

鉄ベースの水素貯蔵材料研究のこれまでの 進展と今後の展開

佐藤豊人* 齋藤寛之** 折茂慎一***,****,*****

1. はじめに

カーボンニュートラルを達成するために再生可能エネルギーを利用して水素を製造・貯蔵・利用する社会(水素社会)の構築が切望されている。本特集では、汎用的に利用されている鉄をベースにする水素貯蔵材料の研究に関して、これまでの進展、および今後の展開を解説する。

2. 水素貯蔵技術

水素貯蔵技術は、水素が高圧下で圧縮された高圧貯蔵、極低温下で液化された液化貯蔵、固体として貯蔵される水素貯蔵材料が挙げられる⁽¹⁾。高圧貯蔵は、燃料電池車に搭載され、液化貯蔵は、オーストラリアで製造された水素を液化して日本へ海上輸送する実証実験が進められている。高圧貯蔵と液化貯蔵は、水素が分子として貯蔵されるが、水素貯蔵材料は、水素が原子として水素貯蔵材料の格子間位置に侵入、又は金属・非金属元素と化学結合して貯蔵される⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾。材料を構成する原子配列内に大きな空隙を有する金属有機構造体(Metal Organic Frameworks: MOFs)や比較的大きな表面積を有する炭素系材料等も水素貯蔵材料であるが、これらの場合、空隙内や表面に水素を分子状態で貯蔵・吸着する(物理吸着)⁽³⁾⁽⁵⁾。水素分子として貯蔵される高圧貯蔵や液体貯

蔵は、水素分子間の反発に起因して体積当たりの水素量を $70 \text{ kgH}_2/\text{m}^3$ 以上にするのが困難であるが、水素原子として貯蔵される水素貯蔵材料は、水素分子間の反発を回避できるため、高圧水素や液体水素よりもコンパクトな水素貯蔵が可能である(多くの水素貯蔵材料の体積当たりの水素量： $90 \text{ kgH}_2/\text{m}^3$ 以上)⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾。そのため、水素貯蔵材料は、省スペースでの水素貯蔵が求められる定置型のエネルギー供給システム等に利用されている⁽⁶⁾。

3. 金属中での水素の吸蔵・放出反応

水素貯蔵材料は、水素との反応により原子レベルで水素が吸蔵・放出される。図1に金属中の水素の吸蔵・放出反応に関する概念図を示す。水素ガス(水素分子)は、金属の表面で水素原子に解離し、表面から格子内に拡散して固溶体相が形成される。その後、水素は、格子間位置に侵入、又は金属・非金属元素と化学結合(イオン結合、又は共有結合)して水素化物相を形成する(水素吸蔵反応)。吸蔵された水素は、圧力、又は温度制御により水素ガスとして放出され、水素吸蔵反応の逆反応で金属へ戻る(水素放出反応)。即ち、水素吸蔵反応は、水素化物の形成反応を示し、水素放出反応は、水素化物の分解反応を示す。

周期表の1-5族の金属元素は、水素と高い親和性を有するため、水素と反応して二元系水素化物(例：LiH)を形成し

* 芝浦工業大学工学部機械機能工学科；特任准教授(〒135-8548 東京都江東区豊洲3-7-5)

** 国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構量子技術基盤研究部門関西光量子科学研究所放射光科学研究センター水素材料科学研究グループ；グループリーダー

*** 東北大学材料科学高等研究所；所長

**** 東北大学金属材料研究所；教授

***** 高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所；客員教授

Progress in Iron-based Hydrogen Storage Material Researches; Toyoto Sato*, Hiroyuki Saitoh** and Shin-ichi Orimo***,****,*****
(*Department of Engineering Science and Mechanics, College of Engineering, Shibaura Institute of Technology, Tokyo. **Foundational Quantum Technology Research Directorate, National Institutes for Quantum Science and Technology, Sayo-gun, Hyogo. ***Advanced Institute for Materials Research (WPI-AIMR), Tohoku University, Sendai. ****Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai. *****Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization (KEK), Tsukuba)

Keywords: *hydrogen storage materials, crystal structure, hydrogen, iron*

2023年3月3日受理[doi:10.2320/materia.62.453]

