

アルミニウムライナーを用いた高圧水素容器

阪口 善樹*・山本 猛**・西脇秀晃*

サムテック株式会社*・サムテックインターナショナル**

〒582-0027 大阪府柏原市円明町1000-18*

90746 カリフォルニア州カーソン市イーストドミンゲスストリート1130**

Aluminum Lined High Pressure Hydrogen Cylinder

Yoshiki Sakaguchi*, Takeshi Yamamoto**, Hideaki Nishiwaki*

Samtech Corp.*, Samtech International Inc.**

1000-18 Enmyouchou Kashiwara, City Osaka, Japan 582-0027*

1130 East Dominguez Street, Carson, CA 90746**

Fuel cell vehicles (FCV) have great expectations to help realize a low carbon society. In July 2008, the basic scenarios to utilize FCV were produced by the Fuel Cell Commercialization Conference of Japan (FCCJ). This utilization scenario set the date for initial FCV commercialization to start from 2015, and agreement for this plan was reached between major automobile manufacturers and energy suppliers. Now, most of onboard hydrogen storage systems use over-wrapped composite type 3 or type 4 high pressure cylinders. These storage systems still have many features to improve, especially volume efficiency and cost optimization.

This paper presents the recent activities to improve the performance of hydrogen storage systems with aluminum-lined type 3, over-wrapped composite cylinders -- utilization of a high strength aluminum alloy, and a hybrid system with composite over-wrap combined with metal hydride storage of hydrogen.

Keywords: Aluminum Liner, Hydrogen Storage, Pressure Vessel, Composite Cylinder, High Pressure

1. 緒 言

低炭素社会実現のため、燃料電池自動車には大きな期待が寄せられているが、この普及に向けたシナリオ（燃料電池実用化推進協議会作成）が、主要な国内外自動車メーカー・国内エネルギー企業で合意された[1]。燃料電池自動車に水素を搭載する方法としては、高圧水素容器（タイプ3、タイプ4）が主流となっており、最近では1充てんあたりの航続距離の伸長を目的として、充てん圧力を35MPaから70MPaへ高圧化した容器の搭載が進んでいる。

本稿では、2015年一般ユーザーへの普及開始を目指し、

実用化段階にある高圧水素容器、特にアルミライナーを用いたタイプ3容器について、その現状、課題およびサムテックの取り組みについて述べる。

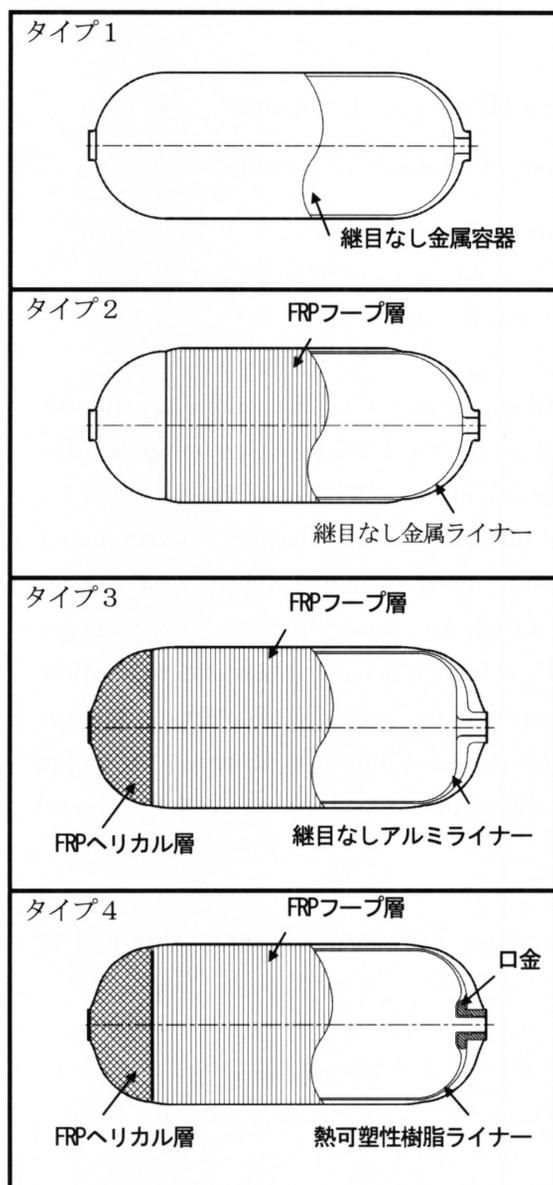
2. 複合容器の現状

2.1. 高圧容器の種類

高圧容器は、その構造により、表1のタイプ1~4に分類される。複合容器は、このうちの、タイプ2~4容器であるが、車載用高圧水素容器としては、タイプ3、タイプ4容器が使用される。（特に燃料タンクとして用いられる、車載用の高圧水素容器の場合は、VH3、VH4容器

