

2 章 均質化法による水素吸蔵合金層内熱伝導解析

2-1 序

次世代のエネルギー源として水素は、地球温暖化の原因のひとつである CO₂ を発生せず、究極のクリーンエネルギーとして注目されている。この水素エネルギーの普及のために必要な技術として水素輸送、貯蔵技術が挙げられる。なかでも水素吸蔵合金は気体水素や液体水素よりも高い水素密度で水素を貯蔵可能であり、低エネルギー且つ安全な貯蔵が可能であるという特徴を持っている。この水素吸蔵合金は水素吸放出過程において圧力や温度で制御でき、可逆反応であるという大きな特徴をもっており、水素の有効な貯蔵方法として注目を浴びている。最近、水素吸蔵・放出速度を測定し、合金充填層内の熱・物質移動を実験及び解析から検討を行っている¹⁻¹¹⁾。この実験及び解析結果から数学モデルを適用し、その妥当性を検証して、様々な操作条件に対して温度場、圧力場、反応速度及び反応率等を予測可能となっている。しかし、合金の水素吸放出時の膨張・収縮による微粉化や空隙率及び接触率の変化を引き起こし、複雑な充填構造となるため、これらの微視挙動を考慮することが課題であった。

また、水素吸蔵時は発熱反応であるためすみやかに反応熱を除去し、一方で、放出時は吸熱反応であるため熱を供給しなければならない。しかし、合金の水素吸放出時の膨張・収縮による微粉化や空隙率及び接触率の変化のため、合金充填層内の熱伝導は複雑になる。さらに、反応を促進するため合金は表面積の大きなパウダー状で用いられる。このため、吸放出速度は充填層内において、反応熱の除去と吸熱反応に対する熱伝導律速になる場合が多い。そこで、熱移動や合金粒子の充填構造を考慮した解析が正確且つ同時に行われなければならない。以上のように合金充填層内熱伝導解析が重要であるものの、熱伝導と同時に合金の微視構造を考慮した解析は少なく、充填層内移動現象は未解明な部分が多い。そこで、微視構造を微視レベル($10^5 \sim 10^6$ m)で正確に考慮し、巨視物性値として得られる熱伝導率、透過係数及び弾性係数等から評価可能な均質化法を水素吸蔵合金充填層解析に導入する。

従来、このマルチスケール手法は複雑な微視構造をもつ材料に対する応力分布や破壊判定の解析で開発、応用され^{12,13)}、最近では複合材料等の熱伝導解析¹⁴⁻¹⁸⁾において発展している。合金充填層内の熱伝導に関する従来のモデルは不完全であり^{2,8)}、2次元で単純化して扱われている。そのため、3次元有限要素を用いることによって、正確に水素吸放出サ

イクル回数後における合金の微視構造の変化が考慮可能である点から、均質化法の適用が有効であると考えた。この手法により、充填層内の熱伝導メカニズムを解明するために算出した有効熱伝導率から、合金の微粉化や接触面積の変化を含む充填構造内現象の効果を考察した。同時に、このマルチスケール解析を展開し、微視構造を考慮した水素吸放出反応を行うためのプログラム開発の初期段階として、本手法の定式化や合金充填層の適用の有効性を検討することを第2の目的としている。

2-2 モデル

均質化法を用いて水素吸蔵合金充填層を解析する時、Fig.2-1(a)に示す合金充填層に対して、Fig.2-1(b)に示すように、合金粒子を表現した Fig.2-1(c)が規則的に配置されていると仮定する。この周期構造 Ω はガス相及び固相（粒子相）からなる。それぞれ下付の g, s は気相及び固相を、 Γ は粒子界面を示す。

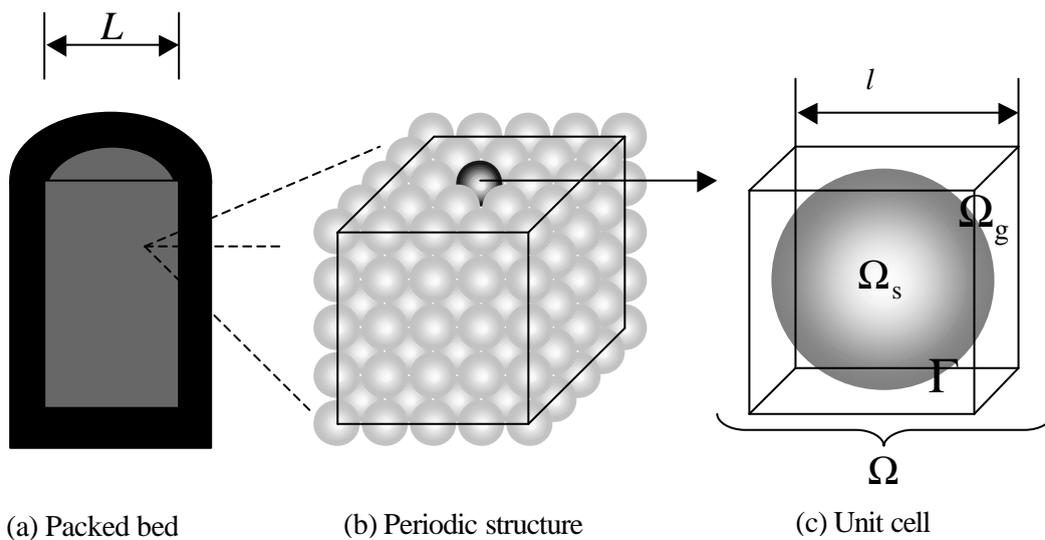


Fig.2-1 Schematic diagram of homogenization method

この周期構造 Ω は微視・巨視領域間のスケールに関して、以下の式(2-1)が成り立たなければならない。

$$\mathbf{e} = \frac{l}{L} \ll 1 \quad (2-1)$$

ここで e はスケール比を表し、 l 及び L は Fig.2-1(a), (c)に示すようにそれぞれ微視、巨視領域における代表長さを意味する。合金充填層解析では、 l は周期構造を示す合金粒子の直径、 L を充填層の幅とすると、スケール比 e は約 $10^{-4} \sim 10^{-6}$ となる。均質化法においてスケール比は重要なパラメータとなるが、合金粒子は数 μm ~数 $10\mu\text{m}$ 程度であり、 $e < 10^{-2}$ の条件下では均質化理論が成り立つため¹²⁾、本解析の合金充填層への適用は可能である。また、水素吸放出時に微粉化が生じる場合、さらにスケール比は小さくなるため、均質化理論の厳密性が増すことになる。以下に合金充填層の熱伝導解析に対しての均質化法の定式化について述べる。

