

水素貯蔵材料先端基盤研究事業

研究開発項目①

「金属系水素貯蔵材料の基礎研究」

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

再委託先: 米国ロスアラモス国立研究所, 九州大学

【公開】

1 / 23

各研究開発項目における研究内容・開発技術と成果物

※) 達成度: 「◎: 大幅達成、○: 達成、△: 一部未達、×: 未達」

研究開発項目	目標	主な成果	達成度
(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 ・金属系水素貯蔵材料の開発指針提示	・X線回折、中性子回折(PDF)、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)。 ・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提示	・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(世界初) ・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(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提示	・AlとAl基合金の直接水素化に成功(世界初) ・新規希土類金属水素化物を実現(世界初)	◎
(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	・計算科学的手法による開発指針提示	・ZTCの水素貯蔵特性向上の条件を計算科学的に解析し、実験的に水素貯蔵量の増大を確認した。 ・新規水素貯蔵材料を探索し提案した。 ・格子欠陥や元素置換効果のメカニズムを解明した。	○
(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確立	・中性子全散乱装置を建設し、世界トップレベルの性能を有することを実証できた。 ・水素貯蔵・放出過程の構造変化を観測した。	◎

研究開発項目① 「金属系水素貯蔵材料の基礎研究」

研究概要: 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

- ・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
- ・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状態での測定)を実現するための手法開発

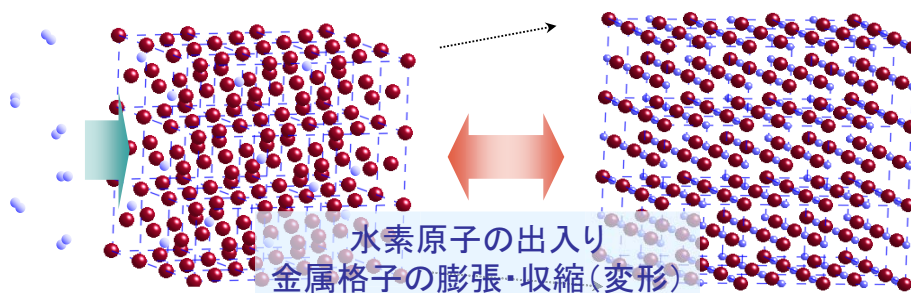
研究課題	目標	成果	達成度
(1-a) 結晶構造および局所構造の解析	1) 粉末X線・中性子回折の手法を活用し、金属系水素貯蔵材料の結晶構造・局所構造解析の技術を確立する。 2) 結晶構造・局所構造の解析結果から、水素吸蔵・放出反応特性の理解および反応機構を解明し、高性能な金属系水素貯蔵材料の開発指針を提示する。	P-C 曲線に沿ったその場X線・中性子回折測定環境の開発、PDF法の金属系水素貯蔵材料への適用などにより、結晶構造・局所構造の高度な解析技術を確立した。解析結果に基づき、主に水素吸蔵量と水素化合物の安定性に優れた材料を開発するための指針を提示した。	○ △
(1-b) 欠陥構造・ナノ構造の解析	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試料セルでの観察、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。	○ △
(1-c) 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。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。	○

【公開】事業原簿 p.Ⅱ.2.1-(57)~(58)

3/23

－ 研究の狙いとアプローチ －

金属系水素貯蔵材料の水素吸蔵・放出反応



反応を理解するには、まず構造を知ることが不可欠

【目標】

- I. 金属系貯蔵材料の構造解析技術の確立
- II. 水素吸蔵・放出特性の理解, 反応機構の解明
- III. 材料開発指針の提示

【アプローチ】

- さまざまなスケールでの構造解析
結晶構造, 局所構造, 欠陥構造, etc.
- その場観察(*in situ*)法による反応追跡
水素吸蔵・放出に伴う相変化, 各種構造の変化

【公開】事業原簿 p.Ⅲ.2.1-(1)~(2)

4/23

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

再委託先:

米国ロスアラモス
国立研究所



九州大学 (H23)

