

国内・国際試験規準に基づく 無機錯体系水素貯蔵材料の発火・爆発危険性の評価

田中 秀明、清林 哲、栗山 信宏

独立行政法人産業技術総合研究所 ユビキタスエネルギー研究部門
〒563-8577 大阪府池田市緑丘 1-8-31

Evaluation of Ignition and Explosion Risks of Inorganic Complex Hydrogen Storage Materials Based on Domestic and International Test Standards

Hideaki TANAKA, Tetsu KIYOBAYASHI and Nobuhiro KURIYAMA

Research Institute for Ubiquitous Energy Devices,

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

1-8-31 Midorigaoka, Ikeda, Osaka 563-8577, Japan

Complex hydrides containing NaAlH_4 , LiNH_2 , $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$, LiH and/or LiBH_4 fabricated through mechanochemical process are promising materials for a hydrogen storage material because of their high hydrogen storage capacities, albeit slower kinetics and higher reaction temperature than most of hydrogen storage alloys. If we are to apply these materials in public, common users (not experts) must be well informed how to handle them safely and properly, in order to conform to the international agreement, Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS), which requires the suppliers of the material to submit the hazard information such as the Materials Safety Data Sheet (MSDS) to the customs and carriers. We thus examined the flammability, pyrophoricity, water-reactivity and dust-explosibility of the complex hydrides based on the testing procedures provided in the Fire Service Act (a Japanese domestic law), the United Nations' Recommendation on the Transport of Dangerous Goods and so on. In addition, the eruption tests, in which the sample powder was pushed out of a container into the atmosphere with high-pressure H_2 , were also examined. It was shown that these complex hydrides should be stored, transported, handled and disposed more carefully than the conventional hydrogen storage alloy.

Keywords: Inorganic complex hydrogen storage materials, Mechanochemical process, Flammability, Dust explosibility, Water-reactivity, Pyrophoricity, Fire Service Act, United Nation's recommendations on the transport of dangerous goods (UN-RTDG),

1. 緒言 ～ 材料の複雑化とその危険性の認識の遅れ ～

水素貯蔵材料として開発された初期の合金や有機物質は、冶金的方法や簡単な混合によって得られる比較的単純なものであったことから、金属の粉末や水素化物、あるいは有機物質個々の性状や構成成分を想定して取り扱うことで、特段の問題は生じなかった。ところが、ポー

ルミル装置を用いて、所定の雰囲気で大なる機械的外力を連続的に加えて物理的・化学的な変質を生じさせ、液相過程を経ずに微粉状の製品（合金、複合材料、ナノ結晶体、非平衡物質）を得るメカノケミカル（Mechanochemical: MC）処理法が導入されたことで、様相が変わってきた。水素貯蔵材料において、粗粉状態や無触媒では殆ど反応が進行しなかったものでも、当処

理を通じて水素の表面吸着・解離性やバルク内での拡散性、熱拡散性、気相-固相間及び固相-固相間の反応性など、所謂、物理化学的性質の変化が改善され、それが水素吸蔵・放出特性として表れた。そのため本処理方法は、新規材料開発の有力な方法として認識されることとなり、現在も盛んに利用されている。

Ti系触媒を付与した NaAlH_4 [1]などのアラネート錯体系物質において、それまでの主流であった水素吸蔵合金と比較して高い水素貯蔵量を有することが発見されたことを契機として、無機錯体系材料が俄に注目を集めるようになった。ただ、その後に見出されたLi-(Mg)-N-H系(窒化物系、アミド-イミド錯体系) [2, 3, 4] やLi-(Mg)-B-N-H系(ボロハイドライド錯体系) [5] なども含めていずれも、水素吸蔵合金と比べて高容量である反面、水素吸蔵・放出反応温度が高い、反応速度が著しく遅いなど、実用の上で致命的ともいえる課題を有し、それは現在なお解消されていない。とはいえ、水素貯蔵量の多さは魅力的であり、材料の新規開発及び改良は依然として継続されている。そして、これら材料の合成に関して共通していえることは、複数の錯体系粉末原料を単に物理的に混合したものではなく、MC処理を施して得られたものであることである。つまり、無機錯体系水素貯蔵材料とは、原料個々とは異なる性質を意図的に求めて合成された“擬似新物質”であり、水素吸蔵・放出特性の発現あるいは改良と引き替えに、未知の危険性が創成されている可能性がある。

現在までに開発されている無機錯体系水素貯蔵材料を構成する原料はいずれも、アルカリ金属元素やアルカリ土類金属元素を含む錯体、あるいは金属水素化物である。消防法にいう危険物第3類「金属の水素化物」に属する LiH や MgH_2 、 NaAlH_4 を原料に含むものは、MC処理を経ても同様の危険性を有するであろうことは予想に難くない。また、アミド基(- NH_2)やイミド基(- NH)化合物は、それ自身が火薬合成の際の中間体となる場合もあることから、MC処理の結果得られた水素貯蔵材料に火薬性が付与された可能性も否定できない。原料個々の危険性については化学物質安全データシート (Material Safety Data Sheet: MSDS) 等[6, 7, 8]を通じて知ることができるが、MC処理が施すことで次々と開発される無機錯体系水素貯蔵材料の“真の危険性”を評価することは、水素吸蔵・放出特性の向上が優先的に追求される中、つい等閑にされがちであった。

