

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)



ガソリン
50 ℓ (35 kg)

標準状態

56,000 ℓ
RT, 0.1 MPa

高压水素

160 ℓ

RT,
35~70 MPa

液体水素

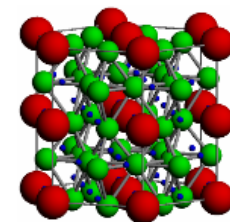
80 ℓ

20 K,
0.1 MPa

水素貯蔵材料 (水素化物)

compact
(~ 1/1000)

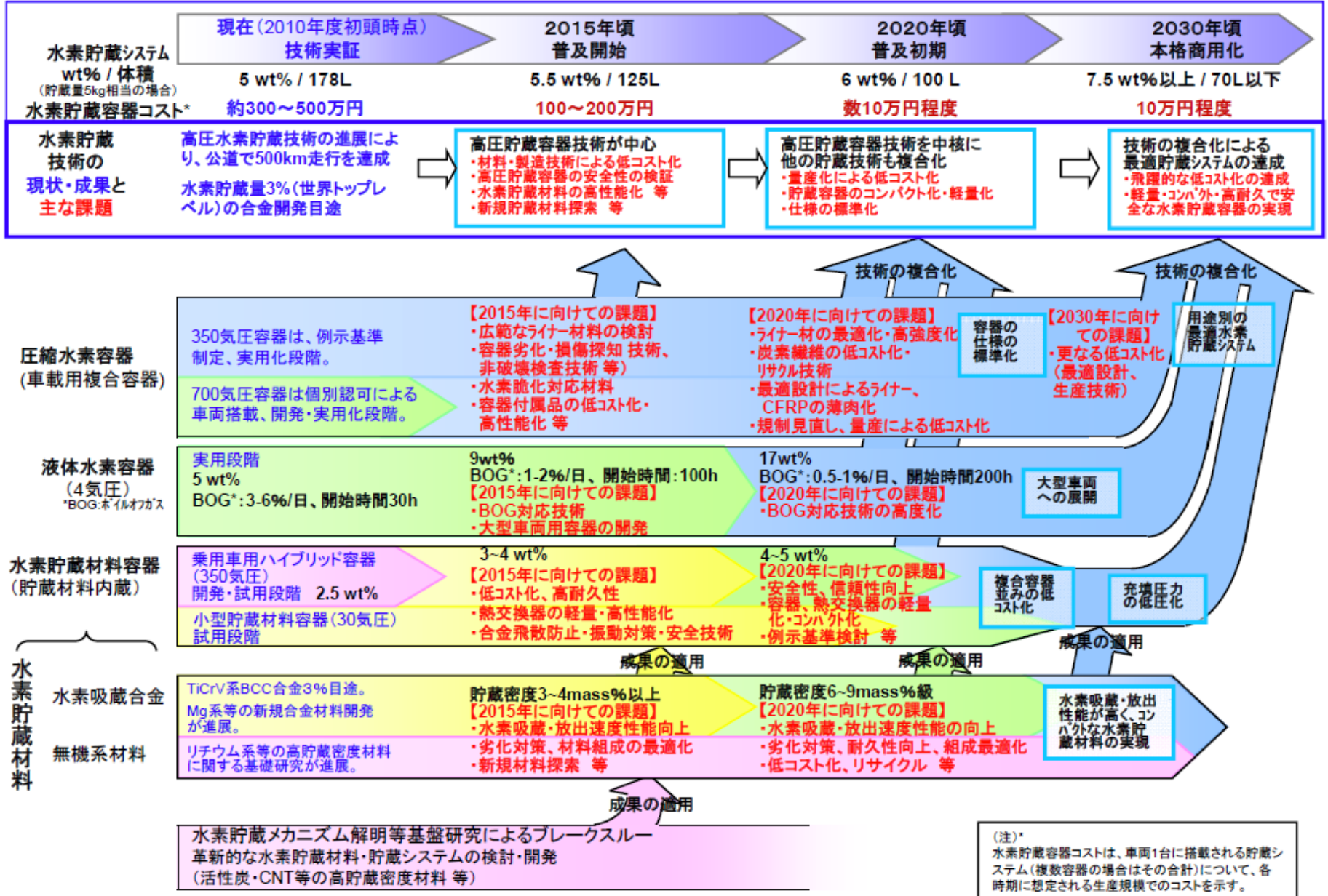
50 ℓ



~400 K, ~5 MPa

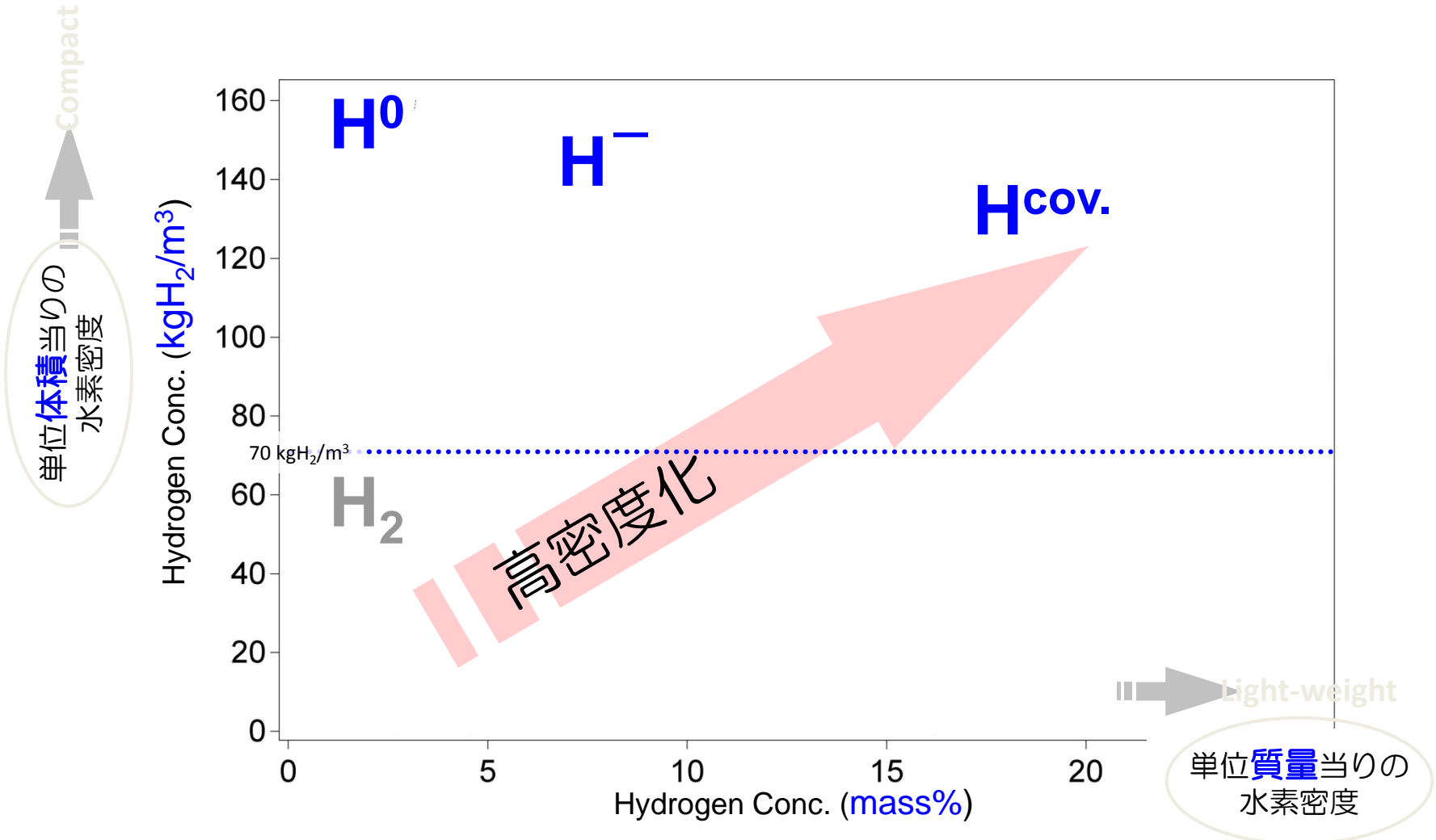
安全、高密度な水素貯蔵

水素貯蔵技術ロードマップ

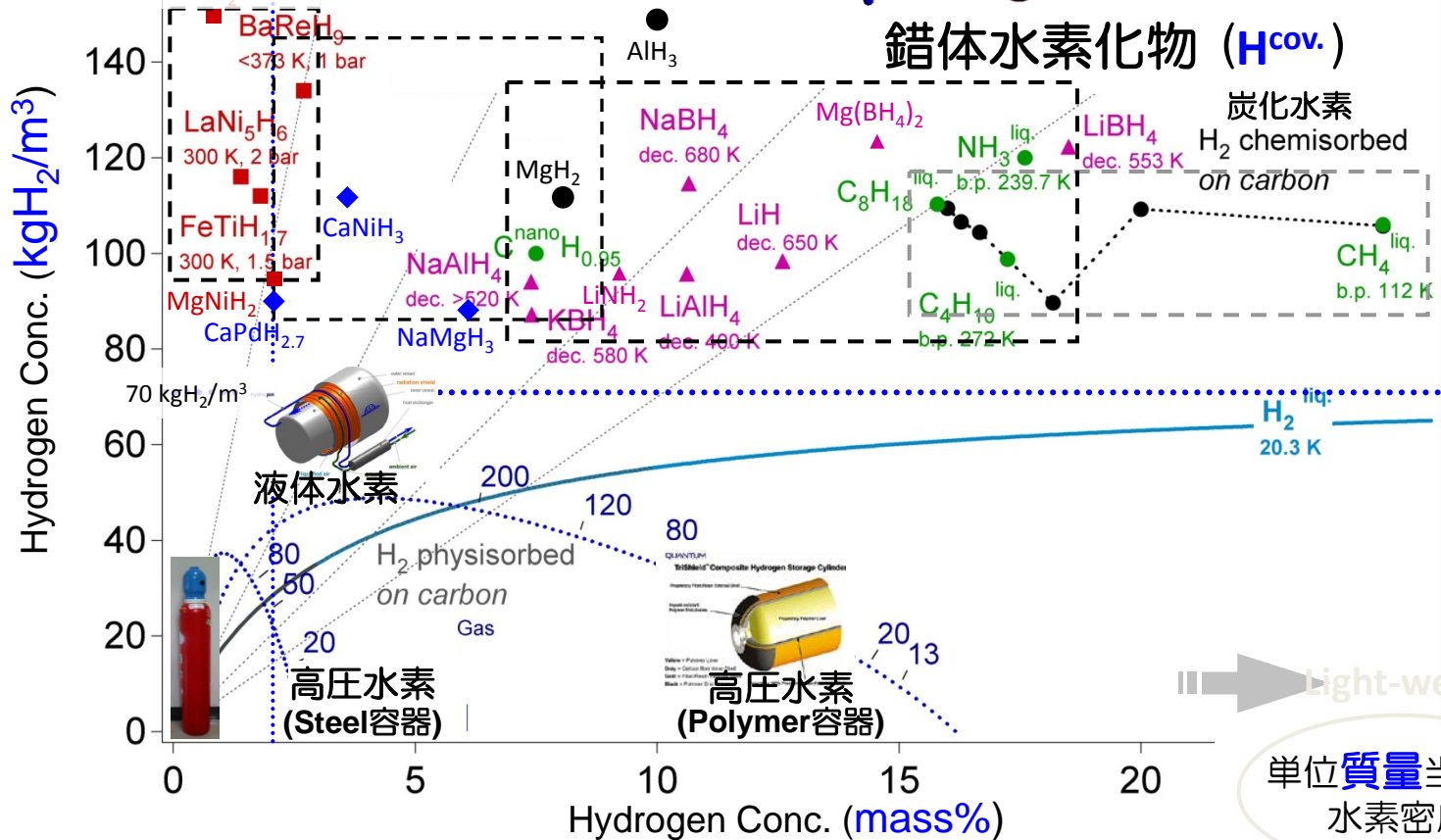
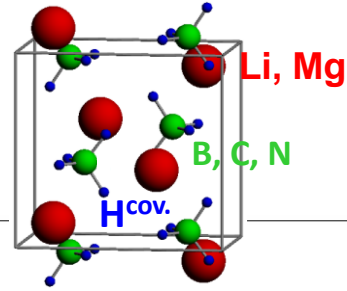
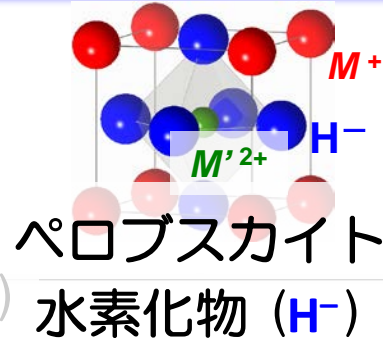
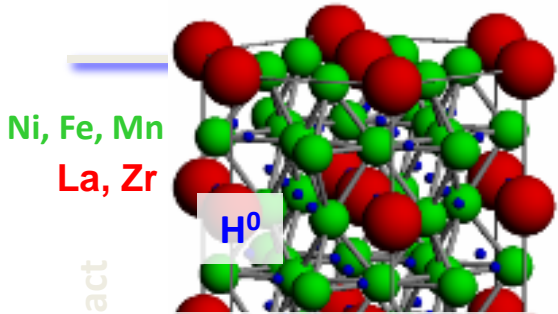


(注)*
