

報 文 3

高圧水素用CFRP容器の開発

中央技術研究所 水素・FC 研究所 水素貯蔵・輸送グループ みのだ あい
袁田 愛



1. はじめに

燃料電池自動車 (FCV) は、燃料に水素を使用し、走行時に温室効果ガスである二酸化炭素や大気汚染物質を排出しないため、究極のクリーンエネルギーカーとして期待されている。また、FCV は、一般的な内燃機関に比べてエネルギー効率が高い。そのため、自動車メーカーでは、この FCV の市場投入を目指して開発を進めている。2010 年 7 月には燃料電池実用化推進協議会 (FCCJ) によって、FCV と水素ステーションの普及に向けたシナリオ¹⁾(図 1) が提案され、2011 年 1 月には自動車メーカー及び水素供給事業者 13 社が共同声明²⁾を発表した。この声明の中では、自動車メーカーが FCV 量産車を 2015 年に国内市場へ導入することと、一般ユーザーへの販売開始を見据え、水素供給事業者が 2015 年までに FCV 量産車の販売台数の見通しに応じて 100 ヶ所程度の水素ステーションの先行整備を目指すこと等が示されている。

現在、FCV に搭載される高圧水素用容器の圧力は 70 MPa が主流となりつつあり、これらの FCV に水素を供給するための水素ステーション用蓄圧器は、常用圧力が 80 MPa 以上となる見込みである。本稿では、水素ステーションの建設コストにおいて重要な要素である蓄圧器についての開発状況を報告する。

2. 水素ステーション用蓄圧器について

水素インフラを構築して FCV の普及を進めるためには、水素供給コストを低減する必要があるが、中でも水素ステーションの建設コストの削減は大きな課題の一つとなっている。水素ステーションでは、FCV の高圧水素容器に短時間で 70 MPa の高圧水素を充填するために、あらかじめ高圧の水素を貯めておく蓄圧器が必要である。従来から用いられている鋼製蓄圧器のコストは、水素ステーション建設コストにおける設備材コストの約 27% を占めており、普及に向けての課題となっている³⁾。また、耐圧性を持たせるために肉厚な構造が必要となり、非常に重量が大きくなる。

炭素繊維強化プラスチック (CFRP) 蓄圧器はガスの気密性を確保するためのアルミライナーと、強度を保つための炭素繊維と熱硬化性のエポキシ樹脂を組み合わせた複合材料で構成されているが、軽量かつ高強度な特徴を持ち、鋼製蓄圧器に比べて低コストとなることが期待されている。また、軽量であるため、ラックに組み込んだ形での蓄圧器ユニットとして、水素ステーションへの搬入、据え付けが容易であり、水素ステーション建設における工事費の削減あるいは工期短縮に寄与することが期待できる。

ただ一方で、開発を開始した 2008 年当時において、常用圧力 80 MPa 以上の高圧対応の CFRP 蓄圧器は実用化

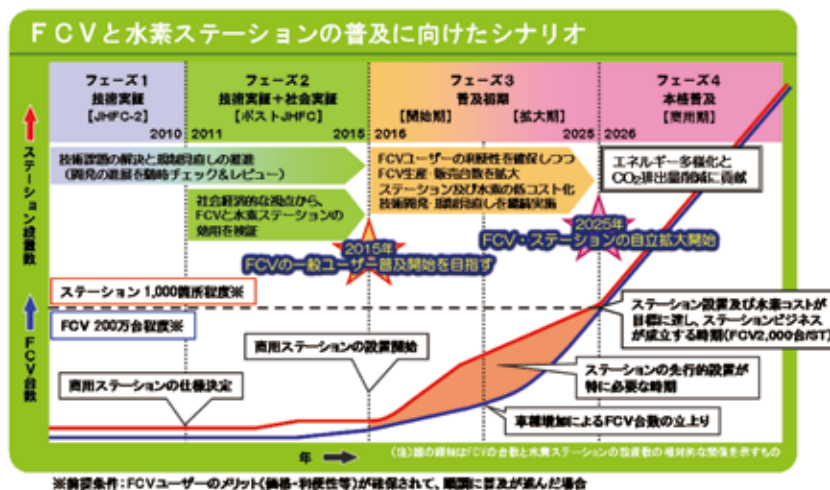


図 1 FCV と水素ステーションの普及に向けたシナリオ (FCCJ)

