

水素吸蔵合金を用いた水素貯蔵に関する基礎研究

Fundamental Study on Hydrogen Storage with Hydrogen Absorbing Alloys

関口純子^{*1}

Sumiko SEKIGUCHI

関口直俊^{*2}

Naotoshi SEKIGUCHI

谷辰夫^{*3}

Tatsuo TANI

Abstract

In recent years, we found that underground resources were limited. And as a result of industrial development, environment has greatly changed and we came to advocate the coexistence with the nature. From this point of view, solar energy has come to get an attention as clean energy. Solar energy is extracted from the sunshine which pours on earth endlessly. Recently, hydrogen produced by solar energy has attracted special interest as the clean energy carrier.

We have designed and constructed the hydrogen storage tank using hydrogen absorbing alloys of LaNi₅ (1.5kg) without heat exchanger. As a result, it is found that the absorbing capacity of hydrogen has depended on alloys temperature. The temperature difference between the alloys and the cooling medium would be below 5°C and the pressure between the inside tank and the alloys would be below 1 atm for the best use. Under this condition, absorption efficiency would not be less than 96%.

キーワード 水素吸蔵合金, MH容器, MH温度, 容器内圧, 吸蔵効率

Key Words: Hydrogen Absorbing Alloys, storage tank, alloys temperature, tank inside pressure, absorption efficiency

1. 序論

近年化石燃料による環境汚染は深刻であり、代替エネルギーとして太陽エネルギーや水素エネルギーが検討されてきた。太陽エネルギーは気象条件などに左右される間欠エネルギー源であるため、有効利用するには効率的な変換・貯蔵媒体が必要となる。その変換媒体となりうるのが水素であり、それを有効に生かせる貯蔵媒体が水素吸蔵合金である。

筆者らは、これらを組合せた小規模の民生用簡易水素貯蔵システムを想定し、水素貯蔵に関する基礎的な実験・研究を行っている⁽¹⁾⁽²⁾。図1は概念図であり、太陽電池から得た電力で水電解をして水素を製造し、水素吸蔵合金を用いて貯蔵する、エネルギーの形態を変換して貯蔵するシステムである。本論文では、その中の水素貯蔵装置として熱交換器を内蔵しない簡単な構造の水素貯蔵容器(MH容器)を設計・試作した。これに水素発生機を直接接続して実際に想定したシステムを構成し、貯蔵装置の動作特性を得た。その結果、MH容器の吸蔵速度は日射変動に非

常に良く追従でき、本システムがエネルギー貯蔵装置として有用であることがわかった。また、容器を冷却すると吸蔵の性能を改善できることもわかった。

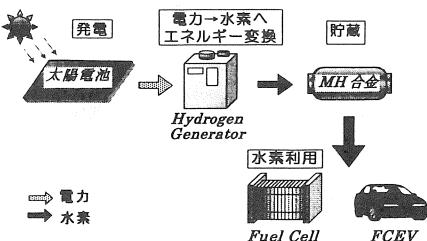


図1 簡易水素貯蔵システム概念図

2. 実験システムの概要

2.1 システム構成

図2に実験システムの構成図を示す。直流電源稼動時は①、太陽電池モジュール稼動時は②に接続する。MH

*1 東京理科大学院工学研究科(〒162-8601新宿区神楽坂1-3)

*2 茨城工業高等専門学校助手(〒312-8508ひたちなか市中根866)

*3 東京理科大学工学部教授

(原稿受付 平成11年3月5日)

Science University of Tokyo

Ibaraki National College of Tech.

