



2004 第18回「大学と科学」公開シンポジウム講演収録集

21世紀を拓く水素の世界

新材料とクリーンエネルギーシステム

主 催：平成16年度文部科学省科学研究費補助金

研究成果公開促進費「研究成果公开发表(A)」補助事業

代表 東北大学大学院工学研究科教授 岡田 益男

後 援：(社)日本金属学会 / (社)応用物理学会 / (社)関西経済連合会 / (社)軽金属学会 / (社)自動車技術会 / (社)電気化学会

(社)日本応用磁気学会 / (社)日本化学会 / (社)日本工学会 / (社)日本自動車工業会 / (社)日本セラミックス協会

(社)日本チタン協会 / (社)日本鉄鋼協会 / (社)日本物理学会 / (社)粉体粉末冶金協会 / (社)末踏科学技術協会

(財)大阪科学技術センター附属ニューマテリアルセンター / (財)金属系材料研究開発センター

(財)次世代金属・複合材料研究開発協会 / (財)日本自動車研究所 / MH利用開発研究会

日本MRS / 日本材料科学会 / 日本電子材料技術協会 / 日本複合材料学会

QJ:70

A セッション 基調講演

新しい材料をもたらす水素の世界

..... 東北大学大学院工学研究科教授 岡田 益男 8

はじめに / 水素の基礎的な性質 / 水素の安全性 / 水素エネルギーの特徴 / 材料中の水素の機能
永久磁石における水素処理による組織制御 / 材料中の水素の固溶機能 / 水素吸蔵合金の応用
ニッケル 水素電池 / 高容量水素吸蔵材料の開発 / ナノグラファイトの水素吸蔵放出特性
新規水素化合物の超高压合成 / 水素吸蔵による新機能の創出

B セッション 水素の秘めた力

飴のように伸びるチタンにする

..... 福山大学工学部教授 吉村 博文 20

はじめに : チタン / チタン合金とは / 金属チタンは水素をよく吸収する
水素は材料の結晶粒を細かくする / 細かな結晶粒からなるチタン合金はよく伸びる
今後の展開

レンコンのような孔のあいた金属を作る

..... 大阪大学産業科学研究所教授 中嶋 英雄 26

多孔質金属の作製原理 / 多孔質化できる金属 / 多孔質金属の製造装置
ロータス型多孔質ステンレス鋼の作製 / ヒートシンク(放熱器)への応用
多孔質銅を用いたゴルフパターの開発 / 歯科用インプラント(人工歯根)への応用
人工骨への応用 / ロータス型多孔質金属の将来

金属で水素ガスをきれいにする

..... 北見工業大学工学部教授 青木 清 38

はじめに / 水素の精製法 / メタンの水蒸気改質の問題点 / 高性能水素透過合金膜の開発
水素透過能と耐水素脆性を両立させる合金設計 / $\text{Ni}_{30}\text{Ti}_{31}\text{Nb}_{39}$ の結晶構造と組織 / まとめ

超強力磁石にする

..... 東北大学大学院工学研究科助教授 杉本 諭 46

永久磁石の種類と生産高 / 永久磁石とは / 永久磁石と単磁区粒子 / 希土類磁石の用途
磁石の作製プロセスとHDD現象 / 希土類磁石における水素の利用 / 水素圧と異方性粉末の関係

水素を吸わせて金属を透明にする

..... 岩手大学工学部助教授 山口 明 57

希土類は水素を吸うと性質が大きくかわる / 化学反応で形状が変化しない
水素を吸うと透明になる / 保護膜の問題点 / 新しい保護膜の開発 / 新しい保護膜の利点
バイオマスとしての利用

フロンに代わる冷却媒体にする 磁気冷凍

..... 東北大学大学院工学研究科教授 深道 和明 64

気体冷凍と磁気冷凍 / 磁気冷凍の開発研究動向 / 磁気冷凍材料に必要な要因
 $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_2$ の特性 / $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_3$ の特性、その2 / 水素吸収による動作温度領域の制御
磁気冷凍への応用に向けて / 将来展望

目次

C セッション 水素をつくる

家庭で水素をつくる

..... 東北大学大学院工学研究科助教授 高村 仁 74

なぜ、天然ガスから水素をつくるのか / 家庭用燃料電池の仕組み / 部分酸化法の特徴と問題点
酸素透過性セラミックスってなに / 酸素透過性セラミックスに要求される条件
酸素透過性セラミックスの分類 / セリウム スピネル型酸化物複合体型酸素透過性セラミックス
酸素透過・メタン改質特性 / 改質触媒の検討と改質膜の試作 / まとめと今後の課題

