

# 水素関連の取り組みについて

1. 社会事情と水素展望
2. 水素貯蔵合金の概要
3. RMM法によるMg系複合化合金

2008年9月26日(金)

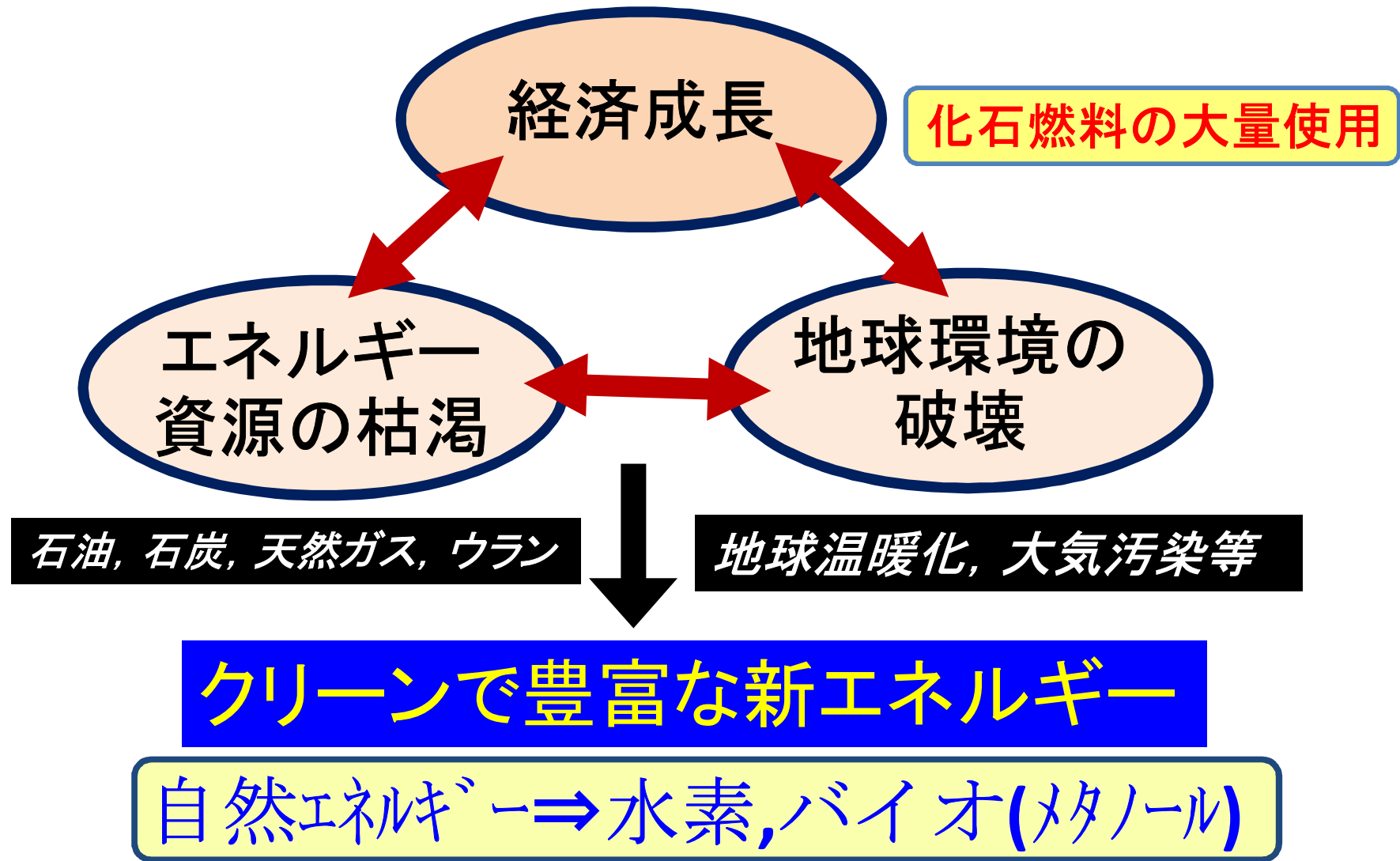
九州共立大学工学部 教授

総合研究所長

宮 入 嘉 夫

# 1 社会事情と水素展望

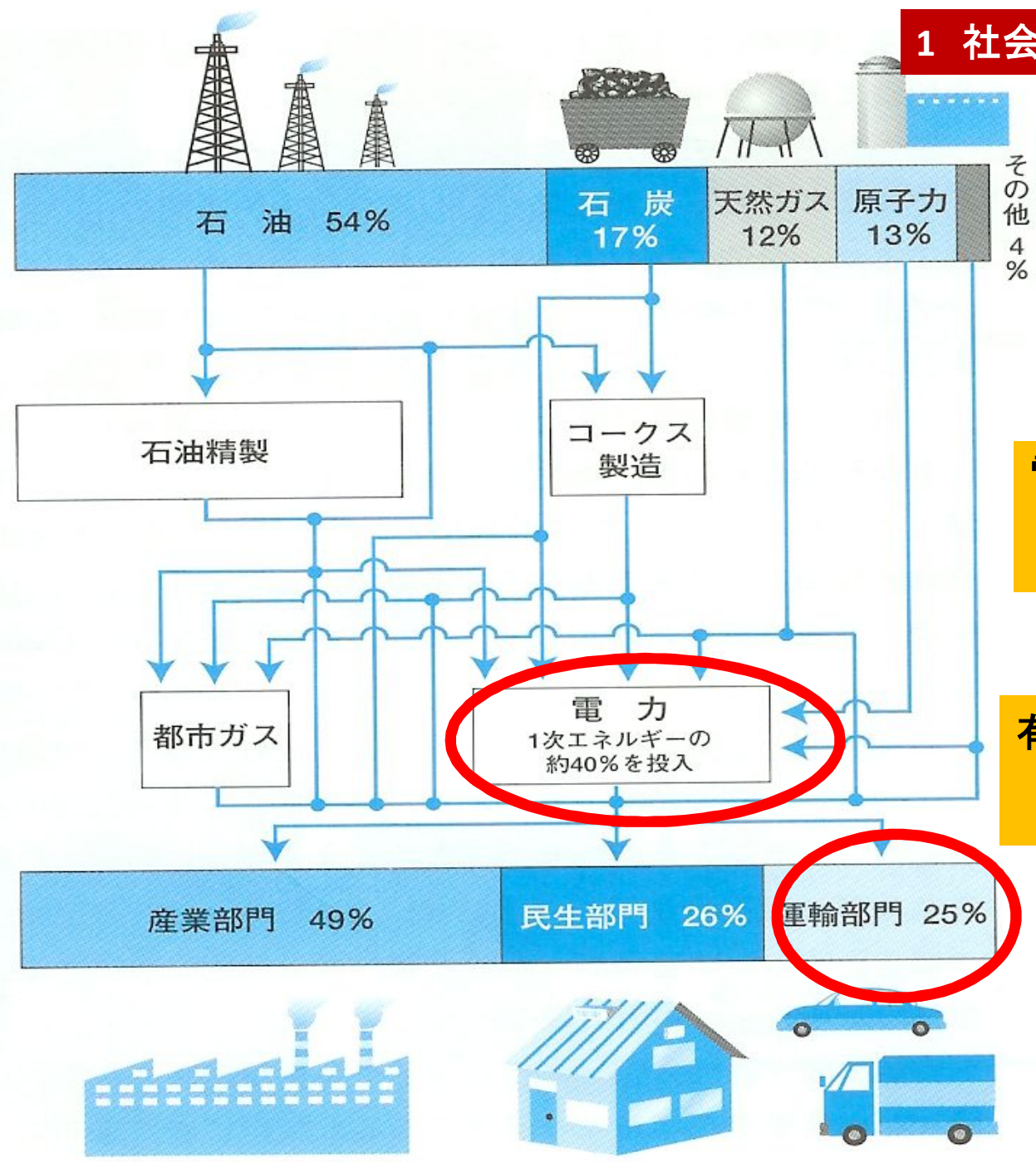
## 人間社会のトリレンマ(自然エネ・水素等の登場)



