

水素貯蔵材料先端基盤研究事業

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」

産業技術総合研究所
物質・材料研究機構
東北大学 金研
東北大学 多元研
大阪大学
広島大学
再委託先：日産自動車

【公開】

1 / 15

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」

研究概要： 計算により水素貯蔵特性とそのメカニズムを解析し、貯蔵特性向上
への条件を解明する。また新規材料候補を探索・提案する。

研究課題	目標	成果	達成度
(4-a) 計算による 水素貯蔵特性評価	第一原理計算等により水素貯蔵 材料の特性評価を行い、貯蔵特 性向上のための条件を解明する	計算による各種水素貯蔵材料の特性評 価を行い、水素貯蔵特性向上の指針を 提示した。	◎
(4-b) 水素貯蔵 メカニズムの解明	水素貯蔵に伴う欠陥生成や構造 安定性変化のメカニズムを解析 し、貯蔵特性の向上を図る	欠陥構造と水素の相互作用、置換元素 の効果、反応速度等に関するメカニズム を解明した。	○
(4-c) 新規貯蔵材料 の探索	新しい発想に基づく水素貯蔵材 料を探索・提案する	クラスレート水和物やシート材料へのヘル プガス添加・元素修飾を用いた、新し い水素貯蔵法を提案した。	○
(4-d) 実験による 実証研究	計算結果に関する実証実験を通 して、水素貯蔵材料の高性能化 を図る	新規開発触媒を用いたZTCのスピル オーバー水素の吸着に成功し、貯蔵量 増大を確認した。	◎

— 研究の狙い —

水素貯蔵材料の様々な課題

貯蔵量 吸放出温度・圧力 反応速度 耐久性 コスト etc.

第一原理計算 ↓ 分子動力学計算, etc.

計算科学的手法により材料中の水素の状態を解析し、
水素貯蔵特性の推算と貯蔵メカニズムの解明を行う。
その結果に基づき貯蔵特性向上の指針を提示する。
併せて新規水素貯蔵材料を探索し提案する。

対象： カarbon系材料（ZTC, グラフェンシート材料）
金属系材料（金属ナノ粒子、bcc合金、C15-Laves合金）
非金属系材料（金属アミドボラン, クラスレート水和物）

研究体制・研究スケジュール

委託先	H19 - H21	H22 - H23
産総研	材料特性評価 (金属系) メカニズム解明 (金属系)	材料特性評価 (カーボン系) メカニズム解明 (金属系)
物材機構	メカニズム解明 (構造安定性)	材料特性評価 ※H22終了
東北大金研	新規貯蔵材料探索	新規貯蔵材料提案
東北大多元研 (再)日産自動車	H21: NEDOプロ間での 連携研究を実施 H19-H21: 非金属系グループに所属 H19-H21: 非金属系グループに所属	検証研究 (カーボン系)
大阪大		材料特性評価 (金属系)
広島大		材料特性評価 (非金属系)



－ 研究アプローチとその有効性 －

貯蔵特性評価

貯蔵材料一般に有効

第一原理計算(分子軌道法、密度汎関数法)を材料モデルに適用し、水素の吸着エネルギー等から貯蔵特性を推算する。

メカニズム解明

金属系材料に有効

古典分子動力学法により貯蔵材料の水素化を動的に追跡し、欠陥構造生成や水素拡散、水素貯蔵量等を解析する。

新規貯蔵材料提案

カーボン系、水和物等に適用

比表面積の大きなシート系材料やポアを多く含む材料、クラスター等から高い水素貯蔵能を持つ材料を探索する。

検証研究

カーボン系材料で実施

計算で示唆した貯蔵特性向上効果を実験により検証する。

主要な成果（水素貯蔵特性関連）

- 1. ZTC+スピルオーバー水素により水素貯蔵量増大に成功した
- 2. クラスレート水和物の形成温度・圧力条件改善法を提示した
- 3. V+Mo添加による水素貯蔵特性変化のメカニズムを解明した
 - ・ MH-NH₃系の貯蔵特性の金属元素依存性を計算科学的に解明した
 - ・ 水素化に伴う金属系材料の構造変化機構を提示した
 - ・ シート系新規水素貯蔵材料 C (BN)+Li を提案した

主要な成果（解析手法関連）

- 実験と計算の連携： 実験と計算に基づく相補的な解析を行った
- 貯蔵特性推算法の開発： 金属系材料のPCT曲線推算法を開発した
- ソフトウェア開発： 第一原理計算コード・解析コードを新規開発した

