

DOE Hydrogen Program における水素貯蔵技術開発動向 2006 Annual Merit Review Meetingより

栗山信宏

独立行政法人産業技術総合研究所 コピキタスエネルギー研究部門 新エネルギー媒体研究グループ
563-8577 大阪府池田市緑丘1-8-31

Progress in Hydrogen Storage Technology at the DOE Hydrogen Program,
A Review of the 2006 Annual Merit Review Meeting

Nobuhiro KURIYAMA

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology,
Research Institute for Ubiquitous Energy Devices
1-8-31 Midorigaoka, Ikeda, Osaka 563-8577

The activity of research and development of hydrogen storage technologies in the hydrogen project proceeded by US DOE is reviewed according to reports at the 2006 Annual Merit Review Meeting held at Washington D.C on May 16-19, 2006.

Key words: hydrogen storage, hydrogen storage material, DOE Hydrogen Program

1. 緒言

米国エネルギー省(DOE)では、エネルギー効率及び再生可能エネルギー局(Bureau of Energy Efficiency and Renewable Energy、略称EERE)が担当して水素技術及び固体高分子形燃料電池技術開発が進められている[1]。年に1回、研究開発成果の評価と次年度予算の配分への反映のために、全受託者が発表する"Annual Merit Review Meeting"が公開で開催されている。2006年は、5月16日~19日にワシントンナショナル空港に近いMarriott Crystal Gatewayホテルで開催された。2003年にブッシュ大統領がFreedomCAR & Fuel Initiative政策を発表して以来規模が大幅に拡大し、日本や欧州からの参加者も増え、ひとつの国際会議の様相を呈している。なお、発表資料は、DOEのウェブサイトにて公開され[2]、また、内容を収録したCD-ROMが国際会議等の場で配布されており、米国の水素・燃料電池技術開発の状況を知るのに良い資料である。

水素貯蔵技術に関しては、口頭28件、ポスター45件の発表があり、さらに後述するエネルギー科学局(Bureau of Energy Science、略称BES)予算で今年度から推進されている基礎研究の口頭発表10件の発表を含めてほぼ3日間に

わたって行われた。以下では、その際に報告された内容の一部を紹介する。なお、文中の"ST10"や"STP20"等の番号は講演番号(ST:口頭、SIP:ポスター)であり、ウェブサイト等から発表資料にあたる際に参考にされたい。

2. 水素貯蔵技術及び政策の概要

初日の基調講演にて、EEREの水素貯蔵グループリーダーのDr. Satyapalより、水素貯蔵分野におけるプロジェクトの概要及びトピックスが紹介された。(ST0)表1にトピックスと達成された特性等を示す。

水素貯蔵技術に対する開発目標は、貯蔵システム(容器)のレベルで、これまでと変わらず下記の通りである。

2010年 6wt.%、45g-H₂/L、~\$133/kg-H₂

2015年 9wt.%、81g-H₂/L、\$67/kg-H₂

講演では、上記の目標がシステムに関するものであり、材料にははるかに高い水素貯蔵密度が要求されること、現状では目標に達するものがないことが強調されていた。これは、最近材料レベルで同様の数値に達したことをもって目標達成を主張する例が見られることを考慮したためと思われる。研究開発においては、系統的なアプローチ、設

表 1 各分野における達成状況

Adv. Metal Hydrides	Chemical H ₂ Storage	Carbon/Sorbents & New Materials
Li-Mg Amides ~5.5wt%, ~2.8kWh/L (>200)	Phenanthraline/ organic liquids ~7wt%, ~1.8kWh/L (>150)	Metal/Carbon hydrides, MetCars 6 ~ >8wt%, ~1.3kWh/L (Theory)
Alane (AlH ₃) 7~10wt%, 5kWh/L (<150)	Ammonia Borane / Scaffolds ~6wt%, 2~4kWh/L (<100)	Bridged Catalysts IRMOF-8 ~1.8wt%, ~0.3kWh/L (RT)
Li Borohydrides >9wt%, ~5kWh/L (~350)		Metal-Organic Frameworks IRMOF-177 ~7wt%, ~1kWh/L (77K)
Destabilized Binary Hydrides 5~7wt%, 2~3kWh/L (>250)		
LiMgAlane, M-B-N-H 7~8.8wt%, >1.3kWh/L (~160-340)		

