

GXに向けた**水素**を**“使いこなす”**ための最先端研究

**金属系水素貯蔵材料：
貴金属を使わずにアルミニウムと鉄で水素を蓄える**

齋藤寛之

量子科学技術研究開発機構 量子ビーム科学部門
関西光科学研究所 放射光科学研究センター
高圧・応力科学研究グループリーダー

兵庫県立大学大学院理学研究科 客員准教授

本日の発表のポイント

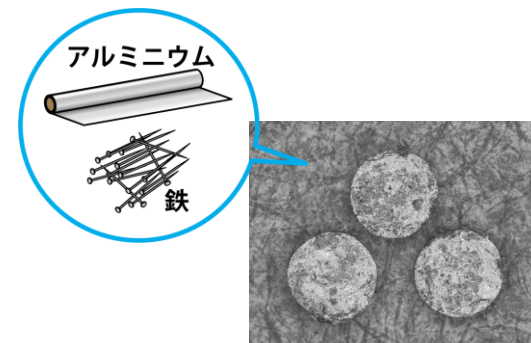
従来の水素化物探索指針に従わない
「難水素化金属のみから構成される水素化物」を実現

貴金属を使わずに水素を蓄える

半世紀にわたる水素化物研究の歴史上にも類が無い研究成果

アルミニウムと鉄からなる合金を約7万気圧の高圧水素下に置くと合金が**水素を取り込み**、金属水素化物を生成することを明らかにした。

さらに、合金表面の改質などにより**常用圧付近**（数十気圧）でもこの合金による**水素取り込みが実現できる可能性**が高いことが示された。



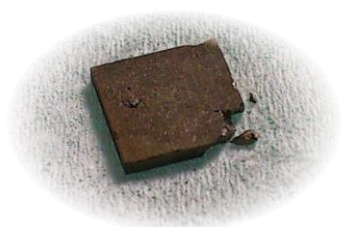
水素を取り込んだアルミニウム鉄合金

アウトライン

- 背景
 - 水素吸蔵合金
 - 高圧水素化と放射光その場観察
- アルミニウム鉄合金水素化物の合成
 - 高温高圧下でのアルミニウム鉄合金の水素化
 - 常圧での水素放出
 - 常圧近傍での水素吸蔵の可能性
 - アルミニウム鉄合金水素化物の安定化機構
- 今後の材料探索の方針
- まとめ

水素の貯蔵と水素吸蔵合金

気体でかさばる、爆発性がある、水素脆化を引き起こす
水素をどのように貯蔵するか？

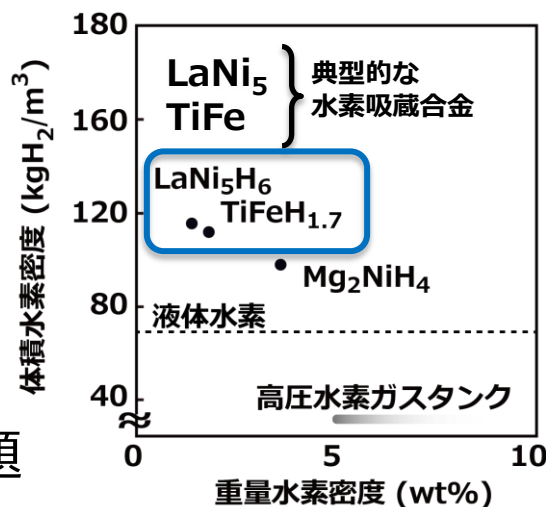


- 体積水素密度が液体水素と同程度
- 固体で水素を貯蔵



- 重量とコストに課題

水素吸蔵合金



【要求特性】

コストが最重要

- LaNi₅やTiFeと同程度の水素密度
(~2 wt%, 100 kgH₂/m³)
- 10気圧・100℃程度以下で水素吸放出可
- 100回以上のサイクル特性
- 合金作製が低コスト（低融点など）
- 消防法非適用……

従来の水素吸蔵合金探索指針

高重量・高価

水素と反応しやすい金属

と
反応しにくい金属を
組み合わせる

水素化し易い金属

Li	Be																				B
Na	Mg																				Al
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga									
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In									
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl									

水素化し難い金属
(難水素化金属)

サンシャイン計画などの国家プロジェクトのもと、精力的な材料探索研究が進められ、常圧付近で水素吸放出可能な材料や、水素吸蔵合金を利用したNi-MH電池が実用化にされている
軽量な金属の組み合わせはほぼ調べ尽くされている

