

解説

高圧水素複合容器

High Pressure Hydrogen Storage Composite Cylinder for Fuel Cell Vehicle

高野 俊夫*¹

Toshio TAKANO

This report provides the technology of high pressure hydrogen storage compound cylinders for fuel cell vehicles (FCV). The high pressure storage is one of various hydrogen storage technologies. We report the types and structure of the high pressure storage cylinders, the manufacturing process, the application for FCV, the required properties for these cylinders as the high pressure hydrogen storage system for FCV.

Keywords: Fuel Cell Vehicle, high pressure hydrogen, composite cylinder.

1 緒言

本稿では各種の水素貯蔵技術のうちで、燃料電池自動車(以降、FCV)搭載用高圧水素炭素繊維強化複合容器(以降、C-FRP容器)において、複合容器の種類と構造及び製造プロセス、FCVへのC-FRP容器の適用例と要求仕様、開発状況、今後の技術課題について報告する。

2 複合容器の種類と構造及び製造プロセス

2.1 天然ガス自動車燃料装置用容器の構造

天然ガス自動車(以降、CNGV)燃料装置用容器は、その構造、及び使用材料によってType 1, 2, 3, 4の四つに大別される。この四つの分類は、CNGV燃料装置用容器の基準・標準「高圧ガス保安法 例示基準 別添9(日本)」、ANSI/NGV2(アメリカ)、「CSA B51(カナダ)」、「ISO 11439」でほぼ同じである。さらに現在、標準化が進められているFCV用燃料容器の国際標準案「ISO/CD 15869 Gaseous hydrogen and hydrogen blends-Land vehicle fuel tanks」でも同様の分類がされている。

- ・Type 1: 鋼製容器。引張強度 900N/mm^2 クラスのクロムモリブデン鋼。
- ・Type 2: 鋼製ライナー胴部の周方向をガラス繊維強化プラスチックで強化した容器。ライナー材料と

しては、引張強度 900N/mm^2 クラスのクロムモリブデン鋼。

- ・Type 3: アルミ合金製ライナーの全面(胴部、鏡部)を炭素繊維強化プラスチックで強化した容器(C-FRP容器)。アルミ合金ライナーにはAA6061が使われている。
- ・Type 4: 高密度ポリエチレン製ライナーの全面(胴部、鏡部)を炭素繊維/ガラス繊維強化プラスチックで強化した容器(C-FRP容器)。口金部はアルミ合金AA606, SUS316Lなどが使用されている。

Fig. 1に4種の容器の断面構造を示す。Type 1容器が最も一般的に使用されている容器である。Type 1容器に対して、軽量化を目的として、Type 2, 3, 4の順番で各種の複合容器が開発されてきている。図中には各容器の単位内容積当たりの容器重量(kg/liter)が記載されている。Type 3容器が軽量性で優れている。(Type 1: 1.2~1.5, Type 2: 0.7~1.4, Type 3: 0.3~0.4, Type 4: 0.35~0.5)

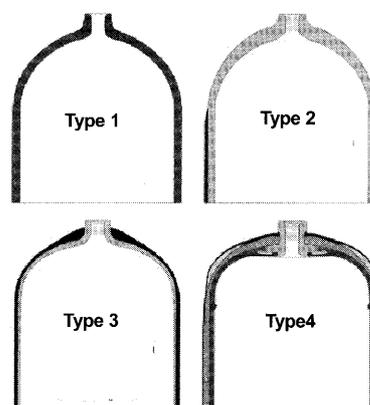


Fig. 1 Section structures of high pressure cylinders.

連絡先: 高野 俊夫, 〒210-0862 川崎市川崎区浮島町9-2,
JFE コンテナ(株)GSE 事業部,
e-mail: toshio.takano@jfecon.jp

*¹JFE コンテナ(株)

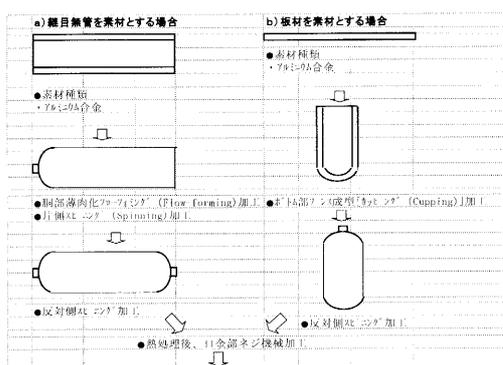


Fig. 2 Manufacturing process of Aluminum alloy liner.

