

平成 30 年 6 月 11 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K21672

研究課題名(和文)次世代水素ステーションに向けた液体水素冷熱を活用する熱化学水素昇圧材料の探索

研究課題名(英文)Metal hydride hydrogen compression using liquid hydrogen cold source

研究代表者

遠藤 成輝 (ENDO, Naruki)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エネルギー・環境領域・研究員

研究者番号：40611893

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は液体水素を用いた水素ステーションに多量にあるが、現在未利用の液体水素冷熱を活用する熱化学的な水素昇圧の研究開発である。これは水素貯蔵合金の水素吸蔵放出圧が、温度上昇と共に指数関数的に上昇する性質を利用する。液体水素冷熱を活用するため、マイナス数十度の低温から80℃程度までの昇温で昇圧することを想定している。そのため本研究では、室温程度で用途に応じ水素放出圧20～70MPaを示す合金の探索から着手し、20MPa水素カードル充填用に有望なAB2型Ti(CrMnFe)₂合金を見出した。材料探索と並行して80MPa高压水素雰囲気下でも水素特性を測定・評価できる設備を整備し、原理実証した。

研究成果の概要(英文)：Metal hydride(MH) is candidate for hydrogen compressor because its equilibrium pressures obeys van 't Hoff equation; thus the pressure increases exponentially with the increase in temperature. Hydrogen fueling station, where hydrogen is stored in the liquid state ($T=23.6\text{K}$), can also be considered as a large cold energy source. Using this cold energy, we tried to obtain compressed hydrogen for hydrogen cylinder (20MPa) and FCV (70MPa) by the MH hydrogen compressor(MHHC). AB2-type Ti-based Laves alloys were selected for the MHHC because their equilibrium pressure could be tunable by their compositions and their pressure hysteresis is small. A high hydrogen pressure experimental facility was constructed at AIST/FREA, then, hydrogen ab/desorption properties at high pressure (up to 100MPa) were measurable. With the aid of this facility, it was found that a favorable hydrogen compression ability of Ti(CrMnFe)₂ alloy was obtained by increasing temperature up to 305K for hydrogen cylinder.

研究分野：工学

キーワード：水素吸蔵合金 熱化学昇圧 水素ステーション 燃料電池車 ラーベス合金 液体水素

1. 研究開始当初の背景

現在、液体水素を用いた水素ステーションでは、液体水素を気化させ、プースターの機械動力で昇圧している。これは水素ステーションの定格水素流量 300 Nm³/h で 60 kW 以上の電力を必要とし、(1h で 6 世帯分の 1 日電力消費量に相当)、水素ステーションで最も電力を消費する。またプースターではピストン駆動により水素を圧縮するため、その機械作動部から破損し易く、メンテナンスが煩雑であるという課題も報告されている¹⁾。一方、液体水素の沸点は 23.6 K で室温までの温度差 ΔT は 250 K 以上もあるが、その冷熱は現在有効活用されていない。

最近、申請者等は太陽熱を用いた水素貯蔵合金(LaNi₅ 70 kg)による水素昇圧の実証試験を行った²⁾。合金の水素吸放出圧は van't Hoff の式に従うので、温度上昇と共に指数関数的に高くなる(図 1)。これは熱化学的な水素昇圧

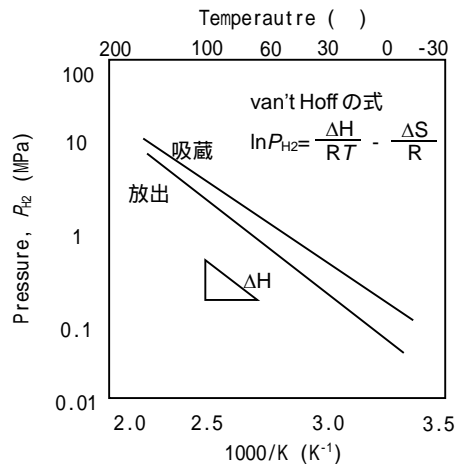


図 1. 水素貯蔵合金の水素平衡圧の温度依存性

であり、機械動力を必要としないものである。本試験はこの性質を利用し太陽熱を熱源として、僅か $\Delta T = 50$ K 程度であっても導入圧に対して 5 倍の水素圧を得られることを実証規模で示した²⁾。

