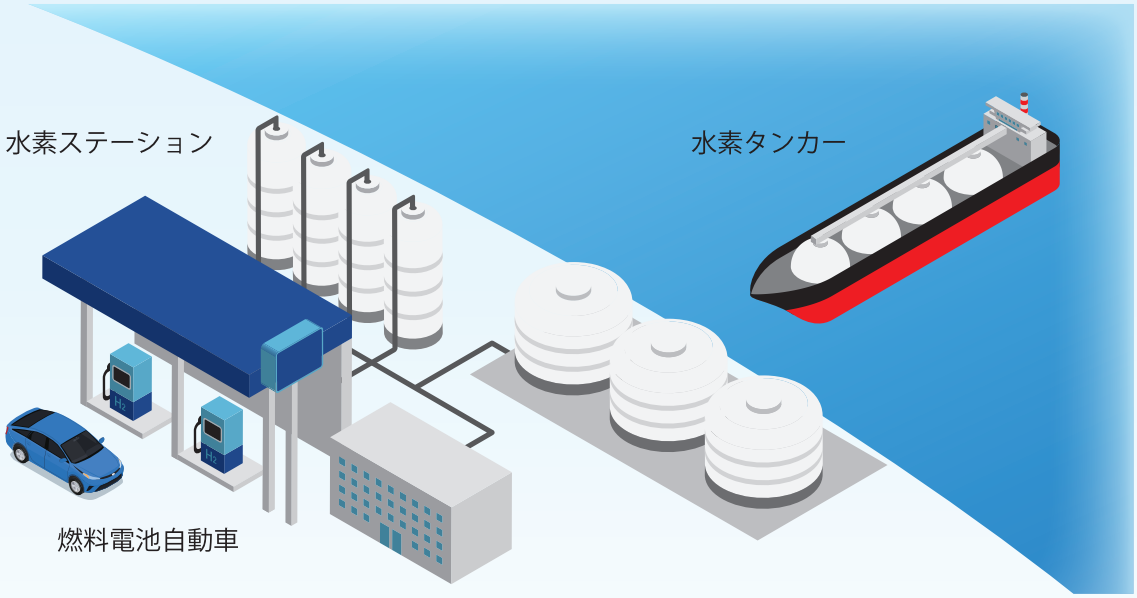
SHIMADZU
Excellence in Science

C10G-0176C

水素の品質管理分析ソリューション

水素エネルギー社会の到来

家庭用燃料電池や燃料電池自動車（FCV）が徐々に普及してきており、我々の身近なところでも水素が活用されるようになってきました。水素は様々な工業プロセスで生産可能であり、自動車燃料としての利用の他にも、火力発電のクリーンな原料としての使用や、太陽光や風力などの自然エネルギーの備蓄用途での活用も検討されています。
このように、水素を主要なエネルギーとして利用していくことが水素エネルギー社会です。



Topics	Title	Products	Page
水素ガス中の不純物測定	燃料電池自動車などで注目される水素燃料の微量不純物分析	ガスクロマトグラフ	5
	水素燃料の微量硫黄分析	ガスクロマトグラフ	6
	GC-MSによる無機ガスと炭化水素の分析	ガスクロマトグラフ質量分析計	7
	一酸化炭素（CO）ガスの高分解分析	フーリエ変換赤外分光光度計	8
水素キャリア	水中のアンモニアの高感度分析	ガスクロマトグラフ	9
	溶液中の水素の分析	ガスクロマトグラフ	10
	ガス中の水素の分析		
	溶液中のトルエン、メチルシクロヘキサン（MCH）の分析	ガスクロマトグラフ質量分析計	11
水素脆性	水素環境下の強度試験	精密万能試験機	12
	マイクロフォーカスX線CTシステムによる腐食銅管の観察事例	マイクロフォーカス X線CTシステム	13
	ガスケットの圧縮疲労試験における微小変位の高精度測定	動的・疲労試験機	14
触媒分析	燃料電池用水素の生成に使用する触媒の評価	ポータブルガス濃度測定装置	15
	自動車用三元触媒の分析	電子線マイクロアナライザ	16
	EPMAによるMEA（膜/電極接合体）の分析	電子線マイクロアナライザ	17
	XPSによるMEA（膜/電極接合体）の分析	イメージング X線光電子分析装置	18
水素タンク	X線CTシステムによる炭素繊維強化熱可塑性樹脂の観察	マイクロフォーカス X線CTシステム	19
	複合材料の単軸引張試験シミュレーション結果の検証と妥当性確認	マイクロフォーカス X線CTシステム 精密万能試験機	20
	超音波光探傷装置を用いた非破壊検査事例	超音波光探傷装置	21
	ゴム製Oリングの熱特性評価	示差走査熱量計	22
	CFRPのDCB試験	精密万能試験機	23

水素ガス中の不純物測定

水素生成時に生じた不純物は、その後の工業プロセスに影響を与えるため、使われる水素には厳しい純度規格が定められています（ISO14687-2019）。FCV用水素燃料規格（ISO14687 Type II グレード D）には多くの管理項目が定められていますが、それらの分析に島津の分析機器がお役に立ちます。

ISO 14687 グレード D (μmol/mol) (ppm)		システム GC	GC-MS	GC				FTIR
				BID	TCD	FID	SCD	
H_2O	5							
総炭化水素（CH_4 を除く）	2	■		■		■		
CH_4	100	■	■	■	■	■		■
O_2	5							
He	300	■			■			
N_2	300	■	■	■	■			
Ar	300	■	■	■	■			
CO_2	2	■		■		※		
CO	0.2	■		■		※		
ホルムアルデヒド	0.2							
総硫黄化合物	0.004						■	
ハロゲン化合物	0.05							
アンモニア	0.1							

■ ISO14687-2019 対応可能

□ ISO14687-2019 基準値未満だが測定可能

※Jetanizer/メタナイザーが必要

水素燃料・燃料電池
分析例のご紹介

水素キャリア

水素キャリアとは、気体のままでは貯蔵や長距離の輸送の効率が低い水素を、液体や水素化合物にして、効率的に貯蔵・運搬する方法です。
水素を液化もしくは圧縮し水素密度を高める方法や、水素密度が大きく取扱いが容易な別の物質（有機ハイドライド、アンモニア、ギ酸）に変換し、その物質から水素を取り出して利用する方法があります。
なお、水素を取り出して利用するだけでなく、例えばアンモニアのようにそのまま燃焼させて水素エネルギーを利用することもあります。

	圧縮水素（700 気圧）	液化水素	有機ハイドライド（メチルシクロヘキサン）	アンモニア	ギ酸
分子量	2.0	2.0	98.2	17.0	46.0
水素含有量（重量 %）	100.0	100.0	6.2	17.8	4.3
水素密度（Kg-H_2/m^3）	39.6	70.8	47.3	121	53
沸点（℃）	＝	-253	101	-33	101
水素放出エンタルピー変化※（kJ/mol-H_2）	＝	0.9	67.5	30.6	31（Δ G 4aq.）

※水素放出エンタルピー変化：水素を取り出す際に必要なエネルギー

SIP エネルギーキャリア　SIP_energycarriers2016.pdf (jst.go.jp)
「ギ酸の力で水素エネルギーを有効利用」JST ニュース　2019 年 4 月号より引用

水素脆性

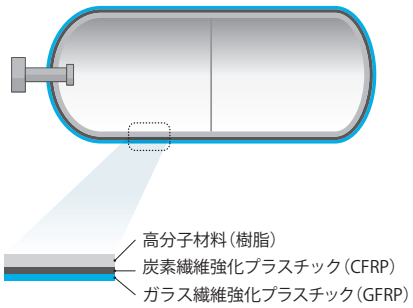
水素脆性は水素原子が金属に吸蔵されることで生じる現象で、金属の靭性が低下して強度が下がります。液体水素や水素ガスの運搬や貯蔵に使われるパイプ、タンク等の材料の強度試験や、X線CTによる腐食の進行度合いの確認、水素脆性が生じやすいと言われているめっき工程における分析等に島津の分析機器がお役に立ちます。

触媒分析

水素製造には水蒸気改質や水の電気分解など様々な方法がありますが、どの方法でも効率の向上や低コスト化には触媒が重要な役割を果たします。そのため、触媒の性能評価や劣化度合の確認は重要です。水素製造に関連する触媒は白金やパラジウムなどの金属が多く、これらの分析に島津の様々な装置が活躍します。性能評価はポータブルガス濃度測定装置で、劣化度合の確認や劣化原因の分析は電子線マイクロアナライザやイメージングX線光電子分析装置で行うことができます。

水素タンク

FCVでは水素タンクが搭載されています。車載用に使われる高圧水素タンクは、水素の貯蔵圧・圧縮圧を高めると、より多くの水素を貯蔵できるため、FCVの航続距離を延ばすことができます。FCV用水素タンクには気密性、耐熱性、耐圧性、軽量・コンパクト化、低コスト化が重要とされています。現在、作られている水素タンクは、上記条件を満たすために、樹脂ライナー、炭素繊維強化プラスチック、ガラス繊維強化プラスチックなどが素材として使われています。各素材の特性を知るには、万能試験機や熱機械分析装置などが有効です。また、水素タンク中の亀裂や空隙を観察するには、X線CTや超音波光探傷装置などが役に立ちます。



燃料電池自動車などで注目される水素燃料の微量不純物分析

Application

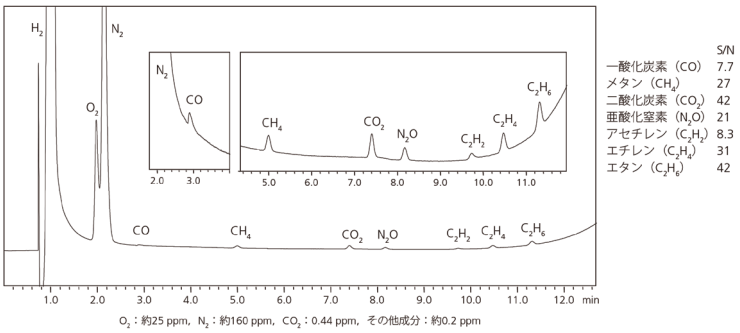
燃料電池自動車に使われる水素に不純物が含まれていると、電池内部の触媒が被毒し、触媒性能が低下します。GCを用いることで、水素中に含まれる不純物の一斉分析が可能です。

benefits

- バリア放電イオン化検出器（BID）を用いることで、水素中一酸化炭素の高感度分析と水素中不純物の一斉分析が可能です。
- Jetanizerを用いることで、COやCO_2を、N_2キャリアガスでも再現性良く微量分析することができます。

