NEDO水素・燃料電池成果報告会2023

発表No.A2-13

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

発表者名　西村　伸

団体名　国立大学法人九州大学
公立大学法人滋賀県立大学
国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構

発表日　2023年7月14日

連絡先：西村　伸
国立大学法人九州大学
snishimu@mech.kyushu-u.ac.jp

事業概要

1. 期間

開始　　：2020年7月

終了（予定）：2025年3月

2. 最終目標

・下記物性を満足する水素適合性高分子材料開発のための材料設計指針の策定

降伏伸び(@-70 ˚C) ≥ 10%

水素透過係数(@ 55 ˚C) ≤ 0.15 x 10^{-10} [cm^3(STP)・cm/(cm^2・s・cmHg)]

・2030 年における FCV 水素貯蔵システムのコスト 30 万円に資する樹脂材料・樹脂部材の方向性決定

3.成果・進捗概要

・高圧水素透過特性および-70℃における降伏伸びについて各種樹脂材料の計測を進め，データベース整備を進めた.

・ポリアミド6T，ポリアミド9T，ポリアミド6ベースのブレンド材は中径・大径タンクライナーの目標値を満たすことが判明した.

・小径タンクライナーの水素透過係数の目標を満たす材料としてエチレン-ビニルアルコール共重合体（EVOH）を選定した.

・無水マレイン酸変性ポリエチレンとのブレンドにより-70℃における降伏伸び6～8%程度まで改善することが判明した.

・ポリアミド11／ポリエチレンモデルブレンド材料への相容化剤の添加により高圧水素曝露後の損傷の低減および-70℃における降伏点伸度10%を達成できる可能性があることが判明した.

・ポリアミド11／ポリエチレンブレンド材について，可塑剤，相容化剤の効果を確認した.

・高圧水素曝露後減圧時に発生する損傷ブレンド材ドメイン界面の剥離などに起因するクラックはガンマ線照射により抑制されることが判明した.

・小径タイプ4タンクライナー材候補として選定したEVOH／無水マレイン酸変性ポリエチレンブレンド材積層フィルムへのガンマ線照射はく離強度が増加することが判明した.

