

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 23 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011 年度～ 2012 年度

課題番号：23656384

研究課題名（和文）

超臨界を利用した水素吸蔵ナノ物質の創製

研究課題名（英文）

Production of hydrogen absorption materials under the supercritical state

研究代表者

福永 俊晴（FUKUNAGA TOSHIHARU）

京都大学・原子炉実験所・教授

研究者番号：60142072

研究成果の概要（和文）：

ナノポーラス水素貯蔵材料を創製することにより、表面積を多くし水素吸蔵・放出特性を高めることを目的とした研究である。まず、表面の影響を明らかにするために、水素吸蔵放出によってナノ粒子の表面構造を中性子小角散乱で観察し、ナノ粒子に水素を吸蔵させると粒子表面の構造が平滑になることを明らかにした。また、軽水素よりも重水素を吸蔵させた方が平滑性の向上が見られ、この表面構造変化の違いは水素種の拡散速度の違いによることが明らかになった。

研究成果の概要（英文）：

This study is designed to improve the absorption and desorption properties of hydrogen in present hydrogen storage materials and to invent an out-of-the-box hydrogen storage material by using nano-technology. In this study, the surface of the nano-porous material is a key point to improve the absorption and desorption properties of hydrogen and disperse the strain. The surface structure and its change during the hydrogen absorption and desorption process was investigated by the advantage of the neutron small angle scattering (SANS). In the ex- and in-situ SANS experiments on nano $\text{Ti}_{0.31}\text{Cr}_{0.33}\text{V}_{0.36}$, the relationship between the surface fractal dimension D_s and the hydrogen content H/M was studied. This variation of D_s with H/M was explained by considering the volume expansion in the crystal structure. When we use D instead of H, the surface morphology became to be much different. The result allows us to get new information that the diffusion rate of H is faster than that of D in the surface of nano-particles.

交付決定額

（金額単位：円）

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|-------|-----------|---------|-----------|
| 交付決定額 | 3,100,000 | 930,000 | 4,030,000 |

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：原子・電子構造

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

1. 研究開始当初の背景

水素貯蔵材料の開発において、大きな問題点は(1)水素の貯蔵量、(2)水素の吸収放出の繰り返しによる水素貯蔵量の低下、すなわち死蔵水素の急増、(3) 水素の吸収放出の繰り返しによる材料の劣化、特に細粒化と表面の劣化、などがあげられる。それ故、これらの問題点を解決し、水素の貯蔵量を増加させるには、材料学的には、水素材料のナノ化とポーラス化が最適であること、そして死蔵水素の物理的観察には、水素に対する散乱能が大きい中性子散乱研究が最適であることが容易に理解出来る。我々はナノ化の物理的手法としてメカニカルミリングを長年研究していること、そしてポーラス化は超臨界現象の研究でその手法を経験したこと、そして水素の吸蔵、放出過程における水素原子の存在状態を観測することができる中性子散乱の研究を行っていることなどが、この研究を始める基礎であり、背景となっている。

2. 研究の目的

本研究では、CO₂の超臨界現象を利用してナノポーラス水素貯蔵材料を創製する。ナノポーラス水素貯蔵材料を作製することにより、表面積を多くし水素吸蔵・放出特性を高める。さらに水素吸蔵による格子歪みをナノポーラス表面に分散させることにより細粒化を防ぐ。またナノポーラス内に種々の触媒剤を混入させ、さらなる水素吸蔵・放出特性を高めていく。2次的なナノポーラス効果として、死蔵水素量を減少させ、軽量で水素貯蔵量を増加させる材料創製を目指すことを目的とする。さらに、第2の目的として、中性子の軽元素である水素の対する散乱能が大きい

という特徴を利用して、吸蔵下の水素の存在環境や拡散特性を in-situ 中性子小角散乱、回折、準弾性散乱、非弾性散乱を用いて調べることである。

3. 研究の方法

(1)超臨界現象を用いてナノポーラス水素貯蔵材料を創製する。(2) ナノポーラス度をコントロールしつつ、その細孔の表面に気相法で触媒を分散させ、その後水素吸収・放出特性を測定する。(3)ナノポーラス水素貯蔵材料の特性の機構の解明のため、中性子散乱の特徴を用いて水素原子の存在環境を明らかにするため静的構造ならびにダイナミックスの基礎研究を行う。

4. 研究成果

本研究において、超臨界を用いて空孔率の極めて大きな多孔質体すなわちナノポーラスの形態を形成させることは、ナノ物質の「表面」がキーポイントとなる。表面の影響を明らかにするために、まずナノ粒子を化学的もしくは物理的に形成させる方法があるが、将来の材料の生産性を考慮して物理的にナノ粒子を形成させる方法を選択した。物理的方法としてメカニカルミリング法を行い水素吸蔵材料のナノ化させた。ナノ粒子の特性（水素吸蔵特性など）を調べるにあたって、水素の吸蔵・放出は必ず粒子の表面を経由して行われることからそのナノ粒子の表面近傍の構造が、水素吸蔵放出によってどの様になるかを調べることにした。その方法としてX線小角散乱ではなく、中性子小角散乱実験を行った。中性子小角散乱では軽水素（H）及び重水素（D）の中性子に対する散乱

