

NEDO水素・燃料電池成果報告会2022

発表No.C-10

超高压水素インフラ本格普及技術研究開発事業
／水素ステーションのコスト低減等に関連する技術開発
／水素昇圧機能を有する高効率水素貯蔵・供給システム技術開発

発表者名 榊浩司、布浦達也
団体名 国立研究開発法人産業技術総合研究所、
日本重化学工業株式会社
発表日 2022年7月28日

連絡先：
国立研究開発法人産業技術総合研究所
(<https://unit.aist.go.jp/epri/hius-s/index.html>)
日本重化学工業株式会社
(<http://www.jmc.co.jp/>)

事業概要

1. 期間

開始 : (西暦) 2020年8月
終了 : (西暦) 2023年3月

2. 最終目標

80MPaにおいて20Nm³/hの高圧水素が供給可能、1回/1時間の昇圧を10年間継続できる水素昇圧システムを設計する。

- 1) 80℃で80MPaの放出圧力が可能で、高い耐久性を持つ水素吸蔵合金を開発する。
- 2) 良好な伝熱性能を備え、80MPaの耐圧性を有する昇圧用水素吸蔵合金容器構造を開発する。
- 3) 本システムに適用される水素吸蔵合金の大規模製造プロセスを確立する。
- 4) 実用化・事業化を意識した水素昇圧システムを確立する。

3. 成果・進捗概要

- 2021年度目標であった『30℃において20MPa～35MPaに水素吸蔵圧力を示し、80℃において70MPa以上の水素放出圧力を示す水素吸蔵合金の候補材料の開発。』、『ヒステリシスを $\ln(P_{ab}/P_{des}) < 0.2$ まで低減した合金を開発する。』、『100回の吸蔵放出サイクル後においても80%以上容量を維持する合金開発。』を達成
- 1/数十の試作容器での水素昇圧試験にて、設計検討通りの性能を確認することができた。試作容器の結果を基に、次期試作容器の設計検討を実施した。昇圧用合金の溶解について、小規模溶解試験を実施し、ルツボの選定を行った。

1. 事業の位置付け・必要性

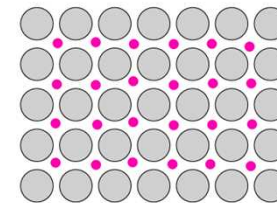
「研究開発の背景」

- 水素ステーションの普及拡大には、整備費、運営費等の低減にかかる技術開発が必要。
- 水素・燃料電池技術開発戦略(2019.09)では、圧縮機の高効率化・低コスト化が明記。

