

2. 3 研究開発項目Ⅲ「次世代技術開発・フィージビリティスタディ等」

- Ⅲ－1 水素・燃料電池に関わる国際関連機関等研究・政策動向の調査検討（実施者：(株)テクノバ
- Ⅲ－2 IEA/HIA 水素実施協定における国際技術開発動向の調査検討（実施者：(財)エンジニアリング振興協会）
- Ⅲ－3 可視光応答性半導体を用いた光触媒および多孔質光電極による水分解水素製造の研究開発（実施者：(独)産業技術総合研究所）
- Ⅲ－4 非貴金属化合物を用いた水電解用高機能酸素発生アノード触媒の設計及び開発（実施者：(国)横浜国立大学）
- Ⅲ－5 高効率水素液化磁気冷凍の研究開発（実施者：(独)物質・材料研究機構、(国)金沢大学）
- Ⅲ－6 水素ガス輸送用パイプラインの信頼性評価技術の研究開発（実施者：(国)東京大学）
- Ⅲ－7 超高圧水素合成法による新規水素吸蔵合金の研究開発（実施者：(独)産業技術総合研究所、(国)東北大学）
- Ⅲ－8 ゼオライト鑄型炭素をベースとしたスピルオーバー水素貯蔵に関する研究開発（実施者：(国)東北大学）
- Ⅲ－9 Mg および Ti 系相分離型高容量水素吸蔵合金の設計と実証に関わる研究開発（実施者：(学)東海大学）
- Ⅲ－10 水素エネルギーシステムの社会的便益に関する研究開発（実施者：(独)産業技術総合研究所）
- Ⅲ－11 水素キャリアに応じたフィージビリティスタディ（実施者：(財)エネルギー総合工学研究所、岩谷産業（株）、川崎重工業（株）、関西電力（株）、清水建設（株）、三菱重工業（株）、千代田化工建設（株））

(Ⅲ-1)水素燃料電池に係る国際関連機関等研究・政策動向の調査検討

委託先:株式会社テクノバ

2.3-1(0)

●全期間成果サマリ(実施期間:平成20年度～平成21年度)

・専門家による「先端燃料電池実施協定対応委員会」を組織、AFCIAの各作業部に専門家を派遣、あるいはテクノバで参加し、我が国のR&D情報を提供した(NEDOのR&Dの状況、日本の政策、大規模実証やそのほかの具体的なR&Dプロジェクト)。このような情報提供を通じて、AFCIAに貢献した。
 ・IPHEの議論を分析、わが国の政策や技術開発への影響を分析した。また国内の関係者とも協力し、日本の取り組みをPRするとともに、米国、カナダ、ドイツ、欧州連合などの主要国のイニシアティブを支援した。IPHEに対する我が国の貢献を明確になるように各種の報告などや作業を滞りなく進めた。

●背景/研究内容・目的

A. IEA AFCIAの動向の調査・検討・普及

AFCIAの情報を入手し、また作業部に専門家を派遣して最新動向、活動内容を入手してわが国の政策や技術開発への影響を分析する。

B. IPHEの動向の調査・検討・普及

IPHE委員会に参加し、最新動向、活動内容を入手し、わが国の政策や技術開発への影響を分析する。また関係者に情報を提供する。

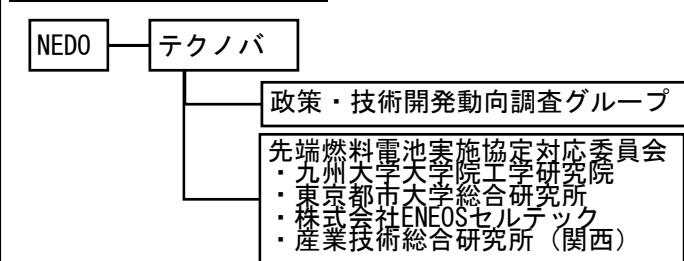
C. IPHE、AFCIAメンバー国やその主要関連研究機関の政策・技術開発動向の調査・検討

IPHE、AFCIAにおけるメンバー国の発言、プレゼンテーション、およびその他の情報から、参加メンバー国や、その国の主要関連研究機関の政策・動向を把握、情報を提供する。

●研究目標

実施項目	目標
A	対応委員会の開催、動向レポートの作成
B	動向レポートの作成
C	政策動向レポート、公的研究機関、主要研究所の技術開発動向レポート

●実施体制及び分担等



●全期間実施内容／研究成果

A. IEA AFCIAの動向の調査・検討・普及

・専門家による「先端燃料電池実施協定対応委員会」を組織した。
 ・AFCIAの各作業部会(PEFC、SOFC、定置用FC、ポータブルFC)に専門家を派遣、あるいはテクノバで参加し、我が国のR&D情報を提供した(NEDOのR&Dの状況、日本の政策、大規模実証やそのほかの具体的なR&Dプロジェクト)。このような情報提供を通じて、AFCIA参加国に対して日本の取り組みをPRし、学術的な情報による貢献を行った(FC・水素に着実に取り組んでいることを国際的にPRし、欧州・北米などの国に印象づけた)。

B. IPHEの動向の調査・検討・普及

・IPHEの各委員会に参加し、最新動向、活動内容を入手した。
 ・IPHEの議論を分析、わが国の政策や技術開発への影響を分析した。対応が必要な議論や動きに関しては、国内関係者と連携し、その対応を行った。
 ・特にIPHEの教育ワーキンググループやデモンストレーションワーキンググループ、規制・基準標準ワーキンググループでは、国内の関係者とも協力し、日本の取り組みをPRし、高い評価を受けた。
 ・IPHE委員会の場で、米国、カナダ、ドイツ、欧州連合などの主要国のイニシアティブを支援した。
 ・IPHEに対する我が国の貢献を明確になるように各種の報告や作業を滞りなく進めた。
 ・IPHE水素貯蔵ワークショップ(H21年10月、モスクワ)に参加し、国際的な水素貯蔵研究の動向を調査した。
 ・IPHEの水素インフラワークショップ(H22年2月、サクラメント)に参加し、水素ステーションをめぐる米国、ドイツ、欧州委員会の取り組みを調査した。

C. IPHE、AFCIAメンバー国やその主要関連研究機関の政策・技術開発動向の調査・検討

・IPHE、AFCIAにおける情報をもとに、政策情報をとりまとめ、関係者に提供した(米国、カナダ、ドイツ、ノルウェー、欧州委員会、など)。
 ・DOEの水素プログラムメリットレビューの情報を入手・分析し、関係者に提供した。
 ・欧州燃料電池水素ジョイントアンダーテイキング総会に参加し、その情報を入手・分析し、関係者に提供した。

●今後の課題

・IEAとIPHEはコラボレーションの動きもあり、わが国の水素燃料電池政策への影響を見極めるために、今後もその動きに注意が必要。
 ・日本の政策的取り組みや研究開発は高く評価されており、これらの組織を通じて情報を継続的に発信することで、国際的なリーダーシップを発揮することが重要。

●実用化の見通し

・調査(フィージビリティ調査の一環)であるため、実用化をめざした技術開発は行っていないが、調査による結果の情報提供を通じて、他の研究開発の実用化を支援できる。

●研究成果まとめ

実施項目	成果内容	自己評価
A	対応委員会の開催、動向レポートの作成	○
B	動向レポート、会議内容の報告、各種ワークショップの分析	◎
C	動向レポート、各種会議の分析	○

特許出願	論文発表	外部発表	受賞等
0	0	0	0

1. 事業概要

IEAの先端燃料電池実施協定(AFCIA)は41あるIEAの実施協定のひとつで、現在19カ国が参加しており、各種燃料電池や主要アプリケーション(自動車、定置、マイクロ)分野での研究協力を行っている(図1表1)。

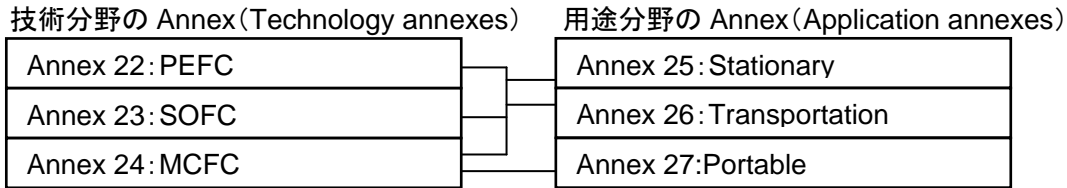


図 1. AFCIA の全体構成

表 1. Annex22、24、25、27 の概要

Annex(作業部会)	内容	参加国	OA(幹事)国
Annex 22	PEFC(固体高分子形燃料電池)	17カ国	米国
Annex 24	SOFC(固体酸化物形燃料電池)	14カ国	米国
Annex 25	定置用燃料電池システム	13カ国	スウェーデン
Annex 27	携帯用燃料電池	7カ国	ドイツ

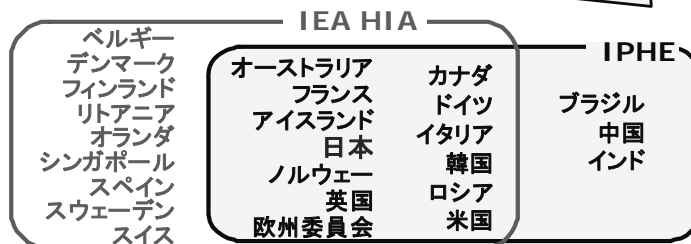
また水素経済のための国際協力(IPHE)は、2003年に米国エネルギー省の主導で設立した水素・燃料電池の政策面での国際コラボレーション組織であり、現在16カ国・1地域が参加している(図2)。IPHEでは政策面での情報交換、研究開発のプライオリティの決定、水素ロードマップ比較などの活動を行っているとともに、わが国の政策・研究開発にも影響を与えかねない基準・標準活動やFCVデモンストレーション評価活動も行っている。

● 水素経済のための国際パートナーシップ

- 2003年11月に設立。10年間の期限付き。
- 米国エネルギー省が提唱。水素・燃料電池に係る情報交換等を促進するための国際協力組織。
- 実際の参加者(実務担当者)は、IEAの水素実施協定(Hydrogen Implementing Agreement:HIA)と重なることが多い。



注 当時の日下一正資源エネルギー庁長官が中川大臣代理で署名



注:IEA HIAとは違い、IPHEにはファンド拠出がない

図 2. IPHE の組織

今後 IPHE と AFCIA は、連携も深めつつ、水素のアプリケーションとしての燃料電池分野でも情報交換し、水素・燃料電池の両面で活動領域を広げていくことが予想される。よってわが国の将来の水素・燃料電池政策、技術開発のためには、IPHE と AFCIA の両面から情報を収集するとともに、その動向を調査・検討した。

2. 事業目標

① AFCIA の動向の調査・検討・普及

AFCIA の執行委員会(ExCo)情報を入手するとともに作業部会に専門家(エキスパート)を派遣し、最新動向、活動内容を入手し、わが国の政策や技術開発への影響を分析する。さらに国内において先端燃料電池実施協定対応委員会を組織し、専門家や関係者間で情報交換を行うとともに、その対応を検討する。

② IPHE の動向の調査・検討・普及

IPHE の委員会に参加し、最新動向、活動内容を入手し、わが国の政策や技術開発への影響を分析する。また、関係者に情報を連絡・普及する。

③ IPHE、AFCIA メンバー国やその主要関連研究機関の政策・技術開発動向の調査・検討

IPHE、AFCIA におけるメンバー国の発言、プレゼンテーション、およびその他の情報から、参加メンバー国や、その国の主要関連研究機関の政策・動向を把握し、わが国の政策や技術開発への影響を分析する。また、関係者に情報を連絡・普及する。

3. 事業成果

事業の成果は以下のとおりである。

① IEA AFCIA の動向の調査・検討・普及

- ・専門家による「先端燃料電池実施協定対応委員会」を組織した。
- ・AFCIA の各作業部会(PEFC、SOFC、定置用 FC、ポータブル FC)に専門家を派遣、あるいはテクノバで参加し、我が国の R&D 情報を提供した(NEDO の R&D の状況、日本の政策、大規模実証やそのほかの具体的な R&D プロジェクト)。このような情報提供を通じて、AFCIA 参加国に対して日本の取り組みを PR し、学術的な情報による貢献を行った(FC・水素に着実に取り組んでいることを国際的に PR した)。

② IPHE の動向の調査・検討・普及

- ・IPHE の各委員会に参加し、最新動向、活動内容を入手した(表 2、表 3)。
- ・IPHE の議論を分析、わが国の政策や技術開発への影響を分析した。対応が必要な議論や動きに関しては、国内関係者と連携し、その対応を行った。
- ・特に IPHE の教育ワーキンググループやデモンストレーションワーキンググループ、規制・基準標準ワーキンググループでは、国内の関係者とも協力し、日本の取り組みを PR し、高い評価を受けた。
- ・IPHE 委員会の場で、米国、カナダ、ドイツ、欧州連合などの主要国のイニシアティブを支援した。
- ・IPHE に対する我が国の貢献を明確になるように各種の報告や作業を滞りなく進めた。
- ・IPHE 水素貯蔵ワークショップ(H21 年 10 月、モスクワ)に参加し、国際的な水素貯蔵研究の動向を調査した。

- ・IPHEの水素インフラワークショップ(H22年2月、サクラメント)に参加し、水素ステーションをめぐる米国、ドイツ、欧州委員会の取り組みを調査した(表4)。

表 2. IPHE の動向:タームと議長国

<p>第1期(2003～2005)・第2期(2005～2007):米国</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ ブッシュ大統領の水素イニシアティブの「国際的プロモーション」組織としてスタート。米国 DOE(と DOT)が主導。 ・ 積極的にデータ共有や共同プロジェクトを推進。 ・ 欧州も水素プロジェクトをEU内で「通しやすい」ので積極活用。 ・ 国際的な水素ロードマップを作ることを目指したが、各国の反対が多く挫折。代わりに、R&Dの優先度を定めた「プライオリティスコアカード」などの活動を行った。
<p>第3期(2007～2009):カナダ</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 天然資源省(NaturalResourcesCanada)と産業省(IndustryCanada)がリード。 ・ 初期には産業界との対話を重視。ステークホルダ会合などを実施。 ・ SoN(State of Nation:IPHE 施政方針)の策定、米国、カナダ、ドイツ、ノルウェーなどの提案による個別プロジェクト(Global IPHE Project)を実施。
<p>第4期目(2009～2011):ドイツ</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ カナダで停滞したIPHEを立て直し。ドイツNOWが主導。 ・ SCとILCを統合して、1つの委員会とすることを提案。 ・ IPHEの名称を変更。 ・ 2009～2010年に、一連のワークショップを行う予定。 <ul style="list-style-type: none"> - インフラワークショップ(2010年2月) - デモンストレーションワークショップ(2010年9月) - 定置FCワークショップ

表 3. IPHE の最近の動向

<ul style="list-style-type: none"> ・ IEA HIA と IPHE 間で MoU 締結。 一定の制約の元、IPHE メンバーが IEA HIA のワークショップ、ExCo に参加できる。現在、以下の IEA HIA のタスクを対象にコラボレーションが実施中/検討中。 <table data-bbox="335 1579 1173 1724"> <tr> <td>Task 22(水素貯蔵)</td> <td>2008年にMoU締結。実施中</td> </tr> <tr> <td>Task 18(水素統合システムの評価)</td> <td>2009年にMoU締結。</td> </tr> <tr> <td>Task 19(水素安全に関する国際協力)</td> <td>検討中</td> </tr> </table> ・ 新規に南アフリカがメンバーシップを認められる ・ 進行中の国際連携プロジェクト:IPHE スチューデントコンペティション 高校生を対象にした教育コンペティション。日本、米国、ドイツ、アイスランド、ラトビアが参加。日本はNEDO/JHFCの教育活動の一環として実施。3月にJHFCで募集し、秋田工業高校を採択。2010年5月のWHECで表彰。 ・ IPHE アワード(2年毎に開催) 	Task 22(水素貯蔵)	2008年にMoU締結。実施中	Task 18(水素統合システムの評価)	2009年にMoU締結。	Task 19(水素安全に関する国際協力)	検討中
Task 22(水素貯蔵)	2008年にMoU締結。実施中					
Task 18(水素統合システムの評価)	2009年にMoU締結。					
Task 19(水素安全に関する国際協力)	検討中					

表 4. IPHE インフラワークショップ報告

(1) ワークショップの概要

日時： 2010年2月25～26日(26日は午前中のみ)
場所： カリフォルニア州サクラメント
参加者： 約100名
日本からの参加者：エンジニアリング振興協会、株式会社テクノバ

(2) ワークショップの概要

① 2020年へのパスウェイ：主要IPHEメンバー国からの報告

- ・ 米国：DOE(John Garbak)
- ・ 米国：CaFCP(Catherine Dunwoody)
- ・ 欧州連合(FCH JU)：Total(Philippe Mulard)
- ・ ドイツ：Total(Philippe Mulard)
- ・ 日本：エンジニアリング振興協会(戸室仁一)
- ・ 韓国：現代自動車(B. K. Ahn)

② 水素ステーションビジネスケース

- ・ ビジネスケースの紹介：Marc Melaina(National Renewable Energy Laboratory)
- ・ オンライン・フォーカスグループの紹介：Chris White(CaFCP)
- ・ 分科会に分かれてディスカッション(アイディアジェネレーション)

④ 総括



左から 戸室氏、Mulard氏、Garbak氏、Ahn氏、Dunwoody氏

(3) 所感

- ・ 本ワークショップに参加しているのは米国、ドイツ、日本、韓国、カナダのみである。参加者には、DOE やカリフォルニア州関係者などの政策立案者、ステーション関連企業(Air Products、Linde、Air Liquide)、自動車メーカー(GM、Daimler、Toyota、Honda、Nissan)、石油会社(Shell、Chevron)が一通り参加していたが、これは前日にCaFCPの運営チーム会合があったため、そのまま参加した人が多かったためである。
- ・ 実際に全参加者が分科会でのディスカッションに参加するという「ワークショップ」形式であったが、ディスカッションのテーマは「カリフォルニアで2012年までにいかにして40カ所のステーションを整備すべきか」というものであった。

③ IPHE、AFCIA メンバー国やその主要関連研究機関の政策・技術開発動向の調査・検討

- ・IPHE、AFCIA における情報をもとに、政策情報をとりまとめ、関係者に提供した(米国、カナダ、ドイツ、ノルウェー、欧州委員会、など)。
- ・DOE の水素プログラムメリットレビューの情報を入手・分析し、関係者に提供した。
- ・欧州燃料電池水素ジョイントアンダーテイキング総会に参加し、その情報を入手・分析し、関係者に提供した。

4. まとめ及び課題

IEAとIPHEはコラボレーションの動きもあり、わが国の水素燃料電池政策への影響を見極めるために、今後もその動きに注意が必要である。

また、日本の政策的取り組みや研究開発は高く評価されており、これらの組織を通じて情報を継続的に発信することで、国際的なリーダーシップを発揮することが重要である。

5. 実用化・事業化見通し

調査(フィージビリティ調査の一環)であるため、実用化をめざした技術開発は行っていないが、調査による結果の情報提供を通じて、他の研究開発の実用化を支援できると考えられる。

●全期間成果サマリ(実施期間 :平成20年度～平成21年度)

水素経済社会の実現に向けて国際協同研究開発を目的とするIEA/HIA(国際エネルギー機関/水素実施協定)に積極的に参加した。各作業部会にて、収集・交換した水素に関する技術開発動向・情報を国内に展開し、共有化を図った。

●背景

・OECD(経済開発機構)による国際エネルギー計画
・世界のエネルギー需給構造の改善が必要



OECDの傘下に代替エネルギー源の開発を目的にIEA(国際エネルギー機関)が設立
・IEAの中に水素に関する協同研究開発を目的にHIA(水素実施協定)が1977年に設立

●目的

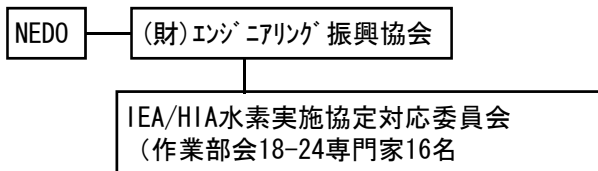
- (1) 水素経済社会の実現に向けて国際的協同研究開発を実施
- (2) 安全・環境を配慮した世界共通の水素技術関連情報の共有
- (3) 総合的な水素研究開発と分析活動の支援

●研究の概要と目標

概要: 水素に関する国際技術開発動向と分析活動動向の把握を行い、情報を関係者に発信する

実施項目	目標
A	国際技術開発動向の把握
B	各Annex(作業部会)の分析活動動向の把握
C	得られた情報の展開・普及及び共有化活動

●実施体制及び分担等



●全期間実施内容／研究成果

No.	研究開発項目	研究成果内容
18	水素統合システムの評価	●サブタスクB「実証プロジェクトの評価」は水素実証プロジェクトを既存の評価ソフトを利用してエネルギー効率、経済性等システム評価を行う。第2期(2007-2009)では水素ステーションを中心に新たに10システムの評価を実施した。2010より新たに「水素供給コミュニティ」が発足予定。
19	水素安全	●サブタスクA: リスク管理手法、B: 水素安全に関するテスト。C: 情報管理。水素安全に関する各国の安全実験が紹介・データベース化。日本からはJARIのHY-SEFを紹介。
26	水の光分解水素製造	●光電気化学的水電解用に効率と安定性に優れた光電極・光触媒材料の開発に向けてR&D。
21	バイオ水素製造(幹事:産総研/日本)	●バイオマスや太陽光等の再生可能エネルギーを原料にして発酵や光合成反応にて水素製造する。アジアにおけるこの分野での研究開発が期待される
22	水素貯蔵材料	●IPHE(水素経済の国際パートナーシップ)との合同がIPHE/DOEより提案され、双方合意。2008.3月カナダ及び2008.10月イタリアにて合同会議。
23	定置式小型改質器	●2006.6月のキックオフ会議にてサブタスク3(市場研究)のリーダーは日本(東京ガス)に選ばれた。
24	風力発電-水素	●サブタスクA: 風車、水電解装置のレビュー B: システムのインテグレーション、C: 市場研究、横浜国大から専門家登録。
28	大規模水素インフラ	●2009.11月のEx-Co会議にて新規タスクとして、承認された。

●今後の課題

- (1) 水素経済社会実現に向けてIEA/HIAへの積極的参加
 - 新規Annex 28(大規模水素インフラ)への参加
- (2) IEA/HIA国際会議にて得た情報の国内への展開と普及
 - 公開されたデータベース(Website)の利用
 - IEA/HIA国際協同研究開発の活動報告会の実施

●実用化の見通し及び特許等: なし

●研究成果まとめ

実施項目	自己評価
A	◎
B	○
C	○

1. 事業の概要

本事業は、「水素製造・輸送・貯蔵システム等技術開発」を対象として IEA/HIA(国際エネルギー機関/水素実施協定)のビジョンである「経済のあらゆる分野の要となるクリーンで持続可能なエネルギー源による水素の未来」に向けて下記のテーマを目標に掲げており、メンバーである我が国も積極的に参加して総合的な水素に関する技術開発動向の把握と分析活動動向の把握を行い、情報を関係者に共有する。

【IEA/HIA 水素実施協定専門作業部会と内容】

Annex(作業部会)	内容	日本の専門家
Annex 18	水素統合システムの評価	産総研(2名)
Annex 19	水素安全	日本自動車研究所(JARI) 石油産業活性化センター(PEC) (2名)
Annex 26(旧 20)	水の光分解による水素製造	産総研(2名)
Annex 21	バイオ水素製造	産総研他(2名)
Annex 22	基礎的・工学的な水素貯蔵材料開発	産総研他(4名)
Annex 23	水素供給用の小規模改質器	東京ガス他(2名)
Annex 24	風力エネルギーと水素の統合	横浜国大(1名)

2. 事業目標

1) 国際技術開発動向の把握

- ・ 日本からの専門家を派遣し、総合的な水素研究開発・分析活動の情報交換を行う。又、入手した水素関連情報を展開し、NEDO の推進する水素関連事業などに資する。
- ・ 各作業部会に派遣した日本の専門家を通して各作業部会で実施している実用化前の共同研究開発動向を把握する。分野としては、製造・貯蔵・統合システムなどがある。

製造: Annex 20(水の光分解による水素製造)、Annex 21(バイオ水素製造)、Annex 23(小規模改質器)

貯蔵: Annex 22(水素貯蔵材料開発)、Annex 24(風力エネルギーと水素の統合)

統合システム: Annex 18(水素統合システムの評価)、Annex 19(水素安全)

2) 分析活動動向の把握

IEA/HIA水素実施協定では独立した分析活動を行っており、既存のモデルを使って、参加国が実施する実証事業の成果と学習点を分析する。我が国も派遣する専門家が各Annex(作業部会)にて分担を持って分析活動を行なう。

3) 情報の展開・普及及び共有化活動

各作業部会で把握した技術開発動向及び分析活動動向ならびにIEA/HIA水素実施協定における各Annex（作業部会）のワークショップ（国際会議）や各Annex 毎に設けられたウェブサイトやIEA/HIA水素実施協定が発行する年次報告書やNews Letter等から得られた水素関連情報の展開・普及及び共有化を図る。具体的には下記が挙げられる；

- ・ エンジニアリング振興協会での成果発表会：年1回の成果発表会にてIEA/HIA水素実施協定における国際技術開発状況の情報を展開する。
- ・ 関連する団体・企業への情報展開：各Annexの技術開発項目に関連する団体・企業などへ技術開発状況の情報を展開する。（例：Annex 23「小型定置式改質器」⇒日本の「改質器」メーカー・団体などに情報の展開）
- ・ 出版物の展開・普及：IEA/HIA水素実施協定にて公開しているAnnual Report（年次報告書）やIEA/HIA News Letterなどを適宜、関連業界・団体へ情報を展開・普及する。

3. 事業の成果概要

1) IEA HIA(水素実施協定)専門会議へ専門家を派遣し、水素に関する国際的技術開発動向の把握と情報の共有化と展開を図る：

2) 分析活動動向の把握

IEA/HIA 水素実施協定では独立した分析活動を行っており、既存のモデルを使って、参加国が実施する実証事業の成果と学習点を分析する。

①Annex-18（水素実証試験の評価）：

- ・ 本 Annex は「水素システム社会への融合に関する情報を提供する」という全体目標の下に二つの Subtask より構成されてきたが、2006年11月に3年間の延長が承認され、2007年1月より2nd Phase に入る（2009年12月まで）。
- ・ 2008年は4月にアテネ、9月にコペンハーゲンにて Workshop 会議を実施。
- ・ 2nd Phase では下記三つの Subtask となった。
Subtask A: 情報データベースの構築
Subtask B: 実証プロジェクトの評価
Subtask C: 統合と研修（技術的側面のみならず社会的・経済的側面を考慮に入れて水素システム導入の障壁となっている原因を抽出し、その対策を検討する。）
- ・ 2009年10月ハワイにて国際会議：Annex 18 は2009年度にて終了予定。Final Report 概要を審議した。次期 Annex は「Distributed and Remote Energy Systems using H₂」（分散型水素システム）にて立上げ、OA（幹事）はトルコの UNIDO が予定。2010.5月のエッセン IEA/HIA Ex-Co 会議に Proposal を提出後、発足予定。

②Annex-19（水素安全）

以下三つの Subtask に分けて各 Subtask リーダの下で検討・議論されている。

Subtask A: Risk Management（危機管理）：A1 既存のリスクアセスメント手法の調査、
A2 水素システムと従来の炭化水素系燃料設備とのリスクアセスメント比較、A3 確立論的リスク評価

Subtask B: Safety Testing (安全試験): B1 既存の実験データの調査、B2 現在実施中の実験プログラムの調査、B3 リスクマネジメントの観点での既存データの十分性の調査及び不足項目の抽出

Subtask C: Information Dissemination (ステークホルダー向けの情報整理とその提供)

- 2008年3月カナダ、同8年9月オーストリア及び2009年4月サンフランシスコ、同年9月に仏・コルシカにて国際会議を実施。Subtask A では日本から規制見直し様に実施したリスク評価も含めて評価事例の調査結果を整理(PEG/菊川氏)。又 JARI/HySEF における水素安全に関するデータや評価技術レベルについてのデータなどについて発表・報告した

③Annex 26 (旧 20)(水の光分解による水素製造)

- 2008.10.18 ハワイにて Annex26 のキックオフ会議、2009年4月サンフランシスコにてワークショップ会議が開催された。
- 旧 20 の水の光分解による水素製造の為の材料開発として半導体材料分野を各担当が分担して探索が進められている。
- 米国 DOE ではいくつかの機関にて鉄系酸化物半導体、酸化タングステン系半導体、非酸化物半導体、シリコン系半導体などを担当し探索中で今後データベース化予定。
- EU ではタンデム型光電極の水素製造、半導体光電極のナノ構造制御する水分解水素製造の2つのプロジェクトが進められている。
- 日本(産総研)の太陽光水素製造の位置づけについて紹介し、その後光電極及び光触媒を紹介。光電極については主に Fe_2WO_6 について、その性能向上の最適化、バンド構造の解析、ガス発生測定や長期安定性について紹介した。

④Annex-21 (光生物学的水素製造):

- 産業技術総合研究所/三宅氏が OA(幹事)となりすすめられ、2008年8月にスペイン・マジョルカ島、2009年2月にスウェーデン・ウマア、同年9月にフィンランド、2010年3月にイタリアにて国際会議が実施された。
- 本 Annex 21 は下記四つの Subtask に分けられる。
Subtask A: 光合成微生物(藻類や光合成細菌)や嫌気性細菌のバイオマス水素製造
Subtask B: 光合成微生物と光エネルギーを用いた水やバイオマスからの水素製造システムの高効率化技術
Subtask C: 微生物が有する酵素やタンパク質を利活用した生体模倣技術・分子ハンドリング技術による光水素生産デバイス・燃料電池システムの構築
Subtask D: 当該技術のフィージビリティスタディなどの可能性評価、社会生活・社会システムへの影響評価、生活の質の確保に関する評価など。
- バイオマスの利用技術に関しては中国、台湾の研究が活発化しているが、プロジェクトでは韓国、日本が優位に立っている。北欧では大型基礎研究プロジェクトが数件進行中であり、高度な基礎研究を行える環境を維持している。上記国際会議に各国のバイオ水素製造の研究の現状について意見交換が成された。
- 2008.11月の IEA/HIA Ex-Co 会議にて 2009年から第2期として2年の延長が承認さ

れ、2010.8月にAnnex 21 OA(三宅氏)→米国に交替予定。次回会議は2010.9頃

⑤Annex 22(固相及び液相水素貯蔵材料の開発):

- 2006年6月Ex-Co総会にてAnnex 17から22へ継続が承認され、2007年1月から3年間(2009.12.31まで)の継続。2010.1月よりAnnex22第2期(2年間)移行予定。
- Annex 22で設定されている目標は以下の通り。
 - A) 国際的な水素貯蔵目標に合致する可逆的 or 再生可能水素貯蔵媒体を開発する。
 - B) 目標Aに合致する可能性ある水素吸蔵媒体の基礎的及び工学的理解を深める。
 - C) 定置用途向けの水素貯蔵材料及び貯蔵システムを開発する。
- IEA/HIAとIPHEとの協同がMOU(覚書)により実現され、2008.3月のカナダWorkshop会議よりIPHEからの参加(ロシアを含む数名)があった。
- 2009.4月韓国済州島会議、同10月パリ会議が実施され、日本より専門家出席。
- 第2期からはサブタスクが増える見込みで「水素貯蔵技術のエンジニアリング及び応用セッション」が立上げ予定で日本から更に1名(日本重化学)の専門家を増員予定。

⑥Annex-23(オンサイト水素供給用小規模改質器):

- 2006年6月Annex 23キックオフ会議(ブラッセル)Subtask1/標準化とモジュール化、Subtask2/持続可能性と再生可能資源、Subtask3/市場調査から構成される活動行うことで合意。
- OAはノルウェーのSINTEF、Subtask1,2,3のリーダーは各1,2をノルウェー、3を日本(東京ガス/安田氏、三菱化工機/小淵氏)が務めることで合意した。
- 2008年4月の東京会議、同年11月のパリ会議、2009年10月のイスタンブール会議(2009.5月のオスロ会議は豚インフルエンザによる海外渡航自粛令にて不参加)ではSubtask1では100/500Nm³級改質器の仕様比較作業を、ST2では小規模CCSについてCO₂削減の量的寄与について審議、ST3では日本のシナリオ研究から抽出したパラメータリストとステーション建設に関わる規制・基準について紹介した。

⑦Annex-24(風力発電-水素製造):

- OA(幹事)国はスペインで出席者は6カ国合計17名。各国の風力発電の現状、風力-水素製造に向けた研究など報告された。
- SubtaskはA) State of Art(現状の機器設備-風車、水電解装置、中間機器のレビューと水素製造能力・市場研究など)、B) Needed improvement & system integration C) Business concept developmentの三つに分けられる。
- 2008.4月にアテネ(Annex 18と併催)及び同年10月スイスでは水電解メーカーIHT社のホストによる工場視察を兼ねて会議開催され(日本から横浜国大/太田氏出席)風力から水電解による水素製造の技術課題が議論された。
- 2009.4月米国デンバー(NREL)会議ではNRELの実証(風力発電+水電解水素製造)の施設を視察した。又、同年10月のドイツOldenburg会議で、燃料電池サイトを視察。

⑧Annex 28(仮称)新規立上げ予定(大規模水素インフラと大容量水素貯蔵)

- 2009.2月アムステルダムにて定義付け会議が開催され、日本からENAA出席。(日本の水素インフラの現況-JHFC2を公表・報告

- ・ 本作業部会の展望は 2020-2025 年の水素インフラを焦点とし、大量貯蔵及び流通を含む最も実用的・経済的水素インフラを探索するものとして捉える。(OA オランダ)
- ・ 2009 年 11 月の IEA/HIA Ex-Co 会議 (セベリア)にて新規立上げの承認を受けた。(日本からの参加するとの意向を表明した。)キックオフ会議は 2010.5 月エッセン予定

3) 情報の展開・普及及び共有化活動

① IEA ExCo 会議への出席

- ・ 2008 年 6 月にブリスベンにて第 58 回、2008 年 11 月にギリシャ・アテネにて第 59 回、2009 年 11 月スペイン・セベリアにて第 61 回の Ex-Co 総会が実施され、日本から NEDO, ENAA+OA(Annex 21=産総研)が出席した。(第 60 回の 2009.5 月サンフランシスコ Ex-Co 会議は豚インフルエンザによる海外渡航自粛の為、不参加)
- ・ 日本からは我国の燃料電池、水素技術取組みの現状等、JHFC 水素ステーション状況等を報告。又 ExCo 総会出席の機会に、各国メンバーとの情報交換を行い水素エネルギー利用に関する各国の研究開発動向の把握に努めた。

② 国際会議出席による情報収集・交換などの実施

【WHEC 17(第 17 回世界水素エネルギー会議)】(2008 年 6 月豪州・ブリスベン)

- ・ 約 1000 名参加(日本から約 100 名)各国から水素技術開発に関する講演発表が 300 件、。他に約 250 件のポスター発表あった。各国の報告の項目骨子以下の通り。
- ・ 米国:水素社会への政策、水素貯蔵技術、自動車用燃料電池システム等
- ・ EU:課題=エネルギーセキュリティ、大気汚染、温室ガス低減、産業競争力の確保等。
- ・ 日本:水素ステーション、燃料電池、技術開発ロードマップ等

【ICH3 第 3 回国際水素安全会議】(2009 年 9 月フランス・コルシカ)出席

- ・ 約 200 名参加(日本から 5 名)IEA/HIA Annex 19 (水素安全)と併催。
- ・ 日本から青山学院大/山田氏、JARI/富岡氏、ENAA/宮下がプレゼンを行った。
- ・ ENAA/宮下から「Residential Fuel Cell Certification and Insurance in Japan」(日本における家庭用燃料電池の認証及び保険について)を発表した。