断面積が異なるという中性子の特徴を利用した研究が展開できる。それ故、本研究では、ナノ-Ti_{0.31}Cr_{0.33}V_{0.36} 粒子を用いて水素の吸収・放出時の中性子小角散乱実験を in-situ で行い、表面構造を詳細に観察した。その表面の状態をフラクタル次元(D_s)で表すと、H/M=0 すなわち水素の吸蔵前の D_s は 3.0 であり粗い凹凸状態を示した。しかし水素を吸収した後 H/M=0.7 では少し粗い凹凸状態の D_s=2.9 の値となり、さらに吸収した H/M=1.7 では D_s=2.6 の値になり、かなり滑らかな表面状態となることが明らかとなった。また、放出過程では H/M=0.2 で D_s=2.9 となり、かなり粗い表面状態に戻っていることが分かった。これらの水素量 (H/M) と表面フラクタル次元 (D_s) の比較により、水素量による表面変化は、表面に形成される結晶構造の変移による格子の膨張によることが明らかとなった。すなわち、ナノ粒子に水素を吸蔵させると粒子表面の構造が平滑になることが理解出来る。さらに吸蔵させる水素が軽水素と重水素の違いによって粒子表面の平滑さが異なることが明らかになった。この同位体効果は軽水素よりも重水素を吸蔵させた方が平滑性の向上が見られた。この表面構造変化の違いは水素種すなわち同位体による拡散速度の違いによることが明らかになった。

この研究は完結しておらず、現在も研究を継続して行っている。今後、革新的なナノ水素貯蔵材料の創製を目指して研究を行う予定である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

(1)

中性子小角散乱による Ti-Cr-V 水素吸蔵合金の表面構造観察

京都大学原子炉実験所「第 47 回学術講演会報文集」47 (2013) 152-155

森一広、岩瀬謙二、大場洋次郎、杉山正明、福永俊晴

査読なし

URL:<http://www.rri.kyoto-u.ac.jp/wp-content/uploads/houbunsyu47.pdf>

(2)

Neutron scattering studies of Ti-Cr-V bcc alloy with the residual hydrogen and deuterium

J. Phys: Conference Series, 340, (2012) 12103

K. Mori, K. Iwase, M. Sugiyama, M. Kofu, O. Yamamuro, Y. Onodera, T. Otomo, and T.

Fukunaga

査読あり

DOI: 10.1088/1742-6596/340/1/012103

[学会発表] (計 5 件)

(1)

森一広、岩瀬謙二、大場洋次郎、杉山正明、福永俊晴

中性子小角散乱による Ti-Cr-V 水素吸蔵合金の表面構造観測

第 47 回京都大学原子炉実験所学術講演会, 2013.1.29 - 2013.1.30、熊取、日本

(2)

K. Mori, M. Sugiyama, Y. Nishikawa, K. Iwase, M. Hartl, R. Hjelm, T. Fukunaga

Surface and bulk structures of hydrogenated Ti-Cr-V alloy studied by neutron scattering.

International Symposium on Metal-Hydrogen System (MH2012), 2012.10.21-2012.10.26, Kyoto, Japan

(3)

K. Mori, M. Sugiyama, T. Fukunaga, K. Iwase,
M. Kofu, O. Yamamuro

“Structural and dynamics studies of hydrogen
absorbing Ti-Cr-V alloy”

21th Academic Symposium of MRS Japan 2011
(Session C, International Session), 19-21,
December 2011, Yokohama.

(4)

Y. Nishikawa, M. Sugiyama, K. Mori, K. Iwase
and T. Fukunaga

Microstructure of hydrogen storage alloy,
Ti-Cr-V alloy studied by SANS

1st Asia-Oceania Conference on Neutron
Scattering, 2011, November 23, Tsukuba

International Congress Center (Ibaragi Prefecture),
Japan

(5)

K. Mori, K. Iwase, M. Sugiyama, Y. Nishikawa,
M. Kofu, O. Yamamuro, M. Hartl, T. Otomo, T.
Fukunaga

“Structural and dynamics studies of hydrogen
storage alloy: Ti-Cr-V”

5th European Conference on Neutron Scattering,
17-22, July, 2011, Prague, Czech Republic.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称 :

発明者 :

権利者 :

種類 :

番号 :

出願年月日 :

国内外の別 :

○取得状況 (計 0 件)

名称 :

発明者 :

権利者 :

種類 :

番号 :

取得年月日 :

国内外の別 :

[その他]

ホームページ等

<http://www.rri.kyoto-u.ac.jp/FukunagaLab/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

福永 俊晴 (FUKUNAGA TOSHIHARU)

京都大学・原子炉実験所・教授

研究者番号 : 60142072

(2)研究分担者

森 一広 (MORI KAZUHIRO)

京都大学・原子炉実験所・准教授

研究者番号 : 40362412