

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月21日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21760720

研究課題名（和文） 水素吸蔵合金充てん層内の膨張収縮現象を考慮した層内熱物質移動予測モデルの確立

研究課題名（英文） A prediction model of heat and mass transfer considering the expansion / contraction phenomena in the metal hydride packed bed absorbing / desorbing hydrogen

研究代表者

濱本 芳徳（HAMAMOTO YOSHINORI）

九州大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：20334469

研究成果の概要（和文）：本研究では、水素貯蔵・供給技術に用いられる水素吸蔵合金粒子充てん熱交換器内を対象に、層内の吸蔵時の粒子膨張や放出時の収縮現象を可視化し、層の膨張・収縮特性を解明した。また、膨張・収縮にともなう空隙率変化を考慮した有効熱伝導率の推算方法を検討した。さらに、放出時の水素流動速度と層内ひび割れ現象や、ひび割れ発生機構を解明するとともに、膨張・収縮に起因する物理現象を考慮した新しい予測モデルを確立できた。

研究成果の概要（英文）：Measurement of expansion/contraction ratio of the metal hydride packed bed was performed to understand the void fraction of the bed during the hydrogen absorption/desorption process. The data was used to predict the effective thermal conductivity of the bed. Measurement of the cracking ratio also was performed to understand the mechanism of the cracking in the bed during desorbing process. Finally, these results were applied to a novel prediction model, which predicts a transient temperature profile and an absorbing/desorbing rate of the metal hydride bed, for a design of high performance hydrogen storage/supply device.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・エネルギー学

キーワード：エネルギー輸送・貯蔵、水素、吸蔵合金充てん層、可視化、吸蔵放出、膨張収縮、有効熱伝導率、シミュレーション

1. 研究開始当初の背景

低炭素化社会の実現に向けた一手法には、エネルギーキャリアとして水素を利用する社会の構築があり、そのためには、燃料電池など水素を効率よく電気に変換する技術の確立とともに、水素を便利に利用できるインフラ設備、特に水素の貯蔵・供給装置に関する技術開発が重要である。

水素貯蔵・供給には、高圧ガス充てん、液体貯蔵および水素吸蔵・放出による方法が考えられ、比較的貯蔵密度が高く、可逆的に吸蔵・放出を繰り返す水素吸蔵合金を用いた技術が注目されている。

水素吸蔵合金における水素吸蔵・放出現象には発熱・吸熱反応がともなう。また、合金は同一水素圧において高温ほど吸蔵量が減

少し、低温で増加する特徴がある。したがって、吸蔵・放出する合金充てん層からの除熱・加熱を制御することにより、吸蔵・放出速度（貯蔵・供給速度）が制御できる。しかしながら、充てん層は合金微粒子と空隙から構成される多孔質体であり、熱物質移動が複雑である。

これまでに水素吸蔵合金を利用した熱交換器内の熱物質移動予測モデルや熱設計手法の検討が行われてきた。薄い層を対象とした一次元的な熱物質移動については予測手法が確立されたものの、実用的な円筒形状の層を対象とした場合、吸蔵放出速度の予測が困難であり、その原因が明確になっていない。さらに、伝熱促進も必要である。

そこで、フィン付き円筒形状など、複雑な形状の充てん層を対象とした実験と予測モデルの確立が不可欠である。

これまでに二次元で検討された例は比較的単純な系であって、かつ定量的な熱物質移動特性が十分議論できていない。また、一般に水素吸蔵合金は水素を吸蔵するとその体積が増加し、逆に放出すると収縮する。したがって、実際の層内では、合金微粒子が変位を生じ、層内の温度場が乱れることや、伝熱面と粒子層の間の接触状態が変化し、伝熱抵抗に変化が生じることが予想される。このような合金の膨張・収縮現象に起因すると考えられる物理現象を考慮した予測モデルの検討が必要である。

2. 研究の目的

本研究は、水素吸蔵合金粒子充てん層を対象とし、特に、層内温度や、層と伝熱面との接触状態に影響を与えると考えられる吸蔵時の層の膨張や放出時の収縮に焦点を絞り、その特性を解明して、層内の熱物質移動予測モデルの確立を目的とする。

3. 研究の方法

水素吸蔵合金層内の水素吸蔵・放出現象が生じる系を対象に、(1) 吸蔵・放出時の層の膨張・収縮特性、(2) 層内空隙の発生タイミングの解明、(3) 膨張・収縮を考慮した層内熱物質移動予測モデルの構築と検証を行う。

