

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 20 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760619

研究課題名(和文) 水素吸蔵合金のマイクロ構造変化のオンサイト可視化および容器変形現象の解明

研究課題名(英文) Investigation of Micro-scale Structural Changes in the Packed Bed of Hydrogen Storage Alloys and the Deformation of the Vessel by On-site Visualization

研究代表者

齋藤 泰洋 (SAITO, YASUHIRO)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：50621033

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：水素吸蔵合金の貯蔵タンクの安全性を検討するため、水素の吸放出にともない容器壁面に生じるひずみおよび微視的な充填構造の変化を評価した。水素の繰り返し吸放出にともない容器の底部に発現する応力が増加することを示し、局所充填率の測定から合金粒子が底部に集中することを示した。X線コンピュータ断層撮影法を用いた充填層の構造変化の観察により、レアアースを用いないTi-Fe系合金とMm-Ni系合金において微粉化の傾向がそれぞれ異なることを示した。さらに、Mm-Ni系合金に対し、粒径分布の画像処理プログラムを開発し、水素の吸放出前後において粒径が減少することを示した。

研究成果の概要(英文)：To investigate the safety of the storage tank of hydrogen storage alloys, the strain on the vessel wall and micro-scale structural change in the vessel along with the hydrogen absorption-desorption process were evaluated. The results of strain measurement indicated that the stress which caused at the bottom of the vessel increased with repeated hydrogen absorption-desorption process. The measurement of local packing ratios showed that alloy particles were concentrated at the lower parts of the packed bed with the absorption-desorption process. The observation results using an X-ray computed tomography showed that the pulverization property of the Ti-Fe alloys, which did not contain any rare earth elements, was different from that of the Mm-Ni. The image processing program for estimating the particle diameter distribution was developed and applied to Mm-Ni alloys, and indicated that the particle diameters in the packed bed decreased by hydrogen absorption.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学

キーワード：水素吸蔵合金 マイクロX線CT Mm-Ni Ti-Fe 微粉化

1. 研究開始当初の背景

東日本大震災以来、安定した電力供給が困難な状況が続き、節電が産学・家庭を問わず求められ、昼間の電力使用量を夜間にピークシフトさせる電力負荷平準化システムが注目されている。なかでも水素をエネルギー媒体とした短期間で建設可能な電力負荷平準化システムに対する関心は高い。このシステムは、常温・常圧付近において水素を吸放出可能な水素吸蔵合金を利用するものであり、ビル空調などへの利用が考えられる。このシステムでは、夜間電力を利用して水の電気分解により水素を発生させ、水素吸蔵合金に貯蔵しておき、昼間にその貯蔵した水素を燃料電池へ供給・発電させることでピークシフトを実現する。

水素吸蔵合金を用いたシステムにおいて問題となるのは、水素を貯蔵するタンクの安全性および合金の供給安定性である。既往の研究において、合金に対して水素を繰り返し吸放出させると、合金の体積変化・微粉化により容器にひずみが生じ、容器が塑性変形することが確認されている。しかしながら、これらの非正常現象を可視化した実例はなく、容器内の挙動は不明である。また、レアアースの急騰および現物の入手が困難な状況が続いているため、これまで用いてきた Mm-Ni 系水素吸蔵合金以外の合金についても検討する必要がある。

2. 研究の目的

水素吸蔵合金を貯蔵する合金のタンクの安全性を検討するため、合金容器に対する変形および合金容器内における微視的な変化について検討する。これまでの研究により、水素の繰り返し吸放出により合金容器にひずみが生じ、塑性変形が起こることがわかっている。そこで本研究では、実際のシステムを想定した水素吸蔵合金に対する水素の吸放出サイクル試験を行い、合金容器の壁面に発現する応力を測定する。また、マイクロX線CT装置を用いて合金容器の内部を観察し、容器内で起こる微視的な変化について調査する。さらにマイクロX線CTで得られた三次元像を定量的に評価するための定量化手法を開発し、得られた微視構造の変化を評価する。また、レアアースを用いない水素吸蔵合金を探索し、実用が期待される合金に対し、マイクロX線CTによりこれまで用いられてきた水素吸蔵合金と比較する。

