

特集

水素エネルギー

# 水素吸蔵合金を用いたヒートポンプシステム

## Metal Hydride Heat Pumps

河合重征\*・西崎倫義\*\*

Shigeyuki Kawai Tomoyoshi Nishizaki

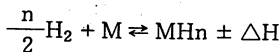
### 1. はじめに

エネルギーシステムにおいては、一次エネルギーの有効利用をいかに効率的に行うかが重要な課題である。エネルギー消費の大部分が、もっとも質の悪いエネルギーと云われる熱エネルギーの形であると考え、これを有効に利用するためのシステム開発は、省エネルギーの観点から重要な課題である。

現在、省エネルギーシステムの開発は種々行われている。化学物質の保有するエネルギーを効率良く取り出すケミカルヒートポンプもその一例である。ケミカルヒートポンプは化学反応に伴う反応熱を利用するため、利用系（化学物質、反応系）の選択が最も重要である。ケミカルヒートポンプに適合する反応系には、以下の条件が要求される。

1. 反応が単純な素反応よりなる可逆反応である。
2. 反応物と生成物の分離が容易である。
3. 反応速度が大きい。
4. 反応温度が適当である。
5. 反応熱が大きい。
6. 副反応がなく、反応の繰返しにも安定である。
7. 反応物及び生成物ともに安定で、しかも腐食性がない。

水素吸蔵合金と水素との反応系はこのケミカルヒートポンプに適合する反応系の一つである。即ち、一般に反応は下記のように単純な式で表わすことができる。



Mは水素吸蔵合金であり、代表的なものはLaNi<sub>5</sub>、TiFe、TiMn<sub>1.5</sub>などがある。MH<sub>n</sub>は金属水素化物である。この反応において、反応の進行に伴ない、水素化物形成の際は、発熱、水素化物の分解は吸熱である。

表1 金属水素化物の特性

水素化物	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	水素含有率 (wt%)	生成熱 (kcal/mol-H <sub>2</sub> )	解離圧 (atm)
MgH <sub>2</sub>	1.4	7.6	-17.8	1 (290°C)
Mg <sub>2</sub> NiH <sub>4</sub>	2.6	3.8	-15.4	1 (250°C)
TiFeH <sub>2</sub>	5.5	1.8	-6.7	10 (50°C)
TiMn <sub>1.5</sub> H <sub>2.5</sub>	—	1.8	-6.8	5~8 (20°C)
LaNi <sub>5</sub> H <sub>6</sub>	8.3	1.43	-7.4	4 ((50°C)
LaNi <sub>4.7</sub> Al <sub>0.3</sub> H <sub>5.6</sub>	—	1.36	-8.1	0.42 (25°C)
LaNi <sub>4.6</sub> Al <sub>0.4</sub> H <sub>5.5</sub>	—	1.3	-9.1	2 (80°C)
MmNi <sub>5</sub> H <sub>6</sub>	—	1.41	-5.0	34 (50°C)
MmNi <sub>4.5</sub> Al <sub>0.5</sub> H <sub>5</sub>	—	1.2	-6.7	5 (50°C)
MmNi <sub>4.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> H <sub>6</sub>	—	1.5	-5.0	4 (50°C)
MmNi <sub>4.15</sub> Fe <sub>0.85</sub> H <sub>5</sub>	—	1.15	-6.0	11 (25°C)

この時の吸・発熱量は合金の種類によって異なるが、1モルの水素量当り大略5~15kcalである。代表的な金属水素化物の特性を表1に示す。水素化物形式の反応は、気体-固体の反応であり、工学的には取扱いの容易な系である。

反応速度の面でもこの水素化物は優れている。一例として、反応速度を吸発熱速度に換算したものを図-1に示す。水素化物は気-固反応であり、気体の圧力にも関係するため、反応時の圧力差がプロットしてある。図に示す如く、圧力差が例えば5 atm程度あるならば、合金1 kg当り、1時間に10<sup>3</sup> kcalの熱を発生する。