(1) 吸蔵・放出時の層の膨張・収縮特性

吸蔵・放出時の層を可視化し、層の変位と吸蔵・放出量の関係を実験により解明する。

① 合金充てん層内可視化観察実験装置

図1に示す実験装置は、テスト部、水素蓄ガス容器、デジタルカメラ、真空ポンプ、恒温水（流体）循環装置、質量流量計、圧力センサ、熱電対およびデータ収集装置から構成される。テスト部は伝熱面上に水素吸蔵合金を充てんした密閉容器であり、伝熱板下方から恒温水にて層内温度が制御される。

吸蔵時、水素は、蓄ガス容器内に所定量封入されており、テスト部につながるバルブを介して合金層に水素が供給される。一方、放出時、蓄ガス容器内を減圧し、合金層から放出される水素を流入させる。

充てん層の可視化を行うために、合金充てん層を封入した容器にガラス製の可視化観察窓を取り付けている。

テスト部内充てん層の大きさは高さ 30 mm、幅 26 mm、奥行 4 mm または 2 mm であり、層は高さ方向に伸縮できる。層に設置した熱電対で温度を測定する。

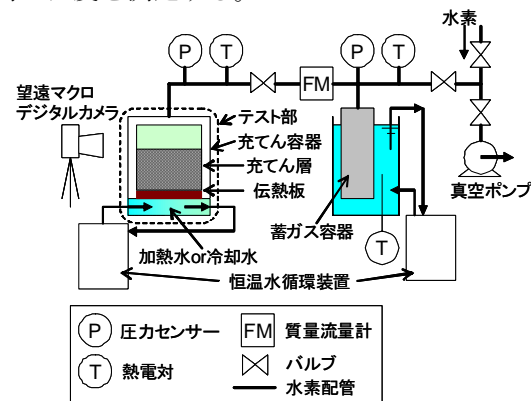


図1 可視化観察実験装置の概略図

② 実験方法

合金には LaNi_5 を用いる。活性化と安定化を行った後の合金が容器内に約 7.8 g（高さ約 20 mm、奥行 4 mm）充てんされ、容器内の温度、圧力を所定の値に保った後、蓄ガス容器から水素が供給され、吸蔵開始（水素組成 c [H/M] は 0）となる。圧力が蓄ガス容器内の圧力に到達し平衡状態になるまで吸蔵させる（ c は約 1.0）。引き続き、容器と真空ポンプをつないで圧力を下げることにより放出を開始させ、真空（0.07 Pa 程度）に到達するまで放出させる（ c は 0）。

吸蔵・放出を 1 サイクルとし、層温度 293 K において 20 サイクル繰り返し、各サイクルの吸蔵・放出開始時の層断面をカメラで撮影する。所定のサイクル回数時には c が約 0.2 刻みになるように段階的に吸蔵・放出させて撮影する。合金層温度 323 K においても 10 サイクル以上同様の実験を行う。

③ 膨張率の定義

膨張率は、画像中の層面積の変化から算出する。膨張率には以下の 3 種類を定義する。

膨張率 ϕ_c は、各サイクル開始時（ c は 0）の層の体積 V_0 を分母に、各 c での体積 V_c と V_0 との差を分子とした比とする。なお、厚さ方向に一樣な膨張とみなして体積を得る。

$$\phi_c = (V_c - V_0) / V_0 \times 100 \quad (1)$$

膨張率 ϕ_0 は、1 サイクル目の吸蔵開始時（ c は 0）の体積 V_{01} を分母に、各サイクルでの吸

蔵終了時(c は 1)における体積 V_{c1} と V_{01} との差を分子とした比である。

$$\phi_0 = (V_{c1} - V_{01}) / V_{01} \times 100 \quad (2)$$

膨張率 ϕ は、 ϕ_c のうち吸蔵終了時(c は 1)の値のみとする。

(2) 層内空隙の発生タイミングの解明

水素吸蔵放出時における伝熱面と合金層との接触状態を可視化観察し、熱抵抗となる空隙(ひび割れ)の発生タイミングとひび割れを解明する。

① 装置と方法

上記(1)で使用した装置を用いて、充てん層断面の様子が奥行き方向に一樣と見なせる薄い層(奥行 2 mm)を対象とする。放出速度を変化させて水素流動速度に起因して生じるひび割れ現象を観察する。

