

金属系水素貯蔵材料の 基礎研究

中村 優美子

委託先

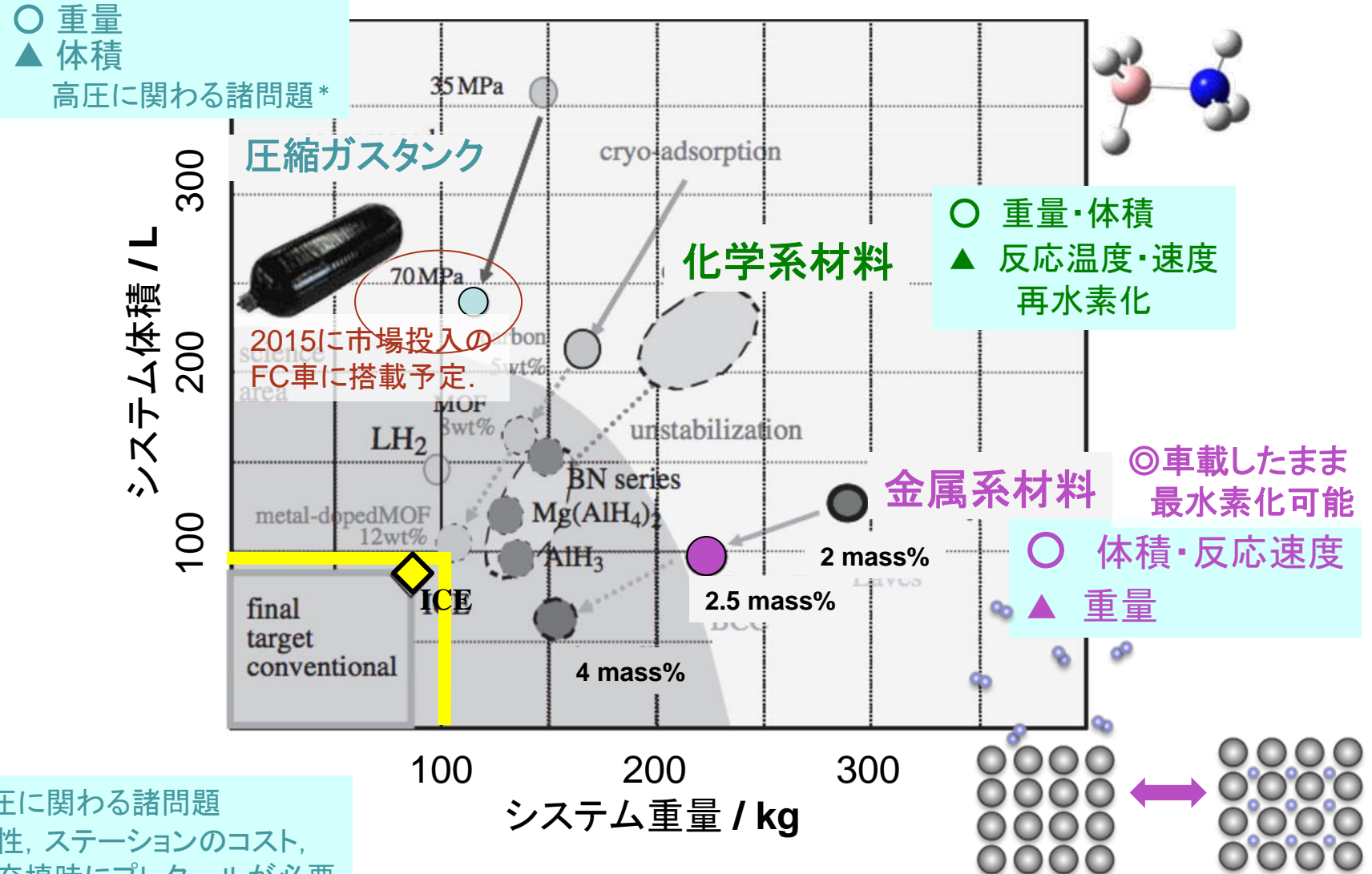
産業技術総合研究所

再委託先

ロスアラモス国立研究所

5kgの水素を貯蔵するためのシステム重量・体積

K. Hirose, Phil. Trans. R. Soc. A (2010)に掲載の図をもとに加筆



*)高圧に関わる諸問題
安全性, ステーションのコスト,
水素充填時にプレクールが必要

NEDO殿からの質問 (2011年2月)

