

NEDO水素・燃料電池成果報告会2022

発表No. A-6

燃料電池等利用の飛躍的拡大に向けた共通課題 解決型産学官連携研究開発事業／ 水素利用等高度化先端技術開発／ 車載機器用高压水素適合性高分子材料評価法お よびデータベースの確立

西村 伸

国立大学法人九州大学

公立大学法人滋賀県立大学

国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構

発表日 2022年7月28日

連絡先：西村 伸
国立大学法人九州大学
nishimura.shin.691@m.kyushu-u.ac.jp

事業概要

- 1. 期間
開始 : 2020年7月31日
終了 (予定) : 2024年3月31日

2. 最終目標

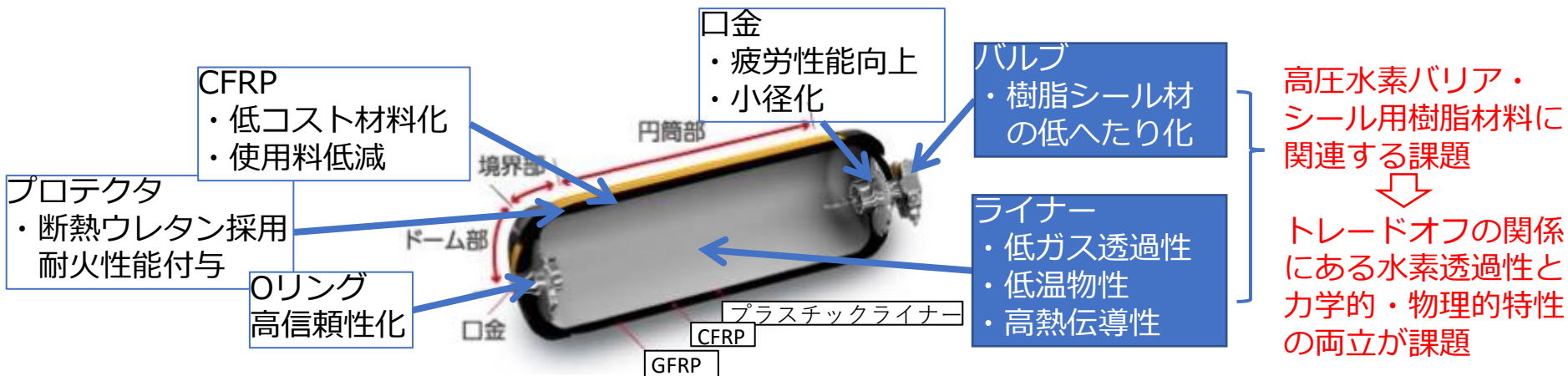
- 中間目標 (2023年度)
 - ・前年度 (2022年度) までに絞り込まれた汎用高分子材料系の最適変性仕様の決定
 - ・各種変性技術の水素適合性および機械的特性の向上に対する位置付けの明確化
 - ・汎用高分子材料およびその変性材について高圧水素適合性材料データベースの作成
 - ・データベースに汎用樹脂材及びそれらの変性材料に関するデータ 100件収載.
- 最終目標 (参考) (2024年度)
 - ・下記物性を満足する水素適合性高分子材料開発のための材料設計指針の策定
降伏伸び (@-70°C) ≥ 10%
水素透過係数 (@ 55°C) ≤ 0.15 x 10⁻¹⁰ [cm³(STP)・cm/(cm²・s・cmHg)]
 - ・2030年におけるFCV水素貯蔵システムのコスト 30万円に資する樹脂材料・樹脂部材の方向性決定

3. 成果・進捗概要

開発項目	成果
①水素樹脂物性の選定および樹脂物性データベースの作成	LOI提出企業により構成されるワーキンググループでの議論により、ポリオレフィン系樹脂、脂肪族ポリアミドに絞り込み、評価のためのモデル材料系を構築し、高圧水素透過測定と昇温脱離ガス分析法を用いた水素特性評価、-70°Cにおける引張試験を実施し、データベースを構築した。2021年10月にOEMより提示されたライナー樹脂目標値に対し、AIを用いた調査を行った結果、水素透過係数の目標値を満足する樹脂系としてEVOHおよびPOKを選定。
②ポリマーアロイ・ブレンド技術、架橋技術の位置付け評価	変性技術評価のベース材としてPEおよび軟質脂肪族PA系樹脂(PA11)を選定。PE系、PA系モデル樹脂にγ線照射することにより10%程度の水素透過係数の抑制が可能であること、PE/PA11系モデルブレンド材において低温での降伏伸びについて数%の向上が可能であることが判明した。また、モデルブレンド材に対するγ線照射により、高圧水素曝露の際の発生するブレンド中の樹脂界面の剥離、クラックの生成がγ線照射により抑制されることが判明した。