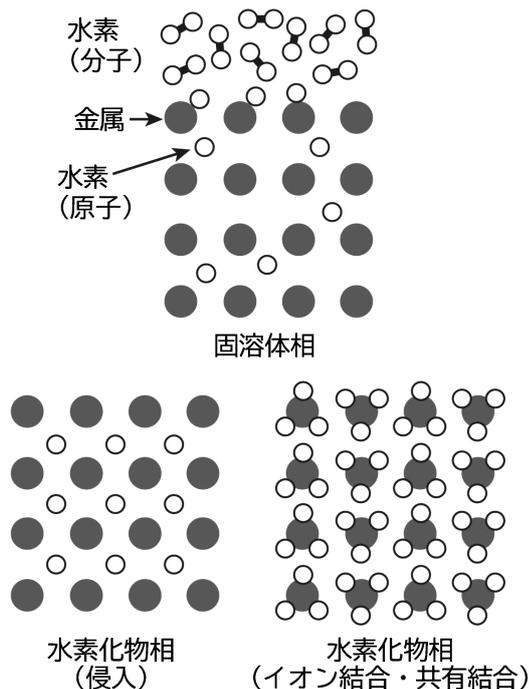


図1 金属中の水素の吸蔵・放出反応に関する概念図。(上) 固溶体相, (下左) 格子間位置に侵入する水素化物相, (下右) 水素と金属・非金属元素がイオン結合・共有結合する水素化物相.

易い傾向を示す。一方, Pdを除く6-15族の金属・非金属元素は, 水素と低い親和性を有し, 水素との二元系水素化物が形成されにくい傾向を示す。本特集で着目する鉄(8族)は, 1 GPa以上(1万気圧以上)の高圧下で水素と反応して鉄水素化物(FeH_x , $x < 1$)を形成する⁽⁷⁾⁻⁽⁹⁾。また, 6-15族の金属・非金属元素は, 水素と共有結合して錯イオン(例: $[\text{FeH}_6]^{4-}$)を形成し, アルカリ金属やアルカリ土類金属等の金属陽イオンとイオン結合して錯体水素化物を形成する⁽¹⁾⁽²⁾⁽¹⁰⁾⁻⁽¹³⁾。

水素貯蔵材料は, 1-5族の金属元素と6-12族の金属元素で構成される金属間化合物に電荷中性の水素が侵入する侵入型水素化物, 金属陽イオンとイオン性水素(ヒドリド)で構成されるイオン結合型水素化物, 陽イオン(アルカリ金属, アルカリ土類金属等)と6-15族元素と水素による錯イオンで構成される錯体水素化物が利用されている。鉄ベースの水素貯蔵材料は, 侵入型水素化物と錯体水素化物が知られている。最近では侵入型水素化物や錯体水素化物とは異なる鉄ベースの新規水素化物も報告されている。そのため, 本特集では, これらの水素化物に関して各々の特徴, 研究の進展, および今後の展開を解説する。

4. 侵入型水素化物

典型的な水素貯蔵材料である侵入型水素化物は, 金属間化合物 AB_x (A: 1-5族元素, B: 5-12族元素, $x = 1-5$)の格子間位置に電荷中性の水素が侵入して貯蔵される。水素吸蔵後

も金属原子配列は維持され, 吸蔵された水素は, 多くの場合, AとBで形成される四面体, 又は八面体内に位置している⁽¹⁾⁽²⁾⁽¹³⁾⁻⁽¹⁶⁾。水素は, 電荷中性のため, 後述の錯体水素化物よりも低温, かつ低圧での水素吸蔵・放出反応が期待されるが, 水素吸蔵量は, 錯体水素化物よりも低くなる。