■ 測定結果（抜粋）

Molecular sieves 5A 系のカラムは空気成分と一酸化炭素の分離が良好であり、一酸化炭素の分析に適したカラムです。標準ガスを水素で希釈して、各成分（空気成分除く）を約 0.2 ppm に調製し、このガスを Rt-Msieve 5A カラムを用いて測定しました。
一酸化炭素の検出下限値（S/N = 3）を算出したところ、0.078 ppm となり、ISO14687-2 の規定最大濃度を十分検出できる結果が得られました。



	S/N
一酸化炭素（CO）	7.7
メタン（CH_4）	27
二酸化炭素（CO_2）	42
亜酸化窒素（N_2O）	21
アセチレン（C_2H_2）	8.3
エチレン（C_2H_4）	31
エタン（C_2H_6）	42

図 1　水素中不純物の一斉分析クロマトグラム（Micropacked ST カラム）

H_2を希釈ガスとした0.2 ppmのCOガスサンプルを作製し、5 回の連続分析を行いました。得られたクロマトグラム全体を図 2 に示します。また、COの検出下限値（S/N=3）を算出したところ、0.04 ppmとなりました。

Jetanizer を用いた
水素燃料中の微量一酸化炭素分析

Application

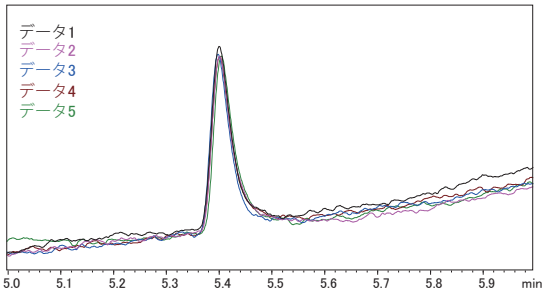


図 2　H_2ガス中CO 0.2 ppm重ね書きクロマトグラム（n=5）

ガスクロマトグラフ　Brevis GC-2050

試料に含まれる化合物を各成分に分離し、検出器により各成分を定量する装置です。得られたデータから試料に「どのような化合物」が、「どれだけの量」含まれているかを知ることができます。

Product

FIDノズル型メタナイザー　Jetanizer

Jetanizer は、Activated Research Company社が開発したFIDノズル型メタナイザーで、ノズル内部に触媒が充填されています。FIDノズルをJetanizerに付け替え、条件を若干変更するだけで、通常FIDに感度がないCOやCO_2を分析可能なCH_4に変換することができます。Jetanizerを用いることで、N_2キャリアガスでCOやCO_2、CH_4などを高感度に同時分析することができます。

Product

水素燃料の微量硫黄分析

Application

燃料電池自動車に使われる水素の不純物の中でも、硫黄化合物は微量の不純物管理が要求されます。硫黄化合物に選択性を示す硫黄化学発光検出器（SCD）を用いて分析が可能です。

benefits

- 硫黄化学発光検出器（SCD）と液体窒素冷却によるクライオトラップデバイスを用いることで、水素中の硫黄化合物をppbレベルまで分析可能です。
- SCDによる硫黄化合物への等モル感度特性により、複数種類の硫黄化合物による検量線作成が不要です。

■ 測定結果（抜粋）

ISO 14687では燃料電池用水素中の硫黄化合物濃度を 4 ppb以下にするように規定しています。この濃度を達成するため、SCDおよびサンプル濃縮が可能な液体窒素タイプのクライオトラップデバイス※を用いました。
硫黄化合物の流路内での吸着を避けるため、チューブとバルブにはSulfinert®処理を施しました。

※フロンティア・ラボ　マイクロジェット・クライオトラップ

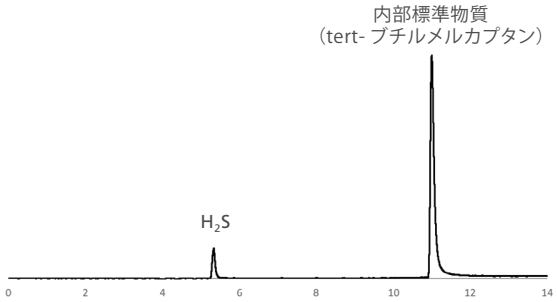


図 3　クロマトグラム

3.9 ppbのCOSスタンダードを用い、ピーク面積と濃度の再現性を確認しました。%RSDは2 %以下であり、低濃度の硫黄化合物に対して信頼できる定量結果が確認できました。

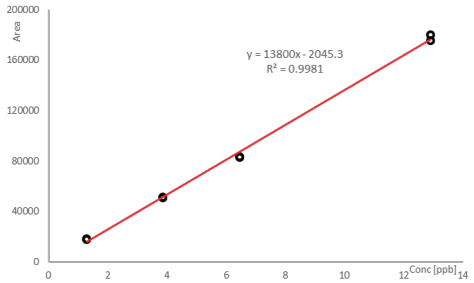


図 4　COSによる検量線

表 1　COSの10回連続測定の再現性

#	面積	Conc [ppb]
1	51151	3.879
2	50914	3.861
3	52193	3.958
4	51838	3.931
5	51800	3.928
6	50768	3.850
7	50815	3.854
8	50716	3.846
9	50557	3.834
10	50300	3.814
平均	51.105	3.876
%RSD	1.23	1.23

本アプリケーションは、ドイツ DGI Gas- und Umwelttechnik GmbH社のご協力のもと、Shimadzu Europa GmbHが作成しました。

化学発光硫黄検出ガスクロマトグラフシステム Nexis SCD-2030

Nexis SCD-2030は、世界中のラボが抱えていた不満を解消するべく開発された次世代の化学発光硫黄検出システムです。
飛躍的に高まった感度と安定性、優れたメンテナンス性と業界初の自動化機能が、ラボの生産性を向上させます。

Nexis SCD-2030 ＋バルブボックス（オプション）

Product

GC-MS による無機ガスと炭化水素の分析

Application

水素に含まれる N_2 や N_2O などの無機ガスや炭化水素の測定も重要です。

benefits

多孔質ポリマー POLT (Porous Layer Open Tubular) カラムを用いて無機ガスとガス状炭化水素が測定可能です。

■ 測定結果（抜粋）

トータルイオンカレントクロマトグラムを示します（図 5）。このカラムでは空気成分と一酸化炭素が分離しません。 また、この濃度レベルでは、水によるベースラインの変動が確認されます。

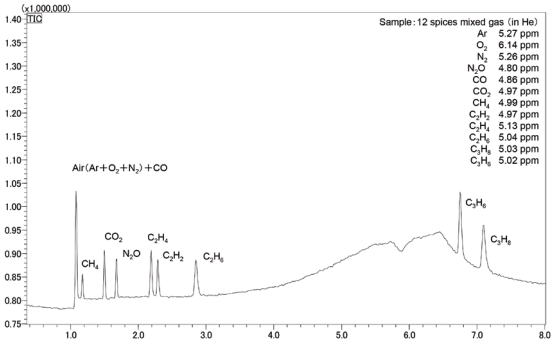


図 5　トータルイオンカレントクロマトグラム

各成分の抽出イオンクロマトグラムを示します（図 6）。イオンを選択することによりトータルイオンカレントクロマトグラムで分離していない成分を含む12種すべてを水の影響を受けることなく分析することができました。

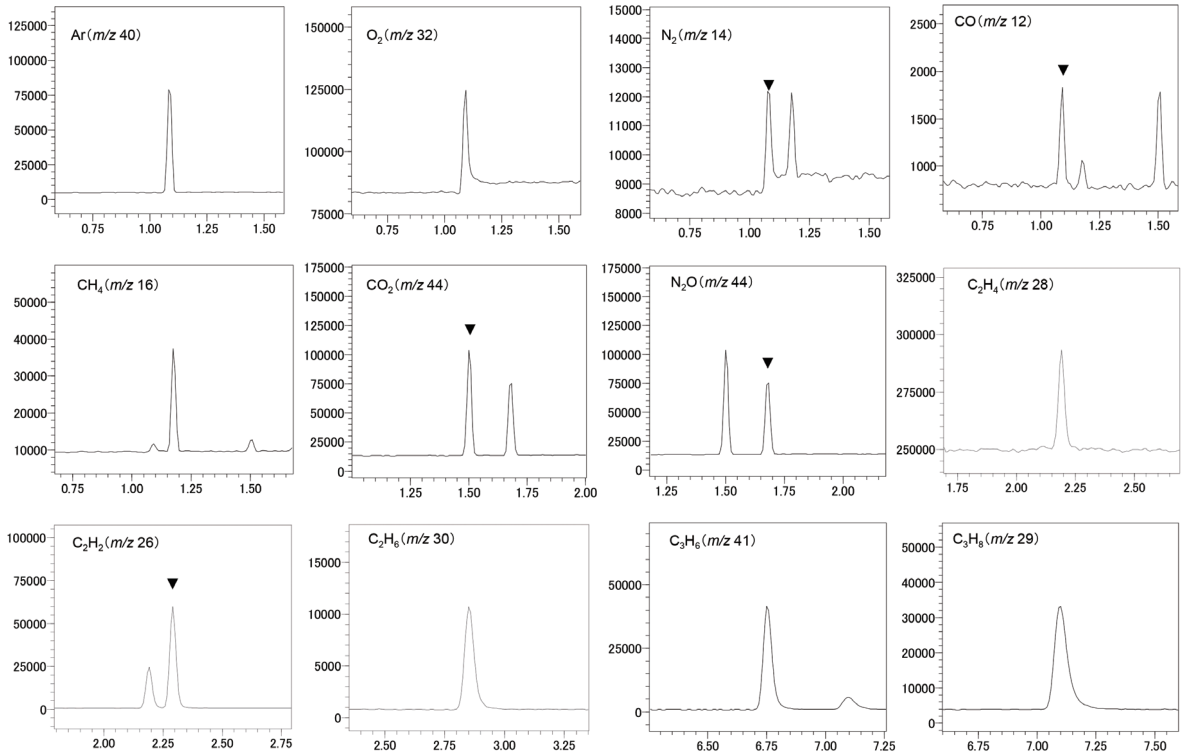


図 6　各成分のマスクロマトグラム

一酸化炭素（CO）ガスの高分解分析

Application

FTIRを用いたガス分析は、ガスメーカーでの製造管理や半導体製造および化学品製造ラインにおけるガスモニターなど、様々な分野で使用されています。

benefits

- 高分解測定が可能なFTIRはガスの定量ができます。
- FTIRはリアルタイムでガス分析ができます。

■ 測定結果（抜粋）

CO標準ガス（95 ppm、191 ppm、1207 ppm、2415 ppm）のスペクトルを測定し（図 7）、検量線を作成しました（図 8）。分解は 0.25 cm^{-1} です。検量線の作成には 2170 cm^{-1} 付近のピーク高さを採用し、多点検量線法について一次式で算出しました。
10 cmのガスセルを用いたCOガスの定量においては、分解は0.25 cm^{-1}、DLATGS検出器の使用で、数十～数千 ppm の範囲で定量が可能です。得られた検量線は相関係数 r = 0.999 で良い直線性を示しています。

