

# 計測標準フォーラム第22回講演会 ＝GXにおける計量標準・計測技術の活用＝

## 水素社会実現に向けた取り組み 次世代型施設による高圧水素適合性高分子材料の評価



(一般財団法人化学物質評価研究機構)  
藤原 広匡

2024年9月19日 (木)  
東京ビッグサイト

謝辞:この成果は、NEDO 国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構)の委託業務(JPNP23004)の結果得られたものです。

© 2024 CERI, JAPAN

再生可能なクリーンエネルギーが求められる今、エネルギーキャリアとして利用が進む水素は体積当たりのエネルギー密度が小さいため、高圧ガス状態での使用が現在一般的である。さらなる普及には、高圧水素を安全にかつ安定的に貯蔵・運搬・消費できる環境の整備が不可欠であり、信頼性や安全性の確立が急務である。また、コスト削減の為には、使用部材の低価格化のみならず、材料の長寿命化が求められる。

水素ステーションなどのインフラにおいて、設備が正しく機能するためには、配管内を流れる水素流量などの数値を正確に把握、コントロールする必要がある。また、使用される高分子材料、例えば、O-Ringやガスケット等のシール材料や流量コントロールのためのバルブ・タンク・ホース・パイプラインに使用される樹脂やゴムなどについて、水素、その他の高圧ガス等の影響を正確に評価する必要がある。日本国内では1MPa以上のガス圧力を高圧ガスとしており、高圧ガス保安法に準拠した高圧水素適合性高分子材料の実験分析装置と建屋を有する試験施設が必要である。

今回、次世代型施設による高圧水素適合性高分子材料評価に必要な計測方法の一例を報告する。

## =目次=

### 1. イントロダクション

水素社会・高分子材料と高圧水素(水素ステーションを例に)

### 2. 高分子材料の高圧水素適合性高分子材料評価(3例)

#### 2-① 高圧水素曝露による体積変化評価

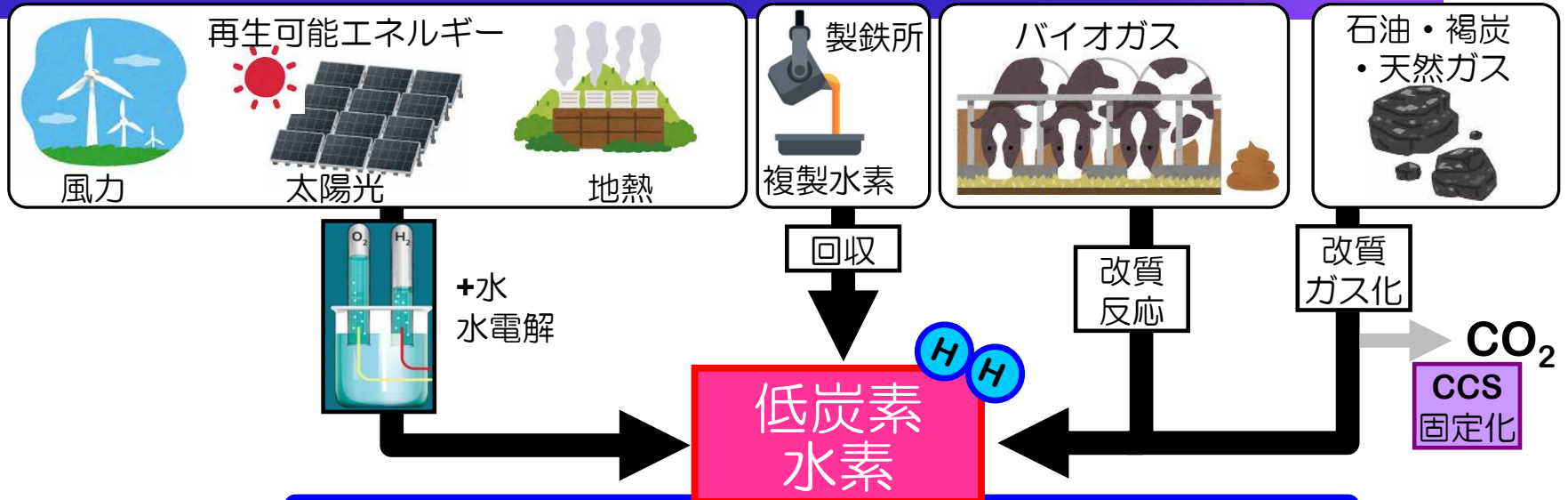
(高圧環境および減圧直後の体積変化がシール材に及ぼす影響)

#### 2-② 高圧水素印加時のガス透過性評価 (圧縮効果がガス透過性に及ぼす影響)

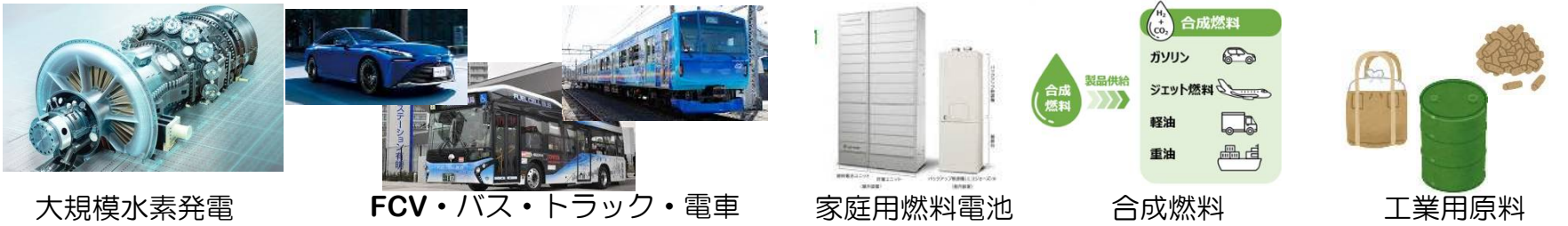
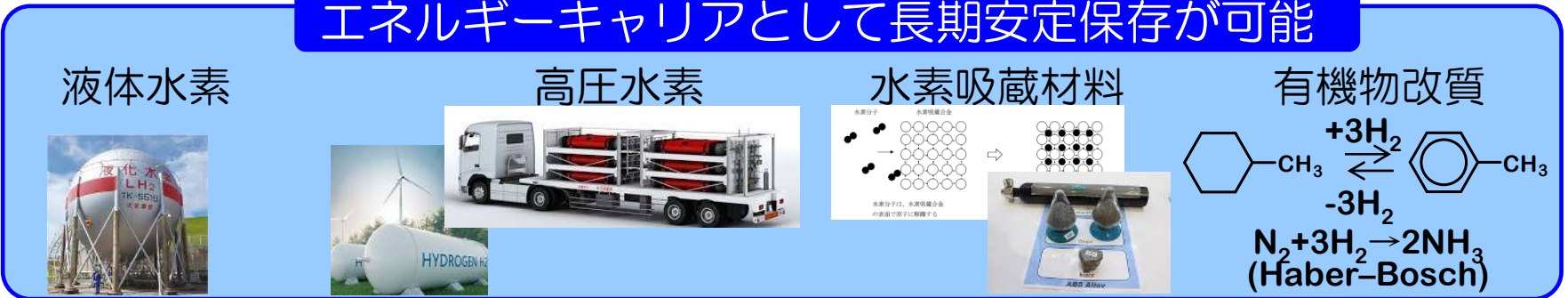
#### 2-③ 高圧水素曝露による機械特性評価

(ガス曝露条件[除圧速度]が機械特性に及ぼす影響)

