

2-4 水素吸蔵合金のヒートポンプへの応用研究(Ⅰ)

清 藤 純 一

1. はじめに

近年、新材料として金属水素化物(水素吸蔵合金)が脚光を浴びてきた。これは水素が更新性およびクリーン性を有し貯蔵、輸送が容易なことによるものである。とくにある種の金属および合金は水素と反応して金属水素化物の形で水素を捕捉し、加熱すれば放出する。この場合、合金によっては、液体水素と同等あるいはそれ以上の密度で水素を貯蔵できる。

一方、金属水素化物は単に水素を貯蔵する特性を有するばかりでなく、水素という化学エネルギーを機械あるいは熱エネルギーに変換するためのエネルギー変換材料としての機能を有していることから新しい応用面が拓け、その方面の利用技術の研究が盛んになった。本研究は、ローカルエネルギーの利用技術の一環として、ローカルエネルギー利用型金属水素化物ヒートポンプの開発を目的としている。本報では、金属水素化物の水素吸蔵、放出特性の基本的理解のために LaNiAl 系合金の開発に関する二三の実験結果を報告する。

2. 金属水素化物(MH)ヒートポンプ

熱を低温側から高温側に汲みあげる熱のポンプがヒートポンプであるが、MHヒートポンプは、金属水素化物が水素を吸放出するときの発熱あるいは吸熱を利用したケミカルヒートポンプの一種である。その原理は、金属水素化物をある温度で分解させたときに放出された水素ガスを、その平衡解離圧以上に加圧して水素化反応を行わせることにより、熱源より高い温度を得るというものである。

水素ガスの加圧に金属水素化物を用いることは可能であり、これらを組み合わせることにより、熱

エネルギーだけを利用したヒートポンプが原理的に可能である。

2種類の金属水素化物を使用して、熱源だけで作動するヒートポンプの概念図を図1に示す。これはパッチ式の場合であり、熱の流れは間欠的である。図1の L_1 から H_1 への連続的な熱の流れを得るためにはHP-HCを多数個並列に連結し、吸熱-放熱の周期をずらして運転することにより、熱の供給を連続的に行なう工夫が必要である。

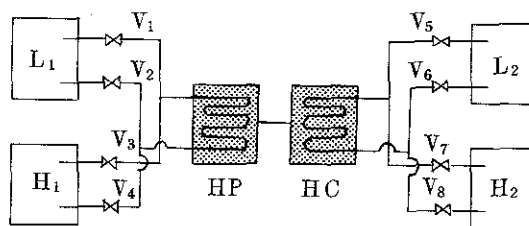


図1. MHヒートポンプの概念図

3. 原理

MHヒートポンプは、平衡水素圧の異なる2種類の金属水素化物 M_1H および M_2H で構成され、その作動原理を図2および図3に示す。

図2を用いて、ヒートポンプの冷房サイクルの動作を述べる。

M_1H を温度 T_m から T_h に加熱して、水素を放出させる(点A)。放出した水素は温度 T_m の M_2H に吸収させ、発生する熱は大気に捨てる(点B)。次に M_1H を T_m に M_2H を T_l にすると、 M_2H の平衡水素圧は M_1H より高くなり、 M_2H は吸収していた水素を放出して冷却され(点C)、放出し水素は M_1H に吸収される(点D)。

このようなサイクルを構成して、水素を $A \xrightarrow{(H_2)} B \xrightarrow{(M_2H)} C \xrightarrow{H_2} D \xrightarrow{(M_1H)} A$ と移動させることにより、温度 T_h の熱源を用いて温度 T_l の冷熱を

取り出すことができる。

金属水素化物 M_1H と M_2H が一対でヒートポンプを構成すると、水素を A から B に移動させる準備期間と C から D に移動させる冷熱取得期が交互になり、冷熱を断続にしか取り出せない。そこで 2

