

環境調和材料工学概論

第4回 環境調和材料： 水素吸蔵合金 Hydrogen Storage Alloy

希土類材料研究センター
亀川 厚則
Atsunori Kamegawa



環境調和材料工学概論

講義計画（亀川担当分）

1. エネルギー概論
 - ・ 一次エネルギー、二次エネルギー
 - ・ 国内外で顕在化するエネルギー問題
 - ・ カーボンニュートラル
2. 再生可能エネルギー、機能性材料、
環境調和材料工学に対する社会的要求、水素エネルギー
3. 水素エネルギーとサプライチェーン技術
4. 環境調和材料①：水素吸蔵合金
5. 環境調和材料②：磁石材料
環境調和材料③：誘電体材料
6. 環境調和材料④：未利用熱エネルギー活用材料
エネルギーハーベスティング

再生可能エネルギーの輸送・貯蔵問題

再生可能エネルギー発電地と大消費地は離れている。

輸送問題 → 送電ロスや送電システムの制約があり、電力の大量・長距離輸送は難しい。

再生可能エネルギーは、ほぼ定常的に発電する。

貯蔵問題 → 電力は消費の平滑化するのは難しく、貯蔵するのは難しい。

再生可能エネルギーで得た電力を

- ◆ 大量に持ち運びでき、
- ◆ 長期間保存しても目減りしない状態に保存できないか？



再生可能エネルギーを水素で、輸送・貯蔵

水素の圧縮貯蔵

圧力		5kg水素 (L)	1000L水素 (L:標準状態)
MPa	(備考)		
0.1	1 atm	61900	1000
10	1,450psi	650	10.5
15	(普及型鋼製容器)	450	7.3
35	約5000 psi	215	3.5
70	約10,000psi	128	2
100	14,503psi	107	1.7

10MPaを超えたあたりから圧縮因子が1より大きな値になる

70MPa以上ではそれ以上の高圧にしても、ほとんど圧縮されない

液化水素 (-253°C)	70	1.1
水素吸蔵金	35~70	0.6

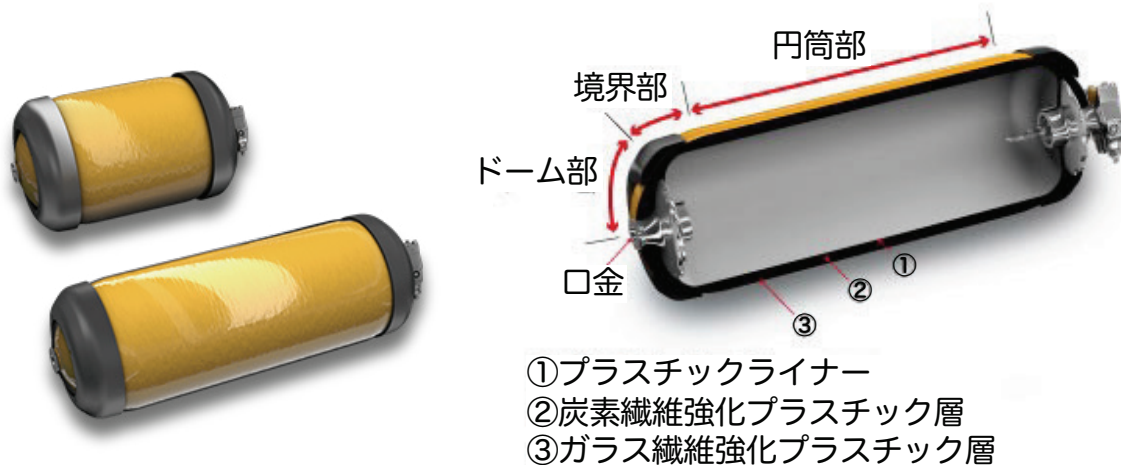
psi: pound-force per square inch, 重量ポンド毎平方インチ
1 psi ≒ 6,895 Pa

5kg水素

燃料電池自動車 (500km走行可能→ガソリン自動車なみ)

※TOYOTA MIRAI: 650km走行

高圧水素タンク



TOYOTA MIRAIに使われる高圧水素タンク

公称使用圧力	70MPa (約700気圧)
タンク貯蔵性能	5.7wt%
タンク内容積	122.4 L (前60.0L + 後62.4L)
水素貯蔵量	約5.0kg

トヨタ自動車ホームページ「テクノロジーファイル」より

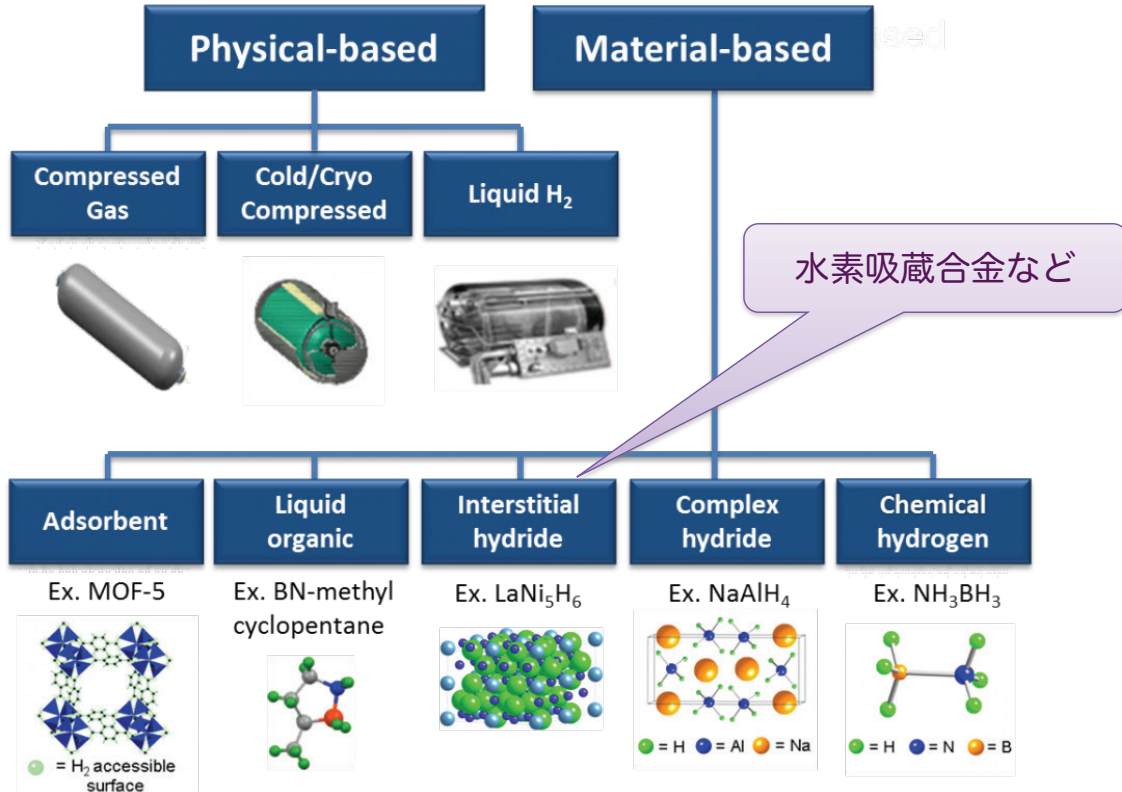
水素の貯蔵方法

		体積 (5kg水素)	輸送	貯蔵		課題
				定置	自動車	
水素ガス	0.1MPa	55,000 L	-	-	-	法整備 圧縮機
	35MPa	215L	○	小～中規模	○	
	70MPa	128L	△	小～中規模	○	
液体水素 (-253℃)		70L	○	小～大規模	△	液化施設 ボイルオフ
水素吸蔵合金		35～70L	×～△ (パッケージ輸送)	小規模	○	
有機ハイドライド (シクロヘキサン etc)		120～ 150L	○ (別途改質機要)	○ (別途改質機要)	×	液化設備 脱水素設備
アンモニア		30～50L	○ (別途改質機要)	○ (別途改質機要)	×	毒性 途上技術・設備

グリーンエネルギー材料： 水素吸蔵合金

米国エネルギー省(DOE)の 貯蔵技術開発戦略

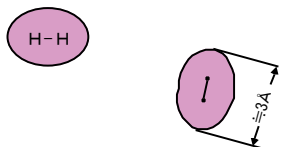
How is hydrogen stored?



