

水素吸蔵合金を用いた水素貯蔵タンク用水素残量センサの開発

Development of Hydrogen Content Sensor for Hydrogen Storage System



時田 大樹*
Taiki Tokita



河原崎 芳徳
Yoshinori Kawaharazaki



久保 和也
Kazuya Kubo



河合 政征
Masayuki Kawai

要 旨

近年、再生可能エネルギーを貯蔵するための手段として水素が注目されており、その貯蔵方法として水素吸蔵合金 (Metal Hydride: MH) を用いた貯蔵タンク (MH タンク) が注目されている。MH タンクは低圧で大容量の水素を貯蔵できるが、容器内の水素残量の直接的な検知が困難である。そこで筆者らは水素吸蔵合金の体積膨張を利用し、C型管にこの体積膨張を伝え、ひずみゲージで検知する新しい水素残量センサを開発した。

開発した残量センサを試験容器に適用した結果、様々な水素放出温度や放出速度においても水素残量を正確に検出できることが明らかとなった。さらに、この残量センサは可搬型 MH キャニスターや大型容器の水素残量を検知することが可能であることを確認した。

— Synopsis —

Hydrogen storage tanks containing metal hydride (MH-tank) have attracted a great deal of attention as storage method of hydrogen derived from renewable energy. MH-tank has advantages of the compactness and low-pressure operation. However it is difficult to measure hydrogen remaining amount in MH-tank accurately. In this paper, we present a new hydrogen content sensor by using volume expansion of a metal hydride.

The developed sensor worked successfully with enough accuracy in various conditions such as a wide range of hydrogen-releasing temperature and release speed. The sensor can be adapted MH canister and large MH vessel.

1. 緒 言

近年再生可能エネルギーを貯蔵するための媒体として水素が注目されている。再生可能エネルギーの貯蔵は NaS 電池やリチウムイオン電池、レドックスフロー電池などの大型電池による電力貯蔵技術が先行しているが、これらの二次電池は自己放電特性が課題となり、長期間にわたる貯蔵には蓄電池以外のシステム開発が求められる。水素による再生可能エネルギーの貯蔵システムは、太陽光・風力発電の系統に影響を与える出力変動成分を余剰電力として活用して水素を製造し、貯蔵した水素を利用して燃料電池で発電し、電力を供給するシステムであり、長期保管時にも貯蔵エネルギー量が減少しないため、現在実証

試験が各方面で進められている。

水素吸蔵合金を用いた貯蔵タンク (MH タンク) による水素貯蔵は 1.0MPaG 未満の低圧貯蔵であり、高圧による圧縮水素や極低温の液体水素による貯蔵と比較して法規制や利便性などで有利であるため、汎用性に富む水素貯蔵方法として期待されている。また、一般的な低圧水素タンク (鋼製) と比較した場合に設置スペースが約 1/10、重量が約 1/3 に軽減される。また、当社の独自技術である樹脂混合合金 (ハイドレージ™)⁽¹⁾ によって水素を吸蔵した状態においても消防法上の非危険物となり、貯蔵・保管・輸送に制限がないことも特徴である。

MH タンクの課題として容器内の水素残量を知る手がかりが得られにくいことが挙げられる。現在はマスフローメー

タによる積算流量を用いた方法が一般的に使用されているが、電力貯蔵に利用されるMHタンクは長期間にわたって水素吸放出を繰り返すため、一般的なマスフローメータでは誤差の積算が課題となり、適用が難しい。

そこで水素吸蔵合金タンク内の水素残量を直接的に検知するための水素残量センサの開発、評価を行ったので、本報ではその特徴・試験結果について報告する。

2. 水素残量センサの原理

水素残量センサは水素吸蔵合金が水素吸収によって体積が膨張し、放出によって収縮する(元に戻る)性質を利用している。水素吸蔵合金は水素加圧により水素化物を生成し、水素を貯蔵する⁽²⁾が、図1に示すように金属水素化物生成による体積膨張は金属内の水素濃度に比例することが報告されている⁽³⁾。この特性を利用して、合金膨張による体積変化をC型管に高效率に伝達することにより、直線性の高い残量センサ出力を得ることを検討した。

図2に水素残量センサの模式図を示す。C型管内に水素吸蔵合金を充填しており、管内の水素吸蔵合金の体積膨張をC型管の切欠き部対向側に設置したひずみゲージで検知する仕組みである。図3に示すように水素吸蔵時は合金膨張により圧縮ひずみが生じ、放出時は圧縮ひずみが解放される。

