

微粒子ハンドブック

はじめに

水素は天然に存在しないわけではでないが、これを石油や天然ガスのように天然資源として日常的に利用することはできない。従って、水素は何らかの技術を駆使して創り出さなければならない” Man-made ” な資源、すなわち、” 二次エネルギー源 (secondary energy source)” である。水素が、化学原料として想像もつかない程の多くの用途を持っていることは良く知られたことである。本項ではそのような化学原料としての用途や性質について解説することが目的ではない。その意図するところは、人類が英知を駆使して創り出さなければならない「二次エネルギー源」としての水素について解説することにある。

自然環境の劣化や生態系の異変などは、人間の生活活動と産業活動の結果としてもたらされたものであるから、デリケートで復元不可能な環境劣化や天候異変などを少しでも低減することがその原因者である人類に与えられた使命である。水素が究極のエネルギー源であるとするのは、一面においては正しい。すなわち、その燃焼には原則として水（水蒸気）の発生を伴うのみであり、環境劣化や生態系破壊などの原因にはならないからである。この一点において、水素利用によってクリーンな環境創りを目指す方向が正しいことには疑念の余地はない。

しかしながら、昨今、急速に関心と呼び始めた燃料電池自動車などの開発動向に知られるように、水素を燃料源とする各種のエネルギー関連の技術開発には、その水素源確保について多くの疑問が投げかけられている。そのような疑問の中には、水素の製造過程において、明らかに環境や生態系に多大な影響を及ぼすような化学的プロセスがあること、また、多大なエネルギー消費を伴うプロセスがあるという事実である。部分を見て全体を語るができない好事例である。究極の課題は、「本当に環境にやさしい水素」であり、その水素を何に求めるのか、どのような方法によって創りだすか、ということである。

“ Well to Wheel (エネルギー生成から消費端までの)” という評価をきちんと行うことが求められている。燃料電池自動車用にカソリンやメタノールを用いようとするのは、この点で大きな欠落がある。二酸化炭素やその他の有害廃棄物をどこで排出しているか、どれだけの量を排出するのか、という問題には答えていない。目先のクリーンさだけを訴えることが一般大衆にイージーな

誤解を与える原因となっている。

特定の産業界に有利な解釈が、自然環境や生態系への影響を論ずるには値しない内容のものであることに留意する必要がある。水素がクリーンな将来エネルギーであるためには、「Well to Wheel」の過程にある多くの問題を凝視することが大切である。

本項では、そのような疑問に答えるためにクリアしなければならない「水素」の持つ課題について解説し、この重要な分野に関心を持つ読者諸氏への参考の用に供したいと考える。

「1」 水素の貯蔵方法

(1-1) 圧縮水素

現在は、大半の水素は水電解によって得られており、概ねその生産はソーダ・ガラス工業が中心である、大部分は隣接する化学工場にパイプラインによって直接送り込まれ化学原料として消費されるが、そのごく一部が電力を使用した圧縮機によって 200 気圧程度にまで圧縮して高压容器に充填され、トラック輸送されている。水素生成用の消費エネルギーは、水電解および圧縮用電気エネルギーが過半を占める。

貯蔵には、高压容器：200 気圧に圧縮した 7 立方メートルの水素を充填した 50 キログラム程度の鉄製容器が常用されているが、容器当たりの貯蔵容量を大きくするために輸送容器として長尺なボンベを組み合わせた（カードル方式）ものが用いられる。この場合、充填圧力は 200 気圧の長尺容器を 11 本結び合わせて全容積を 7,000 リッターとし、貯蔵容量は 1,440 立方メートルとなる。自動車などの移動体用水素燃料源として、より小型で軽量な 300～700 気圧程度の圧縮水素貯蔵容器の開発が始まった。現在では、水素供給制御の容易さから、その他の水素貯蔵方式に比べて高い優位性をもつ。鉄製の容器に代えてアルミニウム容器に FRP やカーボン繊維を被服した構造が開発されており、重量ペナルティは少ない。また、安全性についても様々な開発と評価が進められているが、高压水素を大量かつ安価な水素貯蔵・供給源とする方式が普及する見通しは低い。

