

2. 研究開発項目毎の成果

2. 1 研究開発項目 I 「システム技術開発」

- I-1 70MPa 級水素ガス充填対応ステーション機器システム技術に関する研究開発（実施者：（財）石油産業活性化センター、東邦ガス（株）、トキコテクノ（株）、日立オートモティブシステムズ（株）、大陽日酸（株）、横浜ゴム（株）、（国）佐賀大学）
- I-2 車載等水素貯蔵・輸送容器システム技術に関する研究開発（実施者：日本重化学工業（株）、サムテック（株）、（独）産業技術総合研究所）

(I-1) 70MPa級水素ガス充填対応ステーション機器システム技術に関する研究開発

委託先: (財)石油産業活性化センター、東邦ガス(株)、トキコテクノ(株)、日立オートモティブシステムズ(株)、大陽日酸(株)、横浜ゴム(株)、(国)佐賀大学

●進捗成果サマリ(平成20年度～平成22年度6月末)

- ・動的解析モデルによるステーション圧力損失解析、流量解析を実施し、充填時間短縮するための設計指針提示を可能とした。
- ・建設コスト低減検討を実施し、現状コスト約6億円を約2.5億円に低減可能の結果を得た。またそのための課題を整理した。特に設計費は50%削減の見通しが得られた。
- ・耐久性検証に供するディスプレイ、プレール設備を製作した。それらの機器を組み合わせ水素ステーションシステムを建設し1年間ノーマンテナンスの耐久性検証を実施した。
- ・また構成機器の耐久性を検証し、システム運転時の課題を抽出した。

●背景/研究内容・目的

2015年頃を想定した水素供給インフラ市場立上げに向け、低コストかつ耐久性に優れた水素ステーションを実現する必要がある。本事業では、それに向けたシステム技術開発に取り組む。

●研究目標

| 実施項目 | 中間目標 (H22年度) | 最終目標 (H24年度) |
|---|------------------------------------|---|
| ①ステーション建設コスト低減検討 | 検討前提仕様作成、設計費50%減 | 設備コスト2億以下、各機器メンテナンス回数1回以下/年に繋がる技術を開発・評価 |
| ②ステーションシステム運転技術開発検討 | 水素ステーション完成、1年以上の耐久性確認 | |
| ③ディスプレイ機器コスト低減検討 機器耐久性検証 故障予知技術検討 | 機器に関し50%減 1年以上耐久性確認 故障予知技術確立 | |
| ④プレール設備開発検討 | 初期改良型プレール設備製作、コスト低減方法立案 | |

●実施体制及び分担等

| | | |
|------|----------------|-----|
| NEDO | 石油産業活性化センター | 項目① |
| | 東邦ガス | 項目② |
| | トキコテクノ | 項目③ |
| | 日立オートモティブシステムズ | 項目③ |
| | 横浜ゴム | 項目③ |
| | 大陽日酸 | 項目④ |
| | 佐賀大学 | 項目④ |

●これまでの実施内容／研究成果

- ・水素ステーション用動的解析モデルの検証から、充填時間短縮のための設計指針提示が可能となった。
- ・ステーション建設コスト2.5億円程度、設計費50%削減の見通しを得た。またコスト低減のための課題をまとめた。
- ・要素技術開発事業と連携し、材料物性評価支援(サーベイランス試験)を実施した。
- ・試験ステーションを設計・建設し、平均流量約1.7kg/min、冷却水素温度約-30℃の充填能力を確認。機器および運転モードの試験評価方法をとりとまとめた。
- ・普及期前の1年相当充填回数の耐久性試験実施、蓄圧器、圧縮機等主要設備の健全性確認。1年間ノーマンテナンス性の見通しを得た。また緊急離脱カップリングからの水素漏洩などの課題を抽出した。
- ・直充填方式の見通し、2台連続充填時の充填がラー操作性を確認し、水素冷却の影響の評価開始。
- ・検証用ディスプレイ試作完成、事前評価試験を実施。充填精度は±1%以下。実証試験への適用確認した。
- ・ディスプレイについて、自社製作機器、他社開発品のコスト分析から、目標である50%コスト低減の検討を実施。
- ・故障予知技術として、ディスプレイにフィルタを装着し、異物付着の評価技術を確立した。
- ・加工性評価から、探索した材料はJIS SUS316L相当材と旋削性等が同等以上と示唆された。
- ・ホース耐久性評価にて、改善すべき課題が明らかとなった。またコストについては、20%低減見込みを得た。
- ・初期改良型プレール設備製作。設計仕様満足を確認。熱交換器小型化等で5百万円コスト低減目処を得た。

●今後の課題

／スケジュール(H24年度まで)

- ・更なるコスト低減仕様検討、動的解析モデル検証。
- ・普及期以降を想定した設備耐久性検証、課題抽出。及びそれに対する対策の検討と評価。
- ・ディスプレイ構成機器の耐久性検証、50%コスト低減検討。ディスプレイ、配管等材料探索。
- ・検証試験下での故障予知検証、材料脆化評価。
- ・ホース水素漏れ原因究明、安全性立証。
- ・過酷条件時プレール設備運転データ取得、設計。

●実用化・事業化の見通し

- ・主要設備の1年間ノーマンテナンス確認。水素ステーション事業適用可能性の見通しを得た。
- ・ディスプレイ実用化技術に目処。今後耐久性検証を通じ普及期実用化技術確立。
- ・故障予知技術実用化には長期運転実証必要。
- ・実用化に有望な金属材料あり。
- ・ホースは現状課題を早急解決、速やかな実用化を目指す。
- ・商用プレール設備仕様確立に目処。

●研究成果まとめ

| 実施項目 | 成果内容 | 自己評価 |
|------|---|------|
| ① | 前提仕様作成、建設コスト2.5億円、設計費50%減の見通しを得た。 | ○ |
| ② | 水素ステーションを完成させ、1年間ノーマンテナンスの見通しを得た。 | ○ |
| ③ | コスト低減検討実施中、緊急離脱カップリング、ホースの耐久性の課題抽出、故障予知技術確立、金属材料探索。 | △ |
| ④ | 初期改良型プレール設備を製作し、コスト低減方策を立案した。 | ○ |

| 特許出願 | 論文発表 | 外部発表 | 受賞等 |
|------|------|------|-----|
| 1 | 1 | 6 | 0 |

70MPa 級水素ガス充填対応ステーション機器システム技術に関する研究開発

実施者：(財)石油産業活性化センター、東邦ガス(株)、トキコテクノ(株)、

日立オートモティブシステムズ(株)、大陽日酸(株)、横浜ゴム(株)、(国)佐賀大学

1. 事業概要

2015年頃を想定した水素供給インフラ市場立上げに向け、低コストかつ耐久性に優れた水素ステーションを実現する必要がある。本事業では、それに向けたシステム技術開発に取り組む。なお本事業実施する研究テーマと担当については、表1にまとめた。

表1 研究テーマと担当

| 大項目 | 研究テーマ | 担当 |
|-------------------------|--|---------------------|
| ①ステーション建設コスト低減検討 | ステーション仕様検討、建設コスト低減検討 材料物性評価支援(サーベランス試験) | 石油産業活性化センター |
| ②ステーションシステム運転技術開発 検討 | ステーションシステム耐久性検討 運転技術検証 | 東邦ガス、トキコテクノ 大陽日酸 |
| ③ディスプレイ機器開発検討 | ディスプレイコスト低減、耐久性検討 | トキコテクノ |
| | 故障予知技術開発、配管材料探索 | 日立オートモティブシステムズ |
| | ホースコスト低減、耐久性検討 | 横浜ゴム |
| ④プレクール設備開発検討 | 初期改良型プレクール設備製作、プレクール 設備コスト低減検討 | 大陽日酸 |
| | シミュレーション技術による開発支援 | 佐賀大学 |

2. 事業目標

2.1 ステーション建設コスト低減検討

検討前提ステーション仕様を、動的解析モデル検証を元に設定する。建設コスト2億円に向けたコスト低減検討を行い、その成果を評価する。要素技術開発事業と連携し、材料物性評価を支援する。

2.2 ステーションシステム運転技術開発検討

東邦ガス技術研究所に70MPa級水素ステーション(以下、試験ステーションと記す)を設計・建設する。実環境において圧縮機・蓄圧器など各設備をシステムとして運転試験を行い、日常点検・定期点検を通じて、圧縮機など各機器の課題を抽出するとともに、1年間ノーメンテナンスの耐久性検証などを行う。

2.3 ディスペンサ機器開発検討

1年間ノーメンテ相当の耐久性を確保する技術確立を目指す。また、コスト低減においては構成機器について、各々現状に対して50%のコスト低減のための課題の抽出とその対応技術の確立を図る。

ディスペンサ等の故障予知技術確立に向けて、定量的な評価技術を確立する。また配管材料として耐水素環境脆化性に優れ、加工性の良好な金属材料の探索、配管・弁類のコスト低減の可否を検討する。

ディスペンサホース耐久性検討においては、メンテナンス周期1年以上の性能を維持するための技術確立、および実用における解決すべき課題を明らかにする。また、コスト低減検討においては、現状コストに対し20%以上のコスト低減を目指す。

2.4 プレクール設備開発検討

これまでの検討事例等を踏まえ、初期改良型プレクール設備を製作する。また温度解析モデルにより定量化した最適冷却能力に基づき、コンパクトかつコスト低減(目標:20%)型次期プレクール設備を

設計する。またメンテナンス周期1年以上を満足する耐久性技術の確立を図る。

3. 事業成果

3.1 ステーション建設コスト低減検討

ステーション内任意位置の圧力、水素流量が推定可能な水素ステーション用動的解析モデルによる検証を実施し、ステーション仕様の検討を実施している。解析の一例を図1, 2に示す。図1は差圧充填システムにて充填した場合の充填状況を、図2は直充填2段型（ブースター型）システムにて充填した状況を、それぞれ示す。この解析モデルを活用し、ステーションの最適仕様検討を実施中である。

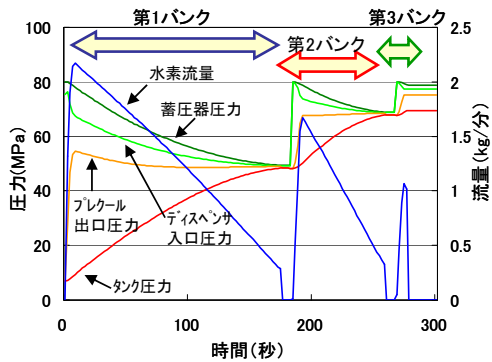


図1 差圧充填モデルの充填解析結果

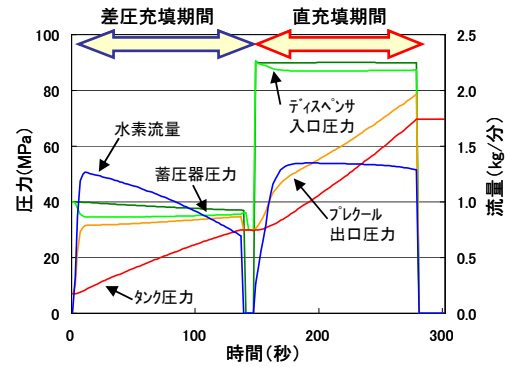


図2 ブースター型システムの充填解析結果

また水素ステーション関連 WG にてコスト低減検討を実施した。検討にあたっては設定した仕様に基づき機器毎に検討を実施し、現状6億円の建設コストが2.5億円程度まで低減可能であること、およびそれを実現するための課題をまとめた。特に設計費に関しては50%削減の見通しが得られた（表1, 2）。

表1 検討前提条件

| 項目 | 前提 |
|---------|--|
| 全般 | <ul style="list-style-type: none"> 70MPa差圧充填を基本（充填圧力7→70MPa） ブースター型（2段直充填）も検討 5台/時間を優先（充填時間を検討） |
| 圧縮機 | <ul style="list-style-type: none"> 100MPa級、300Nm³/h、1基 |
| 蓄圧器 | <ul style="list-style-type: none"> 70MPa差圧充填を基本、容器の型式は検討 |
| ディスベンサー | <ul style="list-style-type: none"> 1基/ステーション |
| プレクール設備 | <ul style="list-style-type: none"> 熱交出口で水素ガス温度-20℃ |
| 配管、弁類 | <ul style="list-style-type: none"> 配管サイズ9/16B 機械特性はSUS316冷間加工と同等 |
| その他 | <ul style="list-style-type: none"> 土地の取得価格は考慮しない ガソリンスタンド等との併設はなし 水素ガスは最大量での保有が可能とする 高圧ガス保安法（一般則第7条の3）に準拠 車両通信は含まない |

表2 コスト低減検討結果

| 設備等コスト区分 | 担当 | WG検討結果 (単位: 百万円) | |
|-----------------|----------------------|---------------------|------|
| | | 現状精査 | 検討結果 |
| 1. 圧縮機(含む冷却、制御) | PEC | 92 | 75 |
| 2. 蓄圧器 | JSW、新日本石油 | 90 | |
| 3. ディスベンサーユニット | タツノメカトロニクス 横浜ゴム | 40 | 15 |
| 4. プレクール設備 | 太陽日酸 | 40 | 24 |
| 5. 配管・バルブ類 | キッツ、山武 日立AMS、JRCM | 21 | 7 |
| 6. 計装・制御関連 | 山武 | 35 | 30 |
| 7. 土木・機器設置等工事 | PEC | 180 | 76 |
| 8. 設計費等 | PEC | 100 | 28 |
| 合計 | | 598 | 255 |

さらに要素技術開発事業と連携し、試験ステーション蓄圧器に、遅れ割れ試験用金属材料試験片を挿入し、材料物性評価を支援した。

3.2 ステーションシステム運転技術開発検討

平成22年2月に試験ステーションを完成させ（図3）、平均充填流量約1.7kg/min（最大瞬間流量：約3.0kg/min）、充填ノズル出口水素温度約-30℃と国内最大級の充填能力を確認した（図4）。圧縮機など機器毎、直充填など運転モード毎に試験評価方法を策定した。また燃料電池車試験車両への充填試験を実施し、車載タンク内の温度上昇を含めた形でデータ取得し、次世代プレクール設備の仕様検討に資する充填流量、冷却水素温度などと車載タンク内温度上昇の相関を検証した。

耐久性検証を目的として、試験充填容器などへの繰り返し充填試験により、普及期前の1年分に相当する充填回数（270回）を達成した。また、運用・日常点検結果・定期点検時の機器内面の非破壊検査結果等から、蓄圧器、圧縮機など主要機器の健全性が確認でき、1年間ノーメンテナンスの見通しを

得た。さらに、システムとしての運転試験において、①緊急離脱カップリングからの水素漏洩、②プレクール熱交換器における充填回数の増加に伴う圧力損失の上昇（熱交換器内壁面での水素中水分の着霜によると推定される圧力損失の上昇が見られた）、③充填ホースからの水素漏洩の課題を抽出し、共同事業者にフィードバックした。

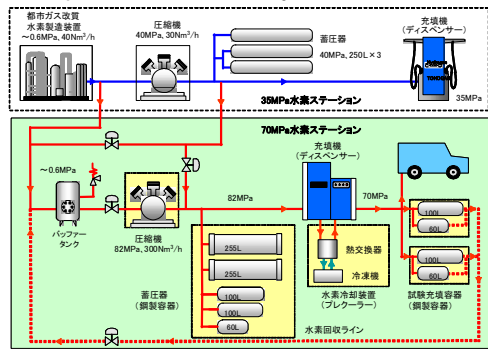


図3 試験ステーションフロー図

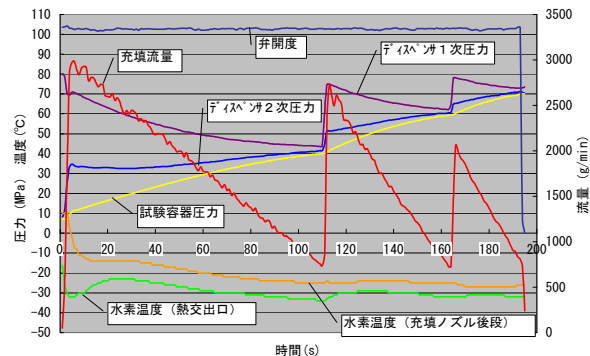


図4 最大充填能力確認試験

コスト低減を目的として、直充填方式における流量調整方法および充填制御シーケンスを検討し、作動確認試験により、圧力の脈動がなく制御シーケンスどおり安全に充填できることを確認した。また、水素冷却による低温影響の評価を目的として、2台連続充填試験後における充填カプラーの着霜状況（図5）や同カプラーの操作性が良好であることを確認し、年間を通じた低温影響の評価を開始した。



図5 充填カプラーの着霜状況

3.3 ディスペンサ機器開発検討

(1) ディスペンサ本体に関する検討

東邦ガスの検証サイトに設置する検証用ディスペンサーの試作を完成させ、事前評価試験を実施し、耐圧・気密試験、水素ガス充填精度（±1%以下）を確認した。また充填制御シーケンスの製作においては、先行事業で開発した充填制御方式を基に、JHFCステーション等の情報も参考にして実施した。



図6 検証試験サイト

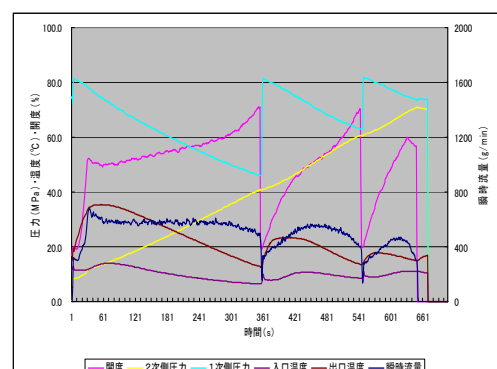


図7 充填試験結果（設定充填速度：500g/分）

2010年2月から実証充填試験を開始し、各種条件による試験を通じて6月の自主検査までの間に270回の充填を実施した。現在は弁体を始めとする要素機器について、分解調査を実施中である。

コスト低減については、自社製作分の流量計、緊急離脱カップリング、及び他社開発品の調節弁等の要素機器や製作工数について、量産効果を見込んだ分析を実施し、目標である50%低減検討を行った。

(2) 故障予知

高圧ガス用フィルターを使用し、フィルタ捕獲物に関して形態観察や元素・組成解析から、異物、樹脂成分等の識別が可能となった。この手法を用い、試験ステーション試運転後のディスペンサ中の異物を評価したところ、異物は確認されなかった。

(3) 材料探索検討

高圧水素ガス暴露の材料への影響や、合金開発の研究動向を調査した。また（財）金属系材料研究開発センター殿より候補材料の提供を受け、加工性、旋削性を評価した。評価結果の一例を以下に記す。表3は外形50mmの試料を外形8mm（加工長さ90mm）まで旋盤加工した際の加工後表面と加工に用いた工具刃先の状況を示す。加工部表面は有意な差は見られなかった。参照材については、刃先に金属が凝着しているのが認められるが、被験材では刃先の異常は見られなかった。

さらに市販配管（米国製）についてメーカー推奨曲率にて曲げ加工を行い、電子後方散乱回折像法（EBSP）による組織観察を行った。その結果マルテンサイトの形成はみられないとの知見を得た（表4）。

表3 加工性（旋削性）評価の結果

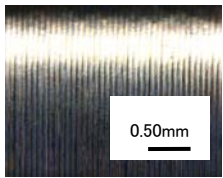
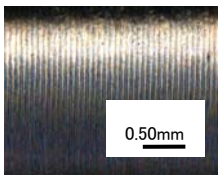
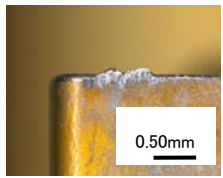
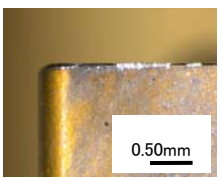
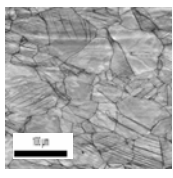
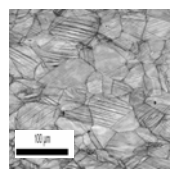

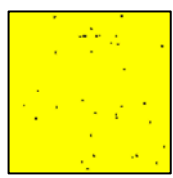


| | 試料A(参照材) | 試料B(被験材) |
|-----------------|---|---|
| 仕上げ加工後の表面 |  |  |
| 中仕上げ加工後の工具刃先の状況 |  |  |

表4 曲げ加工した配管の組織観察結果

| | 未加工部 | 曲げ加工部 |
|-------------|--|---|
| 組織観察結果 |  |  |
| EBSP 観察イメージ |  |  |
| 凡例 | オーステナイト  マルテンサイト  | |

(4) ホースコスト低減、耐久性検討

ホース単体での耐久性評価を実施し、普及初期3年相当の低温水素耐久性（6,600回）および本格普及期1年相当の低温屈曲耐久性（30,000回）を確認した。また、ホース内面層材料の劣化評価試験を実施し、普及初期3年相当の水素浸漬時間において、材料物性の著しい変化等の劣化が無い事を確認した。上記評価を踏まえ、試験ステーションでの耐久性評価を開始したところ、充填165回にてホースからのガス漏れが発生した（なお短期間でここまでの回数の充填を行った例は、国内ではない）。ここで漏れ部近傍にて、内面層樹脂の疲労破断および、破断部周辺の樹脂層内部に微小な気泡の形跡が確認され、これらが漏れの原因と推定された。今後これらの原因究明を図るとともに、実用に向けた対策検討と安全性立証について検討を実施する。

また、コスト低減検討においては、現行ホース仕様のコスト分析および市場他社ホースの情報収集を実施し、材質、構成、サイズ等の仕様検討の結果、加締金具の材質・形状変更およびホースの材質構造変更により現状に対し約20%のコスト低減見込みを得た。また、コスト低減実現のために必要な検討課題を明らかにした。

3.4 プレクール設備開発検討

既設 JHFC ステーションプレクール設備の運転結果を基に改良点を検討し、初期改良型プレクール設備を開発した(図9)。またプレクール装置及びディスペンサー部の水素温度及び圧力変化を求める解析モデルを作成し、プレクール設備内高圧水素配管の必要長を推定した。その結果、配管の短縮化、設備のコンパクト化による更なるコスト低減が期待できる結果を得た。さらに配管短縮化に必要な配管加工技術(螺旋径縮小)の目処をつけた。これらの検討により5百万円のコスト低減の目処を付けた。なお耐久性技術については、2010年6月末の定期自主検査の結果から検討する。

3.5 特許、論文、外部発表等の件数

| 区分 年度 | 特許出願 | | | 論文 | | その他外部発表 (プレス発表等) |
|----------|------|----|-----------|----------|-----|---|
| | 国内 | 外国 | PCT 出願 | 査読 付き | その他 | |
| H20FY | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | なし |
| H21FY | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 70MPa ステーション完成発表(東邦ガス(株)) 第6回国際水素・燃料電池展「FC EXPO 2010」(横浜ゴム(株)) 日本機械学会長崎講演会((国)佐賀大学) 第29回水素エネルギー協会大会((国)佐賀大学) |
| H22FY | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 高圧水素ガス用ホース ibar HG70 開発に関するニュースリリース(横浜ゴム(株)) 日本ガス協会都市ガスシンポジウム(東邦ガス(株)) |

4. まとめ及び課題

4.1 まとめ

- ・水素ステーション用動的解析モデルの検証から、充填時間短縮のための設計指針提示が可能となった。
- ・ステーション建設コスト2.5億円程度、設計費50%削減の見通しを得た。またコスト低減のための課題をまとめた。
- ・要素技術開発事業と連携し、材料物性評価支援(サーベイランス試験)を実施した。
- ・試験ステーションを設計・建設し、平均流量約1.7kg/min、冷却水素温度約-30°Cの充填能力を確認した。また機器および運転モードの試験評価方法を取りまとめた。
- ・普及期前の1年相当充填回数の耐久性試験実施、蓄圧器、圧縮機等主要設備の健全性確認。1年間ノーマンテナンス性の見通しを得た。また緊急離脱カップリングからの水素漏洩などの課題を抽出した。
- ・直充填方式の見通し2台連続充填時充填カプラー操作性能を確認し、水素冷却の影響の評価開始した。
- ・検証用ディスペンサ試作完成、事前評価試験にて充填精度±1%以下、実証試験への適用を確認した。
- ・ディスペンサについて、自社製作機器、他社開発品のコスト分析から、目標である50%コスト低減の検討を実施した。
- ・故障予知技術として、ディスペンサにフィルタを装着し、異物等の評価技術確立の目処を立てた。
- ・加工性評価から、探索した材料はJIS SUS316L相当材と旋削性、穿孔性が同等以上と示唆された。
- ・ホース単体の耐久性は確認できたが、試験ステーションでの耐久性評価中に、実用における改善すべき課題が明らかとなった。またコストについては、20%低減見込みを得た。
- ・必要プレクール温度をシミュレーションから求め、初期改良型プレクール設備を設計、製作。さらに動的解析モデル検討からプレクール設備内必要配管長を推定し、熱交換器小型化等も併せ5百万円コスト低減目処を得た。

4.2 課題

- ・更なる建設コスト低減のためのステーション仕様検討、動的解析モデルによる検証。
- ・普及期以降を想定した設備耐久性検証、課題抽出。及びそれに対する対策の検討と評価。
- ・ディスペンサ構成機器の耐久性検証、50%コスト低減検討。
- ・検証試験下での故障予知検証、材料脆化評価。ディスペンサ、配管等材料探索。
- ・ホース水素漏れ原因の究明、実用化のための対策および安全性立証についての検討。
- ・過酷条件時（夏季）のプレクール設備運転データ取得し、プレクール設備全体設計を行う。
- ・より多くの系について計算を適用し、また管摩擦損失係数等を検討し、計算精度向上を狙う。

5. 実用化・事業化見通し

<実用化に関して>

- ・耐久性試験により、主要設備の1年間ノーメンテナンスを確認し、水素ステーション事業への適用可能性について見通しを得た。
- ・動的解析モデルによる解析を通じて得られた低コスト型ステーションに関する設計資料は、水素ステーションの設計、実用化に大きく貢献するものである。
- ・ディスペンサーについては、構成部品も含め機器開発及び信頼性評価を実施し、主要な実用化技術に目処をつけた。今後、これらの耐久性評価・検証を通して、故障予知技術も含め、普及期の実用化技術を確立する。
- ・充填用ホースについては、現状課題を早急に解決し、速やかな実用化を目指す。
- ・水素流量が最大時において、プレクール出口水素温度 -20°C が確認でき、商用プレクール熱交換器仕様の確立に目処が立ち、実用化の見通しが得られた。

<事業化に関して>

- ・本事業での研究開発項目の事業化については、水素供給インフラの普及に向け、水素ステーションの設置を全国展開する事が前提となる。そのため、今後の水素事業に関する国の施策や規制基準の見直し状況、また関連業界の動向について情報収集を行い、国の方針、業界団体としての意向に沿った形で、速やかな事業化が出来るように、準備を進めていく。

●進捗成果サマリ(平成20年度～平成22年度6月末)

- ・中間目標値(28g/L)を上回る体積貯蔵密度を有するハイブリッド貯蔵タンクの設計・製作を実施した。
- ・中間目標である2.7質量%を超える水素吸蔵量(3.2質量%)を有するTi-V-Mn系BCC合金を合成した。
- ・低コスト化を目的として、V系合金の量産性のトライをした。その結果、量産炉での溶解が可能であることを確認し、製造コストの点からは、中間目標値の¥10,000以下の目処が立った。しかし、原料も含めたトータルのコストとして、安価な原料の使用について検討が必要。

●背景/研究内容・目的

近年、自動車メーカーにより燃料電池自動車の実証試験が実施されているが、水素の搭載方式としては、高压複合容器(Type-3, Type-4)が主流となっている。最近では1充填あたりの航続距離の伸長を目的として、充填圧力を35MPaから70MPaへ高压化した容器を搭載した燃料電池自動車の実証試験も実施されており、車載に適した、よりコンパクトな貯蔵方法が必要とされている。本研究開発では、70MPa高压容器以上の体積貯蔵密度を有し、かつ、より低压での水素貯蔵を可能とする水素吸蔵合金と高压複合容器を組み合わせたハイブリッド水素貯蔵タンクの開発を実施し、開発したハイブリッド貯蔵タンクの性能試験・安全性試験を実施する事を目的としている。

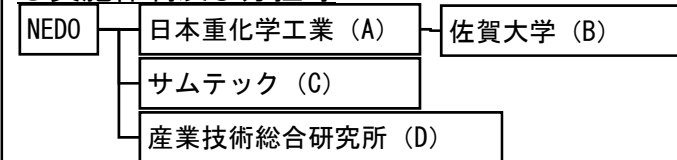
●研究目標

| 実施項目 | 中間目標 (H22年度) | 最終目標 (H24年度) |
|----------------------------|-------------------------|-----------------|
| (A)ハイブリッド貯蔵タンク用MHカートリッジの開発 | MHカートリッジの設計・製作・MHの低コスト化 | 性能向上、安全性試験の実施 |
| (B)計算による熱伝導構造の最適化 | シミュレーションの精度向上 | シミュレーションを用いた最適化 |
| (C)ハイブリッド貯蔵タンク用広口高压タンクの開発 | 広口高压タンクの設計・製作 | 性能向上、安全性試験の実施 |
| (D)ハイブリッド貯蔵タンク用水素吸蔵合金の開発 | Ti-Mn-V系水素吸蔵合金の開発 | 性能向上、耐久性試験の実施 |

【ハイブリッド貯蔵タンクの開発目標】

- 1)水素容積貯蔵密度は、28g/L以上(中間目標)、34.5g/L以上(最終目標)
- 2)水素充填時間は、90%/10min.以内(中間目標)、90%/5min.以内(最終目標)
- 3)水素吸蔵合金の吸蔵量:2.7mass%(中間目標)、3.0mass%(最終目標)
- 4)水素吸蔵合金のコスト ¥10,000以下(中間目標)、¥3,000円/kg(最終目標)

●実施体制及び分担等

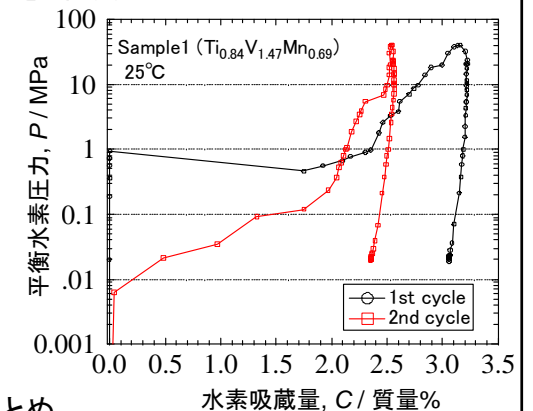


●これまでの実施内容／研究成果

高融点金属であるVを多く含むMHの量産性の検討のため、コールドクルーシブル炉での溶解をトライし、量産規模で溶解可能なことを確認した。2本のタンクで5kgの水素を貯蔵することを想定(現状のMHでは4kg)し、内容積を50L、車載を想定して全長を1m未満として、ハイブリッド貯蔵タンクを設計・製作した。水素吸蔵試験を今後、実施する予定であるが、容積貯蔵密度は70MPaの高压容器を上回るハイブリッド貯蔵タンクを開発した。今後、性能試験、安全性試験を実施する予定である。また、性能試験の結果、充填性能を向上させたハイブリッドタンクを今年度、製作し、中間目標値の90%/10min.を目指す。



| 新規容器のスペック | (一部は設計値) |
|------------|-------------|
| 内容積(L) | 50.8(L) |
| 外容積(L) | 66(L) |
| 高压容器質量 | 29.6(kg) |
| MHカートリッジ質量 | 68.2(kg) |
| 水素重量(kg) | 2.0(kg) |
| 体積貯蔵密度 | 31(g/外容積-L) |
| 質量貯蔵密度 | 2.0(%) |



●今後の課題

／スケジュール(H24年度まで)

- ・性能試験の実施、熱交換器の改良
- ・安全性試験の実施
- ・体積貯蔵密度を追求したハイブリッド貯蔵タンクの設計・製作
- ・低コスト化・高性能化

●実用化・事業化の見通し

質量貯蔵密度は高压容器に劣るが、ハイブリッド貯蔵容器の利点である体積貯蔵密度の高さを生かした車両への適用が期待されている。今後も「技術課題」の解決に取り組み、実用化を目指し、FCVの2025年の自立拡大開始に間に合うよう開発を継続する必要がある。

●研究成果まとめ

| 実施項目 | 成果内容 | 自己評価 |
|----------------------------|---------------------------|------|
| (A)ハイブリッド貯蔵タンク用MHカートリッジの開発 | 中間目標を超える体積貯蔵密度を有するタンクを開発 | ○ |
| (B)計算による熱伝導構造の最適化 | MH充填層の圧力損失係数の測定を実施した。 | ○ |
| (C)ハイブリッド貯蔵タンク用広口高压タンクの開発 | 中間目標を超える体積貯蔵密度を有するタンクを開発 | ◎ |
| (D)ハイブリッド貯蔵タンク用水素吸蔵合金の開発 | 中間目標を超える水素吸蔵量を有する合金を合成した。 | ◎ |

| 特許出願 | 論文発表 | 外部発表 | 受賞等 |
|------|------|------|-----|
| 2 | 1 | 14 | 0 |

開発項目 「水素製造・輸送・貯蔵システム等技術開発／システム技術開発／車載等水素貯蔵・輸送容器システム技術に関する研究開発」

実施者：サムテック（株）、日本重化学工業（株）、（独）産業技術総合研究所

1. 事業概要

本事業は、「水素製造・輸送・貯蔵システム等技術開発」を対象として、車載等水素貯蔵・輸送容器システム技術の低コスト化、コンパクト化および高耐久性に関する機器および市場立ち上げ時期に必要なシステムの仕様検討、試作開発、性能検証・評価を実施すると共に、実際の充填や輸送を模擬した条件下における性能検証・評価を実施する。

具体的には、燃料電池車の燃料装置用容器として期待されている「水素吸蔵合金と高圧水素ガスによる水素貯蔵方式を組み合わせたハイブリッド貯蔵タンク」を対象に、70MPa の高圧水素容器以上の容器体積密度を有するハイブリッド貯蔵タンクの開発及び実用的なハイブリッド貯蔵タンク用水素吸蔵合金の開発を行い、その性能評価と安全性評価を実施する。

2. 事業目標

本事業の平成 24 年度の開発最終目標は基本計画に掲げられているとおり、システムの仕様として、水素量／容積（内容積）／容器質量＝5kg／100L／165kg を前提とする。この目標値に外容積基準値を追加すると、水素量／容積（内容積）／外容積／容器質量＝5kg／100L／145L／165kg となり、本開発対象システムの最大の特徴である容器体積密度（外容積基準）は約 34.5g-H₂/L となる（5kg／145L＝34.5）。これは、競合する技術である 70MPa 高圧容器の容器体積密度を上回る目標値である。なお、H22 年度の間目標としては、下記の目標を掲げ、開発を推進している。

（平成 22 年度：中間目標）

- (i) 容器体積密度（システム） 28(g-H₂/L)以上（最高使用圧力：35MPa）
容器体積密度＝定格水素貯蔵量(g)/ハイブリッド貯蔵タンクの外容積(L)
以下、容器体積密度は外容積を基準とする。
参考値：1)平成 17～19 年度、NEDO 事業でのハイブリッドタンクの実績値：26(g-H₂/L)
2)70MPa 高圧容器(35MPa 容器の 1.3 倍の貯蔵量と仮定し計算)：24(g-H₂/L)
- (ii) 水素充填時間（システム）
10 分間で定格水素貯蔵量の 90%以上の量を貯蔵できること
- (iii) 実用的水素吸蔵合金の水素貯蔵量
2.7mass%
- (iv) 水素吸蔵合金のコスト
10,000 円/kg 以下のめどを立てる（現状 30,000～40,000 円/kg）

3. 事業成果

2本のタンクで 5kg の水素を貯蔵することを想定（現状の MH では 4kg）し、内容積を 50L、車載を想定し、全長を 1m 未満として、ハイブリッド貯蔵タンクを設計・製作した。水素吸蔵試験を今後、実施する予定であるが、容積貯蔵密度は 70MPa の高圧容器を上回るハイブリッド貯蔵タンクを開発した。今後、性能試験、安全性試験を実施する予定である。



図 3.1 開発したハイブリッドタンク

表 3.1 新規試作容器スペック（一部は設計値）

| | |
|------------|-------------|
| 内容積(L) | 50.8(L) |
| 外容積(L) | 66(L) |
| 高圧容器質量 | 29.6(kg) |
| MHカートリッジ質量 | 68.2(kg) |
| 水素重量(kg) | 2.0(kg) |
| 体積貯蔵密度 | 31(g/外容積-L) |
| 質量貯蔵密度 | 2.0(%) |

I ハイブリッド貯蔵タンク用広口高压タンクの開発 (サムテック株式会社)

(1)性能向上開発

ハイブリッド貯蔵タンクの高性能化に焦点を絞り、広口高压タンクの開発を行った。新規試作容器の概要を図 3.1-2 に示す。今回の開発するハイブリッド貯蔵タンクは、中間目標である体積貯蔵密度 (外体積) 28[H₂-g/L]を達成でき、31[H₂-g/L]となる。

今回試作するハイブリッド貯蔵タンクは、70MPa 高压タンクよりも多くの水素を貯蔵できるため、破裂試験および常温サイクル試験の基準は、70MPa 圧縮水素自動車燃料装置用容器の技術基準 (仮称) を参考にした。主要要素技術開発成果を以下に示す。

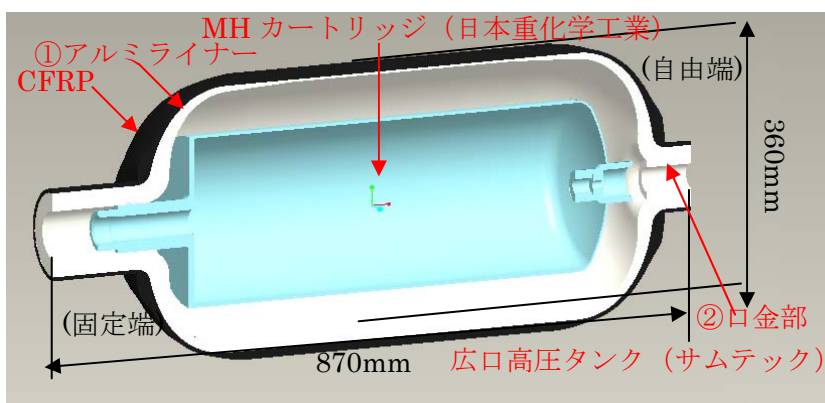


図 3.1-2 三次試作容器の概略図

①熱処理不要なアルミライナーの開発

ハイブリッド貯蔵タンクの性能 (充てん速度) 向上を図るために、MHカートリッジの設計自由度を向上できる熱処理不要なアルミ材料を用いた容器開発を行った。小型試験容器を用いた評価の結果、熱処理不要なアルミ材料をハイブリッド貯蔵タンクに適用する場合、応力設計は従来材料と比べ、1割程度低く設定する必要があるものの、ハイブリッド貯蔵タンクの性能としては、同等であることが確認できた。

②容器口金部の見直しによる軽量化

固定端側は、ライナーで MH カートリッジを保持しているが、自由端側は、プラグおよび口金部で保持するために、シールへの負担が大きいことがわかった。これより、三次試作容器においては、MH カートリッジの保持方法を見直すことにより、自由端側の口金部の径を小さくすることにより、シールへの負担を軽減し、軽量化を達成した。

