

# 中規模輸送・長期保存用水素貯蔵材料の開発

近藤 亮太

関西大学 化学生命工学部 化学・物質工学科



## 1. 高熱伝導性Mg/Fe積層体の最適化

水素吸蔵量は材料ベースで5.8mass%を示し、約2tの積層体を使えば、1400Nm<sup>3</sup>の水素を長期間保存可能であることが示された。

## 2. 連続体Ti系水素解離触媒の開発

Ti-1.0Pd合金はMgの水素化や分子変換触媒として活性化処理なしに利用でき、高い有用性が期待できることが示された。

また、DMF保護されたPd NPs中で加熱処理を施すことによって、表面Pd濃度を濃化させることに成功した。

## 3. Mg系水素貯蔵モジュールの試作

Mg/Fe積層体を大量生産するには、既存技術によって生産可能であることが重要である。

Mg/Fe複合線材を作製したところ、0.2MPaの水素圧力下でも水素を吸蔵し、20mmという線長であっても水素を吸蔵可能であることが示された。

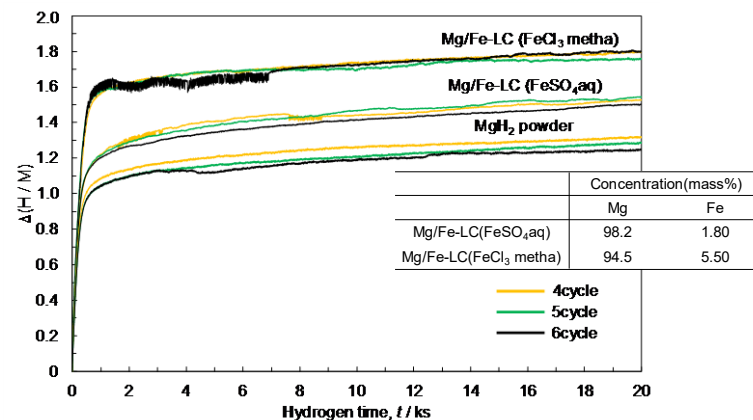


図 4.1 ジーベルツ型装置を用いたMg/Fe積層体の水素化時間と吸蔵量との関係。初期導入水素圧力は、水素化時では3.87 MPa、保持温度は693 K、加熱時間は水素化時では20 ksとし、水素化・脱水素化を6サイクル行った。

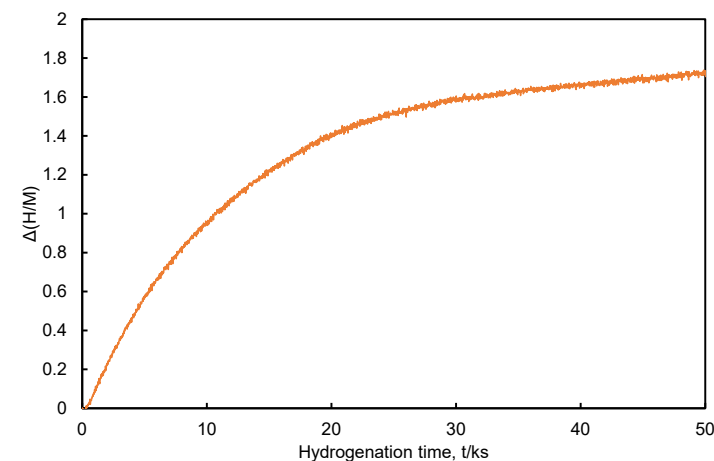


図 4.1 線長20mmMg/Fe複合線材の水素化時間と水素化量との関係

## <査読付き論文> 2件

1. M. Utsunomiya, R. Kondo, T. Oshima, M. Safumi, T. Suzuki, Y. Obora, Cross  $\beta$ -arylmethylation of alcohols catalysed by recyclable Ti-Pd alloys not requiring pre-activation, Chem Commun (2021) (IF:5.996).
2. Y. Takahashi, R. Kondo, M. Utsunomiya, T. Suzuki, H.T. Takeshita, Y. Obora, Ti-Pd Alloys as Heterogeneous Catalysts for the Hydrogen Autotransfer Reaction and Catalytic Improvement by Hydrogenation Effects, ChemCatChem 2432-2437 (2019)(IF:4.853).

## <査読付論文に準ずる成果発表> 1件

1. R. Kondo, H. T. Takeshita, Magnesium-Based Materials for Hydrogen Storage: Microstructural Properties, Magnesium - The Wonder Element for Engineering/Biomedical Applications (2019).

## <知的財産権>

1. 近藤亮太、秋月孝之、瀬尾尚之、松本教介「金属被覆マグネシウム線及びその製造方法」、特願2021-2553、2021年1月12日

## <口頭発表（学会等）> 21件 内国際学会5件

## <「国民との科学・技術対話」の実施> 4件

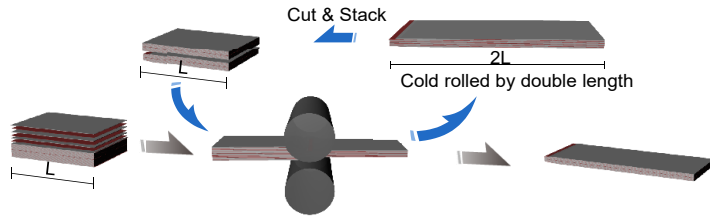
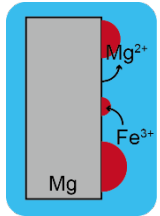
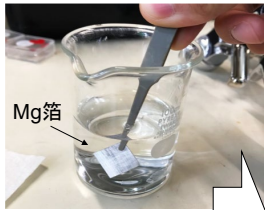
## <マスコミ等への公表・報道> 1件

## <研究成果による受賞> 1件

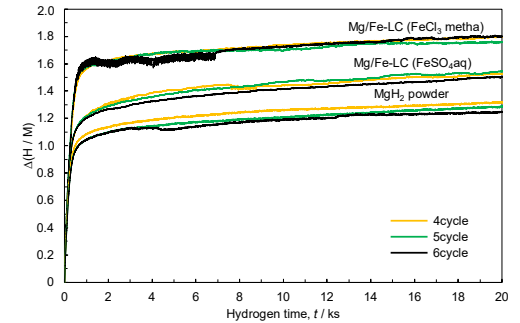


# Mg系水素貯蔵材料の持つ問題可決への取組み

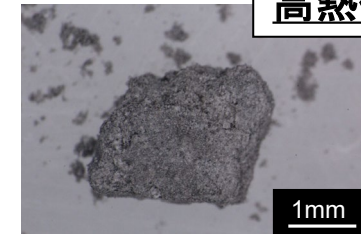
## 【無電解メッキ法を組み合わせた積層体】



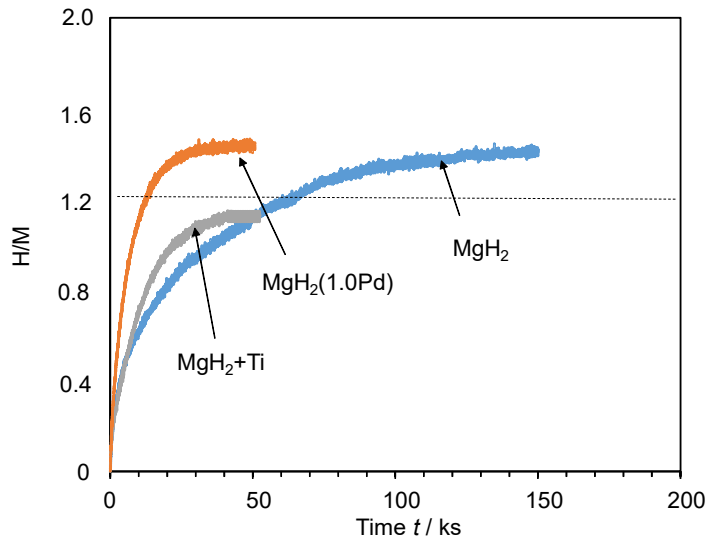
高実容量を示す



水素化後であっても形状を保つ

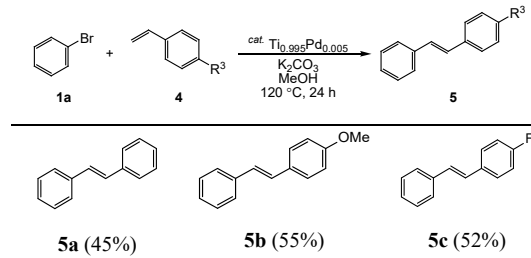
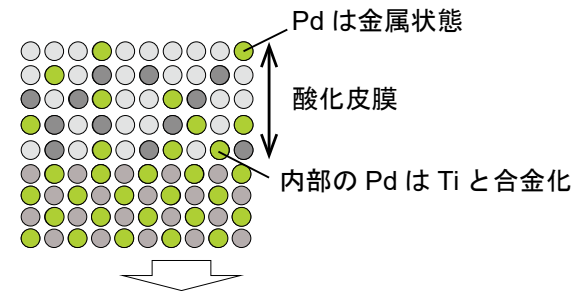


## 【遷移金属触媒の開発】



Mgを高水素実容量化

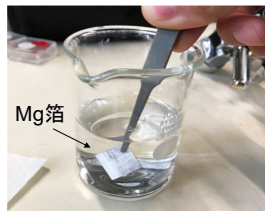
メカニズム  
解明



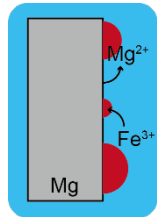
水素移動反応に  
利用できることを  
見出した



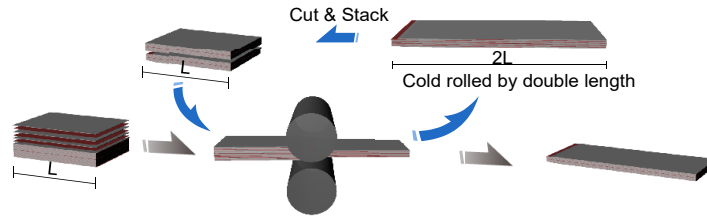
# 1. 効率的なMg/Fe積層体作製方法の確立



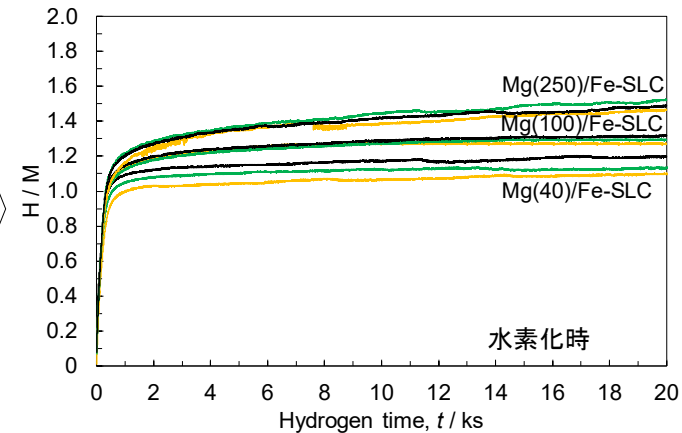
Mg箔



無電解メッキ



積層加工

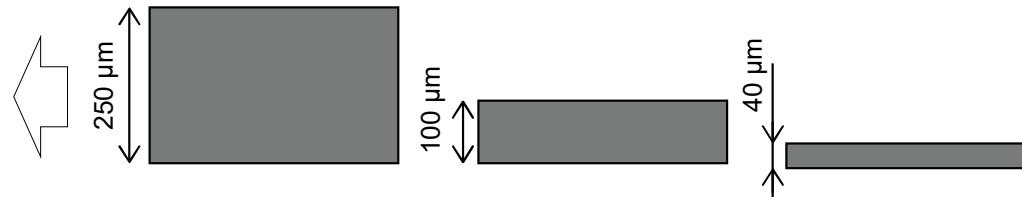


水素吸蔵量の評価

## 【検討項目】

### 1-1. 初期Mg厚さの及ぼすMg/Fe積層体の水素実容量への影響

加工工程**低減**  
低価格化

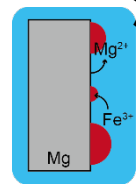


アスペクト比**大**  
高実容量化!?

