

水素エネルギー協会 第110回定例研究会 H15.7.17

錯体系水素貯蔵材料の研究開発状況

産業技術総合研究所 生活環境系特別研究体
新エネルギー媒体研究グループ

栗山 信宏、清林 哲

AIST

水素の貯蔵

軽量かつコンパクトに貯蔵することが必要
特に乗用車用水素貯蔵システム

圧縮水素(自動車用、中～小規模定置貯蔵用)

液体水素(自動車用、大～小規模定置貯蔵用)

水素吸蔵材料(自動車用、小規模定置貯蔵用)

- ・水素吸蔵合金 (Ti-Cr-V系合金、Mg系合金等)
- ・無機系水素吸蔵材料(水素錯体、水素化合物)
 - ・可逆型 (NaAlH₄等)
 - ・加水分解型 (Borohydride, NaH等)
- ・有機系水素吸蔵材料(C₆H₁₂-C₆H₆系等)
- ・炭素系水素吸蔵材料?(カーボンナノチューブ等)

AIST

「水素」の体積

自動車が500km走るのに必要な水素で比べると...

ガソリン
20L, 14kg

水素貯蔵材料
70L~35L (約1000分の1)

○ 金属・無機物...
○ 水素原子

⑥⑥ 水素ガス
1気圧-0°C
約55,000L
約5kg

液体水素 約70L ⑥⑥
(-253°C)

350気圧水素ガス ⑥⑥
約200L
(0°C)

AIST

水素分子より水素原子での貯蔵

水素分子

水素原子(H)

分子の大きさ→貯蔵の限界
分子の運動

他の原子(M)の仲立ちで
より高密度かつ安全に貯蔵

水素原子の状態での貯蔵する方法

金属のすき間に貯蔵する(水素吸蔵合金)
他の原子に結びつける(錯体系材料)

AIST

水素吸蔵合金

水素分子が原子に分かれて入り込む

金属の隙間に
入り込んだ
水素原子
(コンパクト、1/1000)

金属の原子
(重い、水素は~3%)

「水素吸蔵合金」(LaNi₅, Ti-Cr-V, Mg-Ni ...)
(数種の金属を合わせて取り出しやすさを調節)

AIST

「錯体系水素貯蔵材料」 (NaAlH₄, NaBH₄, ...)

他のイオン
(Li⁺, Na⁺等)

中心となる原子
(B, Al, 遷移金属など)

結びつけられた
ヒドライドイオン(H⁻)

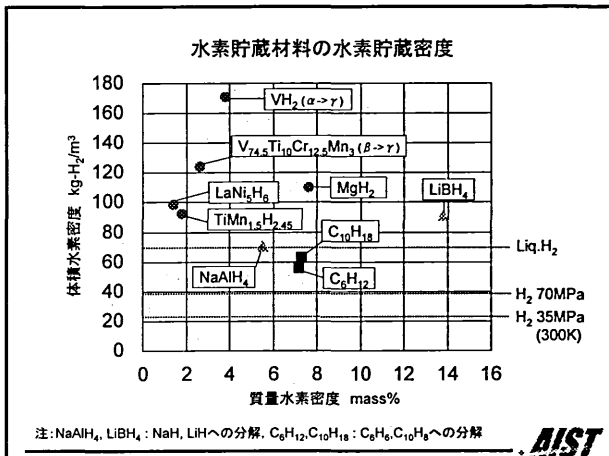
水素が多数結合したイオン・分子を含む

軽い(B, Alの場合、水素含有率 5~15%)

水素を放すには...

- ・加熱して分解
- ・水で分解(水の水素も利用)

