

機関番号：17104
 研究種目：基盤研究（B）
 研究期間：2008～2010
 課題番号：20360384
 研究課題名（和文） 無機化合物複合化による高い水素ガスバリア性能を有する炭素繊維強化プラスチック
 研究課題名（英文） CFRP with High Hydrogen Gas Barrier Characteristics Using Inorganic Compound
 研究代表者
 米本 浩一 (YONEMOTO KOICHI)
 九州工業大学・大学院工学研究院・教授
 研究者番号：80404101

研究成果の概要（和文）：柔軟な層状の結晶構造を持つ珪酸塩等の粘土鉱物を一方向に高配向した水素ガスバリア性の高い粘土膜材料について、水素ガス透過率や熱膨張率等の基礎物性や極低温下での強度等の機械的特性を明らかにした。粘土膜と炭素繊維強化プラスチックとの複合化技術および成形技術を確立し、将来の再使用型宇宙輸送システム向けの小型の複合材製液体水素タンクの試作研究と実証試験を実施した。

研究成果の概要（英文）：The basic material properties such as hydrogen gas permeability and thermal expansion coefficient, and the mechanical characteristics such as strength under cryogenic temperature for the clay film materials with high hydrogen gas barrier characteristics, which consists of crystalline layered silicate with a flexible structure directionally oriented in one direction, have been studied. The composite and manufacturing technology of carbon fiber reinforced plastics compound with the clay film was established, and the small liquid hydrogen prototype tanks were manufactured and tested for the feasibility verification of future reusable space transportation system.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	9,200,000	2,760,000	11,960,000
2009年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2010年度	3,100,000	930,000	4,030,000
総計	14,700,000	4,410,000	19,110,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・航空宇宙工学

キーワード：無機化合物，複合材料，水素ガスバリア性，炭素繊維強化プラスチック，液体水素タンク，珪酸塩，粘土鉱物，粘土膜

1. 研究開始当初の背景

宇宙開発の更なる拡大のためには、従来の使い捨てロケットに比べて宇宙輸送コストを1/10、理想的には1/100に下げることが大きな課題であり、航空機と同じように繰り返し使用可能な再使用型宇宙輸送システムの実現がその鍵を握っている。それには機体構造の一層の軽量化が必要で、従来から航空宇宙分野で使用されているアルミニウム等の金属材料に替わって、比強度に優れた炭素繊維

強化プラスチックを主構造とする研究が進められてきた。ところで、宇宙輸送システムの初期質量の90%近くは燃料であり、容積的には液体水素等の燃料が大半を占める。したがって、巨大な液体水素タンクを軽量で強靱な炭素繊維強化プラスチック製とすることが、再使用型宇宙輸送システムの実現のためのブレイクスルーである。

有機高分子材料であるプラスチックは容易に水素ガスを通してしまうため、炭素繊維

強化プラスチックをそのまま液体水素タンク材料として使うことができない。そのため、水素ガスを全く通さないアルミニウム等の金属材料、あるいは通し難い有機高分子材料を選んでライナーとするアイデアがこれまでに数多く試みられてきた。

しかし、前者の場合は炭素繊維強化プラスチックと金属の熱膨張率の差による接着界面の剥離が克服できずにいる。後者の有機高分子材料についても水素ガスバリア性能の著しい向上が期待できないというのが実情である。近年、カーボンナノチューブの登場により、これを複合材の樹脂に添加することで弾性率や圧縮強度等の機械的な性質の向上が認められてきた。こうしたナノテクノロジーの応用には、単に強度向上だけではなく、水素などのガスバリア性能への寄与も期待されているが、実際のところ目立った研究成果が得られていないのが現状である。

2. 研究の目的

本研究のテーマ「無機化合物複合化による高い水素ガスバリア性能を有する炭素繊維強化プラスチック」とは、炭素繊維強化プラスチックの中に柔軟な層状の結晶構造を持つ珪酸塩等の粘土鉱物を一方向に高配向した層を形成することで、従来の有機高分子材料等のライナーを利用したものよりも遥かに高い水素ガスバリア性能を実現し、実用的な液体水素タンクを開発する研究である。

