

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 7 日現在

機関番号：32665

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420926

研究課題名(和文) 空気輸送可能なマグネシウム系水素貯蔵材料

研究課題名(英文) Pneumatically transportable magnesium-based hydrogen storage materials

研究代表者

西宮 伸幸 (NISHIMIYA, Nobuyuki)

日本大学・理工学部・教授

研究者番号：90283499

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：マグネシウムを基材とする水素貯蔵材料を空気輸送可能な複合材料とすることを目的とし、Mg-Nb₂O₅系の粉末をソフトゾルゲル法(シリカ前駆体とシリコンゴム前駆体のブレンドを使用)由来の被膜でカプセル化した材料を開発した。この材料を、種々の形態の反応管に入れて評価し、水素の流れこみ方によって水素吸蔵量や反応速度が変化することを見出した。水素吸蔵合金を小麦粉のように扱って、エネルギー媒体としての水素を安全に効率よく貯蔵・輸送するための基礎技術が提供できたと考えている。

研究成果の概要(英文)：In order to impart tolerance to mechanical handling and ambient air resistance to magnesium-based hydrogen storage alloys, novel composite materials have been developed through encapsulation of Mg-Nb₂O₅ powders with the soft sol-gel (consisting of applying silica precursors and silicone rubber precursors) derived shells. In comparative assessments employing varied types of reaction tubes, hydrogen storage capacity and reaction kinetics proved to change depending on the way of admission of hydrogen. The composites and the handling procedures developed in the present work will be useful as the fundamental knowledge that promotes safe and efficient hydrogen storage and transport characterized in that hydrogen occluding alloys are able to be handled in the similar manners as flour.

研究分野：エネルギー学

キーワード：水素貯蔵合金 ゾルゲル法 空気輸送 触媒 親疎水性 複合材料

1. 研究開始当初の背景

2015年に自動車各社が燃料電池自動車を日本市場に投入するにあたり、燃料の水素は70 MPaの圧縮水素として搭載されることとなった。高圧を必要としないため安全とされる水素吸蔵合金などの固体水素貯蔵材料が重すぎて搭載に適さないのがその理由である。2011年のDOE(米国エネルギー省)のAMR(年次進捗度評価)によると、満タンで500 km以上走行するには水素5.6 kgが必要で、700 bar(およそ70 MPa)の圧縮水素ではシステムとしての水素密度の目標値に届いていない。圧縮水素よりも有望な材料は、液化水素、カーボン、MOF(有機金属骨格体)などであるが、車上で冷熱供給が本当に可能か、議論がある。新規材料のアラン AlH_3 およびアンモニアボラン NH_3BH_3 は、水素を放出させた後、再水素化して元へ戻すのが困難である。

重すぎるとされる水素吸蔵合金であるが、代表的な合金であるMg-10% Niの場合、水素の質量密度は6.1 mass%で上記のDOE目標を超えている。DOEが水素吸蔵合金を候補対象としなかったのは、システムとして考えると容器質量などのために数値が大きく低下するためであろう。しかし、Mg-10% Niを1 MPa程度の圧力で水素化する際、水素吸蔵合金収容容器全体を窒素雰囲気の外容器に入れ、水素吸蔵合金収容容器の内側を水素圧で、外側(外容器の内側)を同圧の窒素で満たしてやると、水素吸蔵合金収容容器の肉厚を薄くできるため、システムを軽量化できる(N. Nishimiya, A. Suzuki and S. Ono, Int. J. Hydrogen Energy, 7, 741-750 (1982))。この軽量システムによって得られた4.8 mass%, 26 kg m^{-3} という水素密度は、高圧水素と遜色はないが、まだ目標値に届かない。その大きな原因は、Mg-10% Niを容器に満杯に充填すると圧密化によって容器の変形が起こるため、空隙を残す必要があるという点にあった。

2. 研究の目的

そこで本研究では水素吸蔵合金収容容器という固定観念自身を排し、Mg-10% Niを空气中で小麦粉のように扱えるようにすることにより、袋詰めで輸送できる複合材料を開発することを目的とする。

