

# 水素吸蔵合金を用いた定置用水素貯蔵

前田 哲彦

(独) 産業技術総合研究所エネルギー技術研究部門  
〒305-8564 茨城県つくば市並木1-2-1 つくば東事業所

## Stationary Hydrogen Storage using Metal Hydrides

Tetsuhiko Maeda

Energy Technology Research Institute, Advanced Industrial Science and Technology(AIST)  
AIST East,1-2-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki,305-8564

Studies of stationary hydrogen storage using metal hydrides are introduced. A recent study about the totalized hydrogen energy utilization system that consists of fuel cells, water electrolysis, metal hydride tanks and their auxiliaries is reviewed. In this system, the metal hydride tank system and its arrangement was developed for reaction heat recovery. The research on the hydrogen gas refinement by metal hydrides is also introduced.

Keywords: Stationary hydrogen storage, Metal hydrides, hydrogen energy system

### 1. はじめに

太陽光発電や風力発電あるいは燃料電池などの分散型電源は、21世紀に入り急激に普及が進み、今後もその大幅導入が期待されていることは、疑う余地はない。しかしながら、このような分散電源が電力系統に大量に導入されると、逆潮流による電圧・周波数変動、故障電流の増加などの問題が懸念される。電圧・周波数変動の対策として2次電池による変動抑制に関する要素技術だけでなく運用方法に関する研究が盛んに行われている。要素技術でいえば、NAS電池は系統運用に有望な2次電池で普及しつつあり、77%程度のシステム効率が報告されている。さらには、従来の大規模発電所から需要端への一方向な電力系統の運用では分散型電源導入限界量が低く、導入限界量を増やすために、スマートグリッドと呼ばれる需給情報を用いた系統運用技術も重要な開発項目である。研究開発の成果により、太陽光発電に係るコストも低減されて家庭規模からメガソーラ規模まで爆発的普及していくだろう。さらに、太陽光発電は、2030年に年間生産量で12GWという目標が掲げられ、日本の電力需要（ピークは182GW、2001年7月24日）を考えると、省エネが進んでいけば、原子力と自然エネルギ

ーだけで電力供給が可能となる日もそう遠くないだろう。その実現を考えると、原子力はなるべく定格出力、太陽光発電は日中に出力のピークを持つので、現在のように需要のピークは午後2時ごろではなく、夕方夜間にシフトすることが予測されている[1,2]。すなわち需要と発電のずれはなくなるわけではなく、エネルギーをマネージメントする仕掛けが必要であり、需要をコントロールする社会的役割も必要である。ここで電池の果たす役割はとても大きいと考えられるが、エネルギーセキュリティの視点に立てば、単一の方法に頼った電力エネルギーマネージメントは避けるべきであり、種々のエネルギー貯蔵技術の開発が必須である。一方、最近、2次電池を用いた電気自動車が注目され、軽自動車が担っている部分の代替えとして期待されている。しかしながら、物流を支えるためには、長距離輸送が可能なトラックや、例えば隣町まで100キロ以上離れていることが珍しくない国も多く、エアコンをつけて500キロ走行する自動車のニーズがなくなることはない。これらのニーズを電気自動車ですべて解決できず、燃料電池車（FCV）の研究開発は必須である。多くのプロジェクトが、FCVやインフラの低コスト化に主眼が置かれ実施されている。このような、水素をエネルギー媒体とする社会を目指すため

には、水素を移動体専用として扱うのではなく、定置用のエネルギー貯蔵の媒体としても担えれば、低コスト化が進むはずである。低炭素社会の実現に向けて、移動体用と定置用の水素製造・貯蔵・利用技術開発も合わせて実施していくことが必要不可欠である。本稿では、水素吸蔵合金を用いた定置用エネルギーシステムに関わる研究開発について述べさせていただく。本協会誌の読者には既知のことが多いかもしれないが、ご容赦いただきたい。