3. 研究の方法

水素の吸放出にともない Mm-Ni 系水素吸蔵合金の容器に生じるひずみを測定するとともに、その吸放出による局所の充填率の分布の変化を定量的に評価した。次に、レアアースを用いない合金の探索を実施した。これらの合金を対象にマイクロX線CTを用いて、水素の吸放出にともなう合金充填層内の微視的構造の変化を可視化した。さらに、CT

によって得られた三次元像を定量評価するためのプログラムを開発し、合金球相当径分布を算出した。

(1) 水素吸蔵合金の充填層に対するマクロな充填構造の評価およびその容器に生じるひずみの測定

実際のシステムに近い系において、水素の吸放出にともない水素吸蔵合金の充填層の容器に発現する応力および充填層内における充填構造の変化を評価し、充填構造が容器に発現する応力に及ぼす影響を検討することを目的とする。このため、水素吸蔵合金を円筒容器に充填し、容器に生じるひずみおよび容器内の局所の充填率の分布を測定した。

試料には $MmNi_{4.35}Co_{0.52}Mn_{0.12}$ を用いた。試料の密度 ρ は $8.45 \cdot 10^{-3} \text{ g/mm}^3$ であり、初期粒径は $150\text{--}250 \text{ }\mu\text{m}$ である。図1に本実験で用いた容器の概略を示す。

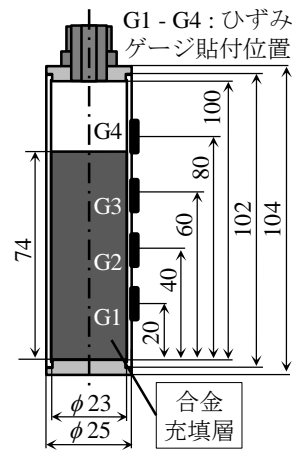


図1 ひずみ測定試験用容器の概略

試料充填層の層高さが 74 mm となるように、試料を容器に充填した。このとき、内容積に対する試料の体積充填率は 0.40 であった。その後、容器に充填された試料に対し、活性化処理を行った。

水素の吸放出にともない容器壁面に発現するひずみを測定するため、活性化操作の後、容器内の合金に対して水素を 25 回繰り返し吸放出させた。このとき、図1中の G1-G4 に生じる周方向のひずみを、容器壁面に貼付したひずみゲージによって測定した。活性化終了後の充填層および 25 回の吸放出操作終了後の充填層における局所充填率の分布を測定した。図2に、局所充填率を測定するために行った実験操作の概略を示す。まず、容器内に水を注ぎ、注いだ水をドライアイスにより凍結させることで充填構造を固定し、この状態のまま容器ごと充填層をカッターで切断して 10 mm 間隔で軸方向に 10 分割した。分割した各領域に対して充填層下部から 1, 2, ..., 10 と番号を付けた。分割した各領域の局所充填率 ϕ を式(1)より算出した。