具体的には、既に原理確認済みのカプセル化手法(N. Nishimiya, M. Suzuki, K. Ishigaki and K. Kashimura, Int. J. Hydrogen Energy, 32, 661-665 (2007))を用いてMg-10% Niに耐空気性(対酸化性)を付与するとともに水素選択透過性を確保する。水素吸蔵時の体積膨張によってカプセルが破壊されるのを防ぐため、カプセルに伸縮性を付与する。さらにカプセルのバリアー性によって反応速度が低下するのを抑えるため、触媒を中に添加する。水素利用の際には300程度での脱水素化が必要であるため、さらに耐熱性をカプセルに付与する。あわせ

て、大量に扱ったときの圧密化を防止するため、カプセル外表面の表面自由エネルギーを極小とする材料設計も行う。

さらに、小麦粉のように輸送することの粉体工学的進展をにらみ、既存の固気平衡測定(等温線測定)、速度論的測定、真空中での昇温脱離測定などにとどまらず、固気二相流のもとでの水素化やロータリーキルン式の水素化及び脱水素化を行い、大規模化のための予備的データを取得することも目的とする。

3. 研究の方法

水素吸蔵合金Mg-10% Niから出発して、合金組成の最適化を行い、室温、1 MPaにおいて10分程度で水素吸蔵を完了するような組成物を、ボールミリング法で、安定的に、g単位で調製する。

合金の評価は、標準の手順に従った活性化処理後、固気平衡測定、速度論的測定、真空中での昇温脱離測定などで行う。活性化処理の標準化は合金組成の変更と連動させ、短時間で高水素容量まで吸蔵できることを追求する。

合金を小麦粉のように扱うために必要なカプセル化は、シリカ-シリコンゴム複合被膜が形成される従来処方とともに、表面を疎水性とするフッ素系のシランカップリング剤を添加した処方でも行い、溶媒、水の量、pHなどの細かい調整で耐酸性および耐水性の付与をはかる。

得られたMg合金複合体の水素吸蔵能力を、従来の平衡測定手法のほか、粉体と水素が動的に流動する条件でも測定し、粉体の空気輸送的な工学システムに発展させるための基礎データを得る。

4. 研究成果

(1) Mg-Nb₂O₅系粉体の水素吸蔵におよぼす水素供給ラインの影響

図1に示す2種類の反応系を用いて室温における水素吸蔵等温線を比較した結果を図2に示す。試料管の直径は10 mm、試料粉体の質量は1 gであり、粉体は試料管部分の下半分程度を満たしている。粉体部分に左右両側から水素が流入する「円管」のほうが、水素流入が一方向に限定された「閉塞管」よりも、飽和水素量の点で良好な水素吸蔵を示している。見かけの平衡圧は「円管」のほうが高く、見かけ上は「円管」のほうが不安定な水素化物に対応しているにもかかわらず、水素貯蔵容量が大きくなっている。

このMg-Nb₂O₅系の粉末は、MgH₂およびNb₂O₅をモル比99:1で混合し、プラネタリーモーション型の装置を用いて1.1 MPaの水素圧のもとでボールミリングすることによって得たものである。回転速度は毎分350回、ミリング時間は計60 hである。図3に示す標準の試料管を用いて試料の水素吸蔵等温線を測定し、試料作製条件を最適化した結果を図4および図5に示す。評価に先立っ