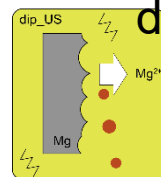
### 1-2. Feめっき性状の評価、制御



Mg箔



浸漬法(dip)

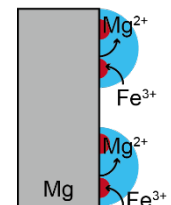


dip+超音波(US)

スプレーコート法(spray)

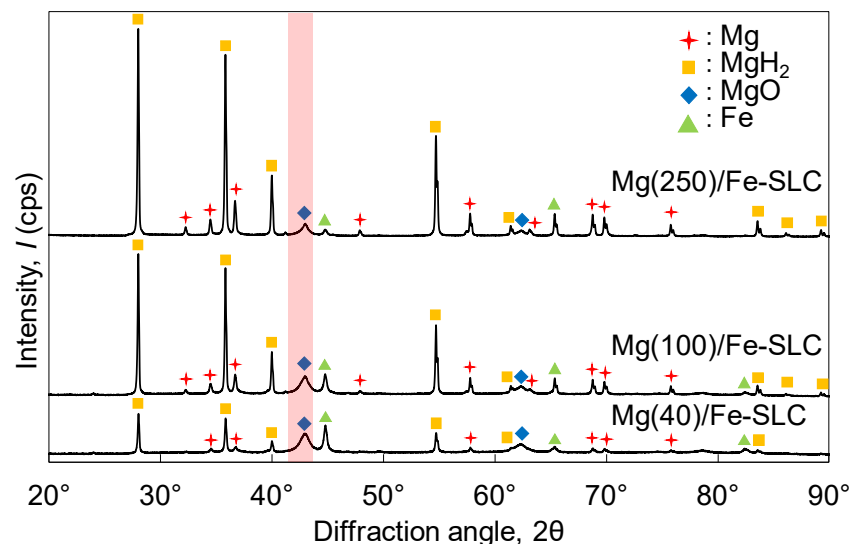
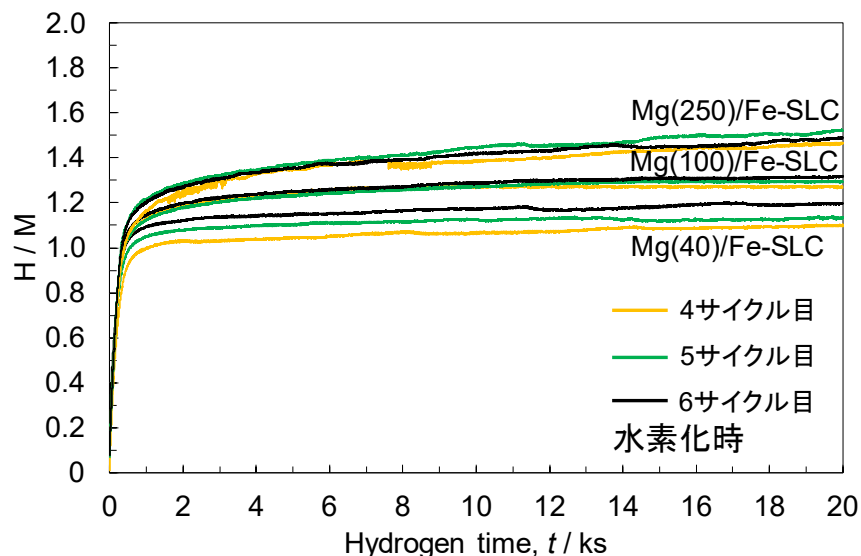


Mg箔



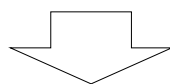
# 1. 効率的なMg/Fe積層体作製方法の確立

## 1-1. 初期Mg厚さの及ぼすMg/Fe積層体の水素実容量への影響



- 初期Mg厚さが250 $\mu\text{m}$ で高容量を示した (H/M=1.5、5.8mass%)  
Mg(100): 1.2、4.7mass%  
Mg(40): 1.1、4.3mass%

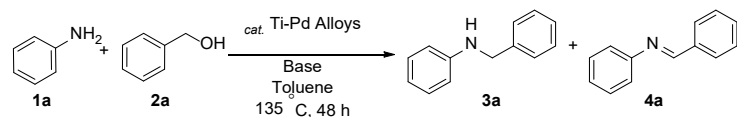
- 初期Mg厚さが厚くなるほどMgO生成量が低減



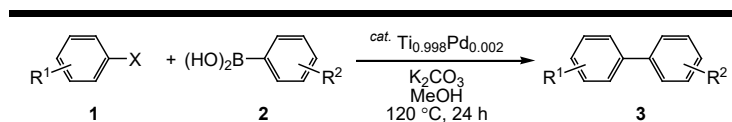
アスペクト比が大きくなるほど、Mgの酸化の影響が大きくなる  
→実容量の低下

# 2. Mg/Fe積層体の水素実容量の高容量化

## 2-3. Ti-Pd合金の化学状態、水素移動反応の評価



| Entry            | Alloy catalyst | Base                           | Conversion (%) <sup>[b]</sup> |                     |    | Yield (%) <sup>[b]</sup> |    |  |
|------------------|----------------|--------------------------------|-------------------------------|---------------------|----|--------------------------|----|--|
|                  |                |                                | 1a                            | 3a                  | 4a | 3a                       | 4a |  |
| 1                | Ti-0.2Pd       | KOH                            | 80                            | 64                  | 12 |                          |    |  |
| 2                | Ti-1.0Pd       | KOH                            | 87                            | 76                  | 8  |                          |    |  |
| 3                | Ti-0.2Pd(Hy)   | KOH                            | >99                           | 97 (85)             | <1 |                          |    |  |
| 4                | Ti-0.2Pd(Hy)   | KO <sup>t</sup> Bu             | >99                           | >99                 | <1 |                          |    |  |
| 5                | Ti-0.2Pd(Hy)   | K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> | 19                            | <1                  | 8  |                          |    |  |
| 6                | Ti-0.2Pd(Hy)   | none                           | 5                             | n.d. <sup>[c]</sup> | <1 |                          |    |  |
| 7 <sup>[d]</sup> | Ti-0.2Pd(Hy)   | KOH                            | 13                            | 6                   | <1 |                          |    |  |
| 8 <sup>[e]</sup> | Ti-0.2Pd(Hy)   | KOH                            | 32                            | 24                  | 5  |                          |    |  |
| 9 <sup>[f]</sup> | Ti-0.2Pd(Hy)   | KOH                            | 71                            | 68                  | <1 |                          |    |  |
| 10               | none           | KOH                            | 21                            | 17                  | 4  |                          |    |  |



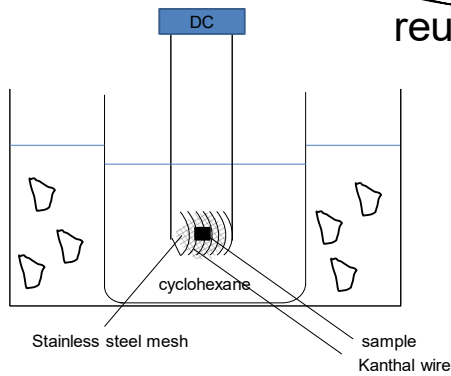
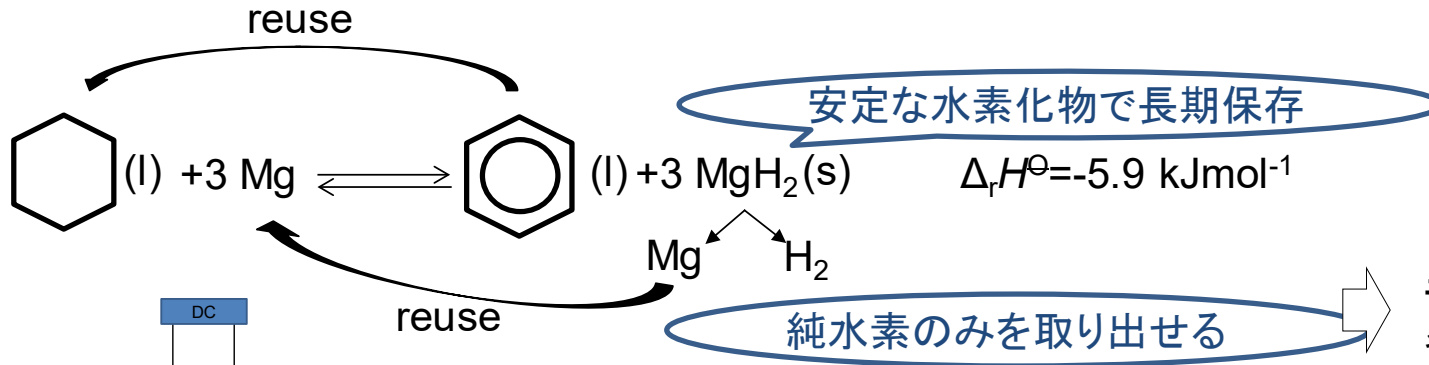
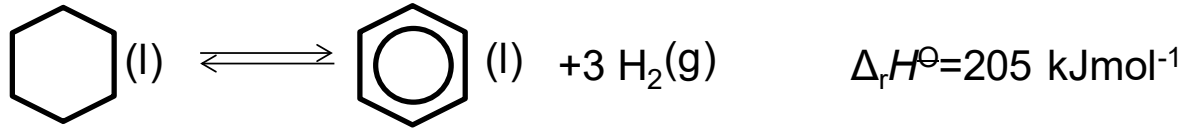
| Entry | X  | 1 (R <sup>1</sup> -) |    | 2 (R <sup>2</sup> -) |    | Yield (%) <sup>b</sup> |    |
|-------|----|----------------------|----|----------------------|----|------------------------|----|
|       |    | 1a                   | 2a | 3a                   | 4a |                        |    |
| 1     | Br | -H                   | 1a | 4-Me                 | 2a | 81                     | 3a |
| 2     | Br | 4-CF <sub>3</sub>    | 1b | 4-Me                 | 2a | 92                     | 3b |
| 3     | Br | 4-COCH <sub>3</sub>  | 1c | 4-Me                 | 2a | 90                     | 3c |
| 4     | Br | 4-CHO                | 1d | 4-Me                 | 2a | 86                     | 3d |
| 5     | Br | 4-OMe                | 1e | 4-Me                 | 2a | 73                     | 3e |
| 6     | Br | 1-nap                | 1f | 4-Me                 | 2a | 89                     | 3f |
| 7     |    |                      | 1g | 4-Me                 | 2a | 74                     | 3g |
| 8     | I  | 4-OMe                | 1h | 4-Me                 | 2a | 92                     | 3e |
| 9     | I  | 2-Me                 | 1i | 4-Me                 | 2a | 88                     | 3h |
| 10    |    |                      | 1j | 4-Me                 | 2a | 89                     | 3i |
| 11    | I  | -H                   | 1k | 2,5-Me               | 2b | 87                     | 3j |
| 12    | I  | -H                   | 1k | 4-Cl                 | 2c | 82                     | 3k |

ChemCatChem, 11 (2019) 2432. (IF: 4.674)

