

高压水素の熱物性測定

高田 保之^{****}、迫田 直也^{**}、新里 寛英^{****}、藤井 丕夫^{****}

*:九州大学 大学院工学研究院 機械工学部門

** :九州大学 水素エネルギー国際研究センター

***:独立行政法人産業技術総合研究所 水素材料先端科学研究センター
〒819-0395 福岡市西区元岡744

Measurement of Thermophysical Properties of Hydrogen

Yasuyuki Takata^{*,****}, Naoya Sakoda^{*}, Kan'ei Shinzato^{**}, Motoo Fujii^{**}

*: Department of Mechanical Engineering, Kyushu University

** : International Research Center for Hydrogen Energy

***: Research Center for Hydrogen Industrial Use and Storage (HYDROGENIUS),
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)
744 Motoooka, Nishi-ku, Fukuoka City 819-0395, Japan

Studies on hydrogen thermophysical properties at high pressure have been performed. The properties being measured are the PVT relation, viscosity, thermal conductivity, solubility in water and others. The present paper introduces the measurement systems especially equipped for high pressures and some results are shown. The Burnett method was used to measure the PVT relation in the range up to 100 MPa and up to 473 K. The obtained PVT data agree well with the existing EOS in the low pressure range, while for the density at 100 MPa and 473 K the EOS deviates by 0.7 % from the measurements. The capillary method was used to measure viscosity and the measured results below 8 MPa roughly agree with those predicted by Chapman-Enskog theory. The transient short-hot-wire (TSHW) method was adopted for measuring thermal conductivity and thermal diffusivity. By coupling with a numerical analysis, it was found that the TSHW method can effectively be applied to the measurement of hydrogen thermal conductivity. The measured thermal conductivity showed fairly good agreement with the literature within ± 1 % at pressure range less than 0.3 MPa. A measurement system for the solubility of hydrogen in water was developed and the results at 298 K and below 29 MPa agree well with previously reported data.

Keywords: PVT relation, Viscosity, Thermal conductivity, Equation of state

1. 緒 言

水素の熱物性は、水素が関わるあらゆる機器やシステムを設計する上で欠かせない基盤情報である。一般に物質の熱物性は、熱力学性質、輸送性質及びその他の性質に大別される。熱力学性質には、 PVT (圧力・密度・温度) 関係、エンタルピー、内部エネルギー、エントロピー、定圧比熱、定積比熱、音速、ジュール・トムソン

(Joule-Thomson) 係数などが上げられる。一方、輸送性質には粘性係数、熱伝導率、拡散係数などが含まれる。その他、水素の異性体であるオルソ-パラ変換に関わる変換熱や変換時定数なども、広い意味で熱物性情報に含めることができよう。

これらの数多くの熱物性値を全て実測により求めることは困難であり、例えば熱力学性質の場合には、状態方程式 (Equation of State: EOS) から熱力学的な関係を用い

て誘導される場合が一般的である。すなわち、*PVT*関係の測定値に基づいて状態方程式を作成し、熱力学的に誘導、具体的には微分操作と積分操作によってエンタルピー、エントロピーなどを求めることができる。通常、状態方程式はかなりの高精度で忠実に*PVT*関係を計算できるが、微分操作、積分操作により誘導された熱力学性質では不確かさが大幅に拡大することになる。したがって、状態方程式作成の基となる*PVT*関係は極めて高精度で測定されなければならない。

水素の熱物性値は、スペースシャトル計画を推進するためにNASAの委託を受けたNIST (National Institute of Standards and Technology (米国国立標準技術研究所)、当時はNBS) が1970年代に大規模に収集・整理し、データブック[1]の形で公開された。このデータブックの圧力および温度範囲は、それぞれ5,000 R (2,778 K)、10,000 psia (68.95 MPa) であった。当時 (今も)、このような高温・高圧域の実測データは存在するはずもなく、このデータブックにはわざわざExtrapolations (外挿) という節が設けてあり、高温・高圧域のデータは外挿により求めたと述べてある。更に、この外挿による不確かさについても言及しており、密度については5%程度であるが、状態方程式から熱力学的に誘導される定圧比熱については最大30%程度ずれる恐れがあると記述してある。