② 実験条件

サイクル回数とテストセクション内の圧力が 700 kPa から真空状態(1kPa 以下)になるまでに要する時間(減圧時間)を表 1 に示す。実験は条件 1 から順に行い、条件 2~5 では前条件終了後の合金に振動を与え、ひび割れの痕跡を完全に消したことを目視確認してから開始する。

表 1 実験条件

条件	サイクル番号	減圧時間 [s]
1	1~15	450
2	16~25	120
3	26~30	15
	31~33	60
	34~35	35
4	36~45	35
5	46~50	450

③ ひび割合の定義

各サイクルの吸蔵と放出の開始時の層断面をカメラで撮影する。層に占めるひび割れ部の割合 ψ は、断面像を画像解析し、層の面積に対するひび割れ部の面積の比とした。層奥行が薄いので奥行に一樣なひび割れであるとみなして、層の体積 V_0 に対するひび割れ部の体積 V_1 の比で表される。

$$\psi = V_1 / V_0 \times 100 \quad (3)$$

④ 層の最小流動化速度

一般に粒子層は、気体の速度が最小流動化速度以上になると固定層から流動層に移行し始める。本系のひび割れも層内の水素流動速度が最小流動化速度以上になると生じると予想される。最小流動化速度 u_m を次式で見積もる。

$$u_m = C_m \frac{(\rho_p - \rho)g}{\mu} D_p^2 \quad (4a)$$

$$C_m = 6.05 \times 10^{-4} \text{Re}^{-0.0625} \quad \text{for Re} < 1.0 \quad (4b)$$

$$\text{Re} = D_p u_m \rho / \mu$$

ここに、 ρ : ガス密度、 ρ_p : 粒子密度、 μ : ガスの粘性係数、 D_p : 粒子直径である。

(3) 膨張・収縮を考慮した層内熱物質移動予測モデルの構築と検証

① 膨張収縮をともなう層の有効熱伝導率の推算

層の膨張・収縮率と粒子径や空隙率(層の見かけの体積あたりの粒子以外の空間体積の比率)の関係性を定式化する。この関係を、層内の粒子形状、寸法、空隙率および粒子の接触状況を考慮した有効熱伝導率の推算式 Bauer-Schlünder モデル(以下、BS モデル)に適用する。粒子径や空隙率が推算値に及ぼす影響を検討する。さらに、層の有効熱伝導率の推算値を実測値と比較し、推算手法を検討する。

② 熱物質移動モデルによる層内温度と吸放出速度の予測および予測精度の検討

膨張・収縮により生じる層内の空隙率および有効熱伝導率の変化を考慮して、層内の温度分布と吸放出速度の過渡変化を予測するための計算プログラムを作成する。次に、数値計算を行い、移動現象に影響を及ぼす因子の検討を行う。

③ モデルの改良

上記②にて作成したプログラムの実行結果に基づいて、新たに考慮すべき熱物質移動抵抗として、膨張・収縮により生じる層内のひび割れに起因する有効熱伝導率の変化をプログラムに反映する。

4. 研究成果

(1) 吸蔵・放出時の層の膨張・収縮特性

図 2 には、横軸に水素組成 c をとり、層温度 293 K で所定サイクル回数における膨張率 ϕ_c を示す。まず、吸蔵すると膨張率は直線的に増加することを明らかにした。次に、サイクル 1 回目の吸蔵終了時において膨張率は 9% 程度であるが、放出時は 8% 程度であり、放出が終了しても吸蔵開始時の体積まで収縮しない。しかし、吸蔵・放出回数を増やすと、層の体積は各サイクルの吸蔵開始から 1% 程度膨張し、その後、1% 程度の収縮を繰り返す。つまり、割合は小さいが各サイクルで膨張収縮を繰り返す。

図 3 には、横軸にサイクル回数をとり、膨張率 ϕ_0 を示す。2 回目までに ϕ_0 は急増するが、それ以降、緩やかに増加し、10 回目以降では 293 K では約 14%、323 K では約 11% でほぼ一定となり、吸蔵時の膨張量と放出時の収縮量は等しくなる。

図4には、横軸にサイクル回数を取り、膨張率 ϕ を示す。膨張率は最初の数サイクルで低下し、10サイクル以降では1%程度となる。膨張率 ϕ の温度依存性は小さく無視できる。

