HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Feasibility of Utilizing Hydrogen Storage Alloys and Ammonia as Energy Media [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	安田, 尚人
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第11443号
Issue Date	2014-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/55614
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Yasuda_Naoto_review.pdf, 審査の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称　博士 (工学)　　氏名　安田 尚人

審査担当者　主　査　教　授　秋山 友宏
副　査　教　授　鈴木 亮輔
副　査　教　授　松浦 清隆
副　査　准教授　坪内 直人

学位論文題名

Feasibility of Utilizing Hydrogen Storage Alloys and Ammonia as Energy Media
(エネルギーメディアとしての水素吸蔵合金およびアンモニアの利用可能性)

水素は多様な一次エネルギーから製造可能であり、電力よりも貯蔵が容易であることから次世代のエネルギー媒体として期待される。一方体積あたりのエネルギー密度が小さいため、その貯蔵輸送方法の確立が急務である。水素吸蔵合金は体積貯蔵密度の高い定置型の水素貯蔵材料として有望であるだけでなく、合金と水素の可逆反応を利用することで化学‐熱‐機械‐電気エネルギーの相互変換が可能な優れたエネルギー変換材料である。またアンモニアは液体水素に比べ液化が容易で、高い質量および体積貯蔵密度を有する水素輸送媒体として注目されている。しかし水素吸蔵合金は、1) 製造時の高温での熱処理や活性化処理がエクセルギー多消費プロセスであること、2) 有効熱伝導率が低く、繰返し使用による微粉化・圧密により水素吸蔵時の体積変化で反応器にかかる応力が増大することが課題である。アンモニアは、3) 分解による水素製造に貴金属触媒を要し、高分子型燃料電池への適用には残留アンモニア濃度等の制約が厳しいことが実用を妨げている。そこで本研究では、1) Ca の水素化熱を利用した自己伝播型燃焼合成 (Self-Ignition Combustion Synthesis, SICS) 法による水素吸蔵合金の製造 (第二章、第三章)、2) 合金粉末をアラミドおよび炭素繊維構造体中に固定した水素吸蔵合金シート (Metal Hydride Sheet, MHS) の適用 (第四章)、および 3) 製鐵プロセスにおける還元剤としてのアンモニア利用 (第五章) を提案し、それらの実用可能性を調査した。

第一章では、本研究の背景および目的を述べた。

第二章では、金属 Ca の水素化熱を利用した SICS 法による $LaNi_5$ の製造について述べた。水素吸蔵合金は主に溶解法により製造され、純金属の原料を溶解後、組成の均質化のため高温・長時間の熱処理を要する。また使用時には水素との反応性改善のため水素吸蔵放出を繰り返す活性化処理を施す必要がある。そこで本研究では、SICS 法による水素吸蔵合金の製造を提案した。SICS 法とは原料混合粉末に化学反応を励起し、これを反応熱により粉体中に自己伝播させ目的の生成物を得る材料合成法である。提案法では La_2O_3 および Ni を原料とし、還元剤として金属 Ca を混合し水素中で加熱することで、Ca が水素化する際の大きな生成熱を利用し、溶解法に比べ低温・短時間で $LaNi_5$ 合金の製造に成功した。SICS 時の水素圧力が増加するほど Ca の水素化反応が促進されるため、着火温度は低減した。さらに 1.0 MPa 水素中で得られた合金は SICS 後の冷却時に水素化するため初期活性が改善し、溶解法製の試薬に比べ低圧で活性化できることを見出した。提案法の有効性を定量的に示すため、$LaNi_5$ 合金 1 ton 製造あたりの投入エネルギー量およびエクセルギー損失量 (EXL) を溶解法と比較した。提案法は従来法に比べ必要な加熱温度を 1000 K 以上低減でき、かつ活性化処理条件を緩和できるため、従来法に比べ投入エネルギー量は 11%、EXL は 10% 低減した。