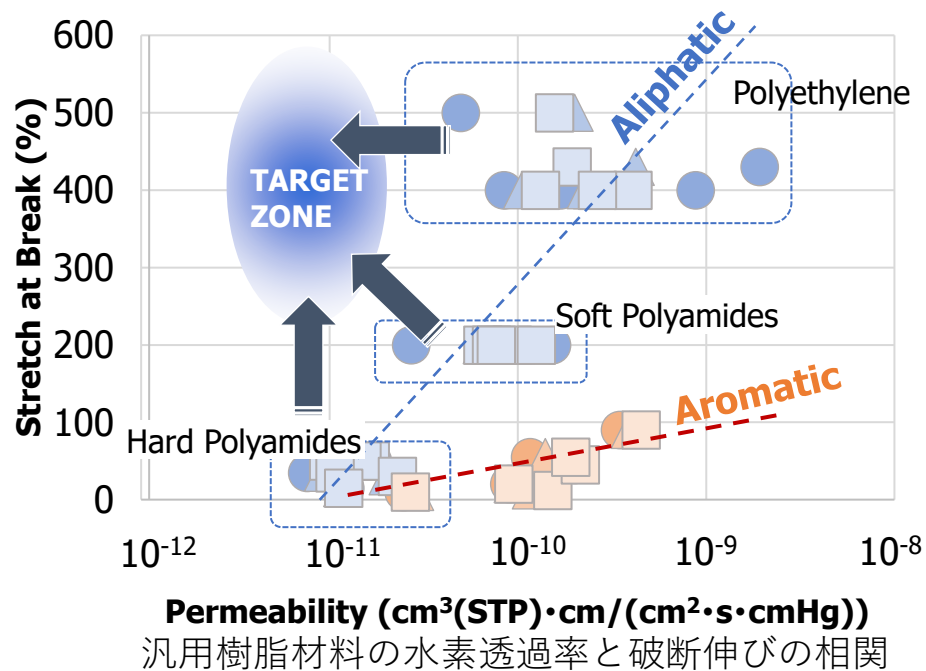
1. 事業の位置付け・必要性

【タイプ4タンクの課題】

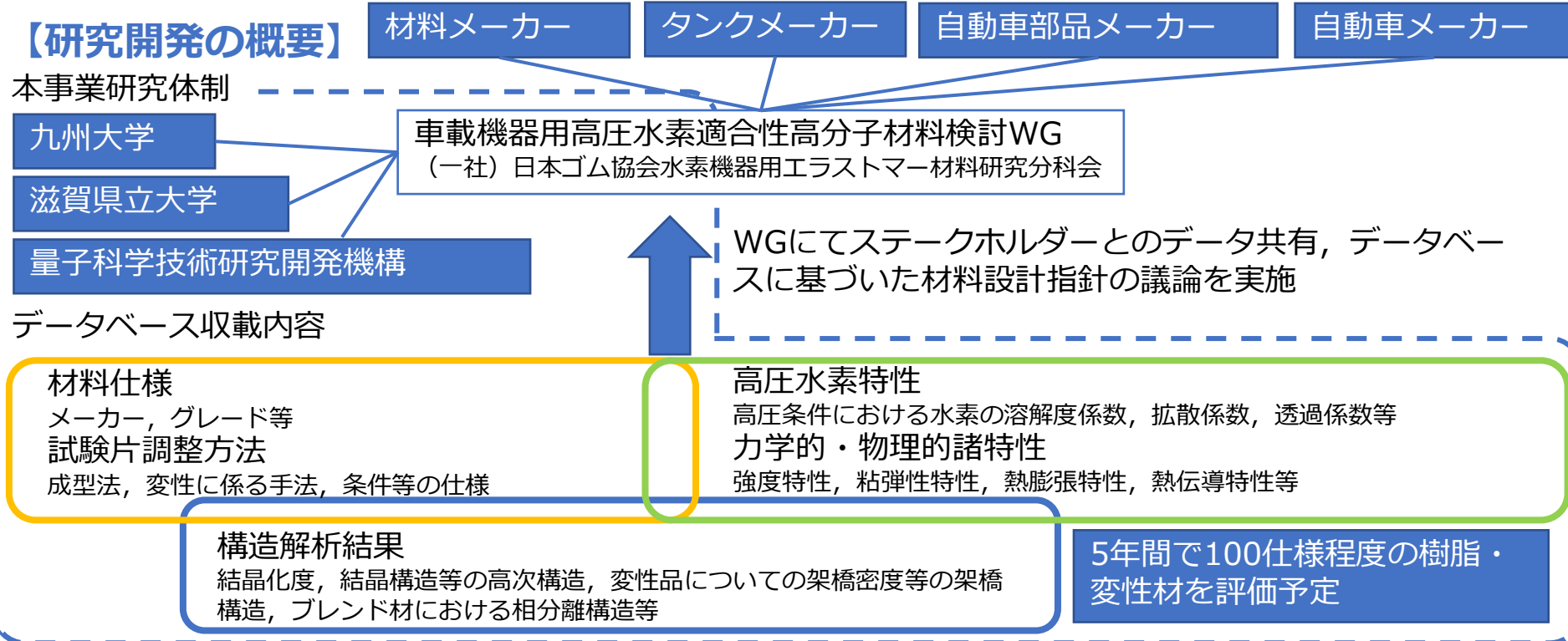


【研究開発の目標】

車載用高圧水素貯蔵システムのコスト削減を目的として、水素バリア・シール機能が要求されるライナー樹脂材料やバルブ・減圧弁などのシール部材の開発に資する評価法開発、データ取得を実施する。様々な汎用樹脂材料系、ブレンド・アロイ、放射線架橋材料などについて水素透過特性、各種物性を計測・整理する。高圧水素適合性高分子材料評価法およびデータベースを確立し、材料設計指針を策定することを目的とする。



2. 研究開発マネジメントについて



- ・ **車載機器用高圧水素適合性高分子材料検討WG** 4回開催
(2020年9月28日, 2021年3月10日, 2021年7月30日, 2022年4月21日)

・ 目標値の見直し

次世代タイプ4タンク設計を踏まえ10月13日にライナー樹脂に対する水素透過特性、低温降伏伸びの目標値として、以下の値が提示された。下記目標値を達成する可能性がある樹脂としてEVOH系材料を選定した。ポリマーブレンド、放射線照射の効果を検証し、データベースを拡充する。

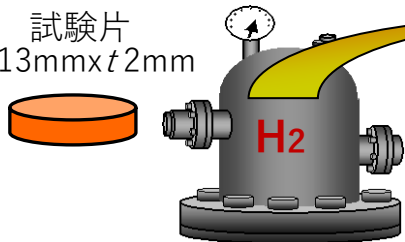
降伏伸び (@-70°C) $\geq 10\%$

水素透過係数 (@ 55°C) $\leq 0.15 \times 10^{-10} [\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})]$

