

令和 2 年 6 月 12 日現在

機関番号：25503

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2019

課題番号：16K06029

研究課題名(和文) 機械的及び電気化学的キャビテーションによる高効率水素生成・吸蔵技術の開発

研究課題名(英文) Development of high-efficiency hydrogen generation / storage technology by mechanical and electrochemical cavitation

研究代表者

吉村 敏彦 (Yoshimura, Toshihiko)

山陽小野田市立山口東京理科大学・工学部・教授

研究者番号：20353310

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：水中で高圧水を噴射するとウォータージェットキャビテーション(WJC)気泡が発生します。このWJC気泡に超音波を照射すると、機能性キャビテーション(MFC)気泡になります。このMFC気泡は高温(数千℃)・高圧(数万気圧)であり、材料表面を高温高圧加工することができます。本研究では、MFCの加工能力を高め、このMFCを用い、太陽光をあてると水が分解して水素(クリーンエネルギー)を効率よく発生させることができる光触媒材料を作製しました。さらに、MFC加工により水素を多量に溜め込むことができる水素吸蔵材料を作製しました。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水中で発生し、圧力と温度が非常に高い泡を用いた材料加工法(機能性キャビテーション:MFC)法は、本研究の代表者が世界に先駆けて開発した技術です。本研究では、MFC気泡の加工能力を更に高め、将来の水素社会で必要とされる、クリーンエネルギー水素を効率良く発生させ、多量に貯蔵できる材料を作製しました。また、大型MFC加工装置に加えて小型MFC加工装置を開発したため、従来行ってきた金属等の機械材料の機能を高めることに加えて、粉末加工、分子構造の変更など、化学やバイオ等の幅広い分野へ応用することができるようになりました。

研究成果の概要(英文)：Water jet cavitation (WJC) bubbles are generated when high-pressure water is jetted in water. When ultrasonic waves are applied to these WJC bubbles, they become the multifunction cavitation (MFC) bubbles. These MFC bubbles have high temperatures (several thousands of degrees Celsius) and high pressures (tens of thousands of atmospheres), so the material surface can be processed at high temperature and high pressure. In this research, we have improved the processing capability of MFC, and using this MFC, we have created a photocatalytic material that can decompose water when exposed to sunlight and efficiently generate hydrogen (clean energy). In addition, we produced a hydrogen storage material that can store a large amount of hydrogen by MFC processing.

研究分野：機械材料、キャビテーション工学

キーワード：機能性キャビテーション 高温高圧キャビテーション 光触媒 水素吸蔵材料 水素 狭隘ノズル

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

化石資源に依存しない持続可能な社会を構築するためには、再生可能エネルギーの有効利用が必須である。特に再生可能エネルギーの中でも最も膨大である太陽エネルギーの利用は非常に重要である。太陽光発電、太陽熱、バイオマス、人口光合成等があるが、水素は、二酸化炭素を排出しないクリーンなエネルギーに転換することができる。酸素と反応して、電力と熱と水を発生する。エネルギーを生み出す効率が高く、用途は自動車から発電設備の燃料まで幅広い。様々な光触媒材料(酸化物半導体)が研究されているが、酸化チタンは低コストで、光電極や光触媒の材料として太陽エネルギー変換材料への応用が注目されている。TiO₂光触媒反応は、350nmの光(紫外線)が有効であるという特徴をもっている。しかしながら、太陽光には紫外線は僅かしか含まれておらず、効率的なエネルギー変換のためには、太陽エネルギーの半分を占める可視光を利用することが不可欠の条件である。

また、ここ10年、移動体用の燃料電池に水素を供給する目的で水素貯蔵材料が開発されてきた。しかしながら、燃料電池自動車(FCV)の一般ユーザーへの普及の初めに搭載されるのは、70MPaの高圧水素タンクとなった。安全性で上回るはずの水素貯蔵材料は、主に軽量化が達成できなかったため、FCV実用化に間に合わなかった。このような状況の中、軽量かつ高充填密度の水素吸蔵材料の開発が熱望されている。

