

水素自動車用水素貯蔵容器 水素社会達成へのキーテクノロジー

広瀬 雄彦・小林 信夫・森 大五郎

トヨタ自動車株式会社 FC 開発本部 FC 開発部
410-1193 静岡県裾野市御宿 1200

Hydrogen Storage System for the Hydrogen Powered Vehicles Key Technology for the Hydrogen Society

Katsuhiko HIROSE Nobuo KOBAYASHI Daigoro MORI
TOYOTA MOTOR CORPORATION FC System Development Div.
410-1193 1200, Mishuku, Susono, Shizuoka

Transport is consuming approximately one quarter of total energy consumption. Use of hydrogen to drive vehicles is very important for the realization of hydrogen society. However hydrogen characteristics make it quite difficult to store hydrogen on board, and a limited vehicle range makes a widespread use of the fuel cell vehicles difficult. This paper describes one effort to combine the classic metal hydride and the high pressure to improve the system storage density and summarizes the current efforts and a future potential of hydrogen storage technologies.

Key words: hydrogen storage, metal hydride, high pressure,

1. 緒 言

人や物を自由に好きなところに運ぶこと(モビリティ)は人間の根源的な欲求の一つであり、社会的、経済的観点から今後もその需要が高まることは避けられないと考えられる。しかしながら当然のこととして、それらは安全かつ経済的、また十分にクリーンでなければならない。特に自動車をはじめとするモビリティの増加に伴い、排気ガス等による大気汚染や地球温暖化という負の影響が心配されている。自動車が消費するエネルギー量は人類が消費する総エネルギーの約 1/4 といわれているが、その大部分はフリクションや排気熱といったエネルギー損失によって失われている。そのため燃料電池などの高効率な動力源を有する自動車の実用化が急がれている。またその燃料として、クリーンで、再生可能なエネルギー源として、水素が候補の一つと考えられている¹⁾。水素自動車の実用化と普及のためには水素を基盤とする社会の実現が大変重要な役割を持つ一方、水素社会の実現のためには水素自動車の技術的進歩が不可欠である。し

かしながら水素を燃料とする場合、現在車に使われているガソリンに比べてエネルギー密度が低いため車両への搭載量が限られる。そのため従来の内燃機関との組み合わせた場合には実用の走行距離が限られる (Fig1)。現在の 35MPa 圧縮水素タンクではガソリンに比べると容積比では約 10 分の 1 のエネルギー量にしかならない。燃料電池車の効率が現時点でガソリン・エンジンの約 3 倍であることを考慮しても、現在の車と同等の走行距離を確保するためには燃料電池のさらなる効率アップと共に水素搭載技術の大幅な進展が不可欠である。言うならば水素貯蔵技術は水素社会実現に向けての大きなハードルであり燃料電池車の生死を担っているといっても過言ではなく、さまざまな分野で研究が行われている。本稿ではエンジニアリングの視点から水素貯蔵技術の進展を示すと同時に著者らが検討した新コンセプトの結果を示す。

新しい水素化合物や水素化合物を用いた水素貯蔵システムの開発にはサイエンス領域での成果が期待されるが、一方で水素タンクシステムとして可能性を論じるために

は、例えば熱伝導度や材料密度、水素吸蔵時の容積変化等エンジニアリングのためのデータがそろっている必要がある。また一方で本コンセプトで示したように高压化での大規模熱交換がエンジニアリング的に可能といった新たな方向性の提案も可能である。すなわち効率的に開発を進めるためには早い段階での研究者とエンジニアの協業が不可欠である。今後研究者とエンジニアがと一体となって協力し、水素社会実現への糸口にしていきたい。

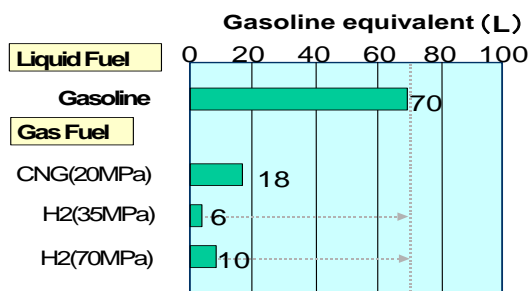


Fig.1 Comparison of Energy Density

2. 水素貯蔵技術の比較と選択

エネルギー源として水素はさまざまな方法で貯えることが出来る¹⁾。またいかに高密度化できるか、については水素間の平均距離(Fig.2)で比較できる。1気圧の水素のガスにおける平均の距離は約33nmであるが水素原子の大きさは0.074nmに過ぎない。