AIST



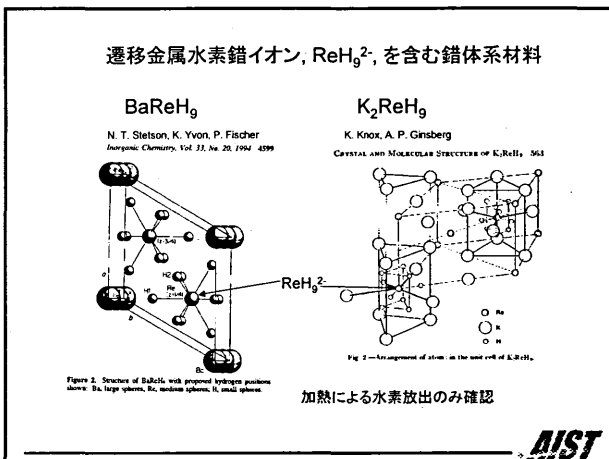
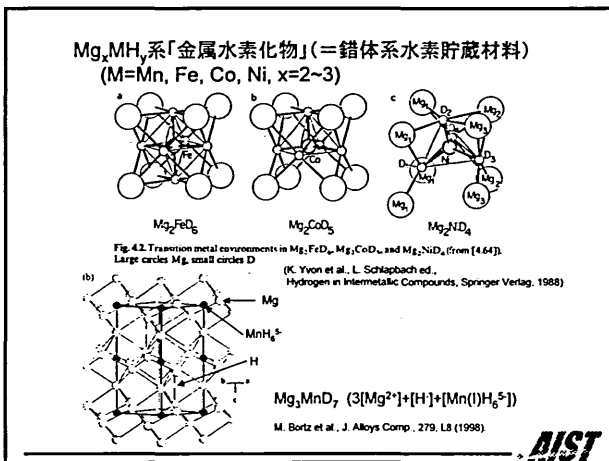
水素錯体の例

- ・典型元素
 "Alanate": LiAlH₄, Li₃AlH₆, NaAlH₄, Na₃AlH₆, KAlH₄, Mg(AlH₄)₂
 "Borohydride": LiBH₄, NaBH₄
- ・遷移金属元素
 Mn : Mg₃MnH₇ (Mn⁰H₆⁵⁻+H⁺, 5.5 mass%)
 Fe : Mg₂FeH₆ (Fe⁰H₅⁴⁻, 5.7 mass%)
 Co : Mg₂CoH₆ (Co⁰H₅⁴⁻, 4.7 mass%)
 Ni : Mg₂NiH₆ (Ni⁰H₄⁴⁻, 3.6 mass%)
 Re : BaReH₉ (Re⁰H₉²⁻, 2.8 mass%)
 Pd : Na₂PdH₂
 Pt : Na₂PtH₄

各種の水素錯イオン

水素貯蔵材料としては・・・配位している水素数多、価数小(～対イオン数小)

Mn [MnH ₄] ²⁻ [MnH ₆] ⁵⁻ [MnH ₉] ²⁻	Fe [FeH ₆] ⁴⁻	Co [CoH ₄] ⁵⁻ [CoH ₅] ⁵⁻ [CoH ₆] ³⁻	Ni [NiH ₄] ⁴⁻ [NiH ₆] ⁴⁻	Cu [CuH ₄] ³⁻	Zn [ZnH ₄] ²⁻	B [BH ₄] ⁻
Te [TeH ₆] ²⁻	Ru [RuH ₃] ⁶⁻ [RuH ₄] ⁴⁻ [RuH ₅] ⁵⁻ [RuH ₆] ⁴⁻	Rh [RhH ₄] ³⁻ [RhH ₆] ³⁻	Pd [PdH ₂] ²⁻ [PdH ₃] ³⁻ [PdH ₄] ²⁻ [PdH ₅] ⁴⁻ [PdH ₆] ²⁻	Ag [AgH ₄] ⁻	Cd [CdH ₄] ²⁻	Al [AlH ₄] ⁻ [AlH ₆] ³⁻
Re [ReH ₆] ⁵⁻ [ReH ₉] ²⁻	Os [OsH ₄] ⁴⁻	Ir [IrH ₃] ⁴⁻ [IrH ₆] ³⁻	Pt [PtH ₄] ²⁻ [PtH ₆] ²⁻ [PtH ₉] ⁵⁻	Au [AuH ₄] ⁻	Hg [HgH ₄] ²⁻	



錯体系水素吸蔵材料の水素取り出し方法

- ・可逆型
 (例 Alanate: NaAlH₄ → 1/3 Na₃AlH₆ + 2/3 Al + H₂ → NaH + Al + 3/2 H₂, Ti塩添加による可逆的水素吸蔵の実現 by B. Bogdanovic (1996))
 長所 高い質量水素密度、高い充填密度
 短所 遅い反応速度(時間単位)、高い反応温度(>100°C) 水との激しい反応性
- ・加水分解型
 (例 Borohydride: NaBH₄+2H₂O→NaBO₂+4H₂)
 長所 高い理論質量水素密度 (NaBH₄+2H₂O: 10.8mass%, NaH+H₂O: 7.3mass%)
 短所 再生(再水素化)に多くのエネルギーが必要 廃液を貯蔵する必要がある。

