

特集②

燃料電池自動車普及の鍵を握る
水素貯蔵材料

材料・製造技術ユニット 玉生 良孝*
客員研究官 緒形 俊夫



1. はじめに

水素は究極のクリーンエネルギーといわれている。2002年には水素をエネルギー源とした燃料電池の実用化を推進すべく、燃料電池搭載自動車の第1号車が政府によって購入された。またこの水素燃料電池自動車の導入基盤を整備する目的で、2003年から新たにNEDO(注1)において、水素安全利用等基盤技術開発プロジェクトが始まろうとしている。まだ技術面で十分には成熟しきっておらず、またコストの面でも採算が取れない段階で、燃料電池自動車の市販と導入が図られた背景には、単に地球温暖化に伴う二酸化炭素(CO₂)削減対策や化石燃料資源の代替エネルギーとしての位置付けだけではなく、日本経済の繁栄をもたらした産業の一つである自動車産業の将来をも見据えた重要な決断があったものと考えられる。ここで、改めて水素エネルギーに関する産業の将来を見つめ直すためにも、今後の普及の鍵を握ると見られる水素貯蔵材料を取り上げ、技術的課題について整理してみる。

(注1) 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (New Energy and Industrial Technology Development Organization)

水素は酸素と反応し水を生成することが知られているが、そのまま燃焼させれば熱エネルギーに、水素エンジンの様な内燃機関を用いることにより機械エネルギーに、また燃料電池を利用することにより直接電気エネルギーに変換することが可能で、エネルギー変換媒体と考えることができる。いずれの過程においても、水素と酸素が反応して生成される物質は水であり、地球温暖化ガスであるCO₂は排出されない。また水素は水の電気分解や熱化学分解等により製造可能な二次エネルギーであるため、太陽光エネルギーの様な再生可能エネルギーとの組合せによって、資源制約や地球環境負荷の少ない理想的なクリーンエネルギーシステムとして、水からの水素をベースとする水素エネルギーサイクルを描くことができる¹⁾。これが水素は究極のクリーンエネルギーといわれる所以である。また、水素は物質(モノ)であるので、電気エネルギーに比べ大量貯蔵において優位性があり、これらのことが化学エネルギーとしての水素をユニークなものにしている(補足参照)。

水素エネルギーシステムを実現させるためには、水素の製造・輸送・貯蔵・利用に関わる各要素技術の開発や社会基盤の整備が前提となる。本誌2002年10月号では、

持続可能な水素エネルギーシステム構築のキーテクノロジーとして、「化石資源を用いない水素製造技術」に焦点を当て、主要製造技術の開発動向や課題について分析した。その中では、水素エネルギーシステムは、製造・輸送・貯蔵・利用技術等を含めた全体の枠組みの中で議論されるべきであることが指摘された。

水素の利用技術としては、アンモニアやメタノールの合成、石油の脱硫精製等の化学工業用、鉍石還元などの金属工業用、半導体製造などのエレクトロニクス産業用、光ファイバーやガラス製造等のガラス工業用の工業用原料として幅広い分野が挙げられるが^{2, 3)}、将来的にはエネルギー変換機能を利用した分散電源としての定置用燃料電池や輸送用の燃料電池自動車用途が期待されている。水素を燃料とする燃料電池自動車(注2)を普及させていくためには、燃料電池自動車内に、ガソリン車のガソリンタンクに代わる、車載水素貯蔵装置が必要になる。またガソリンステーションに代わり水素供給ステーションがインフラとして整備される必要がある。これらには何れも水素を一時的に貯蔵し、必要な時に必要な量の水素を適切なスピードで安定的にかつ安全に供給できる能力を備えた水素の貯蔵技術が求められる。

水素エネルギーを普及させていくためには実用的かつ経済的な水素貯蔵技術の開発が強く求められる。本稿では、究極のクリーン自動車といわれ、水素エネルギーシステム社会実現の橋渡し役となり得る水素燃料電池自動車を想定して、水素貯蔵について材料の観点

から最近の研究開発動向を概観し、今後の方向性等について提言する。

(注2) 本稿では、燃料電池自動車を、純水素を燃料とする純水素型に限り、ガソリンやメタノ

ールを車載改質器で水素に変換する改質型は含まれない。また、補助電源としての2次電池（バッテリー）やキャパシタを組み合わせたハイブリッドタイプを含む。

〈補足〉水素の基本的性質

水素は常温常圧では気体であり、最も軽くて燃えるガスとしてよく知られているが、ここでは水素燃料電池自動車や水素供給ステーションに使用される際に特徴的な水素の性質を示す。

- (1) 酸素との反応生成物は水であり、環境破壊の恐れが無いクリーンエネルギーである。
- (2) 原料が水であるため、種々の再生可能エネルギーを利用して、水の電気分解等で造り出され得る二次エネルギーであり、資源的な制約が無い。
- (3) 常温常圧では気体であるが、沸点-253℃（常圧）以下の極低温では液体である。
- (4) 電気や熱とは異なり、水素は物質（モノ）であるため、大量貯蔵に適している。
- (5) 比熱が20℃、大気圧で14.9J/g・Kと大きく、空気の約14倍あり、また熱伝導度も空気の約7倍あるので、冷却用媒体として利用できる。
- (6) 燃焼時の発熱量は1kg当たり121MJで、ガソリン（44MJ）の2.75倍であり、単位質量当たりのエネルギー密度が大きい（軽い）。
- (7) 単位体積当たりの発熱量は1m³当たり8.6Jとガソリン（29.8J）の約0.3倍でかさばる。
- (8) 燃焼させなくとも、燃料電池を使用して発電すれば直接電気エネルギーを取り出すことが可能である。
- (9) 元素の中で最も原子半径が小さく（0.37 Å）、材料の格子中に入出りが可能であり、拡散係数も大きいので、水素を材料中にエネルギーとして貯蔵し、必要な時に取り出して利用することができる。
- (10) 可燃性のガスであり、空気中の濃度が4vol%を越えると火災や爆発の危険性がある。また発火エネルギーが小さく、着火しやすい。
- (11) 密度は空気の1/14と軽く閉塞場所では上部に滞留するが、拡散速度が非常に大きく、粘性は非常に小さいためオープンスペースでは散逸しやすい。

