

車両への液体水素の充填技術に関する調査

Research on Liquid Hydrogen Fueling Technologies for Vehicles

山田 英助*1

Eisuke YAMADA

1. はじめに

地球温暖化の防止は人類共通の喫緊の課題であり、日本政府は 2050 年までに温室効果ガスの排出を全体としてゼロにするカーボンニュートラルを目指し、運輸部門では 2035 年までに乗用車の新車販売で純粋なガソリン車をゼロにすることを掲げている。カーボンニュートラルの実現に向けて、再生可能エネルギーと組み合わせた水素の利用が注目されている。運輸部門での水素の利用としては、水素と酸素の電気化学反応を利用する燃料電池車 (FCV: Fuel Cell Vehicle) が研究開発されており、2014 年に市販化されている¹⁾。これまでに乗用車 (LDV: Light Duty Vehicle)、バス、フォークリフトなどが FCV として実用化されて普及が期待されている。FCV の燃料である水素は、単位体積あたりのエネルギー密度が著しく低いため、最大 70 MPa (15 °C 基準) に圧縮して専用の圧縮水素容器に充填する。水素の充填を行うための圧縮水素スタンド (水素ステーション) も設置が進められている²⁾。現状では概ね LDV で 5 kg、バスで 25 kg、フォークリフトで 1 kg (35 MPa) の圧縮水素を搭載している。

近年では、大型車 (HDV: Heavy Duty Vehicle) への燃料電池の応用が世界的に注目されている^{3)~8)}。HDV では、最大 100 kg の水素搭載量が想定されている^{9), 10)}。さらに、HDV 以上に水素搭載量が多い鉄道、船舶、航空機等のモビリティへの燃料電池 (または水素燃焼エンジン) の応用も研究開発が進められている^{11)~13)}。このような大量の水素を搭載するモビリティでは、現在利用されている圧縮水素ではなく、液体水素での利用形態も検討されている。70 MPa の圧縮水素より液体水素の方が、密度が高くより小さいスペースで車両に搭載できるため有利とされる。

水素の液化が初めて達成されたのは 1898 年のことで、Dewar により 20 cc の液体水素が得られた¹⁴⁾。その後、水素の液化手法の研究が進み、現在は数十トン/日程度の大規模な液化水素プラントも世界各地で稼働している¹⁵⁾。

モビリティの燃料として液体水素の応用が検討され始めたのが 1950 年頃である。その頃から燃料として液体水素を搭載した飛行機やロケットの研究開発が盛んになり、1963 年には液体水素を燃料としたエンジンがロケットに初めて使用された¹⁶⁾。現在でも、ロケットエンジンの燃料として利用されている。

一方、地上を走行する車両への液体水素の利用は、少し遅れて 1966 年に General Motors (GM) からプロトタイプ車両が発表された¹⁷⁾。現在、市販の FCV で利用されている圧縮水素よりも早い段階で液体水素の利用が検討されている。また、ロケットと同様に液体酸素も搭載しており、ロケットは燃焼としての利用であるが、このプロトタイプ車両は燃料電池としての利用である。2000 年頃には水素ステーションでの車両への液体水素の充填試験や公道での走行試験が実施されている¹⁸⁾。

2010 年前後から、純粋な液体水素ではなく超臨界領域も考慮した Cryo-Compressed Hydrogen (CcH₂) に関する研究が多くなっている^{19), 20)}。米国の Lawrence Livermore 国立研究所 (LLNL)、BMW、Linde などによって車両への充填試験などが行われている。近年では、Daimler Truck と Linde による Subcooled Liquid Hydrogen (sLH₂) も注目されている²¹⁾。

本稿では、従来の液体水素 (LH₂: Liquid Hydrogen)、CcH₂、sLH₂ の各利用形態に対して充填技術の特徴と開発の歴史をまとめる。

*1 一般財団法人日本自動車研究所 環境研究部 博士 (工学)

