

第139回定例研究会(2012WHEC 報告会) 資料1

第139回定例研究会
WHEC2012概要報告と各技術の最新動向

水素貯蔵材料の研究開発の現状と新しい動き

日本大学理工学部 物質応用化学科

教授 西宮 伸幸

nishimiya.nobuyuki@nihon-u.ac.jp

2012年7月13日

於 東京農工大学140周年記念会館

水素貯蔵セッションの概略 (キーワードの前の数字は件数を示す)

● オーラルセッション

HS	Hydrogen Storage Session	全体、4 地域別、自動車への応用
HS1-2	Physical Storage	2 CcH ₂ 、天然ガスとの混合、2 システム、2 容器、2 ガラスキャピラリー、航空機
HS3-4	Adsorbents	4 MOF、4 システム、等温線予測
HS5-8	Metal Hydrides	8 Mg系、2 AB ₂ 系、TiFeMn、高圧合成、4 システム、水素精製
HS9-10	Chemical Hydrides	3 アンモニアボラン、2 アラン、3 CO ₂ (2 ギ酸)、メチルシクロヘキサン、NaBH ₄ 加水分解
HS11-13	Complex Hydrides	6 BH ₄ 化合物 (2 LiBH ₄ -MgH ₂)、Li ベース材料、Li-N-H、NH ₃ ベース材料、TEM、3 システム

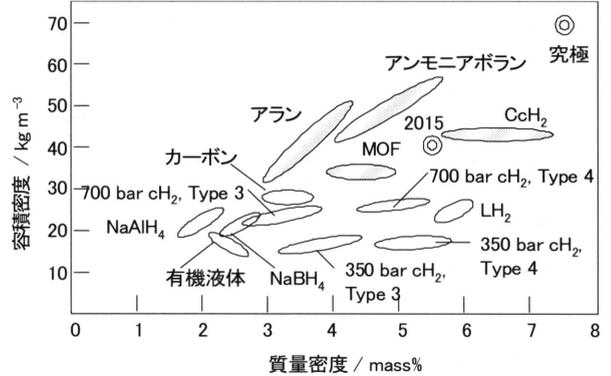
CcH₂: クライオ圧縮水素、MOF: 有機金属骨格体 Metal Organic Framework、

- ・ 液化水素に関する報告が無かった (Essen でも同様)。
- ・ 高比表面積材料ではMOF (有機金属骨格体) が目立った。
- ・ Metal Hydrides では Mg 系が主 (Essen でも同様)。グラファイト添加が5件。
- ・ Chemical Hydrides では有機液体が少数派。
- ・ 錯体はポロハイドライド系に集中。Essen で最多のアラネート系は、システム研究へ移行。

● ポスターセッション

マグネシウムシリケート中空体、LiAlH₄-Ni 系、2 LiBH₄-MgH₂、ナノカーボン、多層膜、MOF、Mg-Nb₂O₅-グラファイト、NaAlH₄ 容器など。全228件中33件が貯蔵関係。

下図の網がけの研究に注目が集まった。アンモニアボラン NH₃BH₃ およびアラン AlH₃ はアメリカ、MOF はドイツがメイン。



水素を 5.6 kg 貯蔵するシステムの水素貯蔵密度の比較

cH₂: 圧縮水素、CcH₂: クライオ圧縮水素、LH₂: 液化水素、MOF: 有機金属骨格体、◎: DOEの目標値

R. K. Ahluwalia, T. Q. Hua, J. K. Peng, D. Papadakis and R. Kumar, "System Level Analysis of Hydrogen Storage Options", 2011 Annual Merit Review Proceedings (2011).

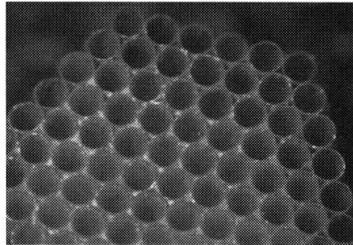
WHEC2012 のトピックスの紹介

<1> 「Glass structuresへの高圧水素貯蔵」

HS2.3, R. Meyer (BAM Federal Inst. Materials Res. Testing, Germany) et al.
HS2.4, K. Holtappels (BAM Federal Inst. Materials Res. Testing, Germany) et al.

スイスの C.En Ltd. Company と共同開発。

窒素処理したホウケイ酸ガラスキャピラリーを用いる。外径 280 μm、内径 266 μm、長さ 200 mm で容積 0.11 mL、130 MPa 耐圧、用途は 70 MPa 車載用。10 mass% がターゲット。集合体は薄板などあらゆる形にできる。モバイル電気機器へも応用。



http://www.bam.de/de/service/publikationen/publikationen_medien/jahresberichte/jb_2008.pdf

<2> 「Metal-Organic Frameworks (MOFs) へのクライオ吸着」

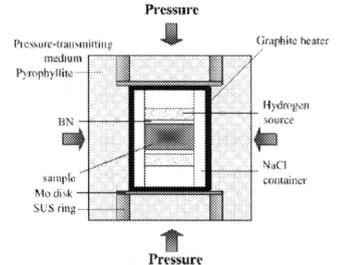
HS3.1, M. Hirscher (Max Planck, Stuttgart, Germany) et al.
NU-100、MOF-210 などが比表面積も大きく水素吸着も多い。MOF-177 は 4239 m² g⁻¹。