(2)安全性確認・評価試験

前事業より、ハイブリッド貯蔵タンクの安全性について、車載用高压水素容器の技術基準 (JARIS 001) に基づく評価試験を進めてきた (バースト試験、常温サイクル試験、極端温度試験、火炎暴露試験は前事業で実施済み)。本事業では、JARIS001に基づいて落下した広口高压タンクと従来仕様のハイブリッド貯蔵タンクの損傷について、各容器を耐圧試験圧力まで加圧し、その際のひずみ測定から剛性の低下率を算出することで評価した。

この結果、図3.2-1のようにハイブリッド貯蔵タンクは広口高压タンクと比べて約2倍剛性が低下していることがわかった。これより、ハイブリッド貯蔵タンクの耐衝撃性の評価として、通常の高圧タンクと同じ評価方法の適用は困難であることがわかった。

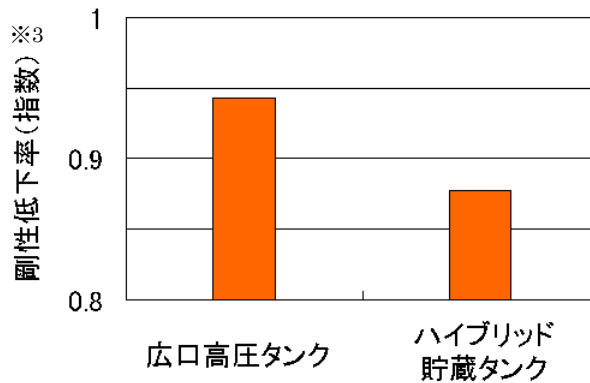


図 3.2-1 剛性低下比較

※3 剛性低下率(指数) = 各容器の損傷していない箇所の弾性率を1とした時の損傷した場所の弾性率の指数

II ハイブリッド貯蔵タンク用 MH カートリッジと水素吸蔵合金の開発

(日本重化学工業株式会社)

① ハイブリッド貯蔵タンクの基本諸元の策定

昨年度検討した結果、コストの観点からは低圧化することにより、FRP の肉厚の減少や熱交換器の材質の薄肉化等が可能となり、低コスト化が可能となるが、現状、室温で使用可能な水素吸蔵合金 (2.2~2.4mass%) を考慮すると、体積貯蔵密度、重量貯蔵密度の観点からは 35MPa が最適な圧力となる事を確認した。そこで貯蔵圧力を 35MPa とし、内容積を 100L とした場合、50L とした場合のアルミライナー+CFRP の設計を共同実施先であるサムテックにて設計し、その広口高压容器に対して、MH カートリッジの基本設計を実施した (図 3.2-1、2 参照)。中間目標である 28g/L を超える貯蔵密度とするには、100L タンクの場合には MH カートリッジの重量が 140kg 程度となる。100kg を超える MH カートリッジをハイブリッド貯蔵タンク内部に保持するためには、アルミライナーの肉厚を増加する必要があり、現時点の水素吸蔵合金の吸蔵量では、現実的でない設計となってしまう。そこで、ハイブリッド貯蔵タンクの基本諸元としては、充填圧力を 35MPa、内容積を 50L として、設計を実施することとした。

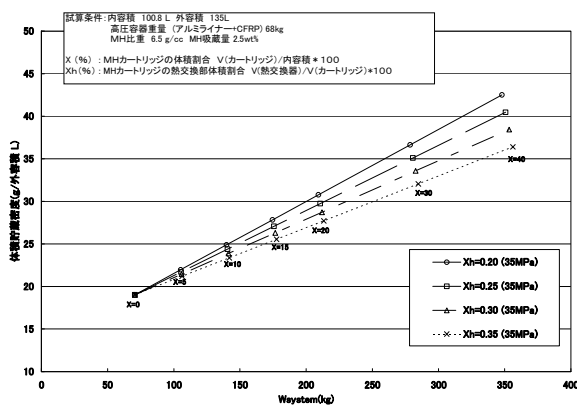


図 3.2-1 体積貯蔵密度 (内容積 100L)

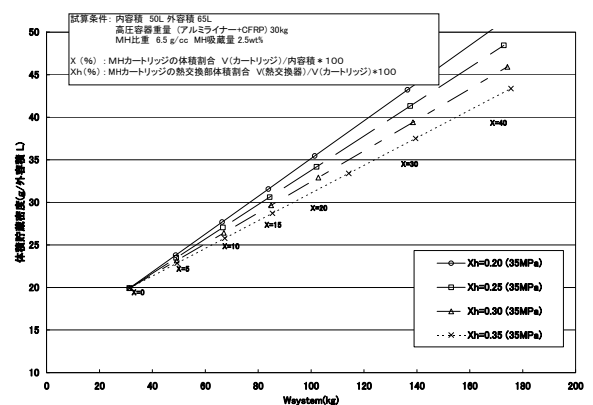


図 3.2-2 体積貯蔵密度 (内容積 50L)

② 小型フランジ容器による水素吸蔵特性評価

ハイブリッド貯蔵タンクに求められる性能の一つに水素スタンドでの急速充填性能があげられる。本プロジェクトでは、中間目標として 90%/10min の性能の達成を目標に MH カートリッジの熱交換器の検討を実施している。前事業では、MH の吸蔵反応時の反応熱を除去するため、熱媒管を MH カートリッジの外筒の周囲に溶接加工し、合金層の発熱を熱媒管へ伝えるために、合金層内部にアルミニウムフィンを設置した熱交換器を採用した。その結果、水素吸蔵特性は 81%/10min であり、目標を達成するためには、更なる伝熱効率の向上が必要とされている。そこで、MH の反応熱を直接、

熱媒管へ効率良く伝えるために、熱媒管を合金層内部に設置する構造について小型フランジ容器を用いて検討した。具体的には、熱媒管にアルミ製のエロフィン巻きつけた熱交換器を製作し水素吸蔵特性試験を実施した。実験結果より 10 分間に熱媒管の管壁からどの範囲まで反応が進んでいるかを熱電対の測定結果、水素吸蔵量から算出した。今後、これらの結果を元に、熱交換器を最適化した MH カートリッジの設計・製作を実施し、中間目標値の達成を目指す。

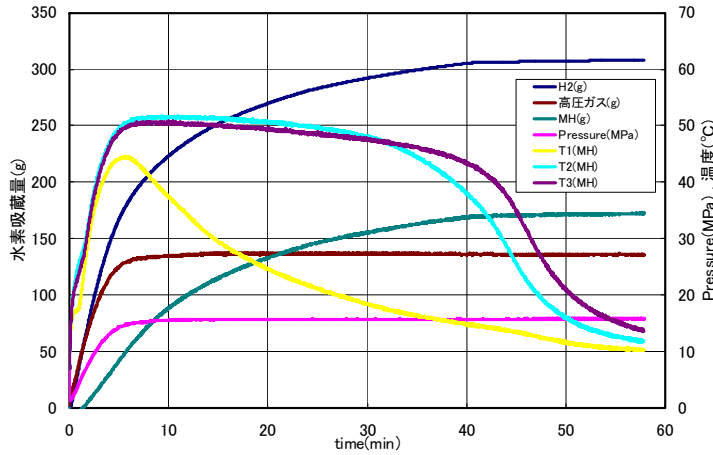


図 3.2-3 フランジ容器を用いた水素吸蔵特性評価



図 3.2-4 熱交換器 (小型フランジ容器)

② 水素吸蔵合金の開発

MH カートリッジに、水素吸蔵合金を充填した状態で工程を進める場合、水素吸蔵合金にはアルミライナー加工時の熱負荷や、熱処理による熱負荷がかかる。その影響を調査するため、アルミライナーの加工工程における影響を調査した。その結果、ライナーのスピニング加工後に取り出した水素吸蔵合金の水素吸蔵量は、熱処理工程を経していない合金との差は無く、スピニング加工における熱影響は無かった。しかし、その後の T6 処理まで行くと、水素吸蔵量が減少した。水素吸蔵量の減少は、酸素濃度測定の結果、熱処理中に水素吸蔵合金の表面が酸化したことによるものと考えられる。熱処理の影響を排除するためには、スプレーでの急冷処理や熱処理の必要の無い材料の検討が必要である。

また、量産化技術の検討を行うため、V 等の活性な高融点金属の溶解に用いられているコールドクルーシブ炉での溶解をトライし、量産性の検討を実施した。溶解に用いた炉は鉄換算で 10 kg 規模の CCM 炉であり、溶解量を 7kg とし、溶解を実施した。CCM 炉による溶解は水冷銅るつぼ内にて実施するため、初回の溶解時にるつぼ底面に凝固相 (スカル) が残存するが、化学分析の結果、ほぼ目標組成どおりに溶解できることを確認した。また、アーク溶解法では酸素濃度が 1000~2000ppm であったのに対し、CCM 炉の溶解では、原料の酸素濃度と同等の 400ppm 程度であった。量産試験の結果、量産炉での溶解が可能であることを確認し、製造コストの点からは、中間目標である ¥10,000 以下の目処が立った。しかし、原料も含めたトータルのコストとして、安価な原料の使用について検討が必要。

Ⅲ 計算による熱伝導構造の最適化 (国立大学 佐賀大学：日本重化学より再委託)

前事業において、模擬的な 3 次元モデルを用いた水素吸蔵特性のシミュレーションを実施し、熱交換器を設計したが、実験データとの差異があり、目標の吸蔵特性を達成することができなかった。その差異の要因として、合金層の圧力損失の影響を考慮していなかったことが原因の一つではないかと考えた。そこで、昨年度、圧力損失の影響を考慮したシミュレーション方法を検討した。そのシミュレーション手法から予

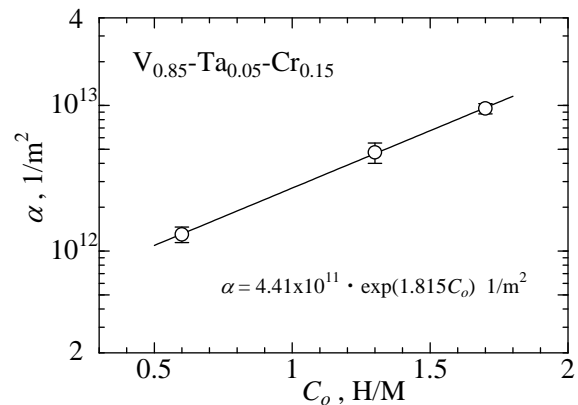


図 3.2-5 圧力損失係数の測定

測された圧力損失係数の値は $3.8 \times 10^{16} [1/m^3]$ であった。今年度は、水素吸蔵状態の圧力損失係数を実験的に求める装置を設計・製作し、シミュレーションで予測された値との比較を実施した。実験により観測された圧力損失係数の値は $10^{13} [1/m^3]$ のオーダーであった。この結果より、シミュレーションと実験結果との差異の原因を全て圧力損失の影響であるとは言えないことが確認できた。今後、その他の要因について調査し、シミュレーションコードの精度を向上し、熱伝導構造の最適化を実施する。

IV ハイブリッド貯蔵タンク用水素吸蔵合金の開発 (独立行政法人産業技術総合研究所)

現在ハイブリッド貯蔵タンクに用いられている水素貯蔵材料は、過去に産業技術総合研究所がトヨタ自動車との共同研究により開発した体心立方 (BCC) 構造をもつチタン系合金がベースとなっている。Ti-V-Mn 系 BCC 合金は水素化によって BCC 相および 2 つの面心立方 (FCC) 相の 3 種類の水素化物相を生成する。本研究では、これら 3 種類の水素化物間の水素吸蔵放出を利用することで高い水素貯蔵量を目指した。また、Ti-V-Mn 系合金は合金の組成によって BCC 相の他に C14 型ラーベス相を生成する。我々は本研究課題開始以前に BCC 相が C14 型ラーベス相に比べて高い水素貯蔵量をもつことを明らかにしており、平成 20 年度より BCC 相を主たる成分とする合金の開発を進めてきた。図 3.4-1 は $Ti_{0.84}V_{1.47}Mn_{0.69}$ 、 $Ti_{0.93}V_{0.93}Mn_{1.14}$ および $Ti_{0.63}V_{0.93}Mn_{1.44}$ 合金の 25°C における水素圧力 (P) - 組成 (C) 等温曲線を示したものである。 $Ti_{0.84}V_{1.47}Mn_{0.69}$ 合金は、25°C において中間目標である 2.7 質量%を越える 3.2 質量%の水素を吸蔵したが放出はほとんど観察されなかった。この合金は 120°C で水素を放出した後であれば再び 25°C において 2.6 質量%の水素を吸蔵することが分かった。他方、 $Ti_{0.93}V_{0.93}Mn_{1.14}$ 合金は吸蔵した水素の約 40%、 $Ti_{0.63}V_{0.93}Mn_{1.44}$ 合金はほぼ 100%の水素を 25°C において放出した。X 線回折実験により、 $Ti_{0.84}V_{1.47}Mn_{0.69}$ 合金は BCC 単相合金であることが、 $Ti_{0.93}V_{0.93}Mn_{1.14}$ および $Ti_{0.63}V_{0.93}Mn_{1.44}$ 合金は BCC 相および C14 型ラーベス相からなる 2 相合金であることが分かった。現時点ではその機構は不明であるが、C14 型ラーベス相が BCC 相に共存した合金では室温付近で水素放出が観察されることが分かった。

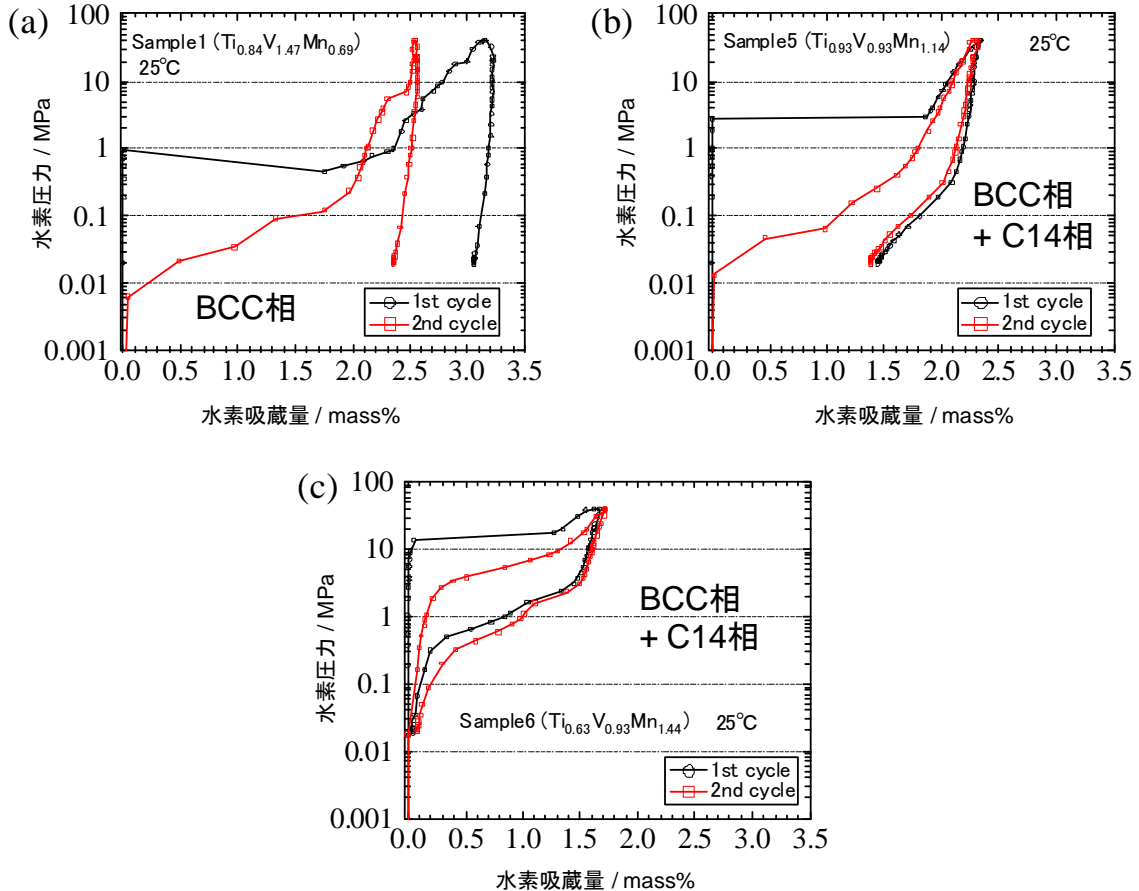


図 3.4-1 : (a) $Ti_{0.84}V_{1.47}Mn_{0.69}-H_2$ 、(b) $Ti_{0.93}V_{0.93}Mn_{1.14}-H_2$ および(c) $Ti_{0.63}V_{0.93}Mn_{1.44}-H_2$ 系の 25°C における PC 等温曲線。

特許、論文、外部発表等の件数一覧

| 区分 年度 | 特許出願 | | | 論文 | | その他外部発表 (プレス発表等) |
|----------|------|----|--------|------|-----|---------------------|
| | 国内 | 外国 | PCT*出願 | 査読付き | その他 | |
| H20FY | 0件 | 0件 | 0件 | 件 | 0件 | 4件 |
| H21FY | 2件 | 0件 | 0件 | 1件 | 0件 | 9件 |
| H22FY | 0件 | 0件 | 0件 | 件 | 0件 | 1件 |

(※Patent Cooperation Treaty :特許協力条約)

4. まとめ及び課題

ハイブリッド貯蔵タンクの開発では、2本のタンクで5kgの水素を貯蔵することを想定（現状のMHでは4kg）し、内容積を50L、車載を想定して全長を1m未満として、ハイブリッド貯蔵タンクを設計・製作した。水素吸蔵試験を今後、実施する予定であるが、容積貯蔵密度は70MPaの高圧容器を上回るハイブリッド貯蔵タンクを開発した。今後、性能試験、安全性試験を実施する予定であり、急速充填試験を実施し、性能を改善したタンクの設計・製作を今年度中に実施する予定である。

安全性については、落下試験後のハイブリッド貯蔵タンクと落下試験後の通常の高圧容器（Type-3）を耐圧試験圧力まで加圧し、その際のひずみ測定から剛性の低下率を算出したところ、ハイブリッド貯蔵タンクは広口高圧タンクと比べて約2倍剛性が低下していることがわかった。

水素吸蔵合金の開発に関しては、種々の組成をもつTi-V-Mn系合金を合成して、その水素吸蔵放出特性を明らかにした。その結果、水素貯蔵量の間目標である2.7質量%を上回る合金の合成に成功した。現時点では室温付近でのこの合金の水素放出は確認されていない。Ti-V-Mn系合金は組成を変化させることによりBCC（体心立方）相の他にC14型ラーベス相を生成させることができる。これまでに、BCC相およびC14型ラーベス相が共存した合金では室温付近での水素放出を観察できたため、今後はBCC相およびC14型ラーベス相からなる2相合金を合成して、水素貯蔵量および水素吸蔵放出圧力を最適化する予定である。特に、合金が室温付近で繰り返して水素を吸蔵放出することを目指して、水素放出過程の平衡水素圧力を上昇させることが課題である。

5. 実用化・事業化見通し

体積貯蔵密度に関して、70MPaの高圧容器を上回るハイブリッド貯蔵タンクを開発できたが、実用化へ向けての課題として、コスト低減や安全性評価方法の確立が必要である。コスト低減に関しては、高圧容器（Type-3, Type-4）の低コスト化の課題と共通するが、安価な炭素繊維の採用、製造コストの低減等があげられる。また、水素吸蔵合金の高容量化及び低コスト化も課題である。

安全性評価方法については、高圧ガス保安法や道路運送車両法への対応が必要となる。落下試験、水素吸蔵合金の膨張・収縮による影響、振動試験の影響等、従来の高圧容器の安全性評価だけでは評価できない項目について整理し、安全性に関するデータを蓄積する必要がある。

現時点では、重量貯蔵密度は複合容器に劣るが、ハイブリッド貯蔵容器の利点である体積貯蔵密度の高さを生かした車両への適用が期待されている。今後も「技術課題」の解決に取り組み、実用化を目指し、FCVの2025年の自立拡大開始に間に合うよう開発を継続する必要がある。

2. 2 研究開発項目Ⅱ「要素技術開発」

- Ⅱ－1 水素分離型リフォーマーの高耐久化・低コスト化研究開発（実施者：東京ガス(株)、日本特殊陶業(株)）
- Ⅱ－2 水素製造装置の高性能化・低コスト化・コンパクト化に関する研究開発（実施者：三菱化工機(株)）
- Ⅱ－3 CO₂ 膜分離法を用いた水素製造装置改質システムの開発（実施者：(株)ルネッサンス・エネジー・リサーチ、(国)神戸大学、(国)京都大学、(独)産業技術総合研究所、(株)ミクニ）
- Ⅱ－4 ホウ素系水素貯蔵材料の開発（実施者：(株)豊田中央研究所、(国)東北大学）
- Ⅱ－5 ラーベス構造を有した高容量水素吸蔵合金の開発（実施者：日本重化学工業(株)）
- Ⅱ－6 低コスト型 70MPa 級水素ガス充填対応ディスペンサーの開発（実施者：(株)タツノ・メカトロニクス）
- Ⅱ－7 70MPa 級水素ガス充填対応大型複合蓄圧器の開発（実施者：JX日鉱日石エネルギー(株)、サムテック(株)）
- Ⅱ－8 低コスト型 70MPa 級水素ガス充填対応ステーション機器に係わる研究開発（実施者：(財)石油産業活性化センター、(株)キッツ、(株)山武、(財)金属系材料研究開発センター、(株)日本製鋼所）
- Ⅱ－9 都市型コンパクト水素ステーションの研究開発（実施者：清水建設(株)、岩谷産業(株)）

(II-1) 水素分離型リフォーマーの高耐久性・低コスト化研究開発

委託先: 東京ガス(株)
日本特殊陶業(株)

●進捗成果サマリ(平成20年度～平成22年度6月末)

- ・前事業で開発した従来膜の耐久性を向上した改良膜を開発し、**目標の8000時間を大きく上回る13000時間の耐久性**(製造水素純度99.99%以上を維持)を確認した。
- ・触媒一体化モジュールを用いて、**目標の3時間未満(2時間27分)で起動**し、モジュールに「割れ」などの損傷がないことを確認した。

●背景/研究内容・目的

将来の燃料電池自動車等の本格普及に向けては、先行して水素供給インフラの整備が必須である。本事業は、高効率かつシンプルでコンパクトな水素製造システム(水素分離型リフォーマー)技術に関わるものである。平成24年度末に社会実証試験に供試できるレベルの技術の確立を目的として、以下のテーマを実施している。

(i) 水素分離型リフォーマーシステムの耐久性向上の研究開発

前事業で開発した40Nm³/h級システムをベースとして、システムとしての耐久性の向上と課題を抽出する。

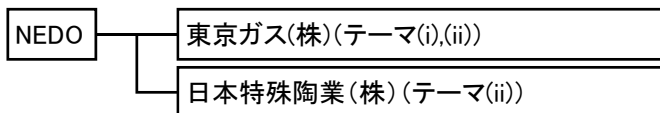
(ii) 触媒一体型モジュールの研究開発

一層のコンパクト化と低コスト化を見込んで、新コンセプトの水素分離膜モジュールを開発し、耐久性を向上させる。

●研究目標

| 実施項目 | 中間目標(H22年度) | 最終目標(H24年度) |
|--------------|----------------------|--|
| A. 耐久性 | モジュールレベルで8000時間以上 | リフォーマーレベルで8000時間以上 |
| B. 起動時間 | モジュールレベルで3時間未満 | リフォーマーレベルで3時間未満 |
| C. リフォーマー耐久性 | リフォーマーレベルで耐久性検証・課題抽出 | 日常的なメンテナンスを除いて、8000時間の運転 |
| D. 概念設計 | | 水素製造効率 $\geq 80\%$ 設備サイズ $\leq 10\text{m}^3$ 設備コスト $\leq 30\text{万円}/\text{Nm}^3\cdot\text{h}$ |

●実施体制及び分担等



●これまでの実施内容/研究成果

| テーマ | 実施内容 | 研究成果 |
|------|---|---|
| (i) | 改良膜を開発し、耐久(連続改質)試験。 | 13000時間後の製造水素純度は99.997%。 |
| | 改質機能を有する模擬モジュールで予備試験。 | 昇温後2時間40分での改質開始を確認。 |
| | 40Nm ³ /h級システムの運転を継続し、課題抽出。 オフガス中CO ₂ の分離回収実証試験。 | 補機の信頼性などの課題を明確化。 分散型水素製造としては世界初のCO₂回収。 |
| (ii) | モジュールでの耐久(連続水素透過、改質)試験 | リーク発生要因を特定。対策の効果確認。 |
| | 電気炉を用いたモジュール急速起動試験。 | 2時間27分で水素(99.998%)製造開始。 |
| | ガス燃焼式小容量リフォーマーを製作し、評価。 | 起動と初期性能に問題がないことを確認。 |

●今後の課題

／スケジュール(H24年度まで)

テーマ(i):

- ・膜モジュールでの3時間以内の起動確認(～H22年度)
- ・40Nm³/h級システム運転後のモジュール解体調査(～H22年度)
- ・40Nm³/h級システムの運転継続(～H24年度)

テーマ(ii):

- ・リーク対策を施した膜モジュールでの8000時間耐久性確認(～H22年度)

両テーマ共通:

- ・水素製造効率、設備サイズ、設備コストに関する概念設計(～H24年度)

●実用化・事業化の見通し

テーマ(i): 水素製造インフラの立ち上がりに合わせて、フラッグシップ機として市場導入。

テーマ(ii): 水素製造インフラの本格普及に向けて、より低コストなシステムとして導入を促進。

●研究成果まとめ

| 実施項目 | 成果内容 | 自己評価 |
|--------------|--------------------------------|--------|
| A. 耐久性 | テーマ(i): 13000時間のモジュール耐久性を確認。 | ◎ 目標以上 |
| | テーマ(ii): リーク発生要因を解明。対策品で再試験中。 | △ 達成見込 |
| B. 起動時間 | テーマ(i): 予備試験で2時間40分での改質開始を確認。 | △ 達成見込 |
| | テーマ(ii): 昇温後2時間27分での水素製造を確認。 | ○ 達成 |
| C. リフォーマー耐久性 | テーマ(i): 補機の信頼性などの課題明確化。 | ○ 達成 |
| | テーマ(ii): 試験用小容量リフォーマーにより性能を確認。 | ○ 達成 |

| 特許出願 | 論文発表 | 外部発表 | 受賞等 |
|------|------|------|-----|
| 11 | 5 | 19 | 9 |

「水素製造・輸送・貯蔵システム等技術開発 水素製造機器要素技術に関する研究開発 水素分離型リフォーマーの高耐久化・低コスト化研究開発」

実施者： 東京ガス株式会社
日本特殊陶業株式会社

1. 事業概要

将来の燃料電池自動車等の本格普及に向けては、先行して水素供給インフラの整備が必須であり、2015（平成 27）年頃より、水素供給インフラの立上げが期待されている。水素供給インフラの立上げおよびその拡大に際しては、安定かつ低価格な水素製造法の早期の確立が求められているが、その最も有力な候補が、炭化水素系燃料を水蒸気改質する水蒸気改質法である。なかでも、水素分離型リフォーマーは、従来のリフォーマーと比較して、最も高効率に水素を製造することが可能であるだけでなく、シンプルかつコンパクトという特長を有している。

本事業は、実用的な燃料である天然ガスを用いた水素分離型リフォーマー技術に関するものであり、平成 24 年度末に社会実証試験に供試できるレベルの技術の確立を目的としている。具体的には、平成 17 年度～平成 19 年度までの前事業「水素安全利用等基盤技術／水素インフラに関する研究開発／高効率水素製造メンブレン技術の開発」において得られた成果を活用しつつ、水素分離型リフォーマーの高耐久化と低コスト化を目指して、以下の 2 テーマを実施する。

- (i) 水素分離型リフォーマーシステムの耐久性向上の研究開発
- (ii) 触媒一体化モジュールの研究開発

2. 事業目標

2.1 中間目標（平成 22 年度末）

下記①、②について、水素分離膜モジュール単体レベルで達成する。③については、リフォーマー（試験用小容量リフォーマーを含む）レベルで実施する。

- ① 高耐久性実証：メンテナンス回数を 1 回／年以下とするための長期耐久性を持つ水素分離膜モジュールを開発すること。（指標としては、膜モジュール単体レベルで 8000 時間以上の運転経過後においても、水素純度 99.99%以上を維持するものとする。）
- ② 起動時間実証：3 時間未満で起動し、かつ起動後も水素分離膜モジュールに損傷等が発生せず、水素純度 99.99%以上を維持していること。
- ③ 実使用環境下における耐久性検証と課題の抽出：リフォーマーを用いた耐久性試験に着手し、課題を抽出すること。

2.2 最終目標（平成 24 年度末）

下記①、②について、リフォーマー（リフォーマーホットモデル（～5 Nm³/h 級）を含む）レベルで達成する。③については、前事業で開発した 40Nm³/h 級システムを用いた長期運転試験により検証する。また、④～⑥については、普及機を想定した 100～300Nm³/h 規模へスケールアップしたシステムの概念設計による検証を目標とする。

- ① 高耐久性実証：メンテナンス回数を 1 回／年以下とするための長期耐久性を持つ水素分離膜モジュールを開発すること。（指標としては、リフォーマーホットモデルでの耐久試験を実施し、8000

時間以上の運転経過後においても、水素純度 99.99%以上を維持するものとする。)

- ② 起動時間実証：3 時間未満で起動し、かつ起動後も水素分離膜モジュールに損傷等が発生せず、水素純度 99.99%以上を維持していること。
- ③ システムの運転安定性：システムを構成する補機類について、メンテナンス回数を 1 回/年以下とするための耐久性を確認すること。(指標としては、日常的な簡易検査やメンテナンスを除いて、8000 時間以上の運転が可能であることを実証するものとする。)
- ④ 水素製造効率：水素製造効率が 80%以上可能であること。
- ⑤ 設備サイズ：設備サイズが 10m³ 以下を達成可能であること。
- ⑥ 設備コスト：設備コストが 30 万円/Nm³・h を達成可能であること。

3. 事業成果

3.1 (i) 水素分離型リフォーマーシステムの耐久性向上の研究開発

1) 高耐久性実証 (中間目標①) : 達成)

前事業において 5000 時間の耐久性を確認した膜モジュール 2 本を組み込んだ反応管を用いて、膜モジュール単体レベルでの連続改質試験を継続実施した。使用した膜モジュールは、前事業で開発した従来品から耐久性に悪影響を及ぼす膜材料中不純物を低減した改良品である。試験の結果、目標の 8000 時間を大幅に上回る 13000 時間にわたる試験後においても、リーク量はわずかであり、膜の高純度化によって大幅に耐久性向上がなされたことが確認された (図 1)。また、13000 時間後の製造水素純度は 99.9968% (不純物濃度は 32 ppm) であった (図 2)。

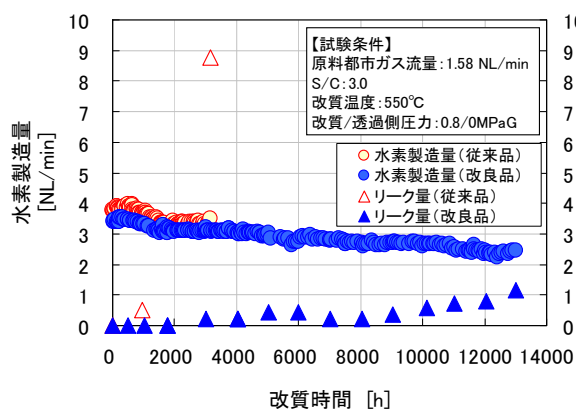


図 1 水素製造量およびリーク量の変化

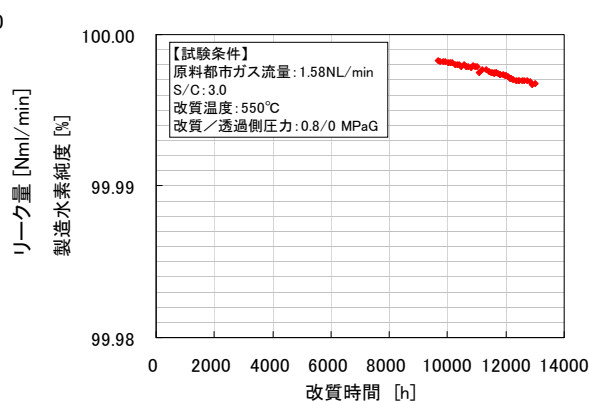


図 2 製造水素純度の変化

2) 起動時間実証 (中間目標②) : 達成見込)

予備試験として、改質器機能のみを有する反応管を用い、電気炉にて急速起動試験を実施し、コールド状態からの昇温開始後約 2 時間 40 分での改質開始を確認した。今後、反応管に水素分離膜モジュールを組み込んで急速起動試験を実施すれば、中間目標②は達成される見込みである。

3) 実使用環境下における耐久性検証と課題の抽出 (中間目標③) : 達成)

前事業にて水素製造効率 81.4%を達成した 40 Nm³/h 級システム (図 3) の運転試験を継続し、システムとして実使用環境下での耐久性を検証するとともに、オフガスに含まれる CO₂ 分離回収の実証試験も実施した。平成 22 年 7 月 1 日現在、総運転時間は 2339 時間、起動回数は 62 回を数えているが、水素製造量、水素製造効率とも安定しており (図 4)、製造水素純度も 99.99% 以上を維持していることが確認された。一方、システムの信頼性に関しては、一部補機類の運転信頼性に課題があることが明確となった。

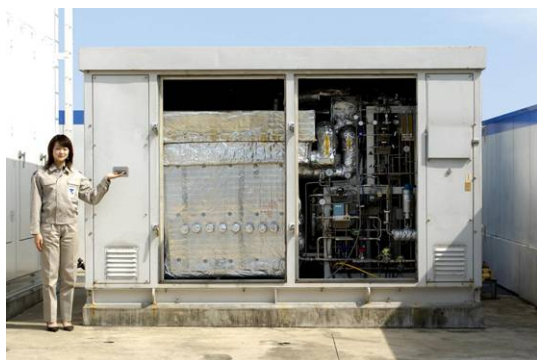


図 3 40 Nm³/h 級システム

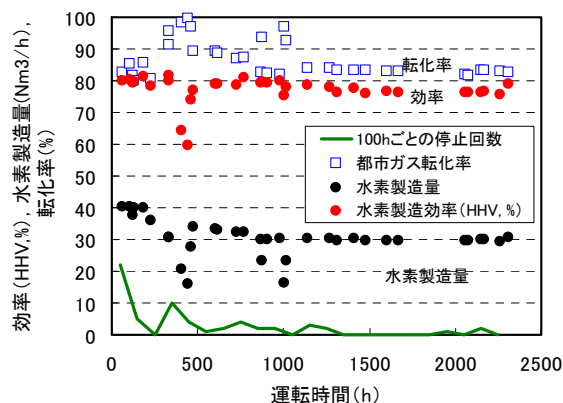


図 4 40 Nm³/h 級システム運転結果

3.2 (ii) 触媒一体化モジュールの研究開発

1) 高耐久性実証(中間目標①: 達成見込)

- ・水素製造性能に関わるモジュール耐久性の確認

触媒一体化モジュール(MOC: Membrane On Catalyst)について、膜モジュール単体での連続水素透過試験と連続改質試験を実施した。その結果、連続水素透過に対しては少なくとも 3000 時間にわたって水素透過性能が低下しないこと (図 5)、連続改質に対しては少なくとも 767 時間にわたって水素製造性能が低下しないこと (図 6) を確認した。

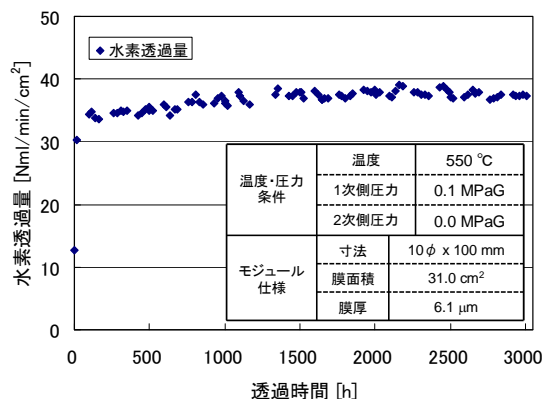


図 5 連続水素透過試験結果

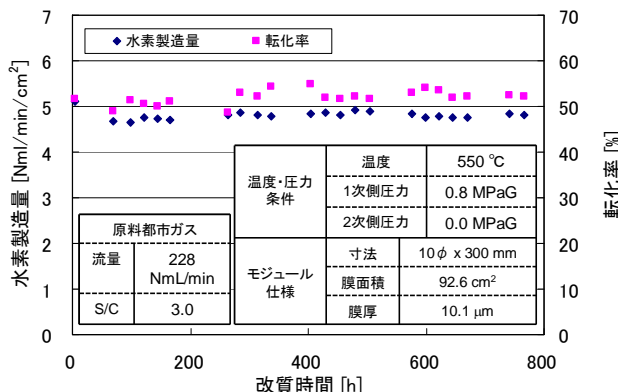


図 6 連続改質試験結果

・製造水素純度に関わるモジュール耐久性の検証

前述の連続改質試験では、製造水素純度が時間の経過とともに低下することがわかった。また、連続水素透過試験および連続改質試験の後の膜モジュールは、ともにリークが確認された。これらの試験により、製造水素純度に対しては課題があることが明らかになったが、すでに、詳細にリーク箇所を分析することにより、リーク発生要因を解明している（表1）。さらに、各要因ごとに表1に記載の対策を実施し、対策について個別にその効果を確認した（図7,8）。現在、すべての要因に対する対策を講じた膜モジュールで、改めて連続改質耐久試験を開始しており、中間目標①は達成される見込みである。

表1 リーク発生要因と対策

| リーク発生箇所 | リーク発生要因 | 対策 |
|---------|---|---|
| 水素分離膜 | <p><製造プロセスに起因する要因></p> <p>水素分離膜に膜中空孔が生じ、使用中にリークに発展することがある。</p> | <p>膜中空孔はめっき膜と支持体の密着性の悪いところに形成されることを見出したため、密着性が改善するよう、成膜条件を最適化した。</p> |
| | <p><使用条件に起因する要因></p> <p>外部からFe系の異物が膜に飛来・付着した結果、FeとPdの相互拡散を生じ、両者の拡散速度の違いにより、カーケンダルポイドを生じる。</p> | <p>試験用反応管内面からのFe系異物の飛来を防止するため、試験用反応管内面をめっき処理した。（対策効果を図7に示す）</p> |
| 接合部 | <p><製造プロセスに起因する要因></p> <p>支持体-グラファイトフェルール（GF）-継手間で熱膨張挙動の差が大きいこと、高温でGFの復元力が小さいことにより、使用中にリークが発生することがある。</p> | <p>GFにガラスを併用してシール性を向上し、リークフリー化を実現した。（対策効果を図8に示す）</p> <p>さらに、支持体部をYSZ緻密体とすることで接合部の強度も向上した。</p> |