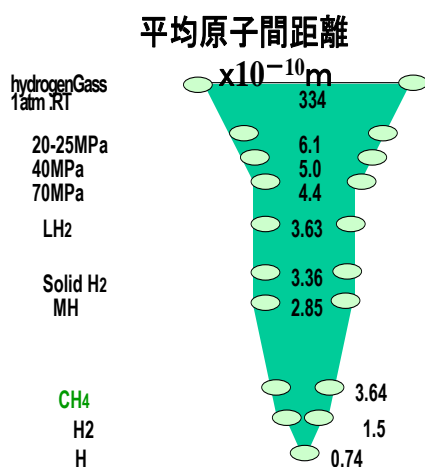


Fig.2 Equivalent Hydrogen Atom Distance

水素の平均距離を縮めるためには、大きく分けて物理的なメカニズムを利用した貯蔵と化学的なメカニズムを利用した貯蔵に分類できる。

物理的な方法では単純に圧縮することにより分子間を近づけて貯蔵する(高压タンク方式)方法と、冷却して分子の熱運動を減らし、水素の相互作用により近づける液体水素貯蔵法、または物質の表面を利用してそこに水素分子をくっつけることにより隣の分子間も近づける吸着法が有る。

化学的な方法とは化学反応を伴い、水素自体が他の物質に変化したり、他の物質の内部に取り込まれることを意味する。またしばしば水素は原子として貯蔵される。水素吸蔵合金のように水素が金属格子の間に存在して金属間水素化物を作る場合や、NaAlNH₂のようにいわゆる水素化合物を作る場合などがある。さらにこれらの中には水素の吸蔵放出が容易で車載状態で充填が可能なものと、水素を放出したあとで、回収して工場等の別の場所で再生し水素を再結合させるものといったリバーシビリティーの異なるものがある。

物理的な貯蔵では水素は分子の状態のまま変化しないため大きな反応熱は発生せず、概ね10kJ/molH₂以下である。これに対して化学的な方法では反応熱は大きく数十kJ/mol以上になる。

エンジニアリング的な視点からみた場合、物理的な方法を用いた場合にはいかに圧力を高めるか、あるいは極低温を断熱によっていかに維持するかといった課題がある。一方化学的な方法を用いた場合には反応熱をどのようにコントロールするかという熱マネージメント課題があるなどそれぞれのシステムごとに違った対応が必要となる。すなわち水素貯蔵技術の指標としていわゆる重量%といった貯蔵密度の指標だけでなく、車両システムとしての指標が必要であり、タンクの総重量と総体積には強度部材、断熱材、ヒーターや反応器といった全ての部品・補機類を含めて考えることが重要である。また車両では搭載性や形状の自由度が重要である。例えば同じ容積でも高压容器と低压容器では形状自由度の高い低压容器の搭載性が有利である。

補機類を含めた従来のガソリン自動車のタンクシステムは燃料容積を70Lとすると容積と重量は約90Lと80kg程度である。これは水素を5kg搭載する場合にはシステム重量で約6重量%に相当する。これは米国エネルギー省(DOE)の2010年目標とほぼ同等になる。ただ

