

# 燃料電池自動車用低温吸着式水素貯蔵タンクシステムに関する研究

廣瀬, 雄彦

<https://doi.org/10.15017/1500723>

---

出版情報：九州大学, 2014, 博士（工学）, 課程博士  
バージョン：  
権利関係：全文ファイル公表済

燃料電池自動車用  
低温吸着式水素貯蔵タンクシステム  
に関する研究

廣瀬 雄彦



# 目次

目次 .....	i
Nomenclature.....	iv
1. 序論 .....	- 1 -
1.1 はじめに .....	- 2 -
1.1.1 燃料電池車の進歩と課題 .....	- 3 -
1.1.2 車載用水素貯蔵材料の目標 .....	- 5 -
1.2 現状技術 .....	- 5 -
1.2.1 水素の高密度集積 .....	- 5 -
1.2.2 物理的貯蔵 .....	- 6 -
1.2.3 化学的貯蔵 .....	- 8 -
1.2.4 ワンウェイとリバーシブル .....	- 9 -
1.2.5 金属間水素貯蔵 .....	- 10 -
1.3 車両搭載システムとしての水素貯蔵 .....	- 10 -
1.4 水素貯蔵技術の工学的検討 .....	- 14 -
1.4.1 性能 .....	- 14 -
1.4.2 効率 .....	- 15 -
1.4.3 材料に求められるその他の要求特性 .....	- 17 -
1.5 現状技術のまとめ .....	- 19 -
1.6 今後の方向 .....	- 20 -
2. 吸着剤による水素貯蔵システムの検討 .....	- 25 -
2.1 目的と背景 .....	- 26 -
2.2 既存材料による吸着に関する従来の研究 .....	- 28 -
2.3 高比表面積材料と吸着量 .....	- 31 -
2.3.1 カーボン材料への吸着量 .....	- 31 -
2.3.2 Metal Organic Framework (MOF) .....	- 34 -

2.4	低温による吸蔵量増加 .....	- 35 -
2.4.1	使用温度域と貯蔵密度 .....	- 35 -
2.4.2	吸着量と吸着エネルギーの関係 .....	- 36 -
2.4.3	ボイルオフ性能とドルマンシー期間延長 .....	- 38 -
2.4.4	低温ハイブリッドタンク .....	- 40 -
2.4.5	低温吸着水素貯蔵システムの利点 .....	- 40 -
2.5	安全性能向上の可能性 .....	- 40 -
2.6	低温吸着材タンクシステムを用いた水素貯蔵システム .....	- 41 -
3.	低温吸着水素貯蔵タンクシステムのシミュレーション .....	- 43 -
3.1	貯蔵システムの概要 .....	- 44 -
3.2	システムの作動原理と課題 .....	- 44 -
3.3	吸着タンクシステムの容量のシミュレーション .....	- 46 -
3.3.1	150Lタンクにおける貯蔵量の推定 .....	- 49 -
3.3.2	熱交換を考慮した急速充填の検討 .....	- 53 -
3.3.3	シミュレーション結果 .....	- 56 -
3.3.4	ドルマンシー期間の検討 .....	- 58 -
4.	低温吸着システムの充填放出実験 .....	- 59 -
4.1	実験の概要 .....	- 60 -
4.2	実験装置 .....	- 60 -
4.3	実験方法 .....	- 67 -
4.3.1	実験方法の詳細 .....	- 67 -
4.3.2	計測系の動作試験 .....	- 68 -
4.3.3	吸着剤無し（ブランク）の充填放出確認 .....	- 69 -
4.4	実験結果 .....	- 70 -
4.4.1	評価条件 .....	- 70 -
4.4.2	吸着剤あり充填実験 .....	- 74 -

4.4.3	急速充填結果 .....	- 77 -
4.4.4	熱バランスの考察 .....	- 80 -
4.4.5	放出実験 .....	- 80 -
4.4.6	ドルマンシー実験 .....	- 84 -
4.5	実験タンク評価のまとめ .....	- 87 -
4.5.1	貯蔵量 .....	- 87 -
4.5.2	充填性能 .....	- 88 -
4.6	実験結果まとめ .....	- 91 -
4.6.1	充填速度 .....	- 91 -
4.6.2	放出速度 .....	- 92 -
4.7	タンクシステムの検討 .....	- 93 -
4.7.1	150 L タンク性能 .....	- 93 -
4.7.2	実用的なタンク諸元の検討 .....	- 94 -
4.8	材料の物理特性とタンクサイズ、重量の見積もり .....	- 96 -
4.9	材料の開発目標と指針 .....	- 98 -
5.	結論 .....	- 101 -
5.1	結論 .....	- 102 -
5.2	今後の方向 .....	- 102 -
	参考文献 .....	- 105 -
	参考 燃料電池車の熱収支における水素貯蔵材料の影響 .....	- 108 -
	謝辞 .....	- 109 -

# Nomenclature

$C_c$	Specific heat capacity of carbon fiber tank	$J\ kg^{-1}\ K^{-1}$
$C_s$	Specific heat capacity of the adsorbent	$J\ kg^{-1}\ K^{-1}$
$h_{g_{in}}$	Specific enthalpy the gas entering the adsorption system	$J\ mol^{-1}$
$h_{g_{out}}$	Specific enthalpy the gas leaving the adsorption system molar enthalpies of gas leaving the tank	$J\ mol^{-1}$
$M$	Molecular mass of hydrogen	$mol$
$m_s$	Mass of adsorbent(activated carbon)	$kg_{ac}$
$n_a$	Absolute adsorption (per unit mass of adsorbent)	$mol\ kg_{ac}^{-1}$
$n_{ex}$	Excess hydrogen per unit activated carbon	$mol\ kg_{ac}^{-1}$
$n_g$	Mass of the bulk gas in equilibrium with adsorbed phase	$mol$
$\dot{n}_{in}$	Flow rate of gas entering the adsorption system	$mol\ s^{-1}$
$n_{max}$	Limiting adsorption, corresponding to maximum filling of the entire volume of adsorption space	$mol\ kg_{ac}^{-1}$
$\dot{n}_{out}$	Outgoing gas flow rate the gas leaving the adsorption system	$mol\ s^{-1}$
$n_{tot}$	Total amount of adsorbate introduced in the system	$mol$
$P$	Equilibrium pressure	$Pa$
$P_0$	Saturation pressure of the vapour at temperature T or pseud-saturation pressure	$Pa$
$P^0$	Reference state pressure: 1 atmosphere	$Pa$
$\dot{Q}$	Heat leakage / transfer heat	$J\ s^{-1}\ (W)$
$R$	Universal gas constant (8.314 )	$J\ mol^{-1}\ K^{-1}$
$S$	Specific surface area of activated carbon	$m^2\ g_{H_2}^{-1}$
$s$	Specific surface area to adsorb hydrogen	$m^2\ g_{ac}^{-1}$

T	Equilibrium temperature	K
$U_a$	Internal energy of the adsorbed gas total internal energy adsorbed phase per unit mass of adsorbent	$\text{J kg}_{ac}^{-1}$
$u_g$	Specific internal energy of the bulk gas	$\text{J mol}^{-1}$
$\bar{u}_g$	Gas-phase molar internal energy	$\text{J kg}_{ac}^{-1}$
V	Volume of the condensed phase per unit mass of adsorbent	$\text{m}^3 \text{ kg}_{ac}^{-1}$
$V_a$	Adsorption volume per unit mass of adsorbent	$\text{m}^3 \text{ kg}_{ac}^{-1}$
$V_g$	Volume of the bulk gas phase per unit mass of adsorbent	$\text{m}^3 \text{ kg}_{ac}^{-1}$
$V_{\text{tank}}$	Tank volume	$\text{m}^3$
$V_v$	Total volume of the adsorption system( including the pore volume of the adsorbent, the interstitial space, and any additional empty space)	$\text{m}^3 \text{ kg}_{ac}^{-1}$
$\alpha$	Enthalpic contribution to characteristic free energy of adsorption	$\text{J mol}^{-1}$
$\beta$	entropic contribution to characteristic free energy of adsorption	$\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$\varepsilon$	Characteristic free energy of adsorption ( $=\alpha+\beta T$ )	$\text{J mol}^{-1}$
$\rho_g$	Density of the bulk gas in equilibrium with the adsorption phase	$\text{mol m}^{-3}$
$\rho_{c,\text{bulk}}$	Bulk density of activated carbon	$\text{kg m}^{-1}$





# 1. 序論

## 1.1 はじめに

人類にとって移動したい、遠くへ行きたいというモビリティの欲求は根源的なものと考えられる。石器時代後半においてさえ、塩や金属のような貨幣的に使える物ができて交易が発生し食料を常に携行する必要がなくなると、徒歩や馬という移動手段しかなかったにも関わらず飛躍的に行動範囲が広がった。実際に数千 km の範囲に広がる欧州のハルシュタット文化や本州の半分にわたる範囲に広がる和田峠産の黒曜石の流通に見る日本の新石器文化でその行動範囲の広さが伺える。この移動の動機は未だ貨幣で豊かさが購えない時代において遠くに行ってまだ見ぬ土地を見る、人に会うといういわゆる好奇心をばねにしたモビリティの欲求以外には説明しがたい。このモビリティへの欲求は 19 世紀末に自動車が発明され、20 世紀に普通の人たちが手に入れられるようになると爆発的に広がり、21 世紀初頭には世界中で 7 億台以上の車が走り回るようになってきた。またいわゆる発展途上国においても国民所得の上昇と共に急速に自動車の台数が増える傾向があり、近い将来に 10 億台を越える自動車が走り回ると予想されている。

一方で自動車の利用が進むと同時に大気汚染の環境問題や事故のような車両安全の問題で自動車の負の影響がクローズアップされてきた。その結果各国地方ではではそれに対する厳しい排気ガス規制や車の安全に対する基準が制定されてきた（地域環境問題）。さらに今世紀に入り急速に地球温暖化が進みつつあることが認識された、これに対して速やかなアクションが必要との報告がなされ、国際的な目標設定が具体的に設定されて低炭素社会への転換が必要になってきている（いわゆる地球温暖化問題または CO<sub>2</sub> 問題）。また石油産出地域が地政学的に不安定な場所にあることに加え発展途上国での急速な発展が石油需給のバランスを崩して石油の乱高下をもたらしてきており、石油価格の乱高下が経済活動に及ぼす影響を軽減すべく特に石油依存度の高い自動車用燃料の脱石油が急務となってきている。このため石油を燃料として使わない

自動車の早期開発が望まれている（エネルギーセキュリティ問題）。そこで将来的にモビリティを確保しつつエネルギーセキュリティや環境汚染低減と CO<sub>2</sub> 低減が可能な自動車技術が必要である。電気を使いエネルギーは電池に貯めて車を駆動する電気自動車（BEV）や貴重な石油に代わり天然ガスを使う圧縮天然ガス自動車や電気駆動を併用して効率を高めるハイブリッド自動車（HEV）、さらには水素を燃料として燃焼に頼らず電気化学的に発電をして車を駆動する燃料電池自動車（FCV）などがある。なかでも水素を燃料とした固体高分子型燃料電池を用いた燃料電池自動車は高効率でかつ排気ガスを出さない代替燃料車として注目されてきている。

固体高分子燃料電池（以後略して **PEFC**）を主発電機とする燃料電池自動車（以後 **FCV**）は世界中で実用化に向けた開発が進んでいる。2009 年には 2015 年よりの商業化を目指すとの主要 8 社の共同声明<sup>(1)</sup>が出されており各社が実用化に向けてしのぎを削っている。各社の発表から実用化に向けての最大の課題はコストと耐久性でありさらに水素を供給するインフラの整備が課題として挙げられている。<sup>(1)</sup>

エネルギー問題や環境を改善するためには **FCV** の大規模な普及が必要である。このためには水素を効率的に製造し輸送し供給するシステムと車両で容易に搭載して使用できるシステムが重要である。この目的には安価で容易に車両に搭載できる水素の車上搭載システムが必要であるが、現時点では **70 MPa** という高圧貯蔵タンクシステムしか実用に向けた方法が実現できていない。本稿では各種の水素貯蔵技術について検討した結果を報告すると共に今後の基礎研究の方向性について議論する。さらに新しい領域の貯蔵方法として低温域での吸着剤を使った貯蔵システムのコンセプトについて実験データとシミュレーションを用いた研究の結果とその用に資する材料に対する具体的な目標値を提案し今後の開発と議論に供したい。

### 1.1.1 燃料電池車の進歩と課題

自動車は人や荷物を移動するための道具なのでそれらを移動するための燃料が一定の重量や容積を超えると効率が悪化しコストが高くなり実用にならなくなる。体積エ

エネルギー密度という観点で各種のエネルギーを比較すると Figure 1-1<sup>(4)(5)</sup> に示される。ガス燃料である水素は電池よりは重量当たりのエネルギー密度が高いが現在主流のガソリンやディーゼルに比べてエネルギー密度が大幅に低い。このため搭載できるエネルギー量が制限され、その結果航続距離が制限され普及の大きな障害になってきた。ガス燃料でも水素を燃料電池で使用する場合には燃料電池の熱効率が内燃機関に比べて数倍高いため必要なエネルギー量は内燃機関より少なくてすむ。このため水素はガス燃料でも実用的な航続距離が実現でき普及できる次世代燃料として大きく期待されている。ガソリン車と同等な航続距離を走行するのに必要な水素の搭載量は5から7kgと見積もられている。

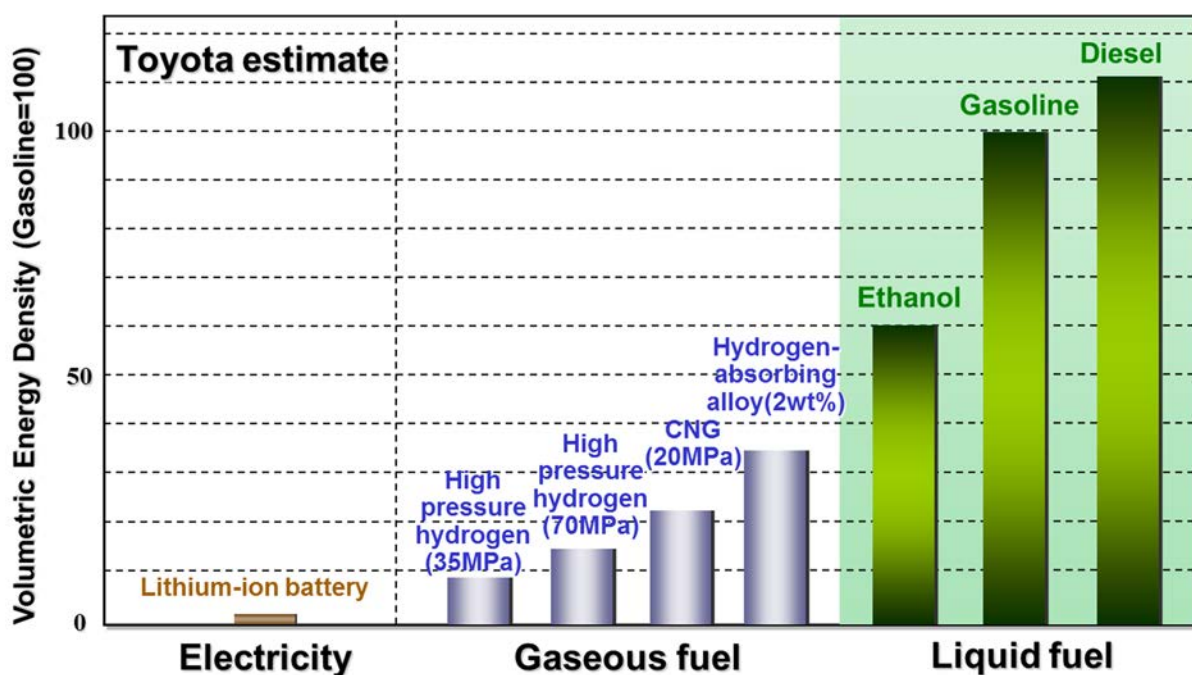


Figure1-1 Energy density of various fuel

水素自体は比較的容易に製造でき、既に商業的に大量に生産されているので安価である。このため工業用途に向けての大量製造の技術と流通の技術は確立されている。しかしながら大規模でかつ広範囲に流通し、かつ大量に消費する燃料としての流通や貯蔵の技術開発は未だ不十分であり、この面での開発が普及には不可分である。特に

従来ない使用法として車両上に搭載するための水素貯蔵技術が重要で研究されてきた。水素貯蔵では車両に搭載して十分な航続距離を確保し、短時間での補給充填を可能にすると同時に水素のステーションでの貯蔵や輸送を考慮する必要がある。重要なことは車載水素貯蔵技術と水素インフラ即ち水素の流通や充填技術をシステムとして一体化して考えることである。

### 1.1.2 車載用水素貯蔵材料の目標

水素燃料電池自動車（以後 FCV）の水素貯蔵システムの開発目標としては米国では DOE 目標<sup>(2)</sup>が、日本では NEDO 目標<sup>(3)</sup>がよく知られており、材料科学者の材料の開発目標はこれをもとにされていることが多い。しかしながら DOE の水素貯蔵目標も NEDO の水素貯蔵目標も究極の目標としてガソリンのタンクのサイズから決められており達成可能性や物理的な課題は考慮されていない。容易な目標ではなく、その上目標の重量密度が重要視されるあまり他の重要パラメーターがないがしろにされている。FCV のような代替燃料車の存在意義が脱石油だけでなく CO<sub>2</sub> やエネルギー不足への対応である点を考慮すると貯蔵システムにおいてはエネルギーの製造から最終使用までのトータルの効率（Well-To-Wheel）が重要である。一方車両で使用することから車載にあたっての搭載性、さらには普及に一番重要なシステムコストの観点があつての材料開発でなければいけない。しかしながらシステム観点を考慮した材料に向けた開発指標はあまり具体的に示されておらず、そのため材料開発の科学者と実際の FCV の開発者の間に開発の方向性にギャップが存在する。科学者は高吸蔵材料を訴求し FCV 開発技術者は高圧ガス等の使用が容易な技術を中心に開発が進んでいる。

## 1.2 現状技術

### 1.2.1 水素の高密度集積

水素のエネルギー密度は重量密度（kJ/kg）ではガソリンの約 3 倍もあるが気体であ

るため容積密度はきわめて低く、そのままでは車両への必要量の搭載が難しく、高効率のFCVといえども航続距離の確保が難しい。したがって様々な方法で密度を上げて貯蔵する方法が考えられ検討されつつある。水素の密度を水素間の平均距離で示したのが Figure 1-2 である。1気圧の水素のガスにおける平均の原子間距離は約 33 nm である。

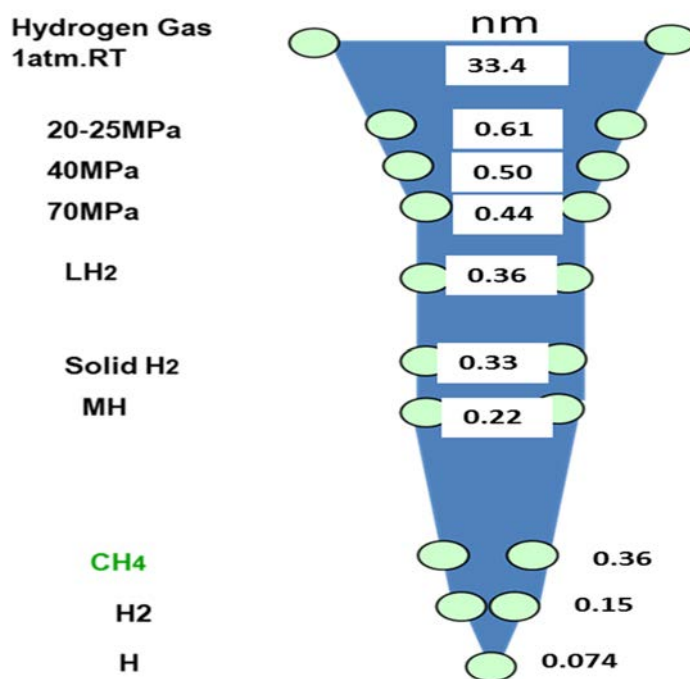


Figure 1-2 Average atomic distance of hydrogen

一方で水素原子の大きさは 0.074 nm に過ぎないためこの原子間距離を縮めることができれば、貯蔵密度の増加が期待できる。色々な方法でこの平均距離を縮める手段が考えられてきた。水素の平均距離を縮めるためには、Figure 1-3 に示すように大きく分けて圧力や温度を利用し物理的なメカニズムによる物理的貯蔵と化学結合を利用し化学的なメカニズムによる化学的貯蔵に分類できる。

### 1.2.2 物理的貯蔵

Figure 1-3 は水素貯蔵の方式を模式的に示した図である。物理的な貯蔵方法では如何に水素分子間の距離を縮めるかが水素貯蔵の密度を決定する。しかしながら分子はそ

の熱運動による分子運動によってお互いに反発しており密度を上げるためには熱運動を減らす低温法、吸着によって運動方向を限定する吸着法、あるいは高压法によって強制的に分子間を小さくすることが必要である。すなわち物理的な水素貯蔵法には、① 液体水素貯蔵、② 物理吸着を用いた吸蔵貯蔵、③ 高压（HP）での圧縮貯蔵があり各々タンクの構造が大きく異なる。①、②ではタンクを低温に保つシステムが重要であり、③では高压に耐えるタンクを作る必要がある。

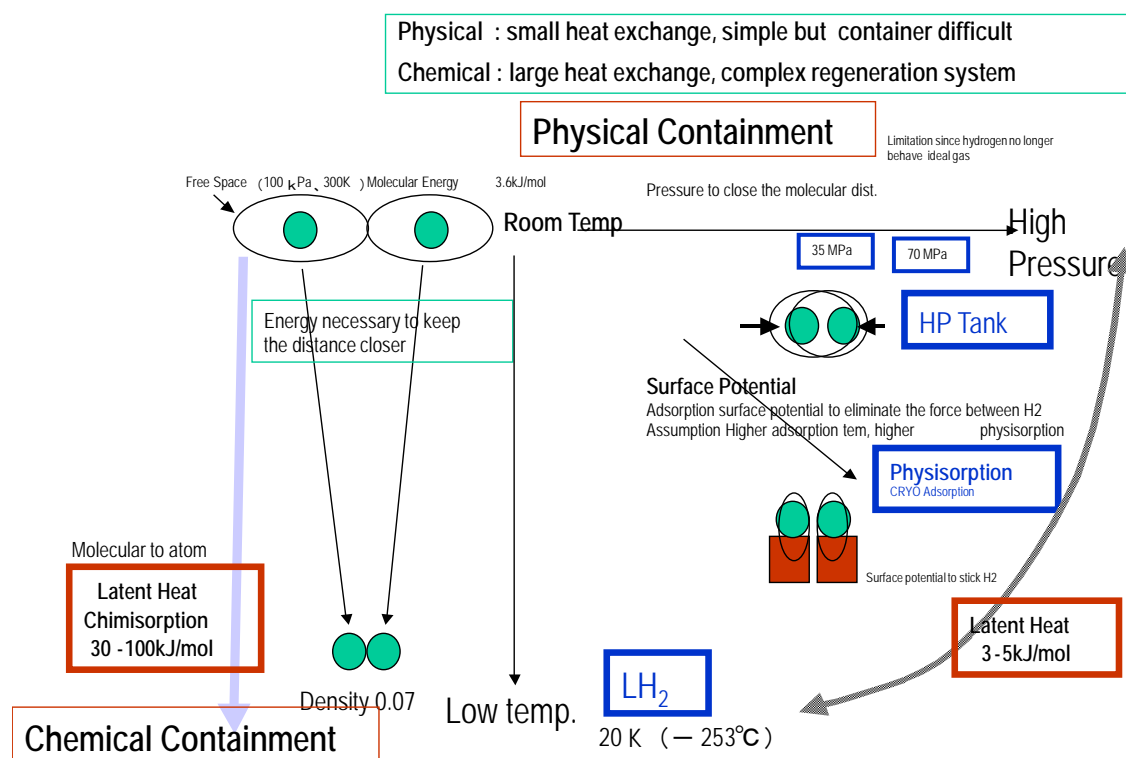


Figure 1-3 Comparison of hydrogen storage mechanism

化学反応を伴わない物理的な方法では水素分子の結合エネルギーは化学的な方法に比べて低い。そのため水素の充填放出等の必要エネルギーは低く抑えられる。一方で圧力による封じ込めでは高い圧力に耐える容器、低温では低温を維持する容器が必要であり、実用的にはその様な容器を如何に低コストに作るかが課題となる。一方で高压水素の充填や低温維持にはエネルギーが必要で適度なシステム構築をしないと効率が悪化する場合がある。例えば液体水素温度に冷却するためには水素の持つ化学エネ



ルギーの約 30%が必要である。極低温では冷凍機の高い効率は期待できないので効率を追求する場合には極低温まで下げずに使うという中間域の吸着の可能性の検討が必要である。

### 1.2.3 化学的貯蔵

化学的な方法とは化学反応を伴い、水素が他の物質と化学結合して結晶構造を持ち、金属間化合物のように他の物質の内部に取り込まれることを意味する。この際に水素は原子として貯蔵される。この場合の水素間距離は先ほどの水素原子の大きさに極めて近く水素にとって大変高密度になる。しかしながら化学反応を伴うため大きなエントロピーの変化が起きて水素の吸脱着即ち充填放出に際してエネルギーが必要であり実用的には高温や触媒反応が必要で熱の供給または冷却が必要になる。

水素化合物は比較的高密度の水素の吸蔵ができるが、結合が強いため分解（水素を取り出す）に際して大きな熱量を与える必要があり分解時の速度が遅い場合が多い。実使用時には分解や結合速度の制御ができなければいけないという側面もある。このためには水素の取り出しが低温で実施できかつ水素の充填（再生が）小さいエネルギーで高効率に行うことができる必要がある。水素吸蔵量と吸脱着に要するエネルギーには一般的には Figure 1-4 に示すような関係<sup>(5)</sup>があり、より高水素吸蔵量の材料は大きな分解脱離エネルギー（ $\Delta H$ ）を必要とする。Figure 1-4 では物質と水素吸蔵量と  $\Delta H$  の関係を示す。 $\Delta H$  は水素の有無で変化するエネルギーを示す。通常はそれ以上のエネルギーがないと水素は取り出せない。この図では 7 %の水素を吸蔵する Mg (H) は約 70 kJ/mol のエネルギーを加えないと水素を放出しないことを示している。このことは使用にあたってシステムの困難さを増すとともにエネルギー効率の悪化を意味する。従って材料の開発は熱力学的には不安定であるが高水素吸蔵量の例外的な材料を探索することが進められている（図中の矢印の方向）。低  $\Delta H$  エネルギーで高水素含有の材料は不安定で使用上の安全性や使用にあたっての水素放出量のコントロールが難しいのでシステム構築にあたっては大きな課題を包含する。但し最近では比較的低温

でかつ低熱量で水素を大量に放出する材料と不安定さを抑制して常温での安定的な貯蔵もたらず包摂材との組み合わせや触媒を使って放出速度を上げる研究<sup>(6)(7)</sup>がなされている。さらに化学的な貯蔵では水素の放出速度も課題となる。FCVの最大出力時（仮に120 kWとすると効率50%では240 kJ/sでありに必要量は2 g/s, 7.2 kg/h）である。この分解・放出速度を得ることは容易でない、材料探索とともに反応を制御する触媒や反応器の開発も必要である。

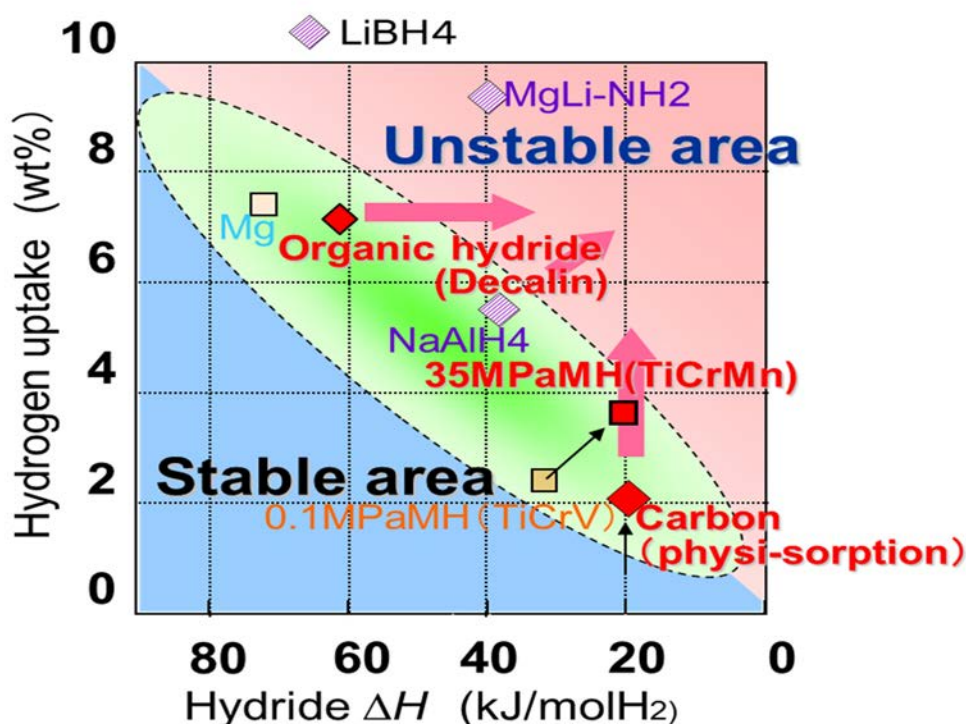


Figure 1-4 Storage potential and  $\Delta H$

#### 1.2.4 ワンウェイとリバーシブル

化学的な水素貯蔵法にはさらに水素化合物を作るプロセス（水素充填）を車上（オンボード）で行うものと、工場等で準備して車両上では取り出しだけを行うもの（ワンウェイ、またはオフボード）とに分けられる。これらの例としてはボロンハイドライドと水の反応や金属と酸の反応があるが反応のコントロールや水の確保（特に低温時）が難しく現在採用に消極的である。

### 1.2.5 金属間水素貯蔵

水素吸蔵合金などある種の金属では金属の格子内に水素を吸蔵するものが知られている。金属表面で水素分子が水素原子に乖離して内部では原子として格子間にあるいは格子の一部として存在する。この場合は比較的低温、低熱量で出し入れができる上に材料の密度が大きいため水素の集積密度が大きくなり必要な水素を搭載するのに必要な容積が小さくできるという特徴がある。このため水素の吸蔵放出が容易でコンパクトな搭載ができるとして期待された。しかしながら低温で放出が限定されかつ放出時の脱離エネルギーを継続的に与えられないと直に温度が低下して放出速度が低下するのが課題であった。森ら<sup>(4)</sup>はこの対策として水素の乖離圧を高くした合金を高圧で充填して使用するというようなコンセプトを示し有効な策であることを示した。現在は材料で3%を超える金属間水素吸蔵合金の開発に注力している。

## 1.3 車両搭載システムとしての水素貯蔵

物理的な貯蔵では水素は分子の状態のまま変化しないため貯蔵に際して大きな反応熱は発生せず、概ね  $10 \text{ kJ/molH}_2$  以下である。これに対して化学的な方法では水素は原子に乖離してさらに他の原子と結合する必要があるため反応熱は大きくなり数十から数百  $\text{kJ/mol}$  になる。この熱の扱いが車載での貯蔵システムの構築上大きな影響を及ぼす。

工学的な視点からみた場合、同じ水素貯蔵といっても大きな違いがあり、それぞれのシステムごとに違った対応が必要となる。物理的な方法を用いた場合には主に容器の特性に要求が厳しい。高圧水素タンクではいかに圧力を高めるか、即ち高圧の張力に耐える材料や構造が必要であり、液体水素では極低温を断熱によっていかに維持するかといった課題が発生する。一方で化学的な方法を用いた場合には反応熱をどのように供給あるいはコントロールするかという熱マネジメントがシステムの課題とな

る。従って水素貯蔵の実用化のためには水素貯蔵技術の指標としていわゆる重量%と  
 いった貯蔵密度の指標以外に各々の技術的な課題の高さを含めた指標が必要である。  
 システムの重量としてはタンクの総重量と総体積には強度部材、断熱材、ヒーターや  
 反応器といった全ての部品・補機類を含めて考えることが重要である(システム容積、  
 システム密度)。また車両ではタンクの搭載性や形状の自由度が重要である。例えば同  
 じ容積でも円筒形状の高压容器と多様な形状ができる低压容器では低压容器が搭載性  
 上は有利である。

補機類を含めた従来のガソリン自動車のタンクシステムはガソリン車の燃料搭載量  
 を 70L とすると容積と重量は約 90 L と 80 kg 程度である。これは水素を 5 kg 搭載する  
 場合にはシステム重量で約 6 重量%に相当する。米国ではエネルギー省(DOE)の 2010  
 年目標がこの数字に設定されている。現時点ではシステムとしてこの数字の目標に達  
 しているシステムはなく達成は容易ではない。

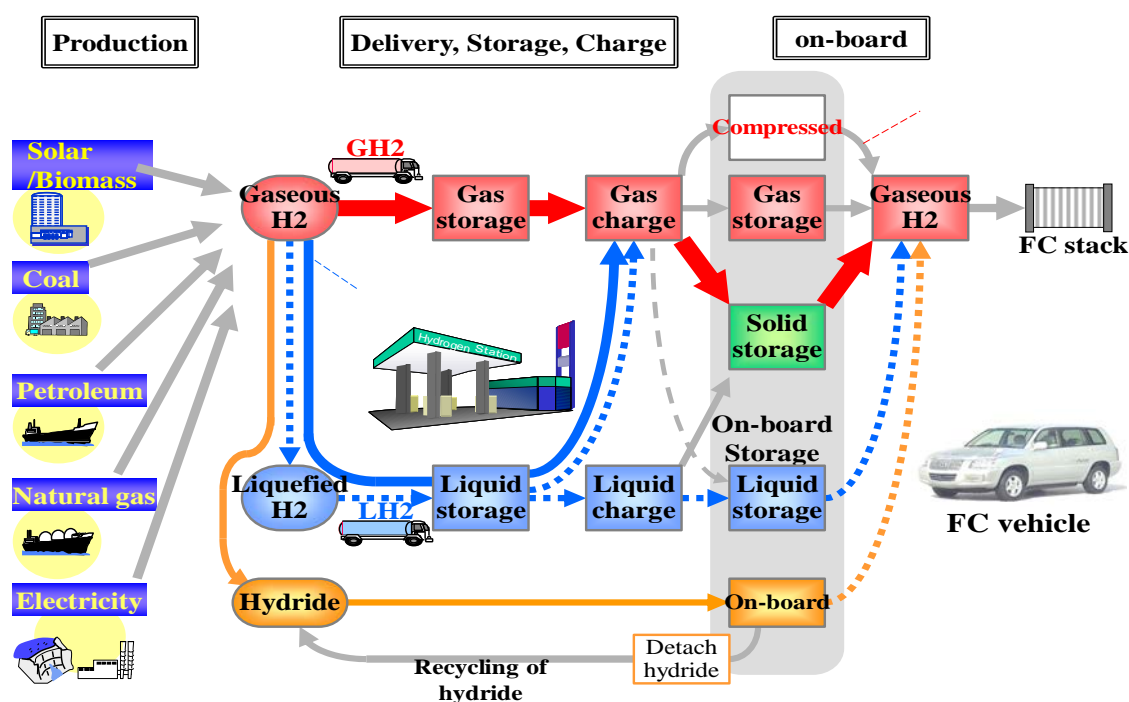


Figure 1-5 Schematic flow of hydrogen

Figure 1-5 は水素の生産から車両上での使用までを模式的に森ら<sup>(4)</sup>らが示したものである。エネルギー効率としては水素の生産から車両での使用まで低圧のガスのまま

であるのが最も望ましい。しかしこのままでは容積が大きすぎて必要量が車両に搭載できない。従って低温化で液体にするか圧縮して高压ガスにて貯蔵するか、固体に吸蔵させる必要がある。温度を下げて液体水素にして輸送や貯蔵する方法は低温にする際に比較的大きなエネルギーを要するが密度が高くローリー等で大量輸送ができることと大容量の貯蔵が容易にできるということから欧米での産業ガス分野では一般的に利用されている。日本ではまだ一部でのみしか利用されていない。この場合車両搭載水素貯蔵側もこのまま液体で保存する場合と蒸発させて圧縮ガス化して使用する方法が考えられる。

残念ながら最も好ましい方法であるガスを固体吸蔵して用いる技術はまだ実用化から遠い所にある。車両の水素貯蔵技術はインフラの効率やコストとの整合性と、車両への充填のインターフェースも含めた各種の要件を同時に満たさなければならない。