研究代表者は長年に渡りウォータージェットキャビテーション(WJC)を利用した技術開発や研究を行ってきた。経年原子力プラント機器の応力腐食割れ対策やガスタービン圧縮機のダブルテール嵌合部におけるフレッティング疲労の長寿命化、船舶のバラスト水をキャビテーション噴流で処理する技術開発、メカノケミカルキャビテーションによる表面・界面制御技術の開発等で成果を挙げてきた。また最近、エジェクタノズルによるWJCを利用して、代表的な光触媒材料である酸化チタン(TiO₂)にキャビテーションが崩壊する際に発生するマイクロジェットによりナノレベルの加工を施すことで光触媒特性(紫外線照射による水分解と水素発生)を向上させることに成功した。

2. 研究の目的

従来にない新しい機能性キャビテーション(MFC: Multifunction cavitation)を用い、機械的作用によりナノレベルの表面加工を施すとともに、電気化学的作用により表面電位を変化させる。この表面改質が可視光領域での光触媒材料の水分解を促進し、太陽光をエネルギー源としたクリーンエネルギーである水素を高効率で発生させる光触媒材料を提供する。さらに、機能性キャビテーションにより、製造した水素を高充填密度で貯蔵する軽量な水素吸蔵材料を開発する。

3. 研究の方法

3.1 実験装置

Fig.1に示すように、水中でノズルから高圧水を噴射すると、通常のウォータージェットキャビテーション(流動キャビテーション)が発生する。ノズル出口部には、循環渦が発生する。バブル中心の圧力がその温度における飽和蒸気圧に達すると流動キャビテーションが発生する。本研究では、流動キャビテーション発生部の垂直方向から、もしくはノズル噴射方向に角度を付けて超音波を照射する。ウォータージェットキャビテーションは超音波照射による音圧がブレイク閾値を超えると等温膨張し、一定の大きさまで膨張すると急速にレーリー収縮(断熱・圧縮)する。等温膨張・断熱圧縮の繰り返しにより、ホットスポットを含んだ流動キャビテーションすなわち機能性キャビテーションとなる。この機能性キャビテーションが崩壊し始めると同時に、固体表面に近づく。体積減少を起こし、固体表面に近づく。体積減少を起こし、物体表面に突き刺さるようなマイクロジェットを形成する。従来のWJCは高圧(約1000MPa)で大型サイズ(数百μm)のバブルであり、従来の超音波キャビテーション(UC)は高温(数千°C)で小型(数μm)であった。これに対して、機能性キャビテーションのマイクロジェットは、上記原理により大型サイズ(数百μm)で高温(数千°C)・高圧(約1000MPa)となり、高温高圧の特長を有する、いわゆるマイクロ鍛造と言える。

WJノズル出口部の動圧が上昇するため静圧が低下する。この静圧の低下により、エジェクタノズルの副流から酸化チタンや助触媒であるPt、Al合金微粒子を懸濁させて導入することができる。衝突板に衝突し流速の低下したキャ

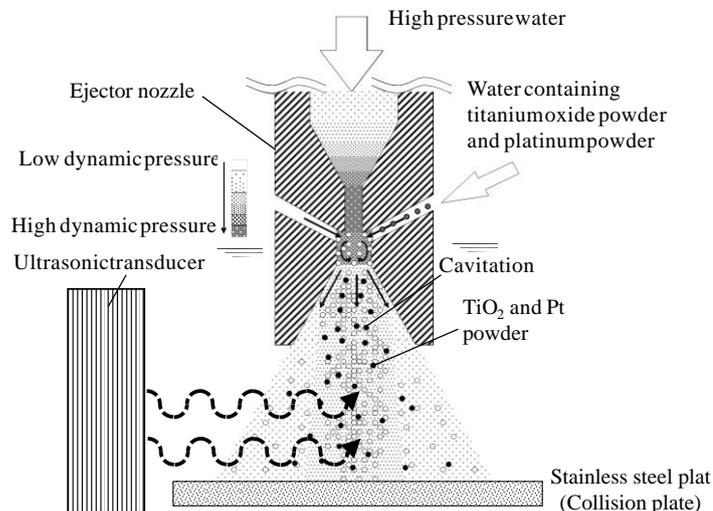


Fig. 1 Schematic diagram of powder processing by multifunction cavitation.