鉄を含有する侵入型水素化物は, TiFeが代表的な水素貯蔵材料である⁽⁴⁾⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾。TiFeの水素吸蔵反応に伴う結晶構造の変化を図2に示す⁽¹⁹⁾⁻⁽²¹⁾。塩化セシウム型の結晶構造を有するTiFeは, 水素と反応して $\text{TiFeH}_{1.4}$ (水素貯蔵量: 1.3 mass%)と $\text{TiFeH}_{1.9}$ (同: 1.8 mass%)を形成する二段階の水素吸蔵反応を示す。 $\text{TiFeH}_{1.4}$ と $\text{TiFeH}_{1.9}$ の結晶構造は, 塩化セシウム型の結晶構造とは異なるが, 基本的な原子配列を維持しながら水素吸蔵反応が進行する。実用化されている水素貯蔵材料 LaNi_5 の水素貯蔵量は, 1.4 mass%であるが⁽¹⁾⁽²²⁾, TiFeは, 最大で1.8 mass%の水素を吸蔵し, 汎用的に用いられるTiとFeで構成されていることから LaNi_5 に代わる水素貯蔵材料として期待されている⁽⁶⁾⁽¹⁷⁾。一方, TiFeの水素吸蔵・放出反応を室温近傍で進行させるためには初期に673 K以下, 5 MPa以下の条件で複数回の水素吸蔵・放出反応を繰返す活性化処理が必要である。活性化条件の改善が課題の一つに挙げられるが, Feの一部のMn等へ

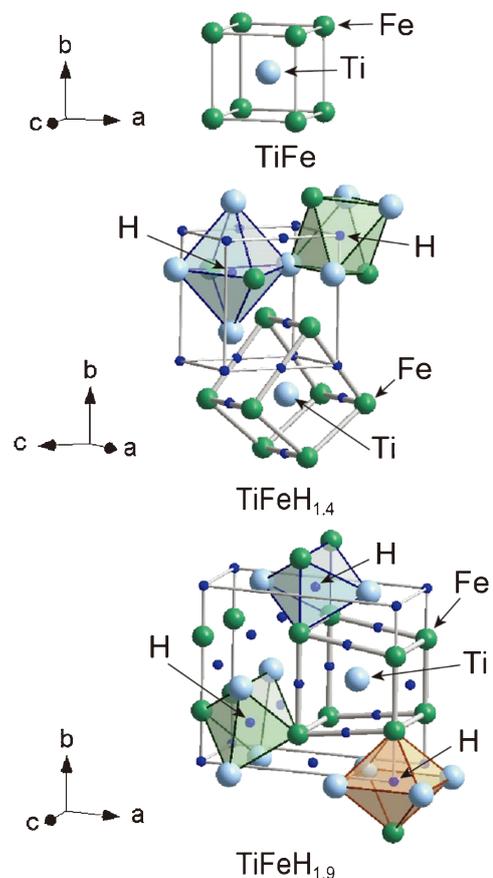
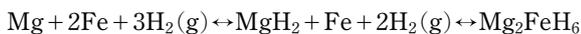


図2 TiFeの水素吸蔵反応における結晶構造の変化。(上) TiFe, (中) $\text{TiFeH}_{1.4}$, (下) $\text{TiFeH}_{1.9}$. 水丸, 緑丸, 青丸はTi, Fe, H原子を示す。(オンラインカラー)

の置換や機械的な加圧とねじりにより、活性化条件の改善が報告されている⁽⁴⁾⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾.

5. 錯体水素化物

鉄などの6-15族元素は、水素と共有結合して錯イオンを形成する($[\text{FeH}_6]^{4-}$ 等). 錯イオンは、陽イオン(アルカリ金属, アルカリ土類金属, 一部の遷移金属)とイオン結合して、安定化され、錯体水素化物を形成する⁽¹⁾⁻⁽³⁾⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾⁽¹³⁾. 代表的な鉄ベースの錯体水素化物は、 Mg^{2+} と $[\text{FeH}_6]^{4-}$ のイオン結合で形成される Mg_2FeH_6 である. Mg_2FeH_6 の結晶構造を図3に示す. 水素吸蔵・放出反応は下記の反応で進行する.



錯体水素化物の長所は、高い質量水素密度を有することである. Mg_2FeH_6 の場合、5.5 mass%の水素が貯蔵されるためTiFeの約3倍に相当する. 一方、錯体水素化物の水素吸蔵・放出反応は、前述の侵入型水素化物と異なり、水素吸蔵・放出反応前後で原子配列が異なる水素化物の形成・分解で進行するため、遅い反応速度が課題である. 多くの錯体水素化物は、数百度で水素吸蔵・放出反応が進行するが、触媒添加によって反応速度が改善されている.

