

## 水素貯蔵材料先端研究基盤事業

### 研究開発項目③

# 「水素と材料の相互作用の実験的解明」

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  
高輝度光科学研究センター  
広島大学  
岐阜大学  
東北大学

再委託先：産業技術総合研究所

【公開】

1 / 22

### 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した。(世界初) ・新規希土類金属水素化物を実現した。(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③ 「水素と材料の相互作用の実験的解明」

研究概要： 高輝度放射光など先端測定手法を駆使した水素化物の研究基盤を整備し、原子レベルでの水素と材料を構成する元素との化学結合状態の精密な解析から材料開発指針の提示を目指す。

研究課題	目標	成果	達成度
(3-a) Alの水素化反応と水素化過程の解明	Al系材料の開発に向けたAlの水素化メカニズムを解明するために、Alの直接水素化の実現、AlH <sub>3</sub> 中における水素拡散速度およびAl-H結合に関する知見を得て、Al基材料の反応速度および水素化効率向上のための指針を得る。	AlH <sub>3</sub> 結晶成長過程のその場観察に成功し水素化のモデルを提案した。 水素供給パスの導入による水素化反応の促進に成功した。 AlH <sub>3</sub> 中の水素の拡散係数を決定した。 Al-Hの結合状態を実験的に検証した。 Al水素化条件の合金化効果を観測した。	◎
(3-b) 希土類金属水素化物の高密度状態における新規水素占有状態の探索	EuでH/M>2の高濃度状態が実現されるかを数万気圧の高密度水素流体中における放射光計測技術を駆使して観測する。 放射光と中性子を相補的に利用し、希土類金属水素化物の高密度状態における水素占有状態の観測を行う。	EuH <sub>x</sub> の高濃度状態(x>2)実現に成功した。 EuH <sub>x</sub> で高濃度化により+2価→+3価へのEu価数の変化を世界で初めて観測した。 LaH <sub>2</sub> の高圧分解反応によるNaCl構造1水素化物(LaH)の生成を中性子線と放射光X線を利用した研究により発見した。	◎
(3-c) 放射光を利用した水素化・脱水素反応のその場観察手法の確立とその有効性の実証	放射光の特長を活かした水素吸蔵・放出反応過程その場観察手法の開発を実施する。 水素化反応速度向上に向けた反応律速過程の解明や放出温度特性向上に向けた触媒・表面効果の解明に向けた研究基盤の構築を行う。	水素吸蔵・放出過程における高速時間分解その場観察の実現(XAFS、XRD)と新規知見の取得に成功した。 XAFSと水素放出曲線のその場同時連続測定の実現と有効性の実証に成功した。 Pt錯体担持ZTCのPt状態変化の観測と水素吸着量との相関の解明に成功した。	◎

【公開】事業原簿p.Ⅲ2.3-(1)~(4)

