

水素貯蔵材料先端基盤研究事業

研究開発項目②

「非金属系水素貯蔵材料の基礎研究」

広島大学

北海道大学

上智大学

【公開】

1 / 14

各研究開発項目における研究内容・開発技術と成果

※)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② 「非金属系水素貯蔵材料の基礎研究」

研究概要:非金属系水素貯蔵材料の反応機構を解明し、非金属系水素貯蔵材料の開発指針を提示する。

研究課題	目標	成果(指針)	達成度
(2-a)ナノ複合水素貯蔵材料の作製、解析とその場分析	<ul style="list-style-type: none"> ・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。 ・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)。 	<ul style="list-style-type: none"> ・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。 ・アンモニアボランは水素放出後、メカノケミカル反応による水素化とヒドラジンからアンモニアボランに再生できる。 ・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。 	○ ○
(2-b)その場TEM観察による反応機構解析の研究	<ul style="list-style-type: none"> ・透過電子顕微鏡(TEM)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。 	<ul style="list-style-type: none"> ・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。 その結果、触媒や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ことがわかった。 	○
(2-c)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	<ul style="list-style-type: none"> ・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。 ・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。 	<ul style="list-style-type: none"> ・+とー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。 ・電解チャージは安定な水素化物から不安定な水素化物の合成手法として利用できる。 	○ ○

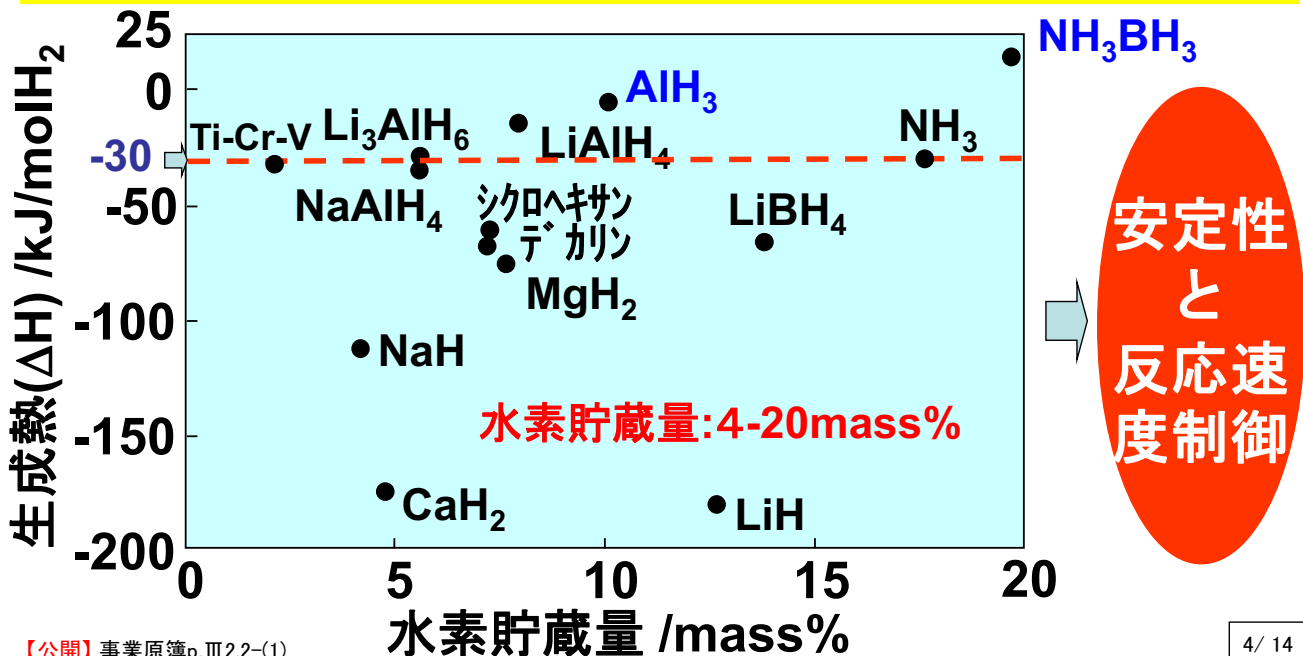
【公開】事業原簿p.Ⅲ2.2-(47)

