高強度全散乱装置(NOVA)による 水素貯蔵材料の構造研究

高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所

池田一貴、大友季哉、大下英敏、金子直勝、坪田雅己、瀬谷智洋

日本原子力研究開発機構 J-PARCセンター **鈴谷賢太郎**

東北大学 金属材料研究所 折茂慎一

発表内容

- (1) 水素貯蔵技術と水素貯蔵材料
- (2) 高強度中性子全散乱装置 NOVA
- (3) アルミニウム水素化物の水素放出特性と構造解析
- (4) 水素高圧ガス環境における平均/局所構造解析

水素貯蔵技術の重要性

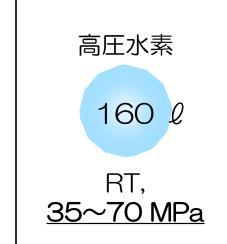
5 kg の水素 (走行距離 ~ 500 km)



標準状態

56,000 l

RT, 0.1 MPa



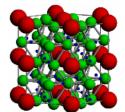


水素貯蔵材料(水素化物)

compact (~ 1/1000)







<u>~400 K, ~5 MPa</u>

安全、高密度な水素貯蔵

水素貯蔵技術ロードマップ

現在(2010年度初頭時点) 2015年頃 2020年頃 2030年頃 技術実証 普及開始 普及初期 本格商用化 水素貯蔵システム wt% / 体積 7.5 wt%以上 / 70L以下 5 wt% / 178L 5.5 wt% / 125L 6 wt% / 100 L (貯蔵量5kg相当の場合) 約300~500万円 数10万円程度 10万円程度 水素貯蔵容器コスト* 100~200万円 高圧水素貯蔵技術の進展によ 水素貯蔵 高圧貯蔵容器技術が中心 技術の複合化による 高圧貯蔵容器技術を中核に り、公道で500km走行を達成 技術の 材料・製造技術による低コスト化 高圧貯蔵容器の安全性の検証 他の貯蔵技術も複合化 最適貯蔵システムの達成 飛躍的な低コスト化の達成 量産化による低コスト化 現状・成果と 水素貯蔵量3%(世界トップレ ·水素貯蔵材料の高性能化 等 ・新規貯蔵材料探索 等 ・貯蔵容器のコンパクト化・経量化 ・軽量・コンパク・高耐久で安全な水素貯蔵容器の実現 主な課題 ベル)の合金開発目途 仕様の標準化 技術の複合化 技術の複合化 【2015年に向けての課題】 【2020年に向けての課題】 【2030年に向け 用途別の 容器の 仕様の 標準化 ・広範なライナー材料の検討 最適水素 ・ライナー材の最適化・高強度化 ての課題】 350気圧容器は、例示基準 ·容器劣化·損傷探知 技術、 炭素繊維の低コスト化・ ・更なる低コスト化 圧縮水素容器 制定、実用化段階。 非破壞検査技術 等) リサクル技術 (最適設計、 (車載用複合容器) ·水素脆化対応材料 最適設計によるライナー、 生産技術) 700気圧容器は個別認可による ・容器付属品の低コスト化・ CFRPの薄肉化 車両搭載、開発·実用化段階。 高性能化 等 ・規制見直し、量産による低コスト化 17wt% 実用段階 9wt% 液体水素容器 BOG*:1-2%/日、開始時間:100h BOG*: 0.5-1%/日、開始時間200h 5 wt% 大型車両への展開 (4気圧) 【2015年に向けての課題】 【2020年に向けての課題】 BOG*:3-6%/日、開始時間30h *BOG:ホイルオフカス ·BOG対応技術 BOG対応技術の高度化 大型車両用容器の開発 3~4 wt% 4~5 wt% 乗用車用ハイブリッド容器 水素貯蔵材料容器 【2020年に向けての課題】 【2015年に向けての課題】 (350気圧) 複合容器 並みの低 コスト化 (貯蔵材料内蔵) 充壌圧力 開発·試用段階 2.5 wt% ・低コスト化、高耐久性 熱交換器の軽量・高性能化 小型貯蔵材料容器(30気圧) ·合金飛散防止·振動対策·安全技術 試用段階 成果の適用 威果の適用 威果の適用 水素貯蔵材料 TiCrV系BCC合金3%目途。 貯蔵密度6~9mass%級 水素吸蔵合金 貯蔵密度3~4mass%以上 水素吸蔵・放出性能が高く、コン 【2015年に向けての課題】 ・水素吸蔵・放出速度性能向上 【2020年に向けての課題】 Mg系等の新規合金材料開発 が進展。 ・水素吸蔵・放出速度性能の向上 パかな水素貯 蔵材料の実現 ・劣化対策、材料組成の最適化 ·劣化対策、耐久性向上、組成最適化 リチウム系等の高貯蔵密度材料 無機系材料 ·新規材料探索 等 低コスト化、リサイクル 等 に関する基礎研究が進展。 成果の適用 水素貯蔵メカニズム解明等基盤研究によるブレークスルー (注)*