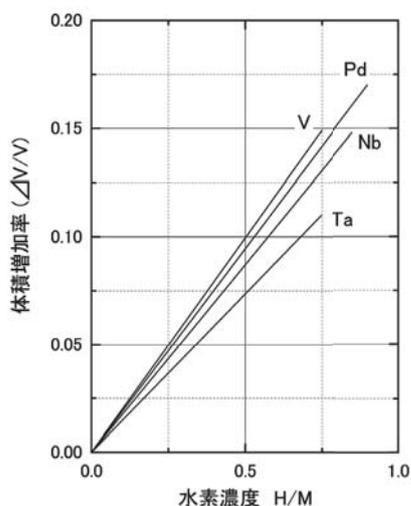


図1 金属水素化物の体積増加率と水素濃度の関係⁽³⁾

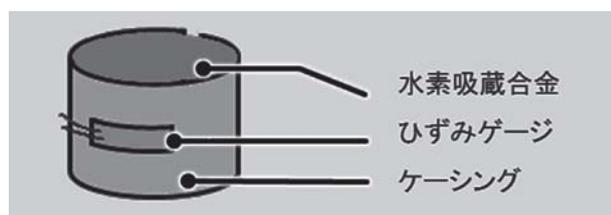


図2 水素残量センサ模式図

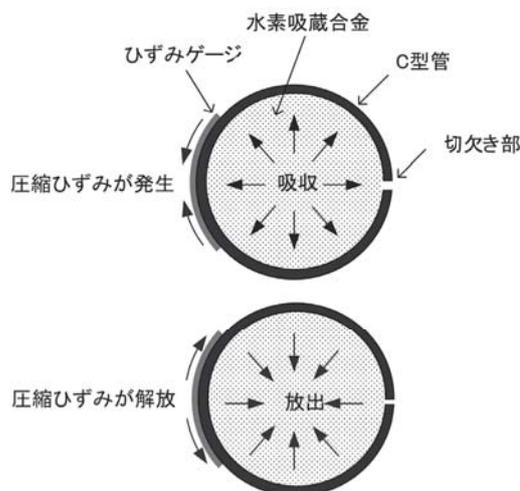


図3 水素残量センサ原理

3. 試験容器による評価

3.1 基礎試験

前記の原理を元に試作した残量センサの特性を評価するため、小型の容器を用いた試験を行った。使用した試験容器の模式図を図4に示す。内容積 $6 \times 10^5 \text{mm}^3$ の試験容器内に AB₅ 型の水素吸蔵合金 2.0kg を充填し、図に示す位置に残量センサを設置した。充填した水素吸蔵合金の PCT 線図を図5に示す。水素残量センサは直径 5mm、長さ 20mm の C 型管に試験容器内と同じ合金を充填しており、C 型管側面に 120Ω 単軸三線式ひずみゲージを貼付した。残量センサ設置後、気密試験を行い、水素吸蔵合金の活性化を行った。活性化は 80℃ で 12 時間真空脱ガス後、合金温度を 20℃ に調整し、0.95MPa で 8 時間水素加圧した。合金温度の調整を行うため、試験容器は恒温水槽内に設置した。また、水素放出速度はマスフローコントローラを用いて制御し、その積算量から試験容器内の水素残量を算出した。

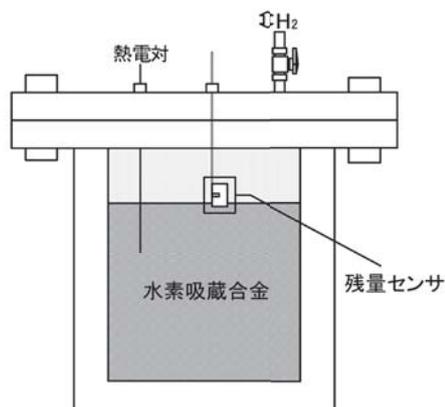


図4 試験容器模式図

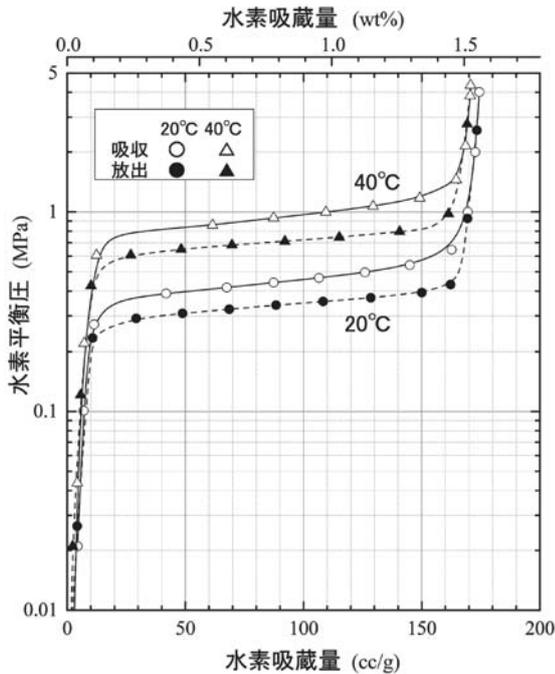


図5 試験に供した水素吸蔵合金のPCT線図

本試験では容器内の残量を検知することが目的であるため、あらかじめ水素を満充填させた状態から水素を放出し、センサ出力を評価した。水槽温度20℃、圧力0.95MPaで水素加圧を行い、容器内圧力が変化しなくなるまで水素を吸収させた後、水素放出速度を1.0NL/minに設定、合金温度が20℃に安定していることを確認し、水素放出を開始した。