$[\text{FeH}_6]^{4-}$ を安定化できる金属陽イオンは、アルカリ土類金属のみであったが、1 GPa以上の高圧合成法により Li^+ と錯イオン $[\text{FeH}_6]^{4-}$ で構成される Li_4FeH_6 (質量水素密度: 6.7 mass%), Li^+ , Al^{3+} , $[\text{FeH}_6]^{4-}$, および H^- で構成される $\text{Li}_3\text{AlFeH}_8$ (同: 7.2 mass%), Li^+ と $[\text{FeH}_7]^{3-}$ で構成される Li_3FeH_7 (同: 8.4 mass%)が報告されている(図4)⁽²³⁾⁻⁽²⁵⁾. これらの錯体水素化物は、Mgよりも軽量のLiで構成され、 Li_3FeH_7 では、鉄周りに水素が7配位する錯イオン $[\text{FeH}_7]^{3-}$ を含有するため高い質量水素密度を有している. 今後は、高圧合成法も利用して、水素をより高密度に含有する新規錯体水素化物の探索が期待される.

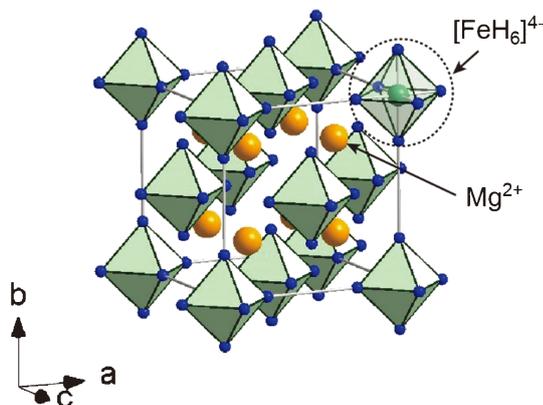


図3 Mg_2FeH_6 の結晶構造. 橙丸, 緑丸, 青丸はMg, Fe, H原子を示す. (オンラインカラー)

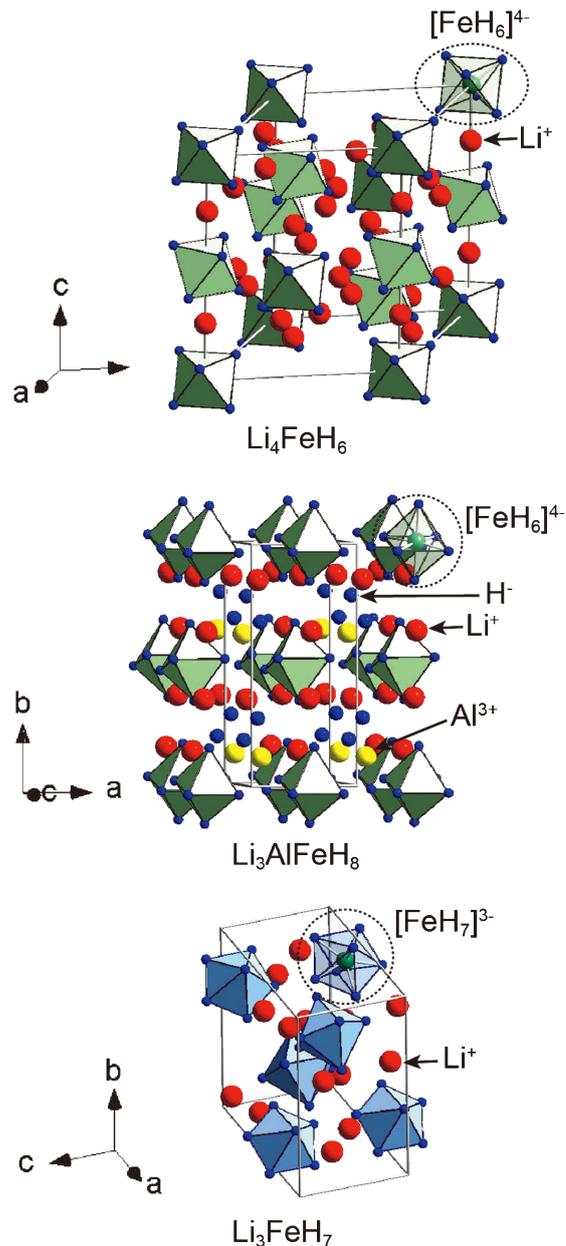
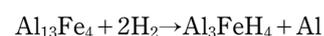