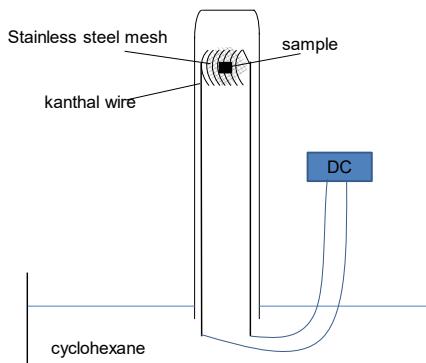
Bull. Chem. Soc. Jpn., 92 (2019) 710. (IF: 3.526)

**水素移動反応を実現**

### 3. 抵抗加熱法による有機ハイドライドからのMg/Fe積層体を用いた脱水素化

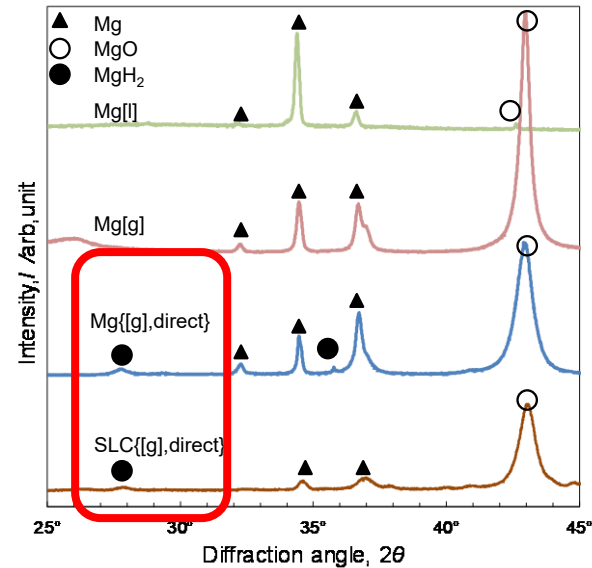


CHA溶液に直接  
接触させ、加熱(Mg[l])



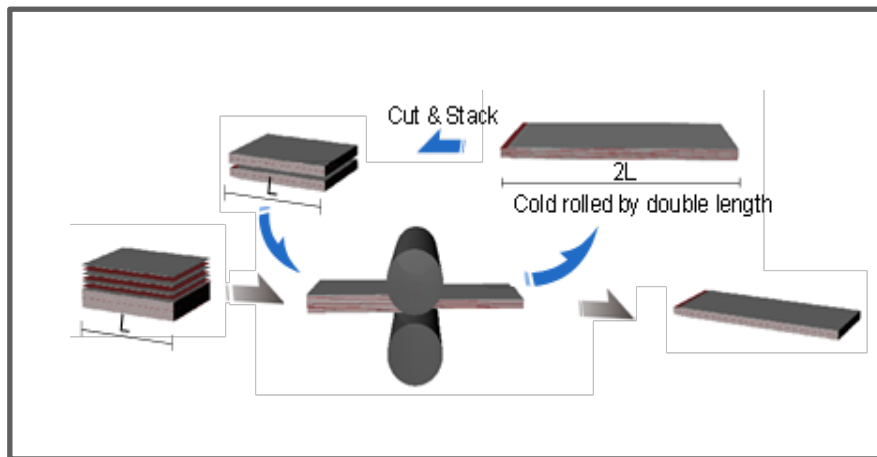
CHA気相中で加熱

- ・SUSメッシュで保護(Mg[g])
- ・SUS保護無し({direct})
- ・Mg/Fe積層体(SLC)

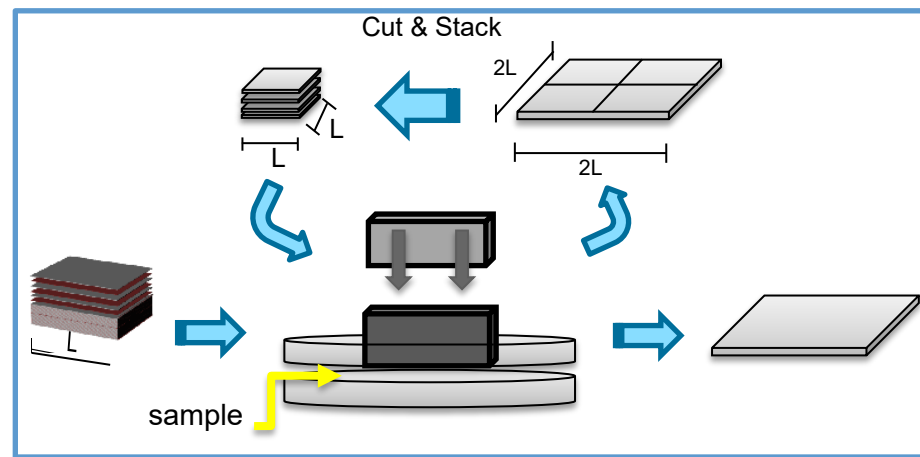


水素化物の生成

## 圧延法 (roll)

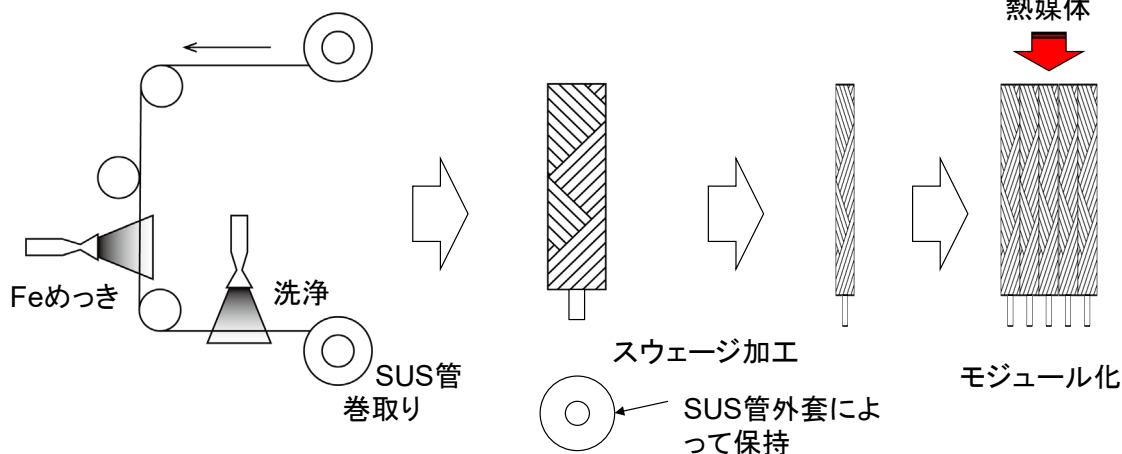


## プレス加工法 (press)



加工方法が単純、加工業者にとって新たな設備投資が不要、一般的加工法  
 ⇔ 加工法がバッチ処理になるため、生産効率が悪い・・・高コスト化

## スエージ加工法 (SWG)



連続工程でめっき→加工  
 →モジュール化が可能  
 … 量産化、低コスト化

<協力会社>

- ・日本精線株式会社
- ・ジャパン・ファインスチール株式会社

第五次環境基本計画

2018.04.17閣議決定

水素利用の拡大  
(定置用燃料電池の技術開発)  
業務用燃料電池の低コスト化・高効率化

第5次エネルギー基本計画

2018.07.03閣議決定

徹底した省エネルギー社会の実現  
→一次エネルギーの高効率化  
水素社会実現に向けた取組の抜本強化

## 省エネ・再エネ技術の高度化・低コスト化



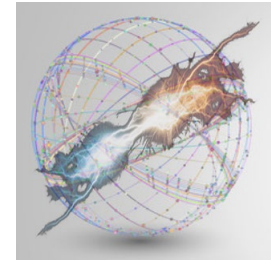
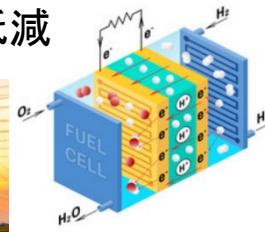
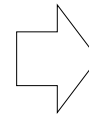
再エネ依存率を上げる



エネルギーの浪費、ロスを低減



安全と両立させた  
電力利用の**高効率化**



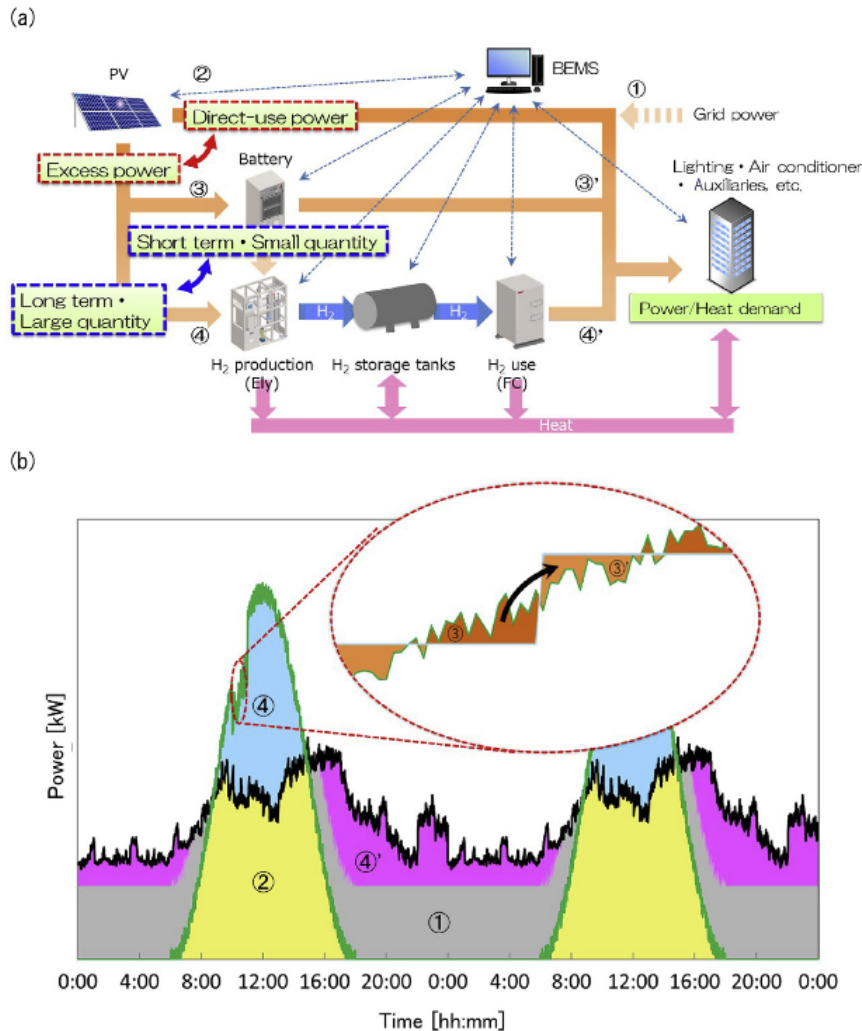
水素貯蔵材料を用いた  
水素の利用を進める必要がある

### 【Mg系水素貯蔵材料の開発】

- 高速作動、高実容量化    ... Mg/Fe積層体
- 高速作動    ... Mg + Ti-1.0Pd合金
- エネルギーの高効率化    ... OCH + Mg → MgH<sub>2</sub>の実現

← The 16th Inter. Sympo. Metal-Hydrogen Systems  
WHTC2019

← ChemCatChem  
Bull. Chem. Soc. Jpn.  
Mater Trans



【電池】  
ショートレンジでの  
電力需要に対応

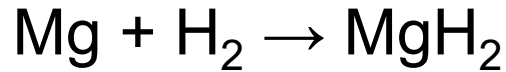
【水素を使った燃料電池】  
ロングレンジでの  
電力需要に対応

＜水素＞  
エネルギー密度が高い  
長期保存が可能  
システムがコンパクト

⇔  
応答速度が遅い  
熱管理の問題

Fig. 1 – (a) Energy flow of the hydrogen energy utilization system with PV and (b) example of energy management. The numeric symbols in both figures correspond to each other.