注 上記は材料レベルの実績であり、システムの値ではない。 1kWh/L=30g-H₂/L

定条件に左右されにくい理論モデリングと素早い探索、特性(貯蔵量、温度、圧力、反応熱)の最適化を意識して行っているとのことである。

水素貯蔵技術の研究開発は、“金属水素化物”、“化学的水素貯蔵”、“炭素系材料及び吸着材等”の3分野について国立

研究所を“ Center of Excellence ” (COE)として企業や大学、研究機関を集積した体制を構築し、戦略的かつ集中的な研究開発を行っている。COEに指名された国立研究所は、それぞれSandia国立研究所(SNL)、Los Alamos国立研究所(LANL)、国立再生可能エネルギー研究所(NREL)である。

Hydrogen Storage "Grand Challenge" Partners

Centers of Excellence

- Metal Hydride Center**
 - National Laboratory: Sandia-Livermore
 - Industrial partners: General Electric, HRL Laboratories, Intematix Corp.
 - Universities: CalTech, Stanford, Pitt/Carnegie Mellon, Hawaii, Illinois, Nevada-Reno, Utah
 - Federal Lab Partners: Brookhaven, JPL, NIST, Oak Ridge, Savannah River
- Carbon Materials Center**
 - National Laboratory: NREL
 - Industrial partners: Air Products & Chemicals
 - Universities: CalTech, Duke, Penn State, Rice, Michigan, North Carolina, Pennsylvania
 - Federal Lab Partners: Lawrence Livermore, NIST, Oak Ridge
- Chemical Hydrogen Center**
 - National Laboratories: Los Alamos, Pacific Northwest
 - Industrial partners: Intematix Corp., Millennium Cell, Rohm & Haas, US Borax
 - Universities: Northern Arizona, Penn State, Alabama, California-Davis, UCLA, Pennsylvania, Washington

Independent Projects

- New Materials & Concepts**: Alfred University, Carnegie Institute of Washington, Cleveland State University, Michigan Technological University, TOFTEC, UC-Berkeley, UC-Santa Barbara, University of Connecticut, University of Michigan, University of Missouri
- High-Capacity Hydrides**: UTRC, UOP, Savannah River NL
- Carbon-based Materials**: State University of New York, Gas Technology Institute, UPenn & Drexel Univ.
- Chemical Hydrogen Storage**: Air Products & Chemicals, RTI, Millennium Cell, Safe Hydrogen LLC
- OnBoard, Tanks, Analysis & Testing**: Gas Technology Institute (w/Delivery), Lawrence Livermore, Quantum, Argonne Nat'l Lab & TIAX LLC, SwRI

