

ハイブリッド貯蔵タンクの開発 (第2報) ^{*1}

—性能および安全性の検討—

Development of a Hybrid Hydrogen Storage Tank System (Second Report)

— Study of Performance and Safety —

布浦 達也 ^{*2}
Tatsuya FUURA角掛 繁 ^{*2}
Shigeru TSUNOKAKE西脇 秀晃 ^{*3}
Hideaki NISHIWAKI阪口 善樹 ^{*3}
Yoshiki SAKAGUCHI高橋 昌志 ^{*4}
Masashi TAKAHASHI糸井 裕彦 ^{*4}
Hirohiko ITOI三石 洋之 ^{*4}
Hiroyuki MITSUISHI光武 雄一 ^{*5}
Yuichi MITSUTAKE

1. はじめに

近年、エネルギー効率や大気環境保全の観点から、自動車メーカー各社により燃料電池自動車の研究開発が盛んに行われ、実証試験が行われている状況にある。自動車への水素の搭載方式としては、高圧複合容器 (Type-3, Type-4) が主流となっており、最近では1充填あたりの航続距離の伸長を目的として、充填圧力を35MPaから70MPaへ高圧化した容器の搭載が増えている。一方、70MPa高圧容器と同等以上の体積貯蔵密度を有し、かつ、より低圧での水素貯蔵を可能とする、水素貯蔵材料と高圧複合容器を組み合わせたハイブリッド水素貯蔵タンクの開発が行われており、トヨタ自動車(株)など^{1), 2)}では、アルミライナーを分割構造としたタンクが開発されている。また、我々のグループでは、アルミライナーを継ぎ目無し構造としたハイブリッド水素貯蔵タンクを開発している。アルミライナーを継ぎ目無し構造とすることで、高圧複合容器部は、従来の圧縮水素容器と同等の構造となるため、圧縮水素容器の現行基準JARI S001³⁾に適合可能な耐久性に優れたハイブリッド貯蔵タンクの開発が可能となる。

前報⁴⁾に引き続き本報では、改良型ハイブリッド水素貯蔵タンクの開発状況と安全性試験結果を報告する。なお、本研究は日本重化学工業(株)が

水素吸蔵合金に関する開発を担当し、熱交換器の最適化を佐賀大学が担当、サムテック(株)が複合容器に関する開発を担当、安全・性能評価に関する開発を(財)日本自動車研究所が担当し、共同で開発を実施している。

2. 改良型ハイブリッド貯蔵タンクの開発

2006年度に試作した一次試作のハイブリッド貯蔵タンクの性能は容積貯蔵密度0.038kg/L、重量貯蔵密度1.6wt%、充填開始10分までの水素充填率79%であった。重量貯蔵密度と水素充填率については、改善の余地を残したため、改良型ハイブリッド貯蔵タンクの開発では、重量貯蔵密度と水素充填速度のさらなる向上を狙い、図1に示す改良を行った。



図1 ハイブリッド貯蔵タンクの改良点

2.1 改良型ハイブリッド貯蔵タンク用広口高圧容器の設計検討

2.1.1 改良型広口高圧容器の設計検討

1) 改良型広口高圧容器の仕様

搭載スペースの制約がある小型車への適用を考

*1 原稿受理 2008年5月15日

*2 日本重化学工業(株)

*3 サムテック(株)

*4 (財)日本自動車研究所 FC・EVセンター

*5 国立大学法人 佐賀大学

慮し、ハイブリッド貯蔵タンクの寸法を一次試作に比べ10%小型化し、表1のとおり外径寸法を247 mm、全長を1,070mmとした。また、小型化に伴いハイブリッド貯蔵タンクの内容積は30.5L、目標水素貯蔵量は1.07kgとした。

表1 ハイブリッド貯蔵タンク仕様

	一次試作	改良型
タンク内容積 [L]	37.8	30.5
外径 [mm]	275	247
全長 [mm]	1188	1070
容器重量 [kg]	89	61
水素吸蔵合金 [kg]	35	21.6
水素貯蔵量 [kg]	1.45	1.07

