

## 安全な『水素吸蔵材料による無電力型爆発防止システム』の開発研究

研究代表者 橋本 直幸 国立大学法人北海道大学大学院工学研究院  
参画機関 国立大学法人北海道大学、独立行政法人原子力研究開発機構、国立大学法人広島大学、  
太平洋セメント株式会社  
研究開発期間 平成24年度～26年度

### 1. 研究開発の背景とねらい

#### 1. 1 本研究開発に至る経緯と背景

2012年3月11日に発生した震災での福島原発の水素爆発による甚大な被害を目の当たりにし、未然に防ぐ方法を熟考した結果、水素貯蔵材料研究開発の視点から本研究開発を行うものとした。福島原発事故の広域放射能汚染の要因の一つは、原子炉建屋の水素爆発である。事故時には核分裂反応は停止したものの、循環電力の喪失により燃料棒が冷却水から露出し、崩壊熱によって被覆管のZrと水蒸気の反応 ( $Zr + 4H_2O \Rightarrow ZrO_2 + 2H_2 \uparrow$ ) から約800kgの水素が約2時間で発生したと推算されている。この多量の水素は圧力容器内に充満し、内部ガスや放射性粒子等とともに格納容器を経て建屋内に放出され、水素濃度が爆発限界を超えたときに爆発・破壊した。福島原発事故では電力の喪失が決定的であり、対策の一つはフィルター付きベンチレーション、もう一つに水素捕集設備が挙げられる。前者は設置されていても放射能汚染物質が完全には除去できないため、その開放の決断は簡単ではない。これに対して後者の水素捕集設備は実績のあるリコンビナイターや再結合器から構成されるが、電源が必要なリコンビナイターは電力喪失により動作しない。さらに、電源を必要としない再結合装置も白金や希土類の元素を多量に使うため、価格と資源の面で難点がある。本研究では、後者の水素捕集設備に着目し、「無電力で受動的動作すること」、「資源と価格が現実的であること」を主眼として、水素ガスの漏洩・爆発の可能性のある施設、特に原子炉建屋に適合する無電力型高機能水素捕集装置の開発を実施し、水素爆発による連鎖的な被害を予防することを目的とした。具体的には、①高機能マグネシウム吸蔵材料を内蔵する無電力・対流型水素捕集装置の試作、②原子炉建屋内部を想定した実証試験からその有用性の検証、③実用機製造のための諸条件の明確化の3点を目標とした。主材料として高機能マグネシウムを用い、まず、安全性に関する基礎データの取得及び高水素吸蔵能を有しかつ安全性の高い水素吸蔵材料の検討、さらにマグネシウム材料を保護する水素選択透過性隔膜の製作を経た後、模型を用いた実証試験並びに水素捕集解析モデルを用いた解析により、システムの健全性評価を予定している。

#### 1. 2 本研究開発に用いる高機能マグネシウム材料

本研究に用いる水素吸蔵材料は、五酸化ニオブを添加することで水素吸蔵放出反応速度を向上させた高機能マグネシウム材料であり、既存の白金族系触媒を添加したマグネシウム材料に比べて全ての面で優れる。この材料は、室温でも10秒以内に水素化反応を生じ、水素分圧が1Pa程度(10万分の1気圧)に達するまで高速に水素吸引して安定な水素化マグネシウムに変化する。また本装置は原理的に無電力である。これを水素捕集装置の主材料として用いる場合、既往の再結合装置(PARなど)との比較を加味して、以下の達成目標を掲げる。即ち、発火性 $<100^{\circ}\text{C}$ 、水素吸蔵速度 $>0.5\text{kg/hr}$ 、水素放出温度 $>300^{\circ}\text{C}$ である。未処理の水素化マグネシウムは、ヘリウムガスフロー(水素分圧がゼロ)の条件において約 $400^{\circ}\text{C}$ で水素を放出する。これに五酸化ニオブを1mol%添加し、20時間のボールミリング処理を施すと、水素放出は約 $200^{\circ}\text{C}$ まで低下する。これに脱水素化処理をして高機能マグネシウム材料を得る。実験条件は、温度がR.T.(室温)、 $150^{\circ}\text{C}$ 、 $250^{\circ}\text{C}$ 、