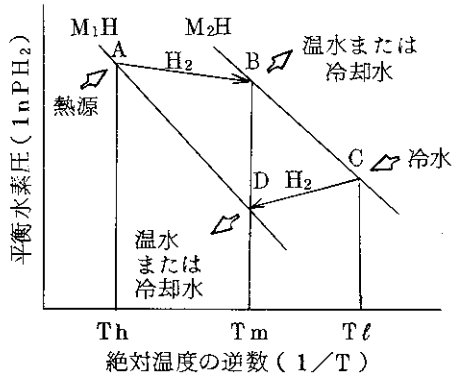


図 2. 冷房サイクル

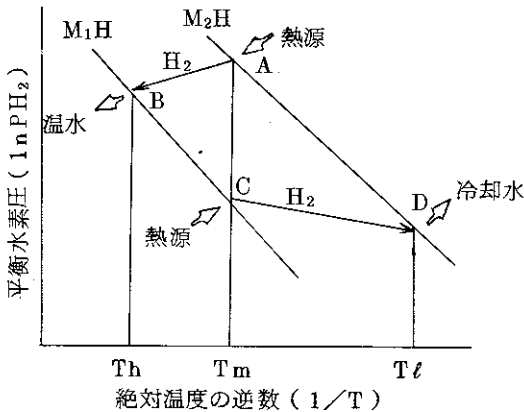


図 3. 暖房サイクル

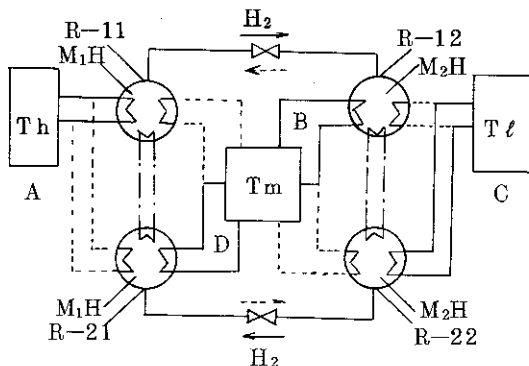


図 4. 2 対の金属水素化物による MH ヒートポンプの概念図

対の金属水素化物対を用いてヒートポンプを構成すると、各対を半サイクルずらして運転することにより、各対から交互に冷熱を取得し、冷熱を連続的に取り出すことができる。2 対の金属水素化物からなる MH ヒートポンプの概念図を図 4 に示す。

図 2 のサイクル図と図 4 の概念図から、冷房サイクルの場合の、サイクル ($A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D$) の各点と熱交換器に熱源を接続した状態との関係を述べる。

R-11 (点 A にある。高温駆動熱源 T_h で加熱され、放出した水素は R-12 に移動)

R-12 (点 B にある。移動してきた水素を吸収し、発生する熱を温度 T_m で大気中に放熱)

R-22 (点 C にある。低温の出力熱源 T_l を冷却し、放出した水素は R-21 に移動)

R-21 (点 D にある。移動してきた水素を吸収し、発生する熱を温度 T_m で大気中に放熱)

一定時間後に熱源を切り換え、R-12 から冷熱を取り出し、熱源を交互に切り換えることにより、冷房出力を R-22 と R-12 から交互に連続的に取り出す。

暖房サイクルの場合は、水素の移動方向が冷房サイクルの逆方向となり、図 3 の点 A と点 C の 2 ケ所に中温 T_m の熱を入力し、高温出力 T_h を取り出す。

4. ランタン-ニッケル-アルミニウム系合金の水素吸蔵、放出特性について

4-1 目的

ある種の金属や合金は、水素と反応して金属水素化物を形成する。この反応は、一般に速やかに、しかも可逆的に進行し吸発熱を伴う。代表的な水素

吸蔵合金として知られているLaNi₅は、十分活性化すると速やかに水素を吸収する。またLaNi₅合金1g当たり180mlの水素を吸収し、水素1molが合金と反応すると約7.6 kcalの反応熱を生じ、逆に水素を放出するときには吸熱する。

本実験は水素吸蔵合金の開発手法とその水素吸蔵特性を応用するための基礎的技術を修得するため、LaNi系にアルミニウムを添加した新合金の水素吸蔵、放出特性についての二三の実験結果を述べる。

4-2 実験方法

4-2-1 試料の調整

試料はランタン(99.99%)、ニッケル(99.99%)アルミニウム(99.99%)を所定の組成比になるように配合し、島津デグサ弧光式高温真空溶解炉を使用して高純度(99.995%)のアルゴンガ中で溶製した。試料は合金成分の偏析をなくするため、上記の溶解操作を2回繰返した。これらの合金をステンレススチール乳鉢で微粉碎し実験に供した。

4-2-2 水素吸蔵特性の測定法

微粉碎した試料をアルミニウム製セルに軽くつめたオートクレーブ内に設置した。オートクレーブ内を完全に水素置換したのちDTAレンジを任意に設定し、昇温速度2.0℃/min、チャート送り速度2.5mm/minに設定して、水素加圧下で室温から480℃まで上下させて測定した。以上の条件で水素圧を5.8kg/cm²、3.0kg/cm²、1.5kg/cm²と変えて測定し、水素吸蔵・放出があれば、それぞれに対応した発熱または吸熱ピークにおける圧力と温度を調べた。

