

総論 水素貯蔵材料の新領域と先端科学

西宮 伸幸

日本大学理工学部

101-8308 東京都千代田区神田駿河台1-8-14

Advanced Hydrogen Storage Materials and Leading Science

Nobuyuki NISHIMIYA

Nihon University

1-8-14 Kanda-Surugadai, Chiyoda-ku, Tokyo 101-8308

Researches and developments on hydrogen storage materials are turning to a new status of laying stress on basic science. Although many trials have been made with hydrogen storage materials classified to four categories, targets of DOE (U. S. Department of Energy) have not yet attained. Brief review on advanced materials with emphasis on new concepts leads to expectation of break through inspired by novel effluents out of leading big science.

Key words: hydrogen storage material, new concept, high technology, big science

1. 緒言

最近、水素貯蔵材料の研究が踊り場に来ているのではないかと、という感想を、研究者仲間の間でよく耳にするようになった。1997年にDillonらが単層カーボンナノチューブの水素容量を5-10 wt.%と見積った [1] あたりを契機として多様な水素固形化材料が研究されるようになり、活況を呈していた時期に比べると、現在は静かであるという印象らしい。また、これも最近、霞ヶ関で「バック・トゥー・ベーシック」という言い方をよく聞くようになった。文部科学省が言うのならともかくとして、経済産業省や内閣府からもこのフレーズが聞こえてくる。実用が少し遠のいたので基礎に戻り、力を貯める、と受け取る向きがあるかもしれない。

水素吸蔵合金の分野では、高圧気体を収容する容器に水素吸蔵合金を共存させる、水素のハイブリッド貯蔵という概念 [2] が脚光を浴びている。うがった見方をすると、これを新規な水素吸蔵合金が見つからないための苦肉の策と捉えるかもしれない。しかし、この概念は、例えば米国エネルギー省 (DOE) の「PTウィンドウ」 [3] を大きく拡大するものであり、材料開発の自由度を高めている。つまり、固体高分子形燃料電池で水素自動車を走らせる際、水

素貯蔵材料に許容される圧力-温度条件 (PTウィンドウ) が 1-10 atm、25-120°Cであったものが、最大 350 atm まで拡大されることになる。

また、筆者が進めている水素吸蔵合金のカプセル化による耐水性付与の研究 [4] にしても、決して新規材料開発から逃れるためのものではなく、良い材料が見つかったらそれを一気に実用に導くための事前準備であるという色彩が濃い。

水素の固形化技術は、いまや個々の材料の区分けを超え、複合化され、システム開発と融合され始めている、というのが筆者の私見である。今では実験的誤りが確認された、初期のカーボンナノファイバーの興奮に代表される喧騒が一段落し、本格的・革新的な研究開発が着実に領域を広げている、それが現時点の姿ではないだろうか。

以下、客観的なデータベースおよびDOEの公表論文 [3] に基づき、水素貯蔵材料の新しい息吹を俯瞰する。

2. SCOPUSに見る研究動向推移

Elsevier社のデータベースSCOPUSを用い、簡易な検索を行った結果を図1に示す。DOEの分類 [3] に従って水素貯蔵材料を先進金属水素化物 (Advanced metal hydrides)、

ケミカルハイドライド (Chemical hydrogen storage)、炭素および高表面積吸着材料 (Carbon-based and high surface area sorbent materials) ならびに新コンセプト材料 (New materials and concepts) の 4 分野に分け、水素貯蔵 (Hydrogen storage) との間で「アンド」をとって出版論文数の経年変化を調べたものである。「アンド」に用いた 4 分野それぞれのキーワードは、順に、Alloy、Carbon、Chemical hydride および New concept である。これらのキーワードが分野全体を代表しているかどうかについては詳細な検討が必要であるが、ここでは第一近似として各分野の趨勢を反映しているものと仮定して論を進める。

図 1 の第一の特徴は、全ての分類において 2006 年に右肩上がり傾向が途絶え論文数が減っていることである。冒頭に述べた「踊り場説」が当たっている可能性がある。第二の特徴は、Alloy および Carbon と比較して、Chemical hydride および New concept の増加の勾配 (2005 年まで) が大きいことである。論文数の絶対量はまだまだ少ないが、新領域に挑む研究が着実に増えていることが見て取れる。Carbon の分野は 2003 年に一時減少したが、その後 2005 年までの上昇の勾配は Alloy より急である。単純には解釈できないが、2003 年に DOE がグランドチャレンジ (Grand Challenge) をスタートさせたことが一つのプラス要因となっているだろう。

