

Title	Studies on Hydrogen Production and Storage for Clean Energy Systems
Author(s)	近藤, 利彦
Citation	大阪大学, 2006, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/46876
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	近藤利彦
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 20562 号
学位授与年月日	平成 18 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当
学位論文名	Studies on Hydrogen Production and Storage for Clean Energy Systems (クリーンエネルギーシステムのための水素製造および貯蔵に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 小松 満男 (副査) 教授 今中 信人 教授 町田 憲一 教授 甲斐 泰 教授 大島 巧 教授 林 高史 教授 桑畑 進 教授 宇山 浩 教授 平尾 俊一 教授 田川 精一

論文内容の要旨

将来のクリーンなエネルギー媒体として注目されている水素の広範な普及の鍵を握る水素製造ならびに貯蔵技術について、地球環境への適合性、安全性および経済性の観点から、光合成細菌を利用した水素製造および水素吸蔵合金による水素貯蔵に着目し、種々検討を行った。

色素減少株を用いた水素発生の研究では、フォトバイオリアクターにおける空間的な光分散の改善による水素発生速度の増大を目的として、野生の水素生産菌 (RV 株) から紫外線突然変異により色素減少株 (MTP4) を創生した。本菌株は RV 株と同等の増殖速度を保持しており、水素発生速度は RV 株に比べ最大で 50% 増大することを見いだした。

フォトバイオリアクターの改良による水素発生では、三次元方向の光エネルギー利用効率を向上させることを目指し、MTP4 株および RV 株を組み合わせた二層型フォトバイオリアクター (DLPR) および光導入経路を備えた多層型フォトバイオリアクター (MLPR) を新規に考案した。DLPR では 500 W/m² の照射下で最大 3.64 l/m²/h の水素発生速度を示し、光 水素変換効率は 2.18% を達成した。また、MLPR では、従来の約半分の菌体量でも、水素発生速度を平板型リアクターに比べ 38% 増大できた。

水素吸蔵合金については、Mg における水素吸蔵放出温度の低温化を目的として、Mg と室温で吸蔵放出可能な TiFe_{0.92}Mn_{0.08} 合金との微細複合化を検討し、微細構造と特性の相関性を明らかにした。室温で 3.5 wt% の水素を吸蔵し、300°C から水素放出を開始する合金を見だし、その特性改善が TiFe_{0.92-x}Mn_{0.08} 相と α-Fe 相に起因することを明らかにした。

水素吸蔵材料の初期活性化を容易にするための表面改質法に関する研究では、メカニカルミリング法により表面をグラファイトあるいは窒化ホウ素で修飾した Ti の表面状態と水素貯蔵特性の相関性について比較検討した。その結果、水素吸蔵速度の増大は Ti 表面における炭素原子あるいは窒素原子の侵入型固溶によることが示唆された。メカニカルアロイング法で創製した Mg-Ca-V 系 BCC 合金では、グラファイトを用いた初期活性化法を適用することにより室温で 3.3 wt% の水素吸蔵を達成した。また、結晶構造を BCC 構造としたことにより水素放出開始温度を 270°C まで低温化することに成功した。

以上のように、フォトバイオリクター内の空間的光分散の改善により、水素発生速度および変換効率が增大することを実証した。また、室温で水素吸蔵可能な Mg 系複合化合金および BCC 合金を開発するとともに、Mg 系合金の水素放出温度の低温化に向けた新たな可能性と開発指針を示した。

論文審査の結果の要旨

本論文は水素をエネルギーキャリアとした次世代クリーンエネルギーシステムの構築に寄与する地球環境にやさしい水素製造技術、および安全かつ効率的な水素貯蔵技術の開発を目的としたものであり、緒言、本論5章および総括から構成されている。主な結果を要約すると以下の通りである。

第一章では水素エネルギーシステムにおける水素利用技術の背景を述べるとともに地球環境への適合性、安全性および経済性の観点から、光合成細菌を利用したバイオ水素製造および水素吸蔵合金による水素貯蔵を有望技術として提案している。

第二章では野生の水素生産菌 (*Rhodobacter sphaeroides* RV 株) の紫外線突然変異により新規色素減少株 (MTP4 株) を創生し、本株を用いることによりフォトバイオリクター内の空間的な光分散を改良し、白色光照射条件における水素発生速度の増大に成功している。

第三章では二層型リアクターを構成し、RV 株と第二章で得られた MTP4 株とをそれらの光強度に対する水素発生特性に従ってリアクター内に配置することにより、水素発生速度および光-水素変換効率を更に高めている。また、多層型リアクターを開発することにより、リアクター内への効率的な光導入および光拡散を実現し、少量の菌体で生産性の高い水素発生を実現している。

第四章では水素吸蔵放出温度の低温化を目的として、Mg と室温で吸蔵放出可能な $\text{TiFe}_{0.92}\text{Mn}_{0.08}$ 合金との微細複合化を検討し、室温水素吸蔵可能でかつ Mg より放出温度の低い Mg-TiFe_{0.92}Mn_{0.08} 複合化合金を開発している。微細構造および組成と特性の相関性を明らかにするとともに、その特性改善が $\text{TiFe}_{0.92-x}\text{Mn}_{0.08}$ 相と α -Fe 相に起因することを解明している。

第五章では水素吸蔵材料の簡便な初期活性化手法の確立を目指し、グラファイトあるいは六方晶系窒化ホウ素とミリング処理した Ti における表面状態と水素貯蔵特性の相関性を明確化している。水素吸蔵速度の増大が Ti 表面における炭素原子あるいは窒素原子の侵入型固溶によることを見いだしている。

第六章では V と CaMg_2 のメカニカルアロイングにより新規 Mg-Ca-V 系 BCC 合金の開発に成功し、第五章で得られた知見を巧みに活用することにより、Mg 系 BCC 合金において室温で 3 wt% 以上の水素吸蔵量を初めて達成している。結晶構造を BCC 構造とすることにより水素放出温度を第四章の複合化合金より更に低温化できることを明らかにしている。

第七章ではこれらの研究結果をまとめて述べている。

以上のように、本論文は光合成細菌を利用した水素生産において、水素発生速度、変換効率および生産性の増大方法を提示しており、これはバイオ水素製造における経済性の向上に寄与するものである。また、室温で水素吸蔵可能な Mg 系複合化合金および Mg 系 BCC 合金を開発し、水素放出特性については改良の余地はあるものの、室温作動可能な大容量水素吸蔵合金の開発に向けて新たな可能性を拓いている。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。