図 1 EEREの水素貯蔵プロジェクトの体制と参加機関

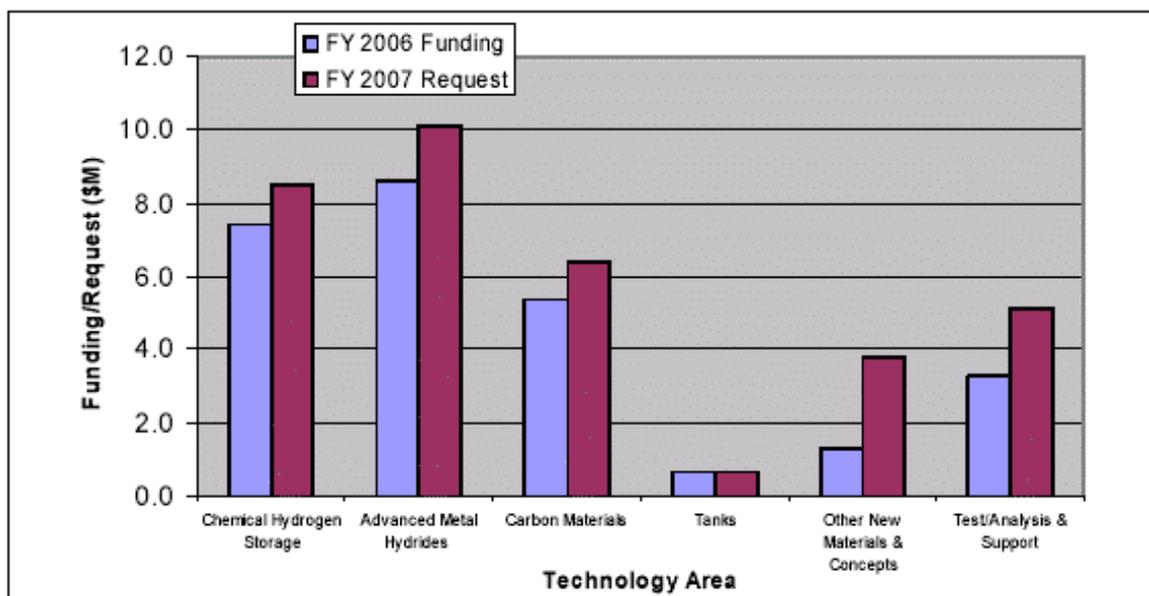


図2 2006年度及び2007年度要求における水素貯蔵技術開発予算の内訳

また、上記3 COEのほかに26件の独立プロジェクト (Independent Projects) も進められている (図1)。

水素貯蔵に関する予算は、EERE分として2004年度以降年間約3000万ドルが充当されており、2007年度要求は3460万ドルとのことである。図2にその内訳を示した[3]。85%の予算が水素貯蔵材料の研究開発に充てられており、タンクの開発へは3%程度である。その他は、評価解析に充てられている。エネルギー科学局 (BES) でも、2006年度から基礎研究のための予算が3250万ドル計上されており、そのうち713万ドルが水素貯蔵関連に充当されているが、2007年度要求では、総額5000万ドル中、1750万ドルと大幅に増額されている。なお、水素・燃料電池予算全体の3～4割は、予算を承認すると引き換えに議会議員によってあらかじめ用途が特定されている“Ear Mark” (家畜の耳につける識別票の意) 分と言われており、EEREが自己の裁量で配分できる予算はそれほど多くないことに注意する必要がある。

3. 無機系水素貯蔵材料の研究開発状況

DOEのプロジェクトでは、アラネート系やアミド/イミド系等の無機系水素貯蔵材料は“Metal Hydride”と呼ばれている。SNLを中心として17の研究機関が研究グループを形成して、アミド/イミド系、ボロハイドライド系、アラン系等について集中的な研究開発を行っており、Destabilized Binary Hydrides (不安定化二元系水素化物)、

Complex Anionic Materials (錯陰イオン材料)、Amides/Imides (M-N-H) (アミド/イミド)、Alane (AlH₃) (アラン)、Engineering Analysis & Design (工学的分析及び設計) の5サブプロジェクトから成っている。

アミド/イミドサブプロジェクトでは、Mg(NH₂)₂ + 2LiH MgLi₂(NH)₂ + 2H₂による水素貯蔵の検討が行われてきた。Mg(NH₂)₂は、200 程度で2LiNH₂ + MgH₂の反応によって生成する。生成したMgLi₂(NH)₂は、さらには反応せず、その際の水素吸蔵量5.5wt.%はLi/Mg系の限界と考えられるとのことである。また、反応速度の向上のためにTi, ZnO, Pd, Pt, Ni, Cr₂O₅, Li/Mg系に触媒としての添加を試みたが効果は小さかった。また、サイクル試験(200 -75 ~ 108bar にて吸蔵13h, 放出4h)を行い、264サイクルで23%の容量減少が確認された。この系の問題点の一つであるアンモニアの副生について評価したところ、200 程度で300ppmのアンモニアが放出水素中に混入していたとのことである。予算のうちアミド/イミドサブプロジェクトの割合は2006年度は20%であったが、2007年度は5%に縮小し、ボロハイドライド系等の新規水素化物の研究開発に振り向けられるとのことである。その理由は、吸蔵量が6wt.%を超える見込みがないこと及び副生アンモニアの濃度が高いためである。担当研究者に本件について尋ねたところ、アミド/イミド系の研究は継続するとのことであった。(ST13)

新しいアミド/イミド系材料として、LiAlH₄との混合系である2LiNH₂ + LiAlH₄ Li₃AlN₂ + 4H₂ (理論吸蔵量 9.5

wt.%) が提案されている。2LiNH₂ + LiAlH₄の反応をボールミルにて室温で実際に行ったところ、何らかの [Li-Al-N-H]化合物の生成と水素の発生が認められた。逆反応に当たる、Li₃AlN₂ + 2H₂ → LiNH₂ + 2LiH + AlNを120bar-330で行ったところ、3日間で5.17%の水素が反応したとのことである。(ST13) GEでは、温度-共存相(XRD)-構造(XRD)-放出ガス分析(MS)を同時に行うコンビナトリアル的高効率探索手法を開発して軽元素金属間化合物の探索を行っている。例えば、2LiNH₂+MgH₂-Li₂Mg(NH)₂ 相 相の反応過程を明らかにした。また、分解生成物の構造的知見からLi₂Mg(NH)₄が220にて6wt.%の水素を吸蔵しうることを見出している。しかし、可逆性を実現する触媒は見出されていない。(ST14)