# 水素社会フロー



エネルギー変換時に炭酸ガスを原則生成しない  
 エネルギーキャリアとして長期安定保存が可能



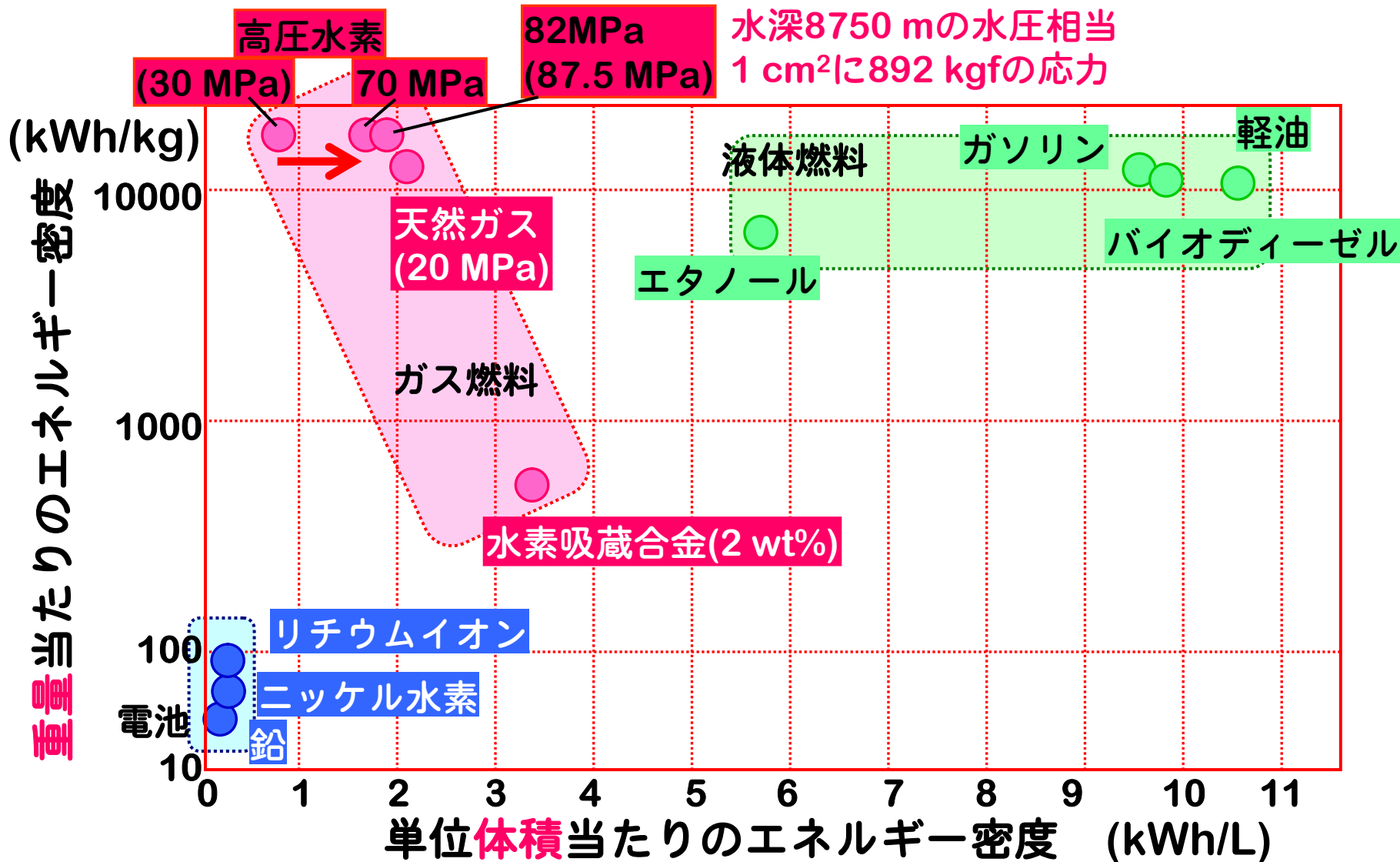
高効率, 燃焼・燃料電池(H<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>→H<sub>2</sub>O) 使用時に炭酸ガスを排出しない

つくる

貯める・運ぶ

つかう

# エネルギー密度の比較

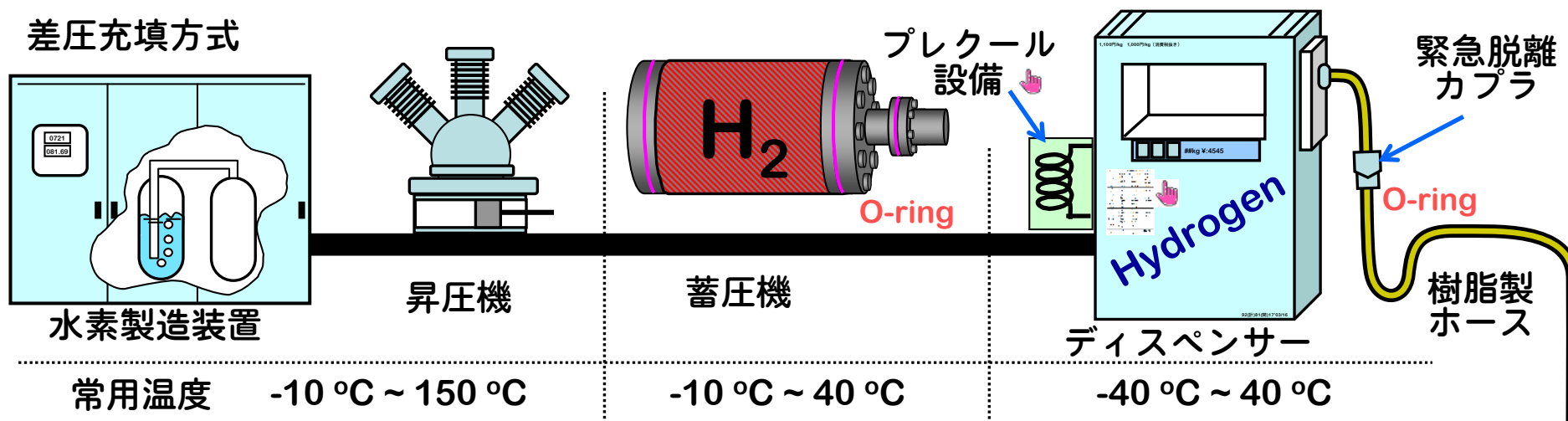


出典：経済産業省 資源エネルギー庁HP「水素・燃料電池車（FCV）の取り組み」を参考に一部追記

**水素はエネルギーキャリアー 高圧水素の状態が必要**

# 水素充てんステーション/高圧水素機器の概要

## 差圧充填方式



常用温度  $-10\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$

$-10\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 40\text{ }^{\circ}\text{C}$

$-40\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 40\text{ }^{\circ}\text{C}$

最高充填圧力：公称使用圧力の4分の5倍の圧力

×水素漏洩限度

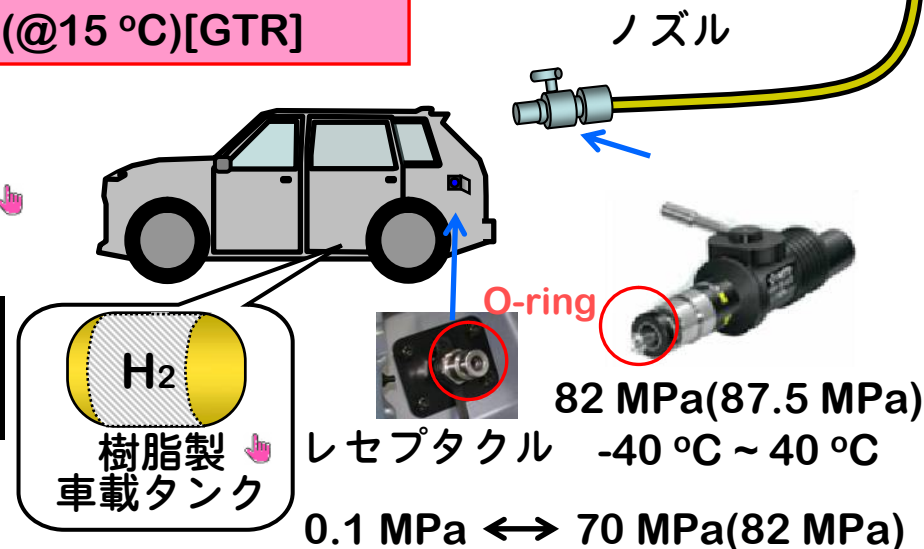
公称使用圧力：15°Cで圧縮水素を完全に充填した際の動作特性を表す基準となる圧力

最高充填圧力87.5MPa/公称使用圧力70MPa(@15°C)[GTR]

5500回の繰り返し耐久性

ガス透過率：5 cc/Hour/L at 15 °C (KHK0128)  
46 mL/Hour/L at 55 °C (GTR 13)

高分子材料は様々な環境で使用される  
(温度・圧力・加減圧回数)



安全に安定して使用出来る．高寿命材の開発が求められる

$-40\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 85\text{ }^{\circ}\text{C}$

# 高压水素曝露による体積変化評価

## in situ寸法計測

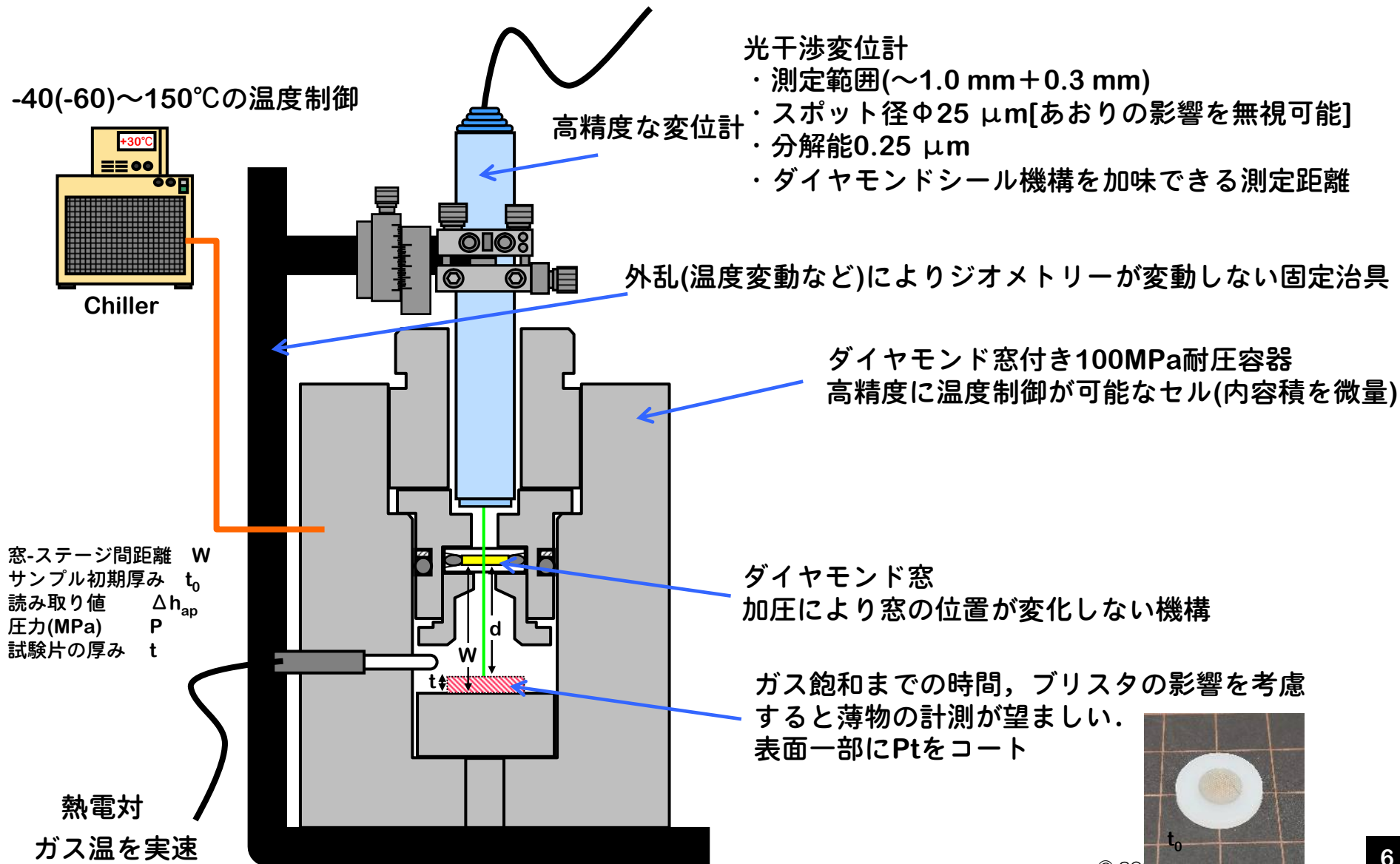
(高压環境および減圧直後の体積変化がシール材に及ぼす影響)