1. ZTC+スピルオーバー水素による貯蔵量増大： 計算科学に基づく予測

Pt添加 ZTC

スピルオーバー水素貯蔵法

炭素

ZTC+Pt単原子担持で
従来の20倍の水素貯蔵を
実現

室温水素拡散経路の特定

室温拡散能を確認した

窒素置換による吸着サイトの制御

吸着サイトの変化を予測した

ZTCの原子レベル構造

ZTC

曲率による吸着エネルギーの制御

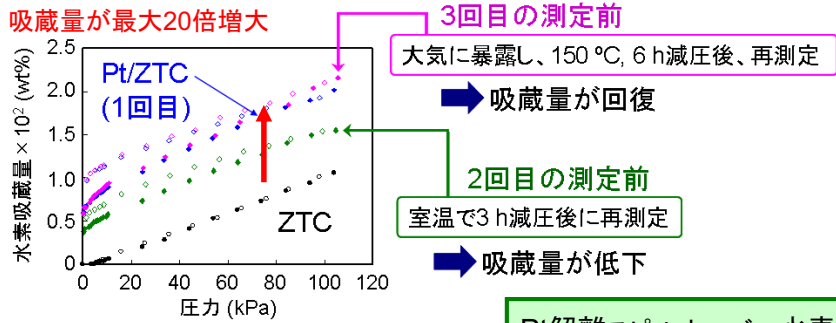
吸着エネルギーの曲率依存を定量化した

実験的に検証

1. ZTC+スピルオーバー水素による貯蔵量増大： 実験的検証

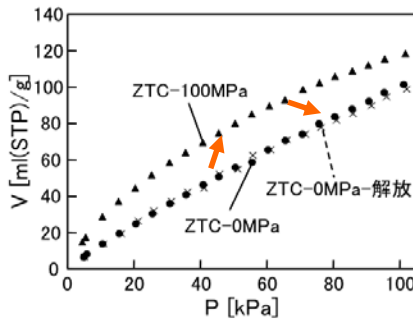
Pt添加の効果

- 吸着 ○ 脱着
 - 1回目
 - 減圧後2回目
 - 昇温後3回目
- (H₂, 298 K)



加圧による曲率制御

- 加圧前
 - ▲ 加圧状態
 - × 加圧後解放
- (CO₂, 278 K)



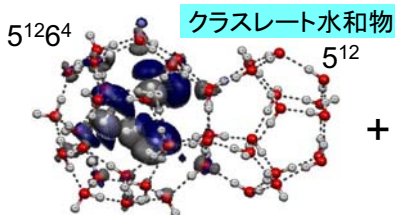
Pt解離スピルオーバー水素：
- 水素吸蔵量を増大する
- 減圧下でも残存する
- 150°Cで完全離脱する

曲率制御による貯蔵量増大が可能

材料開発指針 (ZTC)