されていなかった。水素ステーションの先行整備を進めるため、JX 日鉱日石エネルギーでは、水素ステーション向けの高圧水素用蓄圧器の低コスト化を目指して、サムテック株式会社殿、九州大学殿と共同で CFRP 蓄圧器を開発し、日本で初めて水素ステーション用 CFRP 蓄圧器としての認可を取得して、2013 年より水素ステーションでの実証を開始した。本稿ではその成果について解説する。

3. CFRP 蓄圧器の開発

3.1 DRY-FW 法について

CFRP 蓄圧器の開発において、大型かつ高圧仕様である厚巻容器の形に成型する技術を確立することがもっとも重要な課題であった。従来、CFRP 容器の製造は WET-フィラメントワインディング (FW; Filament Winding) 法と呼ばれる、炭素繊維を樹脂槽にくぐらせて樹脂を含浸させながら FW を行い、その後、熱をかけて樹脂を硬化させる方法が一般的である (図 2)。しかしながら、通常 WET-FW 法で用いる樹脂は室温で徐々に硬化が進行し、時間とともに粘度が上昇していく。また、樹脂を含浸しながら FW を行うため、CF への樹脂塗付量の制御が難しい。大型厚巻蓄圧器を製造する場合、FW に長時間を要するため、WET-FW 法では樹脂の粘度管理が難しく、粘度が上昇する前に FW を中断して樹脂槽を交換しなければならず、長時間の FW において均一に樹脂含浸量を管理することが困難である。

そこで、我々は樹脂をあらかじめ均一に含浸させてある『トウプリプレグ (TPP)』を用いる DRY-FW 法による蓄圧器製造法に着目した⁴⁾ (図 2)。TPP では室温での硬化反応が遅く、可使用時間が長いいため長時間の連続 FW が可能となる。また、あらかじめ均一に樹脂含浸量を制御することができ樹脂槽が不要となり、工程管理も容易となる。そこで、大型 CFRP 容器向けの製造手法として、TPP を用いた DRY-FW 法を採用することとした。

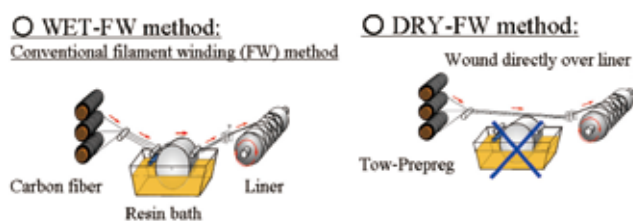


図 2 FW 法、WET 法 (左)、DRY 法 (右)

3.2 DRY-FW 法向けの TPP 用樹脂の開発

TPP 用の樹脂は、主剤となるエポキシ樹脂と硬化剤の混合物であるが、これら成分の選択と配合比率が重要となる。まずは、樹脂強度のみを向上することを旨として、硬化時の架橋構造を増やす、つまり添加剤として多官能性樹脂を配合した高強度樹脂 B を開発した。開発した樹脂の物性

を評価したところ、既存品である樹脂 A に比べて硬化前樹脂粘度および靱性値を大きく変えずに、引張強度を向上させることができた (表 1)。そこで、高強度樹脂 B を用いた TPP-B を調製して CFRP 容器を試作し、従来品である TPP-A による CFRP 容器と破裂強度を比較した結果、水圧破裂試験において TPP-B による CFRP 容器は TPP-A に比べて破裂圧力が向上することを確認した (図 3)。

表 1 開発した樹脂種と各種性能評価結果

樹脂種		A	B	C
硬化前樹脂粘度(20℃)	Pa·s	25.6	31.7	8.12
引張強度	MPa	80.0	83.2	98.4
靱性値	MPa·m ^{1/2}	1.49	1.37	0.73