2) 充填速度に関する改良

ハイブリッド貯蔵タンクの充填速度の向上を目的として、熱媒体流量を一次試作の2倍以上とする改良を行った。一次試作のハイブリッド貯蔵タンクの熱媒体流路は2本の流路を平行に配置していたが、改良型ハイブリッド貯蔵タンクでは口金径を増大させずに2倍の流路面積を確保するため、二重配管式の流路構造に変更した。図2に口金部の熱媒体流路構造を示す。斜線部が熱媒体流路である。

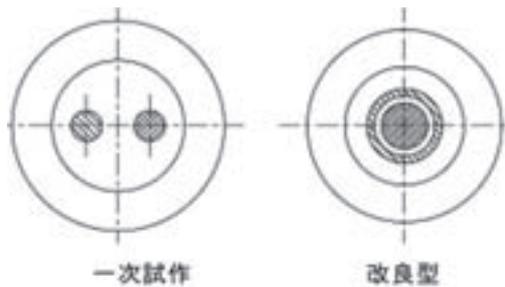


図2 熱媒体流路

3) 重量貯蔵密度に関する改良

ハイブリッド貯蔵タンク用広口高压容器の重量貯蔵密度を改善するため、CFRPの軽量化を行った。アルミライナーをCFRPで補強したType-3高压複合容器は、アルミライナーの疲労寿命を確保するようにCFRP積層厚みを決定する。アルミライナーの疲労寿命は平均応力と応力振幅で決まることから、高剛性の炭素繊維をフィラメントワインディングすることにより積層厚みを減少させた。この結果、79%（同一スケールに換算）まで炭素繊維を減らすことができ、軽量化を実現した。

2.1.2 改良型広口高压容器の試作

改良型MHカートリッジを内蔵したライナーを試作したが、アルミライナーの胴部において局所的な変形と壁厚変動が発生した。このため、これらが広口高压容器の疲労寿命に与える影響を調査した。局所的な変形や壁厚変動を含む胴部1/4断面の2次元有限要素解析を行った。結果の例を図3に示す。図の周方向応力振幅の値は真円の場合を100%としたものである。

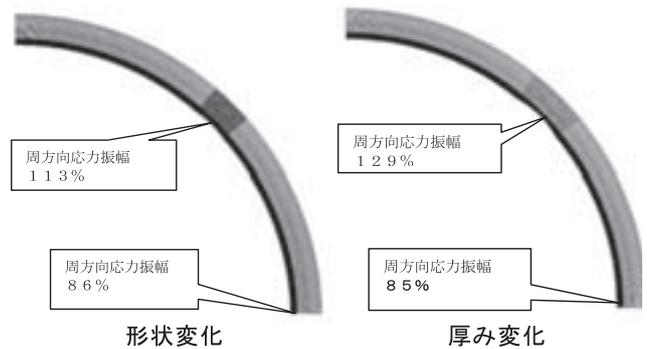


図3 2次元有限要素解析例（変形量：壁厚の10%）

アルミライナーの真円度が良好な場合は単純な圧縮や引張応力の発生になる。だが、真円度の低下は曲げ応力成分を増加させ大きな応力を発生させる。またアルミライナーの厚みに不均一があると応力集中が発生する。変形した広口高压容器による疲労試験結果と変形を再現した有限要素解析モデルの結果は整合していた。

以上よりアルミライナーの変形を考慮し、必要最小限のCFRP積層増加にとどめた結果、重量貯蔵密度の目標値を満たし、かつ、容器の疲労試験（常温圧力サイクル試験）に合格することができた。試作した広口高压容器を図4に示す。



図4 改良型広口高压容器外観

2.2 改良型ハイブリッド貯蔵タンク用MHカートリッジの設計検討

水素吸蔵合金は水素を吸蔵・放出する際に吸熱・発熱反応を伴い、また水素ステーションでは5分～10分という短時間で、急速に水素を充填する必要がある。したがって、MHカートリッジの設計検討では、35MPaの水素圧力に対する耐圧構造とともに高性能な熱交換器構造を有する必要がある。これらの要求事項に対してシミュレーションを用いて検討した結果について報告する。