なぜ水素貯蔵材料か

- **コンパクトさ**
圧縮水素では限界がある。(180L-5kgH₂ at 70MPa)
- **取り扱いやすさ**
液体水素は貯蔵中の損失あり、
常圧・常温付近での貯蔵可能
- **高水素吸蔵量**
従来法（圧縮、液体水素）を凌ぐ性能への期待

水素をコンパクトに貯蔵するには？



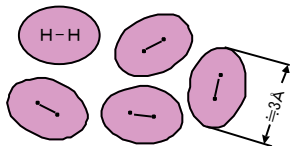
気体水素 (H_2)

(0°C , 1気圧)

密度： $5.4 \times 10^{-3} \times 10^{22}$ 原子/ cm^3

(0°C , 350気圧)

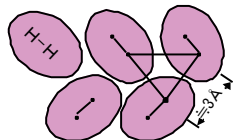
密度： 1.6×10^{22} 原子/ cm^3



液体水素 (H_2)

(-253°C)

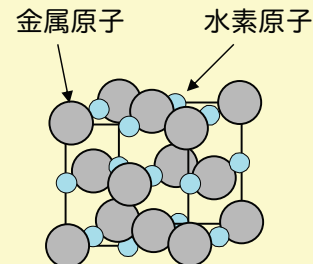
密度： 4.2×10^{22} 原子/ cm^3



固体水素 (H_2)

(-269°C)

密度： 5.3×10^{22} 原子/ cm^3



水素吸蔵合金中 (H)

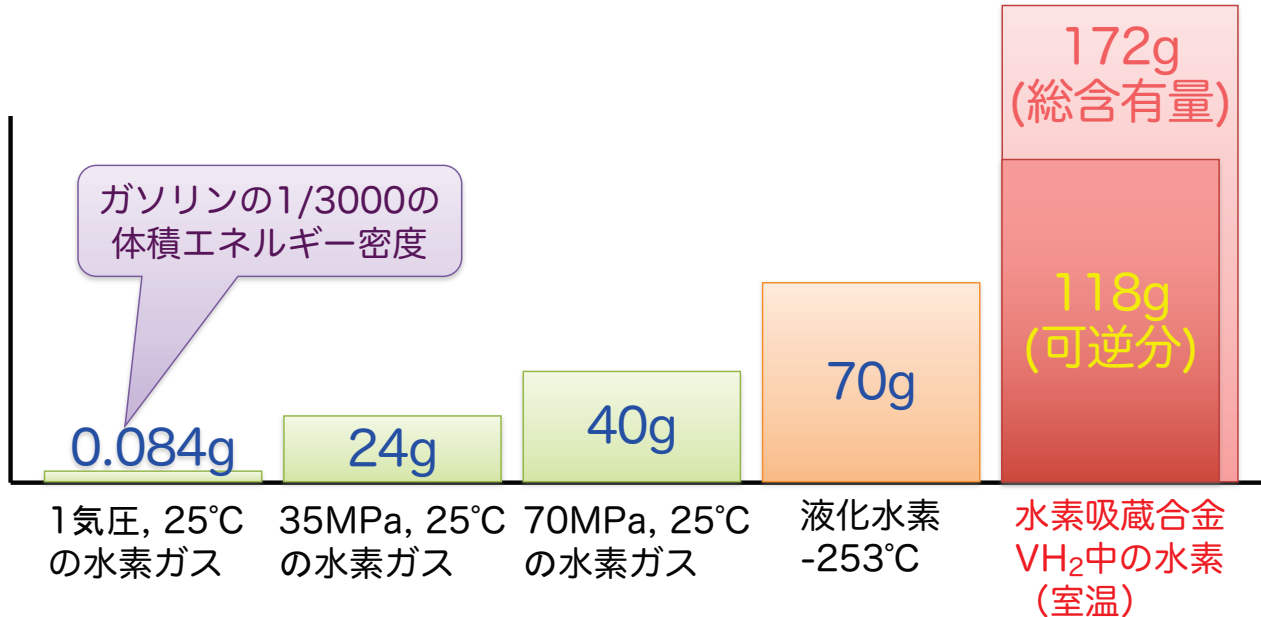
(常温常圧付近)

密度： 6.2×10^{22} 原子/ cm^3

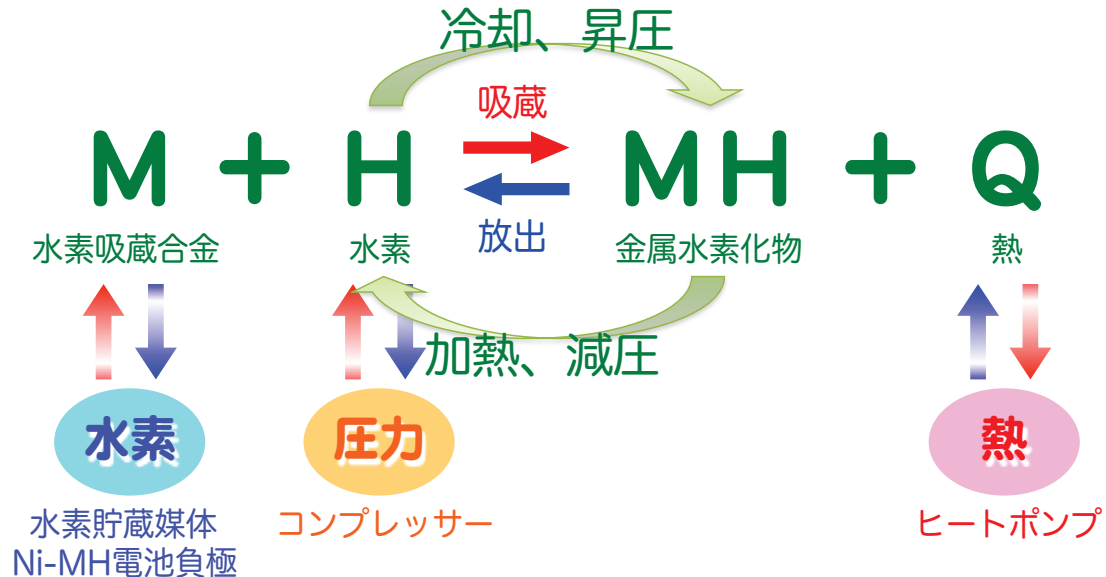
液体水素・固体水素を
超える水素原子の密度

金属原子の質量が余分

1リットル中の水素体積密度



水素吸蔵合金



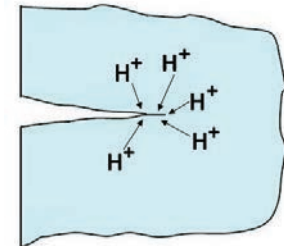
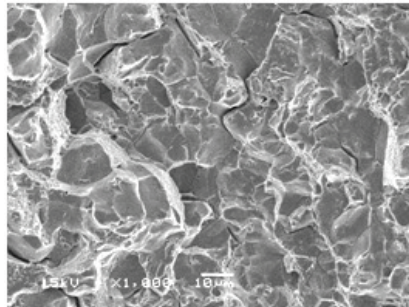
高い圧力を必要とせず、水素を貯蔵可能