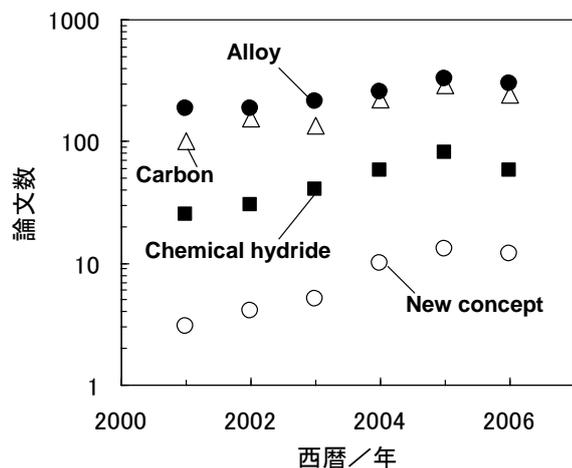


図 1. SCOPUS で見る水素貯蔵材料の分野別発表件数推移

3. DOE の水素貯蔵プロジェクトの現況

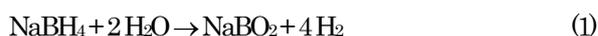
そのグランドチャレンジがプロジェクトの形になったものが、3つの COE (Center of Excellence) を中核とする水

素貯蔵プロジェクト (National Hydrogen Storage Project) である。材料分類別の現況 [3] を表 1 にまとめた。各々の材料に課せられた目標値の項目は十指に余るが、最難関項目は水素の wt.% であるため、表 1 ではその部分だけを抽出している。なお、水素の wt.% の目標値は、2007 年、2010 年、2015 年の 3 段階で設定されており、それぞれ 4.5%、6%、9% とされている。これらの値は材料ベースではなくシステムベースのものであり、上記の P-T ウィンドウの中で達成すべきものとされていることが注意点である。

表 1. DOE 水素貯蔵プロジェクトの材料の水素貯蔵性能

材料名	水素の wt.%		コメント
	材料	システム	
先進金属水素化物			
NaAlH ₄	5.5		実用条件では 3-4 wt.%
LiNH ₂	6.5		温度が高すぎる
LiBH ₄	>9		不安定化させてもなお高温
ケミカルハイドライド			
NaBH ₄		≈4	加水分解後の再生が困難
MgH ₂	≈11		加水分解後の再生が困難
デカリン	7.3		水が不要
N-エチルカルバゾール	5-7		同上
NH ₃ BH ₃	19.6		スカフォールドと複合させると 6 wt.%
アンモニア	17.6		輸送法として
AlH ₃	7-8		LiH との複合
炭素および高表面積吸着材料			
合金ドーピング SWNTs	2-3		純粋の SWNTs では室温でゼロ
有機 Sc フラレーン	≈9		理論予測
新コンセプト材料			

現段階でシステムとしての wt.% が公表されている系は、表 1 のとおり、ケミカルハイドライドとしての NaBH₄ のみである。その値はかろうじて 2007 年の目標値の近傍にある。下記の反応式



に従う水素放出反応を車上で行わせ、再生(水素の再充填)は別の場所で実施することが想定されている。水素放出反応に使う水を燃料電池から回収して獲得する工夫その他でwt.%はまだまだ高められる見込みだが、エネルギー的に有効な再生方法が見つかっていない点が問題視されている。

その他の系は全て材料ベースのwt.%が公表されているだけの段階であり、新コンセプト材料にいたってはその項目すら記載されていない。有機物およびナノ粒子を含む非ホウ素ベース材料 (Non-boron-based materials including organics and nanoparticles)、金属-有機骨格体 (Metal-organic frameworks) 等は、炭素および高表面積吸着材料のカテゴリーに列挙されているが、具体的数値は報告されていない(従って表1に加えていない)。3つのCOEは水素貯蔵材料の4分野のうち新コンセプト材料を除く3つの分野の各々のものに対応して設置されており、新コンセプト材料は、その発見が確実なものとなるまでは公表されない仕組みになっているようである。このプロジェクトでは基礎科学 (Basic Science) を重視することがうたわれており、幾つかの独立プロジェクト (Independent projects) も並立しているので、新コンセプト材料についてはいずれその方面からの報告が出てくるのが期待される。

表1でケミカルハイドライドに分類されている AlH_3 は理論水素量が10wt.%であるが、単体では分解温度が高すぎた。これを LiH と混合すると、分解開始温度が 120°C まで下がり、 175°C までに7-8wt.%の水素が放出される。問題はこれをP-Tウィンドウに入る温度まで下げること、および再生方法を見出すことである。この系ではシンクロトロン放射光によるX線回折実験や、欧州の核施設による中性子線回折実験が精力的に行われている [5,6]。先端科学の実験施設を駆使する基礎科学重視路線が具体的な材料で開花するかどうか、行く手に注目したい。