<3> 「MOFs へのクライオ吸着による水素貯蔵システムの開発」

HS4.1, D. J. Siegel (Michigan Univ.)
Type 3 タンクに MOF-5 (BASF) コンパクト "Hockey Puck" を 10 kg 充填して、飽和時 80 K、完全放出時 160 K の Flow-through cooling 実験を実施。Type 4 タンクを定温で使えるか？ 充填密度 0.5 g cm⁻³ のときの熱伝導率は 2-3 W m K⁻¹。

<4> 「新規Li-遷移金属水素化物の高圧合成」

HS5.4, A. Kamegawa (Tohoku Univ.)
水素源として NaBH₄ + 2 Ca(OH)₂ を利用し、5 GPa の高圧下で Li-Ni-H、Li-Hf-H、Li-Nb-H および Li-Ta-H の新規水素化物を合成。Li-Nb-H 系では CaCu₅ 型の Li₅NbH_{6.7} が生成した。水素放出温度は LiH より 400 K 以上低い。
高圧ではアルカリ金属の体積が減少し、アルカリ金属水素化物の融点が高くなることを利用できる。



参考図: アンビル型試料容器の概略

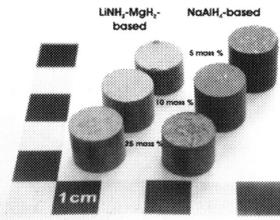
<5> 「水素貯蔵タンク用に MgH₂ を修飾」

HS6.2, J.-H. Shin (Korea Inst. Sci. Tech.)
McPhy 水素貯蔵システムに 6 mass% の NbF₅ を添加して 300 °C でサイクル。Nb₂O₅ より空気失活しにくい。グラファイトの添加により熱伝導率向上。

<6> 「水素化合物-グラファイト-コンポジットを用いる水素貯蔵タンクのシステム開発」
HS7.4, K. Herbrig (Dresden Univ. Tech., Germany) et al.

AB₂ 型水素化合物および Mg ベース水素化合物の PCT (等温線) を測定し、数学モデルを得た。また、水素吸蔵・放出の反応速度、熱伝導率、ガス透過係数などを測定し、水素貯蔵タンクの熱伝達および水素のマスフローなどの実験値を再現するモデルを確立し、システムを最適化した。

既発表例では、expanded natural graphite (ENG) でコンパクトにすると、熱伝導率が 1 W m⁻¹ K⁻¹ 以下から 38 W m⁻¹ K⁻¹ まで向上。



参考図: グラファイト-コンポジットの外観
C. Pohlmann et al., Journal of Power Sources 205 (2012) 173–179.

<7> 「コールドロール AB₅ 合金の水素化促進」

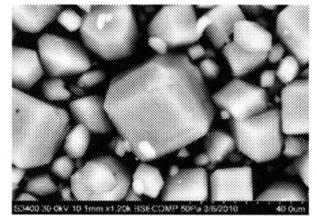
HS8.5, J. Huot (Univ. Quebec, Canada)
LaNi₅ や CaNi₅ を空气中で繰り返しコールドローリングすると、最初の水素化が容易になる。Ni 添加して熱伝導度を上げて比較。
Mg ベース合金や bcc 合金にも適用済み。



参考図: Durston DRM 130
<http://www.durston.co.uk/lang-en/produit-rm-drm130r-130r.htm>

<8> 「アランを用いる高容量エネルギーシステム」
HS9.2, R. Zidan (Savannah River NL)

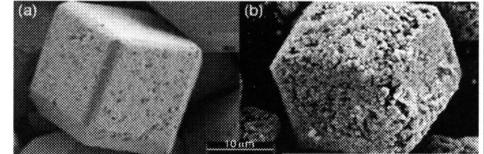
Li イオン電池のエネルギー密度 400 Wh kg⁻¹ を超える 1000 Wh kg⁻¹ のポータブルシステムを 10 mass% 以上の水素貯蔵容量を持つ材料で達成しようというプロジェクト。アラン合成コストの低下、アランから効率よく水素を取り出す改善 (不動態相の除去) とともに、150 W の市販燃料電池と組み合わせた例を紹介。



参考図: 不動態化により安全にされた AlH₃
R. Zidan, "Electrochemical Reversible Formation of Alane", 2012 Annual Merit Review Proceedings (2012).