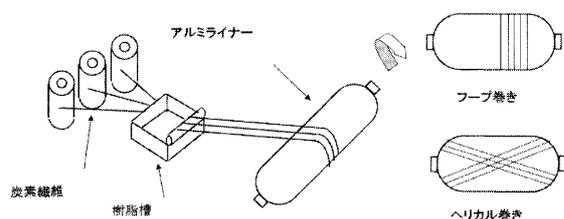


Fig. 3 Filament Winding process of Type 3 and Type 4.

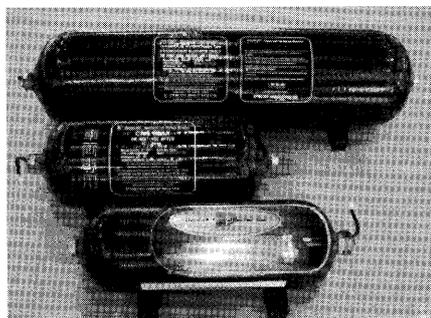


Fig. 4 Aluminum alloy liner C-FRP cylinders for CNGV.

2.2 アルミ合金ライナーC-FRP 容器の製造プロセス

アルミ合金ライナーC-FRP 容器におけるアルミ合金ライナー製造プロセスおよび炭素繊維のワインディングプロセスをそれぞれ Fig. 2, 3 示す。

アルミ合金の継目なし管あるいはアルミ合金の圧延板を素材として、プレス加工、スピニング加工、更には「T6 処理」と呼ばれる熱処理を経てライナーが製造される。

ポピンから払出された炭素繊維は樹脂槽を経て、熱硬化型樹脂を含浸させてライナーに巻きつけられる。容器に内圧をかけた場合、容器の長手方向と直径方向

に 1:2 の比率で容器に応力が作用する。それぞれの応力に対抗すべく、ヘリカル巻、フープ巻がライナー外周に施工される。

Fig. 4 は、日本国内の CNGV 車両に搭載されている Dynetek 社製アルミ合金ライナーC-FRP 容器の外観およびカットモデルを示す。大型容器 (内容積 150 ℓ) はノンステップバスの天井に、小型容器 (内容積 33 ℓ および 46 ℓ) は商用車の床下に搭載されている。

2.3 プラスチックライナーC-FRP 容器の製造プロセス

プラスチックライナーには、高密度ポリエチレンが使用されている。ライナーの成形方法として、圧縮成形、吹き込み成形、射出成形などが知られている。成形方法によっては、ドーム部と胴部を融合溶接してライナーを構成させる方法がある。口金部 (容器元弁と容器の締結部) はアルミ合金(AA6061)、オーステナイトステンレス鋼(SUS316L)などが使用されている。Type 4 容器に限り、口金部とプラスチック部との接合性を評価する目的で、ガスサイクル試験 (圧力範囲: 最高充てん圧力の 10%~100%, サイクル数: 1000 回, 漏れなきこと) が課せられている。更に、プラスチックのガス透過性を考慮して、Type 4 容器のガス透過性能を評価する目的で、ガス透過試験 (試験圧力: 最高充てん圧力, 許容透過量: 容器の内容積 1 リットル当り, 0.25 cm³/時間 未満) が課せられている。

容器の落下試験に際して、プラスチック材料の剛性不足を補う目的で、ドーム部に衝撃緩衝材料が装着されている。プラスチックライナーへの炭素繊維のワインディング方法はアルミ合金ライナーC-FRP 容器と同様である。

