

水素吸蔵合金を用いた燃料電池自動車用高圧水素タンクの 開発

森大五郎*・小宮健嗣*・稜川徳彦**・吉田公聖**・久保秀人***・藤敬司***・渡辺慎太郎***

トヨタ自動車株式会社 FC開発部*

〒410-1193 静岡県裾野市御宿1200

トヨタテクニカルディベロップメント株式会社 FC開発部**

〒470-0334 愛知県豊田市花本町井前1番地21

株式会社豊田自動織機***

〒474-8601愛知県大府市共和町茶屋8番地

Development of High-pressure Metal-Hydride Tank for Fuel Cell Vehicles

Daigoro Mori*, Kenji Komiya*, Kosei Yoshida**, Norihiko Haraikawa**, Shintaro Watanabe***, Keiji Toh***, Hidehito Kubo***

Toyota Motor Corporation*

1200, Mishuku, Susono, Shizuoka, 410-1193 JAPAN

Toyota Technical Development Corporation**

1-21 Imae, Hanamoto-cho, Toyota, Aichi, 470-0334 JAPAN

Toyota Industries Corporation***

8, Chaya, Kyowa-cho, Obu city, Aichi, 474-8601 JAPAN

Abstract: High-pressure metal hydride tank, a combination technology of metal hydride and high-pressure tank, is one of promising option for fuel cell vehicles. Both high storage capacity and good charge-discharge performance can be achieved by this system. 1st generation system is “CFRP High-pressure Metal Hydride Tank”. 5.3 kg hydrogen can be stored within 100 L tank with 2.5 mass% BCC alloy at 35 MPa. A separated aluminum liner is designed for this system to install a tube and fin type heat exchanger with metal hydride powder into the tank. In a burst test, a prototype was not ruptured at 100 MPa inner-pressure. And at a pressure cycle test, there was no leak during 22,000 cycles. It is possible to secure enough strength equal to conventional CFRP high-pressure tank. 2nd generation system is “Multi-cylinder High-pressure Metal Hydride Tank”. It has a bundling structure by 10-40 metallic vessels which install hydrogen-absorbing alloy. The bundle of the vessels is also a heat exchanger. To improve thermal conductivity, hydrogen supply pressure is lowered to 10-20 MPa, which makes it possible to reduce the wall thickness of vessel. Experimental results by prototype tank and simulation results by 1/1 scale on-board tank model show that 5 kg hydrogen can be stored within 83 L tank and also that more than 80 % of hydrogen can be stored within 5 minutes if a hydrogen-absorbing alloy with 3.0 mass% effective capacity is developed.

Keywords: Fuel Cell Vehicles, Hydrogen Storage, Hydrogen-absorbing alloy, High-pressure, Thermal Management

1. 序論

水素を燃料とする燃料電池自動車は、従来の内燃機関に比べて高いエネルギー変換効率が実現可能であり、また排出物は水のみという特徴を持ち、今後普及が期待されている。しかし燃料としての水素は常温・常圧における体積あたりエネルギー密度がガソリンの1/3000と小さいため、水素をより高密度に貯蔵する技術開発が重要である[1]。

現在、多くの燃料電池自動車には70 MPa高圧水素タンクが用いられている。2007年9月に70 MPa高圧水素タンクが搭載されたトヨタFCHV-advによる長距離走行試験が行われ、大阪～東京間約560 kmを、途中水素を充填することなく完走した。本格的な普及のために必要と考えられている、航続距離500 km以上の条件をクリアしたが、普及に向け更なる低コスト化や小型化が期待されている。

水素吸蔵合金は、体積あたり水素貯蔵密度が大きく、室温付近で水素の吸蔵放出が可能、また反応速度・拡散速度が大きく、エンタルピー変化が小さい、といった水素容器への応用を実現する上で有利な特徴を備えており[2]、水素容器への応用が期待されている。しかしながら従来の低圧型水素吸蔵合金タンク[3]の質量あたりの水素貯蔵量はCFRP高圧水素タンクに比べると小さい。また栗山ら[4]は水素吸蔵合金と高圧水素タンクとを組み合わせることによって質量あたりの水素貯蔵密度が改善される可能性を指摘している。また筆者らは、タンクシステムによる水素貯蔵密度向上の効果を実証し、また水素充填・放出性能の改善や水素供給圧力の低減についても検討を行っている。

