

水素貯蔵材料先端基盤研究事業 (HYDRO-STAR)の概要と成果

プロジェクトリーダー

秋葉 悦男

産業技術総合研究所客員研究員

(九州大学工学研究院 教授)

内容

1. HYDRO-STARの概要
2. 最近の成果
 - 計算科学グループ
 - 物性科学グループ
3. まとめ

研究の目的と内容

水素エネルギー社会実現のため

- ・ 高性能かつ先端的水素貯蔵材料開発に必要な水素貯蔵に関する基本原理の解明
- ・ 材料の応用技術に必要な基盤研究
- ・ 幅広い分野で横断的な取り組み
- ・ 成果を先端的材料開発の技術開発指針として産業界へ提供

材料と水素の相互作用・構造等の解明のため

- ・ 大規模量子ビーム施設SPring-8及びJ-PARCを活用
- ・ 計算科学の材料研究への応用

研究期間 平成19年度より5年間（3年目に中間評価）

本事業の背景

水素エネルギー

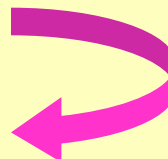
- ・ 様々なエネルギーから造られる二次エネルギー
- ・ 電力と相互変換可能な唯一の燃料
- ・ 燃焼して水（水蒸気）しか生成しない最もクリーンな燃料
- ・ 燃料電池の燃料として大いに期待

ガソリンのような既存の液体燃料と比較して希薄な水素を高密度に効率よく、安全に貯蔵輸送する技術確立が必要

「水素貯蔵材料」は「高密度貯蔵」実現の有力な候補

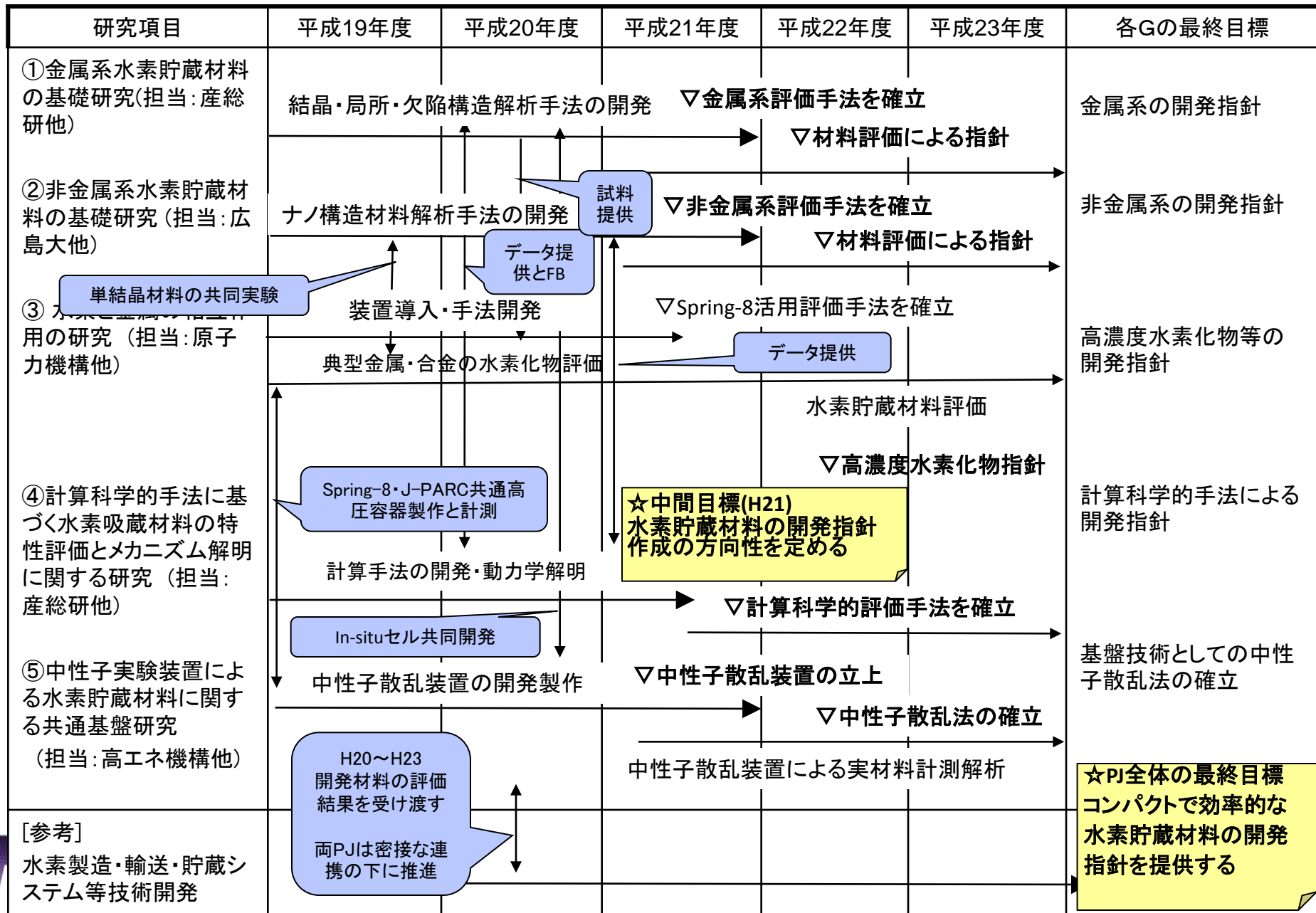
気体 H₂: 12 MJ/m³

ガソリン: 34,600 MJ/m³



高性能化には基礎基盤に立返ったチャレンジが不可欠

水素貯蔵材料先端基盤研究事業 研究マスタープラン(PJ全体)



NEDO他事業との連携

水素製造・輸送・貯蔵システム等技術開発

水素貯蔵技術関連WG

I. システム技術開発

「車載等水素貯蔵・輸送容器システム技術」
(ハイブリッドタンク及び合金開発)