2. 低温水素の密度

液体水素の充填技術を理解するためには、低温水素の物性を把握しておく必要がある。圧縮水素の充填技術では高圧領域の物性が重要であるが、液体水素では低温領域の物性が重要である。また、基本的に車両の容器内は液相と気相が混在するため、液体水素の充填では相変化の考慮も必要となり、より複雑な物理現象を扱わなければならない。ここでは、充填を考える上で特に重要な物性である密度についてまとめる²²⁾。

水素が液体として存在する温度範囲は 13.957~33.145 K である。図 1 に固相を除いた状態図を示す。蒸気圧曲線 (vapor pressure curve) の上側が液相 (liquid)、下側が気相 (vapor) である。臨界点 (critical point) を超えた領域が超臨界 (supercritical) であり、CcH2 ではこの超臨界領域も考慮される。

蒸気圧曲線上、すなわち飽和状態の水素の密度と温度、圧力の関係を図 2 と図 3 にそれぞれ示す。液体としての密度は低温、低圧で高く、13.957 K で 7.36 kPa の状態で約 77 kg/m³ に達する。低温低圧側から臨界点に近づくにつれ、液体の密度は減少する。一方、気体の密度は上昇し、臨界点 (33.145 K, 1.2964 MPa) で一致する。臨界点の密度は約 31 kg/m³ である。70 MPa (15 °C) の圧縮水素の密度が約 40 kg/m³ のため、27 K 以下の飽和状態の液体水素では密度が約 61 kg/m³ 以上となり、1.5 倍以上の密度となる。

超臨界の例として図 4 に 35 MPa と 20 MPa における温度と密度の関係を示す。臨界温度の 33.145 K が液体と超臨界の分岐点であるが、温度上昇とともに密度は単調に減少する。35 MPa であれば 60 K でも 70 kg/m³ 以上の密度となり、低圧の LH2 と同等の密度が得られる。

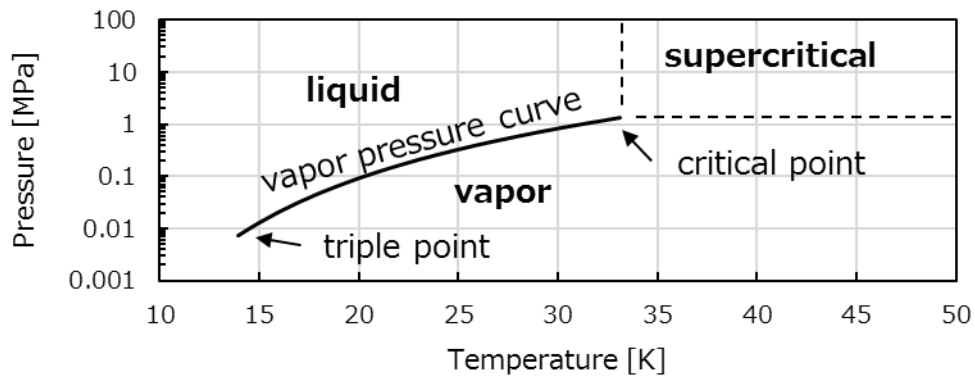


図 1 状態図 (蒸気圧曲線)