光で水素をつくる

..... 東北大学大学院環境科学研究科教授 田路 和幸 86

水素の製造技術 / 太陽光の利用と光触媒 / 水から硫化水素へ / 新しい光触媒による硫化水素の分解
副生成物の硫黄クラスターの有効利用を目指して / 下水処理場への応用 / まとめ

D セッション 水素を貯める

水素をたくさん貯蔵する材料

..... (独)産業技術総合研究所電力エネルギー研究部門総括研究員 秋葉 悦男 96

燃料電池自動車に水素燃料を搭載するために / どのくらいの水素を積みばよいか
燃料電池自動車搭載への必要条件 / なぜ、水素を吸蔵できるのか / 新しい水素吸蔵合金の開発
燃料電池自動車に向けた水素貯蔵材料の展望 / BCC 合金の水素化にともなう構造変化 / おわりに

リチウム系合金はどこまで水素を吸放出するか

..... 東北大学金属材料研究所助教授 折茂 慎一 105

リチウムを含む錯体系水素化物の特徴 / 基礎研究をふまえた材料設計 / 価電子制御とは
価電子制御技術の LiNH_2 系への適用 / まとめ

ポリマー系材料を水素貯蔵材料とするには

..... 九州大学大学院理学研究院教授 北川 宏 110

はじめに / 配位高分子の水素吸蔵 / 電子とプロトンの制御 / プロトン共役酸化還元特性
ルベアン酸架橋複核錯体 / 水素ドーピング / プロトン伝導度の測定 / 電子伝導率とイオン伝導率
ルベアン酸ポリマーコート型金属ナノ粒子 / まとめ

カーボン系材料は水素を吸蔵するか

..... 広島大学自然科学研究支援開発センター特任教授 藤井 博信 119

はじめに / ナノ構造化カーボン系の水素貯蔵 / カーボンナノチューブの水素吸蔵
グラファイトナノファイバの水素貯蔵 / 新しいナノ構造化グラファイトの水素吸蔵
鉄の触媒効果 / 高圧ミリング処理効果

液体水素化物の新しい展開

..... 工学院大学工学部教授 須田精二郎 130

水素を蓄えることのたいせつさ / 液体状態のまま使える水素貯蔵材料はあるか
液体水素貯蔵材料 / 新しい液体貯蔵材料の低コスト量産プロセス
新しい水素化ホウ素ナトリウムの製造・再生法 / 携帯機器用ボロハイドライド燃料電池
これからの水素エネルギー技術

Eセッション 特別講演 水素を活かす

マイクロ燃料電池の現状

..... 東京工業大学大学院総合理工学研究科教授 **山崎陽太郎** 140

マイクロ燃料電池の背景 / 直接メタノール形燃料電池 / 改質形マイクロ燃料電池
固体酸化物形燃料電池 / 小型燃料電池と2次電池の技術連携 / まとめ

クリーンエネルギー自動車と水素の関わり

..... サムスン SDI Co., Ltd. Vice President **佐藤 登** 147

エネルギー需要とCO₂排出量の予測 / 電動車両技術の現状 / 電気自動車の開発動向
キー材料としてのニッケル 水素電池の開発 / 燃料電池自動車の開発動向
燃料電池自動車におけるホンダの独自技術 / 新エネルギー技術に関する日米の開発動向
米国のFreedom Car プロジェクト / おわりに

家庭用燃料電池

..... 東京ガス(株)R&D 本部技術開発部 PEFC プロジェクトグループマネージャー **里見 知英** 159

燃料電池のはじまり / 燃料電池の水素の供給法 / 定置用燃料電池の構成
定置用燃料電池の特徴 / 家庭用燃料電池の構成 / エネルギー需要と運転方式
家庭用燃料電池の導入効果 / 定置式燃料電池の開発と将来 / 実用化への課題

演者紹介

..... 172

新しい材料をもたらす 水素の世界



岡田 益男

東北大学大学院工学研究科教授

はじめに

20世紀は生産活動を生活拠点とする「経済の世紀」でしたが、これから私たちの目指す21世紀は「環境重視の世紀」です。このために化石燃料を太陽、地熱、風力、海洋、水素などのクリーンな再生可能なエネルギーで代替していくことが重要です。特に水素は、ほとんど無限に存在すると考えられている水が原料であり、クリーンな究極のエネルギー源として期待されています。これまで、材料科学における水素は、鉄鋼の水素脆性に代表されるように、害のある厄介者の元素としての位置づけでした。

これからの頻繁に水素を利用する社会に向けて、水素の機能を理解する必要があり、特に、どんなよい効果をもたらすかを調べ、将来おおいに活用することが重要です。ここでは、私ども日本の研究者が、いかに材料における水素の有効な機能を開拓してきたかという点について、基礎から応用まで紹介します。

