

トピックス

# 流動タイプ水素貯蔵材料の最近の開発動向 — 従来材料と最新のケミカルハイドライド —

田中 秀明

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丁目8番31号

## 1. はじめに

米国では、エネルギー安全保障の一環として、これらのプロジェクトを通じて水素貯蔵・燃料電池分野における米国の技術優位性を確固たるものとし、本国自動車メーカーがオンボードFCV市場で主導権を握れるよう、更にはCO<sub>2</sub>削減などクリーンエネルギー経済全般にわたる技術競争力の強化を図ることを、国策とみなしている。また、この技術は風力や太陽光のような再生可能資源のより効率的利用を可能にするエネルギー貯蔵を推進し、外国産エネルギーへの依存の低減にも寄与するとしている。DOEではFCVに供する水素貯蔵・供給に関するHydrogen Programで6.5 mass%、62.0 kgH<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>なる目標値を掲げるとともに、水素利用及び燃料電池自動車（FCV）に資する技術開発を促進するため、当誌の前出記事 [1] にも紹介されているように、2011年12月11日、2017年までに水素燃料用の実現可能な液体または固体の貯蔵担体を開発する水素貯蔵用先端材料に関する4件のプロジェクトに対して、3年間で計約740万ドル（約5.9億円）超の資金を拠出すると発表した [2]。DOEホームページ [3] によると、各プロジェクトの概略は次のようなものである。

① 水素貯蔵用炭素繊維の開発・設計・製造 [PNNL, 210万ドル]。Ford Motors、Lincolnコンポジット、米国東レ炭素繊維、AOCの4社との共同で、高圧水素貯蔵に係るコスト削減を目的に、炭素繊維複合材料を開発し、それを用いた高圧タンク的设计・製造を進める。

② 多孔質構造体に閉じ込めて、高効率に水素を吸蔵・放出する溶液 [HRL 研究所、120万ドル]。高密度でコンパクトな水素貯蔵を目指して、従来型液体より50倍も多い量の水素（分子）を溶解できるような、

水素が結合できる新規サイトを有する複合材料を開発する。

③ 高い水素吸収能力を有する金属有機フレーム材料 [LBNL, 210万ドル]。NIST及びGeneral Motorsの2機関と共同で、理論的アプローチを通じて、室温付近で高密度に水素貯蔵（吸着）が可能ないように表面設計された新規な多孔質構造体、乃ちMOF材料を開発し、評価する。

④ 液体ベースの車載及び定置用水素貯蔵用化学材料 [Oregon大学, 200万ドル]。Alabama大学、PNNL及びProtonex 技術の3機関と共同で、オンボードモバイルや定置用燃料電池にも応用できる温度・圧力域において、再液体燃料化、水素貯蔵材料の再生が可能な水素貯蔵用化学水素貯蔵材料を開発する。

これらプロジェクトは、高圧水素貯蔵システムの低コスト化と先進的水素貯蔵用材料の開発のいずれかに焦点を当てている。仮にこれらが期待通りの成果を収め、革新的な水素貯蔵材料や効率的で安全な輸送容器が開発されれば、水素貯蔵システムの性能・効率は飛躍的に高まる。また、高機能貯蔵材料を用いることであえて高圧化する必要は無くなり、安全性の高い低圧での運用も可能となる。ひいては、コストの低減も実現する。そして、近未来の水素利用技術の商業化及び普及が（米国主導の下に）促される、と謳っている。

本稿では、液相ベースの水素貯蔵材料の開発を掲げる④に着目するとともに、それとの比較・参考のために他の液状水素貯蔵媒体に関しても言及する。

## 2. 液相ベース水素貯蔵媒体への着目

水素貯蔵材料の開発が始まって既に半世紀を数え、

これまでに金属系 ( $Mg_2Ni$  [4],  $LaNi_5$  [5],  $TiFe$  [6],  $TiCr_{1.8}$  [7, 8],  $LaMg_2Ni_9$  [9] など)、有機ハイドライド系 (ベンゼン-シクロヘキサン系 [10]、ナフタレン-デカリン系 [10, 11] など)、炭素系 (ナノ結晶化グラファイト [12]、活性炭 [13] など)、無機錯体系 (アラネート系 [14]、アミド-イミド系 [15] など) が開発されてきた。アンモニアボラン ( $H_3NBH_3$ ) [16] は最も新しく着目された部類であり、更にそこから様々な物質が派生して検討された。④の検討対象は系統的に、その派生物質に属するといえる。