日重化、サムテック、産総研

II. 要素技術に関する研究開発

「ホウ素系水素貯蔵材料」 豊田中研、東北大
「ラーベス合金」 日重化

情報交流

III. 次世代技術開発

「スピルオーバー水素貯蔵」 東北大
「MgおよびTi系相分離型」 東海大
「超高压水素合成法」 産総研、東北大

試料提供

連携

水素貯蔵材料
先端基盤研究事業

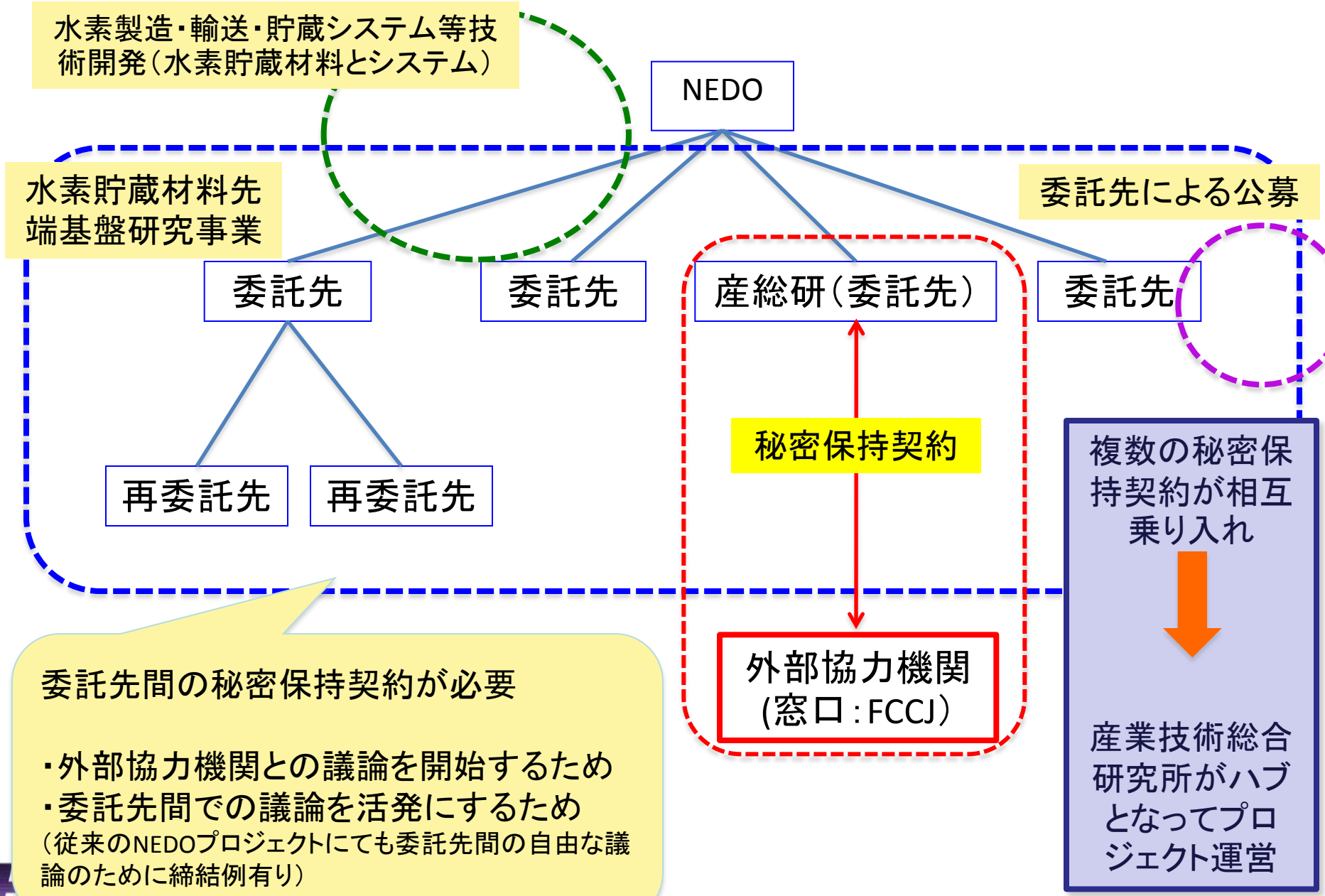
HYDRO
STAR

＜実験・解析技術、計算科学＞
多様なIn-Situ測定技術等
X線回折、中性子散乱、...