水素貯蔵容器コストは、車両1台に搭載される貯蔵システム(複数容器の場合はその合計)について、各時期に想定される生産規模でのコストを示す。

材料中の水素密度



材料中の水素密度

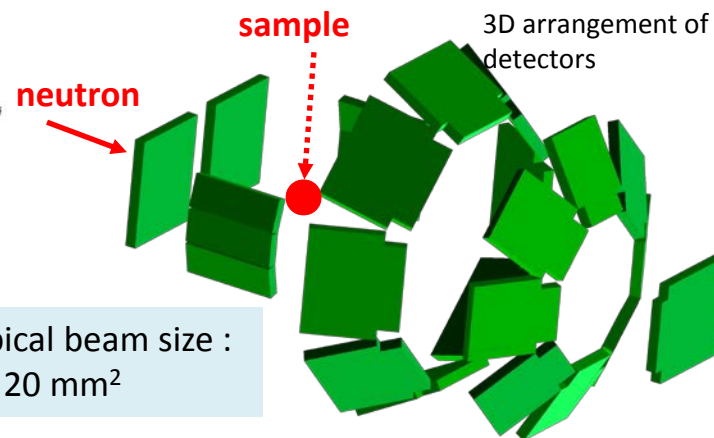
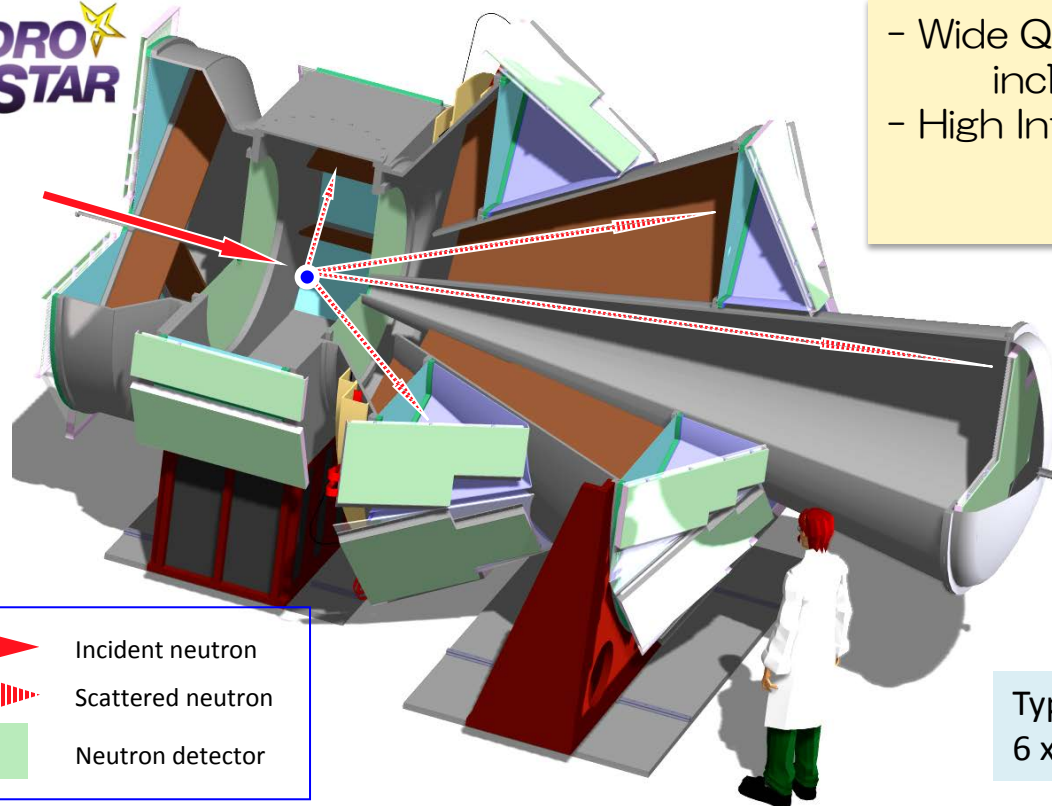


Based on:
Züttel, Wenger, Sudan, Mauron, Orimo, *Mater. Sci. Eng. B* (2004).

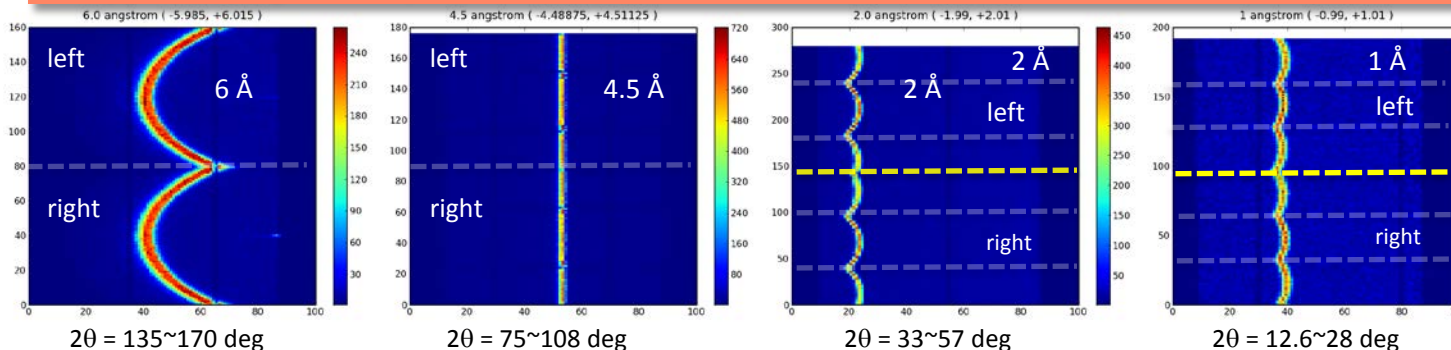
高強度全散乱装置 (NOVA) による水素貯蔵機構の解明

HYDRO STAR

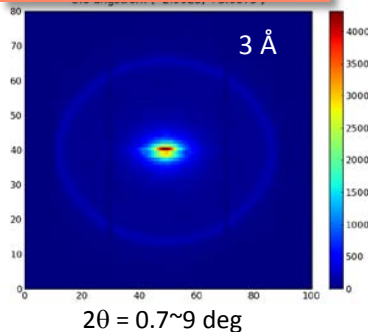
- Wide Q ($= 2\pi/d$) measurement including small scattering: $0.01 \sim 100 \text{ \AA}^{-1}$
- High Intensity Powder Diffractometer
 - : $\Delta Q/Q \sim 0.35\%$
 - : $\sim 10^8 \text{ neutron/cm}^2 \text{ sec}$



