水素貯蔵材料としての水素化ホウ素ナトリウム

須田精二郎*, 李 洲鵬**, 森ヶ崎信人***, 劉 賓虹**, 孫 元明**, 内田雅樹*

*工学院大学 環境化学工学科 (〒192-0015 東京都八王子市中野町 2665-1)

**工学院大学 客員研究員 (〒192-0015 東京都八王子市中野町 2665-1)

***(株)水素エネルギー研究所 (〒391-0301 長野県茅野市北山さわらび平 1-1)

Sodium Borohydride as a Hydrogen Storage Material

Seijirou SUDA*, Zhou Peng LI**, Nobuto MORIGASAKI***, Bing Hong LIU**,
Yang Ming SUN** and Masaki UCHIDA*

*Department of Environmental & Chemical Engineering, Kogakuin University (2665-1, Nakano-machi, Hachioji-shi, Tokyo 192-0015)

**Invited Researcher, Kogakuin University (2665-1, Nakano-machi, Hachioji-shi, Tokyo 192-0015)

***Materials & Energy research Institute Tokyo, Ltd. (Sawarabi-daira 1-1, Kitayama, Chino-shi, Nagano 391-0301)

Key Words: Hydrogen Society, Hydrogen Energy Technology, Hydrogen Storage, Sodium Borohydride, Fuel Cell

1. はじめに

「水素エネルギー技術」と「水素エネルギー社会」の意味するところ

石化資源を水素源とする限り、その製造や分離によって二酸化炭素などの温暖化ガスが大量に排出される。また、電解水素や熱分解水素を原子力発電によって得ようとすれば、これまでには想像もできなかったような大量の良質な水資源が必要となり、放射性廃棄物処理問題が残される。

米国では、2050年頃を想定した石化燃料の削減効果は60%程度の燃料電池車普及によってさえも20%にも満たないとの予測が公開されている。石化系資源の節減効果や環境保全効果を太陽光や風力発電に求めるには想像を絶するような膨大な地上や海洋表面の確保が必要となり、原子力発電によるためには、現在の利用している水量の何倍かの水資源を要すると予測されている。また、放射性廃棄物の処理量は一層増加する。

水素源が天然ガスや石油資源である場合には、消費されるエネルギーの総括量は製造された水素量のもつエネルギー量より多いことは自明の理であり、結果として得られる水素のクリーンさが強調されても、製造過程で二酸化炭素のような温暖化ガスが排出されることには変わりがない。しかも、その排出量は、水素を製造しないで直接利用したときより多い。

「水素エネルギー社会」の実現を疑問視する識者は、このような問題に指摘する。さらには、気体状水素のエネルギー密度が極めて低いことが、「水素エネルギー社会」の実現を「夢想」や「神話」であると言わせしめる一因となっている。これは、気体状態での水素利用には貯蔵密度の低さが常に障害となって立ちふさがってくるためである。水素が軽いといっても体積エネルギー密度の低さが問題となり、気体状水素についてはエネルギー密度が高いという考え方は通用しない。50 MPa～100 MPaの高圧に圧縮したところでエネ

ギー密度が大幅に向上する訳ではない。

水素が究極のエネルギー源といわれるようになって久しい。しかし、これまでに実用化された「水素エネルギー技術」としては、よく見渡してもニッケル・水素貯蔵合金(金属水素化物)二次電池(以下、「Ni-MH 二次電池」と呼ぶ)しかない。その他には、自動車用駆動源と家庭用分散電源として実用化開発が進んでいる固体高分子形燃料電池(以下、「PEMFC」と呼ぶ)があるに過ぎないことに気づく。

水素が関与し、なおかつエネルギー変換に関係のある技術としてすでに実用化されて普及しているもの、もしくはその開発途上にあるのはこの2つだけである。しかし、PEMFCについては、その早期な普及を確信させるような「水素エネルギー社会」環境が整う見通しはついていない。「水素エネルギー技術」によって「水素エネルギー社会」が実現するとの希望が現実のものになるのは、PEMFCを中心とする燃料電池自動車の普及基盤となる水素製造・輸送・供給技術がデモンストレーション段階を脱してからのことである。