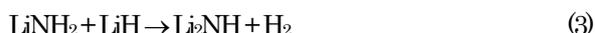
ほかに注目すべき点は、金属水素化物の中で多くの関心を集めてきた NaAlH_4 に対して、これはもはやDOEプログラムの焦点とはなり得ない、と言い切っている [3] 点にある。この水素化物は、



のように2段で分解し、(2a)の段階では 33°C 過ぎの温度で水素圧1atmに達して3.7wt.%の水素を放出し、続いて

110°C を過ぎたところで(2b)に従って1.8wt.%の水素を放出する。計5.5wt.%の水素放出が期待されるが、実用条件下では3-4wt.%の放出にとどまる上、その放出速度が自動車応用に対しては遅すぎ、さらに充填密度が理論密度の半分でしかないといった問題があるため、焦点から外された。しかし、私見では、不均化 (disproportionation) と再結合 (recombination) の繰り返しによって水素放出と水素吸蔵をサイクルさせる方法論自身には普遍性があると思われる。先端科学のメスが入ることを期待したい。

不均化-再結合系では下記の反応



も注目されている。6.5wt.%の水素貯蔵容量があるが温度が 285°C と高いのが欠点で、さらに副生成物として微量のアンモニアが放出水素に混じる問題も指摘されている。この分野の研究は日本およびシンガポールのグループが先行しているが、SatyapalらはDOEの研究状況を紹介するという立場に依拠したためか、それを引用していない [3]。

LiBH_4 は水素放出温度が高すぎるという欠点を有していたが、これを下記式

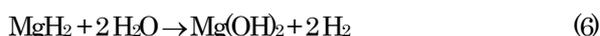


で表される不均化-再結合系へ組み入れて不安定化 (destabilization) させることにより、水素放出温度が 170°C まで下げられた。ナノエンジニアリングおよび触媒開発により、さらなる温度低下および反応速度改善がなされる見込みである。

ところで、ケミカルハイドライドと言えば、もともとは有機液体の水素化-脱水素化を用いた水素貯蔵の概念にあてはまる有機物を指しており、下記式



のデカリン-ナフタレン系が著名である。7.3wt.%の水素を放出させる際に 210°C という高温が必要な点が自動車応用上は問題であるが、水素放出に水を必要としない点がメリットとして挙げられている。これは、反応式(1)および下記式



のように、 NaBH_4 や MgH_2 などを加水分解して使用する態様をケミカルハイドライドの範疇に加えたことが背景にある。しかし、デカリン-ナフタレン系自身は水を不要とするために着想されたものではない。加水分解を前提とするケミカルハイドライドはいずれも再水素化が困難であることが指摘されている。放出される水素には水素化物由来のもの以外に水由来のものも多く含まれており、水素化物は水を還元するほどの強力な作用を及ぼしている。再生困難であることは直観的に理解されよう。なお、デカリン-ナフタレン系では日本のグループのプライオリティが認識されており、文献[7]が引用されている。DOEプロジェクトの中では、197℃でサイクリングできるとしてN-エチルカルバゾールが重要視されている。

固体の NH_3BH_3 もケミカルハイドライドとして注目されており、スカフォールド(scaffold)とよばれるメソ細孔性シリカの細孔に充填して複合化させると、80℃で6wt.%の水素が放出されるまでに水素放出が促進される。ただし、この場合も再水素化が問題となる。

炭素および高表面積吸着材料の分野では、単層カーボンナノチューブ(SWNTs)の合金ドーブおよびフラーレンの有機金属修飾(理論予測)に象徴的な関心が集まっている。純粋なSWNTsへの水素吸着が室温では実質的にゼロであることが前者の背景にあり、水素貯蔵材料として報告された系でも水素吸着の実体が不明確であることが後者の背景にある。筆者らもY-Ni修飾SWNTsによる水素吸着を確認しているが[8,9]、固体材料のどのサイトにどのような量的関係で水素が吸着しているのか、解明しきれていない。そこで、いきおいフラーレンの有機スカンジウム(Sc)修飾に代表される理論予測物質にスポットライトが当たることになるが、実験的に評価する以前に合成がまだなされていないという問題が横たわっている。しかし、これらの関心は材料分類の枠を超えて多岐に広がりつつあり、種々の具体的な材料提案を引き出す刺激となっている。