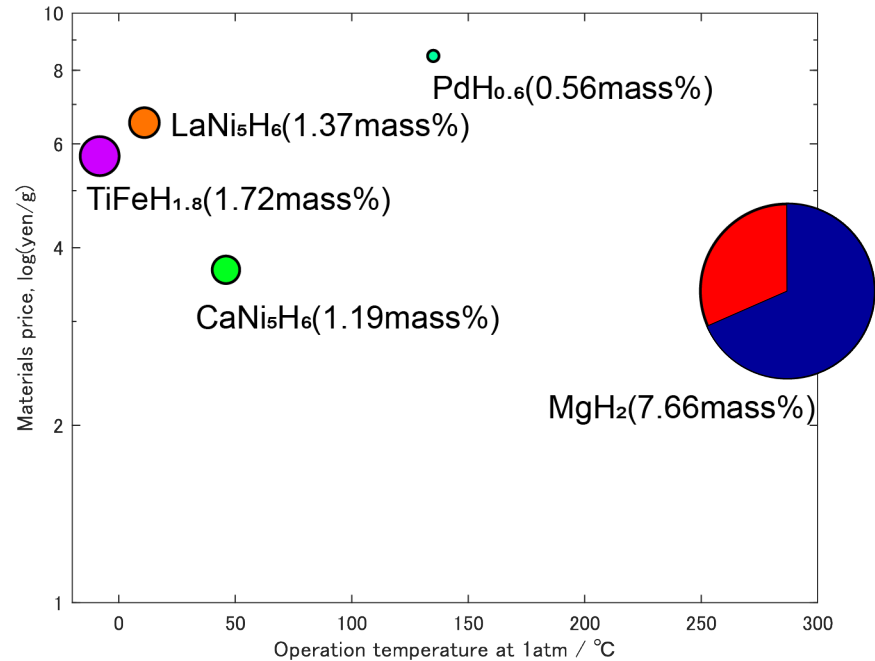




$$\Delta_f H = -74.4 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ H}_2$$

$$\Delta_f S = -135 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ H}_2$$

- 高い水素重量密度(7.6mass%H)
- 豊富な資源 (8<sup>th</sup> mineral on earth)
- 低価格 (c.a. 2,000\$/t)



➤ 低い核生成速度

33% volume difference between Mg and MgH<sub>2</sub>

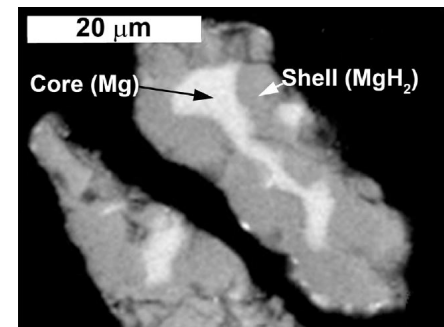
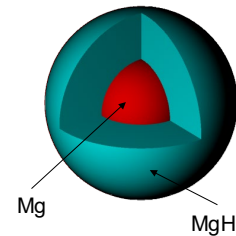
➤ 遅い水素拡散速度

$$D_H^{\text{MgH}_2} = 1.1 \times 10^{-20} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} (305 \text{ K})$$

$$D_H^{\text{Mg}} = 7 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} (300 \text{ K})$$

➤ コア-シェルタイプの水素化物の形成

core: Mg    shell: MgH<sub>2</sub>



[1] J.F.Stampfer Jr., C.E.Holley Jr., J.F.Suttle, J. Am. Chem. Soc. 1960, 82, 3504–3508.

[2] J.J.Reilly, R.H.Wiswall, Inorg. Chem. 1967, 6, 2220–2223.

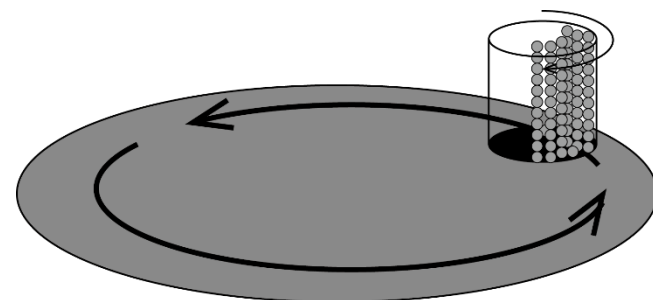
[3] L.B.Pankratz, Thermodynamic Properties of Carbides, Nitrides, and other Selected Substances. pp. 957, 1999.



## 従来の利用率の向上方策(MgH<sub>2</sub>生成率向上方法)

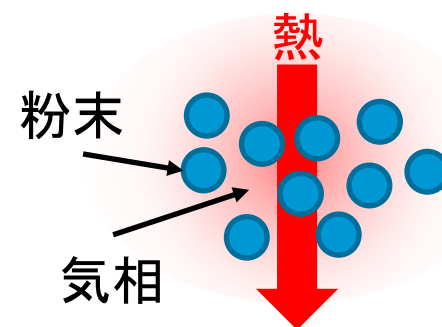
### ➡ メカノケミカル処理(milling under H<sub>2</sub> atmosphere)

- 格子欠陥の導入
- 相転移
- Mg粉末のナノサイズ化
- 触媒の添加



### 【粉末化した場合のデメリット】

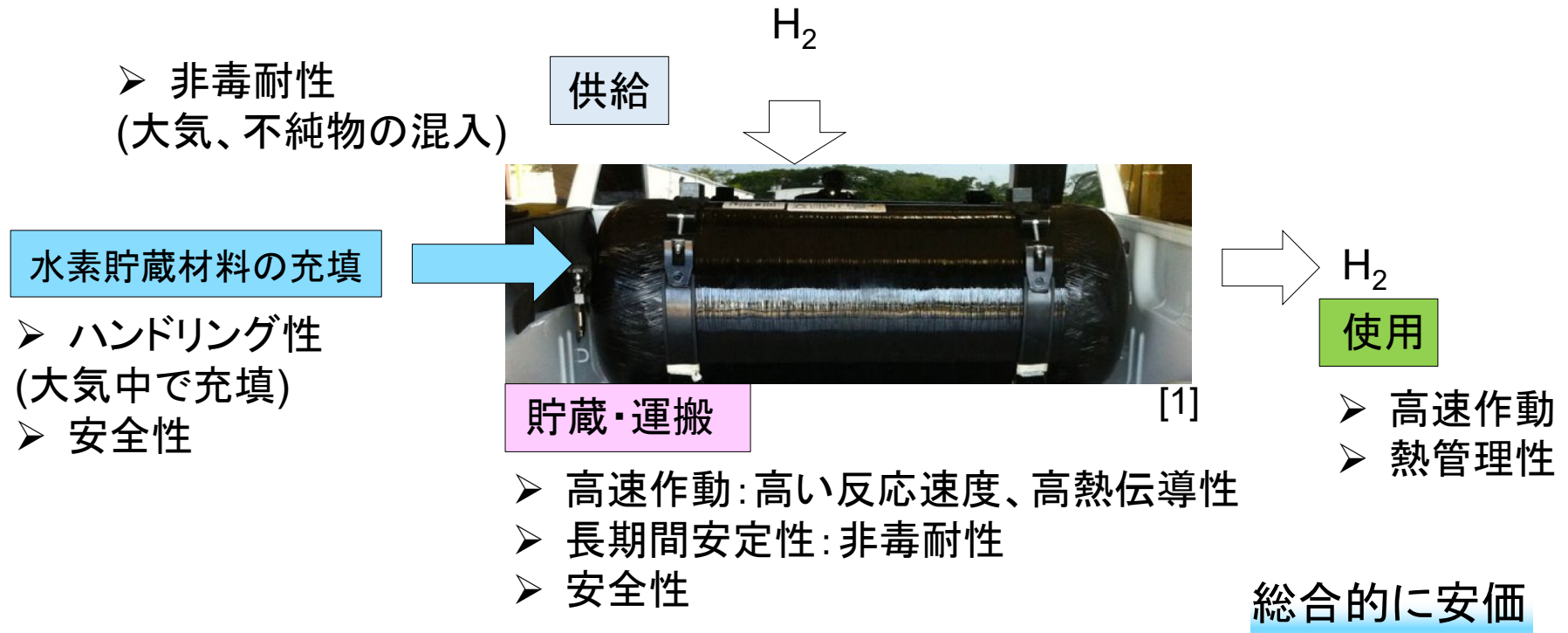
- ハンドリングの低下：大気非接触
- 熱管理が困難に：熱伝導性の低下
- コスト高：触媒添加、ハンドリングの低下



[1] J.F.Stampfer Jr., C.E.Holley Jr., J.F.Suttle, J. Am. Chem. Soc. 1960, 82, 3504–3508.

[2] J.J.Reilly, R.H.Wiswall, Inorg. Chem. 1967, 6, 2220–2223.

[3] L.B.Pankratz, Thermodynamic Properties of Carbides, Nitrides, and other Selected Substances. pp. 957, 1995.

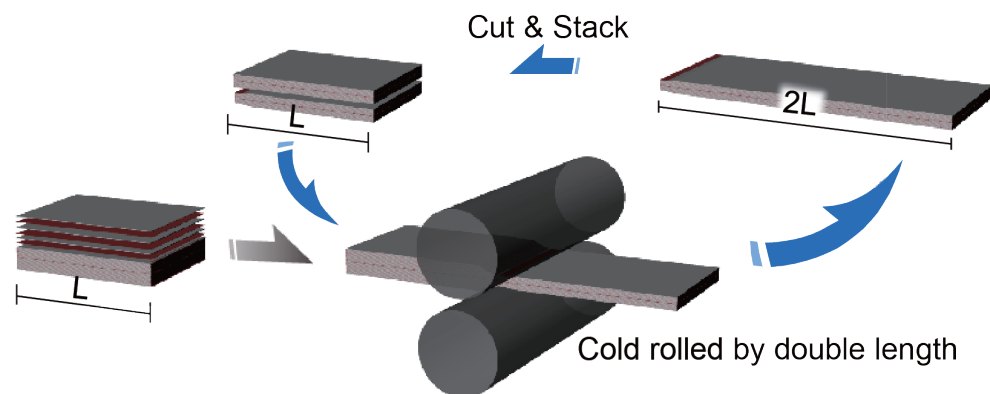


- ① 水素化前は大気中で取扱い可能
- ② 水素貯蔵材料の利用率が高い
- ③ 高熱伝導性を有する

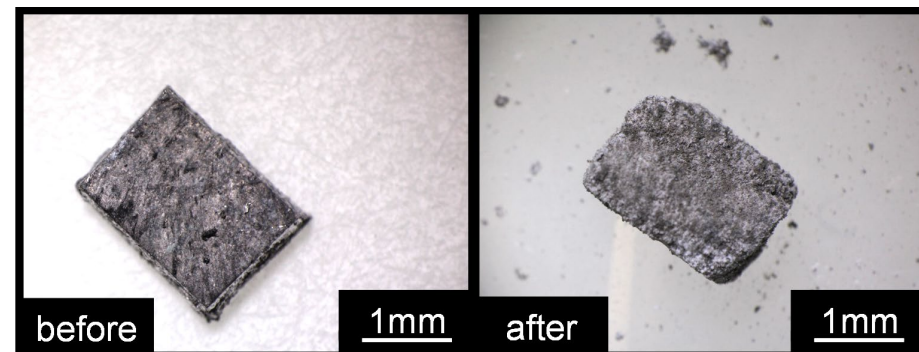


粉末形状よりもバルク状で水素化可能な材料が望ましい！？

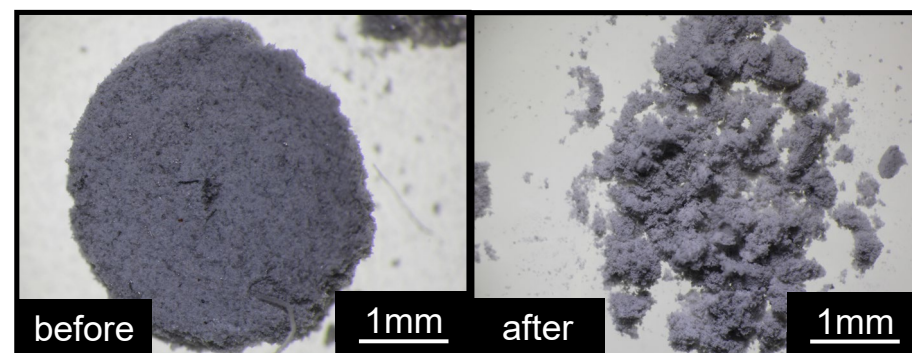
[1] <http://www.nat-g.com/tank-solutions/tank-types/>