## 2. 水素の貯蔵方法

水素の貯蔵技術としては、圧縮水素、液体水素、水素吸蔵合金、有機ハイドライド等がある。それぞれの利点、欠点を以下に述べる[3]。

圧縮水素は、150気圧のボンベとしては既に普及している技術である。充填に要する動力は小さいが、金属性のボンベを使用すると結局低重量密度となる。軽量容器および高圧化することで解決すべく、350~700気圧の圧縮水素を使用した貯蔵方法が、FCV向けに開発が行われている。高圧になれば、安全性と脆性などの問題がある。体積貯蔵密度は、水素ガス圧力に比例する。

液体水素は、体積貯蔵密度は高いが、極低温(20K)にするための動力が大きい。また、貯蔵タンクに要求される断熱性能は高い。液体の水素の体積貯蔵密度は、標準状態の水素ガスに比べ、約800倍となる。

水素吸蔵合金は高い体積貯蔵密度を持ち、常温付近で吸蔵放出が可能であり、所要動力も小さい。ただし、合金自体が重く、重量貯蔵密度は小さい。FCV向けに、水素吸蔵合金と高圧ガスとのハイブリッド貯蔵の研究開発が行われている。吸蔵合金に水素を貯蔵した場合、その貯蔵密度は標準状態の水素に比べ1000倍程度であり、液体水素より高い。

有機ハイドライドは、シクロヘキサンやデカリンなどの化学的に安定な物質として貯蔵するものである。水素を常温・常圧で貯蔵できる。一方では、上記の方法と比べ水素の利用時に化学反応を伴うので高効率な触媒の開発が必要で、水素以外の有害な反応生成物が含まれその取扱いが課題である。体積貯蔵密度は、物質にもよるが液体水素と同程度である。

上記のように水素の貯蔵方法は使用時に求められる用途・規模ごと、また水素の製造方法やその製造量によっ

て適した方法があるといえる。本稿で述べる水素吸蔵合金の最大の利点は、体積貯蔵密度が高く、常温付近での吸蔵放出が可能であること、及び、比較的低压での吸蔵が可能であることである。定置用には、重量貯蔵密度への要求は低く、体積貯蔵密度が重要である。また化学反応に必要な反応機、極低温冷凍機、高圧用圧縮機が必要でなく、水素吸蔵合金は、小規模な貯蔵に適している。一方では、レアアースを含有する材料も多く、軽量化だけでなく脱レアアースといった課題もある。

## 3. 水素吸蔵合金を用いた定置用水素エネルギーシステムに関する研究

### 3.1. 定置用の水素吸蔵合金の適用性

1970年に $\text{LaNi}_5$ が、室温で可逆的に水素を吸蔵放出することが発見され、盛んに研究開発が行われ、 $\text{TiMn}_2$ 、 $\text{TiFe}$ 、 $\text{Mg}_2\text{Ni}$ 、 $\text{Ti-V}$ 系などの多くの水素吸蔵合金が開発され、FCV搭載用に軽量化を目指した様々な研究が続いている[4]。研究開発は、水素を吸蔵するようにする処理(活性化)を容易にする方法・製法、また不純物に対する耐久性向上も重要研究課題である。 $\text{LaNi}_5$ は、常温付近で比較的低压で水素を貯蔵および放出できる性質があり、定置用の小型水素貯蔵として適した貯蔵材料であるが、純度の高いLaは、高価である。Laに代わり、低コストなLa、Ce、Pr、Ndなどの希土類の混合物であるミッシュメタル(Mm)を用いたAB5系合金も開発された。このAB5系合金は、ニッケル水素電池の負極として広く普及している。一方では、Mmを用いると平衡圧力が高くなるが、Niを他の元素で置換して平衡圧力を下げることが可能である。言い換えれば、平衡圧を組成で決めることができる。図1に、Mmを用いた水素吸蔵合金の平衡圧の例を示す[5]。たとえばこの合金では、40°C以下の温度を保つことができれば、国内で法的に高圧ガスの扱いを受けない1 MPaG以下の圧力において吸蔵・放出が可能である。定置用エネルギーシステムの観点からすれば、室温付近で、圧縮機のいらぬ圧力範囲で補機動力を最小限に抑えて、水素の吸蔵・放出が可能であることが重要である。またこの合金系は、活性化が容易であること、反応性の高さ、体積貯蔵密度の面でもすぐれ、定置用水素貯蔵に用いるのに最も適した合金といえる。