水素貯蔵技術はエネルギーの生産から消費までのトータルな効率と経済的側面を考慮する必要がある。車両側からタンクシステムに対する主な要求には下記のようなものがある。① 安全、② 性能（充填放出特性、重量、搭載性）、③ コスト、④ インフラとの整合性（製造、輸送、総合効率）、⑤ 搭載性 車両用として搭載可能な形状サイズ、さらには小型車から大型車まで適用か可能なことである。全ての要求特性に対して実用水準に達しているシステムは未だ実現されていないが材料やエンジニアリングの領域で多数のアプローチがなされている。それぞれの要求特性を Table 1-1 にまとめた。①安全は現在広く使用されている燃料としてガソリン並みの安全性を確保できること。重量や容積は初期の FCV の基本構造が大きく既存のガソリン車と大きく異なることはないとするとならざるのサイズを大幅に超えないことから目標が決められる。②効率は FCV の存在理由が温暖化ガスの削減や排気ガスの削減だけではなく、今後不足する一次エネルギーへの対応であり、水素を使用することにより一次エネルギーが増加しないという目標設定をすることが必要である。従って水素の製造・輸送・充填まで含めた Well To Tank と車両での使用即ち Tank To Wheel を含めた Well To Wheel (WtW) で既存燃料に比して劣らないという目標とした。③コストは普及に際し

ては既存燃料がライバルとなるため低く抑える必要がある。④インフラとの整合性を考えると水素は自由形態がガスなので輸送や貯蔵が容易でない。従って水素貯蔵材料・システムを検討する場合にインフラ側での輸送や貯蔵との整合性が重要である。またこの整合性は効率にも大きく影響する。⑤拡張性は貯蔵・システムが特定のサイズや車両に搭載できるだけでなくより広く使用できるシステムであることである。これはインフラ整備のサイズやコストに影響しては普及への踏み台あるいは阻害につながる。

Table 1-1 Requirements for hydrogen storage

	Requirements	Main parameter	High pressure	Liquid hydrogen	Advanced hydrogen storage	Comment	
Safety	Safely usable	Explosiveness toxicity	○	○	○	Same level as gasoline	
Performance	Weight	Same as petrol tank(with system)	Gravimetric density Chamber kinetics	△	△	○	Gasoline 70L 50kg
	Volume	Same as above	Volumetric density kinetics	×-△	△	◎	Tank configuration flexibility
	Efficiency	Total energy Efficiency (WtW) Better than other fuel	Extraction energy, temperature	○ △	× △	△-× 20 - 50 kJ	Hydrogen delivery
	Charge	5kg in 3mins.	Heat of absorption kinetics	○	△	?	
	Discharge	2 g/s	Kinetics Activation energy thermal conductivity	○	○	?	
Cost	Total cost of usage	Material Catalyst production process	△	△	○		
Consistency for infrastructure	Meet Production & delivery requirements	Cost of material yield of production Volumetric density	△	× (gas, renew-able) ○ (liquid)	○		
Scalability	Small to larger vehicle applicable	Tank configuration flexible	△ ×(heavy duty)		○		

○ : satisfy , △ : partially satisfy, × : not satisfy, blank : no judgment

## 1.4 水素貯蔵技術の工学的検討

### 1.4.1 性能

現在実際に貯蔵システムとして検討され実用あるいは実用に至る検討がなされている水素貯蔵技術を Figure 1-6 に示す。35 MPa と 70 MPa の高圧、水素貯蔵合金及び 20 K で貯蔵する液体水素タンクである。

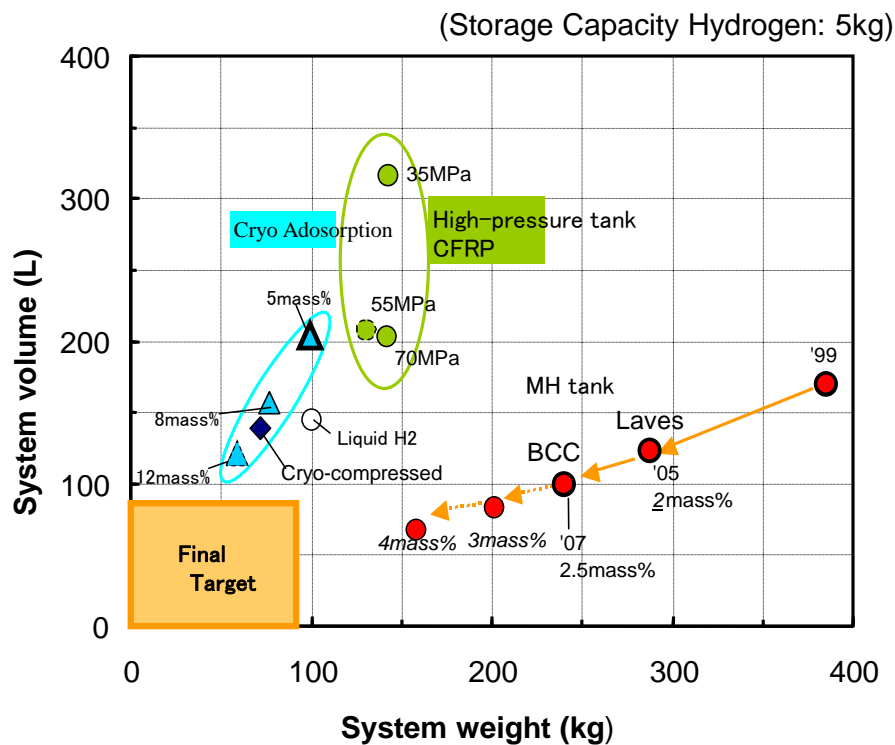


Figure 1-6 Potential of hydrogen storage method

この Figure 1-6 の比較ではシステムとして各種の材料や方式の比較をおこなっている。高圧タンクはタンクシステム、MH（金属間水素貯蔵合金）と吸着システムでは将来材料の推定が含まれている。現時点では最終目標に至る材料がないことが分かる。

## 1.4.2 効率

車載用の水素貯蔵を検討する場合にはシステムとしてのエネルギー効率を考慮する必要がある。システムとしてのエネルギー効率は水素の持っている化学エネルギーと水素を充填し取り出すのに必要なエネルギーの比で定義される。物理貯蔵では充填のための圧縮仕事や低温にするための冷却エネルギーが主なエネルギーであり、化学的な貯蔵では水素の放出に必要なエネルギーがシステム効率に大きく影響を与える。燃料電池で利用可能な水素の低位発熱量 (LHV) が約 240 kJ/mol であることを考えると水素の取り出しに 100 kJ 以上必要な材料は充填放出で 40 % のエネルギー損失が発生することになり大変非効率であり実用上大きな障害となる。一方で燃料電池の燃料として水素を用いる場合には燃料電池発電時に発生する排熱を活用できる場合がある。このため温度域によっては新たな熱投入が不要で排熱を熱交換して使用できれば実用上の効率の悪化無しに活用できる場合がある。また吸熱システムの場合にはシステムの放熱に活用できる可能性もある。(燃料電池の熱排出は高負荷時には大きな課題である。)ただしこの場合でもトータルの熱交換システムを使用温度域の範囲で設計しなくてはならない。またその場合であっても例えば 20 kJ/mol の材料で 100 kW 出力の燃料電池への水素供給 (約 2 g/s) を想定すると 20 kW という熱交換性能が必要である。さらにもしオンボードで水素を充填するということを想定すると 5 分で 5 kg の充填をするためには熱交換能力として 600 kW 相当の熱交換性能が必要であり 車載システムとしての大きな課題となる。100 kJ/mol の材料ではこの 5 倍の性能が必要なことになりサイズや重量が大きくなることが予想される。

使用時の熱バランスの一例をあげる。

FC 出力 100 kW(kJ/s)で効率 50%のシステムでは電気出力と同等の排熱 100 kW が発生する。このとき必要水素量は

$$(100 \text{ kW} = 100 \text{ kJ/s}) / 0.5 / (240 \text{ kJ}) = 0.83 \text{ mol/s}$$

である。従って水素取り出しエネルギー 20 kJ/mol の材料では 1 mol あたり 16.6 kW の熱投入が必要である。この場合この熱投入を例えば水素の触媒燃焼で行うと (仮に熱



効率 90 %とすると) 取り出し電気出力 100 kW の場合においては投入熱量 200 kW +16.6/0.9 kW となり、効率は  $50 \% \times 200 / 218 = 46 \%$  となる。

Figure 1-7 に各種の材料の水素取り出しエネルギーを示す。▲は $\Delta H$ を示し○は活性化エネルギーを示す。AlH<sub>3</sub>やMg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>は水素密度が高く100 Lで5 kgの水素を貯蔵できる可能性があり、結合エネルギーを示す $\Delta H$ は両物質ともに小さい。しかしながら実際に取り出すときに必要な温度やエネルギーを示す活性化エネルギーが大きく、現状では効率の悪化が避けられない。仮に効率悪化を10%以下とすると取り出すためのエネルギーは24 kJ/mol以下でなければならない。20%以下としても48 kJ/mol以下となる。現時点では化学的な水素貯蔵は高水素密度が得られる利点があるが効率の観点からは実用化は難しいと考えられる。上記物質を活用するためには触媒等の開発で活性化エネルギーを下げる努力が必要となる。効率についての産業界としての共通の目標はまだないが、上記を鑑みて暫定的な目標は効率20%、取り出しエネルギー50 kJ以下とにおいて検討する。

さらに車両で充填せず工場等で材料を製造して車両では水素の取り出しだけを行うワンウェイシステムや別途充填をしておいてステーション等で容器ごと交換というような交換充填システムが考えられる。この場合には充填や再生のどちらかのプロセスを工場等で行うことができるので投入エネルギーを回収することが原理的には可能である。投入した熱あるいは発生した熱を他に活用できれば取り出しエネルギーの大小は必ずしもシステムの採否に繋がらないが、車載充填の場合にはこれらの熱は基本的に回収できないので直接総合効率の悪化につながる。またどの場合でも水素取出し時に大きなエネルギーが必要の場合、あるいは発熱システムは放熱や熱交換システムが必要になる。その場合はシステムが複雑化して取り扱いが難しくなるうえさらに効率悪化につながる事が予測される。基本的には高压ガスを除くどのシステムでも熱交換を伴うので材料の熱性能たとえば熱伝導率やそれに影響を与えるかさ密度等もシステムの検討には重要なファクターである。FCVの熱特性については巻末に参考で説明する。

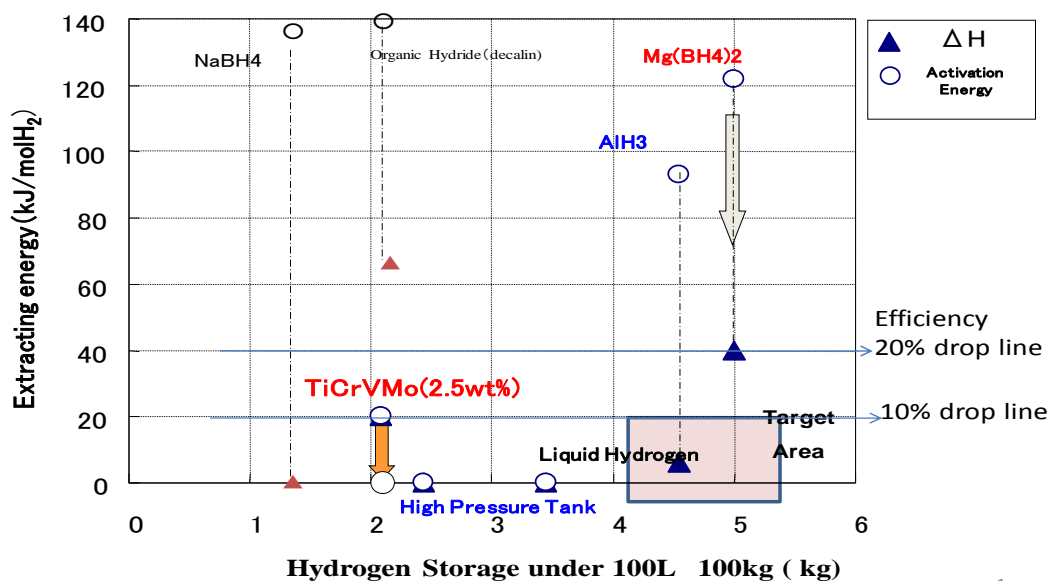


Figure 1-7 Energy to extract hydrogen

### 1.4.3 材料に求められるその他の要求特性

システムとして材料に求められる特性は水素貯蔵密度、水素吸放出エネルギー、材料かさ密度、熱伝導度、比熱、吸放出温度、吸放出速度、吸放出速度の変化の容易さなどである。

システムを考える上で吸放出特性の最大放出速度に加えて吸放出の制御容易さが重要である。車両ではシステムスタートから短時間で最大出力にする必要があり、さらに最大出力からアクセルペダルを戻したような場合には瞬時に消費量がゼロになるという状況がある。材料にはこれに対応できる性能即ち最大放出速度から短時間で停止することが必要である。ただしこの要件はシステムとしての要件なので例えば材料を少量ずつ加熱するシステムで対応するという事も可能であるため全ての要求性能が材料特性に転嫁されるわけではない。

Table 1-2 に材料特性とそのタンクシステムへの影響をまとめた。水素の密度 (Hydrogen Density)は重量や容積に影響する。取り出しエネルギー(Extracting Energy)は全てに影響する。かさ密度(Bulk Density)は重量や容積に大きく影響する。熱伝導度 (Thermal Conductivity)は熱交換システムに影響し容積や効率に大きく影響する。使用

温度域 (Temperature) は断熱性能や熱交換器及び熱供給のシステムを伴い容積や重量、効率の大きく影響する。水素の取り出し速度 (Rate of Hydrogen Release) は動的な性能やシステムの複雑さに大きく影響する。さらに取り出し速度の制御の容易さ (Controllability of discharging rate) は貯蔵システムの動的な性能や複雑さに大きく影響する。なお、変化点とは各々のパラメーターにより性能が連続的に変化するかどうかを示している。吸放出温度では燃料電池の排熱を使用できる温度 (約 373 K=100 °C) を挟みシステムへの影響が大きく異なることを示す。(注1) 373 K を超えた場合には直接熱供給ができないので加熱装置が別途必要になる。システムとしてはより複雑にさらに大きく重くなる。また使用する熱源により効率にも大きく影響する。触媒燃焼等で水素を燃やして熱を供給する場合には燃焼水素量分だけ燃料電池に供給できる水素が減少し実質的に貯蔵水素量が減少することになる。

(注1) 現状及び近い将来における PEFC の使用温度域は最大で 373 K (100 °C) と考えられており、利用できる排熱 (排気ガス、冷却水) も同程度と考えられる。

Table 1-2 Material characteristics and influences for tank system

	Volume	Weight	Efficiency	Influence	Dynamic performance	System complexity
Hydrogen density	○	○		Continuous		
Extracting energy	○	◎	◎※1	Continuous	○	○
Bulk Density	◎	◎		Continuous		
Thermal conductivity	◎	○	◎	Continuous	○	◎
Temperature	◎ ※2	○	◎	change above 100deg.	◎	○
Rate of hydrogen release			○		◎	◎
Controllability of discharging rate	○				◎	◎

◎: Big influence, ○: influence, space: no influence or unclear

※1 FC heat loss can be used to improve

※2 Exhaust temperature max around 373 K

## 1.5 現状技術のまとめ

Table 1-3 に現状の水素貯蔵方式を車載用技術としての観点からまとめた。性能に関して搭載量は単位容積あたりではどれも目標未達である。充填に関しては高圧及び液体水素システムが検証できている。充填速度は高圧のみが目標達成・検証されている。液体水素ではボイルオフガスの処理によって時間がかかり充填速度が満たせていない。効率は充填放出や輸送時にロスのない高圧システムが優れている。搭載性に関してはどの方式もまだ課題が残る。高圧では必然的に円筒形になり搭載自由度が落ち従来のガソリントankに代わって搭載することは難しい。化学貯蔵方式では材料探索に多大な努力がなされているがまだ現時点で十分な充填放出速度が確保できている材料は見つかっていない。物理吸着に関してはまだ研究結果が少なく判断はできていないと考える。現在に至るまでの開発経緯を考えると、今後の開発努力は高圧の低コスト化とまだ研究が少ない物理吸着に向けられるべきと考える。

Table 1-3 Summary of current hydrogen storage method

	Performance			Tank System	Efficiency	Install ability	Loss During storage	Cost	
	Charge method	Charge speed	Capacity			Volume			
High pressures	compressed	◎	△	High tensile cylindrical	○	×	zero	△	High cost of tank
Liquid hydrogen	Liquid charge	× Boil off gas	◎	Super insulation	△	△	evaporation ×	△	Liquefaction Energy
Chemical	Hydrogenizes cassette	Exchange system	◎	Reaction Chamber necessary	△ ×	?	zero	△~×	
Cryo adsorption	Physic-sorption	○	△	Low pressure	○ —△	△	evaporation △	○	Material development

◎: target meet, ○: potentially target meet, △: target unachievable, ×: not achievable

## 1.6 今後の方向

従来水素貯蔵システムの開発は性能のうち水素貯蔵重量密度を主に向上させる努力がなされてきた。しかしながら実用的には容積密度が重要であり、また使用にあたってはどの様に水素を取り出すかが重要であると考えている。Figure 1-8 に X 軸を温度、Y 軸を圧力で示した各種の水素貯蔵方法を示す。ここで実線枠は現在すでに存在する技術・材料の領域を示し点線枠は今後の開発の方向の領域を示している。さらに矢印は開発の方向性を示している。高压タンクシステム（図中 HP）では圧力を下げると貯蔵量という性能が悪化するので圧力はそのままでタンク材料強度を上げるか設計精度を上げて高張力材料を減らすことにより軽量化と低コスト化を進める。

高压ガス+MH システム（図中 HP+MH）又はハイブリッド水素貯蔵システムでは熱交換性能を上げてよりコンパクトなタンクシステムを目指す。低压化によりタンク材料をカーボンファイバーの複合材料から金属等タンクを使えるようにして低コスト化をはかる。

化学貯蔵方式（Chemical containment）では水素放出温度の低下を目指す方向で開発が進められている。触媒や中間材料との組み合わせで活性温度の低下と放出速度の向上が開発の方向である。新材料の探索により高密度のものは見つかりつつあるが放出速度が数桁低いのが課題である。

液体水素システム（図中 LH）では大量に運ぶ場合や長距離運ぶ場合の手段として液体水素は今後も使われて行くと考えられるが、小型の車載型タンク向けにはボイルオフ性能の限界があって向上が見込めない。大型車向けや鉄道等用の大容量システムへの適用は研究が継続されると考えられる。

吸着システムでは物理吸着を利用して吸蔵量を高めてかつ取り出しを容易にするシステムであり、吸着という低結合エネルギーにより吸蔵、取り出しが低エネルギーロスのできる可能性があることに加えて低温と組み合わせにより性能向上（吸蔵量アップ）の可能性もある。液体窒素温度での検討はなされているがさらに低い中間温度（液

体水素温度から常温との間)の活用が現在までほとんど検討されていない領域である。本研究が対象とするシステムである。

低温高压タンクシステムではガスは低温にすることにより密度が上昇することを利用して低温と圧縮を用いることで貯蔵密度を上げる方式であり幅の広い中間域の低温を用いることで使いやすくなる可能性がある。但し高压の低温容器が必要で高压に耐える高断熱容器の開発がカギとなる。吸着方式に比して吸着材を用いないため熱侵入が圧力上昇に直接つながることになるため保持可能期間（ドルマンシー）は短くなり不利になると考えられる。

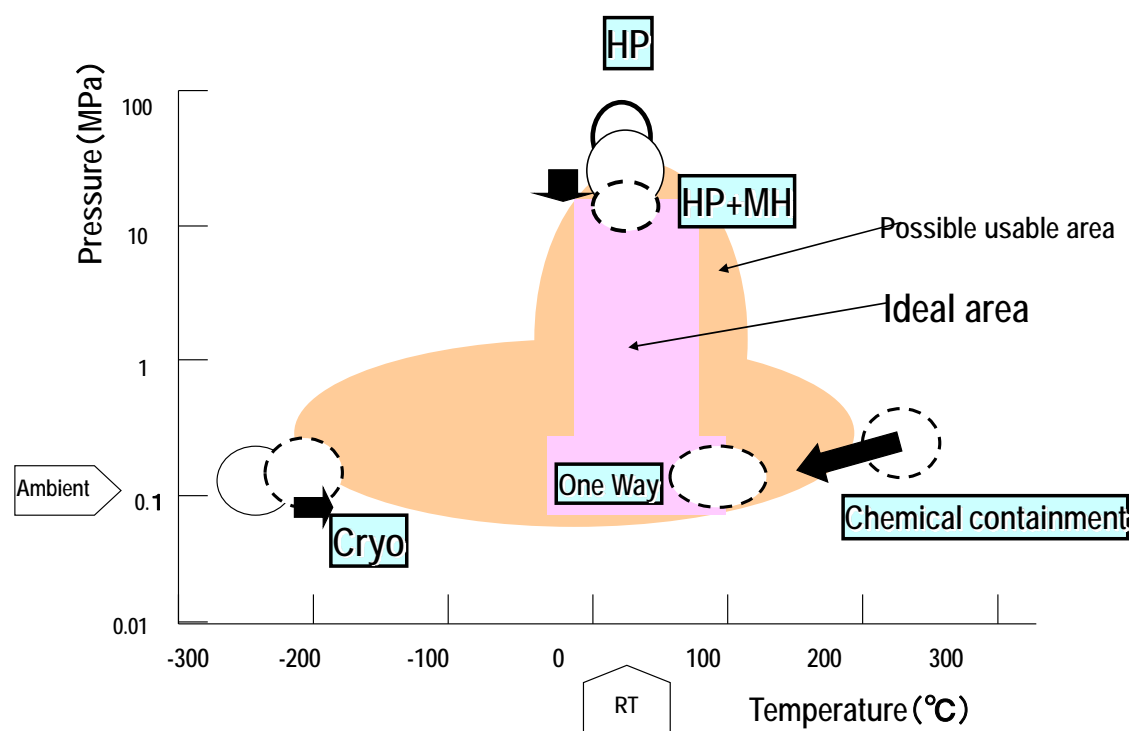


Figure 1-8 Current hydrogen storage and direction of development

Table 1-4 に今後の開発の方向性と潜在性能をまとめた。各々の技術の性能として使用圧力・温度域と同時に今後開発の余地と方向を示す高压タンクは低コスト化が、高压+MH では材料開発が進めば容積が減りさらにコンパクトになる可能性がある。あるいは圧力を下げてタンクコストを下げるという方向性もある。液体水素タンクシステムでは大型車への適用可能性が検討されるべき方向と考える。低温吸着システムで

は高吸着材料と高密度材料の開発が望まれておりそれにより小型化低コスト化が期待される。低温圧縮タンクシステムはまだシステムそのものの開発が途上であり今後の開発の進捗が望まれる。

Table 1-4 Potential and development direction of tank systems

	Current pressure	Temperature	Future direction	Influence	Room for Improve	Cost potential	Dis-charge	Issues
High Pressure tank	70 MPa	Room T.	System design improvement	Cost	△	△	◎	volume
High Pressure MH	35 MPa	Room T. to 353 K	Material development	compactness	×	×	○	volume
	medium pressure		Low-pressure low cost material	Low cost	○	×—△	○	material
Liquid Hydrogen	0.8 MPa	24 K	Large or commercial Vehicle	Easy delivery		△	△	boil off charge
Cryo Adsorption	5 MPa	77 K	High uptake material High bulk density	Compactness Lower cost	△	○	○	charge
Cryo Compressed	35 MPa	77 K	Cryo tank system development		×	△	○	charge

◎ : well satisfy, ○: satisfy, △: partially satisfy, ×: not satisfy, blank: unclear or not related

近年筆者を含むグループとしては高圧MHタンクの改良および低温吸着システムの改良による水素貯蔵システムの性能向上について研究を進めてきた。なお高圧MHの開発については参考資料<sup>(4)</sup>に詳細が記されている。本研究ではFigure 1-9のCryogenic Adsorption領域の検討について述べる。

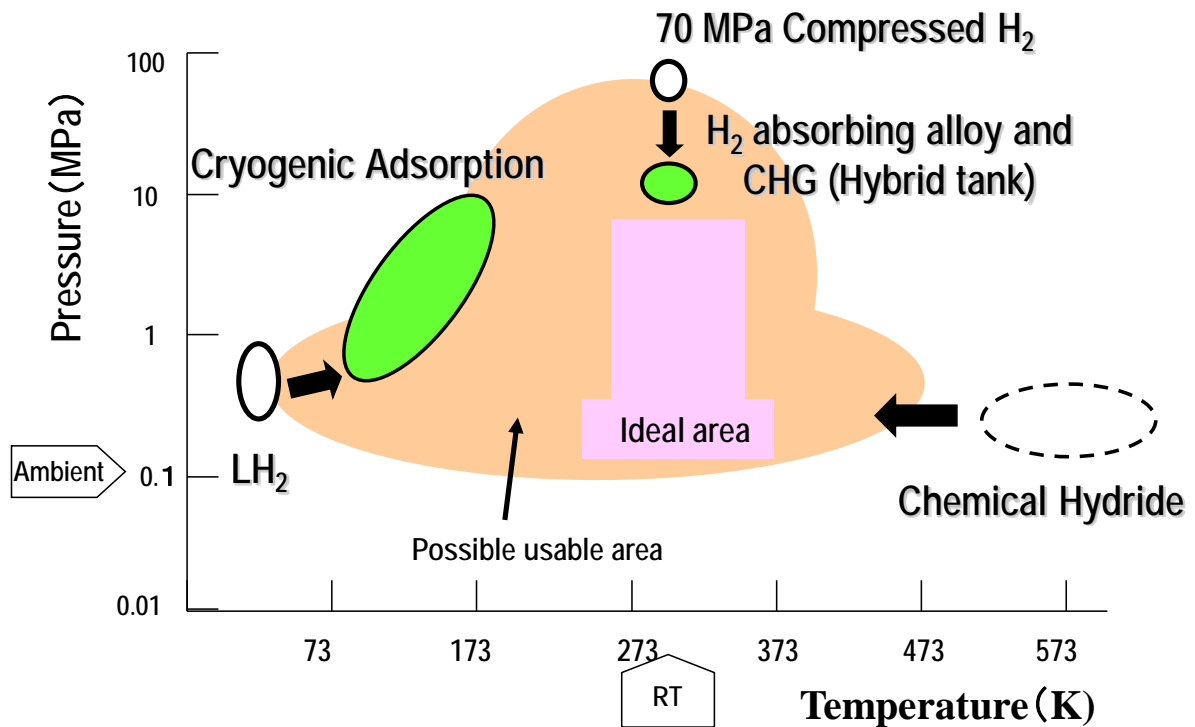


Figure 1-9 Areas of future developing direction

### 1.7 研究の目的と論文の構成

本論文では将来の水素 FCV の普及に向けて安価で使い勝手の良い水素貯蔵システムを提供することを目指して低温吸着式水素貯蔵タンクシステムを対象として実験及びシミュレーションによる検討を行う。第一章では車載用の水素貯蔵技術の現状を総括した。そのうえで現在主流の高圧圧縮ガス貯蔵タンクシステムより低コストでコンパクトな貯蔵システムとしての可能性がある低温物理吸着を貯蔵システムとして使用する水素貯蔵システムについて研究を行う。低温吸着貯蔵システムは材料の開発が先行しておりシステムとしての検討が不足している。特に車載用に向けた水素貯蔵システムとしては吸着や放出の動特性の研究が不足しており、低温を使うが故のドルマンシー（温度上昇によりタンク内圧力が上がり外部に放出するまでの時間）等の課題については研究例が無い。さらにシステムとしての研究例が無いことから、システムとしての材料に必要な物理特性（吸着量に加えてかさ密度や熱伝導度）や指針になる考え方の研究例が少なく材料の開発の方向性が明確でなかった。そのため材料の研究開発



は重量当たりの吸着量を増やす競争になっている状況である。

第2章において低温吸着による水素貯蔵の可能性についての予備検討として仮想タンク（内容積 150 L）での水素貯蔵量のシミュレーションを行い、第3章で 5 L のタンクに吸着剤を充填して実際の水素の充填と放出の速度について実験を行う。第4章ではその結果をもとに低温吸着材を用いた水素貯蔵システムの性能可能性を検討する。今後の研究開発に必要な材料の特性や必要なパラメーターを明確化して提案するものである。

本研究では低温吸着貯蔵システムのシステムとしての研究を行うことによって低温吸着貯蔵システムの可能性と課題を明確化する。実際のシステムでは重量当たりの吸着量よりも容積あたりの吸着量が重要であることが分かった。その上で貯蔵システムとして必要不可欠なパラメーターを提示することによって材料の開発を促進する、し  
いては水素燃料電池自動車の早期の普及に向け材料開発が加速される一助になることを意図する。

## 2. 吸着剤による水素貯蔵システムの の検討

## 2.1 目的と背景

第 1 章で各種の水素貯蔵について車載の検討を行ってきたが低温の活用と取り出しエネルギーが低い利点を検討した研究が少ないことから本章で検討を実施した。

低温を用いるシステムとしては液体水素の利用がある。液体水素は不純物を含まない純粋な水素であり高密度が得られるので産業用途では一般的に使用されておりタンクローリーによる大量輸送やロケット推進用として用いられている。しかしながら液体状態の温度域が極めて狭い (20-24 K ) ため使用上の制限が多い。また比熱が小さく、蒸発熱も小さいので容易に蒸発して体積が急増する。そのため充填時や保持時のボイルオフガスの抑制が難しく充填や使用時の取り扱いが難しい。さらに貯蔵容器には高断熱が必要なためタンク構造が極めて複雑高価となる。特に車載状態で使用するためには小型で高断熱のタンクが必要になるが小型のタンクほど表面積・体積比が大きく相対的に単位容積あたりの熱侵入量が大きくなりタンク製作が難しくなる。このため実験的な車両としては走行試験まで実施されているが本格的な実用化は断念されている。

車両用の貯蔵のために液体水素を使用する場合には液化のエネルギーも課題となる。液化する際に水素の持つ化学エネルギーの 3-4 割に相当するエネルギーが消費されるからである。この低温のエネルギーは使用する際にはあまり活用されていない。一方で大量に輸送貯蔵される場合にはすでに液化水素が一般的に使用されている。この低温のエネルギーを利用することによってより高密度の水素貯蔵が実現できれば全エネルギー効率も向上する可能性があると考えられる。低温では水素ガスの密度も増加するので液体水素または低温水素充填と吸着剤の組み合わせにより高密度、高安定の水素貯蔵システムが実現できるのではないかと考えて、その可能性を検討した。

吸着による水素貯蔵はいろいろな材料で検討されているが、低温吸着材を使用した水素貯蔵システムの研究例は少ない。さらにいくつかの研究例も少量で吸着量を調べたものが多く、実際の車両での使用を想定し実験を行ったものはほとんど無い。本研究では実際に使用することを想定した条件においてシミュレーションによる貯蔵のポテンシャルの検討と予備実

験により基本的なデータを収集して今後のシステム構築と材料探索の指針を得ることを目的として進めることとした。

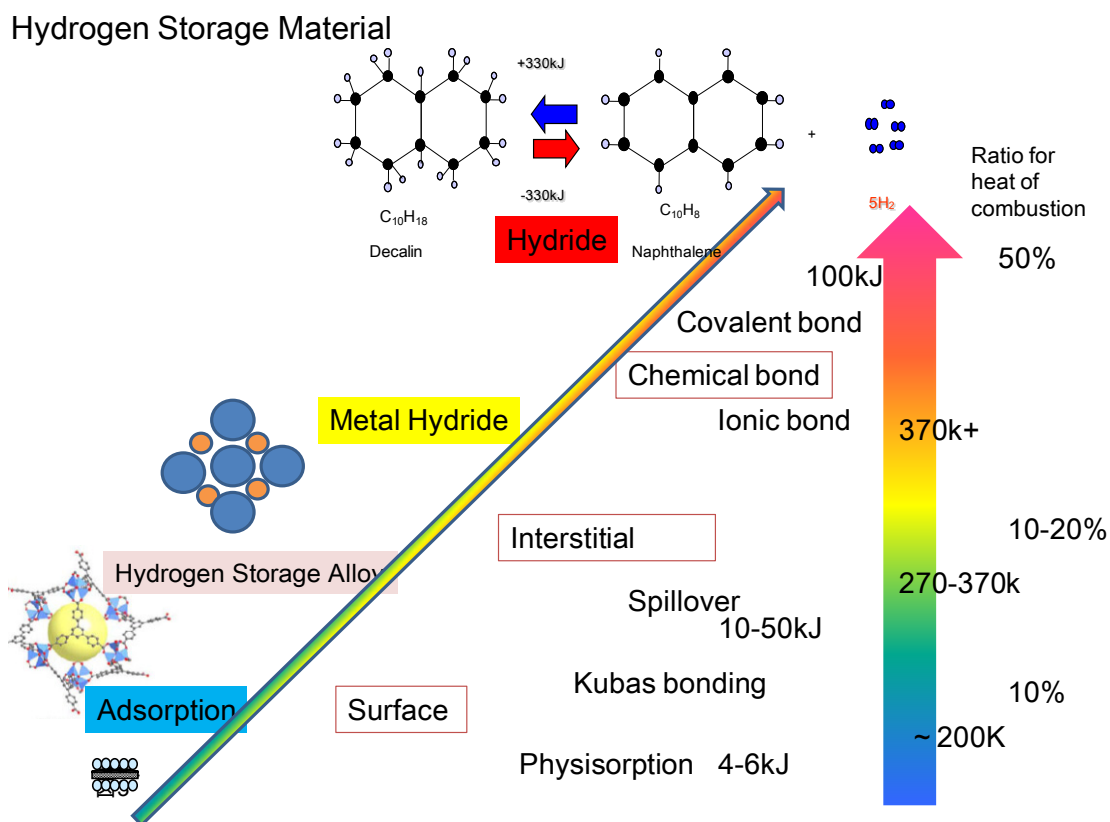


Figure 2-1 Binding energy and material

Figure 2-1 は各種温度域とその温度域での水素の結合エネルギーと対応する結合状態を示す。高温ではイオン結合や共有結合でありその結合エネルギーは水素の持つ化学エネルギーの 30 % 程度である。0-100 °C で金属間水素や複合水素化合物は 10-20 % の結合エネルギーをもつ。それより低温では物理吸着となり結合（吸着）エネルギーもたとえば活性炭においては 5-6 kJ/mol と水素自身の持つ化学エネルギーの 10 % より大幅に低い。

結合エネルギーは水素貯蔵材料を使った貯蔵システムを検討する際に大変重要であ

る。水素を発生させるためには結合を切るためのエネルギーが必要であり、また充填時にはその結合時に発生する熱を排熱として取り除く必要がある。

吸着は結合エネルギーが小さいので実用を考えると水素のガスの自由エネルギーが大きい室温では乖離速度が大きいいため平均結合量(即ち吸着量)が小さくなり実用的でない、この結合量を増やすためには温度を下げた乖離速度を下げるか圧力を上げて吸着(表面への衝突結合量を増加させる)量を増やすことが必要である。

Figure 2-2 に吸着(Adsorption)と水素吸蔵合金による水素貯蔵の比較を模式的に示している。吸着では水素は分子のまま表面に吸着する。従って吸着状態での水素と自由状態でのエネルギーの差が小さく実用に向けた水素の吸収放出の速度アップが期待できる。また吸着乖離には小さなエネルギーしか必要でなく効率も高いことが期待できる。