X線・中性子回折法 【結晶構造】
陽電子消滅法 【欠陥構造】
電子顕微鏡観察 【微細構造・欠陥構造】
固体NMR 【水素周りの局所構造, 水素の存在状態】

中性子全散乱・PDF法 【局所構造】

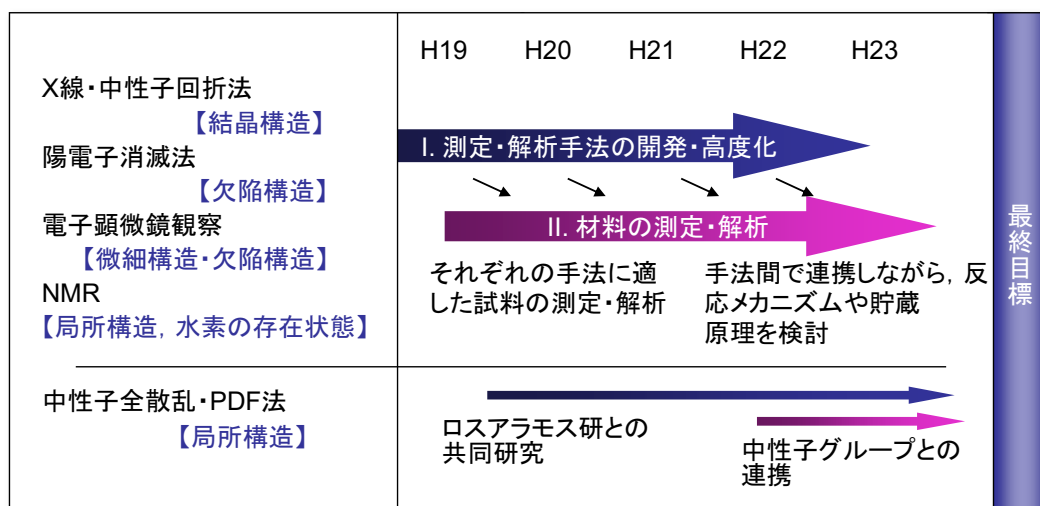
電子顕微鏡観察

共同実施先:

豊田中央研究所 (H21~) BCC固溶体合金に関する構造解析

ほか連携先: 日本重化学工業, 原子力機構, 高エネ機構など
材料物性G 中性子G

— 研究の流れ —



豊田中研との共同実施(H21後半~)
日本重化学工業との連携
材料物性G, 計算Gとの連携

対象とする材料:

- 水素吸蔵材料としてよく知られた合金系 (AB₅系, AB₂系, AB₅+AB₂積層系, BCC系など)
- 新規材料(産業界との連携による)

高性能水素貯蔵材料

【重要課題】

【アプローチ】

【具体的手段・検討内容】

水素吸蔵量

水素吸蔵・放出時の結晶格子の変化, 水素の位置・局所構造の解析

In situ X線・中性子回折測定, PDF法

水素化物の安定性 (使用圧力・温度範囲)

水素吸蔵・放出の圧力・温度特性の測定

P-C曲線測定 (各種In situ測定との同時測定)

繰り返し耐久性

水素吸蔵・放出時に結晶格子に導入される欠陥の種類・量の解析

In situ陽電子消滅法, TEM観察

反応速度

材料中の水素の存在状態と拡散挙動の解析

高分解能固体NMR, In situ固体NMR

成果: I. 構造解析技術の確立(1)

I. 構造解析技術の確立: その場(In situ)測定を中心に環境を構築

In situ 中性子回折・全散乱

中性子
試料
水素の位置・局所構造

ロシアラモス研 NPDF

耐圧ホルダ

In situ 陽電子消滅

格子欠陥の種類と量; 欠陥周りの構造

In situ X線回折

結晶構造, 格子歪み

透過型電子顕微鏡

水素雰囲気ホルダ
格子欠陥・微細構造

In situ 固体NMR

水素の存在状態と拡散挙動

「その場観察」を可能とする装置・手法の開発・構築
(X線・中性子回折・全散乱, 陽電子消滅, 固体NMR, SPM)

代表的な成果:

- ・P-C曲線(平衡吸蔵・放出曲線)と同時計測可能な X線回折装置
- ・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 (材料物性グループと共同)
- ・水素圧力下での中性子回折・全散乱測定を可能とする 試料ホルダおよび水素導入環境 (ロスアラモス研と共同)



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)

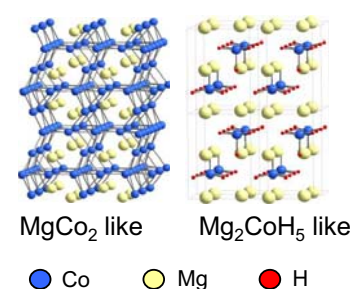
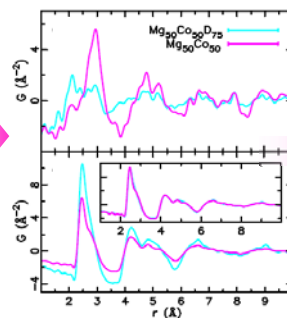
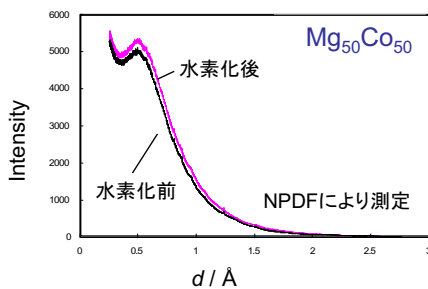
代表的な成果:

- X線・中性子全散乱測定・二体分布関数(PDF)法を金属系貯蔵材料に適用
→ 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が可能に
- 陽電子消滅法の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
→ 格子欠陥の周りの局所構造の解析

二体分布関数(PDF): 横軸を2原子間の距離, 縦軸を原子のペアの数と元素種に基づく強度としたプロット. 近距離での原子配置を反映したパターンを示す.