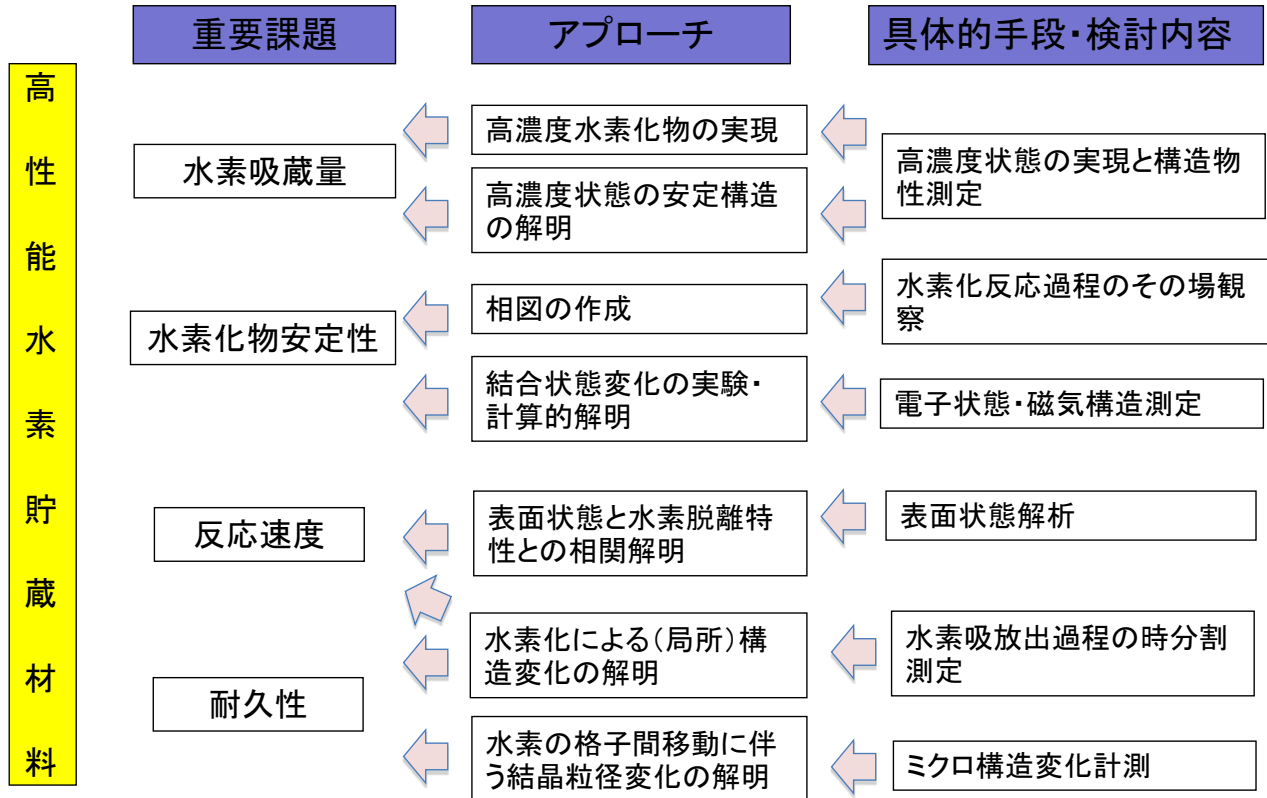
### 研究体制・スケジュール

#### 水素貯蔵材料先端基盤研究事業 研究マスタープラン(材料物性グループ)

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			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			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。

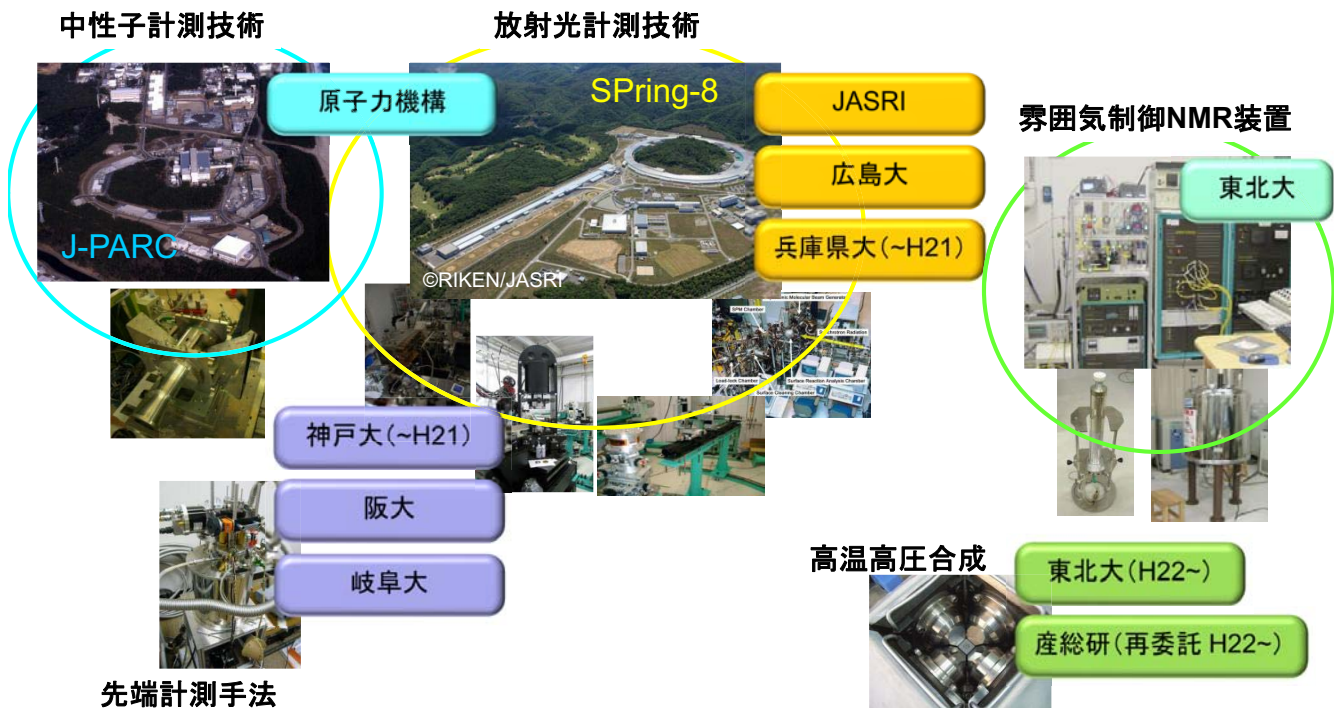
【公開】事業原簿p.Ⅱ-(20)