技術開発事項：圧縮機の高効率化・低コスト化

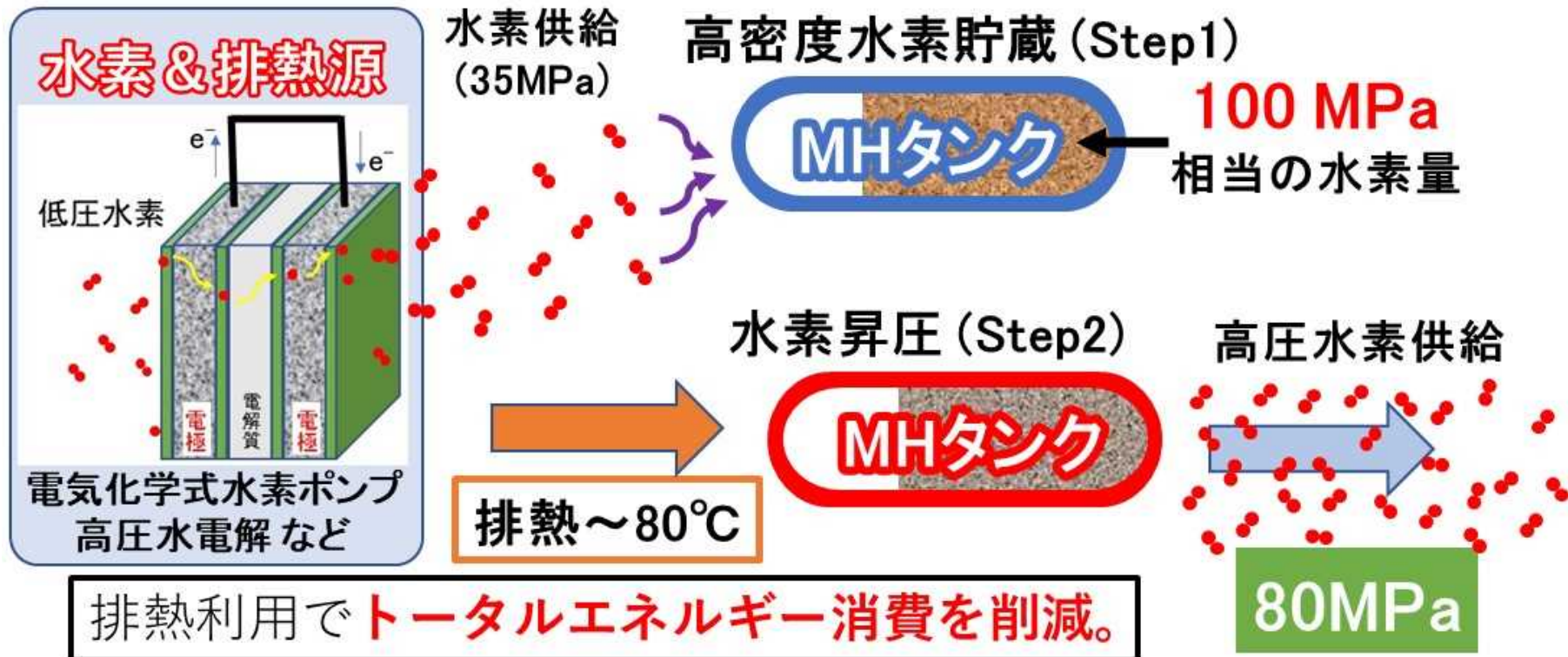


- 電気化学式圧縮機の開発
- 熱化学式圧縮機の開発



1. 事業の位置付け・必要性

電気化学デバイスから供給される30~40MPa程度の水素と排熱を利用し、80MPaまで昇圧する熱化学式圧縮機の開発

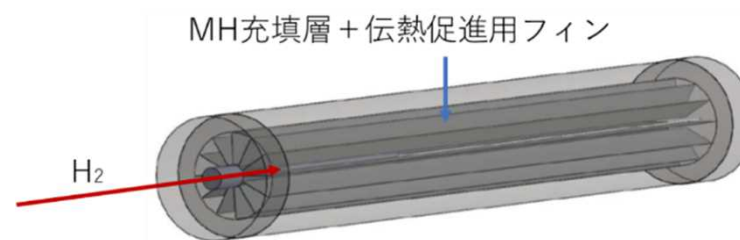
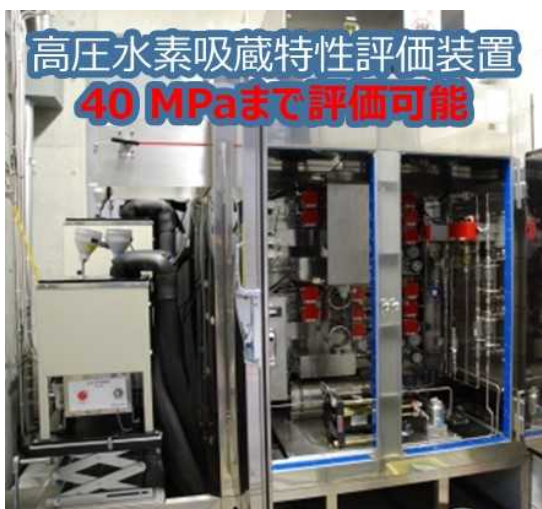


2. 研究開発マネジメントについて

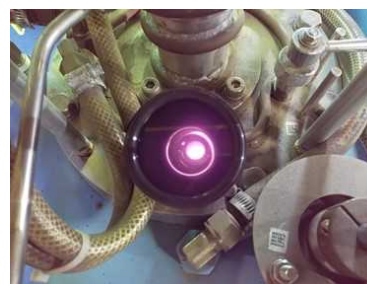
研究開発項目、実施体制

水素昇圧のために活用する排熱を80℃以下に絞った熱化学式昇圧システムの構築。

- システムに適した材料特性を有する水素吸蔵合金の開発（産総研）
- 昇圧用水素吸蔵合金容器構造の最適化（日本重化学工業）
- 水素吸蔵合金の量産性の検討（日本重化学工業）