本稿では、35 MPaのCFRP高圧水素タンクと水素吸蔵合金を組み合わせた第一世代高圧型水素吸蔵合金タンクシステム(以降第一世代高圧MHタンクと呼ぶ)[5, 6]と、さらなる低コスト化を狙い、より低圧の15 MPaアルミ高圧水素タンクと水素吸蔵合金タンクとを組み合わせ、第二世代高圧型水素吸蔵合金タンク(以降第二世代高圧MHタンクと呼ぶ)の開発状況について報告する。

2 第一世代高圧MHタンク

2.1 第一世代高圧MHタンクの構造

図1に示す35 MPa高圧容器の内部に水素吸蔵合金と熱交換器を収容する構造を有する。水素吸蔵合金は粉体であるため、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35 MPaの圧縮水素を充填することで、水素貯蔵密度を向上させることが可能となる。熱交換器は、フィン&チューブタイプであり、35 MPaの耐圧強度を有する。またアルミライナーの外側は高圧水素タンク同様、炭素繊維により補強されている。

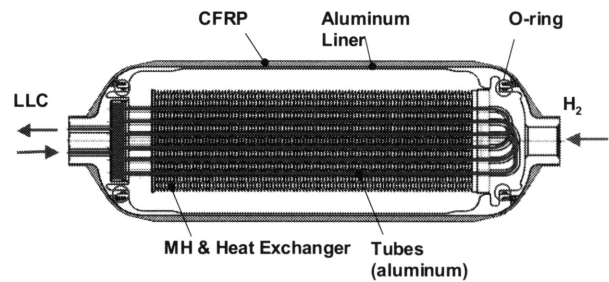


図1. 第一世代高圧MHタンク

2.2 車載タンクシステム

水素充填放出システムを図2に示す。従来の低圧型水素吸蔵合金タンクシステムは、圧力1 MPa未満のタンク内に熱交換器を内蔵し、熱媒と水素吸蔵合金との熱交換により水素の充填・放出を制御する方式であった。このため、一方では急速充填を行うためには大型の冷凍機が必要となり、他方では低温時にシステムを起動させるためにはヒーターを用いて水素吸蔵合金を加熱しないと水素が放出されない、という問題があった[3]。これに対し、多くの燃料電池車に搭載されている高圧水素タンクは、圧力の加減だけで水素の充填放出が可能である。

本システムでは、水素充填時は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。高圧化により反応速度が向上し、同時に水素充填中の合金温度の上昇により熱媒への熱流束も増加するため、水素充填速度は大幅に改善される。また水素放出の際には高圧水素タンクと同様に差圧により水素が供給されるが、水素放出時に合金が熱を吸収することでタンク

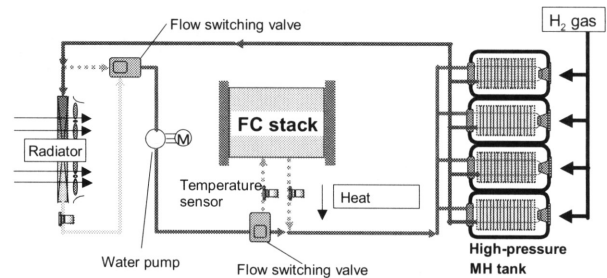


図2. 車載タンクシステム

ク内温度が下がりすぎることを防ぐため、燃料電池の発生熱をタンクに供給する。よって高圧水素タンクと同等の水素充填放出特性の実現が可能である。

2.3. 水素貯蔵密度と水素充填・放出性能

図3に示す実験用タンクを用いて水素充填試験を行った。水素貯蔵量1.9 mass%のAB2系水素吸蔵合金(Ti-Cr-Mn)[7]を用い、4本のタンク(外容積180L)に35MPa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1.7倍の水素搭載量となる。さらに高容量のBCC系水素吸蔵合金(Ti-Cr-V-Mo, 2.5 mass%)[6]を用いた場合、水素貯蔵量は9.5kgまで増加する。