# 1 社会事情と水素展望

## わが国のSHSエネルギーの供給と消費

1次エネルギー  
エネルギー転換（2次エネルギー）  
エネルギー最終消費



電力 40%  
自動車 25%

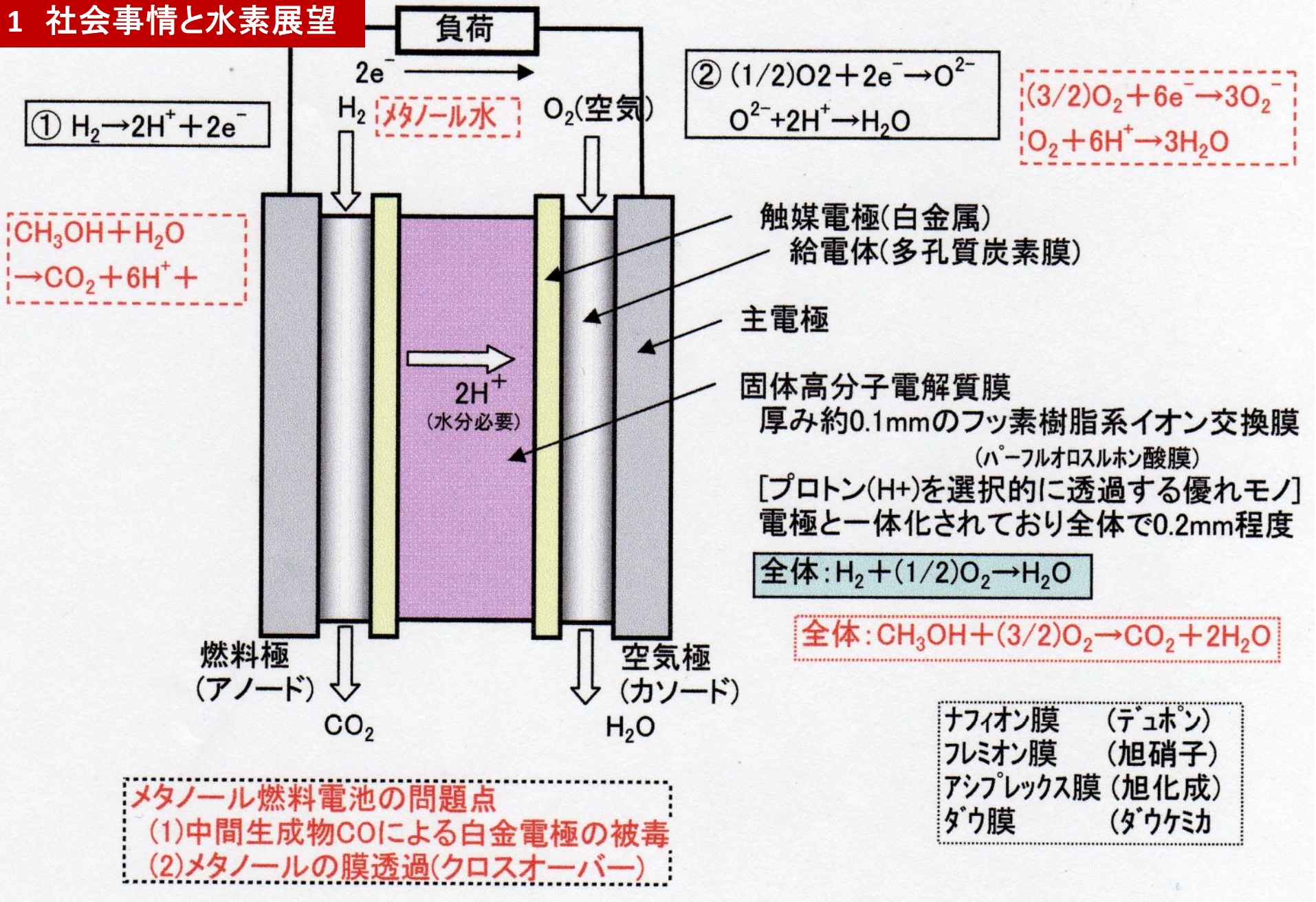
有効利用/損失  
=33/67

出典：「エネルギー2000」をもとに作成

# 1 社会事情と水素展望



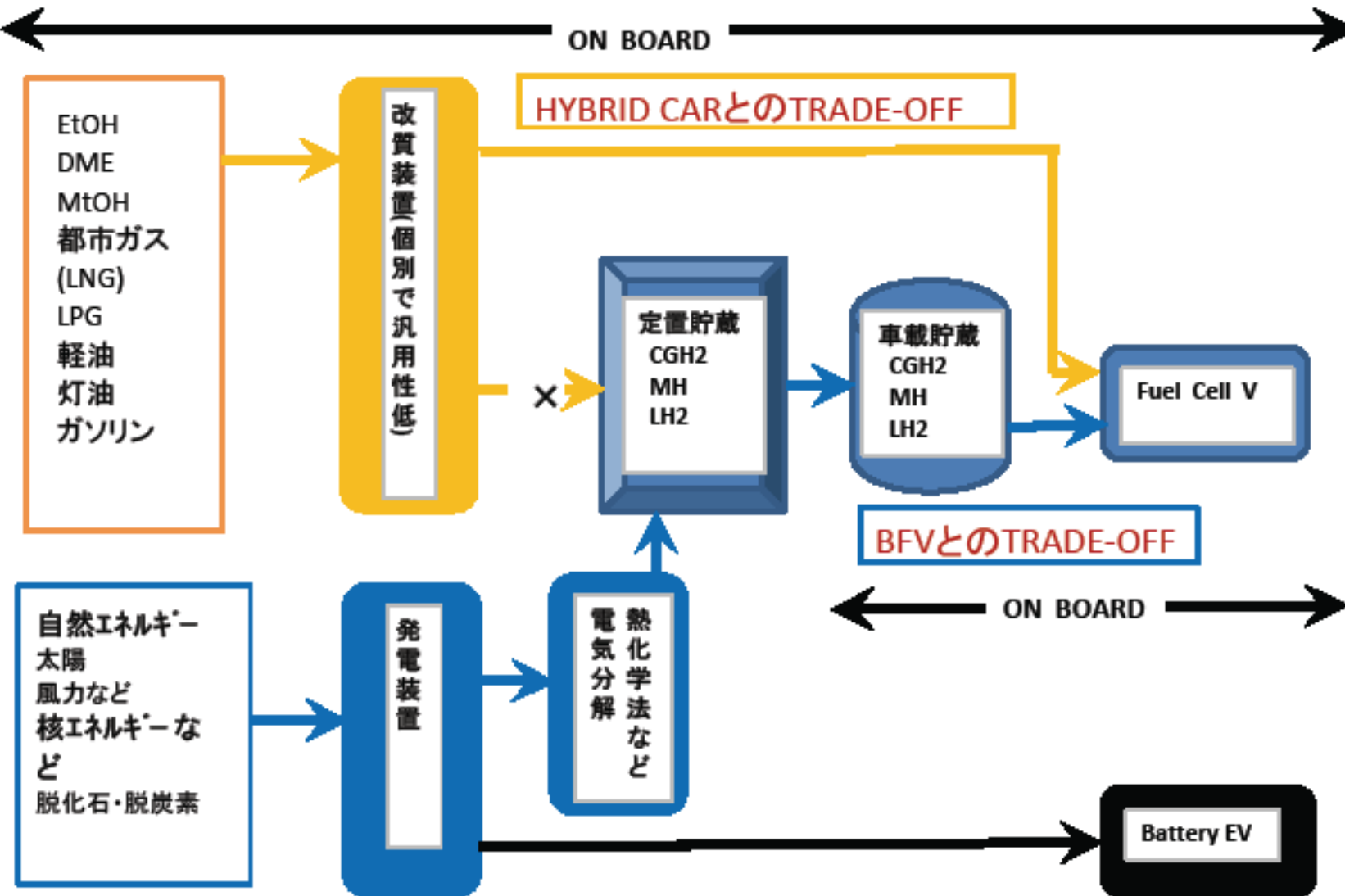
# 1 社会事情と水素展望



燃料電池の原理図(PEFC:固体高分子形)

家庭用燃料電池：有望分野

燃料電池車(FGV)の位置づけ



## 水素貯蔵容器の重量と容積の比較

燃料タンク (容器を含む)	重量 kg	重量比	容積 ℓ	容積比
ガソリン	61	1	78	1
MH(MgH <sub>2</sub> )	328	5.4	258	3.5
MH(Mg <sub>2</sub> NiH <sub>5</sub> )	649	10.7	544	7.0
MH(TiFeH <sub>1.6</sub> )	1,428	23.5	473	6.0
LH <sub>2</sub> (-253°C)	160	2.6	289	3.7
GH <sub>2</sub> (14MPa)	1,020	18.2	1,870	23.9

78ℓのガソリンが基準。同等のエネルギー貯蔵に必要な重量と容積。

## 2 水素貯蔵合金の概要

### 車載用水素貯蔵タンクの変遷

#### 水素自動車の開発(1975~1995年頃)

ヒリングス、ベンツ、工技院機械研、マツダなど(各種車種)

MH貯蔵を積極的に研究・試作(TiFe系、MmNi系主流)