2-2-1 モデルの定式化¹⁴⁾

Fig.2-1のような周期的な構造をもつ熱伝導問題は、定常状態では数学的に以下のように表現できる。

$$-\frac{\partial}{\partial x_j^*} \left(\mathbf{l}_s \frac{\partial T_s}{\partial x_j^*} \right) = g_s \quad \text{in } \Omega_s \quad (2-2)$$

$$-\frac{\partial}{\partial x_j^*} \left(\mathbf{l}_g \frac{\partial T_g}{\partial x_j^*} \right) = g_g \quad \text{in } \Omega_g \quad (2-3)$$

$$-\mathbf{l}_s \frac{\partial T_s}{\partial x_j^*} \mathbf{n}_j = -\mathbf{l}_g \frac{\partial T_g}{\partial x_j^*} \mathbf{n}_j \quad \text{on } \Gamma \quad (2-4)$$

$$-\mathbf{l}_s \frac{\partial T_s}{\partial x_j^*} \mathbf{n}_j = h(T_s - T_g) \quad \text{on } \Gamma \quad (2-5)$$

ここで、 \mathbf{l} , T , g , h は微視領域 Ω における熱伝導率、温度、単位体積あたりの発熱量、熱伝達係数を示す。また、 \mathbf{n} は気固界面 Γ において、気相領域 Ω_g に向かう法線ベクトルである。上式は一般形を示しており、充填層解析において発熱項 g_s, g_g を無視している。

本解析で用いる以下の無次元パラメータの定義は以下のようになる。

$$y \equiv \frac{x^*}{l}, \quad \mathbf{q} \equiv \frac{T}{\Delta T}, \quad \Lambda \equiv \frac{\mathbf{l}_g}{\mathbf{l}_s} \quad (2-6)$$

ここで ΔT は巨視領域における外部参照温度差を意味する。

式(2-6)を用いると、式(2-2)-(2-5)は以下ようになる。

$$-\frac{\partial}{\partial y_j} \left(\frac{\partial \mathbf{q}_s}{\partial y_j} \right) = G_s \quad \text{in } \Omega_s \quad (2-7)$$

$$-\frac{\partial}{\partial y_j} \left(\Lambda \frac{\partial \mathbf{q}_g}{\partial y_j} \right) = G_g \quad \text{in } \Omega_g \quad (2-8)$$

$$-\frac{\partial \mathbf{q}_s}{\partial y_j} \mathbf{n}_j = -\Lambda \frac{\partial \mathbf{q}_g}{\partial y_j} \mathbf{n}_j \quad \text{on } \Gamma \quad (2-9)$$

$$-\frac{\partial \mathbf{q}_s}{\partial y_j} \mathbf{n}_j = \text{Bi}(\mathbf{q}_s - \mathbf{q}_g) \quad \text{on } \Gamma \quad (2-10)$$

この場合、無次元発熱項及び Bi 数は以下のように定義される。

$$G_s \equiv g_s \frac{l^2}{I_s \Delta T}, \quad G_g \equiv g_g \frac{l^2}{I_g \Delta T}, \quad \text{Bi} \equiv \frac{hl}{I_s} \quad (2-11)$$

式(2-7), (2-8)に重み関数 v をかけあわせ、全領域 Ω で積分する。さらにグリーン公式を適用することにより以下を得る。

$$\int_{\Omega_s} \frac{\partial \mathbf{n}_s}{\partial y_j} \frac{\partial \mathbf{q}_s}{\partial y_j} dy - \int_{\Gamma} \mathbf{n}_s \frac{\partial \mathbf{q}_s}{\partial y_j} \mathbf{n}_j ds = \int_{\Omega_s} G_s \mathbf{n}_s dy \quad (2-12)$$

$$\int_{\Omega_g} \Lambda \frac{\partial \mathbf{n}_g}{\partial y_j} \frac{\partial \mathbf{q}_g}{\partial y_j} dy + \int_{\Gamma} \Lambda \mathbf{n}_g \frac{\partial \mathbf{q}_g}{\partial y_j} \mathbf{n}_j ds = \int_{\Omega_g} G_g \mathbf{n}_g dy \quad (2-13)$$

さらに、式(2-9), (2-10)を式(2-12), (2-13)を代入すると、微視領域における無次元化された次式が得られる。

$$\int_{\Omega} \mathbf{a} \frac{\partial \mathbf{n}}{\partial y_j} \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial y_j} dy - \int_{\Gamma} \mathbf{B} \mathbf{i} \mathbf{n} \mathbf{q} ds = \int_{\Omega} \mathbf{G} \mathbf{n} dy \quad (2-14)$$

ここで、 $y \in \Omega_s$ ならば $\mathbf{a} = 1$ 、 $y \in \Omega_g$ ならば $\mathbf{a} = \Lambda$ となる。

マルチスケール熱伝導問題に関して、均質化法は弱形式化された式(2-14)に対して適用される。つまり、無次元の2変数を含む関数 $\mathbf{q}(x, y)$ で展開される。ここで、以下に示す無次元巨視長さをを用いる。

$$x \equiv \frac{x^*}{L} \quad (2-15)$$

周期性を持つ微視構造からなる温度場及び重み関数を以下のように漸近展開する。

$$\mathbf{q}(x, y) = \mathbf{q}_0(x, y) + \mathbf{e} \mathbf{q}_1(x, y) + \mathbf{e}^2 \mathbf{q}_2(x, y) + \dots \quad (2-16)$$

$$\mathbf{n}(x, y) = \mathbf{n}_0(x, y) + \mathbf{e} \mathbf{n}_1(x, y) + \mathbf{e}^2 \mathbf{n}_2(x, y) + \dots \quad (2-17)$$

ここで、 $\mathbf{q}_k(x, y)$ と $\mathbf{n}_k(x, y)$ は y に関して周期性を持つことを意味する。この計算において、 x と y は独立しており、2変数での偏微分演算子は以下ようになる。

$$\frac{\partial}{\partial y_j} = \frac{\partial}{\partial y_j} + \mathbf{e} \frac{\partial}{\partial x_j} \quad (2-18)$$

$\mathbf{e} \rightarrow 0$ とする均質化プロセスは、合金充填層内の温度分布が巨視温度分布 \mathbf{q}_0 となることを意味する¹⁹⁾。式(2-18)のチェインルールを用いることによって、式(2-16)、(2-17)を式(2-14)に代入する。

$$\begin{aligned}
& \int_{\Omega} \mathbf{a} \left(\frac{\partial \mathbf{n}_0}{\partial y_j} + \mathbf{e} \frac{\partial \mathbf{n}_0}{\partial x_j} + \mathbf{e} \frac{\partial \mathbf{n}_1}{\partial y_j} + \mathbf{e}^2 \frac{\partial \mathbf{n}_1}{\partial x_j} + \mathbf{e}^2 \frac{\partial \mathbf{n}_2}{\partial y_j} \right) \\
& \left(\frac{\partial \mathbf{q}_0}{\partial y_j} + \mathbf{e} \frac{\partial \mathbf{q}_0}{\partial x_j} + \mathbf{e} \frac{\partial \mathbf{q}_1}{\partial y_j} + \mathbf{e}^2 \frac{\partial \mathbf{q}_1}{\partial x_j} + \mathbf{e}^2 \frac{\partial \mathbf{q}_2}{\partial y_j} \right) dy \\
& + \int_{\Gamma} \text{Bi} (\mathbf{n}_0 + \mathbf{e} \mathbf{n}_1 + \mathbf{e}^2 \mathbf{n}_2) (\mathbf{q}_0 + \mathbf{e} \mathbf{q}_1 + \mathbf{e}^2 \mathbf{q}_2) ds = \int_{\Omega} G (\mathbf{n}_0 + \mathbf{e} \mathbf{n}_1 + \mathbf{e}^2 \mathbf{n}_2) dy
\end{aligned} \tag{2-19}$$