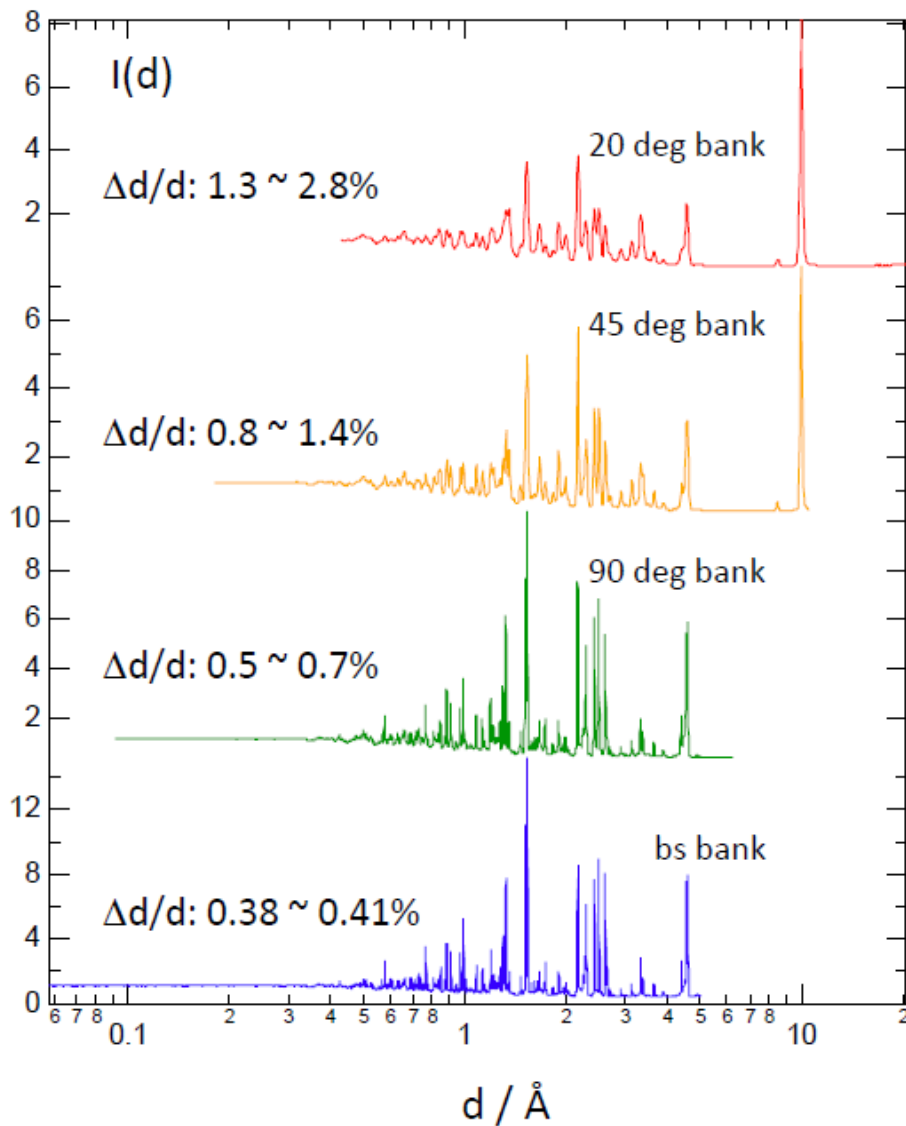
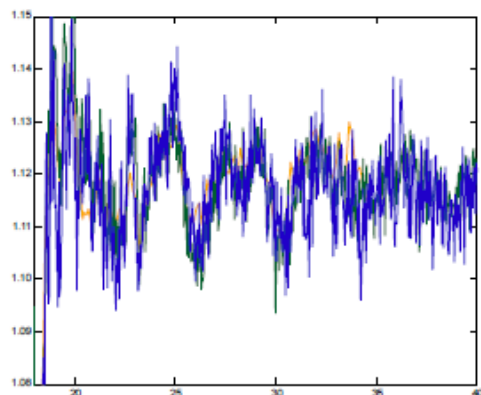
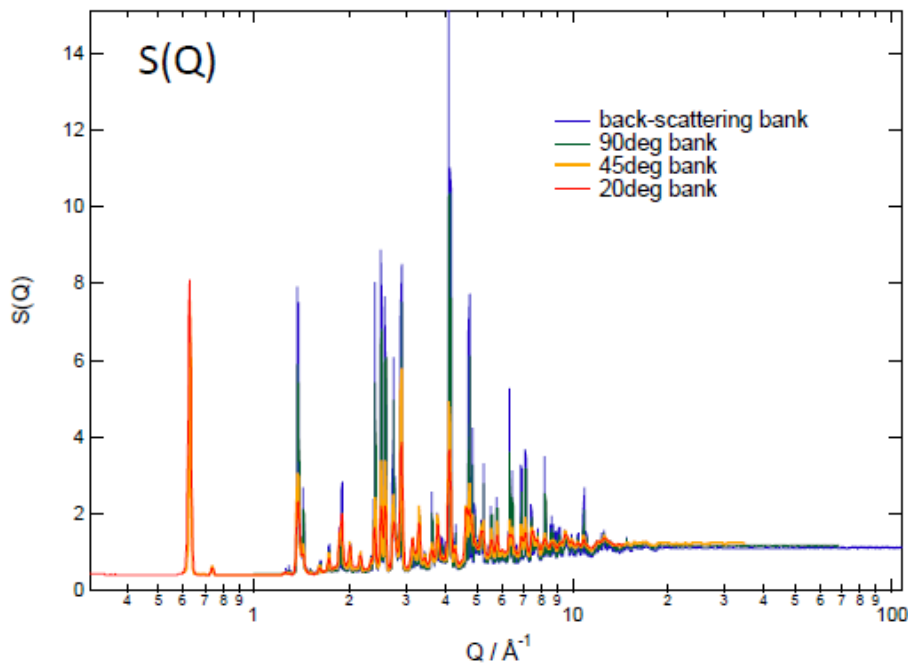
Bragg scattering from Si (111):



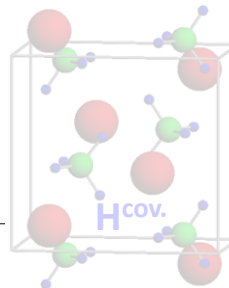
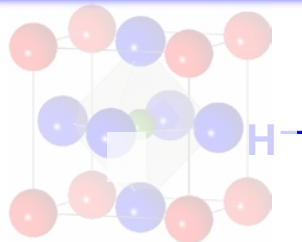
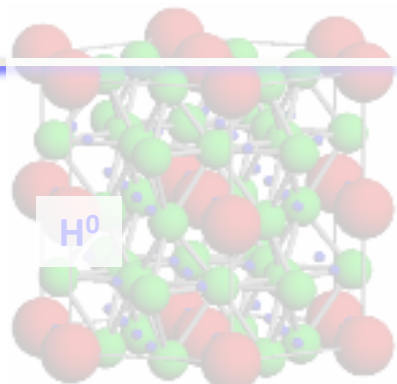
Bragg scattering from meso-porous Silica



分解能の検証：KMg₃(Si₃AlO₁₀)F₂ (mica)