PDF解析の例: ボールミルで作製したMg-Co合金の局所構造

Kim et al. J. Phys. Chem. C (2011)



中性子回折では結晶構造を示すピークが全く見られなかった→通常の構造解析は困難

PDF解析により, 局所的な原子配列を示すパターンが得られる (X線データも併用)

局所構造解析の結果: 2種類の構造(1~2 nmサイズ)からなり, 一方のみに水素が吸蔵される

水素吸蔵量・水素化物の安定性 — 結晶構造・局所構造

積層構造をもつ合金 (La-Mg-Ni系, Ca-Mg-Ni系)

- ・積層化による効果, 元素の違いによる水素占有の違い

Mgを含むラーベス相合金 ((Mg,RE)Ni₂, (Mg,Ca)Ni₂)

- ・組成による水素化特性の違いの要因を構造的観点から解明

繰り返し耐久性 — 水素吸蔵に伴い導入される格子欠陥

希土類系合金 (LaNi₅系; 金属間化合物の典型例)

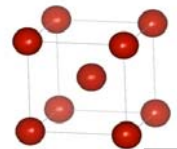
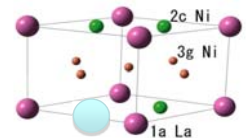
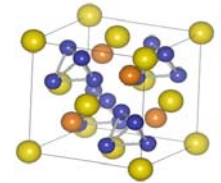
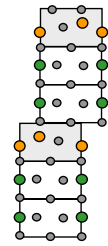
BCC固溶体合金 (V系, Ti系)

- ・水素吸蔵時に導入される欠陥についての詳細な解析
- ・繰り返し吸蔵・放出時に起こる劣化の要因の特定

反応速度 — 材料中の水素の拡散

BCC固溶体合金 (V系)

- ・添加元素による水素占有サイトおよび拡散の活性化エネルギーの変化



積層構造をもつ金属間化合物

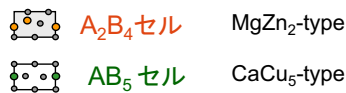
研究のねらい:

「異なる構造のセルの組み合わせ・結合」という特徴を活かして, これまでにない水素吸蔵特性を実現できる可能性を見出す

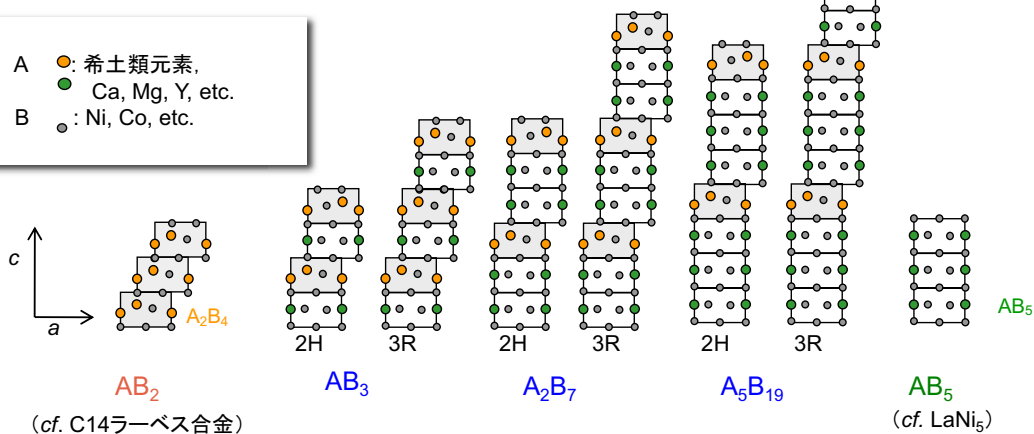
例: 単体合金では吸蔵しない組成→積層化により吸蔵
単体合金では吸蔵時に非晶質化→積層化により抑制

研究の観点:

- ・水素の吸蔵に従って水素原子がどのセルのどの位置に入り込むか
- ・構造がどのように変化するか
- ・それら構造的特性と水素化特性との関連

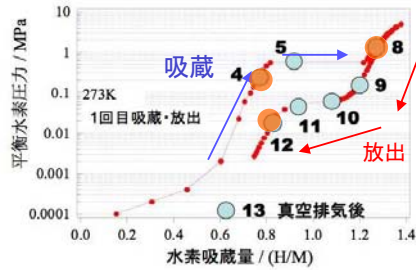


A ●: 希土類元素,
 ●: Ca, Mg, Y, etc.
 B ○: Ni, Co, etc.