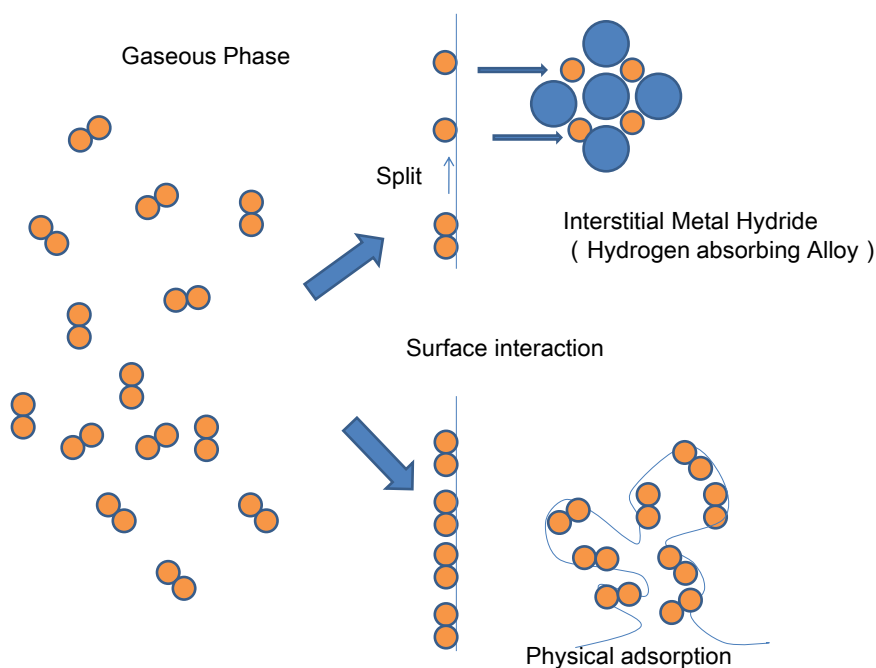


Figure 2-2 Schematic diagram of status of hydrogen in and on the material

## 2.2 既存材料による吸着に関する従来の研究

低温度では水素の吸着量が増加しており 77 K(液体窒素温度)では水素が 2 MPa 压力下で 5 wt.% 程度まで吸着することが確認できている<sup>(12)</sup>。吸着システムでは材料の空隙に自

由ガスが存在するためタンクの内部ガス量は圧力に比例する自由ガス部分と温度に比例して変化する吸着部分に分けられる。吸着量も低圧では圧力に依存している。従って圧力を変化させることにより水素の出し入れができることを示している。このことから圧力域と温度域の設定により高速で水素を出し入れすることができる可能性がある。

他の材料を用いる水素貯蔵システムが水素を取り出すためには熱を与える必要があることに対して吸着による水素貯蔵は圧力で制御できるのでシステムの簡素さや取り出しのプロセス速度が大きくできる可能性を持っている。さらに吸着量は表面積とほぼ比例することが知られており今後さらに比表面積が大きな材料が開発されれば吸着システムの可能性はさらに高くなる。

現在市販されている活性炭では比表面の大きさに限界があると思われるが最近開発された Metal Organic Framework<sup>(27)</sup>では活性炭を大幅に超える比表面積を持つものが発表されている。これらの活用でさらに吸着量が増加することが期待できる。

Figure 2-3, Figure 2-4 に活性炭での 77 K での吸着量と圧力の関係のデータ<sup>(1,2)</sup>を示す。Figure 2-3 は容積 1 L あたりの吸着・吸蔵量を Figure 2-4 は重量当たりの吸蔵量(重量密度)を示す。Figure 2-3 での線①はガスのみの場合の貯蔵量を示す。水素貯蔵量は圧力に対して比例して増加する。これに対して線②は吸着している水素量を示す。吸着量は低圧側では圧力増加に従い増加するがさらに圧力が増加すると飽和する。これはこの温度では水素は比較的容易に表面に吸着するがすぐに表面の全面が覆われてそれ以上吸着量が増加しないことを示している。単位容積あたりの水素吸蔵量は①と②を足した線③に相当する量になり圧力増加に対して増加する特性を持つ。活性炭を圧縮してペレット化した場合には活性炭の密度が上がるので実質表面積が増加して容積あたりの吸蔵量(線④, ⑤)は大幅に増加する。

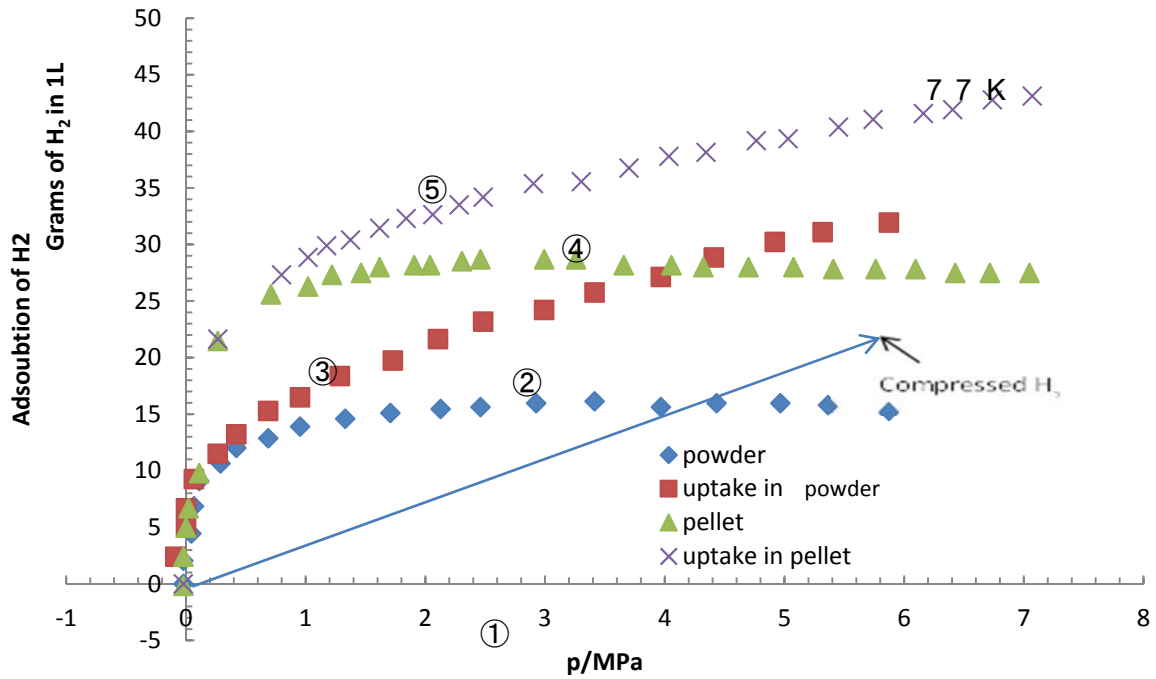


Figure 2-3 Hydrogen adsorption temperature dependency and pressure

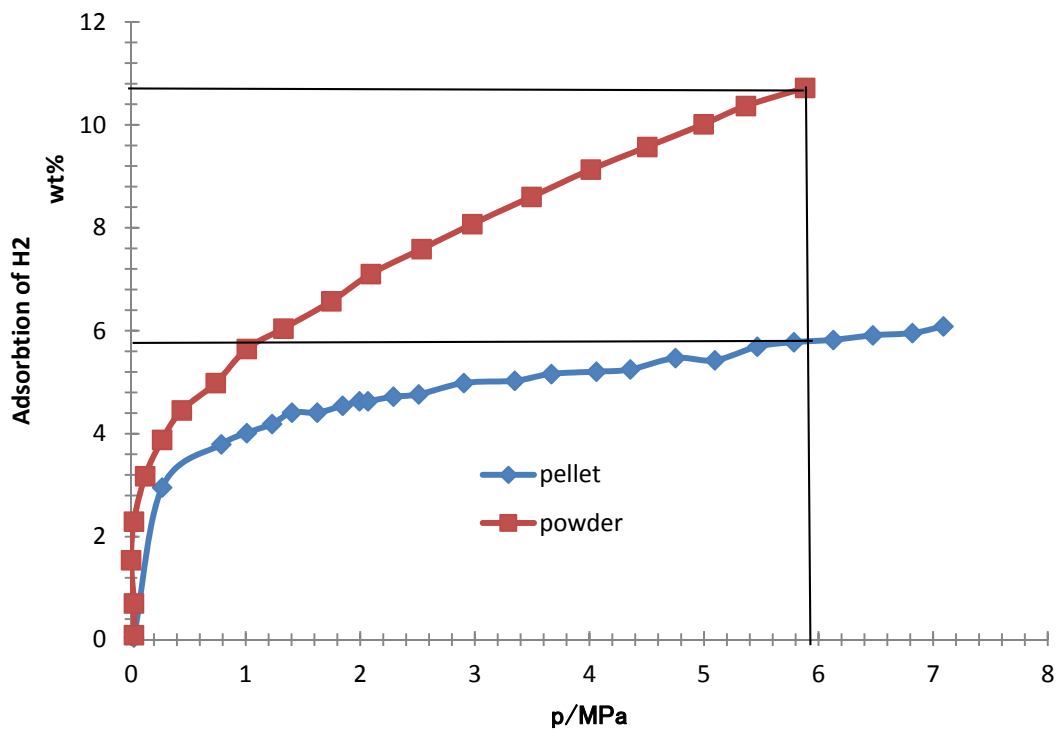


Figure 2-4 Difference of gravimetric adsorption between powder and pellet

さらに Figure 2-4 では重量あたり吸蔵量すなわち重量密度を示す。ペレット化によって容積あたりでは大きく増加したが重量密度はペレット化によって逆に減少する。

これは77Kにおいてはガスの密度も大きく活性炭の空隙にある自由ガスが全体の貯蔵量に大きな割合を示すがペレット化した状態ではペレット化によって活性炭間の空隙が減ることにより自由ガスが減る影響が大きくなるためである。

これらの結果から圧力を変えることにより連続的に水素の充填や放出ができる可能性が読み取れる。ただしこれらのデータは少量の活性炭を用いた静的なデータであり実用的な水素貯蔵システムを構築するためには短時間での充填放出特性が必要である。従来は吸着量が大きな材料の探索が重要視され吸着の時間的な変化についてはあまり検討されてこなかった。数少ないシステム研究としては Gardiner らの研究<sup>(8)</sup>があるがタンクの試作検討まではされているが実際の吸放出データは公表されていない。

なお最近低温を使ったシステムとして Cryo-Compressed Hydrogen Tank の研究が DOE<sup>(9)</sup> 及び BMW 社<sup>(10)</sup> によって進められており低温の活用に対して関心が高まっている。

## 2.3 高比表面積材料と吸着量

常温では Figure 2-5 で示すようにマイクロポア容積と吸着量にほぼ比例関係がある。<sup>(19)</sup> 常温での貯蔵量増加を目指して各種の材料が研究開発されてきた。現在に至るまで常温域では必要な吸着量を得られる材料は得られていない。材料探索は続いているが水素と表面の結合が十分強くてかつ吸着量を確保できるような表面積を持つ材料は今のところ見つかっていない。また水素分子と強い結合を行う結合は特殊なので今後も期待できないと考えられる。従って吸着は基本的に高圧か低温で吸着量を増加させる方向に向かうと考えられる。

### 2.3.1 カーボン材料への吸着量

カーボン材料への吸着を検討するにはまずは簡単なグラフェンの両側に水素が吸着するモデルで考える (Figure 2-6)。さらにこのグラフェンが折り重なるようにあ



る場合と間隔をおいてその間に水素が吸着する場合を計算する。

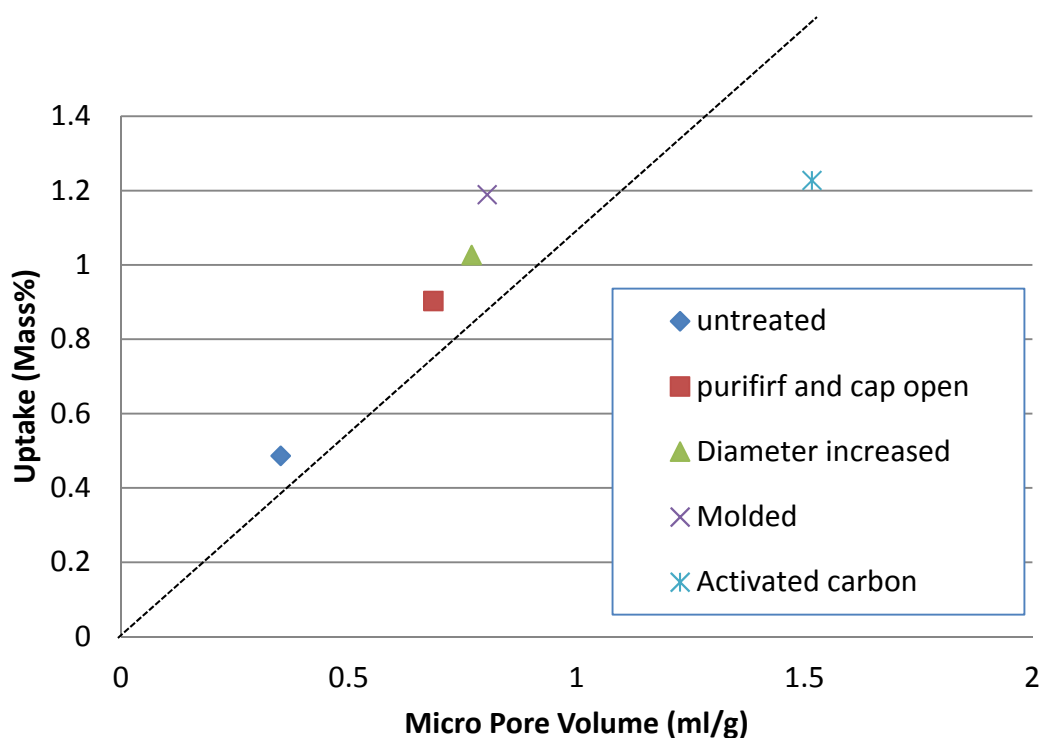


Figure 2-5 Relationship of amount of adsorption and micro-pore volume in high-surface material

グラフェンの比表面積を  $S(\text{m}^2/\text{g}_{\text{ac}})$  とすると、グラフェンへの水素の最大吸蔵量  $W(\text{g}_{\text{H}_2}/\text{g}_{\text{ac}})$  は

$$W = S/s \quad (1)$$

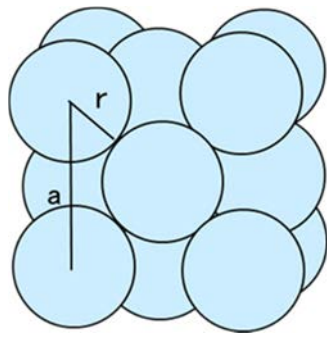
ここで、グラフェン上下に水素分子が単分子層で吸着すると仮定する (Figure 2-6 参照)。グラファイトのX線構造解析より、炭素間の距離は 0.142nm である。炭素原子の半径を 0.071nm とすると、炭素原子 1 個あたりのグラフェンの面積は

$$s = 0.14A = \pi r^2 2 \times 0.071 \times \sqrt{3} \times 3 \times 10^{-18} \text{ m}^3 = 0.0524 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{atom} \quad (2)$$

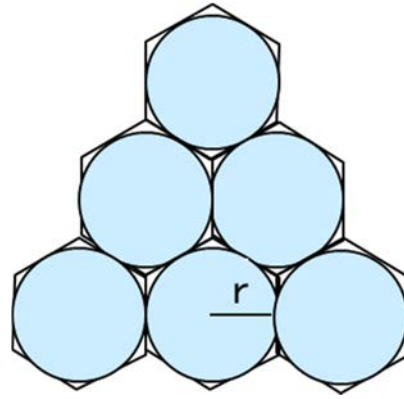
となる。

水素分子の吸着を考える場合に表面に一層の液体水素が吸着していると考え。その場合液体水素は密度が  $70 \text{ kg m}^{-3}$  であり、分子一個当たりの体積は分子量が 2 であるので

$$2/(6.02 \times 10^{23} \times 70) = 47.5 \times 10^{-27} \text{ m}^3 \quad (3)$$



Cubic closest packing



Hydrogen on graphene

Figure 2-6 Liquid hydrogen model

水素分子が Figure 2-6 の様に最密充填していると考えたと単一格子には平均 4 個の分子が収まる。単一格子の長さを  $a$  とすると対角線の長さ  $4r$  の正方形の一辺であり

$$a = 2\sqrt{2} r$$

となる。単一格子の体積は

$$a^3 = (2\sqrt{2}r)^3 = 4 \times 47.5 \times 10^{-27} \text{ m}^3$$

となり、

$$r^3 = 190 \div 16\sqrt{2} \times 10^{-27}$$

したがって、

$$r = 0.203 \text{ nm}$$

となる。

グラフェン上の水素の吸着は図中の 6 角形の面積を占めていると考えられる。6 角形の面積は  $s = 2\sqrt{3}r^2$  となるので水素 1g 吸着に必要な面積  $s$  は

$$\begin{aligned} s &= 0.143 \times 10^{-18} \times 6.02 \times 10^{23} / 2 \\ &= 43000 \text{ m}^2 / \text{g} \end{aligned} \quad (4)$$

炭素 1g あたりの占める面積(比表面積)は

$$S = 0.0524 \times 10^{-18} \times 6.02 \times 10^{23} = 2630 \text{ m}^2 / \text{g} \quad (5)$$

(1) 式に(4)式 と(5)式を代入して

$$W = 2630/43000 = 0.0611(\text{g/g}) = 5.76 \text{ wt\%} \quad (6)$$

従ってカーボン層単層吸着では理論上 5.8 %以上の吸着は難しいことになる。これ以上吸着量を増加させるには結合エネルギーが大きくてあるいは極低温で多層吸着が起きる場合が考えられる。活性炭では空孔の量や数はまだ増加の可能性があるが結合エネルギーの増加は難しいと考えられる。従ってカーボン材料は 5-6 %に限界があると考えられる。

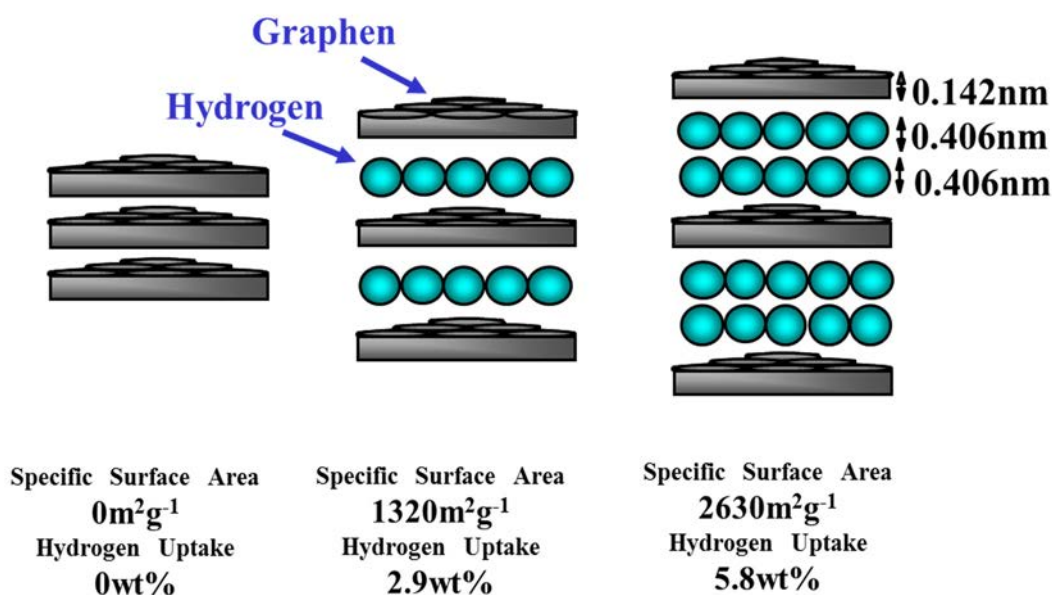


Figure 2-7 Schematic picture of hydrogen adsorption on carbon

### 2.3.2 Metal Organic Framework (MOF)

これに対して 3 次元的な空孔を持つ Metal Organic Framework と呼ばれる材料が開発され注目されている。一見構造が複雑ではあるが材料が安価な物質であるテレフタル酸 (PET) であり、また自己形成材料であるので条件を与えると低コストで製造できる可能性がある。

Figure 2-8 にその例と予測を示す。空孔が材料の構造で決まるため均一の小さな空孔サイズが得られる特徴があり他の多孔性材料より密度が大きい。また正価の金属イオンが入っているため水素との結合エネルギーの増加も期待できる。従来のカーボン材料が比表面積で  $3000 \text{ m}^2/\text{g}$  ぐらいが限界であるのに比べ  $5000 \sim 10000 \text{ m}^2/\text{g}$  以上も報告され注目されている。

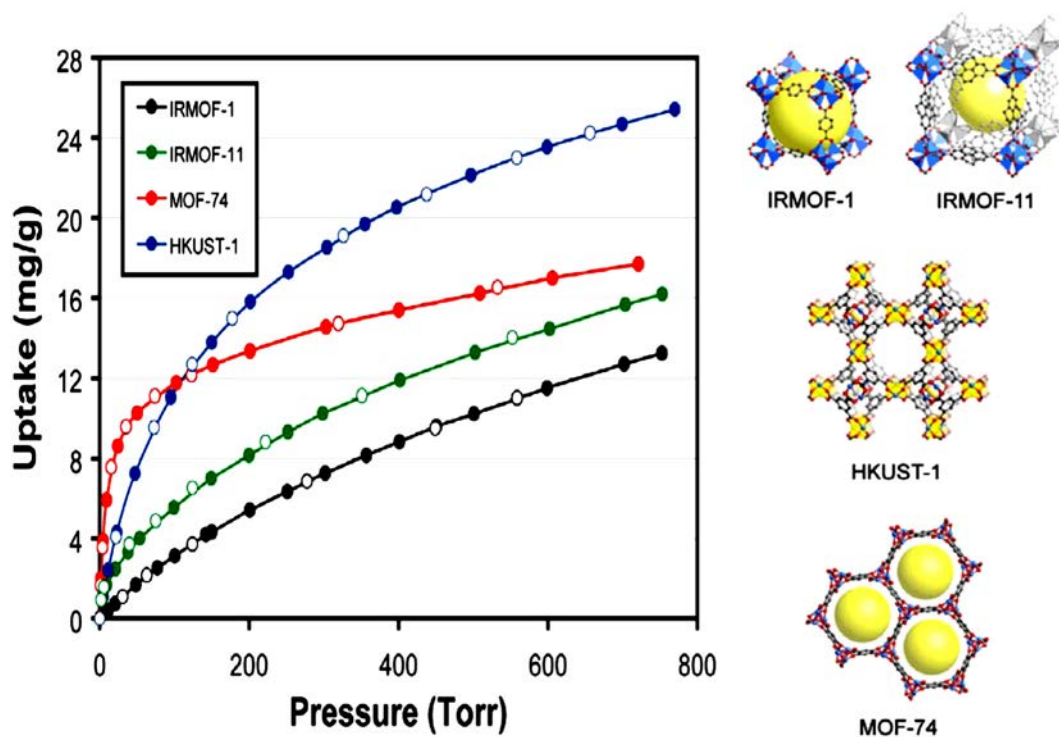


Figure 2-8 H<sub>2</sub> Uptake at 77K, on metal-organic frameworks<sup>(32)</sup>

## 2.4 低温による吸蔵量増加

### 2.4.1 使用温度域と貯蔵密度

ガスの密度は圧力一定の理想気体の場合においては温度の逆数に比例して増加する。このため水素の密度は77 K では室温 298 K の  $298/77=3.87$  倍になる。水素を低い温度で保つことができれば室温に比べて同じ圧力で数倍の水素貯蔵が可能になる。従って常温では吸着量が低い吸着材であっても低温と組み合わせることによりシステムとしての貯蔵量を大幅に増加させることが可能になる。Figure 2-9 では横軸に温度、縦軸に水素の容積密度を示す。ガスのみでも 70 MPa で 80 K 近辺では液体水素密度に近くなることが分かる。また現在実用に近い 70 MPa での水素密度と 77 K での吸着剤を含む水素の密度が 3 MPa で同等(約  $30 \text{ kg m}^{-3}$ )であることはこの技術の高い可能性を示している。

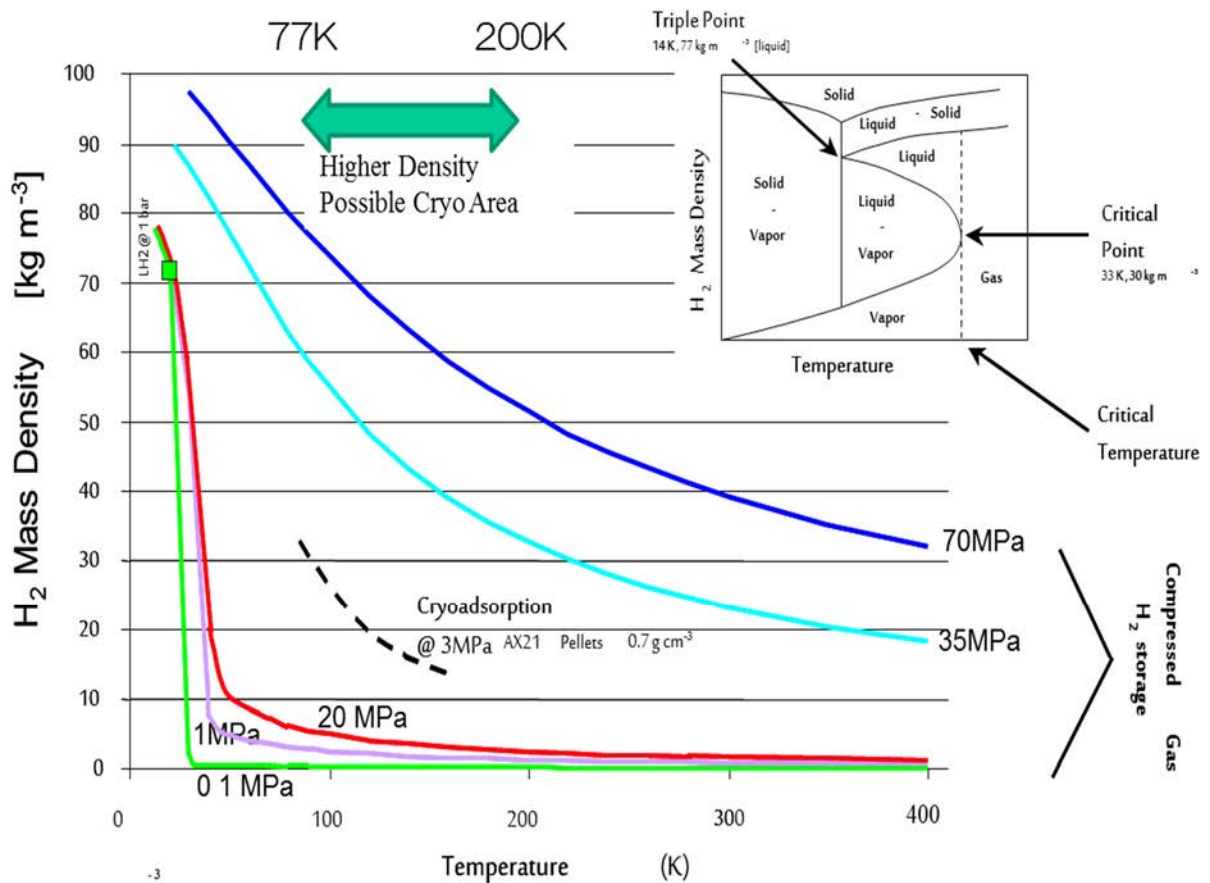


Figure 2-9 Hydrogen density with various conditions

#### 2.4.2 吸着量と吸着エネルギーの関係

さらに前述の Metal Organic Framework (MOF) と呼ばれる高比表面積の材料では表面積が増加するだけでなく構成材料の金属イオンが電氣的に中性でない状態で存在するため水素分子との結合が発生し、より高温でも吸着量が増えると考えられる。さらにイオン種を換えるか構造を変えることにより吸着エネルギーが変化するという特徴がある。Figure 2-10 に示す材料<sup>(27)</sup>では4種のMOFがそれぞれ異なる結合エネルギーをもつことを示している。さらにその結合エネルギー (Qst) は吸着量で変化することを示している。一般的には高い結合エネルギーをもつ結合領域が最初に吸着され徐々に吸着量が増加するにつれて吸着エネルギーが小さくなる。しかしながら図中の IRMOF-11 や MOF-74 の様に材料によって比較的高い吸着量まで高い結合エネルギーをもつ構造を作り出せることを示している。高い結合エネルギーはより高温での吸着の可能性をも示している。これは吸着システムの作動温度を

上げられることが可能になることを示唆している。将来、吸着エネルギーを上げられる構造や材料が発見、開発されれば、現在より温度域がより高い領域での吸着が起きると考えられる。

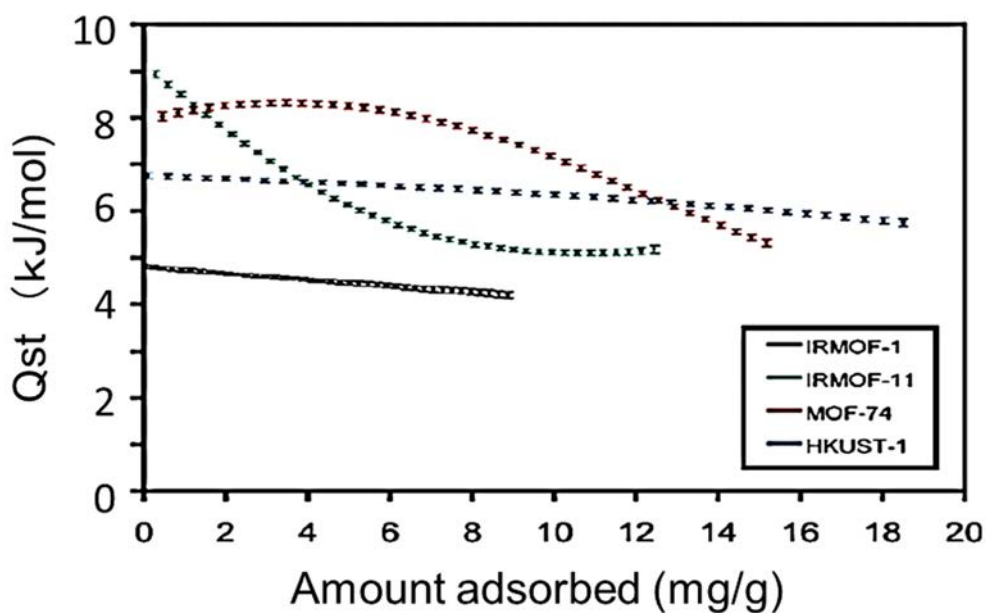


Figure 2-10 Different binding energy of several MOFs<sup>(12)</sup>

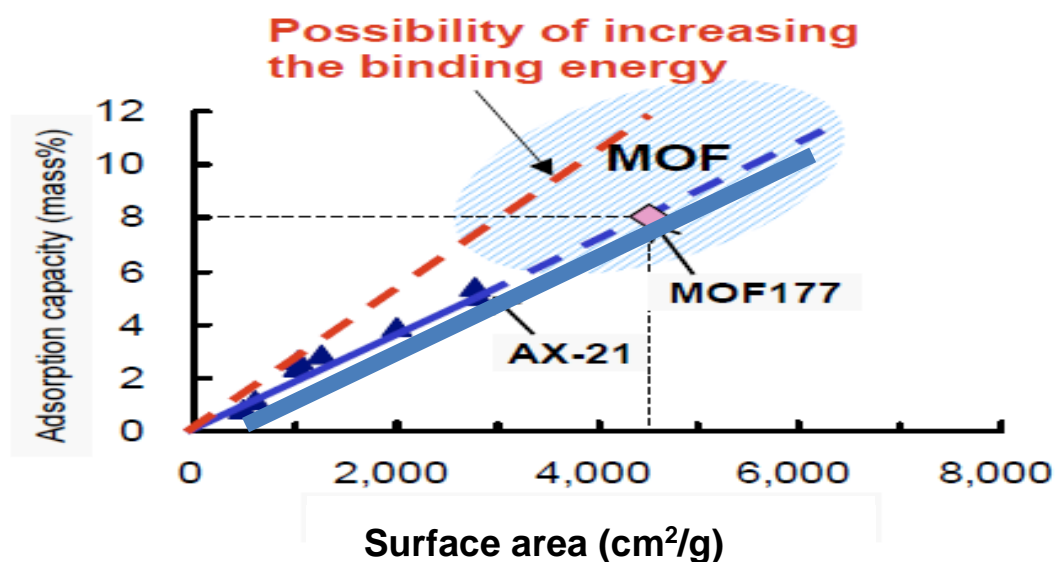


Figure 2-11 Specific surface area vs. hydrogen adsorption

Figure 2-11 に活性炭 AX21 と MOF177 の比較を示す。<sup>(18)</sup> AX21 は 3000 m<sup>2</sup> で約 6% と前に検討した理想的なグラフェンにおける比表面積と吸着量とほぼ同等の吸着量を

示す。一方で MOF177 は  $4500 \text{ m}^2$  で約 8 % とグラフェンを超える吸着量を示している。この値は従来のグラフェンモデルでは説明できない。水素の多重層ができていない可能性が考えられる。従ってさらに吸着エネルギーの高い MOF では同じように多重吸着が起きてこの図の点線の様な領域が期待できると考えられる。

### 2.4.3 ボイルオフ性能とドルマンシー期間延長

さらに低温貯蔵特有の課題である放置時の蒸発による損失(ボイルオフ)について検討した。低温システムにおいては蒸発ガスや温度上昇によるガスの膨張により容器内部の圧力が上昇して容器の破壊に至ることを防止しなければならない。この対策としては冷凍機をもつことで冷却により低温を維持することも考えられるが、自動車のような移動体では停車中に冷却のエネルギー源を確保することが難しい。さらにコスト増加やあるいは停止時には冷却システム自体が熱の進入路になってボイルオフが増加するということもあり、断熱性能を上げて蒸発を減らし、かつ水素の蒸発熱により内部の冷却を図るといいうわゆる受動的な冷却システムをとることが多い。この場合エネルギーを使用して外部から冷却をしないかぎりガス放出は避けられない。このようなシステムには圧力リリーフ弁を設けて内部圧力がタンクの破壊圧力に上昇する前にガスを放出することが必要である。この場合外部に放出するガスをボイルオフガスと呼び外部に放出するまでの期間をドルマンシー期間(時間)と呼ぶ。通常液体は蒸発すると容積が数千倍になるが、圧力をかけることにより液体と気体が同時に存在する領域を使用して蒸発ガスによる圧力上昇が急速な液化を防ぐシステムにすることが可能である。しかしながら液体水素の場合には臨界温度は  $24 \text{ K}$  なので  $24 \text{ K}$  を超えると全量気化するので通常の使用温度域は  $24 \text{ K}$  を超えられない。このためドルマンシー期間を長く取ることが難しい。ドルマンシー期間は現在最高レベルの断熱タンク(総侵入熱量  $2 \text{ W}$  程度)でも 8 時間から 1 日である。実際のタンクシステムでは使用する(水素を取り出す)ことにより液体水素の気化潜熱で冷却されるので温度上昇が抑えられる。

一方で自動車が駐車しているような場合すなわち取り出していない場合には、外部からの侵入熱により徐々に圧力が上昇してボイルオフが発生する。さらに放置すれば連続的に

ボイルオフすることになりこれは実質的に燃費が悪くなるためボイルオフはできるだけ減らす必要がある。車を定期的に変更する、即ち水素を使用すると圧力が下がり、また温度も下がるのでドルマンシー期間は実用的には2週間から1カ月あれば実質的な損失は発生しないことになる。ボイルオフ量は貯蔵システムの大きさによって異なるが、小型のタンクでは表面積が大きく液体水素量が少ないためボイルオフ量は比較的大きくなる。現在ある高度な真空の複層断熱システムを用いたタンクシステムであっても5%/日であり液体水素システムの大きな課題<sup>(29)</sup>であった。

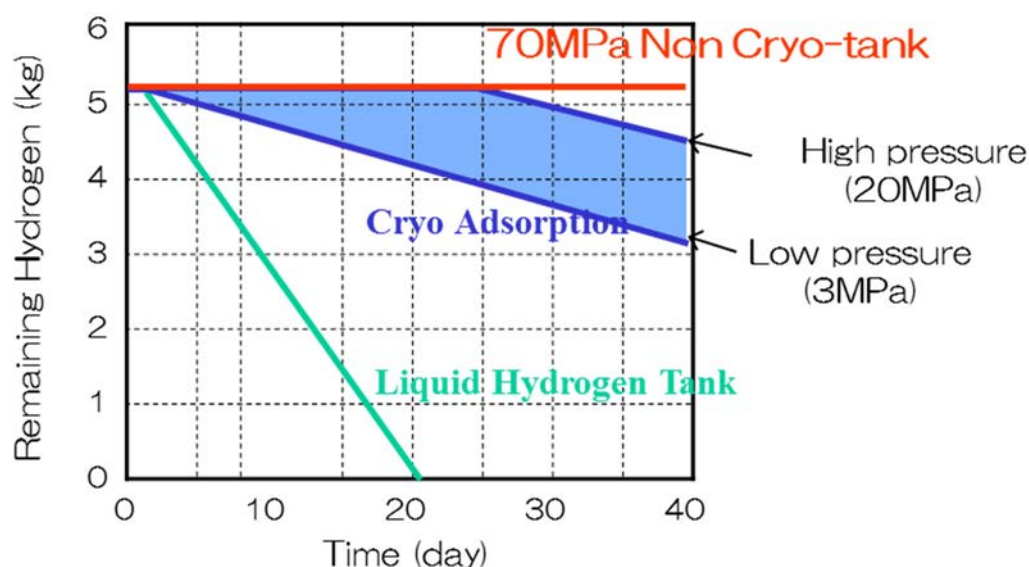


Figure 2-12 Schematic diagram of cryo-adsorption system

Figure 2-12 に低温吸着剤によるシステムを水素タンク化した場合の貯蔵量の変化を示す。縦軸が残存水素量で横軸は時間である。液体水素貯蔵の場合は数時間後にリリース圧に達し時間が経つにつれてさらに蒸発し水素量が減少する。低温吸着(Cryo-Adsorption)タンクでは低圧では液体水素貯蔵と同様に数時間後から減少を始めるが低温で圧力により吸着量が増すので減少が緩やかになる。設定圧を20 MPaにとれば減少開始が大幅に遅らせられる。低温吸着システムでは吸着剤の熱容量がありかつ吸着特性が比較的高い温度まで吸着するのでガス圧上昇がゆるやかになりタンク内の水素の減少はさらに減速する。タンクの使用上限圧力を20 MPaとすると20日以上のドルマンシーが期待できる。



