水素吸蔵合金による水素貯蔵

布 浦 達 也

日本重化学工業株式会社 ☎ 104-8257 東京都中央区新川 1-17-25

(2015 年 7 月 14 日受付; 2015 年 9 月 20 日掲載決定)

Hydrogen Storage Alloy

Tatsuya FUURA

Japan Metals & Chemicals Co., Ltd., 1-17-25 Shinkawa, Chuo-ku, Tokyo 104-8257

(Received July 14, 2015 ; Accepted September 20, 2015)

Hydrogen attracts attention as clean energy of the next generation. In order to put a hydrogen energy system to practical use, the technical development of safe and efficient storage/transportation media is one of the most important subjects. Hydrogen storage tank which is under development can be classified into following types ; 1) high pressure hydrogen tank, 2) liquid hydrogen tank, 3) metal hydride storage tank and the other. In this paper, I provide the development status of recent “metal hydride storage tank”.

KEYWORDS : hydrogen, hydrogen storage alloy, metal hydride

1. は じ め に

2014 年 4 月に閣議決定された「エネルギー基本計画」¹⁾では、エネルギー政策の基本的視点である「S+3E」の達成に向けた将来の二次エネルギーとして電気、熱に加え「水素」が中心的役割を担うことが期待されるとされ、「水素社会」実現へ向けた取組が活発化²⁾している。水素は水や多様な一次エネルギー源から製造でき、貯蔵可能であることから、エネルギーの安全保障のうえでも重要な二次エネルギーとして捉えられている。ただし、常温で気体の水素をコンパクトに貯蔵するためには、圧縮、液化、合金への吸蔵、もしくはケミカルハイドライドのように別の物質に変えて貯蔵する必要がある。

本稿では、水素貯蔵方式の一つである水素吸蔵合金(MH)を用いた水素貯蔵の話題について提供する。

2. 水素吸蔵合金の応用分野

MH による水素貯蔵の最大の利点は、1 MPa 程度の比較的低い圧力で、コンパクトな水素貯蔵が可能な点であ

る。

Table 1 に各種の水素貯蔵密度について示すが、代表的な MH の一つである LaNi_5H_6 の水素貯蔵密度は 93 g/L であり、20 K-大気圧状態の液化水素の 70 g/L を超える密度を有する。MH 容器には粉体の状態で充填されるので、MH 容器としての水素充填密度は材料の半分程度の 50 g/L となるが、この値は圧縮ガスでは、100 MPa の圧力に相当する。一方、欠点としては、重量貯蔵密度が数 % 程度と重量当たりの水素吸蔵量が少ない点である。

MH の開発当初は、水素貯蔵タンク、ヒートポンプ、水素の精製等の用途が検討されていたが、現在までに、実用化されている唯一の応用分野は、Ni-水素電池の負極材料である。1990 年の初期に、電池メーカーにより製造販売が開始され、電動工具、家庭用等の 2 次電池、ハイブリッド自動車等に利用されている^{3,4)}。

MH は、単体で水素化物を形成しやすい元素 A と遷移金属等の水素化物を形成しない元素 B との組み合わせからなる金属間化合物 (A_2B , AB , AB_2 , AB_3) や TiCrV 合金等の固溶体合金に大別される。**Table 2** に代表的な MH の組成例を示す。

電池用の合金としては、容量の大きな Ti 系の AB_2 系

Table 1. Hydrogen density.

	Hydrogen density (g-H ₂ /L)
Hydrogen gas (0.9 MPa)	0.74 (g-H ₂ /L)
Hydrogen gas (35 MPa)	23 (g-H ₂ /L)
Hydrogen gas (70 MPa)	39 (g-H ₂ /L)
Liquid hydrogen (20 K)	70 (g-H ₂ /L)
Methylcyclohexane C ₇ H ₁₄	47 (g-H ₂ /L)
LaNi ₅ H ₆	93 (g-H ₂ /L)

Table 2. Metal hydride.

Fomula	Hydrogen content (mass%)	Hydrogen density (g-H ₂ -L)	ΔH (kJ/mol H ₂)	Temperature
LaNi ₅	1.4	93	-30	Room temp.
TiMn _{1.5}	1.8	95	-28	Room temp.
Mg ₂ Ni	3.6	97	-64	673 K

合金が検討されたこともあったが、現在、量産されている合金系は、電解液中での耐食性・初期活性・高率放電・サイクル特性等を満足する合金として、A 側元素として希土類、B 側元素として Ni を主成分とした合金系が採用されている。

水素貯蔵用途としては、気固相での反応となるため、希土類と Ni の合金系に限らず、Mg 系の合金、Ti 系の合金等も用途や作動温度に応じて検討がされている。電池用途以外については、現時点で量産段階には至っていないが、これまで様々な取り組みがなされてきた。