2. 水素貯蔵に求められる特性

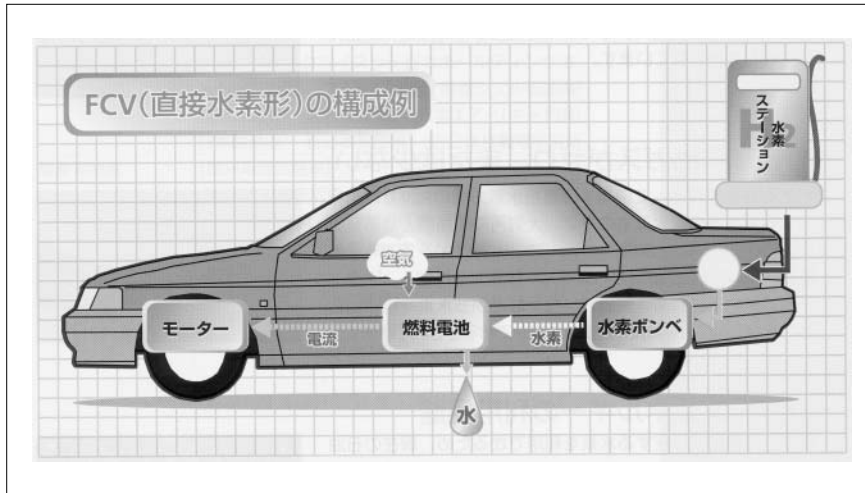
水素を燃料電池自動車の燃料として上手く使いこなすことができれば、交通量の多い都市部における環境問題対策として有望であり、長期的な視点に立てば、現在の自動車社会が依存する化石燃料を代替する再生可能エネルギーを出発点とする究極のクリーンエネルギーとして期待される。反面、水素燃料電池自動車を普及させて

いくまでには克服しなければならない技術的課題や経済・社会的課題が多く残されていることも事実である。燃料電池自動車が普及していくためにはガソリン自動車並みの快適性や経済性が求められる。図表1に水素燃料電池自動車の概念図を示す。大別して燃料供給系、燃料電池本体、制御系、駆動系より構成される。燃料電池自

動車の性能向上には、燃料電池本体の出力密度等、基本性能のより一層の向上が求められるが、それと同時に燃料貯蔵に残された課題も多い。

経済産業省、国土交通省及び環境省の副大臣会議「燃料電池プロジェクトチーム」では、乗用車における1充填の航続距離の目標値を500km以上とし、これを達成す

図表1 水素燃料電池自動車の概念図



出典：水素・燃料電池実証プロジェクトのパフレット「燃料電池自動車」

るために5kgの水素を貯蔵する技術が必要とした⁴⁾。この体積は0℃、大気圧の標準状態では56m³を占めることになるので、水素をコンパクトに収納する必要が生じてくる。

水素貯蔵材料^(注3)に求められる特性としては、

- (1)吸蔵させた水素を死蔵させたり散逸させることなく有効に放出して利用でき(有効水素吸蔵量^(注4)が多い)、吸蔵-放出サイクルにおけるエネルギ

ー消費が小さいこと(エネルギー効率が高いこと)

- (2)コンパクトであること(貯蔵材料体積当たりの有効水素吸蔵量大きいこと)
- (3)軽いこと(貯蔵材料質量当たりの有効水素吸蔵量大きいこと)
- (4)通常環境条件で水素を出し入れし易いこと(燃料電池との相性を考えると水素放出は100℃以下で行われることが望ましい)
- (5)サイクル特性に優れているこ

と(5000回の吸蔵-放出サイクルでの水素吸蔵能力が初期の90%以上であること)

- (6)設備コスト、ランニングコストが安いこと
- (7)安全で取り扱いやすいこと

等が挙げられる。現状ではこれらの特性を全て満たす技術は未だ無く、実用水素燃料電池自動車の燃料車載方式は定まっていない。しかしながら、自動車メーカー各社は圧縮水素ガス^{5, 6, 7)}や液体水素⁸⁾搭載等により水素燃料電池自動車の開発を進めながら、各種の水素貯蔵技術を見極めている。

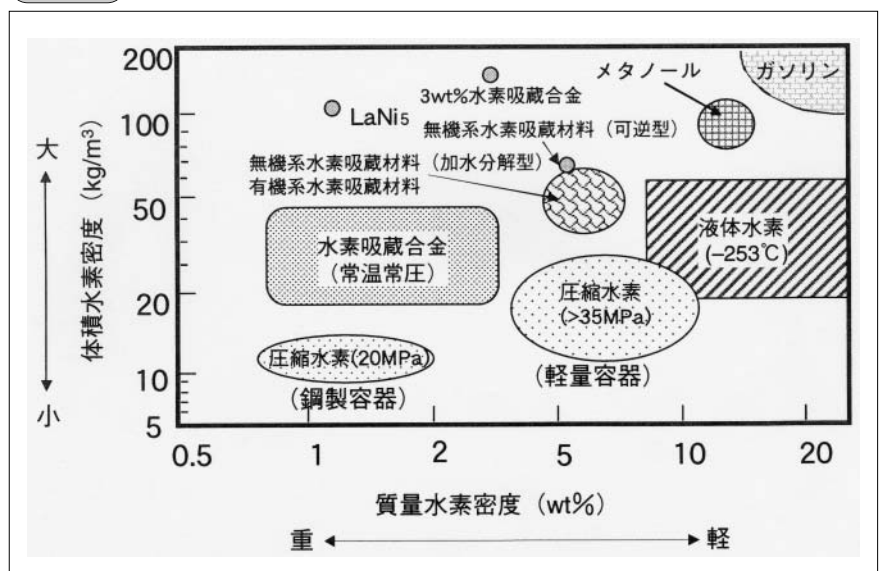
(注3) 本稿でいう水素貯蔵材料とは、水素吸蔵合金の様に材料自身が水素を吸蔵放出する能力を有するものと、水素タンクの様に水素を充填するための容器用材料とを総称している。

(注4) WE-NETでは、水素の放出温度を60℃として、「有効水素吸蔵量 = 10気圧の水素吸蔵量 - 大気圧の水素吸蔵量」と定義している。

3. 各種水素貯蔵材料

水素の貯蔵法としては、圧縮ガス方式、液体水素方式、水素吸蔵合金等が実用的技術として開発されている。また、近年新しい水素貯蔵法として、炭素系材料、或いは有機系、錯体系の水素化物を用いた化学系材料による水素貯蔵も研究されている。図表2に各種水素貯蔵法による水素密度の比較を示す。本章ではそれぞれの水素貯蔵技術の特徴と課題を述べる。

