 5 年間の成果報告を行い、本事業で得られた開発指針や評価解析手法を産業界を中心とした材料開発機関に発信した。

国際的には、米国ロスアラモス研究所 (LANL) との共同研究、国際水素貯蔵フォーラムや

日中水素貯蔵フォーラム等の機会を通して、本事業の研究成果を積極的に発信して、国際的な研究水準を高め、先導する役割を果たしている。特に、LANL との共同研究については、中性子散乱による水素の構造物性解明のための重要なアイテムとして、双方のもつ研究上の得意なポイントを活かして、着実な進展が図られているところである。年1回ペースで開催する LANL-AIST/NEDO ワークショップをはじめとして、数多くの LANL との研究交流の機会を通して、産総研の持つ水素雰囲気 In-situ 測定技術と LANL の持つ高度なデータ解析技術を駆使して、水素貯蔵材料の研究の高度化を図った(表 II-(4))。

表 II-(3) プロジェクト推進のために開催した主要な会議及びイベント (国内案件)

主な会議・イベント名 開催日, 場所 参加人数	概要
<ul style="list-style-type: none"> ・ 水素貯蔵材料フォーラム 2009 ・ H21.2.24, 台場 ・ 約 150 名 	<p>水素貯蔵材料の研究開発を推進するために、本事業と並行事業の水素貯蔵材料関連 PJ についての研究報告と、産業界からの要望を交えたパネルディスカッションを実施。</p> <p>関連 PJ 間の連携推進のための、水素貯蔵材料 WG 開催と、産業界との連携のための本事業実験解析技術の活用のための、共同研究案件の公募を実施。その成果についても、今後発信していく予定。</p>
<ul style="list-style-type: none"> ・ Hydro☆Star 講演会 ・ H21.3.24, 産総研つくば ・ 約 30 名 	<p>招待講演による研究者の刺激、および研究成果を発信し、外部からの聴講者と討議。</p> <p>貯蔵材分野で著名な Donald SIEGEL 博士の講演や、実施者以外の研究者からの活発な討議により、研究の進め方の一助とされた。</p>
<ul style="list-style-type: none"> ・ アルミハイドライド研究者会議 ・ H21.6.22, 産総研関西 ・ 約 10 名 	<p>超高压水素環境下で直接合成に成功したアルミハイドライドの研究方針について、国内の有力研究者が集結して討議。</p> <p>関係者で秘密保持契約を締結し、研究進展のために活動継続を確認。</p>
<ul style="list-style-type: none"> ・ Hydro☆Star 全体会議 ・ H21.7.3, 台場 ・ 約 65 名 	<p>本事業の 16 委託先研究機関が集結し、ポスター等による情報共有と研究討議を通して、事業内の研究連携を強化。</p> <p>プロジェクトの最終目標である水素貯蔵材料の開発指針を得るための具体的な共同可能性を模索する機会。</p>

<ul style="list-style-type: none"> ・水素貯蔵材料関連WG（並行事業） ・ H21.7.8, 佐賀大学 ・ 約 15 名 	<p>ハイブリッド水素貯蔵タンクの技術実証や材料開発上の課題を共有し、HYDRO☆STAR 事業の活用展開について討議。P Lが参加し、情報・技術課題・要望等を共有。</p>
<ul style="list-style-type: none"> ・水素貯蔵材料フォーラム 2011 ・ H22.3.1, 台場 ・ 約 180 名 	<p>プロジェクトの取り組みや研究成果の報告と、産業界からの要望を交えた産学官の有識者によるパネルディスカッションを行う。</p>
<ul style="list-style-type: none"> ・水素貯蔵材料先端基盤研究事業 検討会 ・ H23.5.27, NEDO 日比谷 ・ 約 50 名 	<p>水素貯蔵材料の開発に関して、シーズであるプロジェクトの成果とニーズ側である自動車メーカーからの要望と期待を紹介。今後の技術開発の展開について議論した。</p>
<ul style="list-style-type: none"> ・水素貯蔵材料先端基盤研究事業（HYDRO☆STAR）最終報告会 ・ H23.1.26, 台場 ・ 約 160 名 	<p>プロジェクトの5年間の成果報告と、産業界の有識者による講演を行う。</p>

表Ⅱ-(4) プロジェクト推進のために開催した主要な会議及びイベント（国際案件）

主な会議・イベント名 開催日，場所 参加人数	概要
<ul style="list-style-type: none"> ・ 日米燃料電池・水素技術ワークショップ 第1回 ・ H19.10.30～11.1，台場 ・ 日本 34 名、米国 17 名、オブザーバー等含め計約 100 名 	日米の水素貯蔵材料の最新の研究内容を共有して共同研究への展開の可能性を模索するとともに、既に実施中のロスアラモス研との中性子利用に関する共同研究を推進。 中性子関連については、実質的な共同研究により、MgCo系などの結晶・非結晶複合材料の解析が進展。非金属系材料の共同研究の可能性も協議され、今後の協力関係の進展に向けて情報交流が継続中。
<ul style="list-style-type: none"> ・ 日米燃料電池・水素技術ワークショップ第2回 ・ H20.9.11～9.13，サンディエゴ ・ 日本 26 名、米国 35 名、オブザーバー等含め計約 70 名 	同上
<ul style="list-style-type: none"> ・ 国際水素貯蔵フォーラム ・ H20.2.27，台場 ・ 約 140 名 	本プロジェクトの内容及び成果を広く一般に紹介し、国内外の研究者から先進的な研究成果報告を実施。産業界からの要望を含む講演と討議を通じ研究交流の場を提供。
<ul style="list-style-type: none"> ・ 第3回日中水素貯蔵材料セミナー ・ H20.2.26，台場 ・ 日本 35 名、中国 27 名 	日中それぞれの世界の第一線で活躍する研究者が講演を行い、中国における最新の研究動向を発信すると共に、研究者間の交流を促進。
<ul style="list-style-type: none"> ・ 第4回日中水素貯蔵材料セミナー ・ H21.4.10-12，広州 ・ 日本 7 名、中国 33 名 	同上
<ul style="list-style-type: none"> ・ International Workshop on Structural Analyses Bridging over between Amorphous and Crystalline Materials 	アモルファスと結晶およびその中間に存在するナノ構造を含めた最先端の構造解析の問題について、中性子と放射光 X 線の区別なく議論を行うことにより、水素貯蔵材料先端基盤研究事業内の交流を促進。

<ul style="list-style-type: none"> ・ H20.1.10～1.11, 東海 ・ 51名 (海外より約9名) 	<p>材料物性 G (放射光分野) と中性子 G の研究交流が促進された結果、SPRING-8 と J-PARC という、我が国を代表する量子ビーム施設を活用した水素貯蔵材料の構造物性研究が、協同的に進展している。</p>
<ul style="list-style-type: none"> ・ 第4回 LANL-NEDO-AIST ワークショップ ・ H21.12.4, ボストン 	<p>日米の水素貯蔵材料に関する最新の研究内容および成果を共有して、互いに実施中の研究の推進を図った。Los Alamos 国立研 (LANL) は米国化学的水素化物 CoE の中心であり、その成果は HYDRO-STAR の推進に参考となった。</p>
<ul style="list-style-type: none"> ・ LANL-AIST/NEDO ワークショップ ・ H22.2.25, J-PARC 	<p>HYDRO-STAR に参加している中性子全散乱に関する専門家が J-PARC 初めとする国内および Los Alamos 国立研から集まり、NOVA の高度な活用法などについて検討した。この成果は NOVA の運用に極めて有効であった。</p>
<ul style="list-style-type: none"> ・ 第2回国際水素貯蔵フォーラム ・ H22.3.1, お台場 	<p>「水素貯蔵材料先端基盤研究事業」および「水素製造・輸送・貯蔵システム等技術開発」の中の、水素貯蔵材料ならびに水素貯蔵システムの研究開発を始めとする国内の状況と、同分野における米国および中国の研究開発状況について情報発信を行った。米国エネルギー省 (DOE)、中国科学、HYDRO-STAR からそれぞれ、各国の『水素貯蔵材料研究開発状況』と個別課題について最新の研究成果が紹介された。</p>
<ul style="list-style-type: none"> ・ 第5回日中水素貯蔵材料セミナー ・ H22.3.2, お台場 ・ 約80名 	<p>水素貯蔵材料の基礎基盤研究などをテーマに、中国および韓国から合わせて20名の研究者を招待し、日中両国の最新の成果報告と、それに基づいた議論が交わされました。</p>
<ul style="list-style-type: none"> ・ 第5回 LANL-AIST/NEDO ワークショップ ・ H22.8.17, サンフランシスコ ・ 約30名 	<p>米国ロスアラモス国立研究所 (LANL) をはじめとする米国の研究機関、NEDO、産業技術総合研究所 (AIST) および HYDRO-STAR に参加している研究者等がした。今回から、従来の LANL-AIST-NEDO MOU (研究協力覚書) に係わる研究者に加え、日米グリーンエネルギー技術アクションプランに参画している研究者も交えて、水素貯蔵材料に関するより幅広い議論を行った。</p>

2.4 研究開発の実用化に向けたマネジメントの妥当性

【実用化に向けたマネジメント】

水素貯蔵ロードマップ(図 I -(12))のシナリオに示したように、水素貯蔵材料の基盤研究によってもたらされるブレークスルーは、合金系や無機系の水素貯蔵材料の開発に活用され、低コスト・軽量・コンパクト・高耐久で安全な水素貯蔵容器の実現が図られることを想定している。このような成果の受け取り手としては、先にも述べたように、NEDO が「水素製造輸送・貯蔵システム等技術開発」の中で実施している 6 つの水素貯蔵材料開発プロジェクトや、水素貯蔵材料を開発している産業界である (図 II -(10))。これらの実用化開発の担い手に対して、積極的に関与を求めるために、本事業の中核的研究機関である産総研を初め委託先が、先進的材料や実用的材料の提供を求め、評価・解析の研究対象とするための公募を行った。これによって、産業界の材料開発を促進する役割を担うとともに、本事業内の貯蔵原理を解明するための実験解析技術を更に高度化するなどの相乗効果を狙ったものである。

その結果、金属系 G では、(株)豊田中央研究所との共同実施を行い、同社から提供された金属系水素貯蔵材料について産総研で開発した評価手法を用いて評価、解析を行い、材料の構造等に係る情報を提供してきた。また、中性子 G では、中性子全散乱装置 (NOVA) を用いた評価について、(株)本田技術研究所等から材料の提供を受け、その評価結果を提供し、材料開発の促進に努めてきた。以上のような取り組みを実施し、事業期間中から産業界での実用化に向けた水素貯蔵材料の開発に積極的に貢献してきた。さらに、計算化学 G では、日産自動車 (株) が東北大学多元物質科学研究所と共に参画し、吸着系材料の開発を加速した。

NEDOが推進する連携体制 水素貯蔵材料関連PJ



図 II-(10) NEDO が推進する連携体制 水素貯蔵材料関連プロジェクト

【知財マネジメント】

知財については、材料開発を中心とする機関では、開発成果である指針（材料設計手法）を必要に応じて特許化した上で広く公開し、水素貯蔵材料開発を促進した。一方、解析評価を主体とする機関では、本事業で開発した解析評価手法について産業界を中心に幅広く活用してもらうため、知財の取得は行わない方針で実施した。

【平成 24 年開始調査研究の検討】

前述のとおり、本事業では、高性能な水素貯蔵材料の開発に必要な基盤技術の確立を目的として、先端的な計測評価技術を開発し、各種材料の結晶構造、局所構造、欠陥構造等の解析及び、材料中の水素存在位置、存在状態等の解析等を行って水素貯蔵等に係る基本原理を解明し、産業界に対して水素貯蔵材料の高性能化への開発指針を提供してきた（本事業の成果については後述）。

今後は、本事業で策定した開発指針や計測評価技術を産業界が活用し、高性能水素貯蔵材料の開発を加速するものと予測される。そこで、NEDO では水素貯蔵材料容器システム（水

素吸蔵合金等の水素貯蔵材料を容器に組み込んだシステム) の実用化をより早期に確実にすることを目的として、平成 24 年度に「燃料電池自動車用水素貯蔵材料に関する調査研究」を実施することとした。当該調査では、水素貯蔵材料容器システムの実用化をより早期に確実なものとするを目的として、本事業で開発した分析技術等や開発指針を有効に活用し、現に我が国で開発されている水素貯蔵材料について開発課題の抽出、開発の方向性の明確化等を行い、これらを開発ロードマップとしてまとめる。

本調査研究の終了後、得られた開発ロードマップに基づき、実用化に資する水素貯蔵材料の開発を行うとともに、車載システム開発、充填プロトコル開発等を経て、2025 年頃に水素貯蔵材料容器システムの実用化を図る予定である。(図 II-(11))

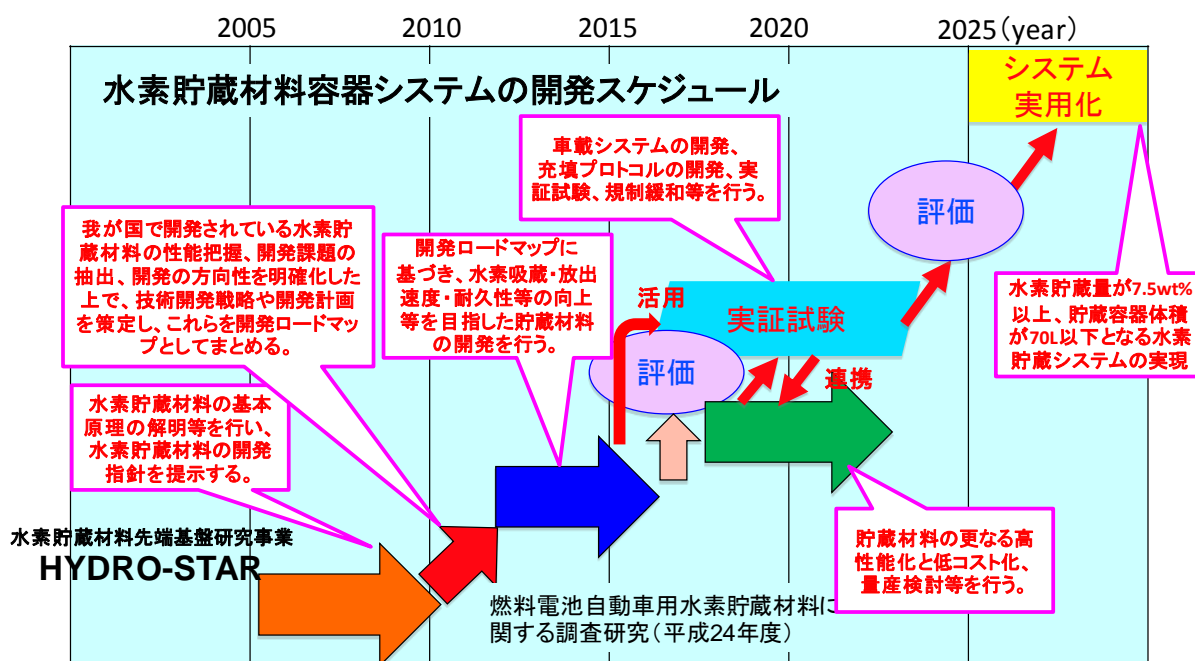


図 II-(11) 水素貯蔵材料容器システムの開発スケジュール

3. 情勢変化への対応

【体制】

平成 21 年 7 月に、高エネルギー加速器研究機構(中性子グループ)の共同実施先として、ロスアラモス国立研究所を追加した。これは、両者が既に包括的に結んでいる覚書(MOU)に基づくものであり、それぞれのノウハウや研究手法の有効活用を通して、中性子散乱法による水素貯蔵材料の構造・状態解析を高度化することを目的としている。

具体的には、中性子散乱実験によって、複雑な構造を有する無機系水素化物等を対象に、J-PARC 中性子全散乱装置により構造変化の概要を観測するとともに、ロスアラモス国立研究所に設置されている高空間分解能中性子全散乱装置を用いて精密な構造解析を行うものであ

る。

また、平成 21 年度に材料研究を強化するため、産業技術総合研究所（金属系グループ）で公募を行い、(株)豊田中央研究所を共同実施先として追加した。

さらに、平成 21 年度に実施した中間評価の結果を受け、体制に関して以下の 3 点を実施した。

①材料物性グループの表面科学部門を日本原子力研究開発機構に集中的に実施することとした。これにより、兵庫県立大学、神戸大学、大阪大学の一部は当初の目的を完了し終了とした。

②計算科学関連部門の集約のため、非金属系グループ、広島大学の計算部門を計算科学グループに移動した。これにより、非金属系グループと計算科学グループとの連携強化を図った。

③材料研究を強化するため、公募を行い、東北大学（再委託先：産業技術総合研究所）を材料物性グループに、東北大学 多元物質科学研究所（再委託先：日産自動車(株)）を追加した。

平成 22 年度末には、当初の目標を達成したとして、非金属系グループ 上智大学と計算科学グループ 物質・材料研究機構を終了することとした。

平成 23 年度には透過型電子顕微鏡を用いて微細構造や欠陥生成が水素貯蔵特性へ及ぼす効果を明らかにし、効果発現のメカニズムを解明するため、産業技術総合研究所（金属系グループ）で公募を行い九州大学を再委託先として追加した。

以上の変更を行い、当初の研究体制（図Ⅱ-(8)）が事業終了時には図Ⅱ-(9)のような体制となっている。

【加速財源】

平成 20 年度には、第 1 次補正予算により、2.1 億円を投入して、主に、水素雰囲気その場測定・観察に関わる研究開発の加速・充実を図った。具体的には、高圧水素雰囲気中の X 線回折測定（産総研）や、SPring-8 のビームラインにおける水素雰囲気中測定試験への設備的対応と X 線検出器や時分割測定の実験（原研）、超高圧電子顕微鏡の水素雰囲気中測定用セル（北大）、水素雰囲気中の中性子測定のための機器（高エネ研）などである。これによって、世界に類を見ない水素貯蔵材料研究の高度化が図られつつあり、また産業界への活用機会の提供についても、その実現をめざすところである。

また、平成 21 年度には、第 1 次補正予算により、国際協力に基づく研究案件の加速を図るために、2.7 億円を投入する。これによって、ロスアラモス研との共同研究案件を加速するための研究開発内容を充実させることとしている。具体的には、無機系水素化物等の水素の放出・貯蔵に伴う構造変化を観測するための中性子散乱実験用高温炉や検出器を整備すること

(高エネ研)、産総研と高エネ研が実施するロスアラモス研究所との共同研究内容を相補的に検証するために、電解放射型電子銃付き透過電子顕微鏡の軽元素分析機能追加や、水素雰囲気中 NMR 精密測定など、実験室系研究手法の充実を図るものである。

4. 中間評価に対する対応

NEDO は、技術的及び政策的観点から、研究開発の意義、目標達成度、成果の技術的意義ならびに将来の産業への波及効果等について、外部有識者による中間評価を平成 21 年度に実施し、同評価結果や評価時のコメント等を平成 22 年度以降の本事業の推進・研究開発に反映させた。

総合評価：

燃料電池自動車をはじめとする運輸関係の燃料多様化を実現するためには、水素利用の道を切り開くことは重要である。とりわけ、安全・簡便・効率的かつ低コストの水素貯蔵材料技術の確立が強く望まれている。本事業は、そのための基盤科学技術を扱っており、世界的に見ても同等なプロジェクトはほとんどなく、その存在意義は大きい。特に、本事業で立ち上げている中性子実験装置 (NOVA) は世界的な新規装置であり、今後この装置による水素貯蔵材料の優れた研究開発成果が期待される。本事業のように民間企業では実施できない大規模で高度な開発は、国や NEDO の関与が必須である。個々のグループでは、それぞれ世界的にも注目される成果を出しつつあり、高く評価できる。また、水素貯蔵容器への適用を想定した新規物質の可能性に関する研究は、世界的に見てもトップクラスのものである。さらに、これらの物質の水素貯蔵特性を評価するために開発された種々の評価法や技術も世界をリードするものである。しかしながら、グループ間の連携によって得られた成果が現時点では見えにくい。計算科学グループと実験グループの連携という意味では、必ずしも効果を上げているとは言い難い。研究グループ間のより密接な連携が課題である。

上記評価の内容およびその対処方針を表 II-(5)に示す。また、各サブグループ間の連携については、装置が完成した中性子全散乱装置 (NOVA) を含め、グループ間の連携強化を計った。具体的なグループ間連携の一例を表 II-(6)に示す。

表 II-(5) 中間評価結果とその対処方針

評価結果	対処方針	計画等への反映
<p>・本事業は、安全・簡便・効率的かつ低コストの水素貯蔵材料技術を確立するための基盤科学技術を扱うものであり、世界的に見ても同等なプロジェクトはほとんどなく、その存在</p>		

<p>意義は大きい。特に、中性子実験装置（NOVA）は世界的な新規装置であり、今後この装置による優れた研究成果が期待される。このような民間企業では実施できない大規模で高度な開発は、国やNEDOの関与が必須である。個々の研究グループでは、それぞれ世界的にも注目される成果を出しつつあり、高く評価できる。また、新規物質の可能性に関する研究や、新たに開発された種々の評価法や評価技術も世界をリードするものである。</p> <p>・ 中間評価の現段階では、まだ5つのサブグループの相関、シナジー効果などが若干弱い。研究テーマ間の連携により水素貯蔵メカニズムの解明を進めることにより、ブレークスルーが期待できるため、最終段階に向けてお互いの協調体制をさらに強めて進めてほしい。</p> <p>・ 基礎研究成果から水素貯蔵材料の開発指針を求める最終目標の間には、依然、ギャップがあるように思える。現在行われている5つのグループの成果をまとめるだけでは、この目標を達成することは必ずしも容易ではない。</p> <p>・ 本研究は先端基盤研究ではあるものの、エネルギー・環境問題の重要性を考えると、さらに加速すべきである。</p>	<p>・ グループ間連携により既に幾つかの成果を上げているところであるが、これらの連携成果を論文等で積極的に発信していくと共に、今後もグループ間の討論会を活性化させつつ、連携の拡大と深化に努める。例えば、計算科学によって提案された金属錯体系やクラスレートなどの新規水素貯蔵材料を実験によりに合成する実証的アプローチを進める。</p> <p>・ 最終目標達成のために、現在までは5つのグループに対して主に基礎研究成果を求めてきたが、今後は高性能水素貯蔵材料開発指針を最重要な4つの課題（①水素吸蔵量、②水素化物の安定性、③反応速度、④耐久性）にブレークダウンし、それぞれについて基礎研究で得た知見を指針へ具体的に結びつける。また、実用化に際しての指針や問題点等の具体的な利用法を踏まえるものとする。</p> <p>・ 先端基盤研究としての本事業をさらに加速するために、研究体制の再構築・強化を実施する。特に、新たに先進的な水素貯蔵材料の研究等をおこなうとともに、材料物性Gの表面化学分野の研究機関は原子力機構に一本化し、整理・集約して推進する。</p>	<p>平成22年度実施方針に反映</p> <p>平成22年度実施方針に反映</p>
---	---	---

表 II-(6) 各サブグループ間の連携の一例

連携グループ	連携内容	連携による効果
非金属系G 中性子G、材料物性G	非金属系Gの作成した水素化物試料を中性子GがJ-PARC、材料物性GがSPring-8にて同一の条件で計測/評価した	LaHxを対象として水素が占有するサイト位置を解析評価することによって、最大水素吸蔵量を達成するための水素吸蔵プロセスを解明した
金属系G、計算科学G	金属系Gが反応速度向上を実験的に得た結果を、計算科学Gが解析した	計算科学的手法が実験系の結果と一致することを確認し、計算で材料設計が可能であることを実証した
中性子G、材料物性G	材料物性G、中性子Gが10wt%以上の高い水素吸蔵量を有するアルミニウム水素化物の表面分析およびバルク分析を行った	J-PARCに設置した中性子全散乱装置NOVAの性能をSPring-8の分光装置と比較して、世界最高性能を有することを実証した
金属系G、材料物性G	金属系Gの作成した試料を用いて水素化・脱水素化反応のその場観察を材料物性Gが行った	SPring-8の高輝度放射光と本事業で開発した観測手法により、水素化・脱水素化反応をリアルタイムでその場観測できる技術を開発した
非金属系G、計算科学G	非金属系Gの研究対象としていた錯体系水素化物の安定性を計算科学Gが安定性および反応性を調査した	水素の放出機構を明らかにし、アニメーションによって予測した

5. 評価に関する事項

事前評価については、平成 17 年度に実施された。「水素貯蔵材料先端基盤研究ワークショップ」(平成 18 年 1 月 22 日開催)により、同基盤研究の内容や技術課題等に対する意見を、水素貯蔵分野に関連する専門家等から聴取して、基本計画の策定等に反映した。事前評価書は、別添のとおり(平成 18 年 2 月 22 日付)。

また、本事業に対し、技術的及び政策的観点から、研究開発の意義、目標、成果の技術的意義ならびに将来の産業への波及効果等について評価を行うと共に、研究開発項目毎に、進捗及び成果達成状況、実用化の見通し等の中間評価を行い、今後の研究開発計画・実用化見通しに反映させることとした。

Ⅲ. 研究開発成果について

1. 事業全体の成果

1.1 目標の達成度

本事業全体の最終目標は、「水素貯蔵材料の構造解析、貯蔵原理の基礎解明等を実施して高圧水素貯蔵方式よりコンパクトで効率的な水素貯蔵材料の開発指針を提供する」ことである。

各研究開発項目の達成状況は（表Ⅲ.1-(1)）のとおりである。

事業成果として、金属系、非金属系等の水素貯蔵材料の高性能化へ向けた指針を提示し、最終目標を達成した。また、世界最高水準の中性子全散乱装置（NOVA）、SPring-8 に設置されている高圧水素下などにおける様々な in-situ 解析方法や計算科学的手法を構築し、水素貯蔵材料の各種構造・物性や反応機構を解明するための研究基盤を高度化した。更に、計算科学的手法や各種構造解析から得られた指針に基づき実証試験を行い、計算科学と実験研究を融合する事によって始めてスピルオーバー現象を活用することで吸着系材料としては世界最高レベルでの水素貯蔵量を示すことなどを確認した。

1.2 成果の意義

以下、各研究グループの成果の意義について述べる。

金属系グループでは、金属系水素貯蔵材料の構造解析に必要な実験・解析技術の高度化を進めた。中でも水素圧力下における in-situ PCT-X 線回折同時測定装置、in-situ 陽電子消滅法、in situ 核磁気共鳴装置（NMR）は世界で初めて構築された研究設備である。これらの本グループが開発した先端的計測解析技術に加えて、本事業で中性子グループが建設した世界最高の測定技術である in-situ 中性子全散乱装置および SPring-8 の各種研究設備を活用して結晶構造解析を中心とする解析評価を行い、金属系材料の開発指針を提示した。提示した開発指針は従来から知られている材料の飛躍的性能向上に資するものおよび、金属系水素貯蔵材料の構造についての新しい概念を示す実用化に大いに貢献するものである。また、開発した先端的計測解析技術は金属系材料の性能向上に必須となる結晶構造変化・局所構造変化、及び格子欠陥に関する情報を与えるものであり、産業界からの関心が非常に強い。実際に、in-situ X 線回折、in-situ 陽電子消滅、in-situ NMR についてはプロジェクト外との連携を目的とし、平成 22 年度に公募を行い、応募した豊田中央研究所（株）との共同実施により、産業界で開発された材料の提供を受け、その評価を実施している。また、関連する NEDO 事業である「水素製造・輸送・貯蔵等システム技術開発／システム技術開発／車載等水素貯蔵材料・輸送容器システム技術に関する研究開発」を実施していた日本重化学工業との共同研究では、同社より材料の提供を受け、その評価結果をフィードバックしている。それ以外の企業からも解

析協力の依頼があり、今後、当研究により提示された指針と先端的計測解析技術が産業界で更に活用されることで、実用化に資する金属系水素貯蔵材料の開発が期待できる。また、本研究により得られた知見は著名な国際学会にて招待講演を受けるなど高い評価を得ている。

表Ⅲ.1-(1) 目標達成度一覧(◎:目標を大きく上回る成果、○:目標達成、△:一部未達、×:未達)

研究開発項目と最終目標	達成度	成果
①「金属系水素貯蔵材料の基礎研究」 構造解析技術の高度化を行う。金属系水素貯蔵材料の開発指針を提示する。	○	中性子線回折、X線回折、陽電子消滅をPCTと同時に「その場」測定する手法を確立した。(世界初) また、結晶構造・局所構造・欠陥構造と吸蔵特性との相関を明らかにし、吸蔵量・耐久性・反応速度向上のための指針を提示した。
②「非金属系水素貯蔵材料の基礎研究」 非金属系水素貯蔵材料の開発指針を提示する。	○	材料開発指針としてアンモニアボラン(水素量:20mass%)と水素化アルミニウム(水素量:10mass%)にナノ複合化の手法を用いた性能改良を提示した。また、水素化物のナノ複合化によりエントロピーが変化することを発見した(世界初)。さらに、その場TEM観察技術を開発し、非金属系水素貯蔵材料の水素吸蔵放出反応を解析した。(世界初)
③「水素と材料の相互作用の実験的解明」 高濃度水素化物の開発指針を提示する。	◎	超高压水素雰囲気下での水素と材料の相互作用をSPring-8の放射光にて解析した。この手法を駆使してAl水素化物の直接反応と吸放出サイクルを観測した。(世界初) また、AlH ₃ の結合状態を実験的に調べることに成功し、その知見に基づいてAlH ₃ とは異なる結合様式を持つAl ₃ Ti水素固溶体の実現に成功した。希土類金属を対象とした研究については、EuにおいてH/M=2を超える高濃度状態の実現に成功した。(世界初) また、放射光を用いた時分割測定を可能とし、Mg(BH ₄) ₂ にTiCl ₃ を添加した際の触媒反応機構の解明、およびPt担持ZTCの水素吸着量と水素化に伴うPt微粒子生成量との相関を確認の上、高濃度水素化物の開発指針を提示した。
④「計算科学による水素貯蔵材料の基盤研究」 計算科学的手法による開発指針を提示する。	○	第一原理計算および分子動力学法の双方を駆使して、様々な種類の水素貯蔵材料に関する計算を進め、金属系、非金属系、カーボン系の水素貯蔵特性とそのメカニズム解析を行い、指針を提示した。提示された指針を基に実材料での実験を行い、炭素系材料では水素吸蔵量の向上が確認できた。また、新規貯蔵材料の探索も

	<p>行い、リチウム原子で修飾したグラフェンシートおよびBNシートやヘルプガスを添加したクラスレート化合物が有用であることを計算的手法により示した。さらに、格子欠陥や元素置換効果のメカニズムを解明した。</p>
<p>⑤「中性子実験装置による水素貯蔵材料に関する共通基盤研究」 基盤技術としての中性子散乱法を確立する。</p>	<p>◎ 中性子全散乱装置（NOVA）の建設世界最強の中性子施設である J-PARC にて行い、ハードウェア研究開発を終了するとともにソフトウェア開発を進め、所期の性能以上の性能を有することを実証し、基盤技術としての中性子散乱法を確立した。また、データ解析ソフトウェアの整備を行い、NOVAの性能が世界最高水準であることを確認した。 更に、NOVAを用いて各種材料の構造解析を実施し、評価結果を各研究機関へフィードバックした。</p>

非金属系グループから産業界へ高性能水素貯蔵材料の候補としてアンモニアボランおよび水素化アルミニウムを提案した。これらは共に水素吸蔵量が 10mass%を越える画期的な材料である。特にアンモニアボランについては、米国エネルギー省の水素貯蔵材料に関するエンジニアリングセンターオブエクセレンスにおいて、実際に貯蔵タンクを試作して試験する対象となる二種の材料の一つとして選択されていることから分かるように、極めて有望な材料と期待される。これらの材料に関して本事業で集中的に検討したナノ構造化技術等を用いて熱力学（構造安定性）、動力学（反応速度）を更に改良することによって、高い水素貯蔵能を有しかつ低温で水素の放出が可能な複合化材料が開発でき、車載用タンク向け水素貯蔵材料としての実用化が期待できる。また、当研究グループで開発したその場 TEM 観察手法は水素環境下でのその場観察が可能であり、非金属系水素貯蔵材料の開発のみならず、二次電池等の電池反応の観察など、幅広い材料開発分野の支援が可能とである。

材料物性グループでは、当初より「水素貯蔵材料の水素吸蔵量の最大値の限界を調査する」ことによって高吸蔵量水素貯蔵材料開発を目指すとの観点で研究開発を推進した。その目標達成のため、希土類金属や鉄などの遷移金属、Al 等の軽元素の高圧下における水素化反応過程を、水素と材料の相互作用に着目して SPring-8 の放射光等を利用して検討した。Al はクラーク数が O、Si に次いで第三位と大きく資源として極めて豊富かつ安価である。金属 Al と水素との直接反応による Al 水素化物生成とその吸放出サイクルを観測したことは世界初の研究成果である。高圧水素雰囲気と放射光を用いた反応過程の解明は他の物質系への展開が大いに期待され、今後、新規水素貯蔵合金の開発などに応用できる。AlH₃ に関してはその結合状態を放射光軟 X 線分光によって実験的に明らかにすることに成功し、その結合状態の知見

に基づいて Al 系水素貯蔵合金水素化物の探索も進めてきた。その探索結果として、 Al_3Ti 合金では高温高圧下で水素固溶体の形成を確認した。 Al_3Ti 水素固溶体は高温高圧下のみで形成され、且つ水素量は $\text{H/M} \sim 0.1$ 程度と見積もられるため水素貯蔵材料として利用はできないが、 AlH_3 とは異なる結合様式の Al 基水素化物が実現できる可能性を示したものであり、今後の物質探索が期待される。また、高温高圧の極限状態を実現できることから、実用化耐水素材料の性能評価にも適用し、高圧水素容器のライナーとして実用化されている A6061-T6 合金の水素化反応条件の調査を行い、一般的な使用条件ではこの合金の水素化物は生成しないことを実験的に証明した。このように、本事業で開発した手法の応用範囲は対象とする材料および現象に関して幅広いことが特徴である。また、希土類金属を対象とした研究については、Eu において $\text{H/M}=2$ を超える高濃度状態の実現に成功したことは世界初の成果であり、国際的に著名な雑誌 (Physical Review Letters) にも掲載され、また国内では日本経済新聞(web)にも掲載されるなど、その注目度は高い。本技術を産業界で開発されている実用化への期待が高い材料等に応用し、その吸蔵量のポテンシャルを明らかにすることにより、高性能水素貯蔵材料開発の加速に対して極めて有効である。本事業で開発した高圧下で放射光によって水素貯蔵材料を評価する手法は他では全く実現不可能であるため、材料開発のツールとして今後産業界において開発される材料にも利用が拡大すると期待される。また、放射光を利用した XAFS 測定と水素放出スペクトルの同時計測により、世界で初めて $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ における触媒である TiCl_3 の添加効果を、また Pt 錯体担持 ZTC ではその水素吸着量と担持した Pt の状態変化との相関を明らかにし、水素貯蔵材料の高性能化に必要な物質の役割を明確にすることが可能となった。ゼオライト鑄型炭素 (ZTC) については担持する Pt 錯体を改良し、Pt 微粒子の成長を抑制することで、水素吸蔵量の飛躍的な増大、ひいては実用化に資する吸着系材料の開発が可能である。

計算科学グループでは、従来に無い構造を有するとともに極めて大きな比表面積を有するゼオライト鑄型炭素 (ZTC) について、計算により提示された指針に基づき、実際に白金単原子担持を行うことで水素吸蔵量の大きな向上が見られた。その結果、従来は室温では水素を実用化できるほど吸着できないとされてきた吸着系材料としては世界最高レベルの金属系水素貯蔵材料に匹敵する性能を室温で得ることができた。今後、コスト低減を含め、炭素材料の有する曲面の曲率制御や窒素置換等による更なる改良を進め、実用化に資する水素貯蔵材料の開発が期待される。また、当研究の成果である金属単原子担持法は ZTC に限らず、他吸着系材料にも適用でき、安価でかつ高い水素貯蔵材料の開発の加速に繋がる。さらに、リチウム原子で修飾したカリクサアレーン、グラフェンシートおよび BN シートを用いた新しい貯蔵方法に関しては、今後、計算化学的手法により提案された材料に対して材料開発機関 (産業界、大学等) が実際の材料開発を行うことで、計算化学的手法の実証を行うとともに、材料開発と計算科学が連携することで、実用化に資する新規貯蔵材料の開発が促進される。

新規吸着材料の実験的手法による開発機関については現在模索中である。

また、金属系、非金属系材料についても計算科学を用いた指針に基づき開発を行うことで、金属系材料の課題である耐久性向上、非金属系材料の課題である反応速度、吸放出温度・圧力の改善に繋がる。さらに、クラストレート氷+ヘルプガスによる水素貯蔵は基本的に水を用いる水素貯蔵方法であるため、非常にクリーンな貯蔵方法であるだけでなく、貯蔵能（約4wt%）を大きく落とすことなく、-30°C程度かつ比較的低圧（50気圧）での貯蔵が可能であることから、今後、実証試験を行い、計算予測が実証されることで、寒冷地等での使用が可能となる。また、自動車用水素貯蔵のみならず、定置用での水素貯蔵方法としての利用も可能である。

中性子グループでは、中性子が水素を調べる最も有力な手法であることから、水素貯蔵材料に最適な実験装置の設計・建設・材料評価を本事業の基で推進した。水素が物質と反応して水素化物を形成する際には、構造に歪みが入ることが多いが、材料によっては結晶から非晶質や液体状態になる場合がある。また、水素化物の高性能化にはナノ構造化が有力な手法であるが構築されたナノ構造を一般的な回折法で調べる事は困難である場合がほとんどである。従って、いわゆる結晶構造を高精度で測定可能であることに加えて、非晶質、液体、ナノ構造などに対しても水素と周りの元素の位置関係を調べることができる中性子全散乱装置を製作することとした。全散乱装置では、結晶のみならず非晶質、液体、ナノ構造物質にいずれにおいても特定の元素の周辺の原子の種類、距離および数を二体分布関数として得ることが出来る。また、水素は電子の数が1個しか持たないのでX線等の電子と相互作用する解析法では、その存在状態を明らかにすることができないため、原子核と相互作用する中性子の利用が必須である。本事業では、中性子源として世界で最も強度の高いJ-PARCの23のビームラインの一つ（BL21）を占有し全散乱装置を製作することができた。建設された装置はNOVAと命名され、中性子回折実験としては世界で最も短時間での測定が可能（高強度）なこと、新規に開発された物質で作製量が少ない場合でも測定が可能（高い信号/ノイズ比）なこと、および結晶、非晶質、液体等、様々な構造の解析が可能（高汎用性）なことを実験的に確認した。また、水素貯蔵材料の水素雰囲気下その場観察が可能なような高圧装置を茨城県からの認可を得て製作した。今後、産業界を中心として提供される多様な水素貯蔵材料について解析・評価を実施することで高性能水素貯蔵材料の開発が加速されることが期待される。実際に産業界からの測定要望も高く、すでに一般公募により採択された産業界（株）本田技術研究所の実験テーマ2件を実施済みであり、得られた解析結果を各研究機関にフィードバックすることで産業界の材料開発が加速される。また、NOVAの優れた性能を活かすことで、これまで中性子実験では困難と思われていたような実験、例えば反応過程の観測や表面・界面の構造解析等を実施できる。また、2011年3月11日に発生した大震災でJ-PARCも大きな被害を受けたが、本事業終了時には再稼働することができ、実際に測定も開始された。

SPring-8は第三世代の放射光施設で世界の同等の性能を有するものは欧州の共同利用設備と米国のAPSのみである。わが国が世界に誇る世界最高性能のJ-PARCとSPring-8を有機的に利用することは本事業の世界に例の無い重要なミッションである。水素を金属に対して3原子まで吸蔵する元素Laには水素化物として LaH_2 と LaH_3 は知られているが LaH は知られていなかった。水素が金属に対してどのように結合水素数を増やししながら吸蔵されていくかは、水素吸蔵量の限界を知ると共に水素貯蔵の基本的な機構の理解には最も重要な課題であるとされる。J-PARCとSPring-8が協調して高圧水素下での中性子測定と放射光測定を同じ条件で行い、そのデータを比較することで初めて LaH の合成と詳細な結晶構造決定が実現した。今後、J-PARCを活用することで水素貯蔵材料のみならず、二次電池材料、燃料電池材料、太陽電池材料のようなエネルギー材料のみならず触媒や磁性材料等の様々な機能性材料研究や物質科学に貢献できる。

プロジェクト全体としては、今後、得られた各種水素貯蔵材料の開発指針や計測評価技術を産業界が活用して研究、開発が行われることで、車載用水素貯蔵材料として実用化に資する水素貯蔵材料の開発が期待される。

さらに、本事業で開発した従来にない水素貯蔵材料の超先端的な解析評価技術が更に高度化されることを通して、様々な物質の構造解析を初めとする評価技術が高度化し、新たな研究開発領域が開拓されつつ、産業利用への展開が可能である。

このように、水素貯蔵の基本原則を解明するために構築されてきた実験・解析研究基盤である解析評価手法の一群は、広く材料の研究開発への応用展開が可能であり、汎用性は極めて高い。研究基盤の具体例としては、中性子全散乱装置、XRD、TEM、NMR、光電子分光などの各種のその場測定・観察技術であり、それらを活用した応用展開が可能な材料開発の具体例としては、電池材料、触媒、超伝導材料、熱電材料等のエネルギー関連材料を初めとする機能性材料全般に渡る波及効果が期待できる。

投資対効果の観点からは、5年間で約46億円の投資に対して、将来期待される燃料電池車の市場規模は2025年に9,900億円と予想され、その後、わが国が主導して更なる巨大な新しい産業を築くことが十分に期待できるため、費用対効果の観点からも貢献度が高い。

水素の臨界点は13気圧および -240°C である。従って、室温で13気圧以上では気体と液体の区別の無い状態である超臨界状態であり、気体のようでありながら液体のように圧縮されにくい状態になる。そのため、燃料電池自動車を大量に普及する時期には、圧縮水素以外の技術を活用することが望ましい。燃料電池自動車の普及期に期待されるコンパクト・安全かつ効率の良い水素貯蔵システムの実現のために、水素貯蔵材料と高圧圧縮水素貯蔵システムとの組み合わせによる実用化開発が「水素製造・輸送・貯蔵システム等技術開発」の並行事業の中で進められていたなど、本事業の研究成果の産業界への普及を通して貢献できる。今後、当事業で得られた開発指針、解析手法を用いて実用化に向けた水素貯蔵材料の開発の更

なる加速が可能である。

1.3 知的財産権等の取得

事業期間中に、合計 8 件の特許出願があり、適切な手続きにより進められた。

具体的には、広島大学からは特許出願が 4 件あった。不純物ガス (NH_3) を水素に変換する技術が、候補材料として提案したアンモニアボラン (NH_3BH_3) を水素貯蔵材料として利用する場合有用と考え特許を出願した。

東北大学工学研究科（高村研究室）が特許を出願した。東北大学工学研究科では、新規性・進歩性の高い要素・材料技術を精選し、出願する方針を取ってきた。本事業で得られた知見は、その汎用性・応用性が極めて高く、水素貯蔵材料の高性能化・実用普及化に向けた研究開発のみならず、二次電池用材料など他のエネルギー関連分野も含めて広く材料開発のための研究基盤としての波及効果が期待されるものであるため、新規水素材料の開発成果ならびに電池化技術に関して 1 件の特許を出願した。

原子力機構および他の材料物性グループの機関は知的財産の保護が必要な新規材料開発は実施しておらず、事業で得られた水素と材料の相互作用に関わる知見は広く産業界等に周知し材料開発に活かしてもらおうという方針で進めてきた。また本事業で構築した放射光などを利用した計測手法等も知的財産の保護を行わないことで産業界を含めた関係機関で広く利用でき、それによって測定手法の更なる発展や材料開発の加速が期待されるものである。したがって知的財産の取得は行わない方針で事業を実施した。

計算科学グループには実際に実験を行う機関と高性能水素貯蔵材料に関する計算を行う機関が属している。実験系の機関（東北大学多元研）から高性能吸着系水素貯蔵材料に関する特許出願が 3 件あった。

計算科学グループでは実験系委託先では実用化に向けて特許出願を推進している。その一方で計算科学系委託先では特許出願を積極的には推進していない。その理由として具体的な材料開発が本事業の目的ではないこと、また、計算科学分野の特徴として特許取得が一般に困難であることが挙げられる。ソフトウェアに関する特許が認められるケースもあるが、実装法を指定するなど、請求範囲が限定されたものになりやすく、実利的ではないのが実情である。

中性子グループでは、水素貯蔵材料に関する知的財産は発生していない。また、装置に係わるハードウェアおよびソフトウェアについても、知的財産を確保するよりも公開し、広く装置を活用することを重視している。中性子全散乱装置 NOVA 建設にあたって製作したハードウェアについては、KEK における長年の開発成果に基づき KEK の知的財産として登録済みの技術の活用により製作したものがほとんどであり、新たな知的財産は発生していない。また、NOVA のソフトウェアについても、国内外の研究者と積極的に共有することにより、ロ

ーコストで性能の高いソフトウェアを使用可能にするという戦略のもと、知的財産としての登録や使用制限などは行っていない。

1.4 成果の普及

研究成果を踏まえてタイムリーに、材料・分析・計算科学分野などを初めとする各種学会の口頭発表や、専門雑誌での論文発表を通して、成果の普及を積極的に進めている。また、特許出願についても、新規性・進歩性の要素がある基礎技術等について、精選された案件を出願している。さらに、プレス発表を通して、本事業の成果を広く一般に公表している。今後の計画であるが、本事業の成果を世界的な出版社から英語にて出版して、わが国のみならず世界へ本事業の成果を発信する予定である。

表Ⅲ.1-(2) 特許・論文件数の一覧（詳細は別紙の成果リスト参照）

		H19年度	H20年度	H21年度	H22年度	H23年度	合計
研究開発項目① 金属系水素貯蔵 材料の基礎研究	論文発表	0	1	8	9	24	42
	口頭発表・ポスター発表・講演	32	33	55	40	30	190
	特許出願(国内)	0	0	0	0	0	0
	特許出願(国外)	0	0	0	0	0	0
	プレス発表	0	0	0	0	0	0
	受賞	0	1	0	0	0	1
研究開発項目② 非金属系水素貯蔵 材料の基礎研究	論文発表	2	9	15	28	6	60
	口頭発表・ポスター発表・講演	17	95	114	85	65	376
	特許出願(国内)	0	2	1	1	0	4
	特許出願(国外)	0	0	0	0	0	0
	プレス発表	0	2	0	0	0	2
	受賞	1	1	2	5	1	10
研究開発項目③ 水素と材料の相互 作用の実験的 解明	論文発表	1	10	19	28	31	89
	口頭発表・ポスター発表・講演	13	60	90	72	68	303
	特許出願(国内)	0	1	0	0	0	1
	特許出願(国外)	0	0	0	0	0	0
	プレス発表	0	2	0	0	2	4
	受賞	0	3	2	1	2	8
研究開発項目④ 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	論文発表	1	15	16	16	13	61
	口頭発表・ポスター発表・講演	11	65	90	88	45	299
	特許出願(国内)	0	0	0	0	3	3
	特許出願(国外)	0	0	0	0	0	0
	プレス発表	0	0	0	0	1	1
	受賞	0	0	1	2	1	4
研究開発項目⑤ 中性子実験装置 による水素貯蔵 材料の共通基盤 研究	論文発表	2	1	3	5	3	14
	口頭発表・ポスター発表・講演	4	15	25	22	18	84
	特許出願(国内)	0	0	0	0	0	0
	特許出願(国外)	0	0	0	0	0	0
	プレス発表	0	0	1	0	0	1
	受賞	0	0	0	1	0	1
合計	論文発表	6	36	61	86	77	266
	口頭発表・ポスター発表・講演	77	268	374	307	226	1252
	特許出願(国内)	0	3	1	1	3	8
	特許出願(国外)	0	0	0	0	0	0
	プレス発表	0	4	1	0	3	8
	受賞	1	5	5	9	4	24

次に成果普及の観点について述べる。本事業の成果の受け手は、NEDOが「水素製造輸送・貯蔵システム等技術開発」の中で実施していた6つの水素貯蔵材料開発プロジェクトや、水素貯蔵材料を開発している産業界である。

これらの実用化開発の担い手に対して、積極的に関与を求めるために、本事業の委託先が先進的材料や実用的材料の提供を求め、評価・解析の研究対象とするための公募を行った。これによって、産業界の材料開発を促進する役割を担うとともに、本事業内の貯蔵原理を解明するための実験解析技術を更に高度化するなどの相乗効果を狙うものであり、NEDOとしては初めての試みである。

また、燃料電池・水素技術に関して業界を代表する団体を窓口に有力な企業と水素貯蔵材料先端基盤研究事業間で秘密保持契約を締結して、本事業の成果の産業界への移転を図った。上記の企業と事業の委託先間で、研究成果を議論する場を設定して産業界へ成果を普及することに務めた。

上記一連の活動は、産業界や関係学術界に対して、事業の認知度を高める効果もある。認知度向上の観点からは、産総研/高エネルギー機構からのニューズレターの発行や、Hydro☆Star事業のHPによる情報発信がなされ、先述の公募も各委託先のHPと連携して実施された。この他、研究成果のタイムリーな公表を、プレスリリースやメディア対応等を通して実施している。特に、高エネルギー加速器研究機構では、「中性子全散乱装置完成披露式典」を開催し、供用開始のニュースがテレビや新聞各社により報道されるなど、効果的に周知された。

金属系グループにおいて行われた研究の成果は、水素貯蔵材料に関する記事が多く掲載され波及効果の高い国際誌に投稿し（投稿中を含め39報）、国際的にも評価された。その他、国内誌への投稿、解説記事の掲載等も行った（計3報）。学会発表も積極的に行い、成果をアピールした。とくに、成果の受け取り手と想定される企業の研究者の方々に情報が伝わるよう、国内学会での発表も多く行った（発表件数58件、うち招待講演1件、依頼講演7件）。一方、国際学会での成果発表も、招待講演を含めて多数行った。（発表件数68件、うち招待講演13件、依頼講演14件）

一般に向けての情報発信としては、産総研オープンラボ（平成20年以降毎年開催）など企業の方々が多く集まる場において、本プロジェクトの成果を広く紹介した。

非金属系グループにおいては、多くの企業関係者および研究者の目に触れる機会の多い国際的学術誌での成果の紹介を60報行った。具体的には、Chemical Communications (impact factor 5.787)に3報、Journal of Materials Chemistryに1報 (impact factor 5.099) 他56誌である。

誌上発表に加えて口頭発表を376件、国内外の学会で行った。特に、国内の学会での発表では多くの企業関係者が集まるので、できるだけ多く行った。特許出願は4件である。

一般に向けては、報道機関への発表を積極的に行った。「環境セル型電子顕微鏡による水素貯蔵反応の動的観察の成功」という題目でプレス発表を行い11誌の新聞（科学新聞、中国新

聞、室蘭民報等) および NHK を含むテレビニュースにても報道された。また、世界最大の燃料電池・水素に関する展示会 FC EXPO の NEDO ブースにて発表・講演を行った。

国際的な活動としては 2009 年 9 月 9 日に第一回 LANL-広島大学ワークショップをロスアラモス国立研究所(LANL)にて開催した。また、2009 年 11 月 12 日に第二回 LANL-広島大学ワークショップを広島大学にて開催してロスアラモス国立研究所との情報交換を行い共同研究に発展させた。

本事業に関する受賞は、MH 利用開発研究会 平成 19 年度シンポジウム (2007) 「優秀ポスター賞」、日本金属学会 2009 秋期大会「優秀ポスター賞」、平成 22 年度金属学会 「論文賞」若手部門受賞などを初めとして 10 件あった。

本事業における材料物性グループの成果は、企業関係者および当該分野の研究者の目に広くふれる国際有名誌を中心に論文として広く普及に努めてきた。具体的には、これまでに 84 報 (投稿中を含む) に及ぶ論文を報告した。中でも極めて注目度が高いか高度な成果でなければ論文が受理されない雑誌である Applied Physics Letters 誌 (3 報) や Physical Review Letters 誌 (2 報) 等に発表する特筆すべき成果を挙げている。

誌上発表に加えて口頭発表を 169 件、ポスター発表を 138 件、国内外の学会で行った。口頭発表の内、招待講演は 17 件を数え、本事業における研究やその成果が注目されていることを示している。

学術論文や学会発表以外にも成果を広く広報することに努めており、注目度の高い成果に関してはプレス発表を実施した。事業終了までに 4 件、また事業終了後であるが平成 24 年 5 月に 1 件のプレス発表を実施した。全てのプレス発表に対して新聞記事が掲載され、日経産業新聞 (1 件)、日本経済新聞 web 版 (2 件) に掲載されたことから、研究成果が注目されていることが実感された。

平成 22 年 2 月 25-26 日に委託先の一つである日本原子力研究開発機構が国際シンポジウム「JAEA-Symposium on Synchrotron Radiation Research 2010 – Material Science on Metal Hydrides–」を開催し、放射光を中心とした量子ビームを利用による水素化反応機構等の研究の報告を行い、外国からの参加者 (米国 2 名、中国 1 名、ロシア 1 名、フランス 1 名、台湾 1 名) に対しても広く情報発信を行った。

本事業においてアルミニウムハイドライドの超高水素圧力下における直接合成に成功したことを踏まえ、アルミニウムハイドライドに関わる国内の有力研究者が一堂に会して「アルミニウム-水素系及び高压合成に関する情報交換会」を平成 21 年 6 月 22 日と平成 21 年 12 月 15 日の二度開催した。

平成 23 年 1 月に開催された第 25 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウムにおいて「放射光を利用した金属水素化物研究のフロンティア」と題した企画講演を提案し、採択された。本事業で実施した放射光利用研究に関して講演を行い、各種放射光分光測定技術