水素は本当に「クリーンエネルギー源」なのか？燃料電池の普及が間もないとの社会的認識は正しいか？水素燃料源の確保とその貯蔵・輸送手段はいつ頃になるのか？また、「水素エネルギー社会」や「水素エネルギー技術」は本当に実現するのか？関係する多くの研究者や技術者はこのような課題についてはどのように考えているのであろうか？

筆者らは、水素貯蔵材料に関わる立場に限っても、このような疑問に自信をもって答えることはできないでいる。本稿は、このような状況のもとで、水素貯蔵材料の抱える課題について解説させて頂くこととした。まず本題に入る前に2つの課題について述べておきたい。

1. 1 ニッケル・水素二次電池は水素エネルギー技術に数えられるか？

水素エネルギー技術の中で普及著しい Ni-MH 二次電池で

は、その充/放電原理において、気体状水素(H_2 、以下「水素」と呼ぶ)は一切関与していない。充/放電原理に関与するのは封入されたアルカリ電解液中の水酸基イオン(OH^-)、単原子状水素(プロチウム: H^0)およびプロトン(H^+)であり、充/放電時には、それらの間での電子のやりとりが行われるだけである。その充電には有償な別電源を要するものの、水素の充填や補給は一切必要がないことから、「水素エネルギー技術」の一種であるとは考えにくい。

この唯一の Ni-MH 電池の事例が、水素エネルギー技術の範疇に属するものかどうかには疑問が残る。しかし、数少ない水素関連技術として広範な普及が期待されるとすれば、それは、自動車排出ガス量の低減に資するハイブリッド車への適用であろう。そこには、水素源を何に求めどのように貯蔵するかという解決が困難な直接的な問題にかかわりがなければ、PEMFC 以上に高い普及促進がはかられるであろうとの識者の見解もある。

最近の Ni-MH や Li-イオン二次電池の性能向上には著し進歩があり、PEMFC や直接メタノール燃料電池(以下、「DMFC」と呼ぶ)が高性能さや長時間作動性能を武器として二次電池を凌駕することは容易ではない。冷静に見れば、燃料電池の小型化による携帯機器への適用を試みても、燃料貯蔵材料やその供給方法によほどのブレークスルーがない限り、二次電池を燃料電池に代替するだけの優位性は生まれてこない。このことは、燃料容器を含めた燃料電池の全容積を二次電池並みに小さくすることが容易でないことを意味する。

1. 2 水素貯蔵法はどのようにして解決されるのか？

実用化に期待の高い自動車用 PEMFC では、燃料は気体状水素として燃料電池に供給される。現在、その気体状水素の普及促進に不可欠な水素供給源を何に求め、どのような手段で消費サイトまで輸送し供給するかという課題がある。また、効率よく水素を貯蔵でき、なおかつ安定的で緩やかな条件のもとでの繰り返し使用ができる車載用水素貯蔵材料を開発しなければならないという課題がある。

現在、唯一の現実的な選択肢として残されたのが、現行規制を越える高圧縮水素ボンベの搭載である。筆者らが長年にわたって携わってきた水素吸蔵合金は、30 年に及ぶ多くの研究者の努力にもかかわらず実用に供しうる水素貯蔵量はたかだか 1% にも満たない。また、将来にわたっても実用性能を革新的に向上させる見込みは低い。後に述べるような金属水素錯化合物を水素貯蔵材料とする研究開発も活発化しているが、実用性について語る程の段階には至っていない。このような研究開発状況から、自動車用 PEMFC の実用化促進を阻害する要因の一つとして、適切な水素搭載方法がないことが挙げられる。

2. 研究開発途上にある水素貯蔵材料の種類

最近では、水素吸蔵合金(金属水素化物)に代わって、水素化ホウ素リチウム($LiBH_4$)、水素化アルミニウムナトリウム($NaAlH_4$)、水素化ホウ素ナトリウム($NaBH_4$)のような金属水素錯化合物に高い関心が寄せられるようになってきた。また、リチウムアミドやリチウムイミドなどのリチウム窒素水素化物などが新たな水素貯蔵材料として、つい数年前から

活発な研究開発対象となってきた。

6 質量%以上の水素貯蔵量をもつリチウム系アミドとイミドに関する研究は、最も新しい材料研究の流れを生み出しつつある。この発端となったのは、数年前に“Nature”誌上に発表されたシンガポール大学のチェン教授らの論文であるが、いまでは広島大学の藤井教授らと東北大学の折茂助教授らの研究に注目が寄せられていて個別に次々と新しい成果を生み出している。