一般的に、水素吸蔵合金と水素との反応は、次式で表される。ここで、Mが水素吸蔵合金を表し、Qは反応熱

である。水素と反応するとき（水素吸蔵時）に反応熱を発生し、発熱反応となる。一方、水素が解離するとき（水素放出時）には、外部からの反応熱の供給が必要であり、吸熱反応となる。

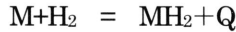


図1に示した平衡曲線と合わせて考えてれば、わかりやすいが、同じ水素吸蔵量であれば、温度が高いほど平衡圧力が高い。吸蔵時には、タンク内の圧力上昇を抑えるためには冷却が必要であり、一方、ある圧力以上で水素を放出するためには、外部からの加熱が必要となる。図1に示した合金の反応熱は、約30kJ/mol H<sub>2</sub>であり、水素の燃焼熱と比較しておよそ1割であり、反応熱はエネルギーシステムを考えると無視できない。

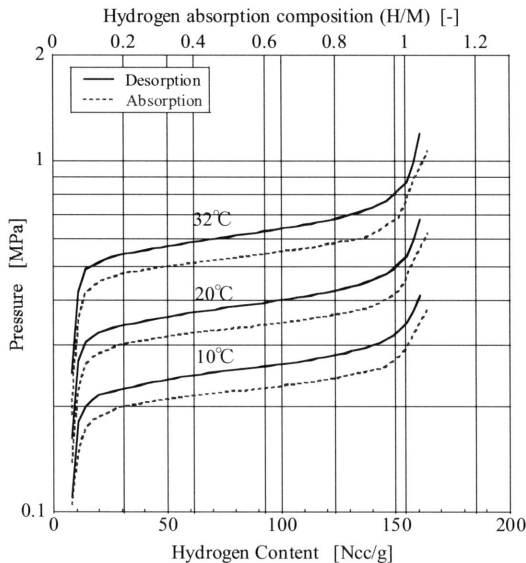


図1. AB5系合金の平衡特性の例[5]

### 3.2. 統合型水素利用システム

筆者の関係する研究であるが、高砂熱学工業(株)及び産総研により統合型水素利用システムの研究が行われている[5-12]。このシステムは、水素を夜間電力や再生可能エネルギーによる水電解で製造し、その水素を吸蔵合金に貯蔵し、必要に応じて燃料電池で発電し電力を供給するものである。さらに、様々な反応で発生する熱を有効利用することで高い総合効率を目指すシステムである。図2に、関係する周辺の技術を含めた概念図を示す[12]。本研究では水素吸蔵合金による水素貯蔵装置が重要な要素技術である。さらには、低コスト化のため、水電解と燃料電池の両方の機能を一体化させた可逆セルに関する研究を同体制で実施している。可逆セルに関しては、本特集で加藤氏より紹介されるのでそちらを参照されたい[13]。ここでは、統合型水素利用システムの概要と水素吸蔵合金タンクに果たす役割について述べる。

統合型水素利用システムは、負荷平準化を目的として夜間電力を利用して水素を製造し、日中に発電し電力を供給する機能を有するシステムとして提案された[7]。図3にその運転方法と目標とする効率を示す。ここに掲げられるように、水素吸蔵合金からの水素放出時の反応熱を冷熱として利用することが本システムの特徴である。この目標に対して、高砂熱学工業(株)において5kW規模のシステムを構築しシステム効率の向上が検討された[5]。図4に得られたエネルギーフローを示す。