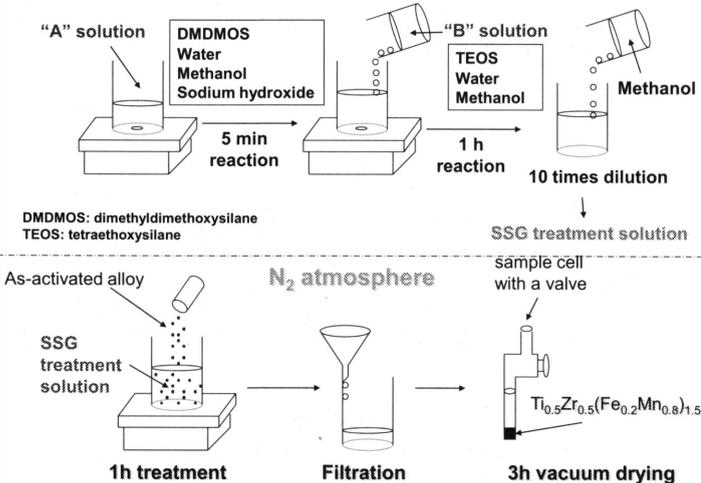
<9> 「水素化アルミニウムの物性制御およびスラリー化」
HS9.3, J. Graetz (Brookhaven NL) et al.

塩酸による洗浄および 0.1 mol% 以上のチタン添加でアランの水素放出速度を上昇させた。
ジエチレングリコールジブチルエーテル中のスラリーとすれば車載可能。ウンデカン中 80°C で再水素化可能。



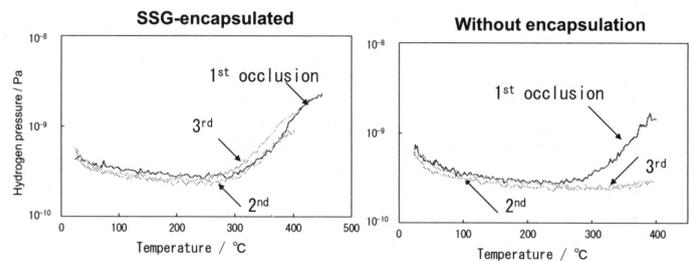
参考図: 水素放出前 (a) および放出後 (b) の水素化アルミニウム
J. Wegryn, W.M. Zhou and J. Graetz, "Aluminum Hydride", 2012 Annual Merit Review Proceedings (2012).

日本大学 西宮研究室の複合材料研究の紹介
Experimental details - the SSG treatment -



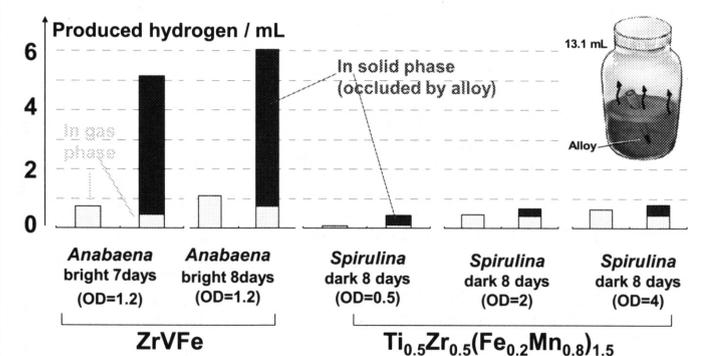
Cyclic stability of encapsulated ZrVFe for detonating gas sorption

Assessed by TPD (Temperature Programmed Desorption) recorded with a quadrupole mass spectrometer



Comparative TPD spectra after 1st - 3rd hydrogen sorption from detonating gas. Sorption conditions: RT, 0.1 MPa and 1 h.

Enhancements of hydrogen production through coexistence of alloys
Anabaena - ZrVFe and Spirulina - Ti_{0.5}Zr_{0.5}(Fe_{0.2}Mn_{0.8})_{1.5}



Effect of coexistence of H₂ occluding alloy on bio-hydrogen production.
Vial: 13.1 mL, Atm.: Ar, OD: absorbance at 540 nm (conc. of microorganisms)
Left: in the absence of alloy, right: in the presence of alloy
Upside in the right: gaseous H₂, down in the right: H₂ occluded by respective alloy

まとめ

- Physical storage ではクライオ圧縮水素およびガラスキャピラリー容器が新しい動きとして登場。Advanced materials development では Essen に引き続きポロハイドライド系およびアンモニアボランが目立ったが、アラネート系および MOF はかなり System engineering へ移行。水素吸蔵合金も System engineering へ多くは移行し、熱交換関連の話が多い。
- 金属水素化合物の高圧合成は新規分野を切り拓く可能性がある。
- グラファイト添加 (グラファイトコンポジット) や LiBH₄-MgH₂ 系など、材料を組み合わせる視点が多くなっている。
- Poster でも MOF 関連の話や材料の組み合わせの研究が多かった。
- 水素選択透過膜による水素吸蔵合金のカプセル化は DOE で優先課題となったようだが、まだ DOE 傘下機関からの発表は無かった。
- 未回答の Open Questions が残っている。
 - 77 K で水素を多量に吸着する材料は車載可能か? 何度ならクライオ貯蔵が実用的と言えるのか?
 - Mg ベース水素吸蔵合金からの水素放出温度は何度まで低下させられるのか?
 - 高比表面積材料の水素吸着量と比表面積との間の直線関係は本当に universal か?