可逆型

$$\text{NaAlH}_4 \rightarrow \frac{1}{3}\text{Na}_3\text{AlH}_6 + \frac{2}{3}\text{Al} + \text{H}_2 \rightarrow \text{NaH} + \text{Al} + \frac{3}{2}\text{H}_2$$

(1) 3.6 mass%	(2)
$\Delta_f H = 38.4 \text{ kJ/mol}$	$\Delta_f H = 47.4 \text{ kJ/mol}$
33°C-1気圧	110°C-1気圧
(反応は >100°C)	

5.5 mass%

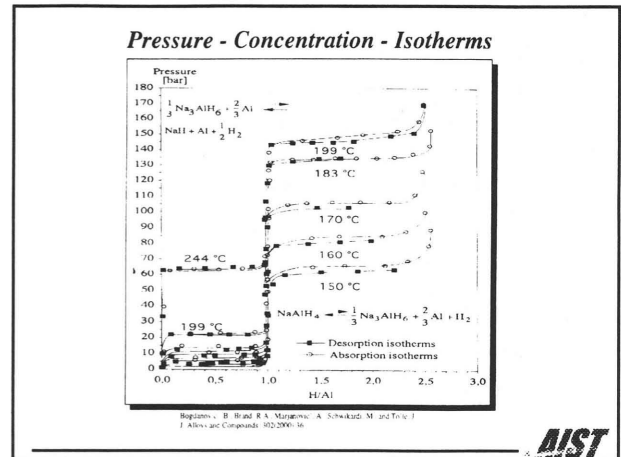
特徴

- 高い水素貯蔵能力 (5.5mass%, 70 kg/m³)
- 水素吸蔵合金並の反応熱と平衡圧
- 密度 (g/cm³) NaAlH₄: 1.26, Na₃AlH₆: 1.44, NaH: 1.36
- 水素化状態 (NaAlH₄) で圧縮成型可能 → 充填密度向上

課題 (1年前の状況)

- 反応温度 (現状 100°C 以上必要)
- 脱水素化反応速度 (時間オーダー、100°C にて 1.8 mass%/h)
- 再水素化反応速度 (150°C-130気圧-8時間)
- サイクル特性
- 貯蔵容器の設計 (充填方法、熱交換)
- 安全性 (危険物第三類第二種: 禁水性物質、廃棄処理)

AIST



研究プロジェクト

米国 Hydrogen Program (DOE)

Sandia国立研究所: 材料開発、小型システム検討
「第3世代製造法」(NaH, Al, TiCl₃ ミリング-水素化)
50-100g級容器特性検討、容器材料検討

Hawaii大学: 反応機構等基礎研究

United Technologies社: 貯蔵システム開発
目標: 2004年に水素5kg級容器 (NaAlH₄: 100kg)
2002年度: 水素50g級 (NaAlH₄: 1kg) 試作
安全解析、熱解析、容器材料検討

日本 WE-NET計画第II期タスク11 (~H14, 経済省)

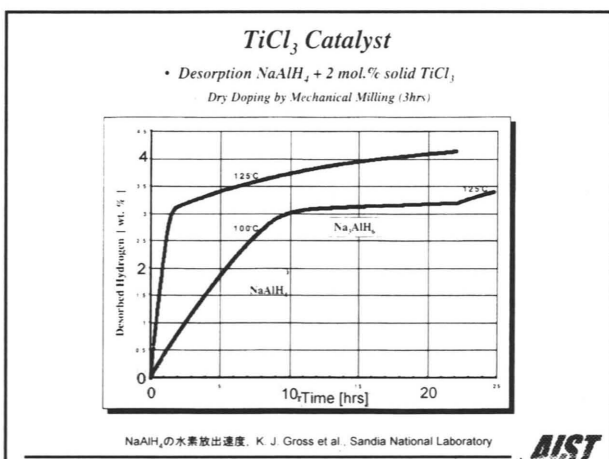
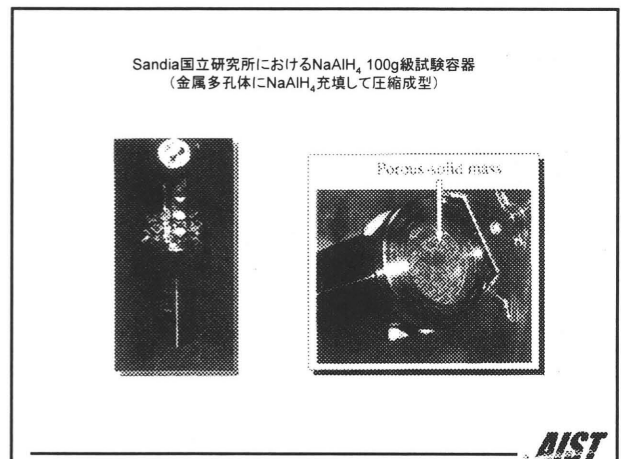
Hawaii大学: 材料開発・製造、反応機構解明