2.2.1 ハイブリッド貯蔵タンク用水素吸蔵合金

ハイブリッド貯蔵タンクで使用する水素吸蔵合金としては、一次試作と同様にNEDO「水素安全利用等基盤技術開発－水素に関する共通基盤技術開発－高容量水素吸蔵合金と貯蔵タンクの開発」の中で、(株)イムラ材料開発研究所が開発したV-5at%Ta-15at%Cr⁵⁾を使用した。なお、本合金の有効水素吸蔵量は2.1～2.2mass%である。

2.2.2 MHカートリッジ熱交換器構造の検討

急速充填可能な熱交換構造を検討するため、シミュレーションを用いてMHカートリッジのアルミフィンの枚数および肉厚を検討した。

MHカートリッジは、その外周部に熱媒体管を6条巻き付け、MHカートリッジ胴部を通して水素吸蔵合金の発熱を熱媒に伝える構造とした(図5)。したがって、熱媒体管内の熱媒体はMHとの熱交換によって温度上昇し、軸方向の熱媒体温度上昇によってカートリッジ内のMHの軸方向温度分布が生じるので、MHカートリッジ内の水素吸蔵計算は3次元解析を行わなければならない。しかし、MH充填層の見かけの熱伝導率は低く、MH充填層の軸方向温度勾配が小さければ、軸方向の熱伝導は半径方向の熱伝導に比べて無視しても大きな誤差を生じないと考えられる。そこで、カートリッジ軸方向の熱媒体温度の上昇の影響だけをMHの水素吸蔵計算に反映できるよう、図6に示される準3次元のMHカートリッジモデルを作成した。

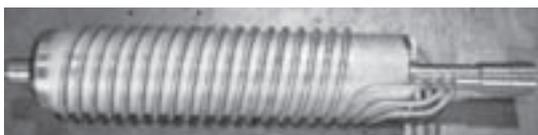


図5 試作したMHカートリッジ

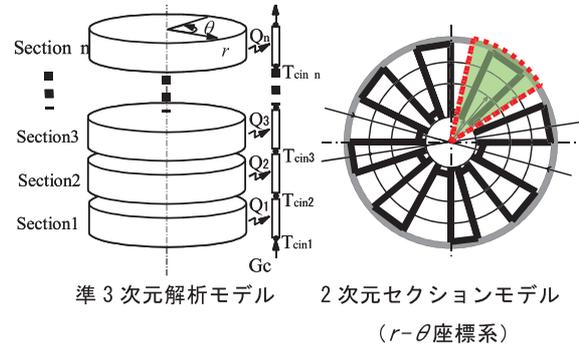


図6 MHカートリッジのシミュレーションモデル

このモデルでは、軸方向にMHカートリッジを複数のセクションに分けて、熱媒体管の上流側から下流側に向かって順番に各セクションでの水素吸蔵反応と伝熱計算を繰り返す。ただし、各セクションのMH充填層間の熱移動は考慮しないが、各セクションと接する熱媒体管の区間の出口温度上昇をセクションでの交換熱量に基づいて考慮する。一方、各セクションのMHの水素吸蔵反応計算は、 $r-\theta$ 座標系2次元非定常熱伝導モデルで行う。ただし、計算負荷を下げるためMHカートリッジの断面全体ではなく、対称面で切り取られた赤の破線で囲まれた領域のみをモデル化して計算を行った。

熱媒体温度 -20°C 、熱媒体流量30L/minおよび60L/minについてのシミュレーション結果を図7に示す。フィン厚さが0.5mmから1mmに増加すると圧縮ガス部の充填体積の減少によって水素充填質量は、13g減少する。その対価として水素充填時間が短くなる。充填時間を平衡状態の水素充填量の80%と低く設定した場合には、水素充填量に対するMHの水素吸蔵量の占める割合が小さいため、フィン厚さによる充填時間の影響は1min程度と小さい。一方、95%で充填時間を評価した場合、3～5min程度の差を生じることが分かった。

熱媒体温度が同じ条件で熱媒体流量を30L/minから60L/minへ増加させたときの水素吸蔵時間の短縮幅は、おおよそ1.5min程度である。このため、熱媒体流量を2倍に増加したときの相対的な水素充填時間の短縮率は、充填時間が最短の熱媒体温度 -20°C 、フィン厚さ1mmでの16%、最長の熱媒体温度 0°C 、フィン厚さ0.5mmで8.7%であった。