この水素貯蔵材料が実際に世に出て、不特定多数者の利用に供せられるようになった場合を想像されたい。設備の整った実験施設(ラボ)の中でごく少数の専門家が扱うのではなく、子供や老人も含めた億万単位の一般市民が日常生活の中で、それを車載したり家庭に置いたりして使うのである。携帯機器に搭載されることも考えられる。如何に厳重に管理したつもりでも、材料を巡っての事故や取り扱いミスは必ず起こる。また、ラボにおいても、素性の判らない物質を相手に、研究者や技術者は常に未知の危険の最前線に曝されていることになる。発火や漏洩といった緊急事態が発生した際に、「鎮火方法が判らない」「物質に被曝してしまった」「対処マニュアルが無い」「静観するしかない」では済まないのである。被害を最小限に抑えるために事前に試験評価を重ね、その結果を基に安全対策を講じておく必要性は、何人も否定するところではない。

そこで我々は、将来の無機錯体系水素貯蔵材料の普及(製造、貯蔵、輸送、利用、廃棄)に備えて、ごく限られた系ではあるが、国内・国際規格に則した方法を通じてこれら水素貯蔵材料の発火・燃焼に関する危険性を定性的・定量的に判定することにした。(生体あるいは生態系に対する安全性の評価内容及び結果については、文献[9]を参照されたい。)

2. 発火・燃焼危険性

MC処理を通じて得られた微粉末状の水素貯蔵材料に限らず、粉塵が一般的に高い燃焼・爆発活性を示すことは、早くから知られている。台所や店舗、倉庫に普通に置かれている小麦粉や砂糖、木粉のようなものでさえ、条件さえ揃えば粉塵爆発を起こすことが知られている(参考:表3)。水素貯蔵合金の粉末は消防法において、水素放出状態は第2類危険物の可燃性固体に属する「金属粉」として、同吸蔵状態は第3類危険物の自然発火性物質及び禁水性物質に属する「金属の水素化物」として区分されているが、これらは大気中あるいは水の在る条件に置かれた場合のことである。それに対して、当合金粉末が水素貯蔵タンクに充填されている場合、水素吸蔵状態では高圧 H_2 雰囲気、同放出状態では低圧 H_2 あるいは真空に封入されているため、水素化反応熱は発生しても、発火・燃焼(酸化)することはない。つまり、粉末がタンクに密閉され、大気侵入が遮断されている限り、 H_2 は爆

発しない（∵爆発限界濃度：4～75 体積%）し、合金粉末も発火しない。しかし、何らかの事故によって粉末及び H₂ を含むシステム（タンク、配管等）が破損し、内部に大気が侵入した場合は、事態が一変する。粉末が発火して H₂ に引火、あるいは H₂ 自身が爆発し、危険が一気に増幅する。水素吸蔵合金粉末の発火・燃焼特性については [10] を、それを高圧 H₂ とともに収納した容器が破損した場合の危険性評価結果については [11] 等を参照されたい。

近年に開発された無機錯体系水素貯蔵材料はその殆どが MC 処理を経て得られた微粉末であり、LiH や MgH₂ 等の水素化物、NaAlH₄ や LiBH₄ 等の錯水素化物、LiNH₂ や Mg(NH₂)₂ 等のアミド化合物を原料とする他、一部の系においては反応速度向上のために TiCl₃ 等の触媒が添加されている。MC 処理後の粉末の X 線回折をみると、原料物質からの回折ピークが明瞭に現れていないものがあるが、これは当処理によってナノ複合化あるいは非晶質化が進行したことを示唆している。当材料系の水素放出・吸蔵反応に関して示される式はいずれも、水素吸蔵状態は「水素化物や水素を含む錯化合物の複合体として、水素を多く含む状態」であり、放出状態は「金属微粉及び水素化物等の複合体で、少量の水素が残る状態」であることを表している。つまり、吸蔵・放出両状態ともに水素化物を含むことから当系材料の燃焼・爆発危険性については漠然と認識されていたとはいえ、その度合いや、他の材料との比較について具体的に示した例は無かった。

3. 客観的基準による危険性評価の実施

化学物質を取り扱う上での安全は、科学的に性状を的確に評価・解析し、その結果に基づいて施設・環境（ハード面）を整備するとともに適切な取り扱い方法（ソフト面）を策定し、使用者を適切に教育し、経験を積ませることで確保される。必要に応じて、法規整備や規格化、標準化が行われる場合もある。国内外法のいずれにおいても根幹となるのは、物質固有の性質である。危険性の制御が著しく困難な材料は、将来的に実用に至る可能性は低くなる。一概に化学物質の「危険性（安全性）」といってもそれが想起させるものは様々であるが、その内容は物理的（災害の重篤度）、生物学的（健康への影響）及び環境的（生態系への影響）等に大別される。それが原因となって引き起こされる災害の重篤度と、生体や生態

系に与える影響の重篤度に大別できる。

取り扱いや管理の方法を規定する国内法としては、消防法、建築基準法、労働安全衛生法、薬事法、農薬取締法、食品衛生法、毒物及び劇物取締法、高圧ガス保安法、火薬類取締法、化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律（化審法）、特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律（PRTR 法）等が挙げられる。更に、それら物質を国内輸送する場合は、道路交通法、鉄道営業法、航空法、船舶安全法等も関わってくる。また、国際輸送の際には国際海上危険物規程（International Maritime Dangerous Goods Code: IMDG Code）や国際航空運送協会（International Air Transport Association: IATA）規則等が関連し、「危険物船舶運送及び貯蔵規則（昭和 32 年 8 月 20 日運輸省令第 30 号）」や「船舶による危険物の運送基準等を定める告示（昭和 54 年 9 月 27 日運輸省告示第 549 号）」に示された判定基準による国際連合番号（United Nations Number）を掲げなければならない。