3 高圧水素貯蔵方式の自動車への適用事例

カリフォルニア州が FCV の導入に向けて、州政府、自動車メーカー、石油会社、燃料電池メーカーと共同し、1999 年に「CaFCP, California Fuel Cell Partnership[1]」を結成。2000 年 11 月、サクラメントに研究施設と水素ステーションを設置し、デモンストレーションを開始している。いずれの車両も 35MPa 高圧水素貯蔵容器を搭載している。CaFCP のサイトでは、各車両の写真、仕様などが紹介されている [1]。

Fig. 5 は、2001 年に実施された Bibendum ラリーに参加した圧縮水素方式の FCV に対して、随伴した水素トレーラから水素を充填している様子である。図中の FCV にはアルミ合金ライナーC-FRP 容器が搭載され、

水素トレーラには大型のC-FRP容器が搭載されている。

BMW は液体水素貯蔵容器を搭載した水素燃焼式自動車を開発し、走行試験を実施している。マツダは2004年10月27日、国土交通省広島運輸支局でナンバープレートを取得、水素とガソリンの2種類の燃料で走行できるデュアルフューエルシステム採用のRX-8水素ロータリーエンジン車による公道走行試験を開始した。

市販用に開発を進めているのは、“RX-8ハイドロジェンRE”で、35MPaの水素タンク(74%)を積載、水素での航続距離は70kmであるが、ガソリンタンクも搭載しているので、燃料を切り替えることができる[2]。

4 CNGV用容器をFCV搭載用に適用するための留意点

燃料容器から見た圧縮水素方式のFCVと圧縮天然ガス方式のCNGVの構成部品の違い、及びその検討事項をTable 1に示す。どちらの場合も燃料容器、高压ガスライン周りの構成はほぼ同じである。課題抽出には、充填ガス(天然ガスと水素ガス)、充填圧力(20MPaと35MPa)や容器搭載状況の違いについて検討する事になる。充てんガスが高压水素である事により検討すべき項目、およびライナー用プラスチック材料として検討すべき項目として、下記の4項目が挙げられる。

- ・容器材料の水素透過性
- ・急速充てん時のガス温度挙動
- ・容器材料の水素脆化
- ・プラスチック材料固有の課題

4.1 容器材料の水素透過性

水素の可燃範囲が広い事は、容器からの水素ガス透過性と密接な関係がある。Type 1, 2, 3の容器は現行の材料、構造で対応可能である。Type 4に関しては透過速度を抑制する新しい材料選択やライナー構造技術の開発が必要となる。

4.2 急速充てん時のガス温度挙動

Fig. 6は高压容器に天然ガスを充てんした際の容器内ガス温度と他の部位の温度変化を示す。充てん口側のバルブ近傍のガス温度は、断熱膨張現象に伴うガス温度の急激な低下(ジュール・トムソン効果)が観察される。充てん口との反対側は、単純な断熱圧縮現象に伴う温度上昇が観察される。

Fig. 7は高压容器(Type3)に水素ガスを充てんした際の容器内ガス温度と他の部位の温度変化を示す。充てん時間が短い程、水素温度は急激に上昇している。



Fig. 5 FCV and high pressure hydrogen refueling trailer at Bibendum rally.

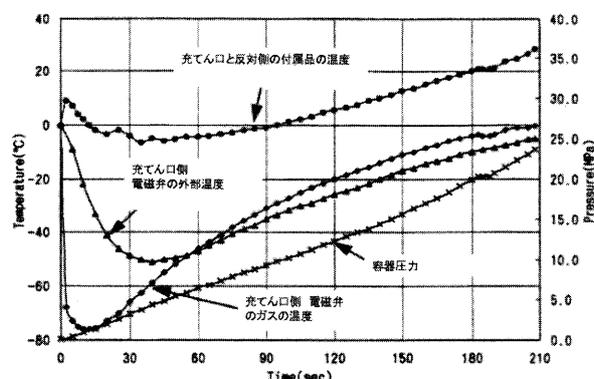


Fig. 6 Fast filling test result of compressed natural gas for cylinder.

Table 1 Required performances of C-FRP cylinders as the hydrogen storage system for FCV.

