

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 30 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23510196

研究課題名(和文) エネルギー政策提案に資する安全な水素社会構築のための軽元素水素貯蔵材料開発

研究課題名(英文) Development of light hydrogen storage adsorption material for safe hydrogen society with contribution of energy policy

研究代表者

片桐 昌彦 (Katagiri, Masahiko)

名古屋大学・工学研究科・招へい教員

研究者番号：40354154

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円、(間接経費) 1,290,000円

研究成果の概要(和文)：アルミニウム水素化物 AlH_3 は、高い密度で水素を含有するため、水素貯蔵材として最適である。Spring8の実験グループが高温高圧下の直接反応で AlH_3 の合成に成功したが、アルミニウムの表面近傍で水素化が止まってしまふ問題が指摘されている。そこで、水素化を内部まで進行させるための工夫をした。Alを陽極酸化による厚い酸化物でコーティングし、AlとHの結合特性を変化させ、拡散を増大させることを提案した。理論的予測のみならず実験とコラボし、検証を行った。その結果、より内部まで水素化された。これまで邪魔者とされてきた酸化物を積極的に利用する指針を提案した。

研究成果の概要(英文)：Hydrogen (H) is considered to be the ultimate clean energy and an effective fuel to overcome the environmental problem. However, H gas has very small energy per volume and is desired to develop effective way to store H in a light material. Our goal is to prepare the H of whole Al bulk materials. Once the hydride is formed near surface of Al, H does not diffuse into the bulk and H stops the surface region. It is very important to facilitate H diffusion into the Al bulk before forming hydride. For this purpose, AlH_3 is simulated by molecular dynamics. We also propose to use anodic coating of Al and change the bonding of H in Al. We prepared the samples at NIMS and experiments of hydrogenation under high pressure were performed at Spring8 (Dr. Saitoh). The hydrogenation takes place inside the Al bulk by anodic coating, and the amount of H storage is increased. We note that the anodic coating is a hopeful way to prepare bulk AlH_3 materials.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：社会・安全システム科学 社会システム工学・安全システム

キーワード：水素貯蔵 計算機シミュレーション 第一原理法 分子動力学法 陽極酸化法 アルミニウム アルミナ 水素

1. 研究開始当初の背景

現在、新成長戦略を中心にさまざまな政策が検討・実施されている中で、「温室効果ガスを 2020 年までに 1990 年比で 25%削減する」目標達成に向け、革新的な環境・エネルギー技術で世界をリードし、研究開発成果の実利用・普及を強力に推進するための社会システムの転換を図る必要がある。そのための課題として、エネルギー効率の高い技術の世界的普及の促進や、革新的技術の更なる加速、新たな科学的・技術的知見の「発掘」と「統合」によるブレークスルー技術の研究開発、が挙げられる。こうしたグリーンイノベーションを推進していく中で、石油に代わる新エネルギーとして、水素は有力な代替燃料であり、各方面で研究開発が進められている。水素は様々なエネルギーから製造される二次エネルギーであることから、安全性と一次エネルギーを含むトータルのエネルギー効率が重要課題である。自動車燃料として用いる水素エネルギーから排気される物質は水だけであることから、例えばバイオマス燃料の使用で懸念される VOC(揮発性有機化合物)の排出や、煤などの有害物の廃棄問題がほとんどなく、他の代替燃料と比較して環境に優しいエネルギーとして水素は期待されている。つまり燃料代替としてだけではなく、都市部における交通量の多い場所での排気ガス問題も同時に解決することが可能となる。現在、政府の施策として、2015 年から水素ステーションのインフラ整備を行うことになっており、現時点では車載用高圧ボンベに水素充填する方式が用いられる予定である。この高圧ボンベを利用する方法は、安全性に疑問が残る。水素は重量当たりのエネルギー密度は一般の燃料に比べて高いが、体積当たりのエネルギー密度は標準状態においてガソリンの 3000 分の 1 しかなく、希薄エネルギーと言える。よって水素を高密度で安全に効率よく輸送できる**貯蔵技術**の開発が望まれている。そこで、現在課題とされている現状以上の水素吸蔵量をもつ革新的な材料を開発するためには、**原子論的研究**が必要不可欠である。また、社会適用に際しての安全を考慮したアプローチの検討も現段階では不十分といえる。そこで、本研究では今後の水素貯蔵技術に必要なモデルを用いた**理論的手法**、モデルの正当性を検証する**実験的研究**、実際社会に普及させるために必要な**社会システム**の転換についての検討、の 3 つの事項を研究目的とする。