と呼ばれる。) 圧縮水素自動車燃料装置用容器の技術基準 JARIS 001 [2]では、VH3容器に使用される金属ライナーの材質は、アルミニウム合金A6061-T6、もしくは、ステンレス鋼SUS316Lに限定されている。

表1. 高圧容器の種類



2.2 複合容器の用途

高圧容器に複合材料が用いられるようになったのは、1950年代で、ロケットモーターケースの技術を使用して、米国で開発された。国内では、1982年より使用されたが、従来の鋼製容器と比較して質量を1/3程度にまで軽減できるため順調に普及し、平成20年度時点、年間44,414本(表2)が流通するようになっている。複合容器の用途としては、医療用の携帯用酸素ボンベ、および、消防士

が使用する空気呼吸器用が多く、この2種類のガス容器で複合容器全体の95%近くを占める。一方、車載用の複合容器は、天然ガス、水素を合わせても、全体の2%に満たない。さらに、同年度の継ぎ目なし構造の天然ガス自動車用容器(鋼製)の流通本数が4,645本であったことより、天然ガス自動車用に限定しても、複合容器のシェアは10%程度に留まっている。

表2. 平成20年度の複合容器流通本数[3]

容器種類・充てんガス	本数(本)	割合(%)
一般複合容器	43,620	98.2
<内訳>		
酸素	26,974	60.7
窒素	1,581	3.6
空気	14,998	33.8
水素	46	0.1
その他	21	0.0
車載用複合容器	794	1.8
<内訳>		
天然ガス自動車用*1	534	1.2
水素ガス自動車用*2	259	0.6
水素ガス運送用*3	1	0.0
複合容器合計	44,414	100.0

正式名称 *1: 圧縮天然ガス自動車燃料装置用容器(複合構造)

*2: 圧縮水素自動車燃料装置用容器

*3: 圧縮水素運送自動車用容器

2.3 タイプ3容器の特徴

前述したとおり、タイプ3容器の最大の特徴は、軽量であることで、鋼製容器の約1/3の質量である。これに加えて、一般には、以下のようなメリットがある。

- (1) 安全性が高い(容器が破裂する前にガスをリークさせる(LBB)の設計が可能)
- (2) ガスバリア性が高い
- (3) 急速充てん時の温度上昇が少ない

上記以外の特徴として、金属製ライナーを用いているために、比較的高温でFRPの硬化をおこなうことができる。このため、タイプ3容器のFRPは、ある程度の耐熱性を持つことができる。例えば、弊社開発容器において、火炎暴露試験後におこなった破裂試験においては、図1のように破裂圧の低下は見られなかった。

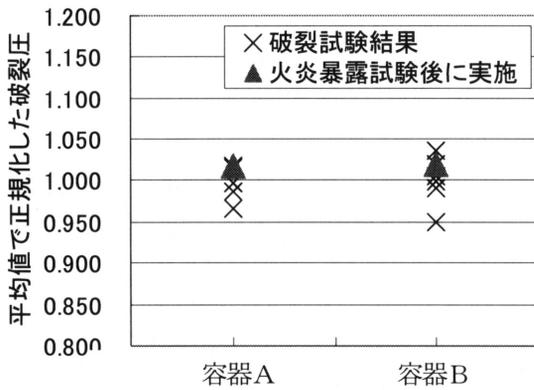


図1. 火炎暴露試験後の破裂圧の劣化

3. 高圧水素容器の課題

米国DOEの車載用水素貯蔵システムの目標値を表3に示す。これより、高圧貯蔵を用いた場合、質量密度は比較的目標に近い値となっているが、体積密度およびコストについては、大きく隔たっている。

表3. 米国DOEの車載用容器の目標値と現状[4]

	2010年 目標	現 状	
		35MPa 容器	70MPa 容器
システム質量 密度 (wt%)	6	5.9	4.7
システム体積 密度 (gH ₂ /L)	45	17.5	25.0
貯蔵システム コ ス ト (\$/kWh)	4	15.6	23.1

