

水素の運搬・貯蔵の新しいかたち

◆新規開発された「水素を貯蔵する有機高分子」

早稲田大学は、2016年10月、西出教授らのグループが安全な水素運搬体となるプラスチックシートを開発した、と発表した。水素担体にヒドロキノイド構造をもつ固体有機ポリマーを用いた可逆的な水素の貯蔵・放出サイクルの仕組みが、西出らの特許（国際公開番号WO2015/005280）に示されており、図1は、p-ベンゾキノールをポリマー中に含む水素担体の例である。アルコール型ポリマーがもつヒドロキノイド構造は、触媒となる金属錯体溶液と接触することで水素を放出し、キノイド構造（酸化還元活性部）となる。そして、キノイド構造を有するケトン型ポリマーは、例えば、電解質水溶液中で電気分解され還元体（電子供与体）となり、プロトン源である水と反応することで、水素を貯蔵してヒドロキノイド構造に戻る。水素放出前のp-ヒドロキノン型、及び、水素放出後に得られるp-キノン型フェノール樹脂は、毒性や揮発性が無く、室温・大気下で長期間の保存ができる。この水素担体は繰り返し使用でき、利用に必要なものは、水素放出用の金属錯体触媒と、水素貯蔵に必要な電解装置である。課題は、重量当たりの水素密度が約1%と低い点だが、固体有機ポリマーに担持して水素を運搬・貯蔵できる技術である。

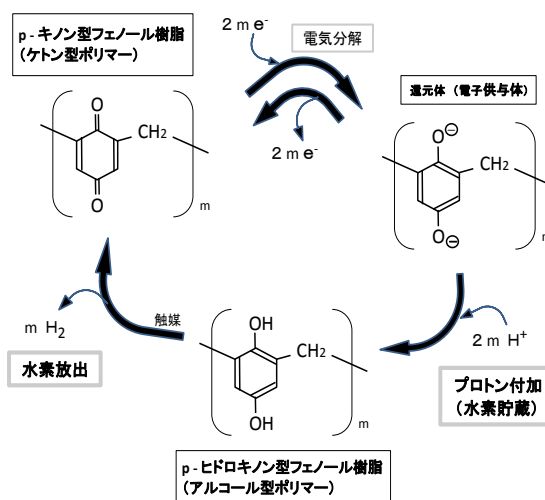


図1 ヒドロキノイド構造をもつ水素担体の、水素貯蔵・放出プロセス（WO2015/005280より、ARC作成）

◆高圧水素ガスポンベの代替候補としての、水素吸蔵合金

水素社会実現に向けた水素サプライチェーンの構築には、水素の輸送規模や仕向け先（工場、店舗、家庭など）に応じた運搬・貯蔵方法が必要となる。現在、分散型電源について実証試験が行われているが、定置型純水素燃料電池システムの小規模な消費に向けては、実験室などで用いられる高圧水素ガスポンベが利用

されている。しかし、取り扱うボンベには可燃性ガスである水素が高压で充填されていることから、高压ガス保安法を遵守して運搬・貯蔵している現状である。

一方、小規模消費に向く水素運搬・貯蔵の候補として、内蔵容器がガスボンベに似た使い勝手となる、水素吸蔵合金の利用が考えられる。水素担体である水素吸蔵合金は、発熱を伴って、合金が構成する結晶格子内に水素ガスから解離した水素原子を取り込み、水素化物を形成する反応と、結晶格子構造内に取り込んだ水素原子を吸熱して水素分子として放出する反応を、高压ガスより大気圧に近い常温付近の環境下で可逆的に行うことができる。代表的な水素吸蔵合金とその水素吸蔵・放出特性値を表1に示す。また、一定温度条件で、水素吸蔵合金に水素を吸蔵・放出したときの、合金内の水素量と水素平衡圧力の関係を図2に示す。平衡圧力の変化が少ない領域（プラトー領域）で、一定量の水素を吸蔵・放出できることが、この合金の特徴である。高压ガスより大幅に低い圧力の水素を、安定した圧力で放出し続けられることが、水素吸蔵合金を利用する上での利点となる。