### 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

### 放射光測定技術を中心とした先端計測技術開発



### (3-a) Alの水素化反応と水素化過程の解明

#### AlH<sub>3</sub>

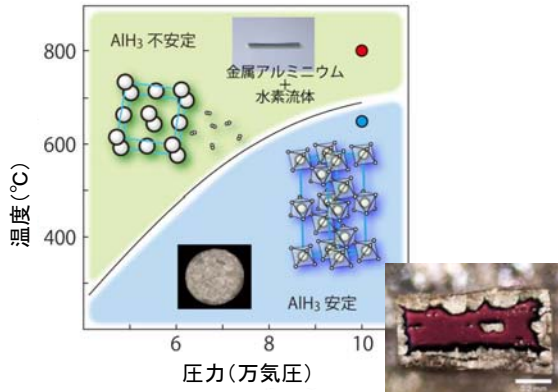
メリット	デメリット
<ul style="list-style-type: none"> <li>▶高水素濃度 (10.1 wt.%, 148 kg/m<sup>3</sup>)</li> <li>▶常圧では100~200°Cで分解する</li> <li>▶Alは資源として豊富である (クラーク数第3位)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▶化学的合成プロセスが必要であり、直接の水素化が困難である</li> </ul>

クラーク数の大きい元素

1	O	6	Na
2	Si	7	K
3	Al	8	Mg
4	Fe	9	H
5	Ca	10	Ti

AlH<sub>3</sub>のままではオンボード用水素貯蔵材料としての利用は困難

高温高圧下で直接反応による合成に成功した。(中間評価以前)



— 研究の狙い —

AlH<sub>3</sub>の反応メカニズムや結合状態を解明して、Alベースの水素貯蔵材料の開発指針に繋げる。

主な解明すべき点

- ▶水素化阻害因子 → 表面酸化膜
- ▶水素化過程 → AlH<sub>3</sub>中の低水素拡散
- ▶Al-Hの結合状態 → Al金属の自己微細化
- ▶共有結合的Al-H結合

【公開】事業原簿p.Ⅲ1-(3)~(4) p.Ⅲ2.3-(13)~(19)

7 / 22

### (3-a) Alの水素化反応と水素化過程の解明

#### 水素化反応における水素供給パスの導入で内部まで水素化に成功

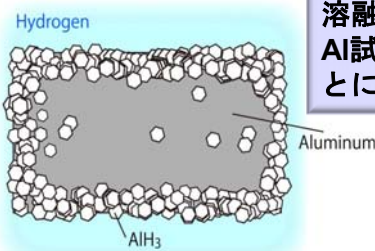
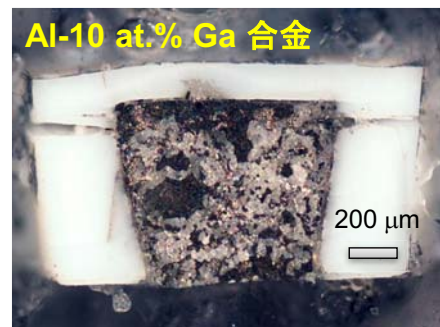
H. Saitoh et al., J. Appl. Phys. 108, 063516 (2010).



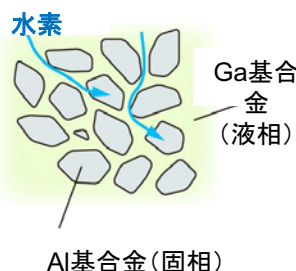
Al-Ga合金の相分離を利用した水素供給パスの導入



放射光X線回折その場観察によりGaの溶解を観測した。



溶融したGa中を水素が拡散し、Al試料の内部まで水素化することに成功した。



Al表面に生成したAlH<sub>3</sub>自身が内部の水素化を阻害している。

指針: Alの水素化反応における収率向上のためには、水素供給パス(合金化・複合材)が必要である。

【公開】事業原簿p.Ⅲ2.3-(17)~(18)

