

ひろさわ としゆき  
氏 名 廣 澤 寿 幸  
授 与 学 位 博士 (工学)  
学位授与年月日 平成21年3月25日  
学位授与の根拠法規 学位規則第4条第1項  
研究科, 専攻の名称 東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 化学工学専攻  
学 位 論 文 題 目 水素吸蔵合金の劣化特性および膨張に伴う応力発生機構  
指 導 教 員 東北大学教授 三浦 隆利  
論 文 審 査 委 員 主査 東北大学教授 三浦 隆利 東北大学教授 今野 幹男  
東北大学教授 猪股 宏

## 論 文 内 容 要 旨

水素吸蔵合金はエネルギー変換機能を有しており、水素貯蔵装置以外にもヒートポンプなどへの幅広い応用・用途が期待されている。水素吸蔵合金を用いたシステムとして、夜間電力を利用することで、昼間と比較して安価に水電気分解法で水素を製造し、水素吸蔵合金に貯蔵し、昼間に燃料電池により発電する電力負荷平準化システムが提案されている。このシステムにより、電力のピークシフトと電力負荷率の上昇をもたらし、エネルギーの有効利用が期待される。本研究ではMmNi<sub>5</sub>系水素吸蔵合金を用いて、実験および数値シミュレーションの両面から、水素吸蔵合金の不純物を含む水素による水素吸蔵合金の劣化機構の検討のために水を電気分解した際に含まれる水蒸気により劣化した合金の水素化・脱水素化反応モデルの構築を行った。また、水素吸蔵合金を用いた水素貯蔵タンクの応力解析を行い、合金の膨張に伴う水素貯蔵タンクにおける応力発生機構について検討を行った。

第2章では、Mm組成の異なる2種類のMmNi<sub>5</sub>系水素吸蔵合金に水蒸気を含む水素を繰り返し吸放出したときの吸蔵量、放出量を測定し、吸放出回数、水蒸気濃度およびMm組成が水素吸蔵合金の劣化に及ぼす影響について検討を行った。また、水蒸気により劣化した水素吸蔵合金に加熱による再活性化および純水素の吸放出による再活性化を施し、その回復挙動についても検討を行った。MmNi<sub>4.23</sub>Co<sub>0.51</sub>Mn<sub>0.12</sub>の場合、いずれの水蒸気濃度においても、各サイクルの吸蔵率および放出率の低下は、MmNi<sub>4.04</sub>Co<sub>0.60</sub>Mn<sub>0.31</sub>Al<sub>0.05</sub>と比較して小さく、比較的初期のサイクルで低下した吸放出速度は、サイクル数の増加に伴い回復することが確認された。本研究で用いたMmNi<sub>4.04</sub>Co<sub>0.60</sub>Mn<sub>0.31</sub>Al<sub>0.05</sub>とMmNi<sub>4.23</sub>Co<sub>0.51</sub>Mn<sub>0.12</sub>の外因的劣化に対する耐久性の違いは、希土類金属と水蒸気との反応性の違いが原因であると考えられる。そのため、水素を用いた電力負荷平準化システムにMmNi<sub>5</sub>系水素吸蔵合金を適用する場合、水蒸気との反応性の高いCeが少ないMmを選択することが望ましい。加熱による再活性化では、水蒸気により水素吸放出速度が低下した合金を温度353 K、常圧条件下で再活性化を行い、再活性化前後の

吸放出量から吸放出速度を算出した。再活性化前と比較して再活性化後における吸蔵量は増加したものの、放出量はさほど増加しない。また、吸蔵速度および放出速度もさほど増加しない。そのため、本条件における常圧下および353 Kでの再活性化は、合金内に残存していた水素の放出を促進するのみである。また、純水素の繰り返し吸放出させる再活性化において、いずれの合金においても水素吸放出能力は回復するが、劣化前の状態まで回復しない。また、加熱や脱気を施さない再活性化において劣化後と比較して吸放出速度の回復が可能である。

