

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25年5月15日現在

機関番号：17102
 研究種目：挑戦的萌芽研究
 研究期間：2010～2012
 課題番号：22656212
 研究課題名（和文） 高温ガス炉熱を利用した高温ヒートポンプ水素製造システム構築研究

 研究課題名（英文） Study on hydrogen production system assisted with heat pumps and high-temperature gas-cooled reactor
 研究代表者
 深田 智（FUKADA SATOSHI）
 九州大学・総合理工学研究院・教授
 研究者番号：50117230

研究成果の概要（和文）：

原子炉熱の有効利用のため、水から水素へ I-S サイクルの熱還元作用を用いて転換し、水素利用することを考えている。I-S サイクルを効率よく働かせるには、このサイクルに含まれる三つの反応温度に適した熱源を原子炉の一次と二次熱交換器の温度条件で供給し、その中に水素吸蔵合金を用いたヒートポンプを内蔵させ、この増熱作用を利用して水素製造効率を上昇させ、水から水素への転換を促進し、水素製造システムを高効率化する研究を実験と解析に基づいておこなった。本科研費の実験では、 $Zr(V_{1-x}Fe_x)_2$ の置換率 X を変化させ、プラトー温度を水素製造温度に適合させることができることを確認し、原理的にヒートポンプ作用が可能であることを確認した。

研究成果の概要（英文）：

In order to utilize fission reactor heat effectively, it is considered that water is converted with high efficiency to hydrogen by using the iodine-sulfur reduction reaction. In order to do that effectively, it is necessary that three kinds of reactions included in the I-S cycle proceed in accordance with three different temperatures and heat at their respective temperatures is supplied from the primary and secondary coolant cycle of high-temperature reactor. In the present study, it is analytically clarified that the I-S cycle temperature is defined and heat of three different temperatures is supplied from the coolant loop. Heat pump packed with hydrogen-absorbing alloys is utilized to enhance reactor heat efficiently. In experiment, hydrogen absorbing behavior of $Zr(V_{1-x}Fe_x)_2$ alloys is experimentally investigated at their respective temperatures. The hydrogen absorbing performance and heat enhancement are proved experimentally. It is proved experimentally and analytically that the overall efficient is improved by the heat pump cycle.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,100,000	0	1,100,000
2011年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2012年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,000,000	570,000	3,570,000

研究分野：総合工学

科研費の分科・細目：原子力学

キーワード：水素、原子力、エネルギー効率化、ヒートポンプ、水素吸蔵合金

1. 研究開始当初の背景

高温熱利用、特にヨウ素-硫黄 (I-S) サイクルによる水素製造効率を上昇させるための 900°C 昇温ヒートポンプサイクルの実現可能性について、 $Zr(V_{1-x}Fe_x)_2$ 粒子を充填させた状態で高温発熱量測定と熱取り出し実験をおこなった。本研究の独自性は、我々が開発し、現在までに計測された金属水素化物合金中で最大発熱率を有し、この温度領域で水素の可逆的吸収脱離を起こす事が確認されている $Zr(V_{1-x}Fe_x)_2$ 合金を使い、システムとしてヒートポンプサイクルが成立するかどうかを実験的に証明し、これまで成功した事がない、900°C でのヒートポンプサイクルシステムを検討し、I-S サイクルによる水素製造効率を格段に上昇させる意欲的な研究である。

将来の大規模エネルギー源として第四世代原子炉あるいは核融合炉の実用化が必要である。電力中枢としての役目が期待される原子力発電を、炭酸ガス放出削減促進に利用するため、発電用だけでなく水素二次エネルギー供給が必要とされている。

原子力水素製造のため、ヨウ素-硫黄 (I-S) サイクルが日本の HTTR や米国の VHTR で検討されている。I-S サイクルは、Bunsen 反応 ($2H_2O+SO_2+I_2=H_2SO_4+2HI$) の生成物 H_2SO_4 と HI を、900°C 高温ガス炉熱を利用した硫酸熱分解反応 ($H_2SO_4=H_2O+SO_3$, $SO_3=SO_2+(1/2)O_2$) と、300°C 前後でのヨウ化水素からの水素分離 ($2HI=H_2+I_2$) 反応を複合させたものであり、すでに原理実証が達成されている。問題は、経済性、安全性、汎用性向上である。そこで本研究は、現在の水素製造効率と経済性を格段に増加させるための、金属水素化物利用高温ヒートポンプを研究した。提案するシステムを図 1 と 2 に示す。

