

# 高圧領域での水素貯蔵量測定の実況とバルブの開発

榑浩司、榑浩利、大道邦彦、曾我尾昌彦、秋葉悦男

産業技術総合研究所エネルギー技術研究部門

茨城県つくば市東 1-1-1

株式会社フジキン 大阪工場 技術開発センター

大阪府東大阪市長田 3-9-21

## State-of-art of Measurement of Hydrogen Storage Capacity and Valve under the High Pressure of hydrogen

Kouji SAKAKI, Hirotooshi ENOKI, Kunihiko DAIDO, Masahiko SOGAO and Etsuo AKIBA

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki, 305-0035, Japan

Fujikin incorporated

3-9-21 Nagata, Higashi-Osaka, Osaka, 577-0015, Japan

### Abstract

It is important to develop and evaluate novel hydrogen storage materials which can work under the pressure range from 1 to 35 MPa of hydrogen at ambient temperature. However, there are, unfortunately, few equipments to evaluate of hydrogen storage properties up to 40 MPa because of no suitable valves which can work for the PC equipment up to 40 MPa without any leakages. Therefore, we developed suitable valves for that type of PC equipment. Those have been able to work without any leakages under our actual experimental conditions at least for 8 months or during 51,207 times of opening and closing motion. Even after 51,207 times of opening and closing motion, the significant abrasion or damage of the sealing parts of the valve have not been observed by the dissection experiments. In addition, the accuracy of our equipment was  $\pm 0.03$  mass % which is almost same as the conventional ones in the pressure range up to 5 MPa.

**Key words:** valve with actuator, hydrogen storage, high pressure,

### 1. 緒言

近年、化石燃料の枯渇や地球温暖化問題が深刻化し、クリーンで再生可能なエネルギー源への移行が期待されている。このようなエネルギーの一つとして、水素エネルギーがある。しかしながら、燃料としての水素は、体積あたりのエネルギー密度が、ガソリンと比較して約1/3000と非常に小さく、水素を燃料電池自動車の燃料として利用するには、水素の体積密度を高める貯蔵技術の開発が不可欠である。水素を貯蔵するための技術として、

水素ガスの液化(液体水素)、高圧化及び固体(水素吸蔵合金)への貯蔵が最も現実的な方法と考えられる。その中で、水素の固体への貯蔵が、最も体積当たりの水素密度が高く、有望であると言える(例えば; LaNi<sub>5</sub>: 105 g/L, 液体水素: 71 g/L, 高圧水素ガス: 24 g/L at 35 MPa)。一方、水素吸蔵合金は、重量当たりの水素密度が低い(約1質量%)という欠点を有していることも事実である。1995年に、射場と秋葉らにより報告された“Ti-Cr-VやTi-Mn-Vに代表される”Laves phase related Body Centered Cubic (BCC) solid solution”は、従来の希土類

系水素吸蔵合金の約 2 倍の水素吸蔵量を実現している [1]。しかしながら、燃料電池自動車への水素貯蔵用に用いるには、合金の更なる軽量化(高重量密度化)が不可欠である。

水素貯蔵タンクシステム全体としての水素貯蔵密度を向上させる方法の一つとして、2003 年に高い体積密度を有する水素吸蔵合金と軽量な高圧水素ガスを組み合わせる方法が提案された [2]。トヨタ自動車は、2004 年に上記と類似のコンセプトで、高圧水素ガス(35 MPa)と水素吸蔵合金を組み合わせたハイブリッドタンクによる水素貯蔵技術を開発・実証した [3]。このハイブリッドタンクに適した水素吸蔵合金に求められる特性として、以下のものが挙げられている [3]。

- ①水素貯蔵量：3~4 質量%
- ②水素化反応熱：20 kJ/molH<sub>2</sub> 以下
- ③水素放出圧力：1.0 MPa 以上 at 243 K
- ④水素吸蔵圧力：35 MPa 以下 at 393 K

