

(11-8)「水素利用技術研究開発事業 / 燃料電池自動車及び水素ステーション用低コスト機器・システム等に関する研究開発 / オンサイト型水素ステーション用低価格水素製造装置の開発」 助成先：大日機械工業(株)

成果ガリ(実施期間：平成26年度～平成28年度)
 ・複合型改質器を搭載したオンサイト水素ステーション用水素製造装置を製作し、運転評価を行い目標性能を達成する事ができた。
 ・水素製造装置のコストについて、5,000万円(100Nm³/h)、9,000万円(300Nm³/h)を達成できる旨を付けた。

背景/研究内容・目的
 【背景】オンサイト型水素ステーションでは、FCVを普及させるために水素製造装置のコストを5,000万円以下にする為の開発が進められているが、従来のシステムでは装置を構成する機器類の点数の多さからコスト目標を達成するためには更なる技術開発が必要である。
 【研究内容・目的】本開発では(水蒸気改質部)(CO転化部)(蒸気発生部)を高度に集積一体化した複合型改質器を水素製造装置に搭載することで、装置を構成する機器点数を大幅に削減(現状システムの二分之一)した低コストでコンパクトな水素製造装置を開発して、FCVの早期普及に貢献する事を目的とした、水素製造装置の目標コスト：5,000万円以下を達成する。(100Nm³/h)

研究目標

実施項目	目標
A：複合型改質器の詳細設計・製作	複合型改質器の基本設計をもとに改質反応管の構造解析、流体解析、反応解析を実施して複合型改質器の詳細設計および製作
B：複合型改質器を搭載した水素製造装置の詳細設計・製作	水素製造装置の構成機器点数：現状装置の1/2(10点以下)の100Nm ³ /h級水素製造装置の製作
C：水素製造装置の運転評価	水素製造能力：100Nm ³ /h 製品水素純度：ISO14687-2 FCV用水素燃料規格(2012, Grade D)準拠 起動時間：従来品と同等
D：事業終了後のコスト目標	水素製造装置のコスト 100Nm ³ /h級：5,000万円 300Nm ³ /h級：9,000万円

実施体制及び分担等

NEDO
 大日機械工業株式会社
 (実施項目：A～D)

これまでの実施内容 / 研究成果
 A 複合型改質器の詳細設計・製作
 ・解析および耐久性を考慮した触媒量の検討を行い複合型改質器の詳細設計・製作を実施した。
 B 複合型改質器を搭載した水素製造装置の詳細設計・製作
 ・複合型改質器を搭載した装置のシステムフロー作成、システム全体のヒートバランス・マスバランスの検討を行い、詳細設計を実施して装置を構成する機器点数を従来装置の1/2とした水素製造装置を製作した。
 C 水素製造装置の運転評価
 ・改質ガス中の水素濃度：77%以上(GC分析値)、燃料転化率：90%以上、製品水素量：100Nm³/h以上、製品水素純度：99.99%以上、改質効率：82%以上、改質器水素製造効率：80%以上を達成し、起動時間も従来品と同等以上の性能を満足した。
 D 事業終了後のコスト目標
 ・実証試験の結果から改質器の寸法、PSA、その他構成機器の見直しを行い、目標コスト5,000万円(100Nm³/h)を達成できる見通しを付けた。300Nm³/h級水素製造装置は1台目から目標値の9,000万円を達成できる見通しを付けることができた。

研究成果まとめ
 今後の課題
 ・製品として販売する場合には約1年間のフィールドテストを実施して、装置の信頼性を確認した上で市場に提供する必要がある。
 事業化の見通し
 ・FCV及び水素ステーションの普及時期が来るまでは、製品化のためのフィールドテストを実施するとともに本研究開発で開発した成果を産業用水素製造装置に展開して、事業化を進める予定である。

実施項目	成果内容	自己評価
A	複合型改質器の詳細設計を行い複合型改質器を完成させた	
B	装置の構成機器点数を10点以下の100Nm ³ /h級水素製造装置を完成させた	
C	水素製造能力：100Nm ³ /h、製品水素純度：ISO14687-2 FCV用水素燃料規格(2012, Grade D)準拠 起動時間：従来品と同等で有ることを達成した	
D	100Nm ³ /h級水素製造装置：5,000万円 300Nm ³ /h級水素製造装置：9,000万円の目安を付けた	

特許出願	論文発表	外部発表	受賞等
1	0	6	0

課題番号： -8

水素利用技術研究開発事業/燃料電池自動車及び水素ステーション用低コスト機器・システム等に関する研究開発/

オンサイト型水素ステーション用低価格水素製造装置の開発

大日機械工業株式会社

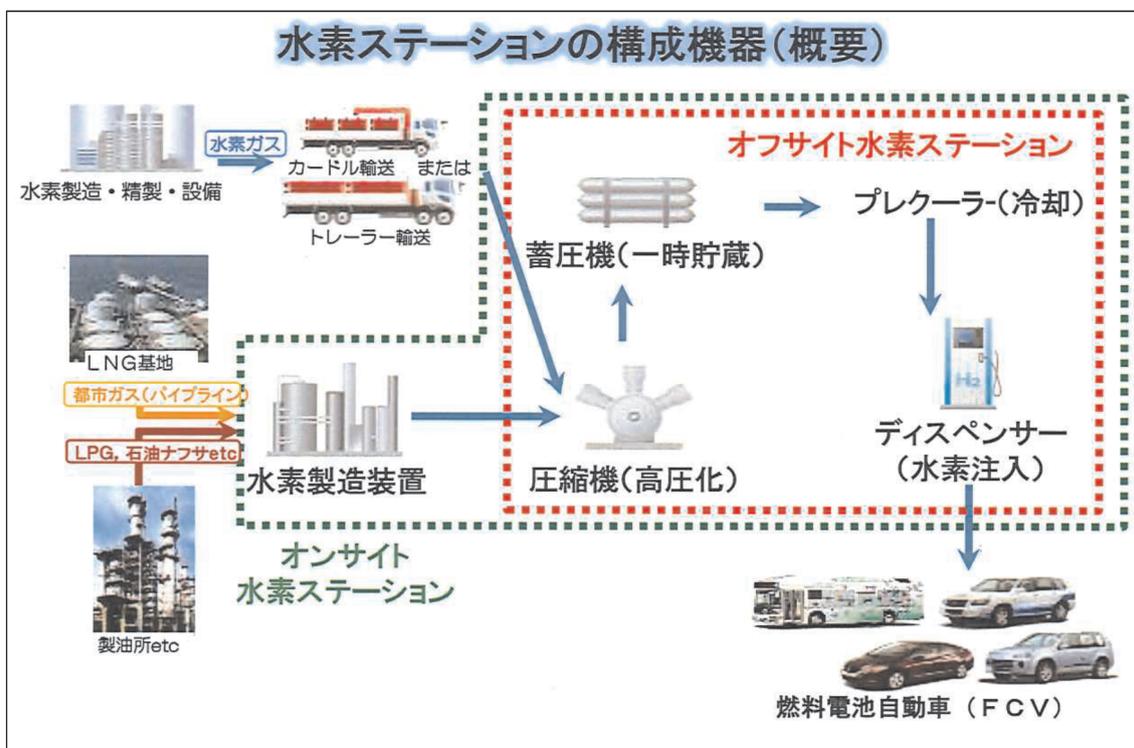
1. 研究開発概要

1.1 事業の背景

水素ステーションにはオフサイト型水素ステーションとオンサイト型水素ステーションがあり、オフサイト型水素ステーションの水素は工場等で作られた水素をカードルやトレーラーでステーションまで輸送しFCVに供給する。一方オンサイト型水素ステーションの水素はステーションに設置した水素製造装置で直接水素を製造してFCVに供給する。オフサイト型水素ステーションでは、ステーションに水素製造装置を必要としないためにステーションの建設コストをオンサイト型に比較して抑えることができるが、水素の輸送コストが水素の単価に上乘せされる。(図1 水素ステーションの構成機器(概要)参照)

水素を輸送することなくステーション内で水素を製造できるオンサイト型水素ステーションでは水素製造装置のコストを50百万円以下にする事を目標に開発が進められている。しかし従来からのシステムでコストダウンすることは水素製造装置を構成する機器類の点数が多いことが課題であり、コスト目標を達成することが困難となっている。

図1 水素ステーションの構成機器(概要)



【出典】平成26年3月4日「燃料電池自動車について」資源エネルギー庁 燃料電池推進室

1.2 研究開発の目的

本研究開発では(水蒸気改質部)(CO 転化部)(蒸気発生部)を高度に集積一体化した複合型改質器を水素製造装置に搭載することで、機器類を大幅に削減(現状システムの二分の一)した低価格でコンパクトなオンサイト型水素ステーション用低価格水素製造装置を開発することを目的にした。

2. 研究開発目標

2.1 本研究開発の目標

本研究開発の目標を表 1 に示す。

表 1 開発目標

項目	最終目標
水素ステーション用複合型改質器の詳細設計および製作	基本設計及び改質反応管の詳細設計をもとに構造解析、流体解析、反応解析を実施して複合型改質器の詳細設計および製作を行う。
複合型改質器を搭載した水素製造装置の詳細設計および製作	実証試験用として実用機(300Nm ³ /h)の1/3である100Nm ³ /h級水素製造装置の製作。 水素製造装置の構成機器点数：現状装置の1/2(10点以下)
水素製造装置の運転評価	水素製造能力：100Nm ³ /h 製品水素純度：ISO14687-2FCV用水素燃料規格(2012 Grade D)準拠。 起動時間：従来品と同等。
事業終了後のコスト目標	100Nm ³ /h級水素製造装置：5,000万円 300Nm ³ /h級水素製造装置：9,000万円

2.2 研究開発の開発項目

本研究開発に於ける開発項目を以下に記す。

(1)複合型改質器の設計

- ・水蒸気改質部、CO 転化部、蒸気発生部を一体化した複合型改質器の設計を行う。
- ・解析シミュレーションを用いて流れや触媒の耐久性に問題のないことを確認する。

(2)水素製造装置の設計

- ・水素製造装置構成機器点数：現状装置の1/2(10点以下)

(3)複合型改質器および水素製造装置の製作(実証試験用)

- ・上記設計により複合型改質器の製作及び水素製造装置の製作
- ・実証試験装置は実用機(300Nm³/h)の1/3である100Nm³/h級水素製造装置の製作

(4)水素製造装置の実証試験・評価

- ・水素製造能力：100Nm³/h
- ・製品水素純度：ISO14687-2 FCV用水素燃料規格(2012、Grade D)準拠
- ・起動時間：従来機と同等

(5)複合型改質器の運転評価

- ・起動・停止、ターンダウン、水素製造能力、燃料転化率、改質効率の評価

(6)コスト評価

・100Nm³/h(5000万円)、300Nm³/h(9000万円(設計コスト))を達成する。

3.研究開発成果

3.1 本研究開発に於ける成果(抜粋)

本研究開発に於ける成果を表2に纏める。

表2 本研究開発に於ける成果

番号	開発項目	成果	達成度
1	複合型改質器の設計	水蒸気改質部、CO転化部、蒸気発生部を一体化した複合型改質器の設計を完了した。	○
2	水素製造装置の設計	複合型改質器を用いた水素製造装置の設計を完了した。水素製造装置を構成する機器の点数は現状装置の1/2である10基で構成した。	○
3	複合型改質器および水素製造装置の製作	複合型改質器を用いた実証試験用水素製造装置(100Nm ³ /h)の製作を完了した。	○
4	水素製造装置の実証試験・評価	水素製造装置の実証試験を完了した。 ・起動停止：DSS100回を行った。 ・水素製造能力：100Nm ³ /h ・製品水素純度：99.99%以上 ISO14687-2 FCV用水素燃料規格(2012、Grade D)準拠 ・起動時間：従来機と同等	○
5	複合型改質器の運転評価	複合型改質器の運転評価を完了した。 ・起動停止：DSS100回を行った。 ・ターンダウン：30%~100% ・水素製造能力：設計値を満足 ・燃料転化率：90%以上 ・改質効率：82%以上	○
6	コスト評価	コスト評価を完了した。(製造コスト) ・100Nm ³ /h：4,961万円 ・300Nm ³ /h：9,000万円	○

-記号説明-

○：達成

△：一部未達成

×：未達

3.2 本研究開発に於ける成果（詳細）

3.2.1 複合型改質器の設計

複合型改質器の設計の為に、基本構造の策定及び解析シミュレーションを用いながら複合型改質器の設計を行った。

3.2.1 (1) 複合型改質器の設計条件

複合型改質器基本構造策定の為に、表 3 に記す設計条件から各種触媒の充填量や伝熱粒子の種類を選定した。改質反応管の構造及び概略寸法は触媒の必要充填量を最適な SV 値（空間速度 1/h）から計算して計画した。

表 3 複合型改質器の設計条件

項目	単位	設計値
原料ガス投入量	Nm ³ /h	34.8（都市ガス 13A）
純水投入量	L/h	91.3
改質部運転圧力	MPaG	0.88
改質部運転温度		850
改質炉燃焼温度		1306（理論燃焼温度）
S/C(スチーム・カーボン比)	-	2.8
改質ガス量	Nm ³ /h	184.7
改質ガス組成		
H ₂	mol%	77.3
CO	mol%	0.8
CH ₄	mol%	1.6
CO ₂	mol%	19.2
H ₂ O	mol%	1.1

3.2.1 (2) 複合型改質器の基本構成及び内部構造

本研究開発の目的であるコスト削減のための手段として、水素製造装置に搭載する改質器、CO 転化器および蒸気発生器を一体化した複合型改質器を開発することで、水素製造装置を構成する機器類を大幅に削減することが可能になる。図 2 に（水蒸気改質部）（CO 転化部）（蒸気発生部）を高度に集積一体化した複合型改質器の基本構成および内部構造を示す。

【内部構造と構成】

複合型改質器の改質反応管は円筒状の内管と外管との間にシフト触媒用円筒を備え、改質反応管の内管および外管とシフト触媒用円筒の空間に下部から改質触媒、予備改質触媒および伝熱粒子を充填する構造とした。シフト触媒用円筒には下部から高温シフト触媒および低温シフト触媒を充填した。

複合型改質器用燃焼器は改質反応の熱供給と蒸気器の加熱源のために、改質反応管内管の内側に設置した。蒸気発生器はコイル形状にして改質炉の燃焼ガス出口に設置した。改質炉内の断熱材は高性能断熱材を採用し、断熱材の厚さを薄くすることで複合型改質器の小型化をはかる構造とした。

【流れと反応】

水蒸気改質反応とCOシフト反応に必要な水蒸気は、複合型改質器の炉内に設置した蒸気発生器に外部から純水を供給して水蒸気にし、更にスーパーヒートさせて生成する。スーパーヒートした水蒸気と都市ガスなどの原料ガスは複合型改質器の外部に設置した混合器で混合させ複合型改質器の内部に導入する。

混合ガスは複合型改質器の改質反応管の内部に設置した低温シフト反应用触媒層（発熱反応）の内側と外側に設けた伝熱粒子層を通過する際、低温シフトの反応熱を吸収しながら徐々に加熱させる。加熱された混合ガス（原料ガス + 水蒸気）は高温シフト反应用触媒層（発熱反応）の内側と外側に設けた予備改質反应用触媒層（吸熱反応）を通過する際、高温シフトの反応熱を吸収して一部改質する。一部改質された原料ガスは下部の改質反应用触媒層（吸熱反応）で水蒸気改質反応によりH₂とCOに改質される。

COを含む改質ガスは高温・低温シフト反应用触媒層を通過する際、COシフト反応によりH₂とCO₂が生成される。水蒸気改質反応とCOシフト反応で生成されたCOとH₂の一部がメタネーション反応で消費される。これらの反応が複合型改質器の改質反応管内で同時に行われている。

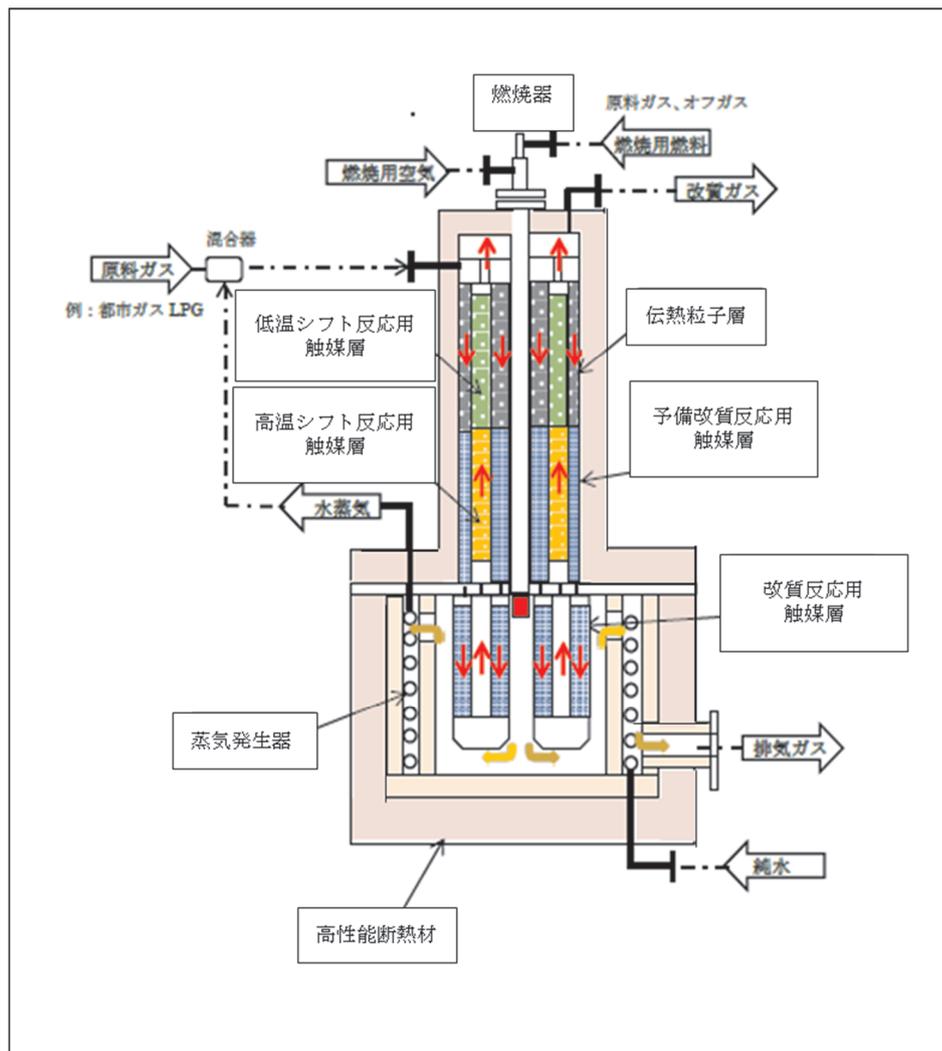


図2 複合型改質器の構成及び構造

3.2.1 (3) 解析シミュレーション (流れ解析)

【解析条件】

触媒反応層を有する改質器などの反応器では、改質反応管内で偏流が起こらないことが極めて重要である。

水素ステーション用水素製造装置の運転で想定する運転条件の 100%定格運転モード、30%運転モードおよび複合型改質器や水素製造装置の運転時に異常が起きた場合のシャットダウン(緊急停止)時に N₂ パージを行う緊急モードのそれぞれの条件においても改質反応管内で偏流等が起こらないことを確認するために、改質反応管内の流れ解析を実施した。

表 4 に解析条件、表 5 に 100%定格運転モードでの解析条件、表 6 に 30%運転モードでの解析条件および表 7 に緊急モードでの解析条件を示す。解析ソフトは STAR-CCM+ (Ver.10.02 CD-adapco) を用いた。

表 4 解析条件

定常または非定常	定常
伝熱	考慮せず
密度	非圧縮性として一定とする
乱流モデル	k-e 型

表 5 100%定格運転モードでの解析条件

運転モード	100%
ガス種類	混合ガス
密度 (kg/m ³)	4.47
温度 ()	170
総流量 (Nm ³ /h)	142.9
(m ³ /sec)	0.006133
(kg/sec)	0.02741
流入圧力 (MPaG)	0.95
入口ノズル数 (個)	1

表 6 30%運転モードでの解析条件

運転モード	30%
ガス種類	混合ガス
密度 (kg/m ³)	4.47
温度 ()	170
総流量 (Nm ³ /h)	42.9
(m ³ /sec)	0.00184
(kg/sec)	0.008233
流入圧力 (MPaG)	0.95
入口ノズル数 (個)	1

表 7 緊急モードでも解析条件

運転モード	緊急モード
ガス種類	N2
密度 (kg/m ³)	10.58
温度 ()	30
総流量 (Nm ³ /h)	19.66
(m ³ /sec)	0.0055
(kg/sec)	0.05819
流入圧力 (MPaG)	0.95
入口ノズル数 (個)	1

【解析モデル】

流れ解析のための解析モデルは、混合ガス入口を質量流入境界とし、混合ガスを CH₄+H₂O、質量流量を 0.02924kg/s とした。改質ガス出口を質量流出境界とし圧力を 861262.5Pa とした。複合型改質器の改質反応管の解析モデルを図 3 に示す。

改質反応管解析モデルのメッシュ数は 10,509,408、メッシュ形状はポリヘドラルとして解析を行った。

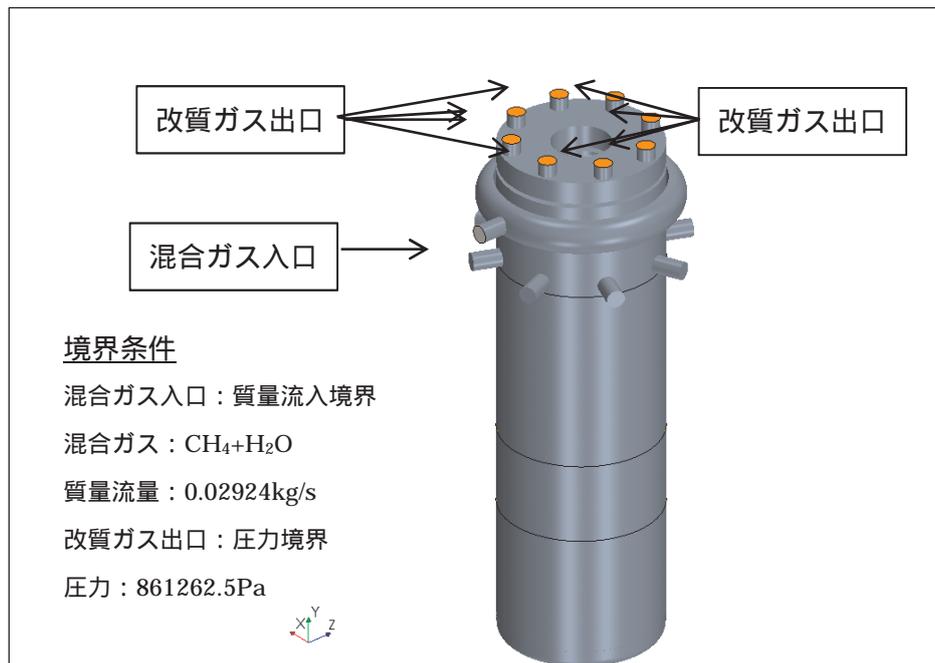


図 3 改質反応管解析モデル

【流れ解析結果】

解析シミュレーションの結果、100%定格運転モード、30%運転モードおよび緊急モードでの流れ解析の結果から、混合ガスの入口ノズル位置の断面、混合ガスが改質反応管内に吹き込む位置の断面、LTSの上面より5mm下の断面、SIC-1(充填粒子1)とPre-SR(予備改質触媒)の境界面の断面およびSIC-2(充填粒子2)の底面より10mm上の断面のいずれの断面においても流れが均一であり、偏流は見られないことから改質反応管内の構造に問題が無いことを確認した。

図4に100%定格運転モードの流れ解析結果、図5に30%運転モードの流れ解析結果および図6に緊急モードでの流れ解析結果を示す。

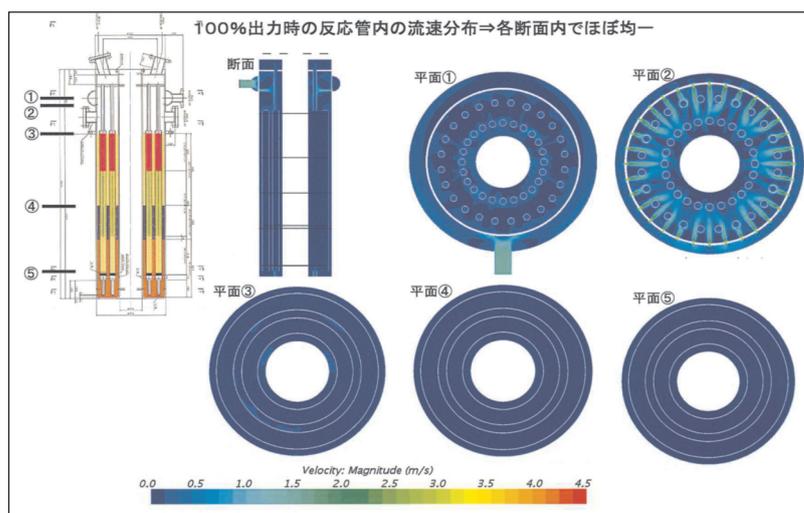


図4 100%定格運転モードでの流れ解析結果

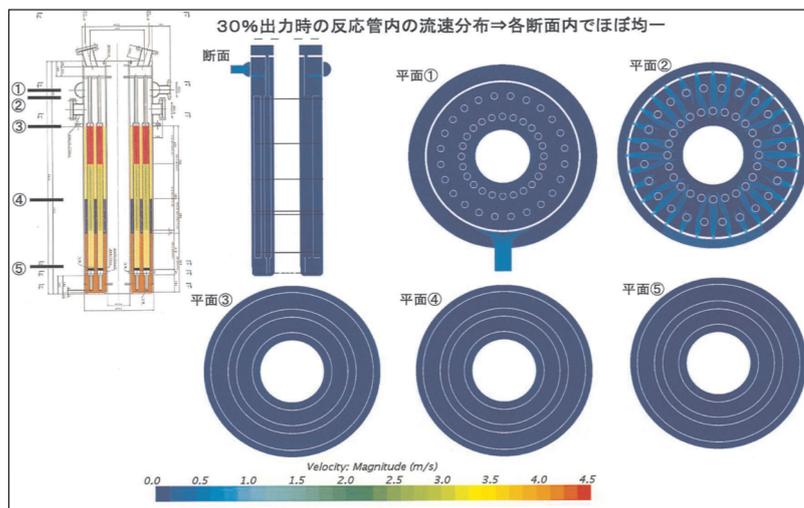


図5 30%運転モードでの流れ解析結果

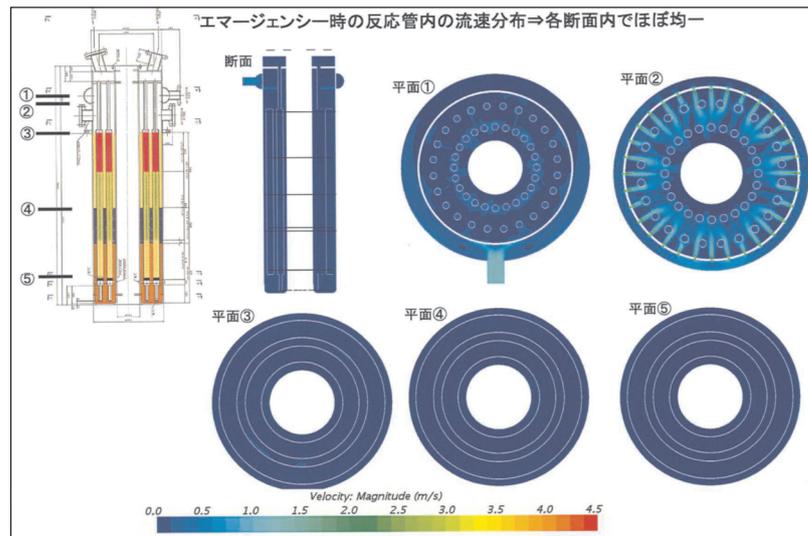


図6 緊急モードでの流れ解析結果

3.2.1 (4) 解析シミュレーション (触媒の耐久性検討)

【解析条件】

触媒の選定

複合型改質器の改質反応管に充填する触媒は市販されている触媒の中から、予備改質触媒 (Ni) 改質触媒 (Ru) 高温シフト触媒 ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$) および低温シフト触媒 ($\text{CuO} + \text{ZnO}$) をそれぞれ選定した。改質触媒の解析条件を表8に示す。

表8 改質触媒の解析条件

触媒	密度 (kg/m^3)	直径 (mm)	破壊強度 (N)
RUA (改質触媒)	2000.0	5.0	180

改質反応管に充填する触媒量

充填する触媒量は触媒メーカーが推奨する触媒の最適SV値 (空間速度 1/h) から必要量を算出し、さらに触媒の耐久性を考慮して決定した。改質反応管に充填する触媒のメーカー推奨SV値は、改質触媒が 1000 ~ 12000 1/h、高温シフト触媒では 300 ~ 4000 1/h および低温シフト触媒 300 ~ 4000 1/h である。

触媒の耐久条件

複合型改質器に充填する改質触媒、高温シフト触媒および低温シフト触媒の触媒性能について触媒メーカーとヒヤリングを行ったが、具体的なデータは開示されないために、本事業の外部協力会社でもありエネファーム用改質器の触媒の劣化に対する知見および水素ステーションの運用に対する知見を有する東京ガス株式会社からの情報に基づいて、水素ステーション用水素製造用改質器の運用条件から触媒の交換周期を5年ごとに交換するものとした。また5年間の起動停止回数は100回として検討を行った。

触媒の沈降量

反応を伴う反応管全体のヒートバランス検討や触媒に加わる最大応力の検討および反応を伴うシュミレーション手法の確立のために、SOR (Start Of Run 以下 SOR と略記)、MOR (Middle Of Run 以下 MOR と略記)、EOR(End Of Run 以下 EOR と略記)時点での触媒の沈降量を推定し、温度プロファイルの変化および沈降後の触媒量の検討を行うものとした。

触媒層の粉化・沈降については経験・知見を有する東京ガス株式会社からの情報に基づいた。

【解析モデル】

複合型改質器の最下部に充填し、過酷条件で使用される改質触媒部の解析対象部とした。また解析領域は解析対象部の中から 15°領域を切り出したモデルとした。

図 7 に解析モデルを示す。メッシュ数は 17,962、メッシュ形状はポリヘドラルとして解析を行った。解析ソフトは STAR-CCM+ (Ver.10.02 CD-adapco) を用いた。

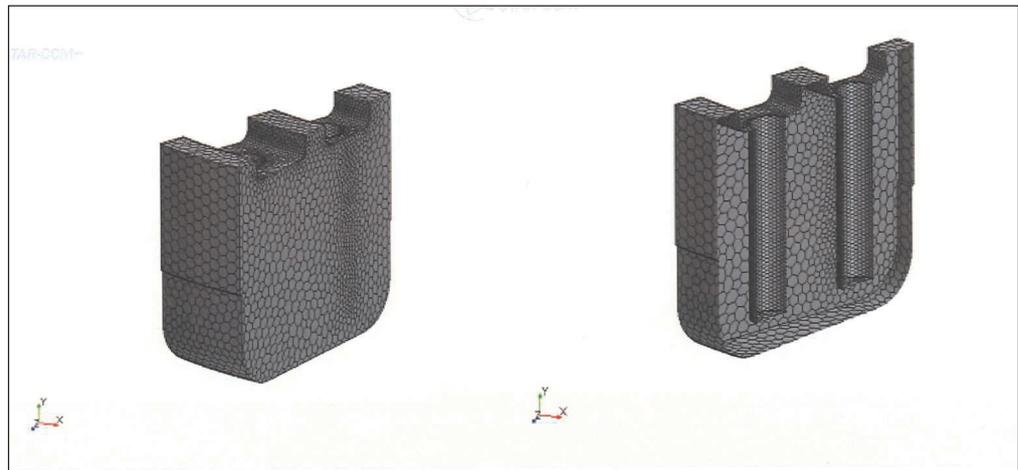


図 7 解析モデル

【解析結果】

触媒の沈降量

触媒層の粉化・沈降については経験・知見を有する東京ガス株式会社からの情報により SOR、MOR、EOR 時点での沈降量を推定し、温度プロファイルの変化及び沈降後の触媒量の検討を行った。

図 8 に SOR、MOR、EOR 時点での触媒層の沈降状態の変化を示す。EOR 時点では SOR 時点に比べ充填した触媒は 114 mm沈降するが、初期の触媒量が有れば EOR 時点の沈降後の触媒量になっても触媒量および触媒部の受熱面積には余裕があり水素製造性能に問題が無い事を確認した。

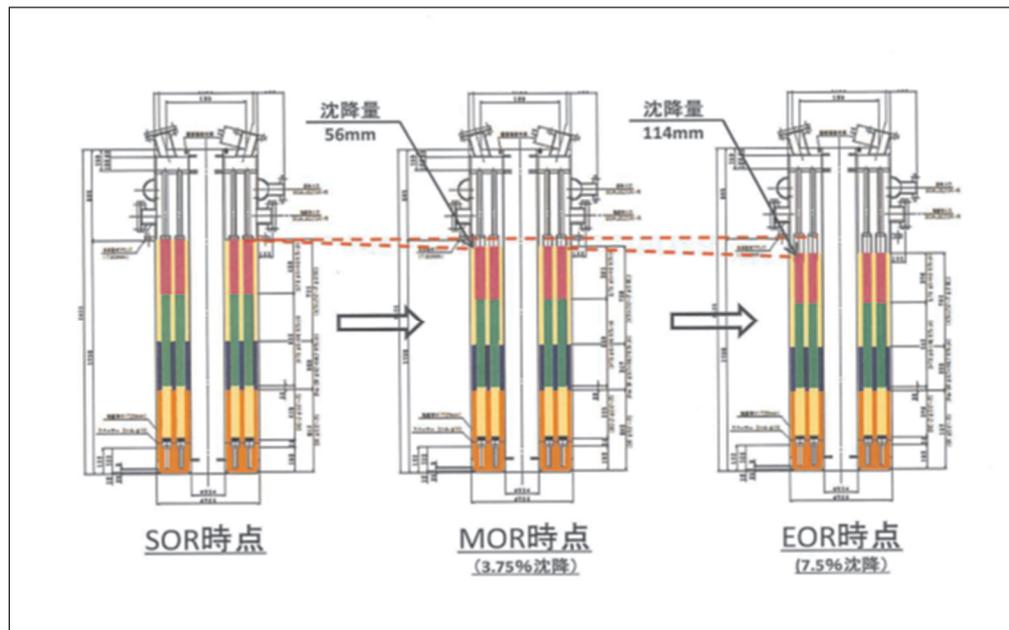


図8 SOR,MOR,EOR 時点での触媒層の沈降状態の変化

触媒に加わる最大応力

改質反応管の最下部に充填する改質触媒に発生する最大応力は解析の結果では変位量が軸方向、系方向とも 1 mm となり、その時の触媒粒子に加わる圧縮力が約 12N であった。

それに対し触媒の破壊強度は触媒メーカーのデータから 180N で有り十分な余裕があるために問題が無いことを確認した。図 9 に改質触媒の強度検討結果をに示す。

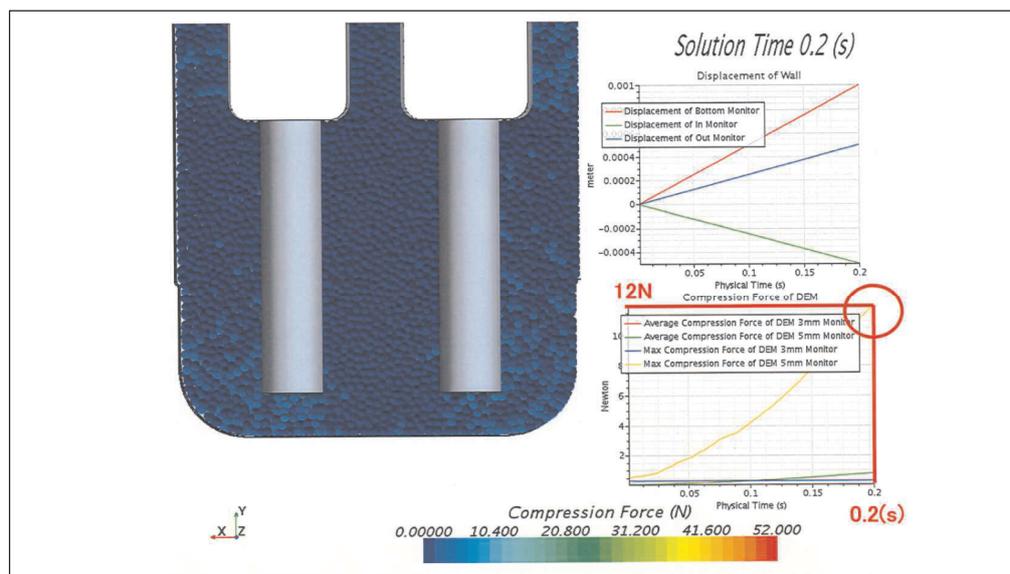


図9 改質触媒の強度検討結果

3.2.2 複合型改質器の詳細設計

解析シミュレーションの結果を基に複合型改質器の詳細設計を行い、製作を行った。複合型改質器の詳細設計図及び複合型改質器の完成写真を図 10、図 11 に示す。

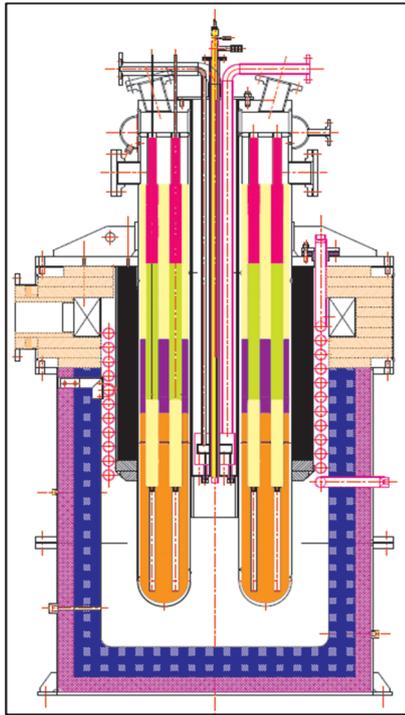


図 10 複合型改質器



図 11 複合型改質器の完成写真

3.2.2 水素製造装置の設計

複合型改質器を搭載した実証試験用水素製造装置のシステムフローを作成し、システム全体のヒートバランス・マスバランスの検討を行い、詳細設計を実施した。水素製造装置を構成する機器点数を従来装置では 20 数基で構成されていたが複合型改質器を搭載することでの 1/2 にすることが可能になった。図 12 にシステムフローを、図 13 に複合型改質器を搭載した水素製造装置の平面配置を示す。

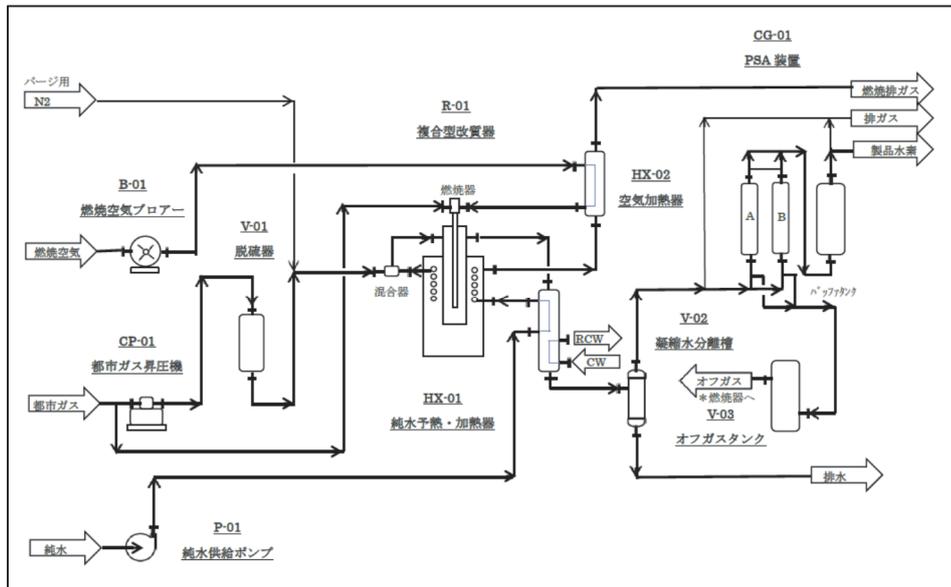


図 12 システムフロー

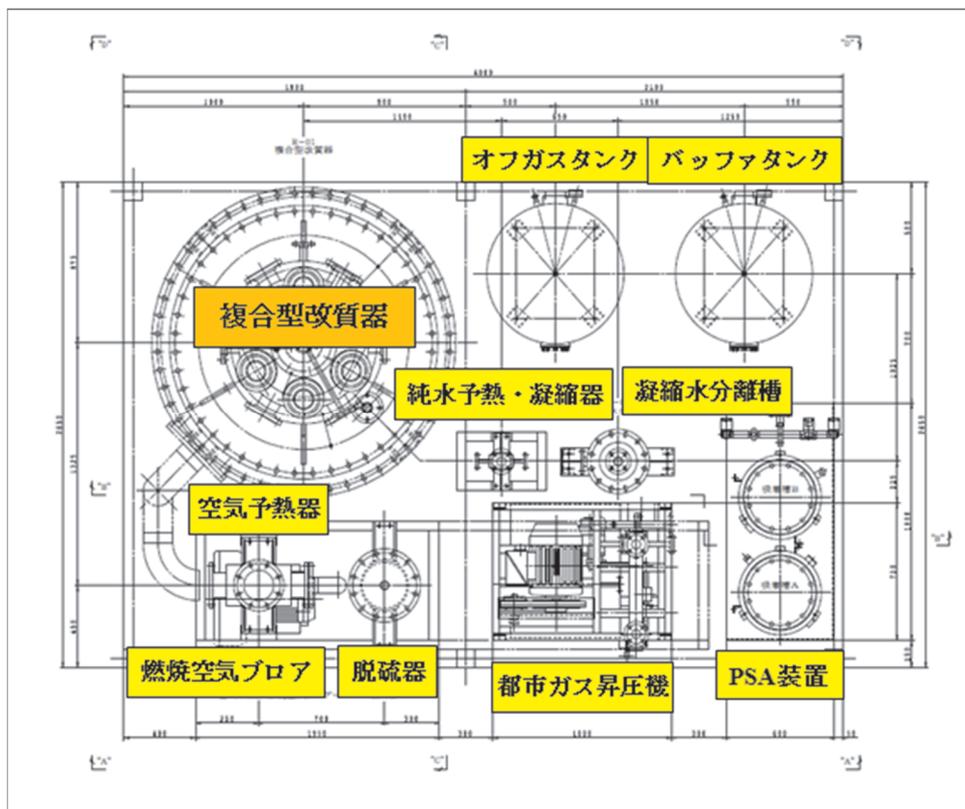


図 13 複合型改質器を搭載した水素製造装置の平面配置

3.2.3 複合型改質器および水素製造装置の製作

システムフローに基づき P&ID (Piping and Instrumentation Diagram 以下 P&ID と略す)、配置図、配管計画図、電気計装図、機器リスト、計装品リスト、インターロック計画、運転要領書等を作成し、実証試験用水素製造装置を製作した。

図 14 に水素製造装置 (実証試験装置) の全景、図 15 に水素製造装置 (実証試験装置) の現地据付状態を示す。



図 14 水素製造装置 (実証試験装置)



図 15 現地据付状態

3.2.4 水素製造装置の実証試験

複合型改質器を用いた水素製造装置の実証試験を行った。実証試験項目及び試験結果を表 9 に纏める。表 10 に水素製造装置 100%運転時のデータを示す、併せて製品ガスの分析結果を表 11 に示す。

表 9 実証試験項目及び試験結果

試験項目	試験結果	備考
起動停止	DSS100 回達成	
ターンダウン	30%~100%を実施し問題なし	
水素製造能力	100Nm/h 以上	
製品水素純度	99.99%以上	ISO14687-2FCV 用水素燃料規格 (2012 Grade D) 準拠
振動測定	X 方向 : 41.3dB Y 方向 : 42.8dB Z 方向 : 51.4dB	
騒音測定	74dB	隣接する他プラント稼働状態での測定値である為、参考値
起動時間	従来機と同等	

表 10 水素製造装置 100%運転時のデータ

原料 13A (Nm ³ /h)	燃焼用 13A (Nm ³ /h)	改質ガス量 (Nm ³ /h)	改質ガス 水素濃度 (%)	製品ガス量 (Nm ³ /h)	補器動力 (kcal/h)	改質効率 (%)
35.3	11.8	193.1	77.4	103.5	9,701	82

表 11 製品ガスの組成

分析値	ISO14687-2 規定濃度
炭化水素 : 0.01ppm 以下	2ppm
N ₂ : 1ppm 以下	100ppm
Ar : 1ppm 以下	100ppm
CO ₂ : 2ppm 以下	2ppm
CO : 0.03ppm	0.2ppm
H ₂ : 99.99%以上	99.97%以上

3.2.5 複合型改質器の運転評価

100%運転モードで改質ガスをガスクロマトグラフィー（GC）で分析した値を表 12 に示す。水素濃度 80%以上、燃料転化率 90%以上と良好な値となっている。

表 12 改質ガスの組成（GC による分析）

測定日時	H ₂ (%)	CO (%)	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	水分濃度	露点	燃料転 化率
03/15 03:20	80.037	0.154	1.785	17.425	0.599	-0.3	90.8%
03/15 03:35	80.192	0.128	1.644	17.438	0.598	-0.3	91.4%

燃料転化率は次式により算出した

$$\text{燃料転化率} = \text{CH}_4 (\%) / (\text{CO} (\%) + \text{CH}_4 (\%) + \text{CO}_2 (\%)) \times 100$$

3.2.6 コスト評価

100Nm³/h 級水素製造装置のコスト試算

事業終了後のコスト目標の為に 100Nm³/h 級水素製造装置のコスト試算を行った。複合型改質器を搭載することで装置を構成する機器点数を 10 基（従来装置の 1/2）とした水素製造装置の設計（製品用）を行い、コスト試算を実施した。装置寸法を 3000W×2500D にすることができ、装置のコンパクト化の開発目標を達成した。図 17 に水素製造装置の設計図（製品用）を示す。

実証試験の結果から触媒の充填量、改質器の寸法、PSA、その他構成機器の見直しを行って目標コストを達成した。表 13 に 100 Nm³/h 水素製造装置コスト比較を示す。

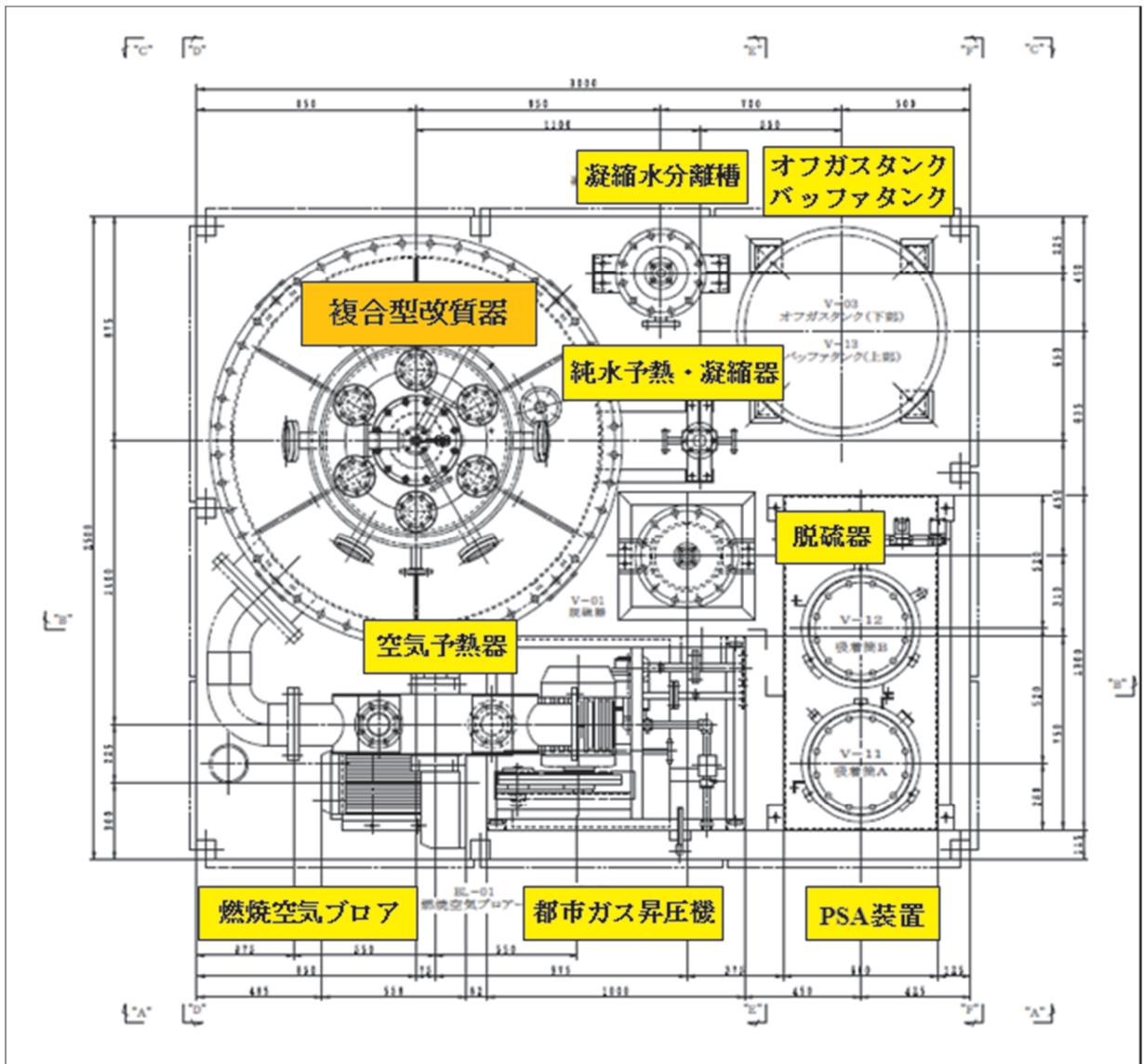


図 17 水素製造装置の平面図（製品用）

表 13 100 Nm³/h 級水素製造装置コスト評価 (単位：k 円)

番号	項目	事業開始前 (F.S)	製品	備考
1	複合型改質器	10,000	13,000	
2	PSA 装置	11,700	9,000	
3	機器・補器類	5,900	5,900	
4	計装品・制御盤	4,700	4,700	
5	配管・電気計装工事	5,000	5,000	
6	ラック・架台	3,500	3,500	
7	計装・インジニアリング費(検査費含む)	4,000	4,000	
8	管理費	4,480	4,510	
9		49,280	49,610	

300Nm³/h 級水素製造装置のコスト試算

300 Nm³/h 級水素製造装置を 1 台、10 台、100 台、500 台製造した場合についてコスト試算を行った。試算の結果、500 台を同時に製造した場合には量産効果により、300 Nm³/h 級水素製造装置の価格が 5,000 万になる見通しをつけることができた。表 14 に 300 Nm³/h 級水素製造装置コスト比較を示す。

表 14 300 Nm³/h 級水素製造装置コスト比較

番号	項目	コスト比較 (水素製造量：300Nm ³ /h) [k ¥]			
		1 台	10 台	100 台	500 台
1	複合型改質器	27,000	24,000	22,000	18,000
2	PSA 装置	21,000	20,000	15,000	10,000
3	機器・補器類	10,000	9,000	7,000	5,500
4	計装品・制御盤	8,000	7,000	6,000	4,500
5	配管・電気計装工事	7,000	6,000	5,000	4,000
6	ラック・架台	5,000	4,000	3,800	3,500
7	計装・インジニアリング費 (検査費含む)	4,000	1,400	1,000	500
8	管理費	8,000	7,100	5,900	4,000
—	合計	90,000	78,500	65,700	50,000

3.3 成果の意義

実証試験の結果では、改質ガス中の水素濃度：77%以上（GC分析値）、燃料転化率；90%以上、製品水素量：100Nm³/h以上、製品水素純度：99.99%以上、改質効率：82%以上、改質器水素製造効率：80%以上を達成した。実証試験の結果から触媒の充填量、改質器の寸法、PSA、その他構成機器の見直しを行い、目標コスト5,000万円（100Nm³/h）を達成できる見通しを付けた。300Nm³/h級水素製造装置のコスト試算では1台目から目標値の9,000万円を達成できる見通しを付けることができたが、5,000万円の目標に付いては500台を同時に受注した場合には量産効果により、達成できる見通しを得ることができた。

本研究開発にて開発した、複合型改質器を搭載した水素製造装置を用いることによりオンサイト型水素ステーションを構成する機器の価格を格段に下げることが出来るといえる。

3.4 開発項目別残課題

本研究開発では、目標としていた項目を全て完了したため残課題はない。

4.まとめ及び事業化までのシナリオ

本研究開発において、実証試験装置を製作して実証試験を実施した結果から、本提案の複合型改質器および複合型改質器を搭載した水素製造装置が性能面において要求仕様を十分満足することを実証し、低コスト化の目途を付けた。

FCV用水素ステーションの需要はFCVの普及に左右され、現時点では普及期までには至っていない。一方、産業用水素製造装置は確実な需要が見込まれており、2018年5月に300Nm³/h級水素製造装置を2式納入予定である。水素ステーションの普及期までは産業用水素製造装置を展開する。

今後、製品として販売するに当たり約1年間のフィールドテストを実施して、装置の信頼性を確認した上で市場に提供する予定である。

5. 研究発表・特許等

-研究発表・講演・文献等、その他-

年月日	媒体	タイトル	名称	発表者
2014/12/08	パワーポイント	地元中小企業の水素ステーション低コスト化の取り組み	神奈川県主催「水素・燃料電池関連製品等開発促進セミナー」	直井登貴夫
2016/06/10	パワーポイント	オンサイト型水素製造装置反応管内の解析結果と実証試験結果の比較	STAR Japanese Conference 2016	川又祐一
2017/02/01	パワーポイント	オンサイト型水素ステーション用水素製造装置低コスト化への取り組み	福岡県主催「スウェーデン水素関連企業との意見交換会」	直井登貴夫

-特許等-

出願日	出願人	出願番号	発明の名称	発明者
2014/09/16	大日機械工業(株)	2014-187394	水素ステーション用水素製造システム	直井登貴夫

-以上-

(11-9)「水素利用技術研究開発事業 / 燃料電池自動車及び水素ステーション用低コスト機器・システム等に関する研究開発 / 複合型高圧水素圧縮機の研究開発」

助成先：(株)サクシジョン瓦斯機関製作所

成果ガリ(実施期間：平成27年度～平成29年9月)

- 27年度から助成事業で試作を開始し、29年度に試作機が完成。
- 工場運転試験を経て実証サイトへの納入設置が完了。
- 実ガス運転を実施し、所定の性能を確認した。
- 目標コストについて設計見直し10台ロット機で7500万円、生産習熟機で6500万円を達成する見通しを得た

背景/研究内容・目的

現在、水素供給インフラ(水素ステーション)の先行整備が進められているが、普及のためにはコストダウンが必須とされている。そこで、高圧小容量に適したダイヤフラム式と低圧大容量に適した無給油ピストン式を組み合わせることで、1台で燃料電池自動車の水素充填に必要な圧力まで無理なく昇圧することができ、低コスト、省スペースそして省電力を実現する「複合型高圧水素圧縮機」を開発する。