燃料電池車(FCV)に水素を供給するためには 70 MPa の高圧水素が必要であり、合金の熱化学昇圧でその圧力を得るためには、水素吸放出に伴うエンタルピー変化 ΔH より、 $\Delta T = 200$ K 以上が望ましい^{3,4)}。合金は種類とその組成によって、水素吸放出圧を制御することが可能である。そのため熱化学昇圧に適した材料と考えられ、現在までに多くの研究がなされている⁴⁾。その内のほとんどが、室温から 500 K 程度まで昇温し、水素を昇圧するものである。つまり、 ΔT を得るために外部熱源を必要とする手法である。

2. 研究の目的

本研究では合金の熱化学的特性と液体水素冷熱の活用を組み合わせ、外部熱源および機械動力不要な水素昇圧技術を開発するものである。具体的には、組成制御によって水素平衡圧力を広範囲に制御できる AB2 型 Ti および Zr ラーベス合金に着目し、用途に応じて 20~70 MPa の放出圧を 350 K 程度で有する合金を探索する。

併せて高圧ガスポンペの圧力以上 (14.7 MPa) での特性を測定できる設備は世界的にも限られていることから、本研究に即した 90 MPa 級の小型試験設備の整備も進める。開発した合金と整備した高圧実験設備により、マイナス数十度から 350 K 程度の昇温で所望の高圧水素ガスが得られることを原理実証することが研究目的である。

本研究により、水素ステーションに多量にある液体水素冷熱の有効活用法が示され、現状では昇圧にかかる膨大な電力の大幅削減に資することが期待できる。加えて、熱化学昇圧は機械動力不要であるため、電力が途絶えた時でも水素カードルや FCV への水素供給が行える。このように本研究は、次世代水素ステーションに向けた技術開発であり、「水素ステーション・FCV の普及」、広くは「水素社会の実現」に貢献するという意義がある(図 2)。

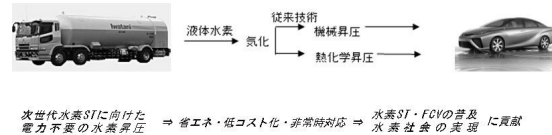


図 2. 本研究の社会的意義の模式図

3. 研究の方法

・高圧水素の平衡圧を有する合金探索

合金探索は、まず 10 MPa 以下の圧力で合金の水素特性を調べられる汎用の水素特性評価装置(以下、PCT 装置)により各温度での測定を行い、10 MPa を超える領域の特性を予測した。

初年度では、70 MPa 高圧水素を放出する合金をターゲットに探索を行った。平衡圧が高いと報告されている AB2 型ラーベス合金 Ti_{0.2}Zr_{0.8}Fe_{1.6}V_{0.4}⁵⁾に着目し、水素吸蔵放出の圧力(P)組成(C)温度(T)特性を調べた。

次年度では、吸蔵放出の平衡圧のヒステリシスが小さく、平衡圧がプラトーな合金探索を行った。TiCr_{1.5}Mn_{0.2}Fe_{0.3}合金を 20 MPa 水素カードル用、Ti_{0.8}Zr_{0.2}Fe₂合金を 70 MPa FCV 用と選定し、水素吸蔵放出圧力の温度依存性を調べた。

・90 MPa 対応高圧水素実験設備の整備

10 MPa 以上の高圧ガスを扱う場合、PCT

装置では取り扱うことができないので、申請者が属する産総研福島再生可能エネルギー研究所に構築した 90MPa 高圧水素実験棟内に小型の反応器およびラインを設置し、本研究に適した試験が行えるように整備した。この整備は概ね諸年度内に完了した。

4. 研究成果

・ AB2 型 Laves 合金 $\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{V}_{0.4}$ の低温 PCT 特性