シェルアンドチューブタイプ型熱交換器を活用した水素吸蔵合金タンクイメージ

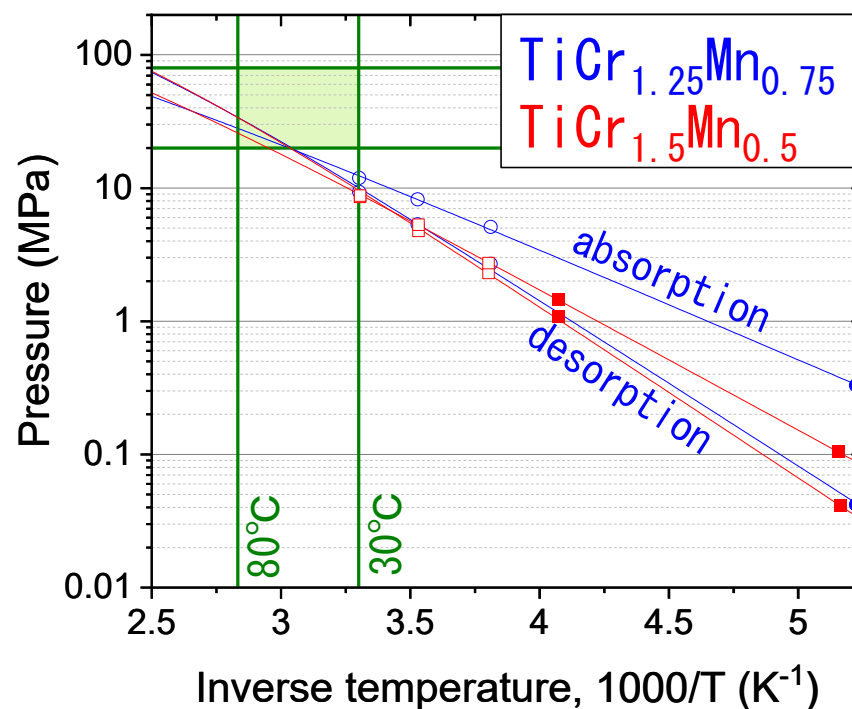
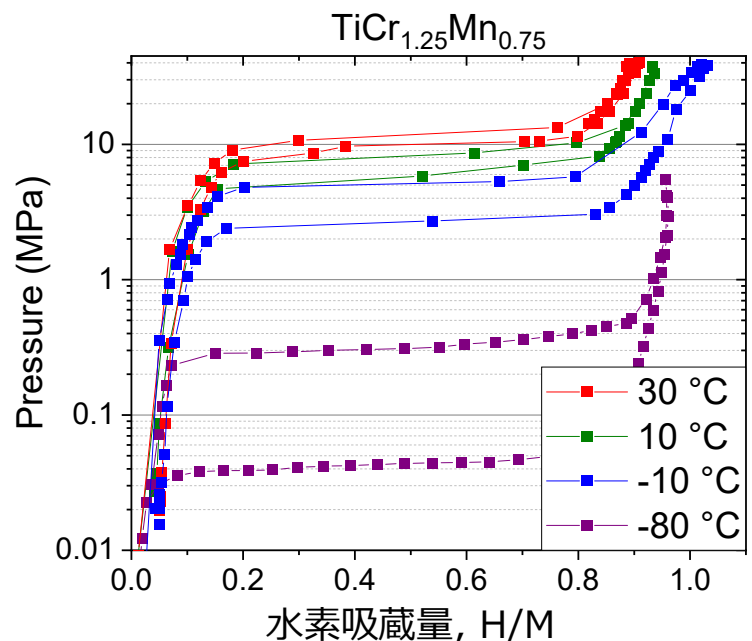