図表2 各種水素貯蔵技術の質量水素密度と体積水素密度の比較



3-1

圧縮ガス

圧縮ガスによる水素貯蔵方法は、水素の貯蔵方式としては、現

●ガソリン、メタノールはエネルギー密度で換算
●質量水素密度、体積水素密度はいずれも容器を含む

出典：文献¹⁸⁾

在最も一般的な方法である。水素は金属材料に比べ原子半径が極めて小さいため容易に材料中に浸透するが、一般に金属材料が水素を吸収すると脆くなる（水素脆性）ので水素タンク用容器材料には水素脆性を起こさない材料を用いる必要がある。定置式では水素ボンベと呼ばれる赤い耐圧容器が知られている。これは約150～200気圧^(注5)に加圧した水素ガスを肉厚、軟鋼製の円筒状容器に詰めたものであるが²⁾、自動車用には鋼製容器では重くなるため、軽量化のためにカーボン繊維強化プラスチック複合材料で耐圧強化したアルミニウム製の軽量水素燃料タンクが開発されている³⁾。図表3に開発された自動車用高圧ガスタンクの例を示す。

(注5) 圧力単位には、真空を0とする絶対圧力と、大気圧を0とするゲージ圧があるが、本稿では圧力単位をゲージ圧で表示する。また、簡単のため0.1MPa = 1気圧として記述している。即ち、1.1MPa = 1.0MPaG = 10気圧としている。

水素ガスに適用される法律等の規制^(注6)では、基本となる「高圧ガス保安法」が中心的な役割を果たし、技術上、保安上の基準が政令・省令、告示により補完されている⁹⁾。従来、高圧ガスの水素を車に搭載することは認められていなかったが、2001年4月に積載が解禁された。しかしながら、水素ガスタンクは、現状では最高圧力が350気圧に制限されている^(注7)ため、水素燃料電池自動車の航続走行距離は300～355kmに限られている^{5, 6)}。ガソリン車並みの航続走行距離(500km)を達成するには充填圧力をより高圧化して水素の搭載量を増やすことが望ましく、700気圧対応の車両搭載型超高圧タンクの開発が検討されてい

図表3 自動車用高圧ガスタンクの例



(a)乗用車のトランクスペースに収納された350気圧高圧水素タンク

出典：<http://www.ford.com/en/ourVehicles/environmentalVehicles/hydrogenFuelCellElectricVehicles/ford-focus-fcv-hybrid.htm>



(b)天然ガス用FRP容器

出典：<http://www.nkk.co.jp/release/0111/1120-2.html>

る⁴⁾。一方、高圧まで昇圧すると昇圧過程におけるエネルギーロスも増大するので圧縮機の効率化等が必要である。

(注6) 主要関連法規として、高圧ガス保安法、電気事業法(経済産業省所管)、道路運送車両法、道路法、建築基準法(国土交通省所管)、消防法(総務省所管)がある。

(注7) 繊維強化プラスチック複合容器は高圧ガス保安法に基づき一般複合容器として解釈され、容器の最高圧力は350気圧に制限される。

超軽量耐圧容器の開発に伴って周辺技術の規制緩和も検討されているが、現状では水素圧縮機、電磁バルブ、高圧タンク等の水素インフラ関連機器は外国製であり、水素インフラを円滑に整備する上で支障が出る可能性が考えられる⁴⁾。これらの要素技術を国内にも保有することは、水素の安全性を確保するためにも重要と思われる。

(注8) 繊維強化プラスチック(Fiber Reinforced Plastic)

3-2 液体水素

世界の燃料電池自動車が走行距離を伸ばすため、より高圧の水素ガスを使う車両開発を進めているのを受け、例えば、ドラム缶大手の鋼管ドラム(株)は、従来350気圧圧縮水素ガス容器(図表3(a))を販売していたが、水素燃料電池自動車の700気圧高圧水素ガスの車両搭載および充填システムの開発を、カナダのダイネテック社と、共同で開発することとした。同社の容器は、アルミ・カーボンFRP^(注8)ライナー容器で、従来天然ガス自動車向けだった容器(図表3(b))を、高圧水素ガス向けに機能強化するとともに、水素燃料電池自動車用システムとしての開発を目指すものである¹⁰⁾。このような

水素を-253℃という極低温にすると液化され、標準状態での水素ガスに比べ体積は約1/800になり、圧縮水素よりもコンパクトになる。しかしながら液体水素は極低温液体であるため、液化工程に大量の電力を消費し、総合エネルギー効率が大きく低下する点が問題である。またボイルオフと呼ばれる貯蔵中の蒸発ロス量を少なくするため断熱保冷された特殊容器での貯蔵が必要となる。液体水素貯蔵タンクでは低温材料開発と断熱構造設計が重要である。

液体水素貯蔵用低温材料としては、常温域から液体水素温度に亘り十分な機械的性質(引張強度、

破壊靱性、疲労強度等)を有し、低温脆化や水素脆化を起こさない材料が求められる。WE-NETにおいては、極低温用構造材料として実績のあるステンレス鋼とアルミニウム合金を候補材料に選定し検討が行われてきた。その結果、選定した材料の低温脆化および水素脆化は、母材については液体水素雰囲気下でも、強度、靱性等充分高い特性を持つものの、溶接部では低温脆化および水素脆化について脆化感受性が高く靱性の改善が必要であることが指摘された。靱性向上を目指した溶接法や溶接材料の検討を行った結果、ステンレス鋼では減圧電子ビーム溶接法(RPEB)が、またアルミニウム合金では摩擦攪拌接合法(FSW)が低温靱性向上に有効であることを見出した⁹⁾。今後は水素環境脆化挙動を詳細に研究すると共に、中小規模容器用薄肉材および付帯機器用材料として想定される軽量高強度のチタン合金等についても検討が進むことが期待される。

液体水素は、圧縮ガスよりも水素の貯蔵密度が高くなるため、現

在でも宇宙ロケットエンジン用の燃料等に利用されている。しかしながら、極低温貯蔵中のエネルギー消費やボイルオフガス対策の必要があるため、比表面積が小さく断熱性が良くなるある程度規模の大きい、例えば液体水素タンカーや液体水素タンクローリーの様な、大量貯蔵・輸送に向けた技術と考えられる。首都圏で計画中の水素供給ステーションの一部では液体水素貯蔵方式が実証試験される計画であり¹¹⁾、またGMは液体水素搭載の燃料電池集配車の商用試験を2003年から東京で行うと発表している⁸⁾。