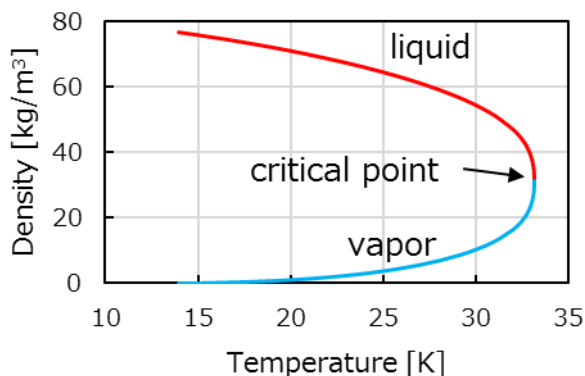


図 2 飽和状態の温度と密度の関係

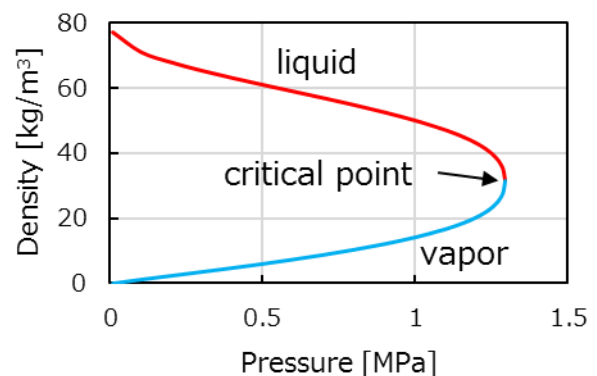


図 3 飽和状態の圧力と密度の関係

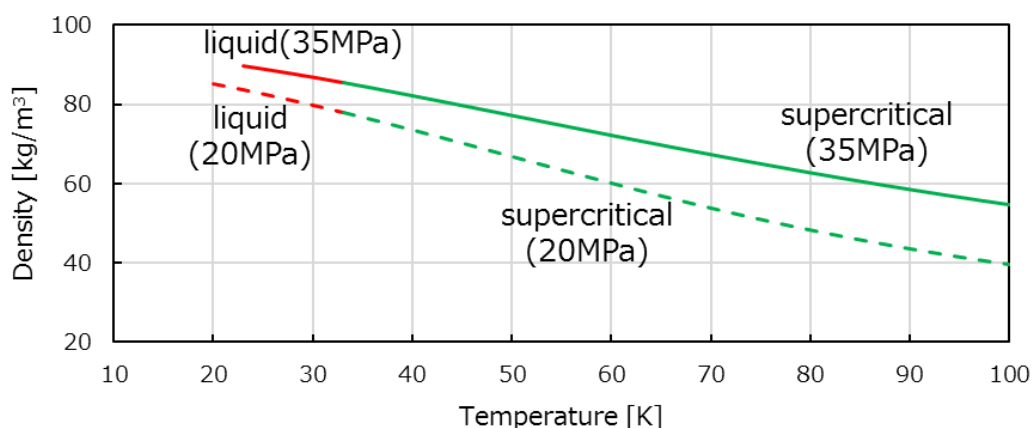


図 4 35 MPa と 20 MPa における温度と密度の関係

なるべく高密度の状態に格納する方が有利であるため、車両に搭載される容器や配管は真空断熱構造にして外部からの熱を極力遮断し、低温を維持する必要がある。しかしながら、完全に断熱することは不可能であるため、水素の温度上昇は避けられず、時間とともに気化して圧力は上昇する(図 1)。安全上、容器の圧力を一定以下に保持するため、一部の気体を排出しなければならない。車両を放置すると燃料の水素が徐々に失われることになる。このように外部からの入熱によって低温の液体から気化するガスのことをボイルオフガス (BOG : Boil Off Gas) と呼ぶ。BOG の車外への排出は少ないほど良いので、充填終了後に速やかに使用するような利用形態が液体水素には向いている。運行経路や時間が決まっている商用の HDV やバスなどが、一般の LDV よりも相性が良いといえる。

なお、水素には核スピン異性体としてパラ水素とオルト水素が存在し、物性値が異なる^{23),24)}。特に、比熱や熱伝導率は大きく異なる。室温では平衡状態のパラ水素とオルト水素の割合は 1:3 であり、その割合は温度に依存する。低温になるにつれてパラ水素の割合が増加し、80 K で 1:1、液体水素ではほぼパラ水素となる。水素の物性値としては、パラ水素とオルト水素の混合割合による値が基本となるため、液体水素はほぼパラ水素の物性値である。