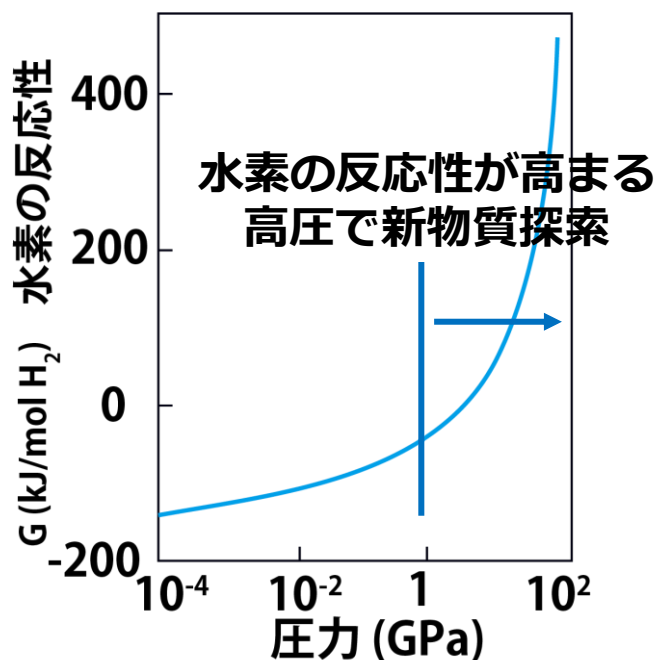


- 中国では元素添加や置換による水素吸蔵合金の高性能化が近年強力に進められている
- 欧州・日本でもコンプレッサー用途など新たな水素吸蔵合金の利用形態が注目されてきている

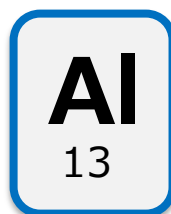
さらなる材料開発からの課題解決は困難？ 5

高圧水素化(1)

難水素化金属のみから構成される合金で水素吸蔵



水素の化学ポテンシャル
Fukai (2005).

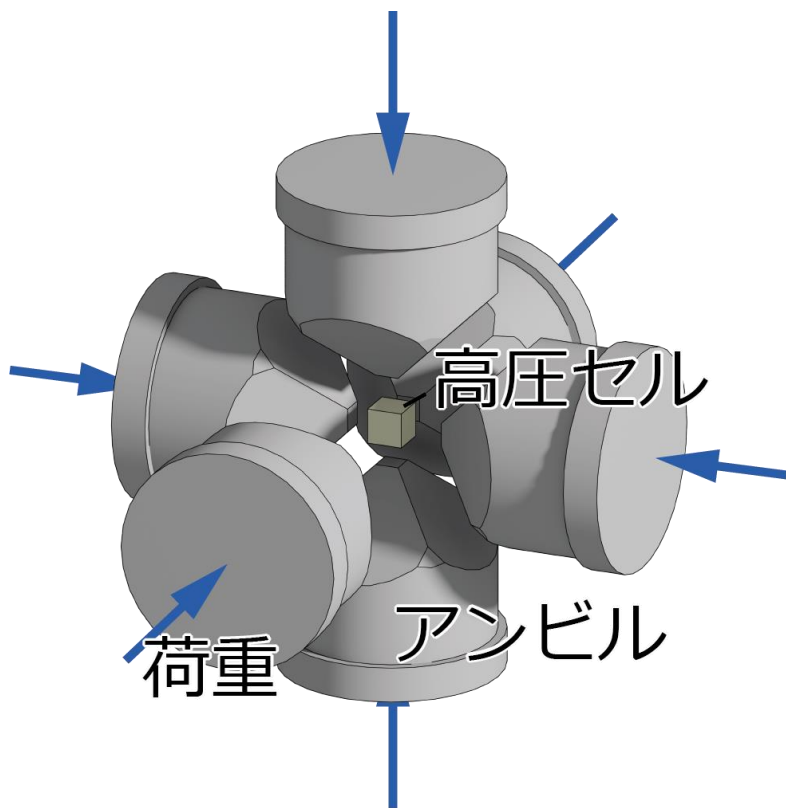


+

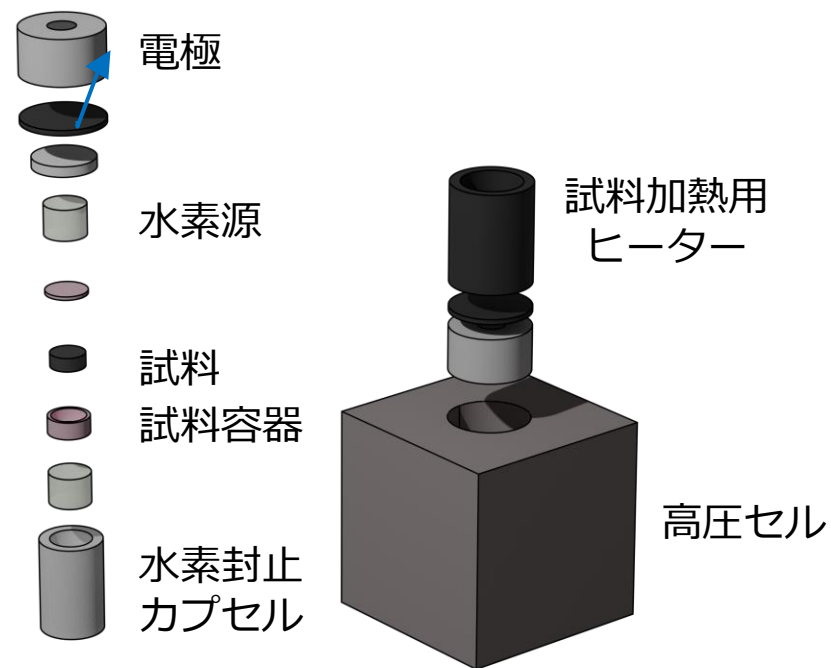


- ✔ 軽量安価な金属の代表格
- ✘ 水素親和性が極めて低い
- ✔ 安価な金属が選択可能
- ✘ 水素親和性が低い

高压水素化(2)