3 / 14

— 研究の狙い —

原子番号が14以下の軽元素水素化物


1. 不安定～安定 水素化生成熱：小～大(熱力学：構造安定性)
2. 水素吸蔵・放出速度：遅(動力学：反応速度)



【公開】事業原簿p.Ⅲ2.2-(1)

4 / 14

研究体制・スケジュール

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
北海道大学	加熱型環境セル作製 	不活性試料装着システム開発	冷却環境セル, 超高圧電子顕微鏡用環境セルの作製		
北海道大学	TEMによる各種吸蔵物質の生成反応, 分解反応の解析				
広島大学	極限反応技術確立とナノ物質の作製		単結晶(バルク, 薄膜)の作製		
広島大学	その場観察, 分析, 第一原理計算(22年度から計算科学グループで実施)による動的挙動解析, 電子状態と構造安定性解明				
上智大学	水溶液中での電解チャージによる試料作製		有機溶媒中での電解チャージによる試料作製		
上智大学	非金属系水素貯蔵物質の解析, 水素吸蔵放出特性評価				

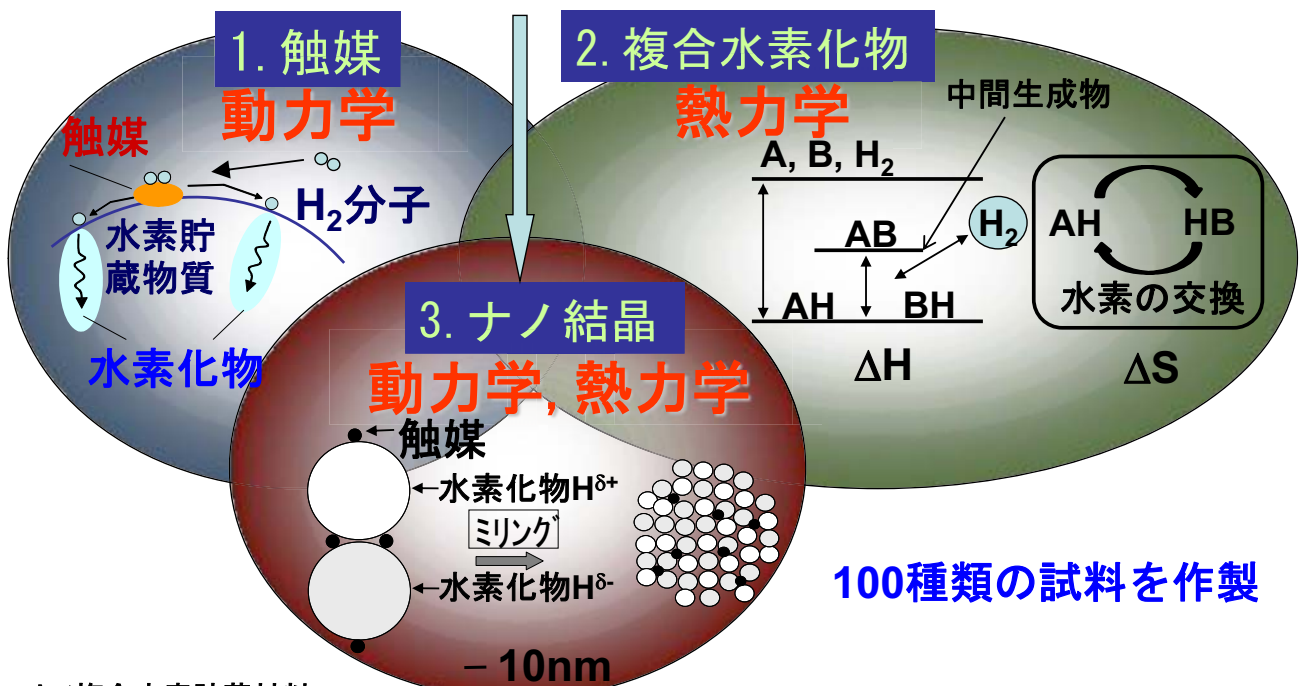
5/14

非金属系水素貯蔵材料の設計指針

【公開】事業原簿p.Ⅲ2.2-(2)

— 研究アプローチ —

ナノ複合水素貯蔵材料(概念図)