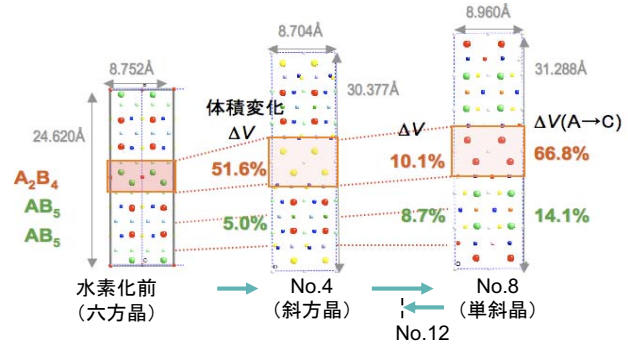


La₂Ni₇

P-C曲線に沿ってIn situ X線回折測定 → 金属格子の変化を解析

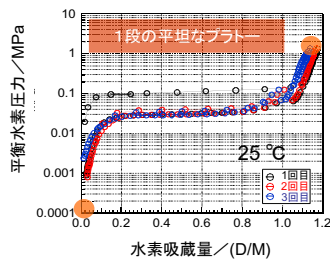


A₂B₄セルに多量の水素(過大な膨張)積層効果により構造が維持される

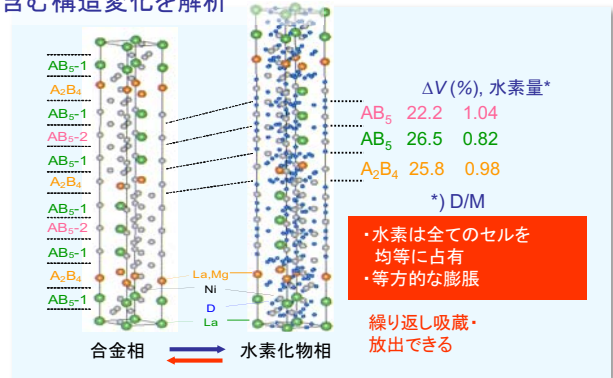


La₄MgNi₁₉

In situ 中性子回折測定 → 水素位置を含む構造変化を解析

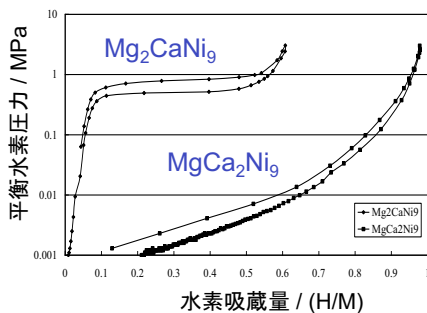


A₂B₄セルにMgを置換 → 安定性が変化水素の偏在を防ぎ、均等な占有を実現



各セルの組成・構造をチューニング → 水素の占有の分布をコントロールし、有効水素貯蔵量を増加できる

軽量金属元素Mg,Caを含む積層合金の探索可能性を探るため、水素化特性と水素占有を解析

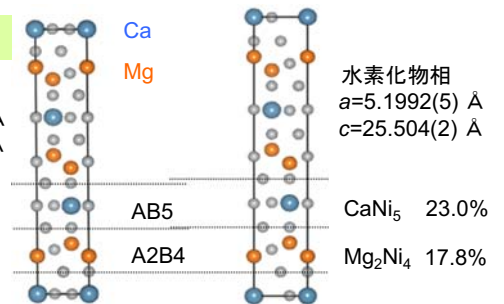


Mg/Ca比により顕著な違い

X線回折の解析 → セルの膨張

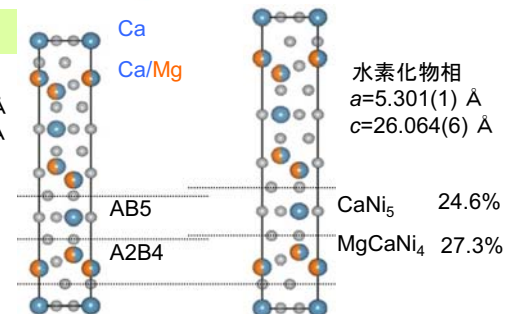
Mg₂CaNi₉

合金相
a=4.9071(6) Å
c=23.783(2) Å

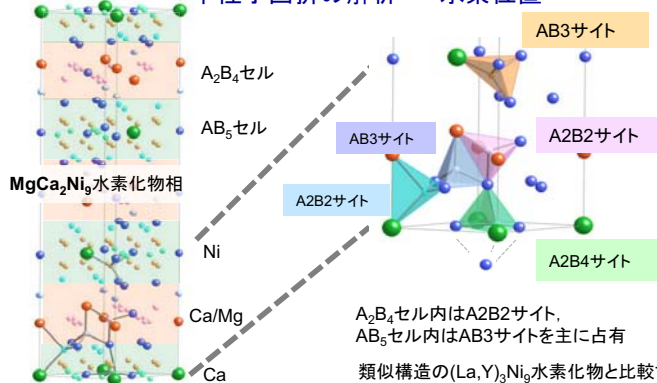


MgCa₂Ni₉

合金相
a=4.9072(5) Å
c=23.958(1) Å



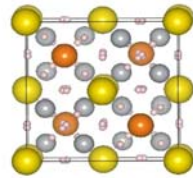