液体水素タンク実現可能性に関して全く新しい角度からの知見を与えたのが、研究分担者の一人によるクレーストの発明である。これまでエンジニアリングプラスチックのガスバリア性能の向上には、フィラーとしての層状の珪酸塩（粘土）を添加物の形で用いることが行われてきた。その効果は認められたものの、プラスチック自体の成形性が悪くなるため添加量には限界があった。そこで発想を全く逆転させて、従来フィラーとして少量添加した粘土を逆に主材料とした膜にすると、飛躍的にガスバリア性と耐熱性が向上することに行き着いたというわけである。

このクレーストという名称は、原料の粘土 (Clay) と産業技術総合研究所の略称 AIST (Advanced Industrial Science and Technology) に由来している。クレーストとは、簡単に言えば層状の結晶構造を持つ珪酸塩等の粘土鉱物を一方向に高配向させ (図 2-1)、かつ緻密な層を微量の有機系バインダによってフィルム化したものである (図 2-2)。珪酸塩等の粘土結晶は固くて脆いというイメージがあるが、実際には柔軟なフィルムに成型が可能である。しかも従来の有機高分子材料では得られなかった極めて高い水素ガスバリア性能が得られるというのが特徴になっている。その水素ガスバリア性能は、一

方向に高配向した粘土結晶構造によって、ガス分子の迂回効果 (図 2-3) によってもたらされるものと考えられている。

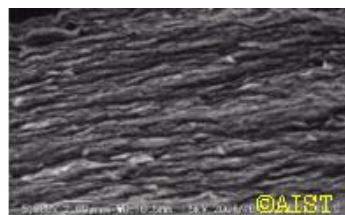


図 2-1 高配向した層状珪酸塩の結晶構造

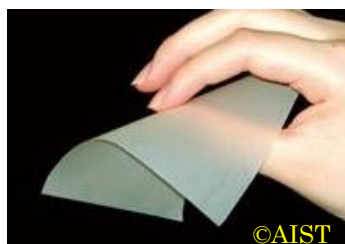


図 2-2 粘土膜クレースト

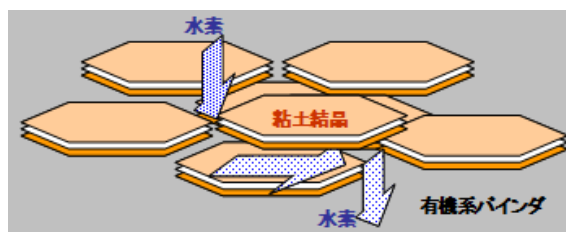


図 2-3 粘土結晶による水素ガスの迂回効果

3. 研究の方法

本研究の目標と範囲を次に設定した。

I. 基礎研究

- (1) 複合化技術および成型方法の確立
- (2) 基礎物性や機械的材料特性データの取得
- (3) クレーストのガスバリア性能の向上

II. 応用研究

- (1) 液体水素タンク構造様式の研究
- (2) 液体水素タンク及び周辺部位の試作と性能試験

4. 研究成果

4. 1 クレーストの材料特性

(1) 水素ガスバリア特性

CFRP のプリプレグ (三菱レーヨン製, PYLOFIL#380) 6 枚の中央にクレースト (ST タイプ: 厚さ $73\mu\text{m}$, HR タイプ: 厚さ $90\mu\text{m}$) を挟み込んで積層し、ホットプレスにより加圧 (0.6MPa), 高温硬化 (130°C) させることによってサンドイッチ成形したクレースト複合化 CFRP とその顕微鏡断面を図 4. 1-1 に示す。観察の結果から CFRP のエポキシ樹脂は、軟化する際にクレーストとの界面の凹凸に流れ込み、硬化後には機械的なアンカー効果により接着剤としての効果が現れることが分かった。

