

水素吸蔵合金の膨張・収縮の可視化計測装置

松下政裕^{*1}, 門出政則^{*1}, 光武雄^{*2}

Measurement Apparatus of an Expansion and a Contraction of Metal Hydride Bed

Masahiro MATSUSHITA^{*3}, Masanori MONDE and Yuichi MITSUTAKE

^{*3} Institute of Ocean Energy, Saga University
1 Honjo, Saga, 840-8502 Japan

For clarification of the relation between void fraction and effective thermal conductivity of metal hydride, it is important to measure an expansion and a contraction ratio directly. From this viewpoint, we have constructed visualization experimental apparatus to measure change in the volume of the metal hydride packed bed. In present paper, our first apparatus was evaluated. The results of the evaluations show that the present apparatus has capability of the visualization measurement in a pressure range from 5 Pa to 1.1 MPa. The measuring error of hydrogen storage capacity will be within $\pm 1\%$ of the maximum hydrogen absorption rate.

Key Words : Hydrogen, Metal hydride, Energy storage

1. 結 言

地球温暖化防止の観点から、自然エネルギー、再生可能エネルギーへの注目が増しており、地球環境への負荷を軽減するため、今後、化石燃料に代わり、水素が新しい燃料として利用されるようになるであろう。しかしながら、水素エネルギー社会の確立には、まだ多くの課題が残されており、中でも、水素の貯蔵方法が特に重要な課題となっている。

現状の水素貯蔵方法では、あらゆる要求を満たすような万能な保存方法は見つかっていない。そのため、長期保存、一時保存、大量運搬、少量運搬など、用途によって、様々な貯蔵方法が使い分けられるようになっていくと考えられる。特に、安全性を重要視するような用途では、100℃以下の比較的低温、10 気圧以下の比較的低压で水素吸蔵放出ができ、爆発危険性が少ないという特性を持つ水素吸蔵合金が有望である。このような条件で利用できる水素吸蔵合金は、質量貯蔵密度が低い種類の合金になるが、それでもその期待

は大きい。

水素吸蔵合金は、基本的に粉体で使われるが、粉体自体に関する研究は、粒子層について充填率を多成分粒子に対して計算する研究⁽¹⁾、充填率と透過圧力損失の関係を調べた研究⁽²⁾、粉体の有効熱伝導率の計算式の提案⁽³⁾などが行われている。しかし、水素吸蔵合金は、水素吸蔵時に膨張、発熱し、水素放出時に収縮、吸熱するため、粒子形状、粒子分布が変わり、充填密度、通気抵抗などが変化する。そのため、そのような変化を考慮した粉体の取り扱いが必要である。さらに、それらの変化は、有効熱伝導率、吸蔵量、吸蔵速度などに影響を与える。しかし、水素吸蔵合金の有効熱伝導率の実験計測⁽⁴⁾や、伝熱促進の研究⁽⁵⁾は行われているが、膨張収縮特性まで考慮した研究は少ない。水素吸蔵合金の実用のためには、その膨張収縮特性を詳細に把握するとともに、膨張収縮特性を組み込んだ予測解析モデルの確立も重要である。

このような膨張・収縮を繰り返すことによる充填状態の変化や、充填密度と有効熱伝導率の関係を明確にするためには、水素吸蔵合金の状態を直接可視化し、計測を行うことが有効である。そこで、本研究では、まず、水素吸蔵合金 (LaNi₅) の膨張収縮特性を可視化

^{*1} 佐賀大学 海洋エネルギー研究センター (〒840-8502 佐賀市本庄1)