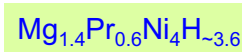
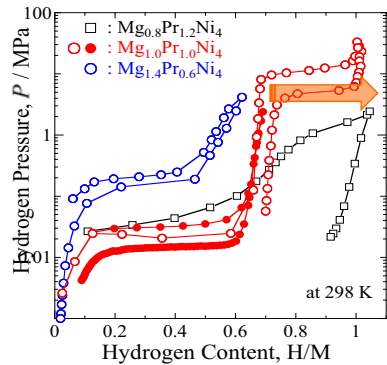
中性子回折の解析 → 水素位置



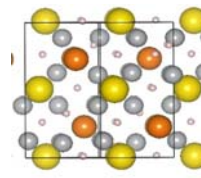
軽量金属元素Mg,Caを用いた積層合金の中で室温付近で吸蔵・放出可能な新たな材料が探索できる可能性

Mg含有C15b型ラーベス相 $Mg_{2-x}RE_xNi_4$ (RE: 希土類金属) 合金

Mg/RE比の違いにより水素化特性が異なる要因を構造的な観点から解明する試み



立方晶

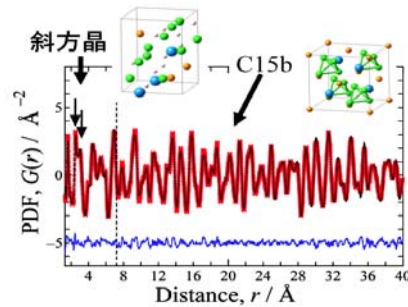


斜方晶

たとえば、
Mg-rich組成(or REフリー)で
吸蔵量を増加させるには？

結晶構造
(平均構造)

In situ 中性子回折測定より



立方晶配置

平均構造と
同じ配置

局所構造

In situ 中性子全散乱測定
→ PDF解析より

近距離

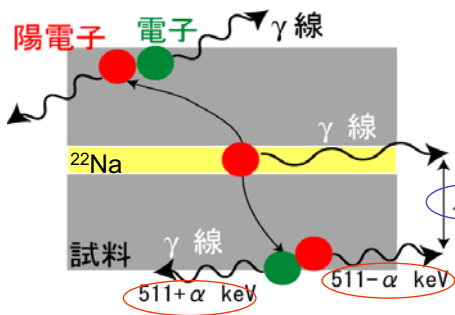
斜方晶配置

ユニットセル内に
局所的な歪み・・・水素サイトの減少

貯蔵量の増加のためには、局所的な歪みの緩和が重要

Mgと対の元素との配列規則性の調整など

陽電子消滅法を用いた欠陥構造の解析



陽電子の生成→消滅の
時間(寿命)を測定

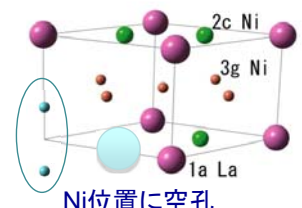
【欠陥の種類と同定】

結晶格子中の欠陥を高感度で検出でき
る唯一の方法

消滅のガンマ線のエネルギーを測定(CDB法)