Brookhaven (BNL) では、高水素含有率の水素化物であるアラン (AlH₃, 10.1wt.%, 149g/L)の検討を行っている。AlH₃には、6種類(、'、'、'、')の多系が存在すると言われており、BNLでは、'、'、'の3多系の合成に成功している。-AlH₃は150で分解してエンタルピー変化は約7.6kJ/molH₂という比較的小さい吸熱と報告されているが、室温で30年間ほぼ安定に存在した。-AlH₃に10mol%のLiHやNaHを添加したところ、分解温度が30程度低下(~120)が見られた。水素放出の開始は80程度であり、反応熱は約9.9kJ/molH₂であった。-AlH₃及び'-AlH₃は、100付近で-AlH₃に発熱的に相転移(F=15kJ/mol(), 2.8kJ/mol())し、さらに昇温すると前述のようにAlとH₂に分解する。さらに、1H₂27Al-MAS-NMRの結果より、これらの相は、室温(23)でもわずかずつ、相への相転移と相を経ずにAlとH₂に分解することが明らかになった。分解速度と温度の関係から、分解反応はAlの核生成が律速になっていると考えられるとのことである。もし100kgのAlH₃を貯蔵した容器があれば、100でも36kWの出力に見合う水素放出が期待される。AlからAlH₃の再生に関しては、AlH₃の平衡水素圧が10³bar以上と推定されるため直接水素化が困難であり、液相状態での高圧水素化、イオン性液体中での電気化学的手法(SRNL STP4)、有機金属化学的手法による合成が試みられている。(ST15)

COEのほか、独立プロジェクトとして、UTRC及び Savannah River 国立研究所 (SRNL) にてアラネート系材料による水素貯蔵容器の開発が行われている。2006年度は第1回試作モデル容器 (Prototype 1) の評価法改良・吸放出試験・モデル評価、及び、第2回試作モデル容器

(Prototype 2) の材料及び触媒の取り扱いのスケールアップ・熱交換器設計の最適化・粉末成形体の高密度化を行った。Prototype 1は、250に耐える複合高圧容器に19kgのNaAlH₄を充填したものである。標準試験条件は、吸蔵：100-100barH₂にて16時間、放出：150-真空にて16時間である。吸蔵に関しては、25サイクル後、80-100barH₂にて10時間で水素0.42kg(満充填0.45kg)を充填することができた。モデリングの結果、容器中心部の温度が下がりにくいために充填速度が遅くなっていることがわかった。Prototype 2では、材料の大量製造、材料の高密度化、熱交換器の最適化に取り組み、普及品のNaAlH₄及び触媒のTiCl₃・1/3AlCl₃を用いてkgオーダーにて3.5wt.%程度の吸蔵量を得た。材料の高密度化は、おもりと材料を入れた円筒を振動させて行い、約0.4g/ccのかさ密度が約0.6g/ccに向上したとのことである。熱交換器に関しては、フィン及び熱媒管のサイズの最適化により30%の重量削減を実現したが、熱交換器の配置を変えても温度分布の改善は小さいとのことである。(STP1)

新規水素貯蔵材料の探索のために、アラネート系、ポロハイドライド系、水素放出が吸熱になりうる系について検討されている。SNLでは、K₂LiAlH₆、Ca-B-H、Mg-B-H、Na-Si-Hの系について高圧水素下での焼結反応が試みられ、6wt.%の水素吸蔵が期待されるLi-K-Al-H、Li-Mg-Al-H、Li-Ca-Al-H、Li-Ti-Al-H、Mg-Ti-Al-Hのうち、Li-K-Al-H系のみが700bar-320-1日の焼結で合成に成功したとのことである。また、ポロハイドライド系としてCa(BH₄)₂が検討されている。これは、9.6wt.%の水素を含み、400-700barの水素雰囲気下でCaB₆+2CaH₂+10H₂→3Ca(BH₄)₂の反応によって再生される。吸蔵>350-圧力100bar H₂、放出>250で反応を行ったところ、反応が非常に遅く(吸蔵約2週間)可逆的な吸放出は1wt.%以下であった。(ST13)

HRL Lab.では、LiBH₄やMgH₂と他の物質との複合による不安定化の可能性を検討している。2LiBH₄+1/2MgF₂↔2LiF+MgB₂+4H₂(理論吸蔵量7.6wt.%, 150-1barH₂)が吸蔵方向(300~350)で6.5wt.%, 放出方向で5.3wt.%進行することが明らかになった。このほか、2LiBH₄+MgS↔Li₂S+MgB₂+4H₂(理論吸蔵量：8.0wt.%, 実測値：170°C-1barH₂にて、吸蔵方向~6wt.%(350°C), 放出方向~4.3%、2回目吸蔵<4%)、2LiBH₄+MgSe↔Li₂Se+MgB₂+4H₂(理論吸蔵量：5.4wt.%, 実測値：170°C-1barH₂にて、吸蔵方向~4.5%(350°C), 放出方向~3.3%)が見出されている。しかし、反応は遅く、NaAlH₄