水素の基礎的な性質

水素は原子番号1、原子量1.00797で、地球上では9番目に多く存在します。「水素(Hydrogen)」という名称は、水の素に由来して1787年にラボアジエが命名しました。「hydro」はギリシャ語の「hydro(水)」を、

「Hydra(ヒュドラ)」はギリシャ神話で水中にすんでいた巨大な水蛇を指しています。

水素の重さは空気の1/14で、もっとも軽い気体です。また、熱伝導は空気の約7倍、比熱は空気の約14倍です。比熱は1gの物質を1℃高めるのに必要な熱量を表しています

表1 水素、メタン、ガソリンの安全性比較

性質	水素	メタン	ガソリン
空気中の爆発範囲(容積比)	4.0 ~ 75.0	5.3 ~ 15.0	1.0 ~ 7.5
空気中の最小発火エネルギー(mJ)	0.02	0.29	0.24
自然発火温度(K)	858	813	501 ~ 744
火災温度(K)	2,318	2,148	2,470
燃焼速度(cm/s)*	265 ~ 325	37 ~ 45	37 ~ 43
爆発速度(km/s)*	1.48 ~ 2.15	1.39 ~ 1.64	1.4 ~ 1.7
拡散定数(cm ² /s)*	0.61	0.16	0.05
ガスの密度(g/m ³)	83.764	651.19	4,400

* 空気中 20℃, 1 atm

が、比熱が大きく熱伝導度が大きいことから熱を運ぶものとして有利で、冷暖房用媒体としての応用が考えられます。水素ガスの拡散速度が大きいのも特徴のひとつです。金属中での水素原子でも同じです。そして、水素は普通、気体ですが、 -253 で液体に、 -269 で固体になります。

水素の安全性

水素の爆発範囲は広く危険で、空気と4～75% (体積) 混ぜ合わせると爆発します。また、発火エネルギーが小さいため、着火しやすく、火炎速度が速いため、一度火がつくと早い速度で広がります。その拡散速度はメタンの3倍です。しかし、水素は比重が空気の1/14と軽いため、窓を開放したり、野外などのオープンスペースでは、安全です。

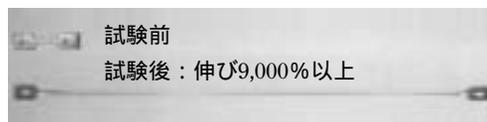
ちなみに、水素、メタン、ガソリンの安全性を比較すると表1のようになります。

水素エネルギーの特徴

水素の原料は豊富な水であり、燃焼すると水になるため、クリーンなエネルギーです。また、水素エネルギーは貯蔵が可能です。電力は貯蔵できると考えておられるかもしれませんが、大量の電力を貯蔵することは困難です。そして、水素は貯蔵して持ち運ぶことも容易であり、燃料電池として発電にも使用可能です。

さらに、金属や合金との可逆反応を利用して、熱に変換したり、機械エネルギー、電気エネルギーに変換することもできます。化学工業用燃料のメタノールやアンモニアの原料にもなっています。

すなわち、水素の2次エネルギーとしての特徴は、発熱量が大きい流体エネルギーであることで、水素1gあたりガソリンの3倍もあります。また、水素エネルギーは貯蔵・輸送ができ、エネルギー変換が可能であるといった点をあげることができます。さらに、私た



温度：1,123K、初期ひずみ速度： $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$



図1 Ti 6Al 4V合金の超塑性と組織

ちの研究で、水素を吸蔵・放出させることにより、アモルファス構造や微細な結晶を得ることに有効であることが明らかになっています。化石燃料や太陽光などを利用して、水を分解して生産した水素を2次エネルギーとして有効利用することができます。

材料中の水素の機能

材料中のサブナノ格子物質中に侵入できる元素として、水素原子や炭素原子、窒素原子、ホウ素原子などがありますが、放出させることができるのは水素原子だけです。これは、水素の原子半径が最小であり、物質中を自由に飛行できることに起因しています。このことは非常に重要です。

そこで、水素を希土類系磁石やチタン系合金に吸収させて放出させると、非常に小さな結晶粒が生成したり、アモルファス相が生成します。場合によっては、構造が変化してその特性が向上します。また、水素が材料中に固溶することで水素を貯蔵させたり、輸送が容易になります。私たちは、特に、水素を吸蔵して新しい機能が発現することに注目して研究しています。

水素を吸収すると構造変化が起こり多くの

空孔が導入されることについて、中央大学の深井先生が報告しています。福山大学の吉村先生より、Ti 6Al 4V 系合金の結晶粒を微細化させると、9,000 %以上の超塑性を発揮することを紹介していただきます。チタン材料中に水素ガスを吸収させると、チタン中にチタン水素化物が生成し、それを圧延することにより微細に分布させ、次に水素ガスを放出させると、0.3 μm ほどの微細な結晶粒ができます。それを引っ張ると、超塑性という金属が