(1-2) 液化水素

水素源を水電解水素に求めるとして、その液化温度は-253 であり 所要電力コストが多大となる。極低温技術と保温・断熱技術は、ロケット推進技術の発達に伴って飛躍的に向上し、その保温・断熱に要する素材や容器構造体の開発は、蒸発によって散逸する水素ガス（ボイルオフ）を最小限度にまで低下させているが、1日当たりで全貯蔵量の1.0~1.5%程度の散逸は避けられない。積層させた真空断熱方式の貯蔵容器の内部圧力は5~7気圧程度となる。

この方式による最大の問題点は、保温・断熱技術以外のところにある。すなわち、「必要なときに必要な速度で必要量の水素」を貯蔵・供給できる方式とすることが可能かどうかにかかっている。

液化された水素は、大気圧に近い圧力下で貯蔵されており、その気化による水素供給には、必ず加熱・蒸発処理が求められる。この加熱・蒸発処理を必要最少限度のエネルギーによって行わない限り、余剰エネルギーによるボイルオフが避けられず、気体状水素の散逸量が過大となる。このボイルオフは基本的には避けられない。

液体状水素は、コストが重大な要因とはならない特殊な用途や電力貯蔵法の一環として水電解による水素の大量輸送・貯蔵手段としてのみ有効な方式であると考えられるべきである。

(1-3) 金属水素化物（水素吸蔵合金）



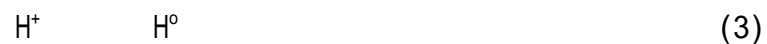
水素貯蔵性をもつ合金を水素吸蔵合金(Hydrogen absorbing alloys)と呼び水素を貯蔵したものを金属水素化物(Metal hydrides)と呼ばれている。このような物質の特性やその応用についての研究開発は、およそ30年にわたり活発に行われてきた。関連する成書や参考書が多いので、ここでは詳細についての解説は他書に譲ることとしたい。

金属水素化物の種類

ここでいう水素貯蔵機能をもつ金属水素化物には、3つの種類があることに留意すべきである。

- (1) 金属間化合物を形成し、結晶格子間隔中に最大1個の原子状水素を可逆的に貯蔵する性質をもつもの。
- (2) 化学的なイオン結合によって、水素がマイナスイオン状(後述)で金属もしくは合金と結合したもの。
- (3) アルカリ金属とアルミニウムもしくは硼素との錯化合物としての金属水素化物を形成するもの、などである。

通常、水素吸蔵合金と呼ばれるものは、全て金属間化合物を形成するものを指していることに留意すべきである。この場合には、水素は分子状もしくはプロトン状から単原子状(プロチウム-Protium)に転換される。これは材料表面で起こるが、その転換現象がなぜ起こり、どのような表面機構を経て起こるのかは明らかになっていない。このことは、水素吸蔵合金研究の長い歴史の中でもきちんと解明されてない課題の一つである。



この2つの式中的は、水素吸蔵合金の表面で起こる単原子化(プロチウム化)現象であり、その直後の結晶構造内でのプロチウムの動きは、溶解や拡散現象として説明されている。

イオン結合型の金属水素化物には、 MgH_2 や Mg_2NiH_4 などがよく知られている。これらの金属水素化物中での水素の結合状態がマイナスイオン状(H^-)であることは、意外に看過されている。



このマイナスイオン(プロタイド・イオン-Protide ion と呼ばれている)は、単独では存在できずに錯イオンとしてのみ存在することが、電気化学

的には古くから知られており、 $\text{H}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + 2\text{e}^-$ となることが最近の実験的研究によっても明らかにされている。

このような錯イオン中にプロトライド・イオンして存在する水素が2個の電子を放出する現象を利用すると、原理を異にする新しい二次電池や燃料電池の構成が可能であることが知られてきている。

金属水素錯化合物には、古くから工業的に利用されてきた含水素化合物であり、実験室的に水素還元剤として多用されてきた化合物であるが、最近になって、その水素貯蔵性に着目した研究開発が活発化の兆しをみせている。

代表的な物質には、 NaAlH_4 、 NaBH_4 、 KBH_4 などがあり、水素貯蔵量は、水素吸蔵合金の3~6倍程度である。この他にも数多くの金属水素錯化合物があり、いずれもが水素貯蔵材料としての可能性を持っているといえる。 NaBH_4 と KBH_4 については、筆者ら自身の最近の研究について後述する。