と同じ程度である。また、ボロハイドライド系では、 LiBH_4 が13.6wt.%の水素放出 ($\text{LiBH}_4 \rightarrow \text{LiH} + \text{B} + 1.5\text{H}_2$) が見込まれるため、ナノ孔を有する活性炭や炭素エアロゲルを添加することによる反応の加速と可逆化が試みられている。複合化の結果、350 程度から水素放出が始まり、400 -100barの条件下で2時間で水素化が可能となった。再水素化は3回目まで初期の70%まで可能である。一方、 $2\text{MgH}_2 + 1/2\text{Si} \rightarrow \text{Mg}_2\text{Si} + 2\text{H}_2$ (5 wt.%, 0.083 kg/L; ~ 30°C-1bar H_2) は、吸熱反応で熱力学的には水素貯蔵に適しているが、反応速度が非常に遅い系である。 MgH_2 の10倍量(モル比)のSiとNiナノ粒子が存在するときに100 付近からの水素放出が見られるが、可逆性は確認されていない。(ST16) GEでは、水素含有率の高い $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ の分解反応 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 \rightarrow 2\text{B} + \text{MgH}_2 + 3\text{H}_2$ (11.2wt.%, MgH_2 の分解によりさらに3.7wt.%放出)を可逆反応にできないか検討している。2007年度中に450 以下-200bar以下でできるか否かをこの系に対する中間目標としている。(ST14)

独立プロジェクトで、理論計算とコンビナトリアルケミストリーの手法を適用した広範囲な無機系水素貯蔵材料の探索が行われている。United Technologies Research Center (UTRC) を中心としたグループでは、仮想的な系である Li-Mg-Na-Al-B-N-H 系について60相以上、Li-Mg-Al-H系について30相以上(B, N, Ca, Siも添加)に対する第1原理計算の熱力学性質の推定と、8種類の組み合わせに関する実験結果から、その結果、 $\text{LiMg}(\text{AlH}_4)_3 \rightarrow \text{LiH} + \text{MgH}_2 + 3\text{Al} + 9/2\text{H}_2$ (7.2wt.%) と $\text{LiMg}(\text{AlH}_4)_3 \rightarrow \text{LiH} + \text{Mg-Al金属間化合物} + 2\text{Al} + 11/2\text{H}_2$ (8.8wt.%) が有望な系として見出されたが、これらはいずれも自発的に水素を放出し、可逆反応ではなかった。(ST10) また、Honeywell社の関連会社であるUOPを中心としたグループは、1ヶ月で981組成を検討し、 $5\text{LiNH}_2 + 2.2\text{MgH}_2 + 1\text{LiBH}_4$ が期待できることを見出した。この系は220 までの昇温では可逆的であるが285 では不可逆となった。実測された可逆的水素貯蔵量は3.3wt.%であるが、340 まで昇温すると不可逆であるが約7wt.%の水素を放出する。(ST11)

4. 化学的水素貯蔵の研究開発状況

LANLとPacific Northwest国立研究所(PNNL)を中心としたCOEにおいて、貯蔵材料1kgレベルの化学的水素貯蔵システムの構築を目指して、 NaBH_4 等無機水素化物の加

水分解反応による水素発生及び再生技術、アンモニア-ボラン(NH_3BH_3)や多面体ボランの熱分解反応による水素発生及び再生技術、発熱・吸熱反応の組み合わせによる熱力学特性制御、ナノ材料・ヘテロ原子置換有機化合物による水素貯蔵技術が研究されている。対象とする材料は、まず水素貯蔵量に関する目標達成可能性、次に水素放出可能性、水素化状態への再生の可能性、エンジニアリング的に成立するかの順で絞り込む予定である。現在、最大達成しうる再生効率を考えると NH_3BH_3 の脱水素化、 NaBH_4 の分解、 NH_3 の分解、ヘテロ有機化合物の脱水素化が有利と考えられている。(ST1)