【特記事項】:IEA/HIA水素実施協定-各Annex活動報告会を実施

- ・ IEA/HIA水素実施協定の各Annexの専門家より平成20年度～21年度における活動報告会を平成22年2月9日(火)にNEDO日比谷オフィス国際ビル4階会議室にて実施。
- ・ 参加者は産学官における水素関連の研究開発・実証試験などに携わる研究者・技術者を対象に約40数名が参加され、専門家による報告に質疑応答が成された。
- ・ 今回初めての試みとして、広くオープンに声を掛けて、IEA/HIA水素実施協定における国際技術開発動向について、得られた情報を展開・発信したが、好評であったので、今後も継続して報告会を実施したい。

4. まとめ及び課題

1) まとめ

各国で水素エネルギー導入に向けての長期ロードマップが相次いで発表されたことを受けて、研究者、事業者の間でも水素技術、水素プロジェクトへの参加が急速に増加しており、この動きを受けて、IEAの水素実施協定活動も活発になってきている。

Annex (作業部会)19「水素安全」は、我国を含む12カ国の参加により水素安全に関する「リスク管理手法」「安全検証のためのテスト方法」など広範な内容を含む国際協力活動に取り組むことになった。「水素安全」の分野では、我国はWE-NET事業以来、種々の爆発実験など様々な分野で研究開発を進めてきた経緯があり、この分野での国際協力への貢献が大いに期待されている。又 Annex 21(バイオ水素製造)のOA (Operating Agent =作業幹事)を努める我国(産総研)は、積極的なリーダ活動を展開し、来る水素社会の実現に向けた研究開発においてプレゼンスを高めることに意義があった。又、Annex 23 (小規模改質器)においては日本はサブタスク3(市場研究)のリーダを務め、日欧米の「改質器-水素」のコスト調査など市場研究に貢献し、評価を得た。

特記事項として「IEA/HIA 水素実施 IEA/HIA 水素実施協定-各 Annex 活動報告会」を2010年2月9日に実施し、産学官における水素関連の研究開発・実証試験などに携わる研究者・技術者を対象に約40数名が参加し、専門家による報告に質疑応答が成された。今回初めての試みとして、広くオープンに声を掛けて、IEA/HIA 水素実施協定における国際技術開発動向について、得られた情報を展開・発信したが、好評であったので、今後も継続して報告会を実施したい

2) 課題

① 水素経済社会の実現に向けた国際技術開発の積極的参加

- ・ 新規 Annex 28(大規模水素インフラ&パイプライン及び大量貯蔵)への参加

② IEA/HIA 国際会議にて得た共有の水素関連研究開発 情報の国内への展開と普及

- ・ 公開された研究開発情報をデータベース(Website)の利用
- ・ 国内水素関連会議にてIEA/HIA 水素実施協定における国際協同研究開発紹介
- ・ IEA/HIA 水素実施協定国際協同研究開発の活動を通じた技術開発情報の発信

5. 実用化・事業化見通し

IEA/HIA 水素実施協定における国際技術開発は現状 R&D (研究開発)と未来の水素社会に向けた情報の共有であり、実用化・事業化の見通しはまだ立っていない。

以上

(Ⅲ-3) 可視光応答性半導体を用いた光触媒および多孔質光電極による水分解水素製造の研究開発

委託先: 産業技術総合研究所

●進捗成果サマリ(平成20年度～平成22年度6月末)

- ・WO₃光触媒の量子収率をセシウム表面処理で既報の48倍に向上できた。太陽エネルギー変換効率(0.3%)は陸上植物並で、人工光合成実現可能レベルに達した。
- ・BiVO₄光電極の光電流を炭酸塩電解液を利用することで従来の電解液より6倍向上できた。高速自動半導体探索システムを活用し、新規半導体の特許を5件出願した。
- ・光触媒-電解ハイブリッドシステムの小型実証試験を行った。太陽電池と水電解を単に組み合わせたシステムより将来低コスト水素製造が可能、という結論を得た。

●背景/研究内容・目的

・可視光応答性半導体を用いた光触媒及び多孔質光電極による水分解水素製造の研究開発に関して、太陽光による水分解水素製造の実用化のための基礎要素技術を開発するとともに、理論効率、経済性・将来性の試算に必要な実験データを収集する。

・太陽電池と水電解を単に組み合わせたシステムの水素製造コストよりも大きく下回る新しい低コスト水素製造システムの実現可能性を検討する。

●研究目標

実施項目	目標
①多孔質半導体光電極の高性能化	既存半導体光電極の改良でWO ₃ 光電極の性能を超える。
②光触媒-電解ハイブリッドシステムによる水素製造	レドックス媒体を用いた効率的な酸素発生用光触媒の高性能化により太陽エネルギー変換効率の最高値を目指す。
③新規可視光応答性半導体探索	高速自動半導体探索システムを用いてできるだけ多くの可視光応答性の新規半導体を探索する。
④理論効率や将来性の試算	太陽電池と水電解を単に組み合わせたシステムより低コスト水素製造できるか検証する。

●実施体制及び分担等

NEDO — 産総研 (全項目)

●これまでの実施内容/研究成果

- ①BiVO₄光電極の光電流を炭酸塩電解液を利用することで従来の電解液より6倍向上できた。性能向上の反応機構として、中間体の炭酸ラジカルから半導体伝導帯への電子注入の可能性が推察され、量子収率が100%を超える(最大133%)可能性があり、理論限界効率の増大につながる成果である。450nm付近ではBiVO₄光電極の量子収率はWO₃光電極を大幅に上回った。
- ②光触媒-電解ハイブリッドシステムにおけるFe³⁺還元用光触媒の研究において、飛躍的に高性能で安定な光触媒(Cs等アルカリ表面処理WO₃)を開発した(特許出願済み)。この触媒を用いるとFe³⁺をすみやかにFe²⁺へ100%変換することで太陽エネルギーを貯蔵でき、小さな電解電圧(<0.8V)で水素を製造できるという小型実証試験も行った。その量子収率(可視光で19%)はこれまで論文報告値(0.4%)の48倍、太陽エネルギー変換効率(0.3%)はこれまで論文報告値で最も高い。この太陽エネルギー変換効率はバイオマスエタノール原料の高収量作物として注目されているスイッチグラスの値(0.2%)よりも高い。しかもバイオマスエタノール製造に必要な後工程(収穫や粉碎、糖化、発酵等)が不要である。つまり、バイオマスエネルギーよりも高効率且つ2次利用しやすい変換貯蔵形態を実現できたことで、本光触媒反応は自然のバイオマスを超えたことになる。まさに人工光合成システムを実現できるレベルに達したと言える。
- ③ロボットを用いた高速自動半導体合成・探索システムを活用し、Fe-Ti-X系(X=Sr,Ba,Ta,In,Sm)やFe-Zr-X系(X=Sr,Si,Al,Zn,Ta,In)など新規の可視光応答性半導体組成43種を見出し、特許5件出願した。
- ④光触媒-電解ハイブリッドシステムにおいて、太陽電池と水電解を単に組み合わせたシステムより低コスト水素製造が可能、という結果を得た。効率3%の光触媒プールを仮定し、電解ハイブリッドシステムにおける水素製造コストは、ハイブリッドしない場合に比べて約7割に低減できることが試算された。

●今後の課題

／スケジュール(H22年度まで)

実験としては効率の向上を更に目指すとともに、コスト試算の設定条件を幅広くし、資産精度を向上させることで将来性・実現可能性を明確にする。

●実用化の見通し

実用化のためには、効率を現状より6～10倍に向上する必要があるが、原理的には可能であることがわかった。効率を3倍の1%にできれば世界中で研究ブームが起こり、日本はその先頭に立つことができる。

●研究成果まとめ

実施項目	成果内容	自己評価
①	従来法より効率は超えてないが量子収率では450nmで最高値	△
②	粉末系で最も高く、陸上植物並みの効率を達成	◎
③	新規組成で5件の特許出願	○
④	太陽電池-水電解法より低コストの試算	○

特許出願	論文発表	外部発表	受賞等
6	4	23	0

可視光応答性半導体を用いた光触媒および多孔質光電極による 水分解水素製造の研究開発

独立行政法人 産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門 佐山 和弘

1. 事業概要

太陽エネルギー利用の数少ない選択肢の一つとして、水を分解して水素と酸素を製造する「太陽光水素製造技術」は持続可能な水素社会実現のための理想的な技術である。本研究開発事業の目的としては、可視光応答性半導体を用いた光触媒及び多孔質光電極による水分解水素製造の研究開発に関して、太陽光による水分解水素製造の実用化のための基礎要素技術を開発するとともに、正確なコスト計算に必要な実験データを収集することである。太陽電池と水電解を単に組み合わせたシステムや化石資源の接触改質による水素製造システムの水素製造コストよりも大きく下回る新しい低コスト水素製造システムの実現可能性を検討する。具体的には、多孔質半導体光電極の構造制御による高性能化、レドックス媒体を用いた効率的な光触媒—電解ハイブリッドシステムによる水素製造、高速自動半導体探索システムと計算化学を用いた新規可視光応答性半導体探索、理論効率、経済性・将来性の試算などの研究を進めて、上記事業目的を達成する。

2. 事業目標

(1) 多孔質半導体光電極の構造制御による高性能化：

既存半導体光電極の改良で WO_3 光電極の性能を超える。

(2) 高速自動半導体探索システムを用いた新規可視光応答性半導体探索：

レドックス媒体を用いた効率的な酸素発生用光触媒の高性能化により太陽エネルギー変換効率の最高値を目指す。

(3) レドックス媒体を用いた効率的な光触媒—電解ハイブリッドシステムによる水素製造：

高速自動半導体探索システムを用いてできるだけ多くの可視光応答性の新規半導体を探索する。

(4) 理論効率や将来性の試算：

太陽電池と水電解を単に組み合わせたシステムより低コスト水素製造できるか検証する。

3. 事業成果

(1) 多孔質半導体光電極の構造制御による高性能化

本研究では、既存の半導体を用いた多孔質半導体光電極についてその高性能化を行い、従来の WO_3 光電極の性能を上回る水分解効率を達成できるかどうか検討した。いくつかの半導体を検討した中では WO_3 よりも長波長まで吸収を示し、且つ比較的量子収率が高い $BiVO_4$ 光電極の高性能化を中心に研究した。この研究の過程で、炭酸塩電解液を利用することにより光電流値を従来の電解液に比べ著しく向上する効果を見出した。この反応機構を推察すると、量子収率が将来 100% を超える可能性があり、その興味深い現象を詳しく調べた。

図 1 に代表例として K_2SO_4 と $NaHCO_3$ 電解液での電流-電圧 (I-V) 特性を示す。 Na_2SO_4 に比べて $NaHCO_3$ や $KHCO_3$ 中の光電流が非常に高い。1.23V (RHE) と 1.9V で 1.7 と 2.6 mA/cm² であった。 Na_2SO_4 は緩衝液ではないので、光電流を過小評価する可能性がある。リン酸や硼酸は炭酸塩と同じ緩衝液であるが、リン酸や硼酸では光電流は低かった。つまり、炭酸塩の電流向上効果は緩衝効果と

は無関係と言える。Na₂SO₄ は高濃度でも性能はあまり変わらなかったが、炭酸塩では飽和溶液が最も良かった。似たような pH 領域で比較しても炭酸塩では効率が大きく向上しているので、光電流向上は pH の効果ではない。炭酸塩としては CO₂ を吹き込んで pH を低くした方が光電流が大きかった。KHCO₃ 以外はどれも Na 塩で統一比較し、炭酸塩では Na と K どちらも効果があるので、カチオンの効果でもない。以上の結果より、光電流の向上は炭酸アニオン、特に HCO₃⁻ イオンが直接影響していることが明確に言える。吸収および IPCE (見かけの量子収率) スペクトルを比較すると、スペクトル端はどちらも 520nm で単斜晶 BiVO₄ のバンドギャップ (2.4eV) と一致した。IPCE は電圧とともに向上し、最高で 420nm で 45% になった。この値は、BiVO₄ 光電極の報告例の中で最高値であり、可視光応答性半導体光電極の中で、WO₃ に次いで 2 番目に大きかった。また、440nm 付近では WO₃ の値を超え、酸化物半導体電極では最も高い量子収率になることがわかった。

次に、炭酸イオンの著しい効果について議論する。HCO₃⁻ イオンの著しい効果としては、UV 照射下での TiO₂ 光電極酸素発生において、二段階電流-電圧曲線および飽和光電流の向上が観測されている。さらに UV 照射下での TiO₂、Ta₂O₅、ZrO₂ などの光触媒による水の完全分解でも炭酸塩の活性向上効果が観測されている。ZrO₂ 光触媒上では Na₂CO₃ でも効果があるが、NaHCO₃ でより効果があった。光触媒上では助触媒の逆反応抑制とパーオキシカーボネート経由の酸素発生促進の 2 つの効果が考えられている。今回の BiVO₄ 電極での HCO₃⁻ イオンの著しい酸素発生促進効果では、まず 2 つの場合分け (HCO₃⁻ イオンと半導体との間に電子移動がある場合と無い場合) が考えられる。電子移動が無い機構の場合、酸素の吸着を抑制している可能性がある。電子移動が無い場合では、表面に吸着した HCO₃⁻ イオンが立体障害的に酸素の BiVO₄ 上の吸着を防ぎ、逆反応 (BiVO₄ 上の電子による酸素の還元) を妨げる機構が考えられる。しかし、暗時の BiVO₄ 電極上での酸素の電気化学的還元によるカソード電流を測定すると、NaHCO₃ 中ではリン酸や硫酸水溶液中よりも酸素還元電流が小さくなるのではなくむしろ大きくなり、HCO₃⁻ の存在は酸素還元を抑制しているという説明はできないことが明確に言える。

もう一方の説明は、電子移動がある機構の場合、つまり、炭酸ラジカルやパーオキシカーボネート経由の酸素発生促進の機構である。TiO₂ 光電極上では HCO₃⁻ イオン存在下で 2 段階の電流-電圧曲線の特異の形状から、炭酸ラジカルの生成とそのラジカルから FTO 近傍の TiO₂ の CB または FTO への電子注入の反応機構が推察された。2 段階目の光電流向上は 0.8V (NHE) 以上で観測された。一方、BiVO₄ 電極の場合は電流-電圧曲線は 2 段階ではなく、一般的な形状に見える。BiVO₄ のオンセット電位 (Voc) は TiO₂ より約 0.5V 正なのでその CB も正に大きいと推察される。そのため、炭酸ラジカルからの電子注入は BiVO₄ の Voc 付近の電位から既に起こっているため、全電位領域で他の電解液よりも光電流が大きかったと考えれば、このメカニズムとの整合性はある。炭酸イオン濃度が飽和まで高いほど光電流が高いこともこのメカニズムを支持している。この反応機構が正しいければ量子収率は最高で 133% まで大きくなる可能性があり、学術的にも実用的にも非常に興味深い現象である。将来性試算にも影響があるので、現在詳しく検討している。

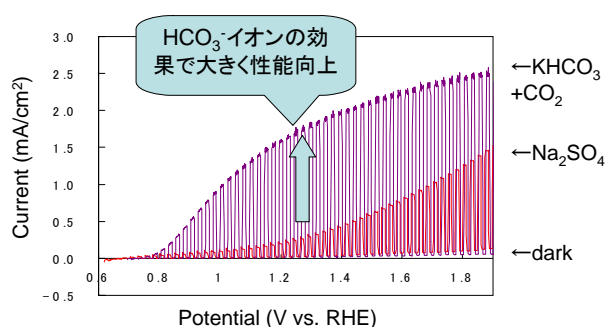


図 1 : BiVO₄ 電極の電流電圧特性
ライトチョッパーで断続光照射。
(AM-1.5,1Sun)

(2) 高速自動半導体探索システムを用いた新規可視光応答性半導体探索

複数の元素で構成される半導体はドーパ化合物や定比複合化合物、固溶体、結晶系などを考慮すると数万種類以上になる。これまでの新規可視光応答型半導体の探索は手作業で行われており、迅速に進んでいるとは言えない。効率よく探索を行うためには、経験とデータの蓄積に基づいた従来型の手法だけでなく、探索の高速自動化技術の開発も同時に必要である。そこで、汎用性の高い半導体膜ライブラリー合成手法としてMOD法を用いた高速自動合成探索システムを利用して様々な半導体の電荷分離効率の高速探索と高速評価を行った。昨年度までに11000個以上のサンプル評価を行った。その結果酸化鉄三元系、すなわちFe-Ti-X(X=Sr, Ba, Ta, In, Sm)系(図2)やFe-Zr-X(X=Sr, Si, Al, Zn, Ta, In, Sn, B, Y)系における特殊な組成で可視光応答性が向上することを見いだした。これ以外の三元系においても特異的に光電流が向上する組成を43種類見いだした。この成果をまとめて特許を5報出願した。3元系以上の複合酸化物のこのようなピンポイントに近い特異的な組成を手動による探索で見いだすのは困難であり、本自動半導体合成装置の有用性を示す例の一つである。鉄系の複合酸化物の開発は欧米で激しい競争が行われている。実施例の明確な材料特許戦略を推進する上でこのような高速自動探索装置の利用は重要である。

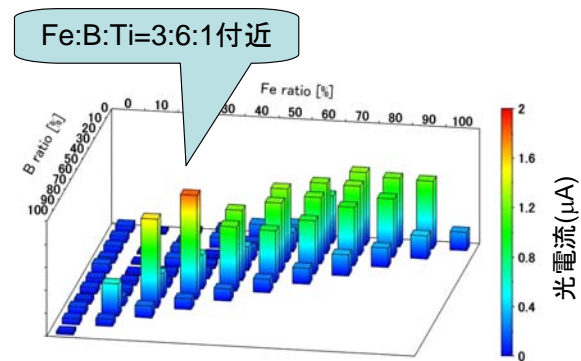


図2 : Fe-Ti-B系の光電流測定結果

(3) レドックス媒体を用いた効率的な光触媒—電解ハイブリッドシステムによる水素製造

太陽電池を用いた電気分解による水素製造法は、非常に高い効率で高純度水素が得られるという長所を持っているが、酸素生成のための大きな過電圧により、電気分解するためには1.6~2.0Vの外部バイアスが必要となり、非常に高コストである太陽電池を少なくとも3~4個以上直列した電圧が必要になってしまうという課題がある。このことから、大きく低コスト化できる技術の開発が望まれている。一方、光触媒による直接水分解法は、太陽電池と比べ非常に低コストかつシンプルであり、撒くだけで大面積化できるという魅力的な長所を持っている反面、反応の難易度が非常に高いために、現状の反応効率はまだまだ低い。そのため、大幅な効率向上が望まれている。このように、これら2つの技術は、それぞれの課題が克服できればもちろん理想的な水素製造技術となる可能性を秘めているが、どちらも解決しなければならない深刻な課題がある。そのため、それぞれの課題克服のみに焦点を絞って研究を進展させるだけでなく、それ以外の全く新しい基盤技術の開発、もしくは既存の技術をうまく組み合わせ、より理想的なシステムの開発も、近い将来この課題を必ず解決するためには重要である。我々は、この光触媒技術と太陽電池による直接電解技術の2つの技術をうまく組み合わせることで、どちらの課題も克服できる可能性のある水素製造システムを考案した。それが光触媒—電解ハイブリッドシステムである(図3)。レドックス媒体として鉄イオンを例に挙げてこのシステムを説明する。まず1段階目として、粉末光触媒を利用してFe³⁺イオンをFe²⁺イオンに還元しながら酸素を製造するエネルギー蓄積反応を進行させる。そして2段階目としてFe²⁺イオンをFe³⁺イオンに再酸化しながら水素を製造する反応を電気分解技術により進行させ、全体で水を分解し水素を製造する。1段階目の光触媒を利用したエネルギー蓄積反応では、生成する気体は酸素のみであり、太陽光エネルギーはFe²⁺イオンとして溶液中に安定に蓄えられる。このことから、光触媒による直接水分解では

必要となってしまう、透明かつ水素を捕集できる大面積カバーが必要ないため、大面積化がより容易に行える。さらにこの Fe^{3+} の還元反応は、困難な水の分解反応と比べ熱力学的に求められる条件が非常に緩いため、より高効率に反応を進行できる材料を開発できる可能性がある。2段階目の Fe イオンを用いた電気分解技術は、別目的ではあるがすでにパイロットプラントとして確立した技術であり、 Fe^{2+} イオンさえ安定に供給することができれば、従来の直接水電解法の半分以下である 0.8V 以下の低い電圧で効率よく高純度水素を得ることができる。このことから、現段階の Fe イオンをレドックス媒体として利用した場合であっても電解コストを単純に半分程度まで下げることが可能となる。このように、このシステムにはどちらの課題も克服できる可能性がある。このシステムに残された当面の課題は、このシステムを高効率に駆動させるために、 Fe^{3+} イオンを高効率に還元できる光触媒を開発することである。そこで、この Fe^{3+} イオンの還元反応に対して活性を示すと報告されている WO_3 に着目し、その高性能化を検討した。

水を酸化させながら Fe^{3+} イオンの還元を行う反応に対して、様々な金属塩を含む水溶液で WO_3 粉末に対する表面処理を行ったところ、セシウム塩水溶液で表面処理を行った WO_3 光触媒（以後 Cs- WO_3 と表記する）が非常に高い性能を示すことがわかった。ここで Fe^{2+} は、酸素生成量に比例して化学量論的に生成していることを確かめている。セシウム塩水溶液の処理前後で、 WO_3 光触媒粒子の表面積、粒子形状、光吸収、および内部構造はほとんど変化していなかったのに対し、活性向上した WO_3 光触媒表面には、水に溶解しない Cs 化合物が存在していることが確認できた。Cs 塩水溶液による表面処理方法としては、水熱処理溶液に Cs 金属塩を添加する方法、および炭酸セシウムを WO_3 粒子に含浸して 500°C 程度で焼成する方法のどちらも有効であった。この Cs 塩水溶液で表面処理した WO_3 光触媒は強酸性水で洗浄して表面の Cs イオンを強制的に除去することでさらに活性が向上した。なかでも、硫酸鉄 (FeSO_4) 水溶液で洗浄することで最も高い活性を示し、最終的には未処理の WO_3 光触媒 ($18\ \mu\text{mol/h}$) に比べて 10 倍以上の活性 ($196\ \mu\text{mol/h}$) になった。そこでこの Cs- WO_3 光触媒の劇的な活性向上メカニズムを詳細に調べた。その結果、 WO_3 表面に偏在した Cs を強酸性水で強制的に除去することで、通常の WO_3 表面には無かったイオン交換可能なサイトが形成されていることが明らかとなった。さらに、このイオン交換サイトにプロトン (H^+) と水が H_3O^+ の形で特異吸着したサイトでは、水の酸化による酸素発生が効率的に進行し、一部 Fe^{2+} が置換したサイトでは Fe^{3+} の Fe^{2+} への還元反応がすみやかに進行しているというメカニズムが実験的に推察された。

最も活性が高い条件に最適化した光触媒の酸素発生量の経時変化を図 4 に示す。実験の最初に添加した Fe^{3+} イオンがすべて Fe^{2+} に還元されるまで酸素発生反応が効率よく進行した。鉄塩水溶液

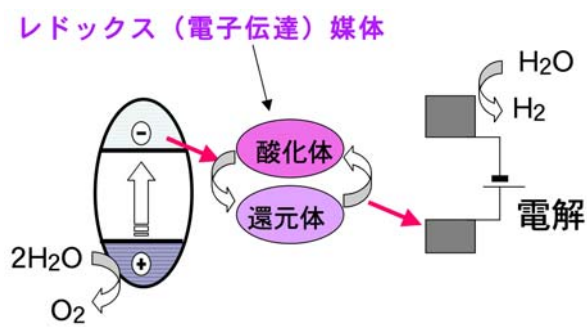


図3 光触媒-電解ハイブリッド水分解システムの原理

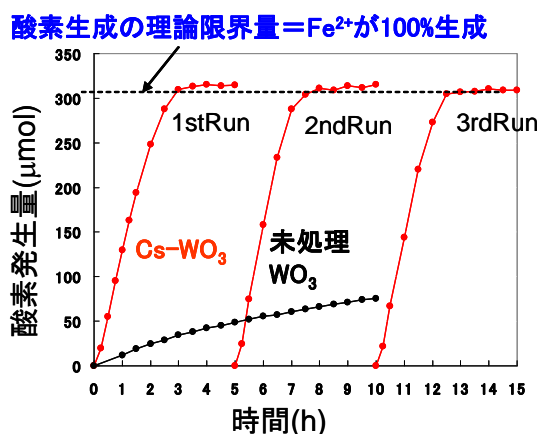


図4：光触媒反応での酸素発生量の経時変化

は硫酸塩でも塩化物でも 100 %化学量論的に反応が進行し、塩化鉄水溶液の方が高い活性 (256 $\mu\text{mol/h}$) を示した。繰り返し実験しても触媒の活性劣化は無かった。可視光での量子収率 19 % (420 nm) は、 Fe^{3+} イオンからの酸素発生 WO_3 光触媒に関するこれまでの報告値 0.4 % (405 nm) の 48 倍であった。太陽光のエネルギーが Fe^{2+} イオンという化学エネルギーに変換される太陽エネルギー変換効率は 0.3 %に達した。この値は、バイオ燃料の有望原料作物として有名なスイッチグラス (0.2 %) を超える値である。光合成のバイオマスを原料としてエタノールなどの二次利用しやすいエネルギー形態に変換するバイオ燃料製造では、収穫や運搬、粉碎、発酵などの処理工程が非常に複雑である。一方、光触媒—電解ハイブリッドシステムでは図 3 に示したように Fe^{2+} イオンを含む水溶液を低電圧電解することで直接水素製造ができる。今回の研究成果は安価な粉末光触媒システムを利用して、将来の水素エネルギー社会構築のための太陽エネルギーを用いた低コストによる水素製造の実現を目指す上で大きな進歩である。

(4) 理論効率や将来性の試算

鉄レドックスを利用した場合、様々な光触媒の理論限界効率を計算したところ、 WO_3 並 (~480nm) や BiVO_4 並 (~520nm) までの波長の光を全て利用できると仮定すると、太陽エネルギー変換効率は 2.4% および 3.6% になるので、2~3% の実現は将来可能と考えられる。簡便な試算であるが、光触媒プールと夜間電力 (8 円/kWh) の電解ハイブリッドシステムにおける水素製造コストは、ハイブリッドしない夜間電力水電解の水素コストに比べて将来的には約 3 割以上低減できることが試算された。電解電源に太陽光発電からの電力を用いた場合は、電力費の割合が多くなるので、これに光触媒とハイブリッドすると水素コストの削減割合は更に大きく、4 割以上低減できる。以上より、少なくとも太陽電池と電解を単純に組み合わせた水素コストよりはるかに安価であると結論できる。また、レドックス媒体として鉄イオン ($E=0.77\text{V}$) ではなくもっと負のレドックスポテンシャルの媒体を使えば、電解電圧は更に小さくなり、水素コストも大幅に削減できる。さらに、本システムは電力平準化にも大きく貢献できるので、太陽光発電や風力発電など変動の大きな再生可能エネルギーの導入推進に役に立つ。

特許、論文、外部発表等の件数一覧

区分 年度	特許出願			論文		その他外部発表 (プレス発表等)
	国内	外国	PCT [※] 出願	査読付き	その他	
H20FY	0 件	0 件	0 件	0 件	0 件	1 件
H21FY	6 件	0 件	0 件	3 件	3 件	19 件
H22FY	0 件	0 件	0 件	1 件	0 件	2 件 (予定も含む)

(※Patent Cooperation Treaty :特許協力条約)

4. まとめ及び課題

(1) 多孔質半導体光電極の構造制御による高性能化

炭酸塩電解液を利用することにより、既存の BiVO_4 光電極の光電流値を従来の電解液に比べ 6 倍向上することができた。440nm 以上の波長領域ではこの BiVO_4 光電極の量子収率は従来の WO_3

光電極を上回る値であった。この反応機構として、中間体の炭酸ラジカルからの電子注入の可能性が推察されたので、量子収率が100%を超える可能性があることが示唆された。

(2) 高速自動半導体探索システムを用いた新規可視光応答性半導体探索

自動高速半導体合成探索装置を利用して11000個以上のサンプル評価を行った。その結果酸化鉄三元系、すなわち Fe-Ti-X (X=Sr, Ba, Ta, In, Sm)系や Fe-Zr-X (X=Sr, Si, Al, Zn, Ta, In, Sn, B, Y)系における特殊な組成で可視光応答性が向上することを見いだした。これ以外の三元系においても特異的に光電流が向上する組成を43種類見いだした。この成果に関しては特許を5件出願した。

(3) レドックス媒体を用いた効率的な光触媒—電解ハイブリッドシステムによる水素製造

鉄レドックスを用いた系において、Cs 表面処理した WO_3 という飛躍的に高性能な光触媒を開発することが出来た。この成果に関して特許を1件出願し、プレスリリースを行った。この光触媒の活性は未処理触媒の約14倍であり、量子収率19%はこれまで論文で報告されていた値の48倍であった。これは太陽エネルギー変換効率0.3%という植物並みの効率を達成したものであり、人工光合成の実現可能性が見えてきた。

(4) 理論効率や将来性の試算

光触媒—電解ハイブリッドシステムにおいて、太陽電池と水電解を単に組み合わせたシステムより低コストで水素製造が将来的に可能という結果を得た。将来の効率3%の光触媒プールを仮定し、電解ハイブリッドシステムにおける水素製造コストは、ハイブリッドでない場合に比べて3割以上低減できることが試算された。今年度中にコスト試算精度を更に向上させる。

5. 実用化の見通し

太陽エネルギー利用の数少ない選択肢の一つである、光触媒及び多孔質光電極を用いて水を分解して水素と酸素を製造する「太陽光水素製造技術」は持続可能な水素社会実現のための理想的な技術である。Cool Earth-エネルギー革新技術計画にも将来の再生可能エネルギーを用いた革新的低コスト水素製造技術として記載がある。欧州7カ国では昨年からユーロプロジェクト(FP7)が開始され、多孔質酸化物半導体光電極のナノ構造を精密に制御することで水分解太陽エネルギー変換効率の向上を検討し、太陽光発電—水電解を単純に組み合わせたシステムより大幅に水素コストを低減させることを目指している。米国でもDOEやNSFのSolar Hydrogenプロジェクトが進められ、さらにSolar Fuelのイノベーションバブ拠点の選定も進行している。このように太陽エネルギーを直接化学エネルギーに変換・蓄積する研究が世界的に盛り上がっている。このような状況の中で、本次世代技術開発・フィージビリティスタディの研究に関して、将来の効率がどこまで向上できるかなどの予測を行い、太陽電池と水電解を単に組み合わせたシステムより低コストで水素製造が可能というコスト試算を得たことは大きな前進である。目標値が明確になりロードマップも作成できるようになる。

実用化のためには、太陽エネルギー変換効率を現状より6~10倍に向上する必要があるが、原理的には可能であることがわかった。これまであまり研究資金を投資してこなかった分野であり、この成果を踏まえて、企業や大学とともにプロジェクト化をすればより実用化は加速される。短期的には5年以内に太陽エネルギー変換効率を現状の3倍の1%にできれば世界中で研究ブームが起り、日本はその先頭に立つことができる。

(Ⅲ-4) 非貴金属化合物を用いた水電解用高機能酸素発生アノード触媒の設計および開発

委託先: 国立大学法人 横浜国立大学

●全期間成果サマリ(実施期間 : 平成20年度～平成21年度)

- ・評価法の確立し、比活性がIrO₂を上回るZr及びTa系材料の触媒の作製に成功した。
- ・Zr及びTa系化合物は表面が酸化物であると酸素発生反応の活性が向上した。
- ・Zr系化合物を電極触媒として電解試験を行い、水電解効率は60%であった。

●背景/研究内容・目的

固体高分子形水電解(PEWE)は貴金属由来の材料が酸素発生電極として使用され、システムにおけるコストの割合が大きい。今後の商用化を考えると、貴金属材料の低減が必須であり、更には酸素発生における過電圧の低い材料の開発が望まれている。

本事業では低コスト並びに高活性PEWE酸素極材料の創生を目指し、非貴金属化合物を用いて水電解用高機能酸素発生アノード触媒の設計および開発を行った。

●研究目標

実施項目	目標
(A) 触媒能評価	現行材料(貴金属系)に近い性能を有する非貴金属系酸素発生触媒の開発
(B) 電解試験	非貴金属系材料をアノード触媒に用いて、現行のアルカリ形水電解に匹敵する新規固体高分子形水電解セルの開発

●実施体制及び分担等

NEDO — 国立大学法人 横浜国立大学

●これまでの実施内容/研究成果

擬似反応表面積:
電気二重層領域の
アノード電気量(Q_A)

より有効な触媒能評価
のために

$$i^* = \frac{I}{Q_A}$$

(I: 電流)

定常分極
測定

定電位測定

面積あたりに規格化した酸素発生電流
 $i^* @ 1.6 \text{ V} \equiv i_{init}^*$ (初期比活性指標)

$i^*(0.5 \text{ h} @ 1.6 \text{ V}) \equiv i_{ss}^*$ (定常比活性指標)

酸化度(DOO)の定義
(X線回折より)

$$DOO = \frac{\text{Intensity}_{\text{Ta}_2\text{O}_5 \text{ or } \text{ZrO}_2}}{\text{Intensity}_{\text{Ta}_2\text{O}_5 \text{ or } \text{ZrO}_2} + \text{Intensity}_{\text{Ta}_{0.5}\text{N}_{0.5} \text{ or } \text{Zr}_{0.5}\text{N}_{0.5}}}$$

薄膜材料

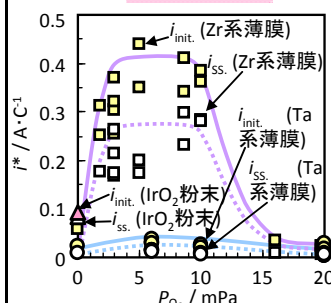


図1 i^* のTa及びZr化合物薄膜作製時の酸素分圧(P_{O_2})依存性。

粉末材料

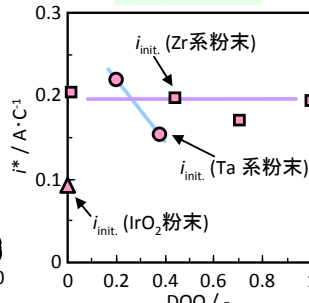


図2 i_{init}^* のZr及びTa化合物粉末のDOO依存性。

電解セル

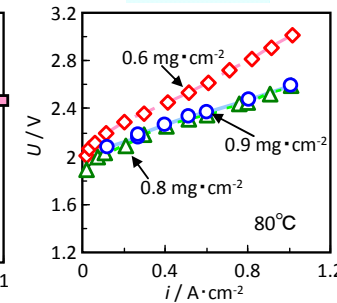


図3 水電解電流密度と水電解電圧の関係。

アノード*: Zr-CNO
(DOO=0.07) 粉末
電解質:
Nafion® 膜
カソード*: Pt

●今後の課題

- ・触媒の質量活性の向上
- ・Ta及びZr系触媒を用いた電解セルでの効率の向上

●研究成果まとめ

実施項目	成果内容	自己評価
A	現行材料より高い酸素発生比活性触媒の作製	◎ 目標以上
B	非貴金属化合物でも水電解することを確認	△ ほぼ達成

●実用化の見通し

電極の作製及び塗布条件の最適化することで実用化へ見通し

特許出願	論文発表	外部発表	受賞等
0	1	3	0

非貴金属化合物を用いた水電解用高機能酸素発生アノード触媒の設計および開発

実施者: 国立大学法人 横浜国立大学

1. 事業目的

水電解は原理的に水素とともに酸素も発生するが、その酸素発生は過電圧が高いと、それに伴うロスも大きくなり、商用化にとって障害となる。特に固体高分子形水電解 (PEWE) では電解質が強酸性であるため、酸素発生は過電圧が多少大きくとも耐酸性を有する条件が優先され、貴金属由来の材料が酸素発生極として使用されており (図1)、コストに占める割合が大きい。今後の商用化を考えると、コストの面からは貴金属材料の低減が必須であり、更には酸素発生における過電圧の低い材料の開発が望まれている。そこで本事業の目的はその双方を満たすべく、非貴金属化合物を用いて水電解用高機能酸素発生アノード触媒の設計および開発を行った。