最近、燃料電池 (Fuel Cell: FC) 車が搭載するH₂タンクが35 MPaから70 MPaへと高圧化しているが、現在我々が入手可能なH₂の熱物性値は低圧域からの外挿値なのであって、将来の水素エネルギー社会構築に向けて、実測に基づく高精度なH₂の物性値が必要であるのは言うまでもない。

HYDROGENIUSの水素物性研究チームでは、100 MPa、773 KまでのH₂の熱物性値を測定し、得られた測定データと信頼できる過去の文献情報を総合的に整理して、H₂の物性値を使いやすい形で社会に提供することを目的としている。具体的には、H₂の*PVT*関係、粘性係数、熱伝導率、溶解度、露点などの熱物性値を測定するとともに、水素物性データベースを開発する。本報では、これらの熱物性のうちのいくつかについて、現状と測定法を紹介する。

2. *PVT* 関係

2.1. 従来のデータと状態方程式

図1に現存するH₂の*PVT*データの実測値の分布を示す。

図からわかるように、1920年代後半にBartlettら[2,3,4]によりかなり高圧域まで測定されている。この当時の測定方法は定容積式であった。ただし、水素の純度は99.8%程度であり、不純物が0.2%含まれていた。Persnall [5]は100 MPa、800 Kを超える範囲まで測定しているが、特に高温・高圧域の測定の不確かさは2~3%と見積もられており、状態方程式を作成する際のデータとして採用するのは難しい。1941年のMichelsの測定でかなり広範囲のデータが出揃い、1948年にこれを基にWoolley [6]が状態方程式を作成している。1982年に125 MPa、400 Kまでの範囲で使用可能なYoungloveの状態方程式 [7] が開発されるまでは、Woolleyの状態方程式が広く使われた。

近年、LeachmanがHelmholz型のH₂の状態方程式を作成した[8]。この状態方程式も低温・低圧域の実測データに基づいて作成されているが、外挿することにより、1,000 K、2,000 MPaまでの計算が可能である。

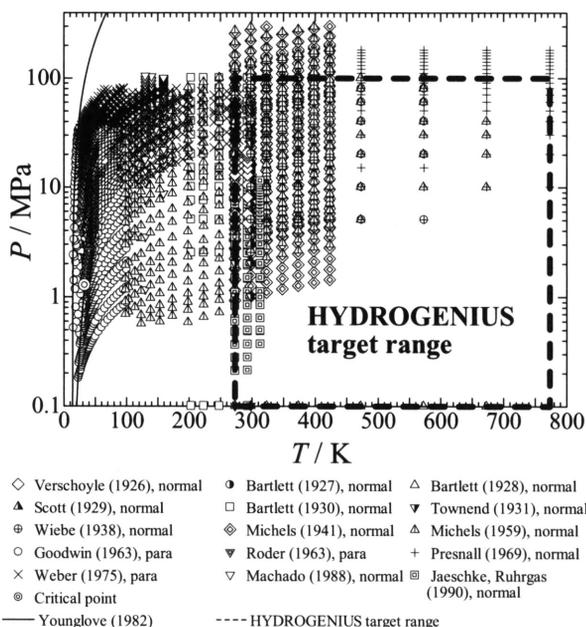


図1. *PVT*データの実測値の分布

2.2. バーネット (Burnett) 法

HYDROGENIUSにおける目標領域の*PVT*測定は、3つの異なる測定原理の装置を開発しながら、5段階で行う予定である。ここでは第1段階と第2段階で用いたBurnett法について述べる。本法は低密度領域における*PVT*測定に適している。