Hydrogen Supply Path

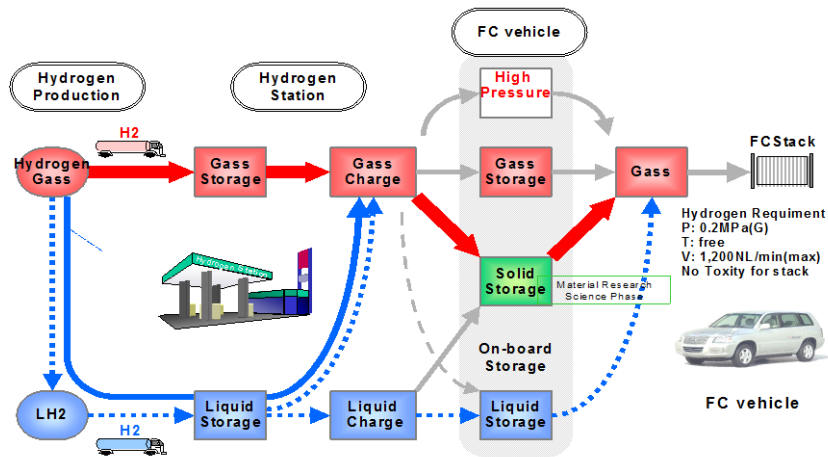


Fig.3 Hydrogen Supply Path

しこの目標達成は容易ではない。

Fig.3 は水素の生産から車両上での消費までを模式的に示したものである。エネルギー効率的には水素の生産から車両での使用まで低圧のガスのままであるのが最も望ましい。しかし、このままでは車両に搭載できないので高圧ガスに圧縮するか、固体に吸蔵させる必要がある。また水素の大量輸送や貯蔵のためにはエネルギー的に不利であるが液化する方法も考慮する必要がある。この場合車両側も液体で保存する場合と蒸発させて圧縮ガス化して使用する方法が考えられる。残念ながら最も好ましい方法であるガスを固体吸蔵して用いる技術は最も実用化から遠い所にある。車両の水素貯蔵技術はインフラの効率やコストとの整合性と、車両への充填のインターフェースも含めた各種の要件を同時に満たさなければならない。結局、水素貯蔵技術はエネルギーの生産から消費までのトータルな効率と経済的側面を考慮する必要がある。

車両側からタンクシステムに対する主な要求には下記のようなものがある。

- 1) 安全
- 2) 性能 (充填放出特性、重量、搭載性)
- 3) コスト
- 4) インフラ (製造、輸送、総合効率)
- 5) 拡張性

全ての要求特性に対して実用水準に達している候補は未だ実現されていないが材料開発やエンジニアリングの領域で多数のアプローチがなされているので今後の研究の成果に期待したい。

3. 各種の水素貯蔵技術

現在エンジニアリング領域に有る水素貯蔵技術を Fig.4 に示す。35Mpa と 70Mpa の高圧タンク、水素貯蔵合金及び-253℃で貯蔵する液体水素タンクである。

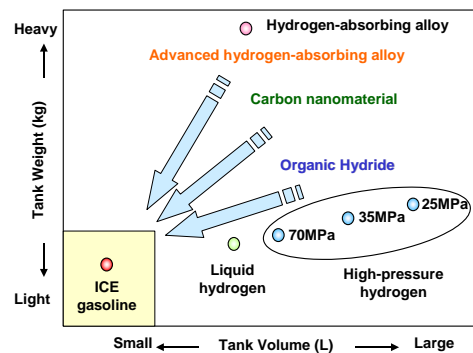


Fig.4 Hydrogen Storage Technologies

1) 高圧タンク

現在試作や路上テストの車両のほとんどが高圧タンクを使用している。これは構造がシンプルで充填や放出が容易であるためである。高圧タンクはタンクの種類や構造によって法規上4種類に区分される (Fig.5)。現在の主流は天然ガス車やLPG車とは異なり水素をブロックシールする内筒をカーボンファイバーで巻いて補強した複合タンクのV3とV4のタイプである。従来の天然ガス車が20から25MPaであるのに比べより高い圧力で搭載するためである。近年はさらに35MPaから70MPaに引き上げる動きがある。この圧力になると圧力と重量の

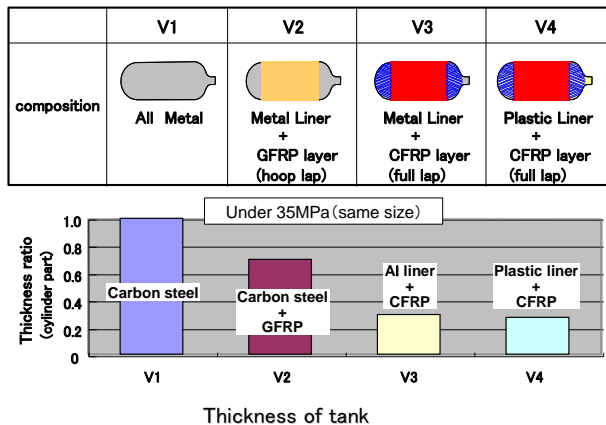


Fig.5 Type Pressure Vessels

関係が水素も理想ガスから大きく離れかつタンクの厚みも大きくなるので圧力が2倍になっても水素の貯蔵量は2倍にはならずおおむね1.4-5倍にしかない。Fig.6、Fig.7に当社で開発生産し認証も受けたタンクの構造と大きさを示す。ファイバーの使い方と構造の最適化によって同じ車両に搭載可能な範囲で約65%の水素貯蔵量アップを図ることが出来た。複合樹脂素材を用いたタンクは比較的軽く作ることが出来るが一方で容積はこれ以