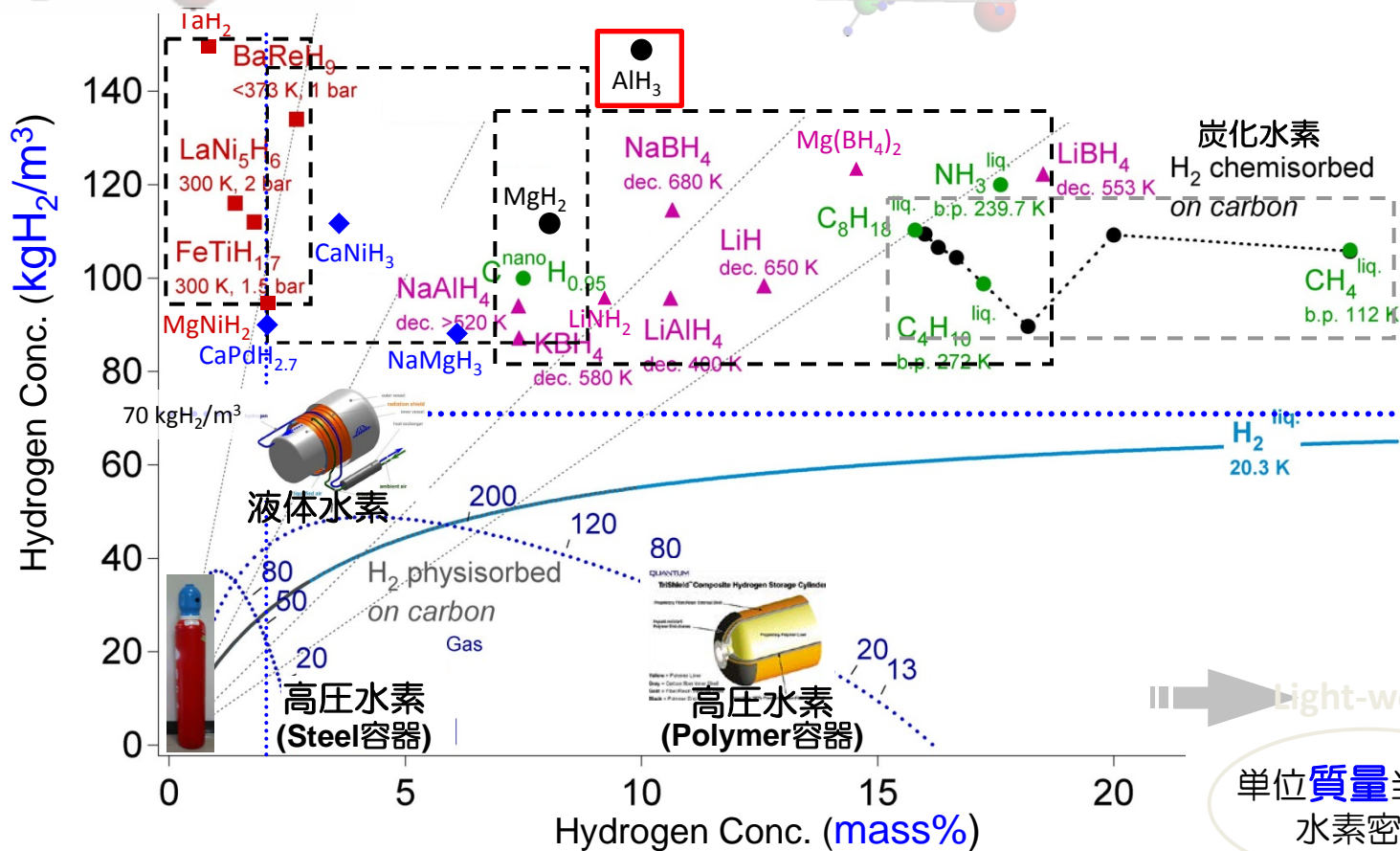


材料中の水素密度



Compact

単位体積当りの水素密度

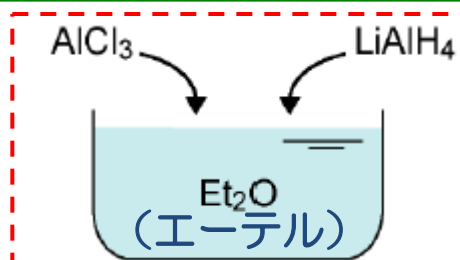


Light-weight

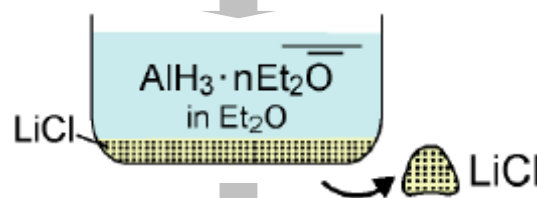
単位質量当りの水素密度

Based on: Züttel, Wenger, Sudan, Mauron, Orimo, *Mater. Sci. Eng. B* (2004).

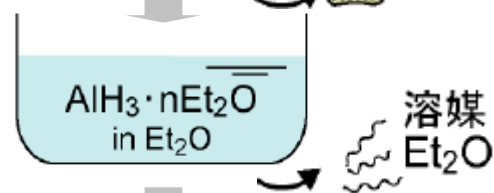
AlH₃の液相合成



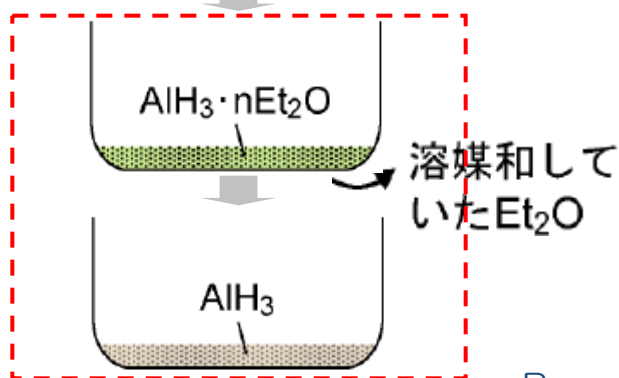
混合、攪拌



ろ過



真空 (室温)

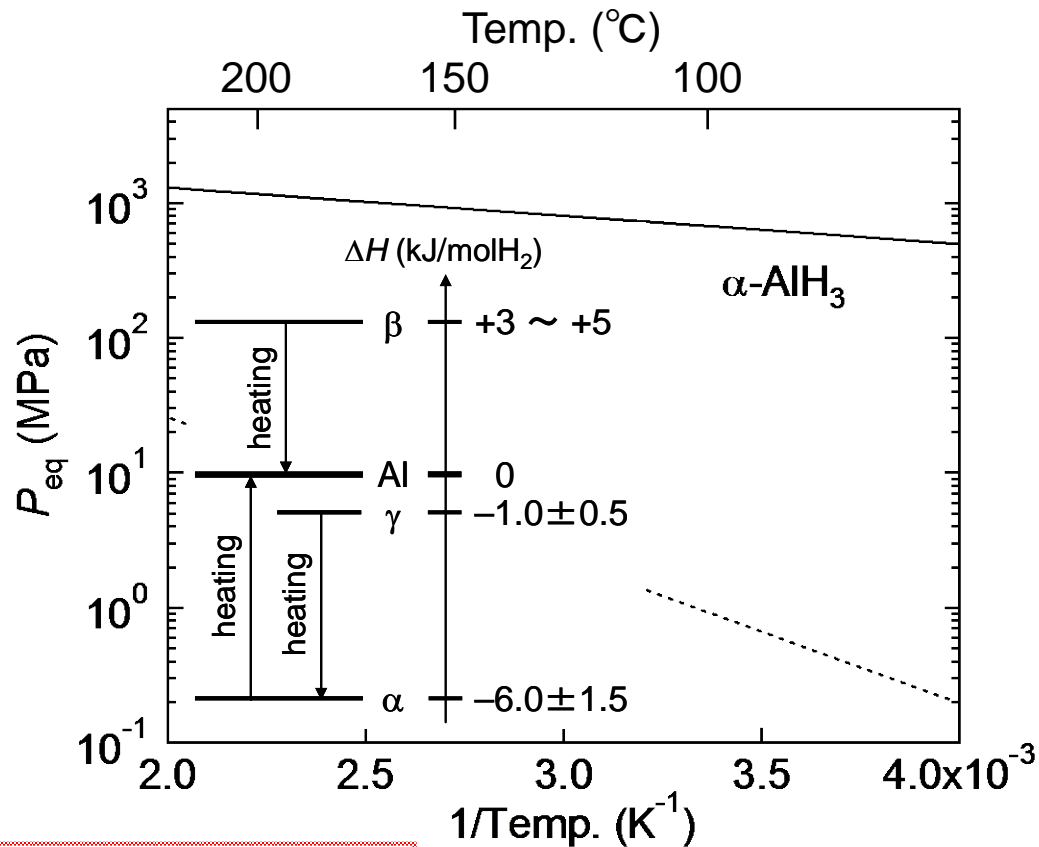
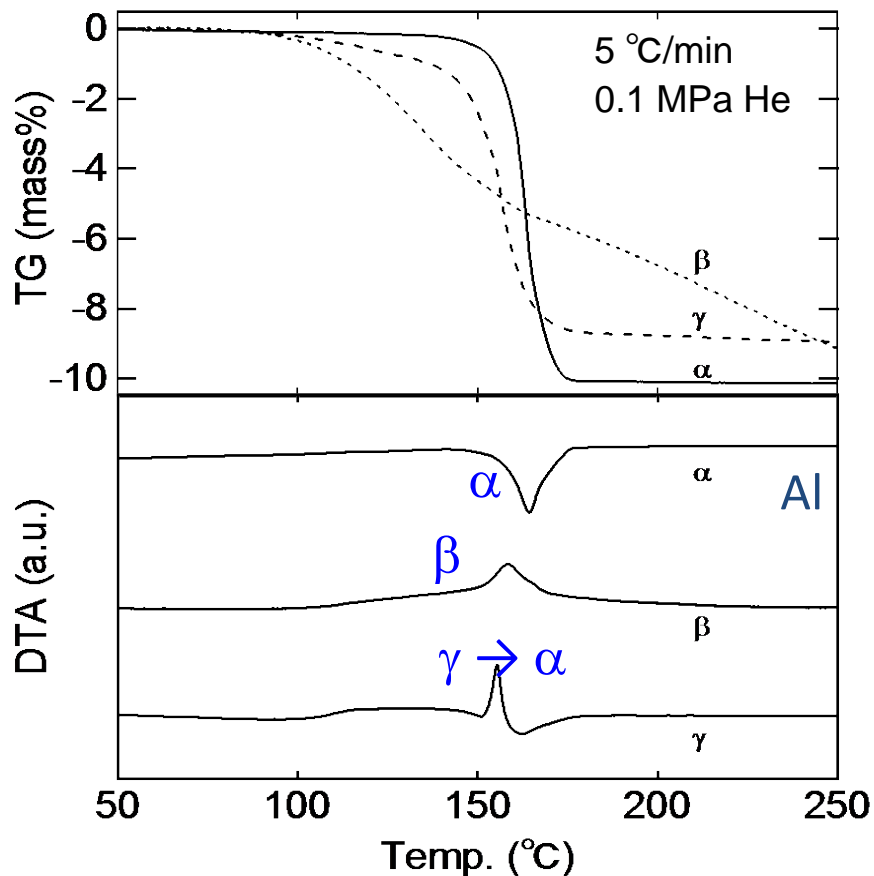


真空 (60-90°C)



AlH₃粉末 (大気中)