^{*2} 佐賀大学 理工学部機械システム工学科
E-mail: matusita@ioes.saga-u.ac.jp

する試験装置の構築を行い、その装置の評価を行ったので、評価結果についての報告を行う。

σ : 最大引張応力

2. 実験装置の構築

構築した試験装置は、水素供給配管、耐圧容器、温度制御用の循環水配管などから構成されている。図1に試験装置の概略図を示す。図2に試験部の外観を示す。

水素供給は、水素吸蔵量算出のため、水素ボンベから2次タンク（1800cm³）へ移した水素を使用する構成になっている。

耐圧容器は、水素吸蔵合金膨張収縮による応力と水素気体の圧力による応力の両方を可視化部分で対応することは困難であると判断し、可視化のための耐圧容器と水素吸蔵のための容器を分離した構造となっている。耐圧容器の詳細を図3に示す。可視化部分にポリカーボネート製パイプを使用し、上下フランジ部分はステンレスになっている。漏れ防止には、ゴムパッキンおよび液状ガスケット（スリーボンド 1206D）を使用した。

円筒パイプにおける、最大引張応力は以下の式で表される。

$$\sigma = \frac{P \times (r_o^2 + r_i^2)}{(r_o^2 - r_i^2)} \quad (1)$$

ここで、 P は内圧、 r_o はパイプ外径、 r_i はパイプ内径をあらわしている。ポリカーボネートの引張強さを60MPaとして算出すると、パイプ部分は8.0MPaまでの内圧に耐えられる計算になる。しかし、ポリカーボネートは繰返し疲労に弱いこと、フランジやパッキンは耐圧1.0MPaの既製品を購入して構築していることから、耐圧容器の性能としては1.0MPaと考えられる。

水素吸蔵合金のための内部容器はガラス製のビンで、内径32mmの円筒型である。外観および寸法を、図4に示す。

耐圧容器全体は、アクリル水槽の中に入れ、循環水

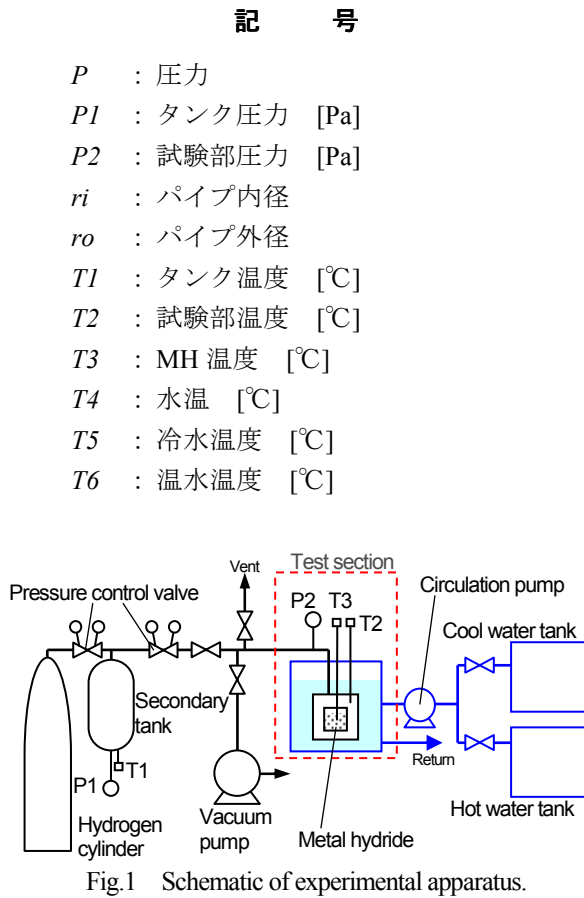


Fig.1 Schematic of experimental apparatus.