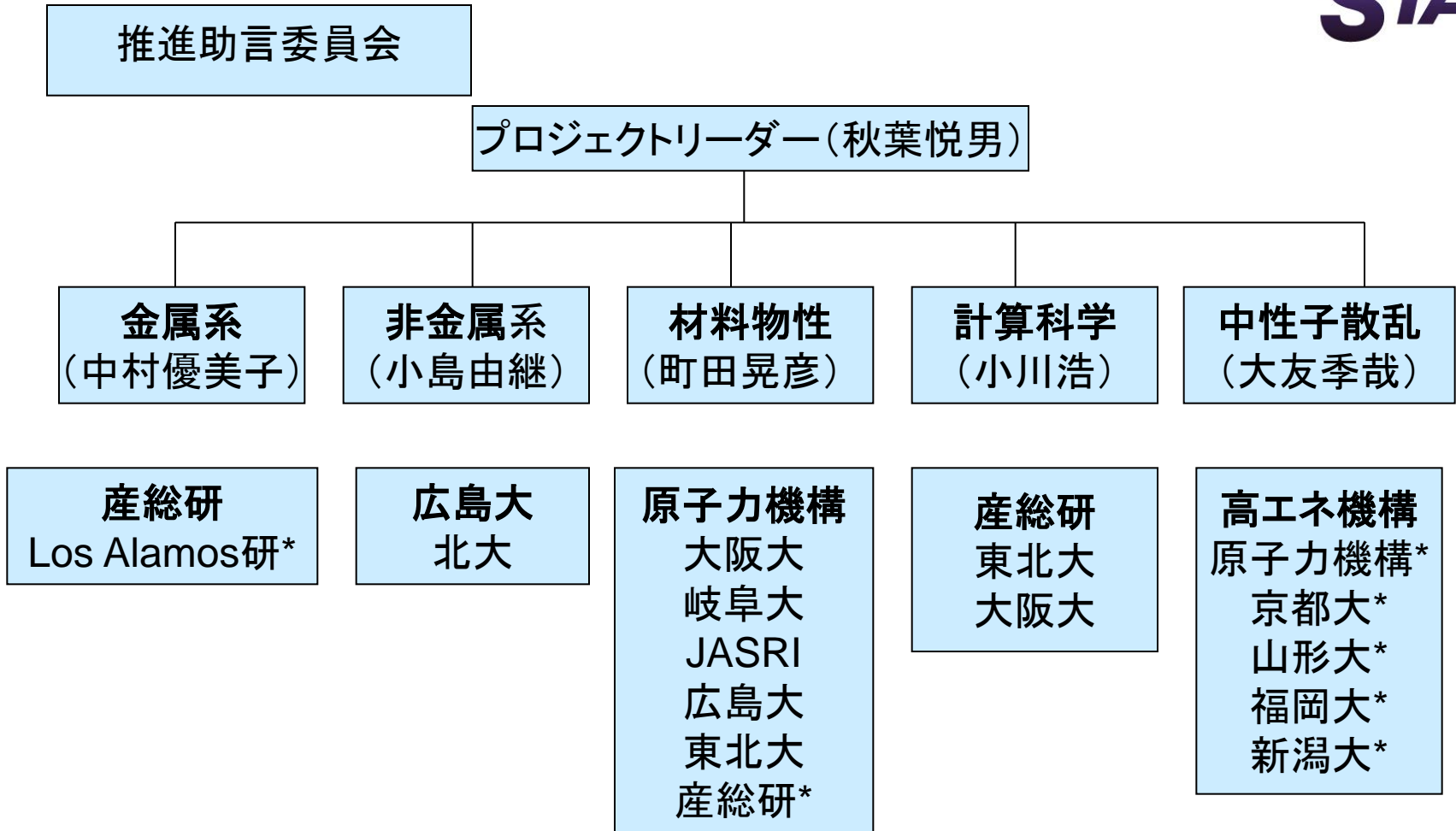
事例

- ・水素貯蔵技術関連WGとの合同会議
- ・高圧合成に関するAll Japan会議
- ・スピルオーバー炭素の共同研究

STAR



運営体制

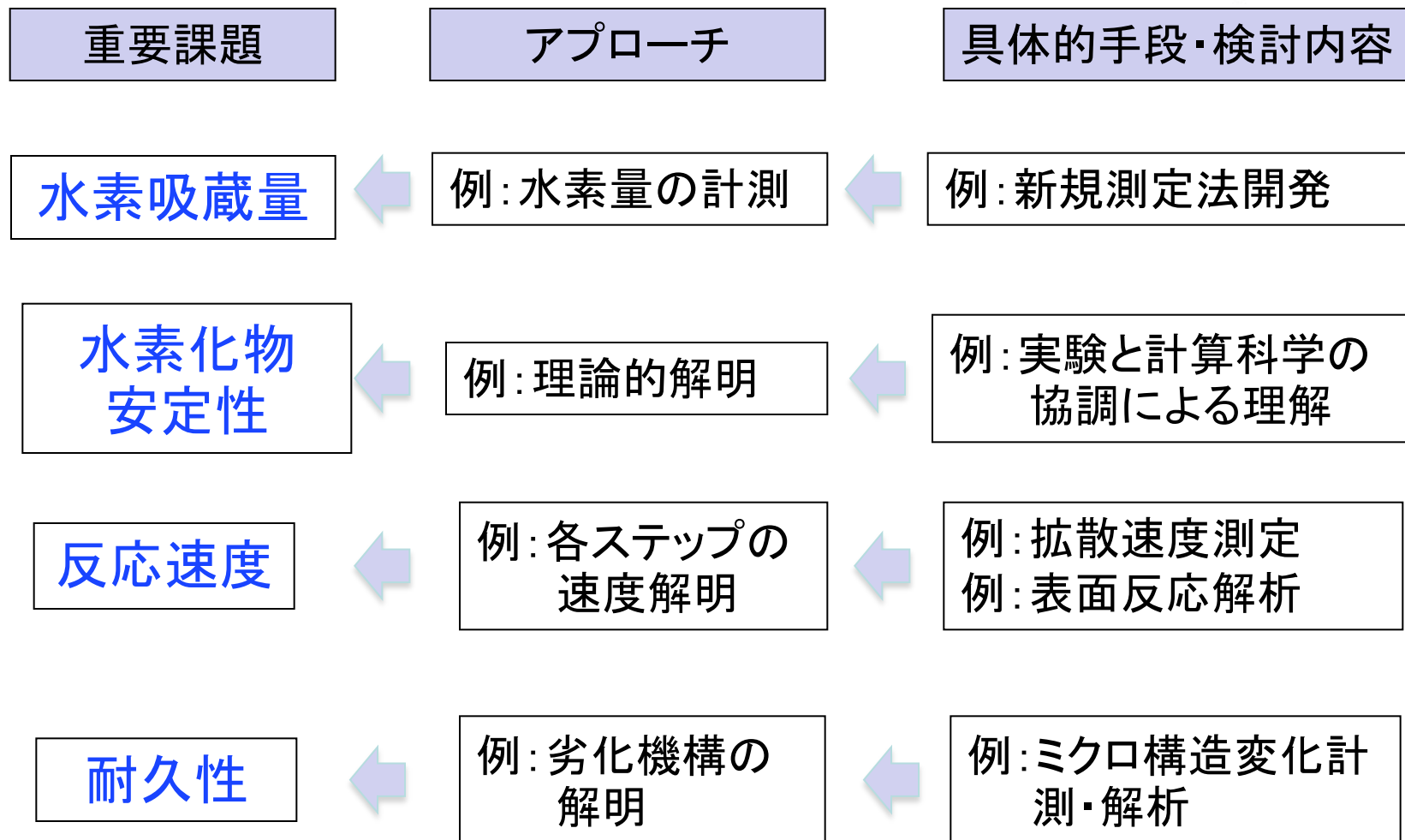


*再委託