鋼材の水素脆化・遅れ破壊

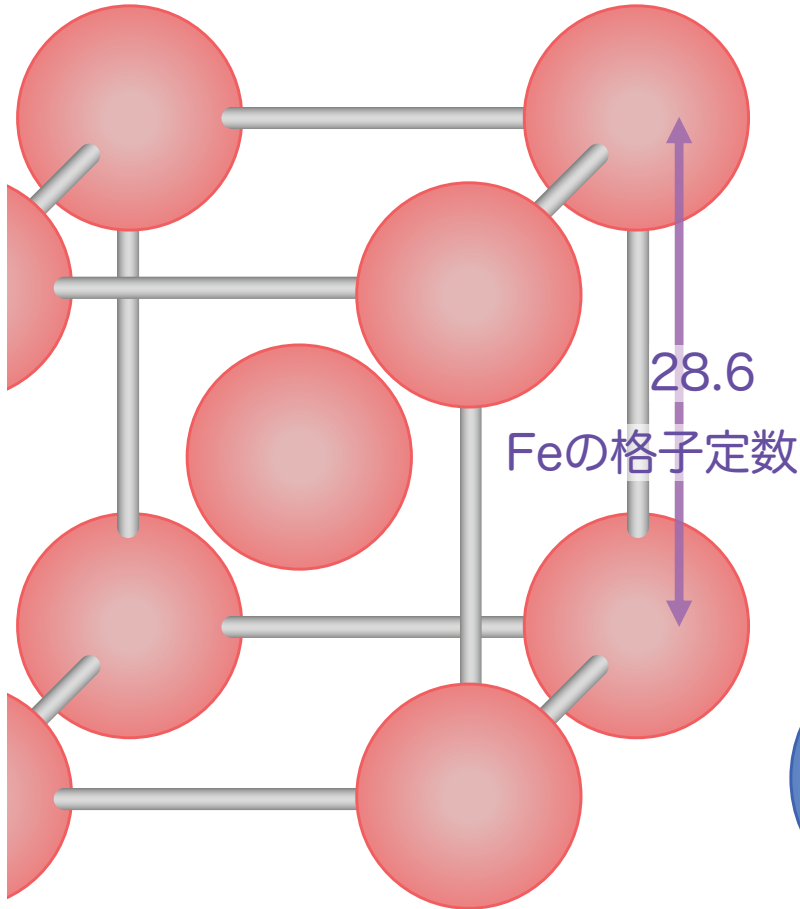
鋼材中に水素が吸収されること
によって、鋼材が脆くなる。

物によっては、時間をかけて水
素が集中し破断することもある

。



水素の大きさ



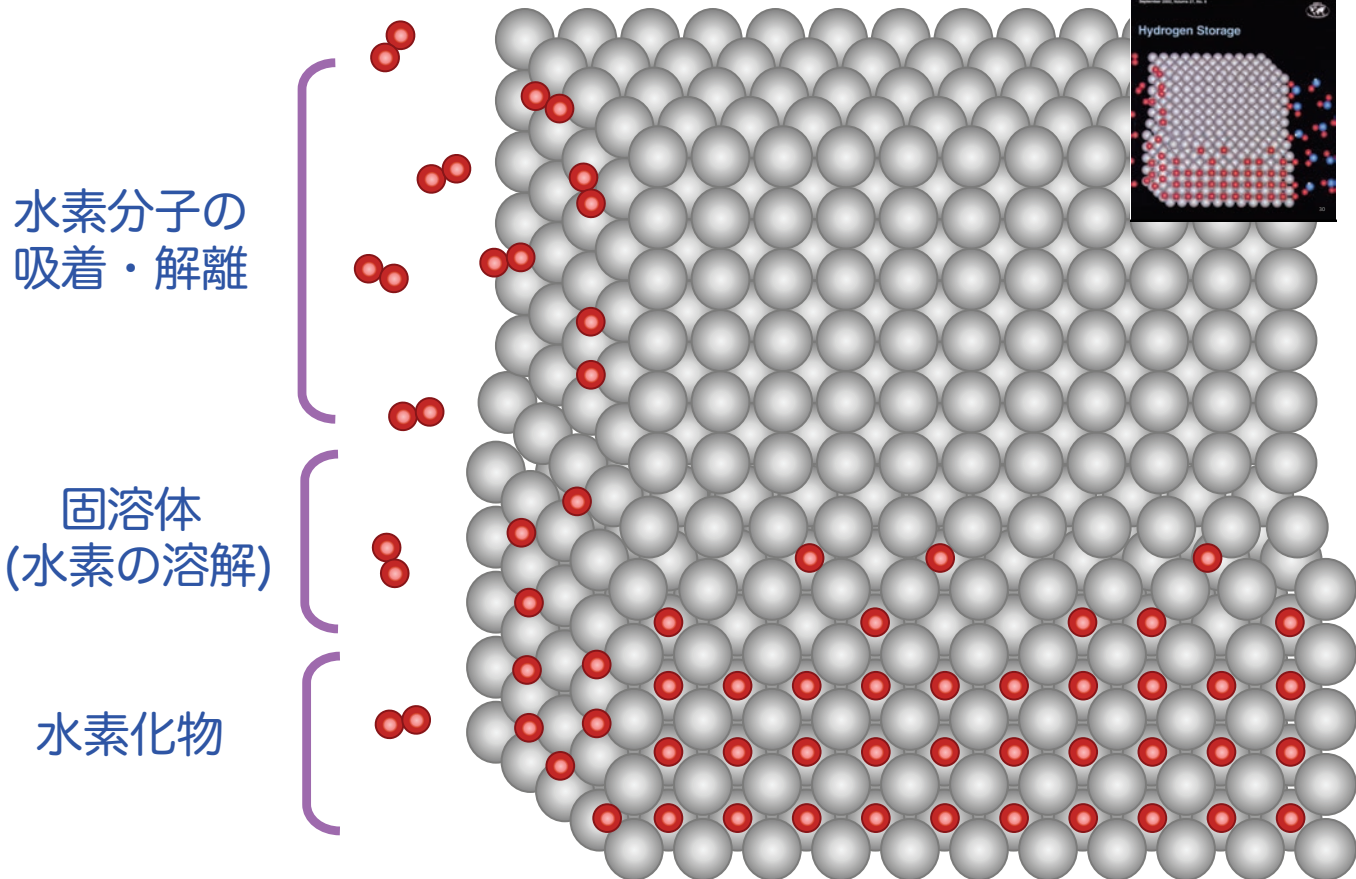
数字の単位はpm ($=10^{-12}\text{m}$)

• 10^{-4} H⁺の半径
(水素イオン)

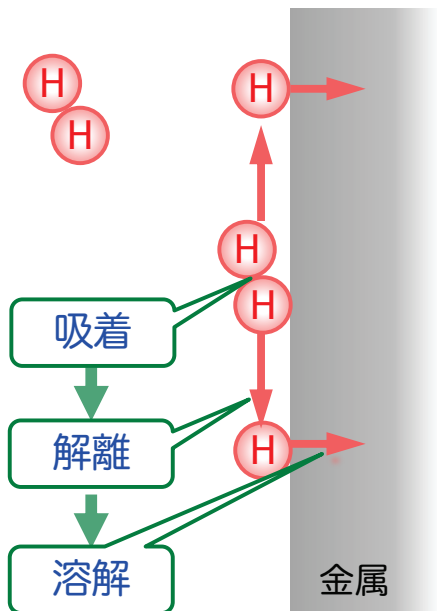
● 5.3 HのBohr半径
(水素原子)

● 14.6 H-のイオン半径
(水素化物イオン)

金属への水素溶解・水素化



低水素濃度における金属中への溶解度と水素圧力の関係



金属中への水素の溶解：固溶体の形成

Sieverts' Law (ジーベルツ則)

$$C_H = K_S \sqrt{P_{H_2}}$$

金属中の水素の溶解度 C_H は、水素ガス圧 P_{H_2} が高いほど大きくなる。
(K_S : 平衡定数)

