

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 28 日現在

機関番号：51303

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K18004

研究課題名(和文)安全性に優れた高体積貯蔵密度な水素貯蔵法の確立

研究課題名(英文) Establishing the safety and high density hydrogen storage method

研究代表者

奥村 真彦 (OKUMURA, Masahiko)

仙台高等専門学校・機械システム工学科・助教

研究者番号：30756169

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：水素エネルギー社会の実現に向け、水素貯蔵技術の確立は急務である。水素吸蔵合金を用いた水素貯蔵法は、体積密度・安全性に優れたものの、水素吸蔵によって生じる合金の体積膨張に伴う、容器の変形・破損が課題となっている。本研究では、水素吸蔵合金の容器内充填状態を対象に、マイクロおよびマクロな過渡的可視化を行うことで、合金種による充填層の膨張挙動の差異を明らかにし、膨張によって発現する応力に影響を及ぼしうる因子を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Establishing a superb hydrogen storage method is needed in order to realize hydrogen energy society. The method which uses metal hydride enables us to store hydrogen compact and safety. However, the metal hydride swells when it absorb hydrogen and pushes the vessel of the hydride. The countermeasure for such the vessel deformation which is brought by the metal hydride swelling is needed. In this study, the in-situ visualization in micro-/macroscale was conducted. The difference of the bed swelling behavior in the kind of the metal hydride, which should influence on the stress development process, was revealed.

研究分野：化学工学

キーワード：水素 水素貯蔵 水素吸蔵合金 マイクロCT 画像解析

1. 研究開始当初の背景

水素は水と酸素のみが関与する化学反応によって、電気等のエネルギーと相互に変換できる。この水素の特性を活かし、水素をエネルギー媒体に用いた環境負荷のない社会（水素エネルギー社会）の実現が期待されている。エネルギー媒体として水素を扱うための技術は、水素の製造、貯蔵、輸送、利用に大別される。なかでも、水素は可燃性・爆発性を有する気体で存在し、これを高体積密度かつ安全に貯蔵するための技術が求められている。また、各国の自動車メーカーが水素を燃料とする自動車（燃料電池車）を市販する方針を示しており、既に日本国においては燃料電池車が販売されている。そのため、インフラとなる水素供給設備に不可欠な優れた水素貯蔵技術の開発は急務である。

現在、水素は圧縮もしくは液化して貯蔵されるのが一般的である。圧縮水素の圧力は100気圧を超えるため安全性に疑問があり、液化水素は製造時に大きなエネルギーが必要という欠点がある。そこで研究代表者は、0-100℃、10気圧以下の条件下で、圧縮・液化時以上の体積密度で水素を貯蔵可能な水素吸蔵合金を用いた水素貯蔵に着目している。水素吸蔵合金を用いた一般的な水素貯蔵法は、合金を粉砕して容器に充填し、容器内の合金に水素を吸蔵させるというきわめて簡便な方法である。さらに、常温・常圧付近の条件下で動作するため、危険性も小さい。しかしながら、容器内の水素吸蔵合金に水素を繰り返し吸放出させる過程で、容器の壁面が不均一に変形する例が報告されている。水素吸蔵合金を用いて安全かつ高体積密度に水素を貯蔵するためには、容器の変形・破損への対策が必要である。

水素吸蔵合金容器の変形は、容器内の合金粒子が水素吸蔵量に比例して体積膨張し、容器を圧迫した結果である。さらに、変形が不均一になるのは、容器内で合金粒子充填層の充填状態が偏り（偏析し）、局所的に強い力が生じるためである。つまり、容器の変形に対する根本的な対策には、合金充填層が水素吸蔵によって膨張する過程および水素の繰り返し吸放出によって偏析する過程の把握が重要となる。既往の研究では、その変形をひずみとして評価し、水素の繰り返し吸放出に伴うひずみの変化を基に、水素吸蔵合金充填層の充填状態の変化を推定している。しかしながら、その推定を確認するために容器内の充填状態を評価した例は僅少である。さらに、容器内の水素吸蔵合金充填層の充填状態およびその過渡的な推移を、可視化をはじめとした直接的な手法で評価した例は皆無であった。

2. 研究の目的

研究代表者は、マイクロ・マクロ両視点から、水素吸蔵合金充填層の充填状態の偏析を評価している。さらに、水素吸蔵合金容器が受

ける力にその偏析が及ぼす影響を定量的に論じている。一方、研究代表者はこれまで、水素を完全に吸蔵（もしくは放出）した状態の水素吸蔵合金充填層のみを対象としてきた。そのため、水素の吸蔵に伴い、合金容器に対し水素吸蔵合金充填層が力を及ぼす過程を解明することは困難であった。そこで、本研究では、水素吸蔵合金充填層の膨張過程を詳細に可視化・評価することで、その過程を解明し、水素吸蔵合金容器の変形に対する根本的な解決策を提案することを目指し、次の点について実験を行った。