2. 研究の目的

本研究は、低炭素社会構築のためにより実現可能な水素社会構築を目指して、「安全性」を中心にこれまで前例のない「工学的な研究」と「社会システム」の双方の観点から取り組むものである。水素社会実現のためには、水素に関する個々の研究は当然ながら、水素インフラの整備についても検討しつつ、それぞれの研究を推進することが、より安全な社会への適用が可能となる。そこで本研究では、特に水素供給には不可欠な「貯蔵」に関して、理論と実験を相互に実施し、同時に社会に適用するためのインフラなどの課題も含めて検討をすることを目的とする。この研究を通じて、これまで理論中心に進めてきた研究者が、社会システムについても同時に検討することにより、より実現性の高い成果が期待できる。

石油に変わるエネルギーとして水素の利用を目的に、本研究では安全性と実用化に向けた自動車用水素貯蔵材料の開発を目指す。2015 年から水素ステーションのインフラ整備を行うことになっているが、現時点では車載用高圧ボンベに水素を充填する方式が用いられる予定である。この高圧ボンベを利用する方法は、安全性の問題を抱えている。そこで、水素を常温常圧近傍で吸蔵し排出することができる水素貯蔵材料の開発が、エネルギー効率向上および安全性のために必要である。また、車載用であるため、軽い貯蔵材料が望まれる。現在知られている金属系貯蔵材料は希土類系材料など重い材料が多く、また希土類は我が国では産出量が少ないことも問題である。そうした問題を解決するものとして、非常に安価で軽いアルミニウムが貯蔵材料として期待される。

アルミニウムは通常、水素化物を作らない元素として知られている。最近、Spring8 のグループ(斎藤氏ら)が、高温高圧で直接水素化することを成功させた(写真 1)。この水素化条件を、より常温常圧に近づけられれば、実用化の道が開ける。また写真でわかる通り、水素化はアルミの表面近傍で止まってしまい、内部まで水素化されない。これでは、アルミを十分水素貯蔵材料として活用しきれないと言える。これを打開するために、陽極酸化により酸化膜でコーティングする技術を検討する。通常、



写真 1 アルミニウムの高温高圧水素化 (Spring8 斎藤氏提供)

酸化膜が存在すると、水素化が阻害されるという意味で、酸化膜はいわば嫌われものである。しかし、電子論的考察から酸化膜が存在することにより、水素とアルミの結合状態が変わり、水素の拡散が促進されると考えている。水素の拡散が早くなれば、より内部まで拡散し、内部で水素化物の核成長がおき、バルク全体が水素化されることが期待される。これを原子論的シミュレーションで調べ、さらに実験で検証を行う。このように、モデル的なメカニズムの解明と実験検証と同時に、貯蔵燃料の社会的適用指針を検討する。

これまで低炭素社会構築に関する議論がなされてきたが、工学的視点と社会への適応策に結び付ける研究開発を実施している施策はほとんどない。石油、ガス、原子力などの燃料業界、および自動車技術会や、日本エネルギー学会、水素協会、電気学会などのエネルギーに関連する学協会などでも、温室効果ガス削減に向けた施策を検討しているが、各専門領域での議論に留まっており、技術の基礎と環境負荷に関する情報を横断的に共有している学界などの団体はないため、環境影響に関して工学的アプローチが少ないまま議論されている。研究開発を取り巻く背景と、環境を配慮した社会適応への要件は極めて重要にもかかわらず、俯瞰的視野での議論があまりされていない。本研究では社会へ適用するための安全を中心に、水素貯蔵を効率よくかつ環境負荷を考慮した安全な水素社会構築について、特に貯蔵効率向上と環境への影響にフォーカスを当て、今後の水素社会に重要な論点を明らかにする。そして、逐次国際会議などを通じて研究結果を発表し、世界の科学者とのディスカッションを通じて、今後国として取り組むべき施策と、研究開発の論点、そして国際的課題などが見出されることが期待される。このような2面性を対象とした安全を考慮した将来の水素エネルギー展望についての取り組みはこれまでないことから、結果は多くの分野に参考になると思われる。