室温 ~ 60°C で 70 MPa の水素放出圧を示す合金であっても、低温にすれば放出圧は低くなる。そのため汎用 PCT 装置を用いて先ず着目した合金の低温 PCT 特性を評価した。図 3 に 263, 243, 223 および 173 K において測定した $\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{V}_{0.4}$ 合金の PCT 図を示す。

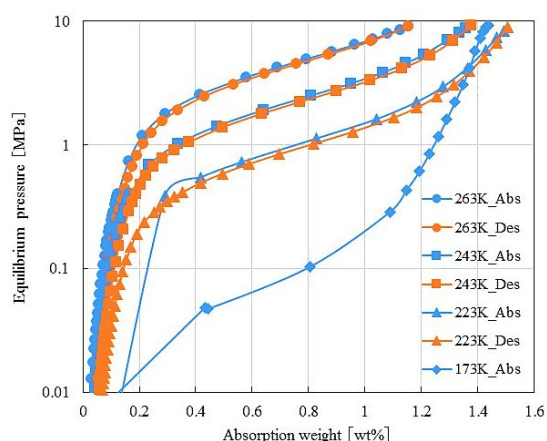


図 3. $\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{V}_{0.4}$ 合金の低温 PCT 特性

本図より本合金は吸蔵と放出の圧力差(ヒステリシス)が 273 K 以下の低温域においても小さいことが分かった。173 K の値は、小さな温度変動であってもより大きな影響を与える低温域のため、他の温度の値とは異なる傾向を示したと考えている。

本結果からプロットできる van't Hoff 図を図 4 に示す。この図を見ると、330 K で 40 MPa

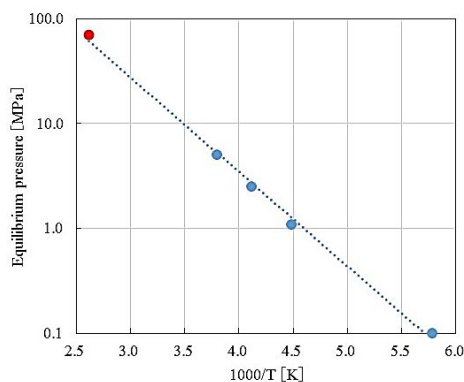


図 4. $\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{V}_{0.4}$ 合金の van't Hoff 図

の放出圧を示すことが予測される。これより組成を変えることで平衡圧を上昇させれば、70MPa の放出圧が得られることが示唆される。

本結果より低温熱化学昇圧材料として有望と考えられるが、図 3 より平衡圧のプラトー域が傾斜しており、圧力変動が大きいことが分かった。平衡圧のプラトー性は合金の相状態が影響するため、熱処理を長時間行って改善を試みた。しかしながら均質化処理を通常の倍以上の 1273K で 100h ほど施しても平衡圧の傾斜は改善せず、そのため次年度では、本合金以外のもので平坦性が良いものを探索することとした。

・ AB2 型 Laves 合金 $\text{TiCr}_{1.5}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.3}$ の低温 PCT 特性および熱化学昇圧の原理実証

プラトー性が良好と報告されている TiCr 系合金の中で、平衡圧が高い TiCrMnFe 合金に着目し、組成を $\text{TiCrMnFe}(1-1.5-0.2-0.3)$ として評価した。図 5 に $\text{TiCr}_{1.5}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.3}$ の低温 PCT 図を示す。低温ほど吸蔵放出圧のヒステリシスが大きくなるが、初年度に実施した

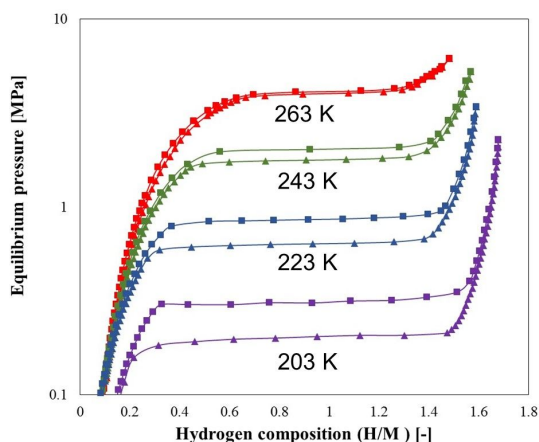


図 5. $\text{TiCr}_{1.5}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.3}$ の低温 PCT 特性

