

貴金属を使わずにアルミニウムと 鉄の合金で水素を蓄える

量子科学技術研究開発機構 量子ビーム科学部門
関西光科学研究所 放射光科学研究センター
高圧・応力科学研究グループ
グループリーダー 齋藤 寛之

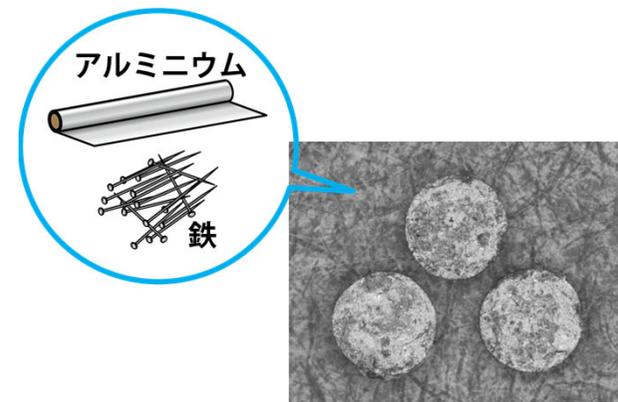
新技術の概要

量研の独自技術により、従来の水素化物探索指針に従わない「**難水素化金属のみから構成される水素化物**」を実現

貴金属を使わずに水素を蓄える技術

半世紀にわたる水素化物研究の歴史上にも類が無い研究成果

アルミニウムと鉄からなる合金を約7万気圧の高圧水素下に置くと合金が**水素を取り込み**、金属水素化物を生成することを明らかにした。



水素を取り込んだアルミニウム鉄合金

さらに、合金表面の改質などにより**常用圧付近**（数十気圧）でもこの合金による**水素取り込みが実現できる可能性**が高いことが示された。

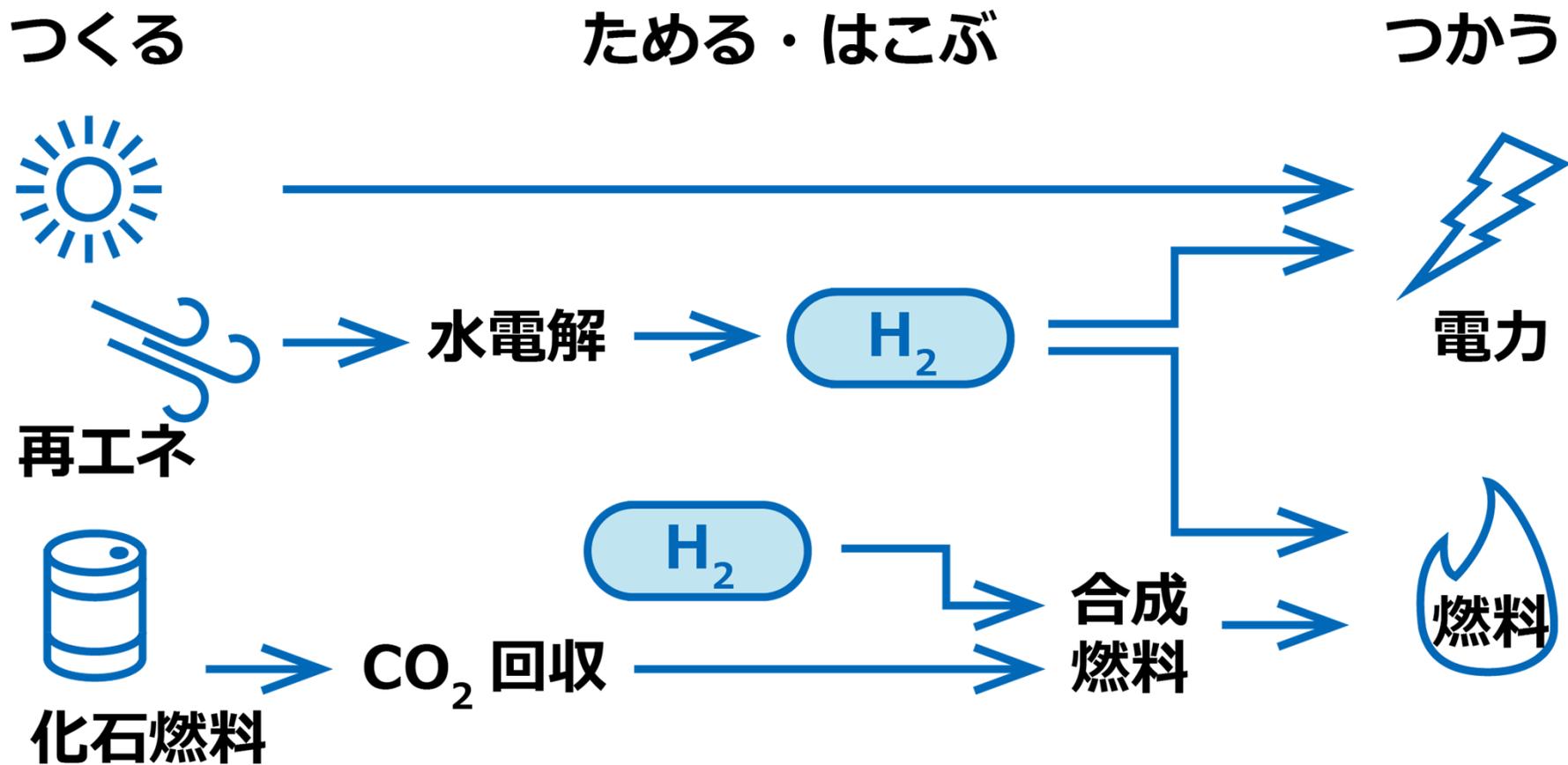


持続可能な社会実現に貢献

本日の発表のアウトライン

- 背景 – 水素吸蔵合金
- 従来技術とその問題点
- 課題解決のための量研の技術
- 新技術の特徴・従来技術との比較
 - 高温高圧下でのアルミニウム鉄合金の水素化
 - 常圧での水素放出
 - 常圧近傍での水素吸蔵の可能性
 - アルミニウム鉄合金水素化物の安定化機構
 - 新技術のまとめ
- 想定される用途
- 実用化に向けた課題
- 企業への期待