ビテーションが高温高压マイクロジェットとなり、各種粉末はナノレベル加工されるとともに、機械的・電気化学的な表面改質が施される。

3.2 実験方法

可視光照射の水分解における最大の問題は、懸濁液中で微粒子から水分解して発生した水素と酸素が直ぐに再結合してしまうことである。また、微粒子内で生成した電子と正孔が粒子内で直ぐに結合してしまう。このような現状技術において、水素と酸素の再結合を防ぐために、通常メタノール等犠牲剤を入れて水分解させているが、犠牲剤の作製にエネルギーが必要であるため、水素が得られてもクリーンエネルギー源とは言い難い。また、水素と酸素の再結合を防止するために、真空に近い状態で可視光照射する方法もとられている。

Fig.1 の概略図に示した装置を用いて、各種キャビテーション加工を行った処理水を加熱蒸発させて加工した粉末試料を回収する。回収した粉末を本研究でも Fig.2 に示すように石英ガラス載せて真空内に導入する。微粒子に含まれている水分が、石英ビューイングポートから可視光を模擬した LED ランプからの光を照射することにより、水分解して水素と酸素が発生する。この発生した水素や酸素を四重極質量分析計 (Qマス) を用いて測定する。真空容器のベース圧力が 5×10^{-4} Pa に到達した状態で、光照射し、照射前後の水素分圧と酸素分圧の上昇量を比較して、光触媒特性を比較した。なお、ターボ分子ポンプとロータリーポンプの組み合わせで真空排気した。

水素吸蔵特性測定装置を Fig.3 に示す。10% H_2 +90% Ar の混合ガスボンベから導入管を通して混合ガスバリアブルリークバルブで調整しながら、水素導入チャンバー内の圧力が 10 MPa に設定する。ここで、予め水素導入チャンバーはロータリーポンプで 10^2 Pa まで排気しておく。また反応チャンパーには直線導入機により、石英ガラス上に MFC 加工した Al 合金粉末を載せて導入しセットする。ターボ分子ポンプによりベース圧力 5×10^{-4} Pa まで反応チャンパーを排気する。ここで水素吸蔵させる Al 合金粉末 0.2 g とした。L 型リークバルブを開けて、各種キャビテーション加工した粉末に水素を吸蔵させ、Qマスで測定される 60s 後の水素分圧の低下で吸蔵量を評価した。

4. 研究成果

4.1 機能性キャビテーションのメカニズム解明と高度化

光触媒特性および水素吸蔵特性の向上に適した機能性キャビテーションの条件を検討した結果以下の結果が得られた。ウォータージェット噴射圧力は、高圧ポンプの最大吐出圧力の 35 MPa とする。超音波周波数は 28kHz、45kHz および 100kHz と変化させたが、理論的に求められる WJC の半径 $100 \mu m$ の共振周波数 (超音波照射による音圧変化により気泡が最も激しく振動する周波数) 33kHz 以下である 28kHz が相応しいことが実験的にも明らかになった。超音波の発振方式には、近接 2 周波切替発振 (DUAL)、FM 発振 (FM)、単周波発振 (SINGLE)、パルス発振 (PLUSE) があるが、近接 2 周波切替発振 (DUAL) が最も加工度を高めることができる。超音波出力は DUAL モードの最高出力 800 W とし、ノズル衝突板距離は 65 mm が最適であることが示された。

4.2 機能性キャビテーションによる光触媒材料の開発及びエネルギー変換効率の向上

機能性キャビテーションのマイクロジェットは、崩壊時に機械的かつ電気的作用を有するマ

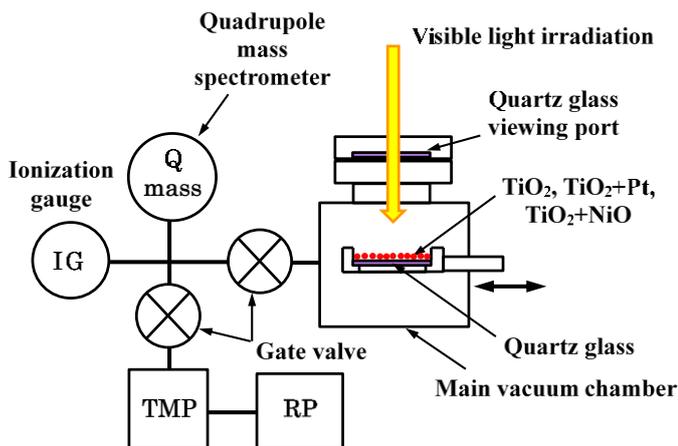


Fig. 2 Schematic of the evaluation equipment for hydrogen generation characteristics of photocatalytic materials.