【欠陥周りの元素の同定】

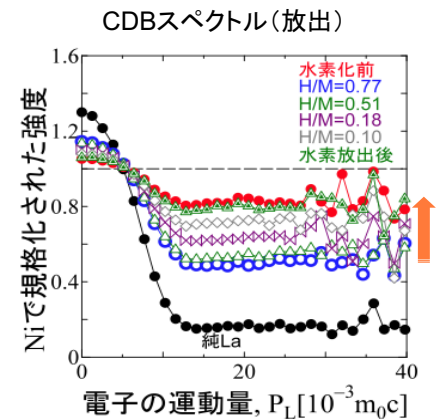
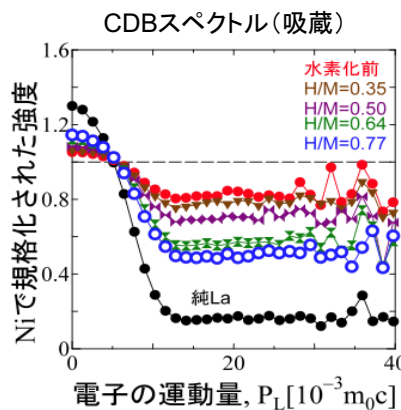
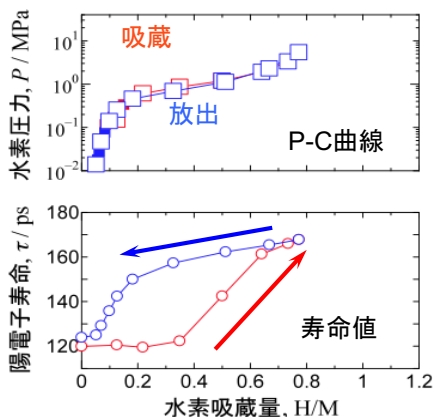
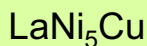
LaNi₅では
転位, 空孔



Ni位置に空孔

CDB法の水素貯蔵材料への適用に初めて成功した。

空孔が水素放出時に回復する例を見出した。 → 空孔の蓄積を抑制し、耐久性向上へ



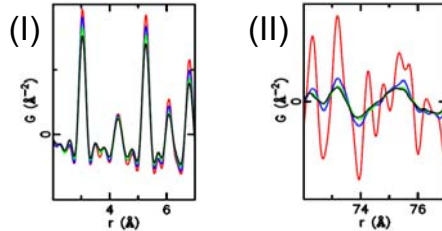
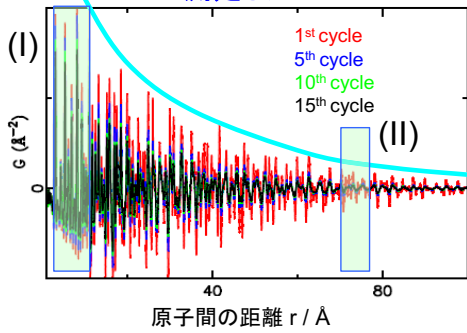
・水素吸蔵とともにNi空孔が増加

・水素放出とともにNi空孔が回復

$V_{0.8}Ti_{0.2}$

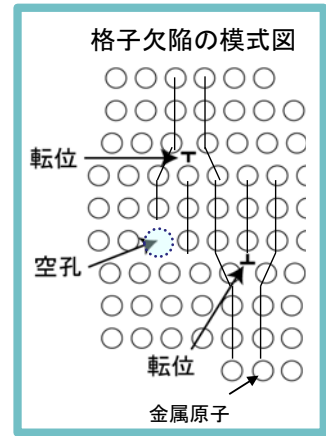
V, Tiなどを主成分とする固溶体合金

測定したPDF



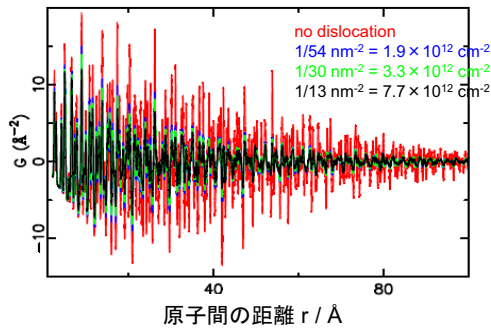
距離の増加に伴いピークがブロードニング
→ サイクルとともに顕著に

計算との対比から、ブロードニングは転位の増加に起因

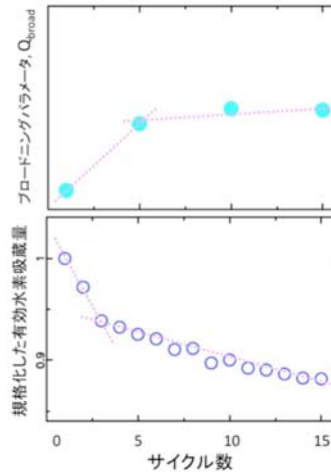


転位を含むVの計算PDF*

*)計算G 小川SLIによる



転位密度の増加に伴い、測定PDFと同様のブロードニングを示す。空孔の場合はブロードニングはみられない。



PDF解析から
吸蔵・放出サイクルによる
転位の増加が吸蔵量の減少
と相関

陽電子消滅・熱分析の結果から
水素吸蔵時に導入される
空孔が残存水素を安定化
(残存水素量の増加に寄与)