#### 2.4.4 低温ハイブリッドタンク

低温吸着ではタンクの構造上吸着水素とガス状の水素が同時に存在するので取り出す際には単にガスを圧力で取り出せばよい。貯蔵密度は吸着材に吸着された水素に加えて吸着剤の間のマクロの隙間に存在する水素ガスからなる。このため低温でガス密度が上昇するという特性により高い水素の貯蔵量が得られる可能性がある。吸着材は圧縮して inner tank 内に入れて使用するが、ペレット化するかあるいは蜂巢状に成型して内部とのガス交換を促進する必要がある。

#### 2.4.5 低温吸着水素貯蔵システムの利点

低温吸着システムでは吸着材の熱容量が大きいので侵入熱量が比較的大きくても温度上昇が抑えられかつ最初の充填量によってはリリース弁開弁までの使用温度域が幅広く取れる可能性がある。設計次第では大幅なドルマンシー期間延長及びボイルオフ性能(ボイルオフによる損失量)も大きく向上する可能性があると考えられる。

液体水素は臨界点温度 24 K 以上ですべて蒸発しシステム圧力を大幅に上げることに對して、吸着システムでは表面での吸着量は温度上昇により減じるが、圧力が増加すると吸着量が増加するからである。従って外部からの侵入熱による温度上昇による圧力上昇が吸着した水素の脱離を減らす方向に動くことになり圧力上昇を減じる。さらに吸着は Figure 2-3 に示すように 0 から数 MPa 以下で急速に増加するためボイルオフの設定圧によりドルマンシー期間を長くできる可能性がある。

### 2.5 安全性能向上の可能性

高压で水素を貯蔵するシステムではタンクを強靱に作り事故等で水素が大量の放出されない設計となっているが低温吸着システムではガス圧と温度による吸着がバランスしているのでさらにより安全なシステムが実現できると考えられる。大量ガス

放出では温度が下がり吸着が増えて放出量が低下する。さらにタンクが断熱材を挟んで2重構造になっているので衝突等で外部から穴があいても内側のタンクまで同時に穴が開くことは少ないのでガスの大量放出可能性が下がる。結果として安全性能が向上すると考えられる。Table 2-1 に考えられる故障モードとその場合のガス放出の程度を示す。

Table 2-1 Failure mode of cryo-adsorption tank system

Failure mode	High Pressure Tank	Liquid Hydrogen Tank	Cryo-adsorption Tank
Collision damage	High speed leak	Insulator damage Slow boil off	Insulator damage Slow boil off
Fire	Leakage from PRD	Slow leakage	Slow leakage
Deterioration leakage	Direct leakage	Dormancy shortening Boil off increase	Dormancy shortening Boil off increase

## 2.6 低温吸着材タンクシステムを用いた水素貯蔵システム

以上の予備検討結果をまとめると水素貯蔵タンクシステムとして低温吸着を用いたタンクシステムは1)貯蔵容量はより低圧で高密度の水素貯蔵の可能性はある。2)液体水素や低温圧縮システムに比較して長いドルマンシー期間が得られる可能性がある。3)低温水素貯蔵タンクシステムに必然的に生じるボイルオフの低減が可能で今後の吸着材料開発の進展によりさらに高密度貯蔵の可能性があり発展性がある。4)安全性に関しては断熱タンクを用いているので2重のシールを持つことになり冗長性がある上に熱を入れないと全量放出しないので高圧に比べて安全なシステムになる可能性があると考えられる。

一方で幾つかの課題及び未検討の課題が明らかになった。性能としては吸着、放出速度は吸着量が実用上必要な性能が確保できるかが課題となる。従来の吸着剤の実験では少

量しか検討されていないことが多くタンク内での熱の移動が実際の充填速度や放出速度にどのように影響を耐えるかが不明である。その結果、車載のタンクシステムとしての設計や開発に必要な要件が不足している状況であった。以上より車両搭載のタンクシステムの成立可能性について第2章及び第3章で実験とシミュレーションを用いて検討を行った。

Figure 2-13 に温度域と水素の貯蔵量について他の貯蔵システムとの比較を示すと同時に吸着材システムの狙うべき領域を示す。液体水素は高い貯蔵密度を持つが 20 K を超えると蒸発するため高い密度を維持できる温度域は極めて小さく実用上これが大きな課題となっている。Activated Carbon (活性炭) では 77 K から 200 K 位まで吸着量があるが温度が上がると吸着量は大幅に減少するため貯蔵量が減少する。高圧水素吸蔵合金システム (High Pressure Metal Hydride) では容積密度は液水よりも高いが吸蔵する材料が重いのでシステム重量が重くなり問題である。これに対して MOF 等の新材料を使った低温吸着システムでは比表面積の増加により吸着量を増やし、結合エネルギー増加によってより高温まで吸着することで温度域が拡張されて車載システムとしてのポテンシャルが高くなる可能性が期待できる。

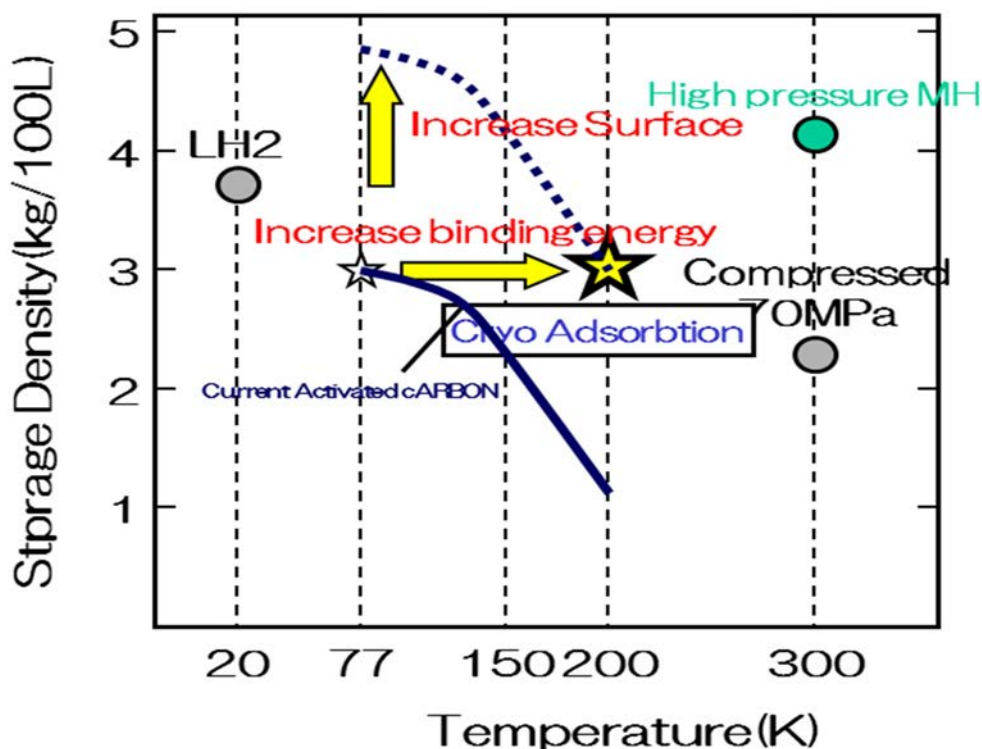


Figure 2-13 Strategy of cryo-adsorption

### **3. 低温吸着水素貯蔵タンクシステムの シミュレーション**

### 3.1 貯蔵システムの概要

一次目標とするタンクの条件は以下とする(Table 3-1)。なおそれぞれの目標は水素貯蔵量と充填放出特性はほぼ最終目標と同等とし、容積は既存の70 MPaタンクよりコンパクトで搭載性の向上できる150 Lとした。ドルマンシー期間は用途により議論のあるところであるがここでは約一カ月とした。予備実験を実施してタンクシステムの成否を検討した。

5 kg は航続距離から最終目標と同じ、容積は70 MPaタンク同等、最大圧力はタンク実績がある35 MPaとした。充填時間について最終目標は3分であるが暫定で5分とした。目標のうちシステムの最終圧力およびドルマンシー期間は本検討結果をもとに今後策定する。

Table 3-1 Target of cryo-adsorption tank system

	Tentative target	Final Target
Hydrogen capacity	5 kg	5 kg
Volume (inner)	150 L	100 L
Maximum pressure	35 MPa	To be decided(TBD)
Charging time	Within 5 minutes	3 minutes
Discharging speed	>2 g/s	>2 g/s
End of discharge pressure	0.25 MPa	0.25 MPa
Dormancy (no loss time)	More than 30 days	TBD

### 3.2 システムの作動原理と課題

低温吸着水素貯蔵システムでは充填及び放出は圧力バランスで行う。充填時には低温での吸着材への水素吸着および低温におけるガス水素の高密度化で充填する。放出では内部のガス圧力による排出で取り出しによる温度低下は外部からの熱侵入により補償される。

Figure 3-1 に考えられるタンクのシステムを示す。この図では充填放出時に熱のやり取りを行わないパッシブシステムを想定している。

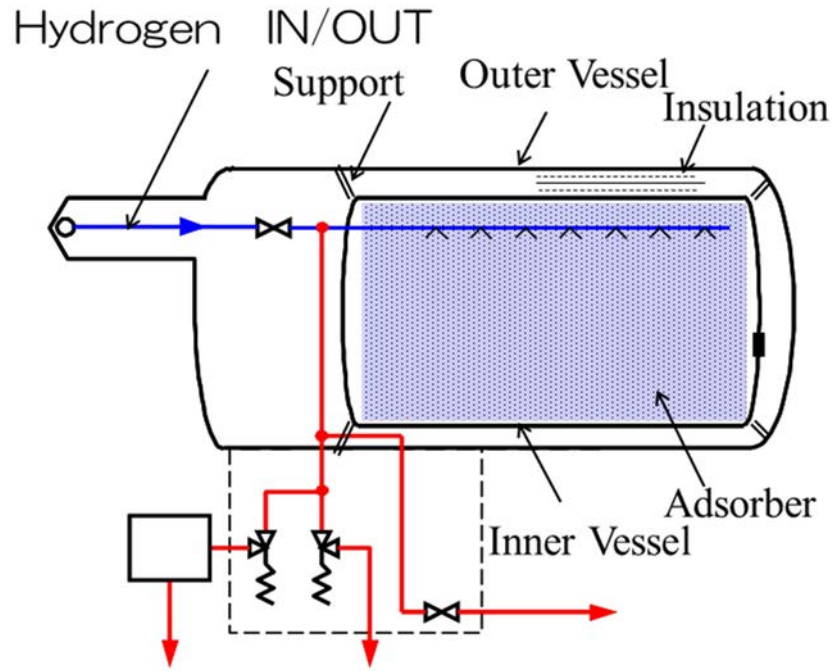


Figure 3-1 Schematic diagram of cryo-adsorption tank system

低温吸着をタンクシステムとしての成立させる場合の基本的性能と課題を以下に示す。本システムでは簡略化の観点から、充填放出時に冷却や加熱が不要なシステムであるパッシブ冷却を前提としているので、充填時には充填による内部ガスの圧縮と吸着で発生する熱による温度上昇が許容内に収まりうるか。実際には材料の熱容量と水素自身の熱容量により吸着と乖離が平衡して温度圧力が平衡に至る。放出時には温度が下がり吸着量が増えてバランスすると予想される。その場合にどれだけ放出できるかを見極める。

そのうえで現在唯一の実用化水素貯蔵システムである高圧タンクに対して優位性のある水素貯蔵システムが構築できるか検討する。そのために低温吸着システムの課題の把握が必要である。本研究では充填放出の速度が実用に値するレベルか小型タンクによる実験検証を行う。実験上の制約により液体水素を扱えないので液体水素の注入によるボイルオフやオフガスの大量発生はシミュレーションで推定することとした。

### 3.3 吸着タンクシステムの容量のシミュレーション

ガスの吸着に関する理論的および実験に関する研究を参考に吸着システムのシミュレーションを実施した。<sup>(13) (14) (17) (21) (22) (23) (24) (25)</sup> エラー! 参照元が見つかりません。<sup>(26)</sup> 吸着タンクシステムではタンク内の水素は吸着した水素 $n_a$ 、と自由ガス状態にある水素 $n_g$ と2つの状態にある。それぞれの単位活性炭素重量( $\text{kg}_{ac}$ )あたりのモル質量を $n_a$  ( $\text{mol kg}_{ac}^{-1}$ )と $n_g$  ( $\text{mol kg}_{ac}^{-1}$ )するとタンク内の総水素量 $n_{tot}$  ( $\text{mol kg}_{ac}^{-1}$ )は

$$n_{tot} = n_a + n_g = n_a + \rho_g V_g \quad (1)$$

である。ここで $\rho_g$  は水素ガスのモル密度 ( $\text{mol m}^{-3}$ )、 $V_g$ は 1kg の活性炭内の吸着にかかわらない空隙の総容積 ( $\text{m}^3 \text{kg}_{ac}^{-1}$ )、 $V_a$ はガスの密度が自由ガスよりも高いところの容積 ( $\text{m}^3 \text{kg}_{ac}^{-1}$ )  $V_v$ はタンク内の空隙の総量( $V_v = V_a + V_g$ )である( $\text{m}^3 \text{kg}_{ac}^{-1}$ )。

それらの関係を Figure 3-2 に示す。

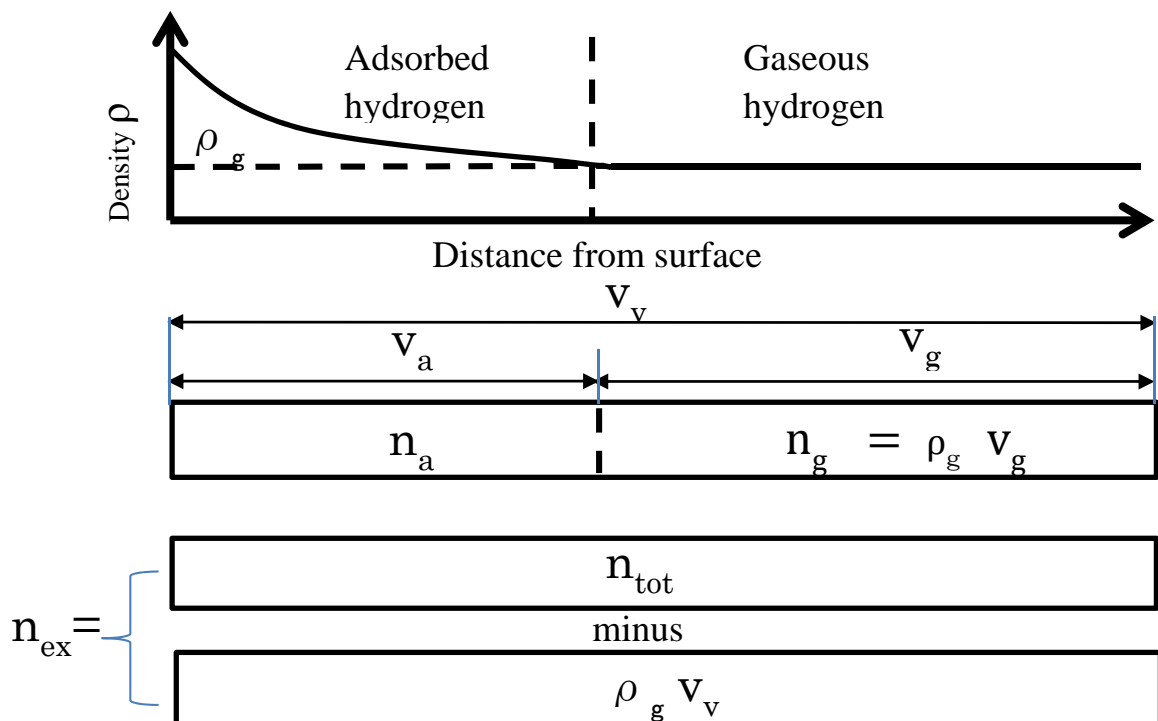


Figure 3-2 Estimation of adsorbed hydrogen

なお $V_v$ はヘリウム吸着法やかさ密度と真密度の差から計算できるが、 $n_a$ や $V_a$ は測れないので吸着材が存在することによるガス量の増加を測ることで求めることができる。

従って(1)式から吸着している水素量 $n_{ex}$ は

$$n_{ex} = n_{tot} - \rho_g V_v \quad (2)$$

$V_v = V_a + V_g$ なので

$$n_{ex} = n_a - \rho_g V_a \quad (3)$$

となる。

吸着の状態を記述するのに Modified Dubinin-Astakhov (D-A) model<sup>(13)(14)</sup>を用いて計算した。なお Dubinin-Astakhov(D-A model)は臨界未満のガスのマイクロポラス内でふるまいを計算するものであったが M-D-A Modelは幅広い圧力や温度域での臨界に達しているガスや吸着に対応したモデルであり、吸着水素量は次式で与えられる。

$$n_a = n_{max} \exp \left[ - \left[ \frac{RT}{\alpha + \beta T} \right]^2 \ln^2 \left( \frac{P_0}{P} \right) \right] \quad (4)$$

TとPはそれぞれ温度と圧力、Rはガス定数である。 $n_{max}$ は最大吸着量、 $P_0$ は超臨界吸着に関する圧力である。 $\alpha$ 、 $\beta$ は自由エネルギーのエンタルピーとエントロピーの項である。なお元々のD-A式では $\alpha + \beta T$ の部分は $\epsilon$ で吸着特性自由エネルギー (characteristic free energy of absorption) であるが、これを $\alpha + \beta T$ で置き換えた。この置き換えは実際の測定とよく合うことが分かっている<sup>(13)</sup>。これにより実際の測定が例えば77Kと常温の2点しかなくても途中の温度での状態が推定できる。(Figure 3-3)

なお、この計算における4つのパラメーター $n_{max}$ 、 $\alpha$ 、 $\beta$ 及び $P_0$ は以前の実験の結果<sup>(13)</sup>より求めた次のような値を使用した。

$$n_{max} = 71.6 \text{ mol kg}_{ac}^{-1}, P_0 = 1470 \text{ MPa}, \alpha = 3080 \text{ J mol}^{-1}, \beta = 18.9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \\ V_a = 0.00143 \text{ m}^3 \text{ kg}_{ac}^{-1}$$

Figure 3-3は活性炭 MSC-30<sup>TM</sup>と AX-21<sup>TM</sup>の等温吸蔵量のグラフである。実線は Modified D-A モデルで求めた。十字は 0-6 MPa で AX-21<sup>TM</sup>の測定データ、白丸は



MaxsorbMSC-30™ を重量法で求めた値、黒丸は AX-21™ を容積法で計測した値である。

Modified D-A モデルは他の材料でも検証されており良く合うと考えられる。

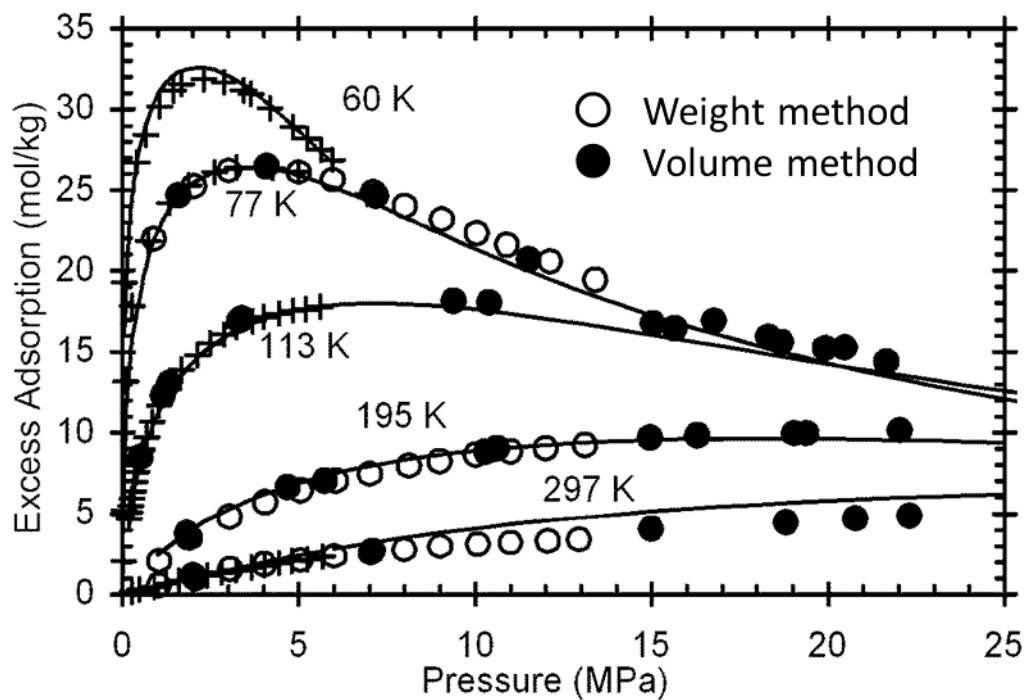


Figure 3-3 Excess adsorption vs. pressure

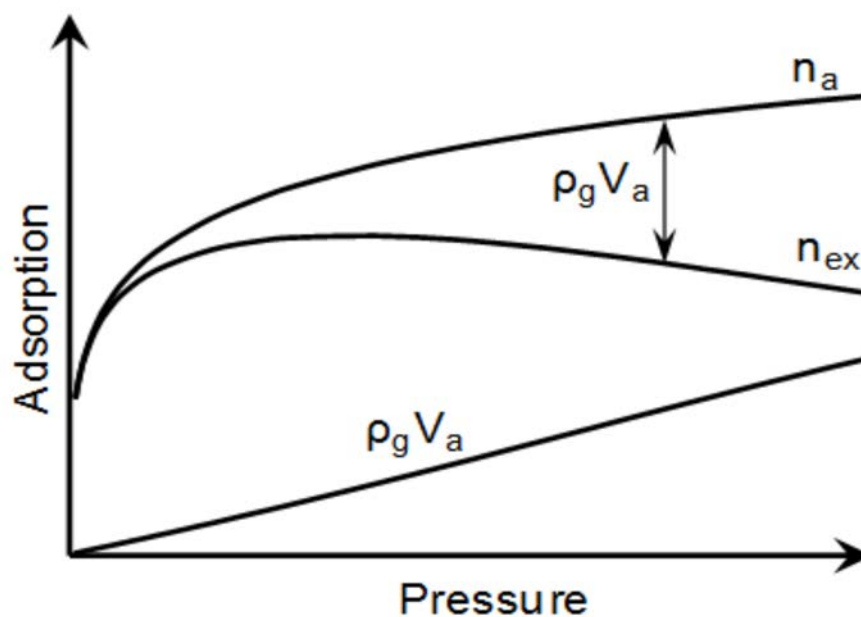


Figure 3-4 Total storage capacity of hydrogen

全吸蔵量  $n_a$  と吸着量  $n_{ex}$  の関係は等温度では次の Figure 3-4 のようになる。圧力が上がるとポーラス内の圧縮水素の増加は大きくなるが吸着水素増加量  $n_{ex}$  は飽和して減少する。従って総水素量は若干増加する。

しかしながらガスの部分の水素量が圧力の上昇により比例して増加するので全貯蔵量は圧力との関係は Figure 3-4 の  $n_a$  のようになる。

### 3.3.1 150L タンクにおける貯蔵量の推定

150 L タンクに 40.5 kg の MaxsorbMSC-30 を入れたと仮定して貯蔵量を計算した。温度範囲は 60 K から 298 K とし、圧力は最大 35 MPa とした。

貯蔵量は式(5)で計算される。

$$M_{H_2} = V_{\text{tank}} \rho_{c,\text{bulk}} M (n_a + \rho_g V_g) \quad (5)$$

ここで  $V_{\text{tank}}$  はタンク内部容積 0.15 m<sup>3</sup>、 $\rho_{c,\text{bulk}}$  は活性炭のかさ密度である (270 kg<sub>ac</sub>・m<sup>-3</sup>)、 $M$  は水素の分子量 (kg mol<sup>-1</sup>)、 $n_a$  は(4)式で求めた吸着量である (mol kg<sub>ac</sub><sup>-1</sup>)。

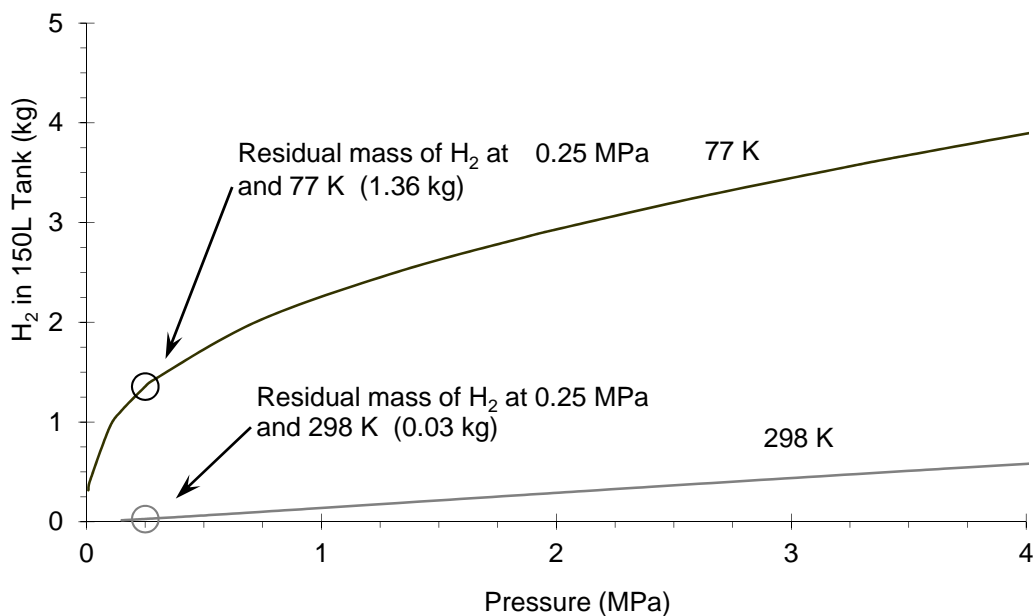


Figure 3-5 Amount of residual hydrogen at 77 K and 298 K (minimum pressure of 0.25 MPa) 150 L tank system

水素の密度 $\rho_g$ はNIST12<sup>(35)</sup>のデータベースにModified Benedict-Webb-Rublin 式を適用して求めた

$$n_{ex} = n_a - \rho_g V_a = n_{max} \exp \left[ - \left[ \frac{RT}{\alpha + \beta T} \right]^2 \ln^2 \left( \frac{P_0}{P} \right) \right] - \rho_g V_a \quad (6)$$

貯蔵タンクシステムでは実際に取り出せる水素の量は最大充填圧から最低使用圧までの範囲である。低温ではこの最低圧力における残量が大きく取りだし量に影響する。Figure 3-5 に 298 K と 77 K における残存水素量を示す。最低使用圧力を 0.25 MPa とすると 77 K では残量は 1.36 kg に達する。この結果等温取り出し(充填放出で同じ温度と仮定)では低温ではガスのみ充填に対して優位性が小さいかあるいは 93 K 以下では逆転する。Figure 3-6 には等温度で取り出す場合の水素の貯蔵量を計算した量を示す。図の太い実線はガスのみの吸蔵に対して上側が優位になる領域を示している。77 K では高圧になると残存量が多くなり実質的な貯蔵量が減少する。取り出し最低圧力の設定に工夫が必要である。

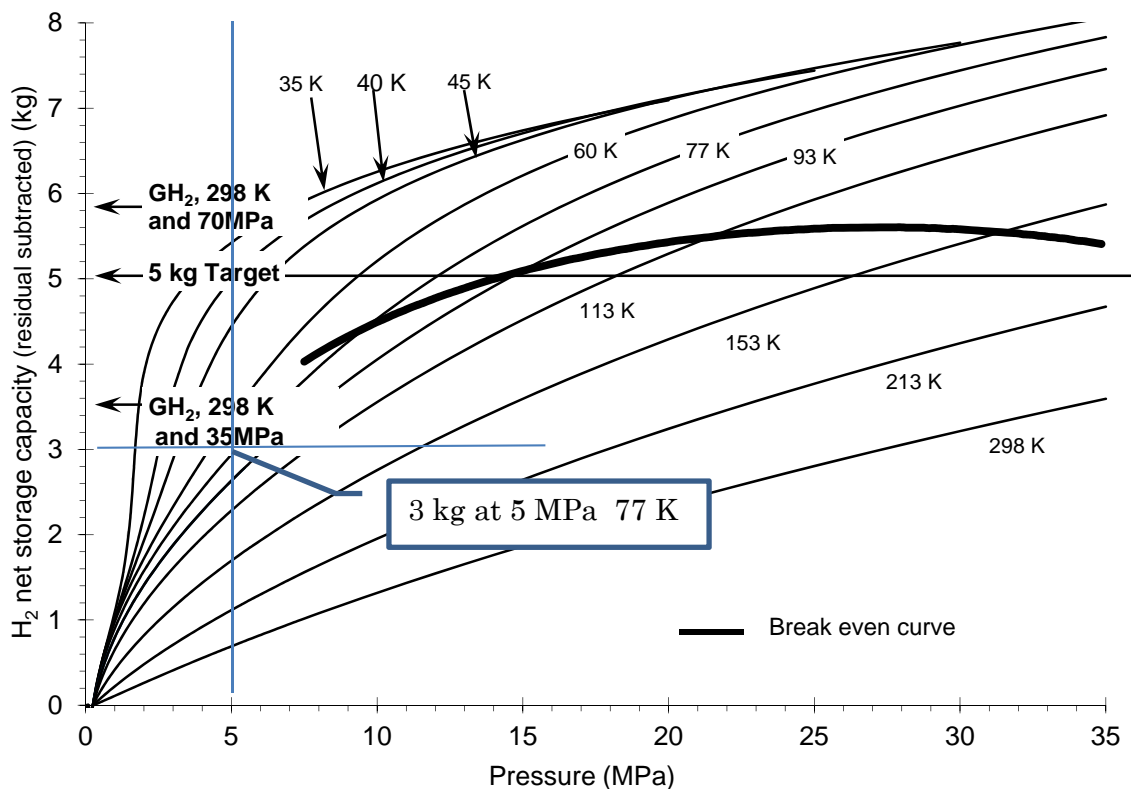


Figure 3-6 Isothermal discharge hydrogen storage capacity

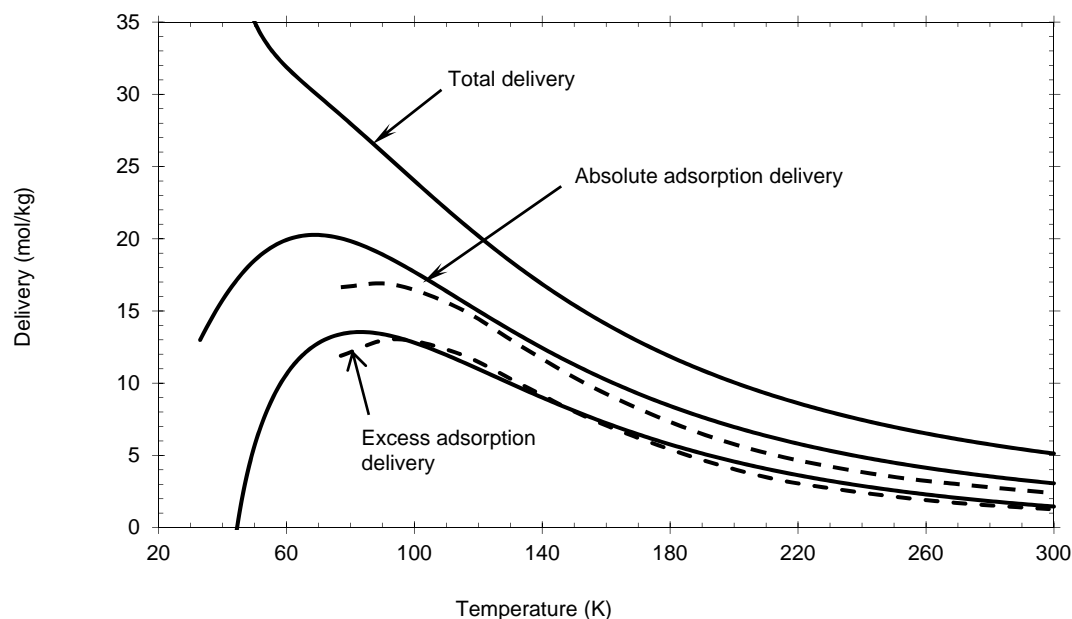


Figure 3-7 Isothermal discharge capacity

Bhatia と Myers<sup>(15)</sup> は吸着貯蔵システムにおける最適な温度圧力範囲を研究した。貯蔵圧 3 MPa で最低取り出し圧 0.15 MPa の条件でこのような等温取り出しでは理想的な均一な活性炭で 115 K であることを示した。さらに活性炭 AX-21™ では 100 K であることを見出した。(Figure 3-7)

Figure 3-7 の実線は Chahine<sup>(11)</sup>，点線は Bhati と Myer<sup>(15)</sup> による。吸蔵圧は 3 MPa 最低取り出し圧は 0.15 MPa である。実際の充填放出では温度が変化するので、この影響を含めた検討が必要である。放出は吸熱反応なので、放出時には温度が下がるので温度を維持するためには熱を加えなければならない。取り出し圧を 0.25 MPa とした場合には 77 K では 1.36 kg の水素が残留する。100 K、150 K、200 K、298 K ではそれぞれ 0.75、0.23、0.09、0.03 kg となる。従って 200 K ぐらいまで使用するのが実用的であると考えられる。

Figure 3-8 に各温度で吸着させた水素をシステムの温度を上げて放出できる量の計算結果を示す。77 K 5 MPa で吸着させた水素は 298 K まで昇温させると 150 L タンクでは 4.2 kg 取り出せる。