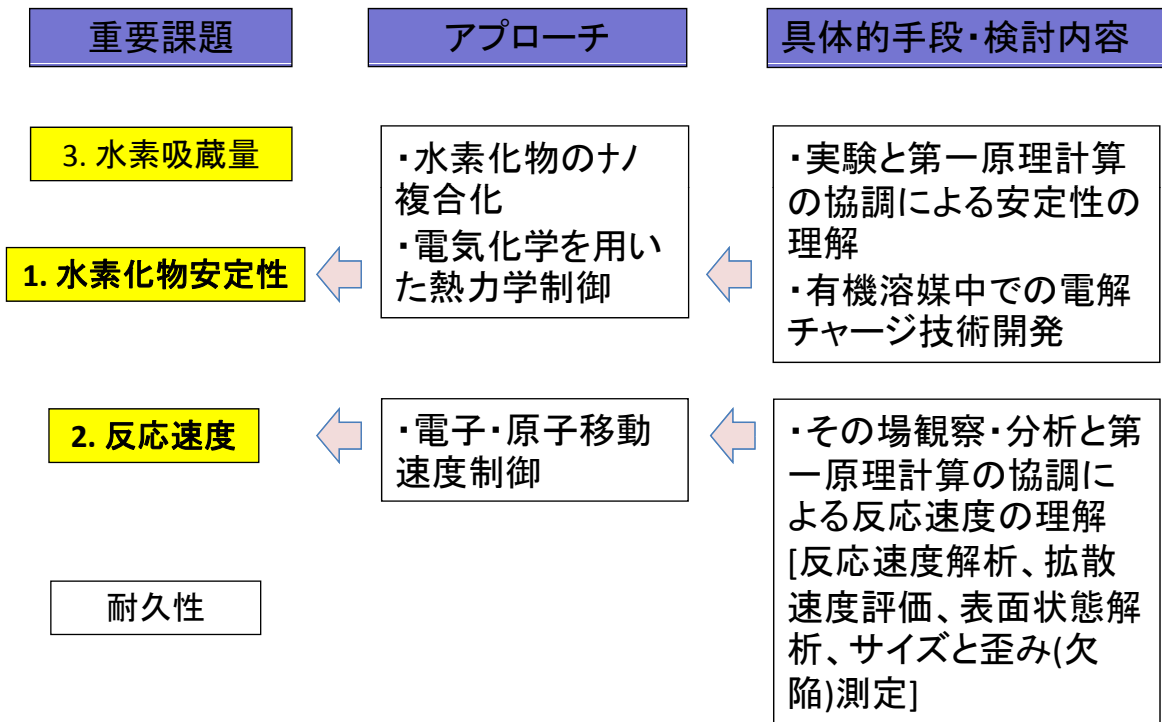
ナノ複合水素貯蔵材料:

2つ以上のナノ粒子(1-100nm)からなる材料であり、元の粒子とはまったく異なる水素貯蔵特性を示す。

【公開】事業原簿p.Ⅲ2.2-(1)

本事業における最終目標へのアプローチの手法

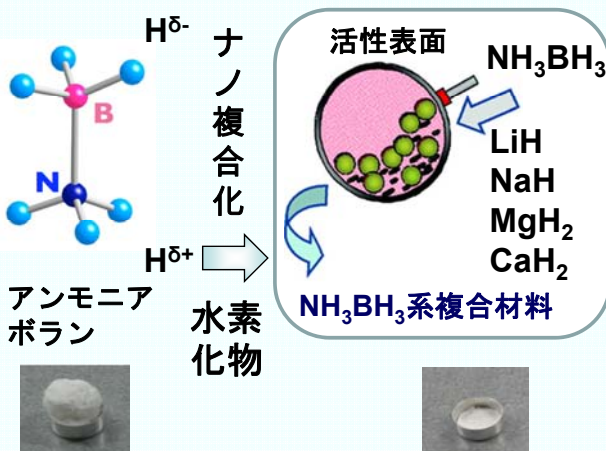
高性能水素貯蔵材料



1. 水素化物安定性

主要な成果(全体) : 水素化物-アンモニアナノ複合材料の解析、 MgH_2-LiBH_4 複合材料の解析、アンモニアボランの再生反応、 MgH_2 の脱水素化反応とLi-N-H系の水素化反応解析、材料開発指針提示