上記の条件を満たす水素吸蔵合金を開発するためには、40 MPa 近傍までの水素吸蔵・放出特性を評価する必要がある。このような圧力領域では、高圧ガス保安法を遵守する必要があり、手動弁または空気圧作動式バルブしか用いることができない。また、水素吸蔵・放出特性評価の効率を考えると、手動弁ではなく、空気圧作動式バルブを用いた水素吸蔵・放出特性の自動計測が望ましい。しかしながら、現在のところこのような高圧領域まで高精度に水素吸蔵・放出特性を自動計測できる施設は、殆ど無い。その原因の一つとして、高圧下水素吸蔵・放出特性評価装置に適した 40 MPa までの圧力領域で水素の漏れが無く、長期間安定に使用できる空気圧作動式バルブが存在しないことに起因している。そこで本研究では、高圧下水素吸蔵・放出特性評価装置が抱えるバルブからの水素漏れの問題とその解決方法について報告する。

## 2. 高圧下での水素吸蔵・放出特性評価の現状

ハイブリッドタンクシステムに適した水素吸蔵合金の水素吸蔵・放出特性を評価するために、水素圧力 40 MPa まで計測可能なレスカの水素吸蔵・放出特性評価装置(型式：PCT-A40-01)を導入した。なお、本装置は、高圧ガス保安法に合致し、設置されている。基本的な測定原理は、室温から 423 K の温度範囲において、また、5 MPa

以下の圧力領域で策定された JIS H7201 に基づく Sieverts 法(容量法)と同様である [4]。本装置に使用したバルブには、小型(56 φ mm×80 mm)で、68 MPa まで使用可能で、優れた耐久性を有すると報告されている米国製の小型高圧エア駆動弁を採択した [5]。

しかしながら、本装置で使用したバルブは、独自の構造により優れた耐久性を有すると報告されていたが [5]、数 100 回程度(少ないものでは数 10 回)のバルブの開閉操作でバルブから外部への水素漏れ(以後外部リークと呼ぶ)が、頻繁に発生し、実際の水素吸蔵合金の特性評価に至ることができなかった。この外部リークは、測定結果だけではなく、施設の安全性にも大きく影響を与えるため、バルブを解体し、外部リークの原因を調査し、外部リーク防止策を検討した。

バルブからの外部リークの原因として、高圧水素圧下での使用に伴うバルブ材質の劣化、高圧水素圧下でのバルブ開閉に伴う気密シール部品の磨耗・損傷と試料粉末の飛散による気密シール部品の損傷等が考えられる。バルブを解体した結果、内部ステム部の O リングの異常な磨耗と、この O リングと対を成すバックアップリングに異常な変形が確認された。このとき、この O リングに対して飛散した試料粉末の付着等は見られなかったため、我々が観測した外部リークの原因は、高圧水素圧下でのバルブ開閉に伴う気密シール部品(O リング及びバックアップリング)の磨耗・損傷であると結論付けられた。

そこで、耐磨耗性を考慮し、O リングの材質の硬度を 70° から 90° に変更した。また、ガス不透過性も考慮し、O リングの材質をニトリルゴム(ブナ N)からガス不透過性に優れるフッ素ゴム(バイトン)に変更した。バックアップリングの材質は、四フッ化エチレン (PTFE) (テフロン) から引張弾性率及び圧縮強さに優れた三フッ化塩化エチレン (PCTFE) (ダイフロン) へ変更した。このように気密シール部品の材質を交換したことで、施設の安全性や測定結果に影響が現れない程度まで外部リークを抑制することができた。

Fig.1 に外部リーク対策後に試料を入れない状態で、水素吸蔵特性を評価した際の圧力-組成等温線(PCT 曲線)の一例を示す。なお、重量密度を算出するため便宜上、通常の測定と同様に試料重量 2 g が充填されていると仮定して計算を行った。Fig.1 の測定結果では、20 MPa 以上の領域で PCT 曲線がマイナス側へ異常に変化していることがわかる。これは、PCT 曲線の測定中にバルブ