革新的な水素貯蔵材料・貯蔵システムの検討・開発

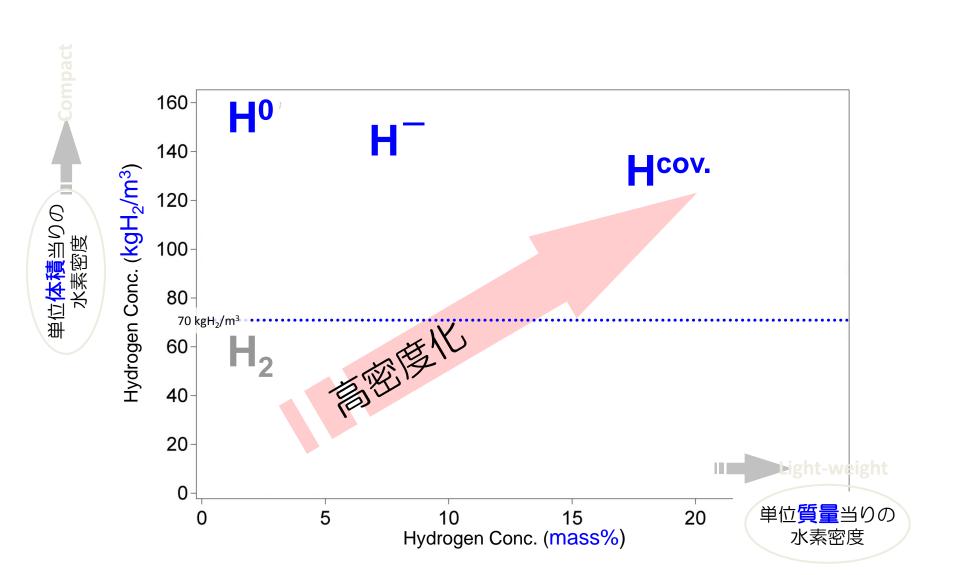
(活性炭・CNT等の高貯蔵密度材料等)