水素圧は 1.0MPa である。いずれの条件でも、10 秒以内の短時間で、4 質量%以上（最大貯蔵量の 70%以上）の水素を速やかに吸蔵する。さらに特筆すべきは、室温でこの反応速度が維持されることである。一般に反応速度は高温ほど速くなるが、初期段階（～10sec.）の吸蔵水素量を比較すると低温ほど大きい（室温>150℃>250℃）。

### 1. 3 平成 24 年度の成果目標及び実施方法

- ① マグネシウム材料の試作：ガス循環精製装置付パージ型グローブボックス内において、五酸化ニオブのナノ粒子触媒を添加した高機能マグネシウム材料を試作する。また、表面処理を施すことにより酸化反応を低減させることで、従来のマグネシウムに比べて酸化性（発火性）という点で高い安全性を有するマグネシウム材料も試作する。
- ② マグネシウム材料の安全性評価：試作材料の安全性に関する基礎データを水素透過性隔膜の有無の条件で取得し、考察する。
- ③ マグネシウム材料の基礎試験及び製造（再委託先：太平洋セメント）：マグネシウム材料の安全性に関する基礎データの取得（外部機関による自然発火性試験、水との反応性試験、危険性試験（温度、露点との関係））及び酸素・水素・水蒸気混合ガスにおける安全性試験に供するマグネシウム材料を遊星ボールミル装置を用いて製造する。
- ④ 水素選択透過性隔膜の製作および評価（再委託先：原子力機構）：市販の水素透過性高分子薄膜を用意し、水蒸気透過試験用セルを用いて、安全性評価試験で取得したデータを補足する水蒸気透過性および水素透過性に関する基礎データを取得・評価する。
- ⑤ 高安全性水素吸蔵材料に関する検討（再委託先：広島大学）：高水素吸蔵能を有し、かつ安全性の高い低発火性水素吸蔵材料を模索検討する。

## 2. 研究開発成果

### 2. 1 マグネシウム材料の試作

市販の Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を以下のミリング条件で湿式ミリング処理することにより結晶粒の微細化を達成し、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の触媒効果を上げることができた。（原材料：MgH<sub>2</sub>, 99.99% purity Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Grain size 1mm) 1.0 mol%, 仕込み量：300 mg, 雰囲気：H<sub>2</sub>, 1.0 MPa, ミリング時間：20hrs (1h + 0.5h rest), ミリング速度：400 rpm, ミリング容器：SKD11, ミリングボール：SUJ2, 7φ, 20 個) これにより、試料表面を不活性化し発火性を抑えた高機能マグネシウム材料を試作できた。図 1 に、アルゴン中およびエタノール中でボールミリングした試料の XRD 結果を示す。

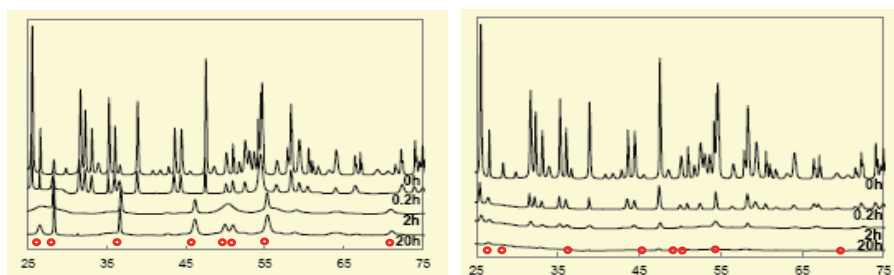


図 1 市販 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> のアルゴン中（左図）およびエタノール中（右図）ボールミリング処理結果

アルゴン中では、20h のプロファイルで Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>（赤丸）とそれ以外のピークが確認されたが、エタ