試料を含む立方体圧力媒体を六方向からピストン (=アンビル) で等方的に圧縮

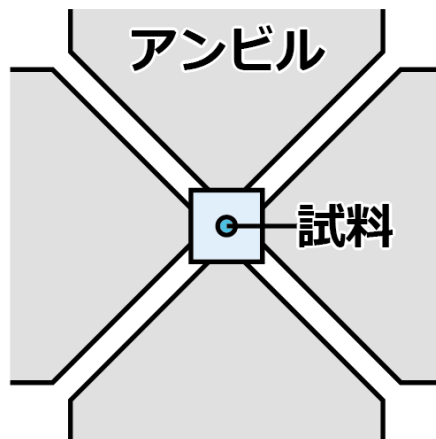


- 内部水素源から高压下、約600°Cで水素発生
- 発生した水素を水素封止カプセルで閉じ込め金属の高温高压水素化を実現

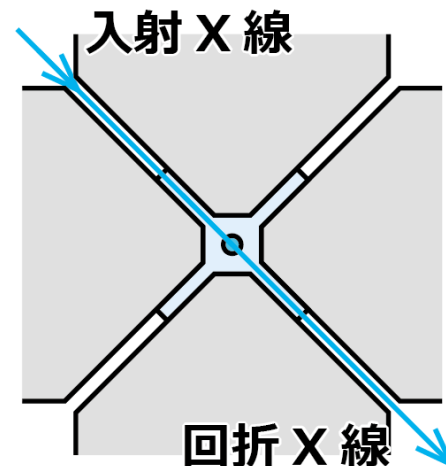
高温高压試料の放射光その場観察

上面図

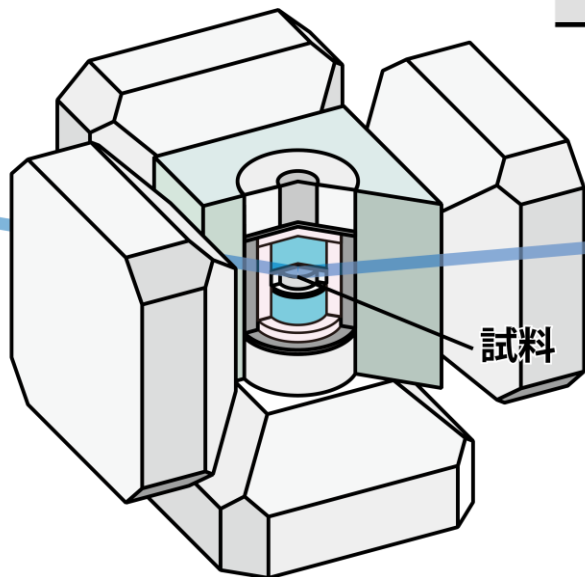
加圧前



加圧後



放射光 X 線



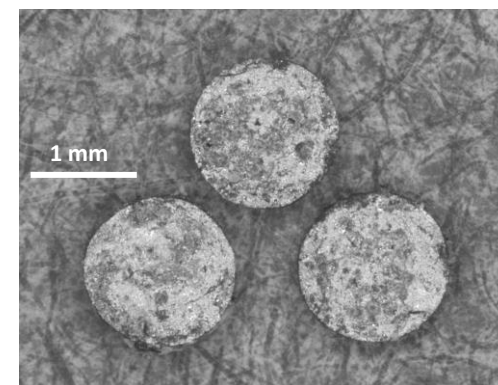
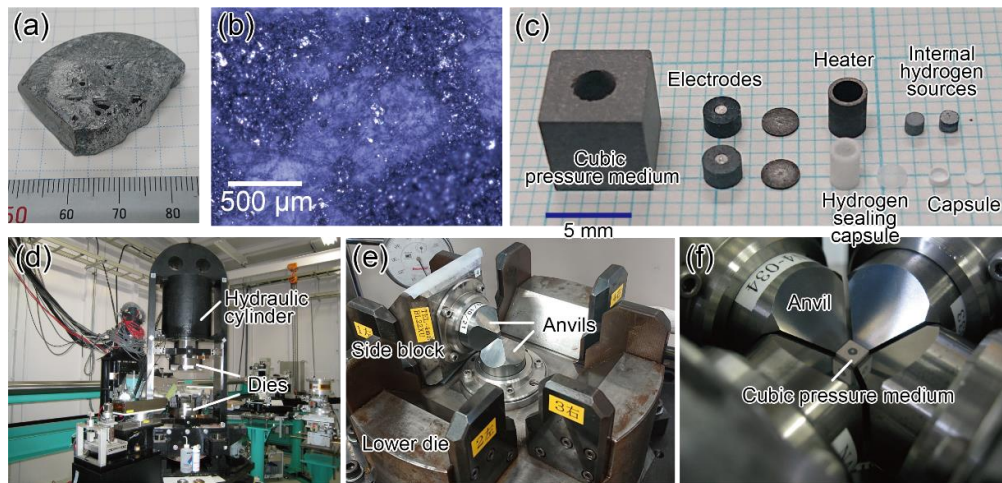
回折 X 線