相違項目	燃料電池自動車	圧縮天然ガス自動車	水素使用に対する検討事項
充填ガス	水素	天然ガス	・可燃範囲の相違
			・急速充填時のガス温度挙動
			・容器材料のガス透過性
			・容器材料の水素脆化
充填圧力	35~70 MPa	20~25 MPa	・より高い耐圧性能
容器搭載状況	床下、天井、トランクルーム	床下、天井、トランクルーム	・衝撃、振動への考慮は同じ

この現象は天然ガスのみならず、窒素、酸素、空気などで一般に経験されている断熱膨張時の温度低下とは全く異なる現象である。(逆ジュール・トムソン効果。ジュール・トムソン係数の逆転温度が存在し、空気では487°C、水素では-72°C) [3]

急速充てん時のガス温度挙動に関しては、Type 1, 2, 3

Table 2 Required specification of C-FRP cylinders as the hydrogen storage system for FCV.

試験項目	試験目的
FEM設計 (設計検査)	・許容傷なし/ありの両容器・繊維応力比 = 2.25
常温圧力サイクル試験	1.5年相当の圧力サイクル (11, 250回) への耐久性の評価
環境試験	自動車の使用環境を想定して、UV、酸・塩などの環境下で、-40℃、常温、+82℃での耐圧力サイクル試験。
破製試験	容器の最小破製圧力を評価
最小肉厚試験	強化層に許容傷がある場合での、1.5年相当の圧力サイクルへの耐久性の評価
落下試験	車載搭載作業までの衝撃による容器損傷に十分に耐える事を確認
火炎暴露試験	車載火災を想定し、容器が破製することなく安全弁からガスが抜け出ることを確認
加速応力試験	車載の使用環境として想定される上限温度 (85℃) での繊維強化層の劣化耐性を評価
貫通試験	容器が銃弾によって撃ちぬかれても、破製しないでガスが抜け出る事を確認
ガス透過試験	Type4容器のみ適用。ガス透過率 $\leq 0.25\text{cm}^3/\text{hr}$
ガスサイクル試験	Type4容器のみ適用。最高充填圧力で1000回(1回/hr)

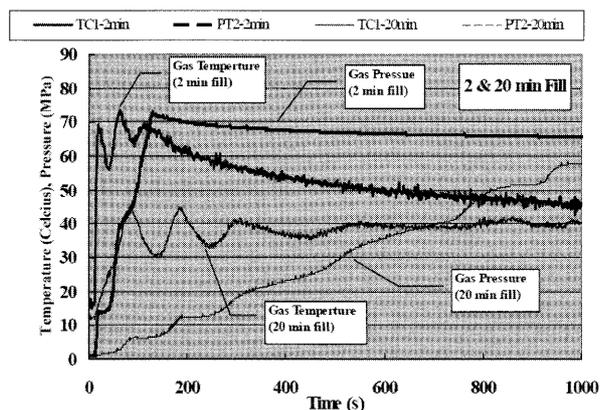


Fig. 7 Fast filling test result of compressed hydrogen gas for cylinder.

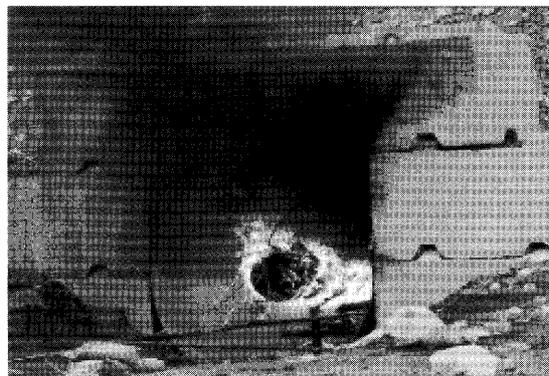


Fig. 8 Bone fire test.