水素吸蔵合金のもつ生来的な特性上の問題点

水素吸蔵合金の特徴や実用性をポジティブに述べた解説書や参考書は多い。しかしながら、工学的な実用面から水素吸蔵合金の物性や特徴を評価した場合には、そこにはあまりにも多くの問題があり、水素貯蔵材料としての産業技術化はおぼつかないことがわかる。その多くの問題は、次のような水素吸蔵合金の生来的な欠点に起因するものである。

- (1) 水素貯蔵量が少ない：実用上利用できる水素貯蔵量は材料の重量基準でせいぜい1.5%程度であり、対容器重量当たりでは1%以下となる。
- (2) 表面被毒による水素貯蔵能の劣化が激しい：水素以外の物質との接触によって表面被毒を受け易く、水素貯蔵能を著しく減じる。
- (3) 水素化活性能力が低い：水素を吸蔵・放出する性質を付与するための初動条件として高温・高圧を要する。
- (4) 水素吸蔵圧力と放出圧力が異なる：同一温度条件下でも両圧力条件が大幅に異なり、各種デバイスの作動特性や効率を著しく低くする。水素吸蔵・放出時の圧力特性（動的特性）が平衡特性（静的特性）から大幅にずれる現象は意外と知られていない。
- (5) 熱伝導性が乏しく熱が伝わり難い：水素ガスと水素吸蔵合金粒子間の熱伝導特性が極めて低いために、水素吸蔵・放出速度が制限され、実用化の大きな障害になっている。
- (6) 水素貯蔵・放出時に熱源を要する：水素吸蔵時には低温熱源を、また、水素

放出時には高温熱源を必要とする。また、水素吸蔵合金粒子層の低熱伝導性のために法外な熱量が要求される。

- (7)水素吸蔵合金が高価ある：ちなみに、今日では1キログラム当りでは、3,000円程度のコストがかかるが、有効に貯蔵できる水素量が少ないために、合金コストは一層高価となって、水素貯蔵・供給材料としては将来ともに実用に供し得ないと考えられる。

ここに指摘したように水素吸蔵合金には、余りにも多くの特性上の欠点があり、その改善の見通しも低い。特に、水素吸蔵合金を水素貯蔵・発生源とすることは次の理由から避けるべきである。

- (1) 単位貯蔵水素当たり（重量および容積基準）の合金コストが高く、将来的に低廉化が期待できない。
- (2) 水素吸蔵・放出の応答性がきわめて悪い。
- (3) 粒子表面の被毒現象が激しく、長期使用に耐えず不純物を含まない水素だけしか使用できない。
- (4) 将来にわたっても水素貯蔵能の革新的な向上は見込めない。

このようなネガティブな見方は、水素吸蔵合金研究が30年以上にわたる活発な歴史を持ちながら、いつまでたってもエンジニアリング分野からの参画が殆どない状況が実装している。特に化学工学（chemical engineering）分野からの参画が極めて少ない状況は、水素吸蔵合金特性の工学的実現性が低いことを示す査証と考えなければならない。水素吸蔵合金特性は、水素貯蔵・供給用以外の有効な用途を開発すべきである。

用途開発の指標とし（a）電極、（b）触媒、（c）水素ドナーなどがある。

(1-4) メタノール



メタノール合成原料としての水素源を何に求めるかが第一の問題である。また、一酸化炭素の生成源を何に求めるかが第二の問題である。水素源については、その他の水素貯蔵法にも共通の課題であることは、すでに触れた通りである。一方、一酸化炭素については、恐らくその源を石炭やコークスに求めるものと想定すると、プロセスで発生する二酸化炭素処理の適性さが問題となることは当然である。

さらに、水蒸気改質プロセスにおいて発生する二酸化炭素の排出についても無視できない問題である。排出される二酸化炭素は、燃料中に含まれる炭素数によって決まるため、メタノールそのものから排出される二酸化炭素量は、一酸化炭素生成プロセスで発生する廃棄物質に比べれば決して多くはない。

しかしながら、メタノール製造プロセス中の廃棄物とそこで要するエネルギー総量との関係は精査されなければならない課題である。ここで、燃料としてのメタノールが二酸化炭素排気物質であることに口を閉ざしたままそのクリーンさを喧伝する動きには注意する必要がある。

メタノールの量産には、貴金属系の触媒が多用される。また、その水蒸気改質にも同様な触媒が必要とされる。さらに、メタノール合成プロセスが高温や高圧を要する限り、そのエネルギー消費量が問題となることを失念してはならない。メタノールのもつ特性、特に毒性や安全性については他書の解説に譲りたい。なお、メタノール水蒸気改質プロセスは既に確立された技術であるが、このプロセスを外乱要件の大きい自動車などの移動体に利用するとすれば、既存の化学プロセス技術のコンパクト化では済まされない多大な開発課題が発生するはずである。このことについては、次節の「ガソリン」の項で述べることにしたい。