1．事業の位置付け･必要性

【タイプ4タンクの課題】

プロテクタ
・断熱ウレタン採用
耐火性能付与

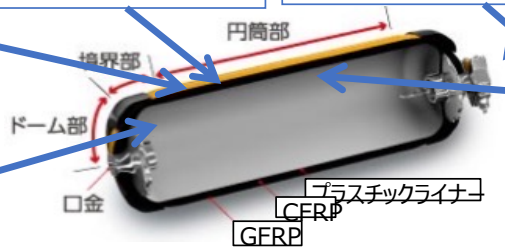
CFRP
・低コスト材料化
・使用料低減

口金
・疲労性能向上
・小径化

バルブ
・樹脂シール材の低へたり化

ライナー
・低ガス透過性
・低温物性
・高熱伝導性

Oリング
高信頼性化



高圧水素バリア・シール用樹脂材料に関連する課題

⇩

水素透過性と力学的・物理的特性の両立が課題

【実施内容】

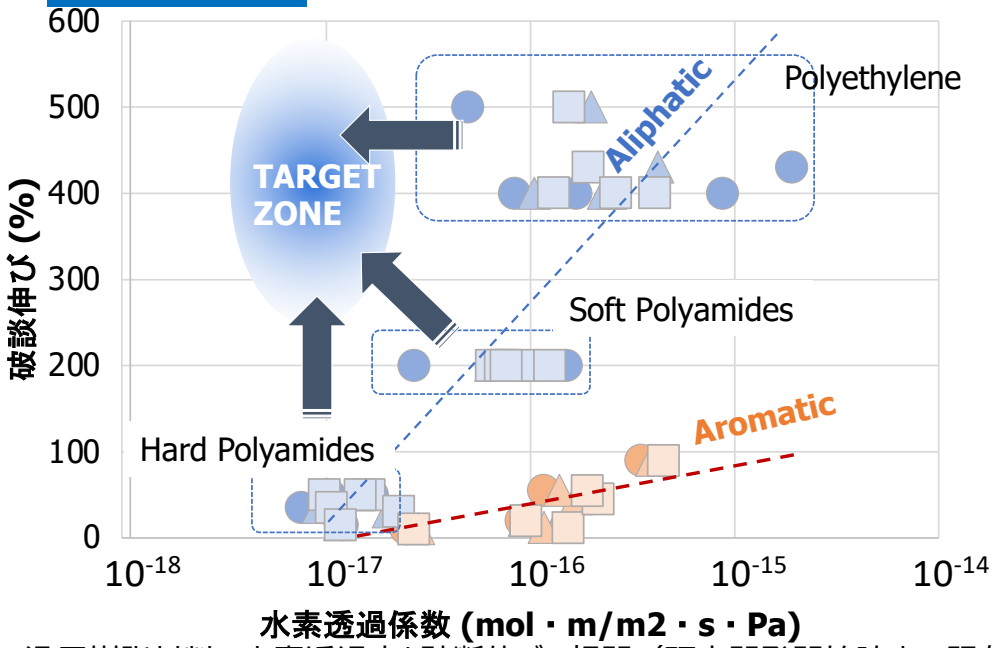
ポリマーアロイ・ブレンドによる機械的特性と水素透過性を両立する樹脂変性技術を探索
滋賀県立大学

放射線架橋による機械的特性と水素透過性を両立する樹脂変性技術を探索
量子科学技術研究開発機構

高圧水素特性評価，物性評価・分析
九州大学

連携

(一社)日本ゴム協会
水素機器用エラストマー材料研究分科会
関係者からの本研究への要望，評価結果・知見の共有・議論を実施



汎用樹脂材料の水素透過率と破断伸びの相関（研究開発開始時点の既存データ）

水素透過率と破断伸びは相関があり，水素透過率が小さいものは破断伸びが小さいことが判明した．モデル樹脂材料を設定し， 放射線照射，ブレンドの活用による変性材の水素特性，低温力学特性データを集積する．これらの結果に基づいて，水素透過率と力学的・物理的特性の両立する樹脂の設計指針を確立する．

２． 研究開発マネジメントについて

NEDO

国立大学法人九州大学
研究実施場所：水素材料先端科学研究センター
研究項目：
•水素樹脂物性の選定および樹脂物性データベースの作成（水素特性，各種物性評価およびデータベース取りまとめを担当）
•ポリマーアロイ・ブレンド技術，架橋技術の位置付け評価（水素特性評価，各種物性評価を担当）

公立大学法人滋賀県立大学
研究実施場所：工学部材料科学科
研究項目：
•水素樹脂物性の選定および樹脂物性データベースの作成（データベース収載ポリマーアロイ・ブレンド試験片の調整，構造解析を担当）
•ポリマーアロイ・ブレンド技術，架橋技術の位置付け評価（ポリマーアロイ・ブレンド技術の評価を担当）

国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構
研究実施場所：高崎量子応用研究所
研究項目：
•水素樹脂物性の選定および樹脂物性データベースの作成（データベース収載放射線架橋試験片の調整，構造解析を担当）
•ポリマーアロイ・ブレンド技術，架橋技術の位置付け評価（放射線架橋技術の評価を担当）

協力機関

No	機関名	協力事項
1	トヨタ自動車株式会社	・製品への活用することの是非検討 ・研究への助言 ・必要に応じてサンプル提供，評価
2	株式会社本田技術研究所	
3	内山工業株式会社	
4	八千代工業株式会社	
5	株式会社デンソー	
6	三菱ケミカル株式会社	
7	アルケマ株式会社	
8	AGC株式会社	
9	株式会社クラレ	
10	宇部興産株式会社	
11	ダイセル・エボニック株式会社	
12	ダイセル株式会社	
13	FTS株式会社	
14	ダイキン工業株式会社	
15	（一財）化学物質評価研究機構	
16	三菱ガス化学株式会社	
17	株式会社プラコー	
18	ビックケミー・ジャパン株式会社	
19	株式会社クレハ	