均質化法の最後のステップは \mathbf{e} の漸化式を解き、均質化された巨視領域と周期的な微視構造への境界値問題を導くことである²⁰⁾。ここで、 \mathbf{e}^0 の項の漸化式から、巨視領域で変化しない \mathbf{q}_0 を導く。さらに、 $\text{Bi} = O(\mathbf{e}^0)$ (i.e., $\mathbf{e} \ll \text{Bi} \ll 1/\mathbf{e}$) 及び $G = O(\mathbf{e}^2)$ を仮定し、 \mathbf{e}^2 の項から次式を得る。

$$\int_{\Omega} \mathbf{a} \frac{\partial \mathbf{n}_1}{\partial y_j} \left(\frac{\partial \mathbf{q}_0}{\partial x_j} + \frac{\partial \mathbf{q}_1}{\partial y_j} \right) dy + \int_{\Gamma} \text{Bi} \mathbf{n}_1 \mathbf{q}_1 ds = 0 \tag{2-20}$$

ここで、巨視温度場 $\mathbf{q}_0(x)$ と微視温度場 $\mathbf{q}_1(x, y)$ を結び付ける特性関数 $\mathbf{c}(y)$ を次式のように定義する。

$$\mathbf{q}_1(x, y) = -\mathbf{c}_p(y) \frac{\partial \mathbf{q}_0(x)}{\partial x_p} \tag{2-21}$$

この特性関数 $\mathbf{c}(y)$ は式(2-20)に対して周期解を持っており、単一温度勾配を与えた時の解に相当する。式(2-20)に式(2-21)を代入すると、本解析で解く方程式が得られる。

$$\int_{\Omega} \mathbf{a} \left(\mathbf{d}_{jp} - \frac{\partial \mathbf{c}_p}{\partial y_j} \right) \frac{\partial \mathbf{n}_1}{\partial y_j} \frac{\partial \mathbf{q}_0}{\partial x_p} dy = \int_{\Gamma} \text{Bi} \mathbf{n}_1 \mathbf{c}_p \frac{\partial \mathbf{q}_0}{\partial x_p} ds \tag{2-22}$$

ここで、 \mathbf{d} はクロネッカーデルタを示し、式(2-22)を整理する。

$$\int_{\Omega} \mathbf{a} \frac{\partial \mathbf{n}_1}{\partial y_j} \frac{\partial \mathbf{c}_p}{\partial y_j} dy + \int_{\Gamma} \text{Bi} \mathbf{n}_1 \mathbf{c}_p ds = \int_{\Omega} \mathbf{a} \frac{\partial \mathbf{n}_1}{\partial y_p} dy \tag{2-23}$$

この式は特性関数 $c_p(y)$ に関するセル問題に帰着され、有限要素法によって $c_p(y)$ を解くことが可能であり、次式で有効熱伝導率を求める。

$$I_{\text{eff}} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \mathbf{a} \left(\mathbf{d}_{pq} - \frac{\partial c_q}{\partial y_p} \right) dy. \quad (2-24)$$

この式(2-24)は、 $c_p(y)$ の勾配を平均化することを意味している。

2-2-2 モデルの検証

合金充填層解析に先立ち均質化法の妥当性を検討した。Fig.2-2(a)に使用したユニットセル、(b)に Rocha¹⁴⁾らの発泡材料の解析結果と本解析の比較を示す。なお、解析条件は空隙率 0.7、 $I_g/I_s = 0.02$ である。両者は良好に一致し、本解析の妥当性を示している。

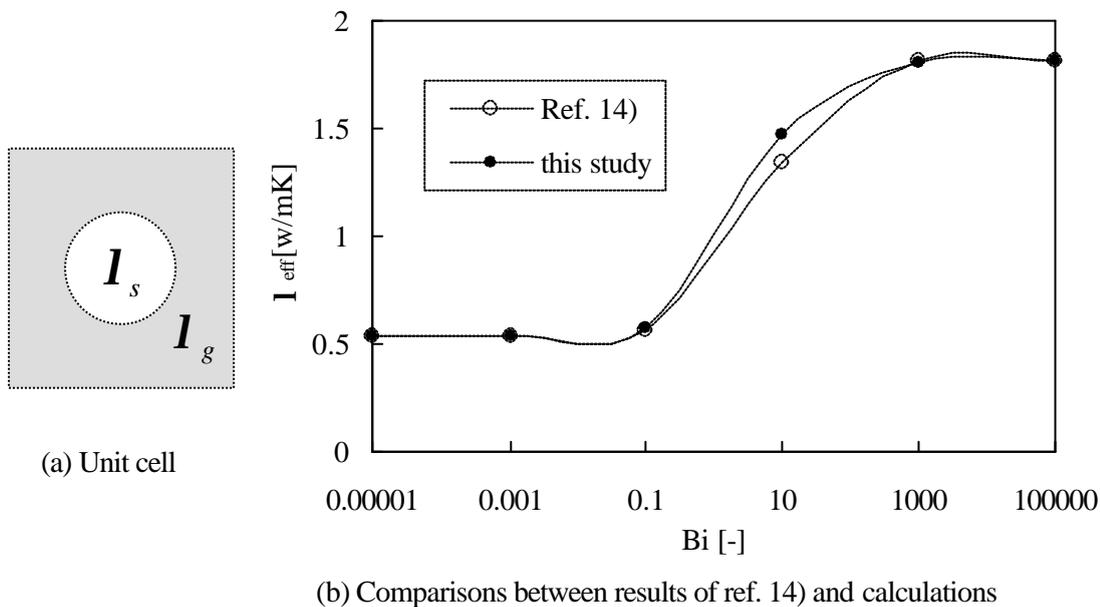


Fig.2-2 Validity of homogenization method

2-3 解析条件及び解析例

Fig.2-3 に本解析で用いる有限要素メッシュを示す。それぞれ合金粒子部分、セル概観を示す。節点数、要素数は 4880、4374 である。周期境界条件¹⁴⁾を適用し、共役勾配法によ