H<sub>2</sub>/MH=0.7~12.8kg/200~400kg主。バス1トンあり。

#### 実用化・実証段階: デモ車(2000年代)

課題 耐久・信頼性向上/FC劣化/コスト低減/システムの簡素化・Ptの低減/FCの小型軽量化

FC、水素エンジンを含め高圧水素タンク(35~70MPa)が主流

#### JHFC(実証PJT)(2002~2005年): 国内外8社のFCV(バス・乗用車)参加、首都近郊と名古屋地区走行

メーカー	車名	FC出力	2次電池		水素タンク圧
		kW	出力kW	タイプ	MPa
トヨタ	TOYOTA FCHV	90	21	Ni水素電池	35
ホンダ	FCX CONCEPT	100	未発表	Liイオン電池	35
日産*1	X-Trail FCV	90	未発表	Liイオン電池	70
ダイムラー	HyGenius	60	30/50*2	Liイオン電池	70
GM	Equinox FC	93	35	Ni水素電池	70
現代	Tucson FCHEV	80	未発表	Liイオン電池	35
VW	Touran HyMotion	80	35	Ni水素電池	35

\*1)1790kg  
500km達成

\*2) 連続/最高



## 2 水素貯蔵合金の概要

### 水素吸蔵材料の開発目標

	DOE(2004)	MITI資源エネルギー庁 長官私的懇談会	WE-NET計画 (国家プロジェクト)
水素吸蔵密度	6.5mass%以上	5.5mass%以上	3mass%以上
	65kgH <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> (6.5kg/100ℓ)以上		
	例えば、真比重4.5kg/ℓ、6.5wt% の材料が開発され、充填率50%と すると、14.6kgH <sub>2</sub> /100ℓとなる。 4.6kgH <sub>2</sub> の充填に必要な容積は 31.5ℓでMH重量は70.8kgとなる。		
吸蔵時間	5分以内(5MPa以下で吸蔵)		
放出時間	3時間以内(100°C以下、 0.1MPa程度で放出)		
エンタルピー変化	可能な限り小さい。	(-25~-35kJ/molH <sub>2</sub> )が好ましい。	
安全性	空気や水と反応、発火しないこと。		
リサイクル寿命	500回以上(劣化なし)		
価格	100 \$ 以下/kgH <sub>2</sub>		

## 2 水素貯蔵合金の概要

### 水素吸蔵合金を用いた車載用水素貯蔵タンクの量的イメージ

	発熱量 HHV LHV	航続距離	エネルギー変換 効率 (LHVベース)	所要燃料	H <sub>2</sub> 貯蔵量	MH重量
	kcal/kg		%			
ガソリン エンジン車	11,200 10,500	500	15 (10km/ℓ)	37.5 (50ℓ)		
水素 FC車	33,920 28,580					
		6.5	70.8			
		5.5	83.6			
				3	153.3	

\*JHFC走行試験結果: 37.5~49.5%(4年間で延べ23万km走行: バス & 乗用車)

材料の密度(kg/ℓ) 水素吸蔵合金(Mg系を除く) 6~8

Mg 1.74	Nb 8.57	ダイヤモンド 3.52
Zr 6.49	La 6.19	グラファイト 2.25
Mn 7.43	V 6.1	NaAlH <sub>4</sub> 1.27
Ti 4.51	B 2.34	Li <sub>2</sub> NH 1.3

## 2 水素貯蔵合金の概要

### 水素貯蔵材料の概要

#### 合金系材料

水素吸蔵合金(MH) 1967年Reilly(Mg<sub>2</sub>Cu): 可逆性なし 1970年Philips社(LaNi<sub>5</sub>): 室温・可逆性  
OIL SHOCKで進展⇒Ni水素電池(負極: LaNi<sub>5</sub>)として実用化

BCC系MH	Ti-Ni-Cr-Mn系 100°C・2.5wt%: ラーベス相関連MH。室温でOK。 但し、5wt%難しい。車載に最も近い(日本製鋼所)。
Mg系MH ①ラーベス相構造 ②Mg系BCC構造	最有望。 欠点: 放出温度300°C以上。室温放出実現(但し、1.8wt%)。 メカアロMg-Ti、-V、Coの合金化成功。5wt%以上の可能性でてきた。
[Hybrid Tank]	高圧水素とMHの組合せ。高圧ガスボンベにMHを入れ充填効率アップ。 H/Eが必要。高圧域でのプラトーが必要。 35MPaのCFRP試作(トヨタ森ら): Ti-Cr-Mn系合金、 $\Delta w=1.9\text{wt}\%$ 。 通常ガスボンベの約2.5倍充填。 70MPaガスボンベより約1.7倍充填。 約5分で80%充填: ガスボンベと遜色なし。

## 2 水素貯蔵合金の概要

### 無機系材料

錯体化合物の分解・生成(可逆反応)。興味ある報告出てきている。

LiH、NaH、KH、MgH<sub>2</sub>、CaH<sub>2</sub>など：12.7～2.5wt%。ΔH=-60～180kJ/molH<sub>2</sub>。

軽元素：wt%高い。危険性、熱伝導性、放出時の体積変化など克服すべき問題多い。

#### (1)アラネート系材料

AlH<sub>4</sub><sup>-</sup>(錯イオン)を含む塩の総称。水や空気と反応・発火。  
LiAlH<sub>4</sub>(10.6wt%)、NaAlH<sub>4</sub>(7.5wt%)など。ΔH=-115程度。  
反応速度極めて遅い⇒ボールミル処理、ドーピングで改善。DOEで有望視(現状充填に30分以上)。

#### (2)アミド・イミド系材料

Li<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>(-148、5.5)、Li<sub>2</sub>NH、Ca系、Mg系  
Li<sub>3</sub>N + 2H<sub>2</sub> ⇌ LiHN<sub>2</sub> + 2LiH  
途中、Li<sub>2</sub>NH + LiH + H<sub>2</sub>を経る2段階可逆反応。5.2 + 6.5 = 11.7wt%。  
現状、Li-Mg-N-H系で放出：100°C、0.3MPa、6～7wt%。  
DOE目標値に最も近いが、反応速度の向上が課題(アラネートと同様のトライ)。

#### (3)ボロ・ハイドライド系材料

BH<sub>4</sub><sup>-</sup>(錯イオン)を含む塩の総称。  
NaBH<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>O → 4H<sub>2</sub> + NaBO<sub>2</sub>(10.8wt%)、←反応が課題。

## 2 水素貯蔵合金の概要

### 炭素系材料

カーボンナノチューブ、室温で10wt%吸着で脚光(1990年代後半: Dillonnら)。  
現在踊り場状態。

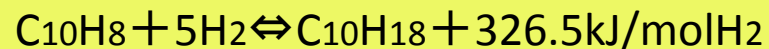
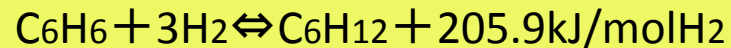
### 高分子系材料

高分子金属錯体。  
ポリマー被覆金属ナノ粒子: 粒子界面や表面にH<sub>2</sub>吸蔵サイトが存在(Ni、Pd、Pt)

### 有機ハイドライド

高密度(重量&容積)化学貯蔵を狙った再生型水素燃料電池のR&D推進中。

NiやPt触媒。0.1~1MPa・150~350°C。 1/(600~700)の圧縮貯蔵。



# 水素貯蔵合金の水素の吸蔵量と解離特性

## 2 水素貯蔵合金の概要

合金	最大水素吸蔵量		水素呼吸量		解離特性 圧力MPa (温度K)	生成熱 kJ/molH <sub>2</sub>
	H/M	mass%	H/M	mass%		
(結晶構造)	H/M	mass%	H/M	mass%	圧力MPa (温度K)	kJ/molH <sub>2</sub>
Mg <sub>2</sub> NiH <sub>4.0</sub> (A <sub>2</sub> B)	1.33	3.6	1.1	3.1	1.15 (633)	-64.4
TiFe <sub>0.8</sub> Mn <sub>0.2</sub> H <sub>2.47</sub> (AB)	1.0	1.9			0.9 (353)	-31.8
TiMn <sub>1.5</sub> H <sub>1.9</sub> (AB <sub>1.5</sub> )	1.0	1.8			0.5~0.8 (293)	-28.5
Ti <sub>0.8</sub> Zr <sub>0.2</sub> Mn <sub>1.8</sub> Mo <sub>0.2</sub> H <sub>3.0</sub> (AB <sub>2</sub> )	1.0	1.7			0.2~0.6 (293)	-29.3
LaNi <sub>5</sub> H <sub>6.0</sub> (AB <sub>5</sub> )	1.0	1.4	0.8	1.1	0.37 (313)	-30.1
MmNi <sub>4.5</sub> Al <sub>0.5</sub> H <sub>4.9</sub> (AB <sub>5</sub> )	1.0	1.2			0.5 (323)	-29.7
Ti-Mn-V (BCC相)	1.5	2.9	1.1	2.1	0.15 (373)	

## Mg系複合化合金の研究

Mg(w=7.6wt%)  
吸・放出反応が遅い  
300°C以上の高温

メカニカルミリング

### ナノ構造(結晶粒径のナノ化)

比表面積の増大⇒放出温度の70°C低下  
結晶サイズ・格子歪の低下⇒w低下

### 少量の遷移金属酸化物の添加

(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>等の一様分布)  
触媒作用の発現⇒吸・放出速度の向上・反応温度の低下