車載用高圧水素適合性高分子材料検討WG

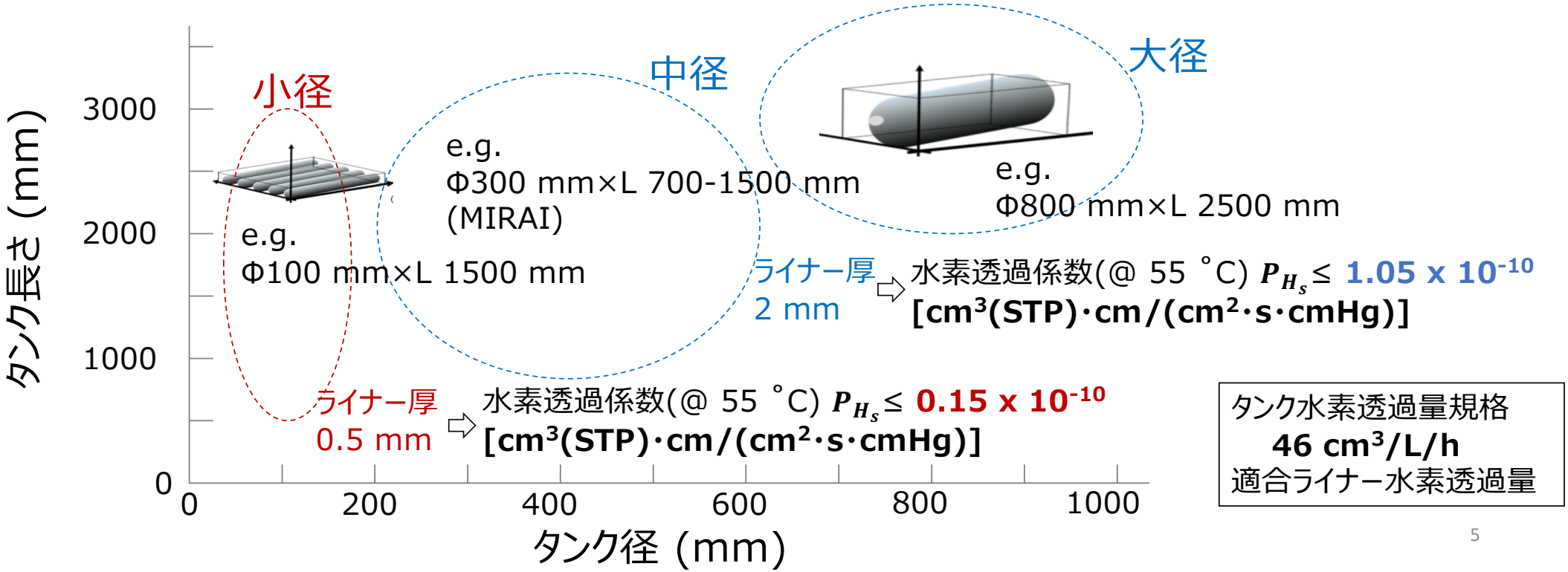
２． 研究開発マネジメントについて

車載用タイプ4タンクライナー材について，多様な用途・製品への展開を目的として，自動車OEMより多様なタンクサイズに対応する目標値が提示された．

⇨ **データベースに降伏伸び@-60℃，水素透過係数@55℃のOEMより示された目標値に対応した材料・変性材計測データを拡充しライナー材開発の方向性を示す．**

