水素貯蔵材料を利用した車載水素貯蔵システムの研究 高圧型水素吸蔵合金タンク

森 大五郎¹   小林 信夫¹   篠澤 民夫¹   松永 朋也¹
久保 秀人²   藤 敬司²   都築 誠²

¹トヨタ自動車株式会社東富士研究所

²株式会社豊田自動織機技術開発センター

J. Japan Inst. Metals, Vol. 69, No. 3 (2005), pp. 308–311
© 2005 The Japan Institute of Metals

Hydrogen Storage Materials for Fuel Cell Vehicles High-pressure MH System

Daigoro Mori¹, Nobuo Kobayashi¹, Tamio Shinozawa¹, Tomoya Matsunaga¹,
Hidehito Kubo², Keiji Toh² and Makoto Tsuzuki²

¹Toyota Motor Corporation, Susono 410–1193

²Toyota Industries Corporation, Obu 474–8601

Although fuel cell vehicles have great potential as future vehicles, it is also realized that further breakthrough technologies to solve essential problems, such as cost and cruising range to be competitive with internal combustion engine vehicles. We have developed a new type of hydrogen-absorbing alloy tank. The high-pressure metal hydride (MH) tank is designed, based on the 35 MPa cylinder vessel. The heat-exchanger module including hydrogen-absorbing alloy is integrated in the tank. Its advantage over high-pressure cylinder vessel is large hydrogen storage capacity, for example, 7.3 kg at the 180 L tank volume. Cruising range is about 2.5 times longer than that of the same volume 35 MPa cylinder vessel system.

While the conventional hydrogen-absorbing alloy tank has problems in charge and discharge process, the hydrogen charging rate of this system is equal to 35 MPa cylinder without external cooling facility. Furthermore, the hydrogen-absorbing alloy, Ti–Cr–Mn with AB₂ laves phase can release hydrogen at 243 K. Its dissociation pressure at 243 K is 0.5 MPa.

High-pressure MH system shows a realistic way to obtain adequate cruising range over 700 km. To develop a practical hydrogen tank for fuel cell vehicles, estimated target of hydrogen storage capacity of alloys is 3–4 mass% and 1600–2400 times as volumetric density.

(Received November 12, 2004; Accepted January 26, 2005)

Keywords: high-pressure metal hydride tank, fuel cell vehicle, hydrogen tank, metal hydride, hydrogen-absorbing alloy, high-pressure tank

1. 緒 言

究極のクリーンビークルとして期待される燃料電池自動車には、環境適合性や航続距離など解決すべき課題も多く残されている。特に航続距離確保に対する市場からの要求は大きく、水素を自動車の燃料として効率的に利用するためにも水素をよりコンパクトに貯蔵する技術の開発は最も重要な課題の一つである¹⁾。一方燃料としての水素は、体積あたりのエネルギー密度が非常に小さく、液体燃料であるガソリンと比べ約 1/3000 に過ぎない。そのため体積あたりの水素貯蔵密度が大きい水素吸蔵合金が注目され、材料開発とアプリケーションの両面から開発が行われてきた。

水素吸蔵合金に共通する課題として、室温付近で水素を吸蔵放出可能な合金は、質量あたりの水素貯蔵密度が小さいという欠点があり²⁾、その課題を克服するための数多くの高容量化の試みが行われている。その中でも有望な研究の一つ

が、ラーベス相関連の BCC 固溶体による水素吸蔵合金であり、この種の合金は希土類系合金の約 2 倍の水素吸蔵量を有することが判っている³⁾。その後、BCC 構造を持つ Ti–V–Mn、Ti–V–Cr、Ti–V–Cr–Mn そして Ti–Cr (Mo, Ru) などの合金が開発され⁴⁾、近年 Ti–Cr–V 系 BCC 合金において 2.8 mass% という水素吸蔵量が報告されている⁵⁾。

上記の材料開発の成果に基づき、水素吸蔵合金を車載水素タンクに応用する検討も進められている。著者らは 2.2 mass% の水素吸蔵量を有する Ti–Cr–V 系合金を利用した水素吸蔵合金タンクの試作を行い、走行試験を行った⁶⁾。この従来型タンクは常温常圧で水素を貯蔵できる材料特性を活かし水素充填圧力 1 MPa 未満の低圧型システムを選択していたが、その背反として、水素充填時間が最大 1 時間程度と長いこと、また低温時の水素放出性能が不足すること、といった課題があり、水素の充填放出性能に関する改善が急務であった。そのためより高い水素充填圧力での水素吸蔵合金の利用方法について検討を行った。また水素吸蔵合金と高圧水