前述したように、DOEプロジェクトの中では基礎科学が重視されており、大型機器による高度な解析のほか、物質設計理論の大規模化も進行中である。ここに紹介した材料上の問題点が革命的に解決される日が突然やってくる可能性が秘められている。

4. むすび

新規コンセプトについて着想段階で発表する人は基本

的にいないはずだが、欧米のワークショップや小規模の研究會に参加すると、斬新なアイデアを惜しげもなく披瀝する人に出くわすことがある。その中には、「物理吸着と化学吸着の中間の状態の水素」などという前提を置き、有望な材料を熱く提言するような危険な人物も含まれているが、これは、DOEの目標値があまりにも高すぎるため、アカデミックな領域を超えた前衛へ踏み込んだ人が大勢いるためではないかと思う。

SCOPUSで調べた新規コンセプトの中には、金属-有機骨格体、不安定化金属水素化物など、上述したもののほかに、過水素化物(perhydride)[10]といった目新しいものも散見される。これは、 VH_{12} 、 TiH_{12} などが安定に存在し得るという理論予測[11]に準拠しつつさらに概念を拡張したものであり、中心金属と水素との結合は原子、分子の形にとどまらず、クラスターもあり得るという。過去の理論計算を引用しつつ、 H_{15}^+ 、 H_{16} 、 $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2)_{10}$ などの存在を前提とし、これらのものを真空中(理論計算環境)から現実の担体に載せる試みを提示している。ただ、理論は予測をとらなまってこそ本物と信ずる筆者ではあるが、とにかく先と言うだけでプライオリティが生じると考えて未検証の新概念を論文化しているとすれば危険なことである。

もちろん、小規模研究集會でブレイクスルーの芽が出てくる可能性を否定しているわけではなく、むしろそこに期待して自らも積極的に顔を出すようにしている。例えば、本年3月にドイツのコンスタンツ大学のGantförがオーストリアで開催したクラスター物理学者の研究集會の主題は、「クラスターが水素と出会う」(“Cluster meets hydrogen”)というものであった。そこでは、スーパーコンピューター、自由電子レーザー施設、高速イオン工学施設等を駆使する研究者たちが昼夜を問わず水素との接点を話題にしていた。とくに、水素貯蔵へ進出しようという熱気が充満していたのが印象的で、研究のマネジメントを専門とする人ならば、高度科学を研究者ごと居ぬきで獲得したくなるだろうと感じた。

DOEプロジェクトの中で基礎科学が重視され、欧州でも研究者間に基礎科学重視が通奏低音として鳴り続けている今、わが国の水素研究も大型先端科学や大規模理論を避けて通ることはできない。本特集ではその中心的な話題が厳選して掲載されている。これが水素貯蔵材料の新領域展開にはずみがつく一助となることを願うものである。

参考文献

1. A. C. Dillon, K. M. Jones, T. A. Bekkedahl, C. H. Kiang, D. S. Bethune and M. J. Heben; *Nature*, **386**, 377 (1997)
2. 広瀬雄彦, 小林信夫, 森大五郎; 水素エネルギーシステム, **30**, 45 (2005)
3. S. Satyapal, J. Petrovic, C. Read, G. Thomas and G. Ordaz; *Catalysis Today*, **120**, 246-256 (2007)
4. 西宮伸幸; *ケミカルエンジニアリング*, **52**, 274-280 (2007)
5. H. W. Brinks, W. Langley, C. M. Jensen, J. Graetz, J. J. Reilly and B. C. Hauback; *J. Alloys and Compounds*, **433**, 180-183 (2007)
6. H. W. Brinks, C. Brown, C. M. Jensen, J. Graetz, J. J. Reilly and B. C. Hauback; *J. Alloys and Compounds*, **441**, 364-367 (2007)
7. S. Hodoshima, H. Arai and Y. Saito; *Int. J. Hydrogen Energy*, **28**, 197-204 (2003)
8. N. Nishimiya, K. Ishigaki, H. Takikawa, M. Ikeda, Y. Hibi, T. Sakakibara, A. Matsumoto and K. Tsutsumi; *J. Alloys and Comp.*, **339**, 275-282 (2002)
9. 西宮伸幸, 石垣幸一, 蛭名武雄, 滝川浩史, 日比美彦, 榊原建樹; *炭素*, No. 210, 199-204 (2003)
10. S. Shi and J.-Y. Hwang; *Int. J. Hydrogen Energy*, **32**, 224-228 (2007)
11. L. Gagliardi and P. Pyykkö; *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 15014-15015 (2004)