

戦略的国際共同研究プログラム(SICORP)

日本－スイス共同研究

終了報告書 概要

1. 研究課題名：「再生可能エネルギー活用のための新規水素貯蔵合金の開発とその実用化を目指した設計指針の構築」
2. 研究期間：平成30年7月～令和4年3月
3. 主な参加研究者名：
日本側チーム

| | 氏名 | 役職 | 所属 | 研究分担 |
|---------------|------|-----------|-------------------|---------------------|
| 研究代表者 | 佐藤豊人 | 特任 准教授 | 芝浦工業大学 | 研究の統括 試料合成 評価 |
| 主たる 共同研究者 | 折茂慎一 | 教授 | 東北大学 材料科学高等研究所 | 研究の立案と 助言 |
| 主たる 共同研究者 | 河野龍興 | 教授 | 東京大学 | 研究の立案と 助言 |
| 主たる 共同研究者 | 高木成幸 | 准教授 | 東北大学 金属材料研究所 | 研究の立案と 助言 |
| 研究期間中の全参加研究者数 | | | 4名 | |

相手側チーム

| | 氏名 | 役職 | 所属 | 研究分担 |
|---------------|----------------|-----|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 研究代表者 | Andreas Züttel | 教授 | Institute of Chemical Sciences and Engineering, Swiss Federal Institute of Technology in Lausanne (EPFL) | 研究の統括 |
| 主たる 共同研究者 | Heena Yang | 研究員 | Institute of Chemical Sciences and Engineering, Swiss Federal Institute of Technology in Lausanne (EPFL) | X線回折 |
| 主たる 共同研究者 | Wen Luo | 研究員 | Institute of Chemical Sciences and Engineering, Swiss Federal Institute of Technology in Lausanne (EPFL) | 中性子回折 |
| 研究期間中の全参加研究者数 | | | 3名 | |

4. 国際共同研究の概要

本研究の目的は、再生可能エネルギー媒体としての水素を適度な条件下で吸蔵・放出する水素貯蔵合金の開発とその設計指針の構築である。この目的達成のために本研究では、**100 °C、3 MPa** 以下で現行の水素貯蔵合金 LaNi_5 よりも高い重量・体積水素密度 (**1.4 mass%、92 kgH₂/m³**) を有する新規マグネシウム (Mg) 系水素貯蔵合金の創製を開発目標とした。

具体的には、日本側とスイス側のメンバーが共同して Mg を含有する水素貯蔵合金の系統的な創製、水素吸蔵・放出特性評価 (水素貯蔵特性評価)、水素吸蔵過程での原子配列 (結晶構造) の観察、及び解明が遂行された。

本研究の結果から開発目標に達する水素貯蔵合金が開発された。更に、X 線・中性子回折を用い、水素貯蔵合金の水素吸蔵反応を原子レベルで観測し、その反応機構が原子配列の観点で明らかにされた。以上の結果を踏まえて、原子配列の観点で水素吸蔵・放出反応が制御可能な Mg 系水素貯蔵合金の設計指針が構築された。

5. 国際共同研究の成果

5-1 国際共同研究の学術成果および実施内容

本研究では、ラーベス相合金に類似の YMgNi_4 を基点にして水素貯蔵合金の研究開発が遂行された。その結果、開発目標である **100 °C 以下、3 MPa 以下で 1.4 mass% 以上**の水素貯蔵量を示す水素貯蔵合金が開発された。開発目標に達した水素貯蔵合金において、水素吸蔵・放出反応のサイクルを **30 °C** にて評価した結果、**100** サイクルまで平衡水素圧や水素貯蔵量の低下などの劣化が観測されず、安定した水素貯蔵特性が得られた。

水素吸蔵過程での原子配列を観測した結果、水素吸蔵・放出反応は、金属元素で構成される多面体の積層構造に起因することが示唆された。

5-2 国際共同研究による相乗効果

本研究では、日本とスイスが水素貯蔵合金の開発に関する研究を共同で実施することで世界的にも限られた中性子散乱施設でのみ実施可能な重水素雰囲気下での中性子回折実験が実施された。その結果、開発目標に達した水素貯蔵合金の水素吸蔵過程における原子位置が明らかにされ、水素吸蔵反応機構が原子配列の観点で解明された。更に、日本とスイスが共同して、米国の中性子散乱施設にて水素吸蔵過程での水素 - 金属の結合に関する振動を観測し、水素 - 金属の結合の観点でも水素吸蔵反応の理解が深まった。また、本研究を通じて、両国の交流が活発化され、再生可能エネルギーに関する活動、関連施設見学、水素関連研究の国際会議での情報交換を実施した。