第3章では、MmNi<sub>5</sub>系水素吸蔵合金における水素の吸放出について拡散係数の水素濃度依存性、粒径分布および粒子形状を考慮した水素化・脱水素化反応モデルを構築し、MmNi<sub>5</sub>系水素吸蔵合金に純水素を吸放出させたときの水素吸放出量および吸放出速度の実験値と比較を行い、拡散係数および粒子条件が水素吸放出速度に及ぼす影響を検討した。MmNi<sub>5</sub>系水素吸蔵合金に水素を吸放出させる場合、MmNi<sub>4.04</sub>Co<sub>0.60</sub>Mn<sub>0.31</sub>Al<sub>0.05</sub>およびMmNi<sub>4.23</sub>Co<sub>0.51</sub>Mn<sub>0.12</sub>における水素の吸放出は合金内における水素の拡散を律速段階としたとき、解析結果と実験値は良好に一致した。これらの拡散係数は既往の研究で得られたLaNi<sub>5</sub>の拡散係数と近いので、妥当な拡散係数を求めることができた。粒径分布を考慮した場合、粒径を一定とした解析よりも反応完了までの時間が増大し、粒径の大きな粒子に全体の水素吸放出量が依存することが示された。そのため、水素吸放出量測定試験により水素の拡散係数を推算する場合、粒径分布を考慮することが重要である。粒子形状を考慮した場合、粒子が同じ投影面積を持つとき、水素の吸放出とともに扁平率が大きくなるにしたがい、反応が速やかに進行することが示された。また、立方体粒子は球体および楕円体粒子と比較してさらに反応が速やかに進行することが示された。そのため、粒子形状を球体と仮定して得られた拡散係数は実際の拡散係数よりも大きな値になる。よって、水素吸蔵合金の水素吸放出速度を検討する場合、律速段階のみならず合金内の水素濃度、粒径分布および粒子形状を考慮することでより詳細な反応機構を検討することが可能となる。

第4章では、水蒸気により劣化したMmNi<sub>5</sub>系水素吸蔵合金における水素の吸放出について、水素化・脱水素化反応モデルの構築し、1600 ppmの水蒸気を含む水素にて吸放出量測定試験を行った後、同様の水蒸気を含む水素に約100 hr保持することで作成したMmNi<sub>4.23</sub>Co<sub>0.51</sub>Mn<sub>0.12</sub>の1回目の放出および吸蔵について解析結果を比較し、反応機構の検討を行った。解析結果と実験値より、放出過程における律速段階は酸化被膜内部から表面への水素透過もしくは酸化被膜内における水素拡散から、酸化被膜上の水素分子の脱着へ変化すると考えられる。さらに、合金表面の触媒活性が回復すると仮定した場合、水素の吸脱着が可能になる領域の生成速度 $N$ が低下するに伴い放出率の経時変化はS字状を示し、解析結果と実験値で良好に一致した。また、吸蔵過程において律速段階は反応が進行するに伴い、酸化被膜上の水素分子の吸着から、酸化被膜内部から表面への水素透過もしくは酸化被膜内における水素拡散へ変化していると考えられる。また、合金表面の触媒活性が回復すると仮定した場合、水素の吸脱着が可能になる領域の生成速度 $N$ が低下するに伴い吸蔵率の経時変化はS字状を示し、解析結果と実験値で良好に一致した。そのため、劣化後のMmNi<sub>5</sub>系水素吸蔵合金が水素を吸蔵する場合、合金外部に存在する水素による酸化被膜の還元が起り、触媒活性が回復すると考えられる。よって、本モデルを用いることで水蒸気により劣化したMmNi<sub>5</sub>系水素吸蔵合金の吸放出過程の再現が可能となる。