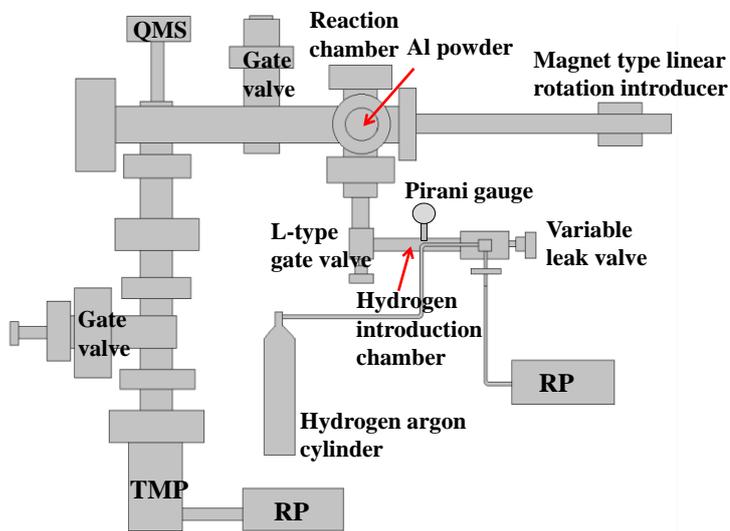


Fig. 3 Schematic of evaluation equipment for hydrogen storage characteristics of hydrogen storage material.

イクロジェットが表面の幾何学的形状変化表面のバンド構造の変化を与える。これにより、光のエネルギー E ($E=h \cdot \nu = h \cdot c/\lambda$) が小さい可視光でも水分解により水素発生が促進される。光触媒材料として酸化チタン (ルチル型、アナターゼ型)、助触媒として白金を用いて、MFC加工を行った結果を示す。バンドギャップが低減されているかを、ケルビンプローブフォース顕微鏡 (Kelvin probe Force Microscopy: KFM) により評価した(Fig.4)。KFMはカンチレバーに取り付けられた探針と試料の間の仕事関数の差を測って、表面電位を測定することができる。カーボンテープ上に加工前後のTiO₂粉末を疎らにふりかけ、粉末の形状像(Fig.4 上列)と電位像(Fig.4 下列)が対応付く測定結果を多く採取した。Fig.4はその一例であり、ルチル結晶構造TiO₂粉末の測定結果をFig.4(a)、アナターゼ結晶構造TiO₂粉末の測定結果をFig.4(b)に示す。多くの領域のKFM結果をまとめた結果をTable 1にまとめた。

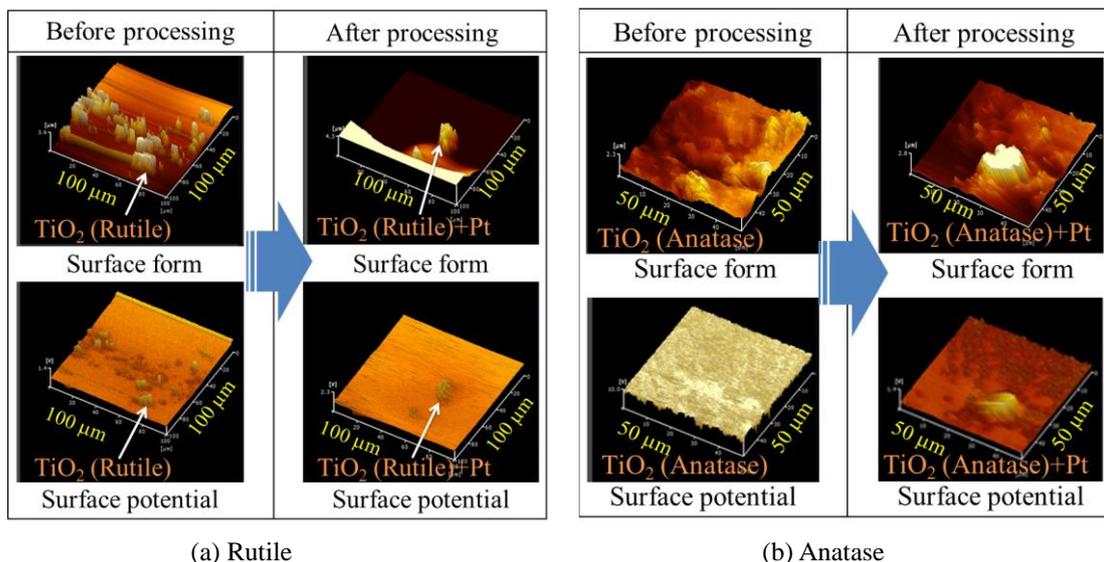


Fig. 4 Surface shape image and surface potential image of TiO₂ before and after MFC processing.

