

## 水素雰囲気においてしゅう動する樹脂複合材からのガスエミッション評価

Gas emission from polymer composite sliding in hydrogen

九大・工（正）\*澤江 義則 九大・工（正）森田 健敬 九大（非）黒澤 真希

Yoshinori Sawae\*, Takehiro Morita\*, Maki Kurosawa\*

\*Kyushu University

### 1. はじめに

燃料電池自動車にエネルギー源として充てんされる高圧水素ガスの品質は、ISO 規格<sup>1)</sup>により厳格に規定されており、残留する不純物成分の量が厳しく制限されている。特に燃料電池への影響の大きい硫黄化合物については、許容量が 5 ppb と極めて微量に制限されている。そのため、水素ガスの昇圧に用いられるレシプロ式圧縮機についても、水素ガスに直接触れるピストン部等には揮発性の潤滑油やグリースを用いることができず、ピストンリングやライダーリングといったしゅう動部材には、自己潤滑性にすぐれる四フッ化エチレン (Polytetrafluoroethylene: PTFE) を基材とした樹脂複合材が広く用いられている。

それにもかかわらず、水素ステーションにおいて圧縮機からの吐出ガスから、基準値を超える硫化水素が検出されるという事例が報告された。その発生源として、ピストンリングに用いられた PTFE 複合材に充てん材として含まれる PPS (Polyphenylene sulfide) が疑われたものの、しゅう動部材に広く使用されている PPS から硫化水素が発生した事例はこれまでに報告されていない。そこで本研究では、高純度水素ガス雰囲気において PPS を充てん材として含む PTFE 複合材のしゅう動試験を行い、その際に水素ガス雰囲気に放出されるガスエミッションを評価した。

### 2. 試験方法

レシプロ式水素ガス圧縮機のピストンリングとして使用され、基準値以上の硫化水素の発生が確認された PTFE 複合材を評価対象とした。この PTFE 複合材には、炭素繊維と PPS を含む複数の充てん材が含まれる。PTFE 複合材より直径 6 mm、長さ 15 mm のピン試験片を作成し、外径 56 mm、厚さ 3 mm の SUS440C ディスク試験片を相手面としたしゅう動試験を行った。高純度水素ガス雰囲気におけるしゅう動試験には、ピン・オン・ディスク型トライボ試験機を環境制御用チャンバー内に設置した高度雰囲気制御摩擦試験機を使用した。チャンバーに充てんする水素ガスの純度は、ガス供給配管に設置したフィルター等により制御し、ガス中に含まれる水分量が 5 ppm 以下となっていることを、排気配管に接続した微量水分計により確認した。

この試験では、しゅう動中のピン／ディスク接触界面近傍から採取した雰囲気ガスを、毛細管を介してガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) に送り、しゅう動界面から雰囲気中に排出されるガスエミッションを分析した。試験システムの概略を Fig.1 に示す。ピン試験片とディスク試験片の接触部近傍に毛細管の端部を設置し、チャンバー内を微陽圧として、少量の雰囲気ガスを連続的に GC/MS に供給した。

しゅう動試験条件は、レシプロ式水素ガス圧縮機ピストンリング部のしゅう動条件を参考に、それよりもやや厳しい条件とした。滑り速度を 2 または 4 m/s、接触面圧を 2, 4, 6 MPa の 3 水準とし、雰囲気温度は、室温または 100°C とした。全ての試験はしゅう動距離 50 km にて実施した。

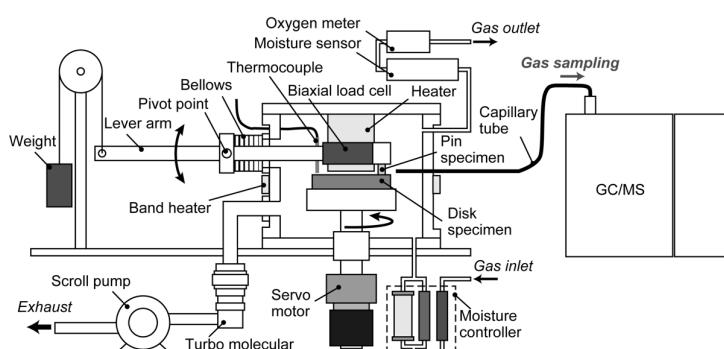


Fig.1 Schematic of experimental system for in situ analysis of gas emission from tribo-interface

