

## 見聞録

## 世界水素エネルギー会議で見た水素貯蔵材料の開発動向

西宮 伸幸

日本大学 理工学部 物質応用化学科

〒101-8308 千代田区神田駿河台1-8-14

## 1. 開会前に

6月3日(日) 開会といえば、登録とウェルカムレセプションだけが日曜日の行事予定だと思っていたが、本 19th WHEC (World Hydrogen Energy Conference) では、13:30-17:00 に水素貯蔵の Scientific Session が予定されていた。どういうわけか、これと同じ時間帯にナイアガラツアーも企画されていた。事前に申し込みを済ませていた筆者は、迷わずナイアガラへ行った。Yartys も同じツアーに参加していた。

バスの男性ガイド氏は British English でゆっくり話してくれたため、よく聞き取れた。図1のように滝の水量は昼間は多いが、夜は少ないらしい。夜は水力発電に使うため滝のほうへ流す量を減らすのだとか。夜間に発電した電力をどうやって貯めておくか、それが問題だという。こんな不思議な話をしてくれたのは、日本から同行してくださった技術者である。半分以上は冗談だったらしい。

この WHEC が開かれる直前、5月14日から18日まで、DOE (米国エネルギー省) の Annual Merit Review が開かれたばかりだった。また、半年ほど前には、DOE がイノベーションな水素貯蔵技術 4 つに 700 万ドル超を提供すると報じられた [1] ばかりでもあった。これらの関係者が

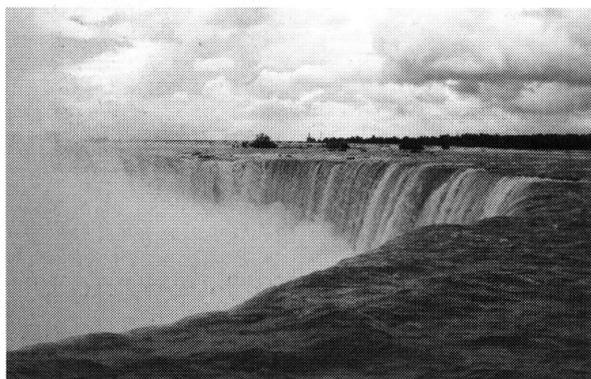


図1. テーブルロックから見たナイアガラの滝

大挙して WHEC へ出席してきたのかとワクワクしたが、期待どおりには行かなかった。

## 2. 基調講演からの話題

Ballard Power Systems 社の燃料電池を搭載したフォークリフトが Plug Power 社によって 2008 年に市場導入され、2010 年には Walmart、2011 年には P&G というように大口契約が進んでいることが、関係数社から紹介された。水素貯蔵材料屋としては残念なことに、350 bar の高圧水素が搭載されている。

ほかに目立ったのは、定置式水素貯蔵システムを持ちまわっている McPhy Energy 社である。再生可能エネルギーを用いて製造した水素を水素化マグネシウム  $MgH_2$  として貯蔵し、70 kg  $H_2$  または 700 kg  $H_2$  のシステムを  $CH_4$  グリッドと接続してハイタンとして利用するという。図2に示すように、水素は  $P_{desorption} = 2 \text{ bar}$  で放出され、再水素化は  $P_{absorption} = 10 \text{ bar}$  で行われる。放出が低温、再水素化が高温というのは一見すると奇異だが、水素放出の際の吸熱でタンクの温度が低下しても 2 bar は保証する、 $MgH_2$  への再水素化の際の発熱でタンクの温度が上がっても  $380^\circ\text{C}$  を上回ることはなく、10 bar を超える水素化圧力は必要としない、という意味であることがわかる。

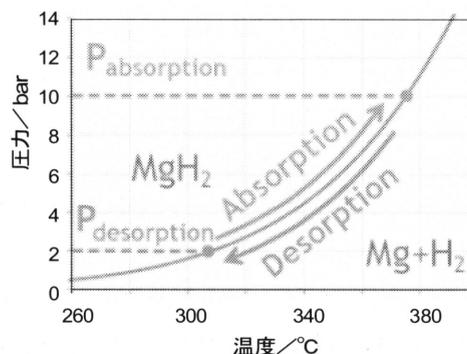


図2. マグネシウムタンクの温度と圧力の関係

“Greener CH<sub>4</sub>”というコンセプトは、McPhyの社長自らによって基調講演で示されたほか、オーラルセッションの幾つかの発表でも研究のイントロダクションとして置かれていた。

### 3. オーラルセッションからの話題

Essenでの18th WHECでも同様であったが、液化水素に関する報告は無かった。かわりにクライオ圧縮水素の発表があった。高比表面積材料ではMOF (Metal Organic Framework)の発表が目立った。ケミカルハイドライドといえば、メチルシクロヘキサンのような有機液体を意味するものと一時は決まっていたはずだが、アンモニアボラン NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub> やアラン AlH<sub>3</sub> などについても複数の発表があった。水素を放出させて終わりではなく、再水素化が真剣に研究されており、可逆性が視野に入ってきたため、ケミカルハイドライドの呼称を再び得たものと考えられる。ここに挙げたクライオ圧縮水素からアランまでは、2011年のDOE Annual Merit Reviewで2015年目標に近いと判定されたものである [2]。アンモニアボランおよびアランの研究発表においては、WHEC直前のAnnual Merit Reviewにも出席したGraetzやZidanら気鋭の研究者間で、熱のこもった討論が繰り広げられた。