Table 1 から分かるように、MFC 加工により TiO₂ 粉末の表面電位が低下している。これは、MFC の高温高压気泡の崩壊が表面電位を低下させた結果である。Table 2 に表面電位と水素発生量を比較した。表面電位が低下すると水素発生量が増加し、水分解による水素発生バンドギャップを低減させたことを示唆している。

Table 1 Surface potential measured by KFM.

	TiO ₂ type	Number	Average surface potential (V)
Before processing	Rutile	12	0.554
After processing		2	0.272
Before processing	Anatase	9	9.928
After processing		8	0.166

Table 2 Surface potential and hydrogen generation.

	TiO ₂ : Rutile type		TiO ₂ : Anatase type	
	Before processing	After processing	Before processing	After processing
Surface potential (V)	0.554	0.272	9.928	0.166
H+H ₂ Pressure (Pa)	5.28E-08	1.08E-06	-	5.81E-07

TiO₂ に 9.1% の Pt を混合し、Fig.1 の装置を用いて各種キャビテーション加工後、Fig.2 の装置により測定した水素、酸素の発生量を Fig.5 に示す。キャビテーション加工の種類としては、MFC 加工、WJC 加工、超音波(UC)加工、WJC 加工後 UC 加工、UC 加工後 WJC 加工である。やはり、WJC と UC を同時に作動させた MFC 加工が最も水素、酸素発生量が大きく、光触媒特性を向上させることが明らかになった。

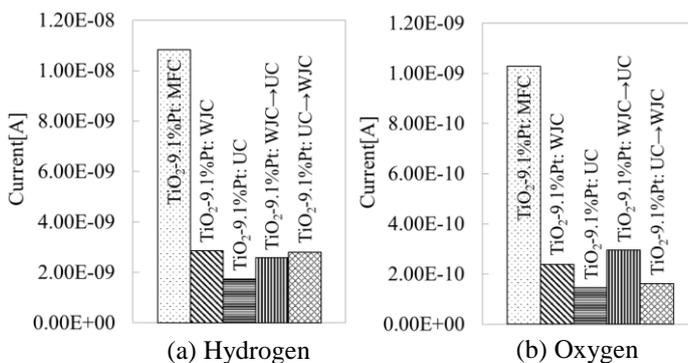


Fig. 5 Hydrogen and oxygen generation from various cavitation processed TiO₂ particles supported by Pt particle.

助触媒である Pt を TiO₂ に担持させる従来技術として、Pt と TiO₂ を懸濁液中で強いハロゲンランプを照射しながら、スターラーで 8 時間以上攪拌する方法がある。従来法、WJC 加工、MFC 加工と水素発生量を比較した結果を Fig.6 に示す。高温高压でマイクロ加工する MFC 加工が最も多くの水素を発生させることが明らかになった。これは、MFC 加工により、TiO₂ 微粒子がナノレベルで微細化されたことにより、水分解の反応点が増加したことと水分解のバンドギャップが低減されたことによると結論される。

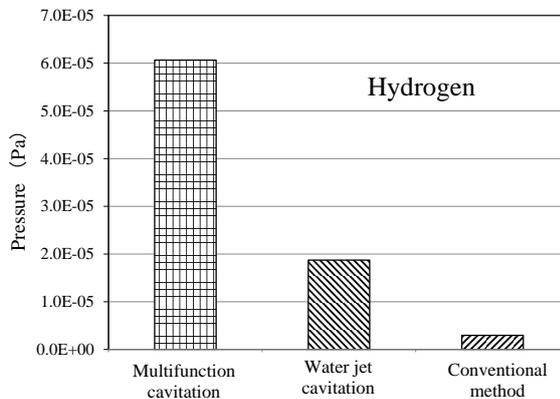


Fig. 6 Hydrogen generation from various processed TiO₂ particles supported by Pt particle.