これまでの実施内容 / 研究成果

26年度まで委託事業で試設計およびその評価を実施したところ、目標を達成し、水素ステーションの低コスト化に貢献する可能性が確認された。
27年度から助成事業で吐出圧力82MPa、吐出容量340Nm³/h、消費電力85kWを目標として試作を開始し、その結果、試作機の完成、工場運転試験、実証サイトへの納入設置を経て実ガス運転を実施し、目標性能が達成されていることを確認した。また、目標コストについて設計見直し10台ロット機で7500万円、生産習熟機で6500万円を達成する見通しを得た。

研究目標

実施項目	目標
複合型高圧水素圧縮機の試作	吐出圧力82MPa 吐出容量340Nm ³ /h 電動機出力85kW
コストダウンの実現	6500万円の見通しを得る

実施体制及び負担等

NEDO — 株式会社サクシジョン瓦斯機関製作所

研究成果まとめ

実施項目	成果内容	自己評価
複合型高圧水素圧縮機の試作	試作および試運転を完了し所定の性能を確認した。	○
コストダウンの実現	目標コスト6500万円を達成する見通しを得た。	○

今後の課題

商用生産において高圧ガス保安法に関する申請・審査が滞りなく行われるよう関係機関と調整すること

事業化の見通し

所定の性能およびコストの見通しを確認したので、実用化および事業化の見通しがついた。

特許出願	論文発表	外部発表	受賞等
0	3	0	0

課題番号：11-9

水素利用技術研究開発事業 / 燃料電池自動車及び水素ステーション用低コスト機器・システム等に関する研究開発 /

複合型高圧水素圧縮機の研究開発

株式会社サクシオン瓦斯機関製作所

1. 研究開発概要

2010年7月に燃料電池実用化推進協議会によって、産業界の総意として、2015年にFCVの一般ユーザーへの普及開始に向けたシナリオが提案され、2025年には水素供給インフラ（水素ステーション）を1000箇所程度普及させるシナリオとなっている。さらに、2011年1月には自動車メーカー及び水素供給事業者13社が共同声明を発表し、自動車メーカーがFCV量産車を2015年に4大都市圏を中心とした国内市場への導入と一般ユーザーへの販売開始を目指し、開発を進めていることや、水素供給事業者が2015年までにFCV量産車の販売台数の見通しに応じて100箇所程度の水素供給インフラ（水素ステーション）の先行整備を目指すこと等が示され、現在水素供給インフラ（水素ステーション）の先行整備を進めている。しかしながら、オンサイトの水素ステーションのコストは現状6~7億円であり、普及のためには更なる低コスト化を進め、オンサイトの水素ステーションを2.5億円程度、オフサイト水素ステーションを2億円程度にする必要がある。その中で、水素ステーションを構成する水素圧縮機は現状1.4億円程度であり、それを6.5千万円以下にする、水素ステーション用ダイヤフラム・ピストン複合型高圧水素圧縮機の開発を目的とする。

2. 研究開発目標（設定の理由も含め）

本事業では、高圧小容量に適したダイヤフラム式と低圧大容量に適した無給油ピストン式を組み合わせることで、1台で燃料電池自動車の水素充填に必要な圧力まで無理なく昇圧することができ、低コスト、省スペースそして省電力を実現する「複合型高圧水素圧縮機」を開発する。NEDO設定仕様は吸入圧力0.4MPa吐出圧力87.5MPa、容量300Nm³/h、量産目標コスト6,500万円とする。

3. 研究開発成果

3.1 研究開発成果、達成度

(1)提案した事業概要

本事業では、高圧小容量に適したダイヤフラム式と低圧大容量に適した無給油ピストン式を組み合わせることで、1台で燃料電池自動車の水素充填に必要な圧力まで無理なく昇圧することができ、低コスト、省スペースそして省電力を実現する「複合型高圧水素圧縮機」を開発する。

従来、80MPa級の水素ステーションにおいては40MPa級のダイヤフラム2段圧縮式の後段に油圧駆動の増圧機を組み合わせる方式またはピストン式で4段から5段で圧縮し、高圧最終段は独立した圧縮機とする形式が多く試みられてきた。提案者はWE-NET計画及びJHFC計画その他において吐出圧力40MPa、吐出流量30及び50Nm³/hの高圧水素圧縮機を開発し5台の設置運用実績を持っている。図1に実績機の写真を、図2に断面図を示す。



図 1

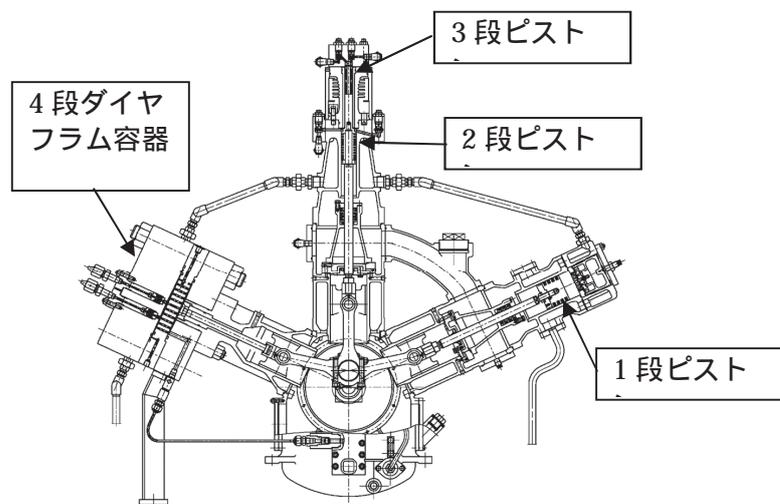


図 2

本圧縮機は低中圧大容量に適した無給油ピストン式を1段目、2段目及び3段目に使用し、高圧小容量に適したダイヤモンドフラム式を高圧最終4段目に使用するピストン・ダイヤモンドフラム複合式である。こうした構成により、特徴のある2つの方式を適材適所で組み合わせることで無理なく大容量高圧の圧縮機を構成できる。

したがって、低圧から高圧まで1台の圧縮機で構成することが可能であり、低コストで製造可能となり、省スペースであるほか、多段圧縮により等温圧縮に近くなるため、圧縮効率が高く省電力である。本方式による90MPa級高圧水素圧縮機を提案した。

達成すべき課題	複合式（本提案）	全段ダイヤフラム式	全段ピストン式
吐出圧力82MPa(将来充填圧力87.5MPa)	可	可	可
吐出容量300Nm ³ /h	可	ダイヤフラム式は金属ダイヤフラムのたわみに限度があるため吸入圧が低いと大容量化が困難。	可
ガスの清浄度	最終段に金属ダイヤフラムを使用するため、摺動部がなく、非常に清浄。低圧段の摩耗粉は低圧のフィルターで対応可	清浄	最終段のピストンリングから摩耗粉が発生するため高圧のフィルターが必要
目標コスト65百万円	1台で周辺機器も含めてシンプルな構成であることから可能性あり	不明	不明
省スペース	高圧段の漏れがないため全体に小型化し省スペース	低圧段のダイヤフラムが巨大化するためスペース大	高圧段の漏れが大きいためその分低圧段から大型化し、スペース大
省電力	多段圧縮のため圧縮効率高く、漏れがないため全体に小型化し消費電力が小さい。	少数段圧縮のため圧縮動力が大きい	多段圧縮のため圧縮効率は高いが、漏れの分大型化するため電力消費は大きい。
耐久信頼性	低中圧段のピストンリングは通常実績の範囲内で問題なく、最終高圧段のダイヤフラムは一般の2段ダイヤフラムに比べ小さな圧縮比であるため寿命が長い（セントレア等で実証済み）	段ごとの圧縮率が大きいため、ダイヤフラム板の負担が大きく、損傷の確率が大きい。	最終高圧段のピストンリングの耐久性に課題

前記特徴に加え、実運用における基本的な性能、耐久性そして保守性は40MPa機による高松、東海、秦野、旭、セントレアの各水素ステーションにおいて確認されており、本提案では、圧力を40から82MPa級に、容量を50Nm³/hから300Nm³/hにスケールアップする試設計、コスト分析および試作、試験の計画の策定について研究開発を実施した。

基本設計は、別紙1に示す。1から3段を無給油ピストン式、4段、5段をダイヤフラム式としている。コンパクトにまとめ、設置面積は2m×3.8m程度である。

本事業では設計において最も重要なダイヤフラム容器の加工特性についての試験を行い設計仕様の確認を行ったうえ、詳細設計を行った。

(2)ステージの内容

ステージにおいて基本設計、詳細設計、要素試験等を実施し、設計及び製作コストに対して十分なフィジビリティスタディー（FS）を実施し、複合型高圧水素圧縮機の最適設計を行った。

基本設計

要求仕様について検討し、当社の圧縮機の設計計算手法を用いて基本的な構成を決定するとともに性能、消費電力等の主要な数値を予測する。

適用規格および要求事項調査

水素に関する最新の法令、規格そして文献を調査し、使用材料や使用条件についての指針とする。また、ユーザーにおいて圧縮機の使用上の問題点、要望等について要求事項として聞き取りを行い、詳細設計に反映する。

構成部品要素試験

ダイヤフラム容器の高強度材料の加工性の検証と加工条件探索を行う。

部品単体検査、圧縮機の性能試験法案の作成

当社規格および高圧ガス保安法に基づく試験方法を検討し、試験法案を作成する。

詳細設計およびコスト分析

詳細設計：上記調査を最大限活用し、要求仕様に対し最適な圧縮機として設計を行う。コスト分析：詳細設計に基づき、材料費、加工費、組立費、運転試験および検査その他の付帯作業費の見積もりを行う。

実サイトでの運用協力企業の探索

基本設計終了段階から協力企業の探索を行い、本プロジェクトの趣旨を説明し、またユーザー様としての要望事項等を確認しつつ、実サイトでの運用について実施先を決定する。

ステージ、平成26年度最終目標は、要求吐出圧力82MPa、将来充填圧力87.5MPa、容量300Nm³/h、所要電力についてのシミュレーションを元に、これを実現する圧縮機の試設計完了。

上記試設計をもとに製作を前提とした詳細設計を行い、材料、加工、組立コストを算出、集計し、目標コスト6500万円を実現可能なことを確認する。

(3)ステージ の成果、達成具合、課題

基本設計

()における調査の結果、300Nm³/hクラスにおける市場の要求はNEDOの要求仕様と若干異なることがわかり、圧縮機の基本仕様を容量340Nm³/h、吸入圧力0.4MPa、吐出圧力99.5MPaとした。それに伴い、圧縮段数を5段とし、最終ダイヤフラムユニットを並列2筒とした。

適用規格および要求事項調査

水素ステーションに関する最新の法令、規格そしてエンジニアリングに関する文献を調査した。重要な点は、常温における70MPa充填に対する必要圧縮機吐出圧力について様々な見解があり、最も圧縮機にとって厳しい解釈を採ると99.5MPaとなることがわかった。容量については1時間に6台充填をベースに340Nm³/hが求められていることがわかった。

構成部品要素試験

主要な耐圧部品としてダイヤフラムキャピティを考え、試設計を行った。有限要素法によるシミュレーションが有効なことがわかり、要素試験の前に実施するべく検討を進めている。

部品単体検査、圧縮機の性能試験法案の作成

高圧ガス保安協会に問い合わせおよび協議を行っている。上記項目の検討が終了した段階で最終案を作成する予定である。

詳細設計およびコスト分析

見積集計の結果、1号機の試作に136,026,000円、10台ベースの見積価格で98,332,000円となった。課題として購入品の見積価格が実商談交渉価格ではないため集計価格が高めになった。FSにおける見積もり取得の限界があり、その点を考慮してコスト検討する必要がある。

実サイトにおける運用協力企業の探索

A社からは平成28年度のステーション建設補助金を利用し、実ステーションで採用する旨回答を得ている。28年度の補助金が27年12月頃には国の政策の見通しが得られる前提で正式に発注し、28年10月末納期で実サイトに設置する計画とのこと。当社ではこれに合わせて商用1号機を製作する事とした。

(4)ステージ の内容

国の政策において、2014年4月にはエネルギー基本計画で有望な2次エネルギーとして水素社会実現を目指すことが明記され、また、同6月には水素燃料電池戦略ロードマップが示され、2020年までに累計台数140万台、自立商用展開可能な水素ステーションのコストを実現することが目標とされている。重要機器である圧縮機の低コスト化のニーズが高い。

ステージ はステージ の仕様で実機を試作し、集計コストの30%ダウンを目標に実オーダーベースでのコストダウンを図る。量産時のコストを算出し、現状14000万円と言われる圧縮機のコストが目標コスト6500万円を実現可能なことを確認する。

ステージ のコスト集計では98,332,000円と目標にはあと30%程のコストダウンが必要であるが、バルブ等の購入機器類の価格が現状市場立ち上がり期における不安定な状態であり、相当の安全サイドの見積価格になっているとうかがわれ、実オーダーベースの交渉で仕様や数量が明確になった段階ではコストダウンが可能と考えられる。

(5) ステージ の成果、達成具合、課題研究開発の内容

ユーザー仕様の確認

最終製作仕様を確認した。吐出圧力については99.5MPaまで対応可能な構造とするが、部品耐圧気密試験および運転試験の実施先の選択肢を広げることと客先ニーズそして消費電力などを総合的に判断して82MPaに設定した。容量については340Nm³/h、吸入圧力については0.4MPaまで構造的に対応可能であるが、水素供給源装置の吐出圧力に余裕があるため、0.6MPaに設定した。

法規対応の確認

最新の高圧ガス保安法の解釈を確認したところ従来は使用可能であったFCDが事実上使用できないことがわかり、鋳鋼の使用を前提に設計変更することとした。

上記材料変更に伴い、緻密な冷却ジャケットの構成が困難となり、ロッドシール方式からピストンシール方式に設計変更した。

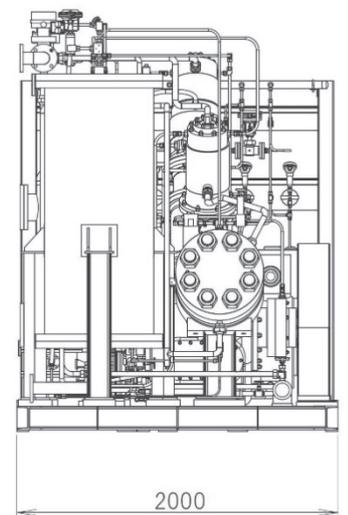
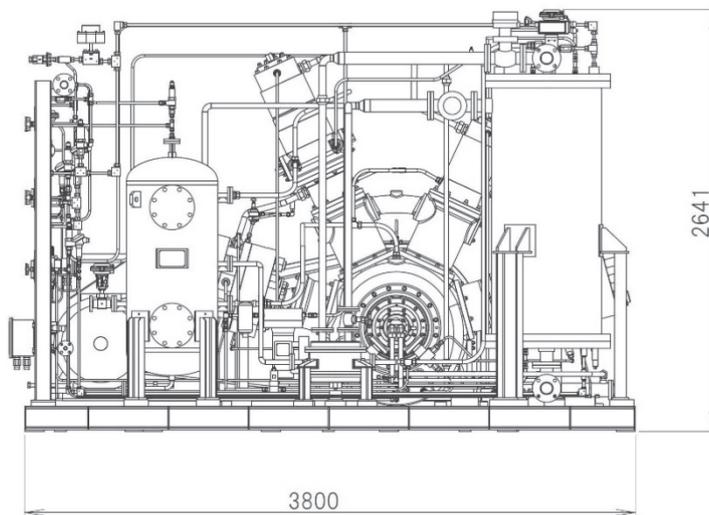
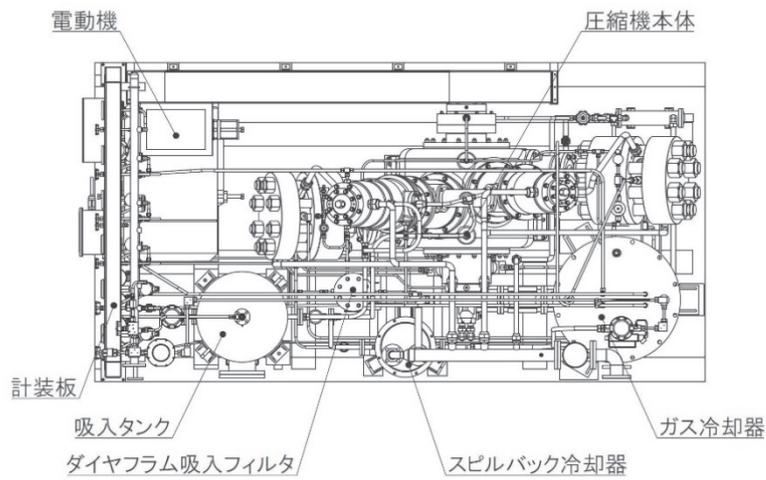
製作工程の検討

上記設計変更を含む詳細設計に基づき、材料手配および検査、機械加工その他の加工方法の検討、組立方法につき検討を行い、工程を作成。

ダイヤフラム・ピストン複合型高圧水素圧縮機の試作

ステージ において設計され、さらに上記設計変更された圧縮機を材料手配から部品加工、組立を行った。各工程で必要な時期に必要な検査を受検した。完成した試作機は当社工場において窒素ガスによる運転評価試験を実施し、計算によって実ガスにおける性能を評価し、問題ないことを確認し実証ステーションに据付を実施した。

要 目	仕 様
型番	TCH511DP
型式	ピストン・ダイヤフラム複合型無給油5段圧縮水冷式高圧水素圧縮機
取扱いガス	水素ガス
吸入圧力	0.6 MPa (0.4 ~ 0.7 MPa)
吐出圧力	82 MPa
容量	340 Nm ³ /h
電動機	90 kW (初号機のみ 110kW)



実ガスでの性能試験

実証ステーションに設置した試作機を実ガスで、NEDO事業殿お立会のもと性能の確認を実施したところ、前記目標の仕様を満足することが確認された。



コスト見通し

本事業における実績を集約して26年度FSにおける現状コストをベースとしてコストを検討したところ、下記に示すように、2台目以降個別生産機で約1億600万円、設計見直し10台ロット機で約7500万円そして量産段階における生産習熟機で目標の約6500万円を達成できる見通しを得た。

現状コスト	2台目以降 個別生産機	設計見直し 10台ロット機	生産習熟機
136,027	106,233	75,091	65,836

3.2 成果の意義

本プロジェクトは JHFC における十分な実績を持つ複合型水素圧縮機のスケールアップであり、他の競合技術に対して、信頼性の面で優位性がある。また、漏れの影響が大きい高圧段に無漏洩のダイヤフラム式を配する事で消費電力が小さく省エネである。海外の同様の製品に対しても競争力は高く、また、保守管理においても国内メーカーとして顧客満足度の高いサービスを実現可能であり、国内での生産の意義は大きい。また、国内で水素ステーションの基幹要素である圧縮機が生産されることにより水素発生装置、ディスペンサーそして蓄圧器などと連携して日本の輸出案件として強力な体制を構築できることになる。世界中で燃料電池自動車が普及する段階では我が国の経済への貢献は非常に大きなものになると考えられる。

4.まとめ及び課題、事業化までのシナリオ

ステージ において試作機が完成し、実証ステーションにおける実ガス評価の結果、目標性能を達成し、目標コストについて達成の見通しを得た。信頼性の高い国産機のニーズは非常に高く、当社としては本プロジェクトと一部並行して2号機（商用1号機）の製作を開始しており、その後繰り返し生産体制に入る予定である。本プロジェクトで開発した水素技術は水素ステーション以外の水素圧縮機にも生かされ、再生可能エネルギーの安定化のためのエネルギー貯蔵ニーズなど、エネルギー産業全体に貢献できるものと考えている。

(11-10)「水素利用技術研究開発事業 / 燃料電池自動車用低コスト機器・システム等に関する研究開発」
 / 燃料電池自動車用低コスト機器・システム等に関する研究開発

委託先：(国)九州大学、(株)アツミテック、(国)東北大学、日本重化学工業(株)

成果期：平成25年度～平成29年度
 ・吸着系水素貯蔵材料のスピルオーバー現象の確認、軽量水素貯蔵材料での7質量%以上の吸蔵量確認、計算科学による新規材料予測などの成果をあげており、水素貯蔵材料貯蔵システムに適用する「材料の目処付け」を達成した。
 ・平成27年度までの材料開発成果の中から、本事業の終了予定までに車載容器に実装可能な材料として高性能吸着材料を選択し車載容器システムの試作・運転およびシミュレーション評価を行い、水素貯蔵材料貯蔵システムの優位性を実証する予定。

背景/研究内容・目的

燃料電池自動車の本格普及に向けて、「高圧容器システム」に比べて軽量、コンパクトで、低コストなどの現状技術に対して優位性のある「水素貯蔵材料貯蔵システム」の実用化を目指し、平成24年度NEDO事業「燃料電池自動車用低コスト機器・システム等に関する研究開発」の成果に基づき、燃料電池自動車に搭載するための水素貯蔵材料貯蔵システムに必要な材料開発およびシステム開発を行う。

研究目標

実施項目	目標
金属系水素貯蔵材料の研究開発 (平成27年度まで)	水素5 kg を搭載した場合、質量貯蔵密度 6質量%以上、容器体積 100L以下、コスト 30～50万円以下、かつ燃料電池自動車の低温起動や全開加速に適合する水素放出性能を有する車載用容器システムの開発
吸着系水素貯蔵材料の研究開発	
軽量水素貯蔵材料の研究開発	
車載用低コスト貯蔵システムの構築と評価	

実施体制及び分担等



これまでの実施内容 / 研究成果

平成25年度～27年度では、「水素貯蔵材料貯蔵システム」に必要とされる水素貯蔵材料の開発を金属系材料、炭素系材料およびMg等の軽量系材料について行った。金属系材料では新規材料創製による重要な手がかりを見出すことに成功した。炭素系材料ではセラライトを鋳型として新規炭素材料に対してスピルオーバー現象を活用することで、大量の水素を穏和な条件で貯蔵できることを明らかにした。軽量系材料では、Mg系ナノ材料および窒素系材料で目標値を達成可能な材料を開発した。
 平成28年度および29年度は、事業前半で開発した炭素系材料およびMg系ナノ材料を用いた車載用タンクの試作およびシミュレーションによる解析および評価を行った。リバーシブルタンクと低圧で形状に自由度のあるメインタンクの二つのタンクによるそれに基づきフォワード解析により小型高圧のプリチャーシタックと低圧で形状に自由度のあるメインタンクの二つのタンクによる容器システムを構築した。また、他の選択肢として、炭素系材料を用いた高圧容器などの検討も併せて行った。それぞれの容器について、材料を充填した状態での水素吸蔵量、水素放出速度、水素と材料の反応熱などについて、シミュレーションによる定式化を行った。その結果に基づき、システムとしての最適化を行い、目標値を達成する水素貯蔵材料貯蔵システムを示す事で、水素貯蔵材料貯蔵システムの優位性を実証する予定。

研究成果まとめ

実施項目	成果内容	自己評価
	計算と実験を融合し新材料創製の手掛かりを見出した(平成27年度まで)	
	高い吸蔵量を実現可能なスピルオーバー現象を確立するとともに安価な触媒を開発して車載に適した材料を提案	
	水素吸蔵量7.5質量%のMg系材料を開発	
	車載システムのコンセプトを構築し、自動車走行モデルから車載容器への要求仕様を求めると共に実験およびシミュレーションを用いて車載に適した水素貯蔵材料を用いた容器システムの設計および性能の評価を進め、水素貯蔵材料貯蔵システムの優位性を実証する予定	

今後の課題

水素貯蔵材料貯蔵システムの試作および性能評価とシミュレーションによる定式化に基づいて、プリチャーシタックとメインタンクのサイズおよび水素圧力等の詳細な最適化を進める。水素貯蔵材料の高性能化、高密度化を進めて、タンク性能の向上を図る。
 今後の材料開発の進展を考慮に入れたタンクシステムのシミュレーションを行う

実用化の見通し

本事業で開発を行った形状自由度の高い、低圧の水素を用いて、高密度かつ安価に水素の車載を実現する事ができる「水素貯蔵材料貯蔵システム」技術は、燃料電池自動車の車種が拡大し、大量生産される時期には実用化されると考えられる

特許出願	論文発表	外部発表	受賞等
1	9	105	0

課題番号：11-10

水素利用技術研究開発事業 / 燃料電池自動車及び水素ステーション用低コスト機器・システム等に関する研究開発 / 燃料電池自動車用水素貯蔵材料に関する研究開発

国立大学法人九州大学
国立大学法人東北大学
株式会社アツミテック
日本重化学工業株式会社

1. 研究開発概要（事業の背景・目的・位置付け）

事業の背景

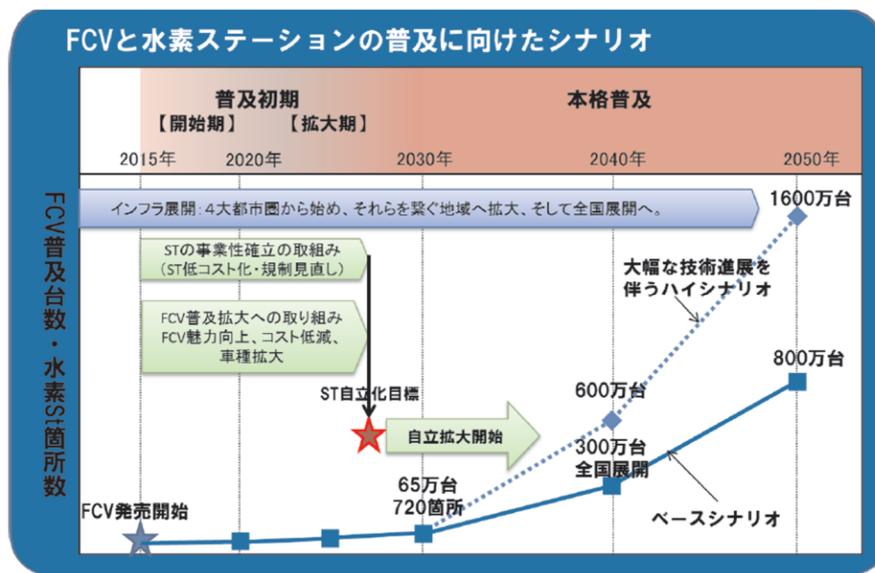
平成 26 年に販売開始された燃料電池自動車の車載水素貯蔵技術としては、「高圧容器システム」が採用された。しかしながら、燃料電池自動車の本格普及に向けては、「高圧容器システム」に比べて軽量、コンパクトで、低コストあるいは現状の高圧容器システムに対して車載時の占有容積が大幅に縮小する等画期的な技術的優位性が見込まれる有望な技術を有する「水素貯蔵材料容器システム」(水素吸蔵合金等の水素貯蔵材料を容器に組み込んだシステム)の実用化が必要とされている。

事業の目的

燃料電池自動車の本格普及に向けて、「高圧容器システム」に比べて軽量、コンパクトで、低コストなどの現状技術に対して優位性のある「水素貯蔵材料容器システム」の実用化を目指し、自動車メーカーが委託先として積極的に参加した平成 24 年度 NEDO 事業「燃料電池自動車用水素貯蔵材料に関する調査研究事業」で制定した事業の目標に基づき、燃料電池自動車に搭載するための水素貯蔵材料容器システムに必要な材料開発およびシステム開発を行う。

事業の位置付け

現在の燃料電池自動車の水素車載用容器には「高圧容器システム」が採用されたが、高圧容器システムは中型セダンタイプ（いわゆる C セグメント）の自動車では有効であるが、外体積、重量、価格、形状自由度などの点で多くの課題を抱えている。そのため、多くの車種の燃料電池自動車を製造する時期（下記 FCCJ 作成のシナリオ参照）には、「高圧容器システム」にない優位性を持つ「水素貯蔵材料容器システム」が必要不可欠になる。



2. 研究開発目標（設定の理由、妥当性も含め）

最終目標

水素 5 kg を搭載した場合、質量貯蔵密度 6 質量% 以上、容器体積 100L 以下、コスト 30～50 万円以下、かつ燃料電池自動車の低温起動や全開加速に適合する水素放出性能を有すること

設定の理由および妥当性

平成 24 年度 NEDO 事業「燃料電池自動車用水素貯蔵材料に関する調査研究事業」において、トヨタ自動車、日産自動車、本田技術研究所などを含むステークホルダーを委託先とし、関係業界からの生の意見や要望を聞きながら、燃料電池自動車の現状と今後の展開を想定しつつ目標値を設定した。本事業では、上記調査研究によって定められた目標値を取り入れて、事業を進めてきた。設定された目標は市販の燃料電池自動車の車載容器と比較して、小型軽量かつ安価で形状に自由度があると同時に、走行中に十分な水素供給量を持ち低温においても水素供給が可能な水素車載容器を実現することを目指している。本事業では、燃料電池自動車の車種拡大かつ大量生産時に水素車搭載の重要な選択肢を提供することを目的としている。

3. 研究開発成果

3.1 研究開発成果、達成度

(1) 金属系水素貯蔵材料の研究開発（平成 27 年度まで）

高密度水素貯蔵材料の探索・開発

a. V_3X 合金の水素吸蔵放出特性

目標値を達成可能な高性能水素貯蔵材料の創製を目指して、既存のバナジウム基 A15 型金属間化合物 V_3X ($X = Al, Si, Co, Ni, Ga$) の水素吸蔵能を第一原理計算により予測し、それを実験的に確かめた。図 1 に、候補材料およびその水素化物の結晶構造を示す。第一原理計算により、確かに水素を吸放出することが確かめられた。しかしながら、この合金系に関しては、計算・実験両方から、最高でも 2wt% 程度の水素貯蔵量が見込めないことが分かった。だが、一方で計算と実験を有機的に進めることの有効性・重要性を示すことができ、高性能水素貯蔵材料の研究開発指針として提案することができた。

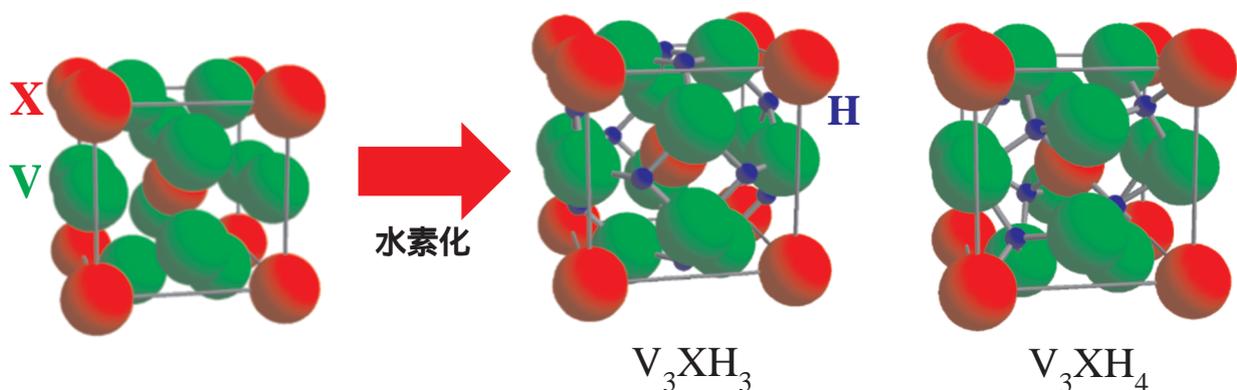


図 1 A15 型 V_3X ($X = Al, Si, Co, Ni, Ga$) 高性能水素貯蔵材料の候補

b. 水素誘起空孔の積極的利用

一般に良く知られている水素吸蔵合金における水素の入り方(原子間の隙間に水素が一つずつ入る)では水素貯蔵量に限界があり、更なる水素の高密度化が課題である。そこで、合金中に多量に水素が入ることが期待される「超多量空孔生成(SAV)」（水素が金属中に入る際に金属原子が押し出され(空孔(隙間)になる)、そこに水素が複数個入るといふもの)という現象を積極的に利用することを試みた。

「ハーフホイスラー合金」と呼ばれる材料は、その結晶構造中に初めから空孔を多くもち(図2)、SAVにより水素を大量に貯蔵出来る可能性があると考えた。空孔の無いホイスラー合金を高温(400℃)、高水素圧(6MPa)下でハーフホイスラー合金に変わすることを期待して行った水素吸蔵を行った結果、水素吸蔵量は1 wt%以下であるが、水素と金属原子比で考えると、多くの水素が吸蔵されていることが分かった。なお測定値は外気温度に影響を受ける場合があるが、今回は影響が無いことを確認している。この実験から、従来の合金に対する考え方を越えるSAV関連の水素吸蔵の可能性があると推定できる。その際には、軽元素を主成分とすることで高い水素吸蔵量実現が期待できる。計算科学と実験を組み合わせ、従来は知られていない高性能水素貯蔵材料の探索を行い新しい材料設計指針を提案したが、水素吸蔵量は達成できなかった()。

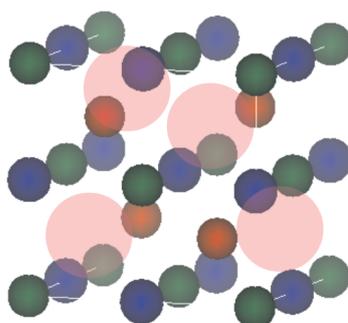


図2 ハーフホイスラー合金の結晶構造図

低コスト高耐久性を有する BCC 系水素吸蔵合金の開発

1996年トヨタ自動車のFCV第一号車に搭載された水素貯蔵材料容器システムに充填されたバナジウム系材料は事業発足当時では、実際に利用可能な唯一の水素貯蔵材料であった。バナジウム(V)は、その製法に由来して高価な原料として知られているが、日本重化学工業ではV酸化物(V_2O_5)を原料とし「テルミット反応法」と「希土類金属を用いた脱酸素法」を用いて合金を作製することにより、低コスト化が見込めることを見出した。更なる低コスト化を狙い、上記のプロセスを1ステップ(1回のテルミット反応法)で合金作製まで行うことを試みた。1ステップで合金を作製する際に難しいポイントは、「Tiが仕込み組成通りに合金に入らない」ことと、「合金の酸素量が下がらない(脱酸素処理がうまくいかない)」ことである。これらを解決するために、ルツボの材質および形状の、原料の反応順序、及び原料の融点調整の三つの工夫を施すことで低コストBCC合金の製造法開発に成功した(○)。

(2) 吸着系水素貯蔵材料の研究開発

燃料電池自動車の実用化に向け、高容量であり、なおかつ水素放出が可逆的で加熱が不要である水素貯蔵材料の開発が求められている。高表面積炭素や多孔性有機金属錯体などの物理吸着系の材料開発が進められているが、室温での貯蔵量は35 MPa以上の超高压でも2~3 wt%が限界で

あり、本事業の目標値である6 wt%を達成するには物理吸着とは異なる原理の導入が必須である。多孔性炭素などの担体にPt等の金属ナノ粒子を担持すると、気相の水素分子(H₂)が金属表面に解離吸着し、Hラジカルが担体へ移動し貯蔵されるスピルオーバー現象を用いれば、室温での水素貯蔵量が約2倍に増加するとされている。このような「物理吸着+スピルオーバー」の貯蔵方式には大きな可能性があるが、スピルオーバーによる貯蔵メカニズムに不明な点が多いため、研究グループ間での実験の再現性に乏しく、材料設計の指針が立てられないのが現状である。図3にスピルオーバーの概念図を示した。

本研究開発では、スピルオーバー水素貯蔵メカニズムの解明のため、ゼオライト鋳型炭素(Zeolite Templated Carbon; ZTC)を利用する。ZTCは化学的に安定で分子構造の明らかな規則正しい炭素骨格から成る物質であり(図4) 原理解明および最適構造の予測するベース材料として理想的である。しかも、吸着系材料として世界最大の水素吸蔵量(30、34 MPaで2.2 wt%)を示す。ZTCをベースに、水素吸蔵量5~6 wt%の達成に必要な材料開発指針を得るための種々の実験的検討を行った。更に、水素貯蔵材料容器システム的设计に必要な材料のデータを取得し、試作・設計した装置の性能評価のために供した。

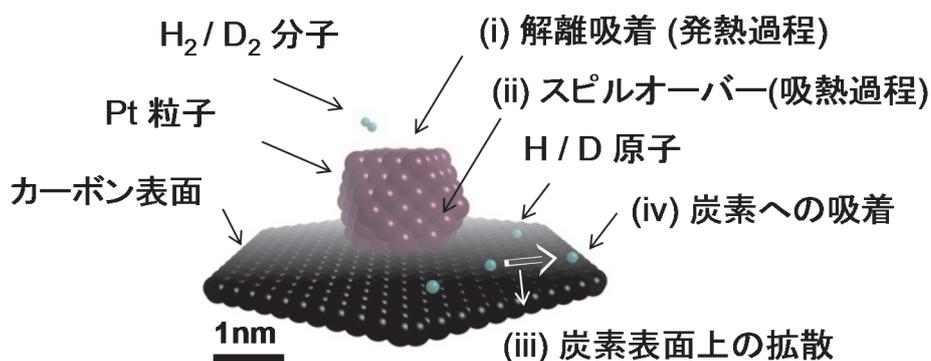


図3 スピルオーバーによる水素貯蔵過程の概念図

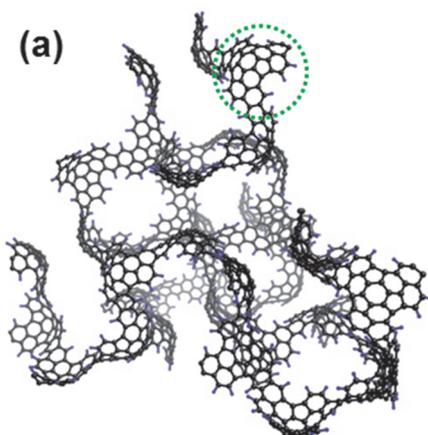


図4 ゼオライト鋳型炭素(ZTC)の標準モデル。

点線で囲まれた部分は鋳型となったY型ゼオライトのスーパーケージに対応する

Pt ドープ ZTC における物理吸着およびスピルオーバー貯蔵の最大化

Pt ナノコロイドを ZTC 上に直接担持するプロセスを用いることにより、再現性のある Pt 担持 ZTC (PtNC/ZTC) を調製した。また、調製した PtNC/ZTC を用いて水素吸着等温線の測定方法を検討し、低圧領域で信頼性の高いデータを得る手法を確立した。その上で、水素貯蔵への Pt 担持の影響、温度の影響に関する検討を行った。スピルオーバー機構による水素貯蔵の量は、化学吸着量と物理吸着量を差し引くことにより総括貯蔵量から抽出することができた。スピルオーバーに基づく貯蔵量は、273 ~ 353 K の温度範囲において温度上昇と共に増加した。また、得られた温度依存性はシミュレーションの計算結果と傾向が一致した。実験結果は、100 kPa では 273 K においても、金属から炭素表面へ水素ラジカルが移動することを示唆した。103 kPa より低圧の結果に基づいて概算した 34 MPa での水素貯蔵量はおよそ 4 wt% となった。しかしながら、この値はまだ実用上必要とされるマイルストーン (約 6 wt%) に到達していないことから、スピルオーバーによる吸着量をより一層上昇させるため吸着材料の高密度化を図るなどの新たなアプローチを取ることとした()。

炭素への水素ラジカル直接ドープによる貯蔵メカニズムの解明

スピルオーバーで表面に吸着したラジカル水素による水素貯蔵メカニズム解明のため、分子構造が既知である炭素材料 C₆₀ への水素ラジカル付加量を測定した。比較として用いたケッチェンブラック (KB) に比べ、C₆₀ は単位表面積あたりの水素ラジカル貯蔵量が大幅に大きいことが明らかとなり、C₆₀ や ZTC のように湾曲した炭素表面を持ち、炭素が sp³ 性を帯びている材料ではスピルオーバーした水素ラジカルと材料が強く相互作用することが示唆された。この結果から、湾曲した炭素材料合成への指針を得ることができた(○)。

安価な金属のナノクラスターによるスピルオーバー貯蔵の検討

白金 (Pt) は高価な金属であるので、安価な金属によるスピルオーバー現象の実現のために Ni および Fe を選択した。これらの金属の前駆体であるメタロセンは炭素材料に強い相互作用で吸着し、粒径 1 nm 以下の金属ナノクラスターを ZTC に高分散に担持することができた。こ

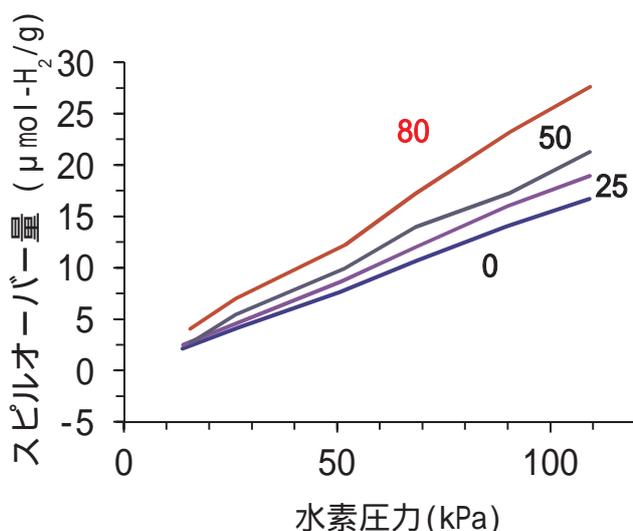


図5 Ni 担持 ZTC。Pt に匹敵するスピルオーバー活性を確認

の方法で調製した Ni 担持 ZTC は Pt 担持 ZTC と同様の水素吸脱着挙動、温度依存性を示し、そのスピルオーバー活性は常温付近で粒径約 4 nm の Pt ナノ粒子に匹敵することを明らかにした。そのうち、2 ~ 5 nm の Ni 粒子はほとんどスピルオーバー活性を示さず、1 nm 以下の微小な Ni ナノクラスターが主に活性を示していることが示唆された。一方、Fe 種はナノクラスターであってもスピルオーバー活性を示さなかった。ここでは、安価な Ni を用いることで Pt と同等の性能を得ることができた (○)。

水素貯蔵量の評価

Pt の分散度が高い Pt/C を用いて 25 °C および 50 °C での 10 MPa までの高圧水素貯蔵量の評価を行った。化学吸着量と物理吸着量の寄与を差し引くことでスピルオーバー水素貯蔵量を求めた。いずれの温度でもスピルオーバー貯蔵が生じているが、10 MPa におけるその寄与は全体の吸蔵量の 20 ~ 25% 程度である。また、50 °C の場合の方が 25 °C の場合よりスピルオーバー貯蔵量が小さくなっているが、この傾向は 0.1 MPa までの低圧領域とは反対となっている。高圧領域におけるスピルオーバー貯蔵の挙動は低圧領域とは大きく異なっていることを明らかにした。

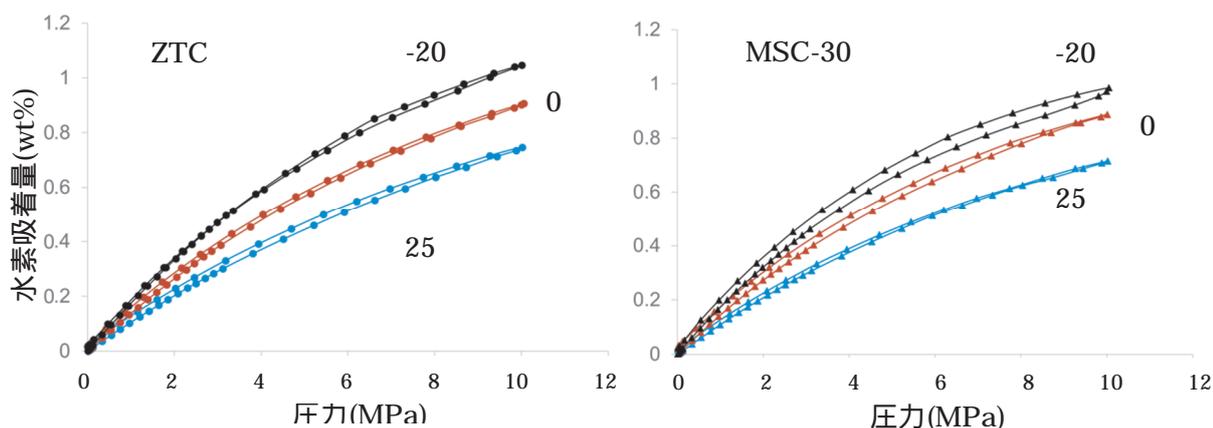


図6 高圧領域まで測定した、ZTC と MSC-30 の水素吸蔵量

また、図6にあるように ZTC と MSC-30 の様々な温度における水素吸着等温線を測定した。ZTC と MSC-30 の表面積には違いがあるが、測定した温度および圧力範囲では水素貯蔵量には大きな違いは無かった。また、等温線から吸着熱を計算したところ、両者とも 8 kJ/mol 程度であることが判った ()。

多孔質炭素材料と Mg-Ni 系合金ナノ粒子等の複合化とその水素貯蔵特性の評価

多孔質炭素材料 (ZTC を含む) を株式会社アツミテックが開発している Mg-Ni 系合金ナノ粒子等の水素吸蔵合金と組み合わせる検討を行う。二種類の貯蔵材料を複合化することで両者の長所を活かすことができ、貯蔵能のみならず放出速度等も含む実用性能の向上が期待できる。さらに、炭素と合金ナノ粒子を共存させることで水素スピルオーバーが発現する可能性もある。そこで、この二種類の貯蔵材料を混合した系の水素貯蔵特性を調べ、本混合系を容器に充填した車載用水素貯蔵システムの性能解析のための基礎データとする。

多孔質材料として MSC-30、金属系材料として LaNi₅ 合金を用いて混合粉砕物の水素吸蔵能を測

定した。室温での測定を行ったところであるが、水素吸蔵特性について合金単体と混合粉碎物の違いは見いだせていない。低温化することで、顕著な変化を観測できると予想している。今までに報告されていない材料開発の指針であり、更なる材料の高性能化が期待できる（ ）。

ZTC の大量合成とその細孔構造の最適化

上記の複合系の混合割合やその状態を多様に変化させた試料の水素貯蔵特性を調べるため、比較的大量の ZTC を合成する。さらに ZTC の合成方法を改良することでその細孔構造をさらに水素貯蔵に適したものにす。

平成 29 年度には、一定量の合成が可能になり、後に述べる高密度化（ペレット化）の実験に供することが可能となった。その結果、市販の高性能炭素材料である MSC-30 を用いてデータを取得してきたが、ZTC のデータを直接、取得できるようになった。早速、ZTC の基本データを容器シミュレーションに提供し、ZTC を充填した水素貯蔵材料容器システムの性能を推算することができた（○）。

車載用水素貯蔵システムの解析結果の評価

上記 および の項目について水素貯蔵特性の結果を元にアツミテックと九州大学で解析およびシミュレートした車載用水素貯蔵システムの性能を実際に必要とされる目標値および要求仕様と比較し、自動車メーカーとしての視点からシステムや貯蔵材料の改善点等を提示した（○）。

車載用水素貯蔵システムのための多孔質炭素材料の高密度化

車載用水素貯蔵システムでは、より小さな体積でより多くの水素を吸蔵させることが求められる。そのためには吸着材料の水素吸蔵量を高めることのみならず、吸着材料の高密度化が求められる。そのため、多孔質炭素材料（ZTC を含む）の高密度化を行った。具体的には、圧力を掛けて成形するペレット化を進めた。

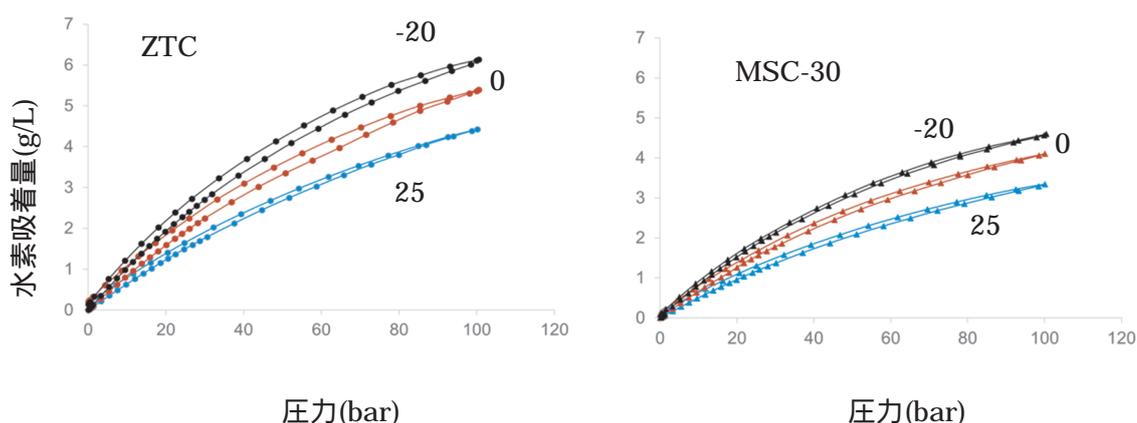


図7 ZTC と MSC-30 のペレットの単位体積当たりの水素吸蔵量

図7には、ペレット化した ZTC と MSC-30 の水素吸着等温線を示した。ペレット化することで ZTC の単位体積当たりの水素吸着量は、MSC-30 と比較して、はるかに大きくなることが判った。このデータを水素貯蔵材料容器システムのシミュレーションに提供し、高密度化した ZTC を用いた場合の容器システムの性能評価を行った。

図8には、ペレット化することで高密度化した ZTC の写真を示した。ペレット化することで、大幅な容器性能向上ができることが判った ()

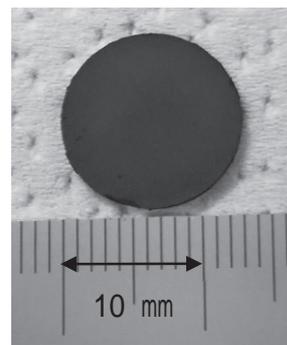


図8 高密度化した ZTC

(3) 軽量水素貯蔵材料の研究開発

Mg-Ni 系水素貯蔵材料の開発

軽量な水素吸蔵材料である Mg(重量水素密度 7.6wt%) を主材料とする Mg 系材料の吸蔵温度、吸蔵圧力を燃料電池自動車への搭載が可能な温度域、圧力域とする目的で Mg-Ni 系合金材料を薄膜化、ナノ粒子化した材料の水素吸蔵特性を調査した。更には、製造レベルでの実用化、低コスト化を目的にナノ粒子を大量に製造するための装置開発を行った。材料レベルの実用化開発と並行して製造方法、製造装置の開発を行った。材料に関わるデータを水素貯蔵材料容器モデルでの実証およびシミュレーションによる確認のため、提供している。

Pd 触媒層でキャップされた Mg-Ni 薄膜にて中間年度目標 6wt% を超える水素吸蔵 7.5wt% を確認し、最終目標レベルの水素吸蔵量を達成した。また、Mg-Ni ナノ粒子においても薄膜と同様に 7.5wt% 以上の水素吸蔵量を確認した。ナノ粒子は Mg-Ni₂ 元系材料とし、Pd 触媒を用いずに室温、定圧環境下での水素吸蔵を確認した。図9に、Mg-Ni ナノ粒子の常温における水素吸蔵を示した。水素吸蔵特性の測定にあたって従来は別々であったナノ粒子の製造と水晶振動子マイクロバランス (QCMPCT) 法による水素吸蔵量測定を一体化、in-situ 化した装置を用いて、より測定精度を向上させて水素吸蔵特性の評価を実施した。図10に In-situ QCMPCT 装置の概念図と外観写真を示す。

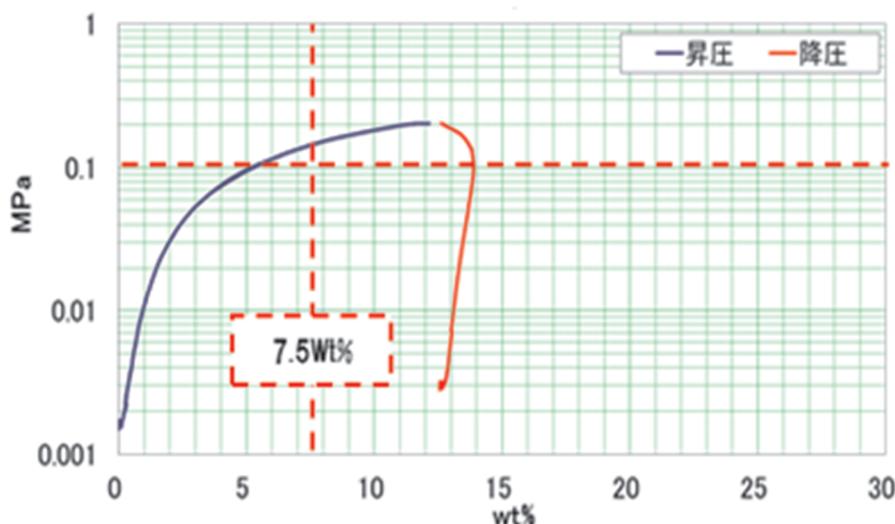


図9 Mg-Ni ナノ粒子の常温における水素吸蔵および放出

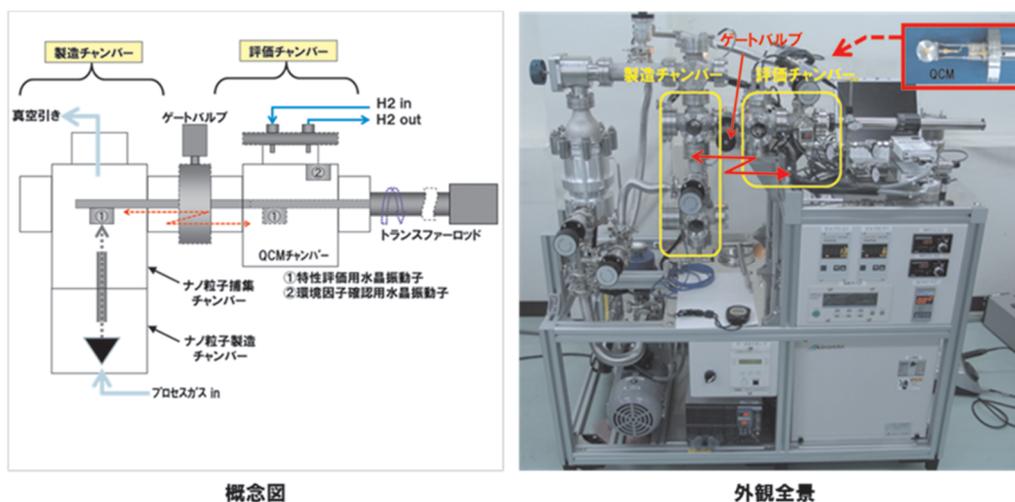


図 1 0 In-situ QCM-PCT 装置の概念図と外観写真

Mg-Ni ナノ粒子のラボレベルでの大量生産を目的に、大量に材料金属を蒸発させ、効率高くナノ粒子を捕集する装置開発を行った。大量に材料を蒸発させるため、材料に直接電流を流しジュール加熱により材料を蒸発させナノ粒子を得る方法を変更し、坩堝に材料を投入しヒーター加熱により材料を蒸発させナノ粒子を得る方法を採用した。生成したナノ材料の効率的な捕集のため、蒸発室及び周辺の冷却、ガス導入経路の改善（エアカーテン方式）、高電圧の印加の3項目を検証し、それぞれにおいて効果を確認する事ができた。これらの改善点を導入した装置を作成した。図 1 1 に捕集効率向上の方策と大量蒸発装置を示した。