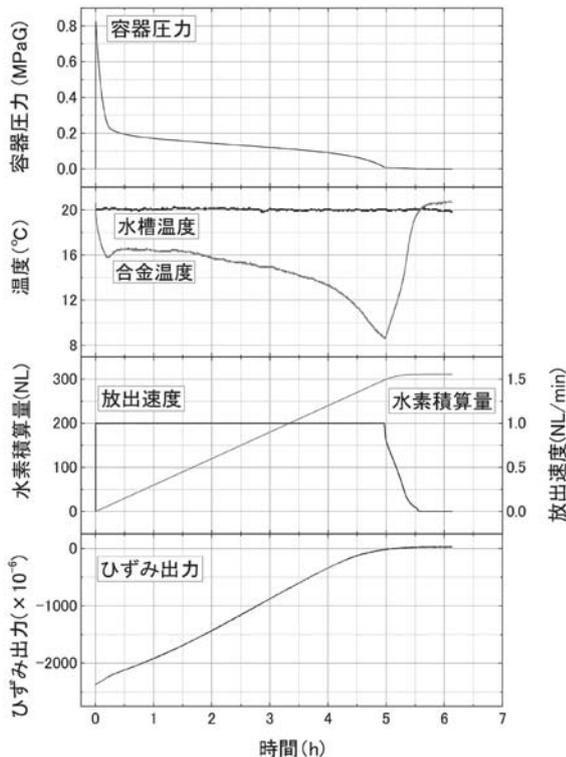


図6 基礎試験結果

合金温度・水槽温度・水素放出速度・水素積算量・容器圧力・残量センサ出力の推移を図6に示す。残量センサ出力は放出開始時点で最大 $-2400\mu\epsilon (\times 10^{-6})$ の圧縮ひずみを生じており、水素放出の進行とともにひずみが解放され、水素放出が完了するとほぼゼロに収束した。また、残量センサ出力は水素積算量と非常に良い相関を示した。

水素積算量から算出した容器内水素残量(%)と水素残量センサ出力の関係を図7に示す。2回目以降の放出試験からは水素残量全域にわたり直線性の高い出力が得られ、このセンサにより正確な残量検知が可能であることが確認できた。

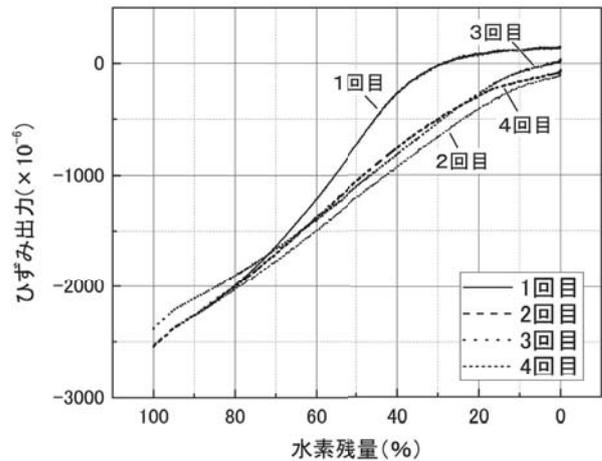


図7 水素残量とひずみ出力の関係

3.2 残量センサ内合金充填率に関する影響調査

残量センサ出力はセンサのC型管に充填された水素吸蔵合金の充填率に大きく影響を受けることが推察される。このため合金充填率を変化させた残量センサを製作し、評価を行った。

図8に試験結果を示す。ここでの充填率はC型管の初期体積に対する充填率であり、数値は概略値である。充填率の増加とともにセンサ出力の最大値が増加し、センサ出力が直線に近づいた。残量センサ出力の定量的な評価のため、グラフ内縦軸のセンサ出力を百分率化したものを図9に示す。ここで、センサ出力の直線性を評価するため、容器内の水素残量と残量センサ出力を1:1で結んだ直線との誤差を算出し、評価基準とした。合金の充填率と誤差の最大値の関係⁽⁴⁾を図10に示す。合金充填率の上昇によりセンサ出力は直線性が向上し、充填率65%以上で大幅に誤差が小さくなった。充填率65%以上のセンサは水素吸蔵合金の体積膨張による力が十分にC型管に伝達されていることを示しており、誤差を10%以内に抑制するためには65%以上の合金充填率が必要であることが判明した。