3.1. 体積密度の向上

高圧容器の体積密度を向上するためには、充てん圧力を高める（高圧化）、あるいは、体積密度に優れる他の貯蔵材料との併用（ハイブリッド化）が有効である。

ただし、充てん圧力を35MPaから70MPaまで昇圧すると、容器壁厚は2倍となり、同一外体積の場合には内容量が減少するが、水素は1.6倍程度にしかならないため、結果として体積密度は40%程度の向上に留まる。これより、体積密度を向上するためには、充てん圧を高めることと併せて、容器壁厚を減少させる技術開発が重要である。

3.2. 経済性の向上

DOEの調査によると、高圧貯蔵システムのコストの65%が炭素繊維であると報告されている。これより、経済性を向上するためには、炭素繊維の使用量を削減する（＝複合材料の壁厚を減少させる）、もしくは、グレードの低い安価な炭素繊維が利用できるような容器設計とすることが必要である。

4. 開発事例

4.1. 高強度アルミライナーを用いた高圧水素容器の開発

4.1.1. 容器壁厚の決定要因

高圧容器を設計する際には、まず基本的な安全性能である耐圧性（破裂試験）と耐久性（常温圧力サイクル試験）に関する要求を満たさなければならない。現状、タイプ3容器の耐久性は、アルミライナーの疲労性能によって決まり、耐圧性よりも耐久性を満足するために、より厚いCFRP層を必要としている。このため、耐疲労性に優れたアルミニウムをライナーに適用することによって、CFRP層の厚みを減少することができ、コストダウンすることができる。

ここでは、現状の6061-T6アルミニウムよりも、耐疲労性に優れた6069-T6アルミニウムを高圧水素容器に適用した事例を示す。

4.1.2. 試験容器の仕様および評価項目

試作した容器の仕様を図2および表4に示す。CFRP層の厚みおよびライナーの壁厚は、従来の6061-T6を用いた35MPa容器と同一とし、充てん圧力の向上により経済性および体積密度を評価した。

試作容器の評価項目はJARI S 001 に準じた試験内容で行った。一覧表を表5に示す。また、容器性能向上の評価のために、最高充てん圧力を45MPaとして試験圧力を換算した常温圧力サイクル試験を行った。

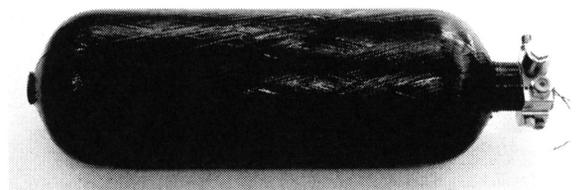


図2. 高強度アルミライナー試作容器

表4. 開発容器の仕様

項目	仕様
内容量	33 L
充てん圧	35MPa以上
外径	274mm
全長	830mm

表5. 試作容器評価項目

試験項目	内容
破裂試験	破裂圧が最高充てん圧力の225%以上であること。 (応力比2.25以上であること。)
35MPa常温圧力 サイクル試験	サイクル試験圧力：35MPa×125% サイクル回数：11250回以上
45MPa常温圧力 サイクル試験*1	サイクル試験圧力：45MPa×125% サイクル回数：11250回以上

* 1 JARIS 001を45MPa換算して評価

4.1.3. 結果

破裂試験および常温サイクル試験の結果を、図3および表6に示す。何れの試験にも合格することができた。

(1) 体積密度の向上について

従来の高压容器と同じ壁厚で、充てん圧力を35MPaから45MPaまで昇圧することができた。これより、両者の水素ガスの密度の違い（35MPa：23.3kg/m³，45MPa：28.4kg/m³，25℃）より、「容器質量密度および容器体積密度は22%向上した」といえる。

(2) 経済性の向上について

45MPaのサイクル試験時に発生するひずみは、35MPaのサイクル試験時に発生するひずみの1.28倍（=45/35）となる。容器の剛性は、各構成材料の弾性率と壁厚の積になるため、壁厚もしくは弾性率を28%減少しても35MPaのサイクル試験に合格できるものと推測される。これより、以下の経済的な効果を期待できる。