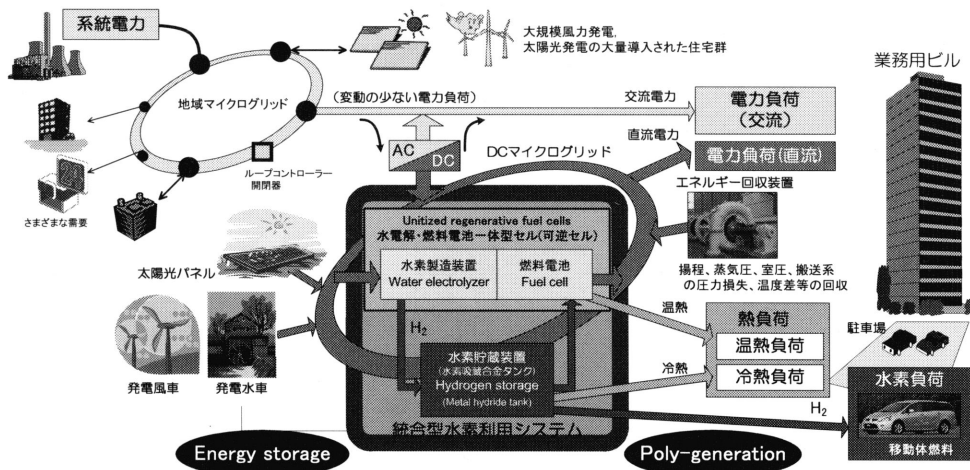


図2. 統合型水素利用システムの概要[9]

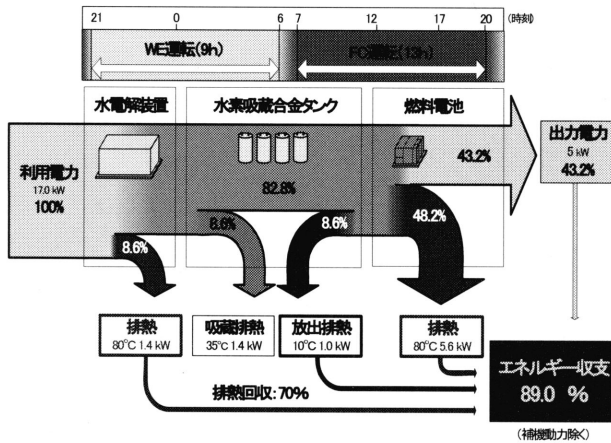


図3. 統合型水素利用システムの負荷平準化運転における目標効率[6]

図4に示すように、総合効率は63%と目標に比べ低いが、主たる損失は燃料電池周辺であり、水素ガスの加湿エネルギーが過大であること、及び燃料電池排気水素のリサイクルで大幅な改善が可能であり、75%程度は達成可能である。

また、このシステムを実際の需要に運用した場合の検討がなされ、氷蓄熱装置と比べ、9~17%の省エネが可能であることが示されている[14]。

統合型水素利用システムの研究は、NEDO委託事業「水素貯蔵装置及び水電解・燃料電池一体型セルの研究開発」(2007~2009年度)において、要素技術の研究開発へその重点が置かれた。同委託事業においては、水素貯蔵装置に関して、産総研および高砂熱学工業(株)により研究開発が行われた。その目標と成果概要を以下に述べる。

この委託事業では、水素貯蔵装置に関して、負荷平準化機能だけでなく、以下の機能を備えた機器を開発すること

が目標とされた。

(1)変動する水素吸蔵・放出が可能な高フレキシビリティ合金タンク。

(2)非常時の大量発電に対応可能な高水素出力の合金タンクシステム。

(3)操作の容易性、安全性、省メンテナンス、低コスト化が可能な小規模用途合金タンク。

さらに、実運用を想定した合金タンクの複数組み合わせのシステムについても検討し指針を得ることを目標とした。(1)では、50kgの合金を有するタンクを設計製作し、排熱利用が可能な運転条件において流量15 L(N)/分、合金利用率89%を達成した。図5に製作されたタンク写真を示す。ステンレスの容器に水素吸蔵合金を充填し、循環水用の銅管48本が合金と熱交換する構造となっている。また実運用を想定したサイクル実験を行い[10]、その考察から熱利用率を向上させる運転方法が発案された。