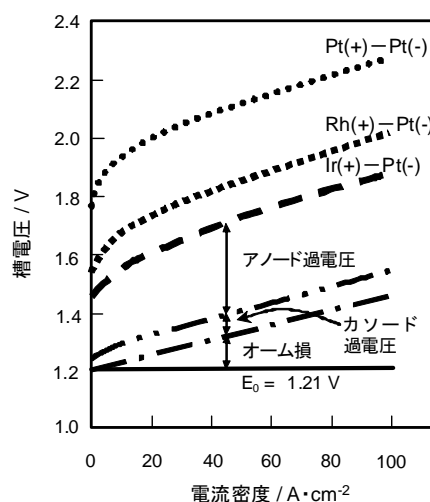


図1 固体高分子型水電解 (SPWE) の電圧収支例 (50°C)

2. 事業目標

本プロジェクトでは部分酸化技術を用いて、耐久性を備えた高機能酸素発生触媒の研究開発を行い、それを非貴金属化合物における酸素発生触媒能の開発設計に活かしていく。以下の二点が目標である。

- 1) 現行材料 (貴金属系) に近い酸素発生触媒能を有する非貴金属系酸素発生触媒の開発
- 2) 非貴金属系材料をアノード触媒に用いて、現行のアルカリ形水電解に匹敵する新規固体高分子形水電解セルの開発

具体的には1) では薄膜及び粉末材料の双方からの開発を行った。PEWEに使用されている現行材料との比較を行うために、薄膜及び粉末の実表面積あたりの活性 (比活性) を評価できる手法の開発を行った。その評価手法を基に電気化学測定を行い、非貴金属系材料と現行材料との比較を検討した。2) では非貴金属材料が果たして酸素発生電極として作用するのかが現行の電解セルのアノード電極触媒として組み込んで、電解試験を行い、電圧-電流の関係及び水電解効率を算出した。

3. 事業成果

3-1. 触媒活性評価法

電流に関して、IrO₂粉末：Zr 化合物薄膜＝1：4×10⁻⁴であるのに対して、表面積に関しては、おおよそ IrO₂粉末：Zr 化合物薄膜＝1：5×10⁻¹であった。表面積と電流密度が比例関係にない事がわかる。触媒能を幾何面積のみで比較する方法は必ずしも適切ではない。そこで、電気化学的実表面積を模擬できる指標を用いて両者を比較する。指標として電気二重層領域 (0.3 - 0.8 V) の CV からアノード電気量 (Q_A) を求めた。定常分極及び定電位測定から得られた電流を I とした。それを用いて i^* ($= I Q_A^{-1}$) を算出し、IrO₂粉末触媒との比較可能な触媒比活性評価法とした。定常分極における 1.6 の i^* ($i^*_{init.}$) をこれまでの E_{OER} に替わる指標とし、初期比活性を評価した。また、定電位測定で得られた 0.5 h における i^* を i_{ss}^* とし、定常状態の比活性として評価した。

3-2. 薄膜触媒

3-2-1. 薄膜作成時の基板温度 ($\theta_{Base.}$) が触媒比活性 (酸素発生反応) に与える影響

Zr 及び Ta 化合物薄膜 ($P_{O_2} = 20$ mPa) の i^* と $\theta_{Base.}$ の関係を図 2 に示す。比較として IrO₂ 粉末の $i^*_{init.}$ 及び i_{ss}^* を併記した。どちらの化合物ともに温度が低いほど $i^*_{init.}$ が大きくなり、Zr 化合物薄膜は $\theta_{Base.} = 30^\circ\text{C}$ で Ta 化合物薄膜は $\theta_{Base.} = 50^\circ\text{C}$ で最大値を示した。その時の $i^*_{init.}$ は Zr 及び Ta 化合物薄膜においては IrO₂ 粉末の値よりも 3 倍以上大きく、Ta 化合物薄膜においては IrO₂ 粉末の値よりも 1.5 倍程度大きく、どちらの化合物ともに初期比活性は高いと考えられる。しかし、全ての Zr および Ta 化合物薄膜の i_{ss}^* は IrO₂ 粉末の値よりも小さく、安定性が低かった。各 $\theta_{Base.}$ の $i^*_{init.}$ と i_{ss}^* を比較すると、温度が低いほど $i^*_{init.}$ と i_{ss}^* の差が開いている。温度が高いほど安定性が維持されると思われる。

3-2-2. 薄膜作成時の酸素分圧 (P_{O_2}) が触媒比活性 (酸素発生反応) に与える影響

Zr 化合物薄膜 ($\theta_{Base.} = 200^\circ\text{C}$) および Ta 化合物薄膜 ($\theta_{Base.} = 320^\circ\text{C}$) の i^* と P_{O_2} の関係を図 3 に示す。比較として IrO₂ 粉末の $i^*_{init.}$ 及び i_{ss}^* を併記した。Ta 化合物薄膜については i_{ss}^* と $i_{init.}^*$ 共に $P_{O_2} = 6$ mPa において最大値を得た。このことから酸素分圧には最適値が存在することが考えられる。つまり高活性な触媒を得るための、酸素と窒素の最適な割合が存在する可能性があることがわかる。しかし結果から、 i_{ss}^* と $i_{init.}^*$ 共に IrO₂ の値より小さい値であった。一方、Zr 化合物薄膜においては 3-10 mPa で極大領域が見られた。この P_{O_2} 領域で作製した Zr 化合物薄膜の $i^*_{init.}$ は IrO₂ 粉末の $i^*_{init.}$ と比較して 3 倍程度大きい。従って、Zr 化合物薄膜の比活性は IrO₂ 粉末よりも高いと思われる。また、各 P_{O_2} の $i^*_{init.}$ と i_{ss}^* を比較すると、比活性が高い Zr 化合物薄膜ほど、全体として安定性は低いと思われる。しかし、この時の Zr 化合物薄膜の i_{ss}^* の IrO₂ の i_{ss}^* より大きいことから、安定性は良好であると言える。従って、 $\theta_{Base.} = 200^\circ\text{C}$ 、 $P_{O_2} = 3-10$ mPa で作製し

た Zr 化合物薄膜は IrO_2 を超える高比活性な酸素発生触媒であると思われる。

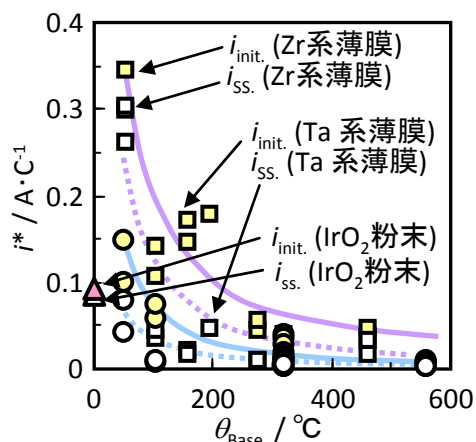


図2 i^* のTa及びZr化合物薄膜作製時の基板温度(θ_{Base})依存性。

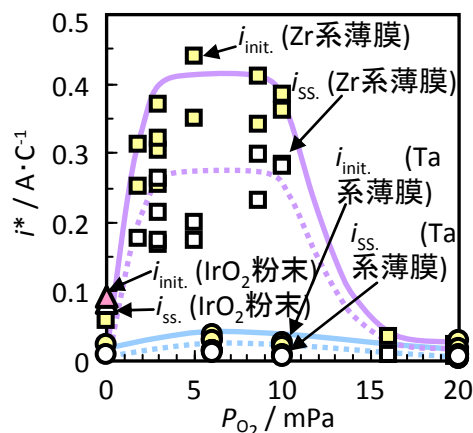


図3 i^* のTa及びZr化合物薄膜作製時の酸素分圧(P_{O_2})依存性。

3-3. 粉末触媒

資源量も比較的多く、酸性溶媒中で安定な Zr 及び Ta 化合物²⁻³⁾を非貴金属代替アノード材料として着目し、酸素発生反応(OER)の触媒能の検討および評価を行った。

3-3-1. 粉末の部分酸化時の温度が触媒比活性(酸素発生反応)に与える影響

図 1. 2-1 に Zr-CNO 粉末の i^* と θ_{Base} の関係を示す。比較として IrO_2 粉末の i^*_{init} 及び i^*_{ss} を併記した。Zr-CNO の i^*_{init} 及び i^*_{ss} は 700°C 以上で一定となり、その値の i^*_{init} 及び i^*_{ss} は IrO_2 粉末のそれと比較しても高い値となった。従って、Zr-CNO 粉末の比活性は IrO_2 粉末と同等であると思われる、特に初期比活性の i^*_{init} は IrO_2 粉末の i^*_{init} と比較して2倍程度高いものであった。従って、 $\theta_{\text{Base}} = 700^\circ\text{C}$ 以上で作製した Zr-CNO 粉末は IrO_2 を超える高活性 OER 触媒であることを示唆した。

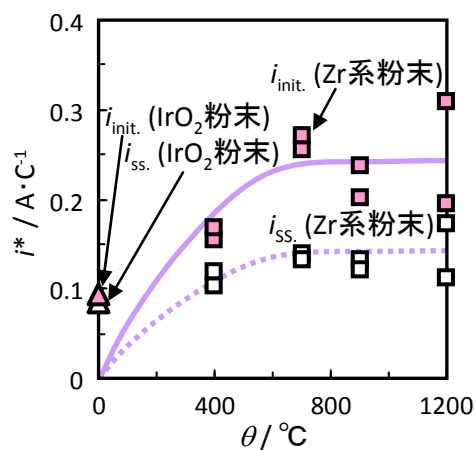


図4 i^* のZr化合物粉末触媒作製時の粉末作製温度(θ)依存性 ($0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, 30°C)。

3-3-2. Zr 化合物粉末の XRD 評価と酸化度

部分酸化処理の時間を変えることにより、酸化の程度を変化させた粉末試料を得た。図 5 に $\text{ZrC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ を出発物質として、部分酸化処理の時間を変化させた試料の XRD 回折パターンを示す。 $\text{TaC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ からの酸化の程度を表す指標として酸化度(DOO : Degree Of

Oxidation)を導入する。酸化度は $\text{TaC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ が $2\theta \cong 33.4^\circ$ となる最強のピーク強度 I [$\text{ZrC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$]と、 ZrO_2 monoclinic の $2\theta \cong 28.3^\circ$ のピーク強度 I [ZrO_2]を用いて、次式で定義した。

$$\text{D00} = I_{\text{mono. ZrO}_2} / (I_{\text{mono. ZrO}_2} + I_{\text{ZrC}_{0.5}\text{N}_{0.5}}) \quad (1)$$

3-3-3. D00 と Zr および Ta 化合物粉末の初期比活性評価

Zr および Ta 化合物粉末における D00 と $i_{\text{init.}}^*$ の関係を図 6 に示す。比較のために IrO_2 粉末の $i_{\text{init.}}^*$ も併記した。D00 に関わらず部分酸化することにより、酸素発生初期比活性は IrO_2 粉末の $i_{\text{init.}}^*$ よりも高い結果が得られた。また、Zr 化合物粉末の $i_{\text{init.}}^*$ は D00 に強く依存する結果にはならなかった。いずれにせよ、Zr 化合物の $i_{\text{init.}}^*$ は IrO_2 粉末の $i_{\text{init.}}^*$ より 2 倍程度高い結果となり、 IrO_2 を超える高比活性酸素発生触媒であることを示唆した。

一方、Ta 化合物粉末の $i_{\text{init.}}^*$ は D00 に依存する結果を示唆し、D00 が大きくなると $i_{\text{init.}}^*$ は小さくなった。今回の実験範囲では Ta 化合物粉末の $i_{\text{init.}}^*$ は IrO_2 粉末の $i_{\text{init.}}^*$ より高くなり、 $\text{D00} = 0.2$ においては IrO_2 粉末の $i_{\text{init.}}^*$ の 2 倍強高い結果となった。このことから Ta 化合物の $i_{\text{init.}}^*$ は条件によっては IrO_2 を超える高比活性酸素発生触媒であることを示唆した。

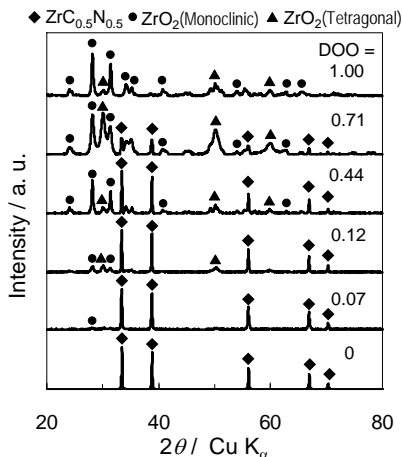


図5 焼成時間の異なるZr化合物粉末のX線回折パターン。

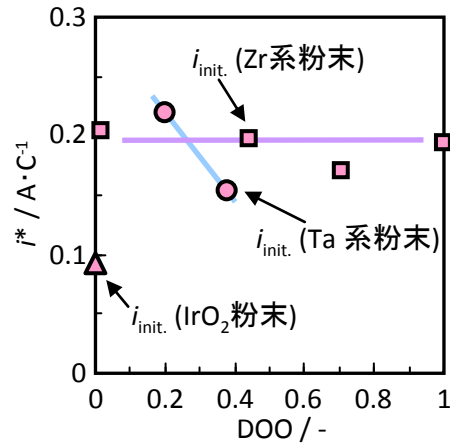


図6 $i_{\text{init.}}^*$ の Zr 及び Ta 化合物粉末の D00 依存性。

3-4. 電解セル試験

これまでに Zr や Ta の炭窒化物の OER 触媒能を評価してきたが、それが果たして PEWE アノードの電極触媒に用いた際に水電解を行うことができるのか、また、そのときの効率がどうであるのかを確かめる必要がある。そこで部分酸化した Zr 炭窒化物 (Zr-CN0) を PEWE のアノード電極触媒として用い、電解セルを試験して、その特性を評価した。

水素極(カソード)には白金触媒、電解質に Nafion®膜を用い、酸素(アノード)極の触媒

量を 0.6 -0.9 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ で 3 段階に分けて調整して試験を行った。なお、アノード電極触媒には Zr-CNO (DOO = 0.07) を用いた。測定温度は 80°C で行った。

図6に水電解電流密度 ($\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) と水電解電圧 (V) の関係を示す。触媒量の増加とともにその電解電圧は小さくなり、担持量が 0.8 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 以降で 1 $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ のとき 2.6 V であった。また、1 $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ における新触媒担持量と水電解効率の関係を図7に示す。この結果より、担持量が 0.8 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 以降でおよそ一定となり、0.9 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ のとき、効率が 60% となり最も高かった。以上の結果より、担持量が 0.9 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ のときに最も良好な電解特性を示し、またこの値が試験条件において最適であることがわかった。

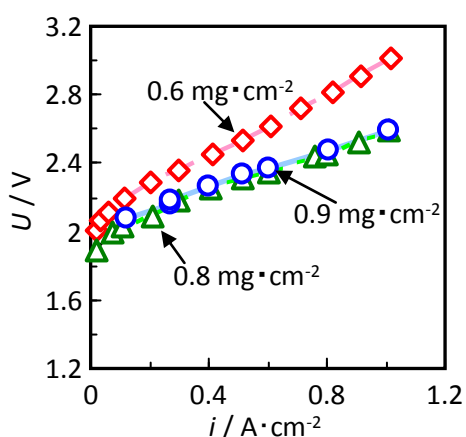


図6 水電解電流密度と水電解電圧の関係。

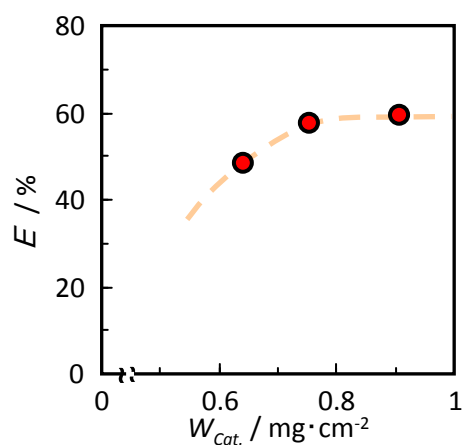


図7 セルの触媒担持量と 1 $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ でのエネルギー効率の関係。

<参考文献>

- 1) L. A. da Silva, V. A. Alves, M. A. P. da Silva, S. Trasatti and J. F. C. Boodtst, *Electrochim. Acta*, **42**, 272 (1997).
- 2) Y. Ohgi, A. Ishihara, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, and K. Ota, *J. Electrochem. Soc.*, **157**, B885 (2010).
- 3) M. Tamura, A. Ishihara, T. Tada, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, and K. Ota, *ECS Trans.*, **16**(24), 125 (2009).

3-5. 特許、論文、外部発表等の件数一覧

区分	特許出願			論文		その他外部発表 (プレス発表等)
	国内	外国	PCT*出願	査読付き	その他	
年度						
H20FY	0件	0件	0件	0件	0件	0件
H21FY	0件	0件	0件	0件	1件	3件

(※Patent Cooperation Treaty :特許協力条約)

(1) まとめ及び課題

まとめ

- 評価法の確立し、Zr 及び Ta 系材料で現行材料の IrO₂を上回る比活性を有する触媒の作製に成功した。
- Ta 及び Zr 系化合物における酸素発生反応は表面が酸化物であることが活性に寄与することがわかった。
- 遷移金属系材料を電極触媒として電解試験を行い、水電解効率 60%の性能を有することがわかった。

課題

- 触媒の質量活性の向上
Ta及びZr系触媒の更なる性能開発及び粉末の微細化(nmオーダーレベル)によりIrO₂に匹敵する質量活性を有する触媒材料の開発
- Ta及びZr系触媒を用いた電解セルでの効率の向上
材料及び担持量等の最適化により、現状のPEWEのエネルギー変換効率(80%以上)の達成及び1 Acm⁻²で電圧1.6 V以下の達成を目指す
- Ta及びZr系触媒の耐久性の評価
非貴金属材料を用いた電解セルを長時間運転し、寿命評価及び電気化学的手法を用いた材料劣化手法の確立

(2) 実用化の見通し

本プロジェクトで単極試験におけるZrおよびTa系薄膜および粉末材料の比活性は現行のIrO₂を上回る結果が得られた。TaおよびZrの資源量はIrO₂のそれと比較して、10倍および100倍以上あり、価格は1/10および1/100以下となる。従って、上記の成果は画期的なものであり、実用化に大きく寄与できるものと考えられる。本プロジェクトでは予算の関係で粉末材料を用いての電解セル試験しか出来なかったが、PEWEのアノードにはTi基板上にTa₂O₅膜、そしてその上にIrO₂膜によって形成されたDSA(Dimensionally Stable Anode)電極も使用可能である。事業化にむけては薄膜電極を用いて電解セルを作製することでその見通しが得られると考えられる。また、上記の課題をクリアできれば、世界的にも先進的な水素エネルギー社会を牽引する水電解セルが作製できると思われる。

(Ⅲ - 5) 高効率水素液化磁気冷凍の研究開発

委託先: 物質・材料研究機構、金沢大学

●進捗成果サマリ(平成20年度～平成22年度6月末)

- ・AMRサイクルに適合した希土類ガーネットと金属間化合物磁性材料の開発を進め、粒状化の実用材料製造技術を確立した。
- ・2つの駆動機構をもつAMR磁気冷凍サイクル試験装置を設計・作製し、AMRサイクルを実証した。
- ・水素液化サイクルの効率改善と高感度水素液量の計測技術を開発した。

●背景/研究内容・目的

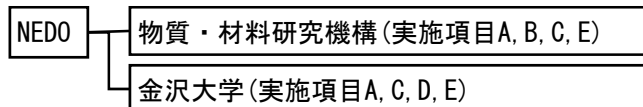
エネルギー密度の高い液体水素は貯蔵・輸送に有用であるが、極低温で液化する際には相当量の仕事が必要されるため、液化や貯蔵に最適化された冷凍システムの開発が不可欠となっている。磁気冷凍法は原理的にはカルノー効率を満足するため、世界的にも水素液化への応用が進められている。

磁気冷凍によるエネルギー効率の高い水素液化・貯蔵に関する基盤技術の確立を目的としている。水素液化サイクルと蓄冷型サイクルとを組み合わせた高効率水素液化磁気冷凍実証システムの構築と検証を行い、液体水素製造プラントや水素貯蔵および輸送に関する磁気冷凍の実用技術を大きく進展させる。

●研究目標

実施項目	目標
A	実用磁気冷凍磁性材料の開発
B	高効率水素液化機構の開発
C	蓄冷型磁気冷凍機の開発
D	測定技術要素研究
E	水素液化磁気冷凍システムの調査と解析

●実施体制及び分担等



●これまでの実施内容／研究成果

- 実用磁気冷凍磁性材料の開発
 - 酸化物系材料
鉄ガーネットにおける鉄原子間の強い相互作用を利用したGd-Fe-Ga ガーネット (GGIG) の開発に成功した。30K領域で使用可能であり、かつ水素化しない特長をもつ。
 - 金属間化合物系磁性材料
RT₂系(R:Dy, Gd, T:Al, Ni)強磁性体について、遠心力鋳造法により粒状化に成功した。広い温度で使用が可能であり、一次転移、二次転移による大きな熱量効果が発生できる。
- 高効率水素液化機構
粒状磁性体と板状磁性体のハイブリッド構成により水素液化効率を向上。
- 蓄冷型磁気冷凍試験装置の開発
2つの駆動機構をもつ試験装置を設計・製作し、磁場・熱交換を独立制御することに成功した。これによって本格的なAMRサイクルの駆動を行い、わずか1.8Tで12度以上の冷却温度幅を得た。
- 測定技術要素研究
超高感度・小型静電容量型水素液面計を開発し、十分な性能を持つことが確認された。
- 水素液化磁気冷凍システムの調査と解析
蓄冷型磁気冷凍サイクルのシミュレーションによる解析手法を確立した。特に、蓄冷器内での磁性体の多層化や多段化の解析を行ない、磁性体の選択や蓄冷器内への配分比等の指針を得た。

●今後の課題

／スケジュール(H22年度まで)

AMRサイクルの熱交換ガス駆動に、外部のディスプレイサーを用いる方式を開発中。これによって、駆動部分を小型化させ、5Tの有効磁場を用いることが可能となる。

●実用化の見通し

現在は冷凍サイクルの実証に注力しているが、最適化された専用のマグネットを使用することにより、5年以内に実機レベルの水素液化機を構築できる可能性。

●研究成果まとめ

実施項目	成果内容	自己評価
A	実用材料の開発に成功	◎
B	ハイブリッド化設計を終了	○
C	AMR冷凍サイクルを実証	○
D	超高感度・小型水素液面計を開発	○
E	シミュレーション手法を確立	○

特許出願	論文発表	外部発表	受賞等
0	10	33	0

高効率水素液化磁気冷凍の研究開発

実施者：物質・材料研究機構、金沢大学

1. 事業概要

水素の輸送・貯蔵・供給形態を考えると、エネルギー密度の高い液体水素はきわめて有用であるが、極低温液体であるがゆえに生成・保持の観点からは利用方法が限定されてしまう。また、常温の水素ガスを極低温で液化する際には相当量の仕事が消費されるため、有効エネルギー効率の低下は避けられない。したがって、液体水素を有効利用するためには、液化や貯蔵に最適化された冷凍システムの開発が不可欠となっている。磁性体の磁気熱量効果を利用する磁気冷凍法は原理的な冷凍効率がカルノー効率を満足するため、世界的にも水素液化への応用が進められている。

本事業はこれまでに蓄積してきた磁気冷凍による水素液化技術をもとに、エネルギー効率の高い水素液化・貯蔵に関する基盤技術の確立を目的としている。水素液化サイクルと蓄冷型サイクルとを組み合わせた高効率水素液化磁気冷凍実証システムを構築し、その検証を行い、液体水素製造プラントや水素貯蔵および輸送に関する磁気冷凍の実用技術を大きく進展させる。本事業は物質・材料研究機構と金沢大学との共同によって実施される。

2. 事業目標

水素磁気冷凍に関するこれまでの研究成果を継承しながら、冷凍システムへの飛躍を目指して、その基盤技術の開発と検討を行う。実施項目と目標を併記して以下に示す。

① 実用磁気冷凍磁性材料の開発（金沢大学、物材機構）

ガーネット系磁性材料、金属間化合物磁性材料、一次転移材料を取り上げ、熱交換効率の高性能化に不可欠な粒状化試料の作製・評価を行う。

【到達目標】球状試料（直径 0.3mm 以上）の製造法を確立し、ガーネット材料と金属系材料を組み合わせ、30K から 77K までの領域を AMR サイクルで駆動可能であることを示す。

② 高効率水素液化機構の開発（物材機構）

低圧の水素ガスを対流させ液化水素を効率的に取り出す機構や、高効率磁気冷凍水素液化機構に蓄冷型冷凍サイクルを結合したサイクルを用いることにより、磁気冷凍水素液化機構のさらなる高効率化を図る。

【到達目標】磁性体やシリンダー形状、ガスシールの工夫により、現状の液化効率を 10% 以上向上させる。

③ 蓄冷型磁気冷凍機の開発（物材機構）

大口径超電導マグネットに適合したクライオスタットを製作し、ガス駆動機構を有する

本格的な AMR サイクル試験機を構築する。これによって、20K から 77K までをカバーする水素液化温度領域における蓄冷型磁気冷凍サイクルの実証と実用化への可能性を調べる。

【到達目標】 ガスシールをピストンリング式へ変更し、冷凍周波数と効率を向上させる。排熱温度の制御を向上した試験冷凍により、プロトタイプシステムに必要な情報を得る。

④ 測定技術要素研究（金沢大学）

一般に市販されている水素液面計は本研究にはサイズの点から使用が困難である。MgB₂ を用いた超電導液面計や、液体水素の誘電率を利用した楕形や同軸型の静電容量式液面計の開発を行う。

【到達目標】 長さ 10cm 以下の極小サイズ水素液面計を磁気冷凍水素液化機構に用い、分解能 3%以上を達成する。

⑤ 水素液化磁気冷凍システムの調査と解析（金沢大学、物材機構）

磁気冷凍サイクルの熱解析、材料や冷凍システム構築の概念設計などを通じて、磁気冷凍システムの経済性等について検討を進める。また水素磁気冷凍開発の調査を実施する。

【到達目標】 海外で進められている磁気冷凍システムの比較を行い、現状の磁気冷凍における効率の到達点を示すと共に、国際技術交流を進める。

3. 事業成果

3.1 実用磁気冷凍磁性材料の開発

(1) 希土類鉄ガーネット材料

液化段及び予冷段低温側で有望な材料として期待される希土類鉄ガーネット材料の性能評価と磁性材料の球状化を行った。これまでに液化段に用いられていた希土類ガーネットは磁気特性、耐水素性に優れた性能を示しているが、高温側で磁気エントロピー変化が小さくなる。鉄ガーネットにおいては、鉄の強い相互作用により作られる内部磁場により希土類が受ける磁場を増強することができるため、高温でも大きなエントロピー変化が期待される。そこで本研究では Gd₃Ga₅O₁₂ の Ga を 30%, 40%, 50%鉄に置換した材料 (GGIG) を作成した。転動造粒法により、直径 0.4mm 程度の球状化したガーネットの作成も行った。この磁性材料の性能を磁化測定、断熱消磁実験によって行った。球状化した材料を塊状の材料と比較した場合、低磁場において若干磁気エントロピー変化が減少する傾向が見られたが、ほぼ同等の磁気特性を得ることができた。また、実際の蓄冷型磁気冷凍機に組み込み、冷凍試験を実施した。この結果、従来のガーネット材料を上回る効果が高温領域で確認された。

(2) 金属間化合物系磁性材料

予冷段高温側材料には強磁性体の材料が望ましい。金属間化合物系磁性材料で有望な RT₂

系(R:Ho, Dy, Gd, T:Al, Ni)の磁性体について、磁性材料の球状化について遠心力アトマイズ法により最適条件を見出すことができた。この結果、ほぼ球状に近い試料の作製に成功した(図1)。これらの試料は蓄冷型磁気冷凍機に実際に組み込まれ、冷凍試験によって優れた特性が確認された。



図1. 試作された球状化 GdNi₂ 試料

3.2 高効率水素液化機構の開発

低圧の水素ガスを磁性体シリンダー中に流し、カルノーサイクルによって液化水素を高効率で生成する機構を検討した。粒状の磁性体を用いると間隙に液体水素がトラップされるため、液体水素の取り出しが困難となる。しかし、熱交換面積は著しく増加するため、初期の液化過程における効率は板状に比べて50%以上大きい。本研究では両者を融合し、液体水素の流路を設置した磁性体形状を調べた。シミュレーションの結果、水素と磁性体との熱交換効率は流路の形状に大きく依存することがわかった。球状と板状とを組み合わせたハイブリッド化によって、効率の増加が見込めることがわかった。

3.3 蓄冷型磁気冷凍機の開発

物質・材料研究機構が所有している大口径超電導マグネットに適合した新しいクライオスタットの設計と製作を行った。これまでは蓄冷器が磁場中で移動することによる磁場変化と蓄冷器内の流体の流れが同時に起こり独立した制御が不可能であったが、本研究で開発する磁気冷凍機においてはマグネットの口径の大きさを利用し流体の流れを発生させるディスプレイサーを蓄冷器に内蔵することが可能になり、磁場変化と流体の流れを独立に制御できるシステムを完成させることができた(図2)。研究項目3.1で実施した試料を用い、AMR型蓄冷サイクル(Active Magnetic Regeneration)の実験を実施した。その結果、30Kから60K領域でのAMRサイクルの作動が実証された。駆動型磁気冷凍では初めてである。また、HoAl₂を用いた冷凍試験では、わずか有効磁場1.8Tのもとで磁性体ホルダー内部に

12 度以上の温度勾配が形成され、磁気冷凍による蓄冷サイクルが水素予冷に有効であることが実証された（図 3）。

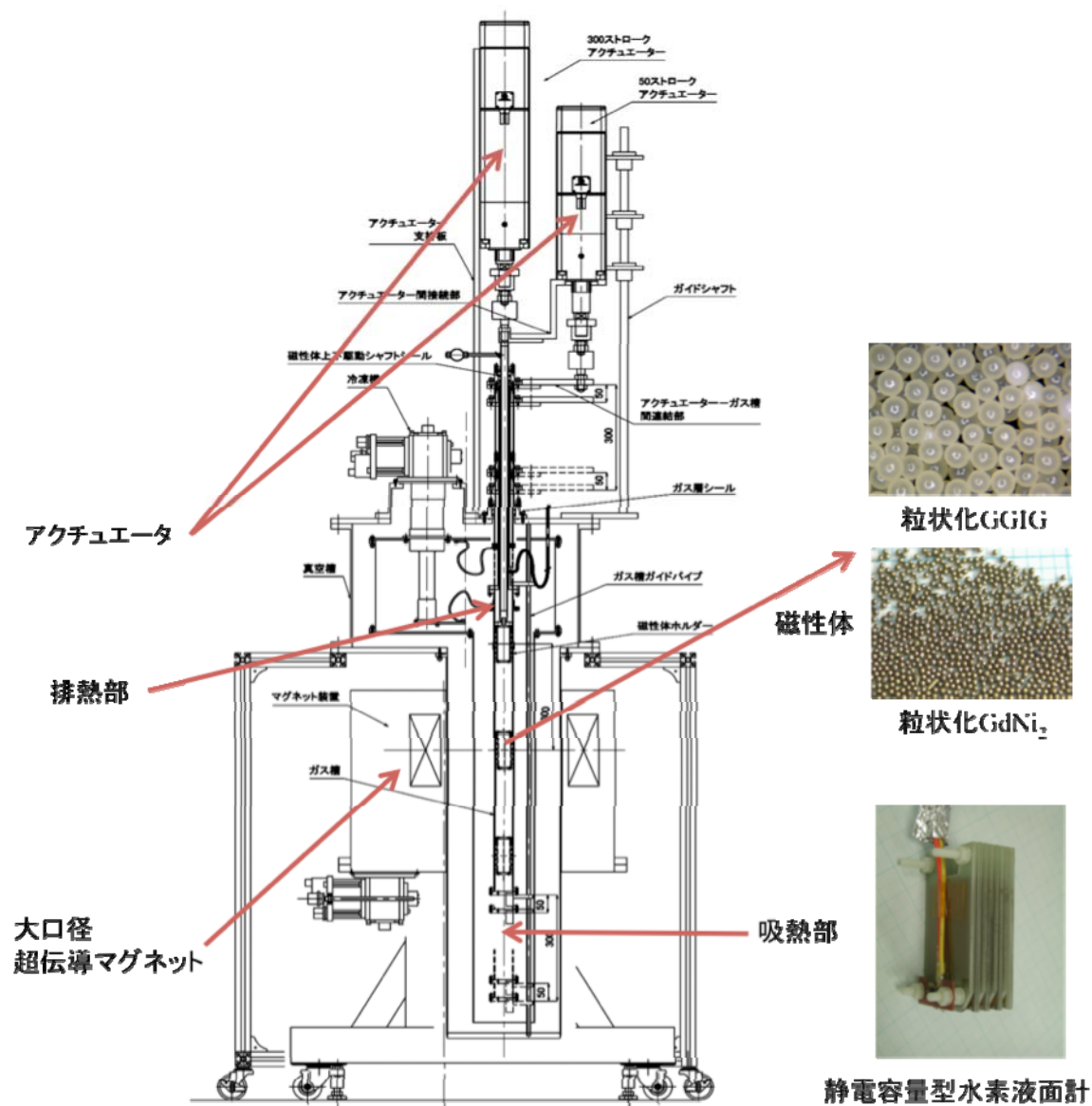


図 2. 試作された水素磁気冷凍用 AMR 試験装置

GGIG(ガーネット)とHoAl₂についての試験結果(有効磁場変化2T, 0.1Hz)
AMR効果を明確に実証し、25K~40K領域で10度以上の温度差発生に成功

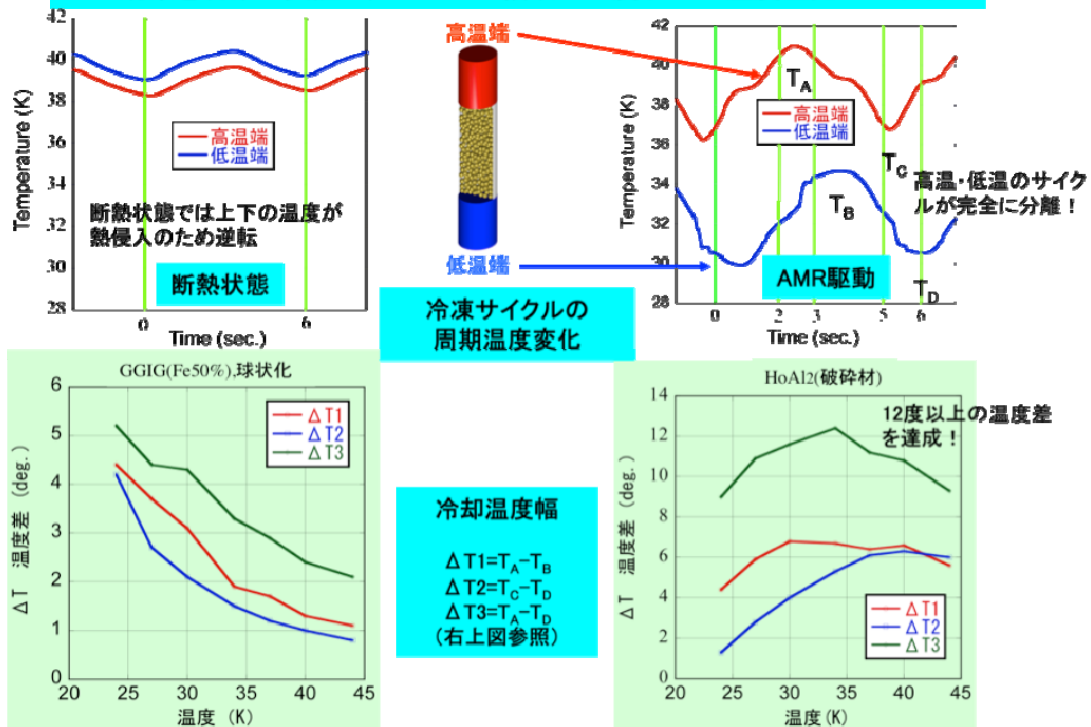


図 3. 水素磁気冷凍用 AMR 試験装置による取得データの一例

3.4 測定技術要素研究

本研究で開発される小型の磁気冷凍機に適合する、MgB₂を用いた超電導液面計と液体・気体水素の誘電率の差を利用した静電容量式の水素液面計を開発した。液体水素を用いた動作確認を校正が行われ、静電容量式では液面分解能 0.02mm (0.06%以上の分解能)を達成した。また、長さ 10cm 以下の小型化が可能であり、十分な性能を持つことが確認された。