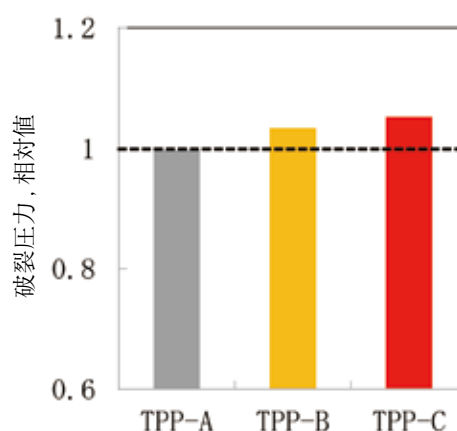


図 3 CFRP 容器破裂試験結果

CFRP 層の光学顕微鏡観察によって、TPP-A を用いて試作した容器の CFRP 層の組織状態を確認したところ、空隙が生成していることが明らかになった。図 4 に繊維と直行する CFRP 層断面の光学顕微鏡像を示すが、炭素繊維も樹脂も存在しない空隙が黒色部位として多数存在している状態が確認できる。一般的に空隙は CFRP の強度低下を引き起こす要因と考えられており、強度を向上させるためには空隙の低減が必要となる。そこで次に、FW 中の樹脂の流動性を確保して発生する空隙を除去するために、硬化前樹脂の粘度が低く、かつ加熱硬化後は高強度となる樹脂の開発を行った。

硬化前の樹脂を低粘度化させるために、低粘度主剤を配合し、TPP-A および TPP-B に配合していた靱性向上剤を除いた。一方で、強度向上のために多官能性樹脂の配合量を増加した。このように各成分の配合量、比率を最適化することにより、硬化前の樹脂粘度を低くし、かつ硬化後に十分な強度を有する樹脂 C を開発した (表 1)。

この樹脂 C を用いた TPP-C を調製して容量 7.5 L の小型 CFRP 容器を試作し、水圧破裂試験による各容器の強度比較を実施した。容器強度比較試験では、従来樹脂型の TPP-A による CFRP 容器に比べて、TPP-C では約 5% の容器強度の向上を達成した (図 3)。

光学顕微鏡を用いてCFRP層を観察したところ、低粘度樹脂を使用したTPP-Cにおいて、TPP-Aに比べて内部の空隙が減少していることがわかる(図4)。開発の狙い通り、硬化前樹脂粘度を下げることで樹脂の浸透性が向上していると考えられる。

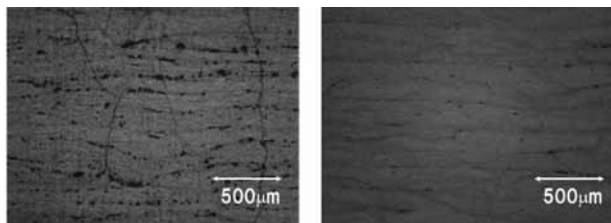


図4 CFRP層断面画像、TPP-A(左)、TPP-C(右)

ステーション用蓄圧器に求められる重要かつ代表的な性能として、破裂強度とともに昇圧・降圧の回数に伴う強度低下度合いを表すサイクル性能が挙げられる。TPP-Cに用いる樹脂Cでは靱性値が低下しており(表1)、CFRP容器とした場合にサイクル性能の低下が懸念される。そこで、それぞれのTPPを用いて容量55Lの中型CFRP容器を試作し、容器の内圧を水圧により、0MPaと100MPaの間で昇降圧し、水が漏洩するまでの往復回数(サイクル回数)を測定して容器のサイクル性能を比較した(図5)。

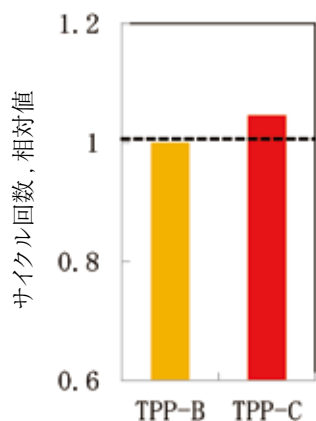


図5 CFRP容器サイクル試験結果

TPP-Cでは樹脂の靱性値が低いにもかかわらず、TPP-Bを用いたCFRP容器と比較してサイクル性能が向上していることがわかった。樹脂を低粘度化して、空隙の生成を抑えて均質にCFRP層を形成できたため、破裂強度のみならずサイクル性能においても効果を発揮したものと考えられる。