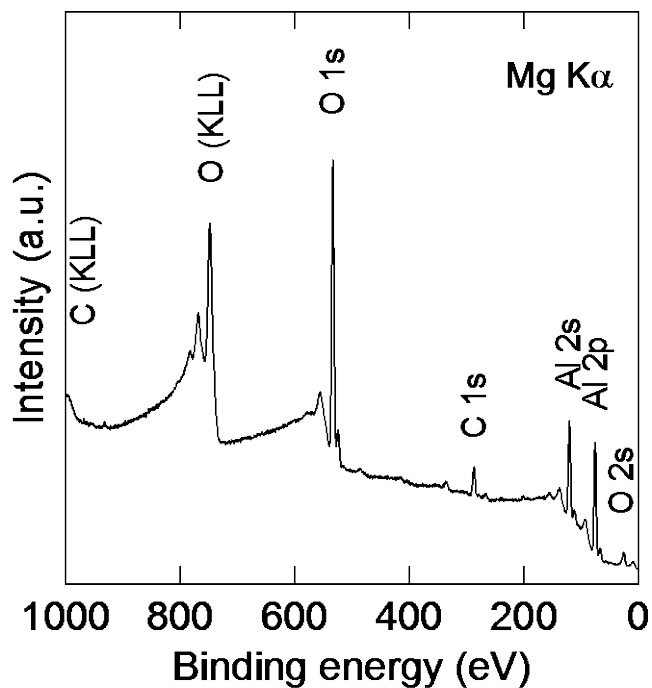
水素放出反応と熱力学的安定性



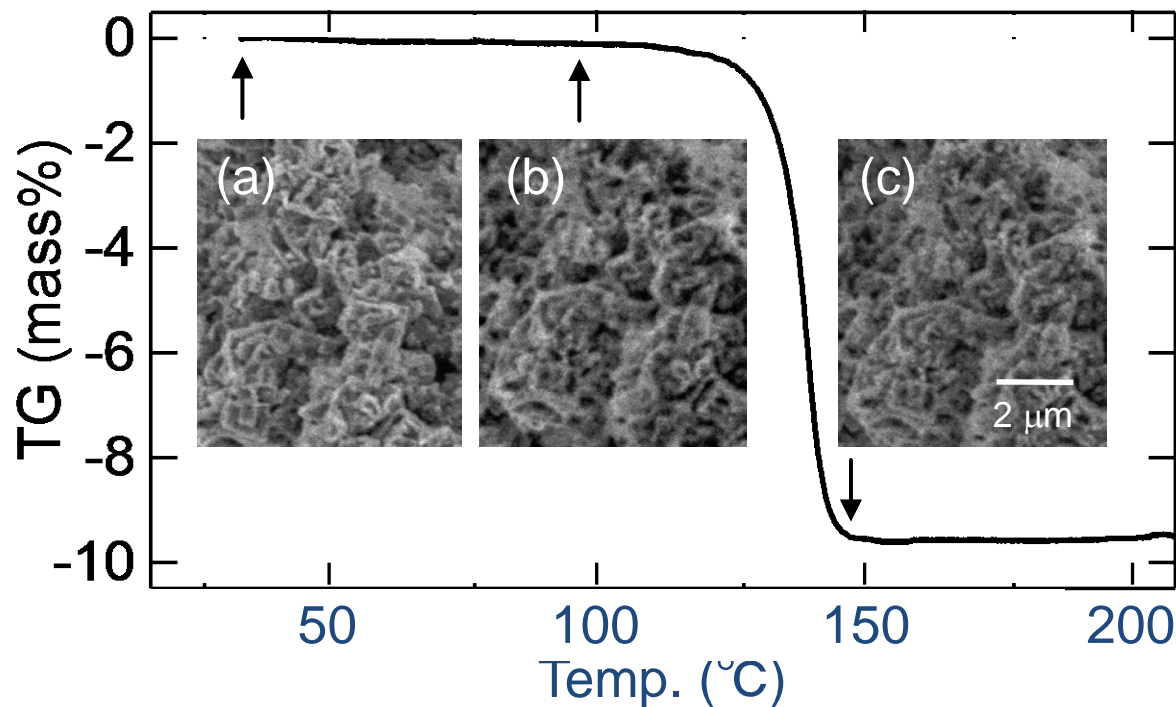
~GPa の水素平衡解離圧

水素放出反応と粒子表面

In situ XPS



In situ SEM



粒子表面に酸化物

水素放出反応前後の形態変化なし

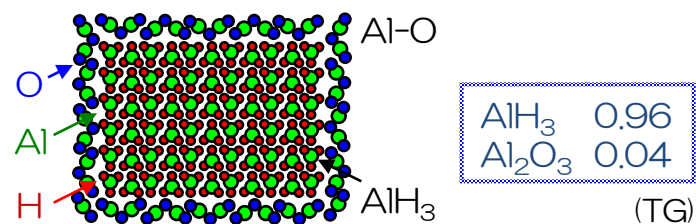
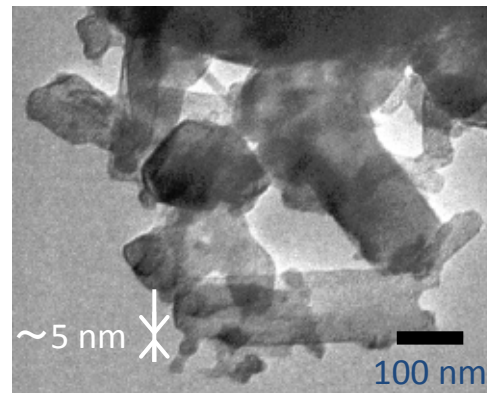
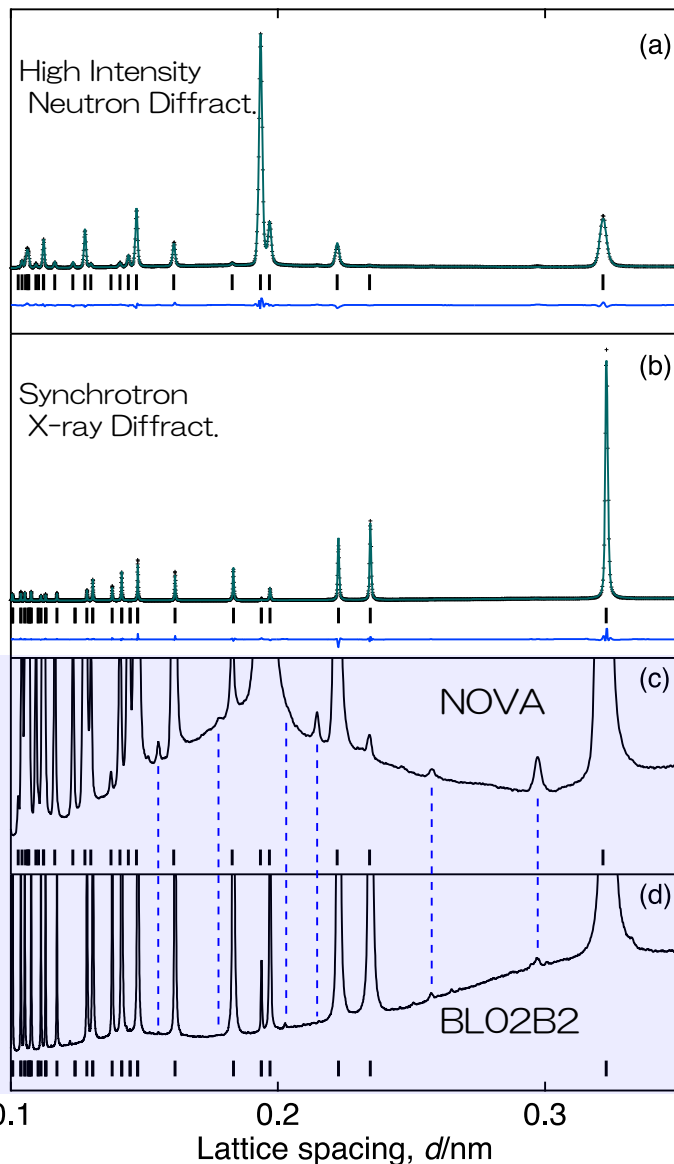
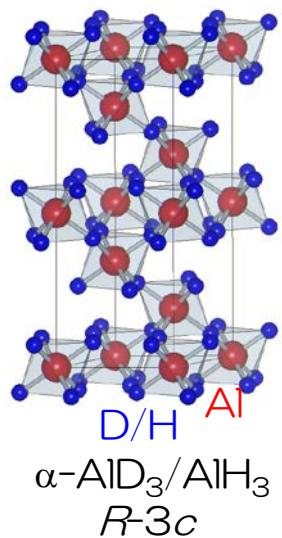
高強度中性子 / 高輝度X線回折による構造解析

AlD_3
(J-PARC MLF NOVA)

R_B 2.42 %, R_F 2.84 %
(Z-Rietveld)

AlH_3
(SPring-8 BLO2B2)

R_B 3.03 %, R_F 1.20 %
(RIETAN-FP)



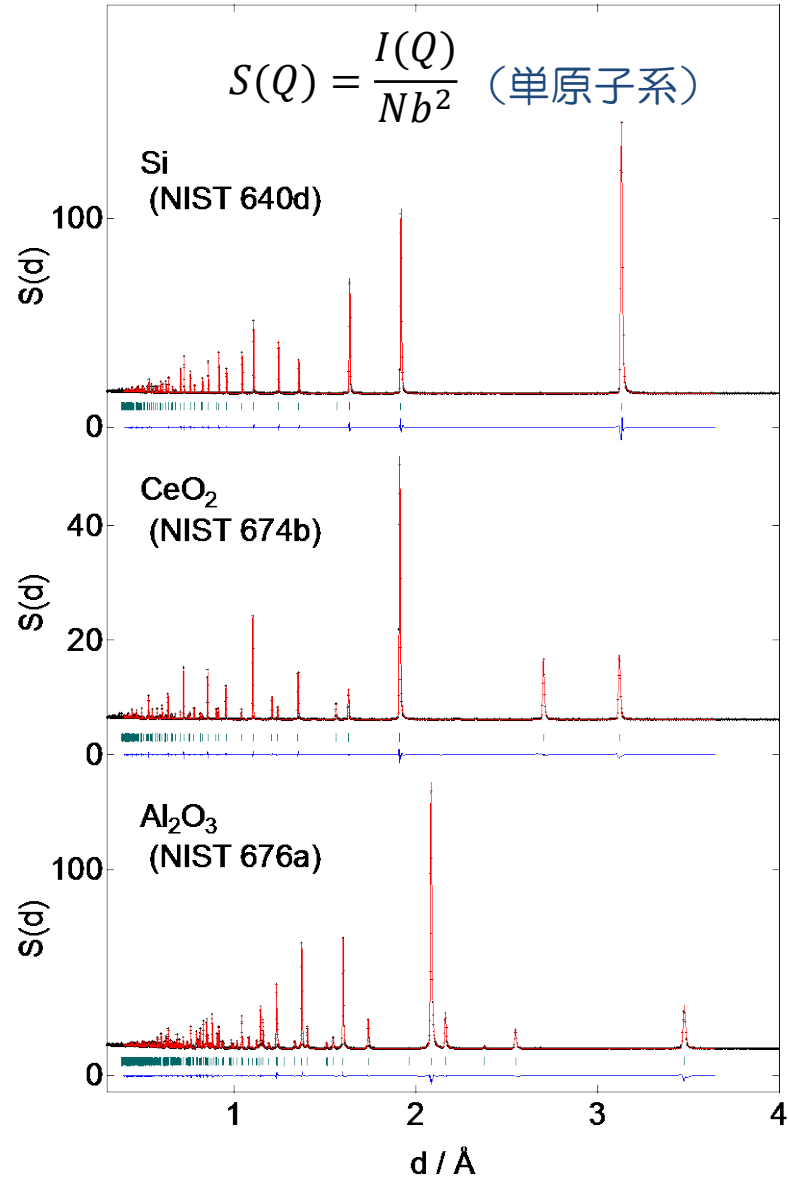
Aluminum oxide on the surface
($\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, amorphous- Al_2O_3)