このように金属水素化物はケミカルヒートポンプの

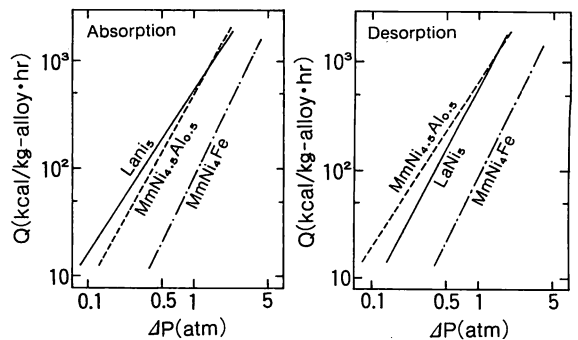


図-1 金属水素化物の吸発熱速度

\* 積水化学工業開発本部中央研究所基礎研究室  
〒618 大阪府三島郡島本町百山2-1

\*\* 積水化学工業開発本部中央研究所基礎研究室

条件を満たす素材である。

筆者らは、新技術開発事業団の委託研究「金属水素化物を用いた冷暖房システム」を昭和55年より3ケ年にわたり推進し、実用規模設備(冷房出力4,500kcal/h)を設計・試作し、実験住宅に於て、フィールドテストを行なった。

本稿ではMHヒートポンプの考え方、性能に寄与する因子、並びにフィールドテスト結果について述べる。

## 2. 金属水素化物ヒートポンプ

### 2.1. 原理

ある種の金属(合金)は水素と反応して、金属水素化物を形成する。この反応は前述の如く、速やかにしかも可逆的に進行する。そして、この可逆反応時の反応熱を用いるヒートポンプである。

金属水素化物(MH)ヒートポンプは、平衡水素圧の異なる2種類の水素化物  $M_1H$  および  $M_2H$  で構成される。MHヒートポンプの動作原理を図-2(a)および図-2(b)に示す。図-2(a)を用いて冷房サイクルの動作について説明する。今  $M_1$  は水素を吸収して金属水素化物  $M_1H$  となっており、 $M_2$  は金属水素化物  $M_2H$  より水素を放出した金属の状態にある。今、 $M_1H$  を温度  $T_m$  から温度  $T_h$  に加熱する。温度  $T_h$  で  $M_1H$  の水素解離平衡圧力は、温度  $T_m$  の  $M_2$  の水素吸蔵平衡圧力より高くなり、 $M_1H$  より水素を放出し(点A)、放出した水素は  $M_2$  に吸蔵される(点B)、次に  $M_1$  を温度  $T_m$  に、 $M_2H$  を  $T_l$  にそれぞれ温度を下げると  $T_m$  における  $M_1$  の平衡吸蔵圧は、 $T_l$  における  $M_2H$  の平衡解離圧より低くなり、水素の放出(点C)、吸蔵(点D)が行われる。この点Cにおける吸熱反応により冷媒を冷却し、冷房が行われる。即ち、 $M_1$ 、 $M_2$  の2種類の水素平衡圧力の異なる合金を組合せ、水素を  $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow A$  と移動させることにより温度  $T_h$  の熱源を用い、温度  $T_l$  の冷熱を取り出すことができる。暖房時は図-2(b)に示すよ

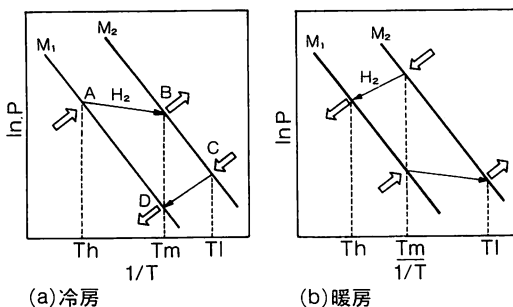


図-2 MHヒートポンプの動作原理

うに冷房時と逆方向に水素を移動させ、温度  $T_h$  の温熱を供給する。

金属水素化物を用いたヒートポンプシステムは、熱取得過程と、その準備過程を交互に行わせる必要があるため、通常合金対を2対用意し、サイクルを半サイクルづつずらして、連続的に熱を取り出すように構成される。合金対を2対用いた4ポンプタイプヒートポンプの概念図を図-3に示す。