図4 Li_4FeH_6 , $\text{Li}_3\text{AlFeH}_8$, Li_3FeH_7 の結晶構造. 赤丸, 黄丸, 緑丸, 青丸は, Li, Al, Fe, Hを示す. (オンラインカラー)

6. 鉄ベースの新規水素化物

水素貯蔵材料は、水素との親和性が高い元素と低い元素で構成されている. 水素との親和性が高い元素のみで構成される水素化物は多数報告されているが、鉄のように水素との親和性が低い元素同士の水素化物の報告例は極めて少ない. しかし、最近、1 GPa以上の高圧合成法を用いて、水素との親和性が低い元素である8族のFeと13族のAlで構成される新規水素化物 Al_3FeH_4 が報告されている⁽²⁶⁾. Al_3FeH_4 は、下記の反応式で形成され、図5に Al_3FeH_4 の結晶構造を示す⁽²⁶⁾.



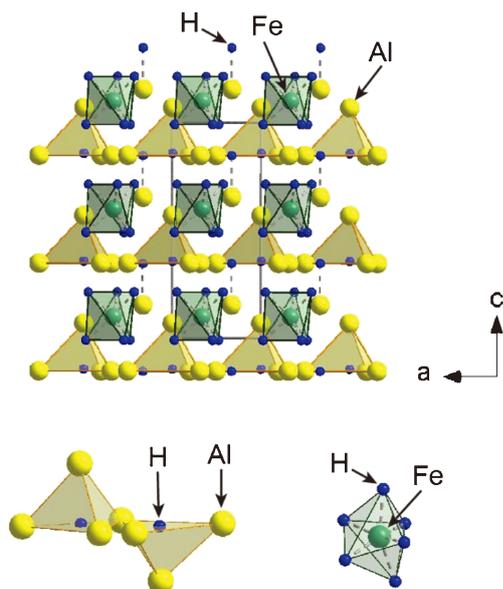


図5 Al_3FeH_4 の結晶構造. 黄丸, 緑丸, 青丸は Al, Fe, H 原子を示す. (オンラインカラー)

Al_3FeH_4 の結晶構造は, 図5に示すように Al と Fe の層構造を有している. 水素は, Al で構成される四面体内, および Fe の周りに 6 配位し, 水素と Al, 又は Fe の化学結合は, 共有結合成分を有している. そのため, 侵入型水素化物とは異なる水素化物である. Fe の周りに 6 配位したユニットは, 図3や図4に示す錯体イオン $[\text{FeH}_6]^{4-}$ に酷似しているが, Al_3FeH_4 は, 陽イオンを有しないため錯体水素化物とも異なる水素化物である. このような水素化物は, 金属間化合物 LaMg_2Ni の水素吸蔵反応でも確認され⁽²⁷⁾⁻⁽²⁹⁾, Al_3FeH_4 は, 水素が中間的な結合状態で存在する水素化物であることが示唆されている.

Al_3FeH_4 は, 7 GPa, 923 K の高圧・高温下で合成される. これは, 水素の化学ポテンシャルが 1 GPa 以上で向上するため⁽³⁰⁾, 汎用的な圧力領域では水素吸蔵反応を示にくい材料の水素吸蔵反応が促進されることに起因する. 一方, 水素ガスで 1 GPa 以上の高圧を発生させることは困難である. 1 GPa 以上の高圧実験は, 試料と共に水素供給用の内部水素源(水素化物)を塩化ナトリウム製カプセルに封入し, マルチアンビル型プレス機を用いて行われる. 昇温により内部水素源から水素が発生され, 1 GPa 以上の水素雰囲気での水素吸蔵反応が実現される. この高圧合成法を利用して, Al_3FeH_4 以外にも新たな水素化物が多数報告されている⁽⁷⁾⁻⁽⁹⁾⁽²²⁾⁻⁽²⁶⁾⁽³¹⁾⁻⁽³⁴⁾. 最近では, ダイヤモンドアンビルセルを用いて, 100 GPa 以上の高圧下で鉄の周りに水素が 13 配位する鉄水素化物 FeH_5 も報告されている⁽³⁵⁾. Fe のように汎用的な元素で構成される水素貯蔵材料が利用可能であれば, 希少金属からの脱却の観点でも魅力的な材料となる. そのため, 高圧で得られる FeH_5 のような水素化物をより低圧で合成する技術開発が期待される.