### RMM法による複合化(構成金属の長所誘引)

(Reactive Mechanical Milling法=水素雰囲気でのメカニカルミリング)  
(Zr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)Mn<sub>2</sub> OR 1.5系ラーベス相合金とMgとのRMM(室温・1MPa)  
に取組中

# 複合化(ナノ構造化)した水素吸蔵合金作製

試料粉末

Mg

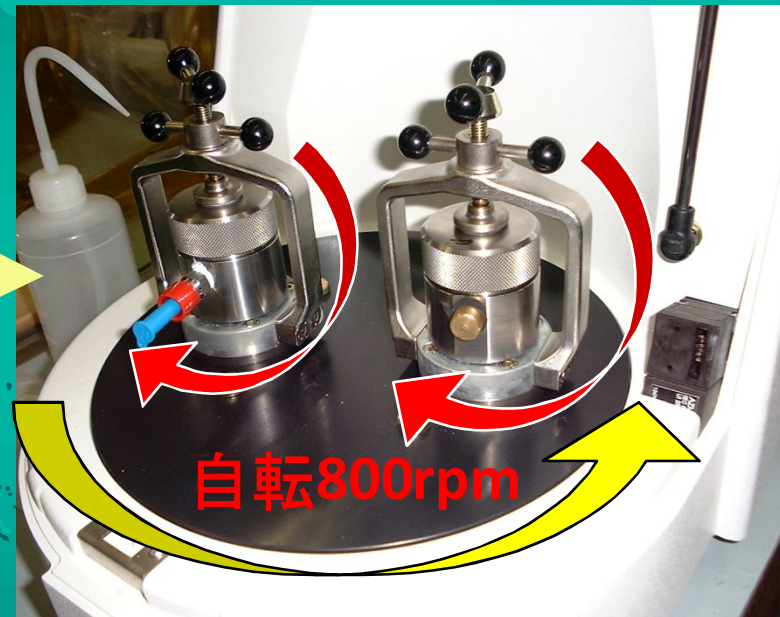
ZrMn<sub>2</sub>

コネク付  
ミリング容器



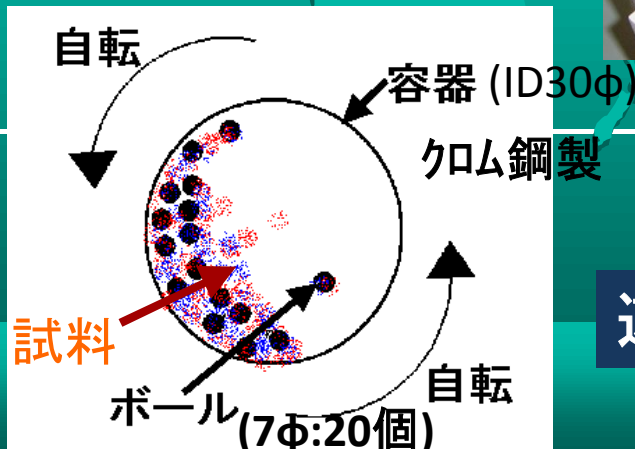
水素 99.9999%  
1.0MPa

ミリング時間  
30min ~ 10時間



自転800rpm

公転400rpm



自転

容器 (ID30φ)

304鋼製

試料

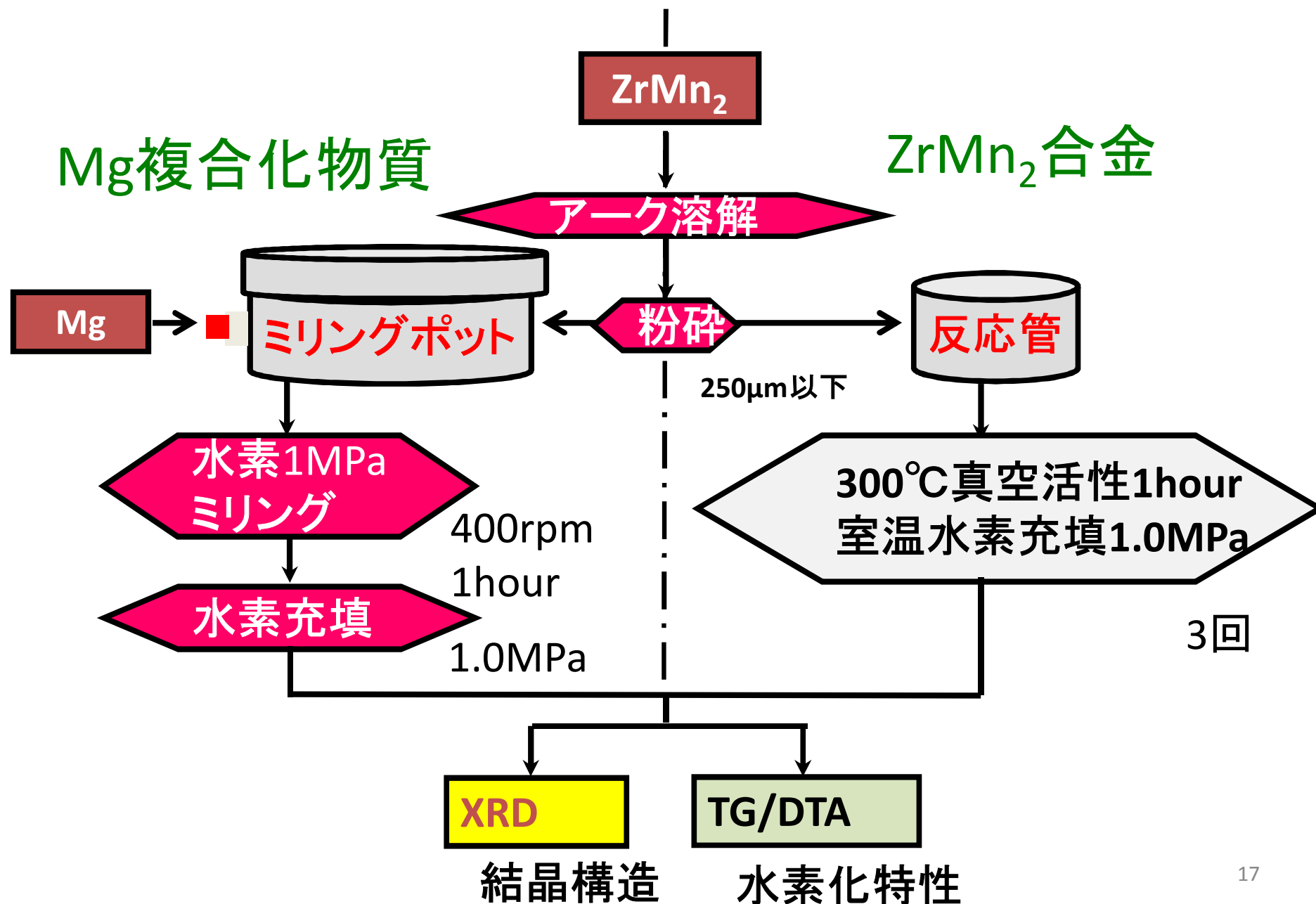
ボール (7φ:20個)