水素貯蔵材料に関しては“製造地＝使用地”ということはありません、必ず運搬が伴う。しかし、物質の性質が明らかでなければ、運搬容器の仕様や適切な収納方法が判らない。安全な使用法も判らないし、合法的に廃棄することもできない。あらゆる危険に対応できる最大級の安全対策を講ずれば済むのかも知れないが、無用な手間やコスト高を招く。つまり、いくら性能の良い貯蔵材料であっても「危険性不明」、つまり適正な貯蔵（保管）・輸送・使用・廃棄方法が判らない状態では、当材料を利用した水素貯蔵システムの普及など到底覚束無い。

著者らは、MC 処理を経て得られた無機錯体系水素貯蔵材料 6 件の発火・爆発危険性に関して、NEDO 事業「水素安全利用等基盤技術開発（平成 15～19 年度。うち、本稿関連研究の実施期間は平成 17～19 年度）」の下で、国内の消防法、ならびに国際連合勧告及びその別冊「危険品輸送に関する勧告—試験方法及び判定規準に係るマニュアル—第 4 版（オレンジブック）」に示された試験規格に準拠して評価した [12, 13, 14]。加えて、材料が空気中に流出した場合の発火危険性についても評価した。

4. 以下にその概略を述べる。

4. 水素貯蔵材料に対する危険物該否評価

4.1. 消防法に基づく試験と分類結果

性状が全く未知の物質の危険物区分(類)を決定する際は、より少量で高い危険性が想定される類の試験から着手するか、類似の構成・構造を有する既知の化合物から属する類を推測して試験を始めることとなる。消防法別表第一には我々が評価対象とした無機錯体系水素貯蔵物質の具体名は示されていないが、原料が水素化物(あるいは、 $[BH_4]^-$ のような水素を含む錯体)を含むことに加えて、MC 処理後の水素吸蔵状態や減圧加熱後の水素放出状態の粉末において X 線回折で水素化物相(あるいは水素を含む錯化合物相)が認められた。よって、別表にある「金属の水素化物」に似る発火特性を示すことが予想される。以上の理由から、第 3 類危険物該否判定試験を、「危険物の規制に関する政令(以下、令)」第 1 条の 5 及び「危険物の試験及び性状に関する省令(平成元年 2 月 17 日自治省令第 1 号)」第 3 条、別表第 7 及び第 8 に規定された方法に基づいて実施した。

表 1 に、我々が実施した自然発火性試験及び水との反応性試験の結果を示す。試料全てについて第 3 類該当物質、しかも、その中で最も危険性ランクの高い第一種自然発火性物質及び禁水性物質と判定された。そしてこの結果により、これら物質の指定数量が 10 kg であること、危険等級が I であること(「危険物の規制に関する規則(以下、則)」第 39 条の 2)が導かれるとともに、運搬容器の仕様(則第 43 条、別表第 3)や積載方法(令第 29 条)、掲げるべき表示(則第 44 条)も示された(図 1)。



長辺60cm以上、短辺30cm以上

図 1. 評価した無機錯体系水素貯蔵材料に求められる掲示

4.2. 国際連合勧告に基づく試験と GHS

危険物の輸送・保管方法判定基準に関しては国際法たるオレンジブックに遵うこととなり、性状を的確に把握できない化学物質の船載・空輸は原則禁止される。輸送安全性の確保のために国際連合勧告(United Nations Recommendations)として制定された危険物リストでは、容器規格について種類や材質、包装・梱包方法とともに容器等級(I, II, III)が輸送する危険物毎を規定している。また、「危険物の運送で使用すべき品名」「それを表す UN 番号(番号を見れば、国連分類による危険物クラスが判る)」「クラス毎に表示すべき GHS (The Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals) 分類」をラベル表示し、「UN マーク」を容器に示すことを規定している。一方、GHS では、視覚的にその物質の危険性を認識できるよう、ラベル、危険有害性情報及び注意喚起の標示、MSDS の提供、健康有害性及び環境有害性の分類法を規定しており、それらは日本工業規格にも導入され始めている [15, 16, 17]。

表 1. 無機錯体系水素貯蔵材料に対する危険物第 3 類該否判定結果 (一部割愛)

化学式	試験結果										
	自然発火性試験					水との反応性試験					
	濾紙上 放置	落下	判定 (ランク)	試験時		微量	少量	判定 (ランク)	試験時		
温度 (°C)				湿度 (%)	温度 (°C)				湿度 (%)		
$NaAlH_4 + (1/50)TiCl_3$ (水素吸蔵品)	自然 発火	—	1	19	56	自然 発火	—	1	20	46	第一種自然発火性物質 及び禁水性物質
$LiBH_4 + 2LiNH_2$ (水素吸蔵品)	発火 せず	自然 発火	1	19	56	発火 せず	着火 (可燃ガス発生)	2	20	46	第一種自然発火性物質 及び禁水性物質
$Mg(NH_2)_2 + xLiH$ (水素吸蔵品)	発火 せず	自然 発火	1	20	56	自然 発火	—	1	20	46	第一種自然発火性物質 及び禁水性物質
$Mg(NH_2)_2 + (8/3)LiH$ (水素吸蔵品)	発火 せず	発火 せず	—	—	—	自然 発火	—	—	—	—	第一種自然発火性物質 及び禁水性物質
$Mg(NH_2)_2 + (8/3)LiH$ (水素放出品)	発火 せず	自然 発火	—	—	—	自然 発火	—	—	—	—	第一種自然発火性物質 及び禁水性物質
$Mg(NH_2)_2 + 4LiH$ (水素吸蔵品)	自然 発火	—	1	20	54	着火	—	2	20	46	第一種自然発火性物質 及び禁水性物質