## Mg/Fe積層体

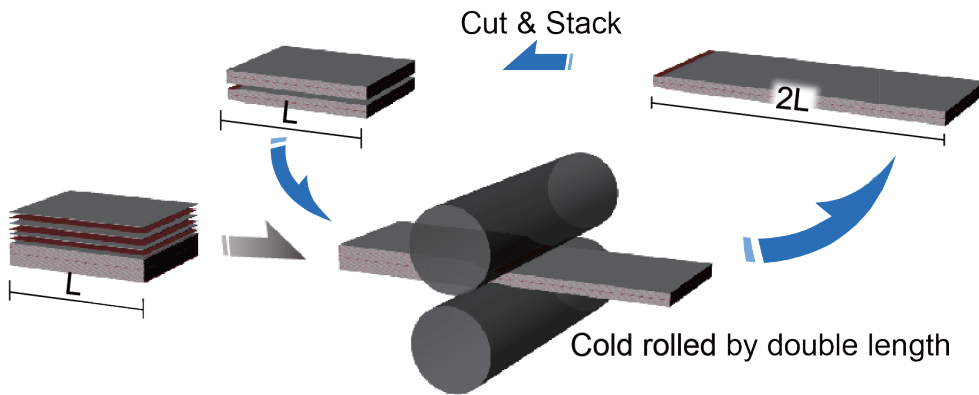


## MgH<sub>2</sub>圧粉体(比較材)

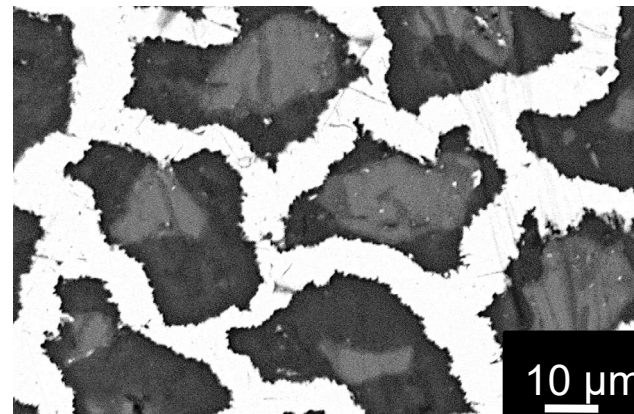
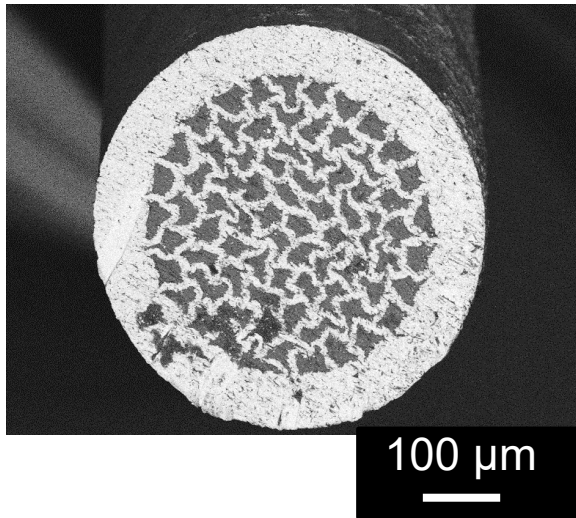
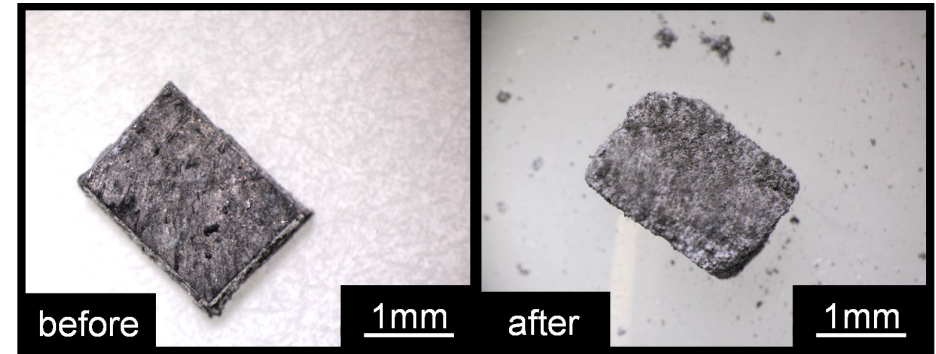


- 繰返し圧延を利用した、Mgの一次元方向のナノサイズ化
  - Mg+H<sub>2</sub>=MgH<sub>2</sub>の反応速度の向上
- MgとFeは互いに混じり合わない(安定な化合物相が無い)
  - MgH<sub>2</sub>脱水素化時のMgの粒成長を抑制
- 水素化時、MgH<sub>2</sub>/Feとなり、バルク形状を保つ
  - 金属層(Fe)存在による高い熱伝導性(高い反応速度)

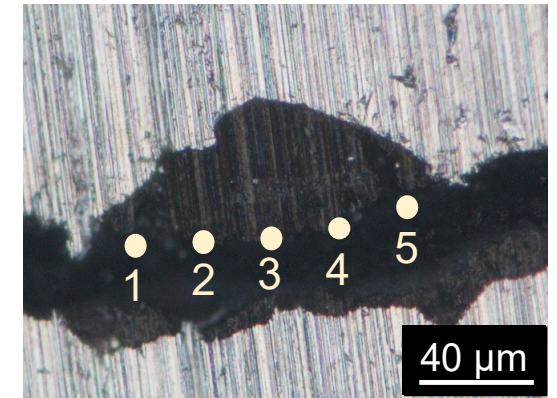




### Mg/Fe積層体



MgH<sub>2</sub>の面積分率 34%



Mg/Fe周辺でMgH<sub>2</sub>の生成率が向上

Mgとの複合材を作ったとしても、水素化に対するMgの利用率が不十分  
→Mgの利用率を向上させる必要がある

20 mm

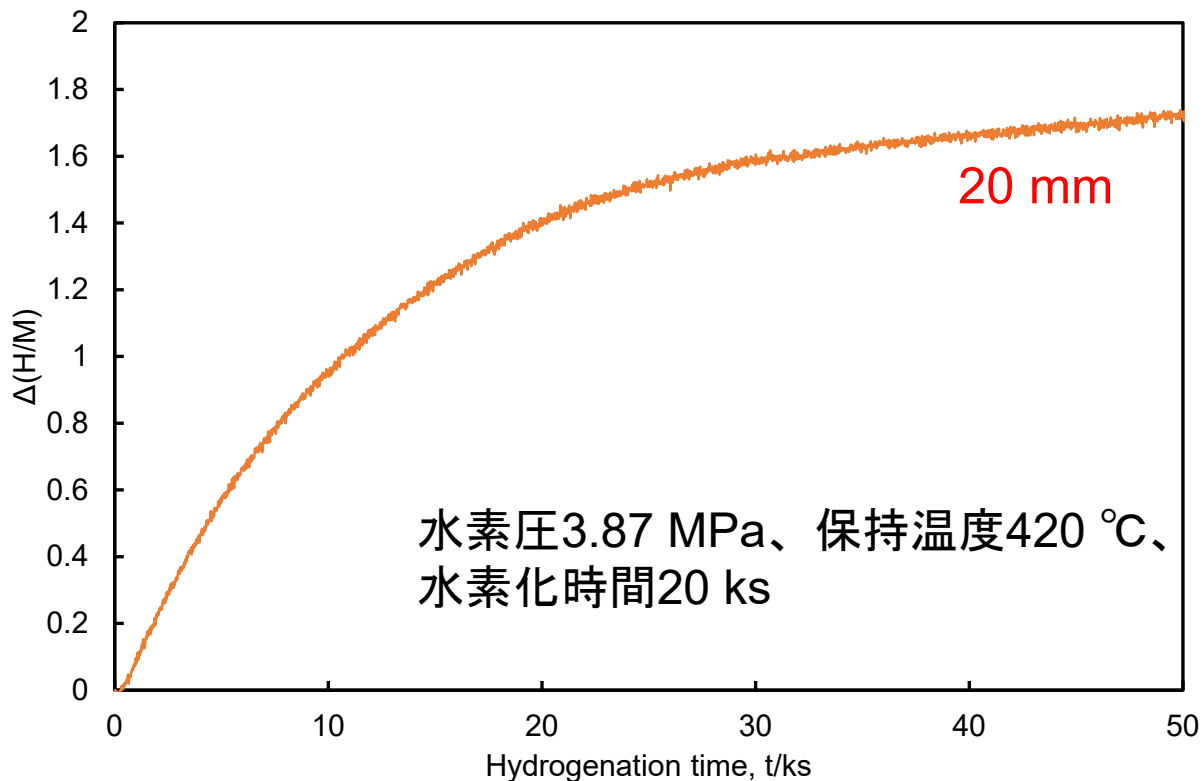
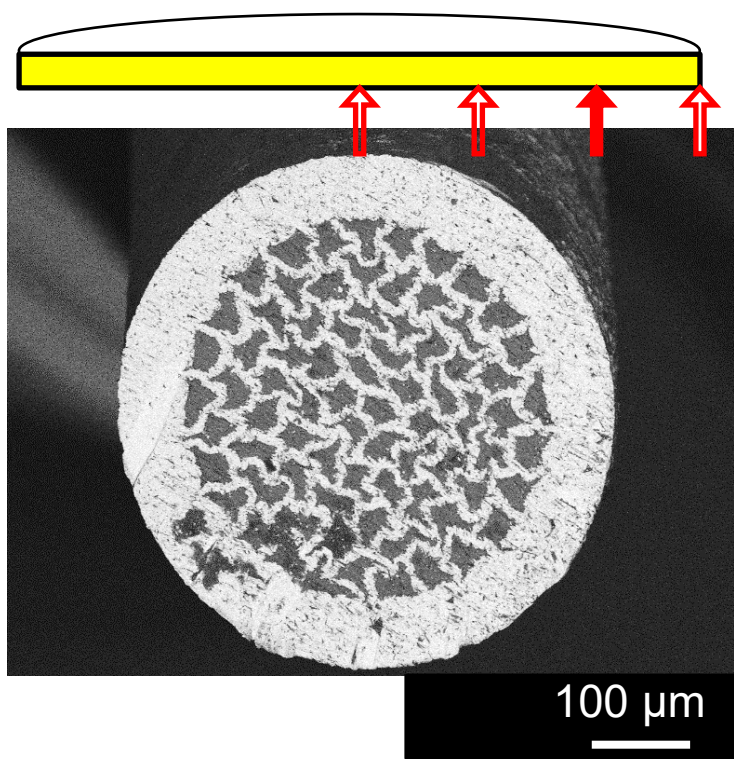