水素貯蔵材料に要求される特性・仕様は、開発対象材料系が時代とともに変遷しても変わらず、概ね次のようなものである。

- i) 水素 (質量・体積) 充填密度が大きいこと。
- ii) 耐高圧あるいは断熱の容器が必要でなく、常温・常圧近傍の穏和な条件で操作できること。
- iii) 材料あるいは吸蔵・放出反応に関する安全性が高いこと。
- iv) 主に熱で水素が吸蔵・放出され、所要エネルギーが少ないこと。
- v) 水素の吸蔵・放出が比較的迅速に進行すること。
- vi) 仕様に合わせた材料の選択と特性制御が可能であること。
- vii) 資源的に豊富な原料で構成され、安価であること。

水素貯蔵材料には一長一短があり、これら全ての要求を満たす材料はなかなか現れてこない。そこで、運用システムの工夫を以て、課題の克服を図ることとなる。

有機系を除く水素貯蔵材料の共通点として、固相であること、水素の吸蔵・放出が固相-気相間反応であることが挙げられる。この反応形態だと材料自身がその収納容器内から拡散することなく、水素の吸蔵と放出とが一つの容器内で行われるため、化学物質としての管理は簡単かも知れない。しかしその一方で、水素を離れた場所に供給するには、水素を吸蔵させた材料を充填した容器そのものを移動して消費地で放出させるか、容器から消費地まで水素ガスを輸送するパイプラインを敷設することになる。パイプライン利用の場合、高圧貯蔵法ではタンク内は数十MPa級の高圧で、水素ステーションなど末端では再昇圧されるが、水素が移送される配管内は低圧である

ため、途中の配管における水素輸送効率落ちる。液体貯蔵法では、極低温をした容器内では高効率な貯蔵ができるとしても、消費地までの配管全体を極低温にするのは実質的に不可能で、ボイルオフが不可避であり、末端までの輸送効率は大きく低下することとなる。

上述の「工夫」の一つが流動化である。高密度に水素が貯蔵された材料 (水素貯蔵媒体) を液状 (ペースト状、ジェル状も含めて) にし、流動化できれば、気相としてよりはるかに高密度・高効率に水素を輸送することができる。(欧州の水素パイプラインの場合、管内圧は4 bar。仮に貯蔵量3 mass%級の材料流体を水素と同じ流体移動速度で移送できれば、単に「水素の移動」という点では遥かに高効率となる。) しかも、吸蔵させた材料を放出場所まで、あるいは放出済み材料を吸蔵場所まで、媒体ごと断続的に送ることができる。

### 3. スラリー状水素吸蔵合金による水素輸送

水素吸蔵合金は、常温・常圧域でも水素の吸蔵・放出が可能な、安全・低コストの水素貯蔵媒体として有望視され、様々な材料が概ね半世紀にわたって検討されてきた。また、高圧貯蔵法より高密度に水素を貯蔵でき、液体水素のように低温維持のためのコストやエネルギーを必要としない利点がある。その一方で、重量が嵩む、貯蔵密度が低いなどの欠点が指摘されてきた。

通常は高圧容器の中に粉末状態で収納され、定置状態で使用される水素吸蔵合金であるが、それをスラリー状にして配管内を移送できるようにすることで、水素を金属水素化物の形で高密度に輸送するとともに、吸蔵場所から放出場所へ連続的に水素を供給できる。スラリー状にした合金が円滑に配管内を流れ、水素を吸蔵・放出でき、且つ合金から放出された水素ガスの分離・精製が実現できれば、装置やシステムを簡素化できる [17-20]。また、合金の取り扱い上しばしば問題となる微粉の飛散や流出を防止できるほか、熱伝導性の向上、被毒性成分 ( $CO$ 、 $H_2S$ 、 $H_2O$  など) が及ぼす表面劣化による水素吸蔵・放出能力の低下も抑制できる。