図4に水素急速充填試験結果を示す。タンクの冷却は図2に示す車載のラジエータによる冷却のみであるが、5分間の水素充填量は最大水素搭載量の約80%であった。

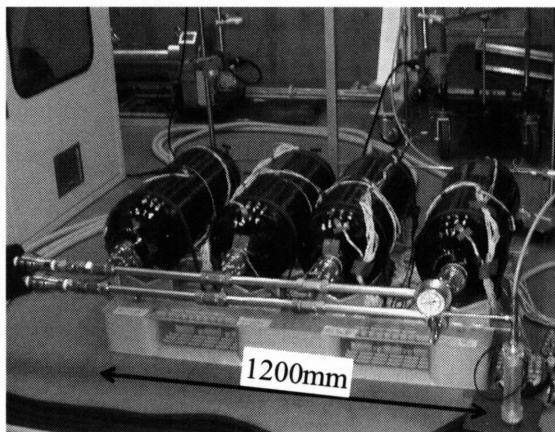


図3. 実験用第一世代高圧MHタンク

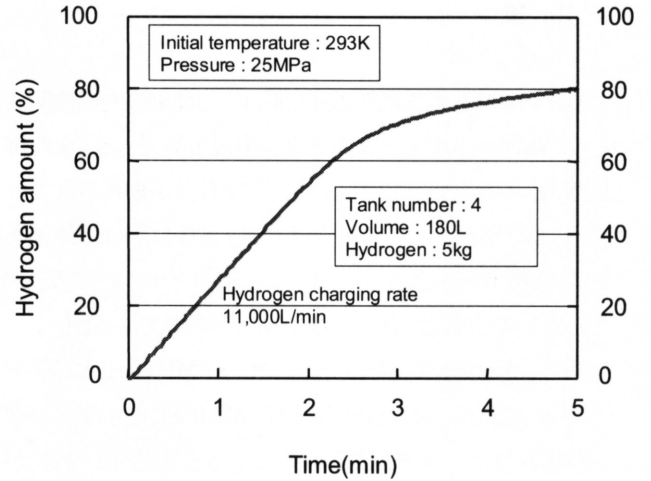


図4. 水素急速充填試験結果

2.4. 車載サイズタンクによる信頼性評価結果

通常の高圧水素タンクのアلمライナーは継目の無い一体構造であるが、第一世代高圧MHタンクはタンク内部に水素吸蔵合金と熱交換器を内蔵しなければならないため、構造が大きく異なる。そのため、アلمライナーに大きな開口部を設け、ライナーを分割構造としている。この方式では、分割部のガスシール性の確保とアلمライナーの疲労強度を確保しなければならないという課題がある。そこで試作した車載サイズタンクを用いて気密試験、サイクル試験、バースト試験を行い、タンクの強度的な性能を確認した(表1)[8]。水素吸蔵合金タンクの技術基準は制定されていないため、試験方法の詳細は圧縮水素自動車用燃料装置用容器の技術基準JARI_S001[9]に準じた。

気密耐圧試験は、タンクを水没させ、自緊処理を兼ねて最高使用圧力を大きく上回る62 MPaのヘリウムガスを印

表1. 第一世代高圧MHタンクの信頼性評価結果

試験項目	気密耐圧試験	サイクル試験	バースト試験
試験状況			
試験条件	耐圧試験圧力値:62MPa	試験圧力:44MPa	タンクが破裂するまで昇圧
基準値		11250回以下でリークなきこと	78.75MPa以上(35MPa×2.25倍)
試験結果	リークなし	22159回	107MPa