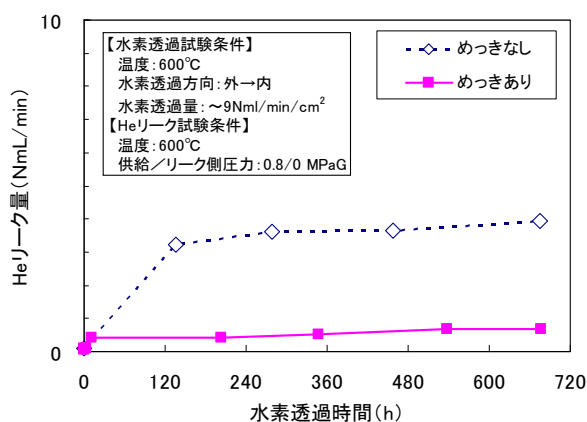


図7 反応管内面めっきの効果

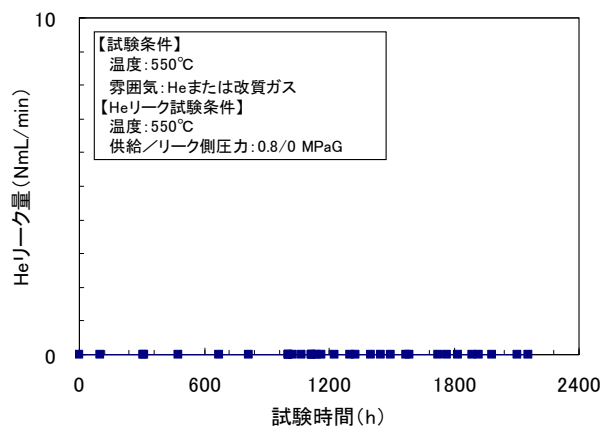


図8 ガラス併用継手のリーク量

2) 起動時間実証（中間目標②：達成）

急速起動試験の結果、コールド状態からの昇温開始後 2 時間 27 分で水素製造を開始し、昇温開始 3 時間後の製造水素純度は 99.9985%（不純物濃度は 15ppm）であることを確認した。なお、急速起動後の膜モジュールに割れなどの損傷はなかった。

3) 実使用環境下における耐久性検証と課題抽出（中間目標③：達成）

ガス燃焼式の試験用小容量リフォーマーを設計・製作し、この中に、4 本の膜 MOC モジュールを内蔵する反応管を設置して、実使用環境に近い状態での試験を行った。その結果、温度分布が小さい（モジュール内温度差<50℃，モジュール間温度差<20℃）リフォーマーが設計できたことを確認した。また、水素製造性能にも問題なく、試験終了後にもモジュールの損傷などはなかった。今後は、長期の耐久性が課題となる。

3.3 その他（テーマ(i)(ii)共通）

1) 技術調査

Fuel Cell Seminar & Exposition, NHA Hydrogen Conference and Expo, World Hydrogen Energy Conference など、多数の学会・国際会議に参加し、水素分離型リフォーマーに関する情報収集を行った。

2) 特許・論文・外部発表・プレス発表

本事業に関わる特許、論文、外部発表（講演発表）、プレス発表の件数は表 2 のとおりである。

表 2 特許、論文、外部発表等の件数一覧

| 区分 | 特許出願 | | | 論文 | | その他外部発表 (プレス発表等) |
|-------|------|-----|--------|------|-----|---------------------|
| | 国内 | 外国 | PCT※出願 | 査読付き | その他 | |
| 年度 | | | | | | |
| H20FY | 2 件 | 0 件 | 0 件 | 1 件 | 1 件 | 3 件+プレス発表 9 件 |
| H21FY | 7 件 | 0 件 | 0 件 | 0 件 | 2 件 | 13 件 |
| H22FY | 2 件 | 0 件 | 0 件 | 0 件 | 1 件 | 3 件 |

(※Patent Cooperation Treaty :特許協力条約)

平成 22 年 7 月 1 日現在

3) 外部助言委員会

外部有識者として、伊藤直次教授（宇都宮大）、石原達己教授（九州大）、香川豊教授（東京大）を招き、外部助言委員会を計 4 回実施した。

4. まとめ及び課題

中間目標に対する達成度を表3および表4にまとめる。今後は、達成見込みとなっている課題の達成を確認するとともに、研究開発の主対象を膜モジュール単体からリフォーマーへと移し、最終目標の達成を目指す。

表3 テーマ(i)中間目標達成状況

| 中間目標 | 自己評価 | | 備考 |
|------------|------|-------------|--|
| ①耐久性 | ◎ | 目標を大幅に上回る達成 | 目標の8000時間を大幅に上回る13000時間の耐久性（製造水素純度99.99%以上）を確認した。 |
| ②起動時間 | △ | 達成見込み | 改質機能のみを有する反応管を用いた予備試験によって、2時間40分での改質開始を確認した。今後、水素分離膜モジュールを用いた試験を行なう。 |
| ③リフォーマー耐久性 | ○ | 達成 | 40Nm ³ /h級システムの運転を継続し、補機の信頼性などの課題を明確にした。 |

表4 テーマ(ii)中間目標達成状況

| 中間目標 | 自己評価 | | 備考 |
|------------|------|-------|--|
| ①耐久性 | △ | 達成見込み | 連続水素透過試験で3000時間、および連続改質試験で767時間の水素製造性能に関する耐久性を確認した。 リークの発生要因を特定し、要因毎に対策の実施と効果確認を行った。現在、すべての対策を施した膜モジュールで耐久性試験を実施している。 |
| ②起動時間 | ○ | 達成 | 急速起動試験を実施し、昇温後2時間27分での水素製造開始と、製造水素純度99.9985%を確認した。 |
| ③リフォーマー耐久性 | ○ | 達成 | ガス燃焼式試験用小容量リフォーマーを設計・製作して試験を行ない、性能を確認した。 |

5. 実用化・事業化見通し

5.1 (i) 水素分離型リフォーマーシステムの耐久性向上の研究開発

膜モジュール単体レベルとしては、既に1年以上の耐久性を実証している。また、システムとしては、運転実績も重ね、運転安定性に関わる課題を抽出している。本事業内に、この課題を改善して完成度を高め、実システムとして1年以上の耐久性を実証する。残る課題は低コスト化であるが、水素分離膜モジュール製造コストを中心にコスト低減を図り、本事業内に目処を立てる。本事業終了時には、実証試験に供試できるレベルでシステム技術を確立し、水素製造インフラの立ち上がりに合わせて、水素製造インフラのフラッグシップ機として市場導入を図る予定である。

5.2 (ii) 触媒一体化モジュールの研究開発

本事業内に、リフォーマレベルでの1年以上耐久を実証するとともに、実システムとしての原型を確立する。本事業終了後、早急にシステム試作機を製作してシステムとしての運転実績を重ね、水素製造インフラの本格普及に向けて、より低コストなシステムとして、水素製造インフラの導入を促進していく予定である。

(II - 2) 水素製造装置の高性能化・低コスト化・コンパクト化に関する研究開発

委託先: 三菱化工機株式会社

●進捗成果サマリ(平成20年度～平成22年度6月末)

- ・FCV普及初期に向けた水素ステーション用水素製造装置の仕様を明確にした。
- ・プロセス検討、改質器構造の概念検討、模擬改質器燃焼試験、改質触媒試験により、改質効率85%、S/C2.5、改質器サイズ従来比1/5とする見通しを得た。
- ・水素PSAの検討により、PSA回収率90%、実規模システムサイズ従来比1/2とする見通しを得た。
- ・ステーション運用者視点での評価を反映した50Nm³/h水素製造装置試作機的设计、機器製作を行った。

●背景/研究内容・目的

水素インフラの中心である水素ステーションを普及可能なものとするためには、水素製造装置の高性能化、低コスト化等に加えて、水素ステーションの運用に求められる起動時間の短縮化、首都圏等の狭小エリアへの設置等を想定した開発が必要である。FCV普及初期での事業化に対応した実用的な水素ステーション用水素製造装置を提供するため、水素製造装置仕様の明確化と装置仕様を満足する水素製造技術の確立を目的とする。

●研究目標

| 実施項目 | 最終目標(H22年度) |
|---|----------------------------------|
| A.水素製造装置要求仕様の調査、検討 | 装置仕様の確定 |
| B.高性能反応器の開発 | 改質効率:HHV85%以上 スチームカーボン比:2.5以下 |
| C.高性能水素PSAの開発 | 水素回収率:85% システムサイズ:現状比1/3 |
| D.50Nm ³ /h試作機的设计、製作、検証運転 | 改質効率:HHV82.5%以上 起動時間:1時間 |
| E.50Nm ³ /h試作機的设计、検証運転のユーザ評価 | 試作機设计、運転結果に対しユーザ視点で評価を行う。 |

●実施体制及び分担等



●これまでの実施内容/研究成果

- A.ステーション運用者の視点から水素製造装置の仕様を明確化した。
- 1)装置能力 : 300Nm³/h
 - 2)装置コスト : 9000万円以下
 - 3)設置スペース: 5.5m×10m(周辺スペース含む)
 - 4)起動時間 : 1時間(DSS運用)
- B.改質器、バーナ構造の概念設計を行い改質器の小型化を図り、改質器サイズを従来比1/5とする見通しを得た。
- ・改質器、バーナ構造を模擬改質器燃焼試験で検証し、バーナ設計に反映した。
 - ・触媒試験により改質触媒の初期性能を確認し、比較的安価なNi系改質触媒にて S/C2.5以下での適用可能性を見出した。
 - ・水素製造装置のプロセス検討により改質効率85%の見込みを得た。
- C.吸着シミュレーション検討により真空再生の採用と再生サイクルの最適化により、水素回収率90%達成の見通しを得た。
- ・パイロット規模試験装置で操作パラメータが水素回収率、水素純度に及ぼす影響の傾向を把握した。
 - ・実規模システムの検討によりシステムサイズを従来比1/2とする見通しを得た。
- D.50Nm³/h水素製造装置試作機的设计、機器製作を行った。
- E.ステーション運用者の視点から試作機设计図書の検討、評価を行い設計に反映した。

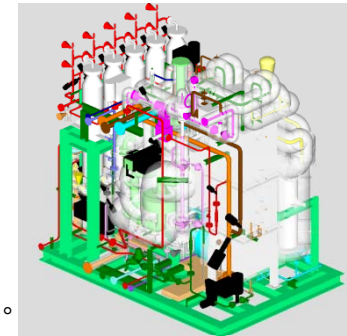


図8 試作機イメージ(メインスキッド)

●研究成果まとめ

| 実施項目 | 成果内容 | 自己評価 |
|------|---|------|
| A. | 水素製造装置仕様の明確化 | ○ |
| B. | 改質効率85%(HHV基準) S/C=2.5 改質器サイズ従来比1/5 | ○ |
| C. | 水素回収率90% システムサイズ1/2 | △ |
| D. | 50Nm ³ /h試作機的设计・機器製作の実施 | ○ |
| E. | ユーザ視点から試作機設計を評価検討し、設計に反映 | ○ |

●今後の課題

／スケジュール(H22年度まで)

試作機の製作・設置工事完了後、連続運転、模擬DSS運転を実施し、装置機能、性能の検証を行う。

●実用化・事業化の見通し

試作機による検証結果を反映させた商用規模水素製造装置を2015年頃に市場投入する予定である。

| 特許出願 | 論文発表 | 外部発表 | 受賞等 |
|------|------|------|-----|
| 0 | 0 | 0 | 0 |

水素製造装置の高性能化・低コスト化・コンパクト化に関する研究開発

実施者：三菱化工機株式会社

再委託先：東京ガスケミカル株式会社

1. 事業概要

現在、JHFC ステーションでは従来の工業用途向け水素製造装置を転用して実証中であるが、効率やコスト等未だ多くの解決すべき課題がある。水素インフラの中心である水素ステーションを普及可能なものとするためには、水素ステーション用として水素製造装置の高性能化、低コスト化等のための要素技術開発に加えて、水素ステーションの運用に求められる起動時間の短縮化、首都圏等の狭小エリアへの設置等を想定した開発が必要である。

本研究開発では、表1の研究開発を実施する。FCV 普及初期（2015年頃を想定）での事業化に対応した実用的な水素ステーション用水素製造装置に要求される性能、仕様をユーザの視点から調査、検討し、その結果により水素製造装置の仕様目標を明確にするとともに、改質器と水素PSAの高効率化開発を軸とした研究開発を行い、50Nm³/h規模試作装置による検証運転を実施し、その結果とユーザ視点での評価を商用水素製造装置の設計に反映させる。

表1 研究開発項目

| 研究開発項目 | 担当（再委託） |
|-------------------------------------|-------------|
| 水素ステーション用水素製造装置に対する要求仕様の調査、検討 | （東京ガスケミカル株） |
| 高性能反応器の研究開発 | 三菱化工機株 |
| 高性能水素PSAの研究開発 | 三菱化工機株 |
| 50Nm ³ /h水素製造装置試作機の設計、製作 | 三菱化工機株 |
| 50Nm ³ /h水素製造装置試作機の検証運転 | 三菱化工機株 |
| 50Nm ³ /h水素製造装置試作機のユーザ評価 | （東京ガスケミカル株） |

2. 事業目標

2-1 商用水素製造装置の目標仕様

水素ステーション用商用水素製造装置の想定目標仕様を表1の通り設定したが、各数値は、要求仕様の調査、検討の結果を反映させ、見直しを図る。

表2 商用水素製造装置想定仕様

| | 想定目標仕様 | 現状（工業用途向け） |
|---------------|-----------------------|------------------------|
| 水素製造能力 | 300Nm ³ /h | ～200Nm ³ /h |
| 改質効率（HHV基準） | 85%以上 | 75%程度 |
| （製造効率（HHV基準）） | （80%以上） | （70%程度） |
| 装置サイズ | 20m ³ 以下 | 80m ³ 程度 |
| 装置コスト | 90百万円以下 | 180百万円程度 |
| 起動時間 | 1時間 | 4時間程度 |
| 原料 | 13A都市ガス | 13A都市ガス、LPG等 |

2-2 開発項目の目標

本研究開発は、改質器と水素 PSA の高効率化開発を軸とした研究開発を行い、50Nm³/h 試作装置を設計、製作し、検証運転による成果の確認を実施する。各研究開発項目の目標は以下の通りである。

(1) 高性能反応器開発目標

- ①改質効率：85%以上（HHV 基準，300Nm³/h 相当商用機）
- ②S/C：2.5 以下（都市ガス原料では従来 3.0 程度）

(2) 高性能 PSA 開発目標

- ①水素回収率：85%以上（300Nm³/h 相当実用機）
- ②システムサイズ：現状の 1/3 以下

(3) 試作機開発目標

- ①水素製造能力：50Nm³/h
- ②改質効率：82.5%以上（HHV 基準）
- ③起動時間：1 時間

3. 事業成果

3-1 水素ステーション用水素製造装置に対する要求仕様の調査、検討
天然ガススタンドの建設・運転管理・設備管理の経験を元に装置サイズ、コスト、メンテナンス方法、起動時間、ステーション運営に応じた装置の運転方法につき仕様を検討し、表 2 の通り目標仕様を決定した。

表 3 水素製造装置目標仕様

| | 目標仕様 |
|--------|--------------------------|
| 水素製造能力 | 300Nm ³ /h |
| 設置面積 | 10m × 5.5m (周囲スペース含む) |
| 装置コスト | 90 百万円以下 |
| 装置運用 | 起動時間 1 時間 DSS 運用 |

(1) 水素製造能力

既存給油スタンドの需要実績を参考とし水素ステーションでの車両充填スケジュールを仮定し、供給量および稼働率の点から装置能力を検討した結果、300Nm³/h が妥当と判断した。

(2) 装置サイズ

FCV 普及初期は既存天然ガススタンドを水素ステーションに置き換えることが主流になるものと想定し、既存天然ガススタンドの敷地面積を調査した結果、単独設置型天然ガススタンドの 80~90%は、その敷地面積が 450m² 程度であった。この敷地面積に対し、水素ステーションのレイアウト検討を行った結果、キャノピー上に各装置が配置できるものとした場合、水素製造装置の設置面積としては、装置周囲歩廊、メンテナンスエリア等を含め 10m × 5.5m 程度になるとの結果を得た。

(3) 装置コスト

設備投資費による水素単価の影響を検討した結果、FCV 普及初期の水素価格を 70~80 円/Nm³ とするには装置稼働率を 100%としても、水素ステーション建設費は 3 億円程度とする必要があり、他の建設、設備コストを考慮すると水素製造装置は 90 百万円とする必要がある。

(4) 運用方法

既存のガソリンスタンド、天然ガススタンド、LPG スタンド等の調査結果を参考に、水素ステーションの営業時間と充填台数の時間帯別分布を想定し、要求される起動時間を検討した結果、開店準備時間内に起動する必要がある、1 時間以内の起動時間が求められると判断した。また DSS 運用と夜間ホットスタンバイ運用でのコスト比較の結果、DSS 運用が有利と判明した。

(5) メンテナンス

水素単価低減には、装置稼働率を高めることが必須であり、メンテナンスに伴うステーション休業日数は出来るだけ短期間にする必要がある。水素製造装置および付帯設備に関する法定検査及び定期修理項目別に実施内容を検討し、短縮化を図ることが必要である。

3-2 高性能反応器の研究開発

(1) 改質効率の向上

1) 水素製造装置プロセス検討

改質方式には高い改質効率を得られる水蒸気改質方式を採用し、水素製造装置のプロセス並びに装置構成を検討した。検討の結果、S/C=2.5、水素 PSA の水素回収 90%以上とすることで改質効率 85%を達成できる見通しを得た。最終的なプロセス、装置構成についてはコスト、装置サイズとのバランスより決定した。

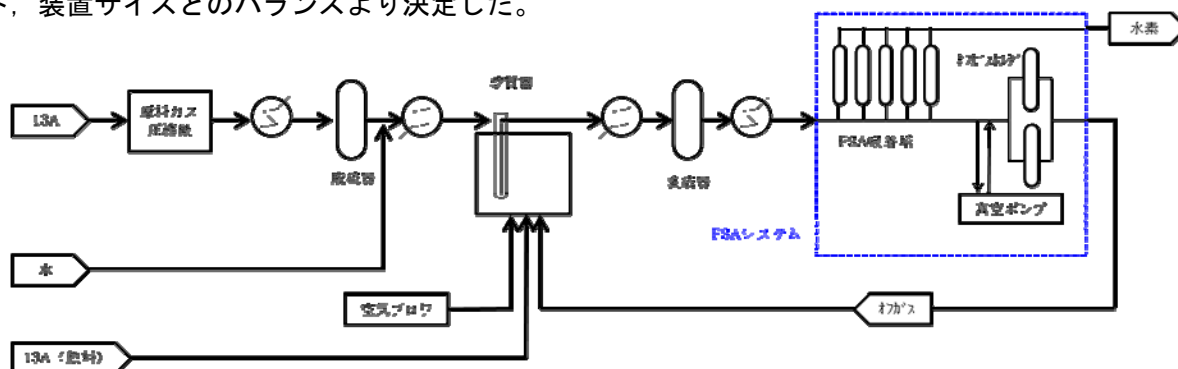


図1 水素製造装置概略フロー

2) 改質触媒の評価試験

マイクロ試験設備にて S/C=2.5 において十分な活性を有する改質触媒を探索するため、触媒試験装置にて Ni 系触媒と Ru 系触媒の短期性能試験を行った (図 2)。原料には 13A 都市ガスを用いた。300 時間程度の短期試験では触媒の違いによるメタン転化率の低下、改質ガス中に C2 以上の成分が検出されるなどの劣化兆候は見られなかった。また、使用済触媒の炭素量分析では S/C=1.5 では Ni 系触媒の炭素析出量が多い結果となったものの、S/C=2.0 では Ni 系と Ru 系での炭素析出に差異は見られなかった。

このことから、13A 都市ガス原料では Ni 系触媒を S/C=2.5 で使用できる可能性があると判断し、さらに長期連続試験にて適用可能性を追求した (図 3)。4000 時間経過後も触媒性能

劣化は認められなかったことから、比較的安価な Ni 系改質触媒を S/C=2.5 の条件にて運転可能なことを確認し、水素製造装置試作機に採用し、実装置環境下で検証することとした。

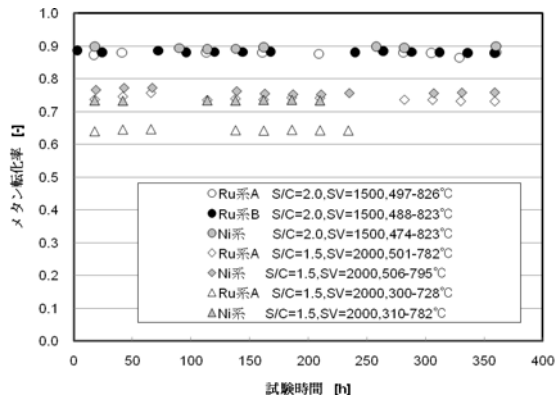


図2 改質触媒短期比較試験結果

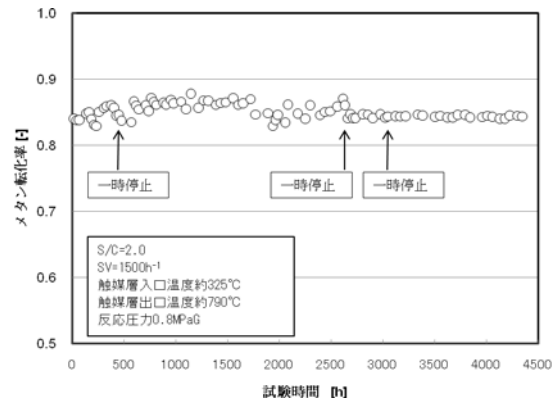


図3 Ni系改質触媒長期試験結果

(2) 小型化

1) 改質器構造の検討

従来装置では主要機器である改質器が多くのスペースを占有していることから、改質器の大幅な小型化を検討した。反応管の小径多管化、配置の極小化、バーナ構造を検討した結果、改質器の占有容積を従来装置の1/5程度まで低減可能との見通しを得た。

2) 模擬改質器による検証

改質器の反応管への改質反応熱を有効に伝達させるには改質器炉内の温度分布が均一になることが望ましく、改質器、バーナ構造の検証のため、熱流体解析と模擬改質器による検証を行った。水素製造量 50Nm³/h 相当規模の模擬改質器を製作し、バーナ燃焼試験を行った。バーナはパイロットバーナ、メインノズル、オフガスノズルを有した混焼バーナであり、各ノズル径、数量及び配置等を種々変更し、都市ガス単独燃焼、オフガス混合燃焼において良好な燃焼状態を確認し、改質器及びバーナ設計へ反映した。

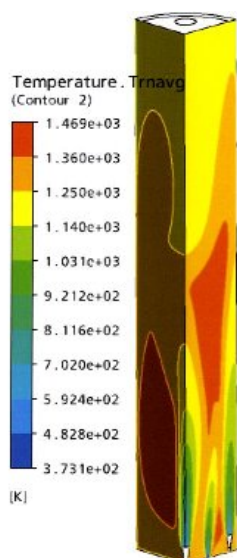


図4 模擬改質炉解析例



図5 模擬改質器

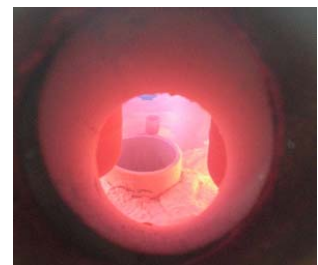


図6 模擬改質器炉内状況

3-3 高性能水素 PSA の研究開発

(1) パイロット規模検証試験

パイロット規模試験装置にて検証試験を実施した。試験設備規模の制約から吸着剤量に対し配管等のデッドスペースが過大なため、高純度での評価が困難であったが、システム各操作パラメータが水素回収率、水素純度に及ぼす影響の傾向を把握し、PSA システムのシーケンス設計データを入手した。

(2) 実規模システムの検討

パイロット規模検証試験結果と吸着シミュレーション検討結果を元に、実規模 PSA システムの検討を行った。真空再生方式の採用、高サイクル化により、吸着剤充填量およびオフガスホルダ容積が低減できることを確認し、最終的に従来に比して1塔当りの吸着剤量を1/3に、オフガスホルダについてはさらに2塔化による吸着塔脱圧工程の改良により、ホルダ容積を1/5に低減可能であることが分かった。なお、真空再生方式では常圧再生方式にはない真空ポンプが必要となるが、その占有容積を加味しても常圧再生方式 PSA システムと比較し占有機器容積で1/2に縮小出来ることが分かった。この結果を水素製造装置設計に反映した。

表4 PSA システム比較

| | 従来 | 本研究開発 |
|-------------|--------|--------|
| 方式 | 4塔常圧再生 | 5塔真空再生 |
| サイクル時間比 | 1 | 0.33 |
| 水素回収率 | 75% | 90% |
| 吸着剤量比(1塔当り) | 1 | 0.33 |
| オフガスホルダ容積比 | 1 | 0.2 |
| 真空ポンプ | なし | あり |
| システム機器占有容積比 | 1 | 0.5 |

3-4 50Nm³/h 水素製造装置試作機の設計、製作

上記の各研究開発項目の検証として、300Nm³/h 商用機を考慮した50Nm³/h 水素製造装置試作機を設計した。現在機器製作を完了し、スキッド内組立工事を実施している。



図7 試作機改質器

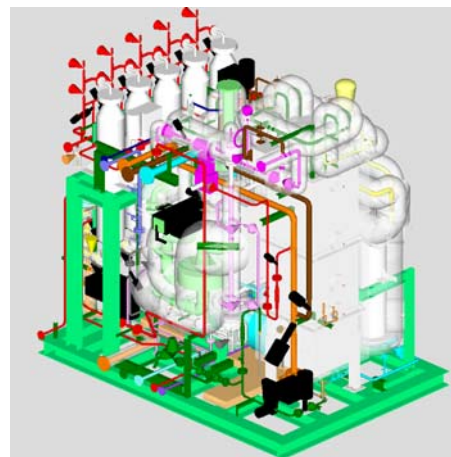


図8 試作機イメージ(メインスキッド)

3-5 50Nm³/h 水素製造装置試作機のユーザ評価

工業用途向け水素製造装置の運用経験を元に試作機の基本設計図書について評価、検討を行い、設計に反映させた。また、商用規模水素製造装置では一部機器が小型ボイラに該当する可能性があることから、水素ステーション運用上の問題点の有無につき検討し、運用上問題ないことを確認した。

3-6 特許、論文、講演、報道等の件数

| 区分 年度 | 特許出願 | | | 論文 | | その他外部発表 (プレス発表等) |
|----------|------|----|--------|------|-----|---------------------|
| | 国内 | 外国 | PCT*出願 | 査読付き | その他 | |
| H20FY | 0件 | 0件 | 0件 | 0件 | 0件 | 0件 |
| H21FY | 0件 | 0件 | 0件 | 0件 | 0件 | 0件 |

(※Patent Cooperation Treaty :特許協力条約)

4. まとめ及び課題

(1) 水素ステーション用水素製造装置に対する要求仕様の調査、検討

- ・水素製造装置の目標仕様を明確化した。

(2) 高性能反応器の研究開発

- ・水素製造装置プロセス、機器構成を検討、決定した。
- ・改質器構造検討により従来の約1/5のサイズとした。
- ・模擬改質器燃焼試験結果をバーナ設計に反映した。
- ・低S/C下でも安価なNi系改質触媒が使用できる見通しを得た。

(3) 高性能水素PSAの研究開発

- ・パイロット規模試験装置にて実機設計データを取得した。
- ・PSAシステム検討により、システムサイズを従来の1/2に縮小可能なことを確認した。

(4) 50Nm³/h 水素製造装置試作機的设计・製作

- ・ユーザ評価を反映させた設計を実施し、一部機器の製作を行った。

試作機完成後、連続運転及びDSS模擬運転含めた検証試験を実施し、装置設計の妥当性の評価、改善点の抽出を行い、商用水素製造装置の設計に反映させる。

また、試作機製作の結果を元に装置コストの試算を行い、目標装置コスト達成のための方策を検討する。

また実用化に当たっては実環境下での長期運転による検証が必要であり、本事業の成果である50Nm³/h水素製造装置試作機について一定の成果が得られた場合は、平成23年度以降にJHFC水素ステーション等での実証試験に供することを提案する。実証結果を商用機設計に反映することで、より水素ステーション事業に適した水素製造装置の提供が可能となるものとする。

5. 実用化・事業化見通し

工業用途向け及びJHFC水素ステーション向け水素製造装置を多く納入しており、本研究開発で得られた成果を元に商用水素製造装置の設計を進め、2015年頃より市場投入の予定である。

(II-3) CO₂膜分離法を用いた水素製造装置改質システムの開発

委託先: (株)ルネッサンス・エナジー・リサーチ、神戸大学、京都大学
(独)産業技術総合研究所、(株)ミクニ、再委託先: 大分大学

●進捗成果サマリ(平成20年度～平成22年度6月末)

- ・CO₂選択透過膜は180℃で、目標レベルの安定した性能を有する膜の開発に成功した。
- ・CO変性触媒については、より高活性な触媒への改良、コストダウン、量産化の実現に近づいている。
- ・高性能化と加工性の向上・低コスト化を両立すべく、触媒の組み合わせやリアクター構造の検討を実施した。

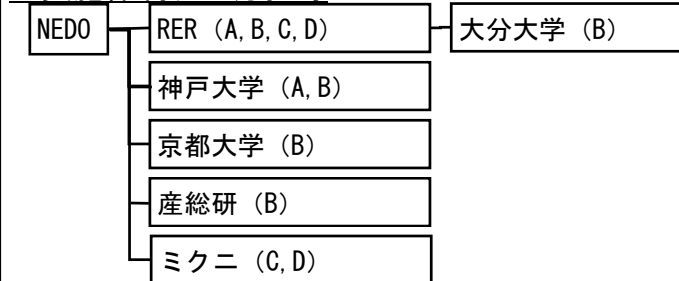
●背景/研究内容・目的

水素ステーションの小型化、低コスト化、高効率化を目的として、選択的、高効率にCO₂分離が可能なCO₂選択透過膜と高性能なCO変性触媒を組み合わせたメンブレンリアクターを開発する。その完成度を高めるために、メンブレンリアクターを構成するCO₂選択透過膜、CO変性触媒等の各種要素技術の耐久性、信頼性を確立するとともに、量産化検討、コストダウン研究を実施する。さらに、メンブレンリアクターを含む改質システムでの性能実証、メンブレンリアクターの特徴を活かしたPSAの最適化を行い、小型パイロットプラントを想定したFSを行う。

●研究目標

| 実施項目 | 中間目標(H22年度) | 最終目標(H24年度) |
|------------------------------|--|---|
| (A) CO ₂ 選択透過膜の開発 | 170℃以上にて: 1x10 ⁻⁴ mol/(m ² s kPa)のCO ₂ 透過速度にて、CO ₂ /H ₂ 選択性が200 | |
| (B) メンブレンリアクター用CO変性触媒の開発 | 160℃以下、SV2000 h ⁻¹ にてメタン生成が1%以下、10%程度含まれるCO 0.1%以下に低減(メンブレンの効果を含む) | |
| (C) メンブレンリアクターの開発 | 1m ³ /h原理検証機での性能実証 | 10m ³ /h用プラントでの性能実証 |
| (D) 水素ステーショントータルシステムの最適化 | 次世代H ₂ ステーションコンセプト確立。PSA 1/4, オフガス tank不要化, S/C = 2, 効率80%以上 | 改質系、PSAを含む10m ³ /hの能力を持つトータルシステムを、実証するとともに、300m ³ /hトータルシステムのFS完了 |

●実施体制及び分担等



●これまでの実施内容/研究成果

(A) CO₂選択透過膜の開発

耐熱性の向上については、180℃においてCO₂/H₂選択性 ≥ 200 (mol比)、CO₂透過速度 $\geq 1 \times 10^{-4}$ mol/(m² s kPa)の性能を安定して示す膜を開発した(図1)。さらに、リアクターの高流量化への対応のため、円筒型メンブレンの開発を行った。製膜手法の検討の結果、外コート、内コートとも、平膜型メンブレンと同等の性能を有する円筒型メンブレンの開発に成功した(図2)。

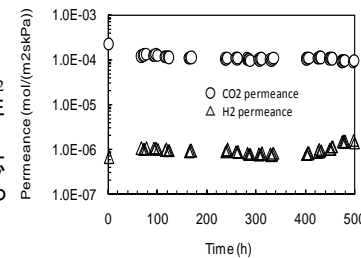


図1 180℃での性能試験結果

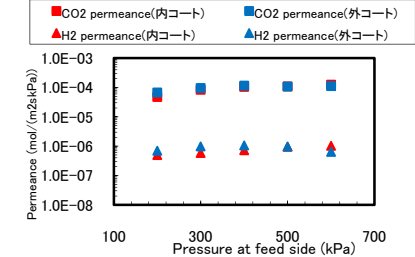


図2 円筒膜(外コート、内コート)の透過性能

(B) CO₂変性触媒の開発

Cu系触媒(Cu-ZnO-Al₂O₃触媒)の第4成分の添加方法の改善を試みることで、触媒性能(CO転化率)が向上することを見出した。貴金属触媒については、量産化を視野入れ含有貴金属量の低減を進めた結果、従来の1/3の貴金属量で同等の活性を有する触媒の開発に成功した。さらに、入り口用触媒(高濃度COで高活性)、と出口用触媒(低濃度COで高活性)を開発。リアクター各部で有効に機能する触媒の組合せの効果を確認。CO転化率を98%にまで向上できることを見出した(図3)

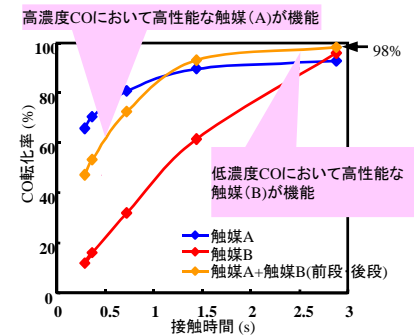


図3 触媒充填方法検討

(C) メンブレンリアクターの設計

平板型、円筒型などのリアクターの形状や加工性の検討を行った。また、円筒型メンブレンによるリアクター設計を検討している

●今後の課題

／スケジュール(H24年度まで)

課題
開発した要素技術を組み合わせてメンブレンリアクターとしての実証を行う。

スケジュール

22年度 1Nm³/Hr 規模の原理検証機による検証
23年度 上記システムによるエンジニアリングデータ取得
24年度 10Nm³/Hr 規模のパイロットプラント建設。トータルシステムにより検証。

●実用化・事業化の見通し

水素ステーションへの応用については、共同開発先の(株)ミクニが水素関連ビジネスの一環として実施予定。

●研究成果まとめ

| 実施項目 | 成果内容 | 自己評価 |
|------|---|------|
| (A) | 開発目標性能を達成。円筒型メンブレンの開発に成功。 | ◎ |
| (B) | 160℃で活性を有する貴金属系触媒を開発しさらに貴金属量を1/3に。CO転化率を向上させる触媒の組合せを見出した。 | ◎ |
| (C) | 性能面、コスト面での有利なリアクターの設計 | ○ |
| (D) | シミュレーションにより、PSAの小型化を示唆 | ○ |

| 特許出願 | 論文発表 | 外部発表 | 受賞等 |
|------|------|------|-----|
| 2 | 1 | 20 | 2 |

事業名：「水素製造・輸送・貯蔵システム等技術開発／水素製造機器要素技術に関する研究開発
／CO₂膜分離法を用いた水素製造装置改質システムの開発」

実施者：株式会社ルネッサンス・エナジー・リサーチ

（再委託先：国立大学法人大分大学）

株式会社ミクニ

国立大学法人神戸大学

国立大学法人京都大学

独立行政法人産業技術総合研究所

1. 事業概要

水素ステーションの小型化、低コスト化、高効率化を目的として、選択的、高効率にCO₂分離が可能なCO₂選択透過膜と高性能なCO変成触媒を組み合わせたメンブレンリアクターを開発する。その完成度を高めるために、メンブレンリアクターを構成するCO₂選択透過膜、CO変成触媒等の各種要素技術の耐久性、信頼性を確立するとともに、量産化検討、コストダウン研究等を実施する。さらに、1m³/Hr規模のメンブレンリアクターシステム（原理検証装置）での性能実証、メンブレンリアクターの特長を活かしたPSAの最適化検討を行ない、その成果を基に10m³/Hr規模の小型パイロットプラント（改質器、メンブレンリアクター、PSAを含むトータルシステムを想定）の設計を行なうとともに、実機（300m³/Hr規模の能力）を想定した一次FSを行う。

2. 事業目標

2-1 研究開発の目標（本開発プロジェクト全体の目標）

従来の水素ステーション用改質システムの代替技術としてCO、CO₂を化学平衡の制約を越えて同時に低減できるメンブレンリアクターを開発し、メンブレンリアクターの特長を活かしPSAの小型化につながる吸着剤の最適化検討を行なう。また下記の性能・特長を有するメンブレンリアクターを1Nm³/Hr規模の原理検証装置を用いて耐久性、信頼性も含めて実証する。

2-2 全体の目標を達成するための開発項目毎の目標

1) CO₂選択透過膜の開発

前プロジェクトで得られた160°Cの操作でCO₂透過速度が $1 \times 10^{-4} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s kPa})$ 、CO₂/H₂選択性が約100の性能を有するCO₂選択透過膜をベースに、耐熱性をさらに向上させると共に、長期耐久性の確認、量産化技術の検討を実施する。

開発目標： 耐熱性 170°C以上（前プロジェクトで160°Cを達成）

CO₂/H₂選択性 約200（前プロジェクトで100を達成）

CO₂透過速度 $1 \times 10^{-4} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s kPa})$ 以上

2) 高性能CO変成触媒の開発

現状（断熱型変成器）：200°C、SV 1000 h⁻¹でCOを0.5～1.0%以下に低減

開発目標：動作温度 170°C以下（銅系触媒：ただし耐熱170°Cのメンブレンを前提）

SV 約2000 h⁻¹

メタン生成 1%以下

10%程度含まれるCOを0.1%以下に低減

(ただし前提となるCO₂透過速度 $1 \times 10^{-4} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s kPa})$ 、メンブレンの効果を含む)メンブレンの耐熱性、長期耐久性の確保の観点から、より低温活性の優れた貴金属系触媒も平行して開発する。

開発目標：貴金属系触媒：動作温度目標160℃

(触媒の量産化手法の確立、貴金属濃度約1/2、コスト半減を目指す)

3) メンブレンリアクターの開発

開発目標： 出口CO濃度 0.1%以下 (従来のCO変成器は1.0~0.5%)

出口CO₂濃度 1.0%以下 (従来のCO変成器は20%以上)

メンブレンリアクター操作温度：170℃以下で使用可能

(従来のメンブレン耐熱性は160℃)

メンブレン・触媒複合(一体)化の効果を合せてSV2000 h⁻¹程度を達成

4) 水素ステーショントータルシステムの最適化

次世代H₂ステーションコンセプト確立。PSA 1/4, オガスタク不要化, S/C = 2, 効率80%以上

3. 事業成果

3-1 CO₂選択透過膜の開発研究成果

前プロジェクトで開発したCO₂選択透過膜をベースにキャリアや製膜方法の改良による耐熱性の向上を検討した結果を図-1に示す。図中の波線はそれぞれ本プロジェクトのCO₂パーミアンス、CO₂/H₂選択性の目標値である。図に示されるように160℃~200℃の範囲において、初期性能では目標値をクリアすることができた。図-2(a)に同膜を改良した膜の170℃での耐久性試験結果を示す。170℃において、CO₂パーミアンスは350時間以上経過後も $1 \times 10^{-4} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s kPa})$ 以上の性能を安定して維持していることがわかる。また180℃での耐久性も図-2(b)に示すが、安定した性能を維持している。

