

11. タスク 1 1 水素貯蔵材料の開発

11.1 技術開発目標

移動体および定置式設備への適用を目的として、有効水素量 3 質量%以上、放出温度 100℃以下、5,000 サイクル時の吸蔵放出能力が初期の 90%以上である水素吸蔵材料（水素吸蔵合金等）の開発を行う。

カーボン系などの水素貯蔵材料の探索を実施する。

11.2 技術開発成果の概要

V 系、Ti 系等の新開発合金の特性改善・実用化推進のための研究開発と次世代高性能新規合金探索のための研究、水素錯体化合物とシクロヘキサンの研究開発、カーボンナノチューブ等の調査を実施した。結果の概要を以下にまとめて記載する。

11.2.1 合金系水素貯蔵材料

合金系材料では昨年度末までに W E - N E T において開発された水素吸蔵合金のうち有望なものの実用化特性改善を進めた。また、5 質量%の貯蔵能力を持つ新合金の探索に着手し、次世代水素吸蔵合金開発の方向を見定めた。

11.2.1.1 開発合金の実用性向上

(1) V 基合金

開発合金（V-10%Ti-12.5%Cr-3% Mn および V-10%Ti-11%Cr-2%Mn-1.5%Ni ; (at%)）は発火性や引火性を持たず、すでに実用化されている合金よりも安全であり、1000 回までの試験で良好な耐久性をもつことが確認された。水素中の不純物ガスにより吸蔵能力は劣化するが、純水素によるフラッシングで回復することが判明した。また、これらの合金を用いた小形タンクを製作し、従来合金（AB2 型 Zr-Ti-Mn-Fe-Ni）と比較して開発合金のタンクは体積的にも質量的にも従来合金よりも著しく高容量であることが確認された。さらに、この合金は 80℃で初期活性化できタンク材料に耐熱性を必要としないことが確認できた。

(2) TiCrMo 合金

昨年度に開発された TiCrMo 系合金はそのまえに開発された TiCrV 系合金よりもさらに安定かつ安価な合金として期待できる。この合金の凝固方法、熱処理条件の改善をすすめ、帯溶融炉（FZ 炉）凝固法でプラトー部の大幅に拡大に成功した。今後の組成最適化や製造条件改善で有効水素量 3 質量%の BCC 合金の実現が期待できよう。

(3) 耐久性の評価解析と寿命特性の向上

水素貯蔵材料の耐久性は実用化するうえで重要な特性である。そこで（独）産業技術総合研究所関西センターに新規に耐久性試験装置を 1 セット導入し、評価試験を開始した。

試験評価は開発された BCC 合金 4 種と (Ca,Mg)-Ni 系 2 種、1 時間サイクル（吸蔵 30

分、放出 30 分、温度もしくは圧力スイング)で 1,000 サイクル、高純度水素(純度 7 ナイン)から開始し、逐次、不純物成分を混入させての試験評価に移行する。単に開発された合金の劣化状況を調べるだけではなく、その原因と劣化因子を追究し劣化特性改善技術の確立に資することをめざす。

11.2.1.2 5 質量% (暫定目標) 次世代高性能合金と新技術の探索

(1) V 基合金のプラトー単一化拡大化

V 基 B C C 合金には常温常圧近傍で利用できる二水素化物相と非常に低圧で水素放出するために利用困難な一水素化物相とがある。V-Cu-Ni 合金および V-Cu 合金に 140 、0.1MPa 付近で水素が解離する一水素化物のあることが昨年度に発見されたので、本年度は 140 以下で解離する一水素化物を持ち、かつ二水素化物を形成するものを探索したが見出すことはできなかった。

V-15at% Pd の 1 μm 以下厚さの積層薄膜合金を重ね冷間圧延法(超積層法)で開発した。この方法で作製した上記の試料は 140 で 0.1MPa 付近で水素が解離する一水素化物を生成したが二水素化物は見出されなかった。一方、25at%Pd の場合には、2 段プラトーが現れ、一水素化物は 140 で 0.1MPa 付近で水素が解離し、さらに高水素濃度側に 2 段目のプラトーがあることを見出した。