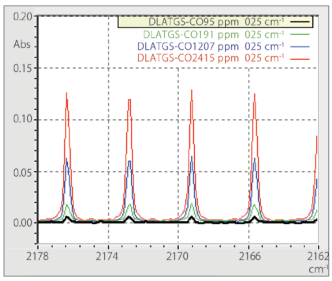


図 7　濃度の異なるCOガスのスペクトルの重ね書き

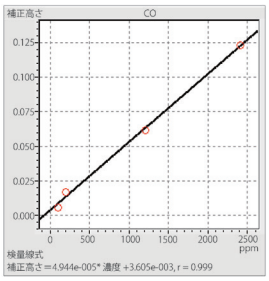


図 8　濃度の異なるCOガスの検量線

分解の違いを比較するために分解0.25 cm^{-1}、0.5 cm^{-1}、1 cm^{-1} で水蒸気の赤外スペクトルを測定しました（図 9）。分解0.5 cm^{-1}、1 cm^{-1} では分離できなかったピークが分解0.25 cm^{-1} による測定で分離できていることがわかります。
高分解で測定することによって、スペクトルのピーク強度は見かけ上大きくなり、また 2 本のピークが近接している場合はそれらを見分ける能力が向上します。

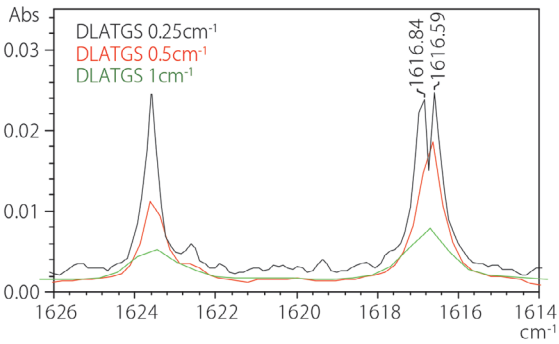


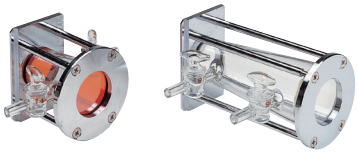
図 9　分解の異なる水蒸気スペクトルの重ね書き

フーリエ変換赤外分光光度計　IRXross

ガスセルに導入した測定対象ガスの赤外スペクトルを測定し、ガス特有のピーク波数とピーク強度から定性・定量分析を行います。

- ●ガスセルに導入したガスを直接測定するため、高速分析が可能です。（約 1 分程度）
- ●多成分の同時測定が可能です。
- ●前処理が不要なため、連続的に変化するガスをリアルタイムでモニタリングできます。

Product



ガスセル（5cm と 10cm）

水中のアンモニアの高感度分析

Application

アンモニアは単位体積あたりのエネルギー密度の高さと貯蓄・輸送の簡便さから、水素キャリアとして注目されています。一方で、有害成分や悪臭成分としても知られることから、環境中への漏洩が問題視されます。

benefits

ガスクロマトグラフの検出器にバリア放電イオン化検出器（BID）を用いることにより、水中のppmオーダーのアンモニア分析が可能です。

■ 測定結果（抜粋）

アンモニアおよびメチルアミンを水で希釈して4.8 ppm、24 ppmに調製し、GC-BIDで測定して得られたクロマトグラムを図10に、直線性を図11に示します。S/N から検出下限値を算出したところ、アンモニアで1.2 ppm、メチルアミンで2.5 ppmとなりました。また、吸着性がある成分の低濃度域では直線性が得られない場合がありますが、本分析では良好な直線性が得られています。

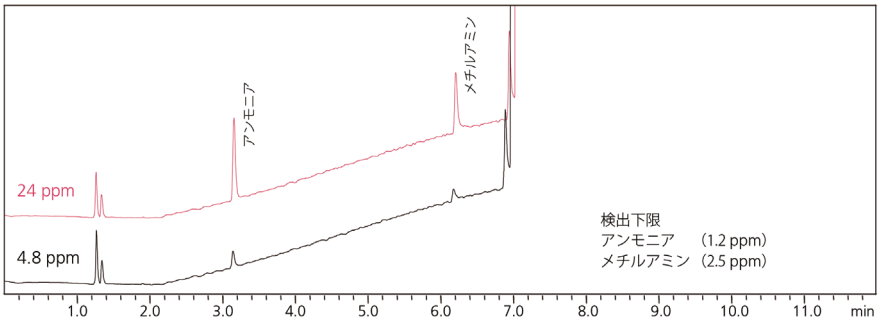


図 10　4.8 ppm、24 ppm 標準溶液のクロマトグラム

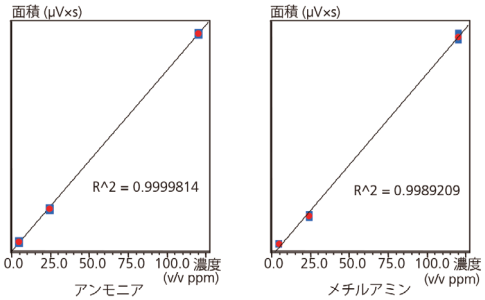


図 11　アンモニアおよメチルアミンの直線性（4.8 ppm、24 ppm）

ガスクロマトグラフ　Nexis GC-2030

窒素化合物の高感度検出器としては熱イオン化検出器（FTD）が知られていますが、FTDはアンモニアには応答しないため、通常の方法ではアンモニアを検出することができません。

一般的に、GCによるアンモニア分析には熱伝導度検出器（TCD）が用いられますが、約100 ppm 以上の濃度でないと測定は難しく、感度はそれほど高くありませんでした。

バリア放電イオン化検出器（BID）は、ヘリウムとネオンを除くほとんどの化合物を、TCDやFIDなどの汎用検出器と比較して高感度に検出することが可能です。

Nexis GC-2030 ＋ BID-2030

Product

溶液中の水素の分析

Application

MCHやアンモニアの水素活用には、水素キャリアから水素を取り出す必要があるため、溶液中やガス中の水素分析が必要となります。

benefits

バリア放電イオン化検出器（BID）を用いることで、溶液中の水素の高感度分析が可能です。

■ 測定結果（抜粋）

測定する溶液には、水、ヘキサン、トルエンを、標準ガスには水素を用いました。水素の標準ガスを室内空気で希釈し、10、50、100、500、1000、5000 ppm（v/v）の気体試料を調製しました。100 µLをGCに注入して検量線を作成しました（図 12）。また、水、ヘキサン、トルエンの各種溶液に溶解させた水素のクロマトグラムを図 13 に示します。

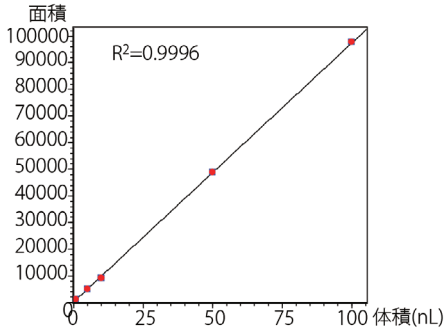


図 12　水素の検量線

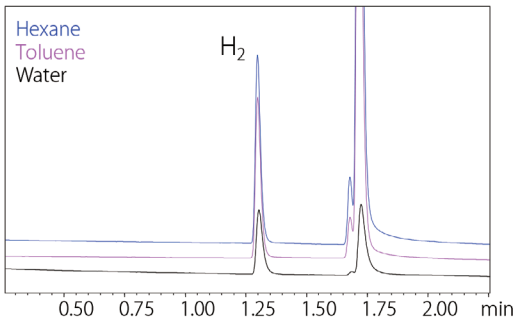


図 13　各種溶液の水素のクロマトグラム比較

ガス中の水素の分析

Application

無機ガスや低級炭化水素の分離カラムは種類が限られており、対象成分を 1 本のカラムで分離することができない場合もあります。Nexis GC-2030では、BIDの2台同時搭載が可能です。

benefits

検出器、カラムを2つずつ搭載したデュアルBIDシステムを用いることで、無機ガス・低級炭化水素の迅速な高感度一斉分析が可能です。

■ 測定結果（抜粋）

水素を含む無機ガス・低級炭化水素5種類をデュアルBIDにより一斉分析したクロマトグラムを図14に示します。

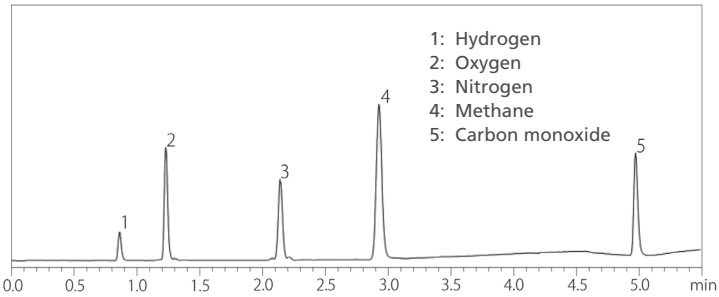


図 14　一斉分析のクロマトグラム

溶液中のトルエン、メチルシクロヘキサン（MCH）の分析

Application

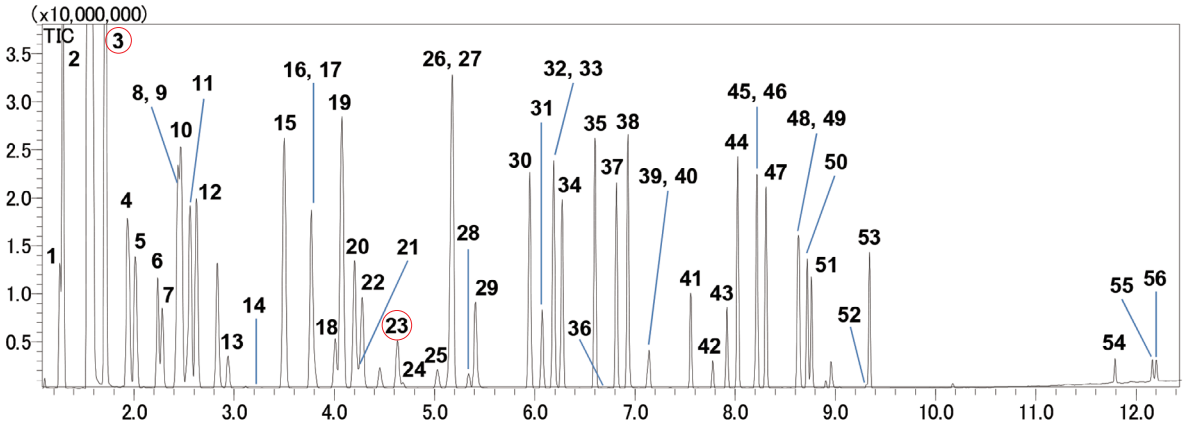
水素キャリアとしてMCHを使用する場合、MCHから水素を取り出す際にトルエンが発生するため、溶液中でのMCHとトルエンの分析が必要です。