て、真空排気および水素導入からなる活性化処理を行った後、あらためて 653 K で 2 h 真空排気してから室温で等温線を測定した。

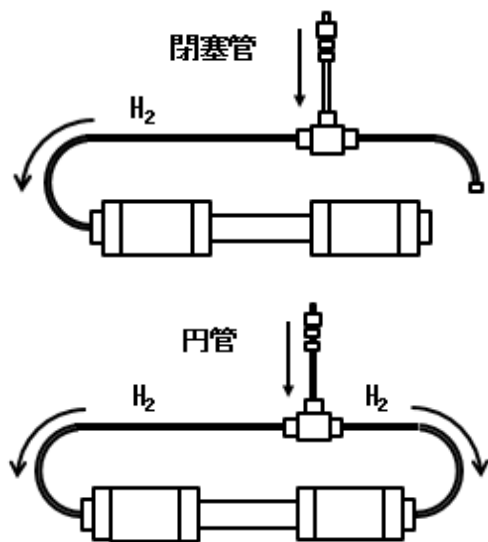


図 1 水素流入経路の異なる 2 種の反応管の模式図

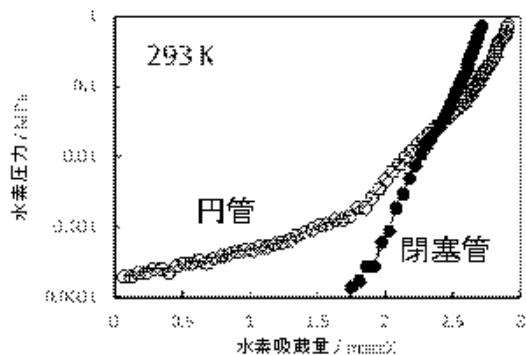


図 2 Mg-Nb₂O₅系試料の水素吸蔵等温線の比較



図 3 標準の試料管

図 4 は、523 K で 12 h 真空排気した後、1.1 MPa の水素を導入して 12 h 置く活性化処理を計 24 h 行うよりも、653 K で 5 分間真空排気した後、1.1 MPa の水素を導入して 5 分置くサイクルを 6 回繰り返すことによる計 1 h の活性化処理のほうが有効であることを示している。飽和水素吸蔵量の差は僅かであるが、平衡圧の差が大きい。

図 5 はこのサイクルを 6 回繰り返したときと 30 回繰り返した時を比較したものであり、回数を増やしても効果は無く、むしろ平衡圧が高くなって好ましくないことがわかる。図 2 の比較実験は、このようにして最適化された条件に基づいて行ったものである。

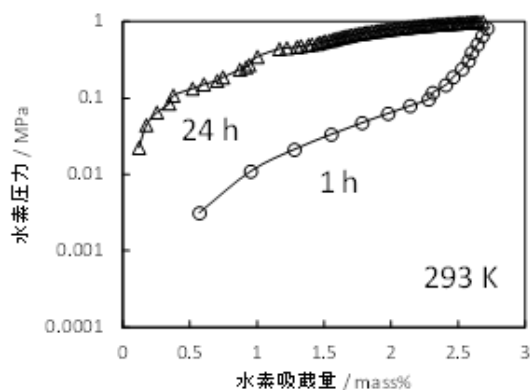


図 4 Mg-Nb₂O₅系試料の活性化処理時間を変えた時の等温線の変化

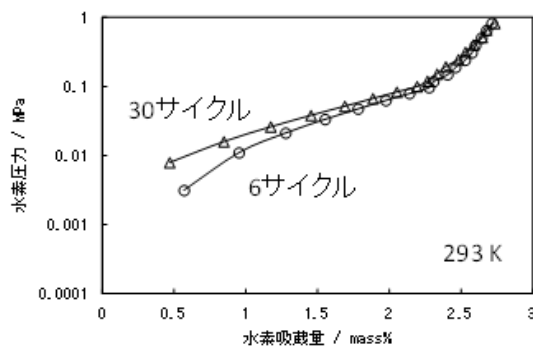


図 5 活性化サイクル数を変えた時の Mg-Nb₂O₅系試料の等温線の変化

図 6 は、図 1 の等温線の 0.4 MPa 付近での平衡到達曲線を比較して例示したものである。気相の水素圧力は時間の対数とともに直線的に下降し、やがて平衡に達して一定になっている。「円管」でも「閉塞管」でも挙動は同じである。「円管」のほうが平衡圧が高いため、圧力減衰曲線が同じであれば「円管」のときのほうが 1 回あたりの水素吸蔵量が多くなる。この積算の結果、「円管」のほうが飽和水素量が多くなっている。平衡圧に差が生じる原因はまだ明らかではないが、水素流入が両方向から起こった場合には、安定な水素化物を作る用意ができていない粉体もそう

でない粉体も両方が水素を吸蔵するのに対して、水素流入が一方の場合には、安定な水素化物を作る用意ができていない粉体だけしか水素吸蔵しないため、平衡圧が安定方向へ低下するものと考えている。