って特性関数 $c(y)$ の分布を算出した。なお、本解析における節点及び要素の数は十分であり、計算結果に影響しないことを確認している。

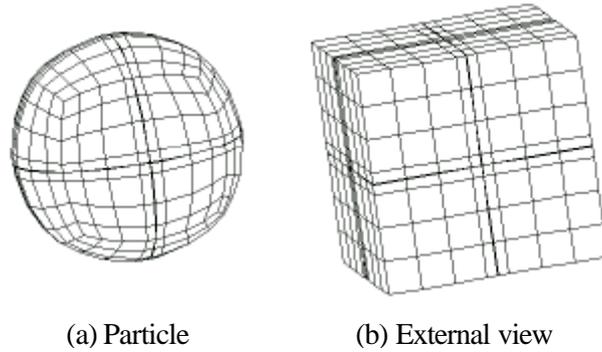


Fig.2-3 Finite element mesh of the unit cell

解析条件は Table2-1 に示す。粒子径 l 、温度 T 、圧力 P 、Bi 数及び接触率 a を変更し、それぞれのパラメータが有効熱伝導率に及ぼす影響を検討した。なお、接触率は Fig.2-4 で定義されるように、粒子が隣接する面に対する固相の割合を示す。

Table 2-1 Analytical conditions

Particle diameter l (μm)	7.5, 14.9, 36.1
Temperature T ()	-60 ~ 140
Pressure P (bar.)	0.0001 ~ 10
Biot number Bi (-)	0.01 ~ 100
Contact area ratio a (-)	0.0009 ~ 0.0036
Void fraction ϕ_0 (-)	0.53
Material	$\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$
Filling gas	$\text{H}_2, \text{He}, \text{N}_2, \text{Ar}$

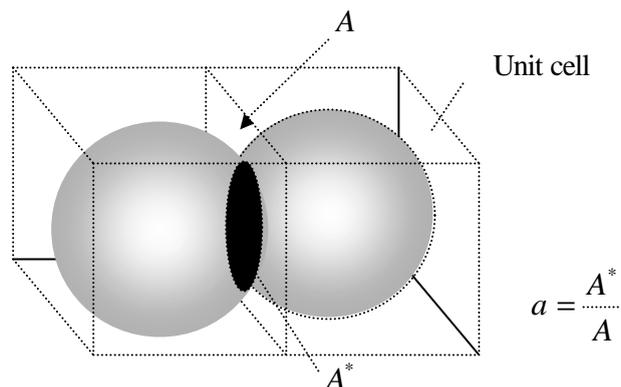


Fig.2-4 Definition of contact area ratio

2-3-1 水素吸蔵合金の性質

均質化法による水素吸蔵合金充填層内の熱伝導解析の有効性を示すために、Hahne ら¹⁾の実験値との比較を行った。用いた合金は $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}\text{H}_{x_{\text{H}}}$ ($x_{\text{Hmax}}=6$) であり、圧力や温度、水素組成 $x_{\text{H}}/x_{\text{Hmax}}$ に関する重要な特徴は次式の Van't Hoff の式で表現される。そのパラメータは Table2-2 に示され、実験による圧力-組成等温線 (PCT: pressure/ concentration isotherms) から得られる。

$$\ln p_{eq} = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} + (f \pm f_0) \tan \left[p \left(\frac{x_{\text{H}}}{x_{\text{Hmax}}} \right) - 0.5 \right] \pm b/2, \quad (2-25)$$

Table 2-2 Physical properties of $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$

Reaction enthalpy ΔH (J/mol H_2)	-33820
Reaction entropy ΔS (J/mol H_2 K)	-107.4
Accommodation factor for plateau inclination f (-), f_0 (-)	0.3, 0.005
Hysteresis b	0.098
Density r_s (g/cm^3)	7.44
Thermal conductivity I_s (W/mK)	12.5

2-3-2 気体の熱伝導率

充填層内の気体として H₂, He, N₂, Ar の 4 種類を考える。圧力が低い時、微視領域の気体分子の衝突頻度はとても重要になる。実際、圧力が低い場合、気体分子の平均自由行程 l_m は増加するため、気体の熱伝導率は減少する (Smoluchowski effect²⁾)。圧力や平均自由行程に依存する場合の充填ガスの熱伝導率 I_g は Kn 数を用いて、以下の様に導かれる。

$$I_g = \frac{I_0}{1 + 2b \text{Kn}}, \quad (2-26)$$

$$\text{Kn} = \frac{l_m}{d}, \quad (2-27)$$

I_0 は $p=1$ bar における熱伝導率、 b は定数である。また、 d は空隙内の平均距離である。

$$I_m = \frac{p_0 C_A}{p(1 + C_B/T)}, \quad (2-28)$$

ここで、 C_A , C_B は気体の種類に基づく定数、参照圧力 p_0 は 0.00133 (1/760 mmHg) である。使用した定数の値は Table2-3 に示す。また、温度 20 における気体の熱伝導率 I_g の圧力依存性を Fig.2-5 に示す。なお、 d は初期粒子径 36.1 μm とした。高圧の場合 ($p > 1$ bar or $\text{Kn} < 0.01$)、熱伝導率は一定であり、ガス連続領域 (gas continuum or viscous fluid flow region) として定義される。一方で、低圧の場合 pressure ($p < 1$ bar)、熱伝導率は圧力に強く依存される。この圧力領域の上部 ($10^{-4} < p < 1$ bar or $0.01 < \text{Kn} < 10$) と下部 ($p < 10^{-4}$ bar or $\text{Kn} > 10$) はそれぞれ Smoluchowski 領域 (Smoluchowski or transient flow region)、自由分子領域 (free molecular or Knudsen flow region) として定義される。

Table 2-3 Gaseous properties in Eq.(2-26) and Eq.(2-27)

	H ₂	He	N ₂	Ar
b [-]	9.87	14.2	2.43	2.99
C _A [μm]	105.6	160	61	70.3
C _B [K]	76	79	112	169
λ ₀ [W/mK]	0.23	0.1895	0.034	0.0235

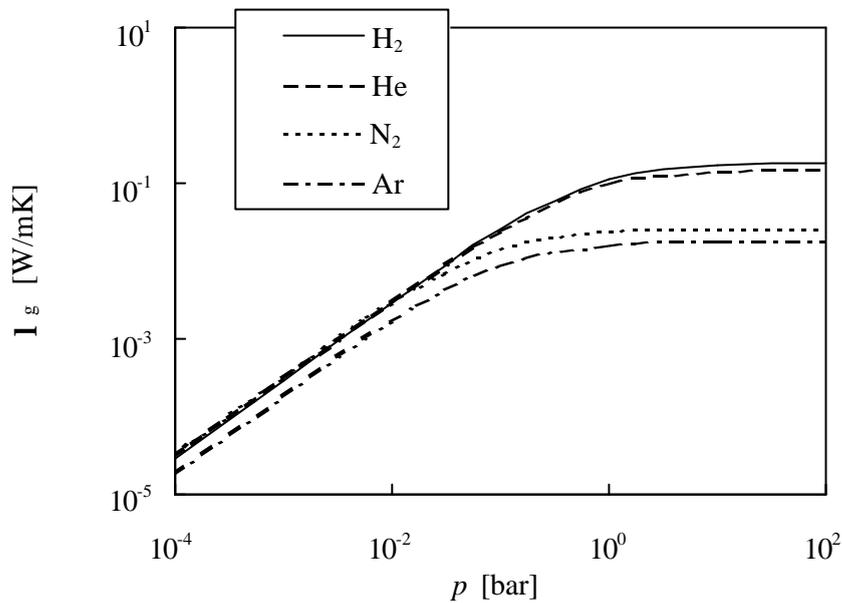


Fig.2-5 Effect of the pressure on the thermal conductivity

2-3-2 解析例

Fig.2-6 に $a = 0.0009$, $T = 20$, $d = 36.1 \mu\text{m}$, $\text{Bi} = 1$, $p = 1 \text{ bar}$ の条件下での $c_1(y)$ の分布を示す。それぞれ(a)セル表面、(b)粒子表面、(c)粒子内部であり、これらの分布の勾配を平均化することによって、式(2-24)から有効熱伝導率を算出する。なお、詳細な $c_1(y)$ の意味や分布に関して Appendix で説明する。