の容器は現行の材料、構造で対応可能である。その結果、従来の天然ガスの充てんと同程度の時間内 (数分) での充てんが可能となる。一方、Type 4 の場合、現行

の材料 (高密度ポリエチレン, HDPE) の耐熱性およびライナー材料の伝熱性の低さによる重畳効果を考慮して、急速充てん時の温度上昇を抑制する必要がある。Type 3 容器を搭載した FCV に比べて、Type 4 容器を搭載した FCV への水素充てんには、より長い時間を要する事になる。

4.3 容器材料の水素脆化

容器材料の水素脆化に関しては、Type 1, 2 に現行のクロムモリブデン鋼 (引張強度 900N/mm²クラス) 以上の高張力鋼では水素脆化が懸念され、より低強度の鋼材を使う必要があると言われている。Type 3 容器のライナーには耐水素脆性が優れているアルミ合金 (AA6061) が採用されている。CNGV 容器に採用されている C-FRP 容器を 35MPa 水素容器として採用するに際して、アルミ合金の水素脆化試験がカナダ Powertech Labs[4]にて実施された。35MPa 水素を充てんした容器を高圧水槽に装入し、水圧サイクルを负荷して、アルミ合金の 35MPa 水素環境下での圧力サイクルの影響を調査している。ヘリウムガスを充てんした容器における圧力サイクル試験と同等のサイクル性能が確認されている。35MPa 水素環境下では水素脆化現象は観察されていない [5]。

4.4 プラスチックライナー固有の課題

従来の CNG 用容器の使用環境とは必ずしも同じでは無い事に十分に留意して課題の抽出を行う必要がある。詳細については、6.3.2 で述べる。

5 FCV 用高圧水素容器の要求性能

CNGV 用容器を FCV 用高圧水素 C-FRP 容器に応用する上で最も容易と考えられる Type 3 容器について、その要求性能・評価項目について検討する。Table 2 に FCV 用 C-FRP 容器に要求される試験項目とその目的・概念を示す。

各種の評価試験の内、火炎暴露試験の状況を Fig. 8 に示す。火炎暴露試験では、車両に火災が発生した場合、安全弁が作動して容器が破製することなく充填ガスを放出しきることが要求される。容器の容量、充填圧力、安全弁の放出性能の組合せが評価される。安全弁を装着した水素充てん容器に対して、所定の方法で容器ごと火炎にさらして安全弁の作動及び水素の放散が確認される。

CNGV 用容器の基準・標準として、「高圧ガス保安

法 例示基準 別添 9(日本)」、「ANSI/NGV2(アメリカ)」、「ISO 11439」、「ISO/CD 15869」がある。FCV用容器の基準として、「圧縮水素自動車燃料装置用容器の技術基準-JARI S001」がある。Type 3 容器の主な要求性能・評価試験項目はほぼ同一である。容器の材料、構造や使用環境が自動車搭載と同じであることによる。

6 FCV搭載用高压容器の開発状況

6.1 FCV燃料装置ユニット

断熱膨張時(減圧時)のガス温度挙動の違いが、CNGVとFCVとで減圧弁の配置を左右する事になる。CNGVの場合、減圧弁は減圧時の弁の冷却を補うために温水を燃焼エンジンから供給する必要がある。そのため、エンジンの近傍に減圧弁が設置されている。その結果、CNGVにおける高压配管は、車両充てん口から高压容器を経て、エンジン近傍の減圧弁までの間となる。一方、FCVの場合、先の現象から減圧弁の冷却

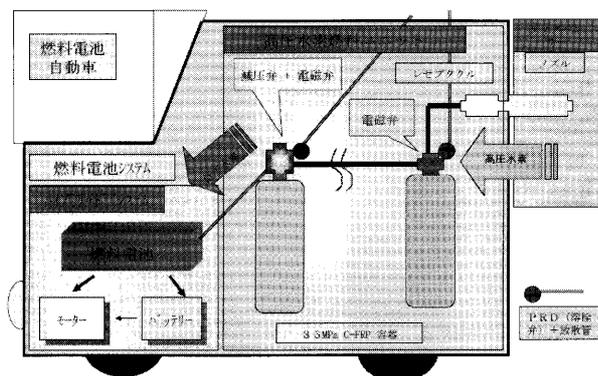


Fig. 9 High pressure hydrogen storage unit for FCV.