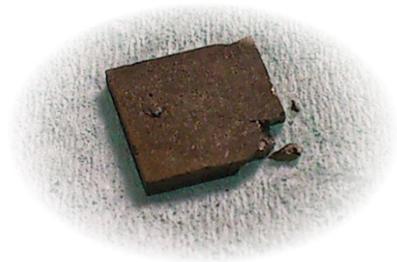
カーボンニュートラル社会と水素



さまざまなエネルギー利用形態において
エネルギー媒体としての水素が重要な役割を果たす

水素の貯蔵と水素吸蔵合金

気体でかさばる、爆発性がある、水素脆化を引き起こす
水素をどのように貯蔵するか？

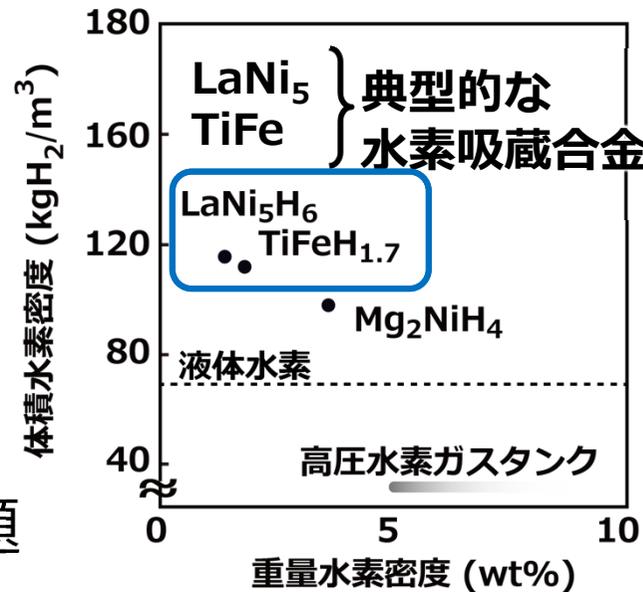


- 体積水素密度が液体水素と同程度
- 固体で水素を貯蔵



- 重量とコストに課題

水素吸蔵合金



【要求特性】

コストが最重要

- LaNi₅やTiFeと同程度の水素密度
(~2 wt%, 100 kgH₂/m³)
- 10気圧・100℃程度以下で水素吸放出可
- 100回以上のサイクル特性
- 合金作製が低コスト（低融点など）
- 消防法非適用……

従来の水素吸蔵合金探索指針

高重量・高価

水素と反応しやすい金属と
反応しにくい金属を
組み合わせる

水素化し易い金属

水素化し難い金属
(難水素化金属)

Li	Be												B
Na	Mg												Al
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	

サンシャイン計画などの国家プロジェクトのもと、精力的な材料探索研究が進められ、常圧付近で水素吸放出可能な材料や、水素吸蔵合金を利用したNi-MH電池が実用化にされている
軽量な金属の組み合わせはほぼ調べ尽くされている



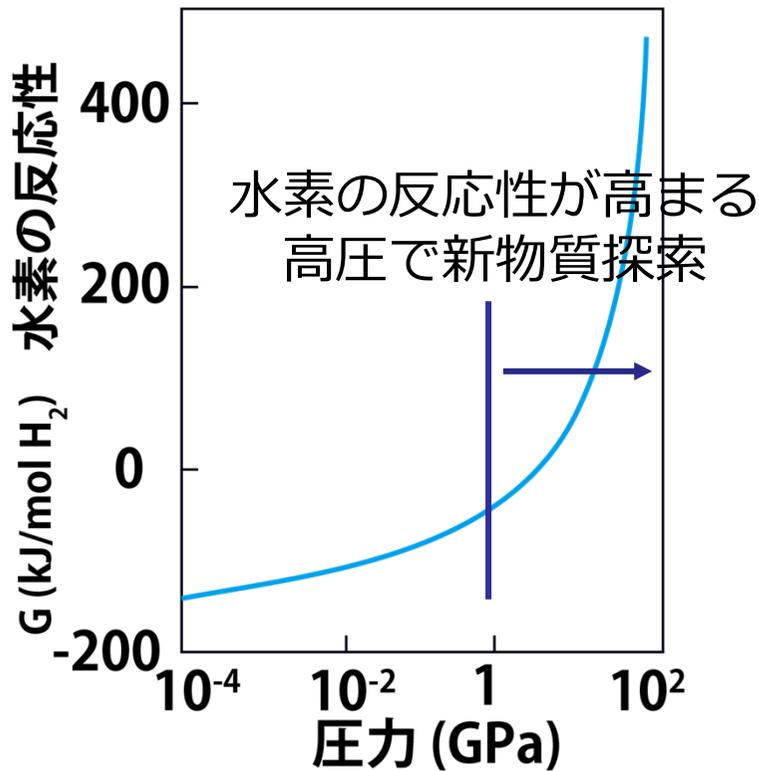
- 中国では元素添加や置換による水素吸蔵合金の高性能化が近年強力に進められている
- 欧州・日本でもコンプレッサー用途など新たな水素吸蔵合金の利用形態が注目されてきている

さらなる材料開発からの課題解決は困難？

量研の技術：高圧水素化(1)