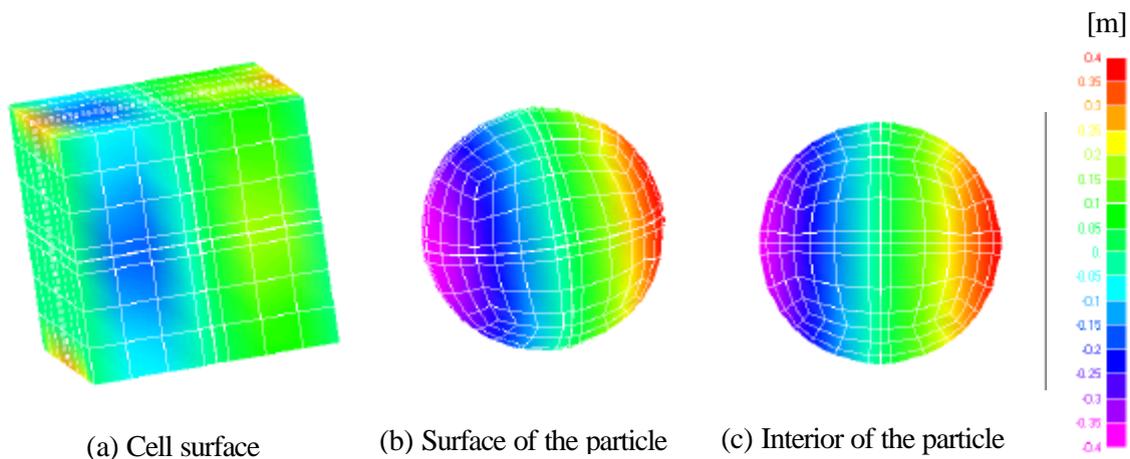


Fig.2-6 Distribution of $c_1(y)$

2-4 パラメータの検証

詳細な充填層内有効熱伝導率の解析に先立ち、各種パラメータの影響を Hahne らの報告をもとに検討した。Hahne らは細線加熱法による結果から¹⁾、特定吸放出回数後の微粉化が有効熱伝導率に及ぼす影響として以下の3つの現象を報告している。

- 1) 高压側 ($p > 0.01$ bar)での有効熱伝導率の減少
- 2) 高压側への有効熱伝導率のシフト
- 3) 低压側 ($p < 0.01$ bar)での有効熱伝導率の増加

以下でこれらの結果に対する Hahne ら考察を検証するとともに、接触率 a 、Bi 数、代表長さ l を予測した。

1, 2)の予測に対して、Hahne らは微粉化、つまり、水素吸放出による粒子径(代表長さ) l 及び空隙内平均距離 d の減少であるとしている。本解析においては、代表長さ l の減少は式(2-11)における $Bi(\equiv hl/I_s)$ 数の減少と式(2-27)における $Kn(\equiv I_m/d)$ 数の増加に相当する。そこで、Fig.2-7 で Bi 数が有効熱伝導率に及ぼす影響について検討した。ここでは、Kn 数増加による Smoluchowski 効果は無視し、 $a = 0.0009$ 、 $T = 20$ 、 $d = 36.1 \mu\text{m}$ の条件下で解析した。これらの有効熱伝導率 I_{eff} の結果から、Bi 数の影響は高压側 ($p > 0.01$ bar)の連続領域及び Smoluchowski 領域であり、Bi 数が減少すると有効熱伝導率は減少する。これは上記 1)の現象を再現している。さらに実験値¹⁾との比較から、Bi 数は1より大きいことが予測される。実際の操作圧力(平衡圧)は常温では1~10 bar 程度であり、この領域では微粉化により有効熱伝導率は減少するものと考えられる。

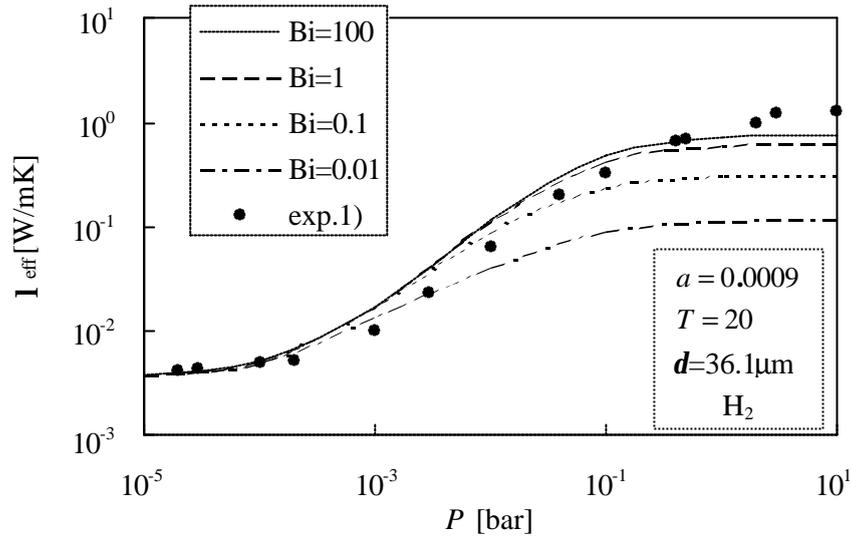


Fig.2-7 Effect of Biot number on the effective thermal conductivity

次に、空隙内平均距離 d の減少による Kn 数増加からの Smoluchowski 効果を検討した。ここでは、Bi 数の減少は無視し ($Bi=100$)、 $a = 0.0009$ 、 $T = 20$ の条件下で解析した。この効果を Fig.2-8 に示す。空隙内平均距離が減少すると、有効熱伝導率 I_{eff} の最大値、最小値は変化せず、高圧側にシフトする。つまり、同じ圧力条件下では減少する。これは上記 2) の現象を再現している。これは式(2-26)で示されるように、空隙内平均距離の減少による Kn 数増加から気体の熱伝導率が減少するためである。なお、実験値との比較から空隙内平均距離 d を $d=14.9 \mu\text{m}$ 程度と予測する。