の水素貯蔵材料研究への適用について情報発信を行った。

本事業の成果である開発した先端的解析設備の装置利用に関しては、当該事業で実施した水素貯蔵材料を対象とした新しい実験・解析技術の活用に係る公募を行い、1件の課題を採択・実施した。事業外の機関へ開発した設備を利用できる機会を作り、成果の実質的な普及を進めた。また、本事業に参加している他機関から多くの試料を受入れて共同で計測、解析および学会・誌上発表を行った。関係する学協会等からの受賞が8件あり、本事業にかかわる研究が注目され、その成果が広く認められたことを示している。

計算科学グループで本事業において得られた成果は、積極的に論文投稿と学会発表を行うことでその普及に努めてきた。その数は論文発表が61件、学会発表が299件であり、いずれも企業関係者や当該分野の研究者の目に触れることの多い国際誌や国内外の学会を中心に行った。

事業期間中に2回の国際ワークショップ（2010年12月12-13日（仙台・松島）、2012年1月30-31日（大阪））を主催した。ともに国内外からの50名程の参加者と15件程の口頭発表、およびポスター発表があり、本事業特に水素貯蔵材料に対して計算科学的手法を応用する点に関する関心の高さが伺われた。

産総研全体および産総研計算科学部門ドメインのホームページから研究成果等の情報発信を行ってきた。さらに当事業で開発したソフトウェアの公開も近い将来行う予定である。

東北大学多元研において開発した高性能炭素系吸着材料であるZTCの特許申請の見通しがつき次第、プレス発表を行う予定である。

中性子グループにおいて、中性子高強度全散乱装置（NOVA）の完成式典を平成21年6月2日に開催した。水素エネルギー社会実現のために必須となる水素貯蔵材料の構造解析に有効な同装置への関心は高く、水素貯蔵材料研究者を中心に70名程の参加があり、またNHK（6月2日 18:10 ニュースワイド茨城、6月12日 7:45 首都圏ニュース）、日刊工業新聞、産経新聞、茨城新聞（各紙の6月3日朝刊）により、完成式典及装置について詳しく報道された。

NOVAに関連する解説記事を7件、開発した中性子モニターに関する論文を2件、同装置を用いた構造解析の論文を4件発表した。また、国際学会での招待講演3件を含む口頭発表を51件、ポスター発表を34件行うなど、研究内容を踏まえて広く成果を普及することに努力した。

2010年2月22～23日にLANL-AIST-NEDO全散乱ワークショップ（場所：高エネ機構東海キャンパス）を開催し、米国ロスアラモス研究所の全散乱装置研究者との情報交換を行った。また、2010年11月24日には「高強度全散乱装置による水素貯蔵機構の基本原理解明」（場所：高エネ機構東海キャンパス）と題する研究会を開催し、J-PARC関係者や大学研究者にNOVAの現状報告を行った。これらのワークショップや研究会を通じて、NOVAについて研

究者に周知するとともに、得られた参考意見を NOVA の性能向上に役立てた。

本事業のプロジェクトリーダーは、本事業が世界的に注目されたことから多くの招待講演を依頼され、事業の期間中に 72 件の招待講演を行った（うち国際 35 件、国内 37 件）。また、本事業の注目度が高いことから、多くの取材を受けた。一例を挙げると、テレビ朝日「報道ステーション」の取材をうけ、それが放映された（2009 年 1 月 29 日）。また、本事業のプロジェクトリーダーとして、2008 年 4 月米国パーデュー大学よりノーベル化学賞受賞者で水素貯蔵材料の一つであるボロハイドライドの創成を行った H. C. Brown 教授の名前を冠した **Herbert C. Brown Award for Innovations in Hydrogen Research** を受賞した。更に、2010 年 5 月には、燃料電池・水素エネルギーに関する国際的な機関である IPHE から **IPHE Technical Award** を受賞した。

更に、間接経費を活用して本事業のホームページを作成した。また、年に二回程度、ニューズレターを発行した。この費用も間接経費を使用した。本事業に愛称として **HYDRO-STAR** と名付けた。産総研の費用で **HYDRO-STAR** のロゴをデザインし、特許庁へ商標登録し、全ての口頭発表等でそのロゴを使用し、本事業の成果を広く普及することに努めた。

2. 研究開発項目毎の成果

2.1 研究開発項目①「金属系水素貯蔵材料の基礎研究」

【研究開発の概要】

水素社会の実現には、とくに水素を効率的かつ安全に輸送・貯蔵する技術が鍵となると考えられている。現状では、高効率・高容量（体積・重量あたり）・安全に関して産業界が求める性能をすべて満たす技術はなく、要求性能をクリアするのは相当に困難とみられている。

水素の利用形態の中でもとくに重要と考えられる燃料電池自動車への水素の搭載をターゲットとした場合、限られた体積、重量の中で高密度に水素を貯蔵するためには、固体中への水素貯蔵、すなわち水素貯蔵材料の利用が不可欠である。水素の充填・放出時の温度や反応速度を考慮すると、「水素吸蔵合金」とも呼ばれる金属系貯蔵材料が最適であると考えた。そこで、高性能な金属系水素貯蔵材料の開発に必要な指針を提供することを目指し、要求される水素貯蔵性能を得るために必要な構造上の因子を明らかにすることにより、材料の開発指針を導くことを目標とした。

まず、金属系材料を燃料電池自動車の燃料タンクに応用する場合に要求される性能として、重量あたり 5%以上、体積あたり 50g/L 以上の貯蔵量、水素最充填が 10 分以内、吸蔵放出繰り返し 500 回を想定した。その場合、現状の材料に存在する重要な課題として、

- a) 重量あたり貯蔵密度を上げる（すべての合金系について）
- b) 繰り返し特性を上げる（一部の合金系を除いて未達）
- c) 吸蔵速度を上げる（合金系によっては未達）

が挙げられ、これらを解決するための方策として、

- a) 材料中の水素占有サイトが多くなるような局所構造・結晶構造を見出す。

この構造を軽い金属元素を含んだ組成で実現する方策を探索する。

- b) 劣化の主要因と考えられる格子欠陥の種類・構造と導入メカニズムについて明らかにする。
この欠陥の導入を抑制する方策を、構造・導入機構の観点から探索する。

- c) 速度に関わる因子とメカニズムを明らかにする（たとえば水素の拡散速度など）。

が有効であると考えた。

検討を進めるにあたり重要となるのは、構造解析の技術である。材料は、水素吸蔵・放出の過程で構造を大きく変化させるため、任意の吸蔵・放出状態での構造をいかに決定するかが重要となるが、水素圧力下での構造解析例は必ずしも多くなく、測定技術を構築・高度化する必要があった。そこで、まず水素吸蔵・放出時の構造を解析するための「その場観察」の手法の開発に取り組み、その最適化を行いながら、種々のスケール・観点での構造解析を進め、それらがどのような水素貯蔵特性に深く関連しているかを解明した。具体的な課題と検討項目は以下の通りである。

○構造解析技術の構築と高度化

- ・その場観察を可能とする装置・手法の開発、測定条件の最適化

（X 線・中性子回折／全散乱、陽電子消滅、固体 NMR、走査型プローブ顕微鏡（SPM））

- ・測定試料の作成・処理条件の最適化（とくに TEM、SPM）
- ・これまで水素貯蔵材料にほとんど使われていなかった高度な解析手法の適用（X線・中性子全散乱 PDF 法、陽電子消滅 CDB 法、固体 NMR MAS 法）

○構造解析・反応機構解明と反応の理解

- ・結晶／局所構造変化・水素占有位置の解析、これらと水素化特性との関連付け
- ・欠陥構造・微細構造の詳細解析、これらと耐久性との関連付け
- ・水素の存在状態、拡散の活性化エネルギーの解析、これらと水素化物の安定性・拡散速度との関連付け

【中間目標】

- ・ X線回折法、中性子回折・散乱法、陽電子消滅法および核磁気共鳴法等の先端的測定手法を活用し金属系水素貯蔵材料の構造解析技術を確立する。
- ・ 金属系水素貯蔵材料の構造解析を行い、水素吸蔵・放出反応特性の理解および反応機構の解明への道筋を見出す。

【最終目標】

- ・ X線回折法、中性子回折・散乱法、陽電子消滅法、透過型電子顕微鏡および核磁気共鳴法等を用いた金属系水素貯蔵材料の構造解析技術を高度化し、構造と水素吸蔵・放出反応特性との関連および反応機構を解明する。
- ・ 高性能な金属系水素貯蔵材料の開発指針を提示する。

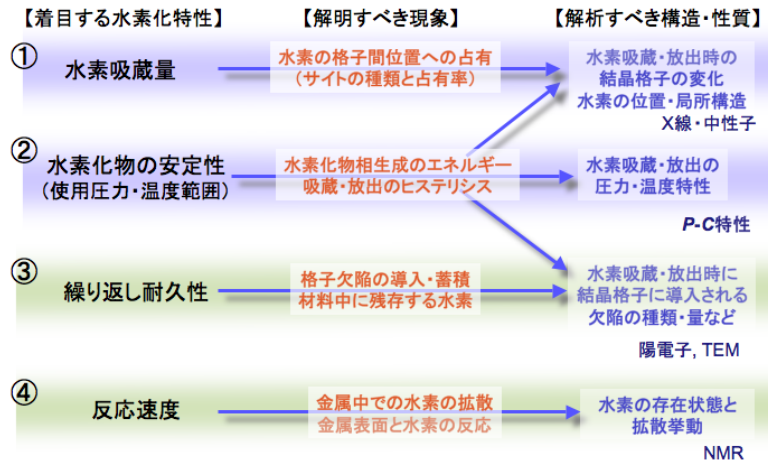
【本研究開発の構成】

上記目標を達成するために、以下の項目の研究開発に重点をおいて実施した。

- ・ 結晶構造および局所構造の解析
- ・ 局所構造および水素の存在状態の解析
- ・ 欠陥構造・ナノ構造の解析

貯蔵材料に求められる特性のうち、主要なもの4つについて、必要な性能を得るための課題を、「解明すべき現象」と「解析すべき構造・性質」へとブレークダウンした（表 III.2.1-(1)）。この右列に挙げた測定・解析を、それぞれに適した手法を用いて行うこととし、まずは必要な解析手法の開発・高度化に取り組んだ。その後、開発・高度化した手法を用いた測定および解析をすすめ、得られた結果に基づき、各要求特性を満たす材料を開発するための指針を導いた。

表 III.2.1.- (1) 材料の開発指針を得るための解析項目



【成果の概要】

○解析技術の開発・高度化

- ・ X線・中性子を用いたその場測定では、(1)P-C 曲線（平衡吸蔵・放出曲線）と同時計測可能な実験室 X線回折装置、(2)水素導入時からの非平衡吸蔵過程を追跡可能な放射光 X線時分割測定環境（町田グループと共同）、(3)水素圧力下での中性子回折・全散乱測定が可能な試料セルおよび水素導入環境（ロスアラモス研との共同）の構築を行い、水素吸蔵・放出に伴う金属格子の変化および水素位置の解析を可能とした。
- ・ X線・中性子全散乱測定および PDF 法を金属系貯蔵材料に適用し、結晶性材料だけでなく、乱れの多い材料、ナノ材料、アモルファス材料などの局所構造解析を可能とした。ロスアラモス研の中性子全散乱装置を用いて、1つのデータから結晶構造と局所構造の両方を解析し、その差異から局所的な歪みが検出可能であることを示した。
- ・ P-C 曲線と同時計測可能な陽電子消滅装置を開発した。とくに、寿命測定だけでなく、近年報告された新しい手法である同時計数ドップラー幅広がり測定（CDB 法）を初めて水素貯蔵材料に適用し、格子欠陥の周りの局所構造の解析が可能であることを示した。
- ・ その場測定可能な固体 NMR 装置の構築、水素ガス導入可能な TEM 試料ホルダの導入など、その場測定による解析環境を整えた。

○構造解析の結果得られた知見および指針

1) 水素貯蔵量・安定性に関する知見および開発指針

使用温度・圧力下での有効水素貯蔵量を大きくするためには、適度な安定性をもつ水素占有位置が金属格子中に多く形成される必要がある。そこで、既知の金属系材料の中で比較的貯蔵量 (H/M) の大きい AB₂ 系ラーベス相合金および積層型合金 (AB₅ 型セルと A₂B₄ 型セルの積層構造をもつ合金) を対象として、水素占有位置・占有量、それらに関連する格子膨張を解析し、有効水素貯蔵量増加につながる方策について検討した。A 元素として既知材料で使用されてきた La 等希

土類元素の他、より軽量で資源的制約の小さい Ca, Mg を（一部置換も含め）選択し、適度な温度で吸蔵・放出できる材料へこれら軽金属元素が適用可能であるかについても検討した。

積層構造をつくることにより AB₅ 型セルと A₂B₄ 型セルが互いに拘束し合うため、単体合金には見られない新たな水素吸蔵特性が発現されることを見出した。具体的には、A₂B₄ セルに多量の水素を吸蔵し 60% 以上体積が膨張しても非晶質化が抑制される例や、単体金属では水素を吸蔵しない組成をもつセルでも積層構造に組み込むと水素を吸蔵する例を示した。また、積層合金、ラーベス相合金とも、A サイトの組成がプラトーの数を含む P-C 曲線の形状や吸蔵量、水素化物の結晶構造・局所構造に大きく影響することを見出すとともに、Ca, Mg を用いても適度な温度で利用できる材料を合成できる可能性を示した。

そこで、水素貯蔵量および安定性に優れた材料の開発に関して、下記の指針を導いた。

- ・ 多量の水素を占有する役割のセルと、水素を吸蔵しつつ全体の構造を維持する役割のセルを積層した構造を設計することにより、従来合金より貯蔵量の多い材料を得ることができる。
- ・ 組成（とくに A 元素）および局所構造の調整により、積層する各セルへの水素分布を調整し、安定性を制御することができる。
- ・ AB₂ 系では、Mg と他の A 元素の配列の規則度を制御し、局所的な歪みを緩和することにより、水素占有サイトの数が増加し、それに伴う吸蔵量の増加が見込まれる。

2) 繰り返し特性向上のための知見および開発指針

水素吸蔵時には材料の金属格子に空孔・転位などの欠陥が生成する。本研究では AB₅ 系金属間化合物と BCC 型固溶体合金について調べ、各欠陥の生成量は材料の種類によって異なり、吸蔵・放出繰り返しに伴う吸蔵量低減と強い相関があることを見出した。これは、欠陥周囲において水素の占有性に変化（あるサイトは占有安定化→トラップ，あるサイトは占有不安定化→占有率減少・非占有）が起これ、有効水素貯蔵量を減少させるためと考えられる。そこで、繰り返し特性向上のため、下記の指針を導いた。

- ・ 空孔の生成量を抑制することにより、放出後に試料に残存する水素量を低減し、有効水素貯蔵量を増加できる（とくに BCC 固溶体合金において有効）。
- ・ 空孔生成時の余剰原子を貯めるような局所サイトをつくり、空孔を回復する仕組みにより空孔の蓄積を抑制できる（金属間化合物において有効）。
- ・ 微細な水素化物を生成させることにより、ミスフィットによる転位形成量を抑制できる。

3) 反応速度向上のための知見および開発指針

V 系固溶体合金中の水素サイトおよび拡散の解析結果から、Mo の添加によって、水素占有サイトの一部が八面体位置から四面体位置に移動すること、同時に拡散の活性化エネルギーも著しく減少し、拡散速度が向上することを見出した。また、他組成との比較から、格子体積が大きいほど水素の拡散の活性化エネルギーが低下することを見出した。これらの結果から、反応速度向上のため、下記の指針を導いた。

- ・ 固溶体合金への添加元素を選択し、水素占有位置をシフトさせることにより水素の拡散速度を向上できる。

【これまでの成果】

2.1.1 結晶構造および局所構造の解析

(産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門)

X線または中性子を用いた粉末回折法は、結晶性の材料の構造を解析するための一般的な手法であり、金属系水素貯蔵材料の構造解析にも広く用いられてきた。とくに中性子回折法は、材料中の水素原子の位置を決めるためのほぼ唯一の方法であるため、水素貯蔵材料の結晶構造解析には不可欠な手法である。

X線または中性子回折データを水素吸蔵・放出反応に沿って測定（その場観察(in situ)）すると、水素吸蔵曲線のどの点で水素化物が生成したか、水素化物の生成時に格子がどのように変形したか、どのように格子歪みが導入されるかなどの情報を得ることができるため、水素貯蔵材料の反応機構を理解する上で重要な知見が得られる。我々は、これまで、in situ X線回折用試料室、in situ 中性子回折用ホルダを設計・作製し、圧力-組成等温線（ $P-C$ 曲線）と回折測定の同時測定を他に先駆けて行ってきた。

これらの経験をもとに、本研究では、回折データと水素吸蔵量をより精密に測定可能な新しい in situ X線回折用試料室(図 III.2.1-(1))を設計・製作した。本装置は試料部に耐圧チャンバーを備えているため、10MPa までの圧力-組成等温線($P-C$ 曲線)を測定しながら、その任意の点において X 線回折測定が可能である。また、測定圧力によって異なるが、測定温度は $-15^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}$ まで対応可能である。後述のように、単に回折パターンが得られるだけでなく、リートベルト解析が可能な良質なデータが収集できるため、金属格子の詳細な構造解析が可能である (2.1.1.1 に詳述)。また、低温・高圧下での出現相の同定や高温・高圧下での相変化の観察にも成功した (2.1.1.2 に詳述)。

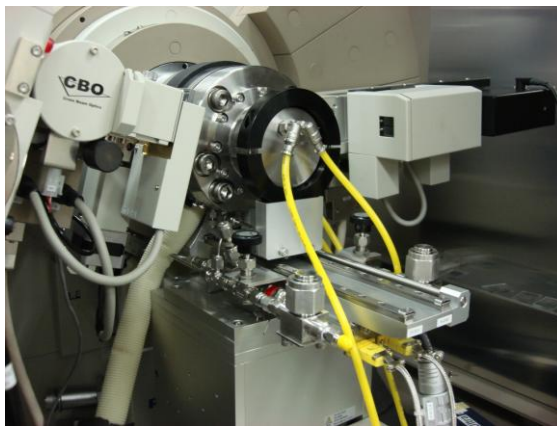


図 III.2.1-(1)
開発した水素圧力下その場観察
X線回折装置

2.1.1.1 積層構造をもつ合金材料の水素化特性と構造変化

La_2Ni_7 系および $\text{La}_5\text{Ni}_{19}$ 系合金は、 La_2Ni_4 型のセルと LaNi_5 型のセルが 1:2 または 1:3 の比で積層したユニークな構造をもつ金属間化合物である (図 III.2.1-(2))。 La_2Ni_4 型セルは C14Laves 相と同じ MgZn_2 構造をとるが、この構造をもつ水素吸蔵合金は TiMn_2 , ZrMn_2 など多数報告されている。一方、 LaNi_5 は水素吸蔵・放出特性に優れた合金として知られて

いる。これら2種類の水素吸蔵能をもつ構造を積層した場合に、どのような水素吸蔵特性および構造的特性を示すのか、具体的には、 La_2Ni_4 セルと LaNi_5 セルのどちらにどのような順序でどの程度水素が吸蔵されていくかを調べることにより、積層構造の水素化特性への効果を見出し、その知見を新規材料の探索につなげることができるのではないかと考えた。そこで、本研究では、 La_2Ni_7 系および $(\text{La},\text{Mg})_5\text{Ni}_{19}$ 系合金およびその水素化物の結晶構造をその場観察(in situ)粉末 X 線回折および中性子回折により調べた。また、La など希土類元素に代わり、軽量で資源的制約の小さい Mg, Ca を用いた積層合金の探索可能性についても検討した。

① La_2Ni_7 合金の水素化特性と in situ 粉末 X 線回折による結晶構造解析

La_2Ni_7 合金の水素吸蔵・放出過程の結晶構造変化をその場観察(in situ)粉末 X 線回折により調べた。1回目の水素化過程では、まず約 0.8 H/M の水素化物相 I (図 III.2.1.- (3), No. 4) が生成し、さらに高い水素圧力ではプラトー領域を経て 1.2 H/M の水素化物相 II (図 III.2.1.- (3), No. 8) が生成した。この2つの水素化物相を in situ X 線回折にて測定し、金属格子の結晶構造を図 III.2.1.- (4)のように決定した。これまで、水素化物相は合金相と同じ六方晶と報告されていたが、我々の詳細な in situ 実験・解析によると、水素化物相 I は斜方晶、水素化物相 II は単斜晶であった。

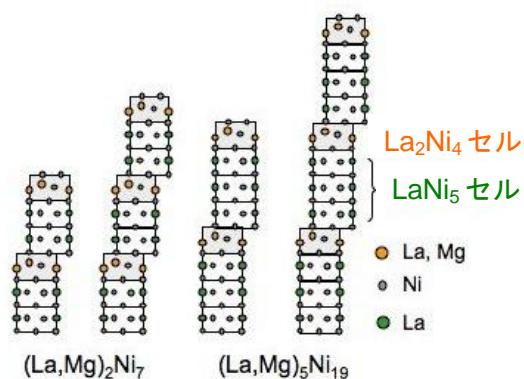


図 III.2.1.- (2) $(\text{La},\text{Mg})_2\text{Ni}_7$ および $(\text{La},\text{Mg})_5\text{Ni}_{19}$ の積層構造 (2H, 3R 型)

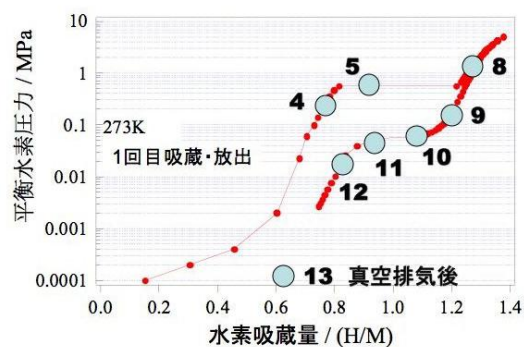


図 III.2.1.- (3) La_2Ni_7 の圧力-組成等温線 (P - C 曲線)

興味深いのは、合金相から水素化物相が生成する際の構造変化である。図 III.2.1.- (5)に示すように、水素化物相 I が生成する際には、 La_2Ni_4 セルは 53% も体積膨張するのに対し、 LaNi_5 セルは 6% しか膨張しなかった。これは、水素のほとんどは La_2Ni_4 セルに入ること示唆している。膨張率の値から、このセル内に吸蔵された水素量は約 2~3 H/M に達するものと推測される。これだけ多くの水素が吸蔵され、異常に大きな格子膨張がある場合、通常は金属格子の安定性が失われて非晶質化もしくは相分離してもおかしくない。実際、同じ組成の LaNi_2 合金は水素化によって容易に非晶質化することが知られている。 La_2Ni_7 の場合、 La_2Ni_4 セルは LaNi_5 セルと接続してその拘束を受けているため、 LaNi_5 セルがいわゆる「つなぎ」の役割をして構造が壊れるのを防いでいるものと考えられる。

一方、水素化物相 II が生成する際には、2種類のセルはほぼ同程度（9-10%）膨張したことから、両方のセルに水素が入るものと考えられる。放出過程では、通常の圧力-組成等温線（*P-C* 曲線）を測定する条件下では、水素化物相 II が水素化物相 I に変化するのみで、水素化物相 I が合金相へ戻る過程は観測されなかった。これは、 La_2Ni_4 セルの水素占有が極めて安定であることを示している。

吸蔵・放出過程での構造変化をより詳細に調べるために、図 III.2.1.-(3) に示す *P-C* 曲線上の No. 4~13 の点において X 線回折パターンを測定した。その結果、吸蔵過程のプラトー領域にある No. 5 では、水素化物 I と II の二相共存状態が観測されたのに対し、放出過程では二相共存状態は観測されなかった。すなわち、No.10, 11 付近は *P-C* 曲線ではプラトー領域のように見えるが、水素化物 II と同じ構造の単斜晶単相のまま変化していることを見出した。No.12 付近まで同じ構造を維持するが、真空排気により強制的に水素量 0.6 H/M 付近まで水素を抜くことにより、No. 4 と同じ斜方晶に戻ることを確認された。

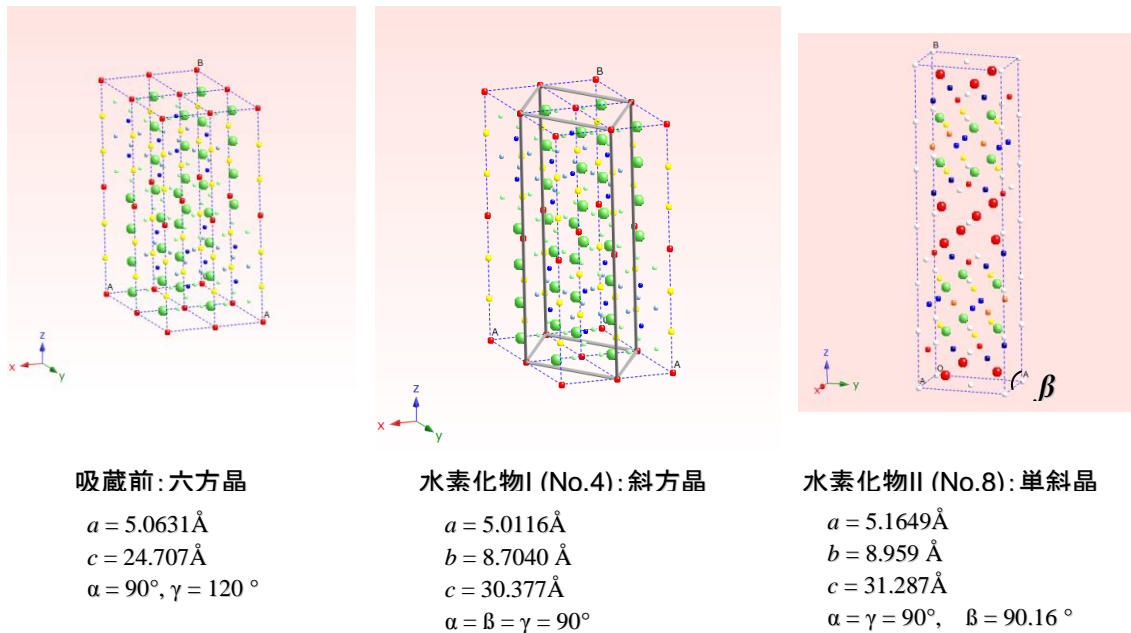


図 III.2.1.-(4) La_2Ni_7 とその水素化物の金属格子の構造解析結果

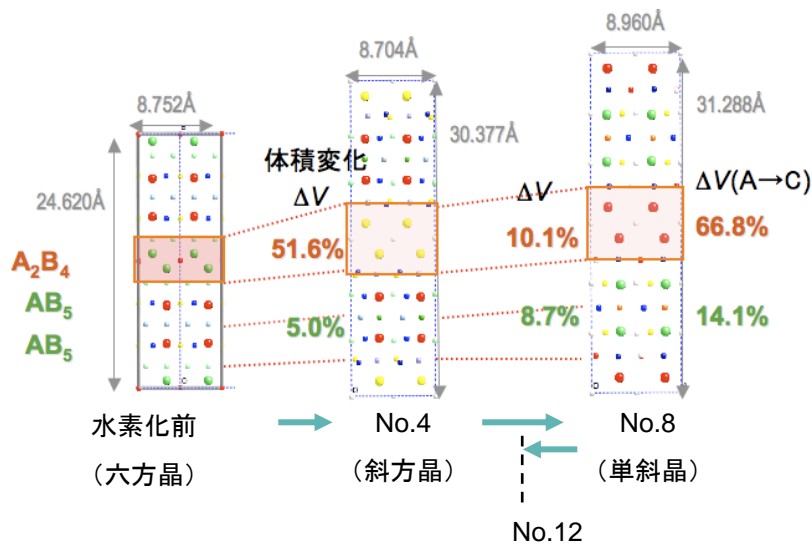


図 III.2.1.- (5)
 La_2Ni_7 の水素吸蔵に伴う構造変化(番号は図 III.2.1.- (3)参照)

上記の結果から、積層構造をつくることにより、1つのセルに(単体合金に比べて)多くの水素を吸蔵させても構造が失われるのを防ぐことができることが示された。課題としては、現状では La_2Ni_4 セルに入った水素の多くがごく安定で、室温付近では放出されない点がある。その克服のため、例えば、 La_2Ni_4 セルの構造(セルのサイズや水素占有サイト)を元素置換などの手法で調整することによって、このセル内の水素の安定性を室温付近で放出可能な値に近づけることができれば、現状より多い水素吸蔵量と好ましい水素化物の安定性が両立できる可能性があると考えられる。

② $(\text{La},\text{Mg})_5\text{Ni}_{19}$ 合金の水素化特性と in situ 粉末中性子回折による結晶構造解析

$(\text{La},\text{Mg})_5\text{Ni}_{19}$ 合金は、*P-C* 曲線では1段の広く平坦なプラトー領域を示し、約 1.1 H/M の水素を吸蔵した。Mg を置換しない $\text{La}_5\text{Ni}_{19}$ 合金に比べ、有効水素吸蔵量が大きかった。我々は、熱処理中の Mg の蒸気圧をコントロールすることで組成比のずれを極力抑え、主相の分率を高めた $\text{La}_4\text{MgNi}_{19}$ 合金を作製し、その生成相と結晶構造を調べた。試料には、主相 $\text{La}_4\text{MgNi}_{19}$ 相の他に、 $\text{La}_3\text{MgNi}_{14}$ 相と LaNi_5 相が含まれていた。 $\text{La}_4\text{MgNi}_{19}$ 相と $\text{La}_3\text{MgNi}_{14}$ 相には、六方晶と菱面体の2つの多形が存在した。Mg は La_2Ni_4 セルの La の 1/2 を置換することがわかった。水素化物の構造は in situ 粉末中性子回折測定から解析した。含まれている全ての相は、中間相を生成することなしに、約 1 H/M の吸蔵量をもつ水素化物相を生成することがわかった。とくに主相である $\text{La}_4\text{MgNi}_{19}$ 相の水素化物の構造を詳細に解析したところ、 La_2Ni_4 セルと LaNi_5 セルの両方ほぼ均等に 0.8—1.0 H/M の水素が占有し、各セルは 23—27% の体積膨張を示した(図 III.2.1.- (6))。全てのセルに同時に水素が吸蔵されることが、*P-C* 曲線での広く平坦なプラトー領域の出現につながっている。

この水素化挙動は、上記の La_2Ni_7 とは大きく異なる。この理由は以下のように考察される。 La_2Ni_7 では、 La_2Ni_4 セルの水素占有エネルギーが LaNi_5 セルに比べてずっと低いため、 La_2Ni_4 に水素が偏って占有し、その一部は放出過程においても残存してしまう。一方、 $\text{La}_4\text{MgNi}_{19}$

では、原子半径のより小さい Mg が La_2Ni_4 セル内の La を置換することによりこのセルが収縮し、同時に水素占有位置のサイズが小さくなる。また、 La_2Ni_4 セル内の La の半分は Mg で置換されるため、占有されるサイトは $(\text{La},\text{Mg})2\text{Ni}_2$ サイトはもとの La_2Ni_2 サイトに比べて空隙が狭くなるとともに水素との結合に参与する電子数が少なくなる。そのため、 La_2Ni_4 セル中の水素占有エネルギーが上昇し、 LaNi_5 セルの占有エネルギーとの差が小さくなり、水素が全てのセルを同時に占有できるようになる。同時に、その占有エネルギーがちょうど好ましいレベルにあるため、ほぼすべての水素が室温付近で放出可能となる

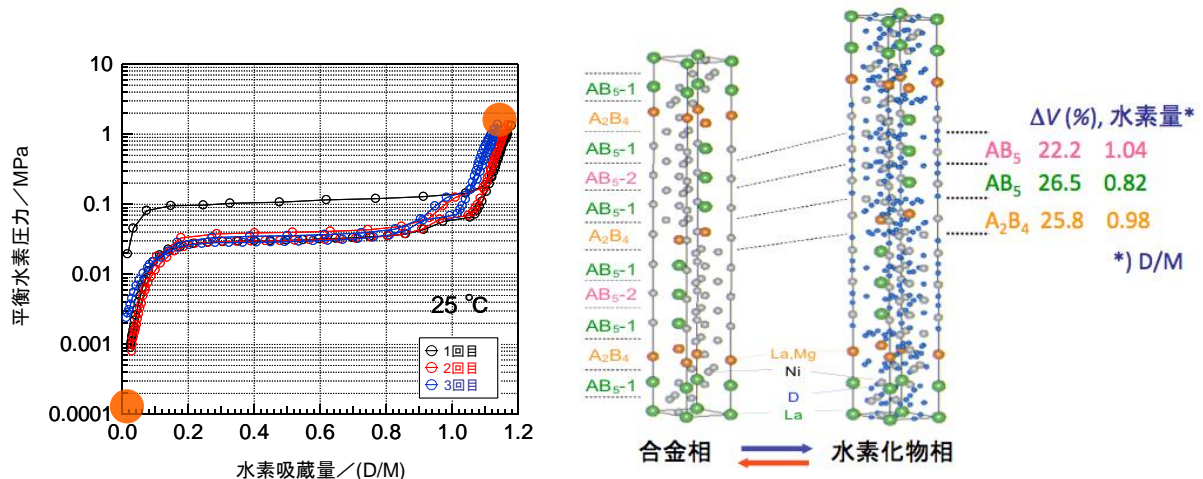


図 III.2.1.-(6) $\text{La}_4\text{MgNi}_{19}$ の P-C 曲線と水素吸蔵に伴う構造変化(図右の数値は各セルの膨張率と水素量)

③Mg, Ca などの軽金属元素を含む積層型貯蔵材料の水素化特性と水素占有特性

Mg, Ca などは軽量の金属元素であるとともに資源的制約が小さいことから、実用的な材料開発において、これら元素の利用は大変好ましい。そこで、これまで希土類系で検討してきた積層構造をもつ合金を Mg, Ca を含む材料へと展開できないか検討することとした。Mg, Ca を含む AB_3 型材料を既報の情報を参考にして合成し、水素貯蔵特性測定と構造解析を実施した。多元系の積層合金の合成においては、容易に複数の相が生成してしまい、目的の相を得ることは容易ではない。我々は、 $\text{Mg}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_9$ 合金において、合成条件を検討し、目的の相を 80%~90% 含む試料を得ることに成功した。この試料を用いて水素貯蔵特性と水素化物の X 線回折データを測定したところ、図 III.2.1.-(7), 図 III.2.1.-(8) に示すように、Mg/Ca 比によって、P-C 曲線の形状と積層構造を構成する各セルの膨張の仕方(すなわち、水素占有の仕方)が大きく異なることを見出した。その理由を構造的な観点から考察した。まず、Mg と Ca の位置についてみると、両合金とも AB_5 セル内の A 元素サイトは Ca のみが占有し、 A_2B_4 セル内の A 元素サイトは、 Mg_2CaNi_9 では Mg のみが占有し、 MgCa_2Ni_9 では Mg と Ca がランダムに占有することがわかった。Mg と Ca は AB_5 セルの膨張率は同程度だが、 A_2B_4 セルの膨張には差異があり、 Mg_2CaNi_9 の A_2B_4 セルの水素吸蔵量がより少ないことを示している。これが P-C 曲線(図 III.2.1.-(7))において Mg_2CaNi_9 の最大水素吸蔵量が少ない主要因と考えられる。

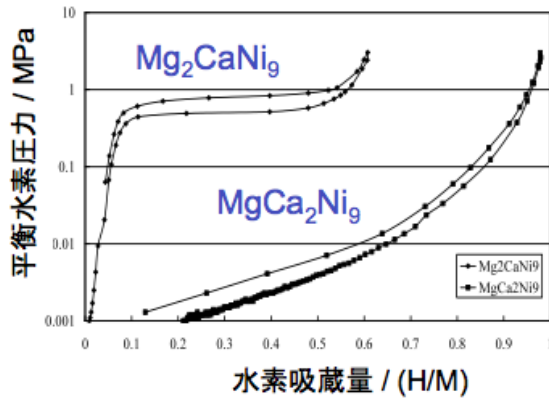


図 III.2.1-(7)
MgCa₂Ni₉ および Mg₂CaNi₉ の圧力-
組成等温線 (25°C)

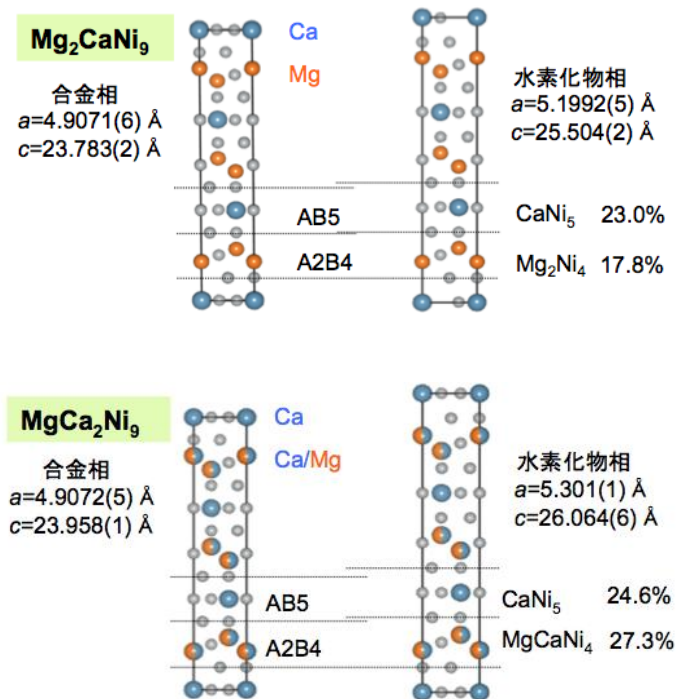


図 III.2.1-(8)
MgCa₂Ni₉ および Mg₂CaNi₉ の合金相
と水素化物相の結晶構造 (金属格
子) と各セルの水素化に伴う膨張率

しかしながら、単体合金の MgNi₂ (C36 ラーベス相) は水素を吸蔵しないことから、Mg₂CaNi₉ の MgNi₂ セル (C14 ラーベス相と類似構造) が水素を吸蔵かどうかは疑問であったが、今回の構造解析の結果は相当量の水素が吸蔵されることを明確に示している。すなわち、単体合金で水素を吸蔵しない場合でも、積層化によって水素を吸蔵させることが可能となるといえる (注: C14 ラーベス相と C36 ラーベス相では局所的な構造は類似しているため、ここではラーベス構造の違いによる吸蔵能の発現ではないと考えている)。一方、A₂B₄ セルの A 元素の半分を Mg から Ca に置換することにより (MgCa₂Ni₉ の場合)、占有サイトの環境 (サイズ、配位元素) が変化し、吸蔵量が増加した。平衡水素圧力は、Mg₂CaNi₉ ではの場合に比べて低下している。合金相の格子定数が大きく変わらないことを考慮すると、おそらく A₂B₄ セル内の水素占有の安定性を反映し、2 種類のセル内の占有とそれに伴う格子膨張が協調して起こっているものと推測される。これも積層化の効果の 1 つといえる。

次に、水素化物の中性子回折データを解析し、水素占有位置と占有率について解析を試み

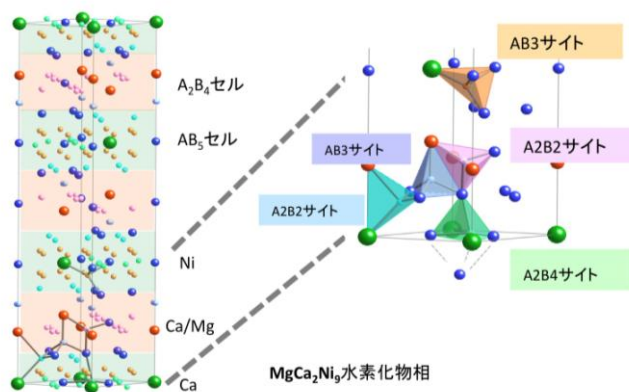


図 III.2.1-(9)
MgCa₂Ni₉ の水素化物相中の水素占有位置
(中性子回折測定により決定)

た。MgCa₂Ni₉ 重水素化物（以下、水素化物と表記）を失活化し、中性子グループにより建設された中性子全散乱装置 NOVA を用いて *ex situ* 測定により収集した。図 III.2.1-(9)に示すように、主な水素占有サイトは、MgCaNi₄セル内の A2B2 サイトと CaNi₅セル内の AB3 サイトであった。同じ結晶構造をとることが報告されている LaY₂Ni₉ 水素化物のサイトと比較すると、上記サイトの占有は両水素化物に共通だが、MgCa₂Ni₉ 水素化物の方がこれらのサイトの水素の占有数が多かった。逆に AB₅セル内の別の AB3 サイトは LaY₂Ni₉ 水素化物では多く占有されているが、MgCa₂Ni₉ 水素化物では占有が非常に少ないことがわかった。このことから、Mg, Ca を構成元素として含む場合の特徴として、A2B4 セル内の A2B2 および AB3 サイトへの水素占有数が多くなることが挙げられ、そのため、水素化物の安定性や平衡水素化特性は A2B4 セル内の水素占有に大きく依存するものと考えられる。

上記の結果から、Mg, Ca を含む場合にも、積層化の効果によって水素吸蔵能が発現したり、セル内の組成の違いにより水素の占有性が変化し、それが P-C 曲線の顕著な変化につながったりすることが確認された。また、希土類系の積層合金と比べても、吸蔵される水素量は遜色がないことがわかった。したがって、今後、積層構造をもつ新しい合金の探索を行う際には、構成元素として Mg, Ca を含む材料も候補として有望であると考えられる。

2.1.1.2 ラーベス相 Mg_{2-x}RE_xNi₄ の結晶構造および局所構造変化の解析

Mg を含むラーベス相合金である Mg_{2-x}RE_xNi₄ 合金の水素吸蔵特性(吸蔵量や平衡圧)や繰り返し耐久性は、Mg/RE 比により大きく変化することが報告されている（日本重化学工業「水素製造・輸送・貯蔵システム等技術開発」の成果）。そこで、水素化特性の Mg/RE 比依存性の原因を調べ、性能向上の方策を検討するため、Mg_{2-x}RE_xNi₄ 及び水素化物の結晶構造及び局所構造について、水素圧力下その場 X 線回折、中性子回折・全散乱法を用いて解析した。

①その場 X 線回折法を用いた Mg_{2-x}RE_xNi₄ の結晶構造変化の解析

MgPrNi₄ 及び MgLaNi₄ の P-C 曲線は 2 段のプラトーを示し、約 1.0H/M まで水素を吸蔵することが知られている。図 III.2.1.-(10) は MgLaNi₄ の 273K における圧力組成等温線および水素吸蔵に伴う X 線回折パターンの変化である。水素吸蔵前は C15b 構造であったが、水素吸蔵によりまず斜方晶構造の MgLaNi₄H₄ に相変態したことを示している。また、さらに水素を吸蔵することにより、C15b 構造の MgLaNi₄H₆ となることがわかった。すなわち MgLaNi₄ は、立方晶から斜方晶に異方的に膨張した後に、さらに水素を吸蔵することで立方晶に戻ることを示している。X 線回折測定から得られたそれぞれの結晶構造を図 III.2.1.-(11) に示す。MgPrNi₄ でも同様の相変化挙動をすることを確認した。これまで 2 段目のプラトーが確認されていない他の希土類を用いた MgRENi₄ (RE = Nd, Sm, Gd) について MgRENi₄H₄ の結晶構造を調べたところ、MgLaNi₄H₄ 及び MgPrNi₄H₄ と同様の斜方晶構造であったことから、より低温・高圧の条件であれば 2 段目のプラトーが出現することが期待された。そこで MgNdNi₄ について 40MPa までの圧力組成等温線を測定したところ、予測どおり 2 段目のプラトーが出現し、MgNdNi₄H₆ 相が生成することを見出した。Sm, Gd については計算手法による生成エンタルピーを算出したところ、現在実現できる実験条件では MgRENi₄H₆ 相は生成しないことがわかった。

一方、Mg リッチ組成の Mg_{1.4}Pr_{0.6}Ni₄ についても同様に 40MPa までの圧力組成等温線を測定したが、2 段目のプラトーは出現しなかった。この水素化物 Mg_{1.4}RE_{0.6}Ni₄H_{3.6} (RE = Pr, Sm, Gd) の結晶構造を水素圧力下その場観察 X 線回折装置を用いて評価した結果を図 III.2.1.-(12) に示す。水素化物の結晶構造は、斜方晶構造ではなく、合金相に比べて 15% 程度体積が膨張した C15b 構造であった。これらの結果から、Mg/RE 比の違いによる水素吸蔵特性の違い、とくに 2 段のプラトーの出現性は、最初に生成する水素化物が斜方晶構造をとるか C15b 構造をとるかに概ね相関しているものと考えられる。

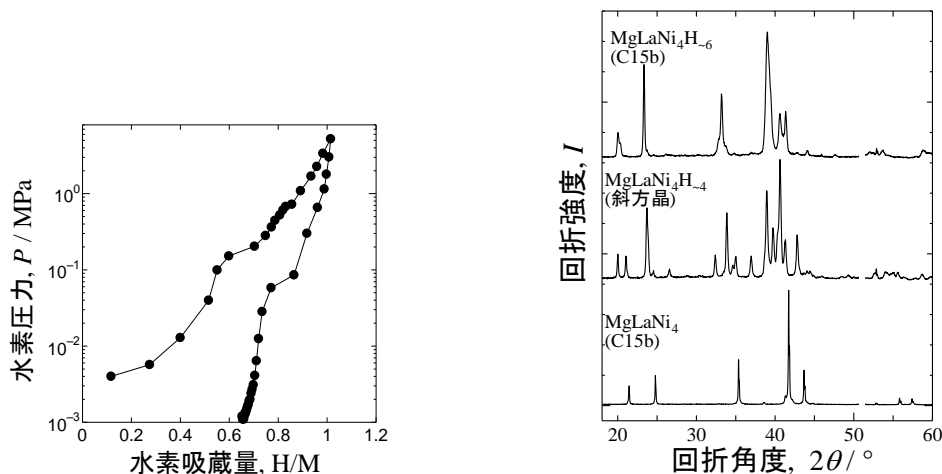


図 III.2.1.-(10) MgLaNi₄ の圧力組成等温線、水素圧力変化に伴う X 線回折パターンの変化

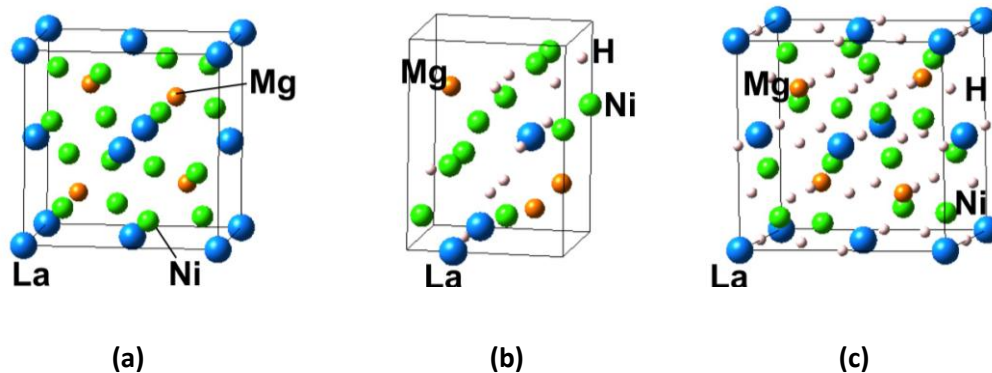


図 III.2.1.- (11) MgLaNi₄ の結晶構造; MgLaNi₄(a)、MgLaNi₄H_{~4}(b)及び MgLaNi₄H_{~6}(c)

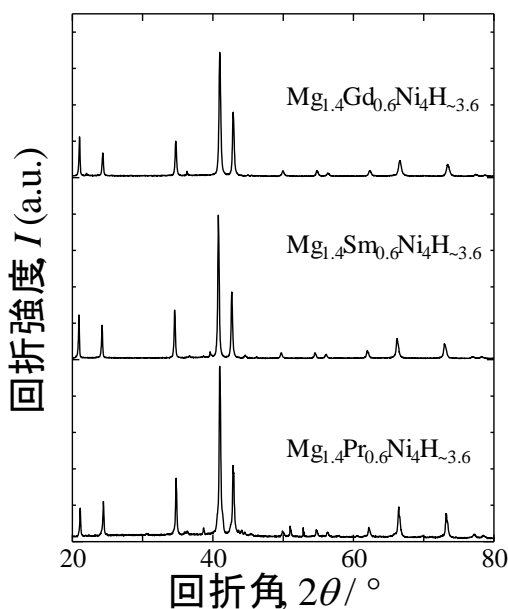


図 III.2.1.- (12)
Mg_{1.4}RE_{0.6}Ni₄H_{~3.6} の X 線回折パターン
(すべて C15b 構造)

C15 ラーベス相をもつ金属間化合物 AB₂ では水素吸蔵によってアモルファス化するものが多数報告されている。経験則として、青木らにより、A 原子と B 原子の原子半径比 R_A/R_B が 1.37 を越えるとアモルファス化すると提案されている。 R_A として Mg と Pr の加重平均をとってみると、アモルファス化することが報告されている Pr リッチの Mg_{2-x}Pr_xNi₄ の R_A/R_B は 1.37 より大きい値をとる。MgPrNi₄ の R_A/R_B は 1.37 と経験則の閾値と同じ値である。そこで、MgPrNi₄ の安定性を評価するために、MgPrNi₄ の 3 MPa の水素雰囲気下での温度上昇に伴う X 線回折測定を行った。図 III.2.1.- (13) に示すように、376 K では斜方晶構造の MgPrNi₄H_{~4} であった。427 K では一部が水素を放出し、MgPrNi₄H_{~4} と C15b 構造の合金相の 2 相共存となった。451 K ではすべての試料が水素を放出し、C15b 構造の合金相単相となった。MgPrNi₄ の ΔH 及び ΔS はそれぞれ -42.6 kJ/mol H₂ 及び 127.5 J/(mol H₂ · K) であり、これらから見積もった 3 MPa での水素放出温度は 430 K である。今回のその場観察 X 線回折測定による構造変化はファントホ

ッププロットから算出した水素放出温度とも非常によく一致している。また、本合金は 3 MPa の水素雰囲気下で 573K まで加熱してもアモルファス化や不均化を生じず、優れた熱的安定性を示すことを確認した。

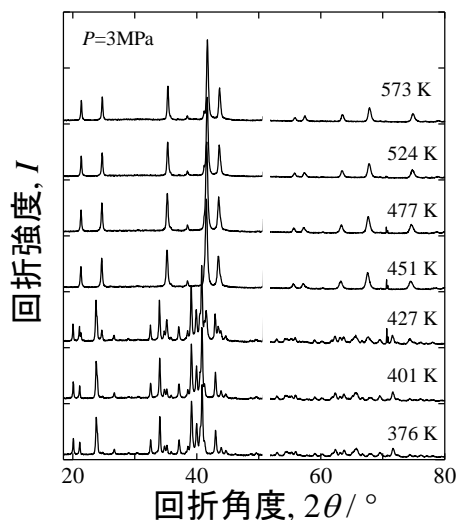


図 III.2.1.-(13)
MgPrNi₄ の温度変化に伴う X 線回折
プロファイルの変化

②その場中性子回折・全散乱法を用いた Mg_{2-x}Pr_xNi₄D_{~4} の結晶構造および局所構造解析

上述のように、Mg/RE 比により水素吸蔵特性及び水素化物の結晶構造が異なることを見出した。その原因を調べるために in-situ 中性子全散乱測定を行い、水素の占有サイト及び局所構造の解析を行った。測定は、2.1.5.1 に記載する米国ロスアラモス国立研の中性子施設にある NPDF 装置に構築した in-situ 測定用環境を用いて行った。室温において各合金を平衡圧以上の圧力で水素化した後、圧力を保持したまま 100 K まで冷却し、測定を行った。図 III.2.1.-(14) に Mg_{1.0}Pr_{1.0}Ni₄D_{~4} 及び Mg_{1.4}Pr_{0.6}Ni₄D_{~3.6} の中性子回折パターンのリートベルト解析結果を示す。Mg_{1.0}Pr_{1.0}Ni₄D_{~4} は斜方晶構造で、水素は 2 種類の Pr2MgNi2 サイトと PrNi3 サイトの計 3 種類のサイトを占有した (図 III.2.1.-(15)(a))。一方、Mg_{1.4}Pr_{0.6}Ni₄D_{~3.6} は C15b 構造 (立方晶) で、水素は MgNi3、PrNi3 と MgPrNi2 の 3 種類のサイトを占有した (図 III.2.1.-(15) (b))。Mg/Pr 比が増加すると、水素の占有サイトが Pr2MgNi2 サイトから MgNi3 または MgPrNi2 サイトへとシフトし、それに伴い水素化物の対称性が変化したことがわかった。

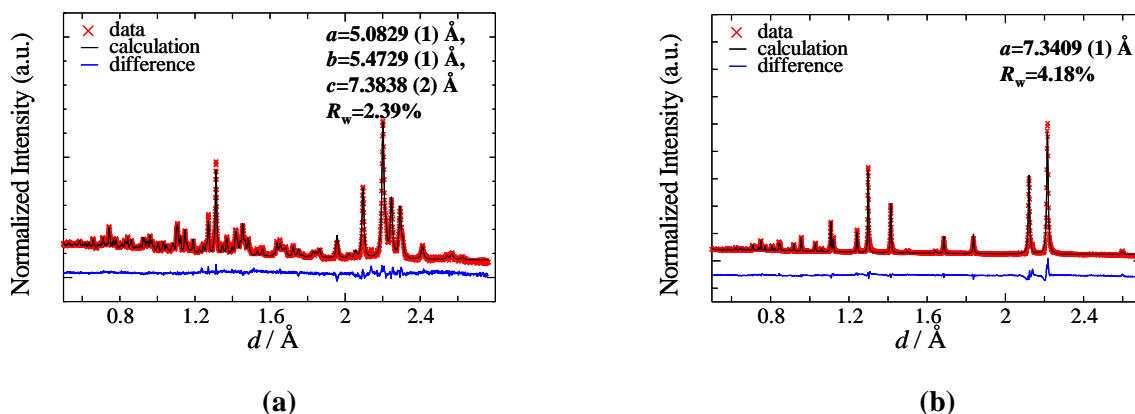


図 III.2.1.-(14) Mg_{1.0}Pr_{1.0}Ni₄D_{~4}(a) および Mg_{1.4}Pr_{0.6}Ni₄D_{~3.6}(b) の中性子回折のリートベルト解析結果