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

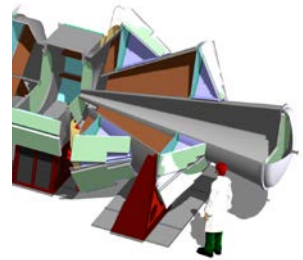
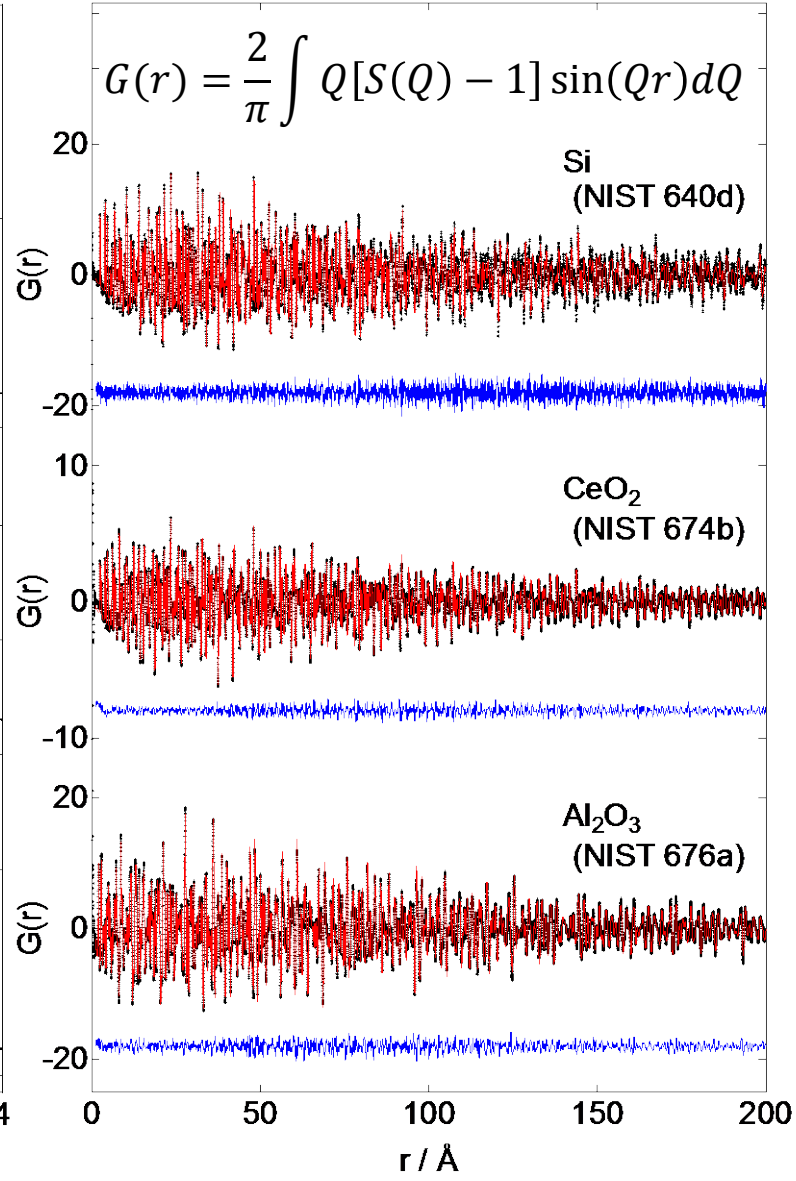
(Z-Rietveld)

$$S(Q) = \frac{I(Q)}{Nb^2} \quad (\text{単原子系})$$



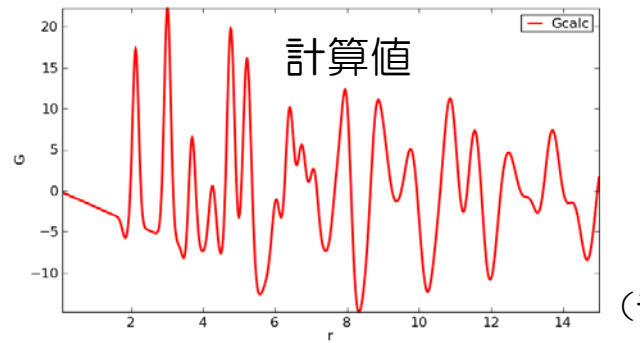
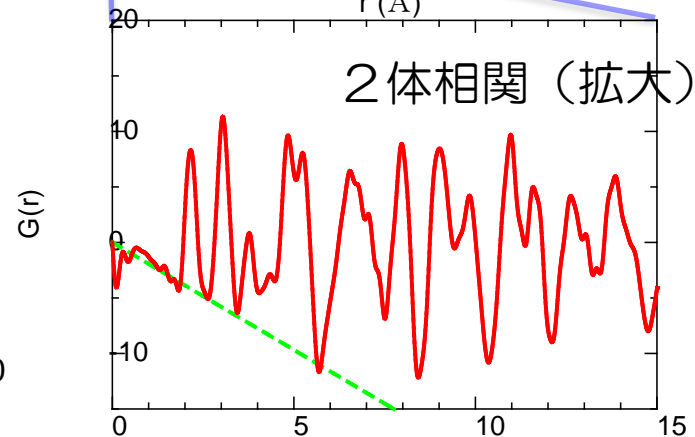
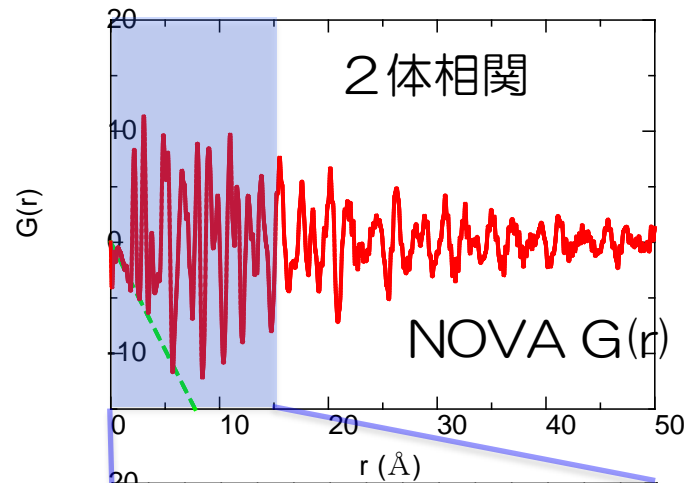
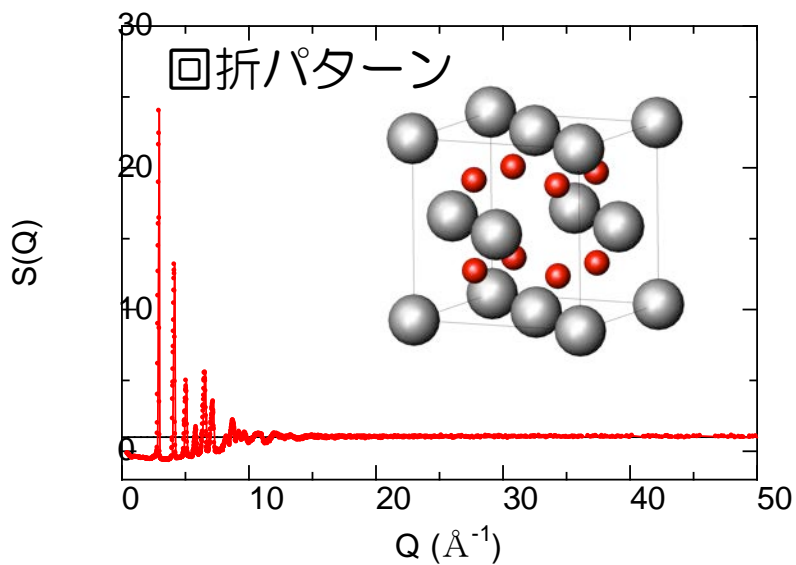
(PDFgui)

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int Q[S(Q) - 1] \sin(Qr) dQ$$



測定例：VD₂

低水素相の水素-水素相関を観測



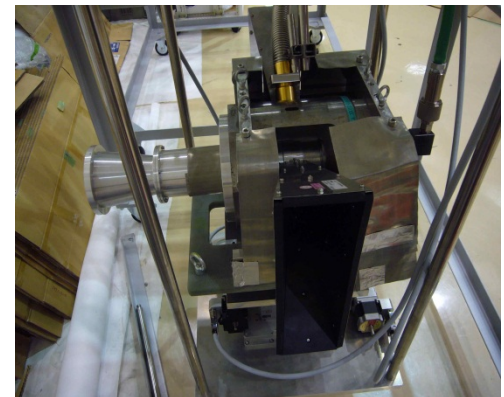
(データ解析：京大)

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（バナジウムファイルヒーター）
 - 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