以上のように、MSDS、GHS 分類及び危険品ラベルを事前に用意できなければ、危険物の輸送はできないこととなる。新規化学物質の国内での使用に向けての試験は勿論重要であるが、近年の危険物質の国際間輸送量の増大、そして陸海空での危険物の輸送規則が国連勧告を基に整合されつつある [18] 現状から、オレンジブックに基づいた評価を通じて発火危険性に関する知見を蓄積しておくことは、材料の国際間輸送を促すことに繋がり、水素貯蔵システムの早期普及に資するといえる。

危険物は9種のカテゴリー (1.火薬類、2.高圧ガス、3.引火性液体類、4.可燃性固体類、5.酸化性物質、6.毒物類、7.放射性物質類、8.腐蝕性物質、9.有害性物質) に区分される。水素貯蔵材料でいえば、例えば合金系や無機錯体系は4に属し、有機系は3や4に属する。また、構成成分によっては複数の類を跨ぐものもある。一方、MSDS制度は、「特定化学物質の環境への排出量の把握及び管理の改善の促進に関する法律 (化学物質排出把握管理促進法、PRTR法)」に基づき、対象化学物質を取引する際に、その製品の性状や取り扱い、UN番号等に関する情報が掲載されたMSDSの提供を義務付けるものであり、製造業者から入手できる。MSDSの作成様式は現在、JIS Z 7250:2000 [19] の仕様が5年間の過渡的措置として認められているが、平成23年1月1日以降はGHSで定める仕様に準拠したJIS Z 7250:2005 [15] を適用することとされている。記載項目はJISに詳細に示されている。また、

厚生労働省、経済産業省及び環境省では平成20年度に、国連GHS文書改訂第2版への対応のため、GHS関係省庁連絡会議がマニュアル・技術指針を統合し、「政府向けGHS分類ガイダンス」を作成した。また、経済産業省では、事業者が“自作”の製品 (多くの場合、単体でなく混合物) をGHS分類する場合を想定して、効率性に加え、確性を重視した「事業者向けGHS分類ガイダンス」を作成した。ただ、上記のガイダンスや分類結果はあくまで参考であり、化学物質が商品として社会に出る場合であっても、その使用が強制されるものではない。

我々は、4.1. で評価したのと同じ試料に対して国際連合勧告試験を実施した。燃焼速度試験 (可燃性物質、Class 4.1)、自然発火性試験 (同、Class 4.2) 及び水との反応性試験 (同、Class 4.3) を実施した結果を表2に示す。全試料について、自然発火性物質 (Class 4.1)、自己反応性物質 (Class 4.2)、水反応可燃性物質 (Class 4.3) に該当すると判定され、可燃性物質容器等級Iが必要であることが示された。



空気が熱、火花への曝露により発火の虞あり

図2. 3Mg(NH₂)₂+8LiH (水素吸蔵状態) に関するGHS分類に基づく表示ラベルの一つ

表2. 無機錯体系水素貯蔵材料に対する Class 4.1, 4.2, 4.3 該否判定結果

化学式 (原料配合比を以て表示)	試験結果																
	燃焼速度試験					自然発火性試験					水との反応性試験						
	予備試験	本試験	判定	試験時		空气中	判定	試験時			少量			判定	試験時		
				温度 (°C)	湿度 (%)			容器 等級	温度 (°C)	湿度 (%)	水面上	濾紙上	堆積物 形成上		容器 等級	温度 (°C)	湿度 (%)
NaAlH ₄ + (1/50)TiCl ₃	測定不能		判定不能	21	44	発火	自然発火性物質 自己反応性物質	I	20	54	自然 発火	—	—	水反応 可燃性物質	I	20	46
(試験に供する前に発火するため)																	
LiBH ₄ + 2LiNH ₂	6"26'	4"38'	可燃性 物質	20	44	発火	自然発火性物質 自己反応性物質	I	20	54	発火 せず	発火 せず	自然 発火	水反応 可燃性物質	I	20	46
Mg(NH ₂) ₂ + xLiH	0"98	1"10'	可燃性 物質	21	42	発火	自然発火性物質 自己反応性物質	I	20	52	自然 発火	—	—	水反応 可燃性物質	I	20	42
Mg(NH ₂) ₂ + (8/3)LiH (水素吸蔵品)	0"60'	0"54'	可燃性 物質	21	42	発火	自然発火性物質 自己反応性物質	I	20	50	発火 せず	着火	自然 発火	水反応 可燃性物質	I	20	42
Mg(NH ₂) ₂ + (8/3)LiH (水素放出品)	測定不能		判定不能	21	40	発火	自然発火性物質 自己反応性物質	I	20	50	自然 発火	—	—	水反応 可燃性物質	I	20	40
(試験に供する前に発火するため)																	
Mg(NH ₂) ₂ + 4LiH	0"76'	0"84'	可燃性 物質	21	42	発火 (2回目)	自然発火性物質 自己反応性物質	I	20	52	自然 発火	—	—	水反応 可燃性物質	I	20	42