NH_3BH_3 の熱分解についてはその速度の向上が課題であり、酸触媒による方法と金属触媒による方法を検討している。酸触媒として $[\text{HBPh}_3]$ を用いてジグリム中80 にて4時間に80%の分解を達成している(固体の熱分解速度の20倍)が揮発性のボラジンが主生成物である。金属触媒として電子密度の高いホスフィン化合物やカルベンを配位子とする鉄やニッケル等の錯体を用いる方法を検討し、ニッケルやルテニウムやロジウムのカルベン錯体、 FePMe_3 で効果が認められているがまだ反応速度が遅く、最も反応速度の速いニッケル-カルベン錯体触媒でも必要な水素発生速度(0.02g H_2 /s for 1kW)を得るのに NH_3BH_3 1kgあたり100gの触媒が必要である。ワシントン大学では、Ir系触媒(POCOP)Ir(H) $_2$ を1mol%用いてTHF中室温にて数分で分解できている。生成物は $[\text{NH}_2\text{BH}_2]_n$ ($n>3$)の固体であり、揮発のボラジン($n=3$)の生成はない。PNNLは、 NH_3BH_3 固体での熱分解反応を検討し、“種”を入れたりあらかじめ部分的に分解しておくことにより、誘導時間を短縮できることを見出している。また、イオン性液体中での熱分解が反応温度の低温化と反応率の向上に有効であり、85 度で4.5wt.%の放出が可能である。脱水素化体(BNH_x)からの再生に関しては、消化、活性化、還元、不均化、アンモニア化の5段階からなるプロセスを提案しており、このうち酸による活性化、有機スズ化合物による還元、ジエチルアニリンによる不均化については実験的に実証している。(ST1,2)

ペンシルベニア大学では、ボロハイドライド系化合物の酸や貴金属を触媒とする加水分解水素発生を検討しており、 $\text{NH}_3\text{B}_3\text{H}_7$ によって9.80wt.%の水素貯蔵量(NH_3BH_3 の場合9.04wt.%程度)が期待できる。この場合、水溶液の濃度も33wt.%が期待できるのが貯蔵密度向上に有利である。 $(\text{NH}_3\text{BH}_3$ の場合25wt.%程度)(ST3) UCLAでは多面体

ボランの塩で水中で安定なものを水素源として検討している。 $B_{12}H_{12}^{2-}$ 、 $B_{10}H_{10}^{2-}$ 、 $B_{11}H_{14}^{-}$ は水溶液を加熱しても安定である。 $(NH_4)_2B_{12}H_{12}$ (0.1M水溶液)をRh系触媒で分解した際(pH6, 80 °C)50%の反応率に18分で達しており、水素貯蔵量は約6wt.%である。 $NaBH_4$ と $NaB_{12}H_{12}$ 等に炭化水素を加えて「ガソリン」化するアイデアもある。(ST5)

アラバマ大学では、水素との反応熱が1kcal/mol以下である有機化合物の開発を目指して、カルベン類とシアノカーボン類に関する合成研究及び種々の有機化合物と水素との反応に関する理論計算を行っている。カルベン類に関しては、カルベン・ H_2 アダクトの合成を行っており、水素貯蔵状態の前駆体の合成に成功した。カルベン・ H_2 アダクト(ジヒドロイミダゾール)は、窒素原子にはさまれた炭素原子に結合する水素2原子が脱離してカルベンを生じる反応によって水素が貯蔵・放出される。3つのジヒドロイミダゾール環がプロペラ状に連なった化合物(図3)では、 $C_5H_{12}N_6 \rightarrow C_5H_6N_6 + 3H_2$ の反応で水素貯蔵量は3.9wt.%となる。

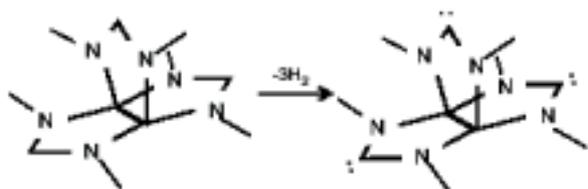


図3 ジヒドロイミダゾール系化合物の水素放出反応

また、水素貯蔵能力の向上が期待される、上記化合物を2分子 CH_2 基で結合したポリカルベン構造の合成を検討中である。 $C_8H_{12}N_6 \rightarrow C_8N_6 + 6H_2$ の反応で6.3wt.%が期待される。シアノカーボン類に関しては、ヘキサヒドロトリアジン・トリアジンの基本構造を有するポリマーの反応($C_3H_9N_6 \rightarrow C_3N_6 + 4.5H_2$, 7.0wt.%)によって水素吸放出が期待されている。現在、計算化学手法による水素吸放出反応の検討及び合成反応経路の検討が行われている。

また、独立プロジェクトとして、Air Products & Chemicalsが、車載用として水素貯蔵密度7wt.% - 60g- H_2 /Lを超える液体有機系水素貯蔵材料の開発を目指して、水素化・脱水素化反応を低温で行うことが出来る芳香族有機化合物と触媒の検討を進めている。開発する有機系貯蔵材料には、高い可逆性、適度な反応熱(10~13kcal/mol)と低い放出温度(<200 °C)、低い揮発性(沸点>300 °C)、貯蔵材料及び再水素化のコストの低減が見込めることが必要である。N-エチルカルバゾールは、5.7wt.% - 54g- H_2 /L