3. 研究開発成果について：九州大学

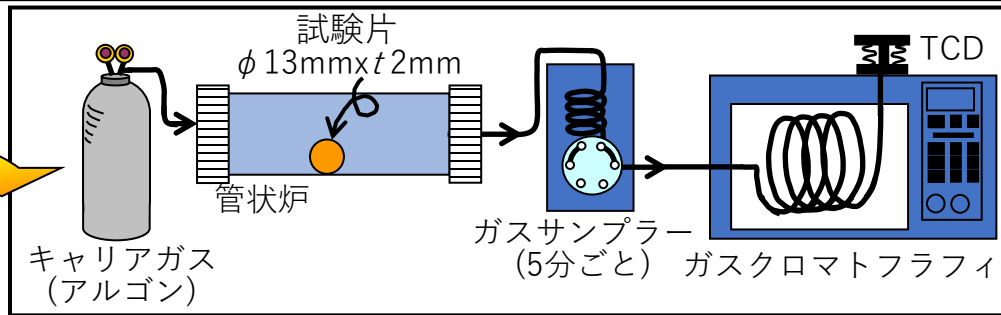
昇温脱離ガス分析 (TDA) 法

試験片
φ 13mm x t 2mm

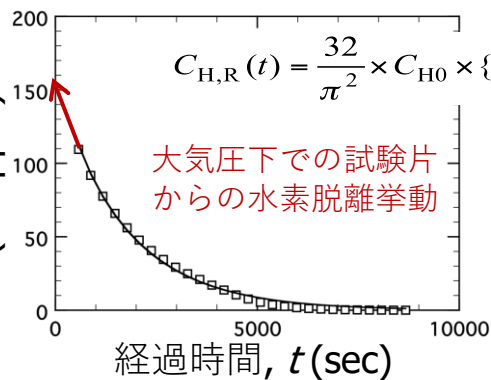


高压水素曝露容器
(~90 MPa)

曝露後速やかにTDA
へサンプルをセット



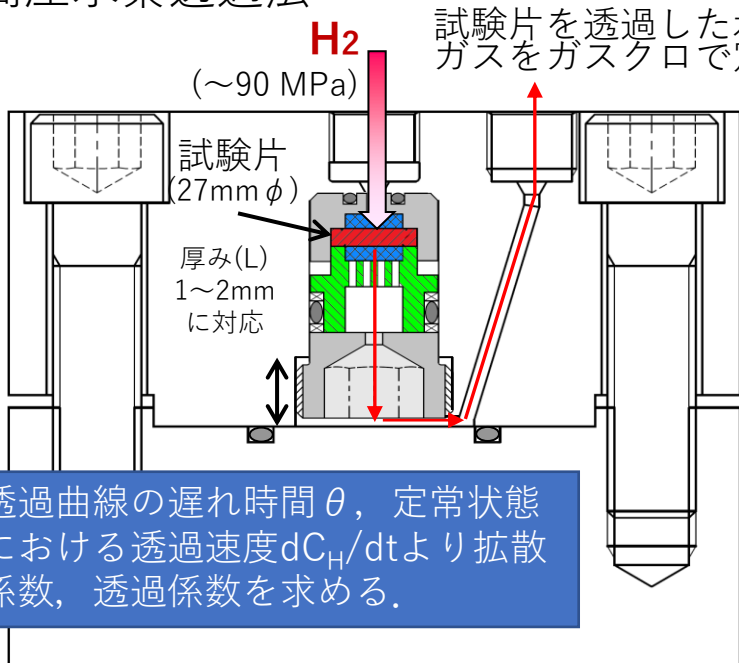
試験片中の
水素量 C_H
(wt. ppm)



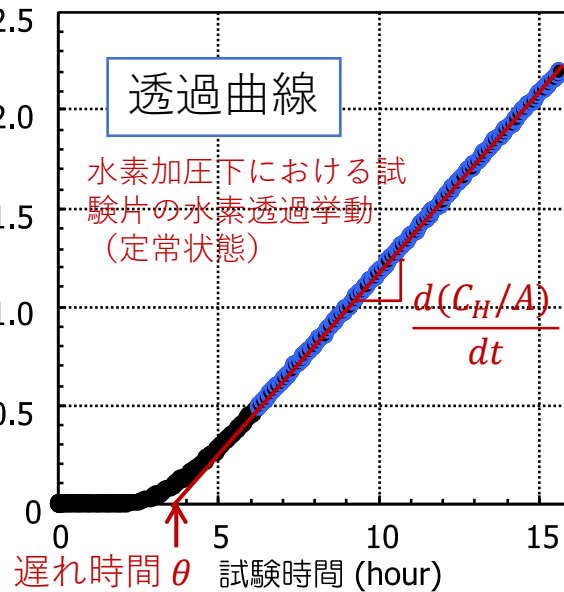
$$C_{H,R}(t) = \frac{32}{\pi^2} \times C_{H0} \times \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\exp[-(2n+1)^2 \pi^2 Dt / \ell^2]}{(2n+1)^2} \right\} \times \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp[-D\beta_n^2 t / \rho^2]}{\beta_n^2} \right\}$$

$C_{H,R}(t)$: Remained hydrogen content at t
 C_{H0} : Equilibrium hydrogen content
 D : Diffusion coefficient
 ρ : Radius of hydrogen-exposed cylindrical specimen
 ℓ : Thickness of hydrogen-exposed cylindrical specimen
 β_n : The roots of zero-order Bessel function