図2は、Leachmanの状態方程式で計算した*P-ρ-T*面である。この図より、かなり高圧域においてもH₂の密度が小さいことが分かる。

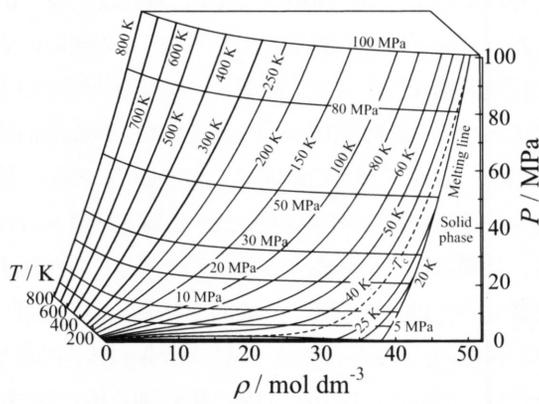


図2. ノーマル水素のP-ρ-T面

図3は、Burnett法の測定手順を示した図である。本法では、容積の異なる2つの容器、サンプル容器Aと膨脹容器B ($V_A > V_B$) を用いる。容器全体は恒温槽に浸漬し、温度を均一にしてある。まず、バルブV2を閉じて、AとBを真空にする。次にV1とV3を閉じ、Aには所定の圧力になるまでH₂を充填する。V1を開け、AからBにH₂を等温膨脹させて、状態が落ち着いたところでV1を閉じ、系内の圧力を測定する。次いで、V3を開けて、Bを真空排気する。再びV1を開けて等温膨脹させて、圧力を測定する。この手順を繰り返すと、容器内の気体は理想気体状態に漸近する。最終的に、各膨脹過程での圧縮係数Zと密度ρが求まる。数学的な手順はここでは省略する。

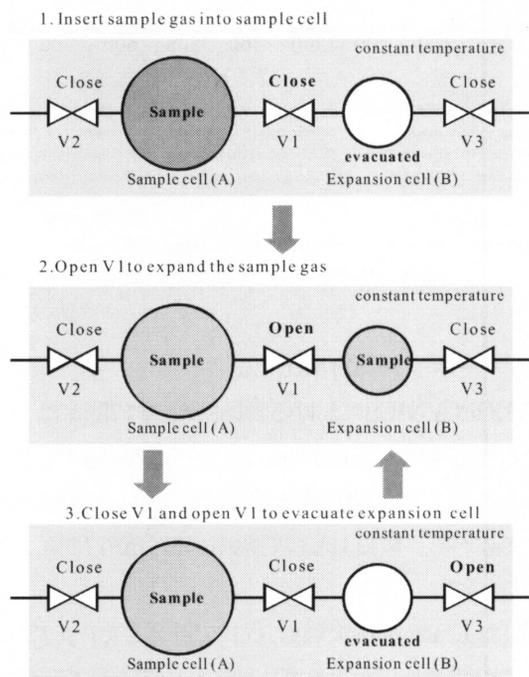


図3. Burnett法の操作手順

2.3. 測定装置

図4に、100 MPa、523 Kまで測定可能なBurnett式PVT測定装置の概略を示す。図5に、装置外観、図6に圧力容器とバルブの配置を示す。装置は、HYDROGENIUS実験棟内の高圧エリアに設置され、PVTのデータは遠隔操作により測定される。装置には図3で示した通り、サンプル容器Aと膨脹容器Bの2つの圧力容器およびバルブがシリコン油の恒温槽に入れられており、353 Kで±10 mK、433 Kで±20 mKの精度で温度コントロールされている。圧力容器A、Bの材質はInconel 625であり、容積はそれぞれ250 cm³と100 cm³である。容器内の圧力測定の不確かさは、±0.01 %である。装置は100 MPaの高圧インフラに接続されている。使用可能なガスは、H₂、N₂、Heである。N₂とHeは試験装置の健全性をチェックするのに使用される。特に、N₂のPVTについては高精度のデータが文献で入手可能であるので、測定装置の信頼性を検討する上で大いに役立っている。