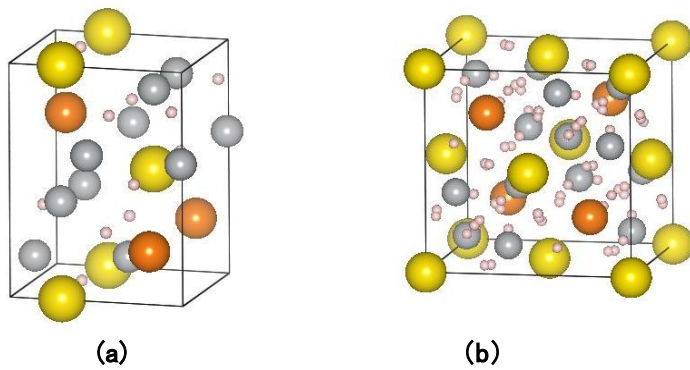


図 III.2.1-(15)
 $Mg_{1.0}Pr_{1.0}Ni_4D_{\sim 4}$ (a)および
 $Mg_{1.4}Pr_{0.6}Ni_4D_{\sim 3.6}$ (b)の結晶構造
 (原子の大きい順に、Pr,
 Mg, Ni, D を示す)

図 III.2.1-(16)に $Mg_{1.0}Pr_{1.0}Ni_4D_{\sim 4}$ 及び $Mg_{1.4}Pr_{0.6}Ni_4D_{\sim 3.6}$ の二体分布関数(PDF)を示す。PDFとは、距離 r だけ離れた位置にある原子のペアの数の分布を反映する関数である(詳細は、2.1.5 ロスアラモス国立研との共同研究の項を参照)。 $Mg_{1.0}Pr_{1.0}Ni_4D_{\sim 4}$ の PDF は、中性子回折から得られた斜方晶モデルでよくフィッティングできた。しかしながら、 $Mg_{1.4}Pr_{0.6}Ni_4D_{\sim 3.6}$ の PDF は、中性子回折から得られた C15b 構造のモデルではうまくフィッティングができなかった。7 Å 以上の距離では C15b 構造モデルでよいフィットが得られたが、7 Å 以下の領域では C15b 構造モデルはフィットせず、斜方晶構造モデルでよくフィットした。このことは、 $Mg_{1.4}Pr_{0.6}Ni_4D_{\sim 3.6}$ は 7 Å 以下の局所領域では立方晶配置ではなく、斜方晶へひずんだ構造をとることを示している。水素吸蔵前の $Mg_{1.4}Pr_{0.6}Ni_4$ ではこのような局所的なひずみは確認できなかったことから、これは水素化物に特有の局所構造であると考えられる。このように結晶構造と局所構造が異なる例は水素化物ではこれまでに報告が無く、今回、結晶構造と局所構造を同じ in-situ 測定データから解析したことにより初めて見出された。

7 Å という距離は C15b 構造の格子定数に近い値であることから、単位格子内で一部の原子がある方向へ変位し、別の単位格子内では同じ原子が別の方位へ変位し、全体の平均として C15b 構造をとっているものと解釈できる。このような局所的な変位すなわち局所ひずみは、水素の占有位置や占有率に影響するものと考えられる。この合金の場合は、水素吸蔵量が約 0.7 H/M にとどまることの1つの要因が局所ひずみである可能性があり、局所ひずみを小さくする方策が水素吸蔵量の増加につながることもと期待される。

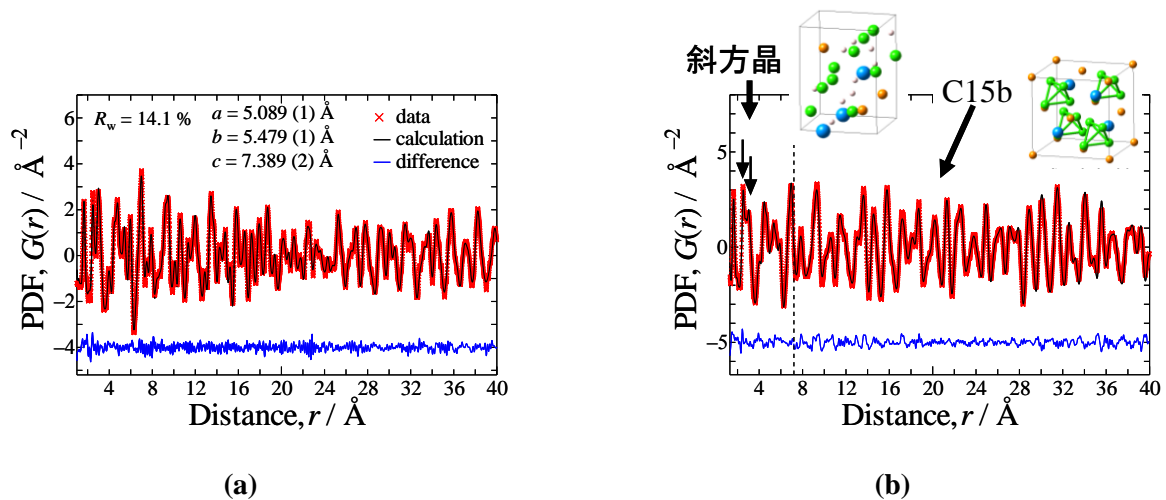


図 III.2.1-(16) $Mg_{1.0}Pr_{1.0}Ni_4D_4$ (a)及び $Mg_{1.4}Pr_{0.6}Ni_4D_{3.6}$ (b)の二体分布関数(PDF)。横軸は2つの原子間の距離、縦軸は該当する原子間距離をもつペアの数を反映した強度を示す。

2.1.1.3 Ti-V系 BCC 合金の水素吸蔵・放出に伴う局所構造変化とサイクル特性

Ti または V 系 BCC 固溶体合金は、室温付近での吸蔵・放出特性に優れ、車載用貯蔵材料として開発が進められてきた。しかしながら、吸蔵・放出の繰り返しに伴う有効水素吸蔵量の低下、いわゆるサイクル劣化が実用上の問題となっている。我々は、後述 (2.1.3) のように格子欠陥導入の観点から、陽電子消滅法や TEM を用いてサイクル劣化の要因について解析を進めてきた。ここでは、相補的な解析として、合金が水素を吸蔵・放出した際に起こる金属格子の変化および局所構造の乱れについて、放射光 X 線回折を用いた解析を行った。BCC 固溶体合金の中でもシンプルな組成として $Ti_{0.2}V_{0.8}$ を選択し、吸蔵 1, 5, 10, 15 サイクル目の水素化物試料を作製し、SPring-8 BL22XU ビームラインにおいて、材料物性グループ (町田 SL) の協力を得てより大きい角度範囲の測定ができるセッティングを整え回折実験を行った。これは、良質の PDF パターンを得るためには高 Q 範囲 (Q: 運動量遷移) までの測定が必要なたためである。

まず、得られた回折パターンをリートベルト法により解析した結果、図 III.2.1-(17)に示すように、広範囲にわたって FCC 構造モデルでよくフィットできた (ここでは水素の回折への寄与は考慮していない)。吸蔵・放出サイクルとともに、回折ピークのブロードニングの増加が観察された。解析で得られたプロファイルパラメータから格子歪みを解析すると、1 サイクル目は 1.5%であったのが、5 サイクル目では 3%となり、その後も微増した。プロファイルには異方性歪みは見られなかった。

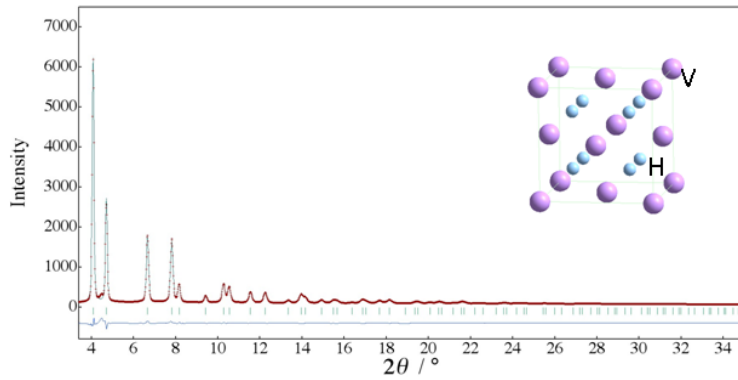


図 III.2.1.-(17)
 $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{0.8}\text{H}_2$ の放射光 X 線回折パターンのリートベルト解析結果

次に、回折ピークのブロードニングの起源をより詳細に調べるために、回折データから二体分布関数(PDF)を導き、そのサイクル変化を調べた。得られた PDF では、距離とともに見かけ上強度が減衰する傾向にあった (図 III.2.1.-(18) (a))。しかし、図 III.2.1.-(18)(b)に示すように、実際は強度が減少するのではなく距離が大きいほどピークのブロードニングが大きくなっていることがわかった。これは、数 10~100 Å 離れた原子どうしの距離が乱れていることを示しており、何らかの格子欠陥の導入により起こるものと推測した。

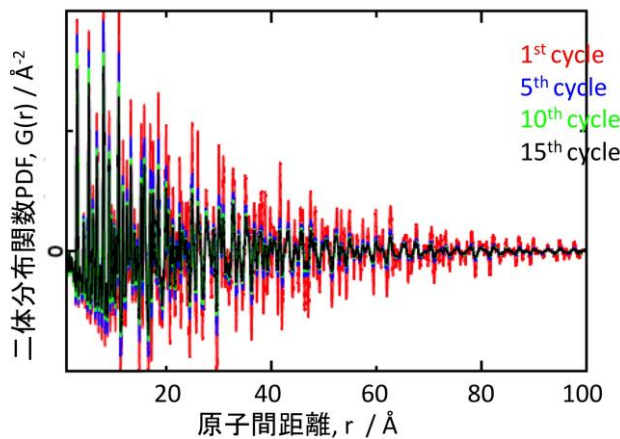
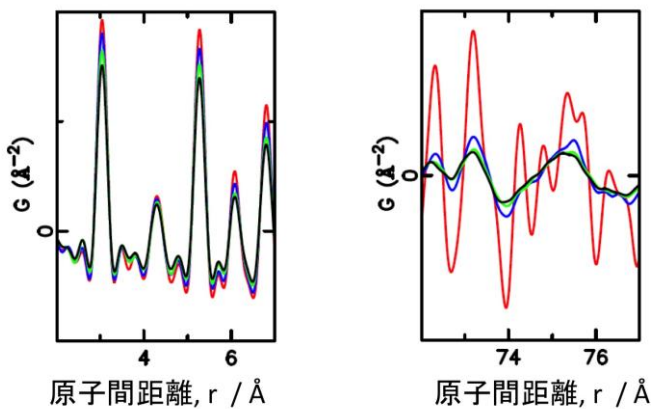


図 III.2.1.-(18)
 (a) $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{0.8}\text{H}_2$ の二体分布関数 (PDF). 1 サイクル~15 サイクル
 目水素吸蔵後の試料



(b) (a)に示す PDF を部分的に拡大したもの。
 $r = 2 \sim 7 \text{ \AA}$, $r = 72 \sim 77 \text{ \AA}$ 部分

2.1.3.3 に示すように、Ti-V-Mn 系 BCC 合金の透過型電子顕微鏡では、刃状転位、双晶、積

層欠陥が観察されていることから、そのいずれかが PDF に現れている原子配列の乱れの主要因ではないか考えた。双晶と積層欠陥はある決まった面に沿って導入される傾向にあるため、特定の方位の回折線のみをブロードにするはずであるが、今回そのような傾向は見られなかったことから、刃状転位の影響を検討することとした。計算グループ（小川 SL）の協力を得て、BCC 金属に刃状転位が入った場合の PDF をシミュレーションしたところ、今回観測されたものと非常に類似した PDF のブロードニングが再現された。したがって、今回 PDF で観測したブロードニングの最も大きな要因は刃状転位の導入であると考えた。

距離依存性ブロードニングをもつ PDF は、 Q_{broad} というパラメータの導入によりフィットできた（図 III.2.1.-(19)）ため、PDF パターンのフィッティングからこのパラメータを評価した。Ti/V 比の異なる $\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5}$ や他組成の BCC 合金の 2 水素化物の PDF も、同様に解析できることがわかった。図 III.2.1.-(20) に、 $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{0.8}\text{H}_2$ の Q_{broad} のサイクル変化とサイクル特性（有効水素貯蔵量の変化）を示す。 Q_{broad} は最初の 5 サイクルまでに大きく増加し、その後は微増を示した。それに対し、サイクル特性は最初の 3 サイクルで大きく減少し、その後も徐々に減少した。これらの結果から、初期 3~5 サイクルにおいて格子欠陥（現時点では転位と推測）が多く導入されることに伴い有効水素吸蔵量が急激に減少すること、また、その後も格子欠陥密度がわずかに増加するために吸蔵量は少しずつ減少すること、の 2 点が示唆される。今回の解析では転位に着目したが、とくに後半の緩やかな吸蔵量減少については、他の格子欠陥が影響している可能性もあるためより詳細な検討が必要である。また、各格子欠陥生成の組成依存性についても調べることにより、BCC 固溶体合金のサイクル特性向上に必要な因子の特定がさらに進むものと考えられる。

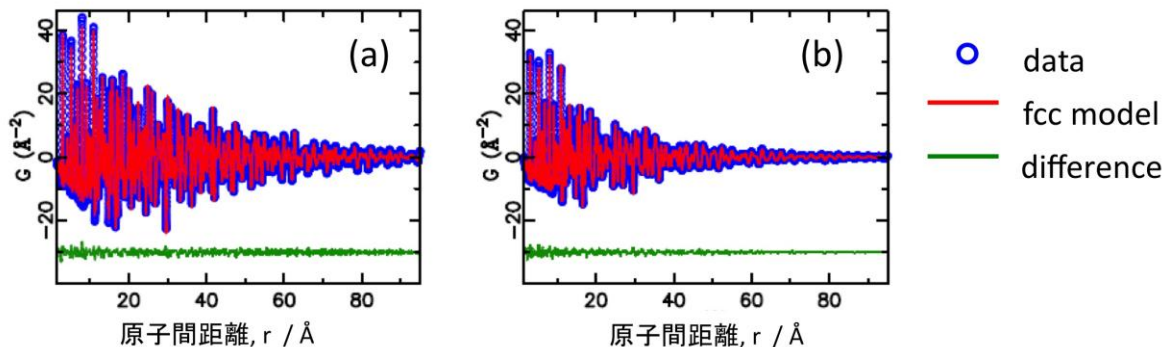


図 III.2.1.-(19) 1 サイクル目(a) および 10 サイクル目(b)の $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{0.8}\text{H}_2$ の PDF 解析結果.

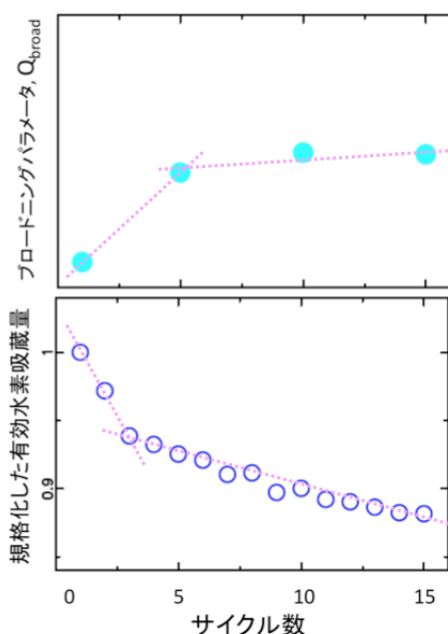


図 III.2.1-(20)

$Ti_{0.2}V_{0.8}H_2$ の PDF のブロードニングパラメータ Q_{broad} と有効水素吸蔵量のサイクル変化

2.1.2 局所構造および水素の存在状態の解析

(産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門、計測フロンティア研究部門)

2.1.2.1 水素雰囲気その場固体 NMR 測定システムの開発および各種測定技術の高度化

NMR (核磁気共鳴) 法とは核スピンによる電磁波の吸収および放出現象を捉えるものである。原子核は、核スピンに固有の角運動量、それによって生じる核磁気モーメントをもつことから、小さな磁石と考えることができる。核磁気モーメントをもつ物質は強い静磁場の下でエネルギー (電磁波) を吸収あるいは放出する。これが核磁気共鳴現象である。この現象を利用した固体 NMR 法は、原理的に核スピン $I \neq 0$ の原子核について適用可能であり、金属原子核のみならず X 線を用いた実験などでは情報が得られにくい水素原子核 (1H , 2H , 3H) からシグナルを高感度で観測できる点に特長がある。具体的には、固体 NMR 法を用いることで金属水素化物 (あるいは水素貯蔵材料) 中の水素の拡散挙動、サイトおよび電子状態などに関する情報が得られる。これらの水素に関する知見は、材料の水素吸蔵放出反応速度の向上および水素化物の安定性の制御などを図る上で重要になるものと考えられる。

本研究では、大気圧下の固体 NMR 測定では得ることが難しい水素貯蔵材料の水素吸蔵放出反応に沿った NMR スペクトルの観測を行うために、任意の水素ガス圧力および温度の下で水素原子核 (1H , 2H) の測定を可能とするその場固体 NMR 測定システムの開発を行った。また、水素貯蔵材料が水素を吸蔵した際の相構造あるいは相分率および水素のサイト占有率などの定量的な情報を固体 NMR 法にて得ることを試みるため、MAS (マジック角回転) 法による水素原子核 (1H , 2H) の高分解能測定および金属原子核の測定技術の高度化を図った。

①水素雰囲気その場固体 NMR 測定システムの開発

一般に、NMR 測定において試料に静磁場を与えるには超伝導磁石が用いられる。図 III.2.1.-(21)は固体NMR測定系の概略を示したものである。図III.2.1.-(21) (a)に示されるように、試料は超伝導磁石の内側のプローブヘッドに備えられたコイルの内側にセットする必要がある、その場測定システムに必要なガス配管等を挿入するスペースの確保が課題となった。そこで本研究では、図 III.2.1.-(21) (b)に示すように、馬蹄形のコイルを備えたプローブヘッドを新たに開発し、試料管を縦方向に設置できる機構を造った。また、開発したプローブヘッドのコイルの大きさに合わせたガラス製耐圧試料管を作製した。これらを用いることで、超伝導磁石の上部から試料管への H_2 (軽水素) あるいは D_2 (重水素) ガスの出し入れが可能となった。その場固体 NMR 測定システムを設置した装置の磁場強度は 4.7 T であり、これは ^1H (軽水素) および ^2H (重水素) の共鳴周波数が 200.13 および 30.72 MHz であることにそれぞれ相当する。さらに、開発したガラス製耐圧試料管は永久磁石を備えた磁場強度 0.47 T の固体 NMR 装置へも適用可能であり、 ^1H の共鳴周波数が 19.65 MHz の下でもその場測定を行うことができる環境を構築した。

金属系水素貯蔵材料の測定例として、C15b 型ラーベス相 MgPrNi_4 合金への適用を試みた。前述 (2.1.1.2) のように、この合金は 2 種類の水素化物相を生成し、低水素圧 (低水素濃度) 側の水素化物相は斜方晶構造、高水素圧 (高水素濃度) 側のものは水素化前の合金と同じ C15b 型構造である。図 III.2.1.-(22)は 1 MPa にてその場 (in-situ) 測定した MgPrNi_4 の ^2H NMR スペクトルを示したものである。 MgPrNi_4 中に吸蔵された水素のサイト等は H と D で違いは無いものと考えてよく、中性子実験に用いた重水素化物試料と直接的に対応するため D_2 ガス下での NMR 測定を行った。真空中ではシグナルは観測されなかったが、1 MPa- D_2 の下では、 D_2 ガスの成分と MgPrNi_4 中の D の成分が観測された。比較のため、その場測定とは別に、低圧相および高圧相の 2 種類の MgPrNi_4 重水素化物に表面処理を施して安定化した重水素化物試料の (ex-situ) 測定を行った。図 III.2.1.-(22)に示されるように、その場測定にて観測された MgPrNi_4 中の D の成分は高圧相のシフトとよく一致した。このことから 1 MPa- D_2 、210 K の下で重水素化した MgPrNi_4 は高圧相であることが分かった。以上の結果より、本研究にて開発したその場固体 NMR 測定システムは、金属系水素貯蔵材料の水素吸蔵放出反応に沿った測定を可能とし、各測定圧力下の水素の状態の解析に活用することができる。今後は、水素貯蔵システムに実際に使用される各種金属系水素貯蔵材料についても測定を実施すると共に、相あるいは水素濃度の違いが水素の拡散速度に及ぼす影響等の解明も試みる予定である。

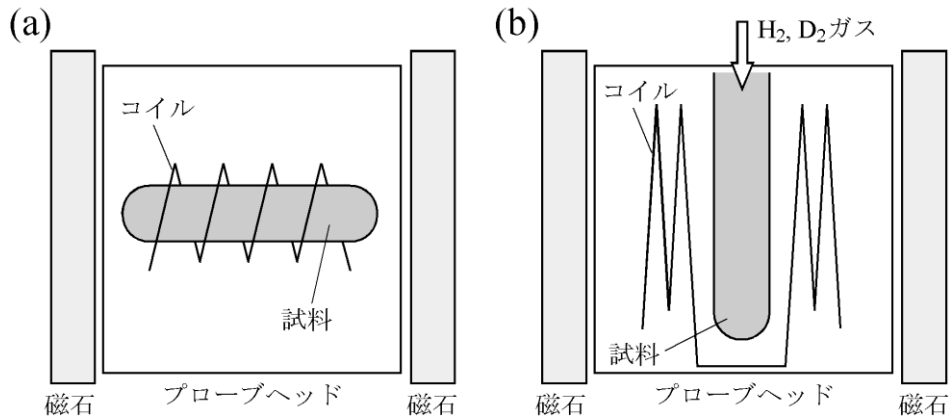


図 III.2.1-(21) 固体 NMR 測定系の概略図; (a) 一般的な測定系、(b) 本研究で開発したその場測定系.

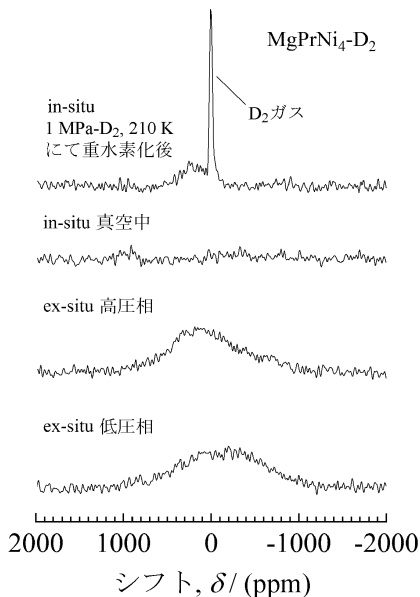


図 III.2.1-(22) 1 MPa-D₂ における MgPrNi₄ のその場 (in-situ) ²H NMR スペクトルおよび MgPrNi₄ 重水素化物の (ex-situ) ²H NMR スペクトル (測定周波数: 30.72 MHz, 0 ppm: D₂O)

②MAS(マジック角回転)法および金属核の固体 NMR 測定技術の高度化

本研究でははじめに、固体高分解能 NMR の技術を用いて、水素貯蔵材料中における水素あるいは重水素のサイトや運動、さらには相構造に関する情報を得る手法を確立するため、バナジウム重水素化物の相構造、水素のサイトや運動について調べた。バナジウム水素化物では、軽水素化物と重水素化物の結晶構造が異なっており、同位体効果が大きい。1 水素化物では、軽水素化物が体心正方 (BCT)、重水素化物が体心立方 (BCC) 構造の金属格子を示す。水素のサイトは、軽水素化物では八面体 (O) サイト、重水素化物では四面体 (T) サイトを占める。重水素化物は軽水素化物に比べると、重水素濃度を制御することで、相あるいは水素のサイトを変化させることが容易であることから、本手法確立のモデル物質として適していると判断し使用した。

バナジウム金属の粉末と重水素ガスを反応させて、重水素濃度の異なるバナジウム重水素化物を合成し、その ²H 固体高分解能 NMR スペクトルを測定した。図 III.2.1-(23)に、²H MAS

(マジック角回転) NMR スペクトルを示した。VD_{0.40}では-49 ppm (D₂O 基準、β相に帰属)、VD_{0.50}では-45 ppm (β相) と-36 ppm (α'相)、VD_{0.57}では-36 ppm (α'相) にシグナルが観測され、重水素の存在する相を特定することができた。また、微量に含まれている ¹H の MAS NMR スペクトルも観測し、²H スペクトルと矛盾しない結果を得た。さらに、TOP (Two-dimensional One Pulse) スペクトルを計算することにより、高分解能 NMR スペクトルのピーク分離を向上させることができる。図 III.2.1.-(24)は VD_{0.57} の TOP スペクトルを示したものである。図 III.2.1.-(23)の高分解能スペクトルでは、-36 ppm (α'相) にシグナルが観測されたが、TOP スペクトルのサイドバンドから中央のピークのシフトを見積もったところ、-42 ppm (β相) にもピークがあることが分かった。この結果より、VD_{0.57} は高分解能スペクトルからはα'単相であるものと考えられたが、TOP スペクトルよりβ相が微量に含まれることを見出した。

軽水素と重水素が混在して吸蔵された場合はさらに複雑な挙動を示すものと思われる。軽水素-重水素混在時において、同位体効果が相構造や水素のサイトにどのように表れるかを固体 NMR を用いて調べた。以前に、静止試料に対する固体 NMR 測定によって軽水素および重水素の拡散挙動を調べて報告した。本研究では、MAS 法を用いて固体高分解能 NMR スペクトル測定を行い、スペクトル上でサイトの異なる水素のシグナルを分離することを試みた。

試料は、VH_{0.8}、VH_{0.6}D_{0.2}、VH_{0.4}D_{0.4}、VH_{0.2}D_{0.6}、VD_{0.8} を用いた。バナジウム金属と軽水素ガスもしくは重水素ガスを反応させて軽水素化合物および重水素化合物をまず合成した。軽水素-重水素混合吸蔵試料は、軽水素化合物と重水素化合物を所定量混合した後、昇温 (水素放出) -徐冷 (水素吸蔵) によって均一化させて合成した。X線構造解析の結果、VH_{0.8}、VH_{0.6}D_{0.2} は BCT 構造、VH_{0.2}D_{0.6}、VD_{0.8} は BCC 構造を示し、VH_{0.4}D_{0.4} では BCT と BCC が混在していた。

図 III.2.1.-(25)に ¹H MAS NMR スペクトルを示した。測定周波数は 400 MHz、試料の回転数を 20 kHz とした。軽水素と重水素の混合比によって、シフト値および線幅の変化が観測された。線形を詳細に検討すると、VH_{0.8}、VH_{0.2}D_{0.6}、VD_{0.8} では 1 成分から成っていたが、VH_{0.6}D_{0.2}、VH_{0.4}D_{0.4} は 2 成分が重なっているような線形を示した。O サイトと T サイトを占める成分と考えられるが、ピーク分離を行ったところ、前者が-36 ppm、後者が-33 ppm 付近にピークを示した。O サイトのピークは VH_{0.8}、VH_{0.6}D_{0.2}、VH_{0.4}D_{0.4}、T サイトのピークは VH_{0.6}D_{0.2}、VH_{0.4}D_{0.4}、VH_{0.2}D_{0.6}、VD_{0.8} に観測された。

バナジウム水素化合物において、水素の拡散運動は一般に T サイトの方が O サイトより速い。このことを考えると、重水素の割合が高い方が水素の拡散は速くなると期待できるが、同じサイトの場合は重水素の方が軽水素に比べて拡散が遅いことを以前に報告した。水素の同位体効果に比べるとサイトの違いの方が水素の拡散速度に大きな影響を及ぼすため、重水素の割合が高い水素化合物の方が、サイトの違いにより水素の拡散は速くなるものと考えられる。

次に、バナジウム核 (⁵¹V) NMR スペクトルの測定を行い、α相、β相、α'相を分離観測して、相構造に関する定量的な情報を得ることを試みた。金属原子核の測定は、水素濃度が低い相についても適用が可能である。図 III.2.1.-(26)は VD_x の ⁵¹V NMR スペクトルを示したものである。シフト基準物質 (VOCl₃) よりはるかに高周波数側にシグナルが観測され、シグナル

の現れる領域も 7000~5000 と非常に広がっている。このため、通常の一次元スペクトル測定ではシグナルの線形を精度良く再現することができない。それで、比較的強度の弱いパルスを使って狭い周波数領域のシグナル強度を核四極エコー法によって測定し、パルスの周波数を変化させて数十枚のスペクトルを取得した。それらのスペクトルを重ね合わせ、包絡線をとることにより、図に示したような歪みの少ないシグナル線形が得られた。

VD_{0.40}、VD_{0.50}、VD_{0.57} のいずれのスペクトルも複数の成分から構成されていたため、図 III.2.1.-(26)に示したように波形分離を行った。VD_{0.40}、VD_{0.57} ではローレンツ関数によって波形分離できたが、VD_{0.50} ではローレンツ型関数だけではなくフォークト関数を含める必要があった。5300 ppm 付近のピークがα相、6300~6500 ppm がβ相、6700 ppm がα'相に帰属される。NMR シグナルの強度は原理的に定量性があるので、波形分離した各ピークの面積強度はバナジウム原子数に比例している。VD_{0.40} では、α相が 19%、β相が 81%含まれていた。VD_{0.50} では、α相が 8%、β相が 89%、α'相が 3%であった。VD_{0.57} では、β相が 21%、α'相が 79%であった。²H NMR では VD_{0.40} や VD_{0.50} においてα相が観測されなかったが、これはα相における固溶水素量が非常に低いためと考えられる。以上のように固体 NMR 測定技術の高度化を図ることで、金属原子核の NMR 観測から、水素濃度が希薄な相も含めた定量評価を行うことに成功した。

今後は、同一試料の²H MAS NMR および⁵¹V NMR の測定・解析を進め、¹H MAS NMR の結果と合わせ、全体の結果を詳細に解析・検討して、水素のサイトおよび運動の変化の解明を進める予定である。さらに、Ti-V 系合金をはじめとした二元系合金および三元系以上の実用合金についても、固体高分解能 NMR の手法を適用して、相構造や水素のサイトに関して調べる予定である。

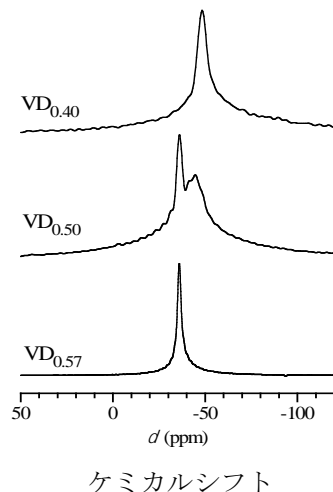


図 III.2.1.-(23)
バナジウム重水素化物の²H MAS NMR
スペクトル(試料を 15 kHz で回転させて
測定)

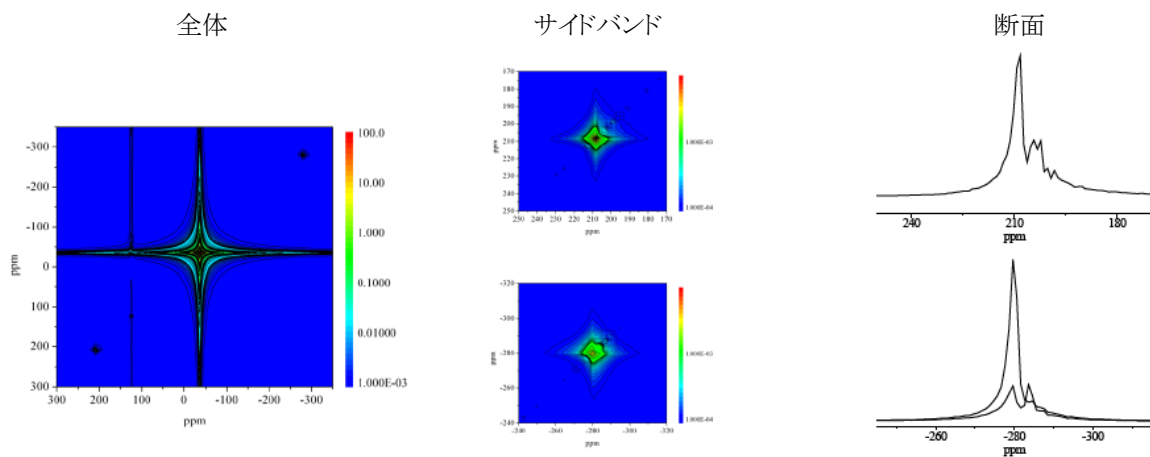


図 III.2.1-(24) バナジウム重水素化物 $VD_{0.57}$ の TOP (Two-dimensional One Pulse) スペクトル

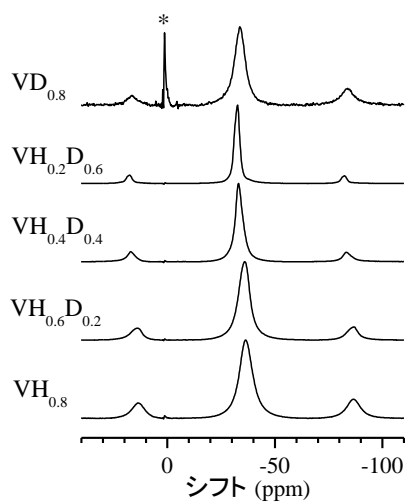


図 III.2.1-(25)
 1H MAS NMR スペクトル (*はバックグラウンドシグナル)

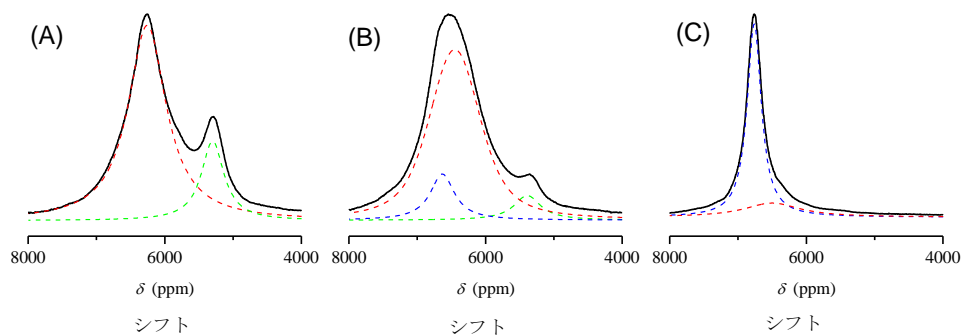


図 III.2.1-(26) ^{51}V NMR スペクトル; (A) $VD_{0.40}$, (B) $VD_{0.50}$, (C) $VD_{0.57}$.

2.1.2.2 固体 NMR 法による金属系水素貯蔵材料の局所構造および水素の存在状態の解析

①バナジウム系水素化物中の水素の局所構造および拡散挙動に及ぼす元素添加の影響

将来の燃料電池車用水素貯蔵システムの候補として、高圧水素ガスと水素貯蔵材料を組み合わせたハイブリッド貯蔵タンクは、自動車メーカーあるいは高圧ガス容器メーカーなどによって試作されている。現段階でそれらに用いられている水素貯蔵材料は、水素貯蔵量が希土類金属ベースの合金などに比べて高いことから、V および Ti ベースの BCC 合金が主流である。BCC 合金は、Ti-V-Mn 系、Ti-V-Cr 系をはじめとして Mo、Ni および Fe などを含む多元系固溶体であることが一般的であり、その金属組成は水素化物の安定性などの水素吸蔵放出性に影響を及ぼすことが知られている。本研究では、BCC 合金の主構成元素である V について、水素化物中の水素の拡散挙動および占有サイトに及ぼす元素添加の影響を明らかにすることを目的とした。その一環として、体心正方 (BCT) 構造をもつ V、 $V_{1-x}Mo_x$ および $V_{1-x}Cr_x$ ($x = 0.03, 0.05, 0.10$)合金の 1 水素化物の 1H NMR 測定を行った。V に Cr および Mo を添加すると、1 水素化物-2 水素化物間の生成熱が減少して、ある温度における平衡水素吸蔵放出圧力は上昇する。一方で、それらの金属元素添加が水素化物中の水素の占有サイトあるいは水素吸蔵放出反応速度に影響しうる水素の拡散挙動にどのような影響を及ぼすのかは明らかでなかった。本研究でははじめに、 $VH_{0.68}$ 、 $V_{1-x}Mo_xH_{0.68}$ および $V_{1-x}Cr_xH_{0.68}$ ($x = 0.03, 0.05, 0.10$)の組成式で表される 1 水素化物を作製して、水素の NMR スペクトルおよびスピン-格子緩和時間 T_1 の温度依存性を得た。

それぞれの 1 水素化物がもつ BCT 構造の格子定数を X 線回折より得た。1 水素化物の BCT 格子体積は Cr 添加によって小さくなるが、Mo 添加によって大きくなることが示された。また、格子定数比 c/a の値は Cr 添加量によりほとんど変化しなかったが、Mo 添加量の増加と共に減少することが分かった。このことから水素化物中の水素の占有サイトは Mo 添加により変化した可能性が示唆された。

図 III.2.1.-(27)は $VH_{0.68}$ および $V_{0.90}Mo_{0.10}H_{0.68}$ 中の水素の T_1 の温度依存性を示したものである。1 水素化物中の水素は八面体 (O) サイトを占有するため、観測された $VH_{0.68}$ の T_1 は O サイトを占有する水素の成分に相当する。他方、 $V_{0.90}Mo_{0.10}H_{0.68}$ 中の T_1 には低温側に四面体 (T) サイトを占有する水素の成分も観測された。 T_1 の温度依存性を解析することによって、水素の拡散の活性化エネルギー E を算出した。図 III. 2. 1. -(28) (a)はその結果をまとめたものである。図に示されるように、T サイトの E は O サイトのものに比べて低いことから、水素は T サイトを占有した方が拡散は速いことが分かった。O サイトの E については、Cr 添加によって高くなるが、Mo 添加によって低くなった。また、過去に Ti 添加によって E は低くなることが報告されている。図 III.2.1.-(28) (b)は O サイトの E について、1 水素化物がもつ BCT 格子の体積依存性を示したものである。この図に示されるように、格子体積が大きくなるほど格子間位置を占有する水素が運動しやすくなり、Mo あるいは Ti 添加によって O サイトの E が低くなったものと考えられる。これらのことから、Mo および Ti 添加は O サイトの水素の拡散を速くする効果をもち、Cr 添加は逆に遅くする効果をもつことが分かった。さらに、Mo 添加の場合には、O サイトに比べて速く水素が拡散する T サイトに水素の占有サイトがシフトすることを見出した。

また、燃料電池車の水素燃料タンクへの使用を想定して開発された Ti-V-Mn 系 BCC 合金についても、軽水素化物と重水素化物試料を作製して、 ^1H および ^2H NMR 実験を組み合わせることにより、Mo を添加すると水素の拡散が促進されることを確認した。Ti-V-Mn-Mo 系水素化物中の水素の占有サイト解明などの詳細な解析をさらに進める必要はあるが、本研究によって示されたように、元素添加により水素貯蔵材料中の水素の拡散速度を向上させることが可能であるものと考えられる。

今後は、水素の拡散挙動および占有サイトに及ぼす Mo および Cr 以外の元素添加の効果の解明と、これまでに整備した水素雰囲気その場固体 NMR 測定システムおよび MAS 測定技術等を用いて、元素添加が材料の水素吸蔵放出性に及ぼす効果の機構解明を継続する。

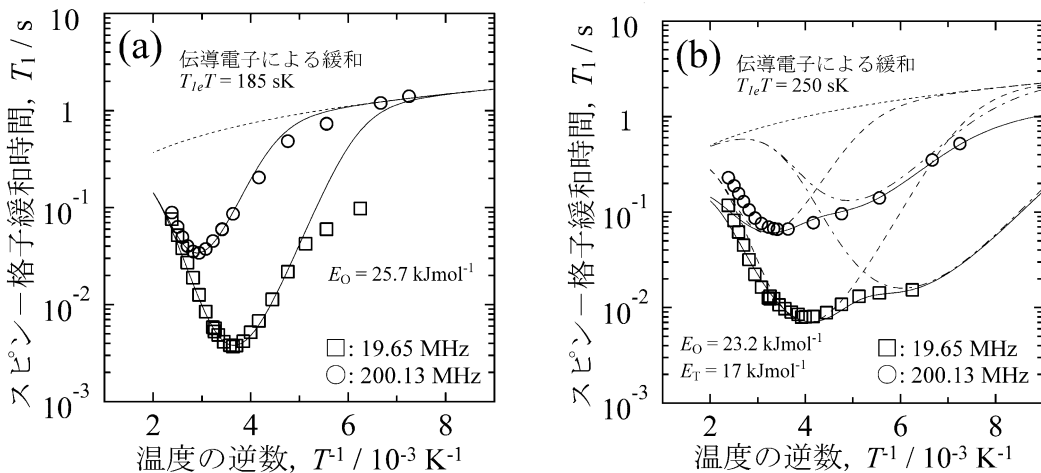


図 III.2.1-(27) (a) $\text{VH}_{0.68}$ および(b) $\text{V}_{0.90}\text{Mo}_{0.10}\text{H}_{0.68}$ 水素化物中の水素の T_1 の温度依存性.

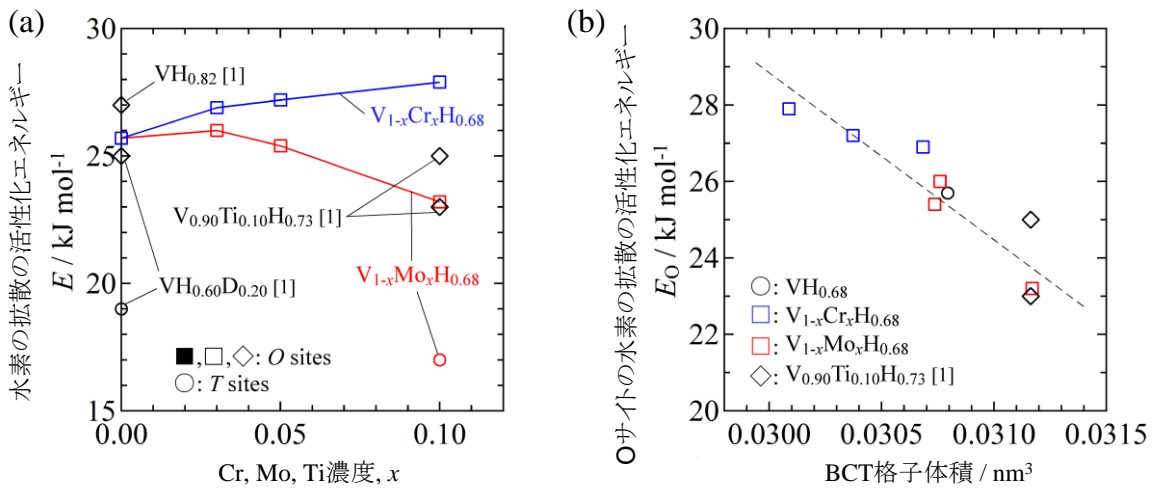


図 III.2.1-(28) V 系 1 水素化物中の水素の拡散の活性化エネルギー E_0 (a)金属元素濃度依存性、(b)BCT 格子体積依存性(文献[1]: S. Hayashi, J. Phys. Chem. Solids, 64 (2003) 2227-2234).

②軽元素水素貯蔵材料における水素のダイナミクス

固体 NMR は水素の局所構造を直接観測できる数少ない手法であるのみならず、特に水素

のダイナミクスについては他の手法では得られない情報を与えてくれる。また、軽元素を直接観測することができる数少ない手法の1つである。本研究では、軽元素を含む水素貯蔵材料における水素もしくは水素を含む化学種のダイナミクスを明らかにすることを目的とした。3種類のアリカリボロハイドライド (LiBH_4 、 NaBH_4 、 KBH_4) について、固体 NMR を用いてイオンのダイナミクスを調べた。

^1H および ^{11}B NMR スペクトルの温度依存性を測定して、観測された線幅と結晶構造と運動モードから推定される線幅とを比較検討することによって、運動モードを決めた。その結果、 LiBH_4 、 NaBH_4 、 KBH_4 のいずれにおいても、ホウ素を中心とする四面体イオン BH_4 が非常に速い見かけ上「等方的」な再配向運動をしていることが示された。さらに、 LiBH_4 では、低温相において Li イオンの並進拡散、高温相において Li イオンの速い並進拡散と BH_4 イオンの並進拡散が起きていることが示された。

次に、 ^1H と ^{11}B のスピン-格子緩和時間 T_1 の温度依存性を測定した。図 III.2.1.-(29) に LiBH_4 の測定結果を示した。図中の実線は測定結果を理論的に解析した結果を示す。低温相の解析から、 BH_4 の再配向運動の運動モードと速度を決定した。2種類の運動モードが存在していることが示され、緩和時間の極小値の解析から低温側の運動モードが3回軸回りの回転 (図 III.2.1.-(30)(a)) であることが示された。高温側の運動により、見かけ上「等方的」な再配向運動 (図 III.2.1.-(30)(b)) となる。一方、 NaBH_4 と KBH_4 ではそれぞれ運動モードは一つしかなく、等方的な再配向運動をしていた。 LiBH_4 の高温相では、Li イオンの速い並進拡散が起きており、緩和時間の解析からその拡散速度を決定することができた。

今後は、水素あるいは各イオンの運動モードおよび拡散速度の解明のみならず、固体 NMR 法の観点から水素貯蔵材料の水素吸蔵放出反応温度に影響する水素化物の熱的な安定性についても明らかにしていきたい。

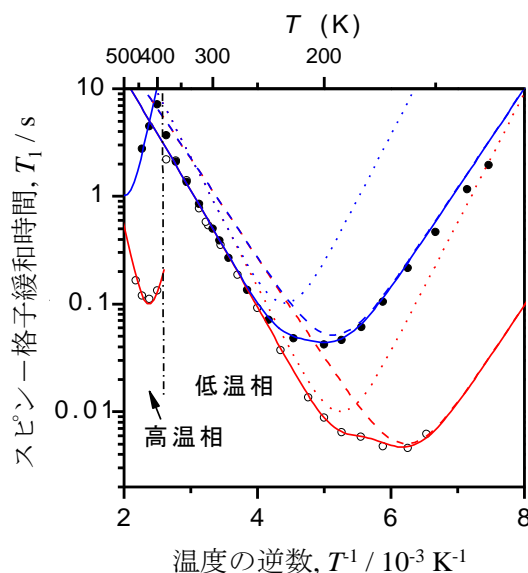


図 III.2.1.-(29)
 LiBH_4 の ^1H スピン-格子緩和時間; ○ (20 MHz)、● (200 MHz) は実測値、実線は理論式にフィットさせた値を示す。点線および破線はフィットに用いた成分を表す

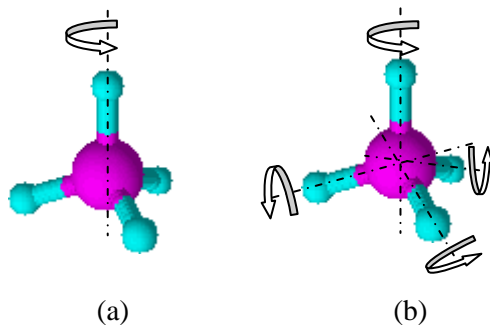


図 III.2.1-(30)

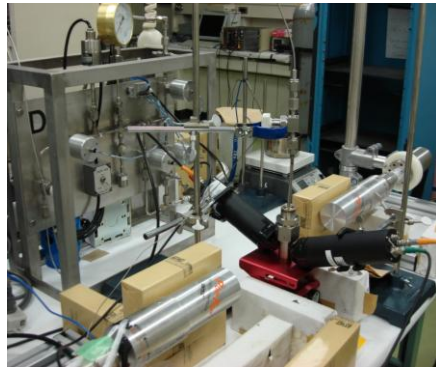
BH_4 イオンの運動モード; (a): 3 回軸回りの回転、(b): 等方回転

2.1.3 欠陥構造・ナノ構造の解析

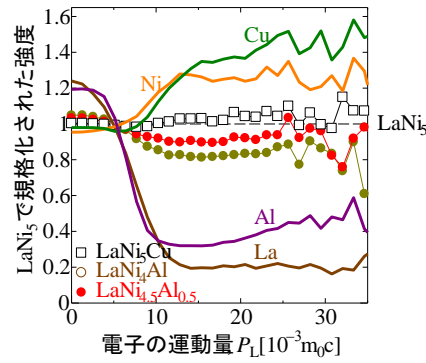
(産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門)

2.1.3.1 水素圧力下その場観察陽電子消滅測定装置の開発

格子欠陥は、結晶格子を大きくひずませるため、格子間の水素サイトの占有性に影響を及ぼすものと考えられる。とくに、金属系貯蔵材料の耐久性は、水素吸蔵・放出反応において導入される格子欠陥量に大きく影響されると考えられる。そのため、耐久性向上の指針を得るためには、水素吸蔵に伴う格子欠陥の形成メカニズムを解明することが重要である。そこで、格子欠陥の形成過程を高圧水素雰囲気での場観察するための陽電子消滅測定装置を開発した。開発したその場測定装置の写真を図 III.2.1-(31)(a)に示す。この装置では、格子欠陥の空隙サイズ及び濃度を評価できる陽電子寿命測定と空隙周りの元素の同定が可能な同時計数ドップラー幅広がり測定(CDB 測定)の両方が実施可能である。本装置は 10MPa までの圧力組成等温線を評価しながら、その任意の点において陽電子消滅測定を行うことができる。開発した水素圧力下での陽電子寿命測定では、従来の大気圧下での測定結果と同精度の結果が得られた。また水素圧力下での CDB 測定では、これまでに報告されているデータと同等の S/N 比のデータが得られることを確認した。図 III.2.1-(31) (b)は $LaNi_5$ に Al や Cu を置換した水素化前合金の CDB 測定の比率曲線 ($LaNi_5$ に対する比率) を示す。Al 置換材や Cu 置換材の比率曲線では、Al や Cu の内殻電子との消滅を示すスペクトル変化が観察されたことから、少量の成分にも十分敏感であることが確認できた。この装置により、水素吸蔵・放出反応過程における格子欠陥の形成・回復挙動をその場で評価することが可能となり、格子欠陥形成メカニズムの解明及びそれらが水素吸蔵特性に及ぼす影響の検討を行った。



(a)



(b)

図 III.2.1.- (31) 水素圧力下その場陽電子消滅測定装置(a)と得られた比率曲線(b)

2.1.3.2 陽電子消滅法を用いた格子欠陥構造の解析

①Ti系 BCC 合金の水素吸蔵に伴う格子欠陥形成及び残留水素との相互作用

Ti系 BCC 合金である $\text{Ti}_{45}\text{Cr}_{40}\text{Mo}_{15}$ の水素吸蔵に伴う格子欠陥形成および残留水素と格子欠陥の相互作用について陽電子寿命測定および熱分析法を用いて調べた。開発した水素雰囲気その場陽電子寿命測定を用いて $\text{Ti}_{45}\text{Cr}_{40}\text{Mo}_{15}$ の水素吸蔵・放出過程における陽電子寿命変化を図 III.2.1.- (32) (a) に示す。水素吸蔵量が約 0.5 H/M の 1 水素化物相を形成する際に、陽電子寿命値が完全結晶(十分熱処理を施した格子欠陥の無い試料)の陽電子寿命値 120 ps に比べて 20 ps 程度増加した。陽電子寿命値の増加は、格子欠陥の導入を示す。さらに水素を吸蔵させると、水素化物相の相分率の増加とともに、陽電子寿命値は約 200 ps まで増加した。すなわち、二水素化物の成長とともに格子欠陥が形成されることを示唆している。水素放出後も陽電子寿命値は依然高い値であった。すなわち、1 水素化物相を形成する際に格子欠陥が導入され、1 水素化物から 2 水素化物相への相変態において、さらに高密度の格子欠陥が導入されたことを示している。また、導入された格子欠陥は、水素放出過程において回復することはなかった。すなわち、本合金系は一回の水素吸蔵反応で多量の格子欠陥が蓄積されるため、耐久性が良くないと考えられる。

水素吸蔵・放出後の $\text{Ti}_{45}\text{Cr}_{40}\text{Mo}_{15}$ について各温度で熱処理を施した後に陽電子寿命測定を行い、多成分解析により含まれる格子欠陥の種類を同定し、各格子欠陥の熱的安定性を評価した。結果を図 III.2.1.- (32) (b) に示す。陽電子寿命値と相対強度の変化から、450 K ~ 800 K の温度範囲において空孔がクラスタリングしながら回復していることがわかる。また、転位は 1000 ~ 1400 K の温度域で回復することがわかった。また、1 水素化物までしか水素を吸蔵していない試料についても同様の結果が得られた。この結果は、水素の吸蔵・放出に伴い空孔と転位の両方が導入され、それぞれの回復温度は異なることを示している。

次に、水素吸蔵・放出後に $\text{Ti}_{45}\text{Cr}_{40}\text{Mo}_{15}$ 中に残留する水素の熱的安定性を TG-DTA を用いて評価した (図 III.2.1.- (32) (c)) , 昇温速度 : 45 K/min)。水素の放出は 500K 付近から開始し、2 段階で進行していることを示している。異なる昇温速度でも同様の傾向が確認できた。ピ