図 Φ0.5 Mg/Fe複合線材  
水素化後 20 mm

図 Φ0.5 Mg/Fe複合線材 水素吸蔵量

質量比

Mg 10.3mass% Fe 89.7mass%



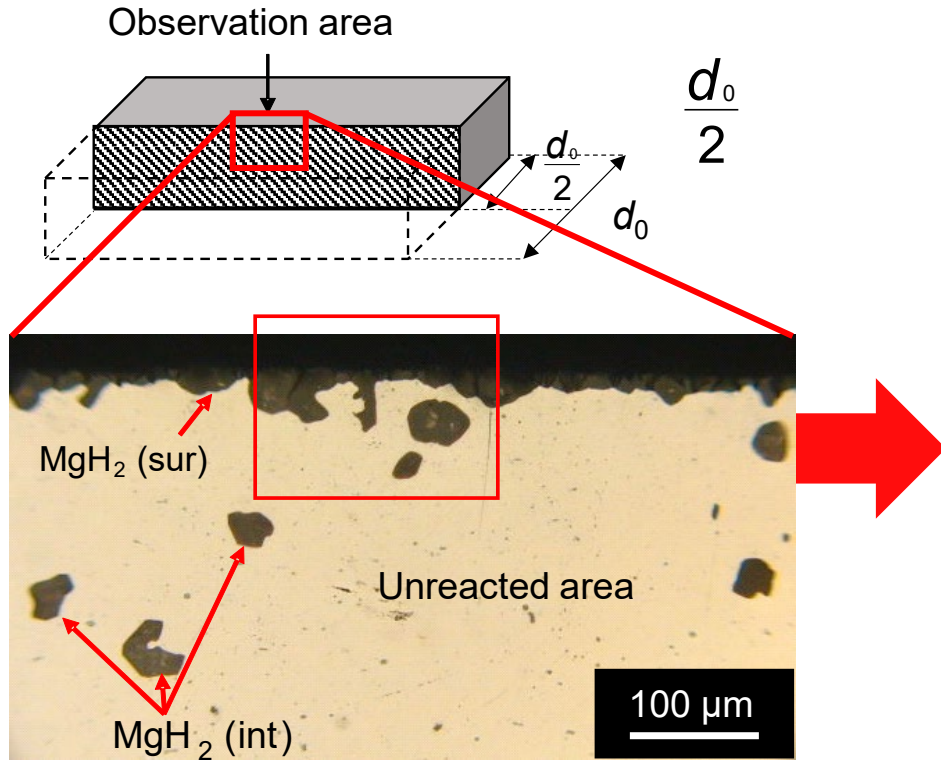
質量比

Mg 10mass% Fe 90mass%

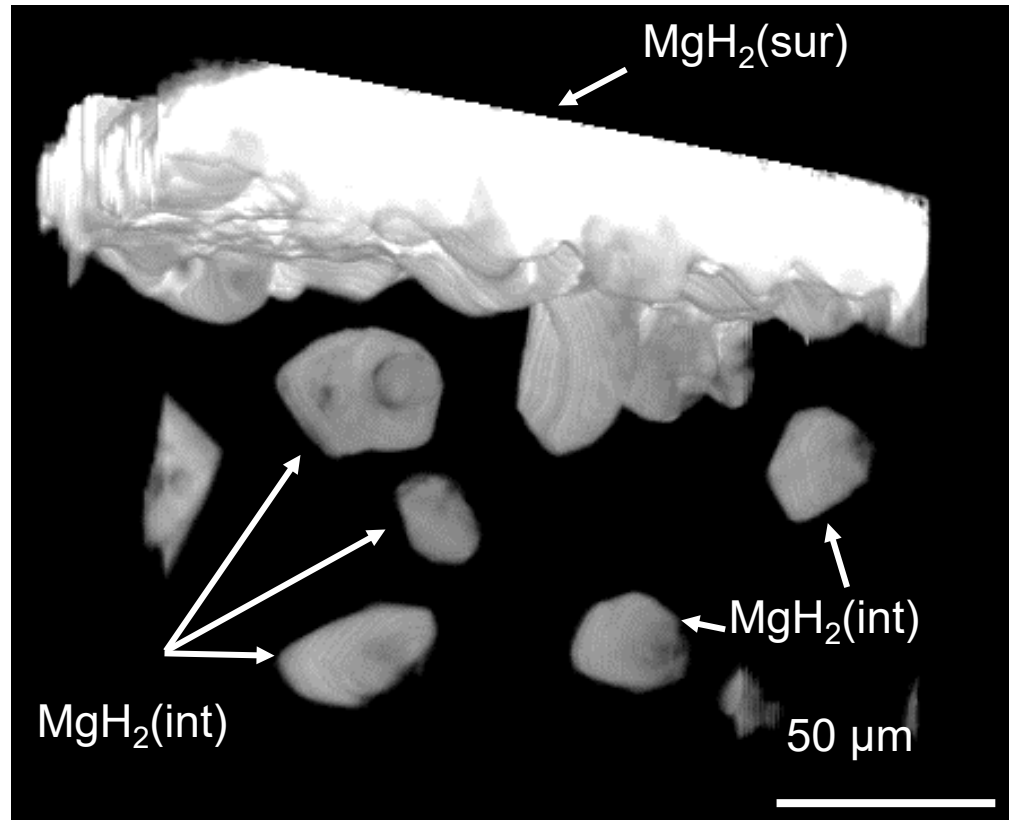
Mgが完全に水素化された場合  
 $\Delta(H/M)$  は $MgH_2$ より2



Mg全体の9割近くで水素吸蔵が行われた



試料 : AZ61 水素化条件 : 4MPa, 673 K, 64.8 ks



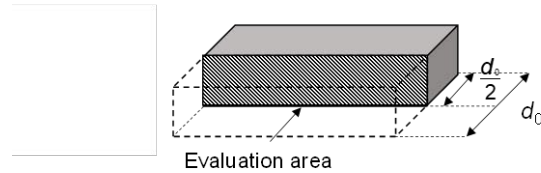
2つの部位で $MgH_2$ が観察された<sup>[1]</sup>

①表面の $MgH_2$  [ $MgH_2(sur)$ ]  
→ Mgの表面に沿って層状の $MgH_2$ が生成  
( $MgH_2$ の結晶粒がつながって層状に観察された)

②内部の $MgH_2$  [ $MgH_2(int)$ ]  
→ 未反応のMg中に表面から独立して  
粒状の $MgH_2$ が生成

[1] R. Kondo, et al., J. Japan Inst. Met. Mater., 80 (2016)753-758.