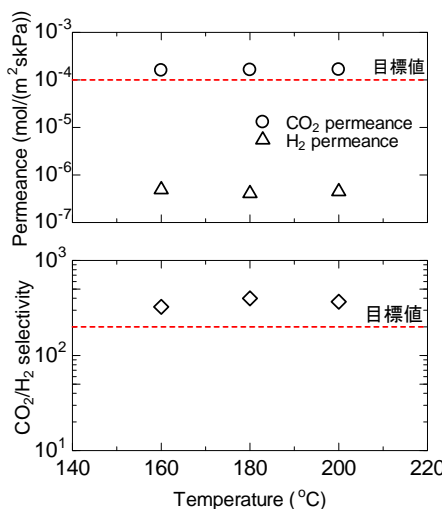


図-1 CO₂パーミアンス、H₂パーミアンス、CO₂/H₂選択性に対する温度の影響

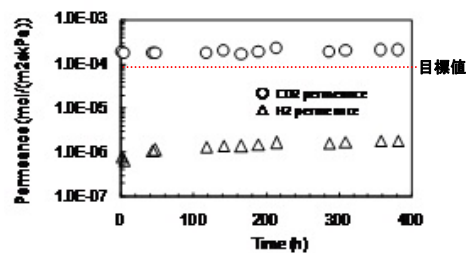


図-2(a) 170℃での耐久性試験結果

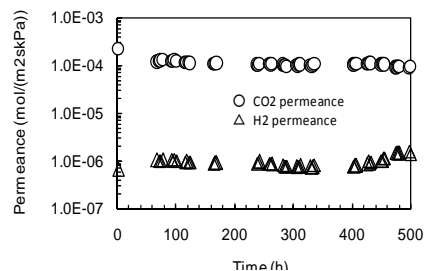


図-2(b) 180℃での耐久性試験結果

従来メンブレンは成膜が容易な平膜での研究を進めてきたが、本PJでは量産化が容易で、触媒との組み合わせにも自由度が大きい、円筒型支持体内側への製膜方法を検討した。図-3に円筒内コート膜、外コート膜の評価結果を示す。製膜方法の検討の結果、内コート膜、外コート膜共に、CO₂透過速度が $1 \times 10^{-4} \text{ mol} / (\text{m}^2 \text{ s kPa})$ を超える性能を示す製膜法の開発に成功した。

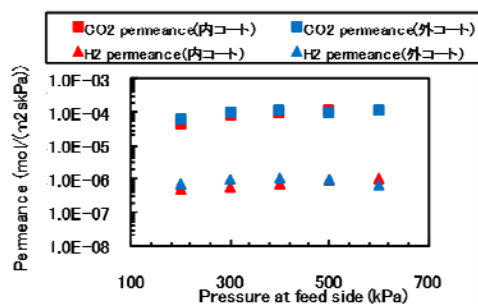


図-3 円筒内コート膜、円筒外コート膜の評価結果

3-2 高性能CO変成触媒の開発成果

①銅系触媒の改良

180°C以下でのCu系CO変成触媒の活性向上を目指し、Cu系触媒(Cu-ZnO-Al₂O₃触媒)をベースに調製法および第4成分の添加効果を検討した。その結果、特定の第4成分において触媒性能(CO転化率)が向上することを見出した。

②貴金属系CO変成触媒の改良

PJ前期までの開発成果として既存の銅触媒の180°Cの活性レベルを160°Cで発揮する貴金属触媒の開発に成功している。PJ中期はさらに貴金属濃度の低減を目的とした研究をおこない、貴金属担持方法の改良により従来の1/3程度の貴金属量で十分な性能を持たせることに成功した。

③メンブレンリアクターへの触媒充填方法の最適化

CO変成触媒の改良の過程で、高CO濃度領域で高活性を示す触媒と逆に、低CO濃度領域で高活性を示す触媒を見出した。前者はメンブレンリアクター入口部に適しており、後者はメンブレンリアクターの出口部に適している。その2種の触媒を組み合わせることでより大きなCO低減効果があることを確認した。その結果を図-5に示す。

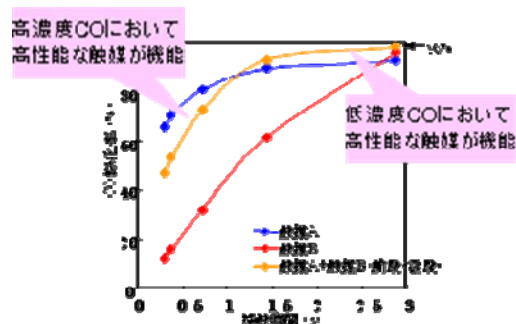


図-5 2種類の触媒の組合せ効果

3-3 メンブレンリアクターの開発成果

前プロジェクトの成果としてCO₂選択透過膜とCO変成触媒を組み合わせたメンブレンリアクターの実証に成功し、出口CO濃度は5ppm、CO₂も0.3%と、コンベンショナルなCO変成技術では原理的に不可能なCO、CO₂の低減が達成されている。本研究開発では、最終的なターゲットである300Nm³/Hr規模の水素ステーションを想定した時のスケールアップ手法を検討し、メンブレンのモジュール化を実施する。

本PJでは、メンブレンリアクターの試作研究成果を基に生産性を意識した構造および加工方法の検討を実施した。今年度は更なる量産性の向上を目指し、量産性の高いプレス加工を主体とした透過膜保持部の構造・加工方法検討、および小中規模生産に対応可能な積層シール構造のメンブレンリアクターの設計を行った。

図-6に設計・試作したメンブレンリアクターの概略図を示す。図-6 (a) のような従来の方形のリアクターを、図-6 (b)、(c) のような円形のリアクターとすることで、円筒状の部品構成が可能となりコスト面及び強度面で有利となった。また、プレス加工、ヘム加工を可能とすることにより、従来のリアクターより、加工面での設計自由度やコストの優位性を高めることが期待できる。

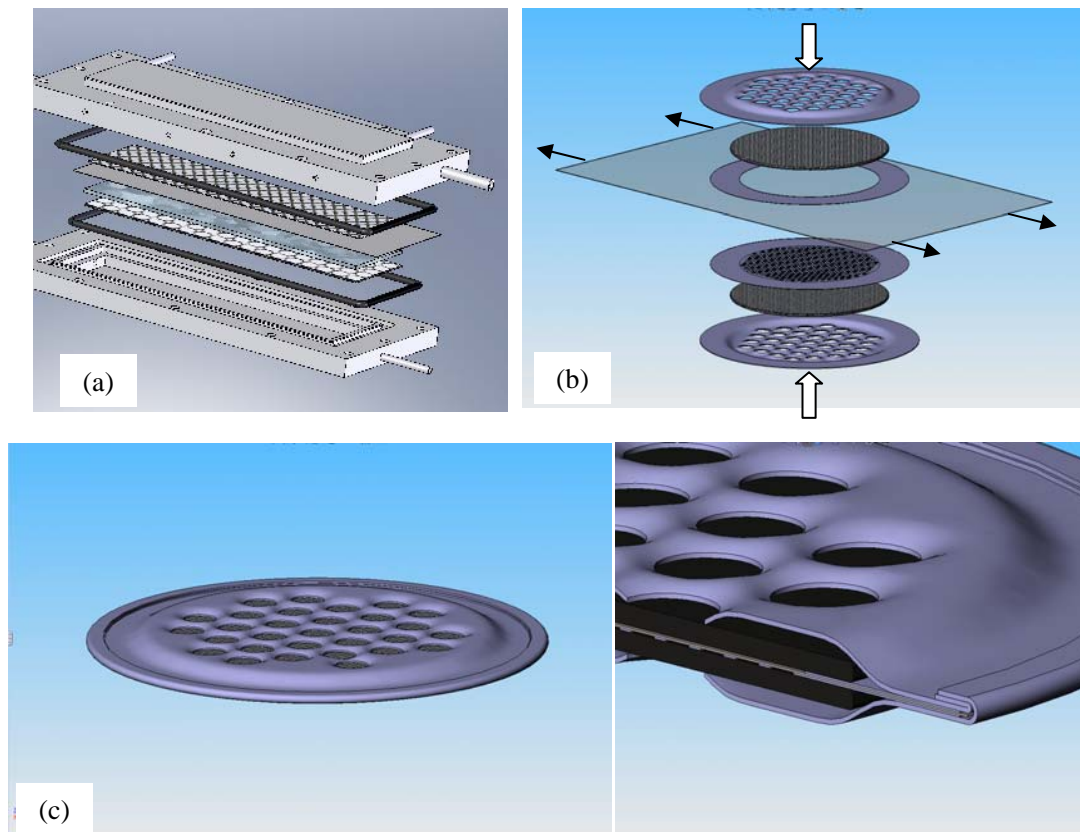


図-6 透過膜保持気密部概略図 (a) 従来のリアクタ構造, (b) 透過膜保持部の構造展開, (c) 透過膜保持部の外観および断面

3-4 水素ステーショントータルシステムの最適化の成果

本PJでは前PJに引き続き、改質器の効率、改質器出口ガス組成、PSAの設計、パージガス必要量、水素回収率等をパラメーターとした水蒸気改質器関連のプロセススタディを実施すると共に、最近のPSA吸着剤の進歩を調査し、メンブレンリアクター出口ガス組成が与える、PSA吸着剤必要量への影響をアップデートした。最新型のPSA吸着剤をもとにしたシミュレーションの結果では、COやメタンは0.1%程度の濃度でも吸着剤必要量に影響するが、CO₂濃度はある程度まで(1~2%)低減されていれば、全体のPSA吸着剤必要量(PSAサイズ)への影響はあまり大きくないことが分かった。このことはメンブレンリアクターの基本設計において、CO変性触媒量とCO₂選択透過膜の膜面積のバランスは、従来の設定よりもCO変性反応の進行に考慮した設計が有利なことを示唆している。

今後は、改質器、メンブレンリアクター、PSAを含む全体システムの最適化を高精度なプロセスシミュレータを作成して検討し、現在作成中のメンブレンリアクター原理検証装置で最適条件

での性能を確認するとともに、次のステップである本格的な水素ステーショントータルシステムでのパイロットテスト（10m³ クラスを予定）に必要なエンジニアリングデータ取得につなげる計画である、

3-5 成果の意義

本研究開発により得られるCO₂分離型メンブレンCO変性器は、COを既存のCO変性器と違い平衡の制約を越えて一桁低い0.1%レベル以下にまで除去できると共に、CO₂の除去も同時に行える。従って、水素ステーションに適用すれば、最大のコストを占めていたPSAの大幅な小型化と共に、低S/Cによる大幅な効率向上も可能となるため、水素ステーションの普及促進に貢献できると考えている。また自動車用および家庭用のPEFCシステム向けの新技術として大きなインパクトがあり、PEFCシステムの早期実用化、普及拡大に貢献できるものと考えている。

3-6 特許、論文、外部発表等の件数一覧

| 区分 年度 | 特許出願 | | | 論文 | | その他外部発表 (プレス発表等) |
|----------|------|----|---------------------|------|-----|---------------------|
| | 国内 | 外国 | PCT [※] 出願 | 査読付き | その他 | |
| H20 | 1件 | 0件 | 1件 | 0件 | 1件 | 6件 |
| H21 | 0件 | 0件 | 0件 | 0件 | 0件 | 14件 |

(※Patent Cooperation Treaty :特許協力条約)

4. まとめ及び課題

前PJで開発した促進輸送膜の更なる開発を行ない、170℃の高温で高いCO₂透過速度（目標：1×10⁻⁴mol/(m²s・kPa)以上)と高い対水素選択性（目標：200以上)を合せ持つCO₂選択透過膜の開発に成功した。促進輸送膜は、過去の研究ではもっぱら低温域で研究がなされ、100℃以上のデータは得られていなかったが、キャリアを含めた膜の製造方法を最適化することでこれらの目標を達成する事ができた。耐久性についても、当初は初期劣化が著しく、耐久性に問題があったが、製膜条件を改良することで、使用条件下で安定な性能を発揮する膜を開発し、長期耐久性の確立にメドをつけた。またガス透過選択性についても、既に述べたように、対水素選択性は既に目標であったCO₂/H₂のモル比で200以上の性能が達成できているが、最近では160℃で700を超える性能の膜の試作にも成功している。

本研究開発のベースとなるCO₂分離膜は、出来るだけ低温で操作する事が望ましく、前PJでは160℃で十分な活性を有するCO変成触媒の開発を目指し、Cu系触媒の180℃の活性レベルを示す貴金属系高性能触媒の開発に成功した。本PJでは、Cu系触媒の更なる性能向上と、貴金属系触媒の、量産技術の確立を進めてきた。その結果、Cu系触媒では第4成分の添加による活性向上を見出し、貴金属系触媒では、従来の1/3の貴金属量で十分な性能を持たせることに成功した。さらに、反応特性が異なる2種の触媒を組み合わせることにより、触媒だけでも出口CO濃度を0.1%未満とできることを見出した。

上記、CO₂選択透過膜の開発成果と、触媒の開発成果を組み合わせ、メンブレンリアクターに

より、従来のCO変性器の出口CO濃度および、出口CO₂濃度をそれぞれ、0.1%以下（従来のCO変性器は1.0～0.5%）、1.0%以下（従来のCO変性器は20%以上）という非常に高性能なCO変性器が可能となることが示唆されており、PSAの小型化による水素ステーションのコストダウン、サイズダウンが期待できる。今後、1Nm³/Hr規模の原理検証装置（メンブレンリアクターの1m³/Hr規模のシステムを想定、改質器、PSAは含まない）に組み込み、千時間以上の耐久性を確認し、1年以上のメンブレンリアクターおよび各要素技術の耐久性を見通す予定である。（平成23年度以降に10Nm³/Hr規模のパイロットプラントを建設し、トータルシステムで寿命を含めて実証する予定）

5. 実用化・事業化見通し

開発成果の実用化・事業化については、早期導入の望まれる水素ステーションへの応用については、共同開発先の（株）ミクニが水素関連ビジネスの一環として実施する。（株）ミクニは自動車部品メーカーであり、家庭用燃料電池の（改質器を始めとする）各種部品の開発・事業化を行っており、本開発成果についても水素ステーション用のみならず、燃料電池自動車や家庭用PEFCシステムのパーツとしてのCO₂分離型メンブレンリアクター単体での商品化も想定している。将来的には、メーカーの海外部門を通じて海外事業化展開も行う計画である。

今後の事業化計画としては、本研究開発成果であるCO₂メンブレンリアクターの完成度を高めると共に、コストダウンや信頼性向上を目的として、CO₂選択透過膜の長期耐久性の確立、選択性、動作温度の最適化、高性能CO変性触媒の長期耐久性の確立、コストダウン研究等を実施し、さらに改質器、メンブレンリアクター、PSAを含むトータルシステムでの性能実証を行ない、スケールアップのためのエンジニアリングデータを取得し、2015年での実用化を目指す。平成22年度以降の研究開発については、平成24年度に予定しているトータルシステムの実証の結果を踏まえ、長期耐久性の確認および商品化のための量産化・コストダウンのための検討を1年間程度行った後、国内外での事業化展開を考えている。

水素ステーションや燃料電池分野以外の一般化学分野や石油精製分野のCO変性器の省エネルギー技術としての事業化については、本プロジェクト終了後にスケールアップ、高圧対応の検討を必要があればエンジニアリング会社との連携により実施し、（株）ルネッサンス・エナジー・リサーチがライセンスビジネスとして国内外に展開する。

(II-4)ホウ素系水素貯蔵材料の開発

委託先: (株)豊田中央研究所、東北大学金属材料研究所

●進捗成果サマリ(平成20年度～平成22年度6月末)

理論計算に基づく材料設計、合成・評価・解析を三位一体で展開することにより、新たなホウ素系水素貯蔵材料を開発した。
 ・複合化に関しては、水素貯蔵に有利な反応経路を理論計算により予測し、複合水素化物の貯蔵特性における複合比の効果なども検討し、それらの最適化を進めた。
 ・中間相に関しては、水素放出・再吸蔵過程で生成した中間相を解明し、水素貯蔵特性における中間相の役割を検討した。
 ・水素放出・再吸蔵反応ともに促進できる添加物を選定し、その促進機構を解明した。また、微細構造を調査することによって、反応速度の支配因子を抽出した。
 これらの研究を通して、低温での水素放出ならびに再吸蔵が可能な新たなホウ素系水素貯蔵材料の開発指針を明確化することができた。

●背景/研究内容・目的

背景: 地球環境およびエネルギー供給に関する問題解決の手段として燃料電池車の普及が重要であるが、そのためには実用的な走行距離を実現する必要がある。

目的: 車載可能な高容量新規水素貯蔵材料を開発して燃料電池車の走行距離を向上させ、その普及に貢献することを最終的なターゲットとする。

研究内容: 本事業では高水素密度を有するホウ素系水素化物(M-B-H)に着目し、理論計算・合成・評価・解析技術を結集した体制で、新しいコンセプト(複合化、中間相、添加物)に基づくホウ素系水素貯蔵材料の開発を推進する。

●研究目標

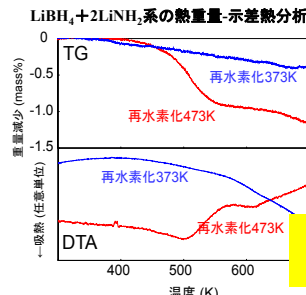
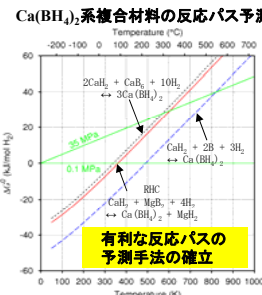
| 実施項目 | 目 標 |
|---------------------------------------|--------------------------------|
| 1. 複合化によるホウ素系水素化物開発 (H20-H22) | 反応バスの理論解明と実験検証と、最適組み合わせ選定 |
| 2. 中間相を用いたホウ素系水素化物開発 (H20-H22) | 中間相の組成・構造の解明と、中間相の絞り込み |
| 3. 添加物・微細構造制御による反応速度支配因子の解明 (H21-H22) | 添加物の選定、微細構造の評価および、反応速度の支配因子の解明 |
| 4. ホウ素系水素貯蔵材料としての最適化 (H22) | 150℃以下の水素放出温度、6wt.%級の再吸蔵量を見極め |
| 5. 反応サイクル時の劣化要因の解明 (H23-) | 劣化要因の解明とその対処法の確立 |
| 6. 実用化技術開発 (H23-) | 材料系の最適化、大量合成技術の開発、低コスト化の指針 |
| 7. 実用性評価 (H23-) | 耐久性評価、小型タンク評価、実用化の課題抽出 |

●実施体制及び分担等

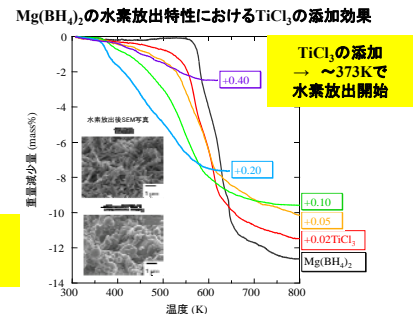
| | | |
|------|-------------|-----------------------|
| NEDO | (株)豊田中央研究所 | 実施項目 1, 2, 4, 5, 6, 7 |
| | 東北大学金属材料研究所 | 実施項目 2, 3, 4, 5, 6 |

●これまでの実施内容/研究成果

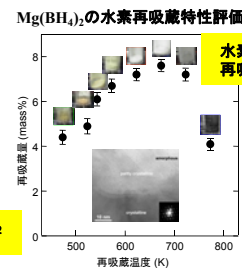
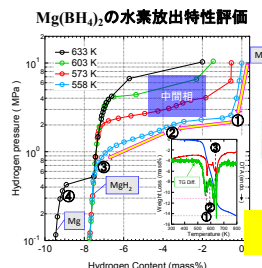
<複合化によるホウ素系水素化物開発>



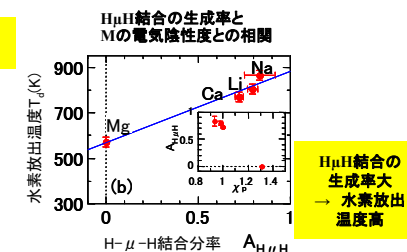
<添加物による反応活性化>



<中間相を用いたホウ素系水素化物開発>



<μSR解析>



●今後の課題

スケジュール(H24年度まで)

開発目標を達成するには、さらなる温度低下、反応速度の大幅な改良が必要である。今後、本事業で開発したLi-B-N-H系複合材料の組成、添加物、および微細構造等の最適化を行い、実用可能なホウ素系水素貯蔵材料の開発を推進する。

●実用化・事業化の見通し

ホウ素系水素化物は10mass%以上の水素を貯蔵可能である。本事業の開発により、100℃付近まで水素放出温度が低下し、再吸蔵反応が部分的に進行することを見出した。実用レベルまでには、さらなる温度低下、反応速度の大幅な改良が必要である。これらの課題を解決することにより実用化検討へ進むことが期待される。

●研究成果まとめ

| 実施項目 | 成果内容 | 自己評価 |
|-----------------------------|--|------|
| 1. 複合化によるホウ素系水素化物開発 | 第一原理に基づく反応バスの予測手法を確立 M-B-N-H系複合材料を開発 | ○ |
| 2. 中間相を用いたホウ素系水素化物開発 | 水素放出・再吸蔵過程で生成した中間相を解明 および、貯蔵特性における中間相の役割を解明 | ◎ |
| 3. 添加物・微細構造制御による反応速度支配因子の解明 | 水素放出・再吸蔵反応を促進する添加物の選定 微細構造と反応速度の相関を検討 反応速度の支配因子を抽出 | ○ |
| 4. ホウ素系水素貯蔵材料としての最適化 | 200℃付近で水素放出・再吸蔵できるLi-B-N-H系複合材料を選定 | △ |

| 特許出願 | 論文発表 | 外部発表 | 受賞等 |
|------|------|------|-----|
| 2 | 16 | 45 | 0 |

ホウ素系水素貯蔵材料の開発

実施者：(株) 豊田中央研究所、(国) 東北大学 金属材料研究所

1. 事業概要

無機錯体系水素化物のうちホウ素系水素化物（以下 M-B-H）は、理論的には最大 18wt% もの水素を含有することができる。M-B-H の潜在能力を引き出し、車載用の水素貯蔵材料としての要求を満たすことができれば、燃料電池車の普及を大きく進めることが可能である。しかしながら、M-B-H は熱力学的に安定であるため水素を取り出す際に高温にする必要がある。M-B-H を車載用水素貯蔵材料として実用化するには、最大の特長である水素密度を損なうことなく、室温～150℃程度の比較的低温において迅速に水素を吸蔵・放出可能な特性を付与する必要がある。本事業では、先の「水素安全利用等技術開発事業」において得られた M-B-H に関する知見を活かし、新しいコンセプト（複合化、中間相、添加物）に基づく取り組みを活発に展開することによって目標達成を図る。

2. 事業目標

水素貯蔵材料（同材料容器や関連部品を含む）の開発目標は i) 質量貯蔵密度=6wt%以上、ii) 水素放出温度=150℃以下、iii) 耐久性=1000 回吸放出で初期貯蔵性能の 90%保持、iv) 材料コスト=1000 円/kg である。前期事業(平成 20-22 年度)では、M-B-H 系水素化物の探索と開発を実施し、そこから材料組成等を絞り込む。22 年度末の時点で、最終目標の質量水素密度 6wt%以上および水素放出温度 150℃以下を達成可能な新規材料の可能性を見極める。

3. 事業成果

理論・実験・解析の三位一体として研究開発を展開し実施計画の遂行に努め、下記の成果を得た。

(1) 複合化によるホウ素系水素化物開発

①MgB₂ をホウ素源として金属水素化物と混合することで、ホウ素系水素化物への水素化反応が促進されることが報告されており、このような混合体は Reactive Hydride Composite (RHC) と呼ばれている。この RHC の熱力学的安定性と水素化・脱水素化反応の可逆性について、密度汎関数法に基づく第一原理計算により解析した。

図 1 は Ca 系 RHC の水素化・脱水素化反応に対する温度と標準生成自由エネルギーの関係を示したエリンガム図である。水素平衡圧を一定とした場合、通常の水素化反応に比べ RHC の方が平衡温度は低いことから、RHC により水素化反応の熱力学的特性が改善されていることがわかる。ただし、RHC を水素化した後の脱水素化反応は Ca(BH₄)₂ 単体の分解反応と比べて、平衡温度がわずかに低い。すなわち Ca 系 RHC の水素化・脱水素化反応は可逆的ではない可能性が高い。

②Mg(BH₄)₂+xMg(NH₂)₂ は純粋な Mg(BH₄)₂ や Mg(NH₂)₂ に比べて水素放出温度が低い。このため、まず水素化反応に対する複合比 x の影響を調べた。熱重量・示差熱分析(TG/DTA) 曲線を図 2 に示す。723K までの各複合体の水素放出量は x の増加に伴い減少する結果となった(x=1, 1.5, 2 でそれぞれ 10.1, 8.2, 7.7 mass%)。623K で比較すると x=1.5 が最も水素放出量が多い。一方、x の増加に伴い水素放出ピーク温度(523K

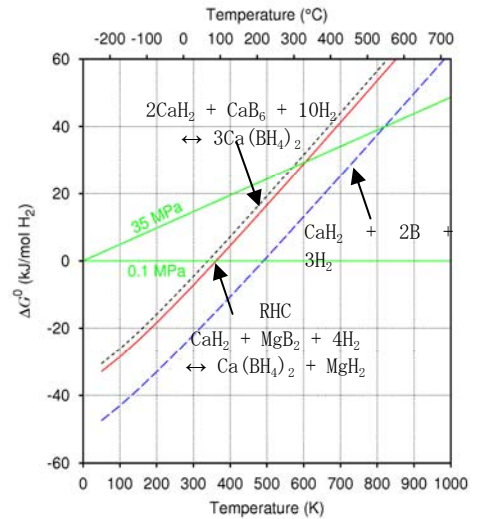


図 1 Ca 系 RHC に関するエリンガム図。

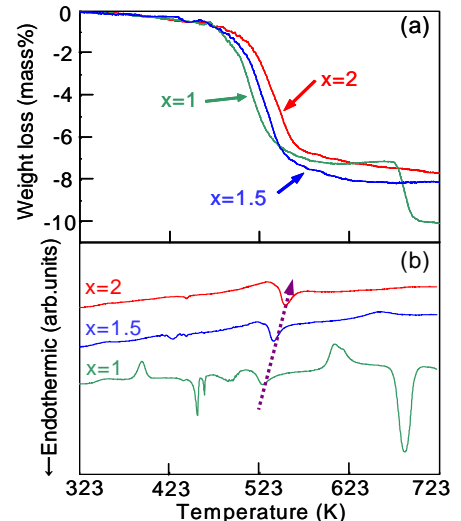


図 2 Mg(BH₄)₂+xMg(NH₂)₂ の (a) 熱重量分析結果と (b) 示差熱分析結果。

付近)は上昇する傾向を示した(図2(b)中に矢印で示す)。

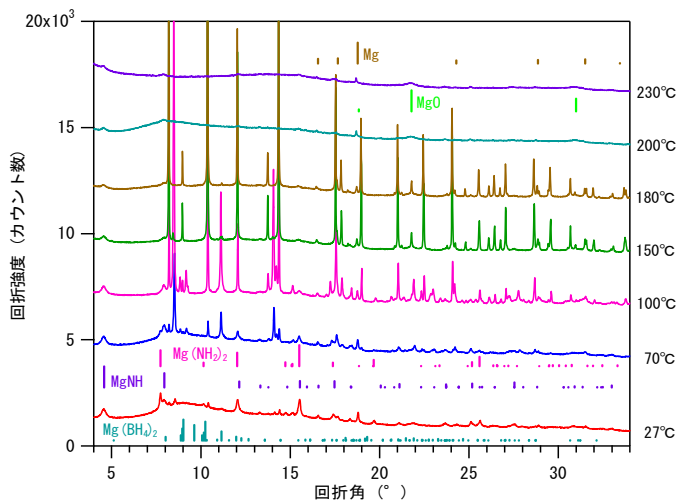


図3 Mg(BH₄)₂+Mg(NH₂)₂のXRD プロファイル

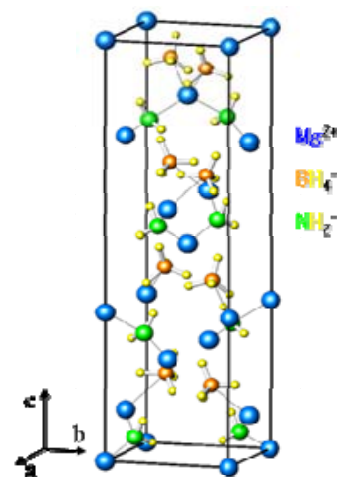


図4 Mg(BH₄)(NH₂)の結晶構造

次にMg(BH₄)₂+xMg(NH₂)₂(x=1, 1.5, 2)のミリング処理後(水素放出前)と水素中573Kで水素放出した試料について、放射光(SPring-8 BL19B2)によるX線回折測定および汎用XRD装置を改良した水素雰囲気中でのin-situ XRD測定(図3)を行なった。Mg(BH₄)₂+Mg(NH₂)₂は加熱に伴い、結晶相1→結晶相2(2Mg(BH₄)(NH₂))→非晶質相の過程を経て水素を放出する。結晶相2について、第一原理計算に基づく安定構造予測結果と比較しながら結晶構造を精密化した結果、図4に示すように、c軸方向にMg²⁺、NH₂⁻、Mg²⁺、BH₄⁻、Mg²⁺の順に陽イオンMg²⁺と陰イオンBH₄⁻、NH₂⁻が交互に積み重なる構造であることが明らかになった。この構造はLiBH₄+nLiNH₂(n=1~3)複合系の場合と同様に、性質の異なる2種類の陰イオンBH₄⁻とNH₂⁻が共存しており、この結果水素放出が低温化しているものと考えられる。

③LiBH₄+2LiNH₂混合体(5wt%NiCl₂添加)は423Kで9mass%以上の水素を放出する。本実験では再水素化の可能性について検討した。水素圧力0.1MPa、523Kで脱水素化した後、水素圧力50MPa、温度373Kまたは473K、24時間保持の条件で再水素化処理を行なった。図5にTGおよびDTA分析結果を示す。TG曲線から見積もると、473Kで再水素化処理した試料の水素放出量は1.2mass%であった。また、423K付近で水素の放出が開始していることから、本複合材料の一部が再水素化されていることが明らかになった。

④Ca(BH₄)₂にLiAlH₄と複合化させた材料を合成し、その水素放出特性を評価した。ガスクロマトグラフによる水素検出では、各試料とも約130°C付近から水素の放出が開始した(図6)。Ca(BH₄)₂とLiAlH₄を複合化させることで、水素の放出温度を下げる事が可能であることが明らかになった。

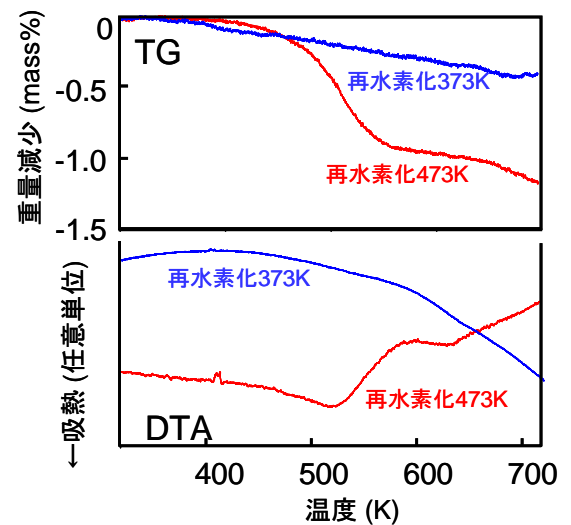


図5 LiBH₄+2LiNH₂再水素化試料のTG/DTA分析

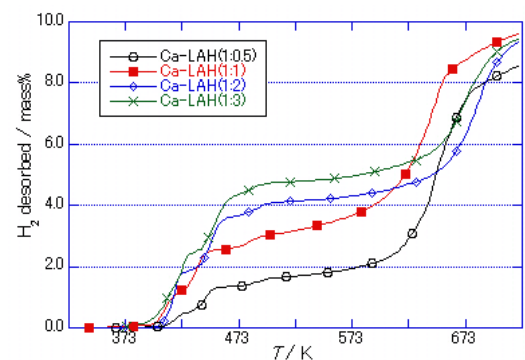


図6 TPD-GCによるCa(BH₄)₂+nLiAlH₄からの放出水素量(n=0.5~3)

(2) 中間相を用いたホウ素系水素化物開発

① 14.9 mass%もの高い水素貯蔵密度を有する $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ に着目して、水素放出反応の過程で生成する中間相に対して、水素放出条件（等温または昇温過程）が及ぼす影響について詳細に解析した。

図7に等温過程における $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ の水素放出特性を示す。633 K での2つのプラトーは、それぞれが $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ から MgH_2 まで、 MgH_2 から Mg までの水素放出に相当する。また558 Kにおけるプラトーの形状から、多段階反応で $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ の中間相が生成していることが示唆された。図7の挿入図に示す熱重量-示差熱分析の結果からは、昇温過程における水素放出反応でも等温過程と同様に多段階で進行し、中間相が生成することが判明した。ラマン・赤外分光分析および第一原理計算などの結果を総合すると、この中間相は $\text{MgB}_{12}\text{H}_{12}$ を中心とする B-H 系化合物であることが確認された。

② $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ の再水素化特性を調査するために、 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ を 623K、6h で脱水素化処理後、473~773K の温度域（いずれも 40MPa、12h）で再水素化処理を行った。各温度で再水素化した試料の再水素化量を図8に示す。再水素化量は 673K 付近で最大値の 7.6mass%となることから分かる。即ち、再水素化温度の上昇に伴い、その反応が速度論的に促進されるために再水素化量が顕著に増加する。一方、再水素化温度が 700K を超える場合には、再水素化した試料が熱力学的に不安定となり逆に再水素化量が減少する。図9に示す再水素化した試料の ^{11}B マジック角回転法核磁気共鳴分析 (^{11}B MAS NMR) の結果から、 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ および中間相 $\text{MgB}_{12}\text{H}_{12}$ の再生成が確認できた。これらの結果から、再水素化温度を制御することによって、 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ および中間相 $\text{MgB}_{12}\text{H}_{12}$ の再生成が可能になることが示唆される。

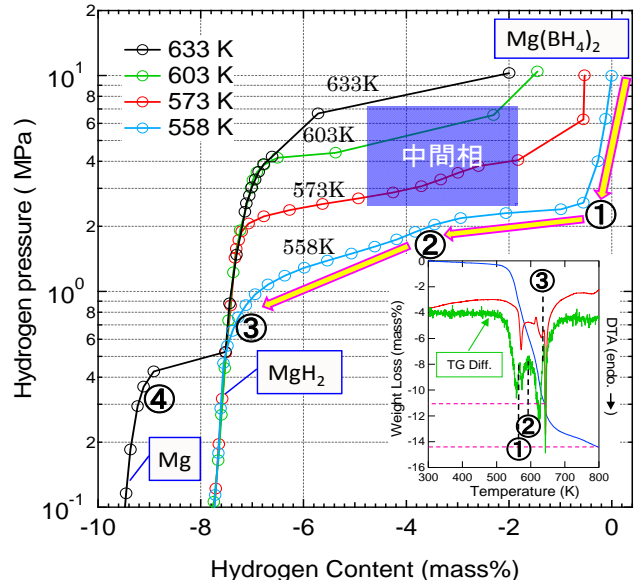


図7 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ の水素放出特性（挿入図は昇温過程における熱重量-示差熱分析の結果）。

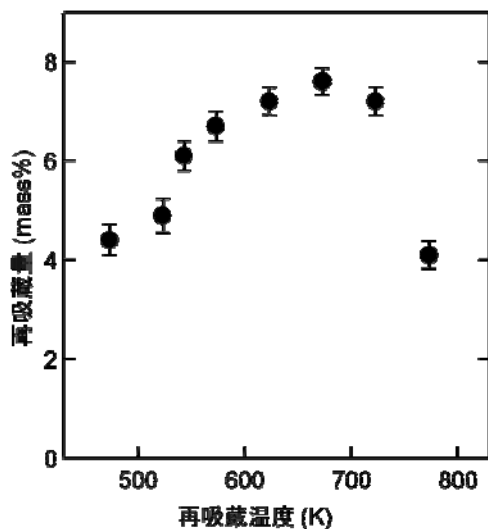


図8 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ の各温度で再水素化（40MPa H_2 、12h）で再水素化処理した試料の水素含有量（=再水素化量）

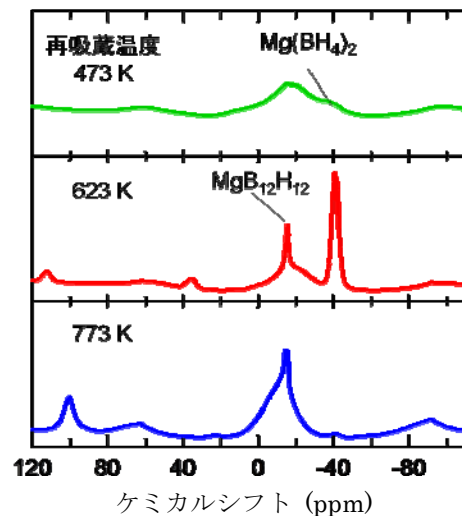


図9 再水素化した試料の ^{11}B MAS NMR 分析結果【共同研究先 東北大学 前川英己氏、高村仁氏】

③200°C付近での水素放出反応が期待される $Y(BH_4)_3$ に注目して、その合成条件を確立するとともに、水素放出反応や中間相組成を解析した。

YCl_3 と $LiBH_4$ を出発原料として、ジエチルエーテル中でのメタセシス反応と $LiCl$ 分離により高純度の目的化合物を合成した。粉末 X 線回折測定の結果、生成物である $LiCl$ の一部が残留しているものの、主成分は $Y(BH_4)_3$ であることを確認した。図 1 0 に昇温過程における熱重量一示差熱分析および質量分析の結果を示す。 $Mg(BH_4)_2$ と比較して水素放出量 (6.8 mass%) は少ないが、約 460K で水素放出反応が開始している。水素放出反応は $Mg(BH_4)_2$ と同様に多段反応であり、昇温に伴い 1) 相変態 (低温相 → 高温相)、2) 融解、3) $Y(BH_4)_3$ の中間相と YH_3 への分解、4) 中間相の分解、5) YH_3 の分解が順に起こることが明らかになった。

(3) 添加物・微細構造制御による反応速度支配因子の解明

① $Mg(BH_4)_2$ の水素放出特性における添加物効果を調査した。

図 1 1 に各種の化合物を添加した試料の熱重量分析の結果を示す。いずれの試料においても 14mass% 前後の水素放出量が確認される。また、各試料の水素放出開始温度を単独の $Mg(BH_4)_2$ (約 550K) と比較すると、C、TiC、 TiB_2 を添加した場合は明確な変化が見られないが、 $TiCl_3$ を添加することで約 370K から水素放出反応が開始することが明らかになった。また水素再吸蔵反応においても、 $TiCl_3$ はもっとも良い反応促進効果を示した。

$TiCl_3$ の促進効果を明らかにするために、XANES 測定により Ti の動径分布関数を解析、評価した。図 1 2 に 10mol% $TiCl_3$ を添加した試料を再吸蔵処理した試料、及びそれを 523K、773K まで加熱した試料の Ti の動径分布関数を示す。全ての試料において観測された Ti の動径分布関数は Ti が TiB_2 として存在していることを示唆している。このため、添加した $TiCl_3$ は $Mg(BH_4)_2$ と反応することで $Ti(BH_4)_3$ を形成し、この $Ti(BH_4)_3$ が分解することで TiB_2 が生成したと考えられる。このように生成した TiB_2 は、 $Mg(BH_4)_2$ の水素放出温度の低下および、再吸蔵反応の促進に寄与すると考えられる。