現在、水素貯蔵材料の中で、最も高い関心を集めている材料が、アラネートと称されるナトリウムアルミニウム水素化物($NaAlH_4$)である。2 段階の触媒熱分解によって、7 質量%近い水素の出し入れが可能であることが、マックスプランク研究所のボグダノビッチ教授らによって報告されて以来、ハワイ大学のジェンセン教授やサンディア国立研究所のトーマスおよびサンドロックら、さらに DOE の支援を受けたユナイテッド・テクノロジーのアントンらの工学的な研究が活発に行われるようになった。我が国においても産総研関西センターの清林らを中心とした研究が進められている。

しかし、このアラネートには、厳しい安全上の問題があることがここ 1~2 年の間に多くの研究者から寄せられるに至り、水素貯蔵材料としての実用性を疑問視する状況が生まれてつつある。

この他にもナノカーボン類を水素貯蔵材料とする研究も行われているが、水素を確実に貯蔵できるかどうかということさえ実験的に実証されていない状況にある。研究開発途上にあるナノカーボン系材料が、水素貯蔵材料として将来的に実用化される見通しは未だ立っていない。

金属水素錯化合物が、これからの水素貯蔵材料研究の主流になってくるが、その成果が実際に生かされるまでには乗り越えなければならない課題が多い。特に、出し入れ(充填と供給)を可逆的な反応を利用するためには、相当の高温と高圧を要する材料が多く、如何に温度や圧力レベルを低くすることができるかが実用上の鍵を握ることになる。また、材料の持つ水素貯蔵性能が、そのまま実用に供しうる訳ではなく、貯蔵容器特性や構造のような工学的な要因によって大幅に減少することを念頭に置かなければならない。

現在の水素貯蔵材料の研究開発は、PEM 燃料電池自動車の水素貯蔵と供給をターゲットにして進められているが、ここ 10 年程度の内に実用化されそうな水素貯蔵材料が開発される見通しは低い。図 1 には、PEM 燃料電池を搭載した自動車開発とその実用化促進には不可欠な課題として求められてい“On-board”性(自動車から水素燃料タンクを取り外さずに水素の充填が繰り返して可能であることを指す)をもつ水素貯蔵材料開発が如何に困難をとまなうものであるかを知るために作製したものである。

現在開発中の水素貯蔵材料の中で、図中の[A]~[D]欄と[a]~[d]欄の関係の内、[A]の“On-board”性とリンクできるような材料はない。“On-Board”という困難な課題の解決には、水素充填時に高温や高圧条件を要しない材料開発に加えて熱交換性にすぐれた貯蔵タンク開発に進展がなければならない。水素吸蔵合金を除いて、水素貯蔵材料にはナノ化によって特性の向上が図られる傾向にある。このナノ化は、

燃料電池 (PEM) 自動車用水素貯蔵材料の“On-board”化は可能か？

- ✓ 充填に高压を要するか？
- ✓ 充填に高温を要するか？
- ✓ 放出に高温を要するか？
- ✓ 充填・放出に熱交換器を要するか？
- ✓ 容器システムは軽量か？
- ✓ 有効水素貯蔵量は6重量%を超えるか？

図1 車載用水素貯蔵材料に求められる特性

By the courtesy of Prof. A. Z. Yütel [A. Z. Yütel, Materials for hydrogen storage, Materials Today, September (2003), pp. 18-27.]

図2 水素貯蔵材料の水素貯蔵密度

タンク設計上の厳しさを一層増すことになる。ちなみに、水素吸蔵合金(金属水素化物)粒子の平均的な大きさは、数十～数百ミクロン程度でありながら、粒子層のもつさまざまな特性の故に、長年にわたって実用化が阻害されてきた。

図2は、スイスのチュッテル教授(フリバーク大学)とシュラップバッハ教授(EMPA 所長)が“Nature”誌に解説記事として掲載した図をご好意により転載させて頂いたもので、現在研究開発の進められているほとんどの水素貯蔵材料について、それらの重量密度と体積密度との関係を網羅したものである。図中には、車載用水素貯蔵方式として採用されようとしている高压水素方式と輸送手段と考えられている液体水素の貯蔵密度についても表示されている。なお、この図が公表された時点では水素貯蔵材料としてのリチウムアミド・リチウムイミド系の研究成果は得られていなかった。