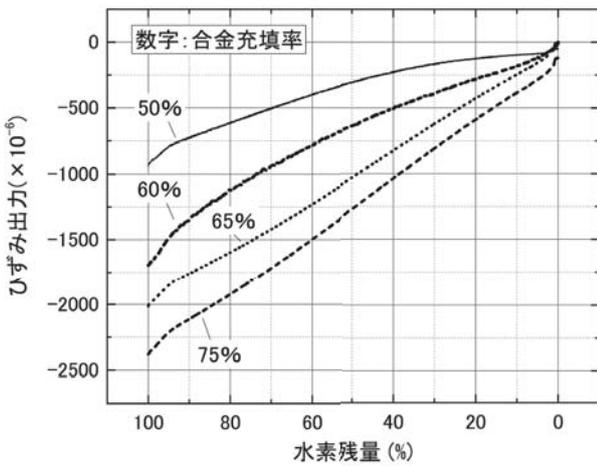


図8 センサ出力に及ぼすセンサ内合金充填率の影響

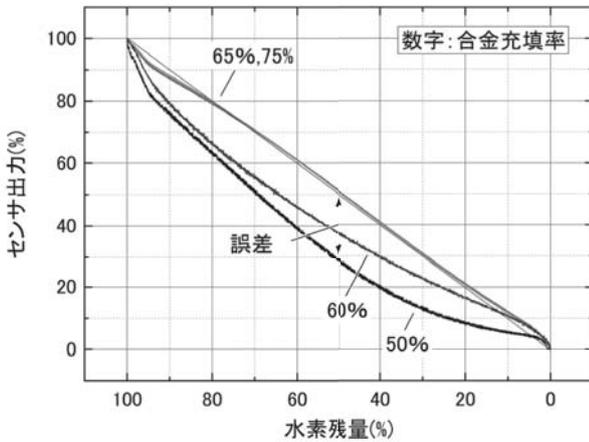


図9 センサ出力に及ぼすセンサ内合金充填率の影響(百分率)

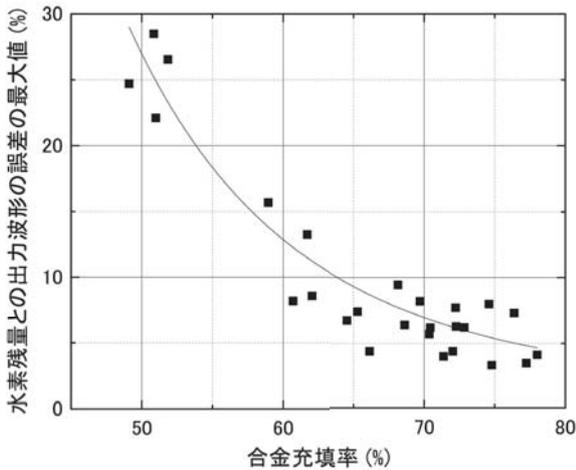


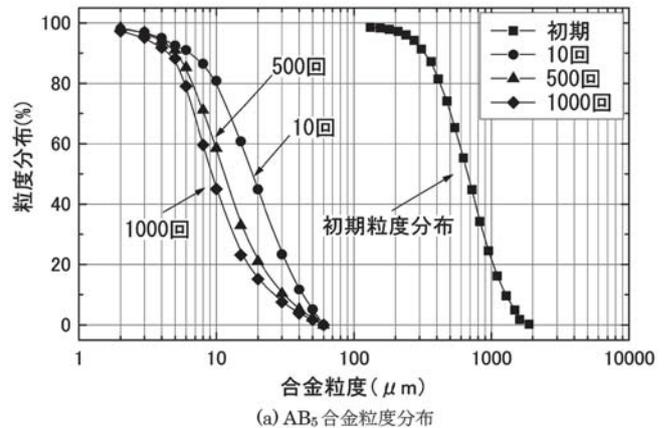
図10 合金充填率と誤差の最大値との関係⁽⁴⁾

3.3 サイクル特性評価試験

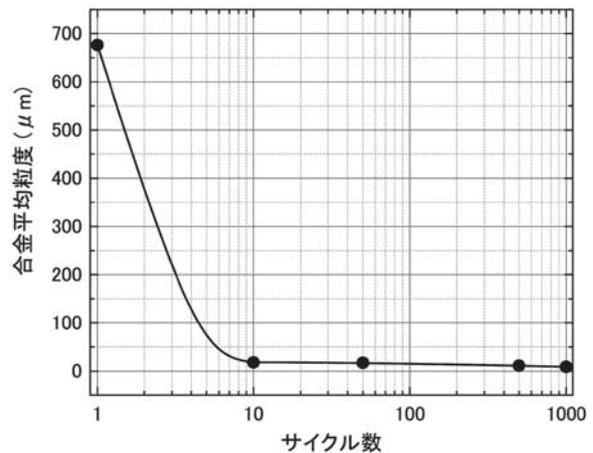
水素吸蔵合金は水素吸放出による体積変化の繰り返しにより、合金粉末に細かい亀裂が生じ、微粉化する⁽⁵⁾。図11にAB₅型の水素吸蔵合金の水素吸放出サイクル試験による微粉化の挙動⁽⁶⁾を示す。水素吸蔵合金の粒度は試験開始から10サイクルまでの間に急激に減少し、500

