

燃料電池自動車用水素貯蔵技術の現状と将来展望

小島由継

広島大学 先進機能物質研究センター
(広島大学 水素プロジェクト研究センター)

〒739-8530 広島県東広島市鏡山 1-3-1

Yoshitsugu Kojima

Institute for Advanced Materials Research, Hiroshima University

(Hydrogen Project Research Center, Hiroshima University)

1-3-1, Kagamiyama, Higashi-Hiroshima, Hiroshima 739-8530, Japan

E-mail: kojimay@hiroshima-u.ac.jp

The fuel tanks for the fuel cell vehicles (FCVs) are large compared to those for gasoline vehicles. It is the biggest hurdle to FCVs and the downsizing is required for a new hydrogen storage system. Hydrogen can be stored in many different forms as compressed or liquefied hydrogen, or hydrogen storage materials. In this paper, I reviewed hydrogen storage properties of hydrogen-absorbing alloys with high dissociation pressure, light weight non-metallic hydrogen storage materials and carbon materials.

Key words: hydrogen storage, fuel cell vehicle, hydrogen-absorbing alloy, non-metallic hydrogen storage material, carbon material

1. はじめに

地球環境問題とエネルギーの安定供給・確保の問題を解決して持続的経済成長を達成するために、遅くとも22世紀には水素エネルギー社会が到来するものと考えられている。水素の動力へのエネルギー変換システムとしてエンジン（内燃機関）や燃料電池がある。燃料電池の電気エネルギーに変換できる理論効率は83%である。一方、熱エネルギーから機械エネルギーに変換される際にはカルノーサイクルの制約を受けるため、エネルギーの変換効率は最大でも40%程度である。このように燃料電池の電気エネルギー変換効率はエンジンに比べ高いために、クリーンで燃費に優れた燃料電池自動車の開発が進められている。燃料電池自動車の普及に関しては、2015年が普及元年と位置付けられ、2030年には大量生産体制に入ると予測されている[1]。これに先立ち、2002年12月2日に、限定的ではあるが、35 MPaの高圧水素タンクが使用された燃料電池自動車（FCHV）がリース販売された。2008年現在の35 MPaの高圧水素タンクを利用した

燃料電池自動車の走行距離は600 km以上（航続距離：620 km）であるものの [2]、タンク容量は171 Lと既存の自動車の燃料タンクに比べ大きいことが問題である。2007年には水素充填圧を35 MPaから70 MPaに上げることで大阪、東京間の無充填走行（航続距離：780 km）が可能となったが [3]、タンクサイズは依然大きく、既存の自動車の燃料タンク並みのコンパクト化が望まれている。また、高圧タンクに使用されている炭素繊維の高コストも問題であり、今後水素貯蔵タンクの低コスト化も要求されている。

燃料電池自動車の現状の車両効率では、600 kmを移動するのに5 kg以上の水素が必要となる [4]。水素は液化することにより約1/800の体積となるので、液体水素化はコンパクトな貯蔵法である。液体水素の密度が0.0708 g/cm³であることより、水素5 kgを貯蔵するために必要なタンク内容積は71 Lと計算される。ところが、貯蔵容器からの水素の蒸発（ボイルオフ；90 kgの車載容器では2~4%/日）が問題で [5]、これを解決するために常温付近で作動する水素貯蔵物質の創製と材料開発の研究が進

められている。

水素貯蔵材料としての要求特性としては、以下のよう
な項目が挙げられる。

1. 有効水素量 (放出圧力 0.1 MPa 以上の重量水素密度
あるいは体積水素密度) が多いこと。
2. 生成熱の絶対値が小さいこと。
3. 初期活性化が容易であること。
4. 水素の吸蔵放出速度が速いこと。
5. 耐久性に優れていること。
6. 安全であること。
7. 材料が安価であること。

本稿では著者らの研究成果を中心に、3 種類の水素貯蔵
物質 (高解離圧水素吸蔵合金、無機系物質、炭素系物質)
について紹介する。

2. 高解離圧水素吸蔵合金

水素吸蔵合金は、可逆的に多量の水素を吸蔵・放出す
ることができる。その水素吸蔵プロセスは、まず水素分
子 H_2 が金属表面で解離して原子状態となり、続いて合金
内に浸入 (拡散) して結晶格子中で安定化すると考えら
れている。逆に、2 個の水素原子 H は放出プロセスで H_2
として再結合する。気体水素分子から水素化物の形成の
熱力学は圧力-組成等温線 (PCT 曲線) で表現され、こ
のときの解離圧は温度に依存し、エンタルピー変化 (生
成熱) ΔH とエントロピー変化 ΔS に関する。 ΔS は水
素ガスから固体水素への変化に対応するので、金属-水
素システムでは大体 $130 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ であり [6]、これは気
体水素の絶対エントロピーに近い値である。また、生成
熱は金属-水素結合の安定性の指標となり、298 K での
水素分子への解離圧を 0.1 MPa とするには、 ΔH は -39
 kJ/molH_2 になる。水素吸蔵合金の最大の利点は、体積水
素密度が液体水素よりも大きいことである。

BCC 合金 (Ti-Cr-V: $Ti_{0.22}Cr_{0.39}V_{0.39}$) を用いた低圧型
水素吸蔵合金タンクが開発され、燃料電池自動車に使用
された [7]。ところが、低圧型水素吸蔵合金タンクは 300
kg と重いことに加え、水素の充填時間が 1 時間と長く、
低温時や負荷変動時での水素放出は困難であった。また、
水素搭載量 (3.5 kg) も高圧水素タンク (3 kg) と同程度
であった。一方、高圧水素タンクには内部に貯蔵材料が
存在しないため軽量であるという利点があるが、体積水
素密度が小さく、車載タンクという限られたスペースで

の搭載水素量には限界がある。

複合系を用いた水素貯蔵法 (ハイブリッド化) により、
水素吸蔵合金のもつ様々な課題 (重量密度の低さ、低温
での水素放出の困難さ、制御性の悪さ等) を克服でき、
高圧水素タンクに比べ体積水素密度 1.6 倍の可能性が見
出された。また、高解離圧水素吸蔵合金として、低温で
も水素の吸蔵・放出が可能な Ti-Cr-Mn 系合金が開発さ
れた [8]。