高压水素透過法



水素量 (cm³(STP)/cm²)



$$P = \frac{d(C_H/A)}{dt} \frac{L}{p_H - p_L}$$

$$D = \frac{L^2}{6\theta}$$

$$S = \frac{P}{D}$$

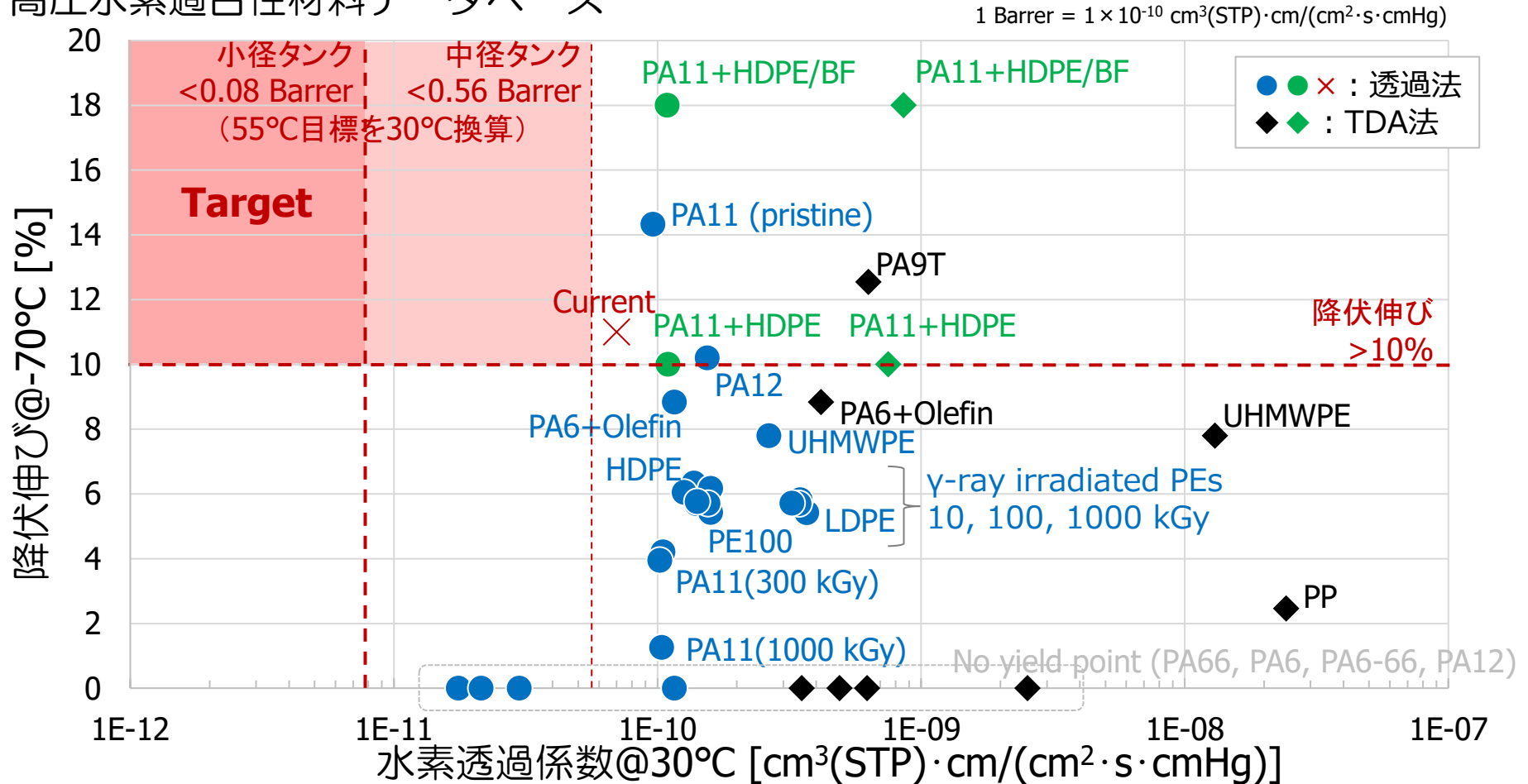
θ : 遅れ時間
 C_H : 透過水素量
 P : 透過係数
 A : 試験片透過面積
 D : 拡散係数
 L : 試験片厚さ
 S : 溶解度係数
 p_H : 高压側圧力
 p_L : 低压側圧力

TDAによる試験片中の水素脱離データにより
減圧直後($t=0$)の水素量 C_{H0} と拡散係数 D を
フィッティングにより求める

透過曲線の遅れ時間 θ 、定常状態
における透過速度 dC_H/dt より拡散
係数、透過係数を求める。

3. 研究開発成果について：九州大学

高圧水素適合性材料データベース



モデル材としてPA11, PA9T, PA12, PA6等低温降伏伸びの目標値10%前後となる材料が見出された。PA11+HDPEブレンドによる低温降伏伸びの改善が確認された。TDA法による水素透過係数は水素脱離過程が大気圧環境のため、水素圧力依存性が適切に反映されず、透過法(定常法)による結果より一桁程度大きい値となる。降伏伸び10%以下となるPA11の水素透過係数は小径目標に対しておよそ一桁大きい。

3. 研究開発成果について：量子科学技術研究開発機構

●当初計画

材種	種類	品番	備考
PE系	HDPE	HD HB111R	2020年度実施
	HDPE	(PE100)HE212W	2020年度実施
	LDPE	LD ZE41K	2020年度実施
PA系	PA11	BMN O	2020年度実施
	PA12	X1852	
	PA6/66	UBE NYLON 5023B	
	PA6	UBE NYLON 1015B	
エンプラ系	PEEK	L4000G	

●アロイ・ブレンド系(加速)