Science University of Tokyo

容器はバルブ V1 と V2 の間で系から分離可能であり、正確な水素吸蔵量は測定前後の容器の重量差により決定する。体積への換算は標準状態(0°C, 1atm)の水素の密度 0.0899 g/l を用いた⁽³⁾。また、MH 容器の周囲には低温恒温水槽 (LP-3100) からビニールチューブで水を循環させ、内部の合金が常に冷却される。取扱いの簡単なシステムにするため、水素は加圧せずに吸蔵することにする。

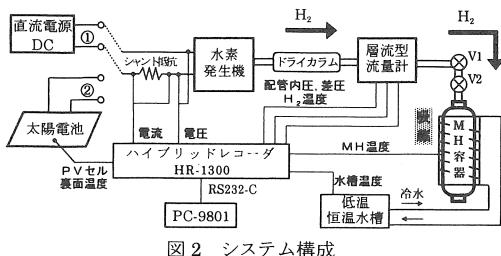


図 2 システム構成

(1) 水素製造用の電源

電源として、直流電源と太陽電池モジュールの 2 種類を用いた。直流電源は焼エバトロン製で最大電流、最大電圧は 40A, 5V である。太陽電池モジュールは多結晶 Si を用い、直並列数は 5S-12P である。表 1 に仕様を示す。これを本学 7 号館屋上(地上約 30m)に傾斜角 35.5° で真南に向けて設置し、システムも屋外に配置して実験を行った。

表 1 太陽電池モジュールの仕様

種類	多結晶 Si
面積	0.699m ²
最大出力	80.5W
最大出力動作電圧	2.3V
最大出力動作電流	35.0A
変換効率	11.5%

(日射強度 1kW/m², セル温度 25°C, A.M.1.5)

(2) 水素発生機

水素の製造には、固体高分子電解質水電解方式を用いている。この方式は、陽イオン交換膜と触媒電極を接合して一体化させ、陽イオン交換膜に電解質と隔膜の 2 つの役割を持たせるといった特徴をもつ。表 2 に、水素発生機の仕様を示す。

表 2 水素発生機の仕様

名称・形式	水素発生機 OPGU-1500(改造)
発生原理	固体高分子電解質水電解方式
発生ガス	H ₂ 99.99%以上 (水分を除く)
発生流量定格	220ml/min (20°C, 1atm) 2.4V, 32A

図 3 にこの水素発生機の特性として、入力電力 P_H と水素製造量 Q_H の関係と、電圧 V_H に対する電流 I_H の関係を

示す。水素製造量は入力電力に比例して増加していることがわかる。以下に 1 次近似した式を示す。

$$Q_H = 3.002 P_H \quad (1)$$

水素発生機は電圧 2.1V 附近で動作するため、直流電源を用い、電流値を変化させて水素製造量を制御した。

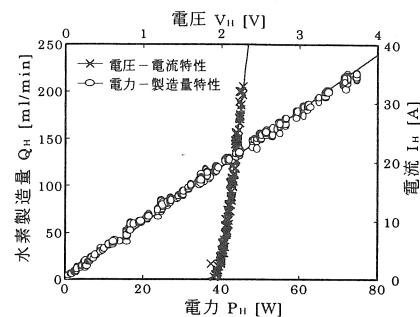
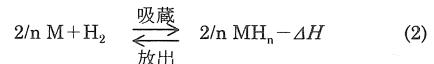


図 3 水素発生機の特性

(3) 水素貯蔵装置

a. 水素吸蔵合金 水素吸蔵合金は、体積の 1000 倍以上の水素を常温・常圧で速やかに吸蔵・放出することのできる物質である⁽⁴⁾。一般に合金 M と水素 H₂ の反応は次の熱化学方程式で表される。この反応は優れた可逆性を持ち、反応速度が速く、反応熱が大きい。合金が水素を吸蔵する時は発熱を伴い、逆に水素化物から水素が放出される時は吸熱を伴う。



ここで ΔH は反応熱を示し、発熱反応では負の値をとる。式(2)から、水素の圧力や温度により反応の方向が決まることがわかる。

b. 水素貯蔵容器(MH 容器) 設計・試作した MH 容器の断面図を図 4 に、仕様を表 3 に示す。この容器は熱交換器を内蔵せず、内部の合金は交換可能であるという特徴を持つ。また、容器の中心部には合金温度測定のため熱電対を取り付けてある。本研究において容器に充填する合金は、常温・常圧における吸蔵・放出の平衡圧が低く、反応速度の極めて速い LaNi₅ を選定した。