ノール中では Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> に起因する微弱なピークのみ確認され、20 時間の湿式ミリングにより Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の微細化と不純物の排除に成功した。高機能マグネシウムは、室温において酸素と反応し表面に酸化物を形成して酸化反応をストップさせる傾向にあるが、100°C においては試料内部まで反応が進行し全体が酸化することを踏まえ、今後、低圧条件における酸化挙動を実験的に調査する。

## 2. 2 マグネシウム材料の安全性評価

高機能マグネシウムにおける発火条件を調査するにあたり評価技術を確認し、ある条件において発火を確認した。表 1 に、未処理 Mg (純度 99%以上の Mg 金属粉末試料)、高機能 Mg (未処理 Mg に Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を 1mol% 添加後ミリング処理した粉末試料)、高機能 Mg+膜 (水素透過性のテフロン膜で高機能 Mg を保護した試料)、表面処理 (高機能 Mg を酸素+Ar 混合ガスに所定の時間さらすこと表面に酸化 Mg を生成させた粉末試料) の発火性試験結果を示す。高機能 Mg は、室温において Flow Rate: 30L/min, 酸素濃度: 20%、100°C において Flow Rate: 15-30L/min, 酸素濃度: 20%の条件で発火し、温度上昇は 170°C 程度だった。さらに、この試料の表面を酸化させると発火は抑制されることを確認したが、同時に水素の吸収量も著しく減少した。ただし、100 °C における水素吸収量はある程度担保される。また、マグネシウムの酸化による発火は透過膜利用でも抑制され、透過膜の利用は安全な水素捕集システムの実現に効果的であることが示された。

表 1 未処理マグネシウム、高機能マグネシウム、水素透過性隔膜付き高機能マグネシウム、表面不活性化高機能マグネシウムの発火性試験結果。

温度	流量 L/min	酸素濃度 %	未処理Mg		高機能Mg		高機能Mg+膜		表面処理	
			水蒸気 0.1%	水蒸気 10%	水蒸気 0.1%	水蒸気 10%	水蒸気 0.1%	水蒸気 10%	水蒸気 0.1%	水蒸気 10%
室温	15	8	○	○	◎	○	◎	○	◎	○
		20	○	○	◎	○	◎	○	◎	○
	30	8	○	○	◎	○	◎	○	◎	○
		15	○	○	◎	○	◎	○	◎	○
100°C	15	20(大気)	○	◎	×	◎	◎	◎	◎	◎
		8	○	○	◎	○	◎	○	◎	○
		20	○	◎	×	◎	◎	◎	◎	◎
		8	○	○	◎	○	◎	○	◎	○
	30	8	◎	○	◎	○	◎	○	◎	○
		15	◎	○	◎	○	◎	○	◎	○
		20(大気)	◎	◎	×	◎	◎	◎	◎	◎
		8	◎	○	◎	○	◎	○	◎	○

◎ : 発火無(確認), ○ : 発火無(推定), × : 発火有

## 2. 3 マグネシウム材料の基礎試験及び製造 (再委託先: 太平洋セメント)

外部機関である株式会社住化分析センターでの、保護液としてケロシンを用いた消防法第 3 類危険物確認試験による安全性確認を実施した結果、マグネシウム材料は自然発火性物質および禁水物質であることが判明した。国内の法規上金属マグネシウムは危険物の分類としては第 2 類の可燃性固体に属するが、高機能化することで危険性が増すため、表面処理あるいは水素選択透過性隔膜との併用が不可欠である。また、これにより、大量製造に向けた適正化の目処が得られた。

## 2. 4 水素選択透過性隔膜の製作および評価 (再委託先: 原子力機構)

水素吸蔵合金を保護するため、100°C 以下での耐水蒸気性と 1 MGy の耐放射線性を有し、かつ、市販の水素選択透過膜と同等の高い水素透過度 (10<sup>-8</sup> [mol/(m s Pa)]) と酸素、水蒸気バイリア性を合わせ持つ水素選択透過性隔膜の開発<sup>(1)-(3)</sup>に着手した。新たに水蒸気透過試験用セルを制作し、水蒸気、水素などのガス透過特性を正確に評価する方法を確立するとともに、水素選択透過