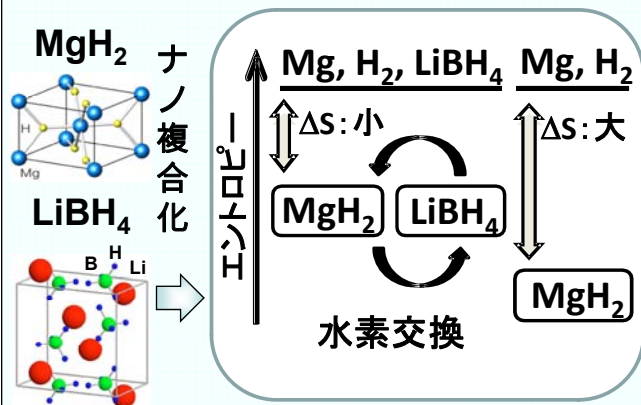
水素化物-アンモニアナノ複合材料の解析



NH_3BH_3 : 熱分解時、ボラジン、ジボラン、アンモニアの発生、発泡、 H_2 放出温度: 110-115°C、ガス放出時の重量減少: 80-90%

NH_3BH_3 系複合材料: 熱分解時、不純物ガスの放出抑制、発泡抑制、 H_2 放出温度60-90°C、水素放出量: 6-11 mass%

MgH_2-LiBH_4 複合材料の解析

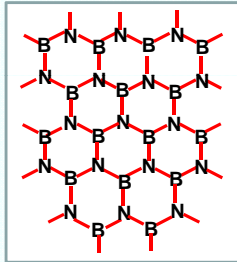


MgH_2-LiBH_4 複合材料中、固相間で水素の交換が起こり、エントロピーの増大を見出した。

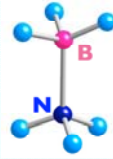
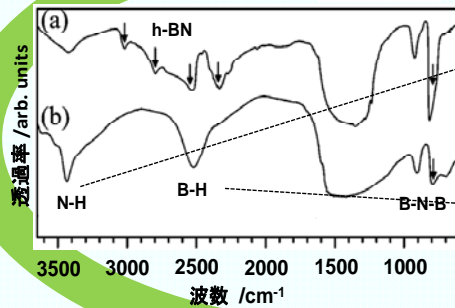
ナノ複合化によって生成熱を変えずに構造安定性の制御が可能である。

アンモニアボラン(BH₃NH₃)の再生(ロスアラモス国立研究所との共同研究)

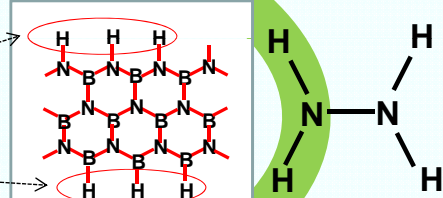
水素放出
(19.6mass%)



副生成物
(BN)



(反応率5%以下)



水素化BNと
ヒドラジンの反応

メカノケミカル反応による水素化BNの合成

水素雰囲気中でBNをミリングすることにより、水素貯蔵量1mass%のBNH_xを合成

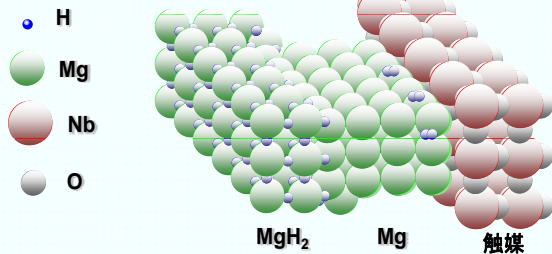
BNH_xとヒドラジンを反応させることにより、**アンモニアボランを再生**

2. 反応速度

超先端評価

その場TEM観察 (MgH₂の脱水素化反応解析)

Mg系の水素放出メカニズムのモデル

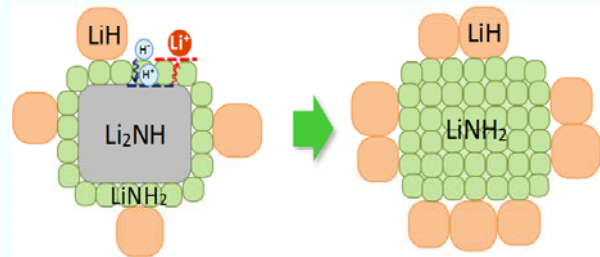


Mg水素化物の分解はNb酸化物の界面から開始し次第に成長するが、水素ガスの形成はその界面に水素が移動することにより反応が継続する。

触媒: 電子移動による脱水素化

その場TEM観察 (Li-N-H系の水素化反応解析)