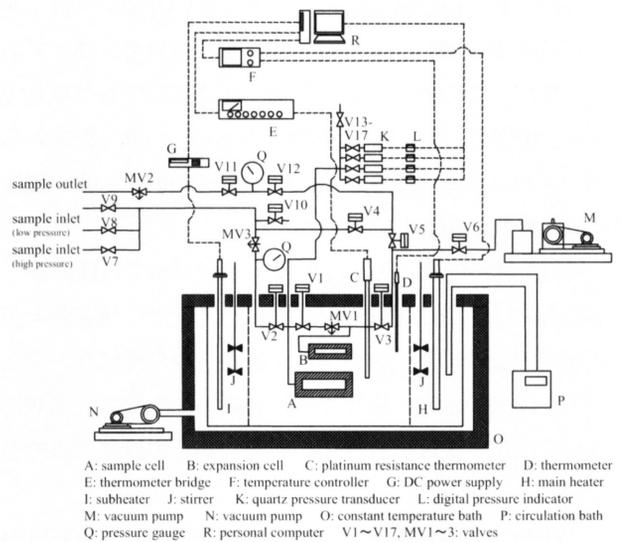


図4. PVT測定装置の概略

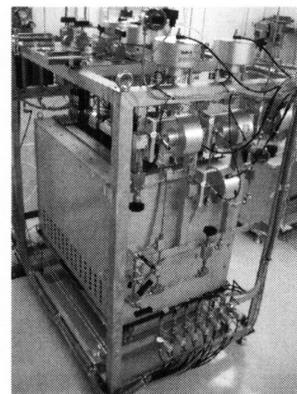


図5. 装置の外観

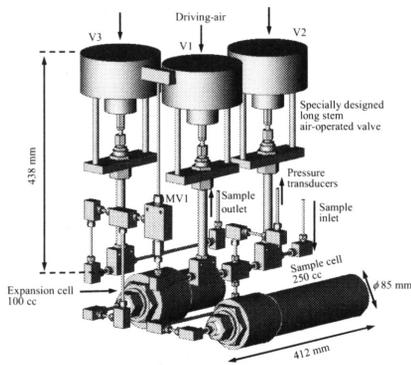


図6. 圧力容器とバルブの配置

2.4. 測定結果

現在までに、この測定装置により、473 K、100 MPaまでの測定値が得られている。図7は、本測定結果および他の研究者のデータがLeachmanの状態方程式からの程度の偏差があるかを表したものである。縦軸は密度 ρ の偏差、横軸は圧力 P であり、温度 T がパラメーターとなっている。低圧域では全てのデータがLeachmanの状態方程式と良好に一致するが、圧力が高くなるにつれて、偏差が大きくなっていることが分かる。温度についても、高い方が偏差の程度が大きい。473 K、100 MPaで0.7%程度の偏差が認められる。この0.7%のずれについては、バルブや圧力測定系のデッドボリューム（死容積）の補正により若干減少することが期待できるが、最終的には他の測定方法で確認する予定である。

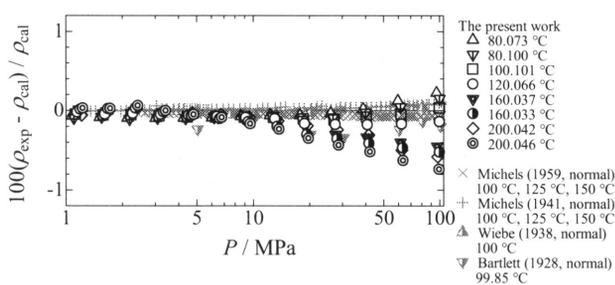


図7. Leachmanの状態方程式からの偏差

3. 粘性係数

3.1. 測定原理と測定装置

粘性係数には種々の測定方法があるが、本研究プロジェクトでは細管法（Capillary Method）を採用している。細管法の測定原理は非常に単純で、細長い円管内を H_2 ガスが流動する際に、出入口の圧力損失を測定することに

より、粘性係数を求める方法である。この場合、流れを層流でハーゲン・ポアズイユ流れ（Hagen-Poiseuille flow）とみなせば、粘性係数は次式で求めることができる。

$$\mu_p = \frac{\pi r^4 \Delta P}{8QL} \tag{1}$$

ここで、 r 、 ΔP 、 Q および L は、それぞれ細管の内径、入口-出口間の圧力損失、体積流量および細管長さである。実際には細管への出入口で損失が発生するので、次式を用いる。

$$\mu = \frac{\pi r^4 \Delta P}{8Q(L + nr)} - \frac{m \rho Q}{8\pi(L + nr)} \tag{2}$$