最近になって、米国エネルギー省(DOE)では、自動車搭載用水素貯蔵材料の研究開発に対する DOE 方針として、(1) コンポジット金属水素化物(グラファイトなどの複合化材料)、(2) 金属水素錯化合物(“On-site”での再充填の可

能性をもつ材料)、(3) 金属水素錯化合物(“Off-site”での再生の可能性をもつ材料)に焦点を絞った開発を進めることを決定した。そこでは、高压水素と液体水素関連技術と改質を要する有機液体貯蔵材料についての研究開発を課題対象から除外されている。また、ナノカーボン類については、水素貯蔵特性評価基準設定のための課題のみを対象とすることになった。

2005年6月19～22日の間、イタリアのルッカ市において開催される“International Hydrogen Storage Technology Conference”は、International Partnership for Hydrogen Economy(IPHE)なる国際組織が主催するもので、米国エネルギー省DOE、ヨーロッパ連合(EU)、ロシア科学教育省、国際エネルギー機関(IEA)などから構成される。

シンポジウムの主題が、(1) 高表面積吸着材料、(2) 金属水素錯化合物、(3) 化学水素化物の3つの課題に絞られた会議である。なお、現在、水素貯蔵材料研究に携わる最先端の研究者が参集し、非公開を条件として国際協力を行っている国際エネルギー機関(IEA)活動の一環としての TASK-17 が

ある。

3. 研究開発途上にある水素貯蔵材料のもつ特徴と課題

研究開発途上にある水素貯蔵材料の持つ特徴と課題を要約すると次のようになる；

- (1) 可逆的繰り返し利用もしくは再生利用が可能であることは、実験的には実証されているが、繰り返し特性を厳密に検証した事例がないこと。
- (2) 可逆反応性、再充填特性、再生特性なども実験的に実証されつつあるが、殆どの材料が、それらの反応条件として高温もしくは高圧が求められていること。
- (3) 触媒改質もしくは高温熱分解によって水素を供給(発生)できる金属水素錯化合物の開発が進んでいるが、実用に供しうる温度レベルでの特性発揮には至っていないこと。
- (4) 常温・常圧下での貯蔵が可能な材料特性が求められているが、可燃性や引火性、空気接触による急激な酸化反応性や着火性、あるいは湿気接触による暴走的な加水分解による水素発生が懸念される材料が多いこと。
- (5) 図2に示された水素貯蔵密度は、貯蔵材料密度を基準としたものであり、粉体としての嵩(かさ)密度や充填率などは考慮されていないこと。
- (6) 水素の供給(放出)時には熱源を要すること、また、貯蔵(充填)時には放熱源を要するため、貯蔵容器(タンク)に熱交換機能が求められ、貯蔵容器自重の増加による有効水素貯蔵量の著しい減少が避けられないこと。
- (7) PEM 燃料電池自動車では、搭載した固定燃料タンクへの再充填もしくはタンク中での再生、すなわち、“On-board”利用が必須の条件として求められているが、その要求にかなう貯蔵材料は未だに開発されておらず車載実証には至っていないこと。
- (8) 試薬級としての製造および市販コストは知られているが、低廉性と量産性の求められる水素貯蔵材料としての製造プロセス開発は進んでいないこと。また、量産時の製造コスト予測もできていないこと。
- (9) 1 kg の水素によって 100 km の燃費と 500 km を走行距離として求める国際的な目標基準に適合する材料および貯蔵システムは未だに開発されていないこと。

以上、研究開発途上にある水素貯蔵材料の現状について簡単に紹介した。このような現状から将来を予測してみると、実用に供し得る材料が開発されるまでにはさらに 10 年以上を要するのではないかと考えられる。

4. 水素貯蔵材料として長い歴史をもつ水素吸蔵合金

筆者らが長年にわたって携わってきた水素吸蔵合金分野では、1970 年代にブルックヘブン国立研究所のライリーらが見いだした鉄・チタン(FeTi)、マグネシウム(Mg)およびマグネシウム・ニッケル(Mg₂Ni)、オランダのファンマーラ(フィリップス基礎研究所)が磁性材料開発中に偶然発見したランタン・ニッケル(LaNi₅)が未だに基盤材料となっておりと言っても過言ではない。最近になっても活発なこの分野の研究は、概ねこのような基盤材料の組成の改良によって