benefits

GC-MSを使用することで、溶液中のトルエン、MCHを含む多くの有機溶媒を分析することができます。

■ 測定結果（抜粋）

二硫化炭素で溶出するトルエン、MCHを含む有機溶剤のうち56種についてGC-MSによる分析を行い、そのTICクロマトグラムを図15 に示します。



1. ノルマルヘキサン、2. エチルエーテル、3. メチルシクロヘキサン、4. アセトン、5. 酢酸メチル、6. trans-1,2- ジクロロエチレン、
7. テトラヒドロフラン、8. 四塩化炭素、9. 1,1,1- トリクロルエタン、10. 酢酸エチル、11. 酢酸イソプロピル、12. メチルエチルケトン、
13. ジクロロメタン、14. ベンゼン、15. 酢酸ノルマル - プロピル、16. cis-1,2- ジクロロエチレン、17. トリクロロエチレン、
18. メチルイソブチルケトン、19. 酢酸イソブチル、20. 2- ブタノール、21. クロロホルム、22. テトラクロロエチレン、23. トルエン、
24. 1,2- ジクロロプロパン、25. 1,4- ジオキサン、26. 1,2- ジクロロエタン、27. 酢酸ノルマル - ブチル、28. メチル - ノルマル - ブチルケトン、
29. イソブチルアルコール、30. 酢酸イソペンチル、31. エチルベンゼン、32. p- キシレン、33. 1- ブタノール、34. m- キシレン、
35. 酢酸ノルマル - ペンチル、36. メチルセロソルブ、37. o- キシレン、38. イソペンチルアルコール、39. セロソルブ、40. クロルベンゼン、
41. スチレン、42. セロソルブアセテート、43. シクロヘキサノン、44. 2- メチルシクロヘキサノン、45. N,N- ジメチルホルムアミド、
46. 3- メチルシクロヘキサノン、47. 4- メチルシクロヘキサノン、48. ブチルセロソルブ、49. シクロヘキサノール、
50. cis-2- メチルシクロヘキサノール、51. trans-2- メチルシクロヘキサノール、52. 1,1,2,2- テトラクロロエタン、
53. オルト - ジクロルベンゼン、54. o- クレゾール、55. p- クレゾール、56. m- クレゾール

図 15　各種有機溶媒のTICクロマトグラム

ガスクロマトグラフ質量分析計　GCMS-QP2050

ガスクロマトグラフ（GC）で試料に含まれる化合物を成分別に分離し、その成分をイオン化し質量を分析する装置です。成分の定性情報が得られるため、GCに比べ精度の高い定性分析が可能となり、夾雑成分が存在しても分離が可能です。また、感度も高く、より低濃度まで測定可能です。
ポンプの排気能力が高いので、水素キャリアを用いても十分測定が可能です。

Product

水素環境下の強度試験

水素ガスの運搬に用いられる金属配管は高圧水素ガス環境下に晒されるため、耐水素脆性を有する材料が必要とされます。水素脆性の評価のために、水素ガス環境下、液化水素環境下での引張試験システムをご紹介します。

benefits

- 高温高圧水素ガス環境強度試験では、高圧水素ガス環境下で強度試験を行うことができます。
- 中空試験片内高圧水素ガス環境材料強度試験では、使用する水素量を抑え、比較的安全に強度試験を行うことができます。
- 水素ガス発生槽付SSRT試験では、水素ガス環境下でのSSRT（Slow Strain Rate Test）試験が可能です。
- 液体水素浸漬材料強度試験では、液体窒素、液体ヘリウム、液体水素浸漬中での材料強度試験が可能です。

■ 試験システム

高温高圧水素ガス環境強度試験

高圧容器中に中実試験片を入れて試験を行います。

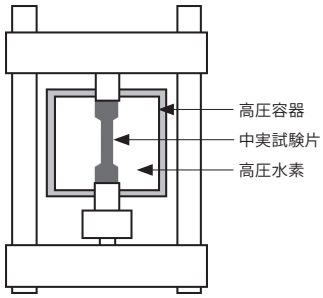


図 16　高温高圧水素ガス環境強度試験の概要※

中空試験片内高圧水素ガス環境材料強度試験

高圧容器を使う方法に比べ、使用する水素量が微量で、大掛かりな安全対策を必要としません。環境槽と組み合わせることで、-50 ℃以下の高圧水素環境の材料特性を簡便に得ることもできます。

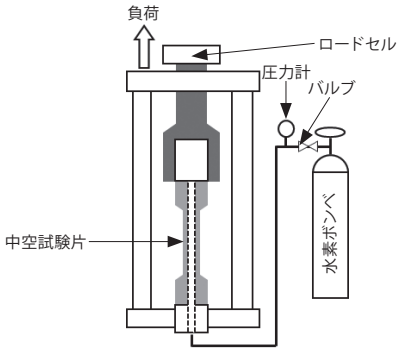


図 17　中空試験片内高圧水素ガス環境材料強度試験の概要※

水素ガス発生槽付SSRT試験

水溶液中に電極を挿入し、電気分解により発生した水素ガス環境下でのSSRT試験が可能です。水素ガス容器・配管部材の水素脆化（遅れ破壊）の影響を評価できます。

図 18　水素ガス発生槽付 SSRT 試験の様子

液体水素浸漬材料強度試験

試験機に多重積層真空断熱方式のクライオスタットを組み込み、液体窒素、液体ヘリウム、液体水素浸漬中での材料強度試験が可能です。疲労試験機と組み合わせることで、静的試験だけでなく疲労試験を行うことも可能です。また治具を交換することで、引張試験だけでなく曲げ試験や CT 試験片による破壊靭性試験にも対応可能です。

※出典：水素利用技術集成 第 2 章第 2 節
高圧水素ガス環境中の簡便な材料評価技術

精密万能試験機 オートグラフ　AGX-V2 シリーズ

水素ガス環境下、液化水素環境下での様々な強度試験を行うことが可能です。

Product

マイクロフォーカスX線CTシステムによる腐食銅管の観察事例

Application

水素ガスや液化水素の運搬、貯蔵に用いられるパイプやタンクの材質には、一般的に金属が用いられます。金属材料は水素によって脆化していくため、劣化度合や強度低下の確認が必要です。

benefits

マイクロフォーカスX線CTシステムを用いることで、金属パイプ類の腐食による形状変化を観察することが可能です。

■ 測定結果（抜粋）

外径8.0 mm×肉厚0.8 mm×長さ30 mmの銅管を、腐食を促進するために濃度10 g/Lのギ酸水溶液の蒸気にばく露させ、「ばく露開始前」、「ばく露開始 2 か月後」、「ばく露開始 5 か月後」の3回に分けてCT撮影を実施しました。
図19は、銅管外表面の腐食状態を観察するために、ばく露開始前後の三次元表示データを比較した画像です。図19(a) は、ばく露開始 2 か月後、図19(b) は、ばく露開始 5 か月後の比較結果を示しています。それぞれのデータにばく露開始前のデータを重ね合わせて、ばく露開始前に対するばく露開始後の銅管外表面の形状偏差をカラーマッピングしました。ばく露期間が長くなると腐食が進み、表面により深く大きな凹みが発生していることが観察できます。
図20は、図19の解析結果から偏差ごとの面積の大きさを示したヒストグラムです。偏差の大きさと色の関係は図19と図20で統一しています。また、偏差が小さい箇所（赤枠部）を観察しやすいように、ヒストグラムの一部を拡大した図も表示しています。ばく露開始 2 か月後は、ばく露開始前からの変化が小さく、黄緑色の面積が大きいです。一方、ばく露開始 5 か月後は、ばく露開始前からの変化が大きく、深い凹みの発生に伴って青緑色～紫色の面積が増えて、ヒストグラムはマイナス側に広がっています。

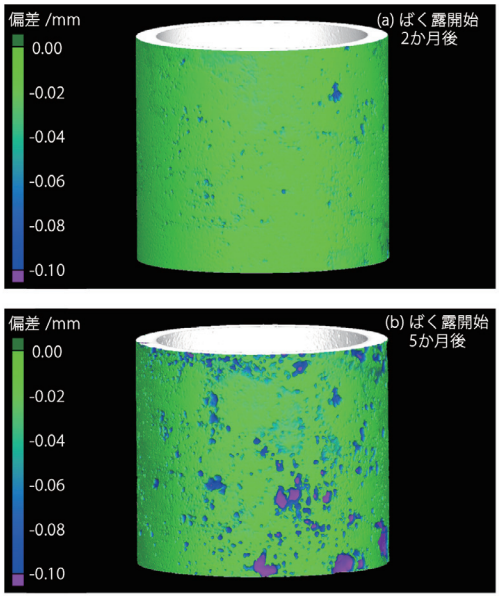


図 19　腐食銅管 形状解析 三次元表示画像
(a) ばく露開始 2 か月後、(b) ばく露開始 5 か月後

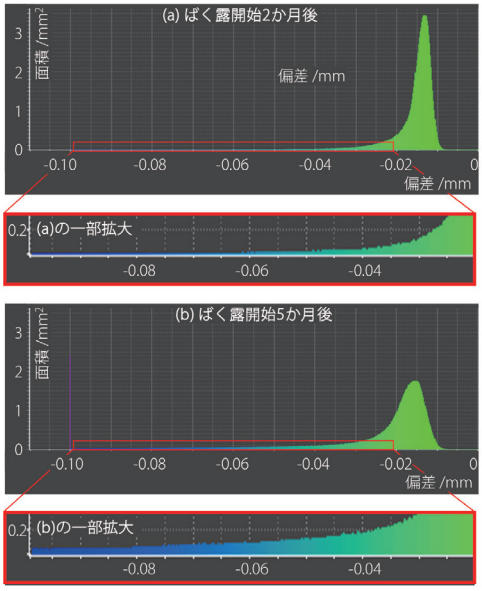


図 20　腐食銅管 形状解析 面積ヒストグラム
(a) ばく露開始 2 か月後、(b) ばく露開始 5 か月後

マイクロフォーカスX線CTシステム inspeXio SMX-225CT FPD HR Plus

X 線発生装置と検出器の間に対象物を設置し、その対象物を360度回転させることであらゆる角度からの X 線透過データを収集し、断面画像や 3 次元画像を取得可能です。