3)の現象に対して、Hahne らは微粉化による粒子径分布の分散度の変化を考察している。水素吸放出による微粉化は内部熱応力による熱歪みに起因するため、その破壊を引き起こす限界値(破壊応力)にいたるまで微粉化する。従って、吸放出サイクルは 10~20 回程度で最終粒子径に達し、合金に対して特有の値となる。そのため、粒子径分布は多分散から単分散に近づく。Hahne らの実験では同じ空隙率になるようにして測定を行っていることから、微粉化により多分散から単分散になれば、粒子の接触率が増加することになる。そこで、粒子の接触率を変更して有効熱伝導率 I_{eff} の解析を行った。解析条件は $T = 20$ 、 $d = 36.1 \mu\text{m}$ 、 $Bi = 100$ であり、結果を Fig.2-9 に示す。接触率の影響は低圧側 ($p < 0.01 \text{ bar}$)、つまり、自由分子領域のみであり、接触率の増加によって有効熱伝導率は増加する。これは 3)の現象を表現している。今回の解析と実験値との比較から、接触率は $a = 0.0009$ 程度と予測している。しかし、実際の操作圧は高圧側 ($p > 1 \text{ bar}$) であり、水素合金充填層内の熱伝導解析において、水素吸放出による粒子の膨張・収縮による粒子間接触率の変化の影響は少ないと予測できる。

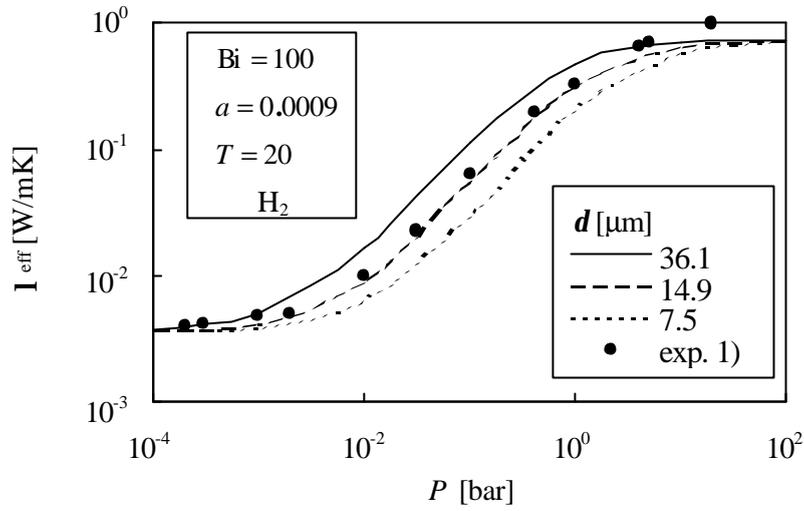


Fig.2-8 Effect of particle diameter on the effective thermal conductivity

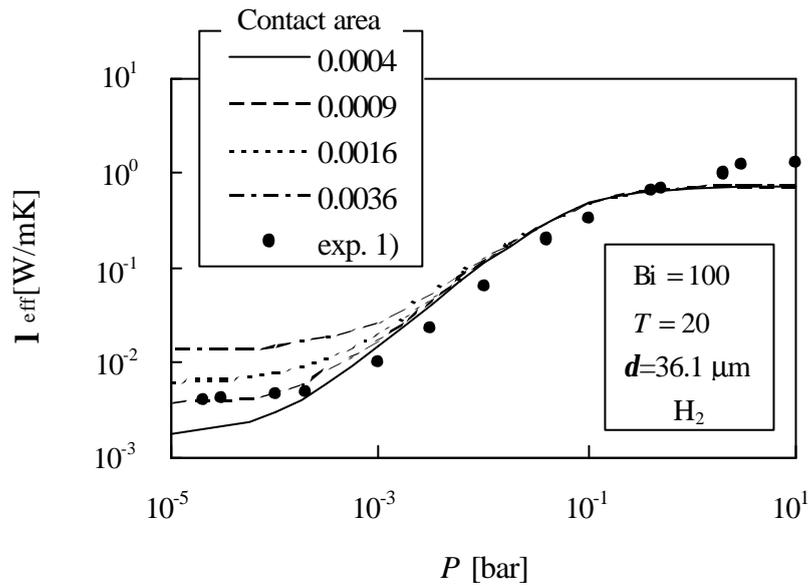


Fig.2-9 Effect of contact area ratio on the effective thermal conductivity

以上より、Hahne らの実験結果における 3 つの現象の考察を本手法により良好に再現することができた。また、Fig.2-7~9 の結果から、吸放出サイクル前の Bi 数、接触率を予測し、同様に、サイクル後のパラメータを予測した。サイクル前は $Bi = 10$ 、 $a = 0.0009$ 、サイクル後は $Bi = 1$ 、 $a = 0.0064$ とし、同時に微粉化による Bi 数および接触率の変化を考慮した。Fig.2-10 に充填ガスを He とした時、これらの値を用いた有効熱伝導率 I_{eff} について実験値とともに示す。両者は良好に一致し、均質化法の充填層内への適用の有効性を示している。さらに、上記の各パラメータの支配因子の影響や現象の考察だけでなく、その値の予測にも威力を発揮することがわかる。

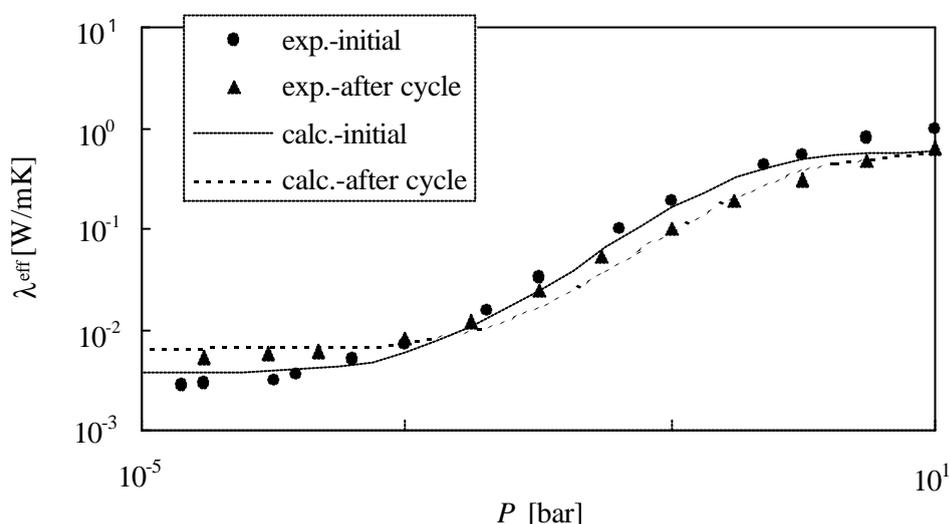


Fig.2-10 Effect of particle decay on the effective thermal conductivity for $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$