4.3 機能性キャビテーションによる水素吸蔵材料の開発

Al 合金の MFC 加工前後の粒子径を比較した結果を Fig.7 に示す。これは、SEM で観察した画像を粒子解析し、粒子径分布を求めたものである。未処理材 (Fig.7(a)) に比べて、MFC 加工することにより Al 合金粒子が微細化される (Fig.7(b))。

MFC 加工前後の水素吸蔵量を比較した結果を Fig.8 に示す。Fig.7(b)の MFC 条件で加工した粉末を Fig.3 の装置を用いて、水素吸蔵特性を評価した結果である。ここで、1 条件につき、5 回実施しその平均を求めた。試料を設置していない水素/アルゴン比が比較データとなるが、MFC 加工すると、水素/Ar 比が下がり、水素が Al 合金内に吸収されていることが分かる。このように、機能性キャビテーション加工により水素吸蔵特性の向上を図ることができることを明らかにした。

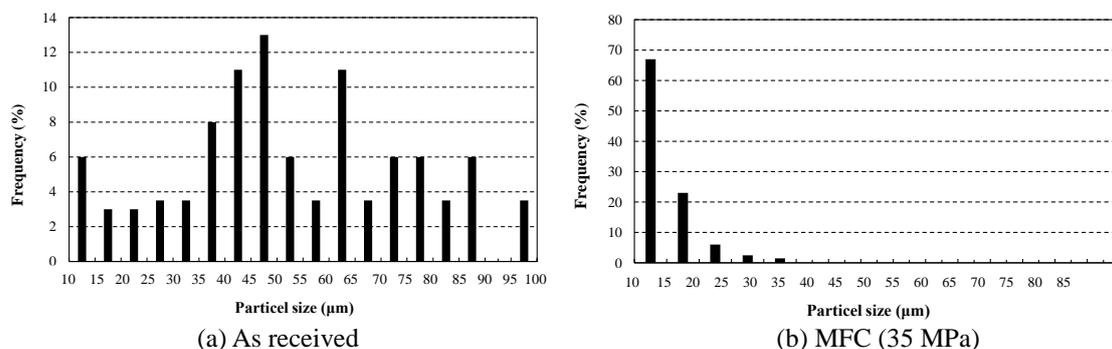


Fig. 7 Particle size distribution of Al alloy particles before and after MFC processing.

4.4 小型機能性キャビテーション加工装置の開発

当初金属表面に圧縮残留応力を付与するなど各種高機能化に用いていた大型 MFC 装置を用いて、光触媒粉末や水素吸蔵粉末の加工を行っていた。そこで、卓上でも MFC 加工が可能な小型 MFC 装置を開発した。ウォータージェットの圧力と流量は、公称最大吐出圧力、使用するポンプの公称最大流量、およびノズルの直径によって決まる。0.8mm ノズルの大型 MFC 装置の実験で使用した高圧ポンプは、11kW で動作するポンプユニット MW7HP40L (丸山エクセル株式会社、最大圧力 35MPa、最大吐出量 15L/min) である。WJ ノズルの直径は 0.8mm

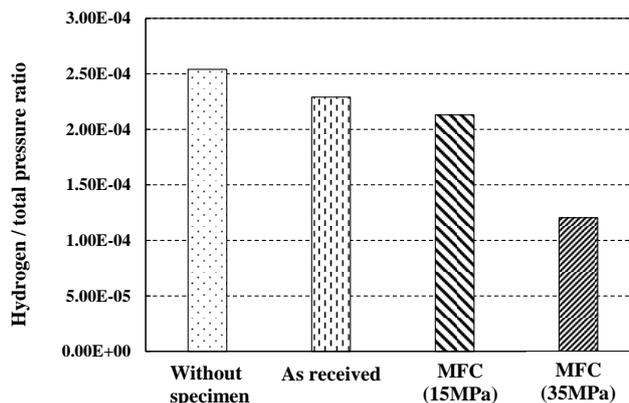


Fig. 8 Hydrogen / total pressure ratio before and after MFC processing.