●従来の装置に比べて最速で約50倍の高速化を実現しています。

●材質と、断面画像の解像度・コントラストを選ぶだけで最適な撮影条件が設定できます。

Product

ガスケットの圧縮疲労試験における微小変位の高精度測定

Application

水素ガスや液化水素の運搬、貯蔵に用いられるパイプやタンクには、接続部にガスケットと呼ばれる内部の気体や液体の漏れ、または異物侵入を防ぐシール材が組み込まれており、これらの機械的特性の評価が重要です。

benefits

動的・疲労試験機サーボパルサを用いることで、ガスケットの疲労寿命を評価することができます。

■ 測定結果（抜粋）

図21のように、圧盤間変位計を圧盤の左右 2 か所に設置し、その平均値で圧盤間距離の変化を測定しています。これにより圧盤が試験片に斜めに当たるような場合でも圧盤中心部（試験体の中心部）の変位を測定することができます。

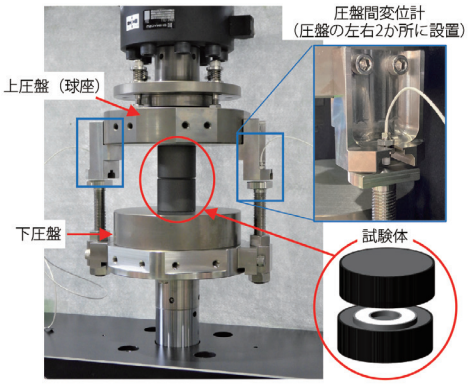


図 21　試験の様子

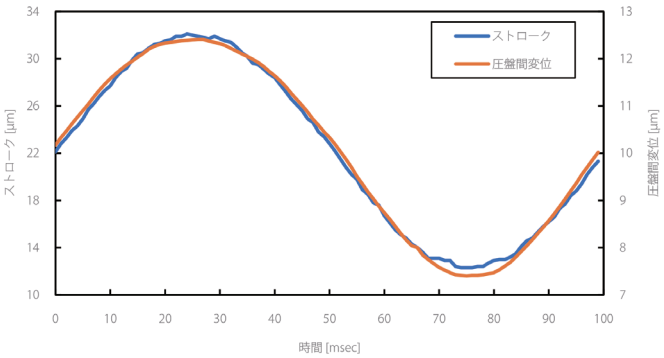


図 22　時間に対する変位波形

図22に1000サイクル目におけるストロークと変位計の波形を、表 2 に各波形のピーク値を示します。
最大値の場合、ストロークは変位計の値よりも約 3 倍大きいことがわかります。これは変位計が圧盤間距離の変化のみを測定しているのに対して、ストロークが治具等の変形も含めて測定しており、測定箇所が異なるためです。本試験のように、数 μm から数十 μm の変位量を測定する場合には、変位計の方がアクチュエータストロークに比べて試験片の変形をより精度良く測定できることがわかります。

表 2　ストロークと変位計の波形のピーク値

	最小値［μm］	最大値［μm］
ストローク	12.3	32.1
変位計	7.4	12.4

疲労・耐久試験機 サーボパルサ　EHF-E シリーズ

試験片に応力やひずみを繰り返し負荷することで、破壊に至るまでの疲労寿命評価が可能となります。

- 1 つのハンドルでクロスヘッドの昇降とクランプを容易に行うことができます。
- 試験空間が広く、各種試験治具や雰囲気装置の取り付けが可能です。

Product

燃料電池用水素の生成に使用する触媒の評価

Application

水蒸気改質法という水素生成手法では、メタンやエタノールや水蒸気などを混合したガスを高温の触媒に導入して水素を生成しています。この時、反応によって生成する CO、CO_2 などの濃度変化をモニターすることで、触媒の能力や反応温度の違いによる触媒の劣化状況の評価を行うことができます。

benefits

ポータブルガス濃度測定装置は、試料ガスを導入するだけで簡単に対象のガス濃度を測定することができ、触媒性能の評価を行うことができます。

■ 測定結果（抜粋）

メタン標準ガスと水蒸気を一定流量で混合したものを触媒が入った高温のチャンバーに通します。チャンバーから排出されるガス温度を室温まで下げてドレンを落としてから CGT-7100 に導入し、試料ガス中の COとCO_2濃度を測定します。COとCO_2濃度の時間変化を連続でモニターしました。システムを図 23 に示します。

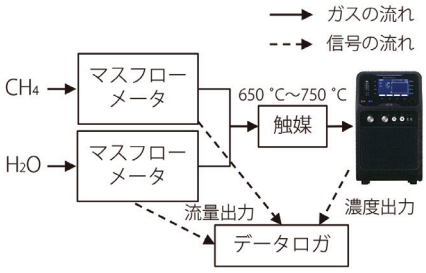


図 23　システム図

図 24 に測定結果を示します。触媒の温度を650 ℃から750 ℃に上げることで、CO、CO_2の濃度が高くなっています。これより、触媒の温度を上げることで改質能力が増加することがわかります。

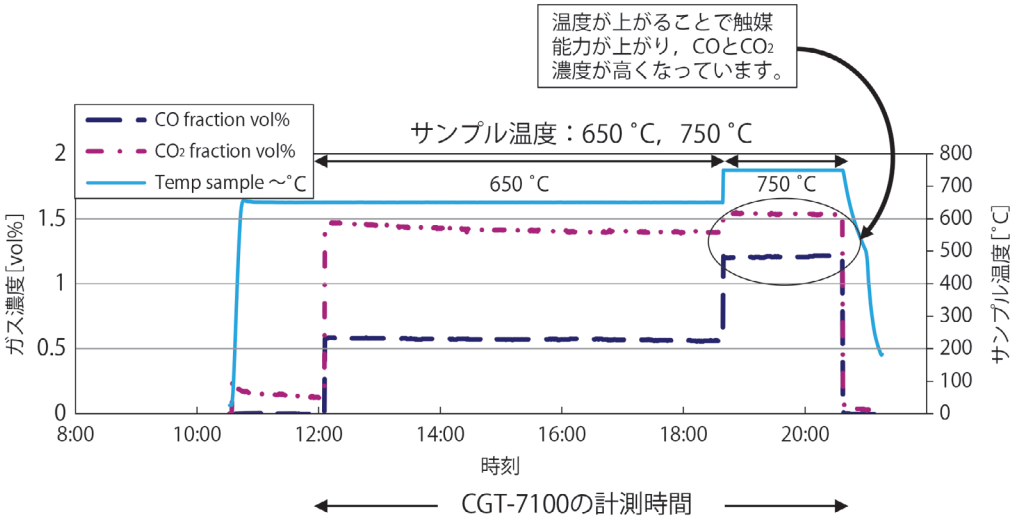


図 24　測定結果

ポータブルガス濃度測定装置　CGT-7100

非分散型赤外線吸収法を採用したガス濃度測定装置です。

- 測定に必要なポンプ、フィルタ、電子クーラなどの前処理部が内蔵されており、試料ガスを導入するだけでガス濃度測定が可能です。
- CO、CO_2、CH_4 から 2 成分、オプションで O_2 の測定が可能です。

Product

自動車用三元触媒の分析

Application

三元触媒は Pt、Pd、Rh などにより構成されている貴金属触媒です。Pt と Pd は炭化水素を H_2O と CO_2 に、CO を CO_2 に酸化します。Rh は窒素酸化物を N_2 に還元することで排気ガスの有害成分を無害化します。

benefits

EPMAを用いて貴金属の分散や触媒の浸透具合を分析することで、触媒の劣化度合などを調べることができます。

■ 測定結果（抜粋）

図25にRh-Pd系三元触媒のマッピング分析結果を示します。2 層のコート層の上層に微量な貴金属のRh、Pdが分布していることがわかります。CeO_2、ZrO_2、La_2O_3、Nd_2O_3、BaOなどの助触媒は、上層と下層の両層に異なる組成比で構成されていることがわかります。

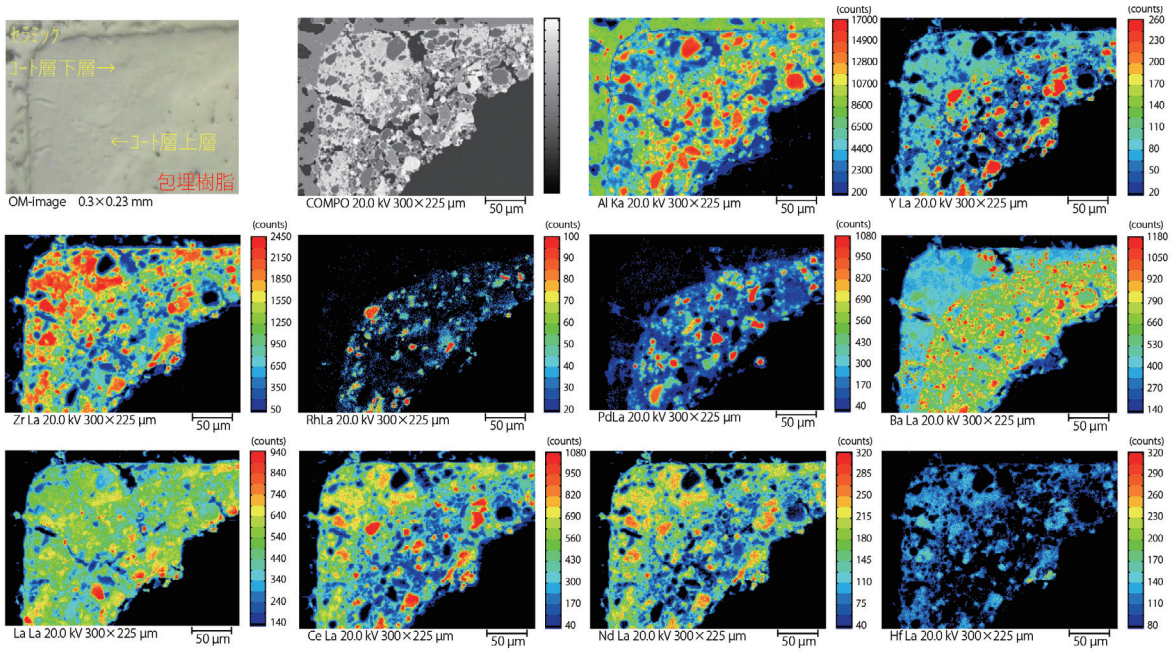


図 25　Rh-Pd 系三元触媒のマッピング分析

電子線マイクロアナライザ　EPMA-8050G

電子線を固体試料の表面に照射し、試料表面の元素分析や形態の観察を行う装置です。

- ●大ビーム電流により超微量成分のイメージングが可能です。
- ● X 線取り出し角度が高く空間分解能が非常に高いです。
- ●すべての操作がマウスひとつで行えます。