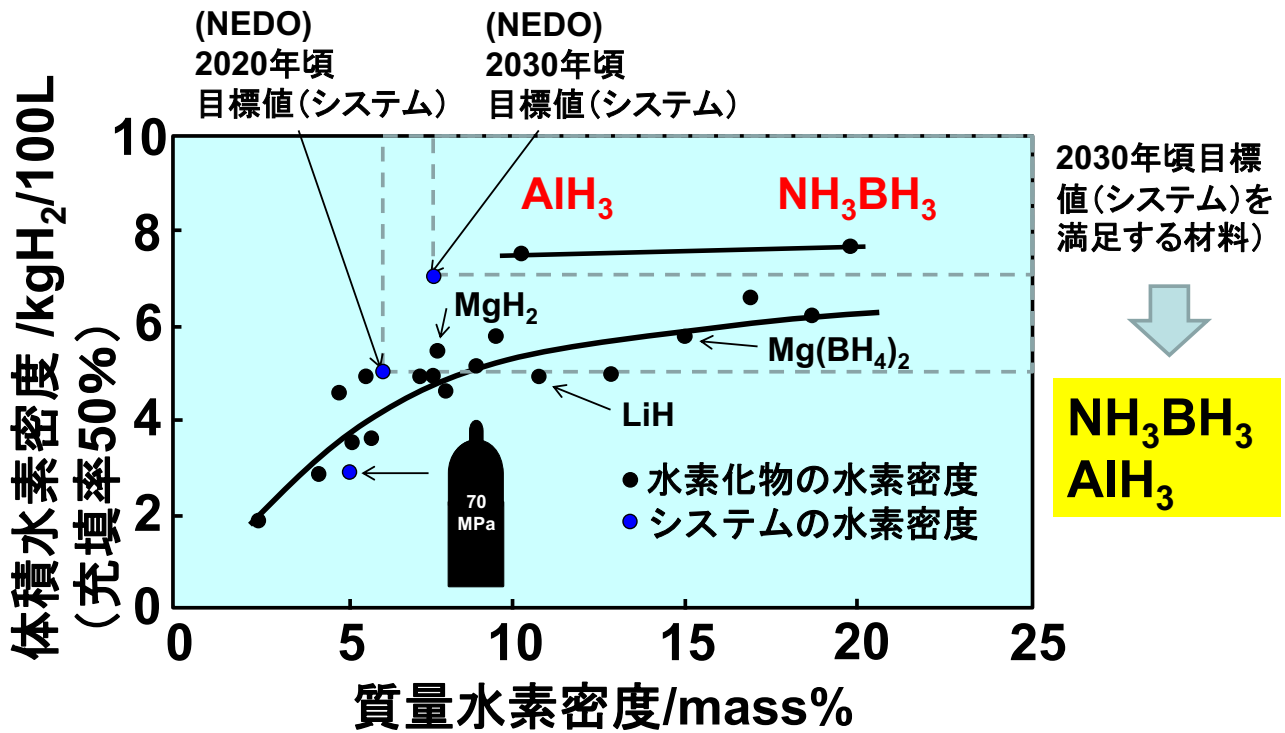
Li-N-H系の水素吸蔵メカニズムのモデル



LiH粒子は初期粒子の外側に生成する。反応率の増加とともにLiH粒子のサイズは同等で個数が増加
LiNH₂: 数十nmの微結晶として生成

Li、Hの原子移動による水素化

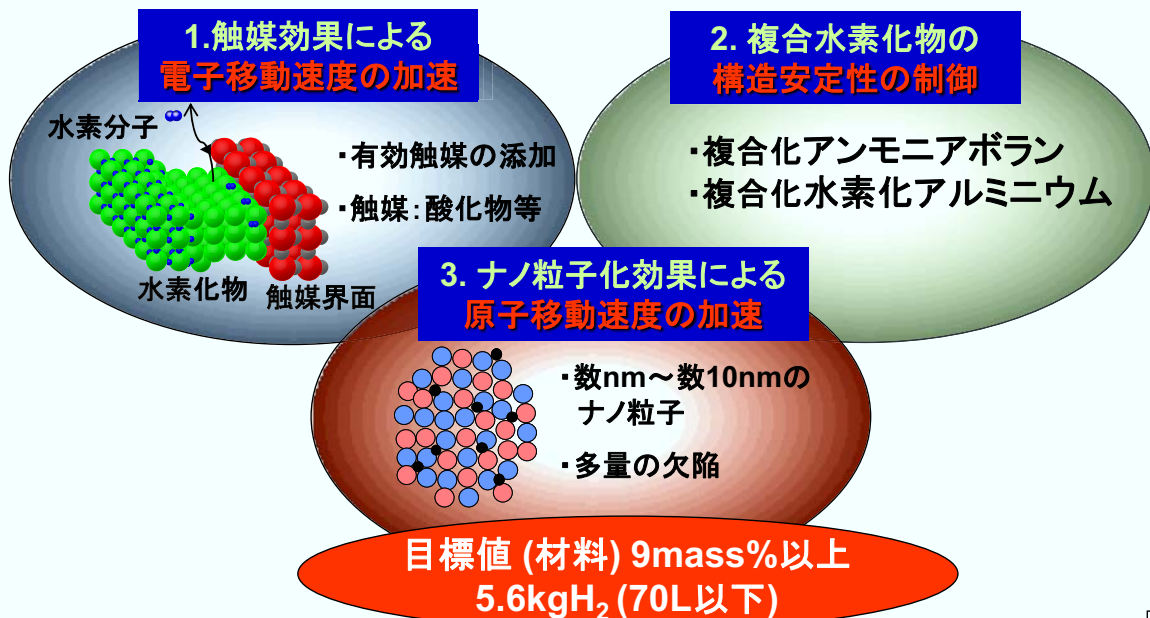
軽元素水素化物の質量水素密度と体積水素密度



【公開】事業原簿p.Ⅲ2.2-(48)

指針：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

- アンモニアボラン: NH₃BH₃ ●水素化アルミニウム: AlH₃
- 複合水素化物: 原子番号14以下の軽元素(Li, B, C, N, Na, Mg, Al, Si)水素化物の組合せ



【公開】事業原簿p.Ⅲ2.2-(4), (47)

・成果の意義:

1. 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、ナノ複合化により、熱力学 (生成熱、エントロピー)、動力学が制御され不純物ガス発生が抑制されたナノ複合水素貯蔵材料が開発できる。この水素貯蔵材料はシステムとして7.5mass%以上を満足でき、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。
2. 本事業で開発した空気や水非接触環境下でのその場分析・観察技術は、水素貯蔵材料の開発のためだけではなく、高性能二次電池開発者が電池反応を観察するため等の多くの分野で活用できる。