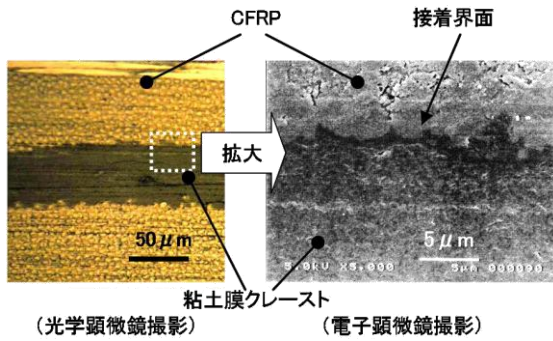


図 4.1-1 クレースト複合化CFRPと顕微鏡断面写真

クレースト複合化 CFRP の水素ガス透過率測定結果を表 4.1-1 に示す。CFRP 単体の水素ガス透過率に比べると、クレースト単体は 100 倍以上の水素ガスバリア性能があり、またクレーストを複合化した CFRP でも同等に高いガスバリア性能が維持できていることが分かる。

表 4.1-1 クレーストと各種樹脂材料の水素ガス透過率

	水素ガス透過率 [$\times 10^{-16} \text{mol} \cdot \text{m} / (\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$]
CFRP	0.529
クレースト(ST)	0.0009
クレースト(HR)	0.0046
クレースト(ST)複合化CFRP	0.0078
クレースト(HR)複合化CFRP	0.0035
液晶性ポリエステル(東レ)	0.625
ポリアミド(NEDO)	0.602
エチレンビニルアルコール共重合樹エハール(クレ)	0.031
ニチコンGホリマー(日本合成化学工業)	<0.003

注記： クレーストのカッコ内は、タイプ名を表す

液体水素タンク用材料の評価を目的として、クレースト複合化 CFRP に -196°C の極低温に 100 から 1,000 回さらして熱衝撃を付与する、あるいは 0.5 から 0.7%の歪に相当する引張荷重を 1,000 から 10,000 回繰り返し負荷するなどして、水素ガスバリア性能への影響を評価する試験を行った。結果を図 4.1-2 に示す。

(2) 強度特性

クレーストの極低温下での強度特性を調べるために、常温(300K)、液体窒素温度(77K)、液体ヘリウム温度(4K)での引張試験および引張せん断試験を実施した。クレーストには、標準的な ST タイプ (厚さ $40 \mu\text{m}$)、ST から耐水性を向上させた NewST-0 タイプ (厚さ $20 \mu\text{m}$)、さらに NewST-0 タイプに添加物としてトレジンを加えた NewST-20 タイプ (厚さ $20 \mu\text{m}$) を用いた。

a. 引張強度

引張試験結果を図 4.1-3 に示す。

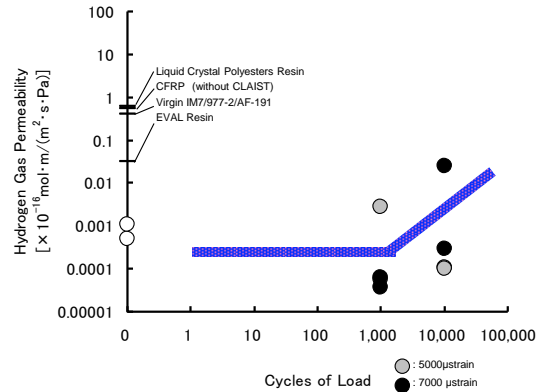
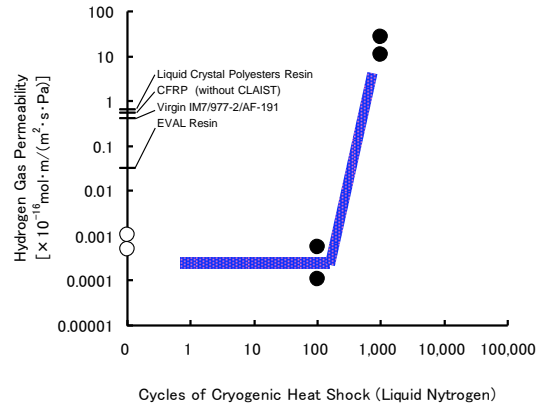