の水素貯蔵密度が期待され、200 °Cにて5時間程度で放出する。この物質は、昇温脱離スペクトルでは170 °Cで水素化した場合は150~200 °Cに単一の水素放出ピークが現れるが、120 °Cで水素化した場合は100~125 °Cにも水素放出スペクトルが現れ、エネルギー状態の異なる異性体の選択的合成によって放出温度の低温化が期待できることがわかった。現在、水素放出に適する触媒を探索しており、2時間で90%程度放出可能なPt系触媒が見つかった。この他、新たな有機系水素貯蔵材料としてN-メチルカルバゾール(6.2wt.% - 59g- H_2 /L)が200 °C以下にて4時間で90%の水素放出、フェニレンカルバゾール(6.9wt.% - 66g- H_2 /L)が130 °Cから水素放出が始まり230 °Cにて10時間程度で90%の水素放出(副生成物20%混入)、フェナントロレン(7.2wt.% - 69g- H_2 /L)が170 °Cから水素放出が始まり230 °Cにて6時間程度で90%の水素放出することを見出している。(ST9)

5. 炭素系材料及び吸着材の研究開発状況

炭素系材料及び吸着材については、NRELがCOEに指定されて研究開発が進められている。

炭素系材料に関しては、水素貯蔵に伴う熱負荷を削減するために、10~50kJ/molの相互作用エネルギーを狙って技術開発を行っている。(ST23) 適度な水素-炭素系材料間の相互作用エネルギーを実現するために、グラファイト構造の一部をホウ素等での置換、Sc有機金属錯体の形成、金属微粒子の分散担持によるスピルオーバーの促進といった方法が検討されている。炭素系材料では、従来からその水素吸蔵量の値の信頼性が問題になっていたが、Southwest Research Institute (SwRI)を含めた4機関における比較試験において、単層ナノチューブの水素吸蔵量として77K・20barにて3wt.%が再現されている。(ST23)

NREL、ノースカロライナ大学、NISTは共同で、単層ナノチューブにホウ素を導入することにより水素分子との相互作用を強くする研究を進めている。25at%導入した場合(B_{c3})では、吸着熱は12kJ/molとなり77Kにて4.2wt.%が実現されている。(ST27) NRELを中心にScの有機金属錯体がフラーレンに結合したモデルの検討を行っている。このモデルは昨年報告されて注目を集めたが、多量の水素原子と結合するのに好ましいと考えられる構造は、容易に水素と結合しないScクラスタを形成する方向に進みやすいことが理論的に予想され、これを防ぐ手段が必要な

ことが指摘された。(ST23) ミシガン大学では、Pd微粒子を炭素上に担持することによって、水素分子を原子化して炭素に吸着させることを狙っている。2006年度は貯蔵量を1.8wt.%から4wt.%~41g/L(室温, 100bar)に向上させたと報告されたが、具体的な内容は特許のため今は公開できないとのことで、真偽のほどは明らかでない。(ST28)

水素分子の低温における細孔吸着を期待して種々の構造をもつMetal-Organic-Framework(MOF)が検討されている。ミシガン大学のYaghi(現UCLA)らがMOF-177(2650m²/g)を用い、60bar・77Kの条件で7wt.%・30g/Lの水素貯蔵量を得ている。(ST22)

6. 容器技術に関する研究開発状況

Quantum社では、70MPa軽量高圧容器のCFRP強化層の最適化及び部分的強化技術の開発を行っており、現状では従来の30%の軽量化が達成され、最終的には60%の軽量化が期待されている。さらに、200K-35MPa程度の低温高圧で水素を貯蔵して貯蔵密度を上げる“CoolFuel”技術の検討をしている。断熱性能が0.005 W/m-K程度であれば10.5時間後にゆっくりとした放出を始めるだけですむ。この容器で、通常の35MPaに比べて44分余分に平均水素放出量0.45g/sで走行することができる。(STP35)

Lawrence Livermore国立研究所(LLNL)では、円筒型よりも体積効率がよいと期待される異型高圧タンクの開発実証、設計手法の開発を行っている。1600psi(約11MPa)の枕型の高圧容器を開発し、破裂試験を行った。この容器は、枕型のウレタンフォームにガスバリア層を設け、その周りにCFRPを巻きつけて製造される。この容器の場合、円筒型に比べて約20%貯蔵体積が増える。また、高圧の保持が容易な小さなセルから構成される高圧容器の設計・製作を行っている。この容器の場合、直方体が可能となり、円筒形に比べて約45%貯蔵体積が増える。(STP36)

