

研究室紹介

(独) 産業技術総合研究所 ユビ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

栗山信宏

(独) 産業技術総合研究所関西センター

〒563-8577 大阪府池田市緑丘1-8-31

The New Energy Carrier Research Group (Research Institute for Ubiquitous Energy Devices in National Institute of Advanced Industrial Science and Technology) has promoted the research and development on hydrogen storage materials, hydrogen production ammonia-borane direct fuel cell, and their related fields, for example, catalyst, molecular-metal cluster interaction and nano-structured materials.. We intend to develop novel energy media including hydrogen and technologies for their utilization in order to improve convenience and performance of portable electric appliances and automobiles.

1. 概要

ポータブル機器や移動体など使いやすさ・持ち運びやすさが重要となる機器には、より軽量で小型のエネルギー源を開発する必要があります。そのため、産業技術総合研究所ユビキタスエネルギー研究部門では、燃料電池や二次電池の研究開発が行われています。特に燃料電池では、燃料電池そのものの性能に加えて、燃料として何を供給するか、また、その燃料をいかに安全に高密度に貯蔵するかも実用化に大きく影響してきます。そこで、新エネルギー媒体研究グループでは、燃料電池を利用した機器の利便性を向上させるために、燃料電池に供給される水素やその他の還元剤の貯蔵・利用についての研究開発を行っています。

「新エネルギー媒体」とはなじみのない言葉ですが、使いやすくエネルギー密度の高い物質を、その利用法も考えながら世に出していきたいとの気持ちをこめた名称です。

新エネルギー媒体研究グループは、大阪工業技術試験所・大阪工業技術研究所の時代からの水素吸蔵合金の技術をベースに2003年に発足しました。その後、触媒や炭素の研究者も加わり、水素貯蔵材料だけではなく、触媒や燃料電池、これらの基礎となる反応機構の研究を行っています。現在、当グループは、職員9名、博士研究員7名、契約職員8名、外来研究員2名、学生7名(神戸大、関西大)で構成されています。

2. 研究内容

2.1 水素貯蔵技術

水素貯蔵技術に関しては、2002年に鋼管ドラム(株)及び日本鋼管(株)(現JFEコンテナ(株)及びJFEスチール(株))と共同で水素吸蔵合金と数百MPaの軽量高圧容器を組み合わせた「ハイブリッド水素貯蔵容器」の概念を発表しました。これは、水素吸蔵合金の高い体積水素密度を生かして、圧縮水素貯蔵における体積水素密度が低い問題を解決しようとするものです。この発表とは独立してほぼ同時に、同様な概念がトヨタ自動車(株)において実証され、水素貯蔵材料を車載用水素貯蔵容器に効果的に適用できる概念として注目されています。

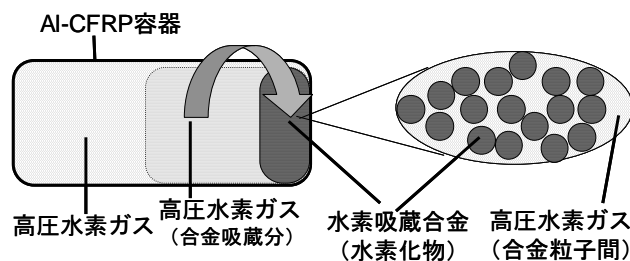


図1. ハイブリッド水素貯蔵容器の概念図

高圧水素ガスの一部をより高密度な水素化物にすることにより、同じ体積でさらに多くの水素ガスの貯蔵を可能にする。低圧貯蔵では「死容量」であった合金粒子間も「貯蔵スペース」となる。

このハイブリッド水素貯蔵容器の実用化には、合金ベッドと熱交換器をどのように軽量高压容器の中に設置するかというエンジニアリング上の課題とともに、高い体積水素密度を有する水素吸蔵合金の開発が課題です。これまでの水素吸蔵合金の研究では、35MPaレベルの圧力での平衡圧データは少ないため、高压水素化合物に関する経験を有するポーランド科学アカデミー物理化学研究所のFilipek教授とともに1GPaレベルの水素圧下での水素化合物探索と100MPaレベルの圧力-組成等温線の評価に挑戦しています。この研究は、NEDOにおいて実施されている水素安全利用等基盤技術開発(以下、水素安全利用と省略)における国際共同研究において推進しています。その他、合金に関しては、水素安全利用における「マグネシウム系超積層水素吸蔵合金の研究開発」(委託先(株)イムラ材料開発研究所)に協力して、Mg-Cu系及びMg-Pd系超積層材料の構造と反応機構をTEMによる微細構造観察と放射光での構造解析によって明らかにしてきました。

無機錯体系材料では、 NaAlH_4 について、水素吸放出反応の「触媒」として添加される TiCl_3 と NaAlH_4 が1:6の割合で反応することを明らかにしました。その割合での反応物を NaAlH_4 に加えることにより、これまでの NaAlH_4 の水素吸蔵量の最高値である4.8wt%を得ています。

加水分解反応等の無機系水素化合物の不可逆な分解によって水素を得る方法も、高密度かつ安全に水素を貯蔵できる点でポータブル用燃料電池の水素源として優位性が期待されます。当グループでは、米国等で熱分解による水素放出が検討されているアンモニアボラン(NH_3BH_3)について加水分解反応による水素発生を検討しています。