7. おわりに

水素社会を構築するためには, 鉄のように汎用的な元素を利用した高密度に水素を含有する材料の研究開発が不可欠である. 水素貯蔵材料は, 原子レベルで水素を貯蔵する材料のため, 今回紹介したように原子配列の観点での理解が水素吸蔵・放出反応機構の解明やその改善につながる. また, 新たな水素貯蔵材料の探索には, 高圧技術も不可欠となっている. 従って, 検出が困難な物質中の水素を原子レベルで高精度に評価して水素吸蔵・放出反応機構を解明することで, 高圧下で合成される水素貯蔵材料の低圧合成法や新規水素貯蔵材料の開発に繋がることが期待される.

文 献

- (1) 佐藤豊人, 折茂慎一: 応用物理, **90**(2021), 570-573.
- (2) S. Orimo, Y. Nakamori, J. R. Eliseo, A. Züttel and C. M. Jensen: Chem. Rev., **107**(2007), 4111-4132.
- (3) M. Hirscher, *et al.*: J. Alloys Compd., **827**(2020), 153548.
- (4) L. Pasquini, *et al.*: Prog. Energy, **4**(2022), 032007.
- (5) E. M. Dematteis *et al.*: Prog. Energy, **4**(2022), 032013.
- (6) N. Endo, K. Goshome, T. Maeda, Y. Segawa, E. Shimoda and T. Nozu: Int. J. Hydrogen Energy, **46**(2021), 262-271.
- (7) A. Machida, H. Saitoh, H. Sugimoto, T. Hattori, A. Sano-Furusawa, N. Endo, Y. Katayama, R. Iizuka, T. Sato, M. Matsuo, S. Orimo and K. Aoki: Nat. Commun., **5**(2014), 5063.
- (8) A. Machida, H. Saitoh, T. Hattori, A. Sano-Furusawa, K. Funakoshi, T. Sato, S. Orimo and K. Aoki: Sci. Rep., **9**(2019), 12290.
- (9) H. Saitoh, A. Machida, R. Iizuka-Oku, T. Hattori, A. Sano-Furusawa, K. Funakoshi, T. Sato, S. Orimo and K. Aoki: Sci. Rep., **10**(2020), 9934.
- (10) K. Miwa, S. Takagi, M. Matsuo and S. Orimo: J. Phys. Chem. C, **117**(2013), 8014-8019.
- (11) S. Takagi and S. Orimo: Scr. Mater., **109**(2015), 1-5.
- (12) 折茂慎一: まてりあ, **60**(2021), 152-155.
- (13) T. Sato and S. Orimo: Top. Catal., **64**(2021), 614-621.
- (14) T. Sato, T. Mochizuki, K. Ikeda, T. Honda, T. Otomo, H. Sagayama, H. Yang, W. Luo, L. Lombardo, A. Züttel and S. Orimo: ASC Omega, **5**(2020), 31192-31198.
- (15) T. Sato and S. Orimo: Energies, **14**(2021), 8163.
- (16) T. Sato, K. Ikeda, T. Honda, L. L. Daemen, Y. Cheng, T. Otomo, H. Sagayama, A. J. Ramirez-Cuesta, S. Takagi, T. Kono, H. Yang, W. Luo, L. L. Lombardo, A. Züttel and S. Orimo: J. Phys. Chem. C, **126**(2022), 16943-16951.
- (17) E. M. Dematteis, N. Berti, F. Cuevas, M. Latroche and M. Baricco: Mater. Adv., **2**(2021), 2524-2560.
- (18) K. Edalati, J. Matsuda, H. Iwaoka, S. Toh, E. Akiba and Z. Horita: Int. J. Hydrogen Energy, **38**(2013), 4622-4627.
- (19) R. Ray, B. C. Giessen and N. J. Grant, Metall. Trans., **3**(1972), 627-629.
- (20) J. Schefer, A. F. Andresen, P. Fischer, W. Haelg, L. Schlapbach and F. Stucki: Mater. Res. Bull., **14**(1979), 1281-1294.
- (21) P. Fischer, J. Schefer, K. Yvon, L. Schlapbach and T. Riesterer: J. Less-Common Met., **129**(1987), 39-45.
- (22) T. Sato, H. Saitoh, R. Utsumi, J. Ito, Y. Nakahira, K. Obana, S. Takagi and S. Orimo: Molecules, **28**(2023), 1256.
- (23) S. Takagi, Y. Iijima, T. Sato, H. Saitoh, K. Ikeda, T. Otomo, K. Miwa, T. Ikeshoji, K. Aoki and S. Orimo: Angew. Chem. Int. Ed., **54**(2015), 5650-5653.
- (24) S. Takagi, T. D. Humphries, K. Miwa and S. Orimo: Appl.