# 高圧水素適合性高分子材料評価 高圧環境および減圧直後の体積変化測定

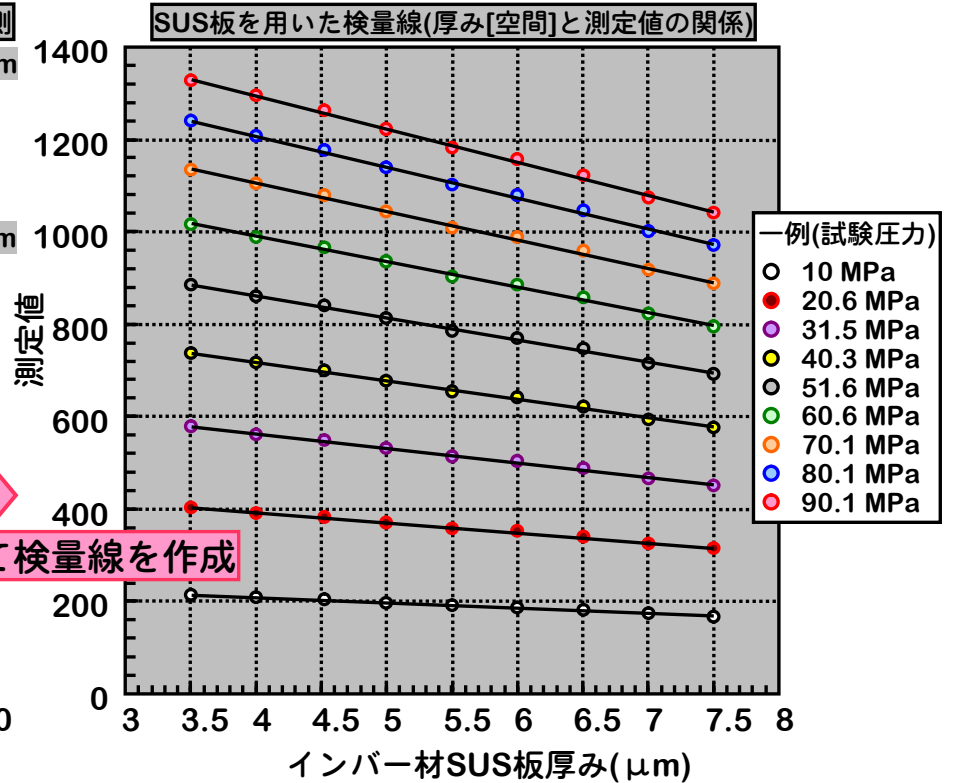
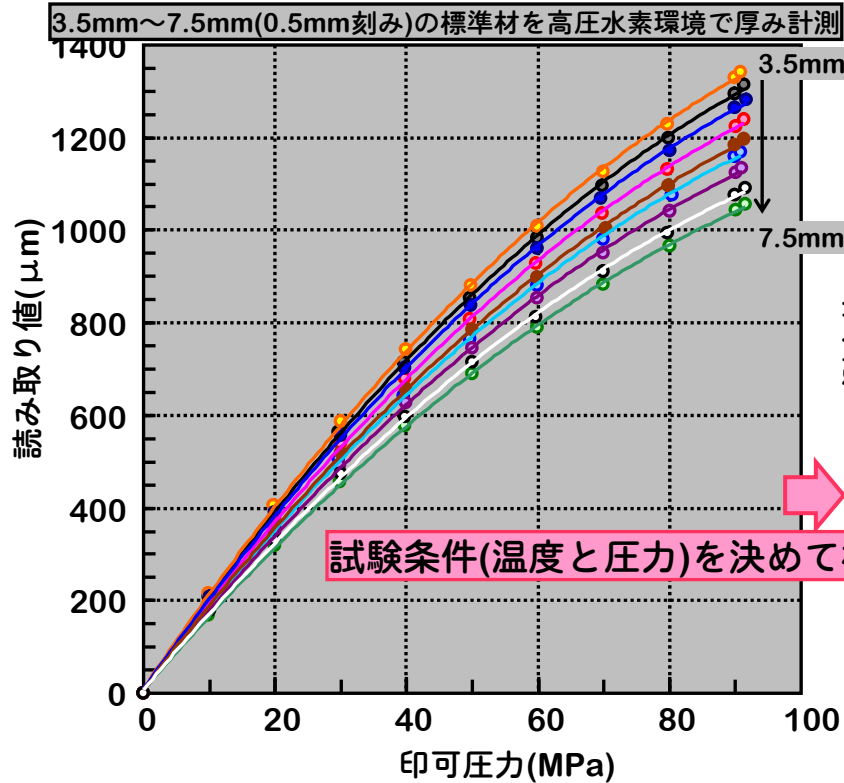
## — in situ寸法(PVT)計測装置の開発 —

- 高圧環境下での動的測定は極めて難しい(シール機構や動的制御システムが確立できていない)
- 確立できても、寸法変化の影響をどう加味するか理論構築が難しい
- 高圧チャンバーからの有線機構のアウトプットが難しい(窓を通した光測定システムが有効)



# 高圧水素適合性高分子材料評価 高圧環境および減圧直後の体積変化測定 — in situ寸法(PVT)計測装置の開発 —

測定における最大の問題は、ワーク-窓間のガス密度の変化  
 加圧による厚み変化が不変な材料で検量線を作成 脱圧にゼロ点回復するか否かも評価



試験条件(温度と圧力)を決めて検量線を作成

$$t = W - \{W - (t_0 - \Delta h_{ap})\} (aP^3 + bP^2 + cP + 1)$$

窓-ステージ間距離 W  
 サンプル初期厚み t<sub>0</sub>  
 読み取り値 Δh<sub>ap</sub>  
 圧力(MPa) P  
 試験片の厚み t

2次式で表されるガス密度の影響が重相関係数<sup>2</sup>が0.99999以上で表現可能→高い測定精度を有している。  
 瞬間脱圧に伴う原点回復最大で4 μm以下(基本1 μm以下)[4mm厚み材を使用した場合, 0.1%の誤差]

高圧環境測定において圧縮を受けない材料のワーク間距離が変化する  
 空間の密度が上昇する事で屈折率が変化. 見かけの距離が変化する.