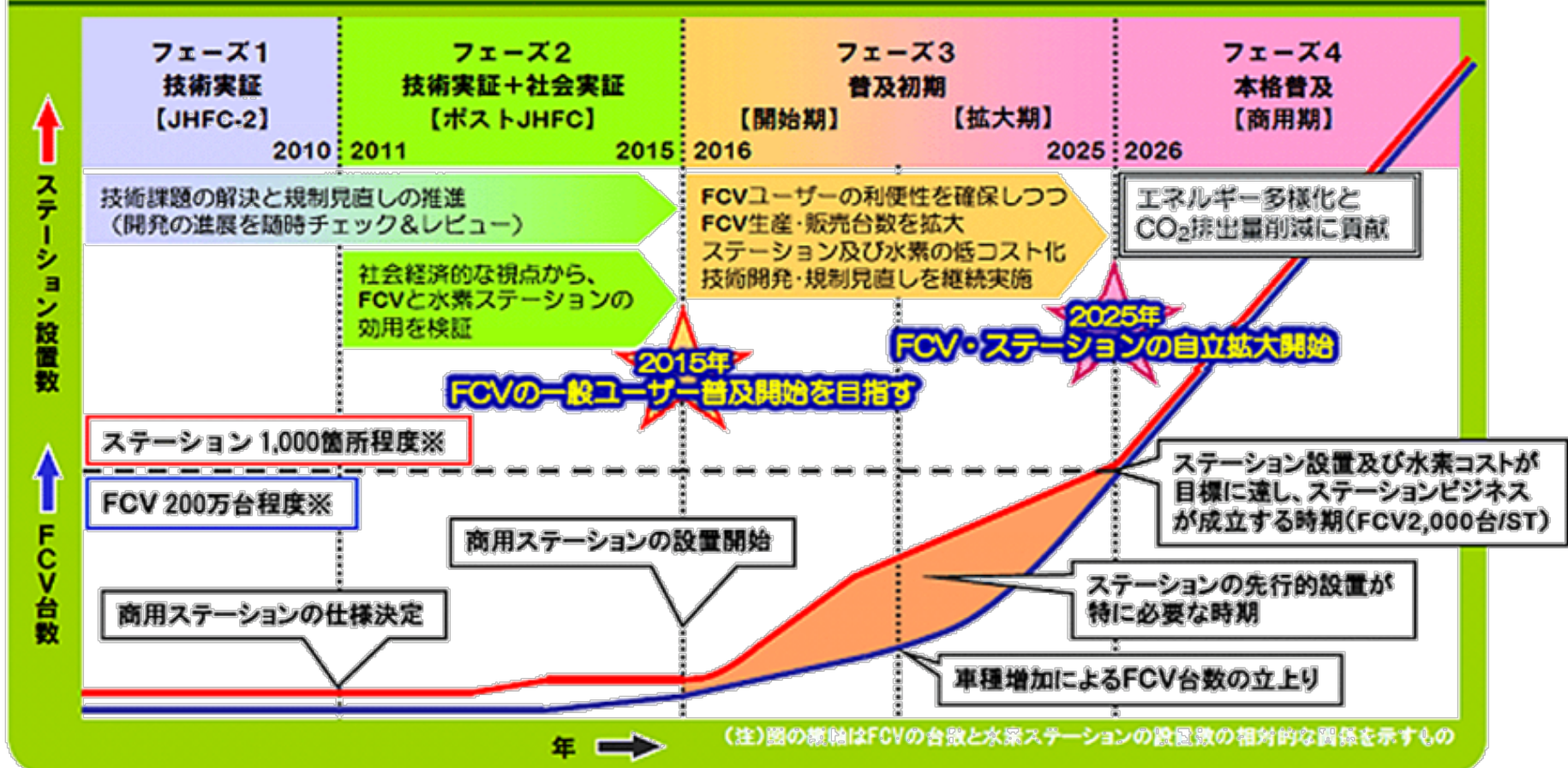
本事業における最終目標へのアプローチの手法



高性能水素貯蔵材料

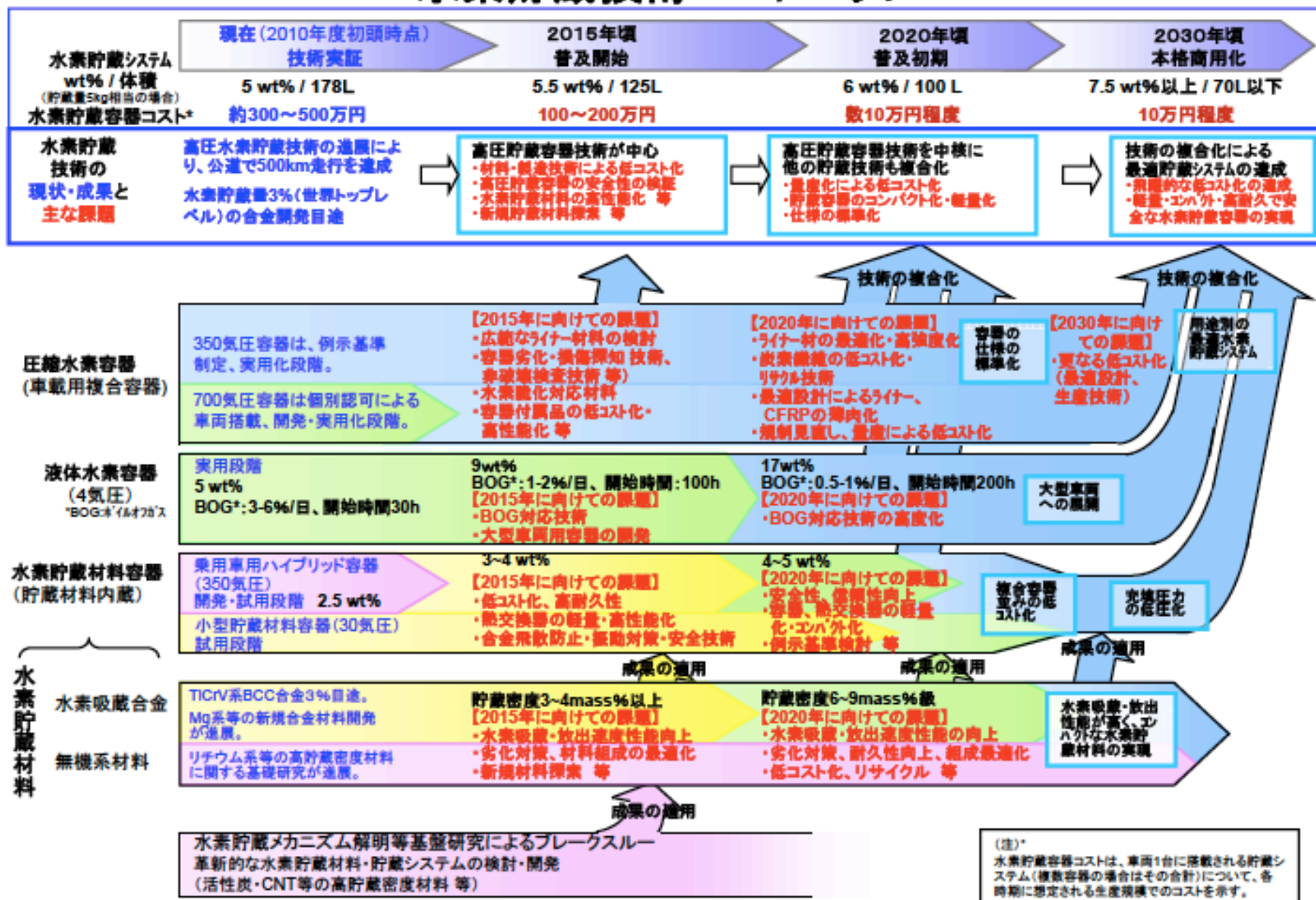


FCVと水素ステーションの普及に向けたシナリオ



2015年時点は圧縮水素を用いるが理想の技術ではない