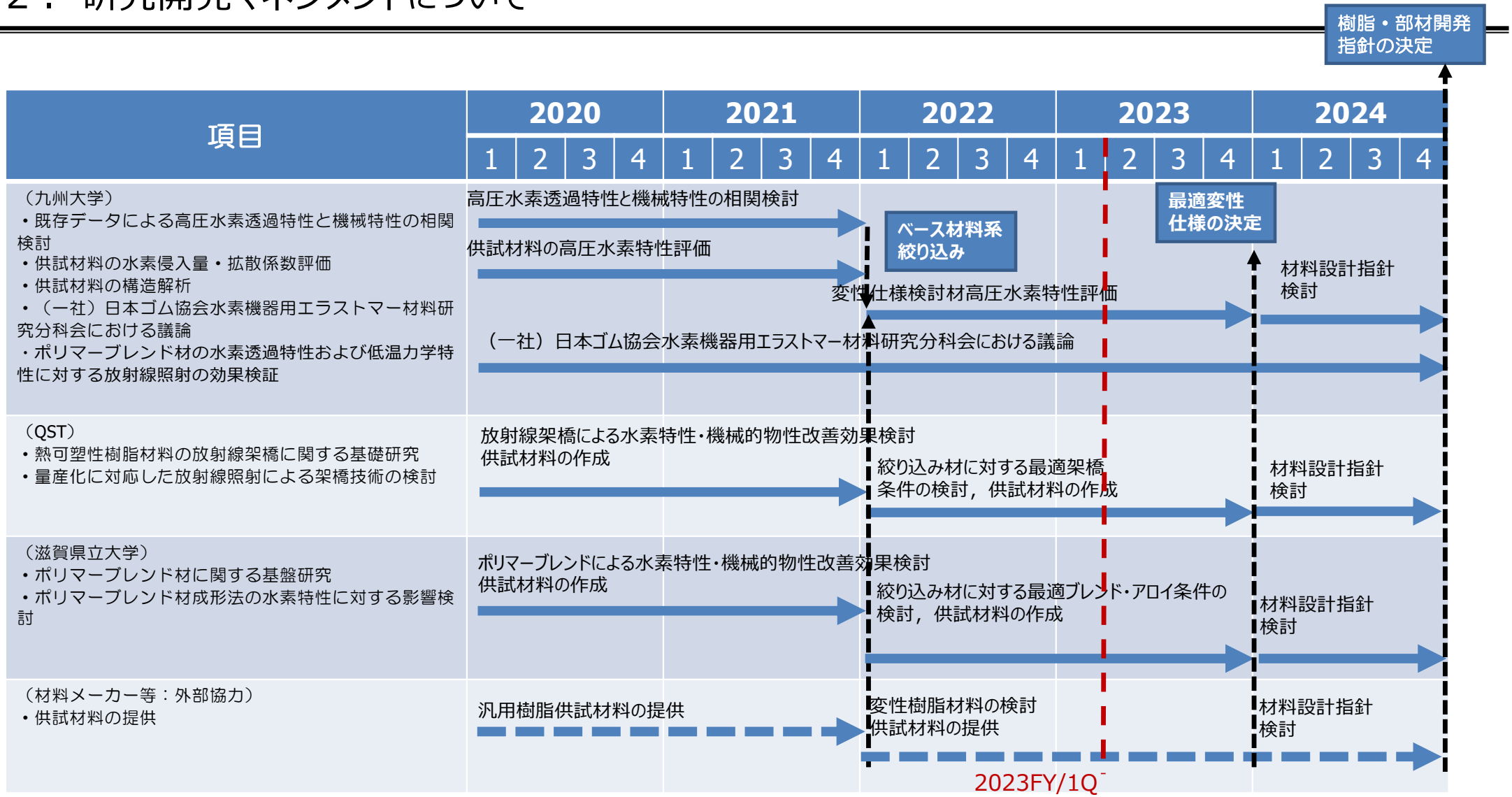
ライナー最低降伏伸び＝水素充填次に発生する-60℃ライナー主応力／ライナーヤング率より算出されるライナー材伸びを設定