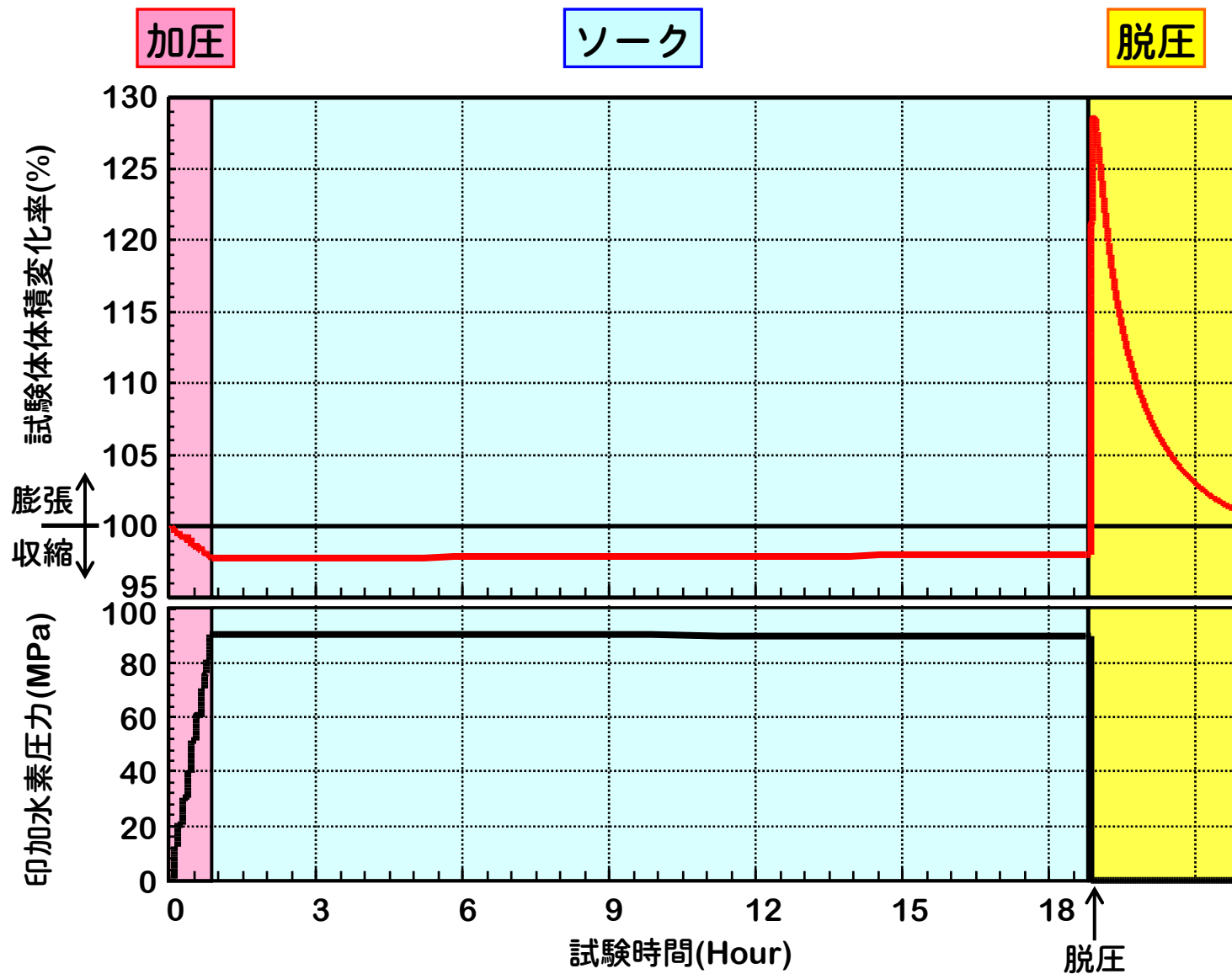
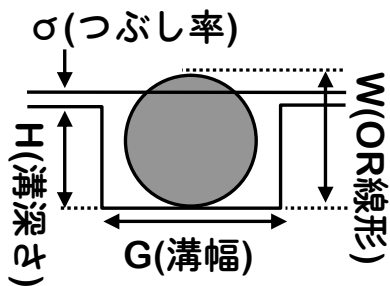
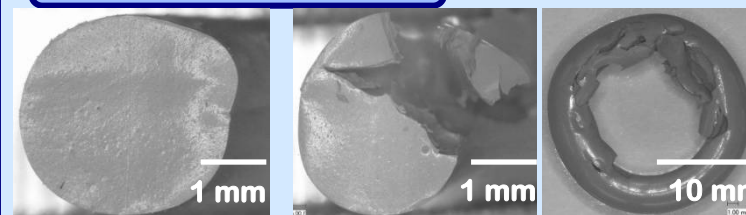


図. 高圧水素曝露を受けた際のゴム体積変化

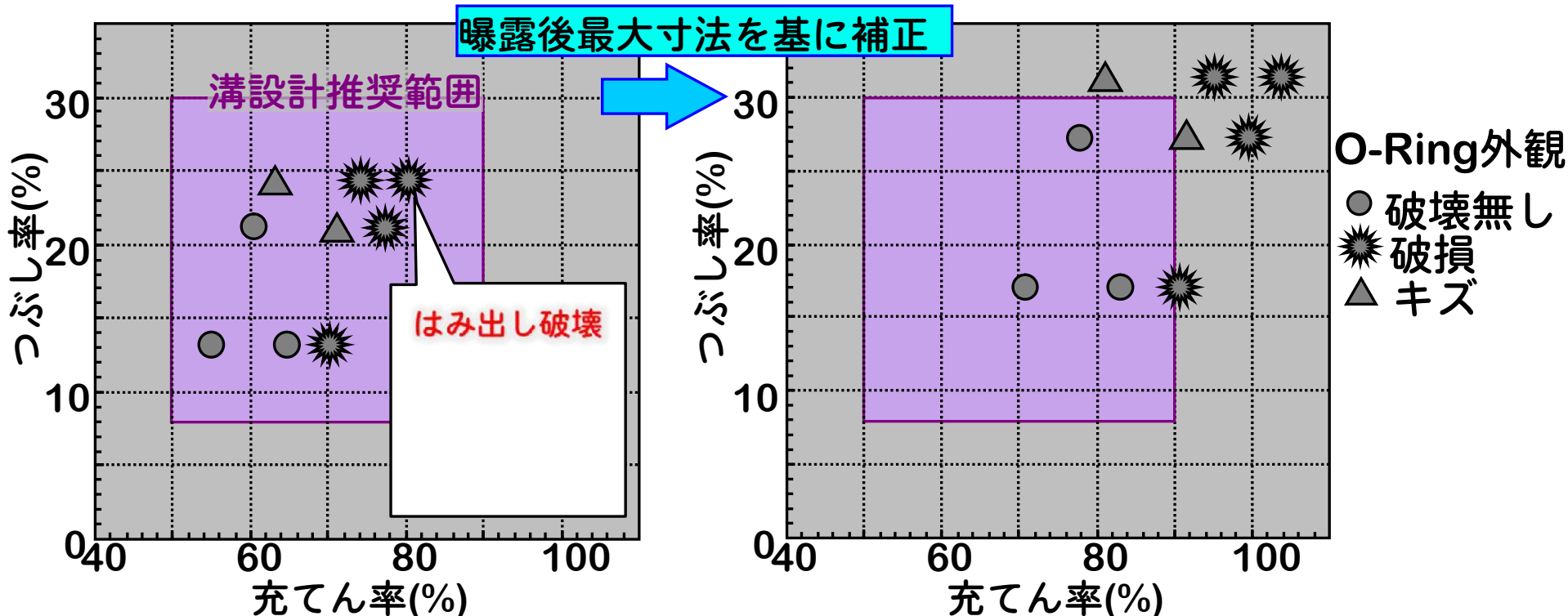
用語	単位	計算式
つぶし代	mm	$\sigma = W - H$
つぶし率	%	$\frac{\sigma}{W} \times 100$
充てん率	%	$\frac{\pi/4 \times W^2}{G \times H} \times 100$



= はみ出し破壊 =



EPDM O-Ring はみ出し破壊の様子  
 $H_2 \times 35 \text{ MPa} \times 100 \text{ }^\circ\text{C} \times 15 \text{ hrs.}$



体積膨張率を考慮し溝設計を行う必要が有る。  
 体積膨張率の小さい材料開発が求められる。

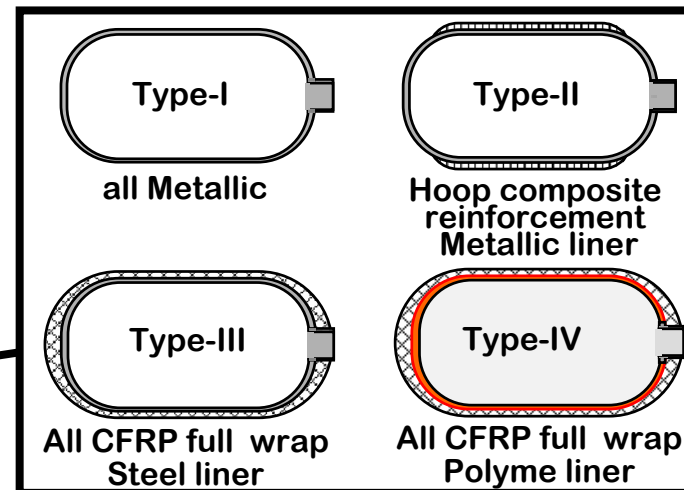
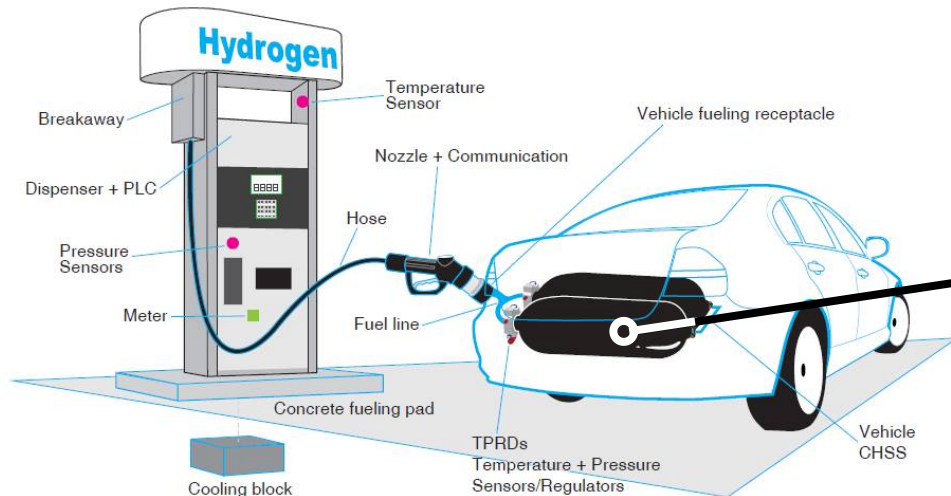
# 高压水素印加時のガス透過性評価