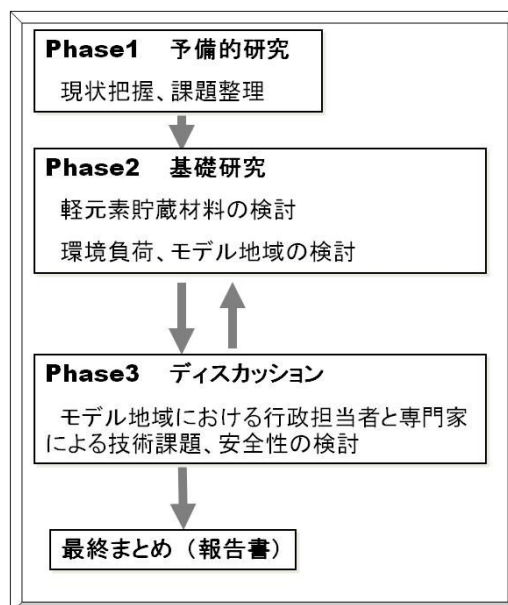
3. 研究の方法

本研究は、安全性と環境負荷を考慮した水素社会実現のための最初のブレークスルーとなるための検討を目的に、軽元素水素貯蔵材料の計算機シミュレーションによる予測、実験による検証、社会への普及を目指した政策への提案、を実施する。それには、軽元素材料を水素貯蔵材料としての利用の検討を、高度計算機で検討し、同時に実験により実現性を実証する。更に同時に社会へ適合可能かについても検証する。

計算機シミュレーションによる予測とし

ては、第一原理電子論と分子動力学法を利用する。第一原理電子論により、アルミ中の水素の電子状態が、酸化膜で覆われた場合にどのように変化するかを計算する。また、この計算で得られた原子間ポテンシャルを用いて、水素のアルミ中での振動、拡散を計算する。

このように、計算機シミュレーションおよび実験を実施するとともに、並行して環境に対する安全性についても考慮する。具体的には、Phase1として、アルミの陽極酸化実験と計算機シミュレーションを実施する。並行して各種報告書の分析、会議参加による情報収集などを実施し、実験結果をもとに効率的に研究を進めるべく、必要に応じて逐次研究計画を見直す。共同研究者とのミーティングを定期的に行い、最新情報交換する。Phase2として、軽元素水素貯蔵材料の可能性についてのシミュレーション、モデリング、そして同時に実験を実施する。更にシミュレーションと実験を行う。また、一方ではPhase1で提案された社会適用への論点を議論し、社会適用のための現状と解決策について検討する。こうした会合を数回開催する。必要に応じて、関係者インタビューを実施し、解決のための施策を検討する。また、海外の現状を把握するために、海外のエネルギーや環境保全などを専門とする研究者が多く参加する会議にて、情報収集する。研究成果は、国内外で開催される国際会議などで積極的に発表し、同時に実際に水素エネルギーが導入されているサイトなども見学し、最新の情報を収集する。これらのシミュレーションと実験の継続と、これまでの結果をまとめ、新たにPhase3としてより具体的に実用化へ向けてどのような問題があり、課題を解決しなければならないか検討する。特に水素自動車インフラを検討している地域の行政担当者とのディスカッションを行う。その結果をまとめ、特に具体的課題解



決に向けて、大学および企業を中心した実務者を出来るだけ多く含めた形でワークショップを開催する。また国内外で開催される国際会議にも積極的に参加・成果発表し、同時に実際に水素エネルギーが導入されているサイトなども見学し、最新の情報を収集する。最終的には成果を政策に提言するべく、行政担当者の多くが参加する「研究技術・計画学会」や「水素エネルギー協会」などで発表、また総合科学技術会議の担当者とのディスカッション資料として提出し、具体的な政策につなげることを目指す。

4. 研究成果

4.1 実験とシミュレーション

金属が酸化膜でコーティングされると、金属内部で電荷密度の再配列がおき、イオン性が導入される。その結果、金属と水素の相互作用が変わり、水素の拡散が増大すると期待している。これを大規模計算により精密に計算し、水素の拡散、水素化物の核成長などを検討した。手法として、第一原理法と分子動力学法を用いた。また陽極酸化法によりアルミをコーティングし、それを水素化実験し、酸化による水素化特性の影響を系統的に調べた。

最初に計算機シミュレーションを用いて、 $\alpha\text{-AlH}_3$ 中の水素拡散を調べた。第一原理計算で水素の動径分布関数(図1)や自己拡散係数を調べた結果、水素は殆ど拡散しないことがわかった。これは実験家の指摘と一致している。水素の感じるポテンシャルエネルギーを計算すると、エネルギー的には負の値を示し、吸熱的であることが分かった。しかしながら、