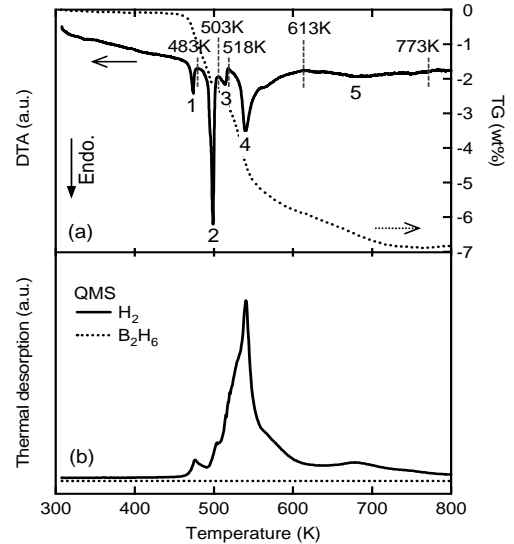


図 1 0 昇温過程における $Y(BH_4)_3$ の熱分析結果 ((a) 熱重量一示差熱分析、(b) 質量分析)。

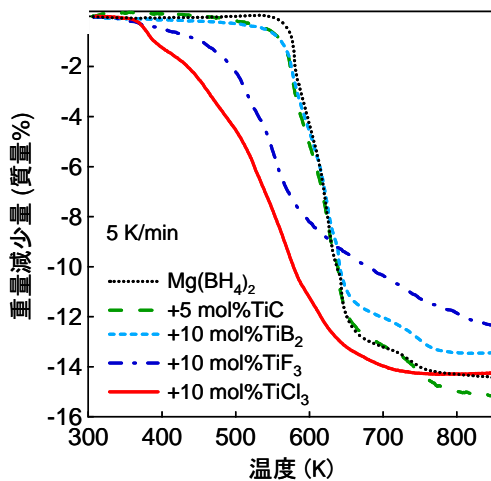


図 1 1 各種添加物を混合した $Mg(BH_4)_2$ 試料の熱重量分析結果

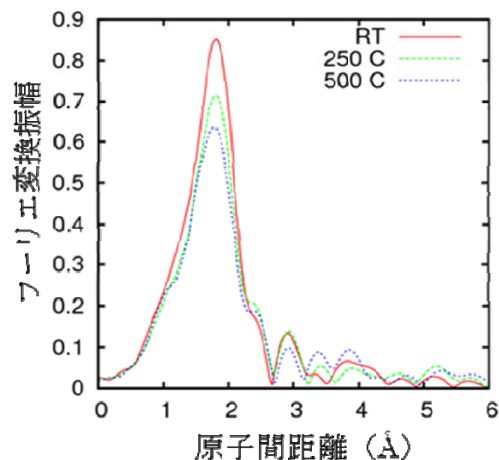


図 1 2 10mol% $TiCl_3$ を添加した試料を再吸蔵処理した後、及びそれを 523K、773K まで加熱した試料の Ti の動径分布関数【共同研究先 日本原子力研究開発機構 西畑保雄氏】

水素放出後試料の微細構造観察から、 TiCl_3 の添加により $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ の再吸蔵反応が促進されたもう一つの原因として、水素放出反応時における MgH_2 の析出の抑制であると考えられる。

図 1 3 に TiCl_3 無添加の $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ と TiCl_3 を 10mol% 添加した試料をそれぞれ水素放出処理した試料の SEM 像を示す。単独の $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ では試料表面に針状の MgH_2 の析出が観察される。一方で TiCl_3 を添加した試料では数 μm 前後の粒子が凝集しており、針状の MgH_2 の析出は確認できなかった。

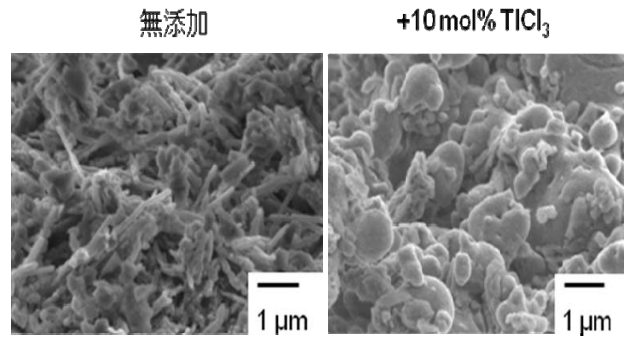


図 1 3 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ および $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ に 10mol% TiCl_3 を添加した試料の水素放出後の SEM 像

TiCl_3 無添加試料では、水素放出後に試料表面に MgH_2 が析出するため、試料中の Mg と B 原子を偏在する結果となる。このため、水素を再吸蔵させるためには Mg と B 原子の長距離拡散が必要となり、結果として反応速度が低下したのと考えられる。 TiCl_3 を添加した試料では、 MgH_2 の析出が抑制され、水素放出後の試料中に Mg や B 原子が高分散状態を保つことで、拡散距離の短縮、さらには再吸蔵反応が促進されたと考えられる。

(4) μSR (ミュオン・スピン回転・緩和法) によるホウ素系水素化物の分析・解析

ホウ素系水素化物中に微量の不純物としてプロトンが存在したときのプロトンの占有サイト及び結合状態を調べるため、 μSR 実験を行った。正ミュオン (μ^+) は軽いプロトンの同位体 (質量はプロトンの 1/9) と考えられ、物質中の振舞いはプロトンとほぼ同様であるため、 μ^+ の状態を解析することにより、プロトンの状態を知ることができる。図 1 4 に結果の一例を示す。実験はカナダの TRIUMF 研究所の M20 ビームラインで行った。 LiBH_4 の零磁場測定では自発的な回転信号を観測した。これは、 μ^+ と核スピン 1/2 のプロトンが結合状態 ($\text{H}-\mu^+-\text{H}$ 結合) を形成していることに起因する。

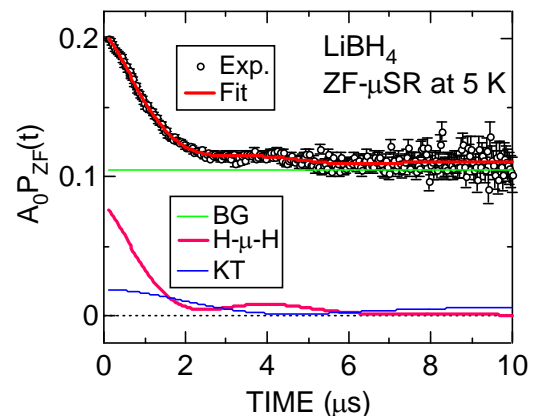


図 1 4 LiBH_4 中のミュオンスピン偏極度の時間変化

各種のホウ素系水素化物中のプロトンの状態を調べるため μSR 実験を行った。試料には LiBH_4 、 NaBH_4 、 KBH_4 、 $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ 、 $\text{Sc}(\text{BH}_4)_3$ 6 種の粉末多結晶を用いた。零磁場測定 (図 1 5) では $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ を除く 3 種の試料で測定した全ての温度範囲で、回転信号

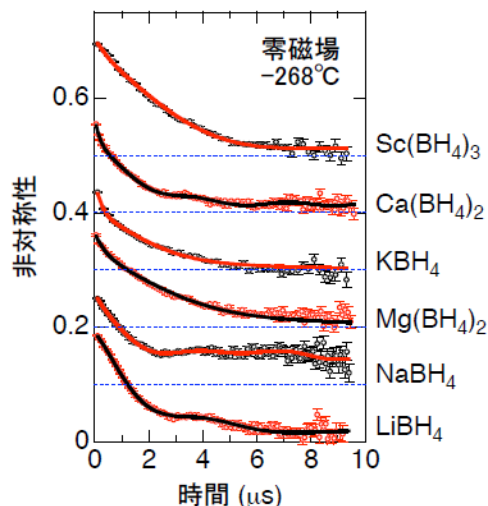


図 1 5 μSR プロファイル

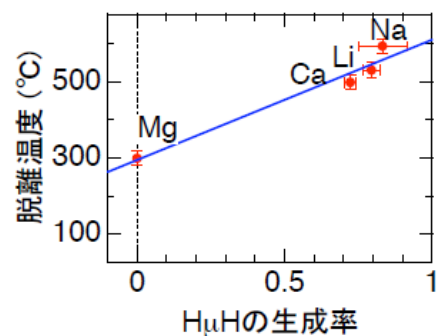


図 1 6 脱離温度と $\text{H}-\mu^+-\text{H}$ 生成率の関係

を観測した。磁性を持たない物質における零磁場ミュオンスペクトルの回転信号は、正ミュオン (μ^+) と水素 H が結合状態を形成していることに起因する。図 1 6 に零磁場スペクトルの解析結果を示す。横軸は試料中に打ち込んだ μ^+ が H- μ^+ -H 結合を形成する確率、縦軸は試料からの水素脱離温度 T_d である。 T_d と H- μ^+ -H 結合の生成率に明瞭な相関を見出した。

特許、論文、外部発表等の件数一覧

| 区分 年度 | 特許出願 | | | 論文 | | その他外部発表 (プレス発表等) |
|----------|------|-----|--------|------|-----|---------------------|
| | 国内 | 外国 | PCT*出願 | 査読付き | その他 | |
| H20FY | 0 件 | 0 件 | 0 件 | 3 件 | 3 件 | 13 件 |
| H21FY | 2 件 | 0 件 | 0 件 | 5 件 | 5 件 | 32 件 |

(※Patent Cooperation Treaty :特許協力条約)

4. まとめ及び課題

理論計算・実験・解析チームが一体となって、ホウ素系水素貯蔵材料の研究開発を実施した。

(1) 理論計算では、ホウ素化物を用いた RHC (reactive hydride composite) の水素化・脱水素化の反応経路を予測し、複合化の方向性を示した。

(2) 種々の錯体水素化物の複合化を実施し、単体 BH_4 および NH_2 化合物よりも水素放出温度が低い複陰イオン錯体水素化物 Mg-B-N-H を開発した。同様の複陰イオン錯体水素化物である Li-B-N-H について、塩化物の添加と高温高圧水素化処理により、一部再水素化が可能であることを示した。一部の水素が $130^\circ C$ で放出可能な複陽イオン錯体水素化物 Li-Ca-Al-B-H を開発した。

(3) $Mg(BH_4)_2$, $Y(BH_4)_3$ のホウ素系水素化物を合成し、水素放出過程での中間相の生成を明らかにした。また、再水素化過程においても中間相は重要な役割を有していることが示唆された。

(4) $Mg(BH_4)_2$ の水素放出・再水素化反応への添加物効果を検討し、 $TiCl_3$ 化合物が水素放出・再水素化の両反応に極めて効果的であることを見出すとともに、その機構についても解析を進めた。また、添加物により水素放出後試料の微細構造を制御することで、構成元素の良好な分散状態を維持することが再水素化反応の速度向上に寄与することを示した。

(5) ホウ素系水素化物の微細構造解析技術として μSR を導入し、陽イオン種の違いによるホウ素系水素化物の熱力学的安定性と H- μ^+ -H 生成率との相関を見出した。

5. 実用化・事業化見通し

ホウ素系水素化物は 10mass% 以上の水素を貯蔵可能である。本研究開発では、複合化、中間相、添加物等の最適化によって、水素放出温度が $100^\circ C$ 付近まで下がり、高温高圧ではあるが一部再水素化も可能であることを見出した。実用レベルまでには、さらなる温度低下、反応速度の大幅な改良が必要である。今後の研究開発によって、これらの課題を解決したうえで、実用化検討へ進むことが期待される。

(Ⅱ-5) ラーベス構造を有した高容量水素吸蔵合金の開発

委託先: 日本重化学工業株式会社

●進捗成果サマリ(平成20年度～平成22年度6月末)

- ・2段のプラトーが出現することで水素吸蔵量がそれまでの1.0質量%から1.7質量%に増加した, MgPrNi₄組成のC15_b型のラーベス構造を有した合金を開発した
- ・313Kで300サイクルの水素吸蔵・放出を繰り返した後も, 95%以上の水素吸蔵・放出量を維持することができるMg_{1.4}Pr_{0.6}Ni₄組成の合金を開発した
- ・C14型のラーベス構造を有したCaLi₂組成合金および第3元素置換を行った合金を正確に作製することができる, ヘリウム雰囲気での浮遊溶解による手法を開発した

●背景/研究内容・目的

ラーベス合金ではZrV₂H₆のようにH/Mが2.0まで到達する合金が存在している。一方Mgを含んだ軽なラーベス合金では, H/M=0.7程度までしか水素を吸蔵しない。その理由を調べるために水素化物の構造等の情報を取得し, ZrV₂のそれらと比較・検討を行う。また得られた知見をもとにMg系ラーベス合金が, H/M=0.7程度までしか水素を吸蔵しない理由および常温常圧で可逆的に水素を吸蔵・放出できる理由を解明する。その結果をもとに, より高吸蔵量が期待できる合金系であるC14型のCaMg₂系およびCaLi₂系の合金が吸蔵・放出可能となるような改良へのフィードバックを行う。

●研究目標

| 実施項目 | 中間目標(H22年度) | 最終目標(H24年度) |
|-------------------------------|------------------------------|---------------------------------|
| MgNi ₂ 系C15型ラーベス合金 | 水素化物の構造を調べ, 合金組成改良による吸蔵量の向上 | 3質量%, 150°C, 1000サイクルを満たした合金の開発 |
| RENi ₂ 系C15型ラーベス合金 | 不均化の進行過程を各種手法にて調査して挙動を把握する | 水素吸蔵による不均化反応のメカニズムの解明 |
| CaMg ₂ 系C14型ラーベス合金 | 水素化物の構造を調べ, 合金組成改良による放出温度の低下 | 150°C以下でも6質量%を放出する合金の開発 |
| CaLi ₂ 系C14型ラーベス合金 | 格子定数および原子半径比を変えた合金の作製・評価 | 不均化等を抑制し, 室温で6質量%を吸蔵する合金の開発 |

●実施体制及び分担等

NEDO — 日本重化学工業(株)

●これまでの実施内容/研究成果

右の図には2段目のプラトー領域が確認できたMgPrNi₄の各温度でのPCT曲線を記した。水素吸蔵量は0°C, 8MPaで約H/M=1.1, 1.7質量%であった。上段および下段のプラトー領域の水素放出の平衡圧力値からファントホッププロットにより求めたΔHおよびΔSはそれぞれ-19.6, -42.4kJ/molH₂および-98.2, -126.8kJ/molH₂・Kであった。また上段の水素化物は立方晶C15b, 下段の水素化物は斜方晶であった。Mg_{1.4}Pr_{0.6}Ni₄組成合金では313Kで300サイクルの吸蔵・放出後も95%以上の水素移動量を維持していた。

RE系合金: 各種RE, 微量添加合金の試作・評価
Ca系合金: 第3元素を置換した合金の試作・評価

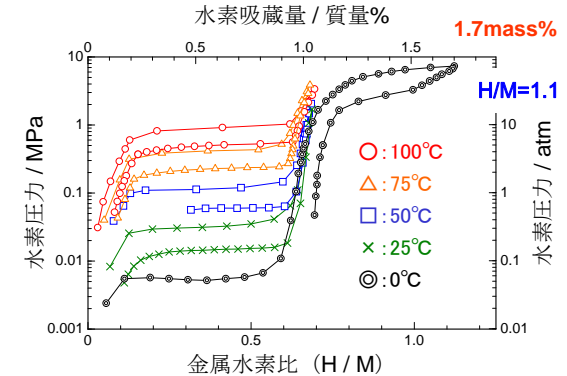


図. MgPrNi₄組成合金のPCT曲線

●今後の課題

／スケジュール(H24年度まで)

- MgおよびRE系
 - ・不均化の挙動解析によるメカニズムの解明および抑制方法の考案
 - 23年度まで: 不均化挙動の観察, 測定
 - 24年度まで: メカニズム解明および抑制方法の考案, 実証
- Ca系
 - ・改良した組成合金の水素化物の構造解析を行い, 死蔵水素の情報を取得し, 再度の組成設計に反映させる
 - 23年度まで: 水素化物の構造調査
 - 24年度まで: 再設計合金の試作・評価

●実用化・事業化の見通し

現状では, 2段プラトーによる吸蔵量の増加と断片的な不均化に関する情報の取得に留まっており, 今後これらを基にCa系の改良ができれば実用化の見通しがたつと考えている。

●研究成果まとめ

| 実施項目 | 成果内容 | 自己評価 |
|-------------------------------|---|------|
| MgNi ₂ 系C15型ラーベス合金 | 2段プラトーによる吸蔵量が增加する合金の発見および2種類の水素化物の構造解析 | ○ |
| RENi ₂ 系C15型ラーベス合金 | 不均化挙動に関する情報を取得, 抑制案に基づいた試作の実施 | △ |
| CaMg ₂ 系C14型ラーベス合金 | 室温で水素化物の高真空による放出の有無の調査実施 | × |
| CaLi ₂ 系C14型ラーベス合金 | ヘリウム雰囲気での浮遊溶解炉を用いたCaLi ₂ 系合金の作製方法を開発 | △ |

| 特許出願 | 論文発表 | 外部発表 | 受賞等 |
|------|------|------|-----|
| 0 | 0 | 6 | 0 |

ラーベス構造を有した高容量水素吸蔵合金の開発

実施者：日本重化学工業（株）

1. 事業概要

高容量な水素貯蔵材料を開発するために重要なことは、軽量な元素で構成された材料を開発することである。Mg、Li および Ca 等は軽量であるためそれらの水素化物(MgH₂ 等)の水素含有量(水素貯蔵量)は高濃度(高容量)となる。しかしながらそれらの水素化物は通常、非常に安定であるため、大気圧力程度の水素放出圧力を得るためには、少なくとも 300℃以上の高温が必要になる。この課題を克服するために現在までに、さまざまな試みが行われてきたが、Mg、Li および Ca 等が室温程度の温度で可逆的に大気圧力程度の水素を速やかに放出するような改良は成功していない。

また様々な手法で Mg、Li および Ca を主要な構成元素とする合金を作製することで、室温程度の温度で可逆的に大気圧力程度の水素を速やかに吸蔵・放出することを目指した改良も試みられているが、満足のいく結果は得られていない。水素の吸蔵反応は室温程度の温度で開始するようにはなるものの、放出反応は依然として 300℃程度を必要とし、かつ可逆性や反応速度にも問題がある結果となっているのが現状である。反応速度に関しては通常の AB₅ 型の合金では、平衡状態に達するまでに要する時間が数分程度であるが、一部の Mg 系合金では数時間から数日かかるものがあり、大きな課題となっている。

また一部の Mg、Li および Ca 系の合金は水素を吸蔵した後に、合金の分解反応(不均化反応)が起こり、MgH₂ や CaH₂ および LiH 等の水素化物が生成してしまう。一旦これらが生成すると、大気圧力程度の水素の放出には MgH₂ や CaH₂ および LiH 等の分解反応に必要な、少なくとも 300℃以上の高温が必要になる。また上記のように、遅い反応速度、高温を要する放出特性および不均化反応等の問題のほかにも、Mg、Li および Ca 等を含有した合金を開発する際の問題点として、通常の溶解法では蒸発によって生成する Mg、Li および Ca の微粉末の危険性がある。このため、多種多様な合金を系統的に作製し研究することが困難であることが、この系の合金開発の進展を妨げている理由のひとつでもある。この問題に関しては、これまでの研究開発で、溶解時の雰囲気ガスの成分を変化させることや、融点が低い母合金を用いる 2 段階の溶解法で、Mg などの蒸気圧の高い金属群がチャンバ内壁に凝縮して微粉末となり、自然発火性の危険性が高くなる合金開発実験上の障害を取り除くことが可能であることを見出した。

当社では平成 15 年度～19 年度にかけて「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－高容量水素吸蔵合金と貯蔵タンクの開発」事業において(独)産業技術総合研究所殿と共同で Mg 系合金の開発および溶解作製法の改良を行ってきた結果、室温で可逆的かつ速やかに水素を吸蔵・放出することが可能な Mg 系 C15 型および C15_o 型ラーベス構造の合金を開発した。開発した合金は Mg を 30at%程度含有しており、質量貯蔵密度は 1.5mass%程度である。この Mg を多量に含有し室温で可逆的かつ速やかに吸蔵・放出する合金の開発は世界的にも注目を集めている。この系の合金の水素吸蔵量を増やす目的で新たに開発した Ca 系 C14 型ラーベス構造の合金は、Mg を 70at%程度含有しており、室温で速やかに 5mass%以上の水素を吸蔵する。またこの合金は水素吸蔵後でも不均化反応による MgH₂ を生成することなく、合金は分解せず、結晶構造を維持した状態で水素を吸蔵する。しかし大気圧力程度の水素を放出する反応は室温では起こらず、ターボ分子ポンプによる高真空までの減圧や 250℃程度の加熱によって、はじめて水素を放出する。この 250℃の加熱もしくは真空排気による水素放出反応を詳細に調べた結果、室温での水素吸蔵後では生成していなかった、MgH₂ からの放出が起こっていることが判明した。

これらの結果をふまえ、本事業の研究開発では蒸気圧が高い Mg や Li および Ca 等の軽量な金属を主要な構成元素とするラーベス構造を有した合金の放出特性の改善や不均化反応のメカニズム解明を行い、その抑制を目指した組成の改良・設計を行うことで、6mass%級合金の開発を目指す。また放出特性の改善や不均化反応の抑制に関する開発指針を得るために、質量貯蔵密度は少ないが同じ C15 型ラーベス構造を有した Mg 系合金や希土類系合金の水素化物の詳細な調査を実施し、得られた開発指針を高容量な Ca 系合金に応用することを試みる。

C15 型ラーベス構造を有する Mg 系や希土類系のメカニズム解析は、基本的には 6mass%が期待できる C14 型 Ca 系合金の高容量化のアプローチの手段である。

なお本研究に使用する合金の試作方法に関しては、先に記した開発した溶解方法を用いる予定である。

本事業では、以下のメカニズム解析と研究開発を実施する。

1) Mg 系合金による水素吸蔵サイトの解析

室温で可逆的に吸蔵・放出可能な C15 型ラーベス構造の Mg 系合金が、なぜ室温でも放出可能なのかを調べる目的で水素吸蔵サイトの情報を取得し、得られた情報をもとに、高吸蔵量型合金である C14 型の

CaMg₂系合金が、室温で水素を放出可能となるような改良にフィードバックを行う。

2) 希土類-Ni系合金による不均化のメカニズム解析

C15型ラーベス構造の希土類-Ni系合金の水素吸蔵による不均化反応のメカニズム解明を行い、得られた情報をもとに、高吸蔵量型合金であるC14型ラーベス構造のCaLi₂系合金の不均化反応抑制を目指した合金設計にフィードバックして6mass%級合金の開発を行う。

3) CaMg₂系合金の開発

CaMg₂系合金の水素が吸蔵されているサイトおよび吸蔵されていないサイトの情報を取得し、その情報をもとに元素置換等によりサイトの構成元素を変化させることおよびC15型ラーベス合金によるメカニズム解明の結果を応用することで放出特性を改善する。

4) CaLi₂系合金の開発

高吸蔵量のC14型ラーベス構造のCaLi₂系合金では水素吸蔵後のCaH₂とLiHへの不均化反応の抑制を目指し、不均化反応のメカニズムを解明することにより得られた情報およびC15型ラーベス合金での解析情報をもとに不均化反応抑制を目指した合金設計を行い、実用的な6mass%級合金を開発する。

2. 事業目標

本事業は燃料電池自動車等の普及と水素エネルギーの導入・普及に向けて必要となる水素製造・輸送・貯蔵・充填等一連の機器およびシステムに関する要素技術開発のうち、高容量水素吸蔵合金を開発するために実施するものである。また本事業では、水素貯蔵技術に関する要素技術の開発として、ラーベス構造を有した新規高容量水素吸蔵合金の研究開発を実施し、水素貯蔵機器およびシステムの高性能化・軽量化等効率向上に繋がる技術を開発することを目的としている。

具体的には以下の性能を満たした水素吸蔵合金を開発することが事業の目標である。

- ・水素質量貯蔵密度が6mass%を有すること
- ・0.1MPa以上の水素圧力での水素放出温度が150°C以下であること
- ・初期貯蔵性能の90%を維持した吸蔵・放出回数としての耐久性が1000サイクル以上であること

また、実用化を考慮して-10°C~50°Cでの温度範囲での使用を想定した水素貯蔵タンクに合金を充填することを想定した結果、以下の数値に関しても目標とする。

- ・反応熱|ΔH|が20~30kJ/molH₂程度(ただしΔSは-100J/molH₂・Kとする)
- ・水素の体積貯蔵密度が0.25~0.10g/cm³程度
- ・水素の吸蔵・放出速度が10分で最大吸蔵量の90%以上を吸蔵・放出
- ・材料コストが1000円/kg

3. 事業成果

3-1. Mg系合金

以下の図1にはMg_{2-x}Pr_xNi₄組成のC15_b型のラーベス合金の0~100°Cで0.01~8MPaまでの範囲のPCT曲線を示した。これらの結果から分かるとおり、PCT曲線は、化学組成がわずかにかわることで大きく特徴が変化することが分かった。x=0.6合金のPCT曲線では平坦で幅が広

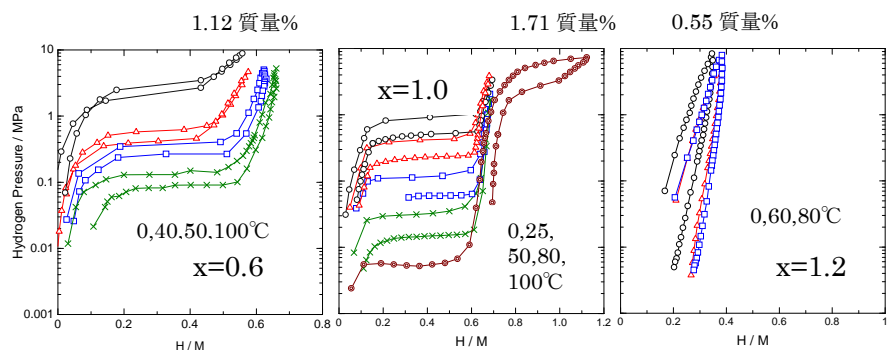


図1. Mg_{2-x}Pr_xNi₄のPCT曲線 (x=0.6, 1.0, 1.2)

い1段のプラトー領域が確認できたが、化学量論組成である $x=1.0$ 合金での 0°C で 8MPa までの測定の結果では、高圧部分で2段のプラトー領域の出現が確認できた。その結果、水素吸蔵量は $\text{H}/\text{M}=0.6$ (1.0 質量%)から $\text{H}/\text{M}=1.1$ (1.7 質量%)まで増加した。下段のプラトー領域の水素放出の平衡圧力値からファントホッププロットにより求めた ΔH および ΔS は $x=0.6, 1.0$ 合金でそれぞれ $-39.2, -42.4\text{kJ}/\text{molH}_2$ および $-133.0, -126.8\text{kJ}/\text{molH}_2\cdot\text{K}$ であった。より高圧の水素を用いて $x=1.0$ 合金の上段プラトーの詳細を調べた結果、 ΔH および ΔS は $-19.6\text{kJ}/\text{molH}_2$ および $-98.2\text{kJ}/\text{molH}_2\cdot\text{K}$ であった。化学量論組成より Pr がリッチな $x=1.2$ 合金では、明確なプラトー領域が存在しておらず、吸蔵量も極端に少ない結果となっていた。

図2には、同合金の水素吸蔵時の構造の変化を調べた粉末X線回折測定結果を示した。測定領域は、水素固溶相(合金相)、プラトー領域(2相共存領域)および水素化物相の3つの領域である。 $x=0.6$ 合金では生成する水素化物の金属副格子はホストの合金と同じ C_{15} 型のラーベス構造であった。つまり水素吸蔵時に合金は等方的に膨張していた。一方 $x=1.0$ 合金は生成する水素化物は斜方晶系の結晶構造であった。つまり異方的に膨張していた。 $x=1.2$ 合金では水素吸蔵によって非晶質化が起こっていた。また Mg、Pr の加重平均した原子半径と Ni の原子半径の比 ($R_{\text{Mg,Pr}}/R_{\text{Ni}}$) が、 $1.39(x=1.2)$ であり、2元素の C_{15} 型ラーベス合金で非晶質化が起こるとされている 1.37 以上の値となっている。よって本系でも「原子半径比が 1.37 以上で非晶質化が起こる」という経験則が有効であることが分かった。従って今後の実用合金の化学組成を設計する際には、非晶質化を抑制するために、この原子半径比を考慮する必要があると言える。

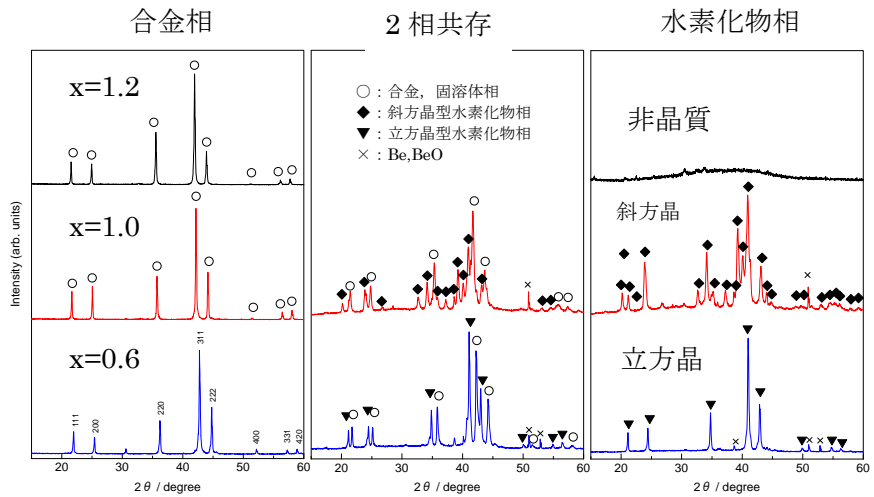


図2. $\text{Mg}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Ni}_4$ の各状態での XRD プロファイル ($x=0.6, 1.0, 1.2$)

図3には、 MgRENi_4 合金 ($\text{RE}:\text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd}$) の PCT 曲線を示した。La, Ce 合金以外では明確にプラトー領域が確認できた。また Nd, Sm, Gd 合金では格子定数が Pr 合金より小さくなっており、そのため平衡圧力が上昇し、測定した温度、圧力範囲では2段目のプラトーが観察できなかったものと思われる。Nd, Sm, Gd 合金での ΔH および ΔS はそれぞれ、 $-43.9, -33.3, -34.5\text{kJ}/\text{molH}_2$ および $-133.5, -108.2, -120.8\text{kJ}/\text{molH}_2\cdot\text{K}$ であった。La 合金では、 1 質量%程度の水素の吸蔵・放出は確認できたが、プラトーは確認できなかった。Ce 合金では水素の吸蔵が確認できなかった。これらに関しては今後詳細を調べ明らかにしていきたいと考えている。

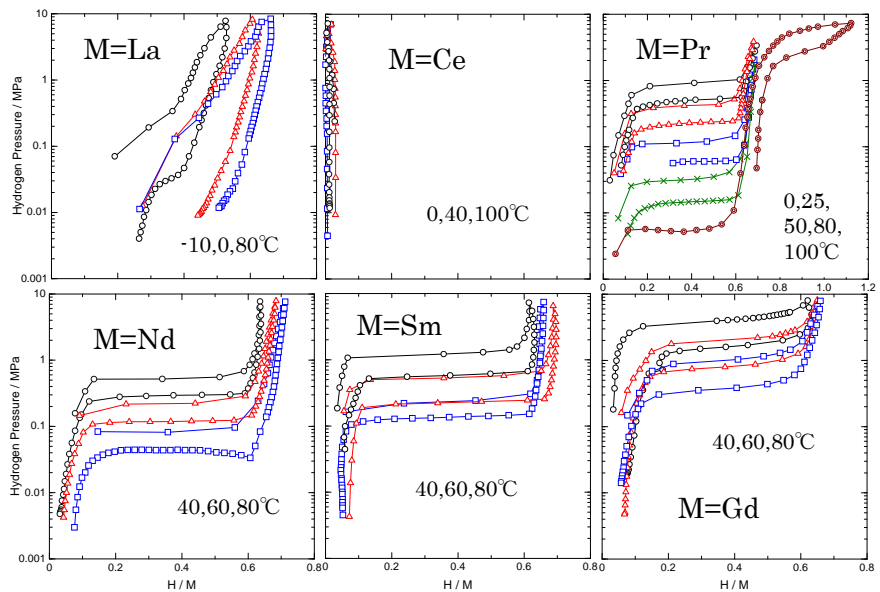


図3. MgRENi_4 の PCT 曲線 (RE : La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd)

下の図4には化学量論組成合金である MgRENi_4 ($\text{RE}:\text{Pr, Nd, Sm, Gd}$) の水素化物の水素雰囲気中での XRD 測定の結果を示した。この結果から分かるとおり、いずれの希土類元素を用いた合金でも MgPrNi_4 と同様に、水素化

物の金属副格子は◆印で示した元の合金と同様の C15_h 型の結晶構造を取ることが分かった。つまり水素化物は異方的に膨張していることが分かった。

また以前の研究で Mg_{1.4}RE_{0.6}Ni₄ (RE: Nd, Sm, Gd) 合金では Pr の場合と同様に1段のプラトー領域が確認でき、かつ水素化物が等方的に膨張した C15_h 型の構造を取ることが分かっている。これらのことと今回の結

果を合わせて考えると、Mg_{2-x}Pr_xNi₄ 合金で観られた x の値の違いでの水素化物が、①C15_h 型(等方的膨張, 1段プラトー)、②斜方晶化(異方的膨張, 2段プラトー有り)、③非晶質化と変化する傾向が、RE: Nd, Sm, Gd 合金でも観られるものと予想される。ただし非晶質化に関しては原子半径が Pr>Nd>Sm>Gd となっているため、それぞれの合金で非晶質化が起こる x の値は変化してくるものと思われる。またこの x の値は臨界値の 1.37 から逆算すると、x=1.1(RE: Nd)、x=1.2(RE: Sm)、x=1.3(RE: Gd)と予想される。

図 5 には MgPrNi₄ および Mg_{1.4}Pr_{0.6}Ni₄ 合金のサイクル特性を調べた結果を示した。測定は 313K で、約 3MPa の水素圧をチャージし 10 分間吸蔵させた後、ロータリーポンプで同じく 10 分間真空排気を行うサイクルを繰り返した。またサイクル測定の中で、313K で最高 8MPa までの条件で PCT 測定を実施した。その結果を図 6 に示した。図 5 の結果から明らかのように、Mg_{1.4}Pr_{0.6}Ni₄ 合金では非常にサイクル特性に優れており、300 サイクル後も 97% 程度の水素吸蔵量を維持していた。この値から推定すると目標の 1000 サイクルで 90% 以上を達成するものと思われる。一方 MgPrNi₄ 合金では、初期の 50 サイクルで 25% 以上吸蔵量が減少してしまう結果となっていた。同様の傾向が PCT 測定結果でも得られた。サイクル測定後の合金の XRD 測定および粒度分布測定を行った結果より、MgPrNi₄ 合金では XRD ピークのプロードニングが顕著に確認できた。一方 Mg_{1.4}Pr_{0.6}Ni₄ 合金では 300 サイクル後も XRD ピークはシャープなままであった。また、粒度の変化にも違いがみられ、MgPrNi₄ 合金にくらべて Mg_{1.4}Pr_{0.6}Ni₄ 合金では微粉化が顕著に起こっていた。これらの結果からサイクル特性に影響を与えている要因を考察し、今後の特性の向上に向けての化学組成や構造の改良に反映していくことが重要であると思われる。

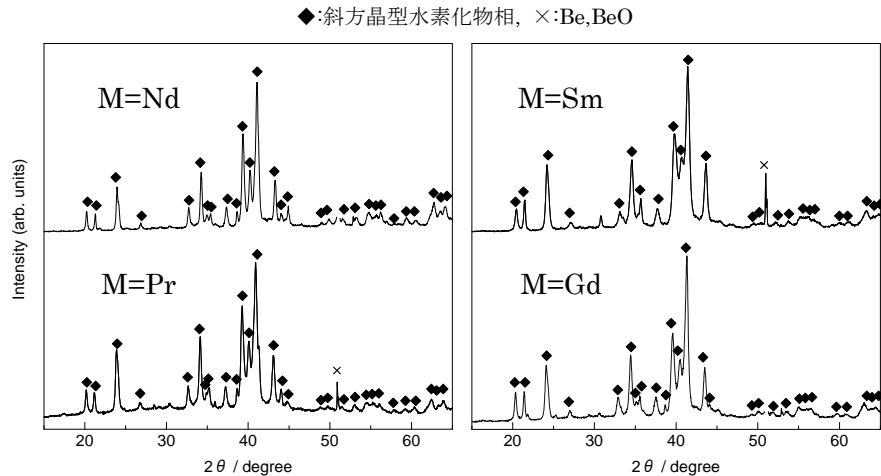


図 4. MgRENi₄ の水素化物の XRD プロファイル (RE : Nd, Pr, Sm, Gd)

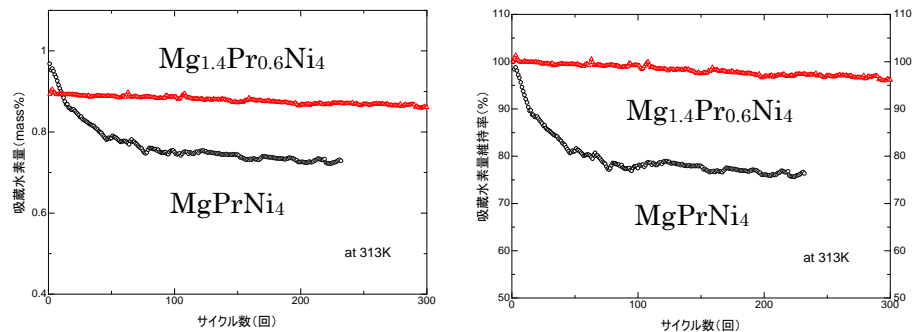


図 5. MgPrNi₄ および Mg_{1.4}Pr_{0.6}Ni₄ のサイクル特性

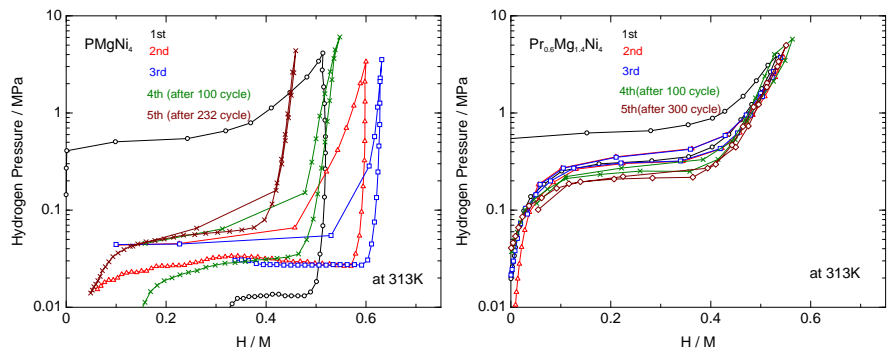


図 6. MgPrNi₄ および Mg_{1.4}Pr_{0.6}Ni₄ のサイクル試験途中の PCT 曲

3-2. 希土類 Ni₂ 系合金

CaNi₂ でみられた水素吸蔵による不均化を抑制するために、格子定数および原子半径比を減少させた RENi₂ 系合金の作製、評価を行った。RE が La, Pr, Gd 合金では不均化が確認できた。より格子定数および原子半径比を減少させた合金での不均化抑制効果を確認する目的で RE が Eu, Er, Yb, Lu での合金をアーク溶解法にて作製した。また第 3 元素添加による不均化反応の抑制効果を確認する目的で RENi₂B_{0.25} 合金 (RE:Ca, La, Pr, Gd, Eu, Er, Yb, Lu) を高周波誘導溶解およびアーク溶解法により作製した。