反応速度

8 / 22

### (3-a) Alの水素化反応と水素化過程の解明

#### 軟X線発光・吸収分光によるAl-H結合様式を実験的に解明することに成功

##### 過去の理論予測

共有結合、イオン結合の決着  
がついていない

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

放射光軟X線分光実験による電子状態  
の観測を実施した。

Al-H結合は共有結合的であることを  
実験的に解明することに成功した。

Al-Hの強い共有結合が遅い水素吸収・  
放出反応の原因であると結論付けた。

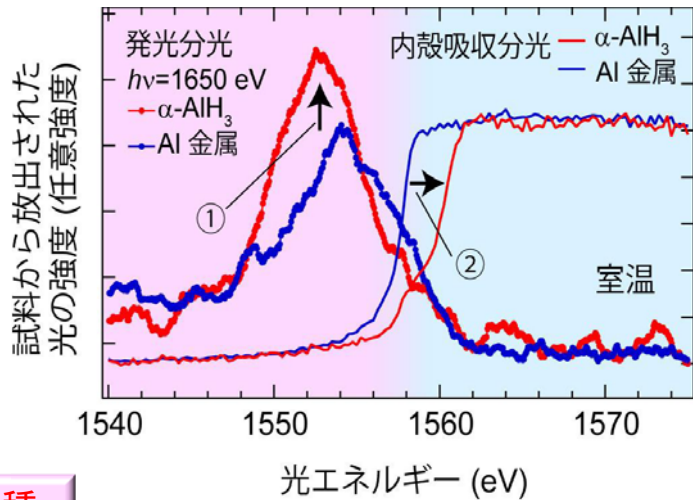


指針：吸収・放出能向上のために異種  
金属置換によるAl-H結合の制御が必要  
である。

水素化物安定性

反応速度

【公開】事業原簿p.Ⅲ2.3-(117)~(118), (122)~(123)

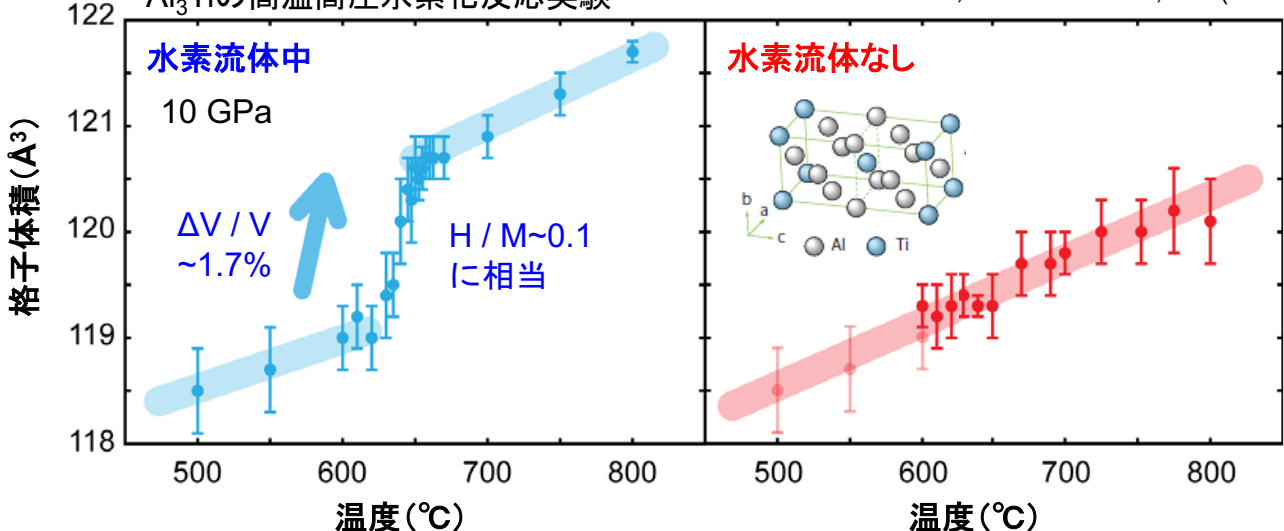


### (3-a) Alの水素化反応と水素化過程の解明

#### AlH<sub>3</sub>と異なる結晶構造を有するAl基合金水素化物の探索

##### Al<sub>3</sub>Tiの高温高压水素化反応実験

H. Saitoh et al., Mater. Trans. **52**, 602 (2011).



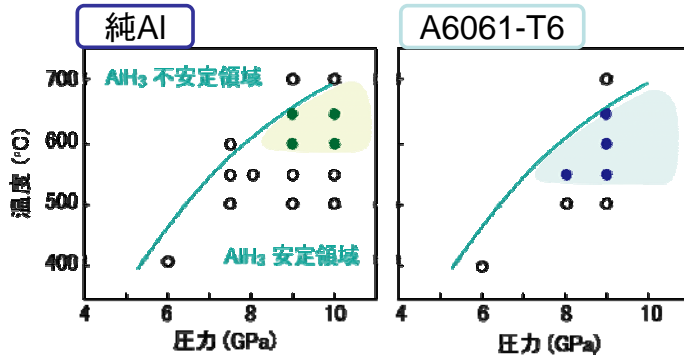
不連続な体積膨張は水素の侵入によるものである。  
体積膨張から水素濃度はH/M~0.1と見積もられ、固溶体相が形成されたと推定される。  
常温常圧への回収は出来なかった。

侵入型のAl基合金水素化物の実現が期待できる。

### (3-a) AIの水素化反応と水素化過程の解明 実用AI合金の水素化反応実験を実施

齋藤寛ら、日本金属学会誌 76, 139 (2012).