ーク分離を行った結果、高温側の水素放出温度域は陽電子寿命測定から得られた空孔の回復温度とよく一致した。このように空孔と残留水素の回復温度が一致する現象は、 LaNi_5 系合金においても報告されている。TG-DTA 測定結果を Ozawa の式でフィッティングした結果、高温側の水素の放出の活性化エネルギーは一般的な空孔の拡散の活性化エネルギーより若干高い値であった。したがって、水素吸蔵・放出後に材料中に残留した水素の一部は空孔と結合してより安定な状態になっているものと考えられる。図 III.2.1.-(33)に示すように、温度上昇とともに水素は空孔と複合体を形成した状態で拡散が可能となり、表面まで複合体の状態で拡散し、表面において水素が放出されると考えられる。とくに BCC 固溶体合金においては残留水素がより多いことが実用上の問題となっているが、残留水素量を減少させるためには、試料内部に形成される空孔の濃度を低減することが効果的であるといえる。すなわち、試料内部に形成される空孔濃度を低減することにより、残留水素量の減少、および有効水素移動量の増加が実現できる。

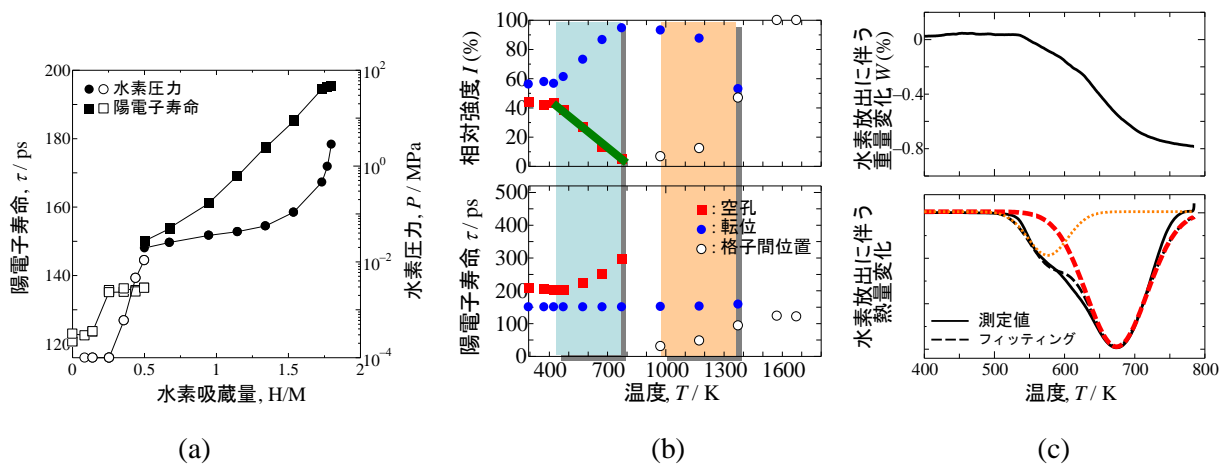


図 III.2.1.-(32) 水素雰囲気その場陽電子寿命測定及び格子欠陥と残留水素の熱的安定性の評価

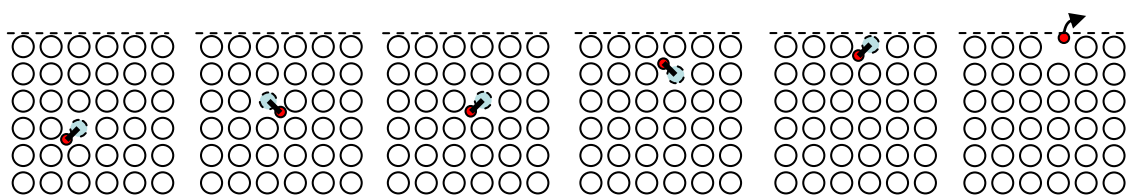


図 III.2.1.-(33) 空孔の回復挙動の模式図. 上面が合金表面. ○金属, ●水素, ●空孔

② LaNi_5Cu 合金の水素吸蔵・放出に伴う空孔形成・回復挙動の観察

LaNi_5Cu は耐久性に優れた材料として知られている。この良好な耐久性の原因を調べるために、開発した水素雰囲気その場陽電子消滅実験装置を用いて、格子欠陥の形成・回復挙動の観察を行なった。図 III.2.1.-(34)に LaNi_5Cu の水素吸蔵放出過程についてその場観察した結果を示す。図 III.2.1.-(34) (a) に示すように水素吸蔵量が 0.4 H/M を越えると陽電子寿命値が上昇した。これは水素吸蔵量が 0.4 H/M を越えたときに、空孔が形成され、水素吸蔵量とともに

空孔濃度が増加したことを意味している。また、水素放出時には陽電子寿命値が減少し、水素吸蔵前とほぼ同じ値となった。これは水素吸蔵過程で形成された空孔が水素放出とともに回復したことを示している。すなわち、水素吸蔵過程において空孔が形成されるが水素放出時に回復し、水素吸蔵前と同様の無欠陥の状態に戻ることを意味している。LaNi₅Cu では他の合金系とは異なり、格子欠陥が試料中に残留しないことが耐久性を良くしている原因であると考えられる。この結果は、水素吸蔵・放出前後の試料について大気中で測定する従来の方法では観察できない現象で、その場観察手法を確立したことで初めて確認できたものである。また、形成された空孔のサイトを同定するために行なった CDB 測定結果を図 III.2.1.-(34) (b)、(c)に示す。水素吸蔵(b)・放出(c)過程の比率曲線は、水素吸蔵とともに比率曲線が純 La の曲線に近づき、水素放出とともに水素吸蔵前の状態に戻っていることを示している。このことは、陽電子の La 原子に属する電子との消滅割合が水素吸蔵とともに増加し、水素放出とともに水素吸蔵前の状態に戻ったことを意味している。LaNi₅ 系合金では水素吸蔵とともに La に隣接する原子位置に空孔が導入される、すなわち Ni 空孔が導入されることが、実験的に初めて示された(図 III.2.1.-(35))。本結果は、格子欠陥の蓄積を抑制する、ないしは、形成された格子欠陥を回復させることで耐久性を向上させる可能性があることを示唆している。

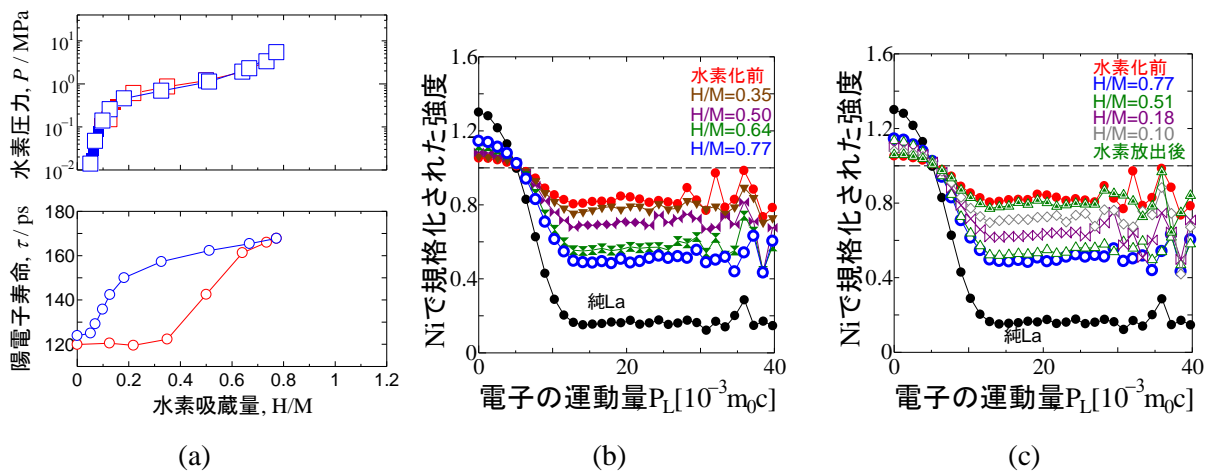


図 III.2.1.-(34) LaNi₅Cu で得られた水素雰囲気その場陽電子消滅測定結果

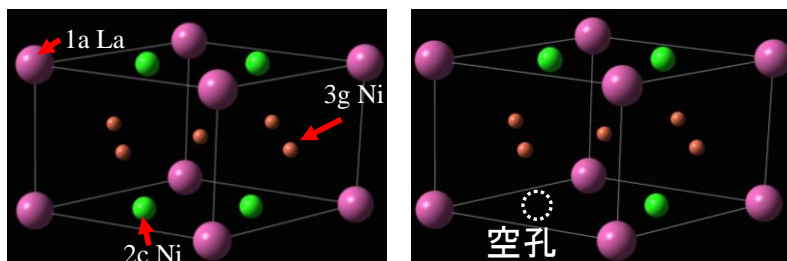


図 III.2.1.-(35)
LaNi₅ の結晶構造および空孔形成サイト

2.1.3.3 透過型電子顕微鏡を用いた欠陥構造および微細構造の解析

金属系水素貯蔵材料では水素吸蔵・放出過程で 20%以上もの体積変化が起こり、そのひずみを緩和するために多くの材料で格子欠陥が導入される。格子ひずみや格子欠陥の導入は、水素吸蔵・放出途中、あるいは吸放出後に多くの水素貯蔵材料で見られる X 線回折ピークのブロードニングに対応すると考えられてきた。近年では X 線や中性子回折のその場測定により、水素吸蔵・放出過程における金属-水素固溶体および水素化物の格子ひずみ・結晶子サイズの変化などが詳細に報告されている。しかしながら回折法で求められた結果は、材料が均一な組成、組織であると仮定して解析したものである。平均的な構造についての定量性には優れるが、部分的な面間隔のずれ、原子配列の乱れを含む格子ひずみ・欠陥などの実際の構造を決定するには、顕微鏡的手法を用いて評価する必要がある。

金属系水素貯蔵材料について顕微鏡的手法を用いた解析では、 LaNi_5 系金属間化合物について、いくつかのグループが透過電子顕微鏡 (TEM) 観察を行い、1 サイクル目の吸蔵・放出圧差の大きい系で $\{2-1-10\}$ 面に平行な転位が多数導入されることを報告している。他にはジルコニウム (Zr) やバナジウム (V) などの純金属について、水素化物の生成と成長に注目した TEM 観察が行われている。しかしながら、他の金属間化合物や合金については水素化・脱水素化途中での微細組織や、水素吸蔵・放出により導入される格子ひずみ・欠陥の構造についての情報は少ない。

本研究では、格子ひずみや欠陥の構造を決定するために最も有力な手法である TEM を用いて、 AB_5 や BCC 他の金属系水素貯蔵材料の組織変化を明らかにすること、特に水素吸蔵・放出後に導入される格子欠陥の構造を決定することを目的とした。 AB_5 は電池の負極材料などとして既に実用化されている材料であるが、水素吸蔵・放出過程の微細組織については理解されていない点も多く、また室温で速やかに水素吸蔵・放出し、置換元素・量を変えることにより、水素平衡圧と水素吸蔵量などの特性が変化するため、評価する材料として最も適当な材料であると考えた。BCC 合金は室温付近で最大 3 wt% 以上の水素吸蔵量を有し、車載用水素貯蔵タンクなどへの応用が期待されている材料であるため、評価の対象として選択した。またこれら二つの材料は結晶構造が異なる他、機械特性も大きく異なる (AB_5 は脆性、BCC は延性) ため、格子欠陥導入メカニズムを比較・評価し、他の結晶構造・機械特性を持つ材料へ一般化していくために最も適当であると考えた。

① LaNi_5 系金属間化合物に導入される格子欠陥の詳細解析

LaNi_5 系金属間化合物について、アーク溶解により置換元素・量を変えた試料を作製し、熱処理による均質化処理や室温での $P-C$ 曲線測定などを行うとともに、水素吸蔵・放出前後の材料組織を TEM 観察した。その結果、1 サイクル目の水素吸蔵・放出圧差の大きい LaNi_5 ,

LaNi_{4.5}Cu_{0.5}, LaNi_{5-x}Fe_x (0.05 ≤ x ≤ 1.2), LaNi_{5-x}Al_x (x ≤ 0.1) では {2-1-10} 面に平行な a タイプ転位その他、{0001}面に平行な c タイプ転位が観察された (図 III.2.1-(36) (a), (b))。これらの転位の間隔は前者が 10–50 nm, 後者が 100–500 nm であり、この値から転位密度を計算すると、それぞれ 10¹¹cm⁻¹ と 10¹⁰cm⁻¹ と求められた。一方、水素吸蔵・放出圧差の小さい LaNi_{4.75}Sn_{0.25}, LaNi_{4.5}Si_{0.5}, LaNi_{5-x}Al_x (x > 0.1) では、水素吸放出 1 サイクル後に転位などの格子欠陥は観察されなかった。

a タイプおよび c タイプ転位はともに {01-10} 面上にバーガースベクトルを持つ刃状転位である。このことから、これらが導入された LaNi₅系化合物では図 III.2.1-(36)(c)に示すように {01-10} 面が水素-金属固溶体と水素化物の界面であり、a タイプ, c タイプ転位はそれぞれ a 軸, c 軸方向の格子定数差を緩和するミスフィット転位であると考えられる。

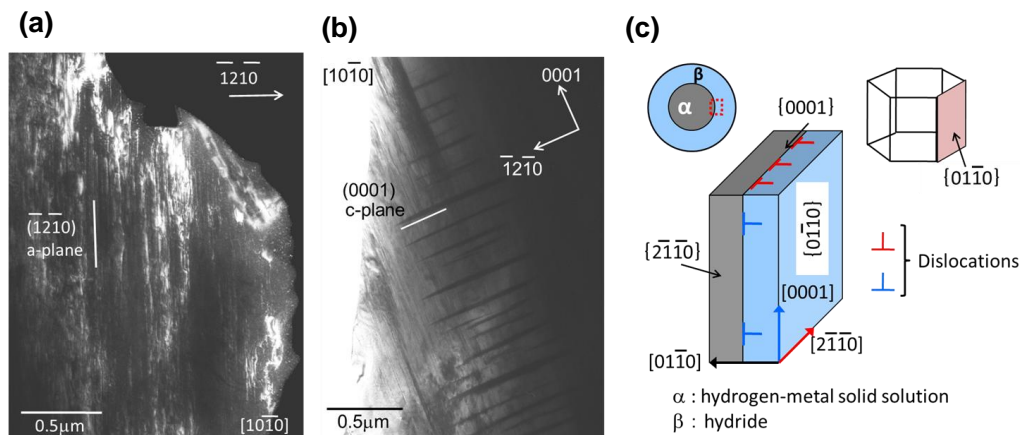


図 III.2.1-(36) 水素吸蔵・放出 1 サイクル後の LaNi_{4.5}Fe_{0.5} に形成されていた a タイプ転位 (a)と c タイプ転位(b)および LaNi₅ 系の水素吸蔵時の水素固溶体／水素化物界面の構造模式図(c).

ミスフィット転位の間隔は、界面を挟む固溶体と水素化物の格子定数差で決められ、例えば LaNi_{4.8}Fe_{0.2} で a タイプ転位の間隔は 8 nm, LaNi_{4.75}Sn_{0.25} の場合は 11.0 nm と計算される。このように LaNi₅ の Ni を他の金属で置換しても、水素化物と固溶体の a 面がその界面で同じ方位を持って接続していると仮定して、その格子定数差から求めたミスフィット転位の間隔は大きく変化しない。したがって、水素吸蔵・放出後の LaNi_{4.75}Sn_{0.25}, LaNi_{4.5}Si_{0.5} などで転位が形成されないのは、水素化途中での水素化物と固溶体の配向性 (界面の面方位) や、水素化物の形態・サイズ等が異なることがひとつの要因として考えられた。

②Ti-V-Mn 系 BCC 固溶体合金に導入される格子欠陥の詳細解析

LaNi₅ とは結晶構造や機械特性の異なる Ti-V-Mn 系体心立方 (BCC) 固溶体合金について、

水素吸蔵・放出前後の材料組織を TEM により観察した。

観察した試料はアーク溶解により仕込組成を変えて水素吸蔵圧、吸蔵量などの特性の異なるものを作製し、室温にて *P-C* 曲線を 5 回測定した。*P-C* 測定前後の試料について TEM 観察を行ったところ、図 III.2.1.-(37)(a)のように水素吸蔵前後のすべての BCC 相において(101)面に沿って細かいひずみコントラストが観察された。図 III.2.1.-(37) (a)の高分解能像をフーリエ変換し、(101)面からの回折点だけを抽出して逆フーリエ変換すると図 III.2.1.-(37) (b)の像が得られ、このひずみコントラストは刃状転位成分を持つ格子欠陥に相当するものと考えられた。また、ひずみコントラストはそれぞれの試料の水素吸蔵放出前後で変化は見られなかったが、V 量の多い BCC 相では 5 nm 以下の間隔で観察された箇所が多かったのに対し、他の試料では 10–20 nm 以上のやや広い間隔で観察された。エネルギー分散型 X 線分光 (EDS) 分析においても、ひずみコントラストの間隔が狭く、刃状転位を含む欠陥密度の高い領域では、V の多い組成であることが確認された。

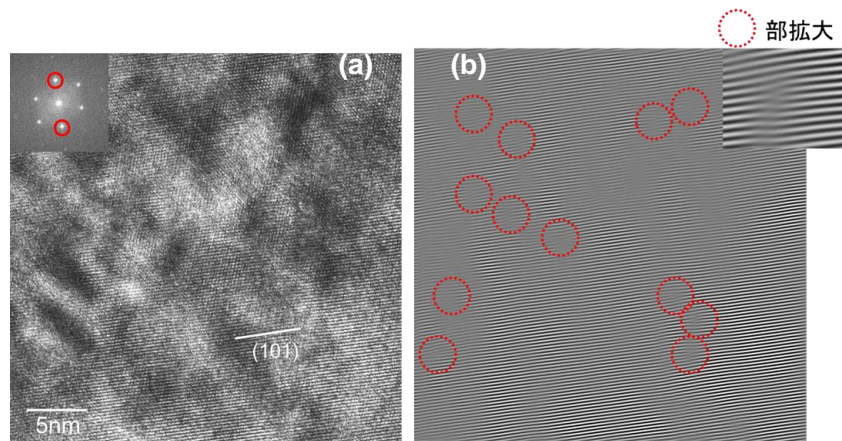


図 III.2.1.-(37) 水素吸蔵・放出 5 サイクル後の $\text{Ti}_{0.8}\text{V}_{1.4}\text{Mn}_{0.8}$ の TEM 格子像 ($[010]_{\text{BCC}}$ 入射) (a)とその逆フーリエ変換像(b); 赤丸は刃状転位.

P-C 曲線測定後の試料では、細かいひずみコントラストの他、BCC 相の(101)面に平行に数 nm から数十 nm の間隔で双晶境界と積層欠陥が観察された。このことは、BCC 相が水素化する過程で $[001]$ 軸がより大きく伸びるため、せん断応力が生じてこれらの欠陥が形成されることを示している。さらに、*P-C* 曲線測定後の試料に一部含まれている面心立方 (FCC) 構造の対称性を持つ水素化物では、(1-11)面に平行に双晶境界が見られたことから、Ti-V-Mn 系の水素化反応は、BCC 相の(101)面と FCC 相の(1-11)面が平行関係を保ちながら進むと考えられる。しかしながら、一般的に双晶境界は必ずしも BCC 相と FCC 相の界面で形成されないことから、水素化時にミスフィット転位が形成される LaNi_5 系金属間化合物とは水素化物の成長様式 (大きさ、分布など) が異なる可能性がある。

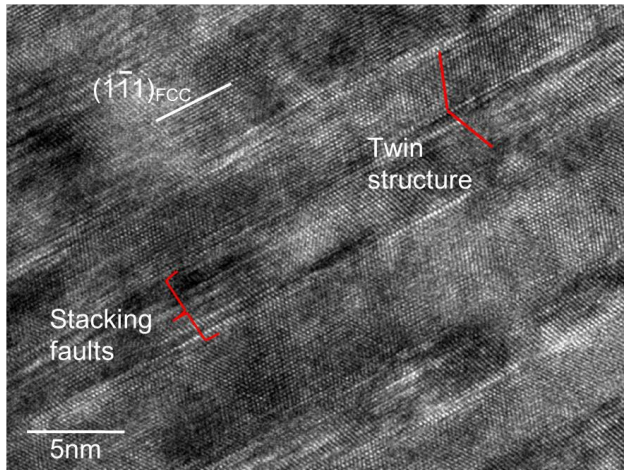


図 III.2.1.- (38) 水素吸蔵・放出 5 サイクル後の $Ti_{0.9}V_{1.1}Mn_{1.0}$ の TEM 写真 ($[110]_{FCC}$ 入射). 双晶構造と積層欠陥が観察される.

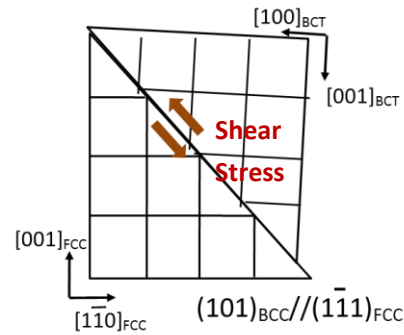


図 III.2.1.- (39) 双晶形成の模式図. $(101)_{BCC}$ と $(1-11)_{FCC}$ が平行関係を保ちながら水素化が進むことを表したものの.

以上の結果から、Ti-V-Mn 系 BCC 固溶体合金では、LaNi₅ 系と異なり、水素吸蔵前から格子欠陥が多く形成されており、水素吸蔵・放出反応により双晶境界と積層欠陥が導入されることが明らかになった。初期欠陥が多いことは、純金属などの他の BCC 系材料に比べて活性化が容易であることなどに関係していると推察される。水素吸蔵・放出により形成される双晶境界や積層欠陥は、BCC 合金の有効水素貯蔵量や繰り返し特性に影響を及ぼすものと考えられるが、今後詳細に調べる必要がある。

2.1.3.4 透過型電子顕微鏡用 Ex-situ セル付試料ホルダの開発

透過型電子顕微鏡 (TEM) でその場観察する方法は、カーボンや窒化ケイ素などの隔膜で試料を挟んで保持する「in-situ 観察用隔膜型ガス環境ホルダ」を用いて試料近辺のみにガスを導入して観察する方法と、TEM 本体鏡筒部に「差動排気システム」を設けて鏡筒内ポールピース (対物レンズ) 付近にガスを導入して観察する方法とがある。前者は主に強度の優れた隔膜の開発、後者はガス導入により電子線発生源に損傷を与えないようなシステムの開発により、いずれも大気圧付近までガス導入して観察することが可能になってきている [1,2]。しかしながら、試料近辺にガス層があると電子線が散乱され、高分解能観察が難しくなる。現状では、加速電圧 1000 kV の超高压環境 TEM で 1000 Pa 付近までガス導入して微粒子の格子像を観察した例が報告されているが [3]、金属系水素貯蔵材料の反応機構解析に適用するにはまだいくつかの課題がある。

本研究では、1000Pa から大気圧付近で水素化する金属系水素貯蔵材料を対象とし、反応過程の構造を格子レベルの高倍率で TEM 観察することを目的に、観察用ホルダに保持した試料を水素化し、TEM 観察を ex-situ で行う「ex-situ セル付試料ホルダ」とそのホルダ専用の「ガ

「環境調整装置」を開発した。このホルダは TEM に挿入した状態で、図 III.2.1.-(40)のように試料保持部を ex-situ セル内に出し入れすることができ、大気中に触れずに水素化途中の構造を TEM 観察することが可能である。Ex-situ セル内には大気圧 (0.1 MPa) まで流量を制御しながら水素またはアルゴンガスを導入することができる。また、試料付近を 500°C 程度まで加熱することができるため、ex-situ セル内で加熱して水素化させたり、鏡筒内で加熱しながら脱水素化反応をその場観察したりすることも可能である。この活用例については、2.1.7 に述べる。

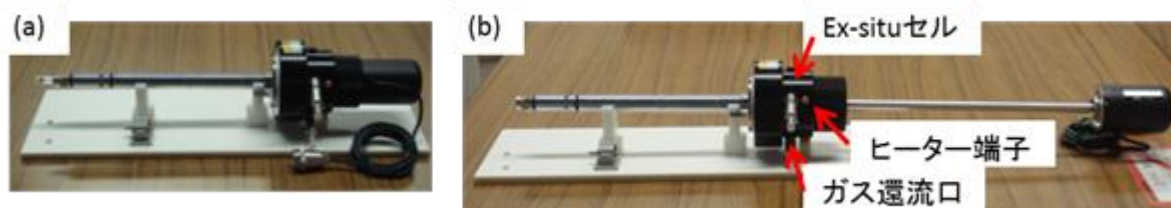


図 III.2.1.-(40) Ex-situ セル付 TEM 試料ホルダ;(a)TEM 観察時(左先端に試料), (b)先端試料保持部を Ex-situ セル内に格納した状態.

2.1.3.5 走査型プローブ顕微鏡を用いたナノ構造の解析

ナノ構造の観察からは結晶粒のサイズや形状、表面酸化の有無や粒界の偏析などの、材料の反応温度、反応速度、活性などに影響する情報が得られる。そこで、これらの構造と特性の関係を明らかにするため、ナノ構造変化のその場観察手法の開発に取り組んだ。走査型プローブ顕微鏡はプローブと呼ばれる探針と試料間に発生するトンネル電流や原子間力を検出し、表面の情報を得る。原理的に電子線や真空を必要とせず、水素雰囲気中での材料観察が可能である。これまでも同手法によって水素雰囲気中で構造観察が可能なシステムが開発されており、マイクロオーダーでの構造変化の観察例が報告されている[1-2]。ただし、より微細なナノオーダーの構造変化の観察および反応の前後で一貫して同じ箇所を観察することは困難だった。また、装置システムに試料を導入する際に大気曝露することから、表面酸化の影響が無視できなかった。そこで本プロジェクトでは試料を大気曝露せずに導入できる試料交換室を開発し、ナノオーダーの構造変化を一貫して同じ箇所を観察する手法の開発に取り組んだ。

図 III.2.1.-(41)に開発したその場観察システムの写真を示す。顕微鏡本体は耐圧容器内に設置され、容器内の雰囲気は水素を 1 MPa まで加圧できる。試料ホルダには加熱ヒーターが組み込まれており、試料を 500°C まで加熱できる(真空中の場合。水素中では 200°C まで)。これにより水素貯蔵材料の反応条件に応じた温度・水素圧力にて試料を観察することができる。圧力および温度変化によって観察位置が変化するが、予備実験によって圧力変化・温度変化に応じた観察位置の変位量を求めておき、その場観察時に同じ箇所を追従して観察するノウハウを確立した。

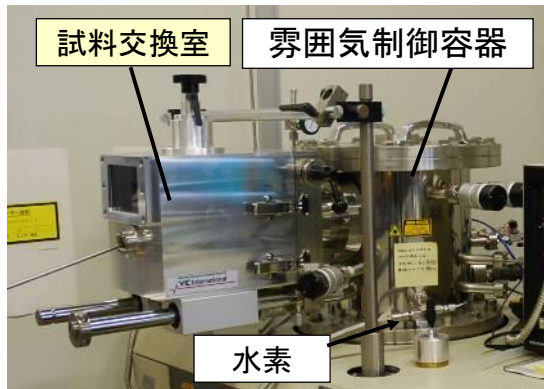


図 III.2.1-(41)
その場観察用高圧水素中
走査型プローブ顕微鏡

本システムを用い、水素貯蔵材料のモデル物質である Pd 薄膜の水素貯蔵・放出過程をその場観察した (図 III.2.1-(42))。Pd 薄膜は 20-50nm の結晶粒からなるが、水素貯蔵によって粒が凝集・変形する様子をとらえた[3]。これは水素貯蔵に伴って結晶格子が膨張し、結晶粒が膨張することによって互いに押し合い、粒子間に圧縮応力が発生していることを示している。水素との反応に伴うナノ構造の変化をその場観察することに成功し、本システムがナノスケールの構造変化観察に有効であることを示した。

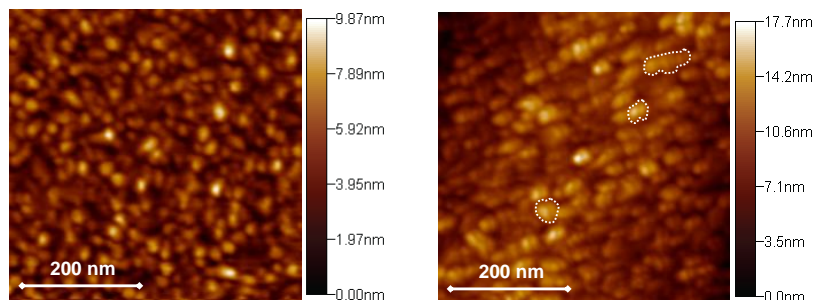


図 III.2.1-(42) 走査型プローブ顕微鏡による Pd 薄膜の表面観察像 (左:大気中、試料は直径 20-50nm の結晶粒からなる。右:水素 1MPa 中、結晶粒が変形・凝集している様子を観察。)

次に、試料交換室を用いて MgH_2 ナノファイバーをシステム内に導入し、観察した[4]。 MgH_2 ファイバーは気相合成によって作製し、試料交換室を用いることによって大気中での表面酸化の影響を極力排除した。気相合成した MgH_2 ファイバーは単結晶であり、図 III.2.1-(43)に示すように表面に亀裂や粒界はなく、連続している。水素を放出させると、粒界が発生し、多結晶化する様子が観察された。これは、水素放出が核形成・成長機構に従って進行することを示している。すなわち、 MgH_2 単結晶の表面に水素を放出するサイトがいくつかあり、そのサイトを起点として MgH_2 が Mg へ相変態 (水素放出) している。一方で、大気に曝露し、表面に酸化膜を形成した試料は異なる水素放出挙動を示した (図 III.2.1-(44))。酸化膜に覆われた MgH_2 ファイバーは多結晶化による粒界の発生が観察されず、結晶性を保ったまま水素を放出していることが分かった。これは、表面酸化によって水素放出および Mg 相の核形成・成長の起点となるサイトが減少したことを示す。これまで、水素吸蔵放出の反応機構は反応速度の解析などから推定されることが主だったが、本研究ではその場観察によって反応機構

を解明することができた。また、試料交換室を用いることによって試料表面の酸化を抑制し、酸化膜による反応挙動の差異を明確に論じることができた。以上の結果より、本研究にて開発したその場観察走査型プローブ顕微鏡システムは、結晶粒のサイズや形状などのナノ構造の変化や、表面酸化の有無による挙動の差異を観察し、反応機構の解析に有用であることを示した。

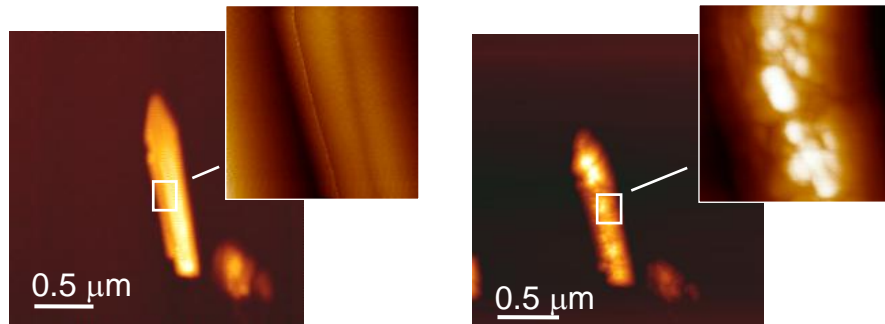


図 III.2.1-(43) 走査型プローブ顕微鏡による MgH_2 ファイバーの観察像（左：真空中、室温、試料は直径 200–1000nm の繊維状単結晶である。右：300°Cにて水素放出したのち、室温に冷却した試料、真空中。多結晶化し、20–50 nm の結晶粒に分裂している様子を観察。）



図 III.2.1-(44) 走査型プローブ顕微鏡による、大気曝露した MgH_2 ファイバーの観察像（左：真空中、室温、試料は直径 200–1000nm の繊維状単結晶である。右：300°Cにて水素放出したのち、室温に冷却した試料、真空中。）

[1] Y. Suzuki, H. Enoki, E. Akiba, Ultramicroscopy 99 (2004) 221–226.

[2] Y. Suzuki, H. Enoki, E. Akiba, Ultramicroscopy 104 (2005) 226–232.

[3] I. Matsumoto, K. Sakaki, Y. Nakamura, E. Akiba, Applied Surface Science 258 (2011) 1456–1459.

[4] I. Matsumoto, J. Matsuda, Y. Nakamura, E. Akiba, Materials Transactions, 52 (2011) 481–485.

2.1.4 水素貯蔵材料の研究動向および先端的測定手法に関する調査

(産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門、計測フロンティア研究部門)

①H19 年度

海外では、Gordon Research Conference (米国、7月)、IEA Hydrogen Implementing Agreement, Task 22 meeting (オランダ、9月)、1st Polish Forum on Fuel Cells and Hydrogen Technologies (ポーランド、9月)、MRS 2007 Fall meeting (米国、11月)の各会議において、最新の研究動向について情報収集を行った。米国や欧州では、重量密度ターゲットを重視した無機系材料(とくに錯体化合物)の研究開発が中心であるが、金属系としてはラーベス相合金の高圧水素化による錯体型水素化物への変化についての研究や、積層型構造をもつ合金の水素化と構造変化の研究など、新しい観点の研究も報告された。その他、Mgをナノサイズ化あるいは薄膜化することにより特性改良する試みが比較的多く報告された。実験手法としては、放射光X線を用いた解析として、錯体系化合物の熱分解反応の時間分解測定や、酸化物の還元反応の時間分解PDF測定などの報告例があり、同様の手法が金属系材料の構造解析へ応用できる可能性を見出した。エネルギー技術研究所(ノルウェー)では、中性子回折手法についての情報交換を行い、とくに石英セルを用いた水素雰囲気での測定の耐圧性とデータクオリティなどについて議論した。フリー大学(オランダ)においては、Mg系薄膜の合成および特性評価手法の最先端の情報を得ることができた。エネルギー研究所(オランダ)、ナノ材料研究所(ドイツ)においても研究動向および先端的測定手法の調査を行った。再委託先の米国ロスアラモス研において、中性子グループの大友SL、計算グループの水関氏とともに研究打合せを行い、双方のもつ技術内容や今後の研究課題などをプレゼンテーションした後、今後の協力の進め方について議論した。国内においても、学会、シンポジウム、フォーラム等において、研究動向についての情報収集を行った。

②H20 年度

海外では、アメリカ中性子科学会(米国、5月)、DOE 水素プログラム Annual Merit Review (米国、6月)、金属—水素系国際会議 MH2008 (アイスランド、6月)、The Ny-Alesund Symposium (ノルウェー、6-7月)、IEA Hydrogen Implementing Agreement, Task 22 meeting (イタリア、10月)、AsiaNANO2008 国際会議(シンガポール、11月)の各会議において、最新の研究動向について情報収集を行った。DOEのReviewでは、DOEの開発ターゲットを満たす可能性のある材料のみが研究の継続対象となることから、無機錯体系が少なくなり、代わりにアミノボレインのような化学系と吸着材料が中心となってきている。錯体系の課題である反応低温化と反応速度の向上の方策を見出すのは未だ困難なようであった。スピルオーバー機構を活用した(と解釈されている)8重量%の吸蔵データが1つの話題となっていた。詳細はさらに検討が必要であるように見受けられた。一方、水素貯蔵材料で最も大きな国際会議であるMH2008は400名以上の参加で盛況であり、こちらでも無機系・化学系へのシフトが顕著にみられた。金属系の発表は比較的小なもので、日本の企業から、電池材料と燃料電池自動車用水素タンクの2件の招待講演があり、多くの聴衆を集めていたことから、実用可能性のある材料として研究者の興味の対象であることが伺えた。9月には、ロスアラモス国立研、NEDO、産総研が共同で第3回のワークショップを米国サンディエゴに

て開催した。米国からは化学系材料が中心の報告があり、日本からは金属系、無機系材料など多岐にわたる報告があった。中性子を活用した構造研究もメインピックの1つであった。また、エネルギー技術研究所（ノルウェー）において、研究動向について意見交換するとともに、双方で研究している La-Mg-Ni 系積層型合金の合成・水素化方法および構造解析方法について情報交換した。国内においても、学会、シンポジウム、フォーラム等において、研究動向についての情報収集を行った。

③H21 年度

海外では、日中水素貯蔵材料セミナー（中国広州、4月）、IEA Hydrogen Implementing Agreement, Task 22 meeting（韓国、4月）、Gordon Research Conference（イタリア、7月）、サステナブル・グリーンケミストリー国際会議（シンガポール、8月）、アジア・パシフィック NMR シンポジウム（韓国、10月）、MRS 2009Fall meeting（米国ボストン、11-12月）などの各会議において、最新の研究動向について情報収集を行った。米国、欧州からの報告では、引き続き化学系、錯体系での反応温度低下と反応速度向上を狙った研究が多く、ボロハイドライドと金属水素化物の複合化、新しいボロハイドライド化合物の探索、NH_x と BH_x または AlH_x といった複数の錯イオンを含む新しい化合物の探索などの傾向がみられた。また、Mg 系や錯体系のナノ構造化・ナノ複合化による特性改良の試み、カーボン系吸着材料の探索、AlH₃ の再水素化の試みなども報告された。12月には、ロスアラモス国立研、NEDO、産総研が共同で第3回のワークショップを米国ボストンにて開催した。HYDRO-STAR から金属系材料・無機系材料・計算科学の成果が報告され、米国からはロスアラモス研や他の国立研から化学系材料や中性子を用いた構造解析について報告があり、情報交換や議論が行われた。国内においても、学会、シンポジウム、フォーラム等において、研究動向についての情報収集を行った。

④H22 年度

海外では、世界水素エネルギー会議（ドイツ、5月）、日米基礎科学ワークショップ（米国、6月）、金属—水素系国際会議 MH2010（ロシア、7月）、MRS 2010Fall meeting（米国、11-12月）、環太平洋化学会（米国、12月）などの各会議において、最新の研究動向について情報収集を行った。MH2010 には約 300 名の参加があったが、米国からの参加者が少なかったため、前回、前々回に比べて、錯体系・化学系材料の報告が減少し、金属系の報告の割合が多くなった。金属系では、積層型合金の報告(La-Mg-Ni 系、A₅B₁₉型化合物)、高圧 in situ XRD 測定など、当グループに関連のある報告があった。最初に行われた Plenary talk では、燃料電池自動車に積む水素タンクに求められる性能、高圧ガスタンクとの競争の観点から水素貯蔵材料がねらうべき性能についての自動車業界の認識と、エネルギー変換のための物質として十分なエネルギー密度を確保するためには、水素をどのような形態で含む材料が望ましいかという材料科学者側の議論が示され、求められる貯蔵密度と使用条件の両立の難しさが改めて浮き彫りにされた。8月には、ロスアラモス国立研、NEDO、産総研共同のワークショップが米国サンフランシスコにて開催された。化学系、炭素系、金属系材料の研究に加え、安全性、規格、タンク等システムの構築まで幅広い分野について報告され、議論が行われた。当グループからは、ロスアラモス研と共同で進めている中性子全散乱装置 NPDF における水

素雰囲気下での測定ができる環境の整備、そのための試料ホルダの開発と試験結果、それに加えて、Mg-Co系およびTi-V系材料のPDF法を用いた局所構造解析の結果を紹介した。国内においては、水素貯蔵フォーラムを3月に東京・台場にて開催し、成果発信および産業界からの意見収集を行った。その他、学会、シンポジウム、フォーラム等において、研究動向についての情報収集を行った。

⑤H23年度

海外では、DOE水素プログラム Annual Merit Review (米国、5月)、水素・燃料電池国際会議 (ドイツ、6月)、MRS 2011 Spring meeting* (米国、4月)、Gordon Research Conference* (米国、7月)、国際結晶学会* (スペイン、8月)、Positron study of defect (オランダ、8月)などの各会議において、最新の研究動向について情報収集を行った(*印の学会では、金属系グループの成果を招待講演として発表した)。MRSなど米国の学会では、アミドボレイン系、とくにメタルアミドボレインの研究が多く報告された。複数の金属元素を共存させた材料の合成、アルカリ土類ボロハイドライドとの複合化についての進展があった。Gordon Research Conferenceでは、新物質の探索として、カーボンとメタル、錯体化合物と他物質などのコンポジットを対象とするものが多く報告された。その他、錯体化合物や化学系材料の安定性の制御の方策に関する研究、ナノ粒子の合成と水素化特性に関する研究、中性子・透過型電子顕微鏡・アトムプローブ法などを用いた構造や組織の解析に関する報告、材料を用いた貯蔵タンクの設計と実証に関する報告等があった。国際結晶学会では、X線・中性子を用いた小角散乱および全散乱測定とナノ構造解析のセッションが設けられ、これら手法の材料科学への応用が1つのメインピックであった。とくに水素貯蔵材料やLiイオン電池材料などエネルギー貯蔵材料へのPDF法の適用に関して注目度が大きくなりつつある。Positron study of defectは陽電子を用いた格子欠陥に関する会議であり、様々な材料中の格子欠陥の評価例と新しい測定手法の開発についての報告があり、金属系水素貯蔵材料での解析に役立つ情報が得られた。国内においては、学会、シンポジウム、フォーラム等において、研究動向についての情報収集を行った。

2.1.5 ロスアラモス国立研究所との共同研究

(産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門 - 再委託 米国ロスアラモス国立研究所)

水素貯蔵材料の特性向上のための最も重要な知見の1つは、材料中の構成原子の配列、とくに水素の存在位置である。これらはX線回折、中性子回折、透過型電子顕微鏡(電子回折)などを用いて解析される。しかしながら、広く用いられるX線回折や透過型電子顕微鏡を使った構造解析の場合、水素からのシグナルは他の元素に比べてはるかに小さいため、水素の位置を決めることは困難である。一方、水素は中性子とは強い相互作用を示すため、中性子回折では水素を十分に捉えることが可能である。そのため、中性子回折は水素貯蔵材料の研究にとって不可欠な手法といえる。(実際は、軽水素Hを用いると非干渉性散乱により回折データの質が低下するため、代わりに重水素Dを用いるのが一般的である。以下に示す実験でも重水素を使用した。)

金属系水素貯蔵材料は基本的には複数の元素からなる合金であり、合金組成の調整（部分置換など）により平衡水素圧力やその他の水素化特性を調整できることが大きな特徴である。このような特性変化は、水素サイトの環境を含む水素化物の構造に起因するはずである。ただし、いわゆる「結晶構造」は平均的な構造であるため、多元系合金のような複雑な系においては結晶構造からのみではメカニズムの詳細が十分に理解できないことも多い。この場合、より重要なのは水素の周りの金属原子の配位状態、水素の局所配置などの「局所構造」である。したがって、水素も捉えることが可能な局所構造解析手法が強く望まれる。

最近発展してきた局所構造解析方法の1つは、中性子または放射光 X 線全散乱データに基づく二体分布関数法(PDF 法)である。二体分布関数(PDF)とは、距離 r だけ離れた位置にある原子のペアの数の分布を表す関数である。PDF は、結晶から生じるブラッグ反射とバックグラウンドに含まれる散漫散乱の両方からなる全散乱データを、正確な補正の後にフーリエ変換することにより得られる。PDF パターンを得るには長距離の周期構造が必要ないため、これまでは主に液体、ガラス、アモルファスなどの構造解析によく用いられてきた。最近では、ナノ結晶、ナノコンポジットや乱れの大きい結晶性材料にも用いられるようになったが、これまで水素貯蔵材料への適用例はほとんど報告がなかった。今回、我々は、アモルファスに近い材料から結晶性の材料まで様々な水素貯蔵材料について PDF 法の適用を試み、この方法の適用可能性について評価するとともに、材料の局所構造に関する有意義な解析結果を得ることができた。また、PDF 解析ではとくに乱れた構造を扱うことが多いため、その構造モデルの構築や適当な改良の方法を見出すことが課題である。そこで PDF 解析により導かれた構造をベースに計算手法を用いて複数の構造モデルの作成を試み、PDF 解析へのフィードバックによる解析の高精度化の可能性を検討した。

PDF 解析を行うには、広いエネルギー範囲*、かつ高エネルギー領域*での統計のよいデータが必要である (*: より正確には運動量遷移 Q の範囲と高 Q 領域)。このようなデータは、パルス中性子源または第3世代放射光 X 線源を用いて初めて得られる。米国ロスアラモス国立研 Lujan 中性子散乱センターに設置された中性子粉末回折装置 NPDF は、とくに中性子 PDF 実験のために設計された装置であり、この装置で得られるデータは、通常の結晶構造解析と PDF を用いた局所構造解析の両方に用いることができる。我々は、NPDF において水素圧力下での「その場(in situ)測定」を可能とするための水素耐圧性試料セルおよび試料セルへのガス供給システムを開発し、水素貯蔵材料の水素吸蔵状態での結晶構造と局所構造を同時に解析できる環境を整えた。

2.1.5.1 中性子全散乱装置 NPDF のための in-situ 測定セットアップの構築

①重水素ガス供給ライン

図 III.2.1-(45)は、試料セルに重水素ガスを供給するために構築したガスラインの写真である。基本的な構成は、P-C 曲線を測定するためのジーベルツ装置と同様で、ガスの導入側、排気側、試料セルへの供給側の3方向に備えられたバルブと、圧力ゲージ、ガスホルダ、安全のためのリリース弁である。圧力は最大 5 MPa まで使用可能である。後述のように、試料

セルの冷却も可能なため、温度および圧力変化により多くの水素化反応を捉えることが可能となった。また、このガスラインおよび試料セルの内容積をあらかじめ測定しておくことにより、P-C 曲線を測定しながら中性子回折データを測定することも可能である。測定例は 2.1.5.2 に示す。

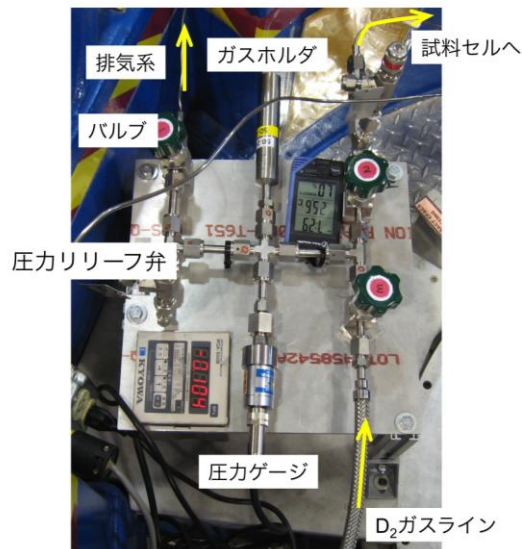


図 III.2.1-(45)
NPDF 装置での In-situ 中性子
全散乱実験のため構築された
重水素ガス供給ライン

②中性子全散乱用水素耐圧試料セルの開発

In situ 測定により質の高いデータを収集するには、水素圧力下で使用可能な試料セルの開発が不可欠である。我々は当初、様々な材質の使用可能性を調査したが、NPDF の特徴である PDF 解析が確実にける質の高いデータを得るためには、材質としてバナジウムを用いるのが最適であるという結論に達した。バナジウムは中性子に対してごくわずかな散乱しか示さないが、他の材質ではブラッグピークまたは大きなバックグラウンドが回避できず、PDF 解析の精度を担保できないことがわかったためである。

そこで、我々は2つのタイプの水素加圧可能なバナジウム試料セルを作製した。図 III.2.1-(46)(a)はロスアラモスの NPDF チームが作製したもの(LANL セル)、図 III.2.1-(46)(b)は我々産総研が作製したセル(AIST セル)である。もともと LANL セルは低温測定用として、AIST セルは室温付近用として作製したが、どちらも低温～室温で使用可能である。セルの円筒部分の厚みとして、LANL セルは 1 mm, AIST セルは 0.5 mm と 1 mm の 2 種類を作製した。図 III.2.1-(46) (c)は LANL セルと AIST セル(厚み 0.5 mm)に試料を入れず、セルのみを測定した回折データである。どちらのデータも明瞭なブラッグピークのないパターンを示し、PDF 解析に適していることを確認した。とくに AIST セルのデータはセルからの回折がほぼ無視できるほど小さく、良質なデータの収集に適している。

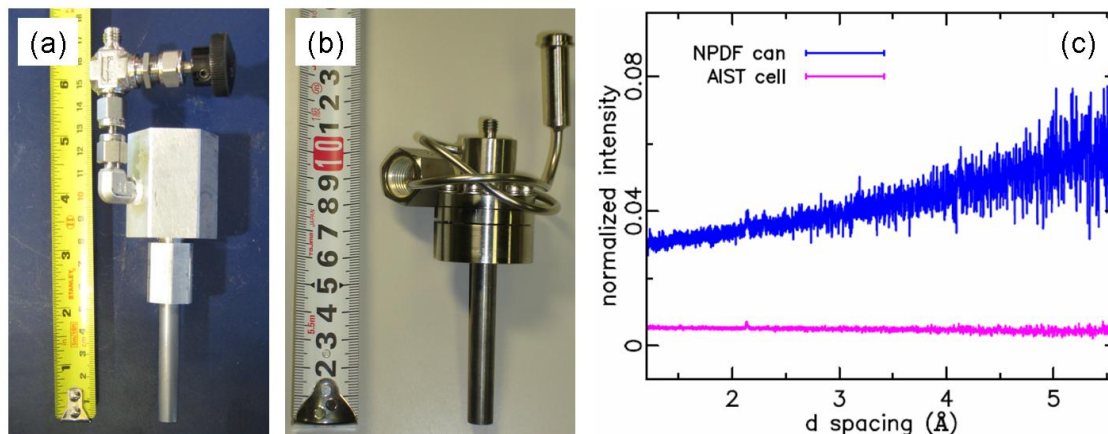


図 III.2.1-(46) 重水素ガスを加圧下での in-situ 測定のために開発されたバナジウム製試料セル。(a) ロスアラモス国立研にて作製, (b) 産総研にて作製, (c) 2つの試料セルからの中性子回折シグナルの比較

③In-situ 測定用セットアップ

図 III.2.1-(47) (a)に室温での in-situ 測定用セットアップの写真を示す。試料セルは図 III.2.1-(47) (b)に示すフランジタイプの試料セルホルダに取り付けられ、装置の真空槽へと導入される。低温測定用のセットアップでは、図 III.2.1-(48) (a)のように冷却部(displex)と水素導入ラインを試料セルの上部に取り付け、同様に真空槽へと挿入される。この冷却システムでは 100K まで冷却が可能である。

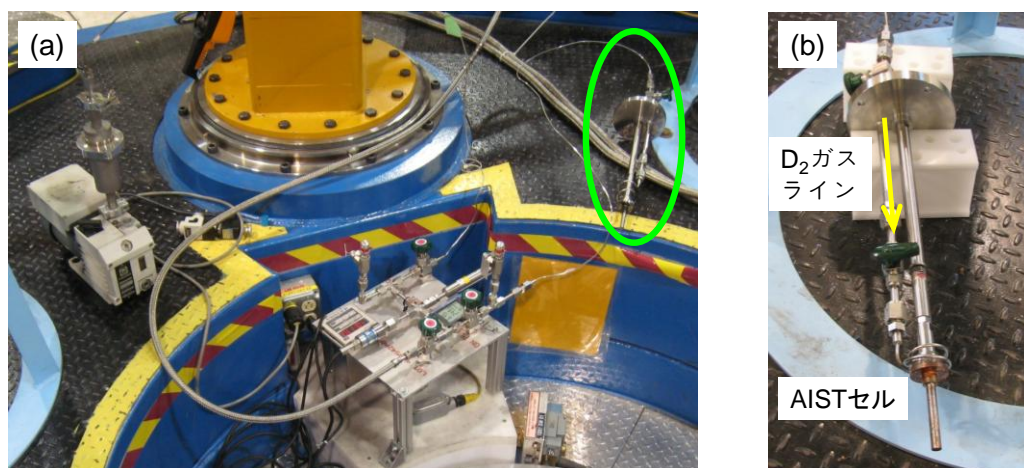


図 III.2.1-(47) (a) 室温での in-situ 測定用セットアップ. 右上の楕円で示すのがフランジタイプの試料セルホルダ. (b) フランジタイプの試料セルホルダに接続された AIST セル(拡大)

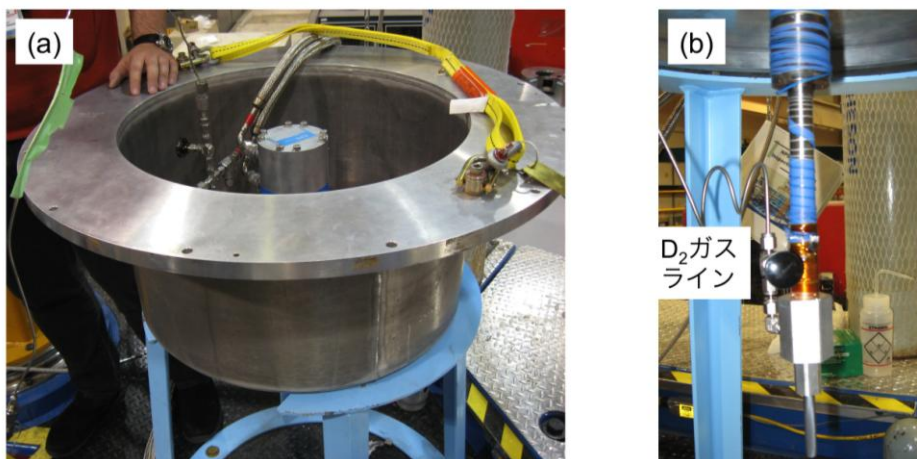


図 III.2.1-(48) (a) 低温での in-situ 測定用セットアップ. (b) LANL セルを冷却部に取り付けた様子

2.1.5.2 NPDF を用いた水素貯蔵材料の構造解析

①メカニカルアロイングで作製した Mg_xCo_{100-x} の構造解析

Mg と Co をある比率で混合しメカニカルアロイングすると、 $20 \leq x \leq 63$ の範囲で準安定な Mg_xCo_{100-x} が生成する [1]。Mg-Co 2 元系状態図において唯一の化合物である $MgCo_2$ ($=Mg_{33}Co_{66}$) は水素を吸蔵しないことが知られているが、産総研は、メカニカルアロイングで作製した Mg_xCo_{100-x} ($x > 33$) が室温で水素を吸蔵することを報告している [2]。Mg の多い組成ほど多くの水素を吸蔵する。吸蔵された水素は 373K の真空中においても放出されず、安定な水素化物が生成していることを示唆している。

この材料の特性を理解するために、まず $Mg_{50}Co_{50}$ の構造と水素の占有位置の解析を試みた。実験室の X 線回折測定では、ブラッグピークは観察されずアモルファスにみられるブロードな回折パターンを示したため、構造解析が困難であった。次に高分解能透過顕微鏡により観察したところ、 $Mg_{50}Co_{50}$ のアモルファスマトリクスの中に 5 nm 以下の微結晶が観察され、約 20 nm サイズ毎の分析では、組成はほぼ均一であった [3]。電子回折パターンは BCC 構造を示唆した。

そこで、NPDF において $Mg_{50}Co_{50}$ を測定し、PDF 解析に着手した。中性子データと相補的に利用できる放射光 X 線データをアルゴンヌ国立研にて収集し、併せて活用した。図 III.2.1-(49) (a) に示す PDF は、初期モデルとして採用した BCC 構造モデル (Mg と Co の固溶体) では説明できないことがわかった。すなわち、この材料は BCC 構造より複雑な構造をとることが示唆された。

詳細な解析の結果、中性子・X 線両方の PDF を説明できるのは、 $MgCo_2$ と Mg_2Co の 2 種類の原子配列をもつ領域 (ここではドメインと呼ぶ) が混在するモデルであることがわかった。PDF パターンがみられるのが 15 Å までであることから、それぞれのドメインのサイズは 1 ~ 2 nm であることが示唆された。このモデルでは、水素は Mg_2Co ドメインに吸蔵され、 Mg_2CoH_5 に近い水素化物を生成すると考えられる。

モデルの妥当性を検証するために、Mg/Co 比の異なる Mg_xCo_{100-x} 試料の PDF についても調べたところ、組成の違いは、含まれる $MgCo_2$ と Mg_2Co の比の違いで説明できることがわかった。すなわち、Mg 量が増加すると Mg_2Co が増加して $MgCo_2$ が減少する、Co 量が増加するとその逆の変化が起こるといのように、すべての組成が 2 種類のドメインの混在モデルで説明できた。また、 Mg_2Co ドメインのみが水素を吸蔵する仮定を用いて各組成の水素吸蔵量を計算したところ、計算値は実験値をよく説明できることもわかった (図 III.2.1.- (49) (c))。今回の解析により、メカニカルアロイングで合成された Mg_xCo_{100-x} は、通常解析手法から予想された Mg と Co がほぼ均一に固溶した状態ではなく、ナノレベルで混在した $MgCo_2$ と Mg_2Co ドメインからなっていることが示された。さらに、それぞれのドメイン内での原子配列、ドメインのおおよそのサイズも知る事ができた。また、水素化物中の水素は Mg_2Co ドメインに存在することも示された。このように、PDF 解析は、通常の回折法では解析が困難な物質についても、多くの重要な構造情報を引き出すことができる。

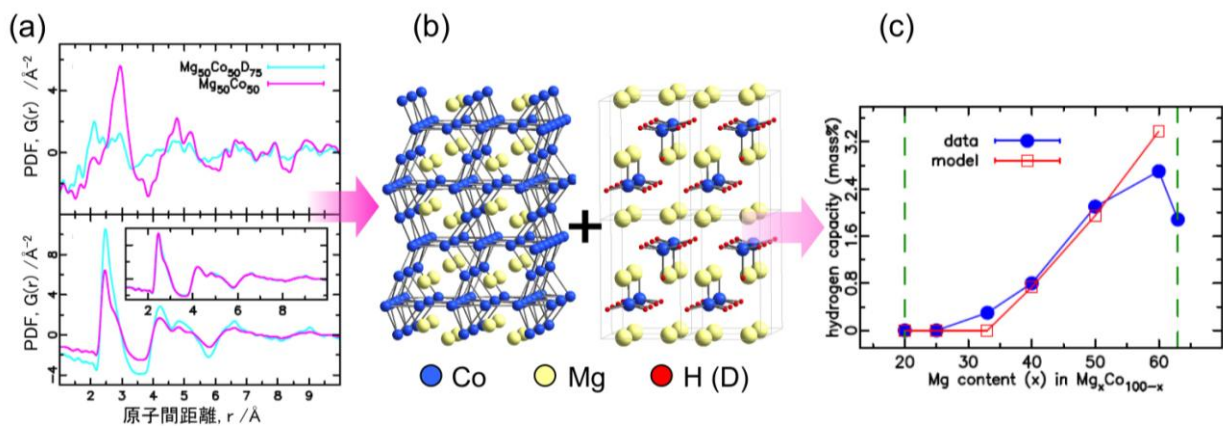


図 III.2.1.- (49) (a) $Mg_{50}Co_{50}$ と $Mg_{50}Co_{50}D_{75}$ の中性子(上)および X 線(下)PDF パターン. (b) $MgCo_2$ (左), Mg_2CoH_5 (右)の構造モデル. (c) Mg_xCo_{100-x} の水素吸蔵量の組成依存性. 実験(●), $MgCo_2 + Mg_2CoH_5$ モデルに基づく計算値(○)

- [1] Zhang, Y.; Tsushio, Y.; Enoki, H.; Akiba, E. *J. Alloys Compd.* **2005**, 393, 147-153.
- [2] Shao, H.; Asano, K.; Enoki, H.; Akiba, E. *Scripta Materialia* **2009**, 60, 818-821.
- [3] Matsuda, J.; Shao, H.; Nakamura, Y.; Akiba, E. *Nanotechnology* **2009**, 20, 204015.