(1) ミクロスケールにおける充填構造の可視化観察

水素吸蔵合金充填層の充填状態について、粒子を単位とするマイクロスケールでみられる現象を明らかにする。これまで研究代表者は水素吸蔵合金充填層の一部を対象に三次元像の可視化・観察を実現している。本研究ではさらに、水素吸蔵合金充填層全域を可視化・観察し、充填状態の変化をより詳細に捉える。

(2) マクロスケールにおける充填構造の可視化観察および定量評価

水素吸蔵合金充填層の充填状態について、多数の粒子によって構成される層としてのマクロスケールでみられる現象を明らかにする。水素吸蔵合金充填層に水素を吸放出させた際の充填層の外観を、耐圧ガラス容器内で可視化する。

3. 研究の方法

(1) ミクロスケールにおける充填構造の可視化観察および定量評価

本実験では日本重化学工業製の MmNi_5 系の合金および $\text{TiFe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}$ を対象とした。それぞれの合金は、取得時点で粉砕済みであった。各合金をふるいにかけて粒径を揃えた後、外径3mm、内径1.5mmのアルミ合金製容器にそれぞれ封入した。

三次元像の撮像には島津製作所製のSMX-160CTSを使用した。本装置を用い、1回の撮像あたり1.5mm×1.5mm×1.5mmの空間について、三次元像を取得した。この時、1画素あたり1辺の寸法は約3μmになる。合金充填層の初期高さは5mm程度にし、撮像位置をずらして複数回撮像することによって、充填層全体の三次元像を得た。

撮像は、水素を吸蔵する前、1回目の水素吸蔵後、1回目の水素放出後、5回目の水素放出後を対象に行った。

(2) マクロスケールにおける充填構造の可視化観察および定量評価

本実験では、日本重化学工業株式会社製の LaNi_5 および $\text{TiFe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}$ を用いて実験を行った。使用した装置の概略を図1に示す。合金充填層の体積変化が見えるよう、耐圧ガラス

製の容器（HPG-10-1, 耐圧硝子工業製）を用いた。また、容器の破損を防ぐため、充填層にはガラスビーズを混入した。充填層の外観はカメラによって記録し、充填層の水素吸蔵量の増加に伴う層高さの変化について検討を実施した。

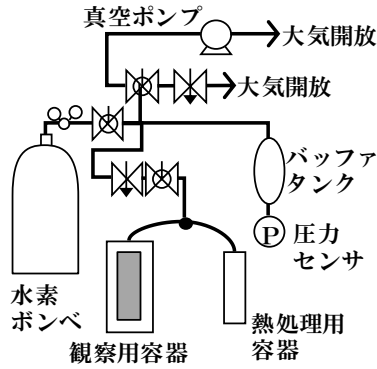


図1 実験装置の概略

4. 研究成果

(1) ミクロスケールにおける充填構造の可視化観察および定量評価

MmNi系およびTiFe系水素吸蔵合金について、充填層全域を対象とした可視化の結果を図2および図3に示す。いずれの図も、左から水素吸蔵前、初回水素吸蔵後、初回水素放出後、5回目の水素放出後を対象に撮像した充填層である。図2より、MmNi系の合金充填層は初回の吸蔵操作によって著しく微粉化する様子が確認できる。また、吸放出によって微粉化が進行していく様子も確認できる。初回の吸蔵操作以降、充填層上部には微粉化によって生じた細かい合金粒子が存在する一方、充填層下部では吸放出を繰り返した後も粗大な粒子が形を留めている様子がみられる。図3より、 $\text{TiFe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}$ の合金充填層には、水素の吸放出による大きな充填構造の変化はほとんどみられない。しかしながら、個々の粒子においては細かいひびなどが進展する様子が確認できるほか、水素吸蔵前と比較して1回目の水素吸蔵後の充填層は粒子間の間隙が狭いことがわかる。このように、合金種によって充填構造が変化する挙動は大きく異なることがわかる。

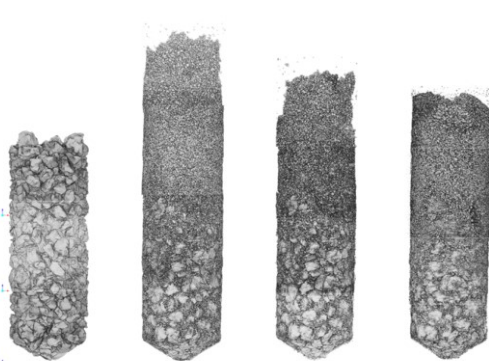


図2 MmNi系合金充填層の三次元構造変化

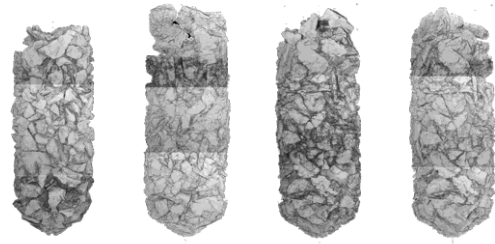


図3 $\text{TiFe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}$ 充填層の三次元充填構造変化