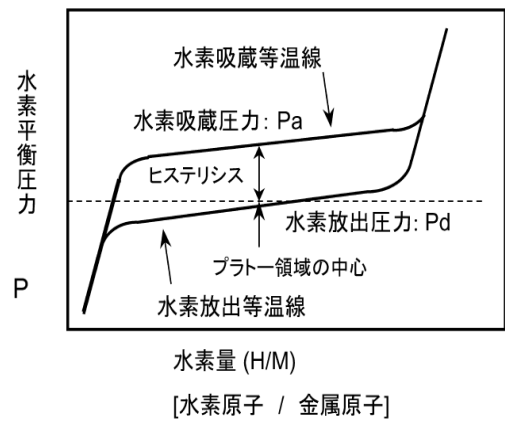


図2 水素吸蔵合金の水素吸蔵・放出特性

表1 水素吸蔵合金の種類と代表的な合金の特性値

合金系	組成タイプ	合金例	水素吸蔵 放出温度 [°C]	吸蔵圧力 Pa [M Pa]	放出圧力 Pd [M Pa]	有効 水素量 [wt%]
アルカリ土類	A ₂ B	Mg ₂ Ni	300	0.37	0.34	3.4
	AB ₅	Ca Ni ₅	50	0.16	0.13	1.0
希土類	AB ₅	La Ni ₅	60	0.90	0.67	1.11
		Mm Ni _{4.5} Al _{0.5}	30	0.33	0.26	0.79
チタン	AB	Fe Ti _{1.15} O _{0.024}	50	1.14	0.60	1.15
	AB ₂	Ti _{0.72} Zr _{0.28} Mn _{0.8} Cr Cu _{0.2}	30	0.43	0.34	0.97
		Ti _{0.24} Zr _{0.76} (Ni _{0.55} Mn _{0.3} V _{0.063} Fe _{0.085}) _{2.1}	30	0.48	0.46	1.21
		Zr Mn _{0.6} V _{0.2} Co _{0.1} Ni _{1.2}	30	0.075	0.063	1.19
BCC(体心立方晶構造) 固溶体型		Ti ₂₅ Cr ₄₀ V ₃₅	40	0.95	0.43	1.86
		V ₇₉ Ti _{16.5} Cr ₁₃ Mn _{1.5}	40	1.0	0.60	2.05

(Pa, Pd は、プラトー領域中心での平衡圧力。有効水素量は、合金重量当たりのプラトー領域で吸蔵・放出される水素重量。)

(表1、図2、図3の出典：清水孝純．水素吸蔵合金．表面技術．2005，vol.56，no.4，pp.189-193 より、ARC作成)

この様な水素吸蔵合金を内蔵した容器の水素貯蔵量について、容器を含む重量当たりの水素吸蔵量と容器体積当たりの密度との関係を図3に示す。

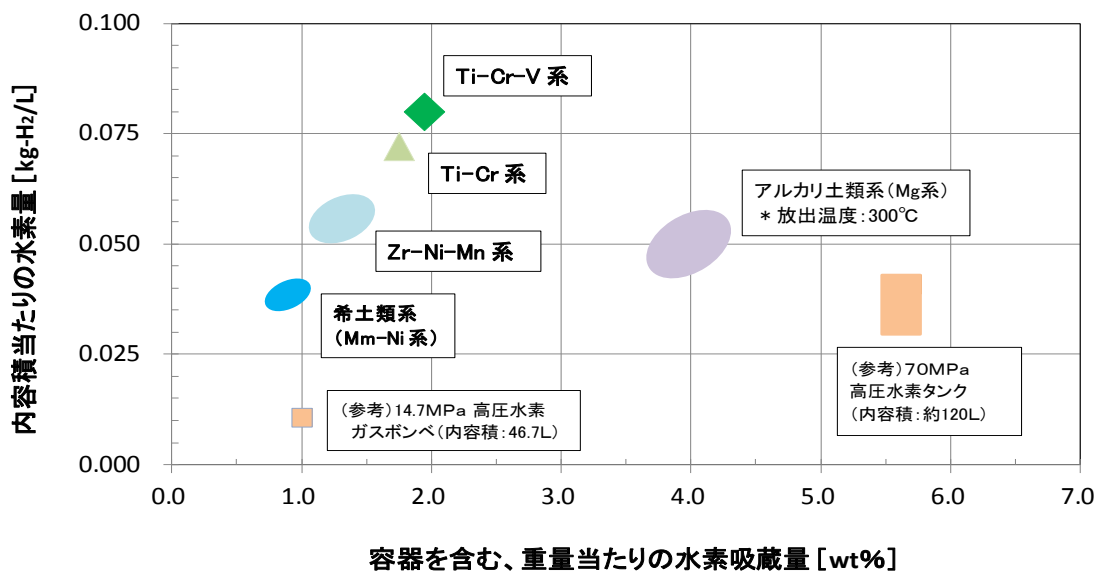


図3 水素吸蔵合金を内蔵した容器の水素貯蔵密度

高圧水素ガスボンベ1本（内容積：46.7L、重量：50kg）は、内圧：14.7MPaの水素を約0.5kg貯蔵できる。一方、水素吸蔵合金を内蔵した貯蔵容器（容器体積水素密度：0.05kg-H₂/L）であれば、10L程度の容積で0.5kgの水素を1MPa未満で貯蔵できる。常用温度又は35℃で内圧が1MPa以上とまらない様に設計できる水素貯蔵容器は、高圧ガス保安法の規制を受けず、運搬し易い形状が選択できる。