難水素化金属のみから構成される合金で水素吸蔵

半世紀にわたる水素化物研究の新たな展開：**量研の強力な独自技術**

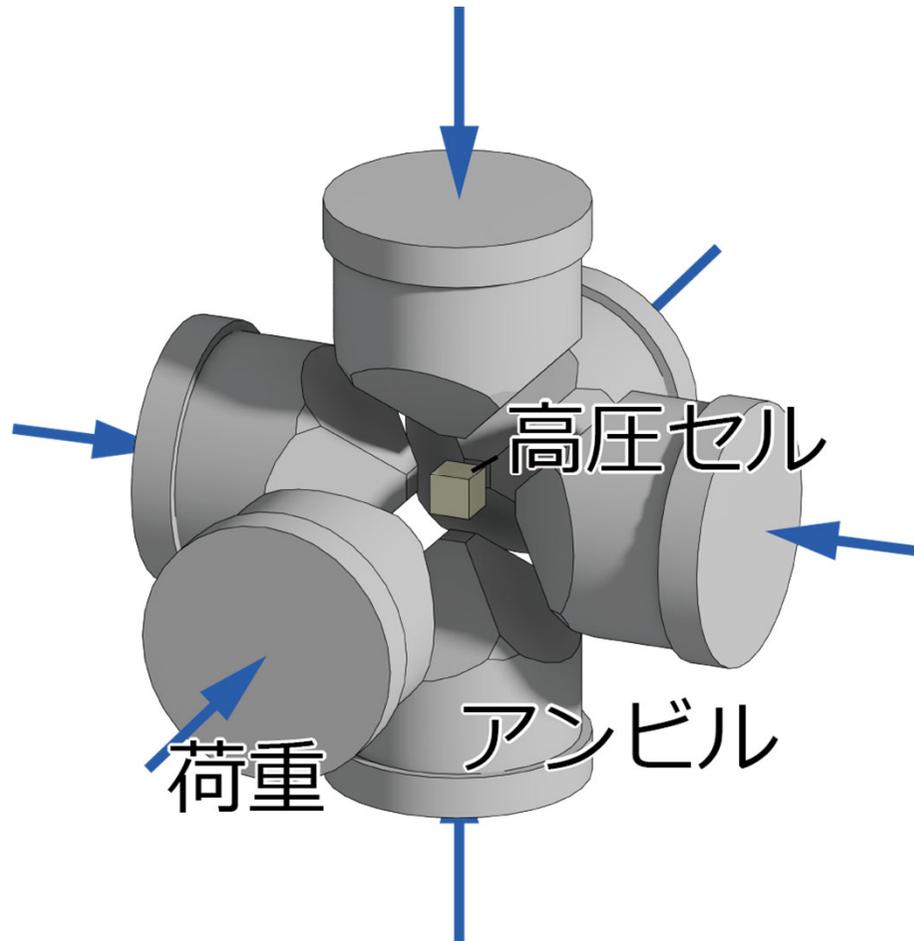


水素の化学ポテンシャル
Fukai (2005).

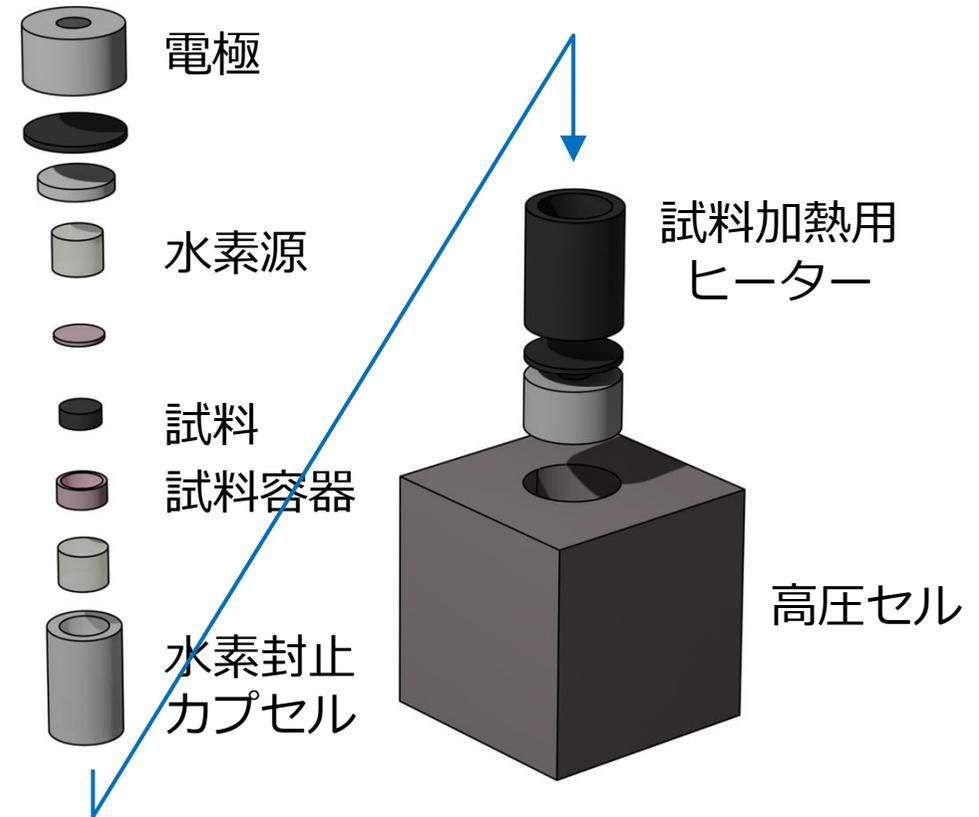


- ✓ 軽量安価な金属の代表格
- ✗ 水素親和性が極めて低い
- ✓ 安価な金属が選択可能
- ✗ 水素親和性が低い

量研の技術： 高压水素化(2)