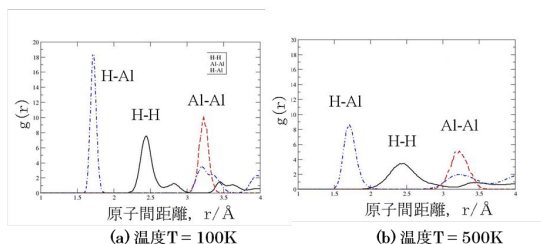


図1 第一原理 MD による $\alpha\text{-AlH}_3$ の動

力としては斥力範囲に入っていることが分かった。この意味で、水素は結合により安定化している一方、斥力的な動力学的振動が構造安定化に寄与していることが示唆された。実験的にも、水素の欠陥は存在しないことが示唆されており、水素の空間的配列が安定性に寄与していると考えられる。また、 $\alpha\text{-AlH}_3$ の第一原理フォノン計算を行った。図2に結果を示す。圧力ゼロにおいてもフォノンのDOSに虚数が出ず、安定構造であることが分

かった。アルミは水素化物を作らないと

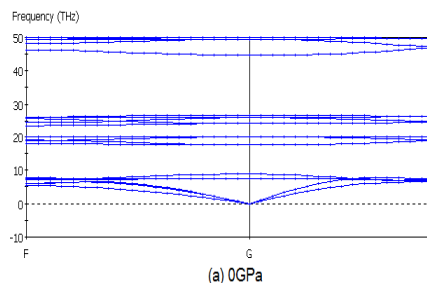


図2 第一原理計算による $\alpha\text{-AlH}_3$ の圧力ゼロでのフォノン DOS。虚数固有値は見られない。

考えられているが、 $\alpha\text{-AlH}_3$ 構造は圧力ゼロでも準安定状態として存在し得ることを意味する。一度 $\alpha\text{-AlH}_3$ 構造が生成されると、安定構造故に水素は拡散できず、表面近傍で水素化が止まってしまうと考えられる。

写真2に陽極酸化で作成した酸化膜の結果を示す。酸化膜は三角格子状に並ぶナノホールを有することがわかる。このナノホールは実験条件を変えることで、配列をコントロールできた。酸

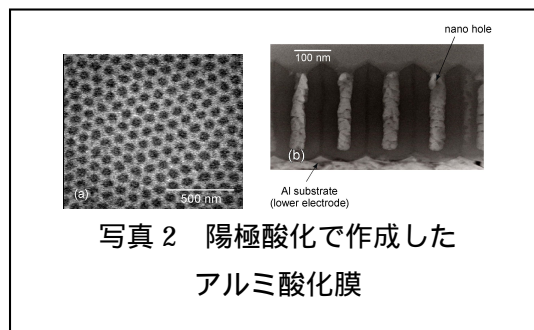


写真2 陽極酸化で作成したアルミ酸化膜

化膜が存在すると、水素の侵入を阻害するので貯蔵には向かないが、このナノホールを拡散パスにできないかと期待している。

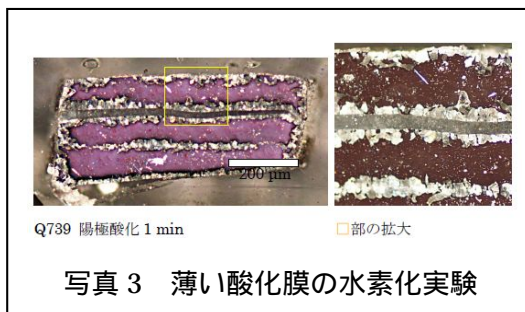
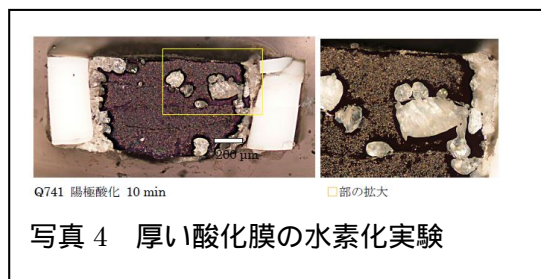


写真3 薄い酸化膜の水素化実験

また、本試料を Spring8 の斎藤氏に送付し、水素化の試し実験を行った。その結果が写真3と4である。薄い酸化膜では表面しか水素化されなかったが、厚い酸化膜でアルミをコーティン

グした場合、内部まで水素化された。



この実験から、陽極酸化膜の有効性が期待できる。また実験結果は、計算機シミュレーションでの予測と合致していることから、本研究体制は効率的に研究を実施できることを示唆している。