シミュレーションの結果をもとに、フィン厚みを1mm、フィン枚数32枚でMHカートリッジの製作を実施した。表2に試作したハイブリッド貯蔵タンクの仕様を示す。

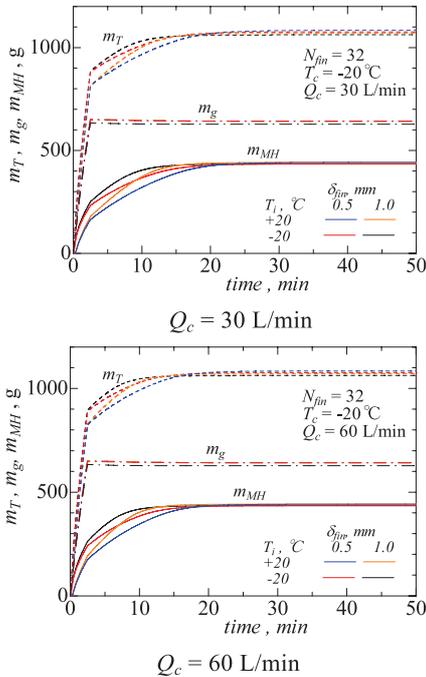


図7 水素吸蔵反応シミュレーション結果

表2 ハイブリッド貯蔵タンクの仕様 (設計値)

タンク内容積 [L]	30.5
高圧ガス部水素貯蔵量 [kg]	0.47
MH部水素貯蔵量 [kg]	0.60
全水素貯蔵量 [kg]	1.07

2.3 改良型ハイブリッド貯蔵タンクの性能評価

2.3.1 液圧による性能評価

開発したハイブリッド貯蔵タンクの健全性を確認するため、MHを充填していないタンクに対して水圧で自緊処理を行い、その後、自動車用圧縮水素容器の技術基準 (JARI S001) などに準拠した液圧による性能試験 (表3) を実施した。その結果、いずれの試験でも合格となったことから、ハイブリッド貯蔵タンクの健全性を確認するとともに現行基準への適応性を確認した。

表3 液圧による性能評価結果

	基準値	結果	判定
破裂試験	最高充填圧力× 2.25倍以上 78.75MPa以上	破裂圧力 112MPa	合格
常温圧力サイクル試験	11,250回以上	25,226回で漏れ発生	合格
環境温度圧力サイクル試験	85°C:4,000回 -40°C:4,000回 漏れの無いこと	規定サイクルで漏れ無し	合格

2.3.2 水素ガスによる性能評価

液圧による性能試験でタンクの健全性を確認後、ハイブリッド貯蔵タンクにMHを充填して活性化し、ヘリウムガスを用いて最高充填圧力 (35MPa) の約2倍の圧力により自緊処理を行った。圧縮水素容器は通常液圧で自緊処理を行うが、今回開発したハイブリッド貯蔵タンクの場合、MHと水との接触を避けるため、ガス圧により自緊処理を行った。自緊処理したタンクに対して水素充填試験を実施した。試験装置概略図を図8に示す。あらかじめタンク内に目的とする温度とした熱媒体を熱媒循環装置を用いて循環させた後、水素供給装置により圧力35MPaの水素をタンクに充填した。充填量は高圧型水素流量計により計測した。

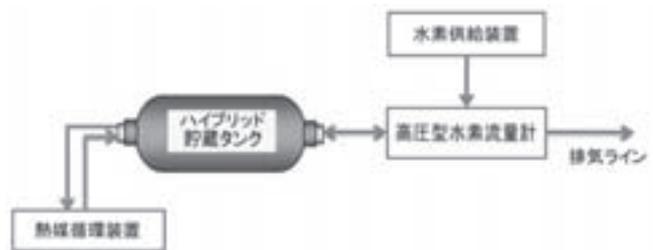


図8 水素充填試験装置概略図

図9に、熱媒体温度 -20°C 、熱媒体流量 $60\text{kg}/\text{min}$ での水素充填試験結果を示す。充填は、充填速度一定の条件で行った。充填開始から約2分40秒後に 35MPa に到達し、その間の充填速度は約 $0.27\text{kg}/\text{min}$ であった。その後、約45分まで計12回の再充填を行い、有効水素充填量を計測した結果、 1.05kg となった。水素充填量の設計値は 1.07kg であるので、実測した充填量は設計値の約98%となり、設計値に近い値が得られたことを確認した。また、充填開始から10分までの水素充填量は 0.85kg となり、有効水素充填量に対する充填率は約81%であった。