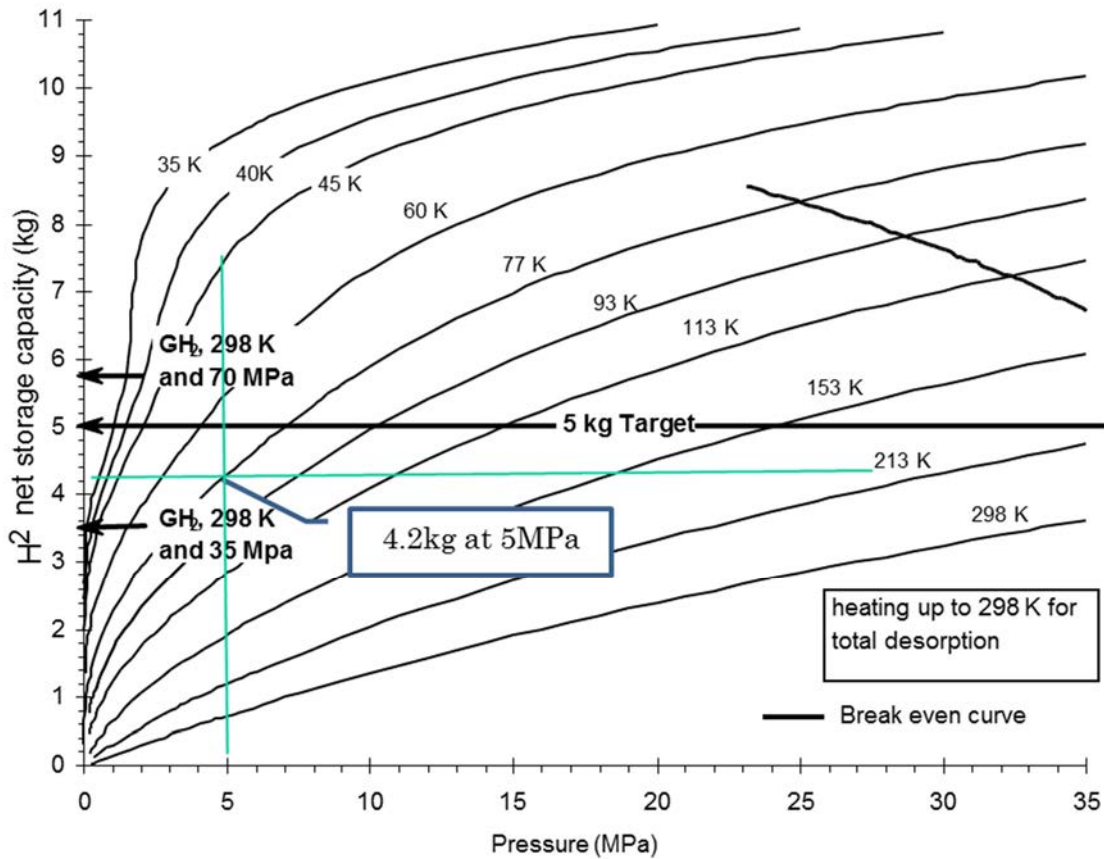


Figure 3-8 Heating up to room temperature system storage capacity

これまでのまとめとして Figure 3-9 に吸着材有り無しでのシステムの水素貯蔵量の比較を示す。77 K で吸着させた水素を図の温度 77 K、100 K、298 K で放出させた場合の貯蔵量を示した図である。点線はガスのみで圧縮した場合の貯蔵量を示す。吸着材への吸着は低圧で起きるので吸着材有による貯蔵量の増加の効果は低圧ほど大きい。しかしながらこの材料で目標の 5 kg を貯蔵するためには高圧にする必要がある。その場合には高圧によるガスの密度の増加の効果が大きく高圧での吸着材の効果は小さくなる、さらに高圧側 (25 MPa 以上) では吸着材の真密度分によりガス容積が減って貯蔵量が減少する。このことから低温での吸着材を用いたシステムではより低圧側を用いてさらに温度を振る必要があることが分かった。なお○は各温度における貯蔵量が純粋な圧縮ガス貯蔵量と同じになる点を示している。従ってこの温度域でこの点より右側すなわち高圧側を使用するのは効果的でないことを示している。77 K では10 MPaを超えると吸着剤の効果は無くなりかえって貯蔵量が減ることを示している。

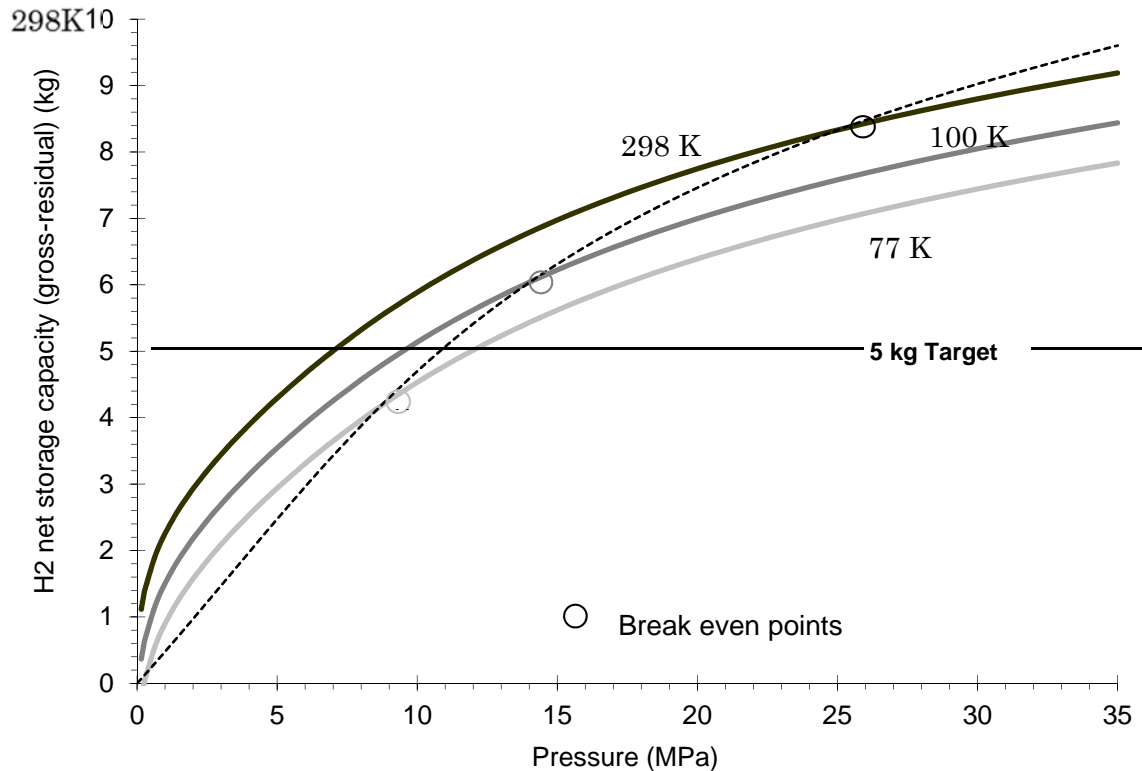


Figure 3-9 Comparison of hydrogen storage capacity in different temperature with adsorber

### 3.2.2 熱交換を考慮した急速充填の検討

充填システムの検討を行うに当たり、低温域でのシミュレーションを実施した。広範囲温度や圧力域の検討ができる Richard<sup>(11)(13)(14)</sup>らによるモデルを用いた。

シミュレーションに用いた仮定を以下に示す。

1. 吸着タンクは 40.5 kg の活性炭を詰めた一つの均一な部位とみなす。その際吸着した水素とガス状水素は熱的に平衡になっている。またタンク構造即ち内部の温度勾配等はない。
2. 計算上吸着材は容器と断熱されているのが好ましいが、特に等温条件でない場合にはその影響が大きい。そこで 1) 容器と断熱されている場合 2) 容器が吸着材と熱的平衡であると仮定した場合の 2 つの極端なケースについて検討した。

実際には吸着剤と容器の熱交換はタンクの構造や材料に大きく依存するので、ここでは 69kg のカーボンファイバーの複合樹脂製タンクとして計算した。その際の比熱には次式<sup>(33)</sup>

を用いた。

$$C_c = 38 + 3T \text{ (J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}\text{)} \quad (7)$$

3. 吸着は平衡状態で起きることとして活性炭の中の水素の拡散・移動時間は考慮しないで即座に拡散するものとした。この仮定はゆっくりとした放出条件では妥当な仮定となるが、充填のような高流量の条件では実際には遅れが生じると考えられる。しかしながら全体的な熱収支には影響しないと考えられる。

4. 広範囲の温度域と圧力域を扱うのでガスの物性値、即ち内部エネルギーやエンタルピーや密度は NIST12 の標準データブック<sup>(35)</sup>の数値を用いた。

5. 活性炭の比熱はグラファイトと同じとした。グラファイトの温度依存データは Pyda ら<sup>(28)</sup>の文献値を使用した。

6. 外部からの熱侵入を考慮に入れた。極低温でのシステムではスーパーインシュレーションと呼ばれる高断熱システムが用いられタンクへの熱侵入は数 W で、この外部熱侵入はドルマンシーには大きな影響を与えるが、充填放出時には短時間で行われるので吸着熱に比べてほとんど影響しない。

7. オルソパラ転換の影響は計算に入れない。本計算では 25% がパラ水素で 75% がオルソ水素である。77 K 以上ではこの転換時に放出される熱量は比熱の 10 % 以内であるので今回の計算では除外した。

(4)式で示した $n_a$  を用いて水素の質量保存測を次式で示す。

$$m_s V_g \frac{d\rho_g}{dt} + m_s \frac{dn_a}{dt} = \dot{n}_{in} - \dot{n}_{out} \quad (8)$$

$m_s V_g \frac{d\rho_g}{dt}$  はガス領域の変化を示し  $m_s \frac{dn_a}{dt}$  は吸着領域の変化を示す。 $m_s$  は活性炭の質量

(kg)  $\rho_g$  はモル密度 ( $\text{mol m}^{-3}$ )、 $\dot{n}_{in}$  と  $\dot{n}_{out}$  はガス流量 である ( $\text{mol s}^{-1}$ )。  $V_g$  は吸着剤あたりのタンク内ガス容量を示す。吸着タンク内でのエネルギー保存則は次式となる。

$$m_s V_g \frac{d(\rho_g \bar{u}_g)}{dt} + m_s \frac{dU_a}{dt} + m_s c_s \frac{dT}{dt} + m_c c_c \frac{dT}{dt} = \dot{Q} + \dot{n}_{in} h_{g_{in}} - \dot{n}_{out} h_{g_{out}} \quad (9)$$

が導き出される。 $m_s V_g \frac{d(\rho_g \bar{u}_g)}{dt}$ はガス領域、 $m_s \frac{dU_a}{dt}$ は吸着領域、 $m_s c_s \frac{dT}{dt}$ は吸着剤、 $m_c c_c \frac{dT}{dt}$ は容器のエネルギーを示す。 $\dot{Q}$ は系の熱漏れ(移動)、 $C_s$   $C_c$ は吸着材とタンクの比熱である。 $\bar{u}_g$ はガスのモルあたり内部エネルギー  $h_{g_{in}}$  と  $h_{g_{out}}$ はそれぞれ流入流出するガスのモルあたりエンタルピーである。 $U_a$ は吸着材質量あたりの内部エネルギーを示す。吸着した水素とガス状の水素の熱定数は温度と圧力によって計算できる。最終的な圧力と温度による吸着とガス性状影響を勘案すると質量バランスの偏微分方程式は以下ようになる。

$$m_s \left[ V_g \left( \frac{\partial \rho_g}{\partial P} \right)_T + \left( \frac{\partial n_a}{\partial P} \right)_{T,V} \right] \frac{dP}{dt} + m_s \left[ V_g \left( \frac{\partial \rho_g}{\partial T} \right)_P + \left( \frac{\partial n_a}{\partial T} \right)_{P,V} \right] \frac{dT}{dt} = \dot{n}_{in} - \dot{n}_{out} \quad (10)$$

$n_a$ の温度と圧力による微分は(4)式から次のようになる。

$$\left( \frac{\partial n_a}{\partial T} \right)_{P,V} = \frac{2\alpha n_a \ln\left(\frac{n_a}{n_{max}}\right)}{T(\alpha + \beta T)} \quad (11)$$

$$\left( \frac{\partial n_a}{\partial P} \right)_{T,V} = \frac{2\alpha RT \sqrt{-\ln\left(\frac{n_a}{n_{max}}\right)}}{P(\alpha + \beta T)} \quad (12)$$

さらに吸着された状態での単位当たりの内部エネルギー  $U_a$ を求めるために $\Delta U_a$ を以下のような式で表した。

$$\Delta U_a = U_a - n_a \bar{u}_g^0 \quad (13)$$

この際 $\bar{u}_g^0$ は圧力 101.3 kPa 温度 T における理想気体の比内部エネルギーである。

(13)式と (9)式を温度と圧力で微分して 次の式を得た。

$$\begin{aligned} & \left[ m_s \left[ V_g \left[ \rho_g \left( \frac{\partial \bar{u}_g}{\partial T} \right)_P + \bar{u}_g \left( \frac{\partial \rho_g}{\partial T} \right)_P \right] + \left( \frac{\partial \Delta U_a}{\partial T} \right)_{P,V} + n_a \left( \frac{\partial \bar{u}_g^0}{\partial T} \right)_P + \bar{u}_g^0 \left( \frac{\partial n_a}{\partial T} \right)_{P,V} + c_s \right] + m_c c_c \right] \frac{dT}{dt} \\ & + m_s \left[ V_g \left[ \rho_g \left( \frac{\partial \bar{u}_g}{\partial P} \right)_T + \bar{u}_g \left( \frac{\partial \rho_g}{\partial P} \right)_T \right] + \bar{u}_g^0 \left( \frac{\partial n_a}{\partial P} \right)_{T,V} + \left( \frac{\partial \Delta U_a}{\partial P} \right)_{T,V} \right] \frac{dP}{dt} \\ & = \dot{Q} + \dot{n}_{in} h_{g_{in}} - \dot{n}_{out} h_{g_{out}} \end{aligned} \quad (14)$$



$\Delta U_a$ を温度と圧力で微分して 吸着モデルに適用すると以下のような式になる。

$$\left[\frac{\partial \Delta U_a}{\partial T}\right]_{P,V} = n_a R + \frac{2\alpha n_a}{T(\alpha+\beta T)} \ln\left(\frac{n_a}{n_{\max}}\right) \left[RT - \alpha \sqrt{-\ln\left(\frac{n_a}{n_{\max}}\right)}\right] \quad (15)$$

$$\left[\frac{\partial \Delta U_a}{\partial P}\right]_{T,V} = \frac{2n_a RT}{P(\alpha+\beta T)} \sqrt{-\ln\left(\frac{n_a}{n_{\max}}\right)} \left[RT - \alpha \sqrt{-\ln\left(\frac{n_a}{n_{\max}}\right)}\right] \quad (16)$$

数値計算の手順は以下の通りである。まず、初期条件  $t=0$   $P(0)$ 、 $T(0)$ を与えて

$$n_a, \rho_g, \left(\frac{\partial \rho_g}{\partial P}\right)_T, \left(\frac{\partial \rho_g}{\partial T}\right)_P, \left(\frac{\partial n_a}{\partial P}\right)_T, \left(\frac{\partial n_a}{\partial P}\right)_V$$

を計算する。ついで、式(15)、(16)から

$$\left[\frac{\partial \Delta U_a}{\partial T}\right]_{P,V}, \left[\frac{\partial \Delta U_a}{\partial P}\right]_{T,V}$$

を計算する。

式(10)と(14)を連立して $t$ に対して積分し、次の時刻 $t+dt$ の  $P$ と  $T$  の値を求める。この新しい時刻の  $P$ と  $T$  を用いて同じ手順を所定の水素吸蔵量に到達するまで繰り返し、 $P$ と  $T$  の経時変化を求める。計算には COMSOL Multiphysics™ software を用いた。

### 3.2.3 シミュレーション結果

前項の計算の結果の例を示す。このシステムに液体水素を充填した場合に最終温度圧力がどのようなになるか検討した。その結果を Figure 3-10 に示す。20 K の液体水素を直接導入したケースで実線は吸着材がタンクから断熱されているケースを示す。一点鎖線は 20 K でガス 30 %と液体水素 70 %混合水素を注入したケース、点線は吸着剤とタンクが断熱されていないケースを示す。タンク初期状態は室温 298 K と 200 K での計算例を示す。室温から液体水素を充てんした場合には最終温度 160 K になり圧力は 25 MPa 程度で 5 kg 充填が可能である。200 K から充填をした場合には 20 MPa で 5 kg の充填が可能である。図中○は 5 kg 充填ポイントである。

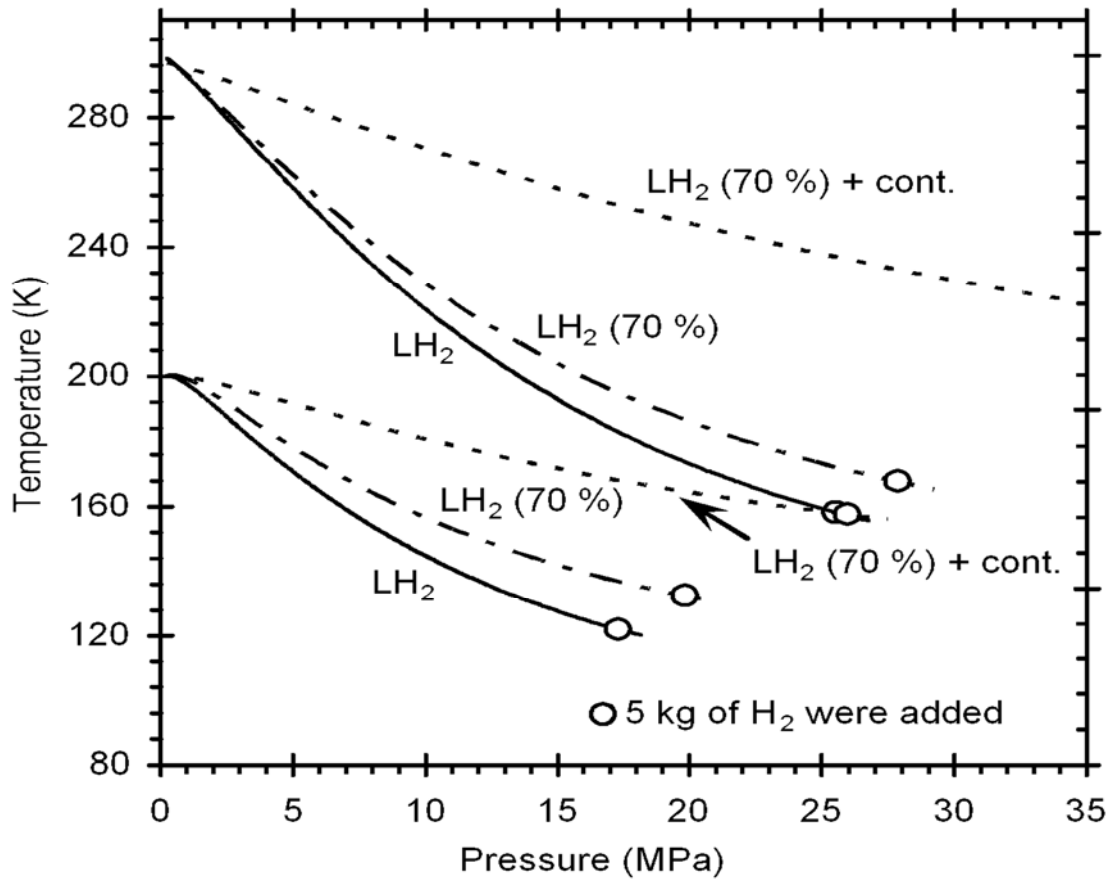


Figure 3-10 Charging from various temperature

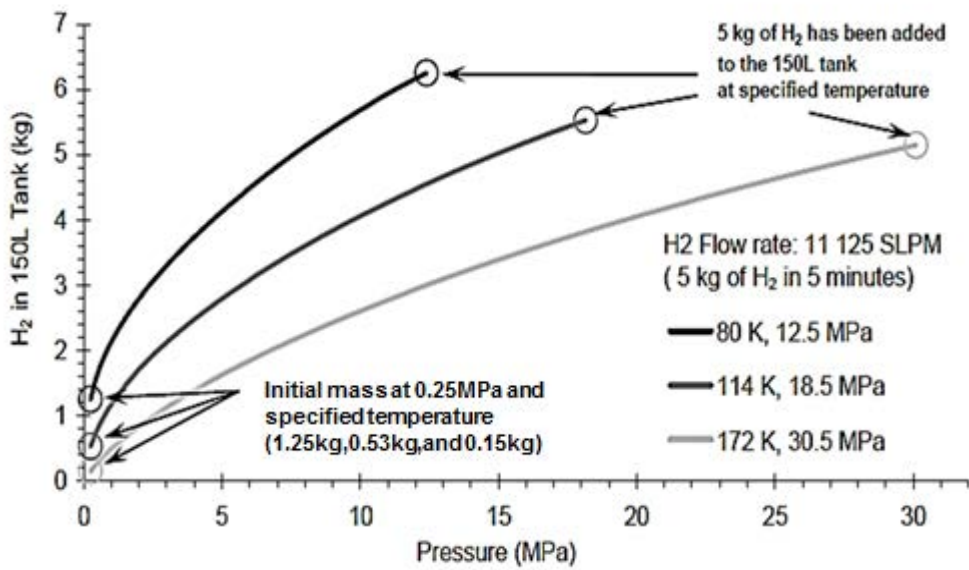


Figure 3-11 Isothermal charging

Figure 3-11 に等温度での充填時の水素充填量を示す。80 K 程度に維持できれば 10 MPa で 5 kg の充填ができる。充填開始時の内部温度が 80 K、114 K、172 K における 5 kg 充填時の到達圧力は 12.5 MPa、18.5 MPa、30.5 MPa である、但し充填時にタンクと吸着剤を低温に維持するのは大変であり効率も悪化するので液体水素を充填する方法が良いと思われる。

### 3.2.4 ドルマンシー期間の検討

150 L タンクで液体水素を充填後の圧力上昇を検討した。その結果を Figure 3-12 に示す。現在の液体水素タンクの侵入熱量 1.1 W を用いると 30 MPa 充填での 35 MPa までの放出停止期間(ドルマンシー)は 21 日間となる。

ドルマンシー期間は充填と充填量及び充填開始圧力温度で大きくことなるので、これらのデータを参考にこの先充填のコンセプトを開発する必要がある。断熱性能のよいタンクを用いれば液体水素に比べて長期間ボイルオフを停止できる。最大圧力やあるいは断熱性能を少々ゆるめてコストや搭載性の良いタンクシステムを構築する可能性もある。次章でさらに検討する。

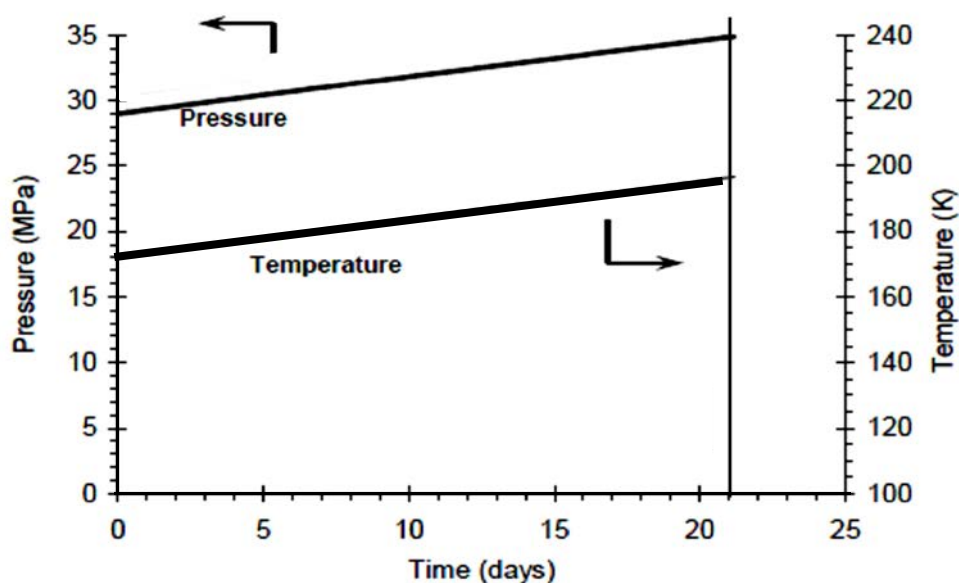


Figure 3-12 Dormancy

## 4. 低温吸着システムの充填放出実験

## 4.1 実験の概要

低温での吸着性能と充填放出性能を実用性能を検討するために車載タンクより小さいが実験室で通常使われる容器よりは大きな容量のタンクと活性炭を用いて実験を行った。吸着性能が少量の実験室レベルで計測されている場合と異なるか、実用的な放出性能や充填性能が得られるかどうかを試験した。まずゆっくりと充填した最大貯蔵量を測りその後急速充填および急速放出性能を測定した。

タンクを充填放出特性の実験装置を検討するにおいては、液体窒素温度の領域では安全に窒素を扱うことが難しく、かつ実用上も中心となる温度域はできるだけ高く取れるほうが効率もよくなると推定されるので、液体窒素温度域を中心に作動するというシステムを選定して計測システムを構築した。計測システムの雰囲気温度調整はステンレス製の特注のデュワービンを作成してその中に液体窒素を注入排出して温度を制御した。窒素貯蔵量の計測は内容量5Lの高圧容器内に吸着剤として活性炭を詰めてそのタンクへのガスの出入り量を計測した。この際に発熱量は内外部に熱電対を張り付けて計測した。さらにデュワー一部の液体窒素の液面高さを測定することにより放熱量の計測を試みた。尚システム全体の重量を測定することでシステムの内蔵ガスの量や液体窒素の変化を読み取るために装置全体を重量計に乗せて変化を記録した。これはガス流量計のチェックにも活用した。

## 4.2 実験装置

外筒と内筒はステンレス製で内外筒の間は真空にして断熱をしている。容器には液体窒素を入れて内部の水素タンクを冷却すると同時に液体窒素の液面の変動を測定することにより水素タンクの発吸熱量を測定できるようにした。内外面に熱電対を数箇所貼り付けて温度の計測を行った(Figure 4-1)。上部には3層のバフフル板を入れて容器内部への熱輻射を低減し対流の減少と合わせて内部への熱侵入の低減を図っている。(Figure 4-2、Figure 4-3、Figure 4-4、Figure 4-5。Figure 4-6、Figure 4-7 参照)

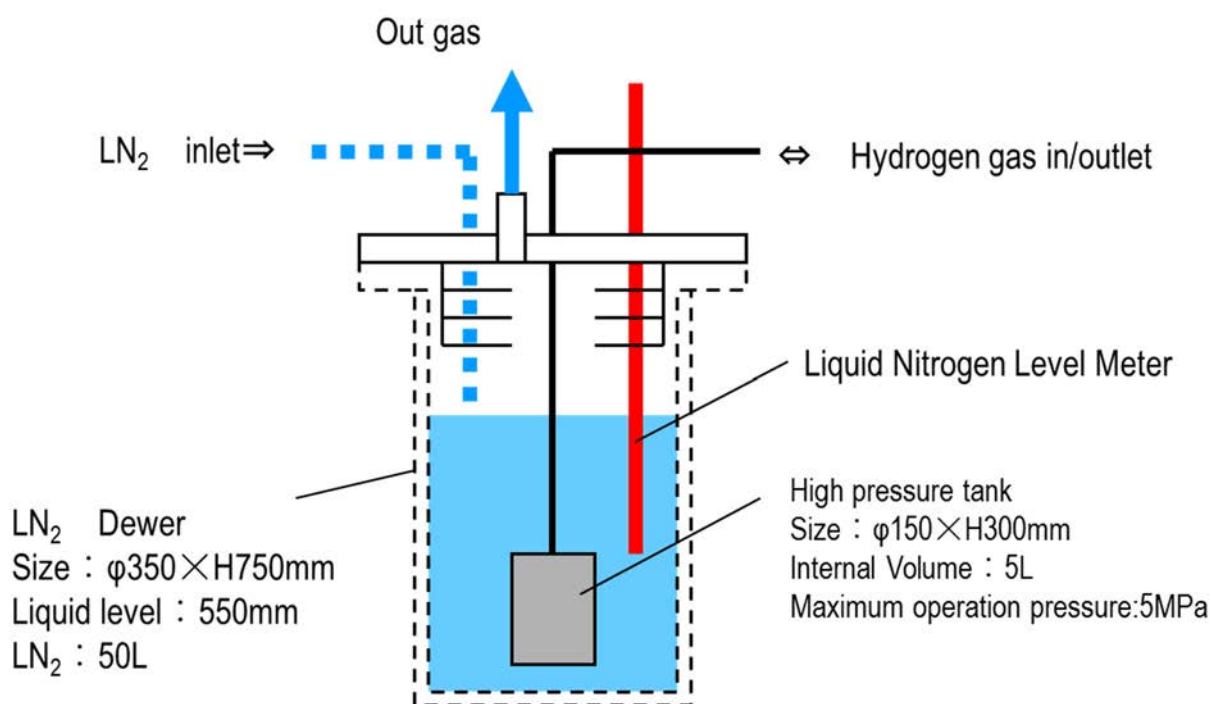


Figure 4-1 Schematic diagram of test rig

Table 4-1 Tank specification

Tank	Volume	5 L
	Dimension	Outside Diameter 150 mm x Height 320 mm
	Working Pressure	0-5 MPa
	Operating Pressure	1-5 MPa ( Boil Off pressure)
	Cooling Method	Dipped in LN2 container
	Sensors	Temperature, Pressure, Hydrogen Flow rate
	Port	2 ports ( hydrogen and Adsorbent)
	Adsorbent Mass	0.58 kg
Auxiliary Devices	Relief Valve	0.03-5.52 MPa (Boil off pressure control valve)
	Safety Valve	Relief Pressure 5.5 MPa
	LN2 Reservoir	LN2 supply to container
LN <sub>2</sub> Container	Dimension	Outside Diameter 400 mm x Height 800 mm
	Sensors	Pressure, Temperature, LN2 Liquid Level
	Net Capacity	60 L
	Baffle Plate	To Control Thermal Radiation

Table 4-1 にタンクの諸元を示す。冷却には高圧タンク周囲に液体窒素を導入しタンクを直接冷却した。液体窒素の導入量及び蒸発量はレベルセンサーにて液面位置を測定した。さらに容器全体の重量計測を実施してレベルセンサーの検定を行えるようにした。水素は純度 99.999 % のものを用いた。これは水素燃料自動車で想定されている燃料と同等純度である。流量計と積算流量計をガスの入出両方に設置して流量を計測した。一部実験では積算流量計が使用できず流量計のデータ処理をして積算値を算出した。