加した結果、リークの発生はなかった。サイクル試験は、試験圧力値を最高充填圧力の1.25倍(44 MPa)として試験した結果、22159回でリークが発生し、技術基準JARI_S001の要件である11250回を上回る結果となった。バースト試験では、タンクの破裂圧力は107 MPaであり、技術基準JARI_S001の要件である最高充填圧力の2.25倍である78.75 MPaを上回る結果となった。

2.5. 第一世代システムの性能と課題

第一世代高圧MHタンクは高圧水素と高解離圧水素吸蔵合金との組み合わせにより、最大航続距離700 km~900 kmに相当する水素貯蔵量を実現し、かつ従来の低圧システムの課題[5, 7]をほぼ解決可能であることを実証した。本タンクの質量あたりの水素密度は2.0 mass%、体積密度あたりの水素貯蔵密度は5.3 kgH₂/100 L(いずれもTiCrVMo合金の場合)であった。この結果より水素5 kgを搭載するためのタンク質量は225 kgとなり、水素吸蔵合金の高容量化が最大の課題である。

また高圧タンク内部に水素吸蔵合金と熱交換器を内蔵する方式として、ライナー分割方式を採用し、検討を行った結果、気密性能と疲労強度の両立という課題は設計的に解決可能であることが判った。しかしながら構造が複雑になるため低コスト化が課題である。

3. 第二世代高圧MHタンク

3.1. マルチシリンダーシステムのコンセプト

第一世代高圧MHタンクは35MPa耐圧を実現するためにカーボンファイバーを使用しているため、材料コストが高く、またアルミライナーを分割構造とすることにより構造が複雑で、シール部の信頼性確保が必要といった課題がある。そこで、より実用的なシステムとして第二世代高圧MHタンクシステムを検討した。図5に第二世代高圧MHタンクのコンセプトを示す。このタンクでは、水素吸蔵合金を充填した10~40本の金属シリンダー(耐圧10 MPa~20 MPa)を束にし、シリンダー自体を熱交換器としている。そのためカーボンファイバーを使用する必要が無く、コスト低減が可能である。シリンダー内部はフィン及び水素吸蔵合金を内蔵した構造であり熱媒チューブが存在しないため、シンプルな構造をとることができ、信頼性確保の点で有利である。さらに、細径シリンダーを複数化し束にすることで車両形状に合わせた搭載設計が可能である。

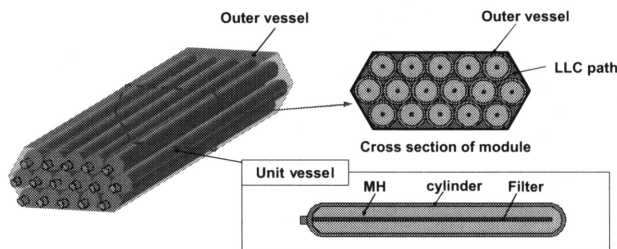


図5. マルチシリンダー構造のコンセプト

3.2. 第二世代高圧MHタンクの水素急速充填性能の検討

タンクの構造検討においては、第一世代高圧MHタンクと同様に水素充填・放出性能の検討が不可欠であり、特に急速充填性能が重要である。そこで、筆者らが提案した水素吸蔵合金タンクの伝熱解析モデル[10]を用いて急速充填性能シミュレーションを行った。本モデルでは、水素貯蔵材料の静特性(圧力組成-温度)、反応速度及び熱伝導率の基礎データがあれば単位時間当たりの水素充填量を計算可能である。また試作したタンクを用いて実験検証を行い、シミュレーション結果と比較し、両者がよく一致することを確認した。

図6に示す車載サイズタンク(シリンダー本数: 28)のモデルを用いて水素急速充填性能の予測を行った(図7)。その結果、通常の水素吸蔵合金粉末の熱伝導率1.0 W/m/Kを用いた条件(Conventional thermal conductivity)では、充填時間5分で最大水素貯蔵量の60%が充填され、合金の熱伝導率を10 W/m/Kまで高め、さらに22.5 MPaまで過充填した条件(Improved thermal conductivity)では、充填時間5分で最大水素貯蔵量の80%が充填されるという結果であった。

