

【2RF-1801】中規模輸送・長期保存用水素貯蔵材料の開発（2018～2020）

研究代表者 近藤 亮太（関西大学）

1. 研究開発目的

背景を踏まえ、本課題では(1)効率的な Mg/Fe 積層体作製方法の確立、(2)めっき時の酸化物量の低減、(3)直接加熱による Mg の水素化-脱水素化を実現することを目的とする。これらを実現するために、(1)に関しては熱間圧延を適用する、(2)に関しては有機溶媒のめっき溶液を用いる、(3)に関しては誘導加熱もしくは Fe-Cr 積層構造を実現し、抵抗加熱を適用することを狙う。

平成 30 年度に発表された環境基本計画、エネルギー基本計画を受け、重点的に実施すべき研究課題は地産地消の水素の利活用やバッファ電源用の水素貯蔵体であると判断し、Mg/Fe 積層体の性能を向上するため、(1)(2)を重点的に進めることとした。

(1) 効率的な Mg/Fe 積層体作製方法の確立

これまでに酸化による容量低下を考慮し、冷間圧延による積層体の作製を行っていた。しかし、Mg は六方最密構造を有しているため、難加工材であり、効率的に薄層化するには、熱間圧延を施すことが効果的である。予備検討として、加熱温度を 250℃から 450℃としたところ、予想に反し冷間圧延で作製した試料よりも全て水素吸蔵量が大きかった。しかし、初期 Mg を市販の Mg 箔の 250 μ m から 1/5 程度まで事前に圧延してから、積層体の作製工程に移るため、生産性が悪い。そこで、より効率の良い作製方法を確立するため、250 μ m の Mg 箔から Mg/Fe 積層体を作製することを目指す。

(2) Mg/Fe 積層体の水素実容量の高容量化

Mg/Fe 積層体の作製工程は、まず Mg 箔に Fe 層をメッキ、Fe メッキした Mg 箔を積層、繰返し圧延することによって Fe 層間に Mg 薄層をスタッキングした構造を得ることができる。高水素実容量を得るためには、Mg 上にメッキする Fe 層の膜厚、均一性、密着性などの性状が Mg/Fe 積層体マイクロ組織に直接影響するため、水素実容量に関わると考えられる。また、高い応答性を示すためには、水素の吸蔵-放出サイクルを繰り返してもバルク形状を保っている必要がある。耐久性に関しても実容量、応答性に大きく関わり、脱水素化後に生成した Mg 薄層の融着や粒成長を抑えるための Fe 薄層レイヤーが Mg 層間にスタックされていなければならない。

これらの点を踏まえると、まずは Mg 箔上への Fe メッキ条件を明らかにすることが急務である。工業用材料の観点から見た場合、Mg 上に Fe をメッキする用途が存在しないため、文献やデータは存在せず、実施者らで明らかにする必要がある。メッキ方法は、Mg の酸化還元電位は Fe よりも卑であるため、無電解メッキにて Fe はメッキ可能である。一方、電解液種によっては Mg が大幅に溶けだす、酸化物を形成するなどの影響が想定され、Mg/Fe の仕込み組成への調整が困難、水素実容量の低下が予測される。Fe をイオンとして溶解するには、極性溶媒を選定する必要があり、安全面を考慮し、水、エタノール、メタノールとした。

図 1 に示したように Mg に Ti 単体を添加するよりも Ti-Pd 合金を添加することで大幅に水素吸蔵速度が向上していることがわかる。Pd は水素分子の解離触媒として知られているが、Ti-Pd 合金においても同様の水素の解離や水素移動反応に関する触媒として作用するか否か不明である。また、Ti-Pd 合金の化学状態を調べることで、Mg の水素吸蔵速度向上に資する結果が得られるものと期待される。

(3) 抵抗加熱法による有機ハイドライドを用いた Mg/Fe 積層体の水素化

抵抗加熱法を用いて有機物からの脱水素化反応を検討する。これまでの研究事例が H₂ ガスを用いた金属水素貯蔵材料の水素化反応だったものが、有機ハイドライドを用いての実現可能性を探る。

2. 研究の進捗状況

本研究では、水素の中規模輸送用、長期保存用として Mg/Fe 積層体の開発を目的として研究を進めた。研究計画では、(1)効率的な Mg/Fe 積層体作製方法の確立、(2)めっき時の酸化物量の低減、(3)直接加熱による Mg の水素化-脱水素化の実現を目標としており、(1)、(2)に関しては十分な成果が得

られた。一方、(3)については、Mg の水素化が可能であることがわかったが、その反応速度が低く、有機ハイドライドからの水素の引き抜き、Mg 積層体自体の直接加熱法の検討など、新たな課題が出てきた。(1)(2)に関し、効率的な Mg/Fe 積層体の作製法、高実容量化を達成できたことから、(4)として大型モジュール化に関する検討へと移った。以上の点から、当初の計画通り研究は進められており、モジュール製造へ向けて前倒しで研究を進めることができている。