試料を含む立方体圧力媒体を六方向からピストン (=アンビル) で等方的に圧縮

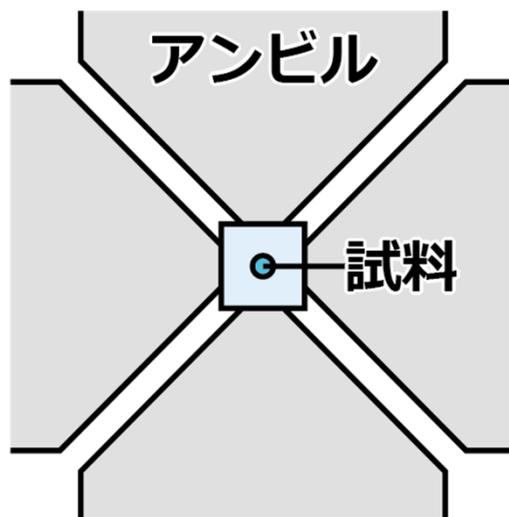


- 内部水素源から高压下、約600°Cで水素発生
- 発生した水素を水素封止カプセルで閉じ込め金属の高温高压水素化を実現

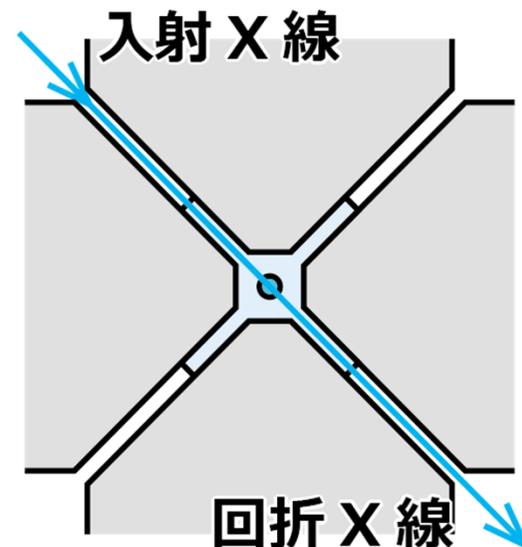
量研の技術：放射光その場観察

上面図

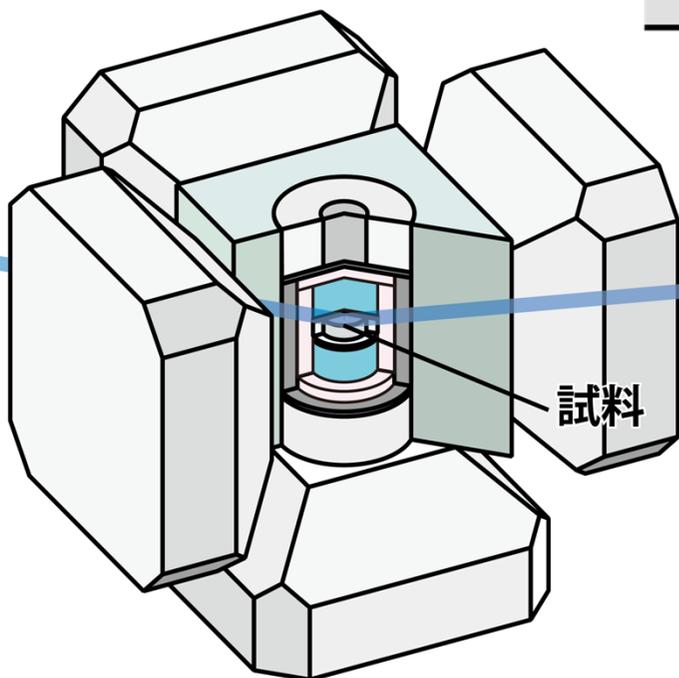
加圧前



加圧後



放射光 X 線



回折 X 線

高温高圧下の反応を
大型放射光施設SPring-8で
その場観察

→ 放射光で見ながら物質探索

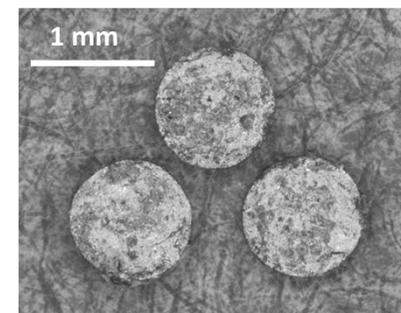
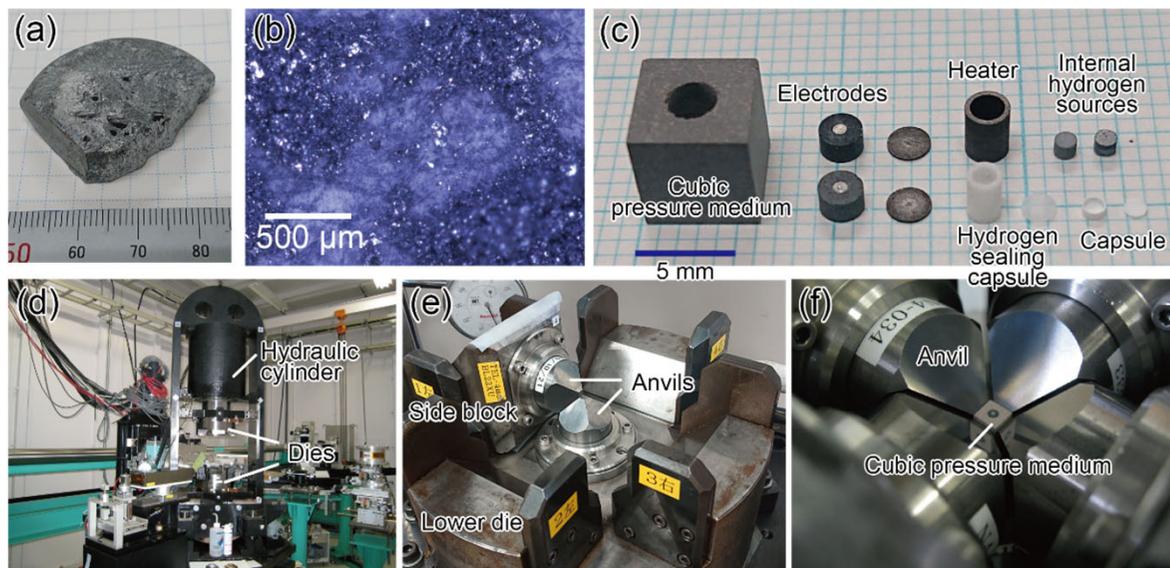
新技術の特徴・従来技術との比較

- 従来、水素吸蔵材の探索は「水素化し易い金属と、し難い金属を組み合わせる」という手法が用いられてきた。
- しかしながら**水素化し易い金属の多くが高価な金属**であって合金の低コスト化の妨げになってきた。
- 本開発は従来の探索手法に反し、**水素化し難い金属の組み合わせ**で構成される**アルミニウム-鉄合金による水素取り込みを実現**したものの。
- Mg-Ni系、Fe-Ti系に次ぐ**水素吸蔵材の低コスト化**が期待される。