3. LH2 (従来の液体水素)

1966 年に GM から LH2 を搭載したプロトタイプ車両の Electrovan が発表されているが、充填方法についての言及は特に見当たらない。その後、GM は 2002 年に HydroGen3 を発表する。後部座席下部に配置された容器には LH2 を 4.6 kg 搭載可能で、圧力は大気圧で沸点は 20 K と報告されている。図 1 より、液体の密度は約 71 kg/m³ である。許容圧力は 0.7 MPa で、入熱による温度上昇によって BOG が許容圧力に達すると車外に水素が排出される。運転しなければ一日あたり 2~4 % の損失がある¹⁸⁾。

充填は次のようにして行われる¹⁸⁾。専用のノズルを車両のレセプタクルに接続し、ヘリウムガス(沸点が水素より低い)で接続部をパージして、空気を除去する。空気が冷却されて水分などが凍結するのを防ぐためである。このヘリウムガス雰囲気となった接続されたノズル内で、さらにステーション側の内管(真空断熱の二重管で cold finger と呼ぶ)が車側の配管に伸びて接続される。車載容器が十分冷えた状態であれば、液体水素の充填は 5 分以下で終了する。

BMW は 1970 年代から水素を燃料とする内燃機関の研究開発を進めている^{25)~27)}。2002 年までに 5 世代の LH2 を搭載したプロトタイプ車両が製造されている。初期の LH2 容器は、充填に 5 時間ほど要したと報告されている。その後、BMW 760Li をベース車両として開発された Hydrogen 7 が 2006 年に発表された。これは LH2 とガソリンを燃料として搭載するバイ・フューエルの内燃機関の車両である。後席背後に設置された LH2 の容器は 170 L で約 8 kg の水素が搭載可能で、最大圧力は 0.51 MPa である。充填は

HydroGen3 と同様に cold finger によって接続される。

一方、1999 年にミュンヘン空港にて初の公共水素ステーションにより LH2 車両への充填が開始された^{18), 25), 28)}。図 5 にミュンヘン空港の充填ノズルを示す。図 6 に車両の LH2 の充填レセプタクルを示す。接続は cold finger 方式で、充填口の開閉も含めて全自動で充填が行われている。120 L 容器に約 1.5 分で充填でき、従来のガソリン車と同等の燃料補給時間である。



図 5 液体水素の充填ノズル



図 6 液体水素の充填レセプタクル

4. CcH2 (Cryo-Compressed Hydrogen)

CcH2 は、LH2 より高温（～常温）かつ高圧（～35 MPa）の超臨界領域も考慮した技術である。気化が進行して内圧が増加しても、低圧の LH2 容器よりも耐圧が高いため、BOG を車外に排出し始める時期を遅らせることが可能となり、水素の損失が大きく改善される²⁰⁾。容器自体は低温かつ高圧に耐える性能が必要となるが、放置して最終的に常温になったとしても圧縮水素が残り、低圧の LH2 容器と違って車両を動かすだけの十分な水素量が保たれる。長期保存の観点では、大きなメリットである。

1998 年に LLNL で 24.8 MPa 容器の検討が行われており、80 K の状態で LH2 と同程度の密度を得ることが示されている²⁹⁾。充填時の損失、駐車時の BOG による損失なども LH2 より少ないことが示されている。2010 年には、35 MPa の CcH2 容器が LLNL と BMW から報告されている³⁰⁾。圧縮水素用の 35 MPa のタイプ 3 容器（アルミライナー、CFRP の複合容器）を真空断熱構造で覆った容器である。従って、圧縮水素と LH2 のレセプタクルを車両側に設置すれば両方の充填が可能である。

2010 年代に LLNL で充填に関する包括的な研究が行われている³¹⁾。LH2 に対応した高圧ポンプを備えた設備を構築し、CcH2 容器（151 L, 34.5 MPa, 水素搭載量 11 kg）への充填試験が行われている。常温の容器への充填では容器内温度が十分に下がらず低密度となるが、十分冷えた容器への充填では 70 kg/m³ 程度の高密度が達成されている。充填時間は概ね 5~7 分程度である。ほとんどの充填試験で、最大流量は 1.67 kg/min (100 kg/h) を超えており、平均は 1.1~1.4 kg/min である。