なお、我々が評価を行わなかった $\text{LiBH}_4+\text{MgH}_2$ 系材料について米国 Savannah River 国立研究所が試験を実施したところ、同様の判定結果が得られている [20]。

4.3. その他の試験

4.1. 及び 4.2. で実施した試験より、無機錯体系水素貯蔵材料の発火性に関して法に基づいた判定結果が得られた。しかし、粉体の発火危険性は、量、(単相でない場合)各相の構成比や分布、粒度分布、凝集性、伝熱性、熱容量、表面状態、湿度、気圧、気温、気流等、内外の要因の僅かな差異により異なってくる。実際、同じ物質であっても同じ条件で再現性良く発火する場合は稀で、異なる物質間での危険性の比較は一層困難である。また、当材料は粉体として通常使用されるが、それが外部に放出されて動的な“粉塵”となった場合の発火特性、いわゆる粉塵爆発特性は、静的状態に置かれた粉末のそれとは顕著に異なる。消防法試験や国連勧告試験の試験条件は容器内や貯蔵所内での静置した状態に在る危険物粉末を想定して設定されたものと思われるが、実際の粉末は空気存在しない水素貯蔵タンク内で相変態(水素化物⇔脱水素化物)を伴いながら使用されるものである。そして、タンク破損等の異常が発生した場合、 H_2 とともに大気中に噴出する粉末が静的状態と同じ挙動をとることはまずあり得ない。

動的状態にある化学物質の発火特性を定量的に判断する指標として、最小着火エネルギー、最小爆発粉塵濃度、最大圧力上昇速度、最小自然着火温度等がある。そして、それら数値を基にして爆発指数や爆発クラスが導出される。各々の試験方法や語句の定義は、国内外の各種規格において規定されている。そこで我々は、粉塵爆発特性について定量的な他者比較を行うために、 $3\text{Mg}(\text{NH}_2)_2+8\text{LiH}$ (水素吸蔵状態) を試料として、爆発下限界濃度試験 (JIS Z 8818)、最小着火エネルギー試験 (IEC 61241-2-3)、爆発圧力特性試験 (JIS Z 8817)、浮遊状態の発火温度試験 (IEC 1241-2-1) を行った。その結果及び他物質の粉塵との比較を表 3 に示す。

$3\text{Mg}(\text{NH}_2)_2+8\text{LiH}$ (水素吸蔵状態) の爆発クラスは、他物質と比較して最大級の爆発危険性を示す「St3」として判定された。この結果は、水素吸蔵状態にある水素吸蔵合金(AB₅)と比較して、当物質の爆発危険性は高いことを示している。当物質には合金に比べて多くの水素が吸蔵されており、発火時の水素の燃焼熱が爆発の激甚化

を招いたと考えられる。

なお、当試料に対して国連勧告試験 Class 1 (火薬類) 該否判定試験を規格に準じて実施したが、火薬性は有さないとの結果であった。

粉塵の種類	浮遊粉塵の発火点 °C	最小着火エネルギー mJ	爆発下限界 g/cm ³	最大爆発圧力 kg/cm ²	圧力上昇速度 kg/cm ² ・s		限界粉塵濃度 %	爆発クラス	試験時粉塵濃度 g/L
					平均	最大			
無機錯体系水素貯蔵材料									
$\text{NaAlH}_4 + (1/50)\text{TiCl}_3$	—	<7	140	—	—	—	—	—	—
$3\text{Mg}(\text{NH}_2)_2 + (8/3)\text{LiH}$	140	1.4	90	10	—	115	—	St3	1.0
金属									
$\text{MnNi}_{1/2}\text{Co}_{2/3}$	—	—	180	4.0	—	7	—	St1	3.0
$\text{MnNi}_{1/2}\text{Co}_{2/3}\text{H}_{0.28-1.12}$	—	—	180	4.7	—	14	—	St1	3.0
$\text{Mg}_{0.954}\text{Ni}_{0.046}$	—	—	50	7.0	—	29	—	St1	2.0~3.0
$\text{Mg}_{0.954}\text{Ni}_{0.046}\text{H}_{1.8}$	—	—	34	1.0	—	144	—	St3	2.0~3.0
Zr	室温	15	40	2.9	102	280	*		
Mg	520	80	20	5	308	333	*		
Al	645	20	35	6.2	151	399	*		3
Ti	460	120	45	3.1	53	77	*		
Si	775	900	160	4.3	32	84	15		
Fe	316	<100	120	2.5	16	30	10		
Zn	680	900	500	0.9	11	21	10		
V	500	60	220	2.4	14	21	13		
ガス									
H_2	585	0.02	3.6	5.6	—	—	—		
CH_4	540	0.29	38.0	0.56	—	—	—		
ガソリン	228~471	0.24	51.0	—	—	—	—		オクタン 基準
その他									
木粉	430	20	40	4.3	58	146	12		
コンスターチ	470	40	45	5	74	151	—		
大豆	560	100	40	4.6	56	172	17		
小麦	470	160	60	4.1	—	—	—		
砂糖	410	—	19	3.9	—	—	—		
石灰(濃青灰)	610	40	35	3.2	25	56	16		
ポリエチレン	560	40	15	3.5	33	115	—		
合成ゴム	320	30	30	4.1	33	131	15		
硬質ゴム	350	50	25	4	60	235	15		
石炭	430	60	45	4.2	46	91	—		
S	190	15	35	2.9	49	137	11		