5-3 国際共同研究成果の波及効果と今後の展望

本研究では、水素貯蔵合金の水素吸蔵・放出反応の機構を結晶構造の観点から明らかにし、再生可能エネルギー活用のための水素貯蔵合金の設計指針が構築された。この結果を踏まえて、日本とスイスが協力して、米国の中性子散乱施設での実験にもつながった。また、本研究を通じて、産学の水素貯蔵材料及び関連の材料の研究者が参画する研究会での情報交換を行い、共同研究 (2019 年、2020 年) も発展した。同研究会は、2022 年度から「水素科学技術連携研究会 (Hydrogenomics Alliance, Japan)」として学術的な異分野融合、産学連携、全世代間での人脈形成の場へ展開され、本研究メンバーも参画する。

Strategic International Collaborative Research Program (SICORP)
Japan – Switzerland Joint Research Program
Executive Summary of Final Report

1. Project title : 「Development of new hydrogen storage alloys for utilization of renewable energy and construction of the design guidelines aimed at practical use」
2. Research period : July, 2018 ~ March, 2022
3. Main participants :
Japan-side

| | Name | Title | Affiliation | Role in the research project |
|--------------------------------------------------------------|------------------|-----------------------------------------|--------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| PI | Toyoto Sato | Specially appointed Associate Professor | Shibaura Institute of Technology | Supervision, Material Syntheses, Characterizations |
| Collaborator | Shin-ichi Orimo | Professor | Advanced Institute for Materials Research, Tohoku University | Advisor |
| Collaborator | Tatsuoki Kono | Professor | University of Tokyo | Advisor |
| Collaborator | Shigeyuki Takagi | Associate Professor | Institute for Materials Research, Tohoku University | Characterizations |
| Total number of participants throughout the research period: | | | | 4 |

Partner-side

| | Name | Title | Affiliation | Role in the research project |
|--------------------------------------------------------------|----------------|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|
| PI | Andreas Züttel | Professor | Institute of Chemical Sciences and Engineering, Swiss Federal Institute of Technology in Lausanne (EPFL) | Supervision |
| Collaborator | Heena Yang | Dr. | Institute of Chemical Sciences and Engineering, Swiss Federal Institute of Technology in Lausanne (EPFL) | X-ray diffraction |
| Collaborator | Wen Luo | Dr. | Institute of Chemical Sciences and Engineering, Swiss Federal Institute of Technology in Lausanne (EPFL) | Neutron diffraction |
| Total number of participants throughout the research period: | | | | 3 |

4. Summary of the international joint research

The goal of this project is to develop magnesium (Mg) containing alloys for new hydrogen storage alloys, which have higher gravimetric and volumetric hydrogen densities than a practical hydrogen storage alloy LaNi₅ (1.4 mass% and 92 kgH₂/m³) and hydrogen absorption/desorption reaction at less than 100 °C and several MPa of hydrogen gas pressures for hydrogen as a renewable energy carrier.

The Japanese team synthesized Mg containing alloys and investigated their hydrogen absorption and desorption properties. The Swiss team observed their crystal structures by powder neutron diffraction for elucidation of their hydrogen absorption and desorption reaction mechanism viewed from atomic arrangements. In the complementary studies, Mg containing alloys with higher hydrogen capacities of 1.4 mass% and 92 kgH₂/m³ under 100 °C and less than 3 MPa were developed. Based on results of this project, we suggested design guidelines for Mg containing alloys aimed at practical hydrogen storage alloys for utilization of renewable energy.

5. Outcomes of the international joint research

5-1 Scientific outputs and implemented activities of the joint research

Syntheses, hydrogen storage properties and crystal structures of Mg containing alloys were investigated in Japanese and Swiss teams. We could develop Mg containing hydrogen storage alloys in which more than 1.4 mass % of hydrogen were absorbed and desorbed at less than 100 °C and 3 MPa. In addition, a hydrogen storage alloy, which was developed in this project, exhibited stable hydrogen absorption and desorption reaction cycles up to 100 cycles at 30 °C without reducing of reaction pressures and hydrogen storage capacities. Combining crystal structural investigations by neutron diffraction, the stable reactions would be implied to relate with stacking of metal atom polyhedron units in the crystal structure.

5-2 Synergistic effects of the joint research

In this project, neutron diffraction experiments under D₂ pressures, which are allowed performing at only several neutron scattering facilities in the world, were one of key experiments to achieve our goal. Since the MLF, J-PARC in Japan and the SINQ, PSI in Switzerland could be allowed to use deuterium gas, we have had neutron diffraction experiments on Mg containing alloys in D₂ pressure at the MLF, J-PARC and the SINQ, PSI in Switzerland. The experiments led to observe crystal structural changes and determine hydrogen (deuterium) atomic positions in the Mg containing alloys during their hydrogen absorption reactions. The results led to understand the hydrogen absorption and desorption reaction mechanism viewed from atomic arrangements. Through Japan and Switzerland project, we could have meetings to discuss our results every year (before the pandemic of the COVID-19), visited at facilities related with this project (e.g. hydrogen station etc.), and joined at international conferences.