本研究は、I-S サイクルに適合させた、水素利用率の向上を目指した高温ヒートポンプサイクルを提案するものである。原子力による水素製造研究は、I-S サイクル熱化学法の技術開発を中心に行われてきたが、原子炉 (HTGR) 近くでの大規模水素製造と貯蔵に加えて、利用までを

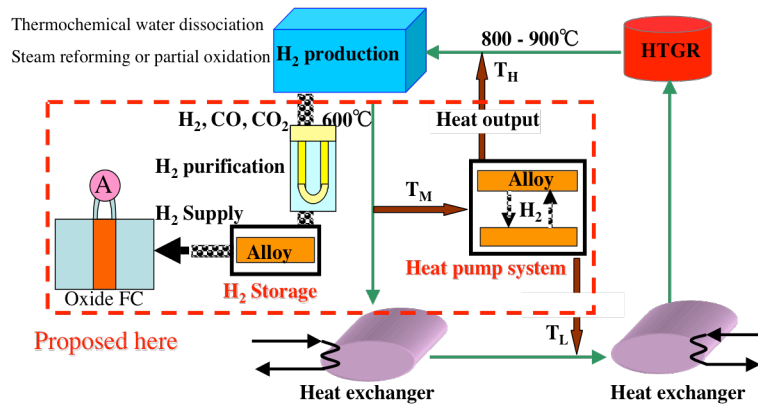


図 1 高温ヒートポンプ、熱化学反応水素製造プラント構成図

含めたシステム効率化に基づく経済性向上のための研究はない。本研究は、従来の水素吸蔵合金の低熱伝導性の欠点、繰り返し吸蔵脱離による固体粒子の微粉化の欠点を補う、水素吸蔵合金粒子分散無機融体を利用したヒートポンプサイクルを提案している。将来 $NaBH_4$ や $NaAlH_4$ の無機溶融体に ZrV_2xFe_x 粒子を懸濁させることを念頭に、まず目標とする温度で水素吸蔵脱離速度と熱伝達速度の測定試験をおこなうものであり、今回の挑戦的萌芽研究遂行に至った。

提案する $Zr(V_{1-x}Fe_x)_2$ について水素製造温度 900°C での水素吸収作用を本報告書末に挙げた論文、国内や国際学会で口頭発表した。本研究では、2 塔式小形ヒートポンプシステムを製作、実験し、高温熱利用サイクル利用に資するとともに、原子力学、エネルギー科学に関連し、多目的熱利用に寄与する目的で研究する点に学術的特色がある。

2. 研究の目的

高温熱の多目的利用は将来のエネルギー有効多目的利用の面から重要な課題である。本研究では、熱化学エネルギー変換のためのヨウ素硫黄 (I-S) サイクル水素製造効率を上昇させるための完全熱駆動ヒートポンプサイクルを実験と解析的に研究する。当研究代表者は、本科研費研究開始までにラベス相合