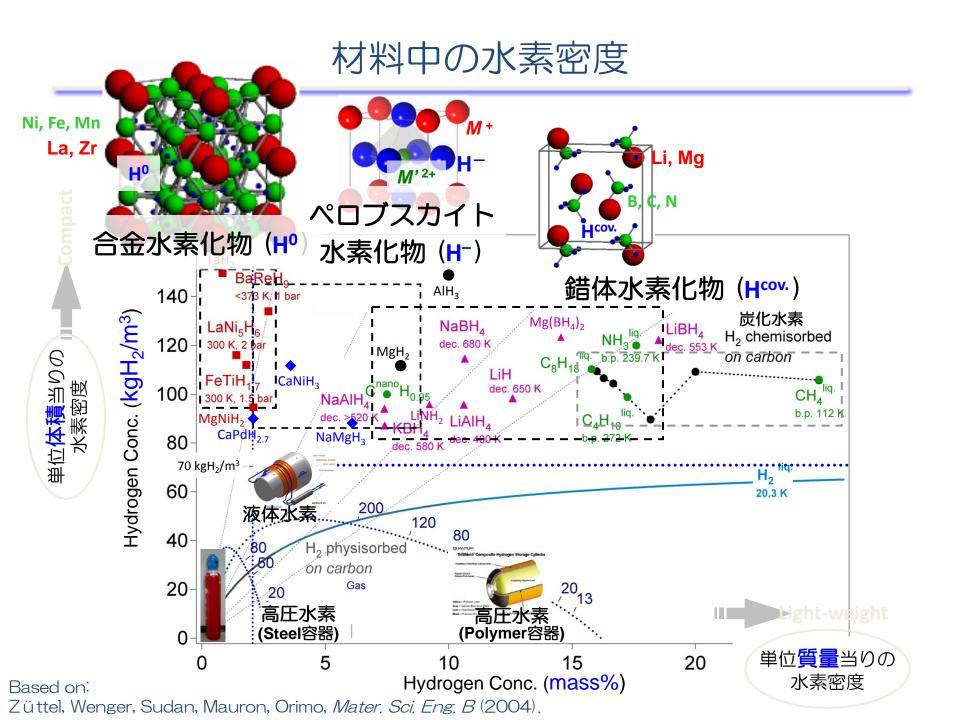
水素貯蔵容器コストは、車両1台に搭載される貯蔵シ

ステム(複数容器の場合はその合計)について、各

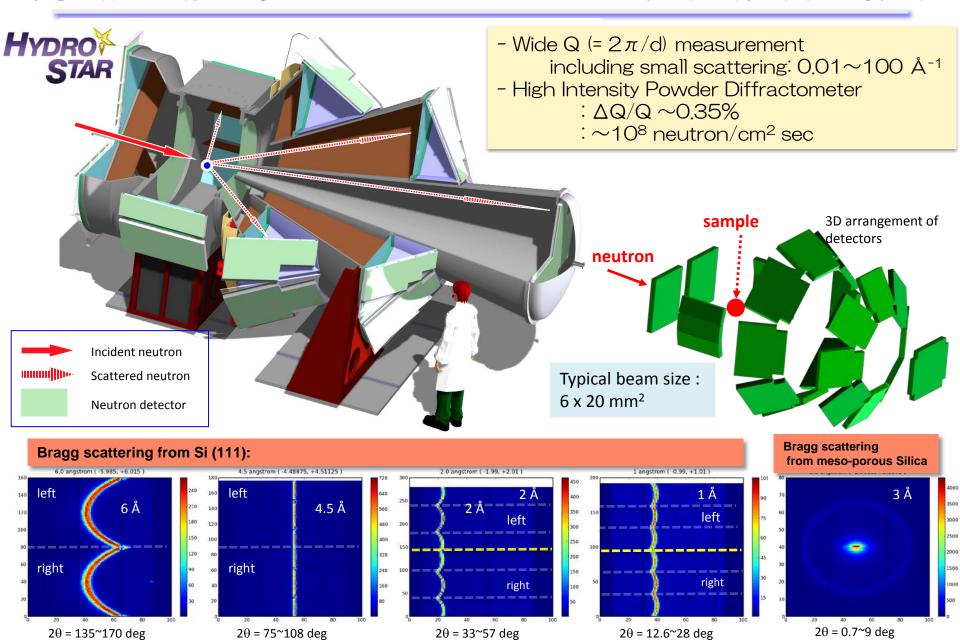
時期に想定される生産規模でのコストを示す。