- [1] それぞれが研究対象としている材料を利用した「水素貯蔵、輸送システム」の実用形態のイメージ
- [2] その実用化イメージ実現の際に要求される材料特性
- [3] 現状の当該材料に存在する課題の列挙
- [4] 列挙された課題を解決するステップと時期、および解決策 (アイデア)
- [5] 課題解決に対する現在の研究の位置づけ

[1]それぞれが研究対象としている材料を利用した 「水素貯蔵、輸送システム」の実用形態のイメージ

研究対象:

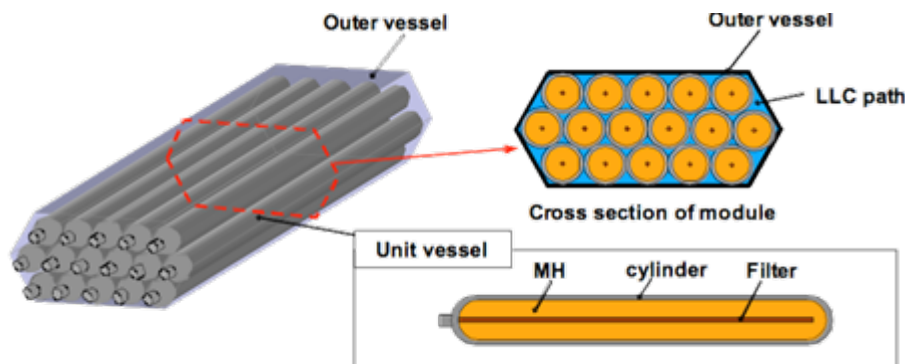
金属系水素貯蔵材料(金属間化合物型(ラーベス相合金, 積層合金),
固溶体型合金(Ti, V系))

実用形態のイメージ: (プロジェクトの目的上, ここでは車載のみを想定)

合金材料を圧力容器に充填したものを自動車に搭載.

水素充填は, **15~20MPa**またはそれ以下(*)の圧縮ガスを, 容器を**空冷**または**水冷**しながら**数分で充填**.

自動車走行時は, 燃料電池の廃熱(**約80°C**)を容器に供給して水素を放出させる. 1度の充填で500 km以上を走行(=水素**5 kg**を貯蔵)



Mori et al. MH2008
Iceland, Jun. 2008

Figure 1. Multi-cylinder Hydrogen-absorbing Alloy Tank.

TOYOTAから報告されている水素貯蔵合金容器の例

[2] その実用化イメージ実現の際に要求される材料特性

- 1) 貯蔵密度: 重量あたり5%, 体積あたり50g/L以上
(→ 5 kgの水素を100kg, 100Lに貯蔵)
- 2) 水素吸蔵時の温度・圧力: 25°C, 15~20MPa
(水冷, 金属製容器を想定)
- 3) 水素放出時の温度・圧力: 80°C, 0.2 MPa
(FCの作動条件に依存; より高温の廃熱が供給されればより高い温度を設定可能)
- 4) 反応速度: 全貯蔵量を10分以下で吸蔵
(反応熱の効率的な除去がさらに大事, これはエンジニアリング的に解決すべき課題と認識)
- 5) 吸蔵・放出の繰り返し特性: 500回程度性能維持
(週1回の充填で10年間に相当; ただし, 数年に1回メンテナンスや再生処理を施すことができれば, 200-300回程度のもので可.)

[3] 現状の当該材料に存在する課題の列挙

- a) 重量あたり貯蔵密度を上げる(すべての合金系について)
- b) 繰返し特性を上げる(一部の合金系を除いて未達)
- c) 吸蔵速度を上げる(合金系によっては未達)
- d) 初期活性化(合金系により改良の余地あり)
- e) コストの低減 (すべての合金系について)

[4*] 列挙された課題を解決する解決策(アイデア)

- a) 材料中の水素占有サイトが多くなるような局所構造・結晶構造を見出す。
この構造を軽い金属元素を含んだ組成で実現する方策を探索する。
- b) 劣化の主要因と考えられる格子欠陥の種類・構造と導入メカニズムについて明らかにする。この欠陥の導入を抑制する方策を、構造・導入機構の観点から探索する。
- c) 速度に関わる因子とメカニズムを明らかにする(たとえば水素の拡散速度など)。

[5] 課題解決に対する現在の研究の位置づけ

代表的な材料について、a,b,cの観点から性能向上の方策を導出し、望ましい材料を設計するための指針を提示する。

水素吸蔵特性の理解・反応機構の解明から開発指針へ

【解析すべき構造・性質】

【解明すべき現象】

【指針を得る水素化特性】

水素吸蔵・放出時の
結晶格子の変化
水素の位置・局所構造

X線・中性子

水素の格子間位置への占有
(サイトの種類と占有率)