・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

【公開】事業原簿p.Ⅲ2.2-(48) p.Ⅲ1-(3)

13/14

・成果の普及と実用化の見通し

・成果の普及

1. 学術誌での紹介(60報)

Chemical Communications、Journal of Materials Chemistry 他58誌に発表

口頭発表(376件)

2. 新聞記事

「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した。オンライン記事を含む11誌の新聞に記事が掲載された。(中国新聞・科学新聞・室蘭民報)(以下オンライン記事:東京新聞・中国新聞・西日本新聞・神戸新聞・四国新聞・共同通信・京都新聞・さきがけ)

3. テレビ報道

NHK札幌総合TV、中国放送 RCCプロジェクトEタウン Eタウンサイト

4. 受賞等(10件)

MH利用開発研究会 平成19年度シンポジウム (2007, 2008)「優秀ポスター賞」受賞

日本金属学会 2009秋期大会「優秀ポスター賞」受賞、2件

平成22年度金属学会「論文賞」若手部門受賞他5件

5. 新規実験・解析技術の活用を図るための候補案件

水素雰囲気中”その場”透過電子顕微鏡観察および構造解析技術

その場光学顕微鏡観察

・実用性

特許出願4件、不純物ガス(NH_3)を水素に変換する技術がアンモニアボラン(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出願

【公開】事業原簿p.Ⅲ1-(8), (9) p.Ⅳ-(2)

14/14