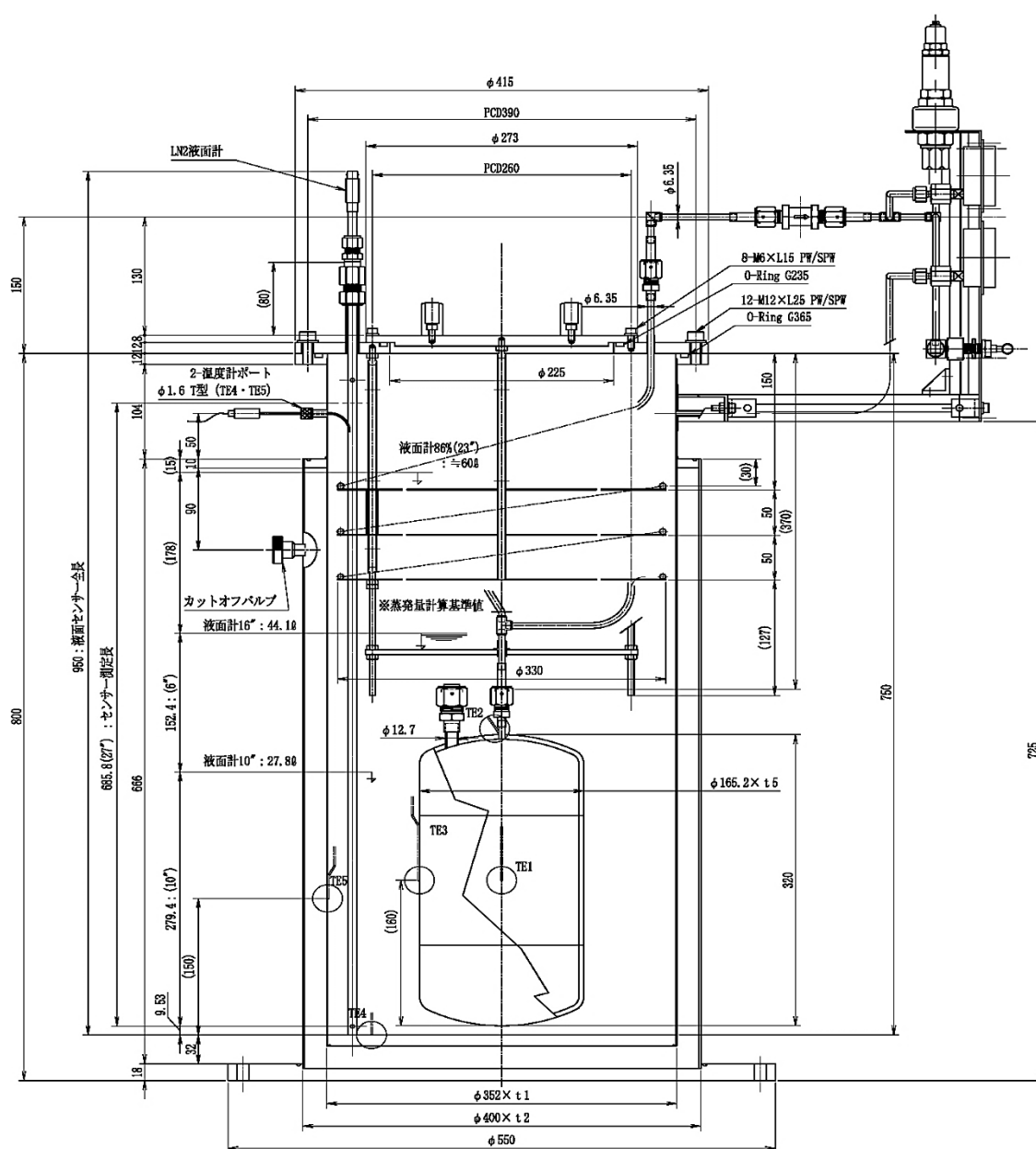


Figure 4-2 Detail of the pressure and cryogenic container

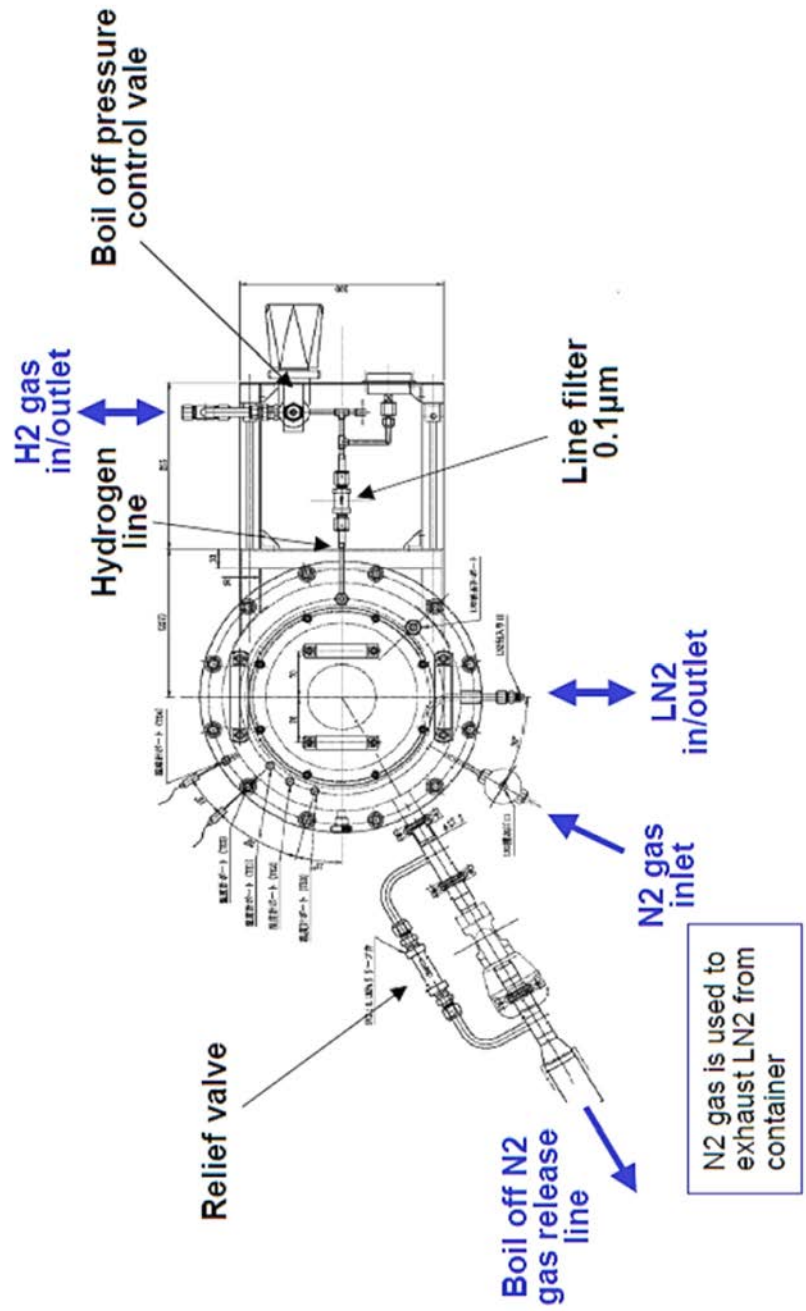


Figure 4-3 Detail of the pressure and cryogenic container top view



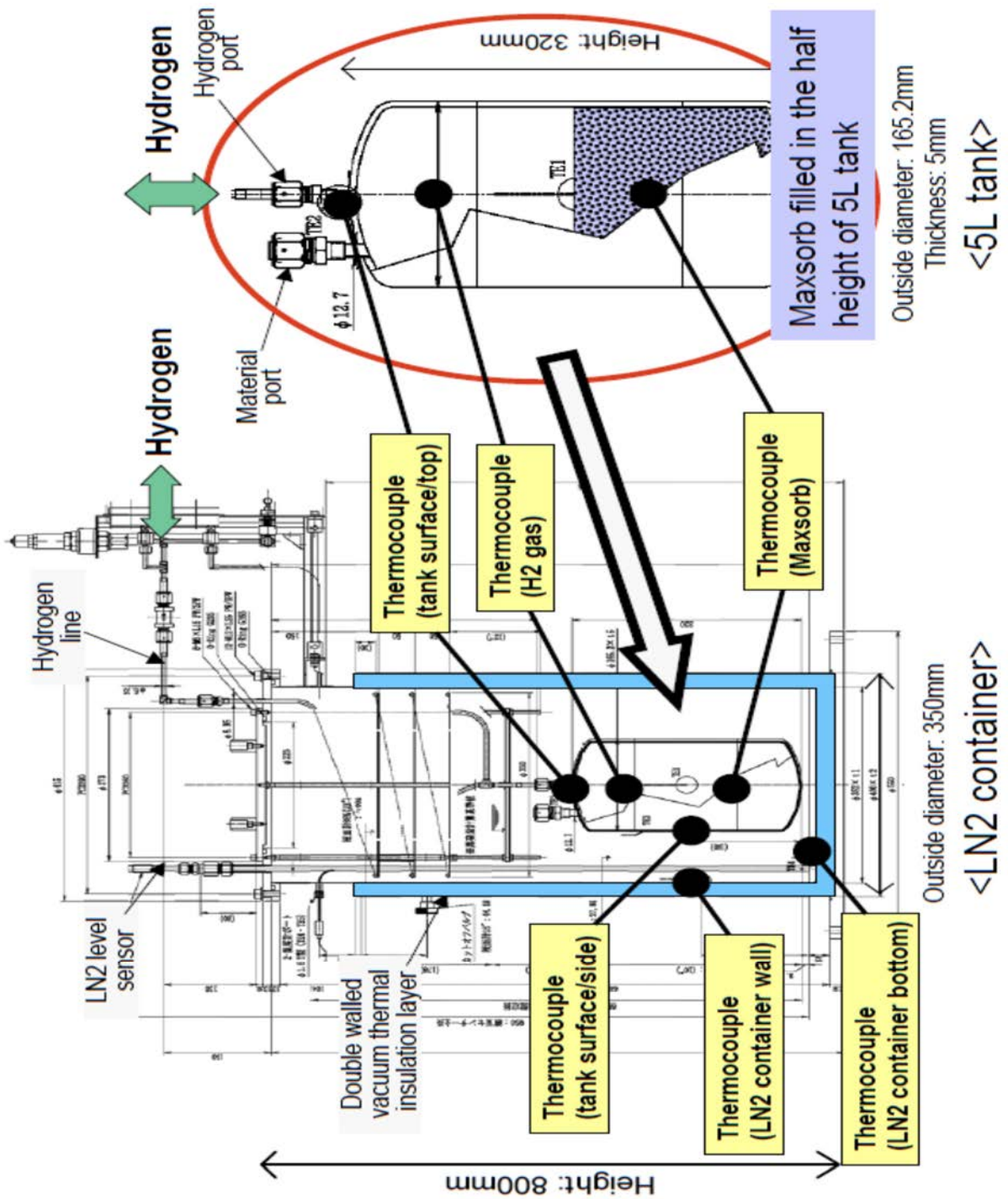


Figure 4-4 Detail of the temperature measuring points

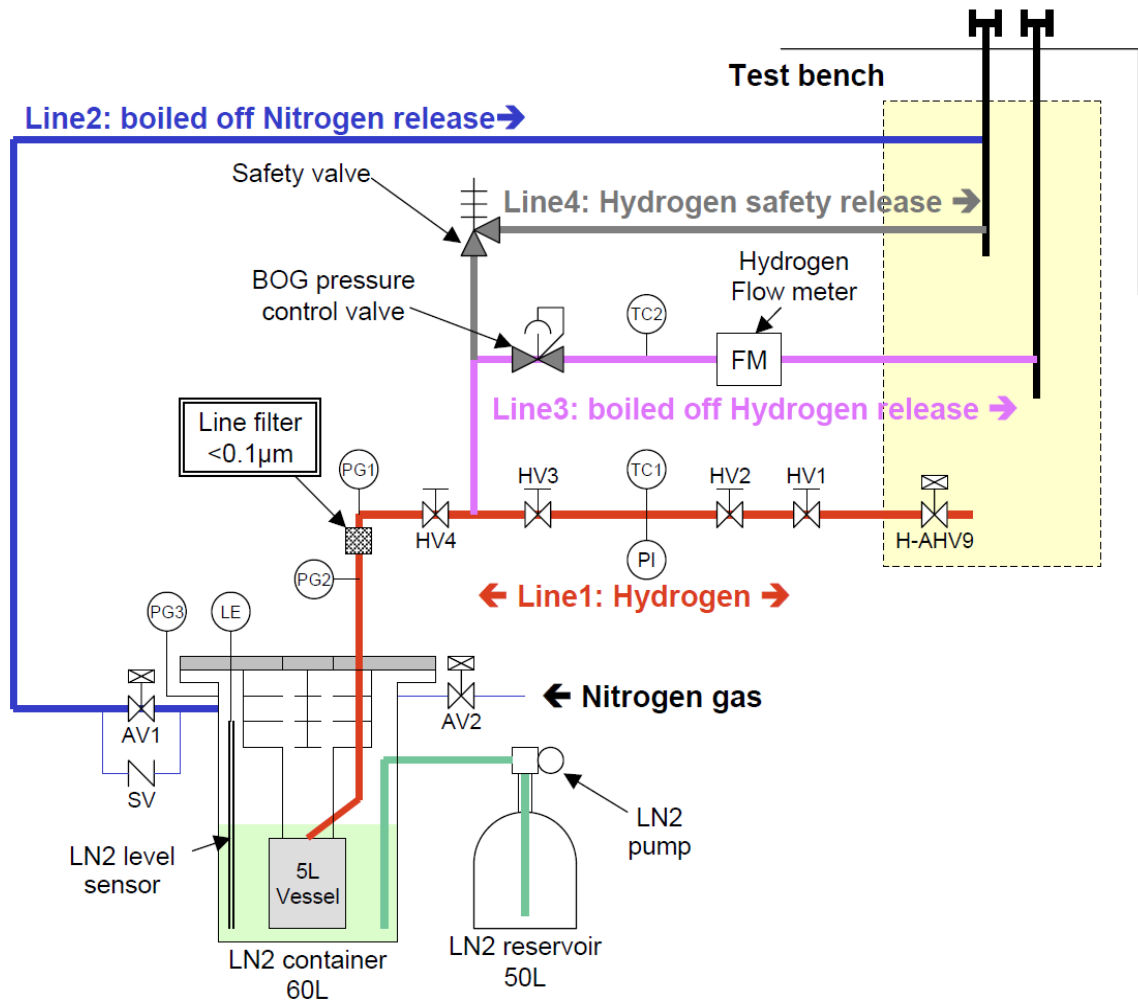


Figure 4-5 Test system layouts



Figure 4-6 Picture of whole system setup

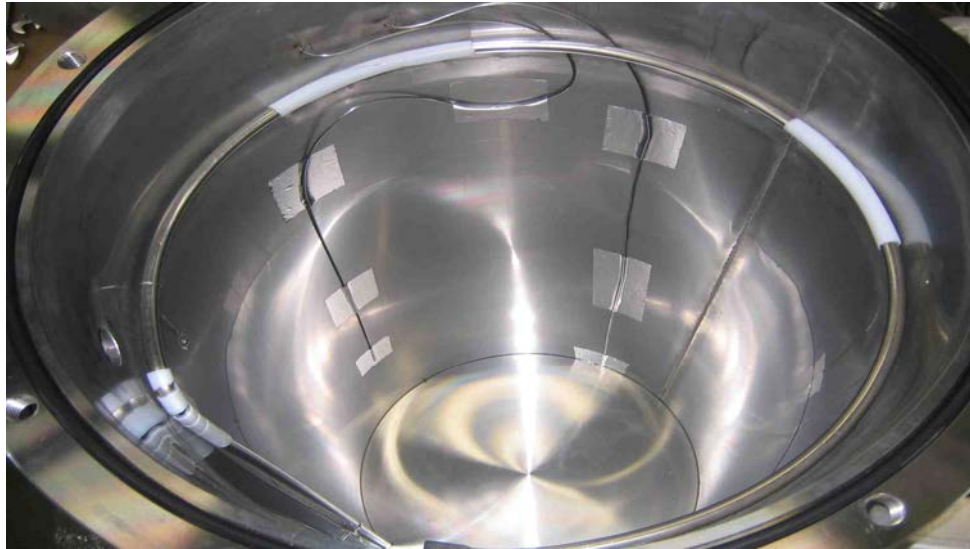


Figure 4-7 Inside of cryogenic container



Figure 4-8 Pressure tank

高圧水素容器は耐圧 10 MPa のステンレス製で材質は SUS 316L である。重量は 5.6 kg、内容量は 5 L で内部に熱電対を入れて温度計測可能とした。今回は設備の限界から最大 5 MPa で実験を行った。

## 4.3 実験方法

### 4.3.1 実験方法の詳細

実験材料として手に入りやすくまた低温特性が良くわかっている活性炭を採用した。材料の特性表を Table 4-2 に示す。さらに本材料は圧縮してペレット状にすることでかさ密度を 0.7 程度まで上げられることが知られている。

Table 4-2 Specification of adsorber

Adsorber Type	High Surface Area Activated Carbon (Maxsorb® MSC30)
Manufacturer	Kansai Coke and Chemicals CO. ltd.
Specific surface area Median particle size D50	3350 m <sup>2</sup> /g <sub>ac</sub> 76.3 μm
Bulk Density	0.27 g <sub>ac</sub> /cm <sup>3</sup> (0.12 at powder) ※ 1
Hydrogen Adsorption Capacity	Approx. 5 % (77 K, 5 MPa)

※ 1 Known as up to 0.7 g/cm<sup>3</sup>

実用タンクを模した充填放出速度でのシステムの性能評価した放出条件は 25 L/min とした。本テストタンクは 5 L であり想定する実用タンクが 150 L とすると 25 L/min は 1.1 g/s (0.55 mol/s) に相当する。

水素の化学エネルギーLHVは 120 kJ/mol であるのでタンクのサイズを考慮して水素流量を熱量換算すると 132 kW に相当する。燃料電池の効率を 50 % とすると 25 L/min は 66 kW 出力時に相当する。この値は中型車両の 120-140 km/h 巡航時の出力に相当する。自動車用のエンジンは最高速度巡航時を除けば加速時や登坂時に最高出力を必要とするが長時間使うことはない。最も長時間使う条件は高速巡航時で将来の各国の

道路事情を考えると 120-140 km/h 巡航が長時間必要な使用域であり連続放出性能の検討としてこの値を用いた。

### 4.3.2 計測系の動作試験

装置の基礎的な計測系の確認実験を実施した。Figure 4-9 は液体窒素のレベルメーターと液体窒素の重量の関係を示す。当初本実験でも重量とレベルメーターの併用による計測を予定していたが。短時間では Figure 4-9 のように良い相関が得られたが実際の実験で Figure 4-6 で示すように外側の容器に霜がつき重量法による計測は誤差をより含むことが判明したため以後使用しないこととした。

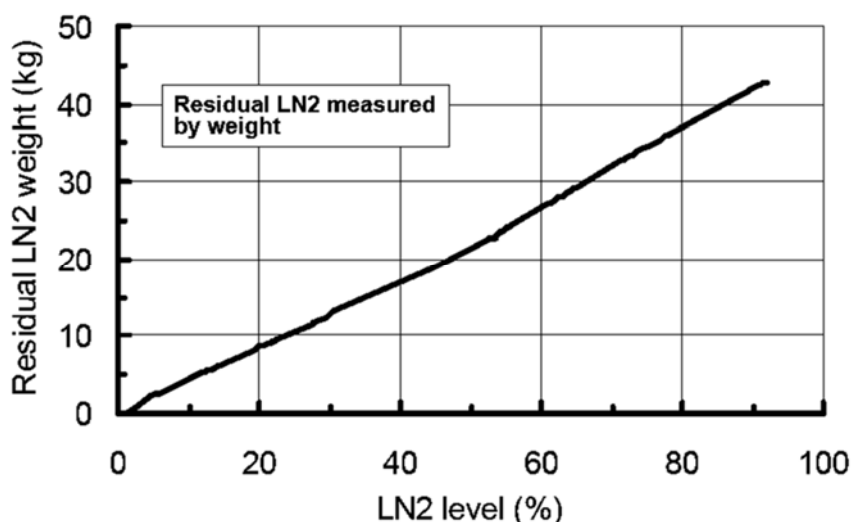


Figure 4-9 Linearity check of liquid nitrogen level sensor

Figure 4-10 に装置の低温維持性能を示す。実験は液体窒素を外側容器に充填して温度が一定になるまで冷却し、その後放置して液体窒素の蒸発により液面が低下する時の各部の温度を計測した。開始から 70 分で水素タンク上部が露出してタンク上部温度 (TC2) は上昇し始める。タンク内部の吸着材温度 (TC1) はタンクの壁 (TC3) とほぼ同じで液体窒素がなくなるまでは 10 K 以内の上昇にとどまっている。その後液体窒素が無くなると温度が上昇し始める (230 分後) がそれまでの上昇は限定的 (内部で 10 K 以内) である。このことから放置時の温度上昇の勾配は液体窒素がある限りにお

いては小さく、液体窒素が無くなると急速に大きくなるシステムになっていることを確認した。従って内部に若干の温度分布は発生するが液体窒素が入っている限りにおいては液体窒素温度での恒温槽として使用できることを確認した。なお本計測系の外部熱侵入量は 2.2 W（後述）である。

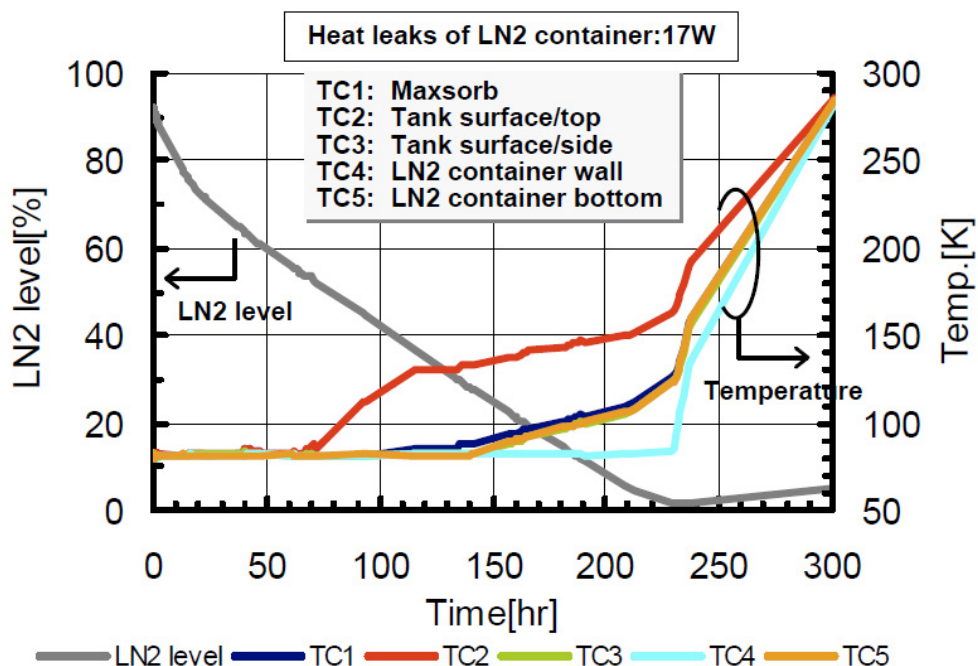


Figure 4-10 Test apparatus temperature behavior

#### 4.3.3 吸着剤無し(ブランク)の充填放出確認

測定系のチェックのためにブランク（吸着材無）での充填放出実験を実施した。各種パラメーターを変更して計測値の相互関係から計測系の精度や異常確認を実施した。Figure 4-11, Figure 4-12 にはその一例を示す。4-11 では縦軸は圧力、4-12 ではガス流量と積算ガス量を示す。充填時のバルブ開度最大での計測をした結果である。充填側圧力 5 MPa で最大流量は 3500 L/s (312 g/s)である。

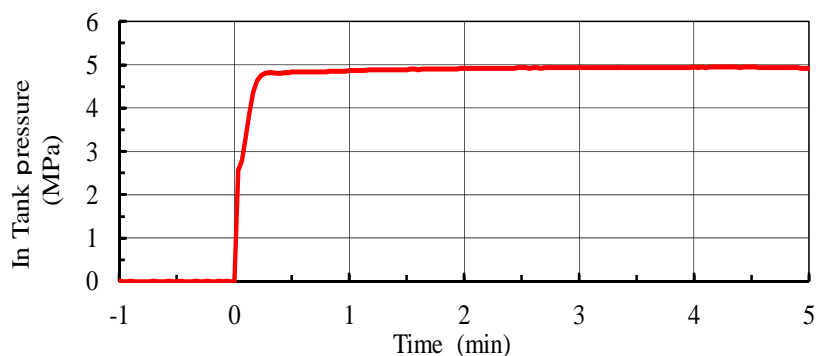


Figure 4-11 Tank pressure during full speed charge test

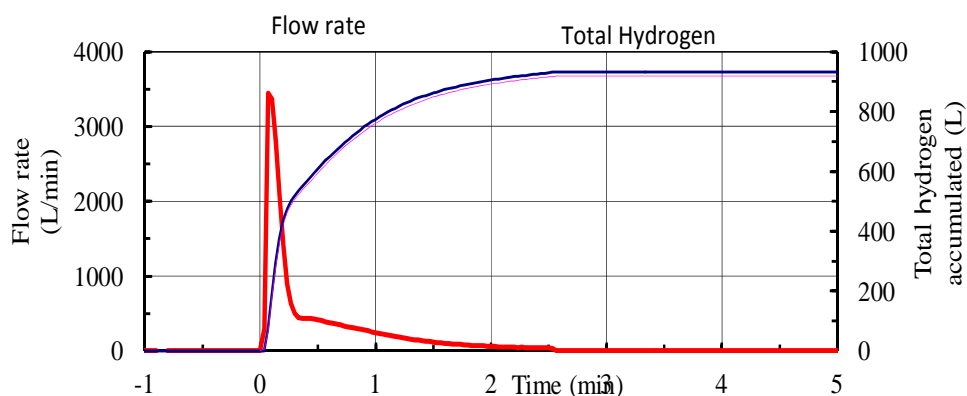


Figure 4-12 Flow rate and total amount of hydrogen during full speed charge test

## 4.4 実験結果

### 4.4.1 評価条件

実験を行うに当たり実験の目的である放出や充填の評価ができるように幅広い条件での評価を目指した。設備の制約を考慮したうえで Table 4-3 に示す 5 条件で行った。温度域は液体窒素温度から常温まで、圧力は充填時は 5 MPa、放出時は 0.1 MPa（大気圧）とした。充填時の速度は 450 L/min、放出時は 25 L/min としている。

実際のタンクでは放出圧は変化し最低圧もシステムに必要な 0.2 MPa 以上となる見通しであるが、本実験では簡略化のために放出側を 0.1 MPa 放出とした。これによる誤差は容器容積分 5 L となる。放出試験では Table 4-4 に示す条件での試験を行った。

常温で充填放出を行った場合と充填を 77 K 放出を 77 K と常温まで温めた場合の 3 ケースを想定した。

Table 4-3 Test conditions

Evaluation Items		conditions		
		Temperature	Pressure	Rate
Performance	Charge	LN <sub>2</sub> Temperature	5 MPa	-
	Dis-charge	LN <sub>2</sub> Temperature (Isothermal)	5-0.1 MPa	-
		LN <sub>2</sub> Temperature Heat up to 300 K	5- 0.1 MPa	-
Rapid Filling		LN <sub>2</sub> Temperature	0.1-5 MPa	450 L/Min
Discharge		LN <sub>2</sub> Temperature	4.7-0.1 MPa	25 L/Min
Dormancy		104 K	2.8-3,3 MPa	-

Table 4-4 Discharge test

Initial Temperature	Final Temperature	Hydrogen Amount (Measured)		Hydrogen Amount (Calculated)	
298 K	298 K	258 L	0.84 mass%	262 L	0.47 mass%
77 K	77 K	1063 L	3.35 mass%	1048 L	3.11 mass%
77 K	298 K	1269 L	6.33 mass%	1206 L	5.35 mass%

Figure 4-13, Figure 4-14 に室温における充填をバルブの開度を変えることによって流量の異なる条件で測定した結果を示す。縦軸は流量計による流量 (L/min) と積算流量計 (L) で流量はバルブ開度 3 % と 100 % で比較した。バルブ開度 3 % と 100 % では流量は異なり途中の温度も異なるが積算流量は同じになることを確認した。常温では充填での流量差による充填量の差はない。



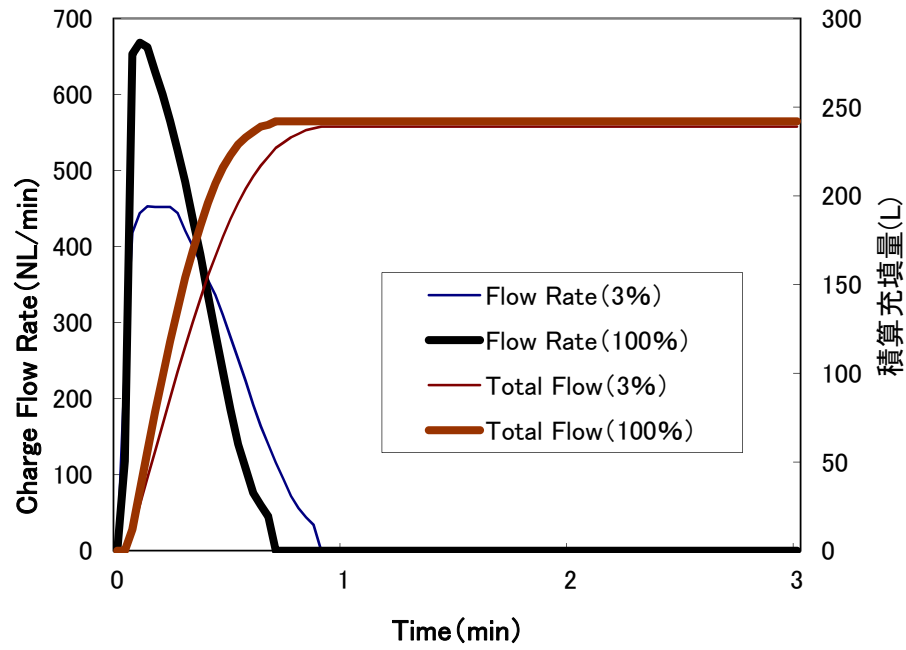


Figure 4-13 Result of different charge speed at room temperature

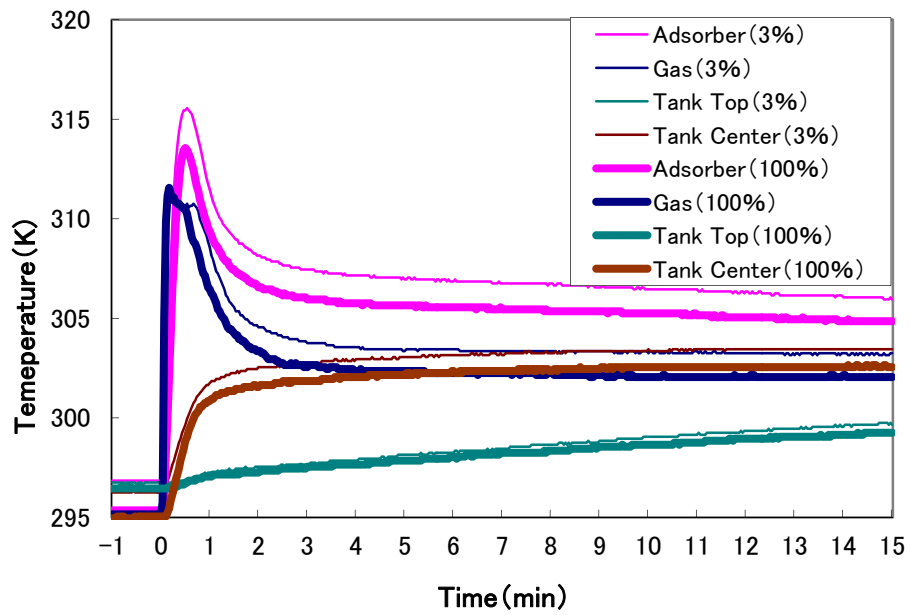


Figure 4-14 Result of different charge speed test at room temperature

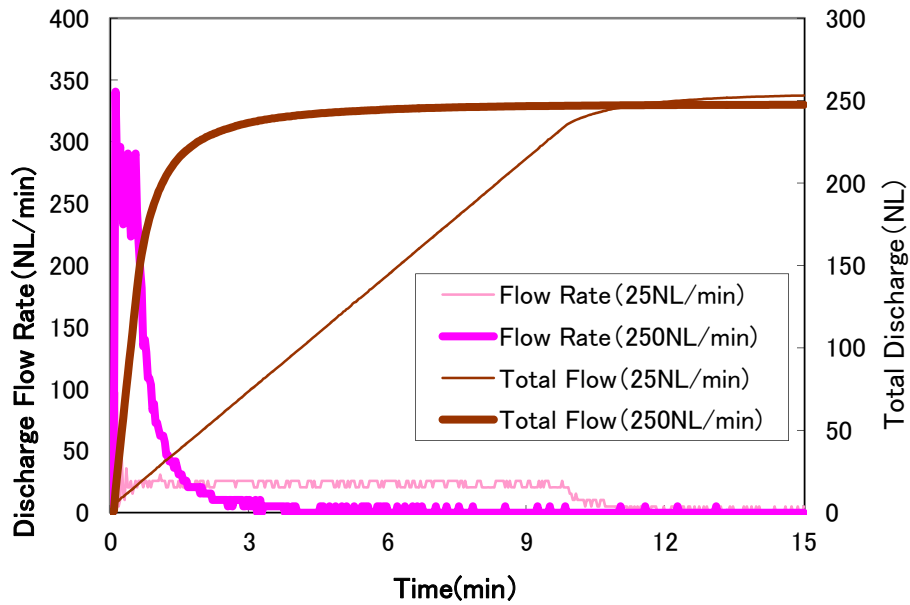


Figure 4-15 Different discharge speed at room temperature

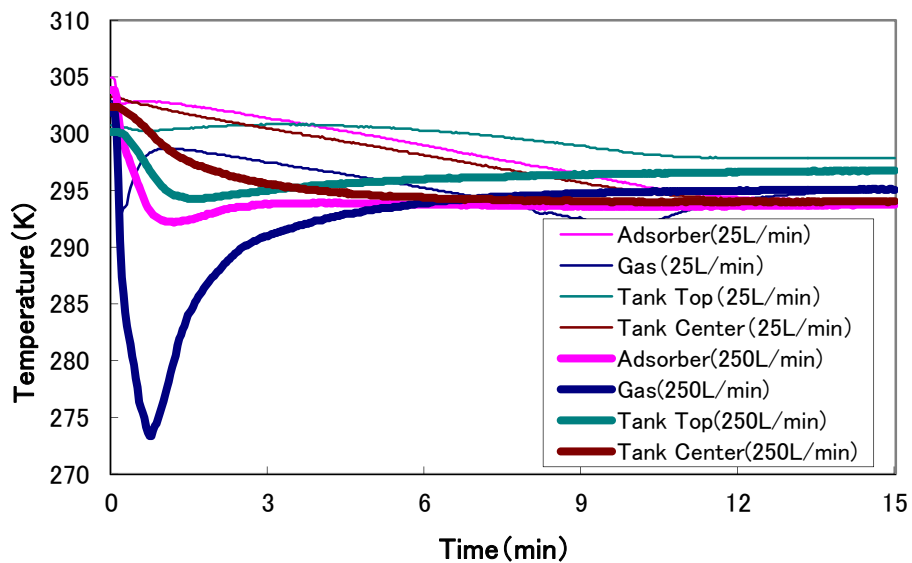


Figure 4-16 Different discharge speed at room temperature

Figure 4-15、Figure 4-16 に放出時の実験結果を示す。放出時には流量の大きな 250 L/min の測定条件で若干放出積算量が減少した。Figure 4-16 に示すように流量が大きい場合には最大放出時には流出ガスの温度が低くなり流量積算の温度補正がやや不足した結果と推定している。以後の実験では放出速度を制限してこの影響は最小にした。放出実験時にはこの実験での最大放出 (350 L/s) に比べて十分小さい量 (25 L/s) で

行ったので影響は軽微か無いと考えられる。

#### 4.4.2 吸着剤あり充填実験

Figure 4-17, Figure 4-18, Figure 4-19 は内部に吸着材を充填した場合の充填実験の結果である。タンク内部の温度が常温 298 K 及び 77 K (液体窒素冷却) で充填放出実験を実施した。これにより Table 4-5、Table 4-6 に示すようなタンクパラメーターを得た。低温側では放出量が事前計算値よりも増加した。77 K で導入した水素は+5.2%多く計量された。この原因は途中の配管容積であると考えられる。配管容積を 0.600 L とすると計算値とよく合うので以後この値を用いる。

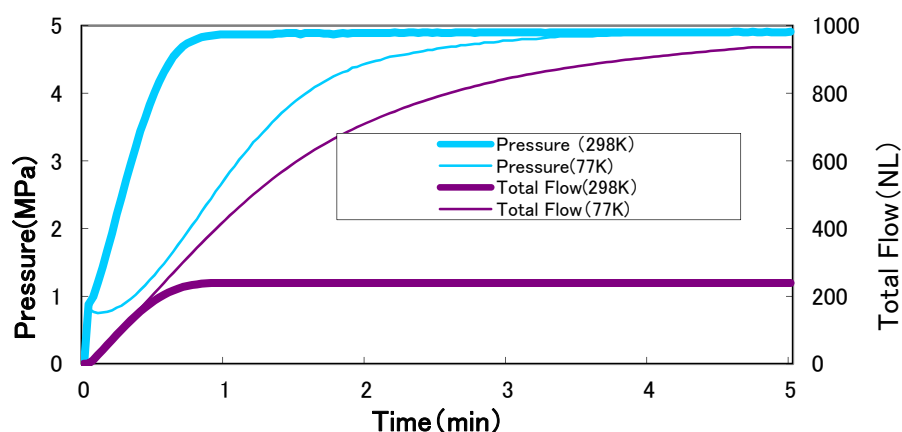


Figure 4-17 Pressure change during charge test

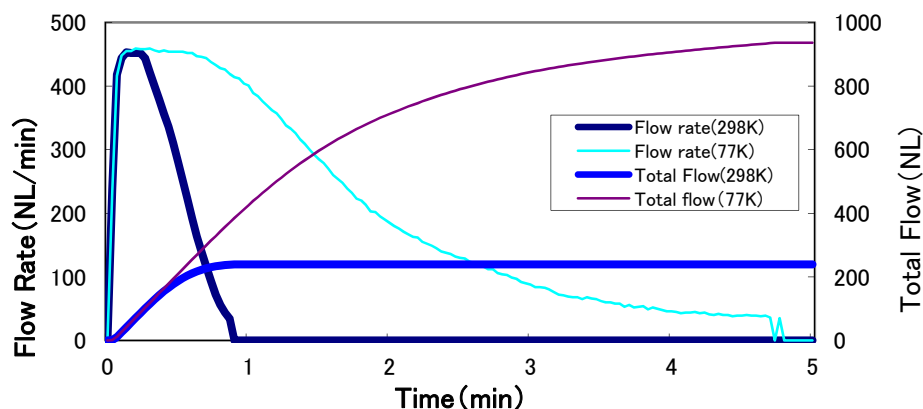


Figure 4-18 Flow rate during charge test

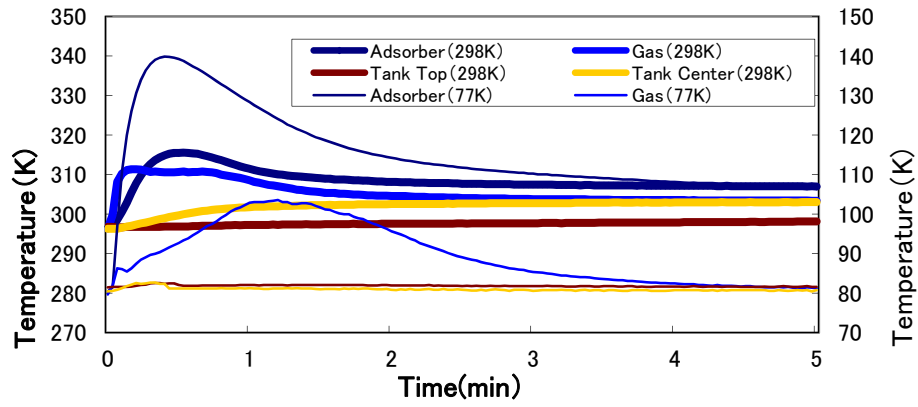


Figure 4-19 Temperature change during charge test

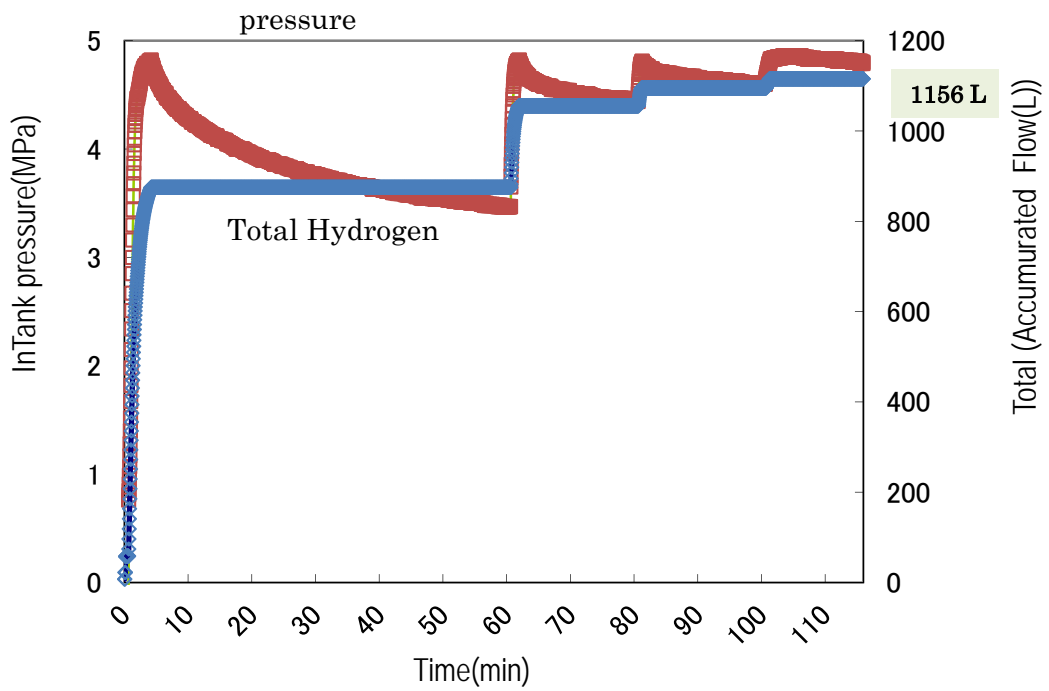


Figure 4-20 Slow flow rate charge test

Table 4-4 にこの測定条件における水素の量をタンク容積と圧力温度から計算した値を示す。さらにシステムの最大貯蔵量を測定するために 77 K において長時間かけて吸

着量を測定した(Figure 4-20)。 最終圧力は 4.80 MPa であり。積算流量は 1156 L であった。本システムの貯蔵量（正確には 4.80 MPa から 0.1 MPa（大気圧）までの取り出し可能量）は 1156 L である。なおこの値は Table 4-5 で計算した値よりも大きい。この原因を探るために実験時の圧力の詳細や配管系から計算した途中配管容積を入れて再計算した (Table 4-6 )。実際には 4.93 MPa なので Table 4-5 の数字は  $1140 \times 4.93/5.00 = 1124$  (L) となるはずである。配管容積 0.600 L を入れて計算した値と実験値がよく合う。さらにこの場合の活性炭の吸着量は 5.6 % となり文献値等とも良く合う。