水素吸蔵量

水素吸蔵・放出の
圧力・温度特性

P-C特性

水素化物相生成のエネルギー
吸蔵・放出のヒステリシス

水素化物の安定性
(使用圧力・温度範囲)

水素吸蔵・放出時に
結晶格子に導入される
欠陥の種類・量など

TEM

陽電子

格子欠陥の導入・蓄積
材料中に残存する水素

繰り返し耐久性

水素の存在状態と
拡散挙動

NMR

金属中での水素の拡散
表面での水素の反応

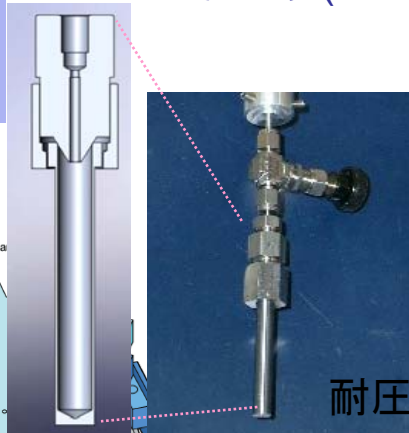
反応速度

高性能水素貯蔵材料

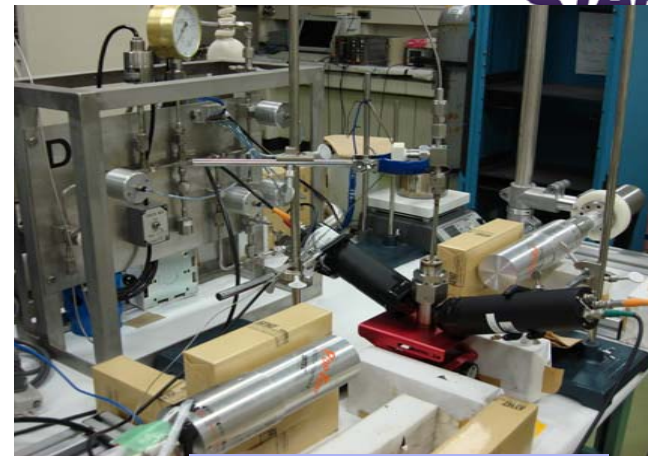
構造解析技術の確立に向けた手法開発

その場(In situ)測定を中心に

In situ
中性子回折・全散乱



耐圧ホルダ



In situ 陽電子消滅

↑
格子欠陥の種類と量; 欠陥周りの構造



透過型電子顕微鏡

水素雰囲気ホルダ

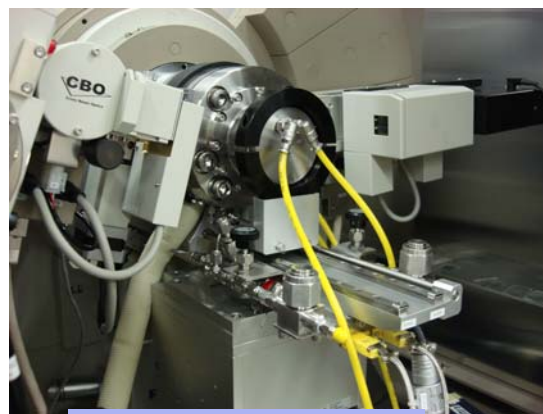
格子欠陥・微細構造

中性子

試料

水素の位置・局所構造

ロスアラモス研
NPDF



In situ X線回折

結晶構造、格子歪み

水素の存在状態と拡散挙動

In situ 固体NMR



水素貯蔵量・安定性に関する知見および指針案

◆ Mg含有ラーベス相合金 (AB_2 系)

(Mg,RE)Ni₂合金, (Mg,Ca)Ni₂合金

Mgを含み, 常温付近で可逆的に水素化できる材料として注目

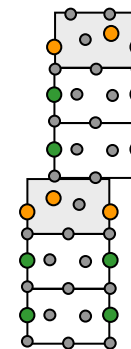
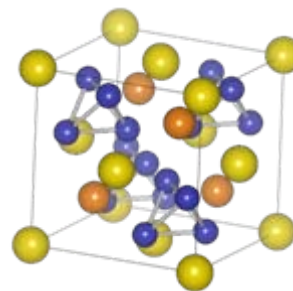
Mg/RE比, REとCaの違いによって, 水素化物の構造が異なる(→ 水素のサイトが異なる)