第三章では、チタンの主要な鉱石であるイルメナイト ($TiFeO_3$) を原料とする TiFe 系水素吸蔵合

金の直接製造法について述べた。現行の溶解法による TiFe 製造プロセスでは、純チタン製造時にイルメナイト中に含まれる鉄を除去し、最終的に得られた純チタンに再び純鉄を加えるため非効率である。そこで本研究では、イルメナイトを酸化焙焼、水素還元して二酸化チタンと鉄の混合物を得た後 SICS による TiFe 合成を試み、SICS 時の雰囲気および圧力が TiFe の水素化特性に及ぼす影響を調査した。アルゴン中では Ca の融解、水素中では Ca の水素化を契機として反応が自己伝播するため、着火温度および最大到達温度は雰囲気および圧力に強く依存した。本実験では 0.1 MPa 水素中が TiFe 合成に最適であり、製品は試薬と同等の水素吸蔵量を示した。

第四章では、合金粉末をアラミドおよび炭素繊維と複合化した MHS の開発と熱駆動型ヒートポンプへの適用について述べた。水素吸蔵合金は粉末状で用いられることから、有効熱伝導率は低く、水素吸蔵放出反応は伝熱律速となる。また水素の吸蔵放出を繰り返すと合金は徐々に微粉化し、容器下部に堆積した微粉の体積膨張による容器変形を引き起こす。そこで合金粉末をアラミドおよび炭素繊維構造体中に固定した MHS を開発した。MHS 中の炭素繊維量の増加に伴い、平面方向の有効熱伝導率が向上した。また水素吸蔵・放出を 100 回繰り返した後でも、合金や炭素繊維の脱落による重量減少は 1 mass% 以下であり、シート化は合金粉末の飛散・堆積防止に有効であった。水素吸蔵合金ヒートポンプ (MHHP) は 2 種類以上の合金間で水素を移動させ、反応熱を利用して熱を高質化するケミカルヒートポンプの一種である。冷却システムにおいては合金が水素を放出する際の吸熱反応を利用する。本システムは熱駆動型で動作温度が 373-423 K と比較的低いことから低温の廃熱や太陽熱を利用可能である。本研究では MHS の適用が MHHP の冷却出力 (kW/kg) に及ぼす影響を調査した。熱源側合金として $TiFe_{0.9}Ni_{0.1}$、冷却出力側合金として $La_{0.6}Y_{0.4}Ni_{4.9}Al_{0.1}$ を用い、熱源温度 398 K、ヒートシンク温度 288 K として、反応熱と水素移動量からシステムの冷却出力を算出した。充填層の合金粉末の一部を MHS に置き換えることで、熱交換速度の向上により水素移動が完了するまでの時間が短縮され、合金粉末のみを使用する場合と比較して冷却出力は 1.2 倍に向上した。

第五章では、製鐵プロセスにおける還元剤としてのアンモニア利用の可能性について述べた。水素は製鐵プロセスにおいて現行の石炭に代わる還元剤であるが、再生可能エネルギー由来の所謂グリーン水素利用のためにはその輸送が必須である。そこで優れた水素輸送媒体であるアンモニアに着目し還元剤としての利用可能性を検討した。まず、アンモニアによる酸化鉄還元および窒化特性を調査した。ヘマタイトはおよそ 793 K からアンモニアにより直接マグネタイトまで還元され、873 K からはアンモニア分解により生じる水素により純鉄まで還元された。還元が完了する温度域では純鉄は即座に窒化し、窒化鉄は温度上昇に伴い徐々に分解した。試料中の窒素量は反応温度低下、アンモニア濃度増加、あるいは窒化ポテンシャル増大により増加した。以上の結果より、アンモニア製鐵プロセスを提案し、熱物質収支および化学平衡の観点から溶鉄 1 ton 製造あたりの CO_2 排出量を試算した。還元温度が高いほど還元剤利用率を高くでき、必要なアンモニア量は減少した。また CO_2 排出量はアンモニア原料の水素の製造法に強く依存した。

第六章では、本論文の研究成果を総括した。

本研究は水素エネルギー媒体として水素吸蔵合金およびアンモニアに着目し、1) SICS 法による水素吸蔵合金製造、2) MHS の開発と MHHP システムへの適用、および 3) 製鐵プロセスにおける還元剤としてのアンモニア利用を提案し、それらの実用可能性を反応工学およびプロセス工学の観点から明らかにした。よって著者は北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格があるものと認める。