高压水素貯蔵用の複合容器技術基準で規定されたA6061合金(AI-Mg-Si合金)の高温、高压下における水素化条件を決定した。



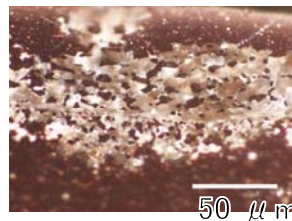
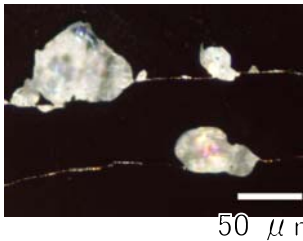
#### 高压容器

本実験条件の範囲内では、燃料電池自動車への車載で想定される温度圧力条件(100°C, 100 MPa以下)で、A6061合金からAIH<sub>3</sub>が生成することはない

#### 合金化の効果

- 生成するAIH<sub>3</sub>の形状に違いが現れる
- Si,Mgの合金で水素化温度圧力が若干の低下を示す

生成したAIH<sub>3</sub>の顕微鏡像



他のアルミニウム合金の水素化反応の研究も展開中である。

A6061-T6 およびA6061HS-T6 合金試料は、それぞれ古河スカイ(株)および日本軽金属(株)により製造され、NEDOの委託を受けた「水素社会構築共通基盤整備事業/水素インフラ等に係る規制再点検及び標準化のための研究開発/水素用アルミ材料の基礎研究」実施グループを通じて提供された。

【公開】事業原簿p.Ⅲ2.3-(18)

### (3-a) AIの水素化反応と水素化過程の解明 直接水素化反応の成功と放射光計測技術の活用によってはじめて得られたアルミ系貯蔵材料の開発指針

#### 水素化物安定性

AIH<sub>3</sub>は不安定であり、水素吸蔵の手法が課題である。

#### 反応速度

表面酸化膜とは別に、AIH<sub>3</sub>自身の水素の遅い拡散が反応を抑制している。

#### AIH<sub>n</sub>ユニットを持つ水素化物の開発

##### 現状

合金化、複合化による水素導入パスの形成により水素化反応が促進された。異種金属固溶により水素化温度・圧力は低下する傾向を示したが、未だ不十分である。

今後の課題: AIH<sub>3</sub>のAI-H結合と同様の結合様式のM-H結合が形成されるAI基水素化物を探索し、その特性評価が必要である。

#### AIH<sub>3</sub>と異なる結晶構造を有するAI系貯蔵材料(侵入型水素化物)の開発

##### 現状

高温高压下でAl<sub>3</sub>Ti水素固溶体の実現に初めて成功した。(常温常圧では回収できず。)

新しいAI合金水素化物の実現が期待できる。

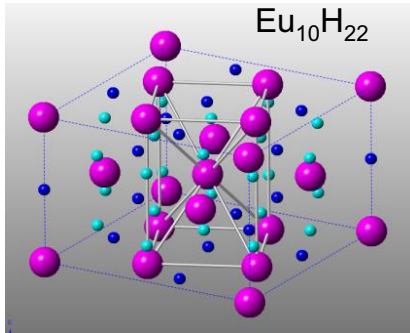
今後の課題: AIH<sub>3</sub>のAI-H結合と異なる結合様式のM-H結合が形成されるAI合金の探索を探索し、その特性評価が必要である。

【公開】事業原簿p.Ⅲ2.3-(19), IV-(2)

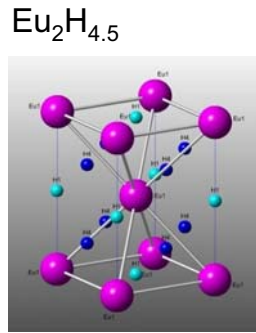
### (3-b) 希土類金属水素化物の高密度状態における新規水素占有状態の探索 Euをモデルとして高圧力極限における高水素濃度状態(H/M>2)の探索