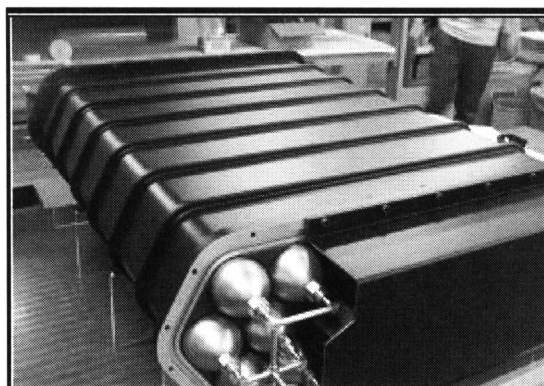
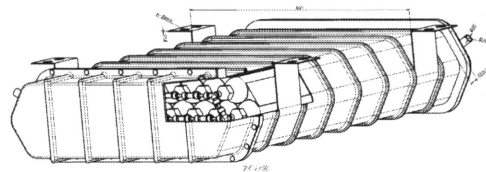


図6. 第二世代高圧MHタンク(シリンダー本数: 28)

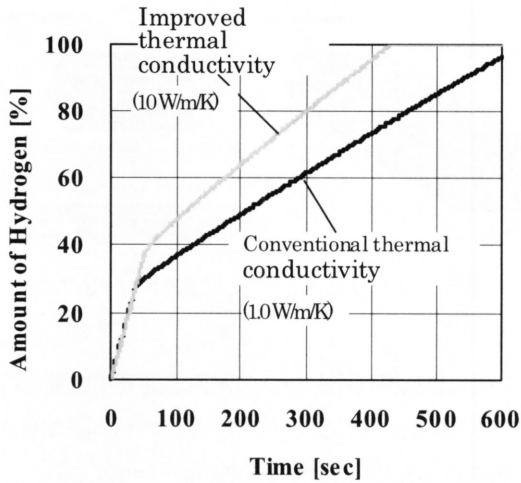


図7. 車載タンクへの水素急速充填シミュレーション

3.3 第二世代システムの性能と課題

マルチシリンダー構造とすることで、図6に示す扁平なタンク形状を実現することが可能となった。第一世代のシリンダー形状と比較して車両への搭載性は大幅に改善すると期待される。

またシミュレーションモデルと実験検証を通じて、第一世代タンクに比べて低い圧力でも水素5 kgを5分間で充填できる可能性があることが判った。またそのためには水素吸蔵合金の熱伝導率向上や過充填方法の検討など多くの課題がある。また急速充填を実現するために要求される水素吸蔵合金の反応速度や温度圧力特性の目標値についても更なる議論・検討が必要と考えられる。

4. 車載タンクの性能比較と水素吸蔵合金の目標

第一世代高压MHタンクと第二世代高压MHタンクとを比較した結果を表2に示す。その結果、両者はほぼ同等の

高い水素貯蔵密度を実現し、また水素急速充填に関しても高压タンクに匹敵する高い性能を示した。現時点では水素吸蔵合金の貯蔵密度は2.5 mass%程度であるが、今後貯蔵密度が3.0 mass%まで改善された場合、第二世代高压MHタンクは水素5 kg搭載時(圧力15 MPa)において質量207 kg、体積83Lまで軽量化・小型化が可能である。しかしながら、200 kgを超える質量は、乗用車への応用においては燃費や加速性能の面で不利となる。従って筆者らの試算によれば、実用的なタンクを実現するためには質量貯蔵密度で3~4 mass%以上、体積貯蔵密度で1600~2400 倍以上という貯蔵密度が必要である。また水素吸蔵合金の吸蔵量が4 mass%を超えれば、70 MPa高压タンクと比較して、タンクの質量は同等のレベル、体格については1/3近くまで小型化され、実用化に近づくると予測している(図8)水素吸蔵合金の更なる容量増が期待される。

