

自動車用圧縮水素容器のガス透過の 温度、圧力および材質依存性に関する研究（第1報）^{*1}

— 充填圧力70MPaでのガス透過 —

Dependence of Permeation on Temperature, Pressure,
and Material for Compressed Hydrogen Tanks (First Report)

— Gas Permeation in 70MPa —

糸井 裕彦 ^{*2}

Hirohiko ITOI

田村 陽介 ^{*3}

Yohsuke TAMURA

三石 洋之 ^{*2}

Hiroyuki MITSUISHI

渡辺 正五 ^{*2}

Shogo WATANABE

Abstract

JARI S001, a technical standard for containers of compressed-hydrogen vehicle fuel devices published in 2004 in Japan, requires permeation tests to be conducted on VH4 (Type 4) tanks with plastic liners, but the test temperature is not defined. In this study, we examined permeation rates of a VH4 (Type 4) tank with two kinds of liner material and at several test temperatures in order to investigate the necessity of defining the test temperature in regulations. The results are as follows. 1) Regardless of the liner material, a higher test temperature produces higher permeation rates. 2) The amount of penetration depends on the liner material.

1. はじめに

圧縮水素自動車燃料装置用容器の技術基準 (JARI S 001)¹⁾ の第15条には、VH4容器 (Type4容器：プラスチックライナー製複合容器) について設計確認試験におけるガス透過試験が規定され、最高充填圧力35MPaのVH4容器において水素ガス透過率が容器の内容積あたり1時間あたり2cm³ (2cm³/hr/L) 未満であることが要求されている。ガス透過試験におけるVH4容器の水素ガス透過率は、これまでの研究により、環境温度に影響を受け、アレニウスプロットで環境温度との関係に直線性があり、低温環境では水素ガス透過率は小さく、高温では大きくなることがわかっている¹⁾。

最近では、水素・燃料電池自動車の普及促進に向けて一層の利便性向上を目指して航続距離を伸長させるために、自動車用圧縮水素容器の最高充填圧力も35MPaから70MPaに増大させようとしているなど、一層の水素貯蔵量の増加に向けた技術

開発や基準策定作業が進められている。VH4容器のライナー材質についてもさまざまな検討がされており、高密度ポリエチレン (HDPE) 以外にもポリアミド (PA) のようにこれまでとは材質の異なる高分子材料も使用されており、試験温度の他に充填圧力、ライナー材質により水素透過量が異なることが予想される。本研究では、ガス透過試験の環境温度、充填圧力、材質の依存性について調査したので、その結果を報告する。

2. 試験方法

2.1 試験装置

ガス透過試験装置は、水素を試験圧力まで充填した自動車用圧縮水素容器を透過試験チャンバ内に設置し (Fig. 1参照)、容器を透過して透過試験チャンバ内にしみだしてきた水素をガスクロマトグラフィにより透過試験チャンバ内の水素濃度として計測することにより、容器の水素ガス透過率として分析するものである。

*1 原稿受理 2008年6月9日

*2 (財)日本自動車研究所 FC・EVセンター

*3 (財)日本自動車研究所 FC・EVセンター 博士 (工学)

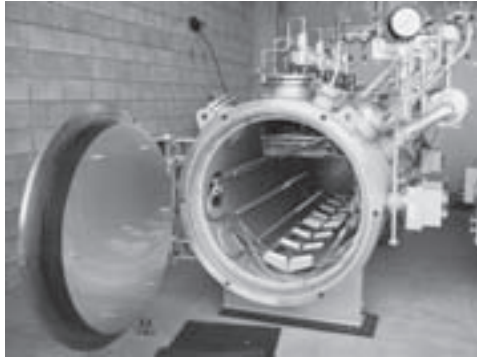


Fig. 1 Permeation test chamber

実験装置の仕様を以下に示す。

1) 透過試験チャンバ

主要材質 : SUS304
 内容積 : 約2.24 m³
 サンプル位置 : 上部4カ所, 下部2カ所
 温度制御範囲 : -40℃～85℃
 温度計測部位 : 内部ガス雰囲気 (上部, 下部)