Product

EPMAによるMEA（膜 / 電極接合体）の分析

Application

固体高分子電解質膜に電極触媒を接合した電気化学デバイスである MEA は、燃料電池や水電解水素製造技術などに用いられています。MEAの性能劣化の一例として触媒の凝集が知られており、MEAの表面近傍における各元素の分布を把握することが重要です。

benefits

EPMAを用いることで、MEAの使用前の新品と性能劣化品を比較評価することが可能です。

■ 測定結果（抜粋）

MEAの構造図を図26に示します。陽極側の表面は電極触媒層に覆われており、触媒の Pt とイオノマー（固体高分子電解質膜）の混合物が塗布された状態です。その下は固体高分子電解質膜と、これに埋め込まれた格子状の (+) 電極で構成されています。

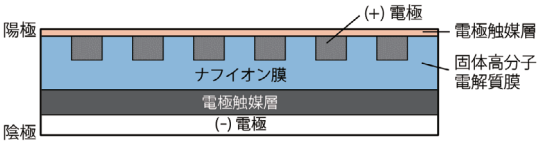


図 26　MEA の構造図

MEAの陽極側の表面をマッピング分析した結果を図27に示します。左が新品、右が性能劣化品（NG品）です。新品とNG品は同じ条件で測定しており、相対的に強度値で比較できます。Ptの分布をみると、NG品では強度が下がっています。イオノマーの成分（スルホン酸）である S は、NG品で強度が高くなっています。C と O は特に格子部において強度が高くなっていますが、逆に F は格子部において強度が低下していることから、C と O はコンタミネーションの付着や表面の酸化による影響が考えられます。

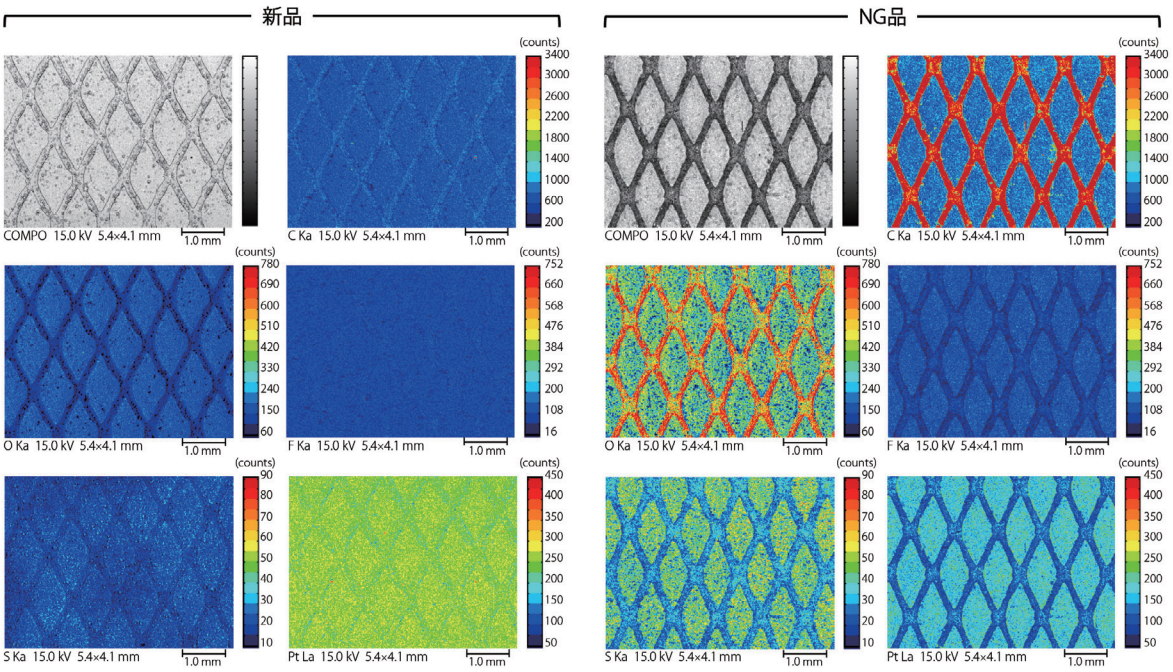


図 27　MEA表面のマッピング分析（左：新品、右：NG 品）

XPSによるMEA（膜 / 電極接合体）の分析

Application

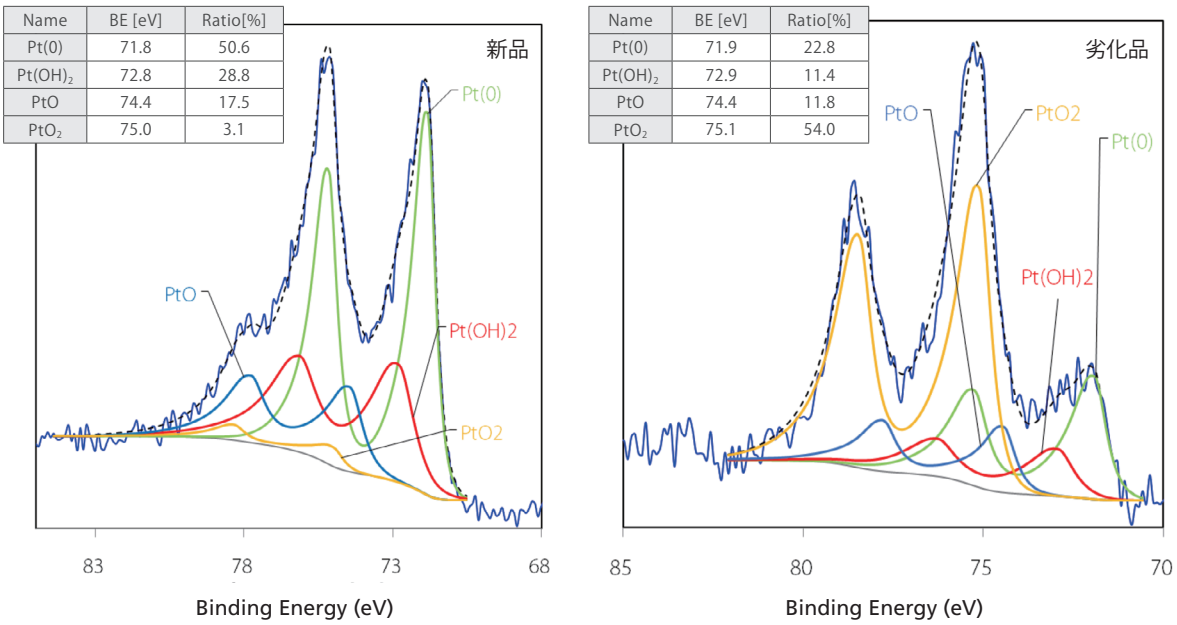
固体高分子電解質膜に電極触媒を接合した電気化学デバイスであるMEAは、燃料電池や水電解水素製造技術などに用いられています。MEAの高性能化、長寿命化には電解質膜中の化学的安定性の向上などが必須であり、そのためにはMEAの表面近傍における劣化挙動、層構造を把握することが重要です。

benefits

X線光電子分光法（XPS）により、劣化したMEAの表面分析を行うことで、電極触媒の成分の変化を確認することができます。

■ 測定結果（抜粋）

サンプルは、新品未使用品および特定環境下で長期使用することにより性能が低下した劣化品の2種を使用しました。Pt 4f スペクトルの波形分離結果を図28に示します。新品の電極触媒層には Pt、PtO、$Pt(OH)_2$、PtO_2 が存在していることがわかります。また、劣化品では同じ結合状態が存在するものの、サンプル間でコンポーネントの比率に明確な違いがあることがわかります。劣化品は Pt(0) が減少している一方で、PtO_2 のピークが増加していることが確認されました。この結果は、劣化品において陽極の電極触媒層表面のPtが酸化している可能性を示唆しています。



Name	BE [eV]	Ratio[%]
Pt(0)	71.8	50.6
$Pt(OH)_2$	72.8	28.8
PtO	74.4	17.5
PtO_2	75.0	3.1

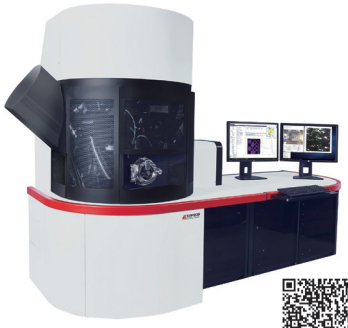
Name	BE [eV]	Ratio[%]
Pt(0)	71.9	22.8
$Pt(OH)_2$	72.9	11.4
PtO	74.4	11.8
PtO_2	75.1	54.0

図 28　Pt 4f スペクトルの波形分離結果と各コンポーネントの割合（左：新品、右：劣化品）

イメージング X線光電子分析装置 KRATOS ULTRA2

サンプル表面に X 線を照射し、放出される光電子のエネルギーを測定することで、元素の定性、定量分析に加えて、化学結合状態分析を行うことができます。

- 試料搬送から測定までを自動化
- AES，ISS，SIMS その他様々な分析手法に対応可能
- すべての駆動軸をモーター駆動化し、完全なコンピューターコントロールを実現
  リモートメンテナンスにも対応



Product

X線CTシステムによる炭素繊維強化熱可塑性樹脂の観察

Application

燃料電池車に搭載される水素タンクには炭素繊維強化プラスチック（CFRP）が使われています。CFRPは従来の樹脂材料よりも優れた機械的特性を有しますが、製造過程で発生する内部の空隙や亀裂が製品不良の原因となります。CFRPの品質を安定させるためには、樹脂内に空隙や亀裂が存在しないか、繊維配向が設計通りにできているかを調べることが重要です。

benefits

X線CTシステムを用いることで、空隙や亀裂を非破壊で観察することができます。また、繊維の偏差角度に応じて色付けしたグラフも表示可能です。

■ 測定結果（抜粋）

大きさ30 mm×3 mm×1 mmの多層構造を持つCFRTP（図29）を撮影しました。図30は試験体の一部を CT 撮影して、複数の角度から見た断面を一度に表示した MPR（Multi Planar Reconstruction）画像です。断面画像は密度の高い箇所ほど白く、密度の低い箇所ほど黒く表示されており、画像から空隙や亀裂、樹脂、炭素繊維の配向を観察できます。図31は撮影した試験体の構造を理解しやすくするために、CTデータを三次元表示画像で表しています。炭素繊維が直交するように形成された積層構造や表面付近の亀裂を観察できます。