錯体系ではボロハイドライド系が発表の大半を占めた。18th WHECで最多だったアラネート系は数を減らし、新規材料ではなく NaAlH<sub>4</sub> を用いたシステム開発へフェーズが移行していた。金属水素化物では18th WHECと同様にマグネシウム系が主体で、熱伝導の向上のためにグラファイトを添加する研究が5件も発表された。

再びMOFについて述べる。77 Kでのクライオ吸着が本当に車上で実用化されるのかどうかということはおき、Hirscherを中心に欧州勢からは比表面積 4,239 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> もの MOF-177 などの新規材料が開示され、一方では MOF-5 などの既存の材料を用いた熱伝導率測定やシステム開発が、それぞれ Siegel や Chahine など北米勢から発表された。ことに、Siegel はミシガン大学でもあり、Ford も共同研究者となっているため、車載を意識しているはずであるが、つかめなかった。余談になるが、帰国してからこの話をした際、今回の公用英語は Native English であって Global English ではなかった、と付言したところ、先輩筋からは、年のせいでヒアリング力が落ちたのではないかと指摘された。

### 4. ポスターセッションからの話題

2 LiBH<sub>4</sub>-MgH<sub>2</sub>、MOF、Mg-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-グラファイト、NaAlH<sub>4</sub> 容器など、オーラルセッションからの流れをそのまま反映したもののほか、COF (Covalent Organic Framework)、ナノカーボン、多層膜など、オーラルにはない材料研究の発表も散見された。ただ、残念なことに、ポスターセッション初日の討論時間帯には裏番組として Exhibit Reception が企画されていて、人の集まりが悪かった。図3の倉庫近くで筆者は図4のように「耐環境性水素吸蔵合金によるバイオ水素の回収」について発表したが、聴衆は数人とどまった。ただ、図表をだまって接写していく人の多いのには驚かされた。



図3. シェラトンホテルの倉庫

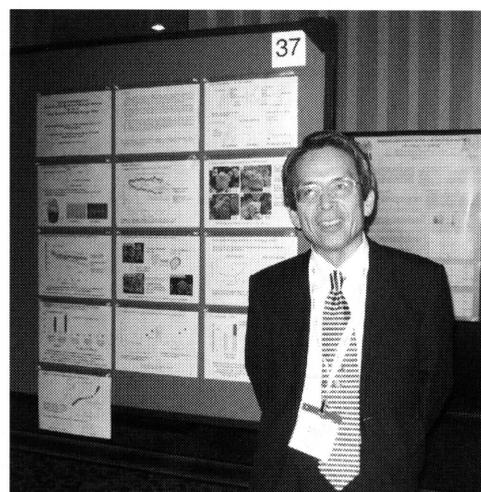


図4. ポスター発表中の筆者

初日のポスター発表はバンケットのある二日目よりはまだまだだということが後でわかった。二日目のポスターセッションには初めから討論時間が割り当てられていなかった。

表1. ポスター初日の主な内容

| No. | 発表者、所属および概要  |
|-----|--|
| 4   | Saito, New Energy Lab. Inc., メチルシクロヘキサンの吸熱 (230°C) 反応の触媒。ガスタービンの発熱で燃料+水素を予熱してから燃やし、蒸気タービン。最後の熱をメチルシクロヘキサン分解に使う。  |
| 9   | Lee, Korea Basic Science Institute, マグネシウムシリケート中空体。23 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> 、77 K 100 気圧で0.5 mass%、Pd共存で1 mass% の吸着。  |
| 20  | Pohlmann, Tech. Univ. Dresden, Hydrallloy-Graphite Composite Materials、市販の水素吸蔵合金を使用。透過性と熱伝導率を測定。600 MPa で 1.5 mass%、70 g/L の水素貯蔵。  |
| 21  | Chiu, Canmet ENERGY, Natural Resources Canada, LiAlH <sub>4</sub> に Ni。メルトせずに水素放出、熱管理が容易。100°Cで水素放出するのが魅力。   |
| 25  | Kou, Chinese Academy of Engineering Physics, 2 LiBH <sub>4</sub> + MgH <sub>2</sub> に 0.05 NbF <sub>5</sub> 添加すると完全可逆性。  |
| 27  | Avdeenkov, National Institute for Theoretical Physics, South Africa, COF の理論。100 bar、室温で 15 mass%  |
| 29  | Fritzsche, National Research Council Canada, Fe and Cr on Mg フィルム、Pd on FeCr on Mg-10% Fe-10% Cr on Ta を水素化すると PdD <sub>0.5</sub> on Mg-10% Fe-10% Cr on TaD <sub>0.4</sub> ができて、バリアとなる MgD <sub>2</sub> は生成せず、D/M = 1.5 (理論値 1.6) にしている |
| 37  | Nishimiya, Nihon University, 水素吸蔵合金によるバイオ水素の回収。  |
| 54  | Goudy, Delaware State Univ., solvothermal 法で作った IRMOF-8 は 1599 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> の比表面積で、77 K、1 bar では 1.76 mass%、93 bar では 3.2 mass% の水素を吸着。  |
| 62  | Bhourri, Univ. Quebec Trois-Riv., NaAlH <sub>4</sub> の伝熱計算、熱交換の最適化。  |
| 84  | Galipaud, INRS Energie, Matériaux et Télécommunications, Canada, Pd-Cu アズデポ薄膜の水素化。   |
| 85  | Roentzsch, Fraunhofer Institute IFAM, Dresden, Mg-グラファイト複合材料。  |