RENi₂ 合金 (RE:Pr, Gd) の RE サイトを 50% 以下の量で Mg で置換した合金では水素吸蔵による非晶質化が確認できた。この非晶質化は合金の化学組成に敏感に依存しており、置換量が 50% をこえると非晶質化が起こらなくなる事がわかった。また水素化時の温度が高いとより非晶質化しやすいことも分かった。

3-3. CaMg₂ 系合金

CaMg₂ 系の不均化の抑制ができた (Ca_{0.8}La_{0.2})Mg₂Ni_{0.1} 組成合金が C14 構造を維持しての 150°C 以下での放出が可能かどうかを確認するために、ターボ分子ポンプを用いて (Ca_{0.8}La_{0.2})Mg₂Ni_{0.1}H_{5.8} の真空排気を 100°C にて行った。実験手順は以下の通りである。

1. 水素化物作製
2. ターボ分子ポンプによる真空排気 (100°C、約 10 時間)
3. 室温、3MPa の水素チャージ (1 回目)
4. R.P. による真空排気 (80°C、約 10 時間)
5. 室温、3MPa の水素チャージ (2 回目)
6. 粉末 X 線回折測定 (大気中)

なお、ターボ分子ポンプによる最高到達真空度は約 3×10^{-3} Pa であった。1 回目の水素チャージでは、吸蔵量は 24 時間で約 1.7mass% であった。1 回目の水素チャージでは、70 時間で約 1.0mass% であった。粉末 X 線回折測定の結果、C14 相は観られず、Mg、Ca に分解していた。以上の結果のように、ターボ分子ポンプによる排気後では水素の再吸蔵は起こったつまり放出は起こったが、C14 構造を維持することができなかった。(Ca_{0.8}La_{0.2})Mg_{2.14}Ni_{0.11}H_{5.8} を不安定化させる目的で (Ca_{0.8}La_{0.2})Mg₂Ni_{0.1} の格子定数を小さくするよう La を Ce, Pr, Nd, Sm で置換した合金を作製した。また生成した C14 相の格子定数がわずかに小さくなっていることを確認した。

3-4. CaLi₂ 系合金

CaLi₂ の水素吸蔵による不均化を抑制するために、格子定数および原子半径比を変化させた合金の試作を試みた。具体的には高周波誘導溶解炉により B, C, Al, Mg, La, Ni の添加・置換合金の作製を試みた。しかし高温、長時間の溶解により、るつぼと熔融金属との反応が確認できた。様々な素材のるつぼでの溶解を試みたが、結果は同様であった。そこで、るつぼからの不純物の混入を防ぐため浮遊溶解炉での試作を試みた。その結果、最初に溶けた Li の液体が Ca 等の固体と良く反応し、均一な合金組成の湯が容易に作製できた。また雰囲気ガスを He にすることで Li や Mg の蒸発挙動を制御でき、安全に精度良く正確に目的組成の合金を作製することができた。以下の図 7, 8 には浮遊溶解中の CaLi₂ 系合金および凝固後のインゴットの写真を示した。なおインゴットは直径が 2~3cm で 5~10g 程度である。粉砕等の作業はグローブボックス内で行っている。



図 7. 浮遊溶解中の CaLi₂ 系合金の様子

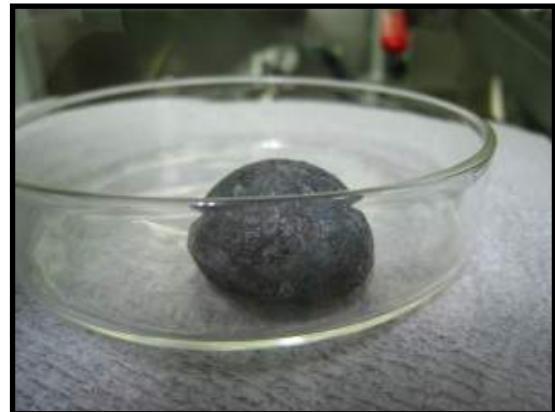


図 8. 作製した CaLi₂ 系合金インゴット

特許、論文、外部発表等の件数一覧

| 区分 年度 | 特許出願 | | | 論文 | | その他外部発表 (プレス発表等) |
|----------|------|----|--------|------|-----|---------------------|
| | 国内 | 外国 | PCT※出願 | 査読付き | その他 | |
| H20FY | 0件 | 0件 | 0件 | 0件 | 0件 | 0件 |
| H21FY | 0件 | 0件 | 0件 | 0件 | 0件 | 3件 |
| H22FY | 0件 | 0件 | 0件 | 0件 | 0件 | 3件 |

(※Patent Cooperation Treaty :特許協力条約)

4. まとめ及び課題

○Mg系 C15_b型合金 : MgRENi₄組成合金で2段のプラトー領域が出現し、水素吸蔵量が向上することを見出した。低圧および高圧で出現する2種類の水素化物の結晶構造は斜方晶および立方晶(C15_b型)であることがわかった。水素化特性は化学組成に非常に敏感であり、MgとREの量比がわずかにずれるだけで2段プラトーが消滅したりアモルファス化が起こったりする。サイクル特性ではMg_{1.4}Pr_{0.6}Ni₄組成合金が優れており300サイクル後でも95%以上性能を維持していた。

課題 : 2段プラトーの詳細およびMgCeNi₄およびMgLaNi₄組成合金でみられる他の希土類組成合金とは異なる挙動の調査を行う。

○希土類 Ni₂系合金 : 水素吸蔵による非晶質化(不均化)の挙動に関する情報を取得できた。また非晶質化の有無が合金の化学組成に敏感に依存していることがわかった。

課題 : 不均化の初期段階を各種手法で観察することで挙動の解析を行い、メカニズムを解明することで抑制方法を考案し、実際の合金組成に反映させ実証する。

○CaMg₂系合金 : C14型の結晶構造を維持した状態で生成する水素化物は150°C以下で高真空での排気により水素を放出するものの、不均化が起こってしまう。放出温度の低下を目指した格子定数が(Ca_{0.8}La_{0.2})Mg₂Ni_{0.1}より小さい合金を試作した。

課題 : 格子定数を小さくした合金の評価を行い、生成する水素化物の構造解析を実施する。また中性子回折等で死蔵水素の情報を取得し、不安定を目指した組成設計に反映する。

○CaLi₂系合金 : 格子定数や原子半径比を変化させた組成の合金を精度良く作製可能な、ヘリウムガス雰囲気中での浮遊溶解炉を用いた手法を開発し、CaLi₂のCaおよびLiサイトを第3元素で置換した合金を作製した。

課題 : 改良した組成合金の水素化物の構造解析を行い、死蔵水素の情報を取得し、更なる組成設計に反映させる。不均化抑制メカニズムを盛り込んだ組成合金の試作評価を行う。

5. 実用化・事業化見通し

現状では、Mg系合金での2段プラトーによる吸蔵量の増加、RE系合金での断片的な不均化に関する情報の取得およびCaLi₂系での試料作製手法の開発に留まっており、今後これらを基に高容量が期待できるCa系合金の組成設計により、不均化抑制や放出特性の改良ができれば実用化・事業化の見通しがたつものと考えている。

(II-6) 低コスト型70MPa級水素ガス充填対応ディスペンサーの開発

委託先: (株)タツノ・メカトロニクス

●進捗成果サマリ(平成20年度～平成22年度6月末)

- ・ディスペンサーのプロトタイプを組み込み設計・試作が可能になった。
- ・プレクール装置の仕様検討、評価装置を試作したことから、基礎評価の環境が整備できた。
- ・70MPa大流量コリオリ流量計検出部、コアプロセッサータイプの計測部を設計、試作したことにより、性能評価が可能になった。

●背景/研究内容・目的

背景: 世界的な環境意識の高まりや、我が国エネルギー供給の安定化・効率化・地球温暖化、環境問題の解決および新エネルギーの開発等を図る目的の一環として水素社会構築の重要性が認識され、その早期実現が求められている。また、普及促進のためには安全性を担保した低価格、高耐久性の水素ステーションの早期実現が必須である。

目的: 水素供給インフラ立ち上げ(2015年頃)に向けた低コスト、高耐久性を実現した水素ディスペンサーを開発する。

●研究目標

| 実施項目 | 中間目標(H22年度) | 最終目標(H24年度) |
|--------------|--------------------------------|---|
| ディスペンサー全体 | 基礎制御評価 防爆申請・コスト検証 | 低価格・高耐久性 ディスペンサーの開発 コスト: 従来比50% 耐久性: メンテ1回以下/年 |
| コリオリ流量計の開発 | 大流量用検出部、計測部の簡素化試作 基礎評価・防爆申請 | |
| ディスペンサー制御部開発 | 簡素化試作 基礎評価・防爆申請 | |

●実施体制及び分担等

NEDO — (株)タツノ・メカトロニクス

●これまでの実施内容／研究成果

①ディスペンサー開発

- ・ディスペンサー全体の仕様検討、構成機器の検討

現状のディスペンサーの仕様、構成機器を見直し、信頼性を考慮し、安全性、耐久性を十分確保した上で、コスト効果のあるプロトタイプ設計、試作に目途がついた。

- ・制御部の簡素化

ディスペンサー制御部の簡素化として、コリオリ流量計の計測部簡素化で開発した防爆ボックスを流用可能にした。また、簡素化に対応する電子基板の開発をおこなった。

②プレクール開発

現状のプレクール設備の仕様および構成を検討し、ヘリウムガスでの基礎評価設備の設計、試作を実施した。

③コリオリ流量計開発

- ・検出部の開発

大流量を実現するチューブ材質の強度計算、流路形状を検討した結果、候補材としてSUH660を選択した。SUH660を使用してフローチューブの設計試作をおこなった。

- ・計測部の開発

簡素化を実現するため、防爆ボックスを開発した。来年度の防爆申請の基礎評価(強度試験、ケーブル引留め機能試験など)を実施し申請用データを取得した。また、検出部を計測部と一体化したコアプロセッサータイプの仕様検討をおこない、設計・試作した。使用する電子デバイスについては、デバイス評価キットを利用して基本構想をまとめ、実用化回路の設計をおこない、基板設計まで実施した。

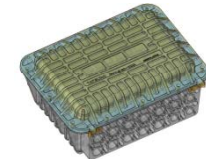
●今後の課題

／スケジュール(H24年度まで)

- ①ディスペンサーのプロトタイプ開発
組み込み設計、防爆申請、コスト検証
- ②ディスペンサー電子部簡素化
- ③プレクール装置の基礎評価
- ④コリオリ流量計の性能評価
コアプロセッサータイプの開発、防爆申請
- ⑤ディスペンサー実証試験

●実用化・事業化の見通し

実用化の目途が立ち、インフラ立ち上がり状況に合わせて事業化を予定。



防爆ボックス



プレクール評価用設備



コリオリ流量計

●研究成果まとめ

| 実施項目 | 成果内容 | 自己評価 |
|--------------|--------------------------|------|
| ディスペンサー全体 | プロトタイプ設計、試作に見通しを得た。 | ○ |
| コリオリ流量計の開発 | コアプロセッサータイプの性能評価が可能になった。 | ○ |
| ディスペンサー制御部開発 | 簡素化実現に目途がついた | ○ |

| 特許出願 | 論文発表 | 外部発表 | 受賞等 |
|------|------|------|-----|
| 0 | 0 | 0 | 0 |

低コスト型70MPa級水素ガス充填対応ディスペンサーの開発

委託先：(株)タツノ・メカトロニクス

1. 事業概要

本研究開発は、「水素製造・輸送・貯蔵システム等システム等技術開発」を対象として、「水素ステーション機器要素技術に関する研究開発」を行うこととし、研究開発項目「低コスト型70MPa級水素ガス充填対応ディスペンサーの開発」を実施する。

燃料電池自動車へ高圧水素を供給する重要な機器である水素ディスペンサーは、ガス流路として遮断弁、流量調整弁、コリオリ流量計、ホース、緊急離脱カップリング、充てんカップリングなど多数のコンポーネントが組み合わされ、またそれらをコントロールする制御部および充てん量を表示するカウンターで構成されている。これらの構成機器のうち、具体的には低コスト化に向けたコリオリ流量計の開発と、ディスペンサー制御部（機器の簡素化、集約化）を行うと共に、同NEDO事業内の他のプロジェクトで開発予定の廉価版遮断弁、流量調整弁等の搭載および機器メーカーでの新規開発品の搭載によりコスト低減を図る。尚、各機器の開発時にはコスト低減のための製造手法（一体化、樹脂化、板金金型化等）について検討し、その手法による開発の有効性が顕著であれば実施する。

プレクール装置は70MPa水素ガスを燃料電池自動車へ短時間に充てんする場合、水素を冷却するためのシステムである。現時点ではディスペンサーとは独立機器として運用されているため、ディスペンサーとの最適化システムを低価格化と併せて検討する。

コリオリ流量計のフローチューブは現時点では水素脆化の懸念が持たれているため、安全性、計測精度における問題有無確認のため従来フローチューブでの水素暴露試験を実施すると共に、水素に対して低感受性新素材のフローチューブによるコリオリ流量計製作を実施する。

2. 事業目標

我が国エネルギー供給の安定化・効率化、地球温暖化問題・地球環境問題の解決および新エネルギーの開発等を図る目的の一環として、水素社会構築の重要性が広く認識され早期実現が求められている。水素インフラ立ち上げは2015年に燃料電池自動車の一般ユーザーへの普及開始を目指すとFCCJが表明しているが、その後の普及促進のためには安全性を担保した低価格、高耐久性の水素ステーションの早期実現が急務である。よって、本事業における低コスト型70MPa級水素ディスペンサーの研究開発（機器開発を含む、低コストおよび高耐久性機器開発）では、水素ステーションの普及促進、ひいては水素エネルギー社会の実現を図るため以下を目標とする。

①低価格ディスペンサーの開発（現行比50%）

②高耐久ディスペンサーの開発（メンテ周期1年以上）

また、その実施にあたり、各研究機関等で得られたデータを有効に活用する必要があるため、本事業の他分野の委託先（財団法人 石油産業活性化センター等）、他のプロジェクト（JHFC2）並びに車両メーカー、機器メーカーと各種W. Gなどへの積極的な参画により、緊密に連携して取り組むこととする。

3. 事業成果

3.1 ディスペンサー開発

(1) レイアウト設計

ディスペンサー全体の仕様・構成機器を検討した結果、遮断弁および脱圧弁について同NEDO事業で(株)キッツが開発中の安価なボールバルブの開発見込みが立ったので構成機器に採用した。概要仕様は以下のとおり。

①型式：EAIT1111（暫定）、シングル、両面カウンター、サイドカップリング掛け

②充てん圧力：70.0MPa

③常用圧力：上流側 80.0MPa 下流側 70.0MPa

④設計圧力：上流側 89.0MPa 下流側 78.0MPa

⑤計量範囲：0.25～5.0kg/min

⑥計量精度：±1.5%

⑦カウンター：液晶 6桁 0～999999g

⑧流量計：コリオリ式流量計

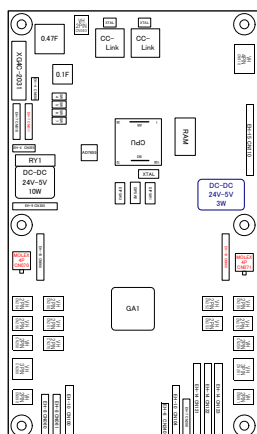
- ⑨遮断弁／脱圧弁：ボールバルブ
- ⑩流量調節弁：電空式制御弁
- ⑪安全弁：設定圧力 78.0MPa
- ⑫圧力伝送器：出力レンジ 0～120MPa
- ⑬圧力計：測定レンジ 0～120MPa

また、他のNEDO事業での規制見直しの観点から以下の仕様を考慮してディスペンサーの実用化モデル開発を実施する。

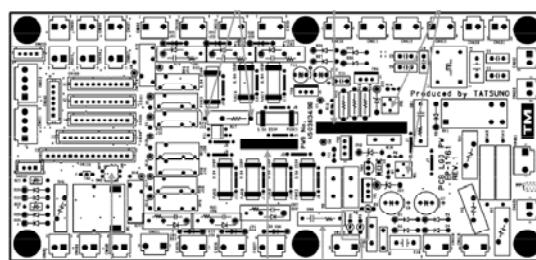
- ①ホース断裂保護のため、緊急離脱カップリングの設置
- ②安全弁元弁の未設置

(2) 制御部の簡素化

ディスペンサー制御部は充てん制御と各種エラーおよび警報を自身の表示装置に表示する機能と、水素ステーション全体を管理するシステム（制御盤）へ各種情報を発信する機能が必要である。現在のディスペンサーではそれらの機能の一部を独立したシーケンサーで実施している。制御部の簡素化、低コスト化として充てん制御、高圧ガス機器の制御、制御盤との信号授受など、その機能の全てを満足する制御部を検討した。さらにコリオリ流量計測部の表示操作の機能を統合、集約することによりディスペンサー内部機器を制御部にて一括制御を目指し、電子関係の高機能化、低価格化に目途をつけた。関連する電子デバイス検討、選定し電源基板、制御基板の設計、試作を実施した。



ディスペンサー制御基板



ディスペンサー電源基板

また、ディスペンサーにおいて機能統合を実現するためにソフトウェアの仕様検討をおこない、ハードウェア開発と同期しながら基本設計をすすめた。開発コストの削減、開発期間の短縮、開発したソフトウェアの信頼性を高めるべく、ソフトウェアの開発環境についても検討を重ねた。



ソフトウェア評価装置

3. 2 プレクール開発

燃料電池自動車へ70MPa水素ガスを充てんするときには、車両容器の温度上昇を抑えるため、水素ガスを冷却するプレクール装置が設置されている。現行のプレクール装置は独立した装置でディスペンサーとは連動して制御していない。充てんシステム全体の簡素化、低価格化の観点からプレクール機能を統合した充てんシステムを検討した。プレクールの機器構成を検討するため、ヘリウムガスでの基礎評価設備の設計、試作を実施した。



プレクール評価用設備



ブライン配管

3. 3 コリオリ流量計開発

(1) 検出部の開発

コリオリ流量計検出部の水素脆化の影響を確認するため試験装置の設計、基礎試験を実施しコリオリ流量計の大流量対応に向け、予備的データを取得した。基礎試験用に45MPa級大流量コリオリ流量計を開発し、大流量仕様におけるフローチューブの厚肉化やそれに伴う検出部回路の改善点等を確認、整理した。

①耐圧・気密試験

結果：耐圧試験 67.5MPa（水圧）にて問題なし。
気密試験 45.0MPa（ガス圧）にて問題なし。

②振動試験

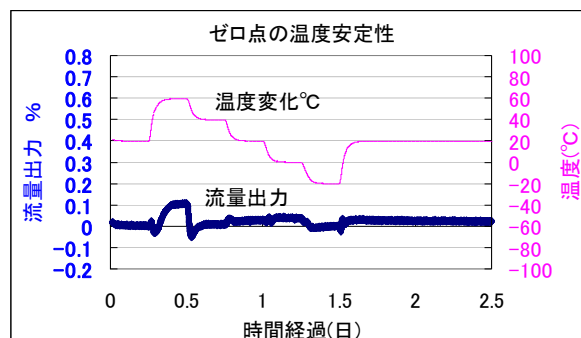
結果：検出部3方向（X、Y、Z）取り付け状態において、加振によるフローチューブの破壊がなく、正常信号の出力を確認した。

③ゼロ点安定性試験（温度試験）

結果：-20℃～40℃において安定性に問題なし。



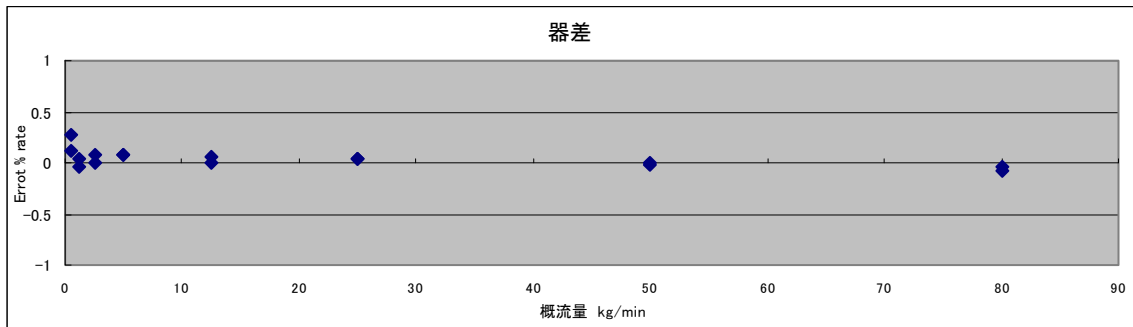
振動試験



ゼロ点温度安定性試験

④精度試験

結果：1Kg/min～80Kg/minの流量範囲で精度0.5%と良好。



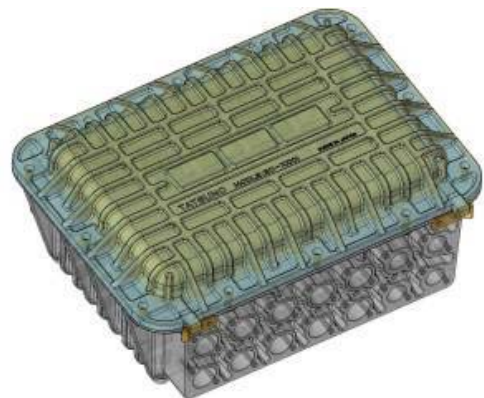
精度試験

大流量用フローチューブの材質検討、強度計算、性能を満足する形状などを検討し候補材料としてSUH660を選択した。SUH660は水素感受性が低く水素脆化が少なく、かつ高圧ガスに耐えうる強度を併せ持った材料で、現時点では最も有力な材料と考える。SUH660を使用してフローチューブの設計試作を実施した。

| 材質 | 許容応力 | 耐水素脆化 | チューブ感度 | 選定結果 |
|---------|------|-------|--------|------|
| SUS316L | △ | ◎ | × | |
| SUS310S | ○ | ○ | △ | |
| NW0276 | ◎ | △ | ◎ | |
| SUH660 | ◎ | ○ | ◎ | 採用 |

(2) 計測部の開発

コリオリ流量計の計測部を簡素化するため、流量計測に用いるデータの設定機能、流量、エラー状態等の表示機能を、ディスペンサー制御部への機能移管実現に目途がついた。簡素化した計測部の電子部品、基板を収納する防爆ボックスを開発した。本防爆ボックスはディスペンサーのバリアや電源、制御基板などを収納するための耐圧ボックスとしても使用可能な設計とした。防爆申請のための基礎評価（強度試験、ケーブル引留め試験等）を実施し、申請用データを取得した。



防爆ボックス

①耐圧試験

耐圧試験装置を使用し、破壊圧力が要求性能以上であることを確認した。

要求性能：容器が2000KPaの圧力にて破損なきこと。



耐圧試験装置

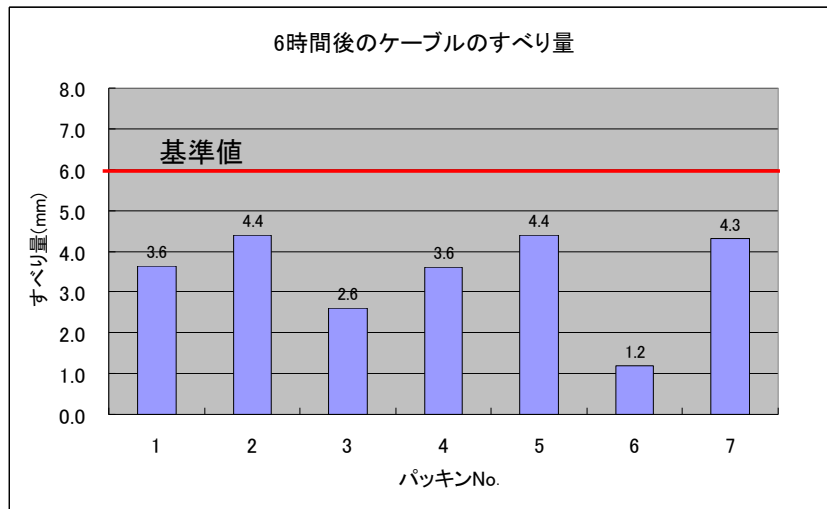
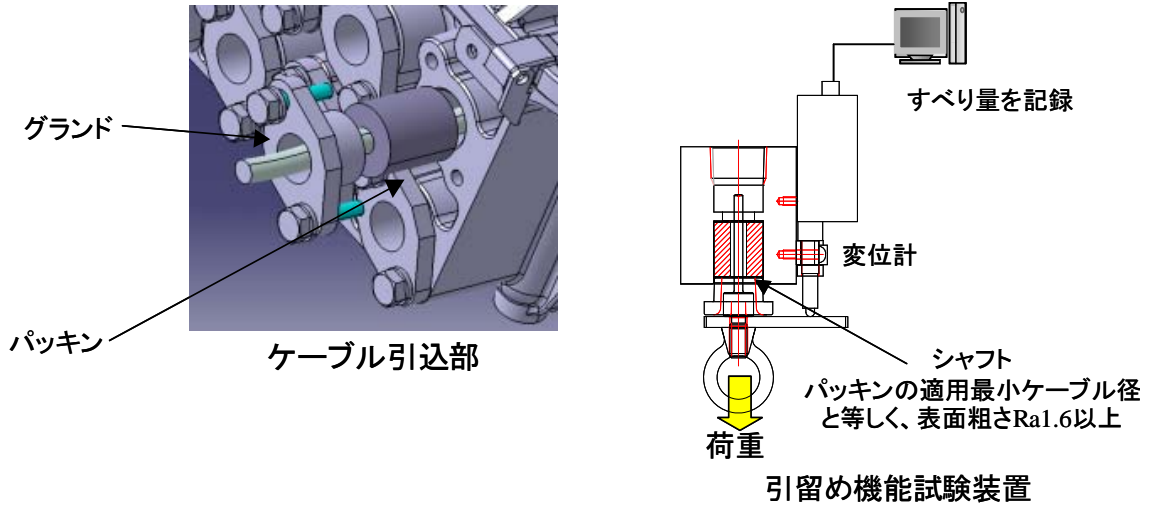
耐圧試験結果

| 供試品 | | 破壊圧力 (KPa) | 判定 |
|------------|------|------------|----|
| コントロールボックス | ボックス | 2200以上 | 良 |
| | カバー | 2030 | 良 |
| ジョイントボックス | | 3030 | 良 |

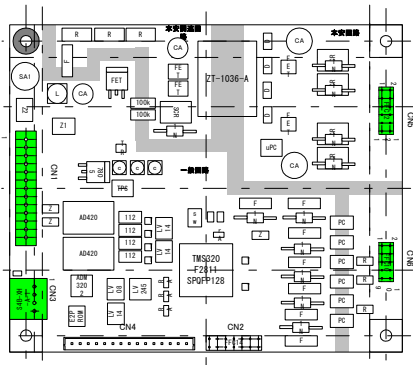
②ケーブル引留め機能試験

ケーブル引込み部の引留め機能試験を実施し、いずれのパッキンも要求性能を満たしていることを確認した。

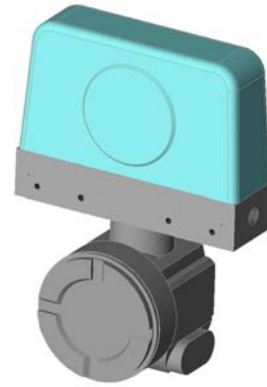
要求性能 : 引留めるケーブル直径 (mm) の20倍の力 (N) を6時間以上加えたとき、ケーブルのすべり量が6mm以下であること



さらに計測部機能を簡素化し、検出部と一体化したコアプロセッサタイプの仕様検討を行い、設計、試作を実施した。使用する電子デバイスについてはデバイス評価キットを利用して基本構想をまとめ、実用化回路の設計を行い、機能を集約した基板設計まで実施した。



計測部基板



コアプロセッサタイプ

3. 4 特許、論文、外部発表等の件数一覧

| 区分 | 特許出願 | | | 論文 | | その他外部発表 (プレス発表等) |
|--------|------|----|--------|------|-----|---------------------|
| | 国内 | 外国 | PCT※出願 | 査読付き | その他 | |
| 年度 | | | | | | |
| H2 0FY | 0件 | 0件 | 0件 | 0件 | 0件 | 0件 |
| H2 1FY | 0件 | 0件 | 0件 | 0件 | 0件 | 0件 |

(※Patent Cooperation Treaty :特許協力条約)

4. まとめ及び課題

4. 1 まとめ

- ①ディスペンサー実用化モデルの組込み設計、試作の見通しを得た。
- ②ディスペンサー制御部の簡素化に目途がついた。
- ③プレカール装置の基礎評価環境が整備できた。
- ④70MPa大流量コリオリメータのコアプロセッサタイプの性能評価が可能になった。

4. 2 課題

- ①ディスペンサーのプロトタイプ開発
機能を集約化した制御基板、他のプロジェクト等で開発された新規高圧ガス機器を反映させた組込み設計を実施し、実用化モデルを開発する。実用化モデルにて防爆申請、コスト検証を行う。
- ②ディスペンサー電子部の簡素化
バリア、電源などの組込み設計、開発したソフトウェアの適合性検証を実施する。
- ③プレカール装置の基礎評価
試作した評価装置にて評価試験を行い、機器の性能確認、課題抽出を行う。
- ④70MPa大流量コリオリメータの性能評価
コアプロセッサタイプのコリオリメータの性能評価および防爆申請を行う。
- ⑤ディスペンサーの実証試験
実用化モデルにて実際の水素ステーションで燃料電池自動車への充てんを繰り返し、ディスペンサー全体の耐久性、信頼性等の検証が必要である。

5. 実用化・事業化見通し

実用化の目途がついたと判断ができる。事業化については社会情勢、インフラ立ち上がり状況を鑑みて判断したい。

(Ⅱ-7) 低コスト型70MPa級水素ガス充填対応大型複合容器の開発

委託先: JX日鉱日石エネルギー株式会社
サムテック株式会社

●進捗成果サマリ(平成20年度～平成22年度6月末)

- ・アルミライナーを用いた高圧(破裂圧力300MPa以上)複合容器のトウプリプレグ(TPP)を使用したDRY法による試作に成功し、アルミライナーの設計仕様が確定した。
- ・大型・長尺複合容器を製造しうる大型フィラメントワインディング(FW)装置の設計開発が終了し、大型複合容器の製造が可能となった。
- ・内部加熱法の問題点(加熱ムラ)を確認し、装置の改良および内部加熱法に適した樹脂の開発を行い、内部加熱法を有効に利用するFW手法に目処が立った。

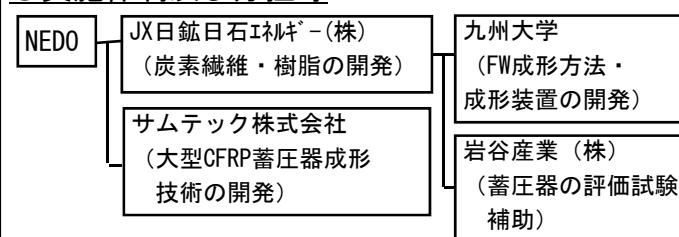
●背景/研究内容・目的

燃料電池自動車(FCV)の2015年度からの普及に向け、2013年度末までに水素供給インフラ整備の目処を立てる必要がある。現在、FCVに搭載されている圧縮水素用容器の圧力仕様は、70MPaが主流となっており、水素ステーションに必要な蓄圧器の常用最高圧力は80MPa以上となる見込みである。この高圧水素用蓄圧器用として、本研究では、現行の鋼製蓄圧器と比較して、コスト的にもスペース的にも有利な蓄圧器用大型炭素繊維強化複合材料(CFRP)容器の開発を行う。この開発により、水素ステーション建設コストを6%以上削減し、水素供給インフラの整備に貢献する。本研究では、従来のWET法に比べ、品質が安定し高速でFWすることのできるTPPとFW時の巻崩れや樹脂の加熱硬化工程時間の削減が期待できる内部加熱法を組み合わせた新規のFW手法によりコストダウンを目指す。

●研究目標

| 実施項目 | 中間目標(H22年度) | 最終目標(H24年度) |
|------|-------------|-------------|
| 常用圧力 | 80MPa | 充填圧対応圧力 |
| 容量 | 200L | 300L |
| 重量 | 1000kg以下 | 1500kg以下 |
| コスト | 1000万円以下 | 1000万円以下 |

●実施体制及び分担等



●これまでの実施内容／研究成果

1. FW成形技術の開発

(1) 高圧CFRP容器の作製

FCV用70MPa車載タンク(破裂圧力200MPa以下)には適用可能なライナーであっても、本開発目標の水素ステーション用蓄圧器には対応できないことが判明し、ライナー口金・ネジ部の設計変更を行い、破裂圧力300MPa以上のCFRP容器の作製を可能とした。

(2) 大型(長尺)CFRPの作製

大型FW装置を設計開発し、6m、1600kgまでの大型容器の作製が可能となった。

2. 内部加熱法の開発

(1) 中型内部加熱装置の設計開発

既存FW装置に開発した内部加熱装置を設置した。コンプレッサーで空気をライナーに流し、ライナーへの流入直前にヒーターで空気を加熱する。CFRP容器の表面温度を解析し、温度調整を行う。

(2) 内部加熱装置の適用検討

内部加熱法によるCFRP容器の試作を行い、内部加熱法の問題点を確認した。厚巻時の加熱ムラ、温度伝達などの問題点に対し、装置改良、樹脂の新規開発などで対処していく。

3. 炭素繊維(CF)・TPPの開発

(1) 等幅FW技術の開発と開織トウプリプレグの開発

TPPが収束しないFW手法を開発するとともに、開織TPPを開発し、容器強度の向上を図った。

(2) 低温硬化型樹脂の開発

低温で短時間に硬化する樹脂を開発し、内部加熱法の問題点を改善する検討を開始した。

●今後の課題

／スケジュール(H24年度まで)

200Lより効率的なFW手法を確立(H22年度)し、300L級の容器を完成させるとともに、実証テスト用に特認取得を目指す。(H23、24年度)

●実用化・事業化の見通し

NEDO別事業で実施している水素ステーション用CFRP容器の技術基準策定と連携し、開発した容器の評価試験を行い、特認取得し水素ステーションでの実証テストを経て、実用化を目指す予定である。

●研究成果まとめ

| 実施項目 | 成果内容 | 自己評価 |
|--------|--------------------------------|------|
| FW成形技術 | 高圧・大型CFRP容器の作製が可能となった | ○ |
| 内部加熱法 | 中型装置を開発し改良検討中 | ○ |
| TPP・樹脂 | 等幅FW技術、開織TPPの開発 低温硬化型樹脂の開発中 | ○ |

| 特許出願 | 論文発表 | 外部発表 | 受賞等 |
|------|------|------|-----|
| 5件 | | 2件 | |

低コスト型 70MPa 級水素ガス充填対応大型複合蓄圧器の開発

委託先：JX日鉱日石エネルギー株式会社
サムテック株式会社

1. 事業概要

燃料電池自動車（FCV）の 2015 年度からの普及に向け、2013 年度末までに水素供給インフラ整備の目処を立てる必要がある。現在、FCV に搭載されている圧縮水素用容器の圧力仕様は、70MPa が主流となっており、その FCV に水素を供給する水素ステーションに必要な蓄圧器は、常用最高圧力が 80MPa 以上となる見込みである。この蓄圧器を既存の鋼製材料を用いて製造した場合には、かなり厚肉な容器となり、重量が過大になるばかりでなく、製造の困難さからコストも大幅に上昇してしまう。（250L の鋼製蓄圧器コスト：2500 万円、重量：3.8ton）

本事業では、現状の鋼製蓄圧器と比較して、コスト的にもスペース的にも有利な蓄圧器用大型炭素繊維強化複合材料（CFRP）容器の開発を行う。これにより、蓄圧器コストを 50%以下とし、水素ステーション建設コストの 6%以上を削減することが可能となる。また、蓄圧器重量が軽量化（目標 30%以下）されることにより、蓄圧器をキャノピー上に設置するなどレイアウトの自由度が増し、余剰スペースの有効活用や耐震強度軽減によるコスト削減などが期待できる。

FCV では、70MPa 級水素用 CFRP 容器の設計・製造・評価技術が確立されているが、水素ステーション蓄圧器に求められる技術基準¹⁾は、FCV 用 CFRP 容器の技術基準²⁾より厳しいものとなる見込みであり、炭素繊維（CF）を厚巻にすることによる技術的課題は大きい。また、効率の面からも水素ステーション蓄圧器は FCV 用容器よりも高容量（200L 以上）のものが望まれるため、大型・長尺の容器の製造・評価技術の開発が必要となる。

本事業では、この技術的課題をクリアし、より低コストの CFRP 容器を製造するために、以下の手法を用いて高圧大型蓄圧器の開発を進める。

- ①あらかじめ CF に樹脂を塗布したトウプリプレグ（TPP）を用いたドライ（DRY）法によりフィラメントワインディング（FW）を行う。これにより、従来の FW 直前に樹脂を塗布するウェット（WET）法に比べ、高速での FW が可能となり、量産化時のコストダウンが期待できる。
- ②ライナーの内部を加熱しながら FW を行う。（内部加熱法）この FW 手法により、FW 時に樹脂の硬化を開始させ、厚巻による内層の CF の巻崩れ防止、FW 後の樹脂硬化工程の時間短縮、厚巻樹脂硬化時の発熱による過昇温の低減などが期待できる。

- 1) 平成 22-24 年度 N E D O 事業「水素インフラ等に係る規制見直しのための研究開発」にて技術基準案作成を検討中。予想基準は、耐圧：設計圧力（90MPa）の 3 倍以上（270MPa 以上）、サイクル寿命：100,000 回程度
- 2) 耐圧：最高充填圧力の 2.25 倍以上（158MPa 以上）、サイクル寿命：11,250 回以上

2. 事業目標

2.1 平成 20-22 年度開発目標

- (1) 常用圧力 80MPa、200L の CFRP 容器の完成。コスト 1000 万円以下、重量 1000kg 以下。
- (2) 技術基準が確定していないため、容器性能として破裂圧力 300MPa 以上を目標とする。

2.2 平成 23-24 年度開発目標

- (1) 常用圧力 80MPa 以上³⁾、300L の CFRP 容器の完成。コスト 1000 万円以下、重量 1500kg 以下。
- (2) 別途 N E D O 事業で作成予定の技術基準案に沿った性能を目標とする。

- 3) カーメーカーから、FCV への水素充填圧を現在の温度に関わらず 70MPa 以下から、85°C、87.5MPa 以下とするよう要望がある。ディスペンサー、配管、プレクールなどの対応の可否を勘案しながら目標常用圧力を決定する必要がある。

2.3 その他事業との協力

- (1) 平成 23 年度末～平成 24 年度初に、「水素インフラ等に係る規制見直しのための研究開発」で

- 検討中の技術基準案に沿った CFRP 容器（200L）を作製し、特認取得を目指す。
- (2)平成 24 年度、特認を取得した CFRP 容器でポスト JHFC 事業（未定）において実証テストを行う。（疲労劣化のないこと、システムとして問題の起こらないことの確認）
- (3)「水素インフラ等に係る規制見直しのための研究開発」事業後の措置として、平成 26 年度までに例示基準化が計られる見込みである。これに対応し、300L の CFRP 容器を作製し、平成 27 年度からの FCV 普及開始に向けたインフラ整備に着手する。