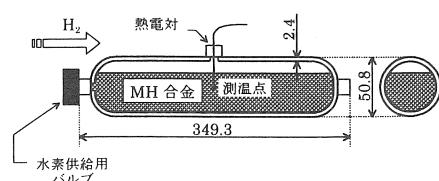


図 4 MH 容器断面図 (単位 mm)

表3 水素貯蔵容器の仕様

名称・形式	500 ml MH 容器
製造会社	S 社
材質	SUS 304 鋼
最大貯蔵量	$233.6 \times 10^3 \text{ ml}$
合金種類	LaNi ₅ 1.5kg (初期活性化済み)
水素吸蔵量	1.4 wt%
平衡水素圧 (at 22.8°C)	吸蔵時 3.0atm 放出時 1.5atm
ΔH	-30.1 kJ/molH ₂

2.2 実験方法

冷却水温度 T_w と水素発生機への入力電流(容器への導入水素流量)を設定し、水素流量、MH 温度、配管内圧、冷却水入口・出口温度を 10 秒間隔でパソコン(PC-9801)により自動測定する。配管内圧が 2atm となった時測定を開始した。

2.3 水素含有率と吸蔵効率の定義

水素含有率 C は、MH 容器の最大水素貯蔵量 $233.6 \times 10^3 \text{ ml}$ に対する吸蔵量 X[m]を百分率で表したものと定義し、式(3)から算出した。

$$\text{水素含有率 } C [\%] = \frac{X}{233.6 \times 10^3} \times 100 \quad (3)$$

吸蔵効率 η_a は、水素製造量に対する吸蔵量の割合を表す。水素製造量は、入力電力から式(1)より算出した。

$$\text{吸蔵効率 } \eta_a = \frac{\text{吸蔵量}}{\text{製造量}} \quad (4)$$

3. システムの基礎特性

3.1 導入水素流量に対する吸蔵特性（静特性）

静特性の実験は、測定時間に関係なく吸蔵速度が 30 ml/min となったときに終了した。

図 5 に時間に対する吸蔵量の関係を示す。この図は断続的に吸蔵実験(実験手順は 5.2 節参照)を行った結果をつなぎ合せたものである。パラメータとして導入水素流量をとり、縦軸には測定した重量から体積に換算した水素吸蔵量をとった。なお、冷却水温度 $T_w=10^\circ\text{C}$ 一定であり、図中の水素含有率 $C=9.5\% \sim 90.5\%$ の範囲は、水素吸蔵合金の実質的な吸蔵が行われる範囲(プラトー領域)である。図より、導入水素流量を増加すると吸蔵速度も増加することがわかる。また、表 4 に入力電流による平均吸蔵速度の変化を示す。I=32A を 1 とすると、24A では 0.75 倍、16A では 0.53 倍となり、導入流量の比とほぼ等しくなっている。これより、平均吸蔵速度は入力に比例して変化することがわかった。これは、水素発生機の最大水素製造量 218.5 ml/min に対して、MH 容器の最大貯蔵量が $233.6 \times 10^3 \text{ ml}$ と大きいことによると考えられる。また、この時の吸蔵効率 η_a と平均 MH 温度 T_{MH} を表 4 にあわせて示した。ここで平均 T_{MH} は、測定中の MH 温度の平均値と定義す

る。入力が増加すると、平均 T_{MH} は増加するが η_a は逆に減少する。導入水素流量を増加すると合金の発熱速度は大きくなり、冷却水が熱を除去する速度との差が大きくなる。そのため、除去しきれずに容器内に残った熱は T_{MH} の増加という形で損失分になり、系の吸蔵平衡圧が上昇するため η_a も減少すると考えられる。