3.5 水素液化磁気冷凍システムの調査と解析

水素磁気冷凍システムにおいて主要部である、蓄冷型 AMR 磁気冷凍サイクルのシミュレーションによる解析を進めた。特に、広い温度範囲での動作に必要な蓄冷器内での磁性体の多層化や AMR の多段化によるサイクルの冷凍能力や効率の解析を行ない、磁性体の選択や蓄冷器内への配分比等の指針を得ることができた。海外における磁気冷凍開発の調査によって、韓国等で試作が進んでいる磁気冷凍サイクルの実験に参加し、幅広い討論を行った。サイクル解析においては、水素温度領域と同様に磁性体の磁場変化と流体変化が同時に起こる場合の解析法について調べた。

3.6 特許、論文、講演、報道等の件数一覧

区分 年度	特許出願			論文		その他外部発表 (プレス発表等)
	国内	外国	PCT※出願	査読付き	その他	
H20FY	0件	0件	0件	4件	0件	7件
H21FY	0件	0件	0件	4件	0件	9件
H22FY	0件	0件	0件	1件	0件	4件

(※Patent Cooperation Treaty :特許協力条約)

4. まとめ及び課題

(1) まとめ

- ・ 鉄系希土類ガーネットを開発し、水素液化温度以上の領域でも使用可能となった。転動造粒法により、球状試料の大量生産技術を確立した。
- ・ RT_2 系の磁性体について、遠心力鋳造法により粒状化試料の作製に成功した。冷凍テストにより、その性能が確認された。
- ・ 高効率水素液化機構に蓄冷型冷凍サイクルを結合したハイブリッドサイクルの有効性を確認するとともに、流体流れの解析によって、高効率化への条件を明らかにした。
- ・ 2つのディスプレイサを使った AMR 蓄冷型冷凍サイクルを実現した。25K～60K 領域での駆動に成功するとともに、有効磁場変化 1.8 T で、12 度以上の温度差発生を達成した。
- ・ MgB2 超伝導および静電容量型の 2 方式の磁気冷凍用小型水素液面の開発に成功。液体水素を用いた試験により十分な性能を確認した。

(2) 課題

- ・ 粒状化について製造企業との連携により実用技術開発を進める必要がある。
- ・ 熱交換ガスの駆動機構を磁性体と分離する方式を採用することにより、小型化と熱安定化を達成させる。
- ・ ハイブリッドサイクル（水素液化+AMR サイクル）の実証試験により、高温領域からの水素液化を試みる必要がある。

5. 実用化・事業化の見通し

磁気冷凍サイクルに最適化されたマグネットを用いれば、実用化への展望は大きく開けると考えられる。LNG 熱源を利用可能な冷凍システムであり、事業化への魅力は大きい。

(III-6) 水素ガス輸送用パイプラインの信頼性評価技術の研究開発

委託先:(国) 東京大学

●全期間成果サマリ(実施期間 :平成20年度～平成21年度)

- ・水素ガスパイプラインで想定される現実的な圧力・温度条件下で鋼中に拡散侵入する水素濃度は低く、準静的・動的条件下とも水素脆化は顕著ではない。
- ・水素ガスパイプラインの実大強度試験を実施し、き裂は長距離伝播することはないことを実証した。
- ・開発した高速き裂伝播数値計算モデルを用いて、天然ガスと同程度の靱性を有していれば、水素ガスパイプラインでき裂の伝播を防止できることを確認した。

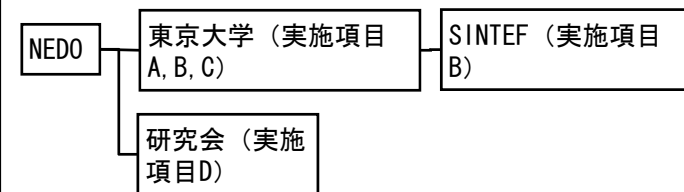
●背景/研究内容・目的

水素社会における大量の水素輸送をガスパイプラインによって実現するためには水素ガスパイプラインの信頼性に関する信頼性指針を確立する必要がある。高強度鋼管材料に対する水素脆化感受性の評価、水素ガスパイプラインの実大強度試験による高速き裂伝播の現象の調査、水素ガス漏出を想定した燃焼熱輻射に関する検討、ガスパイプライン高速延性き裂伝播の数値計算モデルの開発、水素ガスパイプライン大規模破壊を防止するための条件に関する試算を行った上で、これらを総合的に検討するとともに、水素ガスパイプラインの耐破壊信頼性指針を確立するために必要な検討課題を整理する。

●研究目標

実施項目	目標
A 水素脆性評価試験	水素濃度:2ppm以下、負荷速度:準静的～5m/s
B 実大破壊強度試験	圧力:15MPa程度、パイプ:X65高強度鋼管、500mm径、40m長
C 高速き裂伝播計算モデル構築	き裂伝播限界圧力とき裂伝播停止長さを+/-20%で予測
D 外部からの指導及び協力	大学・企業の研究者・技術者からなる研究会を組織し、指導と協力を得る。

●実施体制及び分担等



●全期間実施内容／研究成果

- (1)水素チャージ鋼管材のき裂伝播抵抗を計測し、水素ガスパイプラインで想定される現実的な圧力と温度の上限条件でも鋼中に拡散侵入する水素の濃度は高々0.01ppm程度以下と低く、準静的・動的条件下とも水素脆化はほとんど現れないことを確認した。(図1)
- (2)水素ガスパイプラインの実大強度試験を実施し、強制的に発生させた延性き裂は長距離伝播することなく、300～600mm程度で停止することを実証した(圧力:16MPa、鋼管:X65、550mm径、13.5mm厚)。(図2)
- (3)漏出水素ガス燃焼熱輻射に関する数値検討を行い、天然ガスパイプラインに比べて水素ガスパイプラインのほうが熱輻射が小さいという結果を得た。
- (4)開発した高速き裂伝播数値計算モデルにより、同一靱性(き裂伝播抵抗値)で比較すると、天然ガスパイプラインよりも水素ガスパイプラインのほうがき裂伝播距離が短く、天然ガスパイプラインと同レベルの靱性を確保しておけば、き裂が長距離伝播することを防止できることを確認した。

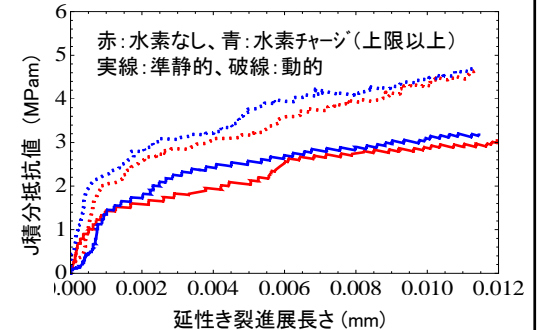


図1 き裂伝播抵抗に及ぼす水素の影響

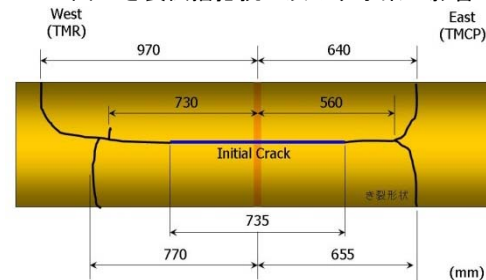


図2 実大強度試験におけるき裂伝播挙動

●今後の課題

- (1)広範な鋼管材料に対する水素脆化感受性の評価と限界条件の見極め
- (2)より広範な条件下における高速き裂伝播と停止に対する評価とこれに基づいた鋼管の必要靱性値の決定
- (3)漏出水素ガス燃焼熱輻射の実測と計算による影響度評価
- (4)上記検討結果を総合した水素ガスパイプラインの信頼性評価指針の確立

●実用化の見通し

我が国の製鉄会社で製造される高靱性鋼管を適用すれば高圧水素ガスパイプラインを実現することは技術的に可能である。

●研究成果まとめ

実施項目	成果内容	自己評価
A	現実的な条件下で水素脆化顕著でないことを確認。	○達成
B	実大強度試験により大規模破壊が発生しないことを実証。	○達成
C	き裂伝播距離推定精度20%を達成。	○達成
D	研究会により外部助言・指導実施	○達成

特許出願	論文発表	外部発表	受賞等
0	3	6	0

水素ガス輸送用パイプラインの信頼性評価技術の研究開発

実施者：国立大学法人 東京大学
再委託先：SINTEF（ノルウェー）

1. 事業概要

水素社会における大量の水素輸送をガスパイプラインによって実現するためには水素ガスパイプラインの信頼性に関する信頼性指針を確立する必要がある。平成18～19年度に実施した「水素安全利用等基盤技術水素に関する共通基盤技術－国際共同研究水素ガスパイプライン高速破壊防止技術の研究開発」において小径のパイプを用いた破壊強度試験を世界で初めて実施して、水素ガスパイプラインの信頼性評価に関する研究を行った。

上記を背景として、本研究においては、高強度鋼管材料に対する水素脆化感受性の評価、大口径の鋼管を適用した水素ガスパイプラインの実大強度試験による高速き裂伝播の現象の調査、水素ガス漏出を想定した燃焼熱輻射に関する検討、ガスパイプライン高速延性き裂伝播の数値計算モデルの開発、水素ガスパイプライン大規模破壊を防止するための条件に関する試算を行った上で、これらを総合的に検討するとともに、水素ガスパイプラインの耐破壊信頼性指針を確立するために必要な検討課題を整理する。

2. 事業目標

本事業における各実施項目と目標は以下のとおりである。

①パイプ材料の水素脆性評価試験（東京大学）

高圧水素ガス環境下においてパイプ材料中に侵入する水素模擬し、実験室的に水素をチャージしたパイプ素材に対して準静的破壊靱性試験、及び、高速き裂伝播試験を行ない、水素脆性の定量的評価を行う。

(a) 落錘型の高速破壊試験機を用いた水素チャージ材き裂伝播抵抗測定法の確立

- ・試験条件：落錘質量；200kg以下、荷重負荷速度；7m/s程度以下、評価材料の板厚；12mm以下
- ・測定項目：荷重、変位、及び、き裂成長量の動的計測
- ・き裂伝播抵抗値：破壊力学パラメータ（J積分等）の抵抗曲線を適用

(b) パイプ材料のき裂伝播抵抗値に及ぼす鋼中水素濃度の影響の明確化

- ・J積分抵抗曲線の水素濃度依存性に関するデータ取得
- ・試験条件：水素濃度；2ppm程度以下、温度；0℃～室温の範囲、荷重負荷速度；準静的～5m/s程度の範囲

②水素ガスパイプライン実大破壊強度試験（東京大学・SINTEF）

口径が約500mmの鋼管を用いて実大破壊強度試験を実施する。き裂伝播挙動、パイプの歪、パイプ内圧等の動的計測を行う。パイプの全体的な破壊挙動を高速度カメラにより観察する。加えて、ガス漏出による周辺環境への影響を調査するために、燃焼輻射について検討する。

(a) 試験体の設計、作製、及び、試験条件の設定（東京大学）

- ・実大水素ガスパイプラインき裂伝播試験に供試する試験体を1体作製
- ・条件：圧力；15MPa程度に設定、パイプ；X65高強度鋼管、板厚12mm、口径500mm、長さ40m程度で設定

(b) 実大破壊強度試験の実施と動的計測（SINTEF）

- ・測定項目；き裂伝播速度、パイプの動的歪、パイプ内圧の動的変化、パイプ全体の動的変形挙動（高速度カメラ）

③水素ガスパイプライン高速き裂伝播計算モデルの構築（東京大学）

既開発の水素ガスパイプライン高速き裂伝播現象を再現する計算のプロトタイプモデルを拡張して、き裂伝播開始直後の挙動の記述ができるようにし、計算を適用できるパイプの口径の拡張を図る。このために、き裂伝播に伴う過渡現象を扱えるモデルに改良する。さらに、実大破壊強度試験との整合性をとり、計算可能な口径の範囲拡大を図る。

・き裂の発生から伝播、停止に至る動的なプロセスを計算するモデルを構築。ガスの減圧挙動とパイプの破壊挙動を連成。き裂伝播開始直後の過渡的挙動を計算可能とする。水素脆化の影響を考慮（材料の特性値として）。

・適用範囲：圧力；15MPa程度以下の水素ガス、及び、メタンガス（比較）、パイプ口径：200～500mm

・計算精度：実大破壊強度試験において、き裂伝播限界圧力とき裂伝播停止長さを $\pm 20\%$ で予測

・本モデルにより、口径が500mm程度までの水素ガスパイプラインにおいて、き裂非伝播（ガス漏洩）を実現するための必要条件（所与の圧力、口径、板厚、初期き裂寸法に対する材料の必要抵抗値）を計算可能とする。

④外部からの指導及び協力

本研究には、天然ガスパイプラインの破壊強度と信頼性に関する知見が参考となる。これまで、この分野で多くの知見を有しているガス事業者、パイプ製造鉄鋼会社等の研究者から指導と協力を得るために研究会を設置する。

・ガスパイプラインの強度に関する大学・企業の研究者・技術者からなる研究会を組織し、有意義な研究成果が出せるように、指導と協力を仰ぐ。

3. 事業成果

3-1 研究成果

(1) パイプ材料の水素脆性評価試験（実施項目①）

本試験では、次項で述べる実大試験に供試した鋼管材料に対して、水素チャージにより鋼中に水素を拡散侵入させ、落重試験による動的試験、及び、比較として準静的試験を行い、水素脆化の評価を実施した。

鋼管から長さ190mm、幅35mm、厚さ10mmの切欠き付曲げ試験片を採取した。繰返し荷重により約2mm長の疲労予き裂を導入した。水素チャージ条件は、条件(1)：45MPa \times 50 $^{\circ}$ C \times 48h、条件(2)：45MPa \times 95 $^{\circ}$ C \times 48h、及び、チャージなし、とした。チャージはオートクレーブにより行った。水素ガスパイプラインの上限圧力としては20MPa程度を想定すればよいが、安全側としてそれよりも高い45MPaとした（条件(1)）。条件(2)は水素脆化の影響を明確にするために、条件(1)よりもさらに高温にし（装置の上限条件）、水素濃度を高くすることとした。

既設の落重試験機を改造して本研究に適用できるように改造して動的試験を実施した。準静的試験には油圧サーボ試験機を使用した。図1に、落重試験における試験片の変形とき裂進展の様相（高速カメラ映像）の例を示す。

き裂進展を考慮したJ積分算式を用いて、計測データからJ積分抵抗曲線を求めた。図2に、水素チャージなしとチャージ条件(2)の結果を示す。ここで、横軸はき裂進展長さ、縦軸はJ積分値である。全体的に、準静的試験よりも動的試験のほうが抵抗値が大きい。これは歪速度が上昇したことにより強度が上昇したことが主な原因と考えられる。次に、準静的試験において、水素チャージの有無による抵抗曲線の勾配に差が現れた。一方、動的試験においては、抵抗曲線の若干の差はあるものの、水素チャージの有無によって抵抗曲線の勾配には有意な差は認められなかった。従って、

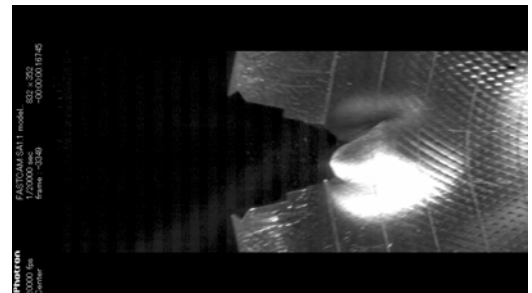


図1 落重試験中の試験片変形とき裂進展の様相（条件(2)）

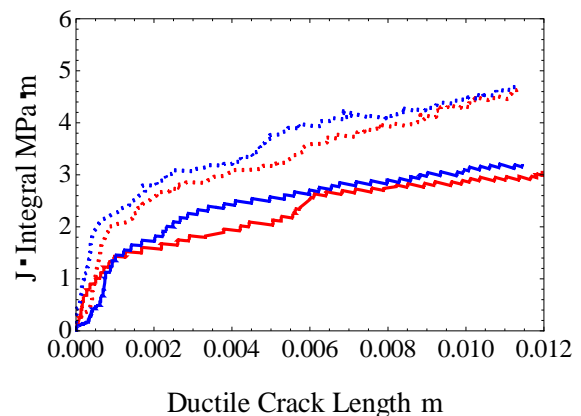


図2 J-R曲線に及ぼす水素チャージ有無と荷重速度影響（実線；準静的、破線；動的、青；無チャージ、赤；チャージ条件(2)）

き裂が動的に伝播する場合には、水素チャージの影響は少ないと言える。

試験後実施した水素昇温分析の結果、拡散性水素濃度は条件(1)で0.01ppm以下、条件(2)で0.14~0.18ppmであった。条件(2)は現実の水素ガスパイプラインで想定されるよりもはるかに高い温度と圧力であり、それでも動的試験において水素の影響は顕著ではなかった。条件(1)では、拡散性水素濃度は高々0.01ppmであり、この強度の鋼では準静的な条件でも水素脆化が顕著には現れないレベルであると考えられる。

以上の結果から、現実的な水素ガスパイプラインに条件を想定した場合には、X65程度の強度レベルにおいて水素脆化は顕著ではないと結論できる。ただし、より厳しい条件においては水素脆化が顕在化する可能性があるため、限界条件の見極めにはさらに詳細な調査が必要である。

(2) 水素ガスパイプライン実大破壊強度試験 (実施項目②)

本実験で供試した鋼管は、米国石油協会規格 API 5L-X65 の UOE 鋼管で、外径は 559mm、肉厚は 13.5mm である。TMCP プロセス、及び、TMR プロセスで製造された鋼管を用いた。実大バースト試験は 2009 年 8 月、ノルウェーの Giskas にて実施した。11m 長の 4 本の鋼管を溶接して全長 44m の試験体を作製した。図 3 に試験体のレイアウトを示す。中央には TMCP と TMR 鋼管を配置した。図 4 に試験体の設置状況を示す。試験体に純度 99.9% の水素ガスを封入し、圧力が 16.0MPa に達した時点で、長さが 700mm の初期き裂を瞬時に導入して、その直後のき裂伝播挙動を観察した。図 5 に、伝播したき裂の形状を示す。初期き裂を含めて、TMCP 鋼管側で 640mm、TMR 鋼管で 970mm の長さでき裂は停止した。き裂伝播速度の最大値は概ね、200m/s であった。図 6 に、ガス減圧挙動を示す。き裂発生直後に減圧が生じていることが確認された (破線は後述のモデル計算値)。

本試験により、水素ガスパイプラインにおいて、軸方向に伝播開始したき裂は早期に停止することが実証された。

水素ガスパイプラインにおいて、き裂が発生して開口部からガスが漏出することを想定し、漏出したガスの燃焼による輻射の影響を評価した。評価にあたり非定常の輻射モデルを構築し、上記の実大試験データからパラメータを設定した。計算結果の例を図 7 に示す。横軸は初期圧力、縦軸は火炎から 40m の

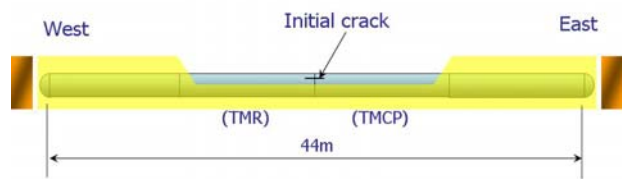


図 3 実大バースト試験体のレイアウト



図 4 実大バースト試験体の設置状況

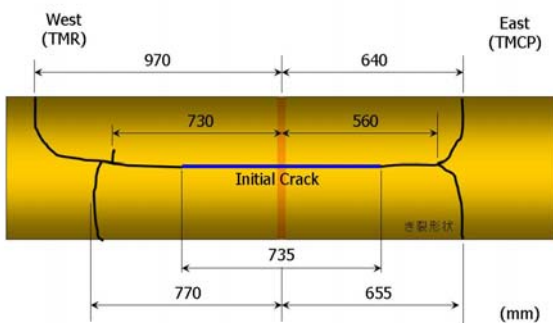


図 5 初期き裂から伝播したき裂の形状

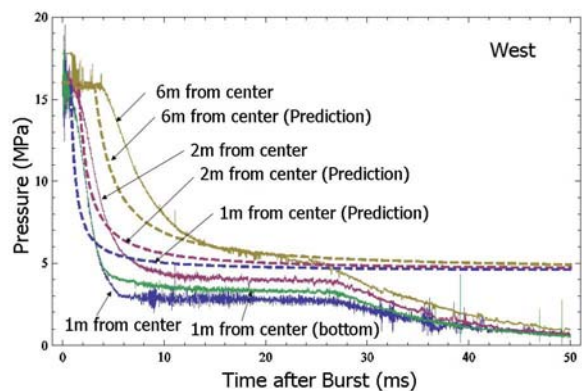


図 6 実大試験におけるガス減圧挙動

位置における輻射エネルギーである。同一の鋼管径と圧力で比較すると、天然ガスパイプラインよりも水素ガスパイプラインのほうが被害範囲は小さくなる結果が得られた。

(3) 水素ガスパイプライン高速き裂伝播計算モデルの構築 (実施項目③)

実施項目②で実施した水素ガスパイプラインの実大試験において、き裂は長距離伝播しないことが実証されたが、圧力や鋼管の形状・強度によって同様な信頼性が確保されていることを確認するためには、数値解析が必要である。このために、本研究では、水素ガスパイプラインにも適用可能な高圧ガスパイプラインの高速破壊現象を解析するプログラムを開発した。

本プログラムの特徴を以下に記す。(a) 鋼管の変形に対して大変形理論を適用することにより、大規模塑性変形状態でも精度の高い計算が可能、(b) 計算の高速化を図るために、変形状態を一次元の微分方程式で表現、(c) 開口したき裂からのガス漏出を考慮することにより、鋼管の変形・破壊とガス減圧を連成して解く、(d) ガス減圧は一次元の微分方程式により計算、(e) 系のエネルギー収支とき裂伝播抵抗の速度依存性の関係からき裂伝播速度を計算。

開発した計算プログラムの妥当性を検証するために、データが豊富な天然ガスパイプライン実大試験を中心に解析した。検証結果の例を図8、図9に示す。図8はき裂伝播長さに対するき裂伝播速度の変化、図9はき裂長さが約15mにおけるパイプの変形形状を示す。パラメータの合わせ込みをしていないにもかかわらず、き裂伝播速度の履歴とき裂伝播距離を精度よく推定できることが確認された。

実施項目②で実施した水素ガスパイプライン実大試験の結果を本計算プログラムで解析した。結果を図10に示す。

実測のき裂伝播速度の最大値は概ね200m/sであったのに対して、計算では約150m/sであった。また、き裂伝播距離はTMR鋼管よりもTMCP鋼管のほうが短かったが、計算でもこの傾向が再現できた。き裂伝播距離は20%以上の精度で予測ができた。この実験ではき裂発生直後の遷移域において早期に停止した。従来の高圧ガスパイプラインの高速き裂伝播を扱うモデルはどれもき裂が長距離伝播して定常状態に近い状況を扱うものであり、遷移域の高度に非定常な状態におけるき裂伝播・停止を扱うことができなかった。本計算モデルは経験則に基づいた従来モデルとは異なり、物理現象をモデル化したものであり、水素ガスパイプラインにおける短距離でのき裂停止による信頼性確保の評価を行う場合に特に威力を発揮することができると言える。

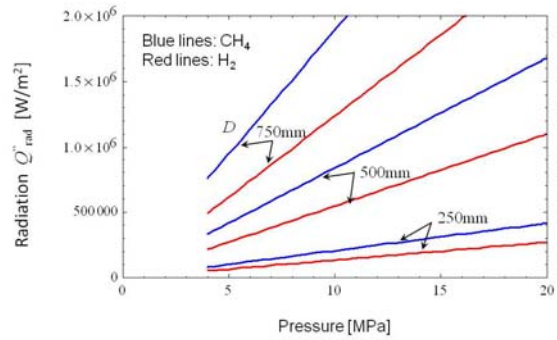


図7 輻射熱流速の計算結果 (水素ガス・天然ガスパイプライン)

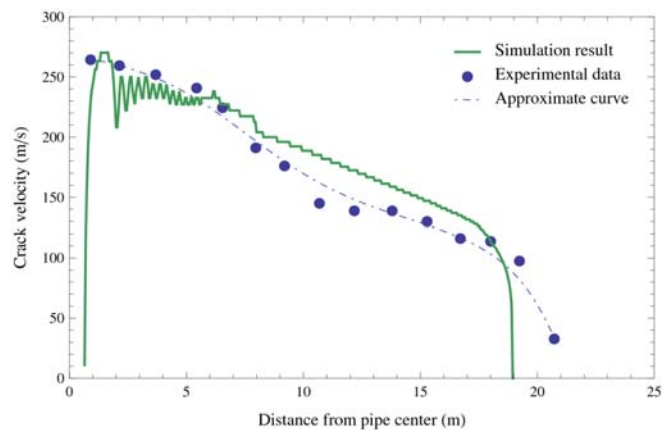


図8 き裂伝播速度の比較 (X70鋼管バースト試験 1980年)

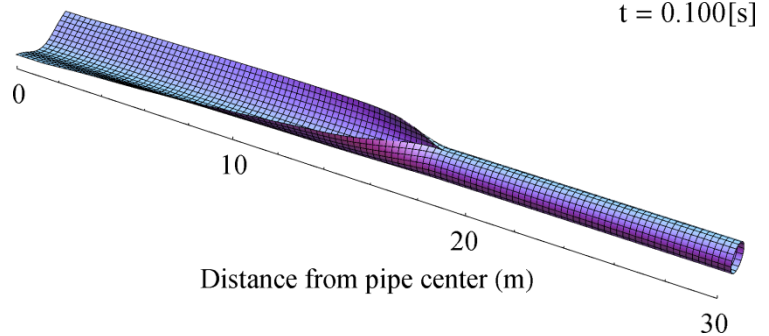


図9 鋼管の変形破壊状況の計算結果 (X70鋼管バースト試験 1980年)

図 11 に、水素ガスと天然ガスのパイプラインにおける高速き裂伝播挙動の計算による比較を示す（横軸は鋼管中央からの距離、縦軸はき裂伝播速度）。ここで、初期圧力を 15MPa、鋼管の直径を 254mm、厚さを 5.7mm とした。天然ガスパイプラインではき裂伝播抵抗が低い場合にき裂は長距離伝播するのに対して、水素ガスパイプラインではき裂は短距離で停止した。水素ガスのほうが早期に減圧が起きるためにき裂駆動力が低下してき裂は長距離伝播することができない。図 12 に、き裂伝播距離を水素ガスと天然ガスのパイプラインで比較した結果を示す（横軸はき裂伝播抵抗値、縦軸はき裂伝播距離）。水素ガスパイプラインでは抵抗値が低くてもき裂は早期に停止することが予測された。すなわち、天然ガスパイプラインと同程度の抵抗値を有する鋼管を使えば水素ガスパイプラインは高速き裂伝播を防止する観点からは安全性が確保できるということができる。なお、(1) の結果から、き裂の高速伝播抵抗に対する現実的条件での水素脆性の影響はほとんどないので、図 12 の結果とあわせて、水素脆性によるき裂の長距離伝播への影響は無視できると言える。

(4) 外部からの指導及び協力（実施項目④）

天然ガスパイプラインの強度に関する専門家からなる研究会を組織して、本研究に対する指導と助言をいただいた。(a) 実大試験の条件設定に際して、天然ガスパイプラインの同様な試験のデータを提供、(b) 実大試験における圧力や歪の動的計測に関する知見の提供、(c) 実験に供試する鋼管の選定に関する助言、(d) 実大試験の立会、(e) 水素脆化試験の方法と結果の考察に対する助言、(f) 漏出ガスの熱輻射のモデル化に関する助言。

3-2 成果の意義

(1) グレード X65 鋼管材料に対して延性き裂発生・成長における J 積分抵抗曲線に及ぼす水素の影響を調査した結果、水素ガスパイプラインで想定される現実的な圧力と温度の上限条件では鋼中に拡散侵入する水素の濃度は高々 0.01ppm 程度以下と低く、準静的・動的条件ともに水素脆化はほとんど現れないことを確認した。比較のために行った左記条件よりもさらに厳しいチャージ条件では、水素濃度は高々 0.2ppm 程度で、準静的条件において延性き裂抵抗曲線の勾配が低下したものの、その影響は大きくなく、また、動的な条件では水素の影響は顕著ではなかった。以上の結果から、今回調査した強度レベルの鋼管において現実的な条件（たとえば 20MPa 以下）では水素脆化は懸念する必要はないと考えられる。しかしながら、より厳しい条件では水素脆化が顕在化する可能性があるため、限界条件の見極めのためには、さらに詳細な調査が必要である。

(2) 水素ガスパイプラインの実大バースト試験を実施した結果、強制的に発生させた延性き裂は約 200m/s の速度で軸方向に伝播したが、300~600mm 程度伝播後、き裂分岐、または、周方向への逸脱

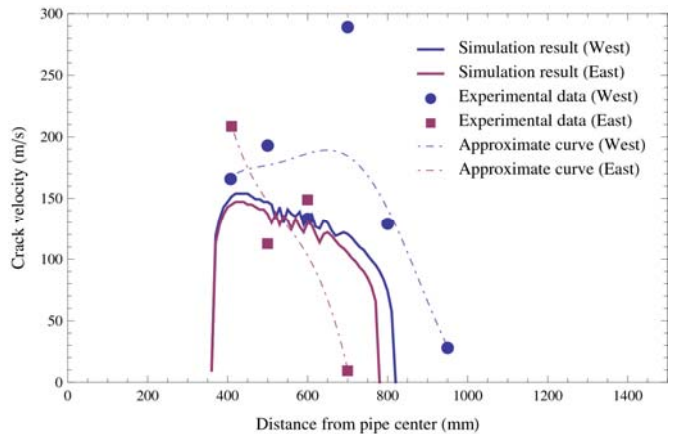


図10 本研究で実施した実大試験におけるき裂伝播速度の実測と計算の比較

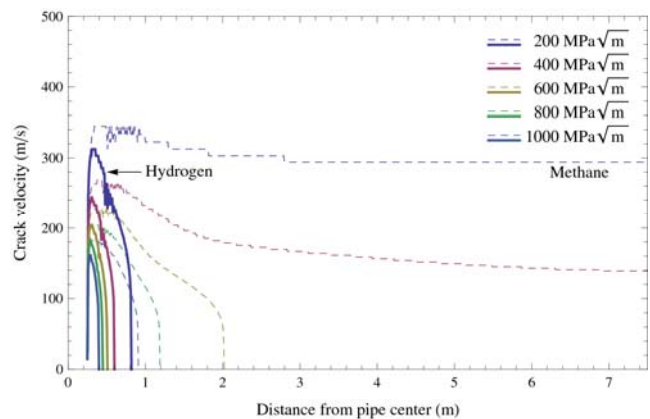


図 11 水素ガスパイプラインと天然ガスパイプラインのき裂伝播速度履歴の比較

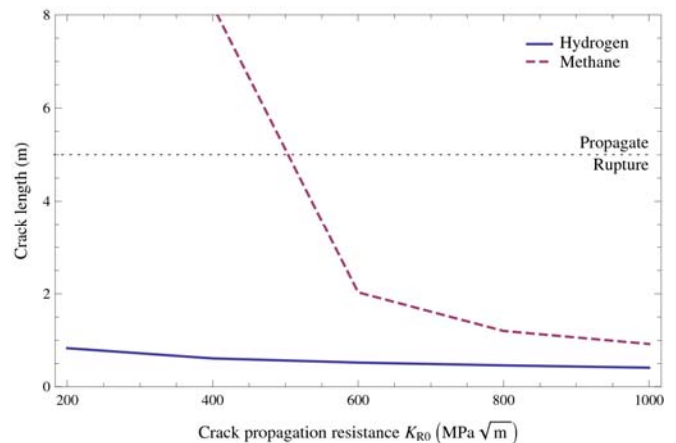


図12 水素ガスパイプラインと天然ガスパイプラインのき裂伝播距離の比較

によりき裂が停止した。水素ガスパイプラインにおいて、き裂は長距離伝播することはないことが実証された。

(3) 水素ガスパイプラインの損傷によりき裂開口部から水素ガスが漏出することを想定して、燃焼ガスの熱輻射に関する数値検討を行った結果、天然ガスパイプラインに比べて水素ガスパイプラインのほうが熱輻射が小さいという結果が得られた。ただし、詳細な検討を行うためには、熱輻射の実測とそれに基づいたモデルの高精度化が必要である。

(4) 水素ガスパイプラインにおける高速延性き裂伝播と停止をシミュレーションできる数値計算モデルを開発し、目標とする計算精度が得られることを確認した。水素ガスパイプラインと天然ガスパイプラインを本モデルで比較した結果、同一靱性（き裂伝播抵抗値）で比較すると、天然ガスパイプラインよりも水素ガスパイプラインのほうがき裂伝播距離が短く、調査した範囲では長距離伝播することはないことを数値計算でも確認した。高速延性き裂伝播現象に関する限り、天然ガスパイプラインと同レベルの靱性を確保しておけば、水素ガスパイプラインでき裂が長距離伝播することを防止できると考えることができる。

(5) 以上を総合して評価すると、現実的な条件では水素脆化は顕著に現れることはなく、既存の天然ガスと同程度の靱性を有している鋼管を用いれば、水素ガスパイプラインは技術的に可能であると考えることができる。ただし、その実現のためには、鋼管や溶接材料の選定基準、設計・製造基準、維持基準等を整備する必要がある。

3-3 特許、論文、外部発表等の件数一覧

区分 年度	特許出願			論文		その他外部発表 (学会口頭発表)
	国内	外国	PCT*出願	査読付き	その他	
H20FY	0件	0件	0件	0件	1件	3件
H21FY	0件	0件	0件	2件	0件	3件

(※Patent Cooperation Treaty :特許協力条約)

4. まとめ及び課題

4-1 研究成果のまとめ

水素脆化に関する実験室規模の再現試験、水素ガスパイプラインの実大破壊強度試験、高速き裂伝播の数値モデル開発と計算を実施した結果、既存の天然ガスパイプラインと同程度の靱性を確保しておけば、水素ガスパイプラインにおいて大規模な破壊を防止することが可能であると結論した。ただし、最終的な信頼性指針確立のためには、以下のような残された課題を検討し、総合的な評価が必要である。

4-2 残された課題

- (1) 広範な鋼管材料に対する水素脆化感受性の評価と、現実的な水素圧力と温度における限界条件の見極め
- (2) より広範な条件における高速き裂伝播と停止に対する評価とこれに基づいた鋼管の必要靱性値の決定
- (3) 事故を想定した漏出水素ガス燃焼輻射の実測と計算による影響度評価
- (4) 既存天然ガスパイプラインの各種安全基準の水素ガスパイプラインへの適合性の検討と上記検討結果を総合した水素ガスパイプラインの信頼性評価指針の確立