※ 限界粉塵濃度: 浮遊粉塵の電気スパークによる発火を防止するための限界粉塵濃度
 ※ 許容粉塵濃度: 粉塵爆発を防止するための最大許容粉塵濃度
 ※ 各種粉塵試料は200メッシュ以下
 ※ 限界粉塵濃度の「*」は純炭酸ガス中で発火することを示す
 ※ — は測定結果が得られていないことを示す

表 3. 各種物質に対する粉塵爆発試験結果

前段の各種試験と合わせ、実際の事故の状況を模して危険性を評価しておくことも、将来的に有益であると考えられる。水素貯蔵材料の使用環境と危険性評価試験の実施環境との間で最も異なる点は、前者は貯蔵材料として使用される時の雰囲気(=大気でない(=メンテナンス時に不活性ガスが導入される場合もあるが、通常は高圧もしくは減圧 H_2 雰囲気。)) ことである。容器に穴が開いて内容物が漏出(減圧の場合は大気が侵入)するか、バルブ誤操作でもない限り、大気と水素貯蔵材料が接触することはない。そこで、容器内にある水素貯蔵材料を高圧 H_2 とともに容器外(大気)に噴射した場合の挙動を調べた。SUS316 管(試料装填部内容積 25 cm³ (内径 10.4 mm、長さ 225 mm)、水素充填部全体容積 109 cm³) 内に約 6.5 cm³ ($\text{NaAlH}_4+2 \text{ mol}\% \text{ TiCl}_3$ の場合 5 g 見当) の試料粉末を封入し、所定温度まで加熱後に 10 MPa の H_2 を導入し、1/4 インチ径の SUS316L 管の筒先から噴射した。図 3 に測定系の模式図を示す。なお、この試験は何らかの規格に沿ったものでなく、我々独自の設計による。

試験の結果、試料 $\text{NaAlH}_4 + 2 \text{ mol\% TiCl}_3$ の 160°C での噴射時に爆発的な燃焼が生じた。高速度カメラとサーモトレーサーで連続撮影した画像より、燃焼は試料粉末の周囲をまだ H_2 が多く取り巻いている噴射直後ではなく、粉塵の拡散が進み、 H_2 - 大気 - 試料の三相共存状態が形成された粉塵雲の周縁部を起点として始まることが判った (図 4)。同一条件で噴射を行ってもこの燃焼に再現性は無かったが、当材料の潜在的な危険性の高さは実証された。

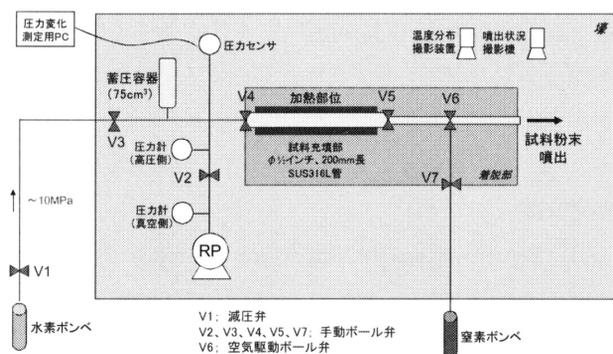


図 3. 高圧噴射試験装置の配管系統模式図

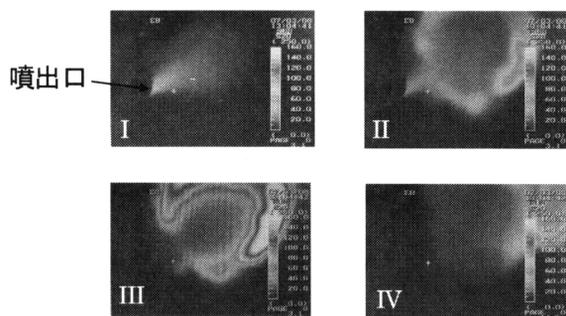


図 4. $\text{NaAlH}_4 + 2 \text{ mol\% TiCl}_3$ の発火・燃焼過程 ;
 I : 160°C の加熱状態からの噴出直後。噴出物が 50°C 程度にまで急速冷却されている。
 II : 粉塵雲周縁部に発熱域が形成されるも、着火せず。雲の内部は 50°C 程度。
 III : 粉塵雲周縁部が爆発的に発火。未燃焼部は 50°C 程度。
 IV : 燃焼域が遠方 (下流側) に拡散。

無機錯体系水素貯蔵材料には水素吸蔵量の多さという魅力の一方で、水素放出・再吸蔵において固相間反応を伴うために反応速度の遅さという弱点があるため、反応前後の相が長期共存することは決して珍しくはない。ま

た、機械的に外部エネルギーを与える MC 処理を施す場合、水素吸蔵状態であるにも関わらず、水素放出反応過程で現れるはずの相が出現したりする。水素放出途上にある NaAlH_4 の場合も、 NaAlH_4 、 Na_3AlH_6 、 NaH 及び Al が共存している可能性があり (∴ 2 段階の水素放出反応式: $6\text{NaAlH}_4 \rightarrow 2\text{Na}_3\text{AlH}_6 + 4\text{Al} + 6\text{H}_2 \uparrow$, $2\text{Na}_3\text{AlH}_6 \rightarrow 6\text{NaH} + 2\text{Al} + 3\text{H}_2 \uparrow$)、その状態が水素を完全に放出あるいは吸蔵した状態と異なる性質を具えている可能性もあるため、包括的に安全性を把握しておく必要がある。現状ではこのような過渡状態にある試料の安全性評価は不十分であり、今後の知見の蓄積が期待される。