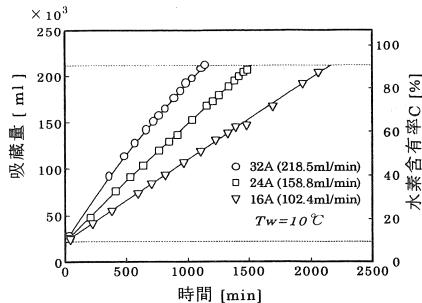


図 5 時間にに対する吸蔵量(導入水素流量パラメータ)

表4 入力による平均吸蔵速度の変化

入力電流 I [A]	16	24	32
導入水素流量 [ml/min]	102.4(0.47)	158.8(0.73)	218.5(1)
平均吸蔵速度 [ml/min]	87.5(0.53)	124.3(0.75)	165.8(1)
η_a	0.85	0.78	0.76
平均 T_{MH} [°C]	13.3	14.7	16.1

(): 32A を 1 とした場合の割合

3.2 入力変動時の吸蔵特性(動特性)

動特性の実験は、吸蔵速度に関係なく測定時間が 90 分となったときに終了した。

図 6 に動特性として、入力変動時における 90 分間の吸蔵速度変化を示す。パラメータとして開始時の水素含有率 C を $9.6\% \sim 80\%$ の範囲で測定を行い、ここでは 1 例として 40% のものを示した。図 6 より、吸蔵速度は入力の変

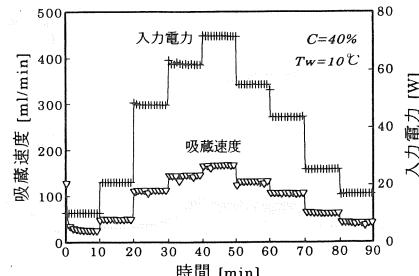


図 6 入力変動時における吸蔵速度の時間変化

動に 10 秒未満で追従しており、非常に応答性が良いことがわかった。これはデータ測定間隔 10 秒に対して、 LaNi_5 の水素化反応速度が十分に速いことを意味している。なお、開始時の C による特性の変化はなかった。

実際に本システムに太陽電池を電源として接続した場合も、図 6 のように、日射強度の変動による入力の変動に 10 秒未満で追従して吸蔵することができると考えられる。

また、図 7 に測定 1 回あたり 90 分間の平均吸蔵速度を示す。横軸には、90 分間に変化した水素含有率 C の平均をとった。図中の「一定」は、入力変動時と全入力電気量が等しく、入力が一定の場合を示す。

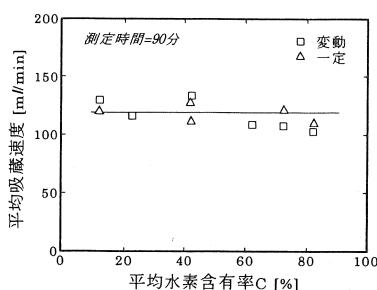


図 7 平均水素含有率 C と平均吸蔵速度の関係

図より、吸蔵速度は水素含有率 C によらずほぼ一定であることがわかる。吸蔵速度は平均で $119.3 \text{ ml}/\text{min}$ となった。このとき吸蔵効率 η_a はすべて 0.87 以上の値をとり、非常に効率よく吸蔵することができる。また、C が 40% 以上で吸蔵速度は平均値よりわずかに減少している。図 6 をみると測定開始直後に急激な吸蔵が起こり、その間の吸蔵速度が入力に対応した速度の 50 倍以上となっている。