- ・スピルオーバー水素貯蔵法により貯蔵量をアップできる。
- ・表面曲率と元素置換により水素吸着サイトと吸放出温度を制御できる。

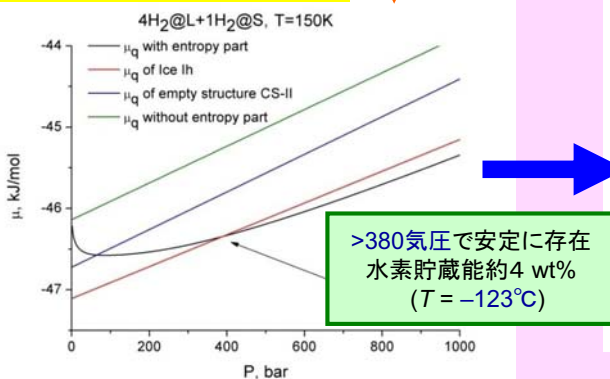
2. 新規貯蔵材料の探索： プロパン添加クラスレート水和物の提案



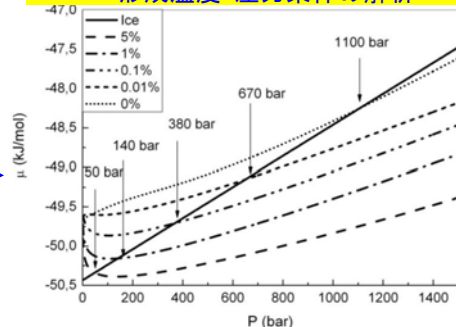
ヘルプガス添加による
クラスレート構造の安定化

後に水しか残らない
“究極の水素貯蔵材”
の提案

第一原理に基づくハイドレート形成条件の計算



水素+ヘルプガス(プロパン)濃度毎の形成温度・圧力条件の解析

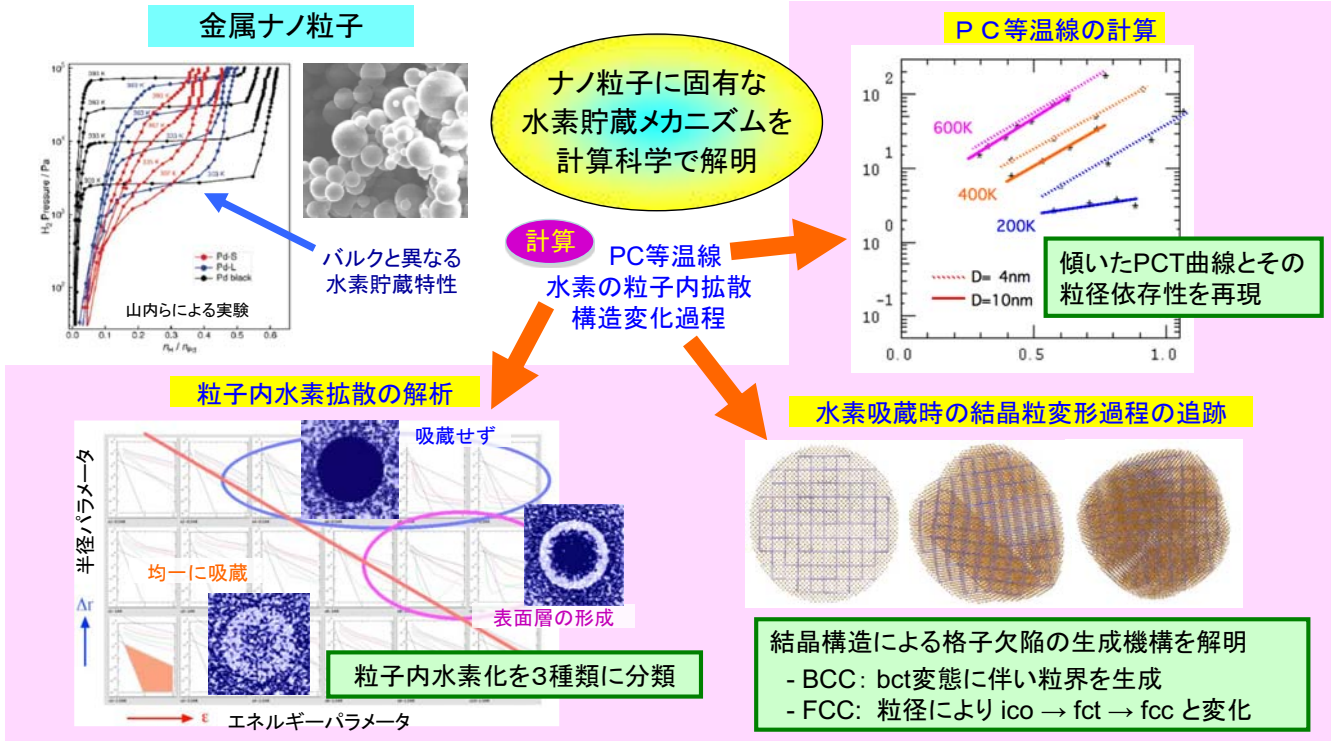


プロパン5%添加により、安定存在条件を
<100気圧、-30°Cまで改善が可能

材料開発指針 (クラスレート水和物)