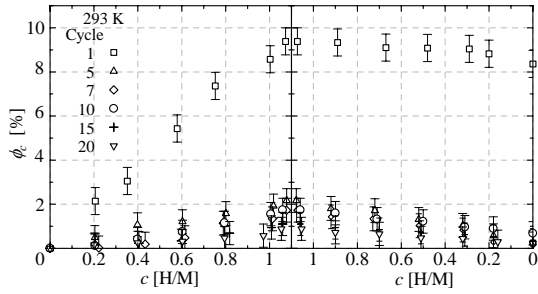


図2 膨張率 ϕ_c と吸蔵量の関係

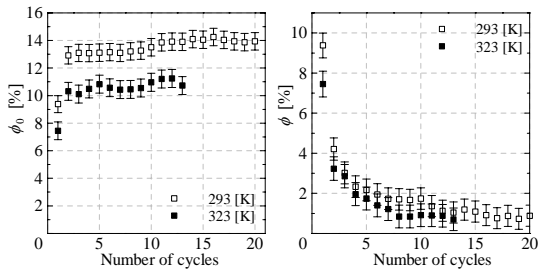


図3 膨張率 ϕ_0

図4 膨張率 ϕ

以上、水素吸蔵合金(LaNi₅)層への水素の吸蔵・放出過程において、層内で一次的に熱物質移動が生じる系を対象に、層の膨張・収縮量と吸蔵・放出量の関係を実験的に解明し、層温度に及ぼす影響も検討した。

① 層内の熱物質移動予測モデル作成において、十数サイクル以降、層内の変位は吸蔵時に最大1%であることを考慮すること、層内の伝熱抵抗に及ぼす変位量の影響が小さくなるような比較的に層厚さが薄い場合には、この変位量は無視できることが分かった。

② 一般にLaNi₅合金粒子の体積は吸蔵時に25%膨張するが、層の体積は1%程度の膨張収縮率であることから、吸蔵・放出にともなう層内の空隙率は、吸蔵開始時に0.6程度から吸蔵終了時に0.5程度まで変化することが分かった。空隙率は層の有効熱伝導率に大きく影響を及ぼすので、空隙率と吸蔵量の関係を有効熱伝導率推算式に組み込む必要がある。また、膨張率は水素吸蔵量に比例して増加することや、膨張収縮率に及ぼす層の温度依存性はないことも分かった。

(2) 層内空隙の発生タイミングの解明

① ひび割れ(層内空隙)の様相

ひび割れは、水素放出方向に対して斜め方向に生じ、同じ場所にてきやすいことが分かった。

② 水素放出(流動)速度とひびの割合

図5には、横軸にサイクル番号を取り、ひびの割合 Ψ と減圧時間中の平均の水素流動速度 u_0 (見かけ速度)を示す。条件1の途中の11サイクル目からひびが生じた。ひびの割合は、速度とともに増加する傾向があり、同条件でサイクルを繰り返すと、割合は一定の値に漸近する。

ひびの割合は、放出速度を大きく(圧力を急減)すると増加し、最大で0.2%である。そして、引き続いて放出速度を小さくした条件で吸放出を繰り返すと次第にその割合は減少する。

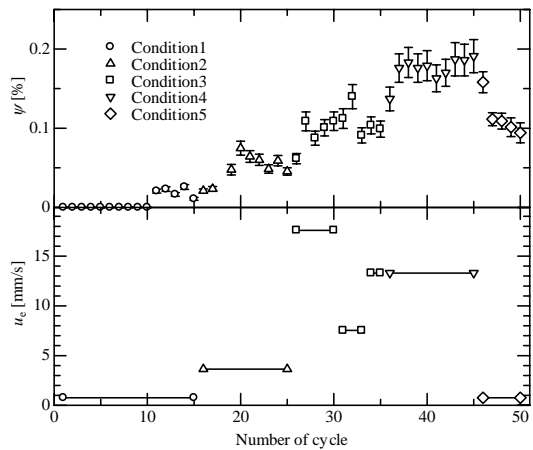


図5 ひびの割合に及ぼす放出速度の影響

③ ひびの割合と層の有効熱伝導率

ひびの割合が有効熱伝導率の低下に及ぼす影響を、一次元定常熱伝導の直列熱抵抗モデルを用いて推算した結果、最大67%まで低下した。微小なひび割れが層内の熱移動に大きく影響することが推察された。

④ ひび割れ発生条件

図6には、本実験で得た粒子径の実測値 D_p (記号)ならびに径とサイクル数の関係 D_p (曲線)を示す。ひび割れが生じ始めた11サイクル目の粒径は9 μ m程度である。図7に実曲線で示す粒子層の最小流動化速度 u_m は、前述のように層内の圧力差と粒子径で推算できる。条件1(減圧時間が450秒)の平均水素流動速度 u_0 は0.763 mm/s(破線)であった。以上より、10サイクル目までは、粒子径が比較的大きく、 u_m が u_0 以上であることにより、ひび割れが生じなかった。それ以降のサイクルでは u_m が u_0 以下となり、固定層から移行し始めたといえる。

