

水素機器用結晶性高分子の水素透過推算モデルに関する研究

兼杉, 浩之

<https://hdl.handle.net/2324/6787608>

出版情報 : Kyushu University, 2022, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :

氏 名 : 兼杉 浩之

論 文 名 : 水素機器用結晶性高分子の水素透過推算モデルに関する研究

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

水素エネルギーの利活用の一環として普及が進められている水素燃料電池車 (FCEV) と高圧水素を供給する水素ステーション (HRS) において、FCEV の燃料タンクとして使用される Type 4 タンクや水素ステーションにおける水素充填ホースに代表される水素機器の内層材料として結晶性高分子が使用されている。今後、さらなる高機能水素機器の開発において、これらの内層材として直接高圧水素に曝露される環境で使用される材料の水素透過性評価が求められているが、高圧水素透過特性の評価は専用の評価設備を必要とするなど、まだ一般化されている状況ではない。このことから、開発段階での材料スクリーニングに使用可能なより簡易な手法により計測した代替特性に基づく高圧水素透過性評価が求められている。

一般的に結晶性高分子は非晶質中に結晶構造を持つ領域が存在する高次構造となる。著者は、結晶性高分子の水素透過メカニズムに着目し、水素透過における結晶性高分子の高次構造の影響の明確化および高圧水素透過モデル構築を構築することで代替特性に基づいた水素透過特性の推算を行うことを目的として研究を進めた。

第 1 章では、本研究の背景、結晶性高分子のガス透過に関する既往の研究例の説明、研究課題の明示、基礎的なガス透過理論を説明した。

第 2 章では、現在産業界で使用されている高分子材料のガス透過予測法について、ポリエチレンやポリアミドについてガス透過試験を実施し、予測法の妥当性の検証を行なった。これらの検証結果から、結晶性高分子である場合、結晶化度や結晶子のサイズなど、試験片の高次構造が考慮されておらず、高次構造を考慮したガス透過モデルの構築が課題であることを明示した。

第 3 章では、結晶性高分子について、陽電子消滅寿命測定法を用いて結晶性高分子材料中の自由体積を明らかにし、ガス透過性と結晶性高分子の材料中の自由体積との関係について調査を進めた。その結果、水素は結晶性高分子の自由体積の大きさに関係なく溶解性が高く、酸素・窒素と比べポリマーマトリクスに侵入した後の拡散速度が速いことが明確となった。

第 4 章では、結晶性高分子の水素透過メカニズムを解明する目的で、ガス非透過成分である無機フィラーを充てんしたポリマーのガス透過モデルとして提唱されている Nielsen モデルに着目した。同モデルにおけるガス非透過成分である無機フィラーを結晶性高分子中の結晶領域、ポリマーマトリクスを非晶領域と考え、結晶領域を迂回して非晶領域をガス分子が拡散する水素透過モデルを提案した。広角 X 線回折 (WAXD) および小角 X 線散乱 (SAXS) により決定した結晶子のサイズ、示差走査熱量分析 (DSC) により決定した結晶化度を用いて解析した結果、結晶性高分子中の結晶子が水素透過に対する障壁となり、非晶領域をガスが透過する水素透過メカニズムを提唱し、ガス透過モデルを構築した。

第 5 章では、第 4 章で構築した結晶性高分子の高次構造を考慮したガス透過モデルを応用し、

FCEVの燃料タンク、水素ステーションにおいて水素充填ホースが使用される水素圧力環境である90 MPaレベルの水素透過係数について、簡便に測定することができる低圧における水素透過試験結果から予測する方法を検討した。実使用環境で高圧水素ガスにより印加されるガス圧力により結晶性高分子試験片が圧縮される際に、非晶領域のみが圧縮されることを考慮した新規高圧ガス透過係数推算モデルを提案した。この提案モデルは、既存の確立された測定手法を使用して得られたパラメータとして、DSCにより決定された結晶化度、WAXD、SAXSによる結晶子の形態、圧力環境下での比容測定により評価した静水圧による非晶領域の体積圧縮について考慮して作成した。提案モデルに基づき、高圧領域でのポリエチレンとポリアミドの水素透過係数を推算した結果、実験値と良好な一致を示した。結果として、結晶性高分子の高次構造に由来する結晶子の寸法などモルフォロジーパラメータを考慮した新規提案モデルを使用して、高圧下での水素透過性が推算できることを示した。結晶性高分子の試験片を低圧で水素透過性を実験的に評価し、試験片の高次構造を分析することにより、結晶性高分子の水素透過係数を提案したモデルに基づいて推算することが可能であることが示された。また、この手法により、Type 4タンク、水素充填ホースの内層材料用樹脂材料の簡便かつ有用な材料探索手法を提供することが可能性であることを示した。

第6章では、異なる水素透過特性を持つ高分子材料成分からなるポリマーブレンド材料に対するガス透過モデルの構築について検討した。FCEVの燃料タンク、水素充填ホースの内層材は、これらの機器が使用される90 MPaレベルの高圧、-40°Cまでの低温などの厳しい使用環境への耐性が要求される。これらの要求特性に対する候補材料として、低い水素透過性と低温力学特性の両立可能なポリマーブレンド材料が挙げられる。本章では、結晶性高分子の一種であるポリアミド11 (PA11) と無水マレイン酸変性エチレン α -オレフィン共重合物 (MEO) とのブレンド材について、その水素透過特性を予測するモデルとして2成分系ガス透過モデルであるMaxwellモデルの適用可能性を検証した。PA11/MEOブレンド系材料はMEO重量比率を増やすことで、弾性率が低下すると同時に、水素透過係数が上昇することを確認した。PA11/MEOブレンド系材料の水素透過係数の推定において、試験片のモルフォロジーに基づいた透過モデルの選択が必要であり、ブレンドした高分子材料の一方が非連続構造となるマトリクス・ドメイン構造の場合はMaxwellモデル、連続構造となる場合はParallelモデルを適用することで幅広い配合比率のブレンド材の水素透過係数が予測可能であることが判明した。また、第4章、第5章において提案した結晶性高分子の高次構造に基づいたマトリクス・ドメイン成分それぞれの水素透過係数補正值の適用により、ブレンド材の高精度な水素透過係数推算が可能になることが示された。

第7章では、本研究を総括した。