高濃度域では水素化物が生成するため成立しない

$$\ln K_S = \frac{\Delta S_S}{R} - \frac{\Delta H_S}{RT}$$

溶解熱 ΔH_S が負で大きな値を取るほど、溶解度は大きくなる

ΔS_S : 溶解のエントロピー、 ΔH_S : 溶解熱

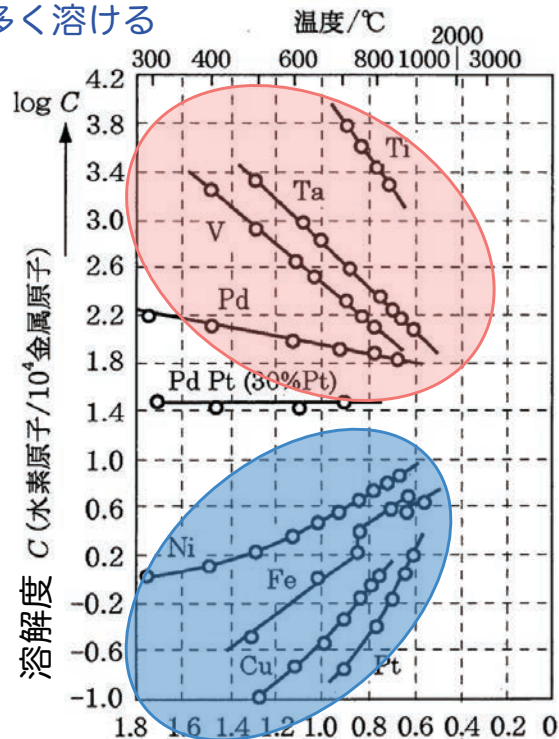
速度論

(熱力学) 平衡論

金属中の水素の溶解度

金属	ΔH_s (kJ/mol H)	ΔS_s (J/mol H·K)
Li(liq)	-52	-58
Mg	+21	-33
La	-80	-67
α -Ti	-53	-58
V	-27	-67
Pd	-10	-58
Ni	+16	-50
α -Fe	+29	-50
γ -Fe	+28	
δ -Fe	+29	
Cu	+42	-50
Pt	+46	-58

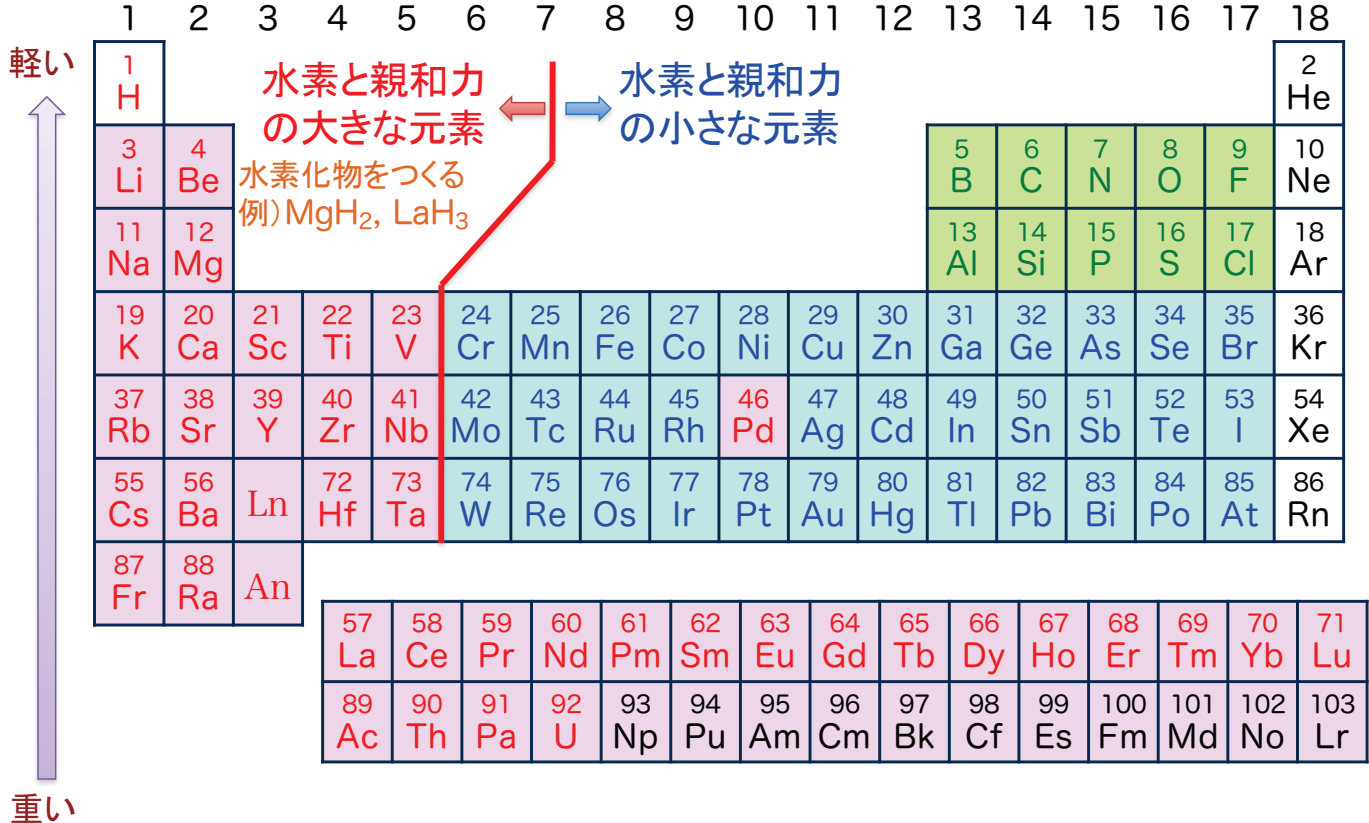
多く溶ける



あまり溶けない

温度 $T^{-1}/10^{-3}K^{-1}$

水素吸蔵合金の合金設計



代表的な水素吸蔵合金

LaNi_5
 TiFe
 TiCr_2
 V-Ti-Cr
 Mg_2Ni

元素の組み合わせに特徴が、、

水素との親和力が**大きな元素**
と**小さな元素**の組み合わせ

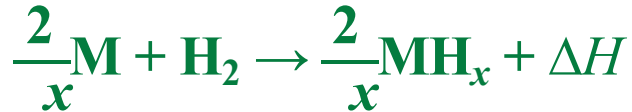
1 H	2 He																
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	Ln	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	An															
57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu			
89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr			

代表的な水素吸蔵合金の特徴

Type	合金	水素吸蔵量 (mass%)	作動条件 P_{eq} , T	特徴
AB ₅	LaNi ₅	1.4	0.2MPa, 25°C	繰返耐久性、 電極活性
AB ₂	TiMn _{1.5}	1.8	0.8MPa, 25°C	繰返耐久性、 着火性？
AB	TiFe	2.0	0.4MPa, 25°C	安価、難活性
A ₂ B	Mg ₂ Ni	3.6	0.4MPa, 350°C	軽量・高容量、 高温動作
SS 固溶体型	V-Ti-Cr	~2.5	0.1MPa, 25°C	比較的高容量、 広い作動条件

金属水素化物の 熱力学的性質

水素化エンタルピーと反応圧力・温度



水素 1 モルあたりの水素化反応の
標準自由エネルギー変化 ΔG°

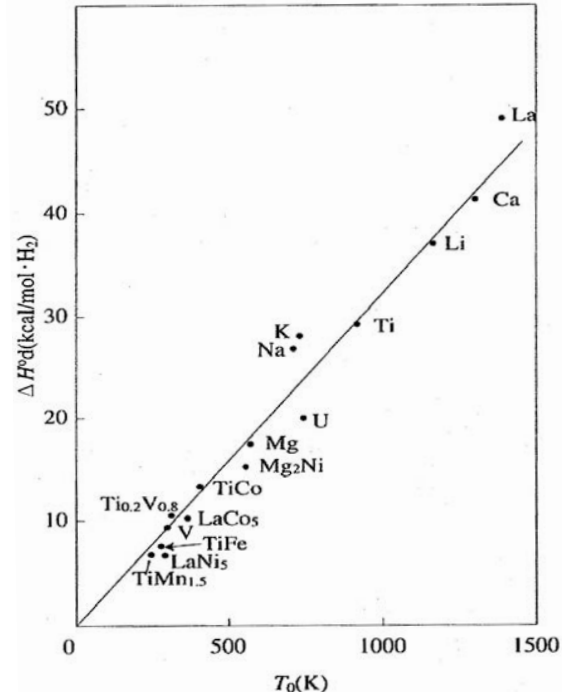
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -\frac{1}{2}RT \ln P_{\text{H}_2}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