図 4.1-2 クレースト複合化 CFRP の極低温熱衝撃と荷重負荷後の水素ガス透過率への影響

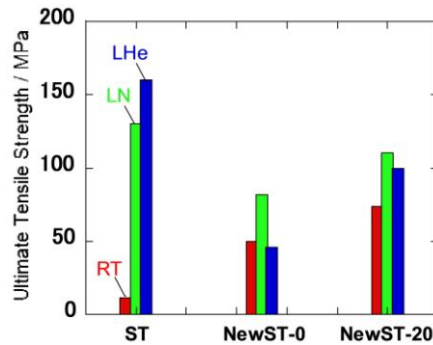


図 4.1-3 クレーストの引張強度

常温での引張強度は、クレーストの ST タイプ、NewST-0 タイプ、NewST-20 タイプの順番で大きく、極低温での引張強度は、クレースト NewST-0 タイプ、NewST-20 タイプ、ST タイプの順番で大きくなり、常温と極低温での引張強度の大小が逆転する結果になった。また、クレースト ST タイプの場合、極低温の引張強度に比べて、室温では極端に小さいという特性も得られた。

走査型電子顕微鏡を用いて引張試験後のクレースト供試体破断面の観察を行った(図 4.1-4)。クレースト ST タイプについて、常温試験後の供試体破断面には結晶の著しい変形が観察されたが、極低温試験後の破断面では粘土膜結晶の積層構造が見られる。この原因として、ST タイプは膨潤な性質を有する

ため、常温環境下では試験開始までに吸湿した水分により積層構造に変形が生じるが、極低温では吸湿した水分が凝固して粘土膜の積層構造の変形が抑えられたと考えられる。

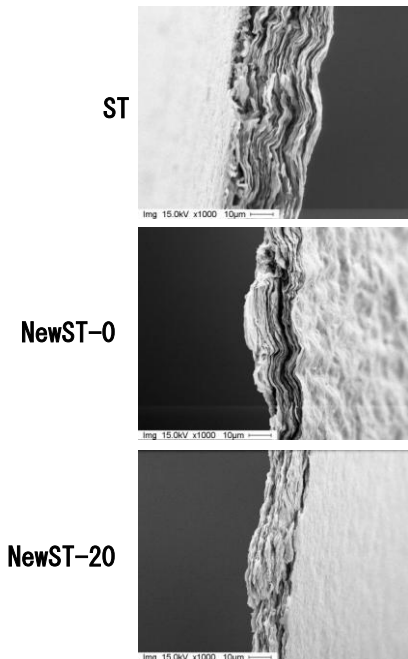


図 4.1-4 クレスト引張試験後の破断面

b. 引張せん断強度

クレストの引張せん断試験結果を図 4.1-5 に示す。クレスト ST タイプに比べて、NewST-0 タイプおよび NewST-20 タイプではせん断強度が小さいことが分かった。しかし、いずれのクレストについても、せん断強度の温度依存性は減少している。

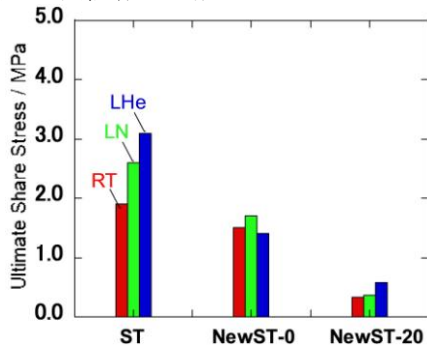


図 4.1-5 クレストの引張せん断強度

c. 熱膨張特性

クレスト ST と HR タイプについて、-150°Cから 100°Cまでの歪の変化を測定し、熱膨張係数を算出した結果を図 4.1-5 に示す。

通常の湿度環境において膨潤タイプのクレスト ST タイプや HR タイプでは、5 質量パーセントくらい粘土結晶間に 1 水和層の水が存在している。40 から 60°Cの乾燥によりそのほとんどが失われるため、その過程で層間隔が 0.126nm から 0.97nm に収縮する。