Table 4-5 Calculated hydrogen amount

Pressure		MPa	5	0.1	5	0.1
Temperature		K	77	77	298	298
Tank volume		L	5	5	5	5
Activated carbon	Bulk density	g/cm <sup>3</sup>	0.12	0.12	0.12	0.12
	True density	g/cm <sup>3</sup>	2.2	2.2	2.2	2.2
	Adsorbed	mass%	5.4	2.2	0.5	0.0
	Weight of activated carbon	kg	0.581	0.581	0.581	0.581
	Real volume	L	0.264	0.264	0.264	0.264
Empty space		L	4.736	4.736	4.736	4.736
Compression coefficient, Z			1.043	0.996	1.029	1.001
Hydrogen	Gaseous	g	71.5	1.5	18.7	0.4
	Adsorbed	g	31.1	13.0	2.7	0.0
	Total	g	102.6	14.5	21.5	0.4
		NL	1,140	161	238	4

Table 4.6 Calculated amount of hydrogen 2

Pressure		MPa	5	5	5	5
Tank temperature		K	298	77	77	77
In tank volume		L	5	5	5	5
Volume of piping		L	0.6	0.6	0.6	0.6
Total inner volume		L	5.6	5.6	5.6	5.6
Activated carbon	Adsorbed	wt.%	0	3	3.4	5.6
		mol/kg	0.0	14.9	16.9	27.8
	Weight	kg	0.581	0.581	0.581	0.581
	True density	g/ml	2.2	2.2	2.2	2.2
	Real volume	L	0.264	0.264	0.264	0.264
	Bulk density	kg/L	0.12	0.12	0.12	0.12
Available volume		L	4.736	4.736	4.736	4.736
Compression coefficient, z			1.029	1.043	1.043	1.043
Hydro- gen	Gaseous in piping	kg	0.002	0.009	0.009	0.009
	Gaseous in tank	kg	0.019	0.071	0.071	0.071
	adsorbed	kg	0.000	0.017	0.020	0.033
	Sub Total	kg	0.019	0.089	0.091	0.104
		NL	208	988	1,014	1,156
	Total	kg	0.021	0.098	0.100	0.113
	NL	234	1,089	1,114	1,256	

Hydrogen Including piping Hydrogen remains inside piping

Bulk density is 0.12 kg/L

#### 4.4.3 急速充填結果

充填速度による充填量の違いを検討した。急速充填の測定結果を充填側の弁開度を変えて充填した結果を Figure 4-21 に示す。5分間で 936 L という充填結果が得られた。これは Figure 4-20 で得られた充填量の 81 % である。全体が液体窒素温度で冷却されていれば 5分間で 80 % 充填できることを示している。充填速度が大きい場合には最終

充填量がさらに減少した。これは充填速度が大きい場合には吸着熱が内部に蓄積されて内部温度が上がり充填量が低下したと考えられる。

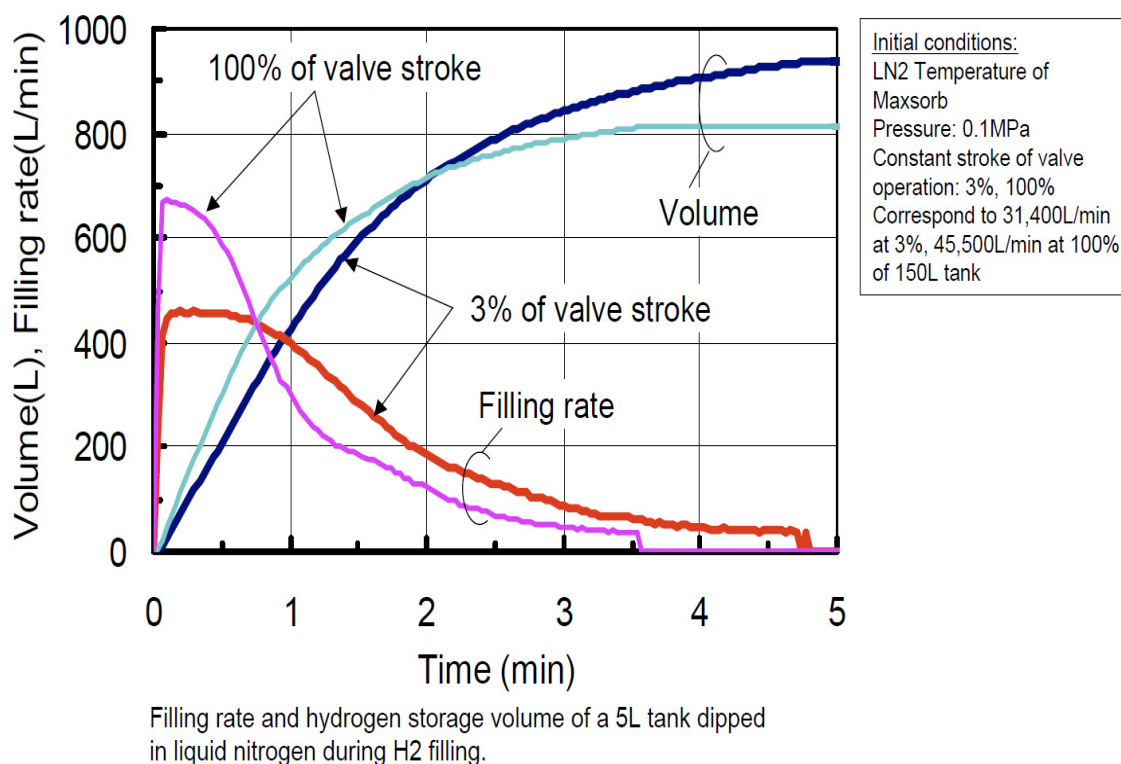


Figure 4-21 Difference of charging rate change

Figure 4-22 に吸着材が有る場合と無い場合の充填量の比較を示す。吸蔵量は充填速度が大きい場合には吸着剤がある場合に比べて大幅に少なくなる。充填速度が高い場合には充填時にガス温度が高くなり吸着材が吸着しないため少なくなると思われる。バルブ開度を絞って充填速度を落とせば吸着材無の場合の充填量と変わらない。なお必要な充填量はフルサイズタンクでは3分間で5kgである。即ち5Lタンクでは0.17kg相当である。本実験では必要な充填速度の約2/3で実験していることになる。

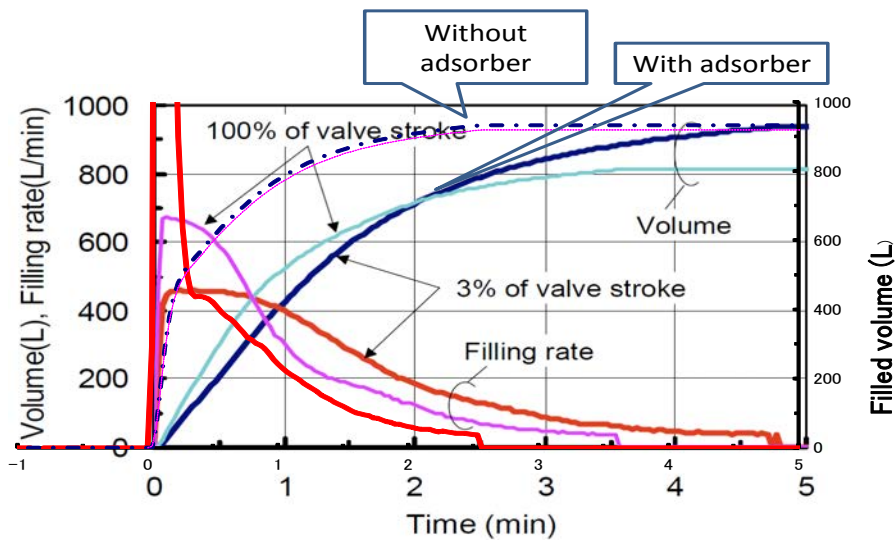


Figure 4-22 Amount of charge with and without adsorber

Figure 4-23 で各部の温度変化を示している。5 分後にはガス温度は約 80 K まで下がっているが吸着材内部の温度は充填の初期に一旦 140 K まで上昇し、その後減少に転じ、最終的には約 26 K 上昇した。

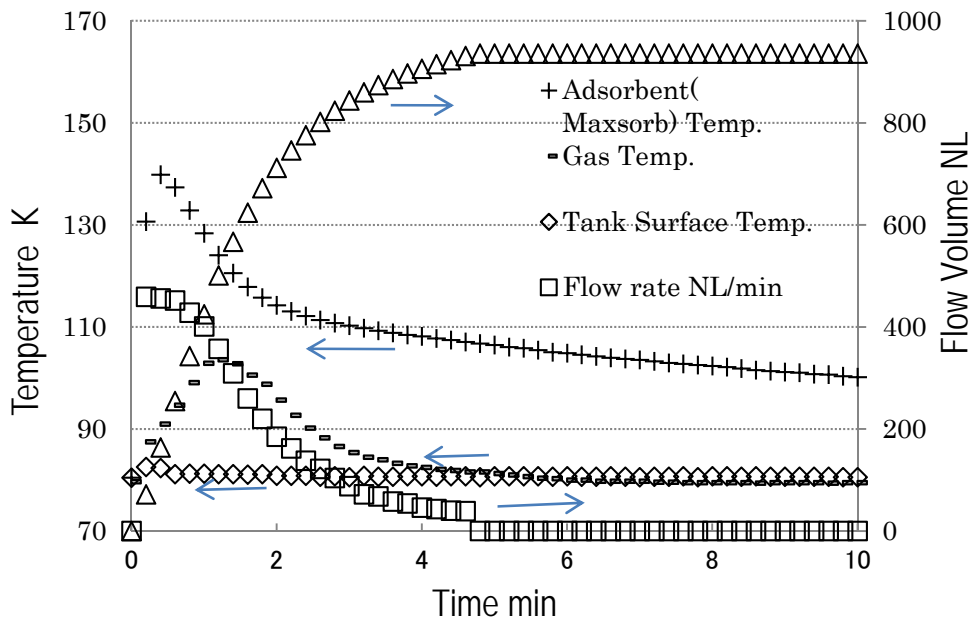


Figure 4-23 Quick charge performance



#### 4.4.4 熱バランスの考察

今回の計測システムでは液体窒素の蒸発量から熱バランスを計測する予定であったが外部侵入熱量測定以外はうまく計測できなかった。簡易的に計算するとシステムの温度上昇が全て吸着熱によるとする場合には

活性炭の温度上昇熱量+水素の上昇分熱量=吸着熱量

活性炭の比熱、水素の比熱はそれぞれ 1 kJ/kg/K, 3.45 kJ/kg/K であり。

活性炭の吸着熱は約 6 kJ/mol であり吸着量を d mol とすると

$$(0.581 \times 1) + (3.45 \times 0.00418) \times 26 = 15.55 \text{ kJ}$$

$$= 6 \text{ kJ} \times d$$

$$15.5\text{kJ}/6 \text{ kJ} = 2.58$$

d = 2.58 モルとなる ただ実際にはタンク表面温度は液体窒素に冷やされているので仮に温度上昇に発熱量の 50%の熱量が関与したとすると 5.2 mol となる。この温度での吸着期待量は Table 4.5 より 33 g なので約 20 %程度が吸着していると考えられる。急速充填時の吸着量をいかに上げるかが今後の性能向上のカギになると考えられる。活性炭の熱性能は S.Biloe ら<sup>(30)</sup>による。

#### 4.4.5 放出実験

放出速度 25 L/min の放出実験を行った。この結果を Figure 4-24, 25, 26 に示す。放出量は連続 25 L/min で 32 分後に 780 L であった。このときのガス温度は 74 K、さらに放出を続けると 889 L が放出された。これはこの温度で放出が期待できる水素量 995 L の 89 % である、あるいは充填量の 80 % である。Table 4-7 に実験値と計算値の比較を示す。放出期待水素量(995=1156-161 (0.1 MPa, 77 K 水素)である。放出量が減少したのは放出により温度が下がり吸着量と残留ガス量が増えたものと理解される。しかしながら熱投入なしで連続で 80 %の水素が取り出せるのはタンクとしての実用可能性があることを示している。なおこの結果は 4.8 でさらに詳細に検討する。

Table 4-7 Dynamic performance of adsorption

		Condition	Pressure MPa	Charged 0.1-5MPa	Discharged 5-0.1Mpa	Discharged ratio %
Calculated		static		1203	1101	91,5
	Adsorbed at 0.1Mpa and 5MPa	0-5.6		1203		
		2.2-5.6		1061		
		0-4.5		1151	1131	98.3
		0-5.6		1205		
Experimented	77K	Slow	4.83	1156	889	76.9
		5minutes	4.83	936		
		32minutes	4.83		780	
	77-298K	Slow	4.68		1122	
	77-77K	Slow	4.68		915	79

連続放出実験では 25 L/min で 32 分連続放出が可能であった。(Figure 4-27)この間の温度低下は 6 K であった。

Figure 4-28 にシミュレーションとの比較を示す。実験値はシミュレーションとほぼあっている。図のシミュレーションでは 150 L タンクを想定しておりその場合は 1200 NL /min で放出したデータと実験にて 25 NL/min でのデータ(150 L タンクでは 1700 NL/min 相当)で放出した場合の比較になっているが放出開始から 40 分程度までは良くあっている。実験ではこれ以上の時間では急速に流量が減少した。

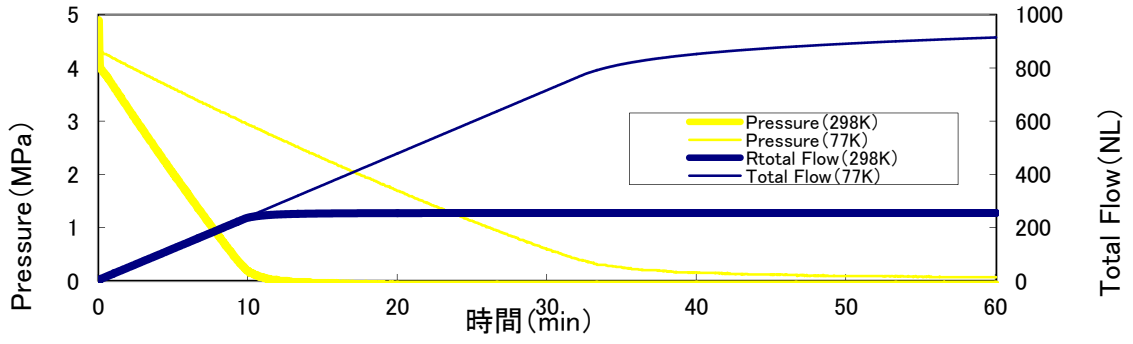


Figure 4-24 Discharge test

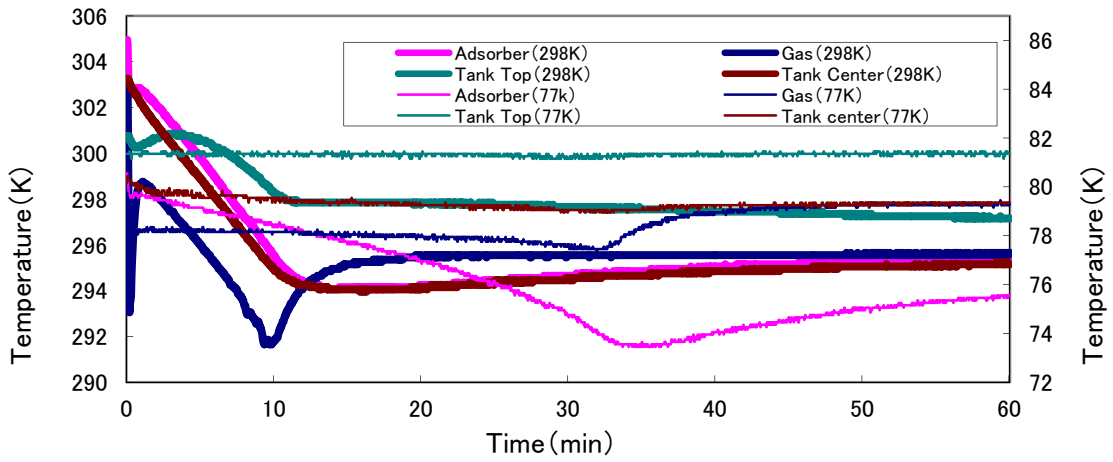


Figure 4-25 Discharge test

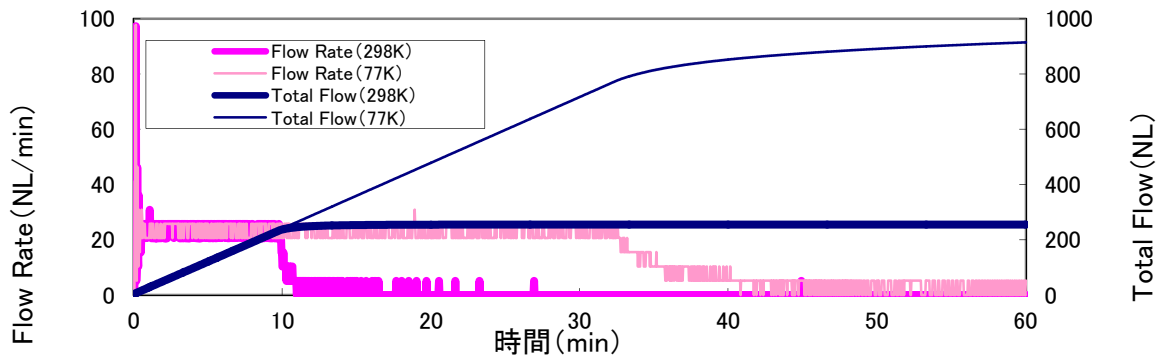


Figure 4-26 Discharge test

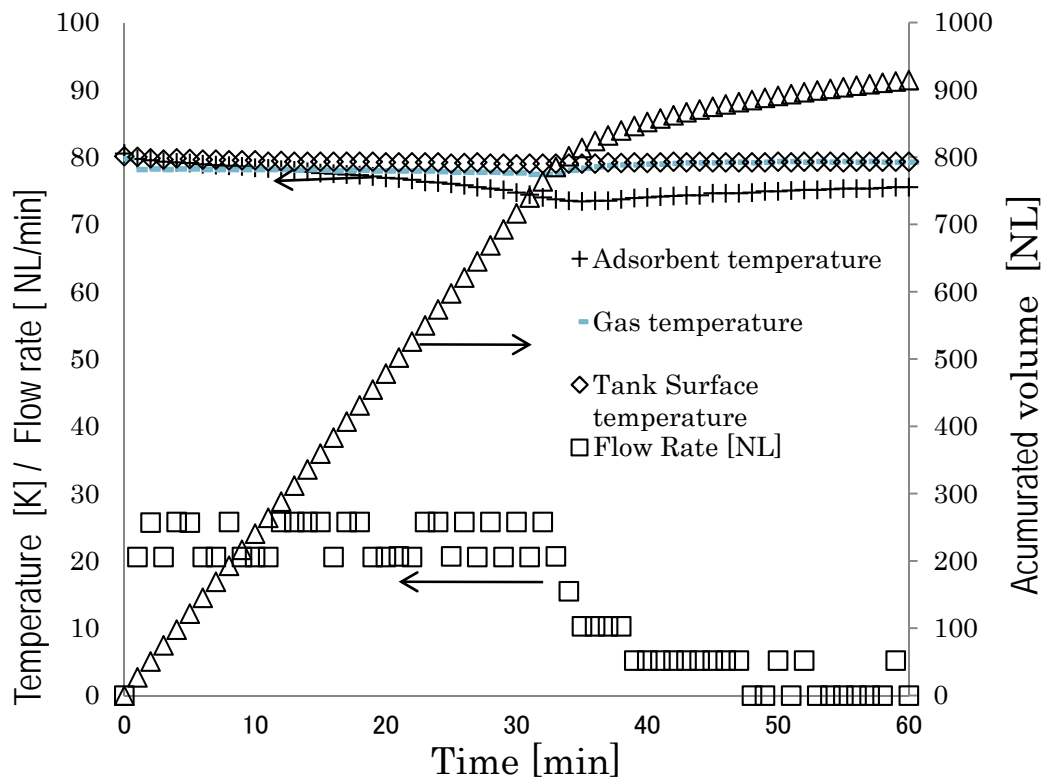


Figure 4-27 Discharge test result

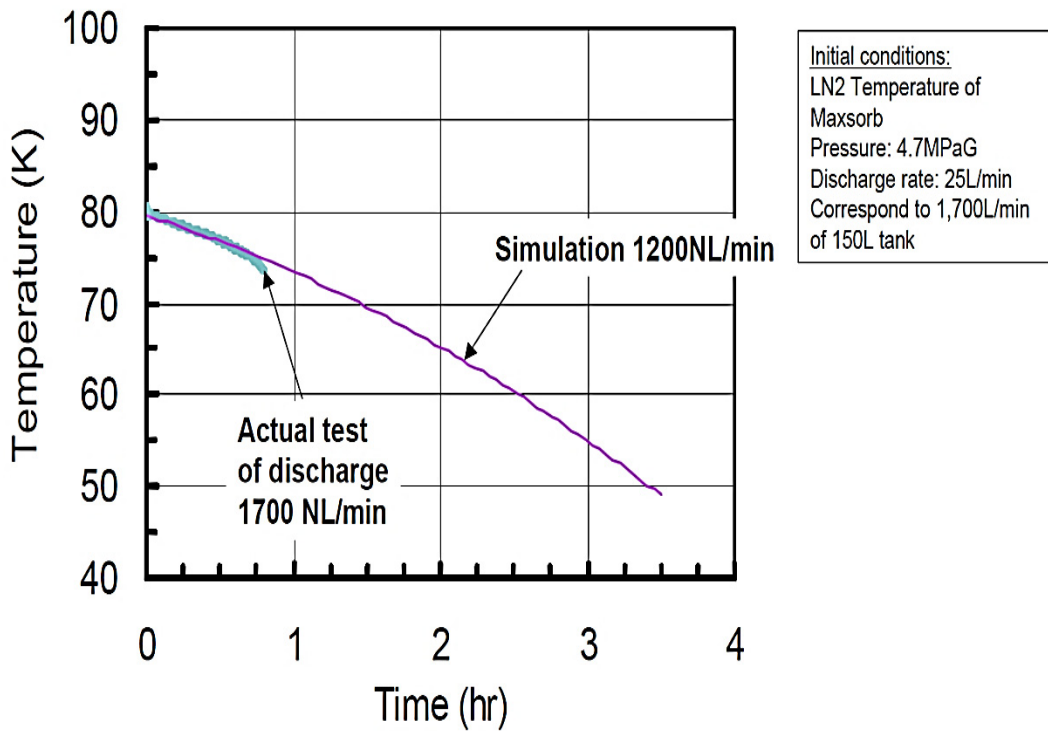


Figure 4-28 Simulation and test result

#### 4.4.6 ドルマンシー実験

タンクに水素を充填して外部の液体窒素を抜き圧力上昇を測定した。結果を Figure 4-29 に示す。270分経過でタンク温度は 130.1 K から 135.6 K 吸着材は 104.2 K から 111.7 K に変化した。圧力は 2.82 MPa から 3.25 MPa へ上昇した。この結果からドルマンシー期間の推定を行った。

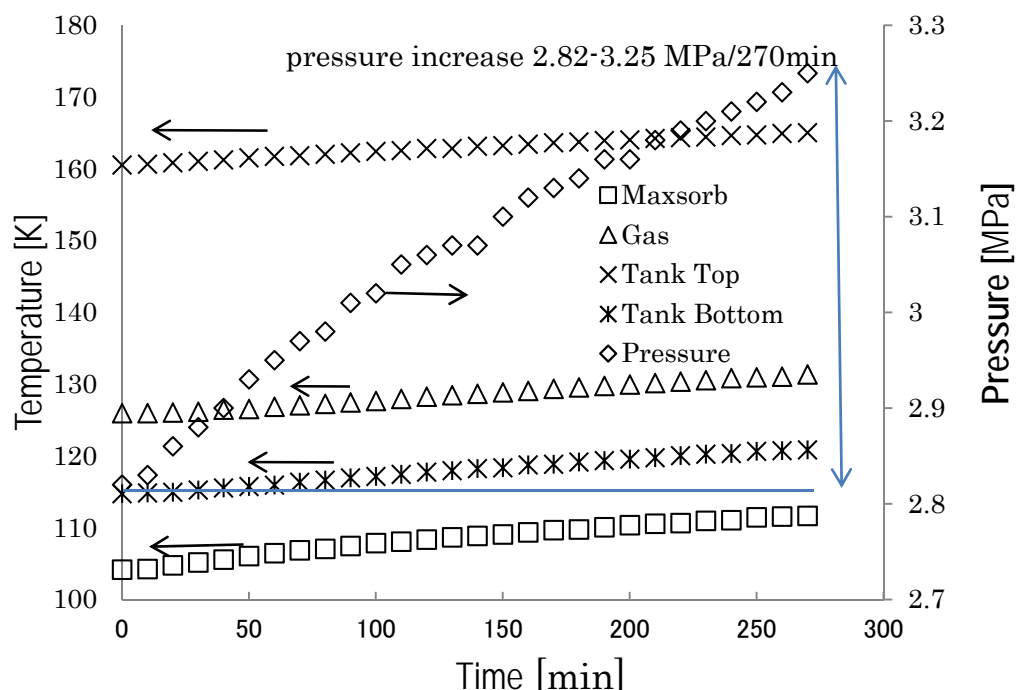


Figure 4-29 Dormancy test result

Table 4-8 及び Table 4-9 で Figure 4-29 の結果をもとに全体の熱容量の変化を計算した。270分で 35.12 kJ の熱が入っておりこのシステムの侵入熱量は約 2.2 W となった。従ってこのタンクのドルマンシー期間は 0.1 MPa から 5 MPa まで 2.1 日、3.5 MPa までは 15.1 日となる。

また一週間を目標とすれば 16.1 MPa、30 日を目標とするには 69.1 MPa の最大耐圧を持つタンクが必要となる。

Table 4-8 Experimental result of incoming heat flow

Temperature in Maxsorb	Initial	Tm1	104.2	K
	Final	Tm2	111.7	K
Temperature at tank top	Initial	Tu1	160.6	K
	Final	Tu2	165.1	K
Temperature at tank side	Initial	Ts1	114.8	K
	Final	Ts2	120.9	K
Temperature tank average	Initial	Tt1	130.1	K
	Final	Tt2	135.6	K
Temperature hydrogen gas	Initial	Th1	126.0	K
	Final	Th2	131.4	K
Maxsorb mass		Mm	0.539	kg
Tank mass		Mt	6.5	kg
Hydrogen mass	Initial	Mh1	292	NL
	Final	Mh2	320	NL
Maxsorb specific heat		Cm	1	kJ/kg/K
Tank specific heat		Ct	0.5	kJ/kg/K
Hydrogen specific heat		Ch	0.0012825	kJ/L/K
Reaction heat of Maxsorb		qr	5	kJ/mol
BOG test time		t	270	min

Heat of change during the BOG test

Heat during the temperature rise of Maxsorb	$Q_m = M_m \times C_m \times (T_{m2} - T_{m1})$	4.04	kJ
Heat of tank during the heating up	$Q_t = M_t \times C_t \times (T_{c2} - T_{c1})$	18.09	kJ
Heat of hydrogen during heating up	$Q_h = M_{h2} \times C_h \times T_{h2} - M_{h1} \times C_h \times T_{h1}$	6.74	kJ
Reaction heat during the desorption	$Q_r = ((M_{h2} - M_{h1}) \div 22.4) \times q_r$	6.25	kJ
Total heat during BOG test	$Q_a = Q_m + Q_t + Q_h + Q_r$	35.12	kJ

Total heat leak	$Q = Q_a \div (t \times 60) \times 1000$	2.17	W
-----------------	--	------	---

Table 4-9 Estimated dormancy time

Heat leak(calculated from the changes thermal mass)		2.2	W
Internal pressure of tank	Initial pressure	2.82	MPa
	Final pressure	3.25	MPa
Temperature of Maxsorb bed	Initial temperature	104.2	K
	Final temperature	117.7	K
Evaluation time for BOG test		4.5	hours
Increasing of pressure ratio per hour		0.096	MPa/hours
Dormancy period	Pressure range		
	0.1 to 5MPa	2.1	days
	0.1 to 35MPa	15.1	days
Maximum tank pressure for dormancy period	Dormancy period		
	7 days	16.1	MPa
	30 days	69.1	MPa

今回の5 L 容器の断熱性能は2 W 程度であったが100-200 L クラスの液体水素タンクの実力は2 W 程度であるので<sup>(29)</sup>液体水素タンクと同等の断熱性能のタンクシステムを仮定すれば30 倍の容量150 L タンクにおいては内容量が30 倍で熱侵入同等になり計算上ドルマンシー期間は約30 倍になると計算できる。

但しドルマンシー期間は充填のしかた、即ち充填時にどの圧力と温度で充填するかリリース圧をどこに設定するかで大きく異なる。実用上は5 MPa 充填で10 MPa リリース圧というような設定が妥当と考えられる。Table 4-10 からわかるように充填時の圧力を5 MPa リリース圧を10 MPa とすると70 日程度、7 MPa をリリース圧とする場合には26 日間となる。

Table 4-10 Dormancy estimation for practical size tank

	5 L tank	150 L tank
Insulation performance Intrusion heat	2.2 W	2.0 W
Dormancy starting 0.1 MPa end pressure 5 MPa	2.1 days	69.3 days
5 MPa - 10 MPa	2.1 days	70.7 days
5-7 MPa	0.86 days	25.7 days

## 4.5 実験タンク評価のまとめ

### 4.5.1 貯蔵量

5 L のタンク評価結果とそれを 150 L のタンクに適用した場合の結果を Table 4.11、Table 4-12 にまとめる。内部に 0.581 kg の活性炭を入れた 5 L タンクでは内部の水素貯蔵量は 0.104 kg である。本実験時の活性炭のかさ密度は 0.12 であったがかさ密度 0.27 のより緻密な活性炭を用いることにより 150 L タンクでは水素貯蔵量は 4.254 kg となる。この場合 Table 4-12 に示すように 0.1 MPa まで放出できる量即ち使用可能水素量は 77 K 維持の場合は 5 L で 0.085 kg、150 L で 3.00 kg である。常温 (298 K) まで加熱するシステムでは 5 L タンクでは 0.104 kg 150L タンクでは 4.24 kg になる。

Table4-11 ではさらに密度の高い活性炭を活用した場合の検討も示している。活性炭を圧縮して密度を 0.7 程度のペレット状にすることが知られている。その場合において貯蔵量、使用可能量を算出した。但し吸着能も 3.5 %に減少することが知られているので計算に反映した。水素貯蔵量は 5.22 kg に増加する。



Table 4-11 Hydrogen in test tank and target tank

Tank specification				
		Powdered	Maxsorb	Dandified AX-21
		5 L tank	150 L tank	of 150 L tank
Internal volume	L	5	150	150
Maxsorb mass	kg	0.581	40.5	105
Apparent density	g/ml	0.12	0.27	0.70
Graphite density	g/ml	2.2	2.2	2.2
Gas phase volume	L	4.74	131.6	102.2
Filling temperature		LN2 temp.	LN2 temp.	LN2 temp.
Filling pressure	MPa	5.0	5.0	5.0
Gross hydrogen capacity	MPa	0.104	4.254	5.219
Calculated gas phase hydrogen	kg	0.071	1.986	1.544
Excess adsorption on Maxsorb	wt%	5.6	5.6	3.5

Table 4-12 Tank storage performance

Initial condition	Final condition		5 L tank	150 L tank
5MPa LN2 temperature	0.1MPa	kg	0.085	3.00
	LN2 temperature			
	0.1MPa,300K	kg	0.104	4.24
Minimum outlet pressure		MPa	0.1	0.1

#### 4.5.2 充填性能

充填性能について試験した結果と計算より求めた値の比較を行い実際の吸着量を求めた。結果を Table 4-13 に示す。77 K に全体を冷やしてゆっくりと充填した場合には充填量が 1156 L であった。これに対して放出実験では 77-298 K で計測値 1122 L であった。この差は充填時と放出時の実験時の圧力に変動があったことが原因である。そ

の条件を補正して計算したケースを①②③で示す。放出時の圧力①から放出後③には計算上 1113 NL であり実測値 1122 NL と近い。さらに放出条件②から③では計算上 1136 NL で実測 1156 NL となりほぼ合っている。実験時の圧力 77 K 充填圧 4.83 MPa 放出実験時 4.63 MPa を計算すると Table4-13 のようになり実験値と合う条件が得られる。このことから 5 MPa、77 K での本材料の吸着能は約 4.5 %で 77 K での 0.1 MPa での吸着量はゼロに近いことが推定される。

Table 4-13 Estimation of adsorption

		Unit	①	②	③	④	Change	Change
Pressure		MPa	4.68	4.83	0.1	0.1	①-③	②-③
Temperature		K	77	77	77	77		
Inner volume		L	5	5	5	5		
Piping volume		L	0.6	0.6	0.6	0.6		
Total inner volume		L	5.6	5.6	5.6	5.6		
Activated carbon	Adsorption	wet%	4.5	4.5	0	2.2		
		mol/kg	22.3	22.3	0.0	10.9		
	weight	kg	0.581	0.581	0.581	0.581		
	True density	g/ml	2.2	2.2	2.2	2.2		
	Material volume	L	0.264	0.264	0.264	0.264		
	Bulk density	g/ml	0.12	0.12	0.12	0.12		
Gas volume		L	4.736	4.736	4.736	4.736		
Coefficient of pressure, z			1.040	1.041	0.996	0.996		
Hydrogen	In pipe	kg	0.009	0.009	0.000	0.000		
	In tank	kg	0.067	0.069	0.001	0.001		
	Adsorbed	kg	0.026	0.026	0.000	0.013		
	Total	kg	0.093	0.095	0.001	0.014		
		NL	1,036	1,059	17	159		
	charged	kg	0.102	0.104	0.002	0.014		
NL		1,131	1,156	19	161	1113	1137	
experimented		NL					1122	1156

充填では急速充填結果の5分時の吸着量を検討した。急速充填では計測値は5分後に936 NLであった。これを先ほどと同様に計算した値をTable 4-14に示す。吸着能1.5 wt%での吸蔵量は963 NLであり実験値936 NLと近い。従って充填5分後の吸着能は約1.5%と推定される。これは低速度で充填した場合の吸着能の約1/3でしかない。この低下の原因は充填時のガス温度の上昇により吸着剤の温度も上昇してそのため5分後の温度での吸着能1.5%の性能から吸着量となると考えられる。ガス温は充填直後に大きく上昇して5分後でもまだ充填前より25.7 K高い。実際のタンクで吸着性能を上げるためには特に急速充填をする場合には吸着剤の温度を下げるると同時に導入ガスの温度を下げる必要がある。

Table 4-14 Rapid charge performance

Pressure		MPa	4.83
Tank temperature		K	77
Tank Volume		L	5
Piping Volume		L	0.6
Total Volume		L	5.6
Activated Carbon	Adsorbed	wt.%	1.5
		mol/kg	7.4
	Weight	kg	0.581
	True density	g/ml	2.2
	Material volume	L	0.264
	Bulk density	g/ml	0.12
Inner free volume		L	4.736
Compression coefficient $z$			1.041
Hydrogen	Gaseous in pipe	kg	0.009
	Gaseous in tank	kg	0.069
	Adsorbed	kg	0.009
	Total	kg	0.078
		NL	865
	Input hydrogen	kg	0.087
NL		963	
Test result		NL	936

## 4.6 実験結果まとめ

本実験の結果より充填性能はシステム温度が 77 K であれば 5 分で約 80 % の充填は可能であり放出性能も追加加熱システムが無くても約 80 % が放出可能である。Dormancy 期間は現在の液体水素タンク並みの断熱性能があれば大幅な延長が可能ということが確認できた。この結果低温水素吸着タンクシステムの基本課題のいくつかが明確になった。計算結果と実験結果は概ね合致するので今後シミュレーションを用いたシステム設計を進めるとともに高性能の吸蔵材料の開発に期待する。各々の性能については以下に詳細についてまとめる。

### 4.6.1 充填速度

今回の条件で 5 分以内に 80 % 充填という目標値は達成可能であった。充填時の温度上昇はシミュレーションにおける断熱充填時の温度上昇に近い。但し急速充填時の吸着速度は不十分で今回の試験では平衡吸着量の 1/3 しか吸着していない結果が得られた。このため吸着システムを有効に働かせるためにはガスを事前に冷却するかタンクそのものを十分に冷却する必要がある。また今後かさ密度が高い材料を使うことでより吸着量が増え吸着部分の割合が高くなると充填速度が十分確保できるかが課題になると考えられる。