現在発売されている燃料電池自動車には、重量を軽くできる 70 MPa の高圧複合容器⁵⁾が採用されているが、1990 年代には、水素貯蔵タンクとして水素吸蔵合金タンク⁶⁾や液化水素タンク⁷⁾の採用が検討されていた。しかし、MH は重量、液化水素は蒸発によるロスの発生が欠点とされ、実用化には至らなかった。

そこで、MH の欠点である重量を改善するために、軽量な高圧容器とコンパクトな水素貯蔵が可能な MH を組み合わせた Hybrid Tank が提案された^{8,9)}。我々も、NEDO の委託事業において、軽量・コンパクトな水素貯蔵タンクを目指し、高圧複合容器 (35 MPa) と、MH を組み合わせた Hybrid Tank の開発に取り組んだ^{10,11)}。開発した Hybrid Tank の写真を Fig. 1 に示す。

システムでの体積貯蔵密度は 30 g/L (5 kg-H₂/166 L) と 70 MPa の高圧容器を上まわる貯蔵密度 25 g/L (5 kg-H₂/200 L) を達成できたが、一方で、システムでの重量貯蔵密度は 2 wt% (5 kg-H₂/250 kg) であり、車載用途として実用化するには、水素貯蔵材料のさらなる高容量化が必要とされている。

Fig. 1. (color online). Hybrid Tank (MH + 35MPa Type3).

3. 水素吸蔵合金容器

車載用途以外の MH 容器の採用例について紹介する。平成 14 年度から経済産業省が実施した水素・燃料電池実証プロジェクト (JHFC) で、液化水素と圧縮水素の両方を供給できる液化水素型の水素ステーションが建設され、昭和シェル石油、岩谷産業らによって運用・実証が行われた¹²⁾。液化水素は、真空断熱の 2 重構造容器内に貯蔵されるが、外気からの入熱によって蒸発 (ボイルオフ) し、タンク内圧が上昇する。常用圧力を超えないよう、ボイルオフガス (以下 BOG) を逃がす必要があるが、BOG を大気中へ放出せずに MH へ回収し、回収した水素を圧縮機へ供給する用途に、水素吸蔵合金容器が採用された。MH を採用するメリットとしては、低圧で発生する BOG をコンパクトに回収できることである。

導入した水素吸蔵合金容器のスペックを Table 3 に、写真を Fig. 2 に示す。回収した水素は、圧縮機へ供給するため、一定圧力、一定流量で供給する必要があり、放出時の性能スペックの方が厳しい条件であった。MH 容器の設計は、放出時の性能要件を満たすよう熱交換器の設計を実施した。

Fig. 3 に単体 (5 Nm³) の MHTank の水素放出特性試験の結果を示す。70℃の熱媒をコントロールすることにより、供給圧力の 0.8 MPa を維持しつつ、一定流量で水素を供給可能な性能を有する。このように MH の放出時は、吸熱反応を伴うため、反応熱量に応じた熱の供給が必要である。また、MH の平衡圧力が供給圧力以上となるように MH 充填層の温度を維持する必要があり、必要な吸蔵速度、放出速度を得るには、MH 容器の熱交換器性能が重要である。

Table 3. Specification of the MH tank for BOG recovery.

	Specification
Hydrogen storage volume	40 Nm ³
The mass of MH	360 kg
Hydrogen pressure at absorption	0.3 MPa (@10°C)
The flow rate at absorption	Max 5 Nm ³ /hour.
Hydrogen pressure at desorption	0.8 MPa (@60°C)
The flow rate at desorption	20 Nm ³ /hour

Fig. 2. (color online). MH Tank. **Fig. 3.** (color online). Hydrogen discharge test.

4. MH の反応シミュレーション

MH の水素吸蔵時の反応は発熱，放出時には吸熱反応を伴う。MH は吸蔵・放出を繰り返すと微粉化が進行し，微粉末の充填層となることから，有効熱伝導率は 1 W/m/K と非常に小さい¹³⁾。そのため，伝熱過程が律速過程となり反応が進行する。したがって，非定常熱伝導方程式を解くことにより MH の吸蔵・放出時のシミュレーションが可能である¹⁴⁾。支配方程式を(1)～(4)に示す。

主要記号

T : 温度 [°C]

ρ : MH の充填密度 [kg/m³]

C_p : MH の比熱 [J/kg/K]

C : 水素組成比 [H/M]

P : 圧力 [MPa]

P_e : MH の平衡水素圧力 [MPa]

Δh : 水素化物生成エンタルピー [J/mol H₂]

λ : MH 充填層の見かけの熱伝導率 [W/m/K]

q''' : 単位時間，単位体積あたりの反応熱 [J/m³/sec.]

ϕ : 水素化反応速度 [mol H₂/m³/sec.]