T. Matsuoka et al., Phys. Rev. Lett. **107**, 025501 (2011).

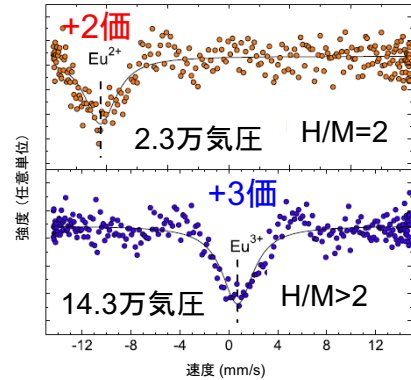
通常では得られない高水素濃度状態(x>2)を超高水素圧力下で実現した。



EuH<sub>2.2</sub>, I4/m  
8.4~8.7万気圧  
新規構造



EuH<sub>2.25</sub>, I4/mmm  
8.7万気圧以上  
fcc-RH<sub>3</sub>類似構造



放射光メスバウアー分光測定による水素化反応追跡に成功した。

高密度水素圧力下での精密構造測定とメスバウアー分光測定によりEuH<sub>x</sub>の水素吸蔵量の増加を示唆する構造変化と原子価数の変化の観測に成功した。

今後の課題： 他の物質に本研究手法を適用し、その有効性を実証する。

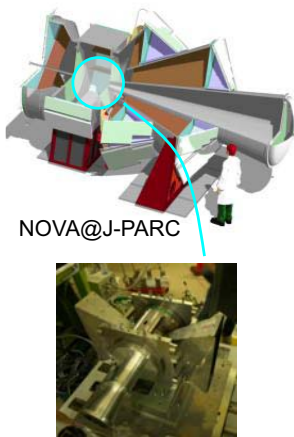
【公開】事業原簿p.Ⅲ1-(4), Ⅲ2.3-(96)~(97), (99)~(100), (104)~(105)

### (3-b) 希土類金属水素化物の高密度状態における新規水素占有状態の探索 放射光X線・中性子回折により高圧下で新たな水素:金属比の状態の形成を観測

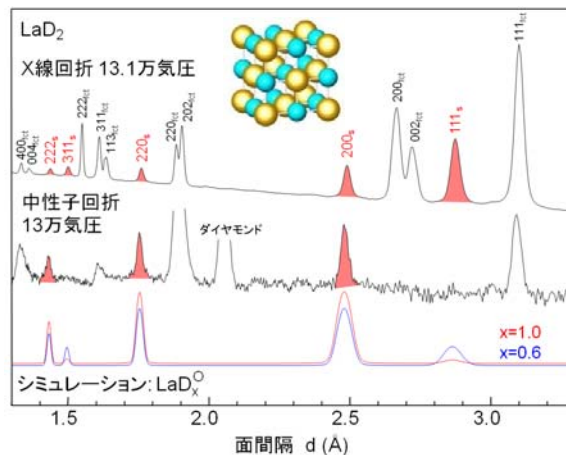
A. Machida et al., Phys. Rev. Lett. **108**, 205501 (2012).

LaでH/M=2, 3の水素化物に加えて、これまでにないH/M=1の状態(NaCl型構造)が同じ金属格子構造で形成されることを発見した。

水素の安定占有サイトを外場(圧力)によって制御できる可能性を示唆している。



高圧プレス装置  
(パリ-エディンバラプレス)



同じ金属格子で異なる占有サイトの状態が実現できた。

結合状態(相互作用)の占有サイト依存性の解明へ大きく前進することが期待される。

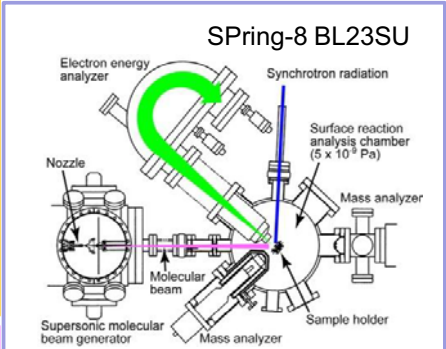
放射光と中性子の相補利用の有効性を実証することができた。

【公開】事業原簿p.Ⅲ1-(7)~(9), Ⅲ2.3-(21)~(22)

(3-c) 放射光を利用した水素化・脱水素反応のその場観察手法の確立とその有効性の実証

高速時分割X線回折 水素吸蔵放出過程の過渡的な構造変化を観測する。

水素の吸蔵、放出の際の「鍵」となる構造変化を特定する。  
 水素圧力: 1 MPa未満  
 時間分解能: 0.008秒 (125Hz)  
 (構造解析可能なデータは0.5秒)



表面光電子分光+TDS同時測定

表面酸化皮膜の熱処理に伴う酸化膜厚や化学結合状態の変化とH<sub>2</sub>分子の熱脱離特性との関連の解明に適用できる。

TDSの昇温速度を35°C/分で8.6 eVのエネルギー範囲の光電子分光スペクトルを測定可能である。(測定時間約86秒)

SPring-8 BL14B1 高速時分割XAFS

水素の吸蔵、放出反応の際の元素選択的な局所構造、電子状態変化を観測する。

水素の吸蔵、放出の際の「鍵」となる構造、電子状態を特定する

X線吸収分光の連続測定、及び、水素等のガス放出曲線との連動が可能。  
 最高フレームレート: 200 Hz (5 ms毎)