合金10kgを充填した複数タンクの実験を行い、実運用を想定した台数運転の有用性を実証した。さらに既存の数値解析モデルを改良し、合金タンク単体のサイクル運転及び合金タンク群の台数運転の双方について、実験と数値解析で良い一致を得ることができ、強力な設計ツールを開発することができた[12]。(2)では、タンク内の圧力低下時に水素コンプレッサーを起動することで、コンプレッサーの消費電力を差し引いても実質200%の高水素出力を維持することを実証した。(3)では、低圧仕様が可能な水素吸蔵合金を新たに製作・実証し、また小規模用途向けに合金タンクを簡素化した。

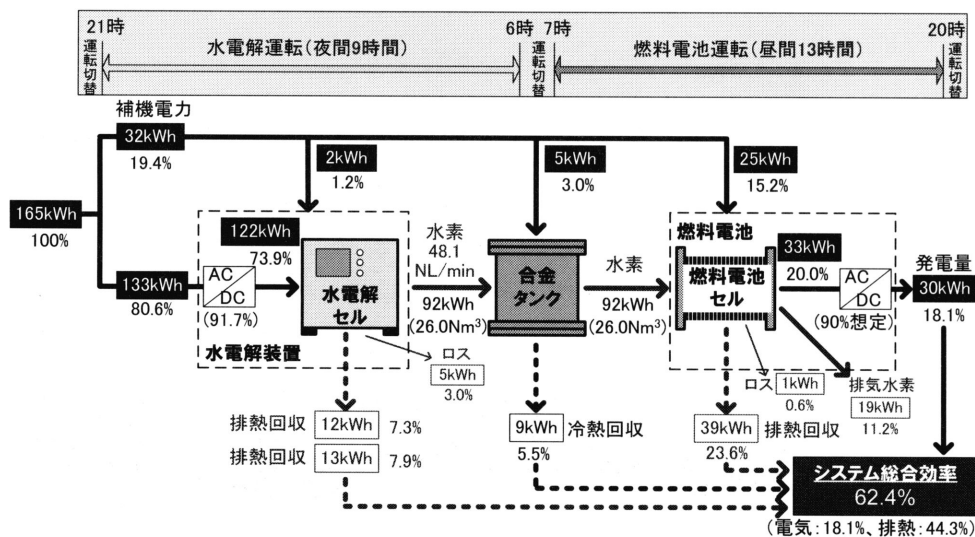


図4. 統合型水素利用システムの5kW規模実験装置のエネルギーフロー[5]

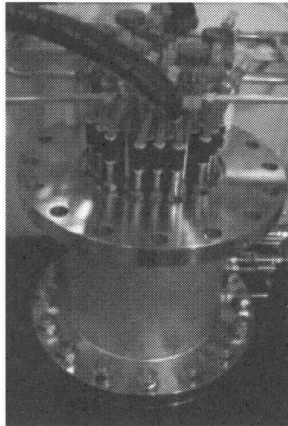


図5. 高フレキシビリティ用途として製作したタンク[10]