2) ガスクロマトグラフ装置

GC本体 : 島津製作所製 (本体GC-8APT)
 検出器 : TCD
 キャリアガス : 純窒素
 サンプルング方法 : 差圧

Fig. 2にガス透過試験装置の概略図を示す。ガス透過試験装置は前述の仕様の他に、透過試験チャンバ内に設置した供試容器に対して、水素ガス透過により供試容器の充填圧力が低下した場合でも外部から充填できるといった特徴があり、試験を中断することなく安定した充填圧力での試験ができる構造となっている。

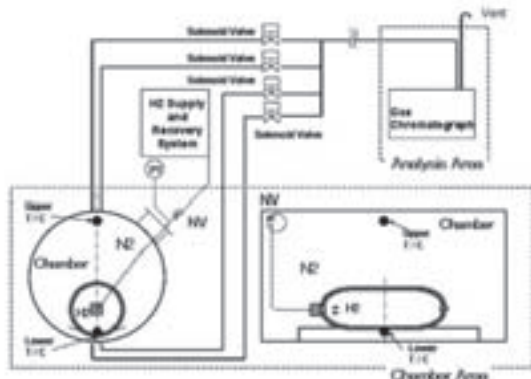


Fig. 2 Flow diagram of permeation test equipment

2.2 ガス透過率の算出方法

ある経過時間の前後における透過チャンバ内の水素濃度の差から、次式 (1) によりガス透過率を算出する。

水素ガス透過率 Q (cm³/hr/L)

$$Q = \frac{\Delta C_{H_2} V_c P_c / P_a}{\Delta T V_t} \quad (1)$$

ここで C_{H_2} はチャンバ内水素濃度, V_c はチャンバ内正味容積, P_c はチャンバ内圧力, P_a は大気圧力, ΔT は経過時間, V_t はVH4容器内容積である。

2.3 試験条件

試験には最高充填圧力70MPaのVH4容器を用いた。試験圧力は供試容器の最高充填圧力である70MPaとし、試験温度については0℃, 15℃, 20℃, 40℃の4条件とした。JARI S 001ではガス透過試験の試験時間は定められておらず、一部の規格²⁾では試験時間を500hrと定めているが、今回はガス透過量が一定値となるまでの試験とし、実際の試験時間は200～300hrとなった。

Table 1 Outline of VH4 tank

	Tank A	Tank B
Tank Type	VH4	VH4
Filling Pressure	70 [MPa]	70 [MPa]
Volume	31 [L]	40 [L]
Diameter × Length	φ356 × 584 [mm]	φ310 × 884 [mm]
Liner Material	HDPE	PA

3. 結果および考察

3.1 チャンバ内水素濃度

ライナー材質が異なるTankAの時とTankBの時の各温度における透過試験チャンバ内水素濃度の経時変化をFig. 3, Fig. 4に示す。

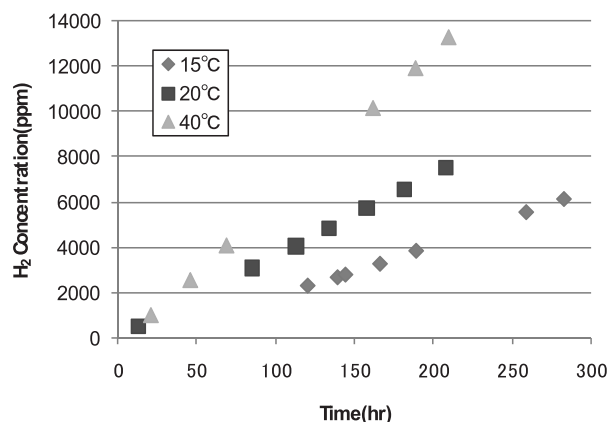


Fig. 3 H₂ concentration in chamber at each temperature condition (TankA)