特性改善を図ろうとする研究であり、水素貯蔵量の向上には結びつかない研究が多い。

この分野が開けて間もない頃、米国のサンドロック(当時、インコ研究所)が LaNi₅ に代替する水素貯蔵材料として発明した MmNi₅(Mm(ミッシュメタル)；希土類系金属の混合物、Ni-MH 二次電池負極の基盤となった材料)は、その後の材料研究に大きな影響を与え、ついにはニッケル・水素吸蔵合金二次電池用の負極材料として発展することとなった。

水素吸蔵合金は、水素を貯蔵した状態では金属水素化合物と総称され、比較的低圧レベルの水素加圧と大量の熱授受によって一定量の水素の貯蔵と放出が繰り返し行えるという特徴を持っている。このため、これまでの 30 年余にわたる多くの研究者による材料開発では膨大な数の材料とその利用に関する研究開発が行われてきた。しかしながら、それらの成果は、いずれも「水素貯蔵量の向上」というただ一つの目標達成という観点からは特記すべき成果を挙げるには至っていない。この原因は、水素吸蔵合金の原子からなる結晶格子間隔中(すきま)に最大で 1 個の原子状水素(プロチウムとも呼んでいる)しか配置せず、それ以上は入らない(配位できない)ことによる。研究努力によって水素貯蔵量の飛躍的な向上を求めることは理論的な限界を越えることになる。

このように、水素がプロチウム状態で金属元素に取り囲まれた状態で存在しているのが金属水素化合物である。その反面、金属水素錯化合物中の水素は、他の軽量元素を取り囲むような状態で結合しているため、含有水素量が多く水素貯蔵材料として強い関心を引くようになってきた。いまのところ、金属水素錯化合物の構成元素は、ナトリウムと結合したアルミニウムもしくはホウ素である。また、研究者の興味を引いている元素としては、ナトリウムに代えたりチウムとアルミニウムやホウ素に代えた窒素から構成される水素貯蔵材料が開発途上にあることはすでに紹介した。

これから水素貯蔵材料開発は、このような軽元素水素化合物が中心となって行くものと予測される。

5. 水素吸蔵合金が大量水素貯蔵材料とはなり得ない理由

水素吸蔵合金がよほどの特殊用途を除いて、水素貯蔵材料としては実用に供し得ないと考えられる理由は次の通りである；

- (1) 構成金属種の市場コストが合金製造コストの下限コストを決めるため、1 kg 当たり 2,000–3,000 円以下の市場価格は望むべくもないこと。
- (2) 1 kg の水素貯蔵には、実用上は 100 kg 以上の水素吸蔵合金を必要とすること(この場合の合金コストは、200,000–300,000 円となる)。
- (3) 材料自体の体積当たりの貯蔵密度では他に類例のないすぐれた特徴をもっているものの、質量当たりの水素貯蔵量が過小であり、重量密度が低すぎることに。
- (4) 水素放出と充填には、熱源と放熱源として多量の熱授受をとまうため、熱交換構造をもつ貯蔵容器としなければならないこと(貯蔵容器システムとしては、有効水素貯蔵量を 1 % 以下に押し下げてしまう)。

- (5) 容器重量当たりの有効水素貯蔵量が少ないために、貯蔵コストが高価になり過ぎること。
- (6) 水素中に含まれる水、二酸化炭素、一酸化炭素、窒素などの不純物によって、粒子表面の被毒が著しく、純粋な水素でなければ長期耐久性や寿命が保てないこと。
- (7) 湿り空気(普通の空気を指す)に触れると容易に表面酸化して性能が低下するか、着火もしくは発火によって水素貯蔵機能を失うこと(暴走的に水素を発生するものがある)。典型例としては、Ti-Mn系やTi-Zr系水素吸蔵合金がある)。
- (8) 比表面積を大きくするための微細化(サブナノ化もしくはナノ化)が極めて困難である上に、微細化によって水素貯蔵特性を失うこと。
- (9) 貯蔵時と放出時に大きな膨張収縮をとまなうため、充填(かさ)密度を一定以上高くできないこと(有効水素貯蔵量の大幅な低下原因となる)。
- (10) 貯蔵と放出の繰り返しによって、合金組成に偏析が生じ貯蔵性能が低下すること。
- (11) 溶融法以外に有効な工業的な製造手段がなく、大量均質な微細合金粒子の調製が困難であること。