5. 実用化・事業化見通し

我が国の製鉄会社で製造される高靱性鋼管を適用すれば高圧水素ガスパイプラインを実現することは技術的には可能である。ただし、水素社会の初期段階において高圧水素ガスパイプラインを必要とする程度の水素輸送量が必要でない段階では、低圧・小径のパイプラインの敷設から開始すべきである。このためにも、各種規格類を整備しておく必要がある。

(Ⅲ-7) 超高压水素合成法による新規水素吸蔵合金の研究開発

委託先: (独)産業技術総合研究所、東北大学

●全期間成果サマリ(実施期間:平成20年度~平成21年度)

- ・Mg-(V, Zr)-(Li, Na)-H系水素化物において、可逆的に水素を吸蔵・放出する新規水素化物を見出すとともに、水素放出温度と結晶構造との相関を示し得た。
- ・7種のLi-M-H系新規水素化物(M: 遷移金属元素)を見出し、Li-Y系水素化物において、可逆的に水素を吸蔵・放出することを確認した。
- ・Al系共晶合金、アラネート、AlH₃を原料として試みたが、適用条件下では新規水素化物相は得られなかった。

●背景/研究内容・目的

本研究開発は、水素吸蔵合金を用いた自動車向けの水素貯蔵装置を成立させるため、開発目標値である「質量貯蔵密度6質量%以上、放出温度100℃以下、耐久性1,000回以上」を可能とする革新的な水素貯蔵材料を探索し、同材料の有効性を検証・確認することを目的とする。

上記目標を満たすため数GPa(数万気圧)の水素雰囲気下で新規高密度水素化物の合成を行う超高压水素合成法を利用して、革新的な水素貯蔵材料の探索研究を実施する。また、これら新材料の可逆的な水素吸蔵・放出特性評価を行うとともに、放射光などを利用しての精密構造解析を体系的に行い、高密度水素貯蔵材料の設計指針を確立する。

●研究目標

実施項目	目標
A:超高压合成法による新規Mg合金系水素貯蔵材料の開発	「質量貯蔵密度6質量%以上、放出温度100℃以下、耐久性1,000回以上」を可能とする材料を探索する。
B:超高压合成法による新規Li合金系水素貯蔵材料の開発	「質量貯蔵密度6質量%以上、放出温度100℃以下、耐久性1,000回以上」を可能とする材料を探索する。
C:超高压合成法による新規Al合金系水素貯蔵材料の開発	「質量貯蔵密度6質量%以上、放出温度100℃以下、耐久性1,000回以上」を可能とする材料を探索する。

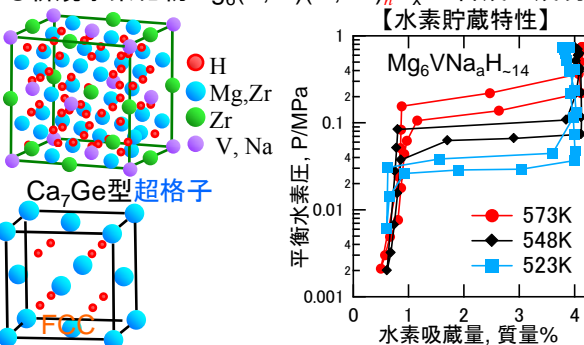
●実施体制及び分担等

NEDO	産業技術総合研究所 (実施項目A, C)
	東北大学 (実施項目B, C)

●全期間実施内容/研究成果

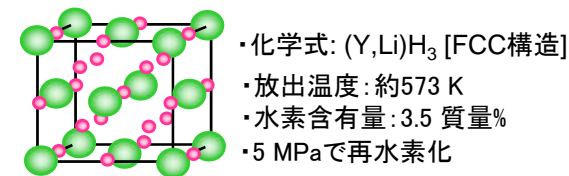
I. マグネシウム合金系新規水素吸蔵材料の探索

Ca₇Ge型超格子構造、または単純FCC構造を有する新規水素化物Mg₆(V,Zr)(Li,Na)_xH_xの合成に成功



水素化物の相分率70%を考慮すると、吸蔵量は5.4~5.7質量%

II. リチウム合金系新規水素吸蔵材料の探索



- ・化学式: (Y,Li)H₃ [FCC構造]
- ・放出温度: 約573 K
- ・水素含有量: 3.5 質量%
- ・5 MPaで再水素化

超高压水素とLiで、常圧で不安定な水素化物相が安定化し、可逆的に水素を放出・再吸蔵する。

- ◆7つのリチウム系新規水素化物の合成に成功
- 超高压法が強力な探索ツールであることを実証
- ◆水素化物高压相の安定化機構の解明に期待
- 高性能材料開発の新しい設計指針

III. アルミニウム合金系新規水素吸蔵材料の探索

産総研において、次の状態のAlを起点とした三元/四元系水素化物を探索したが、得られなかった。

Al基材料	Al基材料その態	検討した系	合成温度[K]	形成相
① Al-Si	過共晶合金	Al-Li-Si-H系	873	-
② NaAlH ₄	錯水素化物	Al-Na-Ti-H系	873	TiAl ₃ , Na ₃ AlH ₆
③ α AlH ₃	Et ₂ O和水素化物	Al-Si-(C-O)-H系	823	-

東北大において、6 GPaの超高压水素雰囲気において、Al-H-X系新規水素化物相を合成。

●今後の課題

- ・高水素吸蔵量を保持しつつ、水素放出温度を更に低減できる水素化物の組成・構造の探索。
- ・実用化を見据えた“穏和な”条件下での新規水素化物形成に向けたフィードバック

●実用化の見通し

超高压合成法は、水素貯蔵材料の探索に、有効的な手段である。今後も、継続的に本手法を用いて材料を探索することにより、目標を満足する材料を提案することが可能であると考え。また、量産法を検討することで、実用化が可能となる。

●研究成果まとめ

実施項目	成果内容	自己評価
A	523 Kで可逆的に水素を放出・吸蔵する新規水素化物の合成に成功した。	△
B	新規水素化物の合成に成功し、可逆的に水素を放出・吸蔵する。	△
C	新規水素化物は合成されたが、その他の詳細は未同定である。	△

特許出願	論文発表	外部発表	受賞等
0	5	21	1

「超高压水素合成法による新規水素吸蔵合金の研究開発」

実施者：独立行政法人 産業技術総合研究所、国立大学法人 東北大学

1. 事業概要

本研究開発は、水素吸蔵合金を用いた自動車向けの水素貯蔵装置を成立させるため、また、燃料電池を熱源として水素を放出可能とするために、『NEDO 燃料電池・水素技術開発ロードマップ 2008』に掲げられた開発目標値である「質量貯蔵密度 6 質量%以上、放出温度 100 °C以下、耐久性 1,000 回以上」を可能とする革新的な水素貯蔵材料を探索し、同材料の有効性を検証・確認することを目的とする。

具体的には、数 GPa（数万気圧）の水素雰囲気下で新規高密度水素化物の合成を行う超高压水素合成法を利用して、開発目標値を満たすことができる革新的な水素貯蔵材料の探索研究を、この分野の世界的な研究拠点である独立行政法人産業技術総合研究所と国立大学法人東北大学が共同で実施する。具体的には、①新規マグネシウム合金系材料（産総研）、②新規リチウム合金系材料（東北大）、③新規アルミニウム合金系材料（産総研、東北大学）の合成を分担して行い、これら新材料の可逆的な水素吸蔵・放出特性評価を行うとともに、放射光などを利用しての精密構造解析を体系的に行い、高密度水素貯蔵材料の設計指針を確立する。

2. 事業目標

開発目標値である「質量貯蔵密度 6 質量%以上、放出温度 100 °C以下、耐久性 1,000 回以上」を可能とする革新的な水素貯蔵材料を①マグネシウム水素化物 (MgH_2 ; 7.6 質量%)、②リチウム水素化物 (LiH ; 12.6 質量%)、③アルミニウム水素化物 (AlH_3 ; 10 質量%) を原材料とし、超高压合成法により高容量水素吸蔵合金の研究として、i) 超高压合成による新材料創製、ii) 新材料の水素吸蔵・放出特性評価、iii) 新材料の精密構造解析を体系的に実施し目標値を満たすことができる世界初の革新的な水素貯蔵材料の開発を目指す。

3. 事業成果

3-1. 超高压合成法による新規マグネシウム合金系水素貯蔵材料の研究開発（産総研）

超高压合成による新材料創製

i) 超高压合成による新材料創製

- Mg-V-Li-H 系及び Mg-V-Na-H 系では、 $Mg:V:(Li, Na)=6:1:n$ ($n=0\sim 1.0$) で混合した原料に対して、合成圧力 8 GPa 以上、合成温度 823 K を適用することにより、新規水素化物が合成された。また、Li 若しくは Na の添加量が増加すると、新規水素化物の生成率が増加した。
- Mg-Zr-Li-H 系及び Mg-Zr-Na-H 系では、 $Mg:Zr:(Li, Na)=6:1:n$ ($n=0\sim 1.0$) で混合した原料に対して、合成圧力 8 GPa 以上、合成温度 823 K を適用することにより、新規水素化物が合成された。

ii) 水素吸蔵・放出特性評価

- Mg-V-Na-H 系新規水素化物は、水素雰囲気中の DSC 測定で、それぞれ 575 K、631 K において吸熱及び発熱ピークが確認され、合成した新規水素化物は、可逆的に水素を吸蔵・放出することがわかった。また、573~523 K において PCT 測定を行い、可逆的に約 4 質量%の水素を吸蔵・放出することが確認された。なお、試料中の水素化物の重量分率が 70%であることを考慮すると、新規水素化物は、5.4~5.7 質量%の水素を可逆的に吸蔵・放出することができる。
- Mg-Zr-Li-H 系及び Mg-Zr-Na-H 系新規水素化物は、水素雰囲気中の DSC 測定で、それぞれ 575 K、631 K において吸熱及び発熱ピークが確認され、合成した新規水素化物は、可逆的に水素を吸蔵・放出することがわかった。また、Li 若しくは Na の添加量が増加すると、水素放出温度が低下する傾向が確認できた。また、Mg-Zr-Li-H 系新規水素化物 573~523 K において PCT 測定を行い、可逆的に約 3 質量%の水素を吸蔵・放出することが確認された。また、試料中の新規水素化物の重量分率が 54%であることを考慮すると、新規水素化物は、5.5 質量%程度の水素を可逆的に吸蔵・放出することができる。

iii) 精密構造解析

- Mg-V-Na-H 系で合成された新規水素化物は、超格子型 Ca_7Ge 構造を有し、Na 添加量の増加に伴い、

格子定数が増加する傾向を呈した。また、新規水素化物の生成率も、Na 添加量の増加に伴い、増加する傾向であった。Rietveld 解析の結果、添加した Na 原子は、3 元系水素化物 Mg_6VH_x において原子空孔であった 4b サイトを選択的に占有することが分かった。図 1 に超格子型 Ca_7Ge 構造を有する Mg-V-Na-H 系水素化物の結晶構造モデルを示す。

- b. 超高压合成された Mg-Zr-Li-H 系新規水素化物は、3 元系水素化物 Mg_6ZrH_x と同じ単純 FCC 結晶構造を有することが分かった。これに対して、Mg-Zr-Na-H 系新規水素化物は、Na 添加量が増加すると、単純 FCC 構造から超格子型 Ca_7Ge 構造に変化することが分かった。図 2 に超格子型 Ca_7Ge 構造を有する Mg-Zr-Na-H 系水素化物の結晶構造モデルを示す。

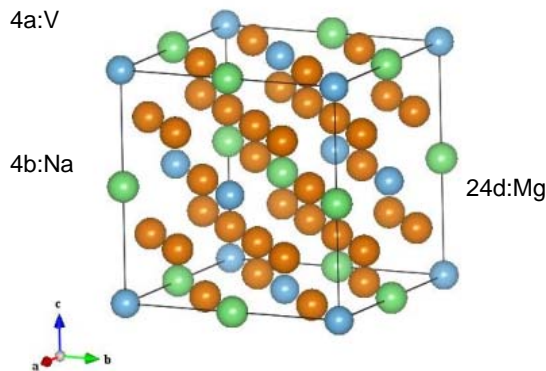


図 1 超格子型 Ca_7Ge 構造を有する Mg-V-Na-H 系水素化物の結晶構造モデル

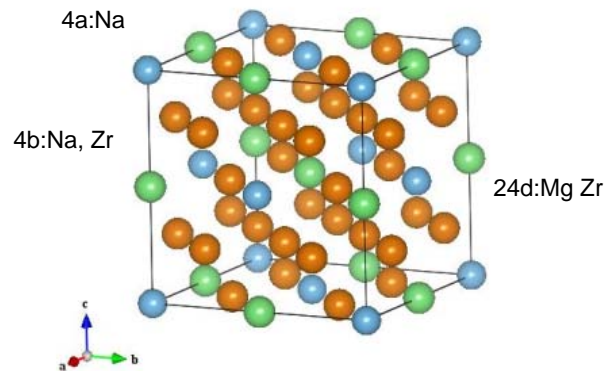


図 2 超格子型 Ca_7Ge 構造を有する Mg-Zr-Na-H 系水素化物の結晶構造モデル

3-2. 超高压合成法による新規リチウム合金系水素貯蔵材料の研究開発（東北大学）

i) 超高压合成による新材料創製

- Li-Y-H 系、Li-Gd-H 系及び Li-Dy-H 系では、LiH-90 mol% REH_3 ($RE = Y, Gd, Dy$) に対して合成圧力 2 GPa 以上、合成温度 1173 K を適用することにより、新規水素化物が合成された。
- Li-TM-H 系 ($TM = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$) の 6 GPa までの超高压における探索では、 $TM = Cr, Mn, Co$ 及び Ni の場合において、5 GPa- H_2 の圧力、973 K、973 K、973 K 及び 873 K の温度をそれぞれ適用することにより、新規水素化物が合成された。

ii) 水素吸蔵・放出特性評価

- Li-Y-H 系、Li-Gd-H 系及び Li-Dy-H 系新規水素化物は、Ar 気流中 DSC 測定で、それぞれ 575 K、631 K、651 K において吸熱を伴い分解することが確認された。更に、Li-Y-H 系で得られた新規水素化物については、水素放出後の試料を 5 MPa- H_2 、623 K の条件で処理することにより、元の Li-Y-H 系新規相に再水素化することが確認された。
- Li-Cr-H 系、Li-Mn-H 系および Li-Co-H 系新規水素化物はそれぞれ、Ar 気流中 DSC 測定により 420 K、396 K および 400 K において分解することが判明し、また TG-TDS 測定により、分解時に水素放出を伴うことが確認された。このうち、Li-Cr-H 系、Li-Mn-H 系では分解過程において中間相が確認された。Li-Cr-H 系新規 FCC 水素化物は水素放出に伴い結晶格子が等方的に収縮し、格子体積が 4.6 % 縮減した FCC' 相 ($a = 0.386$ nm) が得られた。また、Li-Mn-H 系新規 FCC 水素化物は水素放出に伴い c 軸方向に異方的に収縮し、体積が 3.3% 縮減した体心正方晶構造 ($I4$, No. 79) の BCT 相 ($a = 0.266420(6)$ nm、 $c = 0.3693(1)$ nm) が得られた。Li-Co-H 系新規水素化物では、Ar 気流中 DSC 測定の結果、506 K、564 K で吸熱を伴うピークが観測され、新規水素化物が分解することが確認された。

iii) 精密構造解析

- 得られた Li-Y-H 系、Li-Gd-H 系及び Li-Dy-H 系新規水素化物は、常圧・常温で不安定な FCC の BiF_3

型構造を有する FCC-REH₃ 高压相と類似の格子定数を有する (Li_{0.1}RE_{0.9})H_{3-δ} なる化学式で表すことのできる化合物であることが分かった。Li-Y-H 系新規水素化物は、Rietveld 解析の結果、Li と Y は出発組成比とほぼ同じ Li : Y = 0.09 : 0.91 (9) で同一サイトを占有していることが判明した。図 3 に FCC 構造を有する Li-Y-H 系新規相の結晶構造モデルを示す。

- b. 超高压合成された Li-Cr-H 系、Li-Mn-H 系及び Li-Ni-H 系新規水素化物は、FCC 構造の γ -TMH_x と同じ結晶構造を有することが分かった。これら新規水素化物の格子定数 a はそれぞれ 0.392733 (9) nm、0.37678 (1) nm 及び 0.37482 (1) nm と精密化された。これらの新規水素化物は、GPa オーダーの水素雰囲気下において γ -TMH_x 中の TM サイトに多量に生成された空孔に入り込んだ Li が水素と結合することにより、常圧・常温下で不安定な γ -TMH_x を安定化した構造であると考えられる。また、超高压合成された Li-Co-H 系新規水素化物は、LiH-16.7 mol% Co の組成において FCC 構造を有し、格子定数が $a = 0.69530 (8)$ nm であることが分かった。図 4 に脱水素前後の LiH-80 mol%Mn 試料における新規化合物相の FCC 構造と BCT 構造の結晶学的関係を示す。

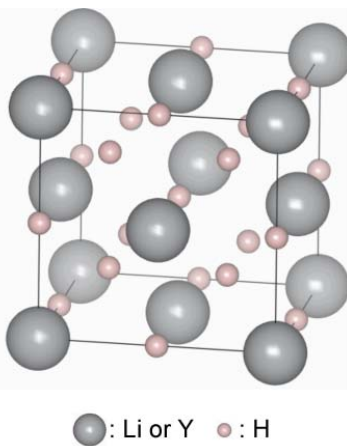


図 3 FCC 構造を有する Li-Y-H 系新規相の結晶構造モデル

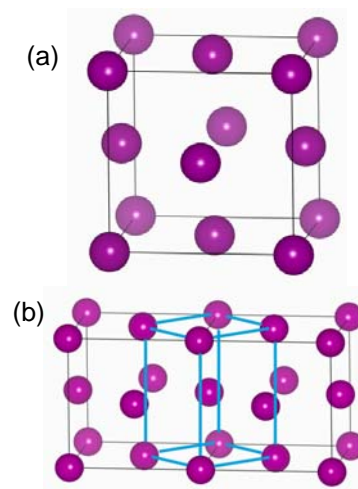


図 4 脱水素前後の LiH-80 mol%Mn 試料における新規化合物相の FCC 構造と BCT 構造の結晶学的関係
(a) 新規 Li-Mn 水素化物 (FCC 構造)
(b) 新規 Li-Mn 化合物 (BCT 構造)

3-3. 超高压合成法を用いた新規アルミニウム合金系水素貯蔵材料の研究開発

3-3-1. 超高压合成法を用いた新規アルミニウム合金系水素貯蔵材料の研究開発 (産総研)

i) 超高压合成による新材料創製

水素に対して極めて不活性であり、直接の水素化が困難であるアルミニウム及びその合金の多くに関しては、これまでに水素化物が得られた例さえ殆ど無いことから、超高压下での適切な水素化条件の設定が先ず必要である。そこで、本検討では、水素の拡散促進と反応活性化因子の究明が必要と考え、組織が微細な Al 基共晶合金 (a)、アラネート (b) 及び水素化アルミニウム (c) を各々出発原料に採用することで、三元乃至は四元の新規水素化物相を探索した。

- a. 過共晶合金 Al_{0.8}Si_{0.2} 及び LiH を原料とし、Al_{0.8}Si_{0.2}+LiH に対して十分な混合及び更なる組織微細化を図るためにミリング処理を施した。この前駆体に対して、8 GPa、873 K で 1 hr. の処理を施したところ、LiAlO₂ と Si が生成するのみであった。一方、Al と Si を独立に原料とした場合は金属 Al 相が独立して現れた。今回の合金を用いる試みでは新規水素化物は形成されなかったが、Al の水素化に関して単体 Al を出発物質とする場合とは異なる反応メカニズムを期する狙いとしては適切であったと考えられる。
- b. 錯水素化物 NaAlH₄ を出発物質に NaAlH₄+ x TiH₂ ($x = 0.10, 0.33$) に対して、8 GPa、873 K で 1 hr. の処理を施した。Na₃AlH₆ 及び TiAl₃ が生成されたが、新規水素化物は生成されなかった。Na₃AlH₆ は NaAlH₄ が高温下で一部の水素を解離したものである (NaAlH₄ → (1/3)Na₃AlH₆ + (2/3)Al+H₂)。TiAl₃ は TiH₂ から水素が解離した Ti と前述の Al が金属間化合物を形成したもので、この相がエネルギー的に非常に安定であるがために、水素化物が形成されなかったと考えられる。

c. 水素化物 AlH_3 (ジエチルエーテル (Et_2O) 和物) を出発物質とし、仕込み組成 $8\alpha\text{AlH}_3+\text{Si}$ に対して 8 GPa、823 K で 1 hr. の処理を施した。しかし、原料である AlH_3 が Al に分解するのみで、新規水素化物相は得られなかった。ただ、溶媒和 Et_2O が及ぼす影響や、 AlH_3 と対となる原料に水素化物を使用しなかったこと (マグネシウム系の検討での経験では原料を全て水素化物としないと新規相を形成させるのは非常に困難であったが、アルミニウム系も同様か否かは不明) など、合成に際して検討・改善を要する要素が多い。

ii) 水素吸蔵・放出特性評価

新規水素化物相を示唆する結果が得られなかったことから、水素特性評価は行っていない。

iii) 精密構造解析

新規水素化物相を示唆する結果が得られなかったことから、精密構造解析は行っていない。

3-3-2. 超高压合成法を用いた新規アルミニウム合金系水素貯蔵材料の研究開発 (東北大学)

i) 超高压合成による新材料創製

Al-TM-H 系について超高压合成を通じて新規化合物の探索を行い、新規化合物を示唆する結果が得られた。

ii) 水素吸蔵・放出特性評価

水素特性評価を行ったが、新規相の単相化について検討を行い、精密な解析が必要である。

iii) 精密構造解析

結晶構造解析を行っているが、新規相の単相化について検討の余地があり、本研究計画の中では結晶構造の決定には至らなかった。

特許、論文、外部発表等の件数一覧

区分	特許出願			論文		その他外部発表 (プレス発表等)
	国内	外国	PCT※出願	査読付き	その他	
年度						
H20FY	0 件	0 件	0 件	0 件	0 件	6 件
H21FY	0 件	0 件	0 件	5 件	0 件	15 件

(※Patent Cooperation Treaty :特許協力条約)

4. まとめ及び課題

4-1. 超高压合成法を用いた新規マグネシウム合金系水素貯蔵材料の研究開発 (産総研)

超高压合成法により、Mg-(V, Zr)-(Li, Na)-H 系において、新規 4 元系水素化物の合成に成功した。合成した水素化物は、単純な FCC 構造若しくは、超格子型 Ca_7Ge 構造を有している。また、これら水素化物は、反応速度も敏速であり、可逆的な水素吸蔵・放出ができることを実証できた。

超高压法により、多数の新規水素化物の合成に成功し、可逆的な水素貯蔵特性を呈しており、本手法が有効的な材料探索ツールであることを実証した。しかしながら、これら材料において、目標温度を満足するには至っておらず、高度な物性評価や結晶構造解析技術をもつ専門グループと連携し、水素貯蔵材料の探索を行う必要がある。また、実用化を念頭におき、穏和な条件下での新規水素化物形成に向けたフィードバック等を展開していく必要もある。

4-2. 超高压合成法を用いた新規リチウム合金系水素貯蔵材料の研究開発 (東北大学)

これまで Li と水素化物を形成しないと考えられていた希土類元素や遷移金属元素との組み合わせで新しい複合水素化物を形成することが判明し、従来型の試料作製装置では探索が困難なりチウム系においても超高压合成法が有力な探索ツールであることが実証された。特に、構成元素として Y, Gd, Dy, Cr, Mn, Co, Ni を含む系において、常圧下では安定に存在し得ない高压水素化物と同じ結晶構造、同程度の格子定数を有する新規水素化物が得られた。これらの結果は、高压で安定な水素化物に Li が存在することにより、高压相が常圧下でも安定化に存在できるようになったことを示唆している。

以上は、今後の水素貯蔵材料の設計指針となり得る結果であると考えられる。本研究では考察だけにとどまったが、今後更に高度な物性評価や結晶構造解析技術をもつ専門グループと連携または共

同で研究を進め、中性子回折実験等により結晶構造中での Li および H の存在位置、またその結合状態を詳細に調べ、安定化の要因を明らかにすることにより、新しい水素貯蔵材料の探索指針の創製が期待される。

4-3. 超高压合成法を用いた新規アルミニウム合金系水素貯蔵材料の研究開発（産総研）

Al-Si(-Li)-H 系及び Al-Na-Ti-H 系を対象に、アルミニウムを単体金属としての他、合金や水素化物の形で出発物質に採用するなどして探索を進めたが、新規水素化物を得るには至らなかった。今後は、適切な出発物質やその組織状態を選択し、それらの熱力学的特性や機械的特性、混合する材料との組成比、反応温度・時間などの試行錯誤を経ながら、水素化物が形成される条件を見極めていく必要がある。

5. 実用化・事業化見通し

5-1. 産総研担当分

超高压合成法により、超高压法を用いて、マグネシウム系およびアルミニウム系の新規水素化物の開発に着手し、マグネシウム系において新規 4 元系水素化物の合成に成功し、その水素特性や結晶構造の解析を行い、当初計画の成果はほぼ達成された。今後も、本手法を展開することにより、より低温度下で可逆的な水素吸蔵・放出が可能な材料を探索し、現在推進中の NEDO プロジェクト「水素貯蔵材料先端基盤研究事業」の放射光科学グループや計算科学グループなどと連携することによって、低温度化の機構等を解明できると考えている。また、穏和な条件下での新規水素化物形成に向けたフィードバック等を展開することで、実用化を目指せると考えている。

5-2. 東北大学担当分

超高压法を用いて、これまでは合成や探索が困難であったリチウム系およびアルミニウム系の新規水素化物の開発に着手し、それぞれの系において新規水素化物の合成に成功し、その水素特性や結晶構造の解析を行い、当初計画の成果はほぼ達成された。

Li-RE-H 系(RE= Y, Dy, Gd)においては、常圧では不安定な水素化物高圧相に Li を含有させて超高压合成することによって、常圧化でも安定化し、可逆的に水素吸蔵・放出することが分かった。これまでは高容量水素貯蔵材料開発のため Mg 系や Li 系などの水素化物を如何に不安定化（低温放出化）させるかが開発指針のトレンドであったが、今回の知見は水素貯蔵材料探索の範囲を大きく拡大させるものであり、その波及効果は大きい。

アルミニウム系の結晶構造などの解析については、複雑な回折データのため本研究で行った手法では限界があったが、今後は現在推進中の NEDO プロジェクト「水素貯蔵材料先端基盤研究事業」の放射光科学グループや計算科学グループなどと連携することによって、明らかにされと考えられる。

(Ⅲ-8)ゼオライト鑄型炭素をベースとしたスピルオーバー水素貯蔵に関する研究開発

委託先: 東北大学

●全期間成果サマリ(実施期間:平成20年度～平成21年度)

- ・スピルオーバー水素の貯蔵サイトを、炭素担体のエッジ、曲率をもつ部位、含酸素官能基、含窒素官能基に同定できた。
- ・炭素担体に担持するPtの粒径が小さいほどスピルオーバー貯蔵量が増加することを見出した。また、安価な遷移金属(Ni)による貯蔵にも成功した。
- ・スピルオーバー水素貯蔵サイト候補である、含窒素官能基の大量ドーブ法の開発に成功した。

●背景/研究内容・目的

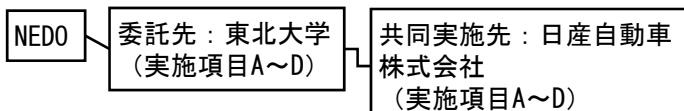
吸着系材料は、化学反応を一切伴わず物理吸着により水素を貯蔵するため、水素の吸蔵・放出に加熱は不要であり、しかも吸蔵・放出速度が大きく、繰り返し耐久性も極めて高い。しかし、吸着系材料の室温における水素吸蔵能は、我々が近年報告したゼオライト鑄型炭素による2.2 wt% (30 °C、34 MPa)が最高値であり(*J. Phys. Chem. C* **113** (2009) 3189)、物理吸着だけを利用して同じ温度・圧力条件においてこれ以上の水素吸蔵能を達成することは極めて困難である。そこで近年着目されているのが、水素分子(H₂)の物理吸着に加え、スピルオーバーにより生成する原子状水素(H[•])の可逆貯蔵も併用した新しい貯蔵方式である。

本研究開発では、室温・高圧における物理吸着量が極めて大きいゼオライト鑄型炭素をベースに、スピルオーバー水素の貯蔵も併用した高容量水素吸蔵材料の開発を行う。最終目標は、水素貯蔵量6 mass%を超える材料の開発である。

●研究目標

実施項目	目標
細孔制御技術によるゼオライト鑄型炭素(ZTC)の構造最適化	ZTC表面積の増大(目標5000 m ² /g)と細孔径の最適化(範囲0.65 nm～1.2 nm)
金属担持技術による「新たな相互作用」の導入とその最適化	A、更には原子レベルの金属担持、及び貴金属以外(Ni、Ti)の担持
ZTCの水素吸蔵性能評価	(1)、(2)で得られたZTCの水素貯蔵性能を評価する。

●実施体制及び分担等



●全期間実施内容/研究成果

1. 細孔制御技術によるゼオライト鑄型炭素(ZTC)の構造最適化

物理吸着量を最大化するため、ゼオライト鑄型炭素の比表面積の最大化を行った。その結果、4000 m²/gが現状の最大であると結論した。粒子外表面に存在するアモルファス炭素層を完全に除去し、かつ骨格内部に含まれる含酸素官能基を完全に除去できれば、比表面積5000 m²/gを超えるものも理論上は可能である。これらを実現するには今回の研究開発で調査した方法(水素処理、プラズマ処理、液相酸化、ゼオライト鑄型の変更)とは異なる新たな方法を用いる必要がある。細孔径制御については、ZTCを機械的に圧縮することによる細孔径可逆制御が可能であることがわかった。

2. 金属担持技術による「新たな相互作用」の導入とその最適化

Pt粒子の粒径が小さいほどスピルオーバー貯蔵量が増加することを見出した。粒径10～30 Åまでの減少化に成功した。スピルオーバー水素の貯蔵サイトを、炭素担体のエッジ、曲率をもつ部位、含酸素官能基、含窒素官能基に絞り込むことができた。そこで、貯蔵サイトとして有用である含窒素官能基の大量ドーブ法の開発を行った。その結果、窒素含有量をN/C = 0.09 mol/molまで増加させることができた。

Ni担持した試料においてもスピルオーバーによる水素吸蔵量の増加を確認できた。また、Niナノ粒子の粒径が小さい方がスピルオーバー効果が大きいことがわかった。

3. ゼオライト鑄型炭素の水素吸蔵性能評価

実施項目1. および2. に関し、水素吸蔵能の評価を行い、材料合成へフィードバックすることができた。

●今後の課題

- ・スピルオーバー貯蔵のメカニズム解明
- ・比表面積5000 m²/gの達成
- ・「物理吸着+スピルオーバー」による6 mass%の達成
- ・高表面積炭素の製造コストの削減

●実用化の見通し

スピルオーバー貯蔵のメカニズム解明に2年、「物理吸着+スピルオーバー」による6 mass%達成に1年、貯蔵材料の製造コスト削減に1年を要する。最短で、5年後(2015年)の実用化を目指す。

●研究成果まとめ

実施項目	成果内容	自己評価
細孔制御技術によるゼオライト鑄型炭素(ZTC)の構造最適化	4000 m ² /g越えには至らず。細孔径可逆制御の原理を確立。	△
金属担持技術による「新たな相互作用」の導入とその最適化	粒径10～30 Å達成、Ni担持達成	△
ZTCの水素吸蔵性能評価	評価結果を材料合成にフィードバックできた	○

特許出願	論文発表	外部発表	受賞等
3	1	6	1

「ゼオライト鑄型炭素をベースとしたスピルオーバー水素貯蔵に関する研究開発」

実施者：国立大学法人 東北大学

1. 事業概要

燃料電池自動車の実用化に向け、大容量の水素貯蔵容器の開発は極めて重要である。現在までに試作されている燃料電池自動車の多くは圧縮水素ボンベ（～70 MPa）を搭載しているが、その貯蔵量は十分とは言えない。このため、圧縮水素ボンベの中に水素吸蔵材料を充填し、貯蔵密度を更に増加させる必要がある。

水素吸蔵材料としては、水素吸蔵合金、化学水素化物、吸着系材料の3種類が検討されている。前者2つは吸蔵量が5 wt%を超えるものも多いが、水素放出時に加熱が必要、繰り返し耐久性が低い、オンボードでの充填および再生（再水素化）に長時間を要するといった多くの課題がある。一方、活性炭、カーボンナノチューブ（CNT）、有機金属錯体等に代表される吸着系材料は、化学反応を一切伴わず物理吸着により水素を貯蔵するため、水素の吸蔵・放出に加熱は不要であり、しかも吸蔵・放出速度が大きく、繰り返し耐久性も極めて高い。しかし、吸着系材料の室温における水素吸蔵能は、我々が近年報告したゼオライト鑄型炭素による2.2 wt%（30 °C、34 MPa）が最高値であり（J. Phys. Chem. C 113（2009）3189）、物理吸着だけを利用して同じ温度・圧力条件においてこれ以上の水素吸蔵能を達成することは極めて困難である。そこで近年着目されているのが、水素分子（H₂）の物理吸着に加え、スピルオーバーにより生成する原子状水素（H \cdot ）の可逆貯蔵も併用した新しい貯蔵方式である。

本研究開発では、室温・高圧における物理吸着量が極めて大きいゼオライト鑄型炭素をベースに、スピルオーバー水素の貯蔵も併用した高容量水素吸蔵材料の開発を行う。

本研究の目的は、ゼオライト鑄型炭素をベースとし、「物理吸着＋スピルオーバー」のメカニズムにより水素を高密度で貯蔵可能な吸蔵材料の開発を行うことである。最終目標は、水素貯蔵量6 mass%を超える材料の開発である。

2. 事業目標

本研究開発においては、以下の4つの項目を実施した。それぞれの項目について、開発目標および実施内容を記す。

研究開発項目1. 細孔制御技術によるゼオライト鑄型炭素（ZTC）の構造最適化

開発目標：ZTC表面積の増大（目標5000m²/g）と細孔径の最適化（範囲0.65 nm～1.2 nm）

実施内容：「物理吸着＋スピルオーバー」の貯蔵方式においては、物理吸着量の最大化とスピルオーバー貯蔵量の最大化の両方が重要である。特に前者は炭素の構造に大きく左右されるため、これを最適化する必要がある。そこで、様々な条件でゼオライト鑄型炭素を合成し、比表面積の測定を行った。また、機械的圧縮により、細孔径の可逆制御を試みた。

研究開発項目2. 金属担持技術による「新たな相互作用」の導入とその最適化

開発目標：Å、更には原子レベルの金属担持、及び貴金属以外（Ni、Ti）の担持

実施内容：スピルオーバー貯蔵のメカニズムはほぼ不明であるため、貯蔵メカニズムを解明し、貯蔵量を最大化するための材料設計の指針を立てることが必須である。金属粒子サイズおよび炭素構造が貯蔵に及ぼす影響について検討を行った。

窒素原子がドーピングされた炭素は、水素分子および原子状水素と強く相互作用すると予測されている。そこで、ゼオライト鑄型炭素へ大量の窒素原子をドーピングする手法の開発を行った。

スピルオーバー貯蔵に有用な金属として報告されているのはPtやPdなどの貴金属であり、材料コストが高い。実用化の観点からは、安価な遷移金属によるスピルオーバー貯蔵が望ましい。そこで、Ptの代替として、Niを担持したゼオライト鑄型炭素を合成し、スピルオーバー貯蔵量の測定を行った。