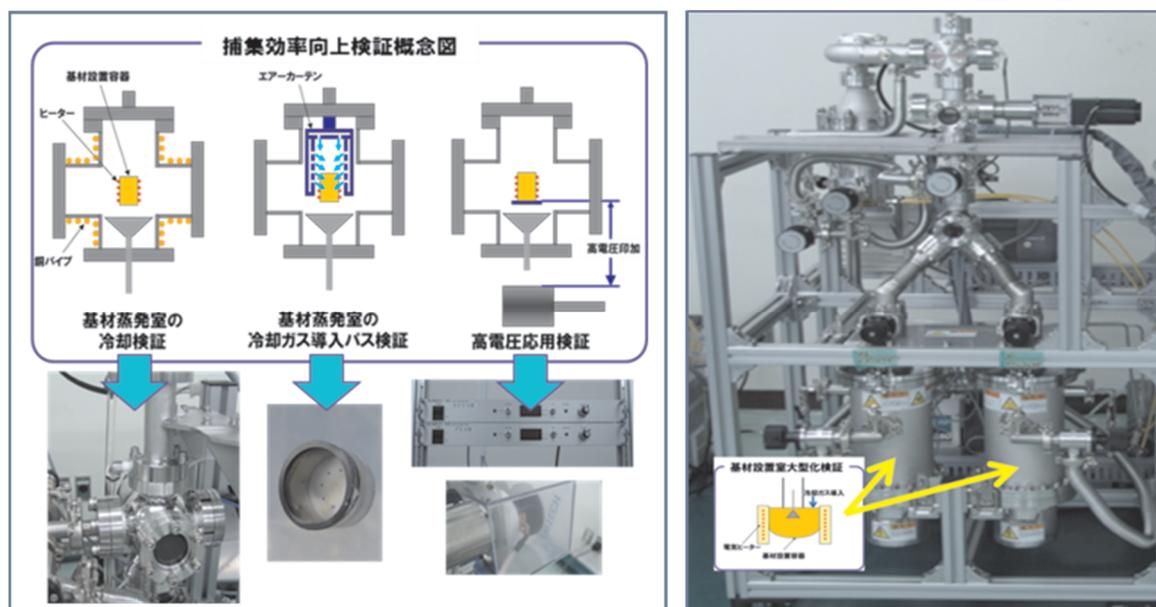


図 1 1 捕集効率向上の方策（左図）と大量蒸発装置（右図）

さらに、容器システムとするためにはナノ材料を容器に効率的かつ空気や水分による汚染なしに充填する必要がある。そのため、ナノ材料の担体への担持および容器への充填の可能性について検証した。具体的には、ロール状のシートを巻き取りながらナノ材料を担持し、空気に触れることなく材料が担持されたロールを容器に充填することを実証した。

また、ナノ材料の容器システムへの実装ためには、ラボレベルを超えた大量生産が必要であ

る。そのため、プラズマを利用した連続加熱真空チャンバーを試作した。具体的には材料の溶解に溶接トーチを利用し、さらに原料金属をワイヤー状として材料の連続供給を可能とした。この原理に基づいて図 1 1 (右図)に示した材料蒸発部を改造した。改造後の写真を図 1 2 に示した。この装置を用いて、ナノ粒子 100 g の製造を行う事に成功し、ナノ粒子を kg オーダーで製造する事に目処が付いた (○)。

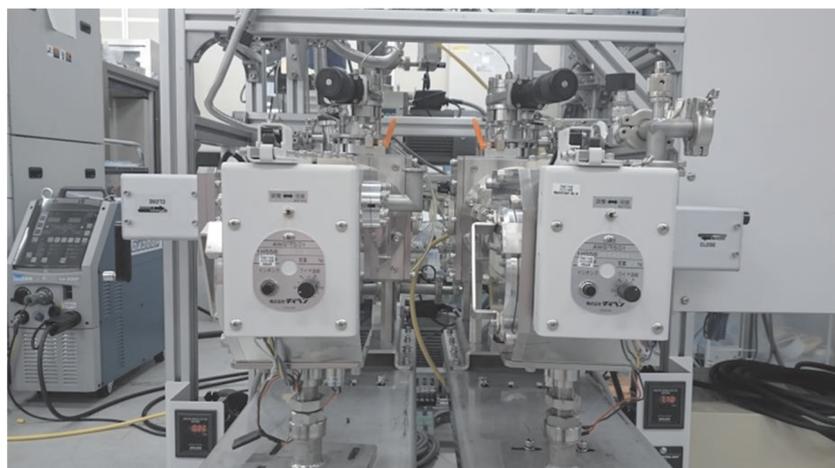


図 1 2 大量生産 (kg オーダー) を目指した材料蒸発部の試作

固溶体系水素貯蔵材料の開発 (平成 27 年度まで)

1996 年にトヨタ自動車の燃料電池自動車第一号に搭載された Ti 系 BCC 構造水素貯蔵材料は現状では、水素貯蔵材料として最高性能を有するが、吸蔵された水素の約 3 割程度が放出されず常に材料中に留まることが課題であった。その残留している水素まで利用できれば、目標値全ての達成は難しいが、コンパクトで形状自由度の高い容器システムが実現可能と想定し、残留水素の状態解析を行った。Ti 系 BCC 材料は構成する材料の中性子散乱能の総和がゼロとなり実験が極めて難しいが、本研究開発では Nb を添加することで材料性能を維持しながら中性子回折による結晶構造解析に成功した。その結果、残留水素は合金材料の格子内で複数のサイト間を運動しており、そのために安定化して放出されないと結論された。今後は、運動を制限することなどにより Ti 系 BCC 構造水素貯蔵材料の性能がフルに活用されることが期待される。図 1 3 には J-PARC で測定された中性子回折データとその構造をリートベルト解析した結果を示した ()。

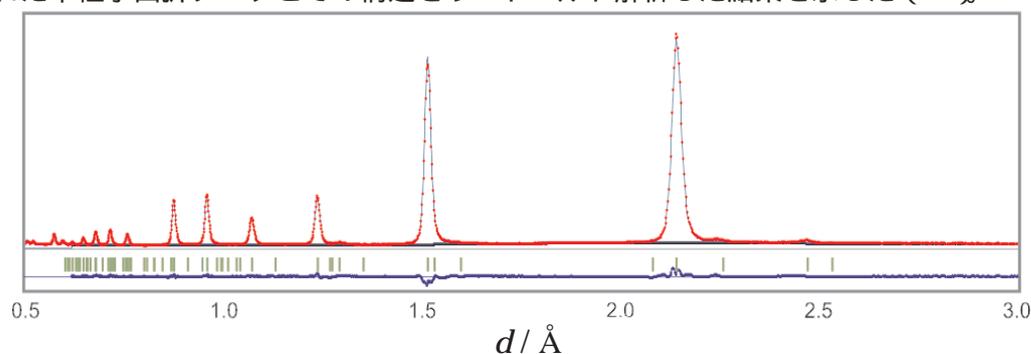


図 1 3 $\text{Ti}_{0.1}\text{V}_{0.6}\text{Cr}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}$ 水素化物の中性子回折データのリートベルト解析

窒素系水素貯蔵材料の開発（平成 27 年度まで）

窒素系水素貯蔵材料は窒素原子が構成する構造へ陽イオンと水素が侵入と放出を行う事で水素吸蔵および放出が進行する。この材料は無機物の水素貯蔵材料の中では水素との反応温度が最も低く、最終目標を達成可能な材料系であるため、最適な窒素系水素貯蔵材料を見出すための探索実験を行った。

図 1 4 には窒素系水素貯蔵材料の基本構造を示した。窒素原子が面心立方(FCC)格子を形成し、その格子を維持したまま陽イオンおよび水素原子が侵入あるいは放出される。すなわち窒素系水素貯蔵材料では、金属系水素貯蔵材料において獲得された様々な経験則を活用して材料の開発を進めることができるとも考えられる。

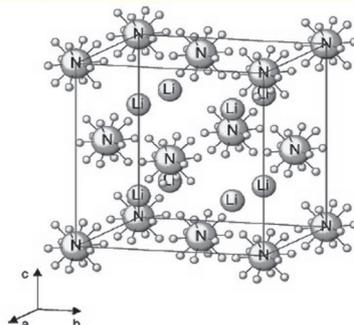


図 1 4 窒素系水素貯蔵材料における窒素骨格

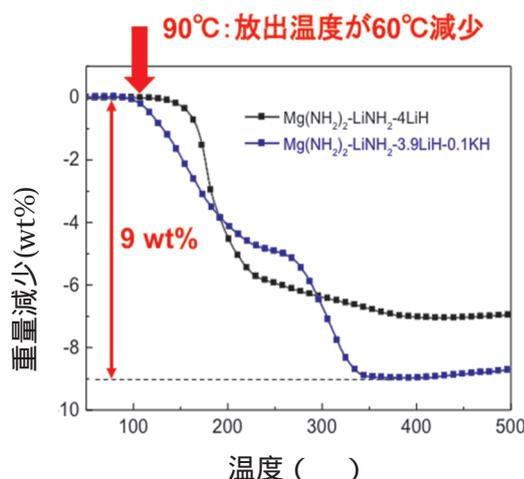


図 1 5 KH を触媒として添加した三成分系複合材料の水素放出

従来は窒素系の材料を一種ないしは窒素系同志あるいは窒素系材料と水素化物の二種を複合した系について、検討が進められて来たが、本事業の目標値を達成することが可能な材料は見出されていないため、本研究開発では、三成分系の探索を行った。その結果、二種類のアミド（窒素系水素貯蔵材料）と一種類の水素化物からなる複合材料 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-4LiH-LiNH}_2$ が 150 から水素を放出し、中間目標値を越える 7.7wt%の放出量を示すことを見出した。しかしながら、反応速度、水素放出量などを更に向上させるため、各種の触媒を探索した。具体的には、NaH、KH、TiH₂、Ni、Ce 化合物である。その中でも KH は、図 1 5 に示すように触媒を添加する前の三元系複合材料よりも 60 低い定温から水素を放出し、放出量も 7.7wt%から 9.0wt%へと増加させることができた。この材料については、耐久性などの今後の課題もあるが、水素貯蔵量に関しては目標値を大きく達成することができた（○）。

透過電子顕微鏡法を用いた水素貯蔵材料の構造解析（平成 27 年度まで）

軽量水素貯蔵材料の水素吸蔵・放出反応について、透過電子顕微鏡（TEM）を用いた原子レベルでの構造解析を実施し、反応メカニズム解明に向けた知見を得る。具体的には、固溶体系水素貯蔵材料について、水素吸蔵・放出後の材料組織を TEM 観察し、残留水素がトラップされやすい構造・組成について、また、特性劣化挙動などの情報を得て吸蔵量増大に貢献することを目的とする。

水素を含む微細構造解析を行うため、電子顕微鏡の加速電圧に関して観察条件の検討を行った。使用した透過電子顕微鏡 JEM-2400FCS は加速電圧 60kV、120kV、200kV の三段階で加速電圧が可変である。電子線による試料損傷を考慮した場合、低加速電圧が有利と考えられる。一方、低加速電圧の場合には、試料透過能が低化し、試料厚に敏感となる。また、空間分解能の点では、加速電圧は高い方が有利となる。これらを検討するためにサイクル試験後の水素を含んだ $Ti_{1.4}V_{1.1}Mn_{0.5}H_x$ 水素化物を用いて加速電圧 60kV および 200kV での観察を行った結果を図 1 6 に示す。観察は同一箇所を対象として行っている。加速電圧 60kV の場合は、試料の厚さ変化および厚さ方向に存在するダメージ層の影響によるコントラスト変化が大きいことがわかる。また、これらの影響により、原子像のコントラストはややぼやけてしまい、詳細な原子位置の判定はやや困難となっている。対して、加速電圧 200kV の場合は全体的にコントラスト変化が少なく、HAADF-STEM 像と ABF-STEM 像の両方で安定した原子象が観察されている。電子線損傷を考慮した場合、低加速電圧が望ましいが、加速電圧 200kV の観察時においても明確な構造変化は認められないことから、空間分解能および試料厚さに対する優位性から、水素を含んでいて電子線によって水素が放出されやすいとされている水素貯蔵材料において、加速電圧 200kV での観察を行うことが最適であることが判った。

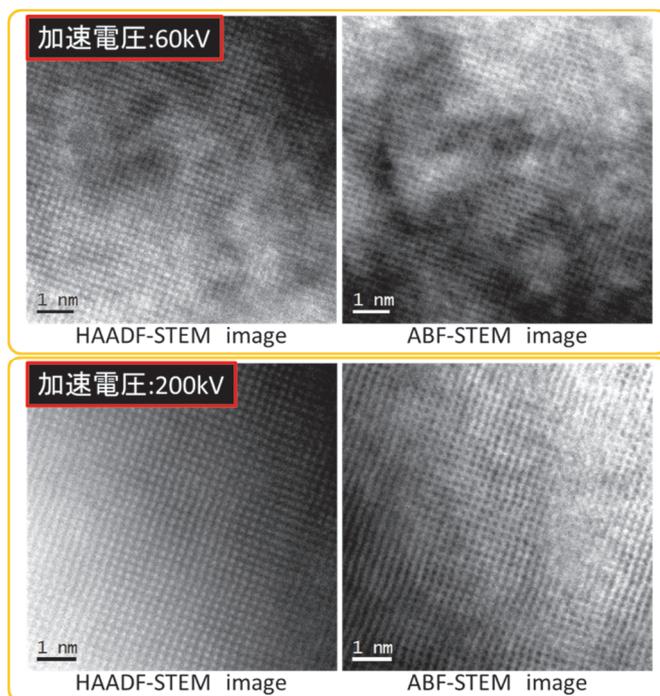


図 1 6 加速電圧による STEM 観察像の変化(上)加速電圧 60kV、(下)加速電圧 200kV

アツミテックで開発している、Mg-Ni ナノ粒子の透過電子顕微鏡観察を上記の条件で行った。図 1 7 に低倍で観察した粉末形状を示す。粉末は粒径 300nm 以下の直線的な形状を持った粒子で

ある。また、粒子外周のコントラスト変化から、板状の外壁で構成された中空粒子を形成しているものと判断出来る。この形状は、表面積を大きくできることから吸着材料としては有利な形状であることが判った。このナノ粒子中に含まれる微量 Ni の分布状態を確認するため高分解能観察を行った結果を図 1 8 に示す。Mg-Ni の 1 次粒子は粒径 ~ 30nm 程度で、配向性を持って板状に形成されていた。また、HAADF-STEM 像の Z-コントラストにより、図中矢印で示した部分が Ni 原子である可能性が高いと推察される。この像から Ni 原子はランダムに配置しているものと考えられる。

Ni 原子の存在を確認するため、EDS による元素マッピングを行ったが、電子線損傷により、粒径 ~ 30nm の微結晶が再結晶化し一様な結晶構造を示すようになった。また、Ni に相当すると考えられるコントラストも認められない状態となっていた。Ni 元素の存在状態を確認するための EDS 測定には、損傷を押さえたうえで微量元素を検出可能とする分析条件の検討を行う必要があることが判った。

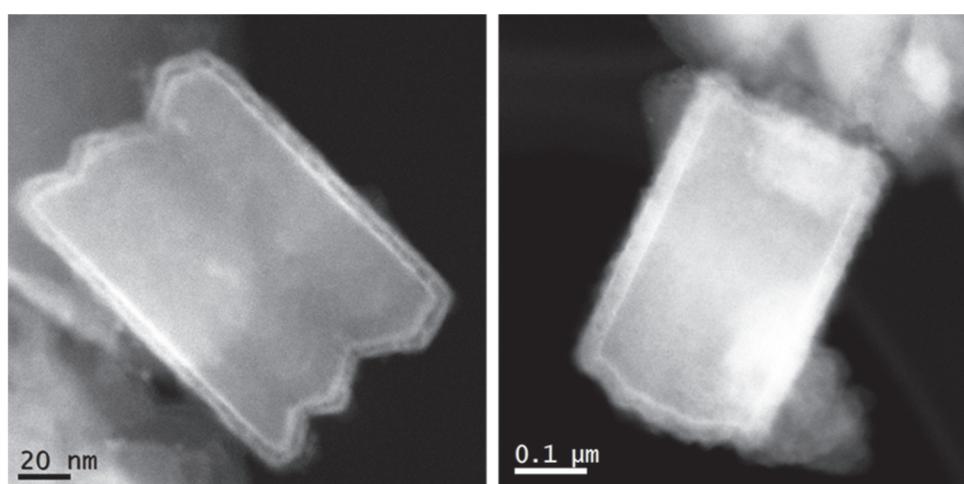


図 1 7 Mg-Ni ナノ粒子の低倍 HAADF-STEM 像

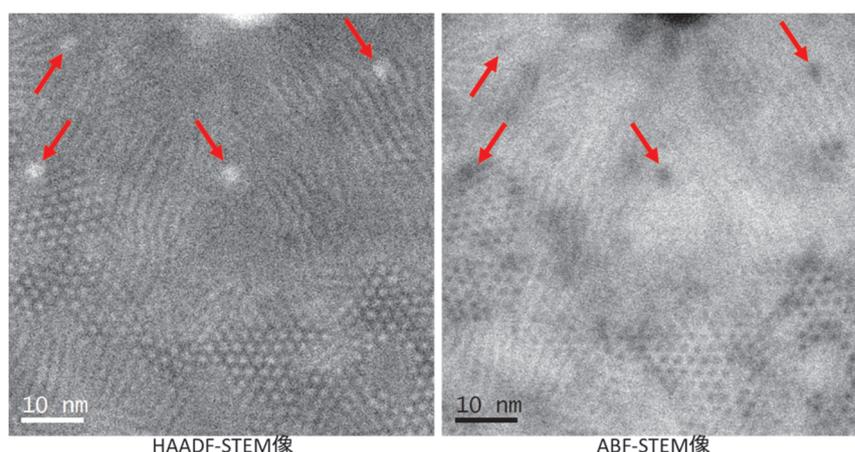


図 1 8 Mg-Ni ナノ粒子の高分解能 HAADF-STEM 像と ABF-STEM 像

Mg 系水素貯蔵材料の他にも、固溶体系水素貯蔵材料の透過顕微鏡観察を行い、劣化に伴う特定の元素の偏析を確認できた。この現象が、固溶体系水素貯蔵材料の劣化の機構の一因であることを明らかにすることができた。

透過電子顕微鏡での材料観察では、具体的なメカニズム解明には不十分な点もあるため、第一

原理計算を用い、理論解析から固溶体系水素貯蔵材料である Ti-V 系合金の水素化特性の解析を行った。なお、計算は一般に幅広く利用されている周期系の第一原理計算ソフトウェア VASP を用いて行った。

合金中の金属原子の配位状態が水素拡散ひいては水素吸蔵特性に影響することが実験的に知られている。Ti-V 二元合金は高温で全率固溶体であるが、500 以下の相図については詳しく知られておらず、実際に材料を使用する環境での規則構造の有無について正確には分かっていない。そのため、第一原理計算を用いて Ti-V 二元系の規則構造の有無を検討した。特に水素化した後の金属原子の配位状態を調査するため、構造の良く知られた二水素化物 $Ti_{1-x}V_xH_2$ ($0 \leq x \leq 1$) を対象とした。

Ti-V 二元合金のうち、 $Ti_{0.5}V_{0.5}$ の平衡水素圧を例として取り上げ、一水素化物の構造解析の結果を示す。実験的に、二元合金の一水素化物は bcc 構造を持ち、水素サイトは T と O が混在すると言われているが、 $x = 0.5$ では T が優勢と考えられている。 $Ti_{0.5}V_{0.5}H$ の構造を確認するため、bcc 格子の O、T サイトに水素を配置し、安定性を比較した。構造緩和の結果と、構造毎の第一原理エネルギーをまとめ、図 19 に示す。検討の結果、平衡水素圧の絶対値の再現やや困難な事が分かった。しかしながら、その一方でプラトー圧は $Ti_{0.5}V_{0.5}$ よりも $Ti_{1.0}V_{1.1}Mn_{0.9}$ の方が高い傾向や、三元合金については第一・第二プラトー圧比が一桁程度である点が再現されたことから、第一原理計算を用いて Ti-V 系合金の平衡水素圧を定性的に検討することが可能であることが判った。このように、電子顕微鏡観察によって Mg-Ni ナノ材料が中空であるとの活性の根本を突き止める事に成功すると共に第一原理計算による計算が困難とされてきた固溶体系の水素放出温度などの傾向を求めることができた (○)

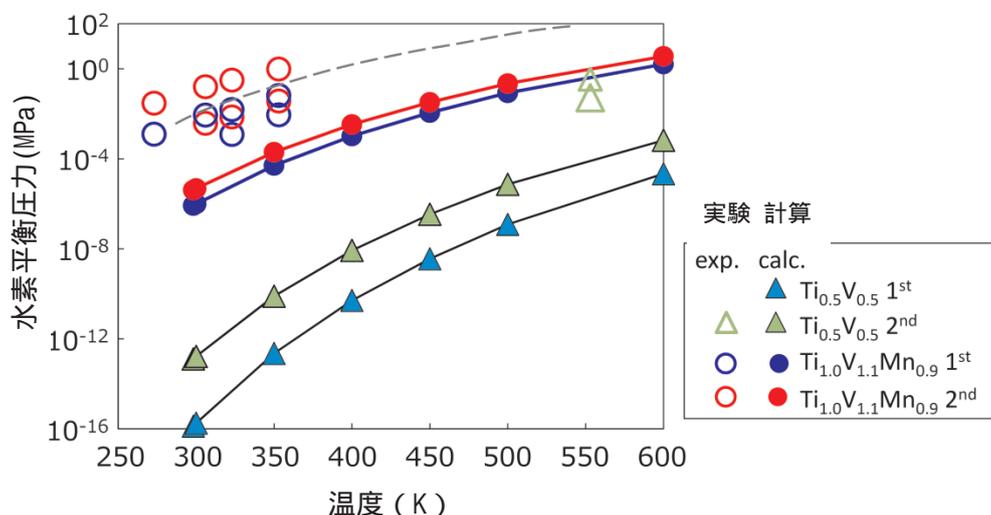


図 19 $Ti_{0.5}V_{0.5}$ と $Ti_{1.0}V_{1.1}Mn_{0.9}$ の平衡水素圧の計算値と実験値の比較

(4) 中性子を用いた高性能候補材料の評価

NEDO 事業であった水素貯蔵材料先端基盤研究事業 (愛称: HYDRO-STAR) において世界有数の中性子施設である J-PARC に中性子全散乱装置 NOVA 建設した。以下の実験は NEDO 事業で建設した NOVA を用いて測定したものである。

高エネルギー加速器研究機構では、J-PARC において九州大学が作製した重水素化 Nb 添加 Ti-V-Cr 合金 ($Ti_{0.1}V_{0.3}Cr_{0.3}Nb_{0.3}$, $Ti_{0.3}V_{0.3}Cr_{0.3}Nb_{0.1}$) について、中性子全散乱測定を実施した。

一水素化物 ($\text{Ti}_{0.1}\text{V}_{0.6}\text{Cr}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{D}_1$ 、 $\text{Ti}_{0.3}\text{V}_{0.3}\text{Cr}_{0.3}\text{Nb}_{0.1}\text{D}_1$) と二水素化物 ($\text{Ti}_{0.1}\text{V}_{0.6}\text{Cr}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{D}_2$ 、 $\text{Ti}_{0.3}\text{V}_{0.3}\text{Cr}_{0.3}\text{Nb}_{0.1}\text{D}_2$) の構造を比較するために中性子全散乱測定を NOVA を用いて実施したところ、一水素化物の中性子散乱強度が著しく低いためリートベルト解析は困難であり、試料容器などからのバックグラウンドを低減するなどの改善が必要であることがわかった。一方、二水素化物の実空間 2 体相関プロファイルでは 2 Å 以下の Nb-水素相関情報に注目することにより、リートベルト解析から示唆される水素位置を決定するための詳細な局所構造解析を実行できることが判り、在留水素の存在およびそのメカニズムについて解明するための重要な情報を提供することができた(○)。(図 2 0)

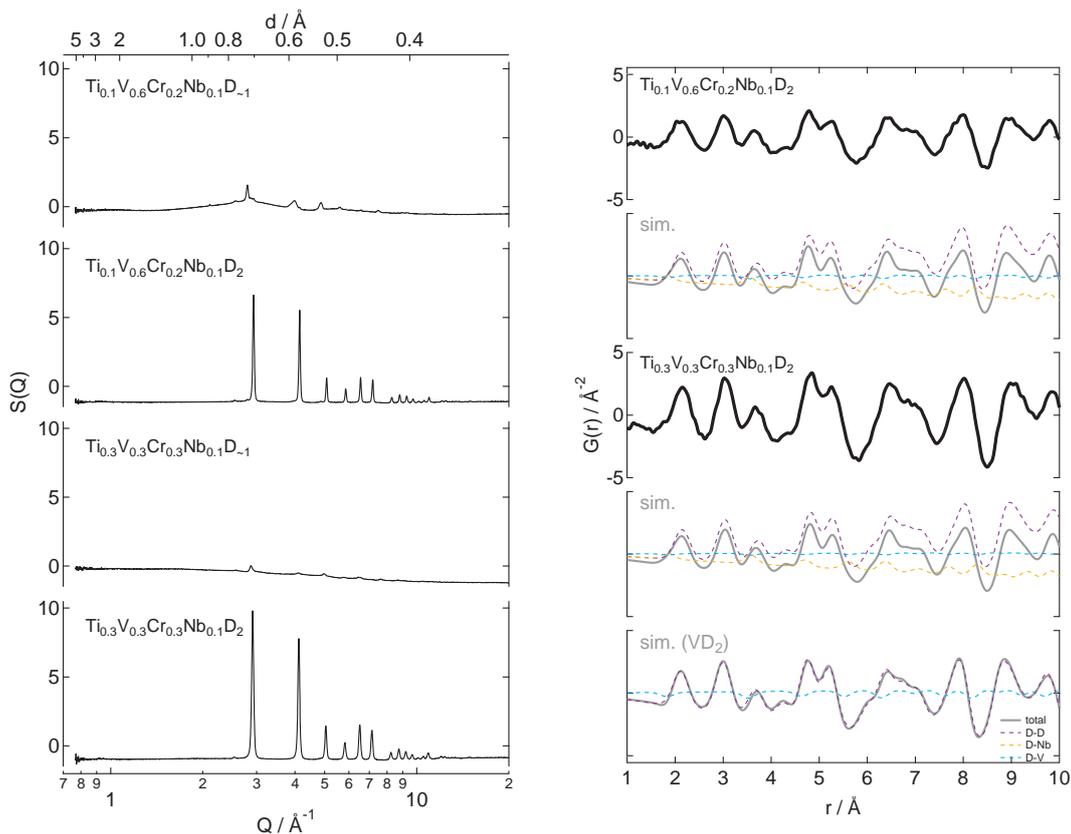


図 2 0 左： $\text{Ti}_{0.1}\text{V}_{0.6}\text{Cr}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}$ と $\text{Ti}_{0.3}\text{V}_{0.3}\text{Cr}_{0.3}\text{Nb}_{0.1}$ の一水素化物および二水素化物の中性子全散乱プロファイル。右：二水素化物の実測された実空間 2 体相関プロファイルと結晶構造パラメータから導出された 2 体相関プロファイル。

(5) 車載用 水素貯蔵システムの構築と評価

水素貯蔵材料容器システムに関する解析として、最初に燃料電池自動車のリバース解析を行った。具体的には、燃料電池自動車の走行に必要な水素供給条件を求めるリバース解析とそれに基づいて水素貯蔵材料容器システムの仕様を決めるフォワード解析である。

リバース解析の結果、図 2 1 にあるように自動車の標準走行モード（わが国のみではなく国際的な標準を参考）での走行に必要な水素量を求めることができた。ここで求めた水素供給量を確保できるような水素貯蔵材料容器システム的设计（フォワードエンジニアリング）を行った。

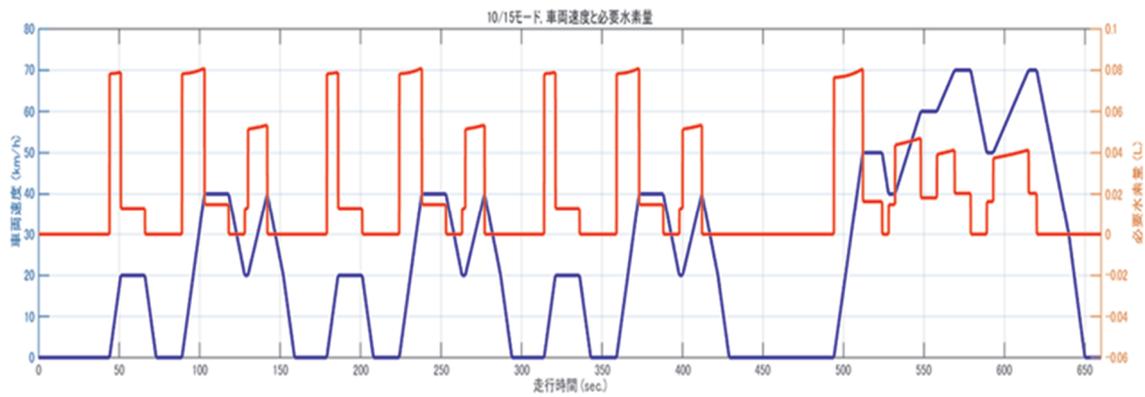


図 2 1 モード走行時に必要な水素量

図 2 2 には、本研究開発で対象とする燃料電池自動車の水素貯蔵材料容器システムを示した。

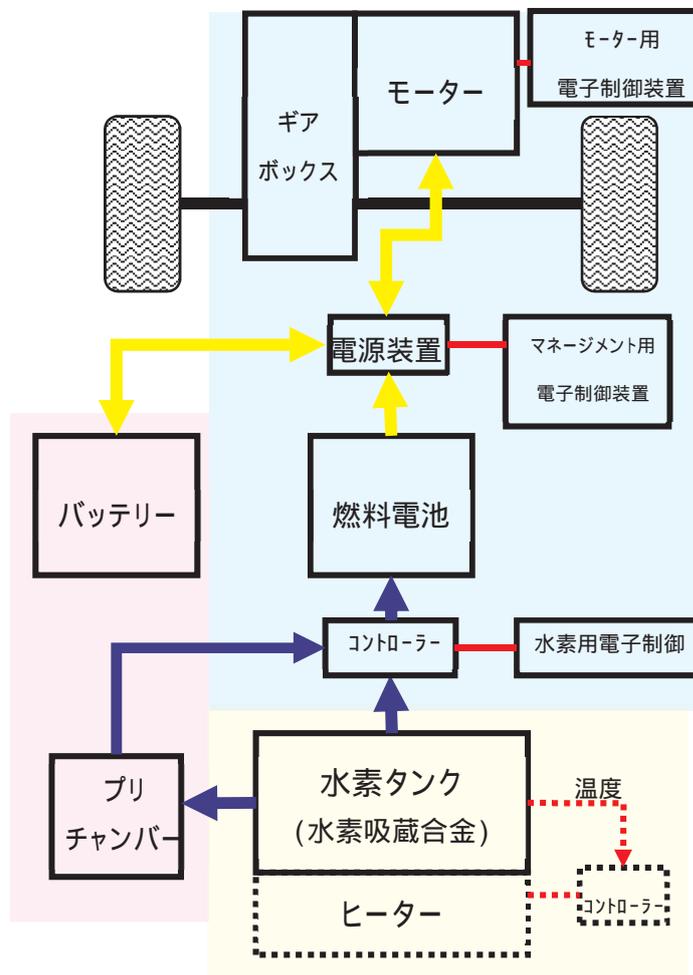


図 2 2 本研究開発にて提案の燃料電池自動車の水素貯蔵材料容器システム

図 2 2 に示したシステムは、本研究開発の最終目標である水素 5 kg を搭載した場合、質量貯蔵密度 6 質量% 以上、容器体積 100L 以下、コスト 30~50 万円以下、かつ燃料電池自動車の低温起動や全開加速に適する水素放出性能を有することに加えて、水素容器形状の自由度を有する車載用システムの実現を達成可能なものである。

自動車業界からの強い要望に形状の自由度がある。現状技術である 70MPa の高圧容器システム

は高い圧力を安全に貯蔵するために形状が円筒系に限られる。また、5kg の水素搭載で容器体積は 200L を越えると想定される。これらはガソリンあるいはディーゼル自動車と比較して、燃料自動車を設計する場合に極めて困難な状況をもたらしている。

そのため、上記のシステムでは、扁平な形状を有する軽量水素貯蔵材料を充填したメイン容器とリバー解析で求められた加速時などに必要な水素量を担保するための小型のプリチャージ容器を組み合わせたシステムとした。メイン容器の強度計算を行い SUS304 相当材では板厚 20mm では 10MPa 以下にする必要があることを明らかにした。また、最適化を進めて扁平容器重量 100kg 以下で充填圧力 0.3MPa 以下が望ましいことを併せて明らかにした

急発進・急加速時に用いられるプリチャージ容器は炭素系材料を充填材料の候補とし水素圧 10MPa にて検討した。その結果、SUS304 相当材では 5mm 肉厚で 10kg 程度の容器重量になることを確認するとともに、容器体積は数 L 以下となる見込みであることを示すことができた。

プリチャージ容器の検討の中で、東北大学で成功した ZTC の高密度化のデータを用いて容器体積のシミュレーションを行った。5kg の水素を充填した場合の結果を図 2 3 に示した。

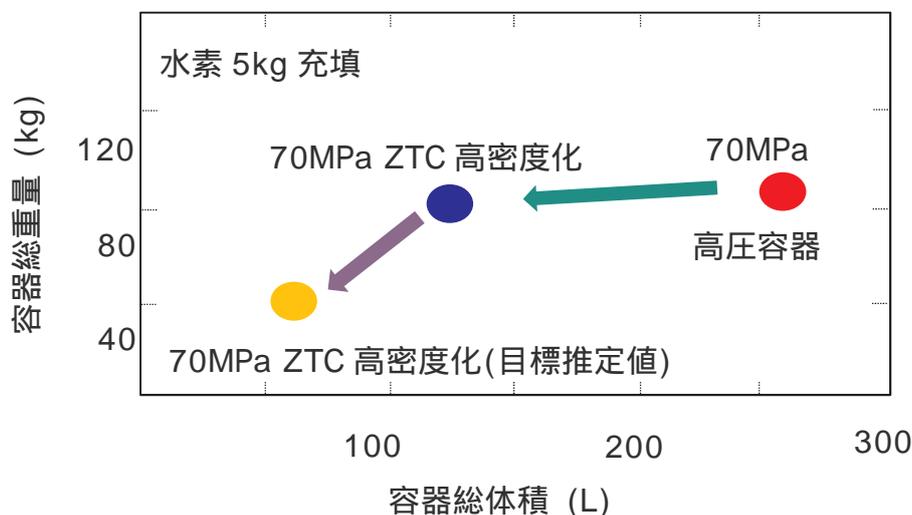
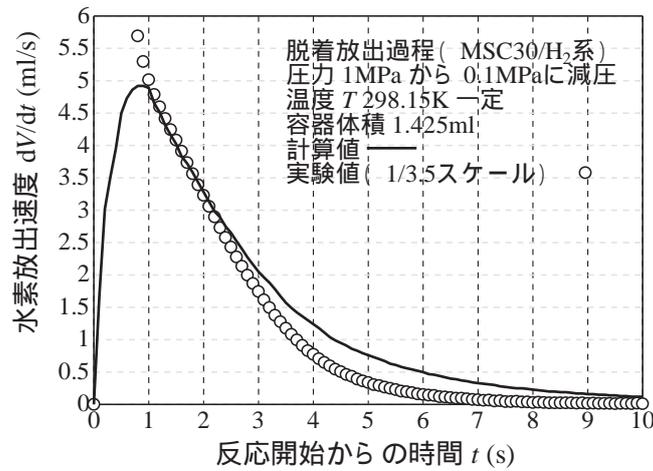
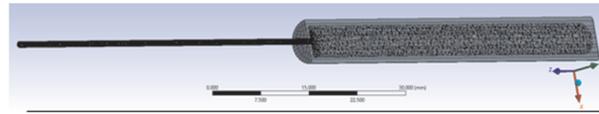


図 2 3 高密度化炭素材料 (ZTC) を充填した 70MPa の高圧容器の高性能化(5kg 水素充填)

70MPa の圧力容器に充填したと仮定した高密度化した ZTC の現状データ用いると、上記のように重量密度および容器体積において目標値を達成可能な容器システムが実現することが判った。特に、容器の体積が半分になることで必要なカーボンファイバーの分量が激減して、コストが半分以下になることが予想される。また、炭素系水素貯蔵材料を用いる事から、急発進・急加速に対しても容器からの水素供給が対応が可能と容易に推定される。

メイン容器については、小型の容器を設計試作して、低温始動時の特性を中心に水素放出の検討を進めている。そのために、最低温度 40 まで到達可能な低温ベンチを設計製作して水素容器の評価に供した。



1.

図 2 4 実験用水素貯蔵材料容器システムと水素放出のシミュレーション結果と実験値

材料の特性と容器形状から、容器およびシステムの性能評価を行うために必要なシミュレーション技術の開発を行った。図 2 4 には、アツミテックで製作した小型容器とそれからの水素放出をシミュレーションおよび実験結果から得られた水素放出データ（図中 印）を示した。実験値と計算値が極めて良く一致しており、水素貯蔵材料容器システム性能のシミュレーションが可能であることが示された。

以上のように、実験とシミュレーションから、図 2 5 に示す形状自由度の高いシステムの提案をすることができた。

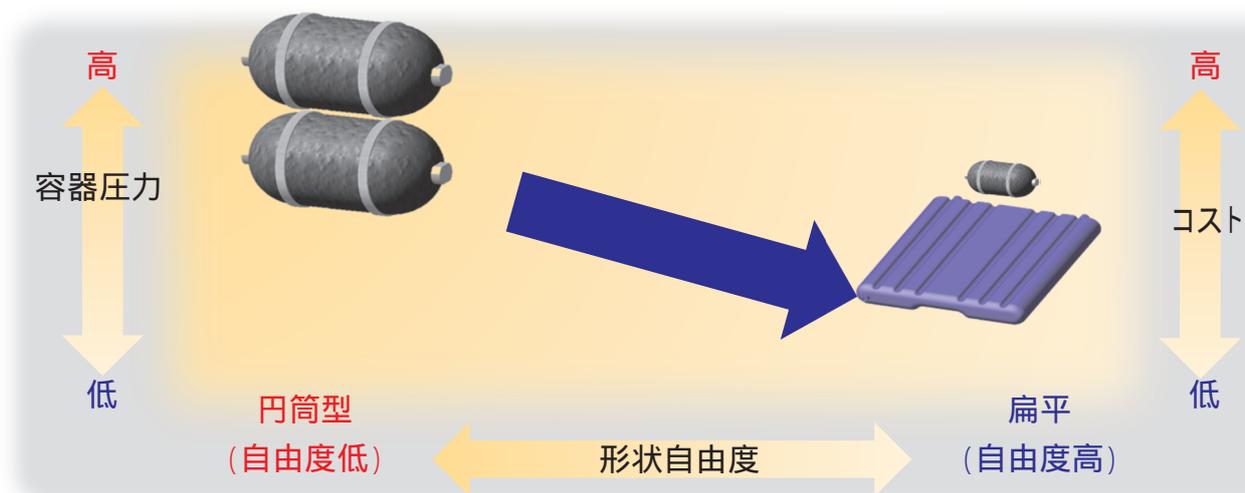


図 2 5 プリチャージ容器と扁平メイン容器からなるシステム

メイン容器に充填する材料について、参加機関全体で検討しており、炭素材料と金属系材料の複合化により、水素貯蔵量などで両者の単純な足し合わせではない効果が見出されている。新しい水素貯蔵材料の設計指針として、本研究開発の成果として発信する事としている。以上のように

に二つの水素貯蔵材料容器システムの提案を実験とシミュレーションに基づいて行うと共に、炭素系水素貯蔵材料と軽量あるいは金属系水素貯蔵材料との複合材料について新たな材料開発の指針を得ることができた()。

3.2 成果の意義

高圧容器システムは高圧水素の物性に基づくと、ハイブリッド自動車用燃料タンクの数倍の体積があり、それと共に高価な炭素繊維を使用するため高いコストが大きな課題である。何れも、現状技術では解決が困難とされていて、燃料電池自動車の車種拡大および大量生産時までには革新的な技術の展開が求められている。

本研究開発で開発した水素貯蔵材料容器システムは、これらの課題を唯一解決可能なものであり、燃料電池自動車の車種拡大および大量生産が実現する時期には、水素の車上搭載に必要な不可欠な技術となると想定される。

すなわち、現状の高圧容器システムのみでは達成が困難と考えられる燃料電池自動車の普及と市場拡大に大きく貢献するための技術を、本研究開発によって提示することができた。

3.3 開発項目別残課題

当初課題として取り上げていたが、プロジェクト進捗に従い、より重要度の高い課題に集中するため、優先度を下げるべきと判断した。

金属系水素貯蔵材料、固溶体系水素貯蔵材料および窒素系水素貯蔵材料は平成 27 年度の間評価の際に、開発された材料は目標値の一部を大きく達成したのもあったが、その一方で全ての目標を同時に達成が困難であることおよび残された事業の期間ではその解決が困難であると判断されたため、炭素系水素貯蔵材料と軽量系水素貯蔵材料の内 Mg-Ni ナノ粒子材料の研究開発とそれら二つの水素貯蔵材料の車載への取組に集中するために優先度を下げるべきと判断して平成 27 年度限りとした。

プロジェクト進捗に従い、新たに見いだされた。

炭素系水素貯蔵材料の高密度化を図ることで、既存のインフラストラクチャーを利用する水素充填圧力 70MPa と炭素系水素貯蔵材料を組み合わせた場合に、容器体積の大幅な軽減を達成する可能性があることを示した(図 2-1 参照)。より一層材料の高密度化を進めることで、更なる高性能化が期待できる。

炭素系水素貯蔵材料と軽量あるいは金属系水素貯蔵材料との複合材料は、単独の材料性能の足し合わせ以上の性能が最終年度に見出されている。本研究開発からの材料開発の新しい指針としての提案である。今後の水素貯蔵材料開発の指針として広く活用されることが期待される。

4. まとめ及び課題、事業化までのシナリオ

4.1 まとめ

水素 5 kg を搭載した場合、質量貯蔵密度 6 質量% 以上、容器体積 100L 以下、コスト 30～50 万円以下、かつ燃料電池自動車の低温起動や全開加速に適合する水素放出性能を有する車載用システムの開発を最終目標として研究開発を進めてきた。金属系、炭素系、Mg-Ni ナノ材料、固溶体系および窒素系水素貯蔵材料の材料開発の成果から、水素貯蔵材料容器システムへ充填する候補材料として炭素系と Mg-Ni ナノ材料を選択し、容器システム開発を実験とシミュレーションの両面から進めてきた。その結果、目標値を達成可能な二つの容器システムを提案することができた。また、材料開発においても、新規な複合水素貯蔵材料の創製指針を提案した。

4.2 課題および今後の方針

(1) 課題

本事業で開発した「水素貯蔵材料容器システム」はラボレベルの実験とシミュレーションによる性能確認の段階である。実サイズでの性能データを取得可能なサイズでの実証が必要である。

また、本事業において、容器に充填する水素貯蔵材料の更なる高性能化の可能性が示されたように、継続して材料の高性能化のための技術開発を押し進めることが肝要である。

更に、「水素貯蔵材料容器システム」を実際に燃料電池への車載に必要な各種試験の実施について、自動車メーカーを中心に今後行う必要がある。

(2) 今度の方針

自動車メーカーとの密接な連携の基に進めて来たプロジェクトであるため、技術情報を自動車メーカーと共有する事によって、燃料電池自動車の品種拡大および大量生産を実現するために、技術開発を継続することが期待される。

材料開発については、大学および研究機関での継続した研究開発が強く望まれる。

4.3 事業化までのシナリオ

現時点で燃料電池自動車の車種拡大および大量生産の実現を含むシナリオは FCCJ(燃料電池実用化推進協議会)が 2016 年 3 月に発表した同協議会のシナリオ改定版のみである(前掲)。そのシナリオに従うと、2020 年代後半から 2030 年代前半にかけて自立拡大が開始するとされ、2030 年には延べ生産台数が 65 万台に達するとされている。

「水素貯蔵材料容器システム」は、自立拡大が開始され、燃料電池自動車の車種拡大および大量生産が行われる時期に、実際に車載が開始されると想定される。すなわち、燃料電池自動車は長距離ドライブが可能な点が電気自動車に比べると利点であるので大量の水素をコンパクトに搭載する技術が、特に大型の乗用車やバス・トラックなどへの水素搭載の実現には必要とされる。その一方で、小型の乗用車へは軽量かつ安価な水素搭載システムが要求されることになると想定される。その時期までに「水素貯蔵材料容器システム」の実証に必要なシミュレーションを主とする設計指針の確立、充填する水素貯蔵材料の高性能化などの基礎的研究開発を行い、自動車メーカーによる実装のための各種試験へとつなげる。水素貯蔵材料を用いた容器システムに関して、現状では特段の規制緩和などの必要性は低いと考えられるので、一旦、技術開発が進展すれば、実用化への障壁は低いと予想される。

5 . 研究発表・特許等

- 研究発表・講演、文献等、その他 -

発表年月日	発表媒体	発表タイトル	発表者
2014年1月31日	I2CENR International workshop 2014 (招待講演)	Preparation of cost-effective hydrogen storage materials for on board application	Jin Nakamura
2014年7月22日	14th International Symposium on Metal-Hydrogen Systems (ポスター発表)	Development of hybrid hydrogen tank	Tatsuya Fuura
2014年7月24日	14th International Symposium on Metal-Hydrogen Systems (ポスター発表)	Preparation of cost-effective hydrogen storage materials for on board application	Jin Nakamura
2015年9月16日	日本金属学会 2015年秋季講演大会	V系 BCC 合金における濃度ゆらぎと耐久性の関係	高松 佑
2015年11月10日	表面科学 会誌 (第36巻11号 P568)	水素吸蔵合金を用いた水素貯蔵	布浦 達也

発表年月日	発表媒体	発表タイトル	発表者
2014年7月22日	14th International Symposium on Metal-Hydrogen Systems (ポスター発表)	Ab-initio Molecular Dynamics Simulations with Fractional Atomic Occupation numbers	Kazutoshi Miwa
2014年9月25日	日本金属学会 2014年秋期講演大会 (口頭発表)	第一原理計算によるA15型V3Xの水素吸蔵能予測	三輪 和利
2015年2月4日	I2CENR International workshop 2015 (招待講演)	Theoretical study on hydrogen storage alloys	Kazutoshi Miwa
2015年7月16日	2015 Hydrogen-Metal Systems Gordon Research Conference (招待講演)	Theoretical Study on Hydrogen Storage Alloys: Near-sightedness and Color-blindness of Hydrogen in Metals	Kazutoshi Miwa
2015年9月18日	日本金属学会 2015年秋期講演大会 (口頭発表)	第一原理分子動力学計算によるバナジウムの水素吸蔵能予測	三輪 和利

発表年月日	発表媒体	発表タイトル	発表者
2013年8月26日	第51回炭素材料夏季セミナー,(ポスター発表)	リチウムをドーブしたゼオライト鑄型炭素への水素吸着	大嶽文秀, 西原洋知, 糸井弘行, 京谷隆
2013年9月19日 (公開日)	Chemistry-A European Journal (学術雑誌)	Reversible Pore Size Control of Elastic Microporous Material by Mechanical Force	Masashi Ito, Hiroto Nishihara, Kentaro Yamamoto, Hiroyuki Itoi, Hideki Tanaka, Akira Maki, Minoru T. Miyahara, Seung Jae Yang, Chong Rae Park, Takashi Kyotani
2013年5月21日	8th International Mesosstructured Materials Symposium (招待講演)	Synthesis of Ordered Porous Carbon and Its Application to Energy Fields	Hiroto Nishihara, Takashi Kyotani
2013年9月28日	International Symposium for the 70th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan (招待講演)	Energy storage in nanocarbons and nanocomposites	Hiroto Nishihara
2013年9月29日	International Symposium for the 70th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan(ポスター発表)	Hydrogen Adsorption on Zeolite-Templated Carbon Doped with Alkali Metal	Fumihide Ohtake, Hiroto Nishihara, Hiroyuki Itoi, Takashi Kyotani
2013年11月5日	4th Asian Conference on Coordination Chemistry (招待講演)	Template carbonization for advanced nanomaterials	Hiroto Nishihara
2014年3月14日	研究会: グラフェンを「作る・測る・使う」技術開発の将来 (招待講演)	鑄型ナノカーボンの合成とエネルギー貯蔵への応用	西原洋知

2014年3月20日	先端炭素材料セミナー-2014 (招待講演)	多孔質炭素材料への金属クラスターの高分散化	糸井弘行
2014年3月27日	日本化学会第94春季大会 (口頭発表)	メタロセンを前駆体とした金属ナノクラスター担持ゼオライト鋳型炭素の水素吸着挙動	大嶽文秀、西原洋知、糸井弘行、伊藤仁、京谷隆
2014年4月16日 (公開日)	J. Phys. Chem. C (学術雑誌)	Experimental and Theoretical Study of Hydrogen/Deuterium Spillover on Pt-Loaded Zeolite-Templated Carbon	Hiroto Nishihara, Somlak Ittisanronnchai, Hiroyuki Itoi, Li-Xiang Li, Kimichi Suzuki, Umpei Nagashima, Hiroshi Ogawa, Takashi Kyotani, Masashi Ito
2014年4月25日 (公開日)	水素の辞典 (書籍, 朝倉書店)	炭素材料による室温での可逆的水素貯蔵	西原洋知、京谷隆、伊藤仁、内山真
2014年7月3日	Carbon2014 (ポスター発表)	Hydrogen Adsorption in Zeolite-Templated Carbon Decorated with Metal Nanoparticles Prepared by Using Metallocene as a Metal Source	Fumihide Ohtake, Hiroto Nishihara, Hiroyuki Itoi, Masashi Ito, Takashi Kyotani
2014年8月19日	XXIII International Materials Research Congress 2014 (招待講演)	Templated Nanocarbons for Energy Storage	H. Nishihara, T. Kyotani
2014年8月25日	第52回炭素材料夏季セミナー (ポスター発表)	フラーレンによる水素スピルオーバー効果の促進	志村智哉、西原洋知、大嶽文秀、京谷隆
2014年11月1日	10th International Conference on Separation Science and Technology (ポスター発表)	Hydrogen Adsorption in Zeolite-Templated Carbon Decorated with Transition-Metal Nanoparticles	Hiroto Nishihara, Fumihide Ohtake, Hiroyuki Itoi, Masashi Ito, Takashi Kyotani
2014年12月8日	第41回炭素材料学会年会, (Keynote)	Templated nanocarbons and carbon-coated	Hiroto Nishihara, Takashi Kyotani

	lecture)	materials for energy storage	
2014年12月8日	第41回炭素材料学会年会 (ポスター発表)	フラーレンをモデル担体としたスピルオーバー水素の直接分析	志村智哉、方立駿、西原洋知、大嶽文秀、京谷隆
2014年12月8日	第41回炭素材料学会年会 (口頭発表)	メタロセンを原料とする遷移金属担持炭素の調製と水素貯蔵への応用	大嶽文秀、西原洋知、糸井弘行、伊藤仁、京谷隆
2015年1月21日	Pure and Applied Chemistry International Conference 2015 (招待講演)	Nanocarbons and composite materials for energy storage	H. Nishihara, T. Kyotani
2015年2月4日	兵庫県立大学大学院工学研究科物質系工学専攻物質制御計測科学研究グループ主催招待講演会 (招待講演)	物理吸着とスピルオーバーによる水素吸蔵	西原洋知
2015年6月26日	第4回酸化グラフェン研究会 (招待講演)	グラフェンから成る多孔体とその酸化特性	西原洋知
2015年7月2日	International Symposium on Zeolites and MicroPorous Crystals 2015 (招待講演)	Zeolite-Templated Carbons and Their Applications	H. Nishihara, T. Kyotani
2015年8月10日	第53回炭素材料夏季セミナー (ポスター発表)	有機金属錯体を利用した多孔質炭素への金属ナノ粒子の高分散化の検討	三岡雅尚、糸井弘行、大澤善美
2015年8月25日	Special Seminar at University of Concepcion (招待講演)	Nanocarbons and composite materials for energy storage	H. Nishihara
2015年8月28日	Special Seminar at University of Chile	Nanocarbons and composite materials	H. Nishihara

	(招待講演)	for energy storage	
2015年11月18日	10th International Conference on the Physical Properties and Application of Advanced Materials (基調講演)	Synthesis of Novel Carbon Materials by Using Porous Inorganic Templates	H. Nishihara, T. Kyotani
2015年11月19日	第29回日本吸着学会研究発表会 (口頭発表)	微小なNiクラスターを担持した多孔質炭素の水素吸脱着挙動	西原洋知、大嶽文秀、Castro-Muniz Alberto、糸井弘行、丸山純、京谷隆
2015年12月2日	第42回炭素材料学会年会 (口頭発表)	多孔質炭素に高分散させた均一な粒径を有する微小金属ナノ粒子のスピルオーバーを利用した水素貯蔵特性の考察	三岡 雅尚、糸井 弘行、大澤 善美
2015年12月19日	Pacificchem2015 (招待講演)	Preparation of carbon-based fusion materials and their applications	H. Nishihara, T. Kyotani
2016年5月26日	第78回材料理化学セミナー (招待講演)	3次元グラフェン構造体の合成	京谷隆
2016年6月17日	第6回酸化グラフェンシンポジウム (口頭発表)	高比表面積フラーレンポリエステル合成	針谷明夫、西原洋知、大和田真生、京谷隆、仁科勇太
2016年6月26日	The International Conference on Small Science (ICSS 2016) (招待講演)	Graphene-based 3D frameworks for energy storage	H. Nishihara, T. Kyotani
2016年7月12日	Carbon2016 (ポスター発表)	Nitrogen and boron co-doping in ordered microporous carbon by using hard template method	Alberto Castro-Muniz, Hiroto Nishihara, Tetsuya Hirota, Mao Ohwada, Li Li-Xiang, Tetsuya Thuda, Susumu Kuwabata, Takashi Kyotani
2016年8月3日	SAGA-LS 研究成果報	Nanocarbons and	西原洋知、大嶽文秀、

	告会 (口頭発表)	composite materials for energy storage	Castro-Muniz Alberto、糸井弘行、丸 山純、京谷隆
2016年8月29日	第54回炭素材料夏季 セミナー (ポスター発表)	フラーレンを主成分と した多孔質材料の合成	針谷明夫、西原洋知、 大和田真生、Alberto Castro Muniz、京谷 隆、仁科勇太
2016年8月29日	第54回炭素材料夏季 セミナー (ポスター発表)	ゼオライト鑄型炭素を ベースとした水素貯蔵 材料の開発	佐藤耀介、西原洋知、 Alberto Castro Muniz1、糸井弘行、京 谷隆
2016年11月4日	EMN Phuket Meeting 2015	Graphene-based porous carbons for energy applications	Takashi Kyotani, Hiroto Nishihara
2016年11月10日	第30回日本吸着学会 研究発表会 (招待講演)	カーボン系材料のナノ 空間制御とエネルギー 貯蔵への応用	西原洋知
2016年12月7日	第16回多元物質科学 研究所研究発表会 (ポスター発表)	多孔質フラーレンポリ エステル合成	針谷明夫、西原洋知、 大和田真生、Alberto Castro-Muniz、京谷隆
2017年2月3日	International Symposium on Materials for Chemistry and Engineering (IMCE 2017) (招待講演)	Template Synthesis of Graphene-Based Carbons for energy applications	T. Kyotani, H. Nishihara
2017年3月23日	J. Phys. Chem. C (学術雑誌)	Fine Dispersion of Pt ₄ ₅ Subnanoclusters and Pt Single Atoms over Porous Carbon Supports and Their Structural Analyses with X ray Absorption Spectroscopy	H. Itoi, H. Nishihara, S. Kobayashi, S. Ittisanronnachai, T. Ishii, R. Berenguer, M. Ito, D. Matsumura, T. Kyotani
2017年4月10日	2017 International Forum on Graphene (招待講演)	Template Synthesis of Graphene-based Nanocarbons as Energy Storage Media	T. Kyotani