これらの結果をもとに、水素ステーション実証用蓄圧器製造にTPP-Cを採用することとした。

3.3 水素ステーション用CFRP蓄圧器の開発

実証研究に提供する70MPa充填対応複合蓄圧器とし

て、内容量200L、常用圧力82MPa、重量500kgを目標に開発を行った。

サムテック株式会社殿でアルミライナーおよびFW設計、各製造工程の詳細条件および22工程200項目以上の品質・製造工程管理手法の最適化を行った。また、試作容器については多くの評価試験を行い、その安全性を検証した。認可を取得する上で必要となる試験としてはCFRP材料の評価試験である層間せん断試験を行い、その強度が規定値以上であることを確認した。また、CFRP容器の試験として、破裂試験、圧力サイクル試験のほか、許容傷深さを調べるための最小肉厚確認試験、-40℃~85℃での衝撃付与後のサイクル試験、環境暴露液に浸漬したのちに破裂強度を確認する試験など、さまざまな試験を実施し、その安全性を検証した。

完成した開発CFRP蓄圧器の最終仕様は表2、図6の通りである。

表2 実証試験用CFRP蓄圧器

内容量	200 L
常用圧力	82 MPa
全長	2,800 mm
外径	485 mm
総重量	490 kg
最小破裂圧力	185 MPa 以上
サイクル回数	20,000 回以上 (2 MPa ⇄ 102.5 MPa)

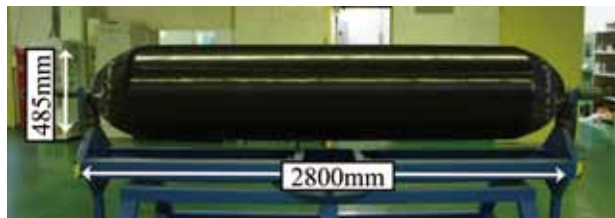


図6 200 L-CFRP蓄圧器

水素供給・利用技術研究組合(HySUT)は、(独)新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)との共同研究事業である地域水素供給インフラ技術・社会実証(JHFC3: Japan Hydrogen & Fuel Cell Demonstration Project 3)において技術・社会実証研究を実施している。2012年度には商用仕様マルチステーション(ガソリンスタンド併設型)として、神の倉水素ステーション(オンサイト型)および海老名中央水素ステーション(オフサイト型)の2ヶ所を新設している⁶⁾。CFRP蓄圧器は、現行では水素ステーションの蓄圧器として使用するための技術基準が無く、上記の各種評価試験を実施して安全性を確認したのちに、高圧ガス保安法等の関連法規に基づき関係当局と協議を重ね、水素ステーション用CFRP蓄圧器として日本で初めて製造認可を取得し、上記2ステーションに納入した。

3. 4 将来に向けたコストダウン検討

我々は、CFRP 蓄圧器のさらなるコストダウンを目指して CFRP の強度向上を検討している。これまで明らかとなってきた強度低下の要因である空隙や、炭素繊維の巻きゆるみなどの改善手法として、新規製造方法である加熱 FW 法の開発に着手している。加熱 FW 法とは FW 中に容器を内部あるいは外部から加熱することで TPP の樹脂粘度を低下させ、炭素繊維間への樹脂浸透性を向上させる手法である (図 7)。本手法で加熱を行いながら調製した CFRP 試料の光学顕微鏡による断面観察の結果、加熱 FW 法で CFRP 層を形成した場合、加熱しない場合に比べて空隙生成を抑制できることが示された (図 8)。

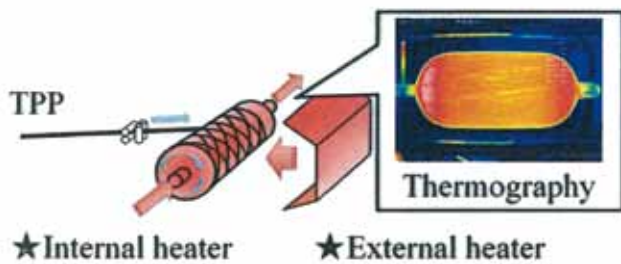


図 7 加熱 FW 法

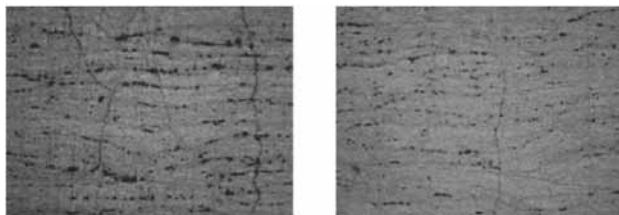


図 8 CFRP 層断面画像、加熱FWなし(左)、加熱FWあり(右)