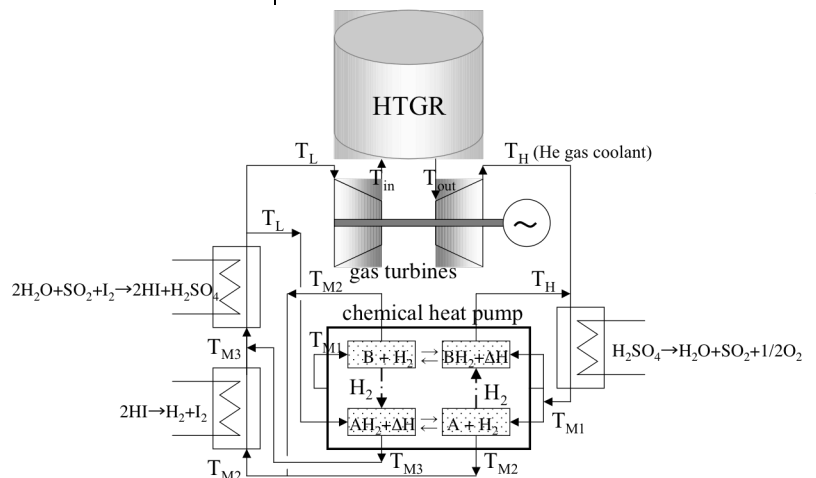


図 2 提案する化学ヒートポンプ駆動型高効率水素製造システム

金の ZrV_2 があらゆる合金中で最大の水素吸収発熱反応熱 200kJ/mol を示し、さらにその V 原子の一部を Fe に置換する事により、自由に水素解離圧を調整できる事を専門論文に発表した。結果をまとめて図3に示す。本研究では、二種の $Zr(V_{1-x}Fe_x)_2$ 合金粒子充填層を熱伝導性が高いアルカリハライド溶液に懸濁させ、ヒートポンプサイクルを製作し、実際に 900°C 付近の H_2SO_4 分解反応温度 ($H_2SO_4=H_2O+SO_2+1/2O_2$) において、昇温熱供給できる事を実験的に証明する。従来の化学ヒートポンプは常温付近で吸着材を利用したものがほとんどすべてであり、高温で熱利用する事は考えられてこなかった。本ヒートポンプは増熱サイクルに利用するため、成績係数 (COP) = 2 の状態が理想的には達成可能であり、一度 I-S サイクルで利用した He 冷却材を再度増熱し、水素製造に用いるものであり、ガスタービンだけでは得られない高い熱利用が達成可能である。

次の二つの点でこれまでは全く新しい着想であると考え。

(1) 従来常温付近の増熱ヒートポンプサイクルを全く新しい材料である $Zr(V_{1-x}Fe_x)_2$ ラーベス相合金粒子-アルカリハライド溶液系を使って 900°C 水素製造温度でヒートポンプサイクルを構築し、新たな水素製造と熱利用をおこなう試みである。

(2) 従来の高温熱利用サイクルは、He ガスタービンを用いるものであるが、最終的に廃熱は温水としてしか有効には利用されず、これが Carnot サイクルの効率上限を決めている。本ヒートポンプサイクルでは前ページの I-S サイクルを構築する硫酸分解反応、ヨウ化水素分解反応、ベンゼン反応の三つの温度サイクルすべてにヒートポンプサイクルを適合させる事により、熱の有効利用を図り、熱から化学的に水素を製造し、熱と水素の有効利用を図るものである。このような試みはかつて全く存在しない。

本研究代表者は、現在九州大学総合理工学府先端エネルギー理工学専攻に所属し、原子力化学工学講座と、九州大学水素利用技術研究センターの水素製造供給部門教授を兼任している。その間、水素吸蔵合金によるトリチウム回収除去と水素同位体分離の研究を10年以上の長期に渡っておこない、研究成果をまとめてきた。今後は、この成果を発展させ、原子力熱利用をさらに高い段階までもって行きたいと考えている。

3. 研究の方法

研究代表者と、本研究代表者の講座に所属する大学院生の二者で研究を実施した。研究体制は、大学院生が実験装置の製作と、実験遂行をおこない、研究代表者が、実験とともに研究の総括をおこなった。研究代表者は九州大学の水素利用技術研究センター水素製造

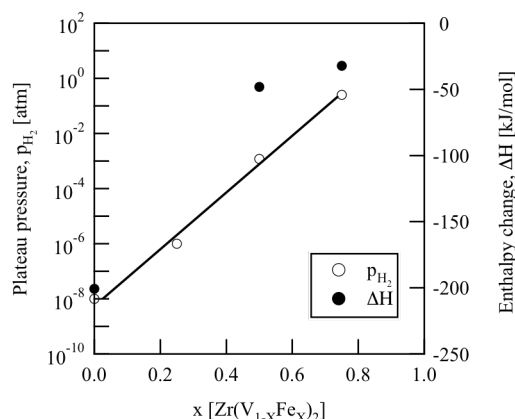


図3 $Zr(V_{1-x}Fe_x)_2$ の平衡圧と発熱エンタルピー

供給部門教授を兼任し、研究活動を実施しており、また福岡県水素エネルギー戦略会議の高効率水素製造分科会を主査した経験もあり、社会への発信もおこなっている。

本研究では、次の三つのことを実験、解析した。

- (1) Zr-V-Fe 合金を使用して水素吸蔵・脱離作用の変化を調べる実験をし、データを解析した。
- (2) 上記の水素吸蔵・脱離作用の際に発生する発熱と吸熱エネルギーを適切に取り出し、ヒートポンプ作用が起こるかどうかを調べ、高温熱エネルギーを有効利用する可能性を調べる実験を遂行した。
- (3) 前ページ図の原子炉熱有効利用のためのヒートポンプ作用を利用することにより、高温ガス原子炉熱の有効利用がはかれるかどうかを下記の水素製造プラント構成図に基づいて、解析的に調べた。

