九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

高圧水素特性に優れたカーボンナノチューブ/ゴム複合材料の開発

武山，慶久

https://doi.org/10.15017/2534450

出版情報：Kyushu University, 2019, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：

（様式２）

氏　　名　：武山　慶久

論 文 名　：高圧水素特性に優れたカーボンナノチューブ/ゴム複合材料の開発

区　　分　：甲

論　文　内　容　の　要　旨

環境問題とエネルギー問題双方を解決する技術として，水素をエネルギー媒体とする燃料電池システムが注目されている．2014 年に 70 MPa の高圧水素を搭載した燃料電池自動車が実用化され，燃料となる水素を自動車に充填する水素ステーションも建設整備されている．このような状況下，水素ステーションにおける部品交換頻度の低下，つまり，耐久性の向上によりメンテナンス期間短縮を目指し，ゴムシール材の耐用充填回数の向上に関する研究開発が進められている．

水素ステーションにおける水素充填時，シール材として使用されるゴム材料は高圧水素に曝露されることにより水素が侵入し,その水素侵入量は曝露時の水素圧力に比例することが判明している．また，水素が侵入した状態のゴム材料が急激な減圧に曝されると，侵入した水素をゴム材料中に保持しうる量が低下するため,ゴム材料中に過剰に存在する水素ガスにより気泡が発生し内部破壊（ブリスタ破壊）が発生する．また，侵入した水素によりゴム材料が膨張し，O リング溝の容積を超えて膨張すると体積増加による破壊などが起きる．

これら破壊現象に対し，これまでゴム材料の配合設計に関する検討が進められており，フィラーが高圧水素環境下における材料中への水素侵入量や体積変化に大きく寄与することが明らかとなっている．例えば，カーボンブラックは補強効果の高い炭素系フィラーであるが，十分な補強効果を得るためには添加量が大きくなり，水素侵入量は炭素の添加量に比例するため，結果的に水素侵入量が大きくなる．水素侵入量と体積変化を共に抑制可能なフィラーは見出されていなかった．

本研究は，さらなる高耐久の高圧水素用シール材料として適用し得るゴム材料の創出を目標として，高い補強性を発現することが期待できるカーボンナノチューブ（CNT）に着目し，CNT構造が及ぼす高圧水素特性への影響を検討したものである．課題となる高圧水素環境下における材料中への水素侵入特性と体積変化抑制を両立する材料開発のためのフィラー設計指針確立を目的として，研究を進めた．

第一章では，本研究の背景と目的を示した．高圧水素ガス用ゴム材料の技術課題について述べ，本研究の推進意義について記した．

第二章では，本研究の主材であるCNTとして，単層CNT（SWCNT）と多層CNT（MWCNT）を用いてアクリロニトリルブタジエンゴム（NBR）複合材料を作製し，高圧水素環境下で使用されるゴム材料としての特性に重要となる機械特性，耐熱性，耐摩耗性を検討した．その結果，SWCNTは少量の添加で高い補強性を示すことを明らかとした．修正Guth-Goldの式を適用することで，SWCNTの高い補強効果がCNTのアスペクト比および比表面積が大きいことに起因することが判明した．また，得られたSWCNT/NBR複合材料は，耐熱性および耐摩耗性にも優れることを示した．耐熱性に関しては，NBR中においてもSWCNTがラジカル補足性能を発揮することが示唆された．耐摩耗性では，カーボンブラック配合ゴムは摩耗量がゴム硬度に依存するのに対し，CNT，特に

SWCNTは摩耗量がゴム硬度に依存せず, CNT/NBR複合材料の摩耗メカニズムがカーボンブラック/NBR複合材料とは異なることが判明した.

第三章では，CNT/NBR複合材料の30 ~ 90 MPaの高圧水素曝露による水素侵入量と体積変化の関係を検討した．結果，従来のフィラーでは両立できなかった水素侵入量と体積変化の抑制をCNTにより両立可能であることを明らかとした．また，水素侵入量はフィラー配合量が支配的で，体積変化はフィラーの分散構造が支配因子であることが判明した．特に，SWCNTは少量添加の配合で高圧水素曝露による体積変化が抑制可能であり. SWCNT/NBR複合材料はブリスタ破壊およびはみ出し破壊に対する耐性に優れたゴム材料であることが判明した.

第四章では，CNT構造と高圧水素曝露による水素吸着との関係を明らかとするため，CNT配向集合体の長さおよびCNTバンドル径の異なるCNT単体のバッキーペーパーを作製し, 高圧水素曝露による水素量との関係を検討した．その結果，CNT配向集合体の長さが，吸着と考えられる水素量と強い相関を示すことを明らかとした．CNTが長い程，吸着水素が少ない傾向を示しており，CNT開口末端への物理吸着が示唆された．また，CNT解繊度との関係から，CNT－CNT間に侵入した水素は脱離が遅いことが示唆された．脱離が遅い水素や吸着水素が多いと，高圧水素曝露後の減圧の際，ゴム材料中に侵入した水素が拡散されにくいため，内部破壊を促進し，耐久性が悪化することが考えられる．ゴム材料の耐久性向上のためには，高圧水素特性としてフィラーに由来する脱離が遅い水素および吸着水素が少ないことが求められる．以上の結果から，高圧水素特性に優れたCNT構造は，内径が小さく，長さが長く，かつ，バンドル径が小さく解繊度が高い構造であることを示した.

第五章では, 第三章で高圧水素特性を評価したSWCNT/NBR複合材料のシール材としての耐久性を検討した．その結果，従来配合設計と比較してフィラー量が非常に少ないSWCNT/NBR複合材料のOリングが，最大圧力90 MPa，30 ℃，水素加減圧サイクル試験により，水素シール材として適用できることを示した．また，SWCNTの分散性が高圧水素曝露による破壊に与える影響を検討した結果，SWCNTを均一に分散することではみ出し破壊を抑制できることを明らかとした.

第六章では本論文を総括した.

以上

〔作成要領〕

１．用紙はＡ４判上質紙を使用すること。
２．原則として，文字サイズ１０．５ポイントとする。
３．左右２センチ，上下２．５センチ程度をあけ，ページ数は記入しないこと。
４．要旨は２，０００字程度にまとめること。
（英文の場合は，２ページ以内にまとめること。）
５．図表・図式等は随意に使用のこと。
６．ワープロ浄書すること（手書きする場合は楷書体）。
この様式で提出された書類は，「九州大学博士学位論文内容の要旨及び審査結果の要旨」の原稿として写真印刷するので，鮮明な原稿をクリップ止めで提出すること。