高周波誘導溶解炉を用いた溶解時の状況

3. 研究開発成果について

V. Charbonnier et al., Int. J. HYDROGEN ENERGY, 46-73, 36369-36380, 2021

Ti(Cr,Mn)₂系合金の開発

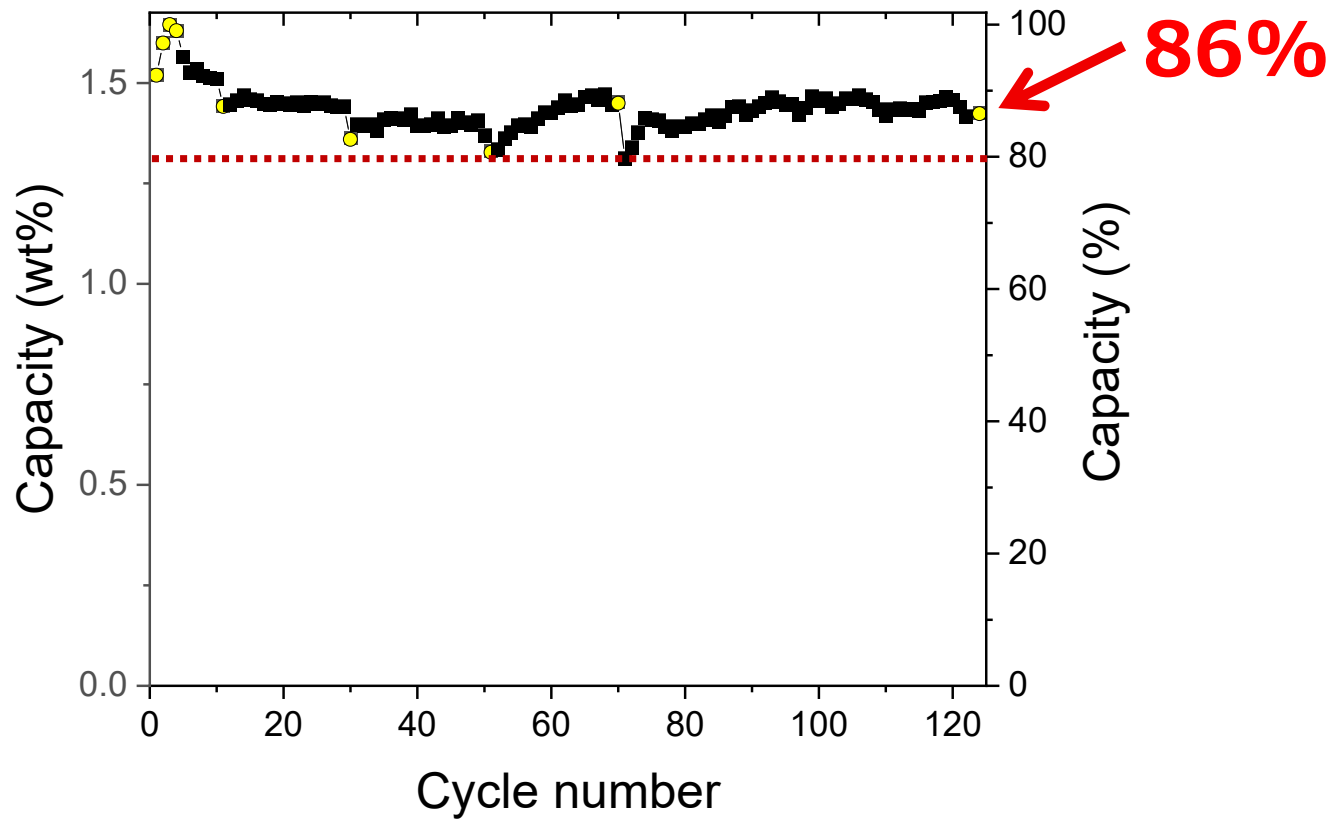