$$\phi = m / \rho \cdot v \quad (1)$$

ここで v は各領域の内容積であり、 m は各領域に含まれる試料の質量である。

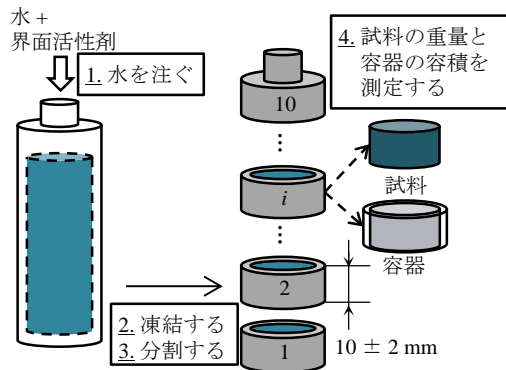


図2 水凍結法の概略

(2) レアアースを用いない水素吸蔵合金の探索

原料にレアアースを含まない、X線CTによる撮像の対象となる合金を選定するため、共同研究者と情報を交換し、Mm-Ni系合金と挙動を比較する水素吸蔵合金を探索した。

(3) X線CTを用いた水素吸蔵合金充填層内における微視的变化の可視化と観察

水素の吸放出にともなう合金充填層の微視的な充填構造の変化について検討するため、Mm-Ni系合金および原料にレアアースを含まない合金の充填層について、水素の吸蔵前後を対象にX線CTを用いて可視化し、観察した。試料には $\text{MmNi}_{4.155}\text{Co}_{0.6}\text{Mn}_{0.23}\text{Al}_{0.05}$ および $\text{TiFe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}$ を用いた。反応容器には外径3mmのアルミニウム合金A5052製の容器を用い、その容器の内径は $\text{MmNi}_{4.155}\text{Co}_{0.6}\text{Mn}_{0.23}\text{Al}_{0.05}$ を用いた実験においては1mm、 $\text{TiFe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}$ を用いた実験においては1.5mmである。容器に充填した試料に水素を吸蔵させ、吸蔵前後における充填層底部の三次元構造をX線CT撮像装置SMX-160CTS (Shimadzu Corporation, Japan) を用いて撮像した。

(4) 三次元像の定量評価手法の開発

X線CTを用いて得られた水素吸蔵合金充填層の三次元像を定量的に評価するためのソフトウェアを開発し、充填層の撮像によって得た三次元像への適用を試みた。個々の粒子の領域を抽出するため、二値化および収縮処理により粒子同士が接触している箇所を切断し各粒子の中心部を抽出した。得られた中心部と元画像から Watershed 処理により粒子の領域を抽出し、球相当径の粒径分布を算出した。本研究では、 $\text{MmNi}_{4.155}\text{Co}_{0.6}\text{Mn}_{0.23}\text{Al}_{0.05}$ の充填層の三次元像を対象に構築したプログラムを用いて各粒子の領域の抽出および粒径分布を算出した。

4. 研究成果

(1) スケールアップした容器を対象とした充填構造の評価およびひずみの測定

図3に測定した充填層内の局所充填率の分布を示す。活性化後と比較して、25回の水素吸放出操作後の局所充填率は底部において高い値を示し、上部において低い値を示した。この結果より、吸放出の繰り返しにともない、底部に合金粒子が集中し充填率が増加したと考えられる。合金粒子が底部に集中する原因として、吸放出によって合金粒子が微粉化し、これによって生じた細かい粒子が粒子間の隙間を通じて底部に移動したことが示唆される。

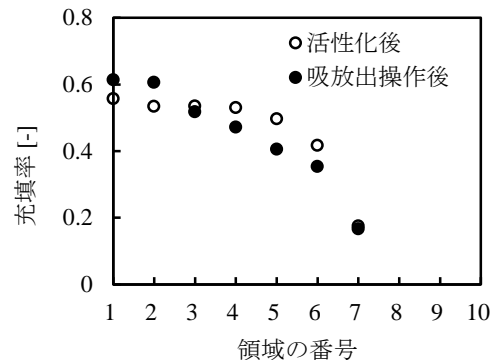


図3 充填率分布に対し吸放出が及ぼす影響

図4に容器外壁面の各位置に生じたひずみの吸放出による変化を示す。吸放出の繰り返しにともない、充填層の底に近い位置におけるひずみは増大した。一方、充填層の上部に近い位置におけるひずみは吸放出の繰り返しによる変化がほとんどみられなかった。これは吸放出の繰り返しにともない充填率が増大し、発現する応力が増大したものと考えられる。