降伏伸び $\varepsilon_y@60°C > 10\%$ （小径～大径共通）



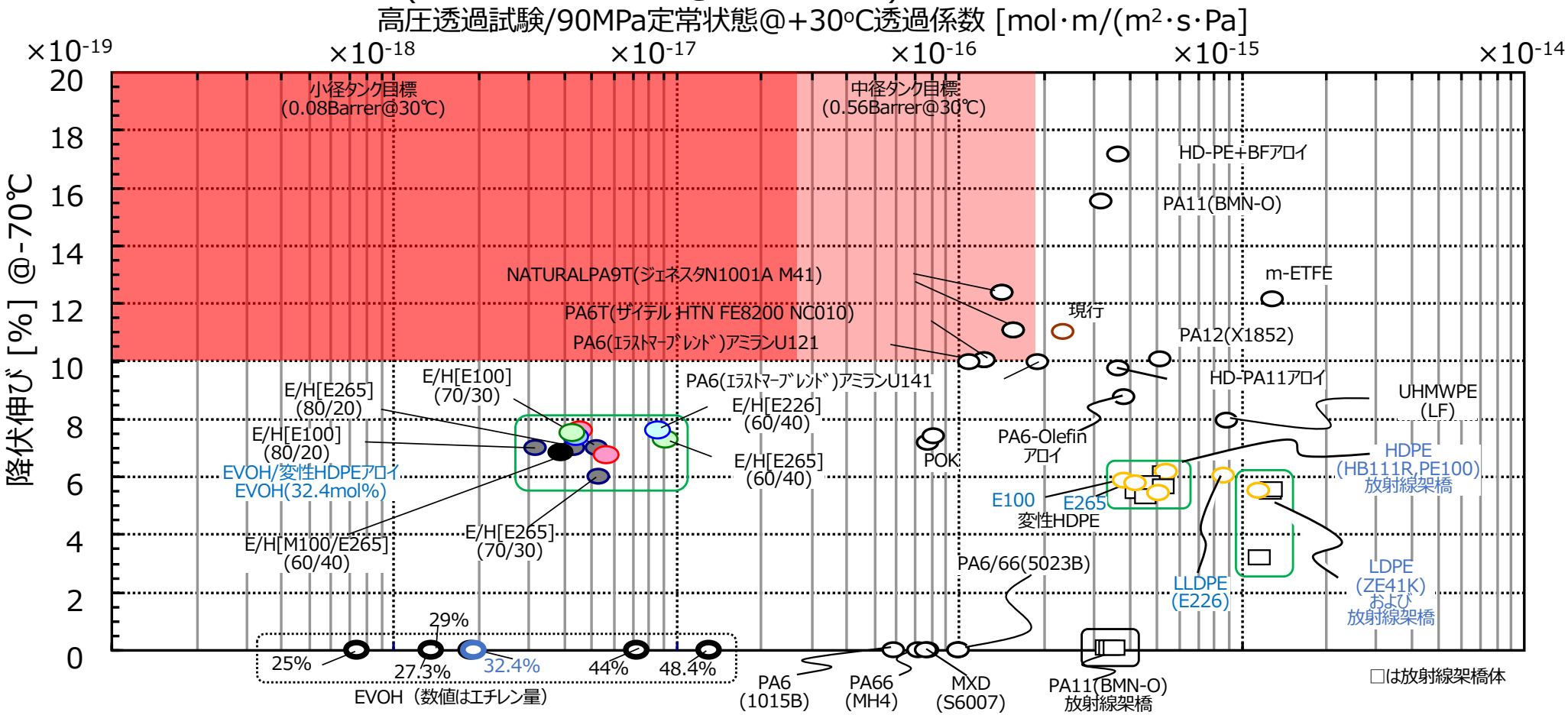
タンク水素透過量規格
46 cm³/L/h
適合ライナー水素透過量

２． 研究開発マネジメントについて



3．研究開発成果について

高圧水素適合性材料データベース（透過特性と降伏伸び@-70℃の相関）



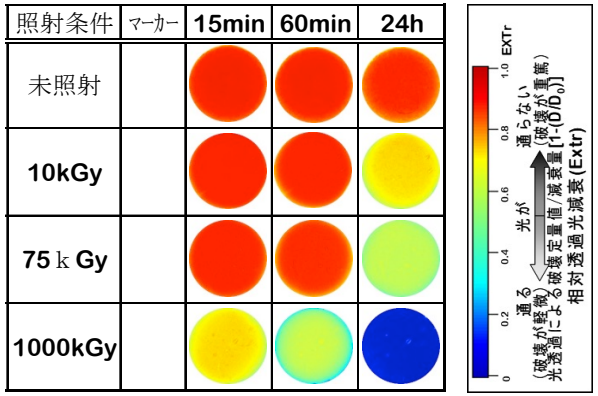
評価したモデル材の範囲ではPA6T， PA9Tは低温降伏伸びの目標値10%を超え，中径タンク水素透過係数目標値も達成．
EVOH系材料は水素透過係数は目標範囲に入るが降伏伸びが未達，PEブレンドにより7%まで改善

3．研究開発成果について

ブレンド材界面強化の検討

■ポリマーブレンド系に対する放射線照射の効果

PA11/HDPE (80/20) 相容化剤あり (BF 5phr)