の開閉が不完全となり、バルブ閉止中にもかかわらず、水素がバルブを通過したためである(以後内部リークと呼ぶ)。この内部リークは、20 MPa以上の領域で、かつ、一次圧と二次圧の差圧が小さいときに頻りに発生することが明らかとなった。このバルブの気密性の機構は、一次側のガス圧力と二次側のガス圧力と閉止用スプリングの力の3つの力のバランスによっている。すなわち、内部リークを解消するためには、閉止用スプリングの力を増強しなければならない。そのために、閉止用スプリングの材質やスプリング設置部の形状の変更により閉止力を増し、バルブの気密性能を改善した。また、バルブシート部材もポリエーテルエーテルケトン樹脂(PEEK)からポリイミド樹脂(PI)(ベスペル)に変更し、気密性を増強した。これらの変更により、バルブの内部・外部リークに対して、劇的に改善を図ることができた。

しかしながら、上記対策を施したにもかかわらず、2ヶ月弱の短期間で内部リークが定期的に再発生した。現時点では、このような構造のバルブのリーク問題を抜本的に解決できたわけではなく、安全に、安心して利用できる状態とは言い難い。我々の実験条件では、測定中に一次圧と二次圧との差圧が小さくなったり、一次圧に比べて二次圧の方が高く(逆圧)なったりすることが頻りに起こりうることから、このバルブの気密機構は、少なくとも高圧下水素吸蔵・放出特性評価に適しているとは言いがたいと現時点では考えている。

### 3. 高圧下水素吸蔵・放出特性評価装置用バルブの開発

高圧下での水素吸蔵・放出特性の評価技術を確立するために、上記バルブだけでなく、様々なメーカーのバルブについて使用可能かどうか検討を行った。しかしながら、40 MPaまでの圧力領域で長期にわたって水素漏れが発生せず、安全に安心して高圧下水素吸蔵・放出特性評価装置に使用できる空気圧作動式バルブは、市販されていないとの結論に達した。そこで、高圧下水素吸蔵・放出特性評価に適し、高圧ガス保安法に準拠し、大臣認定の取得が可能で、設計圧力45 MPaの空気圧作動式バルブ(APR-UM-145B)の開発を行った。開発にあたり、水素吸蔵・放出特性評価装置のバルブに求められる以下のような代表的な条件を考慮した。

- ① 透過性に優れた水素ガスでも外部リークを生じさせない。
- ② 逆圧でも、内部リークが生じない。
- ③ 耐久性に優れる。(5万回程度)
- ④ Cv値が小さい。

新たな空気圧作動式バルブの基盤は、設計圧力が41.2 MPa (420 kg/cm<sup>2</sup>)であるフジキン製APR-UM-142Bである。常用圧力40 MPaでの使用を想定しているため、設計圧力が45 MPaとなるようにAPR-UM-142Bの仕様の一部設計変更を行った。作製したAPR-UM-145Bバルブの図面の詳細をFig.2に示す。バルブは、主に高