材種	種類	品番	備考
アロイ系	PA6 + Olefine	Orgalloy LT 5050T6L NAT	
PA系	PA6	Ultramid B27	
ブレンド系	PA11 + HDPE	90/10 相溶化剤なし	滋賀県立大
	PA11 + HDPE	90/10 相溶化剤あり	滋賀県立大
	PA11 + HDPE	80/20 相溶化剤なし	滋賀県立大
	PA11 + HDPE	80/20 相溶化剤あり	滋賀県立大
	PA11 + HDPE	70/30 相溶化剤なし	滋賀県立大
	PA11 + HDPE	70/30 相溶化剤あり	滋賀県立大

●ラジカルクエンチ効果検討(加速)

材種	種類	品番
PE系	HDPE	HD HB111R
	HDPE	(PE100)HE212W
	LDPE	LD ZE41K
PA系	PA11	BMN O

- 線種：ガンマ線
- 雰囲気：空気または真空
- 照射温度：室温
- 所定の線量



- ゲル分率測定
- 密度測定
- 示差走査熱分析等の評価



材質ごとに適した放射線照射条件の設定
 👉水素特性等の評価【本試験データ取得】

3. 研究開発成果について：量子科学技術研究開発機構

ポリマーブレンド系におけるガンマ線照射の効果

材種	種類	品番	備考
アロイ系	PA6 + Olefine	Orgalloy LT 5050T6L NAT	九大 R452
ブレンド系	PA11 + HDPE	90/10 相溶化剤なし	滋賀県立大
	PA11 + HDPE	90/10 相溶化剤あり	滋賀県立大
	PA11 + HDPE	80/20 相溶化剤なし	滋賀県立大
	PA11 + HDPE	80/20 相溶化剤あり	滋賀県立大
	PA11 + HDPE	70/30 相溶化剤なし	滋賀県立大
	PA11 + HDPE	70/30 相溶化剤あり	滋賀県立大

■ガンマ線照射条件

- ・真空中(真空パック: PE/Al/PET)
- ・室温
- ・10, 75, 1000kGy
- ※約半分の照射時間で前後反転

■クエンチ条件

- ・80°C, 24h



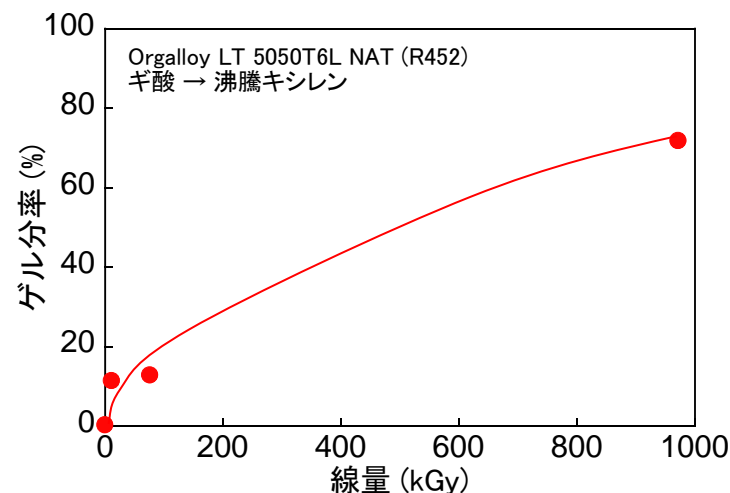
九州大・滋賀県大にて、
機械的特性や水素特性等の評価を実施

ゲル分率測定方法の検討

材種	試料	抽出溶媒
アロイ系	PA6 + Olefine	ギ酸の後、沸騰キシレン
ブレンド系	PA11 + HDPE	ギ酸/クロロホルム (1/1) 混合液の後、沸騰キシレン

- ① 第1溶媒で抽出
- ② 洗浄・乾燥
- ③ 第2溶媒で抽出
- ④ 洗浄・乾燥

$$\text{ゲル分率 (\%)} = \frac{\text{抽出後重量 (g)}}{\text{初期重量 (g)}} \times 100$$



3. 研究開発成果について：量子科学技術研究開発機構

エンプラ系サンプルの予備実験

- 線量域がMGyオーダーのため電子線照射を利用

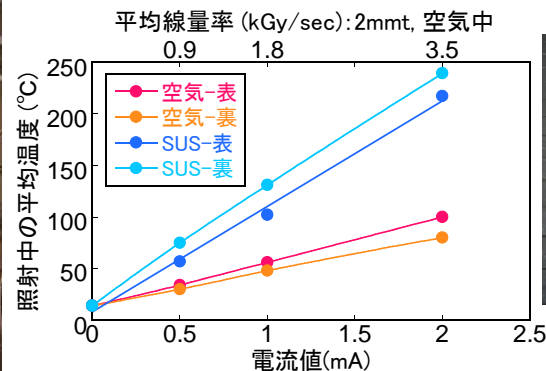
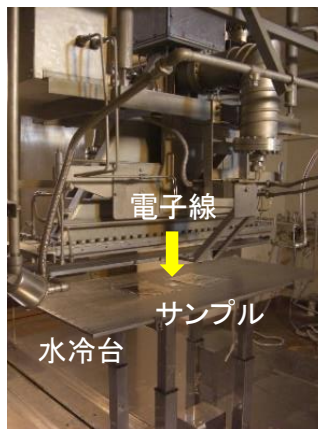
材種	種類	品番	九大管理No
エンプラ系	PEEK	L4000G	R425