### 3. 結果および考察

Fig.2 に、しゅう動試験における PV 値と摩擦係数および PTFE 複合材比摩耗量の関係を示す。摩擦係数は、しゅう動試験終了直前の滑り距離 100 m の平均値を代表値として用いた。一般的なレシプロ式圧縮機のピストンリングにおける PV 値が 2~8 度と考えられるのに対し、本研究では PV 値を 24 まで増加させたものの、雰囲気温度にかかわらず摩擦係数、比摩耗量とも顕著な上昇は見られず、安定したしゅう動状態が維持された。

ピン／ディスク間のしゅう動を開始すると同時に、GC/MS による水や二酸化炭素を含む各種イオンの検出量が増加することを確認した。この時、硫黄化合物として m/z 34 の H<sub>2</sub>S, m/z 60 の SCO, m/z 76 の CS<sub>2</sub> のイオンが検出され、検出イオン量はしゅう動とともに明確に上昇した。また同時に、PPS に含まれるベンゼンの化合物として、m/z 78 の C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, m/z 79 の(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH)<sub>4</sub>, m/z 82 の C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>, m/z 84 の C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> のイオンも検出され、こちらもしゅう動距離の増加とともに検出イオン量が増加した。しゅう動試験終了時において、GC/MS により検出された硫黄化合物イオン量の総和、

ならびにベンゼン化合物イオン量の総和を計算し、PTFE複合材摩擦量および摩擦発熱の指標である $\mu$ PVとの相関をFig.4およびFig.5にまとめた。図より明らかなどおり、ベンゼン化合物の検出イオン量は、雰囲気温度にかかわらずPTFE複合材摩擦量と高い正の相関を示した。硫黄化合物の検出イオン量も、室温条件下では複合材摩擦量と高い正の相関を示した。高温条件では硫黄化合物の検出イオン量が著しく減少しているが、これは不安定な硫黄化合物の一部が分解し、チャンバー壁や毛細管壁面にトラップされてしまったためと考えられ、この場合は検出イオン量と $\mu$ PVの間で正の相関が認められた。PPSのモノマーであるThiophenolも微量ではあるが検出されたため、室温条件下での検出イオン量を、H<sub>2</sub>SとC<sub>6</sub>H<sub>6</sub>と比較した(Fig.6)。図から明らかなどおり、Thiophenolの検出量はH<sub>2</sub>SおよびC<sub>6</sub>H<sub>6</sub>と比較しそく微量であった。

PPSは、しゅう動下のトライボケミカル反応を介して硫酸鉄や硫化物を形成し、しゅう動面でのトライボ膜形成を促進すると報告されている<sup>2,4)</sup>。Qiらは、摩擦によりPPS表面に加わるエネルギーにより、PPS分子鎖中の炭素と硫黄の結合が破断し、発生した硫黄イオンが雰囲気中の酸素や水分とともに金属成分と反応することが示唆している<sup>2)</sup>。本研究において検出された硫黄化合物およびベンゼン化合物も、PTFE複合材の摩擦とともに、充てん材として含まれるPPSが分解し発生したことが明らかである。これらのガスエミッショの発生は、PPSの脱重合や未反応残留モノマーによるものでは無く、PPS分子が摩擦エネルギーにより熱分解し、形成された硫黄およびベンゼンのラジカルの一部と水素が反応するトライボケミカル反応により形成されたと考えられる。

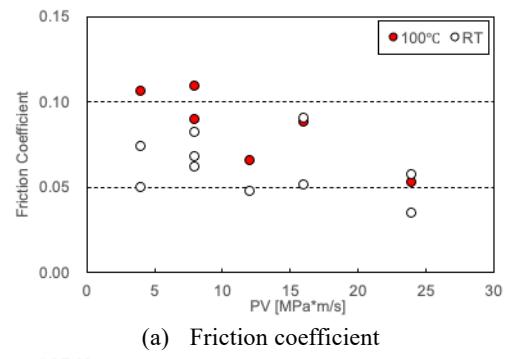
#### 4. 結言

高純度水素雰囲気中においてPPSを充てん材として含むPTFE複合材がしゅう動することにより、PTFE複合材の摩擦量に比例して硫黄化合物およびベンゼン化合物がガスエミッションとして水素ガス中に放出されることを確認した。これらの化合物は、しゅう動によりPPS分子が熱分解し形成された硫黄およびベンゼンのラジカルと、水素とのトライボケミカル反応により形成されたものであることが示唆された。