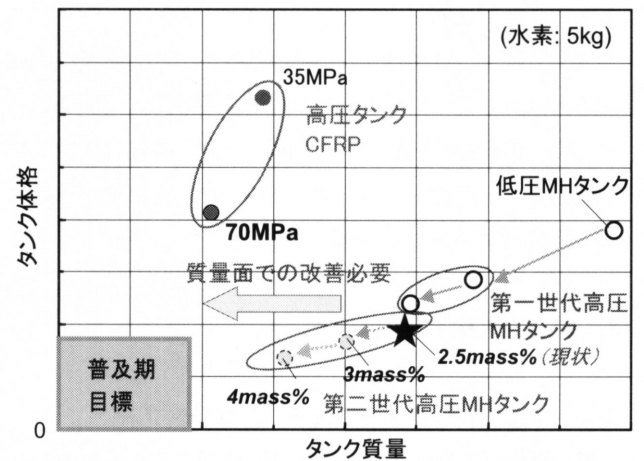


図8. 車載タンクシステムの体格・質量比較

表2. 車載タンクの性能比較

	1 st Generation High-pressure MH Tank	2 nd Generation High-pressure MH Tank	
Tank Volume	95 L	83 L(Estimation)	
Tank Weight	225 kg	207 kg(Estimation)	
H ₂ Capacity of MH	2.5 mass%	2.5 mass%	3.0 mass%
H ₂ Capacity of Tank	5kg H ₂	4.2 kg H ₂	5.0 kg H ₂
H ₂ Filling Time	5 min./72 % of Max. Capacity (13 L Tank) Over 80 % is possible by decreasing hysteresis of equilibrium pressure	5 min/60 % of Max. Capacity (1 W/m/K Thermal conductance) 5 min/80 % of Max. Capacity (10 W/m/K and Over Charge)	
Control Ability	Good Equal to high-pressure tank	Good Equal to high-pressure tank	

5. 結 論

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、高圧水素タンクに匹敵する実用的な性能を得られる可能性がある。

今後、水素吸蔵合金の高容量化実現に取り組むと共に、水素平衡圧力や水素化時のエンタルピー変化が車載システムの水素充填性能に与える影響について、実用化の視点から検討していきたい。

参考文献

1. Schlapbach, L. and Züttel, A., Hydrogen-storage materials for mobile applications, *Nature*, Vol. 414 (2001), pp. 353-358.
2. Mori, D. et al., Recent challenges of hydrogen storage technologies for fuel cell vehicles, *international journal of hydrogen energy* 34 (2009) 4569-4574
3. Esaki, K., *Hydrogen World for 21th Century* (in Japanese), 17th University Science Symposium (2003), pp. 158-168.
4. Takeichi, N. et al., "Hybrid hydrogen storage vessel", a novel high-pressure hydrogen storage vessel combined with hydrogen storage material, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 28 (2003), pp. 1121-1129.
5. Mori, D. et al., Hydrogen Storage Materials for Fuel Cell Vehicles (High-pressure MH System), *Journal of Japan Institute of Metals*, Vol. 69, No. 308 (2005), pp. 308-311.
6. Mori, D. et al., Development of High-pressure Metal Hydride Tank for Fuel Cell Vehicles with Ti-Cr-V-Mo BCC alloy, *Transaction of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B*, Vol. 73, No. 718(2007), pp. 1396-1403.
7. Kojima, Y. et al., Development of metal hydride with high dissociation pressure, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 419 (2006), pp. 256-261.
8. 藤田, 久保, 藤, 森, 燃料電池自動車用CFRP製高圧型水素吸蔵合金タンクの強度設計, *燃料電池*, Vol. 7, No. 3, 2008
9. 圧縮水素自動車用燃料装置用容器の技術基準JARI_S001
10. Toh, K. et al., Thermal Analysis of High-Pressure Metal Hydride Tank for Automotive, *Application Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 927 (2006).