

第125回定例研究会 資料V

WHEC17報告 貯蔵～水素の利用

**日本大学 工学部 物質応用化学科
西宮 伸幸**

nishimiya@chem.cst.nihon-u.ac.jp

第125回定例研究会
カナツクホール
8 July

Brisbane, Australia
15-19 June 2008

「貯蔵～水素の利用」の概観

表 発表件数のまとめ

トピックス分類	オール		ポスター	
	予定	実際	予定	実際
Hydrogen Distribution and Storage	20	19	42	22
Fuel Cells	20		46	
Hydrogen Infrastructure and Refuelling	9		6	
Stationary Power Generation	4		10	
Hydrogen-Fuelled Transportation	8		15	

備考 Hydrogen Infrastructure and Refuelling のオール9件のうち3件が水素ステーション、3件が安全・標準。
Fuel Cells は PEM が主。温度と輸送現象の可視化、電流マッピングなど。Photoinduced Biofuel Cell、Microbial FC、移動体用オンボード改質などのトピックスあり。
Stationary Power Generation のオール4件は全て日本からの論文。

以下、Hydrogen Distribution and Storage の全体を紹介

Hydrogen Distribution and Storage (オール)

[122] Type IV 700 Bar-Vessel for Compressed Gaseous Hydrogen Storage: Material Research and Performance Achievements
F. Nony ほか, CEA (French Atomic Energy Commission)

- Air Liquide らと共同で700 bar 用ポリアミド-6 (PA-6) ライナーを開発。リーク速度 0.05 Ncm³/L/h, 20-875 bar で 15,000 サイクリング以上耐久, 破裂圧力 1645 bar 以上, 水素密度 5.4 mass%
- 重合と成形を一段で実施するプロセスを開発。
- ポリウレタン成形体のリーク速度はPA-6とポリエチレンの間だが、「不可逆3Dネットワーク」によりPA-6と競争可能, 成形容易なので任意形状可能。



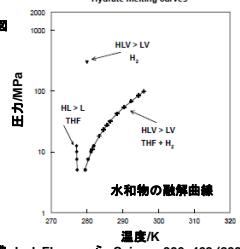

PA-6 34Lライナー 破裂試験前後の34LタイプIV容器

[123] Progress on cryogenic hydrogen vehicle storage
T. C. Brunner ほか, BMW Group-Fuel Systems

- BMW CleanEnergy プロジェクトにおいて確立した液化水素-内燃式エンジンのシステムに、クライオ圧縮水素貯蔵(CCH₂)というオプションを追加。

[124] Hydrogen Storage in Clathrate Hydrates: Novel Developments
A. R. C. Duarte, C. J. Peters ほか, Delft 大学

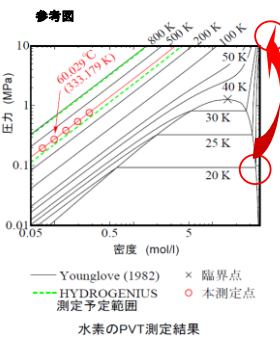
参考図



水素物の融解曲線

出典: L. J. Florusse, Science 306, 469 (2004)

参考図

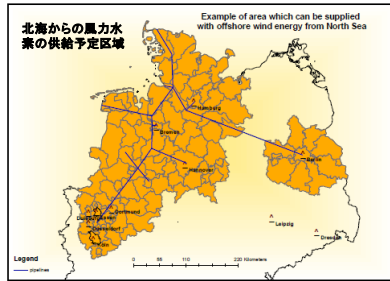


水素のPVT測定結果

出典: 九州大学, 産総研, 「NEDO平成19年度研究成果報告シンポジウム」, 2008年6月

[142] Cogeneration of Hydrogen Fuel and Dispatchable Electricity from Offshore Wind Power in Germany
U. Büniger ほか, Ludwig Bölkow Systemtechnik, GmbH

- 岩塩探掘跡に高圧水素を貯蔵する計画 (CH₄では実績有り)



北海からの風力水素の供給予定区域

Example of area which can be supplied with offshore wind energy from North Sea

[143] Binding Energies in Stretched Graphitic Systems: Unusual van der Waals Energy
Tim Gould, Griffith University, Australia

- Hasegawaポテンシャルによる計算(データとの比較なし)

[144] Assessment of Hydrogen Permeation through Polymer Materials Used in Composite Hydrogen Storage Tank
M. Weber ほか, Air Liquide, Claude Delorme R&D centre

ポリアミド試料の透過係数

EUプロジェクト STORHY (www.storhy.net)

透過係数の試料間比較

[156] STORHY : A European Development of Composite Vessels for 70MPa Hydrogen Storage
M. Weber ほか, Air Liquide, Claude Delorme R&D centre

Type III: 39L, 700bar prototype Type IV: 37L, 700bar prototype Modular system: 10L, low pressure prototype (200bar)

[157] Ammonia as Hydrogen Storage Media
T. Ichikawa ほか, Institute for Advanced Materials Research, Hiroshima Univ.