2-5 結果と考察

4 つの充填ガス (H_2 , He, N_2 , Ar) に対して、均質化法を用いて有効熱伝導率 I_{eff} の算出を行った。接触率、Bi 数、空隙内平均距離は前節から予測した値 ($a = 0.0009$, $Bi = 100$, $d = 14.9 \mu\text{m}$) を用いた。なお、水素以外のガス種を用いた理由は、各圧力において気体の熱伝導率 I_g の影響を調べるためである。Fig.2-11 に 4 つの充填ガスに対する結果を示す。それぞれのガス種で良好に実験値と計算値は一致した。また、充填層内の特徴である S 字曲線を示し、3 領域 (連続領域、Smoluchowski 領域、自由分子領域) を各ガス種において幅広い圧力領域で良好に再現した。つまり、連続領域 ($p > 1 \text{ bar}$ or $\text{Kn} < 0.01$) では、気体及び粒子の両

方で熱伝導するため有効熱伝導率は気体の熱伝導率 I_g に依存する。Smoluchowski 領域 ($10^{-4} < p < 1$ bar or $10 > Kn > 0.01$) では、圧力の増加とともに気体分子の衝突頻度が増えるため有効熱伝導率は上昇する。さらに自由分子領域 ($p < 10^{-4}$ bar or $Kn > 10$) では固体のみで熱伝導するため気体の熱伝導率には依存せず一定値となる。

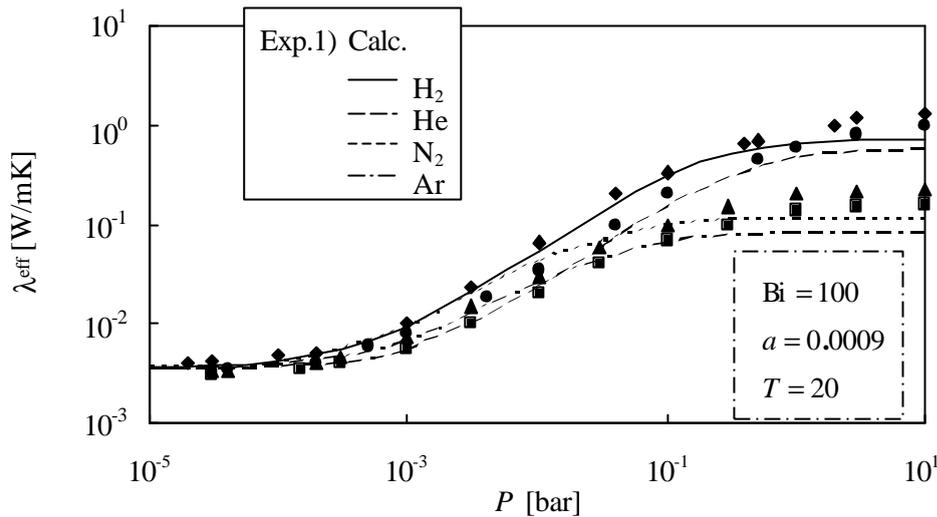


Fig.2-11 Effect of the pressure on the thermal conductivity

次に、式(2-25)の圧力 組成等温線(PCT)を用いて組成と有効熱伝導率 I_{eff} の関係を求めた。各温度における結果を Fig.2-12 に示す。なお、Bi 数及び空隙内平均距離 d は $Bi = 100$, $d=14.9 \mu m$ とし、接触率は水素組成に対して一定 ($a = 0.0009$)とした。温度が高いほど実験値と計算値は良好に一致しているが、低温ほど、水素化が進むにつれて誤差が生じている。この原因として水素化による膨張の影響と、合金の熱伝導率 I_s の温度依存性の2つがあげられる。まず、膨張に関しては、各温度 140, 20, -20, -60 に対して平衡圧 P_{eq} は 0.92, 0.56, 0.16, 0.014 bar であり、Fig.2-9 の結果から圧力が低い条件下で有効熱伝導率は接触率に強く依存することを明らかにしており、低温の平衡圧の低い条件下では水素化による膨張からの接触率の増加の影響が無視できないためにこのような誤差が生じたと考えられる。水素化による接触率の増加を考慮すれば、低温条件において熱伝導率は大きくなると考えられるが、水素化と膨張率の詳細な知見が得られていないために、接触率変化の影響は考慮しなかった。しかし、今回の合金の場合、実際の操作条件は平衡圧の高い高温条件であり、本解析で接触率の増加を考慮しなくても十分であると考えられる。次に、合金の温度依存

性に関しては、合金の熱伝導率を変更して解析を行ったが、解析結果に大きな違いはみられなかった。また、-60 において、水素化後半 ($x_H/x_{H_{max}}=3$)から実験値と誤差がみられることや、合金の熱伝導率の温度依存性は負の依存性を示すと予測されることから、誤差の原因は前者の影響と考えられる。また、水素吸蔵による発熱の効果が考えられるが、もし発熱により微視の温度分布が存在するとすれば、式(2-19)で e^2 を考慮しなければならない。しかし、本解析では $e=10^{-4}\sim 10^{-6}$ 程度であり、発熱が有効熱伝導率に与える影響は少ないものと考えられる。

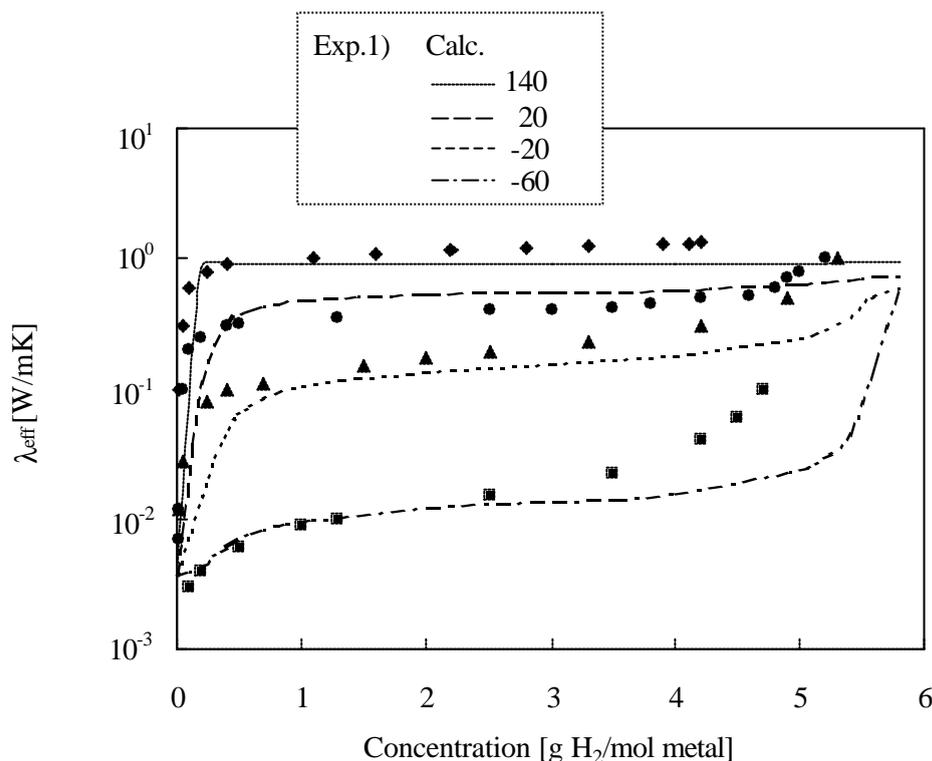


Fig.2-12 Relation between the effective thermal conductivity and hydrogen concentration