(2) ナノ複合化 CaMg₂ 合金

CaMgNi₄(水素吸蔵量約 1.0 質量%、水素放出温度約 70)と CaMg₂(水素吸蔵量 5.4 質量%、水素放出温度約 350)の複合組織を組織を試み、CaMgNi₄相水素放出に伴う体積減少が CaMg₂相の脱水素反応速度を向上させ、Ca-Mg 系合金の反応速度向上手法の一つとして期待できることが判明した。しかしながら、水素吸蔵量の向上は実現できなかった。

(3) Ca-Mg 系新合金

Mg-Ca-Ni 三元系のラーベス相のひとつで水素吸蔵量が 5 質量%以上ある CaMg₂相を含んだ合金について種々の元素添加による特性改善を試みた。その結果、Ca と Mg を多元素で置換した(Ca_{1-x}A_x)Mg₂CZ 合金に室温で約 4 ~ 5 質量%の水素を吸蔵するものを見出した。さらに本合金は、水素を吸蔵しても分解(不均化)を起こさず、C14 構造を維持(約 13%の体積膨張)していることがわかり、5 質量%合金探索の手がかりを得た。

(4) 平均占有空間制御 Ti 基合金

空間因子(結晶格子における構成元素一個当たりが占められる空間の大きさの平均値)の適正化による動作温度の改善をはかり、Al と Ni の置換によって空間因子を 0.01552nm³と適正な領域に近づけた Ti_{0.44}V_{0.39}Al_{0.07}Ni_{0.10}合金で吸蔵曲線における水素平衡圧力が Ti-V 合金と比べて大きく上昇改善できることが判明した。5 質量%クラスの吸蔵材料開発に向けて最大吸蔵量がさらに多い合金をベースにした空間因子の適正化と単一相の合成をすすめる。

(5) Al 系、Mg-V 系新規合金

目標達成の可能性のある Mg-Ti 系合金の検討を行なった。これまで Mg-Ti 系の合金は存在しない事が知られているが、アルゴン雰囲気では 7.2×10^5 s メカニカルアロイングする事で、BCC 構造を持つ $Mg_{1-x}Ti_x$ ($x=0.34 \sim 0.62$) 相と、Mg が固溶した $-Ti_{1-y}Mg_y$ ($y < 0.2$) 相が形成される事が分かった。V よりも軽量で V と同じ BCC 構造を持つ Mg-Ti 系合金は、V 系合金以上の高容量化が期待できよう。

(6) 新三元系合金の探索

最近、擬二元化合物 $MgNi_2$ - YNi_2 や $MgNi_2$ - $CaNi_2$ 合金が C15b 構造を取り、通常の条件で水素を可逆的に吸蔵・放出することが見出され、Mg 基の新しい水素吸蔵合金としての可能性に期待が寄せられている。本研究では、 $MgRNi_4$ ($R=Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm$ および Yb) 合金を作製し、水素吸蔵前後の結晶構造、水素吸蔵量、水素放出温度などを調べた。3 元系の C15 ラーベス相も原子半径比が 1.37 以下では結晶状態で水素を吸蔵し、それ以上では水素誘起アモルファス化が起こることが明らかになり、C15 ラーベス相系の合金では原子半径比が水素吸蔵に対して重要な役割を果たすこと、格子定数があまり大きくない $R=Y, Tb$ の合金が水素吸蔵合金として有望なことが示唆された。

(7) Mg 合金の水素放出改善

高い水素吸蔵能と優れた水素吸蔵・放出特性を有するマグネシウム - リッチのマグネシウム - ニッケル - 希土類 (ネオジミウム) 合金を開発した。この合金の典型的な組成は $Mg_{85}Ni_{10}Nd_5$ であり、液体急冷と焼鈍処理を行うことによって製造した。この合金は 373 - 573 K (100 - 300) の温度で約 5 質量%の水素を吸蔵し、真空中では 453 - 573 K (180 - 300) の温度でその全量を適度の速度で放出する。