また ΔS° は 1 mol の気体水素の存在
によるものであるから、近似的に
 $\Delta S^\circ \approx \Delta S^\circ_{\text{H}_2}$

$$\Delta S^\circ_{\text{H}_2} = 130.5 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \text{ @298K}$$

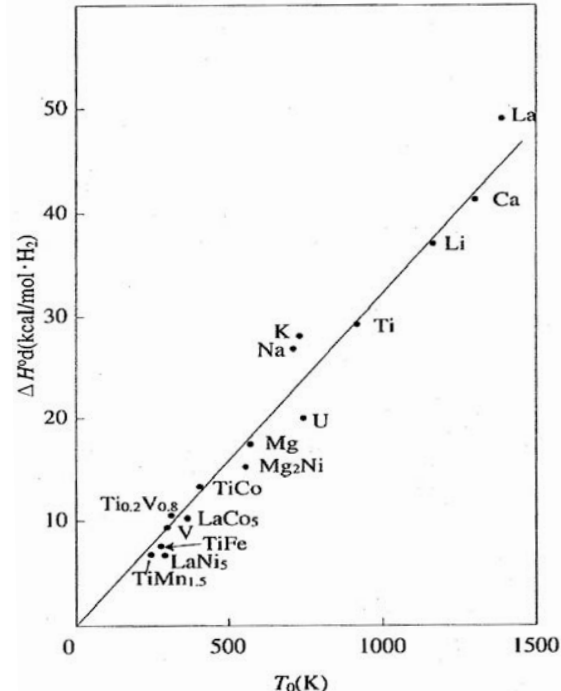
従って、水素化反応熱（水素化エ
ンタルピー）から、反応圧力や温
度が近似的に求められる。



金属水素化物の水素化エンタルピーと
その解離圧が 1 気圧になるときの温度
との関係

金属の水素化エンタルピー

金属水素化物	ΔH^0 (kJ/mol H ₂)
LiH	-157.3
NaH	-113.0
KH	-115.5
MgH ₂	-74.5
CaH ₂	-174.5
SrH ₂	-177.0
AlH ₃	-11.3
LaH ₂	-209.2
LaH _{2.76}	-167.8
UH ₃	-127.2
TiH ₂	-123.8
ZrH ₂	-162.8
VH _{2.0}	-40.2
PdH _{0.56}	-43.1



金属水素化物の水素化エンタルピーと
その解離圧が1気圧になるときの温度
との関係

※ C(炭素)の酸素1 molあたりの燃焼熱が -394kJ/mol O_2

金属水素化物の分類

金属結合性水素化物

主に遷移金属、希土類金属と水素の化合物。これらの水素化物は金属的な性質を失わず、金属と水素の組成は非化学量論的(定比からずれる)であることが多い。

イオン結合性水素化物

アルカリ金属、アルカリ土類金属と水素の化合物。水素は負イオン H^- となって結合しており、金属と水素の組成は化学量論性(定比性)を示す。

共有結合性水素化物

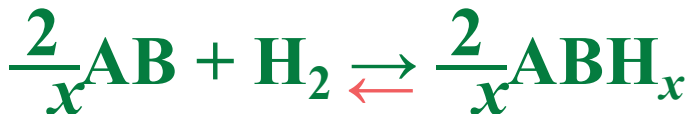
アルミニウムやシリコン、ホウ素などとの化合物。固体だけでなく常温で気体や液体であることが多い。イオン結合性水素化物と同様に金属と水素の組成は化学量論性(定比性)を示す。 AlH_3 、 B_2H_6 、 SiH_4 、 LiBH_4 、 LiAlH_4 など。

※ これらの分類が水素化物の結合状態全てを表すものではない。例えば、電気陰性度差の大きいLiとHの水素化物LiHの結合状態は93%のイオン結合と7%共有結合の状態電子を共有している

合金・金属間化合物の水素化反応

A: 水素と親和力の大きな元素 B: 親和力の小さな元素

単純水素化反応（非拡散型）



比較的小さなエンタルピー変化で起きる

$$-100 \leq \Delta H \leq +10 \text{ kJ/mol H}_2$$

可逆反応の場合が多い

可逆的な反応になる場合が多い



長時間、または高温で反応を進行させると安定相に変化

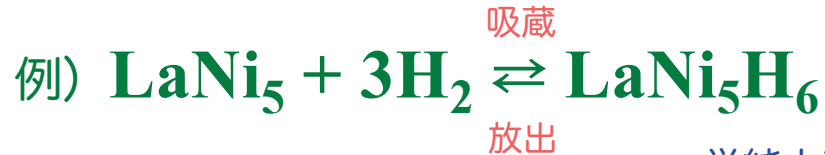
(水素) 不均化反応（拡散型）



$\Delta H \leq -100 \text{ kJ/mol H}_2$
の大きな水素化反応熱を伴う反応の場合に多い。

低温では不可逆反応だが、金属元素が十分に拡散し得る温度の場合は可逆的。

水素吸蔵合金の反応

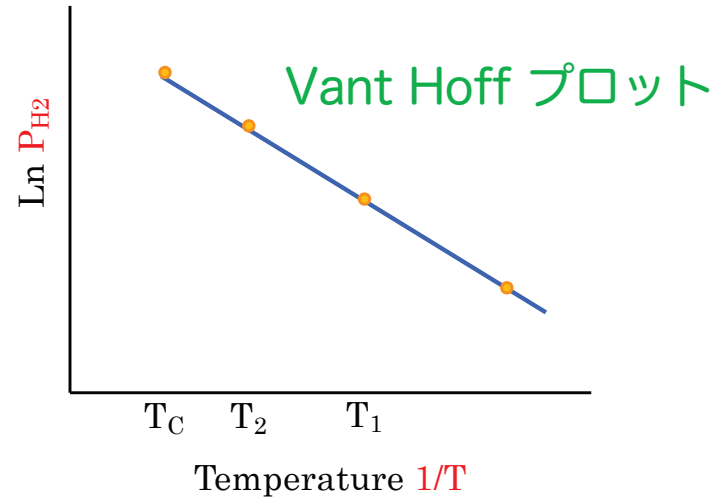
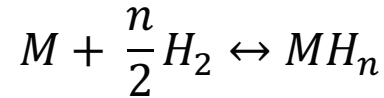
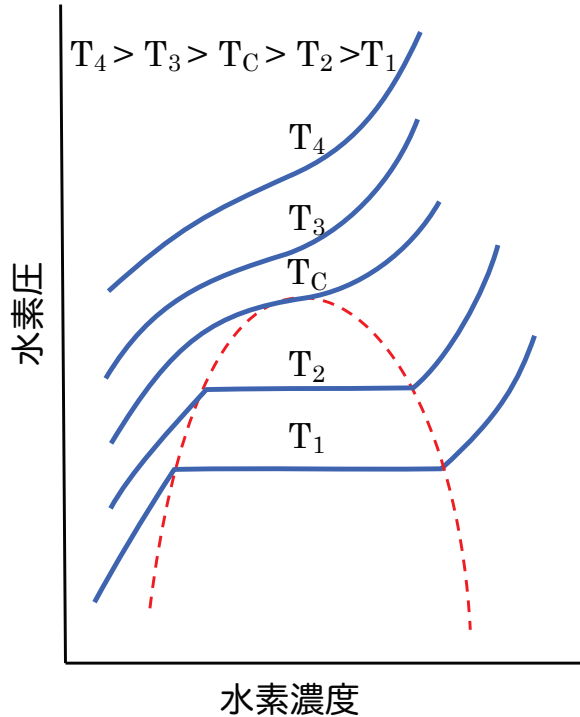