3 - 3 水素吸蔵合金

金属の中には水素と反応して金属水素化物を生成しやすいものがある。水素を金属表面に接触させると水素分子は金属表面に吸着され、解離して原子状水素になる。原子状水素は、金属原子間の空隙に侵入し、急速に内部拡散して格子間位置に捉えられ金属水素化物

を形成する。水素化物を生成しやすい金属(A)と水素化物を生成しにくい金属(B)を組み合わせることにより、水素を吸蔵したり放出したりすることが可能な水素吸蔵合金をつくることができる。水素吸蔵合金はAとBの原子比によりAB₅型合金、AB₂型合金等に分類されるが、Aサイトの元素としてはMg、Ti、Zr、V、希土類金属等の2A～5A族に属する金属、Bサイトの元素としてはFe、Ni等の6A～8族に属する金属で構成される。通常合金中では水素は水素化物として固定され、体積は常温常圧の1/1000程度にコンパクトになるが、重量密度は鋼製の圧縮水素容器と同等程度で、重くなるのが問題である。図表4に主な水素吸蔵合金とその水素化物の性質を示す。

水素吸蔵合金の実用化はニッケル水素二次電池(バッテリー)の電極材料(AB₅型合金)で先行した。WE-NETにおける水素吸蔵合金の開発は当初、有効水素吸蔵量3wt%以上を目標として進められてきたが、水素自動車用タンクへの適用を強く意識して、目標値が5.5wt%に変更された¹²⁾。しかしながら、図表4中の殆どの合金の水素吸蔵量は1～2wt%程度に留まっており、Mg系等の一部の合金に軽量化への期待が寄せられる。ドイツの「ミュンヘン空港水素プロジェクト」では、水素の供給、貯蔵技術に多方式のシステムを採用し、水素ステーションの水素貯蔵に30気圧、2,000Nm³の貯蔵能力を持つFe-Ti系(吸蔵時5℃、放出時77℃)の水素吸蔵合金が使用された¹³⁾。

また水素吸蔵合金の水素化・脱水素化反応は化学反応であり熱の出入りが伴う。水素吸蔵時は発熱反応、放出時は吸熱反応となる。反応中の合金の温度が大きく変化すると化学平衡がずれ水素化・脱水素化反応が進みにくくなる。こ

図表4 主な水素吸蔵合金とその水素化物の性質

型	合金	水素化物	水素吸蔵量 wt%	水素放出圧 MPa* と (温度℃)
AB ₅	LaNi ₅	LaNi ₅ H _{6.0}	1.4	0.4 (50)
	LaNi _{4.6} Al _{0.4}	LaNi _{4.6} Al _{0.4} H _{5.5}	1.3	0.2 (80)
	MmNi ₅	MmNi ₅ H _{6.3}	1.4	3.4 (50)
	MmNi _{4.5} Mn _{0.5}	MmNi _{4.5} Mn _{0.5} H _{6.6}	1.5	0.4 (50)
	MmNi _{4.5} Al _{0.5}	MmNi _{4.5} Al _{0.5} H _{4.9}	1.2	0.5 (50)
	MmNi _{2.5} Co _{2.5}	MmNi _{2.5} Co _{2.5} H _{5.2}	1.2	0.6 (50)
	MmNi _{4.5} Cr _{0.5}	MmNi _{4.5} Cr _{0.5} H _{6.3}	1.4	1.4 (50)
	Mm _{0.5} Ca _{0.5} Ni ₅	Mm _{0.5} Ca _{0.5} Ni ₅ H _{5.0}	1.3	1.9 (50)
	CaNi ₅	CaNi ₅ H _{4.0}	1.2	0.04 (30)
AB ₂	TiMn _{1.5}	TiMn _{1.5} H _{2.47}	1.8	0.7 (20)
	TiCr _{1.8}	TiCr _{1.8} H _{3.6}	2.4	0.2~5 (-78)
	ZrMn ₂	ZrMn ₂ H _{3.46}	1.7	0.1 (210)
	ZrV ₂	ZrV ₂ H _{4.8}	2.0	10 ⁻⁹ (50)
AB	TiFe	TiFeH _{1.95}	1.8	1.0 (50)
	TiFe _{0.8} Mn _{0.2}	TiFe _{0.8} Mn _{0.2} H _{1.95}	1.9	0.9 (80)
A ₂ B	Mg ₂ Ni	Mg ₂ NiH _{4.0}	3.6	0.1 (253)

* 本図表内の圧力単位は絶対圧力

出典：文献²⁾をもとに科学技術動向研究センターで編集

のため、水素吸蔵合金容器には反応熱を速やかに伝える熱伝導性の良い材料と構造設計を採用する必要がある。さらに水素吸蔵合金は、水素の吸蔵・放出のサイクルで体積膨張収縮を繰り返して割れが進行し微粉化するの、合金粉末が容器の一部に偏って固化し容器が変形してしまうことがない様に合金の充填密度を抑えたり、隔壁等で仕切る等の工夫が、不純物ガスによる被毒対策と共に必要である。軽量化の観点から水素吸蔵合金には一層のブレイクスルーが望まれる。また反応熱のハンドリングと微粉化に関しては合金と容器構造双方から対策を講じる必要がある。

3 - 4

炭素系材料

近年、カーボンナノチューブやグラファイトナノファイバー等の新たなナノ構造をもつ炭素系物質が発見され、機械的、電気的、化学的に極めて優れた特性を有することが報告され、その水素吸蔵・吸着特性にも高い関心が持たれ各方面で研究が盛んに行われた。これらの炭素系材料に関して報告された水素の吸蔵・吸着特性の中には、水素吸蔵合金を遙かにしのぐ水素貯蔵量が報告されたものもあったが^{14, 15)}、一方では殆ど水素を吸蔵しないとの報告もある¹⁶⁾。これらの物質に関しては第三者研究機関で水素吸蔵の再現性が確認された例が無い。これらの材料の安定した製造方法や微量な材料に対する水素吸蔵量測定方法が十分に確立されていないことが障害となっている。当面は製造技術や測定技術の向上と共に、水素-炭素原子間の相互作用の有無等を調べ、水素吸蔵・吸着機構の理論的解明を併行して進めるべきであろう。