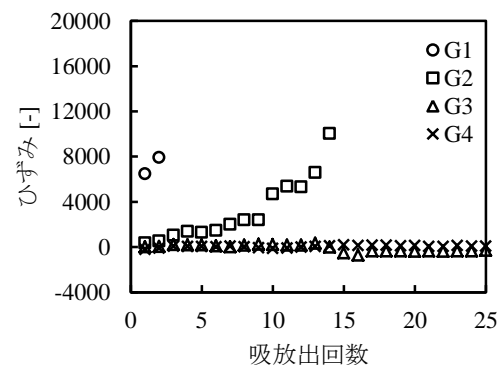


図4 吸放出回数が発現するひずみに及ぼす影響

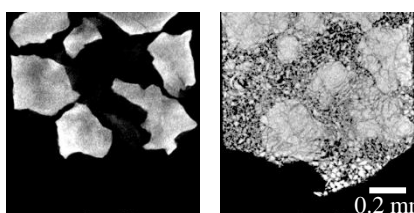
(2) レアアースを用いない水素吸蔵合金の探索

共同研究者との情報交換の結果、レアアースを用いない合金種のなかでも反応条件が比較的穏やかなTi-Fe系合金が有望であり、

なかでもマンガンの添加によって活性化特性を改善した $\text{TiFe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}$ を対象とする合金に決定した。

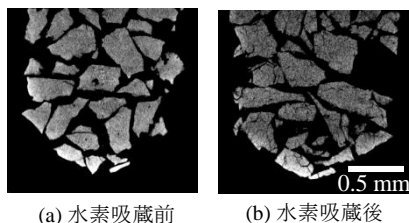
(3) 水素吸蔵合金充填層内における微視的変化の X 線 CT を用いた可視化と観察

X 線 CT により異なる 2 つの合金の充填層に対し、鮮明な三次元像を得る。図 5 に $\text{MmNi}_{4.155}\text{Co}_{0.6}\text{Mn}_{0.23}\text{Al}_{0.05}$ の断面像を示す。吸放出初期において一部の粒子が微粉化し上部から底部へ移動し、粗大粒子間のすきまを埋める様子が観察され、充填層の底部に高密度な充填構造が形成されることを明らかにした。



(a) 水素吸蔵前 (b) 水素吸蔵後
図 5 $\text{MmNi}_{4.155}\text{Co}_{0.6}\text{Mn}_{0.23}\text{Al}_{0.05}$ の充填層における変化

Ti-Fe 系合金の充填層では、図 6 に示すように水素吸蔵前後において粒子の大きさはほとんど変化しなかった。水素吸蔵前の充填層と比較して、吸蔵後の充填層においては粒子間の間隙がより狭くなった。また、水素吸蔵後における充填層を構成する粒子の内部には細かいひびが生じているものの、 $\text{TiFe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}$ の粒子は形状を保持していた。一方、 $\text{MmNi}_{4.155}\text{Co}_{0.6}\text{Mn}_{0.23}\text{Al}_{0.05}$ の充填層では水素を吸蔵したことで形状を留めないほど微粉化した粒子が充填層内に現れ、充填構造が著しく変化した (図 5)。したがって、充填層内での微粉化の様子は合金種によって異なり、この差異が水素を吸放出した際の充填構造の変化に影響を及ぼすことが示された。

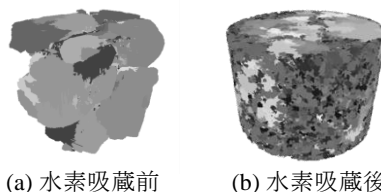


(a) 水素吸蔵前 (b) 水素吸蔵後
図 6 $\text{TiFe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}$ の充填層における変化

(4) 三次元像の定量評価手法の開発

図 7 に水素吸蔵合金充填層の三次元像の分割結果を示す。水素吸蔵前の充填層の粒径分布と比較して、吸蔵後の充填層は全体として粒径が小さいほうにシフトしており、水素の吸蔵により充填構造が変化することを定量的に評価可能であることを示した。以上のこ