$\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{V}_{0.4}$ 合金よりも大きくプラトー性が改善されていることが確認できた(図 3 参照)。

本結果から得られる van't Hoff 図を図 6 に示す。ここで、圧力の温度依存性を詳しくみるために、図 4 と違い縦軸を対数表示にはしていない。この図より 35 (308 K) ほどで放出圧が 20MPa に達することが分かる。これを受けて、整備した 90MPa 耐圧の小型反応容器を用いて昇圧実験を試みた。実験は反応容器中に合金 50 g 程度充填して密閉し、308 K まで昇温してその圧力上昇を測定することで行った。閉鎖系ではあるものの、概ね図 6 で示した曲線に沿って圧力上昇し、308 K で 20 MPa 以上昇圧されることが確認できた。

なお本合金は 20 MPa 水素カードル用の昇圧材料であったが、一方、70 MPa の FCV 供

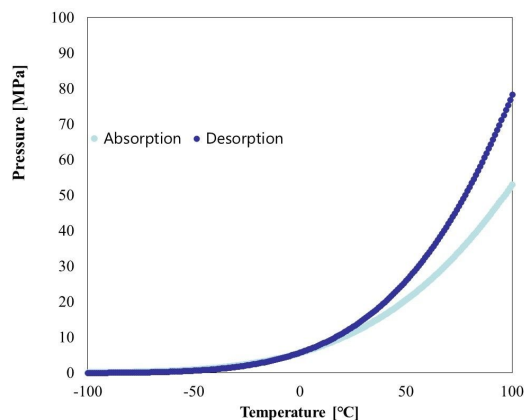


図 6 . TiCr_{1.5}Mn_{0.2}Fe_{0.3} の van't Hoff 図

給用の Ti_{0.8}Zr_{0.2}Fe₂ 合金については、初期活性化が進まず本研究期間内での試験は出来なかった。

(参考文献)

- 1) L.E. Klebanoff, Editor. Hydrogen Storage Technology: Materials and Applications. CRC Press, Taylor and Francis Group 2012.
- 2) N. Endo et al., J. Int. Council Elec. Eng., 6 (2016) 65-71.
- 3) 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 (2008).
- 4) M.V. Lototskyy et al., Int. J. Hydrogen Energy, 39 (2014) 5818-5851.
- 5) T.A. Zotov et al., J. Alloys Compd., 509S (2011) S839-S843.

5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 1 件)

Naruki Endo, Satoshi Suzuki, Kiyotaka Goshome, Tetsuhiko Maeda, Operation of a bench-scale TiFe-based alloy tank under mild conditions for low-cost stationary hydrogen storage, Int. J. Hydrogen Energy, vol. 42, 2017, pp. 5246-5251.

〔学会発表〕(計 2 件)

遠藤 成輝、五舛目 清剛、前田 哲彦、液体水素冷熱の活用を想定した低温熱化学昇圧材料の探索、第 36 回水素エネルギー協会大会、2016 年 12 月 4~5 日、東京
 遠藤 成輝、五舛目 清剛、前田 哲彦、AB2 型 Ti(CrMnFe)₂ 合金の低温水素吸放出および昇圧特性—液体水素冷熱を活用する低温熱化学昇圧材料—、第 37 回水素エネルギー協会大会、2017 年 11 月 28~29 日、東京

6 . 研究組織

- (1)研究代表者
 遠藤 成輝 (ENDO, Naruki)
 国立研究開発法人産業技術総合研究所・再生可能エネルギー研究センター・研究員
 研究者番号：40611893
- (2)研究分担者
 なし
- (3)連携研究者
 なし
- (4)研究協力者
 なし