(2) マクロスケールにおける充填構造の可視化観察および定量評価

図4-6に LaNi_5 および $\text{TiFe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}$ の充填層について、吸蔵量の経時変化と充填層の見かけ体積の経時的な変化を示す。充填層の層高さは水素吸蔵量の増加に伴い増加する。しかしながら、 LaNi_5 と比較して、 $\text{TiFe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}$ の充填層は、見かけの体積で考えた場合の膨張率が明らかに小さい。

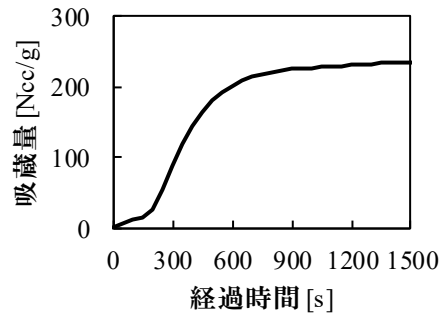


図4 LaNi_5 充填層の水素吸蔵量の経時変化

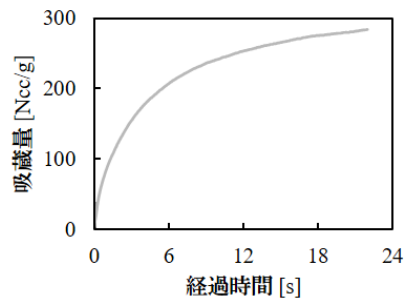


図5 $\text{TiFe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}$ 充填層の水素吸蔵量の変化

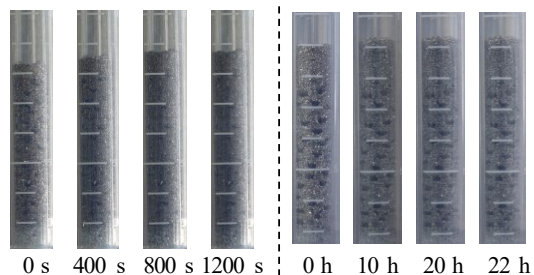


図6 LaNi_5 (左)および $\text{TiFe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}$ (右)充填層の外見の経時変化

また、図 7 および 8 に LaNi_5 および $\text{TiFe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}$ 充填層の吸蔵量に対する体積変化量のグラフを示す。 LaNi_5 充填層が吸蔵量に対して非線形的に増加するのに対し、 $\text{TiFe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}$ 充填層は線形に見かけ体積を増加させることができる。

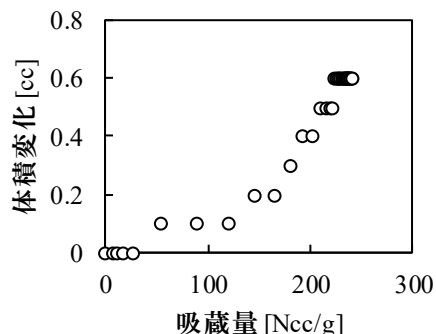


図 7 水素吸蔵に伴う LaNi_5 充填層の膨張挙動

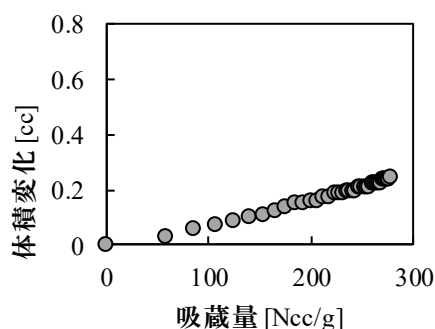


図 8 水素吸蔵に伴う $\text{TiFe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}$ 充填層の膨張挙動

以上の結果から、充填層の膨張挙動が合金種によって大きく異なることが確認された。この膨張挙動の差異は、合金の容器に発現する応力に影響を及ぼすと予想される。今後、この研究成果にくわえ、応力の発現挙動を評価することにより、合金が容器に力を及ぼす過程について、より理解が進むことが期待される。

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)

[学会発表] (計 2 件)

① 鈴木諒、奥村真彦、初回水素吸蔵時における LaNi_5 および $\text{TiFe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}$ 充填層膨張挙動の可視化、第 37 回水素エネルギー協会大会、P32, 船堀, 12 月 4-5 日 (2017)

② Masahiko Okumura, Yasuhiro Saito, Yohsuke Matsushita, Hideyuki Aoki, Yoshiaki Kawakami and Katsuhiko Taki, In-situ Evaluation of the Structural Change on a Metal Hydride Bed by X-ray Computed Tomography, The 7th World Hydrogen Technologies

Convention, ENS-045, Prague, Czech Republic, July 9-12, (2017)

6. 研究組織

(1)研究代表者

奥村真彦 (OKUMURA, Masahiko)

仙台高等専門学校・総合工学科・助教

研究者番号：30756169