② $Mg_{2-x}RENi_4$ の結晶構造および局所構造の解析

「2.1.1.2 ②その場中性子回折・全散乱法を用いた $Mg_{2-x}Pr_xNi_4D_{-4}$ の結晶構造および局所構造解析」に記載

③ $LaNi_5Cu$ の中性子全散乱-PCT 同時測定

$LaNi_5Cu$ 合金では、水素吸蔵過程において吸蔵量が 0.4 H/M を越えると空孔が形成されることを in-situ 陽電子消滅実験より見出した (2.1.3.1 に記載)。In-situ X 線回折測定においても、

同程度の水素濃度以上で格子定数の変化量が変わったり、導入される格子ひずみが増加したりすることがわかった。このような空孔形成や格子ひずみの増加の原因を解明するために、 LaNi_5Cu 合金について PCT 測定と In-situ 中性子全散乱測定の同時測定を行い、水素吸蔵過程における結晶構造、局所構造、格子ひずみ、水素の占有サイトの変化の解析を試みた。

図 III.2.1.-(50)に中性子全散乱測定と同時測定した PCT 曲線を示す。PCT 測定と in-situ 中性子全散乱測定の同時測定に成功したのは、本研究が初めてである。本合金は相変態しないため、2相共存領域に相当する平坦なプラトーを示すことなく水素を吸蔵することがわかっており、本測定でも同様の結果が得られた。PCT 曲線の各点において測定した中性子回折パターンおよび全散乱データを変換して得た PDF を示す。水素吸蔵量の増加に伴い、中性子回折パターンでは高い d 値側にピークがシフトするだけで、新たな相の回折パターンは出現しなかった。すなわち相変態することなく、格子のみが連続的に膨張することが確認された。また、水素吸蔵量が 0.4H/M を超えたところから、回折パターンのピーク幅が大きくなる傾向を示した。PDF では水素吸蔵量の増加とともに、 1.66 \AA に金属-水素関連のピークが出現し、他のピークは距離の長い方向にシフトした。また、水素吸蔵量の増加とともに二体分布関数のピーク幅が広がった。今後、より詳細な解析により、局所構造、格子ひずみ、水素の占有サイトについての情報を得る予定である。

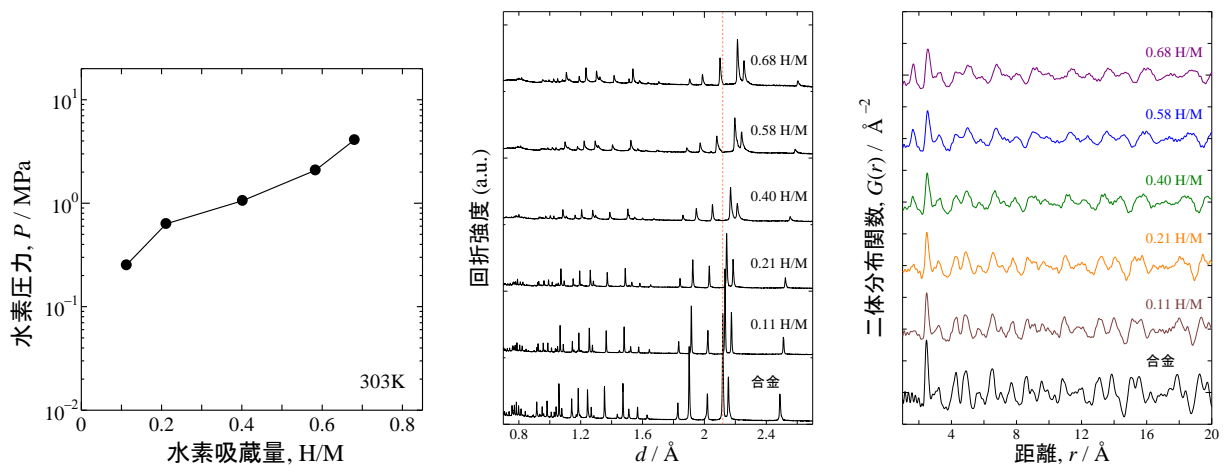


図 III.2.1.-(50) LaNi_5Cu の in-situ 中性子全散乱測定で得られた PCT 曲線(全散乱との同時測定)、中性子回折パターン及び二体分布関数(PDF)

2.1.5.3 計算手法を用いた構造モデリングの検討

2.1.5.2①に述べた $\text{Mg}_{50}\text{Co}_{50}$ 水素化物の局所構造解析では、 MgCo_2 と Mg_2CoH_5 が共存するモデルを仮定し、実験データをほぼ矛盾なく説明することができた。本節では、 Mg_2CoH_5 の構造モデルの妥当性と改良の可能性をさらに検討し結果を構造解析にフィードバックすることを目的として、 $\text{Mg}_2\text{CoH}_n (n=0\sim 5)$ について密度汎関数法 (DFT) によるモデリングを試みた。計算コードは VASP を、ポテンシャル関数としてウルトラソフト擬ポテンシャルを用いた。

まず、安定相として存在が報告されている Mg_2CoH_5 について、既報の構造モデルをベースとして $2\times 2\times 2$ の超格子を作成し、エネルギーカットオフ値の最適化と格子の緩和を行った結果、得られた格子定数は実験値の 2% 以内に収束し、この計算方法が妥当であることを確認した。

H の数の少ない $\text{Mg}_2\text{CoH}_n (n=0\sim 4)$ を含めて可能性を検討するために、 $[\text{CoH}_n]^{4+} (n=0\sim 5)$ で表される錯イオンのモデリングを行った。各組成について、とりうる構造 (図 III.2.1.-(51)) についてエネルギー計算を行った。気相での最も安定な構造は、線形 ($n=2$)、T 字型 ($n=3$)、四面体型 ($n=4$)、ピラミッド型 ($n=5$) となった。

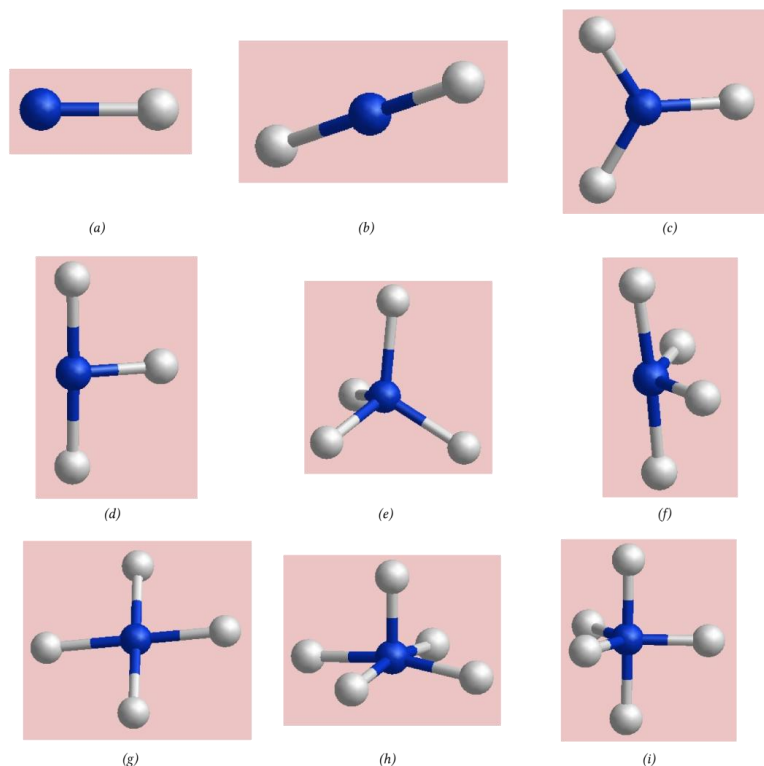


図 III.2.1.-(51) $[\text{CoH}_n]^{4+}$ 分子クラスターの構造モデル: (a) 線形 (2原子), (b) 線形 (3原子), (c) 平面三角形, (d) T 字型, (e) 四面体, (f) シーソー型, (g) 平面四角形, (h) ピラミッド型, (i) 三角両錐体.

Co-H 距離と部分電荷の値 (表 III.2.1.-(2)) は、 n の値の変化に伴いある傾向に従って増加

または減少するものと予想されたが、実際は単調な変化は示さなかった。

次に、 Mg_2CoH_5 構造をテンプレートとして、 $[\text{CoH}_5]^4$ 錯イオンを $[\text{CoH}_n]^4 (n = 3\sim 4)$ で置換し、構造を緩和し安定化させた。 $n = 4$ では、 $[\text{CoH}_4]^4$ が四面体型をとった場合には distortion が大きくなるためエネルギーが高くなり、 $[\text{CoH}_4]^4$ が平面四角形をとる場合のエネルギーが最も低くなることがわかった (図 III.2.1.-(52) (a),(b))。 $n = 3$ では、T字型の2種類の配置 (T字が c 軸に垂直 or 平行に配列) とピラミッド型のモデルを計算し (図 III.2.1.-(52) (c)-(e))、T字型の錯イオンが c 軸に平行に配列したモデルが最もエネルギー的に安定であることを見出した。また、これらの構造モデルから得られた格子定数は構造によって異なっていた (表 III.2.1.-(3))。

表 III.2.1.-(2) $[\text{CoH}_n]^4$ 分子クラスターの Co-H 結合距離と Mulliken 電荷

	structure	r(Co-H1) (Å)	r(Co-H2) (Å)	Mulliken q(Co)
$[\text{CoH}_5]^4$	sq. pyramid	1.42	1.62	-3.5
$[\text{CoH}_4]^4$	tetrahedral	1.73	-	-3.4
$[\text{CoH}_3]^4$	t-shape	1.46	1.61	-3.7
$[\text{CoH}_2]^4$	linear	1.68	-	-3.7
$[\text{CoH}]^4$	-	1.63	-	-3.9

表 III.2.1.-(3) $\text{Mg}_2\text{CoH}_n (n = 3\sim 5)$ の格子定数および格子体積の計算値

	a(Å)	c(Å)	v(Å ³)
Mg_2CoH_5	8.87	13.14	1034
Mg_2CoH_4 4(a)	8.90	12.67	1003
Mg_2CoH_4 4(b)	9.03	12.60	1027
Mg_2CoH_3 4(c)	9.11	12.10	1001
Mg_2CoH_3 4(d)	9.02	12.56	1020
Mg_2CoH_3 4(e)	8.79	12.90	996

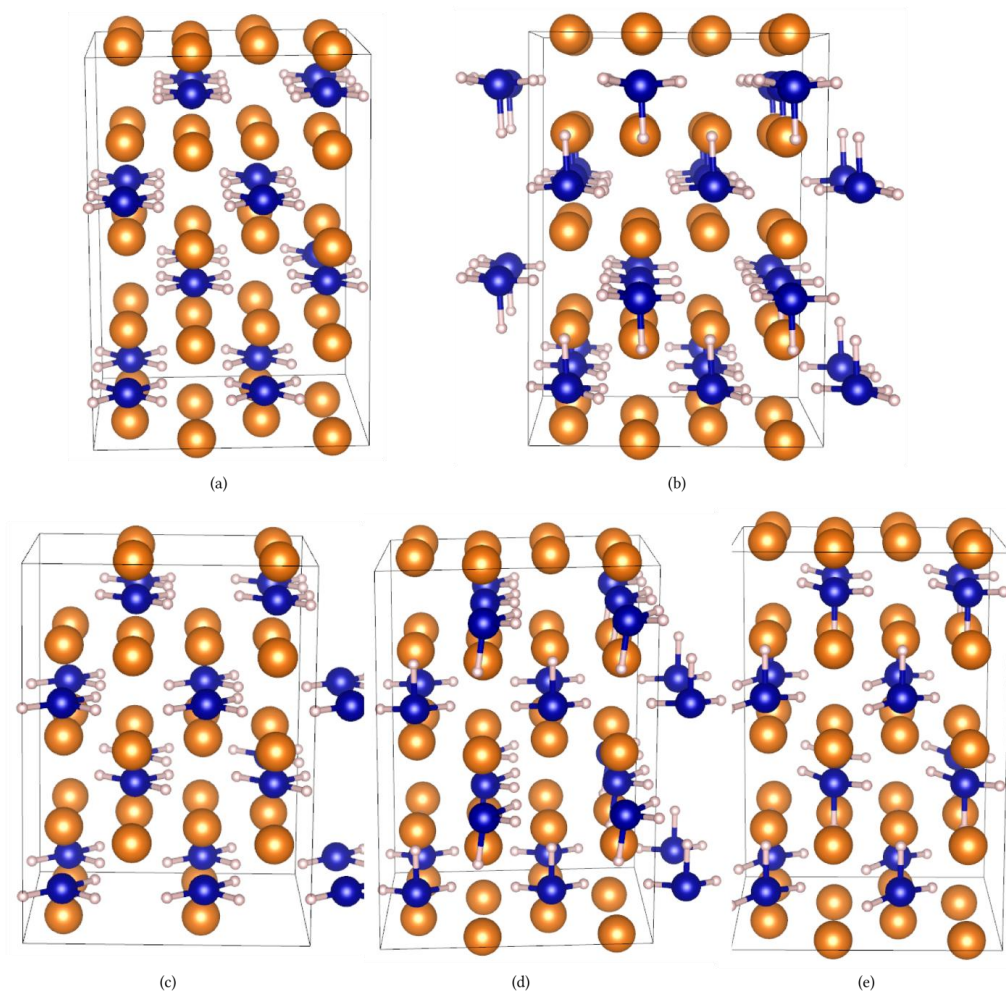


図 III.2.1-(52) 計算により導かれた Mg_2CoH_n ($n = 3-4$) の構造モデル. (a)四面体 Mg_2CoH_4 , (b) シーソー型 Mg_2CoH_4 , (c) T字型 Mg_2CoH_3 (model 1), (d) ピラミッド型 Mg_2CoH_3 , (e) T字型 Mg_2CoH_3 (model 2).

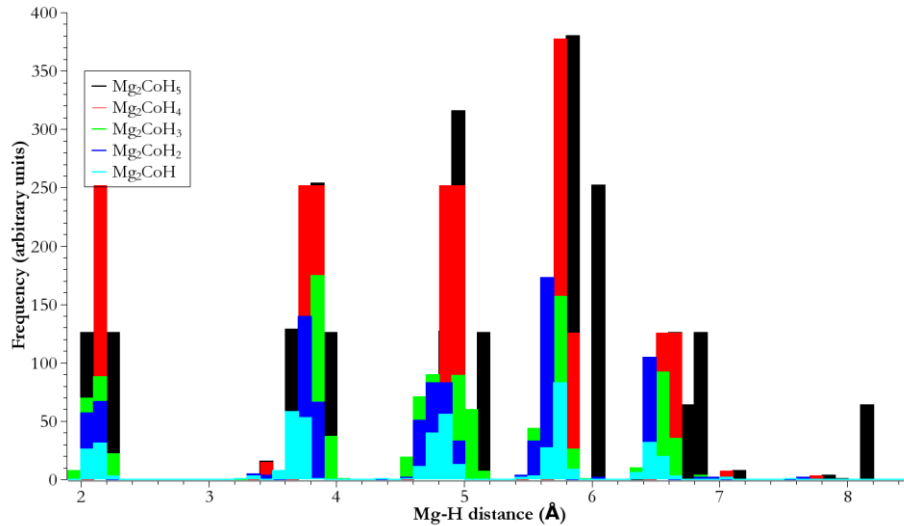


図 III.2.1.-(53) $Mg_2CoH_n (n = 1-5)$ 各構造モデルから計算された Mg-H 距離の分布

これらの構造モデルから PDF を計算して比較することにより、局所構造モデルを改良できる可能性があるとして期待された。たとえば、格子定数値の構造モデルによる違いが十分大きければ計算 PDF パターンに反映され、実験 PDF との比較により実際の構造に近いものが選別できる。また、図 III.2.1.-(53) に示すように、各構造モデルから計算された Mg-H 距離の分布は H の数の違いによって異なり、これはとくに中性子 PDF パターン中の各ピークの形状の違いが現れる可能性を示唆している。したがって、ピーク形状もモデルの妥当性を判断する指標となりうる。しかしながら、今回の実験 PDF データ、構造の乱れに起因して PDF の質がそれほど高くなく（図 III.2.1.-(49) (a)上段の水色で示すパターン）、しかも2つの局所構造のデータの重ね合わせとなっているため、結果として微妙なピーク位置やピーク形状でのモデルの妥当性の判別は困難であった。実験的に得られる PDF のデータの質が高い場合には、今回のように計算した複数の構造モデルから確からしいものを選択し、それを出発モデルとして PDF 解析に活かすことにより、より正確な局所構造を導くことが可能であると考えられる。

2.1.6 豊田中央研究所との共同研究

(産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門、計測フロンティア研究部門
—共同実施 豊田中央研究所)

BCC 構造をもつ合金の耐久性向上のメカニズムを明らかにするために、サイクル特性の異なる $V_{20}Ti_{25}Cr_{50}Mo_5$ 、 $V_{65}Ti_{12}Cr_{23}$ 、 $V_{64}Ti_{12}Cr_{23}Fe_1$ を作製し、水素化・脱水素化後試料の種々の測定・解析を行った。

豊田中央研究所において、合金試料、1 回水素化後・脱水素化後、10 回水素化後・脱水素化後試料を作製した。水素化後試料は、封止処理により、水素化状態が保持されていることを確認した。また、J-PARC において、中性子グループの協力を得て中性子回折測定を行い、豊田中央研究所にて解析を開始した。産総研において、それぞれの試料の TEM、固体 NMR、陽電子消滅、X 線全散乱を測定した。

① $V_{20}Ti_{25}Cr_{50}Mo_5$ 合金

まず、サイクル劣化が比較的大きい $V_{20}Ti_{25}Cr_{50}Mo_5$ について解析した。TEM では、2.1.3.3 に述べた Ti-V-Mn 系 BCC 合金と同様に数 nm 以下の周期のひずみコントラストおよび双晶が観察された。このひずみコントラストは上記合金で解析されているように刃状転位に起因するものと考えられる。固体 NMR スペクトルでは、水素化後試料では 2 水素化物相の水素に相当する非常にブロードなシグナル、脱水素化試料では 1 水素化物相の水素に相当する比較的シャープなシグナルを観測した。1 回水素化後の試料には、ブロードな 2 水素化物のシグナルの上にわずかにシャープな 1 水素化物シグナルが重なって観測され、水素化時に 1 水素化物がわずかに残存していることがわかった。10 回目水素化後の試料では、1 水素化物のシグナルの強度が数倍に増加した。サイクルに伴い 2 水素化物まで水素化しなくなる部分が増加することがわかった。陽電子消滅測定からは、1 回目の水素化により陽電子寿命値が約 120 ps から約 190 ps まで増加し、 $LaNi_5$ などと同様に、水素化により格子欠陥が導入されることがわかった。10 回目吸蔵後の陽電子寿命値は約 200 ps と増加したが、一方、放出後試料では 1 回目、10 回目とも 170 ps 近くで、ほとんど差がなかった。吸蔵後試料について、放射光 X 線を用いた PDF 解析を行った。PDF ピークは距離の増加に伴ってブロードになる傾向があり、このブロードニングを Q_{broad} というパラメータにより評価した (2.1.1.3 参照)。このパラメータは、格子欠陥、とくに転位の導入によって増加する傾向があることを別の BCC 合金において見出している。1 回目吸蔵後試料の Q_{broad} は、約 0.025 であったが、10 回目吸蔵後試料では約 0.05 へと増加した。この結果から、1 回目から格子欠陥欠陥が多く導入され、サイクルとともにそれが増加することが示唆された。

中性子を用いた水素化物の構造解析の場合、H の代わりに D (重水素) を使うのが常道であるが、V-水素系では同位体効果が知られていることから、実際に貯蔵に用いる H を用いて解析を試みることにした。H を用いると非干渉性散乱がとても大きくなるために解析が難しくなるが、リートベルト法で水素位置と占有率を解析した。概ね妥当な結果が得られた。水素放出後の試料については、水素濃度が小さいために解析の不確実性が大きく、さらに検討が必要とわかった。

②V₆₅Ti₁₂Cr₂₃、V₆₄Ti₁₂Cr₂₃Fe₁ 合金

次に、上記試料に比べてサイクル特性のよい V₆₅Ti₁₂Cr₂₃、V₆₄Ti₁₂Cr₂₃Fe₁ について同様の測定・解析を行った。TEM ではひずみコントラストおよび双晶が観察されたが、その密度は V₂₀Ti₂₅Cr₅₀Mo₅ より小さかった。V₆₅Ti₁₂Cr₂₃ の方が、V₆₄Ti₁₂Cr₂₃Fe₁ に比べて 1 サイクル後に双晶導入を示す電子回折線の分岐が若干明瞭に見られた。サイクル数による違いは、両試料とも明瞭には見られなかった。固体 NMR スペクトルでは、同様に 2 水素化物相、1 水素化物相の水素に相当するシグナルが観測されたが、V₆₅Ti₁₂Cr₂₃ では 1 回目吸蔵後試料にみられるシャープな 1 水素化物のシグナルの強度は V₂₀Ti₂₅Cr₅₀Mo₅ 合金の場合より小さく、10 回目吸蔵後でもごくわずかしき増加しなかった。V₆₄Ti₁₂Cr₂₃Fe₁ の吸蔵後試料では、1 水素化物のシグナルは全く観測されなかった。陽電子消滅測定では、今回は V₆₅Ti₁₂Cr₂₃ の吸蔵後・放出後試料のみ評価した。吸蔵後は 1 回目約 175 ps、10 回目約 190 ps と、V₂₀Ti₂₅Cr₅₀Mo₅ 同様増加傾向で、一方、放出後試料では寿命値は減少傾向であった。この手法では、試料の粉碎等処理の仕方により寿命値が敏感に変化するため、試料間の比較をするためには、合金粉碎後に歪みをとる処理をする、吸蔵・放出回数依存性をみるには同一試料でその場観察を行うなど、より注意深い扱いが必要と考えられ、進め方について今後検討することとなった。V₆₅Ti₁₂Cr₂₃ 吸蔵後試料の X 線 PDF 解析では、1 回目吸蔵後試料では $Q_{\text{broad}} \sim 0.03$ 、10 回目試料では $Q_{\text{broad}} \sim 0.04$ と、1 回目試料から 10 回目試料への Q_{broad} の増加分が V₂₀Ti₂₅Cr₅₀Mo₅ 合金に比べて小さかった。V₆₄Ti₁₂Cr₂₃Fe₁ の Q_{broad} は、1 回目吸蔵後試料で約 0.013、10 回目吸蔵後試料では約 0.025 となり、1 回目吸蔵後の値がより小さかった。

これらの結果と、2.1.1.3(PDF)、2.1.3.2(陽電子消滅)、2.1.3.3(TEM)での検討結果を考え合わせると、サイクル特性低下の原因として、

- 1) 欠陥（主に転位）の導入により、2 水素化物になりきれずに 1 水素化物として残る部分があるため、最大吸蔵量が小さくなる
- 2) 欠陥（主に空孔）の導入により、放出時に 1 水素化物中に残存する水素が増加するため、放出量が小さくなる

の 2 つが示唆された。今回解析した合金については、とくに 1 について組成間で顕著な差異がみられたため、1 回目水素化時の欠陥（主に転位）導入の抑制と、その後の欠陥量増加の抑制が耐久性向上により効果的であると考えられる。

2.1.7 微細構造および欠陥構造の解析

(産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門 - 再委託 九州大学)

①透過型電子顕微鏡による金属系水素貯蔵材料の構造解析

LaNi₅ 系金属間化合物について、1 サイクル目の水素吸蔵・放出圧差の大きい系では水素吸蔵放出後に a タイプおよび c タイプの転位が形成されていることを報告した。ミスフィット転

位の間隔は、界面を挟む固溶体と水素化物の格子定数差で決められるが、 LaNi_5 の Ni を他の金属で置換しても、水素化物や固溶体の格子定数差は大きく変化しないため、水素吸蔵・放出圧差の小さい系で転位が形成されていなかったのは、水素化途中での水素化物と固溶体の配向性や、水素化物の形態・サイズ等が異なることがひとつの要因として考えられた。

そこで大気圧より低い水素平衡圧を持ち、1 サイクル目の水素吸蔵・放出圧差の大きい LaNi_4Fe と吸蔵・放出圧差の小さい $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ について、水素吸蔵途中で取り出した試料を作製し TEM 観察した。その結果、水素量 0.3 H/M まで水素を吸蔵させて取り出した LaNi_4Fe の粒子表面では格子面間隔から水素化物と考えられる数 10 nm の結晶が観察されたのに対し、 $\text{H/M}=0.33$ の $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ では 10 nm 以下の配向性の異なる多結晶が観察された(図 III.2.1.-(54))。このように 1 サイクル目の水素吸蔵・放出圧差の大きい系では、反応途中での水素化物と固溶体の界面の向きがはっきりしていて面積も広く、ミスフィット転位が形成されやすい傾向が見られたが、水素吸蔵・放出圧差の小さい系では、水素化物と固溶体の界面は特定の面に限られず、(狭義の)ミスフィット転位以外の機構(クラック含む)でひずみが緩和されると推測された。水素化物の配向性の違いの理由としては、Ni を他の金属に置換することにより、水素化物と母相の固溶体との相対的な界面エネルギーの大きさが変化したことなどが考えられるが、これを裏付けるには計算手法等による解析が必要である。

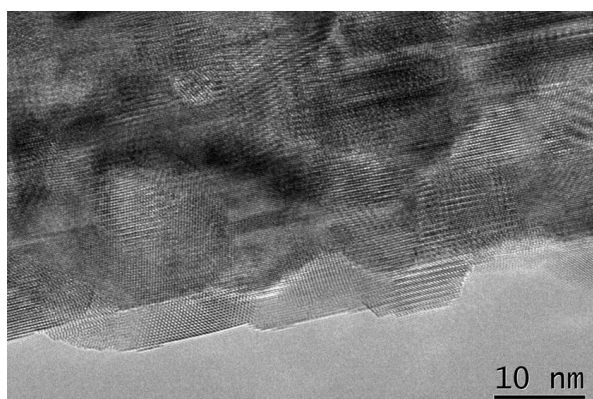


図 III.2.1.-(54)
水素吸蔵途中で取り出した
 $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ の TEM 写真. 粒子表面
に 10nm 前後の微結晶が観察さ
れる

Ti-V-Mn 系 BCC 合金では、水素吸蔵前から BCC の(101)面に平行に数十 nm から数 nm の間隔で細かいひずみコントラストが観察されること、また、水素吸蔵・放出反応により双晶境界と積層欠陥が導入されることを 2.1.3.3 で報告した。本節では水素平衡圧や繰り返し特性等に大きく影響すると考えられる Ti-V 組成比の影響を調べるため、全組成領域で BCC 固溶体を形成する Ti-V 二元系について、その二水素化物の TEM 観察を行った。これは産業技術総合研究所が PDF 解析用に作製した試料の提供を受けて行い、PDF 解析結果と比較することも目的とした。

$\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{0.8}\text{H}_2$ と $\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{H}_2$ で比較すると、後者の方が FCC の(111)面に平行な双晶境界や積層欠

陥が多く観察される傾向が見られた。これに対し、数 nm のひずみコントラストは $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{0.8}\text{H}_2$ の方で多く見られ、これは Ti-V-Mn 系で BCC の V 量が多い方がひずみコントラストが多く観察されることと一致していた。

Ti-V 基 BCC 合金系の TEM 観察結果をまとめると、V 量が多く比較的格子定数が小さい系では、格子ひずみ量が多く（密度が高く）、水素吸蔵・放出圧が高くなる傾向にあり、Ti 量が多く比較的格子定数の大きい系では、水素吸蔵過程で双晶境界と積層欠陥が多く形成され、水素吸蔵・放出圧は低くなる傾向が見られた。水素化途中で導入される双晶境界や積層欠陥は、水素の死蔵サイトになる可能性があるが、より詳細に繰り返し特性との関連性を調べる必要がある。

②透過型電子顕微鏡用 Ex-situ セル付試料ホルダの開発と応用

2.1.3.3 に述べたように、反応過程の構造を格子レベルの高倍率で TEM 観察することを目的に、観察用ホルダに保持した試料を水素化し、TEM 観察を ex-situ で行う「ex-situ セル付試料ホルダ」とそのホルダ専用の「ガス環境調整装置」を H21-22 年度に開発した。この装置により、5000 Pa 以下の水素吸蔵平衡圧を持つ金属粉を用いて、水素吸蔵前と 2000 Pa、0.09 MPa で水素ガスをそれぞれ 30 分程度還流させ、随時 TEM 観察を行ったところ、図 III.2.1.-(55) のように一部で粒子が粗大化し、電子回折パターンで面間隔の長いリングが現れる様子が観察された。また、 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ （平衡圧が 0.1 MPa 以下）について、0.1 MPa で水素を還流させた前後で TEM 観察を行ったところ、粒子表面に水素化物微結晶の生成が観察された。このように、常温・大気圧付近および高温・大気圧付近で水素吸蔵・放出する材料の水素吸蔵・放出過程の構造を観察することが可能となった。

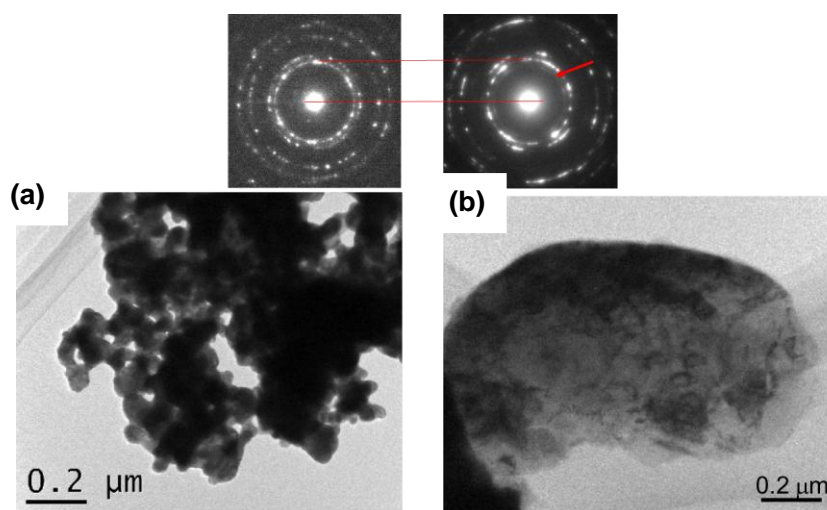


図 III.2.1.-(55) 金属粉を用いた Ex-situ セル付 TEM 試料ホルダによる観察例;(a)水素吸蔵前, (b)0.09MPa 水素環流後.

[1] T. Yaguchi, M. Suzuki, A. Watanabe, Y. Nagakubo, K. Ueda, T. Kamino, *J. Electron Microscopy*, 60 (2011) p. 217

[2] S. Isobe, A. Ono, H. Yao, Y. Wang, N. Hashimoto, S. Onuki, *Appl. Phys. Lett.*, 96 (2010) p. 223109

[3] 田中 信夫、楠 美智子、荒井 重男、齋藤 弥八、佐々木 勝寛、日本顕微鏡学会第67回学術講演会、(2011)

【研究開発項目毎の成果と目標達成状況】

※)◎:目標を大きく上回る成果、○:目標達成、△:一部未達、×:未達)

	目標と実施内容	成果	達成度 ^{※)}
2.1.1 結晶構造および局所構造の解析	1)粉末X線・中性子回折の手法を活用し、金属系水素貯蔵材料の結晶構造・局所構造解析の技術を確立する。 2)結晶構造・局所構造の解析結果から、水素吸蔵・放出反応特性の理解および反応機構を解明し、高性能な金属系水素貯蔵材料の開発指針を提示する。	P-C 曲線に沿ったその場X線・中性子回折測定環境の開発、PDF 法の金属系水素貯蔵材料への適用などにより、結晶構造・局所構造の高度な解析技術を確立した。解析結果に基づき、主に水素吸蔵量と水素化物の安定性に優れた材料を開発するための指針を提示した。	○ △
2.1.2 局所構造および水素の存在状態の解析	1)固体 NMR の測定・解析手法を高度化し、金属系水素貯蔵材料中の水素の存在位置・拡散挙動を解析する。 2)水素の存在状態の解析結果から、水素吸蔵・放出反応特性の理解および反応機構の解明し、高性能な金属系水素貯蔵材料の開発指針を提示する。	水素雰囲気下で測定可能な固体 NMR 装置の開発および MAS 法・金属核 NMR の金属水素化物への適用により、測定・解析手法の高度化を図った。水素存在位置と水素の拡散挙動の解析結果に基づき、反応速度向上に関する開発指針を提示した。	○ △
2.1.3 欠陥構造・ナノ構造の解析	1)陽電子消滅法、電子顕微鏡観察の手法を活用し、金属系水素貯蔵材料の欠陥構造・ナノ構造解析の技術を確立する。 2)欠陥構造・ナノ構造の解析結果から、水素吸蔵・放出反応特性の理解および反応機構の解明し、高性能な金属系水素貯蔵材料の開発指針を提示する。	P-C 曲線に沿ったその場陽電子消滅(寿命および CDB)測定装置の開発、水素雰囲気下 TEM 試料セルの作製、PDF 法による欠陥導入の解析など、欠陥構造・ナノ構造の高度な解析技術を確立した。解析結果に基づき、材料の繰り返し耐久性の向上のための指針を提示した。	○ △
2.1.4 水素貯蔵材料の研究動向	水素貯蔵材料の研究開発動向および本研究の推進に必	米国、欧州での学会を中心に、先端的測定手法に關す	○

よび先端的測定手法に関する調査	要不可欠な先端的測定手法に関する情報を得るために、米国、欧州等での海外調査および国内での調査を実施する。	る情報収集や研究動向調査を実施し、各開発項目の推進に活用した。	
2.1.5 ロスアラモス国立研究所との共同研究	ロスアラモス国立研究所が保有する中性子科学センター(LANSCE)を活用し、水素貯蔵材料のための高度な構造解析手法の研究を行う。とくに、中性子粉末回折装置(NPDF)を用いた結晶構造・局所構造の解析をすすめ、その手法を当プロジェクトでの中性子実験装置による研究へ応用し、発展させることを目指す。	ロスアラモス国立研で蓄積されてきた局所構造解析の技術を活用し、産総研で合成した材料の構造を解析した。また、NPDF装置においてその場中性子測定を可能とする水素化環境および試料セルの開発を行った。これらの成果の内容は中性子グループと共有しNOVAでのその場測定のセッティング構築およびデータ解析にも役立てている。	○
2.1.6 豊田中央研究所との共同研究	産業技術総合研究所の解析技術を用いて、豊田中央研究所において合成および性能評価された水素貯蔵材料の構造解析を行い、その結果をもとに共同で水素貯蔵性能の支配因子を検討し、性能向上への方策を見出すことを目指す。	サイクル特性の異なるBCC型材料を対象として、種々の手法を用いて構造解析を実施し、耐久性低下の要因の候補を抽出した。	○
2.1.7 微細構造および欠陥構造の解析	透過型電子顕微鏡を用いて得られる知見に基づく材料開発の指針の提示を目的として、金属系水素貯蔵材料の微細構造および欠陥構造の解析を行う。	豊田中研(2.1.6)および産総研(2.1.3)で合成されたBCC型合金・水素化物試料についてTEM観察を行い、欠陥形成の解析結果に基づき、耐久性低下の要因について検討した。	○

【成果の意義】

- ・ 本研究において開発された種々のその場測定技術は、世界的に見ても最高水準のものであり、産業界で開発された新規材料の解析や改良研究に役立てることができる。現在、共同実施先である豊田中央研究所より試料提供を受け、構造解析と特性改良方策の検討に共同で取りくんでいるほか、昨年度まで水素製造・輸送・貯蔵プロジェクトの実施先であった日本重化学工業からも試料提供を受け、構造解析を実施し吸蔵特性の理解につなげてきた。他社からも解析協力の依頼をいただいている。
- ・ 解析によって得られた知見の多くは、独創的かつ金属系材料の貯蔵特性の本質的な部分に切り込んだもので、国際学会においても高い評価を得ている（MRS, ゴードン会議, 国際結晶学会等の著名な国際学会にて招待講演）。
- ・ 導かれた開発指針は、今後、新規貯蔵材料を開発する上での示唆に富むものとする。しかしながら、これらの指針をもとに、目標値をクリアするための具体的な方策を見出すには、次のステップである材料探索においてさらに努力が必要になると思われる。例えば、重量あたりの水素貯蔵量を目標値（5重量%以上）に近づけるには、Mgなどの軽金属元素を多く含み、かつ常温付近で作動する新規積層型合金または新規ラーベス相合金の合成に可能性があると考えられる。遷移金属をベースとしたBCC型合金は、残存水素量の低減と耐久性の向上を図ることにより貯蔵量を4重量%に近づけることが期待できる。
- ・ クリアすべき目標値として重量あたりの貯蔵量が他より重視される傾向にあるが、材料の社会への普及を最優先に考えた場合、その値が本当に必須であるかどうか、他の特性に優先すべきかどうかについては、産業界の方々とともに再検討することも必要ではないかと考える。金属系材料は、その構成元素を考えると重量的に不利であるのは否めないが、高い体積密度、利用しやすい反応温度やオンボードで速やかに再充填可能な点など、実用化に適したいくつもの性質を備えており、これらを活かした形で重量密度の向上の可能性を図る方向で材料開発を進めるのが望ましいのではないだろうか。

2.2 研究開発項目②「非金属系水素貯蔵材料の基礎研究」

【研究開発の概要】

軽元素系水素化物 (NH_3BH_3 , LiH , NaH , MgH_2 , AlH_3 , LiBH_4 , NaBH_4 , LiAlH_4 , NaAlH_4 , LiNH_2 , Li_2NH 等)の質量水素密度は 4~20mass%と水素吸蔵合金(1~3mass%)に比べ大きく、圧縮水素を用いた高压水素貯蔵システムに比べコンパクト化、軽量化をはかることが可能である。しかし、これらの物質の水素吸蔵・放出速度(動力学特性)、反応温度(熱力学的安定性)は実用的な水素貯蔵材料 ($-\Delta H: 20\sim 30\text{kJ/molH}_2$ 程度、室温付近での水素吸蔵・放出)として不十分である。このような特性は従来の軽元素系水素化物のみでは達成できず、触媒や水素化物をナノレベルで複合化したナノ複合材料(図 III.2.2-(1)) によって可能になるものと考えられている。

本研究では機械的粉碎法により、軽元素(Li, B, C, N, Mg, Na)を含む種々のナノ複合材料(アンモニアボラン系複合材料、 $\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ 複合材料、 Nb_2O_5 添加 MgH_2 , Metal-C-H, Metal-N-H, Metal-B-H) や水素化物-アンモニア系を作製し、それらの特性評価と構造解析を行った。

その結果、産業界への指針として、アンモニアボラン NH_3BH_3 : 水素量 20mass%)と水素化アルミニウム (AlH_3 : 水素量 10mass%)にナノ複合化の手法を用いた性能改良が挙げられた。この指針によりシステムとして 7.5mass%以上の材料が開発され、燃料電池自動車への搭載が検討される。(TEM)用加熱型環境セルを世界に先駆けて開発し、非金属系水素貯蔵材料のその場観察を行った。その場観察技術は、高性能二次電池開発者が電池反応を観察するために活用できる。

【中間目標】

ナノ複合水素貯蔵材料の反応機構解明のための指針を得るとともに、電子状態や構造安定性を解明する。

【最終目標】

非金属系水素貯蔵材料の開発指針を提示する。

【本研究開発の構成】

上記目標を達成するために、主に以下項目の研究開発に重点を置いて実施した。

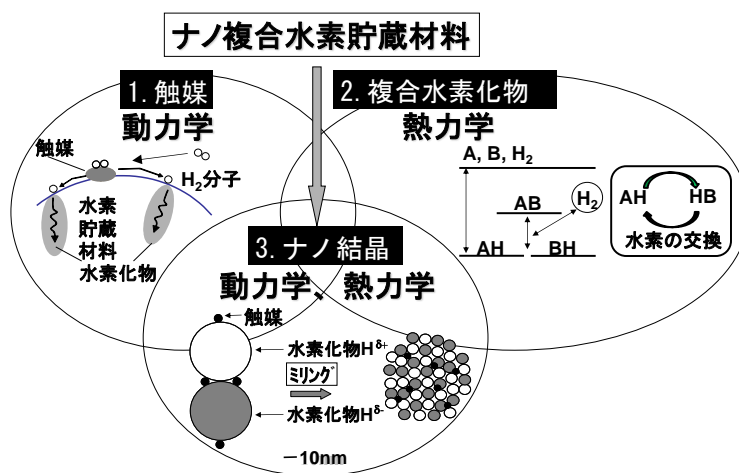


図 III.2.2-(1) ナノ複合水素貯蔵材料の概念図

- ・ ナノ複合水素貯蔵材料の創製、解析とその場分析
- ・ その場電子顕微鏡観察による反応機構解析
- ・ 電解チャージによる非金属系水素貯蔵材料の創製と反応機構解析

【成果の概要】

2.2.1 ナノ複合水素貯蔵材料の作製、解析とその場分析

(広島大学 先進機能物質研究センター)

- (1) 水素貯蔵量が最大(20mass%)のアンモニアボランの分解特性を解析した。アンモニアボラン(NH_3BH_3)の熱分解による水素放出時に、ボラジン、ジボラン、アンモニアが不純物ガスとして放出することを確認した。また、水素放出時に発泡が起こり、80-90%の重量減少を示した。
- (2) アンモニアボランに過剰のアルカリ金属水素化物 (LiH , NaH) (水素化物/アンモニアボラン : $>1\text{mol/mol}$) をナノ複合化させて、種々の水素化物-金属アミドボランナノ複合材料を作製した。この材料はアンモニアボランや金属アミドボランに比べ、水素放出時に不純物ガス発生と発泡が抑制されることがわかった。さらに、水素化物-アンモニアボラン複合材料では金属アミドボラン生成時に発生する水素も利用可能となり、 70°C 以下で 10mass%以上の水素放出が示唆された。
- (3) 室温で水素を放出する水素化物—アンモニアシステムの水素放出特性を解析した。アンモニアとの反応性は $\text{LiH} < \text{NaH} < \text{KH}$ の順に大きくなった。水素化物-金属アミドボラン複合材料において、水素化物と不純物アンモニアが反応して水素に変換され、アンモニアの放出抑制が示唆された。
- (4) NaNH_2BH_3 熱分解生成物の ^{11}B と ^{23}Na MAS NMR スペクトルから、水素放出に伴って NaH と 3 配位の B (BN) が生成することを見出した。カリウムアミドボラン(KNH_2BH_3)の ^{39}K NMR 測定からは、ナトリウムアミドボラン(NaNH_2BH_3)の時と同様、水素放出(74°C)に伴って水素化物 (KH) 生成が明らかとなった。
- (5) ヒドラジンとアンモニアを用い、水素化 BN からアンモニアボランが生成することを見出した (ロスアラモス国立研究所との共同研究)。
- (6) MgD_2 と LiBH_4 (モル比 1:2)の複合材料を加熱すると固相で重水素と軽水素の交換が起こることを赤外分光分析で見出した。また、 Nb_2O_5 をドーピングした MgH_2 は 200°C 付近で水素を放出するが、 LiBH_4 との複合化後、構造は変化せず水素放出温度は 300°C 以上に上昇した。水素化物のナノ複合化により、生成熱を変えずにエントロピーが制御できることを見出した。

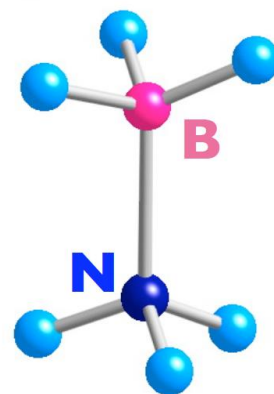


図 III 2.2-(2) アンモニアボランの分子構造

2.2.2 その場電子顕微鏡観察による反応機構解析

(北海道大学大学院工学研究科材料科学専攻機能材料科学研究室)

- (1) 触媒が添加された水素化マグネシウムの脱水素化反応を、超高圧電子顕微鏡を用いてその場観察した。脱水素化反応の進行が触媒と母材の接触面から開始する様子が捉えられた。この結果をもとに、脱水素化反応の際に水素がマグネシウム相を自由に拡散することで脱水素化反応が進行する反応モデルを提唱した。
- (2) Li_2NH は水素貯蔵量が 6.5mass% と高いことから注目されているが、その水素化機構は明らかではない。本研究では透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて、 Li_2NH の水素化途中における各固相の位置関係および生成物の成長過程を観察し、反応メカニズムの解明を行った。 Li_2NH の水素化は Li_2NH の Li と H_2 の H の交換で反応が進み、 LiNH_2 が $\text{Li}_2\text{NH}/\text{LiNH}_2$ 界面、 LiH が LiNH_2 の表面で生成することを確認した。また、 LiH は反応率の増加とともに数百 nm の LiH 粒子の個数を増やし、 LiNH_2 は微結晶として生成することが明らかとなった。
- (3) AlH_3 の透過電子顕微鏡観察を行った。粒子表面に Al_2O_3 膜が観察された。 Al_2O_3 膜厚は 7 ~ 8 nm であった。

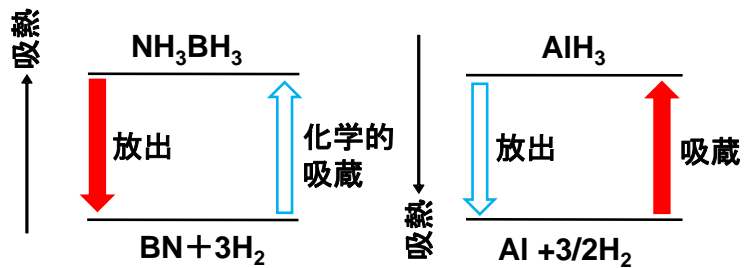
2.2.3 電解チャージによる非金属系水素貯蔵材料の作製と反応機構解析

(上智大学理工学部機能創造理工学科材料科学研究グループ)

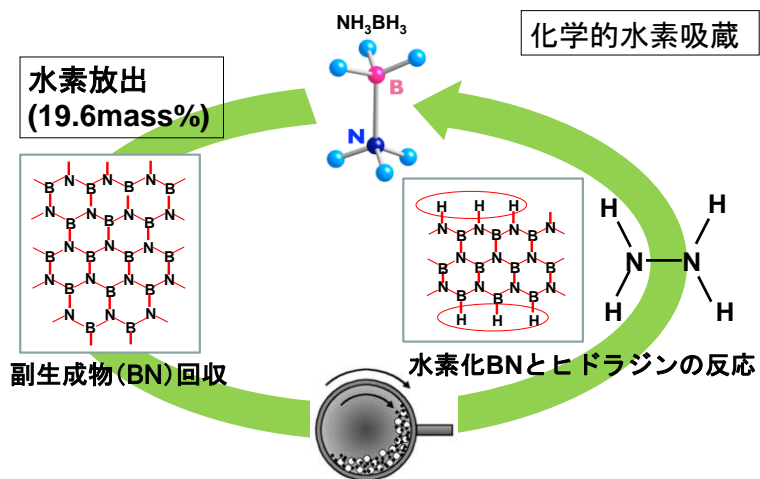
- (1) アンモニアボランを電気分解すると両極から水素が発生し、+の水素 (プロトン) と-の水素 (ヒドリド) が含まれていることが確認された。
- (2) 有機溶媒中での電解チャージ技術を構築し、この技術が安定な水素化物から不安定な水素化物を作製する有効な手法であることを見出した。
- (3) 水溶液中の電解チャージで Al 中に最大 118mass ppm (0.0118mass%) の水素が吸蔵された。

○非金属系水素貯蔵材料の設計指針

- (1) 種々の非金属系水素貯蔵材料を解析した結果、固体水素貯蔵材料として、アンモニアボラン (NH_3BH_3 : 水素量 20mass%) と水素化アルミニウム (AlH_3 : 水素量 10mass%) が 2030 年の NEDO の目標値 (システムとして 7.5mass% 以上) を満足できる有力候補として提案する。これらの材料は水素貯蔵量が多く、米国エネルギー省傘下の国立研究所 (ロスアラモス国立研究所、ブルックヘブン国立研究所、サバンナリバー国立研究所) でも積極的に研究開発が進められている。尚、その他の固体状非金属系水素貯蔵材料では 2030 年の NEDO 目標値を満足するのは困難と考える。当材料は上記のとおり非常に高い水素貯蔵能を有する一方、水素放出温度が高いこと、水素の再吸放出が困難であることが課題として挙げられる。