このことが室温を過ぎた温度において熱膨張係数が正から負に逆転する理由である。

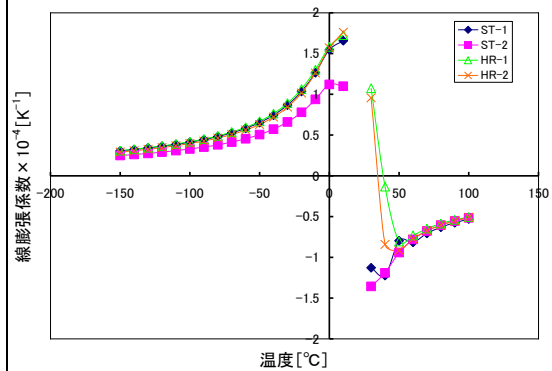


図 4.1-5 クレストの熱膨張係数

4. 2 水素配管及びタンクの試作と試験

(1) 液体水素用配管の試作

試作したクレスト複合化 CFRP 液体水素配管の構造様式を図 4.2-1 に示す。内殻は、130°C硬化型の CFRP を用いて高温硬化成形した後、口金との間を極低温用の接着剤で接合する。なお、口金には熱膨張率が小さく、また軽量の窒化珪素 Si3N4 を用いた。外殻には、高温硬化に伴う内殻や接着剤の劣化を防ぐために、80°C硬化型の CFRP を内殻にオーバーレイアップして高温硬化成形した。

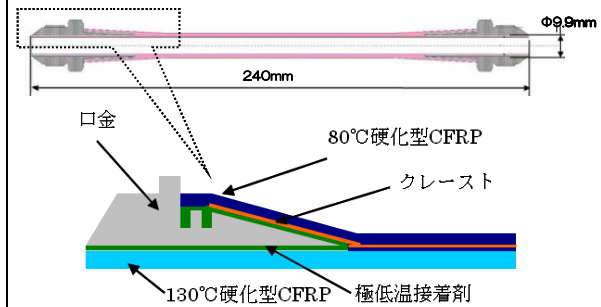


図 4.2-1 クレスト複合化 CFRP 製液体水素配管

(2) 液体水素タンクの試作

試作したクレスト複合化 CFRP 製液体水素タンクは、内容積が約 1 リッター及び約 4.3 リッターと小型のものである。成型型を用いて CFRP プリプレグ（東邦テナックス製：W-3101-A/Q-112J）にクレストを積層しながらハンドレイアップし、オートクレーブにて口金と一緒に高圧条件下で高温硬化させ、半割りの CFRP タンクを成形する。口金は、鉄製（SUS316L）でラップ形状に機械加工して製作した。もう一つの半割り CFRP ライナーと中央部分を接着剤にて接合して一体化する。更にその外側にクレストを挟み込んだ CFRP プリプレグを巻き、オートクレーブにて再度高温硬化させると、口金が付いたクレスト複合化 CFRP 製の液体水素タンクができあがる（図 4.2-2）。



クレスト複合化CFRP液体水素タンク
 図 4.2-2 クレスト複合化
 CFRP 製液体水素タンクの成形工程

(3) 液体水素の充填および漏洩試験

試作したクレスト複合化 CFRP 製液体水素配管および液体水素タンクは、耐水圧試験、液体窒素温度での熱衝撃試験、ヘリウムガスリーク試験を行い、その耐圧やガスバリア性能を確認した後に、秋田県能代市にある(独)宇宙航空研究開発機構の多目的実験場にて、実際の液体水素を用いた液流し試験を実施した(図 4.2-3)。液体水素供給設備からの注液ラインにインタフェースを介してクレスト複合化 CFRP 製液体水素配管と液体水素タンクを取り付け、水素ガス検知器によってリークの有無を確認した。クレスト複合化 CFRP 製液体水素配管および液体水素タンクは、水素ガスのリークも無く、試験後の検査でも問題となる損傷等は発見されなかった。