サイクル以降はほぼ粒度が変化しなかった。水素残量センサ内の水素吸蔵合金の微粉化により出力が変化することが考えられるため、水素吸放出サイクル試験を行った。試験容器は3.1節に示す試験容器を使用し、水槽温度を20℃一定とした。試験時間短縮のため、水素吸放出速度を5.0NL/minに設定し、水素吸放出サイクルを行った。水素吸放出サイクル25サイクル毎にセンサ出力の比較のため、水素放出速度を1.0NL/minに設定して水素放出を行った。

水素サイクル試験初期のセンサ出力の変化を図12、水素吸放出サイクルに伴うセンサ出力の変化を図13に示す。センサ出力幅は初期値から20サイクルで15%程度減少するが、それ以降安定化する傾向を示した。水素残量とセンサ出力との関係も50サイクルまでは徐々に変化していくが、50サイクル以降は出力が安定し、160サイクル終了後も50サイクルと同等の出力を示した。水素残量センサの出力変化は図3.3.1に示す水素吸蔵合金の微粉化と同様の傾向を示しており、50サイクル以降のセンサ内の合金粒度に大きな変化がないことが推察される。



(a) AB₅合金粒度分布



(b) サイクル数と合金平均粒度の関係

図11 水素吸蔵合金の微粉化挙動⁽⁶⁾

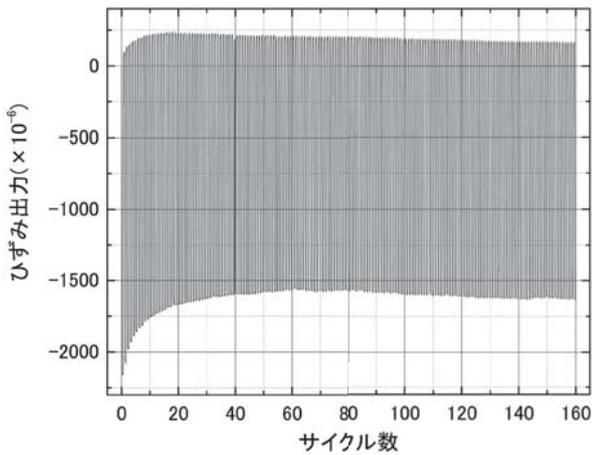


図12 耐久性評価試験中のセンサ出力

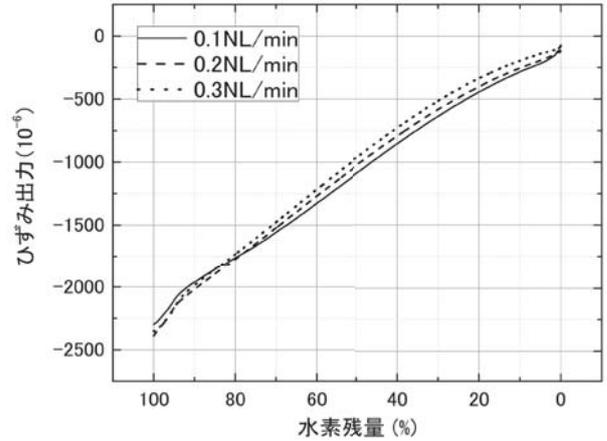


図14 ひずみ出力に及ぼす水素放出速度の影響

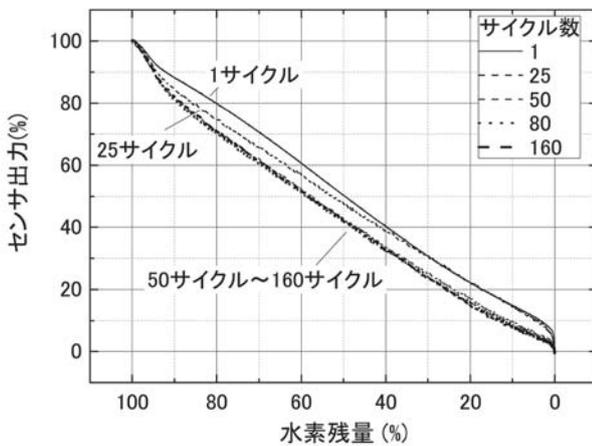


図13 水素放出サイクルに伴うセンサ出力の変化

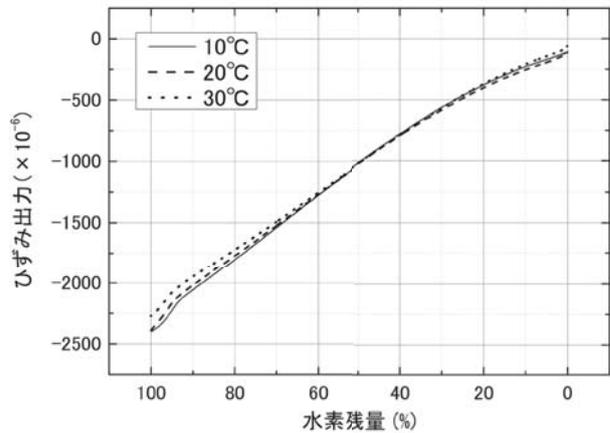


図15 ひずみ出力に及ぼす放出温度の影響

3.4 水素放出速度、試験温度変化による影響調査

水素吸蔵合金を用いた水素貯蔵容器は様々な条件下で使用される。このため、水素残量センサに対する水素放出速度、水素放出温度の影響について評価試験を行った。試験容器は3.1節と同様の容器を使用した。水素放出温度に関する試験は水槽温度を調整し、容器内の合金温度が一定になったことを確認した後、水素放出を開始した。