研究開発項目3. ZTCの水素吸蔵性能評価

開発目標：（1）、（2）で得られたZTCの水素貯蔵性能を評価する。

実施内容：ZTCの水素貯蔵能を評価し、材料合成へとフィードバックを行った。

3. 事業成果

研究開発項目 1. 細孔制御技術によるゼオライト鑄型炭素（ZTC）の構造最適化

水素物理吸着量を最大化するため、以下の2つの構造最適化を行った。

1. 合成条件の最適化

ゼオライト鑄型炭素の分子モデルを図1に示す。ゼオライト鑄型炭素はナノサイズのグラフェンシートが3次元的に連結した構造をもち、その比表面積はグラフェンのサイズおよびエッジの量、スタックの有無に大きく左右される。そこで、様々な合成条件を試し、比表面積を最大化する条件の探索を行った。

2. 外表面炭素層の除去

ゼオライト鑄型炭素はサブミクロンサイズの微粒子として得られるが、図2に示すように、その粒子外表面には約20 wt%もの無孔質炭素層が存在している。もしこの外表面炭素を除去できれば、表面積は5000 m²/gになるはずである。そこで、外表面炭素の無いゼオライト鑄型炭素の調製を試みた。

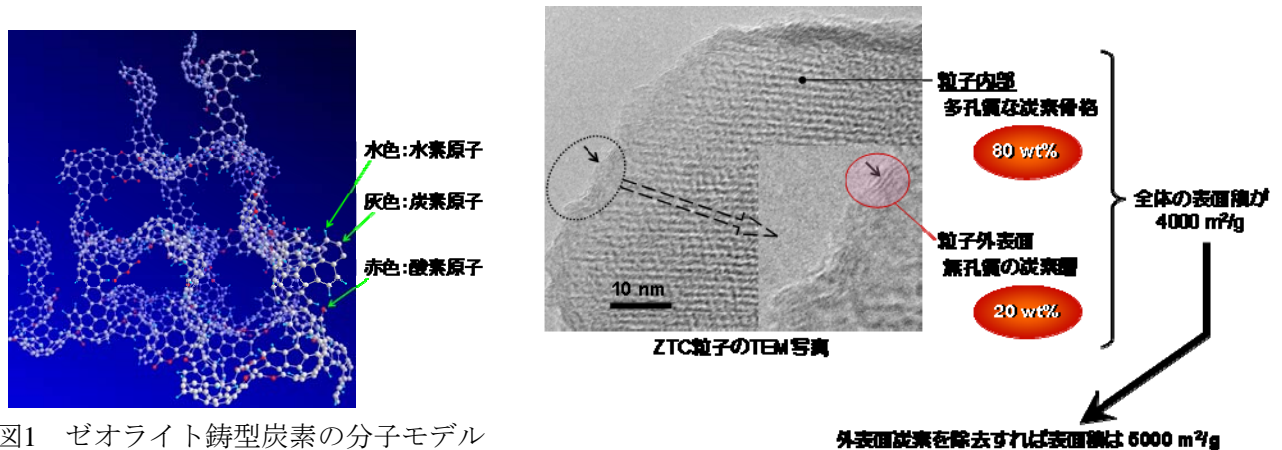


図2 ゼオライト鑄型炭素の外表面炭素と表面積

1. 合成条件の最適化の結果

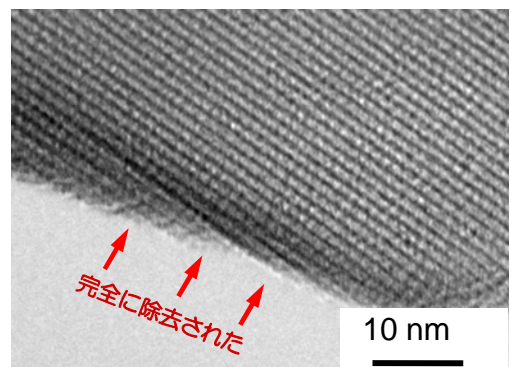
従来のゼオライト鑄型炭素の合成においては、NaY ゼオライトにフルフリルアルコールを含浸し、細孔内でこれを重合した後に700 °Cに昇温してこれを炭素化し、さらに700 °Cで1 hのプロピレンCVDを行い炭素充填を行う。最後に、HFによりゼオライト鑄型を除去してゼオライト鑄型炭素を得る。

プロピレンCVD前のポリフルフリルアルコール炭素化条件の最適化、プロピレンCVD条件の最適化、プロピレンCVDをアセチレンCVDに変更、炭素骨格に含まれる含酸素官能基の除去など、多くの合成条件について検討を行った。しかし、比表面積が従来の4000 m²/gを超えるものは得られなかった。ゼオライト鑄型炭素は図1に示した分子構造をしており、骨格を細くしてエッジの割合を増加させれば比表面積は増加すると考えられるが、骨格を補足すると機械的強度が低下し、グラフェン同士がスタックする部位が生じるため、比表面積が低下するものと考えられる。すなわち、従来の合成条件で得られていたゼオライト鑄型炭素が、最も比表面積を高くする、バランスのよい分子構造をもつことが判明した。

2. 外表面炭素層の除去の結果

上述したように、骨格を細くするアプローチでは比表面積の増加は困難であったため、別のアプローチとして、粒子外表面に存在する外表面炭素層の除去を検討した。

外表面炭素の除去方法として、炭素を充填したゼオライトへの、液相酸化とプラズマ処理を検討した。いずれの方法を用いても、処理後には外表面炭素層が除去されることを確認した。図3に、空気プラズマ処理後の炭素/ゼオライト複合体のTEM写真を示す。図2で見られていた外表面炭素層が除去されていることがわかる。外表面炭素層を除去後の炭素/ゼオライト複合体をHF処理し、得られたゼオライト鑄型炭素の比表面積測定を行った。その結果、いずれの試料も外表面炭素層を除去する前よりも比表面積が低下していた。XRDによる分析から、液相酸化



III 2.3-8(2)

図3 空気プラズマ処理後のTEM写真

およびプラズマ処理は、外表面炭素層だけでなく、ゼオライト内部に存在している炭素の構造も破壊してしまうことが示唆された。

結論として、ゼオライト鑄型炭素で達成可能な比表面積は現状では 4000 m²/g が上限である。これをベースにして、スピルオーバー貯蔵量の追加により高容量貯蔵を目指す。

ゼオライト鑄型炭素の粒子外表面に存在するアモルファス炭素層を完全に除去し、かつ骨格内部に含まれる含酸素官能基を完全に除去できれば、比表面積 5000 m²/g を超えるものも理論上は可能である。これらを実現するには今回の研究開発で調査した方法（水素処理、プラズマ処理、液相酸化、ゼオライト鑄型の変更）とは異なる新たな方法を用いる必要がある。

また、ゼオライト鑄型炭素の機械的圧縮による細孔径可逆制御を試みた。その結果、ゼオライト鑄型炭素は外力に対して弾性変形し、外力によってその細孔径を Åオーダーで制御可能であることが示された。

研究開発項目 2. 金属担持技術による「新たな相互作用」の導入とその最適化

「物理吸着+スピルオーバー」による水素貯蔵においては、物理吸着により水素分子が炭素表面に蓄えられるのと同時に、白金ナノ粒子から炭素へスピルオーバーした水素原子が貯蔵される。この貯蔵概念は、ミシガン大のグループにより提唱されたものである。これまでにいくつかのグループが、炭素に貴金属を担持することで水素貯蔵量が 10~300%増加することを報告する一方で、室温におけるスピルオーバー貯蔵を否定する結果も報告されており、そのメカニズムはよくわかっていないのが現状である。スピルオーバー水素による貯蔵量を増加させるためには、そのメカニズムの理解が重要となる。

まず、白金担持方法の比較を行った。KOH 賦活活性炭およびゼオライト鑄型炭素に種々の方法で白金担持した際の、担持前後の H₂ 吸脱着等温線の変化を図 5 および図 6 に示す。図 5 において、気相還元法によって調製した白金担持 KOH 賦活活性炭ではスピルオーバーは見られないが、液相担持法により調製した試料ではスピルオーバーが見られる。両者の違いは白金ナノ粒子の粒径である。図 5 においては、白金ナノ粒子の粒径が小さい方がスピルオーバー効果大きい。また、図 6 においては、ゼオライト鑄型炭素においては気相還元法、液相還元法を問わず、全ての白金担持試料でスピルオーバーが生じている。これは、ゼオライト鑄型炭素を担体とした場合には、いずれの白金担持法によっても、極めて小さい Pt 粒子が大量に担持できたためと考えられる。結論として、粒径のごく小さい (< 3 nm) Pt 粒子のみがスピルオーバー貯蔵に関与している可能性が示唆された。

以上の結果より、室温における水素のスピルオーバー貯蔵に関しては、炭素の構造及び白金粒子の構造が大きく影響することが明らかとなった。スピルオーバー貯蔵を最大化するための炭素構造としては、比表面積が大きく、かつ大量のエッジ、グラフェン湾曲部、含酸素官能基および含窒素官能基をもつものが貯蔵材料として優れていると考えられる。また、白金粒子は粒径 3 nm 以下のものを高分散で担持することが重要であると考えられる。

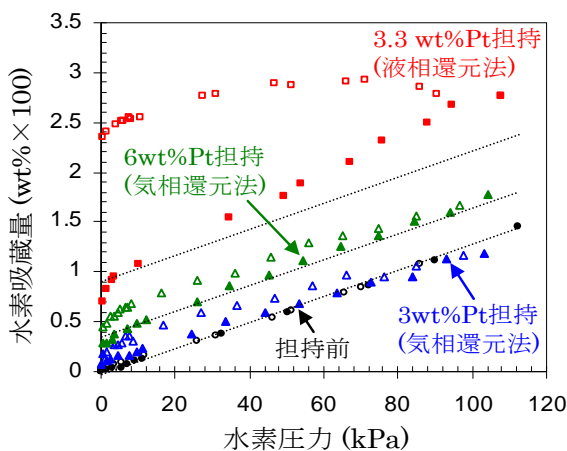


図5 種々の方法で調製したPt担持KOH賦活活性炭における、Pt担持前後のH₂吸脱着等温線 (25 °C) の比較。3本の黒色の点直線は、担持前の試料の傾きを示したもの。

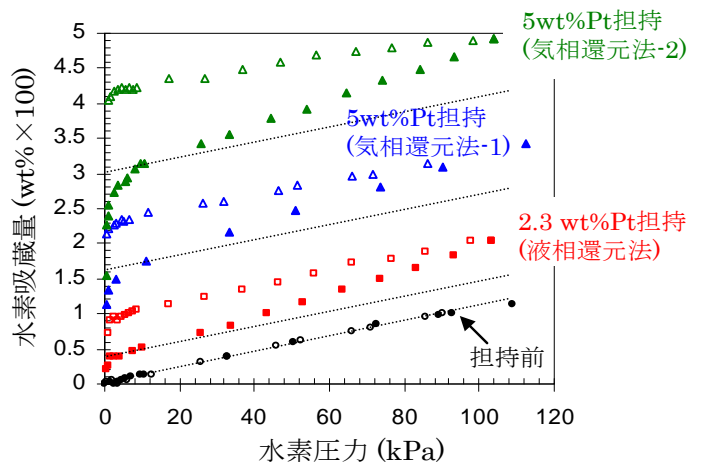


図6 種々の方法で調製したPt担持ゼオライト鑄型炭素における、Pt担持前後のH₂吸脱着等温線 (25 °C) の比較。3本の黒色の点直線は、MSC30の傾きを示したもの。

次に、種々の炭素に Pt を担持し、担持前後におけるスピルオーバー貯蔵量の比較を行うことで、炭素の構造が及ぼす影響について検討を行った。

図 7 に、白金担持前後の H₂ 吸脱着等温線を比較した。ゼオライト鑄型炭素、窒素ドーピングゼオライト鑄型炭素、KOH 賦活活性炭においては、等温線の傾きが担持前よりも増加しており、スピルオーバー貯蔵が生じているが、水蒸気賦活活性炭においてはスピルオーバー貯蔵は殆ど生じていない。これらの炭素構造の違いから、スピルオーバー貯蔵に重要な因子が下記の構造であることが示唆された。

- ・含酸素官能基の量が多い（ゼオライト鑄型炭素、窒素ドーピングゼオライト鑄型炭素、KOH 賦活活性炭）
- ・炭素を構成するグラフェンにおけるエッジの量が多い（ゼオライト鑄型炭素、窒素ドーピングゼオライト鑄型炭素、KOH 賦活活性炭）
- ・窒素官能基を含む（窒素ドーピングゼオライト鑄型炭素）
- ・グラフェンシートが湾曲している（ゼオライト鑄型炭素、窒素ドーピングゼオライト鑄型炭素）

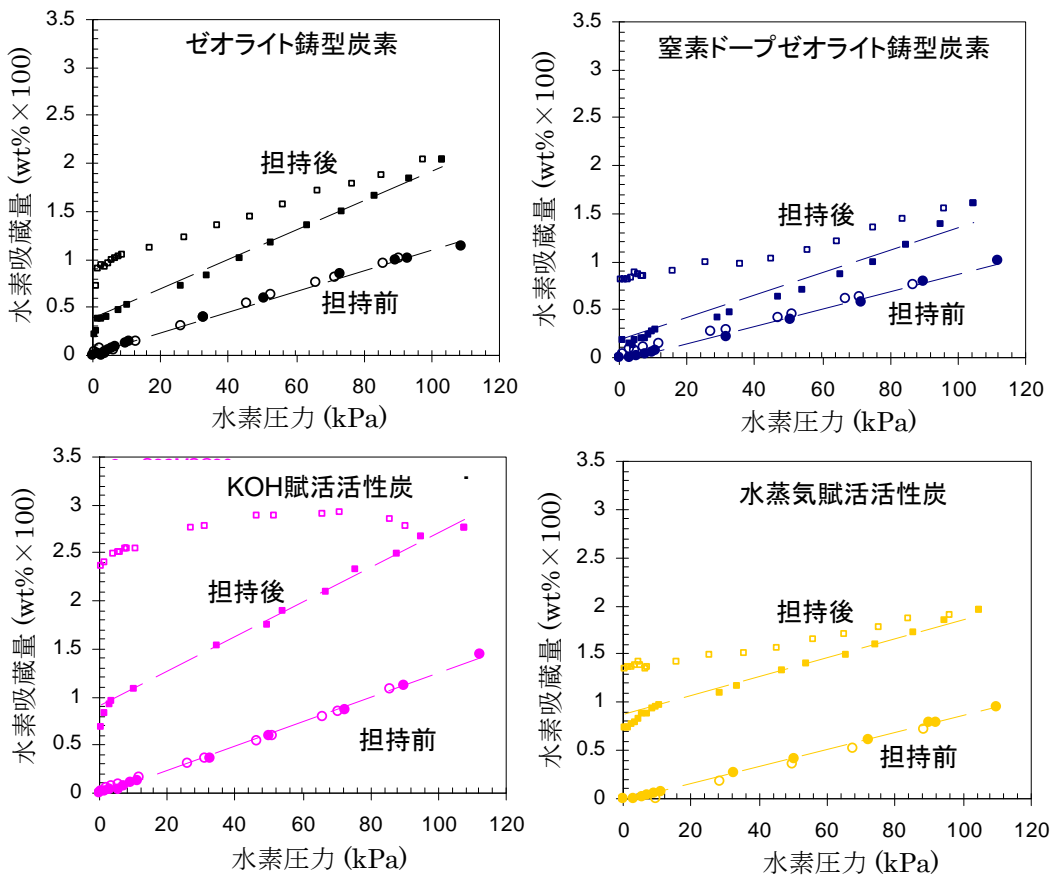


図7 各炭素における白金担持前後のH₂吸脱着等温線 (25 °C) の比較

含窒素官能基がスピルオーバー貯蔵サイトであることが示唆されたので、窒素の大量ドーピング法の開発を行った。具体的には、①ゼオライト鑄型の交換カチオンを従来の Na⁺から NH₄⁺へ変更、②ゼオライトに充填する炭素前駆体を従来のポリフルフリルアルコール (PFA) から 4,6-dihydropyrimidine (DHP) へ変更、の2つの方法を軸に、様々な条件で試料を合成した。合成した試料の BET 表面積、N/C、XRD の結果を表 1 に示す。①と②の方法を組み合わせた NH₄Y-DHP-An8(2)-H9(1) では、窒素含有量が N/C = 0.09 に達した。

窒素ドーピング試料の水蒸気吸着等温線を図 8 に

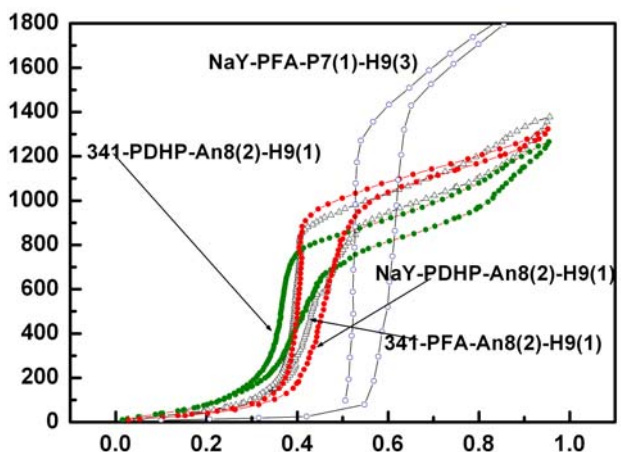


図8 窒素ドーピング試料の水蒸気吸着等温線 (25 °C)

示す。いずれの試料も相対圧が 0.3~0.6 の間で水蒸気吸着量が急激に増加することがわかる。細孔径が同一の場合、吸着量が急激に増加する相対圧が小さいほど材料表面は親水性である。図 8 より、窒素含有量が大きい試料ほど親水性が大きいことがわかる。すなわち、窒素含有量により材料表面の極性が大きくなり、H₂O 分子との相互作用が強化されたとは明らかである。窒素ドーブ試料は水素、特にスピルオーバーして生じた原子状水素との強い相互作用が期待できる。

表1 窒素ドーブ試料の合成条件、BET表面積、N/C、XRD結果のまとめ

試料名	ゼオライトのカチオン	炭素前駆体	BET表面積	N/C ^{※1}	XRD ^{※2}
			m ² /g	mol/mol	
NaY-PFA-An8.5(2)-H9(1)	Na ⁺	PFA	2900	0.058	○
NH ₄ Y-PFA-An8.5(2)-H9(1)	NH ₄ ⁺	PFA	2670	0.07	○
NH ₄ Y-PFA-An8(2)-H9(1)	NH ₄ ⁺	PFA	2650	0.07	×
NH ₄ Y-PFA-An8(2)-H9(3)	NH ₄ ⁺	PFA	3580	0.013	◎
NaY-DHP-H7(2)-An8.5(2)-H9(1)	Na ⁺	DHP	2010	0.077	△
NaY-DHP-H7(2)-An8(2)-H9(3)	Na ⁺	DHP	2420	0.079	○
NaY-DHP	Na ⁺	DHP	—	0.37	—
NaY-DHP-H7(2)	Na ⁺	DHP	—	0.13	—
NaY-DHP-An8(2)-H9(1)	Na ⁺	DHP	2840	0.05	○
NH ₄ Y-DHP	NH ₄ ⁺	DHP	—	0.43	—
NH ₄ Y-DHP-An8(2)-H9(1)	NH ₄ ⁺	DHP	2080	0.09	×
NH ₄ Y-DHP-An8(2)-H9(3)	NH ₄ ⁺	DHP	2100	0.084	×

※1 元素分析により求めた窒素と炭素の組成比

※2 XRDパターンにおける2θ = 6.4° 近辺の長周期規則構造を示すピークの強度。◎:非常に強い、○:強
三角:弱い、×:ほとんど無い

図 9 に Ni を担持したゼオライト鑄型炭素の H₂ 吸脱着等温線を示す。比較のために、Pt ナノ粒子を 0.2 wt%担持した試料のデータも示す。液相還元、気相還元のいずれの方法で調製した Ni 担持ゼオライト鑄型炭素も、表面積が担持前より大幅に小さいため、図 9a において、Ni 担持後の H₂ 吸蔵量は担持前に比べると小さくなるはずである。しかし、液相還元により調製した Ni 担持ゼオライト鑄型炭素は、担持前よりも大きな H₂ 吸蔵量を示している。さらに、図 9a に示した H₂ 吸蔵量をそれぞれの試料の BET 表面積で割り、表面積あたりの H₂ 吸着量で表現した図 9b を見ると、いずれの Ni 担持ゼオライト鑄型炭素も、担持前より H₂ 吸蔵量が増加していることがわかる。このように、安価な遷移金属である Ni 担持によっても、スピルオーバーによる水素貯蔵量の増加が確認された。

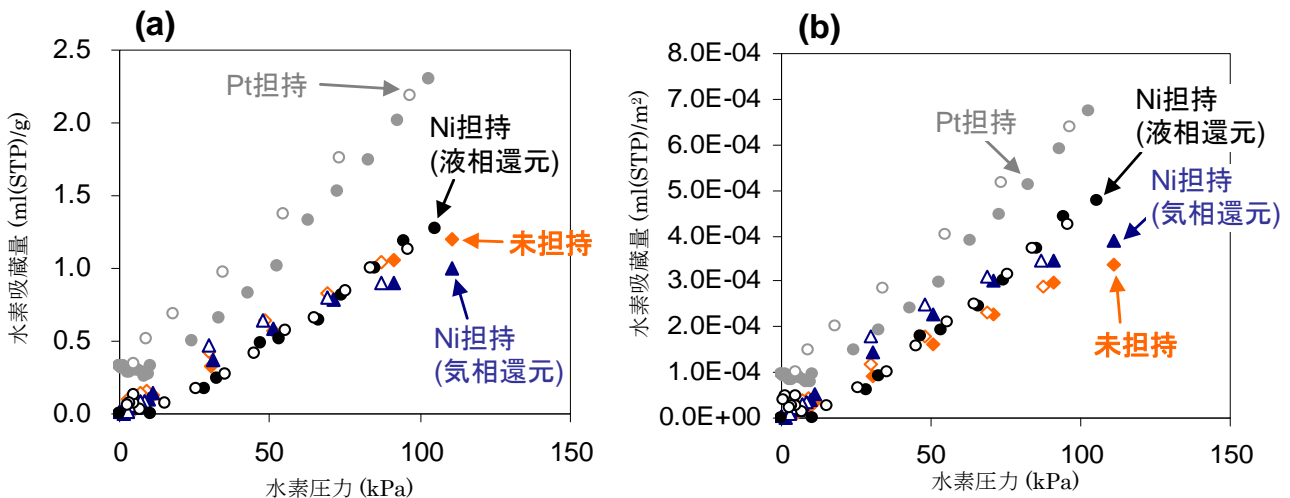


図9 NiおよびPtを担持したゼオライト鑄型炭素のH₂吸脱着等温線 (25 °C) ; (a) 試料の重量あたりのH₂吸蔵量、(b)試料の表面積あたりのH₂吸蔵量

特許、論文、外部発表等の件数一覧

区分 年度	特許出願			論文		その他外部発表 (プレス発表等)
	国内	外国	PCT※出願	査読付き	その他	
H20FY	1件	0件	1件	0件	0件	新聞2件
H21FY	1件	0件	0件	0件	1件	新聞1件、学会3件

(※Patent Cooperation Treaty :特許協力条約)

4. まとめ及び課題

1. 細孔制御技術によるゼオライト鑄型炭素 (ZTC) の構造最適化

物理吸着量を最大化するため、ゼオライト鑄型炭素の比表面積の最大化を行った。その結果、4000 m²/g が現状の最大であると結論した。粒子外表面に存在するアモルファス炭素層を完全に除去し、かつ骨格内部に含まれる含酸素官能基を完全に除去できれば、比表面積 5000 m²/g を超えるものも理論上は可能である。これらを実現するには今回の研究開発で調査した方法（水素処理、プラズマ処理、液相酸化、ゼオライト鑄型の変更）とは異なる新たな方法を用いる必要がある。

また、細孔徑制御技術の原理は確立できたので、今後は実証試験を行う必要がある。

2. 金属担持技術による「新たな相互作用」の導入とその最適化

スピルオーバー水素の貯蔵サイトを、炭素担体のエッジ、曲率をもつ部位、含酸素官能基、含窒素官能基に絞り込むことができた。また、Pt 粒子の粒径が小さいほどスピルオーバー貯蔵量が増加することも見出した。

従来法で達成できる窒素含有量は N/C = 0.058 mol/mol に限られていた。今回、合成法を改良することで、従来を大幅に上回る N/C = 0.09 mol/mol の窒素含有量を達成できた。

Ni 担持した試料においてもスピルオーバーによる水素吸蔵量の増加を確認できた。また、Ni ナノ粒子の粒子径が小さい方がスピルオーバー効果が大きいことがわかった。安価な金属を用いたスピルオーバー貯蔵の可能が示されたことから、Pd, Ru, Fe, Co, Ni, Cu, V 等他の金属や、合金系における今後の進展が期待できる。

これまで、金属担持炭素系における室温でのスピルオーバー貯蔵を報告している例は世界でも少なく、その効果は半ば疑問視されていたが、今回の研究開発により、炭素担体の構造および金属の担持状態を適切に設計することで、スピルオーバー貯蔵が確実に起こることを明らかにできた。また、今まで全く不明であったスピルオーバー貯蔵のメカニズムに関する多くの知見が得られ、スピルオーバー貯蔵がいくつかのステップから成る複合的現象であることを明らかにした。それと共に、スピルオーバー貯蔵量を最大化するためには各ステップの効率化が必須であり、1つ1つのステップについて、適切な材料設計をする必要があることが判明した。今回は2年間という研究開発期間の中で、最終目標である6 mass%の達成には至らなかったが、そこへ至るための道筋を示すことができた。今後の開発課題を以下に示す。

1. スピルオーバー効果を最大化する金属(および合金)種の探索
2. 金属種と担体との接合状態がスピルオーバー効果に及ぼす影響の解明
3. Å オーダーの金属超微粒子の担持技術の開発
4. 超高表面積をもち、かつ大量のエッジ、グラフェン湾曲部、酸素/窒素官能基をもつ炭素の開発
5. 高容量貯蔵サイトの更なる探索 (O, N 以外のヘテロ原子導入サイトなど)
6. スピルオーバーした原子状水素の炭素上における表面拡散機構の解明
7. スピルオーバー貯蔵された原子状水素の放出メカニズムの解明

5. 実用化・事業化見通し

スピルオーバー貯蔵のメカニズム解明に2年、「物理吸着+スピルオーバー」による6 mass%達成に1年、貯蔵材料の製造コスト削減に1年を要する。最短で、5年後(2015年)の実用化を目指す。

(Ⅲ-9) MgおよびTi系相分離型高容量水素吸蔵合金の設計と実証に係る技術開発

委託先: 学校法人東海大学

●全期間成果サマリ(実施期間 : 平成20年度～平成21年度)

- ・水素吸収・放出に伴う合金の「相分離」によって、MgH₂が熱力学的に著しく不安定化することが実証された(合金構成元素間の結合력에依存)。
- ・Ti基を有する非固溶系b.c.c.合金の合成に成功し、室温で3.5 mass %以上の水素吸収・放出反応が実証された。
- ・Al水素化合物の物理合成装置の設計・開発を行った。AlH_{2.5}組成を得ており、物理的合成の可能性が実証された。

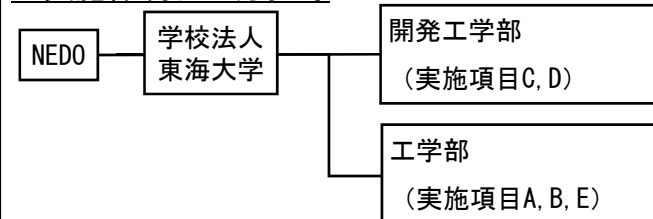
●背景/研究内容・目的

Mgを含む合金の水素化合物の物性は、Mgと水素の強い結合력에支配され、燃料電池用水素供給源としての適正供給圧力および速やかな水素吸収・放出を実現するためには、水素化合物の「熱力学的不安定化」が課題である。本研究開発では、合金の相分離によって発現する「吸熱反応」を利用して、水素化合物の不安定化を実証した。また、軽量な水素化合物の代表であるAlH₃の物理的合成法の開発に挑戦した。

●研究目標

実施項目	目標
A: Mg基合金の開発	Mg基合金に関する作製ノウハウを蓄積
B: Mg基合金に関する熱力学的平衡反応特性の研究	Mg基相分離型水素吸蔵合金の実証 6.0質量%, 繰り返し1000回, 水素放出温度100°C
C: Ti基合金の開発	Ti基合金に関する作製ノウハウを蓄積
D: Ti基合金に関する熱力学的平衡反応特性の研究	Ti基水素吸蔵合金の実証 6.0質量%, 繰り返し1000回, 水素放出温度100°C
E: Al水素化合物の合成技術の開発	Al水素化合物の物理的合成法を設計・開発

●実施体制及び分担等



●全期間実施内容／研究成果

- ・相分離型水素吸蔵合金により、MgH₂の顕著な熱力学的不安定化が実証された(A, B)。
- ・下表に示すとおり、合金系によってMgH₂の熱力学安定性がことなることが明らかとなり、これらは合金の構成元素間の電気陰性度差によって整理することが出来た(A, B)。
- ・TiMg系合金を開発し、常温で水素を吸放出することが明らかとなった(下図)。新たな合金設計手法として、軽量合金の開発に一定の目処を得た(C, D)。
- ・TiMgAl系合金を開発し、水素の吸収を確認した(C, D)。
- ・Al水素化合物の物理合成法を検討し、局部的に水素化合物を得ることが出来た(E)。

表 熱力学的特性および水素供給可能圧力

合金	ΔH _{H₂} [kJ/mol _{H₂}]	供給圧力@100°C [bar]
Mg	-38.6	3 × 10 ⁻⁵
Mg ₁₇ Al ₁₂	-35.8, -31.1	2 × 10 ⁻⁴ , 4 × 10 ⁻³
MgIn	-24.6	2 × 10 ⁻¹
Mg ₂ Ge	> -21.8	> 1.5
Mg ₂ Sn	> -21.8	> 1.5
Mg ₂ Si	> -21.8	> 1.5

適正值 ↓

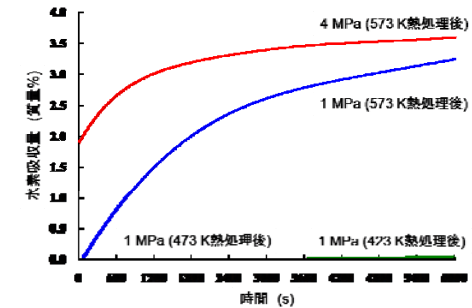


図 Ti₇₅Mg₂₅ の水素吸収特性(室温)

●今後の課題

- ・結合力の強い合金系による、MgH₂の更なる熱力学的不安定化(2 bar以上@100°C)
- ・実用化を見据えた耐久性の確認(1000回以上)
- ・Al水素化合物の大量物理合成法検討

●実用化の見通し

Mg系材料を燃料電池への水素供給源として実用化するためには、現在までに報告されている中で、適正な水素供給圧力を提供する唯一の手法(相分離型合金)であることが示唆される結果である。

●研究成果まとめ

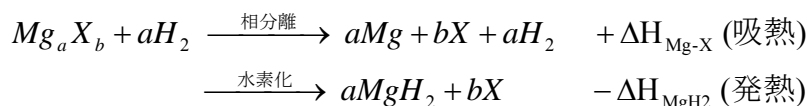
実施項目	成果内容	自己評価
A: Mg基合金の開発	Mg系合金を室温で合成	○
B: Mg基合金に関する熱力学的平衡反応特性の研究	相分離型合金の実証に成功 4.7質量%, 20回, 325°C	△
C: Ti基合金の開発	非固溶系Ti合金の合成成功	○
D: Ti基合金に関する熱力学的平衡反応特性の研究	室温で水素吸放出に成功 3.5質量%, 5回, 25°C	△
E: Al水素化合物の合成技術の開発	局部的AlH _x の物理合成	△

特許出願	論文発表	外部発表	受賞等
0	6	15	0

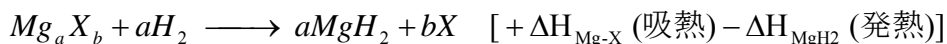
1. 事業概要

Mgは最大水素吸蔵量7.6質量%を示すことから、水素吸蔵材料として大きく期待されている一方で、イオン結合性に由来するMgと水素との結合が非常に強いなど、低温下における速やかな水素吸収・放出を実現するためには、水素化合物の熱力学的不安定化が課題である。しかしながら、他の元素と合金化させるなどの伝統的手法では、水素化合物の熱力学的安定性の指標である圧力-組成等温線図上のプラトー圧力にほとんど変化が見られず、Mg元素を含む合金の水素化合物の物性は、Mg元素の化学的性格に強く支配されていることが問題であり、実用的な水素供給能力には限界があった。

最近の研究開発動向では、触媒を利用することで水素吸収・放出温度の低下を目指す「反応速度論」的研究が主流であるが、Mgと水素の反応は発熱反応系であるため、可動温度の低下と共に水素放出圧力も著しく低下するのが現状である。実際、多くの研究報告において記述される水素放出温度の低下とは、真空に対して水素を放出することが可能となったことを意味している。しかしながら、燃料電池等への水素供給源として利用することを念頭に置くならば、適正な水素供給圧力を実現するための「化学平衡論」的な研究開発が同時に遂行されなければならない。本研究開発では、「相分離型」水素吸蔵合金という新たなコンセプトを提示し、合金の相分離に伴う「吸熱反応」を利用して、水素化合物の熱力学的な不安定化を実証することを目指した。従来、水素吸蔵合金の研究分野において、相分離とは不均化反応と呼ばれ、可逆的な水素吸収・放出反応を阻害する主な原因とされてきた経緯がある。本研究開発では、その反応をむしろ積極的に利用していることが大きな特徴である。新たに提唱する「相分離型」水素吸蔵合金の基本コンセプトは、合金の相分離に伴う「吸熱反応」を利用して、水素化合物の不安定化を狙うことである。化学的に合金化が可能なMg-X系合金(X:任意の元素)は、単体のMgと比べて熱力学的に安定であるため、MgとXに分解する際のエンタルピー変化は $\Delta H > 0$ (吸熱反応)である。同様に、合金 Mg_aX_b が相分離を伴って水素化合物を形成する反応を、次のような2段階反応として考えることができる。



系全体の反応は、



と表すことができ、合金の分解および水素吸収を含めた系全体の反応に伴うエンタルピー変化は、単体 Mg 水素化合物の形成エンタルピー $-\Delta H_{MgH_2}$ と比較して、 ΔH_{Mg-X} の分だけ負に小さくなることから、

「相分離を伴う」反応系では、水素化合物の熱力学的に不安定化されることが示唆される。本研究開発では、新しい「相分離型水素吸蔵合金」の開発として、Mg 基および Ti 基を有し、ⅢA 族、ⅣA 族元素との合金を作製し、水素吸蔵特性を明らかにすることを目的とした。

また、現在の水素吸蔵材料開発においては、ナノ構造化が例外のないキープロセスである。ボールミリングに代表される固相法（メカニカルアロイング法）では、材料のナノ構造化のみならず、化学的に合金化されない非固溶反応系においてさえ合金化が可能であるなど、新しい合金設計の重要なツールとなる可能性がある。本研究開発では、Ti を中心に非固溶反応系の合金設計と水素吸収・放出反応について検討を行った。

最後に、軽量の Al 水素化合物の利用方法として、使い切りカセット等が提案されているが、水素の再充填技術には全く目処が立っていないのが現状である。これは、Al と気体水素とが化学的には直接反応しないことに由来している。本プロジェクトでは、NEDO「微小試料内全元素分析用パルス同期マルチガスプラズマ分析装置の開発(産業技術研究助成事業)」において、東京工業大学の沖野晃俊教授らが開発した ICP 源プラズマを材料合成に応用し、Al 水素化合物の新しい物理的合成方法の開発を行った。