日本製鋼所: 貯蔵システム検討、安全対策
NaAlH₄ 10g級容器 → 100g級容器 →
NaAlH₄ 処理技術

産総研 (共同研究): 反応機構等基礎研究、新規材料研究
反応速度評価、LiAlH₄

水素安全利用等基盤技術開発 (H15 ~, 経済省)
NaAlH₄ 反応速度向上研究、BH₃系材料開発

AIST



製造方法の改良による反応特性の向上 (Sandia国立研究所)

第1世代: NaAlH₄ + 2mol%(Ti or Zr)(OR)₂ (ミリング or 共析)
4mass%程度の吸蔵放出に10-20時間 (125°C) 必要

第2世代: NaAlH₄ + 2mol%TiCl₃ (ミリング, ドライブプロセス)
水素への炭化水素等混入を避ける目的

第3世代: NaH + Al + 2mol%TiCl₃ → 水素化 (ミリング, ドライブプロセス)
吸蔵: 4mass% - 1時間以内 (125°C, 9MPa)
放出: 5mass% - 5時間 (125°C)

反応機構の解明 (ハワイ大学 Prof. Jensen)

- Ti塩添加によりNa⁺イオンの運動が活性化 (²³Na NMR)
- Ti塩の添加によってNa⁺欠陥の存在、Na⁺の欠陥にTiの多価イオンが占有

↓

Na⁺イオンの運動がAlH₄の水素放出を補助?
Ti塩は「触媒」の役割よりも「バルク」の性質を変える?
(現状では状況証拠のみ)

AIST


貯蔵容器としての特性評価 (Sandia国立研究所, Nevada大学)

試験用小型容器: NaAlH₄量 1.07mol(55g) (第3世代NaAlH₄+4mol%TiCl₃)
SUS製内径2.75cm容器、試料温度測定用熱電対付属
試料充填率50%、密度0.62g/cm³

水素吸放出挙動

- 水素化 (125°C-9MPa): 全容量の70%の水素化はほぼ1時間で達成
NaH→Na₃AlH₆
最初の約5分間で内部温度が240°Cに上昇(〜9MPaで平衡する温度)
約15分で定常的な温度に復帰
- Na₃AlH₆→NaAlH₄
内部温度が180°Cに上昇(〜9MPaで平衡する温度)
- 放出 (125°C): 全容量の90%の水素放出に5時間
最初の3分で約105°Cまで低下し、10分ほどで定常的な温度に復帰

・有限要素法による解析
容器中心部の高温状態が長時間継続→熱伝導改善・熱管理が必要
吸蔵体の熱伝導率: 約0.2Wm⁻¹K⁻¹ (水素吸蔵合金: 約0.4Wm⁻¹K⁻¹)




NaAlH₄処理方法 (日本製鋼所 WE-NET Task11)

各種液体との反応性試験結果

- 試験方法: 液体50ml中に、試験材料1gを添加
- 反応性: TiドープNaAlH₄(ハワイ大) > NaAlH₄(Aldrich) > NaH(Aldrich)


	NaAlH ₄ (UH)	NaAlH ₄ (Aldrich)	NaH(Aldrich)
水	煙を上げて非常に激しく反応。 粉末が液体に達する前に赤熱。	-	-
エタノール	煙を上げて激しく反応するが、液面に達する前の赤熱はない	-	-
イソプロパノール	激しく泡を発生	激しく泡を発生	激しく泡を発生
シリコンオイル	全く反応せず	-	-