他方、層状構造をした黒鉛(グラファイト)を水素雰囲気中で機

械的に粉碎処理することによりナノ構造化を発達させると7wt%を越す水素が貯蔵されることが報告された¹⁷⁾。このとき、炭素と水素の結合には2種類あり、炭素原子と強く結合した水素は630℃の高温でしか放出されず水素貯蔵には不向きであるが、炭素原子と弱く結合した水素は300℃で放出されるようになり、その量は6wt%に相当する。この放出温度を100℃以下にするべく触媒等の研究が現在進められている。

一般に炭素系材料は、かさ密度が低いので水素のコンパクトな貯蔵には不向きといわれているが、10wt%近い質量水素密度を達成できれば水素貯蔵材料として競争力を有するものと考えられる。革新的な水素貯蔵材料の発見・製造には、材料の構造を原子レベルで設計したり、材料の構成原子と水素の結合を電子レベルで制御していくことが求められる。新材料創製にはナノテクノロジーの果たす役割が大きい。

3 - 5

有機系水素化物 (有機ケミカルハイドライド)

有機系水素貯蔵材料として、シクロヘキサン-ベンゼン系、メチルシクロヘキサン-トルエン系、デカリン-ナフタレン系等の有機化合物の水素化・脱水素化反応系を利用した水素貯蔵技術が注目を集めている。これらの系の水素貯蔵量は、それぞれ、重量当たりで7.1、6.2、7.3wt%、また体積当たりで55、48、65kg/m³と高い値である。これらの材料はナフタレンを除き室温で液体であり、高压や低温といった特殊な条件が無く、常温常圧で取り扱えるので輸送・充填時の取り扱いが容易になるという利点もある¹⁸⁾が、脱水素化反応後にはベンゼン、トルエン、ナフタレン等の残滓が残るので、

これらを回収して再び水素化し再生する工程が必要となる。

有機系水素貯蔵材料は一般に脱水素反応に250~400℃以上の高温が必要で、脱水素反応時の吸熱量が水素吸蔵合金の約2倍と、水素取り出しに多くのエネルギーを確保する必要がある。また、脱水素反応で生成した有機物蒸気と水素の分離工程も必要である。現状では、低温での水素化・脱水素化反応を促進する担持金属触媒の探索や反応条件の最適化を課題として基礎研究が行われている段階である。

有機系水素貯蔵材料を自動車に搭載する場合には、タンクごと着脱交換するカートリッジ方式の流通システムを構築する必要があることや、システムとして、水素貯蔵材料用の容器以外にも水素を取り出すための反応器や精製器が必要になるため、車載用としての水素貯蔵性能を他の水素貯蔵材料と単純に比較することは難しい。最初はむしろ水素供給インフラの中で技術の経済合理性や実用性が評価されるものと考えられる。

3 - 6

錯体系水素化物

アラネートとよばれるアルミニウム水素化物等の無機系水素化物材料が水素吸蔵材料として最近注目されている¹⁹⁾。NaAlH₄にTiの塩を触媒として添加すると百数十℃で可逆的に水素を吸蔵・放出する様になる。脱水素化反応は2段階で進行し、水素吸蔵量は第1段階で3.7wt%、全体で5.5wt%に相当し、体積水素密度はそれぞれ43.2、70.6kg/m³と水素吸蔵合金(20~50kg/m³)と同等以上である。また、この材料は水素化された状態で圧縮成型して容器に充填可能なので、未水素化状態で水素化後の体積膨張を考慮して容器に充填しなければならない水素吸蔵

合金に比べて充填率を高めることが可能である。現状の反応温度と反応速度は実用的な水素貯蔵材料としては不十分であるが今後の開発が期待される¹⁸⁾。

NaAlH₄以外の材料としてはNa₃AlH₆、Na₂LiAlH₆、Li₃AlH₆等があり、その理論水素吸蔵量はそれぞれ3.0、3.5、5.2wt%であるが、実際の水素吸蔵量は実験条件に大きく依存し、可逆性や反応速度、反応温度の問題も考えられるため、水素貯蔵材料としての適応性

を見極めるにはさらに基礎研究を進める必要がある^{12, 18)}。

この他にNaBH₄等の軽金属から構成される水素化ホウ素化合物(ボロハイドライド)を水素貯蔵材料とする方式の開発が提案されている。これらの物質は水と反応することによって水素を発生し、その水素含有率は反応に必要な水も含めてNaBH₄で10.8wt%と大きい。ボロハイドライドの水素貯蔵方式は、液体状態の水素貯蔵材料と水とから触媒を使い加水分解

によって水素を発生させるものであり、常温、常圧下で十分な水素供給速度を得られることが特徴である²⁰⁾が、加水分解反応で生成するNaBO₂を回収し、元の水素化物に戻してリサイクルするシステムを構築する必要がある。水との反応で生成したNaBO₂を還元して元の水素化物に戻すためのプロセスに理論的にも水素の燃焼熱の1/3程度のエネルギーを必要とすることはエネルギー効率の観点からは問題となろう¹⁸⁾。

4. 燃料電池自動車における水素貯蔵の開発状況

4-1

燃料電池自動車への水素の搭載

2002年12月2日にトヨタ自動車(株)と本田技研工業(株)が世界で初めて燃料電池乗用車を実用化させた^{5, 6)}。燃料はいずれも純水素(直接水素型)で最高充填圧力350気圧の圧縮水素ガスを高压水素タンクに貯蔵している。走行時の加速性能や静粛性が高く評価されているが、航続走行距離はそれぞれ300、355kmと短くガソリン乗用車には及ばない。パワーユニットの開発に比べて、燃料である水素の貯蔵技術の開発が後れをとっている感は否めない。コストだけでなく水素貯蔵技術の開発が燃料電池自動車普及の鍵の一つになっていることは間違いない。

我が国における代表的な水素エネルギーのプロジェクトとしては、NEDOのWE-NETプロジェクトが知られている。第1期計画(1993~1998年度)は、水力、太陽光、風力等の再生可能エネルギーを利用して水から水素を製造し、水素を二次エネルギーの輸送・貯蔵媒体として利用し、世界的規模のクリーンエネルギーネットワークを構築しようとする壮大

な構想であった。水素貯蔵技術はWE-NET内のタスクで研究開発され、液体水素条件で使用できる構造材料や分散輸送・貯蔵用水素吸蔵合金等の開発が行われてきた。WE-NETは、1999年度からの第2期計画では、小型分散型の利用技術開発に重点をシフトし、特に2001年度からは燃料電池と一体となって開発を進めるプロジェクトに転換した。