図Ⅲ.2.2-(3) アンモニアボランと水素化アルミニウムの水素貯蔵サイクル



図Ⅲ.2.2-(4) アンモニアボランの再生反応プロセス

- (2) アンモニアボラン、水素化アルミニウムの水素貯蔵サイクルを 図Ⅲ.2.2-(3) に、アンモニアボランの再生反応プロセスを 図Ⅲ.2.2-(4) に示す。熱力学 (構造安定性) 改良方法、改善効果として以下の項目が挙げられる。
- ① アンモニアボランに種々の水素化物 (LiH , NaH , KH , MgH_2 , CaH_2 等) を複合化させ、中間生成物の生成による構造安定性制御、不純物ガス (ボラジン、ジボラン、アンモニア) の発生抑制
 - ② 水素化アルミニウムに種々の水素化物 (LiBH_4 , NaBH_4 等) を複合化させ、生成熱は一定のまま (-6.6kJ/molH_2)、水素交換に基づくエントロピー増大による構造および熱力学的安定化 (水素放出時のエントロピー変化: $100\text{ J/molH}_2\text{K} \rightarrow 60\text{ J/molH}_2\text{K}$ 、水素吸蔵・放出圧力の低下: $1000\text{MPa} \rightarrow 10\text{MPa}$)
現状での具体的成果: 水素放出温度を解析することで、 MgH_2 から水素放出時のエントロピー変化は $130\text{J/molH}_2\text{K}$, MgH_2 - LiBH_4 複合材料から水素放出する際のエントロピー変化

は $100\text{J/molH}_2\text{K}$ 以下と推定され、複合材料中では水素のエントロピーが大きくなることが示唆された。参考文献 L. Zeng, H. Miyaoka, T. Ichikawa, Y. Kojima, "Superior Hydrogen Exchange Effect in $\text{MgH}_2\text{-LiBH}_4$ System", J. Phys. Chem. C, 114, 13132, (2010)

- (3) アンモニアボラン、水素化アルミニウムの動力学（反応速度）改良方法、改善効果として以下の項目が挙げられる。
- ① 表面酸化物を取り除いた活性な表面を導入して反応性向上
 - ② 複合水素化物の結晶子サイズを小さくして、大きな歪み（格子欠陥、空孔、転位）を導入し、原子移動速度を加速
 - ③ 高活性触媒（金属酸化物: Nb_2O_5 , 金属塩化物: TiCl_3 等）を添加して活性化エネルギー低減
 - ④ 触媒のナノサイズ化による電子移動速度加速
- (4) アンモニアボランから水素放出後に得られる副生成物（BN）の化学的水素吸蔵方法として以下の項目が挙げられる。
- ① アンモニア中でヒドラジンと副生成物（BN）を反応させ、アンモニアボランに再生
上記（2）～（4）により改良を行うことで、アンモニアボラン、水素化アルミニウムは再吸蔵、が可能となる。

【これまでの成果】

2.2.1 ナノ複合水素貯蔵材料の作製、解析とその場分析

(広島大学 先進機能物質研究センター)

広島大学の実験研究グループは、ナノ複合水素貯蔵材料を作製するための極限反応技術を確認した。この技術を用いて、軽元素(Li, B, C, N, Mg, Na)を含む種々のナノ複合材料(アンモニアボラン系複合材料、 $\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ 複合材料、 Nb_2O_5 添加 MgH_2 、金属-炭素-水素複合材料、金属-窒素-水素複合材料、金属-ホウ素-水素複合材料や水素化物-アンモニア系)を作製した。走査型電子顕微鏡、*in situ*光学顕微鏡、核磁気共鳴分光分析、X線光電子分光分析、X線吸収分析、赤外分光分析、熱分析法やX線回折法等を活用して構造を解析した。また、リチウムアミド単結晶の作製に成功し、この単結晶を用いてラマン分光分析や熱拡散率測定を行った。広島大学の理論グループは、第一原理計算手法により非金属系水素貯蔵材料の動的挙動、電子状態や構造安定性について計算をした。平成22年度から、広島大学の理論グループは、計算科学グループに移動して、第一原理手法により非金属系水素貯蔵材料(ナノ複合水素貯蔵材料)の動的挙動の解析、電子状態や構造安定性を解明した。平成22年度からロスアラモス国立研究所とアンモニアボラン系ナノ複合水素貯蔵材料に関する共同研究を行った。その結果、ヒドラジンと、水素化窒化ホウ素反応させることにより、アンモニアボランが生成することを見出した。

2.2.1.1 極限反応技術確立とナノ複合水素貯蔵材料の作製

種々の高圧ガス雰囲気下(30MPa)での粉碎が可能な振動型ミリング装置、種々の低温ガス雰囲気下(-196°Cでの粉碎が可能な環境制御型ミリング装置)を導入した。これらの装置に使用できる試料容器を設計・開発して、複合化技術を確認した。真空下での成膜が可能なスパッタリング装置を導入し、純良な表面を維持するために、不活性ガス精製装置システムを備えたグローブボックス内に設置し、水素化物の薄膜を作成した。

① 触媒添加水素化マグネシウムの作製

水素化マグネシウム MgH_2 に五酸化ニオブ Nb_2O_5 を1mol%添加し、遊星型ボールミリング装置を用いて、1MPaの水素圧下で20時間のミリング処理を施した。得られた試料を220°C、真空下で12時間脱水素化処理し、Mg系ナノ複合水素貯蔵材料を作製した。

② 活性化アルカリ金属水素化物の作製

カリウムKを反応セルに充填し、真空引きした後、 H_2 ガス500kPaを導入してバルブを閉め閉鎖系にした。反応セルの下部をヒーターにより650°Cまで昇温し、上部を冷却しながら24時間保持した。その後、室温まで自然冷却し水素化カリウムKHを合成した。類似の条件で水素化リチウムLiH、水素化ナトリウムNaHについても合成出来ることを確認した。得られた水素化物にミリング処理(H_2 雰囲気1MPa, 10時間)を施すことで活性化ナノ水素化物を作製した。

③ 水素化グラファイト-水素化リチウム複合材料

1MPaの水素雰囲気下でグラファイトのミリング処理により、水素化グラファイトを合成した。さらに、遊星型ボールミリング装置を用いて1MPaの水素雰囲気下で、水素化グ

ラファイトと水素化リチウムをミリング処理することで、水素化グラファイト-水素化リチウムを2:1の比率で複合化した試料を作製した。

④リチウム-炭素複合材料の構造評価

リチウム金属とグラファイトの原子比が1:2になるように計900mg秤量し、ジルコニア製ボール20個とともにクロム鋼製容器に入れ、遊星型ボールミリング装置を用いて、アルゴン雰囲気下で3時間機械粉碎処理することによって行った。

⑤鉄-炭素-水素系複合材料の作製

鉄-炭素-水素系ナノ複合材料は、Stream Chemicals社製の高純度グラファイト(99.999%)を、鋼鉄製のボールを用い、遊星型ミリング装置で1MPaの水素雰囲気下にて所定の時間ミリング処理を行い作製した。比較用として、ジルコニア製ボールを用いて同じ条件下で試料を作製した。

⑥マグネシウム-炭素複合材料の作製

マグネシウム(Mg)と複合化する炭素物質として、市販品高純度グラファイト(G)、1MPaの水素、及びアルゴン(Ar)雰囲気下で遊星型ミリング装置を用いて8時間ミリング処理したグラファイト(それぞれHG, AG)を用意した。これら3種類のグラファイトとMgを、遊星型ミリング装置を用いAr雰囲気下で3時間ミリング処理を行いMg-C複合物質(Mg-G, Mg-HG, Mg-AG)を作製した。

⑦金属アルミニウムアミドの合成

LiHとアルミニウム(Al)をモル比1:1で混合した。この混合粉末をミリング容器に入れて密閉後、ドライアイス/エタノール混合液を用いて容器を冷却しながらアンモニア(NH₃)ガスを導入し液化させた。その後、液体NH₃下で混合粉末に対して振動型ミリング装置で8時間のミリング処理を施した後に、1週間保持することで高純度なリチウムアルミニウムアミド(LiAl(NH₂)₄)試料を作製した。同様に、水素化ホウ素ナトリウム(NaBH₄)とAl、KとAl、MgとAl、CaH₂とAlについてもそれぞれモル比1:1、1:1、1:2、1:2で混合し、上述の合成手法を用いることでそれぞれナトリウムアルミニウムアミド(NaAl(NH₂)₄)、カリウムアルミニウムアミド(KAl(NH₂)₄)、マグネシウムアルミニウムアミド(Mg[Al(NH₂)₄]₂)、及びカルシウムアルミニウムアミド(Ca[Al(NH₂)₄]₂)を作製することに成功した。また、これらの試料の合成の過程で¹⁵N同位体濃集試料の合成技術を確立した。

⑧水素化カルシウム-ホウ化カルシウム複合材料の作製

水素化カルシウム(CaH₂)、ホウ化カルシウム(CaB₆)をモル比2:1で混合し、振動型ミリング装置を用いて、種々の条件(室温~300°C, 10~160時間, 水素圧力6~15MPa)で複合化処理した。

⑨重水素化マグネシウム-リチウムボロハイドライド複合材料の作製

重水素化マグネシウム(MgD₂)はMg粉末を1MPaのD₂雰囲気下、室温で20時間ミリング処理して合成した。Nb₂O₅(1mol%)をドーブした MgH₂/MgD₂ は、MgH₂/MgD₂ と Nb₂O₅混合物を1MPaのH₂/D₂雰囲気下、室温で20時間ミリングすることで作製した。MgD₂とLiBH₄をモル比1:2で混合し、1気圧のAr雰囲気下、2時間ミリングして複合化した。同様に、Nb₂O₅(1mol%)をドーブした MgH₂/MgD₂とLiBH₄をモル比1:2で混合し、1気圧のAr雰囲気下、2時間ミリングして複合化した。

⑩金属水素化物-アンモニアボラン複合材料の作製

LiH、NaHをアンモニアボラン NH_3BH_3 と1:1~1:3、NaH/LiH/ABを1/0.5/1のモル比で秤量したものを、遊星型ミリング装置(Fritsch, P7)を用い、1MPaの水素雰囲気下で1時間ミリング処理によって混合することで水素化物-金属アミドボラン(MH-M NH_2BH_3 , MH:水素化物)複合材料あるいは金属アミドボランM NH_2BH_3 (M=Li, Na)を作製した。また、金属アミドボランが生じる反応を抑制するために1:1モル比で液体窒素環境下での混合も行った。

MgH₂とCaH₂それぞれをアンモニアボランと1:1のモル比となるように秤量した後、遊星型ミリング装置を用い、0.1MPaのAr雰囲気下で10時間ミリング処理することでMH₂-NH₃BH₃複合材料を作製した。

⑪金属水素化物薄膜の作製

LiHとNH₃の反応におけるLiH表面及び内部への、窒素原子の拡散を定量的に評価するため、LiHを含む薄膜試料の合成技術を確認した。試料は全て高純度アルゴン雰囲気または高真空中で取り扱い、リチウムLiを出発物質として焼結体を作製し、マグネトロンスパッタ法を用いて水晶振動子微少天秤(QCM)の金電極上にLi薄膜の成膜を行った。このLi薄膜の成膜量は高周波誘導結合プラズマ(ICP)発光分光法を用いて定量し、その結果をもとに膜厚を算出した。続いて、作製したLi薄膜に対し所定の時間H₂ガスを反応させ、LiHの薄膜を作製した。

⑫金属アミドの作製

LiH、KH及びKHを5mol%添加したLiHを、それぞれ遊星型ミリング装置を用い1MPa水素雰囲気下で2時間機械粉碎処理することで活性化させ、NH₃ガスとの反応により金属アミドMNH₂を合成した。また、3LiH/KH混合粉末試料とNH₃ガスを反応させることで、Li₃K(NH₂)₄三元系アミドの単相を合成した。

⑬水素化BNの合成と水素化BN-ヒドラジンの反応

窒化ホウ素(BN)の水素化は次の方法で実施した。不純物Feの効果を除くために、水素化試料(BNH_x)はZrO₂ボールを使い、水素化雰囲気中でhBNをミリングすることで作製した。さらに、BNH_xとヒドラジンのアンモニア溶液(ヒドラジンは水素移動剤)を1週間反応させ、アンモニアボラン生成の可能性を検討した。

⑭リチウムヒドラジドの合成とリチウムヒドラジド-水素化リチウム複合材料の作製

n-ブチルリチウムのヘキサン溶液をエーテル中の無水ヒドラジンに室温で加えた。30分後、白色のリチウムヒドラジド(LiNHNH₂)が得られた。エーテルで洗浄後、ロータリーポンプで溶媒を除いて、リチウムヒドラジドを乾燥させた。乳鉢を用い、LiNHNH₂とLiHを1:5のモル比で5分間混合することで、LiNHNH₂-LiH複合材料を作製した。

2.2.1.2 ナノ複合水素貯蔵材料の解析

①固体NMR分析技術の確立及び標準試料測定によるデータベースの作製

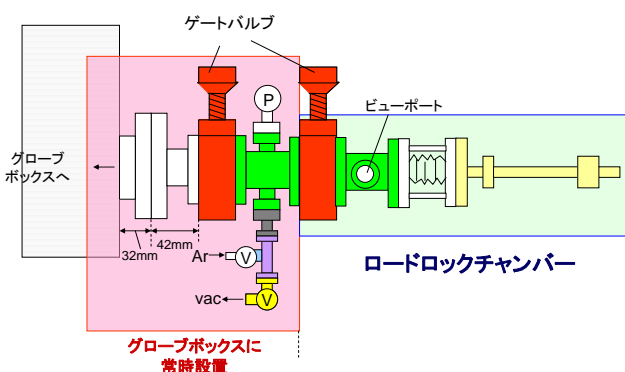
600MHz核磁気共鳴分光分析(NMR)装置に固体MAS NMR用プローブ(CP-MAS用:¹H-X, X=¹B, ¹⁵N, ²³Na, ²⁷Al核使用可, 中周波数MQ-MAS用:¹¹B, ¹³C, ²⁷Al, ⁴⁵Sc核使用可, 低周波数MQ-MAS用:¹⁴N, ²⁵Mg, ³⁵Cl, ⁴³Ca, ⁴⁷Ti核使用可)を導入した。比較検討用として種々の化合

物のNMR測定を行い、データベース化をはかった。注目した核は、 ^7Li , ^{11}B , ^{23}Na , ^{27}Al , ^{45}Sc であり、それぞれ、 ^7Li 核については、 LiH , LiOH , $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, Li_2O , Li_2O_2 , LiAlH_4 , Li_3N , LiNH_2 , LiBH_4 , Li_3AlH_6 , ^{11}B 核については、 B , h-BN , MgB_2 , CaB_6 , LiBH_4 , NaBH_4 , AlB_2 , NH_3BH_3 , $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2\cdot 2\text{THF}$, ^{23}Na 核については、 NaBH_4 , NaNH_2 , NaAlH_4 , NaH , ^{27}Al 核については、 AlB_2 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, Al_2O_3 , h-AlN , LiAlH_4 , Li_3AlH_6 , KAlH_4 , ^{45}Sc 核については、 Sc_2O_3 , ScCl_3 を測定した。これらのデータは、以下の解析で活用した。

②イオンビーム分析及びSTM分析用大気非接触チャンバの設計・導入等

空気や水に非接触で分析するために、イオンビーム分析用超高真空チャンバ、トンネル顕微鏡(STM)用イオン銃を導入した。また、イオンビーム分析用、トンネル顕微鏡(STM)用、X線光電子分光分析(XPS)用共通試料搬送ツールを設計・開発した(図III.2.2-5)。

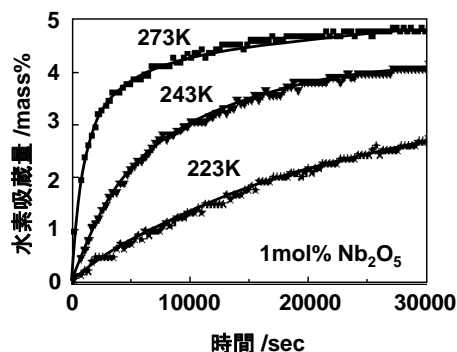
非金属系水素貯蔵材料の基本物性である熱拡散率を評価するために、熱拡散率測定装置を導入した。試料調製用にグローブボックス用精製循環器を設置した。



図III.2.2-(5) 試料搬送ツールの概念図

③触媒添加水素化マグネシウムの熱化学特性の解析

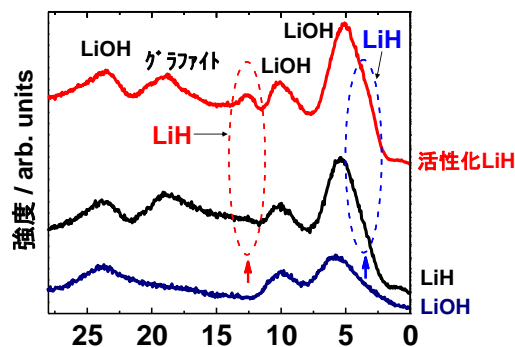
Mg 系ナノ複合材料(Nb_2O_5 :1mol%)は -50°C でも水素を吸蔵することを見出した(図III.2.2-(6))。その水素吸蔵における活性化エネルギー $E_{\text{abs}}(\text{H}_2)$ は約40 kJ/molという結果が得られた。一方、放出過程の活性化エネルギーは $E_{\text{des}}(\text{H}_2) \sim 70$ kJ/molであり、大きく変化した。この結果は、従来考えられていた $E_{\text{des}} = \Delta H (76\text{kJ/molH}_2) + E_{\text{abs}}$ の仮定が破綻しており、水素放出と吸蔵の律速段階をそれぞれ独立に考察すべきことを示唆している。



図III.2.2-(6) Mg系ナノ複合材料の低温水素吸蔵

④アルカリ水素化合物の表面分析

上記の試料搬送ツールを用いて、 LiH 等の活性ナリチウム化合物のXPS測定に成功した(図III.2.2-(7))。市販の LiH は、X線回折では、確かに LiH のプロファイルを示すが、リチウム水酸化物 LiOH とほぼ同じXPSスペクトルを有することが判った。ミリング処理によって活性化したナノ LiH において、水素化物由来の2本のピーク(4.5, 12.5eV)を観測した。入射エネルギーの異なる測定で、高エネルギーのとき、 LiOH の成分と比較して LiH の割合が増大した。以上の結果は、

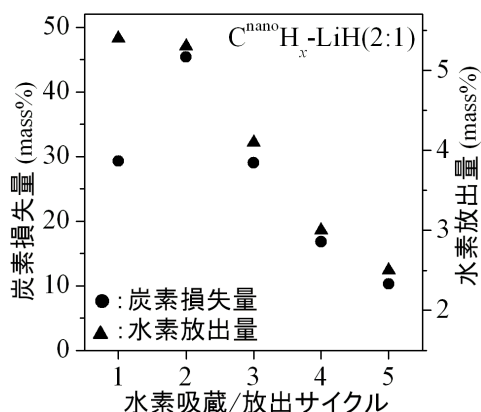


図III.2.2-(7) 活性化 LiH と LiH の光電子分光(XPS)スペクトル

LiH表面にLiOH層が存在すること、ミリング処理によってこのLiOH層が剥がれることでLiHの新鮮な表面が出現することを示唆する。一方、X線回折の結果からは、ミリング処理後の結晶子のサイズが、70.4nmから27.8nmに減少し、歪が0.2%から0.34%に上昇していることが示唆された。室温で水素を放出するLiHとNH₃の反応性はミリングによって向上するが、その原因として、LiH清浄表面の出現と結晶子サイズの減少および歪の増加が複合的に効いているのではないかと結論付けられた。

⑤水素化グラファイト-水素化リチウムのガス吸放出特性解析

水素化グラファイト(C^{nano}H_x)と水素化リチウム(LiH)を複合化したLi-C-H系物質の水素貯蔵機構を明らかとするため、脱/再水素化(サイクル)処理に伴う、炭化水素の放出量及び水素吸蔵/放出特性の変化を調査した。水素化グラファイト-水素化リチウム(2:1)複合試料を、350°Cでサイクル処理を数回施した。ガスクロマトグラフ分析を用い放出された炭化水素量を評価した。炭素の損失量はサイクル初期では増加するが、3サイクル以降は減少傾向を示した。さらに、水素放出量も、炭素損失量の変化と同様に3サイクル目から減少することがわかった(図III.2.2-(8))。



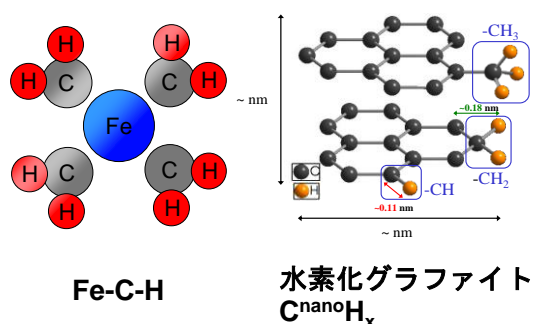
図III.2.2-(8) 炭素の損失量及び放出水素量の変化

⑥リチウム-炭素複合材料の構造評価

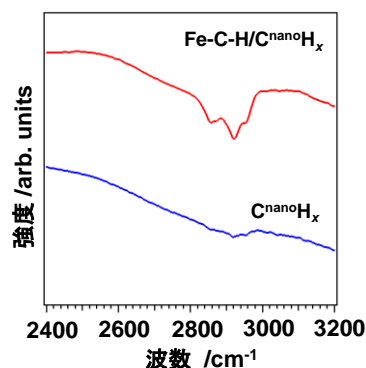
リチウム金属と高純度グラファイトから合成した化合物の粉末X線回折測定の結果から、層間化合物に起因するピークが確認された。水素雰囲気での熱処理により、この層間化合物はグラファイトへと変化し、さらにLiHが生成することが確認された。この結果は、リチウム-炭素層間化合物が水素化される際に、Li原子が脱離したことを示唆している。

⑦鉄-炭素-水素系複合材料(Fe-C-H)の構造評価

機械的粉碎法(ミリング)によりグラファイトに吸蔵する水素量はZrO₂ボールを使っ



図III.2.2-(9) Fe-C-H と水素化グラファイトの構造モデル



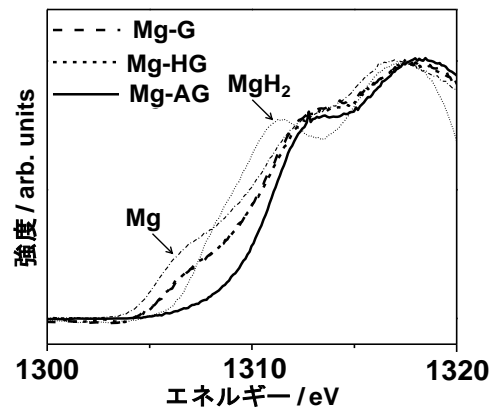
図III.2.2-(10) Fe-C-H/C^{nano}H_x及びC^{nano}H_xの赤外吸収スペクトル

た場合、水素化グラファイト($C^{\text{nano}}H_x$)生成により4mass%となる(図III.2.2-(9))。一方、Feボールでは7mass%と増加する。Feボールを使った場合の水素貯蔵量の増加(3mass%)は鉄-炭素-水素系複合材料(Fe-C-H)の生成に基づく(図III.2.2-(9))。Fe/Cを1と仮定して、水素貯蔵量H/(Fe-C-H)を計算すると13mass%となった。また、Fe-C-Hの熱脱離質量スペクトルにより、水素の放出ピーク温度は450°Cになり、 $C^{\text{nano}}H_x$ (720°C)に比べ低下することがわかった。

Fe-C-Hの水素吸蔵/放出特性について調査を行った。図III.2.2-(10)にFe-C-H/ $C^{\text{nano}}H_x$ 混合物と $C^{\text{nano}}H_x$ の赤外吸収スペクトルを示す。この結果から、Fe-C-H/ $C^{\text{nano}}H_x$ 混合物の方が2800~3000 cm^{-1} 付近に観測される $-\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_3$ に由来する吸収が大きいことが分かった。また、この吸収ピークは水素放出に伴い消失した。以上の結果から、Fe-C-Hサイトの水素は、 $-\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_3$ のような炭化水素基として吸蔵されており、吸蔵された水素が昇温によるカーバイドの生成に伴い放出されると考えられる。

⑧マグネシウム-炭素複合材料の構造解析と熱分析

ミリング処理したグラファイトのうち、結晶性が一番低いAG(アルゴン雰囲気でもリングしたグラファイト)を用いて作製したMg-C複合材料において、アモルファス状のMg-C化合物が生成していることが示唆された。このアモルファスMg-Cは3MPa水素圧下において約400°Cで水素を吸蔵し、 MgH_2 と $C^{\text{nano}}H_x$ (多量の水素をエッジ部に化学結合状態として保持するナノ構造の炭素)を生成することが明らかとなった。また、水素化したMg-AG試料は、昇温に伴い、 MgH_2 の分解及びMgと $C^{\text{nano}}H_x$ の反応が進行して、二段階の水素放出反応が進行することが示唆された。より詳細に解析を進めるため、各Mg-C複合物質のMg K端X線吸収端



図III.2.2-(11) Mg-C 複合材料の XANES プロファイル(Mg K-edge)

構造(XANES)測定を行った(図III.2.2-(11))。Mg-G、Mg-HGのスペクトルは、MgとMg-AGのスペクトルの重ね合わせで表現できると考えられるため、これらの試料はMgとMg-AGの混相状態であると推測される。Mg-AGのスペクトルは、Mgや MgH_2 等とは異なることから、Mg-C化合物の生成が示唆された。また、X線全散乱測定の結果から求めた二体分布相関関数(PDF)により、Mg-AGと Mg_2C_3 のデータでは3.3Å付近のピークを確認できるが、これは Mg_2C_3 の構造から幾何学的に求めたMg-Mg結合間距離の値とほぼ同じ位置にある。従って、Mg-AGの場合に生成した化合物は、 Mg_2C_3 の結合状態に近いと考えられる。

3MPa水素雰囲気において測定した示差走査熱量測定(DSC)の結果から、Mg-GとMg-HGでは、200°C付近で発熱のピークが見られたが、Mg-AGでは、より高温の400°C付近に発熱ピークが観測された。これは、Mg-AGの場合にのみ、水素吸蔵過程において高い活性化エネルギーを有する物質が生成されていることを示唆している。

⑨金属アルミニウムアミドの構造解析

金属アルミニウムアミド $M[\text{Al}(\text{NH}_2)_4]_x$ ($M=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Mg}, \text{Ca}; x=1, 2$)の結晶構造について、

放射光X線回折(SR-XRD)法、赤外(IR)分光法、高分解固体核磁気共鳴(NMR)分光法を用いたキャラクターゼーションを行った。SR-XRDの回折ピークから、LiAl(NH₂)₄及びNaAl(NH₂)₄に関しては既報の構造と同じであることが示された。一方で、KAl(NH₂)₄、Mg[Al(NH₂)₄]₂、Ca[Al(NH₂)₄]₂の回折パターンに関しては過去に報告がなく、新規物質であることが分かった(図III.2.2-(12))。IR及び²⁷Al NMRからも全ての系において生成物が金属アルミニウムアミドであることが示された。

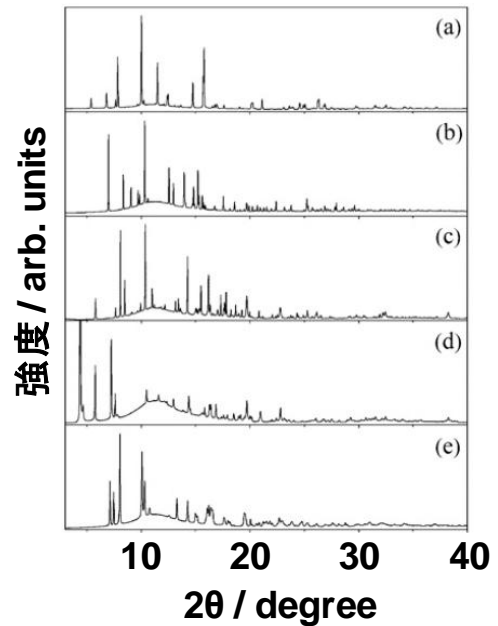
また、LiAl(NH₂)₄が熱分解過程でアモルファス化することが示されたため、アモルファスLi-Al-N-H相についての詳細な解析を行った。赤外分光ならびに⁶Li、¹⁵N、²⁷Al核に対する多核高分解固体NMR測定の結果から、このアモルファス相はRouxel、Jacobs、Janotらによって提唱されたいずれの分解モデル(AIN, LiNH₂, Li₃AlN₂相)も取らず、しかし一方で400°CまでLiAl(NH₂)₄結晶と同じくAlN₄四面体の基本構造ユニットを保持した構造を有することが分かった。さらに、X線全散乱測定から得られた二体分布関数の解析結果から、LiAl(NH₂)₄中のアミド基(NH₂)がNH₃ガスとして放出されることで隣り合うAlN₄基本ユニットが重合し、結果としてAlN₄を保持したアモルファスLi-Al-N-H相が形成されることが示された。

⑩水素化カルシウム-ホウ化カルシウム複合化材料の構造解析

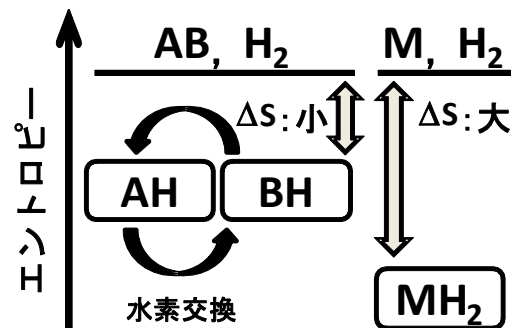
CaH₂とCaB₆を室温・水素圧下でミリング処理した複合材料は、赤外分光分析より、B-H結合の生成が認められた。一方、固体NMRの結果からは、ミリングによる水素化処理によって、Ca(BH₄)₂あるいは中間相と同様のケミカルシフトが観測された。このことから水素化反応が進行していたことが明らかになった。熱分析の結果からは、試料が約3mass%の水素を吸蔵していることが示唆された。

⑪重水素化マグネシウム-リチウムボロハイドライド複合材料の構造評価

MgD₂とLiBH₄ (モル比1:2)の複合材料を加熱すると固体間での重水素と軽水素の交換が起こることを見出した。その場赤外分光分析は複合物質中のB-D振動モードを検出するのに用いた。その結果、200°C付近の固相状態でB-D振動が確認できた。これは、同位体交換が固相で進行したことを示唆する。Nb₂O₅(1mol%)をドープしたMgH₂は200°C付近で水素を放出す



図III.2.2-(12) 金属アルミニウムアミドの X 線回折強度曲線 (a:LiAl(NH₂)₄,b:NaAl(NH₂)₄, c:KAl(NH₂)₄,d:Mg[Al(NH₂)₄]₂, e:Ca[Al(NH₂)₄]₂)



図III.2.2-(13) 複合水素化物中の水素交換によるエントロピーS 増大、エントロピー変化 ΔS の低下、MH₂: 水素化物

るが、 Nb_2O_5 をドーブした MgH_2 と LiBH_4 の複合物質では、水素放出温度は 300°C 以上であった。この結果から、 Nb_2O_5 をドーブした MgH_2 の分解温度は水素の交換によって抑制されているものと考えられる。水素放出温度を解析することで、 MgH_2 から水素放出時のエントロピー変化は $130\text{J/molH}_2\text{K}$ 、 MgH_2 - LiBH_4 複合材料から水素放出する際のエントロピー変化は $100\text{J/molH}_2\text{K}$ 以下と推定され、複合材料中では水素のエントロピーが大きくなることが示唆された(図III.2.2-(13))。

⑫水素化物-アンモニアボラン複合材料の水素放出特性解析

アンモニアボラン(NH_3BH_3 , AB)の熱分解による水素放出時に、ボラジン、ジボラン、アンモニアが不純物ガスとして放出する。また、水素放出に伴って発泡する(図III.2.2-(14))。 NH_3BH_3 と金属水素化物(LiH , MgH_2 等)を機械粉碎(ミリング)させることにより金属アミドボラン MNH_2BH_3 , MAB, M: Li, Na] が報告された。金属アミドボランの水素放出温度はアンモニアボランに比べ低下するもの



(a) 発泡有り



(b) 発泡無し

図III.2.2-(14)加熱後の試料形状：

(a) AB, LiAB, NaAB, (b) 1.5NaH/AB, NaH/0.5LiH/AB

のの水素放出後に膨張し、副生ガスとしてアンモニアが発生した(図III.2.2-(14))。

アンモニアボランに過剰のアルカリ金属水素化物 (LiH , NaH) (水素化物/アンモニアボラン >1) をナノ複合化させて、種々の水素化物-金属アミドボランナノ複合材料を作製した。複合材料の水素放出特性を、熱重量・示差熱・昇温脱離質量数分光法(TG-DTA-MS)、粉末X線回折法(XRD)により調査した。

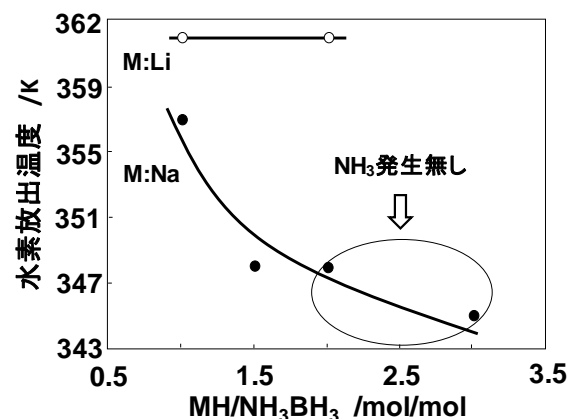
モル比で $\text{NaH}/\text{NH}_3\text{BH}_3=2\sim 3$ や $\text{NaH}/\text{LiH}/\text{NH}_3\text{BH}_3=1/0.5/1$ で作製したアルカリ金属アミドボラン系複合材料はアルカリ金属アミドボラン(MNH_2BH_3 ; $\text{MH}/\text{NH}_3\text{BH}_3=1$)に比較して水素放出後の発泡が抑制されるという結果を得た(図III.2.2-(14))。

NaHと NH_3BH_3 の複合材料では、NaHの割合が増加するほど($\text{NaH}/\text{NH}_3\text{BH}_3=1-3$)水素放出温度は低下することがわかった (200°C 以下での水素放出量: $7.2-2.6\text{mass}\%$ 、水素放出温度: $84-72^\circ\text{C}$)。

(図III.2.2-(15))。また、 $\text{NaH}/\text{LiH}/\text{NH}_3\text{BH}_3=1/0.5/1$ の複合材料では水素放出量は $6.2\text{mass}\%$ 、水素放出温度は 64°C となった。

後述するように、水素化物と不純物アンモニアが反応して水素に変換され、アンモニア等の発生が抑制されたものと考えられる

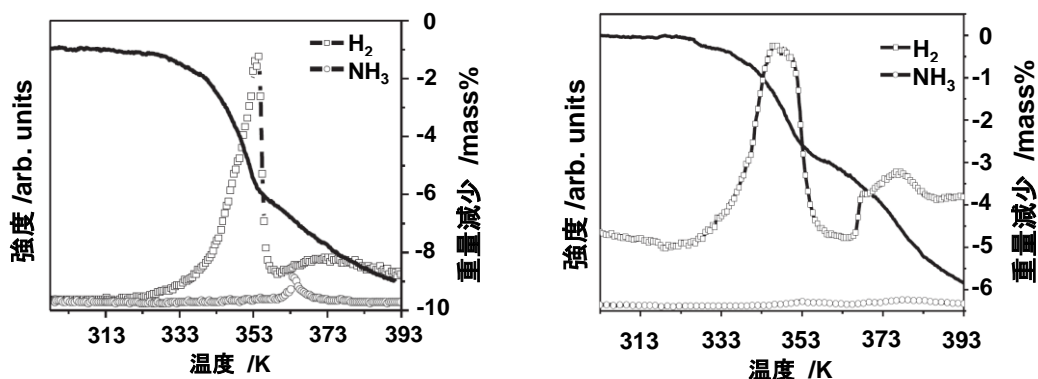
アルカリ金属の場合、1:1モル比でMH(LiH 及び NaH)と NH_3BH_3 を室温でボールミル処理を行うと、容易にアルカリ金属アミドボラン MNH_2BH_3 が合成され



図III.2.2-(15) 水素化物-アンモニアボラン複合体($\text{MH}-\text{NH}_3\text{BH}_3$)の水素放出温度と $\text{MH}/\text{NH}_3\text{BH}_3$ の関係

る。しかし、その際に1モル等量の H_2 が失われることになる。この水素を有効利用するために液体窒素環境でMHとアンモニアボランを10分間混合した。XRDの結果からは、MHとアンモニアボランの回折ピークのみが観察され、金属アミドボランのピークは認められなかった。したがって、低温下で混合することで、金属アミドボランが合成される反応が抑制されることが分かった。低温下で混合したNaH/AB複合試料に対して75°Cまで熱重量分析(TG)及び昇温脱離質量数分析(MS)測定を行うと30°C付近から試料の重量減少及びそれに伴う水素放出が確認できた。この際できた試料のNMR測定の結果から、ナトリウムアミドボラン $NaNH_2BH_3$ が生じていることが分かった。さらに、200°CまでTG-MS測定を行うと、ナトリウムアミドボランからの水素放出が始まり、200°Cまでで11.3mass%の水素放出が確認できた。少量のアンモニアが検出されたので、更なる改善が必要ではあるが、アルカリ金属水素化物-アンモニアボラン複合材料は、比較的低温で水素の取り出しが可能で且つ極めて高容量の水素貯蔵複合材料として期待できる。

MgH_2/AB 及び CaH_2/AB 複合材料のTG-MS結果を図III.2.2-(16)に示す。これらの試料のX線回折では、室温でのミリング処理後に出発原料である各水素化物が確認されていることから、アルカリ金属を用いた場合にみられるような金属アミドボランは生成しておらず、複合状態であることが示された。いずれの試料においても、ABより低温である70~80°C付近に水素放出ピークが観測された。また、ABでみられるボラジン等の副生成物はほぼ確認されず、微量な NH_3 が観測されただけであり、発泡は抑制された。熱分解に伴う重量減少は、 MgH_2/AB 、 CaH_2/AB でそれぞれ約9mass%、6mass%であり、いずれも高い水素放出量を示した。従って、この複合材料の場合、水素化物とABの相互作用によって、水素放出反応の促進、副生成物の抑制といった水素放出特性の改善が実現していると考えられる。



図III.2.2-(16) MgH_2/AB (左), CaH_2/AB (右)のTG-MSプロファイル

⑬金属アミドボラン及びアンモニアボランの脱水素化生成物の構造解析

ナトリウムアミドボラン $NaNH_2BH_3$ は、アンモニアボランよりも低温でかつ速やかに水素を放出するため、ジボランやアンモニア等の副生成ガスの放出が抑制されることが報告されている。しかし、水素放出に伴い高分子化(アモルファス化)するため、その反応機構の詳細については明らかになっていない。そこで、ナトリウムアミドボランの水素放出機構を明らかにするため、熱分析及び ^{11}B 、 ^{23}Na 核の固体NMR測定を用いた分析を行った。図III.2.2-(17)にナトリウ

ムアミドボランの ^{11}B 核MAS NMRスペクトルの温度変化を示す。ナトリウムアミドボラン中の $[\text{NBH}_3]$ 化学種に由来する -22.9 ppm付近の化学シフトは、水素放出に伴いブロードニングすることが示された。また、 79°C 付近から出現する 25 ppmの化学シフトは、3配位のBに帰属され、ベンゼン構造を有するh-BN中のB($[\text{BN}_3]$)、或いはポリボラジレン中のB($[\text{N}_2\text{BH}]$)に由来し、分解生成物が高分子化していることが示された。アンモニアボランの分解過程では、ポリアミノボラン(PAB)、ポリイミノボラン(PIB)という状態を経て、六方晶BN(h-BN)が最終的に生成する。一方、ナトリウムアミドボランの場合、PABの状態を経ず、直接PIBやh-BNに類似した状態へと直接変化する。つまり、PABのような状態を経由しないことが、副生成物の抑制に寄与していると考えられる。また、 ^{23}Na 核のNMR測定からは、水素放出に伴いNaHが生成することが示唆された。室温においては、NaHはアンモニアボランと反応し、より安定なナトリウムアミドボランへと変化するが、昇温過程において、NaHが再度安定相として析出するという興味深い結果が得られた。また、以上の結果を定量解析することで、新しい脱水素化メカニズムを提案した。

同様に、リチウムアミドボラン及びカリウムアミドボランの熱分解生成物の ^{11}B NMRによる構造解析も行った。その結果、これらのアルカリ金属の金属アミドボランではすべて似たメカニズムで水素の放出が起こることが分かった。さらに比較のために、アンモニアボランのNMR解析も行ったところ、上記のPAB構造中のホウ素は複雑で多様な環境にあることが分かった。

⑭金属水素化物-アンモニア複合系の解析

アルカリ金属水素化物と NH_3 は発熱反応により室温で水素を放出した。また、反応生成物である金属アミドを、水素気流中で処理することにより、 300°C 以下で水素化物と NH_3 を再生可能であることが明らかとなった。室温で水素を放出する水素化物とアンモニアとの反応性は $\text{LiH} < \text{NaH} < \text{KH}$ の順に大きくなった。また、液体 NH_3 と水素化物MHを反応させることにより、短時間で 10MPa 以上の高圧水素が製造可能であることが実証された。また、この水素生成反応は、 0°C 以下でも進行し得ることが確認された。従って、アルカリ金属水素化物- NH_3 系は比較的低温で可逆的に水素の吸蔵/放出を制御できると言える。

質量水素密度の高いLi系では、Na、K系に比べ反応速度が遅いことが課題してあげられる。そこで、Li系の水素放出特性を改善するため、反応速度が劇

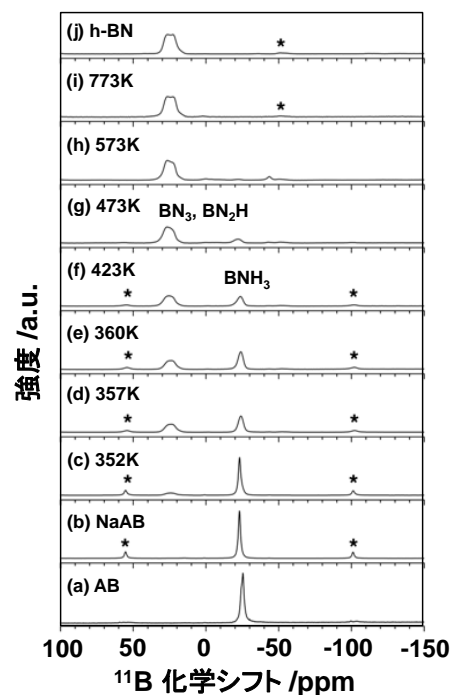


図 III.2.2-(17) NaAB の ^{11}B MAS NMR スペクトルの温度変化

*:サイドバンド

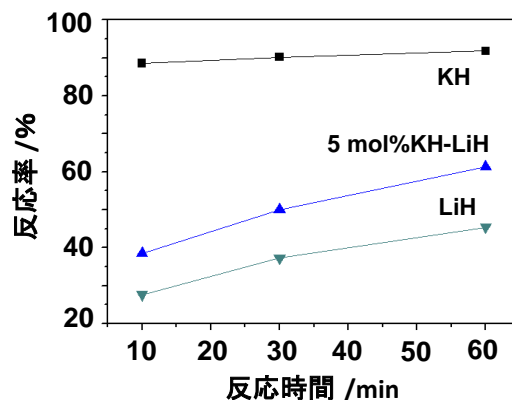


図 III.2.2-(18) 100°C における水素化物- NH_3 系の水素生成プロファイル

的に速い KH を LiH に少量添加した試料を作製しその特性を調査した。LiH、KH、及び KH 添加 LiH の 100°C における水素生成プロファイルを示す(図 III.2.2-(18))。室温における反応では、KH 添加による効果は見られなかったが、図に示すように 100°C における反応では明確な反応速度の向上が確認された。反応後の XRD 測定により、生成物は KH 及び LiNH₂ であることが分かった。単純に各水素化物が NH₃ と反応した場合、それぞれのアミド化物が生成することが予想されたが、今回の結果では Li のアミド化物のみが観測され、これまでの研究で NH₃ との反応性が高いことがわかっている KH に変化はなかった。これは、反応開始直後に速やかに生成する KNH₂ が LiH と反応し LiNH₂ と KH を生成する反応が起こっていることを示唆している。各々の物質の熱力学的安定性を考慮すると、この KNH₂+LiH→LiNH₂+KH の反応は発熱反応で進行する。つまり、100°C において、KH と NH₃ の反応と KNH₂ と LiH の反応が速やか且つ連続的に繰り返し、その結果 LiH からの水素生成反応が促進されたと考えられる。

⑮水素化BNの解析と水素化BN-ヒドラジンとの反応生成物の解析 (ロスアラモス国立研究所との共同研究)

図 III.2.2-(19)にはBNH_x とhBNの赤外吸収スペクトルを示す。hBNに基づくピークが3020、2800、2530、2330、780 cm⁻¹に生じた。2つの新しいピークが3400 cm⁻¹ と2500 cm⁻¹に観測された。これらのピークの内、3020、2800、と2330 cm⁻¹のピークはBNH_xでは消失する。一方、2つの新しいピークが3400 cm⁻¹ と2500 cm⁻¹に観測された。3440 と2520 cm⁻¹のピークはN-Hと B-H 伸縮モードに基づく。さらに、生成物のIRスペクトルはアンモニアボラン (NH₃BH₃) の熱処理によって生成するポリ(アミノボラン) ((NH₂BH₂)_n) に類似している。

ヒドラジン(Hz)とアンモニア(NH₃)を用い、水素化BN からアンモニアボランが生成することを ¹¹B 溶液 NMR によって見出した(図 III.2.2-(20))。また、NMR 測定から、h-BN と BNH_x にアンモニアボラン (AB) は含まれていなかった。しかしながら、AB の収率は5%以下である。BNH_x の表面のみがヒドラジンと反応していることが考えられる。

⑯Li-N-H系材料に作用するTi系触媒の機能発現機構の解析

Li-N-H系材料に作用する触媒としてTiCl₃が知られているが、本研究ではさらにどのような化学状態あるいは形態のTi系触媒が実際に触媒機能を発現できる

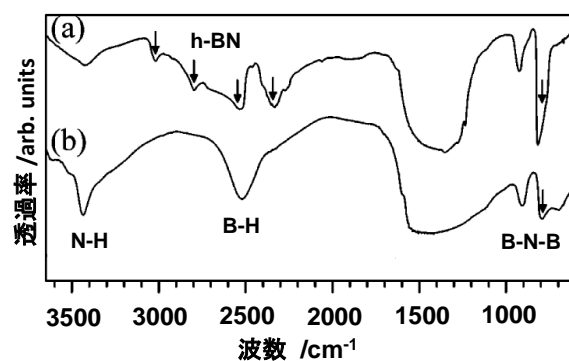


図 III.2.2-(19) (a) hBN, (b) 水素雰囲気下 80 時間ミリングで合成した水素化 BN (BNH_x) の赤外吸収スペクトル

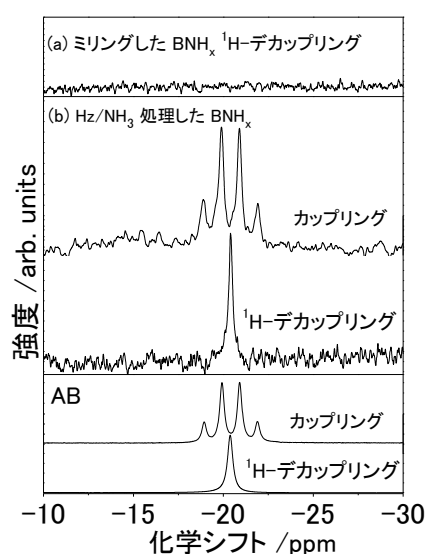


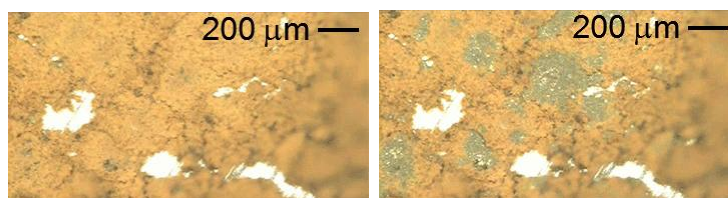
図 III.2.2-(20) 反応生成物の ¹¹B NMR

か明らかにする事を目的として、 Li_5TiN_3 の合成を行った。これまで触媒作用を示す TiCl_3 と同様に今回合成した Li_5TiN_3 もアンモニアを吸蔵し、アンミン錯体を形成することが明らかとなった。さらに、Li-N-H系材料に Li_5TiN_3 および $\text{Li}_5\text{TiN}_3(\text{NH}_3)_{1.5}$ を添加した場合、それぞれ添加に際して長時間ミリング処理した試料ほど、触媒作用が顕著に表れることが明らかとなった。これらの結果から、触媒作用が発現する機構として、添加物がより一様に分散することとアンミン錯体を形成するアンミン錯体を形成することが重要であることが明らかとなり、 TiCl_3 を添加した際のLi-N-H系材料と TiCl_3 の境界部分には、Li-T-N化合物が形成している可能性が示唆された。

2.2.1.3 ナノ複合水素貯蔵材料のその場分析

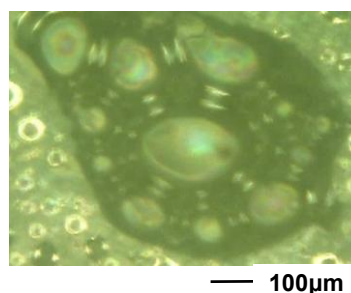
①Mg系ナノ複合水素貯蔵材料のその場光学顕微鏡観察

高圧セルと光学顕微鏡を用いて、Mg系ナノ複合水素貯蔵材料($\text{MgH}_2 + 1\text{mol}\%\text{Nb}_2\text{O}_5$)の水素放出反応をその場観察した。室温から 250°C まで温度上昇に伴って、徐々に黄土色の物質(MgH_2)の一部が、銀色(Mg)に変化する様子が捉えられた(図III.2.2-(21))。この結果を解析することで、脱水素化反応が始まる場所の同定が期待できる。



②アンモニアボランのその場光学顕微鏡観察 図III.2.2-(21)高圧セルを用いた光学顕微鏡その場観察による Mg系ナノ複合水素貯蔵材料の脱水素化反応 室温(左)、 250°C まで加熱(右)

水素貯蔵量が最大(19.6mass%)のアンモニアボランの分解特性を光学顕微鏡により解析した。窒素原子に結合している水素原子が正に帯電しプロトンの形で($\text{H}^\delta+$)、ホウ素原子に結合している水素原子は負に帯電($\text{H}^\delta-$)しプロタイド(ヒドリド)的である。ABを昇温すると熔融後、発泡により分解が進行することをその場光学顕微鏡観察で確認した(図III.2.2-(22))。また、アンモニアボラン(NH_3BH_3)の熱分解による水素放出時にボラジン、ジボラン、アンモニアが不純物ガスとして放出することを熱脱離質量スペクトルで確認した。また、示差熱分析によると、水素放出時に発泡が起こり、80-90%の重量減少を示し、水素放出温度は $110\sim 120^\circ\text{C}$ となった。



図III.2.2-(22) アンモニアボランの熱分解挙動

③金属アルミニウムアミドのガス放出特性

金属アルミニウムアミドの熱重量昇温脱離ガス質量分析(TG-MS)を行うことで、金属アルミニウムアミドの熱分解ガス放出特性を評価した(図III.2.2-(23))。 $\text{LiAl}(\text{NH}_2)_4$ では NH_3 放出のピークが 136°C に観察された。 300°C まで昇温した際の重量減少が、36.3mass%まで到達し、Rouxelらの反応モデルから得られる理論的な重量減少値が最も近い値であることが明らかと

なった。NaAl(NH₂)₄及びKAl(NH₂)₄ではNH₃放出温度がそれぞれ92℃、58℃となった。このことは金属陽イオンがLi⁺→Na⁺→K⁺とイオン半径が大きくなる(電気陰性度が小さくなる)に従ってNH₃ガスの放出温度が下がることを意味する。同様な傾向はMg[Al(NH₂)₄]₂とCa[Al(NH₂)₄]₂の間でも観察された。²⁷Al NMRの結果も考慮すると、このNH₃放出温度の傾向は、金属陽イオンの電気陰性度が小さくなると、金属イオンからNへの電子供与が大きくなることでAl-N結合が弱くなり、結果としてより低温でNH₃の放出が始まると考えられる。また、金属アルミニウムアミドのTG-MS曲線からは150℃以後もだだらとNH₃を放出していくことが分かる(図III 2.2-(23))。この結果からLiAl(NH₂)₄、NaAl(NH₂)₄、KAl(NH₂)₄、Mg[Al(NH₂)₄]₂、Ca[Al(NH₂)₄]₂いずれも類似した分解過程を持つことが予期される。