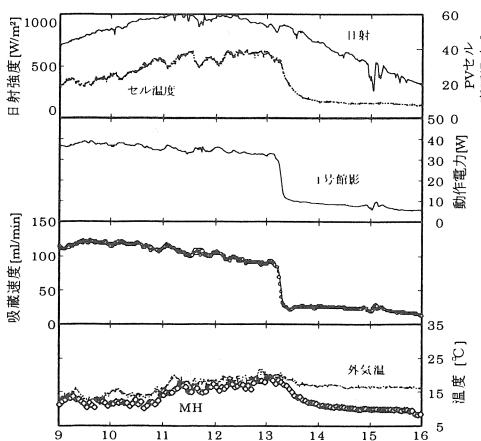


図 8(a) 晴天日の動作特性
(1998/3/26 測定, $T_w=10^\circ\text{C}$, $W=2.9 \text{ l}/\text{min}$)

その持続時間は、開始時の $C=9.6\%$ で約 60 秒、20% で約 30 秒となり、40% 以上では約 10 秒となった。これより、開始時の C が 40% 未満の範囲では、C が低くなるにつれて開始直後の急激な吸蔵がより長く持続するため、同じ時間吸蔵させてもより多く吸蔵されることがわかった。

また、吸蔵速度は入力変動時と一定時との間でほとんど差がみられない。これより、開始時の水素含有率 C が同じ場合、途中で入力が変動しても全入力電気量（容器への導入水素量）が等しければ、入力一定時と全吸蔵量は等しくなることがわかった。

4. 太陽電池モジュール稼動時の動作特性

図 8(a)、図 8(b)に、本システムを実際に太陽電池モジュールで稼動した時の動作特性を示す。図 8(a)は晴天日、図 8(b)は雲の多い晴天日の動作特性である。水素製造量は日射強度の変動に良く追従できるため⁽⁶⁾、MH 容器の動作特性のみについて考える。これより、晴天日など図 8(a)のように日射が安定している日はもちろん、図 8(b)のように雲が多く日射変動が頻繁に生じる日においても吸蔵速度は日射変動に 10 秒以内で追従し、非常に応答性が良いことがわかった。なお、図中 13 時以降の時間帯において、吸蔵速度が日射変動に追従せず大幅に低下している部分があるが、これは太陽電池の一部が本学 1 号館の影に入ってしまい、動作電力が低下して導入水素流量も低下するためである。

また吸蔵効率 η_a はほとんどが 0.8 以上となり、効率よく吸蔵している。以上より、本システムが太陽電池を用いたエネルギー貯蔵装置として非常に有用であることがわかった。

システム全体の効率を上げるには、さらに吸蔵効率を上

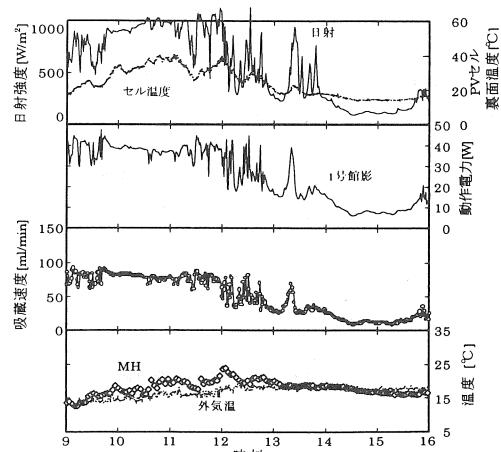


図 8(b) 雲の多い晴天日の動作特性
(1998/4/3 測定, $T_w=10^\circ\text{C}$, $W=2.9 \text{ l}/\text{min}$)

げる必要がある。そのため、以下では MH 容器の冷却による吸蔵性能改善の効果について述べる。

5. 冷却水温度による吸蔵特性への影響

5.1 動作時間からみた吸蔵特性

図 9 に時間に対する吸蔵量の関係を示す。図 5 と同様に断続的な吸蔵実験の結果をつなぎ合せたものである。パラメータとして冷却水温度 T_w をとり、冷却なしの場合もあわせて示す。縦軸には、測定した重量から体積に換算した水素吸蔵量をとった。冷却なしの場合の平均室温は 28.0°C である。