2017年5月24日	「ナノ多孔性材料とその産業応用」に関する先導的研究開発委員会第4回研究会 (招待講演)	炭素材料の空間空隙制御	京谷隆
2017年6月9日	電磁波励起反応場第188委員会平成29年度第1回ワークショップ (招待講演)	炭素材料のナノ構造制御と機能化	京谷隆
2017年7月20日	6th Symposium on Challenges for Carbon-based Nanoporous Materials (招待講演)	Graphene-based nanoporous carbons for energy applications	T. Kyotani, H. Nishihara

発表年月日	発表媒体	発表タイトル	発表者
2015年5月18日	Chemical Communications, 51, 10018 (2015)	“ A Li-Mg-N-H composite as H ₂ storage material: A case study with Mg(NH ₂) ₂ -4LiH-LiNH ₂ ”	B. Paik, H.-W. Li, J. Wang, E. Akiba
(投稿中)	Dalton Transaction	“ KH-modified three-component Mg(NH ₂) ₂ -LiNH ₂ -LiH composites as promising hydrogen storage materials ”	Huai-Jun Lin, B. Paik, H.-W. Li, J. Wang, E. Akiba
2015年9月26日	エネルギーデバイス増刊	“ 水素吸蔵合金の最新開発、応用動向と実用化への課題 ”	秋葉悦男
2015年9月30日	シーエムシーリサーチ	“ 第3章 無機系水素貯蔵材料の現状と課題 ”, 水素社会実現に向けた水素エネルギー技術とビジネス展望	秋葉悦男 (分担執筆)
2016年1月1日	化学と工業 2016年1月号	“ 水素貯蔵技術 ”	秋葉悦男
2016年2月10日	CMC 出版	“ 第10章 水素貯蔵材料開発動向 ”, 燃料電池自動車の開発と材料	秋葉悦男 (分担執筆)
2015年8月13日	IUPAC-2015	“ Ti based Hydrogen Storage Materials for Mobile and Stationary Applications ”	秋葉悦男 (招待講演)
2015年10月13日	World Hydrogen Technology Convention (WHTC2015)	“ Hydrogen and Fuel Cell Developments in Japan ”	秋葉悦男 (基調講演)
2015年10月15日	World Hydrogen Technology Convention (WHTC2015)	“ Ti Based Hydrogen Storage Materials for Stationary and Mobile Applications ”	秋葉悦男 (招待講演)
2015年12月18日	Pacificchem	“ Crystal structure analysis of Nb doped Ti-V-Cr hydrogen ”	秋葉悦男 (招待講演)

		absorbing alloys using neutron diffraction”	
2016年2月26日	International Symposium Hydrogen and Energy 2016	“ NITROGEN BASED COMPOSITE MATERIALS FOR HYDROGEN STORAGE ”	秋葉悦男（招待講演）
2015年9月18日	日本金属学会秋期年会	“ A comparative study on three-component Li-/Mg-based amide/hydride composites for hydrogen storage ”	Huai-Jun Lin,
2015年9月18日	日本金属学会秋期年会	“ 燃料電池自動車用水素貯蔵材料に関する研究 ”	秋葉悦男
2015年11月11日	飛行機シンポジウム	” 水素エネルギーの社会への導入の道筋とその課題 ”	秋葉悦男
2016年3月22日	日本金属学会春期年会	“ The Effect of Ce-based Additives for Hydrogenation/Dehydrogenation of Amide/Hydride Composites ”	Huai-Jun Lin,
2016年6月8日	<i>International Journal of Hydrogen Energy</i> , 41 , 8917-8924 (2016).	Activation of titanium-vanadium alloy for hydrogen storage by introduction of nanograins and edge dislocations using high pressure torsion	Kaveh Edalati, Huaiyu Shao, Hoda Emami, Hideaki Iwaoka, Etsuo Akiba, Zenji Horita
2016年8月22日	<i>Dalton Transactions</i> , 45 , 15374-15381 (2016).	Improvement of hydrogen storage property of three-component $Mg(NH_2)_2 - LiNH_2 - LiH$ composites by additives	Huai-Jun Lin, Hai-Wen Li, Biswajit Paik, Jianhui Wang, Etsuo Akiba
2016年4月21日	The Road to a Hydrogen Society:	Kyushu University Hydrogen Project:	Etsuo Akiba

	Prospects for Developing Zero-Emission Fuel and Outlook for U.S.-Japan Cooperation	Challenges to realize a hydrogen society	
2016年5月28日	分子状水素医学生物学会設立記念大会	水素社会に向けて	秋葉悦男
2016年6月2日	HydEM 2016 Hydrides as energy materials	Metal Hydrides: Fundamentals and application of interstitial hydrides	Etsuo Akiba
2016年6月15日	21 st World Hydrogen Energy Conference 2016	Hydrogen storage property of three-component $\text{LiNH}_2\text{-Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-LiH}$ composites	E. Akiba, H. -J. Lin, H. -J. Lin, B. Paik, J. Wang
2016年7月18日	UNSW – I2CNER 1st Energy Workshop	Hydrogen storage for stationary and mobile applications	Etsuo Akiba
2016年8月11日	15 th International Symposium on Metal Hydrogen Systems (MH2016)	Crystal structure and hydrogen occupation sites of Ti-V-Cr hydrogen absorbing alloys	E. Akiba, S. Itano, H. Hirano, K. Ikeda, T. Otomo
2016年8月11日	15 th International Symposium on Metal Hydrogen Systems (MH2016)	Study on the Effect of Ce based Additives on Hydrogen Storage Properties of Amide/Hydride Composites	Huai-Jun Lin, Hai-Wen Li, Etsuo Akiba
2016年9月21日	日本金属学会秋期大会	Ti-V-Cr-Nb 系 BCC 合金の合成と評価及び中性子回折測定	板野祥大、池田一貴、大下英敏、大友季哉、秋葉悦男
2016年9月21日	日本金属学会秋期大会	$\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-LiNH}_2\text{-LiH}$ 複合材料の水素吸蔵・放出特性と添加物の効果	村上弘樹、Lin Huaijun、秋葉悦男
2016年9月22日	日本金属学会秋期大会	V の水素化特性における格子振動効果の第一原理	大谷紀子、桑原彰秀、小川貴史、世古

		計算	敦人、田中功、松田潤子、秋葉悦男
2016年9月26日	COMPO研究会	水素エネルギー研究開発の展望と課題	秋葉悦男
2016年10月25日	NEDO 成果報告会	水素利用技術研究開発事業 / 燃料電池自動車及び水素ステーション用低コスト機器・システム等に関する研究開発 / 燃料電池自動車用水素貯蔵材料に関する研究開発	秋葉悦男
2016年10月27日	第3回日本金属学会水素化物に関わる次世代学術・応用展開研究会	Ti-V合金の水素化特性における格子振動効果の第一原理計算	大谷紀子, 桑原彰秀, 小川貴史, 世古敦人, 田中功, 松田潤子, 秋葉悦男
2016年11月10日	公益社団法人福岡県危険物安全協会平成28年度実務研修会	水素エネルギー社会実現に向けて	秋葉悦男
2016年12月13日	IEA/HIA Task 32 Meeting, Berlin, Germany	Metal based hydrides for stationary applications	Etsuo Akiba
2017年1月24日	とやま次世代自動車・エネルギーインフラ研究会	燃料電池自動車普及と水素社会実現を目指した安全かつ効率的な水素輸送と貯蔵	秋葉悦男
2017年2月3日	I2CNER International Workshop: Hydrogen Storage	Thermal driven cooling and heating supply technology	Yoshinori Hamamoto
2017年2月3日	I2CNER International Workshop: Hydrogen Storage	Studies of Hydrogen Storage Materials for 38 Years	Etsuo Akiba
2017年7月11日	World Hydrogen Technology Convention	Nitrogen based composite materials for hydrogen storage and effects of additives	E. Akiba, H.-J. Lin, H. Murakami, R. Taninokuchi, H.-W. Li

発表年月日	発表媒体	発表タイトル	発表者
2014年7月4日	2014年度 JFCC 研究成果発表会、(ポスター発表)	第一原理計算による水素吸蔵 Ti-V 合金の固溶状態解析	大谷紀子、桑原彰秀、小川貴史、齋藤智浩、佐々木優吉
2014年9月25日	日本金属学会 2014年秋期(第155回)講演大会、(口頭発表)	第一原理計算による Ti _{1-x} V _x H ₂ の固溶状態解析	大谷紀子、桑原彰秀、小川貴史、齋藤智浩、佐々木優吉、世古敦人、田中功、松田潤子、秋葉悦男
2015年3月18日	日本金属学会 2015年春期(第156回)講演大会、(口頭発表)	第一原理計算による Ti-V 系合金の水素化特性解析	大谷紀子、桑原彰秀、小川貴史、齋藤智浩、佐々木優吉、世古敦人、田中功、秋葉悦男
2015年7月3日	2015年度 JFCC 研究成果発表会、(ポスター発表)	第一原理計算による水素吸蔵合金の特性解析	大谷紀子、桑原彰秀、小川貴史、齋藤智浩、佐々木優吉
2015年7月27日	新学術領域「ナノ構造情報のフロンティア開拓」第三回若手の会、(ポスター発表)	クラスター展開法による Ti _{1-x} V _x H ₂ の固溶状態解析	大谷紀子、桑原彰秀、小川貴史、齋藤智浩、佐々木優吉、世古敦人、田中功、秋葉悦男
2015年9月18日	日本金属学会 2015年秋期(第157回)講演大会、(口頭発表)	第一原理計算による Ti-V-Mn 系合金の水素化特性解析	大谷紀子、桑原彰秀、小川貴史、齋藤智浩、佐々木優吉、世古敦人、田中功、秋葉悦男
2015年10月22日	第二回水素化物に関わる次世代学術・応用展開研究会、(ポスター発表)	第一原理計算による Ti-V 系合金の平衡水素圧解析	大谷紀子、桑原彰秀、小川貴史、世古敦人、田中功、秋葉悦男
2015年11月20日	2nd INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON FRONTIERS IN MATERIALS SCIENCE (FMS2015), (Poster)	Cluster expansion studies of Ti-V dihydride solid solutions	N. Otani, A. Kuwabara, T. Ogawa, A. Seko, I. Tanaka, and E. Akiba

- 特許等 -

No.	出願日	出願番号	発明の名称	委託会社名
1	2014年3月 25日	特願 2014-062815	金属担持炭素材料およびその製造方法	日産自動車、東北大学

(11-11)「水素利用技術研究開発事業 / 燃料電池自動車用及び水素ステーション用低コスト機器・システムに関する研究開発 / 水素ステーションにおける水素計量管理方法に関する研究開発」

委託先：(一社)水素供給利用技術協会、タツノ(株)、岩谷産業(株)、(国)産業技術総合研究所

成果及び(実施期間)：平成25年度～平成29年度)

・全ての水素ステーションの計量管理方法を規定するガイドラインを作成し、業界団体に提案のうえ採用され、ステーションの計量管理に活用されている。
 ・その後、水素ステーションの検証試験結果・知見を踏まえて、ガイドラインの適正化のため、ガイドライン改定案を3回作成・提案し、水素ステーションの計量管理に貢献している。
 ・重量法・水素校正試験装置を法令照会に基づき開発・製作し、水素ステーションでの検証試験結果よりガイドライン策定・改定のための基礎情報とした。
 ・「自動車用水素燃料メーター」のJIS化および国際勧告であるOIML R139「自動車用圧縮ガス燃料」の改正において、本ガイドラインを開示することにも、本事業の技術成果及び調査結果の情報を提供し、JISおよびOIML案の中に反映された。
 ・マスターメーター法は、トレーサビリティ体系の検討、校正設備のおよび基準流量計の製造を終え、デバイスベンダーの評価方法を確立した。

背景/研究内容・目的

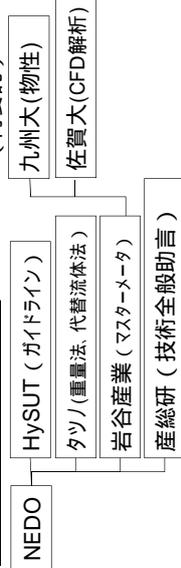
(背景)
 2015年の燃料電池自動車の普及開始にあたり、一般消費者への水素販売を視野に入れた公正な水素計量校正試験装置の開発と試験方法の確立が必要である。

(目的)
 1. 水素ステーションにて一般消費者に公正に水素を販売するために必要な水素計量ガイドラインを策定する。
 2. 水素ステーションにおけるディスプレイ部の水素計量部に関して、トレーサビリティを確保した水素計量試験装置の開発と評価方法の確立をおこなう。

研究目標

実施項目	目標
計量ガイドライン策定	校正試験装置の開発と技術検証のタイミングに合わせてガイドラインの策定を行い、業界団体に提案する。またガイドラインの適正化を進める。
重量法による評価方法の確立	校正試験装置を充填技術の進歩に即して、70MPa、82MPa用の開発と製作を行い、試験装置を使用した結果をガイドラインに反映する。
マスターメーター法による評価方法の確立	マスターメーター法校正装置の開発と製作を行い、実証設備及び実水素ステーションにて試験を実施し、その検証方法をガイドラインに反映する。

実施体制及び分担等



実施内容 / 研究成果

1. 全ての水素STの計量方法を規定する水素計量ガイドラインを予定通りに策定し、業界団体に採用された。
2. 重量法計量試験装置を法令照会での行政指導に沿った形で開発・製作し、実際の水素ステーションでの技術検証結果に基づいた水素計量ガイドライン策定に役立たせた。
3. 充填後ノズルを外す際の脱圧量と器差の関係を実際の水素ステーションでの技術検証試験結果で明らかにしたことにより、商用水素ステーションでの器差を大幅に精度改善させたことができた。
4. フィールド評価試験を2ヶ所、商用ST160カ所余りで行って実施し、安全性の確認に向けたデータの蓄積、情報収集を行い、ガイドライン適正化の基礎情報とすることができた。
5. 「自動車用水素燃料メーター」のJIS化において、また国際勧告であるOIMLのR139「自動車用圧縮ガス燃料」の改正において、当該事業での成果である水素計量ガイドラインを開示するとともに、委員として事業の技術成果及び調査結果を情報提供し、JISおよびOIML案の中に反映された。
6. マスターメーター法については、トレーサビリティ体系の検討を行い、校正設備および基準流量計の製作を行ったうえでマスターメーターの評価検討を終え、デバイスベンダー試験にて評価方法を確立した。
7. 水素によるコリオリメータの基礎データを構築し、代替流体での圧力、密度、流量比などの影響因子を把握。

今後の課題

- (全般)
 OIML R139の高精度等級に対応できる計量標準器としての装置開発と、これによる水素ディスプレイの計量性能の向上
 (マスターメーター法)
 ・通信充填等の82MPa充填時における計量評価および基準流量計の不確かさ低減
 ・設備能力の維持管理を含めた低コストにおける計量ビジネスモデルの検討

実用化の見通し

- 1 水素ステーション現場での計量検査試験を最小限にする安価な計量校正方法の技術確立とその方法論の標準化を目指す。
- 2 技術確立された成果に基づき、水素ステーションの普及拡大に合わせた水素計量事業の検討を行う。

研究成果まとめ

実施項目	成果内容	自己評価
計量ガイドライン策定	業界団体に採用され、全ての商用水素ステーションの計量検査で活用されるなど波及効果大	
重量法による評価方法の確立	・法令照会での行政指導に沿い70・82MPa装置を開発・完成 ・水素計量試験法の確立	○
マスターメーター法による評価方法の確立	・研究委託をしている大学の協力を得ながら、マスターメーター法による評価技術を確立し、水素ステーションにその実用性を確認	○

特許出願	論文発表	外部発表	受賞等
9	0	21	0

課題番号： - 11

水素利用技術研究開発事業 / 燃料電池自動車用及び水素ステーション用低コスト機器・システムに関する
研究開発 /

水素ステーションにおける水素計量管理方法に関する研究開発

一般社団法人水素供給利用技術協 (HySUT)

株式会社タツノ

岩谷産業株式会社

国立研究開発法人産業技術総合研究所 (AIST)

1. 研究開発概要

水素供給インフラの先行整備に当たり FCV ユーザーに対する水素販売が視野に入り、公平・公正な水素販売取引を担保するため、水素流量計量の適切な管理が必要である。現在水素ステーションで用いられている流量計はコリオリ式が主流であり、過去の NEDO 事業において流量計器差精度として $\pm 1\%$ 程度の結果が得られているが、水素ステーションの充填圧力の上昇や、近年 SAE 国際規格で定められた充填プロトコル (充填手順) に準拠した結果ではない上、水素ディスペンサーシステム固有の水素脱圧時のロス分などが考慮された器差精度は計測された実例はない。また近年、計量分野においては器差精度評価ではなく不確かさ評価に移行している。不確かさ評価によってトレーサビリティが担保されるので、国際的な商取引の整合性が確保できる。

将来の FCV および水素供給インフラの普及開始及び拡大に備え、水素計量方法や水素ディスペンサーの評価方法の基準化・規格化を段階的に進め取引計量器化 (計量法第 2 条に定める特定計量器化) に備える必要がある。

従って、本研究では、トレーサビリティを確保した水素計量をシステムとして確立するため、高圧水素計量技術の開発と技術検証を行う。

具体的には、2015 年からの FCV 及び水素ステーション普及開始への対応及び普及開始後の消費者への水素販売を実現するために、トレーサビリティが確立されている重量法試験装置開発と検証方法の基準化に取り組む。並行して国立研究開発法人産業技術総合研究所の有する気体流量国家標準にトレーサブルなマスターメーター法による校正設備の構築及び臨界ノズルの最適化を行い、開発した重量法・マスターメーター法による評価・検証方法について、各水素ステーションにて確実に遂行されるよう、水素計量ガイドラインを策定し、業界団体等へ提言を行う。

本研究開発は、一般社団法人水素供給利用技術協会 (HySUT)、株式会社タツノ (以下 タツノ)、岩谷産業株式会社 (以下 岩谷産業)、国立研究開発法人産業技術総合研究所 (以下 産総研) が協力し、更に国立大学法人佐賀大学 (以下 佐賀大) および国立大学法人九州大学 (以下 九大) を再委託先として、以下に示す研究テーマの取り組みを実施するものである。

以下に、研究開発内容テーマを記す（カッコ内は担当社）。

- (1)重量法およびマスターメーター法による水素計量に係る水素計量ガイドライン案の策定（HySUT）
 - (2)重量法による評価方法の確立（タツノ、HySUT）（JXTG エネルギー、ENAA、岩谷産業、東京ガス、東邦ガスは平成 27 年度まで）
 - (3)マスターメーター法による評価方法の確立（岩谷産業、産総研）
 - (4)代替流体による校正方法（出荷前検査）の検証、基準化（タツノ）
 - (5)高圧水素特性解明による臨界ノズルの最適化と不確かさ低減のための CFD 解析（岩谷産業、産総研）
- （再委託先：佐賀大、九大）
- (5)-1 CFD 解析による臨界ノズル内流動特性の解明（担当：国立大学法人佐賀大学）
 - (5)-2 高圧水素物性の解明（担当：国立大学法人九州大学）

図 1 に本事業の研究体制を示す。

なお、図中の番号（1）～(5)は上記の役割分担に相当する。

<平成 27 年度までの体制図>

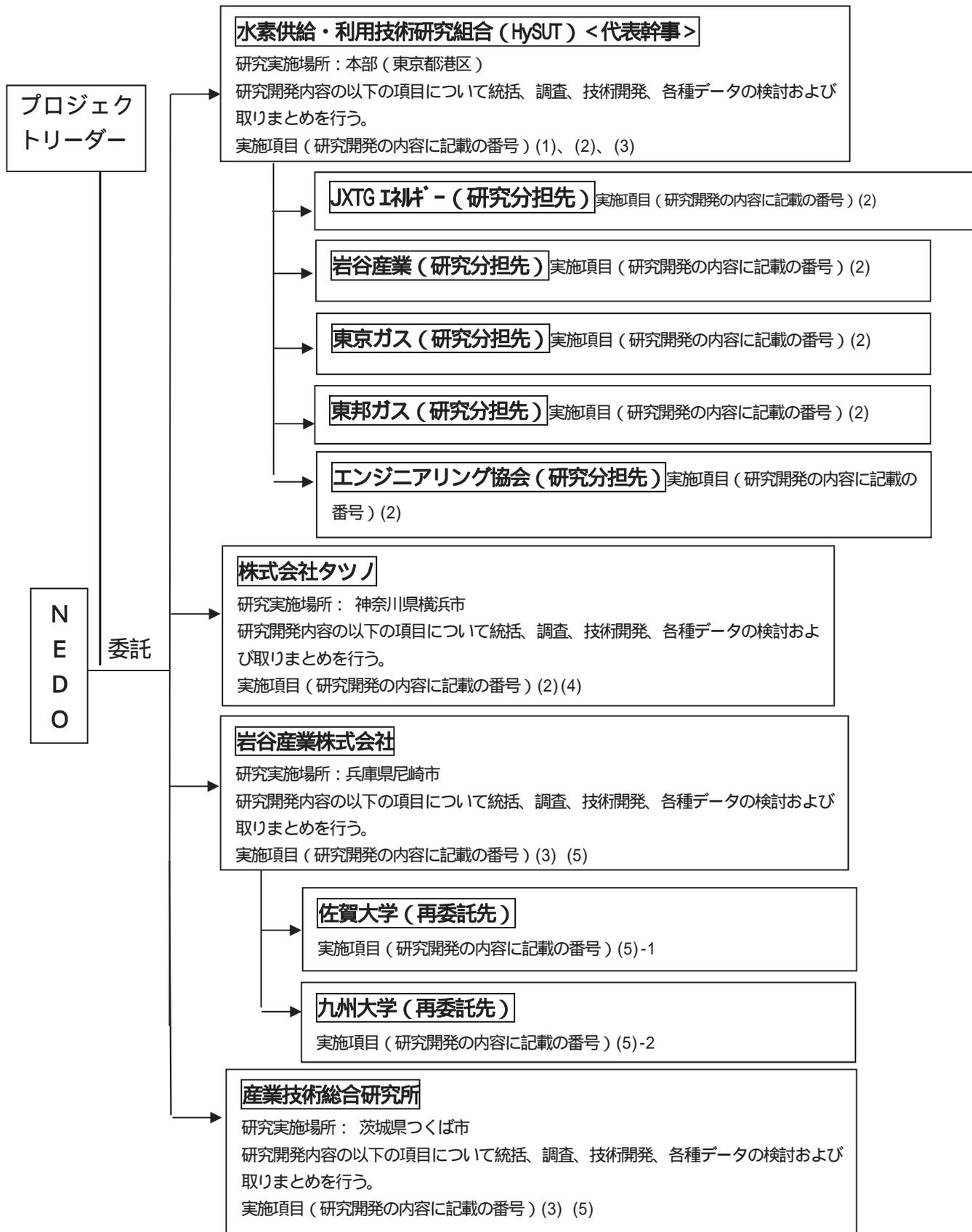


図 1-1 研究体制スキーム (委託期間：平成 25 年 5 月 1 日から平成 28 年 3 月 31 日まで)

<平成 28 年度以降の体制図>

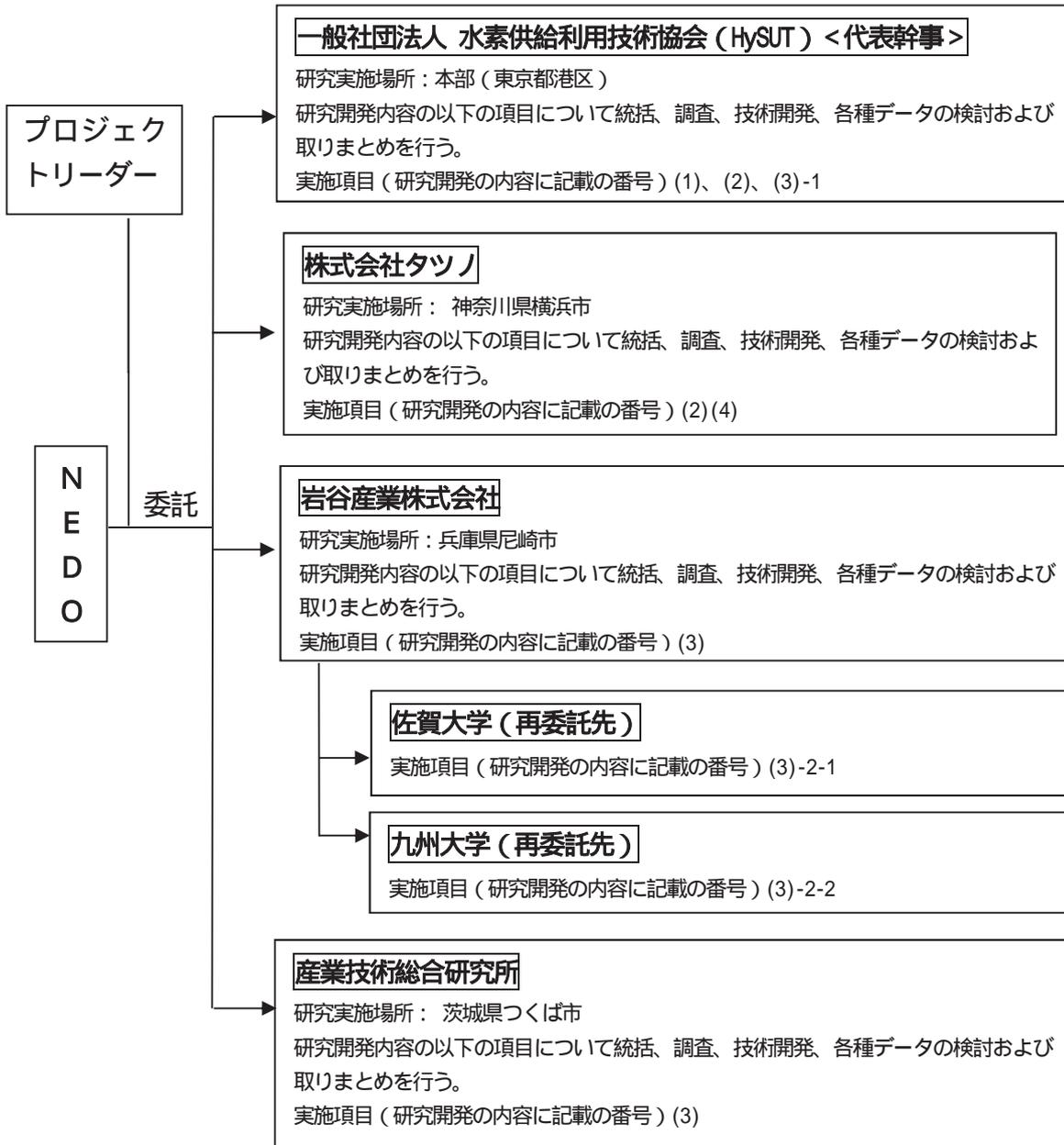


図 1-2 研究体制スキーム（委託期間：平成 28 年 4 月 1 日から平成 30 年 2 月 28 日まで）

2. 研究開発目標

(1) 重量法およびマスターメーター法による水素計量に係る水素計量ガイドライン案の策定 (HySUT)

HySUT 内に「水素計量基準検討会」を設置し、重量法、マスターメーター法それぞれの実施者よりの成果報告を基に、運営中の水素ステーションの水素計量器の検定周期等を踏まえ、水素計量ガイドラインを策定する。また、水素計量上の誤差となる水素ステーションの脱圧ロス量を把握し、試算値との比較・検証を行い、水素計量ガイドラインの計量試験方法等に反映させる。

(2)-1 重量法による評価方法の確立 (タツノ、HySUT) (JXTG エネルギー、ENAA、岩谷産業、東京ガス、東邦ガスは平成 27 年度まで)

重量(質量)測定トレーサビリティは既に確立しており、トレーサビリティの観点からは速やかに実施することが可能である。しかしながら、70MPa 級と高圧化して重量増加した試験容器への水素充填においては、充填する水素の重量比率が小さいこと、更に屋外測定のため風等の影響、また高圧ガス保安法など法的規制への適合等の問題があり、いかに高い検証精度を得られるかが課題である。

2015 年の燃料電池自動車普及開始に間に合わせるために、水素ステーションでの充填比較に適した試験容器及び秤量器を設計・製作し、水素ステーションでの検証試験を実施し、水素計量ガイドラインに必要なデータを収集して、利用可能な形で提示する。

JPEC S0003 (2014) では 70MPa 超の 82MPa 充填が可能となる。計量試験装置もこれに対応する必要がある。先の 70MPa 装置の成果を踏まえて gtr 容器を搭載した計量試験装置を新規開発する。

この新装置を用いて 82MPa 化 ST の検査もガイドラインに従い実施、そのデータをフィードバックして、ガイドラインを更新し向上させて行く。

(2)-2 重量法による 82MPa 計量充填の評価方法の確立

新しい水素充填プロトコルである JPEC S0003 (2014) では 70MPa 超の 82MPa 充填が可能となる。計量試験装置もこれに準拠した水素充填に対応する必要がある。先の 70MPa 装置の成果を踏まえて gtr 容器を搭載した計量試験装置を新規開発する。

この新装置を用いて 82MPa 化された ST の検査もガイドラインに従い実施、そのデータをフィードバックし、ガイドラインを更新し向上させて行く。

(3) マスターメーター法による評価方法の確立 (岩谷産業、産総研)

マスターメーターは水素の流量を計測することにより水素の充填量を算出する為、水素流量のトレーサビリティを確保する必要がある。しかしながら現状設備では低圧・小流量域のみであり、水素ステーションにて利用される様な高圧・大流量域まで範囲を新たに構築する必要がある。

産総研が所有する国家標準にて臨界ノズル式標準流量計から系統付けされた標準流量計でマスターメーターを校正することで、トレーサブルなマスターメーターを得る。このマスターメーターを水素ステーションに持込み、各ステーションのディスペンサーの検査を実施し、水素計量ガイドラインに必要なデータを収集して、利用可能な形で提示する。

(4)-1 代替流体による校正方法 (出荷前検査) の検証 (タツノ)

メーカーによる水素流量計及び水素ディスペンサーの製造において、流量計への特性値 (K 値) の値付け

と、出荷時に計量精度検査が必要である。このとき、全ての流量計、ディスペンサーについて水素ガスでの試験を義務付けることは、安全上から大掛かりな設備と工数時間が掛かり、多大なコストが必要となる。このコストは水素ステーションの建設費、運営費に反映され、燃料電池自動車の普及を妨げることが懸念されるため、代替流体による校正・検査を行なえる事が必要である。

(4)-2 流量計の水素による校正方法と代替流体における代替手法の確立代替流体を用いた校正方法は、精度に影響ので、影響度の確認とその補正について検証する必要がある、予め指針を示し、これに従い行うのが重要である。このために、流量計や計量器への各影響因子についてデータを取り評価する。評価は、流量計又はディスペンサーを水素及び代替流体を用いて検査装置、検査方法手順について条件を変えて校正を実施し、本研究の中で製作した重量法計量精度評価装置と、マスターメータ法の校正装置、および校正装置で校正した流量計とを比較検証し、利用可能な形でデータを提示する。

(5)高圧水素特性解明による臨界ノズルの最適化と不確かさ低減のためのCFD解析(岩谷産業、産総研)
(再委託先:佐賀大、九大)

(5)-1 CFD解析による臨界ノズル内流動特性の解明(担当:国立大学法人佐賀大学)

水素の高圧(高レイノルズ数)領域における流出係数がノズル上流のよどみ点状態の圧力の増加とともに減少することが実験的に示されている。しかしながら、この原因については明らかにされていない。本プロジェクトは、実在気体効果を考慮したCFD解析を行い、流出係数に及ぼす状態方程式や乱流モデルの影響を音速も含めて精査するとともに、ノズル形状の影響や質量流量と背圧の関係等の関係を明らかにする。また、他のガス種(窒素、ヘリウム)の広範囲圧力領域での流出係数と、水素の場合の流出係数との比較を行い、予測精度に及ぼすガス種等の影響を推定し、不確かさの低減を行う。さらに、臨界背圧比以下の領域において、流動場(水素、窒素、ヘリウム)に及ぼすノズル上流側よどみ点での圧力および質量流量等の効果を調査し、流出係数の予測精度の向上を目指す。これらの結果を踏まえて、臨界ノズル内の高圧水素特性の解明による最適化と不確かさ低減化を目指す。

(5)-2 高圧水素物性の解明(担当:国立大学法人九州大学)

高圧領域の物性及び動的挙動を解明し、その音速挙動等を正確に反映させることにより、高圧領域での直接校正が可能となり、不確かさが1%台に改善される可能性が期待される。九州大学において100MPa高圧水素供給設備を用いて、高圧水素の物性データベースを提供してきた実績があり、本プロジェクトでは音速推定の観点から、さらに詳細な物性データ取得を行い、佐賀大学においてその動的挙動をCFD(Computational Fluid Dynamics:数値流体力学)にて解析することにより、高圧領域の音速を正確に推定することが可能であると期待される。さらに、CFDにより推定された物理量をマスターメータ校正装置において比較・検証することにより、不確かさ1%台の実現を目指す。

3. 研究開発成果

3.1 研究開発成果、達成度

(1)重量法およびマスターメータ法による水素計量に係る水素計量ガイドライン案の策定(HySUT)

水素計量誤差に繋がる脱圧ロス量を水素ステーションで把握し、水素計量器だけでなく、ディスペンサー一部も考慮した水素計量システムを対象とした水素計量ガイドラインを水素計量基準検討会での議論や広くインフラ業界メンバーの意見を踏まえて、平成26年9月に完成させた。その上で、業界団体に提言し、

平成 26 年 12 月にガイドライン化され、全ての商用水素ステーションで利用されている。さらに、各水素ステーションでのデータを収集・分析し、より適正なガイドラインとすべく、下記の表のように、3 回にわたって改定案を作成した。

ガイドライン案（承認日）	主な改定ポイント
初版（平成 26 年 9 月 30 日）	-
改定版（平成 27 年 12 月 28 日）	ST の 82MPa 試験対応を追加（付属書 B：外挿法）
改定版（平成 28 年 3 月 16 日）	検査充填装置ガイドラインの追加
改定版（平成 29 年 2 月 22 日）	JIS との用語統一、付属書 B の修正

また、経済産業省で主導している「自動車用水素燃料メーター」の日本工業規格（JIS）化において、2015 年度に設置された JIS 原案作成委員会に、当該事業での成果である水素計量ガイドラインを開示するとともに、委員として事業の技術成果及び調査結果を情報提供するなどして協力した結果、平成 28 年 5 月 20 日に JIS B 8576 として制定された。さらに、国際規格である OIML-R139（車両用圧縮ガス燃料計量システム）を改定し、水素計量システムに対応させるための新規プロジェクトに協力し、当該事業での情報・成果を提供するとともに、OIML 国内ワーキンググループおよび OIML 国内委員会に委員として参加して、OIML-R139 改定に向けてのワーキングドラフト（WD）およびコミティドラフト（CD）を完成させ、世界の関係各国に提案した。このように標準化の分野では、当初計画を大きく上回る達成度と波及効果を得られたと考えている。

(2)重量法による評価方法の確立（タツノ、HySUT、JXTG エネルギー、ENAA、岩谷産業、東京ガス、東邦ガス）

(2)-1 水素計量における重量法（衡量法）における質量計測

水素は最も密度の低いガスであるため、エネルギー密度を高めて車両充填するためには超高压にする必要がある。水素を扱う超高压の容器は水素脆性などの材料的な問題もあり、強度上から重量が非常に重くなる。充填では軽い水素を重たい容器に詰めて計量する必要があるため、重量物を計れて超高精度な水素防爆であるハカリが必要であり、メーカーの協力により特殊ハカリを開発し、供給いただいた。このハカリの能力は 400kg の総重量に対して、±1g の精度を水素防爆下で得られるものである。計量証明には特定計量器が必要であるが、特定計量器は重力加速度の影響から固定使用が基本であり、現地検査で水素に使用できる特定計量器は存在しないので、ハカリ装置は重力加速度、空気密度、環境影響などに対応し、現地で、トレーサビリティのとれた標準おもりと JIS による校正方法で校正してから計量検査を行うようにしている。

(2)-2 計量装置における測定環境対応と安全対応

屋外にて計量を実施するため、温度、湿度、気圧、振動、風、雨、など多くの外乱を排除するために、特殊な 2 重のケースに収めるなどの工夫をした。振動の緩衝し、雨風を防ぎ温度湿度の影響を最小限にした。使用するタンクは、ハカリの能力の制約があり、鋼製のタンクではなく、実績のある軽量の車両用容器を用いる必要があった。高圧ガス保安法上の 7 条 3 ステーションにおいて充填の対象は車輛であることから、検査充填を行うため、車両に固定した容器以外の高圧ガス容器に、「充填」、「品質」、そして「計量」の 3 検査において検査充填をすることができることを、高圧ガス保安室に照会いただいた上で、製作、申請

を行った。装置には、ガス検知器などの安全管理機器や覆いを設けて、安全な状態を保ちながら充填するため常時監視を行う。ここで、充填状態での移動はせずに計量検査終了後、速やかにかつ安全に、大気圧近くの低圧への脱圧を行う。このような諸条件を勘案した装置とその運用が決められ、計量充填が可能となった。これらの条件はマスターメーター法にも通じる部分が多々あり、開発した装置技術、運用技術は今回だけでなく、今後も役立つものとする。

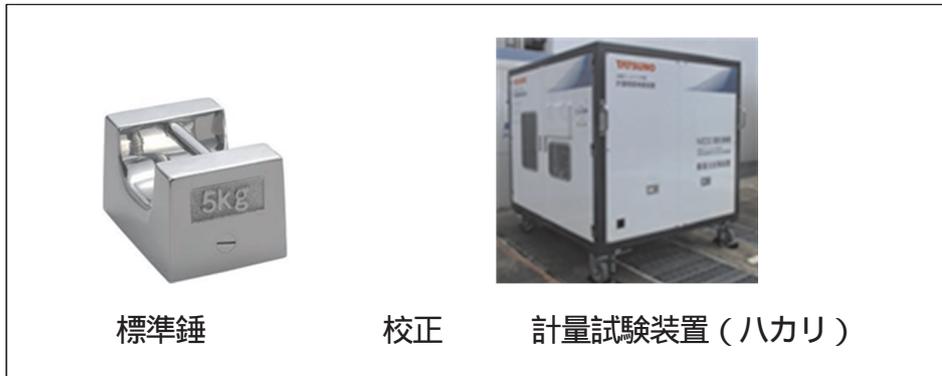


図2 重量法におけるトレーサビリティ

(2)-3 基礎試験

装置の健全性、安全性を確認することは、非常に厄介な問題で困難であったが、HyTREC が運用開始されて可能になった。HyTREC で、水素による実使用状態での充填試験を実施して装置自体の健全性を確認した。試験内容としては 気密、耐圧試験 安全装置の作動、監視状況の確認 装置の機能確認 ハカリの能力(使用モード、10g、1g、0.1gの確認、校正確認) 外乱(温度、湿度、気圧、風、振動など)の影響の確認 があげられる。これらにより、装置の改良点を明確にし、主に運用面での改造を数回にわたり実施し、安全に効率よく、確実な計量試験が可能になった。

水素充填プロトコルの JPEC S0003 (2014) が発効し、82MPa 充填が可能となり、計量でもその対応が必要になったため、gtr 容器を車メーカーより特別に提供いただき、新たな計量試験装置を開発した。この装置は車輻になっており、自走できて設置が容易になっている。(2014) プロトコルに対応した通信充填も搭載しており、装置の制御や監視の自動化し記録も出来るようになってきているなど、先の装置開発の成果を生かして多くの改良が加えられている。HyTREC と JERI での安全検証、複数ステーションの協力による、70MPa 装置と、82MPa 装置車輻の比較実証試験で検証をして、2014 プロトコル対応化が済んだステーションにつき、フィールドでの運用を始め、データの収集分析を深めている。

(2)-4 82MPa 充填プロトコル対応 (H28~29)

水素充填プロトコルの JPEC S0003 (2014) が発効し、82MPa 充填が可能となるので、計量でもその対応が必要のため、gtr 容器を車メーカーより特別に提供いただき、新たな計量試験装置を開発した。この装置は車輻になっており、自走できて設置が容易になっている。(2014) プロトコルに対応した通信充填も搭載しており、装置の制御や監視の自動化し記録も出来るようになってきているなど、先の装置開発の成果を生かして多くの改良が加えられている。車輻 gtr 容器を充填試験に用いるため、充填性能、水素品質並びに水素計量に於ける検査充填が可能とするため、法的な通達を頂き、更に「検査充填ガイドライン」を制定して、運用できるようになった。本計量試験装置もこの検査充填ガイドラインによる初めての検査充填装置であるが、車輻仕様になっているところが更に新しい試みになっている。装置完成に於いては、HyTREC

と JERI での実水素を用いて、充填試験を実施して十分安全に使用できることを確認検証し、実用に供するものとなった。



82MPa 計量充填試験車両装置

(2)-5 重量法の実証試験

HySUT 実証水素ステーションの千住 ST、海老名 ST、とよたエコフル ST において、計量充填の試験を実施し、季節も含めて各種充填条件による試験により、計量への影響因子の分析をした。

影響因子としては 脱圧ロス量 計量システムの構成 充填ディスペンサー能力制御仕様（プレクール温度、昇圧率制御等） 外乱（温度変化、湿度変化、気圧変化、風、振動、他） 繰り返し性 人的要因 など多岐にわたる。実証実験の結果に基づき、水素計量ガイドライン策定に向けた必要なデータ提供を行った。

当初より脱圧ロス量の影響が大きいと考えられ、それがこの実証試験で確認されたのは大きな成果である。また脱圧ロス量は早期に大きく改善できる部分だということも分かった。本プロジェクトの実証試験結果と策定した計量ガイドラインの情報は NEDO の成果報告などを通じて、運用社やメーカーの知るところとなり、立ち上げ最中であった商用ステーションにおいても、脱圧ロス量の改善がなされ、すべての商用ステーションで 25g 以下に抑えられるに至った事による水素計量性能向上への寄与は多大である。

(2)-6 データの収集確認

水素 ST のシステム構成は、設置場所、設置時期、エンジニアリングメーカ、計量機メーカ、使用機器などにより大きく異なっているのが実情であり、その影響を反映した性能となる。また、水素 ST での水素計量充填試験は、(2)-2 の状況から日に数回が限度であるため、実証試験でのデータだけでは内容が非常に限られており、実態の把握に至らない。そこで、全商用水素ステーションの計量精度について、開発した同計量試験装置を使用して試験を行っていただき、提供されたデータを分析した。その結果、H27 年度オープンした水素 ST の脱圧ロス量は 25g 以下に抑えられ、脱圧ロス量の補正を行った場合、数 g 程度にバラツキは抑制されている。残るバラツキは充填制御などの影響とみられる。これらにより、重量法の試験方法と運用に関して、目的を達成できたことが実証されたと考える。また、この中で装置自体の改良点もいくつか見つかっており、順次改良している。まだまだ、データ数量は少なく解明できてないバラツキが残っている。JIS 規格化、OIML 勧告の計画の中で精度の向上が望まれており、更なる研究が必要となる。環境の変化に即して技術も進化させて行くことが肝要である。

(2)-7 82MPa 装置の検証と従来装置の整合性確認、82MPa 移行ステーションデータ収集分析

順次切り替わる複数の(82MPa ステーションの協力による、70MPa 装置と 82MPa 装置車輛の比較実証試験で精度性能の検証をし、性能に遜色ない同レベルの検査試験が可能で、検査データの一貫性が取れることを確認した。2014 プロトコル対応化が済んだステーションにつき、フィールドでの検査試験運用を開始し、データの収集とその分析を深めている。1年目、2年目になるステーションデータの分析では、多くに変化が無い物の、一部に変化の明確なステーションが見られた。ステーションシステム側の装置や部品に生じたトラブルの影響しているものがあり、修理により性能は戻る。このことから、定期的な計量性能の確認はやはり必要であることが、裏付けられた。また、一部で許容誤差内であるものの、原因不明の性能変化が見られる。これが経年変化であるかどうかについては、追跡調査が必要で、その結果次第で検査周期について、想定することが出来るようになる。

(3) マスターメーター法による評価方法の確立 (岩谷産業、産総研)

(3)-1 トレーサビリティ体系の構築と基準流量計の選定

マスターメーター法はトレーサビリティが確保された流量計(マスターメーター)を用いて、ディスペンサーの充填量を評価する方法である。流量計のトレーサビリティの区分は「流量」として区分されており、水素ステーションにおける水素の充填量の評価を実施する事から、水素ガスを用いて、マスターメーターは値付けをされている必要がある。

マスターメーターの使用範囲は水素ステーションで使用されている条件と同等の条件(最大流量 3.6kg/min、最大圧力 82MPa、最低温度 -40)にて、値付けを行う必要がある。日本における流量の国家標準は産総研が所有する気体流量標準であり、そこで値付けされた臨界ノズルが供給されている。産総研が供給する最大流量は 0.1kg/min (@700kPa_abs) である事から、計測流量を 0.1kg/min から 3.6kg/min までおよび最大圧力を 700kPa_abs から 87.5MPa まで拡張する必要がある。しかしながら、拡張の方法、基準流量計、流量校正設備などがこれまで検討されていない事や設備がない事から、これまでは水素流量計においてトレーサビリティの確保されたものは低圧小流量に限られていた。

産総研が所有する気体流量標準を 1 次基準、ディスペンサーを評価する流量計を 3 次基準とし、その間を結ぶ流量計を 2 次基準とした(図 3-1)。2 次基準流量計は海外の標準機関でも標準流量計として利用されている臨界ノズル式の流量計とした。3 次基準流量計はステーション等で利用されているコリオリ式の流量計を選定した(2 次基準流量計にて値付けされる事によりトレーサビリティが確保され、マスターメーターとなる)。

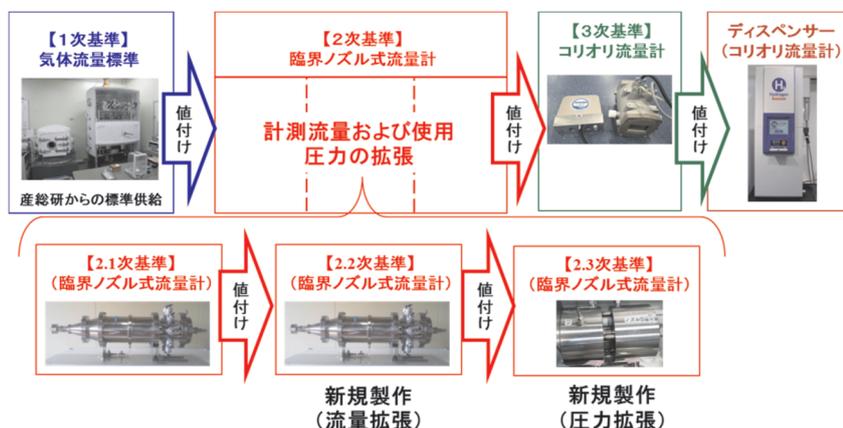


図 3-1 トレーサビリティ体系と基準流量計

2次標準流量計は仕様の異なる3台の流量計を用いる事で、流量の拡張および圧力の拡張を行った。産総研にて供給されたノズル（最大計測流量 0.1kg/min）を10本まとめて使用することが可能な流量計を2.1次基準流量計（マルチノズル式臨界ノズル流量計）とする（これまで岩谷産業では本流量計を用いて、流量計に関する研究開発を実施してきた。）これにより最大計測流量を0.1kg/minから1.0kg/minまで拡張される。さらなる流量の拡張として、最大計測流量 0.36kg/min となる臨界ノズルを10本まとめて使用することが可能な流量計を2.2次基準流量計（マルチノズル式臨界ノズル流量計）とする。それぞれのノズルは2.1次基準流量計を用いて値付けを行う事で、トレーサビリティの確保を行う。これにより、最大計測流量を1.0kg/minから3.6kg/minまで拡張される。2.2次基準流量計は流量拡張を主目的とした事から最大使用圧力を0.9MPaとした。使用圧力の拡張として、最大使用圧力 82MPa となる臨界ノズル式流量計を2.3次基準流量計とする。2.3次基準流量計は2.2次基準流量計にて値付けを行う事でトレーサビリティの確保を行う。2.3次基準流量計に供給される水素ガスは最大 82MPa であるが、2.3次基準流量計を通過後に2.2次基準流量計の使用圧力まで減圧させ供給する事により、評価試験は可能となる。2.3次基準流量計を用いて、3次基準流量計にあたるコリオリ式流量計の値付けを行う事で、コリオリ式流量計はマスターメーターとして使用する事が可能となる。

表 3-1 2次基準流量計の仕様

	2.1次基準	2.2次基準	2.3次基準
種類	マルチノズル型 臨界ノズル式流量計 最大ノズル本数 10本	マルチノズル型 臨界ノズル式流量計 最大ノズル本数 10本	シングルノズル型 臨界ノズル式流量計
計測流量範囲	0.05-1.0kg/min	0.15-3.6kg/min	0.5-3.6kg/min
最大使用圧力	700kPa_abs	0.9MPa	82MPa
上位基準流量計	1次基準	2.1次基準	2.2次基準
その他	既存流量計 (国内唯一)	新規製作 (世界初)	新規製作 (世界初)

(3)-2 基準流量計の評価試験（値付け）

各基準流量計の評価試験は試験設備より供給された水素ガスを減圧弁にて試験圧力にて調整を行い、評価対象となる基準流量計に供給される。評価対象となる基準流量計通過後は上位基準流量計へ供給され、使用した水素は必要に応じて大気放出する。

ISO9300 型臨界ノズルにおいてはこれまで様々な研究がされており、ガス種、ノズル径、試験条件によらず理論レイノルズ数を基にノズル特性である流出係数を求められている。これらの知見を基に低圧領域において大流量を発生させるノズルおよび計測機器等をシステム化した2.2次基準流量計の製作を行い、各ノズルの値付けを岩谷産業株式が所有する35MPa 流量計評価試験設備および日本自動車研究所（JARI）にて試験を実施した。これにより、世界初となる水素にて値付けされた最大流量 3.6kg/min を計測する事が可能な流量計である。

また産業技術総合研究所に最大供給圧力 35MPa まで高圧水素の供給が可能であり、2.1次基準流量計を常設する事で最大の標準発生流量を 1.0kg/min まで発生させる事が可能な、高圧水素流量計校正設備を設置し、国内で唯一の高圧水素を計測する事が可能な設備とした。

同様に 2.3 次用の臨界ノズルについても設計および製作を実施した。ISO9300 型臨界ノズルにおける水素での高圧特性を用いた試験に関する研究は少なく、過去に産業技術総合研究所にて行われた結果を基にノズル径の選定を行い、2.3 次基準流量計の製作を行った。2.3 次基準流量計は高圧領域にて使用する事から、シングルノズルタイプとし、各ノズルの値付けを公益財団法人水素エネルギー製品研究試験センター (HyTReC) および JARI にて試験を実施した。ISO9300 型ノズルにおいて高圧水素を用いての評価により、ノズル特性を表す流出係数においては高圧領域かつ水素を用いた際には特異的な結果を示す事が新たに示された。また、高圧水素を長時間安定して供給を行うための蓄圧器、高精度制御用減圧弁等の導入や大気圧程度で放出される 2.2 次基準流量計の水素ガスを安全に放出させる水素用 100m³ 級ガスバックを新たに設ける事により、水素での高圧領域での評価試験が可能となった。これにより、世界初となる水素にて値付けされた最大流量 3.6kg/min を計測する事および最大圧力 82MPa で使用する事が可能な流量計である。

3 次基準流量計は水素ステーションにて使用する事が可能であるコリオリ式流量計とし、値付けには 2.3 次基準流量計を用いて行い、HyTReC および JARI にて評価試験を実施した。2.3 次基準流量計にて発生させた標準流量を、高圧用熱交換器を用いる事により -40℃ まで冷却し高圧・大流量・低温にした水素を試験体となるコリオリ流量計に供給する事により評価試験が可能となった。これにより、世界で初めて高圧大流量領域におけるトレーサビリティが確保され、計測の確からしさを示す不確かさにおいて 3% 程度の能力を持つ事が示された流量計 (マスターメーター) となった。

これらの試験が可能であり、各基準流量計の値付けが可能である事が試験により証明された事により国内における水素を用いた高圧大流量域までの「流量」におけるトレーサビリティ体系が構築される。

(3)-3 水素ステーションにおけるディスペンサー評価

上記、事前に評価試験設備にて評価されたコリオリ流量計であるマスターメーターを用いてディスペンサーの評価試験を水素ステーションにて実施した。試験方法は、ディスペンサー出口からマスターメーター評価装置を介して高圧水素容器へ行うという FCV と同様の充填方法にて充填を行い、その際のディスペンサーおよびマスターメーター評価装置にて計量された充填量の比較を行った。また、高圧容器およびハカリが搭載されている重量法試験装置を用いて、重量法による充填量の計量も行う事でマスターメーター法と重量法によるクロスチェックを行った。これらの結果、マスターメーターによる基礎評価技術は確立できた。

(4) 代替流体による校正方法 (出荷前検査) の検証、基準化 (タツノ)

水素は高圧ガスで危険物である、安全に取り扱う作業と、設備や人的な要素運用などで非常な制約が受け、機器の製造上、管理上、運用上の重い負担となっている。これを打開する手法に代替流体試験がある。水素を使わずとも安全性、健全性、そして機能、能力、性能を確認できるのが望ましい。装置機器は窒素やヘリウムにより高圧ガスによる試験が可能である。流量計であるコリオリメータは質量流量計であるので水による代替が可能であると考えられる。しかしながら、水で校正したコリオリ流量計が、実際の使用状態の水素で計量精度を確認した事例はないため確証の実例が無い状況で、代替流体試験での性能確認の可否が問われている。本事業では、代替流体相互で試験を行い、水素においては実使用状態・条件でコリオリ流量計の計量充填を行って、流体代替確証を得るのが目的である。

(4)-1 水素を用いた校正方法の研究

NREL の協力が得られたので、トレーサビリティの採れた衡量法試験装置を用いて、流量計の校正データの取得を試みた。装置自身の精度はあるものの、実流試験では、振動などの環境外乱の影響を受けやす

いことが分かった。温度因子や、圧力因子も校正精度に影響が大きいことが分かり、防振や、温度安定化などと繰り返し性に関するデータ数の効果などを把握し、改善を施し、再度、校正方法と、検査方法について検討し、各種条件におけるデータを取得し、分析を行った。

(4)-2 水素による検査への試験条件の影響、代表的な代替流体との相関性の確認

ステーションを模して、ディスペンサーと重量法試験装置との間に被試験コリオリ流量計をシリアルに接続して、各種条件で充填で校正を実施、各因子の影響と相関について検討する、これらを基に

(5) 高圧水素特性解明による臨界ノズルの最適化と不確かさ低減のための CFD 解析 (岩谷産業、産総研)
(再委託先：佐賀大、九大)

(5)-1 CFD 解析による臨界ノズル内流動特性の解明 (担当：国立大学法人佐賀大学)

2 次基準流量計として選定した臨界ノズル式流量計はこれまで低圧力では多くガス種にてその特性を評価されてきたが、高圧水素における特性についてはほとんどされていない。高圧領域に対応したノズルの製作および評価を行う場合には多く時間と費用がかかることから、CFD によりノズルの形状が流量計測に与える影響について評価を行った。