まず(1)については、過去の我々の水素吸蔵合金の水素吸収・脱離特性に関する研究成果と、溶融塩精製と水素吸蔵拡散特性に関する研究成果に基づいて、研究を実行した。比較の例を図4と5に図示しており、いずれも実験と解析はよく一致している。

次に(2)に関しても、基本的考え方を水素関係の国際雑誌に掲載した。原子炉熱の高温熱利用のための酸化物や固体高分子水素燃料電池利用研究もすでに成果を

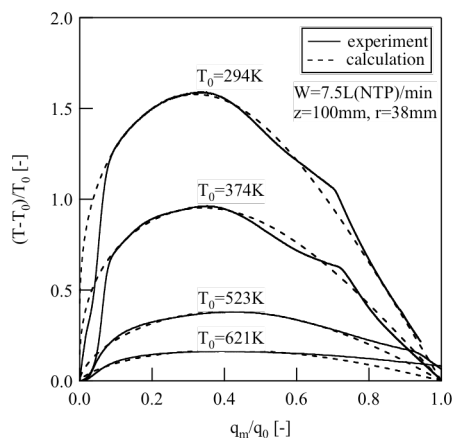


図4 $Zr(V_{1-x}Fe_x)_2$ の温度変化実験と解析

挙げている。

(3)に関しては、(1)と(2)で得られた成果に基づいて解析的研究おこなった。考えている統合システムは、先の図1と2の様に、高温ガス炉、高温ヒートポンプ、熱化学反応を利用した水素製造装置、高温水素利用のための酸化燃料電池システムの統合システムであり、高温のまま水素の製造から利用まで達成するシステムを構築することを最終的な目標としている。熱効率、水素利用率の面から検討することにより、最適システムを設計し、構築したい。

4. 研究成果まとめと今後の方向

高温ガス炉熱からHeガスタービンを使い電気エネルギーに転換する際の最大転換効率はCarnotサイクルで支配される。また電力の使用量変化に追随するため余剰電力を蓄積する必要があり、蓄電池等の余剰設備が必要である。高温ガス炉出口温度は700-900°Cと予想され、この熱をガスタービンではなく水素の化学エネルギーに直接変換すると上記の制限がなくなる。従って製造水素を、燃料電池自動車を始めとした利用と結びつけ、高温ガス炉を多目的化することが、将来のエネルギー需要に応じた適切な方針と考えられる。この水から水素への直接変換法としてヨウ素と硫黄を触媒にしたI-Sサイクルが検討されているが、この変換効率がそれほど高くないので、高効率化が必要となる。

本研究では、各種高温融体中に水素吸蔵合金粒子を分散させ、そこへの水素吸収と脱離作用の際に発生する熱を利用して、化学ヒートポンプ作用を施しエネルギー転換効率を高めことを提案し、実験で可能性を証明したところ、熔融液体中の分散粒子への水素吸収と脱離作用を確かめ、本方法が原理的に可能であることを確かめた。熱移動を律速するのは高温融体中の水素の移動であり、この拡散過程、水素の吸収脱離平衡過程解明に特に集中して検討した。成果はいくつかの英語論文で発表した。

さらに本方法を有効にするには、水素の利用過程と結びつけることであり、プロトン伝導性酸化物や高分子燃料電池の検討も合わせて行い、成果を英語論文や国際学会等で発表した。さらに製造水素を、金属透過管を使い回収することで効率が上昇する可能性が分かり、この点についても集中して実験をおこなった。今後は、この分野の研究をさらに押し進め、熱移動過程と水素物質移動過程を結びつけ、より広範囲な利用に結びつけたいと考えている。