固相 (合金) から気相、あるいは逆に気相から固相に水素が移動する際、溶媒の通過が律速となるが、

反応自体は可逆である。とはいえ、*n*-ウンデカン  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$  に水素吸蔵合金  $\text{LaNi}_5$  の粉末を混合して懸濁液とし、反応系内を流動できるようなシステム [21] では、反応は20秒で完結する。他にシリコン油や流動パラフィンを用いる方法も検討された [22, 23]。しかしながら、水素と比べて格段に重い流体を流す必要から強力な圧送機が必要となる。また、連続的に流れる金属粒子が配管内を摩耗することに加え、水素ガスより格段に重い物が常時流れるためにライン諸系統が受ける負荷が大きく、メンテナンスが問題となる可能性があり、現在は殆ど検討されていない。

#### 4. 有機ハイドライド系材料による水素輸送

ベンゼン-シクロヘキサン系、デカリン-ナフタリン系、トルエン-メチルシクロヘキサン系などが古くから検討されている。基本的には、水素供給地で芳香族化合物を水素化させて飽和環状化合物に転換し、消費地で飽和環状化合物を脱水素化して芳香族化合物に戻し、これを繰り返して利用する。貯蔵媒体の大量連続輸送が可能で、反応条件も比較的穏和である。質量的、体積的に水素貯蔵密度も高い [24]。また、他の水素貯蔵材料とは異なり、寒冷時を除いては液体状態であり、例えば日本国内で人口の多い太平洋ベルト地帯では、流体が凝固することなく、円滑に運用できる。材料の発癌性や毒性が指摘されるものの、ここで利用される材料は石油化学製品として大量生産・使用のノウハウが十分に蓄積されていることから、適切な管理を行えば優れた貯蔵方法となり得る。

実証例としては、発電用の水素を供給するために、160 km離れた2地点間で媒体（ベンゼン-シクロヘキサン系）を輸送する試みが行われた [25]。また、欧州とカナダによる Euro-Quebec Hydro - Hydrogen Pilot 計画においてもトルエン-メチルシクロヘキサン系による水素輸送が検討された [26, 27]が、当時は適切な脱水素触媒が開発できず、現在をしておいてなお技術的な確立をみていない。国内では、北海道で太陽光発電による水素製造とFCへの水素供給をセットにした実証がなされた [28]。

#### 5. 液相ベースのB-N-C系水素貯蔵材料の開発

高効率水素貯蔵を担うものとして昨今最も期待を集めている材料は、前出のDOEのプロジェクト予算配分から伺い知れるように $\text{H}_3\text{NBH}_3$ 系といえる。しかし、これを含めて、当初の貯蔵材料開発の主流はあくまで固相系であった。これに対して、かねてよりBNベースの水素貯蔵材料を検討していたOregon大学材料科学研究所の劉世元(Shih-Yuan Liu)教授らは、6員環を有するアミノボランの三量体に相当する1,2-BN-シクロヘキサンによるシステムを理論的に見出していた [29]。その水素放出反応は、次に示される。



$$\Delta H_{298\text{K}} = 18.7 [\text{kcal/mol}] = 78.4 [\text{kJ/mol}]$$

$$\Delta G_{298\text{K}} = 43.3 [\text{kcal/mol}] = 181.5 [\text{kJ/mol}]$$

しかし、これらは固相反応系であり、実質的に非可逆である。その後、N、B、Hのみから成る6員環構造でなく、 $-\text{CH}_3$ 基を有しCを含む6員環構造体の合成法 [30-32]、更にはその5員環構造体の合成法を開発する [31, 32]などの検討を重ねたことにより、低蒸気圧を有し、水素放出条件下でも液相を維持する環状アンモニアボランベースのBN-MCPが水素貯蔵材料として将来有望との結論に至った [33, 34]。更に、水素放出に際して有効な触媒 $\text{FeCl}_2$ や、再生のための溶媒 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  [35]も見出された。