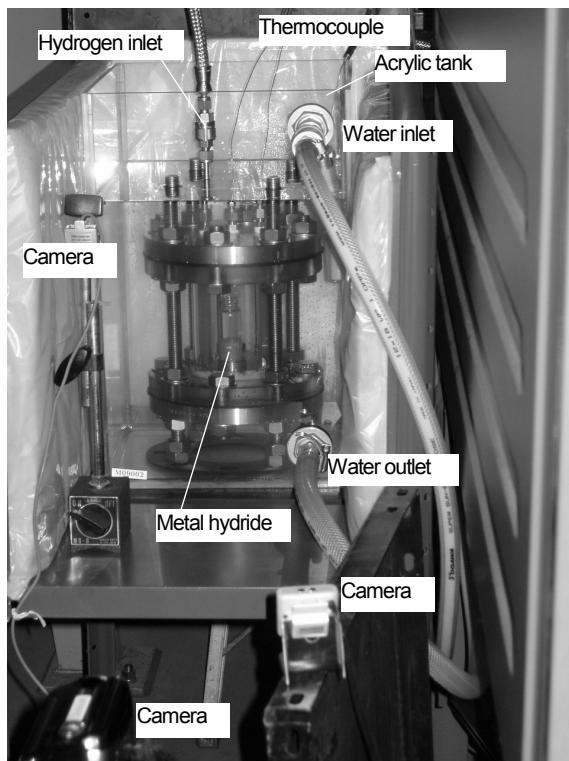


Fig.2 Appearance of experimental apparatus.

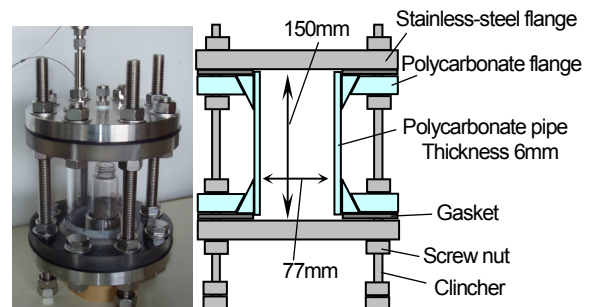


Fig.3 Pressure tight case.

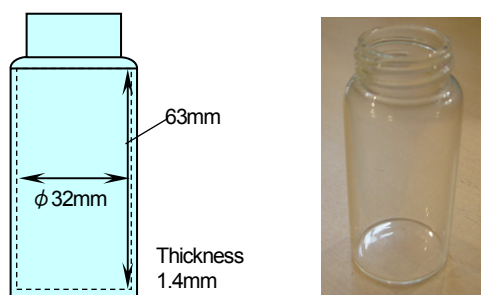


Fig.4 Metal hydride case.

によって温度制御を行っている。水温は外部の循環水供給源によって一定温度に保たれている。温水と冷水の供給があり、0～80℃の温度範囲で制御可能である。

計測は、2次タンクの圧力 $P1$ はゲージ圧計 (KYOWA PG-50KU) によって、試験部の圧力 $P2$ は絶対圧計 (ミネベア NS100A) によって計測している。2次タンク温度 $T1$ 、試験部温度 $T2$ 、水素吸蔵合金の温度 $T3$ 、アクリル水槽水温 $T4$ 、循環水用タンク水温 $T5, T6$ は、K型熱電対によって計測している。すべての計測値は、計測器 (YOKOGAWA WE500) によって、専用 PC に記録される。サンプリング間隔は1秒とした。

水素吸蔵合金の体積は、ビデオカメラ (Victor GZ-HD620) によって可視化計測を行い、画像処理を行って算出する。

3. 評価試験結果

3・1 耐圧性能 まず、ヘリウムを使用し、耐圧容器の耐圧性能評価試験を行った。結果は、真空状態 (5Pa)、1.0MPa (絶対圧 1.1MPa) では、どちらの場合も、漏れは生じず、1時間以上放置しても問題は生じなかった。また、真空状態 (5Pa) と 1.0MPa (絶対圧 1.1MPa) を 10 回以上繰り返したが、問題は生じなかった。しかし、1.0MPa から徐々に圧力を上げていった場合、1.37MPa (絶対圧 1.47MPa) で、ゴムパッキ

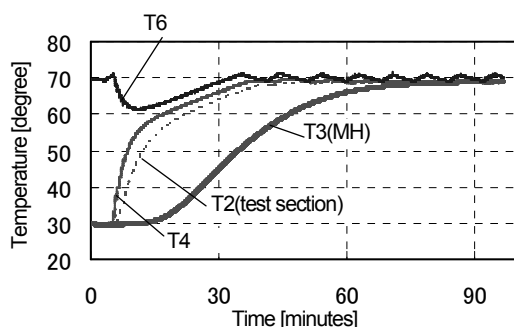


Fig.5 Temperature of test section.