Ti-Cr-Mn 系合金のうち $Ti_xCr_{2-y}Mn_y$ ($x \approx 1.1$,
 $1.08 \leq x \leq 1.16$, $y \approx 1.0$, $0.96 \leq y \leq 1.08$) は常温で六方晶系
 $MgZn_2$ 型 (C14 型) 構造を有し、室温、33 MPa で水素
加圧すると容易に活性化する。 $Ti_{1.16}Cr_{0.92}Mn_{1.08}-H$ 系の
296 K と 233 K での PCT 曲線を図 1 に示す [8]。
 $Ti_{1.16}Cr_{0.92}Mn_{1.08}$ は 33 MPa、296 K で 2 mass% の水素
を吸蔵し、圧力を下げると水素を放出して、0.1 MPa ま
でに放出される水素量 (有効水素量) は 1.8 mass% (11
 $\text{kgH}_2/100 \text{ L}$) となる。また、233 K においても 1.6 mass%
の有効水素量を示すことから、この材料を用いることで
低温始動性良好なシステム構築が可能と示唆される。

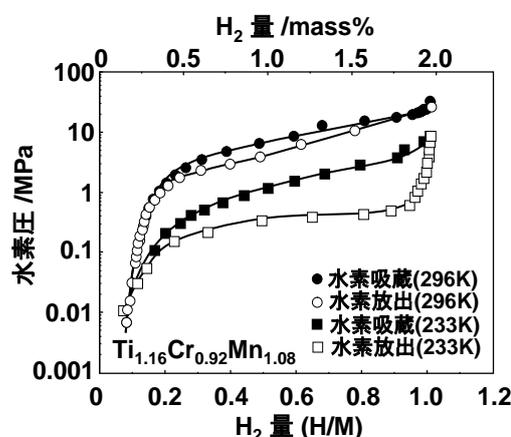


図 1. $Ti_{1.16}Cr_{0.92}Mn_{1.08}-H$ 系の水素圧-組成等温線

高解離圧合金 ($Ti_{1.1}CrMn$: $Ti_{1.08}Cr_{1.04}Mn_{0.96}$,
 $Ti_{0.36}Cr_{0.32}Mn_{0.32}$) と従来の BCC 合金 (Ti-Cr-V:
 $Ti_{0.22}Cr_{0.39}V_{0.39}$) の特性比較を表 1 に示す。

$Ti_{1.1}CrMn$ の水素化物生成熱は $-22 \text{ kJ}/\text{molH}_2$ であり、そ
の大きさは Ti-Cr-V ($-34 \text{ kJ}/\text{molH}_2$) や $LaNi_5$ (-30
 kJ/molH_2) の場合に比べて小さい。従って、 $Ti_{1.1}CrMn$
を用いたシステム中に設置する熱交換器は、従来の水素
吸蔵合金に比べコンパクトにできる。 $Ti_{1.1}CrMn$ の 296 K
での水素吸蔵速度は速く、33 MPa で水素加圧すると 60
秒以内に 1.8 mass% の水素を吸蔵する。また、系の圧力

表 1. $Ti_{1.08}Cr_{1.04}Mn_{0.96}$ と Ti-Cr-V の特性比較

特性	$Ti_{1.1}CrMn$	Ti-Cr-V
有効水素量 /mass% (33MPa-0.1MPa, 296K)	1.8	2.2
水素吸蔵量 /mass% (33MPa-0.1MPa, 296K, 5min)	1.8	1.6
水素放出量 /mass% (33MPa-0.1MPa, 296K, 5min)	1.8	0.4
有効水素量 /mass% (9MPa-0.1MPa, 233K)	1.6	0
解離圧 /MPa (296K)	11	0.3
生成熱 /kJ/molH ₂	-22	-34
有効水素量/初期有効水素量/% (296K, 20サイクル)	100 (94)*	82

*1000サイクル

を大気圧に下げると、5分で100%の水素を放出する。更に、この開発合金は吸蔵・放出速度において、圧縮水素と同等であるほか、吸蔵・放出のサイクル特性も良好で、1,000サイクル後の有効水素量の維持率は94%となる。このように、 $Ti_{1.1}CrMn$ は従来合金に比べ種々の特性に優れるため、この合金を用いた高圧型水素吸蔵合金タンクが開発された [7]。耐圧 35 MPa の高圧タンクは、内部に $Ti_{1.1}CrM$ と熱交換器モジュールを内蔵し、外部は分割構造アルミライナーの上から炭素繊維強化プラスチック (CFRP : Carbon Fiber Reinforced Plastics) で補強されている。高圧型水素吸蔵合金タンクは、高圧水素タンクに匹敵する水素充填・放出特性を有する。タンク内の合金空隙部に充填された圧縮水素も含め、同体積の圧縮水素タンク比 2 倍以上の水素搭載量 (利用可能水素 最大 7.3 kg、タンク外容積 180 L) を実現し、その上、充填・放出性能や制御性など車載システムとしての操作性においても高圧水素タンクと同等の価値を実現している。一方で、重量が高圧水素タンクの 100 kg から 420 kg (うち、合金が占める重量が 300 kg) に増加する。水素 5 kg を貯蔵する場合、体積 120 L、重量 290 kg (同 210 kg) となる。体積を 180 L とすると、タンク重量は 230 kg 程度 (同 110 kg) に減少する。高圧型水素吸蔵合金タンクの高容量化のために、高解離圧を有する Ti-Cr-V-Mo 系 BCC 合金の適用が検討されている [9]。この合金の有効水素量は 353 K で 2.5 mass% を示し、タンクシステムとして重量低減やコンパクト化 (5 kgH₂/250 kg, 5 kgH₂/94 L) が示唆されるものの高圧水素タンク [7] に比べ依然重く、軽量化 (合金の水素吸蔵量の 3~4 mass% への向上) が課題である。また、高圧タンクに使用している炭素繊維の高コストも問題である。そのため、炭素繊維を使用

せず、15~20 MPa で水素貯蔵できるマルチシリンダー型高解離圧水素吸蔵合金タンク (図 2) が開発されている (水素 5 kg/99 L タンク) [10]。