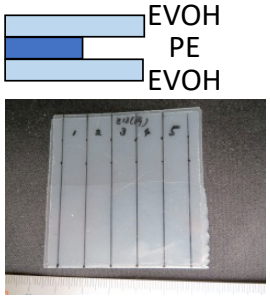


耐高圧水素特性の改善 (ブレンド界面はく離の抑制効果)

ブレンド界面の放射線照射効果を明らかにするため， 積層フィルム材を作製しガンマ線照射・T形はく離試験を検討

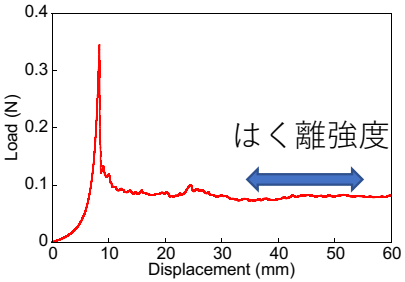
- ●EVOH, 変性PEのフィルム成形（熱プレス）
- ●積層材作製（熱プレス）
- ●ガンマ線照射（真空、室温）
- ●T形はく離試験

●EVOH
F101B(#173002)　クラレ　【R657】
エチレン含量32.4mol%
●変性PE
・E100(#1816091054)　Dow　【R667】
無水マレイン酸0.83% (0.7～1.1%)
・E265(#G911JC7111)　Dow　【R668】
無水マレイン酸0.80% (1.0～1.2%)



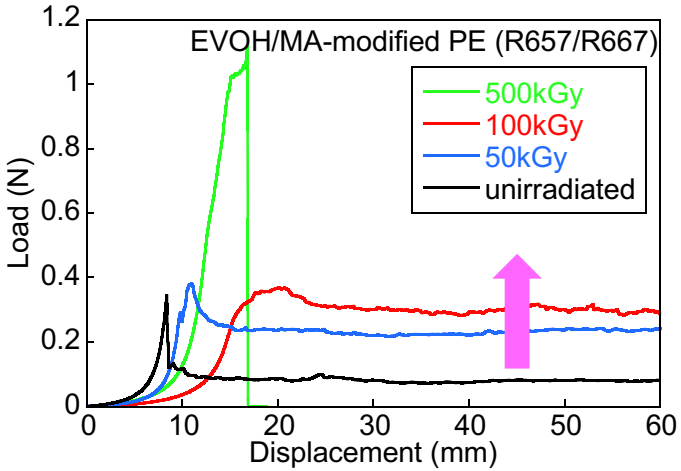
EVOH/変性PE/EVOH積層フィルム材

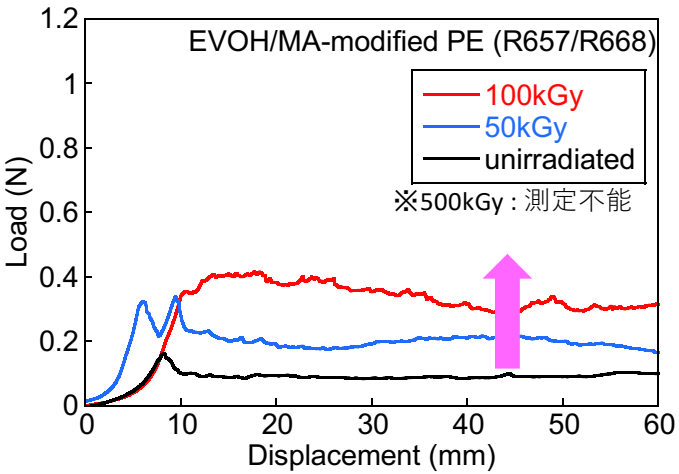
■T形はく離試験（JIS K6854-3を参考）
試験片サイズ：幅10mm×長さ60mm、
接着部の長さ：約30mm
引張り速度：10 mm/min