1) 壁厚を28%減少させた場合

CFRPの材料費および加工費を28%削減でき、かつファイラメントワインディング工程についても、加工時間を28%削減できる。

2) 弾性率を28%減少させた場合

本容器では、弾性率290GPa程度の高性能中モジュラスファイバーを用いたが、弾性率240GPa程度の汎用炭

素繊維にダウングレードすることができる。この場合、現状の高压容器に対して重量および体積密度の向上は僅かになるが、炭素繊維の価格を半分以上にすることができ、コストダウンの効果は大きい。



図3. 破裂試験結果

表6. 評価試験結果

試験項目	6069-T6	判定
破裂試験	155 MPa	合格*1
35MPaサイクル試験*2 (試験圧力：43.75MPa)	48923回	合格
45MPaサイクル試験 (試験圧力：56.25MPa)	15055回	合格

* 1 35MPa容器、45MPa容器の両方に対して合格

* 2 <参考>6061アルミライナーを用いた場合：19249回

4.2. ハイブリッド貯蔵タンクの試作[5]

4.2.1. ハイブリッド貯蔵タンクの概要

ハイブリッド貯蔵タンクの概略を図4に示す。水素吸蔵合金は水素の吸蔵の際は冷却、放出の際には加熱する必要がある。このため、水素吸蔵合金を収めるカートリッジ（以後MHカートリッジ）は熱交換機能を有している。また、タンク構造を、

① 水素吸蔵合金と高压容器が直接接触しないこと。

② 継ぎ目の無い一体構造のライナーとすること。

とすると、既存の高压容器と異なる開発課題は、ドーム～口金部の安全性の確保と、量産を可能とする生産技術の開発に集約できるため、このような二重構造のタンクとした。

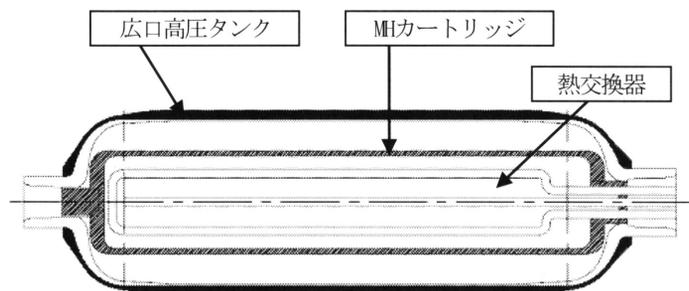


図4. ハイブリッド貯蔵タンクの概略

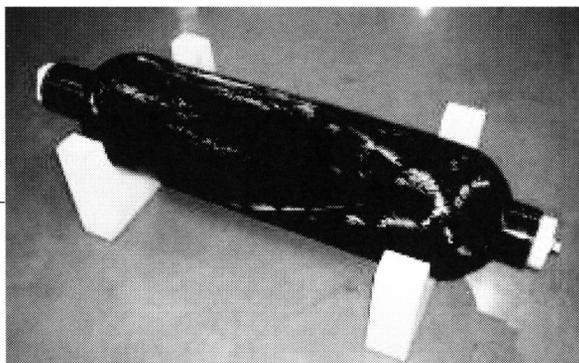


図6. ハイブリッド貯蔵タンク外観

4.2.2. 仕様および評価項目

試作したハイブリッド貯蔵タンクの仕様を表7および図5~6に示す。ハイブリッド貯蔵タンクに用いたライナーは、通常のVH3容器と同じ継ぎ目無し構造である。

試作タンクの評価項目を表8に示す。高圧容器の基本的な安全性能試験である、破裂試験、常温圧力サイクル試験、環境温度圧力サイクル試験、火炎暴露試験に加え、MHカートリッジを内蔵したハイブリッド構造であるため、振動試験をおこなった。さらに、タンクの性能評価のために、急速充電試験をおこなった。

表7. ハイブリッド貯蔵タンク仕様

項目	仕様
内容積	30.5 L
充電圧	35 MPa
外径	247 mm
全長	1070 mm
容器重量	61 kg
水素吸蔵合金 [kg]	21.6 kg
水素貯蔵量 [kg]	1.07 kg