また、活性化した合金試料について水素化物の吸蔵・解離圧一組成等温線(PCT曲線)を測定した。

4-3 実験結果と考察

LaNi_{4.7}Al_x合金について水素雰囲気中で示差熱分析を行ない水素吸蔵・放出能の有無を調べた。

図1に示すようにLaNi_{4.7}Al_{0.7}は水素吸蔵・放出能を示す明瞭な吸熱および発熱ピークが認められるが、LaNi_{4.7}Al_{2.7}は活性化して水素吸蔵能は有するが、放出しないことが判る。またLaNi_{4.7}Al_{4.7}は水素圧を1kg/cm²および3.0kg/cm²と変えても、いずれの場合も活性化せず、水素吸蔵・放出能を有していないものと思われる。

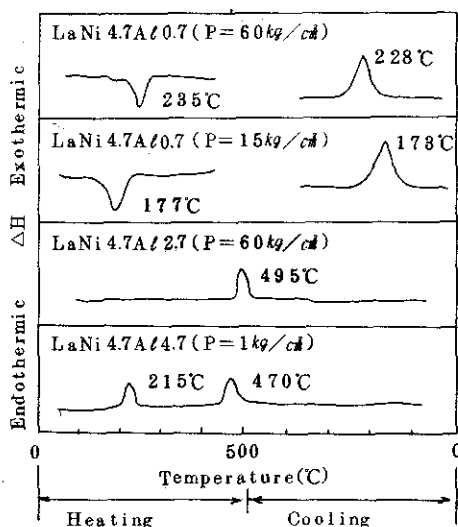


図1. LaNi_{4.7}Al系を示差熱分析

またLaNi_{4.7}Al_{0.7}合金の水素平衡圧力と温度の関係を図2に示す。

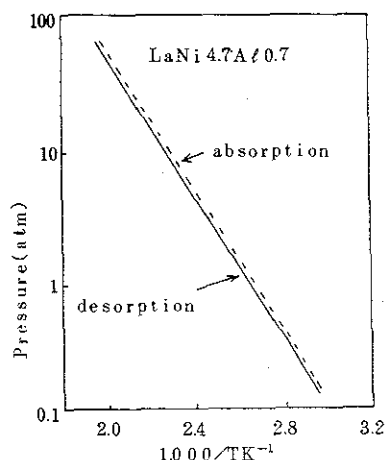


図2. LaNi_{4.7}Al_{0.7}の解離圧の温度依存性

図3に $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.7}$ の PCT 曲線を示す。

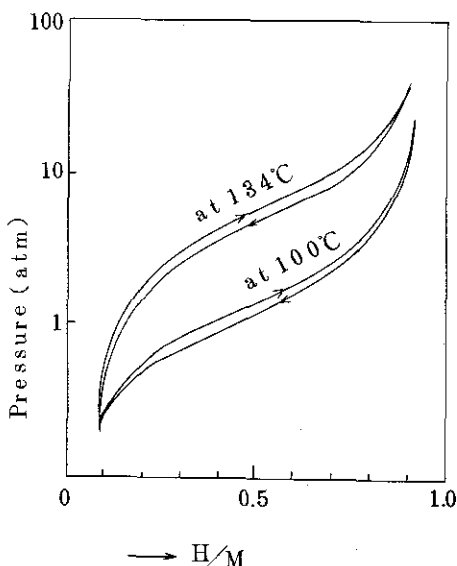


図3. $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.7}$ の PCT 曲線

$\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}$ 系の Al 量の比較的多い領域について水素吸蔵特性を調べたが Al 添加量が増加するにつれて、吸蔵放出能が無くなる。吸蔵・放出の可逆性を有する $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.7}$ の PCT 曲線はプラトーの傾きが比較的大きく、これは合金の偏析や内部歪によるものと考えられ、熱処理 (900 ~ 1000°C) により水平に近づけることができると考えられる。

プラトー部のフラットネスに関しては、特別な利用目的 (水素圧による残量の把握等) 以外はプラトーの傾きは小さい方がよい。

またヒステリシスの吸蔵・放出時の水素圧は、小さい方が好ましく、この圧力差は水素化に伴なう結晶格子の膨張による歪も関係しているが、要因は十分に解明されていない。

5. あとがき

金属水素化物ヒートポンプは、システム機構が比較的シンプル、またクリーンシステムであり、作動温度の設計範囲が広く用途の広がりが期待できる。現時点では金属水素化物は性能および経済

性の面では、未だ市場要求を満足させていないが、応用技術の中でヒートポンプは有力なターゲットの一つであろう。

今後、工場廃熱や各種ローカルエネルギーの利用技術として、成績係数 (COP) の高い二重効用型の小規模ヒートポンプの開発を進める計画である。

また LaNiAl 系合金の開発実験を通して、合金の調整を始めとし高圧示差熱分析による水素吸蔵特性の測定や PCT 曲線の作成に至る基本的な実験技術を修得できた。最後に本実験は、大阪工業技術試験所第五部 小黒啓介主任研究官の御指導のもとに進めた。記して深甚の意を表する。