NH_3BH_3 は、水に溶けてほぼ中性を示し、 CO_2 を遮断すれば数ヶ月以上の長期間安定です。この水溶液をPt触媒に触れさせると、2~3分のうちに完全分解されて水素が発生することを見出しました。これは、 NH_3BH_3 溶液の供給制御で燃料電池への水素供給速度を容易に制御できることを意味しています。最近、Ni等の安価な遷移金属触媒によっても、貴金属触媒と同等の水素発生速度を実現しています。さらに、最近ではNaOH水溶液中で電気化学的に NH_3BH_3 を酸化可能であることを見出し、直接アンモニアボラン燃料電池(DABFC)の研究を進めています。

国立研究所の役割として、中立な立場での信頼性のある情報の提供も、新しい技術・知見の社会への提供とともに重要です。2000年前後にカーボンナノチューブの水素吸蔵の有無が議論になりましたが、当グループでは体積法に

よる精密な水素吸蔵量評価技術を確立し、WE-NET計画第II期での炭素系材料の水素吸蔵量評価に貢献しました。

また、水素貯蔵材料の実用化のためには、水素吸蔵量だけではなく、耐久性や安全性も評価する必要があります。WE-NET第II期計画で開発された水素吸蔵合金、及び、水素安全利用において研究開発が進められているアミド系材料等の無機錯体系水素貯蔵材料に対する、200~1000サイクルレベルの耐久性評価を行っています。耐久性評価は地味な仕事ですが、基礎的に興味深い現象にも出会います。現在、昇温脱離スペクトルと吸着状態に関する理論計算によって、水素吸蔵合金の被毒原因として重要なCO分子の希土類系 AB_5 合金及びTi-Cr-V系bcc合金等表面への吸着状態を検討しています。

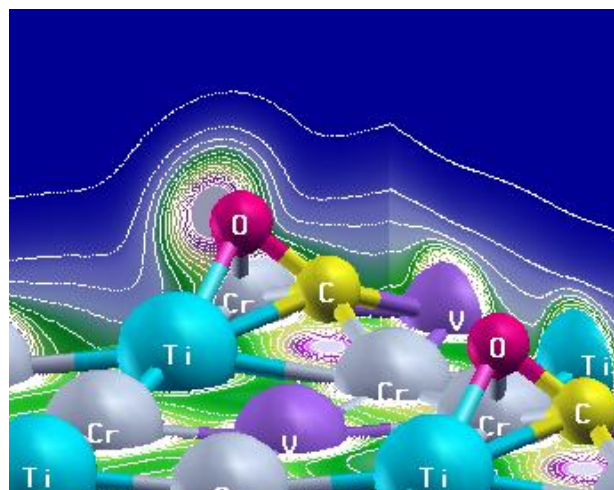


図2. 第一原理計算により導出された模擬合金 $\text{Ti}_6\text{Cr}_8\text{V}_2$ 表面におけるCOの最安定状態

無機錯体系水素貯蔵材料の危険物安全性及び生体安全性については、水素安全利用関係の開発材料に関する試験を外部機関において行う際の調整と結果の取りまとめを行っています。また、IEA水素実施協定タスク22における水素貯蔵材料の安全性評価プロジェクトに対しても情報交換及び試験試料の提供を行っています。

2.2 触媒技術及びナノ材料

当グループでは、多数の組成及び条件について効率的に各種反応用触媒の合成と特性評価を行うコンビナトリアルケミストリーの技術に取り組んできました。これに基づいて、水素安全利用における「膜分離法およびプレート型コンパクトリアクターを用いた水素ステーション用改質システムの開発」(委託先(株)ルネサンス・エナジー・

リサーチ)において、シフト反応触媒の探索を分担してきました。現在、160°Cでのシフト反応に使用可能な触媒を見出し、耐熱性を向上させたCO₂分離膜とのシステム化に供されています。また、直接水素には関係しませんが、硫黄分の多い燃料を使用するディーゼルエンジンの排ガス処理に必要な耐硫黄性ペロブスカイト脱硝触媒の開発を環境省「粗悪燃料を用いる船用および固定発生源からの大気汚染物質除去」において、三菱重工業(株)との共同研究として行っています。

また、触媒反応に関する基礎研究として、金属原子とCOやNO₂等の小分子との相互作用の研究をしています。極低温のアルゴンマトリクスに金属原子とCOやNO₂等の小分子を固定し、昇温過程で生じる金属原子と小分子のクラスタの構造を、赤外分光と理論計算によって決定しています。水素吸蔵合金上でのCOの状態と一致する結果も得られており、金属表面を含む様々な金属原子-小分子相互作用の検討に有効であると期待しています。

この他、フラーレン誘導体によるPEFC用電極のPt担持量の低減、電気二重層キャパシタ用ナノ構造体、ガス吸着や触媒担体等として揃ったナノ細孔の効果が期待されるMOF (Metal Organic Framework) の合成と機能についても、今後のナノ材料の触媒技術や電極材料に適用を期待して研究を進めています。

3. まとめ

上記の研究は、当グループだけで行っているものは少なく、ユビキタスエネルギー研究部門で超高压合成によって新規水素化物の合成を行っている電池システム研究グループ(境グループ長)と無機系水素貯蔵材料について議論を行っているほか、TEMや計算科学、PEFC、二次電池のグループと連携して行っているものが多くあります。水素を含む新しいエネルギー媒体について考える際には、様々な利用法や研究手法を適用する必要があるためです。研究対象物質だけでなく、研究者自身も「媒体」となって、より便利なエネルギー媒体を世の中に出すことを目指したいと思います。