表8. 試作容器評価項目

試験項目	内容
破裂試験	JARI S 001に準じて実施。破裂圧が最高充電圧力の225%以上であること。 (応力比2.25以上であること。)
常温圧力サイクル試験	JARI S 001に準じて実施。11250サイクル以下で漏れ及び破裂のないこと。
環境温度圧力サイクル試験	85°C: 35MPa×125% ×4,000回 40°C: 35MPa×80% ×4,000回 規定回数内で漏れの無きこと
火炎暴露試験	JARI S 001に準じて実施。容器が破裂することなく、容器内のガスが安全弁より排出されること。
振動試験	自動車燃料ガス容器取付部試験方法 TRIAS 7-1996[6]に準じて実施。周波数40Hzまでの範囲で共振の無いこと。振動試験中および試験後に漏れ無きこと。
急速充電試験	10分間で全容量の90%以上の水素ガスを充電できること。

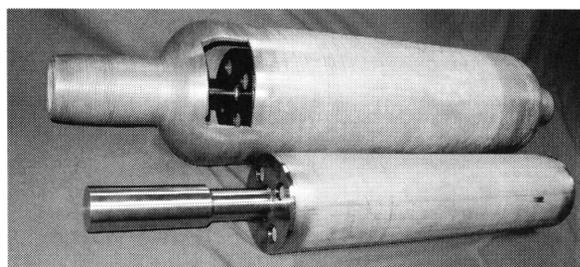


図5. ハイブリッド貯蔵タンク用ライナーと試作用カートリッジ

4.2.3 結果

試作タンクの評価結果を表9に示す。安全性を評価する試験については全て合格したが、急速充電試験は目標に対して未達成であった。火炎暴露試験、振動試験、急速充電試験の詳細を以下に示す。

表9. 評価試験結果

試験項目	結果	判定
破裂試験	破裂圧112MPa	合格
35MPa常温圧力 サイクル試験	25,226回で リーク	合格
環境温度圧力 サイクル試験	指定サイクルで 漏れ無し	合格
火炎暴露試験	安全弁より ガスを放出	合格
振動試験	共振なし 漏れなし	合格
急速充電試験	10分間で81%	未達成

(1) 火炎暴露試験結果

安全弁作動直後の画像を図7に示す。試験前のタンク圧力は17.4MPaであったが、バーナー点火約120秒後にタンク圧力18MPaで安全弁が作動した。作動直後の水素火炎は約5~6mであった。バーナー火炎を試験開始から10分後に消火し、その後約50°Cの温水をタンク内に3時間循環させたが、その間もタンク内からの水素放出は終了せず、安全弁放出口の水素火炎は消炎しなかった。その後、温水循環を停止させて約18時間放置したが、それでも水素放出は終了しなかった。これは、MHを充電しているMHカートリッジは外郭の高压容器と非接触であるため、バーナー火炎による熱がMHになかなか伝わらない影響でMHからの水素放出が遅いことが原因として考えられた。



図7. 安全弁作動直後

(2) 振動試験

振動試験は、図8のようにタンクの両端部を試験装置

へ固定し、両端および胴部中央に加速度計を設置して実施した。

最初に周波数40Hzまでの共振試験で共振の無いことを確認した。耐久試験は、表10に示す条件（上下単振動のみ）で、計20.8時間実施した。耐久試験中の水素の漏洩は、タンクに大気圧より若干高い圧力の水素を充電して確認した。また、耐久試験後の水素の漏洩は、35MPaまで水素を充電して確認した。これらの結果、水素の漏洩は見られず、振動に対するタンクの健全性を確認した。

(3) 急速充電試験結果

急速充電試験は、図9のように、熱媒体を循環しながら、充電速度一定の条件で行った。充電水素量は、水素流量計を用いて計測した。

図10に、熱媒体温度-20°C、熱媒体流量60kg/minでの水素充電試験結果を示す。充電開始から約2分40秒後に35MPaに到達し、その間の充電速度は約0.27kg/minであった。その後、約45分まで計12回の再充電を行い、有効水素充電量を計測した結果、ほぼ設計値の1.05kgとなった。これは、同外体積の35MPa高压容器の約1.5倍の水素貯蔵量である。

また、充電開始から10分までの水素充電量は0.85kgとなり、有効水素充電量に対する充電率は約81%であった。

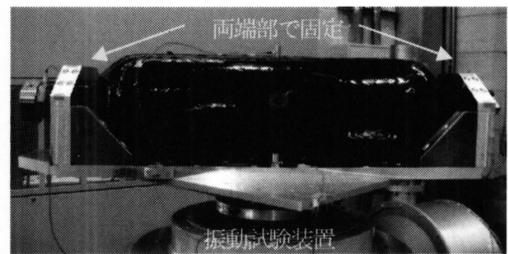


図8. 振動試験時タンク設置状況

表10 耐久試験条件

プログラム 順序	加速度 [m/s ²]	繰返し数 [回]	振動数 [Hz]
1	19.6	1×10 ³	40
2	14.7	9×10 ³	
3	9.8	9×10 ⁴	
4	5.9	29×10 ⁵	

