

「安全な『水素吸蔵材料による無電力型爆発防止システム』の開発研究」

(受託者) 国立大学法人北海道大学

(研究代表者) 橋本直幸 大学院工学研究院

(再委託先) 太平洋セメント株式会社、独立行政法人原子力研究開発機構、国立大学法人広島大学

(研究開発期間) 平成22年度～24年度

1. 研究開発の背景とねらい

1.1 背景

福島第一原発における原子炉建屋の水素爆発は、循環電力の喪失により燃料棒が冷却水から露出し、崩壊熱によって被覆管の Zr と水蒸気の反応から大量の水素が発生したことに起因する。この多量の水素は圧力容器内に充満し、内部ガスや放射性粒子等とともに格納容器を経て建屋内に放出され、水素濃度が爆発限界を超えたときに爆発し建屋が損壊した。この水素爆発を防ぐための対策として、①フィルター付きベンチレーション、②水素捕集設備の2つが挙げられる。前者は設置されていても放射性の希ガスなどが除去できないため、その開放の決断は簡単ではない。これに対して後者の水素捕集設備は実績のあるリコンビナーターや再結合器から構成されるが、これらは比較的大型であり限られた容量の空間で使用できないことに加えて、白金や希土類の元素を多量に使うため価格と資源の点で難点がある。

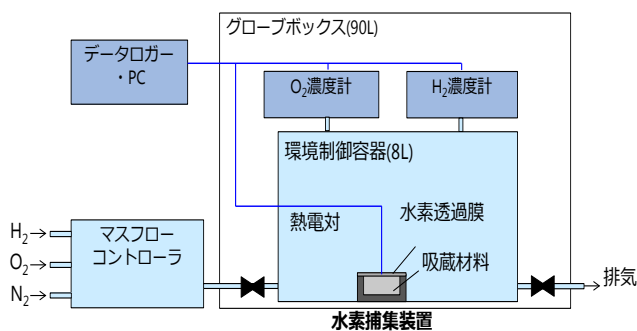
本研究では、「無電力で受動的動作すること」、「資源と価格が現実的であること」を主眼として、水素吸蔵材料を用いた比較的小型で無電力・受動的に動作しかつ現実的なコストの無電力型高機能水素捕集装置を開発し、水素ガスの漏洩・爆発の可能性のある施設、特に原子炉建屋に設置することで、水素爆発による連鎖的な被害の予防を目指す。本研究開発で用いる水素吸蔵材料は、五酸化ニオブのナノ粒子触媒を添加することで水素放出温度の低下また反応速度を向上させた高機能マグネシウム材料であり、室温でも10秒以内に水素化反応が生じ、安定な水素化マグネシウムに変化する。またその吸蔵能力は水素分圧が1Pa程度(10万分の1気圧)に達するまで高速である。

1.2 研究開発のねらい

本課題の遂行に当たり重要な課題として、安全な高機能マグネシウム材料の製造及び最適な水素選択透過性隔膜を用いた水素捕集実験装置の改良及び安全性と水素吸蔵性能の精査を挙げた。これに基づき、安安全な水素捕集装置開発を目的として、①水素捕集装置の設計及び試作、②マグネシウム材料の製造(再委託先:太平洋セメント)、③水素選択透過性隔膜の製作(再委託先:原子力機構)、④高安全性水素吸蔵材料の試作・製造(再委託先:広島大学)を計画した。また、原子炉建屋縮小モデルでの実証として水素捕集シミュレーション(再委託先:原子力機構)、建屋模型の設計(再委託先:原子力機構)及び建屋模型の作製を、実用システムの提案として安全および水素吸蔵データ蓄積を計画し、さらに、外部識者を招いた委員会を適宜開催し開発研究進捗状況について意見を伺うこととした。最終的な目標は、安全な『水素吸蔵材料を用いた無電力型水素爆発防止システム』のプロトタイプ提案とした。

2. これまでの研究成果

①水素捕集装置の設計及び試作を目的とした業務では、実環境模擬空間（Environmental Controlled Container: ECC）を構築し、その内部各所に高機能 Mg を詰めた水素捕集装置を配置し、各所における水素捕集の有無を確認した。加えて、高機能化したマグネシウム材料の大気中における安全性向上と水素吸蔵特性の担保の両立を目指し、高機能マグネシウム試料表面の部分酸化及びマグネシウム材料の固形化を試みた結果、それぞれの方法で大気中における安定性の向上が見られたが、水素吸蔵特性の低下が観られた。また、実験室スケールで室内に設置した水素捕集装置を模擬できる環境制御容器を開発した。水素選択透過性隔膜で被覆した高機能マグネシウムを水素捕集装置として ECC 内に設置し、ECC 内の雰囲気気を制御しつつ水素濃度を測定することで、捕集装置の性能評価及びシステムの高機能化に向けたデータの蓄積が可能となった。