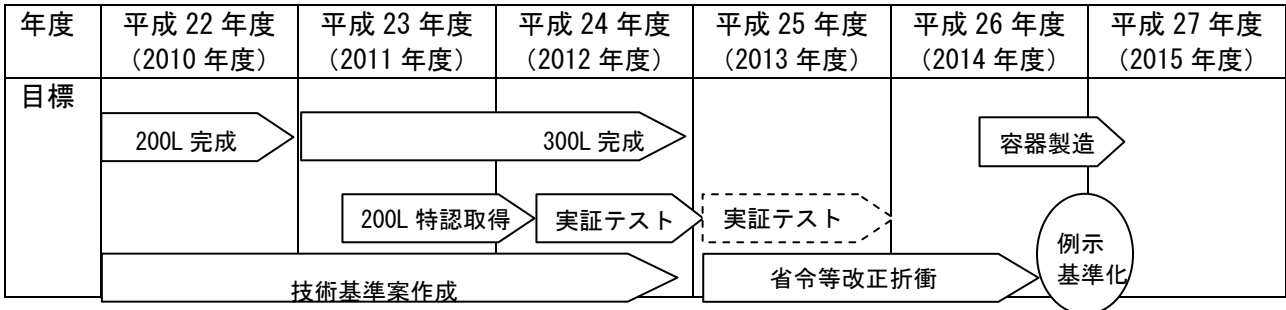


図 1 事業目標とスケジュール（案）

3. 事業成果

3.1 FW 成形技術の開発

(1) 高圧 CFRP 容器の作製

TPP を用いた DRY 法により設計破裂圧力 320MPa 以上の CFRP 容器を作製した。

7. (検討 1) 31L 容器試作（既存中型 FW 装置を使用）

【容器仕様】

ライナー：アルミニウム合金（T6061-T6）、容量 31.3L
 CF：ポリアクリロニトリル（PAN）系炭素繊維
 樹脂：J X 日鉱日石エネルギー株式会社製 25MT-1
 設計破裂圧力：340MPa



図 2 試作した容器写真

【破裂試験結果】

シール部からのリークによりネジ部が破壊し、202MPa までしか昇圧できず。
 ⇒口金・ネジ部を改良し、検討 2 へ

4. (検討 2) 110L 容器試作（新開発大型 FW 装置を使用）

【容器仕様】

ライナー：アルミニウム合金（T6061-T6）、容量 110L
 CF：PAN 系炭素繊維、樹脂：J X 日鉱日石エネルギー株式会社製 25MT-1
 設計破裂圧力：320MPa



図 3 試作した容器写真

【破裂試験結果】

320MPa 以上

高圧 CFRP 容器の作製に成功した。

⇒大型 200LCFRP 容器の作製を行うとともに、内部加熱法の適用、樹脂・TPP の開発改良などの検討を行い、よりコストダウンを目指していく。

(2) 大型（長尺）CFRP 容器の作製

以下の仕様の FW 装置を設計開発し、運転を開始した。

最大 FW 可能長さ：6m、最大 FW 可能重量：1633kg、最高水平移動速度：従来機の 5 倍

7. (試運転 1) 長さ 1530mm 容器試作

大型 FW 装置の稼働を確認し、調整を行った。



図 4 1530mm 容器試作状況

4. (試運転 2) 長さ 2000mm 容器試作

2000mm、設計破裂圧力 320MPa 以上の CFRP 容器を試作し、大型（長尺）CFRP 容器の作製が可能であることを確認した。（上記 3.1(1)4. 参照）

今後、今年度の目標である長さ 2700mm（200L）容器の作製を開始する。

3.2 内部加熱装法の開発

(1) 内部加熱装置の設計開発

既存中型 FW 装置に開発した内部加熱装置を設置した。装置の構成を図 5、全体写真を図 6 に示す。

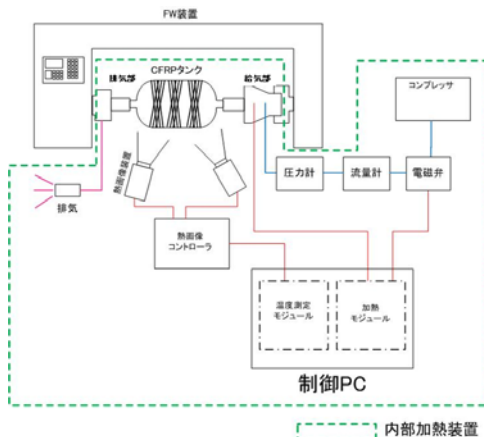


図 5 内部加熱装置構成図



図 6 内部加熱装置概要

本装置は、コンプレッサで圧縮した空気を、流量計を介して電磁弁で制御しつつ給気部へと流す。給気部の内部には空気を加熱するためのヒータが内蔵されており、流れてきた空気を加熱する。CFRP 容器温度は 2 つの熱画像装置（サーモグラフィ）によって PC へ転送し、リアルタイムでモニタリングを行い、ヒータ温度へとフィードバックし、温度調整を行う。

(2) 内部加熱法での CFRP 容器試作と破裂強度評価

従来の WET 法、DRY 法、DRY 法に内部加熱法取り入れた DRY+内部加熱法の 3 種の FW 手法で CFRP 容器を試作し、破裂強度を比較した。

7. 試作・FW 条件

ライナー：アルミニウム合金 (T6061-T6)、容量 73L

CF：PAN 系炭素繊維

樹脂：WET 法・・・市販エポキシ樹脂、DRY 法・・・J X 日鉱日石エネルギー株式会社製 25MT-1

内部加熱条件：外面を 80°C にコントロール、FW 終了後加熱炉で樹脂を硬化

イ. 破裂試験結果

各 FW 手法での破裂強度比較結果を図 7 に示す。

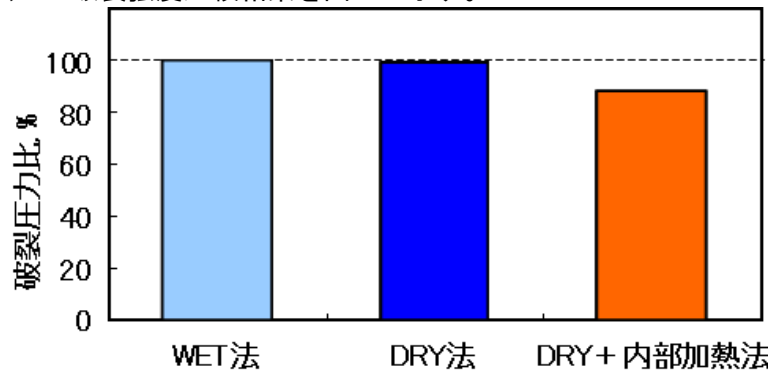


図 7 各 FW 手法での破裂強度結果

内部加熱法を用いた場合、破裂強度が低下する結果となった。

原因の一つとして、内部加熱温度が容器内で不均一であるため、樹脂が均一に硬化せず CFRP 層での強度が不均一になったことが考えられる。この対策として、温風の吹き出し口の形状を改良し、容器内での温度差を少なくする検討を開始した。また、従来よりも低温 (内部加熱温度条件) でより早く硬化を開始する樹脂を開発することで、温度の影響を低減する。

ウ. 温風吹き出し口形状の改良検討

温風吹き出し口形状の改良を行った。その一例および改善効果を図 8、9 に示す。



図 8 温風吹き出し口形状の改良例

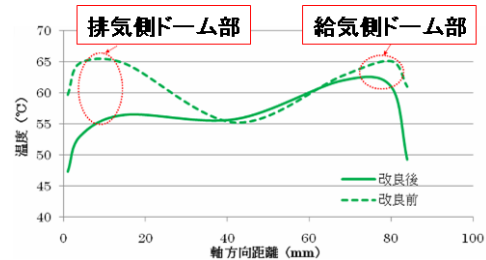


図 9 ライナー各部温度分布測定結果

温風が直接ドーム部に当たらず、できる限り分散して吹き込まれるように工夫することで、ライナーの局所的な高温化を防ぐことが出来ることを確認した。今後、ライナー形状に合わせた吹き出し口形状の改良と内部加熱法での破裂強度の改善を行っていく。

3.3 CF (TPP)、樹脂の開発

(1) WET 法と DRY 法のヘリカルバーストによる破裂強度比較

FW 手法による破裂強度への影響を確認し、より優れた TPP を開発するために、ヘリカル部分で破裂する設計で FW し、破裂強度を比較した。結果を図 10 に示す。

試作・FW 条件は 3.2(2)7. と同じ。

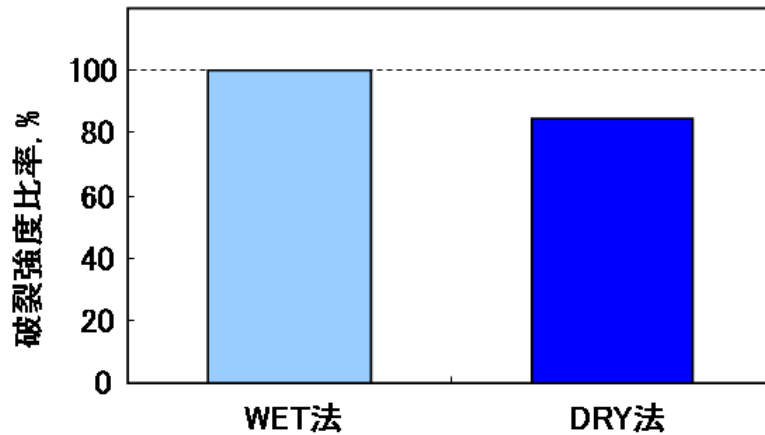


図10 ヘリカルバーストによる破裂強度比較

通常の破裂強度試験では、差が見られなかった(3.2(2)イ.)ものの、ヘリカルバースト試験においては、DRY法はWET法の85%の強度しか発現しなかった。

TPPには、可使時間の長い(室温で硬化しにくい)ことが求められるため、樹脂にはある程度の粘度を持たせることが必要である。そのため、DRY法ではWET法に比べ、FW時にトウが広がりやすく、また、FW工程中にトウが狭まってしまう傾向がある。これによってヘリカル巻時に、層間の密着性が低下し、ヘリカルバーストでの強度が低下するものと考えられる。

これを解決するために、トウが狭まらない等幅FW技術の開発および開織TPPの開発を行った。

(2) 等幅FW技術および開織TPPの開発

TPPを狭めることなくFWする技術を開発し、その技術を使用したDRY法でFWを行い、WET法と破裂強度を比較した。また、TPPそのものを開織する技術を開発し、その開織TPP(図12)を使った開織DRY法での破裂強度も同時に比較した。試作条件は(1)と同じであるが、容器は7.5Lのものを使用した。結果を図11に示す。

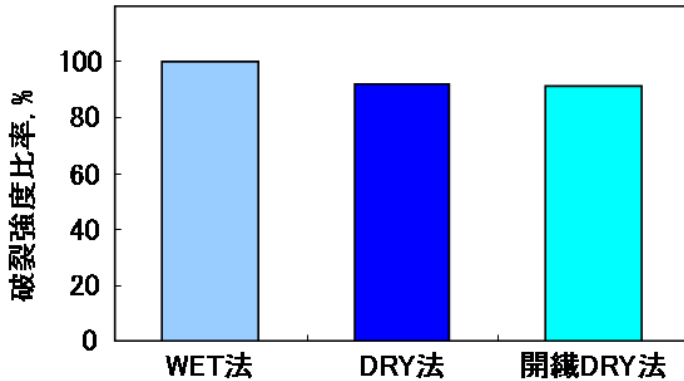


図11 等幅FW技術を使ったFW法での破裂強度比較
(ヘリカルバーストによる比較)

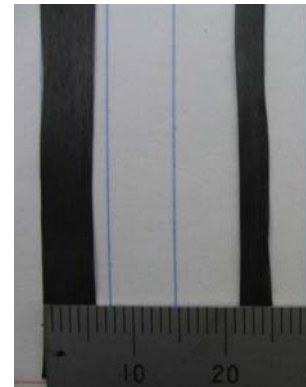


図12 開織TPP(左)

等幅FW技術を用いたDRY法では、破裂強度の向上(WET比85%⇒92%)が見られたが、開織DRY法では、通常DRY法に比べほぼ同等の結果となった。

開織で期待される効果は、トウの薄肉化にあると考えられており、薄くするほど容器強度は高くなると予想されるが、顕著な効果が確認されるには、まだ薄肉化が不十分だとも考えられる。しかし、薄肉化によりFW時間が延びるというマイナス面もあり、今後、巻効率も考慮しながら改善を継続する。

(3) 低温硬化樹脂の開発

3.2(2)イ.に記載したように、内部加熱法での破裂強度を改善するため、また、内部加熱法での効果的なFW(FW中に下層の樹脂がゲル化し巻崩れが起きない、加熱炉での硬化処理の時間を短縮するなど)を目指すために低温で硬化・ゲル化する樹脂の開発を行っている。

※ゲル化：樹脂に流動性がなくなること

大型容器での FW 時間を勘案して、目標ゲル化時間は、80℃で 60 分以内とした。図 1 3 に開発した樹脂の加熱温度とゲル化時間の関係を示す。目標のゲル化条件は達成できているが、現段階では、樹脂自体の強度が不足しており、改良が必要である。対応策はすでにできており、温風の吹き出し口の改良と並行して内部加熱法の有効利用を検討していく予定である。

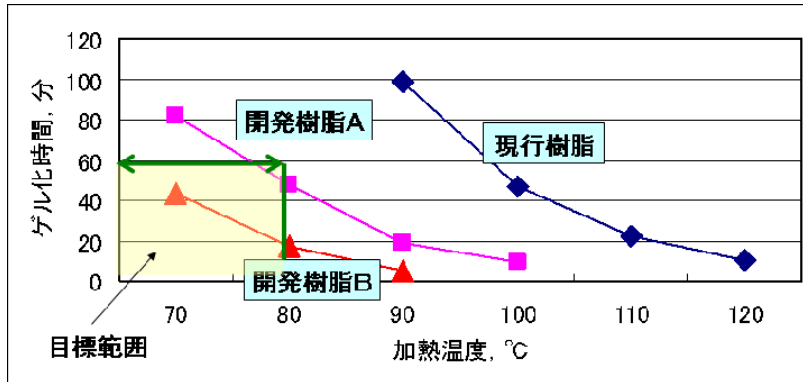


図 1 3 樹脂の加熱温度とゲル化時間

3.4 特許、論文、外部発表等の件数一覧

| 区分 | 特許出願 | | | 論文 | | その他外部発表 (プレス発表等) |
|-------|------|-----|--------|------|-----|---------------------|
| | 国内 | 外国 | PCT※出願 | 査読付き | その他 | |
| 年度 | | | | | | |
| H20FY | 1 件 | 0 件 | 0 件 | 0 件 | 0 件 | 0 件 |
| H21FY | 3 件 | 0 件 | 1 件 | 0 件 | 0 件 | 1 件 |

(※Patent Cooperation Treaty :特許協力条約)

4. まとめ及び課題

TPP を用いた DRY 法での高圧 (破裂圧力 300MPa 以上) 長尺 (2m 以上) CFRP 容器の製造が可能となった。DRY 法は生産効率的には WET 法に勝るものの、強度的には改良の余地がある。今後、更なる TPP の改良 (開繊 TPP、樹脂の改良)、DRY 法 FW 技術の向上を行いながら、内部加熱法を有効に活用することで、低コスト型蓄圧器の完成を目指していく。

5. 実用化・事業化見通し

NEDO 事業「水素インフラ等に係る規制見直しのための研究開発」およびポスト JHFC プロジェクトと協力し、実証化テストを行い、水素ステーションにおける CFRP 蓄圧器の技術基準の法制化を行い、実用化を可能とする。

実証化は、平成 22 年度で完成を予定している 200LCFRP 容器の製造技術を用いて、特認を取得し、実施する計画である。また、平成 26 年度からのインフラ整備に対しては、平成 23、24 年度で予定している本事業で開発する 300L 級の CFRP 容器を投入する予定である。

(Ⅱ-8) 低コスト型70MPa級充填対応ステーション機器に係わる研究開発

委託先:(財)石油産業活性化センター(PEC)、(株)日本製鋼所、(株)キッツ、(財)金属系材料研究開発センター(JRCM)、(株)山武

●進捗成果サマリ(平成20年度～平成22年度6月末)

- ・70MPa級水素ステーション構成機器に対して技術、コスト両面から平成20年度分析したうえで、充填時間を考慮した最適化検討と、要素技術開発(以下)に取り組んだ。
高容量鋼製蓄圧器 水素用高圧ボールバルブ 高強度金属材料 集中制御システム 高耐久型流量調節弁
- ・専門分野の異なる連名委託先が相互に連携し、ダイナミックシミュレーションを核とした総合的エンジニアリング技術と、これら要素技術を組合せることにより、低コスト型水素ステーションの技術的見通しを得た。

●背景/研究内容・目的

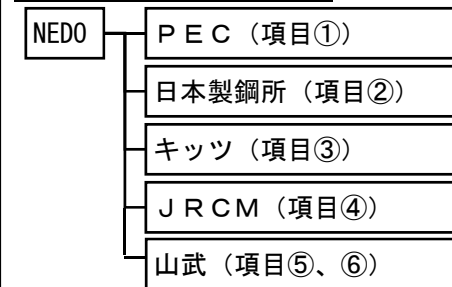
- ・水素供給インフラ市場立上げ(平成27年/2015年頃を想定)に向け、水素製造・輸送・貯蔵・充填に関する低コストかつ耐久性に優れた機器及びシステムの技術開発につなげる。
<最終目標> 低コスト化: 設備コスト2億円以下/システム

耐久性: 各機器メンテナンス回数1回以下/年

●研究目標

| 実施項目 | 中間目標(H22年度) | 最終目標(H24年度) |
|--------------|----------------------|---------------------|
| 全体 | 435百万円/システムの技術的見通し確認 | 2億円/システム向けコスト低減策提示 |
| ①総合的エンジニアリング | ステーション主要機器の最適構成提示 | 2億円/システム達成可能性提示 |
| ②鋼製蓄圧器開発 | 材料評価、施工法、検査技術開発 | 本体価格、検査・更新費用低減 |
| ③水素用高圧バルブ開発 | ボールバルブ開発の技術的見通し確認 | バルブ単価低減 圧力損失低減 |
| ④高強度金属材料開発 | 金属材料候補絞り込 | 高強度耐水素性金属材料開発 |
| ⑤制御システム開発 | 制御システム機器費用低減 | 制御システム設計費低減 |
| ⑥流量調節弁開発 | シール技術開発 | 動作保証回数達成 調節弁価格低減 |

●実施体制及び分担等



●これまでの実施内容/研究成果

- (1)ステーション全体のコスト低減策候補の提案と総合的エンジニアリング技術の開発 (PEC)
 - ・コスト構造分析と課題抽出を行い、435百万円/システムのコスト構造に対する開発計画立案した(H20)。
 - ・ダイナミックシミュレーションを用いて充填時間の検討を行い、差圧充填での最適機器構成を検討した。
- (2)鋼製蓄圧器開発 (日本製鋼所)
 - ・高容量化、基数削減による蓄圧器設備コスト低減可能性を示し、候補材料としてSA723鋼を選定した(H20)。
 - ・SA723鋼の細粒組織が得られ、強度と耐水素性が得られる熱処理条件を明らかにした。
 - ・内圧疲労試験装置を用いて水素脆化き裂進展検出試験を行い、AE法による検出可能性を示した。
- (3)水素用高圧バルブ開発 (キッツ)
 - ・水素用高圧ボールバルブ開発による、バルブ単価の低減および圧力損失低減の可能性を示した(H20)
 - ・高圧水素環境下長期保持試験により、高圧水素下でシール材として使用可能な材料を選定した。
 - ・封止構造、重要部位構造、材質を検討、アクチュエータ搭載時のコンパクト化技術を検討し、手動弁、遮断弁のバルブ設計を完了した。
- (4)低コスト・高強度材料開発 (JRCM)
 - ・JIS SUS316L材と耐水素性が同等で、強度を30～50%向上することを目標とし、計画を立案した(H20)。
 - ・ラポレレベルの溶製、圧延を行い、機械的特性試験、SSRT試験により、候補鋼材を絞り込みした。
 - ・バルブ、調節弁メーカーへの試作材料提供による加工性評価を行ない、良好な結果を得た。
- (5)コントロールシステム開発 (山武)
 - ・ステーション制御集中化による制御機器費用低減、標準化によるソフト設計費低減可能性を示した(H20)。
 - ・制御システムのコンセプトを構築、ソフトウェア仕様を確定させ、制御機器費用の低減を確認した。
- (6)流量調節弁開発 (山武)
 - ・シール部の長寿命化および、JRCMと連携した調節弁本体小型化によるコスト低減を検討した。(H20)
 - ・摩擦摩耗試験等を通じ、高圧水素中における表面処理技術、パッキン材の選定を完了した。

●今後の課題

／スケジュール(H24年度まで)

平成22年度までの技術開発ではこれまでに得られた技術的知見を設計、施工法等に反映することにより、435百万円/システムの技術的見通しを固める。以降は、耐久性検証等、最終的な製品としての開発目標の達成に向けた技術開発を行う。

●実用化・事業化の見通し

水素ステーションの設置を全国展開することが前提となる。今後の水素事業に関する国の施策や規制基準の見直し状況、また、関連業界の動向について情報収集を行い、国の方針、業界団体としての意向に沿った形で、速やかに事業化ができるように、準備を進めていく。

●研究成果まとめ

| 実施項目 | 成果内容 | 自己評価 |
|------|--------------------|------|
| 項目① | ダイナミックシミュレーション、最適化 | ○ |
| 項目② | 高容量化材料評価 | ○ |
| 項目③ | ボール弁設計 | ○ |
| 項目④ | 材料候補絞り込 | ○ |
| 項目⑤ | ハードウェア集約化検討 | ○ |
| 項目⑥ | シール技術開発 | ○ |

| 特許出願 | 論文発表 | 外部発表 | 受賞等 |
|------|------|------|-----|
| 7 | 1 | 3 | 0 |

低コスト型70MPa級水素ガス充填対応ステーション機器に係わる研究開発

実施者：財団法人石油産業活性化センター（PEC）、株式会社日本製鋼所、株式会社キッツ
財団法人金属系材料研究開発センター（JRCM）、株式会社山武

1. 事業概要

70MPa 級水素ステーション構成機器に対して技術、コスト両面から平成20年度分析したうえで、充填時間を考慮した最適化検討と、要素技術開発(以下)に取り組んでいる。専門分野の異なる連名委託先が相互に連携し、ダイナミックシミュレーションを核とした総合的エンジニアリング技術と、これら要素技術を組合せることにより、低コスト型水素ステーションの技術的見通しを得た。

大容量鋼製蓄圧器 水素用高圧ボールバルブ 高強度金属材料 集中型制御システム 高耐久型流量調節弁

2. 事業目標

平成20年度フィージビリティスタディ（FS）を実施し、ステーションの要求仕様を整理したうえで、検討前提のベースモデルを設定した。現状の技術に基づくコスト構造の検討を行い、6.6億円/システムとコスト試算した。

FS検討から、本事業での技術開発により4.35億円/システムに低減できる可能性を示したうえで、要素技術開発に取り組んでいる。(表1)

表1 コスト構造分析/低減策検討

| 設備等 | 低コスト型仕様 | コスト (H20 FS) | | H21 WG 検討結果 |
|----------------|-----------------------------------|--------------|-----|-------------|
| | | 現状推定 | 低減案 | |
| 1 圧縮機 | ・100MPa級、300Nm ³ /h、1基 | 100 | 70 | 7.5 |
| 2 蓄圧器 | ・450L×2基 | 100 | 50 | |
| 3 ディスベンダー | ・別要素技術開発でコスト半減を目標に検討中 | 40 | 20 | 1.5 |
| 4 フレール設備 | ・システム技術開発で実証化段階である | 40 | 40 | 2.4 |
| 5 配管・バルブ類 | ・SUS316Lに替わる高強度材料の採用 ・ボール弁の採用 | 50 | 35 | 7 |
| 6 計装・制御関連 | ・集中制御システムの採用 ・長寿命調節弁の採用 | 30 | 20 | 3.0 |
| 7 土木建設・機器設置等工事 | ・機器・設備のスキッド化 ・工事仕様の標準化 | 200 | 150 | 7.6 |
| 8 設計費等 | ・標準化設計(含む制御) | 100 | 50 | 2.8 |
| 費用総額 | | 660 | 435 | 25.5 |

赤字:ベースモデルからの変更を示す

3. 事業成果

3.1 水素ステーションの設備、運用の最適化検討（PEC）

ステーションの機器コスト、充填時間を考慮し、ステーション全体の最適機器構成を導出するため、国内で初めてダイナミックシミュレーションを用い解析を行った(図1、2)。その結果、差圧充填における最適機器構成として、蓄圧器450L×2基の結果を得た。

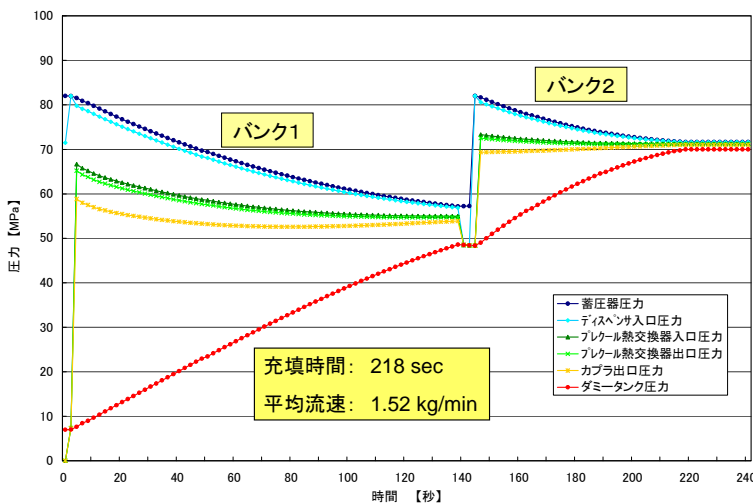


図1 ダイナミックシミュレーションによる検証結果

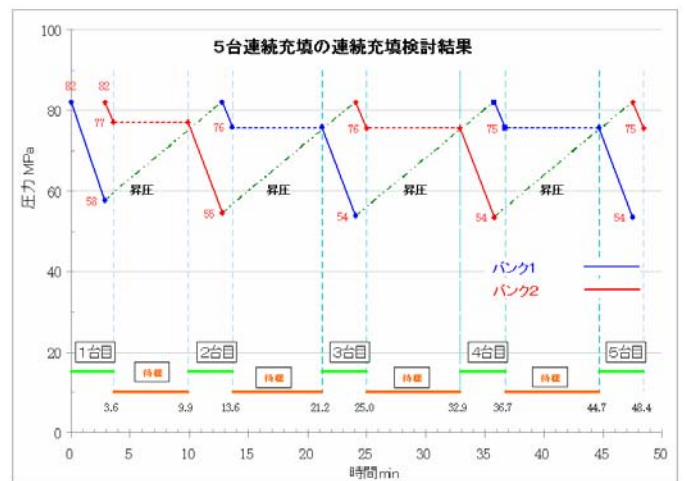


図2 5台連続充填の連続充填検討結果

3. 2 鋼製蓄圧器の開発（日本製鋼所）

蓄圧器の高容量化に最適な材料として選定した SA723 鋼について、化学成分や熱処理条件を検討し、組織や結晶粒径、強度、靱性について評価し、大型蓄圧器の実機冷却速度を模擬した熱処理条件において、中心部まで均質組織且つ微細な結晶粒を得ることが出来た。従来材である SNCM439 鋼と比較して、高い靱性:吸収エネルギーの値を示しており、高容量蓄圧器として世界トップレベルの強度と靱性を確保した(図3)。

高容量化蓄圧器の耐久性向上に有効と判断した自緊施工を SA723 鋼製の試験容器に施し、疲労予き裂進展試験により、高容量化蓄圧器の長期連続供用の可能性を今後確認する。稼動中の連続的な監視方法として AE 法による水素脆化による微小き裂の検出を検討した結果、き裂の発生信号の検出および AE 波形の特性を評価することが可能となった。図4に代表的な水素脆化によるき裂発生信号を示す。波形の1~2のピークがき裂発生となる。

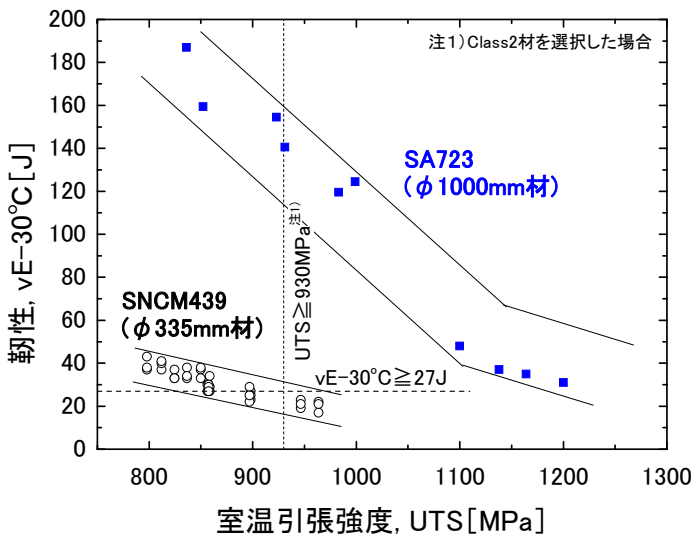


図3 SA723 鋼の強度と靱性の関係

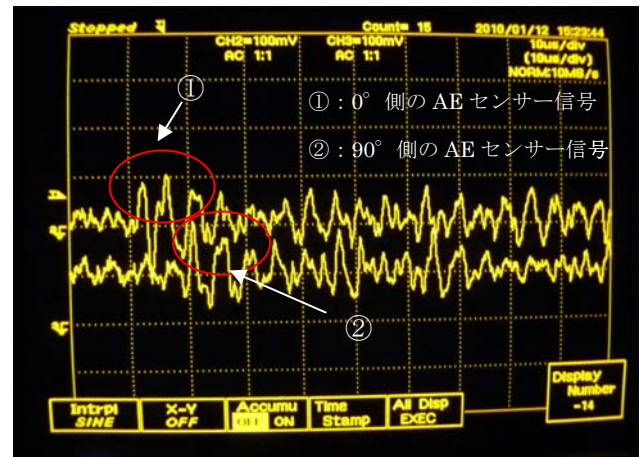


図4 AE 法による水素脆化き裂発生信号


3. 3 水素用高圧バルブ開発（キッツ）

既に確立したCNGステーション用ボールバルブの設計技術を基礎とし、加えてバルブ重要部位構造、材質に関する試験検討を行ったうえで、国内初の水素用高圧ボールバルブ開発の技術的見通しを得、設計を完了させた。現在バルブの試作中で、完了後、各種評価を予定している。

- (1) 非金属材料の高圧水素下繰返暴露、長期保持試験
軸、内部、外部のシール材候補材料 16 種(繰返暴露試験は 11 種)から、候補材料を絞り込んだ。評価項目は、寸法(体積)変化、表面観察(ブリストア、色等)、発泡試験(試料を石鹼水に入れ、放出ガスを確認)とした。
(図5)

<繰返暴露試験>
暴露圧力: 40MPa
暴露時間: 24h 以上
暴露温度: 常温
繰返し回数: 5 回

<長期保持試験>
暴露圧力: 90MPa
暴露時間: 168h
暴露温度: 80°C



評価試験容器

図5 繰返暴露試験・長期保持試験の試験条件

- (2) 手動弁、遮断弁のバルブ設計

CNGステーション用ボールバルブの設計技術を基礎とした0次構想設計に、FEM 解析を実施、結果をフィードバックすることで1次構想設計とした。更にバルブ重要部位構造毎に実施した部分試作・評価結果を反映させることで、手動弁、遮断弁の設計を完了させた(図6)。

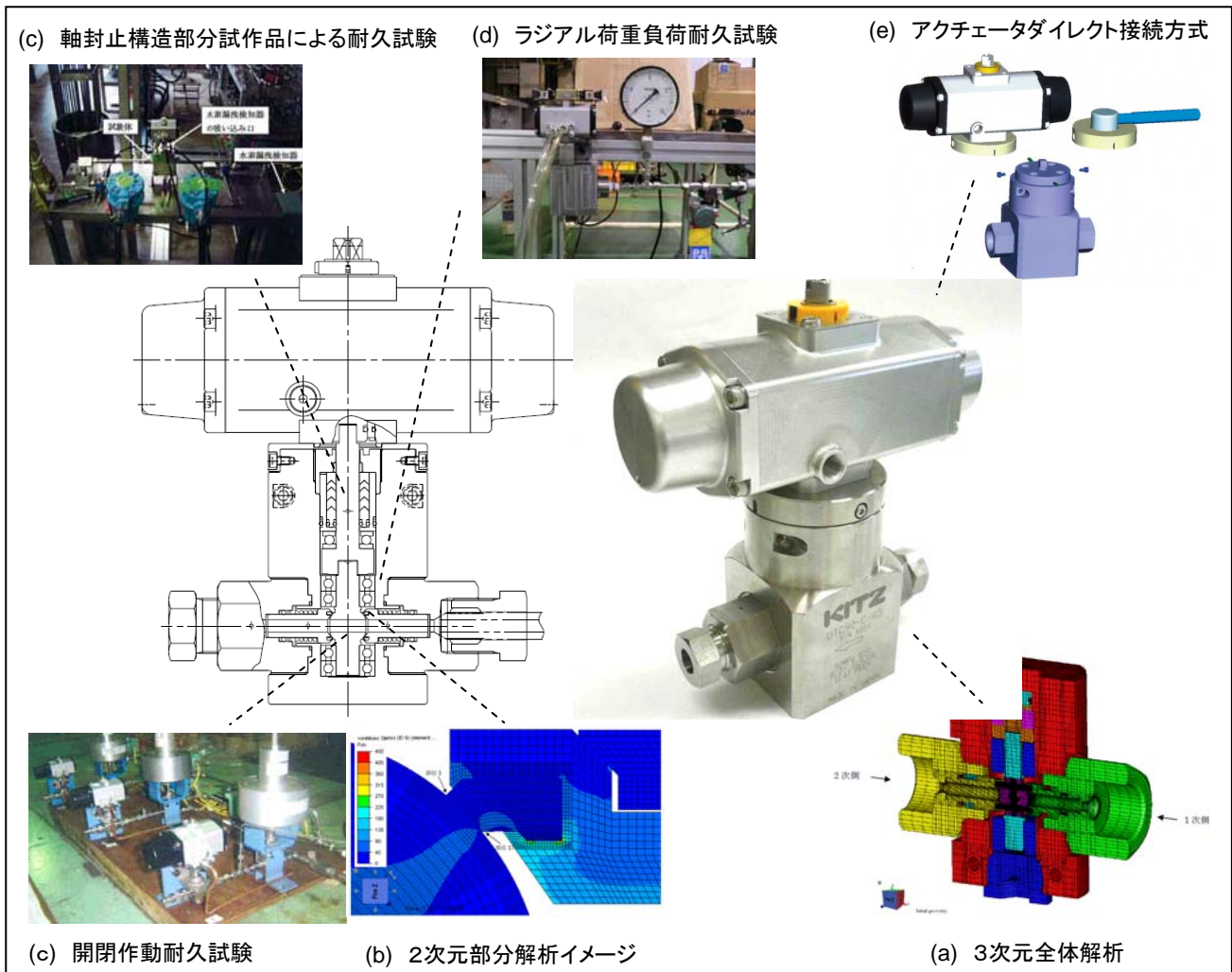


図6 開発ボールバルブ(遮断弁)の断面構造

- (a) 3次元全体解析 (抽出された問題及び方向性について設計へフィードバック)
全閉時のシール性能を評価するため、各部品の変位挙動や接触状況をFEM解析した。
- (b) 2次元部分解析 (抽出された問題及び方向性について設計へフィードバック)
全閉時のシール性能を評価するため、シール面の圧力分布をFEM解析した。
- (c) 部分設計及び部分試作評価によるバルブ重要部位構造及び材質の決定
内部封止構造: Heによる開閉作動耐久試験を実施し、内部封止構造及び材質を決定。
軸封止構造: 90MPaの水素による軸摺動耐久試験を実施し、軸封止構造及び材質を決定。
- (d) 軸摺動構造
繰返し揺動耐久試験を実施し、軸摺動構造及び材質を決定。
- (e) アクチュエータ搭載時のコンパクト化技術検討
バルブの作動トルクを計算により求め、作動トルクに合致した空気圧式スプリングリターンアクチュエータを設計し、ダイレクト接続方式を考案(特許出願中)

3. 4 低コスト・高強度材料開発に係わるFS検討および開発(JRCM)

(1) ラボレベルでの溶製→圧延による材料試作

水素ステーション用材料として世界最高水準の低コスト・高強度材料開発を目的として(表2)、特性評価用試験材の試作を実施した(表3)。比較材であるJIS SUS316L材の機械的強度(耐力)の30~50%向上を開発目標とした。材料の高強度化のため方策として固溶強化、析出強化、冷間加工等の方法を用いることで、試作する鋼種の成分を決定した。試作は、ラボレベルでの溶製、圧延、熱処理を行って、特性等の検討・評価のための試験片を作製した。

表2 開発目標

| 項目 | 開発目標 |
|-----------|---------------|
| 機械的強度(耐力) | 比較材の30%~50%向上 |
| 耐水素脆性 | 比較材と同等 |

比較材：JIS SUS316L材

表3 試作鋼種の特徴

| | |
|----|------------------------|
| #1 | SUS316L ベース (Ni:12.5%) |
| #2 | Type316 ベース (Ni:12.5%) |
| #3 | SUS316L + Mn + 高窒素添加 |
| #4 | 高 Mn 低 Ni 鋼(高窒素添加) |
| #5 | 窒化物析出強化 |

(2) 試作材料の特性等の検討・評価及び絞り込み

(1)項で作製した試験片(試作試料)の機械的特性、耐水素特性の検討・評価を行った。特性評価としてSSRT(Slow Strain Rate Technique)試験や組織観察等を実施し、開発目標を達成した。試作材料の中で機械的特性、耐水素特性の優れた材料(#4)を絞り込み、今後の開発に供する候補材料とした(図7)。

(3) バルブ、調節弁メーカーへの試作材料提供と一次評価

(2)項で絞り込まれた試作材等を、(1)項で溶製した材料の一部から丸棒等に加工し、バルブ、調節弁メーカー等3社へ提供し、加工性の評価を実施した。その結果はいずれも問題なく、今後の開発に供する候補材はこの評価結果をもふまえて選定した。

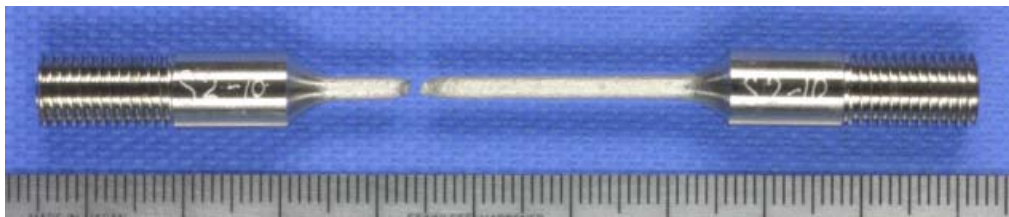


図7 SSRT 試験結果の例 (#4: 高圧水素ガス中(85MPa))