## 高压水素透過性計測

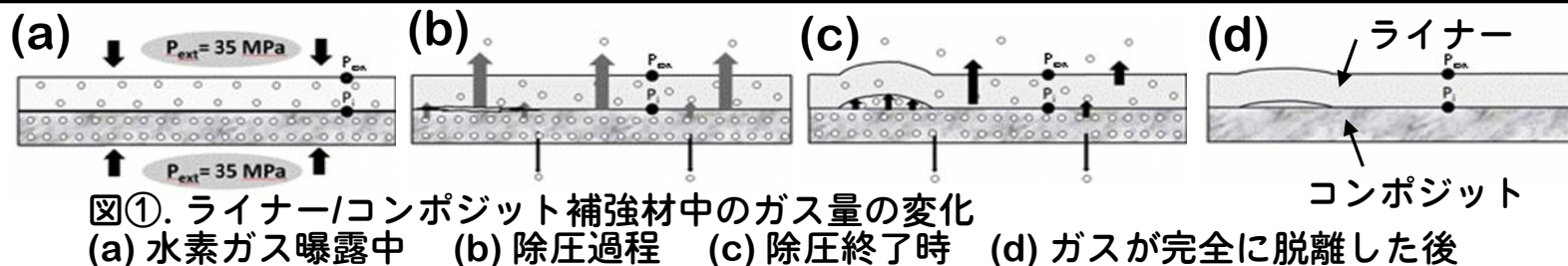
(静水圧圧縮効果がガス透過性に及ぼす影響)

水素を高圧で、安全にかつ安定的に貯蔵供給できる環境の整備が不可欠  
 高圧ガスをシール(バリア)する必要がある

Ref. Station dispenser example with FCEV CHSS (from ISO 19880-1)



タンクからの水素透過 70 MPa : 55 °Cで46 cc/h/L 未満 GTR13  
 ホースからの水素透過 87.5 MPa : 500 cc/h/m 未満 ISO19880-5



高圧環境下で補強層とライナーの間にガスが侵入，FCVの運転によるガス消費に伴いタンク内圧が下がることでCollapse破壊が生じる

①J Pepin, E Lainé, J-C Grandidier, S. Castagnet, P Blanc-vannet, P Papin, M Weber *IJHE* 43, 33 16386 (2018)  
 ②P.B-Vannet, P.Papin, M.Weber, P.Renault, J.Pepin, E.Lainé, G.Tantchou, S.Castagnet, J.-C.Grandidier *IJHE* 44, 17 8682 (2019)  
 ③J Pepin, E Lainé, J-C Grandidier,, G Benoit, D Mellier, M Weber, C Langlois *IJHE* 43, 9 4671 (2018)

高圧環境下(≦100 MPa)での高分子に対するガス透過性のメカニズムを理解は重要。  
 しかし、タンクやホースの実際の製品を使用した評価はあるが、  
 材料の高圧環境下でのガス透過性メカニズムを議論した報告例は無い。  
 理由の一つとしてガス透過性は、**溶解性と拡散性**が相互作用し決定されるが、  
 本条件ほどの高圧環境下での測定装置が存在せず正確な値を計測出来ない為。

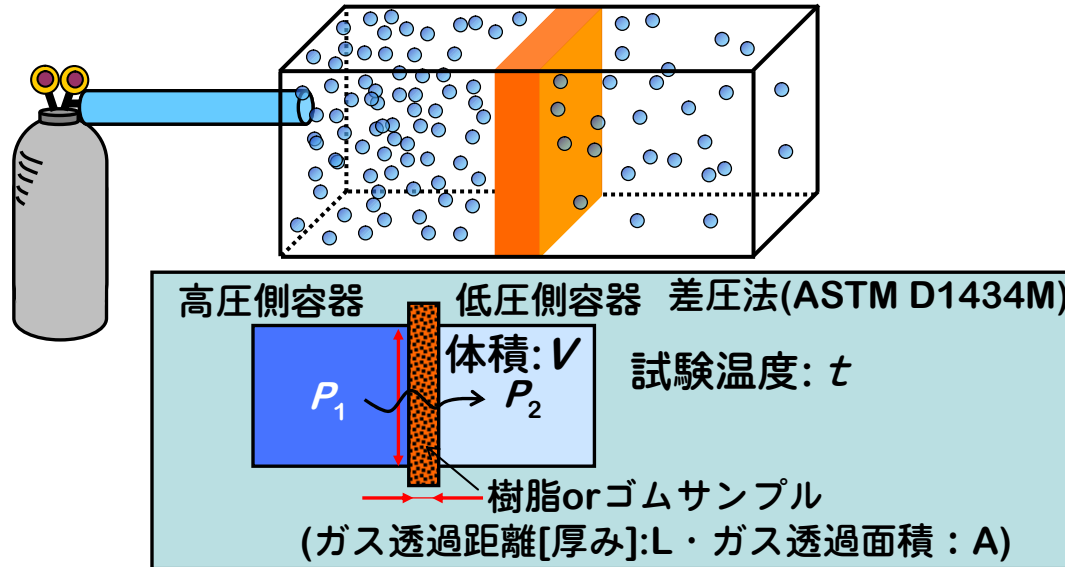
手法	代表論文	ポンチ絵	高圧測定に関して	
容積法	14 15		原理	高圧部屋とサンプルが保持された部屋をバルブで仕切り、バルブを開いた後の内圧時間変動と空間体積からガス収着量と拡散係数を求める
			実態	高圧条件を高精度に計測するダイナミックレンジの大きい圧力計が存在しない(15 MPaまで) 高分子材量は静水圧で圧縮され体積変化が起こる為、収着挙動の計算に必要な隙間体積の変化を正確に測定出来なくなる。
重量法	16 17		原理	磁気浮遊天秤を使用し、収着したガス重量を計測 (12.6 MPaまで)
			実態	浮力の影響をキャンセルできない。サンプル重量に対する精度 (ダイナミックレンジが足りない)と拡散係数を求めるために短時間で高圧印加した際に精度が担保でき無い。
ピエゾ電気収着法(QCM)	18		原理	水晶発振子(高分子を塗布)プローブがガス収着量によってその周波数に変化を生じる事を利用する。 [Sauerbreyの理論]
			実態	10 MPa以上は電気抵抗値変化がより大きくなり、測定が困難 高圧では界面形成状態の信頼性担保が難しい。

[14] Y Sato, M Yurugi, K Fujiwara, S Takishima, H Masuoka. *Fluid Phase Equilibria* 1996; 125(1-2): 129-138  
 [15] Y Sato, T Iketani, S Takishima, Hi Masuoka. *Fluid Phase Equilibria* 1996; 40(6): 1369-1375  
 [16] Y Sato, T Takikawa, A Sorakubo, S Takishima, H Masuoka, M Imaizumi. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2000; 39(12): 4813-4819  
 [17] W. Wagner, A. Purss, *J. Phys. Chem.* 2002; 31: 387-392  
 [18] D C. Bonner Yang - leh Cheng *J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed.* 1975; 13(5): 259-264

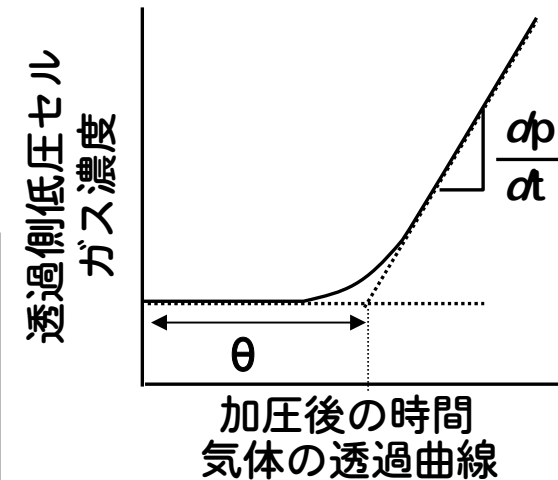
金属材料では高圧の報告例はあるが、高分子材料では無い(あっても、10+α MPaまで)

1 MPa以上の高圧ガス環境(100 MPa以下)での透過挙動が計測可能な装置開発が必要

## 差圧法によるガス透過率の算出 拡散係数と溶解度のin situ試験



連続的な挙動として  
透過曲線が得られる



Fickの法則より

透過係数[P]は

$$P = \frac{dp}{dt} \frac{L}{A \cdot (P_1 - P_2)} \frac{273.15 \cdot V}{(273.15 + t) \cdot 76}$$

[単位( $\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$ )]

拡散係数[D]は

$$D = L^2 / 6 \theta \quad [\text{単位} \text{cm}^2/\text{s}]$$

溶解度係数[S]は

$$S = P/D$$

低圧(1MPa未満)であれば一般的な手法

R. M. Barrer  
 Trans. Faraday Soc. 1939; 35: 628-643.  
 ISO 19880-5 Plastics  
 -Film and sheeting -Determination  
 of gas-transmission rate  
 差圧法(ASTM D1434M)