水素放出速度の影響を図14に水素放出温度の影響を図15にそれぞれ示す。放出速度、放出温度の変化によってセンサ出力に大きな変化は見られず、いずれの条件においても全域にわたって直線性を維持した。わずかに出力幅の変化等が見られるものの放出速度、放出温度は残量センサ出力に大きな影響を与えないことが確認できた。

3.5 ステップ放出試験

長期にわたる水素貯蔵の運用において、運転と停止を繰り返す運転方法が考えられる。水素放出中に貯蔵容器内の合金と残量センサ内の合金との間に水素濃度差が生じる場合には、水素放出の停止後にセンサ内合金の水素濃度が容器内合金と同じになる過程でセンサ出力が変化する可能性がある。このため、水素放出を数回に分けて行うステップ放出試験を実施し、残量センサ出力の過渡反応について評価を行った。試験容器は3.1項に示す容器を使用し、充填率の異なる2種類のセンサを用いて、試験温度を20℃、水素放出速度を1.0NL/minに設定し、4回に分けて水素放出を行った。

試験結果を図16に示す。水素放出の停止とともに残量センサ出力の変化が停止し、水素放出の再開とともに出力変化が追隨していることから、残量センサが容器内の水素残量を精度良く検知していることを確認できた。また、水素放出停止時にはセンサ出力に変化

がないことから、容器内水素量と残量センサ内水素量とは水素放出の動的状態においてもよく一致していることが確認できた。

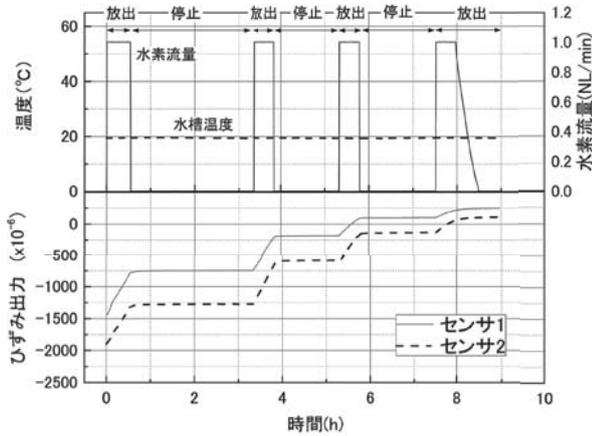


図16 ステップ放出試験結果

3.6 試験容器雰囲気温度変化に関する影響調査

MH タンクの設置場所により、直射日光などで環境温度が変化することが想定されるため、貯蔵容器環境温度変化の残量センサ出力への影響を調査した。

試験容器に容量の50%程度の水素を導入後、水槽温度を15°C～40°Cまで変化させ、評価を行った。

試験結果を図17に示す。試験温度の上昇にともなって容器内圧力が上昇するが、残量センサ出力の変化はわずかであった。残量センサ出力はセンサ内合金の水素濃度と比例するため、環境温度が変化しても合金中の水素濃度が変化しなければ、センサ出力が変化しないことが確認できた。