2. 事業目標

本研究開発では、新しい設計思想に基づいた Mg 基および Ti 基を有する合金の開発および実証を目標とした。具体的な数値目標としては、有効水素吸蔵量が 6 質量%以上、放出温度 100℃、耐久水素吸放出回数が 1,000 回である。

3. 事業成果

3.1. Mg 基を有する合金の作製と熱力学的平衡反応特性

Mg₁₇Al₁₂合金の水素吸放出反応を中心に検討を行った。Mg₁₇Al₁₂の水素吸収・放出反応は、下記2段階の相分離を呈する可逆的な反応であることが明らかとなった。



また、水素化合物を形成する際のプラトー圧力がMgのものと比較して明らかに上昇していることが確認された(図1)。熱力学的には、水素化合物形成に伴う相部分モルエンタルピー ΔH を算出し、Mgのもの比べて、一段階目の反応では $2.8\text{kJ}(\text{mol}_H)^{-1}$ 、二段階目の反応においては $7.5\text{kJ}(\text{mol}_H)^{-1}$ だけ不安定化したことが分かった。Mg-Al合金系の形成エンタルピー変化のデータから、水素化合物の熱力学的不安定化に対して相分離の寄与を計算したところ、実験結果と良い一致を示した。有効水素吸蔵量は約4.5質量%であり、相分離を伴う反応が有効水素吸蔵量を保持しながら水素化合物の不安定化を促すことが明らかとなった。

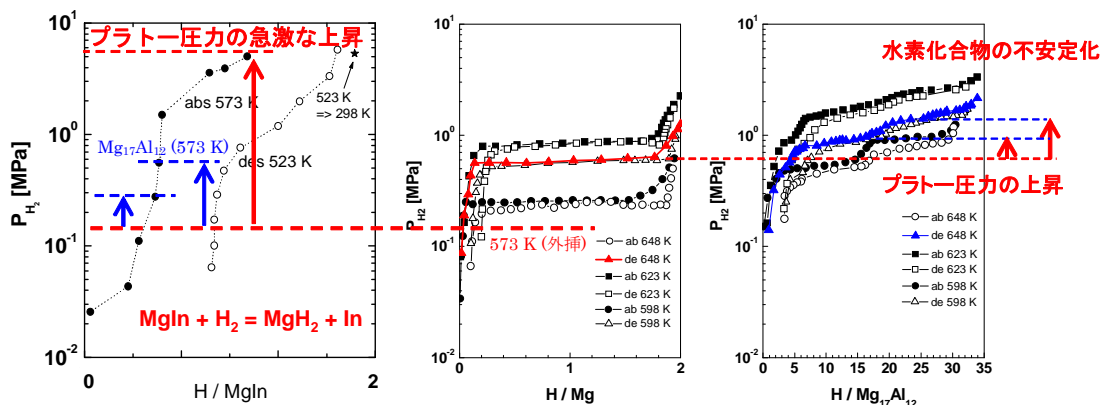
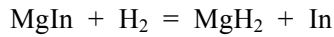


図1. Mg-H系, Mg₁₇Al₁₂-H系およびMgIn-H系の圧力-組成等温図. 相分離に伴うプラトー圧力の上昇(水素化合物の不安定化)が顕著に見られる。

相分離の効果を確認するために、MgIn水素化合物の合成と水素吸収・放出反応を測定したところ、下記1段階の相分離を伴う反応であることが分かった。



プラトー圧力はMg-H系と比較して約5MPa、Mg₁₇Al₁₂-H系と比較して4.5~4.8MPa上昇し、水素化合物の急激な不安定化が示された(図1)。電気陰性度の観点では、Mg-Al系と比べて、Mg-In系の結合力が大きいことから(図2)、合金の相分離に伴う「正の」エンタルピー寄与は、Mg₁₇Al₁₂合金と比べてMgIn合金の方が大きいことが予想される。これは、急激な水素化合物の不安定化が見られた実験結果と一致し、相分離型水素吸蔵合金の方向性を支持する結果となった。

他の系について、Mg-Sn系、Mg-Ge系、Mg-Si系およびMg-Pb系の合金化条件を検討し、全ての系について既に単相の合金を得ることに成功した。現在までの結果からは、10MPa以上の水素雰囲気においてさえも、プラトー圧力が現れておらず、MgIn-H系よりも更にプラトー圧力の上昇が期待される。これは、電気陰性度の観点からも予想される結果であり、今後も詳細について追求する予定である。

以上の結果を下の表にまとめた。実質的な水素供給可能圧力は、各合金系のプラトー圧力である。触媒等の研究成果によって水素吸収・放出速度が改善され、可動温度が100°Cにまで低下した場合のプラトー圧力を示している。相分離型合金では、Mg₁₇Al₁₂ではMgと比べて2桁、MgInでは4桁もの著しい水素供給圧力の上昇が予想できる。燃料電池用の水素供給源としては、2 bar以上の供給圧力が必要だとされていることから、他の合金系で更に1桁の圧力上昇が可能となれば、触媒開発の成果との組み合わせで実用化への展望が開けるのではないかと考えられる。事実、研究継続中である他の合金系の途中結果では、更なる水素化合物の熱力学的不安定化を示す結果が得られており、今後も継続的な研究開発を進める予定でいる。

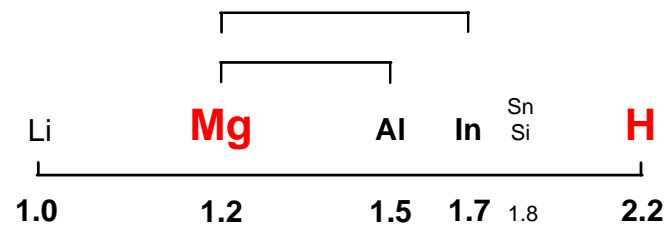


図2. 電気陰性度 (Paulingの値)から観た合金組合せ

表 熱力学的特性および水素供給可能圧力

合金	ΔH_1 [kJ/mol _{H₂}]	供給圧力@100°C [bar]
Mg	-35.8	3×10^4
Mg ₁₇ Al ₁₂	-35.8, -31.1	$2 \times 10^4, 4 \times 10^3$
MgIn	-24.6	2×10^1
Mg ₂ Ge	> -21.8	> 1.5
Mg ₂ Sn	> -21.8	> 1.5
Mg ₂ Si	> -21.8	> 1.5

適正值

3.2. Ti基を有する合金の作製と熱力学的平衡反応特性

Ti基を有する合金開発において、その組み合わせは軽量元素であることが望ましいが、常温における α -Tiとは化学的に非固溶な組み合わせも多く存在する。本研究開発では、 α -Tiに対してボールミリング法によって物理的なエネルギーを印加し、Tiの結晶構造を変化させて互いに非固溶な元素との親和性を向上させ、これを出発原料として新規合金を開発することを試みた。

図3にボールミリング法によってTiの構造が変化する様子を示した。10hのミリング時間から β -Ti相が出現しており、高温でしか存在し得ない相を室温で作製することが出来た。この β -Tiを原材料として非固溶な組み合わせであるTi-Mg系合金の作製を試みたところ、Ti75Mg25組成において単相を得ることが出来た。このことから、Ti基を有する合金開発においては、 β -Tiを原材料として使用することで、新たな軽量合金の組み合わせに対する許容幅が広がったことになる。図4では、Ti75Mg25合金の水素吸収特性を示している。合金作製直後では水素を吸収しないものの、熱処理を施すことによって、室温で3.5質量%の水素を吸収することが明らかとなった。また、この反応は可逆的であることも併せて明らかとなっている。

この他には、(Ti80Al20)80Mg20合金の作製にも成功し、定性的ではあるものの水素の吸収・放出反応が可逆的であることまで明らかとなっている。

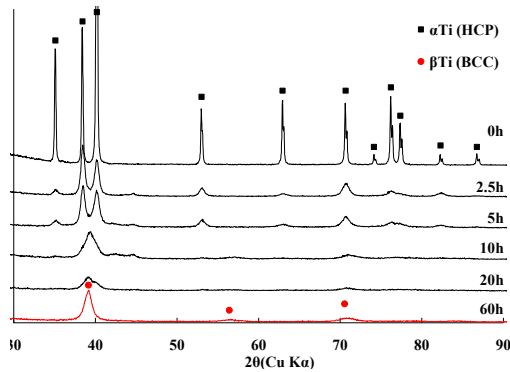


図3 ボールミリングによる α -Ti \rightarrow β -Ti相変態

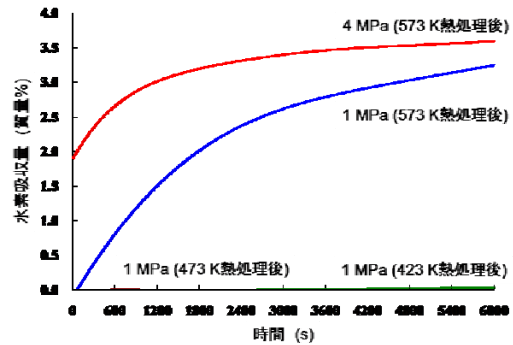


図4 Ti75Mg25 の水素吸収特性(室温)

3.3. Al 水素化合物の物理合成法の開発

Al と気体水素との反応系は、自由エネルギー変化が正であるため、ほとんど反応を示さず、これまでに理論的背景から作成された状態図によれば、常圧・室温雰囲気下において、Al 中に固溶する水素は僅か 10^{-4} ppb 以下に過ぎない。自由エネルギー変化が正である化学反応系では、化学エネルギーとは別に、過剰なエネルギーを印加することで、化合物を形成することが出来るとの報告がある。過剰なエネルギーとしては、プラズマ状態を形成する反応系が考えられる。特に、固相-気相反応系では、Ti-N 系において実績があり、最近では量産ラインにおいてもプラズマを利用する機会が増えている。本研究開発では、プラズマ状態によって気体水素を強制的に原子状水素へと解離させ、雰囲気中に Al を投入することによって水素化合物の形成を目指した。

作製した試料について、グロー放電発光分光分析 (GDS) により元素分析を行った。比較のために Al 試料を用い、Ar によるスパッタリングを行いながら、深さ方向に Al、O、および H 原子について分析を行った。図 5 に分析結果を示す。水素ラジカル反応によって作製した薄膜表面近傍では、高濃度な水素原子の存在が確認され、平均組成は $AlH_{2.5}$ であった。純 Al 薄膜では、表面近傍に水素原子が殆ど存在しないことから、表面に吸着している H_2O の寄与であるとは考えにくく、局部的に AlH_3 化合物相が形成されている可能性が示唆される。

Al-H 反応系では、自由エネルギー変化が正であるものの、Al 水素化合物の表面に Al_2O_3 不動態膜が形成されることで、Al 水素化合物の存在を可能にしていることが知られている。また、 $150\sim 200^\circ C$ の温度を印加すると、水素化合物の分解が生じ、固体内部から表面に向けて水素原子の拡散、および表面での再結合・脱離反応が起こる。当該試料では、表面付近に高濃度の水素原子が存在しており、反応プロセスの中で Al と水素の反応が起きたことは明らかである。しかしながら、均一な水素化合物相として得ることが出来なかったのには、不動態層の形成も伴う凝集過程にあるのではないかと考えられる。即ち、気相中において AlH_3 相が形成されたものの、その後の凝集過程において、冷却速度および不動態形成速度よりも AlH_3 化合物の分解反応速度の方が速いために、表面付近における水素濃度が顕著であったのではないかと示唆される。

以上より、プラズマ中に冷却部を設置することで、 AlH_3 化合物の分解反応の進行前に凝集・回収することが可能であるのではないかと考え、装置を改造して実験を行った直近の結果からは、試料内部に高濃度の水素原子が分布していることが明らかとなった。反面、酸素原子の分布量も増加しているため、現在は詳細な分析を行っているところである。

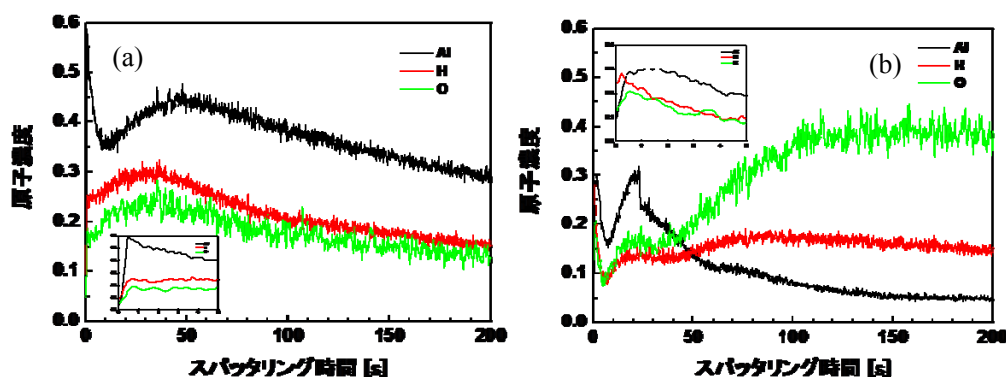


図5 (a) Al (b) AlH_x の GDS 測定結果

特許、論文、外部発表等の件数一覧

区分 年度	特許出願			論文		その他外部発表 (プレス発表等)
	国内	外国	PCT [※] 出願	査読付き	その他	
H20FY2008	0件	0件	0件	2件	0件	7件
H21FY2009	0件	0件	0件	4件	0件	8件

(※Patent Cooperation Treaty :特許協力条約)

4. まとめ及び課題

本研究開発において得られた成果から、Mg系合金は、相分離型として設計すれば、燃料電池に対して適正な供給圧力を確保できる可能性を有する、現状では唯一の手段であることが実証された。しかしながら、水素吸収放出の動作温度の低下は必要不可欠であり、触媒の研究開発グループの成果との組み合わせを模索するなどの課題がある。

Ti系合金は、 α -Ti から β -Ti を経由・原材料にすることで、新しい軽量合金の合成が可能であることが実証された。非固溶系合金であっても、室温で可逆的な水素吸収・放出を示すなど、今後の合金設計に一定の目処がついたと考えられる。本研究開発では、水素供給圧力の指標となる圧力-組成等温度線のデータが未取得であり、今後の課題となる。

Al水素化合物は、プラズマを利用することでAl水素化合物の合成が可能であることが示唆され、合成条件の最適化によって、安定したAlH₃合成の可能性が見出された。歩留まりが不安定であり、合成条件等の見直し・最適化は必須である。

5. 実用化・事業化見通し

高容量水素貯蔵材料として期待されるMg系合金の中で、本研究開発で提案した相分離型水素吸蔵合金は、燃料電池に対して適正な供給圧力を確保できる可能性を有する、現状では唯一の手段である。合金系の組み合わせによって水素吸蔵量に差があるが、Mgの含有量を多くすることによって一定の吸蔵量を確保できる。相分離反応のみでは、期待される動作可能温度に至らないが、触媒開発の成果との組み合わせを条件に、実用化に大きな期待が持たれる。

本研究で開発されたTi系合金は、既に室温での水素吸収・放出が確認されており、水素吸蔵量も3.5質量%と実用化されている既存の水素吸蔵材料と比較しても期待以上の成果であった。非固溶系の組み合わせであるため、合金化可能な組成を予測することは困難であるが、組成の最適化によって更なる容量増加は十分に考えられる。水素放出温度の目標は達成しており、Mg系合金よりも実用化の可能性が大きいのではないかと考えられる。

Al水素化合物に関して、水素貯蔵材料としての考え方には各国で温度差があるものの、欧州や米国では継続的な研究・開発がなされている。日本においても、NEDOの事業内で開発を進めている他グ

ループが存在している。Al 水素化合物を実用化する上で障壁となる大きな課題は、Al 水素化合物の新しい製造方法である。10 質量%と高容量材料であるものの、可逆性に乏しいために使い捨て型の使用が提案されているが、水素の再充填には適当な方法が存在しない。本研究で目指したプラズマを利用した方法は、Al から直接 Al 水素化合物を合成するものであり、既存の数工程を経る手法とは一線を画す。また副生成物との分離も必要ないため、再充填方法としては理想的であると考えられる。実用化に関しては、量産を視野に入れた大型装置を考える必要があるため、現状の実績からは早期の実用化に至るとは考え難く、基礎的なデータの収集に時間が必要ではないかと考えられる。

(Ⅲ-10) 水素エネルギーシステムの社会的便益に関する研究開発

委託先: 産業技術総合研究所

●全期間成果サマリ(実施期間:平成20年度～平成21年度)

- FCVの導入普及初期の5年間(H20年度)、及びCO2の新導入シナリオ(H21年度)をベースとし、環境便益の外部便益(外部費用の削減)、および経済的波及効果を評価し、導入普及施策に対する示唆を得た。
- 複数のシナリオに対する便益評価を柔軟に実施するため、これまでに開発してきた方法論に従った評価システムを構築した。

●背景/研究内容・目的

背景

FCVIは、走行時に大気汚染物質やGHGなどを排出しない車として、政府による技術開発が促進されている。市場メカニズムの活用が重視される社会の中で、政府がこのような技術開発に関与する理由は基本的に外部経済の存在に求められる。即ち、従来自動車の外部費用の削減(→外部便益)が期待できるということが施策実施の根拠になる。

研究内容・目的

FCVの本格的導入普及に向けた水素供給インフラの立上げ時期を含めたシナリオを念頭に、①FCVの導入に伴う社会的・経済的便益の評価、及び②社会的便益評価システムの構築を通じて、FCVの有効な導入施策の検討などを行い、FCV及び水素の社会的受容の拡大と導入普及の効率的な実現施策を支援する。

●研究目標

実施項目	目標
水素燃料電池自動車の導入に係る社会的便益に関する研究(H20-21)	種々のFCV導入シナリオの下で、既存の市場で経済価値として評価されていない、FCV特有の便益を経済価値として評価すると共に、導入普及による経済的波及効果を評価する。
水素燃料電池自動車の社会的便益評価システムの構築(H20-21)	FCVや水素インフラの導入施策は、エネルギー・環境を巡る情勢の変化や、技術開発の進捗などを反映して、ダイナミックに変化する可能性があるため、これらの情勢変化に対応したシナリオに対する便益評価を柔軟にするためのシステムを構築する。

●実施体制及び分担等

NEDO — (独) 産業技術総合研究所

●全期間実施内容／研究成果

水素燃料電池自動車の導入に係る社会的便益に関する研究

- FCVの導入普及初期の5年間(H20年度)、及びCO2の新導入シナリオ(H21年度)をベースとし、環境便益の外部便益(外部費用の削減)、および経済的波及効果を評価した。主な結果は下記の通り:
 - ◆ 車種別にFCV1台導入あたりの外部便益を算出。また、競合シナリオの検討のため、電気自動車(EV)、プラグインハイブリッド車(PHEV)、ハイブリッド車に関しても外部便益を算出。
 - 4種類の代替次世代車の外部便益には大きな差はなく、ガソリン利用乗用車(自家用)を代替する場合は、1台あたり年間7000円前後の外部便益となる
 - FCVの各車種に対する外部便益評価の結果から、車種、つまり代替する燃料(ガソリン、あるいはディーゼル)や走行形態によって外部便益が異なり、水素燃料1Nm³あたりの外部便益は、ガソリン代替で17円/Nm³(15~31円/Nm³)、ディーゼル代替で8円/Nm³(1~27円/Nm³)となる
 - ◆ FCVの普及初期の経済的波及効果について、産業連関分析を行い下記の結果を得た:
 - 投資額合計は10年間累計で17,931億円、経済波及効果は51,599億円、投資額合計に対する比は2.88倍。また、投資額100万円あたり0.14人の雇用創出。GDP押し上げ効果は年平均0.043%

水素燃料電池自動車の社会的便益評価システムの構築

- 複数のシナリオに対する便益評価を柔軟に実施するため、これまでに開発してきた方法論に従った評価システムを構築した

●研究成果まとめ

実施項目	成果内容	自己評価
水素燃料電池自動車の導入に係る社会的便益に関する研究	FCVの導入普及初期の5年間(H20年度)、及びCO2の新導入シナリオ(H21年度)をベースとし、環境便益の外部便益(外部費用の削減)、および経済的波及効果を評価を実施した。	○
水素燃料電池自動車の社会的便益評価システムの構築	複数のシナリオに対する便益評価を柔軟に実施するため、これまでに開発してきた方法論に従った評価システムを構築	○

●今後の課題

- 技術進歩や新たなFCV導入シナリオに基づいた評価の実施、及び作業性を向上した評価ソフトの開発

●実用化の見通し

- 外部性評価手法は確立され、その過程で開発した分析ツールや、評価システムについては、操作性を向上すれば実用化可能

特許出願	論文発表	外部発表	受賞等
		2	

水素エネルギーシステムの社会的便益に関する研究開発

独立行政法人 産業技術総合研究所

赤井 誠

1. 事業概要

本研究開発は、特に、水素エネルギーシステム技術の導入と社会との関わりからの側面から研究を実施し、本プロジェクトが目標とする、水素エネルギーの導入・普及に必要な一連の機器及びシステムに関する技術の確立による新しいエネルギーシステムの構築を支援することを目的とするものである。

プロジェクトの基本計画にも記載されている通り、燃料電池を核とした水素エネルギーシステムの構築は、長期的には我が国のエネルギー供給の安定化・効率化、地球温暖化問題（CO₂）や地域環境問題（NO_x、PM等）の解決、新規産業・雇用の創出に寄与するものと期待される。

本研究は、このような基本的認識に基づいて、堅実な形での水素エネルギーシステムの社会導入を図るため、水素燃料電池自動車及び上記システムの導入に伴う社会的・経済的便益の分析評価を通じて、有効な施策を提言するものである。

2. 事業目標（設定の理由も含め）

本研究開発を含む事業では、来るべき水素エネルギー普及のための水素供給インフラ市場立上げ（平成27年／2015年頃を想定）に向け、水素製造・輸送・貯蔵・充填に関する低コストかつ耐久性に優れた機器及びシステムの技術開発、要素技術開発、次世代技術開発及びシナリオ策定、フィージビリティスタディ等を行い、水素エネルギーの導入・普及に必要な一連の機器及びシステムに関する技術の確立することを目的としている。また、技術開発の一翼を担いつつ、実証研究や基準・標準化に関する事業と連携を図りながら推進することにより、燃料電池の実用化・普及展開及び国際競争力の確保に資する。

本研究は、これらのうち、「シナリオ策定」の成果を反映した「フィージビリティスタディ等」の一環として、燃料電池自動車の本格的導入普及に向けた水素供給インフラ市場立上げ時期を念頭において、堅実な形での水素燃料電池自動車の社会導入を図るための方策について、①水素燃料電池自動車の導入に伴う社会的・経済的便益の評価、及び②社会的便益評価システムの構築を通じて、燃料電池自動車の有効な導入施策の検討などを行い、燃料電池自動車及び水素の社会的受容の拡大と導入普及の効率的な実現施策を支援することとし、以下の様な目標を設定して研究を実施した。

2-1 水素燃料電池自動車の導入に係る社会的便益に関する研究

最終目標

燃料電池自動車の本格的導入普及に向けた水素供給インフラ市場立上げ時期を念頭において、既存の市場で経済価値として評価されていない水素エネルギーシステム特有の便益及びコストに係る要素を抽出し、それらを経済価値として定量的に評価し、水素エネルギーシステムの外部性として評価することを最終目標とする。また、技術確立に伴う産業経済面での波及効果分析を実施する。

設定理由

FCVは、走行時に大気汚染物質や温室効果ガスなどを排出しない車として、政府による技術開発が促進されている。市場メカニズムの活用が重視される資本主義の社会の中で、政府がこのような技術開発に関与する理由は基本的に外部経済の存在に求められる。すなわち、従来自動車の外部費用の削減（□外部便益）が期待できるということが施策実施の根拠になる。一方、経済的影響（波及効果）は内部的影響の連鎖を通じてもたらされるため、一般的な外部性（技術的外部性）ではないが、経済面では重要な意味を持ち、経済的外部性と呼ばれることもある。これらの分析評価を通じて、FCVの導入意義を明らかにするのみならず、政府による研究開発施策の有効性・合理的根拠を示すことは施策の評価といった面でも極めて重要である。

2-2 水素燃料電池自動車の社会的便益評価システムの構築

最終目標

様々なシナリオに対する評価を柔軟に実施するため、これまでに開発してきた方法論に沿った評価システムを構築することを最終目標とする。

設定理由

FCVや水素インフラの導入施策は、エネルギー・環境を巡る情勢の変化や、技術開発の進捗などを反映して、ダイナミックに変化する可能性があり、また本研究と同時並行的に新たなシナリオが作成される可能性が大であるため、これらの情勢変化に対応したシナリオに対する便益評価を柔軟かつ迅速に実施できるシステムを整備しておくことが重要である。

3. 事業成果

図1に示すように、本研究は下記の二つのテーマから成る。

3. 1 水素燃料電池自動車の導入に係る社会的便益に関する研究

FCVの導入による、局所・地域・地域環境の改善などの外部便益を構成する要因を抽出し、大気排出物による環境や人体への影響を定量化するための暴露反応関数や、これらを経済価値に換算するための係数など、便益を定量的に評価するために必要なデータを収集・整備し、FCVの便益評価項目について検討した。

FCV導入による外部便益は、FCVがガソリンや軽油を使用する従来自動車を代替することによる、従来自動車のもたらす外部費用の削減分と考えることができる。主な外部便益の項目としては、①大気汚染物質（NO_x、SO_x、SPM等）の排出削減、②温室効果ガス（CO₂）排出削減、③石油資源消費削減、④エネルギーセキュリティ向上、⑤騒音減少が挙げられる。①～④は化石燃料消費に係るものである。これら化石燃料消費に係る影響の経済価値評価の試みは、主として欧米で行われてきたが、この内貨幣評価の手法がある程度確立しているのは①②である。⑤に関してはいくつかの経済価値評価の事例が見られるが、便益移転に困難な面があると考えられる。本研究では、①②⑤について、主要な健康影響を主な対象とし外部費用削減について評価を

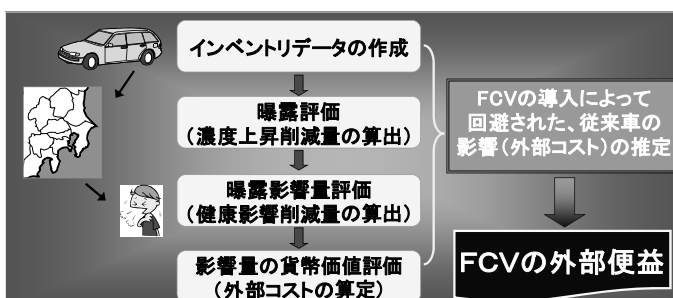


図1 外部便益算定手順（大気排出物による健康被害削減）

行った。大気汚染物質の削減による外部便益の評価手順を図1に示す。

まず、FCV 導入による大気汚染物質及び温室効果ガスの排出削減量（インベントリデータ）を推定した。走行時に関しては、FCV は当該物質の排出はゼロなので、代替される従来車の走行時の当該物質排出量を算出しそのまま削減量とした。インベントリに計上された大気汚染物質による影響に関しては被害経路評価アプローチを採用した。すなわち、産総研において別途開発した拡散シミュレーションモデル等を用いて大気汚染物質の濃度上昇の評価を行い、既存文献からの暴露反応係数を用いて、健康リスク削減量評価を行った。健康リスク削減量は、産総研における過去の研究成果などに基づいた統計的生命価値等を用いて経済的便益に換算した。また、自動車騒音は現在でも深刻な環境問題となっており、自動車騒音常時監視の対象となる地域では、夜間に2割程度の住居が環境基準を超過していること、及び、道路の延長、自動車の増加によって、対象地域は増加すると予測されていることから、現状の被害量と車種別の騒音データをもとに、FCV の導入による自動車騒音改善便益をも評価した。CO₂については、ダメージコストに関する既存研究およびコントロールコストのデータから、推定した。

これらの方法論は、本研究に先立つ研究においてほぼ確立したものであるが、本研究においては、さらに、(1)燃料の資源採掘、輸送・貯蔵、燃料製造、輸送・貯蔵、燃料供給を含めるように評価バウンダリを拡大し、(2)欧米を含めた排出規制や燃費達成目標の設定動向などを参照した排出係数の見直しや暴露評価などの分析・評価手法の再検討などを通じた便益評価精度の向上を図り、FCV の導入初期のシナリオ（NEDO/MRI（2008）、「水素経済社会移行シナリオ等研究」）や、産業競争力懇話会（COCN）によるシナリオをベースとしつつ、競合する次世代型自動車（電気自動車（EV）、プラグインハイブリッド自動車（PHEV）、ハイブリッド自動車（HEV））が導入される競合シナリオなど、種々のシナリオ下での便益評価を実施した。

今後の FCV 普及施策選択肢の検討に資するデータの作成を目的として、車種別に1台導入あたりの外部便益を算出した結果を図2に示す。水素製造における都市ガス改質時および水素圧縮時における電力消費により、FCV でもある程度の CO₂ を排出している。特に、ディーゼル代替普通貨物車は既存車に対する効率が1.25倍と高くないため、CO₂に関しては既存車よりやや多く排出しており、不確実性はあるものの中央値としては負の外部性を有するとの結果となった。それに関わらず、ディーゼル代替普通バス（営業用、外部便益29.4万円/年）に次ぐ18.3万円/年という大きな外部便益をもたらすのは、大気汚染物質削減による外部便益が大きいためであり、FCV 導入が大気汚染対策

としても効果があることを示唆している。

これらの結果を水素1Nm³消費当りの便益として表したのが図3であるが、外部便益は、水素1Nm³あたりにすると年間走行距離の影響が相殺され、FCV のエネルギー効率が大きく影響する。

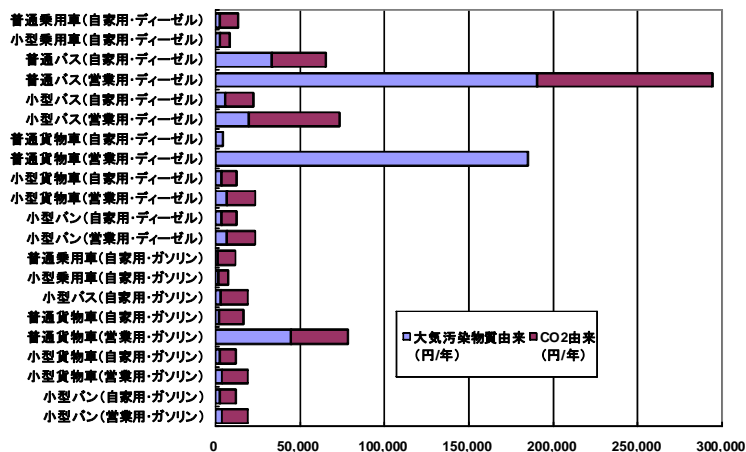


図2 FCV が既存車を代替した時の1台あたりの年間外部便益

ディーゼル代替普通貨物車（営業用、自家用）は FCV の効率が 1.35 倍と他の車（ガソリン代替車は 3.5 倍、普通貨物車以外のディーゼル代替車は 3.2 倍）よりも低いため、水素 1Nm³ あたりの外部便益は低い結果となっている。

また、水素 1Nm³ あたりの外部便益の低い普通貨物車（営業用、自家用）の水素消費量がディーゼル代替車の水素消費量の 76%を占めているため、ディーゼル代替車の水素 1Nm³ あたりの平均外部便益はガソリン代替車よりも低くなる。年間水素消費量により加重平均した燃料ごとの外部便益は、ガソリン代替で 16.7 円/Nm³、ディーゼル代替で 8.0 円/Nm³ である。

次に、FCV と競合する高性能ハイブリッド車（HEV）、プラグインハイブリッド車（PHEV）、及び電気自動車（EV）の年間外部便益を比較して図 4 に示す。この比較より次のような結果が導かれる：

- 代替車は、ガソリン利用乗用車（自家用）を代替する場合は、1 台あたり年間 6,200～12,500 円の外部便益を持つ。
- EV は、本分析の航続距離の想定（7,000km）では FCV、PHEV よりも外部便益は少ないが、他の代替小型乗用車と同程度の年間走行距離を想定すると 4 種類の代替車（小型乗用車）の中で最も大きい外部便益（8,241 円/年）を持つ。
- PHEV は夜間電力を用いた EV 走行による効果により、HEV より約 2,000 円高い外部便益を有する。HEV は 1.05 万円の外部便益であるが、現状普及している技術であり最も安い費用で導入できると考えられる。また、HEV、PEV はインフラ設置費用が必要ない。
- FCV は外部便益が大きく、大量導入による大きな外部便益（大気汚染物質および CO2 排出削減による外部便益）が期待できるが、車両価格が既存車に比べて高いことに加え、インフラの整備に大きな投資が必要である。

図 5 は、COCN シナリオに基づいて FCV の外部便益を評価した結果である。FCCJ の「FCV と水素ステーションの普及に向けたシナリオ」（2010 年 3 月）はこの COCN シナリオと整合している。

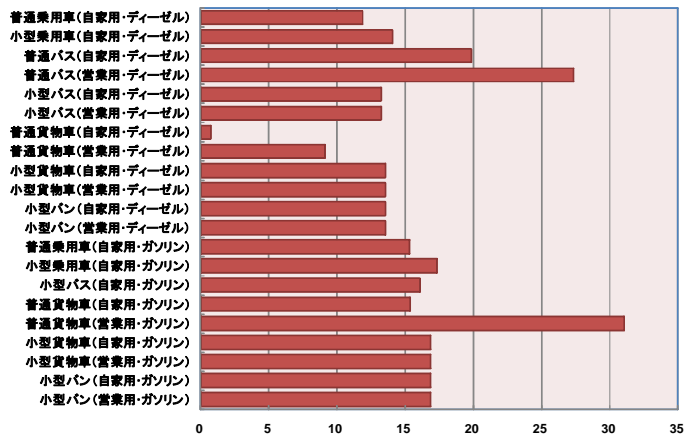


図 3 水素 1Nm³ あたりの外部便益の比較

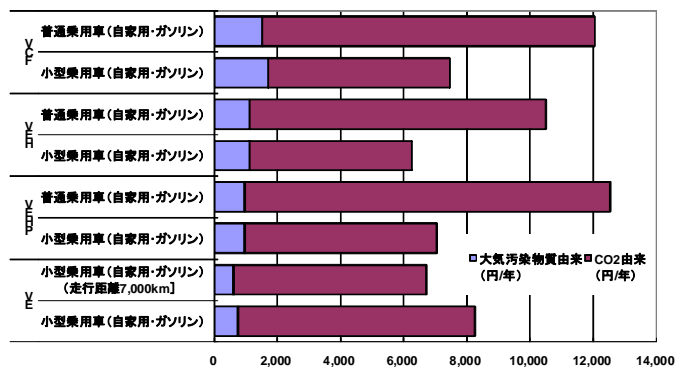


図 4 FCV と競合代替車 1 台あたりの年間外部便益の比較

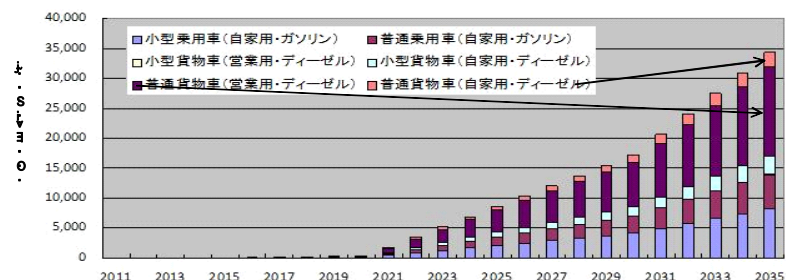


図 5 COCN シナリオによる FCV の外部便益

COCN では導入車種を乗用車（ガソリン普通車、小型車）および貨物（軽以外の貨物、乗合、特殊車）としており、それ以上の細分化は行われていない。外部便益は代替された既存自動車の車種や燃料に依存するため、本研究では、現在の車種割合を用いて、乗用車についてはガソリン代替自家用普通乗用車およびガソリン代替自家用小型乗用車、貨物に関してはディーゼル代替普通貨物車とディーゼル代替小型貨物車に区分して便益評価を実施した。