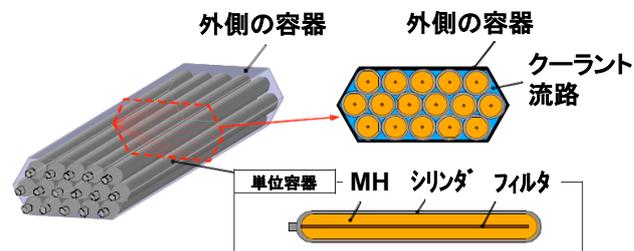


図 2. マルチシリンダー型高解離圧水素吸蔵合金タンク

3. 無機系物質

無機系物質には軽金属-水素二元系水素化物 (NaH, LiH, CaH₂, MgH₂ など) と錯体水素化合物 (LiAlH₄, NaAlH₄, LiBH₄, NaBH₄ など) がある。錯体水素化合物とは複数の元素との共有結合、配位結合やイオン結合によって水素を貯蔵する物質である。図 3 には一例としてアルミニウム系水素化物 (別名アラネート) の結晶構造を示す [11]。アラネートとは、四面体構造を有する陰イオン錯体 AlH₄⁻あるいは八面体構造を有する AlH₆⁻と陽イオンがー組となって塩を形成したものである。ここで、AlH₄⁻及び AlH₆⁻における Al-H は等価である。その他、アンモニア (NH₃)、アンモニアボラン (NH₃BH₃) や水素化アルミニウム (AlH₃) のような分子性の無機系物質も知られている。

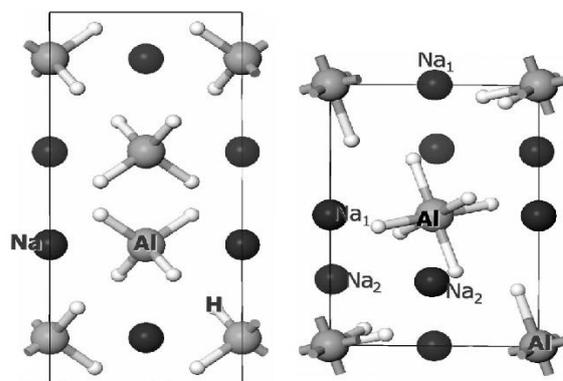
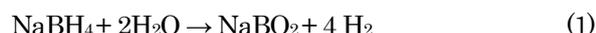


図 3. NaAlH₄ (左) と Na₃AlH₆ (右) の結晶構造

一般に、無機系物質の質量水素密度は合金に比べ高い(4~20 mass%)ことが特長である。これらの水素化物から水素を放出させる方法としては、加水分解と熱分解がある。以下に、それぞれの方法について説明する。

3.1 加水分解

NaH、LiH、CaH₂、LiAlH₄とNaAlH₄は水との反応性が高いため、取り扱いが困難である。一方、MgH₂ [12]、LiBH₄ [13,14]、NaBH₄ [15-17] は水との反応性が低いため、比較的安定で扱い易い。中でもNaBH₄は水素発生量が多く、一般的な天然資源から合成できる。そのため、この化合物を用いた水素発生の研究が行われてきた [15-17]。この化合物から水素を発生させるための反応式を(1)に示す。



発生水素量は最大 21.3 mass% (NaBH₄ 当たり)、10.9 mass% (NaBH₄+2H₂O 当たり) である。反応を促進させるため種々の触媒が検討された結果、Pt 担持 LiCoO₂ (Pt-LiCoO₂) はLiCoO₂ 上でPt ナノ粒子が分散し、高い触媒活性を示すことが見出された [16, 17]。この触媒を用いた場合、副生成物はNaBO₂·2H₂O となり、発生水素量は10.9 mass%から7.3 mass%に減少する。閉じた容器中で、触媒添加NaBH₄ 1 mol と水 2 mol を反応させると(1)式に従って反応が進行し、重量水素密度は9.0 mass%、体積水素密度は10 kgH₂/100 Lにまで向上する。このときの水素収率は約100%である [18]。

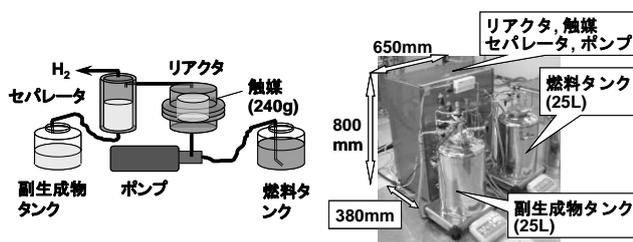
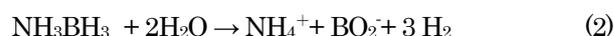


図4. 水素発生システムの模式図と外観

Pt-LiCoO₂を用いた10 kWスケールの水素発生システムが試作された(図4) [19]。このシステムには、Pt-LiCoO₂触媒240 gが担持されたハニカムが使用されている。システムの重量貯蔵密度は1.3 mass%、体積貯蔵

密度は0.5 kg/100 Lである。燃料タンク、副生成物タンクのサイズを25 L、12 kg から125 L、60 kgへ増大させると、貯蔵密度は2 mass%、1.5 kgH₂/100 Lに向上する。ここでの体積貯蔵密度は、30 MPaの高圧水素タンクと同程度である(体積/内容積=1.3と仮定)。システムの改良や高圧水素との併用により、水素密度はさらに向上することが期待できる。一方で、使用済み燃料であるNaBO₂の再水素化が最大の課題である。NaBO₂からNaBH₄へ戻す方法として、MgH₂やMg₂Siと水素による還元が提案されてきた [20]。これらの反応で生成するMgOを還元してMgH₂に戻すためには、1,800 K以上の高温が必要となり [20]、エネルギー効率は低下する。そのため、このシステムは燃料電池無停電電源装置(FCUPS)や非常用電源としての応用が考えられる。

NaBH₄を水中で保存するために、NaOH等のアルカリを加えて安定化させている [19]。一方、NH₃BH₃はNaBH₄に比べ水中において安定で、安全性が高く、水素含有量も19.6 mass%と十分多い。そこで、NH₃BH₃の加水分解による水素発生の研究が行われている [21]。