温度場の支配方程式 (2次元非定常熱伝導方程式)

$$C_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial y} \right) + q''' \quad (1)$$

濃度場の支配方程式 (反応速度)

$$\frac{dC(x, y, t)}{dt} = k \cdot (P - P_e(T, C)) \quad (2)$$

反応熱量

$$q'''(x, y, t) = \Delta h \cdot \phi(x, y, t) \quad (3)$$

合金の平衡圧力

$$P_{eq} = \phi(T, C) \quad (4)$$

Fig. 1 の Hybrid Tank の開発を実施していた際のシミュレーション結果と実験結果の一例を示す。**Fig. 4** に高压容器内の MH Cartridge の断面を示す。容器外壁に巻きつけた熱媒管を通して，Cartridge の胴部，MH 充填層内に設けた Al 製の伝熱フィンを通して MH の反応熱の除去，供給を行う構造となっている。

Fig. 4 の図は吸蔵途中の水素吸蔵状態を示した図であるが，冷却面に近い部分より水素の吸蔵が進んでいる（濃淡の濃い部分が吸蔵している）ことが確認できる。

供給圧力と MH の平衡圧力に十分な圧力差がある場合には，水素の充填を開始すると，MH 充填層全体が，平衡となる温度まで水素を吸蔵し，MH 充填層の温度が上昇する。その後は，冷却面に近い部分から水素の吸蔵が進み，反応面が冷却面から離れた容器中心部へ移行しながら反応が進行する。

Fig. 5 に水素の吸蔵試験の結果とシミュレーション結果を示す。温度履歴については，実験結果とシミュレーション結果に差異がみられる。これは MH 充填層内に設置した熱電対と MH の接触状態が悪く，MH 充填層の温度を正しく測定できていなかったことが原因と思われる。

一方で，水素充填量の推移については，実験結果とシミュレーション結果は同等な傾向を示しており，非定常熱伝導方程式を数値的に解くことにより，水素充填性

Fig. 4. (color online). Section model of MH cartridge. (r - θ coordinate system)

Fig. 5. (color online). Hydrogen absorption characteristics.

能，水素放出性能を予測できることがわかる。

5. ま と め

これまでも、水素は工業的には利用されてきたが、水素をエネルギーとして利活用する「水素社会」の実現には、まだ多くの課題解決および時間が必要と考えられる。しかし、昨今の異常気象による災害発生が、地球温暖化による影響だとすると、持続可能な社会構築のために、CO₂削減の取組を進めていかなければならない。

水素に関していえば、水素製造段階から、輸送、貯蔵、使用段階までを含めた効率の向上が、今後、重要となると考えている。水素の貯蔵方式は、それぞれ一長一短の特徴を有しているが、それぞれの特徴を活かし適材

適所で貯蔵方式の選択がされると思われる。

その一つの方式として、安全性に優れ、コンパクトに水素を貯蔵可能な MH 容器の実用化が進展することに期待したい。

謝 辞

本研究の一部は独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託業務の結果得られたものであり、関係各位に深く感謝申し上げます。

文 献

- 1) 資源エネルギー庁：エネルギー基本計画 (2014).
- 2) NEDO：NEDO 水素エネルギー白書 (2014).
- 3) 大角泰章：“水素吸蔵合金—その物性と応用—” (アグネ技術センター，1993).
- 4) 田村英雄：“水素吸蔵合金—基礎から最先端技術まで—” (エヌ・ティー・エス，1998).
- 5) http://www.toyota.co.jp/jpn/sustainability/environment/ecopro/2014/pdf/zero/hydrogen_tank.pdf
- 6) <http://www2.mazda.com/ja/publicity/release/1997/9712/971203.html>
- 7) 水素・燃料電池実証プロジェクト (JHFC) プロジェクト参加車両，GM Hydrogen3.
- 8) 森 大五郎，祓川徳彦，篠澤民夫，松永朋也，藤 敬司，藤田勝義：日本機械学会論文集 (B 編) **73**，1236 (2007).
- 9) 藤田勝義，久保秀人，藤 敬司：燃料電池 **7**，73 (2008).
- 10) NEDO：NEDO 成果報告書「水素安全利用等基盤技術開発—車両関連機器に関する研究開発—水素貯蔵合金と超高压容器を組み合わせたハイブリッド貯蔵タンクの研究開発」平成 17 年度～平成 19 年度，平成 20 年 3 月 (2008).
- 11) NEDO：NEDO 成果報告書「水素製造・輸送・貯蔵システム/システム技術開発/車載等水素貯蔵・輸送容器システム技術開発に関する研究開発」平成 20 年度～平成 22 年度，平成 23 年 3 月 (2011).
- 12) http://www.jari.or.jp/portals/0/jhfc/station/kanto/img/ariake_p.jpg
- 13) 門出政則，光武雄一：日本機械学会論文集 (B 編) **70**，3264 (2004).
- 14) 光武雄一，門出政則，重高健吾，角掛 繁，布浦達也：日本機械学会論文集 (B 編) **72**，1645 (2006).