とから、微粉化した粒子の移動によって充填層内の充填率分布には偏りが生じ、容器に発現する応力に対しこの偏りが影響を及ぼすことを明らかにした。



(a) 水素吸蔵前 (b) 水素吸蔵後
図 7 三次元像から粒子を抽出した結果

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 2 件)

- (1) Okumura, M., A. Ikado, Y. Saito, H. Aoki, T. Miura and Y. Kawakami; "Pulverization Mechanism of Hydrogen Storage Alloys on Microscale Packing Structure," *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**, 10715–10723 (2012)
DOI: 10.1016/j.ijhydene.2012.04.061
査読あり
- (2) Okumura, M., K. Terui, A. Ikado, Y. Saito, M. Shoji, Y. Matsushita, H. Aoki, T. Miura and Y. Kawakami; "Investigation of Wall Stress Development and Packing Ratio Distribution in the Metal Hydride Reactor," *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**, 6686–6693 (2012)
DOI: 10.1016/j.ijhydene.2012.01.097
査読あり

[学会発表] (計 7 件)

- (1) 齋藤泰洋, 奥村真彦, 松下洋介, 青木秀之; "水素吸蔵合金の利用を目指した充填層解析," 自動車技術会伝熱技術部門委員会企画シンポジウム『省エネを支える伝熱技術』, 2014 年 2 月 14 日, 東京, 日本
- (2) Okumura, M., Y. Saito, Y. Matsushita, H. Aoki, Y. Kawakami and K. Taki; "Three-dimensional Observation of Hydrogen Storage Alloy in Packed Bed and Its Property," *Int. Symp. EcoTopia Sci. 2013*, Dec. 13–15 (2013), Nagoya, Japan
- (3) 齋藤泰洋; "水素吸蔵合金の微粉化現象に関するプロセス解析" 第 2 回水素貯蔵材料・水素エネルギーシステムに関する研究会, 2013 年 5 月 17 日, 小国, 日本
- (4) 川上理亮, 奥村真彦, 齋藤泰洋, 青木秀之; "水素吸蔵合金を用いた水素貯蔵容器内の充填状態変化と応力発現の検討," 空気調和・衛生工学会東北支部第

2 回学術・技術報告会, 2013 年 3 月 12 日, 仙台, 日本

- (5) Okumura, M., A. Ikado, Y. Saito, H. Aoki and Y. Kawakami; "An Investigation of the Stress Distribution Changes on the Thick Wall Vessel of Hydrogen Storage Alloys," *Int. Symp. Metal-Hydrogen Syst. 2012*, Oct. 21–26 (2012), Kyoto, Japan
- (6) Okumura, M., A. Ikado, Y. Saito, H. Aoki and Y. Kawakami;" Multi-scale Investigation of Segregation of Hydrogen Storage Alloys Bed," *Int. Conf. Clean Energy 2012*, Sep. 10–12 (2012), Quebec, Canada
- (7) 齋藤泰洋; "水素吸蔵合金におけるプロセス解析," 水素貯蔵材料・水素エネルギーシステムに関する研究会, 2012 年 7 月 26 日, つくば, 日本

[その他]

ホームページ等

<http://www.che.tohoku.ac.jp/~tranpo/>

受賞歴

International Symposium on EcoTopia Science 2013, Outstanding Presentation Award, 12 月 15 日(2013)

空気調和・衛生工学会東北支部 第 2 回学術・技術報告会, 優秀発表奨励賞, 5 月 22 日(2013)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

齋藤 泰洋 (Yasuhiro Saito)

東北大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号 : 50621033

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし

(4) 研究協力者

川上 理亮 (Yoshiaki Kawakami)

高砂熱学工業株式会社

奥村 真彦 (Masahiko Okumura)

東北大学・大学院工学研究科・大学院生