イソプロパノール+NaAlH₄(Aldrich)



シリコンオイル+NaAlH₄(ハワイ大)




NaAlH₄の分解反応の検討 (産総研-Hawaii大学)

$$\text{NaAlH}_4 \xrightarrow{k_1} \frac{1}{3}\text{Na}_3\text{AlH}_6 + \frac{2}{3}\text{Al} + \text{H}_2$$

$$\text{Na}_3\text{AlH}_6 \xrightarrow{k_2} 3\text{NaH} + \text{Al} + \frac{3}{2}\text{H}_2$$

- Ti, Zr触媒添加NaAlH₄, Na₃AlH₆の反応速度定数k_i測定
- 異なる温度での測定による活性化エンタルピー-Δ[‡]Hの決定



反応速度式: 独立反応としてみた場合


一次の反応を仮定すると

$$-\frac{dN_A(t)}{dt} = k_i N_A \quad (i = 1, 2; A = \text{NaAlH}_4, \text{Na}_3\text{AlH}_6)$$

$$\Rightarrow -k_i t = \ln N_A(t)$$

実測するのは発生水素量N_{H₂}(t)であるので

$$-k_1 t = \ln \left(1 - \frac{N_{\text{H}_2}(t)}{N_{\text{NaAlH}_4}^0} \right)$$


$$-k_2 t = \ln \left(1 - \frac{2N_{\text{H}_2}(t)}{3N_{\text{Na}_3\text{AlH}_6}^0} \right)$$


反応速度式: 連続反応としてみた場合

一次連続反応速度式

$$\frac{dN_{\text{NaAlH}_4}(t)}{dt} = -k_1 N_{\text{NaAlH}_4}(t)$$

$$\frac{dN_{\text{Na}_3\text{AlH}_6}(t)}{dt} = -k_2 N_{\text{Na}_3\text{AlH}_6}(t) + \frac{1}{3} k_1 N_{\text{NaAlH}_4}(t)$$


$$\Rightarrow \frac{N_{\text{H}_2}(t)}{N_{\text{NaAlH}_4}^0} = \left\{ 1 - \frac{k_2}{2(k_1 - k_2)} \right\} (1 - e^{-k_1 t}) + \frac{k_1}{2(k_1 - k_2)} (1 - e^{-k_2 t})$$


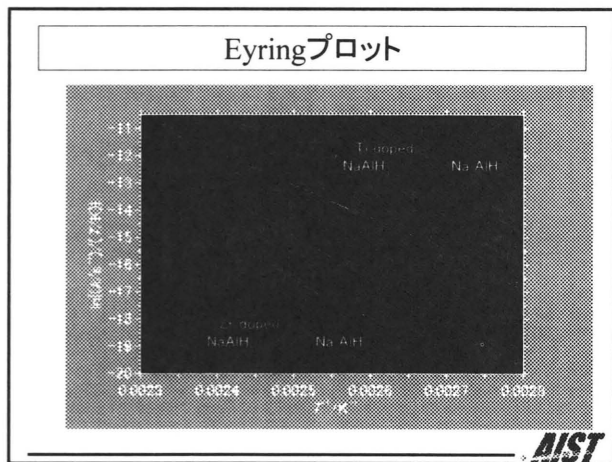
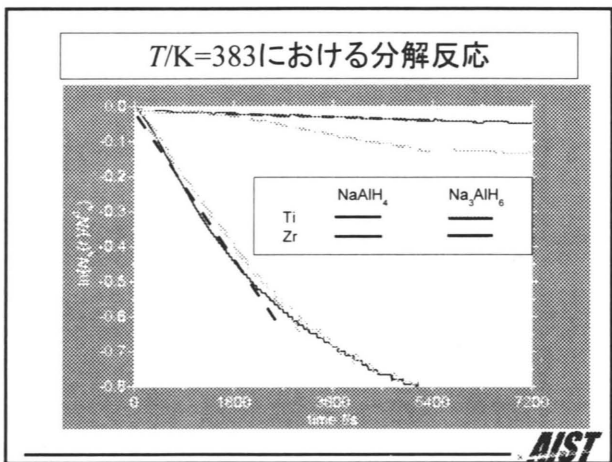
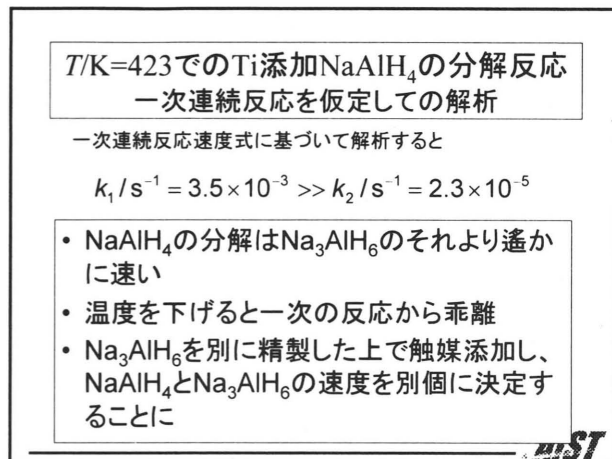
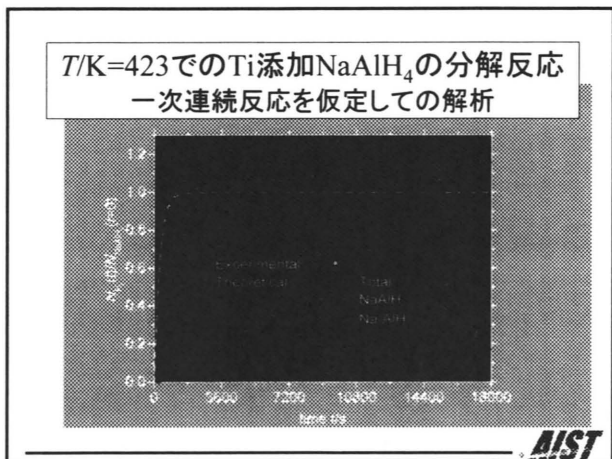
活性化エンタルピー