ここで m および n は、運動エネルギーと入口の損失に係る係数である[16]。これらの係数は、異なる流量の実験により求めることができる。

図8は、100 MPa、523 Kまで測定可能な粘性係数測定装置の概略図である。細管部は内径0.462 mm、肉厚0.25 mm、長さ501.6 mmのガラス管であり、細管全体が内径9 mmの圧力容器の中に挿入されている。細管内径は水銀を用いて軸方向に5カ所で測定し、全長にわたりほぼ様であることを確認

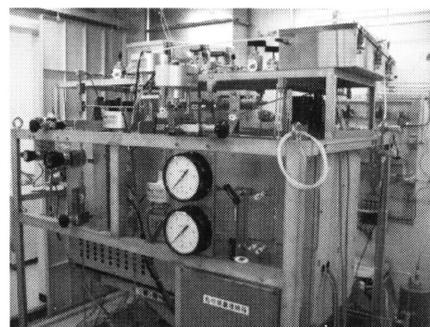
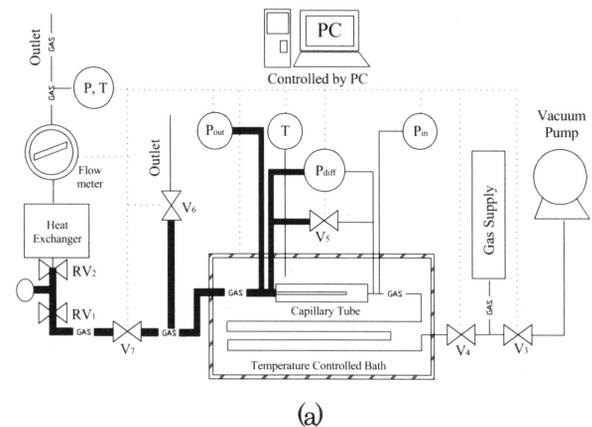


図8. 粘性係数測定装置の概略(a)と写真(b)

している。8MPa以下のデータは差圧計により測定するが、それ以上の圧力範囲については細管部の出入口にそれぞれ設けてある絶対圧力計の指示の差を用いる。排気ポートの手前の最下流には流量計が設けてあり、ここでH₂の流量を測定する。式(2)からわかるように、粘性係数の測定には体積流量が必要であるが、細管部を流れるH₂の体積流量を直接測定することはできないため、低圧で質量流量を求め、細管部の密度で除して体積流量を求めることになる。密度については既存の状態方程式による計算値を使用する。

3.2 測定結果

8MPa、333~473 Kでの測定結果を図9に示す。測定結果はNISTのWebbookの値に近い。現時点では差圧計のみを用いて測定を行っているので、8MPa以下のデータしか測定できていないが、調圧弁の設置やアキュムレーターの容量を増やすなどの対策により、今年度中に予定の圧力、温度範囲のデータを取得する予定である。

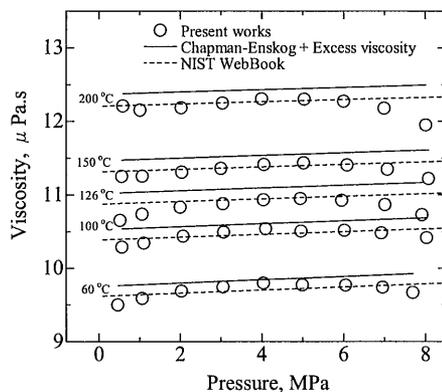


図9. H₂の粘性係数の測定結果

4. 熱伝導率

4.1 測定原理

現存するH₂の熱伝導率は1981年以前に測定されたデータが大半[9-10]であり、温度域も低温に限定される。最新の測定値は10MPa、423 Kまでのもの[11]である。一般に、H₂の熱伝導率はエンスコグ (Enskog) 理論で推定される値を用いることが多く、高圧・高温域の実測データは存在しない。