(8) Ge 系合金の探索

一般に水素吸蔵合金は、イオン結合性の水素化物を形成するような金属と、水素と強い親和性をもたないタイプの金属とが合金化されたものである。後者のタイプの金属に代えて、共有結合性水素化物を形成する 14 族元素を組み合わせた新しい水素吸蔵合金を探索した。 Mg_2Ge に水素吸蔵 放出能があること、ならびに、これにニッケルを添加することで吸蔵 放出量が増大し、特に $Mg_2Ge_{0.8}Ni_{0.2}$ (Mg_2Ge と Mg_2Ni のコンポジット) 組成のときその傾向が顕著であることが判明した。

(9) 電解チャージ法による高圧水素化物相の探索

電解チャージによる高圧水素化物 (不安定水素化物) の生成についての過去の報告を調査し、いくつかの鉄基の金属材料について同様の実験を行った。今回新たに、電解液としてアルカリを用い、バナジウムやチタンの窒化物 (整合析出物) で格子を広げて水素サイトを安定化させた鉄合金を、電解チャージによって水素化することを試みた。電解チャージによって格子が歪み、水素が固溶することが判明したが、高濃度の水素化物 (FeH) の生成は、アルカリ電解液中でのチャージでは観察されなかった。電解液の性質が高圧水素化物の生成の可否に大きな影響を与えていると考えられる。

(10) 超高圧平衡の新規合金探索

アンビル式高圧合成法による GPa オーダーでの Mg 系の新規水素化物の探索をすすめ、下記の新規水素化物の合成に成功した。

MgH₂-CaH₂ 系において 1,223K, 5GPa, 2h の合成条件で、BCC 構造を有する Mg_{1-x}Ca_xH₂ (x= 0.4 ~ 0.6) が合成された。これは 646K 近傍にて水素の放出とともに分解した。

MgH₂-YH₃ 系において 1,073K, 5GPa, 2h の合成条件で MgH₂-67%YH₃ において、ほぼ単相で得られる FCC 構造を有する新たな化合物が合成された。

MgH₂-Mn 系において 1073K, 3.5GPa 以上, 2h の合成条件で、MgH₂-25%Mn に 620K で分解する化合物が合成され、その水素含有量は 3.69 質量%を有した。

(11) ナノ構造での協力現象

粒界 - 粒内の相互作用に起因する新たな水素化特性の情報を得るために、ナノ構造化したバナジウム水素化物 (VH_x) の設計とその水素化特性の評価を進めた。水素雰囲気中でミリング処理を行った結果、ナノ構造化したβ2-VH_x(0.67≤x≤0.82)が得られた。粒内の水素濃度 x_G は、粒径が小さくなると共に $x_G=0.82(80\text{nm})$ から $x_G=0.72(10\text{nm})$ に減少していくことが明らかになった。粒界の水素濃度 x_{IG} は、 $x_{IG}=0.5 - 0.6$ 程度であり粒内よりも少なく、また粒径に依存しないことが分かった。一方、粒界領域の水素原子の拡散は早く、今回の実験では粒内水素と粒界水素との間に交換関係がないことが分かった。

(12) Pd-Mg 薄膜

ナノサイズ Pd-Mg 系多層薄膜水素吸蔵合金について調査を行った。100、0.1MPa・H₂にて Mg に対し水素を 4.4 質量%吸蔵し、真空中 120 以下にてすべての水素を放出するナノメーターサイズで複合化した Pd-Mg 系多層薄膜が可能であること、in-situ 水素吸蔵ナノ複合化多層薄膜作製評価装置を用いて作製した Pd(50nm)/Mg(200nm)/Pd(50nm)および Pd(10nm)/Mg(200nm)/Pd(10nm)薄膜について 10 回水素吸蔵 - 放出繰り返しした後も 150 以下で脱水素化することが報告された。

(13) Be₂Ti 合金の調査

文献で 4.4 質量%の水素吸蔵の報告のある Be₂Ti 合金について調査を行った。

Be₂Ti 合金の人体に与える影響

法規制上は特定化学物質等取り扱い規則に従った対応が必要な材料であるが、その特異な化学的安定性により本質的に有害な化合物になりにくい特徴を持つことが分かった。製品として自動車に搭載する場合は様々なリスクが想定されるが、法的あるいは技術的に対応は可能であると考えられる。