性隔膜の候補材として、市販されているフッ素系高分子膜（ポリテトラフルオロエチレン（テフロン）、エチレン-ポリテトラフルオロエチレン共重合体）、炭化水素系高分子膜（ポリエチレン、ポリイミド）、およびシリコン膜について、水素、窒素、水蒸気の透過度を比較・評価した結果、シリコン膜は高い水素透過速度を有し、最も良好な結果を与えることが分かった。しかしながら、水蒸気の透過量も大きく、単独使用で水蒸気や窒素（酸素）を遮断することは難しい。さらに、テフロン多孔膜の水素透過度は、 $10^{-6}$  mol/m<sup>2</sup> s Pa以上の透過度であったが、テフロンは耐放射線性が非常に低く、本提案で想定している環境下では使用できない。これらの成果により、高水素透過性を有する高分子多孔膜を出発基材として、放射線グラフト重合・架橋反応による改質により水素透過性を維持し、かつ酸素、水蒸気透過性を低下させる技術開発を展開できる見通しを得た。また、高分子薄膜の中で最も高い水素透過度を示したシリコン膜については、脱水剤などを含む層と組み合わせた複合システム、すなわち、酸素、水蒸気を遮断しかつ高い水素透過速度を維持した多機能性複合隔膜の可能性の探索が必要と考えられる。

## 2. 5 高安全性水素吸蔵材料に関する検討（再委託先：広島大学）

本研究では、大気中でそれほど高い活性を示さない（危険物第1類）、すなわち、比較的取り扱いの容易である過酸化物質に着目し、水素との反応性を研究した。種々の過酸化物質の中で、Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、MgO<sub>2</sub>、CaO<sub>2</sub>、NiO<sub>2</sub> は水素と反応し水が生成することが認められた。これらの過酸化物質と水素の反応温度は、高機能マグネシウム（室温）と比較して高く（70-450℃）、重量あたりの水素との反応量は高機能マグネシウム（理論水素吸蔵量：0.082g/マグネシウム 1g）と比較して27～44%である。これらは、水素との反応温度の低下および反応速度の上昇を図りかつ反応性を制御して行くことで、利用可能な低発火性水素吸蔵材料としての発展が期待される。

## 3. 今後の展望

以下に、平成24年度に得られた成果を踏まえた今後の課題と展望を示す。

- ① 湿式ミリングによる Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> とマグネシウムの同時微細化、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の低圧条件における酸化挙動調査、グローブボックス内におけるガス流量の定量化。
- ② 高機能マグネシウムの酸化速度の確認、高機能化マグネシウムの危険性を低減するための表面処理や水素選択透過性隔膜の併用に関する検討。
- ③ 耐放射線性を有する多孔膜の適用に関する検討、放射線グラフト重合・架橋反応による改質、酸素、水蒸気を遮断しかつ高い水素透過速度を維持した多機能性複合隔膜の可能性の探索。
- ④ 利用可能な低発火性水素吸蔵材料への発展、固体試料と水素の反応性制御に関する検討。

## 4. 参考文献

- (1) Hasegawa, S. et al., “Radiation-induced graft polymerization of styrene into a poly(ether ether ketone) film for preparation of polymer electrolyte membranes” J. Membr. Sci. 345(1-2), p.74-80 (2009).
- (2) Chen, J.H. et al., “Crosslinking and grafting of polyetheretherketone film by radiation techniques for application in fuel cells” J. Membr. Sci. 362(1-2), p.488-494 (2010).
- (3) Hasegawa, S. et al., “Radiation-induced graft polymerization of functional monomer into poly(ether ether ketone) film and structure-property analysis of the grafted membrane” Polymer, 52(1) p.98-106 (2011).