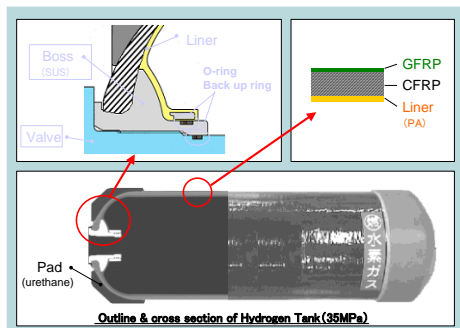


Fig.6 Cross section of newly developed Tank

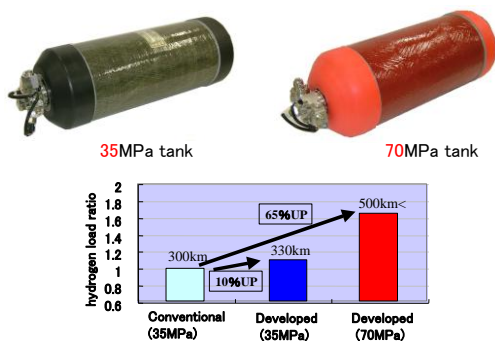


Fig.7 Comparison of 35MPa and 70MPa Tank

上小さくすることが出来ず、また使用するカーボン繊維のコストの低減とリサイクル性の向上が今後の課題である。

2) 液体水素タンク³⁾

水素は-253℃ (20K) まで冷却すると大気圧下でも液体であり、高压タンクより大幅に高密度化できるのでこれを用いた水素貯蔵タンクが検討されている。液体水素タンクは車載可能な容積に10kg近い量の水素を搭載出来る、航続距離の点で大きな魅力である。また大量輸送やスタンドでの貯蔵を考えるとコスト的にはガスより有利という報告もある。タンクは基本的に断熱二重構造で2つの層の間を真空にして且つ多数の反射層で校正するMulti Layer Insulation (MLI) を用いる。これによりタンクへの入熱量を数W以下となり、一日の蒸発量を数%/day以下に出来るとの報告が成されている。液体水素のタンクの歴史は古い自動車用燃料タンクとしての開発例 (Fig.8) は高压タンクに比べると少なく、デベロッパーも限定される。しかしながら断熱材の革新的な技術開発も含めて将来にわたっての可能性について論じるには欧州や日本で実施されている実証試験のさらなる継続と拡充が期待される。またタンクだけでなく水素の液化効率や輸送や充填の効率といったトータルな視点や検討も必要である。

3) 水素吸蔵合金

水素吸蔵合金は液体水素以上の密度で水素貯蔵が可能で、可逆的に吸放出可能な材料であるためシステムをコンパクトにできるという特長がある。しかし室温付近で水素吸放出可能な水素吸蔵合金は、質量あたりの水素貯蔵密度が小さいという欠点があり⁴⁾、この課題に対して水素吸蔵合金の高容量化の試みが行われている。ラーベス相関連のBCC固溶体による水素吸蔵合金は従来の希土類系合金の約2倍の水素吸蔵量を有することが知られており⁵⁾、Ti-V-Mn、Ti-V-Cr、Ti-V-Cr-MnそしてTi-Cr(Mo,Ru)などのBCC構造を持つ合金が開発され⁶⁾、近年Ti-Cr-V系BCC合金において2.8mass%という水素吸蔵量が報告されている⁴⁾。筆者らは材料開発と並行して、水素吸蔵合金の車載水素タンクを試作し、実車での走行試験を実施した。しかしこの従来型タンクシステムは充填放出時に発生する水素吸蔵合金の反応熱のために、水素充填時には冷凍機などを必要とすることや低温時に水素放出性能が大幅に低下するなどの課題があり、車載システムとして十分な性能が実現できなかった。