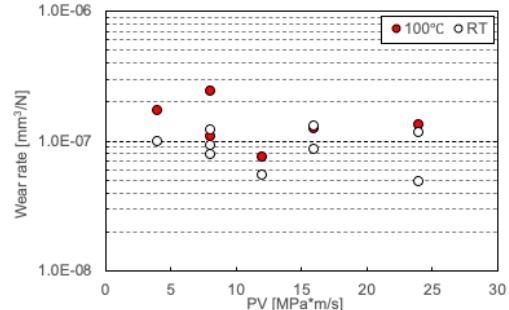
本研究は、NEDO「超高压水素インフラ本格普及技術研究開発事業」の一部として実施されたことを付記する。

#### 文献

- ISO14687-2. Hydrogen fuel — Product specification — Part 2:Proton exchange membrane (PEM) fuel cell applications for road vehicles. 2012.
- H. Qi et al., J Colloid Interface Sci, 514 (2018) 615.
- 岡 ほか, トライボロジー会議 2022 秋 福井予稿集, 412.
- 岡 ほか, トライボロジー会議 2022 秋 福井予稿集, 414.

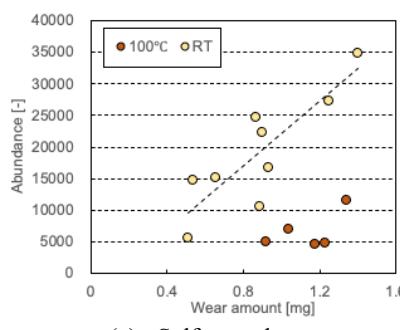


(a) Friction coefficient



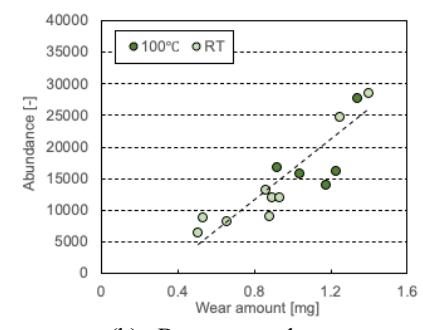
(b) Specific wear rate

Fig.2 Results of friction and wear measurements

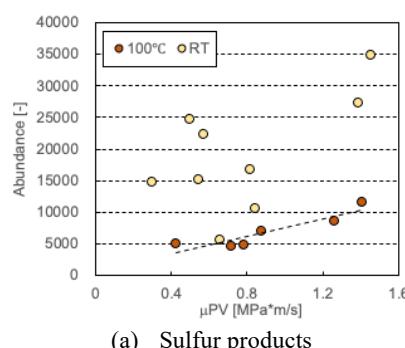


(a) Sulfur products

Fig.3 Correlation between ion abundance and wear amount of PTFE composite

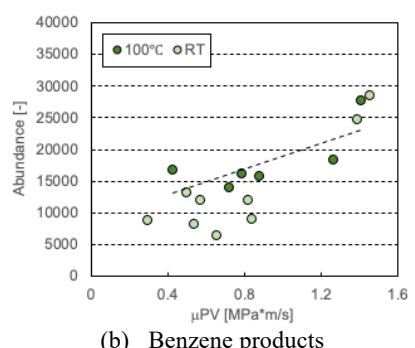


(b) Benzene products



(a) Sulfur products

Fig.4 Correlation between ion abundance and  $\mu$ PV



(b) Benzene products

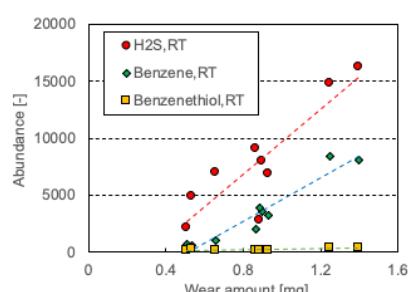


Fig.5 Comparison of ion counts between tribochemical reaction products and monomer of PPS