高温高压下の反応を
大型放射光施設SPring-8で
その場観察

→ 放射光で見ながら物質探索

実験手順

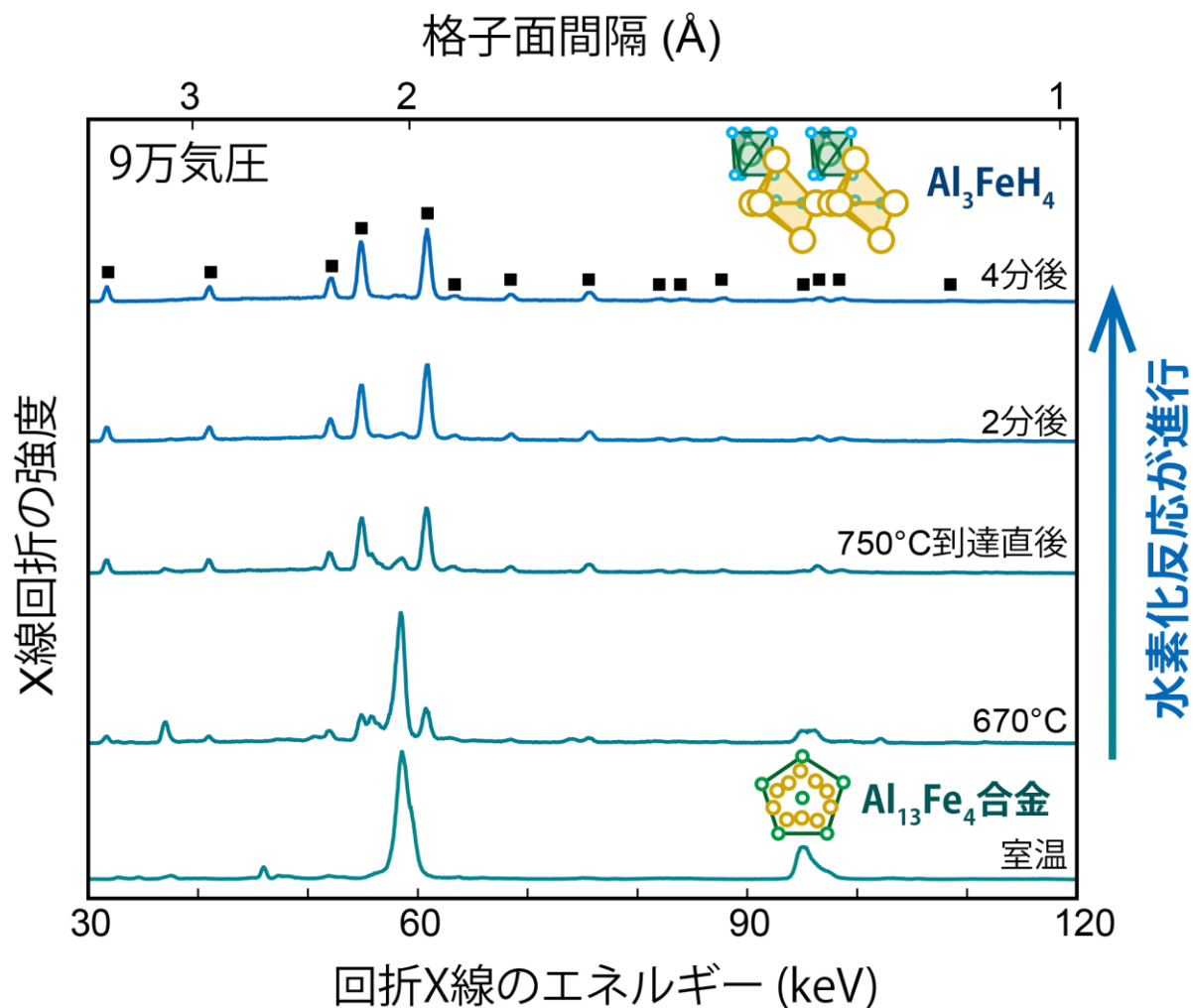
- 出発物質： $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ 合金小片(アーク炉にて作製)
- 9 万気圧まで加圧、750℃で水素流体中に保持
- 水素化後、室温まで降温、常圧まで脱圧
- 反応過程を放射光その場観察
- 常圧下に回収された試料を各種分析