図 29　CFRTP外観画像

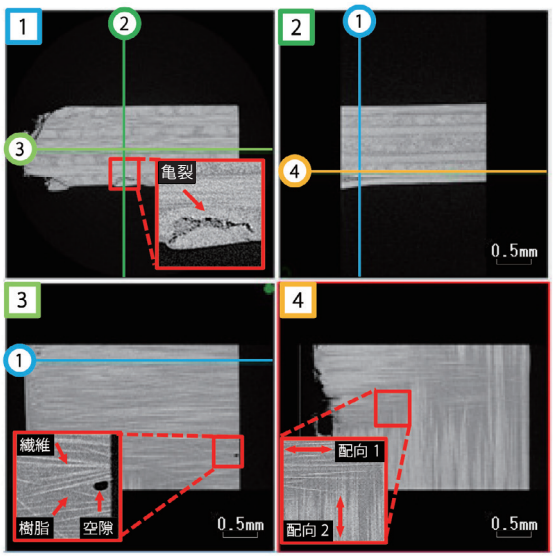


図 30　CFRTP断面画像

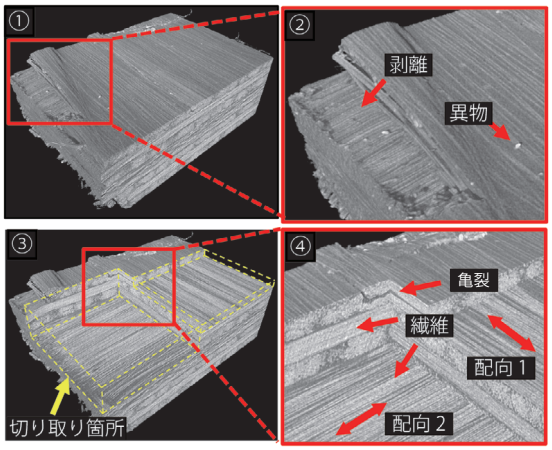


図 31　CFRTP三次元表示画像

図32は繊維配向の解析結果を示した画像です。データ上の指定した向きを 0 度に設定して、CFRTP内部の繊維を偏差角度に応じて色付けしています。ヒストグラム（図33）は横軸が繊維の基準に対する偏差角度、縦軸が各偏差角度の頻度を示しています。今回の結果では、基準に対して 90 度方向の繊維が多いことがわかります。

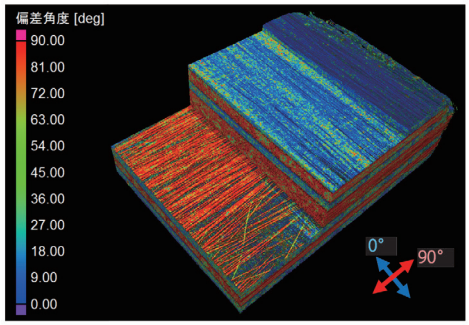


図 32　CFRTP三次元表示画像　繊維配向解析

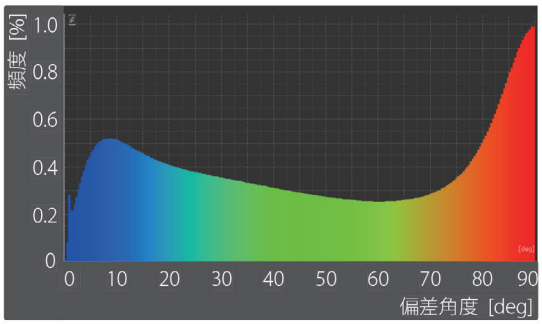


図 33　CFRTP繊維配向角度 ヒストグラム

複合材料の単軸引張試験シミュレーション結果の検証と妥当性確認

Application

複合材料は金属材料とは異なり、内部構造の複雑さから、精度の高い構造解析モデルの確立が難しい材料です。
CAE（Computer Aided Engineering）解析の再現精度を高めることで、開発の効率化、コスト低減が期待されるほか、実測定による評価が難しい複雑構造体、大型構造体の設計に対する信頼性向上が期待できます。

benefits

- X線CTシステムで得られた構造情報は、構造解析シミュレーションモデルに反映できます。
- 万能試験機と非接触式伸び幅計を用いることで、荷重と同期した画像データが取得可能です。

■ 解析・分析のフロー

Multiscale.Sim® で自動的にモデル作成されたデフォルト構造データ（モデル 1）と、マイクロフォーカス X 線 CT システムによって取得したデータを用いて作成した構造データ（モデル 2）に対し、解析上で仮想的な材料試験を実施しました（図 34）。

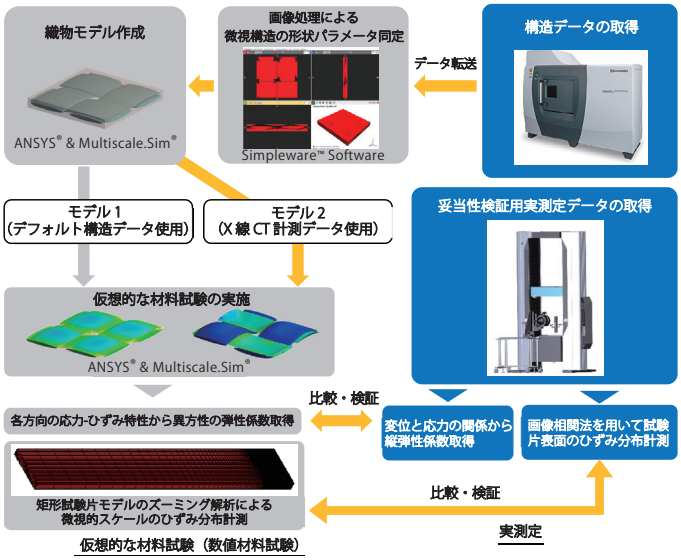
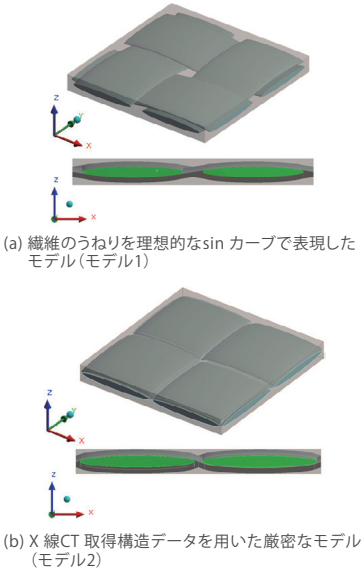


図 34　解析・分析のフロー



(a) 繊維のうねりを理想的なsin カーブで表現したモデル（モデル1）

(b) X 線CT 取得構造データを用いた厳密なモデル（モデル2）

図 35　検証した 2 つの解析モデル

数値材料試験においては、図 35 に示す 2 種類のモデル（モデル1およびモデル2）を使用しました。モデル 1 は、ソフトウェアに登録されているデフォルト構造データを用いており、繊維束に対して断面形状が一様で、かつ正弦波状のうねりを持った形状を有しています。一方、モデル 2 は繊維束の断面形状は一様ではなく、うねりも正弦波からは逸脱しており繊維の断面形状に沿うような形をしています。

表 3　均質化解析で得られた縦弾性係数と実測定結果との比較

材料	均質化解析（モデル 1）		均質化解析（モデル 2）		単軸引張試験（実測定）
	縦弾性係数（GPa）	実測定との一致率（%）	縦弾性係数（GPa）	実測定との一致率（%）	縦弾性係数（GPa）
CFRP	32.555	58.7	51.751	93.3	55.46

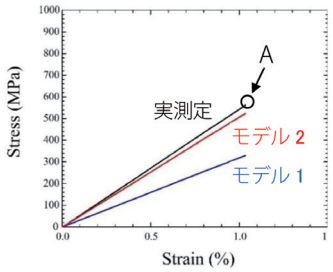


図 36　実測定と数値材料試験における公称応力－公称ひずみ線図による結果の比較

数値材料試験によって同定した弾性率と単軸引張試験（実測定）の弾性係数を比較した結果を表 3 にまとめます。また、図 36 に単軸引張試験（実測定）および数値材料試験において得られた公称応力 – 公称ひずみ線図を示します。単軸引張方向の弾性係数は、単軸引張試験の結果が 55.46［GPa］に対してモデル 1 は 32.56［GPa］となり、大きな誤差を持つ結果となりましたが、モデル 2 は 51.75［GPa］と実測に近い結果が得られました。マイクロフォーカスX線CTシステムにより得られた構造データを解析モデルに反映させることで誤差率が低減したことがわかります。

超音波光探傷装置を用いた非破壊検査事例

水素タンクには、樹脂ライナー、炭素繊維強化プラスチック、ガラス繊維強化プラスチックなどが素材として使われており、これら材料の接合部不良などの検査が必要です。

benefits

超音波振動とストロボスコープを組み合わせた光イメージング技術で、異種材の接合や接着面・塗装や溶射などコーティング面の剥離などの表面付近の欠陥を非破壊で簡単に検査することができます。

■ CFPR- ステンレスの接着面剥離観察例（サンプル提供：名古屋市工業研究所様）

人工的に設けた剥離を非破壊で検知しています。さらにX線透視では確認できていない剥離（右下）も検知しています。

Movie

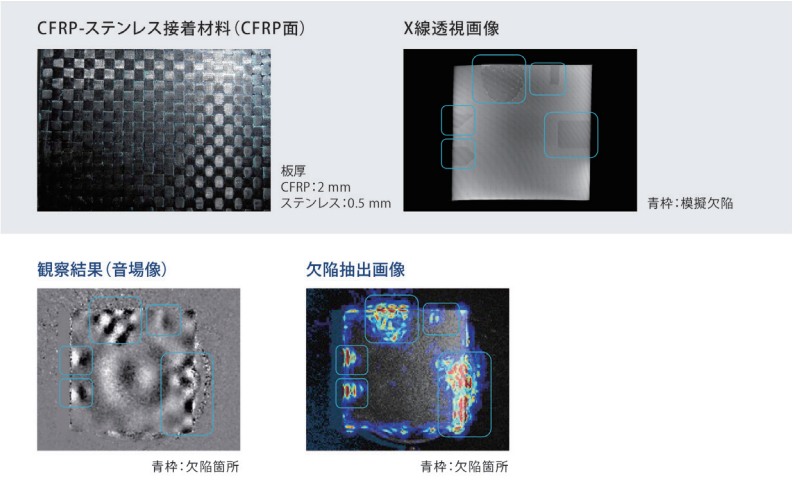
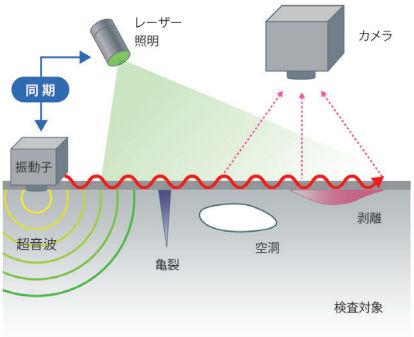