原子炉熱の有効利用のためには、炉の高温化により熱から電力への変換効率を上昇させるか、あるいは水素等の他のエネルギー

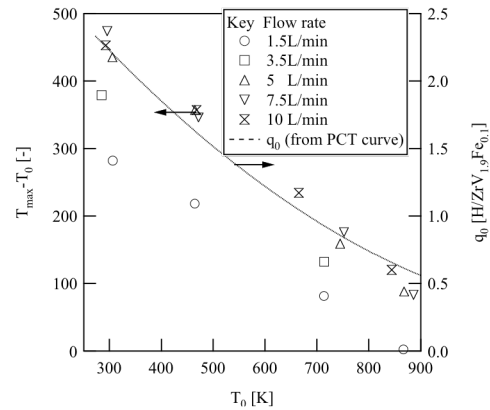


図5 水素吸収温度と増熱温度の関係

媒体に変換し利用することが必要である。しかし昨今の原子力利用に批判が集まる中、高温熱有効利用の安全性を高めながら、転換効率上昇を図ることが必須である。

高温ガス炉熱からガスタービンを使い電気エネルギーに転換する際の最大転換効率はCarnotサイクルで支配され、一方電力の使用量変化に追随するため余剰電力を蓄積する必要があり、蓄電池等の余剰設備が必要である。高温ガス炉出口温度は700-900°Cと予想され、この熱をガスタービンだけではなく水素の化学エネルギーに直接変換すると上記制限がなくなる。従って、製造水素を燃料電池自動車等への利用と結びつけ、高温ガス炉を多目的利用することが、将来のエネルギー需要に応じた適切な方針と考えられる。水から水素への直接変換法としてヨウ素と硫黄を触媒にしたI-Sサイクルが炉熱利用で検討されているが、この変換効率がそれほど高くなく高効率化が必要である。本研究では、各種高温融体中に水素吸蔵合金粒子を分散させ、そこへの水素吸収と脱離作用の際に発生する熱を利用し、化学ヒートポンプ作用を施しエネルギー転換効率を高める実験と解析をおこなった。3年の科研費研究の結果、Li含有熔融液体中の分散粒子への水素吸収と脱離作用を確かめるとともに、熱移動を律速するのは高温融体中の水素の移動であり、この拡散過程、水素の吸収脱離平衡過程解明に特に集中して検討した。成果はいくつかの英語論文で発表した。さらに本方法を有効化するには、水素の利用過程と直接結びつけることと考え、プロトン伝導性酸化物や高分子燃料電池の検討も合わせて行うとともに、製造水素を金属透過管を使い回収することで効率が上昇する可能性が分かり、この点についても成果を英語論文や国際学会等で発表した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 12 件)

- (1) S. Fukada, K. Ohba, A. Nomura, Relation between water adsorption in polymer electrolyte fuel cell and its electric power, *Energy Conversion and Management*, 71 (2013) 126-130, 査読あり.
doi.org/10.1016/j.enconman.2013.03.023
- (2) S. Fukada, M. Ueda, T. Izumi, G. Wu, K. Katayama, Effects of preadsorbed H₂O and CH₄ on H₂ and He adsorption of activated carbon at cryogenic temperature, *Fusion Science and Technology*, 61 (2012) 282-289, 査読あり。
- (3) S. Fukada, S. Suemori, Fundamental experiment and analysis of direct energy conversion using proton-conducting ceramic fuel cells supplied with high-temperature nuclear reactor heat and natural gas, *Transactions of Fusion Science and Technology*, 61 (2012) 441-446, 査読あり。
- (4) K. Katekari, Y. Hatachi, Y. Edao, S. Fukada, Hydrogen isotopes recovery from liquid lithium under dynamic conditions, *Journal of Energy and Power Engineering*, 6 (2012) 900-905, 査読あり。
- (5) N. Oikawa, L. L. Abella, S. Fukada, T. atsumoto, K. Fukuda, Dependence of the cell resistance on external potential in DMFC system, *Memoirs of the Faculty of Engineering, Kyushu University*, 67 (2011) 67-76.
- (6) Y. Edao, H. Noguchi, S. Fukada, Experiments of hydrogen isotope permeation, diffusion and dissolution in Li-Pb, *Journal of Nuclear Materials*, 417 (2011) 1179-1182. 査読あり, doi:10.1016/j.jnucmat.2010.12.296.
- (7) S. Fukada, Y. Edao, Unresolved issues on tritium mass transfer in Li-Pb liquid blankets, *Journal of Nuclear Materials*, 417 (2011) 727-730, 査読あり. doi:10.1016/j.jnucmat.2010.12.127
- (8) Y. Wu, Y. Edao, S. Fukada, H. Nakamura, H. Kondo, Removal rates of hydrogen isotope from liquid Li by HF-treated Y plate, *Fusion Engineering and Design*, 85 (2010) 1484-1487, 査読あり. doi:10.1016/j.fusengdes.2010.04.022
- (9) S. Fukada, M. Terashita, Behavior of separative desorption of hydrogen, helium and methane from cryosorption pump, *Fusion Science and Technology*, 57 (2010) 112-119, 査読あり.
- (10) Y. Edao, H. Noguchi, S. Fukada, Isotopic exchange between hydrogen and deuterium in the process of permeating through Li_{0.17}Pb_{0.3}, *Fusion Engineering and Design*, 85 (2010) 1225-1228, 査読あり. doi:10.1016/j.fusengdes.2010.03.010
- (11) 胡静波、宮入嘉夫、深田智、熔融塩ブランケットにおける水素同位体の挙動、九州共立大学総合研究所紀要, 4 (2010) 13-18, 査読