今回の実験では初期条件として 77 K にシステムを冷却済であることを前提としている。実用に至るには温度が上がった状態から冷却した水素または液体水素を充填した場合について検討する必要がある。吸着システムを冷却するには構造的に内部に熱伝導率の良い冷却システムを組み込むか、外から冷却する必要がある。車両と言う条件を考えると冷却システムを搭載するようなことはできないので、外部冷却の必要がある。数分という充填時間を考えると、最も可能性が高いのは液体水素の冷熱を使用することである。充填機側で蒸発させた低温のガスを導入するか、液体水素をそのまま導入することで冷却と急速な吸着を実現させる必要がある。但し液体では吸着剤と

接したときに急激なボイルオフが発生して熱交換を阻害することが予想されるので一端蒸発させたガスを導入することが適当であると考えられる。

#### 4.6.2 放出速度

最大放出速度で放出しても加熱無しの条件で 80 % の放出が可能であった。このことは圧力のみである程度の放出が可能であることを示しており簡単なタンクシステムの成立の可能性を示唆している。放出は吸熱反応であるから、放出は止まるあるいは放出速度が落ちることが予測される。実験結果は連続放出で速度低下は限定的であった。これは吸着材も含めたシステム温度は徐々に低下するが吸着性能はこの間に温度低下で大きく変化しないため連続放出が可能になったと考えられる。実際の使用状態では最大放出量の 10-30 % が多いので外部からの侵入熱量で十分内圧を確保できると考えられる。これは加熱システムを持たなくてもシステムが成立する可能性を示しており車載システムとしては大変有効である。但し最大貯蔵量を放出するためには何らかの加熱か、熱導入システムが必要で最も簡便なものとしては電気ヒーターが考えられる。

Table 4-15 Summary of study

		result	Judgment
Storage capacity	5 kg	4.2 kg	△
Volume(inner)	150 L	determinate	
Max pressure	35 MPa	determinate	
Charging speed	Less than 5min	More than 80% in 5min	△
Discharge rate	2 g/s 以上		○
Minimum pressure	0.25 Pa	determinate	
Dormancy	More than 30 days	2.1 days(current) 100 days (2 W class tank)	△-○

○ : Target achievable    △: Target partially achievable

Table 4-15 に実験結果から活性炭を用いた場合の貯蔵システムとしての目標値達成の可否を検討した表を示す。150 L タンクに活性炭の吸着剤を入れた場合においては

貯蔵量は目標の 5 kg には達せず 4.2 kg となった。充填時間と、放出速度はほぼ目標値、ドルマンシーもほぼ目標を達成できる結果となった。

Table 4-16 に今回の実験で使用した 5 L のタンクと想定 of 150 L タンクでの性能と条件を示す。試験時には活性炭の投入密度があげられず活性炭のかさ密度は 0.12 であったが、想定する 150 L タンクでは材料スペック値の 0.27 を想定している。

Table 4-16 Storage capacity of 150L tank

Tank Inner Volume	Bulk density	Charging temperature	Discharge temperature	Useable hydrogen
5L	0.12g/mL	77K	298K	0.1kg
150L	0.27g/mL	77K	298K	4.2kg

## 4.7 タンクシステムの検討

### 4.7.1 150 L タンク性能

実験結果をもとにタンクシステムとしての性能について検討を行った。シミュレーションで用いた活性炭の性能(密度 0.3、吸着性能、5 wt%)ではガスだけの高圧タンクに比して優位性は小さい。まずは温度域の拡大を検討した。使用温度域を 40 K から常温域に広げると貯蔵量は増加する。これは液体水素を充填時に用いることで可能になる。この場合に使用温度域を 40 K から 77 K とすることでドルマンシー期間も延長できる。材料が現状性能(吸着性能 77 K で 5 から 6.6 mass%)を想定すると Table 4-17 のような状況になる。150 L タンクではガスだけで 35 MPa に圧縮すると 3.5 kg の水素が貯蔵できかつ使用できる(Table 4-17 図中 strategy1)。吸着剤を入れた場合には 77 K で 5 MPa の圧力で吸着させて常温まで上昇させた場合には 4.2 kg の水素が貯蔵し使用可能である(図中 strategy2)。液体水素を充填して充填時の温度を仮に 40 K とすると常温まで上昇させれば 8.5 kg の水素が貯蔵使用可能である。充填温度を 40 K とした場合 77 K までしか使用しないと貯蔵量と使用可能量は

4.3 kg となる。さらにこの同じタンクで 5 kg しか充填しない場合をケース5とした。

各々 strategy においてドルマンシー期間は strategy 1 では放出無し、strategy 2では 15 日。strategy 3 ではこれより大幅に短期間になる。strategy 4 でも 15 日より短くなる。一方で strategy 5 では大幅に長くなる。このように吸着剤を使用した低温吸着タンクシステムではタンクの使用目的に合わせてあるいは充填時の条件たとえば直接液体水素が使用できる環境では strategy 3 や strategy 5 で使用することが可能である。一方で温度域を変える場合には冷却を伴うので充填時間が伸びることが想定されるのでできるだけ低温を維持したままで使用することが望ましい。

Table 4-17 Storage strategy and capacity

Strategy		Cooling method	Pressure	Temperature range	Hydrogen charge	Dormancy Up to 35MPa
1	Gas only	-	0.2-35MPa	298k	3.5kg	$\infty$
2	With Adsorber Full filing	Liquid nitrogen	0.2-5MPa	77-298K	4.2kg	15days
3	Same as above Full filing	Liquid hydrogen	0.2-5MPa	40-298K	8.5kg	$\ll$ 15days
4	Same as above Full filing	Liquid hydrogen	0.2-5MPa	40-77K	4.3kg	$<$ 15days
5	Same as above Partial filling	Liquid hydrogen	0.2-5MPa	40-298K	5Kg	$\gg$ 15days

#### 4.7.2 実用的なタンク諸元の検討

当初 150 L 目標で検討開始したが 70 MPa の高压タンクが実用化を目前にしておりタンクが実用化されるためにはさらに小型軽量化が必要であるという点も踏まえて 100 L のタンクでの検討を行った。

さらに材料の特性を検討してみることにした。材料の密度は真密度とかさ密度があって真密度は結晶状態を想定した密度で材料により一義的に決まる。かさ密度は材料

の形状（粉、バルク、）製造方法（粉碎時の細かさや錠剤化）によって大きく異なる。タンクの内容積 100 L として吸着性能（吸着能）とかさ密度を変えて計算した。同じタンク容積でもかさ密度が異なることによりタンク内部へ充填できる吸着材の量が大きく異なる。これにより内部に充填できる水素量が大きく異なることになる。

Table 4-18 に吸着能力とかさ密度のタンクへの影響を示す。この計算ではタンク内部に全量の吸着材が詰められており、さらにかさ密度が増えても吸着性能が変わらないという前提である。低温吸着タンクでは吸着材の能力と圧力だけでなく吸着材のかさ密度（見かけの密度）が大きく影響することが分かる。かさ密度が上がることにより貯蔵性能のうちの吸着の占める量が増加する。またかさ密度の大きな材料では吸着能%が上がると貯蔵量が大きく増加する。Figure 4-30 に貯蔵量と貯蔵量に占める吸着量の大きさを示す。

Table 4-18 Storage capacity and adsorber characteristics

Tank volume		100	100	100	100	100
Adsorber performace	Wt%	5.6	5.6	5.6	8	8
Bulk density		0.12	0.27	0.7	0.7	1
Material weight	kg	12	27	70	70	100
Adsorbed hydrogen	kg	0.672	1.512	3.92	5.6	8
Hole volume	L	94.5	87.7	68.2	68.2	54.5
Pressure	MPa	5	5	5	5	5
Compresed hydrogen	kg	1.42	1.32	1.02	1.02	0.82
Adsorption ratio		0.32	0.53	0.79	0.85	0.91
Hydrogen storage capacity =Adsorbed + Compressed	kg	2.09	2.83	4.94	6.62	8.82



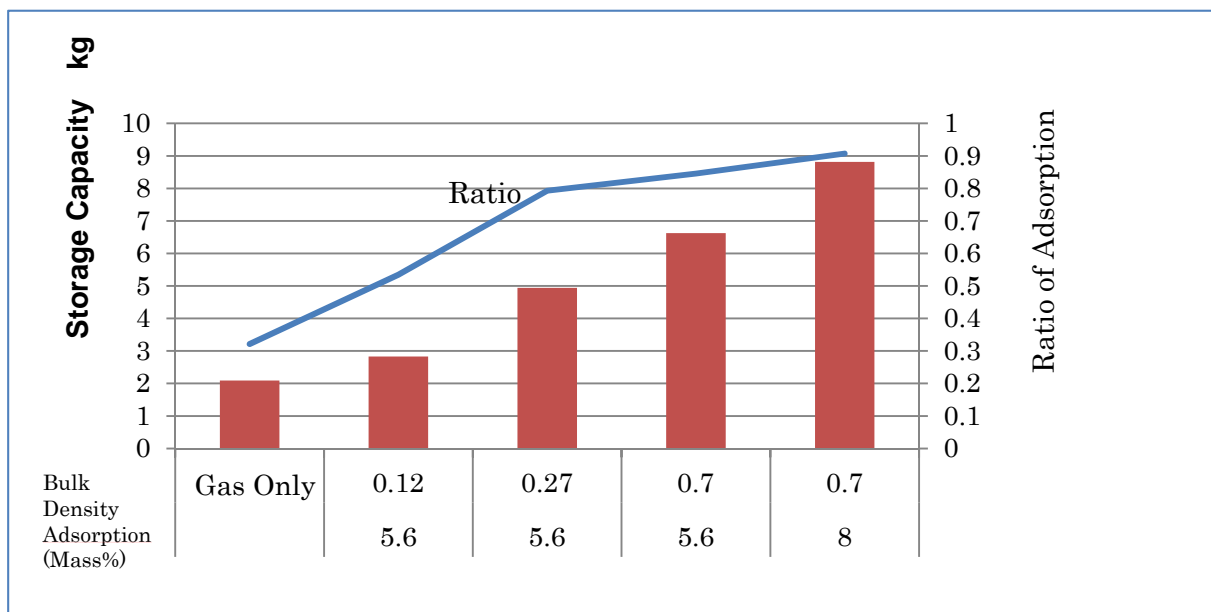


Figure 4-30 Influence of bulk density and adsorption performance

#### 4.8 材料の物理特性とタンクサイズ、重量の見積もり

前項では搭載量の計算に容器の重量を計算に入れない推定であったが本項では容器である高圧タンクの重量も含めたシステムの大きさや重量がどのようになるかを検討した。前章の結果と現状の複合容器のタンクのデータを用いて検討を行った。

タンク重量 ( $W_t$ )は単位表面積当たりの重量 ( $W_s$ ) と表面積の積である。

が変化する場合タンク重量は表面積×面積当たりの重量である。

$$W_t \propto S_t \times W_s$$

ここで圧力(P)、 $W_t$ はタンク重量、 $W_s$  タンクの表面積、 $S_t$ は表面積あたりの重量である。タンクの面積当たりの重量は内部圧力に抗するための材料の張力で決まる。従って同じ材料であれば材料量 (重量) は圧力に比例する。

$$W_s \propto P$$

表面積は球形の場合には容積の 2/3 乗で増減するので

$$S_t \propto V_t^{2/3}$$

これらを総合すると

$$V_t \propto V_i \times P_i/P, V_t \propto 1/D_v, V_t \propto 1/A_a$$

であり、さらにスタートのタンク重量を  $W_i$ 、容積を  $V_i$  とすると

$$W_t = W_i \times P/P_i^{1/3} \times D_v^{-2/3} \times A_a^{-2/3} \quad (1)$$

$W_i$ 、 $V_i$  は比較対象の現状あるいはサンプルタンクの重量と容積  $P_i$  その時の設計圧力 ( $P$ ) を示す。 $D_v$  はかさ密度( $\text{kg}/\text{m}^3$ )  $A_a$  は吸着能重量 (%) を示す。この計算式を用いて低温吸着タンクシステムの性能に対してどのパラメーターが効果的かを検討した。Figure 4-32 にその計算を行った結果を示す。比較対象は 35 MPa のカーボン複合容器を用いたタンク (5 kg の水素タンクとして  $V_i = 280 \text{ L}$   $W_i = 100 \text{ kg}$  とした)。さらにタンクは球形、吸着剤を用いたタンクではタンク内は 100 % 吸着材で充填されておりタンクの重量は吸着剤と圧力容器 + 水素のみとしている。

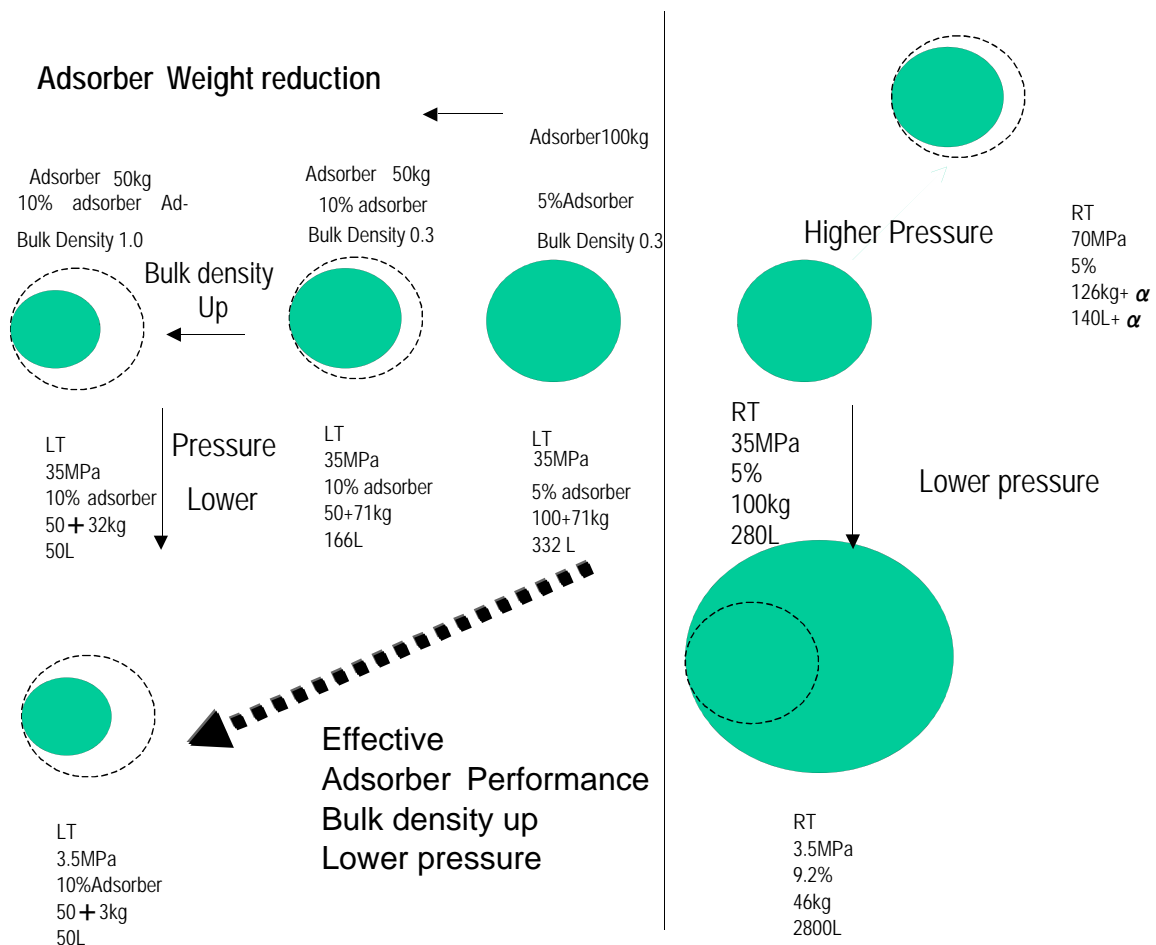


Figure 4-32 Physical parameter influences to the tank size and weight

図中の色付きの円はタンクのサイズを示し、タンクの温度域 RT は常温を LT は低温域での使用を示す。MPa 表示は使用圧力を示、%表示は吸着剤の吸着能力を示している。次にタンク内の吸着剤の重量(xx kg)とタンクの重量(yy kg)を xx kg + yy kg という形で示している。最下段にはタンクの容積を示している(L)。タンクシステムの重量低減には吸着剤の吸着能力の工場と圧力低減の効果が大きく、小型化には圧力低減と材料のかさ密度アップと吸着性能向上が効果がある。特に吸着材のかさ密度を上げることで効果的にタンクの重量、容積を減らされる。従って小型軽量のタンクを目指す場合において高かさ密度の吸着剤と低圧化での吸着性能が大変重要である。

#### 4.9 材料の開発目標と指針

本研究で吸着剤を用いた水素貯蔵システムの可能性と限界が明確になった。材料特性が現状より大きく変わらないと実用化が難しいことも明確になった。この結果をもとに現状の高圧タンクを上回るタンクシステムを構築するための材料目標を立てて Table 4-19 に示す。今後の材料指針として活用を期待したい。

考え方としては1)容積密度が 70 MPa タンクを上まわる。2)実在する可能性のある物理特性を規定する。さらに現状と最終目標の間に暫定目標を置くことでマイルストーンをおいて開発できるようにした。Table 4-19 に材料の目標特性値とタンクの大きさを示す。吸着能が 7 %でかさ密度が 0.7 を超える材料があれば 5 kg の水素を貯蔵可能なタンクの容積は 84 L 程度となることが期待できる。この数字は現在実用化されようとしている 70 MPa タンクに比べて十分小さく優位性が見込まれる。

これらの数字のうち既に活性炭では比表面積 3000 cm<sup>2</sup>/g が達成されている。さらにその活性炭を圧縮して 0.7 程度のかさ密度する技術は達成されている。この場合のタンクの内容積は 188 L 程度となる。吸着能が 6 %程度では吸着剤重量が 83 kg で容積は 120 L となる、吸着能が 7 %達成できれば吸着剤重量は 59 kg で容積は 84 L となる。

なおタンクは実際には断熱構造が必要であり断熱層の厚さが 10 mm の場合には 155 L となる。数字を満たす可能性のある材料として MOF (Metal Organic Framework) やゼオライト型の活性炭が考えられる。今後の開発が期待される。なおタンクのコストに占める大きな要素としてカーボンファイバーがあり必要量は容積と圧力にほぼ比例するのでタンクが小型化することはタンクシステムの低コスト化の可能性が高くなることを示しているので重要である。

Table 4-19 Adsorber target and tank size estimation

5kg H2 storage		State of the art	Intermediate	Final
Weight Capacity (Excess Adsorption)	wt%	4	6	7
Volumetric Capacity		35	50	>56
Surface area	m <sup>2</sup> /g	3000	4500	6000
Enthalpy	kJ/mol	-4	-7	-10
Bulk Density	g/ml	0.7	0.7	>0.7
Cyclic durability	cycle		>1000	>10000
Adsorber weight	kg	125	83	59
Tank Volume	L	188	120	84



## **5. 結論**

## 5.1 結論

実用的な車載用水素貯蔵システムとして活性炭による低温吸着材を用いたシステムの研究を行った。タンク性能のうちで水素貯蔵量はタンクのサイズによるが簡易目標である 5 kg は現在の材料では不十分である。充填放出速度は目標とする充填 5 分 5 kg、放出 2 g/s の実現可能性があるかと判断できる。充填速度に関しては充填時の熱移動等については本研究では不十分でさらなる検討が必要である。

今回の研究結果から材料開発指針を提示した。この条件を満たす材料が開発されれば安価でコンパクトなタンクの実現が可能であることを示した。材料としては高かさ密度で 7-8% の吸着能があればコンパクトな水素貯蔵タンクシステムの構築が可能であり、吸着剤を用いた貯蔵システムは車載用として有望である。

低温吸着材を用いた水素貯蔵システムはコンパクトで低コストでかつ 100 L 以下で車両の目標である 5 kg の水素貯蔵が可能なタンクが構築できることを示した。また液体水素タンクのシステムに比してドルマンシーが長く取れる可能性がある。しかしながら上記を達成するためには材料として現在の活性炭を大きく超える材料が必要で特に高比表面積で高かさ密度の材料が重要である。一方で本研究ではできなかった熱伝導の詳細な検討が今後なされる必要がある。

## 5.2 今後の方向

従来低温吸着を利用した実用的な水素貯蔵タンクについては詳細な研究がなかった。本研究を元に今後のタンクの可能性と開発の方向について述べる。

タンク簡略化の可能性について検討した。液体水素タンクでは液体水素の蒸発潜熱が小さくかつ 3 重点が 24K にあるのでタンクの使用可能温度域が大変狭くなる。従ってタンクには大変高い断熱性能が必要である。そのため真空断熱と輻射低減を組み合わせた *super insulation* を利用してきた。*Super insulation* は真空中に複層の反射断熱材を入れるため厚みが必要であり、かつ真空を長期間維持するために生産工程に脱ガス工程が必要であり、長

時間にわたる真空引きが必要であった。Figure 4-33 に典型的な液体水素タンクシステムを示す。液体水素温度での断熱タンクは大変高価なシステムとなっている。これに比して低温吸着では温度範囲が広く取れるため充填温度や量を適切に設定すれば、低ボイルオフまたは長期ドレマンシーが成立する可能性がある。その場合に高価でない断熱システムを使用してタンクシステムを構築できる可能性がある。

吸着材は比較的安価なことが知られている。活性炭も MOF も現在～百円/kg であり 40-50 kg 使用したとしても材料費として現在のタンクに比べると大幅に安価である。本研究で特別なヒーターや熱交換器がない状態でも必要な放出速度と放出量が確保できることが示されたので全体としてシンプルで安価なシステムの可能性がある。

以上をまとめると吸着剤を入れた吸着貯蔵タンクシステムにすると内部の温度管理範囲が広がるので従来の液体水素タンク<sup>(30)</sup> Figure 4-33 をベースにしたタンク構造から Figure 5-2 に示すような低コスト型のタンクに変更できる可能性がある。これにより大幅なコスト低減を図ることができる可能性があると考えられる。Table 5- 1 にその方向をまとめた。

Table 5-1 Future low-cost cryo-hydrogen storage tank

Tank system	Liquid hydrogen	Cryo-adsorption	Influence
Insulation	Vacuum complex (Super insulation)	High insulation plastic form	Low cost Easy production
Inner Tank	Stainless steel	Aluminum alloy Or plastic	Low cost Low weight
Outer Tank	Stainless steel	Plastic	Low cost Right weight
Inner Tank Support	Stainless wire support	Plastic form	Low cost
Heat Converter	Gas to gas converter	Less or electric heater	Low cost

使用温度範囲が広がるので簡易な断熱材例えば高発泡樹脂が使用できる可能性がある。これは低コスト化と生産性向上につながる。またこれはこの樹脂で内タンクを支えることが可能になりサポートシステムの廃止につながられる。インナータンクはステンレス鋼からアルミに



変更、外部タンクは樹脂化が可能である。さらに熱交換器は廃止するか簡易な電気ヒーターに置き換えることが可能である。以上により大幅な低コスト化や生産性の容易化ができる可能性がある。

ただし今回の研究では実際の液体水素等での実験ができていないため液体と吸着剤の接触での現象等の把握つまり液面での突沸騰やLeiden Frost現象等が起きることが予想されるので、今後液体水素温度での充填や直後の放出実験が必要である。

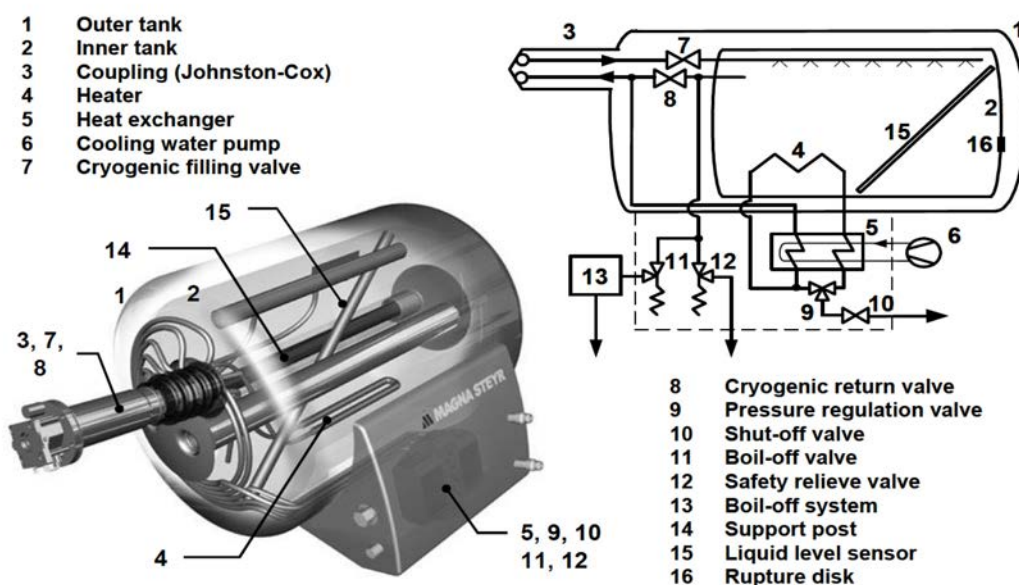


Figure 5-1 Liquide hydrogen tank dystem

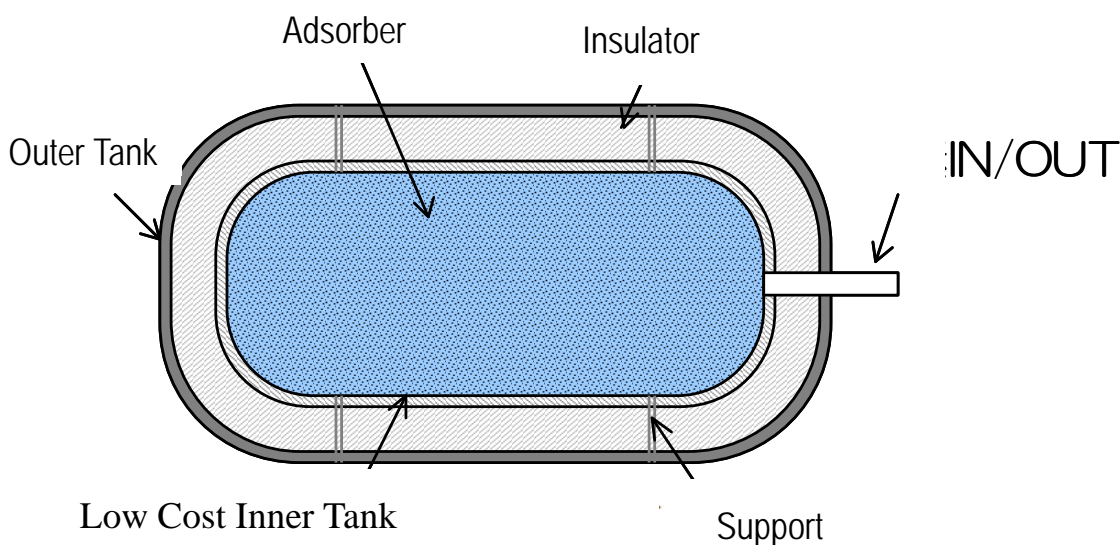


Figure 5-2 Future cryo-adsorber tank system

## 参考文献

- (1) <http://www.47news.jp/CN/200909/CN2009091001000205.html>
- (2) U.S. Department of Energy. “Targets for On-Board Hydrogen Storage Systems: Current R&D Focus is on 2010 Targets.” Available at: [http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/storage/pdfs/targets\\_onboard\\_hydro\\_storage.pdf](http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/storage/pdfs/targets_onboard_hydro_storage.pdf).  
Accessed June30th, (2008)
- (3) NEDO 水素貯蔵技術ロードマップ <http://www.nedo.go.jp/content/100086293.pdf>
- (4) Mori, D., Hirose, K., “Recent challenges of hydrogen storage technologies for fuel cell vehicles”, Int. J. Hydrogen Energy, **34**, pp.4569-4574(2009)
- (5) [http://www.storhy.net/finalevent/pdf/Keynote-Toyota\\_Hirose.pdf](http://www.storhy.net/finalevent/pdf/Keynote-Toyota_Hirose.pdf)
- (6) <http://www.whec2012.com/wp-content/uploads/2012/06/WHEC-20122.pdf>
- (7) <http://discovery.ucl.ac.uk/1333231/1/1333231.pdf>
- (8) Gardiner, M., “Hydrogen Storage Test Bed: Physisorption of Hydrogen on Pelletized High Surface Area Activated Carbon at Cryogenic Temperature and Moderate Pressure”, Private Communication
- (9) [http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/cryocomp\\_report.pdf](http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/cryocomp_report.pdf)
- (10) [https://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/compressed\\_hydrogen2011\\_7\\_brunner.pdf](https://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/compressed_hydrogen2011_7_brunner.pdf)
- (11) Richard, M-A., Cossemann, D., Handonia, P-A., Chahine, R., Mori, D., Hirose, K., “Preliminary evaluation of the performance of an adsorption-based hydrogen storage system”, AIChE J., **55-11**, pp.2985-2996(2009)
- (12) Zhou, L. et al., “Enhanced storage of hydrogen at the temperature of liquid nitrogen”, Int. J. Hydrogen Energy, **29**, pp.319-322(2004)
- (13) Richard, M-A., Bénard, P., Chahine, R., “Gas adsorption process in activated carbon over a wide temperature range above the critical point - Part 1: Modified Dubinin-Astakhov model”, Adsorption, **15**, 1, pp.43-51(2009)
- (14) Richard, M-A., Bénard, P., Chahine, R., “Gas adsorption process in activated carbon over a wide temperature range above the critical point - Part 2: Conservation of mass and energy”, Adsorption, **15**, 1, pp.53-63(2009)
- (15) Bhatia, S.K., Myers, A.L., “Optimum Conditions for Adsorptive Storage”, Langmuir,

- 22**, pp.1688-1700 (2006)
- (16) Darkrim, F., Vermesse, J., Malbrunot, P., Levesque, D., “Monte Carlo simulations of nitrogen and hydrogen physisorption at high pressures and room temperature. Comparison with experiments,” *J. Chem. Phys.*, **110**, pp.4020-4027 (1999)
- (17) Bénard, P., Chahine, R., “Modeling of adsorption storage of hydrogen on activated carbons,” *Int. J. Hydrogen Energy*, **26**, pp.849-855(2001)
- (18) Furukawa, H., Miller, A.M., Yaghi, O.M., “Independent verification of the saturation hydrogen uptake in MOF-177 and establishment of a benchmark for hydrogen adsorption in metal-organic frameworks,” *J. Mater. Chem.*, **13**, pp.3197-3204(2007)
- (19) Suzuki, H. et al., “Materials for Rechargeable Batteries, Hydrogen Storage and Fuel Cells,” *Proceedings of the 3rd International Conference on Materials for Advanced Technologies(ICMAT2005)*, Singapore(2005)
- (20) Kabbour, H., Baumann, T.F., Satcher, Jr J.H., Saulnier, A., Ahn, C.C., “Toward New Candidates for Hydrogen Storage: High-Surface-Area Carbon Aerogels,” *Chem. Mater.*, **18**, pp.6085-6087(2006)
- (21) Lamari, M., Aoufi, A., Malbrunot, P., “Thermal effects in dynamic storage of hydrogen by adsorption”, *AIChE J.*, **46-3**, pp.632-646(2000)
- (22) Liu, J., Culp, J.T., Natesakhawat, S., Bockrath, B.C., Zande, B., Sankar, S.G., Garberoglio, G., Johnson, J.K., “Experimental and Theoretical Studies of Gas Adsorption in Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>: An Effective Activation Procedure”, *J. Phys. Chem. C*, **111**, pp.9305-9313(2007)
- (23) Poirier, E., Chahine, R., Bénard, P., Lafi, L., Dorval-Douville, G., Chandonia, P.A., “Hydrogen Adsorption Measurements and Modeling on Metal-Organic Frameworks and Single-Walled Carbon Nanotubes”, *Langmuir*, **22**, pp.8784-8789(2006).
- (24) Vasiliev, L.L., Kanonchik, L.E., Kulakov, A.G., Babenko, V.A., “Hydrogen storage system based on novel carbon materials and heat pipe heat exchanger”, *Int. J. Thermal Science*, **46**, pp.914-925(2007)
- (25) Hailian, L., Mohamed Eddaoudi, O'Keeff, M., Yagh, O.M., “Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework”, *Nature*, **402**, pp.276-279 (1999)
- (26) Benedict, M., Webb, G. B., Rubin, L. C., “An Empirical Equation for Thermodynamic Properties of Light Hydrocarbons and Their Mixtures: I. Methane, Ethane, Propane, and n-Butane”, *J. Chem. Phys.*, **8**, 4, pp. 334–345 (1940).

- (27) Yaghi, O.M., O'Keeffe, M., Nathan, Ockwig, N.W., Chae, H.K., Eddaoudi, M., Kim, J., "Reticular synthesis and the design of new materials", *Nature*, **423**, pp.705-714(2003)
- (28) Pyda, M., Bartkowiak, M., Wunderlich, B., "Computation of heat capacities of solids using a general tarasov equation", *J. Thermal Anal.*, **52**, pp.631-656(1998)
- (29) Krainz, G. et al, "Development of Automotive Liquid Hydrogen Storage Systems", [http://www.storhy.net/pdf/CEC-ICMC\\_C4-B-02\\_2003-09-26.pdf](http://www.storhy.net/pdf/CEC-ICMC_C4-B-02_2003-09-26.pdf)
- (30) Biloe, S. et al., "Dynamic discharge and performance of a new adsorbent for natural gas storage", *AIChE J.*, **47**, 2819 (2001)
- (31) Yaghi, O. M., "Hydrogen storage in Metal-Organic Frameworks", DOE presentation [http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review06/st\\_22\\_yaghi.pdf](http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review06/st_22_yaghi.pdf)
- (32) Incropera, F.P., DeWitt, D.P., *Fundamentals of Heat and Mass Transfer* (4th Ed.). New York;John Wiley & Sons, Inc., (1996)
- (33) Lemmon, E.W., Peskin, A.P., McLinden, M.O., Friend, D.G., *NIST12 Thermodynamic and Transport Properties of Pure Fluids - NIST Standard Reference Database 12*, Version 5.0, Washington DC; US. Secretary of Commerce (2000)

## 参考 燃料電池車の熱収支における水素貯蔵材料の影響

燃料電池の効率は概ね 45-60% で従来内燃機関の 2-3 倍に相当する。従って排熱の絶対量は内燃機関より小さい。しかしながら排熱の課題は内燃機関より大きい。内燃機関では効率が低いので必要放熱量の絶対値は大きい放熱は高温の排気ガスと水等の冷却システムに分担される。高出力時には高温の排気ガスからの放熱が大きくなり冷却水を通して捨てる排熱は相対的に小さくなる、また内燃機関では冷却系の最大温度も 105 から 110°C となっており小型の効率的な放熱機（ラジエータ）が使用できる。

燃料電池は排気ガスの温度が 70-80°C と低くほとんどの廃熱を冷却水システムから放熱する必要がありラジエータが大型または高性能となる必要がある。

水素貯蔵システムが水素を放出する際に吸熱システムである場合には車両の冷却水を用いてシステムの放熱に活用してラジエータサイズ小型化する等のメリットも考えられる。

しかし発熱システムの場合は燃料電池システムの冷却に加えて水素貯蔵システムからの放熱が必要になりさらに大型のラジエータが必要になることになる。貯蔵材料を研究するには必要エネルギーの絶対値と必要温度をシステムで考えることが重要である。

さらにはこの熱のやりとりにおいては材料の熱伝導特性も重要である。材料が発熱する場合か吸熱する場合において熱伝導率が高くない場合にはより多くの熱を供給または大きな放熱機が必要になる。

# 謝辞

なお 本研究はコンセプトの提案と液体窒素温度での水素吸着貯蔵実験は筆者を中心としたトヨタ自動車（株）FC 開発部が実施し, シミュレーションによる吸着量の推定計算はケベック大学のチームの指導・協力を得ました。

ケベック大学のRichard Chahine教授並びに実験への協力および知見を導くにあたり協力を頂いた方々に深く感謝します。

さらに本論文を執筆するに当たり有益なご指示、ご助言を頂きました大学院工学研究院機械工学部門 高田保之教授、水素材料先端科学研究センター 門出政則特任教授、総合理工学研究院 エネルギー物質科学部門 宮崎隆彦准教授に謹んでお礼を申し上げます。