水素吸蔵合金充てん層は、直径が数 μ mの微粒子充てん層であること、合金自ら水素を大量に放出するため水素流動速度が大きいことなど、他の粒子充てん層とは異なる特徴があるため、本研究では新たに粉体層の流動

開始条件を層内の水素流動現象に適用し、ひび割れの発生条件を説明できることを明らかにした。

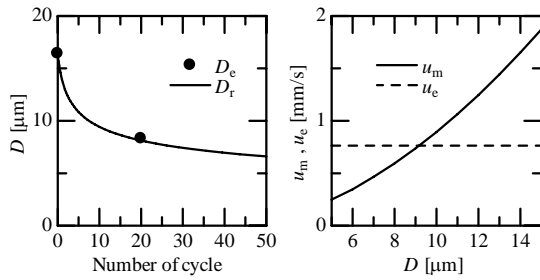


図6 粒径変化 図7 最小流動化速度

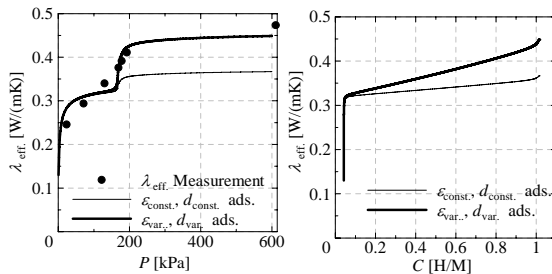
(3) 膨張・収縮を考慮した層内熱物質移動予測モデルの構築と検証

① 層の有効熱伝導率の推算

図8には、横軸に圧力 P または水素組成 C をとり、層の有効熱伝導率の推算値 λ_{eff} を示す。熱伝導率は、圧力が真空圧から増加すると急激に増加し、その後、緩やかに増加する。そして、水素組成が急激に変化するプラトー領域の圧力（プラトー圧）、この場合 180kPa 付近において再度急激に増加し、その後緩やかに増加する。空隙率および粒子径の変化を無視した場合（細線で併示）、プラトー圧以上において有効熱伝導率の増加の程度が小さい。両者とも程度は異なるが、組成の増加にもなって増加する。

図8(a)には、実測値を記号で示し、推算値と比較している。BSモデルは、接触点係数がフィッティングパラメータのため、測定値を再現しやすい。

以上より、空隙率変化を無視して有効熱伝導率を推算すると数十%も過小評価する。したがって、層内の熱物質移動予測モデルには、膨張収縮にともない変化する空隙率に基づいて推算した有効熱伝導率を用いることが重要である。



(a) 圧力の影響 (b) 水素組成の影響

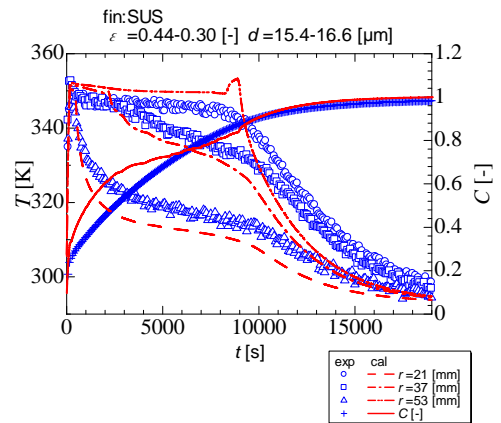
図8 BSモデルに膨張収縮特性を適用した場合の層の有効熱伝導率の推算値および実測値との比較

② 予測モデルと精度検証

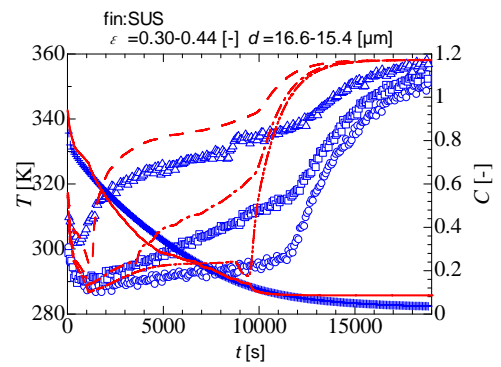
水素吸蔵合金層への水素の吸蔵・放出過程において、層の膨張・収縮現象にともない変化する層の空隙率を用いて、層の有効熱伝導率と伝熱面と層の間の接触熱抵抗を推算しながら層内の温度分布と吸蔵放出量を予測する理論解析モデルを作った。