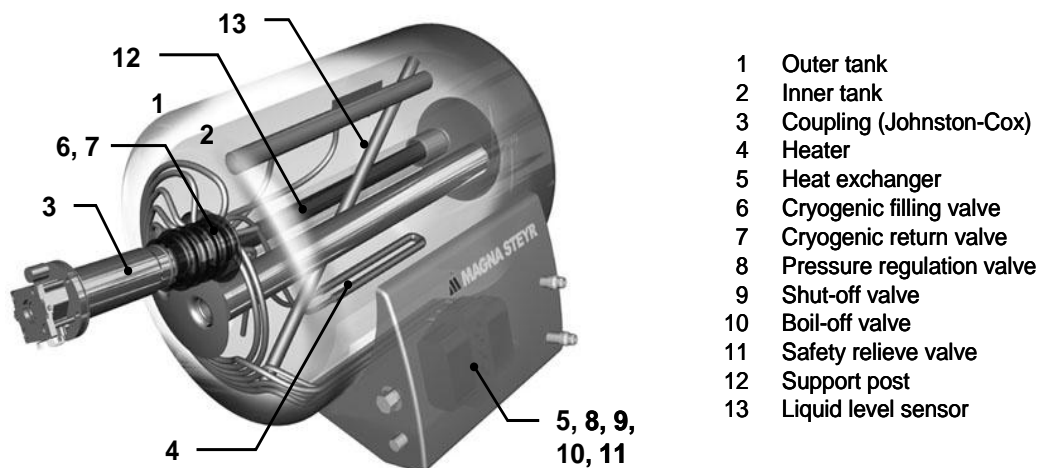


Fig.8 Liquid Hydrogen Tank System (Source: Magna Steyr and BMW)

4) 新コンセプト 高圧水素吸蔵システム^{7),9)}

そこで水素充填放出性能を改善するため高圧での水素吸蔵合金の利用について検討を行った。水素吸蔵合金と高圧とを組み合わせについては、タンクへの水素充填密度の向上が可能という提案もなされている¹⁰⁾。

本研究では高圧型水素吸蔵合金タンクによる車載スケールでの実験によって得られた水素貯蔵密度および充填放出特性および平行して進めている材料開発について報告する⁹⁾。

① 実験方法

Fig. 9 に高圧型水素吸蔵合金タンクの概略図を示す。タンクの構造は 35 MPa 高圧タンクをベースに設計を行った。水素吸蔵合金と熱交換器のモジュールを内蔵するためにアルミライナーを分割構造とし、モジュールを組み付け後に外側を CFRP にて補強する構造とした。水素吸蔵合金は粉体であるために合金を最大限充填してもタンク内容積の 50% 以上は空隙であり、この空隙部に最大 35 MPa の高圧水素を充填することで水素貯蔵密度の向上をはかった。

水素充填放出制御のコンセプトを Fig. 10 に示す。水素充填時は高圧水素タンクと同様に 35 MPa の高圧水素による急速充填を行い、合金に水素が吸蔵される際の生成熱は熱交換器に接続した車載の冷却系を通じてラジエータより放出される。高圧化による反応速度向上とともに、合金と熱媒との温度勾配を拡大させて伝熱を促進し、水素タンクと同様に減圧により行うが、水素放出時に合金が熱を吸収することでタンク内温度が下がりすぎること防ぐため、燃料電池スタックの発生熱をタンクに供給する。

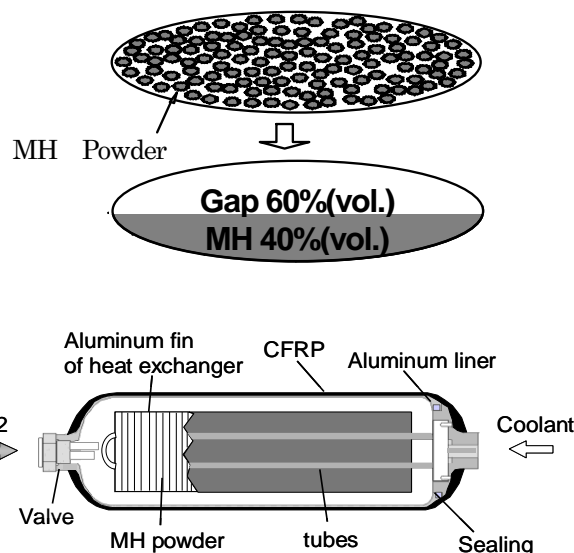


Fig. 9 Schematic view of high-pressure MH tank

水素充填放出性能の改善のために、高解離圧を有する水素吸蔵合金を採用した。幅広く候補材料を検討し、高解離圧と高水素吸蔵量を両立しうる材料として、 $Ti_{1.1}CrMn$ を実験に用いた。本合金は六方晶系 $MgZn_2(C14)$ 型構造を有する $TiCrMn$ 系をベースに、水素吸蔵量を向上させ、かつタンクに適合する平衡圧に調整されている。有効水素吸蔵量は 1.9 mass% (33 MPa/23 °C~0.1 MPa/80 °C)、水素化物の生成熱は 22 kJ/molH₂ である^{11),12)}。