高温高压水素化実験の手順

- 出発物質： $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ 合金小片(アーク炉にて作製)
- 9万気圧まで加圧、 750°C で水素流体中に保持
- 水素化後、室温まで降温、常圧まで脱圧
- 反応過程を放射光その場観察
- 常圧下に回収された試料を各種分析

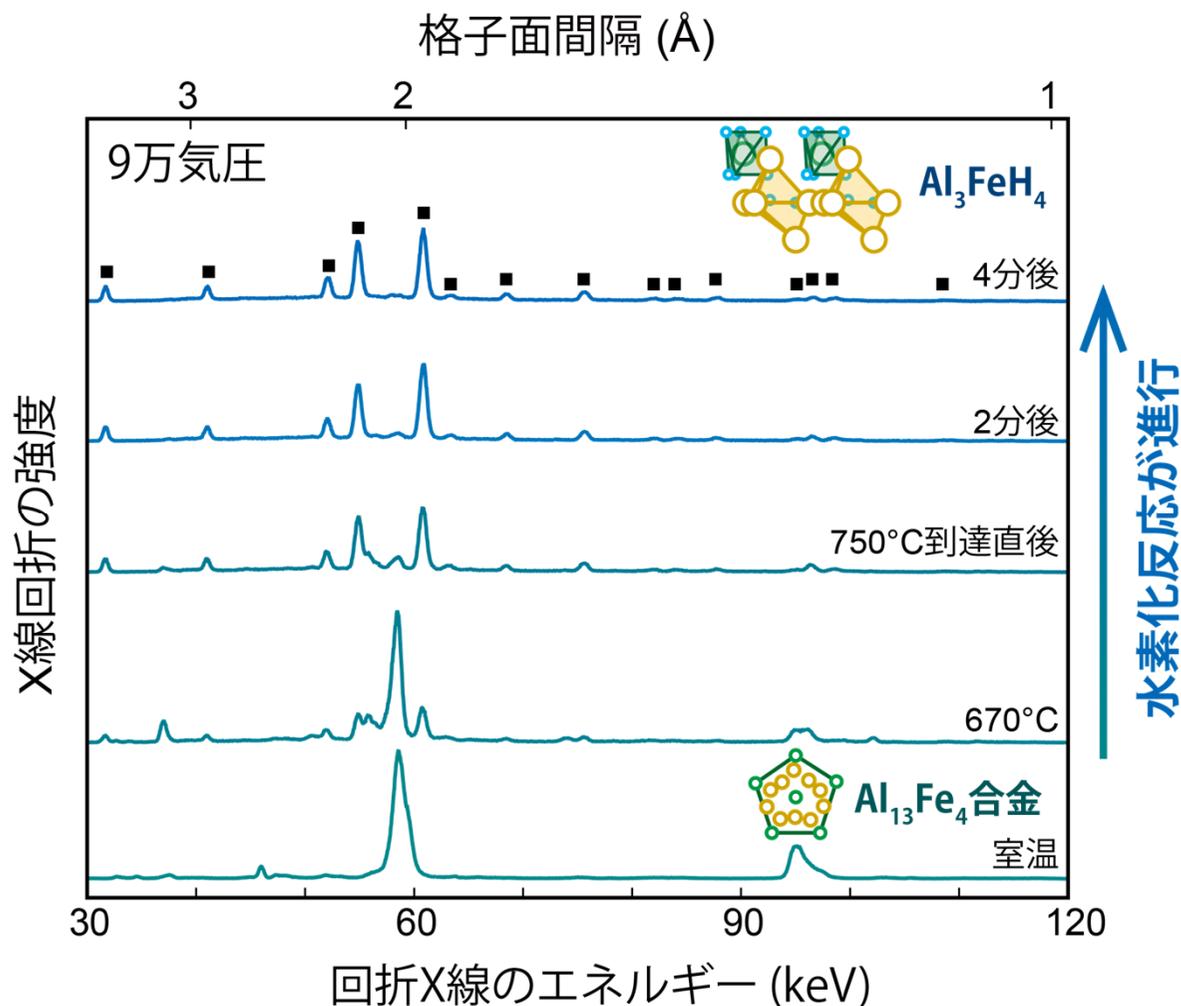
- 金属原料は3N程度の試薬レベル
- 不純物の影響などは未調査



回収試料

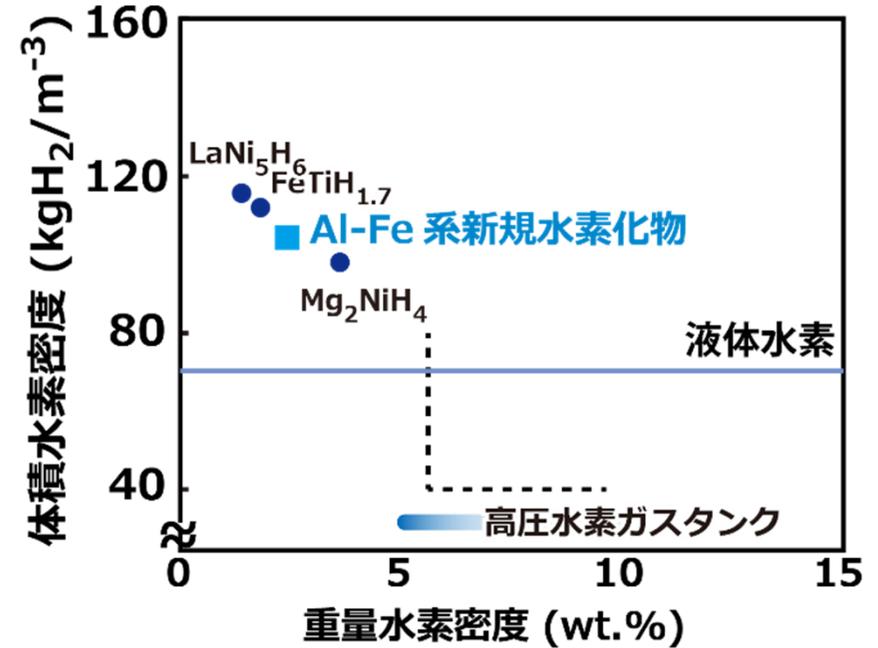
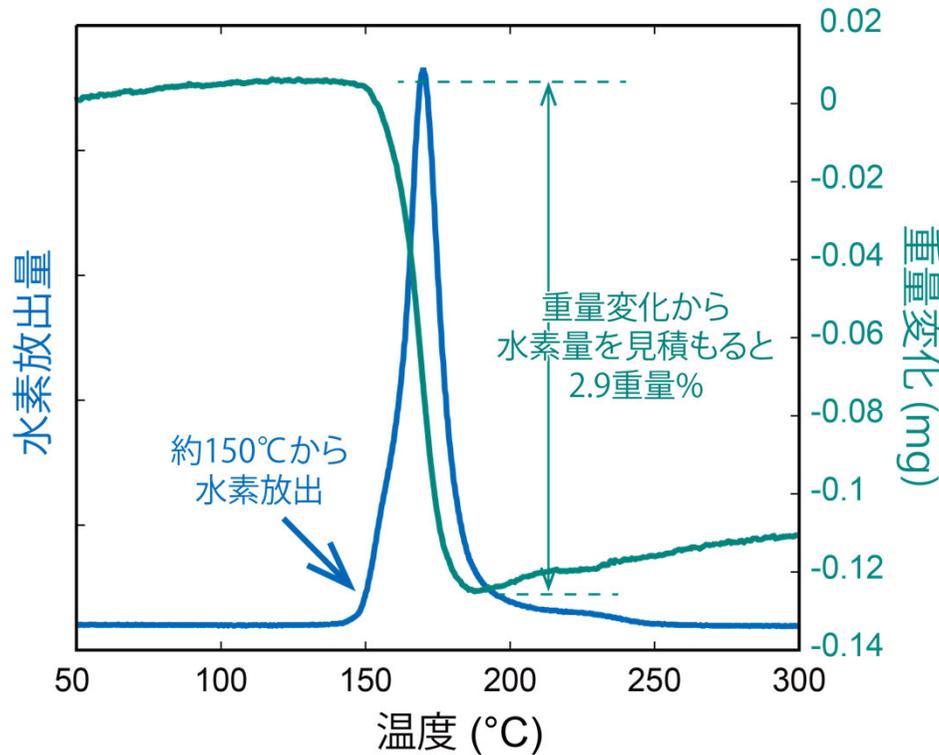
出発物質、高圧セルパーツと高圧装置の写真

水素化反応の放射光その場観察



9万気圧, 750°Cの温度圧力条件下で
 $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ 合金が水素化し、新規水素化物 Al_3FeH_4 を形成することを発見