Eyring絶対反応速度論

$$k_i = \kappa \frac{k_B T}{h} \exp \left(-\frac{\Delta^\ddagger G}{RT} \right)$$

κ: 透過係数, k_B: Boltzmann定数, h: Planck定数, Δ[‡]G: 活性化自由エネルギー, R: 気体定数

$$\Rightarrow \ln \left(\frac{k_i}{T} \right) = -\frac{\Delta^\ddagger H}{R} \frac{1}{T} + \text{const.}$$




活性化エンタルピー

	Ti doped	Zr doped
NaAlH ₄	107±7	134±16
Na ₃ AlH ₆	99±13	135±17

単位: kJ·mol⁻¹ ここでmolとはEyring理論における活性錯合体の物質数であって水素1molとは限らない

まとめ ①

- NaAlH₄, Na₃AlH₆のどちらに対してもTiの方がZrより触媒活性が高い
- そのことを反映してTi添加の場合の活性化エンタルピーはZr添加の場合より、NaAlH₄, Na₃AlH₆のどちらに対しても低い

まとめ ②

- 比較的高温においてはTi添加NaAlH₄のNa₃AlH₆を経ての二段連続反応は一次の連続反応でよく近似される
- しかし低温になるほど一次反応からの差異は拡大する
- Ti添加NaAlH₄の連続反応二段目としてのNa₃AlH₆の分解は一段目のNaAlH₄の分解より遙かに遅い
- ところが先にNa₃AlH₆を精製し、これに後からTiを添加すると分解反応速度はNaAlH₄のそれに匹敵する
- このことを反映して分解の活性化エンタルピーはNaAlH₄もNa₃AlH₆も同程度であり、その値は金属原子の拡散工活性化エンタルピーとして不自然な値ではない

➡ NaAlH₄、Na₃AlH₆ともにその反応機構において律速段階は似通っている可能性がある

AIST

$$\text{LiAlH}_4 \rightarrow \text{LiAlH}_4 \rightarrow 1/3\text{Li}_3\text{AlH}_6 + 2/3\text{Al} + \text{H}_2 \rightarrow \text{LiH} + \text{Al} + 3/2\text{H}_2$$

H ₂ : 5.3 mass%	1/2H ₂ : 2.7 mass%
3/2H ₂ : 8.0 mass%	

$$1/3\text{Li}_3\text{AlH}_6 \rightarrow \text{LiH} + 1/3\text{Al} + 1/2\text{H}_2$$