図 4.2-3 液体水素の充填および漏洩試験

4.3 おわりに

当初の予定通り、柔軟な層状の結晶構造を持つ珩酸塩等の粘土鉱物を一方向に高配向した水素ガスバリア性の高い粘土膜材料クレストについて、水素ガス透過率や熱膨張率等の基礎物性や極低温下での強度等の機械的特性を明らかにすることができた。その結果に基づき、粘土膜と炭素繊維強化プラスチックとの複合化技術および成形技術を確立し、小型の複合材製液体水素タンクの試作研究と実証試験を実施し、将来の再使用型宇宙輸送システム向けの実用化の見通しが得られた。

今後とも(独)宇宙航空研究開発機構宇宙科学研究所との共同研究を継続し、より大きな液体水素タンク等の試作および実証試験を行っていく考えである。

また、平成22年度補正予算で採択された経済産業省の地域イノベーション創出研究開発事業「革新的ライナーレス超高压ガス用複合材料容器構造の実現と実証」にも参画することが決まり、当該研究成果を燃料電池車向けの超高压水素ガスタンクへの応用にも生かす計画である。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計6件)

- ① 米本浩一, 蛭名武雄, 奥山圭一, 水素ガスバリア性の高い粘土膜炭素繊維強化プラスチックとその応用, 月刊ケミカルエンジニアリング, 査読無, 第54巻, 第8号, 2009, pp.21-25
- ② 米本浩一, 蛭名武雄, 奥山圭一, 高い水素ガスバリア性能を有する粘土膜複合化CFRPと高压ガスタンクへの応用, Polyfile (Information of Polymer Technology), 査読無, 第46巻, 第543号, 2009, pp.58-62
- ③ 蛭名武雄, 米本浩一, 奥山圭一, 炭素繊維強化プラスチック/粘土膜複合材料と水素タンクへの応用, 工業材料 (Engineering Materials), 査読無, 第57巻, 第5号, 2009, pp.31-35
- ④ Yonemoto, K., Yamamoto, Y., Ebina, T., and Okuyama, K., "Application of CFRP with High Hydrogen Gas Barrier Characteristics to Fuel Tanks of Space Transportation System", Transactions of the Japan Society for Aeronautical and Space Sciences, 査読有, Vol.7, 2009, (Online Journal)
- ⑤ 蛭名武雄, 山本雄太, 米本浩一, 奥山圭一, 水素タンクに適した軽量高性能複合材開発, 燃料電池 (The Journal of Fuel Cell Technology), 査読無, 第8巻, 第2号, 秋号, 2008, pp.133-13
- ⑥ 奥山圭一, 米本浩一, 蛭名武雄, 粘土鉱

物シートで強化した炭素繊維強化プラスチックの水素ガスバリア特性, 日本プラスチック工業連盟誌, 査読無, 第 59 巻, 第 10 号, 2008, pp. 35-37

[学会発表] (計 7 件)