水素放出温度・吸蔵量

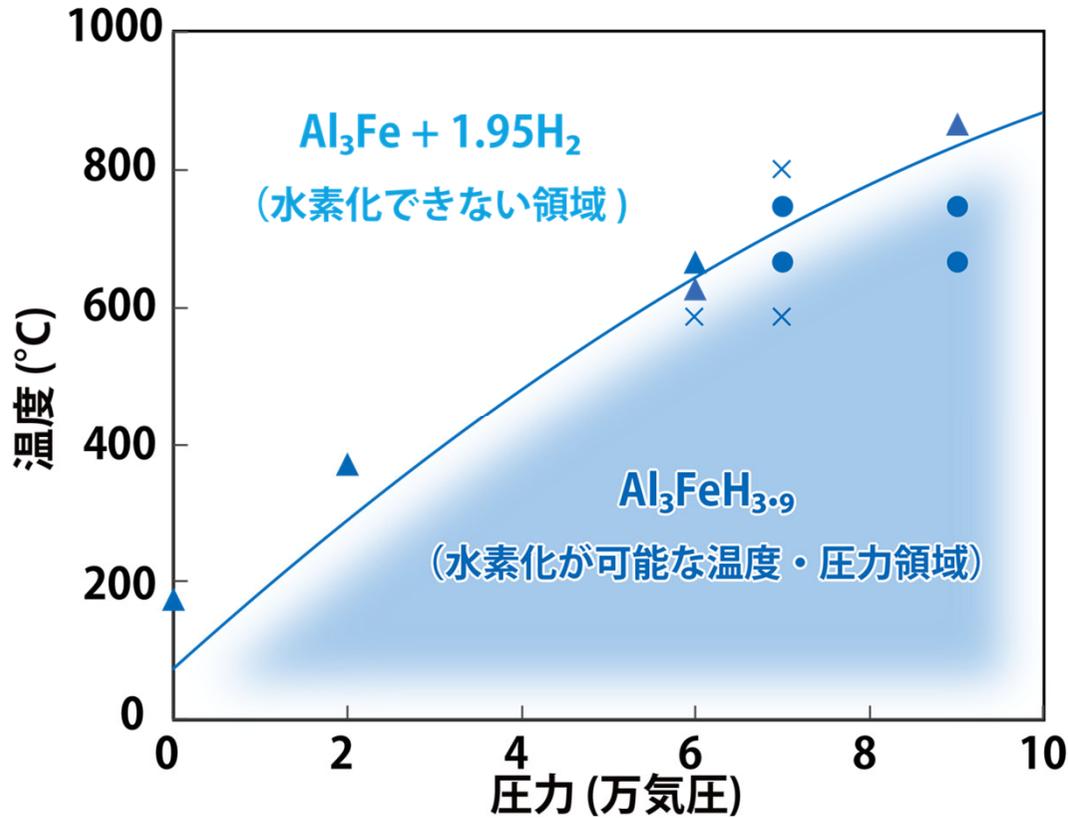


合成されたAl₃FeH₄は大気圧下に取り出すことができ、約150℃以上で水素を放出

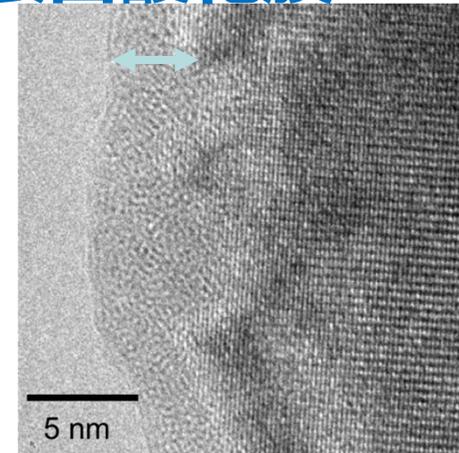
水素量は2.9重量%

→LaNi₅ (1.4重量%)やTiFe(1.9重量%) と同等のレベル

水素吸蔵に必要な圧力



表面酸化膜



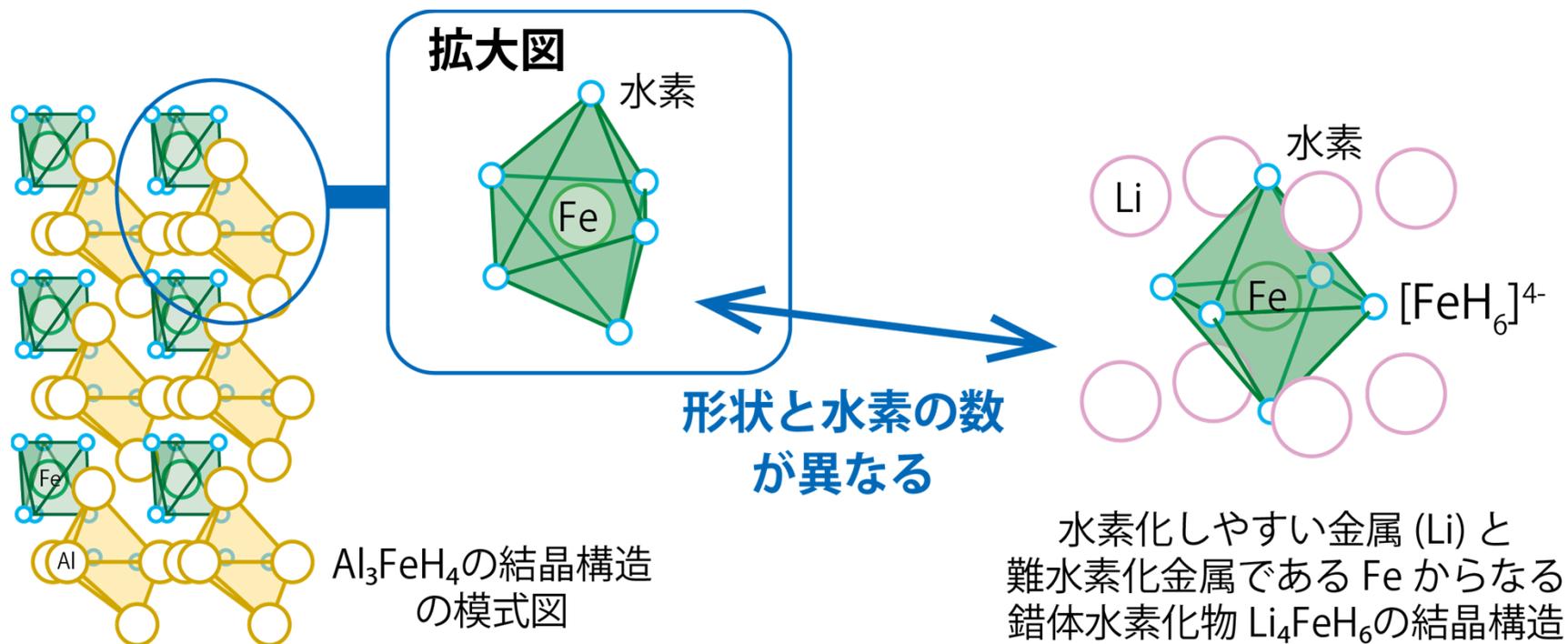