CFD による評価を行うにあたり、高圧域における状態方程式および乱流モデルの選定を行う必要がある為、高圧領域における過去の実験結果と各モデルの計算結果を比較した。その結果、状態方程式では、R-K 式および九州大学が提案している状態方程式が実験結果と良く一致した。乱流モデルについては k - モデルが実験結果と良く一致する結果となった。これらのモデルを用いて、ノズル形状の特性について評価を行った。

ノズル形状のパラメーターとして、ノズル径(D)、ノズルの局率半径(r)、ディフューザーの角度()、ディフューザーの長さ(L)を選定した。また、ノズルの特性を示す指標として流出係数(Cd)および臨界背圧比(Pd/Pu_cri)にて評価を行った。

ノズル部でのガスの流れは無次元数であるレイノルズ数にて表される事から、低圧力領域では、ノズル径の影響は無いことが知られていたが、高圧力の領域ではノズル径異なると同じレイノルズ数であっても流出係数に差が出る結果となった。

ノズルの局率半径の影響について評価した結果、局率半径が大きくなるにつれ流出係数は大きくなり、ある値($r=2D$ 程度)で一定になる結果となった。

ディフューザーの角度について評価した結果、角度が大きくなるにつれ流出係数は大きくなり、ある値($=3^\circ$ 程度)で一定になる。結果となった。

ディフューザー長さについて評価した結果、流出係数には大きな影響は無い結果となった。臨界背圧比は長い方が臨界背圧比は高い値(Pd/Pu_cri=0.95程度)を示す結果となった。これらの結果により、ノズルの形状特性を考慮した臨界ノズルの提案を行う事が可能となった。

表 3-2 ノズル形状がノズル特性に与える影響

	ノズル径 (D)	局率半径 (r)	ディフューザー角 ()	ディフューザー長 (L)
流出係数 (Cd)	影響有り	影響有り	影響有り	影響なし
臨界背圧比 (Pd/Pu_cri)	-	-	-	影響有り

- : 評価未実施

高圧水素の条件下において臨界ノズルにおけるよどみ点温度における流出係数の影響について評価した結果、レイノルズ数が同値となる様によどみ点温度を上昇させると流出係数は低下する結果となった。試験結果と定性的に一致する結果であり、高圧領域においては特有の結果である事が示された。

(5)-2 高圧水素物性の解明 (担当：国立大学法人九州大学)

CFD による解析を行う上で水素ガス物性値は極めて重要であるが、高圧力の領域においては全ての物性が計測されておらず、状態方程式を元に算出されている事が多い。ノズルにおける CFD 計算において水素の音速は低圧力の領域のみ計測されている為、高圧域 (最大 20MPa) での計測を実施した。試験装置は内部に所定圧力の水素を充填した後、外部に設置してあるスピーカーより信号を入力し、マイクにて信号の計測を行う。得られた信号周波数より、高圧領域での水素の音速について算出を行う。測定した音速と状態方程式より求められる音速を比較し、0.2%以内にて一致する結果であった。これにより、音速の実測データに基づいた物性データベースの提案を行う事が可能となった。

3.2 成果の意義

当事業の成果である、計量システムが備えるべき性能要件や公正な計量方法の規定を、さらには性能要件を検定できる重量法試験装置についても 2014 年 12 月の F C V 商用化時期に遅れることなく提供できたことにより、全ての商用水素ステーションの開所に貢献することができる等、成果を目に見える形で社会へ反映した。

「自動車用水素燃料メーター」の日本工業規格 (JIS) 化において、水素計量ガイドラインや検証結果等の情報提供を行うなど、当該事業成果は業界を超えた形で利活用され、平成 28 年 5 月 20 日に JIS B 8576 として制定された。このように本事業成果が国内の規格化に貢献することができた。

国際規格である OIML-R139 (車両用圧縮ガス燃料計量システム) の改定に向けて同様に当該事業成果を利活用することにより、国際規格案を策定することができた。国際規格を日本主導で規格化することにより、日本のディスペンサーメーカーが海外展開する際や輸出する際の障害が少なくなり、国際競争力を高められる効果が期待できる。

マスターメーター法については高精度で簡便な水素計量法として期待されており、将来的には短時間での計量校正とコストダウンに繋がる技術開発として意義がある。

諸外国でも同様の重量法試験装置を開発し、試験を行っているが、各影響因子への対応について、最も進歩的な技術を確立し、世界最高レベル装置の計測精度 ($\pm 1.5g : 1/400000$) を得ることができた。

2014 年末の F C V (Fuel Cell Vehicle) 販売開始に先立ち、水素計量試験への環境影響を低減できる測定システムを構築し、これまでは入手できなかった試験容器及び特殊で高精度な水素防爆のはかりを製作・搭載した日本初の「基準器」装置を研究開発し、完成させ、特許出願を行った。

従来試験が出来なかった一般高圧ガス保安規則 7 条の 3 の水素ステーションでの試験について、法令照会などで一年余りを要したが、各方面の協力を得て法的対応がなされた (充填、計量、品質共通)。

これまでの成果をもとに日本が取り組んでいる計量基準化 (ガイドライン) や試験装置の技術レベルのベンチマークとして、米国政府 (エネルギー省及びその管轄の再生可能エネルギー研究所) やカリフォルニア州政府、米国国立標準技術研究所 (NIST) などと技術情報交換会議を実施し、その位置づけを確認するとともに将来の国際規格化を考えた際の協調の方策についても検討できたことは大きな意義があったと考えている。今後も欧米の関係機関と密に情報交換を行うことにより、技術開発の方向性や基準化の方針などにつ

いて参考にしていくこと、さらに発展させて日本が取り組んでいる計量基準(ガイドライン)を国際規格に主導にしていく端緒を作り、水素計量機器メーカーのグローバル進出の足掛かりを作れるものと考えている。

3.3 成果の最終目標の達成可能性

代替流体法においても重量法同様、試験装置製作と技術検証実施者と密接な連携を図ることによりベータデータを得て、当初の目標は達成した。代替流体法については、ヨーロッパに於いてもEUプロジェクトを立ち上げ、MIDにおける型式承認試験と検定方法、これに於いての代替流体の影響と、温度・圧力について、PTBなどが中心となり研究を開始して技術開発競争となりつつあり、研究の手を緩められない状況であり、早期の代替流体による校正の確立が望まれるところである。

マスターメーター法による評価方法の確立については、検討したトレーサビリティ体系をもとに基準流量計の評価を実施した。合わせてマスターメーターを用いたステーションでのディスペンサー評価試験を実施し、マスターメーター法技術は確立した。

4.まとめ及び課題、事業化までのシナリオ

4.1 重量法における課題、事業化までのシナリオ

計量精度について、ガソリンの0.5%に対して水素では10%である。各国ではOIMLベースの2%が目標としており、本格的な商用水素の普及にはディスペンサーの更なる精度向上の研究が必要である。さらに2020年台後半の水素計量器の特定計量器化が予定されており、水素ステーションの計量精度を定期的に確認していくことが必須であるとされている。このため、本プロジェクトの成果物である水素計量ガイドラインと計量検査装置・運用手法を活用し、更に改良開発を行ったうえで、計量検査を事業化する検討を進める。

今後、本プロジェクトの4年間にわたる検査データ・知見をベースに、さらに積み重ねていくことで、計量管理運用ガイドラインを適切に改定(適正化)していく必要がある。これにより計量検査事業者の継続的な事業を下支えしていくことができると考えられる

4.2 マスターメーター法における課題、事業化までのシナリオ

70MPaでの商用ステーションにおけるマスターメーター法による評価試験を基に、82MPaに対応した評価装置の製作/評価およびマスターメーターにおける更なる精度向上が必要となる。

基準流量計および試験設備の不確かさ低減に向けた改良等を行い、これらの能力の維持管理を行う為のビジネスモデルについて検討やマスターメーターを用いた商用ステーションにおけるディスペンサーの計量評価におけるビジネスモデルについても検討を行う必要がある。

4.3 代替流体法における課題、事業化までのシナリオ

代替流体法はメーカーやエンジニアリングにとって、設備や維持、管理、計量システム製造コスト削減に有効で大きな利用価値があるものとなるので、諸外国に先んじて確立する計画である。プロジェクトでは先ず水素における精度試験の技術指針を得た。今後、代替流体を用いた研究を進めて、基準となる水素との確からしさを比較確認し、有効性を検証して代替流体法をガイドライン化することにより、事業化の礎とする。

5.研究発表・特許等

- 研究発表・講演、文献等、その他 -

No.	年月	発表先	題目	発表者
1	2013.5.24-26	1 st International Workshop on H2-Infrastructure and Transportation	Activities of H2 Metering in JAPAN	Mr. Tetsuji Nakamura
2	2014.3.13	European Hydrogen Energy Conference	Hydrogen Thermophysical Properties Database Compiling a New Equation of State and Correlations Based on the Latest Experimental Data at High Temperatures and High Pressures	迫田直也 (九州大)
3	2014.5.8-9	2 nd International Workshop on H2-Infrastructure and Transportation	Activities of H2 Metering in JAPAN	Mr. Tetsuji Nakamura
4	2014.10.25	日本機械学会 流体工学部門講演会	水素用臨界ノズル式流量計特性に関する EFD/CFD 研究	森岡敏博 (産総研)
5	2014.11.8	日本機械学会 熱工学コンファレンス 2014	高圧水素の熱物性計測・・・水素インフラの普及に向けた研究の取組み	迫田直也 (九州大)
6	2015.6.24-25	3 rd International Workshop on H2-Infrastructure and Transportation	Activities of H2 Metering in JAPAN	Mr. Tetsuji Nakamura
7	2015.7.13-16	The International Symposium on Experimental and Computational Aerothermodynamics of Internal Flows	Numerical Study on Low Reynolds Number Flows in Critical Nozzles	松尾繁 (佐賀大)
8	2015.19.19-21	第6回 ICHS2015 (水素安全国際会議 2015)	Measurement device of hydrogen	Mr.Osawa

9	2016.2.3.-4	水素先端世界フォーラム2016	Metering test apparatus & method	Mr.Osawa
10	2016.3.2-4	FC EXPO	Metering test apparatus & method	Mr.Osawa
11	2016.3.7-9	平成27年度衝撃波シンポジウム	70MPa 高圧水素における臨界ノズル特性に関する研究	森岡 敏博（発表者）、伊藤 優、井上 吾一、繁森 敦、寺尾 吉哉
12	2016.5.24-26	4 rd International Workshop on H2-Infrastructure and Transportation	Activities of H2 Metering in JAPAN	森岡敏博（産総研）
13	2016年6月16日～17日	口頭発表 第21回動力・エネルギー技術シンポジウム	球形共鳴器による高圧水素中の音速測定	田崎允浩、新里寛英、迫田直也、山口朝彦、河野正道、高田保之
14	2016年9月6日	口頭発表・論文発表 第48回化学工学会秋季大会	高圧水素インフラ構築に向けた水素の熱物性計測と水素物性データベースの応用	迫田直也、黒木太一、新里寛英、河野正道、門出政則、高田保之
15	2016年12月号	誌上発表 水素エネルギー協会誌 (Vol.41、4)	高圧水素熱物性の精密測定と水素物性データベースの応用	迫田直也
16	2017.3.1-3	FC EXPO	Metering test apparatus	Mr.Osawa
17	2017年5月号	計測技術	高圧水素ガスディスペンサー	大滝 勉
18	2017.5.18	5 th International Workshop on H2-Infrastructure and Transportation	Activities of H2 Metering in JAPAN	Dr.Tsutomu Otaki
19	2017.6.16	高分子学会 水素・燃料電池材料研究会（水素分離や精製、貯蔵材料・技術に関する研究）	水素ステーション関連技術およびインフラ普及に向けた取り組み	小林 芳郎（HySUT）
20	2017.7.6	FCCJ：FCV・水素インフラWG	HySUTの活動状況（水素関連技術開発、安全安心技術開発等）	小林 芳郎（HySUT）
21	2017.9.15	自動車計測セミナー（測定計測展）	水素燃料計量システムの評価試験技術	中西功（HySUT）

- 特許等 -

No.	出願日	出願番号	発明の名称	委託会社名
1	2015年9月28日	特願 2015-18938	計測ハウジング内の結露を防止するために乾燥ガスで満たす校正装置	株式会社タツノ
2	2015年9月28日	特願 2015-189387	周囲環境の影響を受けることなく水素の重量を高精度に測定する校正装置	株式会社タツノ
3	2015年9月28日	特願 2015-189393	水素の重量を効率よく安全に測定する校正装置	株式会社タツノ
4	2015年9月28日	特願 2015-189397	温度、圧力の変化による浮力補正を行う校正装置	株式会社タツノ
5	2016年3月29日	特願 2016-066864	臨界ノズル式ガス流量計及びガス流量計の調整方法	岩谷産業株式会社、 国立研究開発法人 産業技術総合研究所
6	2016年3月29日	特願 2016-066865	調整済みガス流量計	岩谷産業株式会社、 国立研究開発法人 産業技術総合研究所
7	2016年3月29日	特願 2016-066866	水素ガスディスペンサーの評価方法	岩谷産業株式会社、 国立研究開発法人 産業技術総合研究所
8	2016年3月29日	特願 2016-066867	調整済み水素ガスディスペンサー	岩谷産業株式会社
9	2016年3月29日	特願 2016-066868	水素ガスディスペンサーの評価装置、及び車	岩谷産業株式会社

その他特記事項 成果普及の努力（プレス発表等）

- ・プロジェクトとして FCCJ、HysUT「水素計量ガイドライン」を制定し、業界団体を通じて、ステーション運用社、自動車会社、水素計量の規格と計量検査の推奨、活動し、全ステーションで計量検査を実施するに至った。
- ・日本工業規格 JIS「自動車用水素燃料メーター」の制定に本プロジェクトの成果を活用し技術協力した結果、平成 28 年 5 月 20 日に JIS B 8576 として制定された（官報告示）。
- ・国際規格である OIML-R139（車両用圧縮ガス燃料計量システム）を改定し、水素計量システムに対応させるための新規プロジェクトに協力し、当該事業での情報・成果を提供するとともに、OIML 国内ワーキンググループおよび OIML 国内委員会に委員として参加して、OIML-R139 改定に向けてのワーキングドラフト（WD）およびコミッティドラフト（CD）を完成させ、世界の関係各国に提案した。

以上

(11-12)「水素利用技術研究開発事業 / 燃料電池自動車及び水素ステーション用低コスト機器・システム等に関する研究開発 / 有機ケミカルハイドライド法脱水素設備の水素ステーション用小型化・低コスト化」

助成先：千代田化工建設(株)

成果サリ(実施期間：平成28年度～平成29年度)

ステーション向け脱水素設備のシステム最適化と小型化について、課題を設計検討し、検証機(水素流量：30 Nm3/h)を製作・建設した。
 ・脱水素システム検証機の運転試験にて、小型化システムにて脱水素性能・精製性能を達成。各種運転条件にてデータを取得し、運転条件変更による性能への感度分析を行う。
 ・検証機の設計・運転試験などのデータをもちに、商用機設計を行い、コンパクト化と低コスト化の目的を立てる見直し。

背景/研究内容・目的

有機ハイドライド法大規模水素供給予チェーンによる安価な水素をメチルシクロヘキサン(MCH)の形で効率よく輸送し、ステーションにて水素を取出すため、脱水素設備をステーション向けにシステムの最適化・コンパクト化・低コスト化を研究する。
 脱水素検証機を設計・製作・運転し、性能確認を行い、商用機設計にて、コンパクト化・低コスト化を検討する。

研究目標

実施項目	目標
水素ステーション向け脱水素設備の最適化およびコンパクト化	大型プラント向けに開発されてきた脱水素システムを水素ステーション向けに最適化およびコンパクト化された検証機にてプロセス性能を達成する。また検証設備でのコンパクト化要素を反映し、スキッド化商用設備を試設計する。
FCV用水素燃料仕様をクリアする精製技術の開発	有機ケミカルハイドライド法では、水素中にトルエン等の炭化水素が含まれるが、FCV用水素燃料仕様ISO14687-2(2012)をクリアするために、PSA精製設備の検証運転試験にてC1換算にて、2 ppm以下の炭化水素を達成する。
脱水素設備の低コスト化	既存のオンサイト商用ステーション水素製造設備同等の設備コストとするために、検証設備のプロセスをもちに、商用設備の試設計と積算を実施。

実施体制及び分担等

NEDO	千代田化工建設株式会社 (全実施項目)
------	------------------------

これまでの実施内容 / 研究成果

- 次項に示す技術課題などを検証機設計に反映し、製作・建設の後、運転試験にて性能を検証した。
 - 従来の脱水素反応器の長さを半減するため、触媒サイズ・反応管サイズの最適化
 - 水素純度のために、精製設備(PSA)を設置
 - PSAオフガスを脱水素反応熱源として、熱媒加熱炉に導入
 - 通常運転に加え、プロセスの起動・停止・負荷変動などを自動化
- 商用機設計について、検証機設計と運転試験にて得たデータをもちに、システムの簡素化とコンパクト化を反映した基本設計と詳細設計方針を作成した。

研究成果まとめ

今後の課題

- 事業終了に向けて、次項を継続する。
- 運転試験を継続し、各種運転条件の変更に対する設備性能の感度分析を実施する。
 - 商用機設計を進め、設備のコンパクト化・低コスト化に目的を立てる。

事業化の見直し

- 本研究終了後の事業化に向けたステップは、次項のとおり。
- 検証機によるFCV需要への水素供給実証および耐久性試験
 - 商用機設計の課題研究(触媒のさらなる改良による不純物低減やPSA圧力変動低減により、システム安定化・機器削減・コンパクト化・低コスト化の推進)
 - 商用機本設計および製作
 - 商用機での性能確認および耐久性試験

実施項目	成果内容	自己評価
水素ステーション向け脱水素設備システムの最適化、およびコンパクト化	検証設備の設計・製作・建設を終了し、現在は運転試験中であり、一定の運転条件にて、性能が達成された。商用設備の試設計は、継続中。	(11月末データ取得、12月末データ分析、1月末試設計終了)
FCV用水素燃料仕様をクリアする精製技術の開発	検証設備の設計・製作・建設を終了し、現在は運転試験中であり、一定の運転条件にて、性能が達成された。	(11月末データ取得、12月末データ分析)
脱水素設備の低コスト化	商用設備の試設計、およびコスト削減検討は、継続作業中。	(11月末試設計終了)

特許出願	論文発表	外部発表	受賞等
0	0	5	0

課題番号：11-12

水素利用技術研究開発事業 / 燃料電池自動車及び水素ステーション用低コスト機器・システム等に関する研究開発 /

有機ケミカルハイドライド法脱水素設備の水素ステーション用小型化・低コスト化

千代田化工建設株式会社

1. 研究開発概要

千代田化工建設は、有機ケミカルハイドライド法による水素供給チェーン事業を目指しています。資源国で調達した水素とトルエンを化学反応により MCH(メチルシクロヘキサン)という常温常圧で液体の物質に変換(水素化反応)して貯蔵輸送し、水素需要国にてトルエンと水素に分離(脱水素反応)して需要家に水素を気体として供給するものです。(下図1「有機ケミカルハイドライド法水素供給チェーン模式図」参照。)

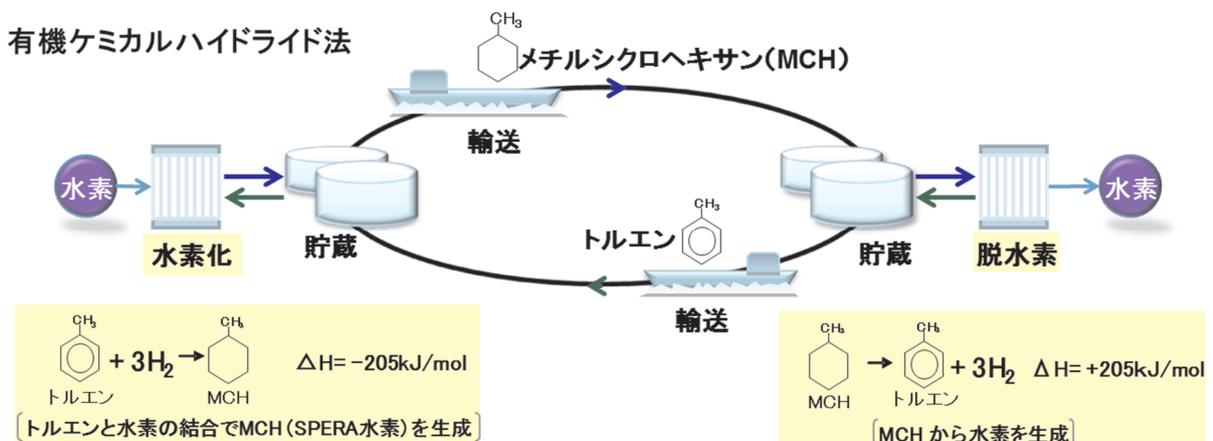


図1「有機ケミカルハイドライド法水素供給チェーン模式図」

前述の有機ケミカルハイドライド法による水素供給チェーン事業では、大規模に水素を供給するために、大型プラントを前提としたシステムおよび設備を開発しました。一方、水素ステーションに代表される水素の分散利用が拡大する中、MCH(メチルシクロヘキサン)を水素ステーションに供給し、オンサイトにてTOL(トルエン)と水素に分離(脱水素反応)して供給するため、厳しい品質要求のある水素ステーション向けとして、脱水素システムの最適化・小型化・低コスト化を研究開発します。(下図2「水素ステーション向け脱水素設備構成」参照。)大規模水素供給チェーンにおいては、水素価格の低減が期待され、そのチェーンの需要の一部として水素ステーション向け等の分散型利用を計画しています。

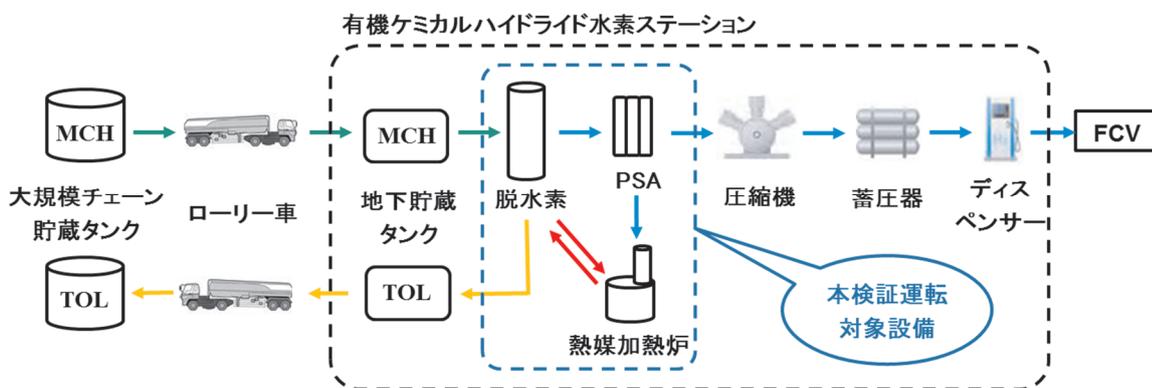


図2「水素ステーション向け脱水素設備構成」

2. 研究開発目標

2.1 開発課題と目標

有機ケミカルハイドライド法（メチルシクロヘキサンを適用）による海外水素の大量輸送が実行され、常温常圧の液体として既存の石油・石油工業インフラを利用して低廉な水素を水素ステーションまで供給できるようになった際、水素ステーションにてメチルシクロヘキサンのオンサイト脱水素を行うことにより、FCV 向け水素のコスト低減が期待できる。有機ケミカルハイドライド法水素ステーションによる FCV への水素供給は、世界で初めての試みであり、これに向けた、主たる要素技術である水素ステーション用有機ケミカルハイドライド法脱水素設備の開発が必要となる。

開発の課題とその目標は以下の通り。

【開発課題1】 水素ステーション用脱水素設備のシステムの最適化、およびコンパクト化
ガソリンスタンドに併設する必要から、ガソリンスタンド内に設置できるようコンパクトな設備が求められる。また、脱水素設備は、高圧ガス保安法の高圧ガス設備適用を避けたシステムとする必要がある。

- ・脱水素反応器の小型化
- ・水素精製装置の小型化
- ・全体設備の小型化

<開発目標1>

設備サイズ：約 3m × 6m × 3mH

（300Nm³/h 規模のオンサイト水蒸気改質装置と同レベル）

【開発課題2】 脱水素設備の低コスト化

他の水素ステーション（オフサイト、およびオンサイトを含む）での水素供給コストと同等またはそれ以下とするための、低コスト化が必要である。

<開発目標2>

設備コスト：脱水素設備（300Nm³/h 規模）約 9 千万円

（300Nm³/h 規模のオンサイト水蒸気改質装置と同レベル）

（有機ケミカルハイドライド法水素ステーション普及期に於いて）

【開発課題3】 FCV 用水素燃料仕様（ISO14687-2）をクリアする精製技術の開発

有機ケミカルハイドライド法では、水素中にトルエン等の炭化水素が含まれるが、C₁換算で 2ppm 以下（トルエンでは 2/7ppm 以下）に精製する必要がある。

このような系での水素精製方法は世の中にない。

<開発目標3>

水素中のトルエン濃度 2/7ppm 以下を達成する PSA システムの構築

2.2 目標設定の理由

<開発目標1>

水素ステーションは、単独での設置もあるが、ガソリンスタンドでの併設が今後大きな割合を占めるものと考えられる。有機ケミカルハイドライド法についても、既存ガソリンインフラ（油槽所、タンクローリ、貯蔵タンク等）を活用していくことのメリットを考えると、ガソリンスタンドでの併設は必要不可欠である。このためには限られた敷地内に収まるよう、設備のコンパクト化が必要となる。

尚、有機ハイドライド法脱水素設備は、メチルシクロヘキサンを液相で昇温するため、0.2MPa 以上となると高圧ガス設備に該当していたが、H28 年 11 月 1 日の改正に於いて「液化ガスの対象の再整理を踏まえた見直し」がなされ 1MPa を超える場合を「高圧ガス」の対象とすることとなった。したがって当初 0.2 MPa 未満で計画していたものを、1MPa 未満まで圧力範囲をあげることにした。圧力を上げることは、後段の圧縮機および PSA には望ましいものの、平衡上反応が悪くなるため、

その最適化を図る必要がある。

(現在、消防庁の消防防災科学技術研究推進制度「水素スタンド併設給油取扱所の安全評価技術に関する研究」事業の中で、有機ケミカルハイドライド法水素スタンドをガソリンスタンドに併設した場合の安全性についてアセスメントを実施しており、安全性を確保しつつ、ガソリンスタンドに併設していくことを検討している。)

<開発目標 2>

有機ケミカルハイドライド法水素ステーションは、オンサイトで水素を発生させるものであり、同様なオンサイト水素ステーションとして、都市ガス改質、およびLPG改質によるオンサイト水素ステーションがある。競争力を持つためには、当該水素発生設備である都市ガス改質装置、およびLPG改質装置と同等、またはそれ以下の脱水素設備とする必要がある。

<開発目標 3>

FCV用水素燃料仕様は、ISO14687-2 (2012)で規定されており、有機ケミカルハイドライド法による水素を、FCVに供給するためには、必須の要件である。安定的に供給できる生成システムを構築する必要がある。

参考) FCV用水素燃料規格(抜粋)

水素純度:	99.97%以上
H ₂ O:	5ppm
全炭素:	2 ppm
O ₂ :	2 ppm
CO ₂ :	2 ppm
CO:	0.2 ppm
S:	0.004 ppm

3. 研究開発成果

3.1 研究開発成果、達成度

(1) 成果と達成度の概要

表1「成果と達成度一覧」

開発項目	最終目標	成果	達成度
水素ステーション用脱水素設備システムの最適化、およびコンパクト化	大型プラント向けに開発されてきた脱水素システムを水素ステーション向けに最適化およびコンパクト化された検証設備にてプロセス性能を達成する。また検証設備でのコンパクト化要素を反映し、スキッド化商用設備を試設計する。	検証設備の設計・製作・建設を終了し、現在は運転試験中であり、一定の運転条件にて、性能が達成された。商用設備の試設計は、継続中。	(11月末データ取得、12月末データ分析、1月末試設計終了)
FCV用水素燃料仕様をクリアする精製技術の開発	有機ケミカルハイドライド法では、水素中にトルエン等の炭化水素が含まれるが、FCV用水素燃料仕様 ISO14687-2 (2012) をクリアするために、PSA 精製設備の検証運転試験にてC1換算にて、2 ppm以下の炭化水素を達成する。	検証設備の設計・製作・建設を終了し、現在は運転試験中であり、一定の運転条件にて、性能が達成された。	(11月末データ取得、12月末データ分析)
脱水素設備の低コスト化	既存のオンサイト商用ステーション水素製造設備と同等の設備コストとするために、検証設備のプロセスをもとに、商用設備の試設計と積算を実施。	商用設備の試設計、およびコスト低減検討は、継続作業中。	(1月末試設計終了)

(2) 水素ステーション用脱水素設備システムの最適化

設計：

水素ステーション向けに機器サイズ・構造やシステムを最適化できるよう検証設備を設計した。最適化のために、過去に開発した大規模向け脱水素デモプラント設備から課題を検討し、改訂した。(表2「検証設備の設計課題一覧」参照。)

表2「検証設備の設計課題一覧」

設計時の検討項目	本研究のステーション向け検証設備	大規模向け脱水素デモプラント設備
設備容量・設計圧力	製品水素流量：30 Nm ³ /h 1 MPaG 未満（低圧でも運転試験を計画）	脱水素流量：50 Nm ³ /h 1MPaG 以上
MCH 蒸発器・過熱器	熱媒による蒸発・過熱器 1 器	水蒸気・電気ヒーターなど 3 器にて構成
脱水素反応器	反応管や触媒のサイズ変更などにより、機器長さ 3 m 以下にほぼ半減	
熱媒加熱炉	都市ガスバーナー加熱炉 PSA オフガス混焼	電気ヒーター
水素精製	冷却後の気液分離に加えて、PSA 製品水素品質：ISO14687-2 (全炭化水素 メタン換算 2 ppm 以下 = トルエン残留濃度 0.28 ppm 以下)	冷却後の気液分離
運転制御の自動化	定常運転時の自動制御に加えて、起動・停止などのシーケンスを概ね自動化	定常運転時の自動制御

製作・建設：

脱水素反応器の長さが大幅に低減されたことにより、脱水素システムを工場にてスキッド組立てし、車両輸送が可能となった。(写真1「建設完了時の設備」を参照。)

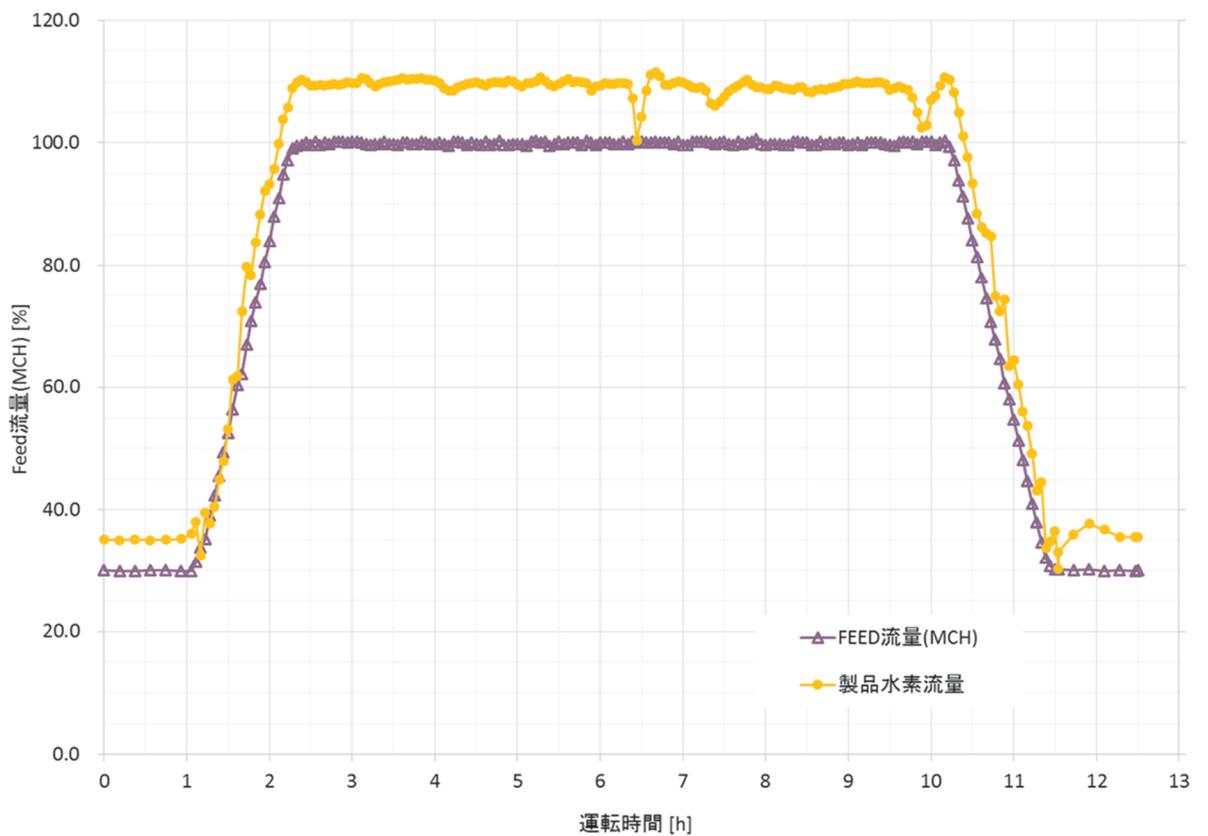
過去に運転試験を行った大規模プラント向けデモプラントの脱水素設備(容量 50 Nm³/h)は、全高約 10 m となる現地組立てのプラントであった。



写真 1 「建設完了時の設備」

運転試験：

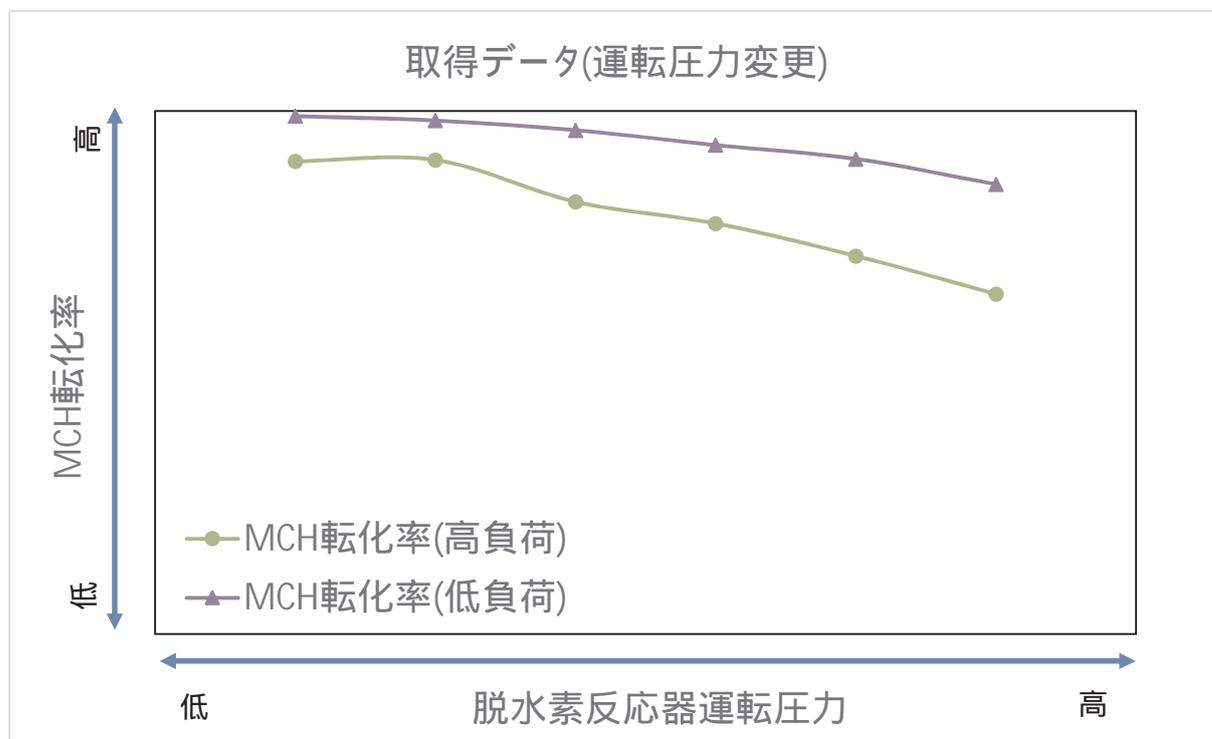
フィード流量を 30～100%に変更し、製品水素流量が追従することを確認。(グラフ 1 「負荷変動時の運転データ」を参照)



グラフ 1 「負荷変動時の運転データ」

成果詳細-(495)

脱水素反応器圧力を変更した際のフィード転化率データを取得。(グラフ2「100%フィード運転データ・運転圧力変更」を参照。)
 脱水素反応器負荷および温度の変更に対しても、同様にデータを取得し、性能感度を分析する。



グラフ2「100%フィード運転データ・運転圧力変更」

(3) FCV 用水素燃料仕様をクリアする精製技術の開発

フィード流量 100%運転にて、製品水素品質が ISO14687-2 の FCV 基準を満たすことを確認。
 (表3「フィード流量 100%運転の製品水素品質」を参照)
 精製設備廻りの運転条件を変更して運転データを取得し、精製設備の性能感度を確認する。

表3「フィード流量 100%運転の製品水素品質」

組成	分析結果(ppm)	ISO14687-2 規格値(ppm)
H ₂ O	< 0.1	5
全炭化水素(C ₁ basis)	< 1	2
O ₂	< 1	5
He	< 100	300
Ar、N ₂	< 100	100
CO ₂	< 0.2	2
CO	< 0.2	0.2
全硫黄化合物(H ₂ S basis)	< 0.0001	0.004
HCHO	< 0.01	0.01
HCOOH	< 0.001	0.2
NH ₃	< 0.001	0.1
全塩素化合物	< 0.001	0.05

(4) 水素ステーション用脱水素設備のコンパクト化と低コスト化

検証機(水素容量:30 Nm/h)の設計・製作・運転試験による知見を反映し、商用設備(水素容量:300 Nm/h)の試設計を行い、システムの簡素化・設備のコンパクト化を検討する。研究は継続中であり、事業期間中に終了見込み。

コンパクト化

検証機によるデータなどを反映したプロセス設計と商用機の基本設計方針は完了し、今後は、設備のハードウェア基本設計を実施している。

サイズ目標は、水蒸気改質型オンサイト設備と同等レベルの脱水素設備と設定し、試設計にてコンパクト化を検討する。

検証機として、試験目的で設置されていた機器・計器を簡素化し、その配置と配管取廻しを最小化する。

現行のシステムではプロセス的に必要な機器とそのサイズについて、削除もしくは縮小できるシステム改善可能性を検討し、課題として抽出する。

低コスト化

商用機試設計に従いコスト積算を実施し、コスト低減を検討する。

上記のコンパクト化にて検討した通り、検証機よりシステムを簡素化し、かつ、対象機器の構造が単純化できるプロセス条件にてシステムをまとめるなどの対応を行っている。

また、上記コンパクト化に記載のとおり、将来のシステム改善可能性のコスト影響に関しても検討する。

3.2 成果の意義

目標へのステップ		達成状況
1	検証設備の基本設計にて、脱水素反応器を工場製作スキッド内に収まるよう設計	達成
2	検証設備の基本設計にて、PSA オフガスを熱媒加熱炉燃料として利用するシステムの設計	達成
3	検証設備の詳細設計にて、脱水素設備の小型化・省スペースの検討	達成
4	検証設備の運転試験にて、新たなサイズの脱水素反応器、PSA 精製システム、PSA オフガスの熱媒加熱炉導入などの性能確認	部分的達成、事業期間中に完了予定
5	商用機試設計にて、検証設備の基本設計(プロセスデザイン)検討成果を反映、およびシステム最適化	達成
6	商用機試設計にて、検証設備の詳細設計(ハードウェアデザイン)コンパクト化検討成果を反映	事業期間中に完了予定
7	商用機コスト積算にて、システム最適化とハードウェアのコンパクト化によるコスト低減検討、および課題の抽出	事業期間中に完了予定



成果の意義：

有機ケミカルハイドライド法による小型脱水素設備の運転性能検証、および、商用脱水素システム試設計とそのコスト低減検討を実施することにより、具体的な商用ステーション設備を構築する。

3.3 開発項目別残課題

(1) 水素ステーション向け脱水素設備の検証機による運転試験

「実施項目 水素ステーション用脱水素設備システムの最適化、およびコンパクト化」と「実施項目 FCV 用水素燃料仕様をクリアする精製技術の開発」の両項目に対応する脱水素設備の検証機運転試験は、計画工程に従い継続している。

今後の作業計画として、下記の項目について、種々の運転条件にて運転・性能データ計測および分析し、事業期間内に終了見込み。

- 脱水素反応圧力・温度・熱媒流量などの変更ケース
- PSA 回収率などの変更ケース
- 熱媒加熱炉燃料の混焼率変更ケース
- 自動化シーケンスの過程におけるプロセス設定値や時間設定の最適化

(2) 水素ステーション向け脱水素設備の商用機試設計

「実施項目 水素ステーション用脱水素設備システムの最適化、およびコンパクト化」と「実施項目 脱水素設備の低コスト化」の両項目に対応する脱水素設備の商用機試設計は、計画工程に従い継続している。

検証機によるデータなどを反映したプロセス設計と商用機の基本設計方針は概ね完了し、今後は、設備のハードウェア基本設計およびコスト積算・コスト低減検討を実施し、事業期間内に終了見込み。

4. まとめ及び課題、事業化までのシナリオ

将来に向けた主な成果

検証機による次項目などの達成により、水素ステーション向け脱水素設備の基本システムを構築できた。

- 反応器の長さ半減
- 脱水素システムおよび製品水素精製システム（PSA）の性能確認
- 熱媒加熱炉への PSA オフガス導入

商用機試設計にて、設備の工場製作・スキッド化・スキッドでの車両輸送に目途を立てた。



今後の実用化に向けたステップは、次のとおり

検証機による FCV 需要への水素供給実証および耐久性試験

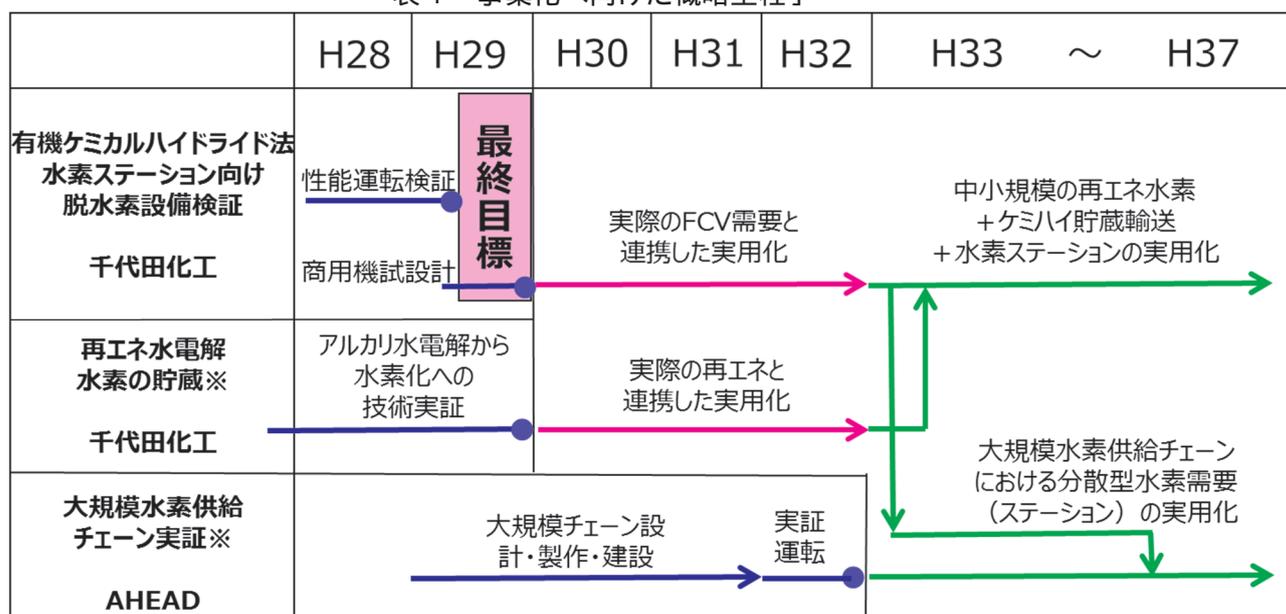
商用機試設計の課題研究（触媒のさらなる改良による不純物低減や PSA 圧力変動低減により、システム安定化・機器削減・コンパクト化・低コスト化の推進）

商用機本設計および製作

商用機での性能確認および耐久性試験

上記、実用化に向けたステップを下記の表4「事業化へ向けた概略工程」に示す。

表4「事業化へ向けた概略工程」



5. 研究発表・特許等

表5「研究発表・講演、文献等、その他」

No.	年月	発表先	題目	発表者
1	平成 29 年 3 月	AIChE (American Institute of Chemical Engineers) Spring Meeting における講演	Hydrogen Storage and Transportation using SPERA Hydrogen Process for realizing Low-Carbon Society	千代田化工建設株式会社 中島 悠介
2	平成 29 年 4 月	5 th International Workshop on Hydrogen Infrastructure & Transportation における講演	Introduction of Liquid Organic Hydrogen Carrier (LOHC) Technology	千代田化工建設株式会社 伊藤 正
3	平成 29 年 7 月	第7回世界水素技術会議における講演	Large-Scale Hydrogen Storage and Transportation Technology	千代田化工建設株式会社 高野 宗一郎
4	平成 29 年 8 月	化学工業日報の新聞記事	MCH 脱水素装置 FCV 燃料向け実証 千代田化工 水素ステーション設備用	-
5	平成 29 年 9 月	JPI (日本計画研究所) セミナーにおける講演	世界に先駆けた国際間水素サプライチェーン 商用化事業の全容	千代田化工建設株式会社 遠藤 英樹

以上

(11-13)「水素利用技術研究開発事業 / 燃料電池自動車及び水素ステーション用低コスト機器・システム等に関する研究開発 / 低コスト・プレクーラーの研究開発」

助成先：(株)巴商会

成果概要(実施期間：平成26年度～平成27年度)

- ・ステージにて設計及び検証したシェルアンドコイル型熱交換器ユニット4基製作しKHK特認取得
- ・実証試験によるSAEJ2601充填プロトコル対応の性能確認及び適用性拡大の確認
- ・コスト分析・試算 熱交換器ユニット基数削減、冷凍能力削減、低コスト採用により目標価格(量産時2,400万円)達成を確認

背景/研究内容・目的

- ・FCV普及促進
- ・水素ステーションの低コスト化による水素ガス販売価格の低コスト化
- ・水素ステーション主要構成機器(水素製造設備・水素圧縮機・プレクーラー)の低コスト化
- ・ステージにて設計した熱交換器ユニットによるチャラユニットを含む高効率化を検証
- ・目標価格(量産時：2,400万円)達成の可能性の有無を検証

研究目標

研究開発項目	目標
(1)熱交換ユニット研究開発	ステージ 設計検証を基に熱交換ユニットを4基制作する
(2)フライインの選定	伝熱性能に優れたHFE系プラインと不揮発性潤滑剤の採用を検討する
(3)冷凍機システム研究開発	低温チャラユニットの低コスト化と省エネルギー性の追求
(4)プレクーラー性能確認試験	高圧水素急速充填設備を用いて、確立した試験条件に基づきシステムの冷却性能を確認する
(5)プレクーラー適用性拡大	熱交換ユニットを4基の組み合わせとし、トラックを想定した大容量充填が可能か確認する
(6)コスト分析・試算	開発項目(1)(2)(3)より目標価格(量産時2,400万円)の達成可否を判断する

実施体制及び分担等

NEDO	研究実施場所：本社	九州大学
	研究項目： <ul style="list-style-type: none"> 熱交換器研究開発 低温チャラユニット研究開発及び不活性潤滑剤冷媒の検討 コスト分析・試算 フル充填87.5MPa対応検討 	
	研究開発実施場所： <ul style="list-style-type: none"> 門出教授研究室、田田助教研究室 各種試験結果評価 	

これまでの実施内容 / 研究成果

- ・熱交換器研究開発
 - ・ステージの結果よりHRX-19鋼材を用い、事前評価及び特定設備検査を受検し、熱交換ユニットを4基製作した。
 - ・フライインの選定
 - ・伝熱性能に優れたHFE系プラインと比較し、コストが1/10となる不揮発性低コストプラインを採用した。
 - ・冷凍機システム研究開発
 - ・リザーバータンクを設置する事により、従来機より冷凍機の冷凍能力の削減ができ、また省エネモードを付加する事により、チャラユニットのインシャルコスト削減達成と省エネルギー性能の確認が出来た。
 - ・性能確認試験
 - ・SAEJ2601に準じた各試験条件下において、プレクーラー出口の水素ガス供給温度は充填技術基準を満たす冷却性能を達成することを確認した。また、大容量タンク(バス・トラック)の試験も実施し、充填時間短縮に資するデータ取得を行った。
 - ・コスト分析・試算
 - ・熱交換器ユニット使用基数削減、リザーバータンクによる冷凍機冷凍能力削減、低コストプラインの採用等による目標価格(量産時2400万円)を達成した。

研究成果まとめ

研究開発項目	成果	達成度
(1)熱交換ユニット研究開発	ステージで設計性能確認した熱交換ユニットを完成させた。	
(2)フライインの選定	伝熱性能に優れたHFE系プラインと比較し1/10コストの不揮発性プラインFP40を採用した。	
(3)冷凍機システム研究開発	リザーバータンク設置による冷凍機能力の削減、省エネモードによるファンコストの削減、不揮発性プライン採用による低コスト化、熱交換ユニット基数削減により、システムコスト目標価格を達成した。	
(4)プレクーラー性能確認試験	各試験条件下でタンク内ガス温度は充填技術基準を満たす冷却性能を達成することを確認した。	
(5)プレクーラー適用性拡大	Heavy duty protocol条件でガス供給温度は管理基準内に留まり十分な冷却性能を確認できた。	○
(6)コスト分析・試算	熱交換ユニット基数削減、冷凍機能力削減、低コストプライン採用により、目標価格を達成した。	

特許出願	論文発表	外部発表	受賞等
0	0	2	0

今後の課題

- ・低コストで高効率の熱交換システムを構築することに成功し、SAEJ2601充填性能を満足し、国内法規に準拠させていることから、弊社が建設した商用の新砂水素ステーションへの設置が可能であった。本施設において平成29年7月より商用稼働し、実用化に至っている。

事業化の見通し

- ・プレクーラー熱交換器が現在主流であるマイクロチャンネル型熱交換器を代替し、高効率、低コストなシステム構成であることと、大容量タンク充填などの適用性拡大を視野に入れ、本年度より販売を開始している。

課題番号： - 1 3

水素利用技術研究開発事業 / 燃料電池自動車及び水素ステーション用低コスト機器・システム等に関する研究開発 /

低コスト・プレクーラーの研究開発

株式会社巴商会

1. 研究開発概要

ステージ Ⅰ で設計及び設計性能試験を実施したシェルアンドコイル型熱交換器を 4 本製作し、チラーユニットと共にカナダ Powertech 社に移送し、ディスペンサーに設置後、模擬タンク及び FCV に充填試験を実施し SAEJ2601 充填プロトコルを満足する事を確認し、併せて商用に適する事も確認する。試験内容・結果検証においては、九州大学 先端科学研究センター門出政則特任教授、迫田助教授に指導を仰ぐ。結果検証に基づき、プレクーラーの最適化設計（イニシャルコスト・ランニングコスト）、非揮発性プラインの採用検討を実施する。また、87.5MPa フル充填と F C バス等の大型車両を想定した、大容量タンク向け充填も実施する。

2. 研究開発目標

本研究開発は、プレクーラーの価格を半減（現行価格：4,000万円～5,000万円目標価格：量産時2,400万円）する為に、ステージ Ⅰ で設計及び単体性能を確認したシェル&コイル型プレクーラー熱交換器ユニットとチラーユニットから成る新開発のプレクーラーシステムを Powertech 社の急速充填試験設備にて模擬タンクに充填試験を実施し、SAEJ2601 充填プロトコルに基づく圧縮水素充填技術基準を満たすことを確認し、商用化を図り、設備価格及びシステム効率（イニシャル及びランニングコスト）について検証を実施する。

3. 研究開発成果

3.1 研究開発成果、達成度

(1) プレクーラー熱交換ユニットの設計・製作

プレクーラー熱交換ユニットの仕様

熱交換コイルに使用する新規材料のオーステナイト系ステンレス HRX-19[®]（新日鐵住金(株)製造）は、平成 26 年 5 月 27 日に特定設備検査事前評価適用の認可（26 高機第 148 号）を受け、高圧ガス保安法第 56 条の 3 の規定に則り特定設備検査受検を経て、平成 27 年 1 月 20 日に特定設備検査合格証が交付された。

プレクーラー熱交換ユニットは、外径 9.53mm、肉厚 2.5mm、長さ 30m の HRX-19[®]長尺管をコイル加工し、市販 SUS 管による環状シェル管内に収納したもので、その構造を図 1、外観写真を図 2 に示す。

プレクーラー熱交換ユニット開発機の設計では、小型化、低コスト化、高信頼性、保守点検の容易さを考慮して以下の開発方針を設定した。

- ・構造が単純で信頼性が高いシェル&コイル型熱交換器タイプを採用
- ・小口径コイル成形が容易な HRX-19[®]による高強度・薄肉管を採用
- ・高価な伝熱管以外の部材には市販の規格材を採用

- ・ ディスペンサー側面への設置可能なユニット構造を採用
- ・ 保守点検が容易となる伝熱コイル取り出し可能な組立構造を採用

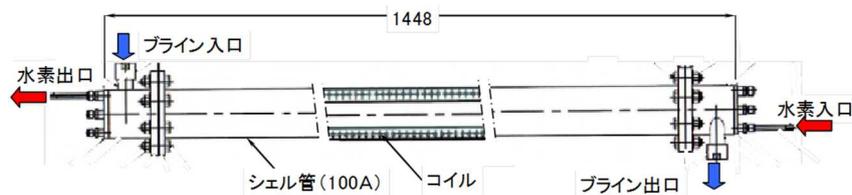


図1 プレクーラー熱交換ユニット



図2 外観写真

1ユニットは熱交換器2基で構成される。

プレクーラー熱交換ユニットの研究開発は、計画通りの成果を達成した。

プレクーラー熱交換ユニットの冷却性能評価

プレクーラー開発機の水素冷却性能は、水素流の伝熱性能がブライン流に比べて遥かに高いので殆どブラインが流れるコイル管外流によって決まる。コイル管内流は従来の研究結果において信頼できる性能式が得られており、コイル管外流については本研究開発ステージの基礎試験によって図3のごとく性能を得た。実測値()は、碁盤目配列した管群を横切る流れによる伝熱性能(細黒鎖線)に近似できることが分かった。