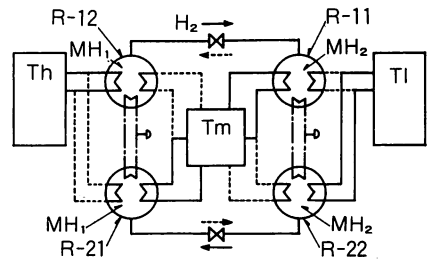


図-3 4ポンプ式MHヒートポンプの概念

合金を充填した反応器兼熱交換器はR-11、R-12の対、R-21とR-22の対であり、それぞれ水素配管で連結される。R-11、R-21は合金  $M_1$ 、R-12、R-22は合金  $M_2$  が充填されている。冷房サイクルの場合には水素はR-11よりR-12に流れ、R-12の熱は系外に放出されている(準備過程)。同時にR-22からR-21にも水素が流れ、R-21の熱は系外に放出され、R-22の冷熱が、冷房に利用される。図-2(a)のサイクル図での点AはR-11、BはR-12、CはR-22、DはR-21での反応に相当する。

MHヒートポンプは圧力差だけで動く熱駆動タイプである。合金の反応熱が大きく単位時間当たりサイクル数により少量の合金で大出力を取り出せるなどの特徴を有している。

### 2.2. 性能予測

MHヒートポンプを開発するにあたっては多くの技術課題がある。その多くはヒートポンプ性能に大きく影響するものである。

水素吸蔵合金は活性化され、大量に水素を吸放出するようになると、その粒径は平均  $10\mu$  以下まで微粉化される。この微粉化によって、合金とは言いながら、その熱伝導率は小さくなり、反応における伝熱が、ヒートポンプ性能に大きく影響する。参考として、種々の物質の熱伝導率を表2に示す。水素の吸放出反応速度を熱量として表わすと、前述の図-1のようになる。この図からも、圧力差を適当につけることにより、かなりの熱量が得られるが、これを有効に利用するため

表2 種々物質の熱伝導率

(温度: 20°C)						
材 料	銀	銅	アルミニウム	鉄(純)	ステンレス	MH
熱伝導率	353	340	197	64	13	~1.0
材 料	ガラス	水(液体)	ポリエチレン	塩化ビニル	木材	ポリスチレンフォーム
熱伝導率	0.6-0.9	0.51	0.5	0.13	0.2	0.036

熱伝導率: kcal/m・hr・deg

には熱交換性に優れた反応器の開発が重要な課題である。

一方、合金には水素吸蔵放出時のヒステリシス、即ち、一定温度における平衡吸蔵圧力と平衡解離圧力の圧力差、並びに平衡反応時のプラトー部の傾きが、ヒートポンプ性能に大きく影響する。従って、熱交換器性能、合金性能の両面から、それぞれの最適化を行う必要がある。以下の項で筆者らの開発過程で行った性能予測の例を紹介する<sup>1)</sup>。

2.2. (1)合金特性

合金特性とヒートポンプ性能の関係をシミュレーションするため、水素吸放出時のPCT曲線を次の式で近似した。

$$\ln P = A - \frac{B}{T} + (\alpha \pm \alpha_0) \tan\{\pi(X - X_0/2)/X_0 \pm \frac{\beta}{2}\}$$

- ここで、P: 平衡圧力 (atm)
- T: 温度 (°K)
- $\alpha, \alpha_0$ : フラットネス
- $\beta$ : ヒステリシス
- $X_0$ : 最大水素吸蔵量 (H/M)
- $\pm$ : 吸蔵時 プラス  
放出時 マイナス

ただし、フラットネス $\alpha$ 、ヒステリシス $\beta$ は次のように定義する。

$$\alpha = \frac{\ln(P_1/P_2)}{(H/M)_1 - (H/M)_2}$$

- $P_1$ : (H/M)<sub>1</sub>における圧力
- $P_2$ : (H/M)<sub>2</sub>における圧力

$$\beta = \ln(P_a/P_d)$$

- $P_a$ :  $X_0$ における吸蔵圧力
- $P_d$ :  $X_0/2$ における放出圧力

この近似式は実測の合金特性とかなり良く一致する。一例をLaNi<sub>5</sub>、LaNi<sub>4.7</sub>Al<sub>0.3</sub>の場合について図-4に示す。