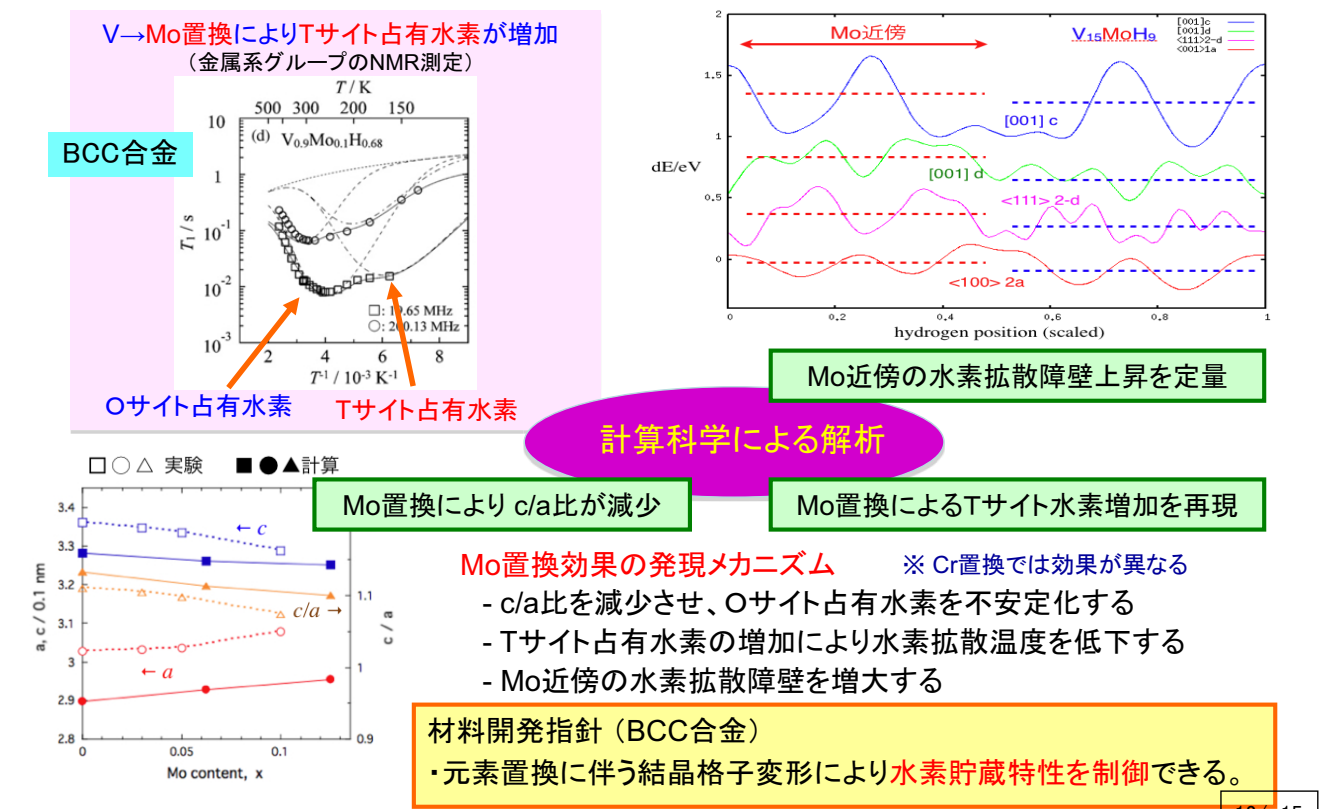
- ・プロパン添加により、貯蔵量を確保したまま動作条件を改善できる。

3. 欠陥構造と水素の相互作用メカニズム： 金属ナノ粒子の構造変化機構



先端的評価手法： 水素化に伴う構造変化・格子欠陥形成の解析手法を確立した。

3. 欠陥構造と水素の相互作用メカニズム： 元素置換効果の発現メカニズム



成果の意義

1. 水素貯蔵材料高性能化への指針提供

スピルオーバーによりZTC水素貯蔵量を増大 → 世界最高性能の実現へ

プロパン添加によりクラスレートの特性を改善 → 寒冷地向けの実用化へ

MH-NH₃反応率の元素M・サイズ依存性を解明 → 低反応率の改善へ

元素置換に伴う水素吸蔵特性変化を定量 → 高性能貯蔵合金の設計へ

シート系水素貯蔵材料を探索 → グラフェン、BN系材料の新展開へ

2. 先端的評価手法の確立

水素誘起欠陥構造の定量評価法を確立 → 耐久性向上への基礎データ

PC等温線推算法を確立 → 未知の貯蔵材料への応用へ

高精度／多機能ソフトウェアを開発 → 未知の材料への応用へ

成果の普及

- ・論文誌による成果発信 55件
- ・学会発表による成果発信 299件
- ・ホームページからの情報発信
- ・ソフトウェアの公開 TOMBO, 水素シミュレータ
- ・国際ワークショップの主催 2回(2010.12, 2012.1)
- ・NEDO雇用博士研究員の育成 24名

実用化への見通し

- ・水素貯蔵材料の解析評価技術として計算科学は有効と考えられる。
- ・ZTCでは計算結果の実証と実用化研究を実施中。
- ・他の解析結果については調査研究により検討予定。

知的財産に関する戦略

- ・特許出願 3件 (ZTC関連)
- ・実験系委託先では実用化に向けて特許出願を推進した。

今後の課題

- ・検証研究の実施
既に検証実験を行ったZTC以外の材料についても、実験による検証研究を実施し、計算手法と解析精度の向上を図る。
- ・提案新規材料の合成試験
本プロジェクトで提案したクラスレート水和物やカリックスアレーンを実際に合成し、その水素貯蔵特性を調べる。
- ・実用化に向けた応用研究の推進
本プロジェクトで実施できなかった実際の材料開発への応用研究を推進する。