回転容器を用いるともっと顕著な差が出ることが期待されたが、気密な条件で連続回転を与える機構の自動化が困難なため、比較は道半ばである。真空機器用の回転導入機構を用いた道具立てで定量化できる見通しを得ている。

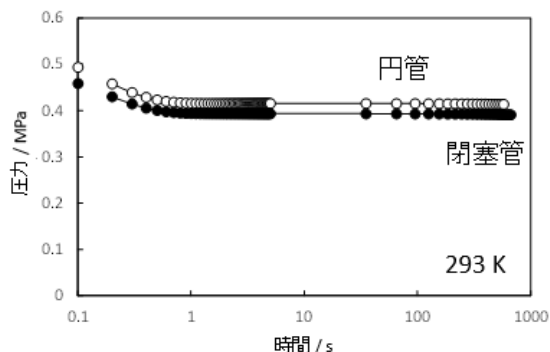


図6 Mg-Nb₂O₅系試料の平衡圧 0.4 MPa 付近での平衡到達曲線

(2) ソフトゾルゲル法による耐水性・耐酸素性の付与

ジメチルジメトキシシランおよびテトラエトキシシランを共重合させたゾルに Mg-Nb₂O₅ 系の粉末を浸漬し、真空乾燥することによってソフトゾルゲル処理を施した後、図7のような容器の中のエッペンチューブに入れ、飽和水蒸気を含むアルゴン雰囲気下に 24 h 放置してから気相をガスクロマトグラフにより分析した結果、水蒸気とマグネシウムの反応による水素の生成は極限まで抑えることができたが、ゼロにすることはできなかった。

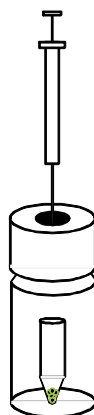


図7 耐水性評価の模式図

ZrVFe 合金を比較に用いて Si 付着量 1 mass% 以下でも耐水性が付与できる条件を Mg-Nb₂O₅ 系の粉末に適用し、2-3mass% の Si 付着に対して 0.89 vol.% の水素ガスの加水分解生成が起こった例では、水素発生量を 0.13 vol.% に抑え込むのが限界で、そのために Si 付着量数十 mass% を要した。フッ素系シランカップリング剤の援用による対策はなお道半ばにとどまっている。

(3) アンモニア生成および光刺激水素放出などの波及的な成果

Mg-10%Ni の水素化物、水酸化マグネシウムおよび鉄を混合して焼成することによって得た多孔質粉末 (MHNFS) に窒素を吸着させ、水素化マグネシウムと混合してから 653 K に加熱すると、ほぼ常圧の気相にアンモニアが生成することがガスクロマトグラフにより検出された。MHNFS と水素化マグネシウムの混合物を真空中で加熱したときに脱離してくるガスを四重極質量分析器によりモニターすると図8の実線の結果が得られた(昇温脱離分析 TPD)。上述の反応温度付近で水素および窒素の脱離と $m/z=17$ のピークが認められることから、吸着種が気相へ放出される直前にアンモニアへ変換されたことが推察される。 $m/z=17$ のピークとともに水の放出も認められるため、反応機構は単純ではない。比較のため点線で示した MHNFS のみからの TPD と比較すると、窒素の吸着放出が MHNFS と水素化マグネシウムの協同効果として起こっていること、および 750 K 付近に随伴するアンモニア生成も協同効果によるものらしいことがわかる。水素化マグネシウムを中心とする粉体に静電気がたまるのを防ぐ目的で加えた鉄が窒素の吸着放出の協同効果の核になっているらしい。常圧でのアンモニア合成のルートになり得ると考えている。