② 結果と考察

Fig. 11 にタンクへの水素貯蔵量を示す。タンク体積 180 L に 35 MPa の水素を充填した場合、最大で 7.3 kg の水素を搭載可能であることが分かった。これは同体積、同圧

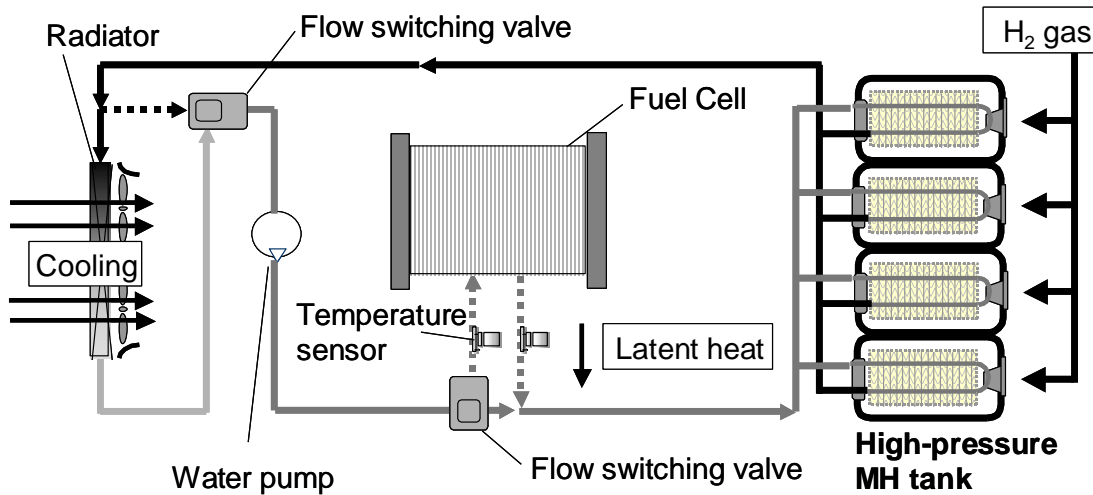


Fig. 10 Concept of charge and discharge system

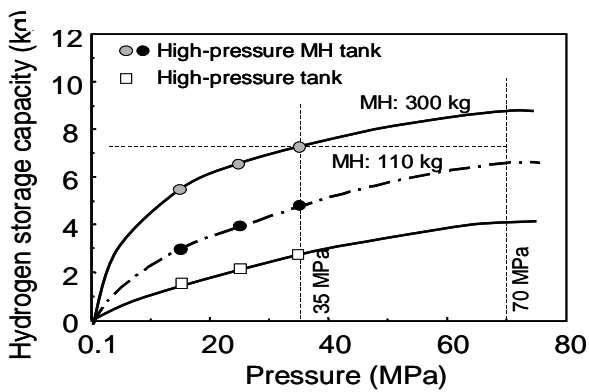


Fig. 11 Hydrogen storage capacity of high-pressure MH tank at 20 °C

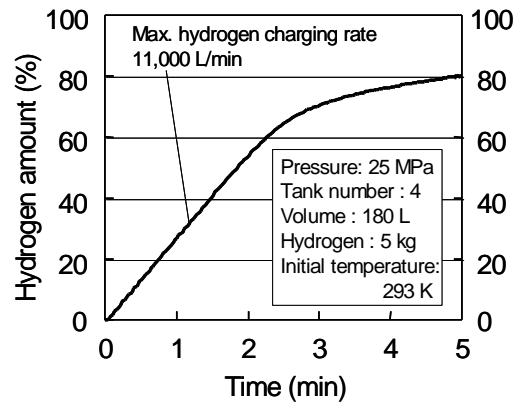


Fig.12 Hydrogen charging speed of high-pressure MH tank

力の高圧水素タンクに比べて 2.5 倍以上の水素搭載量であり、同体積の 70 MPa 高圧水素タンクに比べても 1.7 倍の水素搭載量となる。

Fig. 12 に水素急速充填試験結果を示す。5 分間での水素充填量は最大水素搭載量の約 80 % 以上であった。35 MPa 高圧水素タンクと比較して水素貯蔵量が増えているにもかかわらず、5 分間充填率では遜色ないレベルであった。なおタンクの冷却は車載の冷却系のみで行い、それ以外の冷却装置は使用していない。低温時の水素放出性能に関しては 30 °C においても水素放出が可能であることを確認した。