ヒートポンプに用いる合金特性を前述の近似式で表わし、ヒートポンプの成績係数に影響する合金特性、

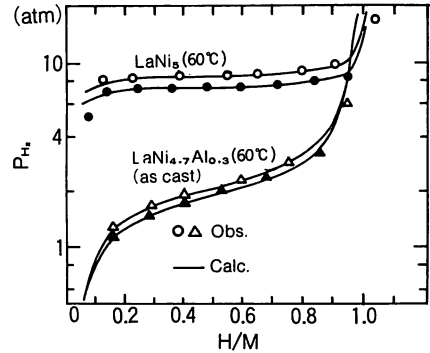


図-4 PCT 近似曲線と実測値の比較

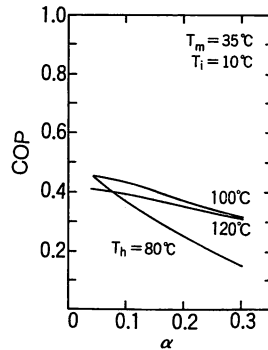


図-5 フラットネスとCOP

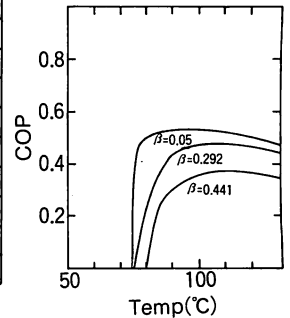


図-6 ヒステリシスとCOP

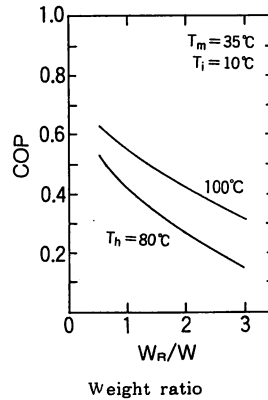


図-7 反応器重量とCOP

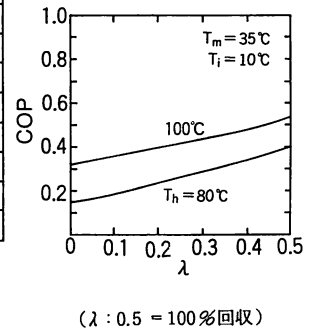


図-8 顕熱回収率とCOP

反応器と合金の重量(熱容量)及び顕熱回収効果をシミュレーションにより求めた。結果を図-5~図-8に示す。

MHヒートポンプの性能は合金特性だけでなく、合金を充填した反応器の熱容量も大きく影響するため、伝熱効率がよく熱容量の小さい反応器が必要である。又、合金の特性(ヒステリシス、フラットネス)とCOPの関係は、どちらか一方が改善されるのではなく、両方ともバランス良く、改善させる必良がある。図-9にヒステリシス、フラットネスと等COP線の関係を示す。