大量生産・広範な普及の時期、現行技術はそのまま使えるか？

水素貯蔵技術ロードマップ



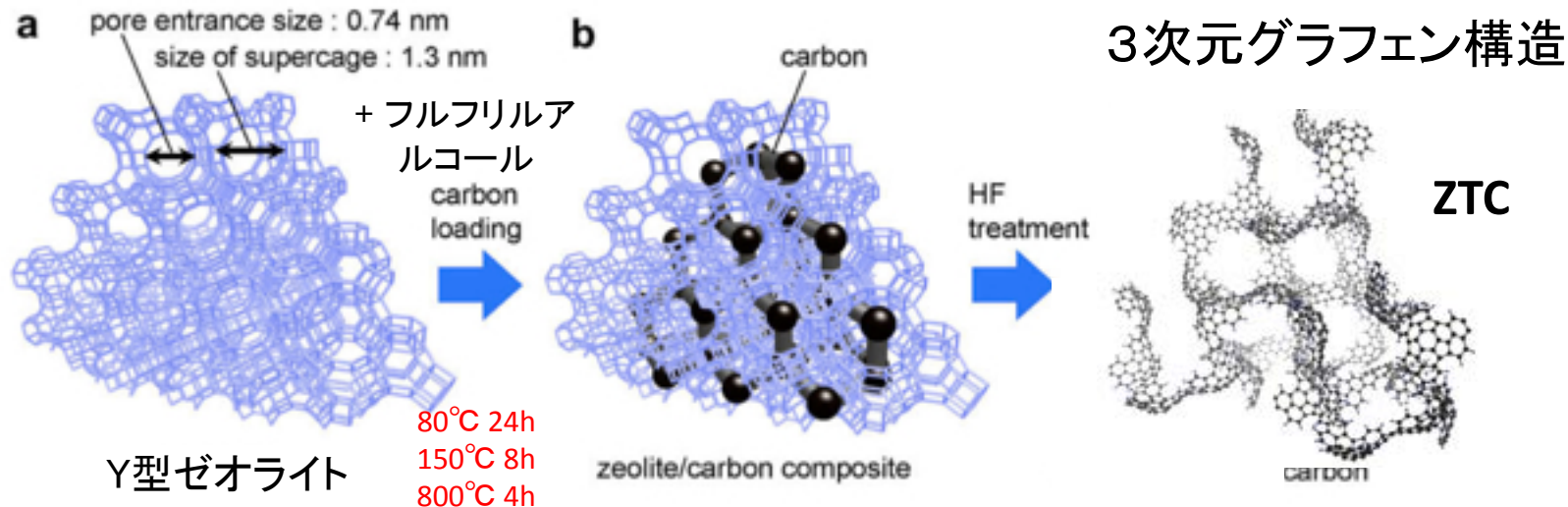
(注)*
水素貯蔵容器コストは、車両1台に搭載される貯蔵システム (複合容器の場合はその合計) について、各時期に想定される生産規模でのコストを示す。