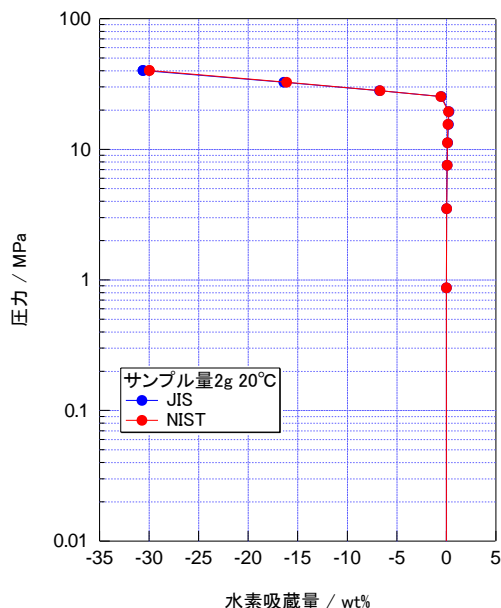


Fig. 1 高圧 PCT 測定結果 — 内部リーク発生時

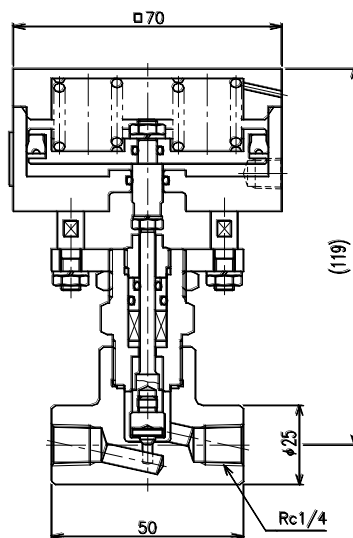


Fig. 2 フジキン製空気圧作動逆作用型ディスクバルブ (APR-UM-145B) の構造

圧の水素雰囲気で使用することから、ステムとの磨耗が不可避な部分の O リングは、フッ素ゴムから耐摩耗性に優れた水素化ニトリルゴム(HNBR)へ、バックアップリングを PTFE からポリアセタール(POM)に変更した。グランドパッキンの材質は PTFE であり、ステム軸方向への水素漏れを抑制するために、軸方向に対して十分な長さのものとした。また、耐久性の向上を目指して、ステムの SUS316 に対して耐カジリ特性と水素脆化に有効とされるメッキを施した[7]。その結果、今回開発したバルブ APR-UM-145B は、実際の高圧下水素吸蔵・放出特性評価実験下で使用したにもかかわらず、現時点まで約 8 ヶ月間内部リークおよび外部リークは発生していない。

Fig.3 には、本バルブを用いて測定した PCT 曲線の結果を示す。なお、高圧領域での水素吸蔵量の算出では、特に、気体の圧縮率因子 Z に注意を払わなければならない。今回の計算では、220 K から 400 K までの温度範囲で 45MPa までの圧力範囲に対応している NIST の圧縮率因子[6]を用いた。比較のため、JIS の圧縮率因子を用いた結果も Fig.3 に示す。20 MPa 以上の領域では、NIST と JIS の圧縮率因子の違いにより、算出された水素吸蔵量に大きな差が生じている。今回の測定結果から、少なくとも 20 MPa 以上の高圧領域では、NIST の圧縮率因子を用いる方が妥当であると結論付けられる。また、試

料を入れずに測定した結果から、本装置における測定精度は±0.03 質量%である。この値は、5 MPa 以下の領域で測定されているこれまでの PCT 曲線と比較しても遜色のない良い精度である。

#### 4. 高圧下水素吸蔵・放出特性評価装置用バルブの信頼性評価

安全で安心して利用できるバルブかどうか判断するために、実際の高圧下水素吸蔵・放出特性評価実験下で使用したバルブの劣化具合について評価試験を行った。試験を行ったバルブは、51,207 回(22,856 回で一次側と二次側を反転させた)開閉させたものである。また、このバルブは、40 MPa の高圧水素ガスを昇圧機から装置本体へ供給するために使用しているものであり、常に一次側に 40 MPa の水素が負荷された状態で、二次側圧力は真空から 40 MPa の間で変化している最も使用条件が過酷であると考えられるバルブである。またこのバルブは、試料容器から最も離れた位置に設置されているため、粉末試料の飛散によるバルブシートの損傷等の影響もほとんど受けず、純粋に水素雰囲気下でのバルブの開閉に伴う磨耗・損傷だけに焦点を当てて評価することが可能である。劣化具合は、作動試験、本体気密試験、アクチュエータ気密試験と弁座漏洩試験の 4 種類と分解調査で判