水素貯蔵に関しては、国内では従来、高压ガスである水素タンクを自動車に積載することが規制されていたため、水素自動車の燃料搭載方式は当初水素吸蔵合金が主流で開発が進められてきた。WE-NET第2期では、水素自動車システムの周辺関連技術を対象に研究開発を実施しており、自動車用水素吸蔵合金、水素供給ステーション等を開発してきた。水素吸蔵合金に関しては、当初の開発目標であった有効水素吸蔵量3wt%に迫るものも見出されている¹⁸⁾が、それでも合金使用量100kgに対して燃料水素量は3kgで航続走行距離は300km程度と実用的には未だ不十分であった。2001年の経済産業省の燃料電池/水素エネルギー利用技術開発戦略において、水素自動車の燃料搭載システムの体積と重量の目標値は、現行のガソリ

ン車における燃料タンクと同程度と設定されたのを受け、2002年度よりWE-NET計画における水素吸蔵材料の水素吸蔵量の開発目標が5.5wt%へと変更された¹²⁾が、この目標を達成する材料の見通しは現段階では得られていない。

一方、2001年4月に自動車への水素タンクの積載が解禁されてからは、燃料電池自動車の燃料貯蔵方式は水素吸蔵合金から圧縮水素に方向転換され、燃料電池自動車の実用化がにわかに現実的になってきた。現在の水素タンクは繊維強化プラスチック複合容器で、最高圧力が350気圧に制限されているが、近い将来より軽量な高压容器が現実のものとなると思われる。

4-2

水素供給ステーションの実証試験

燃料電池実用化戦略研究会では2020年における燃料電池自動車の導入目標を、我が国の現在の乗用車保有台数の1/10に相当する500万台としているが、その場合必要となる水素供給ステーション設置数は3300ヶ所と試算されている²¹⁾。水素供給ステーションに関しては、WE-NETにおける水素利用技術の一つとして、2002年

度に国内に3ヶ所のステーションが設置されており、実用化に必要な試験研究等を行い、安全・設計等の技術指針を作成し、将来の水素供給ステーションの標準仕様策定につなげる計画になっている。各ステーションにおける水素の貯蔵方式は、大阪市と高松市にあるステーションでは何れも水素吸蔵合金と圧縮ガス方式、横浜市にあるステーションでは圧縮ガス方式を採用している。またこれらとは別に東邦ガス(株)が東海市に圧縮ガス方式の水素供給ステーションを建設し、エンジニアリング技術の検討と安全性の実証試験を行っている。

さらに2002年から開始された「水素・燃料電池実証プロジェクト(注9)」では、国内初の大規模な燃料電池自動車実証走行研究を行い、水素の車載方法、性能・安全性に関する基礎的データ共有化な

どの課題に産学官が協力して組織的に取り組むことになっている。それと同時に、2002年度は首都圏で5ヶ所の水素供給設備を建設し、液体水素、高圧ガス等、複数の方式による水素供給設備を運用する計画になっている。図表5にプロジェクトで選定された5ヶ所の水素供給ステーションとそれぞれの水素供給方式を示す²²⁾。3年間の実証試験を通して、現実の使用条件での技術的な課題を明らかにすると共に、環境特性、エネルギー総合効率、燃料性状、安全性、耐久性などに関するデータを収集分析していく¹¹⁾。なお本プロジェクトには国内自動車メーカー(トヨタ、日産、ホンダ)だけでなく海外の自動車メーカー(GM、ダイムラー・クライスラー)も参加しており、協調と競争により燃料電池自動車開発が推進される。

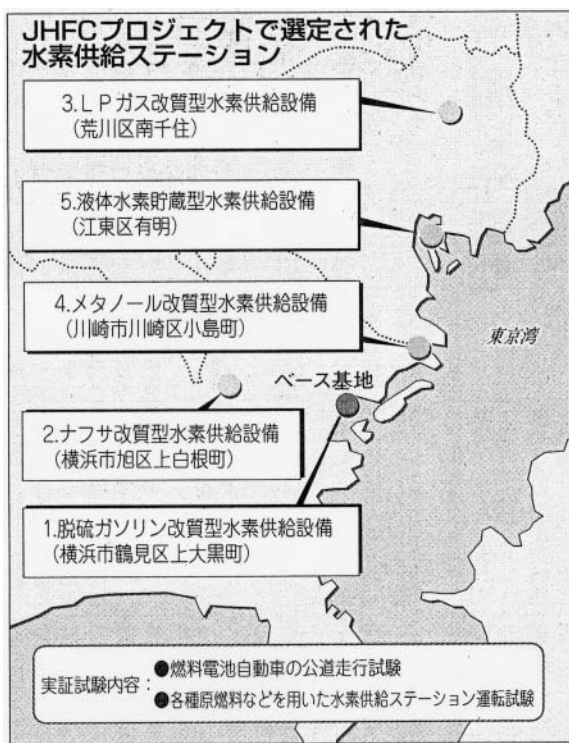
(注9) Japan Hydrogen & Fuel Cell Demonstration Project (JHFCプロジェクト)。経済産業省の補助事業で「燃料電池自動車実証研究」と「燃料電池自動車用水素供給設備実証研究」から構成されるプロジェクト。実施期間は2002～2004年度。

4-3

水素の安全対策

水素の燃料への使用については安全性の担保が大前提である。WE-NETにおいても「安全対策に関する調査・研究」として専門のサブタスクを設けて、安全設計基準構築のための検討や、安全評価手法確立のための検討を行ってきた⁹⁾。水素供給ステーションにおける潜在的な事故事象を抽出し、特に水素貯蔵においてはタンクからの連続水素放出を代表事象に選定し、液体水素の流出、蒸発、拡散試験と、水素の爆発試験や、また高圧水素が漏洩した場合の漏洩形態と着火条件の関係を把握する実験等が実施されている。実験結果の検証解析によりシミュレーションモデルの確立も進められている。2003年度からの水素安全利用等基盤技術開発プロジェクトでは、安全とインフラを中心に基盤整備が行われる。これらの安全性に係るデータが蓄積され、関係諸機関で規制の再点検が行われることと考えられるが、試験データは積極的に公開されるべきである。水素に対する一般市民の不安を払拭し、理解と協力を得るためにも、WE-NETや水素・燃料電池実証プロジェクト等の成果が啓蒙活動の一環として、幅広く発信、共有化されることが望ましい。