その結果、2015～2035年の累積便益は、全車種で2,332億円、乗用車のみで952億円となった。

一方、経済的影響（波及効果）は内部的影響の連鎖を通じても

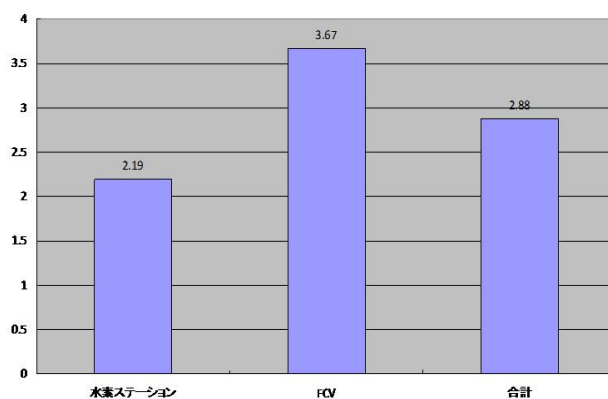
たらされるため、一般的な外部性（技術的外部性）ではないが、経済面では重要な意味を持ち、経済的外部性と呼ばれることもある。本研究では、NEDO/MRI（2010）のケース1（COCN 想定）を用いて、10年間でステーション1,312基、FCV保有台数が約110万台となった場合の経済的波及効果について「平成17年（2005年）産業連関表」を用いた分析を行った。結果を図6に示すが、投資額合計は10年間累計で17,931億円となり、経済波及効果は51,599億円、投資額合計に対する比は2.88倍となった。また、投資額100万円あたり0.14人の雇用創出効果が見込まれ、GDP押し上げ効果は年平均0.043%と推計された。一般的に全国レベルの事業の波及効果は1.9～2.6倍であり、水素ステーション整備まで含めたFCV普及事業は経済波及効果誘発比率の比較的大きい事業といえる。また、波及先の裾野が広いことも特長の一つである。

3-2 水素燃料電池自動車の社会的便益評価システムの構築

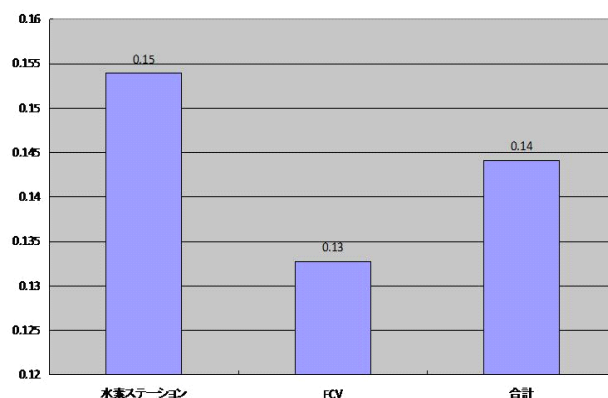
市販の数値分析ソフトウェア AnalyticaTM をベースとし、ExcelTM シートで計算条件・導入シナリオを入力し、自動的に Analytica で読み込み、外部コストおよび導入コストを計算し、エクセルに出力するモデルを構築した。また、主要パラメータに対して確率分布を設定し、モンテカルロシミュレーションにより感度分析も実施可能とした。

3-3 成果の意義

FCVの導入による社会的便益を評価した結果、得られる環境改善便益は水素供給価格目標と比較して有意な値となることが示された。また経済的波及効果が大きく、政府による研究開発投



(a) 累積追加投資額と経済波及効果の比



(b) 追加投資100万円あたりの雇用創出（単位：人／百万円）

図6 FCV導入による経済波及効果

資の意義も提示することができた。本結果は、今後のFCV導入に係る補助施策（例えば、外部便益の値を根拠とした水素燃料への補助金など）を検討する際の合理的根拠となる情報を提供するものである。

3-4 特許、論文、講演、報道等の件数一覧

区分 年度	特許出願			論文		その他外部発表 (プレス発表等)
	国内	外国	PCT※出願	査読付き	その他	
H21FY	0件	0件	0件	0件	0件	2件

(※Patent Cooperation Treaty :特許協力条約)

4. まとめ及び課題

4-1 成果のまとめ

研究に必要な方法論やモデルを開発し、分析評価を行った結果、以下のような成果を得た：

- FCVの導入普及による環境改善便益を評価した結果、水素の供給目標価格に比して有意な便益が存在することを明らかにした。
- FCVの導入は、大きな経済波及効果を有する事業であることを明らかにした。
- 複数のシナリオに対する便益評価を柔軟に実施するため、これまでに開発してきた方法論に従った評価システムを構築した。

4-2 情勢変化への対応（計画実施時の周辺状況変化等を記載。予算や計画の変更等も含む）

本研究の進捗と並行して、NEDO/MRI、CO2N、FCCJなどにおいて、FCVやインフラの導入普及シナリオの検討が行われてきたが、本研究ではこれらのシナリオ検討の経過を適宜反映して分析評価を行ってきた。

4-3 残された課題

本研究成果を発展させる方向性としては、①外部便益評価の不確実性の低減、②技術進歩や新たなFCV導入シナリオに基づいた評価、③作業性の向上のためのインターフェースの開発などを含めた便益評価用独自ソフトウェアの開発、などが挙げられる。

5. 実用化・事業化見通し

本研究は特定の技術（ハードウェア）開発を目指すものではなく、水素／燃料電池自動車の導入・普及シナリオの策定に関わる研究を通じて、水素エネルギー技術の開発計画立案と普及実現に貢献することを目的としているため、研究内容がそのまま実用化や事業化に結びつく性格のものではない。ただし、ここで開発した外部便益の評価手法や、評価用データ等は、先例のないものが多く、今後の同様な研究に大きく寄与するものと考えられる。また、本研究では、商用ソフトウェアを利用した便益評価システムを構築したが、独自ソフトウェアを構築することによる事業化の方向も考えられる。

(Ⅲ-11) 水素キャリアに応じたフィージビリティスタディ

委託先: (財)エネルギー総合工学研究所、岩谷産業(株)、川崎重工(株)、関西電力(株)、清水建設(株)、三菱重工(株)、千代田化工(株)

●全期間成果サマリ

・平成27年(2015年)を想定した水素供給インフラ市場立ち上げに向け、各水素キャリア(高圧水素、液体水素、有機ケミカルハイドライド)を用いた、オフサイト型水素製造から水素ステーションにおける燃料電池自動車への充填までの一連のフローにおける、経済的成立性や実現性及び普及に向けた今後の技術開発課題について抽出・検討を行なった。また、課題の解決策についての提言も行った。

●背景/研究内容・目的

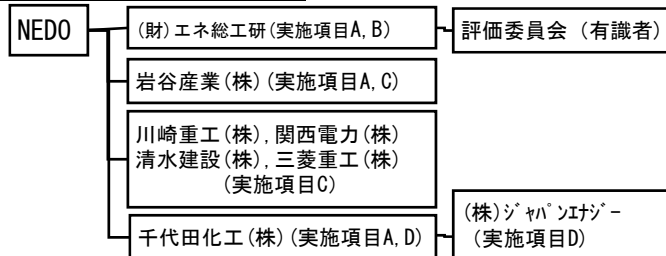
地球温暖化問題が国際的な課題として重要性を増す中、わが国では燃料電池自動車等の普及のための水素供給インフラ立ち上げに向けて各種研究開発が進められている。その中で、本研究開発は、各水素キャリアを用いた、オフサイト型水素製造拠点から水素ステーションにおける燃料電池自動車(FCV)への充填までの一連のフローにおける経済的成立性や実現性を検討・評価し、普及に向けた今後の技術開発課題を抽出することを目的に実施した。

本研究開発では、まず2015年、2020年、2030年時点でのFCVの普及台数と水素ステーションの設置数を想定し、その条件下で各水素キャリア毎の水素供給価格、エネルギー効率、環境性を検討し、技術開発課題を含め実現性を評価した。

●研究目標

実施項目	目標
A	前提条件の設定及び全体の評価を行う
B	高圧水素供給フローの検討を行う
C	液体水素供給フローの検討を行う
D	有機ケミカルハイドライド法の検討を行う

●実施体制及び分担等



●全期間実施内容/研究成果

●FCVと水素ステーションの普及状況想定

年	2015年	2020年	2030年
FCV台数	800	150,000	5,000,000
ステーション数	40	500	3,500

●経済性評価及びエネルギー効率

■いづれの水素キャリアにおいても、既存技術を用いた場合においては、水素供給コストは水素ステーションの建設費が高いため、各年及び35MPaと70MPaのいずれもNEDOロードマップの目標値を達成できないが、技術開発やコスト低減策により達成できる可能性がある。

■エネルギー効率は35MPa、70MPaともWtoTで50%以上であることが判明した。

●課題の抽出と対策提言

■高圧水素供給フロー

- ・普及初期には簡易な輸送・供給方法の検討が必要。
- ・本格普及期には、高圧水素を大量・安価に輸送するため輸送用複合容器の開発と法整備が必要。
- ・水素ステーション構成機器及び建設費の低コスト化が不可欠。

■液体水素供給フロー

- ・LNG冷熱を利用した低温圧縮技術等の採用による液化動力原単位の低減が必要。
- ・輸送、ステーションにおける移送・運転ロスを低減する70MPa用液水ポンプ等の開発が必要。
- ・ステーション構成機器の低コスト化並びに普及初期の移動式設備等の開発・投入が必要。

■有機ケミカルハイドライド法による

水素供給フロー

- ・水素ステーションにおける脱水素反応/水素精製の効率向上と低コスト化が必要。
- ・技術実証試験の早期実施が不可欠。
- ・ステーションの低コスト化。

●研究成果まとめ

実施項目	成果内容	自己評価
A	適正な条件設定と評価	○(ほぼ達成)
B	高圧水素供給フローの検討	○(ほぼ達成)
C	液体水素供給フローの検討	○(ほぼ達成)
D	有機ケミカルハイドライド法の検討	○(ほぼ達成)

●今後の課題

- ・「製造～充填」のトータルシステムとしての最適化検討。
- ・構成機器類の開発(高効率、低コスト)。
- ・技術/社会実証試験の早期実施。

特許出願	論文発表	外部発表	受賞等
0	1	1	0

水素キャリアに応じたフィージビリティスタディ

実施者：財団法人 エネルギー総合工学研究所
岩谷産業株式会社
川崎重工業株式会社
関西電力株式会社
清水建設株式会社
三菱重工業株式会社
千代田化工建設株式会社

1. 事業概要

本研究開発は、「水素製造・輸送・貯蔵システム等技術開発」の一環として、各種水素キャリア（高圧水素、液体水素、有機ケミカルハイドライド）を用いた、オフサイト型水素製造拠点から水素ステーションにおける燃料電池自動車（FCV）への充填までの一連のフローにおける経済的成立性や実現性を検討・評価し、普及に向けた今後の技術開発課題を抽出することを目的としている。

本研究開発を実施するにあたっては、まず、水素供給インフラ立上げの想定である 2015 年のほか、FCV の普及が始まると予想される 2020 年、本格的普及時期と予想される 2030 年における FCV の普及台数と水素供給ステーション設置数を想定し、各年における水素需要量を設定した。また、対象となる 3 種の水素キャリアに共通の前提条件を設定した。

フィージビリティスタディは、始めに各水素キャリア毎に現状の技術を用いた場合の各年における水素供給コストを算出し、コスト構成を把握した上で技術開発が期待できる項目を抽出し、技術開発が達成された際の水素供給コストを集め求め、経済性の評価を行った。また、WtT のエネルギー効率と、環境性（CO₂ 排出量）についても計算を行った。

更に、今回の研究開発は各水素キャリアの比較が目的ではないため、各々の特徴が発揮できるケースについても検討を行った。

それらの検討を基に、各水素キャリア毎に普及に向けての技術開発課題を抽出した。

なお、研究開発の実施に際しては、外部有識者及びステークホルダーからなる「水素キャリア評価委員会」を（財）エネルギー総合工学研究所に設置し、検討の進め方や評価についての助言をいただいた。

また、本研究開発は以下に示す分担で実施した。

- ・ 前提条件、評価方法の設定：エネ総工研
- ・ 各キャリアのフィージビリティスタディ
 - ① 高圧水素：エネ総工研
 - ② 液体水素：岩谷産業、川崎重工、関西電力、清水建設、三菱重工
 - ③ 有機ケミカルハイドライド：千代田化工建設
- ・ 水素キャリア評価委員会の運営、他 WG との調整：エネ総工研

2. 事業目標

2.1 前提条件と評価法の設定

本研究開発では、高圧水素、液体水素及び有機ケミカルハイドライドという三種類の異なる水素キャリアのフィージビリティスタディを行うため、各キャリアに共通となる前提条件を設定した。具体例としては、水素製造コスト、水素ステーションの建設コスト、人件費、ユーティリティコスト等の原単位は共通の値を用いることとし、各キャリアに特有な条件についてはそれらに付加或いは削除することとした。また、エネルギー効率や、環境性評価のための CO₂ 排出量を求めるための原単位についても共通の値を用いることとした。

それらの前提条件を統一するとともに評価方法も合わせることにし、条件が変更となった際にも対応可能なスキームを構築することを目標とした。

なお、2015 年、2020 年及び 2030 年における FCV の普及台数や水素ステーションの設置数は、産業競争力懇談会等の他機関の検討結果を参考とした上で設定した。

高圧水素供給フロー

高圧水素による輸送はこれまでも産業ガス業界が長年に渡って事業を行っており、ある程度技術的にも確立されている。また、水素ステーションにおける水素供給コストについても、過去の NEDO プロジェクト等で検討されてきた。そのため、本研究開発においては、コスト面、技術面で如何にして NEDO ロードマップの目標値に近づけるかを目標にフィージビリティスタディを実施した。

また、水素供給コストやエネルギー効率等が、液体水素や有機ケミカルハイドライド法を用いた輸送方法を検討する上での基準となるようにした。

液体水素供給フロー

液体水素による輸送は宇宙開発用等ですでに実用化されており、技術的にもある程度は確立しているが、事業規模はまだ小さい。これは、まだ水素需要が少なく、液体水素の優位性である大量輸送のニーズが少ないことが理由の一つである。そこで、本研究開発においては将来の大量輸送を想定し、コスト面、効率面で高圧水素と同等以上になるように、LNG 冷熱を用いた水素液化の効率化やボイルオフ等によるロス低減等の技術開発課題を明確にし、今後の開発に繋げることを目標とした。

有機ケミカルハイドライド法による水素供給フロー

有機ケミカルハイドライド法による水素の輸送は、基礎研究開発は完了しているが、技術の実証はまだ行われていない状況である。この方法は大量・長距離輸送に適していると考えられているため、現状技術によるフィージビリティスタディを行った上で、更なるコスト低減及び効率向上のための課題抽出を行い、今後の技術実証に繋げることを目標とした。

3. 事業成果

3.1 前提条件の設定

表-1 FCVと水素ステーション数

① FCV普及台数とステーション数

表-1のように設定。

年	2015年	2020年	2030年
フェーズ	～社会実証	～普及初期	本格商用化
FCV台数	800	150,000	5,000,000
ステーション数	40	500	3,500

② FCV及びステーションの条件

- ・ FCV燃費・年間走行距離：
100km/kg-H₂、10,000km/年
- ・ FCVは満充填量の20%の残量で充填するものと仮定。
- ・ 水素ステーション供給能力：300Nm³/h（13時間/日、365日/年営業）

③ 水素ステーションの建設コスト

表-2のように設定した。

表-2 ステーション建設費（単位：百万円）

	現状コスト	2015年	2020年	2030年
35MPa級	189.1	162.1	147.4	141.8
70MPa級	435.0	376.5	344.2	415.7

- ・ 35MPa級水素ステーションの現状コストは「NEDO H17～18水素供給価格シナリオ分析等」の検討結果を引用した。
- ・ 70MPa級水素ステーションの現状コストは、「NEDO 水素製造・輸送・貯蔵システム等研究開発/低コスト型70MPa級水素ステーションに係る研究開発」中間報告（平成21年1月28日）の資料の「平成24年度末での期待効果」のコストを引用した。
- ・ この現状コストに、「NEDO H17～18水素供給価格シナリオ分析等」で採用した学習効果を各設備毎に適用し、各年の建設コストを算定した。

④ 原料水素

原料水素はナフサ改質の製油所水素を前提としたが、水素キャリアに応じて特徴が発揮できる原料を選定することとした。

⑤ 輸送距離

オフサイト型水素製造設備から水素ステーションまでの輸送距離は50kmと想定した。但し、長距離輸送にメリットが出る場合があるため、キャリアによって輸送距離を変えた検討も行った。

⑥ 検討のフロー

検討フローの一例を図-1に示す。

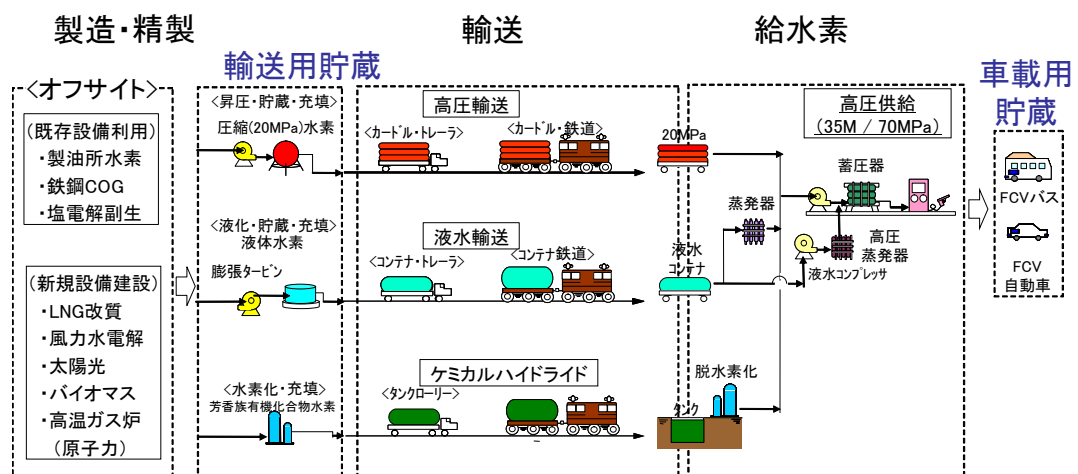


図-1 水素供給フローの例

検討は、途中に中継基地等を設けない「シングルパス」とした。

3.2 検討結果

フィジビリティスタディの結果の概要を表-3に示す。

表-3 検討結果の概要

		高圧水素		液体水素		有機ケミカルハイドライド*	
		35MPa	70MPa	35MPa	70MPa	35MPa	70MPa
水素供給コスト (円/Nm ³ -H ₂)	2015年	1,869	3,485	2,160(←)	3,944(←)	2,562	3,998
	2020年	141	245	148(147)(*3)	241(240)(*3)	175	267
	2030年	56(*1)	87(*1)	60(56)(*3)	83(79)(*3)	55(*4)	84(*4)
エネルギー効率 (%)	2015年	54.5	52.0	11.4	10.6	37.9	36.6
	2020年	58.3(*2)	55.7(*2)	50.8(*3)	48.8(*3)	38.4	37.0
	2030年	58.3(*2)	55.7(*2)	57.4(*3)	55.7(*3)	54.1(*4)	52.1(*4)
環境性(CO ₂ 排出量) (kg-CO ₂ /Nm ³ -H ₂)	2015年	1.78	1.87	6.04	6.45	2.02	2.12
	2020年	1.61(*2)	1.70(*2)	1.30(*3)	1.43(*3)	1.99	2.09
	2030年	1.61(*2)	1.70(*2)	1.14(*3)	1.16(*3)	1.62(*4)	1.72(*4)
2015年時点での 実用化の可能性	◎ ・初期経済性が相対的に優れている ・産業用ガス輸送で成熟している技術であり、 現状の技術で実用化が可能 ・輸送用複合容器の実用化は2015年以降と想定		◎ ・既プラントが稼働中であり、 現状の技術での実用化が可能 ・低温圧縮機の実用化は2015年以降と想定		◎ ・初期経済性と初期段階におけるエネルギー効率は劣るが、近い将来改善の見通しがある ・ 技術的には概ね確立されているので、2015年での実用化は可能		
主要技術開発課題	・ 水素輸送用大型複合容器の開発 ・現状輸送用容器は鋼製に限定されており、規制緩和が必要		・LNG冷熱を利用した低温圧縮技術等を用いた液化動力及び大型化による 液化コストの削減 ・ステーション構成機器の低コスト化 ・離隔距離等の規制緩和		・ 脱水素反応系の効率向上 (*4) ・「危険物製造所」の保安距離等の規制緩和 ・ 実証試験が必要		

(*1): 約200Lで35MPa充填の複合容器が30万円/基で製作できた場合を想定

(*2): 製油所における水素製造に「高温空気燃焼技術 (High Temperature Air Combustion Technology)」を適用した場合を想定

(*3): 低温コンプレッサーが開発できた場合を想定

(「液体水素」の()内の数値は、製造・輸送段階に学習効果を加味した値を示す。)

(*4): 上記(*2)に加え、脱水素反応系の効率向上が成された場合を想定

① 経済性 (水素供給コスト)

三方式とも、2015年時点では水素の需要量が少なく水素ステーションの稼働率が低いので、大変割高となる。2020年時点では大分コストは下がるが、NEDOロードマップの目標値を達成することはできない。

2030年時点になれば、水素ステーションの稼働率も上がり、また水素ステーションの建設コスト等の低減や技術開発の成果も期待できるため、35MPa級水素ステーションでの水素供給コストはNEDO目標に近づく。但し、70MPa級ではまだ高いので、水素供給コストの約半分を占める水素ステーション建設費の更なる低減が必要である。

② エネルギー効率

高圧水素による供給フローでは、35MPa級、70MPa級ともにエネルギー効率は50%以上となることがわかった。

液体水素による供給フローでは、水素の需要が少ない2015年時点では、水素ステーションでの受入れロスや充填ロス等のために極端に効率が低くなり、インフラ立上げ時には有利とはならない。但し、水素の需要が増大し、低温コンプレッサーの開発が期待される2030年時点においては、高圧水素を上回る効率の実現が可能と思われる。

有機ケミカルハイドライド法による供給フローでは、現状技術のままではエネルギー効率は30%台と低いが、水素ステーションにおける脱水素反応の効率向上が成されれば、50%以上の効率が期待できる。

③ 環境性（CO₂排出量）

環境性はCO₂の排出量で評価したが、エネルギー効率同様、液体水素及び有機ケミカルハイドライド法は高圧水素に比べ、ロスのみで単位供給水素当たりのCO₂排出量は多くなる。しかしながら、上記の技術開発が行われた場合には、高圧水素と同等以上の環境性が得られる可能性がある。

3.3 普及に向けての課題の抽出

① 高圧水素

- ・ 水素ステーションの建設コストの低減 ⇒ 今後のNEDOプロジェクトの成果に期待。
- ・ 水素供給フローの最適化の検討
⇒ 水素製造からFCVへの充填に至る一連の供給フローで、最適となる輸送圧力を検討する必要がある。
水素ステーションでのバンク構成の検討、一次圧変動に対応可能な圧縮機の開発等。
- ・ FCV普及初期における水素ステーション及び輸送方法の簡素化
⇒ 簡易ステーションや移動式ステーションの採用、小型ボンベカードルによる輸送等
- ・ 高圧水素の大量輸送の検討
⇒ 複合容器の材質、構造、製造方法等の検討が必要。
- ・ 規制緩和への期待
⇒ 高圧ガス保安法による「圧縮水素運送自動車用容器の認定ため、強度・耐久性等のデータを取得し、安全性の確保が必要。各機関における研究の成果に期待。

② 液体水素

- ・ LNG冷熱を利用した低温圧縮技術等の採用による液化動力原単位の低減（0.97→0.40 kWh/Nm³-H₂）と、大型化技術（36～70t/日）による液化コストの低減。
- ・ 輸送、水素ステーションにおける移送・運転ロスを低減する液水ポンプ（70MPa用）等の開発。
- ・ 水素ステーション構成機器の低コスト化並びに普及初期の移動式設備等の開発・投入。
- ・ 規制緩和への期待
⇒ 高圧ガス保安法（液水貯蔵型ステーション技術基準の整備、留置の時間制限や規定の明確化、保安距離、耐震設計等）、消防法（ガソリンスタンド併設ステーションの技術基準の整備）、道路運送車両法（車両大型化）、建築基準法（液水貯槽の地下埋設。用途地域での貯蔵量制限）等。

③ 有機ケミカルハイドライド法

- ・ 本方式は、既に芳香族の水素化プロセスが大規模に工業化されており、これらの適用が可能。貯蔵輸送工程もガソリンの既存インフラの転用が可能。
⇒ 本供給フローに開発課題はないため、実用化には早期の実証試験が必要。
- ・ 水素輸送効率向上のために、脱水素触媒の転嫁率の向上が必要。
⇒ 現状95%から98%程度（目標）。
- ・ 水素精製工程のエネルギーロス低減のため、膜分離プロセスの採用が不可欠。

- ・ 規制緩和への期待
 - ⇒ 消防法（高圧ガス設備との保安距離）、建築基準法（立地制限）等。

3.4 成果の意義

これまで各々の水素キャリア用いたフイージビリティスタディは NEDO プロジェクトを含め種々行われてきたが、時間軸と FCV 普及台数（＝水素需要量）を想定し、尚且つ、三種類の水素キャリアを同一条件の下に実施されたものはなかった。そのため、本研究開発により、各キャリアの特徴が発揮される実用化に向けた技術開発課題や開発目標を明確にできた。

また、2015 年の水素供給インフラ立上げに向けての課題も明らかになった。

3.5 特許、論文、講演、報道等の件数一覧

区分 年度	特許出願			論文		その他外部発表 (プレス発表等)
	国内	外国	PCT※出願	査読付き	その他	
H21FY	0 件	0 件	0 件	1 件	0 件	1 件

(※Patent Cooperation Treaty :特許協力条約)

4. まとめ及び課題

高圧水素、液体水素及び有機ケミカルハイドライド法の三種類の水素キャリアについてフイージビリティスタディを実施した結果、2015 年に想定される水素供給インフラ立上げに向けては、技術的には何れも実現可能であるとの結果を得られた。但し、水素の需要量が少ない初期においては、経済性、エネルギー効率、環境性ともに高圧水素による供給が有利であることが判明した。液体水素、有機ケミカルハイドライド法による水素供給は大量輸送或いは長距離輸送に適しているため、今後の技術開発によっては、将来の水素需要量の増大に対し、高圧水素よりも有利になる可能性があることが示唆された。

本研究開発において提案した技術開発課題の実行、有機ケミカルハイドライド法については早期の実証試験の実施が課題である。

5. 実用化・事業化の見通し

本研究開発はフイージビリティスタディが主であるため、成果そのものが製品として実用化或いは事業化されるものではない。しかし、本研究開発の成果が、水素供給インフラの整備や FCV 普及のための検討や、今後の技術開発の一助となるものとする。

以上

IV. 実用化、事業化の見通しについて

(実用化の見通しについて)

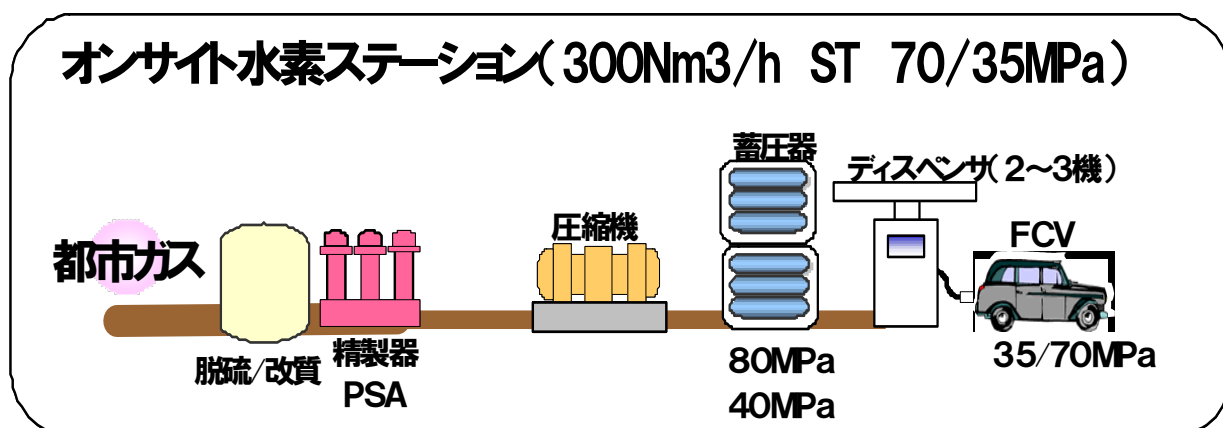
1. 実用化、事業化の見通しについて

NEDO燃料電池・水素技術開発ロードマップでは、水素製造・輸送・供給技術について2015年頃、2020年頃、2030年頃の水素ステーションコスト、水素供給コストの目標をはじめ各要素機器の事業化に向けた課題を明確化している。また、水素貯蔵技術について水素貯蔵システムの重量密度・体積密度、容器コストの目標をはじめ、各種容器、水素貯蔵材料の事業化に向けた課題を明確化した。前述した燃料電池実用化推進協議会（FCCJ）が平成22年3月に発表した「FCVと水素ステーションの普及に向けたシナリオ」において、2015年がFCVの一般ユーザー普及開始を目指す年と位置づけられている。さらに、特出すべき内容は2025年がFCV・ステーションの自立拡大開始の年として、前提条件としてFCVユーザーのメリット（価格・利便性等）が確保されて順調に普及が進んだ場合、FCV累計200万台程度、水素ステーション1000箇所程度としている。これは、水素ステーション設置及び水素コストが目標に達し、水素ステーションビジネスが成立する時期として、1水素ステーション当たりFCV2000台という目標数値である。

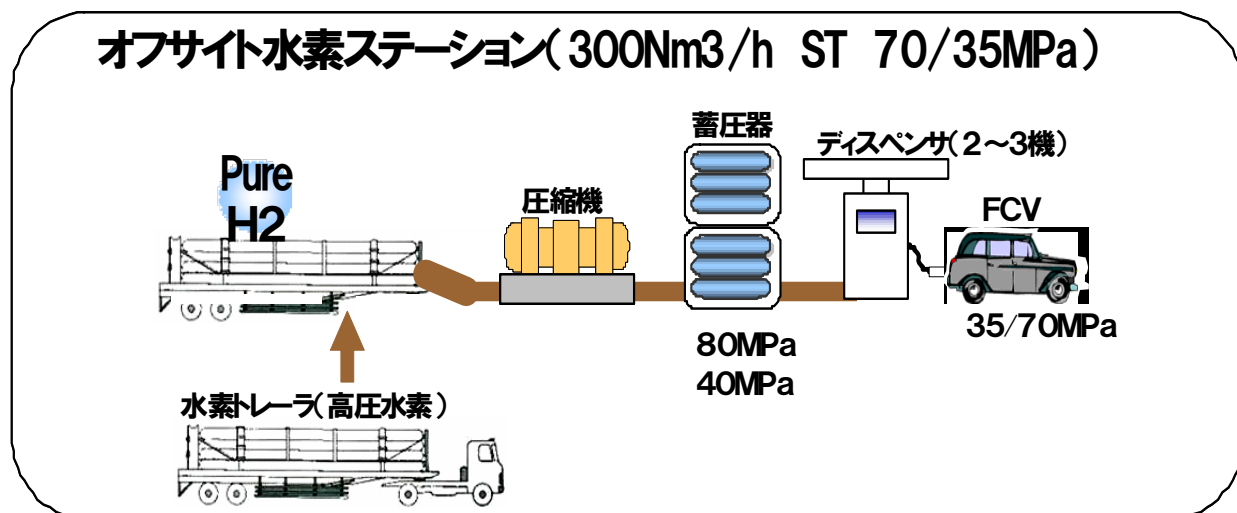
しかし、実用化に向けた課題もあり、主には要素機器等の低コスト化、高耐久性の検証でありこれらは本事業で解決に向けて取り組みことになる。今後、新たに取り組む項目として圧縮機直接充填、通信充填等の技術的課題であり来年度追加公募予定である。また、実用化のためには規制見直し、規制緩和が必要であり、また国際標準化のためのデータ取得についても実施予定である。

<実用化イメージ図（JHFCプロジェクトにおいて提示された資料）>

オンサイト水素ステーションは、現地の水素ステーションで都市ガス等から改質し水素を製造し圧縮機を介して蓄圧器に貯蔵し、ディスペンサよりFCVへ供給するものである。



オフサイト水素ステーションは、製鉄所、製油所等からの副生水素を水素トレーラにより水素ステーションまで運搬し、圧縮機を介して蓄圧器に貯蔵し、ディスペンサよりFCVへ供給するものである。



1.1 研究開発項目Ⅰ「システム技術開発」の実用化、事業化の見通しについて

水素供給インフラ市場立上げ（2015年頃を想定）のためには、水素ステーション及び水素貯蔵・輸送容器に関し、低コストかつ耐久性に優れた機器及びシステムを市場投入する必要がある。複数機器を連結した「水素供給システム」として、70MPa級水素ガス充填対応ステーション機器や車載等水素貯蔵容器の低コスト化・コンパクト化に繋がる開発を行うと共に、水素供給システム全体としての必要性がある。

システム技術開発は、総合的な検証を通して実用化に向け対応している。また、2025年頃のFCV・ステーションの自立拡大開始年には事業化へと取り進んでいるものと考えられる。

1.2 研究開発項目Ⅱ「要素技術開発」の実用化、事業化の見通しについて

複数機器を連結した「水素供給システム」として、70MPa級水素ガス充填対応ステーション機器や車載等水素貯蔵容器のシステム技術開発を支える要素機器として、水素製造装置、圧縮機、蓄圧器、ディスペンサー、渦流防止弁、緊急離脱コブラー、車載高圧水素ガス容器、複合容器、水素貯蔵材料、熱交換機等々がある。これらの要素機器についても70MPa級水素ガス充填対応ステーション機器や車載等水素貯蔵容器の低コスト化に向け検討中である。

上記1.1項の研究開発項目Ⅰ「システム技術開発」の実用化、事業化の見通しと同様に進捗するものと考えられる。これらの要素機器を製作する実施者のすそ野は大きく、またこれらの要素機器のメンテナンス、定期検査等の関連分野への波及効果も大きくものと考えられる。関連分野の拡大

により技術的な進歩、経済的な効果も期待出来る。

1.3 研究開発項目Ⅲ「次世代技術開発・フィージビリティスタディ等」の実用化の見通し等について

研究開発項目Ⅲは、2つのテーマがあり一つは次世代技術開発のテーマでは、水素エネルギーの導入・普及に関する技術開発において、ブレイクスルーを見出すためには、化石燃料以外からの水素製造など、新規の概念に基づく革新的な次世代技術の探索及び同技術の有効性確認・検証を常に行うことが不可欠である。

このような観点において、2025年FCV・ステーションの自立拡大開始の年に向け様々な技術を模索することも今後の水素事業関連の発展のためには必要である。2025年頃の実用化を目指して基礎的研究開発も実施することは必要である。

もう一つは、早期に水素社会を実現するためには、開発技術が反映される水素エネルギー導入・普及のための技術開発シナリオの設定・技術開発動向に対応した適時見直し、及び国内規制の見直し、国際標準化が不可欠である。

このようにフィージビリティスタディ等を通しての知見を有効活用するため研究開発項目Ⅰ「システム技術開発」、研究開発項目Ⅱ「要素技術開発」の内容について適宜見直し等を行い実用化、事業化へ向け計画の微調整を実施している。