2020年度目標『30 °Cにおいて20MPa～35MPaに水素吸蔵圧力を示す水素吸蔵合金』に近い合金。

特徴：Cr置換により全温度範囲でヒステリシスが劇減

3. 研究開発成果について

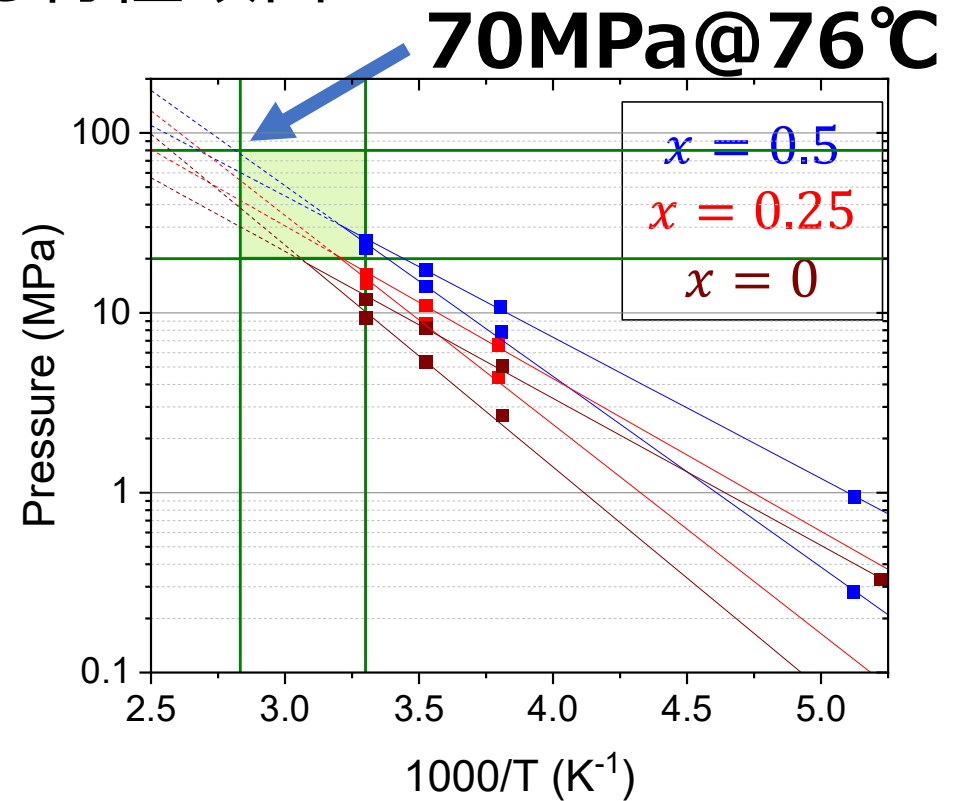
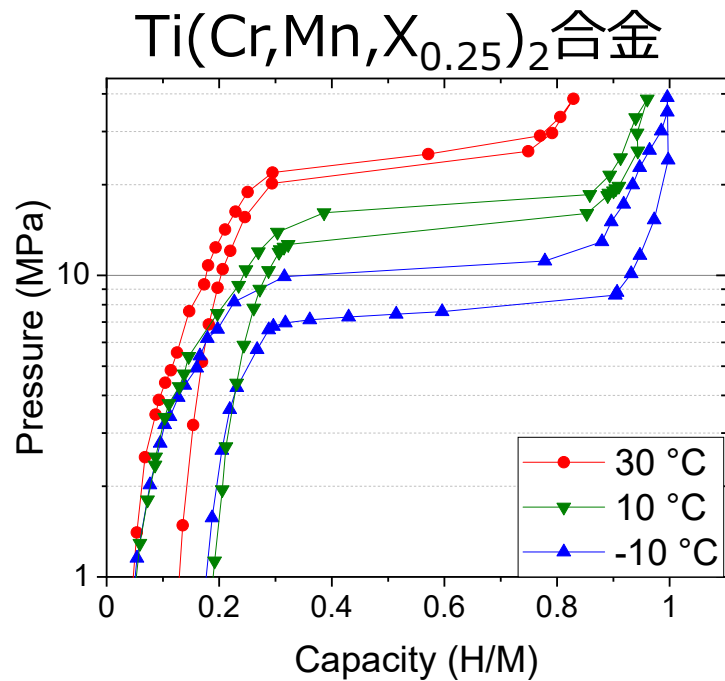
TiCr_{1.25}Mn_{0.75}合金の繰り返し耐久性(30 °C)