4.2 政策提言の検討

水素社会に関する情報を収集し、さらに各国の関係者と情報交換することを目的として、国際会議に積極的に参加し論文発表を行った。アメリカやヨーロッパ各国は、水素技術の社会導入を検討しているが、インフラやシェールガス活用の政策転換より、いまだ予定通りには進んでいない。一方で、日本は2020年の東京オリンピックをターゲットとして、水素社会を実現させる方策が各方面で検討されている。このように導入時期が明確となったことにより、技術的・社会的両面において、これまでよりもいっそう研究が加速されることは間違いないことであり、海外の研究者も日本の動きには注目している。

本研究によって得られた提案として、災害時に際して今後国として取り組むべき施策の明確化、特に大学がするべき研究テーマの検討、国際的に取り組むべき課題の選定、に関して、研究の推進のみならず、市民の理解を深めることも重要であることが示唆された。そして、水素社会を実現させるためには、安全を最大限に考慮した水素貯蔵効率の向上が実現に際しての重要な鍵であることも示唆された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計1件)

- (1) Kuniko Urashima, Hiroya Fujimoto, Masahiko Katagiri, Nagahiro Saito, Study for Protection of Biodiversity on the Supply Chain, Journal of Traffic and Logistics Engineering, Vol. 1, No. 1, 92-96, 2013

〔学会発表〕(計17件)

- (1) Kuniko Urashima, Study for Protection of Biodiversity on the Supply Chain, ICTEE, 2013年2月2日、マレ、モルディブ
- (2) Kuniko Urashima, National Strategy of

Green Innovation and its related topics, 日中韓セミナー(招待講演)、2012年11月26日、沖縄

(3) Kuniko Urashima, Non-Moving Component Pumping of Narrow Gas Flow Channels by an Electrohydrodynamic Gas Pumps, ISEHD, 2012年9月24日、グダンスク、ポーランド

(4) Kuniko Urashima, Current issue of Energy and Green innovation policy, KIFEE(招待講演)、2012年9月6日、トロンヘイム、ノルウェー

(5) Kuniko Urashima, Future research of material science, 表面処理学会(招待講演)、2012年8月27日、釜山、韓国

(6) 浦島邦子、プラズマ技術の現状と産業応用、機械学会(招待講演)、2012年8月3日、東京

(7) Kuniko Urashima, Formation of Carbon Nano Particles by Solution Plasma in Organic Solutions, ISNTP, 2012年6月25日、カメロー、フランス

(8) Kuniko Urashima, How should we collaborate between Europe and Asia for energy policy, EAEC, 2012年5月23日、シンガポール

(9) 浦島邦子、藤本博也生態系サービスを持続させる市場メカニズムに関する考察, BMMP, 2012年1月26日、名古屋大学

(10) Kuniko Urashima, How should we design of our future, ISETS(招待講演), 2011年12月10日名古屋大学

(11) Kuniko Urashima, Current issue of Energy and Green innovation policy, IWEC(招待講演), 2011年11月29日、同志社大学

(12) M. Katagiri, S. Kato, K. Urashima, Structural Stability of AlH₃ as Hydrogen Storage Material, 2nd ISNPEDADM, 2011年11月15日、ヌメア、ニューカレドニア

(13) Kuniko Urashima, Current hot topics of Energy and Green innovation policy, 日中韓セミナー(招待講演)、2011年10月24日、西安、中国

(14) Kuniko Urashima, How should S&T contribute our future in Japan, CONCORD2011 2011年10月6日セベリア、スペイン

(15) Kuniko Urashima, nature and humankind 20 years from now, APEC young festival 2011(招待講演)、2011年8月22日、バンコック、タイ

(16) 浦島邦子、エコトピアに貢献する科学技術、エコトピア科学研究会(招待講演)、2011年7月12日、名古屋大学

(17) Kuniko Urashima, Everyone can contribute for improvement of climate change, ASIALICS(招待講演)、2011年7月7日、ハノイ、ベトナム

〔図書〕(計 件)

〔産業財産権〕
出願状況（計 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況（計 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

(1) 持続可能な節電に関する調査～デルフ
アイ調査とシナリオによる将来展望～、
<http://data.nistep.go.jp/dspace/handle/11035/1197>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

（片桐昌彦）

Katagiri masahiko
名古屋大学、 招へい研究員
研究者番号：40354154

(2) 研究分担者

（加藤誠一）

Kato seiichi
物質・材料研究機構、主任研究員
研究者番号：60354362

（浦島 邦子）

Urashima kuniko (URASHIMA KUNIKO)
科学技術・学術政策研究所、科学技術動向研
究センター、上席研究官
研究者番号：30371008

(3) 連携研究者

（ ）

研究者番号：