材料中の水素密度

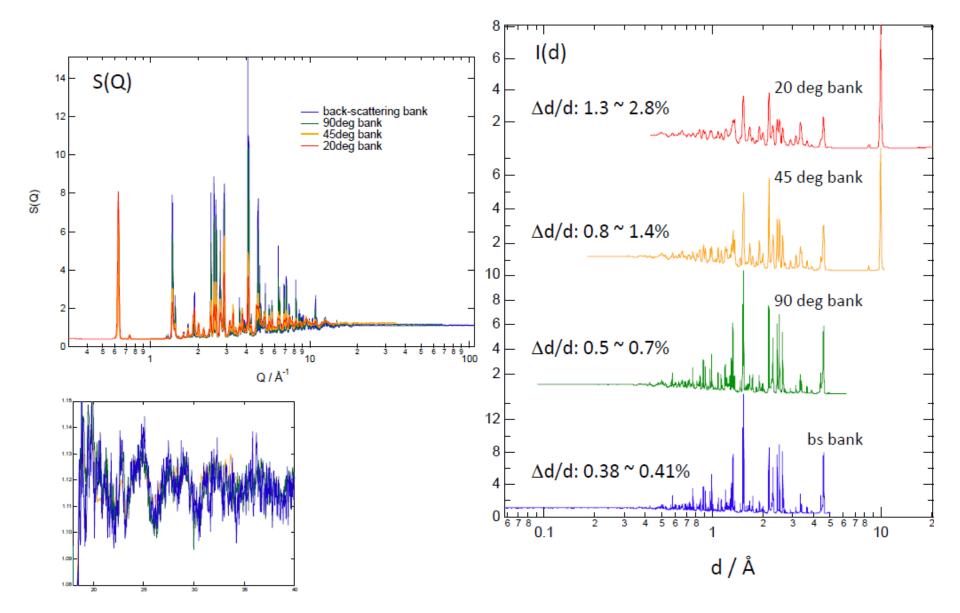




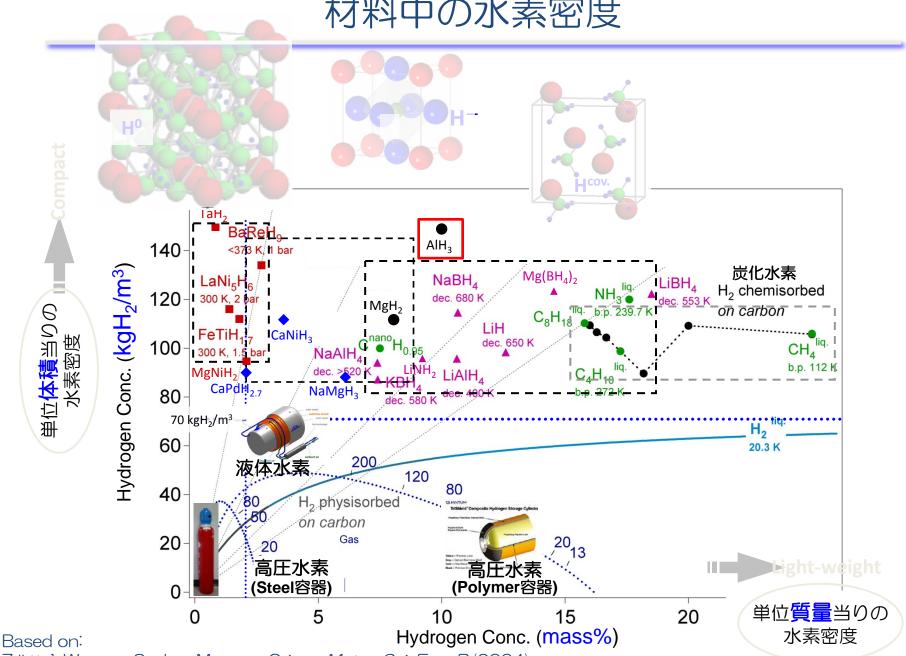
高強度全散乱装置(NOVA)による水素貯蔵機構の解明



分解能の検証:KMg₃(Si₃AlO₁₀)F₂ (mica)