素とを組み合わせることで、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⁷⁾。

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について報告する⁸⁾。また車載システムの視点から水素吸蔵合金に求められる性能についての考察を行った。

2. 実験方法

2.1 実験用タンク

高圧型水素吸蔵合金タンクの概略図を Fig. 1 に示す。タンクの基本構造は 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。熱交換器はフィンチューブ型であるが、水素吸蔵合金の充填層は小部屋化され、微粉化した合金によるタンクの変形・破壊を防止している。熱交換器のチューブは車載の冷却系に接続され、内部をクーラントが流れる。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. 2 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タンク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、水素充填速度の向上をはかった。また水素放出は高圧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を防ぐため、燃料電池スタックの発生熱をタンクに供給する。

実験には、Fig. 2 を模した補機類と、車載サイズと同じ外

Fig. 1 Schematic view of high-pressure MH tank.

Fig. 2 Concept of charge and discharge system.

容積 45 L の高圧型水素吸蔵合金タンク、および比較用に同体積、同耐圧の高圧水素タンクを各 4 本(トータル外容積 180 L)ずつ準備し、水素充填試験および水素放出試験を行った。Fig. 3 に実験用タンクの写真を示す。またタンクに水素吸蔵合金を 75.0 kg 充填したものと 27.5 kg 充填したものの 2 種類を作製した。障壁構造を備えた防爆実験室内において高圧水素供給装置より 25 MPa および 35 MPa の水素を最大流量 12500 NL/min で供給した。水素充填放出時の温度制御は温度調整器により 233 K~368 K の範囲で制御した。

2.2 実験用水素吸蔵合金

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。タンクの許容圧力 35 MPa を超える解離圧を持つ合金はほとんど存在しないため、幅広く候補材料を検討することができたが、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/296 K~0.1 MPa/353 K)、水素化物の生成熱は -22 kJ/mol H_2 である⁹⁾。

3. 実験結果

3.1 水素貯蔵密度

Fig. 4 にタンクへの水素貯蔵量を示す。4 本のタンク(外容積 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(合金使用量はタンク 1 本あたり 75 kg)。これは同体積、同圧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約 1.7 倍の水素搭載量となる。また軽量化のために使用する合金をタンク 1 本あたり 27.5 kg とした場合、水素搭載量は約 5.0 kg となる。35 MPa 高圧水素タンクと比較した場合約 1.5 倍、かつ 70 MPa 高圧水素タンクを上回る水素搭載量となる。

Fig. 3 Test bench of high-pressure MH tank.

Fig. 4 Hydrogen storage capacity of high-pressure MH tank at 293 K.

Fig. 5 Hydrogen charging speed of high-pressure MH tank.

3.2 水素急速充填試験

Fig. 5 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% 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先述のように車載冷却系相当であり，それ以外の冷却装置は使用していない．また充填時の水素の最大流速は約 11000 NL/min であったが，これは高圧タンクへの充填時の水素流速（約 4000 NL/min）を大きく上回る値であった．

3.3 低温水素放出試験

低温時の水素放出性能に関しては 243 K での水素放出を確認した．Fig. 6 に本タンクで使用した水素吸蔵合金の PCT 特性を示すが，243 K においても FC システムの性能を確保するための水素供給圧 (0.23 MPa) を確保可能である．

4. 結論および考察

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．従来の低圧型水素吸蔵合金タンクは非常にコンパクトで安全性に優れているものの，質量が大きく水素充填放出性能には大きな課題がある．低圧型システムは水素充填放出に際して大きな圧力変化を必要としない代わりに反応熱のやりと

Fig. 6 PCT diagram of Ti-Cr-Mn alloy.