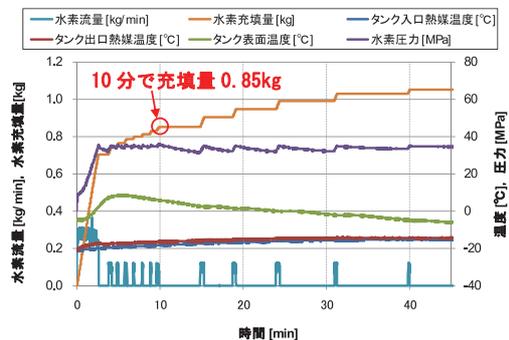


図9 水素充填試験結果

3. ハイブリッド貯蔵タンクの安全性評価

改良前のハイブリッド貯蔵タンクを用いて安全性評価試験として振動試験および火炎暴露試験を実施した。

3.1 振動試験

タンク内のMHカートリッジはタンクの両端部で支える構造となっているため、走行時の振動等で両端部に過度の力が加わると水素漏洩などが発生する可能性がある。そこで、振動試験を実施し、振動によるタンクへの影響を調査した。自動車用圧縮水素容器の技術基準（JARI S001）には振動試験の規定は無いため、自動車燃料ガス容器取付部試験方法「TRIAS 7-1996」⁶⁾を参照して試験した。試験は周波数40Hzまでの共振試験で共振の無いことを確認した後に、表4に示す条件で耐久試験（上下単振動のみ）を計20.8時間実施した。

表4 耐久試験（疲れ試験）条件

プログラム 順序	加速度 [m/s ²]	繰返し数 [回]	振動数 [Hz]
1	19.6	1 × 10 ³	40
2	14.7	9 × 10 ³	
3	9.8	9 × 10 ⁴	
4	5.9	29 × 10 ⁵	

図10に振動試験時のタンク設置状況を示す。試験装置への固定はタンクの両端部で行い、両端および胴部中央に加速度計を設置して試験した。タンク内の水素圧力を大気圧より若干高い状態で試験した結果、振動試験中水素が漏洩することは無かった。また、試験後に圧力35MPaで水素充填を行った結果、同様に水素漏洩は確認されなかった。以上より、振動に対するタンクの健全性を確認した。



図10 振動試験時タンク設置状況

3.2 火炎暴露試験

ハイブリッド貯蔵タンクの火炎暴露試験を実施し、安全弁（PRD）作動時の水素放出挙動を調査した。火炎暴露試験概略図を図11に示す。火源にはプロパンバーナを使用した。安全弁不作動時の対処として緊急放出ラインを製作し、緊急放出弁を設置した。また、このライン中に圧力計を設置してタンク内圧力を計測した。さらに、試験中のタンク内圧力の急激な上昇を抑制するために圧力作動式安全弁（PRV/設定圧力約35MPa）を設置した。試験はタンク内圧力が0MPaとなったことを確認して終了とするが、0MPaとなっても水素が全量放出されない可能性があるため、バーナ停止後に温水を循環して強制的に水素放出させる装置を設置した。