2015 年には、CcH2 に対応した充填設備がミュンヘンのサービスステーションに付加され、BMW のデモ車両も開発されている^{32), 33)}。最近では、ドイツのスタートアップ企業の CRYOMOTIVE が HDV 用の CcH2 の容器と充填技術を開発中である^{34), 35)}。2023 年までを研究開発フェーズとして、ディーゼル車に匹敵する航続距離 1,000 km 以上、充填時間 10 分以下の性能を持った HDV が CcH2 の技術により開発可能とされている。

5. sLH2 (Subcooled Liquid Hydrogen)

Daimler Truck と Linde が、液体水素を使った新しい sLH2 技術の開発を 2021 年に発表した²¹⁾。大気圧より高い圧力を使うことで、充填量を増加させ、BOG の損失も少なくする技術とされるが、詳細なメカニズムは十分に説明されていない。2023 年には、ドイツの試験ステーションでプロトタイプ車両への最初の充填が計画されている。

液化天然ガス (LNG) に対して、容器内の気体を再液化する subcooled LNG と呼ばれる手法がある³⁶⁾。充填時に過冷却した LNG を容器の上部から容器内に噴霧することで再液化を促進する考えである。容器内に増えた BOG を再液化で減少させるとともに、容器内圧力を低下させる効果がある。しかしながら、容器内の再液化に関する研究例は少なく、再液化の詳細なメカニズムの解明は十分ではない。

sLH2 は、この subcooled LNG と同様の概念と考えられる。同様の現象が、LH2 の水素ステーションにおいて 2000 年頃から認識されている²⁸⁾。しかしながら、sLH2 についても再液化の詳細なメカニズムは十分に解明されていない。

再液化のメカニズムの解明には、液体と気体の熱交換の物理的挙動を把握する必要があり、液体水素の物性が重要である。限定的ではあるが、熱伝導率や状態方程式などの物性が実験的に調査されている^{37), 38)}。また、液体水素で顕著に現れる量子効果を数値シミュレーションで評価することで、理論的に物性値を高精度で予測可能である³⁹⁾。

6. まとめ

車両への液体水素の充填技術として、LH2 (従来の液体水素)、CcH2 (Cryo-Compressed Hydrogen) および sLH2 (Subcooled Liquid Hydrogen) について概要をまとめた。それぞれの特徴を表 1 にまとめる。

表 1 充填技術のまとめ

	温度範囲 [K]	上限圧力 [MPa]	最高密度 [kg/m ³]	特徴
LH2	14~33	~0.7	70以上	研究開発が長く、走行試験など実績も多い。 BOGの損失が多く、密度もやや低い。
CcH2	14~常温	35	80以上	常温の圧縮水素にも対応し、長期保存可能。 BOGの損失が少なく、密度も高い。 低温高圧対応の容器のため、コストが高い。
sLH2	14~33*	~2*	70以上*	LH2よりBOGの損失が少ない。 容器は数MPaで、CcH2より安価。 詳細が不明な点が多い。

*sLH2は、参考資料が少ないため、想定される数値

LH2は60年以上前から開発が始まり、公道での走行試験などの実績も多く、技術的には最も発達している。他と比較すると、低圧のため原理上BOGの損失が多くなり密度もやや低めである。CcH2は、温度は常温までカバーしており、上限圧力も35 MPaまで対応しているため高密度で優秀な技術である。高密度のLH2と、実用化されている圧縮水素のメリットを活かした技術と言える。ただし、CcH2の実現には、低温に対応した圧縮水素容器が必要となり、コスト面が大きな課題である。sLH2は、LH2に対して上限圧力をやや高め(数MPa程度とみられる)に設定することでBOGの損失を改善した技術である。CcH2容器よりもsLH2容器は安価になると推測されるため、HDVなど大量の水素を搭載するモビリティの普及にはメリットと考えられる。また、sLH2は容器内の気体を再液化することでBOGを減少させる技術と考えられるが、再液化の物理現象は十分に解明されていない。sLH2技術を高度に発展させるためには、高精度な物性値の把握と再液化の物理現象の解明が必要である。