ン部分からヘリウム漏れを生じた。そのため、さらに高い圧力での可視化試験を必要とする場合は、2重リング構造することなどを検討している。

まずは、 LaNi_5 の膨張収縮特性を可視化することを目的としているので、真空状態 (5Pa) ～1.0MPa (絶対圧 1.1MPa) での可視化試験においては、問題なく使用できると判断した。ただし、この容器での初期活性化は困難であるとみられる。

3・2 温度制御 本装置では、外側の耐圧容器と内部の水素吸蔵合金容器とを分離したため、試験部での温度制御に時間がかかるとみられる。そこで、循環水の温度変化に対する試験部の温度変化の計測を行った。図5に温度変化の計測結果の一例を示す。図は、熱伝導が困難な真空状態において、常温 (30℃) から 70℃へ温度を変化させたときの結果であり、70℃で安定するまで、約1時間半の時間を要した。耐圧容器内に水素が少しでも入っていれば、水素による伝熱で時間短縮の傾向が見られるが、それでも、急激な温度変化に対する温度制御は困難であると見られる。従って、水素吸蔵時の発熱、水素放出時の吸熱に対しては、時間をかけて対処する必要がある、本装置では、定常状態の温度、圧力に対する水素吸蔵量、膨張率の計測となる。

3・3 データ精度 温度計測は、熱電対を使用しているので精度 0.1℃程度と考えられる。ただし、測定は、分解能 0.1 μV で電圧値を測定し、電圧値から温度計算をしているため、データのばらつきでは $\pm 0.02^\circ\text{C}$ の範囲の計測が行えている。

圧力計測は、2次タンク使用のゲージ圧計の仕様が精度 1%、試験部使用の絶対圧計の仕様が精度 0.2%である。計測結果は、2次タンクにおける圧力では、変動範囲 $\pm 0.01\text{MPa}$ であった。図6に2次タンクの圧力

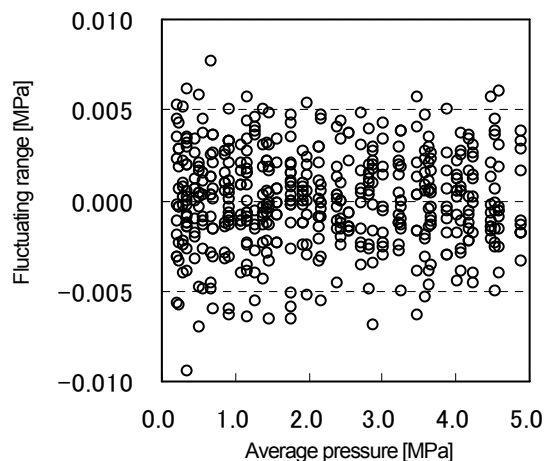


Fig.6 Error of pressure at the secondary tank.

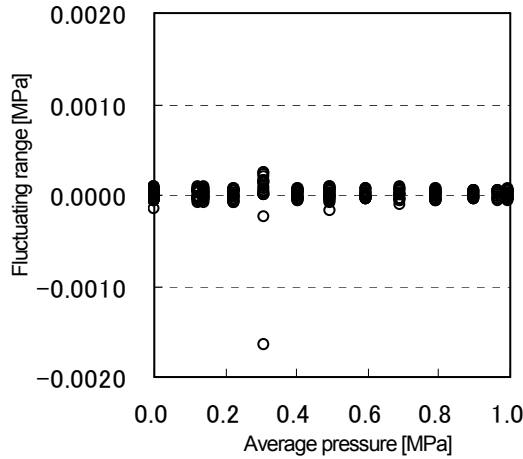


Fig.7 Error of pressure at the test section.