$\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ 合金の表面

(1) Al_3FeH_4 は常温常圧で熱力学的に安定

(2) 高い熱力学的安定性

→ どのようなメカニズムで水素化物が安定化しているのか？

水素化物の安定化メカニズム

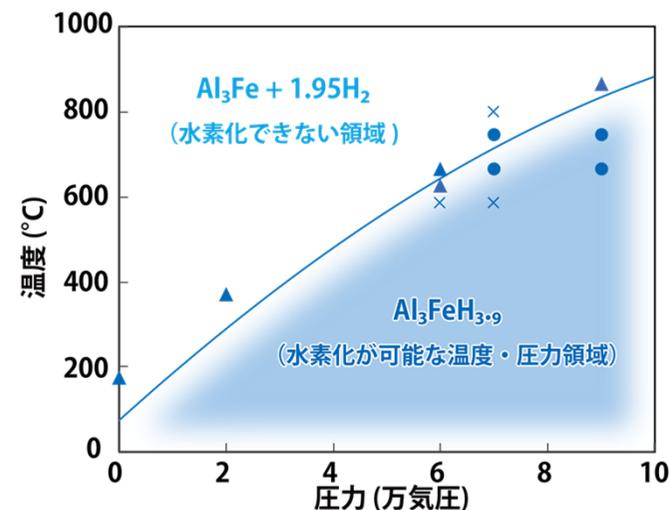
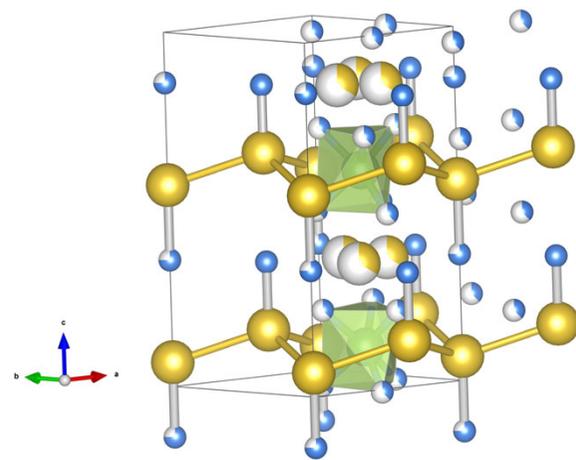