単純水素化反応
(非拡散型)

水素吸蔵合金	金属水素化物	ΔH^0 (kJ/mol H ₂)
LaNi ₅	LaNi ₅ H ₆	-34.4
Mg ₂ Ni	Mg ₂ NiH ₄	-74.5
V	VH ₂	-40.2 *
V-28Ti-42Cr	MH _{1.9}	-34.0 *

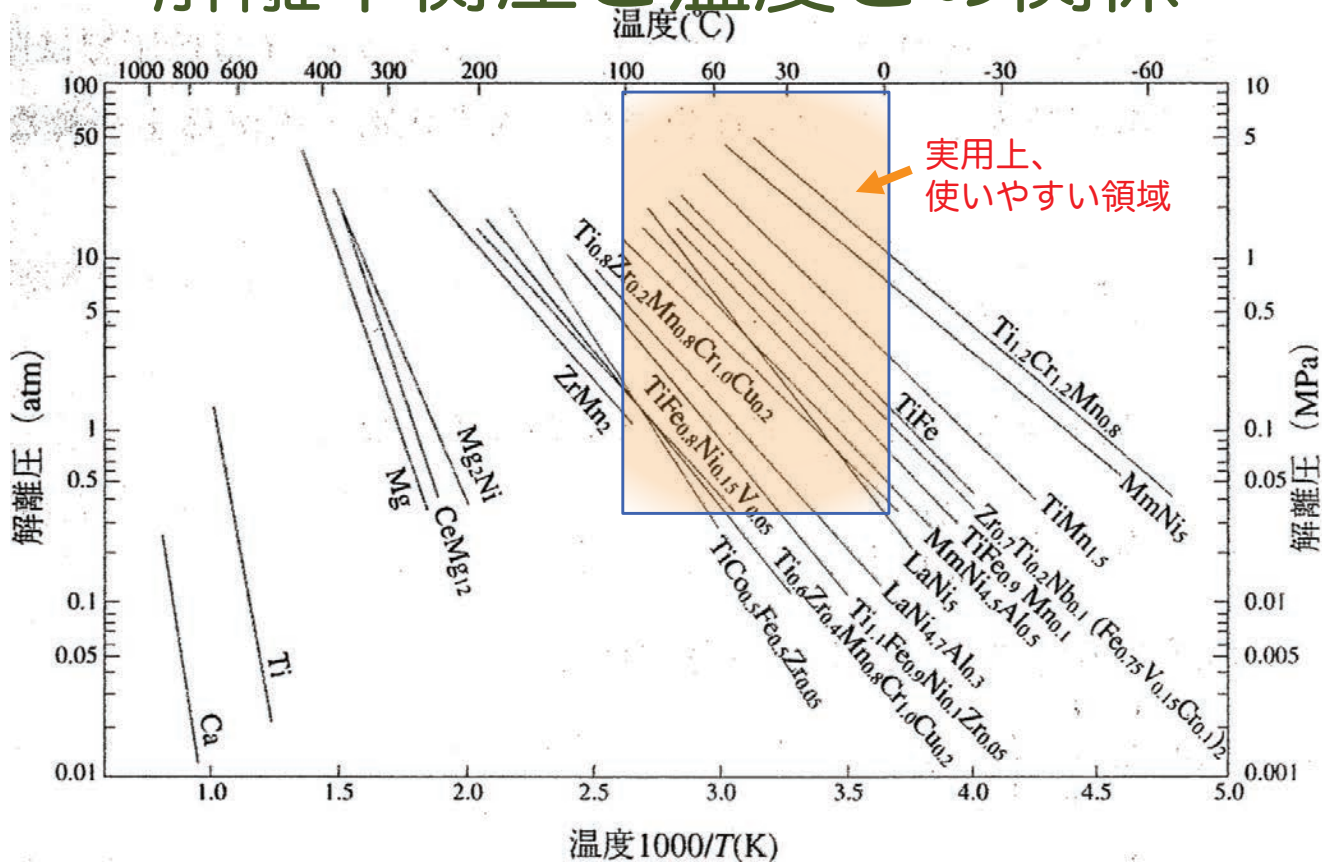
※ VおよびV固溶体合金はVH_{0.8}-VH₂間の水素化エンタルピー

金属水素化物の生成・分解の熱力学



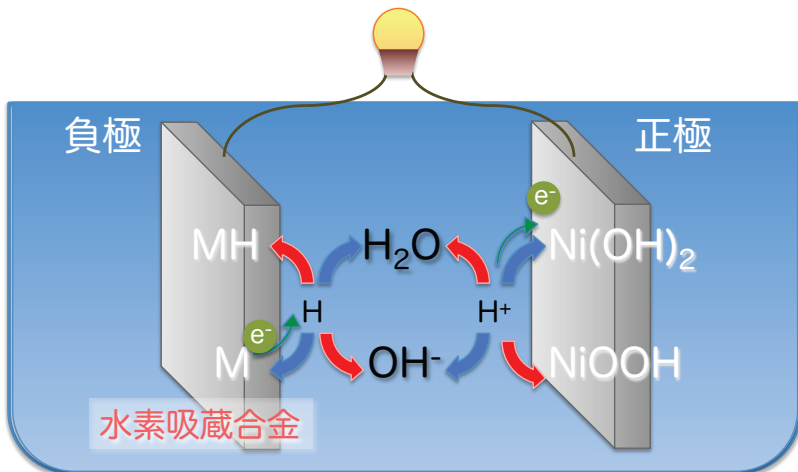
$$\ln P_{H_2} = \frac{2\Delta H^\circ}{nRT} - \frac{2\Delta S^\circ}{nR}$$

水素吸蔵合金および金属の水素解離平衡圧と温度との関係



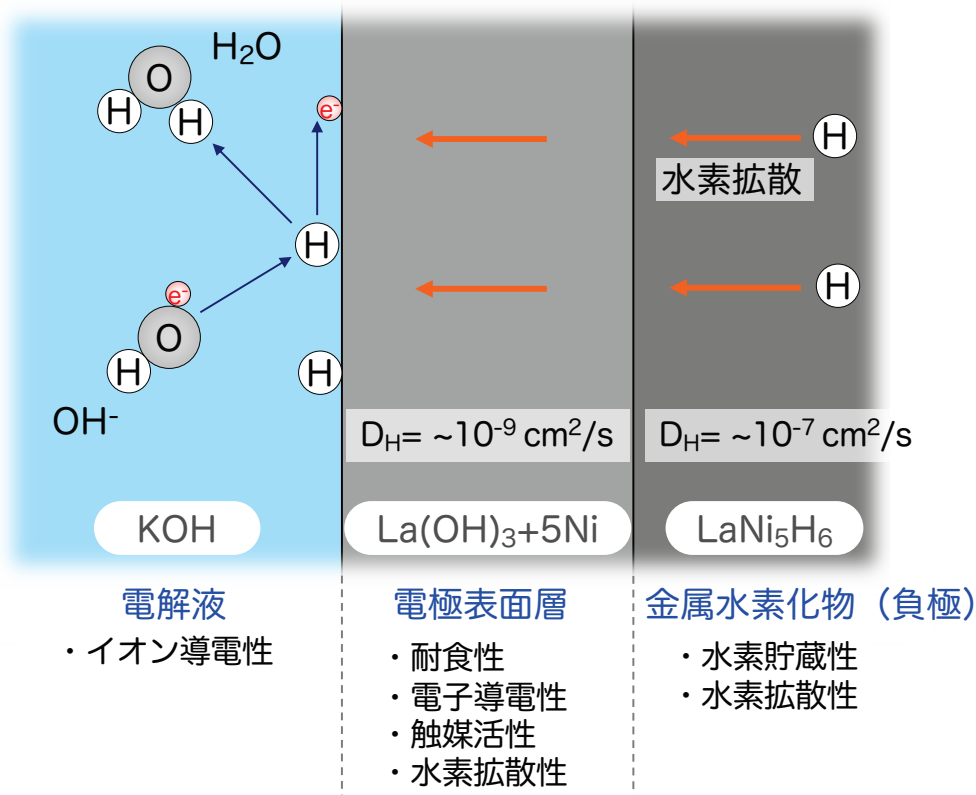
水素吸蔵合金の応用例

ニッケル水素電池 (Ni-MH)