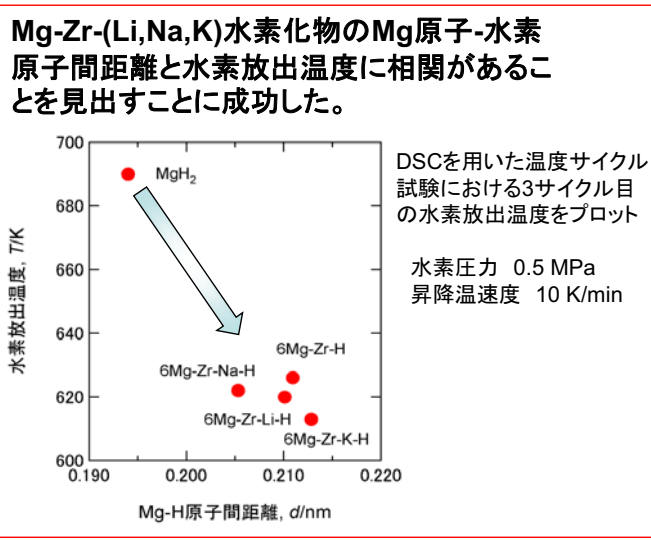
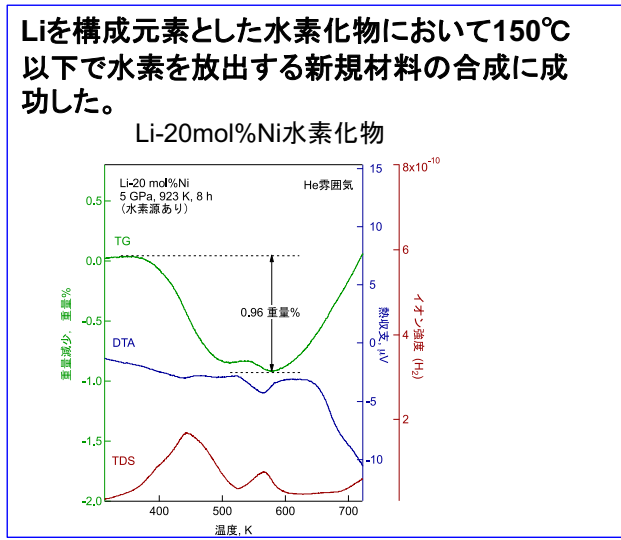
【公開】事業原簿p.Ⅲ2.3-(22)~(29), (34)~(40), (40)~(44)

放射光利用以外の成果例

2012/09/20更新

超高压法による高水素吸蔵材料の探索 (東北大、再委託 産総研)

超高压合成法による革新的な高水素貯蔵材料の探索およびその材料設計指針を得ることを目指す。



超高压合成を探索ツールとして用いることによって、材料開発における組成選択の領域を拡大することが可能となった。

【公開】事業原簿Ⅲ2.3-(163)~(188)



(3-a) Alの水素化反応と反応速度の制御  
成果の意義

成果	意義
水素供給パスの導入による水素化反応の促進に成功した。	世界初 新規Al系水素貯蔵材料実現に指針を与える。
高温高圧下でのAlH <sub>3</sub> 中の水素の拡散係数を決定した。	世界初 反応速度向上、安定性制御へ指針を与える。
AlH <sub>3</sub> 結晶成長過程のその場観察に成功し、水素化のモデルを提案した。	世界初 Alの水素化反応メカニズムの解明から新規Al系材料開発へ指針を与える。
Al-Hの結合状態が共有結合であることを実験的に検証した。	世界初 Al-H結合状態制御による反応速度向上への指針を与える。
Al基合金(Al <sub>3</sub> Ti)の水素固溶体形成に成功した。	世界初 新規Al基水素貯蔵合金実現に指針を与える。
耐水素材料A6061-T6合金の水素化とその水素化条件を決定した。	世界初 新規Al系水素貯蔵材料実現に指針を与える。 耐水素材料の耐久性に関する指針を与える。

【公開】事業原簿p.Ⅲ1(3)-(4), Ⅲ2.3-(190)~(191), (201)

17/ 22

## (3-b) 希土類金属水素化物の高密度状態における新規水素占有状態の探索

## 成果の意義

成果	意義
これまでに存在しなかったEuH <sub>x</sub> の高濃度状態(x>2)を実現した。	世界初 侵入型水素化物の高濃度化へ指針
EuH <sub>x</sub> で高濃度化に伴うEu <sup>2+</sup> →Eu <sup>3+</sup> への価数の変化を観測した。	世界初 原子価数による水素濃度コントロールの可能性の提示
中性子線と放射光X線を利用して、LaH <sub>2</sub> の高圧分解反応によってNaCl構造をもつ1水素化物(LaH)の生成を発見した。	世界初 結合状態の占有サイト依存性解明による新規合金設計へ指針

【公開】事業原簿p.Ⅲ1(4), (6), Ⅲ2.3-(190)~(191), (196), (202)