この委託事業で製作された水素吸蔵合金タンクの設計概念の詳細を説明する。このシステムにおける水素吸蔵運転（水電解）～放出運転（燃料電池）の合金タンクの水素出入口圧力および水素貯蔵量の変化を合金のPCT曲線を用いて模式的に図6に示す。図6において、吸蔵と放出は、図6中のA→B' →C→D' の運転サイクルで表される。本システムの合金タンクは熱駆動であり、圧縮機のような水素の昇圧機構は無い。そのため、例えば水素放出運転の場合、燃料電池へ水素を放出する圧力ヘッドは、吸熱反応で生じる合金自身の温度低下と、タンク内部の水素流動による圧力損失によって、実際には運転温度のPCT曲線（A→B）ではなく、（A' →B'）の圧力で水素を放出する。このとき最も圧力が低いB' 点が燃料電池への放出圧力を下回ると、水素流量が維持出来ずシステムが不成立となる。そのため、圧力ヘッドの低下を抑制するタンク内の熱交換・水素移動性能は極めて重要である。加えてシステムの高効率化のためには合金の吸熱は回収し、空調用冷熱として有効活用したい。同様に水素吸蔵運転でも運転温度のPCT曲線（C→D）ではなく、（C' →D'）の圧力で水素を吸蔵するため、最も圧力が高いD' 点が水電解からの供給圧力を上回ると、水素流量が維持出来ない。勿論、合金タンクの内部機構を過剰に高性能に設計すれば、圧力ヘッドに余裕が出来、排熱回収も容易になる。しかし、構造が複雑で高価な合金タンクが必要になる。建築設備として用いる場合には必要最小限なタンク構造に留めたい。そこで、燃料電池・水電解が定格運転する場合を想定し、①水素、②合金、③熱の有効利用が達成できる合金タンクの内部構造の設計検討が行われた。高压ガス保安法の規制により、1MPaG以上の圧力のガスを取り扱う際には煩雑な申請手続きや保安係員の常駐が必要となるため、運転圧力は

950kPa(abs)以下とする。一方、貯蔵した水素を燃料電池に供給する事を想定し、その際にコンプレッサーによる昇圧を避けるため下限圧力は大気圧以上の150kPa(abs)とする。運転時に用いる循環水の供給温度に関しては、水素吸蔵時の循環水温度は真夏でも冷却塔で冷却可能な32°Cに設定した。一方、水素放出時の循環水温度は、冷熱の冷房利用を想定し12°Cに設定し、循環水流量は、定格水素流量時に7°Cまで冷却される流量とした。水素吸蔵合金の平衡圧は合金温度に比例するため、上記の運転温度は上限圧力及び下限圧力から比較的厳しいものであるが、水素吸蔵放出時に生じる反応熱自身を利用することで合金温度を必要な温度に設定することができ、温度管理用補機が不要という利点がある。一方、欠点として水素吸蔵時における合金を設定温度まで加熱する際、また放出時における合金の冷却に反応熱が消費される点が挙げられる。

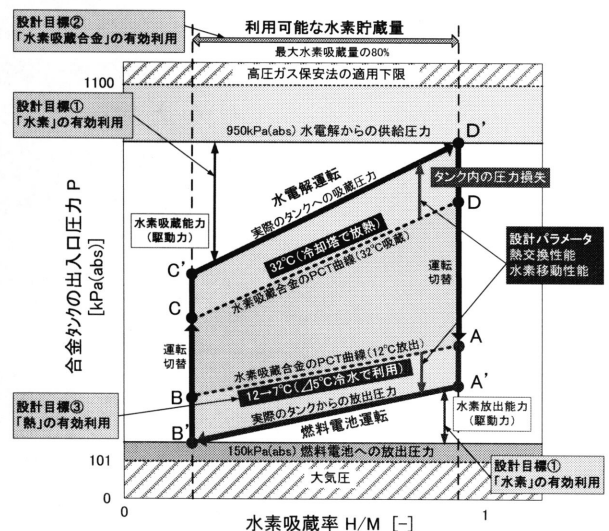


図6. 水素吸蔵合金タンクの運転サイクル模式図[12]

### 3.3. 水素吸蔵合金を用いた水素精製・貯蔵システム

現在、水素ステーション等で採用されている純水素製造システムでは、水蒸気改質したガスを水素PSAで高純度に精製する方式が主流となっている。しかしながら、水素PSAは大型の水素プラントを小型化したものであるため、設計点付近での安定運転ならびに連続運転を基本としている。そのため、負荷変動への対応能力は低く、これに対応させるためには製品ガス圧力の変動を吸収するための過大な水素バッファータンクの設置が必須となり、プロセス的な課題の一つとなっている。また、水素PSAは一旦停止すると再立ち上げの際の水素純度調整に時間を要し、また低負荷運転を行うと効率低下を招いてしまう。そのため、