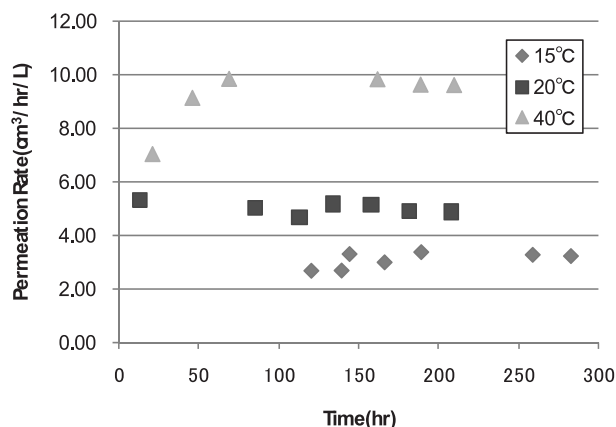


Fig. 5 Permeation rates at test temperature (TankA)

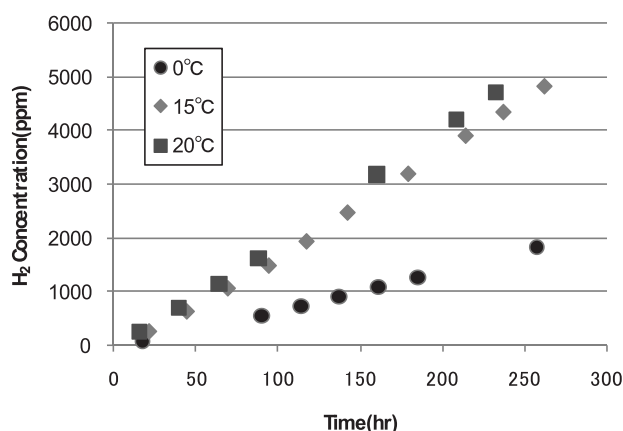


Fig. 4 H₂ concentration in chamber at each temperature condition (TankB)

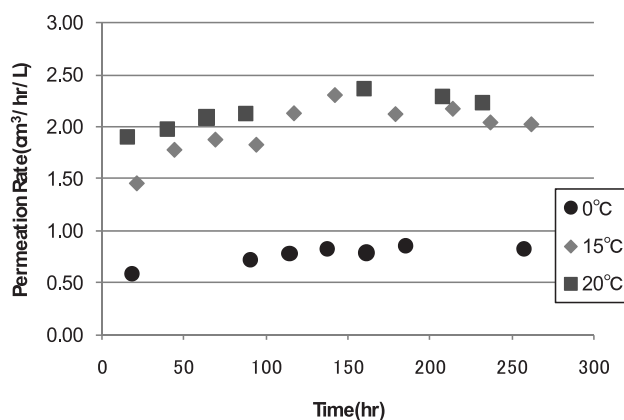


Fig. 6 Permeation rates at test temperature (TankB)

TankA (ライナー材質:HDPE) の場合, 透過試験チャンバ内の水素濃度は, 時間経過とともにほぼ一定の上昇率で増加した. 環境温度については, 温度が高いほど水素濃度は高くなっており, 35MPa容器での試験結果について示した文献³⁾の結果と同様の傾向がみられた.

TankB (ライナー材質:PA) の場合, 透過試験チャンバ内の水素濃度は, 傾向的にはTankAの場合と同様で, 時間経過とともにほぼ一定の上昇率で増加した. 環境温度についても温度が高いほど水素濃度は高くなっており, TankAと同様の結果が得られた.

3.2 ガス透過率

式 (1) により算出した各温度におけるガス透過率の経時変化をFig. 5, Fig. 6に示す.