3分子のBN-MCPは、 $\text{FeCl}_2$ 触媒 (5 mol%) 存在下の常圧、353 Kで、液体状態を維持したまま、20分で4.7 mass% (42 g $\text{H}_2$ /L) に相当する6分子の $\text{H}_2$ を解離する(図1.)。また、水素放出後に生成される三量体を $\text{CH}_3\text{OH}$ 中に常温で12 hr.置いてビストキシ種を得、更に $\text{LiAlH}_4$ と常温で12 hr.反応させることで、92%の収率で元のBN-MCPに再生できる(図2.) [34]。



図1.  $\text{FeCl}_2$ との接触部での水素放出 [32]

表1. 有機ハイドライド系水素貯蔵媒体の比較

水素化合物 名称	分子式	融点 K	沸点 K	水素キャリア 名称		融点 K	沸点 K	水素発生量		$\Delta H$ kJ/molH <sub>2</sub>	反応性	毒性	
				分子式	分子式			mass%	kgH <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>				
シクロヘキサン	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	277	354	ベンゼン	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	279	353	7.2	55	68.7	良	有	シクロヘキサンに麻酔作用 ベンゼンに発癌性あり
メチルシクロヘキサン	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	146	374	トルエン	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	178	384	6.2	48	67.5	良	低	トルエンに劇物指定
デカリン	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub>	230 (cis) 242 (trans)	469 (cis) 459 (trans)	ナフタレン	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	353	483	7.3	65	59.6 61.8	並	有	ナフタレンに発癌性の疑い
アンモニアボラン	BNH <sub>6</sub>	377	-	窒化硼素	BN	2973(昇華)	-	~13	-	65.0	並	低	
水素密度													
BN-メチルシクロペンタン	BNC <sub>4</sub> H <sub>12</sub>	218	608	(三量体)	B <sub>3</sub> N <sub>3</sub> C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	282	651	4.7	42	-	良?	?	

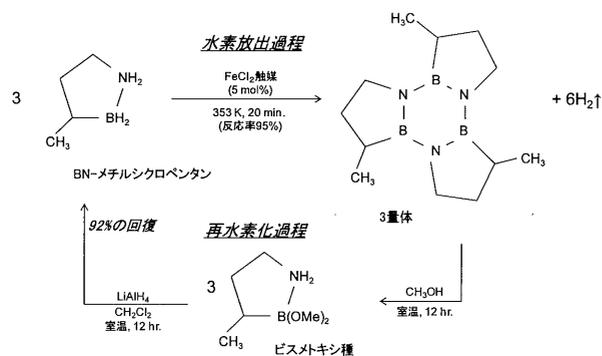


図2. BN-MCPの水素放出・再水素化反応 [34].

プロジェクト④では、4.2 mass%もの水素を室温で安全に吸蔵・放出可能で、使用温度下では空気や湿気に対して安定な液体であるこのBN-MCPを巡る系が検討されている。この物質の水素貯蔵量及び放出量はH<sub>3</sub>NBH<sub>3</sub>や有機ハイドライド系と比べて劣るが、現時点の知見では24 hr.以上の時間はかかるものの再生が可能とされている点、常圧、353 K以下で放出(解離)・吸蔵(再生)が進むためにPEFCなどの低温排熱を利用できる点は、優位にあるといえる。また、水素の吸蔵・放出の全過程を通じて液相状態が維持されることから、インフラを現在のガソリン・軽油用から水素用に移行する際の技術応用の容易さ、ユビキタスエネルギーを利用する車輛を含めた各種機器にとっての水素貯蔵材料の選択肢の拡大が期待できる。

BN-MCPに関しては、水素解離後の再生(再水素化)に関して、取り扱いが危険なLiAlH<sub>4</sub>の使用、エネルギー効率や再生収率(歩留まり)の低さといった課題があることは彼らも認識している。また、収率の低さの原因が反応速度にあるのか、あるいは副生成物の遊離によるのかについては、報告されていない。BN-MCP及びその三量体の安全性(生体へのリスクなど)についても、全く未知数である。

