

修士論文概要書

Summary of Master's Thesis

Date of submission: 01/15/2021

専攻名 (専門分野) Department	総合機械工学専攻	氏名 Name	関根 尚志	指導 教員 Advisor	中垣 隆雄 印 Seal
研究指導名 Research guidance	エクセルギー工学	学籍番号 Student ID number	CD 5219B059-0		
研究題目 Title	シビアアクシデント時の水素処理システムの開発 ～銅系酸化物の還元反応における誘導期間のモデル化～				

1. 緒言

2018年に発表されたエネルギー基本計画では、3E+Sを基軸としたエネルギーのベストミックスが示され、その中で原子力発電所は安全性の確保を大前提として、3Eの観点より、優れたベースロード電源であると位置付けられている。原子力規制委員会は福島第一原発事故以降、再稼働の条件の一つとして、水素処理システムの導入を義務付けている。常温・窒素雰囲気化でも処理可能な酸化銅(II)(CuO)を用いた水素処理システムにおいて、200~250°Cでの水素によるCuOの還元反応では、初期に見かけ上反応の起こらない誘導期間が報告されており^[1]、システムに影響を与える可能性がある。本研究では、誘導期間の原因として考えられるCuOの表面構造の変化と表面固有の結晶構造に着目し、これらが誘導期間に及ぼす影響を評価した。

2. 誘導期間への影響評価手法

2.1 表面構造の変化が及ぼす影響および評価手法

CuO成形体内では細孔内を拡散によって輸送される水素がCuO表面に吸着し、還元反応が生じる。還元反応の過程では酸素原子が脱離して結晶構造が変化するため、比表面積と細孔径の変化が予測される。比表面積は反応速度に、細孔径は拡散速度に影響するため、反応過程における細孔内の構造変化は見かけの反応速度に影響すると考えられる。そのため、反応の前後での細孔構造の変化を、SEM(走査電子顕微鏡)を用いた画像解析によって測定し、細孔構造の変化を組み込んだ数値計算モデルによって反応速度への影響を評価した。

2.2 結晶構造の変化が及ぼす影響および評価手法

CuOは最表面と内部で異なる結晶構造を持つことが報告されている^[2]。水素とCuOの還元反応では、最表面からCuO内部へと還元反応が進行する。その過程において、CuO表面の特異な結晶構造が水素の吸着しにくいサイトになると考えられ、誘導期間の原因であると予測されている。そのため、誘導期間の前後での結晶構造をTEM(透過型電子顕微鏡)とXPS(X線光電子分光法)により測定し、表面固有の結晶構造の影響を組み込んだ数値計算モデルによって評価した。

3. 表面構造の変化と表面固有の結晶構造を考慮したモデル式での評価

3.1 表面構造の変化を考慮したモデル式での評価

SEM画像解析から各温度での細孔直径の極大値は90~100nmであり、反応によって形成される細孔サイズは反応場の温度により変化しないことがわかった。よって、多孔質体内での拡散が誘導期間の主要因とは考えにくい。図1に反応前を基準とした各温度における比表面積の変化を示す。図1から200~250°Cの温度域で比表面積が増加する傾向が見られ、250°Cでは比表面積の変化割合が約1.6倍であった。比表面積の増加によって水素吸着反応の加速が予測されるため、CuO処理材を図2のように球形に近似した球座標一次元の計算モデルによって比表面積の変化が誘導期間へ及ぼす影響を評価した。CuO多孔質中の各化学種の気相での濃度分布は式(1)に示す非定常拡散方程式によって求めた。半径方向のフラックス量は、各化学種間の輸送の抑制と圧力勾配による粘性流れを考慮可能なDusty Gasモデルで算出した。CuOの組成変化は式(2)で計算し、生成/消滅項($r_{i,j}$)には

水素の吸着反応および酸化銅(I)(Cu₂O)・CuO還元反応の反応速度式を与え、反応速度式中の頻度因子および活性化エネルギーは試験結果とのフィッティングより求めた。比表面積は、還元率によって線形変化すると仮定し、水素吸着の反応速度式中に濃度の補正項として与えた。図3に200、250°Cの実験値と比表面積の変化割合を考慮したモデルによる計算結果を併せて示す。同図から、比表面積のみでは40分までに見られる誘導期間の固体組成の変化を模擬できないため、表面構造の変化も誘導期間の主要因とはならない。

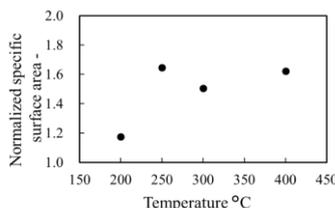


図1 各温度における細孔比表面積の変化

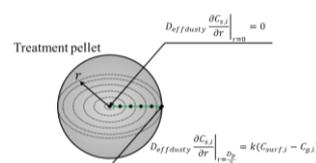


図2 球座標一次元拡散方程式のモデル図

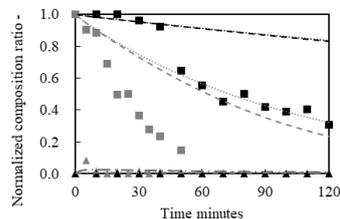


図3 Cu₂OとCuOの経時変化(表面構造の変化考慮)

各化学種の気相での濃度分布

$$\varepsilon \frac{\partial C_{g,i}}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(D_{eff,dusty,i} r^2 \frac{\partial C_{g,i}}{\partial r} \right) - \Omega \sum r_{i,j} \quad (1)$$

CuOの組成変化

$$\frac{\partial C_{s,i}}{\partial t} = -\Omega \sum r_{i,j} \quad (2)$$

3.2 表面固有の結晶構造の影響

TEMとXPSを用いたCuO

表面の結晶構造の解析から、反応初期ではCuO表面に、933 eVと931 eVの2種類の結合エネルギーが計測された。後者が表面固有の結晶構造であると予測し、水素吸着の反応速度式に誘導期間の前後で異なる補正項を与えた。図4に同補正によって吸着しにくいサイトの影響を考慮した数値計算と実験の結果を併せて示す。同図から、計算結果は誘導期間を含む非定常的な還元反応の挙動を概ね模擬しており、誘導期間は表面の吸着しにくいサイトによる影響が支配的であると証左を得た。

	Test No.1 (200 °C)	Test No.2 (250 °C)	Test No.3 (300 °C)	Test No.4 (400 °C)
Calc.	CuO	include	include	include
	Cu ₂ O	include	include	include
Exp.	CuO	include	include	include
	Cu ₂ O	include	include	include

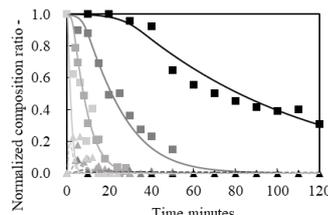


図4 Cu₂OとCuOの経時変化(吸着サイト考慮)

[1] Jae Y. Kim, Jose A. Rodriguez, Jonathan C. Hanson, Anatoly I. Frenkel, Peter L. Lee, Reduction of CuO and Cu₂O with H₂: H Embedding and Kinetic Effects in the Formation of Suboxides, J. AM. CHEM. SOC. 2003, 125, 10684-10692
[2] Yasheng Maimaiti, Michael Nolan, Simon D. Elliott, Reduction mechanisms of the CuO(111) surface through surface oxygen vacancy formation and hydrogen adsorption, Phys.Chem.Chem.Phys. 16, (2014), 3036-3046