謝辞

この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の委託業務（JPNP20003）の結果得られたものです。

参考文献

- 1) Toyota, Honda get ready to launch their FCVs, Fuel Cells Bulletin, Vol.2014, Issue 11, p.1 (2014)
- 2) 一般社団法人 次世代自動車振興センター : [水素ステーション整備状況](http://www.cev-pc.or.jp/suiso_station/index.html), http://www.cev-pc.or.jp/suiso_station/index.html (参照 2021.10)
- 3) Philipp K. Rose, and Fabian Neumann : Hydrogen refueling station networks for heavy-duty vehicles in future power systems, Transportation Research Part D: Transport and Environment, Vol.83, 102358 (2020)
- 4) Kate Forrest, et al. : Estimating the technical feasibility of fuel cell and battery electric vehicles for the medium and heavy duty sectors in California, Applied Energy, Vol.276, 115439 (2020)
- 5) Emir Cabukoglu, et al. : Fuel cell electric vehicles: An option to decarbonize heavy-duty transport? Results from a Swiss case-study, Transportation Research Part D: Transport and Environment, Vol.70, p.35-48 (2019)
- 6) Volvo, Daimler Truck in heavy-duty vehicle JV, Fuel Cells Bulletin, Vol.2020, Issue 4, p.1 (2020)
- 7) Dong-Yeon Lee, et al. : Life-cycle implications of hydrogen fuel cell electric vehicle technology for medium- and heavy-duty trucks, Journal of Power Sources, Vol.393, p.217-229 (2018)
- 8) Toyota, Hino to jointly develop heavy-duty fuel cell electric truck, Fuel Cells Bulletin, Vol.2020, Issue 4, p.4 (2020)
- 9) [PRHYDE \(Protocol for Heavy-Duty Hydrogen Refuelling\)](https://prhyde.eu/) : <https://prhyde.eu/> (accessed 2021.10)
- 10) Amgad Elgowainy and Krishna Reddi : Hydrogen Refueling Analysis of Heavy-Duty Fuel Cell Vehicle Fleet, 2017 DOE Hydrogen and Fuel Cells Program, Annual Merit Review (2017)
- 11) Yvonne Ruf, et al. : Study on the use of fuel cells & hydrogen in the railway environment. Report 1: state of the art & businesscase and market potential (2019)
- 12) [HyShip](https://hyship.eu/), <https://hyship.eu/> (accessed 2021.10)
- 13) [ENABLEH2](https://www.enableh2.eu/), <https://www.enableh2.eu/> (accessed 2021.10)
- 14) James Dewar : Liquid Hydrogen, Science, Vol.8, No.183, p.3-6 (1898)
- 15) Songwut Krasae-in, et al. : Development of large-scale hydrogen liquefaction processes from 1898 to 2009, International Journal of Hydrogen Energy, Vol.46, Issue 62, p.31699-31726, (2010)
- 16) D. Cecere, E. et al. : A review on hydrogen industrial aerospace applications, International Journal of Hydrogen Energy, Vol.39, Issue 20, p.10731-10747 (2014)
- 17) GM Heritage Center, [GM Hydrogen Fuel Cell Vehicles](https://www.gmheritagecenter.com/featured/Fuel_Cell_Vehicles.html) : https://www.gmheritagecenter.com/featured/Fuel_Cell_Vehicles.html (accessed 2021.10)
- 18) Gerd Arnold, and Joachim Wolf : Liquid Hydrogen for Automotive Application Next Generation Fuel for FC and ICE Vehicles, 低温工学, 40 巻, 6 号, p.221-230 (2005)
- 19) Salvador M. Aceves, et al. : Safe, long range, inexpensive and rapidly refuelable hydrogen vehicles with cryogenic pressure vessels, International Journal of Hydrogen Energy, Vol.38, Issue 5, p.2480-2489 (2013)
- 20) Salvador M. Aceves, et al. : Vehicular storage of hydrogen in insulated pressure vessels, International Journal of Hydrogen Energy, Vol.31, Issue 15, p.2274-2283 (2006)
- 21) Daimler Truck : Linde link for truck refueling using liquid hydrogen, Fuel Cells Bulletin, Vol.2021, Issue 1, p.3-4 (2021)
- 22) Eric W. Lemmon, et al. : Thermophysical Properties of Fluid Systems in NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, doi. 10.18434/T4D303
- 23) Zhao Yanxing, et al. : Thermodynamics analysis of hydrogen storage based on compressed gaseous hydrogen, liquid