自転

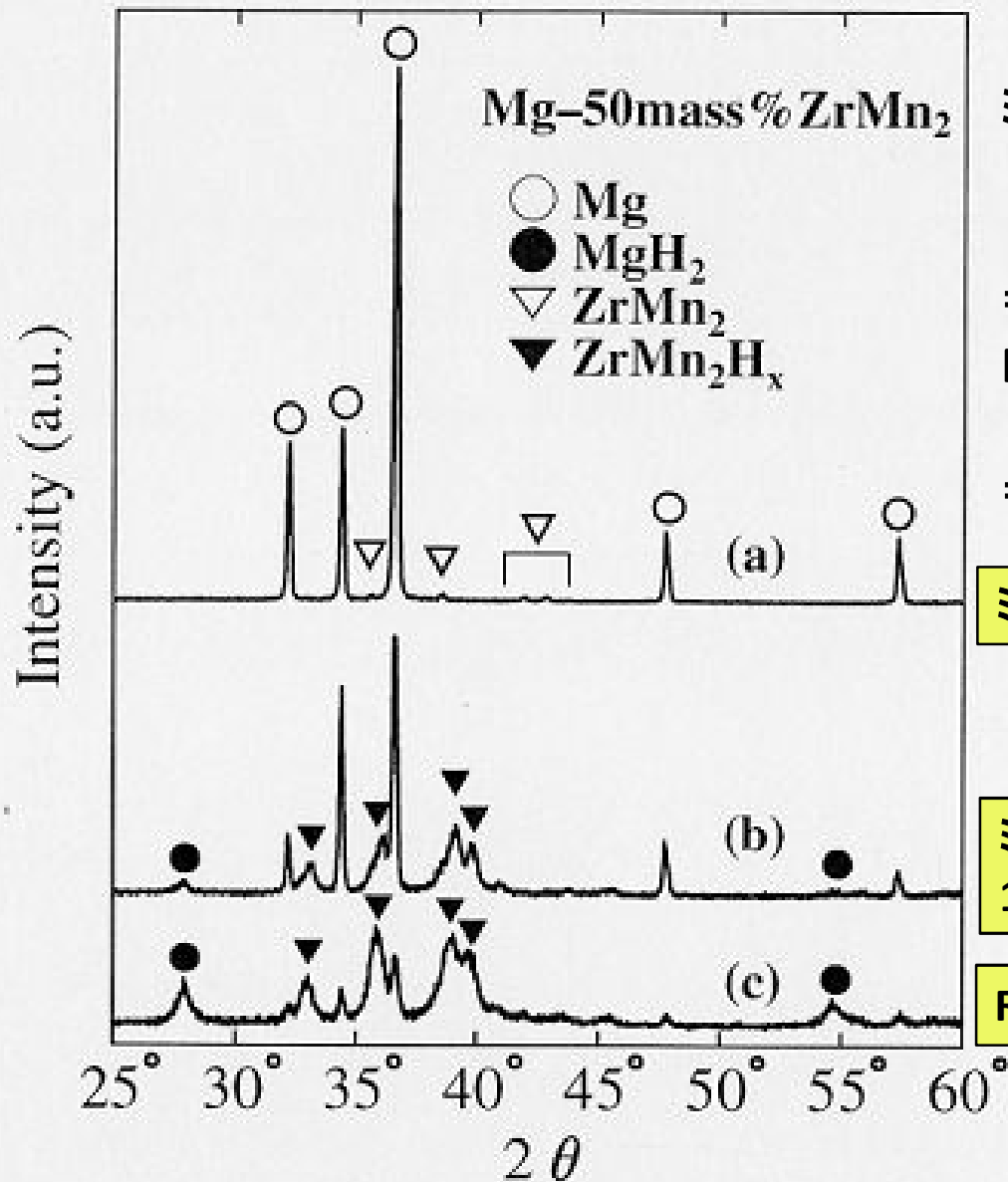
遊星ボールミル(Fritsch-P7)



# 試料作製および測定方法



### 3 RMM法によるMg系複合化合物



ミリングにより

- ・ Mgのピーク強度の減少
- ・ MgH<sub>2</sub>とZrMn<sub>2</sub>H<sub>x</sub>が生成

⇒ Mg結晶粒の微細化・アモルファス化

RMMにより

- ・ MgH<sub>2</sub>とZrMn<sub>2</sub>H<sub>x</sub>の増大

⇒ 水素化促進

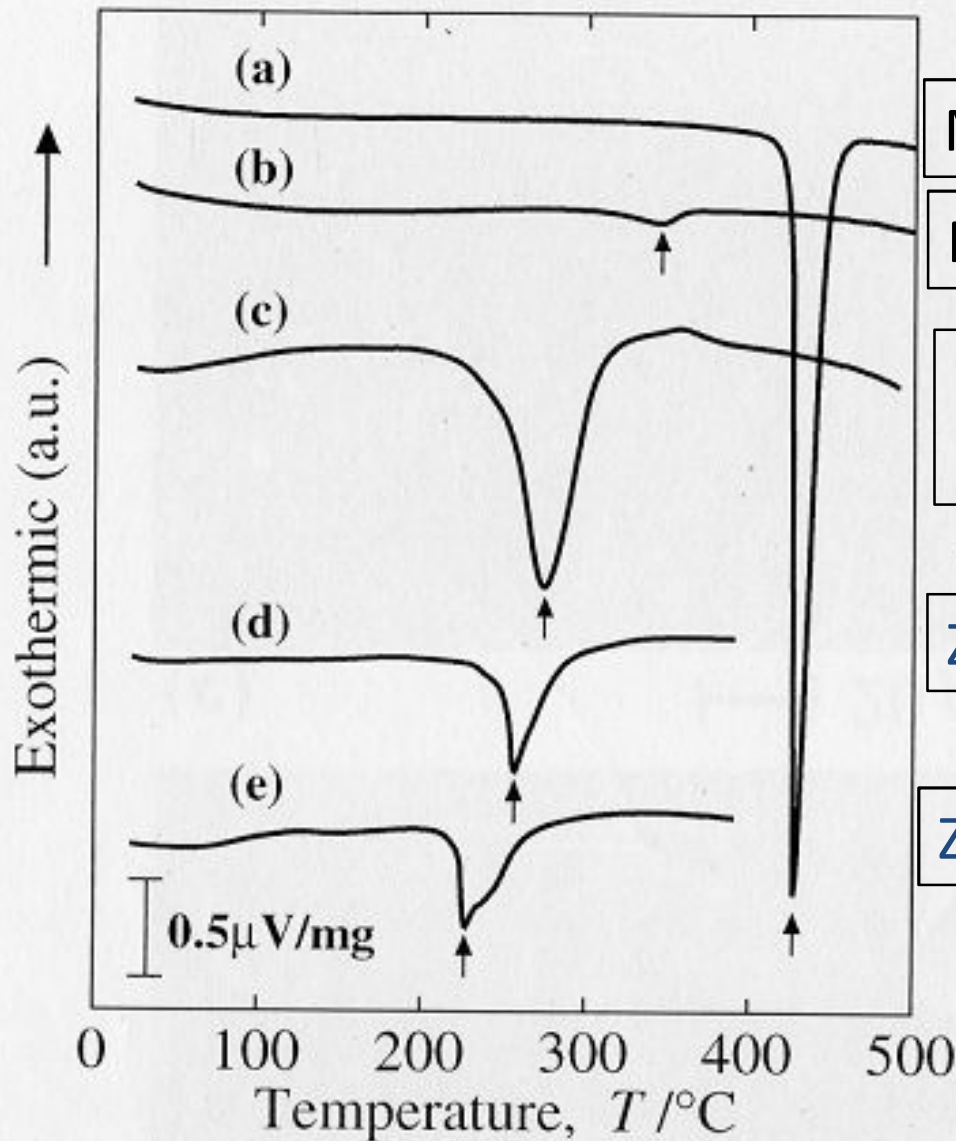
ミリング前

ミリング後(Ar)、  
1MPaH<sub>2</sub>で水素化

RMM後

Fig. 1 複合化合物のXRD PATERNS pre-mill-  
ing mixt-  
amnesia

### 3 RMM法によるMg系複合合金



MgH<sub>2</sub>(SGR) 375°C, 3MPa

MgH<sub>2</sub>(RMM) 87°C下る

**Mg-50wt%ZrMn<sub>2</sub>H<sub>x</sub>(RMM)**  
**275°Cでブロード⇒放出効異なる**

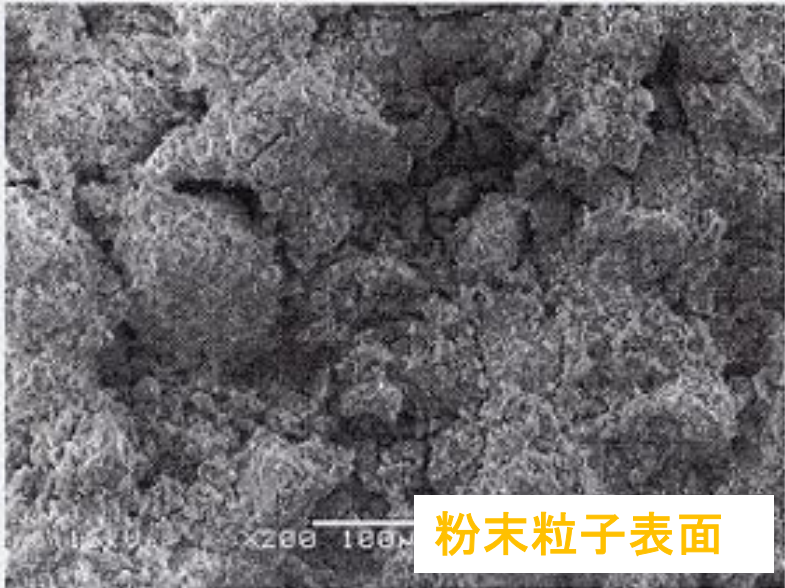
ZrMn<sub>2</sub>H<sub>x</sub>(SGR) 室温, 1MPa, 1h