2021年度目標『100回の吸蔵放出サイクル後においても80%以上容量を維持する合金開発。』を達成。

3. 研究開発成果について

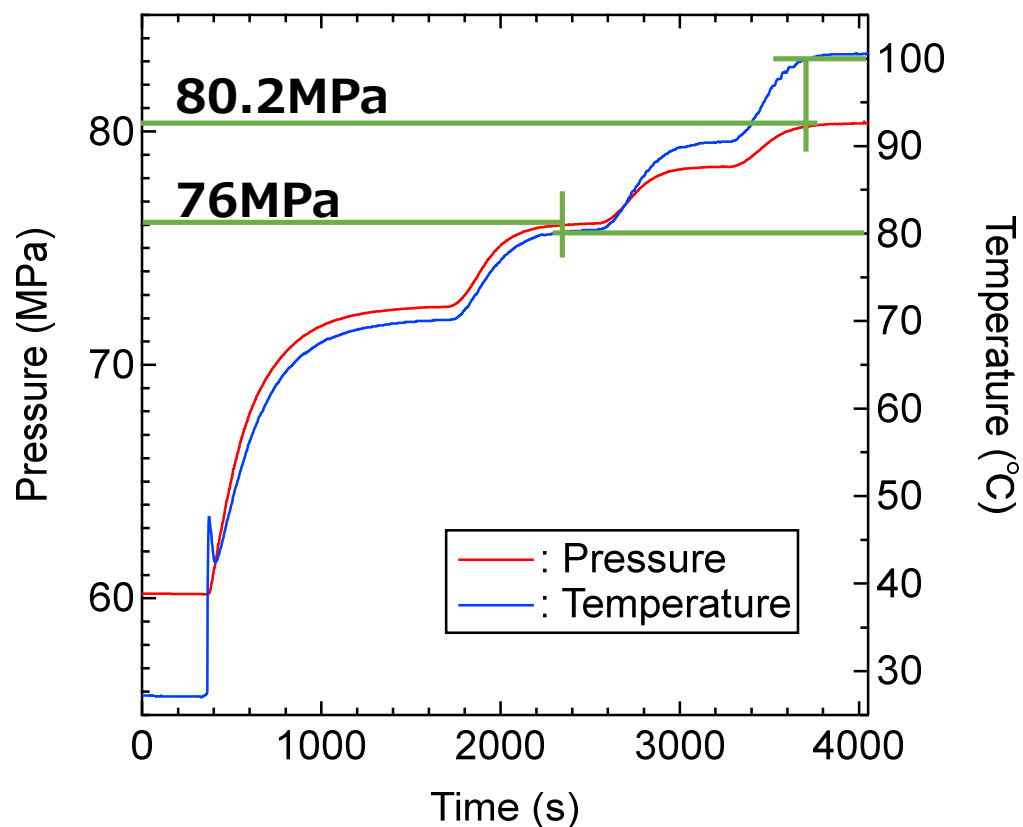
Ti(Cr,Mn)₂系合金へのX置換による特性改善



2021年度目標『30°Cにおいて20MPa～35MPaに水素吸蔵圧力を示し、80°Cにおいて70MPa以上の水素放出圧力を示す水素吸蔵合金の候補材料の開発。』、『ヒステリシスを $\ln(P_{ab}/P_{des}) < 0.2$ まで低減した合金を開発する。』を達成。

3. 研究開発成果について

開発中の合金の水素昇圧挙動の観察



100 MPaまで容量法にて
水素吸蔵特性の評価が可能な装置



2021年度目標『80°Cにおいて70MPa以上の水素放出圧力を示す水素吸蔵合金の候補材料の開発。』を達成。

3. 研究開発成果について

「昇圧用水素吸蔵合金容器構造の最適化と、 水素昇圧システムの実用化・事業化に向けた検討」

<2021年度目標>

- 試作容器の性能を評価し、**20Nm³/hourの昇圧速度を検証可能な試作容器を設計**する。

「昇圧用水素吸蔵合金の量産性検討」

<2021年度目標>

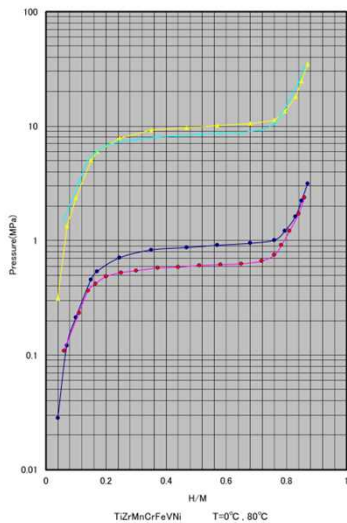
- 候補となるルツボ材を用いて溶解試験を行い、昇圧用合金の溶解に適したルツボ材を決定する。