■ 電子線照射条件

- ・空气中、真空中
- ・5~40 MGy
- ※半分の照射時間で前後反転

■ クエンチ条件

- ・80℃, 24h

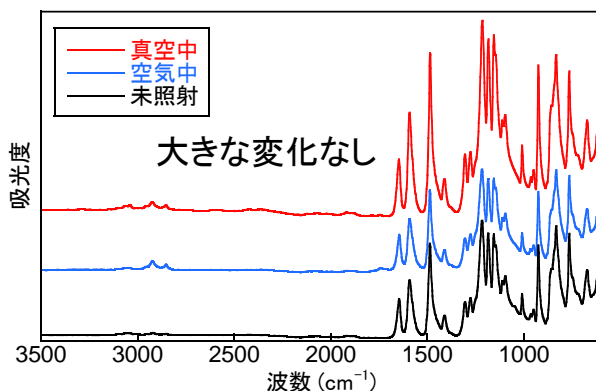
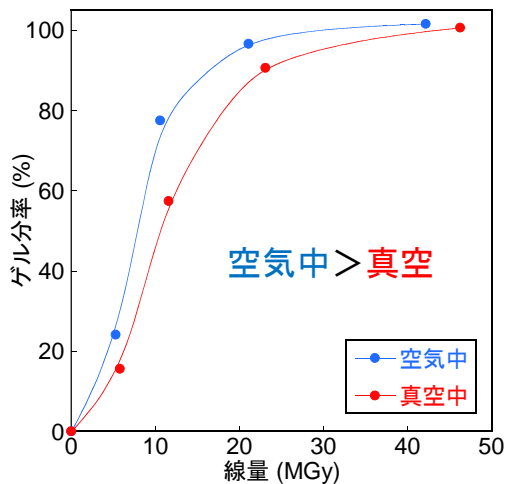


SUS製真空パック

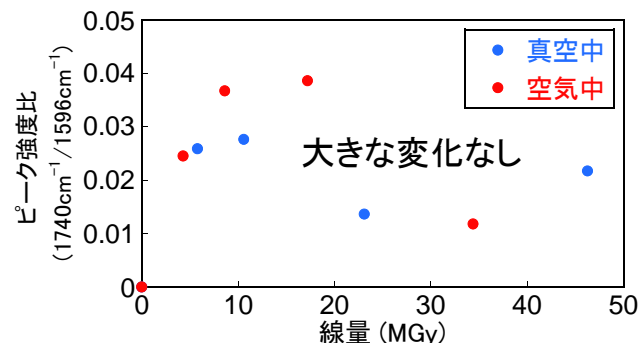
【技術的な課題】

SUS真空パックの場合、水冷台との接触面積が小さくなる場合があり、冷却の制御が困難

照射雰囲気の影響 (真空: ガラス管封入)



1740cm⁻¹: エステル結合C=O伸縮 (酸化生成物)
1596cm⁻¹: ベンゼン環面内C=C振動



本試験の電子線照射条件: 空气中、50℃未満、5, 10, 20MGy

3. 研究開発成果について：滋賀県立大

滋賀県立大学作製 PA11+HDPE ブレンド材

品種	グレード	九大管理No	融点(°C) (カタログ)	MFR 210°C×2.16kg	密度 (g/cc)
PA11	Rilsan BMN-O	R-498	184	132 g/10 min	1.03
HDPE	Novatec HB111R	R-213	129	1.36 g/10 min	0.93
BF 相溶化剤	ボンドファースト BF-7M		52	7 g/10 min	

●二軸押出機

- ・装置：テクノベル(株)製 二軸コンパウンディングテスター
- ・温度：(C1)200 °C, (C2)210 °C, (H)220 °C
- ・L/D=15, スクリュー回転速度：80 rpm

・ブレンド比率

NY11 / HDPE = 80 / 20 wt.%

NY11 / HDPE = 80 / 20 wt.% + BF-MAH 5 phr



Biaxial extruder
(ULtnano15TW-15MG-NH(-700)-SGU).

●射出条件

装置：日精樹脂工業(株)製 NS10-1A

条件：ノズル温度220°C, 前部温度210°C, 中間部温度200°C, 後部温度190°C,

充填圧力：624kg/cm², 保持圧力：624kg/cm²,

射出時間：15.0s, 冷却時間：15.0s



日精樹脂工業(株)製 NS10-1A

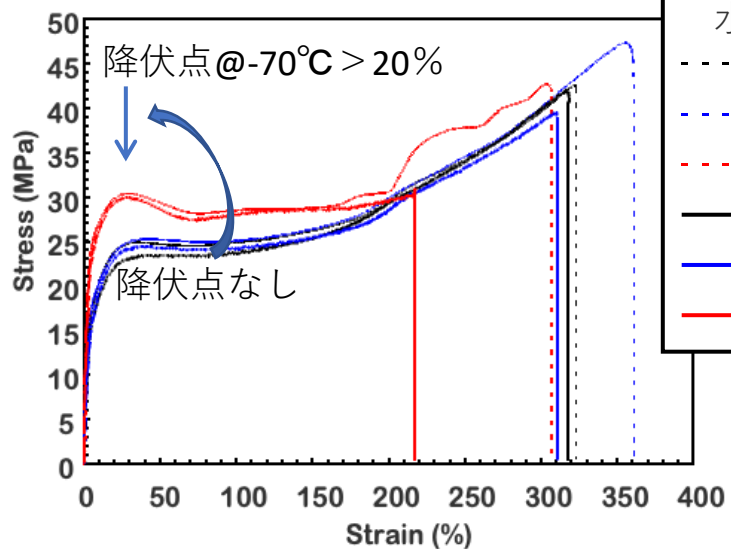
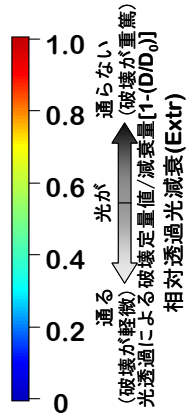
3. 研究開発成果について：滋賀県立大

ブレンド材への γ 線照射により高圧水素曝露時の破壊は軽微になる。また、 γ 線照射により -70°C での降伏点は**20%**程度となる。水素透過係数は樹脂単体より若干大きい値となった。