$LiH + NH_3 \rightarrow LiNH_2 + H_2$

- LiHのボールミリングにより、この脱水素反応が室温で起る。
- H₂の貯蔵量は8.1 mass%
- 逆反応は573 K、0.5 MPaで進行。

ポールミリングされたLiHとNH₃との反応生成物がLiHおよびLiNH₂の混合物であることを示すXRD

ポールミリングされたLiNH₂からLiHが再生される条件が573 K、0.5 MPaであることを示すXRD

[158] Static Failure of High Pressure Hydrogen Tanks: A Predictive Model
D. Perreux ほか, MaHyTec Ltd., France

- タイプIII (金属ライナー) およびタイプIV (ポリマーライナー) の耐圧容器の破裂圧力を理論的に予測。

[159] Demand Side Management in Hybrid Systems with Hydrogen Storage in Several Demand Scenarios in ARAGON
I. Aso Aguarta, University of Saragossa, Spain

- 太陽光発電-風力発電-ディーゼル発電と水素貯蔵との統合システムの実証。

Hybrid PV Wind Diesel Hydrogen System

IEA HIA (Hydrogen Implementing Agreement) Subtask 18b "Integrated System Evaluations"

[224] Low Cost Mg-Ni-based Alloy for Hydrogen Storage
M. Greaves ほか, Hydrexia Pty Ltd, Australia

- Queensland大学からのスピノフ。
- 5kgのMg-10%Niを300℃、0.2-1.5MPaで扱うシステム。
- PCTと熱伝導の同時測定。

[225] Preparation and Characterization of HKUST-1 Hydrogen Storage Materials for Fuel Cell Application
K.-S. Lin, Yuan Ze University, Taiwan

- MOFの徹底的なキャラクタリゼーション。

合成直後 Fcc結晶

表面構造 623 K 仮焼による破壊

[226] Liquid Storage and Transportation of Hydrogen with Use of Organic Chemical Hydrides
Y. Saito ほか, Faculty of Engineering, Tokyo University of Science, Japan

- 過熱液膜法の集大成。
- methylcyclohexane / toluene系で6.4 wt.%, decalin / naphthalene系で7.3 wt%

[227] Hydrogen Storage on Ordered Microporous Carbon Molecular Sieves Containing Dispersed Metal Nanoparticles
Y. Yang ほか, Monash University, VIC 3168, Australia

- 2種類の方法で白金担持ナノカーボンを合成。
- C: 従来法 (二段合成法), Ac: 今回の一段合成法、ゼオライトテンプレートはフッ酸で除去。

77 K および 87 K における水素吸着等温線
一段合成法試料, Pt 0, 1, 6 wt. %

- 吸着熱が11 kJ molH₂⁻¹ 物理吸着の7-8 kJ molH₂⁻¹ に比べて大きい。

試料のSEM/TEM

[227a] Hydrogen Production, Storage & Refuelling Infrastructure – Experiences Gained and Further Developments
M. McGowan, BOC Hydrogen Solutions, North America

- 水素インフラの進捗状況。

[243] Solid Reactions between MAIH₄ and NH₄Cl to Produce Hydrogen
H.-J. Zhang, Institute of Chemical and Engineering Science, Singapore

$M^+(AlH_4)^- + (NH_4)^+X^- \rightarrow (AlH_4)^-(NH_4)^+ + MX \rightarrow MX + AlH_3 + NH_3 + H_2 \rightarrow MX + 1/n [-(HAl-NH)_n] + 3H_2$

アンモニアボランが生成 ポリマー

- 脱水素反応が約170℃で進行、水素容量はNaAlH₄/NH₄Cl系で5.6 wt%、LiAlH₄/NH₄Cl系で6.6 wt%

[244] Experimental Investigations of Heat and Mass Transfer in Metal Hydride Hydrogen Storage Devices
D.O. Dunikov ほか, Joint Institute for High Temperatures, Russia

- 水素化反応は熱伝導律速。

ABS型合金収容容器
1: MH 収容部
2: カートリッジ
3: 水冷ケーシング
4: 蓋
120 W/m²K

[245] Instruments for Stimulating Hydrogen Participation in the Brazilian Energy Matrix
 E. de PAULA, DCT ENERGIA, São Paulo, Brazil