回収試料

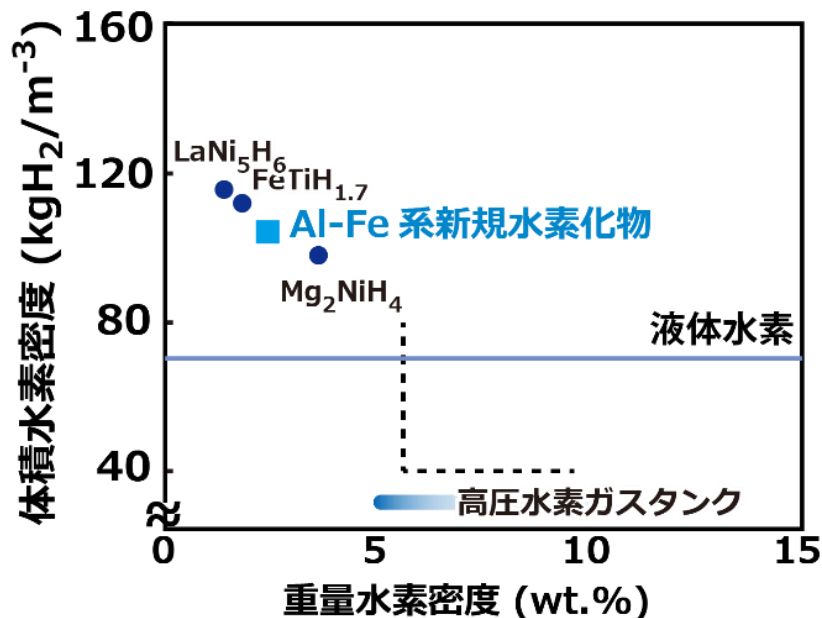
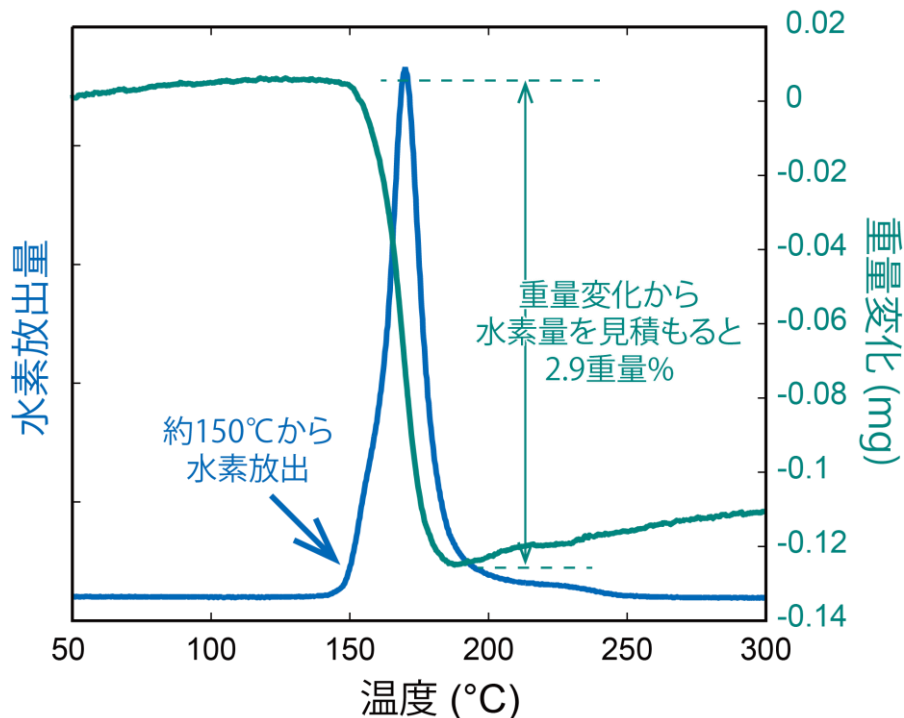
出発物質、高圧セルパーツと高圧装置の写真