表2. ポスター二日目の主な内容

| No. | 発表者、所属および概要  |
|-----|--|
| 1   | Falahati, Queen's Univ., Kingston, Canada, 市販の AB <sub>5</sub> 、AB <sub>2</sub> の評価。   |
| 5   | Chiuta, HySA Infrastructure Centre of Competence, South Africa, アンモニア分解触媒  |
| 6   | Sakaida, Kansai Univ., MgH <sub>2</sub> を対象に JMA 速度論、活性化過程の数値解析。   |
| 31  | Hudson, Banaras Hindu Univ., India, 種々のナノカーボンの TEM。  |
| 44  | Logar, National Institute of Chemistry, Slovenia, N(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O もしくは Ni(acac) <sub>2</sub> を用いた Ni-MOF の調製。  |
| 55  | Romanov, Joint Institute for High Temperatures of Russian Academy of Science, LaNi <sub>5</sub> ? LaFe <sub>0.7</sub> Mn <sub>0.3</sub> Ni <sub>4.8</sub>  |
| 65  | Jain, Univ. Rajasthan, India, Arc で Mg-ZrCrMn を合成。Shaker Mill で 8000 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> に到達。   |
| 66  | Benard, Univ. Quebec Trois-Riv., MOF-5, CuBTC などの理論。   |
| 78  | Peinecke, Max Planck Institut für Kohlenforschung, Mulheim, フィンつきアルミ容器、オイルで熱交換。Na <sub>3</sub> AlH <sub>6</sub> を用いて 160 °C で運転して 1.6 mass%、高温 PEM の 190 °C の排熱を活用。NaAlH <sub>4</sub> 自身の改良は、CeAl を加えてもうまいはず、TiCl <sub>3</sub> をバイメタル系にしても芳しくない。 |
| 79  | Lovell, Cella Energy Ltd., UK, アンモニアボラン-ポリマーコンポジット。  |

本 19th WHEC では、Proceedings が発行されなかった。基調講演とオーラルセッションについては、7月中旬から WEB 上で順次発表資料が公開されているが、アクセスするのに多大な時間を要する。ポスターセッションについては、申し込み時の Abstract 以外は何も公開されない。そこで、表1および表2に筆者の目にとまった発表内容を記録しておく。

## 5. まとめ

結局、DOE から700 万ドル超の提供を受けたイノベータティブな4つの水素貯蔵技術について、その実像をつかむことはできなかった。公表資料 [1] には表題と本文とで不一致があり、リンク先には古い文献も含まれている。筆者の理解するところでは、① Pacific Northwest 国立研究所のアンモニアボラン/メソ細孔シリカ系、② HRL 研究所の LiBH<sub>4</sub> / MgH<sub>2</sub> / 炭素エアロジル多孔体系、③ Lawrence Berkeley 国立研究所の Mg ナノ粒子 / PMMA 水素選択透過膜および④ Oregon 大学の BN-メチルシクロペンタン(ケミカルハイドライド)がこれに該当すると思われるが、不確かである。たとえば、①は Autrey によるものと推察できるが、彼が WHEC に出席しているかどうかさえ確かめることができなかった。Registration desk に問い合せても、個人情報だから答えられない、と繰り返すのみであった。

しかし、まだチャンスがある。10月に京都で開催される MH 2012 (International Symposium on Metal - Hydrogen Systems, Co-chaired by Kojima and Kuriyama) には8月初旬で既に400名を超す申し込みがあり、500名を視野に入れているという。クライオ吸着材料は本当に車載できるか、マグネシウムからの水素放出は何度にまで下げられるかなど、open questions について真摯に討議していきたい。

## 参考文献

1. NEDO 海外レポート、No.1081、1月25日(2012)
2. R. K. Ahluwalia, T. Q. Hua, J. K. Peng, D. Papadias and R. Kumar, "System Level Analysis of Hydrogen Storage Options", Annual Merit Review Proceedings (2011)