夜間不需要期を含めた全体の運用効率は大きく低下することが課題とされている。

純水素供給装置の負荷変動対策として神戸製鋼所では筑波大学と共同で、水素吸蔵合金中間バッファー(Metal Hydride Intermediate Buffer:MIB)法を提案し、研究を進めている[15]。このプロセスは、改質ガスから水素のみを吸蔵・精製すると共に、水素を貯蔵した水素吸蔵合金から純水素を供給する方法である。このプロセスは水素吸蔵合金に改質ガスを導入する前提として、COを吸着法により事前完全除去するものであるが、COを完全除去するため燃料電池用の触媒毒となるCOが混入する心配がない。不需要期には停止が可能であり、高い水素回収率が期待できるため、総合効率の面で水素PSAより優れている。また、燃料電池と直接接続することにより負荷変動対応型発電システムを構築することも可能である。神戸製鋼所では、環境省地球温暖化対策技術開発事業の一環として、水素製造量100NL/hのラボスケールで500サイクル(750時間)の実証運転を行ない、期間総合回収率ベースで88%以上を実証している。また30倍にスケールアップした3Nm<sup>3</sup>/hのベンチスケールでも100サイクル(150時間)の実証を行ない同様に良好な結果を得られている。図7に、その概念図と試験装置の外観を示す[15]。

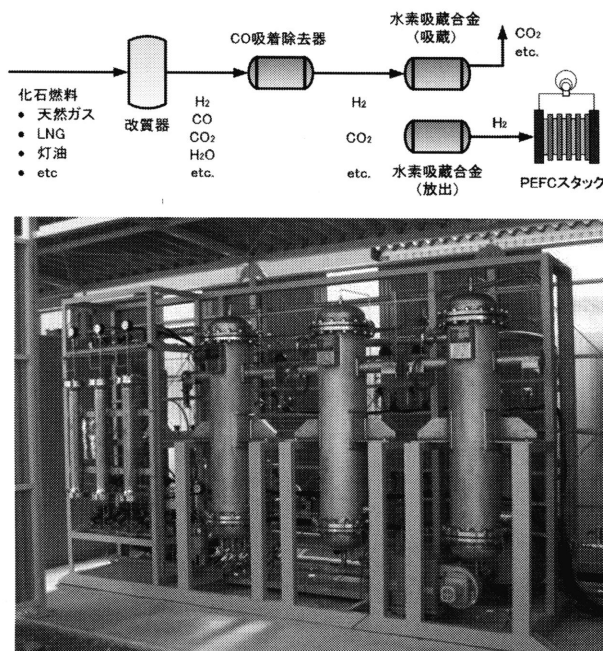


図7. COA-MIBシステム概念図とベンチ試験装置[15]

### 3.4. 液体水素のボイルオフガスと水素吸蔵合金

主に液体水素を扱う水素ステーションでは、水素吸蔵合金がバッファーとして利用されている。岩谷産業により、

液体水素貯蔵方式のステーションにおいて水素吸蔵合金によりボイルオフガスを回収する装置が開発された。吸蔵合金に蓄えられた水素は、圧縮機に送られ加圧されFCVに供給される利用されている。ここで、ボイルオフガスは、ほぼ全てパラ水素で構成され、常温で通常使用されるノーマル水素とは熱物性が若干異なる。水素には、各スピンの向きにより、オルソ水素とパラ水素がある。常温の水素(ノーマル水素)は、オルソ3:パラ1の混合ガスである。LaNi<sub>5</sub>合金に触れたパラ水素はオルソ水素への変換が他の合金に比べて早く進むという報告もあったので[16]、熱特性への影響が懸念された。液体水素のボイルオフガスと水素吸蔵合金に吸蔵させた場合の熱特性を調べるため、図5に示したタンクと水素液化装置を製作して調べられた[17]。その結果、熱特性に大きな違いは見られなかった。これは、パラからオルソへの変換に必要な熱量は、水素吸蔵合金と水素の反応熱量に比べ、30分の1程度と小さいからである[18]。