開発した実環境模擬空間 (ECC) および水素捕集装置のプロトタイプ

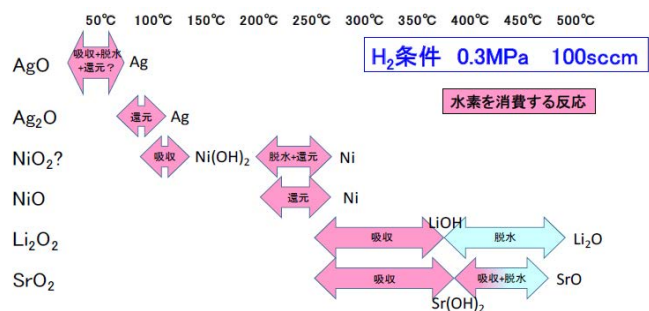
②マグネシウム材料の製造を目的とした業務では、遊星ボールミル装置を用いて、①で行う水素捕集装置試作に用いる安全な高機能マグネシウム材料を製造した。遊星ボールミル装置を用いた高機能マグネシウムの製造条件の検討を行った結果、40g/バッチの製造スケールにおいて、ミリング工程時のボール条件を $\phi 10\text{mm}$, 800g とし、加熱真空脱気工程時の条件を温度 250°C 、減圧度 -0.10MPaG とすることで室温での水素吸蔵量 4.3wt.% を確保した。また吸蔵速度も 1h で 4wt.% の水素吸蔵をするまでに改善し、要求スペックに達した。図 3 は製造に使用したボールミルおよび粉碎装置の外観である。さらに、試作機の大型化に備え、高機能マグネシウム材料の製造時間の短縮化およびバッチあたりの製造量増加に目途を付けた。

③水素選択透過性隔膜の製作を目的とした業務では、市販のガス透過性高分子膜について、放射線グラフト重合・架橋反応による改質、および水蒸気透過試験用セルを用いた水蒸気透過性および水素透過性試験を行うことで、①で使用する最適な水素透過性高分子薄膜を作製・評価した。水素透過度が窒素（酸素モデル）、水蒸気透過度よりも高かつ水素吸蔵のために十分な水素透過度 ($10^{-9} \sim 10^{-8} \text{ mol/m}^2 \text{ s Pa}$) を有するグラフト型水素選択透過膜の開発を目指した。水素透過性の高い ($10^{-6} \text{ mol/m}^2 \text{ s Pa}$ 以上) 多孔性ポリフッ化ビニリデン (PVDF) 膜を出発基材とし、放射線グラフト重合と加熱圧縮 (ホットプレス) 処理により、親水性 (アクリル酸、AAc)、疎水性 (スチレン、St) やシリカ含有 (トリメトキシシリスチレン、TMSS) グラフト鎖を導入し、 95°C におけるガス透過度について検討した。放射線グラフト重合と加熱圧縮処理を組み合わせることで、

空隙率が 15-40%の範囲で制御できたことから、十分な水素透過度 ($10^{-9} \sim 10^{-8} \text{ mol/m}^2 \text{ s Pa}$)、かつ、窒素（酸素モデル）に対して透過性比が 3、水蒸気に対する透過性比が 10 程度の多孔性 PVDF グラフト膜が作製できた。窒素に対しては AAc または TMSS グラフト鎖を、水蒸気に対しては St グラフト鎖を用い、水素透過度を $10^{-9} \sim 10^{-8} \text{ mol/sec} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{Pa}$ に制御することで、水素吸蔵に必要な水素透過度かつ酸素、水蒸気に対して 3~10 倍の選択透過性を示す水素選択透過膜が作製できることを明らかにした。以上の結果から、水素透過度の制御及びその酸素、水蒸気よりも数倍高い透過度達成に目途が付いた。なお、本研究で作製した水素透過膜は、実用化にあたり十分な水素透過度を有すると言えるが、酸素及び水蒸気に対する選択透過性についてはより高い性能（10~100 倍の選択透過性能）が望ましい。

④高安全性水素吸蔵材料の試作・製造を目的とした業務では、高水素吸蔵能を有しかつ安全性の高い、新規高安全性水素吸蔵材料を開発した。また、状況に応じて①への適用を検討した。高機能マグネシウムと比較して水素吸蔵量は少ないものの、大気中において不活性で取り扱いが容易な過酸化物および酸化物に着目し、比較的低温における水素吸蔵性をスクリーニング調査した結果、 Ag_2O 、 Ag_2O 、 NiO_2 、 NiO 、 Li_2O_2 、 SrO_2 、 CaO_2 が有望な候補材として挙げられた。さらなる過酸化物あるいは酸化剤の探索、反応特性（熱力学、動力学）の精査、酸化物、水酸化物から過酸化物への反応パスの探索（オゾンの利用など）を行った。具体的には、Li, Ni, Sr,