- ① 丸山寛輝, 米本浩一, 安部孝一朗, 蛭名武雄, 奥山圭一, 粘土膜複合化 CFRP 製液体水素配管とタンクの試作評価, 日本機械学会九州支部第 64 期総会・講演会, 2011 年 3 月 17 日, 九州大学伊都キャンパス
 - ② 磯崎大樹, 米本浩一, 安部孝一朗, 丸山寛輝, 佐藤英一, 複合材タンクライナー用粘土膜材料の極低温機械特性評価, 第 26 回宇宙構造・材料シンポジウム, 2010 年 12 月 10 日, 宇宙航空研究開発機構宇宙科学研究所
 - ③ 安部孝一朗, 米本浩一, 丸山寛輝, 佐藤英一, 磯崎大樹, 蛭名武雄, 奥山圭一, 粘土膜複合化 CFRP の極低温機械特性と配管の試作評価, 第 26 回宇宙構造・材料シンポジウム, 2010 年 12 月 10 日, 宇宙航空研究開発機構宇宙科学研究所
 - ④ 山本雄太, 米本浩一, 安部孝一郎, 蛭名武雄, 奥山圭一, 粘土膜複合化 CFRP の水素ガスバリア性能及び極低温特性評価, 第 25 回宇宙構造・材料シンポジウム, 2009 年 12 月 4 日, 宇宙航空研究開発機構宇宙科学研究所
 - ⑤ Yonemoto, K., Abe, K., Yamamoto, Y., Ebina, T., and Okuyama, K., "Development of High Pressure Hydrogen Tank Made of Clay-film Compound CFRP, APISAT (Asia-Pacific International Symposium on Aerospace Technology) 2009, November 4-6, 2009, Gifu, Japan
 - ⑥ 米本浩一, 山本雄太, 安部孝一朗, 蛭名武雄, 手島暢彦, 関川秀雄, 奥山圭一, 中野正雄, 粘土膜をガスバリア層とする炭素繊維強化プラスチック製水素タンクの開発, 第 53 回粘土科学討論会, 2009 年 9 月 10-11 日, 岩手大学学生センター棟および人文社会科学部 5 号館
 - ⑦ Yonemoto, K., Yamamoto, Y., Ebina, T., and Okuyama, K., "High Hydrogen Gas Barrier Performance of Carbon Fiber Reinforced Plastic with Non-metallic Crystal Layer", SAMPE' 08, 査読有, May 18-22, 2008, Long Beach, CA, USA
- [図書] (計 2 件)
- ① 蛭名武雄, 高木哲一, 山田裕久, 田村賢志, 森本和也, 小川誠, 林拓道, 伊藤弘志, 窪田宗弘, 横田弘, 志々目正高, 皆瀬慎, 太田俊一, 阿部潔, 長井雄希, 鈴木正哉, 南炫貞, 石井亮, 横田光司, 南條弘, 平田雄一, 鯨井勝, 行嶋史郎, 井口恵進, 手島暢彦, 川崎加端範, 茂木克

己, 佐々木巖, 小熊清典, 浜尾聡和, 在間弘朗, 荘所大策, 鈴木覚, 米本浩一, 和田一仁, 福井祥文, 河崎英治, 中村雄三, 藤原広治, 星靖, 小野澤伸子, 佐山和弘, S.Venkatachalam, 佐藤公泰, 榊原和久, 富樫哲, 庄司絵梨子, 独立行政法人産業技術総合研究所コンパクト化学システム研究センター, Clayteam Technical Book (粘土膜及び無機ナノ素材に関する「技術解説書」), 「第 5 章応用, 第 3 節クレーストを用いた炭素繊維強化プラスチック製水素タンク」, 2011, 全 206 頁 (pp. 165-174)

- ② 橋本辰彦, 加藤之貴, 成田悟, 原田亮, 上宮成之, 石部英臣, 前一廣, 川本克也, 稲垣嘉之, 松永健太郎, 関根泰, 松方正彦, 菊地英一, 浦崎浩平, 三石雄悟, 佐山和弘, 久慈俊郎, 寺下尚克, 角掛繁, 竹市信彦, 高木英行, 宮岡裕樹, 市川貴之, 西原洋和, 京谷隆, 伊藤仁, 内山誠, 阿部真丈, 南雲道彦, 小堀良浩, 榊田明宏, 伊藤吾朗, 坂口善樹, 米本浩一, 坂口順一, 市川勝, 高井健一, 砥綿眞一, 李海文, 池田一貴, 齋藤寛之, 町田晃彦, 片山芳則, 高木勝敏, 上杉浩之, 新居宏美, 岩下博信, 高野俊夫, サイエンス&テクノロジー, 水素製造・吸蔵・貯蔵材料と安全化, 「第 4 章 水素貯蔵用タンク, 圧縮容器材料/水素貯蔵システム, 第 2 節 水素貯蔵用タンク/容器材料/システム [5]炭素繊維強化樹脂(CFRP)を用いた水素貯蔵用タンク」, 2011, 全 379 頁 (pp. 260-271)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.mech.kyutech.ac.jp/yonemoto/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

米本 浩一 (YONEMOTO KOICHI)

九州工業大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号: 80404101

(2) 研究分担者

蛭名 武雄 (EBINA TAKEO)

独立行政法人産業技術総合研究所・コンパクト化学プロセス研究センター・主任研究員

研究者番号: 10356595

奥山 圭一 (OKUYAMA KIICHI)

愛知工科大学大学院・システム工学専攻・教授

研究者番号: 30442461

(3) 連携研究者 なし