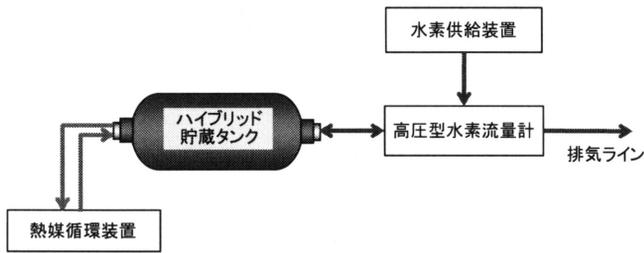


図9. 水素充電試験装置 概略図

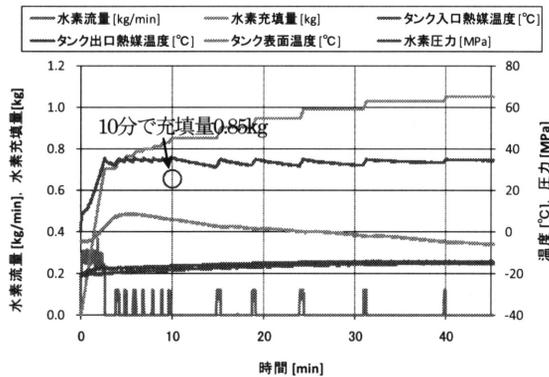


図10. 水素充電試験結果

(4) まとめ

- 1) 水素吸蔵合金と高圧容器を組み合わせることにより、35MPa 充電で、従来の 1.5 倍の水素を貯蔵することができた。
- 2) 安全性能評価(破裂試験, 常温圧力サイクル試験, 環境温度圧力サイクル試験, 火炎暴露試験)を実施し、現行基準への適応性を確認した。
- 3) 有効水素充電量に対する 10 分までの水素充電率は約 81%の結果を得た。
- 4) 今後の開発では、水素充電速度のさらなる向上 (MH カートリッジの熱交換性能改善), 低コスト化 (製作工程の改善) および軽量化 (MH の高容量化) が課題となる。

5. おわりに

複合容器の現状と、アルミニウムライナーを用いた、タイプ3容器の性能向上についての取り組みについて述べたが、燃料電池自動車普及のためには、まだまだ改善の余地はある。安全性を確保しつつ、少しでもタンクの性能を向上できるよう、継続的な技術開発が必要である。また、今回は触れなかったが、製造工程におけるコスト

ダウンも、実用化の課題である。

謝辞

高強度アルミライナーを用いた高圧水素容器の開発は、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) 殿より、助成を受けたものである。また、ハイブリッド貯蔵タンクの開発は、NEDO 殿からの委託により日本重化学工業 (株), (財) 日本自動車研究所とが共同で実施した「水素安全利用等基盤技術開発-車両関連機器に関する研究開発」(H17~19年度) の成果の一部である。ここに記して謝意を表す。

記号

CFRP : Carbon Fiber Reinforced Plasticの略であり、炭素繊維によって強化されたプラスチックである。

LBB : Leak Before Burstの略で、容器全体が破裂する前にガスをリークさせることである。タイプ3容器ではより多くの荷重を分担するCFRP層のほうがライナーであるアルミニウムよりも十分に疲労寿命が長いので、このLBB設計が可能である。

参考文献

1. 燃料電池実用化推進協議会プレスリリース, 「燃料電池自動車、水素供給ステーション2015年から普及スタートへ」 2008年7月4日
2. 圧縮水素自動車燃料装置用容器の技術基準 JARI S 001 (2004)
3. 高圧ガス保安協会資料: ガス別容器検査数量全国集計表 (2009年3月)
4. Stephen Lasher et al. : Compressed and Liquid Hydrogen Carrier System Cost Assessments, DOE Merit Review DOE, (2009)
5. NEDO 成果報告書「水素安全利用等基盤技術開発-車両関連機器に関する研究開発-水素貯蔵合金と超高压容器を組み合わせたハイブリッド貯蔵タンクの研究開発」(2008年3月)
6. 自動車燃料ガス容器取付部試験方法, TRIAS 7-1996