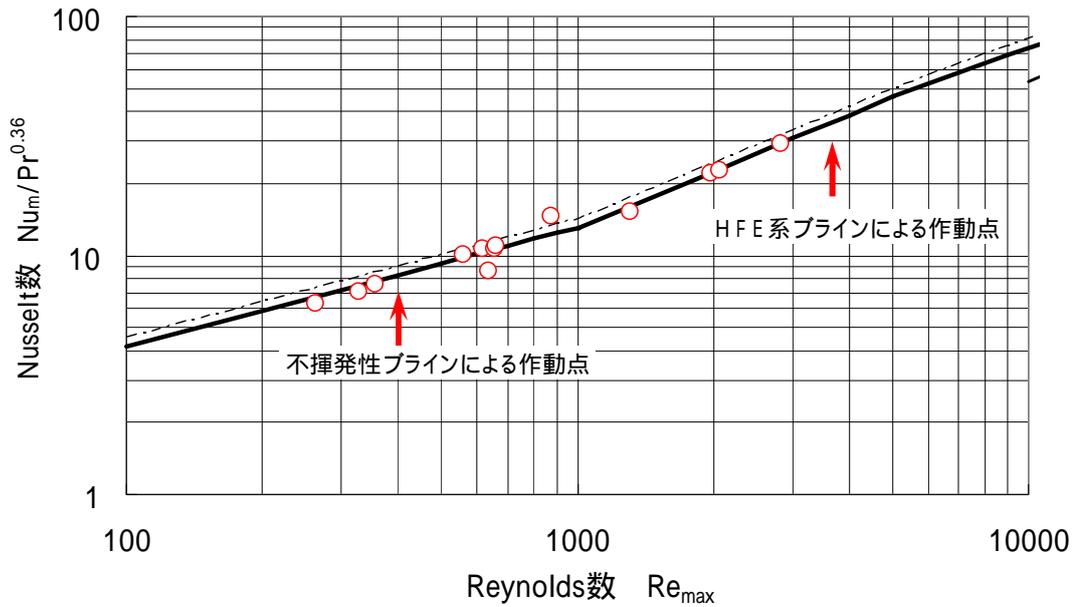


図3 熱交換ユニットのコイル管外流の熱伝達性能

(2) ブラインの選定

代表的な低温用冷却媒体にはエーテル系のブラインと水溶液系のFP40があり、両者の性能を表1にて比較する。FP40は、エーテル系ブラインに比べて以下の特長があり、殊に熱伝導率と比熱が高いことはブライン貯留による冷凍機システムの低コスト化を志向した本システムに適したブラインであり、これを選定した。

- ・ 熱伝導率が高い 熱交換ユニットの小型化、基数削減に有効
- ・ 比熱が大きい ブライン貯留槽の小型化に有効
- ・ 不揮発性 取り扱いが容易、貯留槽など構成機器の構造簡素化に有効
- ・ 低価格 ブライン貯留タイプの本冷凍機システムとの整合性が高い

表1 ブライン性能の比較

種類	主成分	性質	使用温度	沸点	凝固点	蒸気圧 kPa	密度 kg/m ³	粘度 Pa·s	比熱 kJ/kgK	熱伝導率 W/mK	価格	製造者
HFE系 ブライン Novec7200	ハイドロ フロロ エーテル	不燃性 無毒	-90 ~ 75	78.5	-	0.4	1573	0.0001	1.093	0.081	X	住友3M
不揮発性 ブライン FP40	水、防錆 剤、蟻酸 など	不燃性 LD50- 1000mg/kg (マウス)	-40 ~ 40	110	-55	-	1381	0.0276	2.287	0.43		ショーワ

(3) 冷却性能推定

水素充填流量 5kg/3min (=100kg/h、27.7g/sec)、水素入口温度 40、ブライン(FP40)入口温度 -40 の条件下で水素出口温度 -37 ± 2 を目標冷却性能に設定すると、熱交換ユニット 2 並列 x2 直列=計 4 基では冗長となる。2 並列 x1 直列=計 2 基の組み合わせによる冷却性能は図 4 に示す通りで、目標性能(図中黄色枠)を達成するためブライン流量 250 kg/min を選択することで水素流量が基準値 5kg/3min の 1.4 倍 (140kg/h) まで冷却できる見通しである。

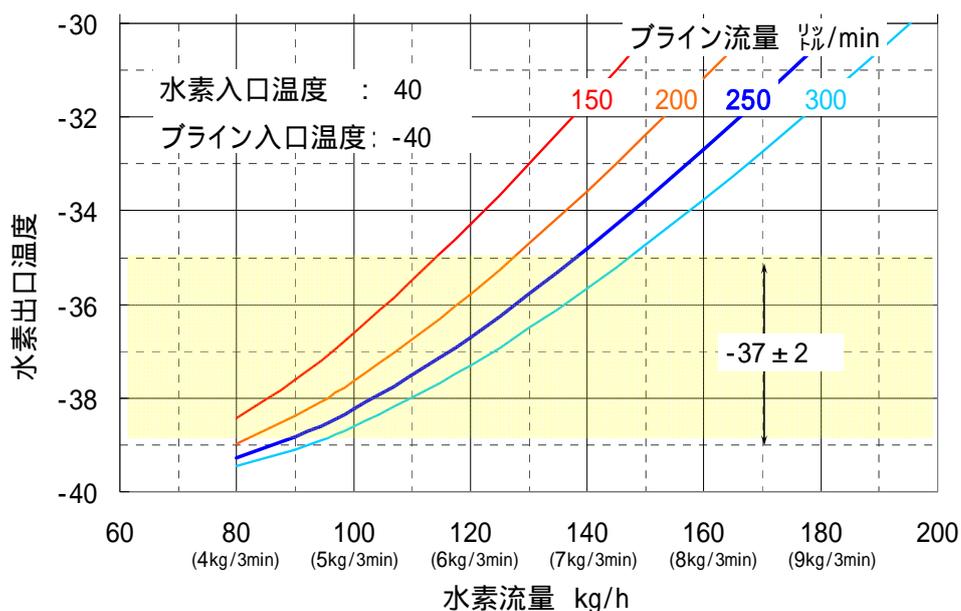


図 4 熱交換ユニット 2 並列 x1 直列による水素出口温度の変化

(4) 冷凍機システムの設計・製作

冷凍機システムの仕様

水素ステーション用冷凍機の特徴は短時間の間欠運転であり、予冷したブラインを貯留しておくことで冷凍機の定格冷凍能力を削減するコスト低減策が有効であることをステージで提案した。ブライン貯留量による冷凍能力低減への効果の試算値を図5に示す。貯留槽内ブライン流動をバルクフローと仮定すると理想的には1回の水素充填に要するブライン量の約1/2を貯留しておくことにより冷凍機の定格冷凍能力を約1/2に低減することができる。

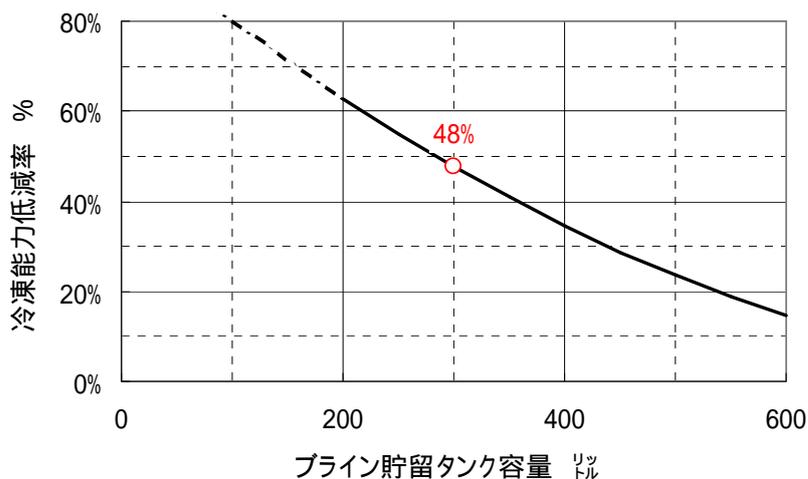
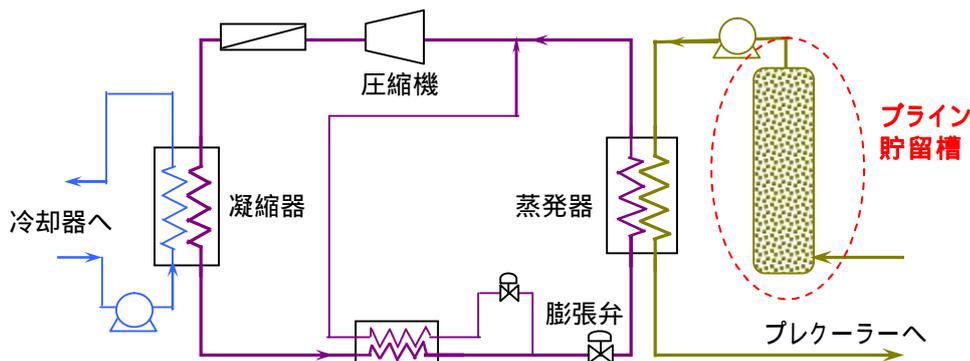


図5 貯留槽を備えたチラーユニット構成と冷凍能力削減効果

プレクーラー熱交換ユニットの交換熱量から設計した本冷凍機システムは、250 Lの貯留槽を備えた冷凍能力 21.9kW (5.67 冷凍トン) の水冷式低温チラーユニットであり、その構造を図6概仕様を表2に示す。実機でのブライン貯留量は、槽内 250 Lのほかに配管、熱交換器などにある分を合算すると約 380 Lを蓄えており1回の充填に要するブライン量(250 L/min×3min)の約 1/2を確保することになる。本チラーユニットは、従来機の冷凍能力約 40kW に比べて大幅な冷凍能力低減を図ることになり、コスト低減に寄与するものである。

水素急速充填試験では、ブライン流量 250 L/min一定運転のほかに、充填前の待機時ブライン循環流量を定格時の 60% (150 L/min) に低減する省エネルギー運転モードを付加して、ブライン流量切替時の冷却応答性と省エネルギー効果を調べる。

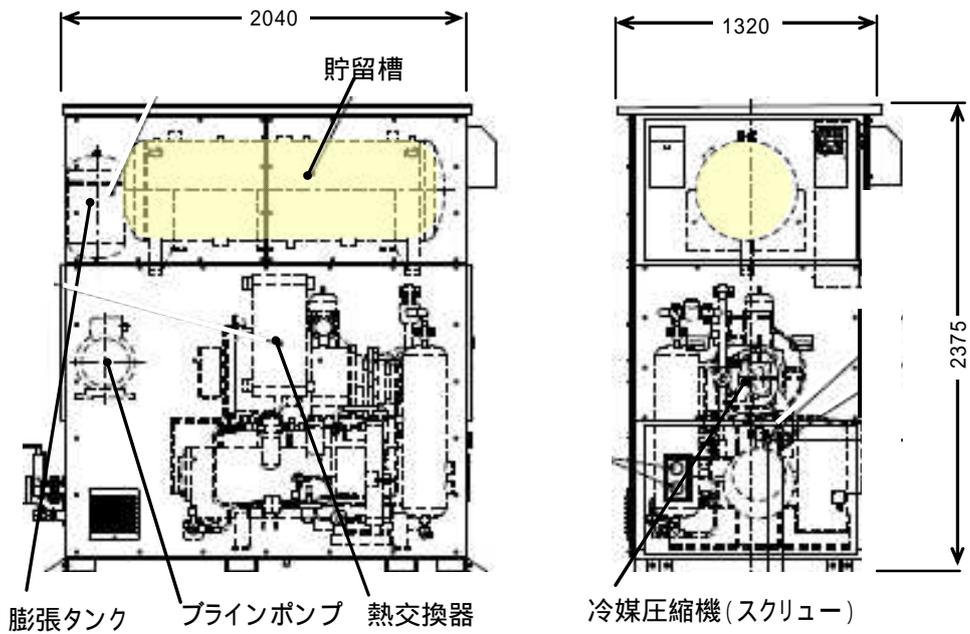


図6 チラーユニットの構成

表2 チラーユニットの概仕様

冷凍能力	21.9kW (5.67冷凍トン)
消費電力	最大時 29.4kW
	定格時 29.4kW
冷媒	R404A
ブライン	種類 FP40
	循環量 250ℓ/min
	貯留槽容量 250ℓ
	貯留量 386ℓ*
設定温度	温度範囲 -40℃～20℃
	精度 ±2℃
冷却系	冷却方式 水冷
	冷却水温度 15～32℃
	冷却水量 175ℓ/min
パージ系	10Nℓ/min
その他	騒音値 65dB以下
	外形寸法 2.04 ^W x1.32 ^D x2.38 ^H
	重量(Dry) (2200)

*:配管、熱交換器など含む

定格運転性能

冷凍機定格運転性能について電気加熱ヒータによる模擬熱負荷を与えて、ブライン供給温度の時間変化を調べた結果を図7に示す。ブライン流量 250 ℓ/min：一定として模擬熱負荷を無負荷運転状態から 24kW 一定 x3min を 2min 間隔で繰り返した。熱負荷を与えてから約 0.9min までは冷凍機が待機運転のまま貯留槽内ブラインだけで熱負荷を処理し、その後定格運転に入るが熱負荷が無くなってからも約 1min 定格運転を継続する。その間のブライン供給温度は最大 1.0 温度上昇するが、-39 を上限とした低温のブラインを供給でき、運転時の最大消費電力 29.4kW、無負荷時では約 25kW であった。

2 回目以降でのブライン温度と消費電力はほぼ同一の変化をしており、インターバル 2min により初期状態に戻ることが確認された。

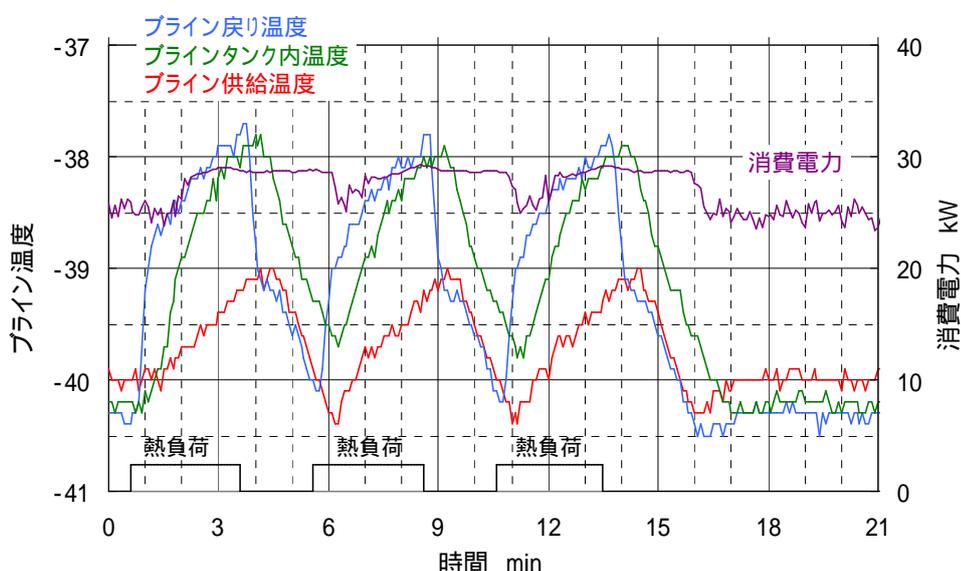


図7 チラーユニットの定格運転性能

省エネルギー運転性能

待機時のブライン循環量を 150 ℓ/min に低減して消費電力を抑制する省エネルギー運転モードにおける冷却性能応答性の試験結果を図8に示す。模擬熱負荷は、ブライン流量を減じた省エネ運転状態から 24kWx3min を 7min 間隔で繰り返し与えた。熱負荷を与えた直後から約 25sec までのブライン行き温度は、ブライン貯留槽内のブラインによりマイナス 40 を維持しその後通常運転モードに入りブライン温度は最大約 1.2 上昇するが、マイナス 38.8 を上限として低温ブラインを連続して供給できた。待機時の消費電力は約 18.5kW となり定格運転時に比べて 26%低減できた。

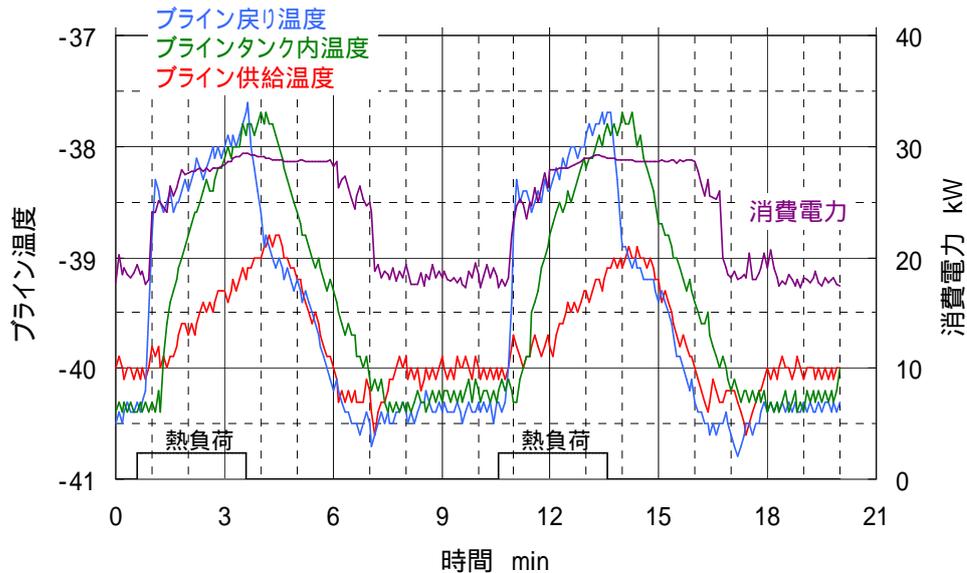


図 8 チラーユニットの省エネルギー運転性能

(5) 高圧水素急速充填試験設備

開発中のプレクーラー / チラーシステムの冷却性能を、圧縮水素充填技術基準 JPEC-S 0003(2014)に定める充填圧力区分「70MPa」級且つ供給燃料温度区分 -40 の充填条件において、プレクーラー出口水素温度が充填開始後 30 秒以内に $-40 < T_{fuel} < -33$ の供給燃料温度許容範囲に維持でき、プレクーラーと冷凍機の設計計画時の初期性能を有することを実証試験により確認するため、実証試験は、燃料供給ステーションおよび車両の周辺状況をシミュレーションできる Powertech Labs Inc.社 (以下 PLI と称す) の急速充填試験設備を使用した。

設備は 2 つの熱環境室を持ち、一つは高圧水素蓄圧器 (貯蔵バンク) 用、もう一つはプレクーラーと燃料装置用容器 (テストタンク) 用に供している。貯蔵バンクは合計容量 3,000 ㍓の 12 本のシリンダーから成りカスケード式に供給される。

それぞれの貯蔵バンクは水素を 87.5MPa まで充填されている。貯蔵バンクの環境システムは $-40 \sim +50$ までの環境が作られる。それぞれの充填においてテストタンクは SAE J2601^{*1)} ルックアップテーブルに規定される APRR に基づく一定の率で加圧される。充填プロファイルは、プログラムされた通りに貯蔵バンク、カスケードバルブ及び流量コントロールバルブを開閉する流量制御ソフトウェアを通して自動的にコントロールされる。流量コントロールバルブは、プレクーラーの上流に設置され、ノズルの圧力変換器は流量コントロールソフトウェアへのフィードバックとして使用される。供給燃料温度は熱電対で計測され、貯蔵バンクと流量計の前後、プレクーラーにも設置されている。急速充填設備の概要図を図 9 に示す。

*1) プロトコルの国際的な規格である、米国自動車技術会 (SAE=Society of Automotive Engineers) SAE J2601 Fueling Protocols に基づく条件下で充填を実施した。日本国内で適用される JPEC-S 003(2014)に規定される充填プロトコルと同一の内容である。

水素ガス急速充填試験設備P&ID

Fast Fill Test Facility P&ID

SAE J2601-2014, Compressed Hydrogen Storage System
Heavy Duty Vehicle (Bus / Trach Fueling)

- - Surface Temperature
- - Fluid Temperature
- - Pressure

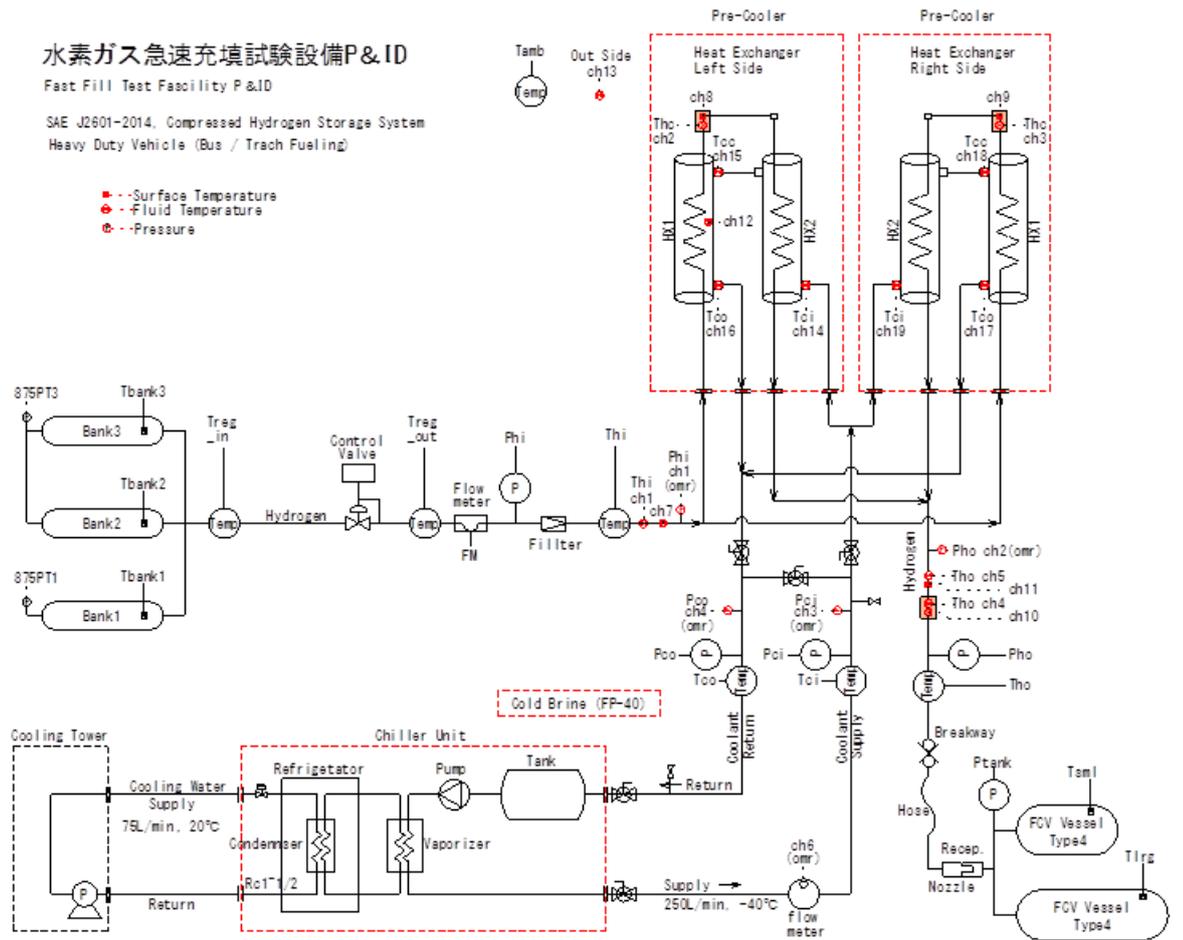


図 9 Powertech Labs Inc.急速充填試験設備

(6) プレクローラー性能試験条件

基本性能検証試験

水素急速充填試験は、圧縮水素充填技術基準 JPEC-S 0003(2014)に制定されたルックアップテーブル H70-T40 4-7kg_NON-COMMUNICATIONS にみる充填条件の中で充填速度と外気温度が最も高いワーストケース 2 種と、利用頻度が高いケース 1 種の以下に示す計 3 種を選択した。

1) 高速充填性能試験 (Test ID:1A)

目標圧力上昇率が最大の APRR = 28.5MPa/min で外気条件の 0 の高速充填

2) 高利用頻度充填性能試験 (Test ID:1B)

利用頻度が高いと想定される外気 20、初期圧 2.0MPa、APRR=21.8MPa/min 充填

3) 高温・長時間充填性能試験 (Test ID:1C)

外気条件が最も高温の 50 で到達圧力が最大の 77.8MPa となる高温・長時間充填

テストマトリックスを表 3 に示す。冷凍機ブライン流量は設計定格の 250ℓ/min で測定を実施した。

表 3 基本性能検証試験マトリックス

用途	プレクローラー	充填技術基準 / 充填プロトコル					タンク	冷凍機能力 ブライン吐出量
		APRR	外気温度	初期圧	目標圧力	Test ID		
Light Duty Vehicle Fueling 自動車向け充填	1直列x2並列 (2基)	SAE J2601(2014) / H70-T40 4-7kg NON-COMMUNICATIONS					種類: Type4 容量: 147ℓ (5.9kg)	21.9kW 250ℓ/min
		28.5MPa/min	0	0.5MPa	74.0MPa	1A		
		21.8MPa/min	20	2.0MPa	72.1MPa	1B		
		5.1MPa/min	50	0.5MPa	77.8MPa	1C		

省エネルギー性能検証試験

冷凍機消費電力低減に向けて、

1) 省エネルギー性能試験

待機時にはブライン流量を定格の 60% (150ℓ/min) とし、充填開始とともに定格流量まで増量する省エネルギー運転モードにおける消費電力と水素冷却への追従性を調べる。水素充填条件は基本性能試験のワーストケース 2 種とする。

表 4 省エネルギー性能検証試験マトリックス

用途	プレクローラー	充填技術基準 / 充填プロトコル					タンク	冷凍機 ブライン吐出量
		APRR	外気温度	初期圧	目標圧力	Test ID		
Light Duty Vehicle Fueling 自動車向け充填	1直列x2並列 (2基)	SAE J2601(2014) / H70-T40 4-7kg NON-COMMUNICATIONS					種類: Type4 容量: 147ℓ (5.9kg)	21.9kW 待機時 / 充填時 150/250ℓ/min
		28.5MPa/min	0	0.5MPa	74.0MPa	3A		
		5.1MPa/min	50	0.5MPa	77.8MPa	3B		

適用性検証試験

開発中のプレクーラー/チラーシステムのより広範囲の適用性を検証するため、

1) 通信充填試験

通信充填を用いた SOC100% Top-Off フル充填モード (87.5MPa) をロックアップテ
ーブル H70-T40 4-7kg COMMUNICATIONS に基づく充填条件のうち、高速充填につ
いて充填性能を調べる。

2) 大容量タンク向け充填試験

バスなどの大型車への充填を想定して H70-T40 7-10kg NON-COMMUNICATIONS
に
基づく充填条件のうち高速充填について充填性能を調べる。

テストマトリックスを表 5 に示す。

表 5 適用性検証試験マトリックス

用途	プレクーラー	充填技術基準 / 充填プロトコル					タンク	冷凍機 ブライン吐出力
		APRR	外気温度	初期圧	目標圧力	Test ID		
Light Duty Vehicle Fueling 自動車向け充填	1直列x2並列 (2基)	SAE J2601(2014) / H70-T40 4-7kg COMMUNICATIONS					種類 : Type4 容量 : 147ℓ (5.9kg)	21.9kW
		28.0/9.0MPa/min	10	2.0MPa	66.3/87.4MPa	4A		
Heavy Duty Vehicle Fueling 自動車向け充填	2直列x2並列 (4基)	SAE J2601(2014) / H70-T40 7-10kg NON-COMMUNICATIONS					種類 : Type4 容量 : 250ℓ (9.8kg)	250ℓ/min
		19.9MPa/min	0	0.5MPa	73.0MPa	5A		

(7) プレクーラー性能試験結果

高速充填性能 (Test ID:1A)

高流量充填モード (APRR=28.5MPa/min、 $T_{out}=0$ 、 $P_v=0.5$ MPa、 $P=74.0$ MPa) による水素供給圧力 (以下、DSP 出口圧力) の時刻変化と技術基準に基づく APRR とその上限界 APRR_U、下限界 APRR_L を図 10 に示す。DSP 出口圧力の実測値 (図中の赤線) は基準値内に収まり、所定の到達圧力 74.0MPa まで約 160sec で充填できることを確認した。

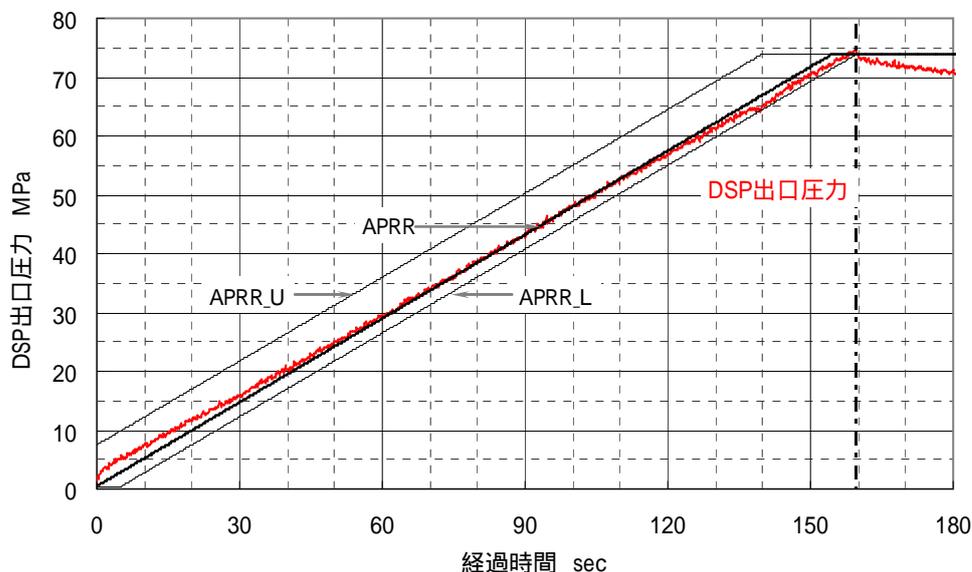


図 10 Test ID:1A 試験の DSP 圧力変化

充填中の DSP 出入口の水素温度と、ブライン温度の時刻変化を図 11 に示す。DSP 入口水素温度 (赤線) は充填開始に伴う減圧により最大約 17 まで上昇するが、プレクーラーによって DSP 出口水素温度 (青線) まで冷却される。DSP 出口温度は充填開始時に外気温度と同じ 0 だが約 23 秒後には -35 まで低下し、その後、水素充填流量の増加とともに上昇するが JPEC-S 0003(2014)の基準温度限界-33 (赤鎖線) 以下に収まり、熱交換ユニット 2 並列 x 1 直列 = 計 2 基からなるプレクーラーが水素急速充填の冷却性能を満たすことを確認した。

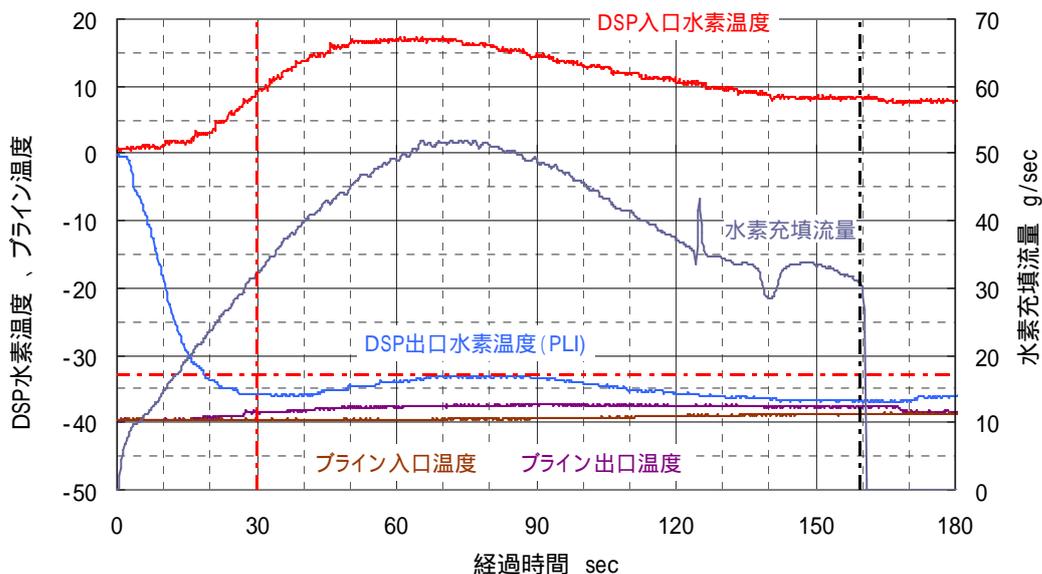


図 11 Test ID:1A 試験の水素 / ブライン温度の時刻変化

充填中のバンク内圧力、制御弁出口圧力、プレクーラー入口/出口圧力、Vessel 内圧力変化と水素充填流量を図 12 に示す。充填終了時に Vessel 内圧力が 72.9MPa に到達して満充填され、充填総量は 5.99kg であった。水素充填流量は、充填開始約 75sec 後に最大値 52g/sec(187kg/h)、平均 37.4g/sec (135kg/h) であった。以上の結果から本プレクーラー/チラーシステムは、圧力上昇率が最大 (28.5MPa/min) でかつ環境温度が最高 (0) のワーストケース充填モードにおいて所期目標性能を満たすことが確認された。

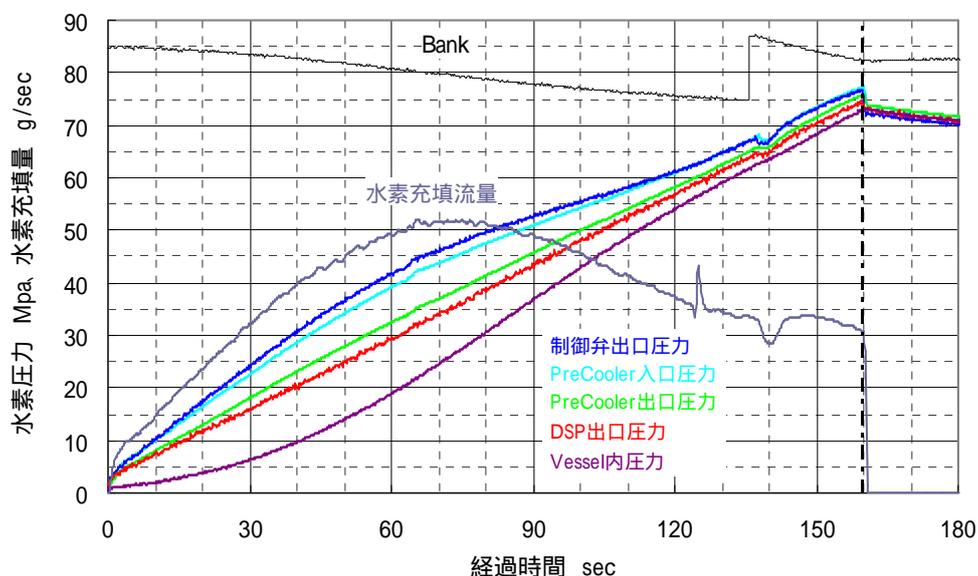


図 12 Test ID:1A 試験の圧力変化と水素充填量の変化

利用頻度の高い充填性能 (Test ID:1B)

利用頻度が高い充填モード (APRR=21.8MPa/min、 $T_{out}=20$ 、 $P_v=2.0$ MPa、 $P=72.1$ MPa) による DSP 出口圧力の変化、技術基準に基づく APRR とその上限界、下限界を図 13 に示す。DSP 出口圧力 (赤線) は基準値内に収まり、所定の到達圧力 69.2MPa (SOC=96.0%) まで約 197sec で充填できることを確認した。

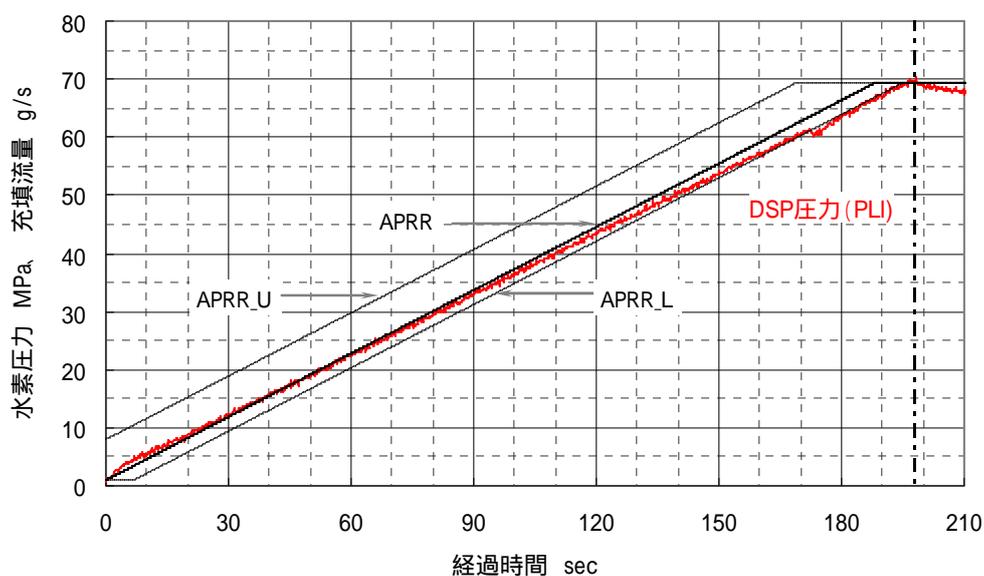


図 13 Test ID:1B 試験の DSP 圧力変化

充填中の DSP 出入口の水素温度と、ブライン温度の時刻変化を図 14 に示す。DSP 入口水素温度（赤線）は充填開始に伴う減圧により約 32 まで上昇する。DSP 出口温度は、充填開始時に外気温度と同じ 20 で約 25 秒後に-33 まで低下した。-35 まで低下するには約 32 秒を要し、その後、-35 以下を維持しており JPEC-S 0003(2014)基準温度限界-33（赤鎖線）以下に収まり、熱交換ユニット 2 並列 x 1 直列 = 計 2 基からなるプレクーラーが水素急速充填の冷却性能を満たすことが確認された。

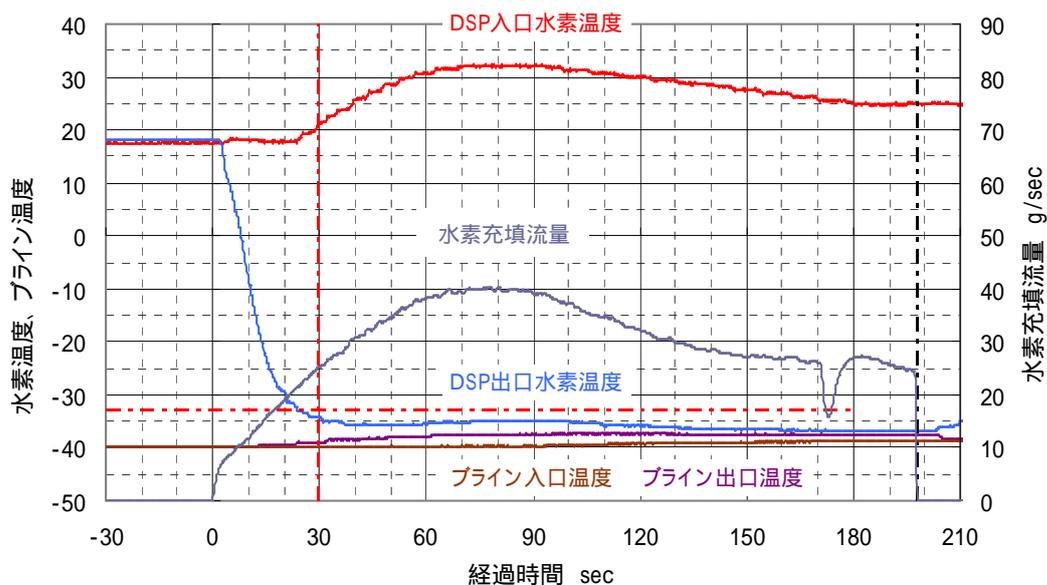


図 14 Test ID:1B 試験の水素 / ブライン温度の時刻変化

充填中のバンク内圧力、制御弁出口圧力、プレクーラー入口 / 出口圧力、Vessel 内圧力変化と水素充填流量を図 15 に示す。充填終了時の Vessel 内圧力が 69.2MPa に到達して満充填され、充填総量は 5.73kg であった。水素充填流量は、充填開始約 75sec 後に最大値 40g/sec（144kg/h）、平均 29.1g/sec（105kg/h）であった。以上の結果から、本プレクーラー / チラーシステムが利用頻度の多いと想定される充填モードにおいて所期目標性能を満たすことが確認された。

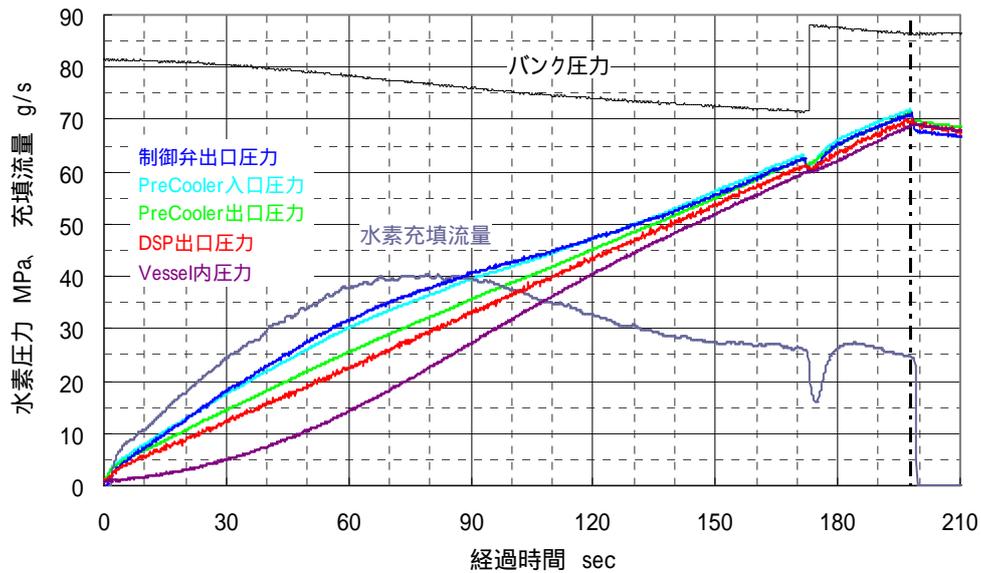


図 15 Test ID:1B 試験の圧力変化と水素充填量の変化

高温・長時間充填モード (Test ID:1C)

外気温度が高い長時間充填モード (APRR=5.1MPa/min、 $T_{out}=50$ 、 $P_v=0.5$ MPa、 $P=77.8$ MPa) による DSP 出口圧力の時刻変化と技術基準に基づく APRR とその上限界、下限界を図 16 に示す。DSP 出口圧力 (赤線) は技術基準に基づく APRR に沿って上昇し、所定の到達圧力 77.8MPa まで約 910sec を要した。

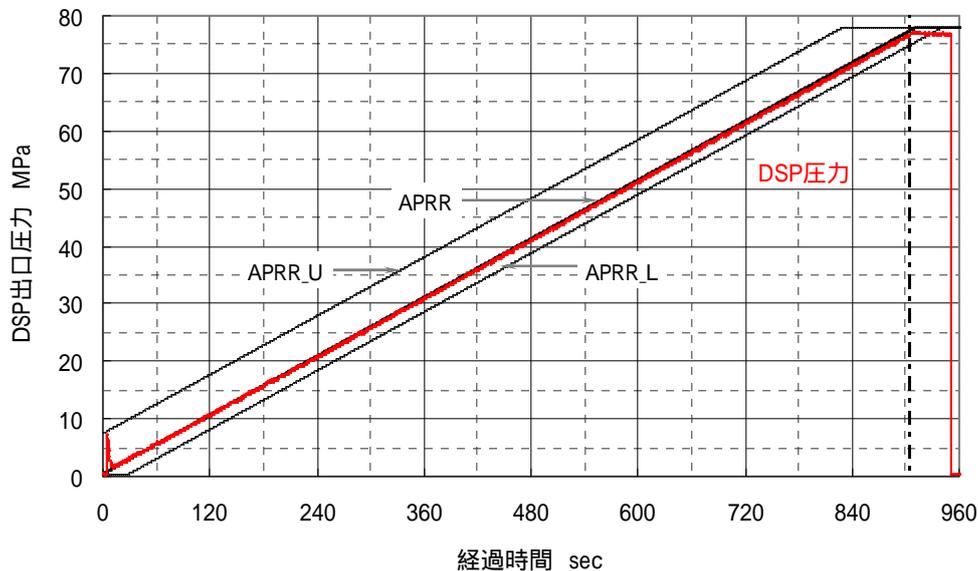


図 16 Test ID:1C 試験の DSP 圧力変化

充填中の DSP 出入口の水素温度とライン温度の時刻変化を図 17 に示す。充填開始時の DSP 出口温度は外気温度と同じ 50 で、-33 まで低下するには約 64 秒を要した。JPEC-S 0003(2014)の基準では充填開始 30 秒以降に -33 の温度限界 (赤鎖線) 以下まで冷却することが求められているが、本充填条件ではこれが達成できないことが判明した。本条件の水素流量は最大で 13g/sec (47kg/h) であり前 2 者と比べて 1/2 以下と低いのでプレクーラー熱交換ユ

ニット自体の冷却能力は充分足りているので、この現象は熱交換ユニットを出た後の水素導管からの熱侵入などの影響により生じているものと予想される。

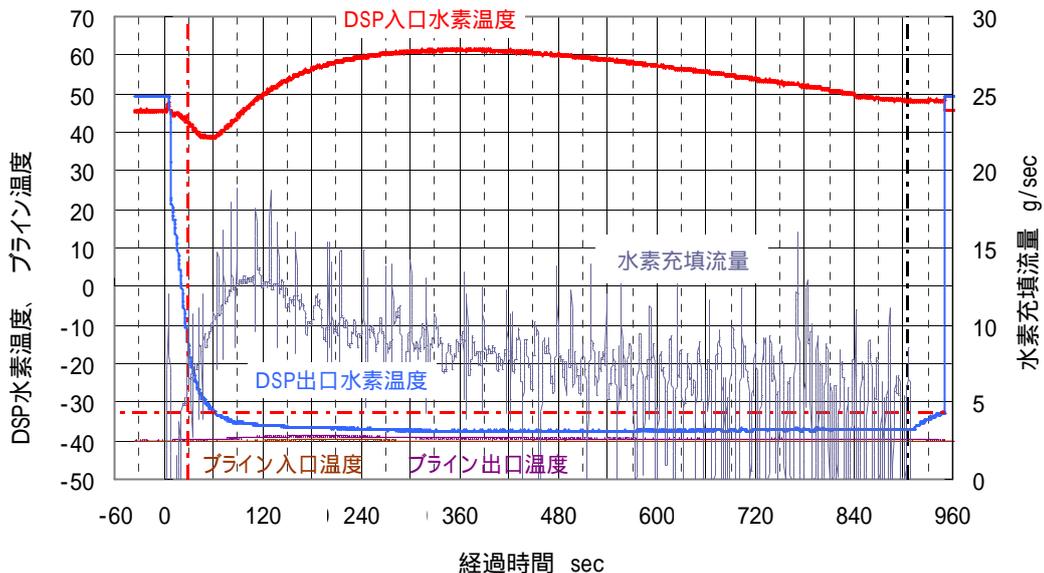


図 17 Test ID:1C 試験の水素 / ブライン温度の時刻変化

充填中のバンク内圧力、制御弁出口圧力、プレクーラー入口/出口圧力、Vessel 内圧力変化と水素充填流量を図 18 に示す。充填終了時に Vessel 内圧力が 77.8MPa に到達して満充填されたことを確認した。水素充填流量は前 2 者に比べて低く最大 12.8g/sec (46kg/h)、平均 7.4g/sec (26.7kg/h) で、充填総量 6.75kg であった。

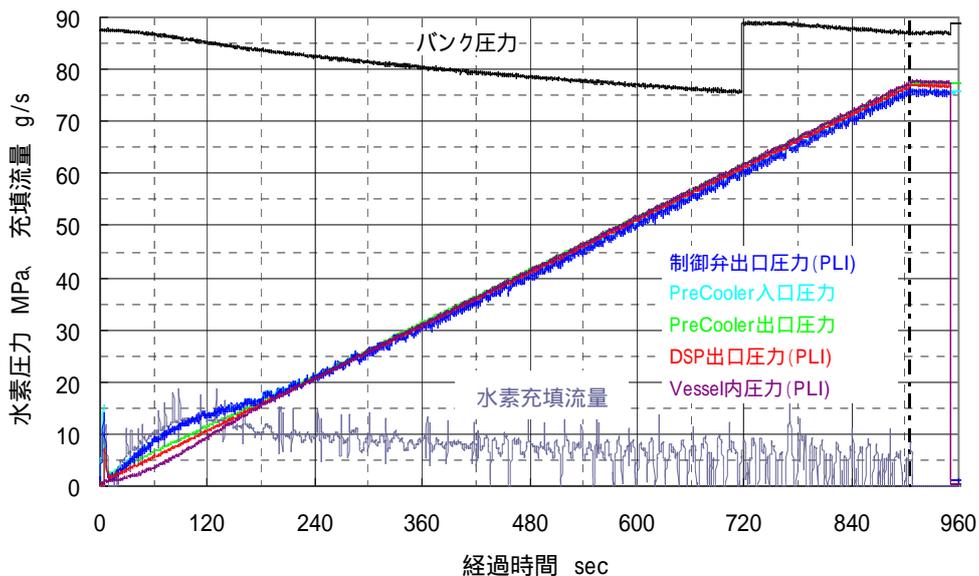


図 18 Test ID:1C 試験の圧力変化と水素充填量の変化

消費電力の削減効果 (Test ID:3A)

水素充填待機時のライン流量を定格流量の60%に削減することで水素充填の省エネルギー化を図る目的で Test ID:3A を実施した。図19～図20に定格運転(赤線)と省エネ運転(青線)の測定結果を示す。

図19ではライン流量とライン温度の出入温度の時刻変化を示す。省エネ運転ではライン流量を待機時160ℓ/minとし充填開始から35sec後に定格値に戻しており、その時のライン行き温度には殆ど差が見られない。戻り温度は、充填開始直後のライン流量が少ない間の省エネ運転時の温度立ち上がりが速くなるが、50sec後には定格運転時と同様な温度変化となる。

1回目の充填終了後に2minインターバルを置いて2回目の充填が開始される時刻(経過時間300sec)のライン行き温度(薄青線)は、定格流量一定運転(桃線)とほぼ同一で-39.5となり、初期温度-39.8に対して約0.3の差が見られる。初期温度と同一になるには更に約20secを要しており、充填開始時に待機時流量から定格流量までの時間間隔(現在35sec)を減らすなどの対策が必要である。現状、待機時 充填時へのライン流量切替信号をライン戻り温度を検知して実施しているところを、充填開始の別な信号により実施することで対応可能と考えられる。

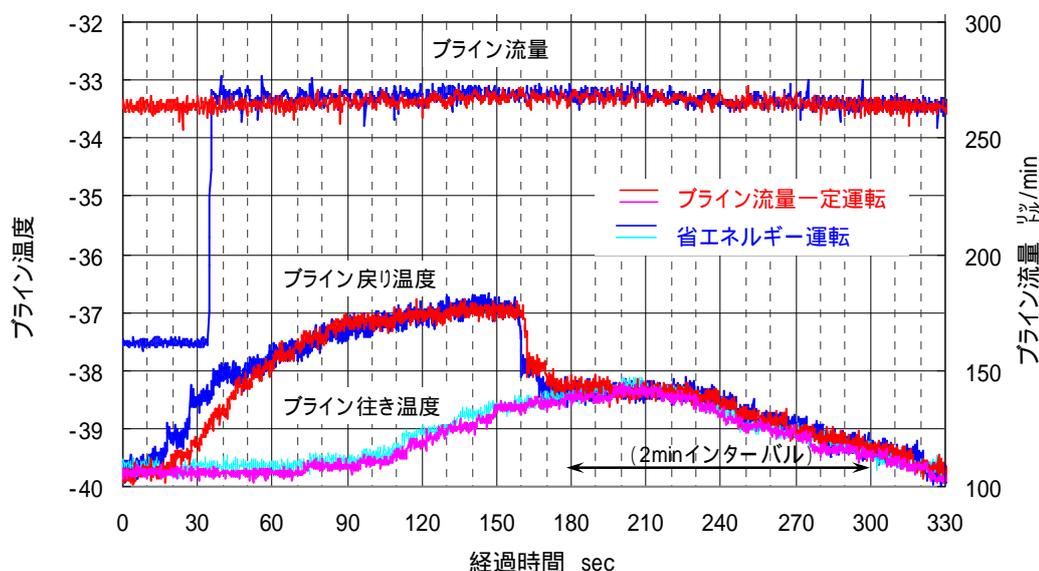


図19 省エネ運転性能(その1)

消費電力の変化を図20に示す。省エネ運転により待機時の消費電力は約23.1kW→17.4kWへ25%低減できた。充填終了から約120sec後まではライン貯留槽を予冷するため定格負荷運転が継続し、その後約50sec後に待機運転モードに戻る。

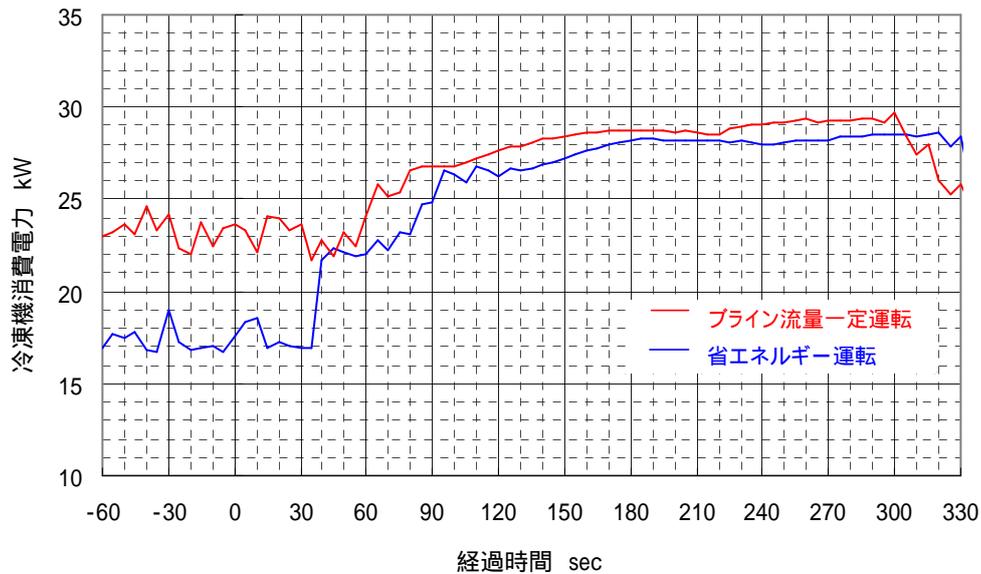


図 20 消費電力の時刻変化

通信充填による高速充填試験結果 (Test ID:4A)

圧縮水素充填技術基準 JPEC-S 0003(2014)に制定されたルックアップテーブル H70-T40 4-7kg COMMUNICATIONS にみる充填条件の中で、プレクーラー冷却性能にとって過酷条件となる高速充填試験の測定を実施した。

水素供給圧力 (DSP 出口圧力) の時刻変化と技術基準に基づく APRR とその上限界 APRR_U、下限界 APRR_L を図 21、充填システムの各部圧力変化と温度変化を図 22、図 23 にプレクーラー冷却性能を示す。結果は以下の通り。