有機ハイドライド系材料の中では、安全性や取り扱い温度の関係から、今後はトルエン-メチルシクロヘキサン系がBN-MCPの有力な競合対象と思われる(表1.)。液相ベースの水素貯蔵媒体への期待は高く、当材料の今後の更なる検討・検証が待たれる。

記号・略号の説明

DOE: Department of Energy、米国エネルギー省  
FCV: Fuel cell vehicle、燃料電池自動車

PNNL: Pacific Northwest National Laboratory、Pacific Northwest国立研究所

LBL: Lawrence Berkeley National Laboratory、Lawrence Berkeley国立研究所

NIST: National Institute of Standards and Technology、国立標準・技術研究所

MOF: Metal-organic framework、金属有機フレーム

BN-MCP: BN-methylcyclopentane、BN-メチルシクロペンタン

PEFC: Polymer Electrolyte Fuel Cell、固体高分子形燃料電池

参考文献

- 西宮 伸幸, “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”, 水素エネルギーシステム, **37** (2012) 286-288.
- NEDO海外レポート, “燃料電池自動車におけるイノベーション的な水素貯蔵技術に、DOEが700万ドル超を資金提供(米国)”, No.1081 (2012) p.40-47.
- [http://apps1.eere.energy.gov/news/progress\\_alerts.cfm/pa\\_id=652](http://apps1.eere.energy.gov/news/progress_alerts.cfm/pa_id=652)