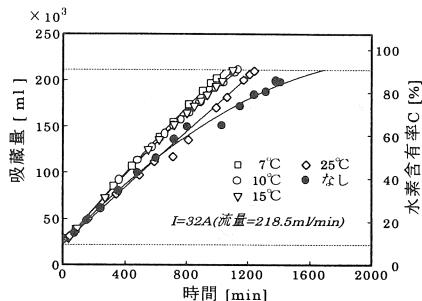


図 9 時間にに対する吸蔵量

表 5 冷却水温度に対する平均吸蔵速度変化

冷却水温度 T_w [°C]	平均吸蔵速度 [ml/min]	η_a	平均 T_{MH} [°C]
7	181.3	0.83	13.9
10	165.8	0.76	16.1
15	170.4	0.78	20.7
25	150.9	0.69	29.3
なし	112.2	0.51	29.8

表 5 に、冷却水温度による平均吸蔵速度の変化を示す。冷却ありは、すべての T_w で冷却なしの平均吸蔵速度を上

回っており、例え冷却なしを 1 とすると、25°C では 1.34 倍、7°C では 1.62 倍の速度で吸蔵を行えることがわかった。また、この時の吸蔵効率 η_a と平均 MH 温度 T_{MH} を表 5 にあわせて示す。 T_w が高くなると平均 T_{MH} は増加し、 η_a は逆に減少する。平均 T_{MH} の増加は、合金の発熱速度に対して冷却水がこれを除去する速度が小さいためと考えられる。このとき除去しきれず容器内に残った熱は、 T_{MH} の増加として損失分となる。また MH 容器の周囲温度が近い 25°C と冷却なしでは平均 T_{MH} がほぼ等しくなるが、25°C では $\eta_a=0.69$ であるのに対し、冷却なしでは $\eta_a=0.51$ となつた。以上より、本システムを効率良く動作させるためには、冷却が必要であることが明らかになった。

5.2 水素含有率からみた吸蔵特性

次に、水素含有率 C の全範囲における吸蔵特性の 1 例として、図 10 に冷却水温度 $T_w=15^\circ\text{C}$ のものを示す。測定は、先ず合金温度が 15°C になるまで MH 容器の冷却を 10 分から 30 度行なった。この冷却に要する時間は低温恒温水槽の冷却能力(100W)によるものである。次いで層流型流量計の読みが 30 ml/min になるまで水素の吸蔵を行なった。測定終了後、配管内に残った水素は大気中に放出した。これをくり返し 16 回行なった。図の縦軸の吸蔵速度は層流型流量計での読みを重量測定による水素量(測定前後の MH 容器の重量差)で換算した値である。図において各 MH 温度 T_{MH} 、吸蔵速度 V_{H2} は全体の包絡線に沿って変化すると考えられる。また、図よりプラトー領域内の吸蔵速度は比較的安定していることがわかる。

T_{MH} は C=40% 以降増加し、最大値をとることがわかった。この時 C=57.5% で $T_{MH}=33.7^\circ\text{C}$ となり、冷却水温度との差を ΔT_M とすると $\Delta T_M=18.7^\circ\text{C}$ となっている。また、C=40% 以上では吸蔵の持続時間が短くシステムの長時間の連続稼動が困難になっている。この MH 容器をエネルギー貯蔵装置として用いるには、広範囲の C において連