- DSP 出口の到達圧力は 83.4MPa で PLI 試験設備制御によれば SOC=100%に到達して充填を終了した。
- 充填水素流量が最大値を示す時刻付近で供給水素温度最大値を示すことは非通信充填と同一だが、その最大値は図 23 に見るように基準値 (-33 以下) を越して数十秒間冷却不足となった。

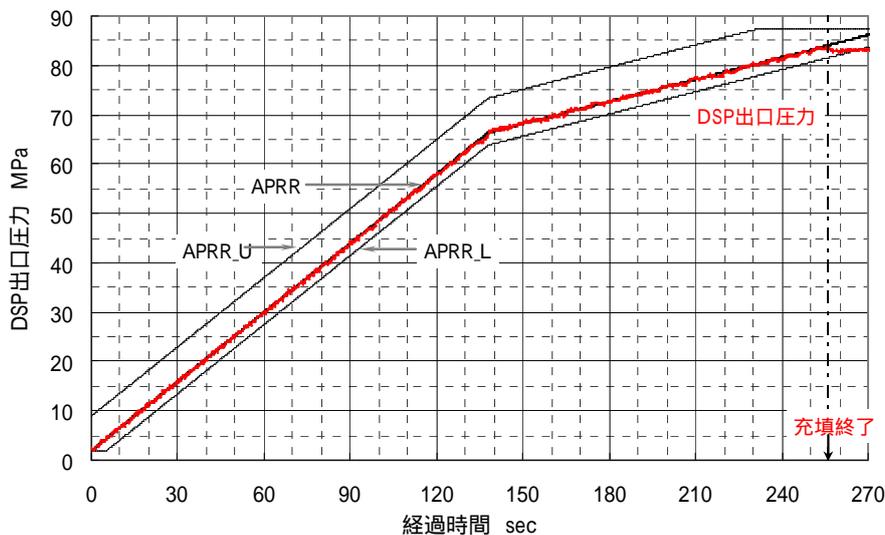


図 21 Test ID:4A_充填圧力の変化

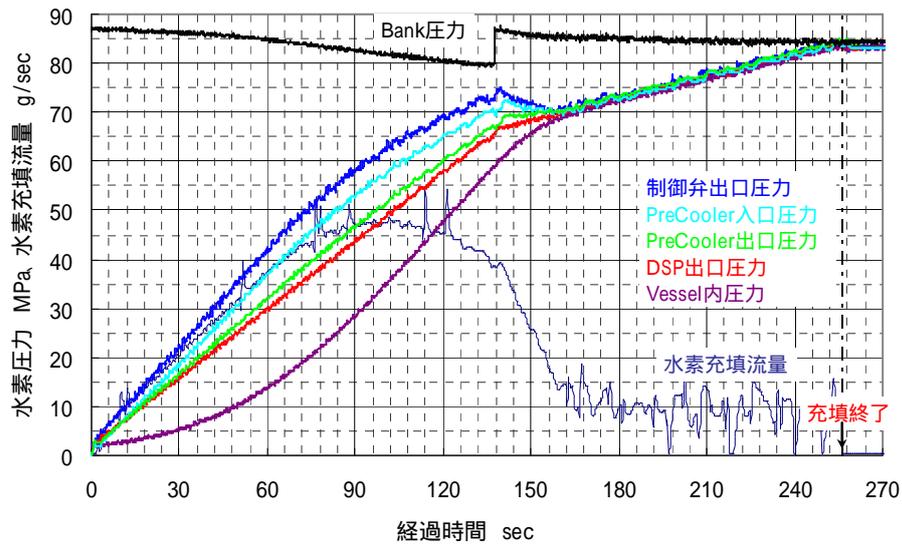


図 22 Test ID:4A_圧力変化

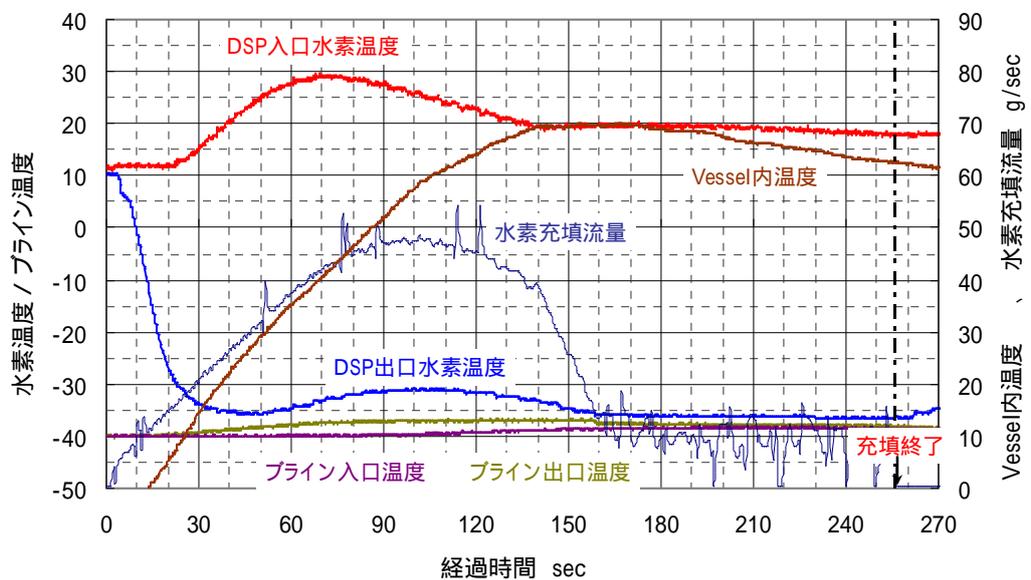


図 23 Test ID:4A_温度変化

大容量タンク向け充填 (Test ID:5A)

バスなどの大型車両へ搭載される大容量タンク向けの充填を想定して H70-T40 7-10kg NON-COMMUNICATIONS にみる充填条件のうち、プレクーラー冷却性能にとって過酷条件となる高速充填試験の測定を実施した。本試験では Vessel には 9.8kg 用の大容量タンクを使用し、熱交換ユニットを 2 並列×2 直列 = 計 4 基を使用した。

図の表示方法は前述の通信充填と同一である。結果は以下の通り。

- ・ 充填流量が 60g/sec を超えて SAE J2601 の規制条件によって一旦充填が自動停止され、約 67sec 後に再開された満充填終了した。
- ・ 充填流量が 60g/sec を超えてもプレクーラー出口温度は規制値の温度限界以内に留まり、水素 11kg を超える順調な充填ができた。

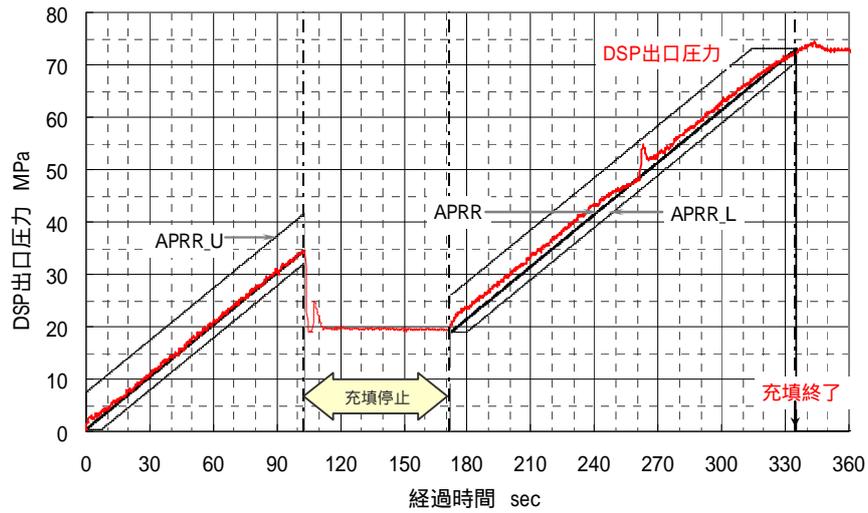


図 24 Test ID:5A_充填圧力の変化

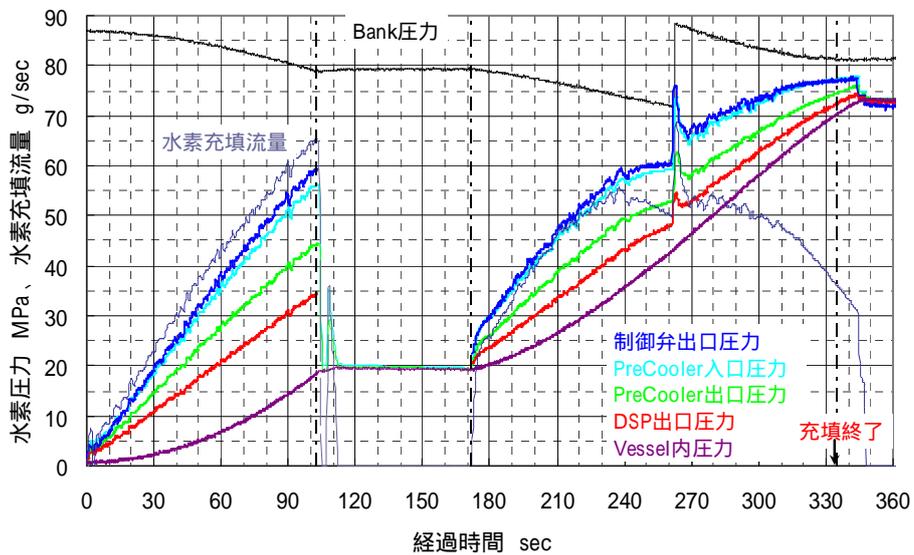


図 25 Test ID:5A_圧力変化

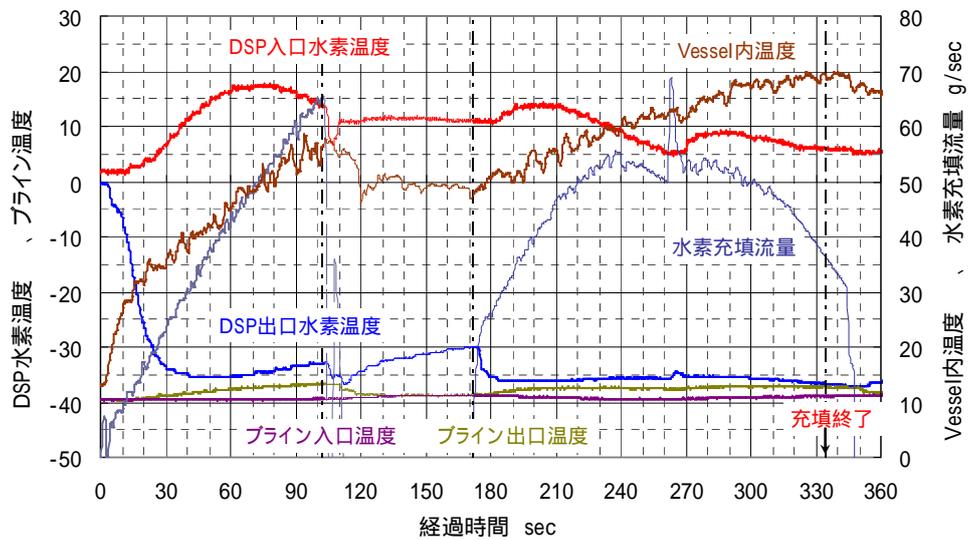


図 26 Test ID:5A_温度変化

(8) コスト分析・試算

本プレクーラー・システムを構成する主要機器は、熱交換器ユニット及び低温チラーユニットである。熱交換ユニットの価格構成は、HRX-19のコイル管及びユニット加工費である。開発当初は、2並列×2直列=計4基で設計していたが、2並列×1直列=計2基の構成で要求性能を満たすことが出来たため、設計時の半額で熱交換ユニットの製作が可能となった。また、低温チラーユニットは、冷凍能力を従来の10.36冷凍トンから5.67冷凍トンに低減する事により、冷凍機の価格を低減できる目途が立った。ラインに関しても、HFE系ラインから、コールドラインに変更する検討を行った結果、ライン単価を1/10近く減額する事が出来た。以上の結果から、イニシャルコストとしての目標価格(量産時:2,400万円)を達成できることを確認した。

ランニングコストは、低温チラーユニットの冷凍機の冷凍能力の低減、省エネ運転モードの検証試験の結果をもとに、商用ステーションで確認を継続する。

3.2 成果の意義

現在、FCV普及の為の水素ステーションの低コスト化を目指して、規制の見直し等の事業が推進されており、本普及を加速推進する為には規制見直しの前倒し、低コスト機器開発の促進が必要とされている。従って、「低コスト・プレクーラーの研究開発」は、水素ステーション機器の低コスト化による水素ステーションの全体の低コスト化を促進し、その結果、低コストの水素ガスの供給に繋がり、FCVの普及促進につながるものである。また、HRX-19のコイル管の使用は、新鋼材の実証による実用化の促進及び低コスト化、大容量タンク(バス、トラック等)への実証試験は、バス及びトラック等で課題と考えられる水素充填時間の短縮化の実証となり、今後普及が期待される、Heavy Duty Vehicleへの水素充填に関して指針となると思われる。

3.3 成果の最終目標の達成可能性

前述の内容から、最終目標である量産時価格2,400万円のプレクーラーの提供は十分に可能であり、来年度内には販売できる見通しである。

4. まとめ及び課題、事業化までのシナリオ

4.1 まとめ及び課題

本研究開発の「低コスト・プレクーラーの研究開発」の目標は、達成できる見込みが十分に確認された。しかし、より低コスト化を実現するには以下の課題があると思われる。

プレクーラー熱交換ユニット性能のまとめ

1)熱交換ユニットを2並列x1直列 計2基からなるプレクーラーシステムを開発 JPEC-S 0003(2014)に制定されたルックアップテーブル H70-T40 4-7kgNON-COMMUNICATIONS の充填条件の中で充填速度と外気温度が最も高いワーストケース2種と、利用頻度が高いケース1種の計3種による水素充填試験を実施して水素充填量、水素冷却温度、到達圧力、FCV-Vessel内最終到達温度が技術基準を満たす所期冷却性能を達成できることを確認した。結果は以下の通り。

Test ID		高速充填 1A	高利用頻度 充填 1B	高温充填 1C	
条件 試験	充填昇圧平均速度 (APRR) MPa/min	28.5	21.8	5.1	
	外気温度	0.0	20.0	50.0	
	Vessel 初期圧力 MPa	0.5	2.0	0.5	
	目標到達圧力 MPa	74.0	72.1	77.8	
条件 結果 試験	DSP出口到達圧力 MPa	74.0	69.2	77.8	
	充填昇圧平均速度 (APRR) MPa/min	27.6	20.8	5.1	
	充填時間 sec	160	197	910	
	充填水素量 kg	5.99	5.73	6.75	
	充填水素流量	最大 g/sec	52.0	40.0	12.8
		平均 g/sec	37.4	29.1	7.4
	FCV-Vessel内最終到達温度	67.7	60.3	48.9	
	充填開始30sec以降に発生した最高水素温度	水素__ FCV-Vessel内部	67.7	60.3	62.9
		水素__ 熱交換ユニット出口	-34.3	-35.9	-38.5
		水素__ プレクーラー出口	-33.6	-35.4	-23.0
		水素__ ディスペンサー出口	-33.2	-34.8	-15.5
ブライン__ プレクーラー出口		-37.3	-37.3	-38.7	
プレクーラーユニット圧力損失* 水素 MPa	6.86	4.88	2.72		

*:流量計、フィルター、遮断弁、ホースなどの圧力損失は除外

2) プレクーラー設計に際して本研究開発ステージ の基礎試験にて得た伝熱性能評価式は、水素充填流量 1~52g/sec の広い範囲で水素冷却性能を 1 以下の精度で予測可能であることを確認した。

また圧力損失性能評価式も同様に高い精度で充填中の水素圧力変化を予測できることを確認した。

冷凍機システムの性能

- (1) 冷凍機に 250 ℓのブライン貯留槽を付設することにより、冷凍能力を従来機の約 1/2 (約 40kW → 21.9kW) に削減して最大水素冷却負荷 41kW 超となる高圧水素急速充填が可能であることを確認した。
- (2) 250 ℓ貯留槽内のブラインは、1 回目充填終了後からインターバル 2min 後までに初期温度に 0.3 ℃まで回復し、2 回充填 / 8min の連続充填が可能であることを確認した。

省エネルギー性能

待機時の冷凍機ブライン流量を定格の約 60%に低減することで待機時消費電力を 23.1kW → 17.4kW へ 25%削減でき、充填開始直後の水素冷却への応答性にも支障がないことを確認した。

プレクーラー / 冷凍機システム開発機の適用性拡大

- (1) バスなどの大型車両への充填を想定した大容量充填試験では、熱交換ユニットを 2 並列 x2 直列 = 計 4 基の組み合わせることで、充填速度と温度の最も厳しい条件でも規制値を満たす充填が可能であることを実証した。
- (2) 本プレクーラー / 冷凍機システムは、高圧水素急速充填の所期性能を満たす性能を有するがその裕度が少ないため水素供給温度の最大値が充填時間の中央付近 (充填流量最大値付近) で発生し、充填流量の時刻変化に影響される欠点を有することが分かった。
- (3) 本システムの改善策は、今回の一連の試験により設計性能評価式が検証できたため容易に対応可能である。

使用鋼材の拡大

現状においては、HRX-19 のみ使用できるが、規制緩和による低コストの鋼材の実証を実施し、使用できる鋼材の拡大を図る。

溶接基準の策定及び食い込み継手の採用

本研究開発品のプレクーラー仕様の HRX-19 は本来 100MPa 以上の耐圧を持っているが、コーンアンドスレッド継手の使用により肉厚の減少が起こっている。その結果、87.5MPa のフル充填には使用できないが、溶接基準の策定、海外では使用できる食い込み継手の使用が可能となれば、現行仕様で 87.5MPa フル充填に対応できる。

抽出された課題の改善策

- (1) 熱交換ユニットの冷却性能は、規制値 (30sec 以降に-33 ℃以下) を満たしているが、その裕度を 1 ℃以上確保するため最も厳しい充填条件 (最大流量 60g/sec、熱交換ユニット入口温度 20 ℃) で熱交換ユニット出口-35 ℃以下を確保することが望ましい。
ブライン側伝熱性能向上に向けて環状流路高さを 23.9mm → 19mm へ削減
ブライン流量を 250 ℓ/min → 280 ℓ/min 以上へ増加
- (2) 省エネルギー運転時の切り替え時間を充填開始後 35sec → 0sec へ短縮する
切り替え信号をブライン戻り温度ではなく充填開始信号へ変更
- (3) 熱交換ユニットを 2 並列する際の偏流対策を講ずる。

水素流路とブライン流路ともに分岐長さ、曲げ回数など均等構造となるよう改善

4.2 事業化までのシナリオ

現行の国内流通のプレクーラーは、本研究開発品と比較して大型でブライン量も多くチャージユニットも大きいケースが見受けられる。その為、價格的にシステム全体で4,000～5,000万円である。しかし、本研究開発品は、弊社のみが持つ高圧ガス特定設備認可品であるHRX-19を用いたコイル管を使用する事により、低コストで高効率の熱交換システムを構築することに成功している。Powertech Labs Inc社によるSAEJ2601充填性能確認が取れたことから、本開発品は、弊社が建設した商用の新砂水素ステーションに2基設置し、平成29年7月3日より商用稼働を始めている。

充填実績としては、8月末現在で約30台のFCVに充填し、商用使用として十分に機能することが証明された。以下に充填結果の一部を示す。

1	充填開始日時	開始時環境温度(°C)	本充填時間(秒)	充填量(kg)	タンク容量(L)	目標圧力(MPa)	昇圧率(MPa/min)	初期圧(MPa)	終了圧(MPa)	タンク初期圧力(MPa)
	17/ 8/23 11: 9:31	29.2	193	3.28	122.4	70.00	15.81	13.97	70.13	1.34
		タンク初期温度(°C)	終了時SOC(%)	タンク終了圧力(MPa)	タンク終了温度(°C)	Top-off圧力(MPa)				
	28.0	87.9	7.12	69.6	0.00					

また、プレクーラー単品として、ディスペンサーメーカーへの販売も協議しており、その一環として商用ステーションでの実用運転と機能PRを行っている。

平成28年度から5年間の販売見通しを表5に示す。

表5. 販売見通し

年度	販売単価(万円)	販売数(式)	売上(百万円)	原価(百万円)	収益(百万円)
1年目(H28年度)	2,700	1	27	19	8
2年目(H29年度)	2,500	2	50	35	15
3年目(H30年度)	2,400	2	48	34	14
4年目(H31年度)	2,200	3	66	46	20
5年目(H32年度)	2,100	5	105	73	32

5. 研究発表・特許等

特になし

(11-14)「水素利用技術研究開発事業 / 燃料電池自動車及び水素ステーション用低コスト機器・システム等に関する研究開発 / アルミ製ライナー低コスト複合容器蓄圧器の開発」

共同研究先：サムテック(株) JXTGエネルギー(株)

成果がけ(実施期間)：平成25年度～平成27年度
 常用最高圧力90MPa、重量3kg/L以下の300LDRY法蓄圧器の仕様を検討し、本事業において最適な設計を検討し、また新樹脂を開発し、汎用CFを適用したTPPを開発した。その結果、量産化、サイクル試験法の適正化により、最終目標を1.5万円/L、サイクル使用回数10万回以上を達成した。

背景/研究内容・目的

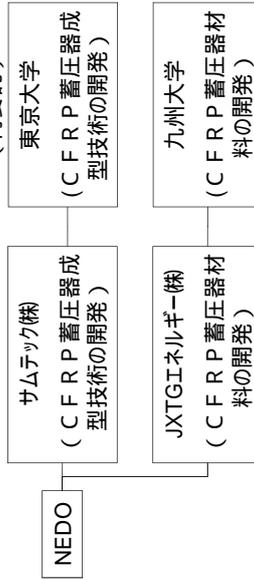
METIの協議会ロードマップで、2020年までに水素ステーション建設コストを現状の半減とすることが目標とされている。現状、水素ステーションの建設コスト高であるため、各設備の低コスト化が課題となる。本事業では、水素ステーションの建設コストに占める比率の高い蓄圧器の低コスト化を目指す。

研究目標

実施項目	目標
CFRP蓄圧器成型技術の開発	中間目標：常用最高圧力90MPa、重量3kg/L以下で、平成27年度までの製造コストを2万円/L(内容量比)以下、サイクル使用回数5万回以上 最終目標：製造コスト1.5万円/L以下、サイクル使用回数10万回以上
CFRP蓄圧器材料の開発	
基準、検査に関する他事業との連携	情報交換(複合容器標準化事業、検査開発事業) 使用済み蓄圧器評価の実施

実施体制及び分担等

(再委託)



これまでの実施内容 / 研究成果

CFRP蓄圧器成型技術の開発

- (1) 前事業にて開発を行ったDRY法200L蓄圧器の設計に対して、L/Dを大きくすることにより内容量をアップさせた。また、ライナー壁厚 / ライナー内径を大きく設計した。ライナー内径を小さくすることで、周方向の応力を小さくすることができ、破裂圧をアップした。
 - (2) 300L容器設計シミュレーション解析の結果から、ライナーの厚さを厚くするほど、CF重量を低減できることが分かった。CFRP低減のため、ライナーを厚くする容器設計方針を得た。
 - (3) 任意傷を付けたアルミ試験片の疲労試験の結果から、「傷深さ100μm以上の傷を研磨すること」を押し出し管品質管理基準の指標とした。また、許容深さ以上の傷に対して適正な面粗度を保つための研磨技術と方法について確立した。
 - (4) 外部加熱FW検討で、制御温度を最適化することで強度向上する可能性が示された。DRY法蓄圧器に加熱FW法を適用することで、巻きながら硬化できることにより、製造時間短縮の見通しが立った。
 - (5) 汎用CF-TPPのDRY法により、22MPa以上の破裂圧の容器が得られ、採用可能性を確認した。また、サイクル媒体、圧力振幅を適正化し、サイクル回数10万回以上を達成した。
 - (6) DRY-高速FW化により、年産600本のめどが立った。また、従来FWと強度を比較し、1.14倍と同等以上であることを確認した。
- 「CFRP蓄圧器材料の開発」
- (7) 新TPP-Cを開発し、破裂試験を実施した結果、7.5L容器で従来比約1.1倍、80L容器で約1.25倍破裂圧力が向上した。この成果により、強度発現率向上によるDRY法蓄圧器コストダウンが可能となる。
- 「基準、検査に関する他事業との連携」
- (8) 千代田化工建設とAE法を実寸大容器に適用しAE信号が計測できた。また、実寸大容器のサイクル寿命評価に適用して有意なAE信号を計測できた。
 - (9) 使用済みDRY法200L法蓄圧器の破裂試験結果から、使用後蓄圧器の健全性を確認できた。

研究成果まとめ

実施項目	成果内容	自己評価
CFRP蓄圧器成型技術の開発	最終目標である、製造コストを1.5万円/L、サイクル使用回数10万回以上を達成した。	
CFRP蓄圧器材料の開発		
基準、検査に関する他事業との連携	AE法を実寸大容器のサイクル寿命評価に適用して有意なAE信号を計測できた。使用済み蓄圧器の破裂試験において使用済み蓄圧器の健全性を確認した。	
特許出願	論文発表	外部発表
3	2	24
		受賞等
		0

今後の課題
 FW時間短縮、ライナー製造時間短縮による課題を抽出し、安定的な量産化技術確立の検討を、今後も継続的に取り組む、更なるコストダウン、性能向上に向けて、継続的に検討を実施する。

実用化の見通し

量産化技術を実蓄圧器へ適用することで、コスト競争力のある蓄圧器の実用化の継続が期待できる。

課題番号： - 14

水素利用技術研究開発事業 / 燃料電池自動車及び水素ステーション用低コスト機器・システム等に関する研究開発 /

アルミ製ライナー低コスト複合容器蓄圧器の開発

サムテック株式会社
J X T G エネルギー株式会社

1. 研究開発概要

アルミニウム合金製（AL）ライナーを用いた炭素繊維強化プラスチック（CFRP）容器において、アルミライナーの内面処理や新規アルミライナー材の適用により、使用回数の長寿命化を図る。また、あらかじめ樹脂を炭素繊維（CF）に含浸させたトウプリプレグ（TPP）を用いた加熱フィラメントワインディング（FW）法の技術を量産化に適用し、コスト削減を図るとともに、革新的な新設計により更なるコスト削減を目指す。

2. 研究開発目標

中間目標としては、常用最高圧力90MPa、重量3kg/L以下で、平成27年度までの製造コストを2万円/L（内容量比）以下、サイクル使用回数5万回以上を達成する。最終目標は、平成29年度まで製造コストを1.5万円/L、サイクル使用回数10万回以上を達成する。

3. 研究開発成果

3.1 研究開発成果、達成度

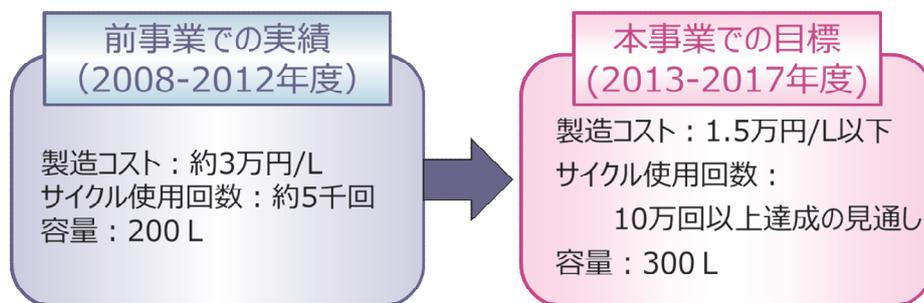


図1 前事業での実績と本事業の目標

前事業での実績と本事業の目標を図1に示す。3万円/L 1.5万円/L以下への製造コスト削減は、スケールアップによるリッター単価の低減と汎用CF・樹脂適用による材料費コスト削減、量産効果によるコストダウンにより達成の目途が立った。

5千 10万回以上のサイクル使用回数向上は、設計最適化、圧力媒体変更によるサイクル性能向上とKHK TD5202 技術文書改定により、目標を達成した。

大型容器基本設計完了までのステップを表1に示す。前事業ではTPP-A樹脂により、蓄圧器を製造したが、本事業ではTPP-C樹脂を開発し、蓄圧器へ適用した。次に、7.5L容器によりTPP-C樹脂を使用して汎用CFの検討を実施した結果、性能確認、大型容器への適用の目途が立った。その次ステップとして、80L、300Lへスケールアップして、設計最適化、サイクル媒体検討を進め、中間目標の製造コスト2.0万円/L、サイクル使用回数5万回以上を達成

した。

更に、FW速度向上、トウ数増加による製造コスト削減と、KHK TD5202技術文書改定に伴うサイクル使用回数増加により、最終目標の製造コスト1.5万円/L、サイクル使用回数10万回以上を達成した。

表1 大型容器基本設計完了までのステップ

容器	CFRP	樹脂	サイクル使用回数	製造コスト	検討項目
200L (前事業)	T800	TPP-A	5千回以上	3.0万円/L	-
7.5L		TPP-C	-	-	樹脂検討
80L			2万回以上	-	-
7.5L	汎用CF	TPP-C	-	-	CF検討
80L			5万回以上	-	設計最適化 サイクル媒体検討
300L				2.0万円/L	
80L	汎用CF	TPP-C	10万回以上	1.5万円/L	量産化 ・FW速度 ・トウ数 実運用条件 ・応力振幅 ・サイクル媒体
300L					

下記に、成果の詳細を報告する。

(1) 水素ステーション向け300L蓄圧器設計確認

前事業（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）において、「水素供給インフラの技術実証」事業に提供する70MPa充填対応複合蓄圧器（仕様：内容量200L、常用最高圧力：90MPa、長さ：2805mm、外径：488mm 重量：484kg）の開発と詳細基準事前評価（特認）を取得した。

本事業では更にコストダウンを行うべく内容量をアップした300L容器開発を行った。シミュレーションによりアルミライナーとCFRP厚さの最適化を行い（東京大学）、前事業にて開発を行った200L蓄圧器の設計に対して、L/Dを大きくすることにより内容量をアップさせた。また、ライナー壁厚/ライナー内径を大きい設計とした。ライナー内径を小さくすることで、周方向の応力を小さくすることができ、破裂圧をアップした。

200L：ライナー壁厚/ライナー内径 = 1 (BASE)、 L/D = 5.7

300L：ライナー壁厚/ライナー内径 = 1.13 (比率)、 L/D = 11.4

【設計条件】

アルミ材 : 6061-T6、

CF : PAN (ポリアクリロニトリル)系炭素繊維、 樹脂 : エポキシ樹脂

(2) 新容器設計開発

アルミライナーとCFRP厚さの最適化をし、コスト削減をはかるため、シミュレーションによりCFRP容器設計を検討した。解析内容は、アルミ合金ライナー、フープ巻きCFRP層、ヘリカル巻きCFRP層の3層構成円筒について、無限FRP円筒モデルを作成し、ライナー厚さを変化させたときに、コスト配分の大きいCFRP重量が最小となる条件を検討した(図2、3)。解析の結果から、ライナーの厚さを厚くするほど、CF重量を低減できることが分かった。これにより、CFRP低減のため、ライナーを厚くする容器設計方針を得た。

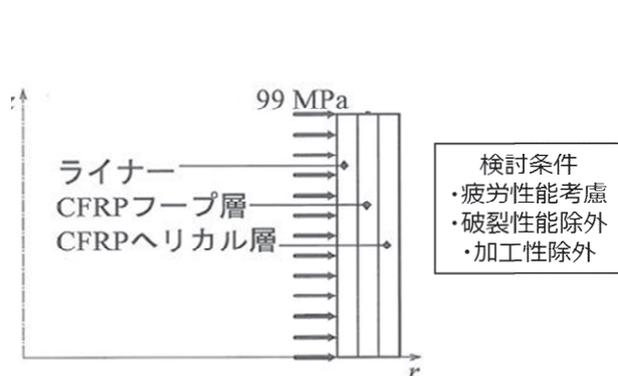


図2 無限FRP円筒モデル

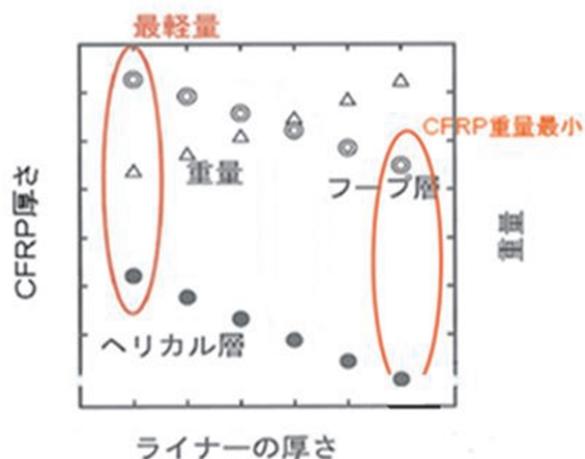


図3 シミュレーション解析結果

(3) アルミライナーの内面処理技術開発

傷の影響確認

任意傷を加えた試験片での疲労試験を行い、傷の疲労強度へ与える影響を検討した。表2に示すように、深さ120 μm以下の試験片は傷以外から破壊した。現状レベルのサイクル性能の容器において、傷深さ120 μm以下の傷は疲労特性を低下させないことを確認した。この結果から、「傷深さ100 μm以上の傷を研磨すること」を押し出し管品質管理基準の指標とした。

表2 疲労試験における傷深さと破壊場所

	長さ(mm)	深さ(μm)	破断箇所
傷有り	約2mmに統一	120	傷以外
傷有り		170	傷
傷有り		260	傷

研磨法検討

許容深さ以上の傷に対して適正な面粗度を保つための研磨技術と方法について確立した。

チューブ内面の手の届かない部分の表面手直し研磨技術として、傷の発生場所確認のためのWebカメラと、傷部分の手直し用ローラー研磨材との組合せにより、遠隔にて修正可能な研磨技術を確立した。(図4)

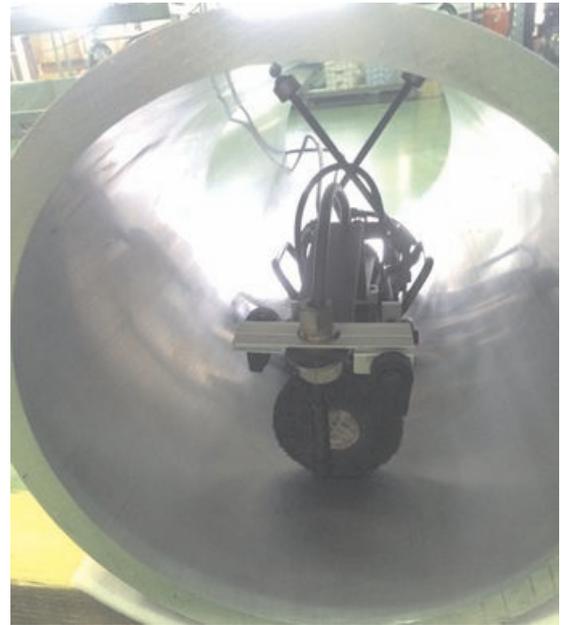


図4 チューブ内面手直し装置

(4) 雰囲気溶液による疲労試験回数への影響確認

疲労試験の際、各雰囲気溶液によりアルミライナーの疲労寿命や傷の進展状態が異なる結果が得られており、雰囲気溶液によるアルミライナー材腐食が生じ、腐食のない水素ガス環境下での実性能を正しく評価できていない可能性があるかと推測できる。

そこで、適切な圧力媒体選定に向け、圧力サイクル試験時の圧力媒体による疲労試験回数への影響を確認した。試験条件は、最大応力：255MPa、最小応力：25MPa、周波数：0.1Hz、応力比：0.1である。アルミ試験片の応力集中部は、幅4mm、厚さ1mmとした(図5)。疲労試験の結果、表3に示すように、従来の と比較して、 は疲労試験回数が向上することを確認した。 の圧力媒体への変更で、サイクル使用回数5万回達成の見通しを得た。

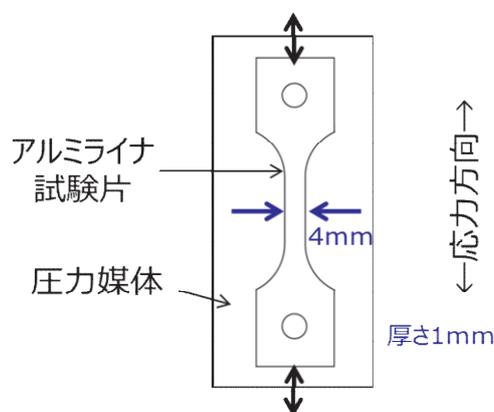


図5 アルミライナ試験片

表3 圧力媒体と疲労試験回数比

番号	圧力媒体	疲労試験回数比
	溶液 A	1 . 0
	溶液 B	2 . 2
	溶液 C	6 . 0
	溶液 D	3 . 8

(5) 加熱 F W法の開発

外部加熱法の開発

前事業（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）において、F W時に容器内部を加熱することで、室温での F Wに比べて破裂強度が向上することを小型容器での試作評価で確認している。本事業では、大型、量産化に適した F W手法として、外部から加熱する F W手法、あるいは繊維を加熱する F W手法を検討する。

今年度は、ヒータ（図6）照射前、照射後、ヒータ反対側の表面温度を放射温度計で測定できるよう取り付けジグの製作を行った。ヒータ及び放射温度計の配置図を図7に示す。小型容器を試作し（図8）、破裂強度を比較した。



図6 外部加熱曲線ヒータ

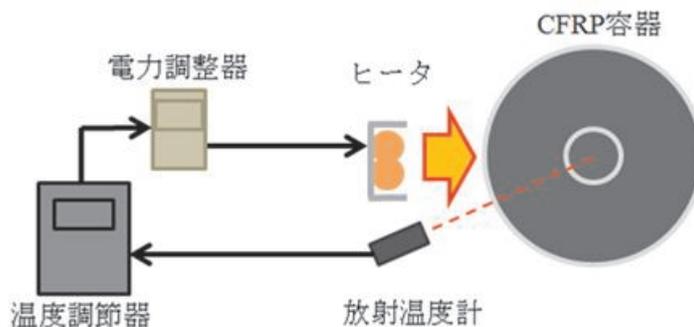


図7 外部加熱 F Wでの温度制御模式図

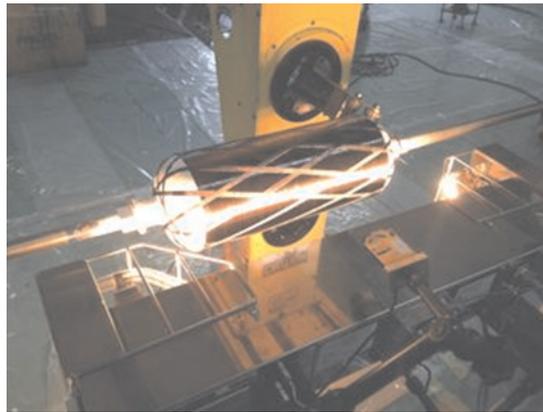


図 8 加熱FWによる容器作製

CFRP厚さを厚くし、外部加熱温度を75 115 とし、7.5L厚巻容器の破裂強度を比較した。試験に使用した容器は、7.5L容器、CF：高グレード品、樹脂：TPP-A（従来品）の条件で作製した。その結果、低温側で強度上昇が見られ外部加熱で室温WETとほぼ同等の破裂強度となった（図9）。制御温度を最適化することで強度向上する可能性が示された。加熱FW法を適用することで、巻きながら硬化できることにより、製造時間短縮の見通しが立った。

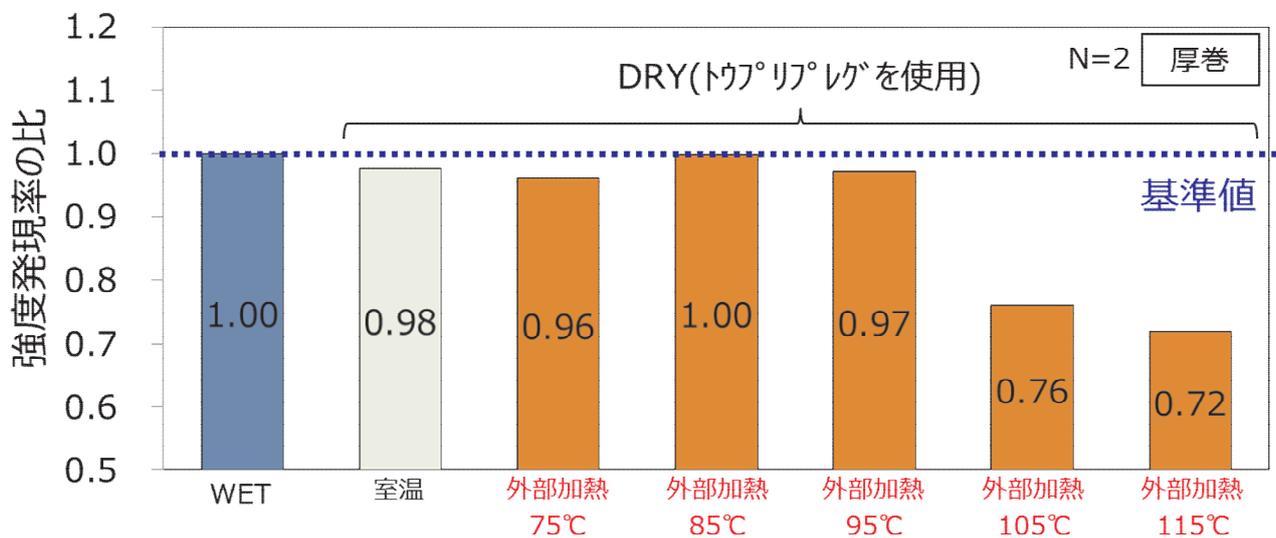


図 9 加熱温度による破裂強度比較（7.5L）

（6）TPPの開発

従来TPPを使用しTPPに適切な設計を検討した。その結果、約4%の強度向上が得られた。また、TPP用樹脂を開発し、新TPP-Cで7.5L容器を試作し（図10）、破裂強度を比較し

た（図11）。新TPP-Cで従来品のTPP-Aの約1.1倍の破裂強度が得られた。



図10 新TPP-C 7.5L容器 破裂試験後



図11 新TPP-C 7.5L容器 破裂試験後

TPP-Cの大型容器適用検討のため、サブスケール容器（80L）にて容器試作、強度評価を行った（図12）。新TPP-CでTPPに適した設計変更したものにおいて従来TPPに比べ約1.25倍の破裂強度が得られた。

これらの研究開発成果により、強度発現率向上による蓄圧器コストダウンが可能となる。

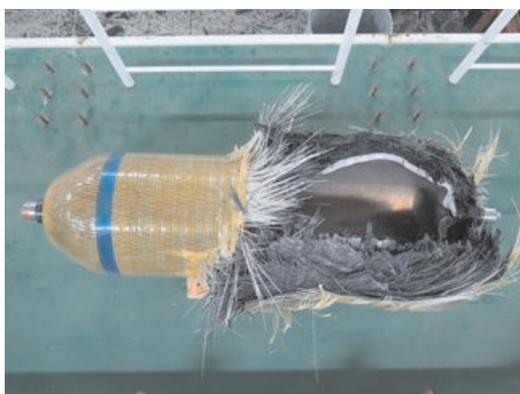


図12 新TPP-C 80L容器 破裂試験後

(7) 汎用CF-TPPの検討

これまで高コストな高グレード品を使用していたが、製造コストの材料費削減のため、低コストの汎用CF-TPPの検討を実施した。汎用CF-TPPにて、7.5L厚巻容器の破裂強度を比較した。試験に使用した容器は、7.5L容器、樹脂：TPP-Cである。汎用CF-A、汎用CF-B、汎用CF-Cを比較した結果、汎用CF-Cにて強度発現率の比が約0.87となり、採用可能性を確認できた(図13)。汎用CFの採用によるコストダウンの可能性が示された。

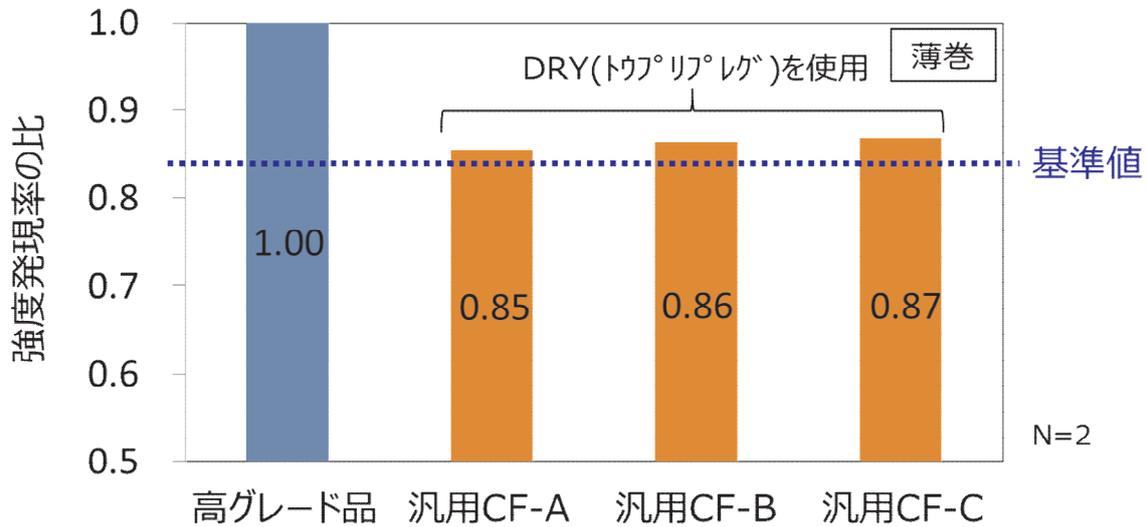


図13 汎用CF-TPPの破裂試験結果(7.5L容器)

蓄圧器製造コスト目標の達成状況を図14に示す。3.0万円/L 2.0万円/Lのコスト削減目標では、スケールアップによるリッター単価低減と、汎用CF適用による材料費コスト削減により、目標達成できる。2.0万円/L 1.5万円/Lのコスト削減目標では、量産効果により、目標を達成した。

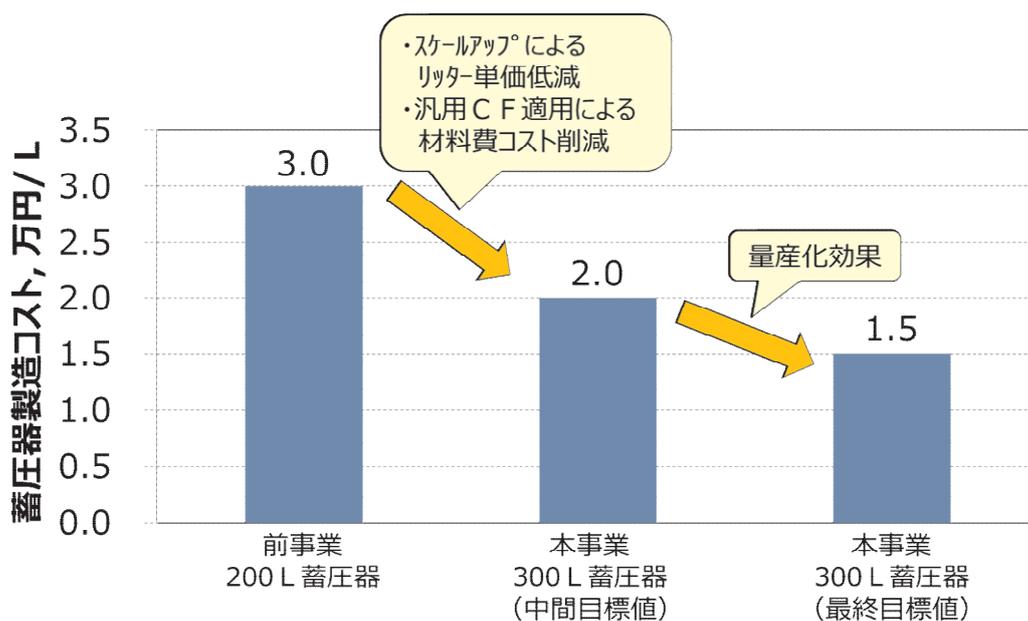


図14 蓄圧器製造コスト目標の達成状況

(8) 300L蓄圧器の製作

本事業にて行った、アルミライナーとCFRP厚さの最適化した300L蓄圧器を汎用CF - TPPを使用しDRY法で製作した。

腐食影響の小さいサイクル試験圧力媒体の採用（イオン交換水、エチレングリコール水）、実使用条件を前提とした振幅に適正化した圧力振幅にて、サイクル試験を行い、サイクル回数100,000回の寿命を達成した。

(9) 使用済み蓄圧器の評価

前事業で開発し、DRY法、CF：高グレード品、樹脂：TPP-A（従来品）にて製作し、2012年度に水素ステーションへ納めた、使用済みの200L蓄圧器の破裂試験を実施した。その結果（表3-14）、使用済み蓄圧器は使用前より大幅な破裂圧力の低下は見られず、設計破裂圧力以上の破裂圧力であった。また、サイクル試験を実施し、使用後も設計以下となるような、顕著なサイクル性能の低下は見られなかった（表3-15）。この結果から、使用後蓄圧器の健全性を確認した。

表3-14 破裂試験結果

	破裂強度比
未使用品	1.0
使用済容器	1.1
使用済容器	1.0

表3-15 サイクル試験結果

	サイクル回数比	圧力媒体
未使用品	1	水道水
使用済容器	0.8	水道水
使用済容器	1.1	エチレングリコール水

(10) 水素ステーション用複合容器の基準化事業との連携（サムテック）

他事業「複合圧力容器蓄圧器の基準整備等に関する研究開発」から情報を収集し、25年度水素ステーションでの特定設備、事前評価（特認）の取得を推進した。

(11) 複合容器の検査手法に関する事業との連携

他事業「水素ステーション用複合容器の供用中検査手法の研究開発」で千代田化工建設と情報交換、AE計測の協力を行っている。

3.2 成果の意義

プロジェクト（事業）全体として、最適な設計を検討し、また新樹脂を開発し、汎用CFを適用したTPPを開発した。その結果、目標常用最高圧力90MPa、重量3kg/L以下の300L容器の製作し、サイクル使用回数10万回以上の目標を達成した。

この成果により、水素ステーションコスト低減が見込まれ、水素インフラ普及への貢献が期待できる。また、使用サイクル回数向上により、蓄圧器交換工事の頻度を低減でき、水素ステーション運営コストを低減できる。

3.3 開発項目別残課題

最終目標の製造コスト1.5万円/Lの目標達成においては、一定量以上の受注が増え、量産となった場合にコストメリットが出て実用化が可能となる。DRY法のメリットである製造スピード向上を実現するため、FW時間短縮、ライナ製造時間短縮による課題を抽出しさらなる、安定的な量産化技術確立に取り組む必要がある。

4. まとめ及び課題、事業化までのシナリオ

最終目標である、製造コストを1.5万円/L、サイクル使用回数10万回以上を達成するにあたり、量産化、KHK TD5202技術文書改定に伴い、目標達成の見通しを得た。

本プロジェクトにおける「実用化・事業化」の考え方を図15に示す。

プロジェクト後、安定的な量産化技術確立の検討を、今後も継続的に取り組む。

また、更なるコストダウン、性能向上に向けて、NEDO事業で得られた成果、技術を基盤に継続的に検討を実施する。

これらの検討を実施し、実蓄圧器へ適用することで、コスト競争力のある蓄圧器の実用化・事業化の継続が期待できる。

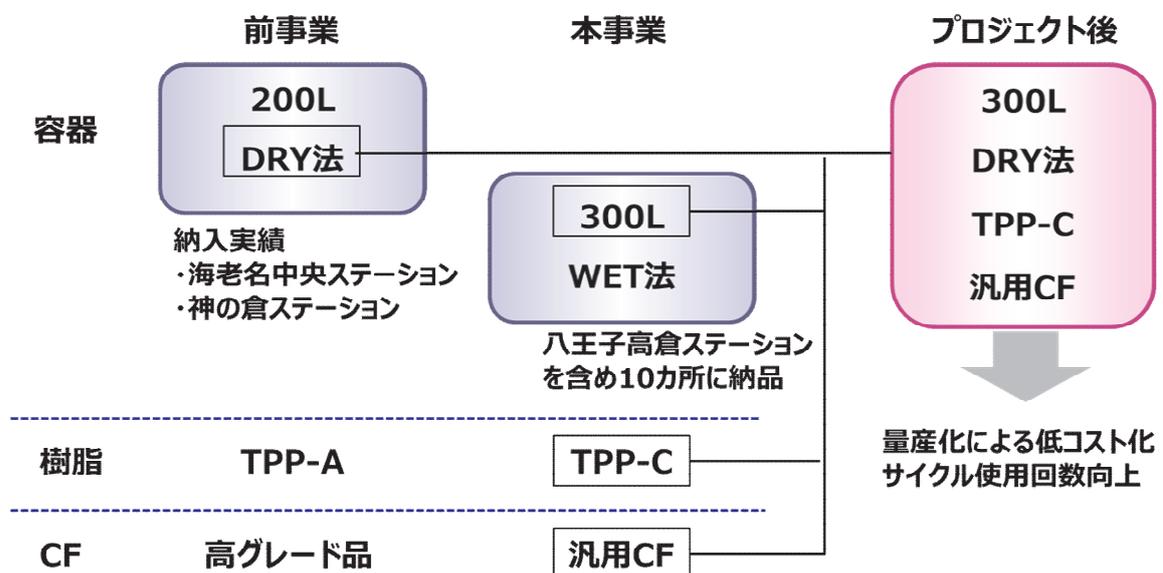


図15 本プロジェクトにおける「実用化・事業化」の考え方

5. 研究発表・特許等

* SAM : サムテック、JXTG : J X T G エネルギー、九大 : 九州大学

(1) 研究発表・講演(口頭発表も含む)、論文

(発表・講演・投稿リスト)

NO.	年月	発表先	題目	発表・投稿者
1	2013/5/28	燃料電池開発情報センター主催「第20回燃料電池シンポジウム」	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	JXTG; 蓑田 愛
2	2013/6/8	第2回JACI/GSCシンポジウム	水素ステーション用CFRP蓄圧器の開発	JXTG; 蓑田 愛
3	2013/6/20	ENEOS Technical Review 第55巻2号; p.25	高圧水素用CFRP容器の開発	JXTG; 蓑田 愛
4	2013/8/29	福岡水素エネルギー人材育成センター「第6回 高度人材育成コース」	複合容器の現状と今後の展開	SAM; 東條 千太
5	2013/9/20	2013年度日本塑性加工学会 東関東支部 第39回技術懇談会	金属ライナー高圧ガス容器の製造と課題	SAM; 東條 千太
6	2013/12/15	2013年度 公益社団法人精密工学会九州支部宮崎地方講演会	多給系FW法によるCFRP容器開発に関する研究	九大; 過能 健太
7	2013/12/15	2013年度 公益社団法人精密工学会九州支部 宮崎地方講演会	CFRP容器製造のための繊維加熱装置開発に関する研究	九大; 與島 健司
8	2014/2/14	第27回複合材料セミナー	高圧水素用大型複合蓄圧器の開発	JXTG; 岡崎 順二
9	2014/2/26	FC EXPO 2014 専門技術セミナー	水素ステーション用複合蓄圧器の開発状況	SAM; 東條 千太
10	2014/2/28	State-of-the-art Fuel Cell and Hydrogen Technology in Japan	Developing Low-Cost, Large-Scale Accumulators for 70 MPa Hydrogen Gas Supply	JX; 蓑田 愛
11	2014/3/4	2013年度日本機械学会九州支部学生会	曲線ヒータを用いた同時加熱FW法によるCFRP容器の開発	九大; 坂口 翔一
12	2014/3/13	日本機械学会九州支部 第67期総会・講演	多給系FW法における層構成がCFRP容器強度に及ぼす影響	九大; 過能 健太