TiBe₂ の製作性と水素化特性

基本的に、小規模な製作については、溶解-熱処理-粉碎のプロセスで製作が可能であることが明らかになった。しかし、得られた試料は一部 Ti 相が存在したため、第 2 相生成防止のための原料調合組成、溶解方法、熱処理方法等の見直しが必要である。200、10MPa の水素吸蔵条件で 1.4 ~ 1.5 質量%の水素吸蔵量が得られた。水素吸蔵量に対する温度と圧

力の依存性があることが分かり、高温・高圧下において、さらに優れた水素特性を示す可能性が示唆された。

11.2.2 化学系水素貯蔵材料

化学系材料では、5～8質量%の貯蔵量が期待できかつ継続して可逆的に水素吸放出の可能なものとして、水素錯体型化合物、およびシクロヘキサンの2種類を研究開発してきた。

11.2.2.1 水素錯体型化合物

(1) NaAlH₄の反応速度と繰り返し特性の改善

可逆的な水素化反応の速度を広い温度範囲と水素分圧で求め、温度100℃、水素分圧100atmにおいて満足できる充填容量が得られた。ドーブされたNa₃AlH₆とAlの混合物からNaAlH₄への水素化反応速度はAl-H結合解離過程が律速になっていることが判明し、再水素化特性改善技術にあらたな期待がでてきた。また、24回の水素吸放出繰り返しで3.0質量%の水素放出、再充填が実証された。

(2) 新規錯体型水素貯蔵材料の開発

Li₃AlH₆にTi塩(TiCl₃・1/3AlCl₃)を2mol%添加して1時間ミリングしたところ、100℃程度からの水素放出と再水素化反応による吸熱を確認した。1サイクル目の昇温方向ではLiHまで分解が進んでいると考えられるので、降温方向での発熱ピークはLiHの水素化によるLi₃AlH₆の生成と考えられる。本年度は、Ti塩を添加してミリングしたLiAlH₄において、熱分解の中間生成物であるLi₃AlH₆による可逆的な水素吸蔵放出を見出した段階であるが、試料作製方法の最適化や反応機構の解明等により高性能な高容量水素吸蔵材料に発展する可能性を示したと言える。

(3) 取り扱い性に関する調査

NaAlH₄を水素貯蔵タンクとして使用する場合に熱媒体として使用される各種液体との反応性試験を実施した。結果として、イソプロパノールのような分子量の大きいアルコールとの反応は比較的マイルドであり、シリコンオイルとは反応しないことが判明した。水素吸放出実験を行うにあたりこの材料の取扱いマニュアルを整備するとともに、試験後の材料の廃棄方法を検討した。

(4) NaAlH₄系材料の貯蔵システム化技術開発

10g、100g容器を具備した特性評価試験装置を作製し、10g容器を用いて第一段階反応の脱水素化、水素化特性評価を実施した。従来法で調製したTiドーブNaAlH₄は反応速度が非常に遅く、理論値の63%の水素移動量に留まったが、数回の繰り返しサイクルによる劣化は観測されず、繰り返し初期においては反応速度の大幅な向上が認められた。これらの結果から、実用水素吸放出材料としてタンクへの適用の可能性が高いことが示された。