3. 5 コントロールシステム開発に係わるFS検討および開発 (株式会社山武)

(1) 室内設置制御盤のコンパクト化によるコスト低減

複数の設備メーカーの提供する制御盤を集中化し、計装制御盤の面数を低減することでコンパクト化と、コスト低減(コスト目標 2100 万円以下)を可能とする構成を検討し結果を得た。

(2) ソフトウェア、設計図書類の徹底的な再利用

各設備との入出力や実施する制御機能を標準仕様として定義しソフトウェア仕様書としてまとめた。22 年度に製作に向けた設計図書の製作と試作による再利用性検証を実施中である。

(3) FS 検討ベースモデルに対応する効率化制御機能の検討

ステーション全体へのコスト低減と運用上の効率化を目的とし、最大 4 台の圧縮機やディスペンサ、さらに充填方式の切替、将来の車両通信にも対応できる国内初の制御機能の検討を行っている。

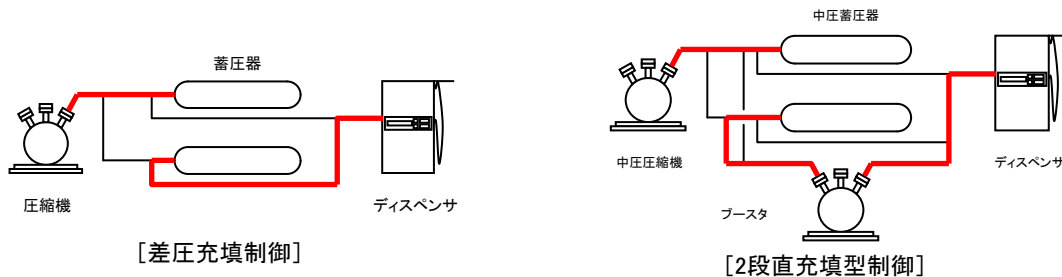


図8 効率化制御における充填方式例

3. 6 流量調節弁開発に係わるFS検討および開発（株式会社山武）

(1) シール寿命延長のためのステム表面処理技術の開発

世界最高水準である 30 万回以上のシール寿命を得るため、水素雰囲気においても剥離しないバルブステムの表面処理技術の開発を行った。いくつかの表面処理候補に対して、ナノインデンテーション試験及び水素雰囲気中における摩擦摩耗試験等を実施することで、水素に対して耐久性のある表面処理候補を得た。(図 10)

(2) シール寿命延長のためのグランドパッキン材料組合せの選定

水素充填時における調節弁内部の温度－圧力変化の状態を調査検討し、この状態変化に対して適応可能なグランドパッキン材料の候補の評価を行った(図 11)。

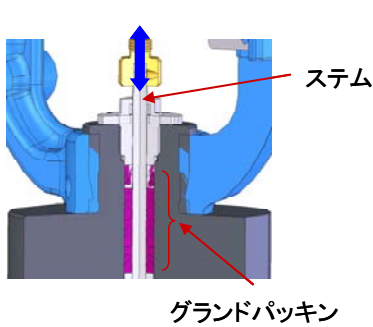


図9 流量調節弁シール構造

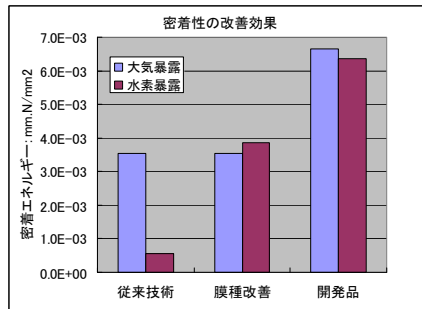


図 10 密着性の改善効果

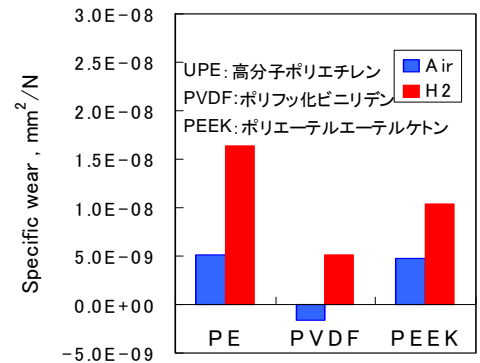


図 11 候補材料の比摩耗量

3. 7 特許、論文、講演、報道等の件数一覧（予定のものも含む）

| 区分 年度 | 特許出願 | | | 論文 | | その他外部発表 (プレス発表等) |
|----------|------|----|-----------|----------|-----|---|
| | 国内 | 外国 | PCT 出願 | 査読 付き | その他 | |
| H20FY | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | なし |
| H21FY | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 学術振興会第 129 委員会 ((株)日本製鋼所) Hydrogenius Tribology Symposium ((株)山武) 第 6 回国際水素・燃料電池展「FC EXPO 2010」 ((株)山武) |
| H22FY | 7 | 0 | 0 | 0 | 0 | なし |

4. まとめ及び課題

以下に平成 21 年度の技術開発内容と、平成 22 年度の課題を示す。平成 23 年度以降は耐久性検証等、最終的な製品としての開発目標達成に向けた技術開発を行う。

| 項目 | 技術開発内容(H21) | 課題(H22) |
|-------------------|--|--|
| ステーション 全体(PEC) | <ul style="list-style-type: none"> 最適化検討を実施 蓄圧器、圧縮機の最適機器構成を検討 連名委託先の高強度配管、弁類を想定した場合の圧力損失低減を推定 (表4) | <ul style="list-style-type: none"> スキッド化によるコスト低減検討 プレクールを含む最適化検討 |
| 蓄圧器 (日本製鋼所) | <ul style="list-style-type: none"> 高容量化候補材として SA723 鋼を評価 AE法が水素脆化き裂の検出に有効であることを確認 | <ul style="list-style-type: none"> 施工方法(自緊法)の開発 き裂検出の精度向上 |

| | | |
|----------------|--|---|
| バルブ (キット) | ・ボール弁設計の実施 非金属材料選定、封止構造検討、 重要部位試作評価 | ・ボール弁の試作、評価 ・金属材料開発(JRCM)と連携 した機器設計製作の検討 |
| 金属材料 (JRCM) | ・高強度候補材の絞込みが完了 ・メーカーと連携した加工性評価を実施 | ・高強度候補材の試作、試供 ・さらなる高強度化の検討 |
| 制御システム (山武) | ・コスト低減型集中型制御システムの開発 ・複数蓄圧器を活用した蓄圧器選択制御を検討 | ・充填時間を短縮する最適制御検討 ・ソフトウェア標準化検討 |
| 流量調節弁 (山武) | ・流量調節弁シール方法の検討 表面処理技術、パッキン材を選定 | ・水素中でのシール性能の評価 ・金属材料開発(JRCM)と連携 した機器設計製作の検討 |

本事業開発成果が水素ステーションに及ぼす影響として、コスト面での直接的な効果は大きくないが、充填時の差圧解消、充填速度の増加に大きく寄与する。今回実施した最適化検討結果、及び現在開発中のバルブ開発&高強度材料の開発成果を考慮したダイナミックシミュレーション結果では、最適化検討により、ステーション差圧が36%低減し、平均ガス流速は28%増加し、バルブ開発&高強度材料の開発では、ステーション差圧が50%低減し、平均ガス流速が35%増加すると推定される(表4)。

表4 事業開発成果が水素ステーションの実用性能に及ぼす影響

| | ベースケース (3バンク) | 最適化検討 (2バンク) (レイアウト見直) | 技術開発成果 ・バルブ開発 ・高強度材 |
|-------------------------------------|------------------|------------------------------|---------------------------|
| ステーション差圧 (MPa) (流速 2,000g/min 時) | 25.2 (-) | 16.2 (64%) | 12.6 (50%) |
| 平均ガス流速 (g/min) | 1,180 (-) | 1,515 (128%) | 1,589 (135%) |

5. 実用化・事業化見通し

(1) 実用化について

- ・高容量蓄圧器用材料(SA723鋼)は、素材自体の靱性、耐水素性を確認した。今後耐久性を向上するための施工方法とともに常時監視方法を確立し実用化を図る。
- ・高強度金属材料については、SUS316Lより30~50%の高強度を有し、また耐水素特性は同等であることを確認し、加工性についても評価した。今後は、法規制対応に必要な技術データの整備と、配管・バルブメーカーと連携した実機に対する設計製作技術の確立を行う。
- ・高圧水素用ボールバルブは基本性能を確認のうえ製品設計を完了した。今後実流体試験等により耐久性を評価する。
- ・集中型制御システムは、基本コンセプトを完成し、実用化に向けた作動検証が必要である。
- ・流量調節弁は高耐久化のためのシール技術を完成した。今後製品バルブの設計、試作を行い、実流体試験等により耐久性を評価する。

(2) 事業化について

本事業での研究開発項目の事業化については、水素供給インフラの普及に向け、水素ステーションの設置を全国展開することが前提となる。そのため、今後の水素事業に関する国の施策や規制基準の見直し状況、また、関連業界の動向について情報収集を行い、国の方針、業界団体としての意向に沿った形で、速やかに事業化ができるように、準備を進めていく。

(II - 9) 都市型コンパクト水素ステーションの研究開発

委託先: 清水建設(株)・岩谷産業(株)

●進捗成果サマリ(平成20年度～平成22年度6月末)

- ・ステーションの試設計を実施し、キャノピー上機器設置化や地下化することで配置計画、コンパクト化(敷地面積517m²及び390m²)を実現できることを確認した。
- ・反射圧低減壁の開発において、数値解析により反射波のピーク圧力を低減することが可能な壁(反射波低減壁)の開発を行い、検証実験によりその性能を確認した。
- ・水素燃焼制御システムの開発にて、燃焼伝播の防止に必要な条件を確認した。また、水素の不活性化に関する研究では、着火に至らせない「安全濃度」を決定した。

●背景/研究内容・目的

都市部に水素ステーションを設置するには、人・建物が密集するため通常以上の安全性の確保が重要な課題となる。また、現行法規制下の一般的な水素ステーションの敷地面積が1000m²程度であるのに対し、都市部の既存ガソリンスタンドの2/3が敷地面積660m²以下となっていることから、都市部の狭い敷地に建設可能で安全なコンパクト水素ステーションの実現が必要である。

本研究開発では、このような背景を踏まえ、敷地面積500m²、さらには350m²といったコンパクトな70MPa水素ステーション(図1)の実現のため、機器配置計画を行い、建設合理化等も含めた低コスト化を図るとともに、多重防護の考えに基づく安全要素技術を開発し、安全性を確保することを目的としている。

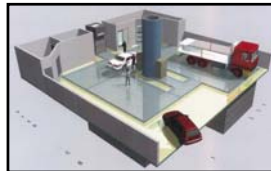


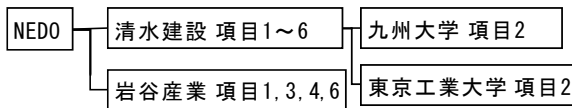
図1 都市型コンパクト水素ステーション(案)

さらに、これらの計画・設計・施工技術を統合して、コンパクト・低コスト・安全な70MPa水素ステーションを構築し、既存のガソリンスタンドとの併設も含め、水素ステーション建設促進につなげる。

●研究目標

| 実施項目 | 中間目標(H22年度) | 最終目標(H24年度) |
|-------------------|----------------|---------------|
| 1. 試設計 | コンパクトした場合の課題抽出 | 課題解決(案)の提示 |
| 2. 安全要素技術開発 | 安全性を担保する技術開発 | 開発技術の検証 |
| 3. 水素ステーションの安全性評価 | 安全要素適用検討 | 標準設計に対する安全の検証 |
| 4. 水素ステーションの経済性評価 | 建築試設計、コスト比較 | 建設合理化検討 |
| 5. モックアップ実験 | 実験計画策定 | 実験実施および評価 |
| 6. 標準設計 | — | 標準設計(案)の提示 |

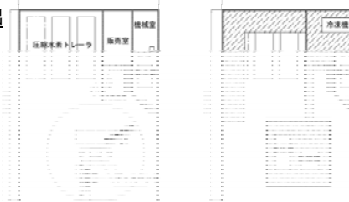
●実施体制及び分担等



●これまでの実施内容/研究成果

1. 試設計と課題の抽出

- 1) 試設計
機器配置を地下化、屋上化すること等で、配置計画、コンパクト化を実現できることを確認(図2)



地上階 屋上階
図2 敷地面積517m²の配置例

2. 安全要素技術の開発

- 2-1) 換気システム
漏洩水素の拡散解析を実施、可燃濃度以下に換気可能であることを確認(図3)
- 2-2) 反射圧低減壁及びエネルギー吸収壁
反射圧低減壁を提案し、低減性能を数値解析により確認(図4)

さらに検証実験を実施エネルギー吸収壁を提案し爆発実験によりその効果を検証

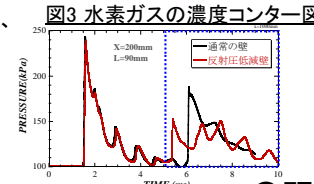


図3 水素ガスの濃度コンター図
図4 反射波の圧力の時刻歴波形

●今後の課題

／スケジュール(H24年度まで)

- ・安全要素技術の適用と検証(H22～24年度)
- ・経済性評価・建設合理化検討(H22～24年度)
- ・モックアップ実験(H23～24年度)
- ・70MPa水素ステーションの標準設計(H24年度)

●実用化・事業化の見通し

コンパクトな機器配置が実現され、安全要素技術の目的が立ったことから、H24年度までの検証により都市型コンパクト水素ステーションの実用化が可能である。燃料電池自動車等が普及開始するH27年度には、今後の低コスト検討・標準化により事業化できる見通しである。

2-3) 水素燃焼制御システム開発

燃焼伝播を防止するためには、水素濃度が16%の場合には水噴霧が8ノズル、二酸化炭素5%+ヘリウム50%あるいは窒素55%が適当であることを確認(図5)

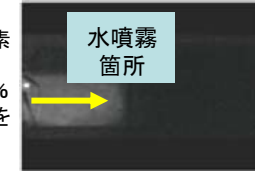


図5 炎が水噴霧筒所で消滅した実験結果

2-4) 水素の不活性化に関する研究

燃焼実験により安全濃度を示す2つのCO₂分圧比を決定(図6)

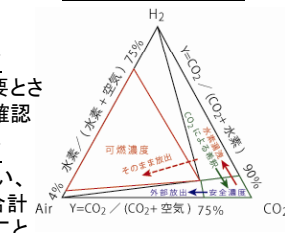


図6 CO₂による不活性化の概念

3. 水素ステーションの安全性評価

都市型水素ステーションに必要なとき安全レベルを確保できることを確認

4. 水素ステーションの経済性評価

建屋各形式別コスト比較を行い、土木・建築工事費と土地代の合計がベース配置の約半分になることを確認

| 機器設置等 | 地上式 | | 地下式 | |
|-----------------------------|-------|------|----------------------|------------------------|
| | ベース配置 | 緩和適用 | 機器地下設置 ¹⁾ | 低圧容器地下設置 ²⁾ |
| 敷地面積(m ²) | 876 | 613 | 517 | 390 |
| 土木・建築工事費 ³⁾ (億円) | 0.72 | 0.54 | 0.78 | 0.81 |
| 土地代(億円) | 6.12 | 4.40 | 3.82 | 2.88 |

注: 斜体の数値は概算値を示す。地価は東京都区内の主たる駅から10km圏内とした。
1*) 機器とは、蓄圧器や圧縮機を指す。
2*) 蓄圧器、圧縮機に加え、低圧容器を地下設置する。
3*) 直接工事費

●研究成果まとめ

| 実施項目 | 成果内容 | 自己評価 | |
|-------------|---|------|------|
| 1. 試設計 | 地上式(631m ²)、高架式(517m ²)、および地下式(517, 390m ²)のレイアウト完成 | ○ | 達成 |
| 2. 安全要素技術開発 | 反射圧低減壁、水素燃焼制御システム、水素の不活性化の各技術の開発 | ○ | 達成 |
| 3. 安全性評価 | 周囲への影響度(人的被害等)を踏まえた建屋形式・安全要素技術適用検討 | △ | 一部達成 |
| 4. 経済性評価 | 1の試設計に対する建築設計・コスト比較 | △ | 一部達成 |

| 特許出願 | 論文発表 | 外部発表 | 受賞等 |
|------|------|------|-----|
| 7 | 0 | 0 | 0 |

都市型コンパクト水素ステーションの研究開発

実施者：清水建設(株)・岩谷産業(株)

1. 事業概要

燃料電池自動車の実用・普及に伴って、水素ステーションの全国的な需要が高まると予想される。特に、都市部に水素ステーションを設置する際には、人や建物が密集するため通常以上の安全性が必要となるとともに、敷地の確保が重要な課題となる。図1-1に東京都の既存ガソリンスタンドの敷地面積に関する統計によると、全スタンドの2/3が敷地面積660m²以下であるのに対し、従来の（現行法規制下で建設される一般的な）水素ステーションが1000m²程度の敷地を要していることから、同程度のコンパクト化が必要と考えられる。

本研究開発においては、都市部での燃料電池自動車の普及のために必要となる安全でコンパクトな水素ステーションを提案し、その安全性・経済性について検証するものである。また、その普及については、既存のガソリンスタンドとの併設についても視野にいれ、実用化・事業化を図っていくものとする。

コンパクト化に関しては、現行法規制、前提条件を踏襲し、考え得る最小面積の水素ステーションの機器配置図を策定した。この基本配置案に基づいてさらに緩和規定を考慮し、地上式、キャノピー上機器設置式、地下式の3種類の機器配置図を提案した。例として図1-2に敷地面積390m²の水素ステーション(案)を示す。さらには、これらの機器配置図を基に、ステーションの建築設計を行い、建設工事費等を算出して経済性評価を行い、低コスト化のための合理化検討の基礎とする。

安全性の検討に当たっては、多重防護の考えに基づいて、3つの安全要素技術の開発を進めている。3つの安全要素技術としては、「着火・爆発しても被害を低減する」技術として、反射圧低減壁・爆風エネルギー吸収壁の開発、「着火しても燃焼を制御する」技術として水素燃焼制御システムの開発、および「漏洩ガスに着火させない」技術として、水素の不活性化の研究を実施している。

今後は、これらの要素技術を組み合わせることにより、設定した安全レベルを達成する構造および設備を実現し、モックアップ試験を経て、都市型水素ステーションの標準設計の確立へと繋げていく。

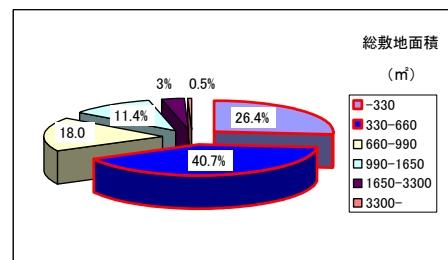


図1-1 東京都ガソリンスタンド総敷地面積統計
（「H17年度 給油所経営・構造改善等実態調査報告書」
H18.3(財)日本エネルギー経済研究所石油情報センター）

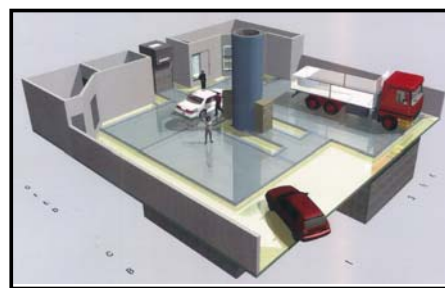


図1-2 都市型コンパクト水素ステーション(案)

2. 事業目標

本研究開発の事業目標は、水素ステーションのコンパクト化および安全性確保による都市型水素ステーションの標準設計の確立であり、燃料電池自動車の将来の普及に繋がる技術を確認することである。そこで、本研究開発においては、水素ステーションの「コンパクト化」および「安全性確保」を実現するために次のような要素技術の開発を行うこととした。

① 水素ステーションの試設計と課題の抽出

現行の法規制に則り、ベースとなる水素ステーションの機器配置を確定する。それと同時に、関連法規整理、機器仕様明確化を行う。さらにこの基礎配置に基づき、機器の地下設置、キャノピー上設置、地下とキャノピー上の分散設置などの配置検討を行うとともにそれぞれの課題を抽出する。

② 水素ステーションの安全要素技術開発

1) 反射圧低減壁・爆風エネルギー吸収壁の開発

「着火・爆発しても被害を低減する」ことを目標に、反射圧低減壁・爆風エネルギー吸収壁を開発する。ここでは、反射波のピーク圧力を低減すること、反射波のエネルギーを吸収して反射圧を弱めることを目標とする。

2) 水素燃焼制御システムの開発

「着火しても燃焼を制御する」ことを目標に、漏洩水素ガスに着火しても、その燃焼伝播を防止、あるいは被害を低減可能な水素燃焼制御システムを開発（確立）する。

3) 水素の不活性化技術の開発

「漏洩ガスに着火させない」ことを目標に、水素ステーション機器のある空間に対し、常時不活性気体を充満しておくことで、仮に水素が漏洩しても空間内で着火させず、さらに不活性気体と混合することで安全に外部に放出する安全技術を開発することを目標とする。

③ 水素ステーションの安全性評価

②で開発した各安全要素技術を水素ステーションに適用し、安全性の評価・検証を行なう。

④ 水素ステーションの経済性評価

経済性評価のデータとして、①で提案された機器レイアウトについて、設計・施工等の検討を行い、都市型水素ステーションのコスト評価を行う。さらに、このコストをベースとして、設計・施工合理化検討による低コスト化へと繋げる。

⑤ モックアップ試験

①～④の開発成果を踏まえ、適切な機器配置を模擬したモデルした実証実験を行う。実証実験では、安全性の検証を行う。そのデータを都市型水素ステーションの標準設計に反映させる。

⑥ 標準設計

①～⑤の成果を踏まえ、パイロットステーションの設計を行い、標準となる都市型水素ステーションを提示する。また、合理化検討では建設費と工期等が従来の水素ステーションの1/2とすることを目標とする。

3. 事業成果

1). コンパクト水素ステーションの試設計と課題の抽出

燃料電池自動車の導入・普及が先行されると目される都市部での水素ステーション設置に向けて、従来よりも設置面積の低減を目指したコンパクト水素ステーションの試設計を実施した。

燃料電池自動車への充填圧力は、一充填走行距離を延ばすことを目的として、従来の35MPaから70MPaへと高圧化する傾向にある。水素ステーションに適用される技術基準（一般高圧ガス保安規則第7条の3）もそれに合わせた改定が進められているが、70MPa級水素ステーションにおいては、35MPa級水素ステーションに比べ、離隔距離が延びることから大きな敷地面積が必要となるため更なるコンパクト化が必要となる。

敷地面積削減のひとつの方法として、高圧ガス設備の地下設置、屋上設置が考えられるが、これについては法文上記載がないため、こういった配置計画は国内では前例がない。そこで70MPa級水素スタンドにおいて、①一般高圧ガス保安規則第7条の3（離隔距離の緩和措置なし）に従った場合、②一般高圧ガス保安規則第7条の3（離隔距離の緩和措置あり）に従った場合、③高圧ガス設備を地下に設置した場合、④高圧ガス設備を屋上に設置した場合、について配置検討を行い課題の抽出を行った。

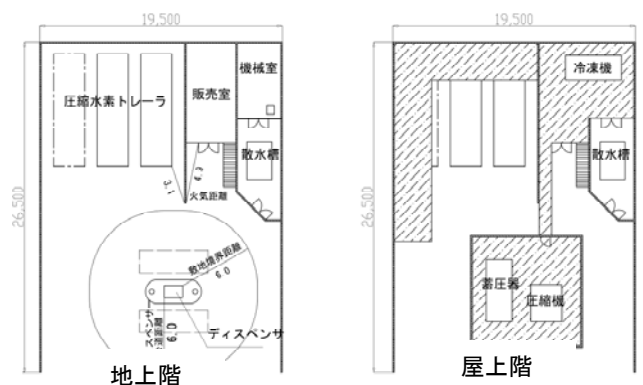


図 3-1 屋上設置の設計例

ここで、離隔距離については未制定のため、火気距離 8m、敷地境界距離、ディスプレイ公道距離 6m と仮定した。図 3-1 に屋上設置の設計例を示す。

これらの配置検討を行った結果、法整備がなされていない地下式、屋上式の安全面に対する課題としてあがった項目を表 3-1 に記載する。

表 3-1 安全面に対する課題

| 方式 | 課題 |
|-----|--|
| 地下式 | 閉鎖空間となるため強制換気等の滞留防止措置を取る必要がある。 |
| | 爆発時の爆風圧が周囲・地上に与える影響を考慮する必要がある。 |
| 屋上式 | 着火時の火炎・輻射熱、爆発時の爆風圧が周囲に与える影響を考慮する必要がある。 |

2) 安全要素技術開発

2-1) 換気システム

提案された地下式コンパクト水素ステーションに対して、漏洩水素の拡散解析を実施し、必要換気量を確認した。現状の圧縮天然ガススタンドの法定換気量の 6 割程度の換気量があれば、直径 0.2mm のピンホール連続漏洩に対しては水素ガスの可燃濃度以下に換気可能であることを確認した。また、換気システムが停止した場合の水素ガス濃度の拡散性状を解析し、時間経過に伴い水素ガスの可燃濃度範囲がどの程度まで拡大して行くかを確認した。図 2-1 に水素ガスの濃度コンター図を示す。

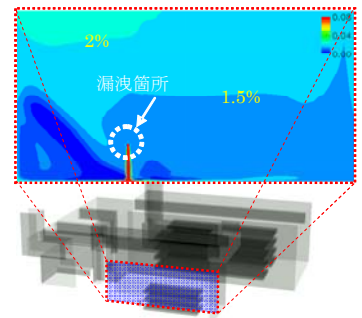


図 2-1 水素ガスの濃度コンター図

2-2) 反射圧低減壁及びエネルギー吸収壁

反射圧低減壁の材料および構造の検討を行い、効果的な反射圧低減壁を提案するとともに、提案された低減壁の低減性能、および低減メカニズムを数値解析により確認した。その結果、反射波のピーク圧力を 4 割程度低減できることが明らかになった。図 2-2 に反射波の圧力の時刻歴波形を示す。

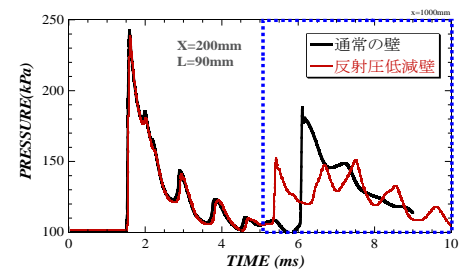


図 2-2 反射後の圧力の時刻歴波形

数値解析により開発した反射圧低減壁の低減効果を検証するために爆発実験を実施した(図 2-3)。数値解析同様、反射波のピーク圧が低減することが確認された。さらに、爆風圧のエネルギーを吸収するエネルギー吸収壁について提案し、その効果を検証した。本技術を機器室の壁に適用する際の設置イメージ図を図 2-4 に示す。

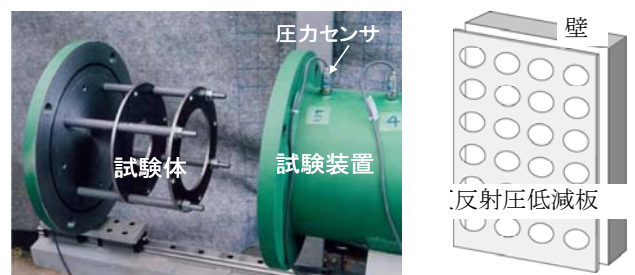


図 2-3 検証実験の様子 図 2-4 設置イメージ図

2-3) 水素燃焼制御システム

漏洩水素ガスの燃焼・爆発のリスクに対し、水噴霧と不活性ガスの効果により、水素の燃焼を抑制し、その空間の安全を維持するシステムを開発した(図 2-5)。

水噴霧はその粒径が重要であり、平均粒径が 16 ミクロンのものを用いた。不活性ガスとしては、ヘリウム、二酸化炭素、および窒素の様々な濃度の組み合わせを検討した。

実験の結果、水素濃度 8% および 16% いずれの場合でも、水噴霧と不活性ガスの効果により燃焼伝播の防止が可能であることが判明した(図 2-6)。結果の一部を表 2-1 に示す。

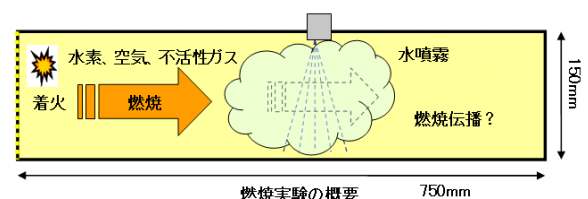


図 2-5 燃焼実験の概要

これらの結果から、水素濃度が8%の場合に、燃焼伝播を防止するためには、水噴霧が8ノズル、ヘリウム20%が適当である。水素濃度が16%の場合には水噴霧が8ノズル、二酸化炭素5%+ヘリウム50%あるいは窒素55%が適当である。

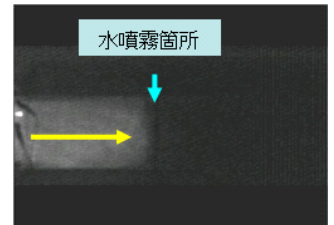


図 2-6 燃焼伝播の防止

表 2-1 水素濃度 8%、水噴霧 8 ノズルの場合の各ガスでの伝播限界濃度と燃焼速度

| ガス | He | CO2 | N2 | CO2+He | CO2+He | CO2+N2 | CO2+N2 |
|--------------|-------|-------|-------|--------|--------|---------|----------|
| 伝播限界濃度 (%) | 20 | 25 | 35 | 5+15 | 10+10 | 5+15 以上 | 10+10 以上 |
| 最少燃焼速度 (m/s) | 0.127 | 0.094 | 0.141 | 0.113 | 0.102 | 0.132 | 0.105 |

* 伝播限界濃度は燃焼伝播を防止できる最少ガス濃度（体積%）

* 最少燃焼速度は燃焼が防止できなかった実験条件のなかで、最も遅い燃焼速度である。

2-4) 水素の不活性化に関する研究

地下室のような半閉鎖空間に不活性気体を注入することにより、漏洩水素の着火を防止するのに加えて、排気筒から外気に放出した場合にステーションの近隣での着火を防止する安全濃度を保つという新しい概念の安全技術である。

図 2-7 に CO2 による不活性化の概念を示す。空気中における水素の可燃範囲は、水素濃度が燃焼の下限界（4%）から上限界（75%）であるので、H2、Air、CO2 混合気の可燃濃度は図に示す 3 角形に近い形状になる。

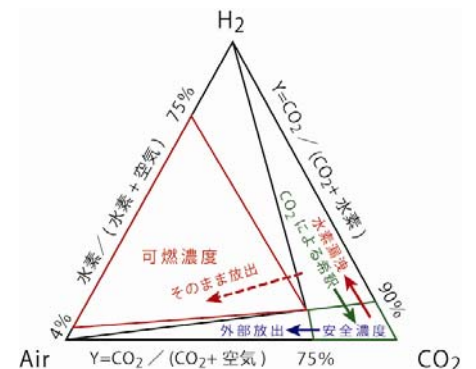


図 2-7 CO₂による不活性化の概念

この可燃濃度の境界（いわゆる可燃限界）は測定装置、測定方法に依存する値であるが、ここでは特に厳しい条件として裸火が存在する場合の可燃限界を測定するために、パイロットバーナの周囲に H2、Air、CO2 混合気を流通させる燃焼器を制作した。本測定結果と従来の火炎伝播による測定結果（途中まで伝播した場合も含む）から最も厳しい条件を可燃濃度とした。H2 および Air の頂点から可燃と判断された実験結果の外側に接する直線を引いて安全濃度を示す 2 つの CO2 分圧比を定義した。

$$Y = \text{CO}_2 / (\text{CO}_2 + \text{空気}) \geq 0.75 \quad (1)$$

$$Z = \text{CO}_2 / (\text{CO}_2 + \text{H}_2) \geq 0.9 \quad (2)$$

これら両方の条件を満たす領域が図の「安全濃度」と記された四角形であり、不活性化の対象空間を常にこの濃度範囲に制御することにより、水素が漏洩しても空間内が可燃濃度になることが避けられる。さらに、漏洩した水素が拡散混合により安全濃度になれば外部に放出してもステーション外の点火源により着火することが避けられる。

さらに、熱流体解析ソフト STAR-CD を用いて空間内に放出された水素の流動・拡散挙動を計算することにより、漏洩水素の流動・拡散の基本的特徴を明らかにし、水素ステーションにおける不活性化空間設計の指針を得た。

3) 水素ステーションの安全性評価

建設地点を（郊外—市街地—都市部）と分類した際の建屋形式、事故時の周囲への影響度、安全の要求について表 3-1 に示す。

この表は、都市部になるほど確保できる敷地は狭く、その結果建屋形式は重要機器のキャノピー上機器設置式や地下式を選択することとなる。都市部では周囲に人や建物が密集することから、事故時の影響度は大きく、高い安全要求となる。そのため、安全要素技術の適用には、反射圧低減壁、燃焼制御、ならびに水素不活性化技術を用いることが安全確保には必要となる。

表 3-1 周囲への影響度（人的被害等）を踏まえた建屋形式・安全要素技術適用レベル

| 建設地点 | 敷地 | 建屋形式 | 事故時の周囲への影響度 | 安全の要求 | 安全要素技術（本研究）の適用 | | |
|------|----------|-----------|-------------|-------|----------------|------|--------|
| | | | | | 反射圧低減壁 | 燃焼制御 | 水素不活性化 |
| 郊外 | 広 | 地上式 | 小 | 低 | - | - | - |
| 市街地 | これをターゲット | 地上式 | 大 | 高 | - | ○ | - |
| 都市部 | | キャンピー上設置式 | | | ○*1) | ○ | - |
| 都市部 | | 地下式 | | | ○ | ○ | ○*2) |

注: *1) 蓄圧器等機器の周囲のフレームに設置する。

*2) 例: 蓄圧器等を防護壁で囲い、計器類は外部に集め、防護壁内に常時不活性ガスを充てん

4) 水素ステーションの経済性評価

表 4-1 に、各建屋形式別コスト比較を行った。土木・建築工事費は、ベース配置に対しほぼ同じである。土木・建築工事費と土地代の合計では、ベースの機器配置に比べ、約半分になることを確認した。

表 4-1 各建屋形式別コスト比較

| 機器設置等 | 地上式 | | 高架式 | 地下式 | |
|------------------------------|-------|------|------------|-----------------------|-------------------------|
| | ベース配置 | 緩和適用 | キャンピー上機器設置 | 機器地下設置 ^{1*)} | 低圧容器地下設置 ^{2*)} |
| 敷地面積(m ²) | 876 | 613 | 517 | 517 | 390 |
| 土木・建築工事費 ^{3*)} (億円) | 0.72 | 0.54 | 0.56 | 0.78 | 0.81 |
| 土地代(億円) | 6.12 | 4.40 | 3.82 | 3.82 | 2.88 |

注: 斜体の数値は概算値を示す。地価は東京都区内の主たる駅から 10Km 圏内とした。

1*) 機器とは、蓄圧器や圧縮機を指す。

2*) 蓄圧器、圧縮機に加え、低圧容器を地下設置する。

3*) 直接工事費

5) 特許、論文、外部発表等の件数一覧

| 区分 | 特許出願 | | | 論文 | | その他外部発表 (プレス発表等) |
|-------|------|-----|--------|------|-----|---------------------|
| | 国内 | 外国 | PCT*出願 | 査読付き | その他 | |
| 年度 | | | | | | |
| H20FY | 4 件 | 0 件 | 0 件 | 0 件 | 0 件 | 0 件 |
| H21FY | 3 件 | 0 件 | 0 件 | 0 件 | 0 件 | 0 件 |

(※Patent Cooperation Treaty : 特許協力条約)

4. まとめ及び課題

1) 水素ステーションの試設計と課題の抽出

一般高圧ガス保安規則第 7 条の 3 をベースに、高圧ガス設備を地下に設置した場合、屋上に設置した場合等のコンパクト化配置検討を行った。

試設計を実施した各配置案に関し、万一の漏洩・着火・爆発時の周囲に与える影響の評価ならびに安全対策の付与によるコンパクト化案の妥当性を検証する必要がある。

2) 安全要素技術開発

2-1) 換気システム

提案された地下式コンパクト水素ステーションを対象に必要な換気量を明らかにした。今後の課題として、地下室サイズと換気量および最適な給排気口の位置の関係を明らかにする必要があると考えられる。

2-2) 反射圧低減壁及びエネルギー吸収壁

数値解析により反射圧低減壁の開発を行い、検証実験によりその性能を確認した。さらに、エネルギー吸収壁について提案し、その効果を検証した。今後の課題として、水素ガスでの検証や実規模サイズでの性能確認が必要であると考えられる。

2-3) 水素燃焼制御システムの開発

漏洩水素ガスの燃焼・爆発のリスクに対し、水噴霧と不活性ガスの効果により、水素の燃焼を抑制し、その空間の安全を維持するシステムを開発した。今後、実規模に近いサイズでの燃焼制御実験、ならびに可能性としての水素の最強の濃度である30%程度での燃焼抑制実験が必要であると考えられる。また、水噴霧の定量的な表現方法、ならびに誤報の識別を含め、水素センサとの連動によるシステム化も検討する必要がある。

2-4) 水素の不活性化に関する研究

CO2による半閉鎖空間の不活性化の指標となる安全濃度については信頼性の高い値が得られたが、漏洩水素の流動・拡散挙動については空間内の機器の配置、水素漏洩場所、水素漏洩量に依存するので、ステーションの設計に当たっては実状に合った条件設定による流動・拡散挙動の計算が必要である。

3) 水素ステーションの安全性評価

都市部における水素ステーションの建設には、敷地が狭く人や建物が密集していることから、安全要素技術を適用することにより、都市型水素ステーションに必要とされる安全レベルを確保できることを確認した。さらには、H23年度に実施予定であるモックアップ実験により検証する。

4) 水素ステーションの経済性評価

各建屋形式別コスト比較を行った。都市部における水素ステーションの建設においては、その地代を考慮した場合、機器の高架設置式、地下設置式が低コストであることが確認できた。さらには、このコストをベースとして、合理化検討による低コスト化へと繋げる。

5. 実用化・事業化見通し

コンパクトな機器配置が実現され、安全要素技術の目途が立ったことから、H24年度までの検証により都市型コンパクト水素ステーションの実用化が可能である。図5-1に燃料電池自動車と水素ステーションの普及に向けたシナリオを示す。燃料電池自動車等が普及開始するH27年度には、今後の低コスト検討・標準化により事業化できる見通しである。

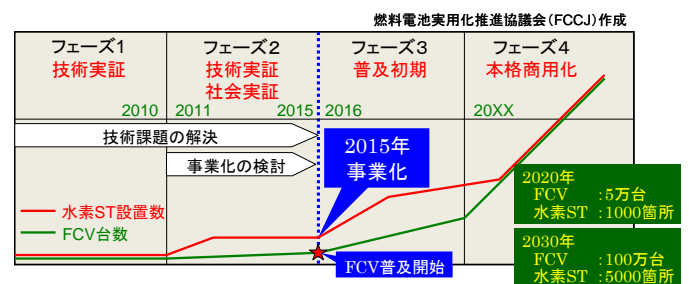


図5-1 水素ステーション普及シナリオ

水素ステーション以外にも水素供給インフラ全体、例えば水素製造プラント、および大量需要のための大・中規模水素貯蔵施設等の建設へ事業展開ができる。