図9には、フィン付き2次元系層内の温度分布と吸蔵放出量を予測と実測との比較を示す。膨張・収縮を考慮すると全般に再現性が向上した。

また、接触熱抵抗の推算式は抵抗を過小評価する傾向があり、計算値に及ぼす影響が小さいこと、仮に抵抗値を大きく与えた場合、計算値は実験値に近づくものの、吸蔵（高压）時の抵抗値が放出時のそれを上回ってしまい、物理的に熱抵抗だけでは説明がつかないことが分かった。この傾向は一次元でも二次元でも同様であり、モデルの改良では接触熱抵抗以外に層内の熱抵抗を考慮する必要がある。



(a) 吸蔵時



(b) 放出時

図9 フィン付き2次元系層内の温度分布と吸蔵放出量を予測と実測との比較

③ 予測モデルの改良

新たに考慮すべき熱物質移動抵抗として、膨張・収縮により生じる層内のひび割れ

に起因する有効熱伝導率の変化を考えた。先述のとおり、ひび割れ割合がわずかであっても、ひび割れは層の熱伝導を阻害する。熱物質移動の主たる抵抗は有効熱伝導率の低下に起因することが分かった。

これらの知見に基づき、熱物質移動モデルでは層の有効熱伝導率の推算が重要であり、推算には吸蔵放出時の層の膨張収縮にともなう空隙率の変化を考慮し、層内の水素流動にともなうひび割れ、すなわち熱伝導パスの断絶による見かけの熱伝導率の低下も考慮することが重要である。

最後にその推算に有用な粒子径と流動速度の関係および流動速度とひび割れの関係を明らかにし、予測モデルの改良を行った。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計4件)

- ① 関孝士朗、濱本芳徳、江藤淳朗、仮屋圭史、森英夫、水素吸蔵合金層内における水素吸放出時の層内ひび割れ現象と発生条件および伝熱に及ぼす影響、査読無、第49回日本伝熱シンポジウム講演論文集、2012、印刷中
- ② 仮屋圭史、濱本芳徳、三谷賢史、森英夫、江藤淳朗、水素吸蔵合金層の熱・物質移動に及ぼす膨張・収縮の影響、査読無、2010年度日本冷凍空調学会年次大会講演論文集、2010、pp. 611-614
- ③ Y. Hamamoto, K. Kariya, H. Mori, A. Etoh and T. Mitani, Estimation of effective thermal conductivity of metal hydride packed bed considering expansion / contraction during adsorption / desorption process、Innovative Materials for Processes in Energy Systems、査読有、2010、pp. 440-446
- ④ 濱本芳徳、森英夫、三谷賢史、金矢侑己、江藤淳朗、水素吸蔵合金層の水素吸蔵・放出にともなう膨張・収縮現象が層の有効熱伝導率の推算値に及ぼす影響、2009年度日本冷凍空調学会年次大会講演論文集、査読無、2009、pp. 149-152

[学会発表] (計7件)

- ① Y. Hamamoto、Heat and mass transfer characteristics in devices using metal hydride beds with hydrogen absorbing / desorbing phenomena、International Hydrogen Energy Development Forum 2012、2012年2月1日、Kyushu Univ. (Fukuoka)

- ② 濱本芳徳、水素吸蔵合金利用デバイスの熱物質移動特性、水素エネルギー先端技術展 2011、2011年11月11日、西日本総合展示場 (北九州市)

- ③ 濱本芳徳、水素吸蔵合金からの水素吸蔵・放出実験、熱工学コンファレンス 2011、2011年10月29日、静岡大学 (浜松市)

- ④ 濱本芳徳、水素吸蔵合金利用デバイスの熱物質移動特性、福岡水素エネルギー戦略会議総会、2011年7月22日、西鉄グランドホテル (福岡市)

- ⑤ 濱本芳徳、水素吸蔵合金層の水素吸蔵・放出にともなう膨張・収縮現象が層の有効熱伝導率の推算値に及ぼす影響、2009年度日本冷凍空調学会年次大会、2009年10月21日、中央大学 駿河台記念館 (東京都)

[その他]

ホームページ等

<http://therme.mech.kyushu-u.ac.jp/index-j.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

濱本 芳徳 (HAMAMOTO YOSHINORI)

九州大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：20334469