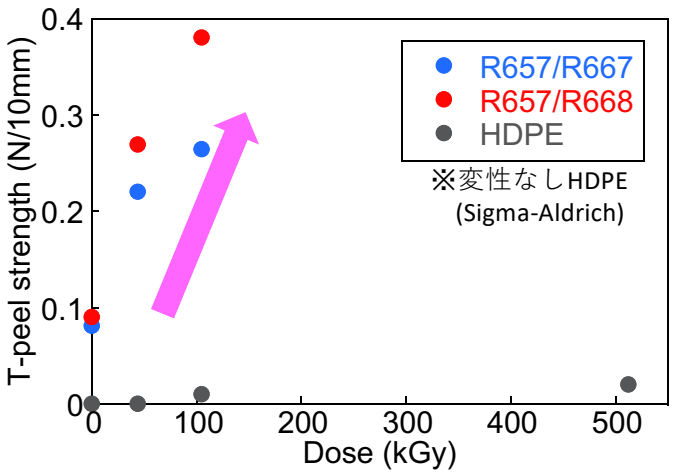


3．研究開発成果について

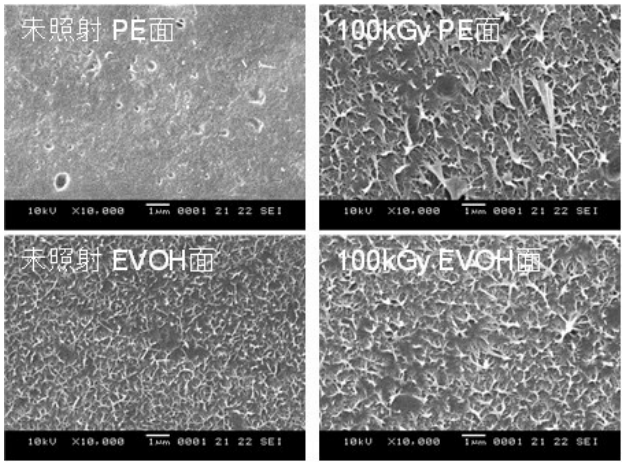
ブレンド材界面強化の検討







■EVOH/変性PE (R657/R668)はく離面



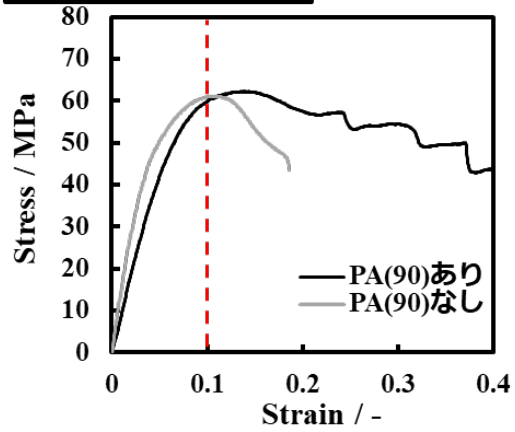
線量増加とともに、 EVOH/変性PE/EVOHのはく離強度が増加
→ガンマ線照射によるEVOH/変性PE界面の接着性向上
→無水マレイン酸変性による放射線架橋の促進効果が期待できる

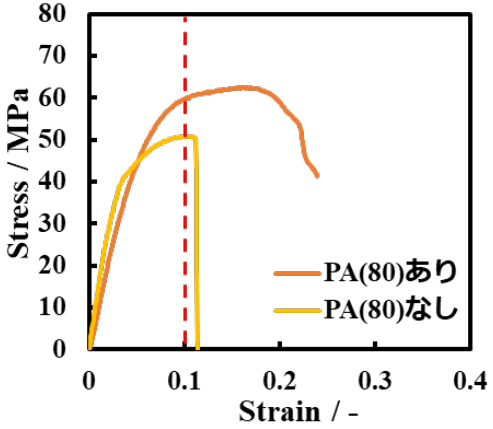
３．研究開発成果について

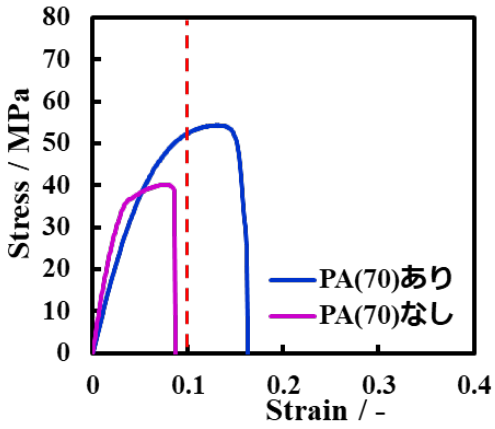
ポリマーブレンド材の検討

低温引張特性達成の可能性確認(-70℃)