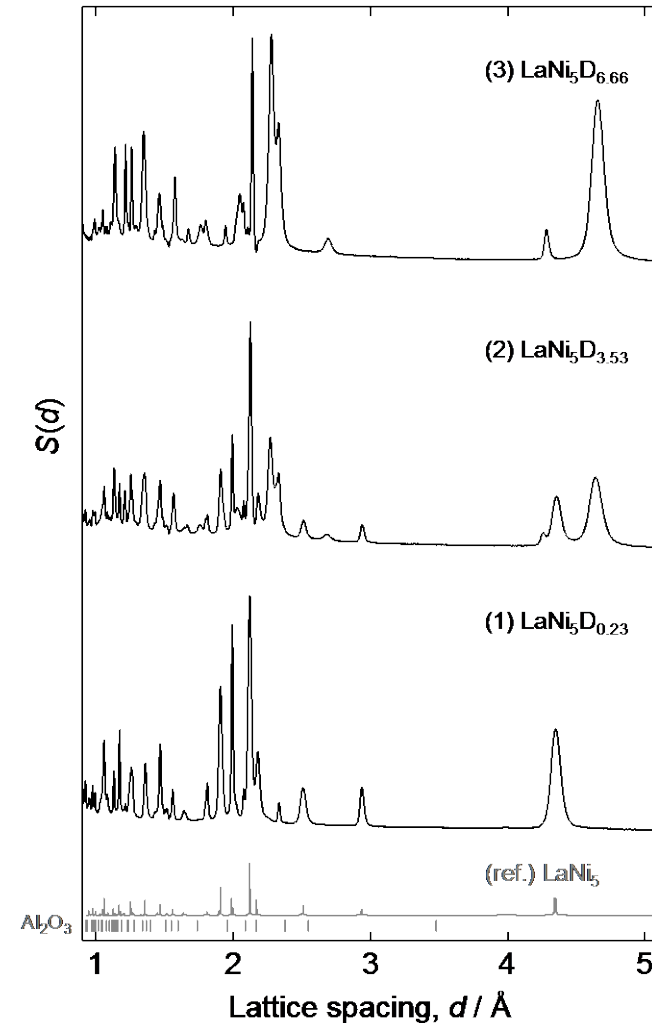
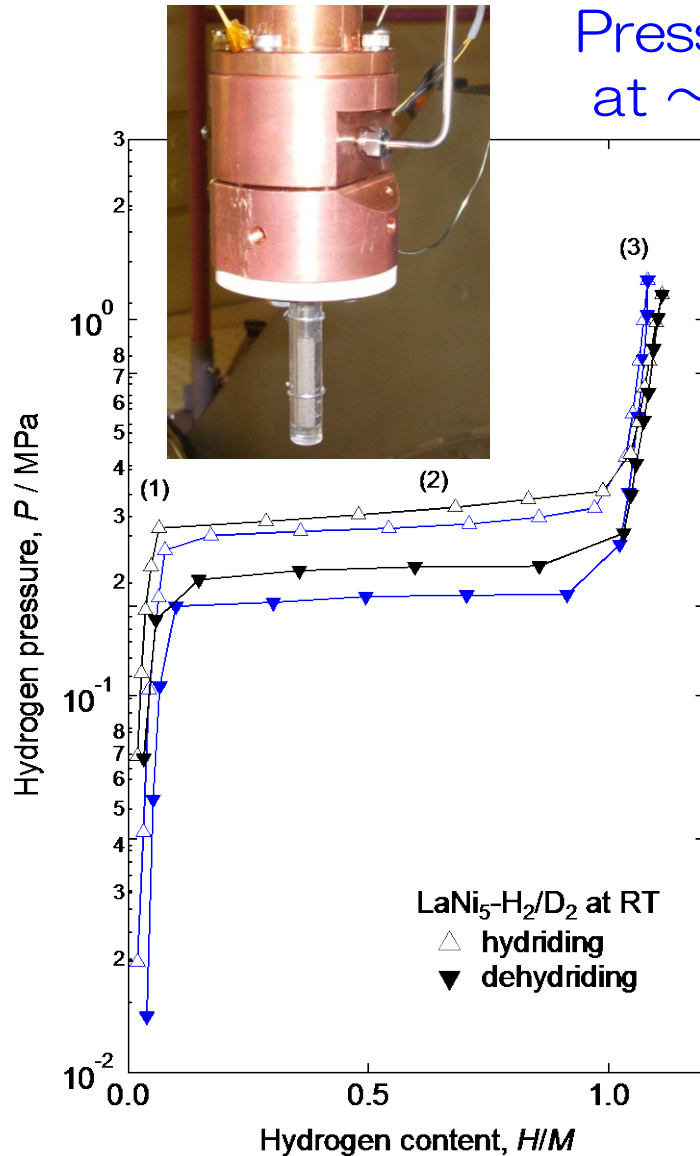
水素圧力-組成-等温曲線測定装置
(PCT)



高圧実験セル

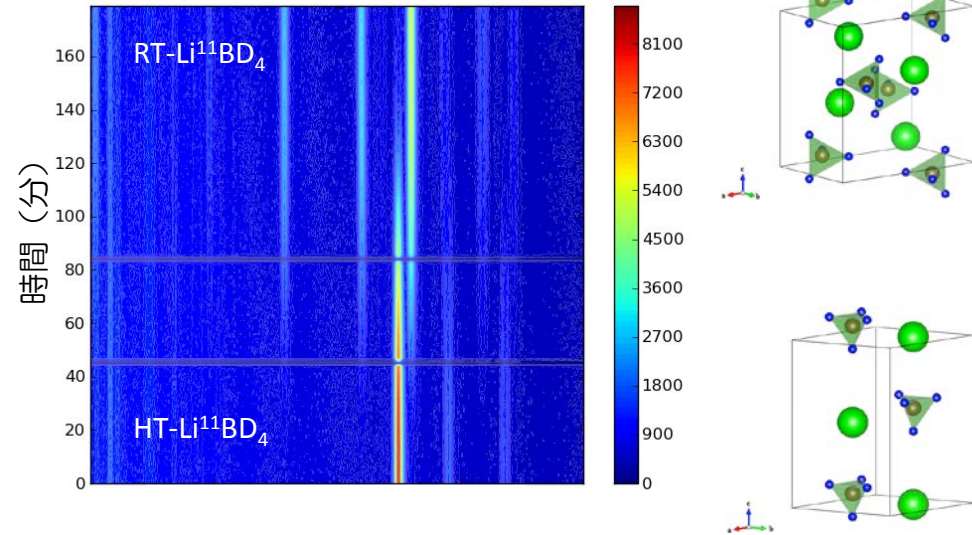
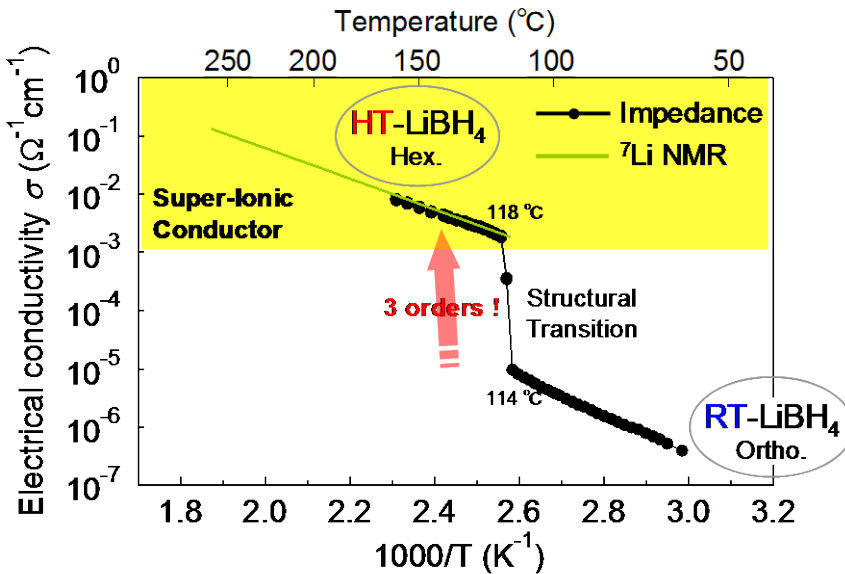
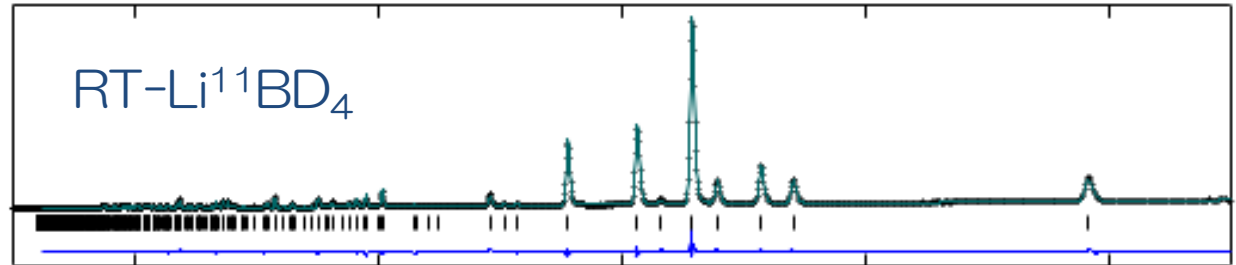
水素圧力制御：LaNi₅-D₂

Pressure-Composition-Temperature
at ~ 10 MPa H₂/D₂, 50 \sim 473 K

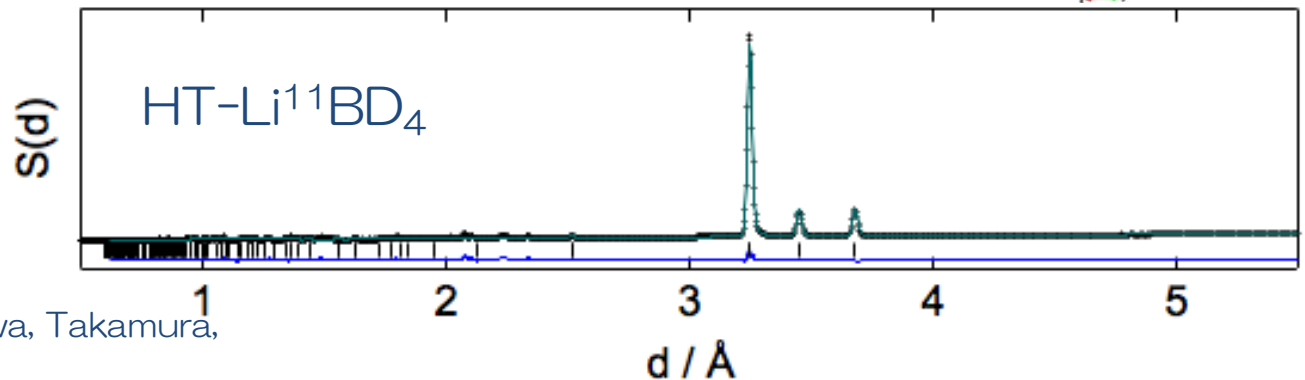


温度制御：LiBH₄

LiBH₄の構造相転移
 … Li超イオン伝導特性
 の発現



(東北大金研 折茂研)