我々は、非定常短細線法と呼ばれる測定法を採用している。この方法は液体や高密度の気体の測定に有効な非定常細線法と基本的に同じであるが、少量のサンプルで

測定できるという利点がある。このため、大量の高圧H₂を使用することなく熱伝導率を測定できる。しかしながら、通常の細線法よりもプローブの長さが短いため、終端効果が無視できない。本測定では、高精度の数値シミュレーションとの結合により、これを解決した。すなわち、数値シミュレーションにより、短細線に通電した後の短細線と周囲水素の非定常熱伝導問題を解いて、実測で求めた細線の温度上昇に一致するような熱伝導率と熱拡散率を決定するのである[12-13]。細線への加熱と計測は非常に短時間のうちに終了するので、自然対流の影響は考慮しなくてもよい。計算手順の詳細については後述する。

4.2 測定装置

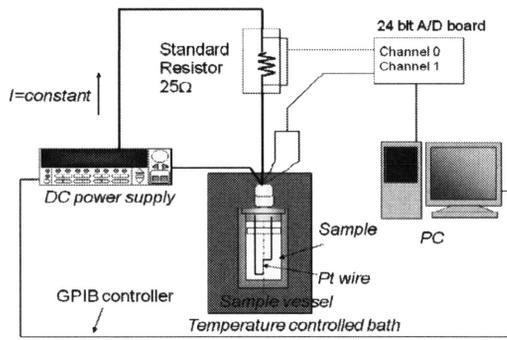
図10に、測定系と短細線プローブの写真を示す。プローブは直径10 μm、長さ約15 mmのPt細線であり、これを内径30 mm、深さ40 mmのステンレス製容器に取り付けてある。このPt細線プローブは、直流電源と2チャンネル24 bitのA/Dボードに接続されている。図10(b)の写真から分かるように、Pt細線は僅かに撓んでいる。また、直径1.5 mmの電極への正確な接合位置は分からないので、熱伝導率が既知のHeとトルエンC₆H₅CH₃を用いた校正試験により、プローブの長さや直径を決定した。H₂の熱伝導率を測定する際、この方法で求めた長さや直径を用いる。

4.3 カーブフィッティングと測定結果

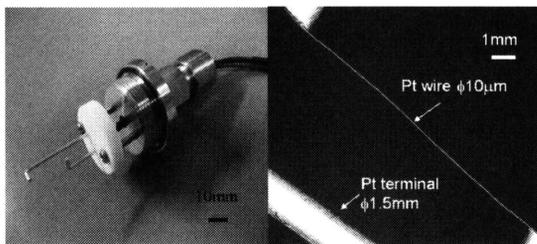
熱伝導率と熱拡散率の測定には、カーブフィッティングの手法を用いる。Pt細線の電気抵抗から求めた温度上昇と数値シミュレーションで得られる温度上昇が一致するように、熱伝導率 λ と熱拡散率 α を決定する。数値シミュレーションにより得られる各時刻の温度を $T(\lambda, \alpha)$ とし、実験により得られる温度を $T_{exp, i}$ として、その偏差の二乗和 S を求める。

$$S = \sum_{i=1}^{N_{exp}} \left(T_{exp, i} - T_i(\lambda, \alpha) \right)^2 \rightarrow \text{Min}$$

この S が最小となるような λ と α を求める。図11はこのようにして決定した温度変化をプロットしたものであるが、フィットした数値シミュレーションと実測の温度上昇曲線がほぼ完全に一致していることが分かる。なお、この図より、自然対流の発生は無いことが確認できる。