- Phys. Lett., **104**(2014), 203901.
- (25) H. Saitoh, S. Takagi, M. Matsuo, Y. Iijima, N. Endo, K. Aoki and S. Orimo: *APL Matter.*, **2**(2014), 076103.
- (26) H. Saitoh, T. Sato, M. Tanikami, K. Ikeda, A. Machida, T. Watanuki, T. Taguchi, S. Yamamoto, T. Yamaki, S. Takagi, T. Otomo and S. Orimo: *Mater. Des.*, **208**(2022), 109953.
- (27) K. Miwa, T. Sato, M. Matsuo, K. Ikeda, T. Otomo, S. Deledda, B. C. Hauback, G. Li, S. Takagi and S. Orimo: *J. Phys. Chem. C*, **120**(2016), 5926–5931.
- (28) T. Sato, L. L. Daemen, Y. Cheng, A. J. Ramirez–Cuesta, K. Ikeda, T. Aoki, T. Otomo and S. Orimo: *ChemPhysChem.*, **20**(2019), 1392–1397.
- (29) T. Sato, A. J. Ramirez–Cuesta, L. L. Daemen, Y. Cheng and S. Orimo: *Inorg. Chem.*, **57**(2018), 867–872.
- (30) H. Sugimoto and Y. Fukai: *Acta Metall. Mater.*, **40**(1992), 2327–2336.
- (31) D. Moser, D. J. Bull, T. Sato, D. Noréus, D. Kyoji, T. Sakai, N. Kitamura, H. Yusa, T. Taniguchi, W. P. Kalisvaart and P. Notten: *J. Mater. Chem.*, **19**(2009), 8150–8161.
- (32) S. Takagi, Y. Iijima, T. Sato, H. Saitoh, K. Ikeda, T. Otomo, K. Miwa, T. Ikeshoji and S. Orimo: *Sci. Rep.*, **7**(2017), 44253.
- (33) K. Spektor, W. A. Crichton, S. Filippov, S. I. Simak and U. Häussermann: *Inorg. Chem.*, **59**(2020), 16467–16473.
- (34) R. Utsumi, M. Morimoto, H. Saitoh, T. Watanuki, T. Sato, S. Takagi and S. Orimo: *J. Alloys Compd.*, **893**(2022), 162300.
- (35) C. M. Pépin, G. Geneste, A. Dewaele, M. Mezouar and P. Loubeyre: *Science*, **357**(2017), 382–385.

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
 佐藤豊人
 2006年 スウェーデン・ストックホルム大学 Ph.D. 取得
 2012年 東北大学金属材料研究所水素機能材料工学研究部門助教
 2021年から芝浦工業大学工学部機械機能工学科特任准教授
 専門分野：結晶学，材料科学
 ◎水素貯蔵を目指した水素化合物の合成・特性評価・結晶構造の研究を中心に活動。

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★



佐藤豊人



齋藤寛之



折茂慎一