計測におけるデータ変動範囲を示す。また、試験部での圧力計測では、ノイズのような計測値を含めても変動範囲 $\pm 0.002\text{MPa}$ の計測が行えている。図7に試験部での圧力計測におけるデータ変動範囲を示す。

水素吸蔵量は、計測した圧力、温度、事前に測定しておいた各セクションでの体積から、2次タンク内の水素量の変化と試験部の水素量を算出して導き出すことになる。ここで、タンクや配管などの体積の算出値は、予備計測の測定結果などから判断すると誤差3%程度は含まれていると考えられる。最終的に、2次タンクの水素変化量から水素吸蔵量を算出した場合、その誤差は、 LaNi_5 の100gの最大吸蔵量1.4gに対して、 $\pm 1.0\%$ 未満と考えられる。

3・4 体積計測 水素吸蔵合金の膨張収縮は、ビデオ画像から算出することになる。図8に水素吸蔵合金 LaNi_5 を内部容器に100g充填し、異なる充填率になるようにしたときの画像を示す。(a)は表面が平らになる程度にただけの状態、(b)は10回タップ充填した状態、(c)が100回以上タップ充填した状態である。この画像において、解像度は縦方向、横方向ともに 0.0775mm/pixel となっている。それぞれの空隙率を算

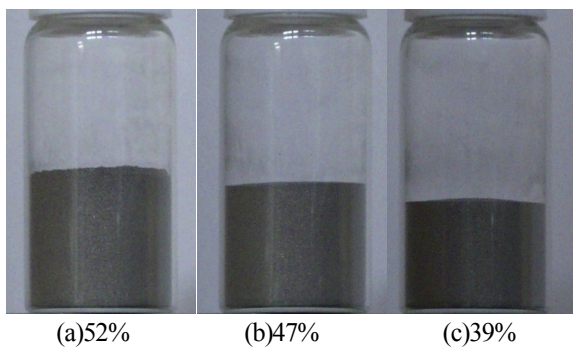


Fig.9 Photographs in three types of void fraction.

出すると、(a)52%、(b)47%、(c)39%となる。

試験時における画像では、解像度が、約 0.17mm/pixel となるとみられるため、1ピクセルの違いから算出される空隙率の分解能は約0.5%になるとみられる。

4. 結 言

本研究は、水素吸蔵合金の膨張収縮特性を調べるため、直接可視化できる装置の構築を行い、その装置特性評価を行った。得られた結果を以下にまとめる。

- (1) 本装置では、真空状態(5Pa)から1.0MPa(絶対圧1.1MPa)での可視化試験が可能である。
- (2) 0°C から 80°C までの範囲で温度制御が可能であるが、定常状態の温度、圧力に対する水素吸蔵量、膨張率の計測となる。
- (3) 水素吸蔵量は LaNi_5 の100gの最大吸蔵量1.4gに対して、 $\pm 1.0\%$ 未満で計測できる。

今後、この装置で、水素吸蔵合金の膨張収縮特性の詳細な試験を行う。さらに、膨張収縮による充填密度の変化に対する有効熱伝導率への影響に関する研究を行うため装置改良などを行っていく予定である。

文 献

- (1) Suzuki, M., Ichiba, H., Hasegawa, I. and Oshima, T., Void Fraction of Multi-Component Randomly Packed Beds with Size Distributions, *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, Vol.11, No.4 (1985), pp. 438-443.
- (2) Suzuki, M., Sakata, T., Nakamura, S., Hirota, M. and Oshima, T., Effect of Size Distribution on Pressure Drop in Particle Packed bed, *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, Vol.17, No.2 (1991), pp. 417-422.
- (3) Matsubara, H., Tajiri, K., Asahina, T. and Kosaka, M., Thermal Conductivity of Powers (III) Discussion for the Estimation, *Energy and Resources*, Vol. 8, No.6 (1987), pp. 554- 559.
- (4) Monde, M. and Mitsutake, Y., Measurement of Thermal Diffusivity and Conductivity for Metal-hydrogen, *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B*, Vol.70, No.700 (2004), pp. 3264-3270.
- (5) Mitsutake, Y., Monde, M., Shigetaka, K., Tsunokake, S. and Fuura, T., Enhancement of Heat Transfer in Hydrogen Storage Tank with Hydrogen Absorbing Alloy, *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B*, Vol.72, No.718 (2006), pp. 1396-1403.