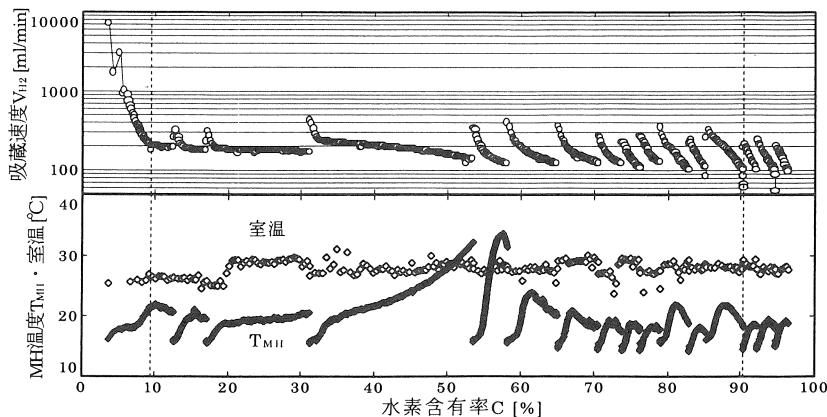


図 10 吸蔵特性($T_w=15^\circ\text{C}$, $W=2.9 \text{ l}/\text{min}$)

続稼動できなければならない。

本論文では MH 容器を外部から冷却する簡易的な方法で吸蔵実験を行った。このため水素吸蔵時の発熱を十分に除去できず断続的な吸蔵実験となつた。今後、熱交換器を内蔵した、さらに熱電対を複数箇所に設置した MH 容器の試作を行い、連続的な吸蔵実験を行う予定である。

6. 結論

太陽電池を利用した簡易水素貯蔵システムを構成し、設計・試作した MH 容器の実際の動作特性を明らかにするとともに、簡易水素貯蔵装置としての有効性の検討を行つた。

- (1) 実質的な吸蔵が行われる MH の組成範囲のプラト一領域内では、動作特性が安定していることが実際に確認できた。MH 容器の動作特性について調べるには、プラト一領域内に限定して考えるべきであるといえる。
- (2) MH 容器の静特性と動特性を取得した。動特性において、吸蔵速度は入力変動に 10 秒未満で追従でき非常に応答性が良いことがわかった。また入力変動による吸蔵特性への影響はみられず、特性は安定することもわかった。
- (3) 本システムを実際に太陽電池モジュールで稼動した時の動作特性を取得した。これより晴天日など日射が安定している日はもちろん、雲が多く日射変動が頻繁に生じる日においても、吸蔵速度は日射変動に対して 10 秒以内に追従し、非常に応答性が良いことが確認できた。また吸蔵はほとんどが効率 0.8 以上で行われた。

以上より、本システムが太陽電池を用いたエネルギー貯蔵装置として有用であることがわかつた。

- (4) MH 容器の冷却による吸蔵特性の改善について検証した。冷却ありでは、冷却なしと比較して吸蔵に要する時間が短く、吸蔵速度が速くなる。例えば冷却なしの平均吸蔵速度を 1 とすると 25°C では 1.34 倍、7°C では 1.62 倍の速度で吸蔵できることがわかつた。また MH 容器の周囲温度が近い 25°C と冷却なしでは平均 T_{MH} がほぼ等しくなるが、25°C では平均吸蔵効率 $\eta_a = 0.69$ であるのに対し、冷却なしでは $\eta_a = 0.51$ となった。以上より、本システムを効率良く動作させるためには、冷却が必要であることが明らかになった。

参考文献

- (1) 関口純子・関口直俊・谷辰夫, 水素吸蔵合金を用いた水素貯蔵に関する基礎研究(貯蔵容器の動作特性), 太陽／風力講演論文集(1997), 45-48, 豊橋。
- (2) 関口純子・関口直俊・谷辰夫, 水素吸蔵合金を用いた水素貯蔵に関する基礎研究(吸蔵時の冷却効果), 太陽／風力講演論文集(1998), 117-120, 沖縄。
- (3) 国立天文台編, 理科年表平成 2 年(1990), 443, 丸善株式会社, 東京。
- (4) 大角泰章, 水素吸蔵合金—その物性と応用—(1993), 17-22, 152-154, アグネ技術センター, 東京。
- (5) 中村孝司・小林誠・谷辰夫, 太陽電池モジュールによる水素製造に関する基礎研究(太陽電池モジュールによる特性), 太陽エネルギー, 19-6(1993), 38-44.