水素吸蔵合金
Mm-Ni-Mg合金

負極合金表面の反応メカニズム



水素吸蔵合金タンク



ポータブル水素吸蔵合金タンク



燃料電池搭載潜水艇「うらしま」と
水素吸蔵合金タンク



燃料電池スクーター
(水素吸蔵合金タンクを2本搭載)

水素吸蔵合金カートリッジ式タンク

台湾APFCT社の燃料電池バイク

セブンイレブンなどを利用して水素吸蔵合金を用いたカートリッジ方式のボンベを使った水素サプライのネットワーク



水素吸蔵合金カートリッジ式タンク



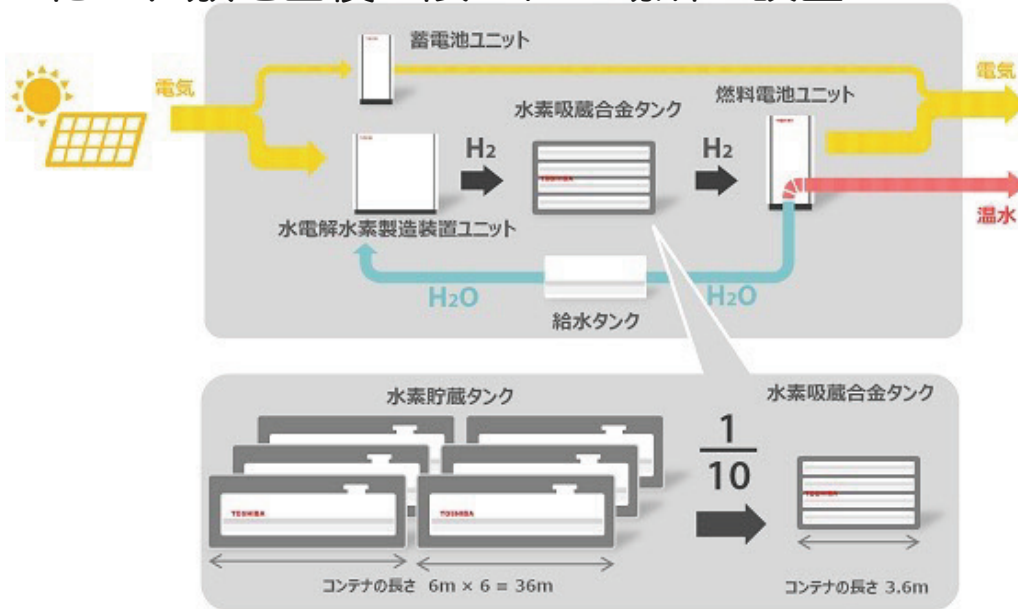
燃料電池バイク

自立型水素エネルギー供給システム

東芝 H2One

水素吸蔵合金タンク

従来利用していた水素タンクと比べて、貯蔵タンクのサイズを10分の1以下に小型化し、敷地面積が限られる場所へ設置

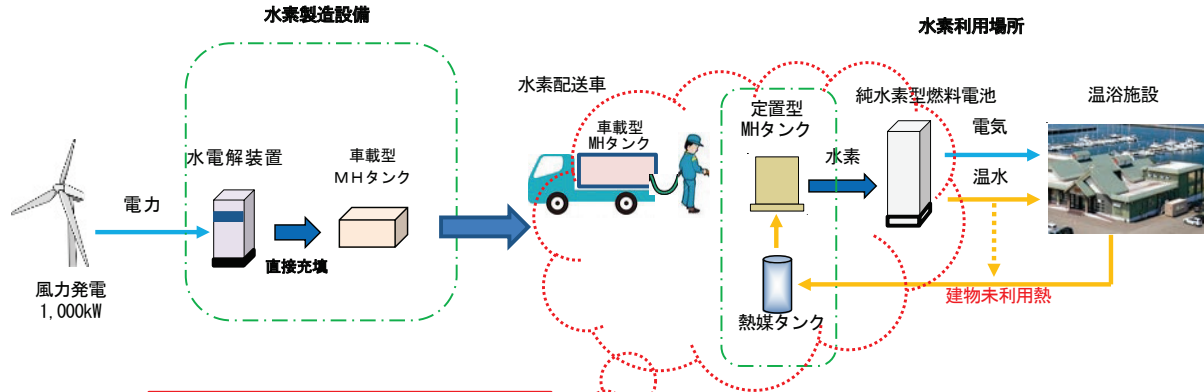


日照時間が長い夏季に太陽光発電で発電した電気の余剰電力を利用して水素製造 → 水素吸蔵合金タンクに貯蔵

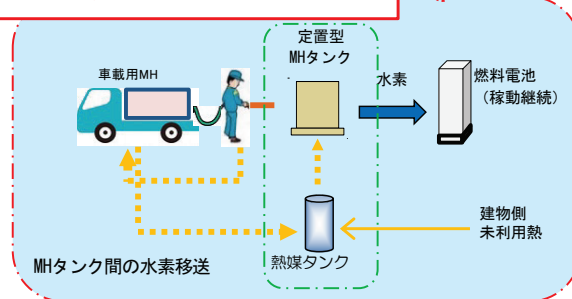
冬季に貯蔵した水素を利用して燃料電池で発電

水素吸蔵合金による水素輸送

北海道室蘭市で水素サプライチェーンを構築する実証事業



水素移送：熱のカスケード利用



※水素吸蔵時の熱を、水素放出時の熱としてカスケード利用

2018年6月21日 プレスリリース

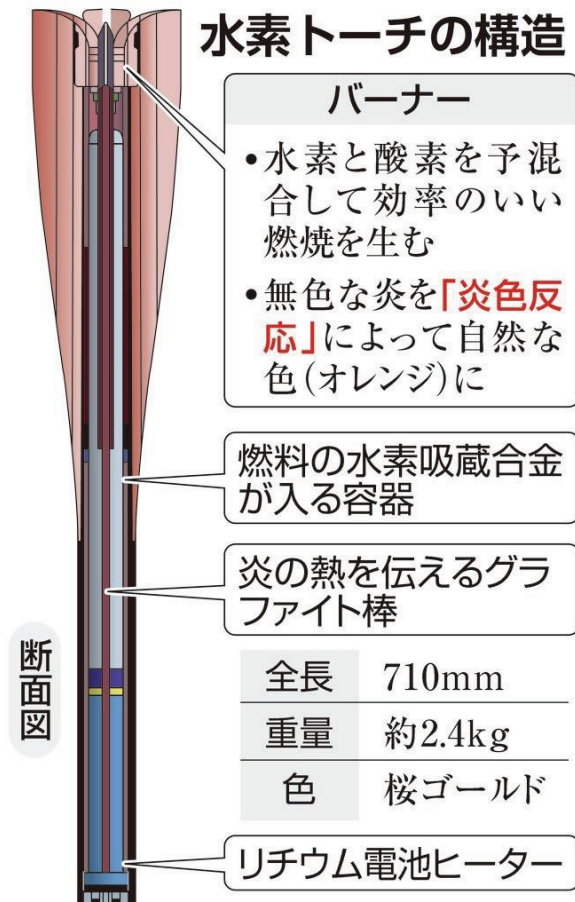
室蘭工大ほか、室蘭市、大成建設、JSWなどと共同実証

聖火リレー用水素

オリンピック聖火リレーや
聖火台の燃料は水素



聖火リレーに参加した
トヨタ自動車 豊田社長



水素配送コンテナ



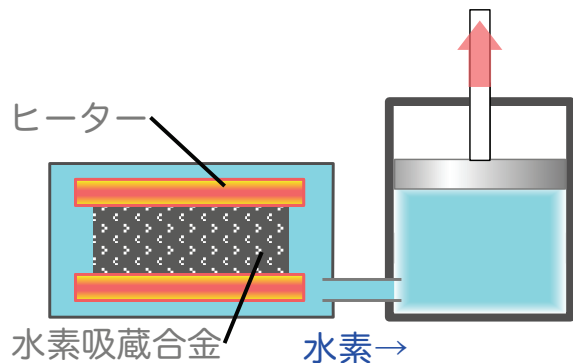
水素配送コンテナ
(車載型水素吸蔵合金タンクタンク内蔵)