TankA (ライナー材質:HDPE) の場合のガス透過率は, 環境温度40℃の場合, 試験開始後徐々に増加し, 約75時間経過後はほぼ一定値となった. つまり, ライナーに浸入する水素ガスとライナーから外部へ出て行く水素ガスの量がバランスするまでに少なくとも75時間程度は必要である.

環境温度20℃の場合は, 試験開始直後からほぼ一定になっているが, これは他の環境温度での試験終了後に20℃での試験を開始したことによるものと考えられる.

TankB (ライナー材質:PA) の場合, 環境温度がガス透過率におよぼす影響は, TankAと同様に温度が高くなるにしたがい増加する傾向にあり, 0℃の時には約0.8cm³/hr/L, 15℃の時に約2.1cm³/hr/L, 20℃の時に約2.3cm³/hr/Lであった.

次に、ライナー材質等がガス透過率におよぼす影響を比較すると (Fig. 7参照), 環境温度20℃では, TankBはTankAよりガス透過率は半分程度に少なくなっていることがわかる. 一方で, 環境温度が15℃では, TankBのガス透過率はTankAより少ないものの, その差は環境温度20℃ほどは大きくない状況になっている. このことから, 環境温度によってもライナー材質等がガス透過率におよぼす影響は異なっており, 今後は, 基準で規定する環境温度についても, ライナー材質等を考慮した検討が必要であることがわかった.

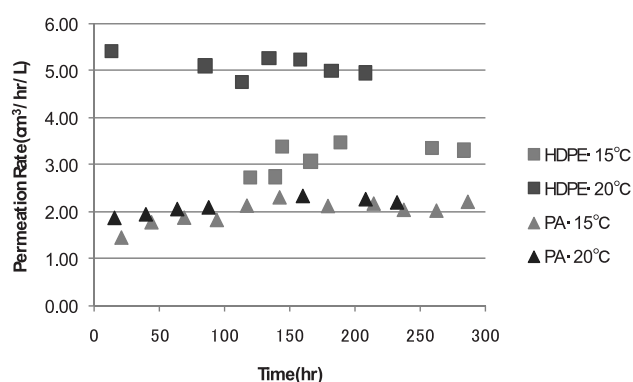


Fig. 7 Permeation rates at test temperature

4. まとめ

本報告に示した一連のVH4容器のガス透過試験により, ガス透過率の温度依存性に関して以下の知見を得た.

- 1) 圧縮水素容器内に充填された高圧水素がプラスチックライナー等から透過する量 (ガス透過量) は材質によらず環境温度が高いほど大きい.
- 2) 圧縮水素容器はプラスチックライナー材質等の違いにより, ガス透過率は異なる.

本研究に関する今後の計画としては, 以下のようになっている.

- 1) 同一の圧縮水素容器における充填圧力の違いによるガス透過量を計測し, 圧力条件とガス透過率の関係を確認する.
- 2) 他の温度条件におけるガス透過量を計測し, ガス透過率を算出する. この結果より35MPa用圧縮水素容器で確認された「ガス透過係数はアレニウスプロットで直線性を得る」ことが70MPa容器および異なるライナー材質においても確認できるか否かを確認する.

さらに今後は, 環境温度, 材質だけではなくFRP層の厚さや容器の形状等も考慮して検討を進めることが重要である.

以上の結果は, 自動車用圧縮水素容器の基準の合理化に向けたガス透過試験の試験条件 (環境温度や試験継続時間など) や評価基準 (70MPa容器のガス透過率の上限値) など検討に活用される予定である.

なお, 本研究は(独)新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託により実施している「水素社会構築基盤技術開発事業」の成果の一部をまとめたものである.

参考文献

- 1) 圧縮水素自動車燃料装置用容器の技術基準JARI S 001 (2004)
- 2) ISO/CD 15869
- 3) 糸井裕彦ほか: 自動車用圧縮水素容器のガス透過の温度依存性に関する研究, 自動車研究, Vol.28, No.7, p.261-264 (2006)