水素化反応の放射光その場観察



9万気圧, 750°Cの温度圧力条件下で
Al₁₃Fe₄合金が水素化し、新規水素化物Al₃FeH₄を形成することを発見

水素放出温度・吸蔵量

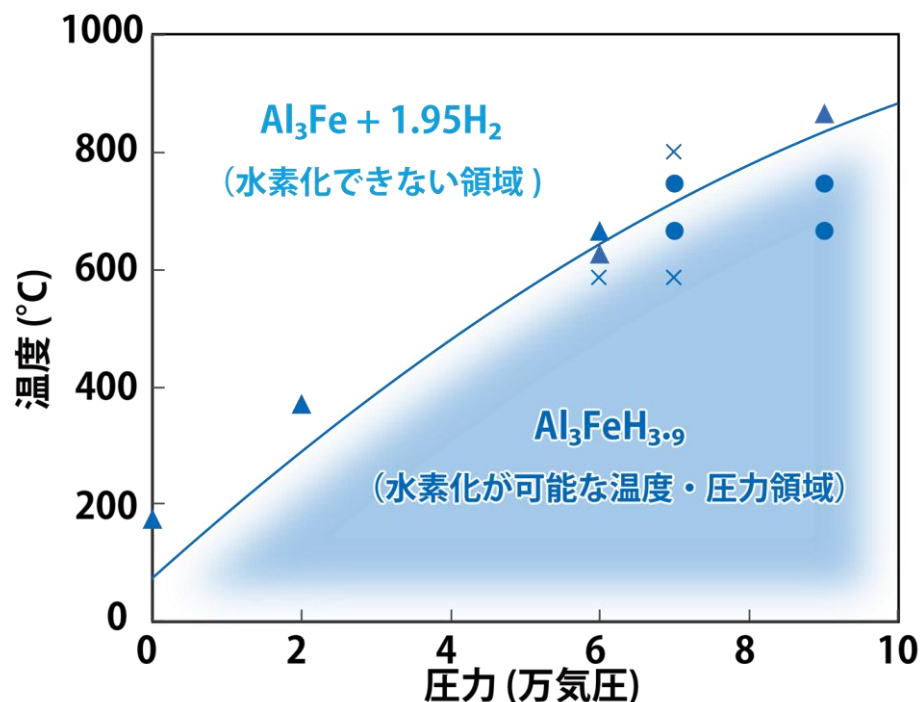


合成されたAl₃FeH₄は大気圧下に取り出すことができ、約150°Cから水素を放出

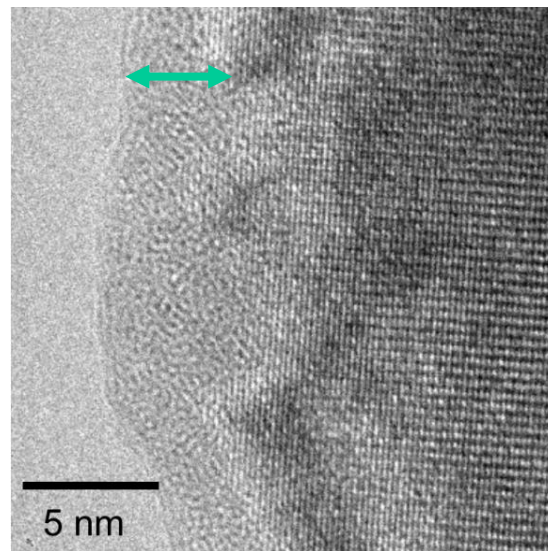
水素量は2.9重量%

→LaNi₅ (1.4重量%)やTiFe(1.9重量%) と同等のレベル

水素吸蔵に必要な圧力



表面酸化膜



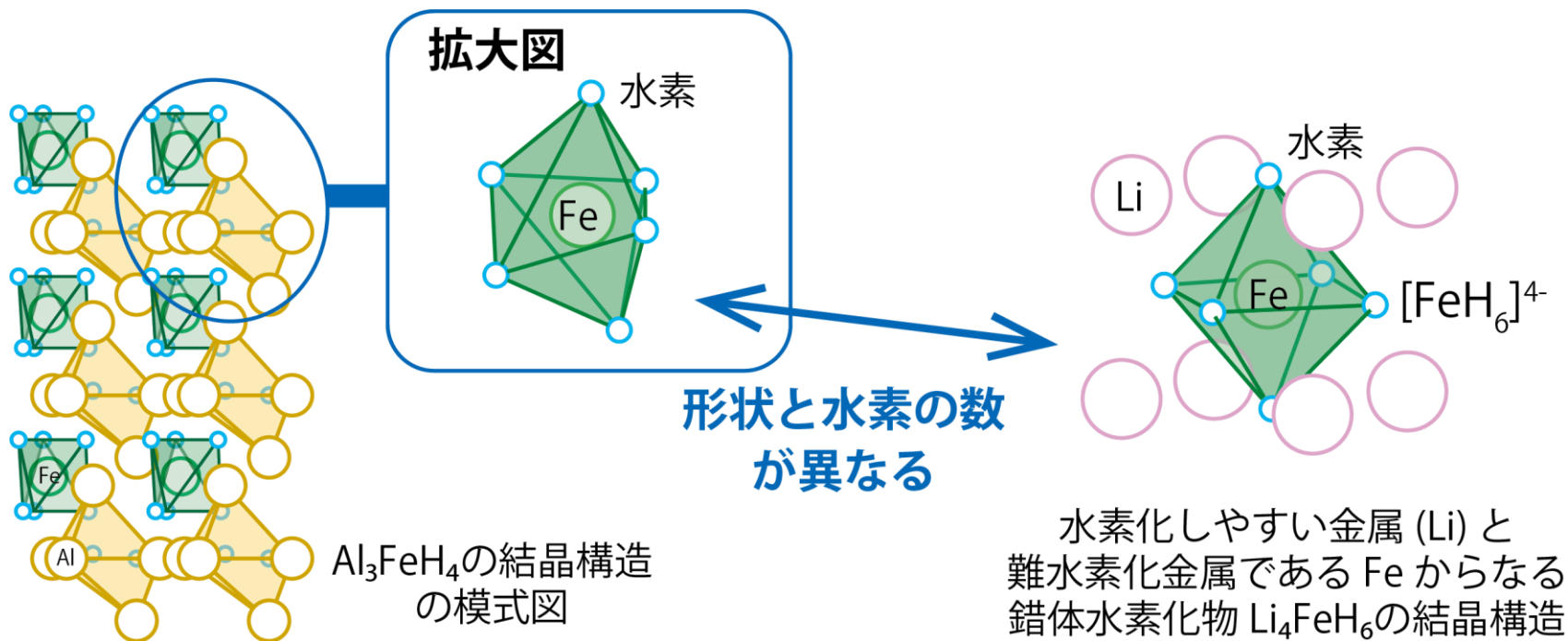
$\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ 合金の表面