11.2.2.2 シクロヘキサン系など水素輸送貯蔵システムの開発

ナフテン系化合物(シクロヘキサン等)は、水素含有量が7質量%以上あり、かつ液状

であるが故にガソリンのように扱うことができ有機材料系水素貯蔵媒体として注目に値する。

(1) シクロヘキサン-ベンゼン系の水素貯蔵システムの基礎検討

本研究は、その技術的課題である水素取り出し反応（脱水素反応）の効率化を図る手法として水素分離・脱平衡型のメンブレンリアクター方式の適用を目指すもので、本年度から実施研究に入った。まず、シクロヘキサン脱水素反応における脱平衡・高純度水素同時発生法として、メンブレンリアクター方式を適用した場合に最適な反応装置形式、反応操作法を検討し、膜としては水素のみを選択的に透過分離し得るパラジウム膜が良いことを示した。さらに、加圧型もしくは減圧型つまりスリープガスを用いない形式での反応操作が高純度水素を得る上では必要なことを明らかにした。それに伴って必要となる加圧下でのシクロヘキサンの脱水素反応について調査し、実験的に 0.1 - 0.3MPa の範囲で反応解析を行い反応速度式を決定した。さらに、二重管式メンブレンリアクターを試作し、その効果的な操作条件を予め探るために反応器モデルを作成しシミュレーションを行った。その結果、水素の透過分離を効率的に進めて水素回収率を高めるためには、反応圧を高くするとともに透過側の圧力を大気圧以下に減圧することが、より効果的であることを示した。

(2) ナフテン - 芳香族系の相平衡物性等の調査

ナフテン - 芳香族の相平衡分離プロセスの設計を目的として、気液および固液平衡関係を中心に相平衡データの検索を行った。また、熱力学的モデルを用いて、固液平衡関係の推算を試み、全組成領域の固液平衡関係と共晶点を予測できる手法が確立できた。

(3) パラジウム膜中の水素透過現象の量子分子動力的解析

非パラジウム系の水素透過膜材料の探索を目的として、まずデータの豊富なパラジウム系を対象とした水素透過現象の計算化学的検討を行った。高速化量子分子動力学計算プログラム Colors により、Pd 膜表面上での水素分子の吸着シミュレーションを行ったところ、水素分子は膜構成原子である Pd 原子から電子を受け取ることにより水素分子の解離が促進されることが明らかとなり、本手法が水素分離膜に関する検討に有効な手段であることが示された。また、水素分離膜表面だけでなく膜内部の水素の状態についても、新規モンテカルロ計算プログラム MONTA を開発することにより検討可能となった。本プログラムでは従来のモンテカルロ法では扱うことが困難であった水素分子の解離を考慮している。

11.2.3 炭素系等水素貯蔵材料の研究開発

昨年度に W E - N E T ・ タスク 1 1 で確立された炭素材料の水素貯蔵量測定評価技術によって、本年度は内外の炭素材料の特性を統一的に評価解析をすすめた。

11.2.3.1 プロセッシング改善単層ナノチューブ

水素アーク放電法により単層カーボンナノチューブ (SWNT) を 1 年間に 1 kg 合成する装置を完成させ、さらにあらたな多段階の精製、前処理法を開発した。その方法は超音波処理、熱水処理、酸処理、臭素処理、空気酸化そして高温真空処理からなる。この装置で合成しこれらの前処理を施した SWNT の水素吸蔵量を測定した。測定装置の校正は

WE-NET での標準試料である Maxsorb (活性炭) を用いて行った。上記の各種の精製・前処理を施した SWNT 試料の水素吸蔵容量は 0.9 から 4.3 質量%であった。この SWNT の表面と微細孔構造を調べた結果、水素の吸脱着は微細孔構造に密接に関連していることが判明した。SWNT の水素吸蔵に寄与するのは中サイズの細孔の集合ではなく、チューブの内壁やチューブ間の空隙などの微細孔であると推論する。

11.2.3.2 構造制御カーボンナノチューブ

開発された構造制御カーボンナノチューブはナノオーダーの微細な黒鉛構造からなる非常におおきな比表面積をもつ特殊な側壁構造を持ったカーボンナノチューブである。現状で 10MPa において 3.1 質量%の水素吸蔵能を示した。

この新材料は、昇温脱離法 (TPD) 測定において従来の活性炭と異なる挙動を示し、吸着サイトが 2 種類以上存在することが示された。このことから新しい構造制御カーボンナノチューブは既存のカーボンナノチューブとは異なる構造と異なる水素吸蔵機構を持っていることが示唆される。