で、実際の流量は約 7L /分であった。0.2 mm および 0.1 mm のノズルを備えた小型 MFC 装置では、高圧ポンプ (L. TEX Corp., LTEX8731E、最大圧力 40 MPa、最大吐出量 200 mL / min) を用いた。0.1 mm のノズルでは、40 MPa、150 mL/min となり圧力で制限される。対照的に 0.2 mm ノズルでは 10 MPa、200 mL/min になり流量で制限される。これらの三種類のノズルを用いて光触媒等粉末加工を行って、水素発生量を比較した。大型の 0.8 mm ノズルが最も水素発生量が多く、小型の 0.1 mm ノズル、0.2 mm ノズルの順であった。ただし、0.1 mm ノズルの発生量は 0.8 mm ノズルに近く、光触媒特性をかなり改善できていると言える。いずれにしても、小型 MFC 装置は処理槽のサイズが小さいため、処理水中の粉末の回収が容易であり、超純水等を用いると高純度の加工が可能になり、大型 MFC 装置が主として行ってきた機能性キャビテーションによる機械材料の高機能化のみならず、化学分野やバイオ・医療分野への活用が大いに期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 M. Ijiri, D. Shimonishi, S. Tani, N. Okada, M. Yamamoto, D. Nakagawa, K. Tanaka, T. Yoshimura	4. 巻 2
2. 論文標題 Multifunction cavitation technology to improve the surface function of Al - Cu alloy	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 International Journal of Lightweight Materials and Manufactur	6. 最初と最後の頁 50-56
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 T. Yoshimura, M. Ijiri, D. Shimonishi, K. Tanaka	4. 巻 10
2. 論文標題 Micro-Forging and Peening Aging Produced by Ultra-High-Temperature	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 International Journal of Advancements in Technology	6. 最初と最後の頁 1-7
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） DOI: 10.4172/0976-4860.1000227	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 T. Yoshimura, H. Yoshiya, K. Tanaka, M. Ijiri	4. 巻 9
2. 論文標題 Estimation of Bubble Fusion Requirements during High-Pressure, High-Temperature Cavitation	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 International Journal of Advancements	6. 最初と最後の頁 1-9
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） DOI: 10.4172/0976-4860.1000206	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Yoshimura Toshihiko, Tanaka Kumiko, Yoshinaga Naoto	4. 巻 8
2. 論文標題 Nano-level Material Processing by Multifunction Cavitation	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Nanoscience & Nanotechnology-Asia	6. 最初と最後の頁 41, 54
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2174/2210681206666160922164202	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 T. Yoshimura, M. Ijiri, D. Shimonishi, K. Tanaka
2. 発表標題 New metal surface produced by ultra-high-temperature and pressure cavitation
3. 学会等名 The 24th International Conference on Water Jetting 2018, BHR Group Water Jetting, British Manchester (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 T. Yoshimura, M. Ijiri, D. Shimonishi, K. Tanaka
2. 発表標題 Development of water-jet nozzle for ultra-high temperature and pressure cavitation
3. 学会等名 The 24th International Conference on Water Jetting 2018, BHR Group Water Jetting, British Manchester (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Toshihiko Yoshimura, Hiroyuki Yoshiya, Kumiko Tanaka, Masataka Ijiri
2. 発表標題 Estimation of bubble fusion requirements during high-pressure, high-temperature cavitation
3. 学会等名 The 21st INTERNATIONAL CONFERENCE FOR CONDENSED MATTER NUCLEAR SCIENCE (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 T. Yoshimura, K. Tanaka, N. Yoshinaga
2. 発表標題 Material processing by mechanical-electrochemical cavitation
3. 学会等名 The 23rd International Conference on Water Jetting 2016, BHR Water Jetting, USA Seattle (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 T. Yoshimura , H. Yoshiya, N. Tanaka
2. 発表標題 Estimation of bubble fusion requirements during mechanical-electrochemical cavitation
3. 学会等名 The 23rd International Conference on Water Jetting 2016, BHR Water Jetting, USA Seattle (国際学会)
4. 発表年 2016年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Tomasz Linek, Zbigniew Pedzich, Masataka Ijiri, Toshihiko Yoshimura, Mansoor Ahmad, Marko Hocevar, Ce Guo, Milos Muller, Dmitriy Tselischev, Abdulhameed Al-Hashem, Tieshu Fan, Arash Nayeبزadeh, Shengqiang Ma, Coda Pan, et al.	4. 発行年 2018年
2. 出版社 IntechOpen	5. 総ページ数 29 (担当分)
3. 書名 An overview of droplet impact erosion, related theory and protection measures in steam turbines	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考