最近の成果

- 計算科学
- 材料物性

ZTCによる水素貯蔵

ZTC = Zeolite-Templated Carbon (ゼオライト鋳型炭素)
世界が注目の室温で水素を大量吸蔵できる炭素系材料

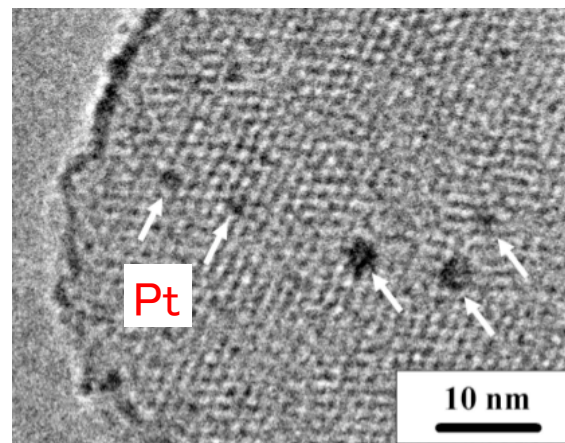


比表面積 約3,600 m²/g

水素貯蔵能

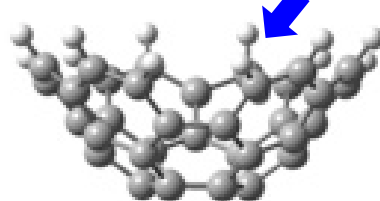
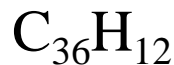
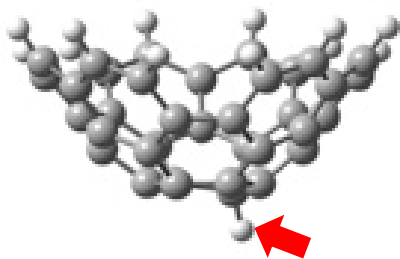
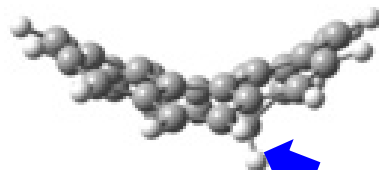
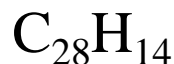
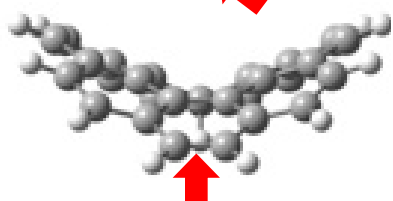
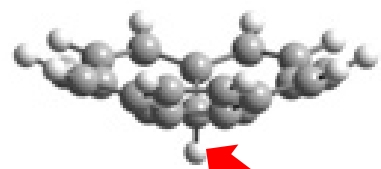
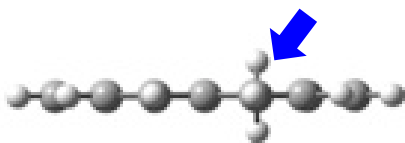
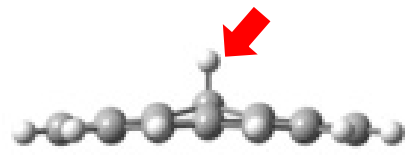
2.2 wt%H₂ 室温, 34 MPa

更なる向上が金属の添加で可能



西原ら(2009)

湾曲した炭素平面のどこに 水素が吸着するか？

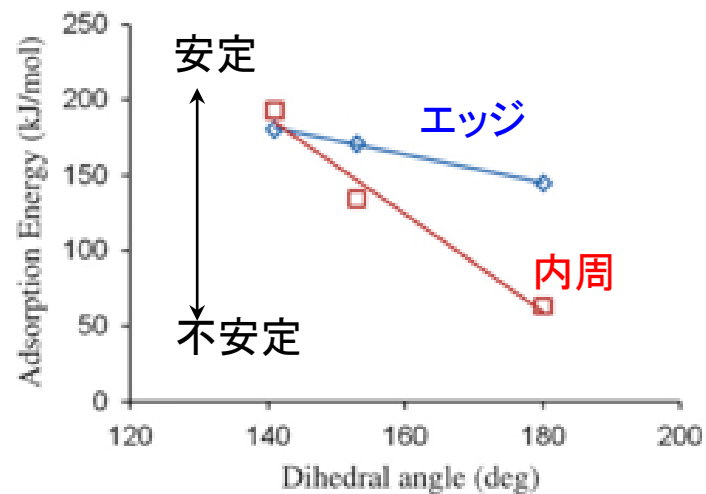


内周

水素位置

エッジ

	E_{ad} (kJ/mol)	
	center	edge
$\text{C}_{24}\text{H}_{12}$	63.5	<u>144.9</u>
$\text{C}_{20}\text{H}_{10}$	151.3	<u>171.1</u>
$\text{C}_{28}\text{H}_{14}$	134.1	<u>167.4</u>
$\text{C}_{36}\text{H}_{12}$	<u>193.1</u>	180.6

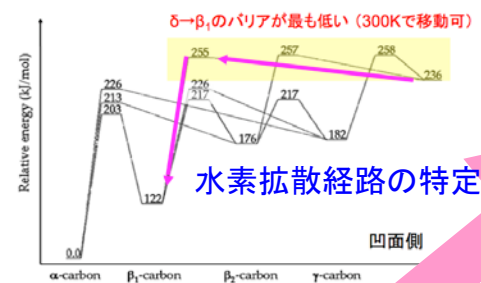
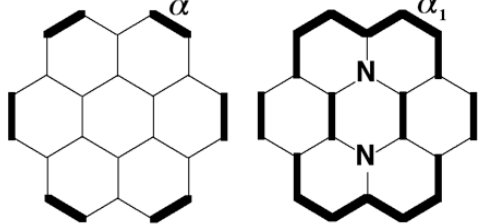


ZTC高性能化への指針

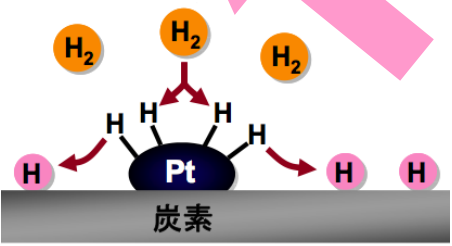
貯蔵量up

劇的向上
の手法提案

窒素置換による吸着サイト・エネルギーの制御

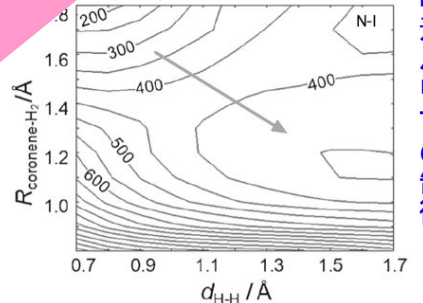
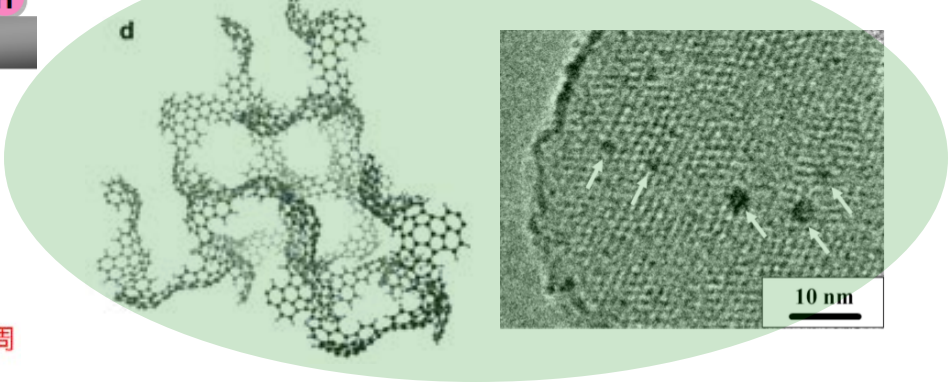