開発当時の問題点は Mg 上へ Fe 層を形成する手段が確立しておらず、Mg 粉末に比べて Mg/Fe 積層体は高い水素吸蔵量を示したが、十分に高いといえず、Mg の水素理論容量 ($H/M=2.0$) に対し、Mg 粉末で 1.2、Mg/Fe 積層体 ($FeSO_4$ 水溶液) で 1.5 程度であった。これらの問題を解決するため、Fe めっき溶液を $FeCl_3(MeOH)$ 、 $FeCl_3(EtOH)$ で検討した結果、 $FeCl_3(MeOH)$ が Mg の酸化抑制、Fe めっき層の均一性の観点から適していることがわかった。特に Mg/Fe 積層体 ($FeCl_3(MeOH)$) は $H/M=1.8(6.7mass\%)$ と最も高い値を示し、MgH₂ 粉末を 24 時間ボールミル処理 (400rpm) した時と同程度の水素吸蔵量を示し、繰返し性能も 6 サイクル程度で劣化することは確認されなかった。計画では 1 年目に Mg/Fe 積層体の作製プロセスの確立を目指しており、めっき条件の確立、めっき手法として spray コーティングが適していることを明らかにした。

圧延プロセスやプレス加工では、積層体の形状はプレート状となる。モジュールを考えた場合、熱媒体の流通ルートは金属パイプであることが多く、金属パイプの周りに密接したモジュール開発が必要となる。金属パイプに上記の圧延材やプレス材を巻き付け、外周方向から押し付けて密着させる方法が考えられるが、可能であればパイプに直接巻き付け、密着した状態である法が熱伝導性の観点から望ましい。そこで、Mg ワイヤを用いたスウェージ加工を検討している。Mg ワイヤの巻き付けについては、協力会社 (日本精線株式会社) と既に打ち合わせを済ませており、令和 1 年 6 月から共同実験を進める予定である。

3. 環境政策への貢献 (研究代表者による記述)

第 5 次環境基本計画、第 5 次エネルギー基本計画を踏まえた水素のエネルギーとしての役割は、地産 (余剰エネルギーを効率よく貯め) 地消 (長期保存したエネルギーを適切に運用する) ことにある。Mg/Fe 積層体はエネルギー密度が高く ($6.7mass\%H_2$)、高効率に水素を貯蔵できる材料 (水素化の反応速度が 400rpm で微粉化した MgH₂ と同程度であるが高容量 (図 10)) として注目できる。また、Mg/Fe 積層体とすることで、水素化後であっても熱拡散率が $18.7\text{mm}^2\text{s}^{-1}$ と炭素鋼 ($\alpha=18.8\text{mm}^2\text{s}^{-1}$, $\lambda=83.5\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) と同程度有り、熱伝導率が高いと予測される (熱容量の測定に至っていない、熱伝導率 λ = 熱拡散率 α × 熱容量 × 密度)。MgH₂ 粉末の熱伝導率が $0.04\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ と極めて小さいこと、Mg ナノ粒子で $4.985\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ と報告されていることを踏まえても高い熱伝導率を示すと予測される (少なくとも MgH₂ 粉末よりも 100 倍程度高い $4\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 以上は示す)。このことから、Mg/Fe 積層体は大規模モジュールにした際に熱管理が容易になると考えられる。

具体的な応用例としては、富谷市での水素吸蔵合金を用いた実証事例にあるように、Mg/Fe 積層体モジュールを水素運搬用として用いることで、安全に運搬可能な社会システムとして利用が期待される。脱水素化時には 300°C 以上の温度が必要となるため、利用先では Mg/Fe 積層体モジュールだけでなく、AB5 系や AB 系の室温作動型水素吸蔵合金と組み合わせることで、GHG 低減へ貢献するものと期待される。具体的なシステムとしては、固体酸化物形燃料電池 (SOFC) と組み合わせ、SOFC の廃熱を MgH₂ から脱水素化に利用すれば、電気変換効率は 68.6% に達すると試算されている (Shao, H. Energies 2017, 10, 1767.)。この値は SOFC の電気変換効率が 50~60% と言われている点からも更なる高効率化可能であることを示している。

4. 委員の指摘及び提言概要

研究の出発点となっている Mg/Fe 積層体の作製については、更に今後の検討が必要であるが、脱水素化 (加熱法) などの他の課題はうまく行っているように思える。技術的課題を順次克服している段

階にあると思うが、経済性の評価、適合用途の検討など、実用化へ向けた課題検討をプロジェクトの中に加えた方がよい。水素の中規模輸送・長期保存用貯蔵材料の開発研究としては、それなりの意味はあると思われるが、環境政策への貢献については明らかではない。社会実装に向けて、企業との連携を模索していることは評価できる。一年目には、基盤技術を確立するとあるが、論文は出ているが、必ずしも実用化に向けた基盤ができたとは理解できなかった。

5. 評点

総合評点：A