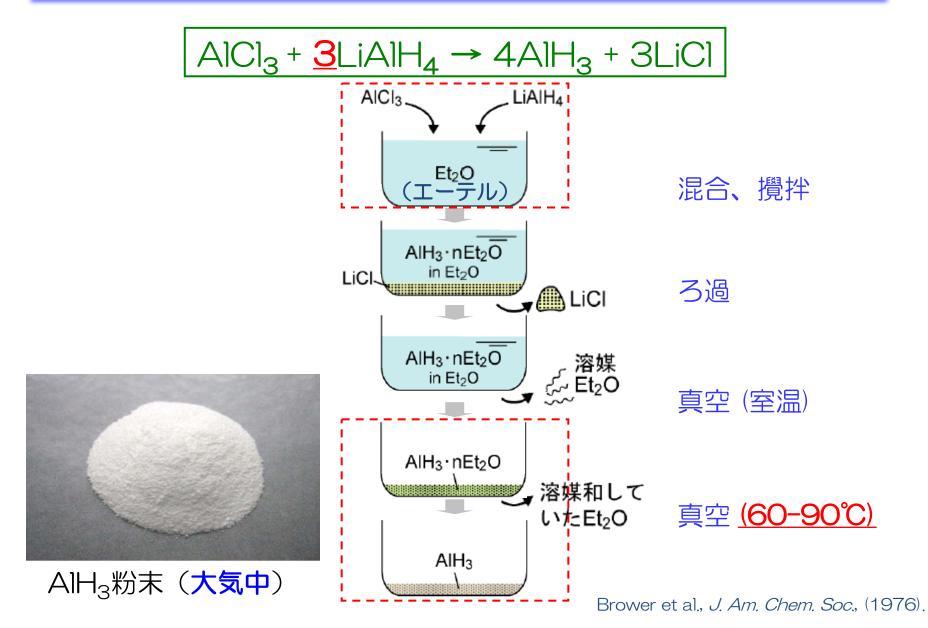


材料中の水素密度

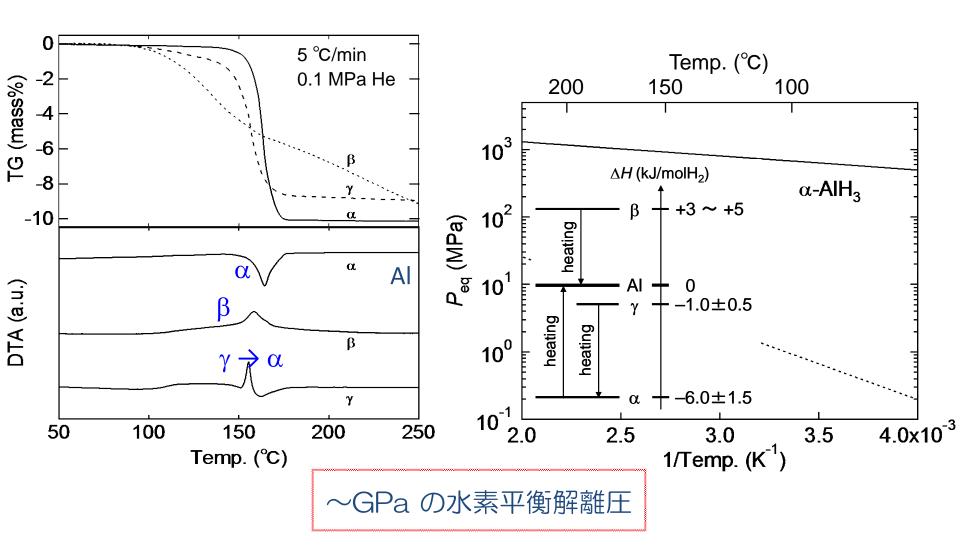


Züttel, Wenger, Sudan, Mauron, Orimo, Mater. Sci. Eng. B (2004).

AIH₃の液相合成

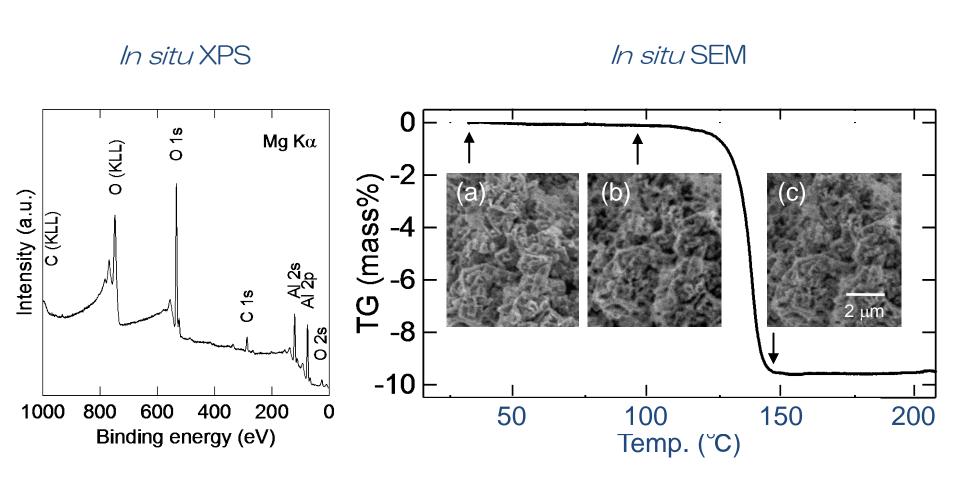


水素放出反応と熱力学的安定性



Orimo, Nakamori, Kato, Brown, Jensen, Appl. Phys. A, (2006).

水素放出反応と粒子表面



粒子表面に酸化物

水素放出反応前後の形態変化なし

Ikeda, Muto, Tatsumi, Menjo, Kato, Bielmann, Zü ttel, Jensen, Orimo *Nanotechnology*, (2009), Kato, Bielmann, Ikeda, Orimo, Borgschulte, Zü ttel, *Appl. Phys. Lett.*, (2010).

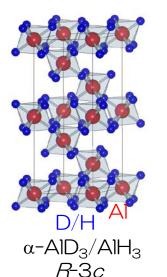
高強度中性子/高輝度X線回折による構造解析

AID₃ (J-PARC MLF NOVA)

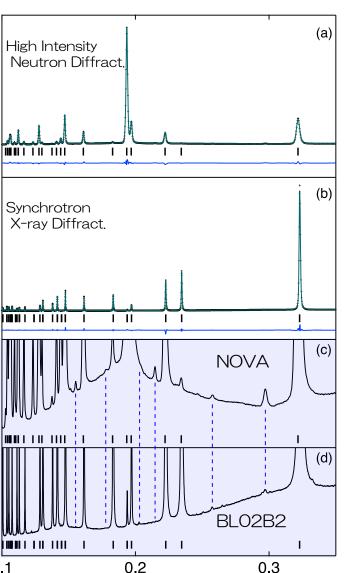
 $R_{\rm B}$ 2.42 %, $R_{\rm F}$ 2.84 % (Z-Rietveld)