ZrMn<sub>2</sub>H<sub>x</sub>(RMM) 30°C下る

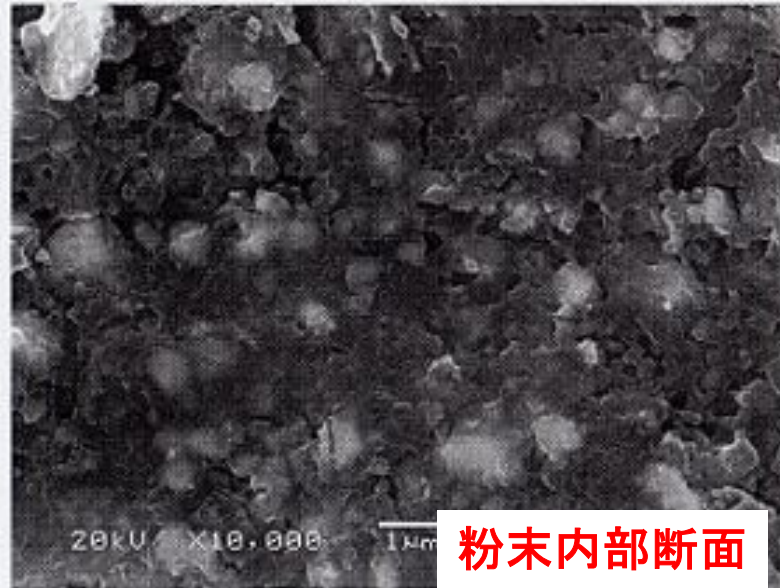
RMMによる温度低下  
 ・微細化による比表面積増大

DTAによる水素放出温度(吸熱)ピークの評価  
 for 1 hour in a H<sub>2</sub> atmosphere. (c) the composite Mg-50 mass%