4. J.J. Reilly and R.H. Wiswall, Jr., "Reaction of hydrogen with alloys of magnesium and nickel and the formation of  $Mg_2NiH_4$ ", *Inorg. Chem.*, **7** (1968) 2254-2256.
5. J.H.N. van Vucht, F.A. Kuijpers and H.C.A.M. Bruning, *Philips Res. Reports*, **25** (1970) 133.
6. J.J. Reilly and R.H. Wiswall, Jr., "Formation and properties of iron titanium hydride", *Inorg. Chem.*, **13** (1974) 218-222.
7. J.R. Johnson and J.J. Reilly, "Reaction of hydrogen with the low-temperature form (C15) of  $TiCr_2$ ", *Inorg. Chem.*, **17** (1978) 3103-3108.
8. J.R. Johnson, "Reaction of hydrogen with the high temperature (C14) form of  $TiCr_2$ ", *J. Less-Common Met.*, **73** (1980) 345-354.
9. K. Kadir, T. Sakai and I. Uehara, "Synthesis and structure determination of a new series of hydrogen storage alloys;  $RMg_2Ni_9$  (R=La, Ce, Pr, Nd, Sm and Gd) built from  $MgNi_2$  Laves-type layers alternating with  $AB_5$  layers", *J. Alloys Comp.*, **257** (1997) 115-121.
10. 水素・燃料電池ハンドブック編集委員会編, 「水素・燃料電池ハンドブック」, (2000) p.394-398, p.803-808.
11. S. Hodoshima, H. Arai and Y. Saito, *Hydrogen Energy Prog.* XIII (2000) 504.
12. S. Orimo, T. Matsushima, H. Fujii, T. Fukunaga and G. Majer, "Hydrogen desorption property of mechanically prepared nanostructured graphite", *J. Appl. Phys.*, **90** (2001) 1545.
13. J.S. Noh, R.K. Agarwal and J.A. Schwarz, "Hydrogen storage systems using activated carbon", *Int. J. Hydrogen Energy*, **12** (1987) 693-700.
14. B. Bogdanović and M. Schwictardi, "Ti-doped alkali metal aluminium hydrides as potential novel reversible hydrogen storage materials", *J. Alloy Comp.*, **253-254** (1997) 1-9.
15. P. Chen, Z. Xiong, J. Luo, J. Lin and K.L. Tan, "Interaction of hydrogen with metal nitrides and imides", *Nature*, **420** (2002) 302-304.
16. T.B. Marder, "Will We Soon Be Fueling our Automobiles with Ammonia-Borane?", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46** (2007) 8116-8118
17. 森本 清水, "水素吸蔵合金スラリを用いた水素の分離精製方法", 特開平5-097401 (1993).
18. 伊藤 大伸, "金属水素化物スラリを用いた水素の吸蔵または放出方法", 特開平6-174196 (1994).
19. 加藤 裕一, 伊藤 大伸, "水素供給方法", 特開平6-234501 (1994).
20. 加藤 裕一, 伊藤 大伸, 伊藤 秀伸, "水素吸蔵合金スラリを用いたエネルギー貯蔵方法", 特開平6-234502 (1994).
21. J. J. Reilly and J.R. Johnson, "The kinetics of the absorption of hydrogen by  $LaNi_5H_x$  - n-undecane suspensions", *J. Less-Common Met.*, **104** (1984) 175-190.
22. 小黒 啓介, 加藤 明彦, 鈴木 博, 大角 泰章, 中根 正典, "金属を用いた水素の吸収及び放出方法", 日本特許 1196035 (1983).
23. *Energy Biomass (NLD)*, **270** (1984).
24. 岡田 佳巳, 斉藤 政志, 恩田 信博, 坂口 順一, "グローバルな水素サプライチェーン構想と有機ケミカルハイドライド法水素貯蔵・輸送システムの開発", *水素エネルギーシステム*, **33** (2008) 8-12.
25. G. Cacciola, N. Giordano and G. Restuccia, "Cyclohexane as a liquid phase carrier in hydrogen storage and transport", *Int. J. Hydrogen Energy*, **9** (1984) 411-419.
26. J. Gretz, J.P. Baselt, O. Ullmann and H. Wendt, "The 100 MW euro-Quebec hydro-hydrogen pilot project", *Int. J. Hydrogen Energy*, **15** (1990) 419-424.
27. J.K. Ali, E.J. Newson and D.W.T. Rippin, "Exceeding equilibrium conversion with a catalytic membrane reactor for the dehydrogenation of methylcyclohexane", *Chem. Eng. Sci.*, **49** (1994) 2129-2134.
28. 市川 勝, "分散型エネルギー開発の動向 新しい水素貯蔵・供給システムの開発", *ケミカルエンジニアリング*, **48** (2003) 39-48.
29. M.H. Matus, S.Y. Liu and D.A. Dixon, "Dehydrogenation Reactions of Cyclic  $C_2B_2N_2H_{12}$  and  $C_4BNH_{12}$  Isomers", *J. Phys. Chem.*, **A114** (2010) 2644-2654.
30. P.G. Campbell, L.N. Zakharov, D.J. Grant, D.A. Dixon and S.Y. Liu, "Hydrogen Storage by Boron-Nitrogen Heterocycles: A Simple Route for Spent Fuel Regeneration", *J. Am. Chem. Soc.*, **132** (2010) 3289-3291.

31. E.R. Abbey, L.N. Zakharov and S.Y. Liu, "Electric Aromatic Substitution of a BN Indole", *J. Am. Chem. Soc.*, 132 (2010) 16340-16342.
32. E.R. Abbey, L.N.Zakharov and S.Y. Liu, "Boron in Disguise: The Parent "Fused" BN Indole", *J. Am. Chem. Soc.*, 133 (2011) 11508-11511.
33. "UO chemists develop liquid-based hydrogen storage material",  
<http://uonews.uoregon.edu/archive/news-release/2011/11/uo-chemists-develop-liquid-based-hydrogen-storage-material>, (2011.11.22)
34. W. Luo, P.G. Campbell, L.N. Zakharov and S.Y. Liu, "A Single-Component Liquid-Phase Hydrogen Storage Material", *J. Am. Chem. Soc.*, 133 (2011) 19326-19329.
35. C.A. Jaska and I.J. Manners, "Heterogeneous or Homogeneous Catalysis? Mechanistic Studies of the Rhodium-Catalyzed Dehydrocoupling of Amine-Borane and Phosphine-Borane Adducts", *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 9776-9785.