AlH₃ (SPring-8 BL02B2)

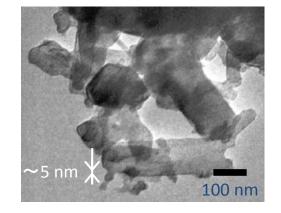
 $R_{\rm B}$ 3.03 %, $R_{\rm F}$ 1.20 % (RIETAN-FP)

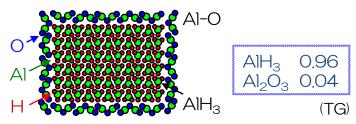






Lattice spacing, d/nm

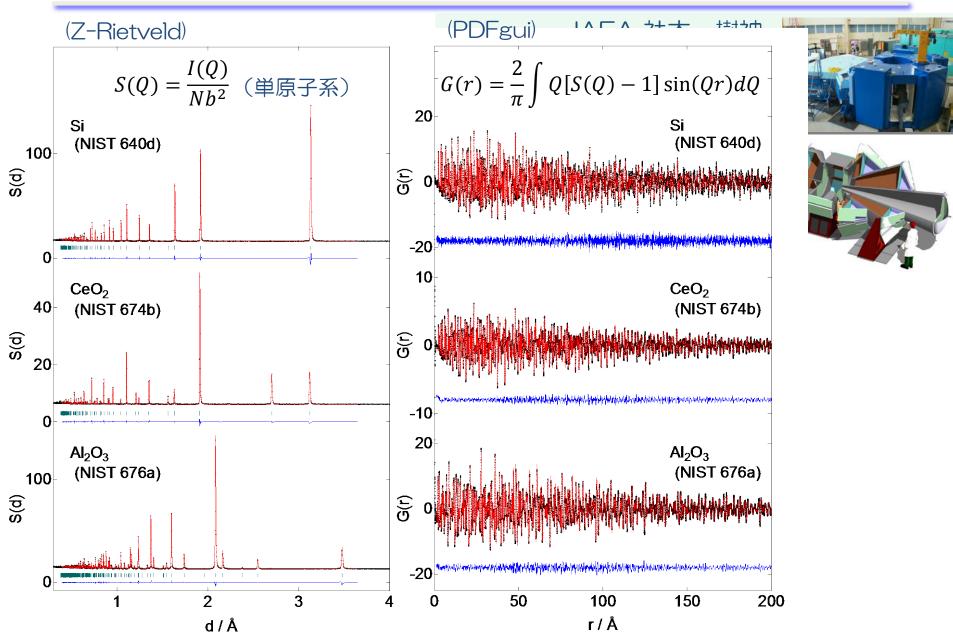




Aluminum oxide on the surface $(\chi-Al_2O_3, amorphous-Al_2O_3)$

Ikeda, Ohshita, Kaneko, Zhang, Yonemura, Otomo, Suzuya, Yukawa, Morinaga, Li, Semboshi, Orimo *Mater. Trans.*, (2011)

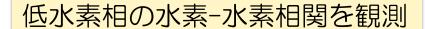
標準物質による構造解析:Si, CeO₂, Al₂O₃

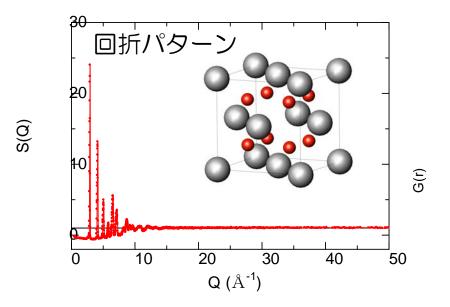


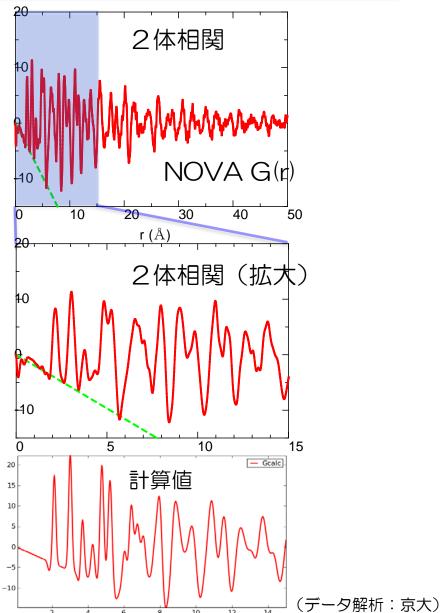
測定例: VD2

G(r)