(1-5) ガソリン

メタノール水蒸気改質プロセスと同様にガソリン改質による水素生成プロセスも既に確立された方法であり、特段の革新技術とは言えない。しかしながら、最近では、将来の水素エネルギー時代への遷移的な方法として、燃料電池自動車のよりクリーンな燃料源として改質水素をオンボードで生成しようとする試みがあり、小型で高性能な改質システムの開発に高い期待が寄せられている。

この小型・高性能なオンボード改質器の開発には、次のような課題の解決が課せられている；

- (1)大型量産プラントに求められた「外乱に対して応答性の高い精密制御技術」を外乱条件（負荷変動、環境温度、始動時など）の極めて厳しい自動車等の小型移動体への適用
- (2)「必要なときに必要な速度で必要な量の水素」を発生させるだけの負荷応答性
- (3)改質器の小型軽量化（スペースおよび重量）

- (4)ハイブリッド仕様の場合には重量・容積占有レベルおよびシステム構成
(5)二酸化炭素排出への対応（メタノールに比べて多量の二酸化炭素を排出する）

ガソリンと軽油を燃料とする現在の自動車燃料インフラは、十分に整備されているため、その燃料精製・輸送・給油サービスネットワークをそのまま転用できるメリットは、石油精製メーカーには多大な利益と既存権益の保全に結びつく。このことは自動車メーカーにとっても同様である。

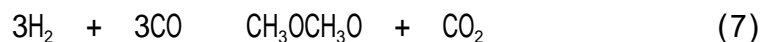
最も確立されたインフラをもつ石油産業にとって、ガソリンを水素源とする開発を優先するのはむしろ当然のことであろう。しかしながら、水素改質の途上で発生する排気ガスの削減効果はないことに留意しなければならない。「クリーンなガソリン」の開発という新たな動きもあるが、「クリーンさ」は、炭化水素中の炭素数の低減による二酸化炭素排出量の低減を意味するものでなければならない。そこには自然環境と石油資源への配慮が根底になければならないことは当然である。

(1-6) ジメチルエーテル (Dimethyl ether) : 化学式 CH_3OCH_3

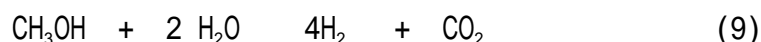
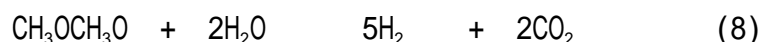
ジメチルエーテル(DME)は、水素と一酸化炭素を原料として合成される CH_3OCH_3 のような構造をもつ物質で、通常は液化されて貯蔵される。[表-1](#)に示されるように、飽和炭化水素のプロパンに近い物性を持つが、その沸点は-25.1 であり、液化が比較的容易な物質である。

原料となる水素と一酸化炭素は、ガス化した石炭や LPG の水蒸気改質時に得られる。この過程で発生した二酸化炭素を取り除いた後に、精製された水素と一酸化炭素だけが反応器に通され触媒反応によってメタノールや二酸化炭素を含むジメチルエーテルの混合物が生成する。副生するメタノールは製品として、また、二酸化炭素は水蒸気改質器に戻される。この反応プロセスには、高収率を得るために性能の高い触媒が要求されると共に、吸収器、分離器、生成器などが連続プロセス中に組み込まれる

ジメチルエーテルは、水素と一酸化炭素とから直接製造する式(7)にみるような新しい技術としてパイロット生産段階にあるが、このジメチルエーテルをクリーンな燃焼材として利用する試みの他に水素貯蔵材料とする開発が進められようとしている。なお、この DME は、つい最近になって、工業化プラントの建設が始まり、低廉な量産化が可能な状況が生まれつつある。



恐らく、この水素発生反応は、式(8)のような高温下の水蒸気触媒改質反応によるものと想定される。この反応によって発生する水素の理論量は、10.2mass%と高い水素含有値をもつ。