6. 水素吸蔵合金のもつ特異な表面機能の利用

筆者らが、1975年から1990年の15年の間に行った水素貯蔵、ヒートポンプ、夜間電力貯蔵、二酸化炭素回収によるメタン合成などに関する水素吸蔵合金(金属水素化合物)の工学的な研究開発努力は、それらの実用化まで結びつけることはできなかった。

しかしながら、1990年から約十年にわたって実施したフッ素イオンを含む水溶液による表面構造と表面組成の改質に関する研究によって、水素吸蔵合金に次のような新たな用途を見いだすことができた；

- (1) 高性能Ni-MH電池負極材料としての表面機能
- (2) 水素発生触媒としての高い表面機能
- (3) 燃料電池電極としての高い電気化学的表面機能
- (4) プロタイド受容体としての表面機能

新たに見いだされた以上の4つの表面機能は、水素吸蔵合金のもつ水素貯蔵特性の利用には無関係な新しい機能である。これらの新しい表面機能については、機会を改めて本誌において解説させて頂くこととしたい。

7. 水素貯蔵材料としての水素化ホウ素ナトリウム(NaBH₄)

水素は、他の同位体と区別されて用いられることはもとよりであるが、一般には慣用的に分子状水素もしくは気体状水素を指している。しかし、水素を存在状態によって分類すると、図3に示したように、分子状水素(H₂)、プロトン(H⁺)、単原子状水素(H⁰：プロチウム)、マイナスイオン状水素(H⁻：プロタイド)のように4つの状態に分けることができることに気づく。

筆者らは、1999年になってから金属水素錯化合物の一種である水素化ホウ素ナトリウム(NaBH₄(sodium borohydride：以下、「SBH」と呼ぶ)のもつ高水素貯蔵性とその特

図3 水素の4状態とその利用

異な性質に着目した研究を始め今日に至っている。

このSBHには、水素貯蔵材料として2つ使い方ががある。一つは、アルカリ水溶液中に溶解させた後に、適切な加水分解触媒を用いて気体状水素を発生させる方法である。また、もう一つの方法は、水溶液化して得られる水素化錯イオン体としてのBH₄⁻(以下、「ボロハイドライド」と呼ぶ)を直接水素源として用いる方法がある。ここでは、厳密には「水素源」は「プロタイド：H⁻」供給源のことを意味することになる。

7. 1 水素貯蔵・供給源としての水素化ホウ素ナトリウム

SBHは、NaBH₄構造中に10.6質量%の水素を含有し、図1中では最も軽量な水素

水素貯蔵材料の一つである。

加水分解による水素発生量(理論量)は、一般的には温度条件を考慮して次のように表される；

しかし、SBHは、水溶液中では、

のように、水素化ホウ素錯イオン体であるボロハイドライドとして存在しているため、式(1)～式(3)のように表現することは正しくない。いずれにしても、SBHを気体状水素の発生源として用いると、発生水素量は水溶液濃度によって理論量を常に下回ることになり、図1に示したような水素貯蔵性能は発揮できない。

このため、水素貯蔵材料としてSBHを有利に用いるためには、加水分解に必要なとされる水分量を可能な限り少なくするための工夫が求められる。一方、SBHには水溶液としての溶解度限界があり、メタホウ酸ナトリウム(NaBO₂)の結晶析出が生じるため装置システム上の課題を抱えることとなる。

ここでの加水分解は、ボロハイドライド(BH₄⁻)と水(H₂O)が1：2の割合で4分子(モル)の水素ガス(H₂)を発生す

るものであるが、この反応は触媒表面上での液体から気体への急激な相変化をとまなうことに注目しなければならない。 BH_4^- 錯イオン体と H_2O 分子の占める体積レベルはオングストロームオーダーである一方、発生する水素ガス量は、 $4 \text{ mol} \times 22.4 \text{ リッター/モル}$ (約 90 リッター) である。