Mg周りのサイトに着目して局所構造を解析中

X線・中性子回折法, 全散乱・PDF法

【結晶構造(金属格子の変化・水素位置)】

【局所構造】



◆ 積層型合金 ($AB_2 + AB_5$ 型)

La-Ni系, La-Mg-Ni系, Ca-Mg-Ni系合金

積層構造の効果により, 単一セルの合金より多くの水素の占有を実現可能

A元素の一部置換により, 積層する2種類のセル中の水素の分布が変わり, 同時に水素吸蔵特性も大きく変化(P-C曲線のプラトーが2段→1段, 残存水素の低減など)

水素貯蔵量・安定性に関する指針案

AB_2 系・積層型合金において、水素の占有位置・占有量を変えるには、

A元素(の一部)を変えることが効果的*

積層構造をつくることにより、単体合金より優れた特性を創出。2つのセルの水素占有量と安定性を制御

既知合金以外の積層構造をつくれなにか？

*) 水素の局所構造に関する指針を検討中

繰り返し耐久性に関する知見および指針案

◆ 希土類系合金 (LaNi₅系) 金属間化合物の代表例として

最初の水素吸蔵時に、格子欠陥が導入される

欠陥の種類は、転位と空孔

- ・転位は合金相と水素化物相のミスフィットにより生成
- ・空孔は不連続な格子膨張に起因し、Niサイトに生成

劣化の速い組成では、初期から欠陥濃度が高く、サイクルとともに欠陥が蓄積する傾向

量論比が5より大きい場合は、放出時に空孔が回復
→ 過剰なNi原子を貯める局所サイトの形成か

◆ V金属, Ti,V系固溶体合金(BCC型)

サイクルに伴う有効水素移動量の減少は、
残存水素量増加と最大吸蔵量減少の両方に起因

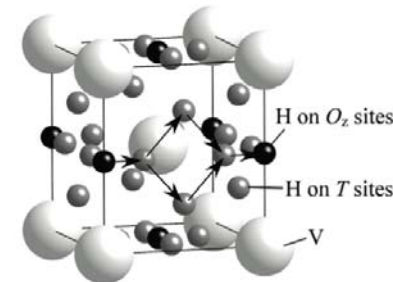
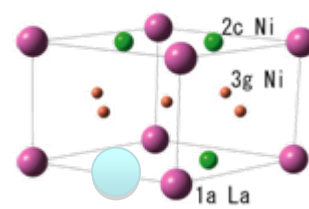
残存水素の一部は空孔と結合

局所的な元素分布の乱れ・結晶子の微細化が、
2水素化物の一部未生成や残存水素の安定化に影響している可能性

X線・中性子回折 【格子歪み・局所構造】

陽電子消滅法 【格子欠陥】

電子顕微鏡観察 【微細構造・格子欠陥】



繰り返し特性向上のための指針案

空孔の生成量を抑制して、残存水素量を低減

空孔生成時の余剰原子を貯めるような局所サイトをつくり、空孔を回復する仕組みにより蓄積を抑制

微細な水素化物を生成させることにより、ミスフィットによる転位形成を抑制

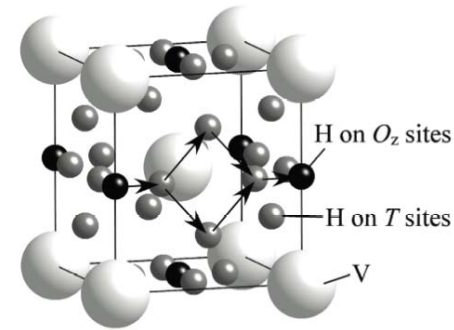
◆ V系固溶体合金(BCC型)

V金属 および $V_{1-x}Mo_x$ 合金

VIにMoを添加することにより, 1水素化物の水素占有サイトの一部が八面体位置から四面体位置に移動

それに伴い, 拡散の活性化エネルギーも著しく減少し, 拡散速度が向上

固体NMR 【水素のサイト・拡散】



◆ 錯体型化合物 (金属系ではないが, 固体NMR法の適用性検討として実施)

アルカリ ボロハイドライド, $M(BH_4)_n$

アルカリボロハイドライド(添加物なし)について, 水素の運動の温度変化を測定

→ 融点まで運動モード(回転運動のみ)に変化なし
水素拡散につながる運動はみられず

反応速度向上のための指針案

固溶体合金への添加元素を選択し、水素占有位置のシフトにより拡散速度を向上

ボロハイドライドの放出温度(分解温度)を下げるには、融点を下げるような元素の選択が必要

もしくは、添加物等により、 BH_4 間での水素交換等水素拡散につながるモードを創出