(1) Al_3FeH_4 は常温常圧で熱力学的に安定

(2) 高い熱力学的安定性

→ どのようなメカニズムで水素化物が安定化しているのか？

水素化物の安定化メカニズム

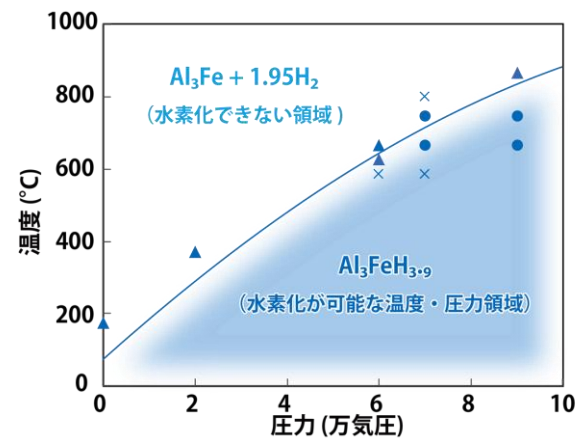
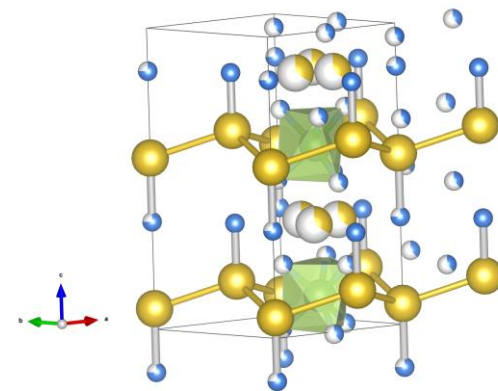


Feまわりの水素は、 $[\text{FeH}_6]^{4-}$ 錯イオンに類似の構造ユニット
ただし、水素サイトは1/3の部分占有

中間的な構造ユニットが特異な構造を安定化させている可能性

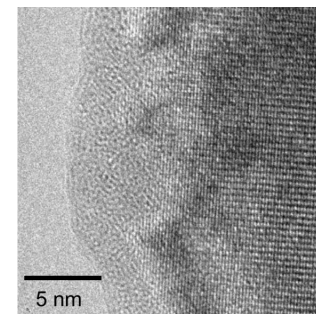
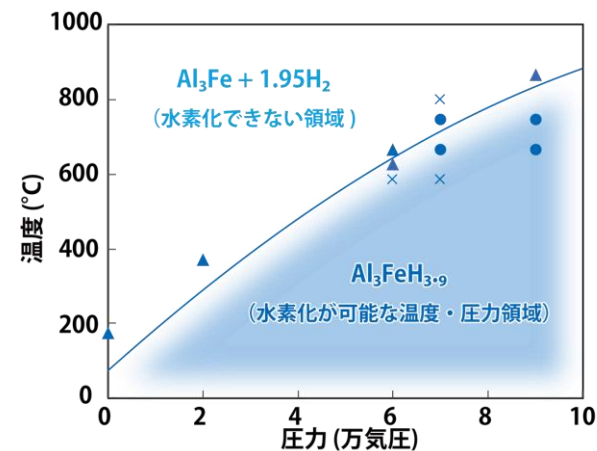
アルミニウム鉄合金水素化物のまとめ

- Al-Fe合金新規水素化物を得ることに成功
- $[\text{FeH}_2]$ 中間体などの特異な構造ユニットが水素化物を安定化している可能性
- 熱力学的には常圧近傍でも水素化反応が進行する可能性が高い



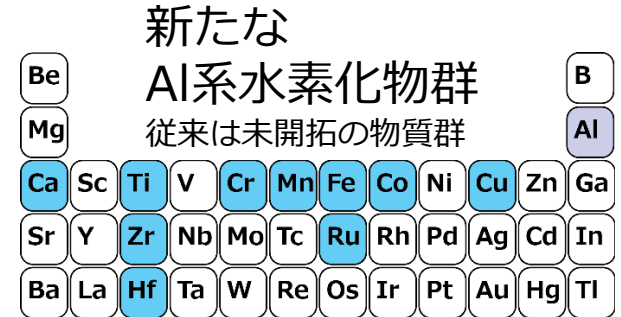
実用化に向けた課題

- 現在は合金に水素を吸蔵させるために7万気圧の超高压が必要
- 熱力学的には常圧近傍で水素吸蔵可能
- 実用化に向けて、水素吸蔵圧力を低減することが最優先
- 水素化できる試料量が1回あたり1 mg程度
- 圧力低減後に量産技術を検討