サイクル特性向上のためには、
転位・空孔の導入の抑制が必要

【公開】事業原簿 p.II.2.1-(16)~(19), (29)~(30)

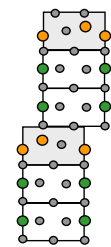
水素吸蔵に伴う結晶構造変化・局所構造変化と水素化特性

積層構造をもつ合金 (La-Mg-Ni系, Ca-Mg-Ni系)

- ・積層化により、単独の合金とは異なる構造変化および水素占有が起こることを確認
- ・積層化と元素選択により各セルへの水素分布のコントロール・吸蔵量の増加が可能

Mgを含むラーベス相合金 ((Mg,RE)Ni₂, (Mg,Ca)Ni₂)

- ・Mg/RE比により水素化物相の結晶構造に違い(立方晶or斜方晶)
→水素化特性・サイクル特性に影響
- ・立方晶水素化物でも局所的には斜方晶へ歪み→水素サイトに影響(吸蔵量減少)



水素吸蔵に伴い導入される格子欠陥と繰り返し耐久性

- ▶ 材料に共通して、水素化物生成時に格子に空孔と転位が導入される
- ▶ 吸蔵・放出繰り返し時に欠陥が多く導入される材料は劣化が大きい傾向

希土類系合金 (LaNi₅系; 金属間化合物の典型例)

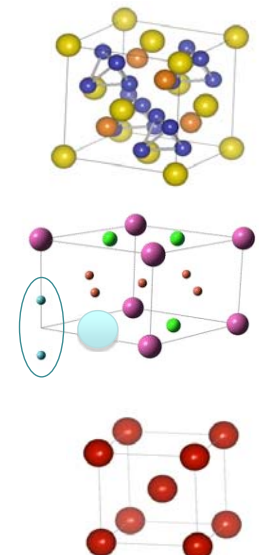
- ・欠陥は、Niサイトの空孔とミスフィット転位と同定
- ・量論比が大きい組成では水素放出時に空孔が回復
- ・水素化物が微細で配向性が小さい場合、転位の導入量が少ない

劣化を抑制

BCC固溶体合金 (V系, Ti系)

- ・残存水素の一部は空孔と結合して安定化 → 水素放出量の減少
- ・転位・積層欠陥・双晶が観察されるが、格子歪みは主に転位に起因。

劣化要因



【公開】事業原簿 p.II.2.1-(3)~(4)

水素吸蔵量と水素化物の安定性向上の指針

【適用できる材料系】

Mg等の軽金属元素を含む金属間化合物

積層構造を利用する

- ・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
- ・元素(とくにA元素)の選択により、各セルへの水素分布を調整し、安定性を制御する

局所的な歪みを緩和する

- ・Mgと対になる元素種と組成比の選択により、配列の規則度を制御し、水素占有サイトの数を増やす

繰り返し耐久性向上の指針

格子欠陥の導入を抑制する

【適用できる材料系】

金属間化合物・固溶体合金

- ・空孔が入るサイトを一部別の元素で置換して、入りにくくする
- ・水素化時の合金相と水素化物相の格子のミスフィットを小さくする

格子欠陥が回復するような構造をつくる

主に金属間化合物

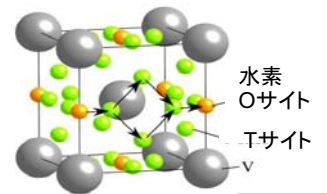
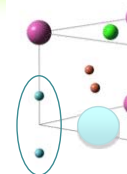
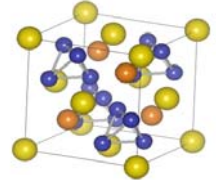
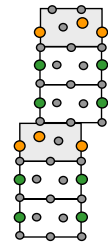
- ・化学量論比を調整して、余分に原子が入るような局所構造をつくる

反応速度向上の指針

主に固溶体合金

水素の占有位置(の一部)をシフトさせ、拡散を速める

- ・元素を一部置換して、より拡散しやすいサイトに水素をシフトさせる
- ・格子のサイズを大きくして、拡散を速める



実用形態のイメージ

- ・合金材料を圧力容器に充填したものを自動車に搭載.
- ・水素充填は、15~20MPaまたはそれ以下の圧縮ガスを、容器を空冷または水冷しながら数分で充填.
- ・自動車走行時は、燃料電池の廃熱(約80°C)を容器に供給して水素を放出させる。1度の充填で500 km以上を走行(=水素5 kgを貯蔵)

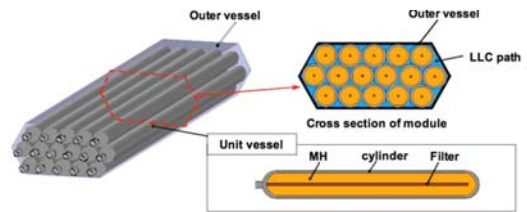


Figure 1. Multi-cylinder Hydrogen-absorbing Alloy Tank.