第5章では、水素吸蔵合金を用いた円柱型の水素貯蔵タンクにおいて、水素貯蔵タンクの寸法が発生する応力へ及ぼす影響を検討した。また、水素吸蔵合金粒子充填層において充填構造を考慮し、充填層内における合金粒子の膨張が容器に及ぼす力を検討するために、球形粒子をランダムに配置して充填構造を仮定した水素吸蔵合金粒子充填層について、粒子個数および充填率が貯蔵容器に及ぼす力を検討した。水素吸蔵合金として $\text{LaNi}_5$ 粒子充填層内における合金の水素吸蔵過程を伝熱律速と仮定し、伝熱解析より充填層内における合金の吸蔵率分布を算出し、得られた吸蔵率分布より充填層の膨張を考慮し、応力解析を行った。結果より、充填層の水素吸蔵は除熱面より内部へと吸蔵が進行する。また、応力解析より、充填層内部と比較して、容器側面における応力が大きく、吸蔵の進行に伴い、応力は増加する。同体積の円柱型の充填層の水素貯蔵タンクを仮定し、半径方向および垂直方向の長さを変化させた場合、いずれの寸法においても吸蔵率の増加に伴い最大応力が増加する。また、半径方向長さの増加に伴い、容器壁面における応力は極大値となり、水素吸蔵合金を用いた粒子充填層において、水素吸蔵に伴う合金の膨張が容器に及ぼす応力は、アスペクト比が重要であることを示した。同体積の円柱型の充填層の水素貯蔵タンクの場合、半径方向もしくは垂直方向どちらか一方方向に長いすなわち、半径方向に短いもしくは長い場合に容器側面に発生する応力が低減できると考えられる。特に半径方向に短い場合、ひずみエネルギーが大きくなり変形させられる体積が大きくなるが局所的に加わる力を小さくすることが可能であると考えられる。また、半径方向に長い場合、空間へ膨張する体積が大きいため充填層上部にクリアランスを設ける必要があることが示唆される。水素吸蔵合金粒子充填層の充填構造を考慮した解析を行うため、球形粒子のみをランダムに配置した。その際、充填率および粒子個数を決定後、粒径分布を持たせる場合は、粒径の大きい粒子からランダムに粒子同士の重複がないように配置し、解析に用いた有限要素メッシュを作成する。接触解析はペナルティ数として接触面同士における仮想ばねを挿入するペナルティ関数法により行った。接触解析の妥当性を示すために、接触面を含む2つの物体について、ペナルティ関数法を用いて単軸圧縮の解析を行った。接触解析においてペナルティ関数法を用いた場合、ペナルティ数の増加に伴い、解の精度は向上する。また、master segmentの領域内に接触する節点slave nodeおよびslave nodeが接触する領域master segmentを考慮し、slave nodeがmaster segmentにおける節点と完全に一致している場合、解の精度は向上する。また、接触面において節点が一致していない、master segmentの辺上に存在する場合、slave nodeとmaster segmentを入れ替え、それぞれの拘束条件を加えて解析を行うと、入れ替えないで解析を行った場合と比較して解の精度が向上する。水素吸蔵合金粒子充填層の応力解析より接触解析による充填層の充填構造を考慮した解析において、充填層内に配置した粒子数および充填率が貯蔵容器に及ぼす影響を検討した。すべての粒子数において充填率の増加に伴い接触圧力が非線形に増加し、粒子数による違いはほとんど生じず、充填率が水素吸蔵合金粒子充填層の容器に及ぼす影響が非常に大きいと考えられる。充填率の増加に伴い接触圧力が非線形に増加することから、水素吸蔵合金を用いた水素貯蔵タンクの変形・破損を防ぐためには水素の繰り返し吸放出において粒子の膨張・収縮による充填構造の変化により起こる充填率の増加を防ぐことが重要であることが示唆される。