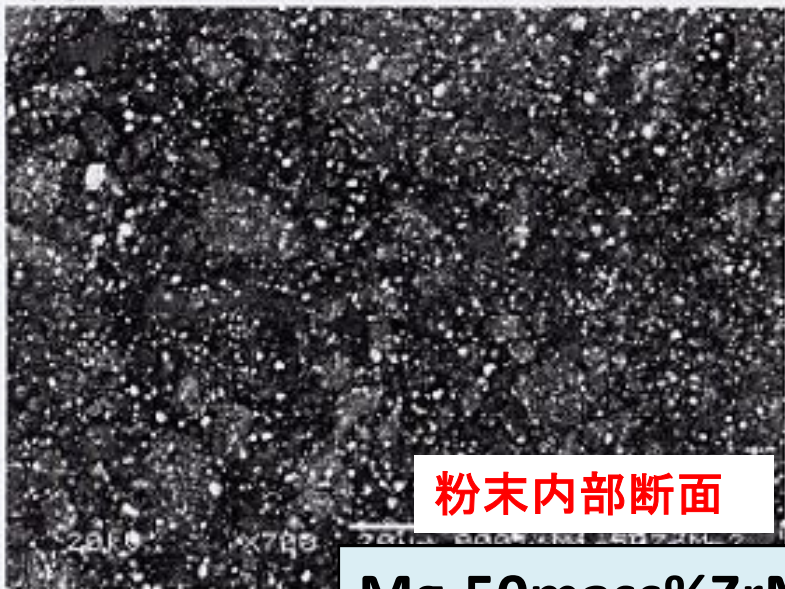
(a) SEM:200倍 100  $\mu$  m



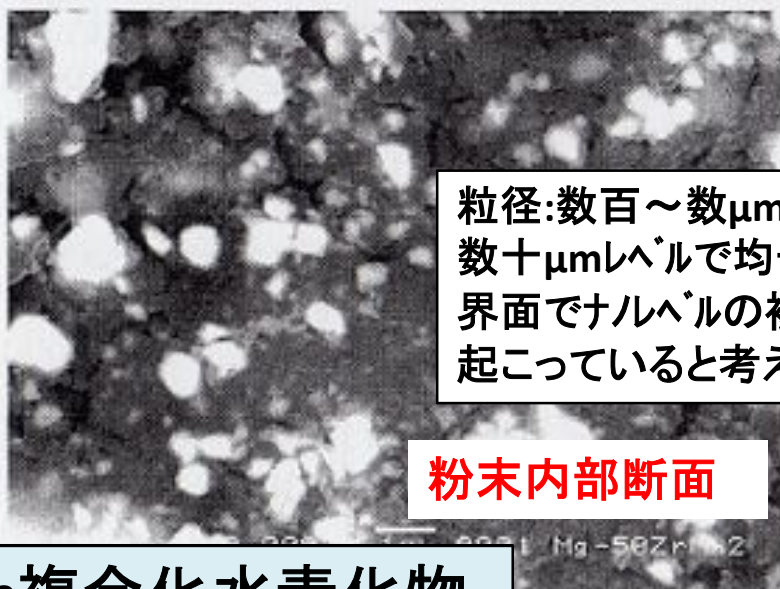
(b) SEM:10000倍 2  $\mu$  m



(c) BSI:700倍 20  $\mu$  m



(d) BSI:10000倍 2  $\mu$  m

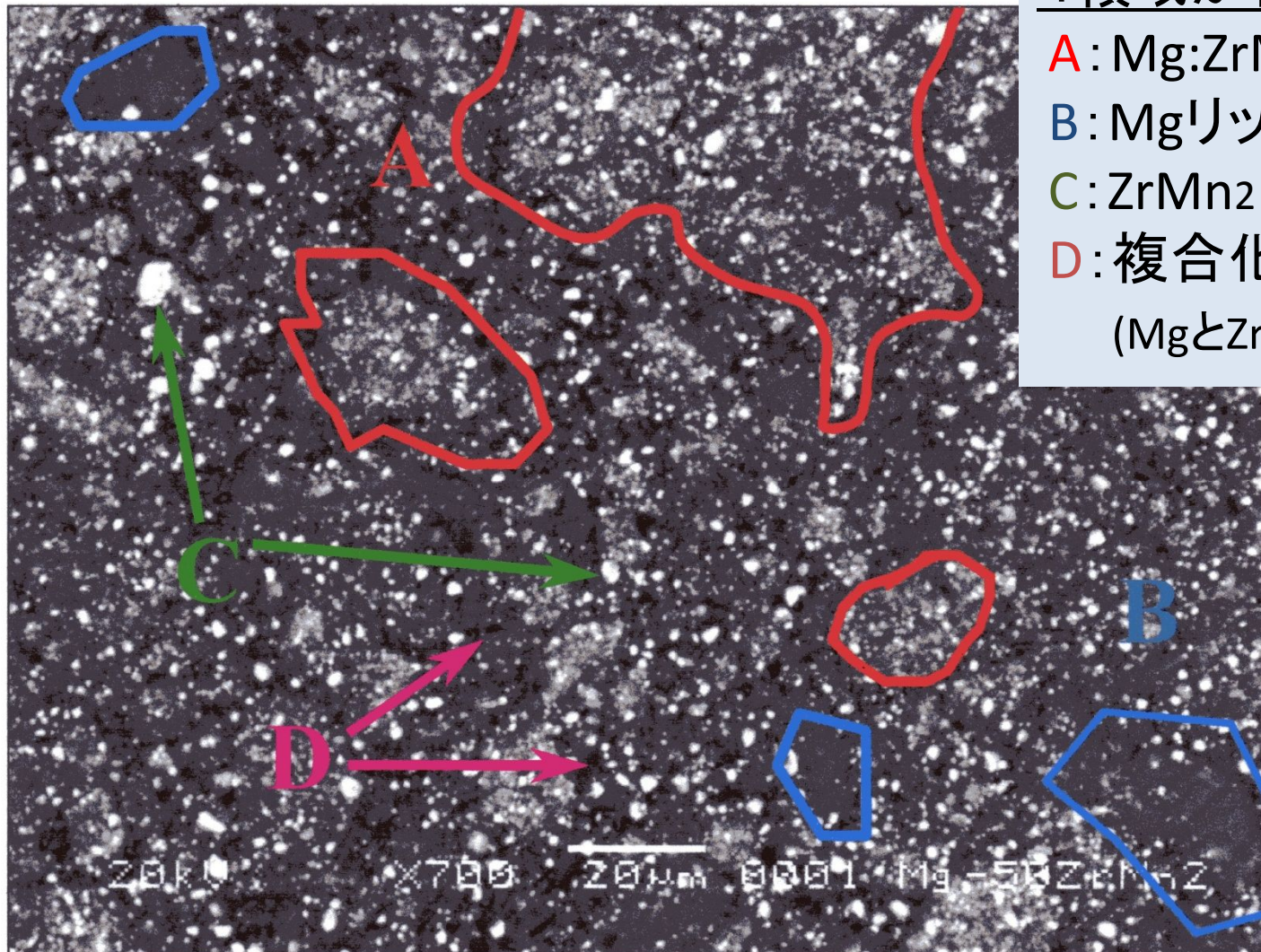


粒径:数百~数 $\mu$ m。  
 数十 $\mu$ mレベルで均一分散。  
 界面でナノレベルの複合化が  
 起こっていると考えられる。

Mg-50mass%ZrMn<sub>2</sub>複合化水素化物

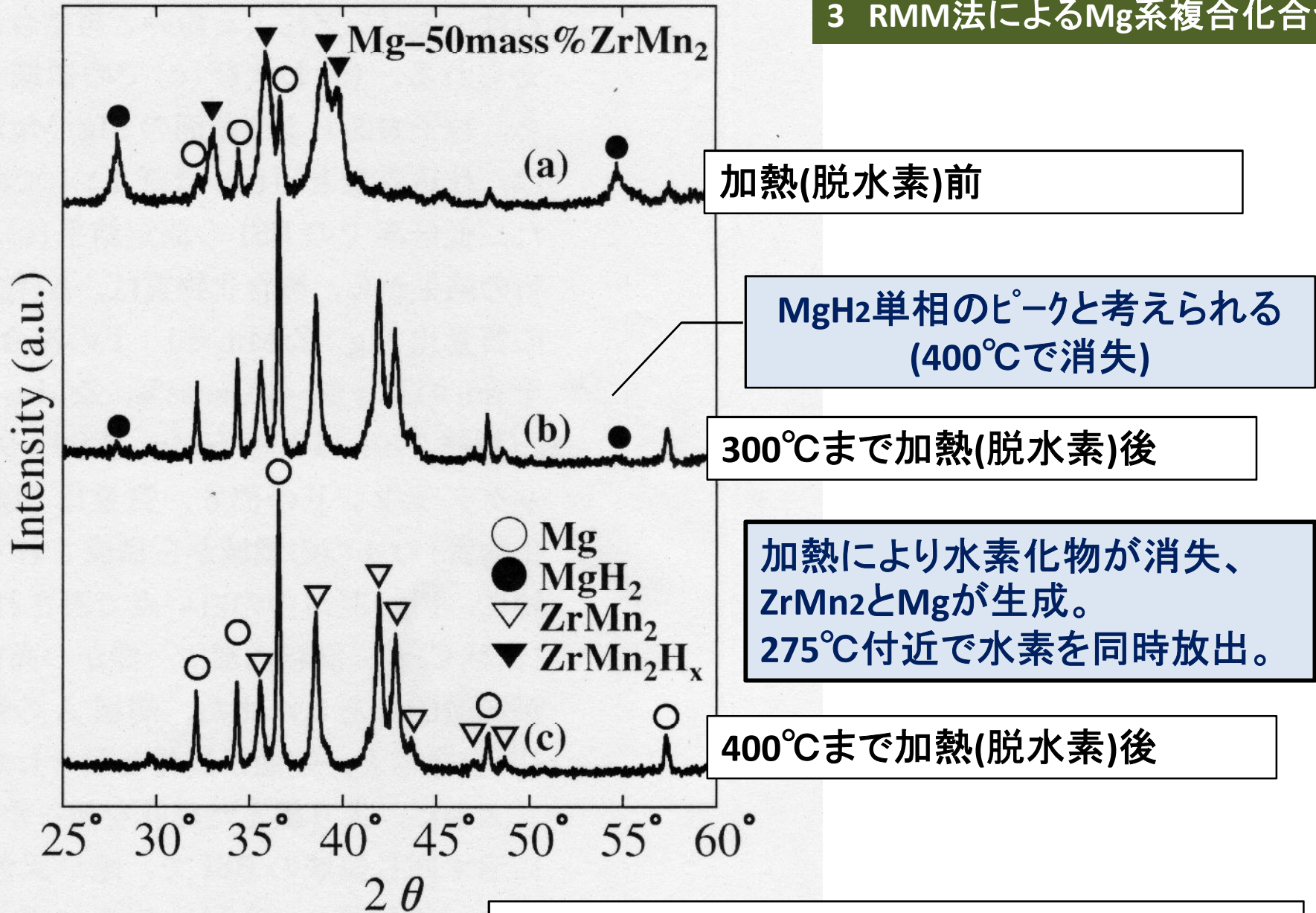
### 3 RMM法によるMg系複合合金

(C) BSI: 700倍



EDSの測定結果より  
4領域が存在:

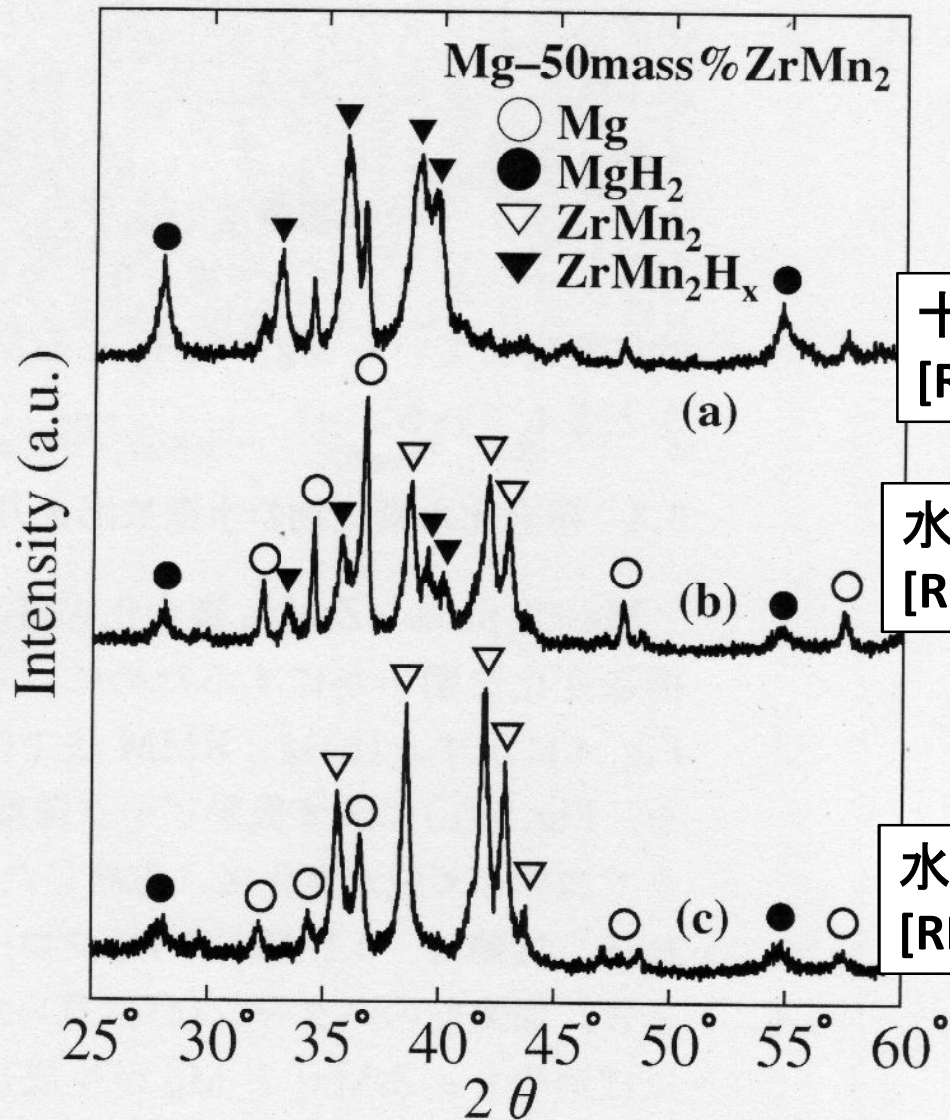
- A: Mg:ZrMn<sub>2</sub>=1:1(wt比)
- B: Mgリッチ
- C: ZrMn<sub>2</sub>リッチな粒子
- D: 複合物質  
(MgとZrMn<sub>2</sub>の接合部)



XRDによる加熱(脱水素)に伴う構造変化の検討

Fig. 4 XRD patterns of the composite hydride: (a) before heating, (b) after heating up to 300°C, (c) after heating up to 400°C.