Ag 系過酸化物における反応特性の精査、酸化物、水酸化物から過酸化物への反応パスの探索と Ni 系過酸化物の室温における安定性及び性能評価に重点を置いた。得られたデータをまとめた結果、Ag 過酸化物、酸化物は室温~120°C、Ni 過酸化物、酸化物は 70~260°C、Li, Sr 過酸化物は 250~450°C で利用可能である。



対象材料: Ag_2O_2 , Ag_2O , NiO_2 , NiO , Li_2O_2 , SrO_2 , MgO_2 , CaO_2

各種過酸化物・酸化物における水素吸蔵特性の温度依存性

原子炉建屋縮小モデルでの実証に関する、①水素捕集シミュレーション、②建屋模型の設計及び③建屋模型の作製を目的とした業務では、高機能マグネシウムを用いた水素捕集装置をモデル化し、これを設計及び作製した建屋模擬小空間内に設置した場合の水素低減効果について、シミュレーションにより評価した。開発した水素捕集装置を用いた実験データを元に、大気・水素混合気体、熱源、捕集装置に係る熱物性値、熱浮力モデル、熱源となる捕集装置の反応モデルを、汎用の熱流体解析コード FLUENT にユーザサブルーチンを用いて作成し、水素吸蔵材料を用いた水素捕集実験による水素低減効果の予備評価を実施した結果、熱浮力乱流場における水素挙動シミュレーションについて留意すべき点を整理し、実験結果に基づく捕集装置モデルが適性に機能することを確認した。さらに、水素透過膜のモデル化、実験結果との検証を行い、施設内への分散配置設計に必要な漏えい個所・量の影響に関する感度解析を実施し、水素捕集装置からの放熱のバランスを考慮した装置設計が可能である。

実用システムの提案としての安全および水素吸蔵データ蓄積を目的とした業務では、①で開発した水素捕集性能評価装置を用いて、製造した高機能マグネシウム材料の水素捕集性能を調査した結果、固化による高機能マグネシウム材料の安全性担保及び取扱いの平易化に目途をつけた。また、各種高安全性(酸化物)水素吸蔵材料の室温から 200℃の範囲における水素捕集性能も確認し、これにより、高機能マグネシウム材料及び酸化物の複合利用による無電力型水素捕集装置の設計が可能となった。水素捕集装置の安全性担保としての水素選択透過性隔膜の開発については、多孔膜のプレス処理とシリカナノ粒子充填処理による水蒸気及び酸素の透過度制御およびプレス膜へのグラフト重合によるさらなる水素選択透過性能向上が見込まれ、これを付与した場合の水素捕集装置の性能を評価する予定である。加えて、原子炉建屋内小空間を模擬した空間における水素捕集シミュレーションにより、小空間内の各所における水素濃度の経時変化を可視化し、高性能水素捕集装置の適切な配置及び無電力型爆発防止システムの提案が可能である。

外部識者かつ将来的な利用者として東京電力を招いて開発研究進捗状況報告会開催を年 4 回計画し、報告会後の文書でのやり取りや、直接東京電力に出向いて開発研究進捗状況の説明を行ったところ、前向きな感想と貴重な意見と建設的な提案を受けた。

3. 今後の展望

安全な水素捕集装置の実用化・製品化に備え、高機能マグネシウム材料の大量生産を念頭に製造時間の短縮化およびバッチあたりの製造量増加に目途を付け、これにより、水素製造・輸送・利用施設各所への安定的供給が担保された。高機能マグネシウム材料の酸化及び死活対策として開発中の高性能水素選択透過性隔膜は、適切なグラフト鎖を用いた改質により酸素・水蒸気に対して3~10倍の水素選択透過性能が見込まれ、これにより安全な水素捕集装置の利用・取扱いが可能となる。さらに、環境温度の上昇に対する方策として、高安全性水素吸蔵材料の Ag 過酸化物・酸化物(室温~120℃)、Ni 過酸化物・酸化物(70~260℃)、Li, Sr 過酸化物(250~450℃)を利用することで、これらの材料と高機能マグネシウム材料に複合利用による無電力型ハイブリッド水素捕集装置の設計も可能である。また、開発した高性能水素捕集装置は様々な環境へ適切に配置することが必要だが、これについては、各施設における水素漏えい場所・量及び水素捕集装置からの放熱のバランスを考慮した装置設計により対応する。

4. 参考文献

- (1) S. Hasegawa et al, "Radiation-induced graft polymerization of styrene into a poly(ether ketone) film for preparation of polymer electrolyte membranes." *J Membr Sci* 2009, **345** (1-2) 74-80.
- (2) J. H. Chen et al, "Crosslinking and grafting of polyetheretherketone film by radiation techniques for application in fuel cells." *J Membr Sci* 2010, **362** (1-2) 488-494.