あり.

- (12) S. Fukada, M. Terashita, Mixed desorption of He, H₂ and CH₄ adsorbed on charcoal maximally cooled at 10K, *Journal of Nuclear Science and Technology*, 47 (2010) 1219-1216, 査読あり. doi:10.1080/18811248.2010.9720989

〔学会発表〕(計 11 名),

- (1) Y. Ohnishi, K. Katayama, S. Fukada, M. Nishikawa, Study on hydrogen absorption in tungsten deposits formed by hydrogen plasma sputtering, 27th Symposium on Fusion Technology, SOFT2012, 9月24-28日(2012), Belgium.
- (2) 上原敬一郎、片山一成、深田智、西川正史、大西泰 仁本田拓也、W 堆積層における水素同位体透過挙動に関する研究、日本原子力学会九州支部第31回発表講演会、(2012)12月1日、福岡。
- (3) 江崎鴻史郎、和泉宇晃、深田智、水素利用におけるメタン分解の性能の研究、日本原子力学会九州支部第31回発表講演会、(2012)12月1日、福岡。
- (4) 大庭一仁、野村篤嗣、深田智、西川正史、固体高分子形燃料電池内部における水分と電池出力に関する研究、化学工学会第43回秋季大会、2011年9月15日、名古屋。
- (5) K. Ohba, A. Nomura, S. Fukada, M. Nishikawa, Study on relation between moisture in solid polymer type fuel cell and battery output, 7th International Conference on Clean Coal Technology and Fuel Cells, (2011)11月8-10日、Fukuoka.
- (6) S. Fukada, S. Suemori, Fundamental experiment and analysis of direct energy conversion using proton-conducting ceramic fuel cell supplied with high-temperature nuclear heat and natural gas, 15th International Conference on Emerging Nuclear Energy Systems, (2011)5月16-19日、San Francisco.
- (7) 長坂琢也、他9名、水素熱回収両立試験炉融塩ループ Orosh2i-1 における水素回収部の設計と製作、日本原子力学会 2011年春の年会、(2011)3月29日、福井。
- (8) 野村篤嗣、他3名、固体高分子形燃料電池における内部物質移動現象に関する研究、化学工学会第42回秋季大会、(2010)9月6-8日、京都。
- (9) 深田智、他2名、原子炉熱の有効利用のための水素吸蔵合金充填層ヒートポンプ作用基礎実験研究、化学工学会第42回秋季大会、(2010)9月6-8日、京都。
- (10) S. Fukada, et al, Isotope effect on solubility and diffusivity of hydrogen isotopes in Li-Pb eutectic alloy, International workshop on liquid metal breeder blankets, Sep. 23-24 (2010) Nara.
- (11) Y. Edao, H. Okitsu, H. Noguchi, S. Fukada,

Permeation behavior of two-component hydrogen isotopes in lithium-lead eutectic alloy, 9th International Conference on Tritium Science and Technology, Sep. 23-24 (2010) Nara.

〔図書〕（計 1 件）

(1) S. Fukada, N. Hayashi, OECD/Nuclear Energy Agency、ISBN 978-92-64-08713-2, Nuclear Production of Hydrogen, heat pump cycle of hydrogen absorbing alloys to assist high temperature gas-cooled reactor in producing hydrogen, (2010) 407-415.

6. 研究組織

(1)研究代表者

深田 智 (FUKADA SATOSHI)
九州大学・総合理工学研究院・教授
研究者番号：5 0 1 1 7 2 3 0

(2)研究分担者

()

研究者番号：