TOYOTAから報告されている水素貯蔵合金容器の例

森ほか、水素エネルギーシステム、34, 46 (2009)

圧縮ガスタンクに比べて改良される点:

- ・体積の低減
- ・水素充填圧力の低下
- ・水素充填時のプレクール処理が不要

安全性の向上
容器・システムの低コスト化

実現の際に要求される材料特性

1) 貯蔵密度: 重量あたり5% 体積あたり50g/L以上

(→ 5 kgの水素を100kg, 100Lに貯蔵)

2) 水素吸蔵時の温度・圧力: 25°C, 15~20MPa

(水冷, 金属製容器を想定)

3) 水素放出時の温度・圧力: 80°C, 0.2 MPa

(FCの作動条件に依存; より高温の廃熱が供給されればより高い温度を設定可能)

4) 反応速度: 全貯蔵量を10分以下で吸蔵

(反応熱の効率的な除去がさらに大事, これはエンジニアリング的に解決すべき課題と認識)

5) 吸蔵・放出の繰り返し特性: 500回程度性能維持

(週1回の充填で10年間に相当)

現時点では課題はあるが、到達への方法が見いだせる可能性

提案の指針を用いても、到達がかなり困難

重量貯蔵密度の条件を少し緩和すれば、中期的な実用化の見通しが開けるものと期待される

材料物性グループ

- ・時分割放射光X線回折測定の実施環境を構築し、測定を実施した。
- ・X線PDF測定の実施環境を構築し、測定を実施した。
- ・メスバウア測定試料を合成し、試料と水素化特性情報を提供した。
- ・その他手法および材料についても、情報交換・共同実験を行った。

計算科学グループ

- ・セミナー・意見交換会を開催し、共同で実施できるテーマを探索した。
- ・計算による機構解明のため、実験データを提供した。
- ・計算による欠陥構造のモデリングを依頼し、その結果を構造解析結果の解釈に役立てた。

中性子グループ

- ・セミナー・検討会を開催し、意見交換した(ロスアラモス研のメンバーも参加)。
- ・その場観察環境・試料セルに関する意見交換を行い、改良に反映させた。
- ・中性子回折測定を共同で実施した。
- ・中性子グループの研究テーマのための試料を合成し、提供した。

水素製造・輸送・貯蔵システム技術開発(～H22)

日本重化学工業(株)

- ・開発された材料の in situ X線回折、中性子全散乱測定を用いた構造解析を行い、材料特性の理解に役立てた。

・成果の意義:

産業界への貢献、世界初、世界最高、特許出願／権利化、汎用性、他分野への波及など

開発した解析技術を産業界へ提供

in situ X線回折, in situ陽電子消滅, 固体NMRの3つの測定技術をプロジェクト外との公募連携テーマに提供, 豊田中研と共同実施. X線・中性子回折技術を用いて日本重化学工業と共同研究. 他にも企業からの解析依頼受託.

世界初の測定技術:

in situ陽電子消滅測定装置(P-C曲線, 寿命, CDBの同時測定)

in situ NMR装置(水素加圧下, 温度可変測定)

水素化時に導入される欠陥位置の同定に初めて成功

世界最高の測定技術:

in situ X線回折装置(P-C曲線との高精度同時測定)

水素試料室部分は, X線装置メーカーとの協力により作製

in situ 中性子全散乱測定—PDF解析 (P-C曲線との同時測定)

耐圧試料ホルダは, ロスアラモス研との協力により作製

P-C曲線測定の設定をNPDF装置用に構築

水素化物の局所歪みの解析, ナノ領域内の原子配列の解析に初めて成功

・成果の普及と実用性:

学術誌での紹介、新聞記事、受賞等、産業界における水素貯蔵材料開発への活用性や展開例など。

【成果報告実績】

講演・口頭発表	126 件(招待講演14件, 依頼講演19件を含む) 国際学会68件(招待講演13件, 依頼講演14件を含む) 国内学会58件(招待講演1件, 依頼講演7件を含む)
論文発表	41 報(うち, 査読付国際誌38報) 投稿中, 投稿準備中を含む

開発した解析技術を産業界へ提供

In situ X線回折, in situ陽電子消滅, 固体NMRの3つの測定技術をプロジェクト外との公募連携テーマに提供

(提供実績: 3社; 今後も可能な範囲で継続して提供の予定)

開発・研究成果を産業界へ発信

産総研オープンラボ (H20,21,22,23) などの機会を捉え、多くの産業界の方々に成果を紹介