この場合も、加水分解を進行させるためには貴金属触媒を要する。また、反応後に生成する副生成物の低エネルギー投入による再生も課題である。

3.2 熱分解

3.2.1 NaAlH₄

無機系物質ではイオン結合、共有結合や配位結合によって金属原子が水素と結合しているため、水素吸蔵・放出反応速度が遅いことが問題であった。Bogdanovićらは1997年、NaAlH₄に対してエーテル中でTiCl₃やTi(OBu)₄をドーピングすることにより反応速度が改善され、水素貯蔵材料として利用できることを示した [有効水素量: 5.5 mass%, 7 kgH₂/100 L、生成熱: -37 kJ/molH₂ (NaAlH₄ ↔ 1/3Na₃AlH₆ + 2/3Al + H₂), -47 kJ/molH₂ (1/3Na₃AlH₆ + 2/3Al ↔ NaH + Al + 1/2H₂)] [22, 23]。その後、米国を中心として活発に研究が行われてきたが、米国DOE (Department of Energy)の目標(2010年までに6 mass%、45 kgH₂/m³の密度を有する水素貯蔵タンク用の材料を開発)を理論的に達成しないため、研究開発の勢いは低下している。

3.2.2 Mg系ナノ複合物質

マグネシウム (Mg) は水素吸蔵量が 7.6 mass% と多いものの、水素化物の形成速度は非常に遅く、室温ではほとんど水素を吸蔵しない。ミリングによって Ni を MgH₂ 中に分散することで水素の吸蔵・放出速度は大きく改良される。Ni ナノ粒子 (6 nm, 2 mass%) を分散させた Mg 系ナノ複合物質は、9 MPa、室温 (296 K)、6 時間で 5.0 mass% (7 kgH₂/100 L)、70 時間後 6.5 mass% の水素を吸蔵した [24]。

Mg に遷移金属酸化物を加えることにより、その水素吸蔵・放出速度が向上することが報告されている [25]。なかでも Nb₂O₅ を MgH₂ 中にナノレベルで分散させたナノ複合物質の水素吸蔵速度は著しく向上し、1MPa の室温下において、15 秒で約 4.5 mass% の水素を吸蔵した (図 5) [26]。また、水素放出温度は約 200 K 低温化した (図 5)。Nb₂O₅ を分散させることで水素放出の活性化エネルギーが低下し、放出速度が向上したためと考えられた。X 線吸収スペクトル (XAS) によれば、水素放出後、Nb₂O₅ は NbO に還元されており、これが水素分子の解離触媒として作用しているものと示唆された [27]。ミリングによって結晶子を微細化させた Mg では水素原子の拡散経路長が短くなり、また、ナノ触媒の効果として活性化エネルギーが低下し、頻度因子が増加する。さらに、高い水素圧をかけることで Mg に担持させた触媒表面に化学吸着する水素原子数が増加した結果として、水素吸蔵速度は改良されたと考えられる。一方、Mg 系ナノ複合物質の生成熱 (-76 kJ/molH₂) は Mg と一致し、熱力学的な特性変化は無かった。

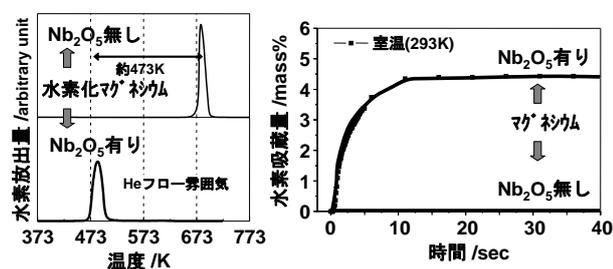


図 5. 水素放出・吸蔵量の時間変化

3.2.3 M-N-H 系

Chen らは、窒化リチウム (Li₃N) が高温 (468~528 K) で水素を吸蔵すると報告した (Li₃N + 2H₂ ↔ Li₂NH + LiH + H₂ ↔ LiNH₂ + 2LiH、有効水素量 5.2%, 5.1 kgH₂/100 L) [28]。この発表に刺激されて、窒化物系水

素貯蔵材料の研究が活発化した。Li₃N は室温、1 MPa でも水素を貯蔵し、安定な水素化物を生成することが示唆された [29]。Li-N-H (LiNH₂ + LiH ↔ Li₂NH + H₂) 系は高温 (468~673 K) で水素を可逆的に吸蔵・放出する (有効水素量 6.5 mass%, 6.8 kgH₂/100 L) もの、生成熱 (Li₂NH の水素化反応によって、LiNH₂ と LiH が生成する場合の生成熱) が -66~-67 kJ/molH₂ と大きく、水素放出のために高温を要することが問題として指摘された [28, 30, 31]。Li-N-H 系に関しては、Li に比べ電気陰性度の大きな Mg で Li の一部置換することで不安定化された 3 種類の Li-Mg-N-H 系 [3Mg(NH₂)₂ + 6LiH, 3Mg(NH₂)₂ + 8LiH, 3Mg(NH₂)₂ + 12LiH] が報告されている [32-36]。LiH の割合が大きな系ほど NH₃ の発生が抑えられ、水素吸蔵・放出量は増加する一方で、完全に水素を放出するためには 773 K 程度の高温を必要とする。マグネシウムジアミド (Mg(NH₂)₂) と水素化リチウム (LiH) の 3 : 8 混合物について、最適なナノ構造状態を創り出す技術の開発により 423 K での可逆的水素吸蔵・放出量が 5.5 mass% を超えることを見出した (図 6) [37]。Li-Mg-N-H 系の生成熱は -39 kJ/molH₂ と評価されており、Li-N-H 系や Mg 系に比べ不安定となる [38]。

Li-Ca-N-H 系もまた、不安定になることが報告されている [33]。Mg²⁺ や Ca²⁺ のような電気陰性度やイオン半径の大きな金属イオンで Li⁺ を部分的に置換することで N-H の結合エネルギーが減少し、Li-Mg-N-H 系や Li-Ca-N-H 系の水素放出温度は低下したものと考えられる [39, 40]。