単結晶サファイアセルの開発



単結晶サファイアセル

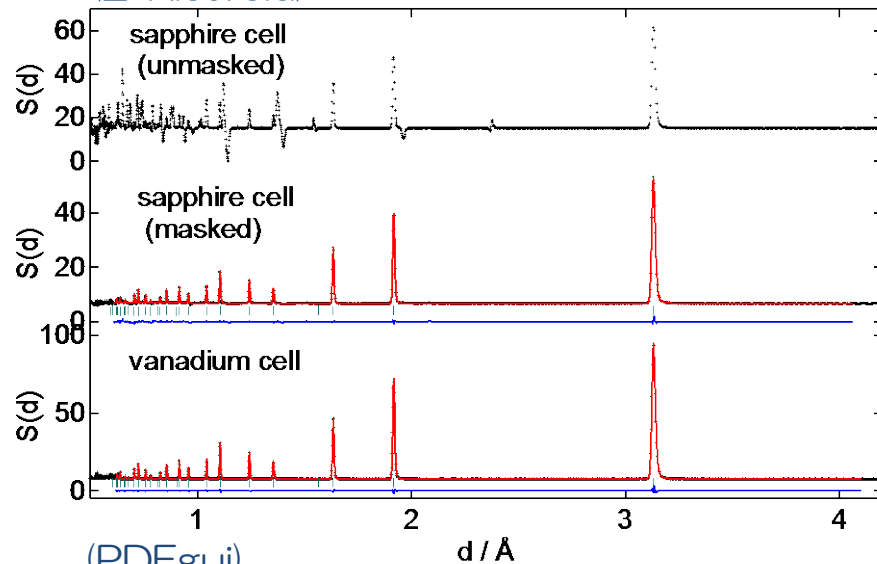
- 耐圧強度 (>40 MPa)
- 視認性
- データ処理



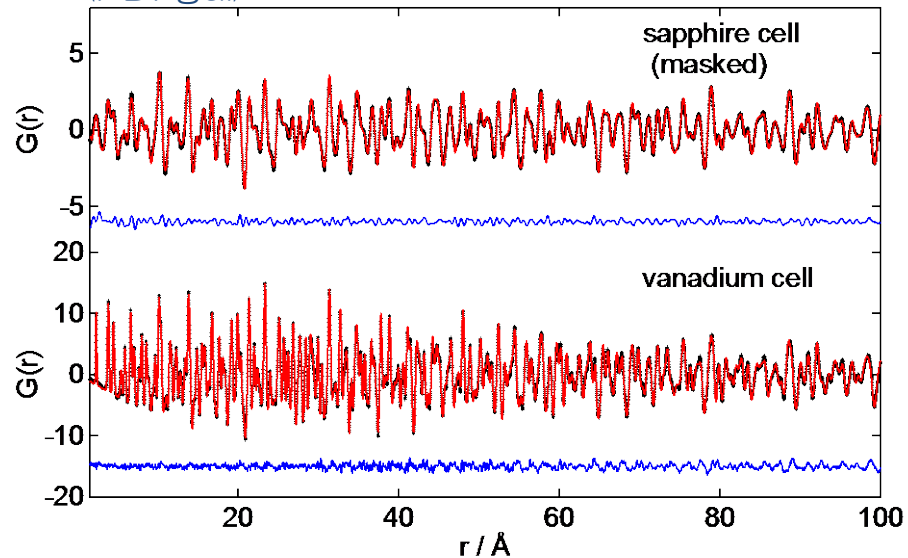
水素高压ガス環境で
平均/局所構造解析

Si (NIST 640d)

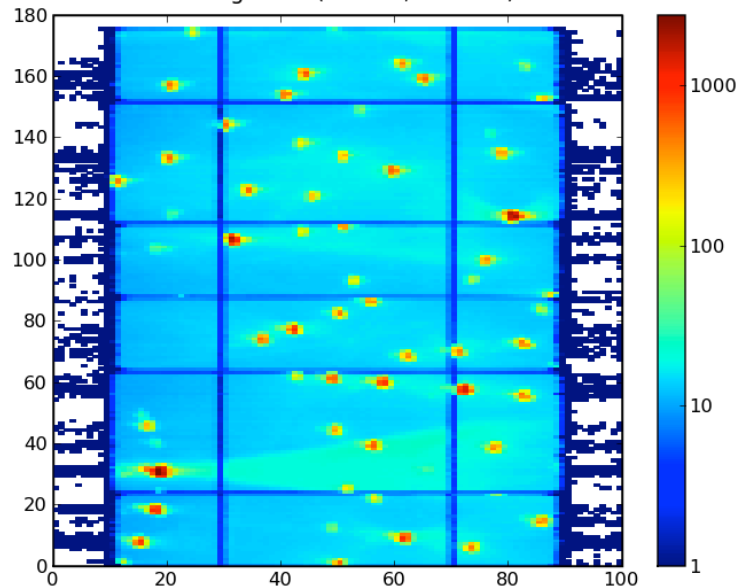
(Z-Rietveld)



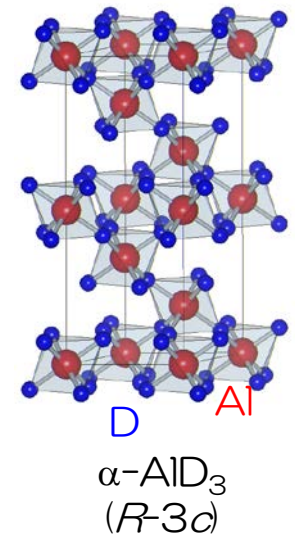
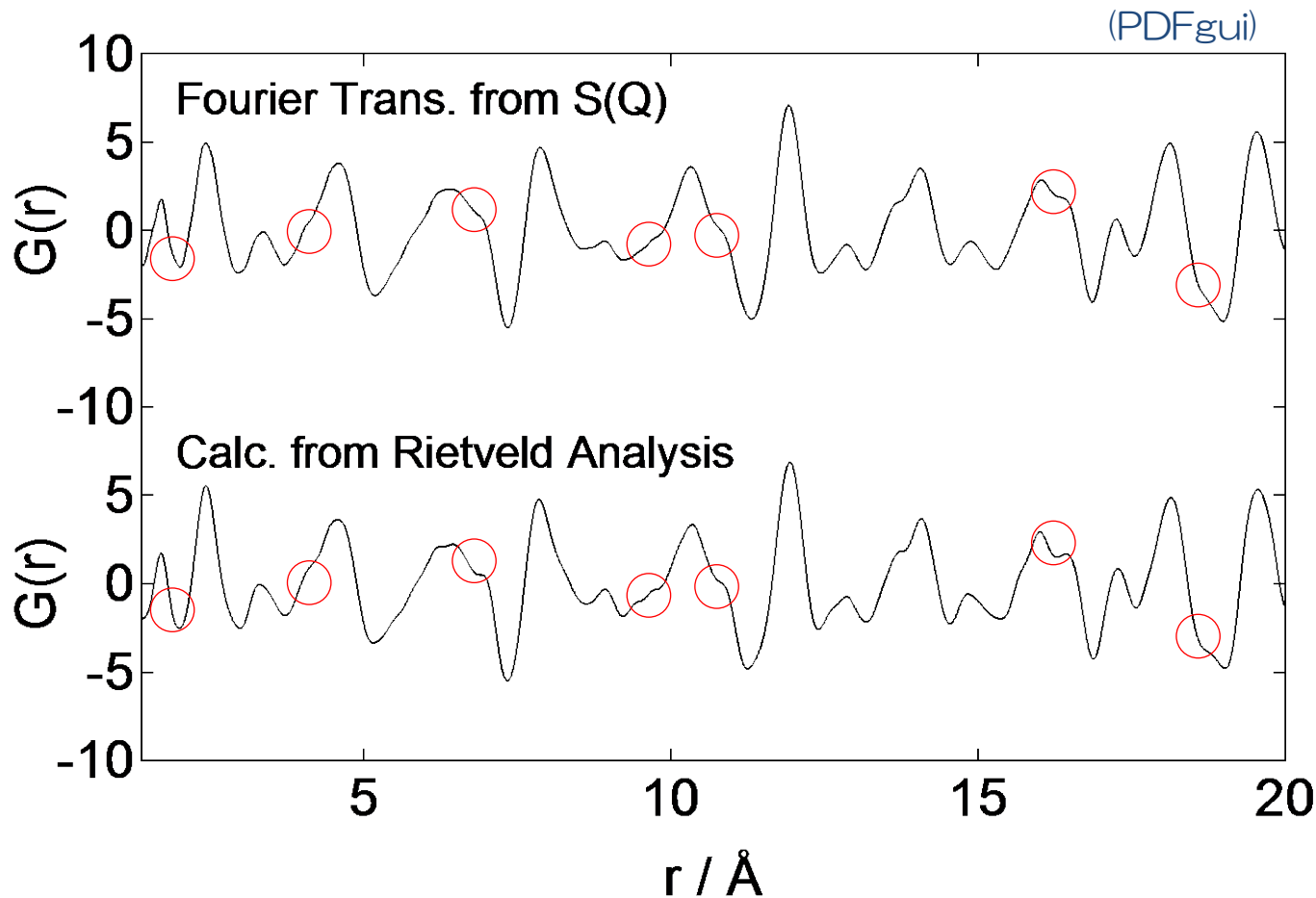
(PDFgui)



3.4 angstrom (-0.799, +6.001)



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
- 山形大学：亀田恭男
- 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、巽一徹（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 H20
- 科学研究費 若手（B） H21～22、若手（A） H23～25