本解析では Fig.2-6~10 において、高圧部分で 15%程度の誤差がみられる。これは Fig.2-3 で示すように合金粒子を体心立方格子として単純に扱っているためと考えられる。つまり、球形粒子であり比表面積や隣接粒子との接触点が最小となる有限要素メッシュを扱っている。しかし、実際の充填構造は、単純な球粒子の周期構造ではなく、非球形で粒子径分布をもっており、接触点数も多い。これらを解決するためには、要素数を増やし、メッシュ分割を工夫することがあげられるが、計算容量や複雑な 3次元のメッシュ分割のためその解決には至っていない。

さらに高圧部分での誤差の原因として、接触部分の過小評価があげられる。そこで、Slavin らの粒子間接触モデル²¹⁾を導入し、接触部分における熱伝導の厳密な評価を行った。つまり、Fig.2-13 に示す接触部分の平均自由行程 l_m を次式で考慮した。

$$l_m = (\sqrt{2np}D^2)^{-1} \quad (2-29)$$

$$n = Pk/T$$

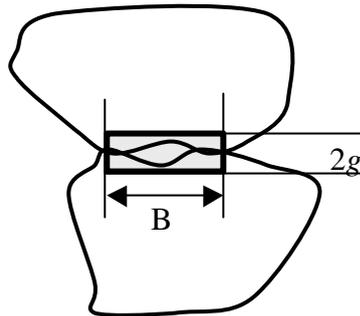


Fig.2-13 Contact model by Slavin²³⁾

Fig.2-14 に接触モデルを導入した結果を、操作範囲(0.1< p <10 bar)で示す。今回、Fig.2-13 の平均の粗さ g は 0.001 とした。接触部分 B が大きくなるとより高圧側で有効熱伝導率の増加が見られ、実験値に近づくことを示した。つまり、均質化法は有限要素を用いて展開することが可能であり、今回のようなモデルの組み込みにより、微視領域においてさらなる厳密な伝熱モデルの構築が期待される。

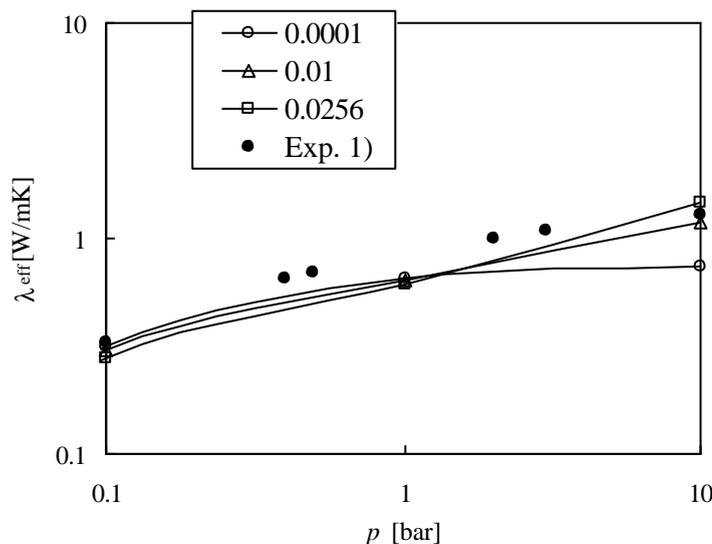


Fig.2-14 Effect of the pressure on the thermal conductivity with contact model²³⁾

2-6 結論

水素吸蔵合金の熱伝導解析に関して、新しいマルチスケール解析モデルである均質化法を導入した。水素吸蔵合金に特徴的な吸放出過程の微粉化や接触率の変化などの複雑な現象を考慮して解析を行い、幅広い圧力における各因子の影響の検討やそのパラメータの値が予測可能となった。

さらに、幅広い圧力やガス種に対して、3領域（連続、Smoluchowski、自由分子）を表現し、実験値との比較から、本解析による合金充填層内熱伝導解析の有効性を示した。また、実際の操作条件(高温、高圧下)では水素組成の変化により膨張挙動を考慮する必要はないことを明らかにした。今後、均質化法に微視レベルにおける現象を考慮したモデルを組み込むことにより、充填層内の詳細な伝熱モデルの構築が期待される。

Nomenclature

A	surface area ($= l^2$)	$[m^2]$
A^*	contact area	$[m^2]$
a	contact area ratio	$[-]$
B	Constant area ratio in Fig.2-13	$[-]$
Bi	Biot number	$[-]$
b	constant	$[-]$
C_A	gas specific constant in Eq. (28)	$[W/(mK)]$
C_B	gas specific constant in Eq. (28)	$[K]$
D	atomic diameter	$[m]$
G	nondimensional heat generation number	$[-]$
g	volumetric rate of heat generation	$[W/m^3]$
\bar{g}	average gap of surface roughness	$[m]$
ΔH	enthalpy	$[J/mol]$
h	interfacial thermal conductance	$[W/(m^2K)]$
L	characteristic macroscopic length	$[m]$
l	characteristic microscopic length	$[m]$
k	Boltzmann' constant	$[\]$
Kn	Knudsen number	$[-]$
n	molecular number density	$[-]$
\mathbf{n}	unit normal to Γ	
P_{eq}	equilibrium pressure	$[bar]$
P	pressure	$[bar]$
p_0	reference pressure	$[bar]$
R	gas constant	$[J/(kg\ mol)]$
ΔS	entropy	$[J/(mol\ K)]$
T	temperature	$[K]$
ΔT	imposed temperature difference	$[K]$
x	nondimensional macroscale variable	$[-]$
x_H	hydrogen concentration	$[mol/mol]$

x^*	dimensional macroscale variable	[mol/mol]
$x_{H \max}$	hydrogen saturation concentration	[mol/mol]
y	nondimensional microscale variable	[-]
\mathbf{a}	ratio of thermal conductivity	[-]
\mathbf{b}	hysteresis	[kg/K]
\mathbf{c}	particular solution for T	[m]
\mathbf{d}	identity matrix	
d	Mean diameter of the pore	[m]
\mathbf{e}	small parameter (l/L)	[-]
\mathbf{f}	accommodation factor for plateau inclination	[bar]
Γ	common boundary of the two media	
\mathbf{j}_0	Porosity	[-]
Λ	nondimensional thermal conductivity	[-]
l	dimensional thermal conductivity	[-]
l_m	mean free path	[m]
l_0	dimensional thermal conductivity at $p = 1$	[W/(mK)]
\mathbf{n}	weight function	[K]
\mathbf{q}	temperature	[K]
\mathbf{r}	density	[kg/m ³]
Ω	domain	

Subscripts

eff	effective
g	gas phase
p	number of spatial dimension
q	number of spatial dimension
s	solid phase
0,1,2	asymptotic expansion indices