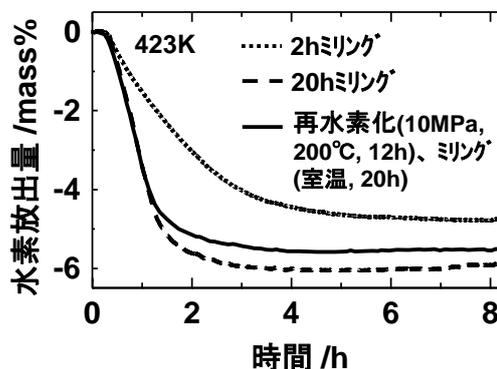


図 6. Li-Mg-N-H 系の水素放出曲線

3.2.4 M-C-H 系

水素化グラファイト (C^{nano}H_x) は、H₂ 雰囲気下でミリング処理により、構造破壊と水素化が同時に進行して作

製される。この $C^{nano}H_x$ は $H/C \sim 7$ mass% という多量の水素を吸蔵しているが、 H_2 放出が高温 (573~1173 K)、炭化水素を含むガスが並行して放出されるといった問題点を有している (図7) [41]。これらのことから、水素は表面に化学吸着しており、水素と炭素表面の活性サイトとの間に強力な化学結合が形成されているものと考えられる。 $C^{nano}H_x$ が「極性官能基」として水素を結合していることに注目し、 $C^{nano}H_x$ をイオン結晶である LiH と複合化することによって (Li-C-H 系)、より低温の 623 K で H_2 を放出 (約 5 mass%) させることに成功している (図7) [42]。LiH との複合化により、 $C^{nano}H_x$ 単独で観測された多量の炭化水素の放出も抑制されている。 $C^{nano}H_x$ の有する官能基の極性がイオン結晶である LiH と相互作用することで互いが不安定化されることにより、 $C^{nano}H_x$ と LiH 各々より低温での H_2 の放出が起きたと考えられる。

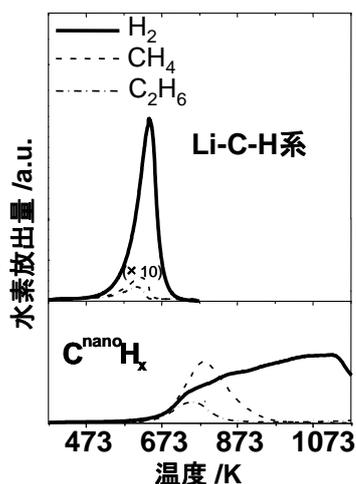


図7. Li-C-H 系と $C^{nano}H_x$ の水素放出特性

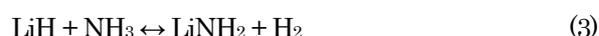
Li と同属のアルカリ金属、またアルカリ土類金属の水素化物 MH (M = Na, Mg, Ca) と複合化させた物質 (金属-炭素-水素系複合物質) の水素放出特性についても評価した。この場合においても、MH や $C^{nano}H_x$ 単独に比べ複合物質の水素放出温度は低下しており [43]、従来の水素貯蔵物質とは異なるメカニズムで水素は放出されているものと考えられている。

3.2.5 LiH-NH₃系

NH_3 は 18 mass% もの大きな水素貯蔵量を有し、その ΔH は -31 kJ/mol H_2 と、水素吸蔵合金と同等の値を示す (Ti-Cr-V: -34 kJ/mol H_2 、LaNi₅: -31 kJ/mol H_2)。しかし、遅い反応動力学 (高い活性化エネルギー) によ

る高い分解温度 (673 K, 転化率 50%, Ru 系触媒) は、水素貯蔵物質としての NH_3 の実用的な使用を制限している [44]。

ミリングによって活性化された LiH は、室温下で 0.5 MPa の NH_3 と反応し、 H_2 を発生することが見出された (発熱反応、 ΔH : -43 kJ/mol H_2) [45]。 NH_3 と LiH の反応による $LiNH_2$ の生成が、X線回折により検出された (図8)。副生成物である $LiNH_2$ は 573 K、0.5 MPa の高圧 H_2 フローの下で反応し、 LiH と NH_3 に戻ることが分かった。従って、 $LiH-NH_3$ 系の水素発生貯蔵は反応式 (3) により示される。



ここでは、最大 8.1 mass% [$H_2/(LiH+NH_3)$] の水素が可逆的に貯蔵される。水素吸蔵反応におけるエンタルピー変化は吸熱で、従来の水素貯蔵物質と異なる。

水素発生貯蔵過程をナノ構造から理解するために、電子顕微鏡中でのその場観察が実施されている [46]。エンバイロンメンタルセルを用いることで、水素発生に基づく構造変化が直接観察可能になってきている。

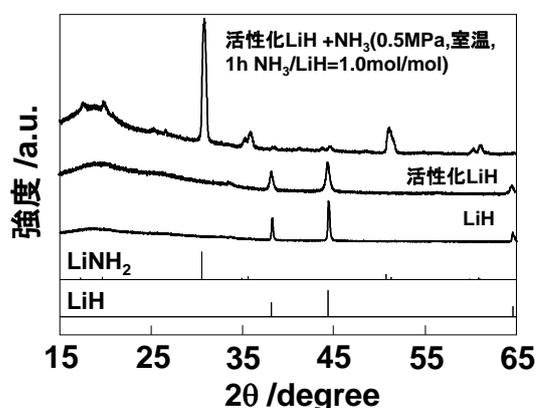
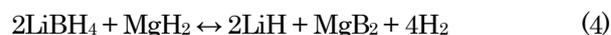


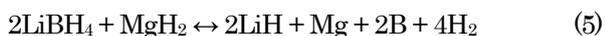
図8. X線回折強度曲線

3.2.6 Li-Mg-B-H系

2005年、米国のVajoらは、 $TiCl_3$ を 2~3 mol% 添加した $LiBH_4$ と MgH_2 (混合 mol 比 2:1) の複合物質が、588~673 K において、8~10 mass% の水素を可逆的に吸蔵・放出することを見出した [47]。



van't Hoff プロットより、水素放出に伴うエンタルピー変化は 40.5 kJ/molH_2 と評価された。この系は可逆的な水素吸蔵・放出を示す Li-Al-N-H 系よりも不安定で、 NaAlH_4 と同等の熱力学的安定性を有する。また、この系の可逆性には水素分圧が重要な役割をすることが報告されている。水素分圧の無い状態で水素を放出すると、