## 高圧ガス印可によるシール機構・サンプルの破損事例



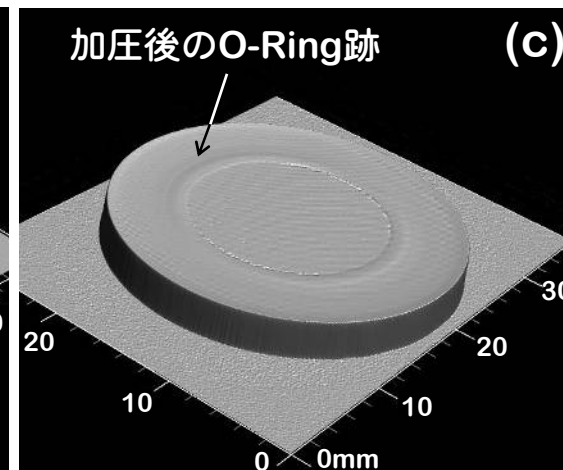
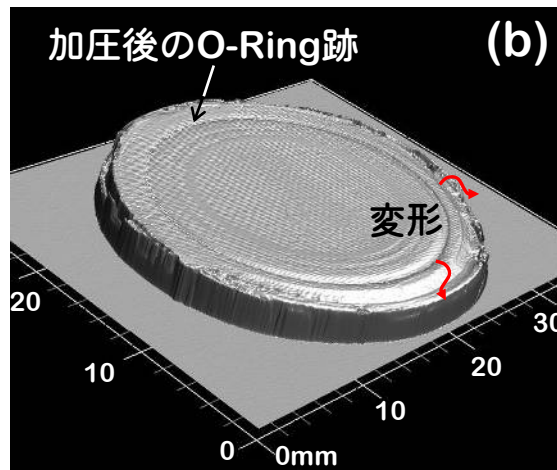
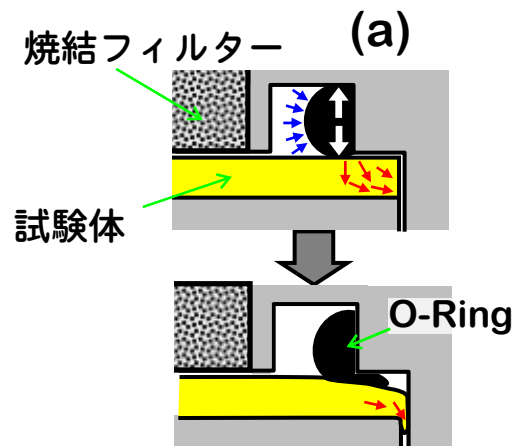
シールO-Ringの破損



試験片の変形・破損



ユニットの外部リーク

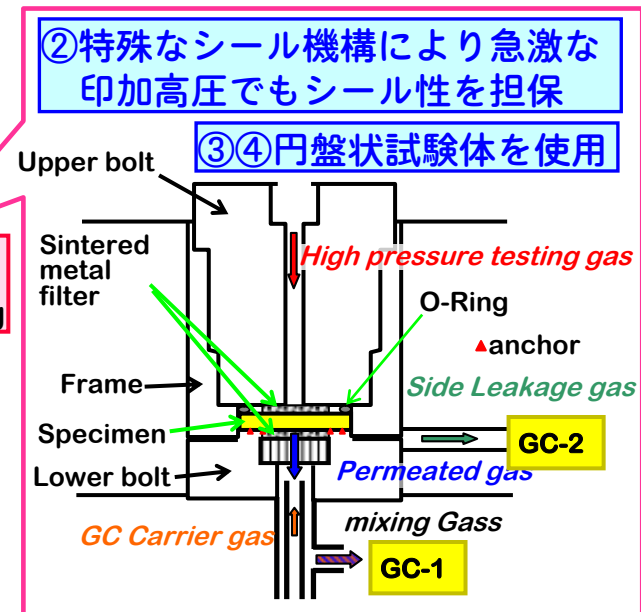
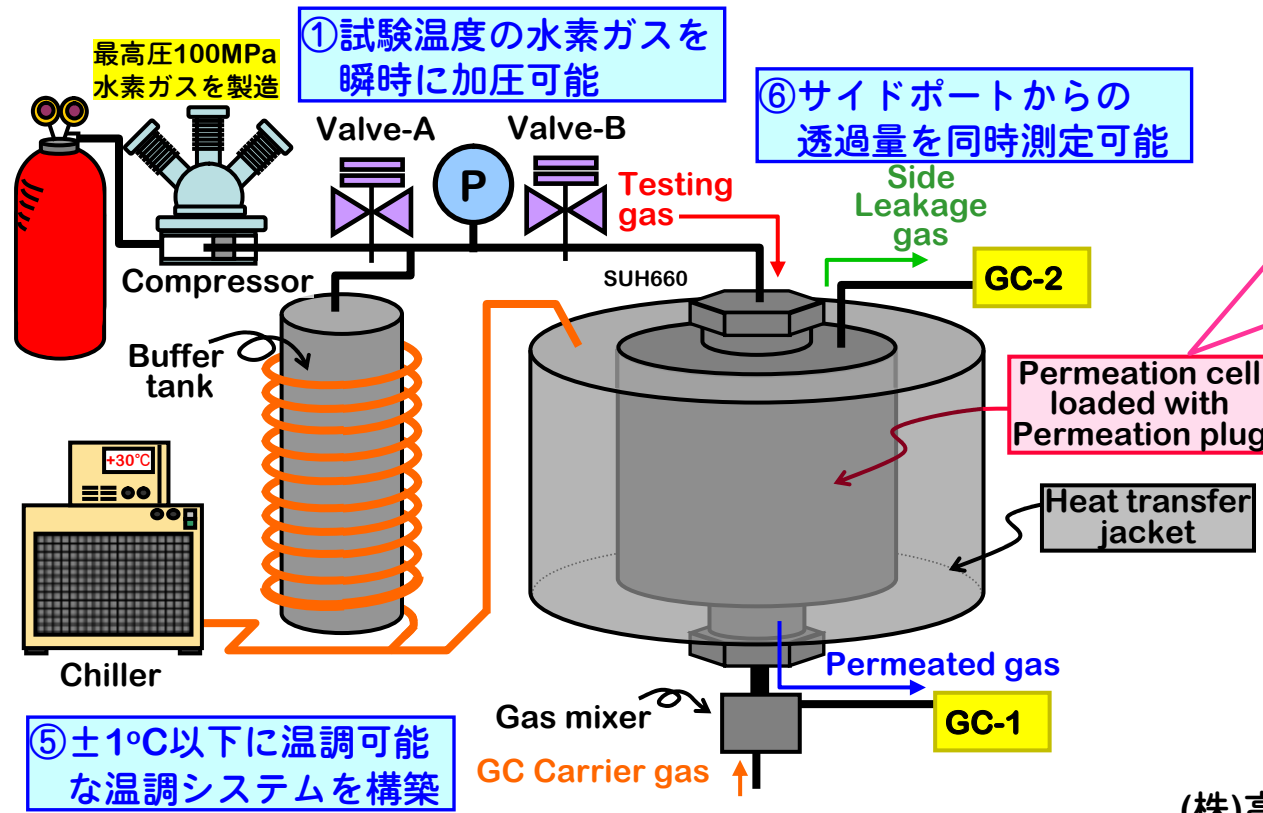
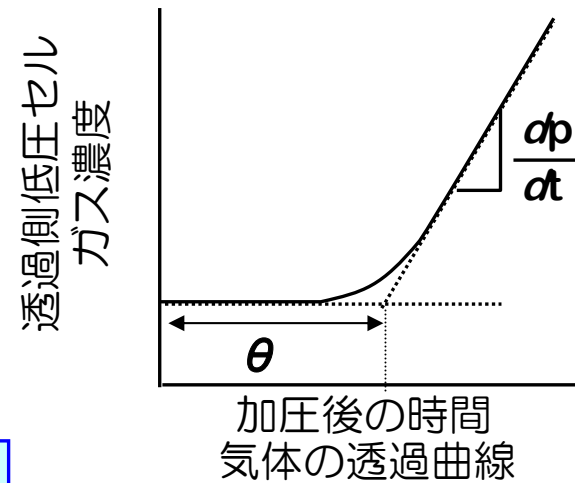


高圧透過試験後の試験片 3D 画像 (a) O-Ring のセルフシール機構による試験体への応力印加概念図．試験体装填時に生じるO-Ringのつぶし反発に印加圧力 [青矢印] が加算され印加圧力以上の応力 [白矢印] が試験体に加わる．O-Ring の隙間へのはみ出しが試験体の外方向への変形を促す．

# 高圧環境でのガス透過性計測 – 高圧透過試験装置開発 –

＝本実験に要求される仕様＝

- ①高精度な加圧制御(瞬間高圧加圧) システム
- ②試験片で高圧の圧力差を担保出来るシール機構
- ③透過距離の把握が可能なシステム
- ④透過面積の把握が可能なシステム
- ⑤正確な温度制御が可能なシステム
- ⑥高精度な濃度・圧力計測システム



(株)高圧システム社製 高圧透過セル

Hirokata Fujiwara, Hiroaki Ono, Kiyooki Onoue, Shin Nishimura  
*International J. of Hydrogen Energy* 45 (53) 29082 (2020)