5-3 Scientific, industrial or societal impacts/effects of the outputs

Though this project, we have reported our scientific results, of which hydrogen absorption and desorption reactions were understood viewed from atomic arrangements in the Mg containing alloys observed by neutron diffraction under D₂ pressure. Based on the results, we suggested design guidelines for Mg containing alloys aimed at practical hydrogen storage alloys for utilization of renewable energy. The results have led to approve as a neutron beam award at Spallation Neutron Source, Oak Ridge National Laboratory in USA to further understand hydrogen absorption reaction observed by inelastic neutron scattering. During this project, we joined a scientific committee (The 190th Committee on Hydrogen Function Analyses in Materials, Chairman: Prof. Shin-ichi Orimo), in which researchers worked at academia and industries were participated and discussed about studies of hydrogen in materials including hydrogen storage materials. Through activities in the committee, Japanese team have had a collaboration with a material company (2019 and 2020). Prof. Shin-ichi Orimo has started up a new committee "Hydrogenomics Alliance, Japan" to promote interdisciplinary researches related with hydrogen.

国際共同研究における主要な研究成果リスト

1. 論文発表等

*原著論文 (相手側研究チームとの共著論文) 発表件数 : 計 2 件

・査読有り : 発表件数 : 計 2 件

1. T. Sato, T. Mochizuki, K. Ikeda, T. Honda, T. Otomo, H. Sagayama, H. Yang, W. Luo, L. Lombardo, A. Züttel, S. Takagi, T. Kono, S. Orimo,
Crystal Structural Investigations for Understanding the Hydrogen Storage Properties of YMgNi₄-Based Alloys, ACS Omega 2020, 5, 31192-31198
DOI:10.1021/acsomega.0c04535

2. L. Pasquini, K. Sakaki, E. Akiba, M. D. Allendorf, E. Alvares, J. R. Ares, D. Babai, M. Baricco, J. B. von Colbe, M. Berezniysky, C. E. Buckley, Y. W. Cho, F. Cuevas, P. de Rango, E. M. Dematteis, R. V. Denys, M. Dornheim, J. F. Fernández, A. Hariyadi, B. C. Hauback, T. W. Heo, M. Hirscher, T. D. Humphries, J. Huot, I. Jacob, T. R. Jensen, P. Jerabek, S. Y. Kang, N. Keilbart, H. Kim, M. Latroche, F. Leardini, H. Li, S. Ling, M. Lototskyy, R. Mullen, S. Orimo, M. Paskevicius, C. Pistidda, M. Polanski, J. Puszkiel, E. Rabkin, M. Sahlberg, S. Sartori, A. Santhosh, T. Sato, R. Z. Shneck, M. H. Sørby, Y. Shang, V. Stavila, J.-Y. Suh, S. Suwarno, L. T. Thu, L. F. Wan, J. Webb, M. Witman, C. Wan, B. C. Wood, V. A. Yartys,
Magnesium-and Intermetallic Alloys-Based Hydrides for Energy Storage: Modelling, Synthesis and Properties, Progress in Energy, Accepted.

・査読無し : 発表件数 : 計 0 件
該当なし

*原著論文 (相手側研究チームを含まない日本側研究チームの論文) : 発表件数 : 計 3 件

・査読有り : 発表件数 : 計 3 件

1. T. Sato, S. Orimo
Hydrogen Vibration in Hydrogen Storage Materials Investigated by Inelastic Neutron Scattering, Topics in Catalysis, 2021, 64, 614-621
DOI:10.1007/s11244-021-01421-4

2. T. Sato, S. Orimo
The Crystal Structures in Hydrogen Absorption Reactions of REMgNi₄-Based Alloys (RE: Rare-Earth Metals), Energies, 2021, 14, 8163
DOI:10.3390/en14238163

3. 佐藤豊人、折茂慎一

安全かつ高密度に水素貯蔵を実現する材料, 応用物理, 2021, 90, 570-573
DOI: 10.11470/oubutsu.90.9_570

・査読無し : 発表件数 : 計 0 件
該当なし

*その他の著作物 (相手側研究チームとの共著総説、書籍など) : 発表件数 : 計 0 件
該当なし

*その他の著作物 (相手側研究チームを含まない日本側研究チームの総説、書籍など) : 発表件数 : 計 0 件
該当なし

2. 学会発表

*口頭発表 (相手側研究チームとの連名発表)