触媒による加水分解は、 10^{-2} から数秒レベルの極めて早い速度で起こさせることができるため、触媒表面上では亜音速から超音速に近い速度での気泡成長が起こることがあり、触媒表面は強い衝撃波を受けることになる。このため、加水分解触媒の表面担持法には特別な工夫を要することになるが、筆者らは未だにこの問題を完全に解決するには至っていない。

7. 2 プロタイド供給源としてのボロハイドライド

ボロハイドライドを水溶液として直接プロタイド供給源とする電気化学的な応用研究も進められていて、その利用は直接ボロハイドライド燃料電池 (DBFC: Direct Borohydride Fuel Cell) として生かされつつある。

DBFC の電気化学反応は、次に示されるような 6 電子反応を基盤としていて、4 電子反応による通常の PEMFC に比べると、より高い電圧レベルをもつことを特徴とする；

さらに、この DBFC は、常温・常圧下での作動を特徴とするものであり、正負電極材料として水素吸蔵合金と同様な合金類を用いることができる。また、アルカリ水溶液中で用いるため、ナフィオン® のような電解膜の利用が容易となるため、PEMFC のような膜寿命や耐久性の問題からも解放される。

図 4 には、この DBFC の原理図として示した。特に着目すべきことは、合金電極材料の表面において、 $\text{BH}_4^- + 8 \text{ OH}^- \rightarrow \text{B(OH)}_4^-$ のような電気化学的な反応が起こっていることである。ここでは、負極から正極に向かって移動するのは、数分子の水を同伴した Na^+ が電荷担体となっている。このことは、PEMFC では、白金電極表面で $\text{H}_2 \rightarrow 2 \text{ H}^\circ$ のようなプロチウム転換が生じプロチウムが結晶格子間隔を移動し、電解膜との接触を経て $\text{H}^\circ \rightarrow \text{H}^+ + \text{e}^-$ のようにプロトンと電子とに別れる電気化学反応とは大きく異なることである。一般に、 $\text{H}_2 \rightarrow 2 \text{ H}^+ + 2 \text{ e}^-$ のような電気化学反応が起こるとの理解が進んでいて、負極表面上で生じる $\text{H}_2 \rightarrow 2 \text{ H}^\circ$ となるプロチウム転換現象が見過ごされているようである。

図 4 ボロハイドライド燃料電池 (DBFC) の原理図

8. 天然資源を用いた水素化ホウ素ナトリウムの製造と再生

SBH には、漂白剤、洗剤、医薬品としての長い歴史的な用途があり、最近では IT 機器類からの貴金属回収試薬としての用途が開けつつある。市場コストは、 $5,000 \sim 6,000 \text{ kg-SBH 程度}$ であるが、水素貯蔵材料としては高価過ぎて大量水素貯蔵用材料としては向かない。

筆者らは、天然資源として豊富に埋蔵されている硼砂 (ほうしゃ: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) に着目し、この硼砂を原料とする新たな SBH 製造プロセスの開発に取り組んできた。図 5 は、マグネシウムを水素 (実際にはプロタイド) と酸素の受容体とする SBH 製造プロセスの概要を示したものである。SBH 生成には、硼砂を原料とすることはもとより、「使用済み燃料」となるメタホウ酸ナトリウムを無水化した NaBO_2 も出発原料として利用する。現在予測されている製造コストは、 $500 \text{ 円} \sim 200 \text{ 円/kg-SBH 程度}$ であり、従来プロセスに比べると格段の低コスト化が期待される。

反応のメカニズムや収率などの詳細については省略するが、プロタイドと酸素の受容体として用いたマグネシウムでは、その表面機能が有効に作用する。プロタイドは、4 つの水素状態の中では最も反応性に富み、その還元性の高さには目を見張るものがある。 $\text{NaBO}_2 \rightarrow \text{NaBH}_4$ の還元反応が高収率である原因は、マグネシウム表面での $\text{H}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$ 交換機能にあることを特に記しておきたい。

筆者らは、この SBH が低廉で量産向きであることに着目し、大量水素輸送および貯蔵手段としての開発を進めている。また、“On-board” 化は困難であるが、“On-site” 化には可能性があるものと考えている。筆者らのもう一つの目標は、天然資源として豊富な硼砂を原料とする水素貯蔵材料の回収と再生技術の確立である。しかしながら、水素化ホウ素ナトリウムを水素貯蔵材料とすることによっても、基本的には「水素源を何に求めるか？」という課題を抱えることは他の材料と同じである。