3. 研究開発成果について

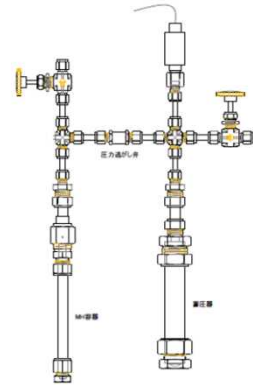
試作容器の性能評価

同じTi系の水素吸蔵合金を選定し、試作容器(外径21.7mm-内径12.7mm)に50gの水素吸蔵合金を充填し、昇圧速度（放出速度）について試験を実施した。

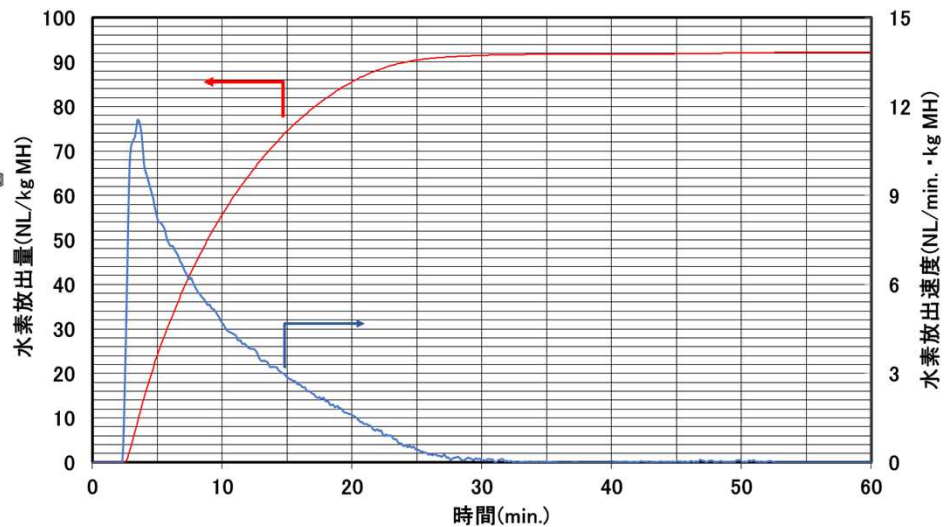
水素吸蔵後に80℃の恒温槽中に、容器を浸漬し、圧力逃し弁より放出される水素量を蓄圧器に貯め、蓄圧器の圧力変化より水素放出速度、放出量を測定



PCT特性図 (試作用)