- エタノールによるエネルギー貯蔵。
- 車を走らせる場合、水素に転換してFC駆動にするとICEの2倍走行。

[245a] Hydrogen Energy Systems
 M. McGowan, BOC Hydrogen Solutions, North America

- Lindeグループの水素ステーションの現況。
- ベルリンではイオン液体コンプレッサーを使用して700 MPa。

11

Hydrogen Distribution and Storage (ポスター)

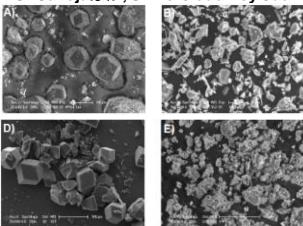
[503] 2D Thermal Model of a Liquid Hydrogen Tank with Double Vapor Cooled Shields
 G. Babacほか, Istanbul Technical University, Turkey

- 数値モデル。

[504] Development of Computational Methods for Studying Hydrogen Interactions with Light Metal Nanostructures
 A. Budiほか, School of Applied Sciences, RMIT University, Australia

- ポテンシャルを工夫したクラスターの第一原理計算。

[506] Modifying Zeolite-like MOF Material's Affinity for Hydrogen by Ion Exchange
 G. Callejaほか, Universidad Rey Juan Carlos, Madrid, Spain

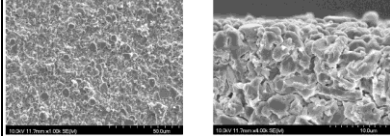


- ゼオライトのトポロジーを持つ MOF ... ZMOF
- イオン交換で水素親和性向上せず。

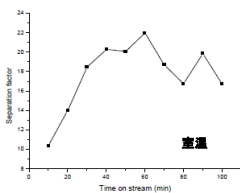
A: Sod ZMOF
 B: 上記のイオン交換体 Na⁺ Et/H₂O
 C: 同 4Na⁺ Me
 D: Rho ZMOF
 E: 上記のイオン交換体 Na⁺ Et/H₂O

12

[507] Preparation and Characterization of Porous Membranes for Hydrogen Separation Using Electrophoretic Deposition
 K. Y. Chooほか, Korea Institute of Energy Research, Korea



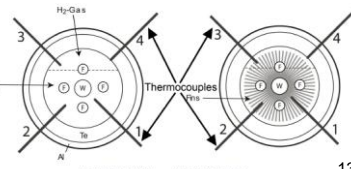
電着法シリカの表面 電着法シリカの断面



電着法シリカ膜のH₂/N₂分離係数

[509] Experimental Studies and Theoretical Comparison of Four Different Metal Hydride Storage Units
 T. Førdeほか, Institute for Energy Technology, Kjeller, NORWAY

- 熱交換機構を比較。ブラシ型(右)がベスト。



13

[510] Hydrogen Storage in Chemically Modified Mesoporous Carbons
 S. Giraudetほか, University of Queensland, Australia

- シリカテンプレートを用いて Ordered mesoporous carbon (CMK3) を合成。
- ショ糖含浸、炭素化、フッ酸処理で比表面積1200-1600 m² g⁻¹。

Tab. 2: Hydrogen stored in chemically modified carbons at 298K

Chemical specie	Max. H ₂ uptake at 298K (wt%)	Variation vs. pristine carbon (%)
Nickel	0.42	18
Copper	0.41	14
Iron	0.39	7
Lithium	0.36	1
Cobalt	0.40	10
Lanthanum	0.32	11

- 金属修飾の効果はあるが水素容量は実用には遠い。

[511] H₂ Dissociation on Light Metal
 D. J. Henryほか, School of Applied Sciences, RMIT University, Australia

- クラスター計算によるとAl₁₂Mg/H₂ および Al₁₃⁺/H₂ 系の水素吸蔵バリアは低い。
- Al₁₂MgH₂₀ が生成可能。

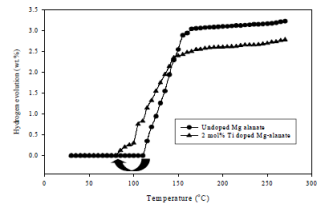
14

[513] Hydrogen Storage Properties of Mg-Ni Alloys with Additive Elements
 S.-H. Hongほか, Korea Institute of Machinery and Materials, Korea

- Mg-Niに酸化物を添加して反応速度を改良。

[516] Hydrogen Storage Properties of Aluminum Hydrides Prepared by Mechanochemical Ball Milling Method
 H. Jeongほか, Korea Institute of Energy Research, Korea

- Mg, Ca, Li-Mgなどのアルミニウムを、MgCl₂, CaCl₂ およびNaAlH₄, LiAlH₄ のボールミリングで合成。
- チタンをドーピングすると水素放出温度が下がる。