## 4. まとめ

本稿では、水素吸蔵合金を定置用エネルギーシステムに応用した事例を紹介した。統合型水素利用システムでは、水素貯蔵部分においては、実用化レベルに到達しつつある。また、水素吸蔵合金が水素精製や、液体水素ガスを吸蔵させる例などを紹介した。このような定置用水素貯蔵は、十分な技術レベルに届きつつある。しかしながら、システム全体を構築するには、水素製造や燃料電池など克服しなければならない関連する要素技術の課題はまだ多い。さらには、システムとして普及するための大きな課題は、コスト低減であり、水素吸蔵合金に関して言えば、高い耐久性、合金のリサイクルまた低価格な合金の開発が必要であると考えられる。

最後に一言、元素の周期律表をながめると、リチウムより上段にある(軽い)元素で、エネルギーキャリアになりうるのは、水素だけであり、リチウムイオン電池の次は水素しかないのである。

## 謝辞

本稿作成にあたり、高砂熱学工業(株) 増田正夫様、川上理亮様、(株)神戸製鋼所 三浦真一様にご協力いただきました。ここに謝意を表します。

## 参考文献

1. 植田謙, 大関崇, 荻本和彦, “広域に導入された太陽光発電のkW 価値の評価”, 電気学会研究会資料, FTE-09-061, (2009)
2. 荻本和彦, 大関崇, 植田謙, “太陽光発電を含む長期電力需給計画手法”, 電気学会論文誌B, Vol.130-B, No.6 pp575-583 (2010)
3. 水素燃料電池ハンドブック編集委員会編, “水素燃料電池ハンドブック”, オーム社, (2006)
4. 大角泰章, “新版水素吸蔵合金その物性と応用”, アグネ技術センター, (1999)
5. T. Maeda et al. “Study on the Characteristics of Metal Hydride Tanks in Totalized Hydrogen Energy Management System with Renewable Energy”, *ASME JSME Thermal Engineering Summer Heat Transfer Conference*, HT2007-32851 (2007).
6. M. Masuda, et al. “A Feasibility Study on Deployment of Hydrogen Energy Carrier to Realize a Comprehensive Energy System for Building Facilities”, *Thermal Science and Engineering*, 8-1 (2000), pp.47-56.
7. T. Maeda et al. “Study on the High Flexibility Metal Hydride Tank for Stationary Totalized Hydrogen Energy Utilization System with Renewable Energy”, *The 17th World Hydrogen Energy Conference*, Paper No.262, (2008).
8. 川上理亮ほか: 第28回水素エネルギー協会大会, B11,(2008)
9. 増田正夫ほか: 第29回水素エネルギー協会大会, P11,(2009)
10. 前田哲彦ほか: 第29回水素エネルギー協会大会, P12,(2009)
11. 西田恵一ほか: 第30回水素エネルギー協会大会, P14,(2010)
12. 増田正夫ほか: 第30回水素エネルギー協会大会, P15,(2010)
13. 加藤敦史, 高橋惇, 五百蔵勉, 伊藤博, 吉田哲也, “水電解・燃料電池一体型セルの開発状況”, 水素エネルギーシステム Vol.36, No.1 (2011), P29-35
14. 増田正夫ほか: 第19回環境工学シンポジウム, pp-477-480,(2009)
15. 藤澤章利, 三浦真一: 第30回水素エネルギー協会大会, A02,(2010)
16. 榎浩利ほか: 第26回水素エネルギー協会大会, B08,(2006)
17. 中納曉洋ほか: 第29回水素エネルギー協会大会, P09,(2009)
18. 中納曉洋ほか: 第83回2010年度秋季低温工学・超電導学会, 2 C-a11,(2009)