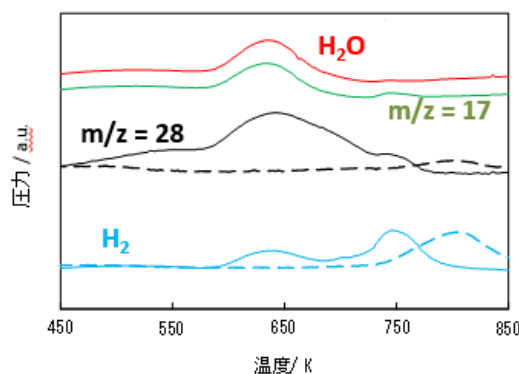


図8 多孔質粉末 (MHNFS) および 5 mass% の水素化マグネシウムをブレンドした MHNFS の窒素吸着後の昇温脱離プロファイル
実線: 5 mass% MgH₂-MHNFS
点線: MHNFS

図9は水素化マグネシウムおよびこれに光触媒を添加したものを、354 nmの紫外光照射のあり/なしの状態でのTPD測定した結果を示す。水素化マグネシウム (MgH_2) では高温で起こっていた水素放出が、パラジウムの添加 (MgH_2-Pd) やその紫外光照射 (MgH_2-Pd UV) によってだんだん低温で水素放出されることがわかる。さらに酸化チタンを加えて紫外光照射 ($MgH_2-Pd-TiO_2$ UV) すると水素放出は更に低温化する。

ここで、パラジウムおよび酸化チタンは、水素化マグネシウムの質量の1/145の質量だけ加えている。この値は、試行錯誤によって最適化されたものである。パラジウムは、通常の触媒の機能と光触媒の機能の両方を有しているらしい。このとき、図10の透過型電子顕微鏡の写真によると、パラジウムはnmオーダーの超微粒子として存在している。なお、図9の450 K付近の水素放出ピークは、水素化マグネシウムの相転移によるものと解釈している。

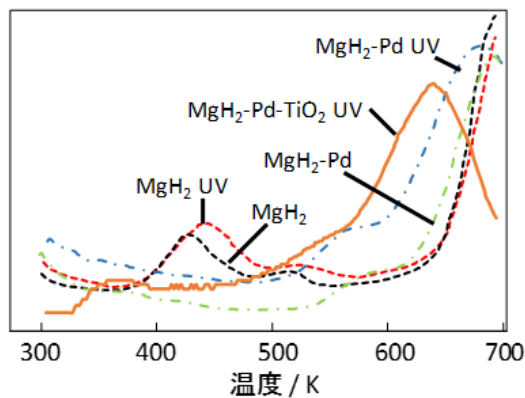


図9 水素化マグネシウムおよびその光触媒添加混合物の昇温脱離プロフィール UVは354 nmの紫外光を照射しながら昇温させたことを意味する。

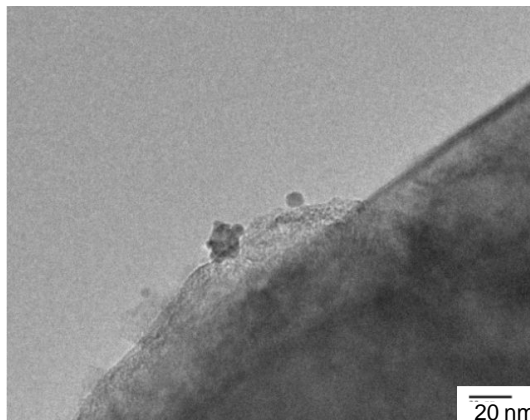


図10 水素化マグネシウムをパラジウムで修飾した粉体の透過型電子顕微鏡写真

(4) Mg-Nb₂O₅系粉体の水素吸蔵と空気輸送

現状ではSSGカプセル化が未完成であるため、水素吸蔵させたMg-Nb₂O₅系の粉末を空气中で袋詰めするような工程は現実的ではない。しかし、作業流体として水素を用いれば、粉体の輸送のほか水素吸蔵上もメリットがあることがわかった。また、帯電防止のために鉄の粉末をブレンドしても、水素吸蔵性能が劣化することは無い。粉体輸送に窒素と水素の混合ガスを用いれば、必要に応じてアンモニア合成への道が開かれることも本研究で新規に確認できた。また、紫外光照射による水素放出温度の低温化は、常光でも起こり、効果は一晩以上持続することがわっている。将来、再生可能エネルギー由来の水素を海外から大量に輸入する際、電解マグネシウムを同時に輸入するオプションや、光反応と組み合わせたアンモニア合成へ発展させるオプションなど、波及効果は多様である。