G







NOVAの試料環境制御機器

- 水素ガス雰囲気下での構造解析
 - H_2/D_2 ガス
 - 最高圧力: 10 MPa 測定温度範囲: 50 K ~ 473 K
 - 平均/局所構造解析用耐圧セル
- 高温炉(バナジウムフォイルヒーター)
 - 室温 ~1373 K
- 室温実験用試料交換器
 - 計算機制御による試料交換 (測定の自動化)
- 高圧実験セル(物性グループ)
 - 高圧テスト実験に成功





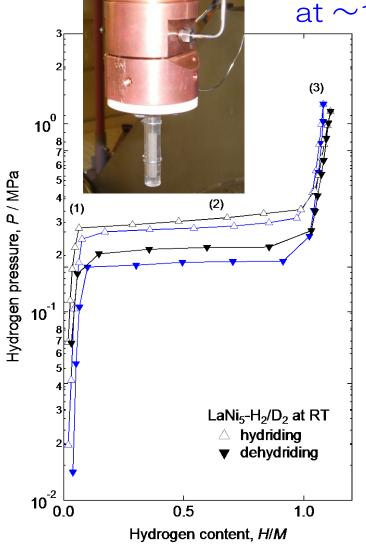
水素圧力-組成-等温曲線測定装置 (PCT)