発表件数 : 計 5 件 (うち招待講演 : 0 件)

1. 佐藤豊人、「マグネシウムを含む金属間化合物の水素吸蔵時における結晶構造の解明」、日本金属学会秋期講演大会、岡山、2019/9/12
2. 佐藤豊人、「Hydrogen storage properties and crystal structural investigations on Mg containing alloys」、1st Int. Symposium "HYDROGENOMICS" combined with 14th Int. Symposium "HYDROGEN & ENERGY"、札幌、2020/1/6
3. 佐藤豊人、「マグネシウムを含む金属間化合物の遷移金属置換及びその水素貯蔵特性評価」、日本金属学会春期講演大会、東京、2020/3/18
4. 佐藤豊人、「マグネシウムを含む金属間化合物の水素吸蔵過程での結晶構造の解明」、日本金属学会秋期講演大会、オンライン開催、2020/9/17
5. 佐藤豊人、「中性子非弾性散乱による金属間化合物中の水素の振動観測」、日本金属学会春期講演大会、オンライン開催、2022/3/16

*口頭発表 (相手側研究チームを含まない日本側研究チームの発表)

発表件数 : 計 11 件 (うち招待講演 : 8 件)

1. 佐藤豊人、「共有結合性水素と水素化物イオンを有する錯体水素化物の脱水素化反応機構の解明」、日本金属学会秋期講演大会、仙台、2018/9/20
2. 佐藤豊人、「Formation process of a complex transition metal hydride」、16th International Symposium on Metal-Hydrogen Systems (MH2018)、広州、2018/11/1
3. 河野龍興、「Overview of Hydrogen Energy System from Renewable Energy Resources」、16th International Symposium on Metal-Hydrogen Systems (MH2018)、広州、2018/11/2
4. 佐藤豊人、「A Complex transition metal hydride formation process studied by neutron scattering」、LATSIS Symposium 13th International symposium "Hydrogen & Energy"、仁川、2019/1/21
5. 折茂慎一、「Materials Science of High-Density Hydrides」、LATSIS Symposium 13th International symposium "Hydrogen & Energy"、仁川、2019/1/22
6. 佐藤豊人、「Hydrogen absorption and desorption reactions of hydrides studied by neutron diffraction and inelastic neutron scattering」、The 3rd J-PARC symposium (J-PARC2019)、つくば、2019/9/26
7. 折茂慎一、「Complex Hydrides for Energy Device Research」、Materials Research Meeting 2019、横浜、2019/12/12
8. 河野龍興、「CO₂削減に向けた水素エネルギー技術」、超異分野学会富谷フォーラム 2019、富谷、2019/12/13
9. 高木成幸、「計算材料科学を用いた水素化物研究」、触媒学会 コンピュータの利用研究会、横浜、2019/12/20
10. 佐藤豊人、「中性子非弾性散乱を用いた水素貯蔵材料の水素吸蔵・放出反応の観測」、中性子科学会、オンライン開催、2020/11/10
11. 佐藤豊人、「X線・中性子散乱による水素貯蔵材料の結晶構造の解明」、2021 年度量子ビームサイエンスフェスタ、オンライン開催、2022/3/8"

*ポスター発表 (相手側研究チームとの連名発表)

発表件数 : 計 0 件

*ポスター発表 (相手側研究チームを含まない日本側研究チームの発表)

発表件数 : 計 1 件

1. 佐藤豊人、「Hydrogen release reaction of complex transition metal hydride with different hydrogen states」、Gordon Research Conference, Hydrogen-Metal Systems, Castelldefels、2019/6/3

3. 主催したワークショップ・セミナー・シンポジウム等の開催

該当なし

4. 研究交流の実績 (主要な実績)

【合同ミーティング】

- ・2018年7月11-12日：キックオフミーティング、EPFL Valais Wallis、シオン、スイス
- ・2018年11月5-6日：進捗報告会、東北大学金属材料研究所、仙台、日本
- ・2019年1月20-23日：進捗報告、Gyeong Won Jae Ambassador、仁川、韓国
- ・2019年6月30日：進捗報告、Rey Don Jaime Grand Hotel、Castelldefels、スペイン
- ・2020年1月20-25日：進捗報告、ホテルモントレエーデルホフ札幌、札幌、日本

【研究者の受入】

- ・2019年7月15日～7月29日：スイス側メンバー Heena Yang 博士と同所属グループ大学院生1名 (Loris Lombardo) を日本側研究機関に受け入れ、本研究に関わる実験を行った。

5. 特許出願

研究期間累積出願件数：0 件

6. 受賞・新聞報道等

該当なし

7. その他

該当なし