反応速度up

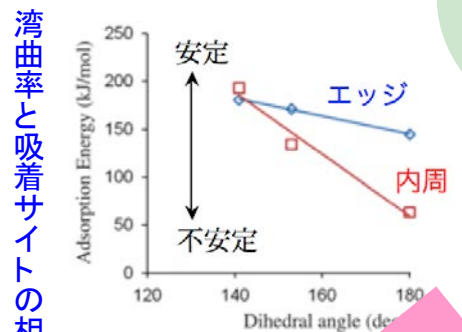


スピルオーバー水素貯蔵法

ZTC
2.2 wt% H₂ at 室温, 34 MPa



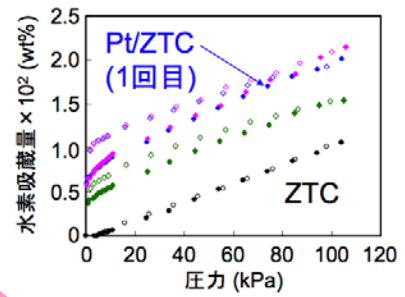
解離吸着バリアの制御



安定性up

これまでに得られた指針

- 【計算】
- 湾曲率の増大とともに水素の吸着エネルギーが増大する。
 - 非エッジ部への窒素置換によりエッジ部での吸着エネルギーが増大する。
 - 特定サイト間の水素拡散は室温でも起こる。
 - 水素(H)より重水素(D)の方が表面拡散が起こりにくい。
- 【実験】
- スピルオーバー水素吸蔵量は温度上昇(0°C→50°C)で増大する。
 - 減圧+加熱(150°C)で水素は完全に放出される。
 - 水素(H)より重水素(D)の方が多く吸蔵され、放出されにくい。