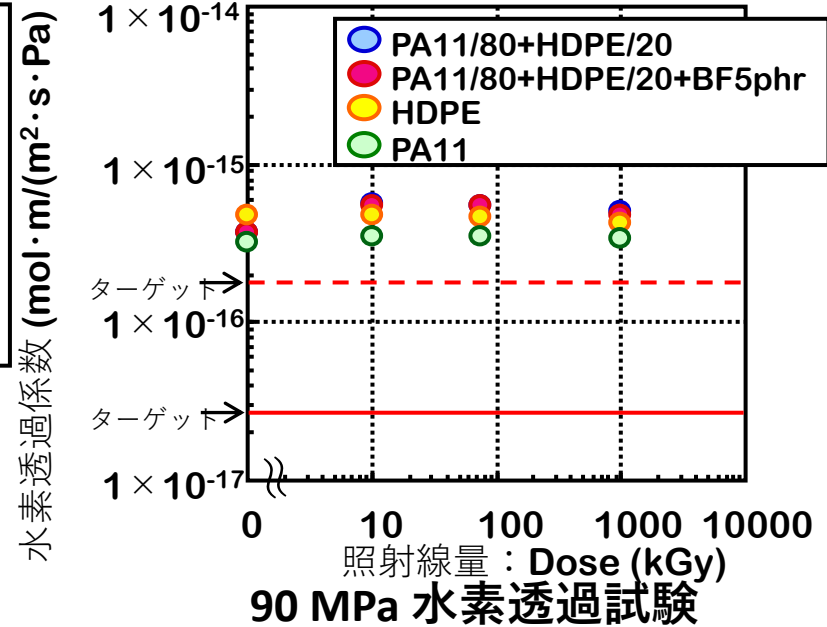
光透過法による破壊定量試験結果

HDPE/PA11 20/80 (製作2回目)					
九大No	照射条件		15min	60min	24h
R-540 (R-530)	未照射				
R-572	10kGy				
R-573	75 k Gy				
R-574	1000kGy				

HDPE/PA11 20/80+BF5phr (製作2回目)					
九大No	照射条件		15min	60min	24h
R-541 (R-531)	未照射				
R-575	10kGy				
R-576	75 k Gy				
R-577	1000kGy				