興味あることは、メタノールとジメチルエーテルの水蒸気改質では、2分子の水を用いて、それぞれが4分子(発生量:11.8 mass%)と5分子(発生量:10.2 mass%)の水素を発生するが、ジメチルエーテルはメタノールの2倍の二酸化炭素を生成することである。これは、水素貯蔵材料中の炭素数によることは当然であるが、それ以前、すなわち、メタノールやジメチルエーテルを合成する全ての過程を含めたエネルギー消費量と二酸化炭素の大気への放出量の関係を表しているものではなく、オンサイトでの発生量を指している。

これまでに述べてきたメタノール、ガソリン、ジメチルエーテルなどのような水素貯蔵・供給材料が、水素燃料として実用に供されるかどうかは、原料製造から燃焼に至る全過程における廃棄物についての評価によって決まることになる。

このような物質を燃料電池自動車などの水素供給源として利用する場合には、改質水素のクリーンさだけが強調されがちであるが、原料からの製造プロセス全体の環境に及ぼす影響をきちんと評価しなければ何の意味も持たないことに留意すべきであろう。

(1-7) ナノカーボン類 (フラーレン、ナノチューブ、ナノファイバー、活性炭など)

炭素?炭素の原子間構造が、サッカーボールの5角形のエッジに配置してその中に空間を持ったり(フラーレン)、ストロー状の中空構造をして規則的に相互間で結び合っていたり(カーボンナノチューブ)、瓦状に結びついた構造が規則的に積み重なったようなもの(カーボンナノファイバー)、ナノ化グラファイトな

どが、水素を分子状態のままそれぞれの空間やその表面上に収納できることがわかってきた。このような構造がナノサイズ（1ミリの1億分の1）であっても、水素分子のサイズの方がまだ小さいから、細かな構造間隔中にもぐり込んで貯蔵されるという訳でもなさそうである。

実際に、水素分子1個の大きさは、2.75 オングストローム程度であるから、仮に水素分子が1個ずつに別れることができるとしても、その構造間隔の中に容易に入り込めるとは考え難い。むしろ、そのような構造体の表面上に吸着に近いような状態でくっついていると考えた方がよさそうである。その興味から、今では多くの研究者の参入があって、この材料への関心が高くなっており、新しい水素貯蔵材料としての期待も大きい。

しかしながら、このような材料を思い通りに創り出すことは容易ではなく、一度に用意できる試料の量は未だミリグラムのオーダーである。しかも、水素分子がどの程度の量で貯蔵できるかという測定技術にはまだまだ問題が多く、実験精度上の論議が尽きない。従って、現状では、水素貯蔵材料としての期待が工学的な実用性に結びつくかどうかさえ未だにはっきりしない状況にあることを指摘しなければならない。

仮に、水素貯蔵能力にある程度の期待が持てる時が到来したとしても、その次の大きな課題は、貯蔵させたり放出させたりする条件、すなわち、どの程度の温度や圧力が水素の封じ込めや取り出しに必要とされるかという点でも解決すべき大きな問題がありそうである。今までのところ、高圧状態で水素を封じ込め高温下でそれを放出させなければならないことだけは確かのようにあり、そのような厳しい条件では工学的な実用性への過大な期待を今の時点で持つことは戒めなければならない。

水素の発生方法（製造方法）

(2-1) 水電解

水の電気分解法は、ソーダ工業界では古から多用されてきた方法であり、一つの確立された電気化学プロセスとなっている。この方法では、概ね大気圧下で製造され、これを圧縮機によって 200 気圧程度にまで加圧してボンベに充填されるか、低圧のまま近隣の化学工場にパイプ輸送されるかのいずれかによって

いる。また、石油精製プラントや鉄鋼プラントからのオフガスとして排出されるガスには大量の水素が含まれているが、これは精製されずにそのまま燃料として用いられることが多い。このようなことから、このような水素源が将来のクリーンな水素エネルギー源として大量に利用されるとは考え難い。従って、電解法が将来多用されるためには、安価な電力が大量に確保できることが必須の要件となるが、その電力源を何に求めるかが問題となる。夜間余剰電力の利用は省エネルギー面での意義はあるが、環境への配慮、すなわち電源用燃料のクリーンさについての課題は残る。

最近になって、風力発電や太陽光による水素製造法が徐々に実用化の方向に向かいつつあるが、このような電力を水素製造に利用しようとする動きは決して多くはない。研究開発途上の話題としては、太陽光から直接水素を製造する方法に注目が寄せられるようになった。本田・藤島効果として良く知られる太陽光による水素発生方法から、太陽光の過半を占める可視光を水素製造のために利用するための研究開発が生まれてきた、これらの方法が新しい水素製造技術として実用化される可能性は低くない。