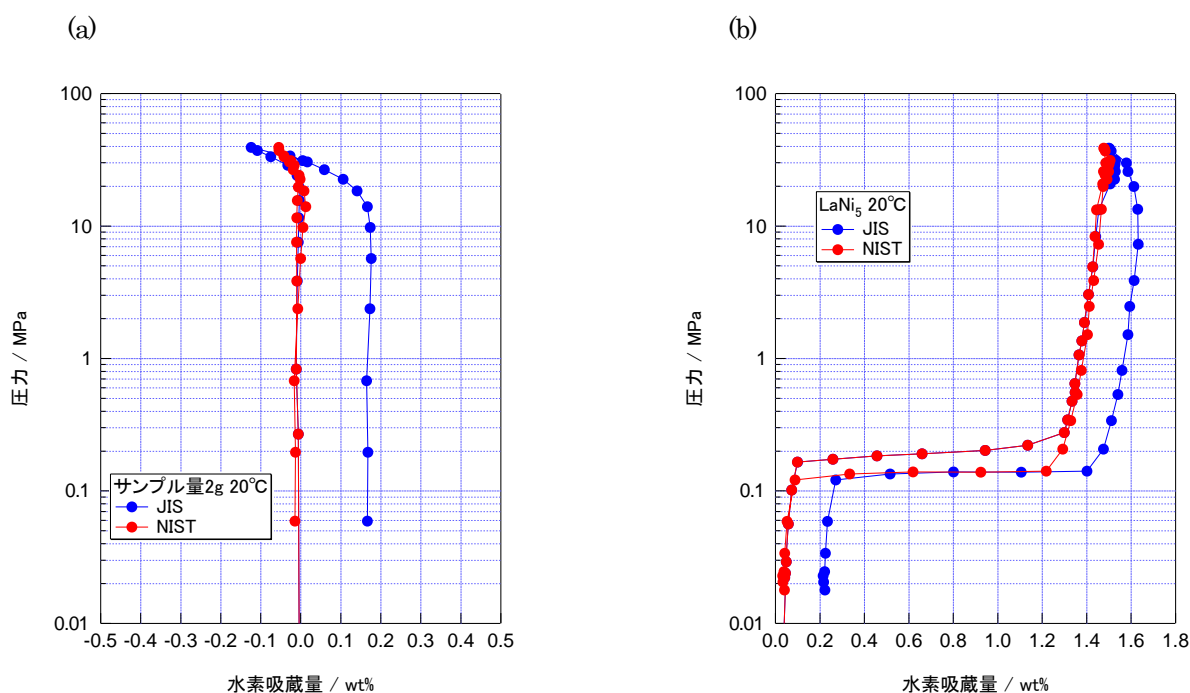


Fig. 3 高圧 PCT 測定結果 (a)ブランク測定,(b)LaNi<sub>5</sub>

断した。

作動試験では、バルブの開閉が円滑で作動にノックが無いかを調べた。その結果、バルブは使用前と変わらず、円滑に作動していることを確認した。

本体気密試験では、高圧ガス保安法に準拠し、二次側に閉止栓を取り付け、一次側へ設計圧力の 1.1 倍である 49.5 MPa のヘリウムを印加し、10 分間保持した後に、漏洩検査液による可視漏洩の確認を行った。その結果、本体からの外部リークは確認されず、バルブが正常に作動していることを確認した。

アクチュエータ気密試験では、アクチュエータに最高駆動圧力である 0.6 MPa の空気を印加し、10 分間保持した後に、漏洩検査液による可視漏洩検査を行った。その結果、アクチュエータからのガスの漏洩は確認されず、アクチュエータも正常に作動していることを確認した。

弁座漏洩試験では、正圧弁座漏洩試験、逆圧弁座漏洩試験と弁二次側真空弁座漏洩試験の 3 種類の試験を高圧ガス保安法に準拠して行った。

正圧弁座漏洩試験では、バルブを全閉の状態、一次側より 45 MPa のヘリウムを 10 分間印加し、石鹼膜流量計にて二次側への漏洩を調査した。その結果、二次側への漏洩が無いことを確認した。