りが必須であり，そのため水素の充填放出速度は熱交換性能に律速される¹⁰⁻¹²⁾．しかしながら水素吸蔵合金は粉体であるために有効熱伝導率が低く，水素充填放出性能の改善には原理的な困難を伴う．

一方，高圧水素タンクは，体積貯蔵密度が小さく十分な航続距離の確保が原理的に難しいが，圧力の加減だけで充填放出が制御可能であるなど，シンプルで直接的な方法をとっており，現実的な車載システムとしては魅力的である．現時点では多くの燃料電池自動車に高圧水素タンクが搭載されている事は注目すべき事実である．

高圧型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，燃料電池自動車では航続距離 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さらなる普及に貢献するためには，今後高圧型水素吸蔵合金タンクのさらなる軽量化が必要と考えられる．高圧タンクの質量が 100 kg 以下なのに対し，高圧水素吸蔵合金タンクの質量は現時点では 420 kg と重く，水素吸蔵合金の貯蔵密度向上が必須である．Table 2 に車載システムの要求から試算した材料への要求性能について，優先度の高い順に示す．まず水素貯蔵密度に関しては軽さとコンパクトさの両立を考えなければならず¹³⁾，質量貯蔵密度と体積貯蔵密度という二次元の目標設定を行った．筆者らの目標航続距離達成のためには質量貯蔵密度で 3~4 mass% 以上，体積貯蔵密度で 1800~2400 倍以上という貯蔵密度が必要である．また充填放出性能の確保のためには，できるだけ水素化エンタルピーの絶対値は小さい方が望ましく，低温時の平衡圧力は高い方が望ましい．また材料の劣化についても考慮する必要がある．

乗用車用水素タンクでは，コンパクト化のプライオリティが高いことを考慮すれば，今後体積水素貯蔵密度の高い水素貯蔵合金への期待がより高まることが予想される．かつ

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)

Table 2 Target performance for metal hydrides.

Priority	Specification	Note
1	Hydrogen storage density Weight > 3~4 mass% Volume (V/V_0) > 1800~2400	V = stored hydrogen gas volume (273 K, 1atm) V_0 = volume of MH
2	Enthalpy $ \Delta H < 20$ kJ/mol H_2	
3	Equilibrium pressure > 1.0 MPa at 243 K (desorbing) < 35 MPa at 393 K (absorbing)	
4	Cyclic durability Decrease of storage capacity < 10% at 1000 cycles < 5% at 100 cycles	H_2 purity > 99.99%

て質量エネルギー密度の向上を追求する過程で検討候補から除外した材料系の再検討も含めて、体積エネルギー密度にも着目した新たな材料開発が必要となる可能性を否定できない。水素吸蔵合金、あるいはさらに優れた水素貯蔵材料の研究開発が活性化され、新しい低燃費車が早期に実現する事を期待する。

文 献

- 1) L. Schlapbach and Guest Editor: MRS Bulletin **27**(2002) 675-679.
- 2) L. Schlapbach and A. Züttel: Nature **414**(2001) 353-358.
- 3) E. Akiba and H. Iba: Intermetallics **6**(1998) 461-470.
- 4) E. Akiba and M. Okada: MRS Bulletin **27**(2002) 699-703.
- 5) M. Okada, T. Kuriwa, T. Tamura, H. Takamura and A. Kamegawa: Met. Mater. Int. **7**(2001) 67.
- 6) K. Esaki: 17th University Science symposium "21 SEIKI WO HIRAKU SUIISO NO SEKAI" (2003) 158-168.
- 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. Kobayashi, T. Shinozawa, T. Matsunaga, H. Kubo, K. Toh and M. Tsuzuki: Collected Abstracts of the 2004 Autumn Meeting of the Japan Inst. Metals, pp. 157.
- 9) K. Kojima, Y. Kawai, S. Towata, T. Matsunaga, T. Shinozawa and M. Kimbara: Collected Abstracts of the 2004 Autumn Meeting of the Japan Inst. Metals, pp. 157.
- 10) K. Oyakawa, H. Uchida and S. Watanabe: Proc. of Thermal Engineering Conference '02 (JSME, 2002) 47-51.
- 11) M. Monde, Y. Mitsutake and H. Arima: Proc. of Thermal Engineering Conference '01 (JSME, 2001) 217-218.
- 12) Y. Mitsutake, M. Monde, H. Uchida, K. Oyakawa, S. Tsunokake and T. Fuura: Proc. of Thermal Engineering Conference '02 (JSME, 2002) 53-54.
- 13) N. Kuriyama: The 43rd Seminar on Electrochemistry, (The Electrochemical Society of Japan, 2003) 25-33.