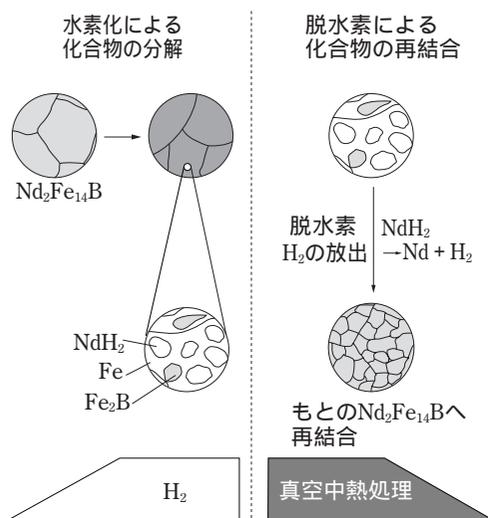


図2 希土類永久磁石における水素処理による組織制御(東北大学 杉本 諭)

ゴムのように伸びる性質を示します(図1)。微細粒にすることによって、よい特性が発現します。

永久磁石における水素処理による組織制御

また、東北大学の杉本先生からお話がある、結晶粒を微細にすると希土類永久磁石の磁気特性が向上するという研究をごく簡単に紹介します(図2)。身の回りにある磁石の多くは、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ という組成です。これに水素を吸収させると、次のようなことが起こります。すなわち、水素は鉄やホウ素と結合せず、ネオジムと化合物を生成してネオジム水素化物となります。この状態から真空にしてネオジム水素化物から水素を放出させると、もとの $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物に戻りますが、それは微細な結晶粒をもたらす、大きな磁気特性をもたらします。

私たちは、水素を多く吸蔵するマグネシウムに注目して、同様にマグネシウムの水素の吸蔵・放出後の組織を検討しました。実際に、100 ~ 200 μm の結晶粒試料に水素を吸蔵・放出させることで、0.1 ~ 0.2 μm ほどの結晶粒組織になります(図3)。まだ研究は継続中ですが、ほとんどのマグネシウム合金を微細化す

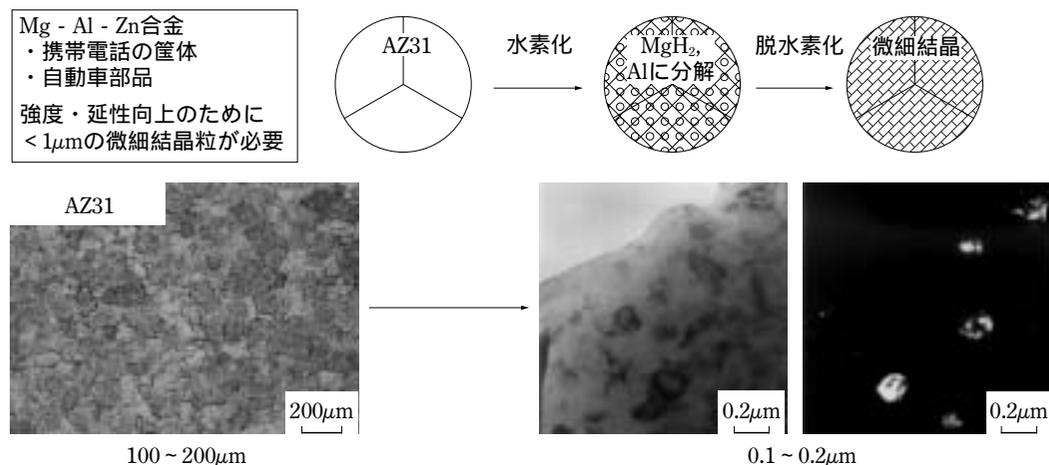


図3 Mg系合金の水素処理による結晶粒微細化(東北大学 岡田益男、高村 仁、亀川厚則)

本書は直接出版費の一部として文部科学省科学研究費補助金
(研究成果公開促進費「研究成果公開発表(A)」)の交付を受けています。

21 世紀を拓く水素の世界

新材料とクリーンエネルギーシステム

平成 16 年 10 月 10 日 第 1 版発行

編 集 東北大学大学院工学研究科教授 岡田 益男

発行者 松田 國博

発行所 株式会社 クバプロ

〒 102-0072

東京都千代田区飯田橋 3-11-15 UEDA ビル 6 階

電話 03(3238)1689 振替 00170-9-173842

E-mail webmaster@kuba.co.jp

ホームページ <http://www.kuba.co.jp/>

印刷所 株式会社 技報堂

乱丁本・落丁本はお取り替えいたします。
価格はカバーに表示してあります。

ISBN4-87805-047-0 C0343