4. まとめ

Table 1 に車載システムの視点からタンクの性能を比較した。高圧水素吸蔵合金タンクは同体積の高圧水素タ

ンクより大きな水素貯蔵密度を実現し、また充填放出性能に関しても低圧型水素吸蔵合金タンクのシステムの課題を克服し、実用上は高圧水素タンクに匹敵する性能を得ることができると考えられる。特に乗用車のように限られた搭載スペースに、少しでも多くの水素を貯蔵したいという目的には優れた性能を有し、燃料電池自動車で航続距離 700 km 以上を実現可能な、シンプルでリアリティーのある水素タンク方式の選択肢の一つである。

一方で燃料電池自動車の一層の普及を考えた場合、今後高圧型水素吸蔵合金タンクのさらなる軽量化のため、水素吸蔵合金の貯蔵密度向上が必須である。筆者らの試算では質量貯蔵密度で 3~4mass% 以上、体積貯蔵密度で 1800~2400 倍以上という貯蔵密度が必要と考えている。筆者らの研究では実際に利用できる水素ベースで 2.5 mass% 程度であり、今後のさらなる貯蔵密度向上の研究

Table 1 Specification of each tank system

| | Low-pressure MH tank | High-pressure tank | High-pressure MH tank |
|-------------------------------------|--|------------------------|---|
| Hydrogen storage capacity | 3.5 kg/tank 120 L | 3 kg/tank 180 L | 7.3 kg/tank 180 L |
| Tank weight | 300 kg | < 100 kg | 420 kg |
| Hydrogen filling time | 0.5-1 hour With external cooling facility | 5-10 min. | 5 min./80% Equal to high-pressure tank without external cooling facility |
| Hydrogen release at low temperature | Impossible at low temperature | Possible | Possible even at 243 K |
| Control ability | Difficulty in acceleration | Good | Good Equal to high-pressure tank |
| Safety | Low pressure (< 1 MPa) | High pressure (35 MPa) | High pressure (35 MPa) |

が期待される。

参考文献

- 1) L. Schlapbach and A. Züttel, *Nature* **414** (2001) 353-358.
- 2) M. Mizuno, N. Ogami, Y. Negishi and N. Kobayashi, *Proceedings of the 2005 Spring Meeting of JSAE*.
- 3) G. Krainz, P. Hoedl, F. Hofmeister, *Automotive production of liquid hydrogen storage systems, The International German Hydrogen Energy Congress, Essen 2004*
- 4) E. Akiba and M. Okada, *MRS Bulletin* **27** (2002) 699-703.
- 5) E. Akiba and H. Iba, *Intermetallics* **6** (1998) 461-470.
- 6) M. Okada, T. Kuriwa, T. Tamura, H. Takamura and A. Kamegawa, *Met. Mater. Int.*, **7**, (2001) 67.
- 7) N. Takeichi, H. Senoh, T. Yokota, H. Tsuruta, K. Hamada, H. T. Takeshita, H. Tanaka, T. Kiyobayashi, T. Takano and N. Kuriyama, *Int. J. Hydrogen Energ.*, **28** (2003) 1121-1129.
- 8) D. Mori, N. Haraikawa, N. Kobayashi, T. Shinozawa, T. Matsunaga, H. Kubo, K. Toh and M. Tsuzuki, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 884E* (2005)
- 9) D. Mori, N. Kobayashi, T. Matsunaga, K. Toh and Y. Kojima, *Materia Japan*, **44**, 257 (2005)
- 10) D. Mori, N. Kobayashi, T. Shinozawa, T. Matsunaga, H. Kubo, K. Toh and M. Tsuzuki, *J. Japan Inst. Metals*, **69** (2005) 308-311.
- 11) Y. Kojima, Y. Kawai, S. Towata, T. Matsunaga, T. Shinozawa and M. Kimbara, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 884E* (2005)
- 12) Y. Kojima, Y. Kawai, S. Towata, T. Matsunaga, T. Shinozawa and M. Kimbara, *Collected Abstracts of the 2004 Autumn Meeting of the Japan Inst. Metals*, p. 157