		演会		
13	2014/3/13	日本機械学会 九州支部 第67期総会・講演会	繊維加熱FW法がCFRP容器強度に及ぼす影響	九大；與島 健司
14	2014/3/20	株式会社情報機構 書籍「次世代自動車技術とシェール革命」	水素貯蔵技術の最新開発事例	SAM；東條 千太
15	2014/12/16	福岡水素エネルギー戦略会議 / 高圧水素貯蔵・輸送研究分科会	定置及び配送用圧縮水素タンクの現状と展開	JXTG；蓑田 愛
16	2015/2/17	神戸商工会議所 「水素エネルギーとFCV（燃料電池）の可能性」	水素ビジネス、わが社の取り組み事例	サムテック；東條 千太
17	2015/3/5	大阪工研協会 「第95回ニューフロンティア材料部会例会」	水素ステーション用複合蓄圧器	サムテック；東條 千太
18	2015/3/11	大阪府産業支援型NPO協議会「第11回水素・燃料電池開発支援セミナー」	水素ステーション用複合蓄圧器の開発	サムテック；東條 千太
19	2015/3/17	精密工学会 2015年度春季大会	TPPを用いた多給糸FW法によるCFRP容器の開発	九大；田淵
20	2015/5/29	株式会社情報協会「CFRPの繊維 / 樹脂界面制御と成型加工技術」	CFRPの高圧水素容器への応用	JXTG；蓑田 愛
21	2015/8/21	NEDOフォーラム 2015 in四国	水素ビジネス、わが社の取り組み事例～水素ステーション用複合蓄圧器の開発～	サムテック；東條 千太
22	2015/11/13	日本機械学会関西支部 第340回講演	水素ビジネス、わが社の取り組み事例～水素ステーション用複合蓄圧器の開発～	サムテック；東條 千太
23	2016/2/10	『燃料電池自動車の	CFRP複合容器	サムテック；東

		開発と材料・部品』 株式会社シーエムシ ー出版		條 千太
24	2016/2/22	神戸市産業振興財団 第6回水素クラスタ ー勉強会	水素ビジネス、わが社の取組 み事例～水素ステーション用 複合蓄圧器の開発～	サムテック；東 條 千太

(2) 特許等

(出願済特許等リスト)

NO.	出願日	出願番号	発明の名称	委託会社名
1	2013/12/12	特願2013-257133	複合容器の製造システム、及 び複合容器の製造方法	九州大学 JXTGエネルギー サムテック
2	2015/3/19	特願2015-55607	複合容器の圧力サイクル試験 方法	JXTGエネルギー

(11-15)「水素利用技術研究開発事業 / 燃料電池自動車及び水素ステーション用低コスト機器・システム等に関する研究開発 / スチール製ライナー低コスト複合容器蓄圧器の開発」

共同研究先：JFEスチール(株)、JFEコンテイナー(株)

成果サリ(実施期間：平成25年度～平成27年度)

- 蓄圧器用スチールライナーの熱処理条件確定およびライナー素材の高圧水素環境下材料特性の推定可能な陰極チャージ法を開発。
- 小型複合容器蓄圧器の圧力-サイクル数線図データを採取し、寿命30万回以上を確認。
- 過流探傷試験による内面傷検査方法を確立。

背景/研究内容・目的

背景：水素ステーションの建設コスト低減必須
 目的：水素ステーション建設コスト低減に寄与する低コスト蓄圧器開発

- 蓄圧器低コスト化の検討
 1. 低合金高強度鋼を用いた複合容器を製造
 - ライナーに応力分散させる設計とし、高価な炭素繊維量削減
 ・最終目標(～H29年度)
 開発容器容積：200L以上
 コスト 3万円/L、重量 3000kg(設計係数4.0)
 容器寿命 10万回
 開発容器の特認申請を行い、経済産業省大臣特認取得を目指す
- 研究目標(～H27年度)
 ・設計圧力106MPa、サイクル使用回数10万回以上を満たす高圧水素用ライナー3複合容器蓄圧器の製造指針構築

実施項目	目標
	・疲労限界への諸因子の影響明確化。高圧水素中データ採取。
	・ライナーおよびCFRPの適正厚み目処付け。
	・小型容器による蓄圧器製造の要素技術開発。
	・大型製造技術の開発および容器の性能評価。
	・特認申請に資するデータ採取
	・各種委員会での複合容器への要求事項の議論

実施体制及び分担等

NEDO	JFEスチール株式会社(実施項目)
	JFEコンテイナー株式会社(実施項目)

これまでの実施内容 / 研究成果

- スチールライナーの寿命検討(JFEスチール)
 - 材質データ採取完了。疲労限(100万回)およびSSRTの最高荷重は大気中と水素中で同等。高圧水素中と同等の結果を得られる陰極チャージ疲労試験方法を開発。陰極チャージ疲労試験により、疲労限は1Hzと20Hzで同等の結果を得た。
- 簡易シミュレーションによる蓄圧器の特性予測(JFEスチール)
 - 蓄圧器におけるライナー・CFRP厚との発生応力の関係計算により算出。ライナー・CFRP厚の設計指針を得た。
- スチールライナー・CFRP複合蓄圧器の開発(JFEコンテイナー)
 - 試作容器(破裂圧力：59MPa)を作製し、疲労試験、破裂試験の実施。CFRP層破壊の基礎データを取得(Fig. 1)。設計圧力106MPaの小型容器を試作し、性能を確認。
- 複合蓄圧器の設計の妥当性検証(JFEコンテイナー)
 - 試作容器を用い、設計係数2.4および4.0の条件で10万回以上の長寿命を確認。
- 特認取得への取り組み(JFEスチール、JFEコンテイナー)
 - 長期疲労寿命など、特認申請に資するデータを一部採取。今後、技術基準制定を見ながら追加取得。
- 規制見直しへの取組(JFEスチール、JFEコンテイナー)
 - 九大水素構造材料研究会・検討会、複合圧力容器蓄圧器分科会、等へ委員として参加し、積極的に関与。低合金鋼がライナーWG、複合圧力容器蓄圧器分科会でのガイドライン-CFRP複合容器ガイドラインおよび技術基準策定検討開始に貢献。

*最終目標達成のための基本設計完了(H28年3月末)

研究成果まとめ

実施項目	成果内容	自己評価
	材質データ取得。陰極チャージ疲労試験法確立。疲労限周波数依存性確認	
	ライナー・CFRP厚設計指針確立	
	設計圧力106MPaの容器を試作し、性能確認を実施	
	設計係数2.4および4.0の条件で10万回以上の長寿命を確認	
	データ一部採取	
	各種委員会でガイドラインを使用可とするため積極的に活動	
特許出願	論文発表	外部発表
0	1	3
		受賞等
		0



Fig. 1 厚肉ライナー(30L)容器の破壊試験結果
 (CFRPが破断しても、ライナーは破裂しない)

今後の課題

ライナー製ライナー複合容器の技術基準の制定

実用化の見通し

ライナー製ライナー複合容器の技術基準が制定され次第、ライナー運営会社ニースに併せて、事業化

課題番号：11-15

水素利用技術研究開発事業 / 燃料電池自動車及び水素ステーション用低コスト機器・システム等に関する研究開発 / スチール製ライナー低コスト複合容器蓄圧器の開発

JFEスチール株式会社
JFEコンテナ株式会社

1. 研究開発概要

『水素利用技術研究開発事業』基本計画のアウトプット目標として、「コスト2億円以下/システム」、「水素充填30万回以上の耐久性を有すること」が設定されている。蓄圧器開発の観点でこの目標に貢献するためには、前者に対しては、「蓄圧器製造コストの低減」、後者に対しては、「蓄圧器の長寿命化」を達成することが必要である。

実施者は、高強度低合金鋼をライナーとして用いるスチール製ライナー-炭素繊維強化プラスチック（以降、CFRPと記述）複合容器蓄圧器を開発・適用することで上記課題解決に寄与できると考えた。

現時点での水素ステーションに実装されている、もしくは現在開発中の蓄圧器は、鋼製蓄圧器（Type1容器）およびアルミ合金ライナー-CFRP複合容器（Type3容器）である。Type1容器は鍛造により製造されている。また、アルミ合金ライナー-CFRP複合容器は、ライナーの強度が低いため、CFRPで耐圧性能を担保する。これらの容器に対し、開発ターゲットとしたスチール製ライナー-CFRP複合容器蓄圧器は、ライナーを鍛造品やアルミより安価な大量生産品であるシームレス鋼管を用いて製造し、そのライナーに圧力保持させることで、耐圧性能および疲労特性の不足分をCFRPで補い高価なCFRP使用量を最小限とする。そのため、いずれの容器と比較しても低コスト化が可能となると考えている。さらに、高強度鋼は一定応力以下では疲労破壊しないため、ライナーでの発生応力がその応力（以降疲労限と記述）以下となるように容器設計することで容器の長寿命化が可能となると考えられる。

以上の思想に基づいて、実施者らはスチール製ライナー複合容器の開発を行った。

2. 研究開発目標

以下の6つの項目を研究開発目標とする。

- ・低合金鋼の疲労限におよぼす水素濃度および周波数の影響の明確化および容器設計に必要な材料データの取得（担当：JFEスチール株式会社）
- ・設計係数2.4～4.0の条件で設計可能な容器重量およびコストをシミュレーション等によりスチールライナーおよびCFRPの適正厚みの推測（担当：JFEスチール株式会社）
- ・小型容器を用いて、Pitch系炭素繊維を用いた複合容器の長所、短所を明確化。200L以上の大型容器の設計の実施。容器使用開始後の開放検査時のオンサイトでの非破壊検査方法の基礎検討を行い、候補となる検査方法の絞り込み（担当：JFEコンテナ株式会社）
- ・小型のスチールライナー蓄圧器を製作し、水素エネルギー製品研究試験センターの外水圧サイクル試験装置を用いて水素脆化試験を行い、スチールライナーの破壊限界を確認し、設計の妥当性を検証（担当：JFEコンテナ株式会社）
- ・開発容器の特認申請に資するデータを取得（担当：JFEスチール株式会社、JFEコンテナ株式会社）
- ・容器に使用する鋼材および複合容器に関する規制見直しについて、種々の機関と議論（担当：JFEスチール株式会社、JFEコンテナ株式会社）

3. 研究開発成果

3.1 研究開発成果、達成度

(1) スチールライナ-CFRP タイプ3 複合容器の開発 (担当: JFEコンテナ株式会社) 容器寿命の評価

容器は破裂圧力および疲労特性の評価が必要である。それらの評価が圧力サイクル試験装置の最大負荷圧力未満で実施出来る様、スチールライナの板厚及びCFRP 層の厚さを調整した、容量9.4L のタイプ3 小型容器を試作した。破裂圧力を評価した結果、破裂圧力は59MPa であった。このタイプ3 容器を用いて水圧サイクル試験を実施した。試験圧力とサイクル数の関係をFig. 1に示す。破裂圧力の1/4 の圧力15MPa で10 万回以上の38 万回の寿命を確認した。

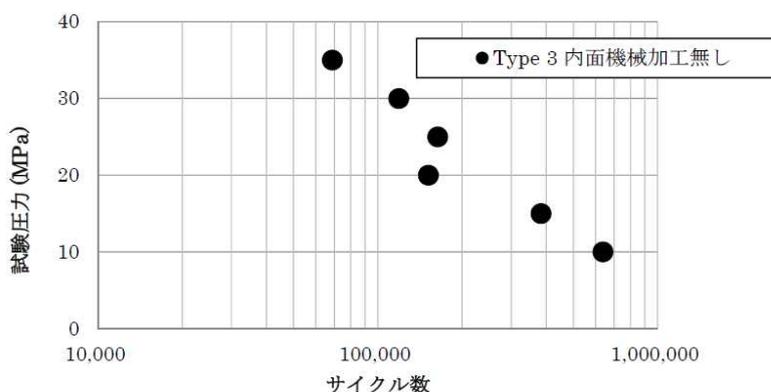


Fig. 1 同一設計仕様のタイプ3 容器の試験圧力とサイクル数の関係

容器破裂形態

容器の破裂圧力評価を行うためには、複合容器の破裂形態を理解する必要がある。従来のタイプ3 容器ではライナはガスバリア層として位置付けられ圧力保持能力はほとんどなかった。それに対し、本開発で開発する容器は強度の高い低合金高強度鋼を用い、ライナ厚を厚くすることでCFRP 使用量を低減し低コスト化を行う。そのため、ライナ強度とCFRP 層強度のバランスが従来のタイプ3 容器と異なっている。そこで、開発容器の破裂形態に関する知見を得るため、ライナ厚の異なる容器の破裂性能を評価した。

a. 薄肉ライナ容器の破裂形態

薄肉ライナ容器の破裂試験後の外観をFig. 2に示す。当該容器は、CFRP 層の断裂と同時にスチールライナが破裂した。この挙動は、アルミ合金ライナType 3 容器の破裂挙動と同じである。



Fig. 2 薄肉ライナ (9.4 L 容器) (破裂圧力 59MPa) CFRP 層の破断とライナ破裂が同時

b. 厚肉ライナ容器の破裂形態

厚肉ライナ容器の破裂試験後の外観をFig. 3に示す。当該容器は、CFRP 層が破断しても、スチールライナは破裂しなかった。このような破裂形態は従来のタイプ3容器では認められなかった。



Fig. 3 厚肉ライナ (9.4 L 容器): 破裂圧力 (86 MPa)

CFRP 層が破断してもライナは破裂せず

ライナ肉厚がFig. 3の容器よりも更に増大させて、設計圧力106MPa の容器を試作し、破裂試験を実施した結果をFig. 4に示す。Fig. 3の容器と同様に、CFRP 層が破壊しても、ライナは破裂しない現象が明らかとなった。

これらの現象の理由は、ライナの膨張によるひずみがCFRP 層の破断ひずみを上回ってCFRP 層が破壊して全圧力をライナのみで負担した場合でも、ライナでの発生応力が破断限界以下であるためと考えられる。この破裂挙動が、ライナでも応力分担した場合のスチールライナ容器の特徴と考えている。



Fig. 4 厚肉ライナ (30 L 容器): 破裂圧力 (157 MPa)

CFRP 層が破断しても、ライナは破裂せず

ライナの検査方法の検討

製品出荷及び使用中の保安検査に際して、ライナ内面の非破壊検査による疵検査は重要な工程となる。非破壊検査感度が低い場合、容器設計後の評価時に実際よりも大きな疵が存在すると仮定して容器性能が評価されるため、実性能よりも評価性能が低くなり不要な高性能容器を設計する必要があり、高コスト化の一因となる。ライナの非破壊検査手法として、渦流探傷法の妥当性を検証し、検査感度の向上を検討した。Fig. 5に検査時の外観を示す。検討の結果、人工欠陥では、0.225 mm まで検出可能となり、さらには疲労亀裂も検出可能である事が確認できた。

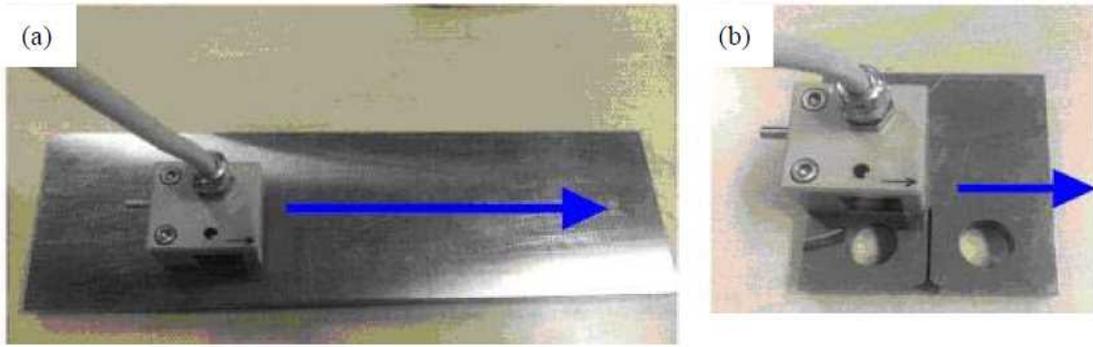


Fig. 5 非破壊検査方法の基礎検討（渦流探傷法）: (a)人工欠陥試験片探傷、(b) 疲労亀裂探傷

複合容器蓄圧器用ライナ疲労性能支配因子の明確化

複合容器蓄圧器の評価試験は通常、負荷される圧力が評価指標とされる。しかし、圧力サイクル試験を常に実圧力、たとえば82MPaで行うことは、設備制約上困難なことが多い。そのため、低圧力での評価結果を用いて基本設計を行い、試作した実容器を用いた性能最終確認を実圧力で試験ができる設備を有する機関で行うことが開発の加速および開発コスト削減のために必要である。そのため、低圧力での評価結果を用いて複合容器の基本設計を行うため、複合容器の疲労性能の支配因子の明確化を検討した。

Fig. 6に、ライナ肉厚等の仕様の異なる種々の容器の圧力サイクル試験結果を整理して示す。整理に用いた指標は試験圧力である。「Type3 内面機械加工無し」と「Type3 内面機械加工」はCFRP厚は同じ条件であるが、「Type3 内面機械加工」はライナ厚が「Type3 内面機械加工無し」よりも機械加工した分、薄くなっている。また、「ライナ単体内面機械加工」「ライナ単体 内面機械加工無し」はそれぞれ、「Type3 内面機械加工」、「Type3 内面機械加工無し」のライナのみのものである。一般的には内面機械加工を施した場合に疲労寿命が長寿命化するが、試験圧力を指標にした場合、「Type3 内面機械加工無し」は「Type3 内面機械加工」よりも寿命が長かった。これは加工によりライナ肉厚が変化してしまったためと考えられる。したがって、試験圧力を評価指標にした場合、種々状態の異なる容器の比較は困難であることが明確となった。

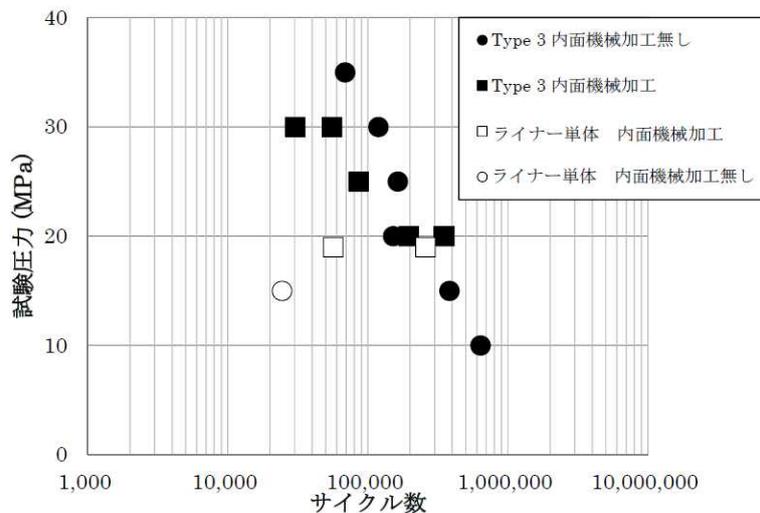


Fig. 6 試験圧力と圧力サイクル試験結果の関係

容器開発加速のためには、小型容器の評価結果を用いて実サイズの大型容器の特性予測を的確に行う必要がある。そこで、異なる容器仕様のサイクル試験結果を一元的に評価する方法を検討した。鋼をライナに用いた容器はライナが応力の多くを分担するため、複合容器の疲労寿命はライナ単体の疲労寿命と同程度と考えられる。この場合、「ライナ内面の最大フープ応力により試験結果が良く整理される」はずである。そこで、仕様の異なる試験容器の最大フープ応力をそれぞれFEM 計算により求めた。

Fig. 6に示した異なる容器仕様の水圧疲労サイクル試験結果をライナの最大フープ応力で整理した結果をFig. 7に示す。この整理では、「Type3 内面機械加工無し」とその容器のライナのみである「ライナ単体 内面機械加工無し」の容器寿命は同程度となった。また、「Type3 内面機械加工」は「Type3 内面機械加工無し」も高負荷応力条件でも長寿命となった。これらの結果から、設計仕様の異なる容器でも圧力サイクル寿命は、ライナの最大フープ応力で整理されると言う仮説が成り立つ事を確認した。これらの結果から、ライナの最大フープ応力で圧力サイクル特性を評価することにより、低圧力での評価結果を用いて基本設計を行うことが可能であると考ええる。

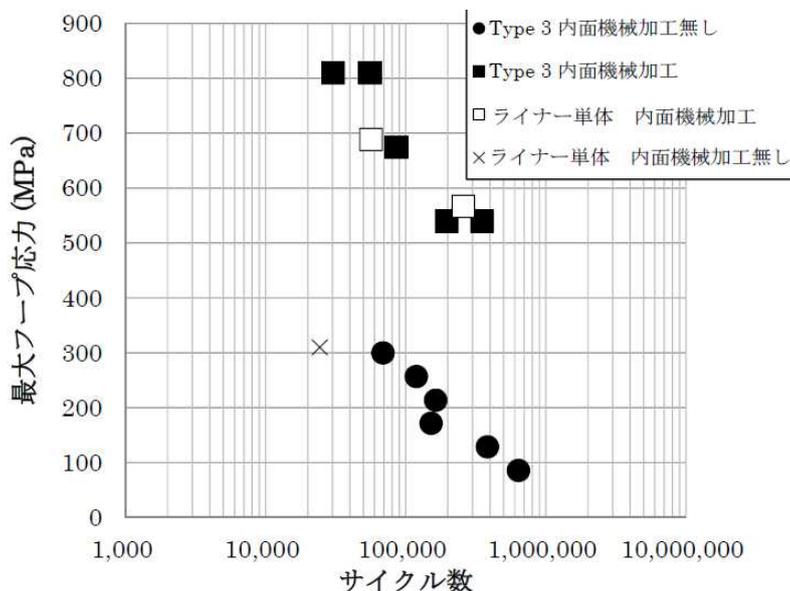


Fig. 7 ライナの最大フープ応力と圧力サイクル試験結果の関係

(2) スチールライナ材料特性評価 (担当: JFEスチール株式会社)

高圧水素中材料評価試験結果

低合金高張力鋼は蓄圧器で想定されている82MPa 程度の高圧水素環境下では大気中と比較して材料特性が低下する、水素脆化と呼ばれる現象が発現する。そのため、水素ステーション用蓄圧器に低合金高強度鋼を適用するためには、高圧水素中での材料特性の評価が必要である。本検討では、将来の蓄圧器の国際標準化をも想定し、水素ガス圧115MPa での材料特性を評価し、スチールライナへの低合金高強度鋼の適用可否を検討した。

供試材として約20mm 角断面のJISSCM435鋼を用い、900 で30min.加熱後、油冷し、600 60 min. 焼き戻し後水冷してTS1000MPa 級の焼き戻しマルテンサイト組織を得た。組織写真をFig. 8に、直径7mm のJIS14 号A 試験片を用いて得られた素材の引張特性をTable 1に示す。その素材を各試験で

必要な試験片形状に加工し、試験を行った。SSRT 試験は、平行部直径5mm の試験片を用いてひずみ速度 3.3×10^{-5} /s (クロスヘッド速度0.001 mm/s) で行った。疲労試験は平行部直径7mm の試験片を用いて、応力比-1、周波数1Hz で行った。疲労限は100 万回で12 日程度の時間がかかるため、高圧水素中での試験は100 万回未破断、大気中試験は200 万回未破断で疲労限と判断した。疲労き裂進展試験は、応力比を $R = 0.1$ 、 ΔK は25 から増加させて最高荷重一定条件で行った。

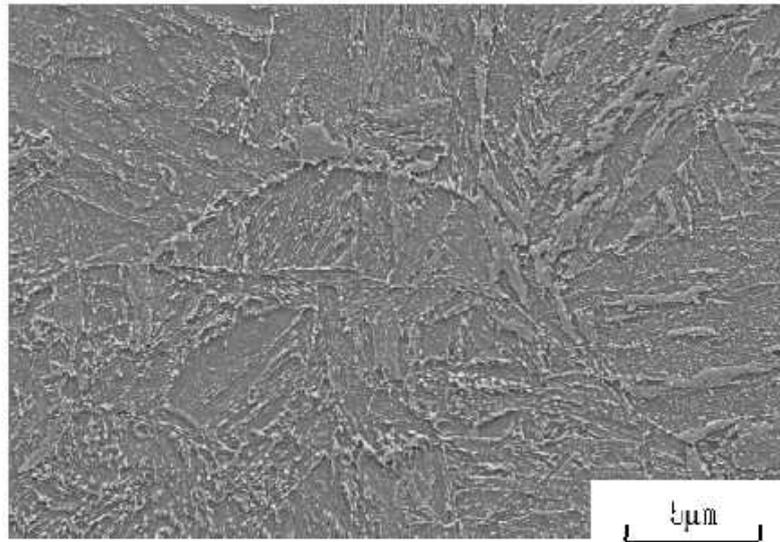


Fig. 8 供試材のSEM 組織写真

表1 供試材の引張特性 (JIS14号A試験片)

YS (MPa)	TS (MPa)	tEl (%)	RA (%)
917	1023	20.1	68.8

Fig. 9にSSRT 試験結果を示す。大気中と比較して、高圧ガス水素中では伸びは低下したが、最高強度は維持していた。この結果から、本材料は115MPa 以下の水素ガス環境中では、大気中での最高強度もしくは降伏強度を用いた容器設計が可能であると考えられる。

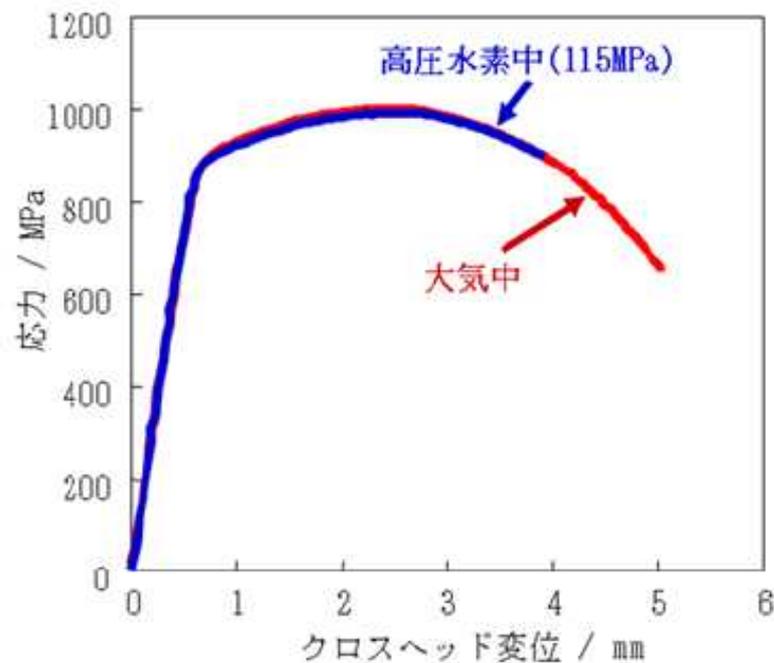


Fig. 9 SSRT 試験結果

Fig. 10に疲労特性を示す。高圧水素中では大気中と比較して破壊までの回数が1/3～1/5程度に低下した。この原因はき裂発生後のき裂進展速度が鋼材中に水素侵入することで加速されるためと考えられる。また、高圧水素環境中での疲労限は大気中よりもわずかに低いと予想できる。具体的には本材料の場合、大気中では疲労限は500MPaであったが、115MPa水素中では、500MPaでは100万回で破断した試験片があり、475MPaと推測した。475MPaでは、3.2.2に記載の115MPa水素ガス中の疲労特性を推定できる陰極チャージ疲労試験において200万回未破断であることが確認されている。

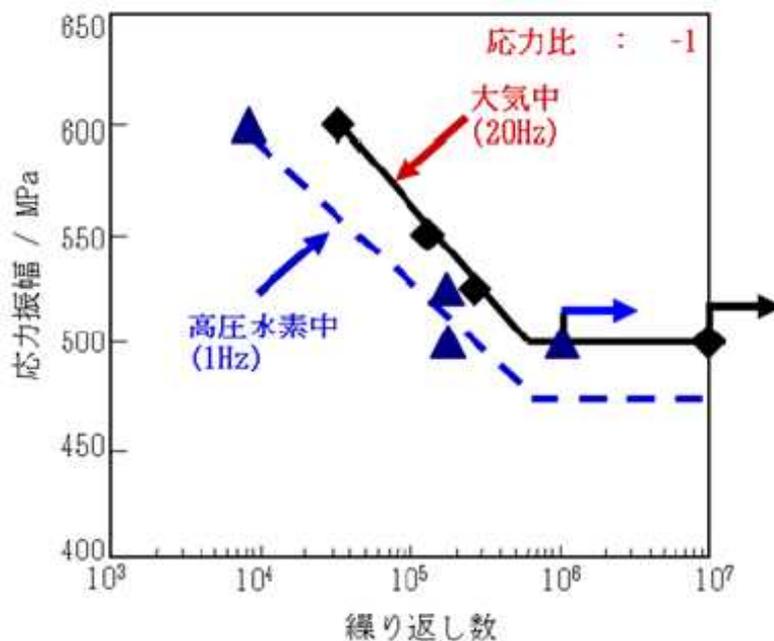


Fig. 10 疲労き裂進展試験結果

Fig. 11aに疲労き裂進展試験結果を、Fig. 11bにFig. 11aの結果を用いて蓄圧器用ライナの疲労き裂進展解析を行った結果を示す。疲労き裂進展解析において、初期亀裂検出限界を渦流探傷法で検出できた最小深さ0.225mmとした場合に0MPa-82MPaの圧力サイクルの10万回繰り返して亀裂進展深さは2.06mmであり、容器として継続使用可能な状態である結果となった。

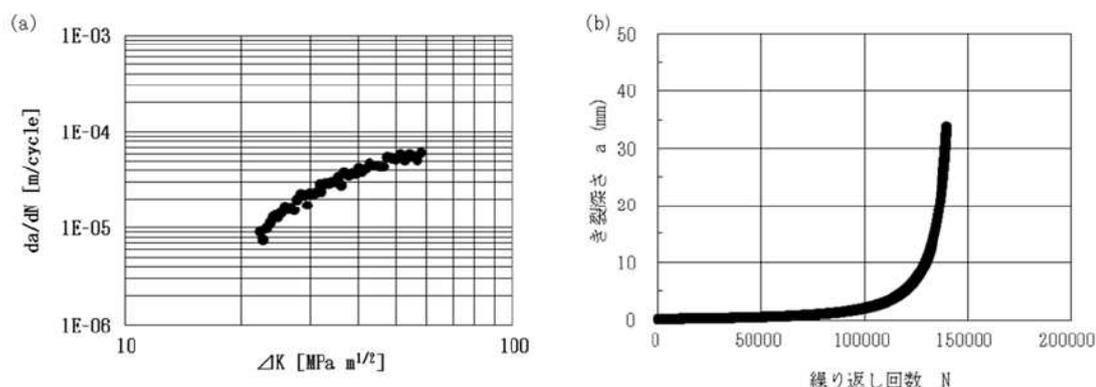


Fig. 11 (a)疲労き裂進展試験結果、(b)ライナのき裂進展シミュレーション結果

これらの結果を総合し、本検討において10万回の寿命を達成するライナ設計の条件を見出した。

陰極チャージ疲労試験法の検討

高圧水素環境下での材料試験は、設備が高額であり、また設備の維持管理も手間がかかるため、極少数の機関でしか試験ができない。また、設備数も少ないため、長期間の試験や多量の試験が必要な場合にデータ蓄積に長時間を要する。もし、高圧水素環境下材料特性を高圧水素を用いない簡便な手法で推測できれば、本研究を加速可能である。さらにはこの手法を種々の機関で実行すれば様々な研究が実施でき、高圧水素環境下での材料の水素脆化に関する知見をより多く蓄積できると期待される。また、知見の蓄積は水素社会インフラの構築の加速および低コスト化につながると考えられる。そこで本研究では、多くの機関で実施可能な陰極チャージ法を利用した試験による高圧水素環境下での材料特性の推定可能性について検討することを目的として研究を行った。本開発では特に試験に長時間を要する疲労試験法の開発を行った。

Fig. 12に高圧水素ガス中試験法と陰極チャージ試験法を模式的に示す。高圧水素ガス中では水素分子 H_2 が水素原子 H に解離し、その一部が鋼材中に侵入し、水素脆化を引き起こす。それに対し、陰極チャージ法では、溶液中の水素イオン H^+ が陰極にした試験片中の電子と結びついて水素原子 H となり、その一部が鋼材中に侵入し、水素脆化を引き起こす。鋼材中に侵入した水素原子 H は高圧水素ガス中から侵入しても陰極チャージ法で侵入しても同じである。鋼材中に侵入する水素の量は鋼材に吸着する水素の逃散能で決まるため、陰極チャージ中の水素の逃散能を高圧水素ガス中と同程度にできれば、両環境中で同様の材料特性評価結果が得られる可能性がある。水素ガスの逃散能を直接算出することは困難であるが、鋼材中に侵入する水素量は水素の逃散能によって決まると考えられる。すなわち、115MPa水素ガス中で鋼材中に侵入する拡散性水素量と同程度の量の水素が侵入する陰極チャージ条件で、115MPa水素ガス中の水素の逃散能と陰極チャージでの水素の逃散能が同程度となると考えられる。まずその条件を検討した。

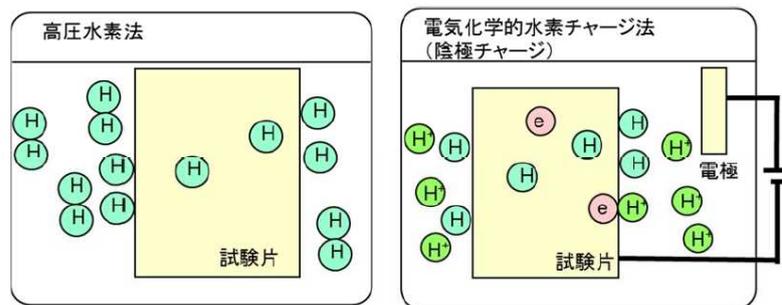


Fig. 12 高圧水素ガス中試験法と陰極チャージ試験法の模式図

a. 陰極チャージ条件の検討

陰極チャージは水溶液中に試験片を浸漬し、試験片を陰極にして通電することで水素を試験片中にチャージする。鋼材を水溶液中に浸漬するため、鋼材を極力腐食させない工夫が必要である。そのため、水溶液中でFeが安定である0.1M NaOH水溶液を選定し、さらに試験片を十分に陰極にできる高電流密度条件で検討した¹⁾。Yamabeら²⁾はTS800~900MPaで焼戻しマルテンサイト組織を有するCr-Mo鋼に100MPa環境下で侵入する拡散性水素量は0.4~0.6ppm程度であることを明らかにしている。本研究で用いた鋼はTS1000MPaであるため、侵入水素量がもう少し高い可能性がある。そのため、侵入水素量が0.4~1.0ppm程度の拡散性水素を導入する条件を探索した。試験片は熱処理した素材を直径6mmに加工した丸棒を用いた。

まず、電流密度を変化させて24hの陰極チャージを行い、拡散性水素量におよぼす電流密度の影響を調査した。その結果をFig. 13²⁾に示す。電流密度の増加とともに水素量が増加した。この結果から、電流密度100A/m²の条件を選択し、水素チャージ時間を変化させた。その結果をFig. 14²⁾に示す。拡散性水素量は144時間チャージで約1.0ppmとなった。TS1000MPa級焼戻しマルテンサイト鋼の水素拡散係数の過去データから水素量は96時間以上ではほぼ一定となると推測されるため、最長144時間とした。Fig. 15²⁾に144時間水素チャージした試験片の水素放出曲線を示す。昇温速度は200℃/hとした。水素放出ピークは200℃程度で水素放出が終了しており、拡散性水素のみがチャージされていると判断される。これらの結果から、疲労試験に用いる電流密度は100A/m²とした。Lauraら³⁾は0.1M NaOH水溶液での50~500A/m²の電流密度条件の逃散能が10~100MPaの水素ガス中の逃散能に相当すると推定しており、この点でも本条件が数10~100MPa程度の高圧水素環境と同等であると考えられる。疲労試験は24h水素チャージを行った後に開始した。

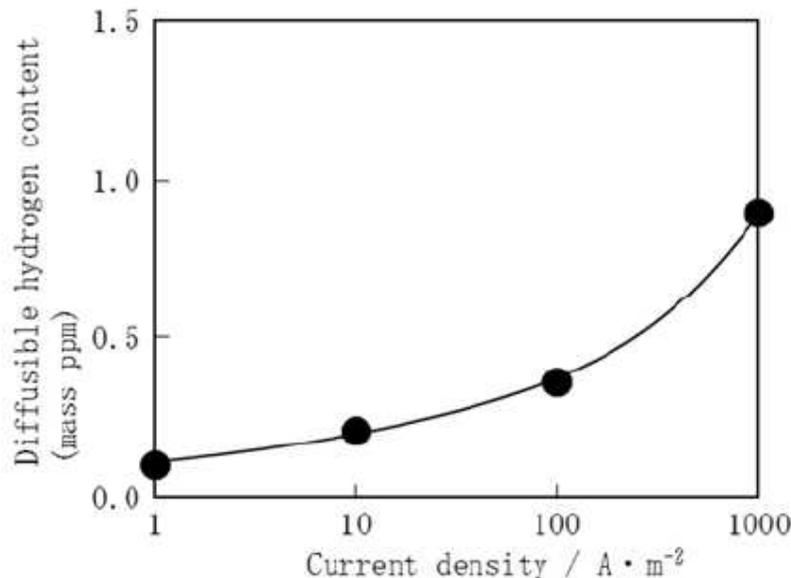


Fig. 13²⁾ 陰極チャージにより鋼中に侵入する拡散性水素量におよぼす電流密度の影響 (溶液: 0.1M NaOH、チャージ時間: 24h)

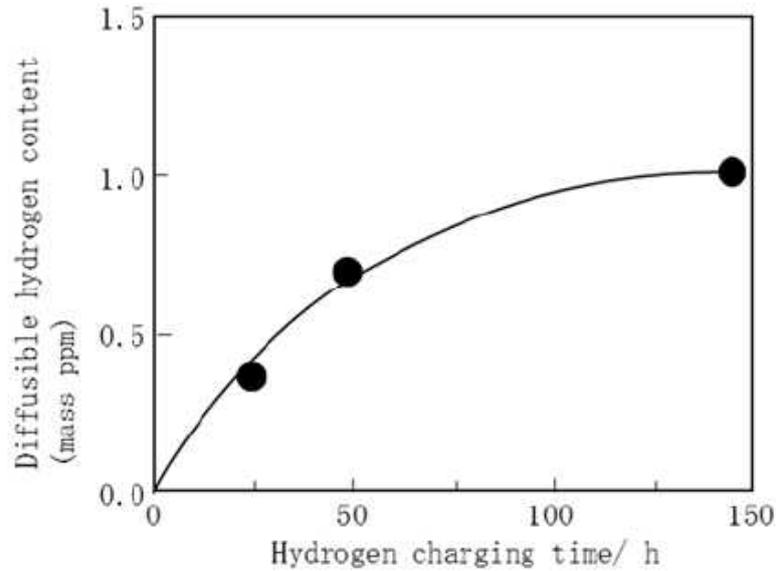


Fig. 14²⁾ 陰極チャージにより鋼中に侵入する拡散性水素量におよぼすチャージ時間の影響 (溶液: 0.11M NaOH、電流密度: 100A/m²)

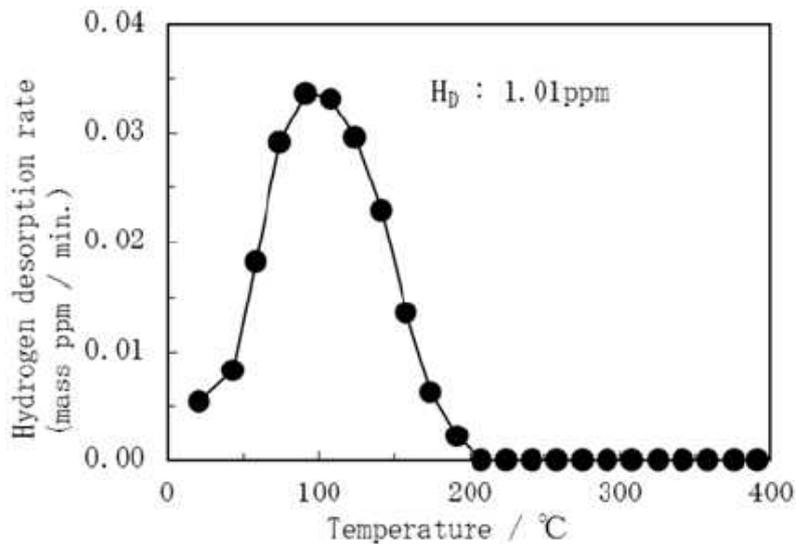


Fig. 15²⁾ 144h チャージ材の水素放出曲線 (溶液: 0.1M NaOH、電流密度: 100A/m²)

b. 陰極チャージ疲労試験

陰極チャージ疲労試験は平行部直径6mmの試験片を用い、平行部長さ14mm のうち中央12mm 部分を溶液に暴露し試験を行った。溶液に浸漬されている試験片の他の部分は溶液に触れないようにすべてシールを施した。

Fig. 16に陰極チャージ疲労試験で得られた結果を大気中および高圧水素中の試験結果と合わせて示す。陰極チャージ疲労試験では破断が発生する応力振幅条件では、破断サイクル数が大気中と比較して1/3~1/5程度に低下し、高圧水素ガス中と同等の結果が得られた。この結果から、0.1M NaOH 水溶液中で100A/m²の電流密度で陰極チャージすることにより、115MPa 中高圧水素環境下での疲労特性を推測することができる。また本陰極チャージ疲労試験での200万回未破断の疲労限は大気中と比較して5%ほど低い結果となった。厳密にはステアケース法等で求める必要があり、学術的な結論は今後の検討

が必要である。

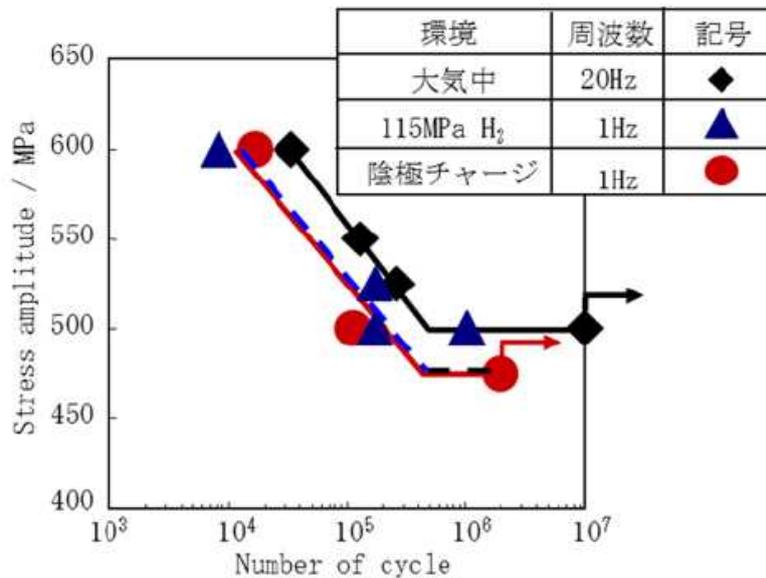


Fig. 16 陰極チャージ疲労試験結果と大気中および高圧水素中疲労試験結果の比較

c. 陰極チャージ疲労試験結果におよぼす水素チャージ条件の影響

陰極チャージにより鋼材中に侵入する水素量は溶液が同一である場合は電流密度で決まるが、触媒を溶液中に添加することにより、同じ電流密度でも触媒を添加しない場合よりも多くの水素を導入することができる。すなわち、同一の水素量を得るための条件は一つではなく、溶液の組成と電流密度の種々の組み合わせが存在する。本節では、水素チャージ条件が陰極チャージ疲労試験結果におよぼす影響について検討を行った。

陰極チャージ条件は、0.1M NaOH 水溶液で電流密度100A/m²とした条件1 および(3%NaCl+3g/l NH₄SCN)水溶液で電流密度0.5A/m²とした条件2 の2 種とした。各々の条件での24 時間水素チャージ後の鋼材中の拡散性水素量はそれぞれ0.36ppmおよび0.43ppm であり、ほぼ同一量の水素がチャージできる条件であった。

Fig. 17に陰極チャージ疲労試験結果を大気中疲労試験結果と合わせて示す。周波数は20Hz とした。条件2 では条件1 と比較して破断までにサイクル数が低下し、実施した応力振幅では疲労限が確認できなかった。両者の差の原因を考察するため、疲労試験後の試験片観察を行った。

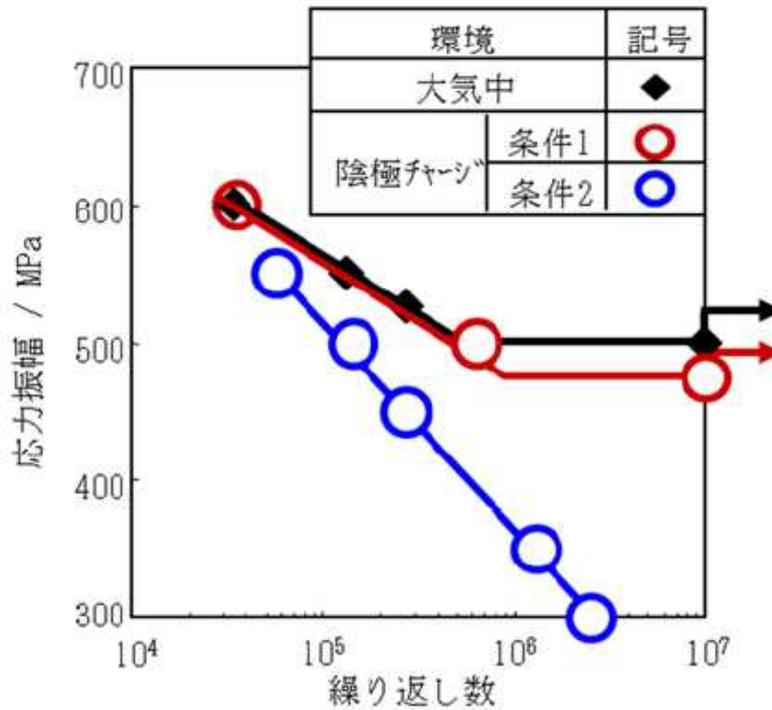


Fig. 17 疲労特性におよぼす陰極チャージ条件の影響（陰極チャージ条件1：溶液 0.1M NaOH、電流密度100A/m²、陰極チャージ条件2：溶液 3%NaCl+0.3% NH₄SCN、電流密度 0.5A/m²）

Fig. 18に試験片破面および側面の表面観察結果を示す。疲労破壊の起点はいずれも試験片表面であり、介在物等は観察されず、破面に大きな違いは認められなかった。一方、試験片側面は、条件1では試験後に異常は見られず、高圧水素中での試験後サンプルと同様であったが、条件2では表面にあばた模様が見られた。本観察結果から、条件2では電流密度が小さいため、局所的に腐食が進行し腐食疲労のような条件で試験が行われた可能性が考えられる。

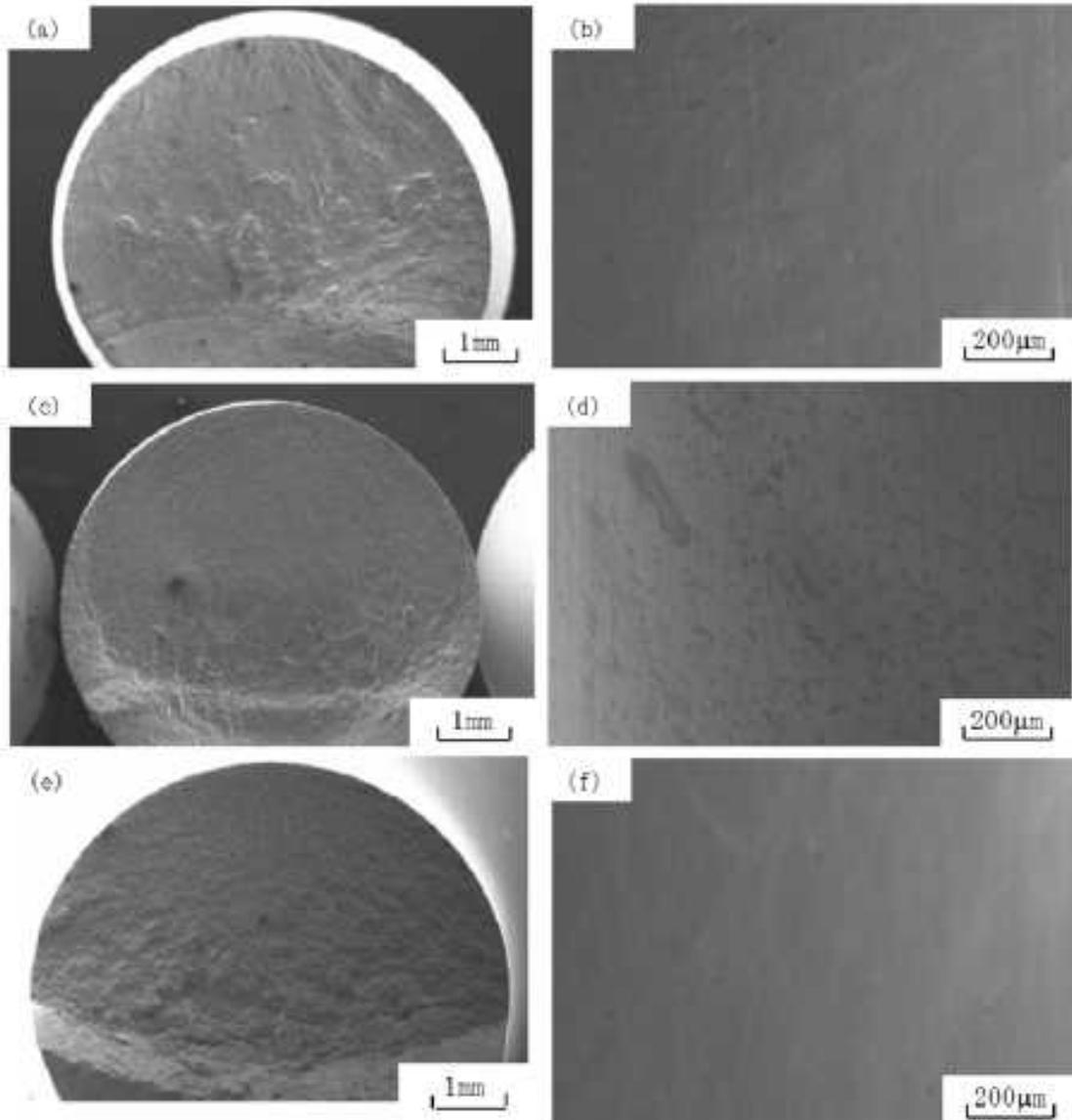


Fig. 18 疲労試験後の試験片観察：(a,b) 陰極チャージ疲労試験条件 1、負荷応力=450MPa、(c,d) 陰極チャージ疲労試験条件 2、負荷応力=350MPa、(e,f) 115MPa 高圧水素疲労試験、負荷応力=550MPa

以上の結果から、高圧水素環境下での疲労試験結果を陰極チャージ疲労試験により推測するためには、単に侵入水素量を高圧水素環境下での値にあわせるだけでなく、試験中に腐食が発生しないように十分に陰極になるような溶液や電流密度条件設定が重要であると考えられる。

(3) 規制見直しへの取組(担当: JFEスチール株式会社、JFEコンテナ株式会社)

現時点では、低合金鋼は大臣特認を取得しなければ水素ステーション用蓄圧器に適用できない。将来的に低合金鋼を水素ステーション用蓄圧器に簡便に適用するための規制見直しについて関係機関、具体的には、HYDROGENIUS水素構造材料[®]-タ[®]-S検討会、複合圧力容器蓄圧器分科会、燃料電池実用化推進協議会 FCV・水素[®]WG、日本機械学会高圧水素機器の設計合理化に関する研究分科会と議論を実施した。その結果、低合金鋼ガイドラインWG が立ち上がり、スチールライナ-CFRP 複合容器ガイドラインおよび技術基準策定のための各種検討が開始された。

3.2 成果の意義

タイプ3 スチールライナ-CFRP 複合容器の基本設計を完了したと判断する。今後、タイプ3 スチールライナ複合容器のガイドライン・技術基準策定が完了し、商品ニーズが出てくれば、市場投入が可能である。

3.3 開発項目別残課題

無し。

4. まとめ及び課題、事業化までのシナリオ

低合金高強度鋼を用いたタイプ3 スチールライナ-CFRP 複合容器の開発を行い、以下の知見を得た。

- ・ 115MPa 高圧水素環境下での材料試験を種々行い、スチールライナの基本設計を完了した。
- ・ スチールライナ-CFRP タイプ3 複合容器蓄圧器で設計係数4 で寿命10 万回を超える容器が設計可能であることを確認した。
- ・ スチールライナ-CFRP タイプ3 複合容器蓄圧器は破裂試験において、厚肉ライナになると従来のタイプ3 容器と異なり、CFRP 層が破断してもライナが破壊しなかった。
- ・ スチールライナ-CFRP タイプ3 複合容器蓄圧器の圧力サイクル特性はライナの最大フープ応力で支配されることを確認した。
- ・ ライナの非破壊検査において、過流探傷を用いて0.225mm までの疵を検出できた。
- ・ 高圧水素ガスを用いずに高圧水素ガス中の材料特性を推測する手法を検討し、0.1MNaOH 水溶液で100A/m² の電流密度で水素チャージを行う陰極チャージ疲労試験方法を開発した。その手法により高圧水環境下での疲労特性を推測することが可能となった。
- ・ 陰極チャージ疲労試験により高圧水環境下での疲労特性を推測するためには、鋼中に侵入する拡散性水素量を適切に設定することに加えて、1. 試験片が腐食しない条件、たとえば高電流密度（電位を十分卑）に設定する。2. 溶液として Fe が安定な溶液（たとえば0.1M NaOH）を使用することが必要である。
- ・ 低合金鋼を水素ステーション用蓄圧器に簡便に適用するための規制見直しについて関係機関と議論を実施した。その結果、低合金鋼ガイドラインWG、スチールライナ-CFRP 複合容器ガイドラインおよび技術基準策定検討が開始された。

これらの検討を総合した結果、タイプ3 スチールライナ-CFRP 複合容器の基本設計を完了したと判断する。今後、タイプ3 スチールライナ複合容器のガイドライン・技術基準策定が完了し、商品ニーズが出てくれば、市場投入が可能である。

5 . 研究発表・特許等

- 研究発表・講演、文献等、その他 -

No.	年月	発表先	題目	発表者
1	2015年9月	日本鉄鋼協会	低合金高強度鋼の疲労S-N曲線におよぼす水素チャージ法の影響	高木 周作 ら
2	2015年11月	日本機械学会	陰極水素チャージ法を用いた高強度鋼の疲労特性評価	高木 周作 ら
3	2016年7月	ASME PVP	Comparison of fatigue property obtained under high pressure hydrogen gas service and Cathodic hydrogen charging service	Shusaku Takagi et al.

- 特許等 -

No.	出願日	出願番号	発明の名称	委託会社名

参考文献

- 1) J. Yamabe et al.: International Journal of hydrogen energy, vol.40(2015), 11075.
- 2) S. Takagi et al.: Proceedings of PVP2016, 2016 ASME Pressure Vessels and Piping Division Conference, Vancouver, Canada, 2016.
- 3) M.-S. Laura et al.: Proc. of Steely Hydrogen 2014, (2014), 448.