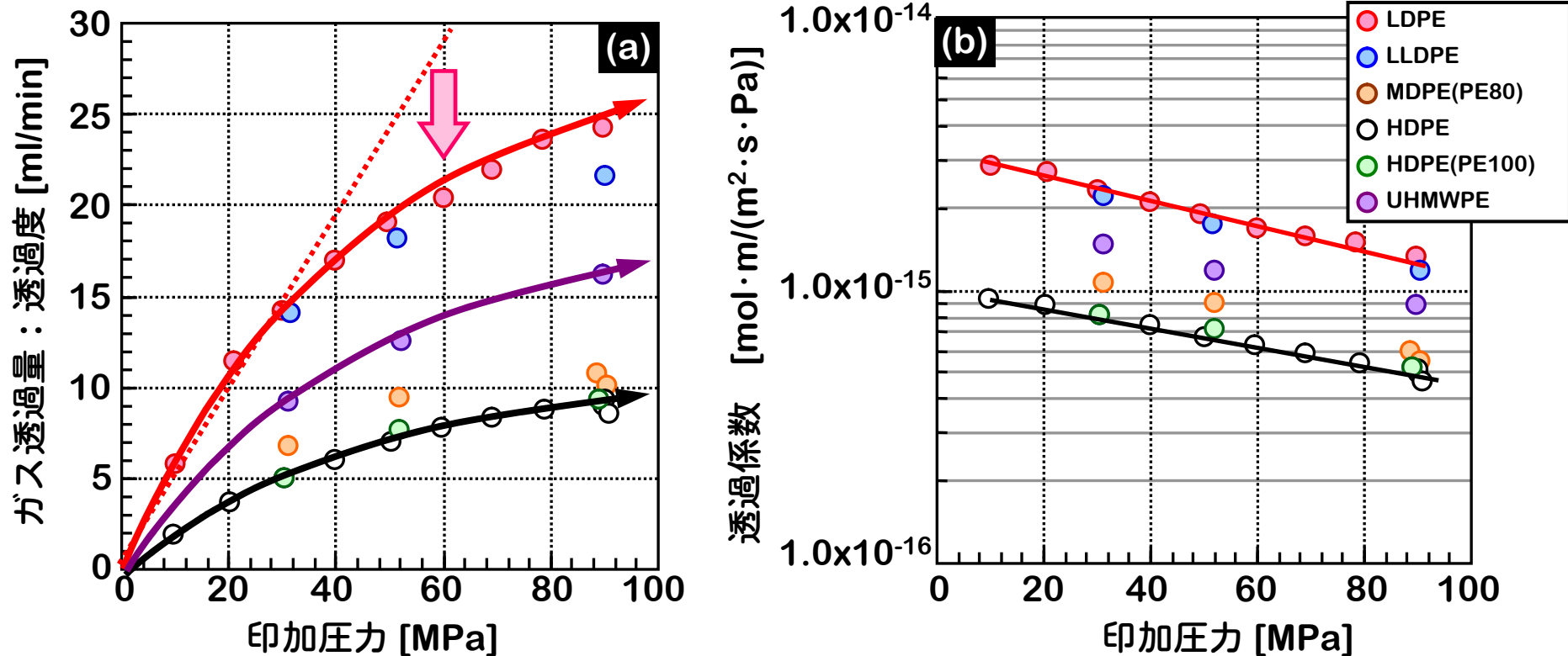
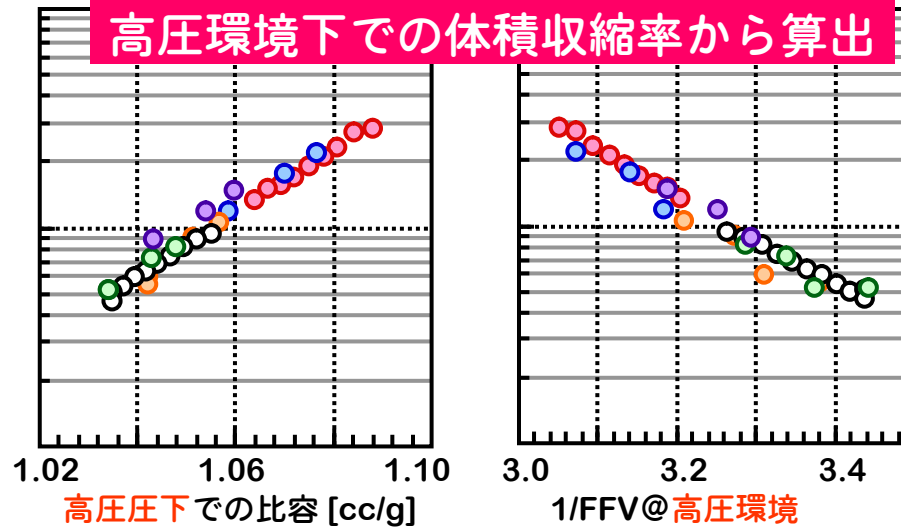
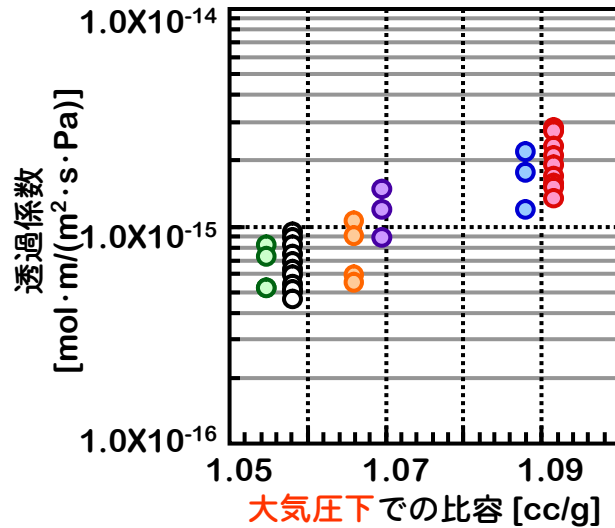


図 高圧水素透過試験結果 (透過面積  $\phi 16$  mm, 透過距離 1.5 mm, @30 °C)  
 (a) 単位時間当たりの水素カガス透過量 (b) 透過係数

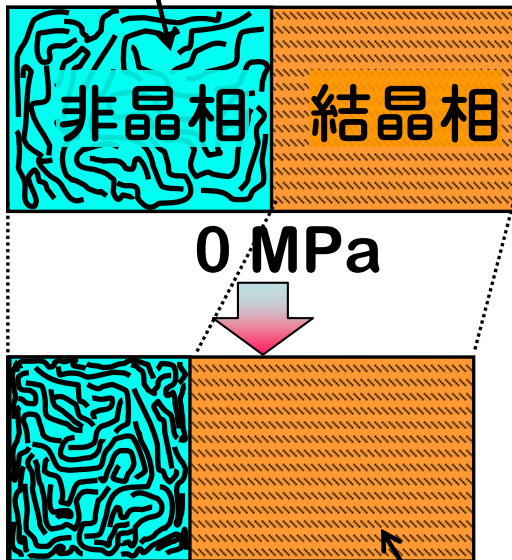
高圧条件ほど透過量は増加するが、増加率は減少する(高圧条件ほど透過係数は小さい)。通常、ゴム状高分子中への小さいサイズのペネトラント透過係数は一定

→低圧条件からの外挿値では正確な透過量を見積もる事が出来ない。

高圧条件特有の事象が観測される



非晶相中の自由体積  
ガス透過性を示す領域



90 MPa ガス透過性を示さない領域

- 高圧環境ほどガス透過係数は小さくなる。
- 透過挙動は拡散律速. 圧力下での比容と相関が確認される。
- 高圧環境ほど透過係数が低下する原因は、水素印加による静水圧効果により水素分子が移動可能な自由体積が収縮する為. バルクの体積が収縮(つまり比容)の変化として観察される。
- 静水圧圧縮による結晶化度の増加も加算される。
- 90MPaまでの透過はPEの種類によらず静水圧効果が支配的で可塑化効果は進行していないことを示している。

# 高圧水素曝露による機械特性評価

曝露条件制御システムにより準備した試験体の機械強度計測  
(ガス曝露条件[除圧速度]が機械特性に及ぼす影響)



- ・ 圧力調整と流量調整および温度係数のフィードバック制御
- ・ 実在気体と理想気体との差異を圧縮係数（Z係数）を使って調整.
- ・ 内容積＝デッドボリュームを正確に自動計測するシステムを導入