なお、公知のMg-10% Niを標準の水素吸蔵合金として使用し、その水素吸蔵放出特性をNb₂O₅の添加によってさらに改良したMg-10% Ni-Nb₂O₅系を世に出そうと試みたが、成功しなかった。NiとNb₂O₅とが両立しないことを見出したのは重要な成果であると考えているが、ネガティブなものであり、材料開発の陰に隠れた存在となっている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計7件)

Y. Watanuki, T. Toyama, Y. Kojima, N. Nishimiya, Hydrogen Occlusion Behaviors of ZrVFe Alloys under Mild Hydrogen Pressures and Lowering of Their Hydrogen Desorption Temperatures, Int. J. Hydrogen Energy, 査読有, 41, 425-430 (2016).

西宮伸幸, 水素貯蔵材料の研究開発動向と今後の展望, 研究開発リーダー, 査読無, 12 (7), 1-6 (2015).

西宮伸幸, 水素貯蔵材料の現状と今後の開発動向, ケミカルエンジニアリング, 査読無, 60, 14-22 (2015).

西宮伸幸, 水素貯蔵材料の開発課題と進捗状況, Material Stage, 査読無, 14, 1-7 (2014).

西宮伸幸, 水素エネルギー社会での実用化をめざす水素貯蔵材料, J. Soc. Inorg. Mater. Japan, 査読無, 21, 405-413 (2014).

N. Nishimiya, Y. Date, Y. Kojima, T. Toyama, Hydrogen Sorption by Porous Materials Composed of One to Three Elements Selected from Boron, Carbon and Nitrogen and Metal Modification to Enhance the Sorption, J. Alloys Compd.,

査読有, 580, S305-S308 (2013).
西宮伸幸, 水素エネルギーで持続可能な社会を目指す, 水素エネルギーシステム, 査読無, 38 (3), 199-208 (2013).

〔学会発表〕(計7件)

Y. Watanuki, T. Toyama, Y. Kojima, N. Nishimiya, Lowering of hydrogen desorption temperatures and reduction of cost of ZrVFe alloys for practical applications, Int. Chem. Cong. Pacific Basin Soc. (Pacifichem), 2015年12月18日, ホノルル(アメリカ合衆国).

渡貫泰寛, 小嶋芳行, 遠山岳史, 西宮伸幸, 金属添加による ZrVFe 合金の水素吸放出挙動の変化, 第35回水素エネルギー協会大会, 2015年12月3日, タワーホール船堀(東京都・江戸川区).

小谷一宏, 渡貫泰寛, 遠山岳史, 小嶋芳行, 西宮伸幸, 触媒を添加したマグネシウムのカプセル化, 第34回水素エネルギー協会大会, 2014年11月25日, 東京大学生産技術研究所コンベンションホール(東京都・目黒区).

N. Nishimiya, T. Kaneko, T. Toyama, Y. Kojima, Ceramic on metal type hydrogen storage composites and their applications, 14th Int. Symp. Metal-Hydrogen Systems, 2014年7月23日, マンチェスター(イギリス).

N. Nishimiya, Y. Kojima, T. Toyama, Encapsulation of hydrogen storage alloys by softened sol-gel method and recovery of hydrogen from gas mixtures, Int. Disc. Hydrogen Energy and Appl., 2014年5月13日, ナント(フランス).

金子剛大, 遠山岳史, 小嶋芳行, 西宮伸幸, 金属-炭素系複合材料の水素吸着挙動, 第33回水素エネルギー協会大会, 2013年12月12日, タワーホール船堀(東京都・江戸川区).

岡田光平, 遠山岳史, 小嶋芳行, 西宮伸幸, 水素-酸素混合気体から水素を回収できる複合水素吸蔵材料の作製, 第33回水素エネルギー協会大会, 2013年12月12日, タワーホール船堀(東京都・江戸川区).

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.chem.cst.nihon-u.ac.jp/muki/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西宮 伸幸 (NISHIMIYA, Nobuyuki)

日本大学・理工学部・教授

研究者番号: 90283499