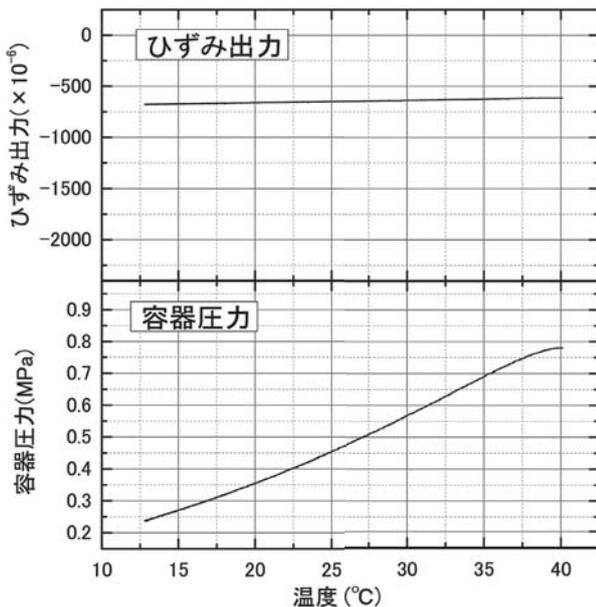


図17 ひずみ出力および容器圧力におよぼす試験容器の環境温度変化の影響

4. 実製品への適用検討

4.1 MH キャニスター

可搬型MH キャニスター⁽⁷⁾ MHCh-60L に水素残量センサを取り付け、評価を行った。MH キャニスターの仕様を表1に示す。MH キャニスターは水素吸蔵合金が充填されている容器部と水素流量調節つまみと安全弁からなるバルブ部で構成されている。水素残量センサを図18に示すようにバルブ下部15mmに設置し、センサ配線はバルブの特殊加工によって容器外部に接続した。本試作機はバルブ部付近に電圧変換基板を備えており、残量センサのひずみ出力を1～5Vに変換した。キャニスターのセンサ出力は簡便に検知できることが望ましいため、4段階のLEDライトで残量を表示させた(図19)。水素放出速度を5NL/minで固定し、試験温度を20°C～40°Cに変化させて評価を行った。

試験結果を図20に示す。センサ出力は水素残量60%～80%前後において若干の平坦部があるものの、水素放出と共に概ね直線的にひずみが低下する傾向が見られた。低水素量領域では直線性も良好であり、また放出温度が変化してもセンサ出力に大きな変化はなく、十分に小型キャニスターに適用可能であることが分かった。

次に大容量のキャニスター MHCh-800L に残量センサを取り付け、実サイトにおいて燃料電池システムに組み込み評価した。残量センサユニット取付時のMHCh-800L 外観を図21に示す。評価結果は良好であり、出力信号を制御システムに取り入れ、水素残量警告表示に役立てることができた。

表1 可搬型キャニスターの仕様

Type	MHCh-60L	MHCh-800L
水素容量	> 60NL	> 800NL
容器サイズ	φ50.0 mm×L151 mm	φ88.9 mm×L406 mm
総重量	0.9 kg	7.7 kg
合金充填量	0.5 kg	5.8 kg



図18 MH キャニスター内の残量センサ導入位置



水素残量 Fuel Level	LED点灯パターン LED Pattern
0~20%	赤点滅 Red Blink
20~40%	赤点灯 Red
40~60%	赤・黄1点灯 Red + 1 Yellow
60~80%	赤・黄2点灯 Red + 2 Yellows
80~100%	全色点灯 All

図19 水素残量表示例

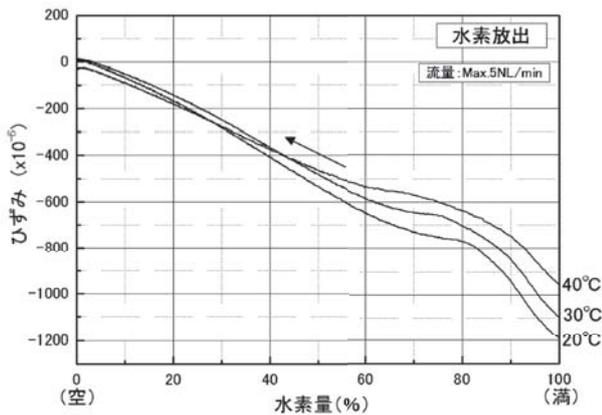


図20 残量センサ評価試験結果 (MHCh-60L)



図21 MHCh-800L 残量センサ取付時の外観

4.2 大型貯蔵タンク

水素による再生可能エネルギーの貯蔵には水素貯蔵量が100Nm³以上の大型MHタンクが必要である。残量センサの大型MHタンクへの適用性を確認するため、大型の試験容器を製作し、試験を行った。図22に大型試験容器の構造図を示す。試験容器は総重量約200kg、水素貯蔵量22Nm³の容器であり、図23に示すように試験容器を恒温水槽内に設置し、試験温度を調整した。容器内に充填した水素吸蔵合金は図5に示す合金を使用した。試験条件は水素流量を5.0NL/min、水槽温度を25℃に設定し、容器内の合金温度が一定になったことを確認した後、水素放出を開始した。