④SEMによるその場分析

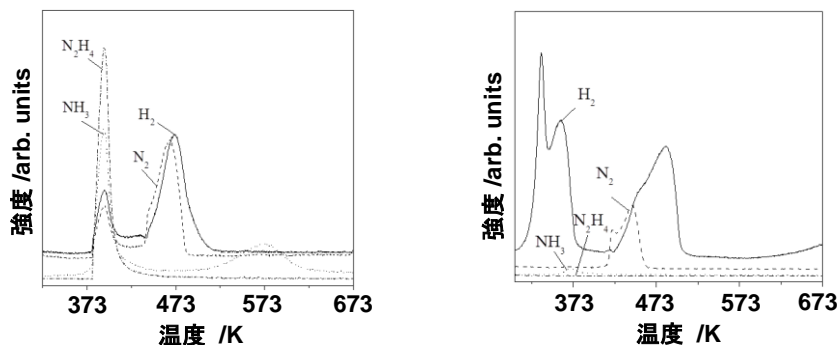
不安定な材料の微視的な構造変化に関するin situ分析を行うことを目的として、走査型電子顕微鏡(SEM)に四重極型質量分析装置を設置した。これにより、電子線の投入によって簡単に分解反応が進行するLiAl(NH₂)₄などの水素貯蔵材料について、放出ガスを確認しながら、構造変化の様子が観測可能となった。

⑤リチウムアミドのその場ラマン分析

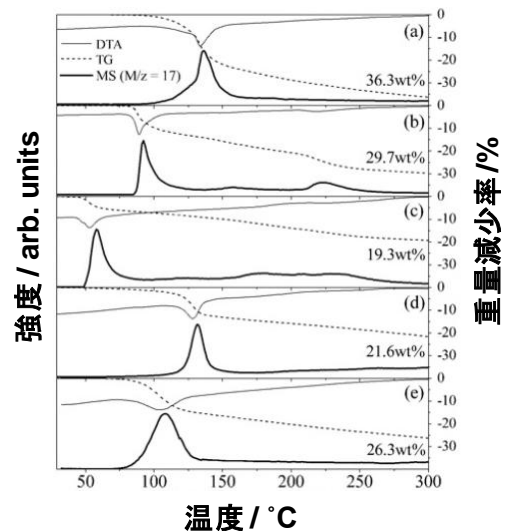
ラマン分光分析装置の光源に半導体レーザを導入して長時間安定してその場分析できるようにした。リチウムアミドLiNH₂の単結晶試料を合成し、これを用いて、室温から400℃まで、約25℃おきにラマン散乱測定を行った。

⑥リチウムヒドラジド-水素化リチウム複合材料からの水素放出

リチウムヒドラジド-水素化リチウム複合材料を加熱すると主にH₂とN₂を放出した。複合材料ではLiHによりN₂H₄の放出が完全に抑制された。複合材料からのH₂の放出開始温度は50℃まで低下した。しかしながら、少量のNH₃が80℃から120℃の温度範囲で発生した。これはLiHとNH₃との反応性が十分ではなかったためと考えられる(図III 2.2-(24))。



図III 2.2-(24) リチウムヒドラジド-水素化リチウム複合材料(右)とリチウムヒドラジド(左)の熱脱離質量スペクトル



図III 2.2-(23) 金属アルミニウムアミドの熱重量/示差熱/質量分析(TG-DTA-MS) (a: LiAl(NH₂)₄, b: NaAl(NH₂)₄, c: KAl(NH₂)₄, d: Mg[Al(NH₂)₄]₂, e: Ca[Al(NH₂)₄]₂)

2.2.1.4 第一原理計算による動的挙動解析

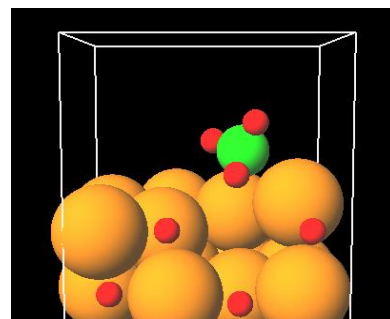
①炭素-水素系結合挙動解析

ナノ構造化グラファイトのアームチュアエッジに炭化水素が結合したモデル系を考え、第一原理分子動力学シミュレーションを行った。

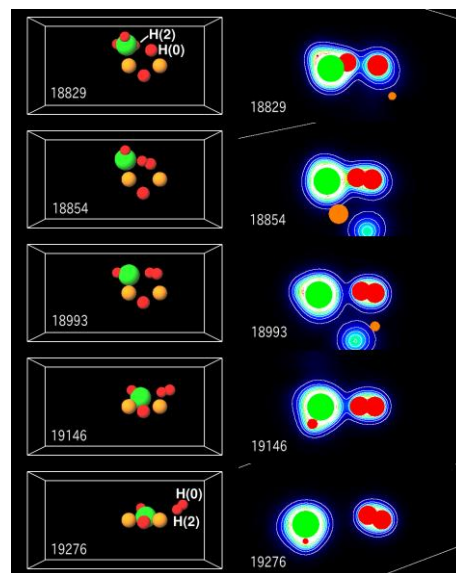
②水素化リチウム-アンモニア系結合挙動解析

モデル化された LiH 表面と、NH₃ の相互作用について調査を行った。初期配置として、LiH をスラブ状にし、安定な LiH 表面である Li₃₂H₃₂(1 0 0)面、Li₃₆H₃₆(1 1 0)面のシミュレーションセルを作成し、LiH 表面の Li および H 上に NH₃ の N および H₃ をそれぞれ向けて、NH₃ 分子の常温(300 K)における分子動力学計算を行った。(図Ⅲ2.2-(25))。計算の結果、NH₃ 分子は N 原子を Li 原子に向けて LiH 表面上に留まり続ける一方で、H₂ 放出反応は起こらなかった。また、これらの LiH 表面上に原子 2-8 個程度の欠陥を作った場合も、NH₃ が LiH 表面上に留まる一方で H₂ 放出反応は起こらなかった。実験的には、室温でも反応が進行するが、シミュレーションでは①LiH 表面に欠陥を作る、②NH₃ に初速度を持たせる、③NH₃ の密度を上昇させる、といったことを行っても LiH と NH₃ の反応は進行しにくいことが明らかとなった。

次に、LiH の不規則な表面と NH₃ の反応に相当するモデルとして、Li₂H₂ クラスタと NH₃ の分子動力学計算を行った。反応速度を向上させるため温度は 500、700、1000 K とし、また H 原子と N 原子の動きに注目するため Li 原子の座標は固定した。計算の結果、700 及び 1000 K において 14.4 ps 以内に H₂ 生成反応が起こった(図Ⅲ2.2-(26))。なお、Li 原子の座標を固定しない計算も行ったが、この場合も 700 及び 1000K で 14.4 ps 以内に水素生成反応が起こった。また、Li₁H₁ クラスタと NH₃ の計算においても 1000 K で水素生成反応が起こった。H₂ 分子の生成においては、まず、NH₃ の N 原子が LiH 表面の Li 上に留まった上で、LiH 側の H^{δ-}と NH₃ 側の H^{δ+}が近づいて H₂ ダイマーを形成し、それと同時にダイマーを構成する H 原子の電荷が中性に近づいた。但し、ダイマー形成直後は依然各 H 原子は電荷を持っており、H₂ ダイマーが完全に中性になるのはダイマー形成から数十フェムト秒程度後であった。LiH と NH₃ から一つずつ H 原子が供給され H₂ 分子を形成するというモデルは、LiH と LiNH₂ の素反応と考えられているが、考えられる素反応に関して逆



図Ⅲ2.2-(25) 分子動力学シミュレーションでの LiH 表面と NH₃ 分子の初期配置(LiH の Li の上に NH₃ の N を向けたもの)



図Ⅲ2.2-(26) Li₂H₂ クラスタと NH₃ からの水素生成反応。温度は 1000 K、左下の数字はステップ数。(1 ステップ=0.48 fs)

反応の効果を加えることにより実験の水素放出プロファイルをよく再現することができた。

2.2.1.5 第一原理計算による電子状態と構造安定性解明

①金属アミド及び金属アラネートの電子状態解析

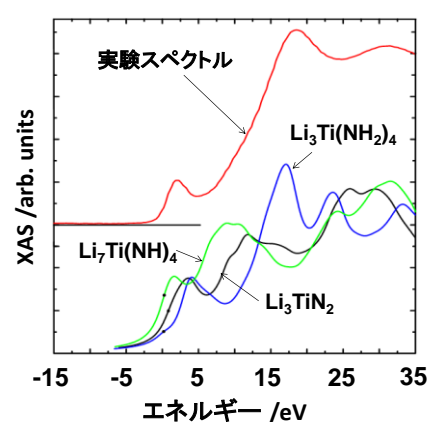
水素貯蔵物質として活発な研究が進められているアミド系とアラネート系の電子状態と振動モードについて第一原理計算により詳細に調べた。アミド系やアラネート系ではカチオンを変えることにより水素吸蔵・脱離反応に違いがあることが知られている。アミド系の NH_2 及びアラネート系の AlH_4 伸縮振動モードはカチオンの電気陰性度と相関があり、この振動モードに注目して計算を進めた。アミド系/アラネート系の電子状態は、孤立 NH_2 及び AlH_4 の分子軌道が価電子状態を主として構成し、 (NH_2) 及び (AlH_4) としてカチオンとイオンの結合を形成していることが分かった。カチオンは第一近似的にはほぼ形式的な陽イオン状態と見られるが、その軌道は (NH_2) 及び (AlH_4) の価電子分子軌道状態にわずかに混成する。カチオンの種類に応じてsp軌道のエネルギー位置が異なり、混成の強さに一連の傾向を示し、混成の強い場合に NH_2 及び AlH_4 伸縮モードを強める機構が働くことを明らかにした。これらの結果とラマン・赤外分光で得られた振動モードとを比較し、軽元素系水素貯蔵物質の結合様式について議論した。カチオンの種類によってアミド基における軌道混成の強さが異なる理由として、結晶に含まれるカチオンの分子軌道と NH_2 の孤立電子対の混成度合が傾向を持つことが主たる原因であることを明らかにした。

②リチウム-チタン-窒素系物質の理論XANESスペクトル解析

第一原理計算により、リチウムチタン窒化物 Li_3TiN_2 やリチウムイミド Li_2NH のLiをTiに置換した $\text{Li}_7\text{Ti}(\text{NH})_4$ 、リチウムアミドのLiをTiに置換した $\text{Li}_3\text{Ti}(\text{NH}_2)_4$ といった仮想的な物質のXANESスペクトルを得た。その結果、 $\text{Li}_3\text{Ti}(\text{NH}_2)_4$ の理論スペクトルは実験で測定された触媒活性状態にあるTiのK吸収端スペクトルと良い一致を示した(図III.2.2-(27))。また、計算において顕著なプレッジ構造が観察された。これは、TiがNによって四面体配置されることによる反転対称性の破れにより、軌道混成が変化したことによるものであると考えられる。これらの考察から、リチウムアミド-イミド反応においては LiNH_2 から Li_2NH へとHがLiにより置換される過程でTiがLiサイトに入った場合にのみ、触媒効果を示すのではないかという反応機構を提案した。

③ホウ素系水素貯蔵材料の理論NMR解析

第一原理計算を用いて、水素貯蔵材料の結晶構造からNMR化学シフト及び核四極子結合定数の理論的な予測及び実験スペクトルの帰属が可能であることを検討した。その結果、理論計算によって得られた化学シフト/核四極子結合定数は実験的に得られた値とよく一致することが分かった。さらに、計算から、金属ボロハイドライド MBH_4 のB-H距離と化学シフトには正の線形相関があることが分かった。これら結果から、実験的な



図III.2.2-(27) 理論 Ti K 端 XANES スペクトル $\text{Li}_3\text{Ti}(\text{NH}_2)_4$ (青), $\text{Li}_7\text{Ti}(\text{NH})_4$ (緑), Li_3TiN_2 (黒), 実験スペクトル(赤)

報告のない材料の化学シフトの予測や、複数ピークの帰属も可能であることが示された。ナトリウムアミドボランのNMR計算から、 ^{23}Na NMRスペクトル(実験)の複雑なシグナルが実際にナトリウムアミドボランに起因することが確認された。また、カリウムアミドボランのNMR計算では、 ^{39}K NMRスペクトル(実験)の2本のピークの帰属ができることが示された。

2.2.1.6 非金属系水素貯蔵材料の国内外調査

2008年3月10-14日に米国ニューオーリンズコンベンションセンターで開催された米国物理学会に参加して非金属系水素貯蔵材料に関する講演を聴講した。ナトリウムアラネート、多孔性金属有機構造(MOF)に関する発表が全体の多くを占め、アメリカの国策指導の集中的研究スタイルが伺われた。その他、反応速度改良手法は触媒による表面制御から、カーボンエアロゾルを用いた粒子サイズ制御に転換しているように見受けられた。一方、水素吸放出特性のみでなくそのメカニズム解明に展開していること等、NEDO水素貯蔵材料先端基盤研究の狙いと同様の動きが見られた。

2008年6月15-19日にオーストラリアで開催されたWHEC2008に出席して、水素貯蔵材料に関する講演を聴講した。水素貯蔵材料に関して、無機系材料、炭素系材料、有機系材料、MOF等について報告があった。MOFに関して、Cu錯体を骨格にしたものについて、室温で1.2mass%の水素吸着が報告された。

2008年6月23-28日にアイスランドで開催されたMH2008に参加して非金属系水素貯蔵材料に関する講演を聴講した。講演では、ボロハイドライドに関するものが多く見受けられた。ボロハイドライドは、アメリカ政府主導の下、集中的に研究されており、国策指導の集中的研究スタイルが伺われた。

2008年9月8-13日にサンディエゴで開催された、LANL-AISTワークショップに出席して、米国国研における、非金属系水素貯蔵材料の研究動向に関する情報収集を行った。米国では、ボロハイドライドと同様に、アンモニアボランに対する研究にも注力している様子が伺われた。また、ロスアラモス国立研究所に所属する研究員数名と今後の共同研究を視野に入れた研究打合せを行った。

2009年7月12-19日にイタリアで開催されたGordon Research Conference on Hydrogen Metal Systems(GRC)に出席して、水素貯蔵材料に関する講演を聴講した。GRC2009における口頭発表では、Al系水素化物(AlH_3 , $\text{M}(\text{AlH}_4)_x$)、ボロハイドライド($\text{M}(\text{BH}_4)_x$)、アミド($\text{M}(\text{NH}_2)_x$)、アンモニアボラン(BH_3NH_3)等、軽元素で構成される水素貯蔵物質に関する研究報告が多数成されていた。中でも、 AlH_3 や BH_3NH_3 といった再生が困難とされている物質を化学的な手法で如何にして効率的に再生するかという研究報告は非常に興味深かった。

2009年11月30-12月4日に米国、ボストンで開催されたMRSに参加して非金属系水素貯蔵材料に関する講演を聴講した。講演では、細孔に水素化物を入れることでナノ粒子水素化物の水素放出特性の向上を試みる研究報告が多かった。その他、ボロハイドライド、アルカリ金属アミドボラン、有機金属構造体(MOF)関係の発表が目をついた。

2009年10月18-22日に中国・上海で開催されたIUPAC 5th International Symposium on Novel Materials and their Synthesisに参加して非金属系水素貯蔵材料に関する講演を聴講した。講演

では、アルカリ金属アミドボランを細孔に入れることで反応速度を加速する研究が興味深かった。その他、ヒドラジンの分解による水素発生の発表が目をつけた。

2010年5月16-21日にドイツ・エッセンで開催されたWHEC2010に出席して、水素貯蔵材料とそれを取り巻く水素エネルギー社会構築に向けた様々な技術に関する講演を聴講した。会議終了後に、ドイツの水素関連のアクティビティを持つ機関の見学会が開催され、いくつかの中からMulheimのMax Planck研究所の見学ツアーに参加し、アラネート研究で先行する研究室の実験技術を知ることができた。ドイツでは水素貯蔵材料として、液体系の有機ハイドライドやアンモニアに関する研究が盛んにおこなわれていることがわかった。

2010年7月19-23日にロシアで開催されたMH2010 International Symposiumに出席して、水素貯蔵材料に関する講演を聴講した。今回のシンポジウムでは、これまで水素貯蔵材料として注目されてきた物質を、新たに二次電池の電極材料や固体電解質材料としてとらえた研究が多く報告された。また、近年研究のトレンドが金属系材料から無機系材料へとシフトしつつある中で、多くの水素吸蔵合金に関連する研究発表がなされたことも今回のシンポジウムの特徴であった。

2010年8月2-6日にオーストラリア、ケアンズで開催されたPRICM7に参加して非金属系水素貯蔵材料に関する講演を聴講した。講演では、Mg-希土類金属合金、Mg-Ni-希土類金属合金、Mg-Ni合金、Mg-Mg₁₇Al₁₂、Mg-Mg₂Cu、Mg-Mg₂Ni、多層カーボンナノチューブを添加したMg-Ni合金、MgH₂-LiBH₄システム等、マグネシウム系水素貯蔵材料の発表が多く目を引いた。また、アンモニアボランの研究がオーストラリアでも行われており、ナノボアにアンモニアボランを含有することで、反応速度の改良が報告された。

2010年11月7-11日にソルトレークシティで開催されたAICHE2010の水素製造、貯蔵セッションに参加して、水素貯蔵材料に関する最新の動向を聴講した。このセッションで扱う水素貯蔵材料はシステムに利用できるものを主とする。ここでは、水素吸蔵合金、Li-Mg-N-H、アラネート、高比表面積炭素材料、アンモニアボラン系水素貯蔵材料及び、それらの材料を用いたタンクに関する研究発表が行われた。アンモニアボラン(AB)系材料の研究では、MgH₂-AB、CaH₂-AB、TiH₂-AB等、水素化物とABの複合材料の発表が行われた。また、アンモニアボランから熱分解、水素放出後に生成する副生成物がヒドラジンとアンモニアを用いることにより再生することが報告された。

2011年4月25-29日にサンフランシスコで開催されたMRS春季国際会議の水素貯蔵・炭素固定技術のための材料開発セッションに参加して、水素貯蔵材料に関する最新動向についての情報を集めた。今回の会議では、MOFやアンモニアボラン/金属アミドボラン関係の発表が主であった。アミドボラン系やアンモニアボランとボロハイドライドの混合系の「新規物質探索」(例えば、Li₂(BH₄)₂(NH₃BH₃)やCa(BH₄)₂(NH₃BH₃)₂結晶など)の発表が興味深く、現状でアンモニアボラン/アミドボラン及びそれらの複合材料が最も有望な貯蔵物質として認識されていることが伺えた。

2011年7月17-22日に、アメリカ、イーストン、ストーンヒル大学にて開催された国際会議「Gordon Research Conference」に参加し、情報収集を行った。発表の主なトピックスとしては大部分がボロハイドライド(metal(BH₄))系、アンモニアボラン(NH₃BH₃)系、アミドボラン

(metal(NH₂BH₃))系, アラネート(metal(AlH₄))系の研究であった。その他には、合金系が数件、分析手法に着目した発表が数件、炭素系数件であった。

2.2.1.7 軽元素水素化物単結晶の作製・解析

ナノ複合水素貯蔵材料を詳細に解析するために、その構成物質である軽元素水素化物の単結晶作製技術を確立した。

① 金属アミド単結晶の作製及びラマン/比熱/熱拡散率解析

Aldrich社製のLiNH₂(95%)、NaNH₂(95%)、LiBH₄(95%)、Alfa Aesar社製のMgH₂(98%)とNH₃の反応で合成したMg(NH₂)₂、Soekawa Chemical社製のCaと液体NH₃の反応で合成したCa(NH₂)₂について、Bridgeman法、融解法、溶解法を用いた単結晶合成装置の設計及び合成条件の探索を行った。特に、反応容器については、耐NH₃性且つ空気非接触下で試料調整を行える容器を設計、作製し使用した。得られた試料の写真を図Ⅲ2.2-(28)に示す。LiNH₂以外は完全な単結晶の合成には成功しているとは言えないが、数mmの微結晶が集合したバルク状試料が得られており、合成方法、条件等を最適化することにより純良な単結晶の合成が可能であると考えられる。作製したLiNH₂単結晶は、熱分析法やX線回折法等を用いて評価した。また、この試料を材料物性グループ(原子力機構)に提供し、共同で光電子分光測定を行った。

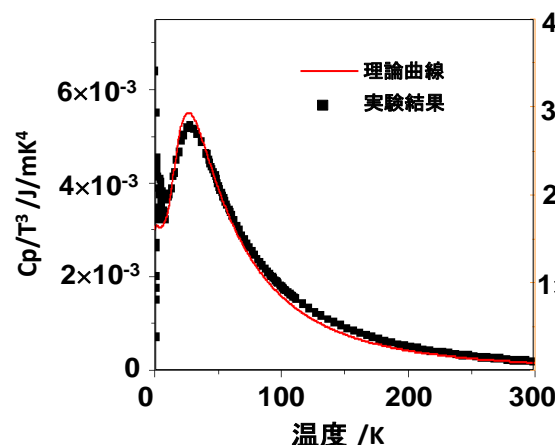


図Ⅲ2.2-(28) LiNH₂(左上)、NaNH₂(右上)、KNH₂(左下)、LiBH₄(右下)の写真

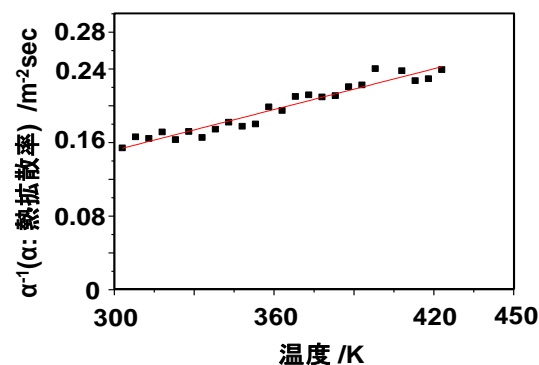
さらに、 LiNH_2 単結晶のラマン分光分析を行った。室温下でのラマン散乱の偏向依存性と、3.4K から室温までの温度依存性スペクトルを求めた。偏光依存性から、単結晶であることが確認出来た。温度依存性で、100K 以下では低振動数領域の新ピークが出現し、これは NH_2 の回転の停止によるものと考えられる。また、Li の振動ピークが低温で低エネルギー側にシフトすることから大きな非調和振動であることが判った。

LiNH_2 単結晶について比熱測定を行い、理論的な視点からその振る舞いを理解することを目的とした。図III.2.2-(29)に LiNH_2 の比熱 (C_p) の C_p/T^3 - T プロットを示す。実験結果が赤線で示す理論曲線とよく一致することがわかる。これは、独立振動子が存在する場合にみられる振る舞いで、一般的には、かご状構造結晶におけるゲスト原子の示す特性として知られている。 LiNH_2 の結晶構造は正方晶 I-4 に分類され、かご状構造とは異なるにも関わらず、このような振る舞いが見られたのは非常に興味深い。結晶構造的には LiNH_2 中の Li 占有位置は3種類存在し、フォノンのバンド計算から、この中の1種類の Li が非調和型のポテンシャル中に存在することが明らかになった。つまり、この非調和振動を有する Li の存在がこのような比熱の振る舞いを示す理由であると考えられる。この Li の非調和振動の振る舞いは上述のラマン分光の結果を支持する。

LiNH_2 単結晶と粉末の熱拡散率を温度波熱分析(TWA)法で測定した。室温における LiNH_2 単結晶の熱拡散率は $6.5 \times 10^{-7} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ であり、 LiNH_2 粉末を圧縮成形したペレットに比べ大きな値を示した ($\alpha < 5 \times 10^{-7} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$)。また、ペレットの成形圧力を上げると熱拡散率は低下することが認められた。粉末試料のマイクロ構造が熱拡散率を低下させているものと考えられる。一方で、単結晶/粉末試料ともに温度上昇により熱拡散率は低下した(図III.2.2-(30))。熱拡散率の温度依存性はフォノン-フォノン散乱によって説明できる。また、粉末試料の方が単結晶に比べ熱拡散率が低下するのはフォノン-欠陥の散乱で説明が可能である。



図III.2.2-(29) LiNH_2 の比熱の C_p/T^3 - T プロット



図III.2.2-(30) LiNH_2 単結晶の熱拡散率と温度の関係

2.2.2 その場電子顕微鏡観察による反応機構解析

(北海道大学大学院工学研究科材料科学専攻機能材料学研究室)

透過電子顕微鏡を用いてマグネシウム系，アンモニアボラン系，アラン (AlH_3) 系，アラネイト系，ボロハイドライド系等のナノ複合水素貯蔵材料の水素化過程と加熱分解過程のその場観察と，反応機構解明を目指し，以下の項目の研究を実施した。

2.2.2.1 環境セルホルダの開発

2.2.2.1.1 超高压電顕用環境セルホルダ開発目標

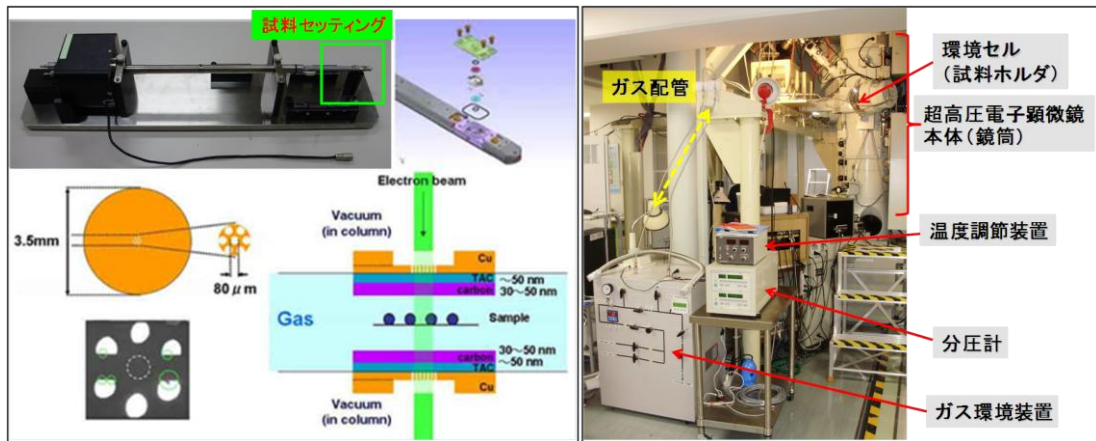
我々の使用している環境セルホルダは、上下2枚のカーボン補強高分子膜によって、水素ガス層と電子顕微鏡の鏡筒内の高真空雰囲気とを隔てる密閉式である。一般に、鏡筒は電子ビームが通るため高真空状態を保たなければならない。分解能はこの隔膜の厚さ、材質等に強く依存する。現在までにMg粒子やPa粒子の水素化反応を観察することに成功している。また、超高压電顕用環境セルで格子像レベルの高分解能を得るためには隔膜の改良が必要なが判明し、SiN隔膜の使用の検討を開始した。特に、1気圧までの高圧のガス環境、温度可変、圧力の測定・制御、容易な操作性、高い堅牢性を保証する環境セルを目指し、超高压電子顕微鏡を用いて高分解能像が得られる環境セルの開発を続けている。表Ⅲ2.2-(1)の環境セルホルダの開発目標を示す。現在のところ、ほとんどの目標は達成できているが、高分解能像が得られていないため、隔膜の改良に注力している。

表Ⅲ2.2-(1) 目標性能

ガス圧力：	最高 2気圧
ガス種類：	水素，酸素，アンモニアなど反応性ガス。Heなどの不活性ガス。 大気環境。キャリアガスを伴う水蒸気環境。
隔膜：	カーボン/TAC膜 or SiN非晶質膜
分解能：	真空時に0.2nm以下，ガス導入時の室温で0.4nm以下
温度：	室温から500℃
対象機種：	超高压電子顕微鏡（日本電子製ARM1300，北海道大学設置）
その他：	ピエゾ素子による変形・変位機能

2.2.2.1.2 環境セルホルダの構造と周辺設備

透過型電子顕微鏡用の環境セルはオープン型とクローズ型の2種に大別されるが、大気圧以上の圧力で化学反応を観察し、鏡体の真空系を損なわない目標から、我々はクローズ型を開発の対象とした。図Ⅲ2.2-(31) (左) は、開発した環境セルホルダの外観、試料セッティング、隔膜付グリッドおよび断面概念図を示す。外観は通常の電子顕微鏡ホルダーと同型であり、顕微鏡の基本的な機能を損なわずに使用できる。隔膜グリッドは非常に重要な部位であり、0.2mm厚の十分な強度の銅板で、中央部に80 μm の窓を7個配置する。このグリッド上に、約50nm厚のTAC（トリアセチルセルローズ）の高分子膜に30-50nm厚のカーボン補強した隔膜を貼り付ける。試料は通常は微粉末で、ヒーター兼用のロッドの上に保持する。

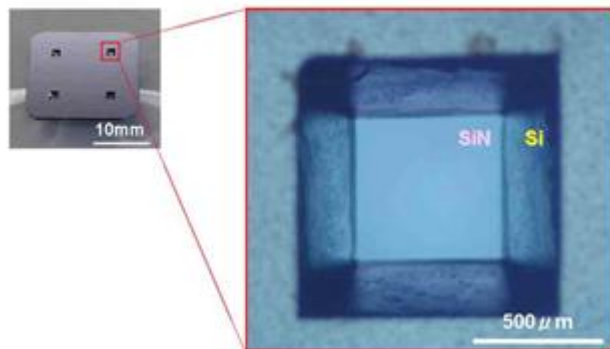


図III 2.2-(31) 環境セルホルダの概観と仕組み (左)
超高压電子顕微鏡への装着状況 (右)

図III 2.2-(31) (右) のように、環境セルホルダは予備排気をへて、対物レンズ内の試料位置に設定される。ガスの配管の後、ガス供給装置から圧力と流量を制御する。ガス圧は隔膜の強度に大きく依存するが、現在は1気圧までの実験が可能である。

2.2.2.1.3 隔膜の改良と環境セル高機能化

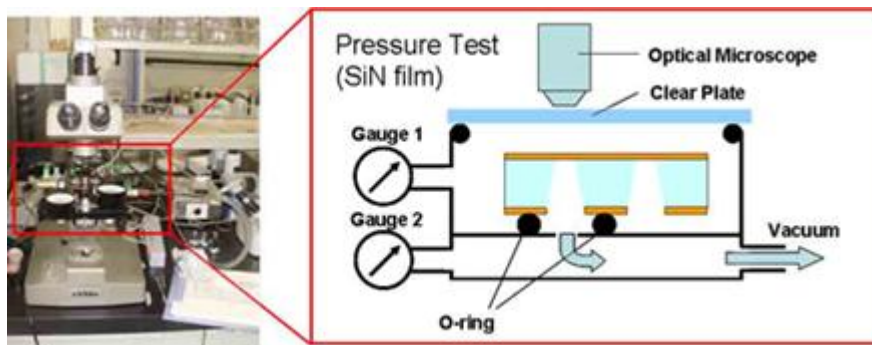
本研究のように真空の鏡体に対して試料部分を常用2気圧に保ち、かつ、電子ビームを照射しても安定な隔膜材料の候補は多くはない。我々が製作してきた環境セルではTAC（トリアスチルセルローズ）薄膜をカーボン補強している。電子ビームに対する透明性は確保できるものの、耐圧は明らかに不足しており、1気圧のガス環境でも使用できるのは10%以下である。また、厚くすると分解能が落ちるジレンマが生じる。耐熱性と化学反応性にも問題があり、加熱やアンモニアなどの腐食性のガスでもたびたび破れて鏡体がリークし、しばしば復旧に時間を要する。このような状況では観察結果の再現性と信頼性に大いに問題である。この解決のために、我々は高強度、均質、非晶質、化学的安定性に優れたSiN膜に着目し、予備実験を行ってきた。図III 2.2-(32)はSi基板にCVDでSiNを成膜し、裏側から化学エッチングしたものである。Siの{111}面はエッチングされ、{110}面にSiNが露出してウインドになることが光学顕微鏡で確かめられた。



図III 2.2-(32) Si基板の上に作製したSiN膜(15nm厚)

このSiN膜の耐圧性を自作の試験装置 (図III 2.2-(33)) により評価した結果、カーボン補強なしでも、15~50nm厚のSiNは正圧でも負圧でも大気圧に十分に耐えることが判明した。そ

の際、SiN膜は風船のように真空側に張り出すことを光学顕微鏡で確認した。現在、標準的グリッド(0.2mm厚X3.5mm径)に加工する技術の確立を進めている。この高機能隔膜の量産化が実現すれば、信頼性の高い次世代の環境セルを作ることができる。現在の技術的課題は、(a) TAC隔膜の強度と均一性が十分ではなく、耐圧(厚さ)を増すと像観察が難しい、(b)耐熱性に乏しく、ヒーターを使えない、(c)試料と隔膜が反応する場合などであり、隔膜の高機能化は最大の課題となっている。また、隔膜が破れて鏡体の真空が急激に悪化し、顕微鏡の高圧が落ちることも重大である。現在は試料質近傍の真空度を検知し、ガンバルブを瞬時に閉じる設備を追加したが、微小リークでは制御が難しい。



図III.2.2-(33) 耐圧性の評価装置と結果

反応機能の解明には、加熱や応力付加も重要な要素である。組込みヒーターを500°C程度まで加熱することは可能だが、TAC隔膜では耐熱性が低く破れてしまう。この観点からも耐熱性のSiN高機能膜の開発が望まれる。

2.2.2.1.4 汎用TEM用加熱型環境セルの作製

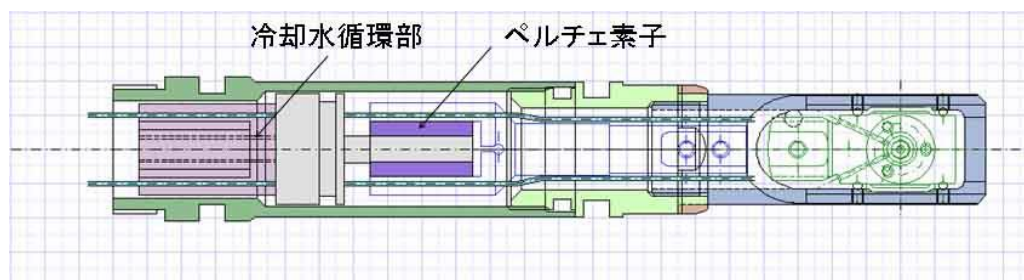
電子顕微鏡内で水素吸蔵材料の形成過程をその場観察するため、隔膜の改良と加熱機能を付加した環境セルを作製した。この加熱型環境セルの外観と先端部の拡大模式図を図III.2.2-(34)に示す。トリアセチルセルロースとカーボン補強膜を張った2枚のグリッド間に水素ガスを通す。このホルダーは200kVの汎用型電子顕微鏡(JEOL2010)用であり、2気圧の水素ガス環境でも観察が可能であることを確認した。温度は設計値で室温から200°Cである。



図III.2.2-(34) 加熱型環境セルの外観と先端部の拡大模式図

2.2.2.1.5 冷却型環境セル環境セルの作製

室温から100°C程度の温度領域で実用され得る水素吸蔵材料の研究には室温以下の水素化挙動も重要であり、このための冷却型環境セルを開発した。その概要は図Ⅲ2.2-(35)に示すとおりであるが、冷却に水冷したペルチェ素子を用い、10°Cの冷却水の使用により-25~-30°Cまで冷却が可能である。試料冷却ブロック(銅製)を支えるフレーム部分は、強度の関係で非磁性のSUSを使用する。



図Ⅲ2.2-(35) 冷却ホルダーの設計の概要

2.2.2.1.6 不活性試料装着システムの開発

大型の超高圧電子顕微鏡用のホルダーが扱えるようにサイドボックスを大きく、かつ水分値が-76°C以下、酸素濃度が1ppm以下とした。

表面活性な水素吸蔵材料の生成と分解の過程をその場観察するためには、電子顕微鏡用試料を高度不活性雰囲気内で装着し、輸送することが必要であり、これを可能にする不活性試料装着システムを開発、整備した。このうち、大型の超高圧電子顕微鏡用のホルダーが扱えるようにサイドボックスを大きく、かつ水分値が-76°C以下、酸素濃度が1ppm以下のグローブボックスを整備し、図Ⅲ2.2-(36)に示すように、輸送した後にプラスチックバッグを用いた電子顕微鏡に装着するシステムを開発した。これは当方のグローブボックスおよび電子顕微鏡のためにデザインしたが、他装置にも応用が可能であり、高分解能電子顕微鏡にも適用した。

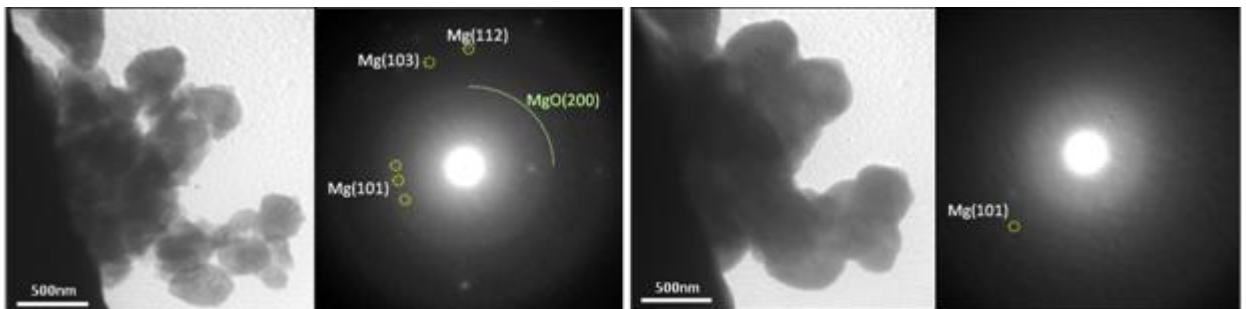


図Ⅲ2.2-(36) 不活性試料装着システム

2.2.2.2 各種材料の水素吸蔵放出反応の微視的研究

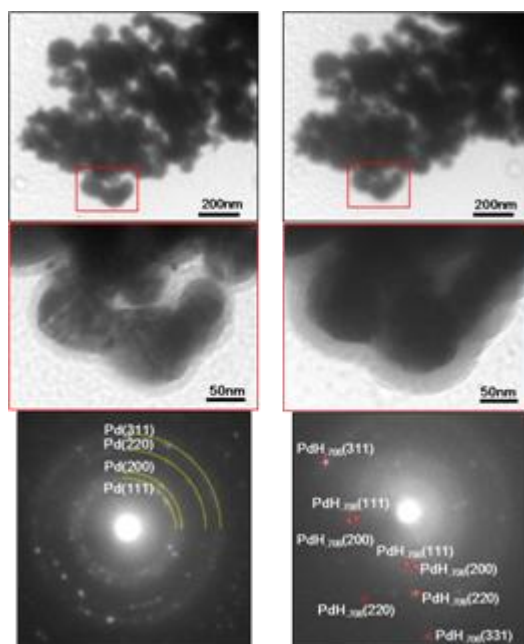
2.2.2.2.1 マグネシウムとパラジウムの水素吸蔵反応その場観察

200kV汎用電顕と環境セルを用いて、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、 MgH_2 に Nb_2O_5 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III 2.2-(37) (左) に水素導入前における観察直後の明視野像と回折パターンを示す。回折パターンより、Mg の結晶の格子中における結晶面や方向を記述するための指数（ミラー指数(101) (103) (112)）、 MgO (200) が検出された。図III 2.2-(37) (右) は図III 2.2-(37) (左) と同一領域の観察開始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、回折パターンからは、Mg (101) のみが検出された。これは、観察中の電子線照射により隔膜やホルダー中の吸着物等がハイドロカーボンとして集積したものと推測される。このように電子線照射によって試料表面に不純物が付着する現象をコンタミネーションと呼ぶ。



図III 2.2-(37) Mgの観察前後での明視野像と回折パターン、観察開始時 (左) 観察1分後 (右)

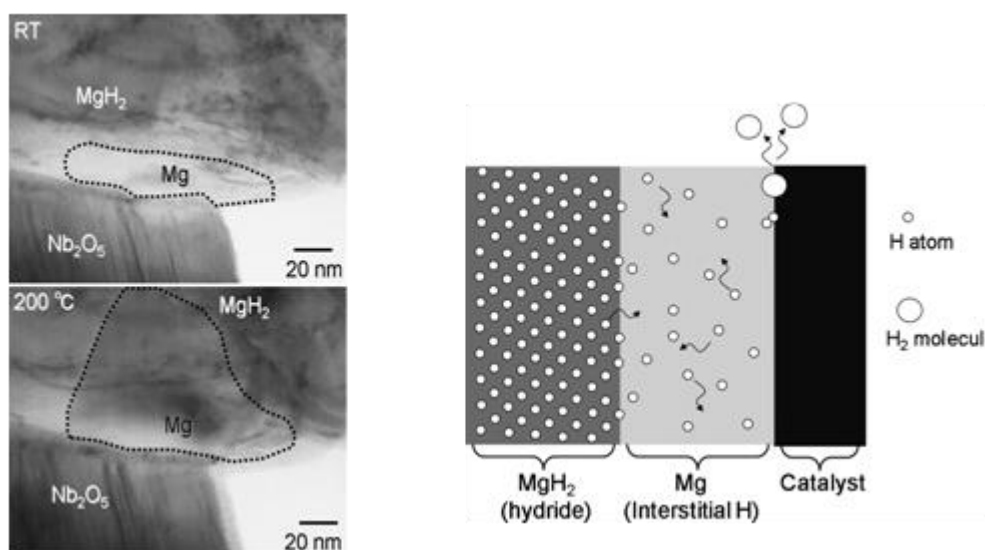
次に、パラジウムPdの水素化反応を水素ガス環境セルで観察した。図III 2.2-(38)に水素導入前の明視野像と回折パターン (左)、水素導入後(水素圧0.05MPa 60分)の明視野像と回折パターン (右) を示す。明視野像からコンタミネーションによると推定されるPd粒子の膨張が見られた。また、明視野像の粒子のコントラストの違いから、コンタミネーションで生じた不純物と粒子を区別できた。水素導入前の回折パターンでは、Pd(111) (200) (220) (311) が検出された。水素導入後の回折パターンから水素化物 $\text{PdH}_{0.706}$ (111) (200) (220) (311) が検出され、この条件でも水素化が生じたことが分かった。このことから、環境セル内の試料周囲は水素雰囲気であることが確認された。現在、超高压電子顕微鏡を用いた同様の実験で格子像の観察を試みているが、コンタミネーションが多いため成功してはいない。この結果より、コンタミネーションの抑制を目的とした隔膜の材質の改良が必要なのことがわかった。



図III 2.2-(38) Pd 観察の明視野像と回折パターン、水素導入前（左）水素導入 1 分後（右）

2.2.2.2.2 マグネシウム系材料の触媒界面のナノスケールの水素放出その場観察

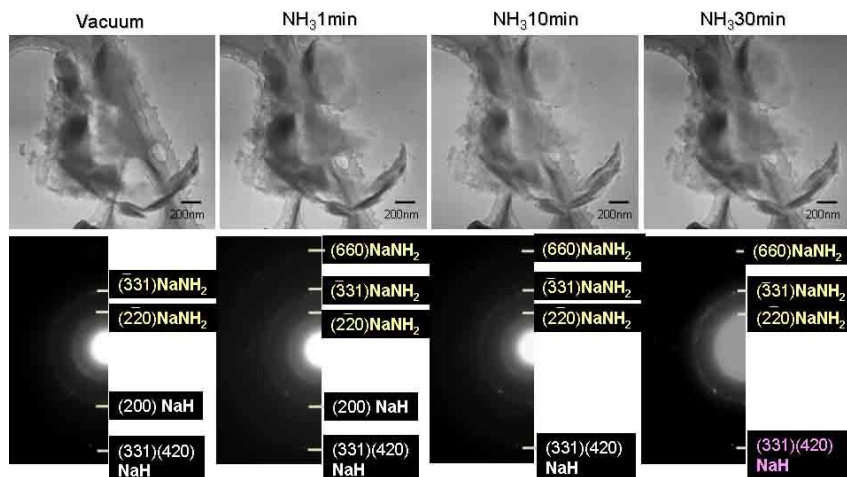
触媒添加のMgH₂の脱水素化反応TEMその場観察から、その触媒効果をナノレベルの物質移動として検討した。方法は、MgH₂粉末にNb₂O₅粉末を混合した試料であり、超高压電子顕微鏡(JEOL ARM-1300 1250kV)内で室温から250℃まで加熱し、脱水素化反応過程をその場観察した図III 2.2-(39)（左）は室温と200℃での高分解能の明視野像である。フーリエ変換(FFT)と逆フーリエ変換IFFTによると点線部のMgの領域は加熱により拡大することがわかった。これは、加熱中にMgH₂が分解してMgになった直接的証明である。すなわち、MgH₂の分解は触媒との接触界面から開始し、水素が界面に移動することにより反応が継続する推定した。図III 2.2-(39)（右）は母材と触媒の界面で起きる水素の挙動をモデルである。



図III 2.2-(39) Nb₂O₅ 上にある MgH₂ 粉末の分解過程（左、上下）と触媒効果のモデル（右）

2.2.2.2.3 LiH、NaHとアンモニア系の水素放出反応その場観察

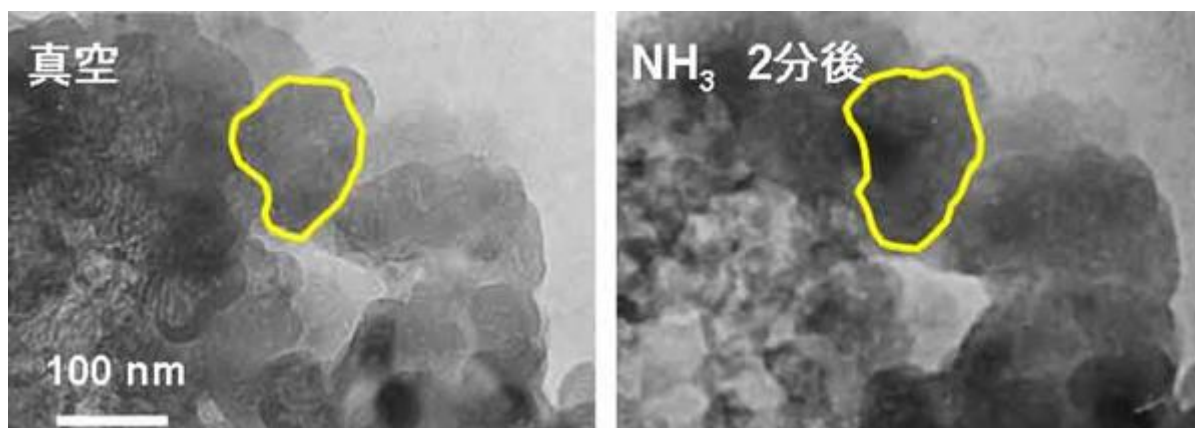
代表的軽量水素化物であるLiHとNaHの脱水素反応を、環境セル透過電子顕微鏡によりその場観察した。試料はLiHとNaHの微粉末であり、真空とアンモニアガス雰囲気（0.1MPa）での変化を連続的に観察した。



図III.2.2-(40) NaH 微粉末の水素導入前後の明視野像と電子線回折パターン（室温）

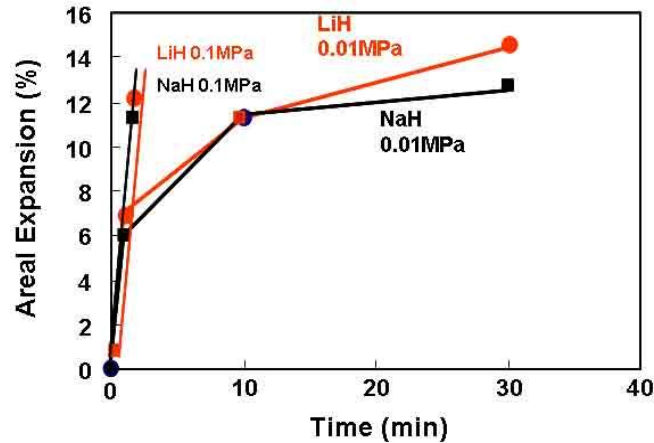
真空のLiHの観察では収束電子線に対して不安定であり今後は低ビーム強度での観察の工夫が必要である。0.1気圧アンモニア雰囲気でのNaHの明視野像と電子線回折を図III.2.2-(40)に示す。真空での回折はスポットとリングであるが、導入後は回折リングのみで径もやや大きくなる。この変化は $\text{NH}_3 + \text{NaH} \Rightarrow \text{NaNH}_2 + \text{H}_2$ の反応によると判断した。LiHでも同様の結果である。

図III.2.2-(41)は、NaHのナノ粒子集合体へ、0.1MPaのアンモニアガスを導入した前後の変化を環境セルでその場観察した例である。アンモニアガス反応の結果、明確な体積の膨張が示された。



図III.2.2-(41) NaHへのアンモニアガス導入の前後での変化

図Ⅲ2.2-(42) は両試料の0.1および0.1MPaNH₃ガス導入後の面積比の時間変化を示す。これは約11~12%増加することから、この脱水素化反応は0.1気圧でもその場観察できることが示された。次の課題はこの時間変化と温度依存からの反応機構の検討と短時間の記録法である。



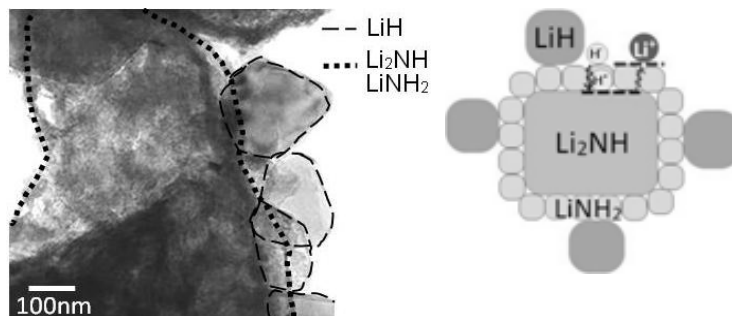
図Ⅲ2.2-(42) LiH と NaH 微粉末の水素導入による外形変化 (室温、0.1 気圧、1 気圧)

2.2.2.2.4 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材料として2002年に報告された材料系である¹⁾。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^{2, 3)}、その水素化反応メカニズムは未解明である。目的は、Li₂NHおよびTiCl₃を添加したLi₂NHの水素化過程でLiH、Li₂NH、LiNH₂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LiHとLi₂NHおよびLiNH₂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、LiNH₂の熱処理によるLi₂NH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Ⅲ2.2-(43) (左)はLi₂NHの水素化200分後の明視野像である。回折像と暗視野像から、粒子サイズ100nm程度のLiHがLi₂NHとLiNH₂の表面に生成することが判明した。この結果はLiH粒子と微細なLiNH₂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、水素化途中段階の反応モデル

図Ⅲ2.2-(43)

(右) を提案した。LiHが表面に生成するには、Li⁺イオンが核であるLi₂NHから表面へ拡散しな



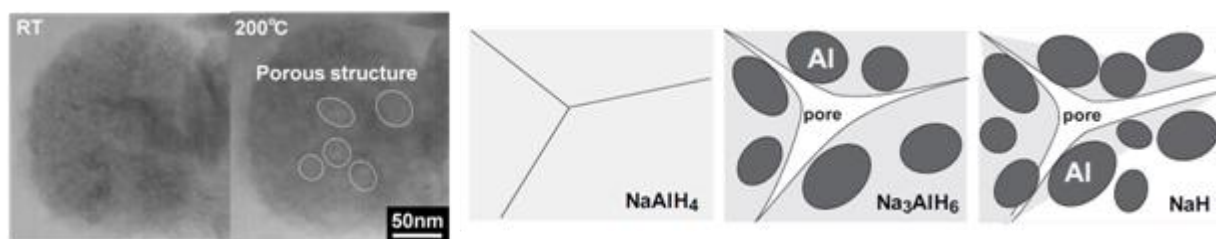
図Ⅲ2.2-(43) Li₂NH の水素化により形成される反応生成物の位置関係

ければならない。相補的に H^+ イオンが核へ向けて拡散し $LiNH_2$ を形成すると考えられる。

2.2.2.2.5 アラネイト系材料のナノスケールの熱分解過程

目的は $NaAlH_4$ 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することである。 $NaAlH_4$ 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 $NaAlH_4$ を試料として、超高压電子顕微鏡内で室温から $250^\circ C$ まで分解過程をその場観察した。