18/ 22

(3-c) 放射光を利用した水素化・脱水素反応のその場観察手法の確立とその有効性の実証

成果の意義

成果	意義
放射光を利用した水素吸蔵・放出過程における高速時間分解その場観察(XAFS、XRD)に成功した。	水素チャージ条件を模した状態での構造の知見から材料開発への指針を与える。
XAFSと水素放出曲線のその場同時連続測定の実現と有効性の実証した。(Mg(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> へのTiCl <sub>3</sub> 添加効果)	世界初 添加物(触媒)効果の向上に関する指針を与える。
Pt錯体担持ZTCのPt状態変化の観測と水素吸着量との相関を解明した。	世界初 水素吸着量増大のための担持体改良指針を与える。
Pd微粒子の水素吸蔵の粒径・水素分圧依存性を解明した。	世界初 微粒子の水素化の律速過程の解明から反応速度向上のための指針を与える。
LaNi <sub>4.5</sub> Al <sub>0.5</sub> 合金の水素化過程における中間相の形成を観測した。	反応速度向上に対する中間状態形成メカニズムに関する指針を与える。

【公開】事業原簿p.Ⅲ1(4), Ⅲ2.3-(190)~(192), (202)~(203)

成果の普及と実用性

(3) 水素と材料の相互作用の実験的解明 の合計

成果	件数	
誌上発表(査読あり)	84	→ 一流誌へ多数発表 Appl. Phys. Lett. 3 J. Appl. Phys. 2 Phys. Rev. Lett. 2 Phys. Rev. B 4 J. Am. Chem. Soc. 2
誌上発表(査読なし)	5	
口頭発表・ポスター発表	303	
特許出願	1	
プレス発表	5	
その他(受賞など)	8	

- (1) クリーンな水素エネルギー社会実現へ向けた材料開発へ指針  
—水素とアルミニウムの直接反応によるアルミニウム水素化物の合成に成功—  
原子力機構 H20年10月20日 日経産業新聞、日刊工業新聞、化学工業日報、電気新聞、科学新聞、燃料電池新聞で掲載
- (2)世界初、室温でリチウム高速イオン伝導を示す水素化物の開発に成功  
東北大学 H21年1月23日 日経(オンライン)、日刊工業新聞、科学新聞で掲載
- (3) 希土類金属水素化物の結晶構造の一般則を確立  
—水素吸蔵材料の設計指針に重要な知見を提供—  
JASRI他 H23年7月5日 日経(オンライン)、日刊工業で掲載
- (4) 水素を大量に貯蔵したアルミニウムの結合様式を放射光で解明  
—アルミニウム水素化物の水素貯蔵性能を改良するための指針を提供—  
原子力機構他 H23年10月20日 電気新聞、化学工業日報で掲載
- (5) 岩塩(NaCl)構造を持つレアアースメタルの水素化物を発見  
—水素貯蔵材料の高性能化の発展に期待—  
原子力機構他 H24年5月7日(事業終了後)日刊工業新聞、科学新聞で掲載

【公開】事業原簿p.Ⅲ1(8), (10)

## まとめ

### 【最終目標】

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

- ①産業界への高性能材料開発指針
- ②超先端的解析手法の確立

#### ①高性能材料開発指針

##### ・AI系材料

安定性制御、反応速度向上のため、合金化または複合化の方針を提示した。

##### ・金属水素化物

高濃度化に向けた材料の水素吸蔵能極限の解明および原子価数による水素濃度制御の可能を提示した。

##### ・錯体水素貯蔵材料

安定性制御のための遠距離触媒と耐久性向上のための方針として水素放出後、安定化合物を形成しない金属系添加物(触媒)の開発を提示した。

水素吸蔵状態・反応過程の構造変化  
結合状態(電子状態)の解明  
添加(触媒)機構の解明  
...



#### ②超先端的解析手法の確立

##### ・その場観察手法の開発

その場観察手法の開発により、水素吸蔵状態および吸蔵・放出過程の構造・電子状態の精密測定が可能になった。

##### ・軟X線吸収・発光分光法の適用

絶縁体水素貯蔵材料の電子状態観測が可能になった。

##### ・放射光・中性子相補利用による高密度構造測定

SPring-8、J-PARCを協奏的に利用した構造研究基盤を構築し、高密度水素化物構造の決定が可能になった。

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

本研究開発では、放射光を利用した多様な計測技術に加えてNMRなどの先端計測技術を駆使した水素貯蔵材料の研究開発基盤の構築を実施し、モデル物質を用いてその有効性を実証した。

超高压技術： 限界の水素貯蔵量へアクセスできる唯一の方法であり、材料の水素吸蔵能のポテンシャル解明に活用できる。

数万気圧の超高压力下による材料合成によって、常圧では合成できない新規化合物の合成に活用できる。

その場観察技術： 反応過程を詳細に調べることが可能であり、反応速度の向上の知見取得や、触媒開発に活用できる。

電子構造測定： 主に材料の安定性に関わる結合状態等の知見を実験的に得ることが可能であり、それに基づいた材料設計に活用できる。

企業等の開発している実用的材料の評価にも適用し、計測手法・技術が有効であることを実証していく必要がある。