図表5 水素・燃料電池実証プロジェクトで建設される水素供給ステーション



出典：文献²²⁾

5. 海外の状況

5-1

アメリカ

アメリカにおける水素エネルギー技術開発は1992年にDOE^(注10)のHydrogen Programが策定されてから本格的な開発が行われる様になった。1993年に開始された連邦政府による次世代自動車の技術開発であるPNGV (Partnership for a New Generation of Vehicles)の一部として、またカリフォルニア州におけるCaFCP (California Fuel Cell Partnership)を中心として行われてきた。特にCaFCPでは参加企業がダイムラー・クライスラー、フォード、日産、ホンダ、フォルクスワーゲン、韓国の現代、さらに2000年10月からのGM、トヨタと国際化したことが注目された。

(注10) 米国エネルギー省
(Department Of Energy)

2002年1月、米国政府はDOEの主導で、PNGVを発展的に解消し、新たにFreedom CAR (Freedom Cooperative Automotive Research Partnership)を開始すると発表した。米国政府とビッグスリー (フォード、GM、ダイムラー・クライスラー)との官民のパートナーシップによりリスクの高い技術開発、特に水素搭載型燃料電池自動車関連技術に重点を置き、要素技術の開発を行うものである⁴⁾。2003年1月には、ブッシュ大統領が一般教書演説でFreedom Fuel計画を発表し、燃料電池自動車の実用化を推進するため、必要な技術開発や社会インフラの整備に取り組むとしている。

またDOEのHydrogen Research Programでは、水素製造技術、水

素利用技術と並んで、水素の輸送・貯蔵技術に焦点を当て、自動車への搭載を念頭に貯蔵量6.5wt%をターゲットに圧縮ガスタンク、液体水素タンク、化学貯蔵、金属水素化物、炭素系材料への吸着等の研究を精力的に進めている²³⁾。またDOEでは、エネルギー効率・再生可能エネルギー部門、化石エネルギー部門、原子力部門等で行っている水素関係のプロジェクトを一体化した「DOE統合水素計画 (Integrated Hydrogen Program)」構想を作成中であり、2002年11月には「米国水素エネルギー・ロードマップ (The National Hydrogen Energy Roadmap)」を発表しており、燃料電池自動車と分散電源システムの導入による水素経済 (Hydrogen Economy) 社会実現への道程を示している²⁴⁾。その中では水素をクリーンエネルギーとしてだけでなく、エネルギー・セキュリティの観点からも捉えている。水素貯蔵に関しては、水素経済社会実現へのキー・テクノロジーと位置付けているが、現在の貯蔵技術は製造者、エンドユーザー何れにも不十分であり、低コスト化、特性向上、先端材料の開発に産官連携の研究開発が必要であるとしている。高圧水素ガスと液体水素を含む現状の商業的技術と、先端材料 (軽量金属水素化物とカーボンナノチューブ等) を含む実現がより難しい貯蔵技術の探索に注力すべきと指摘している。

5-2

ヨーロッパ

一方、ヨーロッパでは、欧州委員会の支援を受け燃料電池バスの実証試験プログラムの実施を多くの国が表明している。アイスラン

ドのECTOS (Ecological City Transport System)²⁵⁾及びドイツ、イギリス等7カ国によるCUTE (Clean Urban Transport for Europe)²⁶⁾において計30台の圧縮水素搭載型燃料電池バス (ダイムラー・クライスラー社製) が10都市^(注11)に導入される予定で、2003年からのフリートテスト開始が計画されている⁴⁾。特にECTOSはアイスランド全体を世界初の水素社会に転換していくプロジェクト^(注12)として、水素エネルギー社会への挑戦のモデルケースとして注目される。アイスランドは水力・地熱などの再生可能エネルギー資源に恵まれており、これらの資源を利用して水素を製造し、20~30年以内に化石燃料の使用を完全にゼロにし、水素社会への転換を図ろうというものである。まずは首都レイキャビクで、水素供給ステーションのインフラを整備し水素燃料電池バス3台を通常の都市交通に供用し、その後マイカーや、アイスランドの主要産業である漁業向けに漁船の動力にも応用していく計画である。さらにアイスランドからEU諸国に向けて再生可能エネルギーで作られた水素の輸出も視野に入れて検討されている。

(注11) ECTOS:アイスランド (レイキャビク)、CUTE:オランダ (アムステルダム)、スペイン (マドリッド、バルセロナ)、ドイツ (ハンブルグ、シュツットガルト)、イギリス (ロンドン)、ルクセンブルグ、ポルトガル (ポルト)、スウェーデン (ストックホルム) の計10都市で公共交通用に水素燃料電池バスが導入される。

(注12) ECTOS実施のために設立されたIcelandic New Energy

社のホームページでは、The mission of Icelandic New Energy is to "investigate the potential for eventually replacing the use of fossil fuels in Iceland with hydrogen and create the world's first hydrogen economy".と宣言されている。

またドイツでは、1995年よりミュンヘン国際空港内で使用するバスや小型車などを水素自動車に切り替える「ミュンヘン空港水素プロジェクト」計画を発足させている。高圧水素を搭載するバス3台と液体水素を搭載する乗用車が空港内で運用されている²⁷⁾。本プロジェクトでは、世界で初めてフリート向けの水素の製造や貯蔵のみならず、水素供給の完全自動化まで行い安全性等を検証している。

一方民間ではダイムラー・クライスラー社が1990年以来燃料電池自動車の開発を継続している。1997年に初めて公道で走らせた燃

料電池バスNEBUSは水素タンク方式で航続距離250kmであったが、1999年に開発した燃料電池乗用車NECAR 4では液体水素方式を採用して航続距離450kmを達成している。同社ではこの他にもメタノールを燃料として、車載改質器で水素を製造する方式のNECAR 5等も開発しているが、2002年末から2003年にかけて限定発売するバスや乗用車には高圧水素タンクを載せる予定である²⁸⁾。

5 - 3 国際標準化

このように国際的な活動の中で、国際標準化に関する動きにも留意が必要である。自動車は国境を越えた国際商品であるので、水素燃料電池自動車にも標準圧力など国際的な規制や標準化が適用されることが予想される。ディスプレイや水素充填コネクタ等の周辺技術も、開発に先行した国が

デファクトスタンダードとして日本の規格を国際標準化しようとする動きがある。燃料電池に関しては、ISO^(注13)及びIEC^(注14)の場において欧米各国が積極的に国際標準化の議論を進めている⁴⁾。水素貯蔵技術の国際標準について、我が国がより積極的に発言するためには、議論の場で具体的な情報(データ)に基づく技術論を展開することが必要となるので、WE-NETや水素・燃料電池実証プロジェクト等の成果のより積極的な活用が望まれる。関係機関が協調して規制制度の整備、標準化を検討していく必要がある。