11.2.3.3 カーボンナノホーン

レーザー蒸発法を用いて金属触媒を使わずに室温で高純度のカーボンナノホーンを合成した。合成されたカーボンナノホーンは単層構造を持ち、tubule-like 構造の集合体からなる直径約 80nm の粒子であり、構造的には 95% の純度を有する。各粒子は、円錐状のキャップ(ホーン)をもつ筒状の構造を有し、ホーンが粒子の表面から約 20nm 出ており、durian のような形をとっている。カーボンナノホーンの平均長さは 30 ~ 50nm となり、チューブ状部分の平均直径は 2 ~ 3nm である。

30 において水素吸蔵性能を調査した結果、合成されたカーボンナノホーンの水素吸蔵量は吸蔵圧力 10MPa で 0.23 質量%と低いことがわかった。未処理カーボンナノホーンは両端が閉じた構造となっており、水素ガスが内部空間に侵入できないためである。そこで、各種温度における酸素による酸化、硝酸やアルカリによる処理などの前処理を行ない、水素吸蔵性能への影響を調べた。酸素雰囲気中で加熱処理によって両端のキャップが除去でき、水素吸蔵量は吸蔵圧力 10MPa で未処理のものの 2 倍強の 0.52 質量%に増えた。

また、水素吸着性能を有する貴金属の担持による効果を調べてみたが、カーボンナノホーンの水素吸蔵量を増やすことができなかった。以上のように、カーボンナノホーンの水素吸蔵量は実用の目安である 6.5 質量%よりはるかに低くなっており、カーボンナノホーン内細孔の開孔により水素吸蔵量を増やすことには限界があることを示した。

炭素系材料の水素吸蔵性能は材料の比表面積やマイクロポア容積に比例して増加することが本調査でわかった。従って、水素吸蔵性能を高めるためには、今後、直径が制御されたカーボンナノホーンやカーボンナノチューブの合成とともに、比表面積やマイクロポア容積の高い炭素系材料の開発が重要な課題になると思われる。

11.2.3.4 ナノ構造化黒鉛

水素雰囲気中でのメカニカル・ミリング処理によりナノ構造化 h-BN を作成した。80 時

間のミリング処理で水素量は 2.6 質量%まで達し、この水素量は以前報告したナノ構造化グラファイトの場合の約 35%に対応する。ガス放出特性に関しては、570K から始まる水素の放出に加えて、700K から始まる窒素の放出が検出された。少なくとも 1,173K 以下の熱処理では、再結晶化は起こらなかった。ナノ構造化 h-BN とナノ構造化グラファイトにおける水素化、脱水素化特性の違いは、欠陥構造付近の局所的な電子構造の違いによるものであると考えられる。

11.2.3.5 核磁気共鳴吸収による水素の結合状態の測定解析

$^1\text{H-NMR}$ 緩和時間測定法を用い種々の活性炭への水素吸着・吸蔵挙動の評価を行った。まず、前処理条件が水素の吸着・吸蔵挙動の及ぼす影響を検討した。その結果、試料により適切な前処理条件が異なることを示すと同時に、材料表面の状態が水素の吸着・吸蔵挙動に強く影響を与えることを示している。次に、細孔形状の異なる活性炭を試料とし、その水素吸着・吸蔵挙動を検討した。活性炭等の多孔質材料の吸着特性は通常、比表面積や全細孔容積等により評価される。しかし、 $^1\text{H-NMR}$ 緩和時間測定の結果、水素の吸着・吸蔵量はこれらの物性値に依存しないことが明らかとなった。さらに、水素導入圧力の変化に伴う吸着・吸蔵挙動の変化を検討した結果、細孔構造の相違と水素吸着・脱離挙動の関係や吸着水素の存在形態等が $^1\text{H-NMR}$ 緩和時間測定法により分子運動性の観点から評価可能であることが示された。

これらの情報は通常、水素吸蔵量の評価に用いられている質量法や圧力法では得ることが出来ない吸着・吸蔵水素の分子運動性の関するものであり、炭素系水素吸蔵材料の設計製造にきわめて有用な情報であり、今後、水素吸蔵用炭素系材料の開発、改良を行う上でその表面状態をこのような分子運動性の観点から基礎的に評価把握し、適切な前処理方法を選択して表面を改質することが重要となる。