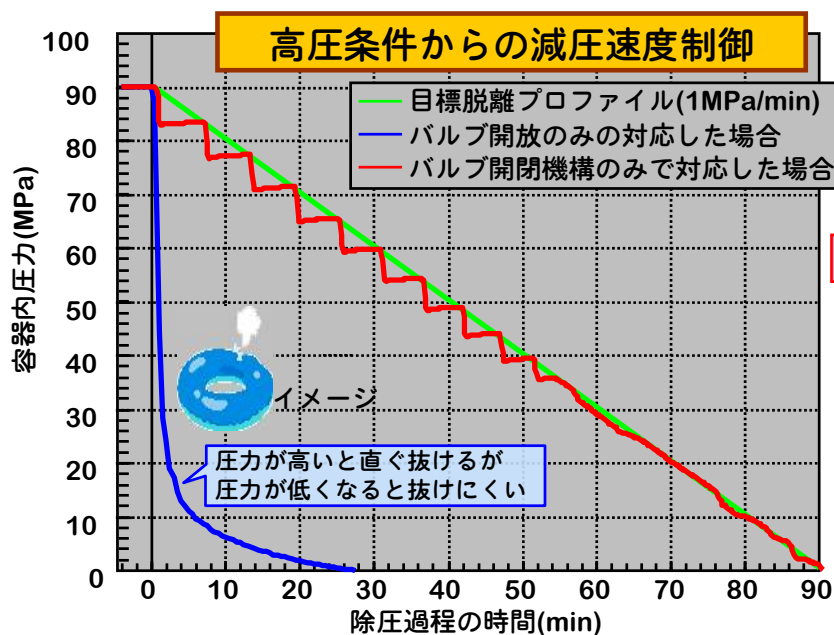


図. 既存システムによる高圧条件からの脱圧挙動

脱圧速度を自在に・正確に設定可能

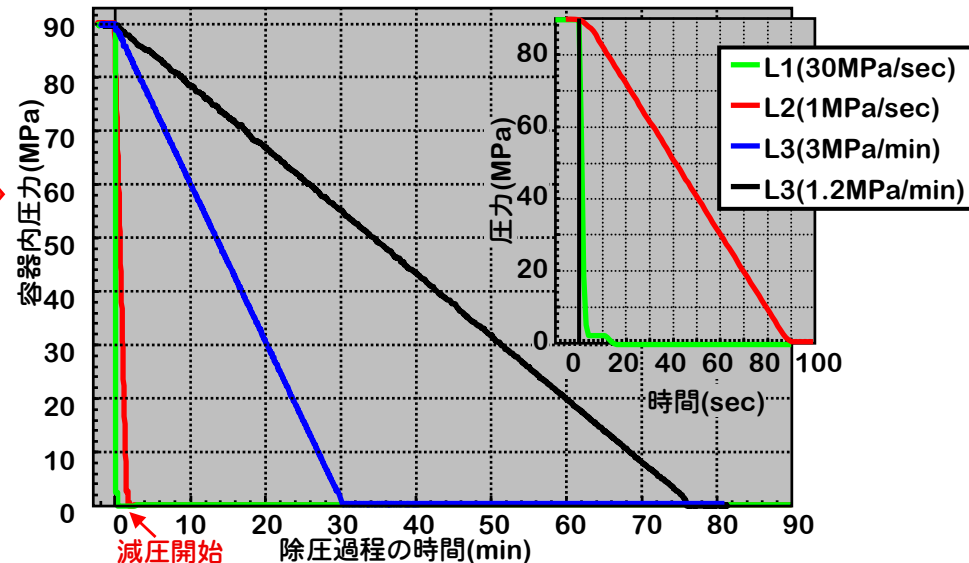


図. 脱圧速度コントロールシステムを使用し脱圧挙動



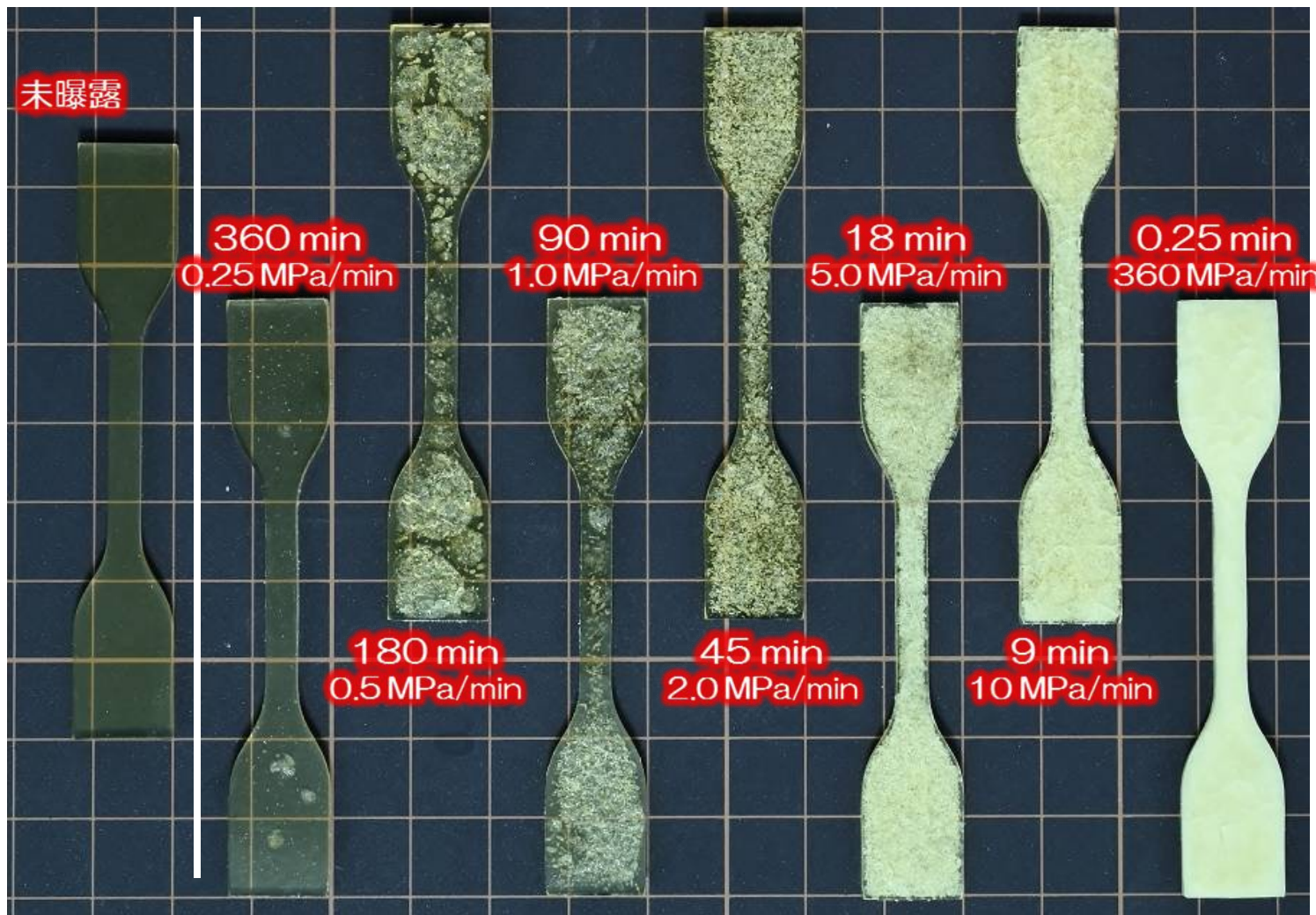


Fig. 90 MPa・30°Cの条件で8時間高圧水素に曝露した後，さまざまな脱圧速度で減圧を行い水素が完全に脱離した後のゴム試験片の写真(透明なゴム材を使用)  
 上段の数値は90 MPaから大気圧まで減圧するのに要した時間 [min.]  
 下段の数値は除圧速度 [MPa/min.]を示す。

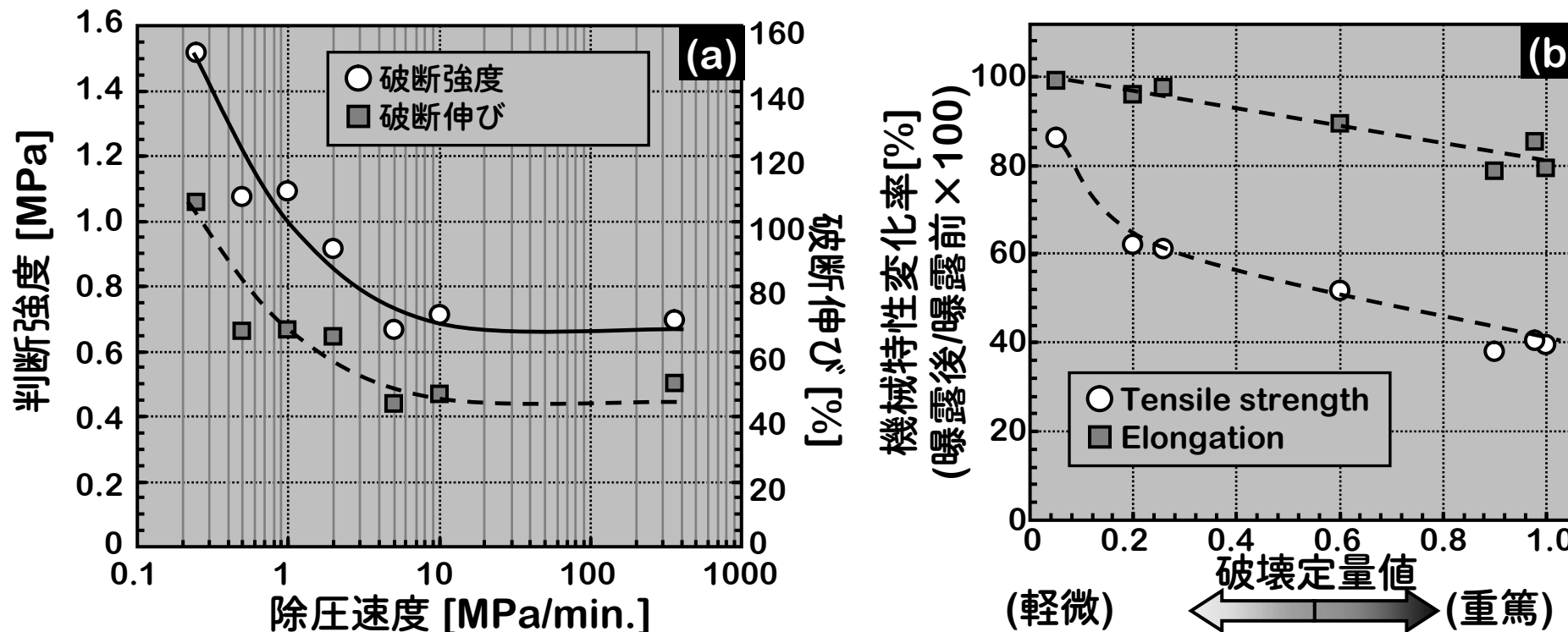


Fig. 90 MPaの水素の脱圧速度がゴムの機械的特性に与える影響  
 (a)引張強度, 伸び, 脱圧速度の関係 (b)ゴムの損傷度合いに対する変改率

曝露条件が異なると破壊状態が大きく変化し, 機械特性に差が生じる

材料開発において, 使用環境を加味した条件での試験が極めて重要



御静聴ありがとうございました。

### 本発表の主な参考文献

- 1) H. Fujiwara, H. Ono, K. Onoue & S. Nishimura *International Journal of Hydrogen Energy* 45, 53 (2020) 29082.
- 2) H. Fujiwara, H. Ono, K. Ohyama, M. Kasai, F. Kaneko & S. Nishimura *International Journal of Hydrogen Energy* 46, 21 (2021) 11832.
- 3) H. Fujiwara, H. Ono, & S. Nishimura: *International Journal of Hydrogen Energy* 47, 7 (2022) 4725.