と示されるように Mg と B が遊離生成し、再水素化が困難となることが報告されている [48]。一方、 0.5 MPa 以上の H_2 雰囲気下で水素を放出させると、(4)式に示されるように、 MgB_2 が生成することが明らかにされた。また、反応温度において LiBH_4 は液体状態であることから、Li-Mg-B-H 系の吸蔵・放出温度を低温化させるためには、 LiBH_4 の分解を抑制しながら反応性の高い液体状態にすることが必要であると考えられる。

また、 MgH_2 に少量 (8~10 mass%) の LiBH_4 を添加すると、 LiBH_4 は Mg の触媒としても働くことが報告されている [49, 50]。

3.2.7 その他

Li_3AlH_6 と LiNH_2 を混合することで初期水素放出量が約 7 mass% の Li-Al-N-H 系水素貯蔵物質が作製された [51]。初期水素放出後、この系における水素吸蔵量は 2 mass% 以下、放出量は 1 mass% 以下となり、初期水素放出量 (約 7 mass%) に比べ著しく減少した。また、Li-Al-N-H 系に Ni を 5 mass% 添加して熱処理 (673 K、真空引き) することで反応速度が促進し、また 573 K における水素吸蔵・放出量は 3.4~3.6 mass% に向上した。

NH_3BH_3 は 423 K までで 12 mass% の水素を放出するが、その中に不純物ガスとしてボラジンが混在する。

NH_3BH_3 と金属水素化物を反応させることで、種々のアルカリ金属アミドボランが合成された [52, 53]。リチウムアミドボランの場合、放出水素量は 10.9 mass%、放出温度は 363 K に低下し [53]、ボラジンの発生は抑制された。また、 MgH_2 と NH_3BH_3 から合成された複合物質では、水素放出温度は 353 K に低下した [54]。水素放出後に生成される物質の化学的再生処理方法が検討されている。

アルミニウム水素化物 (AlH_3) は理論的に、

10.1 mass% の水素を放出する。水素放出温度が 423 K 以下と低く、体積水素密度が $15 \text{ kgH}_2/100 \text{ L}$ と高いことも利点である [55, 56]。一方、熱力学的に最も安定な $\alpha\text{-AlH}_3$ でも水素化に伴うエンタルピー変化 (ΔH) は $-6 \sim -8 \text{ kJ/molH}_2$ であり [57]、再水素化には 2.5 GPa 以上の高圧が必要である [56]。最近、3.4 MPa、333 K の H_2 雰囲気下の非水溶液中において Al を電気化学的に水素化させ、 AlH_3 が合成されている [58]。

4. 高比表面積物質 (炭素系物質)

水素分子は、活性炭の表面に物理吸着する。活性炭を水素貯蔵材料として利用しようとした研究の歴史は古く、1980 年代から始まっている。活性炭では直径が数 nm のグラファイト結晶子からなるミクログラファイトが高次構造を組み、それらの空隙に 2 nm 以下のマイクロポアや 2~50 nm のメソポアが発達している。比表面積が $3,000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上のスーパー活性炭では、グラフェンが高次構造を組んでいるものと考えられる。最大吸着水素量は以下の仮定で計算される。水素分子が球状構造を有し、面心立方格子で最密充填しているものとする。水素分子の密度は沸点における液体水素の密度 (0.07 g/cm^3) と同一であるとすると、水素分子の半径は 0.2 nm となる。炭素表面で液体水素分子が単層で吸着していると仮定すると、水素 1 分子を吸着するのに必要な面積は $14.3 \times 10^{-18} \text{ m}^2$ で与えられる。炭素原子の半径を 0.071 nm とすると、ベンゼン環中に炭素原子は 2 個存在するから、グラフェンシート両面の比表面積は $2,630 \text{ m}^2/\text{g}$ [59]、理論最大水素吸着量は 5.8 mass% となる。活性炭とは異なったナノ構造を有するカーボン単層ナノチューブ (SWNT: Single Wall Nanotube) やグラファイトナノファイバー (GNF: Graphite Nano-Fiber) が常温付近で水素を多量に吸蔵する可能性があるとの報告が 1997 年~1998 年にかけて行われた (SWNT: 5~10 mass%, GNF, Herring-bone 型: 58~68 mass%) [60, 61]。近年、これらの炭素系材料の水素吸着量が低温 (液体窒素温度) と室温で再評価された [59]。

活性炭、カーボン SWNT 及び GNF の水素吸着量と比表面積の関係を、図 9 に示す [59]。水素の可逆的な吸着量は試料の比表面積に比例し、その形状には依存しないことが認められる。比表面積が $3,200 \text{ m}^2/\text{g}$ のスーパー活性炭では、液体窒素温度 (77 K) における水素吸蔵量は

5.0 mass%となるが、この値は理論値よりもやや小さい。室温では圧力上昇によっても水素吸着量は増加するが、33 MPa、296 Kにおける吸蔵量は最大でも活性炭を用いた場合の1.3 mass%と、合金や無機系物質に比べ小さいことが問題である。