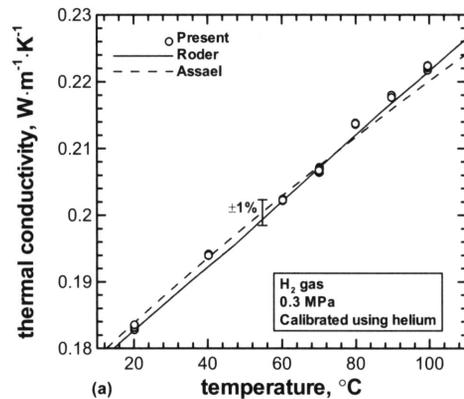


(a) 測定装置の概略

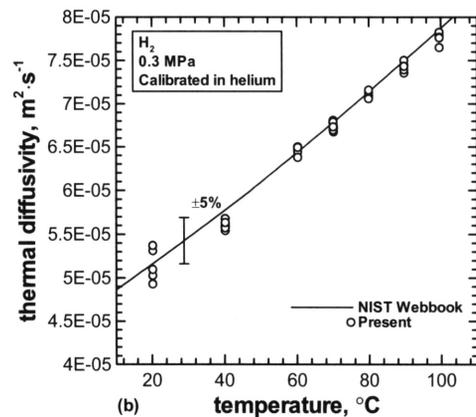


(b) 短細線プローブ

図10. 熱伝導率測定装置



(a)



(b)

図12. H₂の熱伝導率(a)と熱拡散率(b)の測定結果

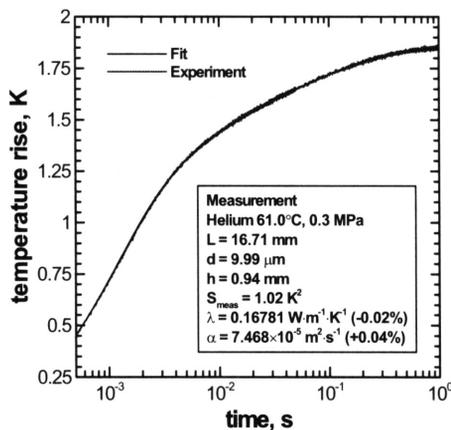


図11. カーブフィッティング

図12は、この方法で測定した0.3 MPa、293～373 KまでのH₂の熱伝導率と熱拡散率のグラフである。図中の実線はNISTのWebbook、破線はAssaelの測定値であり、我々の測定値はNISTの値と熱伝導率で±1%以内、熱拡散率で±5%以内で一致する。これまでの予備実験により、我々が開発した非定常短細線法は、高圧H₂の熱伝導率測定に使用できることが分かった。今後は、より高圧域および低温を含むより広範囲な温度域の測定を行う予定である。

5. むすび

本稿では紹介しなかったが、我々のプロジェクトでは水素の溶解度や高沸点ガスの露点の測定も開始している。また、パラ水素発生装置を導入し、その熱伝導率の測定や常温におけるパラ→オルソ変換速度の測定も開始した。パラ水素の熱伝導率はノーマル水素の熱伝導率よりも大きく、その値は温度とともに変化する。しかしながら、熱拡散率はパラ水素とノーマル水素で違いはないという測定結果も得られつつある[17]。また、このプロジェクトで得られた水素の物性値情報は、水素物性データベース[18]として公開していく予定である。

謝辞

本研究は、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) による「水素先端科学基礎研究事業」により遂行されたものである。また、本研究を遂行するに当たり、HYDROGENIUSと九州大学の高圧水素物性研究チームの研究従事者、産総研計測標準研究部門、佐賀