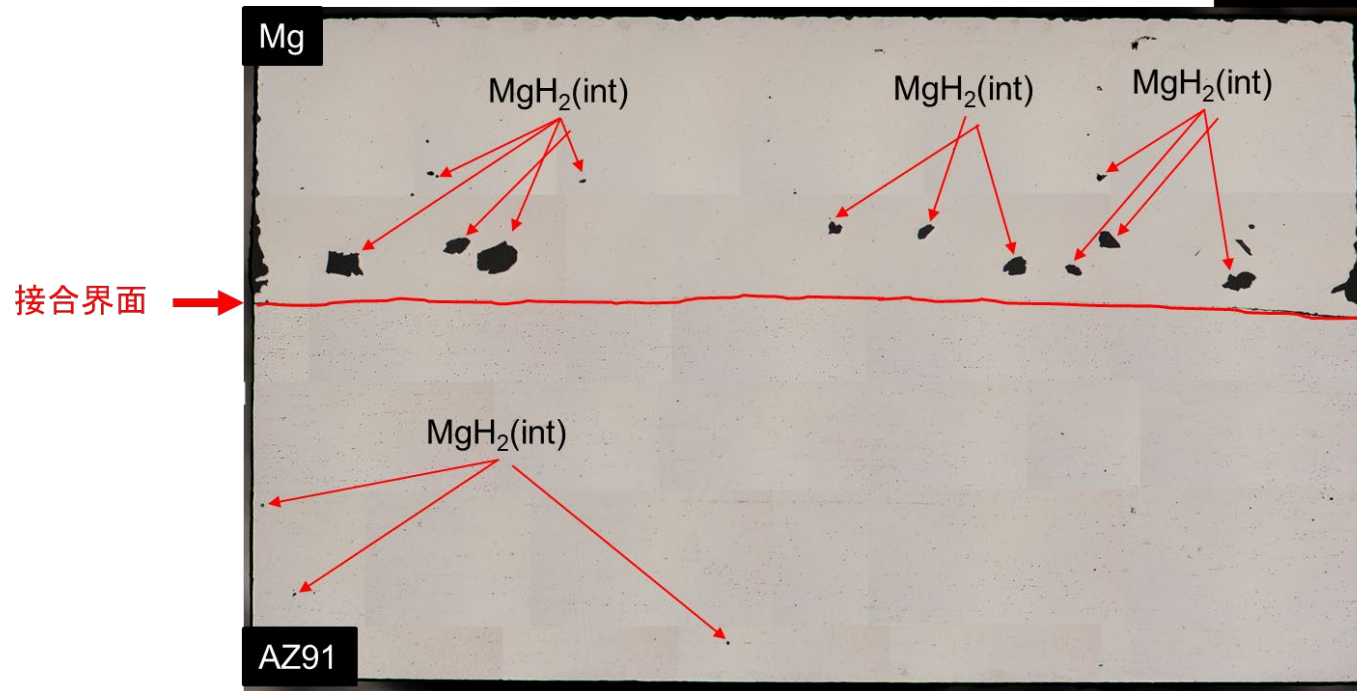


水素化条件

水素圧力: 4.0 MPa, 温度: 673 K, 処理時間: 259.2 ks

試料: Mg/AZ91

1 mm

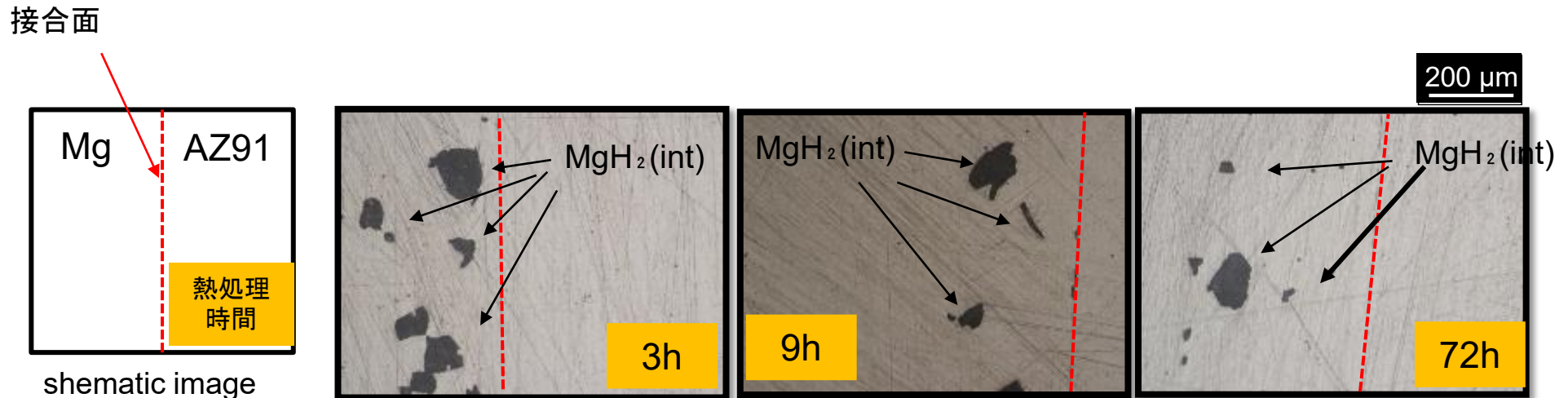


Mg側でMgH<sub>2</sub>粒が粗大化した→成長速度の向上

水素化量 = 生成頻度 × 成長速度

反応場を如何に制御するか

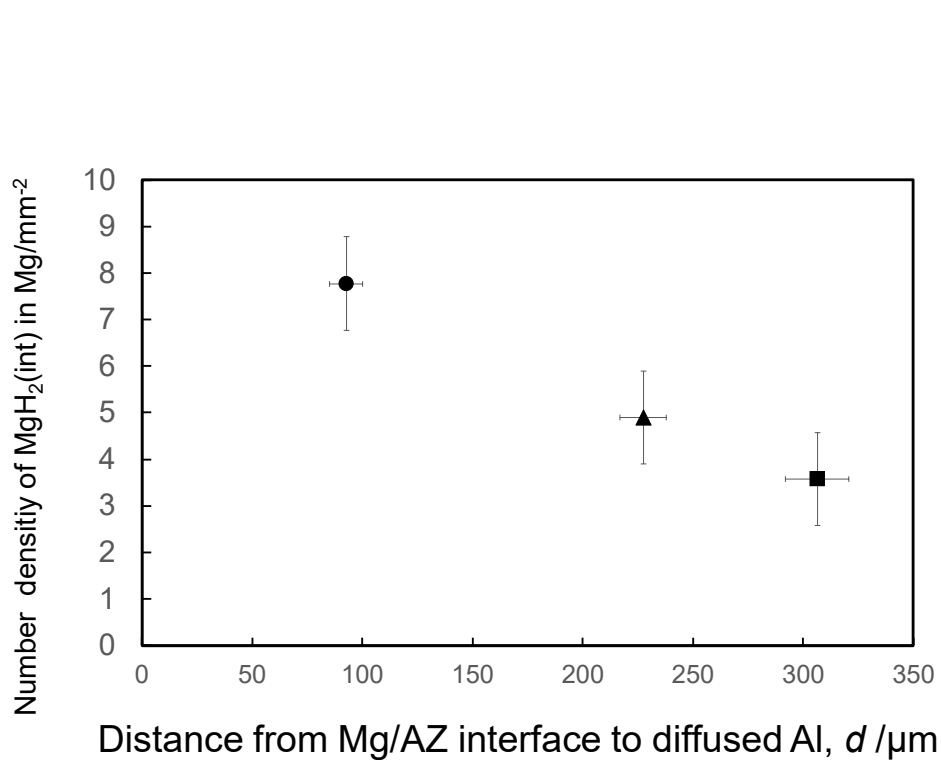
拡散対の熱処理時間と水素化組織との関係を明らかにする



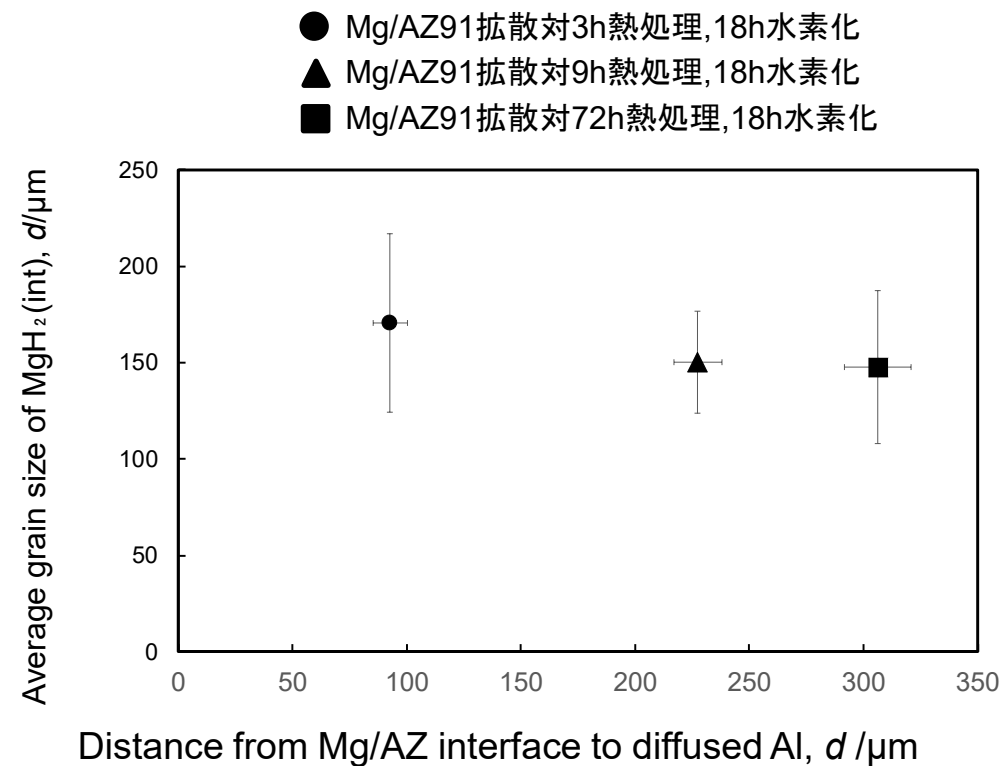
Mg/AZ91拡散対の熱処理時間に対する水素化組織

- ・界面近傍のMg側で150~200 μm程度のMgH<sub>2</sub>(int)が観察された
- ・熱処理時間の増加に伴って、界面からの離れた位置にMgH<sub>2</sub>(int)が生成する傾向が見られた

# 拡散対試料のAl拡散層厚さと MgH<sub>2</sub>(int)の数密度、平均粒径との関係



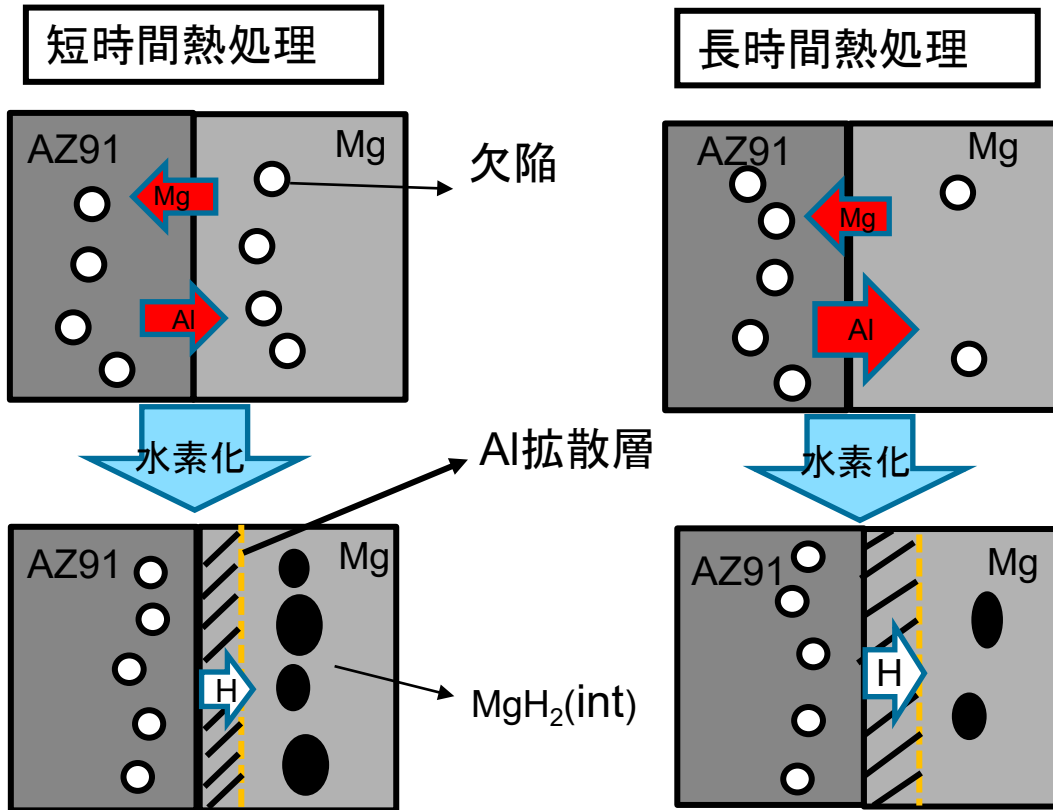
Al拡散層厚さとMgH<sub>2</sub>(int)の数密度との関係



Al拡散層厚さとMgH<sub>2</sub>(int)の平均粒径との関係

- ・Al拡散層厚さが増加するにつれMgH<sub>2</sub>(int)の生成頻度が低下した
- ・Al拡散層厚さが約90  $\mu\text{m}$ の試料に比べ約220, 310  $\mu\text{m}$ の試料では平均粒径が少し低下したが数密度に比べ有意な差はみられなかった

# MgH<sub>2</sub>の生成頻度の変化



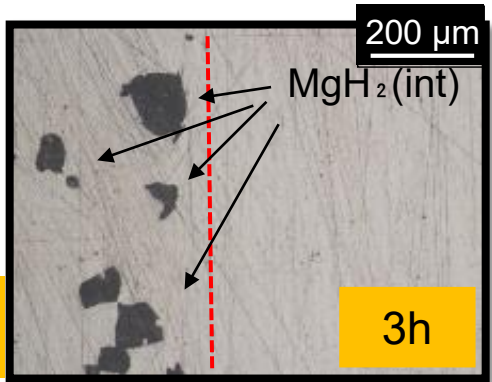
Alの濃度勾配  
短時間熱処理 > 長時間熱処理

↓

Mg側に導入される欠陥量  
短時間熱処理 > 長時間熱処理

↓

**MgH<sub>2</sub>(int)生成頻度  
短時間熱処理 > 長時間熱処理**



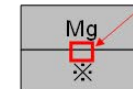
異常成長したMgH<sub>2</sub>は小さなMgH<sub>2</sub>の集合体？  
形状や生成部位に関する調査が必要