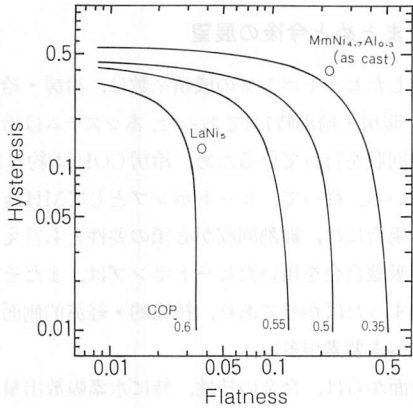


図-9 ヒステリシス，フラットネスと等COP線

### 3. ヒートポンプの設計とフィールドテスト

#### 3.1. 基本サイクル並びに設備概要

ヒートポンプは太陽熱を用いる冷暖房・給湯システムとするために、3種類の合金を用いるサイクルとした。ヒートポンプサイクルを図-10に示す。このサイ

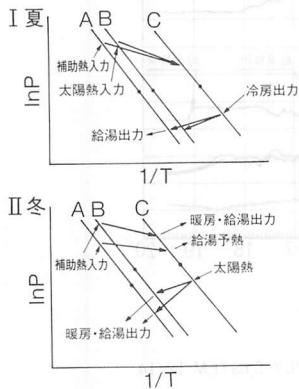


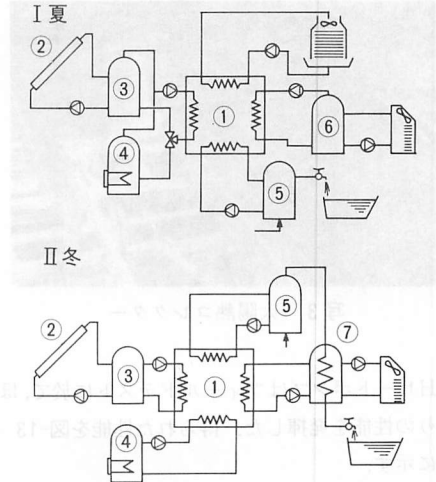
図-10 ヒートポンプテスト機の基本サイクル

クルは2種類の熱源を用い、また、放熱エネルギーを予熱等に利用するために、システム効率が高い事が特徴である。設備構成を図-11に示す。太陽熱コレクターは、選択吸収面コレクター(市販品)の内側にフッ素樹脂フィルムを増設した2-paneタイプとした。コレクター面積は冷房・給湯時約20㎡、暖房・給湯時10㎡とした。

ヒートポンプサイクルを構成した合金はLa-Ni系及びLa-Ni-Al系であり、総計約90kgである。

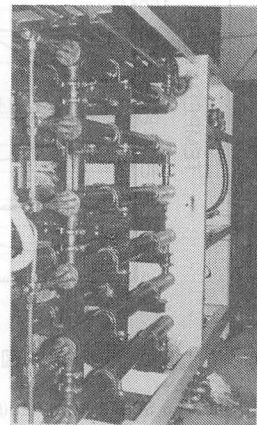
#### 3.2. フィールドテスト結果

MHヒートポンプシステムを当社の実験住宅に設置

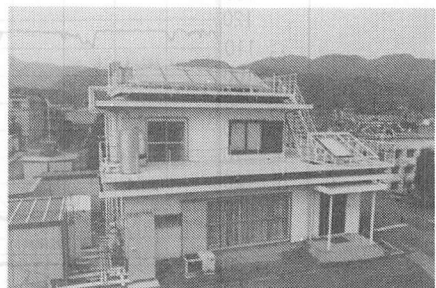


- 1. 金属水素化物ヒートポンプ
- 2. コレクター
- 3. 蓄熱槽
- 4. 補助熱槽
- 5. 給湯槽
- 6. 冷水槽
- 7. 温水槽

図-11 ヒートポンプ概略設備構成

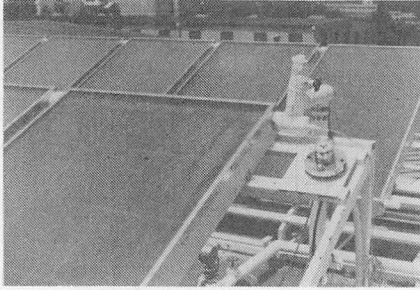


写1 ヒートポンプ用熱交換器



写2 実験住宅 全景

して、夏季、冬季のフィールドテストを行った。また運転モニターグラフを図-12(a)(b)に示す。



写3 太陽熱コレクター

MHヒートポンプはフィールドテストに於て、ほぼ予想通りの性能を発揮した。得られた性能を図-13～図-16に示す。

#### 4. まとめと今後の展望

開発したヒートポンプの成績系数は、冷房・給湯時約0.9、暖房・給湯時1.3であった。本システムは冷房時に顕熱回収を行っているため、冷房COPは約4割向上している。従って、ヒートポンプとしてMH合金を用いる場合には、顕熱回収が必須の要件とも言える。