大学、長崎大学、九州ルーテル学院大学、慶応義塾大学の研究者の協力を得た。ここに記して、感謝の意を表す。

参考文献

- [1] R.D. McCarty and L.A. Weber, Thermophysical Properties of Parahydrogen from the Freezing Liquid Line to 5000 R for Pressure to 10,000 psia, *NBS Technical Note*, 617 (1972).
- [2] Bartlett, E.P., The Compressibility Isotherms of Hydrogen, Nitrogen and Mixtures of these Gases at 0° and Pressures to 1000 Atmospheres, *J. Amer. Chem. Soc.*, **49**, 687-701 (1927).
- [3] E.P. Bartlett, H.L. Cupples and T.H. Tremearne, The Compressibility Isotherms of Hydrogen, Nitrogen and a 3:1 Mixture of These Gases at Temperatures between 0 and 400° and at Pressures to 1000 Atmospheres, *J. Amer. Chem. Soc.*, **50**, 1275-1288 (1928).
- [4] E.P. Bartlett, H.C. Hetherington, H.M. Kvalnes and T.H. Tremearne, The Compressibility Isotherms of Hydrogen, Nitrogen and a 3:1 Mixture of these Gases at Temperatures of -70, -50, -25 and 20° and at Pressures to 1000 Atmospheres, *J. Amer. Chem. Soc.*, **52**, 1363-1373 (1930).
- [5] D.C. Persnall, Pressure-Volume-Temperature Measurements on Hydrogen from 200° to 600°C and up to 1800 Atmospheres, *J. Geophys. Res.*, **74**(25), 6026-6033 (1969).
- [6] H.W. Woolley, R.B. Scott and F.G. Brickwedde, Compilation of Thermal Properties of Hydrogen in Its Various Isotopic and Ortho-Para Modifications, *National Bureau of Standards Research Paper* RP1932, Vol. 41 (1948).
- [7] B.A. Younglove, Thermophysical Properties of Fluids. I. Argon, Ethylene, Parahydrogen, Nitrogen, Nitrogen Trifluoride, and Oxygen, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **11**, Supplement No.1 (1982).
- [8] J. Leachman, Fundamental Equations of State for Parahydrogen, Normal Hydrogen and Orthohydrogen, Master's Thesis, University of Idaho (2007).
- [9] H.M. Roder and D.E. Diller, Thermal Conductivity of Gaseous and Liquid Hydrogen, *J. Chem. Phys.*, **52**(11), 5928-5945 (1970).
- [10] M.J. Assael and W.A. Wakeham, Thermal Conductivity of Four Polyatomic Gases, *J. Chem. Soc., Faraday Transactions 1: Phys. Chem. in Condensed Phases*, **77**, 697-707 (1981).
- [11] M. Mustafa, M. Ross, R.D. Trengove, W.A. Wakeham and M. Zalaf, *Physica A: Statistical Mechanics and its Appl.*, **141**, 233-248 (1987).
- [12] P.L. Woodfield, J. Fukai, M. Fujii, Y. Takata and K. Shinzato, A Two-Dimensional Analytical Solution for the Transient Short-Hot-Wire Method, *Int. J. Thermophys.*, **29**(4), 1278-1298 (2008).
- [13] P.L. Woodfield, J. Fukai, M. Fujii, Y. Takata and K. Shinzato, Determining Thermal Conductivity and Thermal Diffusivity of Low-Density Gases Using the Transient Short-Hot-Wire Method, *Int. J. Thermophys.*, **29**(4), 1299-1320 (2008).
- [14] R. Weibe, V.L. Gaddy and Conrad Heins, Jr., Solubility of Hydrogen in Water at 250°C from 25 to 1000 Atmospheres, *Ind. Eng. Chem.*, **24**(7), 823 (1932).
- [15] S. Suci, Ph.D. Thesis, Purdue University (1951) & L.M. Zoss, Ph.D. Thesis, Purdue University (1952); see C.L. Young, Solubility Data Series 5-6 (1981), Pergamon Press.
- [16] E. Yusibani, P.L. Woodfield, Y. Nagahama, K. Shinzato, M. Kohno, M. Fujii and Y. Takata, The Challenges for High-Pressure Hydrogen Gas Viscosity Measurement, 第30回日本熱物性シンポジウム論文集, pp.410-412 (2009)
- [17] 諸江 将吾, ウッドフィールド・ピーター, 木村 浩一, 深井 潤, 藤井 丕夫, 河野 正道, 高田 保之, 新里 寛英, 非定常短細線法による水素異性体の熱伝導率測定, 第30回日本熱物性シンポジウム論文集, pp.319-321 (2009)
- [18] ジャンバル・オダゲレル, 桃木 悟, 赤坂 亮, 山口 朝彦, 水素物性データベースの開発 — 物性計算インターフェースの改善 —, 第30回日本熱物性シンポジウム論文集, pp.392-394 (2009)