高比表面積を有する炭素系物質は、低温での水素貯蔵材料として適していると考えられる。

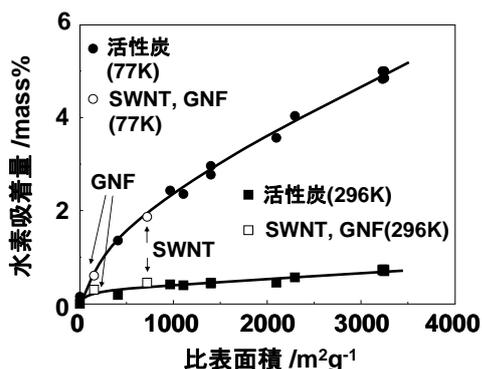


図9. 水素吸着量と比表面積の関係

5. 将来展望

本稿では、水素貯蔵材料技術の現状について解説した。図10に、水素5kgを貯蔵するために必要なシステムの重量と体積を示す。この比較で最も重量が大きいのは430kgのTi-Cr-V系合金を用いた低圧型水素吸蔵合金タンクである[7]。液体水素タンクは重量、体積ともに小さい[62]。液体水素は蒸発率を下げるのが課題である。高圧型水素吸蔵合金タンク[7]やLi-Mg-N-H系材料を用いたタンクは低圧型水素吸蔵合金タンクに比べ重量は減少し、35MPaタンク[62]、NaBH₄システム[19]、NaAlH₄タンク[63]と比べてコンパクトになる。特に、高圧型水素吸蔵合金タンクは70MPaタンク[62]や液体水素タンク[62]に比べても体積が減少するものの重量は200~300kgを有する。ここでLi-Mg-N-Hを用いたタンクは現状開発されていないが、体積290L、重量150kgのNaAlH₄用タンク[63]にLi-Mg-N-Hを130kg充填し、有効水素量5.5 mass%、嵩密度を0.6 g/cm³として計算した。図10から明らかのように、現在、米国Department of Energy (DOE)の2010年の目標値[62]を満足する貯蔵システムは存在せず、高性能水素貯蔵材料の開発が不可欠である。

本稿で解説したように、無機系物質や炭素系物質の中

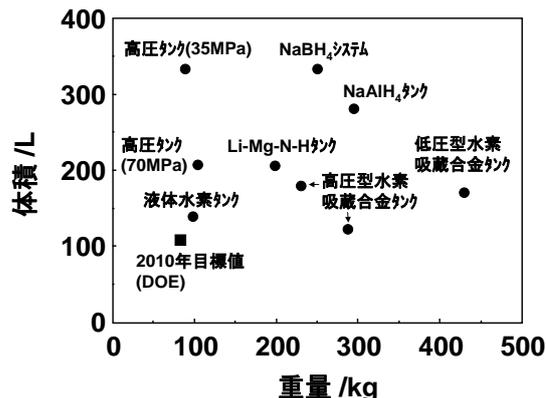


図10. 水素貯蔵システムの重量と体積 (水素量5kg)

には、質量水素密度が水素吸蔵合金に比べ大きいものがある。しかし、現状の反応温度(熱力学)、反応速度(動力学)は実用的な水素貯蔵材料として不十分であり、高活性触媒の開発やナノスケールでの組織制御が必要と考えられる。

我々は、触媒機能を有する添加剤や複数の水素化物(プロトンH⁺とプロトイドH⁻を有する水素化物)をナノレベルで複合化させたナノ複合水素貯蔵物質を創製し、その反応機構を解明することで、高性能水素貯蔵材料として応用するために必要な研究開発課題である動力学と熱力学的安定性の制御技術確立を目指した研究を進めている[46]。

今後、高性能水素貯蔵材料が発見され、高圧水素とのハイブリッド化により水素貯蔵密度が向上してDOEの目標値を満足できるシステムが開発されることを期待したい。

参考文献

- [1] <http://fcci.jp/jp/page11.html>
<https://app3.infoc.nedo.go.jp/informations/koubo/events/F/A/nedoeventpage.2008-06-18.1414722325/>
- [2] <http://www.honda.co.jp/news/2008/4080702.html>
- [3] http://www.toyota.co.jp/jp/news/07/Sep/nt07_0913.html
- [4] http://www.jhfc.jp/data/seminar_report/06/pdf/h19_3.pdf
- [5] 共著分担, 神谷祥二 (第3編 貯蔵技術, 2章, 2.3 液体水素の輸送・貯蔵, p.462-472) 水素利用技術集成 vol. 3, 加速する実用化技術開発, エヌ・ティー・エス(2007).
- [6] L. Schlapbach and A. Züttel, *Nature*, **414**, 353 (2001).
- [7] D. Mori, N. Kobayashi, T. Matsunaga, K. Toh and Y. Kojima, *Materia Japan*, **44**, 257 (2005).