5. まとめ

水素貯蔵材料の研究開発の現場では材料探索と水素貯蔵特性 (水素吸蔵量、水素吸蔵・放出温度、平衡水素解離圧、耐久性、反応速度等) の改善以外への関心は必ずしも高くなく、評価も後回しにされがちであった。しかしながら、時代の流れの中で、製造物責任 (Product Liability) 法の施行や GHS による MSDS 提供の義務付けなどを経て、実証・普及を図る前に燃焼・爆発危険性、容器等級、生態系や生体に及ぼす影響、非常時の対処法、関連法規などに関する情報の提示が必須となった。つまり、安全な利用を促すための科学的エビデンスに基づいた施策を示せない物質や材料は、今後社会で使用できなくなるであろう。よって、次々と新規材料が開発される水素貯蔵材料であるが、これまで同様の特性向上のための研究開発に加えて、今後は危険性の評価を定性的・定量的に行っていく必要がある。

4. に述べたように、材料の相構成や粒度、表面状態によって若干の差異はあると考えられるが、無機錯体系水素貯蔵材料は非常に発火・爆発危険性が高く、その取り扱いに際しては細心且つ最大級の配慮を要することが明らかとなった。更に、雰囲気からの解放に際しては、材料が付着した器具からの発火や発熱の危険に加えて、材料が水分に富む皮膚や粘膜に付着した場合には火傷 (実際には薬傷も) の危険がある。また、 NH_2 基を含む材料を処分する場合、水に投入すると加水分解して、毒性ガスである NH_3 を発生するとともに、溶液が強アルカリ性を示す。このことから、材料の廃棄に際しては、十分な換気等、安全対策を講じた上で速やかに少量ずつ処理して、廃液の無害化も並行して行う必要がある。

無機錯体系水素貯蔵材料の利用はまだラボレベルの域を出ていないためか、大規模な事故・災害の発生は現在のところ聞かれないが、水素含有率が高く、またサブミクロン級の微粉末として扱うことが多いため、火災や粉塵爆発を惹起する可能性には十分留意しておく必要がある。

無機錯体系材料の発火・爆発特性については、国際エネルギー機関 (IEA: International Energy Agency) や水素経済のための国際パートナーシップ (IPHE: International Partnership for Hydrogen and Fuel Cells in the Economy) 等の枠組みにおいても評価が鋭意実施されている[20, 21, 22] ので、今後の成果が待たれる。

用語説明

IMDG Code: 国際連合危険物輸送専門家委員会の危険物輸送に関する勧告 (国連勧告) に定める基本用件と、SOLAS 条約における船送の基本用件を基にして、国際海事機関 (International Maritime Organization: IMO) が作成した危険物質の海上運送基準。

SOLAS 条約: 海上における人命の安全のための条約 (International Convention for the Safety of Life at Sea)。1974 年署名。1980 年発行。2002 年改正。

GHS: 化学物質の危険有害性に関する、国際的な危険有害性分類基準と表示方法に関するシステム。和名は「化学品の分類および表示に関する世界調和システム」。平成 15 年の国連決議で同 20 年までの世界的実施を目指すことが、実施は各国の判断に委ねられている。日本では、同 17 年の労働安全衛生法の改正を経て、その翌年から従来の表示対象物である有害物に加え、危険物を対象として、GHS に対応したラベル表示が義務付けられた。

最小着火エネルギー [mJ]: JIS規格に規定する試験条件において、最適粉塵濃度にて着火・爆発する最小の火花放電エネルギー値。

最小爆発粉塵濃度 (爆発下限界濃度) [g/m³]: 粉塵濃度が高過ぎても低過ぎても、爆発は生じなくなる。濃度下限値は、爆発し易さを表す特性値として用いられる。値が小さいほど爆発し易いといえる。

最大爆発圧力上昇速度 [MPa/s]: 密閉空間内で粉塵爆発に対する単位時間あたりの圧力上昇の速さ。

爆発指数, K_{st} [hPa·m/s] (= bar·m/s): 最大爆発圧力上昇速度に基づいて定義される、粉塵爆発の激しさを相対的

に表す値。実験容器の容積を V [m³] とすると、 $K_{st} = (dP/dt)_{max} \cdot V^{1/3}$ [hPa·m/s] で定義される。値が大きいかほど爆発は激しい。(条件: $10 \leq K_{st} \leq 800$ [hPa·m/s] (= bar·m/s))

爆発クラス (爆発危険等級): 爆発の激しさを K_{st} 値に基づいて区分したもの。St0 から St3 まであり、St3 が最も激しい。

最大爆発圧力 [Pa]: 密閉容器で最適粉塵濃度における爆発圧力の最大値。値が大きいかほど危険。(条件: $5 \leq P_{max} \leq 12$ [hPaG] (= barG))