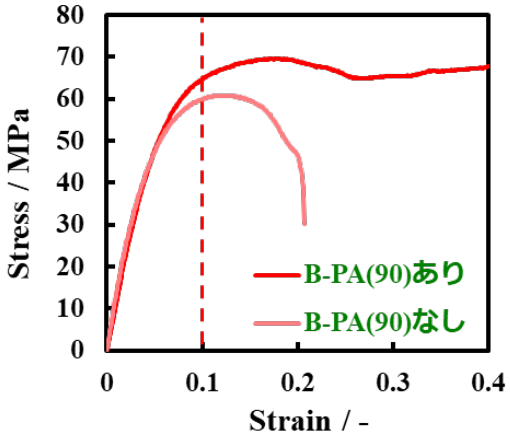
(a) 相容化剤なし

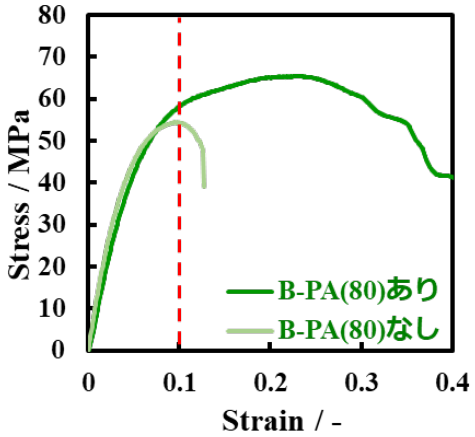


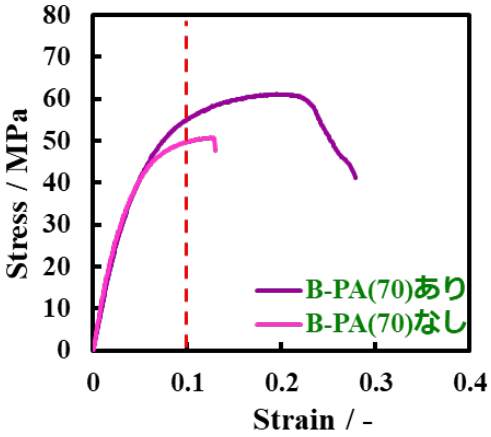




(b) 相容化剤あり







・高いガスバリア性
・PAのなかでも低い融点
・成形加工性に優れる

↑

PA11／HDPEブレンド系

↓

・低温特性に優れる
・機械的強度に優れる
・汎用性が高い

相容化剤添加系：いずれも-70℃での10%降伏ひずみを達成できる可能性あり

４．今後の見通しについて

（中・大径タンクライナー材）

目標：水素透過係数(@ 55 ˚C) P_{H_s} ≤ **1.05 x 10^{-10}** [cm^3(STP)･cm/(cm^2･s･cmHg)]

降伏伸び　ε_y@$60°C$>10%

中・大径タンクライナー材として有望なポリアミド6T，ポリアミド9T，ポリアミド6ベースのブレンド材は設定した中・大径タンクライナー材の目標値を満足しており，OEMに候補材として提案した．

↓

材料改良方針を明確化する．

OEMによるタンク開発として検討する．

（小径タンクライナー材）

目標：水素透過係数(@ 55 ˚C) P_{H_s} ≤ **0.15 x 10^{-10}** [cm^3(STP)･cm/(cm^2･s･cmHg)]

降伏伸び　ε_y@$60°C$>10%

小径タンクライナーの水素透過係数の目標を満たす可能性がある材料としてエチレン-ビニルアルコール共重合体（EVOH）を選定した．EVOHは水素透過係数目標値を満足するが，-70℃における降伏点伸度はほぼ0%である．無水マレイン酸変性ポリエチレンのブレンドにより-70℃における**降伏点伸度6%から8%**となるブレンド材が得られた．小径タンクライナー目標値の範囲内で若干の水素透過係数の上昇が見られたが，小径タンクライナーの候補材として，EVOH-無水マレイン酸変性ポリエチレンブレンド材は有望な材料であると判断した．

↓

材料改良方針を明確化し，目標物性値に到達する可能性を検討する．

OEMに小径タンクライナー材候補として提案する．