7. 評価技術に関する研究開発状況

水素貯蔵量の評価に関しては、SwRIが、評価方法の標準化、材料特性の確認(メカニズムの理解、再現性の確保)、システム特性の確認(吸放出特性の評価、繰り返し・不純物衝撃・振動・火炎に対する耐久性評価、貯蔵エネルギーの評価、再現性の確保)、規格・標準への対応を行っており、開発された材料は開発者で評価すると共にこの機関で

も相互確認することが義務付けられている。高圧まで対応可能な体積法及び重量法による水素吸蔵量測定装置や質量分析法による50mg以下の微量試料で測定可能な装置を設置している。これらの装置を使って炭素系材料や水素貯蔵材料の持ち回り試験を行っている。NRELのSWNT試料について過去の報告と同等な2.78wt.%を確認している。外部とも連携しており、米国水素協会(標準)、Ovonic Hydrogen System(水素貯蔵システム)、NESSHY(EC-JRC、評価手法指導)、NREL、INER(台湾)と行っている。(STP34)

アルゴン国立研究所(ANL)は、水素貯蔵技術開発とは独立に評価する機能をDOEに提供するために、水素貯蔵材料が実タンクに応用された場合の特性評価、材料の欠点とその貯蔵システムへの影響評価、目標到達への改良ポイントを示すためのツール“MHtool”を開発している。聴衆から、同ツールは性能を高く見積もる傾向にあるようだとコメントがあった。

TIAXでは、DOE水素プログラムで開発されている車載用水素貯蔵システムのコスト評価を行っている。水素貯蔵システムまでのコストと性能は、既存のGREETやH2Aを用いて試算し、水素貯蔵システムの試算はシステムレベルのある設計(容器や反応器の構造等)を仮定して行っている。コストと性能に関する試算結果が得られるだけでなく、それらを左右する要素の影響の度合いを評価することが可能である。(ST20)

8. まとめ

DOEの水素・燃料電池プロジェクトのAnnual Merit Review Meetingは、この場での評価が、次年度の予算に影響するため、一種宣伝的な発表もある。しかし、米国らしい挑戦的な発表が多く見られ、興味深い発表も多かった。一方で、大規模な取り組みの割に目立ったブレークスルーは生まれていない印象を受けたが、閉塞感を感じやすい水素貯蔵材料研究において、多くの研究者を引き付け挑戦的な取り組みを盛り立てていることを評価すべきであろう。

化学的水素貯蔵では最近研究開発が拡大してきたためかNH₃BH₃や有機化合物を用いた水素貯蔵技術の研究開発に活気が見られた。現在は、新しい材料・反応についてアイデアを試している段階であり、それらのコスト・実用性に関する議論にこれからさらされることになると思われる。また、ケミカルハイドライドでは不可逆な系が

多いが、水素放出後の再生に関しては、依然解決の見通しは十分ではないようである。

一方、無機系水素貯蔵材料では、アミド/イミド系にDOE目標達成の期待が薄れ、また、アンモニア副生が避けられないことから米国では下火になりつつあり、一方で、複数の無機系水素貯蔵材料の複合系やアラン、ポロハイドライド等の新しい材料に重点が移りつつあった。しかしながら、可逆性を示し、100 程度で反応する新規な系は現れておらず、ほとんどが不可逆で反応温度が200~300 と高温である。コンビナトリアルケミストリーの適用による絨毯爆撃的探索も行われているが、広範囲な探索の割に従来材料を凌ぐ吸蔵量、可逆性、低反応温度の材料への到達は見えておらず、過去の歴史からの「相場観」の範囲内に留まっている。アラン (AlH_3) は、平衡圧が10³bar以上であるが可逆性が期待され、100 程度で水素を放出するが、現状ではその効率的かつ安価な製造が課題と思われる。

炭素系材料は、MOFと共に77Kの低温での吸着貯蔵への適用が中心であった。しかし、水素吸蔵量について、複数の機関で3wt.%弱の値が再現されたことは注目すべきである。MOFは、7wt.%を超える水素吸蔵量を低温で示すものもあるが、現状では評価は一定していない。

炭素系材料の評価に関する議論が基となった、独立した水素吸蔵量評価施設の設置は、水素吸蔵量の確認に貢献しつつあり、また、国際的にも協力関係を築きつつあるため、標準化の観点から注視する必要がある。

容器技術に関しては、アラネートを用いた容器、低温高压貯蔵容器及び異形高压容器のみであり、材料技術開発中心の傾向が続いている。

参考文献

1. www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/
2. www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/annual_review.html
講演番号は、上記URLに併記されていないため、
www.hydrogen.energy.gov/annual_review06_report.html中の
www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review06/40452-00_front_matter.pdf を参照のこと (Cover and Table of Contents)
3. www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review06/40452-04_hydrogen_storage.pdf