### 3 RMM法によるMg系複合化合物



十分水素化した複合化合物  
[RMM(400rpm)後水素再充填]

水素化が不十分な複合化合物  
[RMM(400rpm)後、水素再充填せず]

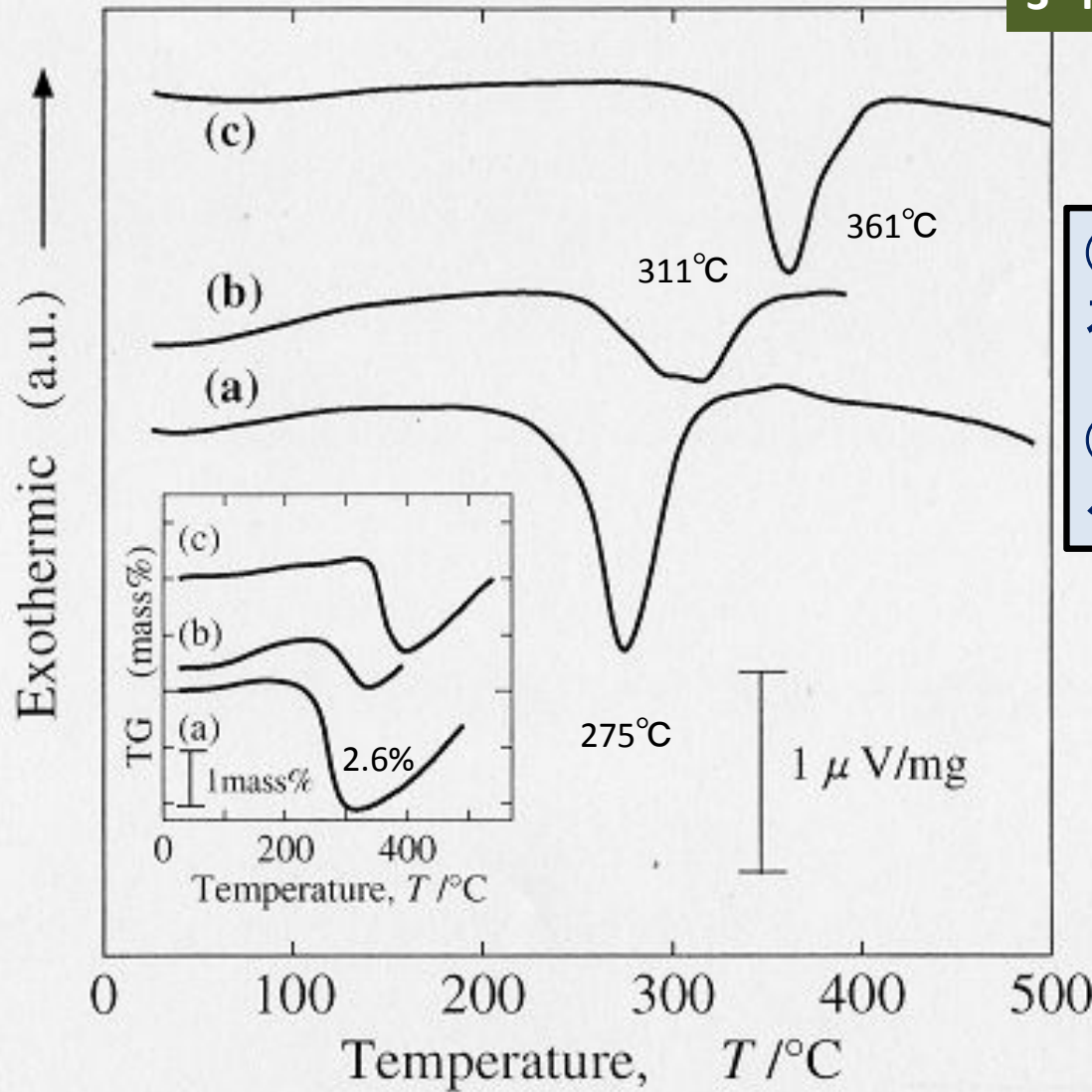
水素化量少なく、水素化していないものあり。

水素化が不十分な複合化合物(微細化)  
[RMM(800rpm)後、水素再充填せず]

ZrMn<sub>2</sub>H<sub>x</sub>がなくなり、Mgとの複合化相になっている。

Fig. 5 XRD patterns of the composite Mg-50mass%ZrMn<sub>2</sub> (a) after RMM(400rpm) and re-hydrogenation, (b) after RMM(400rpm) without re-hydrogenation, and (c) after RMM(800rpm) without re-hydrogenation. The atmosphere followed filling up H<sub>2</sub> gas repeatedly at room temperature to be in saturation.

### XRDによるRMM後の水素化条件の差に伴う構造変化の検討



①複合化物質が多くなれば水素化量は増大する。

②ZrMn<sub>2</sub>H<sub>x</sub>の含有量が減ると放出温度は上昇する。

水素放出量：  
(a)が2.6%に対し、  
(b)は約1/3、(c)は1/2。

DTA/TG PROFILESによる検討

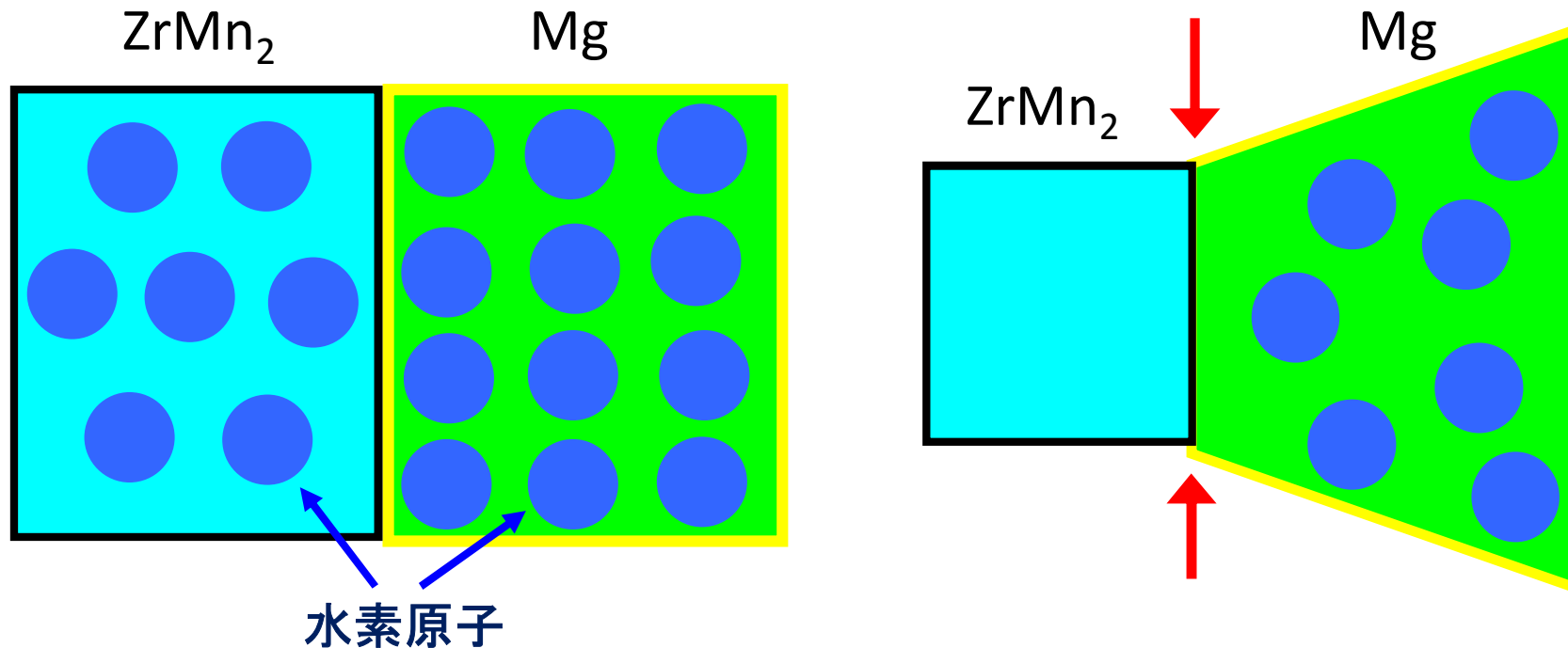
site Mg-50 mass%ZrMn<sub>2</sub>  
(b) and (c) as those explained respectively in the figure caption of Fig. 5. The inset



### 3 RMM法によるMg系複合化合物

- (1) 複合化水素化物中に $\text{MgH}_2$ と $\text{ZrMn}_2\text{H}_x$ が混在し、同じ温度で同時に $\text{H}_2$ を放出
- (2)  $\text{ZrMn}_2\text{H}_x$ の含有量が増加すると $\text{H}_2$ を放出温度は低下

協力現象による $\text{MgH}_2$ の水素放出温度の低下！



$\text{ZrMn}_2$ 水素化物中の水素放出(低温)→体積収縮→Mg  
水素化物 $\text{MgH}_2$ 中の水素が不安定化→水素放出

## 引用・参考 資料および文献リスト

- [1]佐藤・蛭沢：図解雑学エネルギー、ナツメ社(2000.11)
- [2]JHFCパンフレット：燃料電池自動車(2006.5)
- [3]大角泰章著：グリーンエネルギー・水素、アグネ技術センター(1993.5)
- [4]木崎幹士：化学工学(2007.2)
- [5]秋葉悦男監修：水素エネルギーと材料技術、CMC出版(2005.4)
- [6]日本機械学会編：機械工学便覧応用編材料学・工業材料(2002.4)
- [7]栗山信宏：エネルギーの貯蔵・輸送 電気・熱・化学、NTS(2008.6)
- [8]花田・市川・折茂・藤井：J.Alloys Comp. (2004)
- [9]G. Barkhordarian et al.: Scripta Materialia (2003)
- [10]梅田・宮入・牧原：日本金属学会誌第70巻第1号(2003)