水素吸蔵合金は、高圧ガスや極低温（-253℃以下）の液化水素を用いることなく大量の水素を貯蔵できるという、高い体積貯蔵密度をもつ。しかし、金属であるため、重量当たりの貯蔵密度はそれほど高くない。繰り返し使用での耐久性や合金の微粉化防止も実用面での課題である。現在も新たな合金組成の探索研究が続けられており、水素吸蔵合金の物質特許も企業などから出願されている。

◆市販実用され始めた「水素吸蔵合金を内蔵した貯蔵容器」

水素吸蔵合金材料自体の研究の一方で、用途展開として、水素吸蔵合金を内蔵した貯蔵容器の実用化に向けた開発が、金属素材系や電気機器系、自動車系のメーカーによって取り組まれている。水素吸蔵合金を内蔵した貯蔵容器やその製法、使用方法に関する日本国への出願特許のうち、06年1月から17年3月の間に公開された特許について、出願人と出願内容の内訳を整理したものを図4に示す。

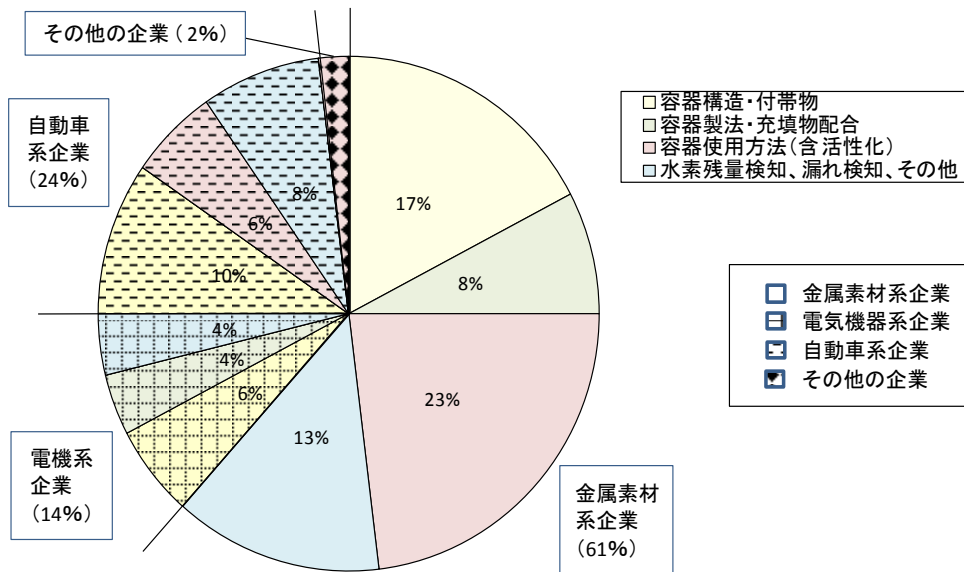


図4 水素吸蔵合金を内蔵する容器に関する、最近10年間の公開特許分析

例えば、水素吸蔵合金を内蔵する貯蔵容器の技術課題の1つに、水素吸蔵時に吸蔵合金が膨張することで容器が受ける応力への対処がある。この課題に対して開発された技術は、容器構造からのアプローチとして、容器内にリブ板を溶接して耐圧強度を上げる方法（W02008/102779、出願人：日本製鋼所）や、水素吸蔵合金の粉末と緩衝体の役割を担うポリマーの複合体を容器に充填する方法（特許4180105、出願人：日本製鋼所、旭化成）などがある。

コンパクトだが重いという特徴をもつ、水素吸蔵合金を内蔵した貯蔵容器だが、現在、分析装置などに使用する水素供給源として、実験室向けに市販されているものがある。また、ブラザー工業は、17年3月の国際水素・燃料電池展FC EXPO 2017において、工事現場などで用いられる発電機の代替となる、定置型ワゴンタイプの燃料電池システムを17年秋に製品化することを発表した。このシステムの水素供給源には、水素吸蔵合金を内蔵した貯蔵容器が採用されている。

LPガスが家庭で利用される様に、将来、水素が可搬式容器で供給され、燃料電池システムの燃料源として利用されることが期待される。そのためには、水素ステーションと同様に、建築基準法における圧縮水素ガスの用途地域規制の緩和が必要となる。今後の水素吸蔵合金や容器についての性能や安全技術の進展と共に、関連する規格や技術基準の整備についても、動向が注目される。 【袴家淳雄】