「2」 新しい水素の貯蔵・供給方法

(3-1) 水素貯蔵材料としての金属水素錯化合物

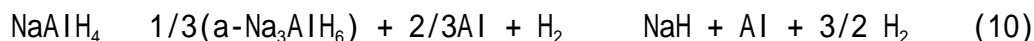
$A=Li, Na, K$, および $B=Al, B$ とする $A_xB_yH_z$ のような化学式を持つ金属水素錯化合物は、数多く存在するが、その多くは水素還元剤として多用されてきた。Li もしくは Na と Al から構成される化合物の多くは、水や湿気との接触によって爆発的に反応して水素を発生することもよく知られている。このために、このような化合物を水素貯蔵材料として用いようとする試みはあまり多くはないが、過去に幾つかの報告がある。

中でも、 $NaBH_4$ がアルカリ水溶液中では安定した特性を持つことは、色々なハンドブック中に記載されており、適正な触媒機能を持つ物質の添加によって水素を発生することも報告されていた。

一方、米国エネルギー省(USDOE)では、6重量%の水素貯蔵能を持つ水素貯蔵材料の開発を目標に掲げているが、その目標値に最も近い物質として、サンディア国立研究所とハワイ大学を中心とする研究グループが、 $NaAlH_4$ に着目した研究を実施している。この物質には、ドイツのマックスプランク研究所(ミュル

ハイム) のボグダノビッチの研究が知られている。

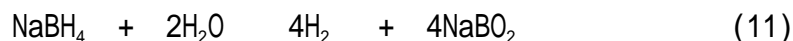
いずれの研究においても、式(10)に示されるような3つのステップ状の水素解離反応を、より低温で起こさせるためにTiのような金属をドーブさせる方法が研究上の特徴である。



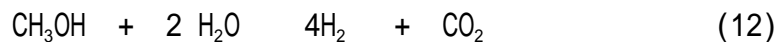
この3段階の熱分解反応によって得られる水素量は、5.4%に達するものであるが、次のような理由から、未だに実用化レベルには到達していない。

- (1) NaAlH₄の量産方法
- (2) 水素発生後の逆反応プロセス
- (3) 水素発生温度レベル
- (4) 逆反応を含めた可逆性とその耐久性
- (5) 取扱いの安全性

このような理由の他に、後述するような同類の金属水素錯化合物の加水分解反応による水素発生方法と比較して明らかな不利が存在する。NaBH₄やKBH₄は、アルカリ中に水溶液として溶解させることによって極めて安定な水素貯蔵・供給材料となる上に、適正な触媒の使用によって、常温・常圧下で化学量論的に完全な水素発生反応を行わせることができる。しかも、発生水素量は、式(11)に示されるように水の分解によって発生する水素を合わせると、金属水素錯化合物中に含まれる水素の2倍に達する；



ここでは、水もまた水素貯蔵材として機能していることがわかる。このことは、式(12)に見られるようなメタノール水蒸気改質反応における水の機能と類似している；



式(11)の反応に用いられる触媒としては、従来の貴金属系触媒は機能せず、コバルトやニッケルが有効に作用する。最近になって、一部の水素吸蔵合金や金属水素化物が優れた触媒機能を持つことが知られてきた。

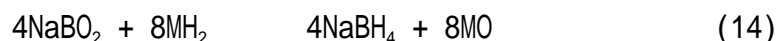
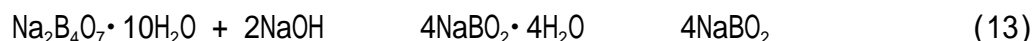
NaBH₄ や KBH₄ は、数多くの金属水素錯化合物の中では最も簡単な構造をもつ化合物であるが、アルカリ水溶液中では、BH₄⁻ のような金属水素錯イオンとして存在している。この構造は、金属水素化物の中でも特異なイオン結合体を形成する Mg₂NiH₄ 中の NiH₄⁻ と同じであり、B-H 結合と Ni-H 結合中の水素はプロタイド・イオン (H⁻) となっている。