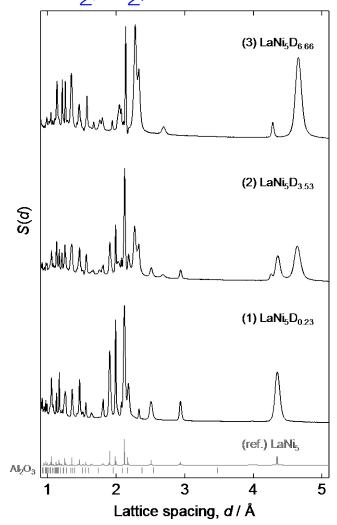


高圧実験セル

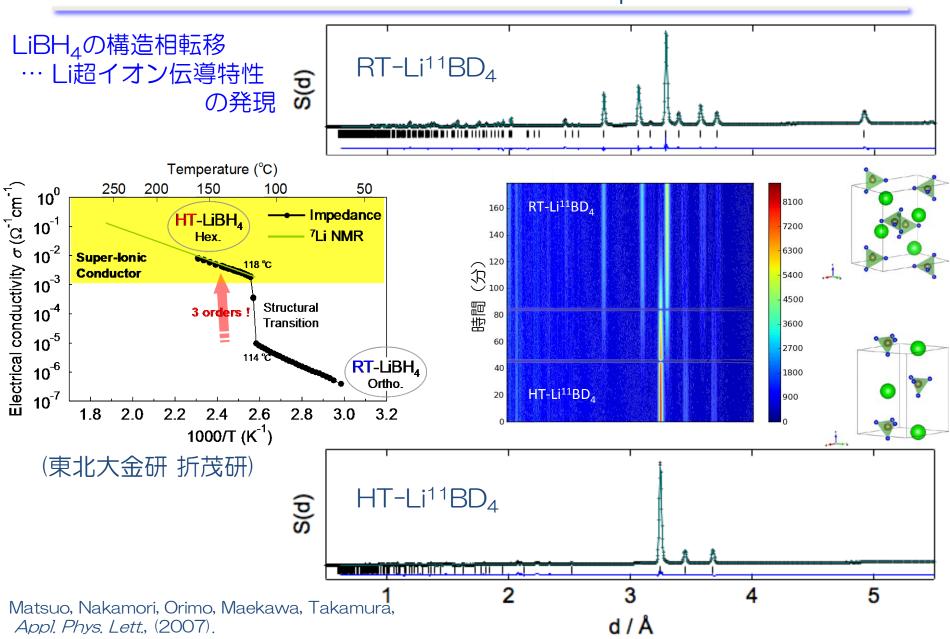
水素圧力制御:LaNi₅-D₂







温度制御:LiBH4



単結晶サファイアセルの開発

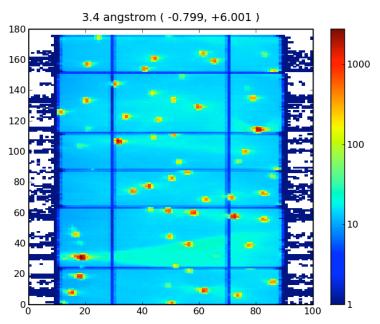


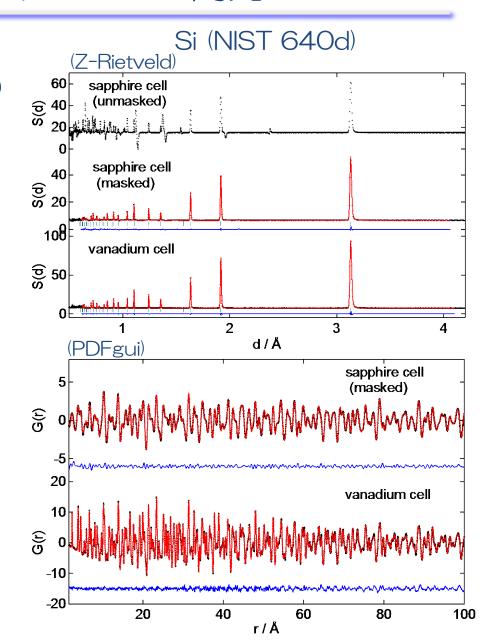
単結晶サファイアセル

- 耐圧強度 (>40 MPa)
- 視認性
- データ処理

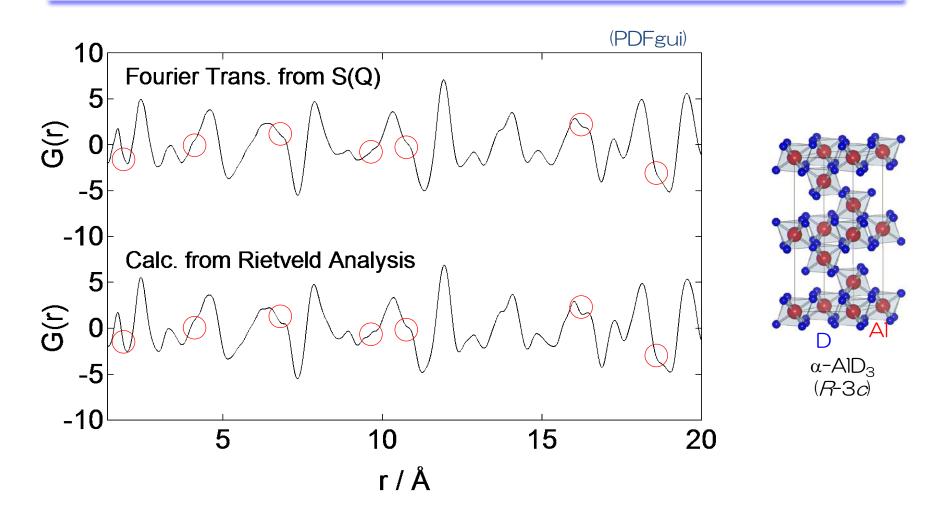


水素高圧ガス環境で 平均/局所構造解析





NOVAによる局所構造解析



平均構造と局所構造とのずれ



局所構造解析の必要性

まとめ

- (1) 水素貯蔵技術と水素貯蔵材料
- (2) 高強度中性子全散乱装置 NOVA
- (3) アルミニウム水素化物の構造解析
 - 表面構造と水素放出特性
- (4) 水素高圧ガス環境における構造解析
 - 単結晶サファイアセルによる平均/局所構造解析

謝辞

• KEK: 三沢正勝、沖弘志、鈴木次郎、鈴木純一、池田進、神山崇、清水裕彦、

武藤豪、佐藤節夫、猪野隆、安芳次、仲吉一男、千代浩司、宇野彰二、

田中真伸、伊藤晋一、上野健治、横尾哲也、米村雅雄

• JAEA: 川北至信、中谷健、高田慎一、社本真一、樹神克明、鬼柳亮嗣

• 京都大学: 福永俊晴、杉山正明、森一広

• 岡山大学: 伊藤恵司

• 福岡大学: 吉田亨次、山口敏男

• 新潟大学: 丸山健二

• 東北大学: 千星聡、李海文、松尾元彰、大山研司、佐藤豊人

名古屋大学: 森永正彦、湯川宏(計算)、武藤俊介、巽一厳(電顕)

• その他研究機関: 産業技術総合研究所、日本製鋼所、豊田中央研究所、EMPA

(敬称略)

• NEDO「水素貯蔵材料先端基盤研究事業(HydroStar)」H19~23 (プロジェクトリーダー:秋葉悦男)



- JST産学共同シーズイノベーション化事業 顕在化ステージ H2O
- 科学研究費 若手(B) H21~22、若手(A) H23~25