熱処理  
時間  
3h

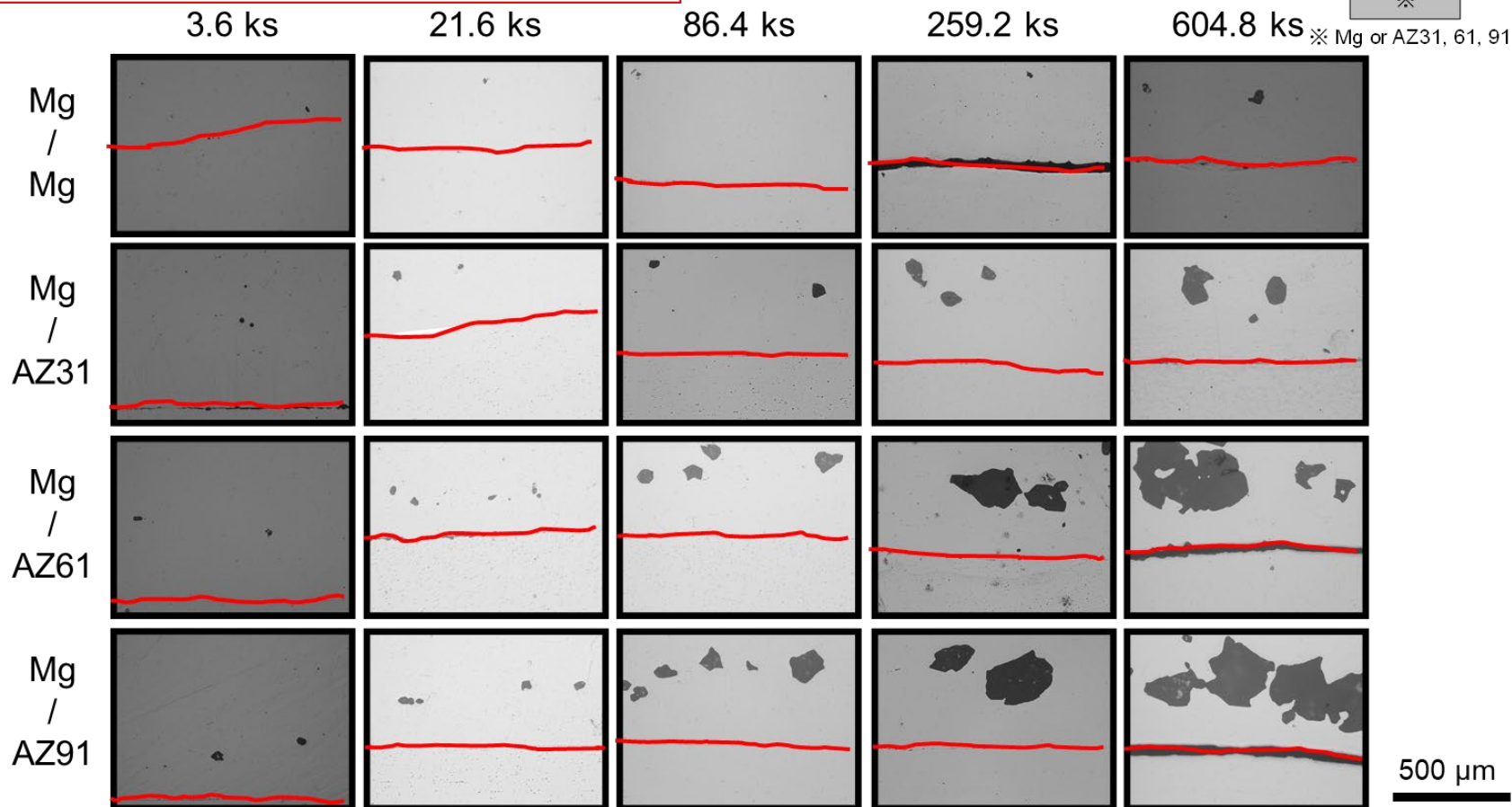
水素化条件水素圧力: 4.0 MPa, 温度: 673 K

接合界面

Observation site

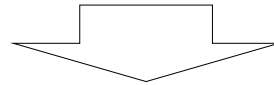


※ Mg or AZ31, 61, 91



- ・  $MgH_2(int)$ は水素化時間とともに成長していた
- ・ Mgに接合する試料のAl濃度の増加に伴い $MgH_2(int)$ は粗大化する傾向があった

水素化時のMg利用率向上を目指し、Mg/AZ拡散対中でのMgH<sub>2</sub>異常成長のメカニズムを追うため、熱処理時間と水素化組織との関係を調べた。



- 熱処理時間が短時間であるほどMgH<sub>2</sub>の生成頻度が向上した
- 熱処理時間とMgH<sub>2</sub>成長速度との間には明瞭な関係性は得られなかった
- 熱処理時間が同じであれば、水素化時間の経過に伴いMgH<sub>2</sub>が拡散律速で成長した

水素化時のMg利用率向上を目指す基本視座は  
欠陥導入による反応場を制御することが有効であると考えられる

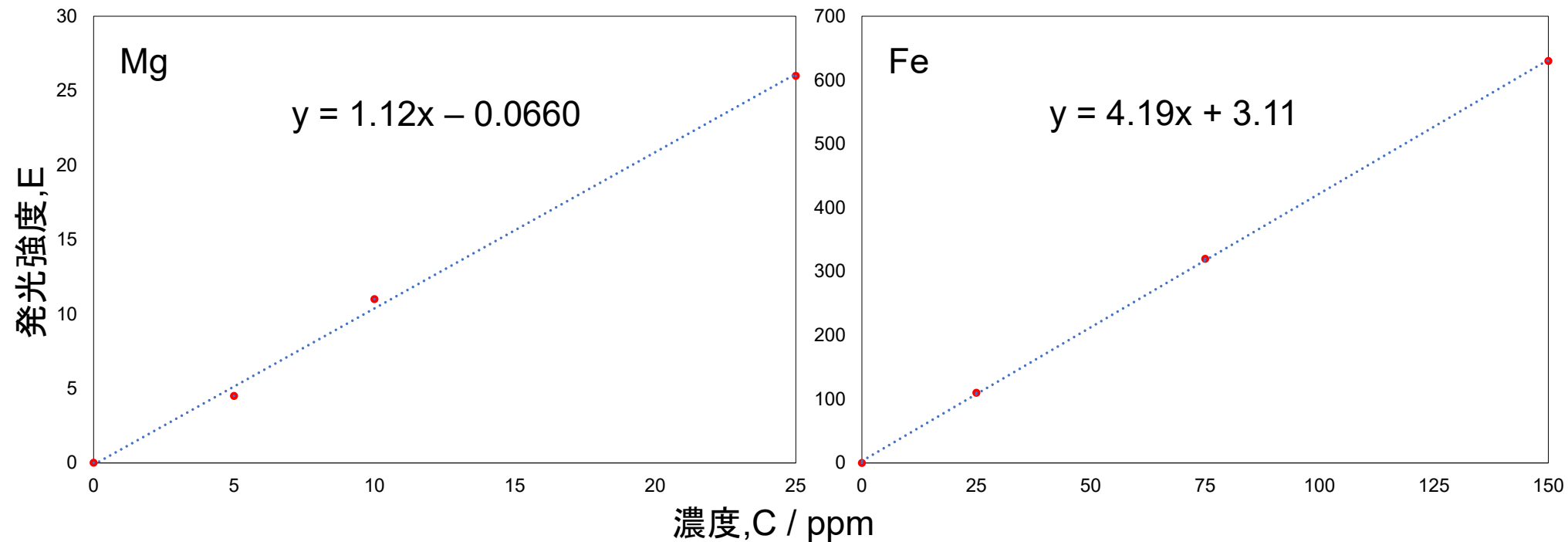


図 Mg、Fe検量線

表 ICP測定結果とMg/Fe比

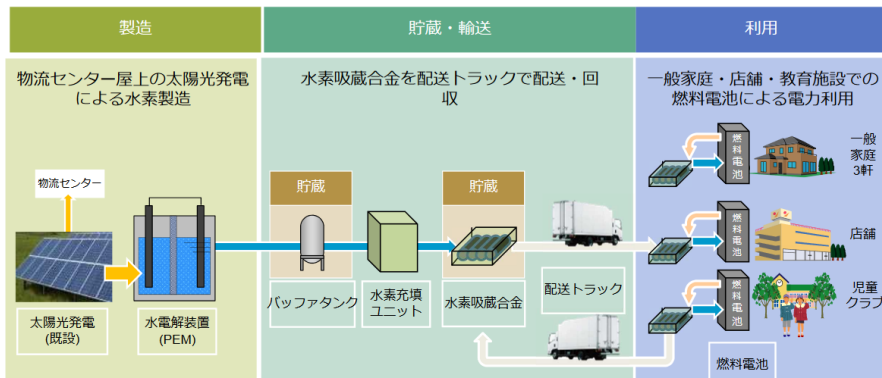
| 試料       | 発光強度,E |     | 濃度,C / ppm |      | 線材の質量 / mg |       | 質量比 (mass%) |      |
|----------|--------|-----|------------|------|------------|-------|-------------|------|
|          | Mg     | Fe  | Mg         | Fe   | 計算値        | 実測値   | Mg          | Fe   |
| Φ1.0     | 8.9    | 370 | 8.0        | 87.6 | 191.1      | 203.5 | 8.4         | 91.6 |
| Φ0.5 (A) | 11     | 410 | 9.9        | 97.1 | 214.0      | 200.9 | 9.2         | 90.8 |
| Φ0.5 (B) | 16     | 370 | 14.3       | 87.6 | 203.8      | 202.0 | 14.1        | 85.9 |



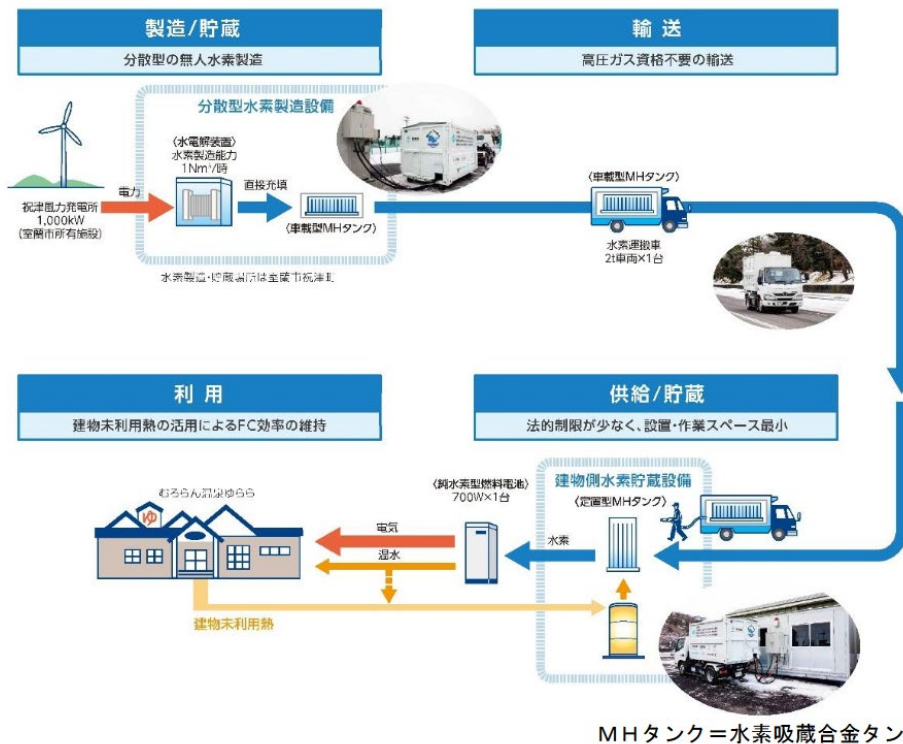


富谷市における既存物流網と純水素燃料電池を活用した低炭素水素サプライチェーン実証  
 代表事業者：株式会社 日立製作所（H29～H31年度）【宮城県富谷市】

・太陽光発電により製造した水素を、水素吸蔵合金やみやぎ生活協同組合の既存物流網を活用して輸送し、地域内の協同組合店舗や一般家庭に設置する定置用燃料電池に供給し、利用する。



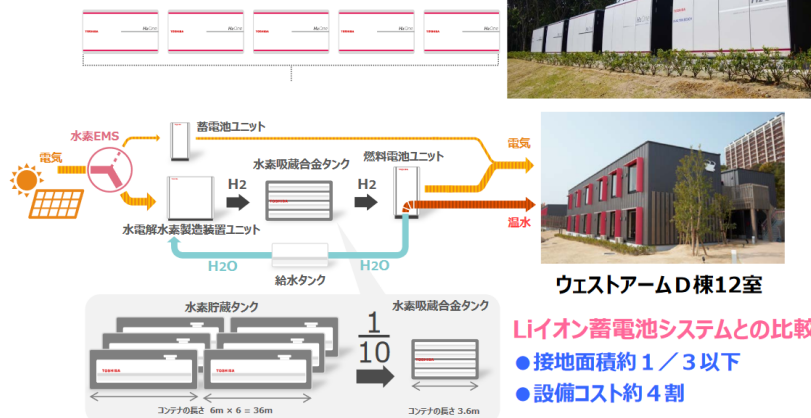
大成建設株式会社  
 室蘭市  
 国立大学法人九州大学  
 国立大学法人室蘭工業大学  
 株式会社日本製鋼所  
 株式会社巴商会  
 株式会社北弘電社



## H2One™ 導入事例

再エネ水素でホテルの年間電力をカバー ハウステンボス様「変なホテル」

2016年3月から稼働中



ウエストアームD棟12室

Liイオン蓄電池システムとの比較  
 ●接地面積約1/3以下  
 ●設備コスト約4割

事業期間：2018～2019年度