# 論文審査結果の要旨

水素吸蔵合金はエネルギー変換機能を有しており、水素貯蔵装置以外にもヒートポンプなどへの幅広い応用・用途が期待されている。水素吸蔵合金を用いたシステムとして、夜間電力を利用することで、昼間と比較して安価に水電気分解法で水素を製造し、水素吸蔵合金に貯蔵し、昼間に燃料電池により発電する電力負荷平準化システムが提案されている。このシステムにより、電力のピークシフトと電力負荷率の上昇をもたらす、エネルギーの有効利用が期待される。本研究ではMmNi<sub>5</sub>系水素吸蔵合金を用いて、実験および数値シミュレーションの両面から、水素吸蔵合金の不純物を含む水素による水素吸蔵合金の劣化機構の検討のために水を電気分解した際に含まれる水蒸気により劣化した合金の水素化・脱水素化反応モデルの構築を行った。また、水素吸蔵合金を用いた水素貯蔵タンクの応力解析を行い、合金の膨張に伴う水素貯蔵タンクにおける応力発生機構について検討を行った。

第1章は、緒論であり、本研究の背景、目的、概要および本研究に関連した主な既往の研究について述べている。

第2章では、Mm組成の異なる2種類のMmNi<sub>5</sub>系水素吸蔵合金に水蒸気を含む水素を繰り返し吸放出し、吸放出回数、水蒸気濃度およびMm組成が水素吸蔵合金の劣化に及ぼす影響について検討を行った。また、水蒸気により劣化した水素吸蔵合金に加熱による再活性化および純水素の吸放出による再活性化を施し、その回復挙動についても検討を行った。水蒸気を含んだ場合、含まない場合と比較して水素吸蔵量は低下、繰り返しの吸放出回数および水蒸気濃度の増加に伴い、吸蔵速度は低下する。また、純水素の繰り返し吸放出させた加熱や脱気を施さない再活性化において劣化後と比較して吸放出速度の回復の程度を示すなど有用な知見を得た。

第3章では、MmNi<sub>5</sub>系水素吸蔵合金における水素の吸放出について各種律速段階を考慮し、拡散係数の水素濃度依存性、粒径分布および粒子形状が水素吸放出速度に及ぼす影響を検討した。MmNi<sub>5</sub>系水素吸蔵合金における水素の吸放出において合金内における水素の拡散を律速段階としたとき、解析結果は実験値を良好に再現した。また、水素吸蔵合金の水素吸放出速度を検討する場合、律速段階のみならず合金内の水素濃度、粒径分布および粒子形状を考慮した反応機構とそのシミュレーション手法を開発するなど有益な結果を得た。

第4章では、水蒸気により劣化したMmNi<sub>5</sub>系水素吸蔵合金における水素の吸放出について、水素化・脱水素化反応モデルの構築し、反応機構の検討を行った。放出過程における律速段階は酸化被膜内部から表面への水素透過もしくは酸化被膜内における水素拡散から、酸化被膜上の水素分子の脱着へ変化することを示した。また、放出初期における合金表面の触媒活性が回復すると仮定した場合、解析結果と実験値は良好に一致し、本モデルを用いることで水蒸気により劣化したMmNi<sub>5</sub>系水素吸蔵合金の吸放出過程の再現が可能となる。

第5章では、水素吸蔵合金を用いた円柱型の水素貯蔵タンクにおいて、水素貯蔵タンクの寸法が発生する応力へ及ぼす影響を検討した。また、球形粒子をランダムに配置して充填構造を仮定した水素吸蔵合金粒子充填層について、粒子個数および充填率が貯蔵容器に及ぼす力を検討した。水素吸蔵合金を用いた粒子充填層において、水素吸蔵に伴う合金の膨張が容器に及ぼす応力は、アスペクト比が重要であることを示した。さらに球形粒子をランダムに配置して充填構造を仮定した水素吸蔵合金粒子充填層において、充填率が水素吸蔵合金貯蔵タンクの応力へ及ぼす影響が大きいことを示すなど水素吸蔵合金容器の設計に有用な知見を得た。

以上より、本論文は水素吸蔵合金の劣化の水蒸気を含む水素により劣化した合金の水素化・脱水素化反応モデルを構築し、劣化した合金の吸放出速度の予測が可能となり、また、合金を用いた水素貯蔵タンクおよび離散的な粒子群を対象とした応力発生の予測が可能となることから、水素吸蔵合金を利用した各種プロセスの発展や化学工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。