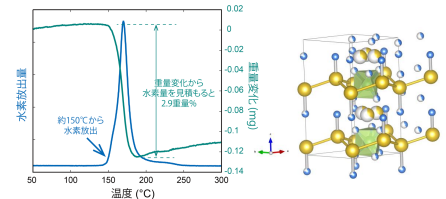


今後の材料探索の方針

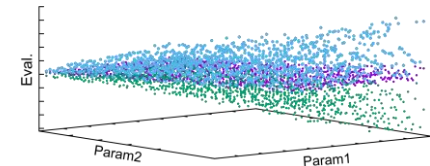
他のアルミニウム合金水素化物の探索
他の難水素化合金水素化物の探索



難水素化合金水素化物の安定化機構の解明
先端計測による水素化物の物性測定



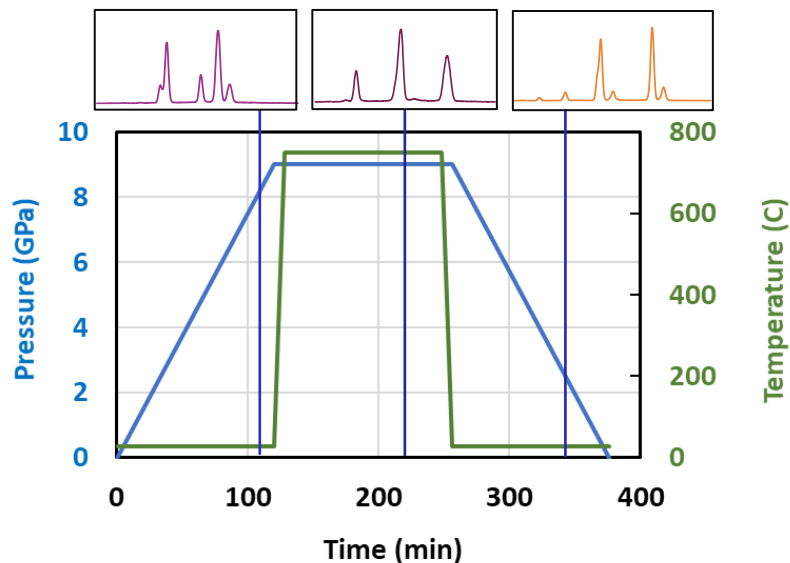
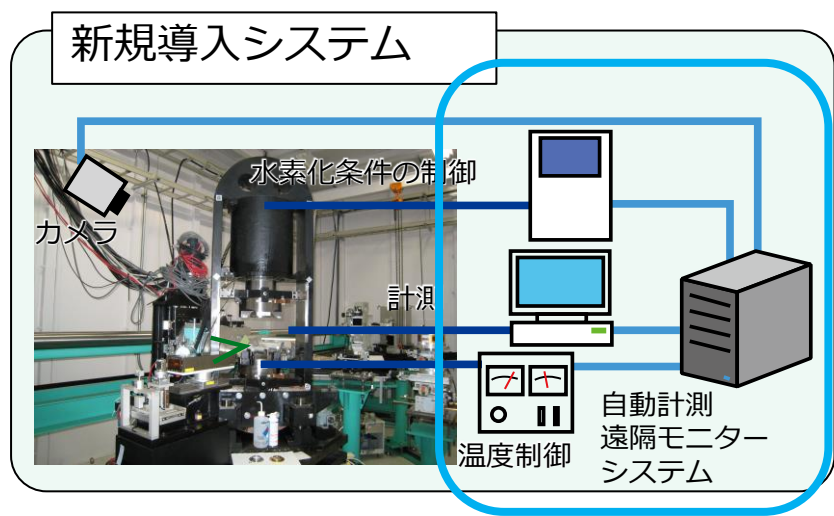
データ科学による材料探索研究の加速



➡ 得られた知見をもとに水素化物の高密度化
(例) Al系の知見をもとにスーパーハイドライドの生成圧力低減

自動計測とデータ科学

高温高压放射光その場観察の自動化



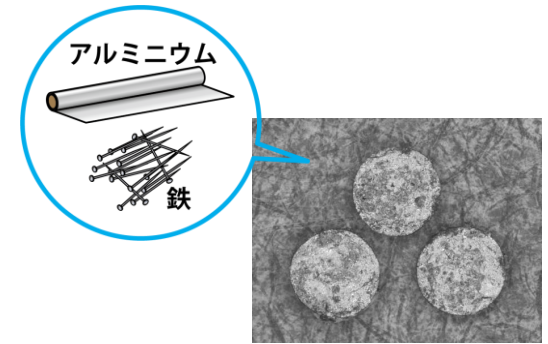
温度と圧力を変えながらの測定を自動化

測定データの構造化

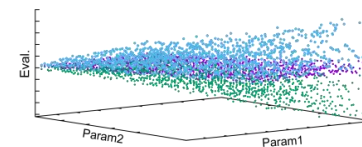
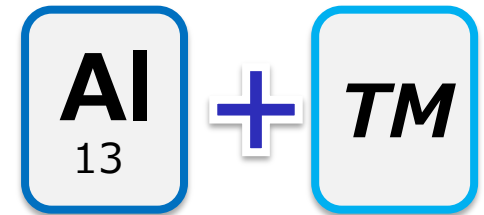
MIによる新材料探索、PIによる収率向上

まとめ

- アルミニウム鉄合金の水素化物合成に成功
- 従来水素吸蔵合金を形成しないと考えられていた難水素化金属合金の水素化物が多数合成できる可能性
- 先端計測の自動化とデータ科学による材料探索研究を加速



水素を取り込んだ
アルミニウム鉄合金



謝辞

本日発表した研究成果は

- 科研費新学術領域研究 “ハイドロジェノミクス” (JP18H05513)
- 科研費基盤研究(B) (22H01821)
- 東北大学金属材料研究所における共同研究 (20K0022, 202012-RDKGE-0066、202112-RDKGE-0025)



のもとで実施して得られたものです。

ご清聴ありがとうございました