繰り返し吸放出特性

耐久性up

SPring-8等を活用した先端計測技術の開発 とその実証

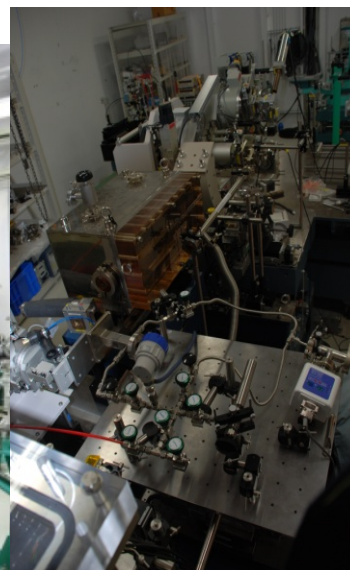


BL14B1



金属水素化物
希土類水素化物
遷移金属水素化物
BCC構造合金

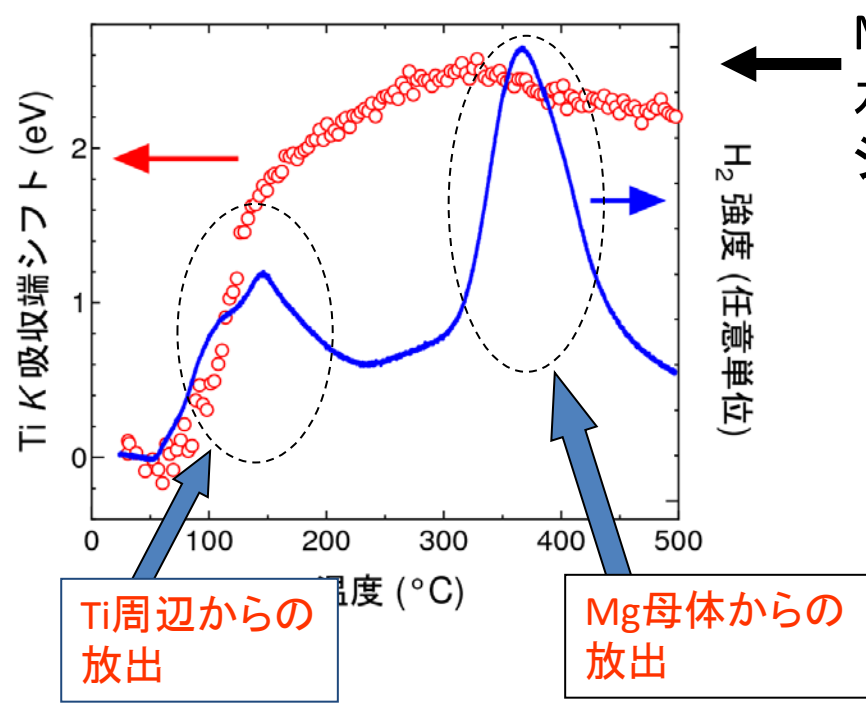
BL11XU



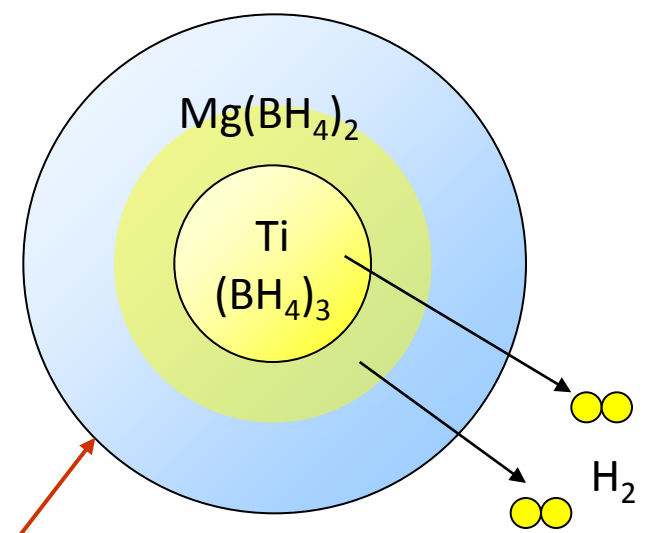
雰囲気制御NMR装置

軽元素水素化物
アルミ水素化物
アミド化合物
ボロン化合物

ボロン化合物の高性能化



Mg(BH₄)₂ + TiCl₃ 10 mol%の
水素放出曲線とTi K吸収端
シフト



- 水素放出と局所構造変化との「その場同時連続」観察
- 加えたTiとMg(BH₄)₂よりTi(BH₄)₃構造が形成
 - Tiは周辺のMg(BH₄)₂も巻き込んで、低温で水素放出
置換金属原子の遠距離触媒効果
 - × TiB₂形成により「触媒効果」が低下

ボロン化合物系触媒の開発指針

遷移金属との複合ボロハイドライド形成による水素放出特性の制御

- 遠距離効果を持つ「金属触媒」の探索
→低温水素放出量の増加
 複数異種元素の添加
- ホウ素化されない「金属触媒」の探索
→水素吸収、放出反応のサイクル化
 中間安定状態の制御

成果

論文数 285報

(Nature Materials に投稿中、投稿準備中を含む)

海外の有名出版社より成果を書籍として出版準備中

プレス発表 5件

クリーンな水素エネルギー社会実現へ向けた材料開発へ指針

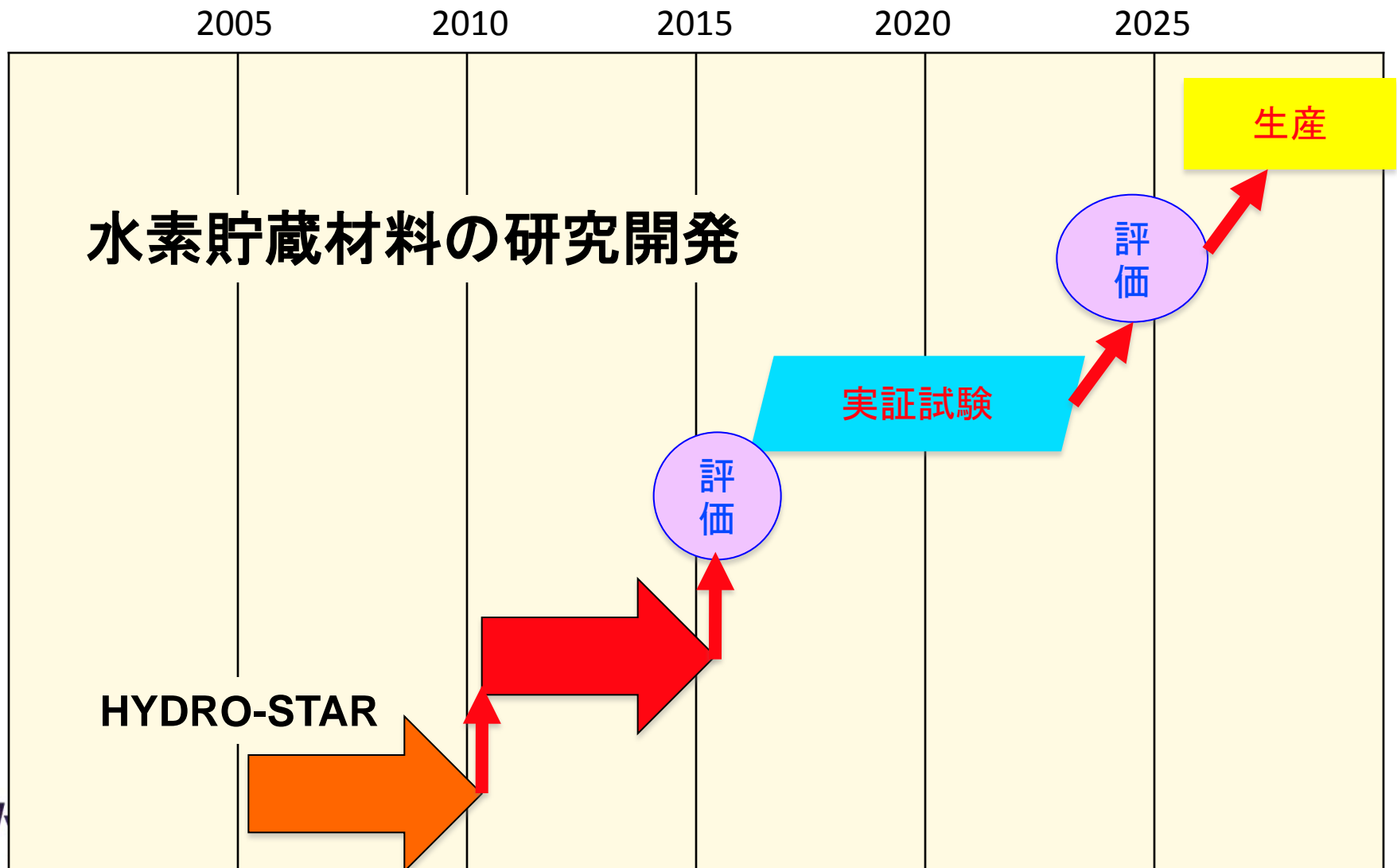
ー水素とアルミニウムの直接反応によるアルミニウム水素化物の合成に成功ー

日本原子力機構 平成20年10月20日 など

テレビ放映 3件

「J-PARC高強度全散乱装置の完成式典」 (平成21年6月2日) など

燃料電池自動車の大量生産を目指して



まとめ

水素貯蔵材料先端基盤研究事業の成果の御報告

- 高性能水素貯蔵材料の開発指針
- 高性能水素貯蔵材料開発に不可欠なツール開発

成果を利用した高性能水素貯蔵材料実現の道筋