1/2H ₂ : 5.6 mass%

NaAlH₄と同様に可逆化が可能か？

$$2\text{LiH} + \text{LiAlH}_4 \rightarrow \text{Li}_3\text{AlH}_6$$

$$3\text{ mol\% Ti(OPr)}_4 + 2\text{LiH} + \text{LiAlH}_4 \rightarrow \text{Ti-doped Li}_3\text{AlH}_6$$

ミリング

J. Chen, N. Kuriyama, Q. Xu, H.T. Takeshita, and T. Sakai.
J. Phys. Chem. B 105(45), 11214-11220 (2001)

AIST

XRD Diffraction Pattern of 3 mol-% Ti(OPr)₄ + 2LiH + LiAlH₄ mixture and ball milled sample of the mixture

a) 3 mol-% Ti(OPr)₄ + 2LiH + LiAlH₄ mixture: the peaks related to LiH are marked by allows, the others are related to LiAlH₄.
b) a mixture a) after 1 h of ball milling.

AIST

TG-DTA Analysis

DSC Thermograms

TG(full circle curves) and DTA (dotted curves) of
a) 2LiH + LiAlH₄ mixture and
b) as-prepared Ti-doped Li₃AlH₆.

DSC thermograms (the first heating and cooling cycle) obtained
a) for 2LiH + LiAlH₄ mixture and
b) for as-prepared Ti-doped Li₃AlH₆.

AIST

LiBH₄ 非常に高い水素密度(18.5mass%, 122kg-H₂/m³)

$$\text{LiBH}_4 \rightarrow \text{LiH} + \text{B} + 3/2\text{H}_2 \rightarrow \text{Li} + \text{B} + 2\text{H}_2$$

3/2H ₂ : 13.5 mass%	1/2H ₂ : 6.0 mass%
3/2H ₂ : 18.5 mass%	

LiBH₄粉末をソーダガラス粉と共にミリング
比較的低温(〜60°C)からの水素放出
部分的だが可逆的水素吸放出
放出: 4.5mass%[320°C]
吸蔵: 2.5mass%[300°C, 11.3MPa, 5時間]

A. Züttel et al, 14th World Hydrogen Energy Conference, Montreal, June 9-13, 2002.
(他機関での再現性確認は報告されていない)

AIST

LiBH₄の熱放出スペクトル

Temperature programmed (1 K min⁻¹) hydrogen desorption from LiBH₄. Hydrogen was pumped through a mass flow controller.

AIST

無機系水素吸蔵材料(可逆型)の課題

- ・可逆的に水素吸放出可能な範囲の拡大
可逆性向上 : $\text{NaAlH}_4 \rightarrow 1/3\text{Na}_3\text{AlH}_6 \rightarrow \text{NaH}$ (5.5mass%)
新規材料開発: LiAlH_4 , LiBH_4 , Mg-Mn-H系等...
- ・反応温度の低温化・高速化
分解反応のため比較的高温でないことと反応速度が確保できない
60~80°Cで放出可能である必要(燃料電池の排熱に依存)
- ・容器への充填密度向上
体積水素密度は水素吸蔵合金の約3分の2
- ・材料の危険性を乗り越える方法の開発
水との反応が穏やかな材料
破壊されにくい容器...



錯体系水素貯蔵材料(加水分解型)

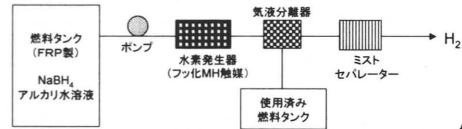


Millennium Cell社 / GM(デモ)、工学院大学(小型燃料電池応用)

長所 高い理論質量水素密度($\text{NaBH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$: 10.8wt%, $\text{NaH} + \text{H}_2\text{O}$: 4.8wt%)

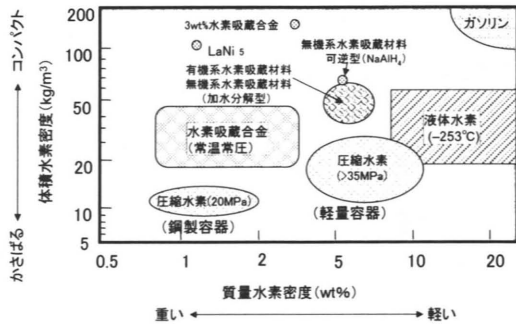
短所 再生(再水素化)に複雑なプロセスと多くのエネルギーが必要
廃液を貯蔵する必要がある。
(「使い切り」の用途では必ずしも不利にならない?)