-
- hydrogen and cryo-compressed hydrogen, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.44, Issue 31, p.16833-16840 (2019)
- 24) Jacob W. Leachman, et al. : Fundamental Equations of State for Parahydrogen, Normal Hydrogen, and Orthohydrogen, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Vol.38, No.3, p.721-748 (2009)
- 25) 山根健, 納家弘樹 : BMW Hydrogen 7 -液体水素を主燃料とした内燃式水素自動車-, *低温工学*, 42 卷, 10 号, p.334-337 (2007)
- 26) Franz Amaseder, and Guenter Krainz : Liquid Hydrogen Storage Systems Developed and Manufactured for the First Time for Customer Cars, *SAE Technical Paper*, 2006-01-0432 (2006)
- 27) Thomas Wallner, et al. : Fuel economy and emissions evaluation of BMW Hydrogen 7 Mono-Fuel demonstration vehicles, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.33, No.24, p.7607-7618 (2008)
- 28) K.Pehr, et al. : Liquid hydrogen for motor vehicles - the world's first public LH2 filling station, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.26, Issue 7, p.777-782 (2001)
- 29) S.M.Aceves, et al. : Insulated pressure vessels for hydrogen storage on vehicles, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.23, Issue 7, p.583-591 (1998)
- 30) Salvador M. Aceves, et al. : High-density automotive hydrogen storage with cryogenic capable pressure vessels, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.35, Issue 3, p.1219-1226 (2010)
- 31) Guillaume Petitpas, et al. : Rapid high density cryogenic pressure vessel filling to 345 bar with a liquid hydrogen pump, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.43, Issue 42, p.19547-19558 (2018)
- 32) Hydrogen fuel cell system shows future of BMW eDrive technology, *Fuel Cells Bulletin*, Vol.2015, Issue 8, p.2 (2015)
- 33) Total opens Munich hydrogen station for CEP with BMW, Linde, *Fuel Cells Bulletin*, Vol.2015, Issue 8, p.7-8 (2015)
- 34) Cryomotive startup for LH2 storage, refueling, *Fuel Cells Bulletin*, vol.2020, Issue 12, p.11 (2020)
- 35) [CRYOMOTIVE](https://www.cryomotive.com/) : <https://www.cryomotive.com/> (accessed 2021.10)
- 36) Liang Yin, and Yonglin Ju : Design and analysis of a process for directly Re-liquefying BOG using subcooled LNG for LNG carrier, *Energy*, Vol.199, 117445 (2020)
- 37) T. Charignon, et al. : Dielectric coefficient and density of subcooled liquid hydrogen, *Cryogenics*, Vol.47, Issue 4, p.252-256 (2007)
- 38) T. Charignon, et al. : Thermal Conductivity of Subcooled Liquid Hydrogen, *AIP Conference Proceedings*, 985, p.765-772 (2008)
- 39) H. Nagashima, et al. : An evaluation of the self-diffusion coefficient of liquid hydrogen via the generic van der Waals equation of state and modified free volume theory, *Chemical Physics*, Vol.539, 110952 (2020)