- [8] Y. Kojima, Y. Kawai, S. Towata, T. Matsunaga, T. Shinozawa and M. Kimbara, *J. Alloys Compd.*, **419**, 256 (2006).
- [9] 森大五郎, 祓川徳彦, 篠澤民夫, 松永朋也, 藤敬司, 藤田勝義, 熊野明子, 久保秀人, 材料における水素有効利用研究会, 平成18年度研究会講演概要, 35 (2006).
- [10] D. Mori, K. Hirose, K. Komiya, M. Ishikiriyama, N. Haraikawa, K. Toh, K. Fujita, S. Watanabe, M. Miyahara and M. Tsukahara, Abstracts of MH2008, International Symposium on Metal Hydrogen Systems, June 24-28, 2008, Reykjavík, Iceland.
- [11] X. Ke and I. Tanaka: *Phys. Rev.*, **B71**, 24117 (2005).
- [12] Y. Kojima, K. Suzuki, and Y. Kawai, *J. Mater. Sci. Lett.*, **39**, 2227 (2004).
- [13] Y. Kojima, Y. Kawai, M. Kimbara, H. Nakanishi and S. Matsumoto, *Int. J. Hydrogen Energy*, **29**, 1213 (2004).
- [14] Y. Kojima, K. Suzuki and Y. Kawai, *J. Power Sources*, **155**, 325 (2006).
- [15] S.C. Amendola, S.L. Sharp-Goldman, M.S. Janjua, M.T. Kelly, P.J. Petillo and M. Binder, *J. Power Sources*, **85**, 186 (2000).
- [16] Y. Kojima, K. Suzuki, K. Fukumoto, M. Sasaki, T. Yamamoto, Y. Kawai and H. Hayashi, *Int. J. Hydrogen Energy*, **27**, 1029 (2002).
- [17] Y. Kojima, *R&D Review of Toyota CRDL*, **40**, 31 (2005).
- [18] Y. Kojima, Y. Kawai, H. Nakanishi and S. Matsumoto, *J. Power Sources*, **135**, 36 (2004).
- [19] Y. Kojima, K. Suzuki, K. Fukumoto, Y. Kawai, M. Kimbara, H. Nakanishi and S. Matsumoto, *J. Power Sources*, **125**, 22 (2004).
- [20] Y. Kojima and T. Haga, *Int. J. Hydrogen Energy*, **28**, 989 (2003).
- [21] Q. Xu, M. Chandra, *J. Power Sources*, **163**, 364 (2006).
- [22] B. Bogdanović and M. Schwickardi, *J. Alloys Compd.*, **253-254**, 1 (1997).
- [23] B. Bogdanović, R.A. Brand, A. Marjanović, M. Schwickardi and J. Tölle, *J. Alloys Compd.*, **302**, 36 (2000).
- [24] Y. Kojima, Y. Kawai and T. Haga: *J. Alloys Compd.*, **424**, 294 (2006).
- [25] G. Barkhordarian, T. Klassen and R. Bormann, *Scripta Materialia*, **49**, 213(2003).
- [26] N. Hanada, T. Ichikawa, S. Hino and H. Fujii, *J. Alloys Compd.*, **420**, 46 (2006).
- [27] 市川貴之, 小島由継, 工業材料, **56**, 54-57(2008)
- [28] P. Chen, Z. Xiong, J. Luo, J. Lin and K.L. Tan, *Nature*, **420**, 302 (2002).
- [29] Y. Kojima and Y. Kawai, *Chem. Commun.*, 2210 (2004).
- [30] Y. Kojima and Y. Kawai, *J. Alloys Compd.*, **395**, 236 (2005).
- [31] S. Isobe, T. Ichikawa, K. Tokoyoda, N. Hanada, H.Y. Leng, Y. Kojima and H. Fujii, *Thermochimica Acta*, **468**, 35 (2008).
- [32] W.Luo, *J. Alloys Compd.*, **381**, 284 (2004).
- [33] H. Y. Leng, T. Ichikawa, S. Hino, N. Hanada, S. Isobe and H. Fujii, *J. Phys. Chem.*, **B108**, 8763 (2004).
- [34] Z. Xiong, G. Wu, J. Hu and P. Chen, *Adv. Mater.*, **16**, 1522 (2004).
- [35] S. Orimo, Y. Nakamori, G. Kitahara, K. Miwa, N. Ohba, T. Noritake and S. Towata, *Appl. Phys.*, **A79**, 1765 (2004).
- [36] T. Ichikawa, K. Tokoyoda, H. Leng, H. Fujii, *J. Alloys Compd.*, **400**, 245 (2005).
- [37] http://www.nedo.go.jp/informations/events/200623/23_4.pdf
- [38] W. Luo and E. Rönnebro, *J. Alloys Compd.*, **404-406**, 392 (2005).
- [39] Y. Nakamori and S. Orimo, *J. Alloys Compd.*, **370**, 271 (2004).
- [40] Y. Kojima, Y. Kawai and N. Ohba, *J. Power Sources*, **159**, 81 (2006).
- [41] S. Orimo, G. Majer, T. Fukunaga, A. Züttel, and L. Schlapbach, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 3093 (1999).
- [42] T. Ichikawa, S. Isobe and H. Fujii, *Materials Transactions*, **46**, 1757 (2005).
- [43] H. Miyaoka, T. Ichikawa, S. Isobe and H. Fujii, *Physica*, **B383**, 51 (2006).
- [44] S.F. Yin, B.Q. Xu, X.P. Zhou, C.T. Au, *Appl. Catal. A: Gen.*, **277**, 1 (2004).
- [45] Y. Kojima, S. Hino, K. Tange, and T. Ichikawa, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 1042, 1042-S06-01 (2008).
- [46] http://www.nedo.go.jp/informations/events/200623/23_1.pdf
- [47] J. J. Vajo, S.L. Skeith and F. Mertens, *J. Phys. Chem.*, **B109**, 3719 (2005).

- [48] T. Nakagawa, T. Ichikawa, N. Hanada, Y. Kojima and H. Fujii, *J. Alloys. Compd.*, **446-447**, 306-309 (2007).
- [49] 河合泰明, 小島由継: 特開 2002-309331
- [50] S.R. Johnson, P.A. Anderson, P. P. Edwards, Ian Gameson, J. W. Prendergast, M. Al-Mamouri, D. Book, I.R. Harris, J.D. Speight and A. Walton: *Chem. Commun.*, 2823 (2005).
- [51] Y. Kojima, M. Matsumoto, Y. Kawai, T. Haga, N. Ohba, K. Miwa, S. Towata, Y. Nakamori and S. Orimo, *J. Phys. Chem.*, **B110**, 9632-9636 (2006).
- [52] 河合泰明, 小島由継: 特開 2007-70203 (特願 2005-262253)
- [53] Z. Xiong, C.K. Yong, G. Wu, P. Chen, W. Shaw, A. Karkamkar, T. Autrey, M.O. Jones, S.R. Johnson, Peter P. Edwards and William I.F. David., *Nature Materials*, **7**, 138-141 (2008).
- [54] Md. R. Matin, T. Ichikawa, S. Isobe, C.Z. Wu and Y. Kojima, Abstracts of MH2008, International Symposium on Metal Hydrogen Systems, June 24-28, Reykjavik, Iceland
- [55] P.J. Herley, O. Christofferson and R. Irwin, *J. Phys. Chem.*, **85**, 1874 (1981).
- [56] S.K. Konovalov and B.M. Bulychev, *Inorg. Chem.*, **34**, 172 (1995).
- [57] J. Graetz, J.J. Reilly, J.G. Kulleck, R.C. Bowman, *J. Alloys Compd.*, **446-447**, 31, 271 (2007).
- [58] <http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review07/s>
- [59] Y. Kojima, Y. Kawai, A. Koiwai, N. Suzuki, T. Haga, T. Hioki and K. Tange, *J. Alloys Compd.*, **421**, 204 (2006).
- [60] A.C. Dillon, K.M. Jones, T.A. Bekkedahl, C.H. Kiang, D.S. Bethune and M.J. Heben, *Nature*, **386**, 377 (1997).
- [61] A. Chambers, C. Park, R.T.K. Baker and N.M. Rodriguez, *J. Phys. Chem.*, **B102**, 4253 (1998).
- [62] G. Ordaz, J. Petrovic, C. Read and S. Satyapal: DOE Hydrogen Program 2005 Merit Review Proceedings, Hydrogen Storage, May 23-26, 2005 in Arlington, Virginia (2005).
- [63] S. Lasher, DOE Hydrogen Program 2005 Merit Review Proceedings, Hydrogen Storage, May 23-26, 2005 in Arlington, Virginia (2005).