次に、加熱 FW 法における容器加熱温度の相違が CFRP 容器の性能に及ぼす影響を検証した。FW 工程の容器温度をそれぞれ 40℃、80℃および 100℃に加熱して容量 7.5 L の小型 CFRP 容器を試作し、水圧破裂試験で容器強度を比較したところ、100℃の条件において強度が向上していることが分かった (図 9)。このように FW 時の加熱温度を最適化することで、CFRP 容器の強度が大幅に向上する可能性が示された。⁷⁾

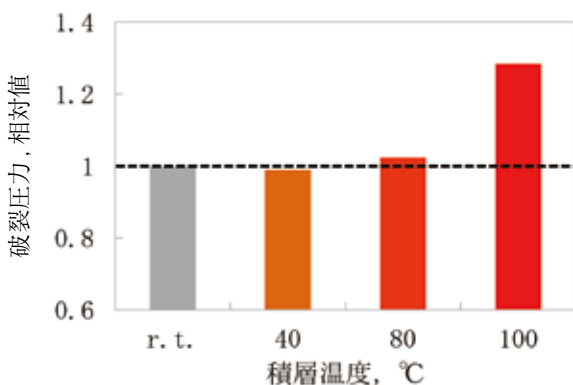


図 9 加熱 FW 法で製造した容器の破裂試験結果

4. まとめ

本研究では水素ステーション用蓄圧器の低コスト化に向けて、CFRP 蓄圧器の製造手法を検討した。大型 CFRP 容器向けに、新たに TPP 用樹脂を開発し、DRY-FW 法を最適化することで、容量 200L の水素ステーション用大型 CFRP 蓄圧器の製造方法を確立することができた。本開発容器は水素ステーションでの使用認可を日本で初めて取得し、2013 年から水素ステーションでの実証を開始する。

現在、さらなる CFRP 蓄圧器の性能向上に取り組んでおり、加熱 FW 法を最適化することによって CFRP 蓄圧器の強度向上が期待できることが示された。

今後も水素ステーション機器である蓄圧器のさらなる低コスト化に取り組み、水素供給インフラの要である水素ステーションの建設促進と FCV の普及に貢献していく。

5. 謝辞

本研究は、サムテック株式会社殿と九州大学殿と共同で、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) 殿の事業である「低コスト型 70 MPa 級水素充填対応大型複合蓄圧器の開発」の一環として行ったものであり、ここに謝意を表します。

— 参考文献 —

- 1) 燃料電池実用化推進協議会 (FCCJ); FCV と水素ステーションの普及に向けたシナリオ (2010). http://fccj.jp/pdf/22_csj.pdf
- 2) 大手自動車メーカーとエネルギー供給会社 13 社による燃料電池車の国内導入と水素供給インフラに関する共同声明 (2011). <http://www.meti.go.jp/press/20110113003/20110113003-2.pdf>
- 3) NEDO 水素製造・輸送・貯蔵システム等技術開発事業における検討結果をもとに当社にて試算.
- 4) NAKAGAWA, K., OKAZAKI, J., KOBORI, Y., IKI, H.; Nippon Oil's Activities toward Realization of Hydrogen Society. Proceedings of the WHEC, May 16-21. (2010)
- 5) 中川幸次郎, 蓑田愛, 岡崎順二; 日本化学会第 93 春季年会講演予稿集 (2013), 2PD-003.
- 6) 水素供給・利用技術研究組合 (HySUT); プレスリリース (2012) <http://hysut.or.jp/topics/20120725.pdf>
- 7) 蓑田愛, 中川幸次郎, 岡崎順二; 日本化学会第 93 春季年会講演予稿集 (2013), 2PD-004.