逆圧弁座漏洩試験では、バルブを全閉の状態、二次

側より 45 MPa のヘリウムを 10 分間印加し、石鹼膜流量計にて一次側への漏洩を調査した。その結果、一次側への漏洩が無いことを確認した。

弁二次側真空弁座漏洩試験では、バルブを全閉の状態、一次側より 45 MPa のヘリウムを 10 分間印加し、二次側への漏洩を真空度より確認した。バルブの二次側を真空引きした後にストップ弁を閉止し、10 分間放置後真空度を測定した。印加前の初期真空度は 0.06 Torr であり、試験後の真空度は 0.2 Torr であり、ほとんど変化しなかった。なお、このときの二次側体積は 6.1 cm<sup>3</sup> である。この程度の真空度の変化は、我々の測定結果に影響を及ぼさない。従ってこの試験でも、問題となるような漏洩が無いことを確認した。

最後に、バルブ本体の外部シール部(ステム、グランドパッキン、O リング、バックアップリング)、バルブ本体内部シール部(ディスクパッキン)とアクチュエータ(U パッキン、O リング)について、分解調査を行った。Fig4 には、分解調査した際の各部の写真を示す。

ステムシール部に細かなスジが見られたが、キズやメッキの剥離等は無く良好な状態であった。またバックアップリングや駆動部シール部品に、磨耗や変形等の異常は見られなかった。