図24に評価試験結果を示す。残量センサ出力は全域にわたって直線的な出力を示しており、十分に大型タンクにも適用可能であることが確認できた。

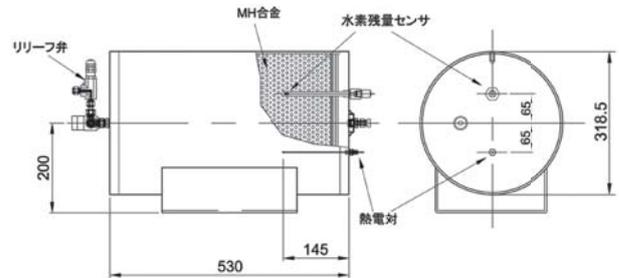


図22 大型試験容器構造図

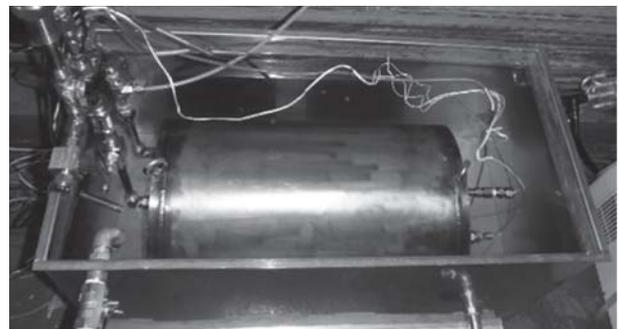


図23 大型試験容器外観

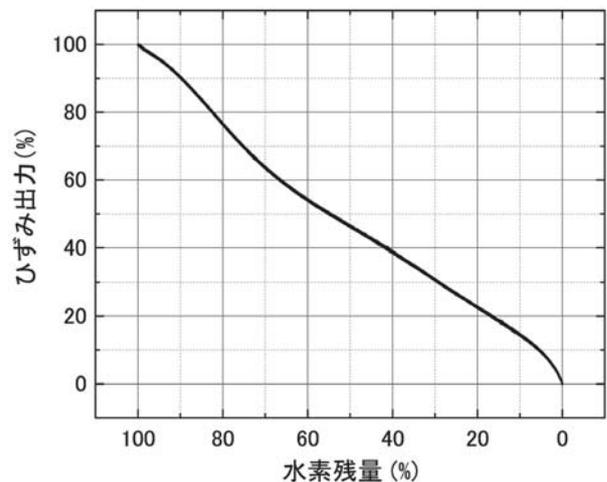


図24 大型容器における残量センサ評価試験結果

5. 結 言

水素吸蔵合金を用いた水素貯蔵タンク (MH タンク) 用水素残量センサの試作・評価を行い、以下のような結果が得られた。

- (1) 試作した水素残量センサにおいて、容器内の水素量とセンサ出力との間に直線関係があることを確認し、容器内の水素残量の検知が可能であることを示した。
- (2) 残量センサ内の水素吸蔵合金充填率がセンサ出力に大きく影響することを確認し、充填率 65% 以上においてセンサ出力が直線的になることを見出した。
- (3) 残量センサの出力は活性化後 10 サイクルまでに大きく変化し、その後も徐々に変化する傾向を示したが、その傾向は水素吸蔵合金における微粉化傾向と同様であることを確認した。
- (4) 水素放出温度、水素放出速度、ステップ放出、環境温度の影響調査を行ったが、残量センサ出力への影響はわずかであり、様々な条件において容器内の水素残量を正確に検知することが可能であることを確認した。
- (5) 可搬用 MH キャニスター、大型 MH タンクへの適用試験の結果、本残量センサにより、高精度な水素残量の検知が可能であることを確認した。

以上のことから、今回開発した水素残量センサにより種々の MH タンクの水素残量検知が可能となることを示した。今後、水素残量検知器の適用により、水素吸蔵合金タンクの製品付加価値を向上させるとともに、実用的な MH タンクの提供により、水素社会の発展に貢献していきたい。

参 考 文 献

- 1) 常盤 哲司, 岩本 隆志, 河原崎 芳徳, 藤田 泰宏: 水素吸蔵合金含有樹脂組成物, 特許 4145339 (2008)
- 2) 大西 敬三: 水素吸蔵合金のおはなし 改訂版, p.41, 日本規格協会 (2003)
- 3) 大角 泰章: 金属水化物—その物性と応用—, p.60, (株)化学工業社 (1983)
- 4) 時田, 久保, 河原崎, 河合: 平成 27 年度日本鉄鋼協会・日本金属学会両支部合同冬季講演大会研究講演発表要旨集
- 5) 藤田 泰宏, 伊藤 秀明, 大西 敬三: よくわかる水素技術, p.94, 日本工業出版 (2008)
- 6) 河原崎, 小田, 久保, 伊藤, 百留: 第 153 回金属学会 2013 秋季大会講演発表要旨集
- 7) 吉永 泰, 河原崎 芳徳, 小野 信市: 日本製鋼所技報, No.55 (2004), p105-110