水素吸蔵合金を用いたヒートポンプは、まだその開発が始まったばかりであり、技術的・経済的側面から検討すべき要素が多い。

技術面からは、合金の特性、特に水素吸放出量、合金の微粉化、耐久性等が挙げられる。

経済面からは、合金の価格、反応器、制御機器等の

M-3 SOLAR POWERED(MH-HP)COOLING, HEATING & HW SUPPLY SYSTEM 7/31

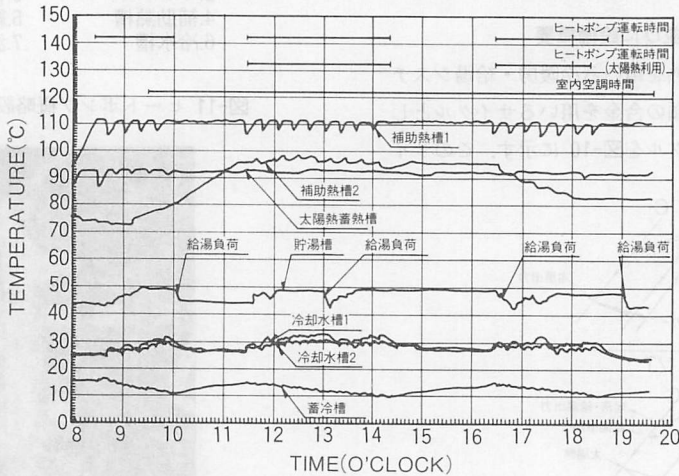


図-12 (a) 夏期運転モニターグラフ

M-3 SOLAR POWERED(MH-HP)COOLING, HEATING & HW SUPPLY SYSTEM 12/14

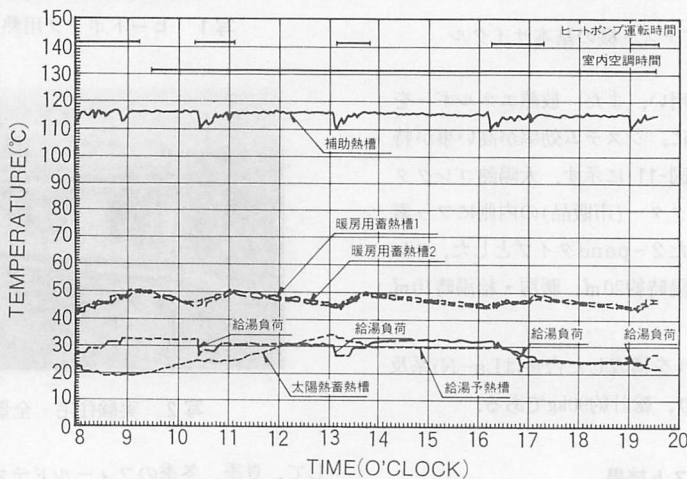


図-12 (b) 冬期運転モニターグラフ

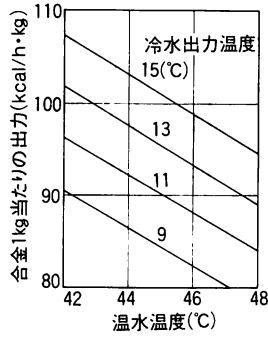
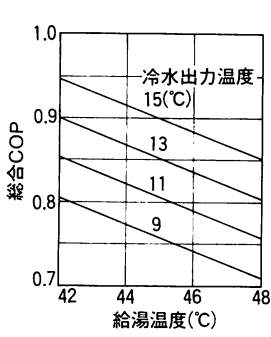


図-13 冷房・給湯運転のCOP 図-14 冷房・給湯時の出力

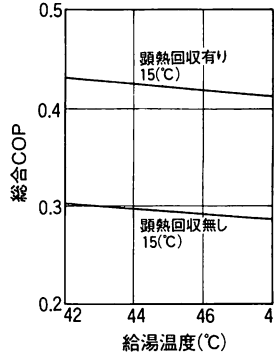


図-15 冷房・給湯時の  
顕熱回収効果

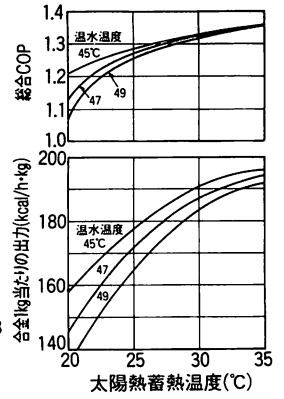


図-16 暖房・給湯時の性能

価格がある。

しかしながら、これらは単独に解決される事は少なく、両者の協業が必要であると考えられる。また、そうする事により、水素吸蔵合金を用いたシステムは近い将来、急速に進展するものと考えられます。

参 考 文 献

1) T. Nishizaki, et al., J.Loss-Common Met. 89, 559 ~556(1983).