ディスクパッキンシート面では、ボディシート形状の

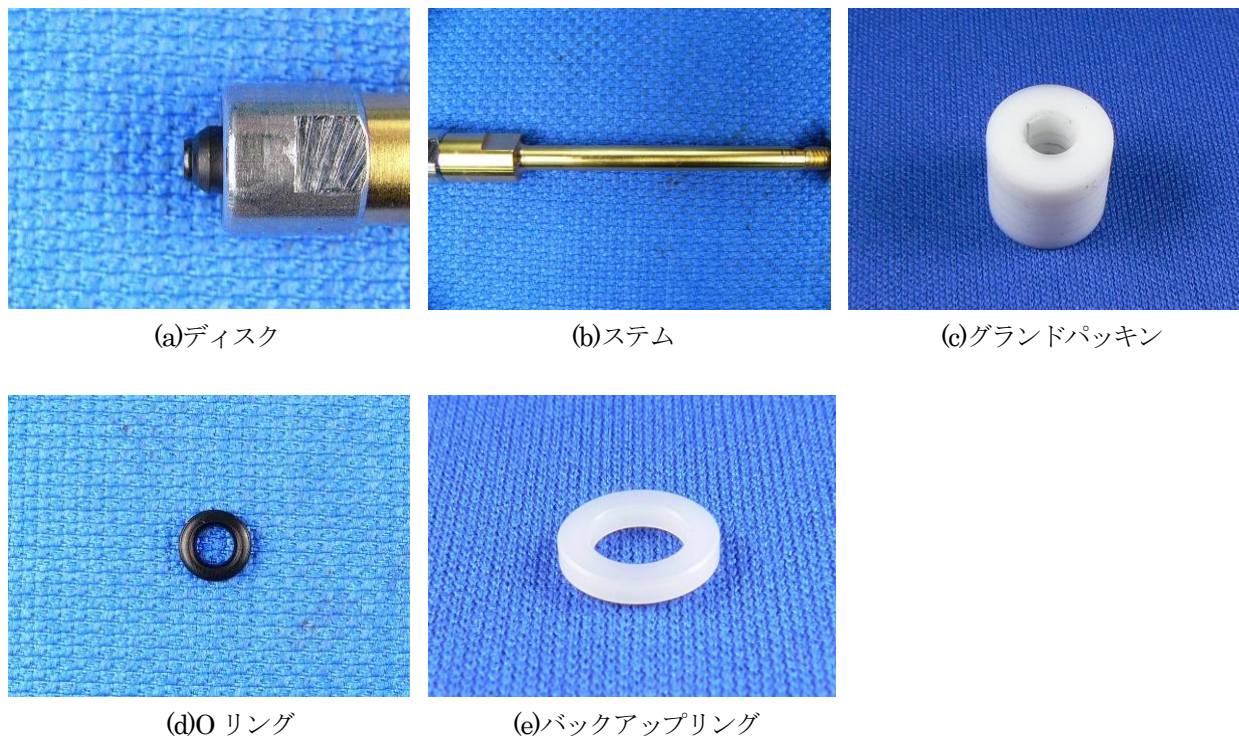


Fig. 4 解体検査時のバルブ部品の写真

転写が見られたが、リークの原因となりうるような損傷は、確認されなかった。グランドパッキン、グランド部 O リングの内径側(ステムと摺動部)に、加圧状態で開閉を繰り返したことによる磨耗、変形が確認された。しかしながら、これらも現時点ではリークの原因となりうるような損傷ではなく、むしろ使用に伴い通常観察される良好な変化と見ることができる。

これらの調査結果を踏まえて、今回我々が開発したバルブ APR-UM-145B を実際の水素吸蔵・放出特性評価実験下で 5 万回以上の開閉操作を行ったことによりシール部品の磨耗、変形は、若干観察されたが、これらが弁座・気密ともシール性能の低下に影響を及ぼすほどではないことが確認された。従ってこのバルブは、高圧下水素吸蔵・放出特性評価の実条件下でさえ少なくとも 5 万回、または、8 ヶ月間の継続使用が可能であることが明らかとなった。今後はさらに長時間の使用に対する耐久性や粉末試料の飛散等によるバルブの損傷についても検討する予定である。

## 5. まとめ

高圧下水素吸蔵・放出特性評価に適したバルブについて検討・開発を行った。今回開発した APR-UM-145B は、実際の高圧下水素吸蔵・放出特性評価実験下において 51,207 回の開閉操作を行ったが、外部・内部リークが発生しないことが明らかとなった。その後の信頼性評価試験を行った結果、リークの原因になりうるようなバルブ部品の深刻な磨耗・損傷は確認されなかった。実際の測定環境下においても、現在までのところ少なくとも 5 万回開閉または 8 ヶ月間の継続使用が可能であると言える。また、このバルブを用いた高圧下水素吸蔵・放出特性評価装置の測定精度は、 $\pm 0.03$  質量%であり、従来の 5 MPa 以下での評価装置と同程度であることが明らかとなった。

## 謝 辞

本研究開発の一部は、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)より、「水素安全利用等基盤技術開発」の一部として委託を受けたものである。ここに記して謝意を表す。

## 参考文献

1. H. Iba and E. Akiba: J. Alloys Compd. 231 (1995) 508.
2. N. Takeichi, H. Senoh, T. Yokota, H. Tsuruta, K. Hamada, H. T. Takeshita, H. Tanaka, T. Kiyobayashi, T. Takano and N. Kuriyama: Int. J. Hydrogen Energ. 28 (2003) 1121-1129.
3. 森大五郎, 小林信夫, 篠沢民夫, 松永朋也, 久保秀人, 藤敬司, 都築誠: 日本金属学会誌, 69, 308-311 (2005)
4. JIS H7201 (1991), 水素吸蔵合金の圧力-組成等温線 (PCT 線)の測定方法
5. ガスレビュー, 20 507(7) (2002)
6. Eric W. Lemmon, Marcia L. Huber, Daniel G. Friend and Carl Paulina:  
<http://www.boulder.nist.gov/div838/Hydrogen/PDFs/Hydrogen-2006-01-0434.pdf>
7. 吉田誠, 渡辺義明, 田島嘉幹, 上條謙二郎: 航空宇宙技術研究報告, NAL TR-1092 (1991)