試作容器



水素放出特性

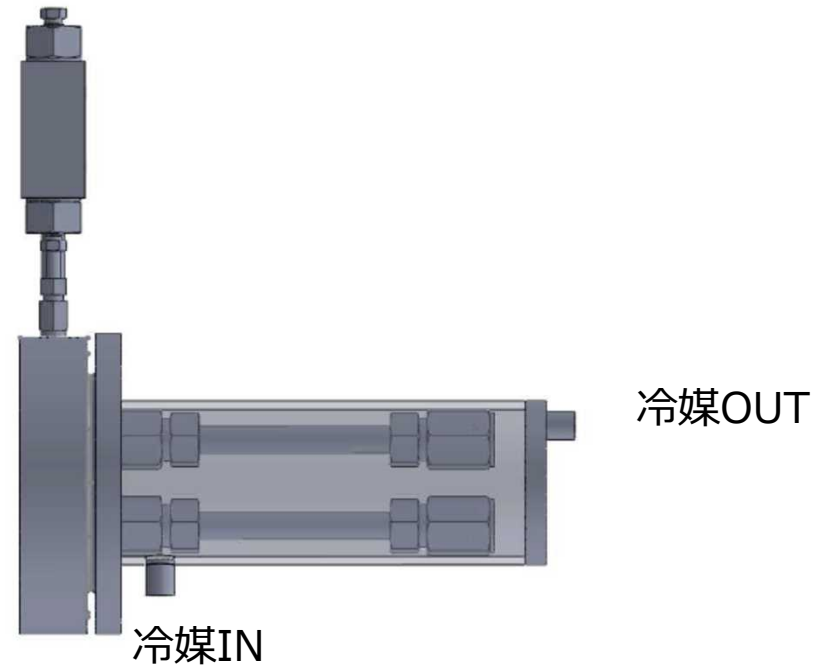
10MPa下にて、性能確認を行い、設計通りの性能を有する事を確認

3. 研究開発成果について

試作容器の設計

チューブ内に合金を充填し、チューブ外側を冷水・温水が循環し、冷却・加熱を行うシェルアンドチューブ型の熱交換器を想定

水素IN・OUT



試作評価用 シェルアンドチューブ型熱交換器

80MPaの昇圧確認用の試作評価容器の設計を実施

3. 研究開発成果について

- 昇圧用水素吸蔵合金の量産性検討
- カルシア坩堝を用いて、昇圧用候補合金の試溶解を実施



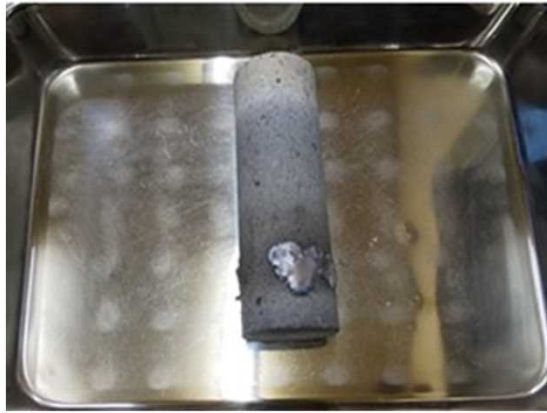
1kg高周波溶解炉



カルシアルツボを用いた溶解時の状況

3. 研究開発成果について

- 昇圧用水素吸蔵合金の量産性検討
- カルシア坩堝を用いて、昇圧用AB2系合金の試溶解を実施



試料名	ICP微量成分(ppm)								ガス成分(ppm)			
	Ca	Mg	Pb	Si	Cu	Mo	Cr	Zn	O	N	C	S
カルシア坩堝①	290	10	<100	60	370	<10	230	60	1303	30	3500	30
カルシア坩堝②	340	10	<100	60	470	<10	150	60	1450	35	320	37

坩堝への溶け込みが見られたため、坩堝形状(厚み)の調整は必要であるが、カルシア坩堝により、昇圧用AB2合金の溶解が可能な事を確認できた。

3. 研究開発成果について 論文、学会発表等の取り組み (2021年から現在までの実績)

論文発表

1. V. Charbonnier, H. Enoki, K. Asano, H. Kim, K. Sakaki, Tuning the hydrogenation properties of $Ti_{1+y}Cr_{2-x}Mn_x$ laves phase compounds for high pressure metal-hydride compressors, Int. J. HYDROGEN ENERGY, 46-73, 36369-36380, 2021
2. Martin Dornheim et al., Research and Development on Hydrogen Carrier Based Solutions for Hydrogen Compression and Storage, Progress in energy, Accepted
3. V. Charbonnier, H. Enoki, K. Asano, H. Kim, K. Sakaki, Improvement of hydrogenation sorption properties of $Ti_{0.90}V_{0.30}Mn_{1.00}Ni_{0.80}$ for ultra-high pressure metal-hydride compressor, 投稿中

学会発表

1. V. Charbonnier, H. Enoki, H. Kim, K. Asano, K. Sakaki, $TiMn_2$ -based Laves phase compounds for application in ultra-high pressure part of a metal-hydride compressor, E-MRS 2021 Fall Meeting, 2021/09/23
2. V. Charbonnier, H. Enoki, R. Utsumi, H. Saitoh, T. Sato, S. Orimo, H. Kim, K. Asano, K. Sakaki, Development of Ti-based AB_2 type hydrogen storage materials for a metal hydride compressor, 2021 KICChE Fall Meeting and International Symposium, 2021/10/28
3. V. Charbonnier, H. Enoki, H. Kim, K. Asano, K. Sakaki, Research and development of Ti based hydrogen storage compounds with a C14 Laves structure for a thermochemical metal hydride compressor in an ultra high pressure, Material Research Meeting 2021 (MRM2021), 2021/12/13

その他 国内発表 4件

4. 今後の見通しについて

実用化・事業化のイメージ

機械式圧縮機と比較すると、水素供給能力に課題がある一方で、水素ステーション未整備地域での再生可能エネルギー由来の水素による水素ステーションを構築できる可能性を有している。

今後の課題と対応方針

小規模プロトタイプでの連続水素供給、動作特性の検証・課題抽出、システムの大型化