図 6 には、粉末状で大量水素を安全に貯蔵できる水素化ホウ素ナトリウムの特徴を写真とともに示した。

9. 水素貯蔵材料材料の将来展望

自動車用燃料電池の開発を成功に導き実用化促進をはかる上では、高圧水素貯蔵方式に依存できる期間は短い。しかしながら、軽量かつ高性能な水素貯蔵材料の開発には未だ十年以上を要することが予測される。

高性能水素貯蔵材料は、軽元素であるリチウム、ナトリウム、アルミニウム、ホウ素などからなる金属水素錯化合物を中心とする研究によって生まれてこよう。フッ素の親水性が注目され、フッ素金属水素錯化合物が話題にのぼる時期も訪れよう。また、金属水素錯化合物とグラファイトやマグネシウム系水素吸蔵合金の複合材料も現れてこよう。さらに、金属水素窒化物 (リチウムアミドとリチウムイミド) とその他の金属水素錯化合物との複合材料が生まれる可能性にも期待がかけられよう。

しかしながら、このような材料研究に望まれるのは、貯蔵

新しい NaBH₄ 製造・再生プロセス

図5 水素化ホウ素ナトリウムの新製造プロセス

水素貯蔵材料としての水素化ホウ素ナトリウム

- ✓ NaBH₄: 10.6 質量%-H₂
- ✓ 軽量で高密度
- ✓ 粉末状で貯蔵できる
- ✓ 液体燃料として利用できる
- ✓ 空気中での長期保存が可能
- ✓ 水溶性がある
- ✓ 大量輸送・貯蔵に適する
- ✓ “On-site”, “Off-board”再生が可能
- ✓ 室温・大気中で利用できる
- ✓ 新製造法によって安価となる
- ✓ 天然資源である硼砂が原料となる
- ✓ 「使用済み燃料」の再生利用が可能

図6 粉末状で貯蔵できる水素化ホウ素ナトリウムとその特徴

(充填)と供給(放出)時の温度レベルと圧力レベルが工学的な要求を満たすものでなければならないという認識を持続することである。現時点で得られた研究成果が直ちに実用上の要求を充たしているということはあり得ないし、そのような期待を抱くことは早計の謗りを免れない。恐らく現時点での研究成果は、学問的な貢献しているとの自己満足を充たす程度のもに過ぎないと認識すべきであろう。

水素貯蔵材料研究に携わる者にとっては、実用化につながる研究成果が最終目標である。「水素エネルギー社会」の到来があるとすれば、その時期は水素の大量輸送に液体水素を用いる必要のない水素輸送材料が実用化され、燃料電池自動車に高圧水素を用いなくてもすむ水素貯蔵材料が実用化されたときであろう。

10. おわりに

天然ガスや灯油のような石化資源の改質(分解)によって、純粋な水素を取り出して燃料源にする方法が家庭用分散型 PEMFC として普及がはかられようとしている。

石化資源の改質時には、二酸化炭素(炭酸ガス)やその他の不純物を分離し廃棄して初めてクリーンな水素が得られてい

ることを一般社会に対してきちんと説明する義務がある。家庭用燃料電池の水素源が不純物を取り去った後の改質された水素であって、その「クリーンさ」が温暖化ガスの事前廃棄によって得られた結果であることを見過ごしてはならない。燃料電池がいかにクリーンなエネルギー発生源であるかのような社会への説明姿勢は避けるべきである。

「水素エネルギー技術」や「水素エネルギー社会」は、このような現実過程を経て実現されるかもしれないし、永久に実現しないかもしれないことを認識しておく必要がある。原子力発電、さらに将来的には太陽光発電や風力発電による水素製造が現実のものになるかどうかは判らない。また、その実現までの間は、鉄鋼廃ガスの分離・精製によって得られる水素や石化資源の改質によって製造される水素を用いなければならない。しかしながら、最近になって、このような方法によって製造される水素が地球温暖化防止に効果を発揮できるかどうかはもとより、「水素エネルギー社会」そのものの実現に疑問を呈する識者の声が増してきたことも事実である。

水素を作るために消費されるエネルギー量とそのために排出される温暖化ガスに対する関心を失ってはならない。

(2005-3-31 受理)