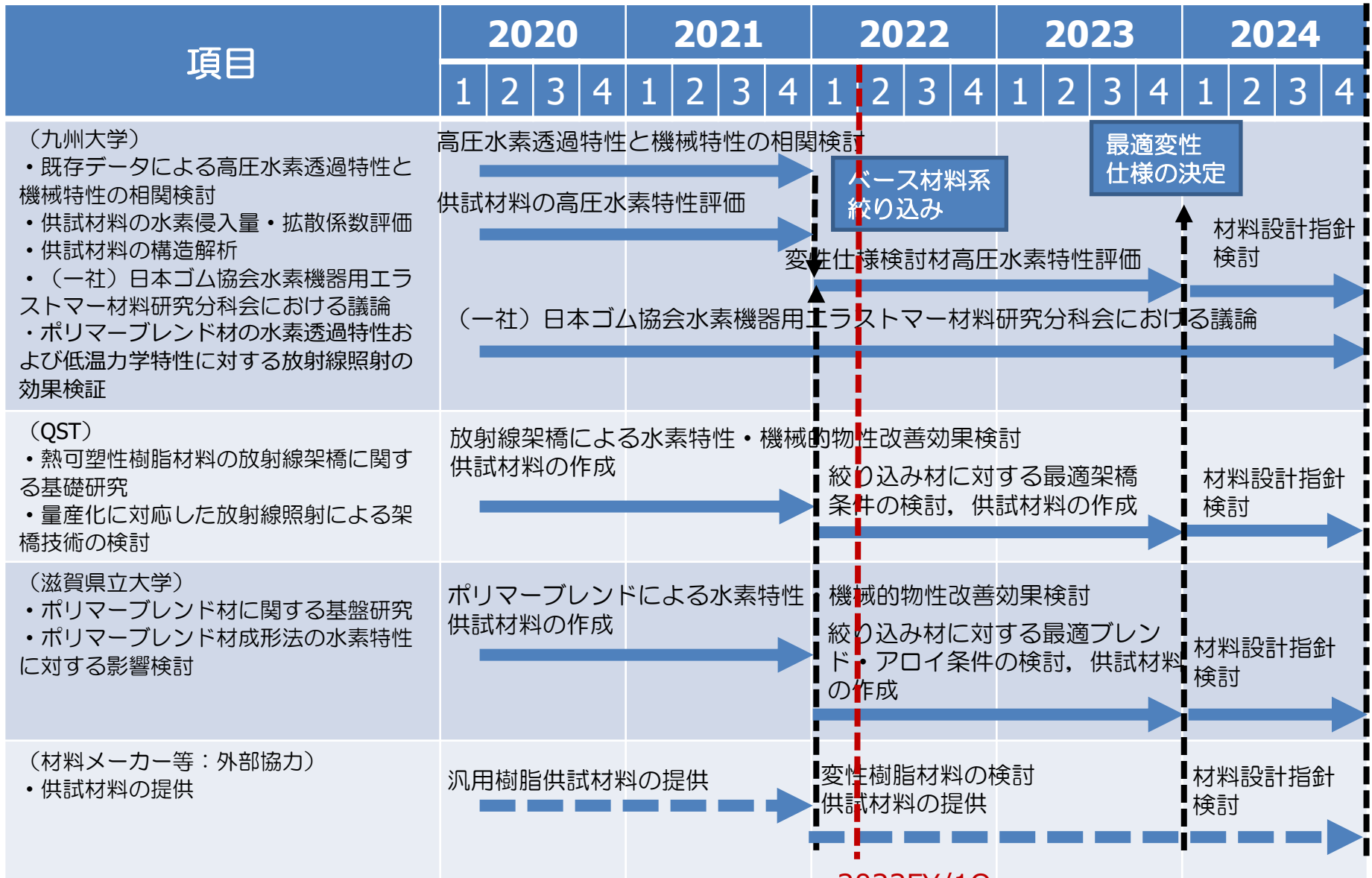
-70°C引張試験



90 MPa 水素透過試験

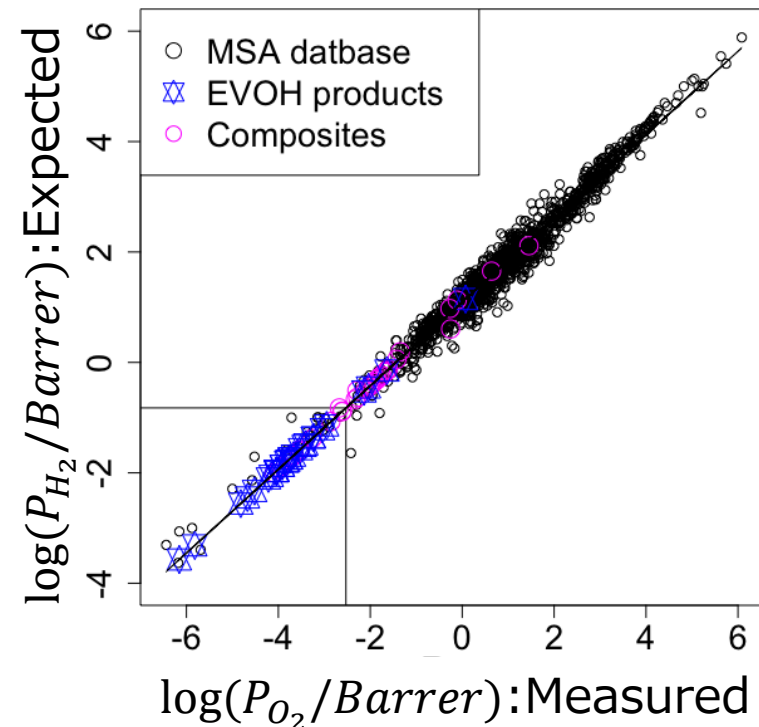
4. 今後の見通しについて

樹脂・部材開発
指針の決定



2022FY/1Q

4. 今後の見通しについて



文献・カタログ調査を行い、他のガス種 (O_2) の透過係数 P_{O_2} から H_2 の透過係数 P_{H_2} を予測するモデルを作成し、市販の材料で水素透過係数目標を達成する可能性があるベース材料、ブレンド系を探索。

Product name	Predicted P_{H_2} / Barrer
G-polymer BVE8049Q_36	3.00E-04
Saponified PVOH_37	4.00E-04
VM-XL_28	0.0028
EVOH29molo_38	0.0036
L171B_8	0.0047
SP521B_22	0.0079
ソアノール D, DT (29 mol%)	0.0098
F101B_9	0.0108
F171B_10	0.0108
F101A_14	0.0108
F104B_15	0.0108
FP101B_16	0.0108
FP104B_17	0.0108
ソアノール DC (32 mol%)	0.0116
F101B_29	0.0131
T101B_18	0.0134
EF-XL_25	0.0134
EVOH32mol_44	0.0134
C109B_20	0.0159
ソアノール E, ET (38 mol%)	0.0182
J102B_19	0.0182
SP482B_23	0.0182
EF-F_26	0.0182
H171B_11	0.0205
EF-E_27	0.0268
EVOH44mol_39	0.0327
ソアノール A, AT (44 mol%)	0.0364
E105B_12	0.0436
E171B_21	0.0436
E105B_30	0.0505

全てのEVOH製品は
目標の1/10~1/100
の透過係数を示す

ブレンド材候補リスト

Composites	Predicted P_{H_2} / Barrer
POK/50EVOH_BF_reto	0.0099
POK/30EVOH_BF_reto	0.0116
POK/40EVOH_BF_reto	0.0121
POK/50EVOH_AF_retovacu	0.0131
POK/40EVOH_AF_reto	0.0182
POK/40EVOH_AF_retovacu	0.0209
POK/30EVOH_AF_reto	0.0256
POK/30EVOH_AF_retovacu	0.0264
EVOH_AF_reto_vacu	0.0418
MDX6-clay_AF_ann	0.085
MDX6_AF_ann	0.1285
MDX6-clay_BF_ann	0.1314
Ny6-EVOH_50-50	0.15

P_{H_2} が要求を満たすと
予測されるコンポ
ジット材料があるこ
とが判明
→実験により検証

4. 今後の見通しについて

AI.1

$P_{H_2}(0.6\text{ MPa}) = f(P_{gas.i})$ による
文献・カタログデータによる予測

Feedback

候補材選出

実験

- ・機械特性試験
@ -60&30 °C
- ・熱分析
- ・モルフォロジー観察
- ・構造解析

透過試験
@0.6MPa

Database

AI.2

訓練

$$\begin{aligned}\varepsilon_y &= f_y(x_{mat.1}, x_{mat.2}, x_{mat.3} \dots) \\ P_{H_2} &= f_p(x_{mat.1}, x_{mat.2}, x_{mat.3} \dots)\end{aligned}$$

@90 MPa in-situ実験

- 透過試験
- PVT試験

$K_{poly.i} = f(\text{polymer character})$
 $P_{H_2}(P) = f(P, K, P_{H_2}(0.6\text{ MPa}))$
を実験的に構築(欠損補完法)

$$P_{H_2}(P) = f(P, K, P_{H_2}(0.6\text{ MPa}))$$

スクリーニングのための代替特性として1 MPa以下の低圧水素透過特性を想定, 必要となる90 MPaの水素透過係数への換算法を確立し, 教師データとしてAIを訓練.

低温降伏伸びおよび水素透過係数のAI予測モデル f_y, f_p を構築