(注13) 国際標準化機構

(International Organization for Standardization)

(注14) 国際電気標準会議

(International Electrotechnical Commission)

6. おわりに

水素燃料電池自動車の技術実証段階における水素貯蔵は、天然ガス自動車で実績のある高圧タンク方式でスタートした。大型バス等スペースに余裕のある場合には、屋根又は床下に数多くの水素タンクを積めるため、重量や空間的制約は少ないが、車内スペースの限られた乗用車では現状の350気圧の水素タンクの貯蔵量では不十分といわざるを得ない。一方、水素吸蔵合金はコンパクトではあるが重量が重くなり、また液体水素は空間に対する制限は小さく軽量化が図れるものの、ハンドリングが複雑で液化工程でもエネルギーを消費してしまうという様に、何れの方法にも一長一短があり技術開発に残された課題は多い。車載での水素貯蔵に関してはまだまだ解決しなければならない問題が残さ

れており、最終的な解は得られていない。革新的な材料の研究開発に残された余地は大きいといえる。

水素燃料電池自動車が現実のものとなった今日、さらに高い能力を有する水素貯蔵材料の開発は急務である。燃料電池自動車同様、水素貯蔵材料も協調と競争によって開発されていくことが望まれる。従来、素材分野毎に進められていた材料開発が、水素エネルギー社会実現という共通目標と、そのためのタイムスケジュールを共有した上で協調・競争することが望まれる。水素エネルギーに関連する複数のプロジェクトを俯瞰し、全体としての総合力を発揮させる上で国の果たす役割も大きい。優れた貯蔵特性を有する軽量コンパクトな水素貯蔵材料が開発され、究極のクリーンカー普及の

ための礎が築かれることが期待される。

自動車産業は裾野産業への波及効果が大きい総合産業であり、グローバルマーケットにおける生産規模や経済効果も大きい。燃料電池自動車は、我が国が世界をリードする技術競争力を有する分野の一つである。我が国が燃料電池自動車開発で世界のリーダーシップをとることは、日本が地球環境保全の先頭に立って国際貢献するというだけでなく、日本の産業競争力を維持発展させる上でも大きな意義がある。

水素エネルギー社会を実現させていくためには、長期的ビジョンとして再生可能エネルギーを起点とした究極のクリーンエネルギーシステムの姿が必要であるが、一方、水素エネルギーが社会に受容

され浸透普及していくためには戦略的な中間シナリオも不可欠である。化石エネルギーの有効利用も含めた現実的な導入促進策と啓蒙活動により社会的受容性の醸成、規制制度の整備、標準化等を進めていくべきである。

謝辞

本稿をまとめるに当たり、筑波大学名誉教授・燃料電池開発情報センターの本間琢也常任理事、東京理科大学工学部工業化学科の斉藤泰和教授、水素エネルギー協会の岡野一清理事、日本電動車両協会の丹下昭二燃料電池センター長には、ご指導をいただくと共に、有益な情報をご提供いただきました。ここに深甚な感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 大森良太、「化石資源を用いない水素製造技術」、科学技術動向 2002年10月号
- 2) 大角泰章、クリーンエネルギー・水素、アグネ技術センター (1992.7)
- 3) 大角泰章、水素エネルギー利用技術、アグネ技術センター (2002.5)
- 4) 燃料電池プロジェクトチーム報告書 (2002.5) http://www.mlit.go.jp/kisha/kisha02/01/010527_.html
- 5) 例えば、トヨタ自動車株式会社ホームページ http://www.toyota.co.jp/News/2002/Nov/nt02_1104.html
- 6) 例えば、ホンダ技研工業ホームページ <http://www.honda.co.jp/news/2002/4021122-fcx.html>
- 7) 例えば、ダイムラー・クライスラー日本ホールディング株式会社ホームページ http://www.daimlerchrysler.co.jp/index_j.html
- 8) 例えば、日本ゼネラルモーターズ株式会社ホームページ <http://www.gmjapan.co.jp/>
- 9) WE-NET ホームページ <http://www.ena.or.jp/WE-NET/>
- 10) 鉄鋼新聞、2002年8月12日
- 11) 「水素・燃料電池実証プロジェクト」ホームページ <http://www.jhfc.jp/fcv400/fcv401.html>
- 12) 秋葉悦男、「高密度水素貯蔵技術の開発状況と展望」、水素エネルギー社会の実現へ、MH利用開発研究会平成14年度特別講演会予稿集 (2002.10)
- 13) 岡野一清、「水素エネルギーシステムの実証：国内外の動向」、エネルギー・資源、Vol.23, No.5 (2002)
- 14) A. C. Dillon et al., Nature, 386, 377 (1997)
- 15) A. Chambers et al., J. Phys. Chem. B, 102, 4253 (1998)
- 16) C. C. Ahn et al., Appl. Phys. Lett., 73, 3378 (1998)
- 17) S. Orimo et al., J. Appl. Phys., 90, 1545 (2001)
- 18) 栗山信宏、「水素貯蔵材料技術の現状と展望」、エネルギー・資源学会「平成14年度エネルギー特別講座」予稿集 (2002.11)
- 19) Borislav Bogdanovič et al., MRS BULLETIN, 27, 712 (2002)
- 20) 須田精二郎、「多様な用途が期待される液体水素化物」、第17回「大学と科学」公開シンポジウム「21世紀を拓く水素の世界」予稿集 (2002.10)
- 21) 小林紀、「水素導入シナリオ」、エネルギー・資源学会「平成14年度エネルギー特別講座」予稿集 (2002.11)
- 22) 日本工業新聞、2003年1月21日
- 23) DOE Hydrogen Research Program ホームページ <http://www.eren.doe.gov/hydrogen/research.html>
- 24) DOE Hydrogen Research Program ホームページ http://www.eren.doe.gov/hydrogen/pdfs/national_h2_roadmap.pdf
- 25) Ecological City Transport System ホームページ <http://www.newenergy.is/ectos.asp>
- 26) Clean Urban Transport for Europe ホームページ http://europa.eu.int/comm/energy_transport/en/prog_cut_en.html
- 27) The Hydrogen Project at Munich International Airport ホームページ <http://www.hyweb.de/h2muc/introe.html>
- 28) 青木慎一、日経サイエンス 2003年1月号