“Borohydride”から水素を取り出すシステム(水素エネルギー研究所)



水素貯蔵密度の比較(貯蔵システム)

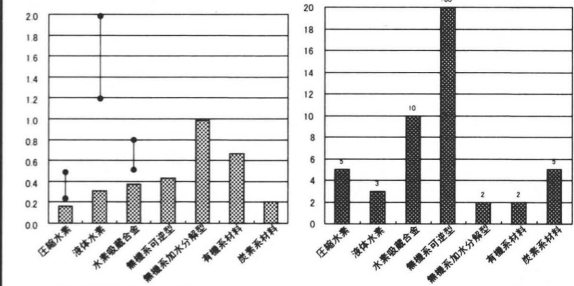
○は材料そのものの値



各水素貯蔵技術における再充填(水素化)時の理論所用動力とタンクへの充填時間

所用動力(理論 kWh/Nm³)

充填時間(分)



● 実システムにおける値

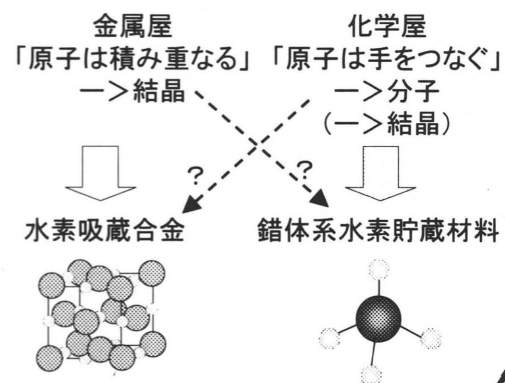


錯体系水素貯蔵材料の研究開発に向けて

- ・反応速度、可逆性の向上手段?
- ・小規模容器(数十g)による早めの理解
(容器特性、製造方法)
- ・中心金属と対イオンによる特性制御は可能か?
- ・ Mg_2Ni の経験(苦勞)の復習
(平衡制御の困難さ、反応温度)
- ・化学屋と金属屋の協力・競争



水素貯蔵材料界における比較文化論



種々の水素吸蔵合金とその特性

金属間化合物	合金	水素吸蔵量 (質量%) [*]	解離圧 (MPa)	反応熱 (kJ/molH ₂)
AB ₅ 型	LaNi ₅	1.4 (β)	0.4 (50°C, α-β)	-30.1 (α-β)
	LaNi _{4.6} Al _{0.4}	1.3 (β)	0.2 (80°C, α-β)	-33.1 (α-β)
	MmNi ₅	1.4 (β)	3.4 (50°C, α-β)	-26.4 (α-β)
	MmNi _{4.6} Al _{0.5}	1.2 (β)	0.5 (50°C, α-β)	-29.7 (α-β)
	CaNi ₅	1.2 (β-γ) 1.8 (β)	0.04 (30°C, β-γ)	-33.5 (β-γ)
AB ₂ 型	TiMn _{1.5}	1.8 (β)	0.5-0.8 (20°C, α-β)	-28.5 (α-β)
	TiCr _{1.8}	2.4 (γ)	2.5 (-78°C, α-β)	
	ZrV ₂	2.0	10 ⁹ (50°C)	-200.8
AB型	TiFe	1.8 (β)	1.0 (50°C, α-β)	-23.0 (α-β)
	TiFe _{0.9} Mn _{0.1}	1.8 (β)	0.5 (20°C, α-β)	-29.3 (α-β)
A ₂ B型	Mg ₂ Ni	3.8	0.1 (200°C)	-64.4
	Ti _{0.9} Mn _{1.0} V _{1.1}	2.1 (β-γ) 2.9 (γ)	0.2 (100°C, β-γ)	
BCC 固溶体型	Ti ₁₀ V _{74.5} Cr _{12.5} Mn ₃	2.9 (β-γ)	0.08 (20°C, β-γ)	-38.0 (β-γ)
	Ti _{37.5} V _{57.5} Cr ₅	2.8 (β-γ)	0.1 (40°C, β-γ)	

^{*} 単に「(β)」「(γ)」等と示したものは、未水素化状態からβ相またはγ相までの吸蔵量、(β-γ)のように示したものは、β相とγ相の間の吸蔵量



錯体系水素貯蔵材料 特性向上への手掛り?