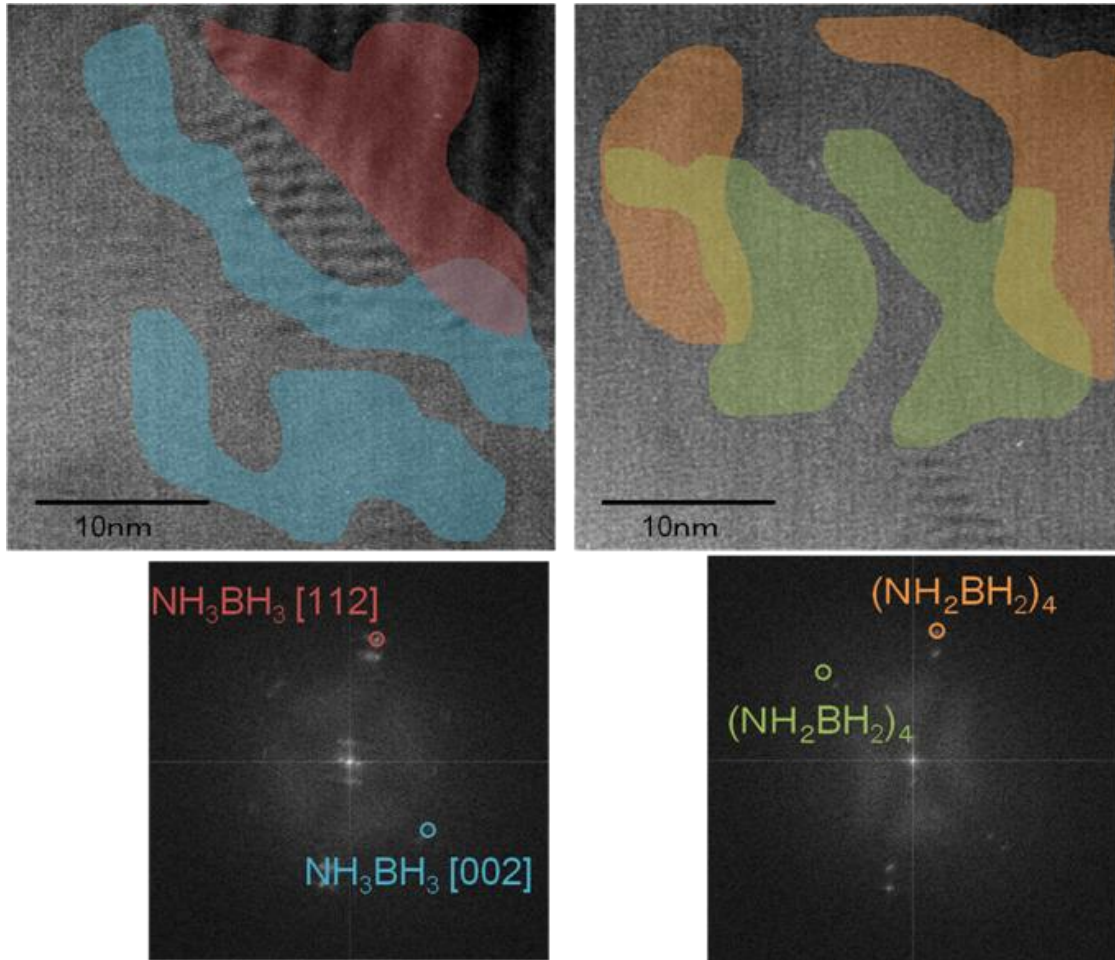
図III.2.2-(44) (左) に、分解によりナノレベルのポアが形成されてポーラス構造になった明視野像を示す。体積は理論上 35%程度減少するため、この変化は、粒子全体が収縮するのではなく、個々の結晶が収縮し、吸放出を繰り返すとナノ結晶化することを意味する。 $200^\circ C$ では NaH および Al であることが確認され、分解により結晶粒子径が減少した。図III.2.2-(44) (右) は分解過程のモデルである。分解に伴ってポアが生成し、その付近で Al 粒子が生じている。この際、 $NaAlH_4$ と Na_3AlH_6 から生じる2種類の Al 粒子のサイズは、 $20nm$ 程度でほとんど差異が無い。これらは $NaAlH_4$ 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III.2.2-(44) $NaAlH_4$ の分解による組織変化、加熱前後のTEM像(左)、反応モデル(右)

2.2.2.2.6 アンモニアボラン系材料のナノスケールの熱分解過程

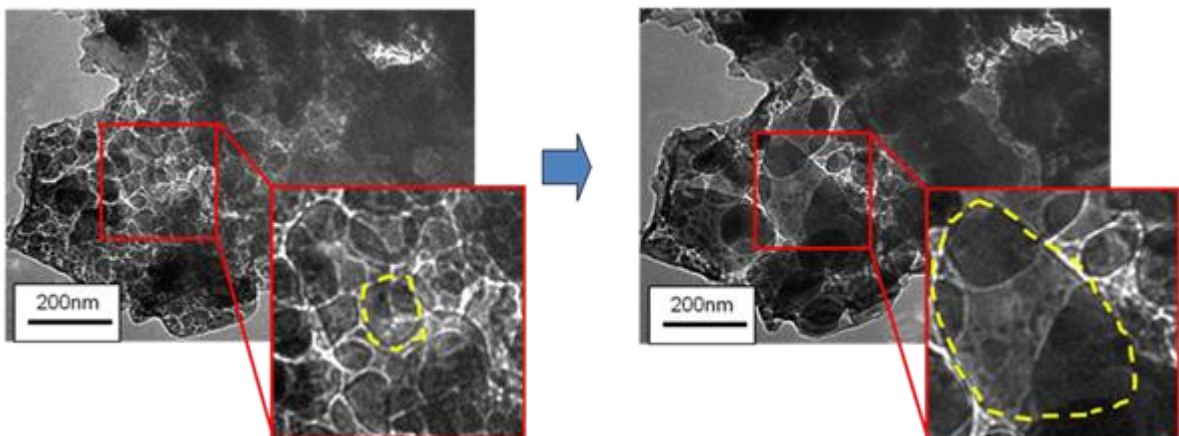
アンモニアボラン NH_3BH_3 の分解は $nNH_3BH_3(s) \rightarrow [NH_2BH_2]_n(s) + nH_2$ で進行し、種々の化合物が形成することが知られている。しかしTEM観察結果から NH_3BH_3 は $4NH_3BH_3(s) \rightarrow [NH_2BH_2]_4(s) + 4H_2$ に従って反応することがわかった(図III.2.2-(45))。この結果は $(NH_2BH_2)_4$ が優先的な反応生成物であることを示している。また室温の観察では出発物質の NH_3BH_3 と少量の $(NH_2BH_2)_4$ が確認された。これは、 NH_3BH_3 が電子線照射により分解反応を助長するためと考えられる。 $200^\circ C$ の観察では熱分解生成物である $(NH_2BH_2)_4$ が観察された。FFTパターンから、 NH_3BH_3 の結晶方位は $[002]$ と $[112]$ である。熱分解生成物である $(NH_2BH_2)_4$ の結晶方位のデータは知られていないが、FFTパターンからほぼ NH_3BH_3 の結晶方位と同様な方向に向いていることが確認できた。これらの結果より、熱分解反応の進行の際 B 原子と N 原子はほとんど動かず水素が放出されると考えられる。



図III.2.2-(45) NH_3BH_3 の熱分解過程その場観察高分解能像（上）、FFTパターン（下）

2.2.2.2.7 アラン系材料のナノスケールの熱分解過程

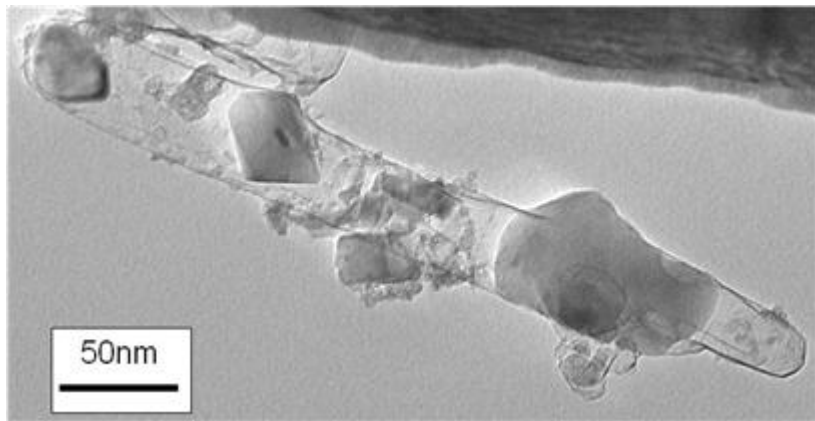
AlH_3 は極めて高い水素貯蔵密度(10.1mass%、 149kg/m^3)を持ち、また $100^\circ\text{C}\sim 200^\circ\text{C}$ という比較的低い温度で $\text{AlH}_3 \rightarrow \text{Al} + 3/2\text{H}_2$ のシンプルな脱水素化反応を起こすため、水素貯蔵材料として注目されているが、反応速度が遅い。この原因として、 AlH_3 粒子周囲の Al_2O_3 膜の影響が考えられるため、 Al_2O_3 膜の脱水素化反応に及ぼす影響を TEM 観察結果から検討した。図



図III.2.2-(46) AlH_3 の熱分解過程その場観察(室温から 200°C)

Ⅲ2.2-(46)は、 AlH_3 の室温での明視野像（左）、 200°C での明視野像（右）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うかがえた。図Ⅲ2.2-(47)は、 200°C 、1時間加熱後の明視野像である。図Ⅲ

2.2-(47)では、熱分解後のAl粒子と Al_2O_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ているように見える。脱水素化反応の前後で、 Al_2O_3 膜の厚さに変化は見られなかったが、膜にしわができて見える箇所は多々発見できた。このようなことから、 Al_2O_3 膜は脆弱で、亀裂が入りやすいものであることが示唆できる。



図Ⅲ2.2-(47) AlH_3 を 200°C 、1時間加熱した際の明視野像

2.2.2.3 水素吸蔵材料のナノ構造解析の海外調査

平成 19 年度は韓国とフランスで開催された国際会議の水素材料関係のセッションへ出席し、調査した。

平成 20 年度は吸蔵材料の構造解析に関する新しい情報を得るために、海外調査を行った。アイスランドでの国際会議、イギリスでのワークショップなどから電子顕微鏡技術の最近の動向に関する情報を得た。前者においては NaH および LiH についての反応速度の検討、後者においてはビーム加熱効果の結果が有用であった。

平成 21 年度はイタリアとアメリカで開催された国際会議の水素材料関係のセッションへ出席し、非金属系水素貯蔵材料に関する最新の研究成果を調査した。

平成 22 年度はロシアとオーストラリアで開催された国際会議の水素材料関係のセッションへ出席し、非金属系水素貯蔵材料に関する最新の研究成果を調査した。

平成 23 年度は中国とアメリカで開催された国際会議の水素材料関係のセッションへ出席し、非金属系水素貯蔵材料に関する最新の研究成果を調査した。

2.2.3 電解チャージによる非金属系水素貯蔵材料の作製と反応機構解析

(上智大学理工学部機能創造理工学科材料科学研究グループ)

簡便な設備で、かつ高温・高圧を要さずに水素化物を創製可能な電解水素チャージによる非金属系の水素貯蔵材料創製技術の創生に向けた指針について研究し、軽量・大容量の水素貯蔵材料の電気化学的方法による作製に必要な反応機構を実験により解析した。

大容量(10.1mass%)の水素化物 AlH_3 を作るAlを対象として、水溶液中でのAlの電解水素チャージ条件の検討と水素吸蔵機構と水素の存在状態の解析を行い、非金属系水素貯蔵材料創製技術の確立に向けた指針について研究した。

水素吸蔵を妨げる主たる要因と考えられる水酸化物、酸化物の生成が起こらない条件を達成できるプロトンを含む有機溶媒中での電解水素チャージによる水素吸蔵を試みた。

また、別のアプローチとして、ミリング処理を施して得られるナノ複合材料に対し、Liイオ

ンを含む有機溶媒中での電解チャージによる非金属性水素化物生成および分解過程の解析を行った。

高容量水素貯蔵材料として注目されているアンモニアボラン(19.6mass%)を用い、電気化学的手法による水素放出の解析を行った。

同様に高容量水素貯蔵材料の候補となりうる液体アンモニア(17.8mass%)の電気分解による水素発生の機構の解析を行った。

材料を変形させることによる機械的変形の付与に伴う水素吸蔵の促進と吸蔵した水素の放出を加速する機構の解析を行った。

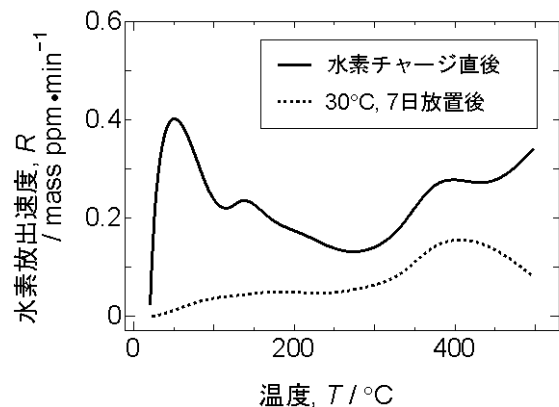
2.2.3.1 非金属系水素貯蔵材料の作製と解析

①水溶液中での電解水素チャージ

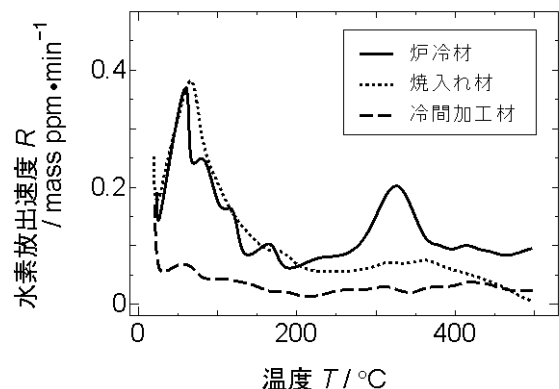
Alへの電解水素チャージ法による水素添加を行い、昇温脱離分析法による水素放出プロファイルを得て、水素吸蔵放出特性を評価した。これにより、Alと水素との反応機構を解析した。

電位-pH図中で、腐食・不動・不変のそれぞれの領域に相当する電位とpHの組み合わせの条件において、触媒毒として NH_4SCN を加えて電解水素チャージを行い、水素添加を行った。水素添加後の試料に対し、昇温脱離分析法により得られた水素放出プロファイル中には特定の温度にピークが認められ、ピーク高さは水素量に依存した。さらに、これらの試料を大気中にて一定温度に保持することによりピークの高さが変化した。一例を図III.2.2-(48)に示す。低温側のピークは 30°C 保持により消失することから、拡散性の水素がこれに含まれ、空孔あるいは転位といった弱いトラップサイトに保持されており、加熱によりトラップサイトから遊離して表面から放出されたものと考えられる。一方、高温側のピークは 30°C 保持により消失せず、非拡散性の水素に対応すると考えられる。X線回折によりAl水素化物は認められず、表面に付着した水起源の水素ではないことも確かめられた。水素が添加された試料表面および試料内部にはブリストア(空洞)が見られることから、これらはブリストア中に保持された水素分子に起因すると考えられる。

Al中での水素の存在状態と、それらがAlの特性に与える影響を明らかにし、格子欠陥密度が水素吸蔵量を始めとする水素吸蔵特性に与える影響を検討するために、種々の加工および熱処理を加えた試料を作成し、水素放出



図III.2.2-(48) 電解チャージ法により水素添加を施したAlと 30°C 、7日放置後の水素放出曲線



図III.2.2-(49) 異なる処理を加えたAlの水素放出曲線。炉冷材は 300°C にて完全焼鈍後、焼入れ材は90%冷間加工後 580°C より急冷、冷間加工材は同じ加工後 200°C に加熱

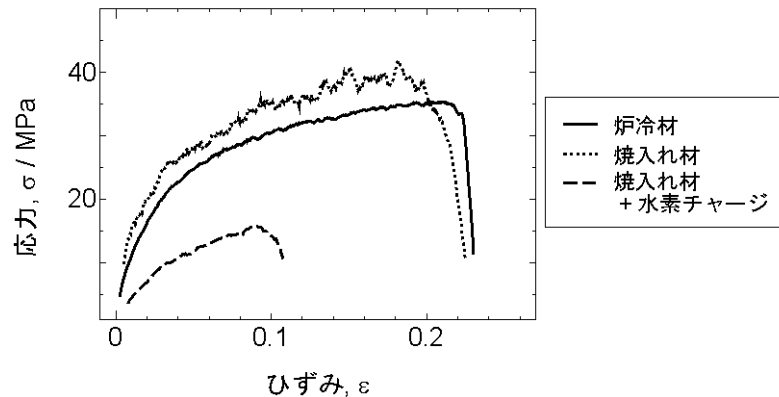
曲線により評価した。完全焼鈍を加えた炉冷材、冷間加工後に580℃の加熱から急冷することにより転位密度を減少させ、高い空孔密度とした焼入れ材、200℃の加熱により高い転位密度を保ったまま空孔密度を減少させた冷間加工材の水素放出曲線の例を図III.2.2-(49)に示す。炉冷材と焼入れ材の水素放出曲線はほぼ同じであるが、焼入れ材における多量の空孔が水素をトラップして、ブリストアへの拡散を妨げ、結果として炉冷材に認められた高温側のピークが生じなかったと考えられる。冷間加工材においては低温側および高温側にピークが認められず、かつ同一添加条件での吸蔵水素量は低かった。これは高い転位密度により水素の拡散が妨げられたことによると考えられる。以上により、低温側のピークに対応する水素は、主に空孔まわりに存在するものと結論された。

空孔と水素の相互作用が変形に与える影響を図III.2.2-(50)に示す。炉冷材と比較すると空孔密度の高い焼入れ材では変形応力が僅かに増す。さらに水素添加を行うと、水素が転位の易動度を増すことにより変形応力は大きく低下し、加えて転位の移動に伴い空孔が生成されることから延性も同時に大きく低下したと考えられる。

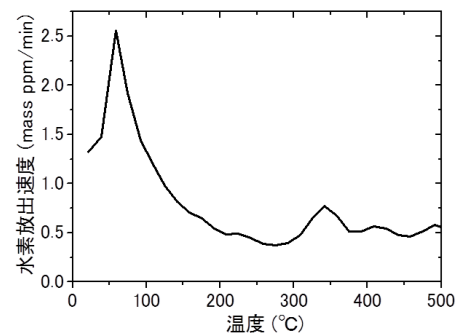
以上の結果をふまえ、さらに水

素を吸蔵させるために、電位-pH線図中で不変態域に相当するpHを得る電解質としてH₂SO₄、触媒毒として0.1mass%NH₄SCNを添加した水溶液を用いて、Alの板状試料に対する最適な電解水素チャージ条件の検討を行った。試料厚さ(2.0、1.0、0.2mm)および焼なまし条件(受け入れまま材、温度400、580℃)を変化させ、結果として、板厚0.2mm材で580℃にて焼なましを施したものをを用いると吸蔵水素量が増加することを確認した。板厚の減少は拡散距離を低下させ、焼なまし温度の増加はチャージ前の試料中の

欠陥量の低下と粒径の増加をそれぞれもたらして、後に述べる水素-空孔対の拡散を容易にしたと考えられる。90℃での板厚0.2mm材の試料中心までの水素の拡散時間は2.5時間と見積もられ、今回の実験においてチャージ時間を6時間とすることで、飽和あるいはそれに近い状態で吸蔵特性を評価したと考えられる。上記の試料の条件に加え、チャージのパラメーターとして、温度、電位、チャージ時間、水溶液のpH値を変化させた。その結果、90℃、-2.5V、6時間、水溶液pH2.0という条件での電解チャージにより118mass ppm(0.0118mass%)の水素吸蔵がみられた(図III.2.2-(51))。電解チャージに伴って試料表面には酸化物および水酸化物の層が生じるが、水素量の測定に先立って試料表面を金属光沢が得られるまで研磨することにより、その影響を



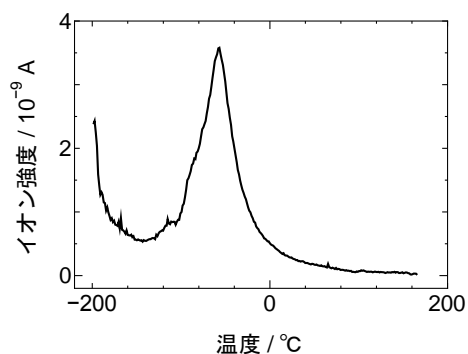
図III.2.2-(50) 異なる処理を加えた後のAlの応力-ひずみ曲線



図III.2.2-(51) 水素吸蔵量 118 mass ppmのAl試料の水素放出曲線

除いた。今回得られた結果はBirnbaumらによる高純度Alを用いたNaAsO₂を加えたH₂SO₄あるいはHCl水溶液中での電気化学的手法による2000at. ppm (75mass ppm) の約1.5倍の値である。図III.2.2-(51)において、空孔あるいは転位への水素のトラップに対応する低温側での水素放出が強くみられることから、水素吸蔵は電解チャージにより試料表面で形成された水素-空孔対が試料中を拡散することで得られたと推測される。この機構はBirnbaumらも指摘したものであるが、新たな水素貯蔵メカニズムへ応用できる可能性があると考えられる。

Al中での水素の存在状態をさらに詳細に解析するために、-200℃から水素放出を測定可能な低温TDSを用いて、図III.2.2-(52)に示す水素放出特性を得た。-10℃付近に見られる顕著な水素放出は、水素を吸蔵した試料において、通常のTDSにより測定される水素放出曲線では90℃付近に現れる強い放出ピークが移動したものと考えられる。-200℃から生じる水素放出は吸着水起源のバックグラウンドである。低温からの測定により放出ピークが低温側に移動したことは、Al中の過剰空孔が室温以下の温度において消失し、それにトラップされた水素が放出されたことを示しており、水素が空孔にトラップされることにより水素吸蔵が得られることが確認された。



図III.2.2-(52) 低温 TDS による水素添加後の Al の 水素放出曲線

以上のように確認された水素-空孔対による水素吸蔵は深井らが電気メッキ成膜や高圧下で見出したように、超多量空孔の生成とその周囲に存在する水素により、数%の水素吸蔵を得る可能性はあるが、今回の研究では実用的な水素吸蔵量を得るまでには至らなかった。高温・高圧の条件下でAlH₃が生成されることは知られているが、電気化学的手法により等価的に高い圧力を作り出すことのみでは水素を材料中に吸蔵させるには十分ではなく、水素化物生成に至る水素濃度が実現できないことが原因と考えられる。しかしながら、最近のAdhikariらの報告では、Alへのアルカリ環境中での水素透過実験によって、Al表面の酸化膜層の直下に水素化物が生成されることが見出されており、電解チャージによる水素化物生成には可能性があると考えられる。

2.2.3.2 非水溶液中での電解水素チャージ

①プロトンを含む有機溶媒中での電解水素チャージ

プロトンを含む有機溶媒を用いて電解水素チャージを行った。溶媒としてエーテル系溶媒(THF、DEE)とカーボネート系溶媒(PC、EC、EC-PC、EC-EMC、EC-DEC)を用いた。電解質として、HBF₄(純度60%)、HPF₆(純度40%)、パラトルエンスルホン酸一水和物(p-TsOH・H₂O、純度99%)、トリフルオロメタンスルホン酸(TfOH、純度99%)を用いた。これらの溶媒と電解質の組み合わせにより電解液を作成した。今回用いた電解液の系でプロトンが電極に供給され、水素化物が生成されることを確かめるために水素吸蔵が容易なTiへの電解水素チャージから実験を開始した。有機電解質のなかで水分を含まないTfOH(1M)とPCの混合電解液を用い、水分を排除した環境であるグローブボックス中でTiの板状試料を使い、電解セルの組み立てと電解チャージ実験を行った結果、3日間、-2V(vs SCE)でのチャージ後に1039mass ppmの水素吸蔵が水素

放出プロファイルから観測され、X線回折測定によりTiH₂のピークが確認された。以上より、水分、酸素を含まない環境でプロトンを用いた電解チャージにより、Tiの水素化物生成が確認された。

Ti試料を用いた結果をふまえ、MgとAlの板状試料を用い、非水溶液中での水素吸蔵が容易と考えられるMgをまず試料として電解チャージを行った。Mgに対して、電解質としてHBF₄、TsOHを用いると電解チャージ中に大きく腐食してしまい水素量測定までに至らなかった。HPF₆を電解質として-2V(vs SCE)、3時間電解チャージを行った結果、昇温脱離分析法による水素放出プロファイルより58mass ppmの水素放出が確認された。次に、水分を含まないTfOHを電解質として用いてグローブボックス中で電解チャージを行った。その結果、-2Vで3時間、6時間のチャージ後に、それぞれ58mass ppm、127mass ppmの水素吸蔵が観測された。しかし、X線回折測定によりMgH₂のピークは確認されなかった。以上の結果に基づき、Alに対しても、TfOHを電解質としてグローブボックス中で-2V、3時間の電解チャージを行ったが2.4mass ppmの水素量にとどまり、AlH₃の生成は確認されなかった。

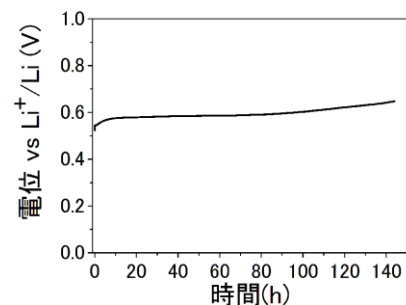
②Liイオンを含む有機溶媒中での電解チャージ

水素化物を電解チャージによって作る別のアプローチとして、Liイオンを含む有機溶媒中で水素化物の生成を行った。本実験では、ミリング処理を施して得られるナノ複合材料に対し、LiHを水素源にして電解チャージを用いた固相-固相反応により水素化物を得て、その水素吸蔵放出特性を評価する。

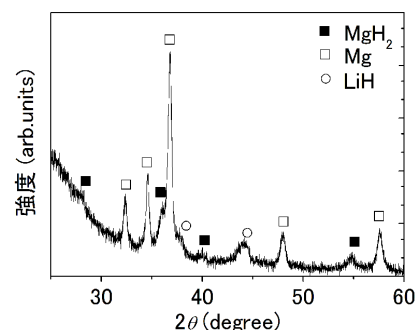
フランスのOumellalらのグループは、 $MgH_2 + 2Li^+ + 2e^- \rightarrow Mg + 2LiH$ のアノード反応を利用することで、水素化物であるMgH₂をLiイオン電池の負極材として用いることを報告している。この反応を応用して、LiH+MgからMgH₂、LiH+AlからAlH₃の生成を試みた。粉末状の2LiH+Mgに10時間ミリング処理を施し、バインダー材(PTFE)と導電材(アセチレンブラック)を混ぜ合わせて電極を作製した。電解液としてEC/EMC (1:1) +1M LiPF₆、対極としてLi箔を用いて充電曲線を測定した。

その結果、**図III.2.2-(53)**に示すように理論値の0.53 V(vs Li⁺/Li)付近でプラトー電圧が見られ、 $Mg + 2LiH \rightarrow MgH_2 + 2Li^+ + 2e^-$ の反応が進んだと考えられる。充電後の試料のX線回折プロファイル(**図III.2.2-(54)**)よりMgH₂のピークが観測された。この結果より電解チャージ法を用いてLiHを水素源にした固相-固相反応からMg水素物が生成できることが確認された。

次に、3LiH+Alを出発材料にして正極で $3LiH + Al \rightarrow AlH_3 + 3Li^+ + 3e^-$ の反応を起こさせることによりAlH₃の生成を試みた。まず、粉末状の3LiH+Alに10時間ミリング処理を施し、バインダー材(PTFE)と導電材

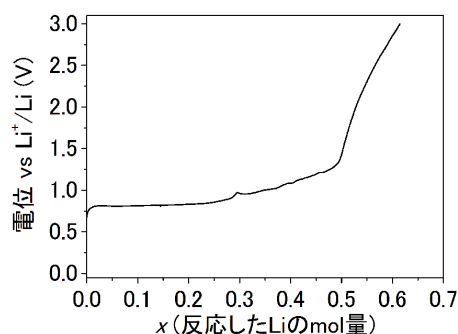


図III.2.2-(53) 2LiH+Mg(ミリング 10 時間)の充電曲線(電流 0.2mA)

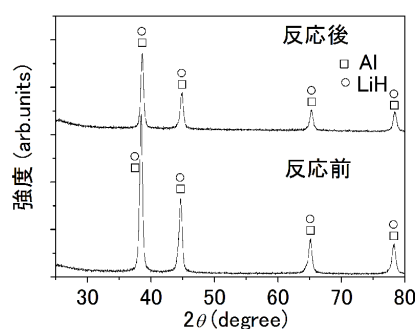


図III.2.2-(54) 2LiH+Mg (ミリング 10 時間) の充電後の X 線回折プロファイル

(アセチレンブラック)を混ぜ合わせて電極を作製した。電解液としてEC/EMC (1:1) +1MLiPF₆、



図Ⅲ2.2-(55) 3LiH+Al(ミリング 10 時間)の充電曲線(電流 0.2mA)

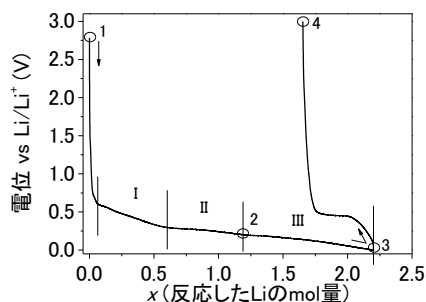


図Ⅲ2.2-(56) 3LiH+Al(ミリング 10 時間)の充電前後の XRD プロファイル

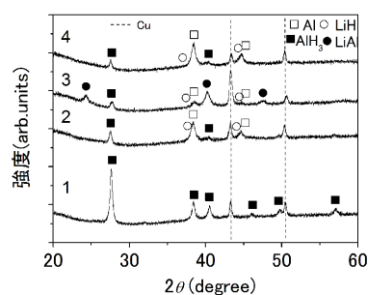
対極としてLi箔を用いて充電曲線を測定した。

その結果、図Ⅲ2.2-(55)に示すようにAl+3LiH→AlH₃+3Liの理論値の0.87V(vs Li⁺/Li)付近で0.3 mol付近までプラトー電圧が見られ、最終的に0.6molのLiが反応した。図Ⅲ2.2-(56)に反応前後のX線回折プロファイルを示す。反応後には反応前と同じAlとLiHのピークのみが観測され、AlH₃のピークは同定されなかった。しかし、Alのピーク強度が反応後に小さくなっていることから、Alは電解チャージによりなんらかの反応をしたと考えられる。AlH₃のピークが確認できなかった理由として、充電後のX線回折測定準備中に分解した可能性と、AlH₃は生成しているが、ナノ構造を形成している可能性が挙げられる。

上記の実験とは出発物質を変え、AlH₃を出発材料にして放電-充電曲線の測定を行った。1時間のミリング処理を施したAlH₃とバインダー材(PVDF)、導電材(アセチレンブラック)を有機溶



図Ⅲ2.2-(57) AlH₃(ミリング 1 時間)の充電曲線(電流 0.1mA)



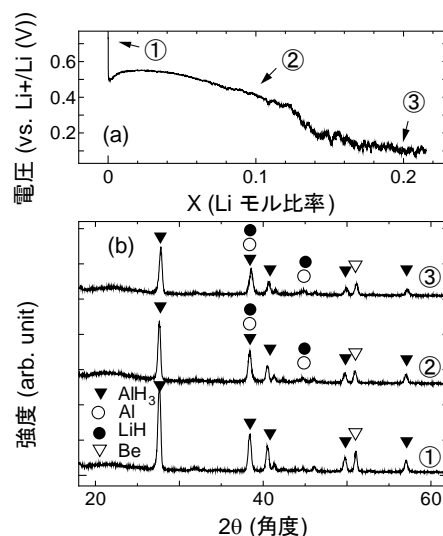
図Ⅲ2.2-(58) AlH₃(ミリング 1 時間)の放電-充電過程の X 線回折プロファイル

媒(N-メチルピロリドン)中で混ぜ合わせてスラリーを作りCu箔に塗布することにより電極を作製した。図Ⅲ2.2-(57)に示すように、放電は3段階のステップでおき、2段階が終わった2の点で1.2molのLiが反応した。AlとLiHのピークが観測され(図Ⅲ2.2-(58))、AlH₃+3Li⁺+3e⁻→Al+3LiHの電気化学反応が起きたことが分かった。このことから、AlH₃のLiHとAlへの分解反応は電気化学的に進行することが分かった。さらに3段階の反応が終わった3の点では2.2molのLiが反応した。図Ⅲ2.2-(58)に示すようにLiAlのピークが観測され、生成されたAlにさらにLiイオンが供給され

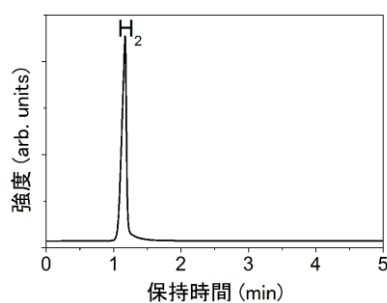
$\text{Al} + \text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{LiAl}$ の反応が起きたことが示された。放電後の充電反応からは AlH_3 の生成は観測されなかった。

AlH_3 を出発物質とした放電反応特性の測定中に、その場X線回折により電気化学反応中の試料のX線測定を行い、生成物の同定と反応の分析を行った。化学合成した AlH_3 をバインダー材(P TFE)、導電材(アセチレンブラック)と混合して電極を作製した。電解液として1M $\text{LiPF}_6/\text{EC-E MC}$ 、対極としてLi箔を用いて放電曲線を測定した。

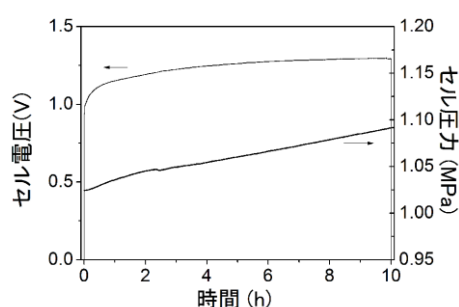
その場X線回折を行う電解セルを開発し、放電曲線を測定しながら生成物の同定を行った。また、Li量の同定のために放電前後の試料に対してICP元素分析を行った。図III.2.2-(59)(a)に示すように AlH_3 の放電反応が進むに従って、X線回折測定(図III.2.2-(59)(b))から、 AlH_3 のピーク強度が下がっていくことが確認できた。加えて、LiHとAlのピークも確認されたことから $\text{AlH}_3 + \text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow 3\text{LiH} + \text{Al}$ の反応が進んだことが確認された。また、X線回折測定結果からは、LiHのピークはAlと重なりLiの情報が判別しにくいことから、ICP元素分析を行い、Alに対するLi量の定量を行った。その結果、放電前にはLiは存在しないのに対して、反応が進むにつれてLi量の増加が観測され、放電によりLiイオンが電極中に挿入されたことが明らかになった。以上のように、X線回折測定とICP元素分析の両方から $\text{AlH}_3 + \text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow 3\text{LiH} + \text{Al}$ の反応が進んだことが確認された。



図III.2.2-(59) AlH_3 の(a)放電曲線、(b)放電過程のX線回折プロファイル



図III.2.2-(60) 1M NH_3BH_3 +液体アンモニアのCV測定後セル内ガスのGCプロファイル



図III.2.2-(61) 1M NH_3BH_3 +液体アンモニアの定電流測定中のセル電圧とセル圧力変化

2.2.3.3 アンモニアボランの電気化学的手法による水素放出

アンモニアボラン(NH_3BH_3)は19.6 mass%という高容量の水素量を持つため有望な水素貯蔵材料として注目されている。アンモニアボランからの水素の放出は100-150°Cにおいて生じることが知られているが、より低温からの放出を可能にする技術が求められている。さらに、水素放出反応に伴ってボラジン、ジボラン、アンモニア等の不純物ガスの発生が問題となっている

が、これらを回避しつつ NH_3BH_3 からの室温での水素放出を行うために電気化学的手法を用いた。 NH_3BH_3 を室温、10気圧下で液体になるアンモニア中に溶かし、電気分解による水素放出を行った。ステンレス製高圧用2極セル(Pt板電極)を用いて、1M NH_3BH_3 + 液体アンモニアに対してサイクリックボルタンメトリー(CV)測定 (0~2V、1mV/min、3cycle、25°C)を行った。CV測定後にセル内のガスをガスクロマトグラフィー(GC)測定により分析した。1M NH_3BH_3 + 液体アンモニアにCV測定を行った結果、自然電位である0V付近から電流が流れ始め、2Vで2.2 mA/cm²の電流が流れた。またCV測定中にセル内の圧力上昇が観測された。CV測定後にセル内のガスの一部をGC測定した結果、**図III.2.2-(60)**に示すように水素のピークが観測され、水素の放出が確認された。次に1M NH_3BH_3 + 液体アンモニアに定電流測定を行った結果、1.2V付近で電流が流れ続け、セル内の圧力増加が観測された (**図III.2.2-(61)**)。定電流測定後にセル内の水素量の定量を行った結果、試料1mol相当の電荷量に対して水素が約0.7mol放出されたことが確認された。これは、両極から水素が放出される電気分解反応が起きている可能性を示唆している。

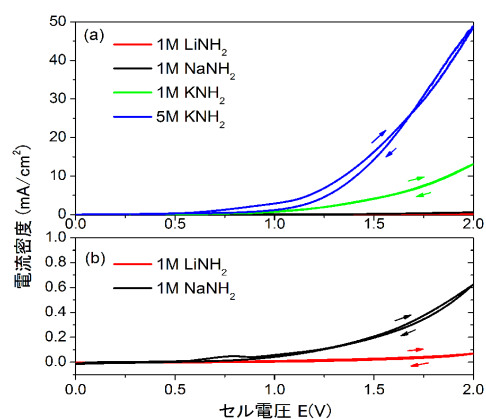
2.2.3.4 電気分解による液体アンモニアからの水素発生

金属アミドを支持電解質として加えることにより、液体アンモニアの電気分解による水素放出を行った [10]。ステンレス製高圧用2極セル(Pt板電極)を用いて、液体アンモニアに1Mまたは5Mの金属アミドを添加して、サイクリックボルタンメトリー(CV)測定 (0~2V、1mV/min、3cycle、25°C)と定電圧測定を行った。CV測定、定電圧測定後にセル内のガスをガスクロマトグラフィー(GC)測定により分析した。

図III.2.2-(62)(a)に1M MNH_2 (M = Li, Na and K)を示す。1M KNH_2 において、セル電圧1.1Vで電流密度まで増加した。1M LiNH_2 と 1M NaNH_2 の電流密度は**11.2.2-(62)(b)**に示すように縦軸を拡大して見ると1M NaNH_2 より大きい。これらの結果から、電圧効率に対応する電える。



液体アンモニア中での LiNH_2 、 NaNH_2 、 KNH_2 の溶解度はよって、液体アンモニア中での NH_2^- イオン濃度が大きいほうがよくなり、アルカリ金属アミドの中で KNH_2 が最もよい次に NH_2^- イオンの濃度を増やすために、5M KNH_2 を液体アンモニアに加えた。**図III.2.2-(62)** (a)に示すように、0.7Vで1.0mA/cm²の電流密度が観測された。この結果から、 NH_2^- イオン濃度を



図III.2.2-(62) (a) liq. NH_3 + 1 M LiNH_2 , NaNH_2 , KNH_2 と liq. NH_3 + 5 M KNH_2 の CV 曲線。 (b) liq. NH_3 + 1 M LiNH_2 , NaNH_2 の(a)の縦軸を拡大した CV 曲線

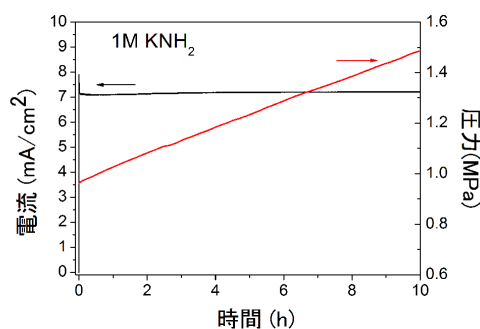
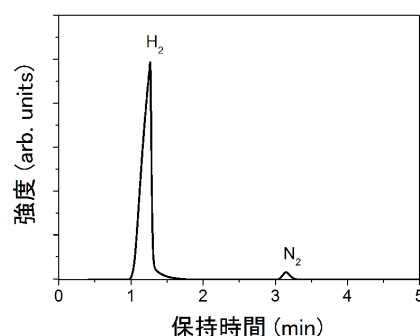


図 III.2.2-(63) liq. NH_3 + 1 M KNH_2 のセル電圧 2.0 V でのクロノアンペロメトリー直線とセル圧力変化直線

増加させると液体アンモニアの電気分解の電圧効率がよくなることが分かった。

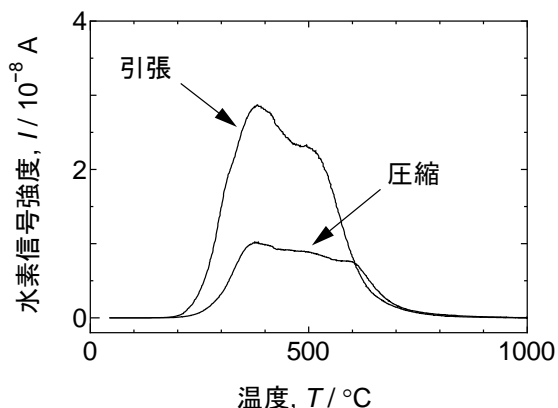
アンモニアの電気分解の電流効率を調べるためにliq. $\text{NH}_3 + 1\text{M KNH}_2$ に対して定電圧測定を行った。図III.2.2-(63)にセル電圧2.0Vでのクロノアンペロメトリー直線とセル圧力変化直線を示す。電流密度は、10時間の間 $7.2\text{mA}/\text{cm}^2$ で一定値を示した。セル圧力は、 25°C でのアンモニアの蒸気圧に対応する 0.963MPa を示し、電気分解を行うことにより 1.486MPa まで直線的に増加した。電気分解後にセル内のガスの一部をGC測定により数回分析した結果、図III.2.2-(64)に示すように水素と窒素のピークが観測された。GCピークの面積から水素と窒素の平均モル比は 2.960 ± 0.004 と同定された。これは、 $\text{NH}_3(\text{l}) \rightarrow 1/2\text{N}_2 + 3/2\text{H}_2$ のアンモニアの分解によって放出される水素と窒素のモル比に対応するものである。さらに、放出された水素量はセル圧力変化とGC測定による水素モル比から $4.62 \times 10^{-3} \text{ mol}$ と見積もられた。一方、電気分解に使われた電荷量から計算された理想的な水素放出量は $5.46 \times 10^{-3} \text{ mol}$ となるので、電気分解の電流効率は85 %と見積もられる。



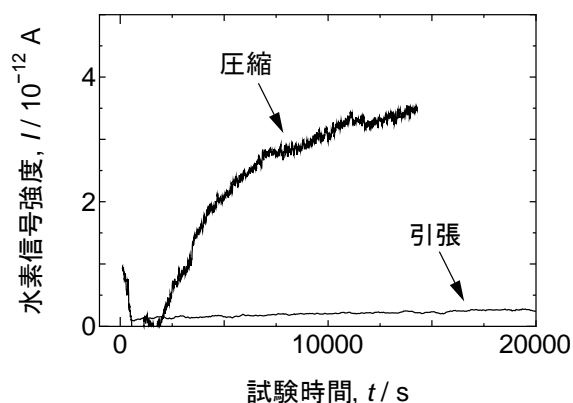
図III.2.2-(64) クロノアンペロメトリー測定後の電気分解セル中の一部ガスのGC曲線

2.2.3.5 機械的変形の付与による水素吸蔵・放出の促進

本研究においては、Alを用いて電気化学的手法により水素化物 AlH_3 を得て、これに機械的変形を付与することで水素化物の分解をうながし、水素放出を容易にすることを構想した。また、水素吸蔵についても、機械的変形の付与による材料中への空孔・転位等の水素トラップサイトの導入と、これらの存在による吸蔵の加速が生じると予測した。電気化学的方法による水素吸蔵の実験およびその過程を解析すること並行して、これらの手法の有用性の検証を目指し、Alに比較して水素化物を生成しやすく、水素吸蔵が容易なTiへの電解水素チャージ法による水素添加を行い、昇温脱離分析法による水素放出プロファイルを得た。加えて機械的変形の付与による水素吸蔵放出特性の変化を測定して、より容易に水素吸蔵および放出が行える水素貯蔵材料の創製に向けた知見を得た。



図III.2.2-(65) 電解チャージ中に引張あるいは圧縮応力を加えたTiの水素放出曲線

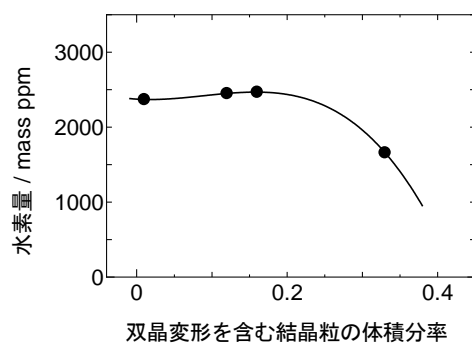


図III.2.2-(66) 電解チャージ後のTiの引張あるいは圧縮変形中の水素放出

Tiの薄板試料を用い、曲げを加えたまま電解チャージ法により水素添加を行った。この際、曲げによる圧縮応力あるいは引張応力が生じた面のみに電解チャージを施した試料の昇温脱離分析法による水素放出プロファイルの例を図III.2.2-(65)に示す。両試料のプロファイルはほぼ同じであり、試料中での水素の存在状態は等価であるが、引張応力を付加した試料の水素吸蔵の促進が明らかである。一方、吸蔵量は変形量に応じて増加する傾向が見られた。

変形中の試料からの水素放出を計測可能な引張試験装置により、水素吸蔵させたTiに対して圧縮変形中あるいは引張変形中の水素放出を測定した結果を図III.2.2-(66)に示す。引張変形中には試料中からの水素放出はほとんど見られないが、圧縮変形により試料から水素が放出される。これらは、変形に伴う応力が水素化物形成・分解の化学ポテンシャルを変化させたためと考えられる。

Ti試料において全変形量を一定とし、Tiで顕著な双晶変形量を変化させることで、すべり変形とそれに伴う転位の量を制御した試料の水素吸蔵量は、図III.2.2-(67)に示すように双晶変形がかなり多くなるまで一定であった。このことにより、水素は転位に主にトラップされて集積して水素化物を生じ、双晶は転位の移動障壁として転位の堆積を助長する、水素吸蔵にあたってのそれぞれの役割が識別できる。厚さ0.1mmのTi試料に面内圧縮応力のみを加え、曲げ直径で応力を管理して、曲げ直径の逆数が大きくなるほど面内圧縮応力は小さくなるように工夫した実験を室温において行い、図III.2.2-(68)に示す結果を得た。水素化物として吸蔵された水素は圧縮応力を加えることにより約半分が放出され、水素放出に対する圧縮応力の効果が定量的に評価された。以上のように、水素化物が生じる材料と環境であれば、機械的変形の付与により水素吸蔵・放出がともに加速されることが明らかとなった。



図III.2.2-(67) Tiの引張り変形により生じる双晶変形の量と水素量の関係

図III.2.2-(68)に示す結果を得た。水素化物として吸蔵された水素は圧縮応力を加えることにより約半分が放出され、水素放出に対する圧縮応力の効果が定量的に評価された。以上のように、水素化物が生じる材料と環境であれば、機械的変形の付与により水素吸蔵・放出がともに加速されることが明らかとなった。

電解水素チャージにより水素化物を得るには至らなかったAlに対しても、機械的変形を付与することによる水素吸蔵特性の変化を測定した。Al板状試料に引張り変形を加えた後の電解チャージによる水素吸蔵量は、**図III.2.2-(69)**に示すように弾性応力の範囲で変形無し材と比較して増加するが、塑性変形を加えることにより減少する特性を示した。水素吸蔵量の減少は塑性変形に伴って増加する転位の存在がAlでの水素吸蔵に欠かせない水素-空孔対の運動を阻害するためであり、転位密度が増さない程度の弾性応力下での変形に伴う水素吸蔵の増加は、試料表面の酸化膜の割れに伴う吸蔵の促進によるものと考えられる。以上より、材料中に存在する欠陥に水素がトラップされることによる水素吸蔵とは異なる吸蔵機構を有するAlでは、機械的変形の付与は水素吸蔵を加速することはないことが明らかになった。

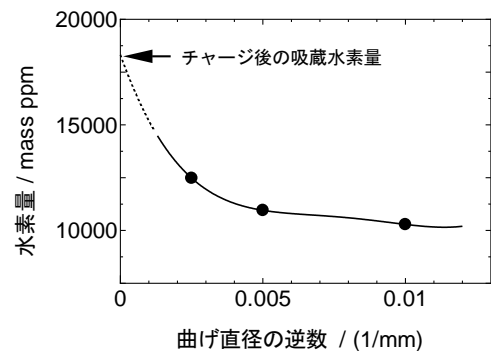
2.2.3.6 非金属系水素貯蔵材料に関する海外調査

2007年11月26日から12月1日に米国ボストンにて開催された2007 MRS Fall Meetingに参加し、非金属系水素吸蔵材料に関する海外調査を実施した。本研究で使用しているAlの水素化に関する研究発表は見られなかった。非金属系水素貯蔵材料の他の候補となるMgについての研究発表については、MgおよびMg/Li水素化物の生成プロセス、およびそれらの特性に関する発表が多数見られ、現在の研究の動向が確認できた。

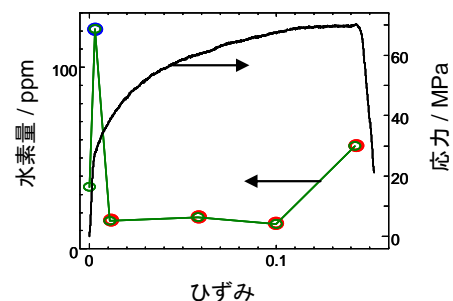
2008年6月22日から6月30日にアイスランド・レイキャビクにて開催されたMH2008 International symposium on Metal-hydrogen systemsに参加し、水素貯蔵材料の現況と今後の新展開についての情報を収集した。AlH₃に第3元素を添加し、水素の拡散性を改善する試み、Liイオン電池の電極に新たにTi、Mgの水素化物を適用する試みなどが、非金属系水素貯蔵材料の研究に応用可能と考え、注目した。車載燃料電池システムの最新の開発状況の情報が有用であった。

2009年7月12日から7月17日にイタリア・ルッカにて開催されたGordon Research Conference Hydrogen-Metal systemsに参加した。本研究による研究成果の一部についてposter sessionにより発表した。水素貯蔵材料の現況と今後の新展開についての情報を収集した。AlH₃を本研究とは異なる手法により電気化学的に生成させ、かつ水素吸蔵-放出のサイクルを確立した報告が注目された。2009年11月30日から12月4日に米国・ボストンにて開催された2009 MRS Fall Meetingに参加した。本研究による研究成果の一部についてposter sessionにより発表した。水素貯蔵材料の現況についての情報を収集した。

2010年7月4日から7月8日にドイツ・カールスルーエにて開催された1st international conference



図III.2.2-(68) 水素チャージ後に曲げにより面内圧縮応力を加えた後のTiの水素量



図III.2.2-(69) Alに引張り変形を加えた後の水素吸蔵量の変化

on materials for energyに参加し水素貯蔵材料の応用例に関して情報を収集した。2010年7月20日から7月24日にロシア・モスクワにて開催されたMH2010 International symposium on Metal-hydrogen systemsに参加した。本研究が対象とするアルミニウムおよびチタンの水素化に関していくつかの発表がみられ、その他の非金属系水素貯蔵材料についても有用な情報が得られた。

【目標の達成状況】

※) ◎：目標を大きく上回る成果、○：目標達成、△：一部未達、×：未達)

	目標と実施内容	成果	達成度※)
(2.2.1) ナノ複合水素貯蔵材料の作製、解析とその場分析	<p>・ナノ複合水素貯蔵材料を作製するための極限反応技術とその場分析技術を確立し、ナノ複合水素貯蔵材料の種々の吸蔵状態での形態変化、組織変化、構造変化、触媒の化学状態変化等を解析し、非金属系水素貯蔵材料の開発指針を提示する。</p> <p>軽元素(Li, B, C, N, Mg, Na)を含む種々のナノ複合材料(アンモニアボラン系複合材料, $\text{LiBH}_4\text{MgH}_2$ 複合材料, Nb_2O_5 添加 MgH_2, Metal-C-H, Metal-N-H, Metal-B-H)や水素化物-アンモニア系を作製して解析した。</p> <p>・第一原理によりナノ複合水素貯蔵材料の動的挙動を解析し、電子状態や構造安定性を解明する(2009年度から計算科学グループで実施)。</p> <p>水素化リチウムクラスター(Li_2H_2)と NH_3 の分子動力学計算を行った。アミド系とアラネイト系の電子状態と振動モードについて第一原理計算により詳細に調べた。</p>	<p>・水素化物のナノ複合化は、構造安定性(エントロピー、生成熱)の制御技術として利用できる。</p> <p>・アンモニアボランは水素放出後、化学反応により再生可能である。</p> <p>・アルカリ金属水素化物添加により不純物アンモニア発生を抑制できる。</p>	◎
(2.2.2) その場 TEM 観察による反応機構解析の研究	<p>・透過電子顕微鏡を用いてナノ複合水素貯蔵材料の水素化過程と加熱分解過程のその場観察を行い、生成反応や分解反応の反応機構を解明する。</p> <p>マグネシウム系, アンモニアボラン系, アラン系, アラネイト系, ボロハイドライド系水素貯蔵材料のその場観察を行った。</p>	<p>・触媒、水素化物のナノサイズ化は水素化・脱水素化速度を加速できる。</p>	◎
(2.2.3) 電解チャージによる非金属系水素貯蔵材料の作製と反応機構解析	<p>・電解水素チャージ法による水素貯蔵材料作製技術を確立し、その反応機構解析を行う。</p> <p>水溶液と有機溶媒中での電解チャージによる非金属性水素化物生成および分解過程の解析を行った。</p> <p>・ナノ複合水素貯蔵材料の構造解析、水素吸蔵放出特性評価を行い、反応速度と生成熱を制御する技術の基盤を作る。</p> <p>電界チャージにより、$\text{LiH}+\text{Mg}$ から MgH_2+Li の生成を試みた。</p>	<p>・+と-の水素を含有するアンモニアボランは高性能水素貯蔵材料の候補である。</p> <p>・電解チャージは不安定な水素化物の合成手法となる。</p>	○

【成果の意義】

- (1) ナノ複合化による、熱力学（生成熱、エントロピー）、動力学や不純物ガス発生抑制技術の開発は、水素貯蔵材料開発者が NEDO の 2030 年頃の目標値を満足する水素貯蔵システムを開発するための手法として活用できる。
- (2) 空気や水非接触環境下でのその場分析・観察技術は、水素貯蔵材料のみならず、高性能二次電池開発者が電池反応を観察するためにも活用できる。
- (3) アンモニアボラン (NH_3BH_3 : 水素量 20mass%) と水素化アルミニウム (AlH_3 : 水素量 10mass%) を用い、ナノ複合化の手法を用いた性能改良によりシステムとして 7.5mass%以上を満足できる材料が開発される。これにより、産業界において燃料電池自動車への搭載が見通せるようになった。

【今後の課題】

- (1) 複合化アンモニアボランの水素貯蔵量改良 (11→17mass%)
- (2) BN から NH_3BH_3 への反応率向上(5%以下→100%)
- (3) 複合化により、 AlH_3 中の水素のエントロピーを増大