Feまわりの水素は、 $[\text{FeH}_6]^{4-}$ 錯イオンに類似の構造ユニット
ただし、水素サイトは1/3の部分占有

中間的な構造ユニットが特異な構造を安定化させている可能性

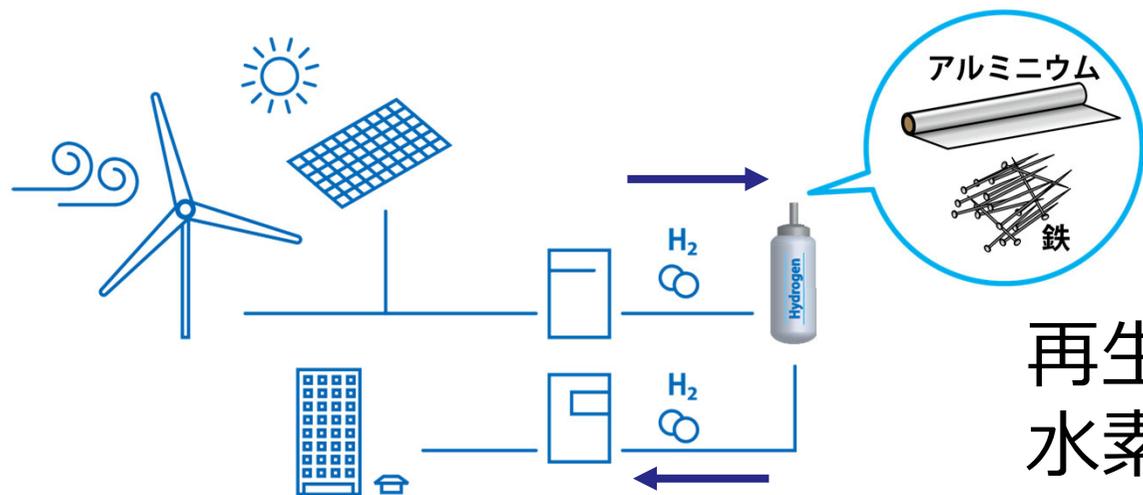
アルミニウム鉄合金水素化物のまとめ

- Al-Fe合金新規水素化物を得ることに成功
- $[\text{FeH}_2]$ 中間体などの特異な構造ユニットが水素化物を安定化している可能性
- 熱力学的には常圧近傍でも水素化反応が進行する可能性が高い



想定される用途(1)

- 材料コスト低下が見込めるので、既存の水素吸蔵合金を置き換えることのメリットが大きいと考えられる。
- 定置型の水素吸蔵システムやフォークリフトの水素吸蔵システムなど



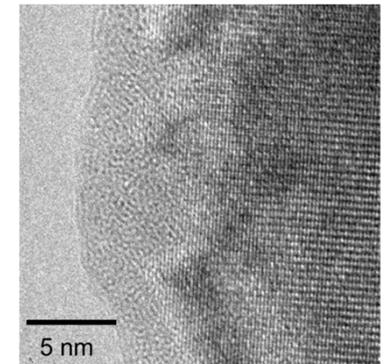
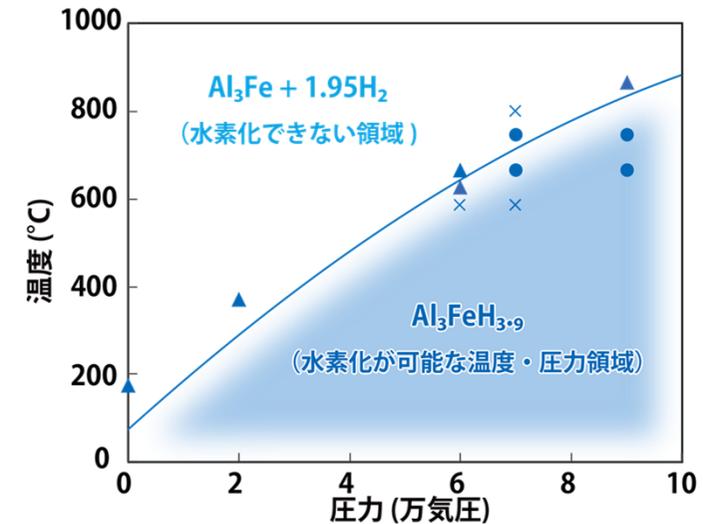
再生可能エネルギーを利用した
水素エネルギー利用システム

想定される用途(2)

- 大幅なコスト削減の可能性も有しているため、現在想定されていないような水素貯蔵としての利用方法もありえる
- 研究開発現場での安価で安全な水素貯蔵
- 局地での水素運搬など

実用化に向けた課題

- 現在は合金に水素を吸蔵させるために7万気圧の超高压が必要
- 熱力学的には常圧近傍で水素吸蔵可能
- 実用化に向けて、水素吸蔵圧力を低減することが最優先
- 水素化できる試料量が1回あたり1 mg程度
- 圧力低減後に量産技術を検討
- 消防法非適用とできるかなど、水素吸蔵合金への要求性能の達成



企業への期待

- **水素化圧力低減を中心とする基礎研究**を共同研究で進めさせていただきたい
 - 高圧や放射光など特殊技術は量研が担当
 - 金属材料の一般的な評価や、表面酸化膜の分析などの知見を有する企業を想定
- 水素化圧力低減実現後、**実用化までのギャップを埋める応用研究（試料の量産など）**を共同で進めさせていただきたい
- コスト削減効果の試算（原料価格、原料の入手しやすさ、合金作製コスト）・企業ニーズ予測などでご協力いただきたい
- 水素吸蔵材料開発に興味を持つ企業との**意見交換**をさせていただきたい

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : 水素吸蔵材、水素化水素吸蔵材の製造方法および水素吸蔵合金の製造方法
- 出願番号 : 特願2018-094658
- 出願人 : 国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構
- 発明者 : 齋藤 寛之、谷上 真惟、森本 勝太、綿貫 徹

お問い合わせ先

国立研究開発法人

量子科学技術研究開発機構

イノベーションセンターまでお願いいたします。

T E L 043-206-3146 (共同研究)

T E L 043-206-3027 (ライセンス)

F A X 043-206-4061

e-mail innov-prom1@qst.go.jp (共同研究)

e-mail chizai@qst.go.jp (ライセンス)

ご清聴ありがとうございました