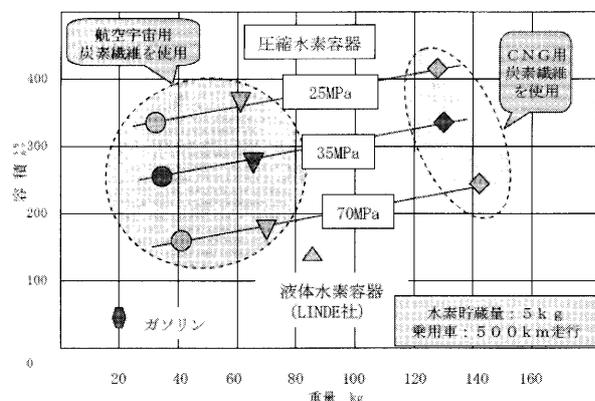


Fig. 10 The weight and volume of various fuel storage systems for vehicle.

現象が発生しないので、加温の必要が無い。減圧弁を容器元弁に内蔵させたインタンク式の減圧弁の採用が可能となる。その結果、FCVの場合、インタンク式減圧弁の採用により、車両の充てん口から容器元弁までの高压配管で対応する事が可能となる。

FCVの高压水素燃料ユニットをFig. 9に示す。水素充てん所側のノズルとFCV側のレセプタクルが結合されて、高压水素が車両に充てんされる。高压水素燃料ユニットはレセプタクル、高压配管、電磁弁を装着した高压容器及びインタンク式減圧弁付電磁弁を装着した高压容器から構成される。各容器に装着された電磁弁には温度作動式の安全弁が内蔵されている。燃料ユニットからは、1MPa未満の低压水素が燃料電池ユニットに供給される。高压容器に減圧弁が直結されている事から、FCV車両内部の高压配管は最低限に抑える事が可能となる。

6.2 更なる高压化に向けて

FCVが従来のガソリン車と同等の利便性を確保する為に、1回充てん当たりの航続距離の一層の増大(500km走行)を目指して、更なる高压貯蔵(70MPa, 5kg水素貯蔵)が目標とされている。現状の35MPa仕様はその通過点として位置付けられている。

Fig. 10は500km走行に要する水素5kgを車両に搭載する場合の各種の貯蔵方法の必要体積と所要重量を比較して示している [6]。

汎用炭素繊維を用いたC-FRP-20MPa容器の場合、体積は400ℓ、重量効率率は約4%程度となる。強度、剛性率が更に改良された炭素繊維を用いたC-FRP-70MPa容器の場合、体積は160ℓ、10%以上の重量効率が達成されると予想されている。Type 3容器では、CNGV燃料装置用容器における現状技術をFCVの高压水素容器(~35MPa)にはほぼそのまま展開できると予想している。超高压水素(70MPa)の利用分野では、急速充てんの影響、高压容器用材料及び電磁弁、減圧弁などの付属品の構成材料の要求性能に及ぼす超高压水素の影響、超高压環境下での高压配管継手部及び容器と電磁弁のシール部のシール性能など、超高压水素環境下での挙動が明らかになるに伴って、今後更なる技術開発が必要となる。

6.3 今後の技術課題

6.3.1 Type 3 容器ライナー材料の水素脆化

NEDOによる「水素安全利用等基盤技術開発」の一

環で、燃料電池自動車搭載用容器・付属品及び、水素スタンド用蓄圧用容器及び付属品に関わる各種金属の水素脆化特性について短期間に精力的に試験研究が実施された[7]。アルミ合金ライナーC-FRP容器に適用されているA6061-T6処理合金について、45MPa水素環境下における疲労亀裂進展試験結果が実施された。その結果、A6061-T6 処理アルミ合金において水素脆化は確認されなかった。

海外にて試作された70MPaアルミ合金ライナーC-FRP容器を用いて、水素脆化試験を行う方法が提案されている。70MPa水素を充填した容器を水槽に設置し、水圧による圧力サイクルを負荷して、内圧変動による圧力サイクルと同様の応力サイクルをアルミ合金に負荷して水素脆化特性を試験する方法である。試験の詳細については、NEDO成果報告書[8]を参照されたい。