図 37　CFRP- ステンレスの接着面剥離観察例

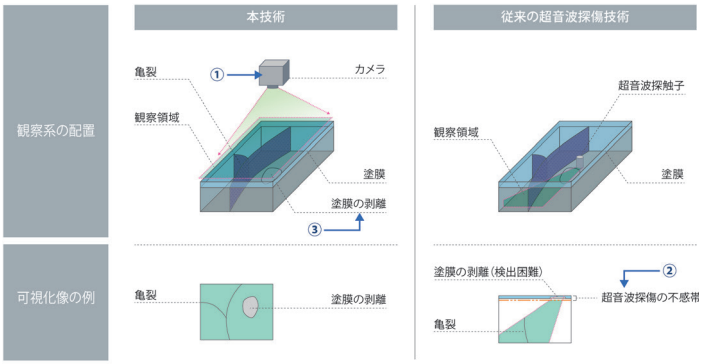
超音波光探傷装置　MIV-X

超音波光探傷技術は、検査対象を励振させ表面の変異を光学的に検知し、表面を伝搬する超音波の状況を観測する技術です。

- ●対象物に連続した超音波振動を付加
- ●表面を伝搬する超音波による微小な面外変位をレーザ照明とカメラで光学的に可視化
- ●超音波の伝播が乱れる様子を観測することで欠陥を検知



従来の超音波探傷検査（UT）が難しい領域を補完し、表層付近の検査が得意です。



Product

ゴム製Oリングの熱特性評価

Application

液体水素の運搬、貯蔵に用いられる配管や容器では耐寒性や耐圧性が求められるため、本体の材料だけでなく、継手に用いられるOリングなどのゴム製シール材の熱特性評価も重要です。

benefits

- -140 ℃までの測定が可能です。
- ゴムの耐寒性を調べることができます。

■ 測定試料および測定結果（抜粋）

一般的に、ゴムは温度が下がりガラス転移点に達すると弾性を失います。弾性を失うと密閉性が低下し漏れが生じて危険なため、低温域の使用温度範囲の決定や安全性の観点からガラス転移点の確認は重要です。
ここではDSC-60 Plusを用いて、EPDM、NBR、FKMを測定しました。図38から、NBRが最もガラス転移温度が低く、耐寒性が高いと言えます。

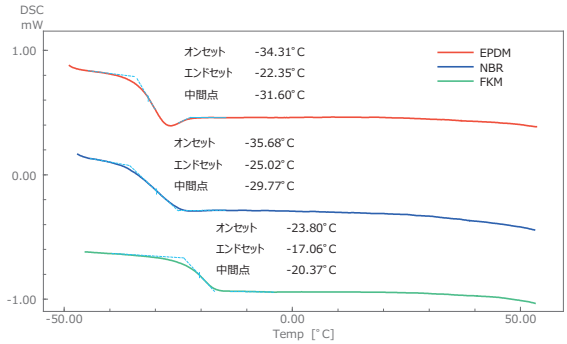


図 38　EPDM、NBR、FKM の DSC測定結果

こちらはシリコーンゴムの測定結果です。シリコーンゴムはEPDM、NBR、FKMとは異なり、温度が低下すると結晶化が生じ、硬化することで弾性を失います。そのため、室温からの降温測定を行い結晶化温度を確認しました。

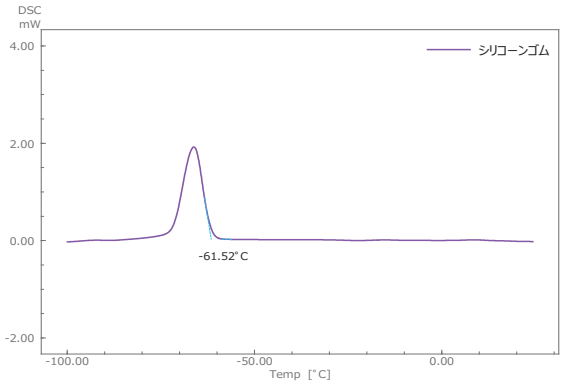


図 39　シリコーンゴムのDSC測定結果

示差走査熱量計　DSC-60 Plus シリーズ

示差走査熱量計DSCは、試料と基準物質の温度をプログラムに従って変化させ、その温度差を記録して熱量に変換する装置です。

Product

CFRPのDCB試験

Application

CFRP積層材は衝撃に弱く、衝撃負荷を受けると材料内部に層間剥離などの損傷を生じます。そのため、材料内部の損傷が強度に及ぼす影響を考慮する損傷許容設計が取り入れられています。損傷許容設計を行うためには、層間の亀裂伝播の抵抗を明らかにする必要があり、破壊じん性試験が行われています。

benefits

- CFRPの設計に必要な層間強度を測定することができます。
- 亀裂進展の様子をビデオ式非接触伸び幅計TRViewXで録画することにより、試験後でも亀裂長さの観察が可能です。

■ 試験結果（抜粋）

試験片の側面に亀裂の進展を確認するための目盛りを書き、もう一方にはクラックゲージを貼り付けました（図40）。亀裂進展の様子を予亀裂先端から50 mmの長さまで確認しました 。TRViewXを用いることで、試験後に結果と同期した動画を観察しながら、計算処理を行うことができます。
試験片では最初に不安定な亀裂進展が発生し、A 部で一気に力が下がりました。その後、安定して亀裂が進展しましたが、亀裂長さ45～50 mmで破壊しました（図 41）。TRViewX の画像では最後まで亀裂進展の様子を確認することができました（図 42）。

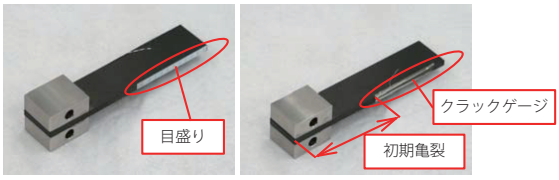


図 40　試験片（左：目盛り側、右：クラックゲージ側）

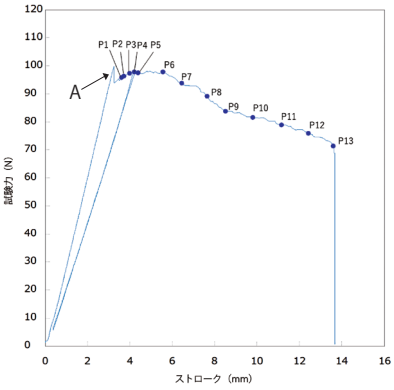


図 41　試験結果

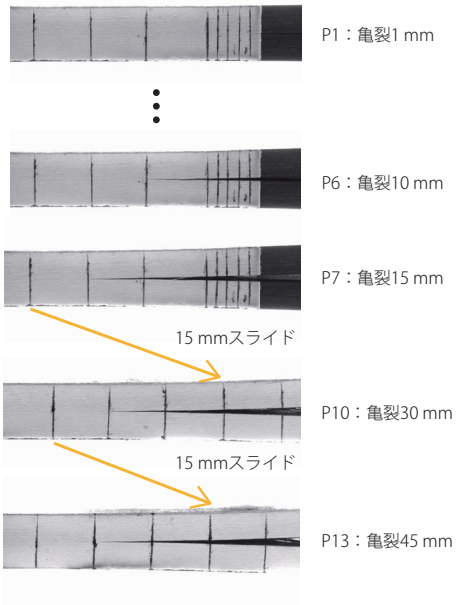


図 42　試験結果とリンクしたTRViewXの画像

精密万能試験機 オートグラフ AGX-V2 シリーズ

CFRP積層材の層間剥離や損傷の影響を確認するための、破壊じん性試験を行うことが可能です。

Product

ビデオ式非接触伸び幅計 TRViewX

接触式伸び幅計では難しいフィルムの伸び幅計測も、ビデオ式非接触伸び幅計 TRViewXでは試料に影響を与えることなく、広い伸び範囲で正確な伸び測定ができます。

Product

クリーンエネルギー関連資料

人工光合成の分析ソリューション

カーボンニュートラルの実現において、人工光合成が注目されています。
人工光合成（Artificial Photosynthesis）とは、光触媒と太陽光を用いて光合成を人為的に行う技術です。光エネルギーを有用な化合物へ変換することができるため、次世代の再生可能エネルギー技術として期待されています。
人工光合成を用いて、「グリーン水素」と呼ばれるような、製造時にも二酸化炭素を排出しない水素の研究が進められています。
本ソリューションガイドは、光触媒のキャラクタリゼーションと生成物定量の分析技術を掲載しています。

PDF（C10G-0179）を
ダウンロード

Sulfinertは、SilcoTek Corporationの米国およびその他の国における商標または登録商標です。
Multiscale.Simは、サイバネットシステム株式会社の登録商標です。
ANSYSは、ANSYS Inc.またはその子会社の米国およびその他の国における商標または登録商標です。
Simplewareは、Synopsys, Incの商標です。

本文書に記載されている会社名、製品名、サービスマークおよびロゴは、各社の商標および登録商標です。
なお、本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。
本製品は、医薬品医療機器法に基づく医療機器として承認・認証等を受けておりません。
治療診断目的およびその手続き上での使用はできません。
トラブル解消のため補修用部品・消耗品は純正部品をご採用ください。
外観および仕様は、改良のため予告なく変更することがありますのでご了承ください。

製品情報　価格お問合せ

株式会社 島津製作所
分析計測事業部
604-8511 京都市中京区西ノ京桑原町1

東京支社（官公庁担当）(03) 3219-5631
（大学担当）(03) 3219-5616
（会社担当）(03) 3219-5622
関西支社 (06) 4797-7230
札幌支店 (011) 700-6605
東北支店 (022) 221-6231
郡山営業所 (024) 939-3790
つくば支店（官公庁・大学担当）(029) 851-8511
（会社担当）(029) 851-8515
北関東支店（官公庁・大学担当）(048) 646-0095
（会社担当）(048) 646-0081
横浜支店（官公庁・大学担当）(045) 311-4106
（会社担当）(045) 311-4615
静岡支店 (054) 285-0124
名古屋支店（官公庁・大学担当）(052) 565-7521
（会社担当）(052) 565-7531
京都支店（官公庁・大学担当）(075) 823-1604
（会社担当）(075) 823-1603
神戸支店 (078) 331-9665
岡山営業所 (086) 221-2511
四国支店 (087) 823-6623
広島支店 (082) 236-9652
九州支店（官公庁・大学担当）(092) 283-3332
（会社担当）(092) 283-3334

島津コールセンター 0120-131691
（操作・分析に関する相談窓口）IP電話等：(075) 813-1691

初版発行：2023年6月　3246-07401-ODPIT