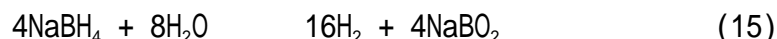
このプロタイド・イオンは、アルカリ水溶液中では特異な挙動を示し、電気化学的には H⁻ → H⁺ + 2e⁻ のように 2 個の電子を放出してプロトンに転換する。この現象を利用した新しいタイプの燃料電池の開発がつい最近になって始まったことを付け加えておきたい。

ここで、注意を喚起したいことは、このような常温・常圧下で水素発生が可能である水素貯蔵材料が、なぜこれまで水素貯蔵材料として着目されなかったかの理由である。NaBH₄ や KBH₄ は、従来の化学反応プロセスはコストが高く、末端では 20,000 円/キログラムもするというこの他に、式(10)によって水素を発生して生成した BO₂⁻ の再生・利用が容易ではないと信じられてきたことが原因であるといえる。水素を発生した後に生成する アルカリ水溶液中の BO₂⁻ は、蒸発乾固によって、NaBO₂ の 4 水和物となる。この水和物から元の NaBH₄ に戻す反応は、熱力学的な計算によれば不可能反応である。このことが、このような水素含有物質の水素貯蔵・供給材料としての用途に道を閉ざしていた原因である。(3-2) で述べるように、特定の条件を与えることによって、比較的容易な条件下で再生反応が可能であることが 2000 年の初頭に見出され、にわかに金属水素錯化合物の水素貯蔵・発生材としての用途が注目を浴びるようになった。

(3-2) ほう砂を天然資源とする水素貯蔵・供給材料

現在では、ほう砂を天然資源としたより低廉な化学プロセスの開発によって、その問題の解決がはかられようとしている。その一連の化学反応過程を追ってみると次のようなプロセスなる。





ここで、M は水素化物を形成し易い軽金属類であるが、ここでは簡単のために MH₂の内容については触れない。このような水素還元材は一種の金属水素化物である。

注目したいのは、ほう砂を原料とする水素発生過程が次の化学量論性によって説明されることである。



すなわち、1分子のほう砂から16分子の水素が発生するという事実である。恐らく、筆者の知る限り、そのような水素貯蔵・発生材料は他には存在しない。ここでは、水が常温・常圧下において水素発生に寄与していることが大きな特徴である。水もまた水素貯蔵材料として利用できる時代を迎えたと言っても過言ではない。水は含酸素水素化物 (OH₂) と考えることができる。ちなみに水1分子中に含有される水素量は 11.8mass% である。

「3」 水素貯蔵法の評価

これまでに解説してきた幾つかの水素貯蔵法には、水素製造時から水素発生時に至るまでの過程で、様々のエネルギー消費や二酸化炭素のような排出物を伴うことがわかる。結局、水素そのものがクリーンさを特徴とする次世代エネルギー源であっても、その全過程を見渡す視点からは、決してクリーンとは言えないものが多いことに気付く。

そのような水素源に対する評価には、貯蔵方法の違いからくる(1)重量や大きさ、(2)水素発生・供給時の出力制御性、(3)安全性、(4)環境性(エコロジー性)、(5)経済性(全過程におけるコストパフォーマンス)などの基準のいずれにも対応可能なものでなければならない。[表-2](#)には、最新の情報をともに整理した水素供給源に対する評価結果をまとめてみた。

最近になって開発が始められたほう素水素化物(ボロハイドライド)や有機水素燃料としてのメタノール、ガソリン、DME、シクロヘキサン、デカリンなど

に関する研究開発は、一層活発化して行くものと予測される。これらの水素発生源のいずれかが、将来のクリーンな水素燃料として基準化されるまでにはたどらなければならない道のりは遠い。

おわりに

エネルギー関連技術の開発には、長年にわたる努力の積み重ねが大切であり、実用化に至るまでの研究開発は、期間や予算の膨大さの他にも新エネルギーをシステムとして構築するためのインフラ整備が必要となる。一時的なはやりではじめてしまった IT 系の開発意欲やベンチャービジネス活動のようなものでは、次世代の新エネルギー源としての水素開発はおぼつかない。最も息が長く辛抱強い研究開発が望まれるのが新エネルギー技術開発であり、その代表的な課題が「水素」である。

工学院大学 工学部 環境化学工学科
エネルギー化学工学研究室

東京都八王子市中野町 2665-1

E-mail: bt7309@ns.kogakuin.ac.jp

株式会社 水素エネルギー研究所

東京都新宿区西新宿 1-24-1

STEC 情報ビル 27 階

merit@hydrogen.co.jp