6.3.2 Type 4 容器ライナー材料の耐久性

ライナーにプラスチック（高密度ポリエチレン）を用いた Type 4 容器は、プラスチック材料の本質的課題（耐低温性、水素透過性、ボス部が金属とプラスチックの二重構造であること、落下衝撃に対する低剛性など）を解決するために、各社が独自にプラスチック材料、ライナー成形方法及び口金部の構造の開発を行っている[9]。これまで、プラスチック材料は水素脆化、疲労特性などの耐久性に関する性能については、問題にならないとされていた。しかしながら、最近の試験走行車両において、Type 4 高圧水素容器の耐久性に関わる事例が発生している。これらの損傷事例の詳細は必ずしも公開されていない。アルミライナーは、C-FRP容器としての特性劣化のメカニズム（疲労亀裂伝ば）が明らかとなっており、設計確認試験にて対象容器の性能が担保されている。

一方、樹脂ライナーの場合、樹脂の成分、特性のみならず口金部の構造は設計者により異なることから、Type 4 容器の高圧容器としての特性劣化のメカニズムが特定されない可能性がある。今後は Type 4 容器の耐久性に関わる調査・研究を勢力的に行い、得られた知見を技術基準に反映させる必要がある。

7 まとめ

(1) FCV が従来のガソリン車と同等の利便性を確保する為に、1回充電当たりの航続距離の増大（500 km 走行）を目指して、更なる高圧貯蔵（70MPa、

5 kg 水素貯蔵）が目標とされている。現状の35MPa仕様はその通過点として位置付けられている

- (2) CNGV 用容器を FCV の高圧水素容器に応用する場合、Type 3 容器は、その難易度が最も低く、現状技術をほぼそのまま展開できる。アルミライナーは、高圧容器としての特性劣化のメカニズム（疲労亀裂伝ば）が明らかとなっており、設計確認試験にて対象容器の性能が担保されている。
- (3) 一方、Type 4 容器は、樹脂ライナーの場合、樹脂の成分、特性のみならず口金部の構造は設計者により異なることから、Type 4 容器の高圧容器としての特性劣化のメカニズムが特定されない可能性がある。今後は Type 4 容器の耐久性に関わる調査・研究を勢力的に行い、得られた知見を技術基準に反映させる必要がある。
- (4) 超高圧水素(70MPa)の利用分野では、急速充電の影響、高圧容器用材料及び付属品の構成材料の要求性能（耐水素脆性、シール特性など）に及ぼす超高圧水素の影響など、超高圧水素環境下での挙動が明らかになるに伴って、今後更なる技術開発が必要となる。

参考文献

- [1] California Fuel Cell Partnership ホームページ,
<http://www.cafcp.org/>
- [2] 読売新聞, 日刊工業新聞, 日刊自動車新聞: 2004.10.15, マツダ ホームページ,
<http://www.mazda.co.jp/motorshow/technologies/>
- [3] ジュール・トムソン効果,
<http://www.f.waseda.jp/katsuta/jyoki.ppt#17>
- [4] Powertech 研究所ホームページ,
<http://www.powertechlabs.com/cfm/index.cfm>
- [5] C. Webster, Performance testing for compressed hydrogen vehicle fuel cylinders, 1999.
- [6] DOE H2 Program Review 2001/4 でLawrence Livermore National Lab.が発表.
- [7] 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 水素用材料基礎物性の研究, NEDO 平成16年度成果報告書, (報告書バーコード100005996), 財団法人金属系材料研究開発センター.
- [8] 水素安全利用等基盤技術開発 車両関連機器に関する研究開発, 圧縮水素容器系の高圧化要素技術の開発, NEDO 平成 16 年度成果報告書, (報告書バーコード100005748), JFE コンテナライナー, JFE テクノリサーチ.
- [9] Quantum 社 ホームページ,
http://www.qttw.com/core_competencies/gf_storage.shtml