最小自然着火温度 [K]: 可燃物質を規定条件下で加熱した際、炎や火花無くして自然に発火する最低の温度。値が小さいほど着火し易い。

参考文献

- [1] B. Bogdanović and M. Schwickardi "Ti-doped alkali metal aluminum hydrides as potential novel reversible hydrogen storage materials", *J. Alloys Comp.*, 253-254 (1997) 1-9.
- [2] P. Chen, Z. Xiong, J. Luo, J. Lin, K.L. Tan, "Interaction of hydrogen with metal nitrides and imides", *Nature*, 420 (2002) 302-304.
- [3] H.Y. Leng, T. Ichikawa, S. Hino, N. Hanada, S. Isobe and H. Fujii, "New Metal-N-H System Composed of Mg(NH₂)₂ and LiH for Hydrogen Storage", *J. Phys. Chem.*, B108 (2004) 8763-8765.
- [4] Y. Nakamori, G. Kitahara, K. Miwa, N. Ohba, T. Noritake, S. Towata and S. Orimo, "Hydrogen storage properties of Li-Mg-N-H system", *J. Alloys Comp.*, 404-406 (2005) 396-398.
- [5] F.E. Pinkerton, G.P. Meisner, M.S. Meyer, M.P. Balogh and M.D. Kundrat, "Hydrogen Desorption Exceeding Ten Weight Percent from the New Quaternary Hydride Li₃BN₂H₈", *J. Phys. Chem.*, B109 (2005) 6-8.
- [6] 日本工業規格 JIS Z 7250: 2005 「化学物質等安全データシート (MSDS) - 第1部 内容及び項目の順序, Safety data sheet for chemical products - Part 1: Content and order of sections」(財) 日本規格協会発行 (2005).
- [7] 日本工業規格 JIS Z 7251: 2006 「GHSに基づく化学物質等の表示, Labelling of chemicals based on GHS」(財) 日本規格協会発行 (2006).
- [8] 日本工業規格 JIS Z 7252: 2009 「GHSに基づく化学物質等の分類方法, Classification of chemicals based on "Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS)"」, (財) 日本規格協会 (2009).
- [9] H. Tanaka, K. Tokoyoda, M. Matsumoto, T. Kiyobayashi and N.

- Kuriyama, "Biological Impact Tests on Complex Hydrides Used as Hydrogen Storage Materials", *Int. J. Hydrogen Energy*, **35** (2010) 11009-11015.
- [10] 堀口貞茲、岩坂、浦野、橋口、「水素貯蔵用金属水素化物の爆発危険性」、*高圧ガス*, **17** (1980) 297-304.
- [11] (財) エンジニアリング振興協会、水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術 (WE-NET) 第 II 期研究開発タスク 5、
 (a) 平成 11 年度成果報告書、NEDO-WE-NET-0005 (2000).
 (b) 同 12 年度成果報告書、NEDO-WE-NET-0995 (2001).
 (c) 同 13 年度成果報告書、NEDO-WE-NET-0105 (2002).
 (d) 同 14 年度成果報告書、NEDO-WE-NET-0205 (2003).
- [12] NEDO 技術開発機構、平成 17~19 年度成果報告書「メカノケミカル法グラファイト系及びリチウム系水素貯蔵材料の研究」(2008)
- [13] 田中 秀明、池田 慎吾、濱口 圭子、清林 哲、栗山 信宏、「メカノケミカル処理を施した無機錯体系水素貯蔵材料の燃焼危険性」、第 28 回水素エネルギー協会大会予稿集 (2008) 213-216.
- [14] H. Tanaka, K. Tokoyoda, M. Matsumoto, Y. Suzuki, T. Kiyobayashi and N. Kuriyama, "Hazard assessment of complex hydrides as hydrogen storage materials", *Int. J. Hydrogen Energy*, **34** (2009) 3210-3218.
- [15] 日本工業規格 JIS Z 7250: 2005 「化学物質等安全データシート (MSDS) - 第 1 部 内容及び項目の順序, Safety data sheet for chemical products - Part 1: Content and order of sections」、日本工業標準調査会審議、(財) 日本規格協会発行 (2005).
- [16] 日本工業規格 JIS Z 7251: 2006 「GHS に基づく化学物質等の表示, Labelling of chemicals based on GHS」(財) 日本規格協会発行 (2006).
- [17] 日本工業規格 JIS Z 7252: 2009 「GHS に基づく化学物質等の分類方法, Classification of chemicals based on "Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS)"」、(財) 日本規格協会 (2009).
- [18] 「危険物取扱者保安講習テキスト 危険物の保安管理 一般編」、(財) 全国危険物安全協会発行、p.293 (2010)
- [19] JIS Z 7250: 2000 「化学物質等安全データシート (MSDS) - 第 1 部: 内容及び項目の順序」、日本工業標準調査会審議、日本規格協会発行 (2000)
- [20] C.W. James Jr., D. Tamburello, K. Brinkman, J.R. Gray, B. Hardy and D.L. Anton, "Modeling of $2\text{LiBH}_4+\text{MgH}_2$ Hydrogen Storage System Accident Scenarios Using Empirical and Theoretical Thermodynamics", Abstract of 3rd International Conference on Hydrogen Safety, Jointly organized by IA-HySafe and IEA-HIA, Ajaccio, Italy (2009) No. 151.
- [21] D. Anton, D. Mosher, M. Fichtner, N. Kuriyama, R. Chahine and D. Dedrick, Fundamental safety testing and analysis of solid state hydrogen storage materials and systems. In: Proc. 2nd Int. Conference on Hydrogen Safety; 2003 [Paper No. 3.1.46]
- [22] J. R. Gray and D.L. Anton, "Environmental reactivity of Solid State Hydride Materials", Abstract of 3rd International Conference on Hydrogen Safety, Jointly organized by IA-HySafe and IEA-HIA, Ajaccio, Italy (2009) No. 152.