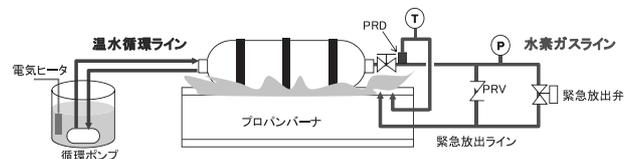


図11 火炎暴露試験概略図

図12に試験時の温度・圧力データ、図13に安全弁作動直後の画像を示す。温度はタンク底部から約25mm下に3点（TF）、タンク底部3点（TL）、タンク上部3点（TU）、端部2点（TP）、PRD（TPRD）およびPRD作動後の水素ガス温度（TH2）の計13点計測した。試験前のタンク圧力は17.4MPaであった。バーナ点火約120秒後にタンク圧力18MPaでPRDが作動し、作動直後の水素火炎は約5～6mであった。バーナ火炎を試験開始から10分後に消火し、その後約50℃の温水をタンク内に3時間循環させたが、その間もタンク内からの水素放出は終了せず、PRD放出口の水素火炎は消炎しなかった。その後、温水循環を停止させて約18時間放置したが、それでも水素放出は終了しなかった。これは、タンク内のMHを充填しているMHカートリッジは外側の高圧容器と非接触であるため、バーナ火炎による熱がMHになかなか伝わらない影響でMHからの水素放出が遅いことが原因として考えられた。

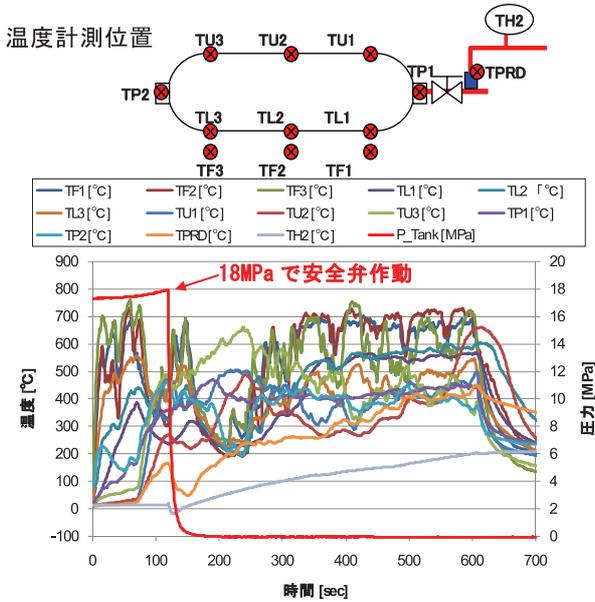


図12 火炎暴露試験 温度・圧力データ



図13 安全弁作動直後

4. まとめ

- 1) CFRP積層の改善により、重量貯蔵密度を1.6wt%から1.8wt%に向上できた。
- 2) 準3次元のMHカートリッジモデルを作成し、シミュレーションによりフィン厚みおよびフィン枚数を最適化した。

- 3) 液圧による性能評価（破裂試験，常温圧力サイクル試験，環境温度圧力サイクル試験）を実施し，現行基準への適応性を確認した。
- 4) 有効水素充填量に対する10分までの水素充填率は約81%の結果を得た。
- 5) 安全性評価試験として振動試験および火炎暴露試験を実施し，振動に対するタンクの健全性を確認するとともに，安全弁（PRD）作動時の水素放出挙動を確認した。

今後の開発では，水素充填速度のさらなる向上（MHカートリッジの熱交換性能改善），低コスト化（製作工程の改善）および軽量化（MHの高容量化）などが課題となる。なお，本研究は（独）新エネルギー・産業技術総合開発機構からの委託により日本重化学工業（株），サムテック（株），（財）日本自動車研究所が共同で実施した「水素安全利用等基盤技術開発一車両関連機器に関する研究開発」（H17～19年度）の成果の一部である。

参考文献

- 1) 森大五郎ほか：水素貯蔵材料を利用した車載水素貯蔵システムの研究 高圧型水素吸蔵合金タンク，日本金属学会誌，Vol.69, No.3, p.308-311（2005）
- 2) 藤田勝義ほか：ライナー分割構造を有するCFRP製高圧型水素吸蔵合金タンク，燃料電池，Vol.7, No.3, p.73-76（2008）
- 3) 圧縮水素自動車燃料装置用容器の技術基準，JARI S001（2004）
- 4) 布浦達也ほか：ハイブリッド貯蔵タンクの開発，自動車研究，Vol.28, No.7, p.307-312（2006）
- 5) NEDO成果報告書「水素安全利用等基盤技術開発 水素に関する共通基盤技術開発 高容量水素吸蔵合金と貯蔵タンクの開発，平成15年度～平成16年度成果報告書，平成17年3月
- 6) 自動車燃料ガス容器取付部試験方法，TRIAS 7-1996