水素吸蔵合金タンク
(コンテナ内)

45Nm³の水素を貯蔵

水素吸蔵合金アクチュエーター



電気を圧力（水素）に変換
モーターやコンプレッサーを
利用しないので
音や振動がほとんどなく作動

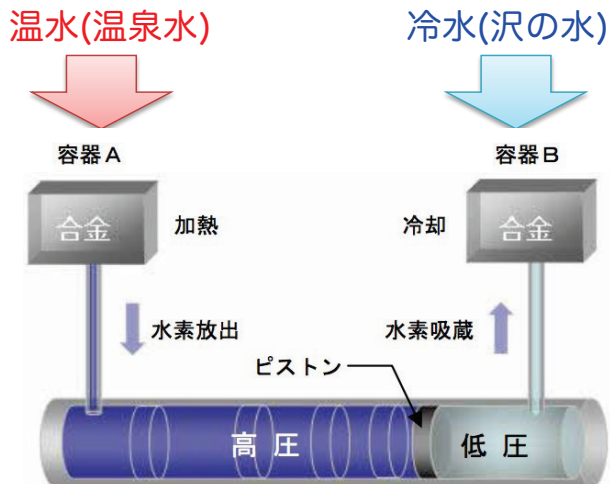


人工筋肉



医療用ベッド（イメージ）

水素吸蔵合金アクチュエーター発電機



自立型温度差発電機 動力部の概念図

比較的小さな温度差
(数 10°C) で発電可能

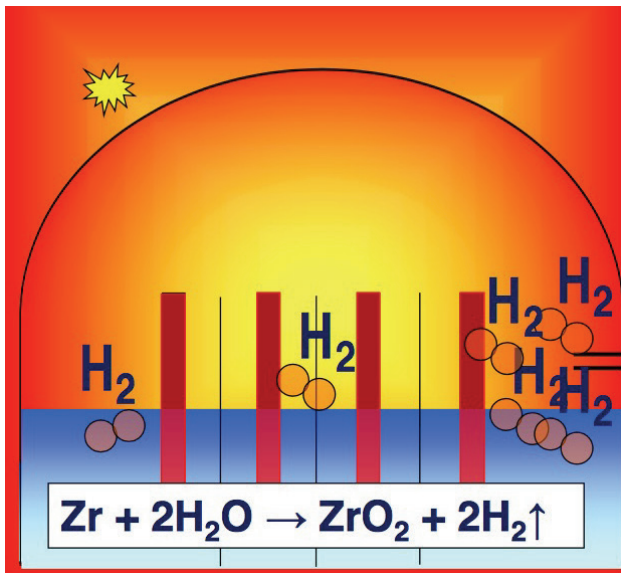
(水素吸蔵合金の水素吸蔵
・放出反応が数 10°C で
可逆する性質を利用)

工場の廃熱利用だけでなく、
温泉地の環境特性を利用して
発電可能

水素捕集剤

原子炉建屋への水素滞留による水素爆発

福島原子炉建屋の損壊



現段階における対策

水素滞留を緩和して原子炉建屋の水素爆発を予防

- ・ 原子炉建屋の換気促進
- ・ 原子炉建屋屋上に穴を開ける (トップベント)
- ・ 原子炉建屋最上階の解放 (ブローアウト)

福島原発事故調査報告書(東京電力)より

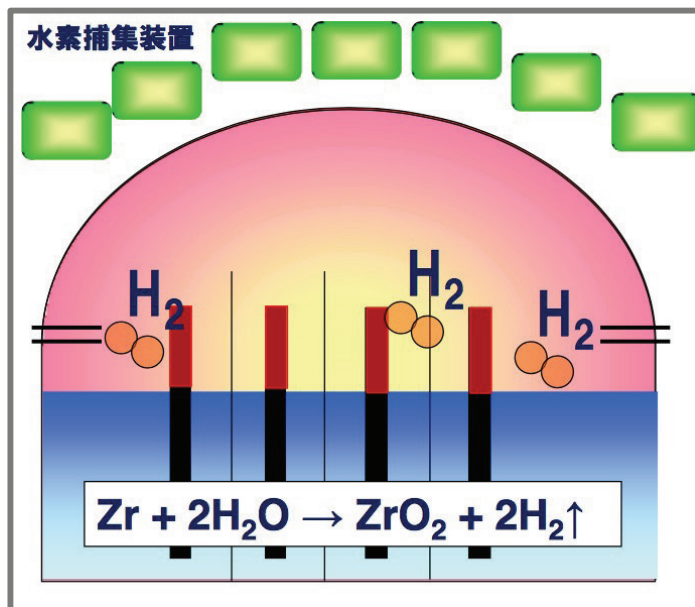
資料提供：



北海道大学
HOKKAIDO UNIVERSITY

水素捕集剤

無電力・対流型の水素爆発予防システム
 滞留水素濃度を爆発限界以下に抑制



適切な場所に水素捕集装置を設置し
 建屋各所への水素漏洩抑制

技術的要件:

- ✓ 全電源喪失時に確実に動作
- ✓ 不活性ガス雰囲気中で動作

技術的ブレークスルー:

水素吸蔵合金による水素捕集

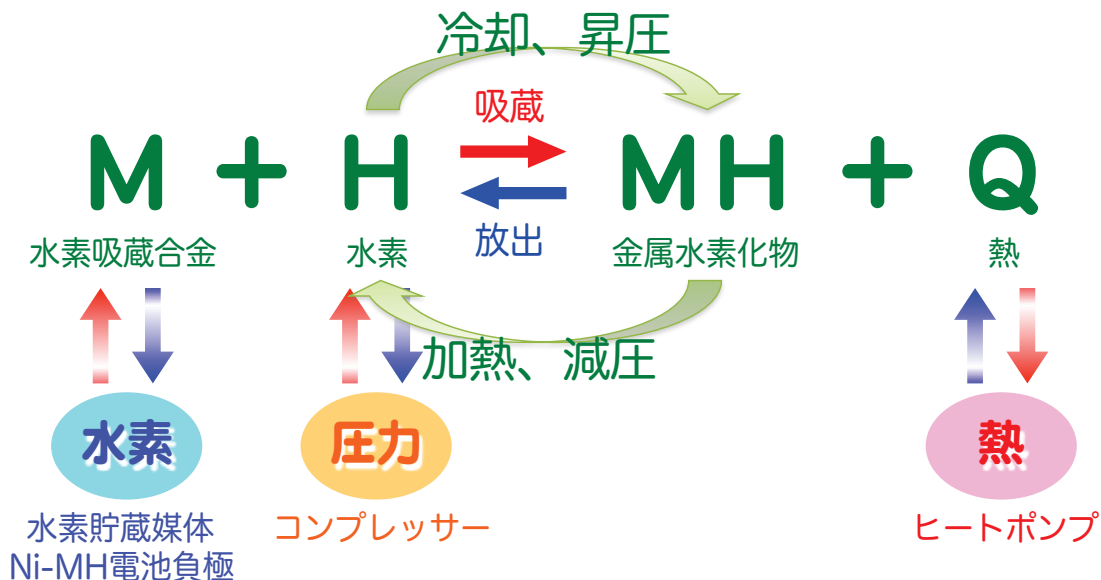
- ✓ 物理現象(分子吸着、大規模受動的吸着起因流動)に基づく高い信頼性

資料提供:



北海道大学
 HOKKAIDO UNIVERSITY

水素吸蔵合金



高い圧力を必要とせず、水素を貯蔵可能