[517] Hydrogen Storage Properties in TiVCrMn Based BCC Type Alloy
 H. Jeongほか, Korea Institute of Energy Research, Korea

- 既知のbcc合金Ti-V-CrとTi-V-Mnの混合。

15

[519] Hydrogen Storage in Electrospun Graphite Nano-fibres
 Z. Kurban, Rutherford Appleton Laboratory, United Kingdom

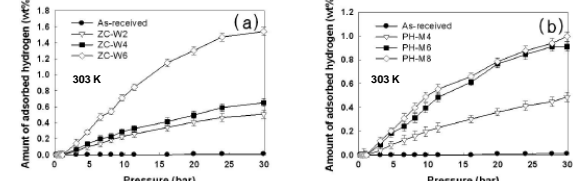
- Electrospinning process で機能化グラファイトナノファイバー (GNFs) を合成。
- 細孔制御と金属修飾で10-60kJ/molの水素吸着熱を視野に。

[521] Mathematical Model and 3D Numerical Simulation of Heat and Mass Transfer in Metal Hydride Reactors
 V. I. Artemovほか, Moscow Power Engineering Institute (Technical University)

- 熱移動と物質移動の数値モデル。

[522] The Effect of Pore Size on Hydrogen Storage of Electrospun Carbon Fibers
 Y.-S. Leeほか, Chungnam National University, Korea

- Electrospinning process で合成したPANベースカーボンナノファイバー (CNFs) を、黒活、グラファイト等により細孔径制御
- 0.6-0.7 nmの細孔が水素に対して最大の親和性を発揮する。



16

[525] Development of Intermetallic Compounds for Hydrogen Supply of PEM Fuel Cell
 S.V. Mitrokhinほか, Moscow Stat University

● 燃料電池へ水素を供給する用途に適した水素吸蔵合金を開発。

Tab.1: Properties of chosen alloys

Alloy composition	Equilibrium desorption pressure, atm		Hydrogen storage capacity, wt %		ΔH_{des} , kJ/mole
	298 K	353 K	298 K	353 K	
$La_{0.5}Nd_{0.5}Al_{0.1}Fe_{0.4}Co_{0.2}Ni_{0.3}$	1.1	11.6	1.1	1.0	35.3
$LaFe_{0.1}Mn_{0.3}Ni_{0.6}$	0.66	7.60	1.3	1.2	40.4

[526] Hydrogen Sorption by Carbonaceous Materials and Carbon Nitride Modified with Transition Metals
 N. Nishimiyahaka, Nihon University

● Pd-活性炭 (AC) では協同効果で水素容量が増加する。
 ● Pd-カーボンナノホーン (CNH) では協同効果が無い。
 ● in situ 金属修飾が有効。

[527] X-ray Rietveld Analysis of C14 Laves Phase Alloys Encapsulated through Softened Sol-Gel Method
 N. Nishimiyahaka, Nihon University

● 弾性セグメントを混ぜ込んだソルゲル法 (SSG) 皮膜でカプセル化。
 ● 耐水性が50サイクル持続。
 ● カプセル化後は割れが進行しない。

[529] Alane (AlH_3) Nanoparticle Sorption Properties
 M. P. Paskevicius, Curtin University of Technology, Australia

● 下記反応で AlH_3 を合成。
 ● $LiCl$ を除くための溶剤を発見。
 ● AlH_3 の粒系と水素放出温度との相関を究明中。

$$3LiAlH_4 + AlCl_3 \rightarrow 4AlH_3 + 3LiCl$$

[530] Assessment of the Temperature during Hydrogen Refueling of Hydride Storage Tanks
 D. Perreuxほか, MaHyTec Ltd., France

● 温度分布解析用数理モデルを開発し、円筒形タンクに適用。

[532] Hydrogen Storage in Metal Organic Frameworks - Chemistry Issues
 A. Ramanan, Indian Institute of Technology Delhi, India

● MOFの化学的性質を議論。

[533] Hydrogen Storage Properties of MgH_2 -SiC Nanocomposites
 A. Ranjbarほか, University of Wollongong, Australia

● SiCをボールミル添加すると MgH_2 の水素吸蔵・放出の速度が上昇。

[534] Investigations on Some Complex Hydrides
 D. Pukazhselvanほか, Banaras Hindu University, India

● アラネート系水素化物の水素放出温度を、Ti, Mn, CNT等の添加により低温化。

[539] Estimation of Rarefied Gas Effects on Thermal Conductivity of Hydrogen in a Transient-Hot-Wire Cell
 P. L. Woodfield, Research Center for Hydrogen Industrial Use and Storage (AIST), Japan

● 0.1-100 MPa の水素の熱伝導度を25-500 °Cの範囲で計測。